



VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS

MECHANIKOS FAKULTETAS

MECHANIKOS INŽINERIJOS KATEDRA

Karina Pachtusova

NUOTEKŲ VALYMO SORBENTAIS TYRIMAS
RESEARCH OF WASTEWATER TREATMENT WITH SORBENTS

Baigiamasis magistro darbas

Mechanikos inžinerijos studijų programa, valstybinis kodas 621H33001

Aplinkos apsaugos įrenginių projektavimas ir gamyba specializacija

Mechanikos inžinerijos studijų kryptis

Vilnius, 2017

VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS
MECHANIKOS FAKULTETAS
MECHANIKOS INŽINERIJOS KATEDRA

TVIRTINU
Katedros vedėjas

(Parašas)
prof dr. M. Jurevičius
(Vardas, pavardė)

(Data)

Karina Pachtusova

NUOTEKŲ VALYMO SORBENTAIS TYRIMAS
RESEARCH OF WASTEWATER TREATMENT WITH SORBENTS

Baigiamasis magistro darbas

Mechanikos inžinerijos studijų programa, valstybinis kodas 621H33001

Aplinkos apsaugos įrenginių projektavimas ir gamyba specializacija

Mechanikos inžinerijos studijų kryptis

Vadovas

doc.dr. Ina Tetsman
(Moksl. laipsnis/pedag. vardas, vardas, pavardė) (Parašas) (Data)

Konsultantas

(Moksl. laipsnis/pedag. vardas, vardas, pavardė) (Parašas) (Data)

Konsultantas

(Moksl. laipsnis/pedag. vardas, vardas, pavardė) (Parašas) (Data)

Lietuvių kalbos konsultantas dr. Aušra Žemienė

(Moksl. laipsnis/pedag. vardas, vardas, pavardė) (Parašas) (Data)

Vilnius, 2017

VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS
MECHANIKOS FAKULTETAS
MECHANIKOS INŽINERIJOS KATEDRA

Mechanikos inžinerijos studijų kryptis

Mechanikos inžinerijos studijų programa, valstybinis kodas 621H33001

Aplinkos apsaugos įrenginių projektavimas ir gamyba specializacija

TVIRTINU

Katedros vedantis

(Parasas)

prof. dr. Mindaugas Jurevičius

(Vardas, pavardė)

(Data)

BAIGIAMOJO MAGISTRO DARBO
UŽDUOTIS

2015.12.01 Nr.

Vilnius

Studentui (ei) Karina Pachtusova
(Vardas, pavardė)

Baigiamojo darbo tema: Nuotekų valymo sorbentais tyrimas

patvirtinta 2015 m. lapkričio 11 d. dekanų potvarkiu Nr. 240me

Baigiamojo darbo užbaigimo terminas 2017 m. birželio 1 d.

BAIGIAMOJO DARBO UŽDUOTIS:

Išnagrinėti sorbentų įtaką nuotekų valymo kokybei šiuolaikinėje gamyboje. Išnagrinėti sorbentų ypatumus bei išanalizuoti jų panaudojimo galimybes. Teoriškai pagrįsti nuotekų valymą sorbentais metodu. Sukurti nuotekų valymo įrenginio eksperimentinį stendą, suplanuoti ir atlikti tyrimus. Banalizuoti eksperimento metu gautus rezultatus, suformuluoti išvadas.

Baigiamojo darbo rengimo konsultantai:

(Moksl. laipsnis/paštas, vardas, pavardė)

Vadovas

(Parasas)

dr. Ina Tetsman

(Moksl. laipsnis/paštas, vardas, pavardė)

Užduotį gavau

(Parasas)

..... Karina Pachtusova
(Vardas, pavardė)

..... 2015.12.01
(Data)

Vilniaus Gedimino technikos universitetas
Mechanikos fakultetas
Mechanikos inžinerijos katedra

ISBN ISSN
Egz. sk.
Data-.....-.....

Antrosios pakopos studijų **Mechanikos inžinerijos** programos magistro baigiamasis darbas 4

Pavadinimas **Nuotekų valymo sorbentais tyrimas**
Autorius **Karina Pachtusova**
Vadovas **Ina Tetsman**

Kalba: lietuvių

Anotacija

Baigiamajame magistro darbe nagrinėjamas adsorbcijos nuotekų valymo metodas, kurio metu užterštos nuotekos filtruojamos pro skirtingas sorbuojančias medžiagas (siauralapį švendrą, ceolitą ir pro skirtingų frakcijų susmulkintų panaudotų padangų gumą). Išnagrinėtos pagrindinės sorbentų savybės, kuriomis remiantis buvo nustatytas ir palygintas valymo efektyvumas, nufiltruotų nuotekų koncentracija, sorbentų sorbcinė geba. Daugiausiai dėmesio yra skiriama sorbentams pagamintiems iš antrinių žaliavų – skirtingos frakcijos susmulkintai padangų gumai.

Darbą sudaro: įvadas, trys skyriai, išvados, literatūros sąrašas.

Darbo apimtis – 56 puslapių teksto be priedų, 17 iliustracijos, 12 lentelių, 63 bibliografiniai šaltiniai.

Atskirai pridedami darbo priedai.

Prasminiai žodžiai: antrinės žaliavos, naftos produktai, padangų gumos milteliai, sorbentai, valymas.

Vilnius Gediminas Technical University
Faculty of Mechanics
Department of Mechanical Engineering

ISBN ISSN
Copies No.
Date-.....-.....

Master Degree Studies **Mechanical Engineering** study programme Master Graduation Thesis 4

Title **Research of Wastewater Treatment with Sorbents**
Author **Karina Pachtusova**
Academic supervisor **Ina Tetsman**

Thesis language: Lithuanian

Annotation

The master thesis examines the sorption of wastewater treatment method, during which contaminated waste water was filtered through different sorption materials (Typha angustifolia, zeolite, different fractions of the crushed tire rubber). The main characteristics of sorbents were analyzed and on this basis were determined and compared the cleaning efficiency, filtered wastewater concentration, sorbent sorption capacity.

The work consists of 3 parts and introduction, conclusions, list of literature.

Thesis size - 56 pages of text without appendixes, 17 pictures, 12 tables, 63 bibliographical sources.

Appendixes are included separately.

Keywords: cleaning, secondary raw materials, sorbents, petroleum products, tire rubber powder.

TURINYS

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS.....	7
LENTELIŲ SĄRAŠAS.....	8
SANTRUMPŲ SĄRAŠAS	9
ĮVADAS.....	10
1. NAFTOS PRODUKTŲ SORBENTŲ SAVYBIŲ IR JŲ ĮTAKOS IŠVALYMO IŠ NUOTEKŲ EFEKTIVUMUI APŽVALGA	11
1.1. Sorbentų įtaką nuotekų valymo kokybei šiuolaikinėje gamyboje.....	11
1.2. Sorbentai.....	18
1.2.1. Natūralus organiniai ir neorganiniai sorbentai tinkantys naftos produktų šalinimui	18
1.2.2. Ceolitai – sintentiniai sorbentai tinkantys naftos produktų šalinimui	20
1.2.3. Sorbentai iš antrinių žaliavų – padangų smulkintos atliekos	24
1.3. Naftos angliavandenilių skaidymo priklausomybė nuo aplinkos faktorių	26
1.4. Adsorbcinės gebos modeliavimas	27
1.5. Skyriaus apibendrinimas	32
2. ADSORBCINĖS GEBOS TEORINIS TYRIMAS	34
3. SORBCIJOS EKSPERIMENTINIŲ TYRIMŲ IR rezultatų analizė.....	39
3.1. Eksperimentinių tyrimų stendo aprašymas	39
3.2. Eksperimentinių tyrimų metodika	41
3.3. Eksperimentinių tyrimų eiga	43
3.4. Koncentracijų pasiskirsytimo laike rezultatų statistinė analizė.....	44
3.5. Adsorbcinė geba.....	46
3.6. Išvalytų nuotekų koncentracijos ir išvalymo efektyvumo analizė	47
3.7. Eksperimentinių tyrimų rezultatų palyginimas su modeliavimo rezultatų duomenimis.....	49
IŠVADOS.....	52
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	53
PRIEDAI	56

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

1.1 pav. Pramonės vandens reciklų vaidmuo hidrologiniame cikle	14
1.2 pav. Vandens kokybės kaitos galimybės	15
1.3 pav. Pakibusių kietųjų dalelių šalinimo kaštai.....	15
1.4 pav. Naftą sudarančių angliavandenilių skirstymas.....	17
1.5 pav. Ceolitas.....	23
2.1 pav. Naftos produktų koncentracijos pasiskirstymas siauralapyje švendroje (mg/l) nuo sorbcijos pradžios: a) – po 1 min.; b) – po 3 min.; c) – po 5 min.; d) – po 10 min.; e) – po 15 min.....	34
2.2 pav. Naftos produktų koncentracijos pasiskirstymas ceolite (mg/l) nuo sorbcijos pradžios: a) – po 1 min.; b) – po 3 min.; c) – po 5 min.; d) – po 10 min.; e) – po 15 min.	36
2.3 pav. Naftos produktų koncentracijos pasiskirstymas padangų gumoje (mg/l) nuo sorbcijos pradžios: a) – po 1 min.; b) – po 3 min.; c) – po 5 min.; d) – po 10 min.; e) – po 15 min.....	38
3.1. pav. Principinė stendo schema.....	39
3.2. pav. Eksperimentinio stendo nuotrauka.....	40
3.3 pav. Siauralapis švendras.....	41
3.4 pav. Ceolitas.....	42
3.5 pav. Susmulkintų naudotų padangų guma (0,63–1,00 mm; 1,00–1,5 mm ir 1,5–3,00 mm)	42
4.1 pav. Adsorbcinės gebos palyginimas.....	47
4.2 pav. Naftos produktų koncentracijos filtrate kitimas filtravimo ciklo metu.....	48
4.3 pav. Išvalymo efektyvumo palyginimas	48

LENTELIŲ SĄRAŠAS

1.1 lentelė. Augalų aprašymas	2
1.2 lentelė. Vandens augalų paplitimas vandens telkiniuose.....	19
1.3 lentelė. Ceolitų fizinės savybės.....	20
1.4 lentelė. Ceolitų cheminė sudėtis	23
1.5 lentelė. Mikroelementų kiekis ceolituose	23
1.6 lentelė. Padangų sudėtis ir pagrindinės savybės	23
1.7 lentelė. Tinkamiausios nuotekų nukenksminimo technologijos įvairioms pramonės šakoms	25
4.1 lentelė. Statistinės koncentracijos charakteristikos (siauralpis švendras).....	45
4.2 lentelė. Statistinės koncentracijos charakteristikos (ceolitas, frakcija 2,00 mm)	45
4.3 lentelė. Statistinės koncentracijos charakteristikos (padangų guma 0,63–1,00 mm)	45
4.4 lentelė. Statistinės koncentracijos charakteristikos (padangų guma 1,00–1,5 mm)	46
4.5 lentelė. Statistinės koncentracijos charakteristikos (padangų guma 1,5–3,00 mm)	46

SANTRUMPŲ SĄRAŠAS

NP – naftos produktai;

NA – naftos angliavandeniliai;

PAA – poliaromatiniai angliavandeniliai;

pH – vandenilio jonų rodiklis;

KPL – kuokelinių plaukelių ląstelės;

LC₅₀ – vidutinė letali koncentracija, dėl kurios poveikio per 96 val. žūva 50 % organizmų;

mg/l – teršalų kiekis vandeninio tirpalo tūrio vienetė;

in situ – vietoje (čia – PAA poveikis organizmui vietoje);

mg/kg – PAA koncentracijos dugno nuosėdose mato vienetas;

DNR – dezoksiribonukleino rūgštis, t.y. nukleorūgštis, esanti kiekvienoje gyvojoje ląstelėje;

UV – ultravioletinė spinduliai ar šviesa;

CEC – katijoninių mainų geba;

m²/g – sorbento aktyviojo paviršiaus ploto matas;

C_P – pradinė tirpalo koncentracija, mg/l;

C_F – nufiltruoto tirpalo koncentracija, mg/l;

C_T – tirpalo koncentracija talpykloje, mg/l;

C_N – tirpalo koncentracija nusodintuve, mg/l;

R – determinacijos koeficientas;

ESM – elektroninės skaičiavimo mašinos;

n – poringumas;

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

c – teršiančios medžiagos koncentracija;

r_{xy} – eksperimentinių ir modeliavimo duomenų koreliacijos koeficientas.

IVADAS

Aplinkos apsaugos tikslas ne tik tausoti gamtą, racionaliai naudoti jos išteklius, bet ir sudaryti prielaidas tolygiai visuomenės materialinės gerovės plėtrai bei žmonių sąmoningumo skatinimui rūpintis juos supančia aplinka. Pasaulyje didelė aplinkosauginė problema yra naftos produktų (NP) teršalai, kurie patenka į buitines ir pramonines nuotekas. NP turi kompleksinį neigiamą poveikį žmonėms, šiltakraujiams gyvūnams, vandens telkinių florai ir faunai, kanalizacijos mikroflorai. Paprastai NP koncentracija nuotekose viršija didžiausią leistiną koncentraciją (DLK).

Lietuvos Respublikoje nuotekoms, išleidžiamoms į nuotekų sistemą bei paviršinius vandens telkinius yra nustatytos leistinos teršalų koncentracijos (Lietuvos Aplinkos Apsaugos ministerija). Vienas iš daugelio naftos produktų šalinimo metodų iš nuotekų yra sorbcijos metodas, kuriuo metu užterštos nuotekos filtruojamos pro sorbuojančias medžiagas. Jeigu filtravimo greitis ir nuotekų išbuvimo laikas filtro užpilde parinkami tinkamai, pasiekiamas aukštas nuotekų išvalymo efektyvumas.

Norint efektyviai naudoti sorbentus nuotekų valymui, svarbu skirti dėmesio sorbuojančiųjų filtrų užpildų ir reikiamų filtravimo sąlygų tyrimui. Baigiamajame darbe tyrimai atliekami su organiniais ir neorganiniais sorbentais: siauralapę švendrą (*Typha angustifolia*) – natūralus organinis sorbentas; ceolitas – sintetinis sorbentas; sorbentas pagaminamas iš antrinių žaliavų – susmulkintos naudotų padangų guma (frakcijų 0,63–1,00 mm, 1,00–1,50 mm, 1,5–3,00 mm.).

Tiriama įvairių veiksnių įtaką sorbcijos procesui: laiko, tirpalo koncentracijos, filtravimo greičio. Remiantis atliktais eksperimentiniais tyrimais pasiūlyti geriausi sorbentai naftos produktams sorbuoti.

Darbo tikslas – ištirti nuotekų valymo sorbentų savybes, jų įtaką gebėjimui sorbuoti naftos produktus.

Norint pasiekti darbo tikslą reikia spręsti šiuos **uždavinius**:

1. Teoriškai ištirti sorbentų adsorbcijos gebą.
2. Eksperimentiniais tyrimais nustatyti kaip skirtingos kilmės ir stambumo sorbentai geba sorbuoti naftos produktus. Nustatyti efektyvumą, adsorbcinę gebą, koncentracijos pokytį.
3. Teorinius tyrimus paligynti su eksperimentiniais.

1. NAFTOS PRODUKTŲ SORBENTŲ SAVYBIŲ IR JŲ ĮTAKOS IŠVALYMO IŠ NUOTEKŲ EFEKTIVUMUI APŽVALGA

Didėjant žmogaus poreikiams, plėtojasi įvairios ūkio šakos: transportas, energetiką, pramonė, taip pat didėja ir šių veiklų poveikis aplinkai, taršos ir atliekų kiekis, bei kuris kenksmingas gamtai. Gamta nepajėgia apsiginti nuo žmogaus daromos jai neigiamos įtakos.

Daugelis šalių sprendžia ekologinius uždavinius, iš kurių vienas svarbiausių – naftos produktų (NP) teršalų plitimo aplinkoje ir tolesnio jos teršimo sustabdymas ir mažinimas (Paviršinių nuotekų tvarkymas...2010).

1.1. Sorbentų įtaką nuotekų valymo kokybei šiuolaikinėje gamyboje

Sorbcija yra bendras absorbcijos ir adsorbcijos terminas. Absorbcija – tai dujų ar garų sugėrimas skystais sugėrikliais (absorbentais). Fizinė absorbcija vyksta dujų srovei kontaktuojant su vandeniniais tirpalais ar tiesiog vandeniu, o cheminės absorbcijos proceso metu dujų, ištirpintų absorbuojančiame skystyje (absorbente), molekulės sąveikauja su aktyviu komponentu. Adsorbcijos procesu paprastai vadinamas dujinės ar skystos fazės medžiagos (adsorbtyvo) kaupimasis ant kietosios medžiagos (adsorbento) paviršiaus. Jis pagrįstas kai kurių kietųjų kūnų su ultramikroskopine struktūra fizikinių savybių naudojimu, leidžiančiu išskirti iš dujinio mišinio atskirus komponentus ir sulaikyti juos savo paviršiuje. Adsorbuotos kietosios medžiagos (adsorbato) kiekis adsorbento kiekio vienetui vadinamas adsorbcijos geba. Adsorbcija gali vykti dėl įvairių sąveikos jėgų. Yra išskiriamos fizinė adsorbcija ir cheminė adsorbcija. Adsorbcija, kurioje pasireiškia Van der Valso jėgos, vadinama fizikine. Cheminės adsorbcijos metu tarp adsorbtyvo ir adsorbento susidaro cheminės jungtys.

Adsorbcijos procesas yra tuo intensyvesnis, kuo didesnis adsorbento paviršius ir kuo tame paviršiuje yra daugiau aktyviųjų centrų. Pavyzdžiui, aktyviosios anglies (turbūt labiausiai žinomo adsorbento) savitasis paviršius siekia net 1500 m²/g. Paviršiaus dydį lemia adsorbento porėtumas.

Nuotekų valymas sorbentais - tai visų pirma uždarų vandens ciklą sudarymo galimybė pramonėje. Uždari vandens ciklai – tai vienas iš perspektyviausių būdų suvartojamo vandens kiekiui pramonės įmonėse sumažinti, kuomet įrengiamos apytakinės ir uždarosios vandens tiekimo sistemos, užtikrinančios vandens vartojimą keletą kartų panaudojant atitinkamus valymo įrenginius (Baltrėnas *et al.* 2008).

Uždarų vandens ciklą sukūrimas - tai viena iš gyvybiškai svarbiausio ciklo dalių, užtikrinanti naujo ciklo atsiradimą. Atsižvelgiant į sąlygas, kurios nuolat kinta, uždarų vandens ciklą kūrimas – nuolatinis procesas, kuris nuolat turi būti optimizuojamas. Didėjant suvartojamo vandens bei nuotekų išleidimo kaštams, atsiranda kokybiškesnio nuotekų valymo bei uždarų vandens ciklą kūrimo įmonės

viduje poreikis. Tam būtini efektyvūs, racionalūs ir subalansuoti technologiniai sprendimai. Remiantis pastarųjų dešimtmečių išsivysčiusių šalių pramonės patirtimi, artimiausiu metu pakartotinis pramoninio vandens naudojimas ir atliekų mažinimas visuose pramonės sektoriuose taps pagrindiniu įrankiu, valdant vandens išteklius ir plėtojant aplinkos apsaugos inžineriją, t.y bus siekiama neišmesti teršalų į aplinką (angl. zero emissions). Pasaulinėje praktikoje įrodyti neabejotini uždarytų vandens ciklų privalumai bei ekonominė jų nauda pramonės įmonėms.

Olandų įmonė „Triqua“ kaip pavyzdį pateikia sėkmingai diegiamus projektus tiek savo šalyje, tiek kitose valstybėse šiose pramonės srityse:

- ✓ uždari vandens ciklai popieriaus pramonėje;
- ✓ uždari vandens ciklai chemijos ir fotochemijos pramonėje;
- ✓ pakartotinis vandens naudojimas maisto pramonėje;
- ✓ pakartotinis vandens naudojimas įvairiuose plovimo procesuose.

Uždari vandens ciklai kuriami įvairiomis pažangiomis nuotekų nukenksminimo technologijomis (1.7 lentelė).

1.1 lentelė. Tinkamiausios nuotekų nukenksminimo technologijos įvairioms pramonės šakoms (Gamyba...2013)

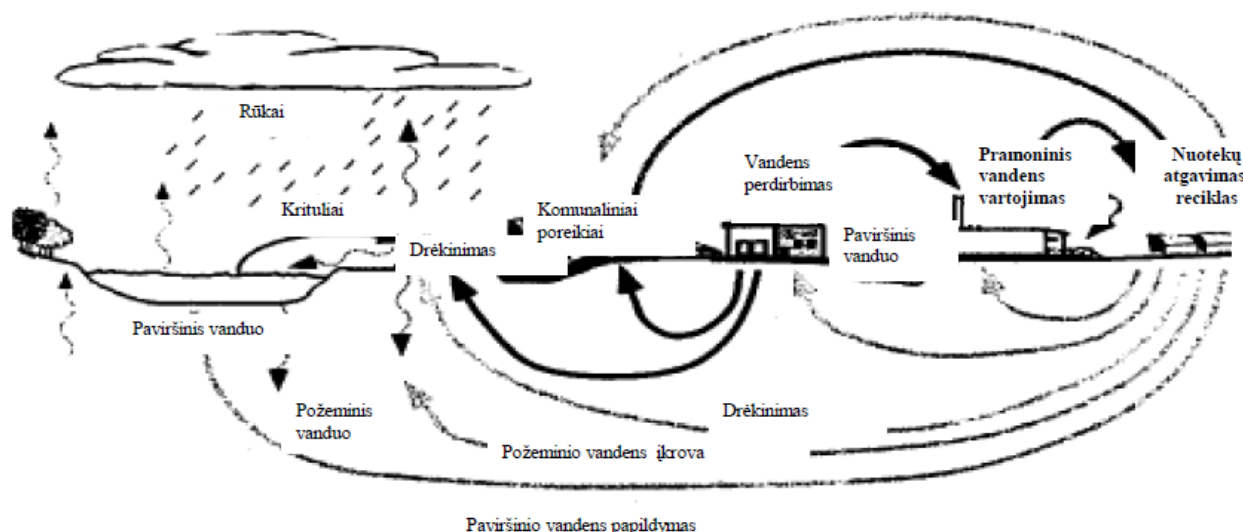
Valymo technologija	Pramonės šaka
Adsorbicija: aktyvinta anglis	Maisto, farmacijos, tekstilės
Biotechnologijos: aerobinė, anaerobinė, anoksinė	Chemijos, popieriaus ir kartono, tekstilės, maisto farmacijos
Cheminė oksidacija	Maisto, chemijos, tekstilės
Išgarinimas	Maisto, chemijos, naftos, fotografijos, tekstilės, farmacijos
Filtracija	Energijos, popieriaus, kartono, chemijos
Jonų kaita	Metallų apdirbimas, automobilių, paviršiaus apdirbimas
Membraninis atskyrimas: MF, NF, UF	Maisto energijos, popieriaus ir kartono, metallų apdirbimo

Pateiktos technologijos priklauso nuo pramonės šakos, jų nuotekų teršalų sudėties ir kitų pagrindinių parametru, todėl kiekvienu atveju turi būti atliktas sisteminis gamybinės veiklos bei nuotekų įvertinimas, kuriuo remiantis atliekama analizė, ko pasėkoje pagal gautus rezultatus pasirenkami optimalūs problemų sprendimo būdai.

Kiekvienas iš uždarytų ciklų yra pakankamai efektyvūs, tačiau nuostoliai pastebimi visais atvejais. Nors idealiai švartų uždarytų ciklų surasti neįmanoma, todėl po tam tikro laiko skystį tenka keisti, valyti visą sistemą bei sistemingai atlikti kitus profilaktinius darbus. Ar tai aušinimo sistema automobilyje, ar šiluminės elektrinės šilumnešis (šiluminėje elektrinėje uždaroje sistemoje yra švaresnis už distiliuotą vandenį, tačiau ir jį tenka keisti, nes visoje sistemoje vyksta trintis, dėl kurios dyla sistemos dalys, o mikroskopinės atplaišos patenka būtent į naudojamą vandenį). Ekonominiu

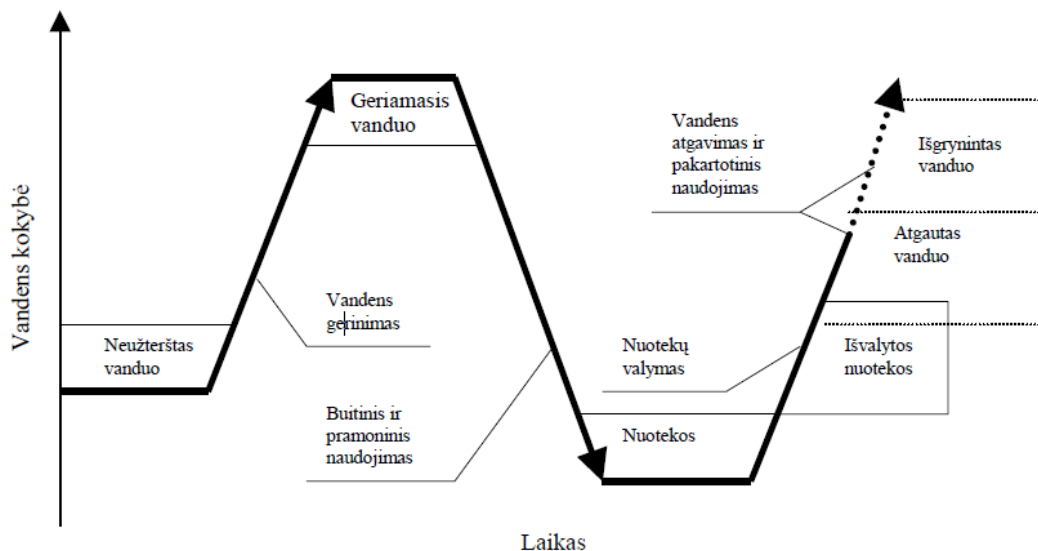
požiūriu tam tikrais atvejais naudojamą fluidą yra pigiau pakeisti uždaroje sistemoje, nei stengtis jį išvalyti. Kaip pavyzdį galima pateikti variklio alyvą, kurią būtina keisti, o ne valyti. Vamzdžiai greit užkalkėja esant nešvariam vandeniui sistemose, tačiau tai priklauso nuo vandens cheminės sudėties, bei uždaros sistemos vamzdžių medžiagos.

