

VILNIAUS UNIVERSITETAS
CHEMIJOS FAKULTETAS
NEORGANINĖS CHEMIJOS KATEDRA

Arnas Adomavičius
Pagrindinių studijų programa Chemija – 2 kursas

UŽTERŠTŲ NAFTOS PRODUKTAIS MODELINIŲ ŽEMĖS GELMIŲ SISTEMŲ VALYMO OZONAVIMU TYRIMAS

Magistro studijų baigiamasis darbas

Darbo vadovas: prof. habil. Dr. Aivaras Kareiva

(Vadovo mokslinis laipsnis, mokslo pedagoginis vardas, vardas, pavardė)

Darbo įvertinimas: _____

(Data, įvertinimas, parašas)

Vilnius, 2023

TURINYS

SANTRUMPOS

ĮVADAS

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Žemės gelmių tarša

1.2. Užterštų žemės gelmių naftos produktais valymo būdai

1.3. Ozonas ir žemės gelmių valymo ozonavimu poveikio vertinimas

2. EKSPERIMENTINĖ DALIS

2.1. Naudotos medžiagos ir reagentai

2.2. Ozonavimo procesas

2.3. Tyrimo metodai

2.3.1. Terminė (TG/DTG/DSC) analizė

2.3.2. FTIR spektroskopija

2.3.3. Rentgeno spindulių difrakcinė (XRD) analizė

2.3.4. Skenuojanti elektroninė mikroskopija (SEM)

2.3.5. EDX analizė

2.3.6. Dalelių dydis ir paviršiaus porėtumas

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. Užteršto naftos produktais vandens ozonavimas ir proceso tyrimas

3.2. Užterštų naftos produktais smėlio pavyzdžių ozonavimas ir apibūdinimas

3.2.1. Apibūdinimas terminės analizės metodu

3.2.2. Apibūdinimas FTIR spektroskopijos metodu

3.2.3. Apibūdinimas XRD analizės metodu

3.2.4. Apibūdinimas SEM metodu

3.2.5. Apibūdinimas EDX analizės metodu

3.2.6. Dalelių dydžio ir paviršiaus porėtumo tyrimas

IŠVADOS

SANTRAUKA (anglų kalba)

LITERATŪROS SĄRAŠAS

SANTRUMPOS

- LA** – lengvieji naftos angliavandeniliai (C6-C28)
- BEA** – benzino eilės naftos angliavandeniliai (C6-10)
- DEA** – dyzelino eilės naftos angliavandeniliai (C10-C28)
- SA**- sunkieji naftos angliavandeniliai (C>28)
- LAND** – Lietuvos aplinkos normatyvinis dokumentas
- DA** – Dujiniai angliavandeniliai (C1-C6)
- PAH** – Daugiacikliai angliavandeniliai
- NP** – naftos produktai
- PTT** – potencialiai toksiška tarša
- OT** – organinė tarša
- KD** – Kieta/stacionari dyzelio tarša
- SD** – Skysta/nestacionari dyzelio tarša
- LNAPL** – lengvos nevandeninės medžiagos
- DNAPL** – sunkios nevandeninės medžiagos

IVADAS

Naftos produktų tarša – tai sudėtinga ekologinė problema, kurios sprendimas reikalauja didelių ekonominių ir socialinių išteklių. Ši problema yra pasaulinė, atsiradusi dėl žmogaus antropogeninės veiklos. Plintant urbanizacijai ir industrializacijai stebima didžiulė oro, vandens ir žemės gelmių tarša gamtoje, todėl reikia ieškoti būdų efektyviai valyti naftos produktais užterštus gamtinius išteklius.

Pagal apibrėžimą naftos produktai - tai skystieji ir dujiniai produktai, pagaminti iš naftos, naftinių distiliatų, gamtinių dujų kondensatų ir (ar) alyvos, gautos iš bituminių mineralų [1]. Naftos tarša gamtoje gali susidaryti ir ne dėl žmonių veiklos, tačiau tai yra labai mažos koncentracijos ir jas aptikti laboratorijoje reikia labai sudėtingo ir tikslaus mėginio paėmimo ir labai jautraus tyrimo. Paprastai natūraliai susidariusių naftos angliavandenilių monitoringu užsiimama tik atliekant gamtos išteklių įvertinimą.

Užterštų teritorijų valymui naudojama daug metodų, kurie yra pritaikyti prie įvairių faktorių. Objektívūs faktoriai – gylis, plotas, teršalų fizinė būklė ir t.t. Subjektívūs faktoriai – reglamentuoti reikalavimai valymui [2]. Lietuvoje yra daug tokių teritorijų, kurios tebėra užterštos naftos angliavandeniliais. Januševičiūtė ir kiti [2] teigia, kad iš 5 tūkstančių teritorijų, naftos produktais yra užteršta apie 40% objektų.

Vienas iš tokių naujesnių ir pigesnių metodų užterštiems naftos produktais gamtiniams ištekliams valyti yra ozonavimas. Tai metodas paremtas ozono ir ozono skilimo produktų oksidacinėmis savybėmis. Ozonuojant teršalus susidaro lengvesni angliavandeniliai, kurie yra lengviau sunaudojami bakterijų ir augalijos. Naftos produktų oksidacinė degradacija yra cheminis valymas reikalaujantis atidumo, kadangi nėra žinoma, kaip pakis valomo grunto ar vandens cheminės sudėtyis bei savybės. Ozonavimas gali būti vykdomas įvairiais būdais, kurie skiriasi ozono injekcijos vieta, ozono dujų temperatūra ir ar naudojamas papildomas metodas kartu su ozonavimu.

Lietuvoje ribinės taršos vertės yra reglamentuojamos atsižvelgiant į naftos produktų absorbcija ant grunto plėvelės pavidalu. Kuo ši plėvelė plonesnė, tuo ją nuplėšti mechaniniais būdais darosi sunkiau, tai reiškia kad valymo greitis mažėja. Naudojant valymui ozonavimą yra svarbu sužinoti, ar šie metodai leidžia valyti gruntą ar gruntinį vandenį, kai plėvelės tradiciniais mechaniniais metodais yra paliekamos lėtai tirpti ir skilti gruntiniame vandenyje. Taip pat reikia žinoti, ar cheminiais metodais skaidant naftos produktus poveikis aplinkai nėra žalingas. Kadangi

naftos produktuose yra daug skirtingų organinių medžiagų su tio- grupėmis, žiedinėmis struktūromis ir t.t, reikia žinoti, ar susidarę produktai nealins grunto toliau. Valant teritorijas su oksidatoriais reikia taip pat atsižvelgti į grunte esančias kitas medžiagas: lengvuosius ir sunkiuosius metalus, humusą, fosfatus, sieros junginius, azoto junginius ir t.t [3].

Šio magistro baigiamojo darbo tikslas buvo ištirti ozonavimo proceso panaudojimo galimybes užterštų naftos produktais modelinių žemės gelmių sistemų valymui. Šiam tikslui įgyvendinti iškelti pagrindiniai uždaviniai:

1. Ištirti ozonavimo proceso galimybes valyti užteršto naftos produktais vandenį.
2. Įvairiais medžiagų apibūdinimo metodais ištirti ozonavimo proceso galimybes valyti užteršto naftos produktais Anykščių smėlį.
3. Įvairiais medžiagų apibūdinimo metodais ištirti ozonavimo proceso galimybes valyti užteršto naftos produktais gamyklinį smėlį – gamybinio proceso antrinį produktą.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Žemės gelmių tarša

Aplinkos tarša – tai teršalai, kurių išmetimas į aplinką turi neigiamas pasekmes gamtinėms ekosistemoms ir žmonių sveikatai. Tokį apibrėžimą pateikia visuotinė lietuvių enciklopedija [4].

Žemės gelmės - tai yra trijų dimensijų, sudėtingos matricos, labai heterogeniška sistema, kurią sudaro skysta, dujinė ir kietoji fazės. Kietoji faze sudaro apie 50% visos Žemės gelmės. Pastaroji fazė yra sudaryta iš organinių ir mineralinių medžiagų, kuriomis dažniausiai tarša yra sustabdoma. Žemės gelmėse tarša nėra stacionari, ji gali migruoti vandens keliais, garuoti pro porėtą gruntą, o taršos stacionarumas priklauso nuo absorbcijos, adsorbcijos ar reakcijos su kietąja faze surišančios tarša su dirva [8].

Kadangi Žemės gelmės yra labai sudėtinga sistema, ta pati tarša veiks skirtingai prie skirtingos grunto sudėties, dėl to teršalai yra skirstomi į skirtingus tipus, ir jų judėjimas žemės gelmėse yra žinomas ir gerai ištirtas [9]. Šie tipai yra:

Organinės medžiagos (biologinės kilmės atliekos) ir maisto medžiagos (kalis, fosforas, azotas).

Toksinės organinės medžiagos (polichlorintieji bifenilai (PCB), naftos angliavandeniliai, pesticidai (pvz. DDT, kreozotas)).

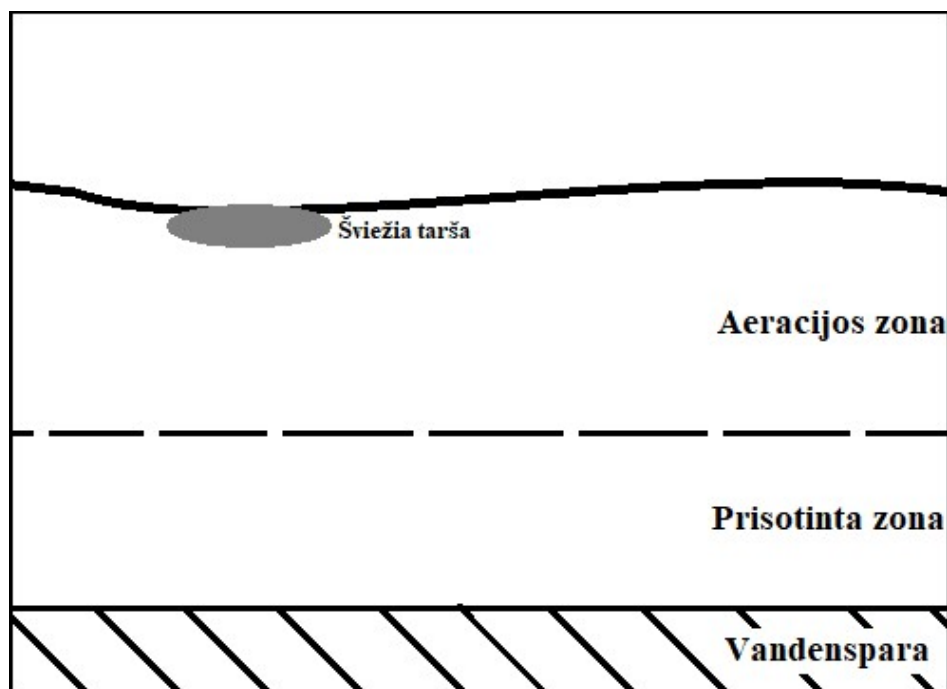
Sunkieji metalai (pvz. gyvsidabris, kadmis, švinas, cinkas).

Radioaktyviosios medžiagos.

Indikatorinės, organoleptinės medžiagos (pvz.: siera, geležis, natris, kalcio karbonatas arba kalцитas (CaCO₃), kietosios dalelės).

Priklausomai nuo užterštos teritorijos, tokia tarša judės nuo židinio link vandens prisotinto sluoksnio ir, priklausomai ar tai yra sunkios, ar lengvos nevandeninės medžiagos, bus užteršta vandenspara (nelaidus vandeniui sluoksnis pvz. molis) arba prisotintas vandens sluoksnis atitinkamai [9]. Sunkios nevandeninės medžiagos gali nusėsti itin giliai ir užteršti gruntą iki vandensparos ir tik prie jos bus laisva tarša, o lengvos nevandeninės medžiagos paprastai bus išnešiojamos jau vandens prisisunkusiame sluoksnyje vandens porų pagalba.

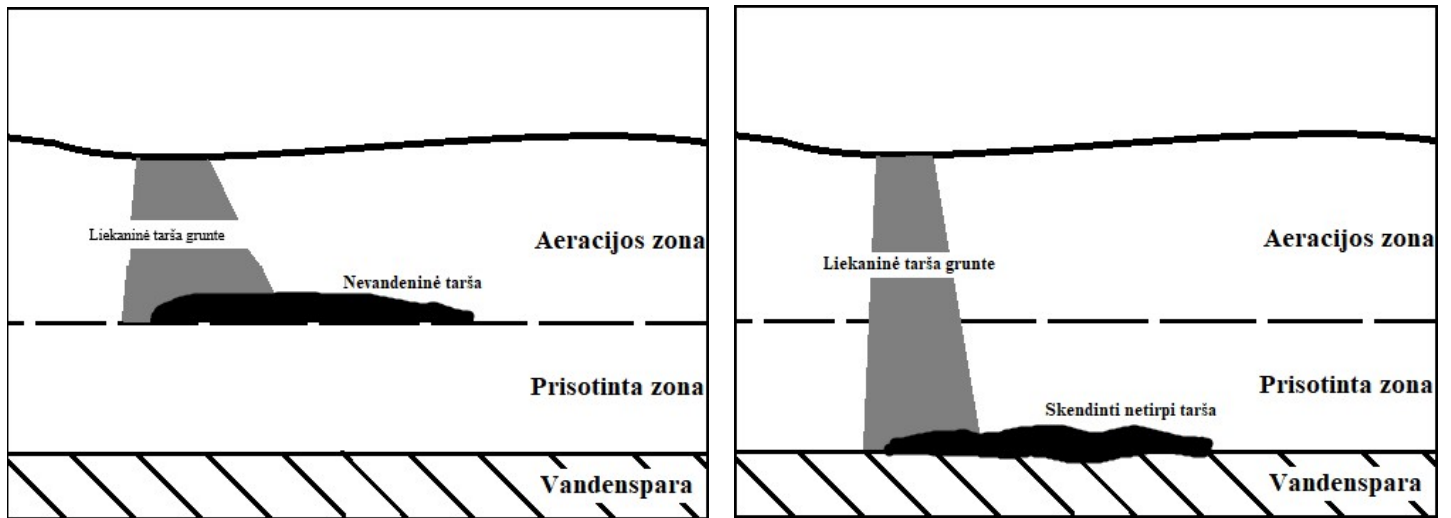
Užterštos teritorijos dar gali būti skirstomos pagal užteršimo laiką - „senumą“. Kadangi ir teršalai ir aplinka yra dinamiški, užterštos teritorijos gali turėti skirtingas charakteristikas priklausomai nuo laiko ir teršalo pasklidimo laiko. 1 ir 2 paveiksluose yra pavaizduota, kaip tarša gali judėti pro žemės gelmes, kai ji išsilieja paviršiuje.



1 pav. Šviežios taršos išsiliejimas ant Lietuvai būdingos žemės

Šviežia tarša pradeda judėti pro humusinę dirvą lėtai. Taršai pasiekus aeracijos zoną, kurioje yra daugiau vandens porų, tarša pradeda judėti greičiau žemyn, plėsdamasi priklausomai nuo hidrostatinėjų sąlygų ir taršos tipo. Kaip ir buvo minėta anksčiau, lengvos nevandeninės medžiagos (LNAPL), pasiekusios prisotintą zoną, t.y. vandens prisisunkusį sluoksnį, plaukia, o sunkios nevandeninės medžiagos (DNAPL) sunkiasi žemyn.

Žemės gelmėse naftos tarša gali atsirasti dėl netyčinio išsiliejimo, netaisyklingo sandėliavimo ir eksploatavimo ar išgaunant žaliavinę naftą. Naftos taršos toksiškumas aplinkai priklauso nuo jos sudėties. Lyginant naftos taršos toksiškumą, nafta, sudaryta iš daugiausiai lengvųjų naftos angliavandenilių C6-C28 (LA), yra labiau toksiška [5]. Naftos tarša taip pat gali turėti sunkiųjų metalų, kurie patekę į gruntą, vėliau gali patekti į augalus ir paveikti juos neigiamai. Nigerijoje, Benino mieste buvo atlikti tyrimai, patikrinantys naftos taršos poveikį kukurūzams [6] ir buvo pastebėta augalo degradacija didėjant naftos kiekiui grunte. Nustatyta, jog augalo degradacijos lygis priklausė ir nuo naftos sudėties.



2 pav. Kairėje – LNAPL, dešinėje – DNAPL. Taršos sunkimasis link vandeningo sluoksnio (prisotintos zonos).

Net ir specifinės frakcijos toksiškumas gali labai skirtis, jei taršą sudaro LA, kurioje yra daugiau benzino eilės naftos angliavandenilių C6-C10 (BEA), nei dyzelino eilės naftos angliavandenilių C10-C28 (DEA). Skirtinga poveikį aplinkai turės priklausomai ir nuo grunto, ir nuo augalijos ir kitų geologinių/hidrogeologinių veiksnių. DEA frakcija turi daugiaciklių angliavandenilių (PAH) junginių, kurie yra labiau toksiški įvairiems augalams dėl jų didesnio aromatinių žiedų skaičiaus [7] bei turi didesnę karcinogeninį poveikį žmonėms [10].

1.2. Užterštų žemės gelmių naftos produktais valymo būdai

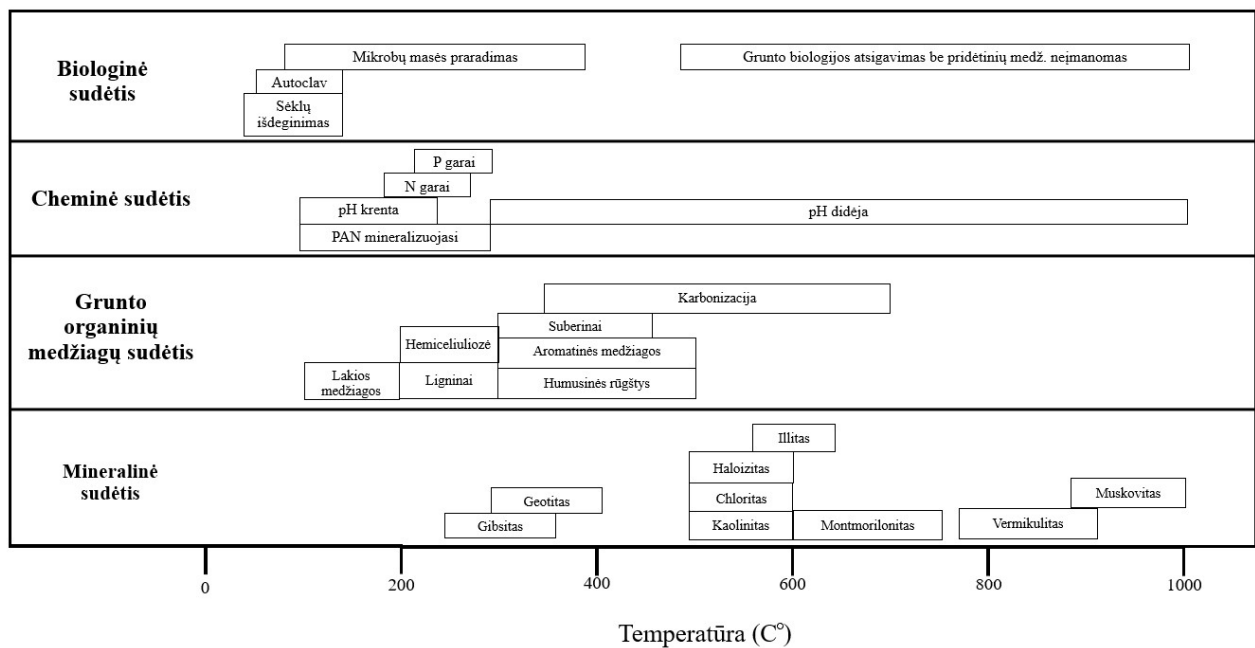
Yra keletas skirtingų metodų valyti naftos produktais užterštas Žemės gelmes. Tai gali būti fiziko-cheminiai metodai, terminiai metodai bei biologinės kilmės metodai. Jie visi turi privalumų ir trūkumų, ir dažnai naudojami kartu, kad būtų padidintas valymo efektyvumas. Prieš valymą svarbu yra įvertinti taršą, jos amžių bei aplinkos sąlygas, kad būtų pasirinktas tinkamas(mi) valymui metodas(ai). [11].

Valant teritoriją fiziko-cheminiais metodais gruntas yra valomas tiek in situ tiek ex situ. Šiais metodais dažniausiai yra norima išvalyti visą taršą vieno proceso metu, pvz. deginant,

išgarinant ar išplaunant. Taikant ex situ metodus, NP užterštas gruntas yra pašalinamas iš užterštos teritorijos ir vėliau palaidojamas, kur nors atokiau, arba deginamas, arba garinamas. Užkasant pašalintą gruntą yra sudaromos sąlygos buvusioje taršos vietoje atsirasti įvairiems korozijos procesams ar kitiems aplinką neigiamai veikiantiems procesams [12]. Kitas šio tipo ex situ valymo metodas yra plauti iškastą gruntą įvairiais tirpikliais. Pastarasis metodas yra taikomas organinei, neorganinei ir net radioaktyviai taršai šalinti iš žemės gelmių. Taikant tokį metodą, gruntas yra plaunamas tirpalu, turinčiu įvairių chemikalų ar tiesiog vandeniu ir tuo pačiu metu trinant gruntą su mechanine aparatūra [14]. Tačiau šio metodo efektyvumas yra apie 80%, nors naudojant karštą vandenį efektyvumas gali būti didesnis [15]. Tačiau taikant in situ fiziko-cheminį metodą, galima valyti žemės gelmes išgarinant NP. Grunto garų ekstrakcija (SVE) yra ganėtinai paprastas valymo būdas, kurio metu yra išvalomi garuojantys LA iš žemės gelmių pasitelkiant iškastus šulinius [13], į kuriuos kartais yra pumpuojamas oras, kad būtų pagreitintas ekstrakcijos iš šulinių procesas. SVE labai dažnai yra naudojama valyti halogenintus angliavandenilius iš žemės gelmių [16].

