

KLAIPĖDOS UNIVERSITETAS

Jūros technologijų ir gamtos mokslų fakultetas

Inžinerijos katedra

Tomas Karolis Kerdokas

NAFTOS PRODUKTAIS UŽTERŠO VANDENS VALYMAS

Naftos ir dujų technologinių procesų studijų programos
magistro baigiamasis darbas

Darbo vadovas: prof. dr. Tatjana Paulauskienė

KLAIPĖDA, 2021

MAGISTRO BAIGIAMŲJŲ DARBŲ LYDRAŠTIS

Pildo magistro baigiamojo darbo autorius

Kerdokas Tomas Karolis

(magistro baigiamojo darbo autoriaus vardas, pavardė)

Naftos produktais užteršto vandens valymas

(magistro baigiamojo darbo pavadinimas lietuvių kalba)

Patvirtinu, kad magistro baigiamasis darbas parašytas savarankiškai, nepažeidžiant kitiems asmenims priklausančių autorių teisių, visas baigiamasis magistro darbas ar jo dalis nebuvo panaudotas Klaipėdos universitete ir kitose aukštosiose mokyklose.

Kerdokas Tomas Karolis

(magistro baigiamojo darbo autoriaus ir parašas)

Sutinku, kad magistro baigiamasis darbas būtų naudojamas neatlygintinai 5 m. Klaipėdos universiteto studijų procese.

Kerdokas Tomas Karolis

(magistro baigiamojo darbo autoriaus ir parašas)

Pildo magistro baigiamojo darbo vadovas

Magistro baigiamąjį darbą ginti

2020 12 29

(data)

leidžiu

(įrašyti – leidžiu arba neleidžiu)

prof. dr. T. Paulauskienė

(magistro baigiamojo darbo vadovo vardas, pavardė ir parašas)

Pildo katedros, kuriojančios studijų programą, administratorius (sekretorius)

Baigiamasis darbas įregistruotas katedroje.....61JG-M-BD-I.....

2021 01 08

(data)

A. Klemanskytė

(katedros sekretorės vardas, pavardė ir parašas)

Pildo katedros, kuriojančios studijų programą, vedėjas

Magistro baigiamąjį darbą ginti

2020 12 29

(data)

doc. dr. A. Senulis

(katedros vedėjo vardas, pavardė ir parašas)

Recenzentu(-ais) skiriu lekt. dr. Ž. Kryževičius, lekt. dr. A. Skaigirienė.....

(įrašyti recenzento(u) vardą, pavardę)

2020 12 29

(data)

doc. dr. A. Senulis

(katedros vedėjo vardas, pavardė ir parašas)

MAGISTRO BAIGIAMOJO DARBO LYDRAŠTIS

2021 m. sausio 08 d.
(data)

Patvirtinu, kad mano Magistro baigiamojo darbo tema *Naftos produktais užteršto vandens valymas* bendraautorius yra mano darbo vadovė prof. dr. T. Paulauskienė ir kartu dirbę asmenys. Sutinku, kad darbo rezultatai gali būti publikuojami ir naudojami tolimesniuose tyrimuose.

Studentas

(parašas)

Kerdokas Tomas Karolis

TVIRTINU:

JTGMF Inžinerijos katedros vedėjas
(parašas)

Audrius Senulis

TURINYS

ANOTACIJA.....	5
ĮVADAS	6
I. LITERATŪROS APŽVALGA.....	7
1.1. Pagrindinės nuotekų valymo technologijos	7
1.1.1. Membraninės filtracijos rūšių palyginimas.....	9
1.1.2. Nuotekų valymas naudojant jonų mainus	11
1.1.3. Nuotekų valymas naudojant flotacijos metodą	12
1.1.4. Nuotekų valymas naudojant sorbcijos metodą.....	14
1.2. Koaguliacija ir flokuliacija kaip pagrindiniai tretinio valymo metodai naftos produktais užteršto vandens valyme	15
1.2.1. Bioflokuliacijos ir biokoaguliacijos valymo metodų ypatumai	20
1.2.2. Flokuliacijai įtaką darančių veiksnių analizė	23
1.3. Lakiųjų pelenų taikymo koaguliacijos ir flokuliacijos procesuose galimybių analizė.....	25
II. TYRIMO METODIKA.....	30
2.1. Tyrimo objektas	30
2.2. Tyrimui naudojami prietaisai, indai ir medžiagos.....	30
2.3. Eksperimentinio tyrimo atlikimo metodologija	31
2.4. Cheminio deguonies suvartojimo tyrimo metodika	32
2.5. Eksperimento atlikimo schema	33
3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	35
REKOMENDACIJOS	45
IŠVADOS.....	46
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	47
PRIEDAI	54

ANOTACIJA

Šiame darbe buvo atlikta mokslinės literatūros lyginamoji analizė ir apžvalga bei tyrimas, pasitelkiant bandymo metu gautų rezultatų analizę. Darbe buvo siekiama ištirti aliuminio chlorido (AlCl_3) ir geležies chlorido (FeCl_3) koagulantų ir pelenų naudojimo efektyvumą valant žaliavine nafta užterštą vandenį. Taip pat nustatyti koagulantų technologinių parametrų įtaką valymo procese ir įvertinti galimybes pagerinti koaguliacijos procesą panaudojus pelenus.

Atlikus tyrimą buvo padaryta išvada, kad pelenai koaguliacijos procese visų pagrindinių parametrų (temperatūra, koagulianto koncentracija, nusistovėjimo laikas) amplitudėse pastebimai pagerina vandens valymo efektyvumą.

Raktažodžiai: nuotekos, vanduo, nafta, išvalymas, koaguliacija, flokuliacija, lakieji pelenai, cheminis deguonies suvartojimas, ChDS.

IVADAS

Pastaraisiais metais vis daugiau vandens telkinių yra teršiami nafta ir jos produktais. Kasmet į pasaulio vandenyną patenka apie 15 milijonų tonų naftos ir jos produktų. Iš jų apie penki milijonai tonų išsilieja transportavimo metu. Uosto akvatorijoje vyksta laivuose sukauptų nafta užterštų vandenių surinkimas ir tolimesnis valymas. Taip pat didelį naftos išsiliejimo į vandenį pavojų kelia naftos gręžinių įrengimas atviroje jūroje.

Vandenių tarša naftos produktais yra itin aktuali ekologinė problema, o nafta užterštų vandenių valymas tampa vienu iš galimų jos sprendimo būdų. Labai svarbu naftos produktus visiškai pašalinti iš nafta užterštų vandenių arba kiek įmanoma sumažinti jų koncentraciją, kad nebūtų viršijama leistina naftos produktų koncentracija nuotekose. Pagal Lietuvoje galiojantį paviršiaus vandenių nuotekų tvarkymo reglamentą, metinis į aplinką išleidžiamų paviršiaus nuotekų užterštumas negali būti didesnis nei 5 mg/l.

Koaguliacija ir flokuliacija yra pagrindiniai procesai siekiant iš nuotekų pašalinti suspenduotas kietąsias daleles ir naftos produktus. Paprasti koagulantai yra metalų druskos, o flokuliantai – sintetiniai organiniai polimerai. Šios medžiagos vertinamos dėl didelio našumo, mažos kainos, paprasto naudojimo, prieinamumo ir efektyvumo.

Šiame darbe analizuojama papildoma priemonė nafta užterštų vandenių valymui koaguliacijos metu – pelenų panaudojimas. Manoma, kad dėl savo komponentinės sudėties pelenai gali pagerinti ir pagreitinti koaguliacijos procesą.

Šio darbo tikslas – įvertinti žaliavine nafta užteršto vandens valymo galimybes panaudojant koaguliantus ir pelenus.

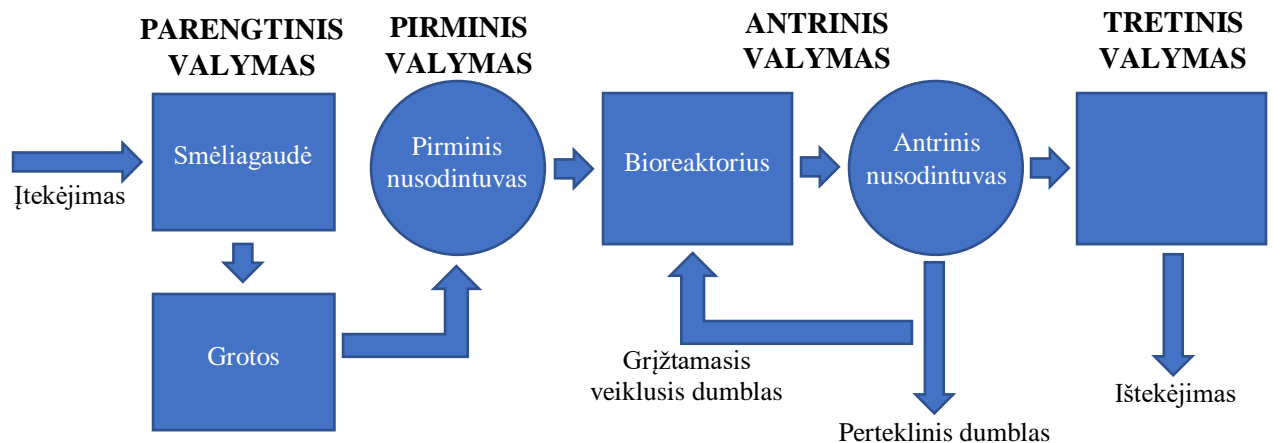
Darbo uždaviniai:

1. Išnagrinėti naftos produktais užteršto vandens valymo technologijas ir įrenginių veikimo principus.
2. Ištirti aliuminio chlorido (AlCl_3) ir geležies chlorido (FeCl_3) koagulantų ir pelenų naudojimo efektyvumą valant žaliavine nafta užterštą vandenį.
3. Ištirti technologinių parametrų (koagulantų koncentracija, nusistovėjimo laikas, temperatūra, pelenų kiekis) įtaką nafta užteršto vandens valymo efektyvumui.
4. Pateikti praktines rekomendacijas nafta užteršto vandens valymui, parenkant optimalius parametrus koaguliacijos procese ir įvertinti galimybes pagerinti koaguliacijos procesą panaudojus pelenus.

I. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Pagrindinės nuotekų valymo technologijos

Nuotekų valymas – tai sudėtinė nuotekų tvarkymo dalis. Nuotekų tvarkymo procesas susideda iš surinkimo, nuotekų pristatymo į valymo vietą, paties valymo, duomenų apskaitos, mėginių tyrimo, nuotekų išleidimo ir valymo metu susidariusių atliekų (įskaitant dumblą) tvarkymo. Svarbiausi nuotekų tvarkymą Lietuvoje reglamentuojantys teisės aktai yra: Lietuvos Respublikos aplinkos apsaugos įstatymas, Nuotekų valymo įrenginių taikymo reglamentas ir Nuotekų tvarkymo reglamentas. Teršalai sudaro tik 0,1 % visų nuotekų, o likusią dalį sudaro vanduo. Siekiant, kad nuotekos, patekusios į vandens telkinius, jų neužterštų ir nedarytų neigiamo poveikio jų ekologiškai būklei, yra naudojami nuotekų valymo įrenginiai. Dėl netinkamų veikliojo dumblo savybių, per mažų valymo įrenginių talpų tūrio ir nuolat augančių hidraulinių apkrovų vis dažniau nuotekų valymo įrenginiai nebepajėgia išvalyti nuotekų iki nustatytų teršalų išvalymo reikalavimų lygio (Ramalho, 2014). Nuotekų valymo procesai skirstomi į keturis pagrindinius etapus: parengtinis valymas, pirminis valymas, antrinis valymas ir tretinis valymas (1 pav.).



1 pav. Pramoninių nuotekų valymo stadijos (Ramalho, 2014, iš anglų kalbos išversta darbo autoriaus)

Pirmojo etapo (parengtinio valymo) metu iš nuotekų yra pašalinamos pludrios arba nusėdančios medžiagos kaip, pavyzdžiui, naftos produktai, riebalai ar smėlis. Šio valymo proceso metu nuotekos paruošiamos vėlesniems etapams. Parengtiniam valymui pasitelkiamos smėliagaudės arba grotos, kad galinčios užkimšti vamzdinius ar sugadinti valymo įrangą medžiagos būtų pašalintos iš nuotekų (Radzevičius ir kt., 2008).

Sekantis etapas – pirminis valymas, kuris dar vadinamas pirminiu nusodinimu. Šio etapo metu atskiriamos sėdančiosios priemaišos. Iš paruoštų nuotekų pirminių nusodintuvų pagalba yra pašalinamos nuosėdos. Pirminio nusodinimo procese įtekančių nuotekų biocheminis deguonies suvartojimas sumažinamas apie 30 procentų (Kirjanova, 2014).

Antrinio arba kitaip biologinio valymo tikslas pašalinti tirpias organines priemaišas. Antrinis nuotekų valymas skirstomas į dvi grupes: dirbtinėmis sąlygomis veikiančios procesai arba veikiančios pusiau gamtinėmis sąlygomis (pvz., biologiniai tvenkiniai ar grūntinės filtracijos įrenginiai). Aerobinis nuotekų valymo metodas, kurio metu naudojamas veiklusis dumblas, tampa vis populiarenis. Naudojant šį valymo metodą antriniuose nusodintuvuose yra šalinamas fosforas ir azotas (Ramalho, 2014, Radzevičius ir kt., 2008).

Vienas iš populiariausių ir pažangiausių valymo būdų yra tretinis nuotekų valymas, kuris gali būti naudojamas tik atlikus biologinį nuotekų valymą. Tretinis nuotekų valymas yra paskutinis etapas, jeigu, atlikus pirminį ir antrinį valymą, teršalų koncentracija vis dar viršija leistinas normas. Atlikus visus nuotekų valymo etapus jos gali būti naudojamos pakartotinai.

Analizuojant atskirus tretinio nuotekų valymo metodus yra randama tiek teigiamų, tiek neigiamų aspektų. Visų šių valymo metodų paskirtis - išvalyti tokius naftos produktus kaip emulsijos, kurių nepavyko išvalyti pirminio ir antrinio valymo sistemose (separatoriuose). Emulsija yra apibrėžiama kaip dviejų ar daugiau nemišimų skysčių koloidas, kurio skystyje yra mažesnių nei 20 mm dalelių (Nadzeikiene, 2012).

Teorijoje yra išskiriami keli pagrindiniai emulsijos susidarymo būdai (Nadzeikiene, 2012):

- panaudojant energiją (siurbiant, maišant ar kitaip suteikiant mechaninę energiją);
- panaudojant emulsiklius:
 - panaudojant tam tikrų organinių priemaišų;
 - įtraukiant muilo ar ploviklių, kurie emulsifikuoja skysčius;
 - labai sumažinus naftos atskyrimą naudojant gravitacijos jėgą. Toks procesas pramonėje dažnai naudojamas siekiant išvengti sluoksniavimosi skiedžiant naftos produktus vandeniui.
- keičiant temperatūros parametrus – kai kurie organiniai junginiai gali emulsifikuotis esant aukštomis arba žemoms temperatūroms.

Taip pat yra išskiriami trys pagrindiniai emulsijų suardymo metodai:

- cheminiai;
- elektriniai;
- fizikiniai.

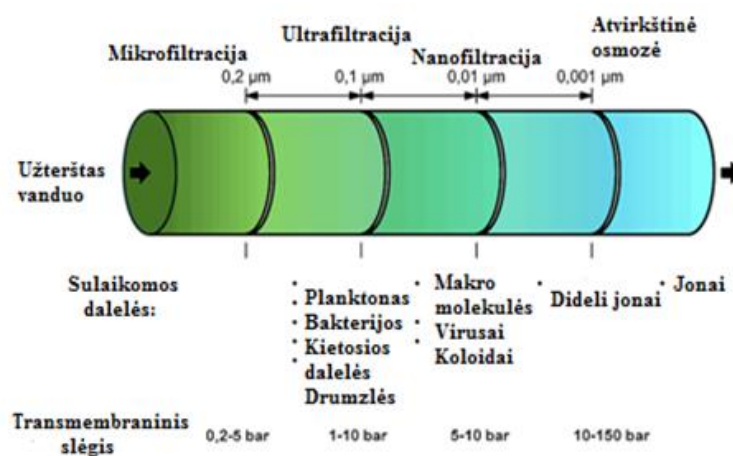
Atlikus antrinį valymą, būtina pašalinti likusius teršalus. Tam naudojamas tretinis valymas, kuriam gali būti pasitelkiamos membraninės technologijos, jonų mainai, adsorbicija, flotacija (su ištirpintais oro burbuliukais), cheminis valymo metodas (koaguliacija / flokuliacija) bei jų kombinacijos. Šiuo metu daug dėmesio skiriama elektrocheminėms technologijoms panaudojant ultragarso privalumus. Šie metodai pasižymi praktiškumu ir saugumu tiek žmogui, tiek aplinkai, taip pat nedideliais kaštais (Amuda, Alade, 2006).

Žemiau pateiktuose skyriuose bus trumpai apžvelgtos visos šios technologijos.

1.1.1. Membraninės filtracijos rūšių palyginimas

Membraninė filtracija yra vienas iš brangiausių ir sudėtingiausių nuotekų valymo metodų, kurio pagalba galima pasiekti aukštus valymo rodiklius. Naudojant šį metodą, nuotekos valomos pusiau laidžia membrana, kuri geba sulaikyti teršalus atsižvelgiant į jų chemines ar fizines savybes. Siekiant didesnio valymo efektyvumo, membranos naudojamos kartu su kitais nuotekų valymo metodais, jas pasitelkiant paskutinėje valymo stadijoje (Ismail ir kt., 2019). Šioje nuotekų valymo stadijoje gali būti naudojami net keli skirtingi membranų tipai, siekiant visų pirma pašalinti stambesnes daleles, o vėliau – smulkesnes. Tokios sudėtinės sistemos leidžia prailginti membranų eksploataciją ir pasiekti kaštų ekonomiją, sumažinant įrangos kainą (Zhong ir kt., 2003).

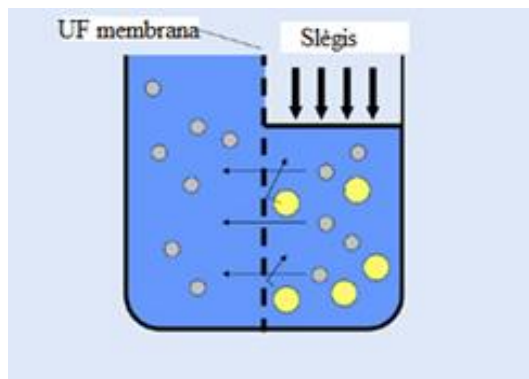
Mokslinėje literatūroje yra išskiriamos keturios membraninės filtracijos rūšys atsižvelgiant į valomų dalelių dydį: mikrofiltracija (sulaiko iki 0,2 μm diametro daleles), ultrafiltracija (sulaiko iki 0,1 μm diametro daleles), nanofiltracija (sulaiko iki 0,01 μm diametro daleles) ir atvirkštinė osmozė, sulaikanti iki 0,001 μm diametro daleles (2 pav.) (Ismail ir kt., 2019).



