

**RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE**

**Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte**

Vispārīgās ķīmijas tehnoloģijas institūts

**Madars REIMANIS**

Doktora studiju programmas „Ķīmijas tehnoloģija” doktorants

**ŪDENS ELEKTROĶĪMISKĀ DEZINFEKCIJA,  
IZMANTOJOT TITĀNA OKSĪDA KERAMIKAS  
ELEKTRODUS**

**Promocijas darbs**

Zinātniskais vadītājs:

Dr.sc.ing.

J. OZOLIŅŠ

**Rīga, 2013**

Promocijas darbs izstrādāts: RTU Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē Vispārīgās Ķīmijas tehnoloģijas institūtā ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu projektā “Atbalsts RTU doktora studiju īstenošanai”.



Darba zinātniskais vadītājs:

*Dr.sc.ing.* JURIJS OZOLIŅŠ

2013. gadā iesniegts aizstāvēšanai Rīgas Tehniskās Universitātes Ķīmijas inženierzinātnes nozares Promocijas padomē RTU

## PATEICĪBAS

Izsaku pateicību promocijas darba zinātniskajam vadītājam profesoram, *dr. sc. ing.* Jurijam Ozoliņam par aktuālo tēmu, darba vadīšanu un vērtīgiem padomiem, sapratni, atbalstu un uzticību.

Liels paldies RTU Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas Vispārīgās ķīmijas tehnoloģijas institūta direktorei, profesorei, *dr. sc. ing.* Līgai Bērziņai-Cimdiņai par uzticēšanos, sapratni, atbalstu, infrastruktūras nodrošināšanu un doto iespēju strādāt un veikt nepieciešamos pētījumus.

Liels paldies *dr. sc. ing.* Jurim Māleram par vērtīgiem ieteikumiem, zinātniskajām diskusijām, palīdzību praktiskos risinājumos un vienmēr labo garastāvokli.

Liels paldies smalkmehāniķim Ziedonim Domeram par palīdzību, atbalstu un daudziem noderīgiem ieteikumiem dažādu pētniecības iekārtu izgatavošanā.

Paldies RTU Zinātņu prorektoram, profesoram, *dr. sc. ing.* Tālim Juhnam par iespēju veikt mikrobioloģiskos pētījumus RTU Būvniecības fakultātes Siltuma, gāzes un ūdens tehnoloģijas institūta Ūdens inženierijas un tehnoloģijas katedrā.

Paldies RTU Būvniecības fakultātes Siltuma, gāzes un ūdens tehnoloģijas institūta Ūdens inženierijas un tehnoloģijas katedras pētniekiem Lindai Mežulei un Artūram Briedim, ar kuriem es kopā strādāju pie ūdens mikrobioloģiskā piesārņojuma analīzēm.

Paldies RTU Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas Vispārīgās ķīmijas tehnoloģijas institūta kolēģiem, kuri mani atbalstīja disertācijas izstrādes laikā, veicot nepieciešamās analīzes un palīdzot analizēt iegūtos rezultātus, - Agnesei Stundai–Zujevai, Vitālijam Lakēvičam, Jānim Ločam, Dmitrijam Jakovļevam, Valentīnai Krilovai, Dainai Kalniņai, Dagnijai Ločai, Jānim Barlotti, Dainai Vemperei, Mārai Lērumai, Valentīnai Stepanovai, Kristīnei Šalmai-Ancānei, Imantam Kreicbergam.

Vissirsnīgākais paldies manai ģimenei – vecākiem Skaidrītei un Albertam, brāļiem un māsām Igoram, Aijai, Edgaram, Laurim, Kristīnei, Elitai, māsas meitai Madarai, un maniem draugiem par sapratni, ticību un morālo atbalstu.

Vissirsnīgākais paldies sievai Lindai un meitiņai Austrai par nenovērtējamo atbalstu, iedvesmu, pacietību un palīdzību disertācijas noformēšanā.

## ANOTĀCIJA

Promocijas darbā, izmantojot vakuumā augstā temperatūrā aktivētus titāna oksīda keramikas elektrodus, izstrādāta efektīva bezreaģentu ūdens elektroķīmiskā dezinfekcijas metode, kas ir pielietojama lokālajām ūdens ņemšanas vietām, ārkārtas situācijās, un ūdens sagatavošanai speciālām vajadzībām. Ūdens elektrolīzes procesā, var veidoties pietiekams daudzums aktīvā hlora, lai ūdenī 15 minūšu laikā nodrošinātu pilnīgu galveno ūdens mikrobioloģiskā piesārņojuma indikatororganismu inaktivēšanu. Tai pašā laikā elektrolizētā hlorīda jonus saturošam ūdenim piemīt paliekošs dezinficējošs efekts, kas saglabājas vairākas dienas. Balstoties uz iegūtajiem rezultātiem, izveidots ūdens elektrolīzes procesu aprakstošs matemātiskais modelis un izstrādāta nepārtrauktas darbības ūdens dezinfekcijas iekārtas principiālā shēma.

Literatūras apskatā apkopota un izvērtēta informācija par ūdens apstrādes metodēm laika periodā no 1958. līdz 2011. gadam.

Promocijas darbs uzrakstīts latviešu valodā, tā apjoms 124 lpp. Darbs satur 75 attēlus, 13 tabulas, 6 pielikumus, un tajā izmantoti 135 literatūras avoti.

## ANNOTATION

In the dissertation, using titanium oxide ceramics electrodes activated in a vacuum at high temperature, an efficient electrochemical reagent free water disinfection method is worked out what is applicable to the local water intakes, emergencies, and water preparation for special needs. In the water electrolysis process, a level of active chlorine can be created that inactivate microbial water pollution indicatororganisms. At the same time electrolysed chloride ion-containing water has a lasting disinfecting effect that continues for several days. Based on the results of water electrolysis process, a descriptive mathematical model is created, and the continuous operation water disinfection unit principal scheme is designed.

Literature review compiled and evaluated information about water treatment methods during the period from 1958 to 2011 year.

Thesis written in Latvian, the work volume is 124 pages. The work contains 75 images, 13 tables, 6 attachments, and 135 references are used.

## SATURS

<b>IEVADS</b> .....	<b>9</b>
<b>1. LITERATŪRAS APSKATS</b> .....	<b>12</b>
1.1. Ūdens kvalitāte un galvenie faktori, kas to ietekmē .....	12
1.2. Ūdens piesārņojuma iedalījums .....	12
1.3. Mikrobioloģiskais piesārņojums .....	13
1.3.1. Bioplēves.....	15
1.3.2. Faktori, kas ietekmē bioplēves veidošanos .....	19
1.3.3. Bioplēvju radītās sekas.....	19
1.4. Ūdens attīrīšanas un dezinfekcijas metodes .....	21
1.4.1. Hlora izmantošana dezinfekcijā .....	21
1.4.2. Ozona izmantošana dezinfekcijā .....	23
1.4.3. Ultravioletā starojuma izmantošana dezinfekcijā .....	24
1.4.4. Elektroķīmiskās ūdens attīrīšanas metodes .....	24
1.5. Titāna oksīda keramika elektrodu materiāla izgatavošanai .....	29
1.5.1. Titāna dioksīda vispārīgās īpašības .....	29
1.5.2. Titāna oksīda keramika .....	31
1.5.3. Titāna oksīda keramikas elektriskās īpašības.....	31
1.6. Literatūras apskata kopsavilkums .....	33
<b>2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA</b> .....	<b>35</b>
2.1. Darba gaitas un analīžu metožu shematisks attēlojums .....	35
2.2. Elektrodu materiāla izgatavošana .....	36
2.3. Elektrodu materiāla pētīšanas metodes .....	38
2.3.1. Skenējošā elektronu mikroskopija .....	38
2.3.2. Stereomikroskopija .....	38
2.3.3. Porainības un blīvuma noteikšana.....	38
2.3.4. Kristālisko fāžu analīze .....	38
2.3.5. Elementārsastāva analīzes .....	39
2.3.6. Elektrodu potenciālu noteikšana un voltamperogrammu uzņemšana .....	39
2.3.7. Elektriskās pretestības noteikšana .....	40
2.3.8. Elektrodu materiāla pārklāšana ar varu.....	40
2.4. Elektrolīzes eksperimentālās iekārtas .....	40

2.4.1. Elektrolīzes iekārta un elektrolīzes šūna ūdens apstrādei statistiskā režīmā .....	40
2.4.2. Elektrolīzes iekārta ūdens apstrādei dinamiskā režīmā.....	42
2.4.3. Elektrolīzes iekārta elektrolīzes procesa pētījumiem cietam ūdenim, izmantojot titāna oksīda keramikas elektrodus .....	44
2.5. Elektrolīzes šūnas tehnoloģisko procesu pētīšanas metodes.....	45
2.5.1. Elektrolīzes šūnas pretestības aprēķināšana.....	45
2.5.2. Elektrolīzes procesa darba un īpatnējā darba aprēķināšana .....	45
2.6. Elektrolīzes procesā izmantotā un apstrādātā šķīduma pētīšanas metodes.....	46
2.6.1. Modeļšķīdumu pagatavošana .....	46
2.6.2. Hlora noteikšana.....	46
2.6.3. Summārā kalcijs un magnija saturs noteikšana .....	47
2.6.4. Permanganāta indeksa noteikšana.....	47
2.6.5. Sārmainības noteikšana .....	47
2.6.6. Dzelzs noteikšana.....	47
2.6.7. Eksperimentālo datu apstrāde un matemātisko sakarību iegūšana .....	47
2.7. Mikrobioloģiskās pētīšanas metodes.....	47
2.7.1. Sterilizācijas veikšana .....	47
2.7.2. Elektrolīzes dezinfekcijas efektivitātes novērtēšana.....	47
2.7.3. Baktērija <i>Pseudomonas fluorescens</i> .....	49
2.7.4. Baktērija <i>Escherichia coli</i> .....	50
2.7.5. Baktērijas <i>Bacillus subtilis</i> sporas.....	54
2.8. Dezinfekcijas efektivitātes aprēķini un statistiskā analīze .....	56
<b>3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS</b>	<b>58</b>
3.1. Titāna oksīda keramikas struktūra un fizikālās īpašības .....	58
3.1.1. Elektroda īpašības atkarībā no iegūšanas apstākļiem.....	58
3.1.2. Titāna oksīda elektriskās un elektroķīmiskās īpašības.....	60
3.2. Titāna oksīda keramikas elektrodu izgatavošanas tehnoloģijas izstrāde .....	65
3.3. Ūdens elektrolīze, izmantojot titāna oksīda keramikas elektrodus .....	67
3.3.1. Halogēnu jonus saturoša ūdens elektrolīze .....	67
3.3.2. Ūdens ķīmiskā sastāva ietekme uz ūdens elektrolīzi un hlora izdalīšanos .....	71
3.4. Elektrolīzes ietekme uz ūdens mikrobioloģisko piesārņojumu.....	79
3.4.1. Elektrolīzes procesa dezinficējošā efekta novērtējums.....	79

3.4.2. Elektrolīzes ietekme uz <i>Pseudomonas fluorescens</i> šūnām .....	80
3.4.3. Elektrolīzes ietekme uz <i>Escherichia coli</i> šūnām.....	81
3.4.4. Elektrolīzes ietekme uz <i>Bacillus subtilis</i> sporām.....	84
3.5. Tehnoloģisko parametru ietekme uz ūdens apstrādi ar elektrolīzes procesu .....	86
dinamiskā režīmā .....	86
3.6. Matemātiskā modeļa izstrāde elektroķīmiskās dezinfekcijas efektivitātes prognozēšanai.....	90
3.6.1. Matemātiskais modelis izdalītā hlora daudzuma prognozēšanai .....	90
3.6.2. Pārbaudes eksperiments .....	93
3.7. Elektrodu ekspluatācijas laika noteikšana.....	93
3.8. Ūdens dezinfekcijas iekārtas principiālā shēma un tās tehniski-ekonomiskais izvērtējums .....	96
<b>SECINĀJUMI</b> .....	101
<b>PUBLIKĀCIJU SARAKSTS</b> .....	102
<b>IZMANTOTĀ LITERATŪRA</b> .....	108
<b>PIELIKUMS 1</b> .....	118
<b>PIELIKUMS 2</b> .....	120
<b>PIELIKUMS 3</b> .....	121
<b>PIELIKUMS 4</b> .....	122
<b>PIELIKUMS 5</b> .....	123
<b>PIELIKUMS 6</b> .....	124

## IEVADS

Praktiski ūdens ražošanas un pielietošanas ciklā kā viens no svarīgākajiem un pirmajiem soļiem ir ūdens dezinfekcija. Tā ir nepieciešama, lai iznīcinātu kā patogēnos, tā arī citus mikroorganismus – baktērijas, kas vairojas ūdenī un veido bioplēvi, kas fiksējas uz ūdensapgādes sistēmas cauruļvadu materiāla iekšējās virsmas [1]. Līdz ar to dezinfekcija uzlabo ūdens garšu, smaržu un krāsas īpašības, kā arī novērš iespēju inficēties, lietojot uzturā ūdeni. Tāpat tiek novērsta negatīvā bioplēvju ietekme uz ūdens apgādes sistēmas tīkliem.

Ir izstrādātas dažādas ūdens dezinfekcijas metodes. Plaši pētīta ir ūdens ozonēšana un apstrāde ar UV starojumu, taču maz ir zināms par mikroorganismu attīstību pēc ūdens elektroķīmiskās apstrādes, kas vērtējama kā efektīva un videi draudzīga metode [1, 2].

Elektrolīzes procesā radušies oksidanti ( $O\cdot$ ,  $OH\cdot$ ,  $HClO$ ,  $ClO^-$ ,  $H_2O_2$ ,  $O_3$ ,  $MnO^{2-}$ ,  $S_2O_8$ ), kas noārda ūdenī esošās organiskās vielas un iznīcina mikroorganismus, darbojas antibakteriāli un kavē mikroorganismu tālāku vairošanos [3 - 9].