Laikui bėgant vandens kokybė kinta priklausomai vandens panaudojimo tikslų. Pavyzdžiui, vandens gerinimo technologijos užtikrina aukštą, higienos normų reikalavimus atitinkančią geriamojo vandens kokybę. Pramoniniams ar buitiniams tikslams naudojamo vandens kokybė blogėja, vanduo užteršiamas įvairiais biologiniais, cheminiais ar kitais teršalais. Ir į miesto kanalizacinius tinklus, ir į paviršinius vandens telkinius išleidžiamos nuotekos atitiks keliamus reikalavimus, jei jos bus valomos nuotekų valymo įrenginiuose. Pastaruoju metu atsiranda poreikis nuotekas išvalyti tiek, kad vėliau jas būtų galima pakartotinai naudoti. Kai nuotekų kokybė atitinka neužteršto vandens kokybę, vandens nereikia išleisti iš įmonės, bet būtina pasitelkti reciklą ar kurti visišką nuotekų uždarymo ciklą.



1.1 pav. Pramonės vandens reciklą vaidmuo hidrologiniame cikle (T.Asano *et al.* 2014)

Tokią kokybę užtikrina pasaulyje plačiai naudojamos pažangios nuotekų nukenksminimo technologijos: membraninė filtracija, membraniniai bioreaktoriai, reversinis osmosas, pažangios oksidacijos bei adsorbcijos technologijos.



1.2 pav. Vandens kokybės kaitos galimybės (T.Asano *et al.* 2014)

Požangūs vandens išteklius padedantys tausoti metodai – pakartotinis vandens naudojimas, vandens reciklas ar uždari vandens ciklai taikomi daugelyje užsienio pramonės įmonių. Tačiau problemų iškyla tuomet, kai, pakartotinai naudojant vandenį, didėja teršalų koncentracijos, turinčios neigiamą poveikį darbo našumui ir gaminių kokybei. Deja, labai sunku nustatyti vandens kokybės kritinį tašką, kurį pasiekus vanduo tampa nebetinkamas technologiniams procesams. Toks taškas skirtingose pramonės šakose yra nevienodas ir priklauso nuo daugelio veiksnių. Todėl kiekvienos įmonės pakartotinio vandens naudojimo ar vandens reciklą bei uždarų vandens ciklą kūrimo galimybėms nustatyti rekomenduojama taikyti sisteminę vandens srautų analizę (Water Pinch Analyses metodiką).

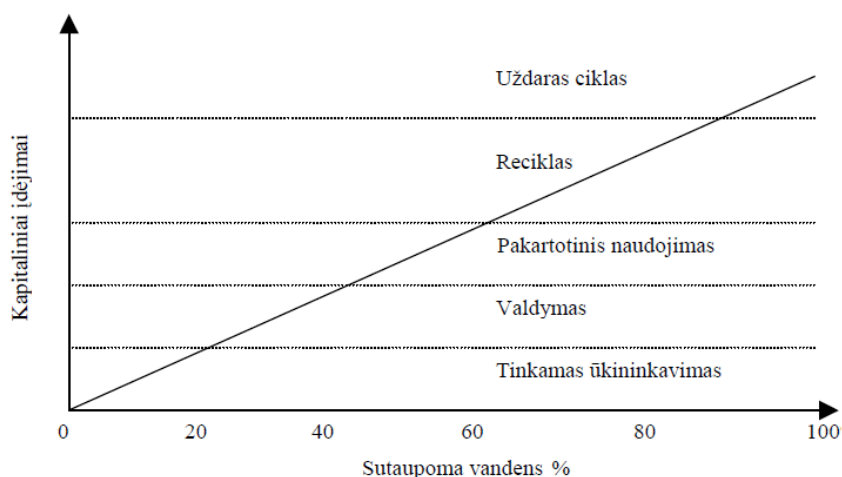
Remiantis sisteminiu požiūriu, vandens išteklių valdymas turi būti nagrinėjamas keliais lygiais:

- ✓ racionalus vandens naudojimas;
- ✓ pakartotinis vandens naudojimas;
- ✓ vandens reciklas;
- ✓ uždarų vandens ciklą sukūrimas.

Pirmasis didelių diegimo kaštų nereikalaujantis žingsnis, mažinant vandens sunaudojimą visuose procesuose, yra įmonės vandens išteklių apskaita, atitinkamos vadybos bei organizacinės priemonės. Pakartotinio vandens naudojimo galimybės padeda numatyti vandens atgavimą viename procese ir naudojimą kitame procese. Dažnai viename technologiniame procese panaudotą vandenį galima tiesiogiai naudoti kitame procese, įrengus vandens transportavimo sistemas. Pavyzdžiui, tekstilės pramonės įmonėse pakartotinai naudojami plovimo tirpalai.

Vandens reciklui kurti daugeliu atvejų reikalingos atitinkamos vandens kokybę gerinančios technologijos, o uždariems vandens ciklams būtinos didelės investicijos, todėl, prieš priimant

sprendimą, kurį ciklą diegti, būtina įvertinti ekonominį šių ciklų efektyvumą. 1.5 paveikslė vaizduojami vandenį tausoti naudojamų priemonių, kuriose numatytas pakibusių kietųjų dalelių šalinimas, įdiegimo kaštai.



1.3 pav. Pakibusių kietųjų dalelių šalinimo kaštai (Newton, Salt 1994)

Sėkmingo pakartotinio vandens panaudojimo, reciklo ar uždarų ciklų sukūrimo galimybes nulemia išankstinis vandens kokybės pokyčių numatymas, jų įtaka nuotėkoms bei gaminamų produktų kokybei. Pagrindiniai žingsniai, taikant sisteminių požiūrį vandens išteklių valdyme, pateikiami žemiau:

- ✓ atlikti nuoseklų technologiniuose procesuose sunaudojamo vandens auditą;
- ✓ atlikti vandenį vartojančių procesų modeliavimą, įvertinus teršalų kiekį kiekviename technologiniame procese;
- ✓ atlikti pakartotinio vandens naudojimo potencialo, reciklą, ar uždarų ciklų scenarijų modeliavimą;
- ✓ atlikti pakartotinio vandens naudojimo, reciklo ir uždarų ciklų kaštų, rizikos bei efektyvumo analizę.

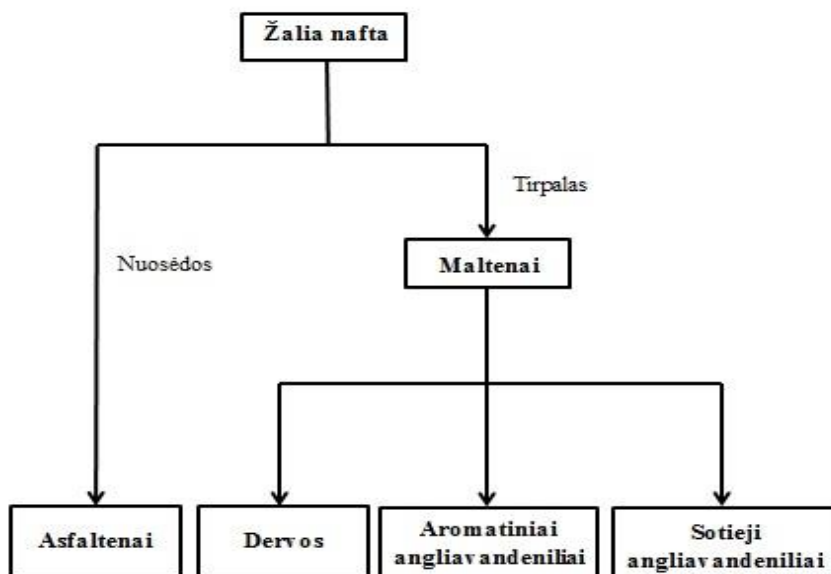
Pakartotinio vandens naudojimo potencialas pramonėje pakankamai didelis. Pramonėje pakartotinio vandens naudojimo, reciklą ar uždarų vandens ciklų efektyvumas priklauso nuo daugelio skirtingų veiksnių. Visų pirma nuo technologinių ypatumų bei vandens kokybės poreikio. Pramonės šakos, sunaudojančios daug vandens (elektrinės, kartono ir popieriaus, tekstilės, maisto), gali gauti didelį ekonominį efektą, pakartotinai naudodamos vandenį, reciklus ar uždarus vandens ciklus. Daugumoje literatūros šaltinių tekstilės, popieriaus ir kartono, elektros energijos gamybos, stiklo bei plieno apdorojimo pramonės šakos išskiriamos kaip turinčios didžiausią potencialą pakartotinai naudoti vandenį bei pasižyminčios lengviausiai sukuriamų vandens reciklą ar uždarų vandens ciklų galimybėmis (Vandens išteklių tausojimas...2016).

Uždari vandens ciklai padeda sutaupyti daug vandens, energijos bei lėšų pramonėje. Pastaraisiais laikais uždarų ciklų naudojimas tapo būtinybe, atsižvelgiant į faktą, jog vandens suvartojimas yra labai didelis, o gėlo vandens pasaulyje yra mažai, todėl visas išleidžiamas vanduo turi būti valomas vis kokybiškiau, sorbentų naudojamas nuotekų valyme tampa vis dažnesnis reiškinys.

Vanduo yra vienas iš geriausių tirpiklių, kuris gali savyje ištirpinti pakankamai daug kenksmingų medžiagų, kurios vėliau lengvai įsiskverbdomos į gruntą pasiekia švaraus vandens telkinius. Sparčiai augant ekonomikai pasaulyje būtina vis labiau optimizuoti vandens naudojimą, kuriant uždarus vandens ciklus, pakartotinai naudoti vandenį, kartu kokybiškai jį valant, žvelgiant į ateitį, kuomet švaraus vandens (geriamojo vandens) gali nebeužtekti visiems vartotojams. Atsižvelgiant į tai, vandenį būtina kokybiškai išvalyti, siekiant nepriartėti prie demografinės katastrofos, kuomet geriamo vandens nebeužteks gyvybiškai svarbiems poreikiams tenkinti.

Nafta ir jos produktai

Nafta – tai žemės plutoje susidaręs natūralus, aliejaus konsistencijos, heterogeninis skystųjų angliavandenilių, sieros, azoto ir deguonies organinių junginių mišinys, kuriame dar yra ištirpusių kietųjų angliavandenilių, dervų bei disperguotų asfaltenų (McGenity *et al.* 2012; Mickevičius, 2009). Naftą sudarantys angliavandeniliai yra išskiriami į keturias chemines klases: sotieji ir aromatiniai angliavandeniliai, dervos ir asfaltenai (Grigiskis, 2011; Aske, 2002; Harayama, 1999; Leahy and Colwell, 1990). Šie angliavandeniliai pasižymi skirtingu tirpumu ir poliškumu (1.4 pav.).



1.4 pav. Naftą sudarančių angliavandenilių skirstymas (Marchal *et al.* 2003)

Sotieji angliavandeniliai – tai paprasčiausi angliavandeniliai, kurie yra sudaryti iš anglies ir vandenilio atomų, o cheminiai ryšiai tarp anglies atomų yra viengubi. Pagal cheminę struktūrą jie yra

skirstomi į alkanus, taip pat dar žinomus kaip parafinai, kurie gali būti šakotos arba linijinės struktūros ir cikloalkanus, sudarytus iš vieno arba kelių žiedų (Harayama *et al.* 1999). Bendroji alkanų formulė yra C_nH_{2n+2} .

Aromatiniai angliavandeniliai – yra nesotieji angliavandeniliai, kurie turi vieną arba kelis plokštuminius (aromatinus) žiedus, sudarytus iš šešių anglies atomų. Bendroji jų formulė yra C_nH_n . Toksiškumas didėja gausėjant žiedų (Harayama *et al.* 1999; Heinrich *et al.* 2000). Daugelis jų skleidžia saldų aromatą. Taip pat kai kurie aromatiniai angliavandeniliai yra kancerogeniški.

Asfaltenai – tai didelės molekulinės masės organiniai junginiai. Kartu su smalomis jie sudaro sunkiąsias naftos frakcijas. Asfaltiniuose daugiausia sieros (S) turinčių junginių.

Dervos – sudarytos iš heterociklinių junginių, rūgščių ir sulfoksidų. Asfaltenai kartu su dervomis yra vienos iš pagrindinių bitumo sudedamųjų dalių.

Nafta gali būti klasifikuojama pagal tankį, cheminę ir frakcinę sudėtį, sieringumą, parafino, dervų, vyraujančių angliavandenilių kiekį ir kitas savybes (Barkauskas 2007).

Angliavandenilių mišinio sudėtis bei jo komponentų koncentracijos lemia skirtingas distiliacijos būdu išgaunamų naftos produktų savybes. Pagal virimo temperatūrą naftos frakcijos yra skirstomos į (Grigiškis 2011; Wauquier 1994):

- ✓ Benzina (iki 180 °C);
- ✓ Ligroina (150–250 °C)
- ✓ Žibalą (150–300 °C);
- ✓ Dyzeliną (200–350 °C);
- ✓ Gazolį (nuo 275 °C);
- ✓ Mazutą (350–500 °C);
- ✓ Tepalus (325–510 °C);
- ✓ Gudroną (virš 500 °C).

Degalai, tepalai, polimerai, tirpikliai, spaustuviniai dažai – tai tik dalis naftos produktų, su kuriais susiduriame kasdien (Barkauskas, 2007). Tačiau, vos tik patekę į aplinką, nafta ir jos produktai tampa grėsmingais teršalais, naikinančiais visa, kas gyva (Baltrėnas 2007). Susidariusi vandens paviršiuje plėvelė sulaiko deguonies vandenyje apykaitos procesus, neigiamai veikia vandens augaliją ir gyvūniją, todėl šie suserga ir dažnai žūna (Baltrėnas *et al.* 1996).

Nafta ir jos produktai į aplinką patenka jos transportavimo, perdirbimo, saugojimo metu, įvykus laivų avarijoms, tyčinio išleidimo metu ir pan. Ekologinės nelaimės turi didelį poveikį biotinei ir abiotinei aplinkai, vandens ekosistemoms, vietos ekonomikai, žmogaus sveikatai. Naftos ir jos produktų įtaka priklauso nuo naftos rūšies, kiekio, poveikio trukmės, naftos produktų toksiškumo, aplinkos sąlygų ir t. t. Naftos angliavandeniliai gali pakeisti vandens pH, sumažinti ištirpusio

deguonies kiekį, maisto medžiagų prieinamumą, slopinti arba blokuoti ląstelėse vykstančius procesus, taip pat jie pasižymi mutageninėmis ir kancerogeninėmis savybėmis (Zabukas 2011).

Priklausomai nuo išgavimo vietos, žalios naftos tankis gali svyruoti nuo 830 iki 970 kg/m³ ir yra mažesnis nei pasaulinio vandenyno ar jūrų, todėl išsiliejusi nafta plūduriuoja paviršiuje. Pagrindiniai veiksniai, lemiantys išsiliejusios naftos sklaidą bei storį, yra jos klampumas ir paviršiaus įtempimas (Jankevičius 2003).

1.2. Sorbentai

Pasaulyje atliekama daug mokslinių tyrimų ir eksperimentų sorbentų srityje. Mokslininkai iš įvairių šalių ir universitetų mėgina atrasti naujus ar patobulinti jau esančius metodus, valant nuotekas sorbentais. Šalinant nepageidaujamas medžiagas šiuo metodu, naudojami sorbentai – netirpios medžiagos ar medžiagų mišiniai. Juos naudojant, vyksta teršalų adsorbcija, absorbcija (arba abu procesai) iš ruošiamo vandens.

Sorbentai – tai netirpios medžiagos, kurių paviršius, įskaitant poras ir kapiliarus, yra padengtas skysčiu. Sorbentai išsklaidytus skysčius surenka ir sulaiko dėl savo molekulinės struktūros. Skysčius sugėręs absorbentas išsipučia, išbrinksta (50 % ir daugiau). Sorbentas turi būti bent 70 % netirpus pertekliniame skystyje. Kad būtų efektyvūs kovoje su naftos išsiliejimais, sorbentai turi būti oleofiliniai („patrauklūs“ naftai) ir hidrofobiniai (atstumiantys vandenį). Nors ir jie gali būti naudojami kaip vienintelis mažų išsiliejimų valymo metodas, sorbentai dažniausiai naudojami panaikinti galutinius naftos pėdsakus ar srityse, kurių negali pasiekti graibštai. Bet kokia nafta, pašalinta nuo sorbento paviršiaus, turi būti tinkamai sutvarkyta arba perdirbta.

Sorbentus galima suskirstyti į tris pagrindines kategorijas:

1. Natūralūs organiniai ir neorganiniai sorbentai;
2. Sintetiniai sorbentai;
3. Sorbentai iš antrinių žaliavų.

1.2.1. Natūralūs organiniai ir neorganiniai sorbentai tinkantys naftos produktų šalinimui

Natūralūs organiniai sorbentai paprastai naudojami tik naftos produktams iš vandens šalinti. Tai yra kerpės, šiaudai, šienas, pjuvenos, kukurūzų burbuolių kotoi, plunksnos ir kiti lengvai gaunami anglies pagrindo produktai. Organiniai sorbentai gali adsorbuoti nuo 3 iki 15 kartų daugiau naftos produktų, negu jie patys sveria, bet yra ir trūkumų, juos naudojant. Kai kurie organiniai sorbentai linkę adsorbuoti vandenį taip pat kaip ir naftos produktus, dėl ko jie nuskęsta. Daug organinių sorbentų yra palaidos dalelės, pvz. pjuvenos, ir yra sudėtinga juos surinkti po to, kai jie paskleidžiami

vandenyje.

Visame pasaulyje aktualu ieškoti natūralių organinių sorbentų. Atliekami tyrimai su įvairiais augalų pluoštais (pvz., tuopų sėklomis), žemės ūkio atliekomis (pvz., ryžių lukštais, žirnių ankštimis).

Viena iš alternatyvų gamtiniams sorbentams yra vandens augalai; dėl savo hidrofobinių savybių jie gali būti panaudojami naftos produktams šalinti iš vandens.

Šiame darbe renkantis sorbuojančiąją medžiagą, kuri bus tiriami šalinant NP kompleksinių būdu iš nuotekų, buvo apžvelgiami plačiausiai paplitę vandens augalai Lietuvoje (1.2 lentelėje).

1.2 lentelė. Augalų aprašymas (Plants...2012)

Augalo pavadinimas	Augimo sąlygos	Panaudojimas
Siauralapis švendras (<i>Typha angustifolia</i>)	Auga smėlingame arba molingame grunte, sekliame vandenyje (iki 15 cm)	Plataus panaudojimo: galima austi kilimėlius ir pan., geras šaltinis biomasės, naudojamas kaip kuras.
Balinis ajeras (<i>Acorus calamus</i>)	Auga drėgnose dirvose ir sekliame vandenyje griovių, pelkių, upių ir tvenkinių krantuose, kai dirvožemis smėlingas arba sunkaus molio.	Naudojamos kaip stogų danga. Eterinis aliejus iš šakniastiebių naudojamas parfumerijoje.
Ežerinis asiūklis (<i>Equisetum Fluviatile</i>)	Auga šviesose vietose, smėlingose, molingose	Dėl savo savybių naudojamas ir medicinoje. sunkiojo molio dirvose.
Ežerinis Meldas (<i>Schoenoplectus lacustris</i>)	Auga aukštapelkėse, sekliuose tvenkiniuose, ten kur gausu dumblo, saulėtose vietose smėlingose ir molingose dirvose.	Gaminami dembliai, iš stiebų popierius.
Paprastoji nendrė (<i>Phragmites Australis</i>)	Sekliame vandenyje, molingoje arba smėlingoje dirvoje.	Stogų dengimas, pynimui, medicinoje, kaip biomasės šaltinis.
Plačialapis švendras (<i>Typha latifolia</i>)	Auga sekliame vandenyje iki 15cm tvenkiniuose, ežeruose, lėtai tekančiuose upeliuose.	Naudojamas pynimui, kaip kuro šaltinis, geras biomasės šaltinis.

Renkantis augalą, kurio panaudojimą naftos produktams iš vandens galima būtų tirti, būtina apžvelgti augalų gausumą. 1.3 lentelėje apžvelgtas augalų gausumas. Kaip matome apžvelgtuose vandens telkiniuose labiausiai paplitę augalai: *Phragmites australis* (Paprastosios nendrės), *Typha angustifolia* (Siauralapis švendras). *Schoenoplectus lacustris* (Ežerinis meldas) aptinkamas daugumoje vandens telkinių.

1.3 lentelė. Vandens augalų paplitimas vandens telkiniuose (Sinkevičienė 2009)

Vietovė	Dažnumas ir gausumas						
	<i>Typha angustifolia</i>	<i>Typha latifolia</i>	<i>Phragmites australis</i>	<i>Acorus calamus</i>	<i>Scirpus lacustris</i>	<i>Equisetum Fluviatile</i>	<i>Schoenoplectus lacustris</i>
Ežerai ir tvenkiniai							
Šlavanto ežeras	L.dažnas		L.dažnas	Dažnas		L. retas	Dažnas
Juodojo kauknorio ežeras	Dažnas	L. retas	Dažnas	L. retas		L. retas	Retas
Stervo ežeras	Negausus		Vid. gausus				
Rubikų ežeras	Dažnas						
Baluošo ežeras	L. retas						Retas
Drūkšių ežeras	L. retas						Neretas
Upės							
Šešupė		L. retas	Dažnas			L. retas	Neretas
Šventoji	Negausus			Retas		L. retas	Retas
Nevėžis		L. retas			L. retas		Retas
Lakaja				Neretas		L. retas	
Šalšykšia				L. retas		Retas	
Lėvu			Retas			L. retas	
Merkys			(ne vagoje)			L. retas	Retas
Šalčia						L. retas	Neretas
Minija		L. retas	Neretas				
Žeimenė			L. retas				Retas
Verseka							Neretas
Virinta							L. retas
Dubysa			L. retas				Retas

Šiame darbe kaip tiriamosios medžiagos pasirenkami vieni iš labiausiai paplitusių vandens augalų *Schoenoplectus lacustris* (ežerinis mieldas) ir *Typha angustifolia* (siauralapis švendras).

Natūralūs neorganiniai sorbentai gaminami iš molio, stiklo vatos, smėlio, ar vulkaninės kilmės pelenų. Jie gali adsorbuoti nuo 4 iki 20 kartų daugiau teršalų, negu jie patys sveria. Neorganiniai sorbentai, kaip ir organiniai sorbentai, yra nebrangūs ir lengvai prieinami dideliais kiekiais.

1.2.2. Ceolitai – sintetiniai sorbentai tinkantys naftos produktų šalinimui

Sintetiniai sorbentai – tai žmogaus pagamintos medžiagos, kurios panašios į plastiką, tokios kaip poliuretanai, polietilenas ir polipropilenas ir yra sukurtos adsorbuoti skystus teršalus jų paviršiuje (kaip kempinė). Kiti sintetiniai sorbentai turi savo sudėtyje polimerų ir gumos medžiagų. Jie absorbuoja teršalus į savo kietos struktūros vidų, sąlygodamos sorbento išbrinkimą. Daugelis sintetinių sorbentų gali adsorbuoti iki 70 kartų daugiau teršalų produktų, negu jie patys sveria.

Sorbentus taip pat galima skirstyti pagal tai, kaip jie sulaiko teršalus:

- Absorbentai yra medžiagos, kurios surenka ir išlaiko teršalus savo molekulinėje struktūroje, kas sąlygoja jų išbrinkimą.
- Adsorbentai yra netirpios medžiagos, kurios surenka teršalus ant savo porėto ir kapiliarinio paviršiaus, tačiau neišbrinksta daugiau, nei 50 %. Adsorbcijos procesas esti trijų stadijų, tai:
 - ✓ sugeriamos medžiagos difuzija iš srauto prie išorinio adsorbento paviršiaus (išorinė difuzija);
 - ✓ išorinį paviršių pasiekusių molekulių patekimas prie sorbcijos vietų poringo grūdo viduje (vidinė difuzija);
 - ✓ molekulių sorbcija ant vidinio grūdelių paviršiaus. Manoma, kad paskutinė stadija trunka 10^{-8} – 10^{-9} s.

Kietoji medžiaga, kurios porų tūryje ar paviršiuje koncentruojasi sugeriamos medžiagos, vadinama adsorbentu. Sugeriamą dujinės fazės medžiagą vadinama adsorbtyvu, o kietosios (skystos) fazės – adsorbatu. Adsorbcija gali vykti dėl įvairių sąveikos jėgų.

Sorbcinis procesas patogus tuo, kad jo metu į vandenį neišskiriami jokie šalutiniai produktai. Be to, skirtingai nuo kitų teršalų šalinimo būdų, nepageidaujamos medžiagos gali būti šalinamos tiesiog šulinyje (Severin 2002).

Taigi, išnagrinėjus pagrindines nepageidaujamų medžiagų šalinimo iš vandens technologijas, galima teigti, kad tokios nitratų bei kitų nepageidaujamų medžiagų šalinimo sistemos, kaip jonitinė, atvirkštinio osmoso, elektrolizinė ar biologinė, be abejo, yra efektyvios: pašalina iki 99 % nitratų iš vandens, smarkiai sumažina kitų teršalų koncentracijas, tačiau jos pakankamai brangios, brangus ir jų priežiūra. Papildomas išlaidas sudaro vamzdyno bei siurblio įrengimas, be kurių šių sistemų neįmanoma pritaikyti šachtinių šulinių vandeniui valyti. Dabartinėmis socialinėmis-ekonominėmis sąlygomis nedaugelis Lietuvoje sugebėtų jas įsirengti. Taigi, Lietuvoje labiausiai taikytinas sorbcinis nepageidaujamų medžiagų šalinimo būdas. Galima naudoti nebrangius natūralus gamtinius sorbentus (pvz.: ceolitas, glaukonitas, opoka), ar sorbentus, gaminamus iš gamybinių atliekų (cemento dulkių). Tačiau nebrangių natūraliųjų ir iš atliekų gaminamų sorbentų panaudojimo galimybės nitratams bei kitiems teršalams iš geriamojo vandens šalinti nėra ištytos, todėl būtų tikslinga atlikti jų sorbcinės gebos eksperimentinius tyrimus.

Pagrindinis sorbento rodiklis yra jo aktyvumas, tai yra kiek teršalų jis gali sugaudyti. Nuo aktyvumo priklauso adsorbcinio efektyvumas ir gabaritai. Adsorbento aktyvumas išreiškiamas gramais sulaikyto teršalo šimtui gramų adsorbento bei priklauso nuo jo prigimties. Aktyvumas didėja, didėjant paviršiaus plotui, poringumui, adsorbtyvo koncentracijai dujose ir slėgiui sistemoje. Pakilus temperatūrai ir drėgmei, adsorbento aktyvumas mažėja.