2 pav. Membraninės filtracijos rūšys, atsižvelgiant į valomų dalelių dydį (Ismail ir kt., 2019, iš anglų kalbos išversta darbo autoriaus)

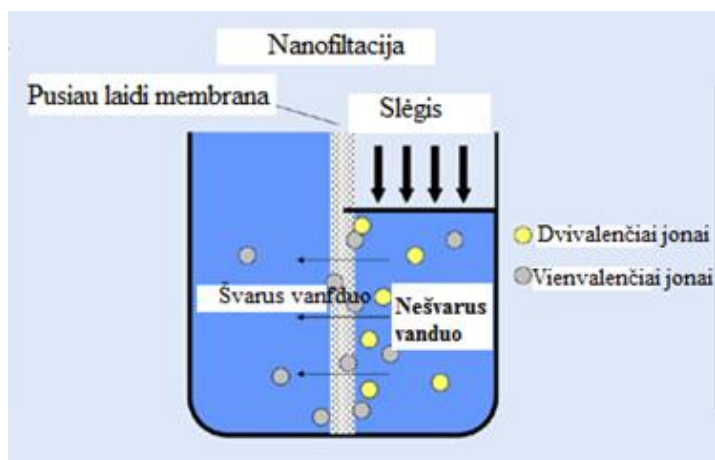
Atvirkštinė osmozė šiame darbe nėra nagrinėjama, nes šis valymo metodas dažniausiai naudojamas ruošiant geriamąjį vandenį. Nuotekų valymui pasitelkiami pigesni ir didelių investicijų nereikalaujantys metodai.

Mikrofiltracijos valymo metodas remiasi proceso metu sukuriamu hidrostatiniu slėgiu. Jo pagalba nuotekos stumiamos pro membraną, kad tirpiklis būtų atskirtas nuo tirpinio (3 pav.). Naudojantis šiuo metodu iš nuotekų pašalinamos nuo 10 μm iki 0,02 μm diametro dalelės ir mikroorganizmai. Dažniausiai šis metodas naudojamas iš gamybiniuose procesuose susidariusių nuotekų pašalinti mielių bakterijas, riebalus, kietąsias daleles ir smulkias dulkes (Harrison, 2015, Laris, 2010). Mikrofiltracija skirstoma į aklinają (angl. *dead-end*) ir kryžminio srauto (angl. *crossflow*). Kryžminio srauto filtracija dažniau naudojama valyti nuotekas, turinčias daug suspenduotų kietųjų dalelių. Mikrofiltracijos veikimo principas paremtas, kad membranos reguliariais intervalais yra praplaunamos atbuline srove arba naudojant mechaninius ar cheminėmis reakcijomis paremtus plovimo metodus (Harrison, 2015, Laris, 2010). Tiek mikrofiltracijoje, tiek ultrafiltracijoje naudojamų membranų praplovimui gali būti naudojamas chemiškai patobulintas valymas (Laris, 2010).



3 pav. Mikrofiltracijos ir ultrafiltracijos veikimo principas (Harrison, 2015 , iš anglų kalbos išversta darbo autoriaus)

Ultrafiltracijos metodas veikia tokiu pat principu kaip ir mikrofiltracija – būna sukuriama slėgio jėga ir tokiu būdu yra atskiriami teršalai. Taip pat šis valymo metodas panašus į mikrofiltraciją, nes procesas priklauso nuo valomų dalelių ir jų dydžio. Metodas gali būti tinkamas biomolekulėms, bakterijoms, virusams, polimerams, koloidinėms dalelėms ir cukraus molekulėms sulaikyti (3 pav.) (Harrison, 2015, Laris, 2010). Šis valymo metodas dažniausiai naudojamas membraniniuose bioreaktoriuose. Membraniniuose bioreaktoriuose, derinant valymą membranomis ir naudojant veiklųjį dumblą, galima sumažinti valymo įrenginių plotą ir pagerinti nuotekų valymo kokybę (Kimberly, 2015).

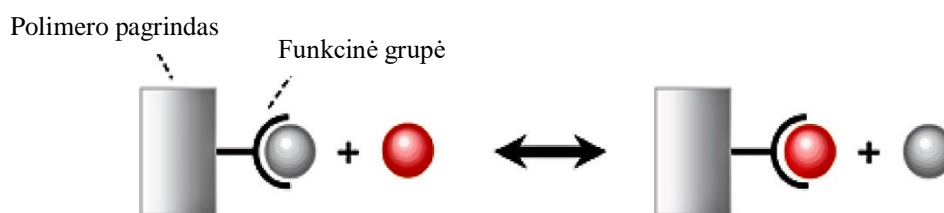


4 pav. Nanofiltracijos veikimo principas (Harrison, 2015, iš anglų kalbos išversta darbo autoriaus)

Nanofiltracijos procesas yra artimas atvirkštinei osmozei ir ultrafiltracijai. Naudojamas aukštas arba vidutinis slėgis. Nanofiltracija vykdoma panaudojus membraną, kuri yra skirta divalenčiams ir didesnių valentingumų jonams pašalinti, nes per membraną sugeba prasiskverbti tik mažos organinės molekulės, o didelės molekulinės masės organiniai junginiai būna sulaikyti membranoje (4 pav.) (Kimberly, 2015). Membranos, kurios pasižymi geresniu cheminiu atsparumu, būna dažniau naudojamos geriamojo vandens ruošimui, taip pat farmacijos srityje, retai – nuotekų valymui (Harrison, 2015, Laris, 2010). Veikimo principas visų skirtingų membraninių filtracijų yra praktiškai toks pat, tačiau visų tipų pritaikymas turi savų plusų ir minusų.

1.1.2. Nuotekų valymas naudojant jonų mainus

Tretinis nuotekų valymo metodas, kuris remiasi jonų mainais, yra vadinamas jonų mainų metodu. Šis procesas vyksta, kai per kietą adsorbentą leidžiamos nuotekos, kur vienodo krūvio jonai mainosi su tokio pat krūvio jonais nuotekose ir tuomet teršalai lieka adsorbuojančioje medžiagoje (5 pav.) (Mazille, Spuhler, 2019).



5 pav. Jonų mainų metodo pavyzdys (Mazille, Spuhler, 2019, iš anglų kalbos išversta darbo autoriaus)

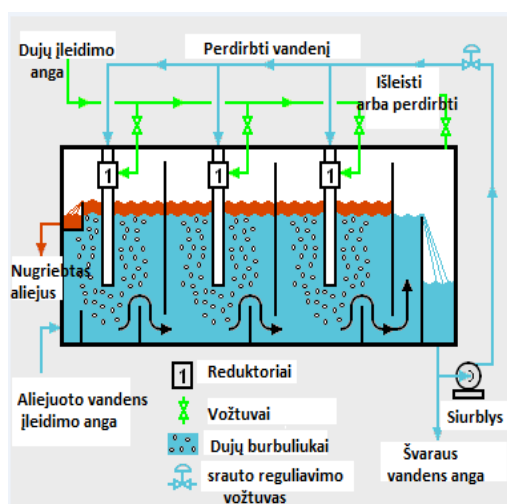
Viena iš pagrindinių jonų mainų sudedamųjų dalių – mikroporų mainų derva. Ji yra pilna lengvai išsilaikančių tirpalų. Nuotekoms praėjus sorbentą, jonai būna prisijungti prie dervos rutuliukų ir taip

išlaisvina medžiagas esančias tirpale. Praėjus tam tikram laiko tarpui, įkrova tampa persotinta ir tuomet reikalingas regeneravimas arba perkrovimas. Svarbu paminėti, kad tirpios ir organinės medžiagos turi būti pašalintos nuotekoms dar nepatekus į jonų mainų technologinius įrenginius, pirminėje ir antrinėje vandens valymo stadijoje. Tokiu būdu būna sumažinama apkrova įtekėjimo trakte jonų mainų įrenginyje (Skipton ir kt., 2008).

Šio metodo plusai, kad tai yra technologija, labiausiai tinkanti netirpių neorganinių jonų pašalinimui, taip pat nesunkiai atliekamas regeneracijos procesas ir nėra reikalingos didelės pradinės investicijos. Trūkumai, kad sunkiai pašalina bakterijas, taip pat vykdant regeneraciją, druskingos nuotekos būna išleidžiamos į aplinką ir per ilgą eksploatacijos laiką susidaro dideli kaštai (Mazille, Spuhler, 2019).

1.1.3. Nuotekų valymas naudojant flotacijos metodą

Labiausiai paplitęs pramoninių nuotekų valymo metodas yra oro prisotinta flotacija – DAF (angl. *diffused air flotation*). Flotacijos metodas naudojamas netirpioms ir sunkiai savaime nusėdančioms priemaišoms pašalinti. Jos metu šalinamos suspenduotos kietosios dalelės, naftos produktai ir kiti teršalai (Lawrence ir kt., 2010). Valant šiuo metodu dalis nuotekų slėgio pagalba yra prisotinamos deguonimi. Prisotintas deguonimi skystis vėliau per redukcinių vožtuvų patenka į flotacinę kamerą. Pasikeitus slėgiui, susidaro maži (10–120 μm) oro burbuliukai. Jie prikimba prie naftos taip sumažindami tankį ir padidindami jos plūdrumą. Vėliau pakyla į skysčio paviršių taip pašalindami naftos lašelius (6 pav.).



6 pav. Flotacijos proceso principinė schema (Lawrence ir kt., 2010, iš anglų kalbos išversta darbo autoriaus)

Flotacijos valymo metodas yra absorbcinio burbulinio atskyrimo rūšis, kuri pagrįsta teršalų junginių išplukdymu nuotekų paviršiuje, suformuojant koncentruotą produktą (Lawrence ir kt., 2010). Naudojant flotatorių ženkliai pagreitinami procesai, kurie vyksta nusodintuve, t. y. greičiau išvalomos pludrios ar nusėdančios dalelės. Flotacijos proceso sparta tiesiogiai priklauso nuo bendro oro burbuliukų paviršiaus ploto, todėl kuo didesnis kontakto su išskiriama medžiaga plotas, tuo flotacija vyksta greičiau (Sena ir kt., 2008). Tinkamas koaguliacijos panaudojimas flotacijos procese leidžia efektyviau pašalinti naftos teršalus. Koaguliacijai aktyvuoti naudojami cheminiai junginiai padeda susidaryti dalelių junginiams, o jų hidrofobinės savybės leidžia lengviau atskirti vandenį ir naftos produktus DAF procese. Naudojant flotaciją nuotekose įmanoma išvalyti naftos produktus, riebalus, smulkias kietąsias daleles (didesnes nei 0,01 mm), skalbiklius ir įvairius dumblo mišinius.

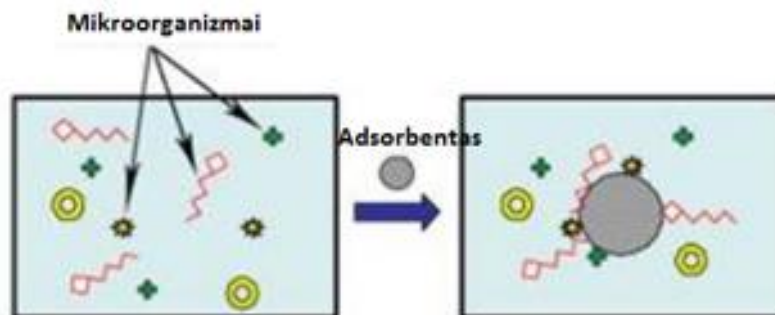
Flotacijos mechanizmui darantys įtaką veiksniai:

- DAF procesą labiausiai skatina trivalentės metalų druskos (FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$). Flotacijos bandymuose, kuriuos atliko Al-Shamrani, A. James, H. Xiao, nustatyta, kad pH 8 yra optimalus, kai naudojamas trivalentės geležies sulfatas (Al-Shamrani, James, Xiao, 2012).
- DAF procesą dažnai sustiprina organiniai ir neorganiniai polimerai (anijoniniai ir katijoniniai). Šių junginių koncentracija paprastai svyruoja nuo 100 mg/l iki 500 mg/l. Priklausomai nuo naudojamų medžiagų, nuotekų pH turėtų būti pakoreguotas: pH 5,5-6,5 tinkamiausias naudojant aliuminio junginius, pH 4,5-5,5 – naudojant geležies junginius. Sieros rūgštis arba natrio hidroksidas gali padėti pakoreguoti pH (Al-Shamrani, James, Xiao, 2012).
- Tiekiamo oro kiekis. Oro burbuliukus galima sukurti įvairiais būdais, tokiais kaip:
 - Vakuume aktyvuotomis ištirpusiomis dujomis. Naudojant šį metodą naftos produktais užterštos nuotekos yra prisotinamos deguonimi pasinaudojant atmosferos slėgiu. Flotacijos procese sudarius vakuumo sąlygas iš tirpalo išsiskiria deguonis, todėl šiame procese itin svarbu reguliuoti jo kiekį.
 - Per panardintą difuzorių įpurškiant orą. Šis būdas leidžia pagaminti itin smulkius burbuliukus tiesiogiai naftos produktais užterštos nuotekose.
 - Esant aukštam slėgiui ištirpinant deguonį nedideliame švaraus vandens kiekyje ir išleidžiant burbuliukus į normalaus slėgio nuotekas. Šis būdas dažnai taikomas DAF procese. Įprastai esant 4-6 atmosferų slėgiui nedidelis švaraus vandens kiekis prisotinamas deguonimi. Prieš patenkant į flotacijos rezervuarą šis vanduo sumaišomas su nuotekomis. Dėl perteklinio slėgio formuojasi maži oro burbuliukai.

1.1.4. Nuotekų valymas naudojant sorbcijos metodą

Kietosios arba skystosios agregatinės būsenos sorbentas sugeria kitas medžiagas į save. Sorbatu vadinama sugeriamoji skysta arba kietą medžiaga, o sugeriančioji medžiaga vadinama sorbentu.

Sorbicija yra skirstoma į du skirtingus atvejus: adsorbiciją ir absorbciją. Tarpfaziniame paviršiuje vyksta adsorbicija: dujos - skystis; skystis I - skystis II (jie nesimaišo); dujos - kietas kūnas; skystis - kietas kūnas. Adsorbentu vadinama medžiaga, kuri paviršiumi adsorbuoja kitos medžiagos jonus arba molekules.



7 pav. Adsorbicijos metodas pasirenkant adsorbentu aktyvuotą anglį (David ir kt., 2006, iš anglų kalbos išversta darbo autorius)

Gerai adsorbentai yra visos kietos medžiagos, turinčios didelį paviršiaus plotą: silikagelis, aktyvintoji anglis, moliai, visi zoliai, aliuminio oksidas (David ir kt., 2006). Imant, kaip pavyzdį, 1 g aktyvintos medžio anglies bendras paviršiaus plotas yra 900-1000 m², todėl aktyvintoji medžio anglis puikiai veikia kaip adsorbentas ir sugeba adsorbuoti daugelį skysčių, dujų, ištirpusių medžiagų ir garų (7 pav.). Absorbicija vadinamas procesas, kai adsorbicija, kuri prasidėjo paviršiuje prasiskverbia į adsorbento vidinius sluoksnius. Šie metodai naudojami dažikliais, aromatiniais junginiais taip pat elektrolitais užterštoms nuotekoms valyti.



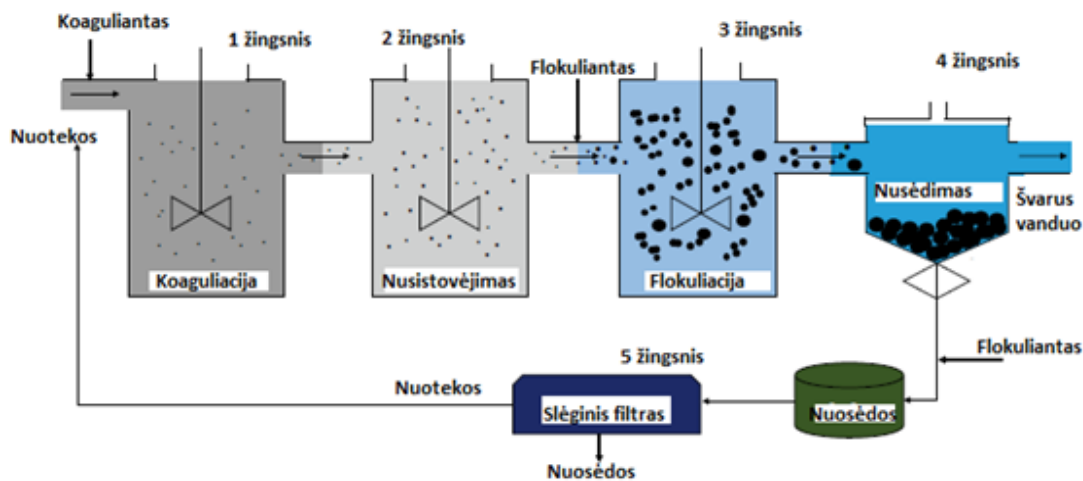
8 pav. Granuliuotos (kairėje) ir miltelių pavidalo (dešinėje) aktyvintosios anglies vaizdas (Activated Carbon Aces Environmental Solutions, 2016)

Nuotekų valymui dažniau naudojama granuluota aktyvintoji anglis (8 pav.), kadangi ji geba sugerti tirpias medžiagas.

Naudojant aktyvintąją anglį nuotekų valymo efektyvumas yra labai pagerinamas ir būna pašalinami nepoliariniai organiniai teršalai, taip pat efektyviai šalinami neorganiniai teršalai (nedideli kiekiai) (Chaudhary ir kt., 2015). Įvykus terminiai anglies regeneracijai, būna sunaikinamas atliekų adsorbuotas tirpinys. Sistema, naudojant šį metodą yra lanksti, taip pat leidžia staigų jos įjungimą arba išjungimą. Šis metodas yra lengvai įdiegiamas, o priežiūra – nebrangi (Activated Carbon Aces Environmental Solutions, 2016). Vienas iš anglies trūkumų yra tas, kad labai tirpūs organiniai arba mažos molekulinės masės junginiai nebūna pašalinami. Taip pat yra ribojami žemos organinės koncentracijos teršalai (< 5 proc.) bei žemos neorganinės koncentracijos teršalai (< 1 proc.). Sąnaudos yra sąlyginai didelės, nes eksploatacija dėl brangių anglinių sistemų yra labai brangi. Taip pat turi būti vykdomos anglies regeneracijos, kitaip yra susiduriama su kita problema – anglies utilizavimu (Chaudhary ir kt., 2015).

1.2. Koaguliacija ir flokuliacija kaip pagrindiniai tretinio valymo metodai naftos produktais užteršto vandens valyme

Koaguliacija ir flokuliacija yra du vandens valymo būdai, pramonėje dažnai taikomi kietųjų medžiagų šalinimui, vandens skaidrinimui, geriamojo vandens valymui, nuotekų nukenksminimui, tikslinių medžiagų, pvz., fosfatų, naftos produktų, spalvos ir kvapo, kietųjų medžiagų valymo, dumblo tirštinimo ir kalkių šalinimo procesams. Kiti panaudojimo būdai apima vertingų produktų, tokių kaip baltymai ir mikrodumbliai, regeneravimą. Koaguliacija ir flokuliacija apima cheminius reagentus, kurie palengvina suspenduotų ir koloidinių dalelių pašalinimą. Tai dažnai yra pirmasis kietųjų dalelių atskyrimo nuotekų valymo įrenginiuose etapas, vadinamas parengtinio valymo etapu. Nepaisant to, koaguliacijos ir flokuliacijos procesai taip pat gali būti taikomi kaip pagrindinis valymas. Valant nuotekas koaguliacija ir flokuliacija vyksta dviem pagrindiniais nuosekliais etapais (9 pav.) – destabilizavimas ir agregavimas (Lichtfouse, 2019).