Elektrolīzes procesa efektivitāti ietekmē ne tikai elektrolīzes procesa parametri, bet arī pielietoto elektrodu materiāls. Viens no elektroda efektivitātes rādītājiem ir spēja izdalīt dezinficējošus savienojumus no atšķaidītiem šķīdumiem. Plaši tiek izmantoti elektrodi, kas satur Pt,  $PbO_2$ ,  $Ti/SnO_2$  ar  $Sb_2O_5$  piejaukumu,  $IrO_2$ , Pt-Ir,  $RuO_2$ ,  $MnO_2$ , Ti/dimants ar bora piejaukumu, kā arī grafīta elektrodi [10, 4 - 9].

Interesi izraisa nestehiometriskā  $TiO_x$  keramikas elektrodi, kas iegūti ar ekstrūzijas paņēmienu no plastiskas keramikas masas, kas apdedzināta vakuumā un satur nestehiometrisku titāna oksīdu ar kopējo formulu  $TiO_{2-x}$  vai  $Ti_nO_{2n-1}$ , kur x ir skaitlis no 0 līdz 0,25 un n ir skaitlis no 4 līdz 10 [11 - 13]. Mainoties titāna un skābekļa attiecībai, kā arī keramikas iegūšanas tehnoloģiskajiem parametriem, būtiski mainās arī materiāla īpašības un tā pielietojums.  $TiO_{2-x}$  keramika raksturojas ar augstu izturību pret koroziju - lielāku nekā tīram titānam un titāna dioksīdam (rutils, anatāzs), mazu absorbcijas koeficientu un labu mehānisko izturību.  $TiO_{2-x}$  atšķirībā no anatāza un rutila, kuri darbojas kā izolējošie materiāli, uzrāda pusvadītāja un pat pusmetāliskas īpašības [11 - 13].

Jāatzīmē, ka tai pašā laikā nestehiometriskā titāna oksīda keramikas elektrodu darbības mehānisms un atsevišķu tehnoloģisko parametru ietekme uz elektrolīzes procesa norisi nav pietiekami pētīti.

**Tēmas aktualitāti** nosaka nepieciešamība dezinficēt dzeramo ūdeni, lai ierobežotu mikroorganismu vairošanos ūdensapgādes inženiersistēmās un novērstu iespēju cilvēkiem inficēties, kas izraisa būtiskus ekonomiskus zaudējumus un pasliktina sabiedrības veselību un darbaspējas.

Šī problēma attīstītajās valstīs ir aktuāla galvenokārt individuālo aku un lokālo ūdensapgādes sistēmu lietotājiem. Epidemioloģiskie pētījumi liecina, ka saslimstību skaits, lietojot uzturā nekvalitatīvu dzeramo ūdeni no individuālajām akām, ir vairākas reizes lielāks, nekā lietojot ūdeni no centralizētām ūdens apgādes sistēmām.

Ūdens dezinficēšanas nepieciešamība var rasties arī dabas katastrofu, tai skaitā, plūdu laikā, pastāvot terorisma draudiem, militāru konfliktu laikā, kā arī specifisku sadzīves apstākļu dēļ.

Liela daļa Latvijas iedzīvotāju dzeramo ūdeni ņem no individuālajām akām, un centralizētās ūdensapgādes pakalpojumi tiem nav pieejami.

Uzlabojot dzeramā ūdens mikrobioloģisko kvalitāti iedzīvotājiem ar decentralizētiem ūdensapgādes pakalpojumiem, tiks būtiski samazināta šo iedzīvotāju saslimstība sliktas ūdens kvalitātes dēļ.

**Promocijas darba mērķis:** izmantojot titāna oksīda ( $\text{TiO}_{2-x}$ ) keramikas elektrodus, izstrādāt efektīvu bezreaģentu ūdens elektroķīmiskās dezinfekcijas metodi, kas ir pielietojama lokālās ūdens ņemšanas vietās, ārkārtas situācijās, un ūdens sagatavošanai speciālām vajadzībām.

**Promocijas darba izstrādei un izvirzītā mērķa sasniegšanai ir uzdoti šādi uzdevumi:**

- 1) analizēt zinātniskās literatūras datus par promocijas darba tematiku;
- 2) noteikt galvenās fizikālās, ķīmiskās un elektroķīmiskās īpašības elektrovadošai  $\text{TiO}_{2-x}$  keramikai. Izvērtēt no šī materiāla izgatavotu elektrodu piemērotību ūdens dezinfekcijai ar elektrolīzes metodi;
- 3) noskaidrot dažādu ūdenī izšķīdušo vielu jonu ietekmi uz ūdens elektrolīzes procesu;
- 4) noteikt ūdens elektrolīzes ietekmi uz dažādiem ūdenī sastopamiem mikroorganismiem;
- 5) noteikt tehnoloģisko parametru ietekmi uz ūdens elektrolīzes efektivitāti;
- 6) pamatojoties uz veikto eksperimentu bāzes, izveidot ūdens elektrolīzes procesu aprakstošu matemātisko modeli;
- 7) izstrādāt nepārtrauktas darbības ūdens dezinfekcijas iekārtas principiālo shēmu.

### **Darba zinātniskā un praktiskā nozīme:**

- 1) konstatēts, ka izmantojot  $\text{TiO}_{2-x}$  elektrodus, jau nelielas hlorīda jonu koncentrācijas (7 – 9 mg/L) ūdenī elektrolīzes procesā var nodrošināt pietiekami augstu ūdens dezinfekcijas efektivitāti ar paliekošu iedarbību;
- 2) pētīta dažādu tehnoloģisko faktoru ietekme uz elektrolīzes procesu un paliekošo dezinficējošo efektu, izmantojot  $\text{TiO}_{2-x}$  keramikas elektrodus. Pamatojoties uz eksperimentu rezultātiem, izstrādāts matemātiskais modelis, kas ļauj prognozēt dezinfekcijas efektivitāti;
- 3) pamatojoties uz eksperimentālajiem datiem, izstrādāta nepārtrauktas darbības ūdens dezinfekcijas iekārtas principiālā shēma;
- 4) darba rezultāti ir izmantojami par pamatu komerciālu ūdens dezinfekcijas iekārtu projektēšanā un izgatavošanā.

**Darba zinātniskā novitāte** - Pirmo reizi tika iegūti dziļā vakuumā pie augstām temperatūrām aktivizētas  $\text{TiO}_{2-x}$  keramikas elektrodi. Pētījuma rezultāti dod iespēju noskaidrot, kā titāna oksīda keramikas elektrodi elektrolīzes procesā jau pie nelielām hlorīdu jonu koncentrācijām neietekmē ūdens kvalitāti un var nodrošināt pilnīgu galveno ūdens mikrobioloģiskā piesārņojuma indikatororganismu inaktivēšanu. Izstrādāts matemātiskais modelis, kas ļauj vadīt ūdens dezinfekcijas procesu.

### **Aizstāvamās tēzes:**

- 1) vakuumā aktivētu  $\text{TiO}_{2-x}$  keramiku kā elektrodu materiālu var izmantot ūdens elektrolīzes iekārtās;
- 2) izmantojot  $\text{TiO}_{2-x}$  keramikas elektrodus ūdens, kurā ir nelielas hlorīda jonu koncentrācijas (7 – 9 mg/L), apstrādei, ar elektrolīzi var nodrošināt pilnīgu galveno ūdens mikrobioloģiskā piesārņojuma indikatororganismu inaktivēšanu.

# 1. LITERATŪRAS APSKATS

## 1.1. Ūdens kvalitāte un galvenie faktori, kas to ietekmē

Ūdens kvalitāti raksturo tā fizikālās, ķīmiskās un bakterioloģiskās īpašības [14].

Fizikālās īpašības ir ūdens temperatūra, krāsainība, duļķainība, garša un smarža.

Ķīmiskās īpašības ir ūdens aktīvā reakcija (ūdeņraža jonu koncentrācija pH), cietība (Ca un Mg sāļu saturs), oksidējamība (izšķīdušo organisko vielu daudzums, kas var liecināt par notekūdeņu klātbūtni, saturs ūdenī), sausais atlikums (izšķīdušo sāļu saturs ūdenī) u.c.

Bakterioloģiskā piesārņojuma pakāpi nosaka 1 cm<sup>3</sup> ūdens esošo baktēriju skaits [15]. Atklātās virszemes ūdenstilpnēs baktērijas nonāk ar notekūdeņiem, lietus ūdeņiem, dzīvniekiem, cilvēka darbības rezultātā u.c. Pazemes ūdeņi, izņemot gruntsūdeņus, parasti nav piesārņoti ar baktērijām. Baktērijas iedala veselībai kaitīgajās (patogēnajās) un veselībai nekaitīgajās (saprofitajās). Dzeramā ūdens paraugā atrastas *Escherichia coli* (zarnu nūjiņas) vai enterokoki liecina par to, ka ūdens piesārņots ar fekāliem notekūdeņiem un iespējamu patogēno enterobaktēriju atrašanos ūdenī.

Dzeramā ūdens kvalitātei uzstādītās prasības ir noteiktas ar LR Ministru kabineta 2003. g. 29. aprīļa noteikumiem nr. 235 „Dzeramā ūdens obligātās nekaitīguma un kvalitātes prasības, monitoringa un kontroles kārtība” [15, 16]. Ražošanas vajadzībām nepieciešamā ūdens kvalitāti nosaka attiecīgās nozares tehnologi. Šajā gadījumā prasības var būt ļoti dažādas - atkarībā no ražošanas veida un tehnoloģisko iekārtu ekspluatācijas vajadzībām.

## 1.2. Ūdens piesārņojuma iedalījums

Ūdenī esošo piesārņojumu parasti iedala šādi [17]:

- 1) Neorganisko un organisko vielu radītais piesārņojums. Neorganiskās vielas var būt dažādi sāļi, skābes, sārmī, smagie metāli. Organiskie savienojumi ir nafta un tās produkti, pesticīdi, dažādas organiskās atliekas u.c.;
- 2) Radioaktīvo un mehānisko ražošanas atlikumu radītais fizikālais piesārņojums. Savukārt rūpnieciskie siltie notekūdeņi, nonākot dabiskajās ūdenstilpnēs, veicina mikroorganismu attīstību;
- 3) Ūdenī mītošo baktēriju, sēņu, vīrusu, kā arī ūdens augu un sīko organismu radītais bioloģiskais piesārņojums. Ūdens parasti satur ievērojamu organisko barības vielu daudzumu, kas ir

galvenais faktors veiksmīgai mikroorganismu attīstībai. Jo ūdens ir bagātāks ar organiskajām barības vielām, jo vairāk mikroorganismu attīstās ūdenī [18].

### 1.3. Mikrobioloģiskais piesārņojums

Mikroorganismu klātbūtne siltumapgādes, ūdensapgādes un rūpnieciskajās ūdens inženiersistēmās paugstina ekspluatācijas izmaksas, samazina ekspluatācijas laiku un izraisa iespēju cilvēkiem inficēties, lietojot ūdeni uzturā, kas izraisa būtiskus ekonomiskus zaudējumus, un pasliktina sabiedrības veselību un darbaspējas.

Attīstītajās valstīs mikroorganismu klātbūtne ūdenī [19] ir aktuāla galvenokārt individuālajās akās un lokālajās ūdensapgādes sistēmās (tādas ir, piem., slimnīcās, no centralizētā ūdens sadales tīkla nošķirtos dzīvojamu ēku kompleksos). Epidemioloģiskie pētījumi rāda [20, 21], ka saslimšanu, ko izraisījis no individuālām akām ņemts dzeramais ūdens, skaits ir vairākas reizes lielāks, nekā saslimšanu skaits, kas saistītas ar ūdeni no centralizētajām ūdens apgādes sistēmām. Pat Kanādā [20], kur sabiedrības veselībai tiek pievērsta īpaši liela uzmanība, riska faktors saslimt ar zarnu infekcijām, lietojot ūdeni no akas, ir 200 gadījumi uz 100 000 cilvēku, kas ir 4 reizes vairāk, nekā iegūstot ūdeni no centralizētās ūdensapgādes tīkla. Tas ir tāpēc, ka privātos urbumos netiek regulāri kontrolēta ūdens kvalitāte, bet, lai nodrošinātu vietējo attīrīšanas metožu darbības efektivitāti ar automātiskās kontroles palīdzību, nepieciešams tās aprīkot ar dārgiem sensoriem, kas ievērojami paaugstina iekārtas kopējās izmaksas.

Patogēnās baktērijas ūdens apgādes sistēmā nonāk gan nepilnīga ūdens attīrīšanas procesa rezultātā, gan caur ūdens sadales tīklu (remontu laikā, no piesārņotiem rezervuāriem, intrūzijas ceļā caur mikroskopiskām plaisām caurulēs), ar laiku uz ūdens cauruļvadu iekšējās virsmas veidojot bioplēvi. Tajā vairojas patogēnās baktērijas, piemēram, legionellas, kas izraisa pneimoniju cilvēkiem ar vāju imunitāti. Bioplēve spēj pasargāt patogēnās baktērijas no dezinfekcijas iedarbības [22, 23].

Bioloģiskais piesārņojums ūdenstilpnēs galvenokārt nonāk sadzīves un rūpniecisko notekūdeņu veidā. Šo piesārņojumu rada organismi, kam ūdenstilpnes nav pastāvīgā dzīves vide.

Par patogēniem sauc tādus mikroorganismus, kuri spēj izraisīt kādu noteiktu infekciju [22]. Nokļūstot cilvēka vai dzīvnieka organismā, tie izraisa saslimšanu. Patogēno mikroorganismu nokļūšana dzeramajā ūdenī ir visbīstamākais veids šādu infekciju izplatībai.

Tādā veidā organismā var nokļūt patogēnās baktērijas, sēnes, vīrusi, viensūņu cistas un helmintu oļiņas [24 - 27].