Taikant terminius metodus valymas yra atliekamas ex situ. Yra du terminiai metodai valyti gruntą – deginti arba atlikti terminę desorbciją. Grunto deginimas yra brangus ir neefektyvus metodas. Be to, yra didelė gamtos teršimo tikimybė [12, 17]. Tačiau terminė desorbcija turi vieną minusą – didinant efektyvumą poveikis gruntui stiprėja [18]. Taip atsitinka, kadangi efektyvumo didėjimas yra glaudžiai susijęs su temperatūros kilimu, o keliant temperatūrą kinta keturi grunto faktoriai – biologinė, cheminė, organinė ir mineralinė/kristalinė sudėtys. Sąryšį tarp grunto sudėties pokyčio ir temperatūros galima matyti pateiktame 3 pav. Biologinės sudėties atveju stulpeliai rodo temperatūrą, kurioje organizmai yra slopinami. Organinių medžiagų (OM) ir mineralinės sudėties atveju stulpeliai rodo temperatūrų intervalą, kuriame kiekvienas komponentas (OM) arba konkretus mineralas suyra.

Žemės gelmes valyti galime ir biologinės kilmės metodais. Šie metodai pagrįsti augalijos, bakterinių ar biocheminių savybių, susijusių su skaidymu, NP desorbcija nuo grunto ir mikrobu masės papildymu [11]. Biologinio skaidymo metu yra skaidomi tiek ant grunto absorbuoti, tiek vandens porose esantys naftos produktai. Šiuo principu gali būti skaidomi ir net dujiniai angliavandeniliai (DA) bei kita organinė tarša [19]. Kadangi skaidymo metu tarša gamtai yra labai minimali, labai dažnai toks valymo metodas yra pasirenkamas kaip alternatyva fiziko-cheminiams metodams [20]. Pseudomonai yra labiausiai paplitusi bakterijų grupė naudojama skaidyme, nes ji gali būti pritaikyta skaidyti daugumai NP [19-20].

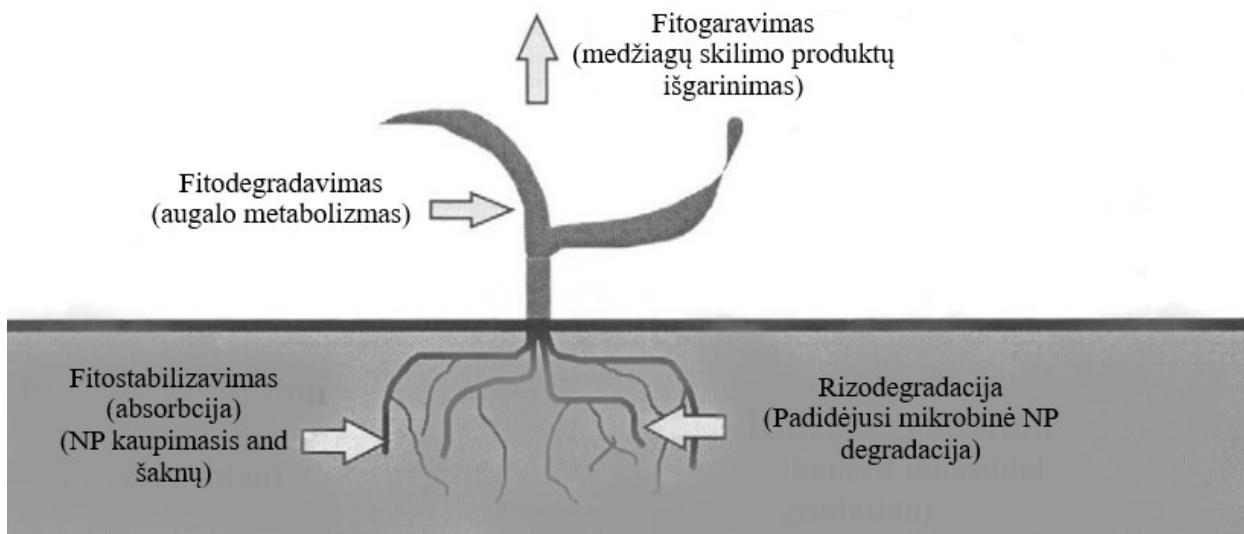


3 pav. Temperatūros sritys, kuriose veikiama dirvožemio biologija, chemija, dirvožemio organinė medžiaga ir molio mineralogija.

Kitas biologinis valymo metodas yra NP desorbcija. Šis metodas yra skirtas valyti stacionarią NP taršą. Valant žemės gelmes šiuo būdu yra pasitelkiami biologinės kilmės emulsikliai. Sudarant emulsijas galima išplauti gruntą ir tuo pačiu pagreitinti teritorijos išvalymą. Procesas, kurio metu bakterijos išskiria biologinius emulsiklius, yra matomas gamtoje, vietovėse užterštose NP. Dėl to, naudojant tokius emulsiklius gamtoje veikiantys procesai bus paskubinami ir bus papildoma mikrobinė masė [21].

Nebakterinės biologinės kilmės metodas yra valyti teritoriją fitoremedijacijos būdu. Šiuo valymo būdu yra pasitelkiami augalai/augalinės kilmės mikroorganizmai. Buvo pastebėta, kad augalai su platesnėmis šaknimis ir labai aktyvia sąveika su rizosfera dažniausiai turi intensyvių poveikį NP skaidymui [22]. Tačiau naudojant augaliją, patys augalai absorbuoja didelį kiekį toksiškų jiems elementų (pvz. NP turintys sieros) iš dirvožemio tad šis metodas reikalauja

pakartotinių sodinimų [22]. Kitas limituojantis faktorius yra naftos produktų biologinis prieinamumas, kurį įtakoja gylis, kuriame yra tarša, ir jos sudėtis [23]. Augalo procesai susiję su fitoremedijacija yra pateikti 4 pav. [23].



4 pav. Pagrindiniai procesai, susiję su teritorijų valymu augalais [23].

1.3. Ozonas ir žemės gelmių valymo ozonavimu poveikio vertinimas

Žemės gelmes valant ozonu teritorijose susidaro kompleksinė sistema, kurią sudaro trys skirtingos fazės: laisva/vandenyje ištirpusi tarša, adsorbuota/absorbuota tarša ir dujinė fazė. Priklausomai nuo ozono dujų kiekio ir srauto greičio, dujinė fazė gali būti judanti arba tirpti ir prisotinti vandenį įvairiais peroksidais [24]. Dabartinis ozonavimo proceso taikymas valyti aplinkai yra ozonavimas su padidintu slėgiu. Taip valant didelis kiekis ozono yra įleidžiama į žemės gelmes pro gręžinį, dėl to dujų fazė bus neištirpusi ilgiau, o stacionari tarša bus oksiduojama. Tačiau tuo pačiu metu vyksta ir intensyvi grunto oksidacija [26]. Dėl padidėjusio slėgio ir joninės jėgos pokyčio vandenyje ozonas tuo pačiu metu sumažina NP tirpumą vandens sluoksniuose [25].

Ozonavimas kaip ir kiti fiziko-cheminiai metodai turi neigiamą poveikį gruntui tam tikromis sąlygomis ir veikiant gruntą ilgesnį laiko tarpą. Pagrindinis poveikis žemės gelse yra

grunto pH kritimas, humusinio sluoksnio irimas, azotinių junginių oksidacija ir priklausomai nuo žemės sudėties – skirtingų oksidų susidarymas [27, 28, 29]. Šie pokyčiai atsiranda dėl ozono sąveikos su žemėje esančiomis medžiagomis. Literatūroje aprašoma, jog pH kinta dėl ozono sąveikos su humusu, sąveikos su judriuoju fosforu ir nestabilių oksidų susidarymo. Karboksirūgštys yra susidarantys produktai po reakcijos su humusu, fosforo rūgštis yra produktas po reakcijos su fosforu [27], o silicio dioksidas gali trumpam virsti į silicio trioksidą, kuris po to aktyviai dalyvauja perduodant papildomą deguonį oksidacinėse reakcijose [30, 31].

Ozonas taip pat gali reaguoti su amoniaku susidarant nitratus, taip pat ozonas gali reaguoti ir su aminorais – suformuojant nitro grupes turinčių organinių junginių [32]. Šis padarinys stipriai veikia augaliją, ir kaip teigia Felzer ir kiti [32], padariniai augalams yra sumažėjęs fotosintezės intensyvumas, dauginimosi proceso sutrikimai, sutrikimai vandens takuose, sulėtėjęs augalo augimo greitis. Tačiau šis poveikis gali būti visiškai nejaučiamas kai kuriuose augalų rūšyse, o kituose – augalas neišgyvens. Taip pat, nesureagavęs dujinis ozonas patenka į aplinkinę sistemą, taip tiesiogiai paveikdamas aplinkinę ekosistemą.

Bendras ozonavimo poveikis aplinkinei ekosistemai yra pateikiamas 1 lentelėje.

1 lentelė. Ozonavimo poveikis aplinkinei ekosistemai

Ekosistemos rodiklis	Ozonavimo poveikis	Literatūra
Augalų sužalojimas	Daugėja tokių įvykių	[33]
Fotosintezė	Stipriai sulėtėja	[34]
Augalo medžiagų apykaita	Sutrinka	[35]
Augalų naktinio režimo skatinimas	Didėja	[35]
Medienos biomasės didėjimas	Stipriai sulėtėja	[36]
Derliaus kiekis	Stipriai sumažėja	[37]
Šaknų augimas	Sulėtėja	[38, 39]
Medžiagų skaidymas	Sulėtėja	[40]
Azoto įsisavinimas	Mažėja	[41]

2. EKSPERIMENTINĖ DALIS

2.1. Naudotos medžiagos ir reagentai

Šiame magistro baigiamajame darbe buvo naudojami šios medžiagos:

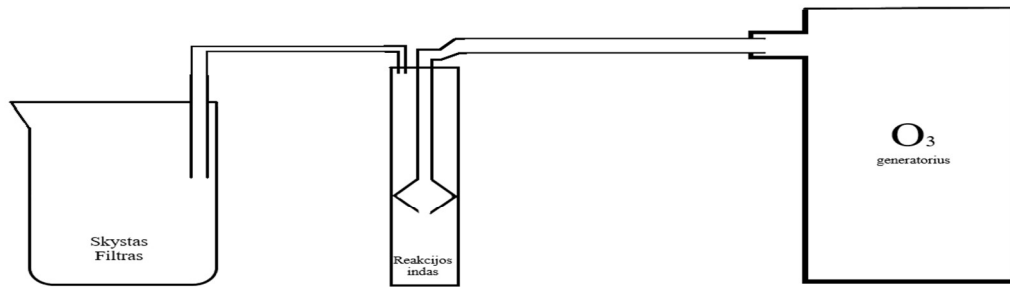
- Naftos produktai iš užterštos teritorijos,
- Smėlis iš Anykščių,
- SiO₂ gautas kaip pašalinis produktas išgaunant MgSO₄·7H₂O,
- Distiliuotas vanduo
- Mineralinės alyvos standartas (Mineral oil standart A+B heptane)
- Dyzelio grunte CRM (Diesel – soil 4, Sigma-Aldrich, CRM560)
- Benzenas (Sigma-Aldrich, bevandenis, 99,8%)
- Toluenas (Sigma-Aldrich, bevandenis, ZerO₂[®], 99.8%)
- Heksanas (Sigma-Aldrich, bevandenis, 95%)
- Heksanalis (Sigma-Aldrich, naturalus, ≥95%, FG)
- n-Tridekanas (...)
- p-ksilenas (...)
- Oktadekanas (Sigma-Aldrich, 99%)

2.2. Ozonavimo procesas

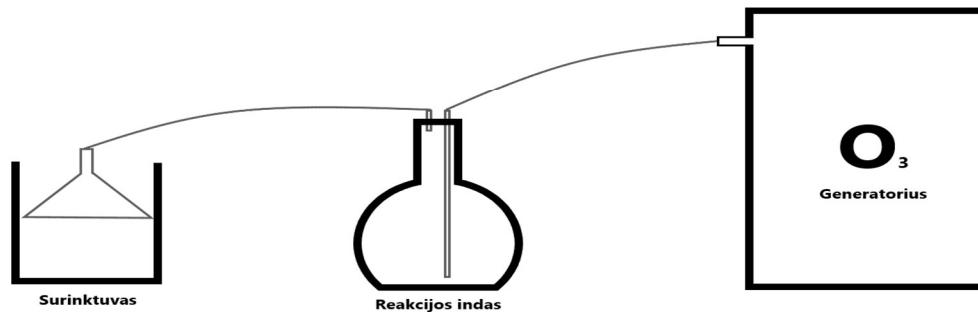
Ozonavimas buvo atliekamas uždareme reakcijos inde su pakoreguotu ozono įleidimu. Atliekant ozonavimą buvo stengtasi sumažinti aeracijos proceso tikimybę mažinant ozono srauto greitį, dėl to ozonas buvo įleidžiamas pro skirtingus antgalius ant vamzdelio galo. Buvo padaryti du tyrimui skirti antgaliai. Pirmasis antgalis, skirtas vandens ozonavimui buvo kūginės formos, kaip piltuvėlis, o antrasis antgalis buvo du sukabinti kūginės formos indeliai. Srauto matuoklio duomenys srautui iš reakcijos indo su pirmu antgaliu 0.3 ml/min, o antro – 0.1 ml/min.

Ozonavimas buvo atliekamas vandeniui ir gruntui skirtinguose reakcijos induose: vanduo buvo ozonuojamas plokščiadugnėje kolboje, o gruntas buvo ozonuojamas plačiame cilindre. Ozonavimas buvo vykdomas su pastoviu ozono įleidimu. Ozonavimo proceso schemas pateiktos 5 pav.

a)



b)



5 pav. (a) Ozonavimo schema naudota grunto tyrimams, tarpiniame inde buvo padarytas antgalis, taip kad ozono srauto dydis būtų sumažintas, o reakcija galėtų vykti suslėgtime inde ilgiau. (b) Ozonavimo schema naudota vandens tyrimams, į kolbą buvo įleidžiamas ozonas per piltuvėlį ir per atskirą atšaką iš kolbos dujų srautas yra leidžiamas į filtrą. Filtras (b) atveju buvo išmirkusi acetone vata.

Ozonuoti buvo keli skirtingi vandens mėginiai – vanduo su organiniu mišiniu ir vandens mėginiai su įvairiais NP. Ozonuojant vandenį su organiniu mišiniu buvo stebima aeracijos tikimybė/dydis, o ozonuojant vandenį su NP buvo stebimas ozonavimo efektyvumas ozonuojant sudėtingos matricos mėginį ir įvertinamas pusiau kiekybinis aeracijos dydis.

Ozonuoti buvo dviejų tipų gruntai – Anykščių smėlis ir industrinės kilmės smėlis (toliau gamyklinis smėlis). Iš viso buvo pagaminti keturi mėginiai, gruntas išotintas skystu dyzeliniu kuru (SD) ir gruntas sumaišytas su kietu dyzeliniu kuru (KD). Šie mėginiai yra atitinkantys LNAPL ir DNAPL. Grunto mėginiai buvo ozonuoti tik 1 valandą ir džiovinti 8 valandas 103°C temperatūroje. Tolimesniems tyrimams buvo matuojami mėginiai prieš ozonavimą, po ozonavimo ir prieš sumaišant gruntą su dyzeliniu kuru.

Ozonuojant vandenį ir gruntą, dujų srautas iš reakcijos indo buvo leidžiamas per filtrą su organiniu tirpikliu, kad būtų įsitikinta, kad nėra stebimas aeracijos procesas. Kaip ir vėliau bus rašoma, ozonavus gruntą, po ozonavimo filtruose nebuvo NP, šis filtras buvo analizuojamas svorio metodu ir iso X

2.3. Tyrimo metodai

Po ozonavimo vanduo buvo analizuojamas su dujų chromatografijos metodu, o ozonuotas gruntas buvo tiriamas - terminės (TG/DTG/DSC) analizės metodais, FTIR spektroskopija, rentgeno spindulių difrakcine (XRD) analize, skenuojančia elektronine mikroskopija (SEM), EDX analize, dalelių dydis ir paviršiaus porėtumas BET analize.

Vandens mėginiai buvo analizuojami su viršerdvio dujų chromatografu su liepsna jonizuojančiu detektoriumi (GC-FID). NP vandenyje kiekybinė analizė buvo stebima pagal LAND 63-2003 analizės metodiką. Po ozonavimo buvo ieškomi susidarę oksidacijos produktai nustatant karbonatų kiekį, pH, atliekant patikrinimą su Tollens reagentu ir atliekant sieros vandenilio koncentracijos analizę.

2.3.1. Terminė (TG/DTG/DSC) analizė

Termogravimetrinė analizė (TG) - tai terminės analizės metodas, kai kintant temperatūrai matuojama mėginio masė. Atliekant šią analizę, gaunama informacija apie mėginyje vykstančius fizikinius reiškinius, pavyzdžiui: fazinius perėjimus, absorbciją, adsorbciją ir desorbciją, taip pat apie cheminius reiškinius, įskaitant chemisorbciją, terminį skilimą ir kietojo kūno-dujų reakcijas (pvz., oksidaciją ar redukciją)^[42]. Tiriant mėginius buvo tikimasi mažo masės pokyčio, todėl terminė analizė buvo atliekama brėžiant DTG kreivę, kurioje yra matuojamas skirtumas tarp etalono ir mėginio.

2.3.2. FTIR spektroskopija

FTIR spektroskopija yra labiausiai paplitusi infraraudonųjų spindulių spektroskopijos forma. Visos infraraudonųjų spindulių spektroskopijos veikia pagal principą, kad, infraraudonajai

spinduliuotei (IR) praeinant pro mėgini, dalis spinduliuotės yra sugerama. Spinduliuotė, kuri praeina pro mėgini, yra registruojama^[44]. Mėginiai buvo smulkinti ir išmatuoti FTIR aparatu chemijos fakultete. Kvarcinio smėlio IR spektras turės intensyvius signalus toje pačioje vietoje, kurioje būtų H-C angliavandenilių signalai. Ši analize gali suteikti informacijos apie kiekybinę būklę NP ant smėlio dalelių, kadangi galima stebėti signalo pokytį priklausomai nuo pradinių dalelių dydžio. Buvo naudojamas IR spektroskopas chemijos institute 102 kab.

2.3.3. Rentgeno spindulių difrakcinė (XRD) analizė

Rentgeno spindulių difrakcinė (XRD) analizė buvo naudota nustatyti mėginių fazinę sudėtį^[45]. Analizė buvo atliekama įprastu 1,5 2θ/min greičiu, naudojant Rigaku Miniflex II difraktometrą. Buvo tikimasi pamatyti signalus būdingus amorfiniams sluoksniams, kurie trukdytų matyti smėliui būdingus XRD atspindžius. Visi gauti duomenys po XRD matavimų buvo tvarkyti su Profex5 programa [57].

2.3.4. Skenuojanti elektroninė mikroskopija (SEM)

Skenuojanti elektroninė mikroskopija (SEM) - tai elektroninės mikroskopijos tipas, kuriuo bandinio vaizdai gaunami skenuojant jo paviršių fokusuotu elektronų pluoštu. Elektronai sąveikauja su bandinio atomais ir skleidžia įvairius signalus, kuriuose yra informacijos apie bandinio paviršiaus topografiją ir sudėtį. Elektronų pluoštas skenuojamas rastriniu būdu, o spindulio padėtis derinama su aptikto signalo intensyvumu, kad būtų gautas vaizdas^[46]. Analizė atlikta su Hitachi TM3000 skenuojančiu elektroniniu mikroskopu.

2.3.5. EDX analizė

Energijos dispersinė rentgeno spindulių spektroskopija (EDX) tai analizės metodas, naudojamas mėginio elementinei analizei arba cheminei sudėčiai atlikti^[47]. Mėginiai buvo sutrinti ir išanalizuoti su Hitachi SU70 su EDS ir EBSD analizės aparatu.

2.3.6. Dalelių dydis ir paviršiaus porėtumas

Atliekant Brunauer–Emmett–Teller (BET) analizę gaunama informacija apie dalelių dydį ir porėtumą. Analizės metu stebima fizikinė adsorbcija^[48]. BET teorija taikoma daugiasluoksnės adsorbcijos sistemoms, kuriose paprastai naudojamos tiriamosios dujos - adsorbentas, kurios chemiškai nereaguoja su adsorbentu, siekiant kiekybiškai įvertinti savitąjį paviršiaus plotą. Azotas yra dažniausiai naudojamas dujinis adsorbentas, skirtas paviršiaus (-ų) zondui (-ams) tirti. Dėl šios priežasties standartinė BET analizė dažniausiai atliekama esant N₂ virimo temperatūrai (77 K). Taip pat, nors ir rečiau, tačiau naudojami ir kiti zondavimo adsorbentai, leidžiantys matuoti paviršiaus plotą skirtingose temperatūrose ir matavimo skalėse. Tai argonas, anglies dioksidas ir vanduo. Savitasis paviršiaus plotas yra nuo skalės priklausanti savybė, nėra vienos tikros savitojo paviršiaus ploto vertės, todėl savitojo paviršiaus ploto dydžiai, nustatyti pagal BET teoriją, gali priklausyti nuo naudojamo adsorbato molekulės ir jos adsorbcijos skerspjūvio^[49]. Analizė atlikta su BET analizatoriumi TriStar II 3020, Micromeritics.