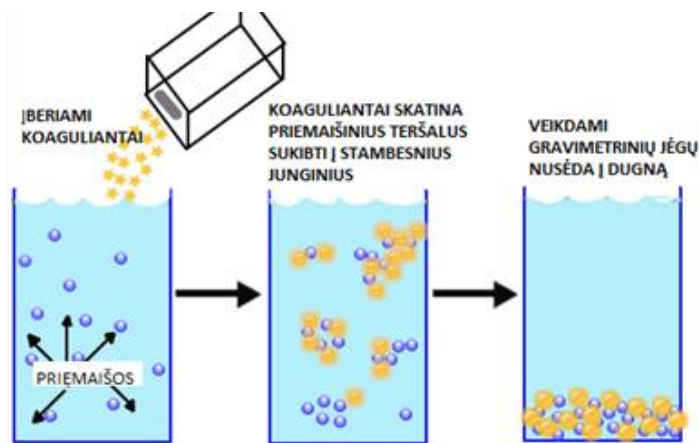
9 pav. Koaguliacija ir flokuliacija, kaip pagrindinis nuotekų valymas (Lichtfouse, 2019, iš anglų kalbos išversta darbo autoriaus)

Koaguliacijos ir flokuliacijos procesai sujungia netirpias daleles, pvz., kietąsias medžiagas ir koloidus, ištirpusias organines medžiagas, neorganinius junginius ir mikroorganizmus į didelius junginius, taip palengvindami jų pašalinimą vėlesnėse nusistovėjimo ir filtravimo stadijose (Bratby, 2006; Vajihinejad ir kt., 2019). Koaguliacija ir flokuliacija taip pat yra pagrindiniai nuosėdų sausinimo procesai. Svarbu pabrėžti, kad nuosėdos yra pagrindinis iššūkis vandens valymo pramonei, ypač jų kiekio sumažinimas. Nuosėdų sausinimas suskaido nuosėdas į skystus ir kietus komponentus, siekiant sumažinti atliekų kiekį ir ekonomiškumą šalinant ar perdurbant. Yra dvi pagrindinės komercinių cheminių medžiagų klasės, naudojamos koaguliacijai (neorganiniai) ir flokuliacijai (organiniai). Iš neorganinių galima paminėti mineralinius priedus, hidrolizuojančias metalų druskas, iš anksto hidrolizuotus metalus ir polielektrolitus. Organiniams flokulantams priskiriami katijoniniai ir anijoniniai polielektrolitai, nejoniniai polimerai, amfoteriniai ir hidrofobiškai modifikuoti polimerai ir kiti natūraliai randami flokulantai (Bratby, 2006; Bolto ir Gregory, 2007). Koaguliaciją daugiausia sukelia metalų druskos. Paprastieji metalų koagulantai skirstomi į dvi kategorijas: aliuminį ir geležį. Labiausiai paplitę koagulantai yra aliuminio sulfatas, paprastai žinomas kaip alūnas, poli aliuminio chloridas (PAC), geležies chloridas, geležies sulfatas ir polimerinis geležies sulfatas (PFS). Jų katijonai prisideda prie koloidinio destabilizavimo, nes jie specialiai sąveikauja ir neutralizuoja neigiamai įkrautus koloidus (Stechemesser ir Dobijš, 2005; Bratby, 2006). Jų dažną pasirinkimą lemia ne tik jų efektyvumas, bet ir jų prieinamumas bei mažos kainos. Pažymėtina, kad poli elektrolitų flokulantai paprastai yra linijinės arba šakotos organinės makromolekulės. Šios medžiagos gali būti sintetinės arba natūralios kilmės. Sintetinės makromolekulės gaminamos naudojant įvairius monomerus, tokius kaip

akrilamidas, akrilo rūgštis arba dimetildialilamonio chloridas. Tuo tarpu natūraliai atsirandantys polimerai yra krakmolas, celiuliozės, alginatai, dervos ir kiti augalų dariniai.

Pagrindiniai flokulantai, naudojami pramonėje, yra produktai, pagaminti iš poliakrilamido, tokie kaip nejoniniai poliakrilamidai, anijoniniai akrilamido – akrilato kopolimerai, iš dalies hidrolizuoti poliakrilamidai, katijoniniai dimetildialilamonio chloridai ir dimetildialilamonio jono su akrilamidu kopolimerai (Bakar, Halim, 2013). Pagrindinis jų pranašumas yra gebėjimas gaminti dideles, tankias, kompaktiškas flokules / dribsnius, kurie yra stipresni ir pasižymi geromis nusėdimo savybėmis, palyginti su gautais koaguliacijos būdu. Polimerinius organinius flokulantus taip pat lengva valdyti ir jie iš karto tirpsta vandeninėse sistemose. Jie sumažina nuosėdų kiekį. Nepaisant to, sintetinių koagulantų ir flokulantų naudojimas kelia aplinkos ir sveikatos problemų. Pavyzdžiui, pagrindinės problemos yra didelio kiekio nuodingų nuosėdų gamyba, mažas biologinis skaidumas, vandens tarša metalais, kurie gali kelti grėsmę žmonių sveikatai, pvz., aluminio druskos yra susijusios su Alzheimerio liga ir akrilamido oligomerų dispersija, o tai kelia pavojų sveikatai, nes akrilamido monomeras yra kancerogeninis ir neurotoksiškas žmonėms (Salehizadeh ir kt., 2018).

Koaguliacija – valymo būdas, kai pasitelkiant tam tikrus reagentus (koagulantus) yra šalinamos smulkios netirpios priemaišos. Koagulantai skatina teršalus susijungti (koaguluoti) į didesnius junginius, kurie veikiami gravitacinių jėgų geba nusėsti ant dugno (10 pav.). Koaguliacijos greitis didėja didėjant temperatūrai, maišant nuotekas, taip pat į mišinį pridedant koagulantų (Farajnezhad, Gharbani, 2012).



10 pav. Koaguliacijos proceso principinė schema (Farajnezhad, Gharbani, 2012, iš anglų kalbos išversta darbo autoriaus)

Cheminiai koagulantai, naudojami nuotekų valymui, skirstomi į dvi pagrindines šeimas: organines ir neorganines. Organiniai koagulantai paprastai naudojami kietųjų medžiagų ir skysčių atskyrimui ir dumblo susidarymui.

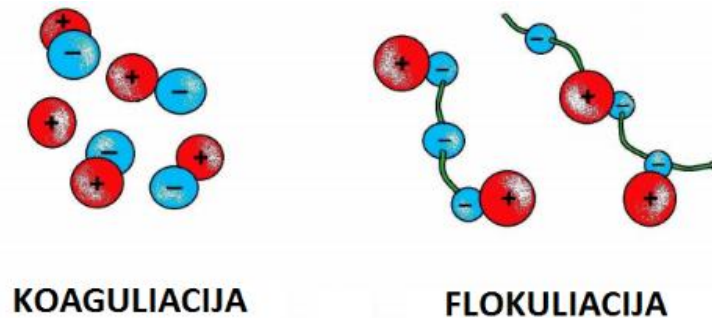
Organiniai preparatai yra pagrįsti šiomis cheminėmis medžiagomis:

- poliaminai, pvz., polidiallometimeto amonio chloridas (polyDADMAC) – plačiausiai naudojama organinių koagulantų klasė, kuri veikia vien tik įkrovos neutralizavimo būdu. Poliaminai veiksmingai valo didesnio drumstumo žaliavinį vandenį ir nuotekas.
- melamino formaldehidai ir taninai – koaguliuoja koloidinę medžiagą vandenyje ir sugeria organines medžiagas, tokias kaip aliejus ir tepalai. Šių koagulantų pasirinkimas ypač tinka šalinti iš nuotekų pavojingą dumblą (Kingsley, 2019).

Neorganiniai koagulantai yra efektyvūs ir tinkami daugeliui vandens telkinių ir nuotekų vandens valymui. Jie yra ypač veiksmingi žaliaviniame vandenyje, kurio drumstumas yra mažas, ir dažnai tokį vandenį valo pasitelkiant organinius koaguliantus. Įdėjus į vandenį, neorganiniai koagulantai sudaro aliuminio arba geležies nuosėdas. Jie sugeria vandenyje esančias priemaišas, kurios padeda valyti vandenį. Šis procesas vadinamas flokuliu / dribsnių šalinimo mechanizmu. Neorganinių koagulantų pavyzdžiai yra:

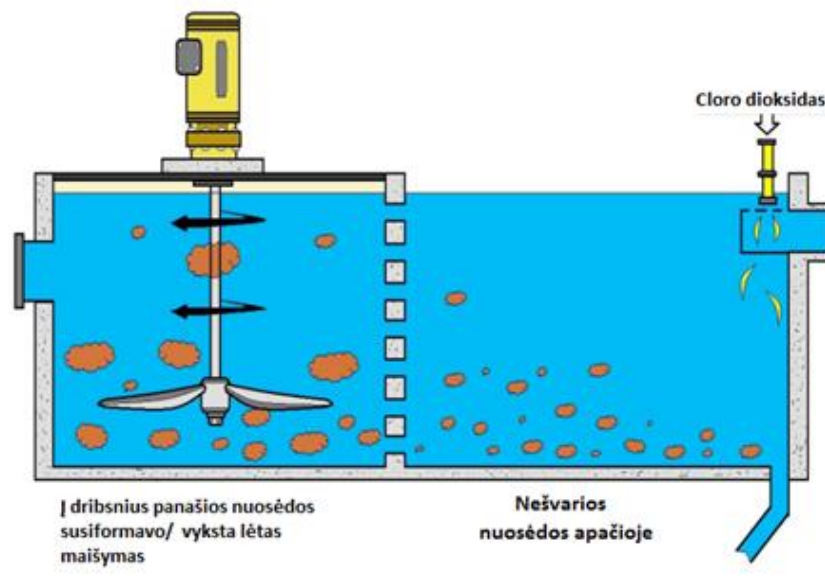
- aliuminio sulfatas – viena iš dažniausiai naudojamų vandens valymo cheminių medžiagų pasaulyje, nepaisant to, kad ji yra pavojinga sveikatai. Aliuminis yra gaminamas kaip skystis kurio kristalinė forma yra dehidratuota;
- aliuminio chloridas – antras pasirinkimas, nes jis yra brangesnis, pavojingesnis ir esdinantis. Aliuminio chloridas paprastai tiekiamas tirpalo pavidalu, kuriame yra 20 % Al_2O_3 , kurio pH ir tankis yra atitinkamai maždaug 2,5 ir 1300 kg/m^3 . Jis plačiai naudojamas dumblo naikinimui ir dažnai apibūdinamas kaip geras bendrosios paskirties kondicionierius. Dėl hidrolizės metu išsiskiriančios druskos rūgšties (HCl) tirpalus reikia laikyti panašiomis sąlygomis kaip geležies chloridą (Kingsley, 2019);
- polialiumino chloridas (PAC). Šis koaguliantas yra palyginti naujas produktas, sukurtas Japonijoje. Jis iš dalies yra hidrolizuotas aliuminio chloridas, kuriame yra nedidelis sulfatų kiekis. Rezultatai, gauti naudojant šį koaguliantą, yra lygiaverčiai aliuminio sulfato naudojimui kartu su polielektrolitu, nors nėra tiksliai suprantama nei tiksli produkto cheminė prigimtis, nei geresnė jo veikimo priežastis. Maždaug pusė dozės reikalinga drumstumui pašalinti, tačiau daugmaž tokia pati dozė kaip aliuminio sulfato reikalinga spalvų pašalinimui iš nuotekų. Todėl tais atvejais, kai nuotekos daugiausia drumzlinos, šio koagulianto naudojimas gali ženkliai sumažinti dumblo šalinimo problemas. Polialiumino chloridas tiekiamas kaip skystis, kurio ekvivalentas yra 10 % Al_2O_3 . Praskiesti 0,4-3 % koncentracijos tirpalai rodo lėtą hidrolizę;

- trivalentės geležies sulfatas ir geležies sulfatas – dažniau naudojamas trivalentės geležies sulfatas, tačiau geležies sulfatas yra naudojamas kai reikia perteklinių tirpių geležies jonų arba suaktyvinti redukciją. Geležies koagulantai veikia panašiai kaip aliuminio koagulantai, tačiau kaina gali skirtis priklausomai nuo vietinio tiekimo šaltinio (Bakar, Halim, 2013);
- geležies chloridas – pigiausias neorganinis koaguliantas, nes jis susidaro kaip plieno gamybos atliekos. Tačiau tai yra daugiausiai ėsdinantis ir labai pavojingas koaguliantas, o jo naudojimas apsiriboja įrenginiais, kurie yra saugiai tvarkomi (Kingsley, 2019).



11 pav. Koaguliacijos ir flokuliacijos skirtumai (Kingsley, 2019, iš anglų kalbos išversta darbo autoriaus)

Flokuliacija yra koaguliacijos rūšis, kai yra naudojamas polimerinis koaguliantas ir susidaro į dribsnius panašios nuosėdos (11 pav.) (Kingsley, 2019). Šiuo procesu siekiama padidinti nusodinamosios medžiagos dalelių dydį, kad būtų lengviau jas atskirti nuo nuotekų.



12 pav. Flokuliacijos / nusodinimo schema (Vidal, 2019, iš anglų kalbos išversta darbo autoriaus)

Flokuliacija dažniausiai vyksta flokuliacijos rezervuaruose, kur nuotekos lėtai maišomos (12 pav.). Maišant nuotekas indukuojasi greičio gradientai, verčiantys pirmines daleles susidurti ir taip jos susijungia į didesnius junginius – dribsnius, kurių skersmuo didesnis nei 100 μm. Flokuliacijos rezervuaruose nuotekos išbūna 15-20 minučių (Vidal, 2019).

1.2.1. Bioflokuliacijos ir biokoaguliacijos valymo metodų ypatumai

Sintetinių koagulantų ir flokulantų naudojimas kelia aplinkos ir sveikatos problemų. Pagrindinės jų – didelio kiekio toksiško dumblo gamyba, mažas biologinis skaidumas, vandens užterštumas metalais, kurie gali kelti grėsmę žmonių sveikatai. Pasak Abebe, aliuminio druskos yra susijusios su Alzheimerio liga ir akrilamido oligomerų dispersija, o tai kelia pavojų sveikatai, nes akrilamido monomeras yra kancerogeninis ir neurotoksiškas žmonėms (Abebe, 2016). Dėl šių priežasčių nuotekoms valyti buvo sukurtos alternatyvios natūralios medžiagos, pavadintos biokoagulantais ir bioflokulantais. Ypač daug dėmesio nusipelnė chitozanas, iš dalies deacetilintas polisacharidas, gaunamas iš chitino. Chitozanas yra amino polisacharidas, jis yra ekologiškas, biologiškai skaidomas ir priskiriamas žaliesiems produktams (Lichtfouse, 2019). Pagrindinės chitozano savybės, naudojamos flokuliacijai, yra:

- grynas chitozanas, skirtas vandens valymui, yra nebrangus produktas. Chitinas yra atsinaujinantis išteklius, gaunamas iš šalutinių pramoninių produktų;
- ekologiškas ir biologiškai skaidomas;
- linijinis amino-polisacharidas, turintis daug azoto; silpna bazė ir galingas nukleofilas;
- hidrofilinis biopolimeras, pasižymintis dideliu reaktyvumu
- polielektrolitas, esant rūgščiam pH, turintis didelį krūvio tankį: polikatijoninis biopolimeras;
- lipnumo, plėvelės formavimo gebėjimas
- gebėjimas sudaryti vandenilio jungtis ir kitos nekovalentinės sąveikos;
- chelato, jonų mainų ir adsorbcijos savybės;
- teršalų pašalinimas, pvz., spalva ir kvapas, pasižymintis puikiais rezultatais;
- stipri neigiamai įkrautų mikrodumblių ląstelių paviršiaus adsorbcija;
- druskų su organinėmis ir neorganinėmis rūgštimis formavimas;
- veiksmingas nuo bakterijų, virusų ir grybelių;
- chitozanas yra mažiau jautrus pH pokyčiams nei metalų druskos;

- chitozanas labai efektyviai koaguliuoja mikrodumblių ląsteles ir gamina didesnius dribsnius nei polialiuminio chloridas (Lichtfouse, 2019).

Katijoninis biopolimeras chitozanas naudojamas, kaip geras flokuliantas, skirtas naudoti vandens pramonėje dėl jo ekologiškumo, pigumo ir puikių savybių. Polimeriniai flokuliantai, ypač katijoniniai polimerai, gali būti naudojami tiesioginiam flokuliuojimui, nes jie turi dvi koaguliacijos ir flokuliacijos funkcijas, t. y. neutralizuoja neigiamus krūvius ir sujungia agreguotas destabilizuotas daleles (Abebe, 2016)

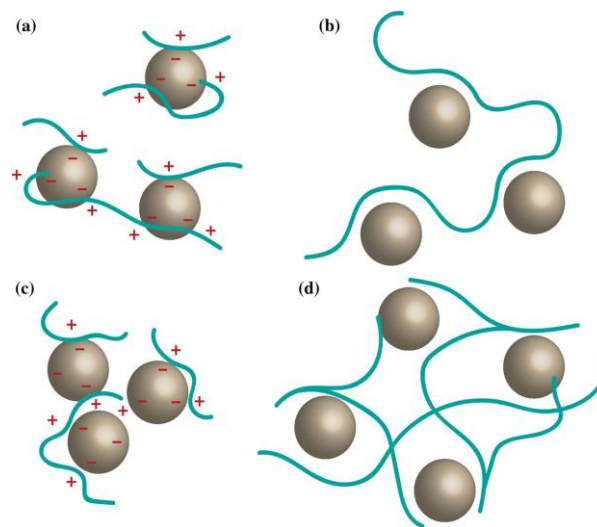
Iš tiesų, tiesioginis flokuliuojimas, t. y. nepridėjus koagulantų, bet naudojant joninius polimerus, suteikia galimybę neorganinius koaguliantus visiškai pakeisti vandenyje tirpiaisiais organiniais polimerais atliekant išankstinį cheminį, pagrindinį ar vėlesnį apdorojimą. Pasirinkimas tarp įprastos koaguliacijos / flokuliacijos ir tiesioginės flokuliacijos labai priklauso nuo nuotekų tipo. Apskritai, tiesioginės flokuliacijos, naudojant tik polimerinius flokuliantus, taikymas dažniausiai apsiriboja organinėmis nuotekomis, kuriose yra daug suspenduotų ir koloidinių kietųjų medžiagų, tokių kaip maistas, popierius, celiuliozė ir tekstilė. Neseniai pasiūlyta chitozaną panaudoti geriamojo vandens drumstumui mažinti, kad sumažėtų mikrobo ir organinių medžiagų. Buvo prieita prie išvados, kad chitozanas ypač tinkamas sumažinti drumstumą, kai turima mažai išteklių, jei valymas chitozanu derinamas su nusodinimu ir filtravimu (Vidal, 2019).