Vīrusus saturoša dzeramā ūdens lietošana var izraisīt zarnu un citas infekcijas [22]. Tipiskākie vīrusi, kas atrodami dzeramajā ūdenī, ir enterovīrusi un adenovīrusi, kā arī hepatīta A izraisītājs [22]. Šiem vīrusiem inficēšanas spēja piemīt tikai zemās temperatūrās, bet paaugstinātā temperatūrā tie iet bojā.

Helmintu oļiņas ir vēl izturīgākas, nekā patogēnās sēnes un viensūņi. To apvalki ir izturīgi gan ķīmiskā, gan mehāniskā ziņā. Pateicoties tam, helmintu oļiņas labi panes dezinfekcijas procesu. Tās ir iespējams atdalīt no ūdens, to nostādinot un pēc tam filtrējot [5].

Ezeru eutrofikācijas (process, kad ūdenstilpnē ievērojami palielinās bioloģisko procesu intensitāte) rezultātā ūdenī attīstās arī dažas ciānbaktēriju un aļģu sugas, kuras producē dažādus toksīnus. Lietojot šādu ūdeni, ir iespējami kuņģa-zarnu trakta darbības traucējumi, akūta hepatoksikoze, neirotoksikoze un dažādas alerģijas. Aļģu toksīnus iedala šādi:

1) Citotoksīni - vielas ar zemu toksicitāti, bet tām ir spēja ietekmēt šūnās noritošos procesus;

2) Biotoksīni - šīs vielas izsauc saindēšanās simptomus, var izraisīt pat letālu iznākumu.

Akūtās intoksikācijas gadījumi cilvēkiem ir maz izplatīti, jo pārtikā lietot tādu ūdeni, kurā ievērojami savairojušās aļģes, ir estētiski nepieņemami [24].

Bakterioloģisko (bioloģisko) piesārņojumu ūdenī nosaka, izmantojot indikatormikroorganismus - mikroorganismus, kuru attīstības vide un izplatīšanās ceļi ir tādi paši kā nosakāmajam patogēnajam mikroorganismam [22]. Latvijas apstākļiem vispiemērotākie indikatororganismi ir *Escherichia coli*, citas koliformu baktērijas un enterokoki.

Pasaules Veselības organizācijas dati liecina, ka 80% slimību, tajā skaitā vēzis, attīstās sliktas ūdens kvalitātes ietekmē. Papildus iepriekš minētajam, Kanādā ir veikts „Pētījums par sporādiskajām zarnu slimībām, kas ir saistītas ar dzeramo ūdeni, izmantojot ģeogrāfiskās informācijas sistēmu, Britu Kolumbijas provincē, Kanādā” (Associating sporadic enteric disease with drinking water using a geographic information system, in British Columbia, Canada, 1996-2005 / Uhlmann S., Takaro T., Corbertt K., Galanis E., Mak S., Renton J.I., Bellack N., Gustafson L., Embree G. / Journal of Water and Health – Vol.7, 4 (2009) P.692-698).

Tika veikti pētījumi, vai dzeramā ūdens avots un veids spēj ietekmēt saslimšanas risku ar zarnu slimībām. Tika veikta ūdens analīze individuālā līmenī, salīdzinot saslimšanas gadījumus ar zarnu slimībām no dzeramā ūdens avota (virszemes vai pazemes ūdens) un tipa līmenī

(pašvaldības vai privātajā sektorā). 814 gadījumos tika konstatēta saslimšana ar kampilobakteriozi, kriptosporidiozi, žiardiazi, salmonelozi un verotoksigēno *Escherichia coli* infekcijām, kas visas ir zarnu infekcijas. Vairāk nekā 10 gadu dati liecina, ka slimību risks bija 5,2 reizes lielāks iedzīvotājiem, kam ir privātas akas, un 2,3 reizes lielāks iedzīvotājiem, kam ir centralizēta ūdens apgādes sistēma ar virszemes ūdens avotiem, nekā iedzīvotājiem ar centralizēto ūdensapgādes sistēmu un pazemes ūdens avotiem.

Turklāt Kanādā ir veikti divi apjomīgi epidemioloģiskie pētījumi 1988. un 1993. gadā, kas pierāda, ka ļoti liela daļa no akūtām zarnu infekcijām rodas tā piesārņojuma rezultātā, kas veidojas ūdensapgādes sistēmā („Ietekme uz kuņģa-zarnu trakta veselību, kas saistīta ar dzeramā ūdens patēriņu, ko iegūst lokālām reversās osmozes filtrācijas iekārtām” (Gastrointestinal health effects associated with consumption of drinking water produced by point-of-use domestic reverse-osmosis filtration units), 1991 / Payment, P., Franco, E. Richardson L. and Siemiatycki J / Appl Environ Microbiol. - 57(4): P.945–948); „Endēmiskas kuņģa-zarnu trakta un elpceļu slimības - saslimstība, tās daļa, kas saistīta ar krāna ūdeni un izmaksas sabiedrībai” (Epidemiology of endemic gastrointestinal and respiratory diseases-incidence, fraction attributable to tap water and costs to society 1997 / Payment P / Water science and technology - Vol.35, 11-12: P.7-10)).

Eksperimentos salīdzinātas grupas, kurām bija ūdens attīrīšanas iekārtas pie ūdens patēriņa vietas (krāna), ar grupām, kam šādas attīrīšanas nav, un kas izmanto centralizēto ūdensapgādes sistēmu. Tika secināts, ka akūtu zarnu infekciju slimību skaits pieaug no 20-50%.

### **1.3.1. Bioplēves**

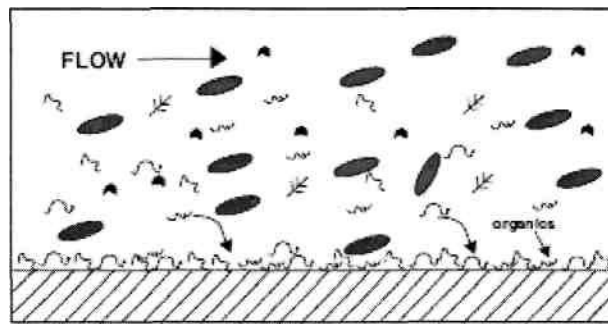
99% baktēriju jebkurā ūdens sistēmā galvenokārt uzturas bioplēvēs [28], kas ir cieši piesaistījušās ūdens sistēmas cauruļu iekšējai virsmai. Bioplēvju rašanās avots ir ūdenī brīvi peldošas baktērijas, no kurām dažas ir infekciozas un izraisa saslimšanu gan cilvēkam, gan dzīvniekiem. Ūdensapgādes ārējo un iekšējo tīklu caurulēs radusies bioplēve veicina cauruļvadu aizaugšanu un bojāšanos, samazinot to kalpošanas laiku [29].

Terminu "bioplēve" var definēt kā mikroorganismu kopu (koloniju), kuru aptver pašu mikroorganismu izdalītie vielmaiņas produkti - gļotas, un kas ir piesaistījusies uz dzīvas vai nedzīvas virsmas [28]. Piemēri - zobu aplikums, ūdenī esošu akmeņu apaugšana ar slidenu gļotu slāni, apauguma veidošanās uz vāzes, kurā tiek turētas puķes, sienīņām u.c. Var uzskatīt, ka bioplēves veidojas visur, kur virsma tiek pakļauta ūdens ietekmei [22].

Dzeramā ūdens padeves sistēma visā tās ceļā ir ļoti nozīmīga bioplēvju augšanas apstākļu izpētē, kā arī mikroorganismu pēdēzinfekcijas izdzīvošanas spējas un skaita atjaunošanās

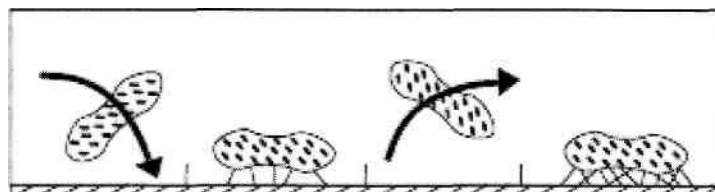
iemeslu pētīšanā. Ir svarīgi noskaidrot, kā dabisko organisko un neorganisko vielu klātbūtne ūdenī nodrošina baktērijām pirmsdezinfekcijas apstākļus, lai tās atkal, atrodoties bioplēvēs, varētu apdzīvot ūdens sistēmas cauruļvadu iekšējās virsmas [30]. Piepildot tīru ūdens vadīšanai paredzētu cauruli ar dzeramo ūdeni, konstatēts, ka laika gaitā var veidoties apstākļi, kas veicina bioplēvju augšanu un attīstību, ko iedala vairākās stadijās.

Vispirms pie caurules virsmas piesaistās organiskās dabiskas izcelsmes vielas (ūdenī nonākušās vai jau esošās barības vielas un organiskie sāļi). Tiklīdz tīrā caurule nonāk saskarē ar dzeramo ūdeni, uz caurules virsmas organiskās vielas sāk veidot nogulšņu slānīti, kas bieži tiek dēvēts par ūdens un caurules virsmas robežslāni (skat. 1.1. att.). Organiskās vielas izveido sasaistes jeb kondicionēšanās slāni, kas neitralizē virsmas lādiņu un brīvo enerģiju, lai nodrošinātu baktēriju piekļuvi un piesaisti caurules iekšējai virsmai. Turklāt adsorbētās organisko vielu molekulas baktērijas izmanto par barības vielu avotu;



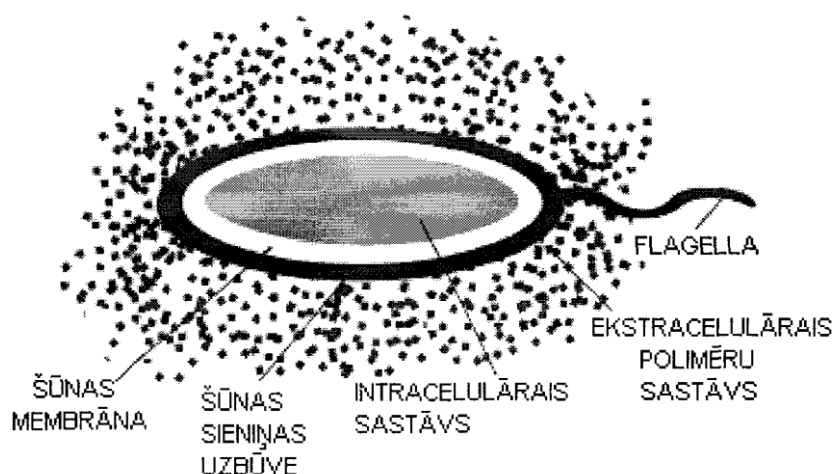
1.1. att. Kondicionēšanās slāņa veidošanās [31]

Otrā stadija ir tā saucamo baktēriju-iesācēju adhēzija uz caurules iekšējās virsmas. Ūdenī esošais planktons (brīvi peldošu sīku ūdens organismu kopa) tuvojas caurules sieniņai un iekļūst robežslānī - nekustīgā zonā pie caurules sieniņas, kur plūsmas ātrums ir vienāds ar 0. Daļa planktona šūnu īslaicīgi adsorbēsies uz caurules virsmas un pēc tam desorbēsies – notiks reversā adsorbēcija, bet citas šūnas cieši piesaistīsies virsmai – notiks neatgriezeniskā adsorbēcija. Šī sākotnējā saistīšanās ir balstīta uz elektrostatiskajiem pievilkšanās un fizikālajiem spēkiem, nevis uz ķīmisko piesaistīšanos. Dažas no reversi adsorbētajām planktona šūnām paliks uz virsmas ilgāku laiku un izveidos struktūru, kas tām nodrošinās pastāvīgu piesaisti caurules virsmai – notiks neatgriezeniskā adsorbēcija [32]. Šī stadija uzskatāmi ilustrēta 1.2. attēlā.



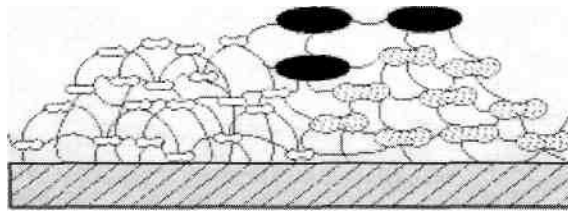
1.2. att. Baktēriju šūnu pārvietošanās uz sasaistes slāni, adsorbcijas, desorbcijas un neatgriezeniskās adsorbcijas procesi [32]

Tālāk seko gļotu jeb glikokaliksa veidošanās (skat. 1.3. att.). Bioplēvē esošās baktērijas izdala lipīgus polimērus, kurus sauc par „Glycocalyx” - ekstracelulāras polimēru substances, kas satur bioplēvi kopā un to piesaista caurules sienīnai. „Glycocalyx” sastāv no lādētām un neitrālām polisaharīdu grupām, kas ne tikai nodrošina baktēriju piesaisti caurules sienīnai, bet kalpo arī kā jonu apmaiņas sistēma, palīdzot no apkārt esošā ūdens uztvert barības vielas. „Glycocalyx” kalpo arī kā aizsargpārklājums, kas pasargā piesaistījušās planktona šūnas no biocīdu un citu tām toksisku vielu iedarbības [33].