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. Užteršto naftos produktais vandens ozonavimas ir proceso tyrimas

Paruošti keli skirtingi NP taršą vandenyje imituojantys mėginiai. Naudoti buvo mažos molekulinės masės organiniai junginiai, kurie būtų tirpūs arba galėtų sudaryti emulsijas tirpale. Pirmiausia buvo atliekamas tyrimas su pavienėmis medžiagomis. Reakcijos produktų buvo ieškoma su Headspace dujų chromatografu su LJD. Rezultatai pateikti 2 ir 3 lentelėse.

2 lentelė Ozonavimo proceso su pavieniais junginiais tyrimo rezultatai

Tiriamas junginys	Ozonavimo trukmė (min)	Paruošta koncentracija (mg/cm ³)	Išmatuota koncentracija prieš ozonavimą (mg/cm ³)	Išmatuota koncentracija po ozonavimo (mg/cm ³)	Koncentracija filtre (mg/cm ³)
Benzenas 1	10	29,2	26,6	16,06	3,7
Benzenas 2	40	33	33,2	0,3	18,93
Oktanas	40	20	16,00	0,01	8,7
Tridekanas atviraime* reaktoriuje	40	100	106	0,73	56,0
Tridekanas uždaraime* reaktoriuje	40	100	106	0,22	67,6
Tridekanas atviraime* reaktoriuje	80	100	106	0,50	42,4
Tridekanas uždaraime* reaktoriuje	80	100	106	0,02	49,8
p-ksilenas	40	30	29,28	0,01	25,7

* - uždaras reaktorius tai reakcijos indas kuris yra suslėgtas ir iš jo išeinanti atšaka pulsuojančiu būdu išleidžia viršlėgi į filtrą, o atviras reaktorius – nėra suslėgtas.

Ozonuojant pavienius junginius buvo gautos labai mažos susidariusių naujų produktų koncentracijos. Gauti nauji produktai geriausiai matomi iš chromatografo su LJD (FID) ozonavus tridekaną atviraime reaktoriuje, ozonavus benzeną ir ozonavus oktaną.

Ozonavus oktano tirpalą, vandens pH pasikeitė nuo 7,04 iki 6,78. Karbonatų koncentracija pakito nuo 34 mg/l iki 132 mg/l. Su tollens reagentu paveikus dalį tirpalo kas 10 minučių ozonavimo, iškrito nuosėdos po 20 ir 30 min.

Ozonavus benzeno 1 tirpalą, tirpalo pH taip pat pakito nežymiai nuo 7,12 iki 6,78. Karbonatų koncentracija taip pat padidėjo nuo 14 mg/l iki 53 mg/l. Su tollens reagentu paveikus tirpalą po ozonavimo, nuosėdos neiškrito.

Ozonavus benzeno 2 tirpalą, buvo stengiamasi matyti mineralinių medžiagų įtaką šiai reakcijai. Naudotas vanduo šiuo atveju nebuvo distiliuotas. Karbonatų koncentracija pakito nuo 312 mg/ml iki 198 mg/ml. Vandens be benzeno karbonatų koncentracija buvo 301 mg/ml. Benzeno tirpalo pH pakito nuo 7,2 iki 7,0. Taip pat buvo matuotas tirpalo klampos pokytis, kuris buvo mažesnis už 10%.

Po ozonavimo tridekano tirpalas įgavo su ozono kvapu šiek tiek saldų ir vaisinį kvapą abiejuose reaktoriuose. Uždarame reaktoriuje po 80 min. ozonavimo tirpalo kvapas susilpnėjo, o atvirame reaktoriuje - sustiprėjo. Uždarame reaktoriuje pH po 40 min ozonavimo sumažėjo nuo 7,1 iki 6,79, o po 80 min. – pH pakilo iki 6,87. Atvirame reaktoriuje po 40 min ozonavimo pH nukrito nuo 7,08 iki 6,84, o po 80 min nukrito iki 6,59. Tiriant abu tirpalus po 40 min, buvo matomas sidabro iškritimas įleidus šiek tiek tollen reagento.

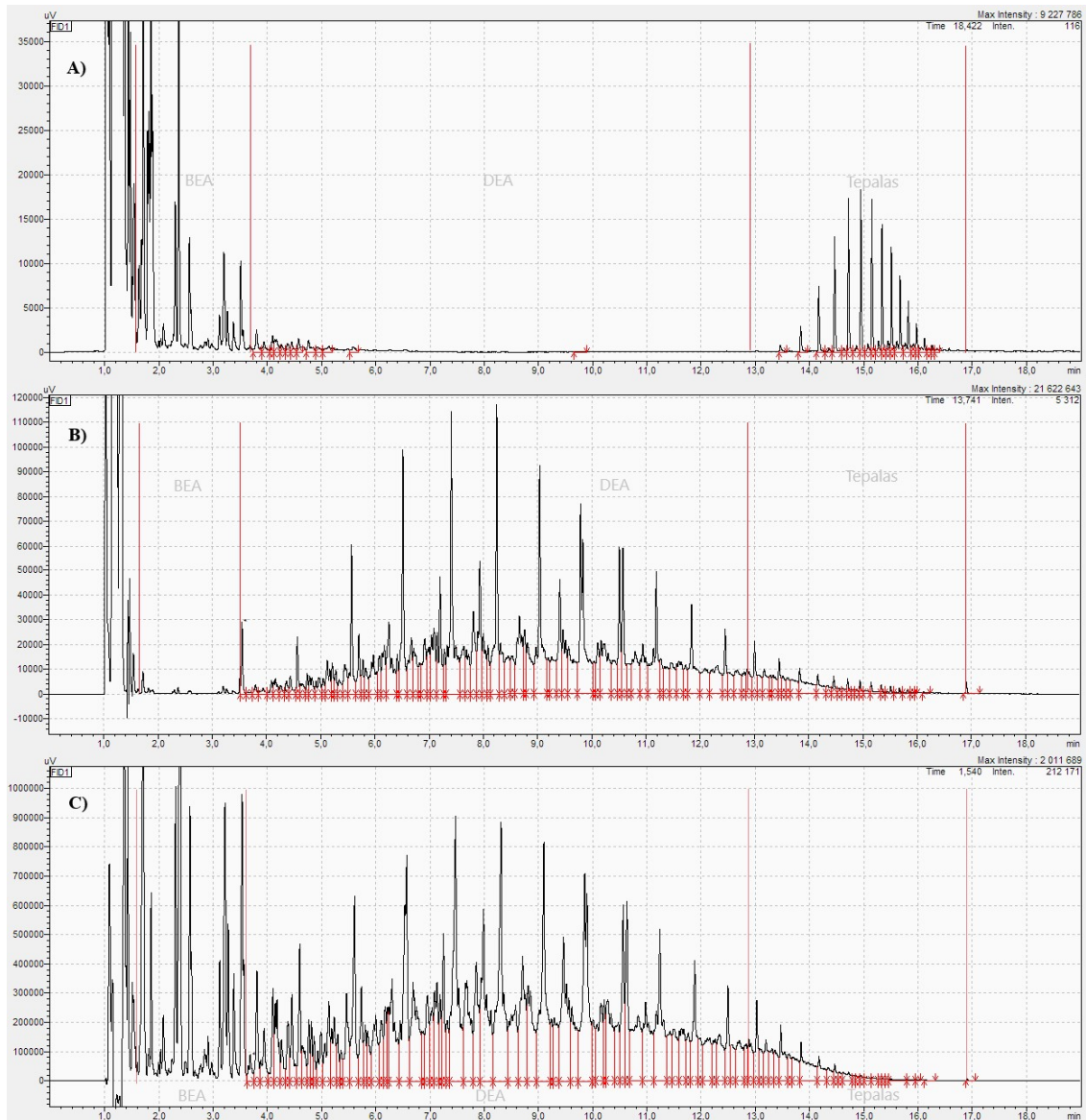
Taip pat buvo ozonuotas p-ksileno tirpalas uždaroje (suslėgtoje) sistemoje. Išmatuotas pH prieš ozonavimą 7,15 o po - 7,01. Karbonatų pokytis distiliuoto vandens tirpale $\Delta C_{(\text{HCO}_3)} < 10\%$. To buvo tikėtasi, kadangi p-ksileno ozonavimas reikalauja katalizatoriaus^[50].

Paskutiniai tyrimai vandens sistemose buvo su organinių junginių mišinio tirpalais bei naftos dvisluoksniais, kad galima būtų stebėti ozonavimo proesą su emulsijomis. Pirmasis toks mišinys buvo sudarytas iš benzeno, heksano, heksanalio, oktano, p-ksileno, tridekano ir nedistiliuoto vandens. Mišinys ozonuotas 40 minučių. Po reakcijos matomas angliavandenilių koncentracijų mažėjimas išskyrus heksanalio. Tirpalo pH pasikeitė nuo 7,42 iki 6,89 pH, o karbonatai nukrito nuo 332 mg/ml iki 261 mg/ml. Antrasis mišinys buvo sudarytas iš benzeno, tolueno, etilenglikolio, n-heksano, 2,2,4-trimetilpentano, n-heksadekano ir nedistiliuoto vandens. Mišinys ozonuotas 1 valandą. Po ozonavimo, tirpalo rodiklių pokyčiai pateikti 3 lentelėje.

3 lentelė. Mišinio pH ir karbonatų kiekio pokytis

Tirpalas	pH	HCO ₃ (mg/ml)
Vanduo	7,15	302
Prieš ozonavimą	7,56	329
Po ozonavimo	7,08	219

Ozonuojant naftą, buvo stebimas naftos sudėties pokytis prieš ir po ozonavimo. Šis tyrimas buvo labai svarbus, kad galima būtų pakoreguoti ozono į reaktorių įleidimą.



6 pav. Ozonuoto naftos/vandens dvisluoksniu tyrimas su dujų chromatografu. A) filtras, B) po ozonavimo, C) prieš ozonavimą.

Ozonavus naftos dvisluoksnį pokyčiai matomi 6 pav. Prieš ozonavimą naftą sudarė 41,88% BEA frakcija, 33,94% DEA frakcija ir 0,35% tepalo. Po ozonavimo šios frakcijos reakcijos inde palikusiam dvisluoksnyje – 18,99% BEA, 33,94% DEA ir 0,21% tepalo. Tačiau į filtrą atkeliavo liekanos tepalo ir dalis benzino frakcijos. Filtre, lyginant su pradinio mišinio frakcijos kiekiu, benzino iš reakcijos indo buvo išpūstas 21,5% BEA iš pradinio 41,88%, dyzelio frakcija sudarė tik 0,9% iš pradinio mišinio, o filtre esantis tepalas sudarė 0,11% iš pradinio tirpalo. Dvisluosknio tirpalo po ozonavimo sieros vandenilio koncentracija padidėjo iš 2 iki 5 µg/l.

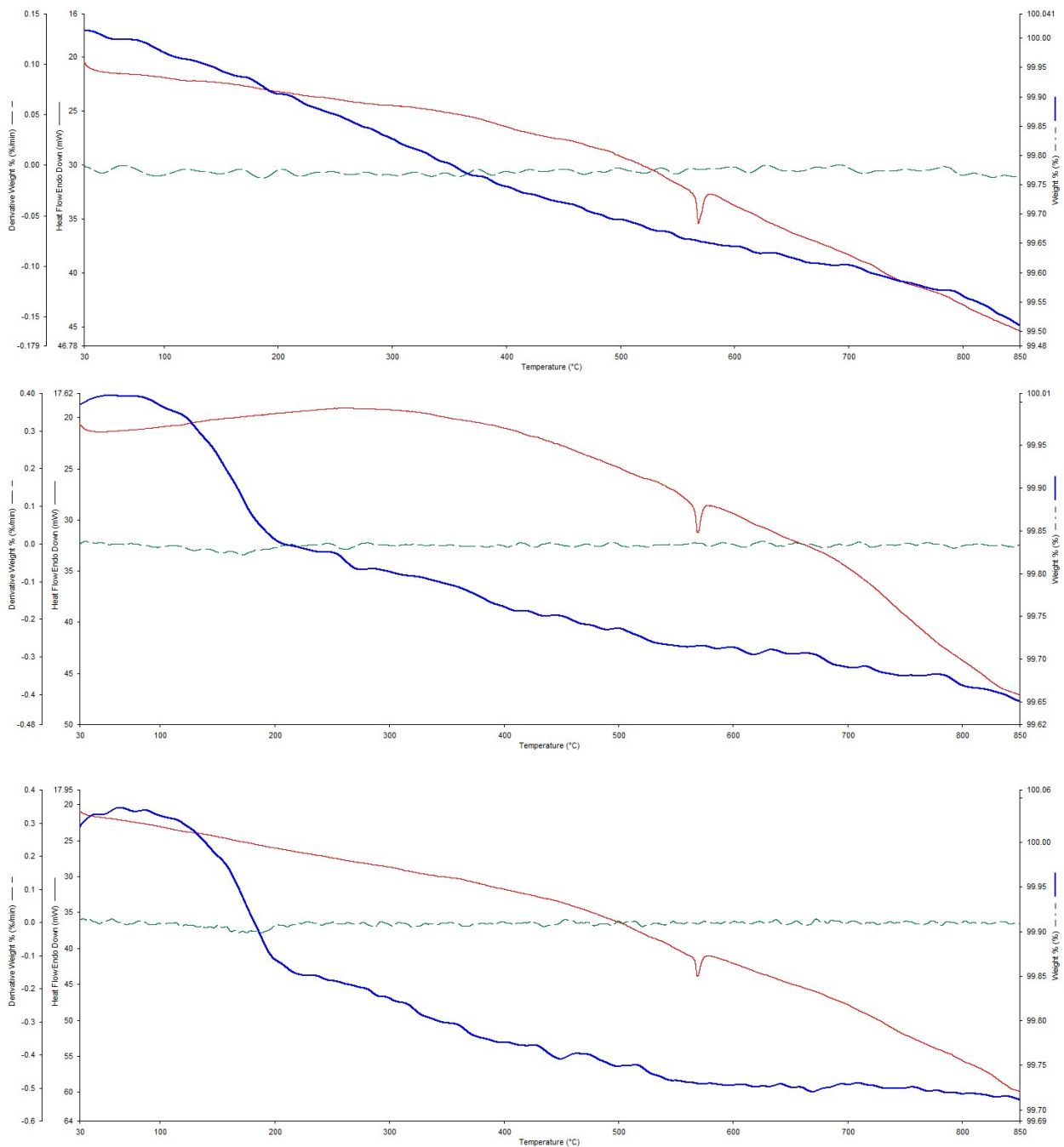
Atsižvelgiant į šiuos frakcijų rodiklius, buvo padarytas sprendimas ženkliai sumažinti srauto įtekėjimą į reakcijos indą per atitinkamą antgali ant žarnelės galo bei neslėgti sistemos, kad būtų matomi tarpiniai pokyčiai grunte.

3.2. Užterštų naftos produktais smėlio pavyzdžių ozonavimas ir apibūdinimas

Buvo paruošti keturi mėginiai ozonavimui: Anykščių smėlis su SD, Anykščių smėlis su KD, gamyklinis smėlis su SD ir gamyklinis smėlis su KD. SD yra mineralinės alyvos standartas, o KD yra Kietas dyzelio grunte CRM. Mėginiai ozonuoti viena valandą nesuslėgtame reaktoriuje. Ozono buvo leidžiamas taip kad neišnešiotų lėtai sukamo grunto. SD yra sudarytas iš alkanų nuo C₁₀ iki C₃₈ anglies atomų ilgio. KD sudarytas iš angliavandenilių tame pačiame angliavandenilių intervale ir turi papildomų karbohidratų.

3.2.1. Apibūdinimas terminės analizės metodu

Buvo atlikta Anykščių ir gamyklinio smėlio įvairių pavyzdžių terminė analizė. Tik paimto Anykščių smėlio pavyzdžio bei pavyzdžių, išotintų SD prieš ir po ozonavimo TG/DTG/DSC kreivės yra pateiktos 7 paveiksle.

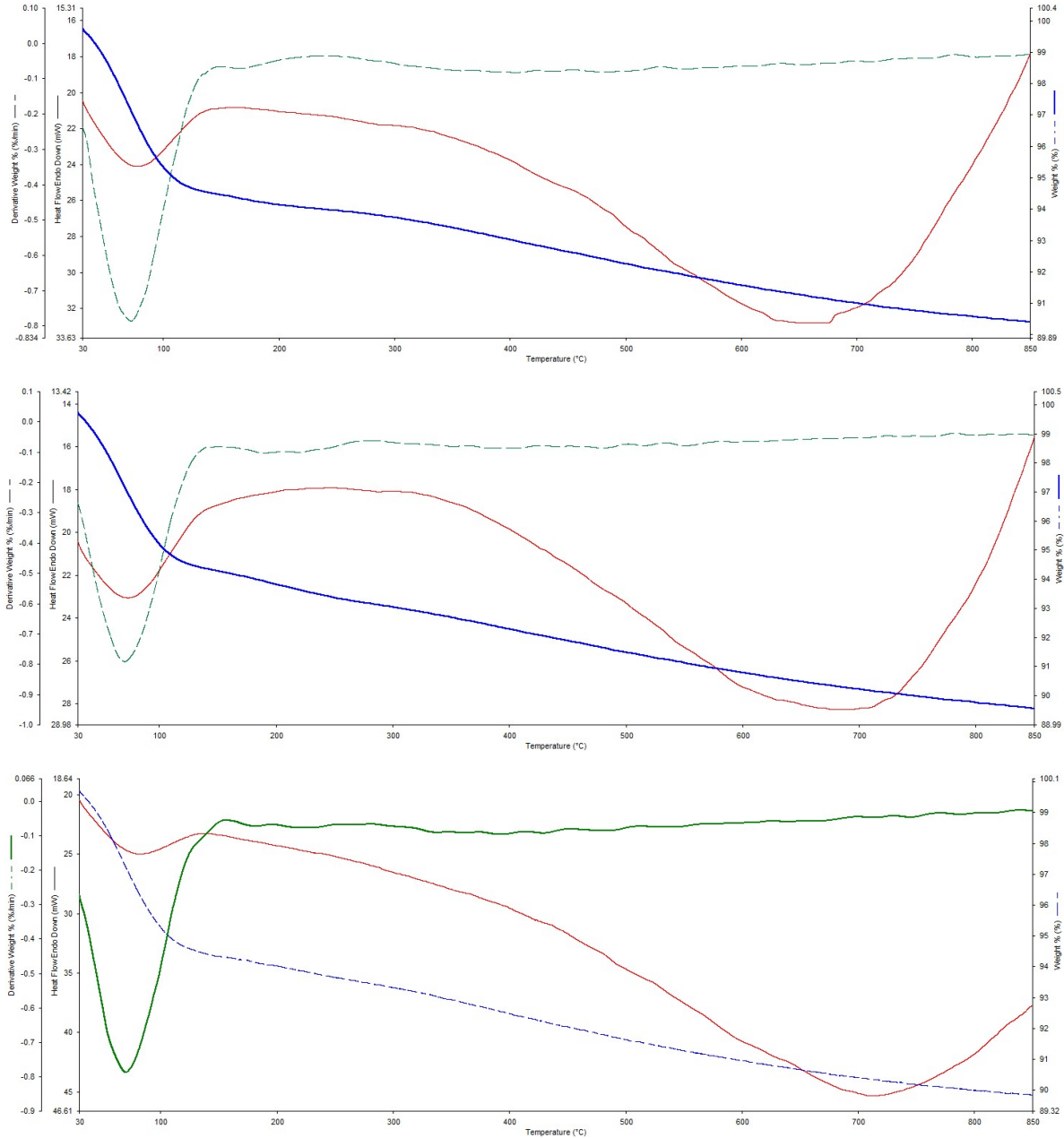


7 pav. Tik paimto Anykščių smėlio (viršuje) ir pavyzdžių, įsotintų SD prieš (viduryje) ir po ozonavimo (apačioje) TG/DTG/DSC kreivės.

Visais trim atvejais masės sumažėjimas tesiekia 0,275-0.5%. Praktiškai masė nekinta visame temperatūrų intervale nuo 30 iki 850 °C. Tai reiškia, kad Anykščių smėlyje nėra nei drėgmės, nei kitų, galinčių suskilti šiame temperatūrų intervale, medžiagų. Be to, akivaizdu, kad smėlio įsotinimo su SD procesas nebuvo pakankamas. Po ozonavimo stebimos analogiško

pobūdžio TG/DTG/DSC kreivės. Įdomu pastebėti, kad visų trijų pavyzdžių DSC kreivėse stebima endoterminė smailė ties 580 °C. Ši smailė yra susijusi su galimu polimorfiniu virsmu. Yra žinoma, kad 573 °C temperatūroje α -kvarcas virsta į β -kvarcą [51]. Vadinasi, galima teigti, kad Anykščių smėlio pagrindinė sudedamoji dalis yra α -SiO₂.