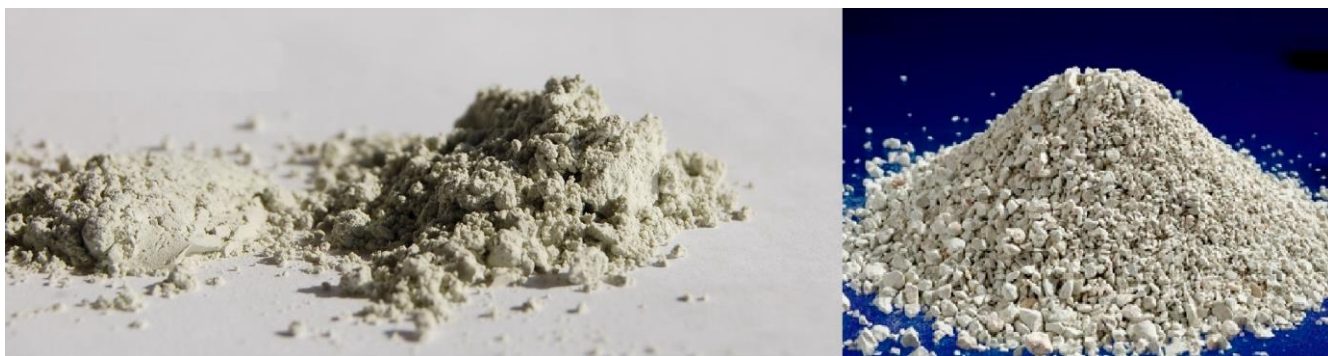
Ceolitai jungia retumą, grožį, sudėtingumą ir unikalias kristalines savybes. Paprastai formuodamiesi vulkaninių uolienų ertmėse ceolitai – labai žemo metamorfizmo laipsnio rezultatas. Ceolitai – silikatų klasės mineralų grupė, daugiausia natrio ir kalcio, rečiau kalio, bario, stroncio hidroalumosilikatai. Jie selektyviai absorbuoja įvairias medžiagas ir keičia jonus. Ceolitų klasei priskiriama daugiau kaip 60 mineralų (JAV Geologinė apžvalga...2014). Dažniausiai aptinkami natrolitas, skolecitas, helanditas, filipsitas, šabazitas, desminas; didžiausią praktinę reikšmę turi labai silicingi ir atsparūs šilumai bei rūgštims šabazitas, klinoptilolitas, mordenitas, erionitas.

Kaitinami ceolitai išskiria vandenį, o aušdami jį vėl sugeria. Naudojami kaip geri sorbentai, molekuliniai sietai vandeniui, naftai, skystoms organinėms medžiagoms valyti.

Gamtiniai ceolitai susidaro daugiausia žemos temperatūros hidroterminių procesų metu. Randami magminėse efuzinėse uolienose. Lietuvoje ceolitų gausu kreidos sistemos smiltainiuose ir aleurituose (sudaro iki 30 % uolienos) (JAV Geologinė apžvalga...2014). Iš kreidos sistemos sluoksnių perklostytų ceolitų mikrokristalų yra Pietų Lietuvos kvartero morenose.

Ceolitų cheminės ir fizinės savybės

Cheminės savybės. Ceolitai (1.5 pav.) – tai kalnų uolienos mineralai, kristalinės struktūros alumosilikatai, kurių pagrindiniai aktyvūs komponentai – klinoptilolitas ir montmorilonitas. Unikali ceolitų savybė – atsparumas aukštų temperatūrų, agresyvių terpių, jonizuojančio spinduliavimo poveikiui, selektyvumas šarminių, žemės šarminių ir kai kurių sunkiųjų metalų stambiems katijonams. Jiems būdingos jonų kaitos ir adsorbcinės savybės. Ceolitų gardelėje yra atvirais kanalais susijungusių ertmių. Kanalų skersmuo svyruoja nuo 2,8 iki 8,0 angstromų (Ceolitas ir jo savybės...2013). Todėl į juos gali laisvai patekti vandens bei kitos poliarinės molekulės tokios, kaip NH_3 , SO_2 , H_2S , CO_2 , ir pan.



1.5 pav. Ceolitas (Multimineralai...2017)

Dėl specifinės struktūros ceolitai turi nemažai naudingų savybių: adsorbcinių – efektyviai absorbuoja įvairias medžiagas iš dujų mišinių ir tirpalų; molekulinių sietai – sorbuoja tik atitinkamo dydžio molekules; katijoninių – silpnai prijungti katijonai vidiniuose porų ir atvirų kanalų paviršiuose gali būti pakeičiami kitais katijonais; katalitinių – kristalinės gardelės porose esančių molekulių aktyvacijos energija kai kuriose reakcijose sumažėja.

Fizinės savybės. Ceolitų fizinės savybės nusakomos apibūdinant jų aktyvumą, tankį, sąlyginį paviršių, drėgmę ir kitus fizinius parametrus.

Ceolitų fizinės savybės pateikiamos 1.4 lentelėje.

Ceolitų pagrindinę cheminę sudėtį sudaro SiO_2 , K_2O ir Na_2O bei Al_2O_3 .

Ceolitus sudarančių mikroelementų kiekis pateikiamas 1.6 lentelėje

1.4 lentelė. Ceolitų fizinės savybės (Silvestravičiūtė *et al.* 2002)

Savybė	Kiekybinis matas
Aktyvumas	34 %
Tankis	2,37 kg/dm ³
Radionuklidų aktyvumas iki	144,5 Bq/kg
Sąlyginis paviršius	0,413 m ² /g
Mechaninis atsparumas gniuždant	150kg/cm ²
Klinoptilotito kiekis iki	90 %
Nusitrynimasis iki	4 %
Jonų kaitos imlumas	1,5 mgekv./g
Drėgmė	4 %

1.5 lentelė. Ceolitų cheminė sudėtis (Silvestravičiūtė *et al.* 2002)

Komponentas	Procentinė sudėtis
SiO_2	71,5
Al_2O_3	13,1
Fe_2O_3	0,9
TiO_2	0,2
CaO	2,1
MgO	1,07
P_2O_5	0,033
$\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$	5,03
F	0,025
As	0,002
Pb	0,002
Cu	0,002

1.6 lentelė. Mikroelementų kiekis ceolituose (Silvestravičiūtė *et al.* 2002)

Mikroelementas	Mn	Zn	Ga	Th	Rb	Y	Zr	Nb	Ba
g/tonoje	242	45	20	12	110	22	235	22	232

Ceolitų panaudojimas. Ceolitas – ekologiškai švari, inertinė ir netoksiška medžiaga, tinkama naudoti daugelyje pramonės, žemės ūkio, buities, gamtosaugos sričių, ekologinių katastrofų pasekmių šalinimui ir kitur:

➤ ***Nuotekų valymui*** – ceolitas kaip sorbentas naudojamas azoto ir jo junginių sugėrimui ir azoto virtimo į nitratų ir nitritų stabdymui, o tuo pačiu ir vandens taršos šiais junginiais mažinimui, išsiliejusią kenksmingų medžiagų dirvos paviršiuje surinkimui, prasisunkiančių nuotekų sulaikymui ir sugėrimui, tamponažinių gręžinių bei galimų prasiliejimų užtvarų įrenginiuose, gyvulininkystės ir paukštininkystės fermose, kompleksuose taršos sumažinimui, kaip pakratas ir absorbavimo priemonė amoniako, sieros vandenilio, merkaptanų, lakiųjų aminių ir kitų taršos medžiagų koncentracijoms sumažinti, mikroklimatui pagerinti fermų patalpose. Prisotintas srutų ir mėšlo nuotekomis ceolitas, jį įterpus į dirvą, tampa ilgai veikiančia kompleksine trąša, kurios efektyvaus poveikio trukmė kai kuriais atvejais siekia iki 10 metų (priklausomai nuo dirvos charakteristikų ir auginamų kultūrų).

➤ ***Naftos dėmių ir organinių junginių surinkimui*** – naftos produktų ir organinių junginių, toksiškų medžiagų išsiliejimams surinkti ir darbo aplinkai detoksikuoti. Ceolitas, net ir sugėręs naftos produktus ar dujas, netampa sprogstančia ar staiga savaime užsiliepsnojančia medžiaga. Jis naudojamas barstant tikėtinoje išsiliejimų vietose prie naftos produktų ir organinių junginių perdirbimo įrengimų, nes gerai juos sugeria, mažina traumų tikimybę, šalina gaisrų ir kitų nelaimingų atsitikimų priežastis bei gerina darbo sąlygas; adsorbuoja minėtas medžiagas, net kai jos yra susigėrusios į betoną ar kitus cemento gaminius.

➤ ***Naftos ir tepalų valymui jūroje*** – gali būti barstomas vandens paviršiuje naftos dėmių išsiliejo vietose, kad „užkapsuluoti“ paviršinį naftos, tepalų išsiliejoimą, o po to efektyviai surinkti sutirštėjusią masę. Po tam tikro paruošimo ceolitą galima padaryti plūdriu, neskęstančiu ir efektyviai panaudoti naftos produktų valymui iš vandens telkinių, uostuose.

➤ ***Tamponažiniams skiediniams naftos verslovėse*** – kadangi ceolitas pasižymi puikiomis adsorbcinėmis savybėmis, jis gali būti naudojamas naftos verslovėse kaip gamtosauginė priemonė: apsauginių pylimų formavimui iš grunto ir ceolito mišinio. Tamponažiniuose darbuose ceolitas naudingas dėl geresnių reologinių betoninių skiedinių savybių; sukietėjusios masės padidinto atsparumo; sumažėjusios skiedinio kontrakcijos, o ypač stingimo ir ankstyvaus kietėjimo stadijose; ceolito panaudojimas padidina cemento aktyvumą.

1.2.3. Sorbentai iš antrinių žaliavų – padangų smulkintos atliekos

Fizinės, cheminės ir biologinės padangų atliekų savybės. Kiekvienais metais pasaulyje gaminama daug padangų, kurios, pasibaigus eksploatacijos laikui, papildoma atliekų srautą ir natūralioje gamtinėje aplinkoje praktiškai neįveikiama. Padangų, tapusių atliekomis, tolimesnis tvarkymas sukelia problemų visame pasaulyje. Dėl išskirtinės biologinės padangų atliekų savybės – menko

biodegradacijos laipsnio – jų laidojimas sąvartyne yra nepageidaujamas. Nors padangos priskiriamos nepavojingoms atliekoms, jas sunku laidoti, nes nesukrausi kompaktiškai, be to, susidaro palankios sąlygos tarp jų veistis uodams bei įvairiems graužikams (Padangų naudotojams... 2015).

Kiekviena padanga yra sudėtingas gumos gaminy, armuotas plienine viela ir medvilniniu audiniu. Pastaruoju metu vis labiau plinta padangos su metaliniu kordu, nes, didėjant transporto priemonių važiavimo greičiams, padangoms keliami vis didesni techniniai reikalavimai. Norint sukurti didelio našumo padangų perdirbimo technologiją, reikia rasti efektyvius gumos atskyrimo nuo kordo būdus. Atskirta nuo kordo guma apdorojama chemiškai ir panaudojama kaip žaliava, pvz. gumos pramonėje. Tipinė padangų sudėtis ir energetinė vertė pateikiama 1.7 lentelėje.

1.7 lentelė. Padangų sudėtis ir pagrindinės savybės (Silvestravičiūtė *et al.* 2002)

Komponentas	Lengvosios mašinos padangos sudėtis, %	Sunkvežimio padangos sudėtis, %
Anglis	76–77	70–72
Vandenilis	6–7	5–6
Siera	1–2	1–2
Geležis	10–12	20–22
Inertiniai filtrai	3–4	3–4
Vieneto masė, kg	5–9	40–70
Žemutinė kaloringumo riba, kcal/kg	7500–7600	6800–7000

Pagal lentelės duomenis matyti, jog didžiąją padangų dalį sudarantis elementas yra anglis. Iki penktadalio bendros sudėties sudaro geležis ir atitinkamai mažesnes dalis – vandenilis, sierra, inertiniai filtrai. Pažymėtina, jog lengvųjų transporto priemonių padangų žemutinė kaloringumo vertė yra didesnė už sunkiųjų transporto priemonių. Itin svarbi padangų savybė – jų degimo metu išsiskiriantys šalutiniai produktai. Taigi ypač didelę grėsmę aplinkai ir žmonių sveikatai kelia savaiminiai ar tyčiniai didelių padangų sancaupų gaisrai, kurie sunkiai užgesinami dėl aukšto padangų kaloringumo bei sudėtingo jų gesinimo vandeni. Atvirų padangų gaisrų metu išsiskiria nekontroliuojami pavojingi teršalai, kurių poveikis ir žala juntami tiek vietiniu, tiek ir regioniniu mastu. Siekiant sumažinti nuolat didėjančių padangų atliekų srautą ir jų nepageidaujamą poveikį aplinkai, padangos gali būti perdirbamos, deginamos aukštoje temperatūroje kaip kuras, saugomos, restauruojamos, eksportuojamos.

Kalbant apie fizines padangų atliekų savybės, viena iš pagrindinių, nulemiančių jų tvarkymo galimybes yra žemas tankis.

Pavojingos medžiagos padangų atliekose. Padanga yra naftos produktas, todėl degdama į aplinką išskiria kenksmingų medžiagų (Padangų atliekos... 2013). Pagrindinės kenksmingos

medžiagos, išsiskiriančios padangų degimo metu, yra dioksinai ir dioksinų tipo polichlorinti bifenilai (Nacionalinis maisto... 2016).

Polichlorinti bifenilai (PCB) – organinių junginių grupė. Šiai grupei priklauso 209 junginiai. PCB sudaro nuo 1 iki 10 chloro atomų, prisijungusių prie bifenilo molekulės dviejų benzeno žiedų. PCB yra sintetiniai chlorinti angliavandeniliai, turintys silpnai geltoną arba rusvą atspalvį. Jie gerai tirpsta angliavandeniliniuose tirpikliuose ir riebaluose, todėl turi savybę kauptis organizmuose. PCB neturi nei kvapo, nei skonio, nesikristalizuoja žemose temperatūrose, o tik formuoja dervas. PCB – labai lėtai skylančios, termiškai atsparios, laidžios šilumai, nelaidžios elektrai, beveik netirpstančios vandenyje medžiagos. PCB pasižymi ilgalaikiu neigiamu poveikiu organizmams. Kaip minėta, PCB gerai tirpsta organiniuose tirpikliuose ir riebaluose, todėl, patekę į žmogaus ar gyvūno organizmą, kaupiasi jo riebaliniame audinyje. Maisto grandinėje teršalų koncentracijos gali išaugti net kelis šimtus kartų. Šios medžiagos pasižymi ilgalaikiu neigiamu poveikiu žmogaus sveikatai, apimančiu nervų sistemos, širdies veiklos, imuninės sistemos, raumenų bei skrandžio darbo sutrikimus. PCB poveikis siejamas su svorio mažėjimu, pykinimu, vėmimu, gelta, pilvo bei galvos skaudėjimu, galvos svaigimu ir edema. Pastebėta, kad asmenys, kurių organizme nustatytas padidintas PCB kiekis, serga kepenų ciroze. Be to, šios medžiagos laikomos kancerogenu ir yra pavojingiausios vaikams. Pažymėtina, jog PCB neigiamai veikia ne tik žmones, bet ir gyvūnus (Nacionalinis maisto... 2016).

1.3. Naftos angliavandenilių skaidymo priklausomybė nuo aplinkos faktorių

Temperatūra turi didelę įtaką biodegradacijos procesams. Naftos angliavandenilių skaidymas gali vykti plačiame temperatūrų intervale. Atlasas ir Bartha'as ištyrė, kad temperatūros poveikis naftos skaidymui priklauso nuo žalios naftos mišinyje esančios angliavandenilių sudėties (Atlas 1981).

Daugelyje jūrų vandens temperatūra svyruoja nuo -2 °C iki +35 °C. Tokios aukštos paviršinio vandens sluoksnio temperatūros jūrose gali būti todėl, kad naftos teršalams patekus į jūrą, jos paviršiuje susidaro naftos plėvelė, kuri veikiama saulės spindulių gali stipriai įkaisti. Westermeyeras su bendraautoriais tyrė naftos angliavandenilių biologinį skaidymą šiame temperatūrų intervale ir įrodė, kad didėjant temperatūrai biodegradacijos laipsnis didėja. Žemose temperatūrose sulėtėja ne tik biodegradacijos procesas, bet ir lengvesnės naftos angliavandenilių frakcijos tampa mažiau lakios. Taip pat žemoje temperatūroje nafta tampa klampi ir mažiau pasklinda vandens paviršiuje, o plotas, skirtas mikroorganizmams daugintis ir skaidyti naftos angliavandenilius, sumažėja (Westermeyer *et al.* 1991). Literatūros šaltiniuose minima, kad didžiausias substrato suskaidymo laipsnis jūrose yra pasiekiamas, kai temperatūra svyruoja nuo +15 °C iki +20 °C (Venosa 2003; Atlas 1981).

Maisto medžiagos, ypač tokios, kaip: azotas, fosforas ir kartais geležis, yra labai svarbios sėkmingam biologiniam naftos angliavandenilių skaidymui (Das ir Chandran 2010). Mikroorganizmai maisto medžiagas panaudoja ne tik augimui, bet ir fermentų gamybai. Esant nepakankamam papildomų medžiagų kiekiui, mikroorganizmai auga sunkiai ir biologinis naftos skaidymas vyksta lėtai. Tyrimais įrodyta, kad nepakankamas šių medžiagų kiekis sulėtina biodegradacijos procesą (Westermeyer *et al.* 1991). Nors nafta yra „turtinga“ anglimi, kuri yra reikalinga mikroorganizmų augimui, tačiau to nepakanka, nes ir mineralinės maisto medžiagos yra būtinos mikroorganizmų augimo palaikymui. Jūrose ir kitose ekosistemose dažnai trūksta šių mineralinių medžiagų, nes jas sunaudoja kiti organizmai, įskaitant ir fitoplanktoną (Environmental Technologies Research Group...2002). Per didelės maisto medžiagų koncentracijos taip pat gali būti ir nuodingos jūrų biotai ir to pasekoje įvyksta eutrofikacija ar raudonieji potvyniai (Zahed *et al.* 2010).

Dar vienas nemažiau svarbus veiksnys biologiniam naftos teršalų skaidymui yra deguonies koncentracija. Kai **deguonis** yra nepasiekiamas, biodegradacijos greitis lėtėja, todėl nafta, kuri nugrimzta į jūros dugną yra skaidoma žymiai lėčiau nei plaukiojanti paviršiuje (Environmental Technologies Research Group 2002). Jūrose ir vandenynuose deguonies koncentracija ir prieinamumas dažniausiai nėra vienas iš ribojančių faktorių biodegradacijos procese (Westermeyer *et al.* 1991).

Vandenilio jonų koncentracija taip pat yra viena iš svarbių sąlygų sėkmingam biologinio skaidymo procesui. **pH** daro įtaką mikroorganizmų augimui paveikdamas tokius procesus, kaip mikroorganizmų metabolizmas, dujų ir maistinių medžiagų tirpumas (Akhavan *et al.* 2005). Daugumai heterotrofinių bakterijų ir grybų palankiausia yra neutrali terpė, tačiau grybai yra labiau prisitaikę gyventi rūgštinėse sąlygose. Jūrose ir vandenynuose pH pokyčio skalė nėra didelė ir dažniausiai vandens pH svyruoja nuo 7,5 iki 8,4 (Venosa ir Zhu 2003).

Didelis druskų kiekis terpėje suardo ląstelių membranas, denatūruoja baltymus ir dėl didelio osmosinio slėgio ląstelės žūna. Biologinis naftos angliavandenilių skaidymas vyksta geriau mažesnių **druskingumų** vandenyse ir blogėja druskingumui didėjant. Silpniausia biodegradacija yra pastebima tuose vandenyse, kurie yra du kartus daugiau druskingesni nei paprastas jūros vanduo. Kai kurios mikroorganizmų kultūros naftos angliavandenilius oksiduoti gali tik tam tikro druskingumo terpėse (Diaz *et al.* 2000).

1.4. Adsorbcinės gebos modeliavimas

Kompiuterinis aplinkos procesų modeliavimas sudaro galimybę atpiginti aplinkos procesų tyrimą bei tolimesnę jų analizę. Didelio kiekio mėginių paėmimas ir analizė brangiai kainuoja, o pritaikius kompiuterinius modelius galima gauti atlikti procesų tyrimus su žymiai mažesniu bandinių

kiekiu. Kompiuterinis procesų modeliavimas ypač naudingas, kai reikia įvertinti tolimesnę taršos sklaidą. Tai gali pastebimai atpiginti aplinkosauginio optimizavimo kaštus.

VS2DTI kompiuterinė programa yra skirta teršalų sklaidai įvairiuose gruntuose bei kitose poringose terpėse modeliuoti. Ji buvo sukurta grupės mokslininkų (Paul A. Hsieh, William L. Wingle ir Richard W. Healy) iš U. S. Geological Survey. VS2DTI programą sudaro dvi atskiros poprogramės – *Preprocesorius* ir *Posprocesorius*. Preprocesoriuje yra įvedama pradinė informacija apie uždavinio sąlygas: pagrindinis kontūras, užpildo savybės, apribojimai, taršos savybės ir kt. Postprocesorius yra skirtas grafiniam duomenų vaizdavimui (Duomenų įvedimo instrukcija pateikta priedas A)

Pateiktos analitinės lygtys sudaro vandens ir jame esančio teršalo judėjimą poringose medžiagose matematinį modelį. Laboratorinių tyrimų duomenys, gaunamos atlikus eksperimentą, naudojami šiam modeliui kalibruoti bei patikrinti.

Matematinis modeliavimas sudarytas iš tokių etapų (Baltrėnas, Vaišis 2004).

- fizikinio modelio parinkimo;
- adekvataus matematinio modelio parinkimo;
- skaičiavimo algoritmo sukūrimo;
- programų paketų ESM kūrimo;
- rezultatų analizės.

Šio modeliavimo tikslas – sukurti matematinį naftos produktų sorbcijos mechanizmą, leidžiantį nustatyti naftos produktų įgerties priklausomybę nuo laiko.

Teršalų pernešimo poringoje terpėje modeliai

Fluido tekėjimas poringoje terpėje matematiškai aprašomas dviejų pagrindinių diferencialinių lygčių sistema – Darsy dėsnio ir masės balanso lygtimi (Baltrėnas *et al.* 2004).

$$\vec{q} = -K(S) \cdot (\nabla p + \rho g \nabla z), \quad (1.1)$$

$$\frac{\partial(nS)}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{u} = q, \quad (1.2)$$

čia: $\vec{q}$ – Darsy greitis (tekėjimo), K – hidraulinis laidumas, S – teršalų kiekio santykis su kietos medžiagos, kurioje sorbuojami teršalai, kiekiu, p – slėgis, ρ – tankis, g – laisvojo kritimo pagreitis, n – poringumas, $\vec{u}$ – vidutinis skysčio tekėjimo greitis.

Šios lygtys (1.3 ir 1.4) nusakomos slėgio, prisotinimo (sugėrimo) ir laidumo santykiu. Ryšys tarp slėgio ir prisotinimo gali būti nusakomas remiantis Van Genuchten kreive (Baltrėnas *et al.* 2004).

$$S(p) = \frac{1}{(1 + \alpha |p|^m)^{\frac{m-1}{m}}}, \text{ kai } p \leq 0 \quad (1.3)$$

Laidumo priklausomybė nuo prisotinimo nusakoma Irmay santykiu:

$$K(S) = K \cdot S^3 \quad (1.4)$$

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

$$\operatorname{div}(k \cdot \operatorname{grad} c) - \operatorname{div}\left(\overrightarrow{cv}\right) = \frac{\partial c}{\partial t} + \rho_s \frac{1-n}{n} \frac{\partial S}{\partial t} \quad (1.5)$$

čia: c – teršiančios medžiagos koncentracija, k – dispersijos koeficientas, S – teršalų kiekio santykis su kietos medžiagos, kurioje sorbuojami teršalai, kiekiu, v – greitis porose, ρ_s – kietos medžiagos santykinė masė.

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

Dispersijos uždavinių dvimačiam vienalyčiam judėjimui sprendimas

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

Remiantis lyginamosios masės ir klampumo išsibarstymu, medžiagų pernešimo lygtį galime užrašyti taip (Baltrėnas, Vaišis 2004).

$$D_L \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial c}{\partial t} ; \quad (1.6)$$

čia: D_L – išilginės dispersijos koeficientas; v – vienalytiškumo tekėjimo greitis poroje.

Pagal pusiau begalinės aplinkos pirminius ir galinius duomenis:

$$c(x=0, t > 0) = c_0; \quad c(x=\infty, t \geq 0) = 0; \quad c(x \geq 0, t=0) = 0 \quad (1.7)$$

ir pritaikę Laplaso dėsnį, gauname tokią lygtį:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\frac{x-vt}{2(D_L t)^{\frac{1}{2}}} \right] + \exp \left(\frac{v_x}{D_x} \right) \operatorname{erfc} \left[\frac{x+vt}{2(D_L t)^{\frac{1}{2}}} \right], \quad (1.8)$$

kai

$$\operatorname{erfc} x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int \exp(-x^2) dx . \quad (1.9)$$

Koncentracijos išsibarstymo lygtis duotam x ir pakankamai ilgam laikui yra tokia:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\frac{x - vt}{2(D_L t)^{\frac{1}{2}}} \right]. \quad (1.10)$$

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

$$D_L \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - D_T \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial c}{\partial t}. \quad (1.11)$$

Šios lygties sprendinys (Gryno funkcija), esant vienalyčiam ir momentiniam indikatoriaus įvedimui koordinatų pradžioje, kai $t = t_0$, yra atrodo taip:

$$G(x, y, t) = \frac{1}{4\pi \cdot t(D_L D_T)^{\frac{1}{2}}} \exp \left[-\frac{(x - v \cdot \Theta)^2}{4D_L t} - \frac{y^2}{4D_T t} \right]. \quad (1.12)$$

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

$$\frac{c}{c_0} = GQdt. \quad (1.13)$$

Esant nepertraukiamam indikatoriaus įvedimui, sprendinys bus:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{Q}{4\pi \cdot t(D_L D_T)^{\frac{1}{2}}} \int_0^t \exp \left[-\frac{(x - v \cdot \Theta)^2}{4D_L \Theta} - \frac{y^2}{4D_T \Theta} \right] \frac{d\Theta}{\Theta} \quad (1.14)$$

Jei laikas artėja prie begalybės, tai turime asimptoninį režimą, kuris aprašomas tokia lygtimi:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{Q}{4\pi \cdot t(D_L D_T)^{\frac{1}{2}}} \exp \left(\frac{x \cdot v}{2D_L} \right) K_0 \left[\left(\frac{v^2 x^2}{4D_L^2} + \frac{v^2 y^2}{4D_L D_T} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (1.15)$$

čia: K_0 – modifikuota antros eilės Beselio funkcija (Couillard...1994).