1.3. att. Baktērija ar tai apkārt esošu ekstracelulāru polimēru substanci

Gļotu slānis sevī uztver un uzglabā ne tikai barības vielas, bet arī citu mikroorganismu (t. s. otrējo baktēriju) šūnas. Šīs otrējās baktērijas pārtiek no pirmējo baktēriju metabolisma produktiem, kā arī ražo savus metabolisma produktus, ko tālāk izmanto jau atkal citas baktērijas [34, 22]. Tādējādi ir izveidojusies baktēriju kolonija, kas uzskatāmi parādīta 1.4. attēlā:



1.4. att. Baktēriju un citu mikroorganismu attīstība bioplēvēs [32]

Visbeidzot, šo procesu rezultātā izveidojas nobriedusi, funkcionējoša bioplēve. Šādu bioplēvi var salīdzināt ar dzīvīem audiem. Tā ir kompleksa, metaboliski saistīta savienība, ko veido dažādas baktēriju sugas, katrai no tām pielāgojoties konkrētajiem vietas apstākļiem. Bioplēves turpina savu augšanu ar vienkāršu, katrai sugai raksturīgu šūnu dalīšanos. Tādēļ ūdenī periodiski tiek izplatītas pirmējās šūnas, kas pārvietojas lejup ar cauruļvada plūsmu un ir spējīgas uz cauruļvada virsmas veidot jaunas bioplēves. Pētījumi parāda, ka šīm pirmējām šūnām bioplēvju veidošanai ir nedaudz vieglāki apstākļi, nekā to priekšgājējām [35, 36]. Tas izskaidrojams ar to, ka nobriedusī bioplēve ūdens straumē izdala savus metabolisma atkritumus, kas pirmējām šūnām var kalpot kā sākotnējs organiskais pārklājums vēl neapdzīvotai cauruļvada virsmai vai kļūt par barības vielām citām šūnām. Turklāt, bioplēvei augot un kļūstot biezākai, tā var izaugt cauri robežslānim un nonākt zonā, kur cauruļvada ūdens plūsma ir turbulenta. Šajā zonā ar ūdens plūsmu var tikt atrautas bioplēvē esošās šūnas vai pat veseli bioplēves gabali [36, 37].

Nobriedusi bioplēve var izveidoties ļoti dažādos laika posmos – sākot no dažām stundām līdz vairākām nedēļām, dažreiz pat līdz vairākiem mēnešiem. Viss ir atkarīgs no ūdens sistēmas. Kā vispārātzītu un piemērotu baktēriju ūdens sistēmu bioplēvju veidošanās pētījumos parasti lieto *Pseudomonas aeruginosa*, izmantojot to kā pirmējās šūnas, lai konstatētu un novērotu bioplēves veidošanos [22]. Ir iegūti dati, kuros konstatēts, ka *Pseudomonas* šūnas ir saistījušās uz elektriski nopulētas nerūsējošā tērauda ūdens cauruļu virsmas jau pēc 30 sekundēm [38].

Tiklīdz uzkrājas pietiekami daudz barības vielu, iesācējšūnas atsāk vairoties. Tagad jau meitas šūnas pašas ražo savas gļotas, tādējādi ievērojami palielinot jonu apmaiņas virsmu. Nobriedušā bioplēvē tās lielāko daļu aizņem brīvi izvietojusies gļotu (glikokaliksa) matrica, kas sastāda aptuveni 75–95% no bioplēves. Baktēriju šūnas aizņem tikai 5–25%. Gļotu matrica satur ļoti daudz ūdens, tādēļ bioplēves virsma ir gluma un želatīnveidīga [39, 37].

### 1.3.2. Faktori, kas ietekmē bioplēves veidošanos

Pastāv dažādi uzskati par to, vai ūdens cauruļvadu sistēmas materiāli un to virsma ietekmē vai neietekmē bioplēvju veidošanos. Taču veikti pētījumi, kuros noskaidrots, ka bioplēves agrāk vai vēlāk veidojas uz jebkura materiāla cauruļu virsmām. Šajos pētījumos visbiežāk izmantoti tādi materiāli kā nerūsējošais tērauds, varš, polivinilhlorīds (PVC), polietilēns (PE) u.c. [40, 37, 41,].

Kā viena no alternatīvām, lai samazinātu vai pilnībā novērstu baktēriju saistīšanos uz cauruļvadu virsmām, ir, piemēram, antimikrobiālu saistvielu pievienošana plastikāta cauruļu materiālam. Diemžēl šāda veida materiālus nevar izmantot cauruļu ražošanai, jo tas var negatīvi ietekmēt dzeramo ūdeni. Ir veikti pētījumi, kuros kā cauruļu materiālu izmanto jonapmaiņas sveķus ar sudraba pārklājumu, tomēr pastāv arī tādas baktērijas, kuras ir izturīgas pret sudraba joniem [42]. Tātad toksiskam pārklājumam, kas varētu samazināt vai apturēt baktēriju augšanu, nav praktiska pielietojuma dzeramā ūdens sistēmās. Līdz ar to plašāk tiek pētīti citi bioplēvju augšanu un attīstību ietekmējoši faktori [37].

Mikroorganismu piesaistīšanās virsmām ir ļoti komplekss process, un tā rezultāts var būt dažāds. Lielākoties piesaistīšanās daudz vieglāk noritēs uz virsmām, kas ir raupjas un līdz ar to daudz hidrofobākas. Pieaugot plūsmas ātrumam, ūdens temperatūrai vai barības vielu koncentrācijai, baktēriju piesaisti ir iespējams palielināt pie nosacījuma, ka šie faktori nesasniedz kritiskās vērtības un nerada pretējo efektu - baktēriju nespēju piesaistīties. Mainīgie faktori, kas svarīgi šūnu piesaistes procesā un bioplēves augšanā, ir apkopoti 1.1. tabulā [36].

1.1. tabula

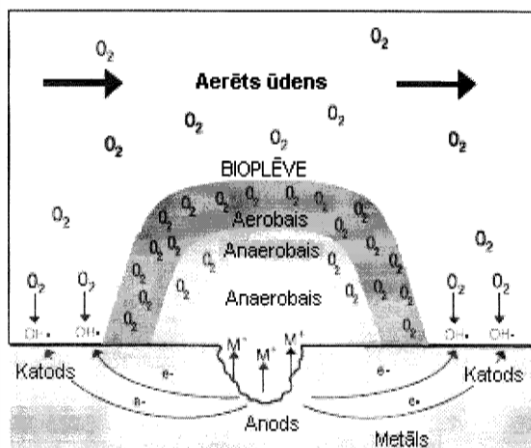
Faktori, kas ietekmē mikroorganismu piesaistīšanos materiāla virsmai un bioplēves augšanu

Pamatnes īpašības	Īpašība ūdens tilpumam	Šūna īpašības
Tekstūra vai raupjums Hidrofobiskums Bioplēves elpošana	Plūsmas ātrums pH Temperatūra Barības vielas Dezinfektantu klātbūtne	Šūnas virsmas hidrofobiskums Ekstracelulārie polimēri

### 1.3.3. Bioplēvju radītās sekas

Bioplēvju veidošanās uz dzeramā ūdens cauruļvadu virsmām var radīt ūdens ķīmiskā sastāva un pH vērtības izmaiņas [36]. Mikroorganismu šūnu un to vielmaiņas gala produktu

atrašanās uz metāla cauruļvadu sieniņas var veicināt procesu, ko sauc par mikrobioloģiski ietekmētu koroziju jeb biokoroziju [43]. Šis process shematiski attēlots 1.5. attēlā.



1.5. att. Bioplēves izraisītā biokorozija [43]

Baktēriju izraisītā korozija ne ar ko īpašu neatšķiras no citiem koroziju veidiem. Iemesli, kas izraisa biokoroziju:

- Nevienmērīgs baktēriju izvietojums uz cauruļvada virsmas izraisa nevienmērīgu skābekļa sadalījumu bioplēvē. Piemēram, process, kad pie nerūsējošā tērauda virsmas tiek patērēts skābeklis, var izraisīt nerūsējošā tērauda oksīdu aizsargkārtiņas noārdīšanos. Tādējādi mikroorganismi rada apstākļus, kas veicina korozijas attīstību. Turklāt skābekli uz cauruļvadu sieniņas virsmas savai augšanai un attīstībai patērē arī tādi anaerobie mikroorganismi kā sulfātus reducējošās baktērijas[44]. Šāda tipa baktērijas ir viens no visbiežākajiem biokorozijas cēloņiem. Tās reducē sulfātus par sērūdeņražskābi, kas reaģē ar metāla virsmu, kā korozijas produktus veidojot metālu sulfīdus [45, 44]. Savukārt aerobās baktērijas, kas atrodas tuvāk bioplēves ārējam slānim, patērē skābekli, šādi radot piemērotus dzīves apstākļus cauruļvadu virsmai tuvāk esošajām sulfātus reducējošām baktērijām. Šādu procesu rezultātā ūdenim sāk piemist sērūdeņražskābes (puvušu olu) smaka, tas iegūst melnu krāsu, izdaloties melnām nogulsnēm (kas galvenokārt ir dzelzs sulfīds) [45];
- Baktēriju vielmaiņas blakusprodukti. Baktērijas var ražot tādus agresīvus vielmaiņas blakusproduktus kā organiskās vai neorganiskās skābes [44]. Piemēram, *Thiobacillus thiooxidans* ražo sērskābi, bet *Clostridium aceticum* ražo etiķskābi. Šādas vielmaiņas procesos radušās skābes paātrina koroziju, šķīdinot oksīdus uz metāla cauruļvadu sieniņas un tādā veidā paātrinot katoda reakciju. Daudzi mikroorganismi savu ogļhidrātu fermentācijas

procesu rezultātā izdala ūdeņradi, kas difundē metālos, veicinot metāla struktūras stiprības pazemināšanos. Savukārt dzelzi oksidējošās baktērijas, kā *Gallionella*, *Sphaerotilus*, *Leptothrix* un *Crenothrix*, ir aerobas diegveida baktērijas, kas oksidē dzelzi no izšķīdušās formas ( $\text{Fe}^{2+}$ ) uz nešķīstošu ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Ūdenī izšķīdusī dzelzs var būt dabiskas izcelsmes (ir virszemes vai pazemes ūdens ķīmiskajā sastāvā), vai izdalīta ūdenī no cauruļvadu materiāla virsmas. Dzelzs nogulsnes, kas rodas attiecīgo baktēriju vielmaiņas procesu rezultātā, var piesaistīt hlorīda jonus, tādējādi veidojoties dzelzs hlorīda nogulsnēm. Šīs nogulsnes uz nerūsējošā tērauda virsmas iedarbojas graujoši. Dzelzs baktēriju vielmaiņas produkti - nogulsnes ir brūnā vai sarkanīgi brūnā krāsā [44].

#### 1.4. Ūdens attīrīšanas un dezinfekcijas metodes

Ūdens piesārņojuma attīrīšanas metodes iedala ķīmiskajās un fizikālajās. Ķīmisko metožu pamatā ir kādas dezinficējošas vielas (piem., hlora, ozona) pievienošana attīrāmajam ūdenim [46].

Šīs vielas iznīcina mikroorganismus, arī pēc tam noteiktu laiku ūdeni pasargājot no jaunu mikroorganismu veidošanās. Ķīmisko metožu trūkums ir tas, ka, ķīmiskajām vielām mijiedarbojoties ar ūdenī esošajiem piemaisījumiem, var rasties nevēlami un pat kaitīgi blakusprodukti. Ķīmisko vielu ražošana un transports var radīt lielu risku gan videi, gan cilvēku veselībai.

Savukārt, izmantojot fizikālās ūdens attīrīšanas metodes, organiskais piesārņojums tiek likvidēts, ūdeni apstarojot ar jonizējošo vai ultravioleto starojumu, ultraskaņu, karsējot vai filtrējot caur membrānām. Galvenie šo metožu trūkumi ir dārdzība un tas, ka iegūtais efekts nav ilglaicīgs [26].

##### 1.4.1. Hlora izmantošana dezinfekcijā

Hlora izmantošana ūdens apstrādē agrāk bija visplašāk lietotā un atpazīstamākā metode [47, 48]. Ņemot vērā attīrāmā ūdens ievērojamo daudzumu, tā ir arī visvienkāršākā un vislētākā metode. Hloram kā dezinficējošajam aģentam ir daudzas priekšrocības:

- Hlors ir efektīvs biocīds, likvidē baktērijas, viēnsūņus un vīrusus (pret dažu protozoju, piemēram, *Giardia*, cistām mazāk iedarbīgs un neiedarbojas uz kriptosporu cistām), novērš arī aļģu augšanu ūdenī;
- Hlors spēj oksidēt ūdenī izšķīdušos dzelzs, mangāna un sulfīda jonus;
- Uzlabo ūdens krāsu, garšu un smaržu;

- Var uzlabot mehānisku daļiņu koagulāciju, kas atvieglo šo daļiņu atdalīšanu no ūdens filtrācijas ceļā, un novērš filtra piesārņošanu.

Pastāv metode, kur hlora izmanto nevis gāzveida agregātstāvoklī, bet nātrija un kalcija hipohlorītu veidā [46]. Mazākām ūdens apstrādes sistēmām šie savienojumi ir vairāk piemēroti nekā gāzveida hlors, jo hipohlorīti ir vieglāk lietojami, drošāki izmantošanā un nav nepieciešamības pēc speciāla aprīkojuma hlora pievadīšanai ūdens sistēmā [49].

Hlora izmantošanas metodei ir arī savi trūkumi, kas galvenokārt saistīti ar hlora ķīmiskajām īpašībām:

- Hlors pats par sevi ir bīstama un ļoti kodīga gāze, kas jāuzglabā un jālieto ļoti uzmanīgi, lai izvairītos no tā ietekmes uz cilvēka veselību;
- Broma klātbūtnē hlors spēj halogenēt ūdenī esošos dabiskos un sintētiskos organiskos savienojumus – tā rezultātā veidojas halogēnorganiskie produkti (piemēram, halogēnkarbonskābes, trihalogēnmetāni), kas ir toksiski un kancerogēni;
- Var veidot skābekli saturošus blakusproduktus, kas bioloģiski noārdās, un, ja ūdenī netiek uzturēts hlora atlikums, veicināt bioloģisko attīstību ūdenī;
- Pie augstāka ūdens pH hlors ir mazāk efektīvs;
- Ar hlora apstrādātajam ūdenim var būt nepatīkama „hlora,” piegarša un smarža (atkarīgs no pielietotā hlora daudzuma un ūdens sastāva pirmsapstrādes stadijā);
- Lai varētu izmantot un uzglabāt hlora gāzi, nepieciešamas speciālas iekārtas.