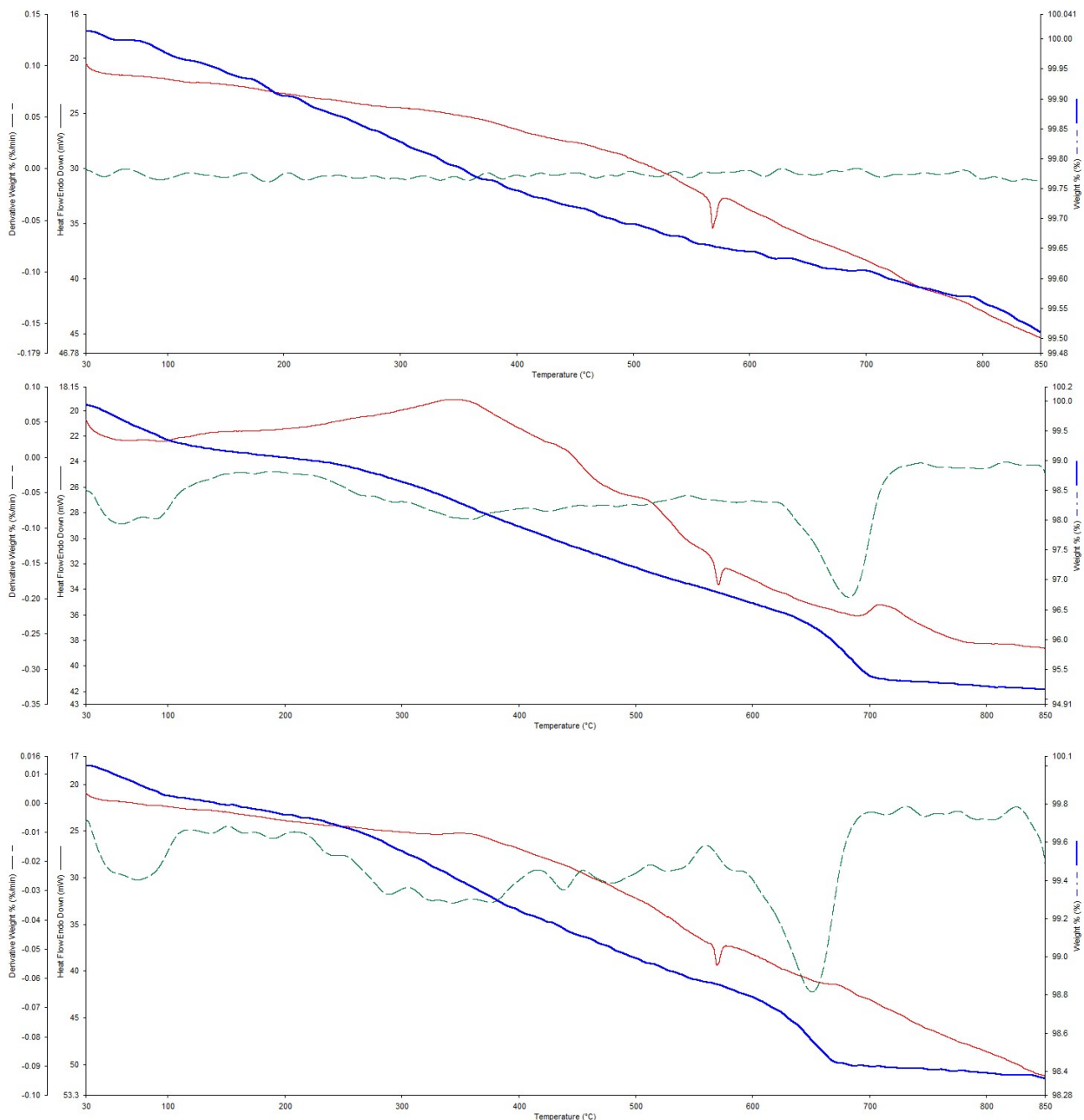
SD buvo sodrinamas ir gamyklinis smėlis. Terminės analizės rezultatai pateikti 8 paveiksle.



8 pav. Tik paimto gamyklinio smėlio (viršuje) ir pavyzdžių, išotintų SD prieš (viduryje) ir po ozonavimo (apačioje) TG/DTG/DSC kreivės.

Kaip matyti iš 8 pav., gamykliniame smėlyje yra daug drėgmės (apie 4,5%). Tą parodo masės sumažėjimas TG kreivėje ir endoterminė smailė DSC kreivėje kaitinant pavyzdį iki 100 °C. Toliau keliant temperatūrą, stebimas nuolatinis tolygus masės mažėjimas dėl nežinomų priemaišų pašalinimo iš pavyzdžių. Bendras masės sumažėjimas 850 °C temperatūroje yra apie 10%. Įsotinto SD pavyzdžiu terminės analizės kreivės labai panašios į gryno smėlio analogiškas kreives, tik bendras masės sumažėjimas 850 °C temperatūroje yra apie 11%. Pastovus drėgmės kiekis ir šiek tiek didesnis masės sumažėjimas leidžia teigti, kad pavyzdys buvo įsotintas SD. Tačiau TG/DTG/DSC kreivės pavyzdžio po ozonavimo yra visiškai tokios pat, kaip ir prieš ozonavimą. Ir masės sumažėjimas yra toks pats - 11%. Vadinasi, ozonavimo procedūros metu SD iš gamyklinio smėlio nebuvo pašalintas.

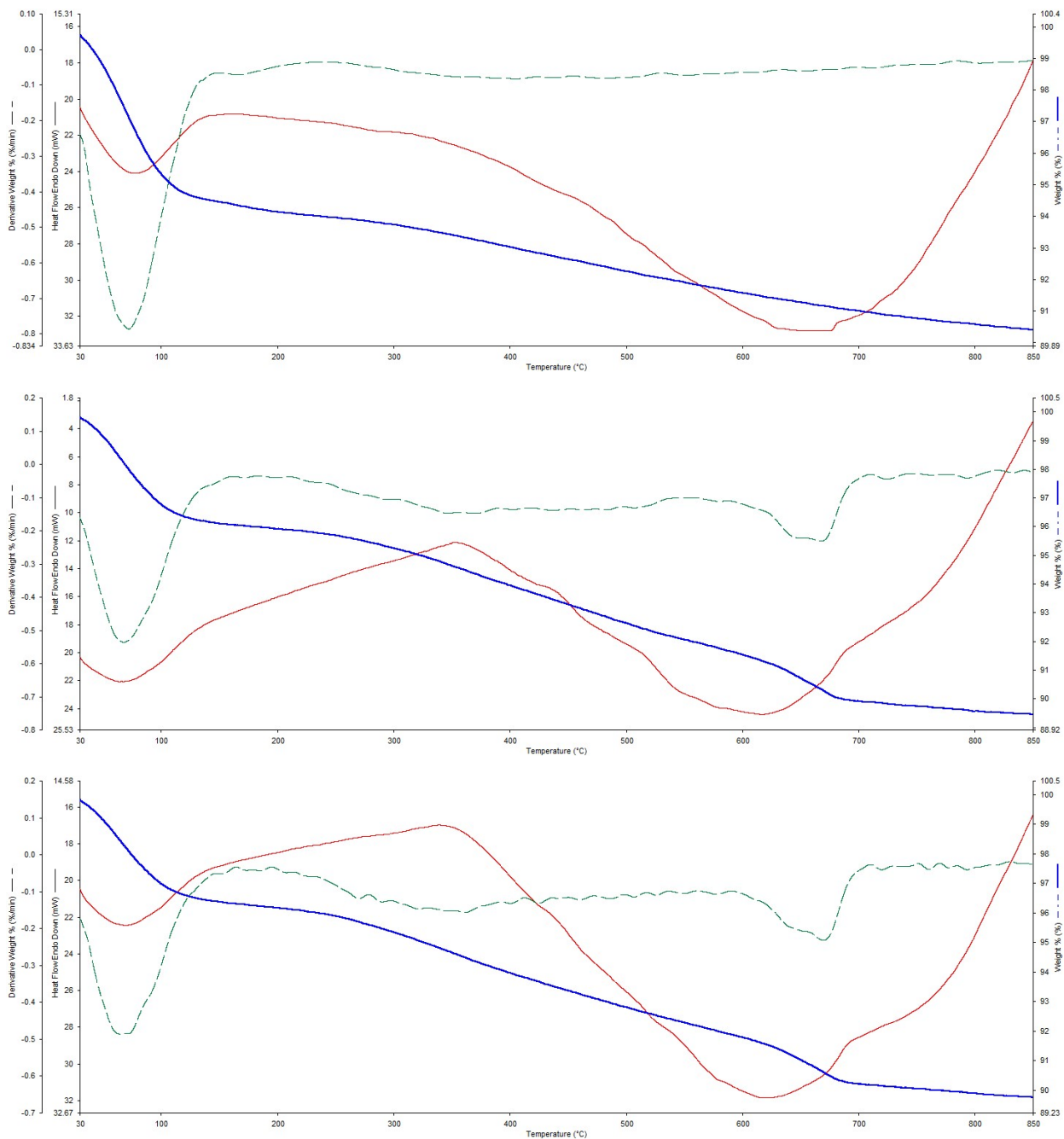
Anykščių smėlio pavyzdžio bei pavyzdžių, sumaišytų su KD prieš ir po ozonavimo TG/DTG/DSC kreivės yra pateiktos 9 paveiksle. Jeigu gryno Anykščių smėlio pavyzdžio bendras masės sumažėjimas tesiekia apie 0.5%, tai pavyzdžių, sumaišytų su KD, bendras masės sumažėjimas TG kreivėse buvo tarp 4,25 ir 4,75%. Akivaizdu, kad smėlis buvo sėkmingai įsotintas KD. Tolygus masės mažėjimas stebimas visame temperatūrų intervale, ir jis yra lydimas endoterminės smailės DSC kreivėje kaitinant pavyzdį iki 100 °C bei plačios egzoterminės kreivės, kurios maksimumas apytiksliai yra ties 380 °C temperatūra. DSC kreivėje vėl stebima endoterminė smailė ties 580 °C, kuri yra susijusi su polimorfiniu virsmu ir dar viena egzoterminė smailė, liudijanti apie galutinį organinės dalies skilimą ir pašalinimą iš smėlio. Ši egzoterma atitinka TG kreivėje stebimą masės sumažėjimą 630-700 °C temperatūrų intervale.



9 pav. Anykščių smėlio (viršuje) ir pavyzdžių, sumaišytų su KD prieš (viduryje) ir po ozonavimo (apačioje) TG/DTG/DSC kreivės.

Po ozonavimo stebimos analogiško pobūdžio TG/DTG/DSC kreivės. Tik bendras masės sumažėjimas šį kartą sudaro 1,60 - 1,65%. Taigi, ozonuojant pavyko dalinai išvalyti užterštą Anykščių smėlį nuo KD. Norint pilnai išvalyti, reikėtų kažkiek optimizuoti ozonavimo procesą. Beje, po ozonavimo galutinis masės sumažėjimo intervalas pasislinko į žemesnių temperatūrų sritį (600-660 °C).

KD buvo sodrinamas ir gamyklinis smėlis. Terminės analizės rezultatai pateikti 10 paveiksle.



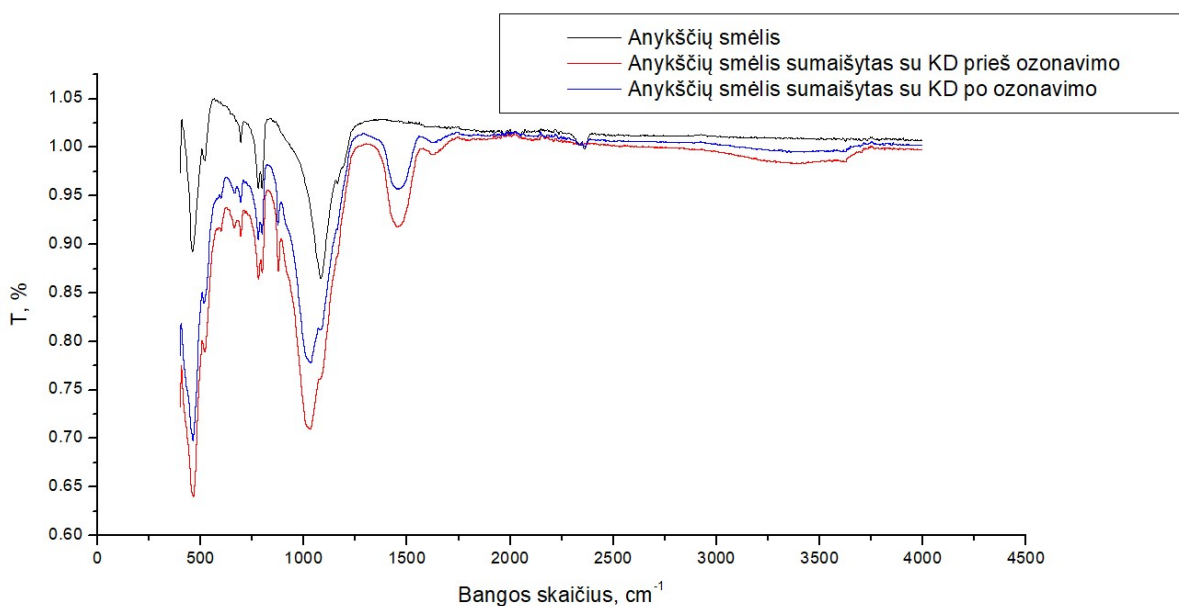
10 pav. Gamyklinio smėlio (viršuje) ir pavyzdžių, sumaišytų su KD prieš (viduryje) ir po ozonavimo (apačioje) TG/DTG/DSC kreivės.

Gamyklinio smėlio pavyzdžių, užterštų KD, terminės analizės rezultatai yra labai panašūs į rezultatus, gautus apibūdinant Anykščių smėlio pavyzdžių terminį skilimą. Tačiau prieš ir po

ozonavimo bendras masės sumažėjimas yra toks pats - 11%. Vadinasi, vėl ozonavimo procedūros metu ir KD iš gamyklinio smėlio nebuvo pašalintas.

3.2.2. Apibūdinimas FTIR spektroskopijos metodu

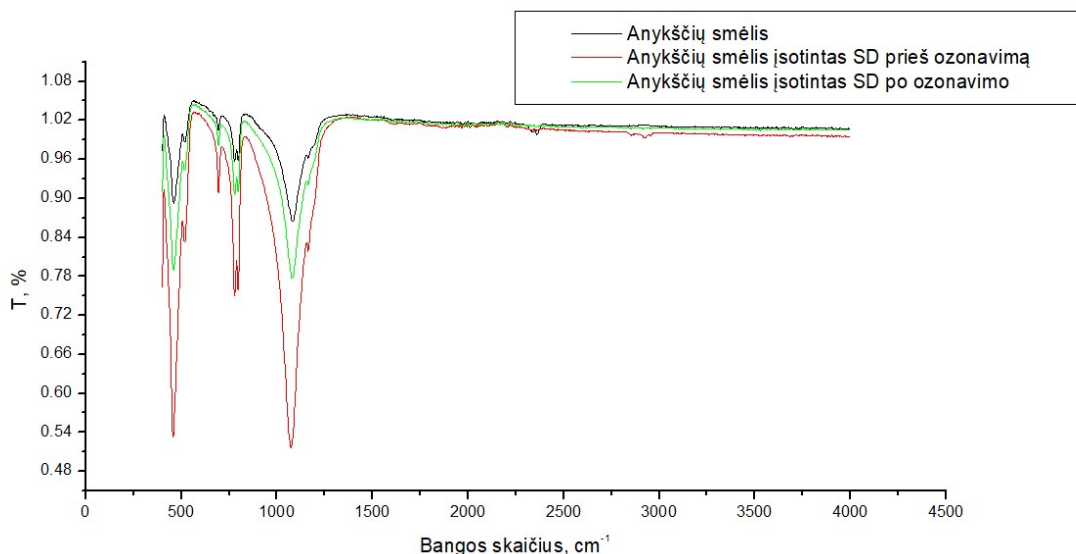
Buvo atlikta anykščių smėlio ir gamyklinio smėlio įvairių pavyzdžių FTIR analizė. Mėginiai prieš ir po ozonavimo buvo lyginami su neužteršta medžiaga. Tik paimto Anykščių smėlio pavyzdžio ir pavyzdžio su KD prieš ir po ozonavimo FTIR spektrai pateikti 11 pav.



11 pav. Anykščių smėlio (juoda linija), sumaišyto su KD prieš (raudona) ir po ozonavimo (mėlyna) FTIR spektrai

Anykščių smėlio pavyzdžių, užterštų KD, FTIR analizės rezultatai rodo, kad alkanams būdingos absorbcijos juostos tarp 3000 ir 3500 cm⁻¹ intensyvumas užterštame smėlyje po ozonavimo mažėja, taip pat mažėja karbohidratams būdingos juostos ties 1500 cm⁻¹ intensyvumas. Sugerties juostos intervale 500-1200 cm⁻¹ yra priskiriamos Si-O virpesiams (900-1100 cm⁻¹) ir silicis-metalas-deguonis ar metalas-deguonis (Si-O-M, M-O, M-O-M) virpesiams ties maždaug 780-530 cm⁻¹. Galima teigti, kad ozonavimas pašalina dalį NP, tačiau jie nebuvo pilnai pašalinti atviraime reaktoriuje. Norint pilnai pašalinti NP reiktų optimizuoti ozonavimo procesą.

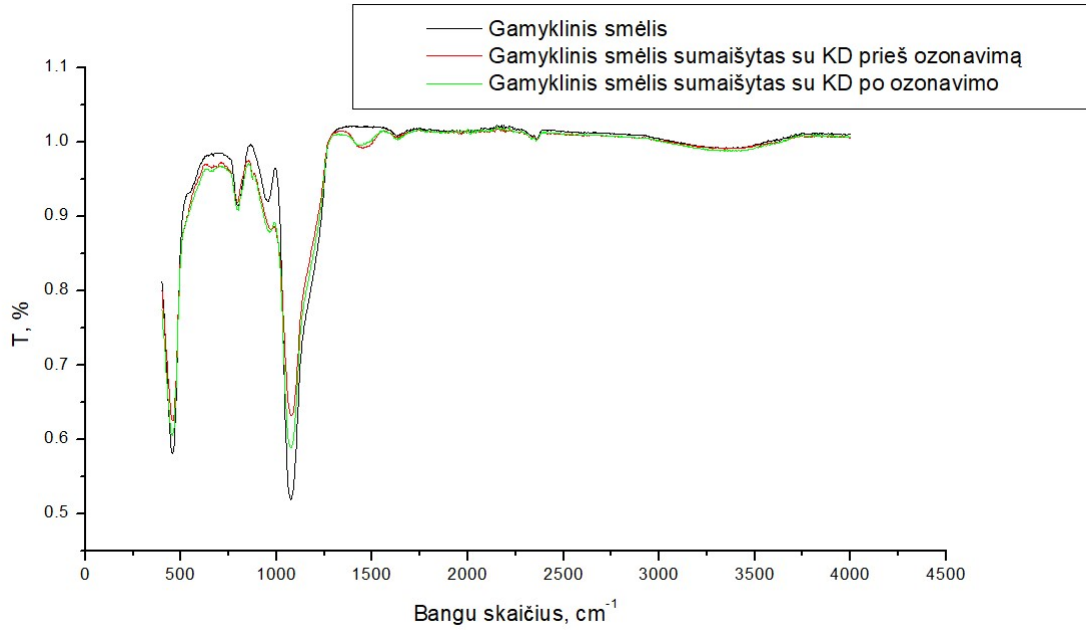
Paimtas Anykščių smėlio pavyzdys ir pavyzdžių, užterštų SD, FTIR analizės rezultatai matomi 12 pav.



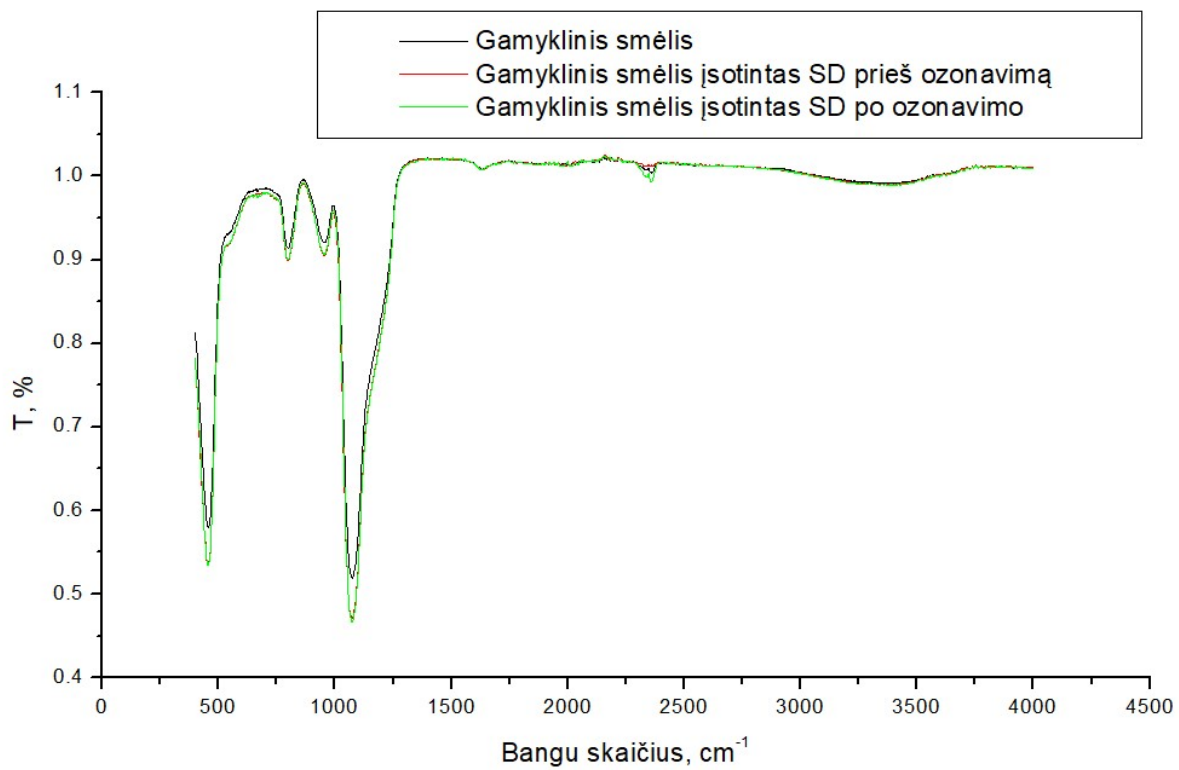
12 pav. Anykščių smėlis (juodas), Anykščių smėlis įsotintas SD prieš (raudonas) ir po ozonavimo (žalias)

Po ozonavimo matomas analogiškas signalo mažėjimas tuose pačiose vietose kaip ir ozonuojant KD. Galima sakyti, kad ant Anykščių smėlio yra nusėdusių NP, bet pagal signalo dydį ties 3000 cm^{-1} NP kiekis yra labai mažas.