Sorbentų efektyvumo rodiklių skaičiavimas

Pagrindinis sorbento rodiklis yra jo aktyvumas, tai yra kiek teršalų jis gali sugaudyti. Sorbento aktyvumas išreiškiamas gramais sulaukto teršalo šimtui gramų sorbento ir apskaičiuojamas pagal 1.16 formulę:

$$100 \text{ g sorbento} = \frac{\Delta C(\text{mg/l}) \cdot 100 \text{ g}}{m(\text{g})} \quad (1.16)$$

čia: ΔC – koncentracijos sumažėjimas, mg/l; m – visas sorbento svoris, g.

Taip pat adsorbcinė gebą (Q) galima apskaičiuoti atėmus neadsorbuoto sorbento masę iš adsorbavusio NP sorbento masės ir padalijus iš prisigėrusio sorbento masės, apskaičiuojamas pagal 1.17 formulę:

$$Q = \frac{m_{pris} - m_0}{m_{pris}}, g / g \quad (1.17)$$

Vandens skirtumas apskaičiuojamas pagal 1.18 formulę:

$$\Delta m_{H_2O} = m_1 - m_2, g \quad (1.18)$$

čia: Δm_{H_2O} - vandens masės skirtumas, g; m_1 - vandens svoris prieš bandymą; m_2 - vandens svoris prieš bandymą

Sorbentų palyginimui pagal gautuosius filtravimo duomenis buvo apskaičiuotas naftos produktų šalinimo efektyvumas bei sugertųjų naftos produktų kiekis, tenkantis 1 g sorbento.

NP kiekis (mg) nuotekose prieš filtrą apskaičiuojamas pagal 1.19 formulę:

$$NP_{\mu} = \sum_{i=1}^n P_i \cdot Q_i \cdot \Delta t_i, mg, \quad (1.19)$$

čia: P_i – naftos produktų koncentracija prieš filtrą kiekvienu laiko intervalu, mg/l; Q_i – nuotekų debitas kiekvienu laiko intervalu, l/min; Δt_i – mėginių ėmimo laiko intervalas, min

Sugertųjų naftos produktų kiekis (mg) apskaičiuojamas pagal 1.20 formulę:

$$NP_{sug} = \sum_{i=1}^n (P_i - F_i) \cdot Q_i \cdot \Delta t_i, mg, \quad (1.20)$$

čia: F_i – naftos produktų koncentracija filtrate kiekvienu laiko intervalu, mg/l.

Sugertųjų naftos produktų kiekis (mg), tenkantis 1 g sorbento, apskaičiuojamas pagal 1.21 formulę:

$$SG = \frac{NP_{sug}}{1000 \cdot m_{sorb}}, gNP / g, \quad (1.21)$$

čia: m_{sorb} – filtro užpildo sorbento masė, g.

$$\eta = \frac{NP_{sug}}{NP_{\mu}} \cdot 100, \% \quad (1.22)$$

čia: η – naftos produktų išvalymo efektyvumas, %; NP_{sug} – sugertųjų naftos produktų masė, g; NP_{μ} – naftos produktų masė, įlašinama bandymo metu.

1.5. Skyriaus apibendrinimas

Sorbentų naudojimas naftos produktams šalinti iš užteršto vandens yra vienas iš efektyviausių ir ekonomiškiausių būdų. Naftos produktų šalinimui iš nuotekų gali būti naudojami skirtingi filtruojančiųjų medžiagų užpildai. Naftos produktų šalinimui iš nuotekų gali būti naudojami skirtingi filtruojančiųjų medžiagų užpildai. Naftos produktų šalinimo efektyvumas priklauso nuo sorbento tankio, filtravimo greičio, sorbuojančiosios medžiagos savybių.

Pastaruoju metu vis dažniau kalbama apie natūralių gamtinių sorbentų panaudojimą nuotekų valymui. Organiniai natūralūs sorbentai yra ekologiški bei gali turėti gana didelę sorbcijos gebą. Tokių sorbentų kaina yra mažesnė ir jie yra lengviau utilizuojami. Išlaidos tokiems sorbentams gauti apsiriboja vien jų surinkimui ir paruošimui skirtomis lėšomis, nes dažniausiai jie yra prieinami vietinėse teritorijose ir jų galima gauti nemokamai (Khan *et al.* 2004).

E. Malkoco knygoje (2012) minima, jog vienas iš geriausių būdų vandens taršai mažinti yra adsorbcija. Anglis dažniausiai naudojamas adsorbentas vandens ir nuotekų valymo procese. Pigūs sorbentai yra žemės ūkio ir pramonės atliekos: riešutų kevalai, durpės, lakieji pelenai, cemento džiovinimo krosnių pelenai, šiaudai, žirnių lukštai. Biosorbentai: augalų biomasė, dumbliai, grybai, bakterijos. Būtina ieškoti perspektyvių pigių absorbentų tam, kad būtų patenkinta jų didėjanti paklausa, kuri atsiranda vis didėjant nuotekų taršai (Malkoc 2012).

M. Likon su bendraautorais savo straipsnyje (2013) pastebėjo, kad ryžių šiaudų, kukurūzų burbuolės, ir medienos plaušai turi tam tikrų trūkumų: prastą plūdrumą, palyginti prastą naftos šalinimo efektyvumą ir mažą hidrofobiškumą. *Asclepias* ir medvilnė turi didesnę potencialą išsiliejusios naftos valymui, sugeria daugiau naftos nei komercinės sintetinės sugeriančios medžiagos (Likon *et al.* 2013).

Mineraliniai sorbentai: perlitas, aktytis grafitas, organinis molis, ceolitas, silicio aerogeliai, žvyras. Dauguma iš jų sunkesni už vandenį, o jų sorbcijos talpa nedidelė. Mineraliniais sorbentus naudoti dirbant naftos išsiliejimo vietoje yra sunku, nes jie yra granulių ar miltelių pavidalo (Lim, Huang 2007; Adebajo *et al.* 2003). Žemės ūkio produktai naudojami naftos produktams šalinti: šiaudai, kukurūzai, samanos, medvilnė, kapokas (Lim Huang 2007).

Sintetiniai sorbentai pasižymi geromis sorbcijos gebomis, tačiau jie yra biologiškai neįmanoma tiesiogiai medžiagos. Lietuvoje dauguma naftai šalinti naudojamų sorbentų yra sintetiniai. Visame pasaulyje yra aktuali natūralių, ekologiškų sorbentų paieška.

Dirbtinių sorbentų naudojimas naftos produktams šalinti yra patikimas būdas, tačiau šie sorbentai yra pakankamai brangūs (Lau *et al.* 2005).

Yra atliktas ne vienas bandymas tiriant nuotekų teršalų šalinimą panaudojant sorbentus, tačiau dažniausiai tyrimų rezultatuose pateikiamas tik teršalų šalinimo efektyvumas, nenurodant detalaus bandymo sąlygų aprašymo. Dėl šios priežasties dažniausiai būna praktiškai neįmanoma tiesiogiai

palyginti skirtingų tyrimų rezultatus. Todėl atliekant bet kokius sorbentų tyrimus labai svarbu tiksliai apibrėžti eksperimento sąlygas ir detaliai aprašyti tyrimo rezultatus (Genç-Fuhrman *et al.* 2007).

Atliekant nuotekų valymo sorbentais tyrimą, bus: teorinių tyrimų iširta sorbentų adsorbcijos gebą, eksperimentiniais tyrimais nustatyta kaip skirtingos kilmės ir stambumo sorbentai geba sorbuoti naftos produktus, koks išvalymo efektyvumas, bei koncentracijos pokytis. Teoriniai tyrimai bus paliginami su eksperimentiniais.

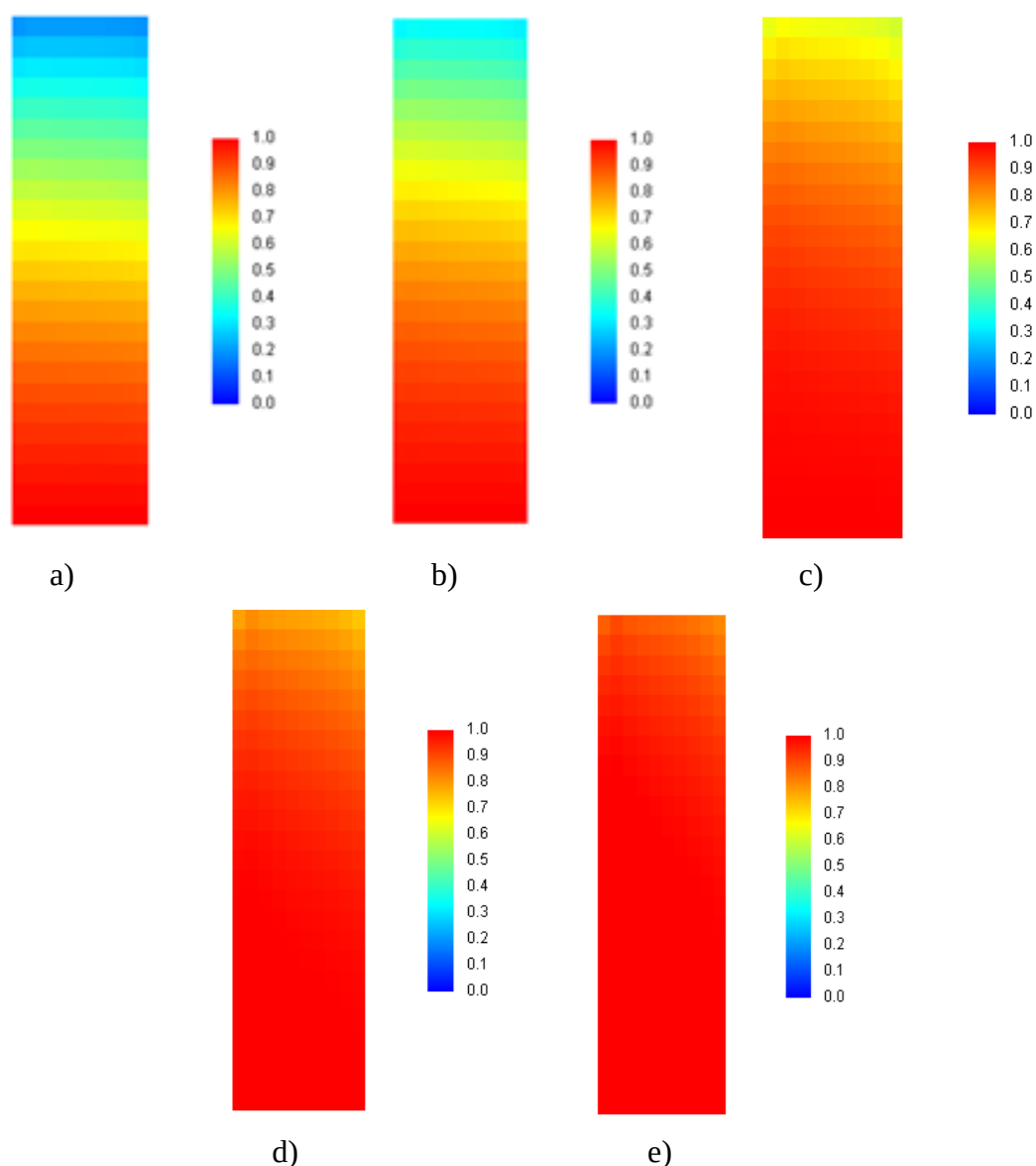
2. ADSORBCINĖS GEBOS TEORINIS TYRIMAS

Pagrindinis sorbento rodiklis yra jo aktyvumas, tai yra kiek teršalų jis gali sugaudyti. Adsorbento aktyvumas išreiškiamas gramais sulaikytų teršalų šimtui gramų adsorbento bei priklauso nuo jo prigimties. Aktyvumas didėja, didėjant paviršiaus plotui, bet pakilus temperatūrai ir drėgmei, adsorbento aktyvumas mažėja.

Šio modeliavimo užduotis – pritaikyti matematinį VS2DTI teršalų sklaidos poringoje terpėje modelį (1 priedas) naftos produktų sorbcijos procesui. Modeliavimu analizuojamas sorbentų sorbcijos mechanizmas, leidžiantis nustatyti naftos produktų įgerties priklausomybę nuo laiko.

Natūralaus organinio sorbento - siauralapio švendro sorbcijos modelis

Sorbcijos siauralapio švendro modelio rezultatai grafiškai pavaizduoti 2.1 paveiksle. Sorbcija vyksta per užpildą (105x50 mm). Ribinė NP koncentracijos lygi 1 mg/l.



2.1 pav. Naftos produktų koncentracijos pasiskirstymas siauralapyje švendroje (mg/l) nuo sorbcijos pradžios:

a) – po 1 min.; b) – po 3 min.; c) – po 5 min.; d) – po 10 min.; e) – po 15 min.

Modeliuojama naftos produktų sorbcija per 105x50 mm dydžio siauralapio švendro užpildą. Šiuo atveju tik skirsis sorbentas (pasirenkamas siauralapis švendras), jo parametrai (poringumas, hidraulinio laidumo horizontalia kryptimi koeficientas) bei sorbcijos modulio trukmė (15 minučių). 2.1 a paveiksle pavaizduota teršalų sklaida, praėjus 1 minutei nuo modelio paleidimo pradžios. Kaip matyti iš šio paveikslo, įtekėjime naftos produktų koncentracija pasiekia ribinę vertę (1,0 mg/l), o viduriniame užpildo sluoksnyje NP koncentracija svyruoja nuo 0,60 iki 0,76 mg/l. Kita vertus, ištekėjime NP koncentracija vis dar artima nuliui (0,1–0,2 mg/l).

Praėjus 3 minutėms, teršalai dar labiau plinta sorbento tūriu. Ryškiau NP koncentracija pasikeičia ištekėjime: dabar šioje sorbento dalyje fiksuojama 0,40 mg/l teršalų koncentracija (2.1 b pav.).

Kaip matyti iš 2.1 c paveikslo, praėjus 5 minučių nuo modelio paleidimo pradžios, teršalai yra pasklidę beveik visame siauralapio švendro tūryje. NP koncentracija ribinė vertė (1,0 mg/l) fiksuojame didesnėje užpildo dalyje, o ištekėjime teršalų koncentracija pasiekia 0,6 mg/l vertę.

Praėjus 10 minutėms nuo modelio paleidimo pradžios (2.1 d pav.), teršalų sklaida, teršalai yra dar labiau pasklidę siauralapio švendro tūryje. NP koncentracija ribinė vertė (1,0 mg/l) fiksuojame beveik visame užpilde. Ištekėjime teršalų koncentracija šiuo laiko momentu pasiekia 0,72 mg/l vertę.

Praėjus 15 minutėms nuo proceso pradžios (2.1 e pav.), teršalai pasklinda visame tūryje. Ribinė NP koncentracija (1,0 mg/l) fiksuojama visame užpilde.

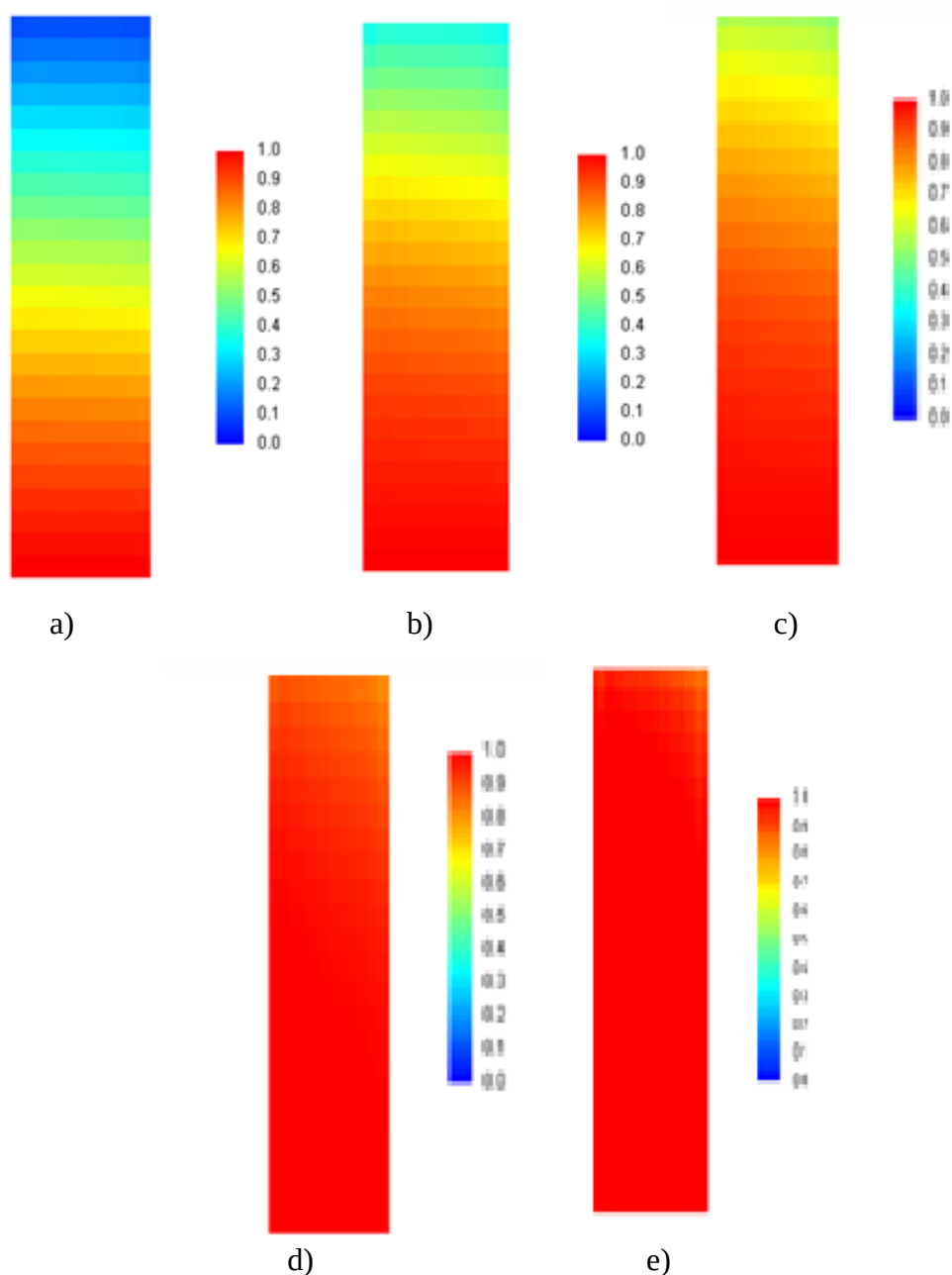
Sorbcijos ceolitu modelis

Modeliuojama naftos produktų sorbcija per 105x50 mm dydžio ceolito užpildą. Teršalai sorbentu sklinda iš viršaus į apačią. Kadangi mus domina tokia koncentracija, kuriai esant filtratą būtų galima išleisti į jautrias taršai teritorijas, t.y. žemės ūkio kultūrų auginimo teritorijas, geriamojo požeminio vandens šaltinių SAZ bakteriologinės taršos apribojimo ir paviršinio vandens telkinių pakrantės apsaugos juostas, ribinė teršalų koncentracija nustatoma 1 mg/l. Teršalų sklaidos procesas šiuo atveju trunka 15 minučių.

Modelio kūrimas pradedamas nuo modelio charakteristikų nustatymo. Visų pirma pasirenkami modelio matavimo vienetai, o paskui ir modelio tipas, sklaidos funkcijos, taršos charakteristikos, duomenų išvedimas, tėkmės ir taršos balansas. Šiame modelyje ilgio vienetai nustatomi centimetrais, svorio – miligramais, laiko – valandomis. Pasirenkamas Van Genuchteno matematinis modelis. Taip pat nustatomi užpildo parametrai: hidraulinio laidumo vertikalia ir horizontalia kryptimi koeficientų santykis, hidraulinio laidumo horizontalia kryptimi koeficientas, poringumas, Van der Genuchteno modelio koeficientai.

Kitas etapas po reikalingų modelio parametrų nustatymo – grafinis domenų atvaizdavimas postprocesoriuje. Tyrimo metu domina naftos produktų koncentracijos pasiskirstymas sorbente bei koncentracija ištekėjime.

Kaip matyti 2.2 a paveiksle, praėjus 1 minutei nuo sorbcijos proceso pradžios, teršalai sparčiai sklinda ceolitu: įtekėjime naftos produktų koncentracija pasiekia ribinę vertę (1 mg/l), o viduriniame užpildo sluoksnyje NP koncentracija svyruoja nuo 0,43 iki 0,73 mg/l. Kita vertus, ištekėjime NP koncentracija vis dar artima nuliui (0,00–0,18 mg/l).



2.2 pav. Naftos produktų koncentracijos pasiskirstymas ceolite (mg/l) nuo sorbcijos pradžios:

a) – po 1 min.; b) – po 3 min.; c) – po 5 min.; d) – po 10 min.; e) – po 15 min.

Tačiau praėjus 3 minutėms nuo sorbcijos pradžios (2.2 b pav.) viduriniame ceolito sluoksnyje NP koncentracija padidėja iki 0,65 – 0,80 mg/l, o išteklėjime pasiekia 0,40 mg/l vertę.

Praėjus 5 minutėms, teršalai dar labiau plinta sorbento tūriu. Ryškiau NP koncentracija pasikeičia išteklėjime: dabar šioje sorbento dalyje fiksuojama 0,62 mg/l teršalų koncentracija (2.2 c pav.).

2.2 d paveiksle pavaizduota teršalų sklaida, praėjus 10 minutėms nuo modelio paleidimo pradžios. Kaip matyti iš šio paveikslo teršalai yra pasklidę beveik visame ceolito tūryje. NP koncentracija ribinė vertė (1,0 mg/l) fiksuojame beveik visame užpilde, o išteklėjime teršalų koncentracija pasiekia 0,8 mg/l vertę.

Praėjus 15 minutėms nuo proceso pradžios (2.2 e pav.), teršalai pasklinda visame ceolito tūryje. Ribinė NP koncentracija (1,0 mg/l) fiksuojama visame užpilde. Sorbcijos procesas baigiamas.

Sorbentai pagaminti iš antrinių žaliavų – susmulkintų naudotų padangų gumos sorbcijos modelis

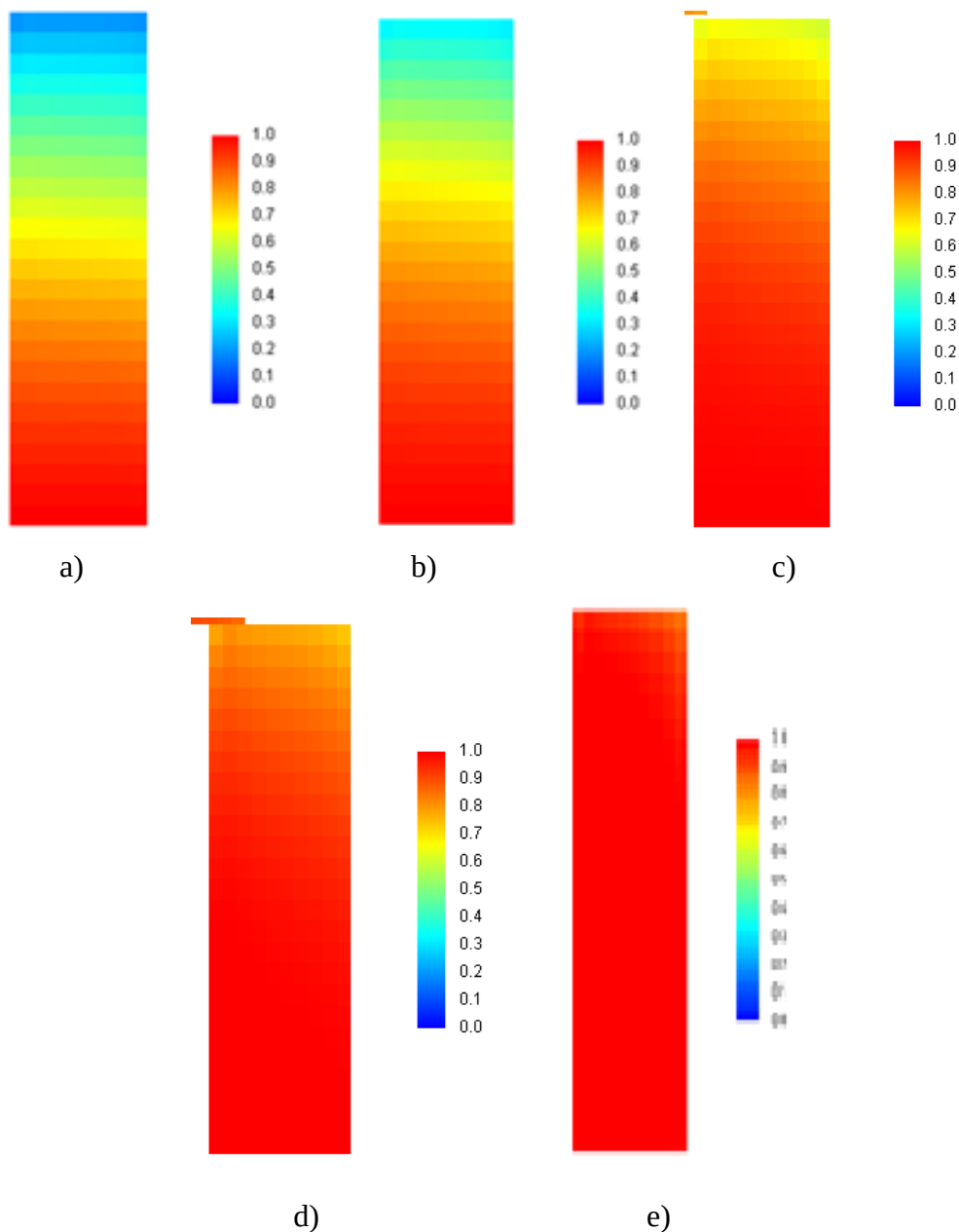
Sorbcija vyksta per tokio pat dydžio užpildą kaip ir ceolito modelio atveju (105x50 mm). Ribinė NP koncentracijos lygi 1 mg/l. Pradinės modelio charakteristikos taip pat paliekamos tokios pačios kaip ir pirmajame modelyje. Šiuo atveju tik skirsis sorbentas (pasirenkamas padangų guma), jo parametrai (poringumas, hidraulinio laidumo horizontalia kryptimi koeficientas) bei sorbcijos trukmė (1 minutė). Sorbcijos padangų gumos modelio rezultatai grafiškai pavaizduoti 2.3 a paveiksle.