Per pastaruosius du dešimtmečius chitozanas buvo sparčiai naudojamas kaip bioflokuliantas ir kuriamos naujos chitozano pagrindu pagamintos medžiagos, pvz., įskiepyti chitozanoi, kompozitai ir hibridinės medžiagos, skirtos tiesioginiam bioflokuliacijos procesams. Pagrindinės galimos taikymo sritys yra vandens ir nuotekų valymas, dumblo nusausinimas ir mikrodumblių rinkimas bei ištirpusio deguonies flotacija. Tačiau jis turi ir trūkumų:

- technologija vis dar kuriama: turi būti pritaikyta didelėms apimtims;
- sąnaudų ribojimas: laikoma, kad chitozanas kainuoja pernelyg brangiai, kad būtų galima naudoti kaip mikrodumblių bioflokuliantą;
- chitozanas nėra tirpus vandenyje. Valymui reikia panaudoti silpną rūgštį;
- chitozano savybių ir naudojamų medžiagų įvairovė; našumas priklauso nuo neapdoroto chitozano rūšies, chitozano aktyvavimo ir chitozano pagrindu pagamintų medžiagų;
- chitozanas yra labai efektyvus flokuliantas, tačiau tik esant žemam pH: veikimas priklauso nuo pH;
- galimas filtrų užsikimšimas esant didelei koncentracijai;

- chitozanas turi būti chemiškai modifikuotas, kad pagerėtų jo veikimas, sumažėtų jo jautrumas pH ir padidėtų jo taikymo sritis; efektyvumas priklauso nuo įskiepytų funkcinių grupių;
- bioflokuliacija naudojant chitozaną nėra universali visiems teršalams (Lichtfouse, 2019).

Panašiai kaip klasikinėje flokuliacijoje, chitozано bioflokuliacija apima netirpių dalelių ir ištirpusių organinių medžiagų sujungimą į didesnius junginius, kuriuos vėliau galima pašalinti tolesnėse nusodinimo ir filtravimo stadijose (Vidal, 2019). Chitozано grandinės pirmiausia destabilizuoja nuotekose suspenduotas koloidines daleles, koaguliacijos etape formuodamos mikrosluoksnius. Tuomet mikrosluoksniai sujungiami flokuliacijos etape, todėl reikia maišyti, kad dalelės susikauptų ir taip būtų galima pašalinti kietąsias medžiagas vėlesniuose etapuose.



13 pav. Bioflokuliacijos proceso schema: a – krūvio neutralizavimas, b – susijungimas, c – elektrostatinis susijungimas ir d – valymas (Lichtfouse, 2019)

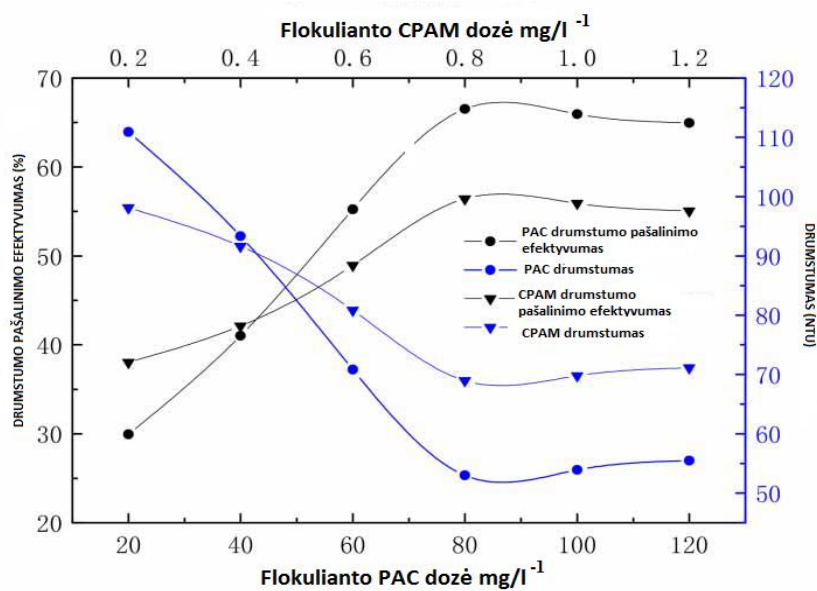
Bioflokuliacijos procesą (13 pav.) daugiausia lemia krūvio neutralizavimo ir jungimo mechanizmai. Kiti mechanizmai, tokie kaip elektrostatinis jungimas ir valymas, adsorbcija, chelacija ir nusodinimas, taip pat gali prisidėti prie bioflokuliacijos. Krūvio neutralizavimas reiškia dviejų dalelių sąveiką su priešingai įelektrintais jonais, o valymo flokuliacija reiškia dalelių susikaupimą augančiose nuosėdose. Polimerinės grandinės sujungia daleles vidiniais ryšiais. Šis reiškinys apima dalelių adsorbciją polimero grandinėse, formuojant dalelių-polimerų-dalelių kompleksus (Vidal, 2019).

Adsorbuotų polimerinių grandinių kilpos ir galai išsikiša ir prisitvirtina prie kitų vandenyne tirpale esančių dalelių. Tai paaiškina, kad chitozanas gali pagerinti ištirpusių teršalų, tokių kaip metalo jonai, pašalinimą. Elektrostatinį susijungimą lemia didelio krūvio tankio polimerų grandinių sąveika su priešingai įkrautomis mažo krūvio tankio koloidinėmis dalelėmis. Tada polimero-koloidinės dalelės junginys gali pritvirtinti kitą koloidinę dalelę, jei jų krūviai yra priešingi. Apskritai, chitozanas sudaro

dideles nuosėdas, kurios sujungia koloidines daleles, tai yra valymo mechanizmas. Tada šios dalelės nusėda arba jos flokuliuoja kartu su nuosėdomis (Abebe, 2016).

1.2.2. Flokuliacijai įtaką darančių veiksnių analizė

Remiantis Zhang atliktais bandymais, kai į nafta užterštas nuotekas buvo pridėta polialiuminio chlorido (PAC) ir katijoninio poliakrilamido (CPAM) kaip vienintelių flokulantų atliekant įprastą flokuliaciją, analizuojama šių flokulantų įtaka valymo proceso efektyvumui (Zhang, 2017). Pavaizduotame grafike (14 pav.) parodytas PAC ir CPAM kiekio poveikis, kuris turi įtakos drumstumo pašalinimo efektyvumui.

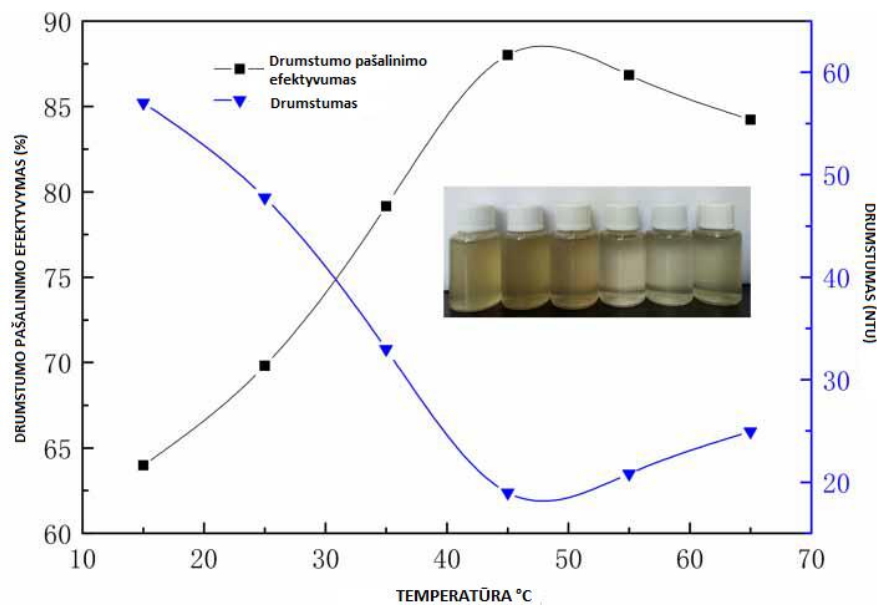


14 pav. Nuotekų išvalymo efektyvumo priklausomybė nuo flokulianto dozės (Zhang, 2017, iš anglų kalbos išversta darbo autoriaus)

Kai PAC kiekis buvo mažesnis nei 80 mg/l, drumstumo pašalinimo greitis padidėjo, padidėjus PAC koncentracijai. Tuo tarpu kai PAC dozė buvo didesnė nei 80 mg/l, drumstumo pašalinimo greitis šiek tiek sumažėjo. Taigi optimali dozė buvo 80 mg/l, o pašalinimo greitis siekė 66,51 %. Naudojant CPAM, gaunama panaši tendencija kaip valant nafta užterštas nuotekas su PAC, nors padidėjimo amplitudė yra mažesnė. Kai CPAM kiekis buvo 0,8 mg/l, drumstumo pašalinimo greitis siekė 56,42 % ir tai buvo geriausias rezultatas (Zhang, 2017).

Vandens lašelių nusistovėjimo greitis gali būti padidintas kaitinant vandenį ir jį supančią naftą, o tai sumažina naftos ir vandens tarpusavio įtampą ir naftos klampumą (Farajnezhad, 2012). Taigi, temperatūra tiesiogiai daro įtaką nuotekų valymui. Pavaizduotame grafike (15 pav.) parodytas temperatūros poveikis drumstumo pašalinimo efektyvumui. Kai temperatūra yra žemesnė nei 45 °C

drumstumo pašalinimo greitis didėja didėjant temperatūrai. Bet kai temperatūra aukštesnė nei 45 °C, drumstumo pašalinimo greitis šiek tiek sumažėja. Temperatūros intervale nuo 45°C iki 65 °C drumstumo pašalinimo greitis sumažėja nuo 88 % iki 84 %. Šiame temperatūros diapazone dalelės per greitai juda reakcijos sistemoje, todėl susidaro mažesnio dydžio dribsniai ir sukelia hidrataciją. Optimali 45 °C temperatūra pašalina suspenduotas kietąsias daleles ir teršalus iš nafta užterštų nuotekų, pasiekdama 88 % drumstumo pašalinimo efektyvumą. Kai temperatūra žemesnė nei 15 °C, flokuliacijos kontakto laikas yra ilgesnis, nes susidaro dribsniai, atsparūs greičiui ir Brauno jėgoms.



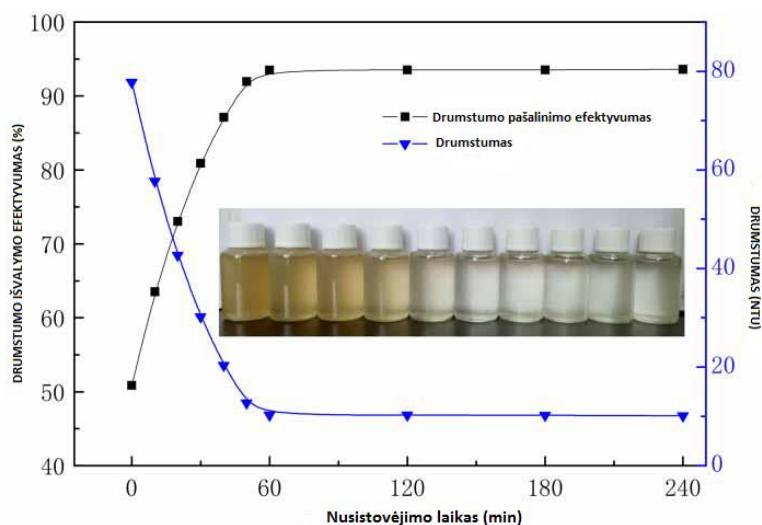
15 pav. Nuotekų išvalymo efektyvumo priklausomybė nuo temperatūros (Zhang, 2017, iš anglų kalbos išversta darbo autoriaus)

Maišymo procesas yra padalintas į du etapus, pridėjus sudėtinių flokulantų. Pirmasis maišymo etapas, o antrasis – reakcijos etapas. Pirmojo etapo metu dalelių susidūrimo greitis labai padidėja mėginį stipriai maišant. Nafta užterštose nuotekose dribsnių susidarymas tarp flokulantų ir suspenduotų kietųjų dalelių yra slopinamas. Tačiau maišant lėčiau, flokulantai ir suspenduotos kietosios dalelės sukelia neadekvačias reakcijas. Antro etapo metu per greitai maišant, susiformuoja lengvesni ir mažesni dribsniai, kurie auga netolygiai. Lėtai maišant šiame etape adsorbcijos efektyvumas gali sumažėti (Kingsley, 2019).

Naujausiame Zhou tyrime pirmame etape mėginiai buvo 5 minutes maišomi 200 aps./min greičiu, o antrasis etapas truko 5–10 min. maišant 30 aps./min greičiu. Ryšys tarp teršalų pašalinimo efektyvumo ir skirtingų greito ir lėto maišymo derinių buvo ištirtas eksperimente, kurio metu flokulantų kiekis buvo 0,1 g/l esant 45 °C temperatūrai. Kai greitas maišymas yra 250 aps./min, lėtas – 100 aps./min., drumstumo pašalinimo greitis pasiekė 91 %, o tai buvo didesnis nei kitų derinių.

Remiantis šio eksperimento tyrimo duomenimis galima daryti išvadą, kad greitas maišymas, trunkantis 3 min., kartu su lėtu maišymu – 7 min., užtikrina 91 % drumstumo pašalinimo efektyvumą (Zhou, 2016).

Pavaizduotame grafike (16 pav). parodytas drumstumo pašalinimo greičio ir nusėdimo (arba nusistovėjimo) laiko priklausomybė. Kai nusistovėjimo laikas yra mažesnis nei 60 min., jis daro didelį poveikį drumstumo pašalinimo efektyvumui. Ilgėjant nusėdimo laikui nuo 0 iki 60 min., drumstumo pašalinimo greitis padidėja nuo 51 % (0 min.) iki 94 % (60 min.). Kai nusistovėjimo laikas padidėja virš 60 min., drumstumo pašalinimo greitis praktiškai nebekinta.



16 pav. Nuotekų išvalymo efektyvumo priklausomybė nuo nusistovėjimo laiko (Zhang, 2017, iš anglų kalbos išversta darbo autoriaus)

Pailgėjus nusistovėjimo laikui, drumstumo pašalinimo efektyvumas nepaprastai padidėja ir tampa beveik pastovus. Flokuliacijos procese naftos lašeliai ir suspenduotos kietosios dalelės prisitvirtina prie flokuliantų suformuotų dribsnių ir tada iš mažų formuoja didelius dribsnius, kuriems nusistovėti reikia daugiau laiko. Pagal atliktą eksperimentą optimalus nusistovėjimo laikas yra 90 minučių.

1.3. Lakiųjų pelenų taikymo koaguliacijos ir flokuliacijos procesuose galimybių analizė

Cheminiu būdu patobulintas pirminis valymas (angl. *Chemically enhanced primary treatment - CEPT*) yra gana paprastas ir efektyvus vandens valymo procesas šalinant dezinfekcijos šalutinių produktų pirmtakus, neorganines daleles ir spalvas sukeliančius junginius. Suspenduotų kietųjų dalelių ir fosforo pašalinimo efektyvumas gali siekti atitinkamai iki 90 % ir 80–90 %. CEPT taip pat laikomas ekonomiškai efektyviu metodu, lengvai naudojamu bei prižiūrimu ir reikalaujančiu mažai energijos, palyginti su įprastiniu pirminiu nusodinimu ir aktyvinto dumblo procesu. Daugeliu atvejų šis metodas

neišvengiamai sukelia ir tam tikrų trūkumų, pavyzdžiui, per didelio nuosėdų kiekio gamyba ir koagulantų kaina (Ling, 2008).

Biokuras yra viena iš atsinaujinančių kuro rūšių, kuri vis plačiau naudojama energijos gamyboje. Deginant biokurą neišvengiamai susidaro didelis pelenų kiekis. Efektyvus lakiųjų pelenų šalinimas kelia problemą visame pasaulyje dėl didžiulio jų kiekio ir žalingo poveikio aplinkai. Tradiciškai lakieji pelenai plačiai naudojami statybose, tačiau nepaisant teigiamo panaudojimo, didžioji dalis pelenų lieka nepanaudoti (Zhang, 2018).

Siekiant padidinti pelenų utilizavimą dalis tyrimų buvo sutelkti į lakiųjų pelenų modifikavimą, siekiant pagerinti adsorbcijos pajėgumą. Šis panaudojimas susiduria su problemomis, įskaitant sunkų lakiųjų pelenų atskyrimą nuo apdoroto vandens, adsorbento regeneraciją ir paruoštų ceolitų kondensuotą struktūrą (mažą porų tūrį). Vis dėlto skirtingų šalių lakiųjų pelenų sudėties tyrimas rodo, kad lakiuosiuose pelenuose gausu aliuminio ir geležies oksidų, kurie yra du pagrindiniai neorganinių koagulantų gamybos ingredientai. Be to, aliuminio ir geležies oksidų masės santykis lakiuosiuose pelenuose yra tinkamas sudėtiniam koagulantams gaminti (Hu, 2017, Zhang, 2018).

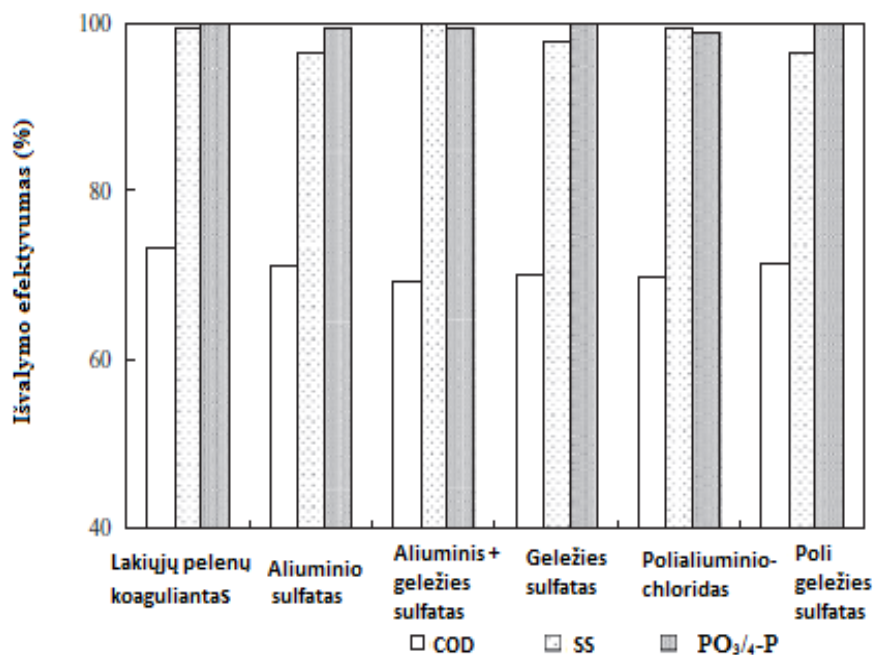
Nustatyta, kad tiesioginis rūgščių išplovimo procesas yra efektyvus būdas susigrąžinti aliuminio ir geležies komponentus, kad būtų galima gaminti polimerinius koaguliantus įvairiais sudėtingais procesais. (Ling, 2008) iš lakiųjų pelenų paruošė polimerinio geležies sulfato (PFS) ir polimerinio aliuminio sulfato koaguliantus, kartu valydami išmetamąsias dujas (Zhang, 2018). Sun ir kt. paruošė poli-geležies-aliuminio-silikato-sulfato koagulantą, visapusiškai panaudojant aliuminio, geležies ir silicio komponentus lakiuosiuose pelenuose, kuris turėjo papildomą šarmų išplovimo procesą (Sun ir kt., 2017). Šio tyrimo tikslas buvo pasiekti aukštą aliuminio ir geležies komponentų konversijos efektyvumą, optimizuojant rūgšties išplovimo sąlygas ir gautą koagulantą pritaikyti CEPT procese, siekiant sumažinti koagulianto kainą ir integruoti kietųjų dalelių šalinimą nuotekų valyme.