Savukārt, dezinficējot ūdeni ar nātrija un kalcija hipohlorītiem, pastāv šādi negatīvi blakusefekti:

- Metodes dārdzība – hipohlorīti ir dārgāki nekā gāzveida hlors;
- Nātrija hipohlorīts ir kodīgs un gaismas ietekmē sadalās;
- Kalcija hipohlorītu drīkst uzglabāt tikai sausā un vēsā vietā, jo tam ir laba reaģētspēja ar mitrumu, ūdens tvaiku un siltums šo reakciju ietekmē pozitīvi;
- Augstākas koncentrācijas hipohlorītu šķīdumi nav stabili, rezultātā kā blakusprodukti var veidoties hlorāti, kas ir kaitīgi.

Lai samazinātu ūdens piesārņojumu, izmantojot tradicionālās dezinfekcijas metodes ar hlora, tiek pielietota liela dezinficējošā aģenta doza, kas veicina kancerogēnu hlororganisko savienojumu veidošanos dzeramajā ūdenī, sevišķi tādā, kurā ir augsta organisko vielu koncentrācija (tāds ir, piemēram, Latvijā, Somijā, Kanādā) [50]. Ūdens hlorēšanas metodes

trūkumi tiek risināti ar ūdens elektroķīmisko hlorēšanu, ozonēšanu vai apstrādi ar ultravioleto starojumu.

#### 1.4.2. Ozona izmantošana dezinfekcijā

Alternatīva hloram ūdens apstrādes metodēs ir ozons [49], kuram kā dezinfektantam ir vairākas priekšrocības:

- Ozons ir viens no efektīvākajiem ķīmiskajiem ūdens dezinfektantiem, kas iedarbojas uz ūdeni ļoti īsā kontakta laikā [26, 51], primārās lietošanas vajadzības – dezinfekcija un oksidēšana;
- Ozons oksidē dzelzs, mangāna un sulfīda jonus, veicina biosadalīšanos, noārda organiskās vielas, nonāvē baktērijas, vīrusus un vienšūņus [51];
- Dažreiz ozons palīdz ūdeni dzidrināt, likvidējot ūdens duļķainību;
- Lietojot ozonu, ūdenim pēc apstrādes nepiemīt nepatīkama garša, krāsa vai smarža;
- Ūdens pH neietekmē ozona biocīdo aktivitāti [51];
- Broma klātbūtnē neveidojas halogēnaizvietotie savienojumi;
- Vienīgais produkts, kas veidojas, ozonam sadaloties, ir skābeklis;
- Ozons ir daudz efektīvāks, nekā hlors un hloru saturošie savienojumi, lai iznīcinātu kriptosporīdiju un *Giardia* cistas.

Tomēr ozona izmantošanai, tāpat kā jebkurai citai metodei, piemīt arī trūkumi:

- Ozons ir ļoti kodīga un toksiska viela;
- Paaugstinātā temperatūrā ozons viegli sadalās;
- Pēc ozonēšanas ūdenī nav dezinfektanta atlikumu, kas uztur augstu attīrītā ūdens kvalitāti;
- Izmantojot ozonu, nepieciešami bioloģiski aktīvie filtri, kas likvidētu asimilējamo organisko oglekli un bioloģiskos blakusproduktus;
- Tā kā ozons ir nestabils, tas ir jāģenerē uzreiz ūdens apstrādes vietā, un šis process patērē daudz enerģijas;
- Ozonēšanas iekārtām ir augstas kapitālizmaksas;
- Ozonēšanas iekārtu sistēmas prasa augstākā līmeņa uzturēšanu un speciālas operatoru iemaņas, nepieciešams nepārtraukts ozona ražošanas un izmantošanas monitorings.

Ozonu var ražot no tīra skābekļa vai gaisā esošā skābekļa. Izejvielai jābūt tīrai un sausai ar maksimālo rasas punktu pie – 60° C. Ozona ražošana patērē visai lielu enerģijas daudzumu – 7-8

kWh/1 kg O<sub>3</sub>. Ražojot ozonu uz vietas ūdens apstrādes stacijā, nav nepieciešama atsevišķa uzglabāšanas vieta. Ozonu nav ieteicams lietot otrreizējā dezinfekcijā, jo tas ir ļoti reaģētspējīgs un ilgstoši nenodrošina ūdens kvalitātes prasībām atbilstošu līmeni. Kā primāro dezinfektoru ozonu izmanto pirms filtrēšanas/biofiltrēšanas un pēc sedimentācijas. Kā oksidētāju ozonu ieteicams lietot pirms koagulācijas/sedimentācijas vai filtrēšanas – atkarībā no komponentiem, kuri tiks oksidēti.

### **1.4.3. Ultravioletā starojuma izmantošana dezinfekcijā**

UV starojums tiek ģenerēts zema un vidēja spiediena UV lampās. UV starojumu var izmantot kā fizikālo dezinfekcijas aģentu un tikai kā sekundāro dezinfekcijas metodi pēdējā ūdens apstrādes stadijā, jo tai nepiemīt ilglaicīgs efekts [49, 26]. Blakusprodukti, izmantojot šo metodi, ir minimāli. Mazās devās šī metode ir piemērota baktēriju, vīrusu un viēšņu iznīcināšanai, lielākās devās UV starojums spēj nonāvēt arī *Giardia lamblia* and *Giardia muris* cistas [52], kas uzskatāmas par ļoti izturīgiem mikroorganismiem. Metodi nevar izmantot, ja pētāmais ūdens ir duļķains, un ja tā sastāvā ir liels kalcijs, dzelzs un fenolu daudzums, kas darbojas kā brīvo radikāļu piesaistītāji [26].

### **1.4.4. Elektroķīmiskās ūdens attīrīšanas metodes**

Pēdējā laikā arvien plašāk tiek izmantota ūdens elektroķīmiskā attīrīšana, kas ir lieliska alternatīva tradicionālajām (ķīmiskajām un fizikālajām) metodēm, jo ir videi draudzīga un salīdzinoši lēta metode [7, 53]. Metodes darbības princips – elektriskās strāvas ietekmē uz ūdens un elektroda robežvirsmas veidojas spēcīgi oksidanti – no ūdens (piem., ozons) vai no ūdenī izšķīdušajām vielām (piem., hlorīdjonu tiek oksidēti par brīvo hloru), kas dezinficē ūdeni [6]. Šo oksidantu veidošanās ir atkarīga no dažādiem faktoriem, kā pH, temperatūras, strāvas stipruma, elektrolīta sastāva.

Tikai pēdējās desmitgadēs elektroķīmiskās metodes tiek plašāk pielietotas praksē, jo tikai apmēram 40 gadus atpakaļ tika radīti pietiekoši stabili un efektīvi elektrodu materiāli, un salīdzinoši neseno izpētītās funkcionālās sakarības starp elektrisko strāvu, strāvas blīvumu, hlorīda jonu koncentrāciju ūdenī, ūdens kvalitāti u. c.

Daudzie pētījumi, kas saistīti ar ūdens dezinfekciju, pielietojot elektroķīmiskas metodes, kopš pagājušā gadsimta septiņdesmitajiem gadiem parādījuši [54], ka elektroķīmiskās ūdens dezinfekcijas efektivitāte, tāpat kā organisko vielu sadalīšana, ir lielā mērā atkarīga no procesā pielietoto elektrodu materiāla [8, 9, 55, 56, 57, 58]. Bez tradicionāli izmantotajiem materiāliem

(ogleklis, Pt, Pb, nerūsējošais tērauds, Al, Ti u.c.) tiek meklēti jauni, arvien efektīvāki elektrodu materiāli, īpaši anodiem – piemēram, metālu oksīdu ( $\text{RuO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  u.c) pārklājumi uz nesējmateriāla (Pt, Ti), kā arī aktivētas ogles šķiedru audums [9, 58 - 64], jo tieši uz anoda notiek oksidējošo savienojumu veidošanās. Pētījumi rāda, ka oglekļa un svina anodi sadalās elektrolīzes laikā un nav izmantojami ūdens apstrādei ar elektrolīzi [65]. Ir izpētīts, ka attiecībā uz brīva hlora izdalīšanu no ūdens elektrolīzes procesā anodu materiālus pēc to efektivitātes var sarindot šādā kārtībā:  $\text{Ti/IrO}_2 > \text{Ti/RuO}_2 > \text{Ti/Pt-IrO}_2 > \text{Ti/BDD} > \text{Pt}$  [58]. Pētījumi [55, 58, 66] parāda, ka BDD („boron doped diamond”; ar boru leģēts dimants) un Pt elektrodi (kā anodi) nav piemēroti ūdens dezinfekcijai, kas bāzēta uz elektroķīmisku brīvā hlora izdalīšanu pie zemām hlorīdu koncentrācijām, un uzrāda stipri zemākus rezultātus nekā gadījumos, kur kā anodi tika izmantoti  $\text{Ti/IrO}_2$  un  $\text{Ti/RuO}_2$  elektrodi.

Izmantotos anodu materiālus attiecībā uz skābekļa izdalīšanu iedala divās grupās:

1. Aktīvie anodi – tiem ir zems skābekļa izdalīšanas virsspriegums. Šādi anodi ir labi elektrokatalizatori skābekļa izdalīšanas reakcijām. Kā materiāls tiek izmantots grafiīts, ogle, pastāv anodi uz platīna bāzes, uz irīdija un rutēnija oksīdu bāzēm.

2. Neaktīvie anodi – tiem ir augsts skābekļa izdalīšanas virsspriegums. Šādi anodi savukārt ir slikti elektrokatalizatori skābekļa izdalīšanas reakcijām. Kā materiālu izmanto alvas oksīdu ar antimona piejaukumu, dimantu ar bora piejaukumu, svina dioksīdu.

Cenšoties iegūt materiālus, kas būtu ķīmiski izturīgāki ar labu mehānisko izturību, būtu elektrību vadoši, un tos varētu izmantot elektroķīmiskajā rūpniecībā, zinātnieki jau vairākus gadus desmitus fokusē savus pētījumus uz keramisku titāna oksīdus saturošu materiālu radīšanu [67, 68].

Laba izvēle elektrodu materiālam sekmīgai hlora savienojumu izveidošanai ir reducēta  $\text{TiO}_2$  keramika, jo tai ir raksturīgs augsts skābekļa virsspriegums, laba vadītspēja un korozijizturība agresīvās vidēs [67, 68].

Elektrolīzes metodi var iedalīt divos variantos:

1. Brīva hlora izdalīšana no  $\text{NaCl}$  saturoša ūdens šķīduma hlora ģeneratorā;
2. Tieša hlora izdalīšana no ūdens, tam plūstot caur elektrolīzes iekārtu un izmantojot dabīgo hlorīdu jonu saturu ūdenī [55, 69].

Ūdens elektrolīzes procesā, ņemot vērā, ka ūdens vienmēr satur kādu daudzumu hlorīdu, var rasties šādi aktīvā hlora komponenti:  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{OCl}^-$  un  $\text{ClO}_2$ , kas ir zināmi kā aktīvi oksidētāji [9, 55, 69, 70, 71].

Procesus, kas notiek pie elektrodiem, elektrolizējot ūdeni, vienkāršoti var aprakstīt šādi [69, 55]:



Pie anoda kā galvenais produkts var izdalīties skābeklis (1.1), bet pie katoda izdalās ūdeņradis (1.2.). Tas nozīmē, ka anoda tuvumā pH veidojas zemāks, bet katoda tuvumā augstāks. Pieaugot strāvas blīvumam, veidojas lielāka diference starp anoda un katoda apkārtnes pH vērtībām.

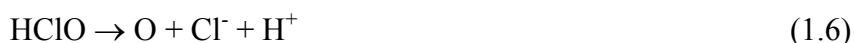
Ūdens elektroķīmiskās dezinfekcijas efekts balstās uz to, ka no hlorīdu joniem ūdenī elektrolīzes procesā pie zema pH veidojas brīvs hlors, kas, tālāk reaģējot ar ūdeni, anoda tuvumā veido hipohlorītu un/vai hlorpaskābi. Iespējamās reakcijas var tikt aprakstītas šādi [66, 71]:



Hlorpaskābe un hipohlorīta anjons paliek līdzsvarā:



Brīvi pieejamā hlora dezinfekcijas efekts bāzējas uz atomārā skābekļa atbrīvošanos saskaņā ar vienādojumiem 1.6 un 1.7:



Daži autori [9, 56, 57, 66, 72, 73] uzskata, ka salīdzinot ar hlora savienojumu saturoša ūdens elektrolīzi izteiktākas dezinfekcijas spējas ir dažādiem aktīvā skābekļa formām – hidroksilradikālim ( $\cdot\text{OH}$ ), atomārajam skābeklim ( $\text{O}$ ), ūdeņraža peroksīdam un ozonam, kas var rasties elektrolīzes laikā pie anoda (skat. vienādojumus 1.8. – 1.12.). Aktīvā skābekļa formu rašanos lielā mērā ietekmē izmantoto elektrodu materiāls.



Hidroksilradikālis ir otrs spēcīgākais oksidētājs pēc fluora un tam ir augsts standartpotenciāls, kas nodrošina tā ātru reakciju ar daudziem organiskiem materiāliem. Pētījumā

[57] parādīts, ka, salīdzinot elektroķīmisko dezinfekcijas metodes ar tādām dezinfekcijas metodēm kā ozonēšana, hlorēšana un hloraminēšana, tās efektivitātes ziņā sarindojas šādā secībā: elektroķīmiskie procesi > ozonēšana > hlorēšana > hloraminēšana, kas atbilst to oksidēšanas – reducēšanas potenciālu lielumu kārtībai: hidroksilradikālis (2,70 V) > ozons (2,07 V) > hlors (1,36 V) > monohloramīns (1,13 V). Pētījumi tika veikti, izmantojot četru veidu mikroorganismus un elektrolīzes procesā pielietojot anodu, kas pārklāts ar boru legētu dimantu (BDD). Tomēr īsais pastāvēšanas laiks  $\cdot\text{OH}$  un citām aktīvā skābekļa formām šķīdumos ļauj vienīgi paredzēt to iespējamo lomu ūdens dezinfekcijas procesā, lietojot līdzstrāvu. Šo elektrolītisko hidroksilradikāļu aktivitāte ir stingri saistīta ar to mijiedarbību ar elektrodu virsmu - tātad ir atkarīga no anoda materiāla īpašībām [59]. Jo vājāka mijiedarbība, jo zemāka ir elektroķīmiskā aktivitāte pret skābekļa izdalīšanu (augsta  $\text{O}_2$  virssprieguma anodi), un augstāka ir ķīmiskā reaģētspēja pret organisko vielu oksidēšanu.