2.3 b paveiksle pavaizduota teršalų sklaida, praėjus 3 minutėms nuo modelio paleidimo pradžios. Kaip matyti iš šio paveikslo, išteklėjime naftos produktų koncentracija pasiekia ribinę vertę (1,0 mg/l), o viduriniame užpildo sluoksnyje NP koncentracija svyruoja nuo 0,60 iki 0,76 mg/l. Kita vertus, išteklėjime NP koncentracija vis dar artima nulinei (0,1–0,2 mg/l).

Praėjus 5 minutėms, teršalai dar labiau plinta sorbento tūriu. Ryškiau NP koncentracija pasikeičia išteklėjime: dabar šioje sorbento dalyje fiksuojama 0,40 mg/l teršalų koncentracija (2.2 c pav.).

Kaip matyti iš 2.2 d paveikslo, praėjus 10 minutėms nuo modelio paleidimo pradžios, teršalai yra pasklidę beveik visame tūryje. NP koncentracija ribinė vertė (1,0 mg/l) fiksuojame didesnėje užpildo dalyje, o išteklėjime teršalų koncentracija pasiekia 0,6 mg/l vertę.

2.2 e paveiksle pavaizduota teršalų sklaida, praėjus 15 minutėms nuo sorbcijos proceso pradžios. Kaip matyti iš šio paveikslo teršalai yra dar labiau pasklidę tūryje. NP koncentracija ribinė vertė (1,0 mg/l) fiksuojame beveik visame užpilde. Išteklėjime teršalų koncentracija šiuo laiko momentu pasiekia 0,72 mg/l vertę.



2.3 pav. Naftos produktų koncentracijos pasiskirstymas padangų gumoje (mg/l) nuo sorbcijos pradžios:

a) – po 1 min.; b) – po 3 min.; c) – po 5 min.; d) – po 10 min.; e) – po 15 min.

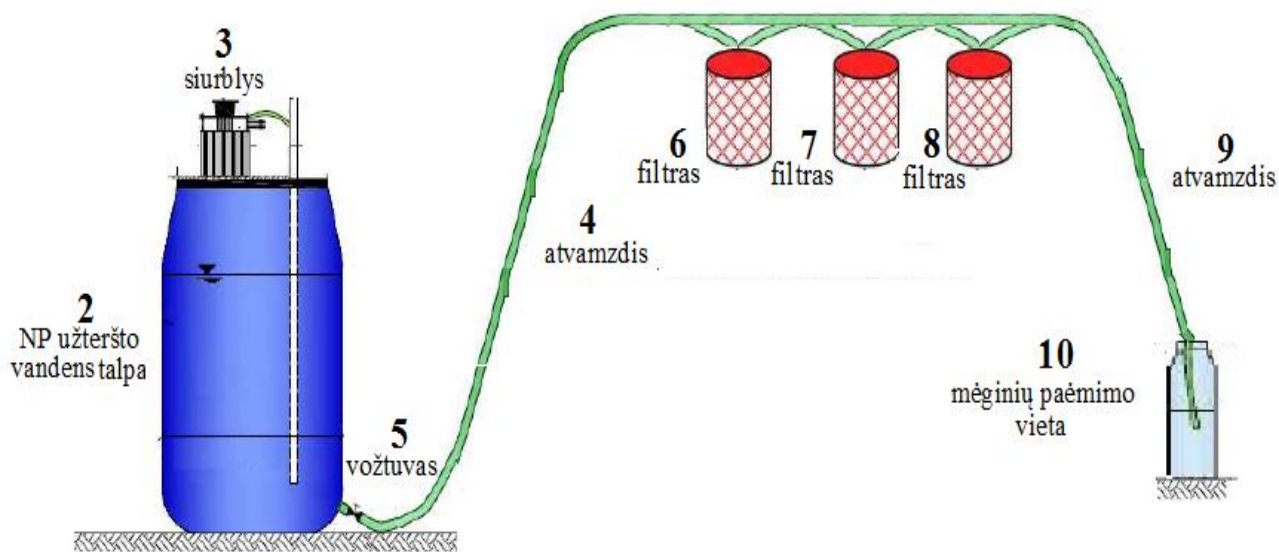
Modeliuojant naftos produktų sorbciją minėtų sorbentų, sudaromas tam tikros realios situacijos fragmento matematinis modelis, atvaizduojantis naftos produktų sklaidą sorbentuose.

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

3. SORBCIJOS EKSPERIMENTINIŲ TYRIMŲ IR REZULTATŲ ANALIZĖ

3.1. Eksperimentinių tyrimų stendo aprašymas

Principinėje stendo schemoje (3.1 pav.), vandens ir naftos produktų (toliau nuotekos) mišinys laikomas talpoje (1), kurioje pastoviai maišomas tam, kad naftos produktai tolygiai pasiskirtų vandenyje. Srovės išteklėjimo greitis vožtuvo (5) pagalba palaikomas vienodas. Nuotekos siurbliu (3) tiekiamas per atvamzdį (4) į filtrą (iš viršaus į apačią) su sorbentų užpildu (6,7,8), kurio masė bus sveriamą su svarstyklėmis. Nuotekų mėginiai bus periodiškai imami mėginių paėmami vietoje (10). Kiekviename paimtame mėginyje bus nustatomas naftos produktų koncentracija. Pagal principinę schemą buvo sukonstruotas eksperimentinis stendas.



3.1. pav. Principinė stendo schema: 2 – NP užteršto vandens talpa; 3 – siurblys; 4 – atvamzdis (lanksti žarna); 5 – vožtuvas; 6 – pirmasis filtras; 7 – antrasis filtras; 8 – trečiasis filtras; 9 – atvamzdis; 10 – mėginių paėmimo vieta.

Tyrimai buvo atlikti VGTU Mechanikos inžinerijos katedros Aplinkosauginių sistemų mokomojoje laboratorijoje, kur buvo įrengtas specialus stendas imituojama vandens tarša (3.2 pav). Stendas sudarytas iš talpos (2), trijų plastikinių filtrų (6–8), siurblio (3), vožtuvų (5), atvamzdžių mėginiams paimti (10), įvairios paskirties (tirpalo, filtrate nuvedimo ir pan.) vamzdynų (9).



3.2. pav. Eksperimentinio stendo nuotrauka: 1 – įjungimo/išjungimo mygtukas; 2 – NP užteršto vandens talpa; 3 – siurblys; 4 – lanksti žarna, kuria NP užterštas vanduo tiekiamas į pirmąjį filtrą; 5 – vožtuvas; 6 – pirmasis filtras; 7 – antrasis filtras; 8 – trečiasis filtras; 9 – lanksti žarna, 10 – mėginių paėmimo vieta.

Prieš pradėdant atlikti bandymus su sorbentais, buvo atlikti modelio bandymai, t. y. stendas buvo išbandomas su paprastu vandeniu, dozuoiant į jį naftos produktus, siekiant pasiekti bandyme numatytą NP koncentraciją (25 mg/l). Nuotekos buvo filtruojamos pro visus tris žemiau aprašytus filtro užpildus.

3.2. Eksperimentinių tyrimų metodika

Metodika Nr. 1

1) Paruošti užpildą iš natūralaus organinio sorbento - siauralapio švendro (*Typha angustifolia*), kuris aptinkamas vandens telkiniuose. Siauralapio švendro viršūnės rinkti lapkričio–kovo mėnesiais, naudojant specialias žirkles.



3.3 pav. Siauralapis švendras

- 2) Siauralapio švendro viršūnės išdžiovinti termostatinėje krosnelėje 105 °C temperatūroje laboratorijoje.
- 3) Susmulkinti siauralapį švendrą rankinių būdu.
- 4) Pripildyti filtrą siauralapio švendro užpildu.
- 5) Pasverti filtrą su siauralapio švendro užpildu ant analitinių svarstyklių.
- 6) Periodiškai, kas 1, 3, 5, 10 ir 15 minučių imti mėginius, mėginių paėmimo vietoje (remiantis LST EN 25667-2), pradinei tirpalo koncentracijai nufiltruotame tirpale nustatyti.
- 7) Laboratorijoje atlikti naftos produktų koncentracijos (mg/l) nustatymą mėginyje.

Metodika Nr. 2

1) Paruošti užpildą iš sintetinio sorbento – ceolito, tai kalnų uolienos mineralai, kurie yra ekologiškai švari, inertinė ir netoksiška medžiaga. Ceolitas sijojamas atitinkamų kalibrų sietais (grūdelių skersmuo 2,0 mm). Tokiu būdu gaunamas užpildui tinkamas reikalingos frakcijos ceolitas.



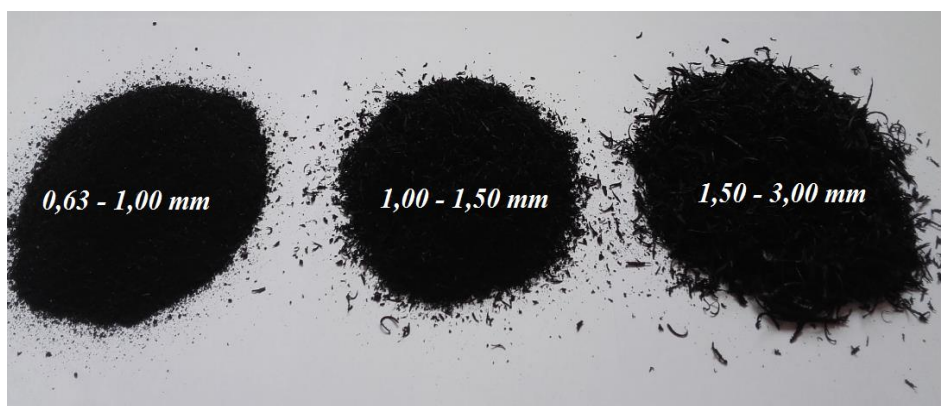
3.4 pav. Ceolitas

- 2) Pripildyti filtrą ceolito užpildu.
- 3) Pasverti filtrą su ceolito užpildu ant analitinių svarstyklių.
- 4) Periodiškai, kas 1, 3, 5, 10 ir 15 minučių imti mėginius, mėginių paėmimo vietoje (remiantis LST EN 25667-2), pradinei tirpalo koncentracijai nufiltruotame tirpale nustatyti.
- 5) Laboratorijoje atlikti naftos produktų koncentracijos (mg/l) nustatymą mėginyje.

Metodika Nr. 3

1) Paruošti užpildą iš antrinių žaliavų – naudotų padangų gumos. Sorbentai pagaminti susmulkinus smūginiu – banginiu metodu naudotas padangas iki 150–600 mm.

2) Susmulkinta naudotų padangų guma sijojama atitinkamų kalibrų sietais. Tokiu būdu gaunami tinkamos frakcijos užpildai (0,63–1,00 mm; 1,00–1,5 mm ir 1,5–3,00 mm).



3.5 pav. Susmulkintų naudotų padangų guma (0,63–1,00 mm; 1,00–1,5 mm ir 1,5–3,00 mm)

- 3) Pripildyti filtrą paruoštų užpildų (0,63–1,00 mm; 1,00–1,5 mm ir 1,5–3,00 mm).
- 4) Pasverti filtrą su ceolito užpildu ant analitinių svarstyklių.
- 5) Periodiškai, kas 1, 3, 5, 10 ir 15 minučių imti mėginius, mėginių paėmimo vietoje (remiantis LST EN 25667-2), pradinei tirpalo koncentracijai nufiltruotame tirpale nustatyti.
- 6) Laboratorijoje atlikti naftos produktų koncentracijos (mg/l) nustatymą mėginyje.

3.3. Eksperimentinių tyrimų eiga

Į 50 litrų talpą (3.1 pav.) (2) įpilama 47 litrai vandens bei 1,15 gramų naftos produktų (imituojant vandens taršą naftos produktais). Naudojant siurbli (3) nuotekos tiekiamos į vamzdį (4) su nuolydžiu (3°), vožtuvu (5) reguliuojamas srovės greitis, kuris eksperimento metu turi būti vienodas filtruojamos per 100 mm aukščio filtrą su sorbentų užpildu (kuri galima lengvai išimti ir pripildyti skirtingos kilmės sorbentais (6,7,8)). Iš viršaus ir apačios filtrą ribojamas (kad tekėdamas vanduo neišplautų jo dalelių) specialiais 0,02 mm tinklų.

Tyrimams pasirinktas vidutinis 15 m/h filtravimo greitis, nes Lietuvoje taikomų tipinių nuotekų valymo įrenginių techninėje dokumentacijoje pateikiamas 1–30 m/h greitis (priklausomai nuo sorbcinės medžiagos).

Periodiškai (kas 1, 3, 5, 10 ir 15 minučių), mėginių emimo vietoje (10) buvo imti mėginiai (remiantis LST EN 25667-2) pradinei tirpalo koncentracijai nufiltruotame tirpale nustatyti. Nufiltruotos nuotekos buvo semtos į 0,5 l plačiagurklius stiklinius butelius su hermetiškai užsukamais kamščiais (kurie buvo užpildyti maždaug 90 %). Mėginiai buvo laikomi ne aukštesneje kaip 4 °C temperatūroje.

Kiekvienas atskiras filtravimo eksperimentas buvo atliekamas imant naują sorbento užpildą, pasirinktas užpildo aukštis – 100 mm. Filtravimo eksperimentai buvo kartojami po tris kartus siekiant rezultatų patikimumo. Parametrų matavimai buvo kartojami 3–4 kartus. Paklaidas sudarė mėginių ėmimo ir prietaisų matavimo tikslumo paklaidos.

Naftos produktų sorbcijos iš vandeninių tirpalų (nuotekų) tyrimai buvo atliekami norint nustatyti skirtingos kilmės sorbentų (natūralaus organinio sorbento – siauralapės švendros, sintetinio sorbento – ceolito ir sorbento pagaminto iš antrinių žaliavų – susmulkintų naudotų padangų) sorbcinius rodiklius: efektyvumą šalinti naftos produktus iš nuotekų, adsorbcinę gebą, koncentracijos ir sorbcijos laiko įtaką jų sorbcijai iš užteršto vandens ir palyginti jų sorbcines savybes.

Naftos produktų vandenyje tyrimų rezultatai gauti atliekant tyrimus spektrofotometrijos metodu. Mėginiai su pradiniu ir nufiltruotu tirpalais analizuojami *Infracal TOG/TPH analyser* aparatu (tikslumas $\pm 0,1$ %, bangos ilgis 3,4 μm). Į kiekvieną kolbutę, kurioje yra tiriamasis tirpalas (25 ml), įlašinama po 2,5 ml heksano (heksanas čia naudojamas kaip tirpiklis). Gautas tirpalas apie 2 minutes maišomas tam, kad naftos produktai tolygiai pasiskirstytų heksane. Baigus maišyti, tirpalas

paliekamas nusistovėti (4–6 min). Tuomet naudojant ACURA 835 automatinę pipetę (tikslumas $\pm 0,1$ %) ant skaidriosios IR plokštelės dalies (viso naudojamos 5 tokios IR plokštelės) užlašinama 50 mikrolitrų tirpalo su heksanu. Dar palaukiama apie 2 minutes, kol išgaruos heksanas.

Koncentracijos matavimai atliekami IR plokštelę patalpinus į *Infracal TOG/TPH analyser* aparatą ir suspaudus atitinkamą komandų seką.

3.4. Koncentracijų pasiskirsytimo laike rezultatų statistinė analizė

Gautieji nuotekų, užterštų naftos produktais, filtravimo pro sorbuojančiosios medžiagos sluoksnį rezultatai bus apdoroti statistiškai, atmetant nepatikimas reikšmes. Baigiamajame magistro darbe statistinis rezultatų apdorojimas bus atliekamas remiantis žemiau pateiktomis formulėmis.

Aritmetinis vidurkis $\bar{x}$ apskaičiuojamas pagal 4.1 formulę:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (4.1)$$

čia: n - rodiklio analizių skaičius; X_i - i -toji rodiklio reikšmė.

Taškinio imties standartinio nuokrypio įvertis apskaičiuojamas pagal 4.2 formulę:

$$S_x = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (4.2)$$

Aritmetinio vidurkio imties standartinio nuokrypio įvertis apskaičiuojamas pagal 4.3 formulę:

$$S_{\bar{x}} = \frac{S_x}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (4.3)$$

Sklaida apskaičiuojamas pagal 4.4 formulę:

$$x_{sklaida} = x_{\max} - x_{\min} \quad (4.4)$$

čia n – matavimo rezultatų skaičius, x_i – i -asis matavimo rezultatas.

Tiriant sorbentų, adsorbcinės savybės, pirmiausiai buvo ištiriama kiekvieno pasirinkto sorbento NP adsorbcinė geba. NP sorbcijai tirti buvo naudojama naudota alyva, iš lengvųjų automobilių.

Mėginių naftos produktų (NP) koncentracija buvo nustatinėjama sertifikuotoje laboratorijoje. Bendra naftos produktų koncentracija buvo nustatoma vadovaujantis ISO 9377-2:2000 standartu (Vandens kokybė).

Eksperimento metu buvo tiriamą naftos produktų koncentracijos pokytis, laiko tarpė (mėginiai buvo imti periodiškai kas 1,3,5,10 ir 15 minučių)

Statistiniai koncentracijų rezultatai pateikti 4.1–4.5 lentelėse. Koncentracijos pokytis, atsižvelgiant į sorbento tipą, bei frakciją.

4.1 lentelė. Statistinės koncentracijos charakteristikos (siauralpis švendas)

Statistinis parametras	Skaitinė reikšmė				
	Filtravimo trukmė, min				
	1	3	5	10	15
Matavimų skaičius N	3	3	3	3	3
Aritmetinis vidurkis, mg/l	14,45	16,31	5,16	5,43	5,53
Taškinio imties standartinio nuokrypio įvertis S_x	0,61	0,65	0,44	0,48	0,55
Aritmetinio vidurkio imties standartinio nuokrypio įvertis $S_{\bar{x}}$	0,35	0,38	0,03	0,03	0,32
Pradinė tirpalo koncentracija, C_P , mg/l;	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00
Minimali tirpalo koncentracija reikšmė, C_F , mg/l.	14,37	16,27	5,15	5,33	5,52
Maksimali tirpalo koncentracija reikšmė C_F , mg/l.	14,46	16,34	5,18	5,48	5,55
Sklaida, mg/l.	0,09	0,07	0,03	0,15	0,03

4.2 lentelė. Statistinės koncentracijos charakteristikos (ceolitas, frakcija 2,00 mm)

Statistinis parametras	Skaitinė reikšmė				
	Filtravimo trukmė, min				
	1	3	5	10	15
Matavimų skaičius N	3	3	3	3	3
Aritmetinis vidurkis, mg/l	12,34	10,21	4,45	4,62	4,86
Taškinio imties standartinio nuokrypio įvertis S_x	0,56	0,91	0,32	0,45	0,43
Aritmetinio vidurkio imties standartinio nuokrypio įvertis $S_{\bar{x}}$	0,32	0,53	0,19	0,26	0,26
Pradinė tirpalo koncentracija, C_P , mg/l;	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00
Minimali tirpalo koncentracija reikšmė, C_F , mg/l.	12,34	10,18	4,45	4,63	4,88
Maksimali tirpalo koncentracija reikšmė C_F , mg/l.	12,35	10,25	4,41	4,61	4,85
Sklaida, mg/l.	0,01	0,07	0,04	0,02	0,03

4.3 lentelė. Statistinės koncentracijos charakteristikos (padangų guma 0,63–1,00 mm)

Statistinis parametras	Skaitinė reikšmė				
	Filtravimo trukmė, min				
	1	3	5	10	15
Matavimų skaičius N	3	3	3	3	3
Aritmetinis vidurkis, mg/l	16,87	10,71	5,45	5,23	5,03
Taškinio imties standartinio nuokrypio įvertis S_x	0,21	0,14	0,09	0,33	0,45
Aritmetinio vidurkio imties standartinio nuokrypio įvertis $S_{\bar{x}}$	0,12	0,08	0,05	0,19	0,26
Pradinė tirpalo koncentracija, C_P , mg/l;	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00
Minimali tirpalo koncentracija reikšmė, C_F , mg/l.	16,86	10,61	5,36	5,21	5,01
Maksimali tirpalo koncentracija reikšmė C_F , mg/l.	16,89	10,81	5,55	5,24	5,05
Sklaida, mg/l.	0,02	0,20	0,19	0,03	,04

4.4 lentelė. Statistinės koncentracijos charakteristikos (padangų guma 1,00–1,5 mm)

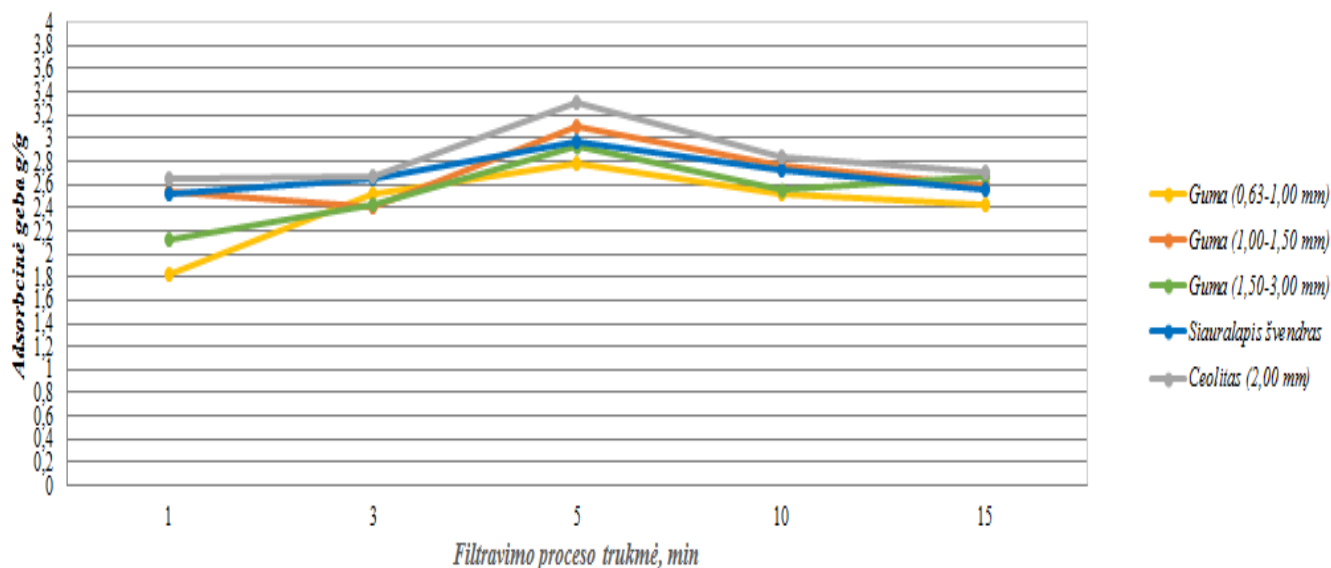
Statistinis parametras	Skaitinė reikšmė				
	Filtravimo trukmė, min				
	1	3	5	10	15
Matavimų skaičius N	3	3	3	3	3
Aritmetinis vidurkis, mg/l.	13,87	15,21	4,86	4,95	5,12
Taškinio imties standartinio nuokrypio įvertis S_x	1,01	0,58	0,27	0,37	0,61
Aritmetinio vidurkio imties standartinio nuokrypio įvertis $S_{\bar{x}}$	0,58	0,34	0,16	0,21	0,35
Pradinė tirpalo koncentracija, C_P , mg/l;	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00
Minimali tirpalo koncentracija reikšmė, C_F , mg/l.	13,86	15,11	4,85	4,93	5,11
Maksimali tirpalo koncentracija reikšmė C_F , mg/l.	13,88	15,27	4,96	4,96	5,13
Sklaida, mg/l.	0,02	0,16	0,11	0,03	0,02

4.5 lentelė. Statistinės koncentracijos charakteristikos (padangų guma 1,5–3,00 mm)

Statistinis parametras	Skaitinė reikšmė				
	Filtravimo trukmė, min				
	1	3	5	10	15
Matavimų skaičius N	3	3	3	3	3
Aritmetinis vidurkis, mg/l.	15,37	11,71	6,44	6,66	6,69
Taškinio imties standartinio nuokrypio įvertis S_x	1,21	0,98	0,67	0,87	0,81
Aritmetinio vidurkio imties standartinio nuokrypio įvertis $S_{\bar{x}}$	0,70	0,57	0,39	0,50	0,46
Pradinė tirpalo koncentracija, C_P , mg/l;	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00
Minimali tirpalo koncentracija reikšmė, C_F , mg/l.	15,10	11,70	6,36	6,65	6,63
Maksimali tirpalo koncentracija reikšmė C_F , mg/l.	15,47	11,72	6,49	6,68	6,76
Sklaida, mg/l.	0,37	0,02	0,13	0,03	0,13

3.5. Adsorbcinė geba

Kaip matyti iš kreivės (4.1 pav.), priklausomai nuo sorbento tipo, bei užpildo frakcijos dydžių sugėrties geba skiriasi. Didžiausia adsorbcinė geba yra ceolito - 2,55 g/g (frakcija 2 mm), susmulkintų padangų gumos 2,01 g/g (frakcija 1,00 – 1,50 mm) ir siauralapis švendras 1,97 g/g. Susmulkintų padangų gumos (frakcija 1,00 – 1,50 mm) adsorbcinė geba panaši į ir siauralapio švendros.



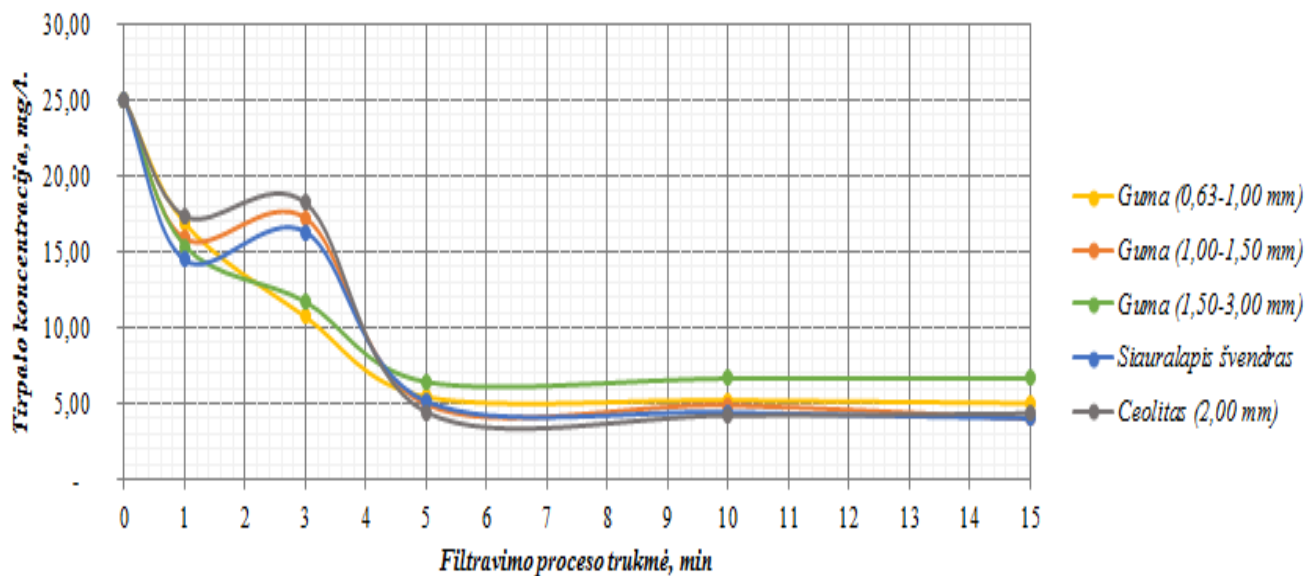
4.1 pav. Adsorbcinės gebos palyginimas

Atsižvelgiant į laiko kaitą, didėjant laikui, didėja ir adsorbcinė geba visų 3-jų frakcijų tirtų sorbentų. Didžiausia adsorbcinė geba visi tirti sorbentai pasiekia ties 5 minute.