Gamyklinio smėlio, sumaišytą su KD mėginių prieš ir po ozonavimo FTIR analizės rezultatai pateikti 13 pav. Iš FTIR spektrų matyti, kad alkanams būdingos absorbcijos juostos tarp 3000 ir 3500 cm^{-1} ir karbohidratams būdingos juostos ties 1500 cm^{-1} intensyvumai užterštame smėlyje po ozonavimo nemažėja. Taigi, smulkus silicio oksidas gali dalyvauti NP oksidacijoje kaip katalizatorius^[52,53] tačiau, šiuo atveju matoma, kad DNAPL medžiagoms reikia koreguoti ozonavimo procesą. FTIR analizė taip pat buvo atlikta su gamykliniu smėliu su SD. Akivaizdu, kad ozonavimas nepašalina NP nuo smulkių gamyklinio smėlio dalelių.



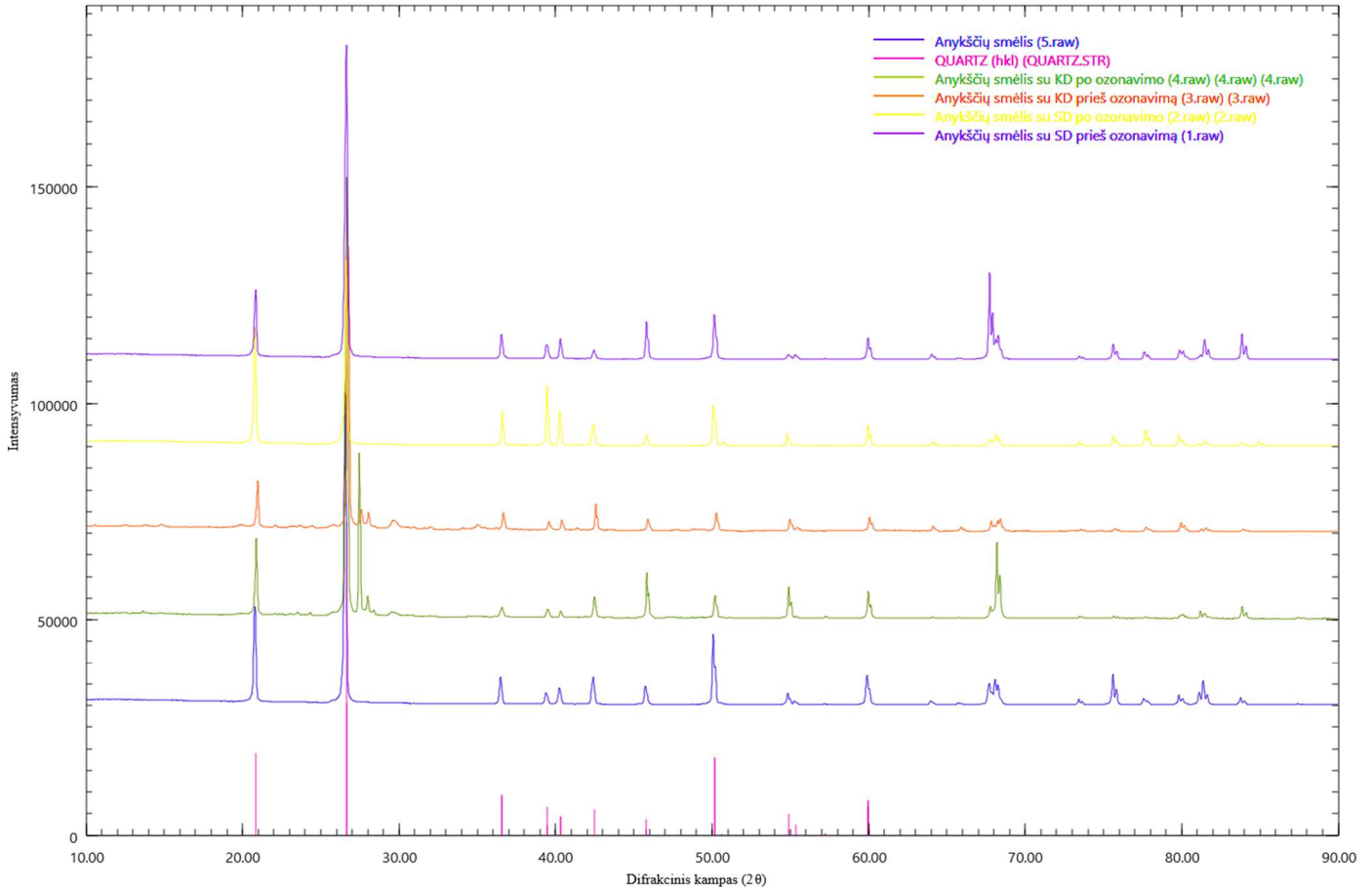
13 pav. Gamyklinis smėlis (Juodas) sumaišytas su KD prieš (Raudonas) ir po ozonavimo (Žalias)



14 pav. Gamyklinis smėlis (Juodas) įsotintas SD prieš (Raudonas) ir po ozonavimo (Žalias)

3.2.3. Apibūdinimas XRD analizės metodu

Buvo atlikta Anykščių smėlio ir gamyklinio smėlio įvairių pavyzdžių XRD analizė. Anykščių smėlis yra kristalinis kvarcas ir tai yra matoma visuose šio grunto mėginiuose. Taip pat matomi pokyčiai, kuriuos galima priskirti prikibusios organinės terpės pokyčiams. Anykščių smėlio pavyzdžių XRD analizės rezultatus galime matyti 15 pav.

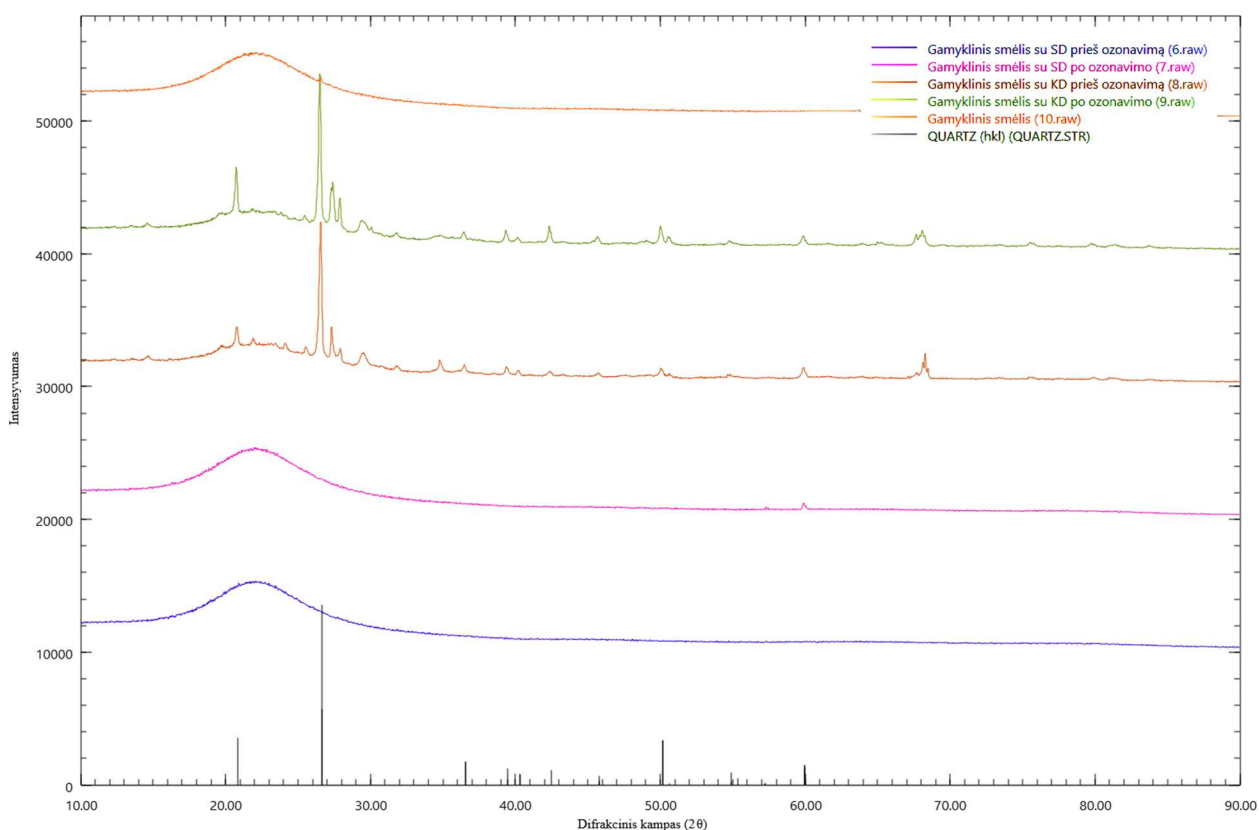


15 pav. Anykščių smėlio pavyzdžių XRD analizė. Nuo apačios į viršų: Kvarcui standartinė difraktograma, Anykščių smėlio XRD, Anykščių smėlis sumaišytas su KD po ozonavimo, Anykščių smėlis sumaišytas su KD prieš ozonavimą, Anykščių smėlis įsotintas SD po ozonavimo, Anykščių smėlis įsotintas SD prieš ozonavimą.

Po ozonavimo mėginių su SD ir KD difraktogramose išryškėja atspindžiai ties 27-28° 2θ ir 68° 2θ kampais. Tai rodo smėlio kristalinės gardelės nežymų kitimą, susijusį su deguonies pokyčiu^[54] kristalinėje gardelėje. Bet yra galimas ir pokytis priemaišinės kristalinės KD medžiagos struktūroje. CRM medžiagos sertifikate yra pateikta, kad medžiagos pagrindą sudaro kvarcinis

smėlis ir nusodintas dyzelis, tad tai galimai yra dyzelio eilės ir tepalo eilės NP danga ant smėlio^[55,56].

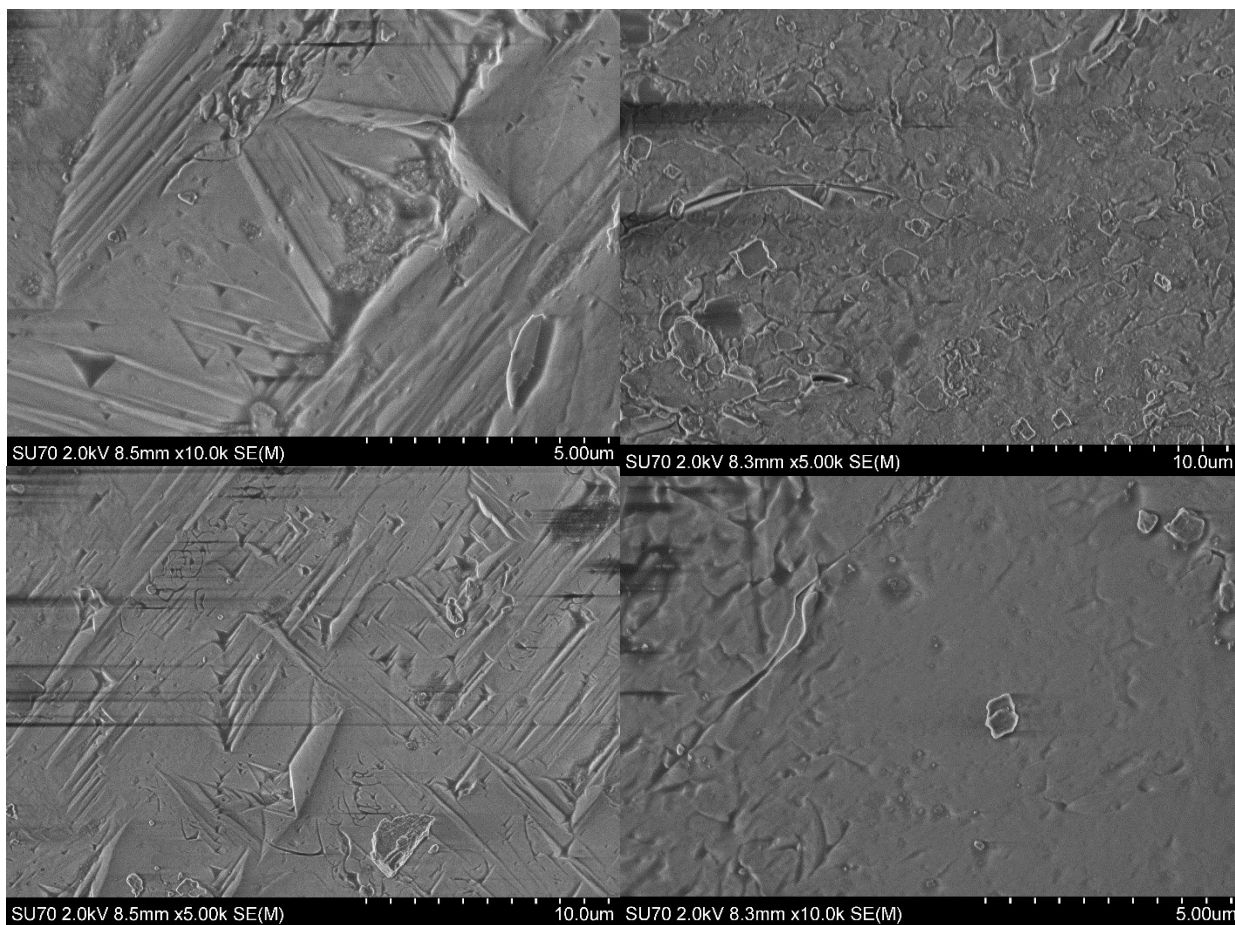
Analizuotas buvo ir gamyklinis smėlis (16 pav.). Iš šių pavyzdžių XRD rezultatų galima daryti išvadą, kad gamyklinis smėlis yra amorfinis arba sudarytas iš nanodalelių. Tačiau smėlio mėginius sumaišius su KD, išryškėja kvarcui būdingi difrakciniai atspindžiai. Be to, stebimi ir tie patys atspindžiai ties 27-28° 2θ kampais kaip ir Anykščių smėlio su KD difraktogramose. Vadinas, galima daryti išvadą, kad KD yra nenustatytų kristalinių fazių priemaišų ar specialiai įdėtų priedų..



16 pav. Gamyklinio smėlio pavyzdžių XRD analizė. Nuo apačios į viršų: Kvarcui būdingi pikai, gamyklinis smėlis įsotintas SD prieš ozonavimą, įsotintas SD po ozonavimo, sumaišytas su KD prieš ozonavimą, sumaišytas su KD po ozonavimo ir gamyklinis smėlis.

3.2.4. Apibūdinimas SEM metodu

Buvo atlikta Anykščių ir gamyklinio smėlio įvairių pavyzdžių skenuojančios elektroninės mikroskopijos (SEM) analizė. Anykščių smėlio pavyzdžių, įsotintų SD prieš ir po ozonavimo SEM nuotraukos yra pateiktos 17 pav.

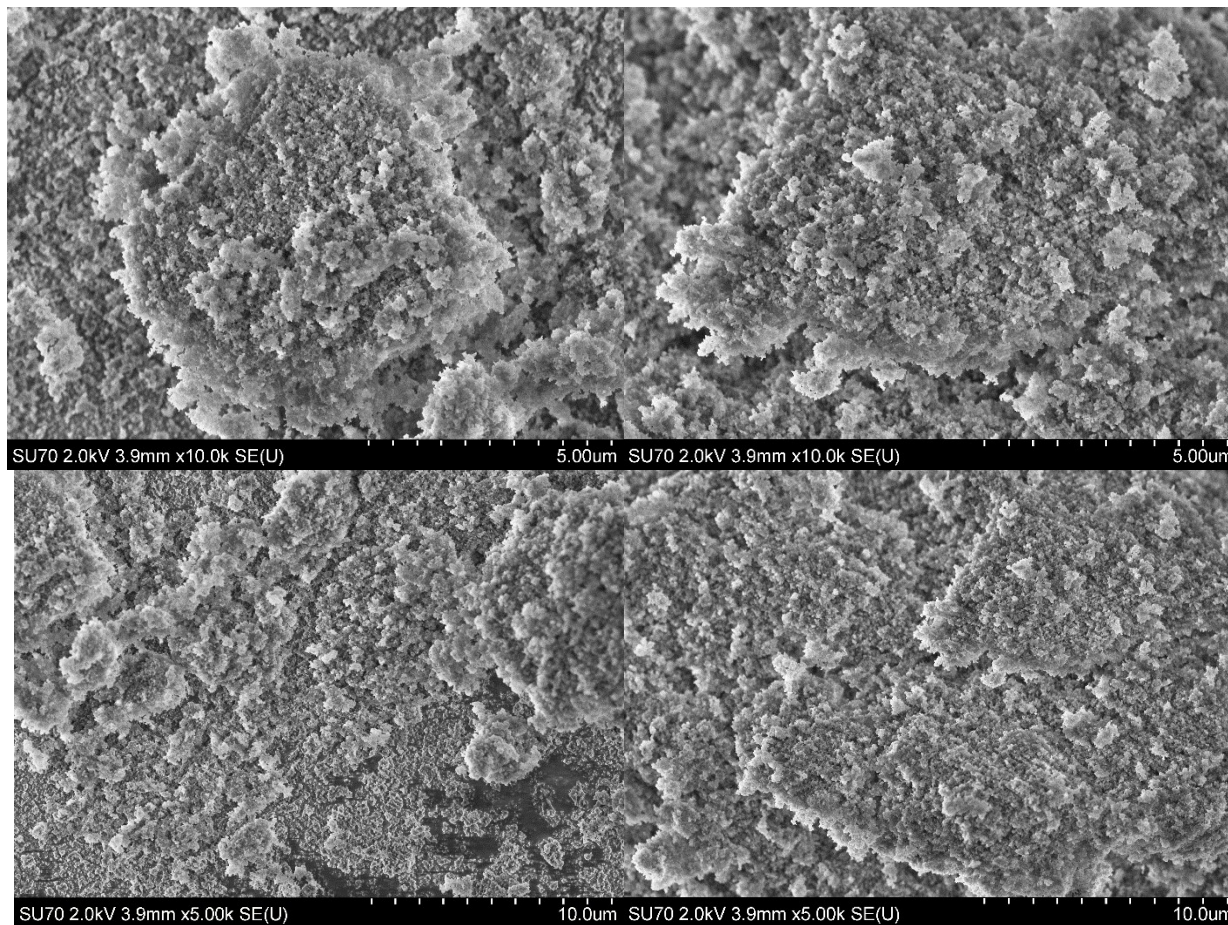


17 pav. Anykščių smėlio pavyzdžių, įsotintų SD, prieš (apačioje) ir po (viršuje) ozonavimo SEM nuotraukos prie skirtingų didinimų.

Anksčiau iš TG/DTG/DSC analizės duomenų buvo padaryta išvada, kad smėlio įsotinimo procesas skystuoju kuru buvo nesėkmingas. SEM nuotraukose (17 pav. apačia) matyti, kad Anykščių smėlio, įsotinto SD, paviršius yra pakankamai lygus, homogeniškas. Paviršiuje matomi 0,5-1,5 μm dydžio plokščiakvadratiniai kristalitai. Po ozonavimo (17 pav. viršus) stebimas smėlio paviršiaus morfologijos pasikeitimai. SEM nuotraukose matyti, kad smėlio paviršius yra kažkiek struktūrizuotas skirtingomis kryptimis. Įdomu pastebėti, kad paviršiuje yra sumažėjęs

plokščiakvadratinių kristalitų kiekis. Vadinasi, galima teigti, kad ozonavimas veikia smėlio paviršiaus morfologinius pasikeitimus. Tokia išvada, mūsų žiniomis, yra padaryta pirmą kartą.