Toliau apžvelgiamos CEPT technologijos galimybės ir mechanizmas, siekiant išvalyti nuotekas lakiųjų pelenų koagulianto pagalba.

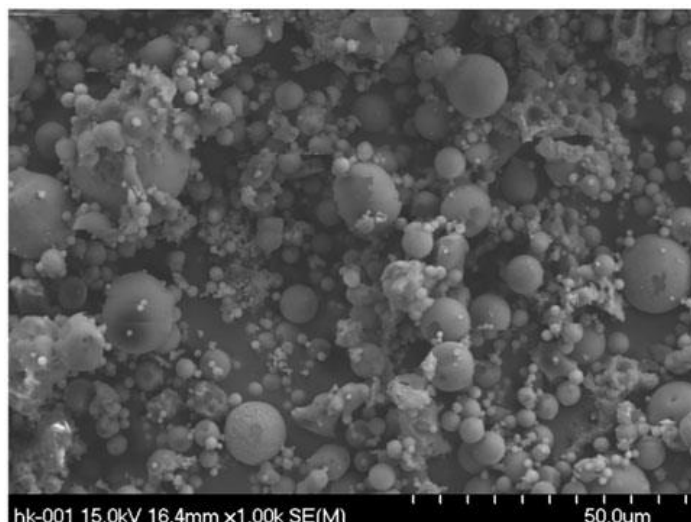
Lakiųjų pelenų amorfiniai silicio ir aliuminio komponentai vyraujančiomis sąlygomis yra atsparūs rūgščių išplovimui. Norint palengvinti reakcijas, metalams išgauti skirtingu L/S (apibrėžiamu kaip rūgšties tirpalo tūrio ir lakiųjų pelenų masės santykis, ml/g) santykiu, naudojama 100 ml skirtingos koncentracijos H_2SO_4 (skaičiuojama kaip H^+ koncentracija, mol/l) (Hu, 2014). Rūgštinis tirpalas gerai sumaišomas su lakiais pelenais, esant aplinkos arba virimo temperatūrai ir maišomas 0,5 valandos. Po to leidžiama dar 0,5 valandos atvėsti, kad būtų paruošti lakiųjų pelenų pagrindu pagaminti koaguliantai.

Koaguliacijos eksperimentas buvo atliktas siekiant įvertinti pagaminto koagulianto efektyvumą šalinant teršalus ir palyginti jį su kitais komerciniais koaguliantais tokiais kaip: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, polialiuminio chloridu (PAC) ir poli geležies sulfatu (PFS). Koagulianto, pagaminto lakiųjų pelenų pagrindu, dozė buvo 4 ml/l, atitinkanti $7,3 \times 10^{-4}$ mol/l Al^+ Fe koncentraciją; komerciniams koaguliantams buvo taikoma ta pati $7,3 \times 10^{-4}$ mol/l dozė.

Tyrimo rezultatai parodė, kad lakiųjų pelenų pagrindu pagaminto koagulianto efektyvumo rodikliai tampa panašūs į komercinių koaguliantų (17 pav.). Taigi, tiesioginis rūgšties išplovimo procesas gali būti lengvai pritaikomas praktikoje, o optimalus lakiųjų pelenų naudojimas aliuminio ir geležies elementų regeneravimui gali sumažinti koagulianto kainą ir pagerinti jo bendrą efektyvumą (Hu, 2014). Tyrimo metu teršalų pašalinimas įvyko tirpinant ir hidrolizuojant įvairias metalų druskas, susijusias su lakiaisiais pelenais, įskaitant Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} ir Mg^{2+} . Efektyvus lakiųjų pelenų veikimas įrodo, jog CEPT procesas yra puikiai pritaikomas nuotekų valyme, pašalinantis daugumą suspenduotų kietųjų dalelių, ortofosfatus ($\text{PO}_{3/4}$) ir dalinį cheminį deguonies suvartojimą (angl. *Chemical Oxygen Demand* – COD), siekiant sumažinti vėlesnio biologinio valymo įtaką.

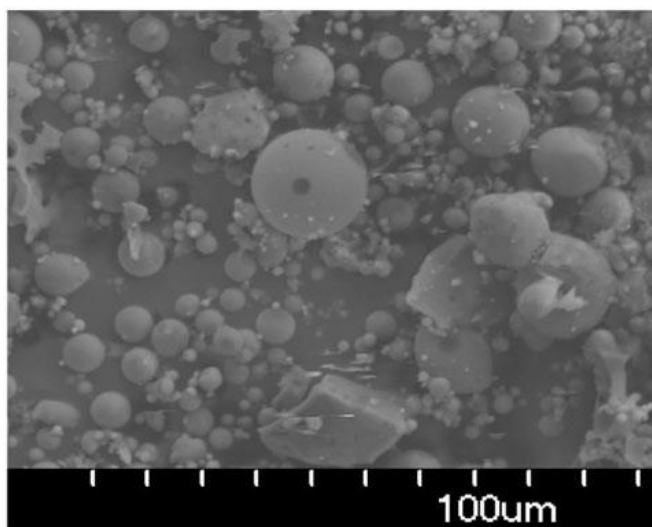


17 pav. Lakiųjų pelenų ir kitų koaguliantų efektyvumo palyginimas (Hu, 2014, iš anglų kalbos išversta darbo autoriaus)



18 pav. Lakiųjų pelenų paviršiaus SEM nuotrauka (Zhang, 2018)

Kaip rodo elektronų nuskaitymo mikroskopu (SEM) nuotraukos, lakieji pelenai turi hidrofilinį paviršių ir yra labai aktyvi (18 pav.). Dėl išplovimo reakcijos paviršiaus plotas tampa didesnis ir su daugiau mikroporų (19 pav.).



19 pav. Lakiųjų pelenų paviršiaus po išplovimo reakcijos SEM nuotrauka (Zhang, 2018)

Adsorbicija yra glaudžiai susijusi su specifiniu paviršiaus plotu ir vyksta koaguliacijos metu, siekiant pagerinti proceso našumą. Be to, lakiųjų pelenų dalelės padeda formuoti ir sutvirtinti flokules / dribsnius. Tyrime buvo pastebėta, kad lakiųjų pelenų likučiuose susidarę flokai yra didesni ir greičiau susidaro (per 10 minučių), palyginti su kitais komerciniais koagulantais. Dėl savo savybių lakieji pelenai pasižymi mažu aliuminio ir geležies adsorbicijos pajėgumu vidutinio stiprumo nuotekose. Kalbant apie pramonines nuotekas, koaguliacija yra efektyvesnis būdas pašalinti aliuminį ir geležį nei

adsorbicija. Lokieji pelenai iš anglimi kūrenamos elektrinės buvo sėkmingai ištirti gaminant sudėtinį koagulantą, kuriame yra metalų druskų, išplautų rūgštimi.

Rezultatai rodo, kad koagulianto (turinčio Fe^{3+} + Fe^{2+} ir Al^{3+} jonus) koncentracijos didėja priklausomai nuo L/S santykio (apibrėžiamo kaip rūgšties tirpalo tūrio ir lakiųjų pelenų masės santykis, ml/g), reakcijos temperatūros ir sieros rūgšties koncentracijos. Lakiųjų pelenų pagrindu pagamintam koagulantui, esant L/S santykiui 3 ml/g, sieros rūgšties koncentracijai 4 mol/l, kaitinant 0,5 val. ir dar 0,5 val. vėsinant, būdingos šios savybės: Al^{3+} 0,137 mol/l ir Fe^{3+} + Fe^{2+} 0,0464 mol/l koncentracijos; 1 ml tokio koagulianto yra 0,83 ml tirpalo ir 0,17 ml lakiųjų pelenų. Nuotekų CEPT eksperimentai naudojant sudėtinį koagulantą rodo aukštą cheminio deguonies suvartojimo, suspenduotų kietųjų dalelių ir $\text{PO}_3/4$ pašalinimo efektyvumą.

II. TYRIMO METODIKA

2.1. Tyrimo objektas

Šio darbo tyrimo objektas yra vanduo, užterštas žaliavine nafta. Tyrimo tikslą apima iš biokuro katilinės gautų pelenų, kurie yra nenaudingosios atliekos, panaudojimas vandens, užteršto žaliavine nafta, valymui, vykdant koaguliacijos procesą.

Vykdant eksperimentinį darbą siekiama išanalizuoti pelenų gebą padidinti nuotekų valymo efektyvumą, atskiriant naftą nuo vandens. Valymo galimybių tyrimas atliktas imituojant naftos atskyrimą nuo vandens, kaip tai atlieka ir Klaipėdos uosto įmonės ir kitos bendrovės. Tiriamasis darbas sudarytas iš dviejų dalių: skirtingos koncentracijos koagulianto su pelenais ir be pelenų panaudojimo nafta užterštų nuotekų valymo procese galimybių tyrimo ir pelenų kiekio bei koaguliacijos proceso technologinių parametrų (temperatūra, valymo trukmė) vandens valymo efektyvumui vertinimo.

2.2. Tyrimui naudojami prietaisai, indai ir medžiagos

Šiame poskyryje pateikiama informacija apie tyrime naudojamą medžiagą, naftos produktus, prietaisus ir indus.

Atliekant tyrimus buvo naudojamos šios medžiagos:

- aliuminio chloridas (AlCl_3);
- geležies chloridas (FeCl_3);
- distiliuotas vanduo;
- žaliavinė nafta.

Tyrimui naudojama vidutinio tankio nafta, gauta iš AB „Orlen Lietuva“. Tankis yra svarbus naftos fizikinis rodiklis. Jį lemia angliavandenilių molekulinis svoris, ištirpusių dujų kiekis, asfalto ir dervų kiekis bei vanduo. Naftos tankis svyruoja nuo $0,65 \text{ g/cm}^3$ iki $1,00 \text{ g/cm}^3$.

Tyrimui naudojami prietaisai ir indai:

- IKA T25 digital maišyklė / smulkintuvas, 1000W;
- vienkartiniai 50 ml indeliai (30 vnt.);
- didelis 3 l indas, skirtas paruošti naftos / vandens emulsijai (1 vnt.);
- vonelės / indai mėginių šildymui ir vienodos temperatūros palaikymui (2 vnt.);
- cheminės stiklinės, kuriose vyksta reakcija (6 vnt.);
- šildytuvai (2 vnt.);
- magnetinės mėginių maišyklės (2 vnt.);

- laboratorinės svarstyklės;
- termometrai (2 vnt.);
- matavimo kolbos;
- kriaušė naftos nusiurbimui;
- pipetės vandens mėginių paėmimui.

2.3. Eksperimentinio tyrimo atlikimo metodologija

Šiame skyriuje pateikti pagrindiniai tyrimo atlikimo etapai, kurie apima šiuos žingsnius:

1. Pirmia atliekami bandymai su 12 mėginių, panaudojus du dažniausiai naudojamus koaguliantus – AlCl_3 ir FeCl_3 , naudojant vienodą $50\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrą, vienodą emulsijos koncentraciją 90 % (vandens) / 10 % (naftos), vienodą maišymą – 10 min., 400 aps./min., keičiant tik koagulianto koncentracijas ir lygiagrečiai darant tokius pat mėginius ir naudojant vienodą 1g / 100 ml pelenų kiekį. Tai daroma tam, kad nustatyti ar pelenai turi įtakos vykstančiam valymo procesui. Jei taip, svarbu nustatyti, kokia yra priklausomybė nuo skirtingų koaguliantų koncentracijų.

2. Atliekami pilotiniai bandymai, nustatyti cheminio deguonies suvartojimą (ChDS) nevalytai nafta-vanduo emulsijai (kontrolė, nuo kurios bus skaičiuojamas išvalymo efektyvumas); nustatyti, ar emulsija yra stabili; taip pat valant nafta užterštas nuotekas tik su pelenais. Tai daroma tam, kad turėti atskaitos taškus tolimesniems tyrimams, skaičiavimams ir išvadoms. ChDS tyrimai buvo atlikti AB „Klaipėdos vanduo“ laboratorijoje.

3. Įvertinus pirmųjų 12 mėginių ChDS testo rezultatus, kuriuose buvo aiškiai matoma pelenų ir koagulianto įtaka valymo procesui, buvo pasirinkta viena koagulianto rūšis – FeCl_3 , kurią kombinuojant su pelenais buvo pasiektas geriausias valymo rezultatas. Toliau buvo atliekama eilė bandymų naudojant FeCl_3 koaguliantą ir keičiant valymo proceso parametrus – temperatūrą, nusistovėjimo laiką ir pelenų kiekį.

4. Atliekama pelenų analizė rentgeno fluorescensiniu metodu, kad nustatyti pelenų sudėtį, aliuminio ir geležies junginių, kurie koaguliacijos procese veikia kaip katalizatorius ar adsorbentas, koncentracijas. Tyrimai atliekami Klaipėdos universiteto Jūros tyrimo instituto laboratorijoje.

5. Atliekama duomenų analizė, įvertinant kurie parametrai turi didžiausią įtaką valymo procese, kiek pelenų panaudojimas valymo procese pagerina ir pagreitina procesus, taip pat koks pelenų kiekis yra optimalus valymo procesu pasiekti geriausius rezultatus.

2.4. Cheminio deguonies suvartojimo tyrimo metodika

Cheminis deguonies suvartojimas (ChDS arba angl. *chemical oxygen demand – COD*) – yra orientacinis deguonies kiekio, kurį gali suvartoti organinės kilmės teršalai, reakcijos metu, matas. Lengviausiai galima apskaičiuoti organinių medžiagų kiekį vandenyje, panaudojus bichromatinės oksidacijos (ChDS) testą. Paprastai jis išreiškiamas sunaudoto deguonies mase, tenkančia tirpalo tūriui, mg/l. ChDS testas puikiai tinka apskaičiuoti oksiduojamų teršalų kiekį vandenyje ir kiekybiškai nustatyti kiek vanduo yra užterštas naftos produktais. Oksidacija – tai mineralinių ir organinių medžiagų kiekis vandenyje. Šios medžiagos yra oksiduojamos (esant tam tikroms sąlygoms) vienu iš stipriųjų cheminių oksidantų. Mažai užterštam, natūraliam vandeniui, yra nustatoma permanganatinė oksidacija, o labiau užterštam – bichromatinė oksidacija.

ChDS yra svarbiausias iš daugelio parametrų, naudojamų buitinių ir pramoninių nuotekų taršos laipsniui nustatyti. Kitaip nei biologinio deguonies poreikio (BDS) nustatymas, šis procesas remiasi organinių medžiagų oksidacija ir redukcija, o ne biocheminėmis reakcijomis. Jo metu angliarūgštės organinės medžiagos oksidacijos terpėje virsta anglies dioksidu ir vandeniu, o azotinės organinės medžiagos virsta amoniaku. Palyginti su biologinio deguonies poreikio nustatymu, svarbiausias cheminio deguonies poreikio nustatymo pranašumas yra trumpa proceso trukmė. BDS nustatymo procesas trunka penkias dienas, o cheminis deguonies poreikio rezultatas nustatomas per maždaug tris valandas. Tiriant pramonines nuotekas ir upių vandenį itin svarbu nustatyti cheminio deguonies poreikį. Jei atliekose nėra toksiškų medžiagų ir jose yra tik lengvai skaidomų organinių medžiagų, gautas ChDS yra maždaug lygus BDS vertei. Kadangi junginių, kurie gali būti chemiškai oksiduojami, yra daugiau nei junginių, kurie gali būti oksiduojami biologiškai, ChDS vertė įprastai yra didesnė už BDS vertę. Priešingai nei nustatant biologinį deguonies poreikį, taip pat gali turėti įtakos kai kurios medžiagos, kurios biologiškai neskaidomos. Detali ChDS vertės skaičiavimo metodika pateikta 1 priede.

Vandens valymo efektyvumas – ChDS procentinis pašalinimas

Tyrimo pagrindu atsižvelgiama į ChDS pašalinimą procentine verte iš vienodai nafta užterštų mėginių. Ši vertė yra apskaičiuojama:

1. Pirmiausia yra atliekamas pilotinis bandymas su nafta užterštu vandeniu, neatliekant jokio valymo, tuomet šiam mėginiui yra nustatomas ChDS ir jis yra prilyginamas 100%.
2. Atliekami bandymai su tos pačios koncentracijos (nafta / vanduo) emulsija, išvalant ją skirtingais metodais ir panaudojus skirtingus technologinius sprendimus ir tuomet atliekama išvalyto mėginio ChDS testas. ChDS rezultatas yra prilyginamas – X.
3. Tuomet yra su sudaroma tokia priklausomybė ir apskaičiuojama X procentinė vertė :

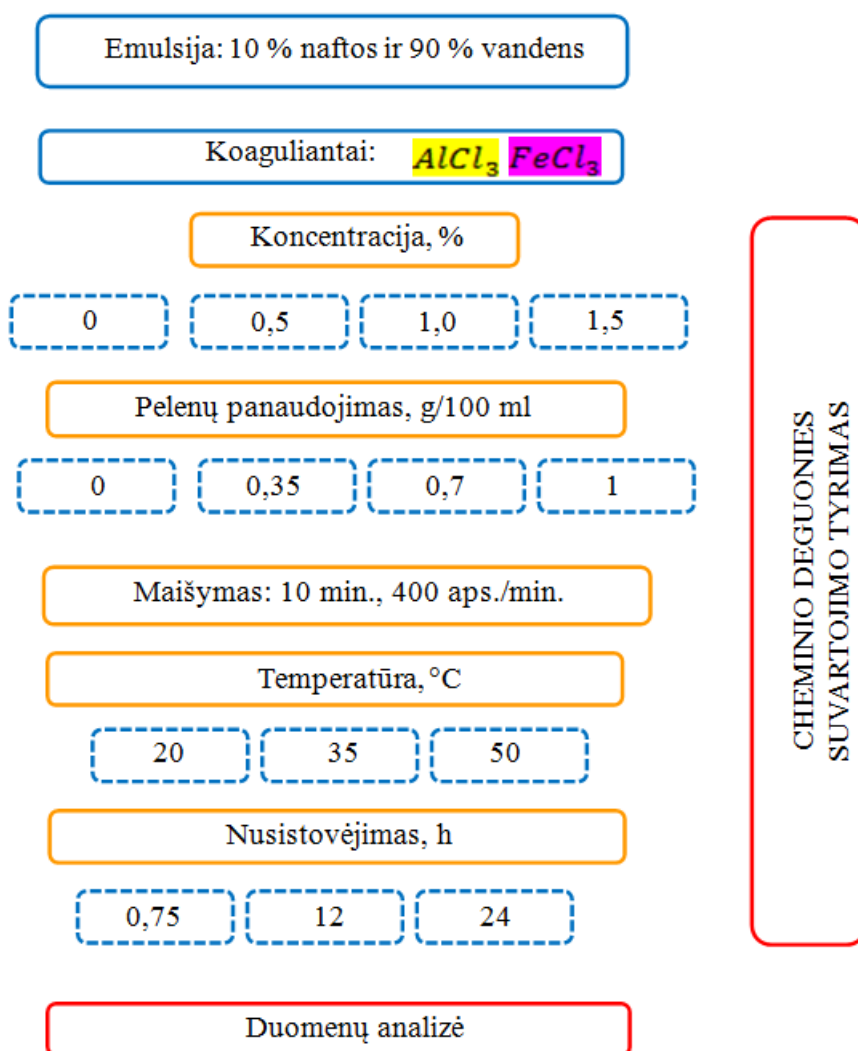
ChDS vertė nevalyto mėginio – 100%

ChDS vertė išvalyto mėginio – X %

4. Tuomet X procentinė vertė atimama iš 100 procentų ir apskaičiuojamas procentinis vandens išvalymo efektyvumas (angl. *removal rate of COD*).