Balstoties uz šiem pieņēmumiem, dažādus anodu materiālus var klasificēt atbilstoši to oksidēšanas spējai skābā vidē (1.2. tabula). Šī tabula rāda, ka anodu oksidēšanas potenciāls (kurš atbilst skābekļa izdalīšanas potenciāla sākumam) ir tieši saistīts ar virspotenciālu skābekļa izdalīšanai un hidroksilradikāļu adsorbcijas entalpijai uz anoda virsmas (jo augstāks ir  $\text{O}_2$  virsspriegums, jo augstāka ir oksidēšanas spēja dotajam anoda materiālam).

1.2. tabula

Dažādu anodu sākuma potenciāli  $\text{O}_2$  izdalīšanai sērskābē\* [74]

Anods	Potenciāls (V)	Apstākļi
$\text{RuO}_2$	1,47	0,5 M $\text{H}_2\text{SO}_4$
$\text{IrO}_2$	1,52	0,5 M $\text{H}_2\text{SO}_4$
Pt	1,60	0,5 M $\text{H}_2\text{SO}_4$
Grafiīts	1,70	0,5 M $\text{H}_2\text{SO}_4$
$\text{SnO}_2$	1,90	0,5 M $\text{H}_2\text{SO}_4$
$\text{PbO}_2$	1,90	1 M $\text{H}_2\text{SO}_4$
BDD	2,30	0,5 M $\text{H}_2\text{SO}_4$

\*Standartpotenciāls  $\text{O}_2$  izdalīšanai ir 1,23 V [75]

Zemas oksidēšanas spējas anodiem (aktīviem anodiem) raksturīga stipra elektroda – hidroksilradikāļu mijiedarbība, kas noved pie augstas elektroķīmiskās aktivitātes skābekļa izdalīšanas reakcijām (zema pārsprieguma anodi) un līdz ar to zemas ķīmiskās reaģētspējas attiecībā uz organisko vielu oksidēšanu (zema strāvas efektivitāte organisko vielu oksidēšanai). Tipisks zemas oksidēšanas spējas anods ir uz  $\text{IrO}_2$  bāzes veidots elektrods [74].

Augstas oksidēšanas spējas anodiem (neaktīviem anodiem) raksturīga vāja elektroda – hidroksilradikāļu mijiedarbība, kas noved pie zemas elektroķīmiskās aktivitātes skābekļa izdalīšanas reakcijām (augsta pārsprieguma anodi) un līdz ar to pie augstas ķīmiskās reaģētspējas attiecībā uz organisko vielu oksidēšanu (augsta strāvas efektivitāte priekš organisko vielu oksidēšanas). Ar boru leģēta dimanta anods (BDD) ir tipisks augstas oksidēšanas spējas elektrods [3, 7, 10, 75, 76, 77].

Anodu materiālus var iedalīt divās grupās [78]. Vienā no tām anodiem (aktīvie anodi) ir zems skābekļa izdalīšanas virspotenciāls un rezultātā tie ir labi elektrokatalizatori  $O_2$  izdalīšanas reakcijām:

- ogleklis un grafiits;
- uz Pt bāzes;
- oksīdi uz Ir bāzes;
- oksīdi uz Ru bāzes.

Otrā grupā anodiem (neaktīvie anodi) ir augsts skābekļa izdalīšanas virspotenciāls, un tātad tie ir slikti elektrokatalizatori  $O_2$  izdalīšanas reakcijām:

- $SnO_2$  leģēts ar antimonu;
- $PbO_2$ ;
- BDD.

Kopumā tiek uzskatīts, ka elektroķīmiskie procesi ir parametru kompleksa mijiedarbība, kas var tikt optimizēta, iegūstot efektīvu un ekonomisku organisko vielu un mikroorganismu imobilizētāju. Principiālie faktori, kas nosaka veiksmīgu elektrolīzes procesu norisi, ir šādi [54]:

- elektrodu potenciāls un strāvas blīvums. Kontrolē, kuras reakcijas noritēs un kopumā noteiks procesa efektivitāti;
- strāvas sadalījums. Nosaka reaģentu patēriņa telpisko sadalījumu, un tādējādi tam jābūt pēc iespējas homogēnākam;
- elektrolīzes šūnas dizains. Šūnu dimensijas un tas, vai tās ir vai nav separatori, kā arī elektrodu dizains ietekmē elektroķīmisko procesu norisi;
- elektrolīzes vide. Elektrolītu izvēle, to koncentrācija, pH, temperatūra;
- elektrodu materiāls. Ideālam elektrodu materiālam ir jābūt pilnīgi stabilam elektrolīzes vidē, lētam, jāizrāda augsta aktivitāte pret organisko vielu oksidāciju un zema aktivitāte pret sekundārām reakcijām.

Parasti tika uzskatīts, ka ūdens dezinfekcija ar elektrolīzes metodi, kur procesa rezultātā izdalās brīvs hlors, ir efektīva, ja ūdens satur hlorīdu koncentrāciju 2 – 5 g/L un vairāk, taču pēdējo gadu pētījumi liecina, ka pat zemu koncentrāciju gadījumā (<100 mg/L) elektrolīze nodrošina pietiekamu hlora daudzumu, lai efektīvi veiktu ūdens dezinfekciju, ūdenim speciāli nepievienojot hlorīdus saturošus reaģentus [55, 79]. Pētījumi [79], kas veikti, elektrolizējot krāna ūdeni, kas dabiski saturēja 45 mg/l NaCl, parādīja, ka tas ir pilnīgi pietiekami, lai elektrolīzes procesa laikā izdalītais Cl<sub>2</sub> pilnīgi tiktu galā ar ūdenim pievienotajām (10<sup>4</sup> koloniju veidojošām vienībām) *Escherichia coli* baktērijām, bet nosakāmu hlora daudzumu jau ir iespējams izmērīt pat pie 10 mg/L hlorīdu jonu koncentrācijas ūdenī [80].

## **1.5. Titāna oksīda keramika elektrodu materiāla izgatavošanai**

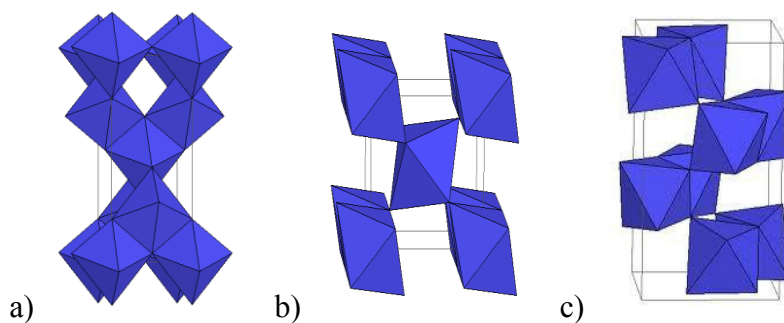
### **1.5.1. Titāna dioksīda vispārīgās īpašības**

Titāna dioksīds, viens no svarīgākajiem un plašāk izmantotajiem titāna savienojumiem, ir balta, kristāliska viela. Rūpnieciski to iegūst no TiO<sub>2</sub> rūdām – ilmenīta un leikoksēna pēc hlorīda vai sulfīda metodes [81]. 95% no saražotā TiO<sub>2</sub> izmanto kā balto pigmentu dažādās rūpniecības nozarēs: pārtikas, papīra, krāsu, arī keramisko materiālu ražošanā [81].

TiO<sub>2</sub> ir amfotērs oksīds ar augstu ķīmisko stabilitāti - šķīst tikai koncentrētā H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> un verdošā HF, augstās temperatūrās reaģē ar reducējošiem aģentiem kā H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> vai CO, veidojot titāna oksīdus ar zemāku oksidēšanas pakāpi.

TiO<sub>2</sub> eksistē vairākas polimorfās modifikācijās, būtiskākās no tām ir rutilis, anatāzs un brukīts (1.6. att.). Temperatūrās, kas lielākas par 800° C, notiek anatāza un brukīta fāzu pāreja uz rutila kristālisko modifikāciju. Līdz ar to, runājot par TiO<sub>2</sub> keramiku, nozīmīga ir tikai rutila kristāliskā modifikācija.

Materiālus, kuri strāvas vadītspējas ziņā ieņem starpstāvokli starp vadītājiem un dielektriķiem, sauc par pusvadītājiem. Parasti tiek pieņemts, ka pusvadītāji ir materiāli, kuru elektriskā īpatnējā pretestība atrodas robežās no 10<sup>-2</sup> – 10<sup>9</sup> Ω·m, vai kuru aizliegtās zonas platums atrodas starp 0 un 4 eV [68, 83]. Rutila aizliegtās zonas platums ir 3 eV, anatāza – 3,2 eV [84].



1.6. att.  $\text{TiO}_2$  kristāliskās modifikācijas: anatāzs (a), rutilis (b) un brukīts (c) [82]

Vadītājiem elektrovadīšanas spējas piešķir brīvo elektronu – elektrisko lādiņnesēju esamība, savukārt dielektriķi nevada strāvu, jo tajos nav brīvo elektronu. Pusvadītājiem, atšķirībā no elektrovadītājiem, piemīt gan elektronu, gan caurumu vadītspējas, kas ir atkarīgas no temperatūras, spiediena, apgaismojuma, elektriskā lauka un citiem faktoriem. Lai izskaidrotu pusvadītāju darbību, tiek izmantota cietu vielu zonu teorija.

Kristālos daudzi līdzīgi atomi atrodas ļoti tuvu viens otram, un šo atomu elektronu orbitāles daļēji pārklājas. Uz vienas orbītas var atrasties tikai, maksimums, divi elektroni ar pretēji vēršiem spiniem – to nosaka Pauli princips [85]. Elektronu orbitāles veido vairākus līmeņus – atļautās enerģētiskās zonas. Zonas, kurās elektroni nevar atrasties, sauc par aizliegtajām. Ārējās elektronu čaulas enerģētisko zonu sauc par valences zonu un tās elektroni nevar brīvi pārvietoties kristālrežģī. Nākošā no elektroniem brīvā zona ir vadītspējas zona. Šajā zonā no valences zonas nonākušais elektrons var brīvi pārvietoties kristālrežģī, radot elektrisko strāvu. Lai elektrons no valences zonas nonāktu vadītspējas zonā, tam jāpievada papildu enerģija. Ja viela absorbē enerģiju (visbiežāk siltuma vai gaismas veidā), atsevišķu elektronu enerģija var pieaugt tik daudz, ka tie pāriet vadītspējas zonā, atstājot valences zonā vakantas vietas, kuras sauc par caurumiem.

Pusvadītājiem aizliegtā zona ir šaurāka, tādēļ valences elektroniem vajadzīga mazāka enerģija tās pārvarēšanai. Aizliegtās zonas platums ir skaitliski vienāds ar enerģiju, kas nepieciešama elektronam, lai tas no valences zonas nonāktu vadītspējas zonā.

Praksē liela nozīme ir pusvadītāju materiāliem, kas satur noteiktu daudzumu kristālrežģa defektu, rezultātā to aizliegtajā zonā veidojas lokāli enerģijas līmeņi, kas atrodas vadītspējas zonas tuvumā. Elektronu pārejai no lokālajiem enerģijas līmeņiem uz vadītspējas zonu nepieciešams daudz mazāks daudzums ierosinošās enerģijas. Faktori, kas nosaka lokālo enerģijas līmeņu veidošanos, ir piejaukumi (vienkāršajos pusvadītājos) un stehiometriskie defekti, kurus

rada novirzes no ķīmiskajai formulai atbilstošā sastāva – kāda komponenta iztrūkums vai pārpalikums (saliktajos pusvadītājos, arī  $\text{TiO}_2$ ) [86].

### 1.5.2. Titāna oksīda keramika

$\text{TiO}_2$  ir stabilākais no titāna oksīdiem, bet to var diezgan viegli reducēt, rezultātā iegūstot titāna suboksīdus. Pilnībā oksidētam  $\text{TiO}_2$  aizliegtās zonas platums ir 3,2 eV, kas nozīmē, ka istabas temperatūrā tas ir slikts vadītājs [67, 68].

Taču reducētā  $\text{TiO}_2$  struktūrā mainās stehiometriskais sastāvs, veidojas skābekļa vakances – kristālrežģī atbrīvojas elektroni, kas bija saistīti ar  $\text{O}^{2-}$  joniem. Rezultātā aizliegtajā zonā veidojas lokāli enerģijas līmeņi un  $\text{TiO}_2$  vadītspēja būtiski pieaug. Reducētos titāna dioksīdus jeb suboksīdus apraksta ar vispārīgo formulu  $\text{TiO}_{2-x}$  vai  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  [68, 86].

Precīza titāna dioksīda formula ir  $\text{TiO}_{2-x}$ , kur  $x$  tiek noteikts pēc jonu režģa defektu koncentrācijas ( $x$  ir pozitīvs, ja skābekļa vakanču koncentrācija ir lielāka par Ti starpmezglu jonu un Ti vakanču koncentrāciju; pretējā gadījumā  $x$  ir negatīvs). Pētot  $\text{TiO}_2$  keramiskos materiālus un monokristālus, atklāts, ka  $x$  pieņem pozitīvas vērtības [86].