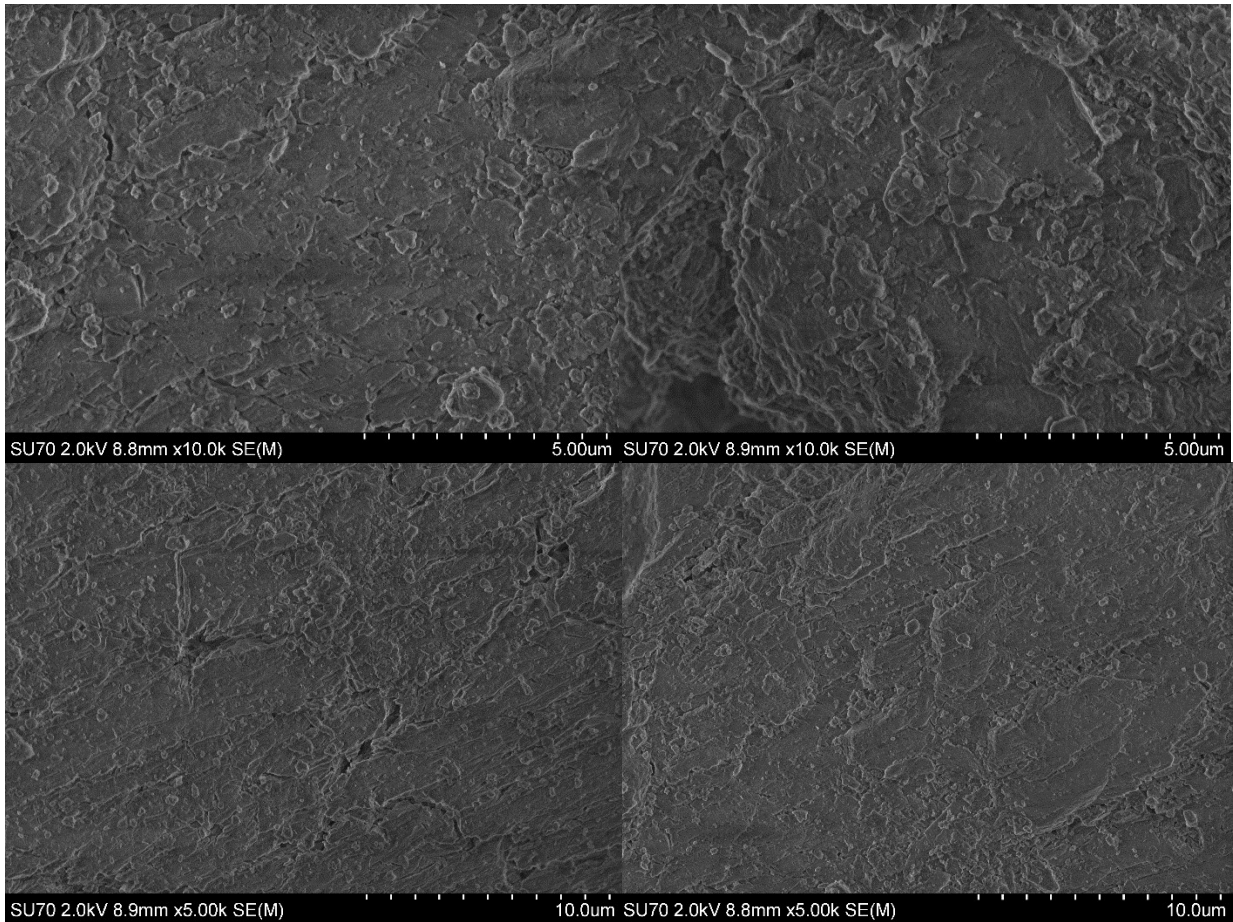
SD buvo sodrinamas ir gamyklinis smėlis. SEM analizės rezultatai pateikti 18 pav.



18 pav. Gamyklinio smėlio pavyzdžių, išotintų SD, prieš (apačioje) ir po (viršuje) ozonavimo SEM nuotraukos prie skirtingų didinimų.

Kaip matyti iš 18 pav., gamyklinio smėlio morfologija skiriasi nuo Anykščių smėlio. Įvairaus dydžio (nuo 100 nm iki 4 μm) plokštuminiai porėti kristalai yra suaugę į 10-15 μm aglomeratus. Tačiau smėlio paviršius nesikeitė nei pavyzdžius paveikus SD, nei po ozonavimo proceso. Taigi, galima teigti, kad išotinimas skystu kuru nepavyko, ir gamyklinio smėlio paviršiaus ypatumai nekinta ozonavimo proceso metu.

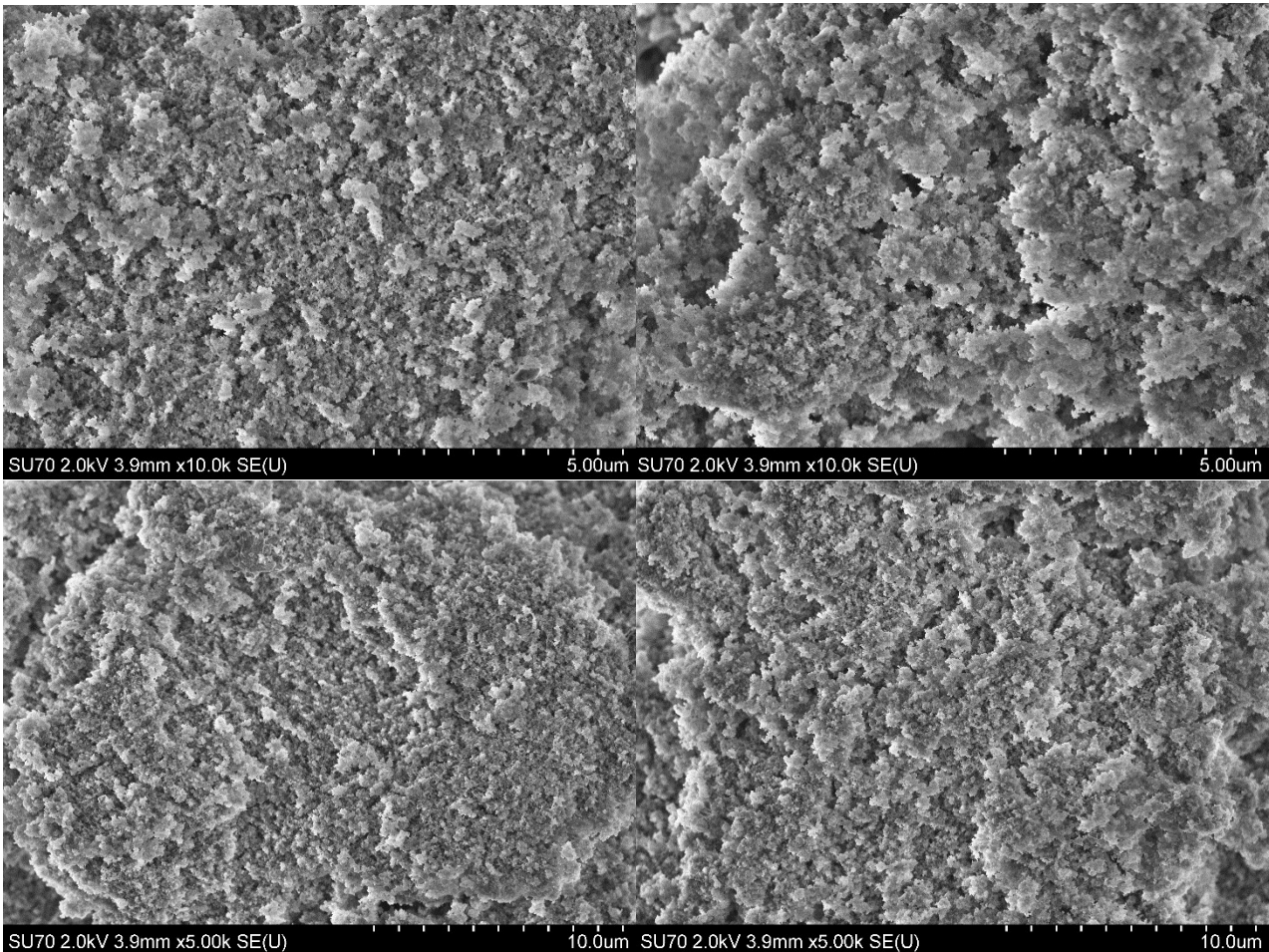
Anykščių smėlio pavyzdžių, sumaišytų su KD prieš ir po ozonavimo SEM nuotraukos yra pateiktos 19 pav.



19 pav. Anykščių smėlio pavyzdžių, sumaišytu su KD, prieš (apačioje) ir po (viršuje) ozonavimo SEM nuotraukos prie skirtingų didinimų.

Anykščių smėlio pavyzdžių, sumaišytų su KD, paviršiaus morfologija pakitusi lyginant su pavyzdžių, išotintų SD. Paviršius yra pakankamai lygus, tačiau mažiau homogeniškas. Smėlio paviršiuje prieš ozonavimą matyti susidariusios įvairaus dydžio ir įvairios formos sankaupos. Taigi, pagal SEM nuotraukas smėlis yra sėkmingai išotintas KD. Po ozonavimo paviršiuje beveik neliko didžiųjų sankaupų, kur ne kur matosi mažesnės dalelės, chaotiškai pasiskirsčiusios smėlio paviršiuje. Galima daryti išvadą, kad po ozonavimo smėlio pavyzdžiai yra dalinai išvalomi nuo KD teršalų.

KD buvo sodrinto gamyklinio smėlio SEM analizės rezultatai pateikti 20 paveiksle.



20 pav. Gamyklinio smėlio pavyzdžių, sumaišytų su KD, prieš (apačioje) ir po (viršuje) ozonavimo SEM nuotraukos prie skirtingų didinimų.

Kaip matyti iš 18 ir 20 pav., gamyklinio smėlio paviršiaus morfologija beveik nesiskiria nei pavyzdžius paveikus skystu kuru, nei pavyzdžius paveikus kietu kuru, nei po ozonavimo procesų.

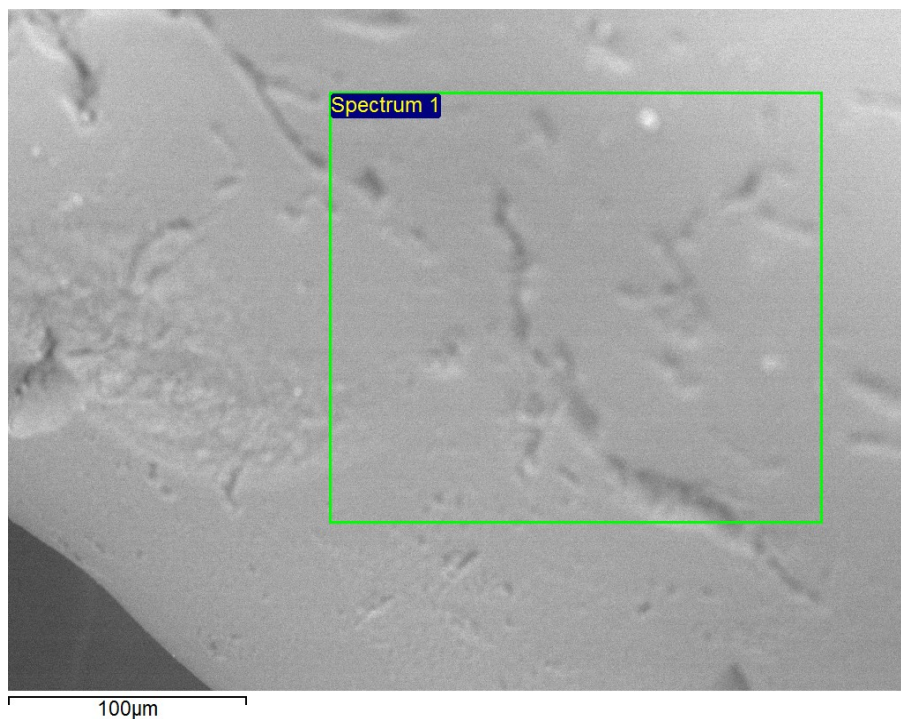
3.2.5. Apibūdinimas EDX analizės metodu

Anykščių smėlis ir gamyklinis smėlis buvo tirti EDX analizės metodu. Rezultatai pateikti 4-13 lentelėse. Prie kiek vienos lentelės yra SEM nuotrauka, liudijanti kurios vietos elementinė sudėtis buvo nustatinėjama. Anykščių smėlio analizės rezultatai yra 4-8 lentelėse, o gamyklinio smėlio 9-13 lentelėse.

4 lentelė. Anykščių smėlio sudėtis

Elementas	Masės %	Svorio % σ	Atomų %
Anglis	16.627	0.267	23.500
Deguonis	57.072	0.218	60.558
Aliuminis	1.841	0.031	1.158
Silicis	24.460	0.117	14.785

Anykščių smėlyje yra šiek tiek anglies, deguonies, silicio ir aliuminio. Tai rodo, kad tai tikrai natūralus iš aplinkos paimtas smėlis. Vieta, kurioje ši sudėtis buvo išmatuota, yra 21 pav.

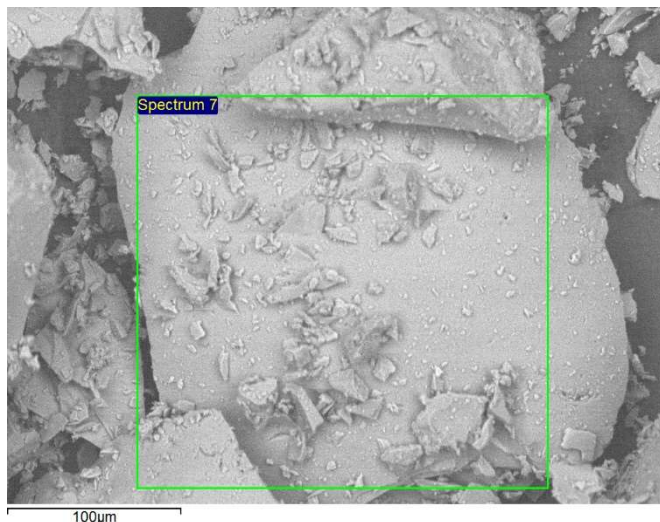


21 pav. SEM nuotrauka rodanti vieta, kurioje matuojama Anykščių smėlio sudėtis.

5 lentelė. Anykščių smėlio sotinto SD prieš ozonavimą sudėtis

Elementas	Masės %	Svorio % σ	Atomų %
Anglis	5.815	0.274	9.013
Deguonis	56.957	0.210	66.280
Aliuminis	1.090	0.030	0.752
Silicis	36.139	0.157	23.956

Anykščių smėlio su SD sudėtis rodo šiek tiek padidėjusi silicio ir deguonies kiekį matuojamoje vietoje, o anglies ir aliuminio kiekis sumažėjęs. Dėl to daroma prielaida, kad SD nėra prikibęs/prisijungęs prie Anykščių smėlio. Vieta, kurioje ši sudėtis buvo išmatuota, yra 22 pav.

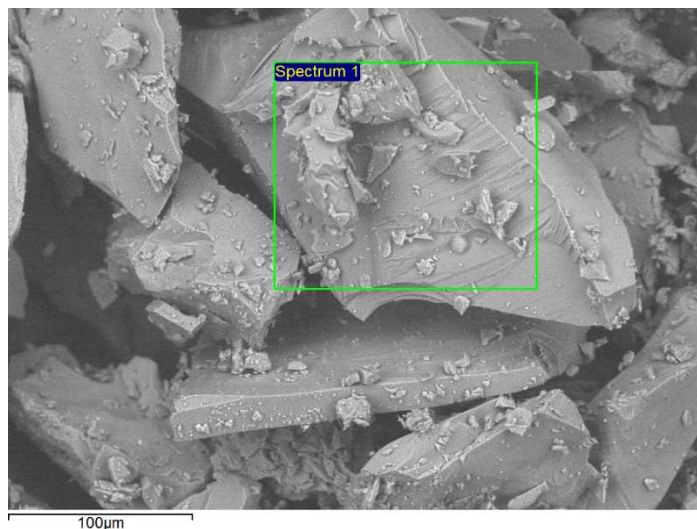


22 pav. SEM nuotrauka rodanti vieta, kurioje matuojama Anykščių smėlio sotinto SD prieš ozonavimą sudėtis

6 lentelė. Anykščių smėlio sotinto SD po ozonavimo sudėtis.

Elementas	Masės %	Svorio % σ	Atomų %
Anglis	7.808	0.274	11.792
Deguonis	58.692	0.213	66.549
Aliuminis	0.780	0.027	0.525
Silicis	32.720	0.145	21.134

Po ozonavimo, Anykščių smėlio sotinto SD sudėtis šiek tiek pakito. Pamažėjo silicio ir aliuminio, bet deguonies kiekis liko nepakitęs, o anglies šiek tiek padaugėjo. Vieta, kurioje ši sudėtis buvo išmatuota, yra 23 pav. Kadangi mėginiai buvo traiškyti, tai gali paaiškinti sumažėjusį silicio kiekį, o ozonavimo atneštas papildomas deguonis paaiškina deguonies kiekio nežymų didėjimą.

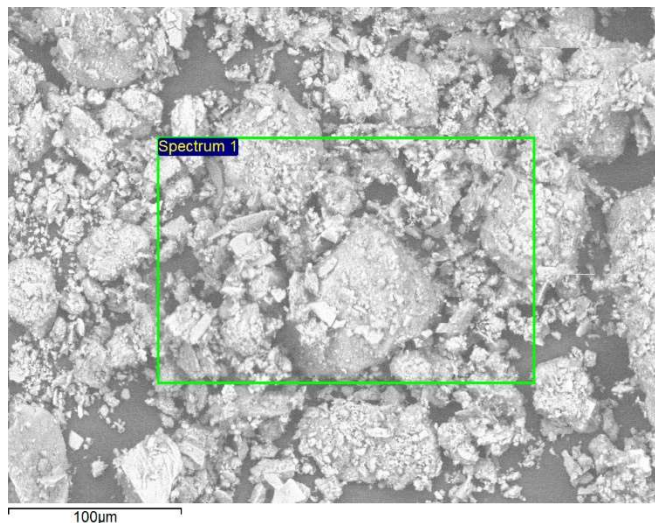


23 pav. SEM nuotrauka rodanti vieta, kurioje matuojama Anykščių smėlio sotinto SD po ozonavimo sudėtis

7 lentelė. Anykščių smėlio maišyto su KD prieš ozonavimą sudėtis

Elementas	Masės %	Svorio % σ	Atomų %
Anglis	13.351	0.800	19.905
Degūnais	55.019	0.523	61.583
Natris	0.213	0.024	0.166
Magnis	2.663	0.039	1.961
Aliuminis	3.361	0.044	2.230
Silicis	15.463	0.155	9.859
Siera	1.130	0.025	0.631
Kalis	1.129	0.026	0.517
Kalcis	5.384	0.064	2.405
Titanas	0.158	0.024	0.059
Geležis	2.131	0.058	0.683

Iš 7 lentelės duomenų galima matyti, kad KD turi labai daug elementų lyginant su neužterštu Anykščių smėliu. Galima daryti išvada, kad mėginyje yra ne tik silicio oksidas, bet keli skirtingi oksidai, bet jų kiekis yra mažesnis lyginant su Silicio oksidu. Anglies kiekis taip pat yra šiek tiek mažesnis nei neužteršto mėginio, tai rodo, kad KD nėra pilnai sukibęs su smėliu. . Vieta, kurioje ši sudėtis buvo išmatuota, yra 24 pav

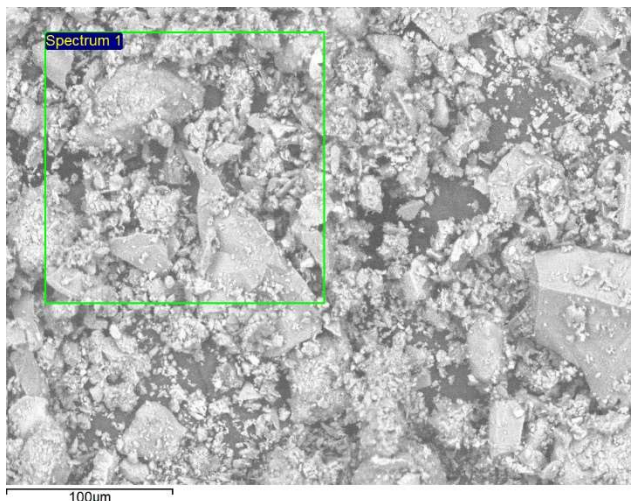


24 pav. SEM nuotrauka rodanti vieta, kurioje matuojama Anykščių smėlio sumaišyto su KD prieš ozonavimą sudėtis

8 lentelė. Anykščių smėlio sumaišyto su KD po ozonavimo sudėtis

Elementas	Masės %	Svorio % σ	Atomų %
Anglis	9.413	0.930	14.375
Deguonis	56.680	0.596	64.982
Natris	0.267	0.025	0.213
Magnis	2.041	0.035	1.540
Aliuminis	2.743	0.042	1.865
Silicis	20.068	0.219	13.106
Siera	1.055	0.026	0.604
Kalis	1.028	0.027	0.482
Kalcis	4.816	0.064	2.204
Titanas	0.161	0.026	0.062
Geležis	1.728	0.059	0.567

8 lentelėje matome, kad po ozonavimo sumažėjo anglies kiekis, tačiau padidėjo deguonies ir silicio kiekis. Taip pat padidėjo natrio ir titano dalis, tačiau pokytis yra mažas. Kitų elementų kiekis sumažėjo. Vieta, kurioje ši sudėtis buvo išmatuota, yra 25 pav.