2.5. Eksperimento atlikimo schema

Šiame skyriuje pateikiama informacija apie pagrindinį eksperimentą, kurio tikslas yra nustatyti, ar pelenai turi įtakos koaguliacijos proceso spartai. Jei taip, tuomet kokios galimos priklausomybės nuo koagulantų koncentracijų. Atlikus pirmąjį eksperimento dalį ir patvirtinus hipotezę, kad pelenai pagerina nafta užterštų nuotekų valymo efektyvumą, eksperimentas toliau vyks aiškinantis kaip kinta valymo rezultatai keičiant įvairius parametrus – panaudotų pelenų kiekį, temperatūrą, nusistovėjimo (valymo) laiką.



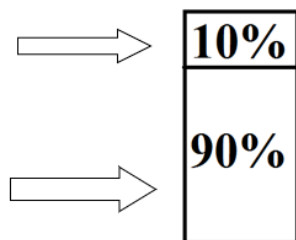
20 pav. Pagrindinio eksperimento atlikimo schema

Išanalizavus literatūroje aprašytus nafta užterštų nuotekų valymo, vykdant koaguliacijos procesą, ypatumus ir įvertinus proceso gerinimo galimybes, buvo sudaryta pagrindinio eksperimento vykdymo schema, kuri yra pateikta 20 paveiksle.

3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

Naftos atsiskyrimo proceso rezultatai

Pirmaisiai, pagal žemiau pateiktą schemą, pasigaminama nafta (10 %) / vanduo (90 %) emulsija:



15 ml koagulianto (0,5 %; 1 %; 1,5 %; $\text{AlCl}_3 / \text{H}_2\text{O}$; $\text{FeCl}_3 / \text{H}_2\text{O}$)

135 ml vanduo-nafta emulsijos (10 % žaliavinė nafta / 90 % H_2O)

Viso: 150 ml mėginys

Pagaminus emulsiją, vizualiai buvo stebimas jos stabilumas – ar ji nesisluoksniuoja. Iš 21 paveikslo galerijos pateiktų vizualinio stebėjimo rezultatų matome, kad net po 30 minučių nuo tyrimo pradžios emulsija lieka stabili ir nesisluoksniuoja.



0 min.



10 min.



15 min.



30 min.

21 pav. Emulsijos stabilumo vizualinio tyrimo rezultatai

Tada buvo pagamintas 1,5 % koncentracijos flokulantas, sumaišius 2,25 g AlCl_3 su 150 g vandens (22 pav.).



22 pav. AlCl_3 mėginio vaizdas

Toliau buvo paruošta iki 50 °C pašildyta vandens vonelė, kurios pagalba tolygiai iki 50°C sušildyta emulsija ir galiausiai, magnetinės maišyklės pagalba, buvo sumaišytas (10 min. / 400 aps./min.) mėginys susidedantis iš emulsijos ir koagulianto: į 135 ml vandens ir naftos emulsiją supilta 15 ml koagulianto = 150 ml mėginys (90 % emulsija, 10 % koaguliantas). Toliau buvo vykdomas vizualinis stebėjimas, kaip vyksta naftos atsiskyrimas (23 pav.).



Reakcija po 3 min.



Reakcija po 15 min.



Reakcija po 30 min.



Reakcija po 45 min.

23 pav. Naftos atsiskyrimo procesos stebėjimas

Tyrimo metu mėginio temperatūra visą laiką buvo palaikoma 50 °C, iš vonelės mėginys buvo ištraukiamas trumpam, tik nufotografuoti. Tyrimo metu buvo naudojamas greitasis maišymas, kuris

dažniausiai yra naudojamas ir literatūros analizėje aptartuose straipsniuose – 400 aps./min., kuris truko 10 minučių. Mėginio spalva vis šviesėjo ir matėsi akivaizdus naftos atsiskyrimas nuo vandens, ypač pirmąsias 10 minučių, kol buvo naudojamas maišymas (23 pav.).

Pelenų komponentinės sudėties tyrimo rezultatai

Pelenai buvo tiriami naudojant rentgeno fluorescencinės spektrometrijos metodą siekiant nustatyti, kokia yra tiksli pelenų sudėtis. Tyrimas buvo atliktas Klaipėdos universiteto, Jūros Tyrimų Institute. Buvo paimta ir tiriama dviejų tipų pelenų komponentinė sudėtis:

1. lakiųjų pelenų – iš kamino;
2. degimo pelenų – gautų iš iš biokuro deginimo vietos (trakto).

Rentgeno fluorescencinė spektrometrija (XRF) buvo atlikta pagal standartinę veiklos procedūrą, taikant prietaiso gamintojo kalibracinį modulį. Pelenų komponentinės sudėties tyrimo rezultatai yra pateikti 1 lentelėje.

1 lentelė. Pelenų komponentinė sudėtis ppm (mg/kg) orasausėje medžiagoje

Pavadinimas	Parametras	Al	Cd	Cr	Fe	Zn
Lakieji pelenai iš kamino	AV ¹⁾	15525	95,7	276,4	25350	8049
	SD ²⁾	870	1	33,1	721	98
Pelenai iš biokuro deginimo vietos (trakto)	AV	11625	4,8	78,7	9113	775
	SD	35	0,1	7,6	62	5,5

¹⁾ AV – analitinis vidurkinis kiekis pagal atskirai pagamintų dviejų subbandinių bandymus;

²⁾ SD – analitinis kiekių standartinis nuokrypis pagal atskirai pagamintų dviejų subbandinių bandymus.

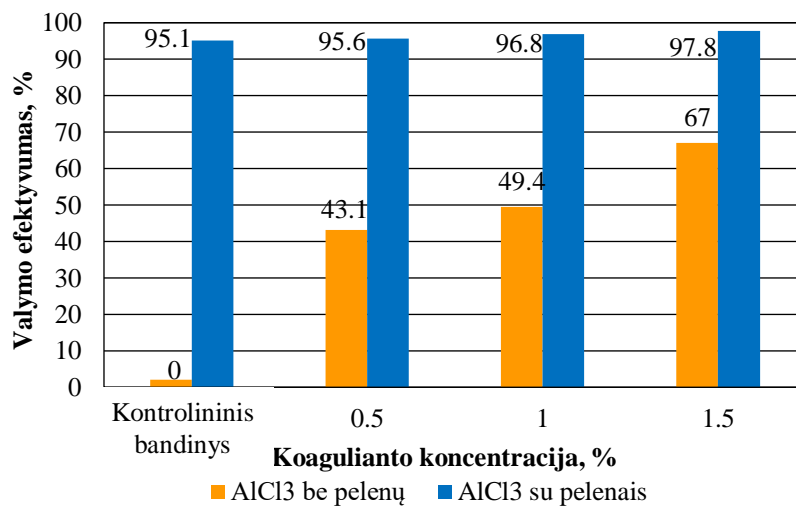
Iš pateiktų duomenų matome, kad didžiausią abiejų tirtų pelenų rūšių (lakieji iš kamino ir gauti iš trakto) dalį sudaro aliuminio ir geležies junginiai. Aliuminio junginių kiekis lakiuosiuose pelenuose iš kamino siekė 15525 mg/kg, o iš trakto gautuose pelenuose – 11625 mg/kg. Tuo tarpu geležies junginių kiekis lakiuosiuose pelenuose siekė 25350 mg/kg, o iš trakto gautų pelenų – 9113 mg/kg. Lyginant duomenis su literatūros apžvalgoje analizuotuose straipsniuose (Ling, 2008, Hu, 2017, Zhang, 2018) naudotais pelenais, mūsų ištirtuose lakiuosiuose pelenuose aliuminio junginių yra net kelis kartus daugiau, o geležies junginių – net 8 kartus. Svarbu atkreipti dėmesį, kad lakiuosiuose pelenuose taip pat pastebimas didelis kiekis kitų sunkiųjų metalų – kadmio 95,7 mg/kg, chromo 276,4 mg/kg, cinko 8049 mg/kg, kai tuo tarpu pelenuose gautuose iš trakto šių metalų kiekiai nežymūs – kadmio 4,8 mg/kg, chromo 78,7 mg/kg, cinko 775 mg/kg. Literatūros apžvalgoje aptarta, kad pelenuose dažniausiai gausu aliuminio ir geležies oksidų, kurie yra du pagrindiniai neorganinių koagulantų

gamybos ingredientai ir katalizatoriai. Be to, aliuminio ir geležies oksidų masės santykis pelenuose yra tinkamas sudėtiniam koagulantams gaminti. Galima pasiekti aukštą aliuminio ir geležies komponentų efektyvumą, gautą koagulantą pritaikyti nafta užteršto vandens valymo procese, siekiant sumažinti koagulianto kainą ir jo poreikį.

Įvertinus tai, kad ištirtuose lakiuosiuose pelenuose aliuminio ir geležies junginių yra ypač daug, taip pat yra dideli kiekiai valymo procesui nenaudingų metalų – kadmio, chromo, cinko, tolimesniems tyrimams yra pasirenkami pelenai iš trakto – deginimo vietos. Toks sprendimas priimtas norint išvengti papildomo vandens užteršimo metalais ir iškraipytų duomenų dėl pernelyg didelių aliuminio ir geležies junginių kiekių.

Nafta užterštų nuotekų valymo naudojant skirtingos koncentracijos koagulantą su pelenais ir be pelenų tyrimo rezultatai

Šiame skyriuje pateikti pagrindiniai nafta užterštų nuotekų vandenų valymo, naudojant koaguliantus, pelenus ir keičiant technologinius parametrus, rezultatai. 24 ir 25 paveiksluose pateikti pirmosios tyrimo dalies rezultatai, kuomet paėmus du plačiai naudojamus koaguliantus $AlCl_3$ ir $FeCl_3$ ir keičiant jų koncentraciją nuo 0 % iki 1,5 %, lygiagrečiai buvo atliekami identiški tyrimai su pelenais ir be pelenų, tam kad išanalizuoti, ar pelenai pagerina išvalymo procesą ir kokios galimos priklausomybės nuo koaguliantų koncentracijų.



24 pav. Nafta užterštų nuotekų valymo efektyvumo naudojant $AlCl_3$ koagulantą tyrimo rezultatai:

temperatūra 50 °C, maišymas – 10 min. x 400 aps./min, nusistovėjimo laikas – 0,75 val.

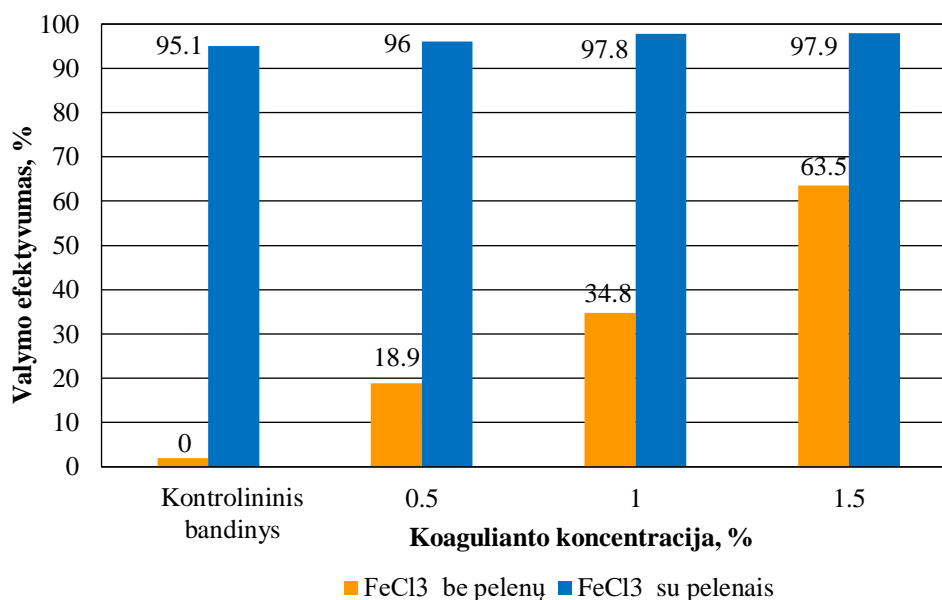
Analizuojant 24 paveikslo duomenis matome, kad vandens naudojant $AlCl_3$ koagulantą ir keičiant jo koncentraciją nuo 0 % iki 1,5 %, nafta užterštų nuotekų valymo efektyvumas tolygiai didėja iki 67 %: su 0,5 % koagulianto koncentracija valymo efektyvumas siekia 43,1 %, pridėjus dar 0,5 %

AlCl_3 – padidėjo iki 49,4 %. Didžiausias valymo efektyvumas (67 %) stebimas, kuomet koagulianto koncentracija padidinama nuo 1 % iki 1,5 %.

Papildomas pelenų naudojimas (1 g / 100 ml) vandens valymo procesą pagerina iki 95,1 % be koagulianto, o kuomet koagulianto koncentracija sudaro 1,5 %, valymo efektyvumas padidėja iki 97,8 %.

Lyginant duomenis, kai koagulianto koncentracija 0,5 %, rezultatai, panaudojus pelenus skiriasi net 2,2 karto – vandens valymo efektyvumas padidėjo nuo 43,1 % (be pelenų) iki 95,6 % (su pelenais). Kai koagulianto koncentracija padidinama iki 1 %, rezultatai panaudojus pelenus skiriasi 1,95 karto ir vandens valymo efektyvumas padidėja nuo 49,4 % iki 96,8 %. Tuo tarpu, lyginant duomenis, kai koagulianto koncentracija siekia 1,5 %, rezultatai panaudojus pelenus skiriasi mažiausiai (1,45 karto), o vandens valymo efektyvumas gerėja nuo 67 % iki 97,8 %.

Atsižvelgus į gautus rezultatus, galima daryti išvadą, kad koaguliacijos proceso metu papildomai naudojami pelenai ženkliai pagerina vandens valymo efektyvumą. Svarbu pabrėžti, kad vandens valymo efektyvumas nenaudojant koagulianto, bet naudojant pelenus, iš karto pagerina vandens valymo efektyvumą iki 95,1 %, todėl tolimesniuose tyrimuose būtina įvertinti mažesnio pelenų kiekio įtaką vandens valymo procesui.



25 pav. Nafta užterštų nuotekų valymo efektyvumo naudojant FeCl_3 koaguliantą tyrimo rezultatai:

temperatūra 50 °C, maišymas – 10 min. x 400 aps./min, nusistovėjimo laikas – 0,75 val.

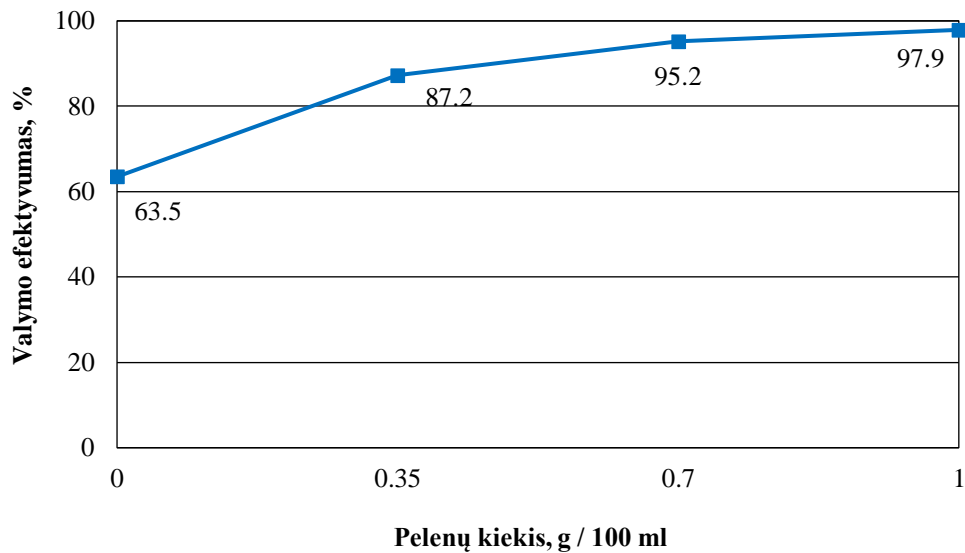
Analizuojant 25 paveiksle pavaizduotus tyrimo rezultatus matome, kad vandens valymo efektyvumas svyruoja panašiai kaip ir naudojant aliuminio chloridą: nuo 0 % iki 97,9 %. Naudojant geležies chlorido koaguliantą ir keičiant jo koncentraciją nuo 0 % iki 1,5 %, vandens valymo

efektyvumas tolygiai didėja nuo 0 % iki 63,5 %. Taigi stebima tiesioginė priklausomybė nuo koagulianto koncentracijos, tačiau pasiekiamas tik žemas arba vidutinis vandens valymo efektyvumas. Tuo tarpu, papildomas pelenų naudojimas (1 g / 100 ml) vandens valymo procesą pagerina iki 95,1 % nenaudojant koagulianto ir iki 97,9 %, kuomet koagulianto koncentracija yra maksimali ir siekia 1,5 %. Vandens valymo efektyvumas naudojant pelenus visoje koagulianto koncentracijų amplitudėje kinta tik 2,8 % ribose – nuo 95,1 % iki 97,9 %. Jis tolygiai didėja, turi tiesioginę priklausomybę nuo koagulianto koncentracijos ir visuose taškuose pasiekiamas labai aukštas vandens valymo efektyvumas.

Lyginant duomenis, kai koagulianto koncentracija siekia 0,5 % , rezultatai, panaudojus pelenus skiriasi net 5 kartus. Vandens valymo efektyvumas padidėja nuo 18,9 % iki 96 %. Lyginant duomenis, kai koagulianto koncentracija padidinama iki 1 %, rezultatai panaudojus pelenus skiriasi 2,81 karto, o vandens valymo efektyvumas padidėja nuo 34,8 % iki 97,8 %. Tuo tarpu lyginant duomenis, kai koagulianto koncentracija siekia 1,5 %, rezultatai panaudojus pelenus skiriasi mažiausiai ir skiriasi 1,54 karto – vandens valymo efektyvumas pagerėja nuo 63,5 % iki 97,9 % .

Atsižvelgus į gautus rezultatus, galima daryti išvadą, kad koaguliacijos proceso metu papildomai naudojami pelenai ženkliai pagerina vandens valymo efektyvumą. Svarbu pabrėžti, kad vandens valymo efektyvumas naudojant 0,5 % geležies chlorido koaguliantą ir papildomai panaudojus pelenus padidinamas net 5 kartus, taip pat naudojant 1,5 % koncentracijos geležies chlorido koaguliantą ir pelenus buvo pasiektas didžiausias vandens valymo efektyvumas – net 97,9 % . Todėl antrajai tyrimų daliai buvo pasirinktas 1,5 % geležies chlorido koaguliantas. Tai bus atskaitos taškas tolimesniems tyrimams ir lyginamajai analizei.

Žemiau pateiktuose paveiksluose pateikti antros tyrimo dalies rezultatai, kuomet buvo imamas geriausias rezultatus su pelenais parodęs koaguliantas iš pirmosios tyrimo dalies (FeCl_3) ir buvo analizuojama pelenų kiekio, temperatūros, nusistovėjimo laiko įtaka vandens valymo efektyvumui.



26 pav. Nafta užterštų nuotekų valymo efektyvumo naudojant 1,5 % koncentracijos FeCl_3 koaguliantą tyrimo rezultatai: temperatūra 50 °C, maišymas – 10 min. x 400 aps./min, nusistovėjimo laikas – 0,75 val.