Pat nelielas novirzes no  $\text{TiO}_2$  stehiometriskā sastāva izsauc būtisku elektrovadītspējas palielināšanos.

Titāna suboksīdus iegūst, termiski apstrādājot  $\text{TiO}_2$  augsta vakuuma apstākļos vai vidēs ar zemu skābekļa saturu reducējot  $\text{TiO}_2$  ar ūdeņradi vai oglekli. Titāna-skābekļa attiecība suboksīdā atkarīga no temperatūras un skābekļa daļējā spiediena termiskās apstrādes procesa laikā. Skābekļa daudzums  $\text{TiO}_2$  nosaka arī tā optiskās īpašības – ja  $\text{TiO}_2$  ir pilnīgi stehiometrisks, tas ir bezkrāsains, bet, pieaugot skābekļa vakanču koncentrācijai, tā nokrāsa var variēt no dzeltenas līdz dažādu toņu zilai un pat pilnīgi melnai krāsai (visaugstākā skābekļa vakanču koncentrācija) [86]. Pat ja titāna-skābekļa izmaiņas atšķiras tikai par nepilnu procentu, ar to ir pietiekami, lai krāsa pilnībā mainītos [68, 86]. Titāna suboksīdi ir stabili, jo gaisā oksidējas tikai to virskārta, veidojot plānu  $\text{TiO}_2$  kārtiņu [87].

### 1.5.3. Titāna oksīda keramikas elektriskās īpašības

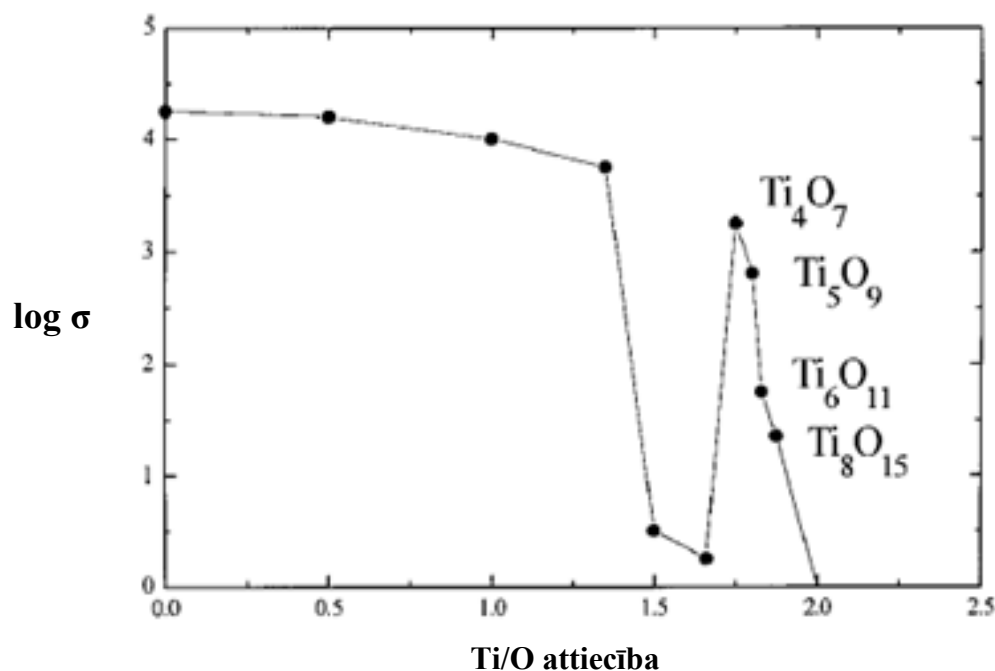
Nedaudz reducēta  $\text{TiO}_2$  kristālrežģī galvenokārt pastāv punktveida defekti - skābekļa vakances un starpmezglu pozīcijās novietojušies titāna joni. Ja  $\text{TiO}_2$  struktūrā pastāv liels skābekļa deficīts, tad rutila kristālrežģī notiek kristalogrāfisko plakņu nobīde – veidojas t. s. Magneli fāzes [68]. Magneli fāzu oksīdus iegūst, temperatūrā, kas lielāka par  $1000^\circ\text{C}$ , ūdeņražā vidē termiski apstrādājot  $\text{TiO}_2$  [88 - 91].

Magneli fāzes ir titāna suboksīdu homologu rinda, ko var aprakstīt ar vispārīgo formulu  $Ti_nO_{2n-1}$ , kur  $n$  ir 4 – 10. Dažiem oksīdiem no šīs homologu rindas, sevišķi  $Ti_4O_7$  un  $Ti_5O_9$ , raksturīga ļoti augsta vadītspēja istabas temperatūrā, piemēram,  $Ti_4O_7$  monokristālam tā ir  $1500 \Omega \text{ cm}^{-1}$ , ko var pielīdzināt grafīta vadītspējai (1.7. att.).

Magneli fāzes oksīdiem raksturīga arī ļoti augsta pretkorozijas izturība agresīvās vidēs.

Reālā suboksīdu vadītspēja ir atkarīga no dažādiem faktoriem - pretkorozijas izturības, materiāla blīvuma vai porainības, kas ir saistīti ar graudu lielumu. Dažādu piemaisījumu, piemēram, alumīnija oksīda, klātbūtne arī būtiski ietekmē vadītspēju.  $TiO_2$  elektrovadītspējas īpašības var tikt krasi modificētas, pievienojot dažādus metālus, kā In, Ni, Cr, Cd, Ce, Co vai Fe.

Materiāla raksturīgās īpašības nosaka Magneli fāzu oksīdu kristāliskā struktūra.  $TiO_2$  rutila struktūru veido  $TiO_6$  oktaedri, kuri savā starpā saistīti stūros. Magneli fāzēs, atšķirībā no rutila, oktaedri katrā  $n$ -tajā slānī (plaknē) ir savstarpēji saistīti šķautnēs. Piemēram,  $Ti_4O_7$  veidots no trīs  $TiO_2$  oktaedriem un viena  $TiO$  oktaedra.  $TiO$  titāna atomi viens otram atrodas tuvāk nekā pārējā kristālrežģī. Savukārt  $TiO$  oktaedri ar  $TiO_2$  oktaedriem ir saistīti plaknēs, nevis stūros, un tas lielā mērā nosaka materiāla īpašības.  $TiO$  slāņi nodrošina materiāla vadītspēju, bet  $TiO_2$  slāņi – ķīmisko izturību.



1.7. att. Vadītspējas  $\sigma$  atkarība no Ti/O attiecības oksīdā [68]

Arī titāna oksīdus saturošas keramikas un citu pusvadītāju oksīdu mikrostruktūra var būtiski ietekmēt šo materiālu elektriskās īpašības [68]. Titāna oksīdus saturošā keramikā ir poras,

kas var ietekmēt skābekļa parciālsplēdienu, un tas savukārt var izmainīt elektronu un caurumu koncentrāciju, būtiski ietekmējot materiāla elektriskās īpašības. Vēl viena mikrostruktūras īpatnība, kas ietekmē elektriskās īpašības, ir graudu robežas, ko var uzskatīt par defektu, tā kā graudu robežas var vai nu absorbēt lādiņnesējus, vai atgrūst vienādas zīmes lādiņus, kas ir daļa no elektrovadīšanas procesa.

Ir iegūti dati par titāna oksīdus saturošas keramikas elektriskās pretestības maiņu, termiski apstrādājot to temperatūrās, kas augstākas par 1000° C, gan augstvakuumā apstākļos, gan gaisa vidē [92]. Pētījumos izmantoti paraugi tablešu formā, to tilpuma porainība pēc termiskās apstrādes ir 10–40%. Materiāla elektriskā pretestība mērīta ar pilnās elektriskās pretestības spektroskopiju (*impedance spectroscopy*). Iegūtie dati liecināja, ka pēc paraugu termiskās apstrādes gaisa vidē lielāka pretestība elektriskai strāvai ir paraugiem, kas apstrādāti augstākā temperatūrā. Šādiem paraugiem ir lielāks blīvums, līdz ar to mazāka porainība, un tie sastāv no lielākiem graudiem. Savukārt, paraugus termiski apstrādājot augsta vakuuma apstākļos, novērots pretējs efekts – zemāka elektriskā pretestība ir paraugiem, kas apstrādāti augstākās temperatūrās. To var izskaidrot ar to, ka kopējais graudu robežu laukums paraugiem, kuri termiski apstrādāti augstākajās temperatūrās, ir daudz mazāks, nekā paraugiem, apstrādātiem zemākās temperatūrās. Tādēļ paraugos, kas termiski apstrādāti augstākās temperatūrās, ir mazāka elektriskā barjera. Tāpat elektrisko pretestību ietekmē arī materiāla porainība – paraugiem, kam ir lielāka porainība (apstrādāti zemākās temperatūrās), efektīvais vadītspējas tilpums ir mazāks nekā paraugiem ar mazāku porainību (apstrādāti augstākās temperatūrās).

## 1.6. Literatūras apskata kopsavilkums

Jebkurā ūdens sistēmā attīstās mikroorganismi – baktērijas, no kurām 95 % uzturas bioplēvē, kas veidojas un ir fiksēta uz ūdens sistēmas materiālu virsmas. Bioplēvju attīstība ūdens padeves sistēmās var izraisīt ūdens krāsas, smaržas un garšas izmaiņas, cauruļu materiāla koroziju, siltumvadītspējas samazināšanos, aizaugšanu un atsevišķos gadījumos infekcijas lietojot ūdeni dzeršanai.

Brīvi peldošo baktēriju skaits un bioplēvju augšana ūdens apgādes sistēmās palielinās, samazinoties dezinficējošo vielu koncentrācijai, palielinoties barības vielām un korozijas produktiem ūdenī. Rezultātā ūdens apgādes sistēmas var bioloģiski piesārņoties, un ir

nepieciešama papildus to apstrāde, lai samazinātu piesārņojumu un aizkavētu tā atkārtotu veidošanos.

Ūdens mikrobioloģiskās kvalitātes nodrošināšanai ūdens ražošanas un pielietošanas ciklā kā viens no svarīgākajiem soļiem ir ūdens dezinfekcija. Tā ir nepieciešama, lai iznīcinātu kā patogēnos, tā arī citus mikroorganismus – baktērijas, kas vairojas ūdenī, veidojot bioplēvi, kas fiksējas uz ūdens sistēmas materiālu virsmas. Līdz ar to tiek uzlabotas ūdens garšas, smaržas un krāsas īpašības, kā arī novērsta iespēja inficēties, lietojot uzturā ūdeni. Tāpat tiek novērsta negatīvā bioplēvju ietekme uz ūdens apgādes sistēmas tīkliem.

Eksistē dažādas ūdenī mītošo mikroorganismu dezinfekcijas metodes. Plaši pētīta ir ūdens ozonēšana, hlorēšana, apstrāde ar hlora dioksīdu vai apstrāde ar UV starojumu, taču maz ir zināms par mikroorganismu attīstību pēc ūdens elektroķīmiskās apstrādes, kas varētu būt efektīva un videi draudzīga metode.

Elektrolīzes procesā radušies oksidanti ( $O\cdot$ ,  $OH\cdot$ ,  $HClO$ ,  $ClO^-$ ,  $H_2O_2$ ,  $O_3$ ,  $MnO^{2-}$ ,  $S_2O_8$ ) noārda ūdenī esošās organiskās vielas, un darbojas antimikrobiāli, iznīcinot daļu mikroorganismu un kavējot mikroorganismu tālāku vairošanos. Tikai elektrolīzes procesā no hlorīda joniem ģenerētajiem hlora savienojumiem ir paliekoša dezinficējošā iedarbība.

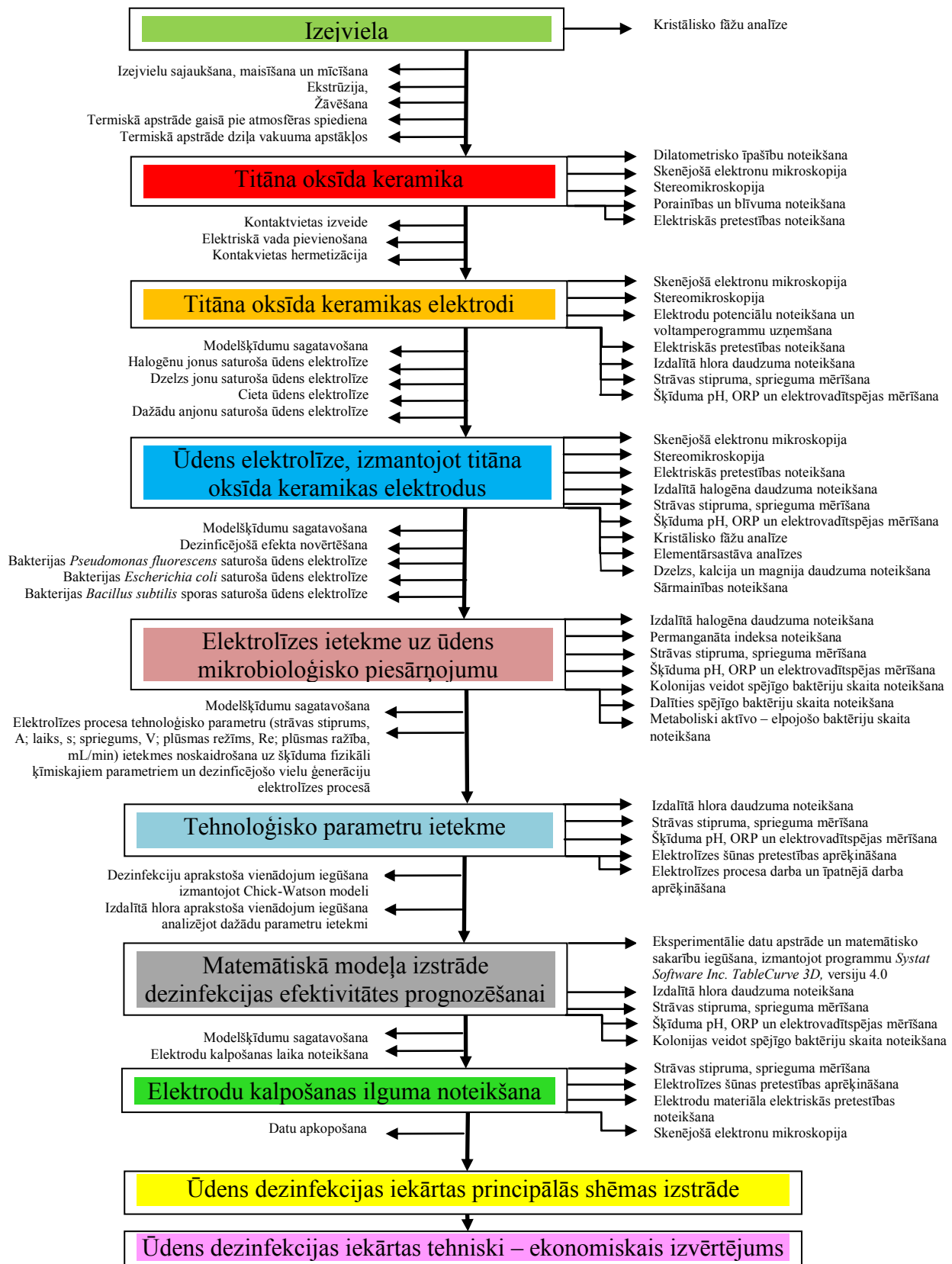
Elektrolīzes procesa efektivitāti ietekmē pielietoto elektrodu veids. Viens no elektroda efektivitātes rādītājiem ir spēja izdalīt ievērojamos daudzumos dezinficējošus savienojumus no atšķaidītiem šķīdumiem. Plaši tiek izmantoti elektrodi, kas satur Pt,  $PbO_2$ ,  $Ti/SnO_2$  ar  $Sb_2O_5$  piejaukumu,  $IrO_2$ , Pt-Ir,  $RuO_2$ ,  $MnO_2$ , Ti/dimants ar bora piejaukumu, kā arī grafiņa elektrodi.