3.6. Išvalytų nuotekų koncentracijos ir išvalymo efektyvumo analizė

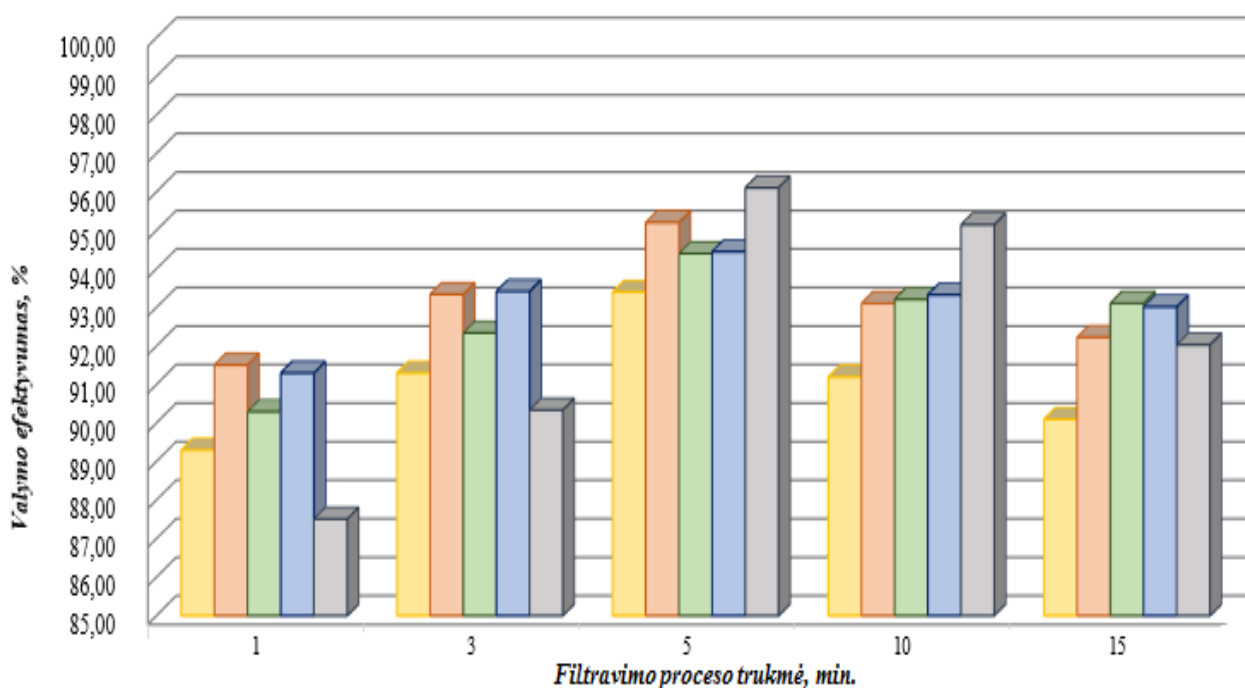
Pagal Nuotekų tvarkymo reglamento reikalavimus filtratą valymo proceso pradžioje galima išleisti į jautrias taršai teritorijas (žemės ūkio kultūrų auginimo teritorijas, geriamojo požeminio vandens šaltinių SAZ bakteriologinės taršos apribojimo ir paviršinio vandens telkinių pakrantės apsaugos juostas), kur naftos produktų koncentracija filtrate neviršija 1,0 mg/l, o gautą filtratą proceso pabaigoje – į ne tokias jautrias taršai teritorijas (gyvenamosios, komercinės ir industrinės paskirties, rekreacinės, miško teritorijas, karjerus, paviršinio vandens telkinių apsaugos zonas ir kitas saugomas teritorijas), kur naftos produktų koncentracija gali būti iki 10 mg/l.

Eksperimentiniais tyrimais nustatyta, kad priklausomai nuo sorbento tipo, bei užpildo frakcijos dydžių. Siauralapis švendras, ceolitas ir susmulkinta padangų guma sugeba sorbuoti naftos produktus, tuo būdu sumažindami jų koncentraciją nuotekose, prieš išleidžiant jį į miestų nuotekų tinklus ar tiesiogiai į gamtą.



4.2 pav. Naftos produktų koncentracijos filtrate kitimas filtravimo ciklo metu

Kaip matyti iš 4.3 diagramoje pateiktų duomenų, maišymo proceso ir filtravimo trukmė skiriasi priklausomai nuo sorbento tipo, bei užpildo frakcijos dydžių. Šio filtro modelio darbo trukmė 15 minučių.



Guma (0,63-1,00 mm)	89,30	91,30	93,40	91,20	90,10
Guma (1,00-1,50 mm)	91,51	93,34	95,21	93,11	92,23
Guma 1,50-3,00 mm	90,30	92,34	94,40	93,21	93,11
Siauralapis švendras	91,30	93,42	94,45	93,33	93,02
Ceolitas (2,00 mm)	87,51	90,34	96,11	95,15	92,03

4.3 pav. Išvalymo efektyvumo palyginimas

Natūralus organinis sorbentais – siauralapė švendras (*Typha angustifolia*)

Eksperimentiniuose tyrimuose kaip sorbentą naudojant siauralapę švendrą didžiausias vandens išvalymo nuo naftos produktų efektyvumas užfiksuotas filtro modelio darbo viduryje (atitinkamai 94,45 %). Vykstant tolesniam valymo procesui, išvalymo efektyvumas taip pat netolygiai mažėja iki 93,02 %.

Sintetinis sorbentas – ceolitas

Naudojant ceolito 2,0 mm frakciją didžiausias vandens išvalymo nuo naftos produktų efektyvumas užfiksuotas filtro modelio darbo viduryje (ties 5 min.) ir atitinkamai 96,11 %. Geriausias NP išvalymas fiksuojamas šia frakcija filtruojant ne ilgiau kaip 15 minučių, tuomet išvalymo efektyvumas sumažėja tik iki ≈ 92 %.

Sorbentais pagaminti iš antrinių žaliavų – susmulkintos naudotos padangos

a) Frakcija 0,63–1,00 mm.

Eksperimentiniuose tyrimuose kaip sorbentą naudojant susmulkintas naudotas padangas, kurių frakcija 0,63–1,00 mm, didžiausias vandens išvalymo nuo naftos produktų efektyvumas užfiksuotas filtro modelio darbo viduryje (ties 5 min.) ir atitinkamai 93,40 %. Vykstant tolesniam valymo procesui, išvalymo efektyvumas svyruoja, t.y. išvalymo efektyvumas netolygiai mažėja.

b) Frakcija 1,00–1,50 mm.

Naudojant susmulkintų padangų gumą, kurių frakcija 1,00–1,50 mm, didžiausias vandens išvalymo nuo naftos produktų efektyvumas yra filtro modelio darbo viduryje (ties 5 min.) ir atitinkamai yra lygus 94,6 %. Vykstant tolesniam valymo procesui, išvalymo efektyvumas taip pat netolygiai mažėja.

c) Frakcija 1,50–3,00 mm.

Naudojant susmulkintų padangų gumą, kurių frakcija 1,50–3,00 mm frakciją didžiausias vandens išvalymo nuo naftos produktų efektyvumas yra filtro modelio darbo viduryje (ties 5 min.) ir atitinkamai yra lygus 94,6 %. Vykstant tolesniam valymo procesui, išvalymo efektyvumas taip pat netolygiai mažėja.

3.7. Eksperimentinių tyrimų rezultatų palyginimas su modeliavimo rezultatų duomenimis

Siekiant įvertinti kompiuterinio modelio tikslumą, tyrimų duomenys, gauti laboratorinėmis sąlygomis, lyginami su matematinio modelio duomenimis. Kadangi yra atlikti naftos produktų sorbcijos siauralapio švendro, ceolito ir susmulkintos padangų gumos eksperimentiniai tyrimai, tikslinga palyginti šių tyrimų rezultatų ir kompiuterinio naftos produktų sorbcijos siauralapio švendro, ceolito ir susmulkintos padangų gumos modelių tarpusavio ryšį.

Įgertis, arba sorbento aktyvumas, – tai rodiklis, parodantis, kiek gramų teršalų geba sugerti 100 gramų sorbento (g naftos produktų/100 g sorbento).

Natūralus organinis sorbentai - siauralapis švendras

Naftos produktų koncentraciją perskaičiavus į įgertį, gauti tokie rezultatai: po 1 minutės įgėrė 0,84 g naftos produktų, po 3 minučių – 0,83 g NP, po 5 minučių – 0,82 g NP, po 10 minučių – 0,81 g NP ir po 15 minučių – 0,80 g minėtų teršalų.

Sintetiniai sorbentai – ceolitas

Naftos produktų koncentraciją perskaičiavus į įgertį, gauti tokie rezultatai: po 1 minutės ceolitas įgėrė 0,81 g naftos produktų, po 3 minučių – 0,83 g NP, po 5 minučių – 0,84 g NP, po 10 minučių – 0,81 g NP ir po 15 minučių – 0,80 g minėtų teršalų.

Sorbentai pagaminti iš antrinių žaliavų – susmulkinta naudotų padangų guma

a) Frakcija 0,63–1,00 mm.

Naftos produktų koncentraciją perskaičiavus į įgertį, gauti tokie rezultatai: po 1 minutės įgėrė 0,84 g naftos produktų, po 3 minučių – 0,84 g NP, po 5 minučių – 0,82 g NP, po 10 minučių – 0,83 g NP ir po 15 minučių – 0,82 g minėtų teršalų.

b) Frakcija 1,00–1,50 mm.

Naftos produktų koncentraciją perskaičiavus į įgertį, gauti tokie rezultatai: po 1 minutės įgėrė 0,84 g naftos produktų, po 3 minučių – 0,83 g NP, po 5 minučių – 0,82 g NP, po 10 minučių – 0,81 g NP ir po 15 minučių – 0,80 g minėtų teršalų.

c) Frakcija 1,50–3,00 mm.

Naftos produktų koncentraciją perskaičiavus į įgertį, gauti tokie rezultatai: po 1 minutės įgėrė 0,80 g naftos produktų, po 3 minučių – 0,82 g NP, po 5 minučių – 0,82 g NP, po 10 minučių – 0,83 g NP ir po 15 minučių – 0,80 g minėtų teršalų.

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

$$r_{xy} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 (y_i - \bar{y})^2}} \quad (4.1)$$

čia: x_i – i-osios sorbento įgerties komponentės vertė, gauta tyrimų metu; y_i – i-osios sorbento įgerties komponentės vertė, gauta modeliavimo metu; $\bar{x}, \bar{y}$ – įgerčių, gautų tyrimų ir modeliavimo metu, vidutinės vertės.

Kuo koreliacijos koeficientas artimesnis 1, tuo ryšiai glaudesni, ir kuo labiau koreliacijos koeficientas artėja prie 0, tuo ryšiai silpnesni, t.y. tuo didesnė duomenų funkcinė priklausomybė.

Koreliacijos koeficientas vertinamas taip: iki 0,3 – ryšiai silpni, 0,3–0,6 – vidutinio stiprumo, 0,6 ir daugiau – ryšiai stiprūs.

Pagal 3.8 formulę atliktus skaičiavimus gauname, kad eksperimentinių ir modeliavimo naftos produktų sorbcijos duomenų koreliacijos koeficientas siauralapio švendro yra 0,90, ceolito (frakcija 2,00 mm) 0,96 ir susmulkintos padangų gumos – 0,92 (frakcija 0,63–1,00 mm), 0,97 (frakcija 1,00–1,50 mm), 0,85 (frakcija 1,50–3,00 mm).

Tai rodo pakankamai gerą modeliavimo ir eksperimentinių tyrimų rezultatų atitikimą. Todėl galima daryti išvadą, kad VS2DTI programos sukurtas naftos produktų sorbcijos matematinis modelis padėda įvertinti naftos produktų sorbcijos proceso intensyvumą.

IŠVADOS

1. Efektyvus ir ekonomiškas būdas nuotekoms valyti yra adsorbcinis metodas. NP šalinimo efektyvumas priklauso nuo sorbento tankio, filtravimo greičio, sorbuojančiosios medžiagos savybių

2. Eksperimentiniais tyrimais nustatyta, kad skirtingos kilmės ir stambumo sorbentai geba sorbuoti naftos produktus, tuo būdu mažindami jų koncentraciją vandenyje.

3. Organiniai natūralūs sorbentai yra ekologiški bei gali turėti gana didelę sorbcijos gebą, bet pasižymi blogiausiomis pakartotinio naudojimo savybėmis. Sintetiniai sorbentai pasižymi geromis sorbcijos gebomis, tačiau jie yra biologiškai neįmanomi medžiagos. Gaminant sorbentus iš antrinių žaliavų – susmulkinus panaudotų padangų gumą atpinga asorbento kaina, jų adsorbcinė geba gali išsilaikyti daug kartų, atsiranda galimybė pakartotinai panaudoti.

4. Atlikus eksperimentinius tyrimus paaiškėjo, jog efektyviausiai naftos produktus sorbavo ceolitas (frakcija 2,00 mm): išvalymo efektyvumas užpildu naudojant šį sorbentą buvo nuo 87,51 % iki 96,11 %. Kaip sorbentą naudojant susmulkintų padangų gumos drožlės (frakcija 1,00-1,50 mm) išvalymo efektyvumas buvo 91,51 % iki 95,21 %. Kaip sorbentą naudojant siauralapę švendrą išvalymo efektyvumas buvo 91,30 % iki 94,55 %. Vanduo nuo naftos produktų geriausiai išvalomas tuomet, kai filtravimas per ceolito įkrovą vyksta ne ilgiau kaip 15 min. Tada išvalymo naftos produktų koncentracija filtrate neviršija 1 mg/l.

5. Remiantis modeliavimo VS2DTI programos rezultatais apskaičiuota, kad maksimalus naftos produktų kiekis, kurį sugėrė 100 gramų: a) siauralapio švendros 7,74 gramo; b) ceolitas sugėrė 9,44 gramo; c) susmulkintos padangų gumos drožlės: frakcija 0,63-1,00 mm sugėrė 7,12; frakcija 1,00-1,50 mm sugėrė 8,12 gramo, o frakcija 1,50-3,00 mm sugėrė tik 6,52. Todėl galima teigti, kad VS2DTI programa sukurtas naftos produktų sorbcijos matematinis modelis atspindi panašų naftos produktų sorbcijos proceso intensyvumą.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

Akhavan, S. A.; Assadi Mazaheri, M.; Saggadian, V.; Noohi, A. 2005. Production of Biosurfactant from Iranian Oil Fields by Isolated Bacilli, *International Journal of Environmental Science & Technology* 1(4): 278 - 293.

Aplinkosaugos reikalavimai nuotekoms tvarkyti. – Vilnius: Valstybės žinios, Nr. 87-3054, 2001, 5 p.

Aske, N. 2002. *Characterisation of Crude Oil Components, Asphaltene Aggregation and Emulsion Stability by means of Near Infrared Spectroscopy and Multivariate Analysis*: doctoral dissertation. Trondheim. 51 p.

Atlas, R. M. 1981. Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbons: an Environmental Perspective. *Microbiological Reviews* 45(1): 180–209.

Atlas, R. M.; Philp J. 2005. Bioremediation. Applied Microbial Solutions for Real-World Environmental Cleanup. Washington: ASM Press. 269–292 p.

Baltrėnas, P.; Lygis, D.; Mierauskas, P.; Oškinis, V.; Šimaitis, R. 1996. Aplinkos apsauga. Vilnius: Enciklopedija. 287 p.

Baltrėnas, P.; Vaišis, V. 2007. Naftos produktų sorbentai aplinkosaugoje. Vilnius: Technika. 162 p.

Bao, M.; Wang, L.; Sun, P.; Cao, L.; Zou, J.; Li, Y. 2012. Biodegradation of Crude Oil Using an Efficient Microbial Consortium in a Simulated Marine Environment. *Marine Pollution Bulletin*.

Barkauskas, V. J. 2007. Naftos perdurbimo technologija 1. Kaunas: Technologija. 78 p.

Benazzouk, A.; Douzane, O.; Mezreb, K.; Laidoudi, B.; Quéneudec, M. 2008. Thermal conductivity of cement composites containing rubber waste particles: Experimental study and modelling. *Construction and Building Materials* 22(4): 573–579.

Būvio ciklo vertinimas [interaktyvus]. 2013. [Žiūrėta 2017 m. sausio 26 d.]. Prieiga per internetą: <http://vhost.asu.lt/nm/l-projektas/-Aplinkos_tarsa/45.htm>.

Cincinnati Retread/Reclamation Systems Div. [interaktyvus]. 2004. [Žiūrėta 2017 m. sausio 26 d.]. Prieiga per internetą: <<http://www.cincinnati-retread.com/products.htm>>.

European Tyre and Rubber Industry. Statistics [interaktyvus]. 2015. [Žiūrėta 2017 m. sausio 26 d.]. Prieiga per internetą: <<http://www.etrma.org/uploads/Modules/Documentsmanager/statistics-booklet---edition-2015.pdf>>.

Ferrante D. Sorption Processes. – New York: Fall, 1996, 20 p.

Grigiškis, S. 2011. *Kompleksinių biotechnologinių procesų kūrimo ir taikymo aplinkosaugoje tyrimai*: mokslo darbų apžvalga. Vilnius: Technika. 48 p.

Gurskis, V.; Skominas, R.; Žukauskas, A. 2013. *Utilizuojamų padangų, skirtų svartyno drežiniams sluoksniams įrengti, filtraciniai tyrimai*. Kaunas, Vandens ūkio inžinerija. 23–30 p.

- Hammer H.J., Hammer H.J.Jr. Water and wastewater technology. – New Jersey: Printice Hall, 2001, 536 p.
- Heavy metal adsorbents for storm water pollution prevention. Education and training the national shipbuilding research program. – California: San Diego, 1997, 20 p.
- Heavy metals in the environment: an integrated approach / Lovejoy. Institute of geology metal ecology society. – Vilnius: Lithuania, 1999, 349 p.
- Jonušas, A.; Miknius, L. 2011. *Lengvųjų automobilių nudėvėtų padangų perdirbimas pirolizės būdu*. Kauno technologijos universitetas. Cheminė technologija. ISSN 1392–1231. 1–2 (57).
- Kiely G. Environmental engineering. – New York: John Willey and sons, 1997, 975 p.
- Kumar K. V., Sivanesan S. Solid Liquid Adsorption for Wastewater Treatment: Principle Design and Operation. – Chennai: Anna University, 2004, 10 p.
- Life cycle thinking: towards carbon and water footprint* [interaktyvus]. 2011. [Žiūrėta 2017 m. sausio 26 d.]. per internetą: <<http://annual-sustainability-report-2010.pirelli.com/en/environmental-dimension/pirelli-approach-management-environmental-issues/life-cycle-thinking-towards>>.
- Liu David H.F., Liptak Bella G. Wastewater treatment. – London: Lewis Publisher, 2000, 457 p.
- Metaloidas. Tyre recycling. Padangų perdirbimas [interaktyvus]. 2013. [Žiūrėta 2017 m. sausio 26 d.]. Prieiga per internetą: <<http://www.metaloidas.lt/>>.
- Minerals and Heavy Metals. <http://www.healthy.net/asp/templates/article>
- Minivenas. Aplinkosauga – padangų naudotojams* [interaktyvus]. 2014. [Žiūrėta 2016 m. kovo 20 d.]. Prieiga per internetą: <<http://www.minivenas.lt/aplinkosauga.html>>.
- Nriagu O. J. A history of global metal pollution // Science. Vol. 272, No. 5259, 1996, p. 223-224.
- Nuotekų valymas: metodinė medžiaga operatoriams / Talino technikos universitetas. – Vilnius, 1998 m, 240 p.
- Pavojingų medžiagų išleidimo į vandens aplinką Lietuvoje apžvalga. Danijos aplinkos apsaugos agentūra (DANCEE) ir Lietuvos Respublikos aplinkos ministerija. – Vilnius, 2001, 91 p.
- Pečiulis J. Vandens mikrobiologijos ir chemijos pagrindai. – Vilnius: Mokslas, 1990, 146 p.
- Rahman, R. N. Z. A.; Ghazali, F. M.; Salleh, A. B.; Basri, M. 2006. Biodegradation of Hydrocarbon Contamination by Immobilized Bacterial Cells, *The Journal of Microbiology* 44(3): 354–359.
- Removing heavy metals from wastewater. Engineering research center report. University of Maryland. – Maryland. <http://www.mtes.org/docs/PMG%20metal%20precip%20man-1.pdf>.,
- Report on the laboratory research of industrial wastewater of galvanic manufactory. Klaipėda stock company “VLRI“, 2003, 100 p.

- Safety and Health Topics: Toxic Metals. <http://www.osha.gov/SLTC/metalsheavy/>
- Schrieber R.; Gareis H. *Gelatine Handbook: Theory and Industrial Practice*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH and Co, 2007, p. 126-130.
- Šetikaitė, R. 2012. Naftos kiekis Baltijos jūroje kol kas pavojaus nekelia [interaktyvus] [žiūrėta 2012-10-20]. Prieiga per internetą <<http://www.ekodiena.lt/naftos-kiekis-baltijos-juroje-kol-kas-pavojaus-nekelia/>>.
- Silvestravičiūtė, I.; Šleinotaitė-Budrienė, L. 2002. Naudotų padangų deginimo cemento pramonėje galimybės. *Aplinkos tyrimai, inžinerija ir vadyba* 21(3): 38–48.
- Sincero A.P. Physical-chemical treatment of water and wastewater. – London: CRS PRESS, 2002, 832 p.
- Sri.S J.; Seethadevi A.; Prabha K. S.; Muthuprasanna P.; Pavitra P. Microencapsulation: A review. *International Journal of Pharma and Bio Sciences*, 2012, 3 (1): 509-531.
- Staniškis, J. 2005. Integrated Waste Management: Concept and Implementation. *Aplinkos tyrimai, inžinerija ir vadyba* 33(3): 40–46.
- Stone, R. W.; Fenske, M. R.; White, G. C. 1994. Bacteria Attacking Petroleum and Oil Fractions, 169–178.
- Sugiura, K.; Ishihara, M.; Schimauchi, T.; Harayama, S. 1997. Physicochemical Properties and Biodegradability of Crude Oil, *Environmental Science Technology* 31: 45–51.
- Water treatment. <http://www.lenntech.com/heavy-metals.htm>, 2004.11.25, 6 p.
- Watersheds. Heavy Metals. <http://www.water.ncsu.edu/watershedss/info/hmetals.html>, 2003.09.13, 3 p.
- Грушко Я.Н. Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах:Справочник. – Л.: Химия, 1979, 160 с.
- Марков В.М. и др. Рациональное использование и очистка воды на машиностроительных предприятиях. – М.: Машиностроение, 1988, 272 с.
- Северин Е.С., Алейникова Т.Л., Осипов Е.В. Биологическая химия. - Москва: Высшая школа, 2000, 210 с.
- Северин Е.С., Алейникова Т.Л., Осипов Е.В. Биологическая химия. – Ленинград: Промстрой, 2002, 123 с.
- Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982, 168 с.
- Справочник по очистке природных и сточных вод. – М.: Высшая школа, 1999, 336 с.
- Таубе П.Р., Баранова А.Г. Химия и микробиология воды. – Москва: Высшая школа, 1983, 280 с.
- Яковлев С.В. и др. Канализация: учебник для вузов. – Москва: Стройиздат, 1975, 632 с.

PRIEDAI

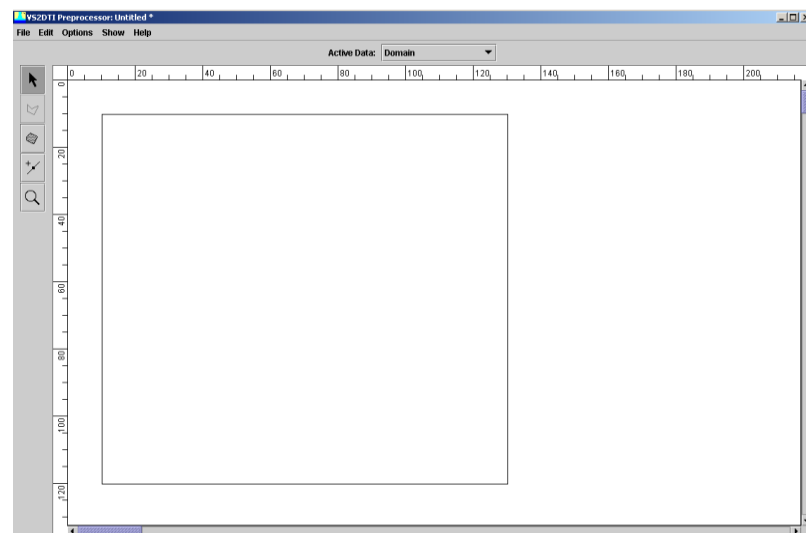
Modelio sudarymo eiga:

Kompiuterinė programa VS2TDI nagrinėjama laisvai pasirinktos koncentracijos teršalų sklaida pasirinkto tipo modelyje.

Funkcijų pasirinkimo lange Active data pasirenkama tam tikra funkcija, kuri bus vykdoma aktyviajame. Šios funkcijos yra:

- Domain (pagrindinio kontūro braižymas);
- Textural map (specifinių medžiagų pasirinkimas);
- Initial Equilibrium Profile (gruntinio vandens lygio ir spūdžio nustatymas);
- Initial Concentration (foninio užterštumo nustatymas);
- Boundary Condition (apribojimų nustatymas);
- Observation Points (specifinių taškų, kuriuose bus nustatomos tam tikros reikšmės, pasirinkimas);
- Grid (skaičiavimo tinklelio nustatymas);
- Site Map (bazinio žemėlapiu importavimo funkcijos).