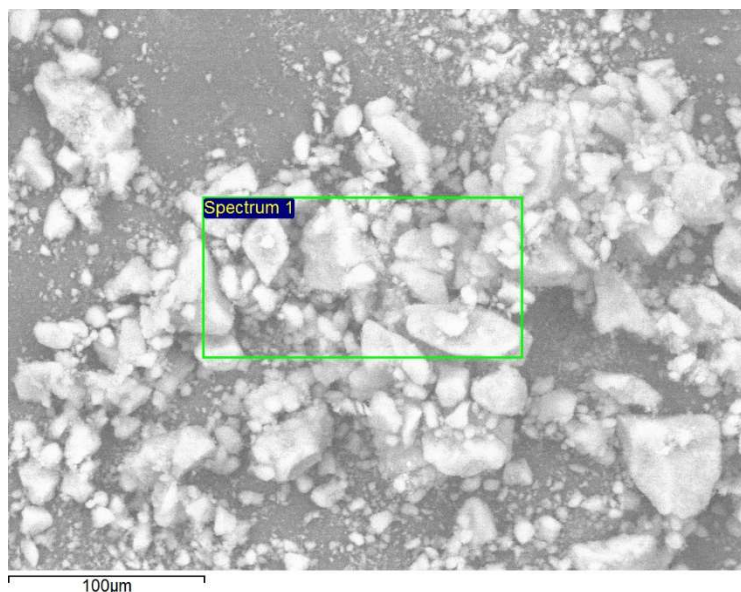


25 pav. SEM nuotrauka rodanti vieta, kurioje matuojama Anykščių smėlio sumaišyto su KD po ozonavimo sudėtis

Analizuotas buvo ir gamyklinis smėlis. Rezultatai pateikti 9-13 lentelėse. Neužterštame gamykliniame smėlyje yra šiek tiek anglies, silicio, deguonies ir dalis aliuminio kaip ir Anykščių smėlyje. Tačiau gamykliniame smėlyje yra vario liekanų. Vieta, kurioje ši sudėtis buvo išmatuota, yra 26 pav.

9 lentelė. Gamyklinio smėlio sudėtis

Elementas	Masės %	Svorio % σ	Atomų %
Anglis	9.710	0.169	14.461
Deguonis	58.254	0.135	65.132
Aliuminis	0.266	0.014	0.176
Silicis	31.760	0.089	20.228
Varis	0.010	0.048	0.003

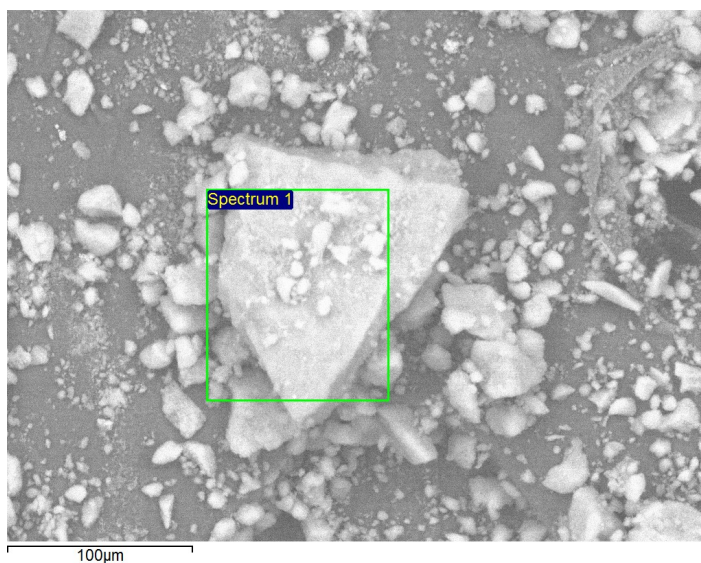


26 pav. SEM nuotrauka rodanti vieta, kurioje matuojama gamyklinio smėlio sudėtis

10 lentelė. Gamyklinio smėlio sotinto SD prieš ozonavimą sudėtis.

Elementas	Masės %	Svorio % σ	Atomų %
Anglis	10.320	0.147	15.237
Deguonis	58.977	0.119	65.376
Aliuminis	0.250	0.012	0.164
Silicis	30.433	0.075	19.217
Varis	0.020	0.043	0.006

Iš 10 lentelės rezultatų matyti, kad anglies ir deguonies signalai nežymiai padidėjo po sotinimo SD, tačiau silicio signalas sumažėjo. Tuo tarpu vario ir aliuminio signalai pakito nežymiai. Vieta, kurioje ši sudėtis buvo išmatuota, yra pateikta 27 pav.



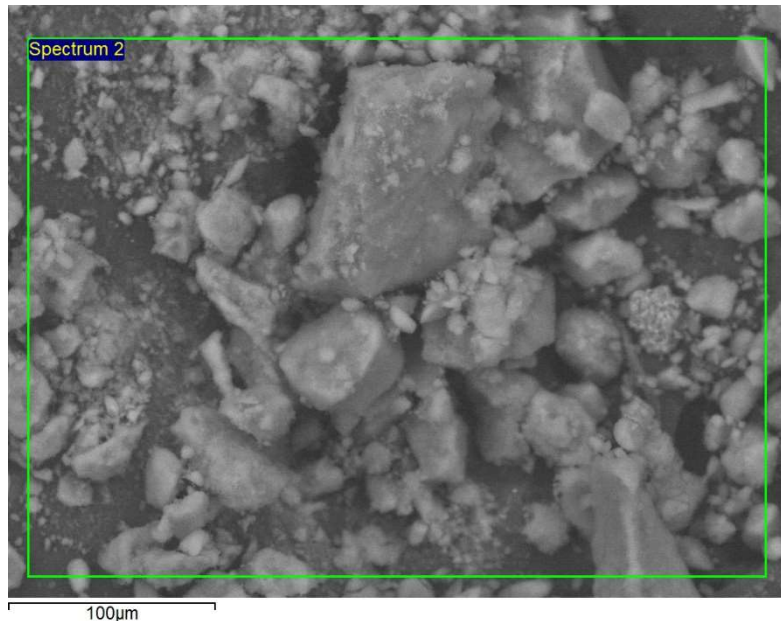
27 pav. SEM nuotrauka rodanti vieta, kurioje matuojama gamyklinio smėlio sotinto SD prieš ozonavimą sudėtis.

Tačiau po ozonavimo sudėtis pakito labiau. Šie rezultatai matomi 11 lentelėje.

11 lentelė. Gamyklinio smėlio sotinto SD po ozonavimo sudėtis.

Elementas	Masės %	Svorio % σ	Atomų %
Anglis	18.414	0.388	26.294
Deguonis	51.757	0.309	55.484
Aliuminis	0.938	0.036	0.596
Silicis	28.844	0.193	17.614
Varis	0.048	0.095	0.013

Vieta, kurioje gamyklinio smėlio sotinto SD po ozonavimo sudėtis buvo išmatuota, yra 28 pav.

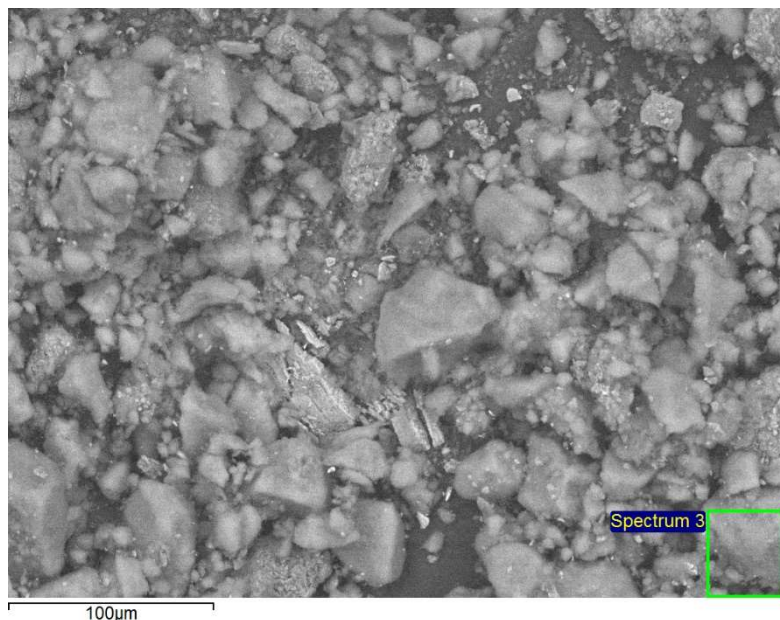


28 pav. SEM nuotrauka rodanti vieta, kurioje matuojama gamyklinio smėlio sotinto SD po ozonavimo sudėtis.

Gamyklinio smėlio su KD prieš ozonavimą sudėties rezultatai pateikti 12 lentelėje. Matomi dauguma elementų, kurie yra pačioje KD medžiagoje. Matosi didelis kiekis deguonies medžiagoje, kuris skiriasi nuo neužteršto gamyklinio smėlio per 10 %. Vieta, kurioje gamyklinio smėlio maišyto su KD prieš ozonavimą sudėtis buvo išmatuota, yra 29 pav.

12 lentelė. Gamyklinis smėlio sumaišyto su KD prieš ozonavimą sudėtis.

Elementas	Masės %	Svorio % σ	Atomų %
Anglis	5.268	1.403	7.969
Deguonis	63.205	0.950	71.771
Magnis	0.173	0.032	0.129
Aliuminis	0.490	0.034	0.330
Silicis	30.173	0.468	19.518
Kalis	0.125	0.029	0.058
Kalcis	0.325	0.034	0.147
Geležis	0.242	0.063	0.079

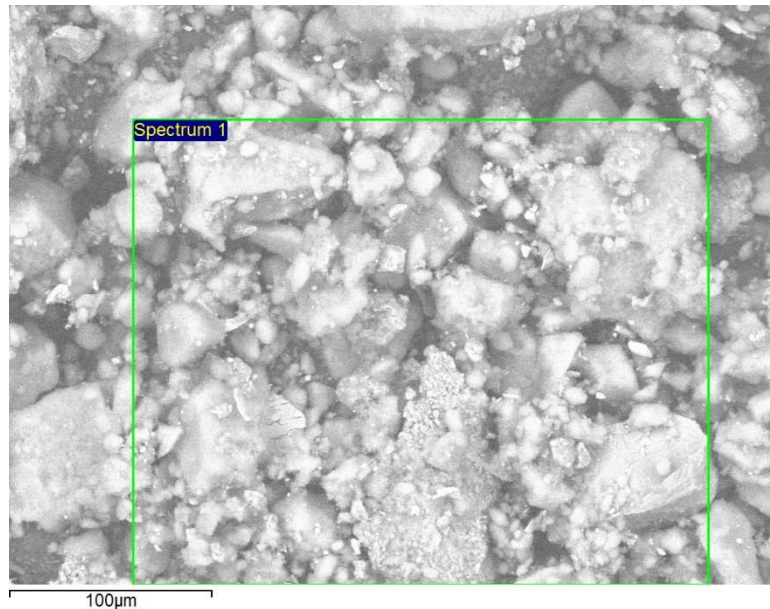


29 pav. SEM nuotrauka rodanti vieta, kurioje matuojama gamyklinio smėlio sumaišyto su KD prieš ozonavimą sudėtis.

13 lentelė. Gamyklinis smėlio sumaišyto su KD po ozonavimo sudėtis

Elementas	Masės %	Svorio % σ	Atomų %
Anglis	7.098	0.788	10.976
Deguonis	56.106	0.486	65.135
Magnis	0.500	0.019	0.382
Aliuminis	1.027	0.022	0.707
Silicis	32.800	0.290	21.691
Siera	0.274	0.018	0.159
Kalis	0.329	0.019	0.156
Kalcis	1.318	0.027	0.611
Geležis	0.549	0.044	0.182

13 lentelėje galime matyti kaip pakito gamyklinio smėlio, sumaišyto su KD, sudėtis po ozonavimo. Koncentracijų pokyčiai yra nereikšmingi. SEM nuotraukos vieta, kurioje ši sudėtis buvo išmatuota, yra pateikta 30 pav.

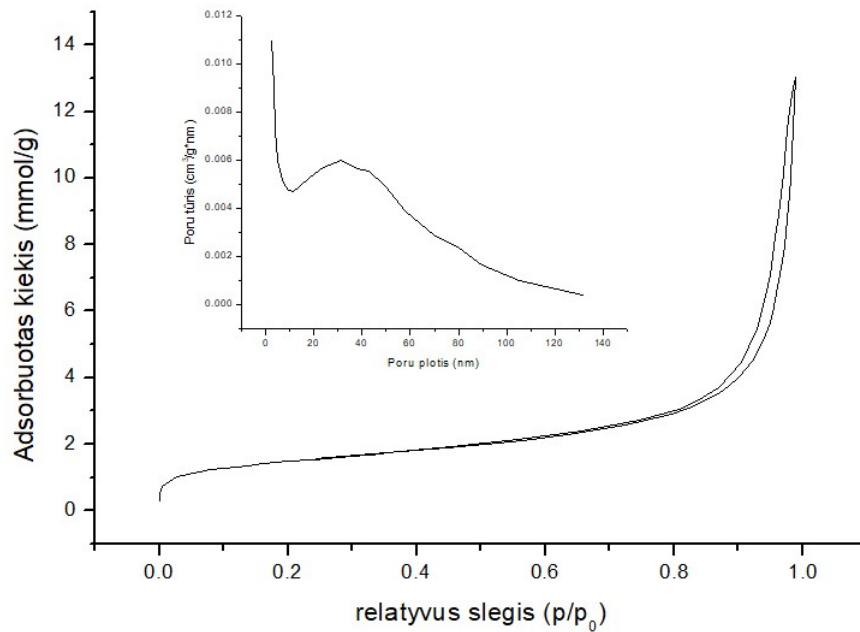


30 pav. SEM nuotrauka rodanti vieta, kurioje matuojama gamyklinio smėlio sumaišyto su KD po ozonavimo sudėtis.

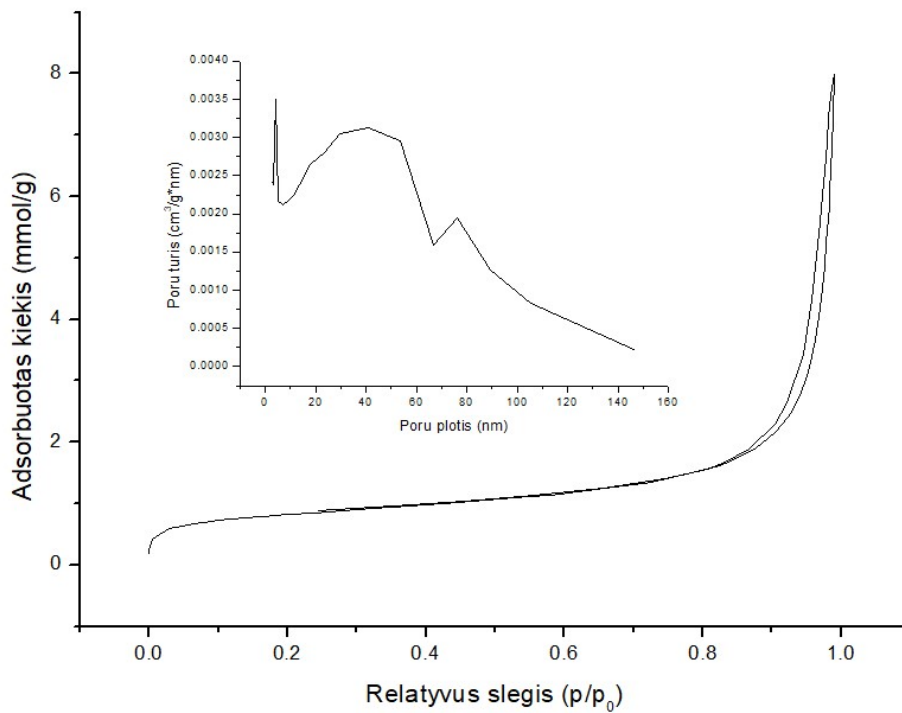
3.2.6. Dalelių dydžio ir paviršiaus porėtumo tyrimas

Atliekant šį tyrimą nepavyko gauti informacijos apie kai kurių mėginių porų dydžius. Šiuo analizės būdu buvo išanalizuoti gamyklinio smėlio pavyzdžiai ir Anykščių smėlio sumaišyto su KD prieš ozonavimą mėginys, kitu Anykščių smėlio mėginių neišėjo pamatuoti, nes vyko desorbcijos procesas. Gamyklinio smėlio BET analizė parodė, kad šių miltelių bendras porų tūris yra $0,373332 \text{ cm}^3/\text{g}$. Porų pasiskirstymas ir išmatuota adsorbcijos ir desorbcijos izoterma gamyklinio smėlio pateikti 31 pav. Gamyklinio smėlio dalelių išorinis plotas $103,5154 \text{ m}^2/\text{g}$, o BET paviršiaus plotas $119,2660 \text{ m}^2/\text{g}$. Gamyklinis smėlis turi ir mezoporų ir makroporų, tačiau pagal porų pasiskirstymą, esantį 31 pav., didesnis kiekis yra mezoporų

Gamyklinio smėlio sumaišyto su KD prieš ozonavimą bendras porų tūris buvo $0,210777 \text{ cm}^3/\text{g}$. Dalelių išorinis plotas $51,2441 \text{ m}^2/\text{g}$, o BET paviršiaus plotas $65,2987 \text{ m}^2/\text{g}$. Gamyklinio smėlio, sumaišyto su KD, prieš ozonavimą dalelės turi ir mezoporų ir mikroporų, tačiau mezoporų yra daugiau. Gamyklinio smėlio, sumaišyto su KD, porų pasiskirstymas ir išmatuota adsorbcijos ir desorbcijos izoterma pateikti 32 pav. Užteršus gamyklinį smėlį su KD, padidėjo mezoporų ir mikroporų kiekis. Po ozonavimo porų dydžiai dar pakito. Matosi, kad sumažėjo mezoporų dalis ir padidėjo mikroporų kiekis.

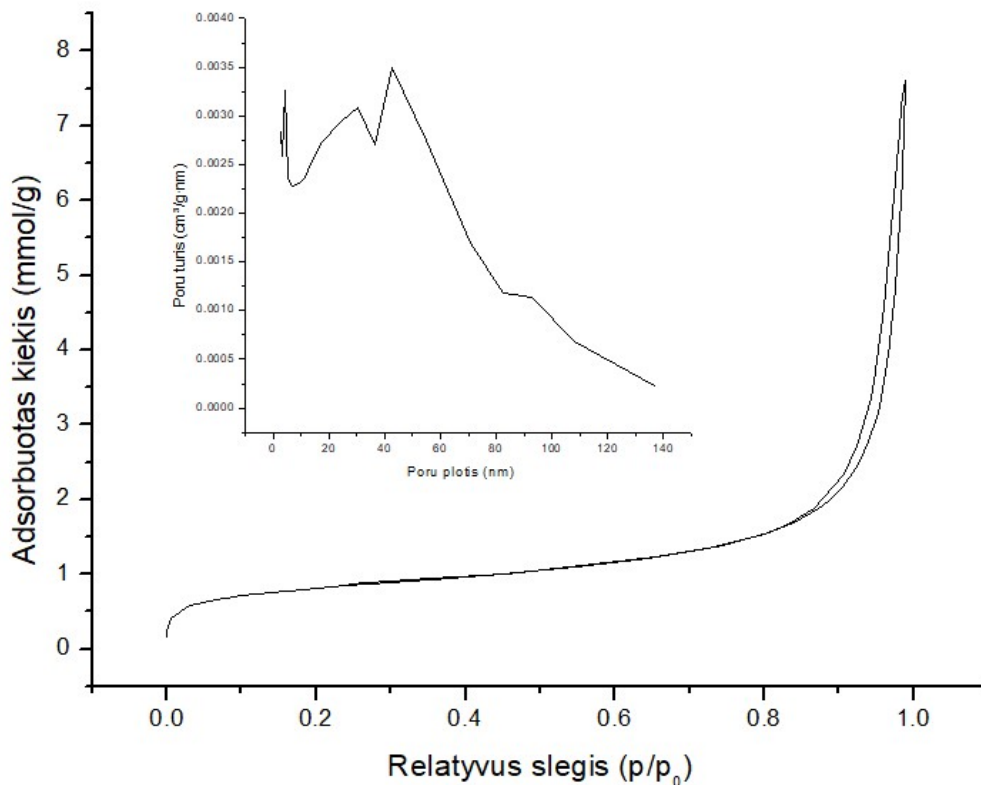


31 pav Gamyklinio smėlio porų pasiskirstymas ir adsorbcijos ir desorbcijos izoterma



32 pav. Porų pasiskirstymas ir išmatuota adsorbcijos ir desorbcijos izoterma gamyklinio smėlio sumaišyto su KD prieš ozonavimą

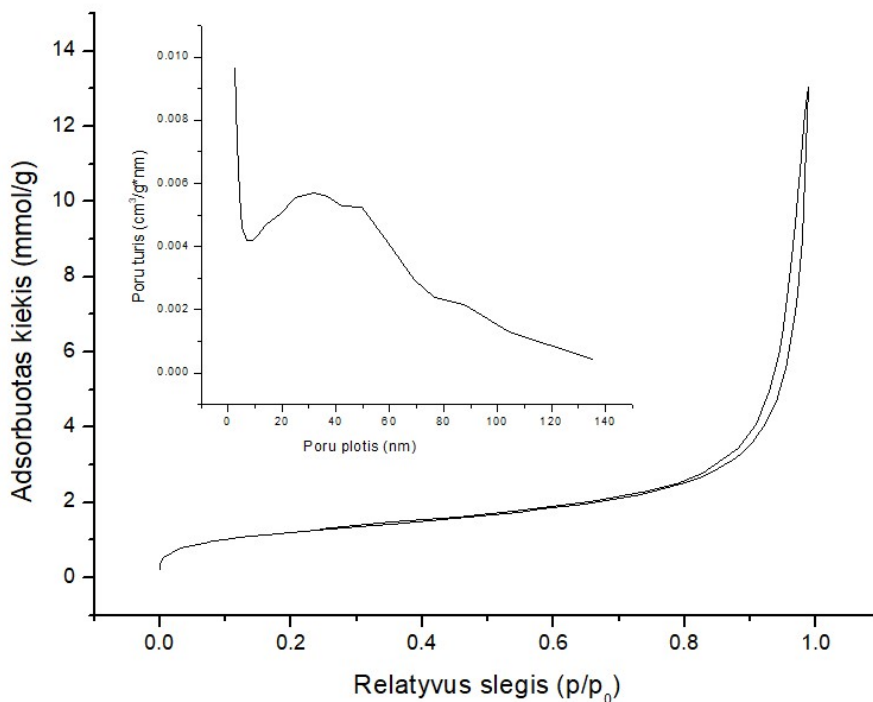
Užteršto gamyklinio smėlio sumaišyto su KD po ozonavimo išmatuotas bendras porų tūris 0.254135 cm³/g. Dalelių išorinis plotas 51.7575 m²/g, o BET paviršiaus plotas 64.8219 m²/g. Po ozonavimo sumažėjo BET paviršiaus plotas, taip pat nežymiai padidėjo dalelių išorinis plotas, o bendras porų tūris padidėjo net per 20,57%. Gamyklinio smėlio sumaišyto su KD po ozonavimo porų pasiskirstymas ir išmatuota adsorbcijos ir desorbcijos izoterma pateikti 33 pav.