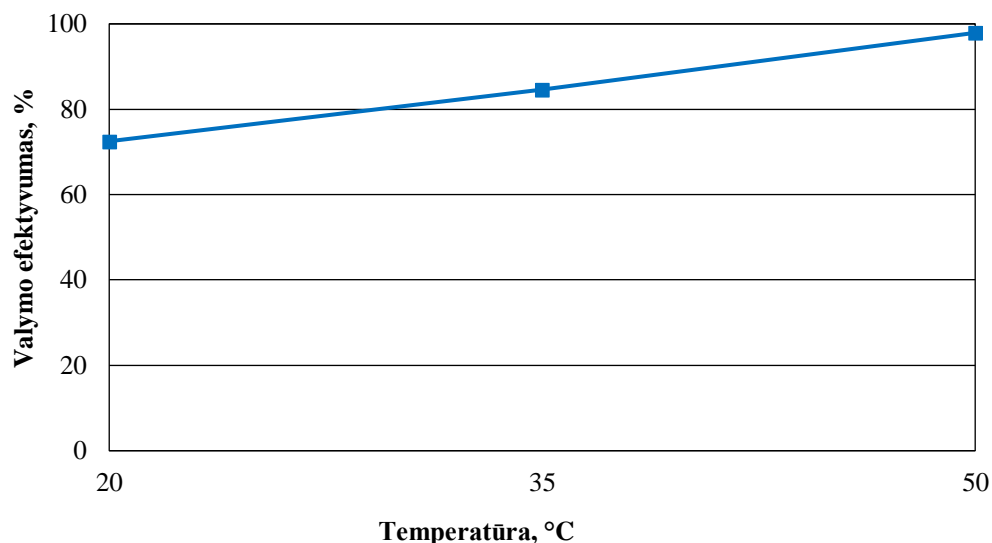
Analizuojant 26 paveikslą matome, kad naudojant 1,5 % koncentracijos geležies chlorido koaguliantą, maišant mėginius 10 minučių 400 aps./min. greičiu, išlaikant 50 °C temperatūrą, 0,75 val. nusistovėjimo laiką ir keičiant tik pelenų kiekį nuo 0 g / 100 ml iki 1 g / 100 ml, vandens valymo efektyvumas tolygiai didėja nuo 63,5 % iki 97,9 % ir turi tiesioginę priklausomybę nuo pelenų kiekio. Geriausi rezultatai gauti panaudojus didžiausią – 1 g / 100 ml pelenų kiekį. Tokiomis sąlygomis vandens valymo efektyvumas siekė 97,9 %. Lyginant duomenis su analogišku mėginiu, kai pelenai nebuvo naudojami, rezultatas yra 1,54 karto prastesnis. Lyginant duomenis, kai naudojamas pelenų kiekis padidinamas iki 0,7 g / 100 ml, vandens valymo efektyvumas padidėja iki 95,2 %, o tai yra 1,49 karto daugiau, nei nenaudojant pelenų. Tuo tarpu atliekant tyrimą su dvigubai mažesniu pelenų kiekiu (0,35 g / 100 ml), gaunamas 87,2 % vandens valymo efektyvumas, o tai yra 1,37 karto daugiau, nei nenaudojant pelenų.

Taip pat šiuos rezultatus galima palyginti su pirmosios bandymų dalies rezultatais. Palyginus mėginio su 1,5 % geležies chlorido koagulianto koncentracija nenaudojant pelenų rezultatus, kai valymo efektyvumas siekė 63,5 % su mėginiu, kuris turėjo 1g / 100 ml pelenų be koagulianto, kai valymo efektyvumas siekė 95,1 %, matomas net 31,6 % arba 1,5 karto valymo efektyvumo skirtumas.

Atsižvelgus į gautus rezultatus, galima daryti išvadą, kad koaguliacijos proceso metu papildomai naudojami pelenai ženkliai pagerina vandens valymo efektyvumą, pelenai gali būti naudojami be koaguliantų vandens valymui nuo naftos produktų, jie puikiai veikia kaip adsorbentas ir kaip

koaguliacijos katalizatorius. Svarbu pabrėžti, kad panaudojus net labai mažą pelenų kiekį, vandens valymo efektyvumas nuo vidutinio pagerinamas iki labai aukšto.

Toliau buvo analizuojama temperatūros įtaka vandens valymo procesui. Temperatūra turi didelę įtaką, nes, kaitinant vandenį ir jį supančią naftą, yra sumažinama naftos ir vandens tarpusavio įtampa ir naftos klampumas taip padidinant nusistovėjimo greitį.



27 pav. Nafta užterštų nuotekų valymo efektyvumo naudojant 1,5 % koncentracijos FeCl_3 koaguliantą tyrimo rezultatai: pelenų kiekis 1 g/100 ml, maišymas – 0,17 val. x 400 aps./min, nusistovėjimo laikas – 0,75 val.

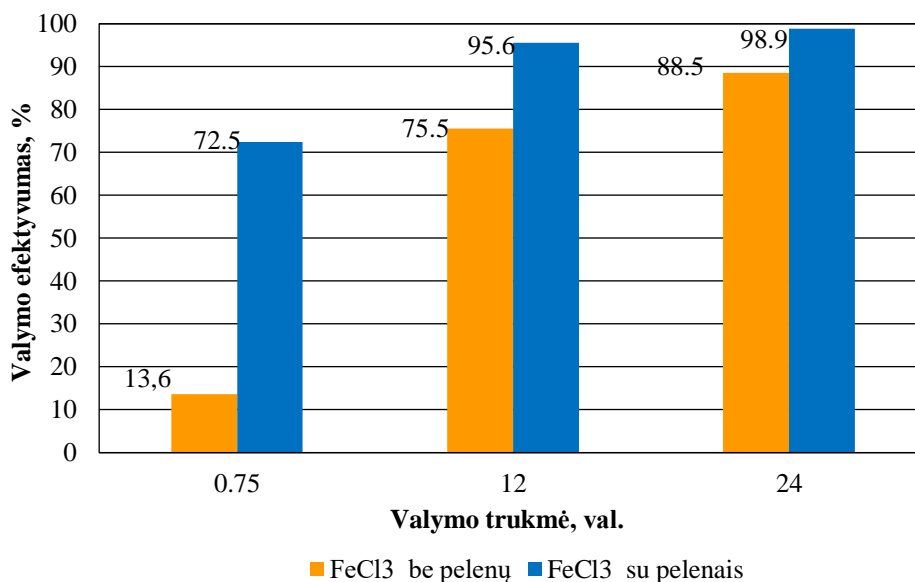
Analizuojant 27 paveikslo duomenis matome, kad naudojant 1,5 % koncentracijos geležies chlorido koaguliantą, maišant mėginius 10 minučių 400 aps./min. greičiu, pridėdant 1 g / 100 ml pelenų, naudojant 0,75 val. nusistovėjimo laiką ir naudojant skirtingas temperatūras (20 °C, 35 °C ir 50 °C), o atskaitos tašką imant nevalytą mėginį, vandens valymo efektyvumas svyruoja nuo 72,5 % iki 97,9 %. Jis tolygiai didėja ir turi tiesioginę priklausomybę nuo temperatūros.

Geriausi tyrimo rezultatai gauti panaudojus didžiausią – 50 °C temperatūrą. Tokiomis sąlygomis vandens valymo efektyvumas siekė 97,9 %. Lyginant duomenis su analogišku mėginiu, kai temperatūra buvo 35 °C – vandens valymo efektyvumas buvo 13,3 % arba 1,15 karto mažesnis. Naudojant 20 °C temperatūrą, vandens valymo efektyvumas siekia 72,5 % ir buvo 25,4 % arba 1,35 karto mažesnis, lyginant su duomenimis gautais naudojant 50 °C temperatūrą.

Lyginant rezultatus, kai naudojama 0,35 g / 100 ml pelenų ir 50 °C temperatūra bei pasiekiamas 87,2 % valymo efektyvumas su mėginiu, kuriame naudojamas 1 g / 100 ml pelenų, 20 °C temperatūra,

o valymo efektyvumas yra 72,5 %, matoma, kad vandens valymo efektyvumas 14,7 % arba 1,2 karto mažesnis.

Atsižvelgus į gautus rezultatus, galima daryti išvadą, kad temperatūra koaguliacijos procese yra labai svarbus parametras ir turi lemiamą įtaką vandens valymo efektyvumui. Analogiškos išvados buvo gautos kituose moksliniuose darbuose (Hu, 2014, Sun ir kt., 2017, Hu, 2017, Zhang, 2018).



28 pav. Nafta užterštų nuotekų valymo efektyvumo naudojant 1,5 % koncentracijos FeCl_3 koagulantą tyrimo rezultatai: temperatūra 20 °C, maišymas – 10min. x 400 aps./min, nusistovėjimo laikas – 0,75

Analizuojant 28 paveikslo duomenis matome, kad naudojant 1,5 % koncentracijos geležies chlorido koagulantą, maišant mėginius 10 minučių 400 aps./min. greičiu, pridėdant 1g / 100 ml pelenų, išlaikant 20 °C temperatūrą ir naudojant skirtingą nusistovėjimo laiką (0,75, 12 ir 24 val.), o atskaitos tašką imant nevalytą mėginį - vandens valymo efektyvumas svyruoja ribose nuo 0 % iki 98,9 %, tolygiai didėja ir turi tiesioginę priklausomybę nuo nusistovėjimo laiko.

Lyginant duomenis, kai nusistovėjimo laikas yra 0,75 val., rezultatai, panaudojus pelenus, skiriasi 5,33 karto – panaudojus pelenus, vandens valymo efektyvumas pagerėjo nuo 13,6 % iki 72,5 %. Lyginant duomenis, kai nusistovėjimo laikas siekia 12 valandų, rezultatai, panaudojus pelenus, skiriasi 1,26 karto – vandens valymo efektyvumas pagerėjo nuo 75,5 % iki 95,6 %. Taip pat, lyginant duomenis, kai nusistovėjimo laikas yra 24 valandos, rezultatai, panaudojus pelenus, skiriasi 1,11 karto – vandens valymo efektyvumas pagerėjo nuo 88,5 % iki 98,9 %.

Nenaudojant pelenų, vandens valymo efektyvumo rezultatai turi didelę amplitudę ir kinta nuo 13,6 % iki 88,5 %. Tuo tarpu naudojant pelenus, matome, kad per pirmąsias 45 minutes pelenai padeda ženkliai padidinti valymo efektyvumą ir pasiekia 72,5 % vandens valymo efektyvumą, panašiai kaip ir

naudojant koagulantą be pelenų po 12 valandų, kai valymo efektyvumas siekia 75,5 %. Tačiau praėjus 12 valandų, skirtumas lieka labai mažas ir matomas tolygus efektyvumo didėjimas ir po 24 valandų pasiekia geriausią išvalymo rezultatą – net 98,8 %.

Taigi galima daryti išvadą, kad koaguliacijos proceso metu papildomai naudojami pelenai ženkliai pagerina vandens valymo efektyvumą. Svarbu pabrėžti, kad pelenus kombinuojant su geležies chlorido koagulantu, didžiausias vandens valymo efektyvumo padidėjimas pastebimas esant trumpiausiam 0,75 val. nusistovėjimo laikui ir procesą pagerina net 5,33 karto, tačiau skirtumas tarp mėginių su pelenais ir be jų, tolygiai mažėja ir po 24 val. nusistovėjimo laiko yra tik 1,26 karto. Taigi, nusistovėjimo laikas taip pat labai svarbus rodiklis, kuris turi didelę įtaką vandens valymui nenaudojant pelenų (Hu K.,2017, Zhang Y., 2018).

REKOMENDACIJOS

Efektyvus pelenų šalinimas kelia problemą visame pasaulyje dėl didžiulio jų kiekio ir žalingo poveikio aplinkai. Siekiant padidinti pelenų utilizavimą didelis mokslininkų dėmesys sutelktas į pelenų pritaikymą nuotekų valymo procesui efektyvinti. Cheminiu būdu patobulintame pirminiame vandens valyme, tiesioginis rūgštis išplovimo procesas gali būti lengvai pritaikomas praktikoje, o optimalus pelenų naudojimas aliuminio ir geležies elementų regeneravimui gali sumažinti naudojamo koagulianto kiekį ir pagerinti valymo proceso efektyvumą. Eksperimento metu nustatytas efektyvus pelenų veikimas rodo, kad jie gali būti efektyviai panaudojami nafta užterštų nuotekų valyme.

Tyrimo metu nustatyta, kad optimalios valymui sąlygos yra: 1 % koncentracijos FeCl_3 koaguliantas su 0,7 g / 100 ml pelenų kiekiu. Proceso temperatūra - 50 °C, maišymas – 10 minučių 400 apsisukimų per minutę greičiu. Rekomenduotinas nusistovėjimo laikas – 12 valandų. Tolimesnis parametru keitimas (pridedant didesnę pelenų kiekį, ilginant nusistovėjimo laiką ir kt.) valymo efektyvumą didina nežymiai, todėl tai nėra ekonomiškai pagrįsta.

IŠVADOS

1. Ištyrus aliuminio chlorido (AlCl_3), geležies chlorido (FeCl_3) ir pelenų įtaką, valant žaliavine nafta užterštą vandenį nustatyta, kad aliuminio chloridas (be pelenų), parodo geresnius rezultatus – vandens valymo efektyvumas siekė 67 %, nei geležies chloridas, kurio valymo efektyvumas siekė 63,5 %. Tuo tarpu kombinuojant koaguliantus su pelenais pasiekiamas didesnis vandens valymo efektyvumas – iki 98 %. Taip pat nustatyta, kad vandens valymo efektyvumas nenaudojant koagulianto, bet naudojant pelenus iš karto pagerina vandens valymo efektyvumą iki 95 %, nes juose gausu aliuminio ir geležies junginių, kurie pagerina vandens valymo nuo naftos procesą.
2. Nustatyta, kad koaguliacijos greitis ir vandens valymo efektyvumas tolygiai didėja, kuomet didėja proceso temperatūra, koaguliantų koncentracija, naudojamas didesnis nusistovėjimo laikas ir pelenų kiekis. Nustatyta, kad geriausias vandens valymo efektyvumas – net 98,9 % pasiekiamas esant 1,5 % koagulianto koncentracijai, 1 g / 100 ml pelenų kiekiui bei 24 valandų nusistovėjimo laikui. Tokiomis pat sąlygomis nenaudojant pelenų pasiekiamas 10,4 % prastesnis rezultatas, kuomet vandens valymo efektyvumas siekė 88,5 %.
3. Nustatyta, kad optimaliausias nafta užterštų vandenų valymo sąlygos yra: 1 % koncentracijos FeCl_3 koaguliantas su 0,7 g / 100 ml pelenų kiekiu; temperatūra – 50 °C, maišymas – 10 min. x 400 aps./min., nusistovėjimo laikas – 12 valandų.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. Abebe L. S., Chen X. Y., Sobsey M. D. 2016. Chitosan coagulation to improve microbial and turbidity removal by ceramic water filtration for household drinking water treatment. *Int J Environ Res Public Health* 13:3. [žiūrėta 2020 m. lapkričio 14 d.]. Prieiga per internetą: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4808932/>
2. Aktyvuotos anglies rūšys ir panaudojimas [interaktyvus], 2016. Activated Carbon Aces Environmental Solutions. [Žiūrėta 2020 m. lapkričio 14 d.] Prieiga per internetą: http://www.sorbotech.lt/56.aktyvuotos_anglies_r%C5%AB%C5%A1ys_ir_panaudojimas
3. Aleknaitė J., Paliulis D. 2019. Polipropileno naftos produktų įgerties tyrimas ir vertinimas. Konferencija Aplinkos apsaugos inžinerija / Environmental Protection Engineering, p. 5-10. [žiūrėta 2020 m. lapkričio 11d.]. Prieiga per internetą: https://www.researchgate.net/publication/338469126_POLIPROPILENO_NAFTOS_PRODUKTU_IGERTIES_TYRIMAS_IR_VERTINIMAS
4. Al-Shamrani, James A., Xiao H. 2012. Separation of oil from water by dissolved air flotation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Volume 209, Issue 1, 4, p. 15-26. . [žiūrėta 2020 m. spalio 25d.]. Prieiga per internetą: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S092777570200208X>
5. Amuda O. S., Alade A. 2006. Coagulation/flocculation process in the treatment of abattoir wastewater. Akintola University of Technology, Ogbomosho, p. 22 – 31. [žiūrėta 2020 m. spalio 25d.]. Prieiga per internetą: <https://sci-hub.se/https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S001191640600419X>
6. Andriulionis R., Švagždytė I. 2015. Diskinių naftos surinkimo elementų efektyvumo tyrimas. *Mechanika, medžiagų inžinerija ir pramonės inžinerija* 7(6), p. 624–627.
7. Babu S. 2016. Advances in Chemical Mechanical Planarization (CMP). Environmental aspects of planarization processes, p. 162 – 169.
8. Bakar A. F. A., Halim A. A. 2013. Treatment of automotive wastewater by coagulation-flocculation using polyaluminum chloride (PAC), ferric chloride and aluminum sulfate (alum). *AIP Conference Proceedings*, p. 524-529. [žiūrėta 2020 m. lapkričio 28d.]. Prieiga per internetą: <https://aip.scitation.org/doi/pdf/10.1063/1.4858708>

9. Chatsungnoen T., Yusuf C. 2019. Flocculation and electroflocculation for algal biomass recovery. *Biofuels from Algae (Second Edition)*. [žiūrėta 2020 m. lapkričio 18d.]. Prieiga per internetą: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/flocculants>
10. Chitra D., Muruganandam L. 2020. Performance of Natural Coagulants on Greywater Treatment. *Recent Innovations in Chemical Engineering*, 13, p. 81 – 92. [žiūrėta 2020 m. lapkričio 9d.]. Prieiga per internetą: <https://sci-hub.se/https://www.eurekaselect.com/174804/article?tracking-code=4>
11. David L., Russell, PE. 2006. *Practical wastewater treatment*. Georgia: Lilburn, p. 91 – 149.
12. Dornellas de Barros M., Gimenes M. L., Vieira M., et al. 2015. Mass Transfer - Advancement in Process Modelling.
13. Farajnezhad H., Gharbani P. 2012. Coagulation Treatment Of Wastewater In Petroleum Industry Using Poly Aluminum Chloride And Ferric Chloride. *IJRRAS* 13 (1), p. 306 – 310. [žiūrėta 2020 m. lapkričio 7d.]. Prieiga per internetą: https://www.researchgate.net/publication/313309423_Coagulation_treatment_of_wastewater_in_petroleum_industry_using_poly_aluminum_chloride_and_ferric_chloride
14. Harrison C. 2015. Microfiltration. *Fumatech*, p. 12 – 13.
15. Hongmei C., Lianbao K., Fang Li., et al. 2015. Study on the flocculation of oilfield wastewater by microwave. *International Conference on Advanced Design and Manufacturing Engineering*, p. 1186 – 1190. [žiūrėta 2020 m. lapkričio 11d.]. Prieiga per internetą: <https://www.atlantispress.com/proceedings/icadme-15/25840296>
16. Hu K., Zhao Q., Chen W. 2014. Preparation and performance of fly ash-based coagulants in chemically enhanced primary treatment of domestic wastewater. *Desalination and Water Treatment*, p. 1 – 10. [žiūrėta 2020 m. spalio 18d.]. Prieiga per internetą: <https://sci-hub.se/https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19443994.2014.996774>
17. Hu K., Zhao Q., Chen W. 2017. Preparation of an Aluminum and Iron-Based Coagulant from Fly Ash for Industrial Wastewater Treatment. Dr. K. Hu, College of Environment, p. 1 – 28. [žiūrėta 2020 m. spalio 30d.]. Prieiga per internetą: < https://sci-hub.se/https://www.researchgate.net/publication/318184746_Preparation_of_an_Aluminum_and_Iron-Based_Coagulant_From_Fly_Ash_for_Industrial_Wastewater_Treatment >
18. Ismail A. F., Khulbe K. C., Matsuura T. 2019. RO Membrane Fouling. *Reverse osmosis*. Chapter 8, p. 189 – 220. [žiūrėta 2020 m. spalio 18d.]. Prieiga per internetą: <https://sci-hub.se/https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128114681000086>