Paleidus programą atsiranda dialogo langas:



1 pav. Dialogo langas

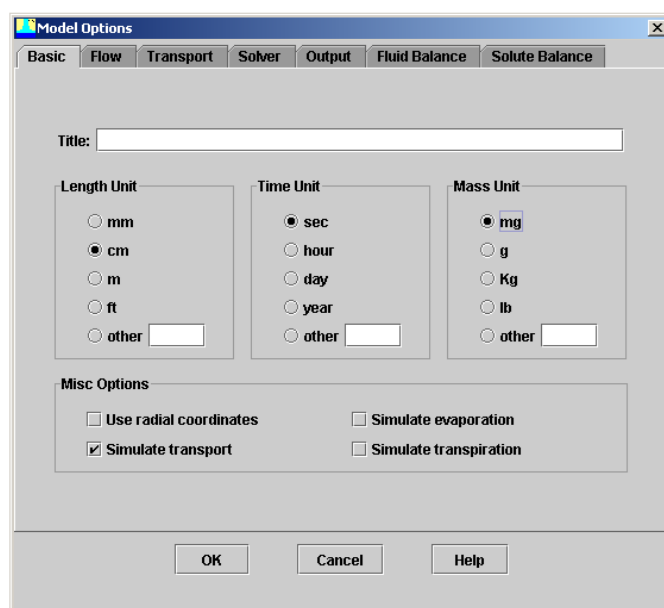
Funkcijų vykdomų aktyviajame lange, pasirinktys:

- Objektų pasirinktis
- Pagrindinio kontūro braižymo parinktis
- Kitos sudėties kontūrų braižymo parinktis
- Kontūrų skaidymo į pavienius taškus parinktis

- Vaizdo didinimo ir mažinimo funkcija

Pradėjus darbą su VS2DTI programa visų pirma reikia nustatyti visas modelio charakteristikas. Tai daroma išsikvietus *Model Options* komandą iš *Options* meniu (2 pav.) matomas modelio charakteristikų langas, kuriame reikia pasirinkti būsimo modelio matavimo vienetus, modelio tipą, sklaidos funkcijas, taršos charakteristikas, duomenų išvedimą, tėkmės ir taršos balansą.

Pirmame lange pasirenkame pagrindinius matavimo vienetus, kurie bus toliau naudojami modeliavime. Taip pat pasirenkame ir modelio tipą (šiuo atveju - taršos sklaidos pobūdį). Nustatytų parametrų vėliau keisti negalima.

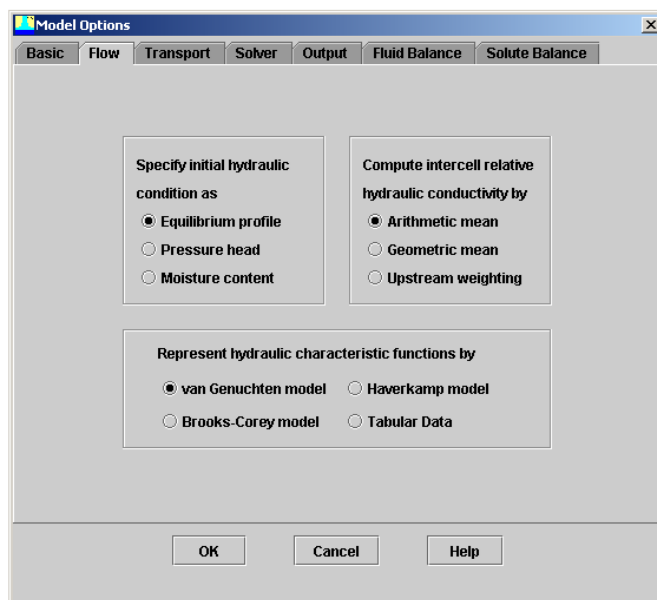


2 pav. Charakteristikų langas

Toliau nustatome pirmines savybes. Kadangi mano modeliuojamajame uždavinyje bus vanduo (nuotekos), tai pasirenkame, kad bus spūdis ir pasirenkame aritmetinio laidumo funkciją. Taip pat pasirenkame, kad modeliuosime pagal matematinį Van Genuchten modelį (3 pav), iš keturių galimų:

1. Van Genuchteno modelis;
2. Brooks ir Corey modelis;
3. Haverkampio modelis;
4. Lentelinis duomenų pateikimo modelis;

Matematinis modelis pasirenkamas pagal hidraulinio slėgio h reikšmę.



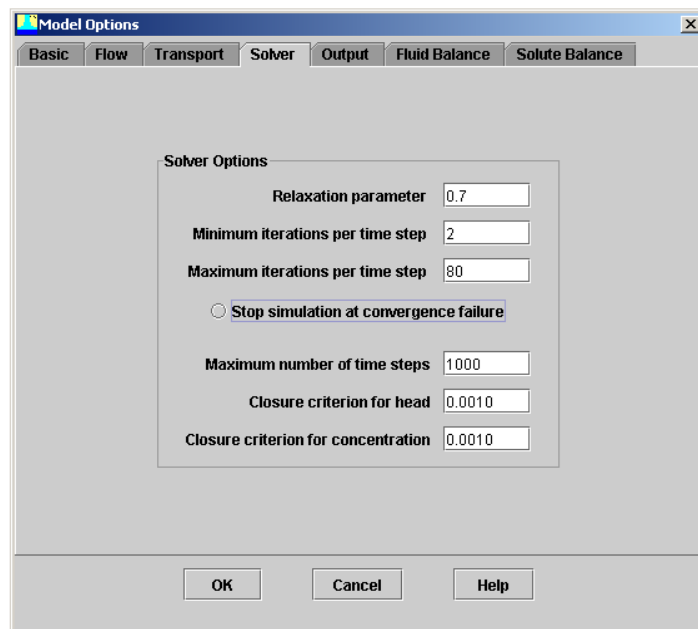
3 pav. Hidraulinių savybių nustatymo langas

Kai pasirinkome matematinį modelį, tuomet nustatome tirpalo charakteristikas (4 pav.).

Tirpalo charakteristikos lange nurodomi parametrai:

1. Relaxation parameter (IIMAX) – teršalo nusėdimo parametras. Jis paprastai esti nuo 0,4-1,2. Dažnai jo vertė būna 0,7.
2. Minimum iterations per time step (MINIT) – mažiausias interacijų skaičius laiko žingsnyje. Dažniausiai dvi iteracijos žingsnelyje. Modeliuojant bus įvykdyta tiksliai apibrėžtas mažiausias modeliavimo operacijų skaičius per kiekvieną laiko tarpą.
3. Maximum iterations per time step (MAXIIT) - didžiausias interacijų skaičius laiko žingsnyje. Jei modeliavimo operacijų skaičius pasiekia šią reikšmę, procesas vėl pradedamas iš pradžių per trumpesnę laiko tarpą. Jei konvergavimas nepasiekiamas per tris vienas paskui kitą laiko periodus, tai modeliavimas laikomas nepavykusiu, nes konvergavimas neįvyko. MAXIIT turi būti mažesnis arba lygus 200. Geriausiai skaičiavimų efektyvumas pasiekiamas, kai reikšmė yra apie 100.
4. Stop simulation at convergence failure (JTSTOP) – skaičiavimo sustabdymas konvergavimo atveju. Jei ši funkcija išjungta modelis pereina prie kito perskaičiavimo žingsnelio, net jei prieš tai buvęs konverguoja.
5. Maximum number of time step (NIJMT) – didžiausias perskaičiavimo žingsnelių skaičius. Skaičiavimas sustabdomas, kai pasiekiamas ši reikšmė.

6. Closure criterion of head (EPS)(L) – baigtinis konvergavimo kriterijus. Kai EPS reikšmė mažinama, pagerėja rezultatų tikslumas. Jei modeliuojant konvergavimas nevyksta, vartotojas gali pabandyti padidinti EPS reikšmę.
7. Closure criterion for concentration – baigtinis koncentracijos kriterijus. Skaičiavimas sutabdomas, kai koncentracija, pereinanti iš vienos skaičiavimo ląstelės į kitą, pasiekia šią reikšmę.



5 pav. Tirpalo charakteristikos

Toliau pasirenkame rezultatų pateikimo pobūdį. Output lange galime pasirinkti tuos dydžius, kuriuos norėsime peržiūrėti. Be to, galima pasirinkti rezultatų išvedimą – ar kiekvienu momentu, ar tam tikrais laiko tarpais.

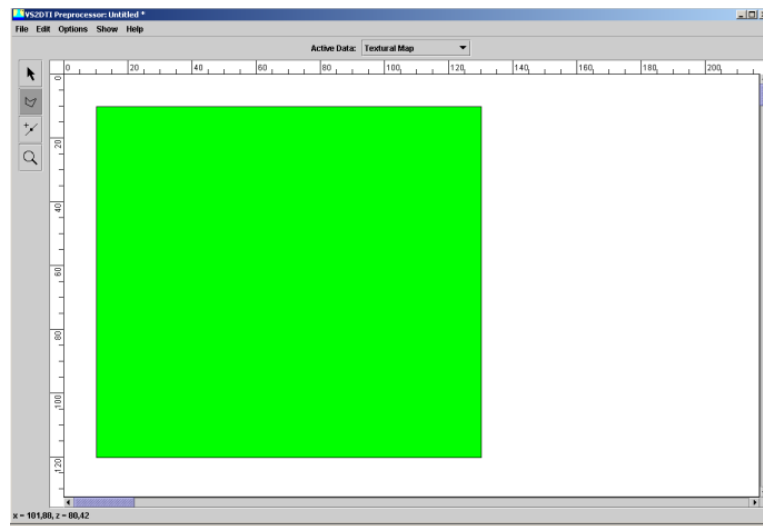
Pagrindinio kontūro braižymas:

Nustačius kontūro parametrus bei nusistačius modelio dydį, braižomas pagrindinis kontūras. Pagrindiniame meniu lange pasirenkama *Domain* funkcija. Tada, pasirinkę vieną iš galimų poligono braižymo operacijų, braižome poligoną. Tai daroma kursoriaus pagalba. Kairiojo pelės klavišo paspaudimas reiškia poligono taško padėjimą, o dvigubas - poligono užbaigimą. Jei modelyje yra keletas kontūrų, jie irgi braižomi šiame lange.

Užpildo charakteristikos ir jį užpildantys koeficientai

Užpildas pasirenkamas iš Edit. Spaudžiame Active data ir priemonių juostoje pasirenkame Textural Map. Ekrane atsiranda užpildo klasių langas, jame papildomu klavišu Add renkames standartinį užpildą arba patys galime nustatyti jo parametrus.

Kad užpildas užpildytų tūrį, kuriame modeliuojama teršalų sklaida, reikia, pasirinkus braižymo pasirinktį, atkartoti nusistatytą tūrio kontūrą. Modelio laukas įgija pasirinktąją užpildo spalvą (8 pav.).



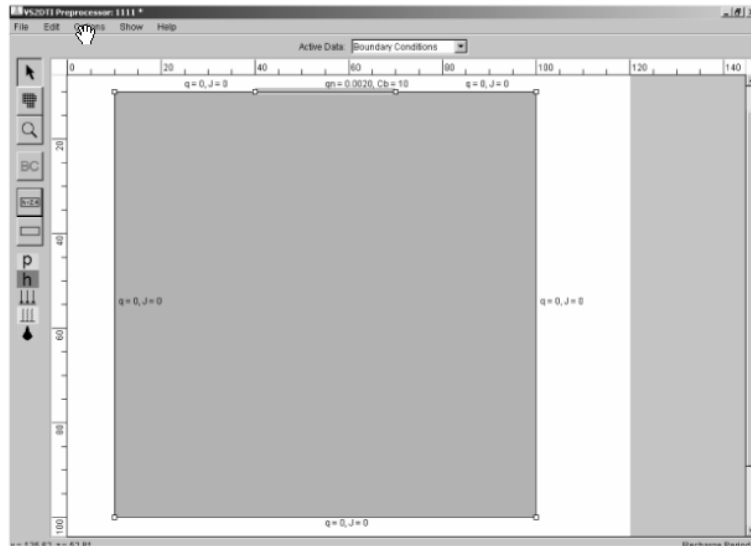
6 pav. Modelio laukas

Kontūrų ir sklaidos ribojimų nustatymas

Kontūrų ribojimas atliekamas, pasirinkus Edit, tuomet spaudžiame Active data, atsiradusioje priemonių juostoje pasirenkame Boundary Conditions. Iš pradžių ekrane atsiranda periodo vyksmo langas (6 pav.) , tada kontūrų ir sklaidos ribojimų langas (7 pav.). Šiame lange žymekliu pažymima norima pagrindinio kontūro atkarpa ir nustatomos šios atkarpos savybės.



7 pav. Periodo vyksmo langas



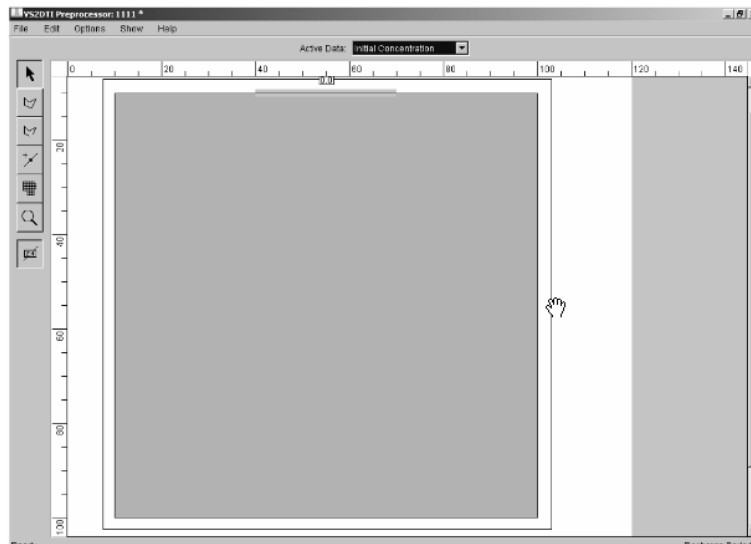
8 pav. Sklaidos ribojimų langas

Jei norima suskaityti atkarpą, reikia grįžti į Domain langą ir pažymėti norimus taškus. Šiame lange galima nustatyti tokias kontūro savybės:

1. Nėra pratekėjimo pro kontūrą;
2. Specifinis spaudimas ties kontūro riba;
3. Spaudimo aukštis;
4. Tam tikros koncentracijos skysčio pratekėjimas į nagrinėjamą kontūrą;
5. Tam tikros koncentracijos skysčio vertikalus pratekėjimas į nagrinėjamą kontūrą;
6. Tam tikros koncentracijos skysčio ištekėjimas iš nagrinėjamo kontūro;
7. Skysčio laisvojo judėjimo paviršius.

Foninės koncentracijos nustatymas

Foninė koncentracija įvedama, pasirinkus Active data – Initial Concentration. Ekrane atsiranda foninės koncentracijos nurodymo langas (9 pav.). Šiame lange, nubraižius tam tikrą kontūrą, jo plote galima nustatyti tam tikrą foninę koncentraciją, kuri vėliau bus matoma ant kontūro ribos.



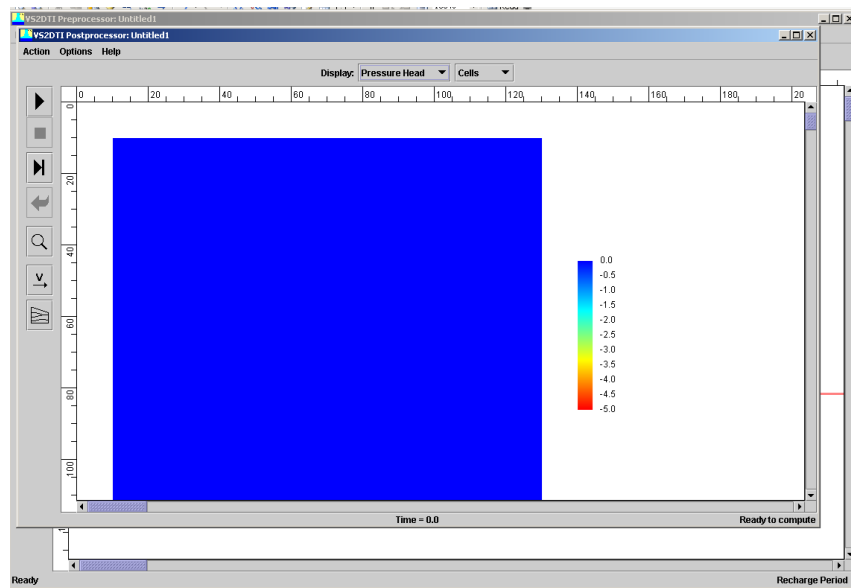
9 pav. Foninės koncentracijos nurodymas

Skaiciavimo tinklelio nustatymas:

Tinklelis nustatomas pasirinkus Edit, tuomet – Active data ir Grid. Ekrane atsiranda tinklelio nustatymo langas. Pasirinkus Edit ir paspaudžiant Uniform Grid galima nustatyti vertikaliųjų linijų skaičių. Papildomai sutankinti tinklėlį – parinktis „+“.

Skaiciavimo rezultatų peržiūrėjimas ir grafinės informacijos perteikimas:

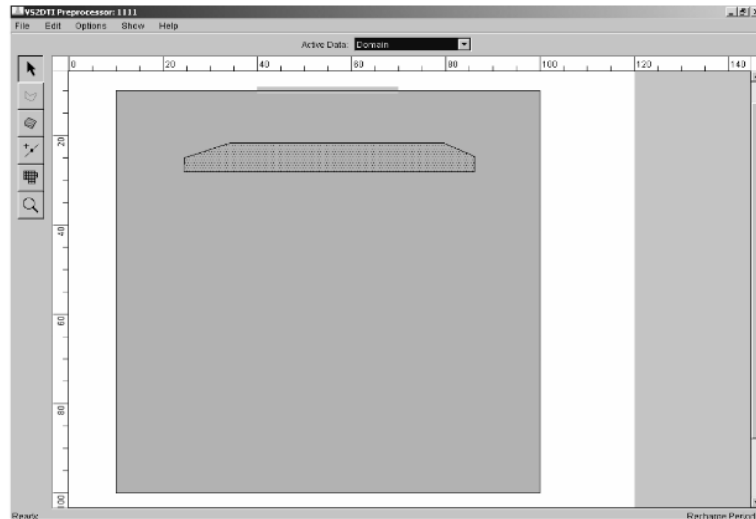
Rezultatų grafinis atvaizdas atliekamas postprocesoriuje (10 pav.). Šioje programoje galima pasirinkti tam tikrų rezultatų atvaizdavimą kontūrais, ląstelėmis, vektoriais. Galima nustatyti kontūrų interbalus, pasirinkti spalvą. Duomenys gali būti išskleidžiami peržiūrint visą modelį ar modelio sudarymo eigos momentais.



10 pav. Postprocesorius

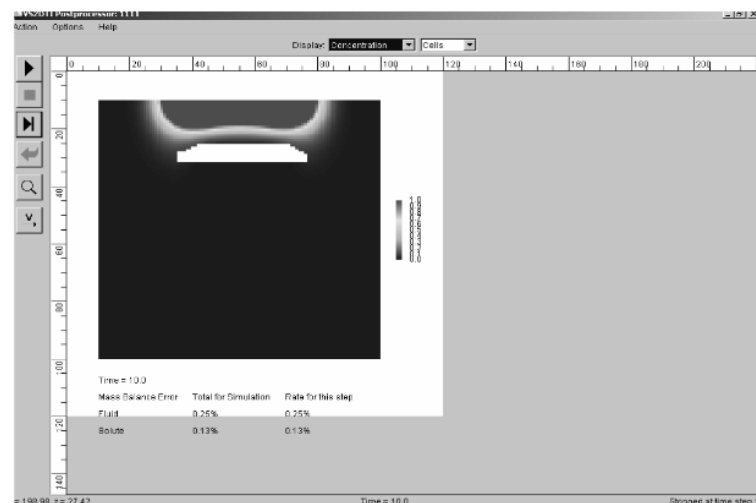
Optimalią teršalų sklaidą apibūdinantys parametrai ir jų įtaka skaičiavimo rezultatams:

Galime panagrinėti teršalų sklaidą modulyje, kai į užpildą yra įterptas vandeniui, taip pat ir teršalams, nelaidus kūnas. (pamato dalis, požeminės komunikacijos, vandentiekio tinklai) (11 pav.). Kadangi jis yra nelaidus vandeniui teršalai jį apteka, teršalų koncentracijos sklaidimo plotas išsiskleidžia.



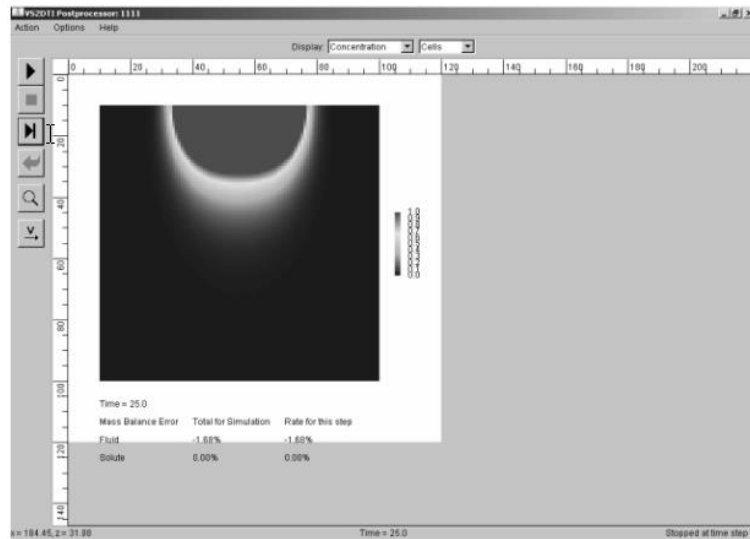
11 pav. Užpildas su nelaidžiu kūnu

Į užpildą galime įterpti ir kito vandeniui mažai laidaus sluoksnį. Šiuo atveju tai bus modelis, kaip matome (12 pav.)



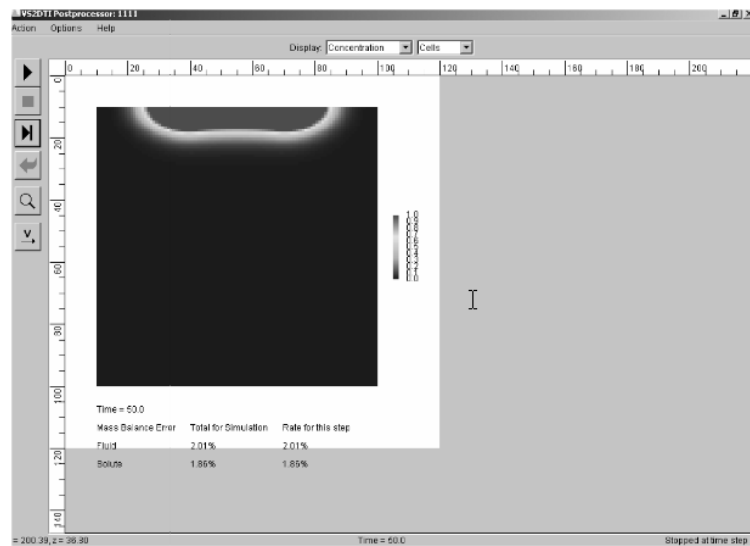
12 pav. Taršos sklaidimas po 10s, esant kliučiai

Kai parametras K_{zz}/K_{hh} yra didesnis už vienetą ($K_{zz}/K_{hh} = 10$), tai aiškesnis yra vertikalusis teršalų sklaidimas modelyje (13 pav.).



13 pav. 1 Vertikalusis teršalų sklaidimas

Kai parametras K_{zz}/K_{hh} yra mažesnis už vienetą ($K_{zz}/K_{hh} = 0,1$), pastebimas horizontalusis teršalų sklaidimas modelyje (14 pav.).



14 pav. Horizontalusis teršalų sklaidimas

Labai padidinę parametro K_{zz}/K_{hh} reikšmes, teršalų sklaidos nei vertikaliaja, nei horizontaliaja kryptimi nepastebime.

NUOTEKŲ VALYMAS SORBENTAIS TYRIMAS RESEARCH OF WASTEWATER TREATMENT WITH SORBENTS

Karina Pachtusova¹, Ina Tetsman²

VG TU MF Mechanikos inžinerijos katedra

El. p. ¹karinapachtusova@gmail.com; ²ina.tetsman@vgtu.lt;

Santrauka. Vienų iš didžiausių gamybinių nuotekų teršalų laikomi naftos produktai. Nuotekų valymo procesams pagerinti taikomi skirtingi metodai: cheminiai, fizikiniai, biologiniai. Pagrindiniai išskylantys sunkumai yra tinkamų sorbentų parinkimas ir optimalių sąlygų valymo įrenginiuose palaikymas. Atliekant mokslinius tyrimus ir praktinėje veikloje naudojamos skirtingos kilmės ir struktūros sorbentai nuotekų valymui. Gana aukštą valymo potencialą turi siauralapė švendra, įprastai aptinkama vandens telkiniuose. Gaminant adsorbentus iš antrinių žaliavų, yra mažinamas atliekų kiekis ir tuo pačiu saugoma gamta nuo pavojingų medžiagų. Kadangi padangų utilizavimas yra aktuali tema, tai didžiausias demesys skiriamas adsorbentams pagaminti ir naudoti automobilių padangų. Valymo metu iš nuotekų absorbuojami pagrindiniai nepageidaujami naftos produktų komponentai. Vykstantys procesai paremti adsorbicijos metodu, kai dujinėje ar skystoje fazėje esančios medžiagos (adsorbtivo) kaupiasi ant kietosios medžiagos (adsorbento) paviršiaus. Tyrimo metu įvertinta sorbcinė geba trijų skirtingų sorbentų (natūralūs organiniai sorbentai – siauralapė švendra, sintetiniai sorbentai – ceolitai, sorbentai pagaminti iš antrinių žaliavų – susmulkintų panaudotų padangų). Įvertinus ir palyginus trys skirtingus sorbentus, nustatyta, sorbcinė geba. Prieš ir po valymo procesų nustatyti nuotekų koncentracijų pokyčiai.

Reikšminiai žodžiai: antrinės žaliavos, naftos produktai, padangų gumos milteliai, valymas, sorbentai,

Įvadas

Didėjant žmogaus poreikiams, plėtojasi įvairios ūkio šakos: transportas, energetika, pramonė ir kt., o tai liemia kenksmingų teršalų ir atliekų patekimą į aplinką. Daugelis šalių sprendžia daugelį ekologinių uždavinių, iš kurių vienas svarbiausių – naftos produktų (NP) plitimo aplinkoje ir tolesnio jos teršimo sustabdymas ir mažinimas (Paviršinių nuotekų tvarkymas...2010).