33 pav. Gamyklinio smėlio sumaišyto su KD po ozonavimo porų pasiskirstymas ir išmatuota adsorbcijos ir desorbcijos izoterma

Po ozonavimo taip pat matosi pokyčiai porų pasiskirstyme, sumažėjo porų kurių tūris yra 80 nm pločiu, taip pat sumažėjimas porų su 38 nm pločiu. Be to, matosi padidėjimas porų su 50 nm pločiu ir su 32 nm pločiu.

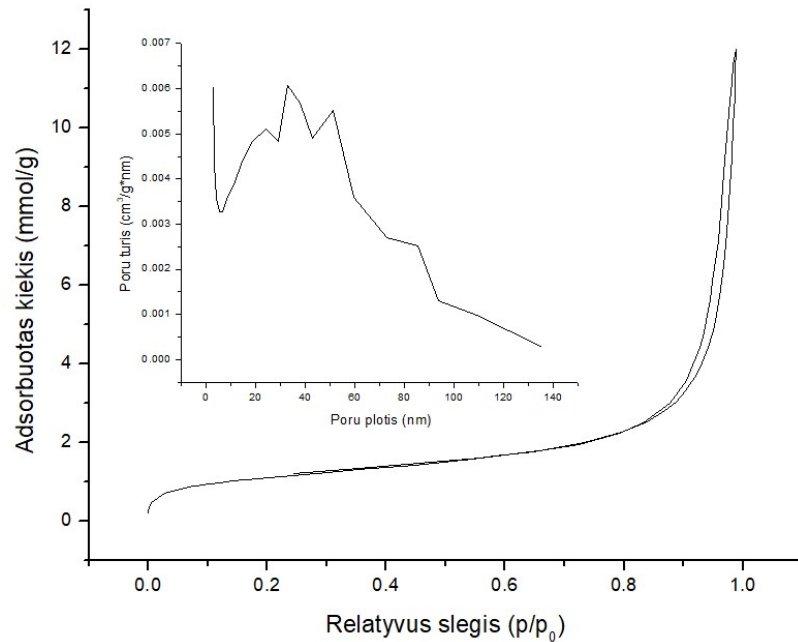
Gamyklinio smėlio įsotinto SD porų pasiskirstymas ir išmatuota adsorbcijos ir desorbcijos izoterma pateikiama 34 pav. Išmatuotas mėginio bendras porų tūris 0.369380 cm³/g, dalelių išorinis plotas 95.9116 m²/g, o BET paviršiaus plotas 98.6274 m²/g. Užteršus gamyklinį smėli matome, kad porų tūris sumažėjo ir kad ant dalelių paviršiaus yra blokuojantis medžiagos sluoksnis.



34 pav. Gamyklinio smėlio įsotinto SD prieš ozonavimą porų pasiskirstymas ir išmatuota adsorbcijos ir desorbcijos izoterma.

Kaip matoma 34 pav. gamyklinio smėlio, įsotinto SD paviršių dengia ir mezo-, ir mikroporos, tačiau mezoporų yra daugiau. Porų dydis yra labai panašus į neužteršto pavyzdžio. Po ozonavimo gamyklinio smėlio įsotinto SD porų dydis pasikeitė nežymiai, tačiau matomas sumažėjimas ties 32 ir 48 nm porų pločiu. Taip pat absorbuotas kiekis matomas izoterme sumažėjo nuo 14 mmol/g iki 12 mmol/g. Gamyklinio smėlio įsotinto SD po ozonavimo porų pasiskirstymas ir išmatuota adsorbcijos ir desorbcijos izoterma yra 35 pav.

Gamyklinio smėlio įsotinto SD po ozonavimo išmatuotas mėginio bendras porų tūris 0,348148 cm³/g, dalelių išorinis plotas 85,6327 m²/g, o BET paviršiaus plotas 90,0422 m²/g. Lyginant porų tūrį prieš ir po ozonavimo, tūris sumažėjo 5,75%. Dalelių išorinis plotas po ozonavimo – sumažėjo 10,71%. Tačiau BET paviršiaus plotas sumažėjo tik 8,70%.



35 pav. Gamyklinio smėlio įsotinto SD po ozonavimo porų pasiskirstymas ir išmatuota adsorbcijos ir desorbcijos izoterma

IŠVADOS

1. NP užteršto vandens išvalymas ozonavimo būdu efektyvumas yra didelis, tačiau metodas reikalauja arba uždaros sistemos, arba mažo dujų srauto su didele ozono koncentracija. Ozonuojant naftos ir vandens dvisluoksnį matomas sieros vandenilio koncentracijos didėjimas. Todėl galima teigti, kad naftos produktai iš dvisluoksniu skyla ir tirpsta vandenyje.
2. Šiame magistro baigiamajame darbe pirmą kartą buvo tirtos ozonavimo galimybės valyti užterštus naftos produktais modelinius gruntus - Anykščių smėlį ir SiO_2 , gautas kaip pašalinį produktą išgaunant $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Buvo paruošti keturi mėginiai ozonavimui: Anykščių ir gamyklinio smėlio pavyzdžiai, užteršti su mineraline alyva (SD) ir kieto dyzelinio kuro (KD) standartais.
3. Anykščių smėlio pavyzdžių, sumaišytų su KD prieš ir po ozonavimo, TG/DTG/DSC tyrimai leido teigti, kad smėlis buvo sėkmingai įsotintas KD. Dėl stebimo masės sumažėjimo, padaryta išvada, jog ozonuojant užterštą Anykščių smėlį pavyko dalinai išvalyti nuo KD. Tačiau terminės analizės rezultatai liudijo, jog Anykščių smėlio pavyzdžių valymui nuo SD teršalų ozonavimas nėra tinkamas. Be to, gamyklinis smėlis nebuvo pakankamai įsotintas SD ir KD teršalais.
4. FTIR spektroskopija yra tinkamas metodas tirti užteršto grunto valymo ozonavimu procesus. Anykščių smėlio pavyzdžių, užterštų KD, FTIR spektroskopinės analizės rezultatai patvirtino, kad alkanams būdingos absorbcijos juostos tarp 3000 ir 3500 cm^{-1} karbohidratams būdingos juostos ties 1500 cm^{-1} intensyvumai užteršto smėlio pavyzdžiuose po ozonavimo mažėja. Gauti rezultatai leido teigti Anykščių smėlį pavyko dalinai išvalyti nuo KD.
5. SEM ir BET tyrimų gauti rezultatai leido padaryti svarbią išvadą, kad ozonavimo procesas gali būti sėkmingai panaudotas išvalyti užterštą naftos produktais gruntą tik tuomet, kai gruntas yra užterštas kieto dyzelio teršalais, ir kai grunto dalelės yra pakankamai didelės, t.y. didesnės nei $10\text{-}15 \mu\text{m}$.

VILNIUS UNIVERSITY

FACULTY OF CHEMISTRY AND GEOSCIENCES

DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY

Arnas Adomavičius

**INVESTIGATION OF OZONATION REMEDIATION
OF PETROLEUM-CONTAMINATED MODEL
SUBSURFACE SYSTEMS**

Graduate thesis

SUMMARY

This study investigated the potential of ozonation for treating petroleum-contaminated soils. Samples of Anykščiai sand and SiO₂ (a by-product) were examined. The effectiveness of ozonation in treating petroleum-contaminated water was established, but it was shown that it requires a closed system or low gas flow with high ozone concentration. Ozonation of the oil-water bilayer resulted in increased hydrogen sulphide concentration in water, indicating degradation of petroleum products. FTIR spectroscopy proved useful in studying ozonation remediation of contaminated soils. The results showed a decrease in absorption bands for alkanes and carbohydrates in the sand samples after ozonation, suggesting partial removal of contamination. SEM and BET analyses concluded that successful soil remediation through ozonation requires large soil particles (>10-15 μm) contaminated with diesel particulate matter. TG/DTG/DSC analyses of Anykščiai sand mixed with PM were conducted before and after ozonation. The results confirmed successful saturation of the sand with KD, but not of the factory sand with SD and KD. Mass reduction indicated partial clean-up of the KD after ozonation. However, thermal analysis revealed that ozonation is ineffective for removing SD pollutants from the Anykščiai sand.

PADĖKOS

Dėkoju įmonei UAB “GROTA” už techninę paramą, doc. I. Grigoravičiūtei už pagalbą interpretuojant FTIR spektrus, D. Griesiūtei už atliktą EDX analizę, dr. A. Laurikėnui už padarytas SEM nuotraukas ir doc. J. Gaidukevič už pagalbą atliekant dalelių dydžio ir porėtumo (BET) tyrimus.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. Lietuvos Respublikos energetikos ministerija (2010) „ĮSAKYMAS DĖL PREKYBOS NAFTOS PRODUKTAIS TAISYKLIŲ PATVIRTINIMO“ dok. nr. 1-346;
2. Januševičiūtė D., Marcinonis A., Janulevičius S., Meištinkas R., Samosionokas J. 2015. Cheminėmis medžiagomis užteršto grunto ir požeminio vandens valymo metodai. Vilnius: UAB „Grotė“, 128 p
3. Environmental Quality Technology Demonstration, Evaluation and Transfer Activities, Annual Report, USAEC, 2000
4. Visuotinė lietuvių enciklopedija.
5. Jankevičius K., Liužinas R., 2003. Aplinkos biologinis valymas. Vilnius: Apyaušris, 343 p
6. Okonokhua, B., Ikhajiagbe, B., Anoliefo, G., & Emede, T. (2010). The Effects of Spent Engine Oil on Soil Properties and Growth of Maize (*Zea mays* L.). *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 11(3). doi:10.4314/jasem.v11i3.55162
7. Baek, K.-H., Kim, H.-S., Oh, H.-M., Yoon, B.-D., Kim, J., & Lee, I.-S. (2004). Effects of Crude Oil, Oil Components, and Bioremediation on Plant Growth. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 39(9), 2465–2472. doi:10.1081/ese-200026309
8. NRC—National Research Council, Bioavailability of Pollutants in Soils and Sediments: Processes, Tools, and Applications. The National Academies Press, Washington, DC, 2003
9. https://www.lgt.lt/uploads/1266669626_Uzterstu_teritoriju_valymo_metodai.pdf
10. Menzie, C. A., Potocki, B. B., & Santodonato, J. (1992). Exposure to carcinogenic PAHs in the environment. *Environmental Science & Technology*, 26(7), 1278–1284. doi:10.1021/es00031a002
11. Ezeji, Uchechukwu & Nwadike, Sylvia & Vincent, • & Ibekwe, I. (2021). Invited Mini-Review Terrestrial and Aquatic Environmental Toxicology Clean up of Crude Oil-Contaminated Soil.
12. Araruna JT, Portes VLO, Soares AP, Silva MG, Sthel MS, Schramm DU, Tibana S, Vargas H (2004) Oil spills debris clean up by thermal desorption. *Journal of Hazardous Material* 110, 161-163
13. Yin FX, Zhang ST, Zhao X, Feng K, Lin YS. [Removal of volatile organic compounds in soils by soil vapor extraction (SVE)]. *Huan Jing ke Xue= Huanjing Kexue*. 2011 May;32(5):1454-1461. PMID: 21780605.
14. Anderson WC (1993) Thermal desorption. *Innovative site Technology* 6, 8-10.
15. Wood LA (2002) Overview of Remediation Technologies, Terra Resources, Ltd, Wolverine, Palmer, Alaska, USA, 6 pp. Available online: www.terrawash.com/twp2.htm.

16. Imamura T, Kozaki S, Kuriyama A, Kawaguchi M, Touge Y, Yano T, Sugama E, Kawabata Y (1997) Bioaugmentation of TCE-Contaminated soil with inducer-free microbes. In: Sayler GS, Sanseverino J, Davis KL (Eds) *Biotechnology in the Sustainable Environment*, Plenum Press, New York, pp 97- 106.
17. Bassam M, Battikhi MN (2005) Biodegradation of total organic carbons (TOC) in Jordanian petroleum sludge. *Journal of Hazardous Materials* 120, 127-134.
18. O'Brien, P. L., DeSutter, T. M., Casey, F. X. M., Khan, E., & Wick, A. F. (2018). Thermal remediation alters soil properties – a review. *Journal of Environmental Management*, 206, 826–835. doi:10.1016/j.jenvman.2017.11.052
19. Yakubu, & M, B. (2007). Biological approach to oil spills remediation in the soil. *African Journal of Biotechnology*, 6(24), 2735–2739. doi:10.5897/ajb2007.000-2437
20. A., I. O. (2003). Biodegradation of Bonny light crude oil in soil microcosm by some bacterial strains isolated from crude oil flow stations saver pits in Nigeria. *African Journal of Biotechnology*, 2(5), 104–108. doi:10.5897/ajb2003.000-1021
21. Tuleva, B. K., Ivanov, G. R., & Christova, N. E. (2002). Biosurfactant Production By A New *Pseudomonas Putida* Strain. *Zeitschrift Für Naturforschung C*, 57(3-4), 356–360. doi:10.1515/znc-2002-3-426
22. Dindar, E., Şağban, F.O., & Başkaya, H.S. (2013). Bioremediation of Petroleum-Contaminated Soil. *Journal of Biological and Environmental Sciences*, 7, 39-47.
23. Germida, J. J., Frick, C. M., & Farrell, R. E. (2002). Phytoremediation of oil-contaminated soils. *Soil Mineral-Organic Matter-Microorganism Interactions and Ecosystem Health*, 169–186. doi:10.1016/s0166-2481(02)80015-0
24. Technical/regulatory guidelines, 2001. Technical and regulatory guidance for in situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater. Prepared by interstate technology and regulatory cooperation work group in situ chemical oxidation work Team. <http://www.itrcweb.org/documents/ISCO-1.pdf>.
25. Cha, Z., Lin, C., Cheng, C., Hong, P. K. A., 2010. Removal of oil and oil sheen from produced water by pressure-assisted ozonation and sand filtration. *Chemosphere*. 78, 583 – 590.
26. <https://core.ac.uk/download/276264039.pdf>
27. Yvin, J.; Coste, C. Method and system for the treatment of seeds and bulbs with ozone; United States Patent 5703009.
28. Golota, V.; Dindorogo, V.; Zavada, L.; Kyrychenko, V.; Petrenkova, V.; Pugach, S.; Sukhomlin, E.; Taran, G. In 4th International Symposia on Ozone Applications; Cuba, 2004.
29. Osman, K. T. (2018). Polluted Soils. *Management of Soil Problems*, 333–408. doi:10.1007/978-3-319-75527-4_12

30. Tremblay, B., Roy, P., Manceron, L., Alikhani, M. E., & Roy, D. (1996). Vibrational spectrum and structure of silicon trioxide SiO₃: A matrix isolation infrared and density functional theory study. *The Journal of Chemical Physics*, 104(8), 2773–2781. doi:10.1063/1.471100
31. Valdés, H., Farfán, V. J., Manoli, J. A., & Zaror, C. A. (2009). Catalytic ozone aqueous decomposition promoted by natural zeolite and volcanic sand. *Journal of Hazardous Materials*, 165(1-3), 915–922. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.10.093
32. Felzer, B. S., Cronin, T., Reilly, J. M., Melillo, J. M., & Wang, X. (2007). Impacts of ozone on trees and crops. *Comptes Rendus Geoscience*, 339(11-12), 784–798. doi:10.1016/j.crte.2007.08.008
33. A. Chappelka, J. Renfro, G. Sommers, B. Nash, Evaluation of ozone injury on foliage of black cherry (*Prunus serotina*) and tall milkweed (*Asclepias exaltata*) in Great Smokey Mountains National Park, *Environ. Pollut.* 95 (1997) 13–18
34. P.B. Reich, R.G. Amundson, Ambient levels of ozone reduce net photosynthesis in tree and crop species, *Science* 230 (1985) 566–570
35. M.G. Tjoelker, J.C. Volin, J. Oleksyn, P.B. Reich, Interaction of ozone pollution and light effects on photosynthesis in a forest canopy experiment, *Plant Cell Environ.* 18 (1995) 895–905
36. J.G. Isebrands, E.P. McDonald, E. Kruger, G. Hendrey, K. Percy, K. Pregitzer, J. Sober, D.F. Karnosky, Growth responses of *Populus tremuloides* clones to interacting elevated carbon dioxide and tropospheric ozone, *Environ. Pollut.* 115 (2001) 359–371
37. P.B. Morgan, T.A. Mies, G.A. Bollero, R.L. Nelson, S.P. Long, Season-long elevation of ozone concentration to projected 2050 levels under fully open-air conditions substantially decreases the growth and production of soybean, *New Phytol.* 170 (2006) 333–343
38. S.B. McLaughlin, D.J. Downing, Interactive effects of ambient ozone and climate measured on growth of mature forest trees, *Nature* 374 (1995) 252–254
39. S.B. McLaughlin, D.J. Downing, Interactive effects of ambient ozone and climate measured on growth of mature forest trees, *Can. J. For. Res.* 26 (1996) 670–681
40. W.E. Holmes, D.R. Zak, K.S. Pregitzer, J.S. King, Soil nitrogen transformations under *Populus tremuloides*, *Betula papyrifera* and *Acer saccharum* following 3 years exposure to elevated CO₂ and O₃, *Global Change Biol.* 9 (2003) 1743–1750
41. W.T. Swank, J.M. Vose, Watershed-scale response to ozone events in a *Pinus strobus* L. plantation, *Water Air Soil Pollut.* 54 (1990) 119–133
42. Coats, A. W.; Redfern, J. P. (1963). "Thermogravimetric Analysis: A Review". *Analyst*. 88 (1053): 906–924. doi:10.1039/AN9638800906
43. Bhadeshia H.K.D.H. "Thermal analyses techniques. Differential thermal analysis". University of Cambridge, Material Science and Metallurgy. www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2002/Thermal1.pdf

44. Griffiths, P.; de Hasseth, J. A. (18 May 2007). *Fourier Transform Infrared Spectrometry* (2nd ed.). Wiley-Blackwell. ISBN 978-0-471-19404-0.
45. J. Fink et al. Resonant elastic soft x-ray scattering. *Rep. Prog. Phys.* 76, 056502 (2013)
46. Stokes, Debbie J. (2008). *Principles and Practice of Variable Pressure Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM)*. Chichester: John Wiley & Sons. ISBN 978-0470758748.
47. Goldstein, J. I. (2009). *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis* (third). Springer.
48. Brunauer, Stephen; Emmett, P. H.; Teller, Edward (1938). "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers". *Journal of the American Chemical Society.* 60 (2): 309–319. Bibcode:1938JChS..60..309B. doi:10.1021/ja01269a023
49. Hanaor, D. A. H.; Ghadiri, M.; Chrzanowski, W.; Gan, Y. (2014). "Scalable Surface Area Characterization by Electrokinetic Analysis of Complex Anion Adsorption" (PDF). *Langmuir.* 30 (50): 15143–15152. arXiv:2106.03411. doi:10.1021/la503581e
50. https://web.archive.org/web/20190428223423id_/http://www.scienceasia.org/2018.44.n3/scias44_212.pdf
51. J. He, K. Fjeldstad Jusnes, M. Tangstad. Phase Transformation in Quartz at Elevated Temperatures. *Aspects Min. Miner. Sci.* 6 (2021) 000629
52. Mango, F. D., & Hightower, J. (1997). The catalytic decomposition of petroleum into natural gas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(24), 5347–5350. doi:10.1016/s0016-7037(97)00310-4
53. Chen, A. F., Akmal Adzmi, M., Adam, A., Othman, M. F., Kamaruzzaman, M. K., & Mrwan, A. G. (2018). Combustion characteristics, engine performances and emissions of a diesel engine using nanoparticle-diesel fuel blends with aluminium oxide, carbon nanotubes and silicon oxide. *Energy Conversion and Management*, 171, 461–477. doi:10.1016/j.enconman.2018.06.004
54. Zhao, Q., Xu, J., Xu, X. Y., Wang, Z., & Yu, D. P. (2004). Field emission from AlN nanoneedle arrays. *Applied Physics Letters*, 85(22), 5331–5333. doi:10.1063/1.1825620
55. Güney, Bekir & Aladağ, Ali. (2020). Microstructural Characterization of Particulate Matter from Gasoline-Fuelled Vehicle Emissions. *Journal of Engineering Research and Reports.* 16. 29-39. 10.9734/JERR/2020/v16i117157.
56. Güney, Bekir & Öz, Ali. (2020). Microstructure and Chemical Analysis of Vehicle Brake Wear Particle Emissions. *European Journal of Science and Technology.* 19. 633-642. 10.31590/ejosat.744098.
57. Döbelin, N., Kleeberg, R., „Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN,, *Journal of Applied Crystallography* 48 (2015), 1573-1580. doi:10.1107/S1600576715014685