19. Kimberly J. 2015. Modifying Water – Purification Membranes with Nanomaterials. Howard University. [žiūrėta 2020 m. spalio 28d.]. Prieiga per internetą: <https://hbsciui.com/2015/10/12/modifying-water-purification-membranes-with-nanomaterials/>
20. Kingsley O. I. 2019. Prospects and Challenges of Using Coagulation-Flocculation Method in the Treatment of Effluents. Advanced Journal of Chemistry-Section A, 2(2), p. 105 – 127. [žiūrėta 2020 m. lapkričio 7d.]. Prieiga per internetą: http://www.ajchem-a.com/article_82194_f2c0d6a8971f5b99f54dfe3ca7ffaeb7.pdf
21. Kirjanova A. 2014. Buitinių nuotekų individualaus valymo technologijos tyrimai ir sukūrimas: daktaro disertacija. Vilnius: VGTU leidykla „Technika“, p. 39 – 46.
22. Larson J. L., Wolf D.C. 2018. Flocculation and coagulation. TLC journal 6/1, p. 11 – 19.
23. Laris M. 2010. EMIS: Microfiltration. Journal of science, p. 4 – 6.
24. Lawrence K. W., Nazih K. S., William A. S., et al. 2010. Flotation Technology. Volume 12 Handbook of Environmental Engineering, p. 29 – 40.
25. Lichtfouse E., Morin-Crini N., Fourmentin M., Zemmouri Z., Oliveira Do Carmo Nascimento N. et al. 2019. Chitosan for direct bioflocculation of wastewater. Environmental Chemistry Letters, Springer Verlag 17 (4), p.1603 – 1621. [žiūrėta 2020 m. lapkričio 14d.]. Prieiga per internetą: <https://core.ac.uk/download/pdf/265171769.pdf>
26. Ling L. 2008. Production of a new wastewater treatment coagulant from fly ash with concomitant SO₂ removal from flue gas. Iowa State University, p. 14 – 54. [žiūrėta 2020 m. spalio 7d.]. https://sci-hub.se/https://www.researchgate.net/publication/51414888_Production_of_a_new_wastewater_treatment_coagulant_from_fly_ash_with_concomitant_flue_gas_scrubbing
27. Mazille F., Spuhler D. 2019. Ion Exchange. [žiūrėta 2020 m. spalio 28d.]. Prieiga per internetą: <https://archive.sswm.info/print/2860?tid=591>
28. Morin-Crini N, Lichtfouse É, Torri G., et al. 2019. Fundamentals and applications of chitosan. Chitin and chitosan—history, fundamentals and innovations. Sustainable Agriculture Reviews 35. [žiūrėta 2020 m. lapkričio 14d.]. Prieiga per internetą: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-02152878/document>
29. Nadzeikiene J. 2012. Aplinkos apsaugos inžinerija: mokomoji knyga. Aleksandro Stulginskio universitetas, p. 63 – 91. [žiūrėta 2020 m. lapkričio 7d.]. Prieiga per internetą: <http://dspace.lzuu.lt/bitstream/1/2008/1/Aplinkos%20apsaugos%20inžinerija.pdf>
30. Qing C. 2016. Colloid and Interface Chemistry for Water Quality Control. Lanzhou Jiaotong University, p. 68 – 101.

31. Polizzotti D., Khwaja A. R. 2011. Use of cationic coagulant and acrylamide polymer flocculants for separating oil from oily water. Patent Application Publication, p. 2 – 6. [žiūrėta 2020 m. lapkričio 21d.]. Prieiga per internetą: <https://patentimages.storage.googleapis.com/9f/d8/9a/f454929b875f28/US20110147316A1.pdf>
32. Radzevičius A., Levitas E., Strusevučius Z. 2008. Vandenvala. Kaunas: Ardiva, p. 16 – 32.
33. Ramalho R. 2014. Introduction to Wastewater Treatment Processes. World Bank Group, p. 107 – 114. [žiūrėta 2020 m. spalio 19d.]. Prieiga per internetą: https://books.google.lt/books?hl=lt&lr=&id=r96wS3W0-sUC&oi=fnd&pg=PP1&dq=introduction+to+Wastewater+Treatment+Processes,+2014.&ots=6TsBBXaIxu&sig=G7BFUSLcqa3urB3xLpnpQ32z-XU&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false
34. Remy C., Miehe U., Lesjean B., et al. 2014. Comparing environmental impacts of tertiary wastewater treatment technologies for advanced phosphorus removal and disinfection with life cycle assessment. *Water Science & Technology* 69 (8), p. 1742–1750. [žiūrėta 2020 m. spalio 19d.]. Prieiga per internetą: <https://sci-hub.se/https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/24759537/>
35. Rukaitė J., Šateikienė D. 2017. Balastinio vandens valymo chloravimo metodu analizė. p. 163-167.
36. Sena R. F., Moreira P. M., Jose H. J. 2008. Comparison of coagulants and coagulation aids for treatment of meat processing wastewater by column flotation. *Bioresource Technology* 99, p. 8221–8225. [žiūrėta 2020 m. spalio 25 d.]. Prieiga per internetą: <https://sci-hub.se/https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/18442902/>
37. Shi-Qian Li, Pei-Jiang Zhou, Ling Ding. 2011. Treatment of Oily Wastewater Using Composite Flocculant of Polysilicate Ferro-Aluminum Sulfate Rectorite. *Journal of Water Resource and Protection* 3, p. 253-261
38. Skipton S.O.; Dvorak B.I.; Niemeyer M.N. 2008: Drinking Water Treatment: Water Softening (Ion Exchange). University of Nebraska Lincoln. [žiūrėta 2020 m. spalio 20 d.]. Prieiga per internetą: <https://digitalcommons.unl.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=5349&context=extensionhist>
39. Vidal R. R. L., Moares J. S. 2019. Removal of organic pollutants from wastewater using chitosan: a literature review. *Int J Environ Sci Technol* 16:1741–1754. [žiūrėta 2020 m. lapkričio 15 d.]. Prieiga per internetą: <https://sci-hub.se/https://link.springer.com/article/10.1007/s13762-018-2061-8>
40. Zand A. D., Hoveidi H. 2015. Comparing Aluminium Sulfate and Poly-Aluminium Chloride (PAC) Performance in Turbidity Removal from Synthetic Water. *Journal of Applied*

- Biotechnology Reports, Volume 2, Issue 3, p. 287-292. [žiūrėta 2020 m. lapkričio 11d.]. Prieiga per internetą: http://www.biotechrep.ir/article_69189_15e78418c10724dd9a027deb22e59857.pdf
41. Zeng Y., Yang C., Zhang J., et al. 2007. Feasibility investigation of oily wastewater treatment by combination of zinc and PAM in coagulation/flocculation. *Journal of Hazardous Materials* 147, p. 991–996. [žiūrėta 2020 m. lapkričio 11d.]. Prieiga per internetą: <https://sci-hub.se/https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389407001938>
42. Zhang Z. 2017. The flocculation mechanism and treatment of oily wastewater by flocculation. *Water science & technology* 76.10, p. 1 – 8. [žiūrėta 2020 m. lapkričio 11d.]. Prieiga per internetą: <https://sci-hub.se/https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/29168702/>
43. Zhang Y., Li M., Liu D., et al. 2018. Aluminum and iron leaching from power plant coal fly ash for preparation of polymeric aluminum ferric chloride. *Environmental technology*, vol. 40, No. 12, p. 1568–1575. [žiūrėta 2020 m. spalio 30d.]. Prieiga per internetą: <https://scihub.se/https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09593330.2018.1426639>
44. Zhaoyang Y., Haiyang X., Yongjun S., et al. 2018. Effective treatment of emulsified oil wastewater by the coagulation–flotation process. *Journal RSC Advances* Issue 71. [žiūrėta 2020 m. lapkričio 18d.]. Prieiga per internetą: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/ra/c8ra06565a#!divAbstract>
45. Zhou Y., Tang X., Hu X., et al. 2008. Emulsified oily wastewater treatment using a hybrid-modified resin and activated carbon system. *Separation and Purification Technology* 63, p. 400–406. [žiūrėta 2020 m. lapkričio 14d.]. Prieiga per internetą: <https://sci-hub.se/https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1383586608002372>
46. Zhou Z., Liu S., Jia L. 2016. Flocculation kinetics mechanism and floc formation prepared by poly aluminum chloride coupled with polyacrylamide for ship ballast water. *Water Science & Technology* 74 (1), p. 57–64.
47. Zhong J., Xiaojuan S., Wang C. 2003. Treatment of oily wastewater produced from refinery processes using flocculation and ceramic membrane filtration. *Separation and Purification Technology* 32, p. 93 – 98. [žiūrėta 2020 m. lapkričio 18d.]. Prieiga per internetą: <https://sci-hub.se/https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1383586603000674>
48. Weijun G., Zhang S., Guoxiang W. 2019. Quantitative oil spill risk from offshore fields in the Bohai Sea, China. *Science of the Total Environment* 688, p. 494 – 504.

SUMMARY

Kerdokas K. T. Oil- contaminated water treatment. Master thesis of the Oil and Gas Technological Processes study programme. Supervisor prof. dr. Tatjana Paulauskienė, Klaipėda University: Klaipėda, 2021 - 56 p.

Every year, the world's oceans receive extremely large quantities of oil and its products, which contain dangerous components for the environment and human health. The removal of oil products from water is still being improved and efforts are being made to discover ever new way to ensure the most efficient treatment. Currently, the coagulation and the flocculation are often used cleaning methods. These methods are used to remove solid particles, also for water clarification, wastewater decontamination, phosphate, lime and oil product removal processes.

The use of fly ash in the coagulation and flocculation process has shown new purification possibilities. According to the research literature, the use of a coagulant with fly ash has improved the efficiency of removal chemical oxygen demand, solid particles, orthophosphate and crude oil.

The aim of the work was to evaluate the possibilities of oil-contaminated water treatment by using coagulants and ash. It was seeking to investigate the efficiency of the use of aluminum chloride (AlCl_3) and ferric chloride (FeCl_3) coagulants and fly ash in the treatment of oil-contaminated water. Furthermore, to determine the influence of technological parameters in the treatment process.

The study concludes that ash in combination with coagulant significantly improves water treatment efficiency. It is found that the optimal conditions for cleaning oily wastewater are: 1% FeCl_3 coagulant with 0.7 g / 100 ml ash; 50 ° C temperature, stirring – 10 min. x 400 rpm, settling time – 12 hours.

Keywords: wastewater, water, oil, treatment, coagulation, flocculation, fly ash, chemical oxygen demand (COD).

Baigiamasis puslapis (magistrantams)

1. Magistrinio darbo autorius:

_____ (vardas, pavardė)

_____ (parašas)

2. Darbo vadovas:

_____ (vardas, pavardė)

_____ (parašas)

3. Recenzentai:

_____ (vardas, pavardė)

_____ (parašas)

_____ (vardas, pavardė)

_____ (parašas)

4. Katedra, atsakinga už magistranto darbo paruošimą: Inžinerijos katedra

Katedros vedėjas:

_____ (parašas)

5. Komisijos išvada ir vertinimas:

Komisijos pirmininkas:

_____ (vardas, pavardė)

_____ (parašas)

nariai:

_____	_____
_____	_____
_____	_____
_____	_____

2021 m. sausio __ d.

PRIEDAI

1 priedas. ChDS vertės skaičiavimo metodai

Yra naudojami įvairūs ChDS vertės skaičiavimo metodai. Visuose iš jų į analizuojamą vandens mėginį pridedamas fiksuotas žinomo oksidanto kiekis (1 pav.). ChDS matavimo testo pagrindas yra tai, kad beveik visus organinius junginius stipriu oksidatoriumi rūgščiomis sąlygomis ir aukštoje temperatūroje galima oksiduoti iki anglies dioksido. Nusistovėjus mėginiui, organinių medžiagų koncentracija mėginyje apskaičiuojama pagal likusio oksidanto titravimo arba spektrofotometrinių matavimą.



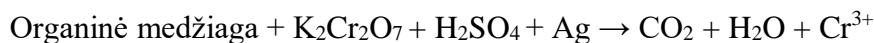
1 pav. ChDS vertės nustatymo proceso principinė schema

Spektrofotometrinio matavimo metodas susideda iš stipraus oksidatoriaus ($K_2Cr_2O_7$) įpylimo į vandens mėginį esant rūgštinėms sąlygoms (H_2SO_4) ir naudojant sidabrą (Ag) kaip katalizatorių. Po to mėginys 2 valandoms patalpinamas į iki $150\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros įkaitusį reaktorių, o rezultatai įvertinami naudojant spektrofotometrą (2 pav.).



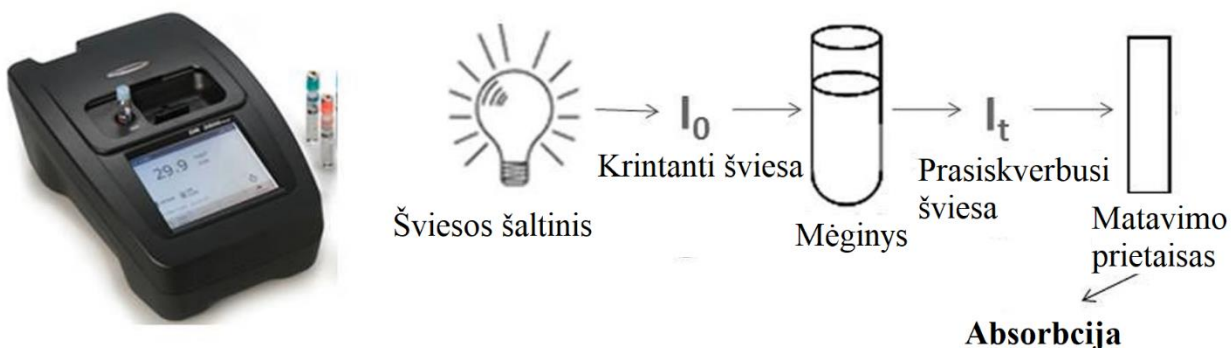
2 pav. ChDS vertės nustatymo naudojant spektrofotometrą proceso principinė schema

Reaktoriuje vykstančių procesų metu mėginio organinė anglies medžiaga oksiduojama kalio dichromate esančiu dichromato jonu ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$):



Dichromatas lengvai atiduoda deguonį (O_2) jungtis su anglies atomais, kad susidarytų anglies dioksidas (CO_2). Taigi iš dichromato jono ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) deguoniui perėjus į anglies dioksidą (CO_2) dichromato jonas ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) redukuoja į chromo joną (Cr^{3+}). Chromo jonų (Cr^{3+}) kiekis nustatomas pasibaigus oksidacijai. Iš esmės ChDS testas nustato anglies pagrindu pagamintų medžiagų kiekį, matuodamas deguonies kiekį, su kuriuo bandinys sureaguos. Abi chromo rūšys yra spalvotos ir sugeria šviesą ar spinduliuotę matomame spektro regione, tačiau skirtingu bangos ilgiu. Dichromato jonas yra matomas esant 420 nm ilgio bangoms, o trivalentis chromo jonas (Cr^{3+}) matomas 600–620 nm bangu spektre, kur dichromatas absorbuoja beveik nulį.

ChDS kiekybiškai įvertinamas kolorimetriniu būdu, naudojant 600 nm bangu spektrofotometrą, kuris matuoja mėginio šviesos absorbciją ir paverčia ją ChDS koncentracijos verte (3 pav.). Beer-Lambert taisyklė patvirtina, kad kai kurioms medžiagoms šviesos silpnėjimas (arba absorbcija) yra proporcingas silpninančių medžiagų koncentracijai vandens mėginyje. Kitaip tariant, jei yra žinoma absorbcijos vertė, galima nustatyti medžiagos koncentraciją. Visų pirma, spektrofotometru matuojamas mėginyje susidarantis Cr^{3+} kiekis, kuris tiesiogiai susijęs su organinių medžiagų koncentracija.



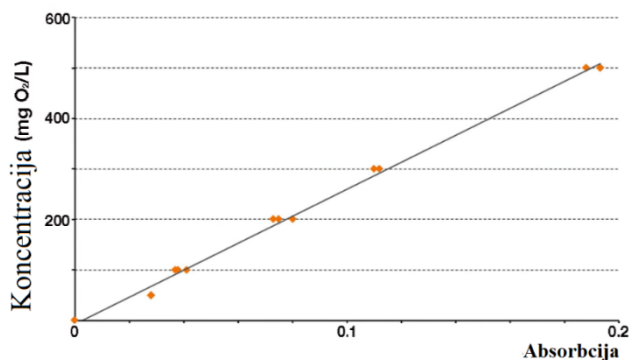
3 pav. Šviesos absorbcijos priklausomybės nuo organinių medžiagų koncentracijos schema

Taip pat, norint nustatyti ChDS vertes, reikalingas santykis tarp absorbcijos ir koncentracijos. Tai yra priežastis, kodėl parengiama kalibravimo kreivė. Kalibravimo kreivę sudaro standartinių tirpalų su žinoma ChDS koncentracija paruošimas ir jų absorbcijos nustatymas esant tam tikram bangos ilgiui. Tai leidžia žinoti ryšį tarp ChDS vertės ir absorbcijos.

Norint atlikti kalibravimą, reikia naudoti kalibravimo standartus. Atsižvelgiant į kalio vandenilio ftalato (KHP) tirpalą, santykis tarp ChDS vertės ir šio tirpalo koncentracijos yra apskaičiuojamas:

$$\frac{\text{ChDS vertė}}{\text{KHP koncentracija}} = \frac{240 \text{ mg O}_2 / \text{l}}{204 \text{ mg KHP} / \text{l}}$$

Žinant tai, sudaroma nuo penkių iki septynių tirpalo praskiedimų schema, kad būtų galima gauti pakankamai taškų kalibravimo kreivei (4 pav.).



4 pav. Kalibravimo kreivės pavyzdys

Standartinių praskiedimų koncentracijos, nurodytos šioje lentelėje, turėtų būti nuo 0 iki 500 mg O₂ / l:

ChDS (mg O ₂ / l)	Absorbcija
0	0,000
50	0,028
100	0,038
200	0,075
300	0,111
500	0,188

Bandiniai gaunami atskiedžiant pradinį KHP tirpalą. Tai atlikus, visų standartų absorbcija nuskaitoma spektrofotometru ir sudaroma lygtis: $y = 2669x - 6.625$. Kur y yra ChDS koncentracija, o x – absorbcija. Šio metodo ChDS koncentracijos diapazonas yra nuo 0-1000 mg O₂ / l. Jei kuris nors vandens mėginys yra už diapazono ribų, jis turėtų būti praskiestas.