Vandens išvalymui nuo naftos teršalų yra plačiai naudojamas adsorbicinis metodas (Baltrėnas...2007).

Nuotekų valymas sorbentais, tai visu pirma uždaru vandens ciklų sudarymo galimybė pramonėje.

Uždari vandens ciklai padeda sutaupyti daug vandens, energijos bei lėšų pramonėje. Pastaraisiais laikais uždaru ciklų naudojimas tapo būtinybe, atsižvelgiant į faktą, jog vandens suvartojimas yra labai didelis, o gėlo vandens pasaulyje yra mažai, todėl visas išleidžiamas vanduo turi būti valomas vis kokybiškiau, sorbentų naudojamas nuotekų valyme tampa vis dažnesnis reiškinys.

Šio metodo privalumai yra: galimybė naudoti pigius sorbentus, sorbentų gamybą iš antrinių žaliavų.

Gaminant adsorbentus iš antrinių žaliavų, yra mažinamas atliekų kiekis ir tuo pačiu saugoma gamta nuo pavojingų medžiagų. Kadangi padangų utilizavimas yra

aktuali tema, tai didžiausias demesys skiriamas adsorbentams pagaminti ir naudoti automobilių padangų.

Šalinant nepageidaujamą medžiagą šiuo metodu, naudojami sorbentai – netirpios medžiagos ar medžiagų mišiniai. Juos naudojant, vyksta teršalų adsorbicija, absorbcija (arba abu procesai) iš ruošiamo vandens.

Sorbicinio valymo metodų praktinis pritaikymas sparčiai plečiamas ir tobulinamas. Mokslininkai iš įvairių šalių ir universitetų siekia nustatyti šio metodo pagrįstumą, atliekami moksliniai eksperimentai. Svarbius tyrimus šia tema yra atlikę Taracova T.F., Čapadla D.I., Abraximov J.R. Taigi remiantis mokslinių tyrimų išvadomis bei rezultatais galima analizuoti ir vertinti efektyviausius valymo metodus.

Išvalytų nuotekų kokybei Europoje taikomi griežti reikalavimai, t.y. nepageidaujamų komponentų kiekis bendroje masėje turi būti minimalus arba visiškai pašalintas.

Nuotekų valymas naudojant sorbentus ne visais atvejais užtikrina itin aukštą išvalymo efektyvumą, todėl svarbu tobulinti tokių sistemų konstrukcijas, optimizuoti terpių sąlygas, parinkti tinkamus sorbentus.

Naudojant sorbentus nuotekų valymui, pasiekama dvejopa nauda:

1. sorbcinio proceso metu į vandenį neišskiriami jokie šalutiniai produktai;

2. skirtingai nuo kitų teršalų šalinimo būdų, nepageidaujamos medžiagos gali būti šalinami tiesiog šulinyje (Severin...2002).

Po valymo padangų milteliai/drožlės gali būti dar kartą efektyviai panaudojamos

Mokslinio tyrimo tikslas – nustatyti skirtingų sorbentų gebėjimus sorbuoti NP. Tokiu būdu rasti pigiausia, prienamiausia, bei efektyviausia sorbentus, kuriuos galima naudoti kompleksiskai.

I. Tyrimų metodika

Tyrimo objektas

Šiame straipsnyje aprašomų tyrimų objektas - Lietuvoje naudojami sorbentai ir jų naudojimo nuotekoms valyti filtravimo būdu galimybės. Tyrimams pasirinkta keletas skirtingos kilmės sorbentų:

Metodika Nr. 1

1) Paruošti užpildą iš natūralaus organinio sorbento - siauralapio švendro (*Typha angustifolia*), kuris aptinkamas vandens telkiniuose. Siauralapio švendro viršūnės rinkti lapkričio–kovo mėnesiais, naudojant specialias žirklės.



1 pav. Siauralapis švendras

Fig. 1 *Typha angustifolia*

2) Siauralapio švendro viršūnės išdžiovinti termostatinėje krosnelėje 105 °C temperatūroje laboratorijoje.

3) Susmulkinti siauralapį švendrą rankinių būdu.

4) Pripildyti filtrą siauralapio švendro užpildu.

5) Pasverti filtrą su siauralapio švendro užpildu ant analitinių svarstyklių.

6) Periodiškai, kas 1, 3, 5, 10 ir 15 minučių imti mėginius, mėginių paėmimo vietoje (remiantis LST EN

25667-2), pradinei tirpalo koncentracijai nufiltruotame tirpale nustatyti.

7) Laboratorijoje atlikti naftos produktų koncentracijos (mg/l) nustatymą mėginyje.

Metodika Nr. 2

1) Paruošti užpildą iš sintetinio sorbento – ceolito, tai kalnų uolienos mineralai, kurie yra ekologiškai švari, inertinė ir netoksiška medžiaga. Ceolitas sijojamas atitinkamų kalibrų sietais (grūdelių skersmuo 2,0 mm). Tokiu būdu gaunamas užpildui tinkamas reikalingos frakcijos ceolitas.



2 pav. Ceolitas

Fig. 2 Zeolite

2) Pripildyti filtrą ceolito užpildu.

3) Pasverti filtrą su ceolito užpildu ant analitinių svarstyklių.

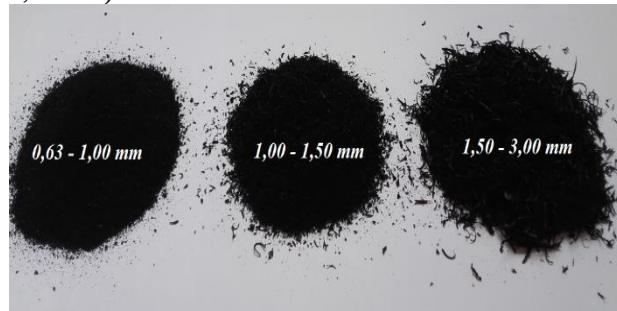
4) Periodiškai, kas 1, 3, 5, 10 ir 15 minučių imti mėginius, mėginių paėmimo vietoje (remiantis LST EN 25667-2), pradinei tirpalo koncentracijai nufiltruotame tirpale nustatyti.

5) Laboratorijoje atlikti naftos produktų koncentracijos (mg/l) nustatymą mėginyje.

Metodika Nr. 3

1) Paruošti užpildą iš antrinių žaliavų – naudotų padangų gumos. Sorbentai pagaminti susmulkinus smūginiu – banginiu metodu naudotas padangas iki 150–600 mm.

2) Susmulkinta naudotų padangų guma sijojama atitinkamų kalibrų sietais. Tokiu būdu gaunami tinkamos frakcijos užpildai (0,63–1,00 mm; 1,00–1,5 mm ir 1,5–3,00 mm).



3 pav. Susmulkintų naudotų padangų guma (0,63–1,00 mm; 1,00–1,5 mm ir 1,5–3,00 mm)

Fig. 3 Shredded used tires gum (0.63 to 1.00 mm, 1.00 to 1.5 mm and 1.5 to 3.00 mm)

3) Pripildyti filtrą paruoštų užpildų (0,63–1,00 mm; 1,00–1,5 mm ir 1,5–3,00 mm).

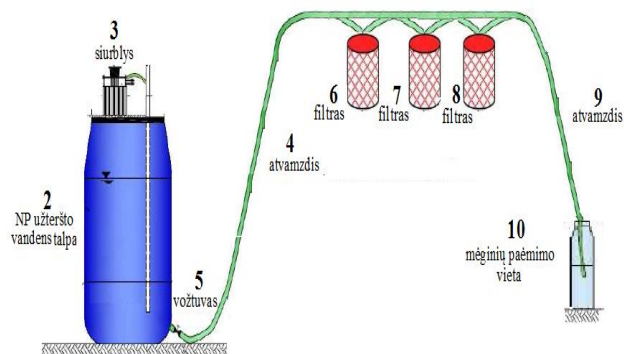
4) Pasverti filtrą su ceolito užpildu ant analitinių svarstyklių.

5) Periodiškai, kas 1, 3, 5, 10 ir 15 minučių imti mėginius, mėginių paėmimo vietoje (remiantis LST EN 25667-2), pradinei tirpalo koncentracijai nufiltruotame tirpale nustatyti.

6) Laboratorijoje atlikti naftos produktų koncentracijos (mg/l) nustatymą mėginyje.

Laboratorinio stendo konstrukcija ir veikimo principas

Principinėje stendo schemoje (4 pav.), vandens ir naftos produktų (toliau nuotekos) mišinys laikomas talpoje (1), kurioje pastoviai maišomas tam, kad naftos produktai tolygiai pasiskirtų vandenyje. Srovės išteklėjimo greitis vožtuvo (5) pagalba palaikomas vienodas. Nuotekos siurbliu (3) tiekiamas per atvamzdį (4) į filtrą (iš viršaus į apačią) su sorbentų užpildu (6,7,8), kurio masė bus sverama su svarstyklėmis. Nuotekų mėginiai bus periodiškai imami mėginių paėmimo vietoje (10). Kiekviename paimtame mėginyje bus nustatomas naftos produktų koncentracija. Pagal principinę schema buvo sukonstruotas eksperimentinis stendas.



4 pav. Principinė stendo schema: 2 – NP užteršto vandens talpa; 3 – siurblys; 4 – atvamzdis (lanksti žarna); 5 – vožtuvas; 6 – pirmasis filtras; 7 – antrasis filtras; 8 – trečiasis filtras; 9 – atvamzdis; 10 – mėginių paėmimo vieta.

Fig. 4 Principle stand scheme: 2 - NA contaminated water tank; 3 - pump; 4 - connector (flexible hose); 5 - valve; 6 - first filter; 7 - second filter; 8 - third filter; 9 - nozzle; 10 - samples collecting place.

Tyrimai buvo atlikti VGTU Mechanikos inžinerijos katedros Aplinkosauginių sistemų mokomojoje

laboratorijoje, kur buvo įrengtas specialus stendas imituojama vandens tarša (3.2 pav). Stendas sudarytas iš talpos (2), trijų plastikinių filtrų (6–8), siurblio (3), vožtuvų (5), atvamzdžių mėginiais paimti (10), įvairios paskirties (tirpalo, filtrate nuvedimo ir pan.) vamzdynų (9).



5 pav. Eksperimentinio stendo nuotrauka: 1 – įjungimo/išjungimo mygtukas; 2 – NP užteršto vandens talpa; 3 – siurblys; 4 – lanksti žarna, kuria NP užterštas vanduo tiekiamas į pirmąjį filtrą; 5 – vožtuvas; 6 – pirmasis filtras; 7 – antrasis filtras; 8 – trečiasis filtras; 9 – lanksti žarna, 10 – mėginių paėmimo vieta.

Fig. 5 Experimental stand picture: 1 - on / off switch; 2 - NA contaminated water tank; 3 - pump; 4 - a flexible hose through which water from the NP is supplied to the first filter; 5 - valve; 6 - first filter; 7 - second filter; 8 - third filter; 9 - flexible hose 10 - samples collecting place.

Eksperimentinių tyrimų eiga

Į 50 litrų talpą (3.1 pav.) (2) įpilama 47 litrai vandens bei 1,15 gramų naftos produktų (imituojant vandens taršą naftos produktais). Naudojant siurblių (3) nuotekos tiekiamos į vamzdį (4) su nuolydžiu (3°), vožtuvu (5) reguliuojamas srovės greitis, kuris eksperimento metu turi būti vienodas filtruojamos per 100 mm aukščio filtrą su sorbentų užpildu (kuri galima lengvai išimti ir pripildyti skirtingos kilmės sorbentais (6,7,8)). Iš viršaus ir apačios

filtras ribojamas (kad tekėdamas vanduo neišplautų jo dalelių) specialiais 0,02 mm tinklų.

Tyrimams pasirinktas vidutinis 15 m/h filtravimo greitis, nes Lietuvoje taikomų tipinių nuotekų valymo įrenginių techninėje dokumentacijoje pateikiamas 1–30 m/h greitis (priklausomai nuo sorbcinės medžiagos).

Periodiškai (kas 1, 3, 5, 10 ir 15 minučių), mėginių ėmimo vietoje (10) buvo imti mėginiai (remiantis LST EN 25667-2) pradinei tirpalo koncentracijai nufiltruotame tirpale nustatyti. Nufiltruotos nuotekos buvo semtos į 0,5 l plačiagurklius stiklinius butelius su hermetiškai užsukamais kamščiais (kurie buvo užpildyti maždaug 90 %). Mėginiai buvo laikomi ne aukštesne kaip 4 °C temperatūroje.

Kiekvienas atskiras filtravimo eksperimentas buvo atliekamas imant naują sorbento užpildą, pasirinktas užpildo aukštis – 100 mm. Filtravimo eksperimentai buvo kartojami po tris kartus siekiant rezultatų patikimumo. Parametrų matavimai buvo kartojami 3–4 kartus. Paklaidas sudarė mėginių ėmimo ir prietaisų matavimo tikslumo paklaidos.

Naftos produktų sorbcijos iš vandeninių tirpalų (nuotekų) tyrimai buvo atliekami norint nustatyti skirtingos kilmės sorbentų (natūralaus organinio sorbento – siauralapės švendros, sintetinio sorbento – ceolito ir sorbento pagaminto iš antrinių žaliavų – susmulkintų naudotų padangų) sorbcinius rodiklius: efektyvumą šalinti naftos produktus iš nuotekų, adsorbcinę gebą, koncentracijos ir sorbcijos laiko įtaką jų sorbcijai iš užteršto vandens ir palyginti jų sorbcines savybes.

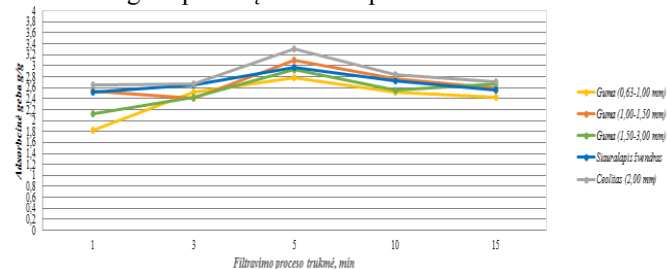
Naftos produktų vandenyje tyrimų rezultatai gauti atliekant tyrimus spektrofotometrijos metodu. Mėginiai su pradiniu ir nufiltruotu tirpalais analizuojami *Infracal TOG/TPH analyser* aparatu (tikslumas $\pm 0,1$ %, bangos ilgis 3,4 μm). Į kiekvieną kolbutę, kurioje yra tiriamasis tirpalas (25 ml), įlašinama po 2,5 ml heksano (heksanas čia naudojamas kaip tirpiklis). Gautas tirpalas apie 2 minutes maišomas tam, kad naftos produktai tolygiai pasiskirstytų heksane. Baigus maišyti, tirpalas paliekamas nusistovėti (4–6 min). Tuomet naudojant ACURA 835 automatinę pipetę (tikslumas $\pm 0,1$ %) ant skaidriosios IR plokštelės dalies (viso naudojamos 5 tokios IR plokštelės) užlašinama 50 mikrolitrų tirpalo su heksanu. Dar palaukiama apie 2 minutes, kol išgaruos heksanas.

Koncentracijos matavimai atliekami IR plokštelę patalpinus į *Infracal TOG/TPH analyser* aparatą ir suspaudus atitinkamą komandų seką.

II. Gauti rezultatai ir jų analizė

Adsorbcinė geba

Kaip matyti iš kreivės (6 pav.), priklausomai nuo sorbento tipo, bei užpildo frakcijos dydžių sugėties geba skiriasi. Didžiausia adsorbcinė geba yra ceolito - 2,55 g/g (frakcija 2 mm), susmulkintų padangų gumos 2,01 g/g (frakcija 1,00 – 1,50 mm) ir siauralapis švendras 1,97 g/g. Susmulkintų padangų gumos (frakcija 1,00 – 1,50 mm) adsorbcinė geba panaši į ir siauralapio švendros.



6 pav. Adsorbcinės gebos palyginimas

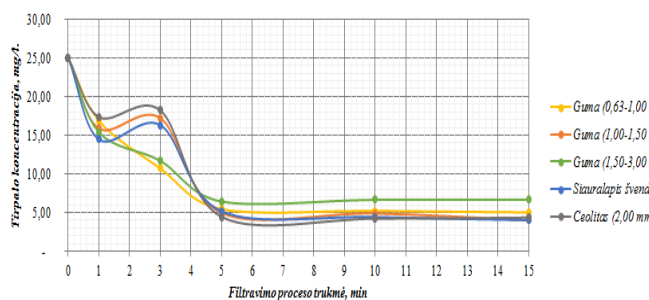
Fig. 6 Comparison of adsorption capacity

Atsižvelgiant į laiko kaitą, didėjant laikui, didėja ir adsorbcinė geba visų 3-jų frakcijų tirtų sorbentų. Didžiausia adsorbcinė geba visi tirti sorbentai pasiekia ties 5 minute.

Išvalytų nuotekų koncentracijos ir išvalymo efektyvumo analizė

Pagal Nuotekų tvarkymo reglamento reikalavimus filtratą valymo proceso pradžioje galima išleisti į jautrias taršai teritorijas (žemės ūkio kultūrų auginimo teritorijas, geriamojo požeminio vandens šaltinių SAZ bakteriologinės taršos apribojimo ir paviršinio vandens telkinių pakrantės apsaugos juostas), kur naftos produktų koncentracija filtrate neviršija 1,0 mg/l, o gautą filtratą proceso pabaigoje – į ne tokias jautrias taršai teritorijas (gyvenamosios, komercinės ir industrinės paskirties, rekreacinės, miško teritorijas, karjerus, paviršinio vandens telkinių apsaugos zonas ir kitas saugomas teritorijas), kur naftos produktų koncentracija gali būti iki 10 mg/l.

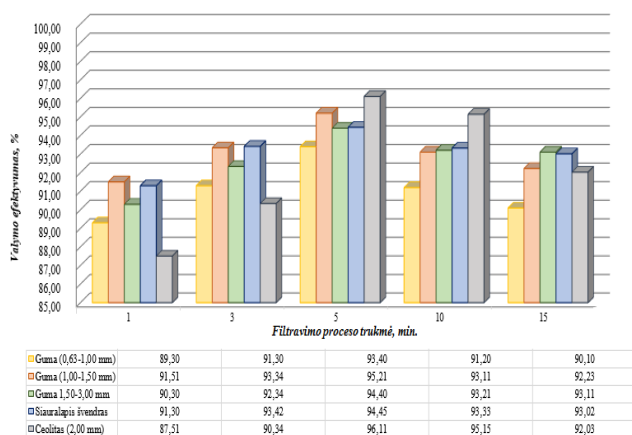
Eksperimentiniais tyrimais nustatyta, kad priklausomai nuo sorbento tipo, bei užpildo frakcijos dydžių. Siauralapis švendras, ceolitas ir susmulkinta padangų guma sugeba sorbuoti naftos produktus, tuo būdu sumažindami jų koncentraciją nuotekose, prieš išleidžiant jį į miestų nuotekų tinklus ar tiesiogiai į gamtą.



7 pav. Naftos produktų koncentracijos filtrate kitimas filtravimo ciklo metu

Fig. 7 The change of oil products concentration in the filtrate during filtration cycle

Kaip matyti iš 4.3 diagramoje pateiktų duomenų, maišymo proceso ir filtravimo trukmė skiriasi priklausomai nuo sorbento tipo, bei užpildo frakcijos dydžių. Šio filtro modelio darbo trukmė 15 minučių.



8 pav. Išvalymo efektyvumo palyginimas

Fig. 8 Cleaning efficiency comparison

Natūralus organinis sorbentai - siauralapis švendra (Typha angustifolia)

Eksperimentiniuose tyrimuose kaip sorbentą naudojant siauralapį švendrą didžiausias vandens išvalymo nuo naftos produktų efektyvumas užfiksuotas filtro modelio darbo viduryje (atitinkamai 94,45 %). Vykstant tolesniam valymo procesui, išvalymo efektyvumas taip pat netolygiai mažėja iki 93,02 %.

Sintetinis sorbentas – ceolitas

Naudojant ceolito 2,0 mm frakciją didžiausias vandens išvalymo nuo naftos produktų efektyvumas užfiksuotas filtro modelio darbo viduryje (ties 5 min.) ir atitinkamai 96,11 %. Geriausias NP išvalymas fiksuojamas šia frakcija filtruojant ne ilgiau kaip 15 minučių, tuomet išvalymo efektyvumas sumažėja tik iki ~ 92 %.

Sorbentai pagaminti iš antrinių žaliavų – susmulkintos naudotos padangos

a) Frakcija 0,63–1,00 mm.

Eksperimentiniuose tyrimuose kaip sorbentą naudojant susmulkintas naudotas padangas, kurių frakcija 0,63–1,00 mm, didžiausias vandens išvalymo nuo naftos produktų efektyvumas užfiksuotas filtro modelio darbo viduryje (ties 5 min.) ir atitinkamai 93,40 %. Vykstant tolesniam valymo procesui, išvalymo efektyvumas svyruoja, t.y. išvalymo efektyvumas netolygiai mažėja.

b) Frakcija 1,00–1,50 mm.

Naudojant susmulkintų padangų gumą, kurių frakcija 1,00–1,50 mm, didžiausias vandens išvalymo nuo naftos produktų efektyvumas yra filtro modelio darbo viduryje (ties 5 min.) ir atitinkamai yra lygus 94,6 %. Vykstant tolesniam valymo procesui, išvalymo efektyvumas taip pat netolygiai mažėja.

c) Frakcija 1,50–3,00 mm.

Naudojant susmulkintų padangų gumą, kurių frakcija 1,50–3,00 mm frakciją didžiausias vandens išvalymo nuo naftos produktų efektyvumas yra filtro modelio darbo viduryje (ties 5 min.) ir atitinkamai yra lygus 94,6 %. Vykstant tolesniam valymo procesui, išvalymo efektyvumas taip pat netolygiai mažėja.

Išvados

1. Efektyvus ir ekonomišką būdas nuotekoms valyti yra adsorbcinis metodas. NP šalinimo efektyvumas priklauso nuo sorbento tankio, filtravimo greičio, sorbuojančiosios medžiagos sąvybių

2. Eksperimentiniais tyrimais nustatyta, kad skirtingos kilmės ir stambumo sorbentai geba sorbuoti naftos produktus, tuo būdu mažindami jų koncentraciją vandenyje.

3. Organiniai natūralūs sorbentai yra ekologiški bei gali turėti gana didelę sorbcijos gebą, bet pasižymi blogiausiomis pakartotinio naudojimo savybėmis. Sintetiniai sorbentai pasižymi geromis sorbcijos gebomis, tačiau jie yra biologiškai neįrėnčios medžiagos. Gaminant sorbentus iš antrinių žaliavų – susmulkinus panaudotų padangų gumą atpinga asorbento kaina, jų adsorbcinė geba gali išsilaikyti daug kartų, atsiranda galimybė pakartotinai panaudoti.

4. Atlikus eksperimentinius tyrimus paaiškėjo, jog efektyviausiai naftos produktus sorbavo ceolitas (frakcija 2,00 mm): išvalymo efektyvumas užpildu naudojant šį sorbentą buvo nuo 87,51 % iki 96,11 %. Kaip sorbentą naudojant susmulkintų padangų gumos drožlės (frakcija 1,00-1,50 mm) išvalymo efektyvumas buvo

91,51 % iki 95,21 %. Kaip sorbentą naudojant siauralapę švendrą išvalymo efektyvumas buvo 91,30 % iki 94,55 %. Vanduo nuo naftos produktų geriausiai išvalomas tuomet, kai filtravimas per ceolito įkrovą vyksta ne ilgiau kaip 15 min. Tada išvalymo naftos produktų koncentracija filtrate neviršija 1 mg/l.

Literatūra

Baltrėnas, P.; Lygis, D.; Mierauskas, P.; Oškinis, V.; Šimaitis, R. 1996. Aplinkos apsauga. Vilnius: Enciklopedija. 287 p.

Baltrėnas, P.; Vaišis, V. 2007. Naftos produktų sorbentai aplinkosaugoje. Vilnius: Technika. 162 p.

Bao, M.; Wang, L.; Sun, P.; Cao, L.; Zou, J.; Li, Y. 2012. Biodegradation of Crude Oil Using an Efficient Microbial Consortium in a Simulated Marine Environment. *Marine Pollution Bulletin*.

Barkauskas, V. J. 2007. Naftos perdirbimo technologija 1. Kaunas: Technologija. 78 p.

Būvio ciklo vertinimas [interaktyvus]. 2013. [Žiūrėta 2017 m. sausio 26 d.]. Prieiga per internetą: <http://vhost.asu.lt/nm/l-projektas/-Aplinkos_tarsa/45.htm>.

Heavy metal adsorbents for storm water pollution prevention. Education and training the national shipbuilding research program. – California: San Diego, 1997, 20 p.

Staniškis, J. 2005. Integrated Waste Management: Concept and Implementation. *Aplinkos tyrimai, inžinerija ir vadyba* 33(3): 40–46.

Stone, R. W.; Fenske, M. R.; White, G. C. 1994. Bacteria Attacking Petroleum and Oil Fractions, 169–178.

Грушко Я.Н. Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах: Справочник. – Л.: Химия, 1979, 160 с.

Марков В.М. и др. Рациональное использование и очистка воды на машиностроительных предприятиях. – М.: Машиностроение, 1988, 272 с.

Северин Е.С., Алейникова Т.Л., Осипов Е.В. Биологическая химия. – Москва: Высшая школа, 2000, 210 с.

effluent treatment. Quite a high cleaning potential of *Typha angustifolia*, normally found in water bodies. Producing adsorbents from secondary raw materials is reducing the amount of waste and also protecting nature of dangerous materials. As long as the tire disposal is hot topic, the highest attention is paid to adsorbents produced from used tires. During cleaning of waste water the main side oil components are being absorbed. The processes are based on adsorption method, in which a gaseous or liquid phase of a substance (adsorbent) is accumulated on particulate material (adsorbent) surface. The study evaluated three different sorption capacity of sorbents (natural organic sorbents - *Typha angustifolia*, synthetic adsorbents - zeolites, sorbents made of secondary raw materials - shredded used tires).

Keywords: sorbents, oil products, cleaning, tire rubber powder, secondary raw materials.

RESEARCH OF WASTEWATER TREATMENT WITH SORBENTS

K.Pachtusova, I.Tetsman

Summary

One of the biggest industrial wastewater pollutants are considered to be petroleum products. Waste water treatment process is advantageously improved by different methods: chemical, physical, biological. The main occurring difficulties are the appropriate selection of sorbents and maintenance of optimal conditions in treatment plants. During the science research and practice different origin and structure sorbents are being used for