Efektīvs elektrodu materiāls varētu būt nestehiometriskā  $TiO_x$  keramika, kas satur nestehiometrisku titāna oksīdu ar kopējo formulu  $TiO_{2-x}$  vai  $Ti_nO_{2n-1}$ , kur x ir skaitlis no 0 līdz 0,25 un n ir skaitlis no 4 līdz 10. Mainoties titāna un skābekļa attiecībai, kā arī izgatavošanas apstākļiem, būtiski mainās arī materiāla īpašības un tā pielietojums.  $TiO_{2-x}$  ir liela izturība pret koroziju - lielāka nekā tīram titānam un titāna dioksīdam (rutils, anatāzs), mazs absorbcijas koeficients un laba mehāniskā izturība.  $TiO_{2-x}$  atšķirībā no anatāza un rutila, kuri darbojas kā izolējošie materiāli, uzrāda pusvadītāja un pat pusmetāliskas īpašības.

$TiO_{2-x}$  keramikas elektrodus varētu izmantot ūdens dezinfekcijai ar elektrolīzes metodi. Pētījumu par  $TiO_{2-x}$  keramikas izmantošanu elektrolīzes, tai skaitā ūdens elektrolīzes, procesos, praktiski nav.

## 2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

### 2.1. Darba gaitas un analīžu metožu shematiskais attēlojums

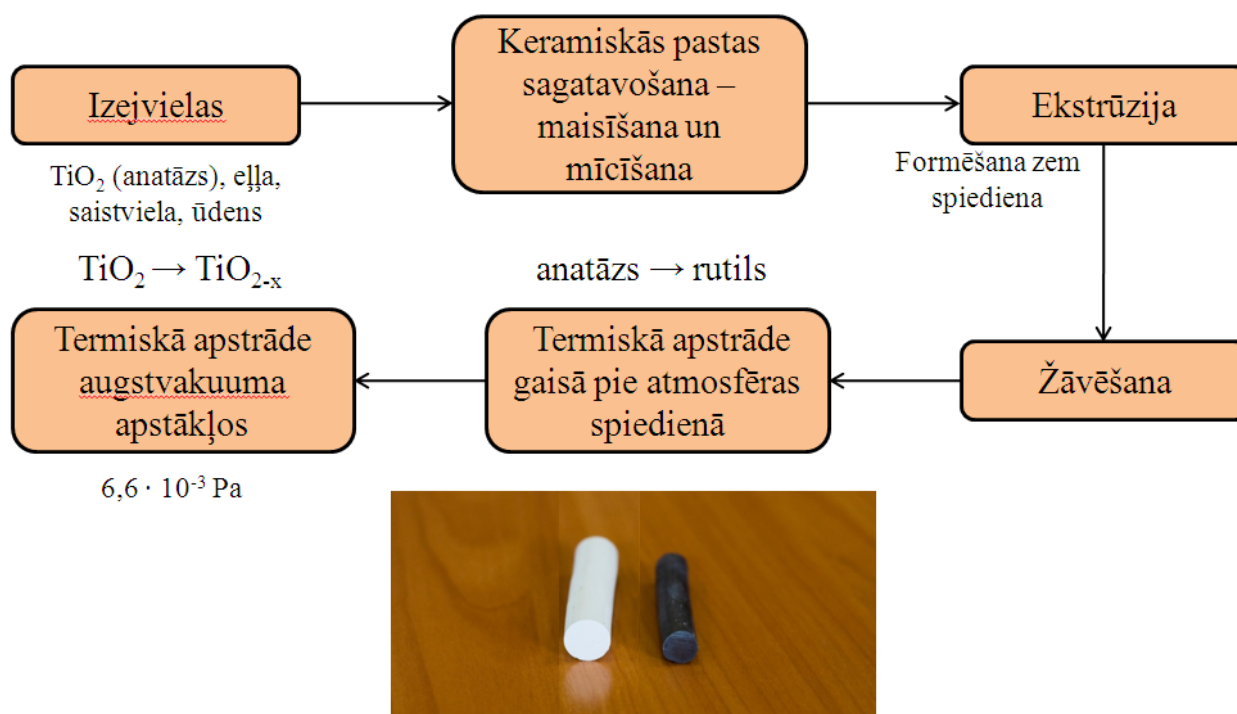


Darbā izmantotie materiāli un ķīmiskie reaģenti apkopoti tabulas veidā pielikumā Nr.1.

## 2.2. Elektrodu materiāla izgatavošana

Paraugu izgatavošana no  $\text{TiO}_2$  keramikas masas sastāv no šādiem etapiem (2.1. att.):

- 1) Izejvielu sajaukšana;
- 2) Keramiskās pasta sagatavošana – maisīšana un mīcīšana;
- 3) Ekstrūzija;
- 4) Žāvēšana;
- 5) Termiskā apstrāde gaisā pie atmosfēras spiediena;
- 6) Termiskā apstrāde augstvakuumā apstākļos.



2.1. att. Paraugu izgatavošana

### Paraugu sagatavošana

Pētījumiem izmantotos paraugus ieguva ekstrūzijas ceļā ar ekstrūderi *Dorst Vacuum Extrusion Press V10 SpHv* no plastiskas  $\text{TiO}_2$  keramikas masas. Keramisko masu ieguva, sajaucot nepieciešamās komponentes (2.1. tabula) maisītājā–mīcītājā *Aachener Misch und Knetmaschinenfabrik: IIIU 8/IV*. Maisīšanu – mīcīšanu veica četras stundas.

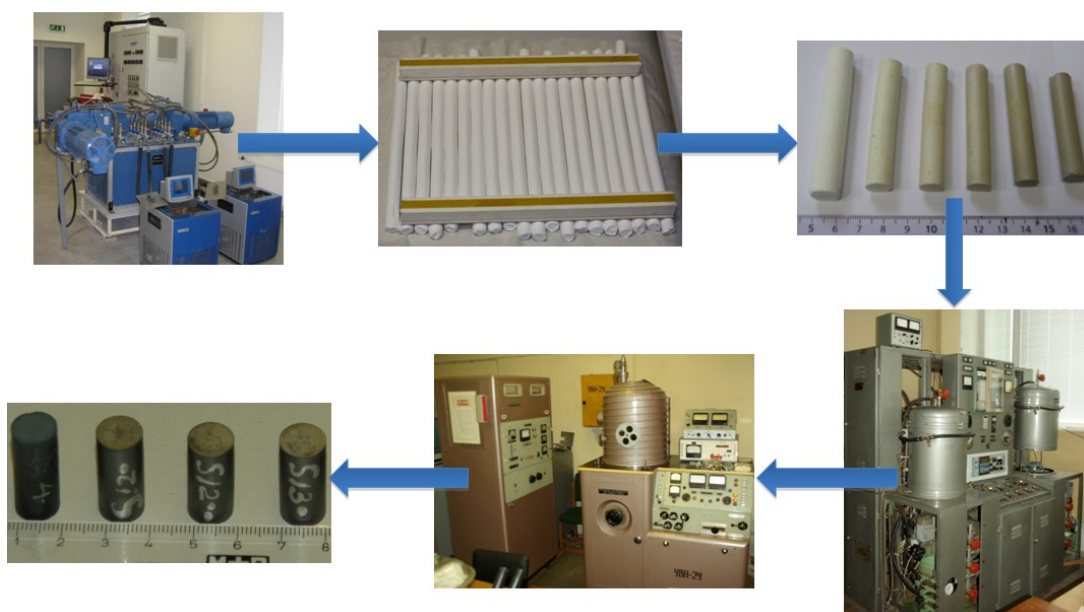
KERAMIKAS MASAS SASTĀVS

Komponente	Masas %
TiO <sub>2</sub> pulveris (anatāzs)	81 ± 3
Destilēts H <sub>2</sub> O	17 ± 2
Plastificējoša piedeva uz celulozes atvasinājumu bāzes	0,2 ± 0,05
Eļļa keramiskajām masām	1,8 ± 0,1

### Žāvēšana

Ekstrudētos paraugus žāvēja 48 h 20° C temperatūrā, gaisa relatīvais mitrums 50 – 60%. Paraugu dilatometriskās īpašības temperatūru intervālā no 20 līdz 1450° C noteica ar augsttemperatūras mikroskopu (ATM) – *Hesse Instruments Heating Microscope - EM 201 (HT-16 (1600/80))*. Temperatūras celšanas ātrums 15° C/min.

### Termiskā apstrāde



2.2. att. Darba gaita un iekārtas

Izzāvētos paraugus stienīšu formā termiski apstrādāja gaisa vidē 1100, 1175, 1250, 1300 un 1350° C temperatūrā (karsēšanas ātrums 1° C/min, izturēšanas laiks 6 h, dzesēšanas ātrums 1° C/min).

Pēc tam tika veikta paraugu termiskā apstrāde augsta vakuuma apstākļos ( $2 \times 10^{-3}$  Pa) 1075° C temperatūrā (karsēšanas ātrums 5° C/min, izturēšanas laiks 3 h, dzesēšanas ātrums 6° C/min). Pēc termiskās apstrādes ērtākai mērījumu veikšanai paraugi sagriezti 20 mm garos cilindros. 2.2. att. ir parādītas izmantotās iekārtas un paraugu sagatavošanas process.

## **2.3. Elektrodu materiāla pētīšanas metodes**

### **2.3.1. Skenējošā elektronu mikroskopija**

Lai pētītu paraugus (elektrodus, uz elektrodu virsmas izveidojušās nogulsnes), tika veiktas analīzes, izmantojot skenējošo elektronu mikroskopiju (SEM) *MIRA/TESCAN*. Analizējamie paraugi tika appūsti ar zeltu, un analīzes tika veiktas augstā vakuumā. Graudu diametru mērīšanai tika izmantota SEM attēlu apstrādes programma *Vega TC*.

### **2.3.2. Stereomikroskopija**

Paraugu vizuālai novērtēšanai - virsmas pētīšanai tika izmantots stereomikroskops *Leica MZI6 A*, kas spēj palielināt attēlu 10-300 reizes. Ar optisko lēcu sistēmas palīdzību apgaismojot analizējamo paraugu sānu apgaismojuma režīmā, ko izmanto necaurspīdīgiem objektiem, tiek daudzkārt palielināts aplūkojamā parauga attēls. Attēls tika nofotografēts ar digitālo kameru un apstrādāts ar datorprogrammu „*Image Pro Plus 6.0*”.

### **2.3.3. Porainības un blīvuma noteikšana**

Iegūtajiem paraugiem noteica materiāla tilpuma blīvumu - attiecinot to pret TiO<sub>2</sub> anatāza vai rutila kristāliskās modifikācijas blīvumu, aprēķināja paraugu īpatnējo blīvumu  $\rho_{\text{tp}}$  (%). Izmantojot hidrostatiskās svēršanas metodi, eksperimentāli noteica kopējo porainību paraugiem, kas iegūti pie dažādām termiskās apstrādes temperatūrām. Attiecinot iegūtos lielumus pret termiski neapstrādāta materiāla porainību, aprēķināja paraugu atvērto porainību  $\epsilon$ .

### **2.3.4. Kristālisko fāžu analīze**

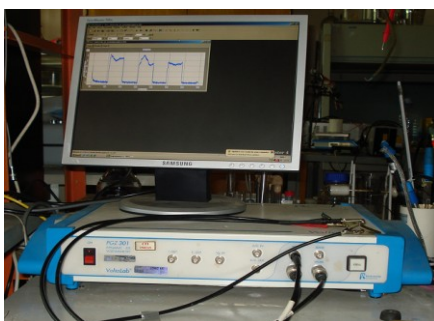
Parauga kristālisko fāžu analīzei izmantoja rentgenstaru difraktometru (XRD) *Pananalytical X'pert PRO* ar Cu katodlampas starojumu  $2\theta$  diapazonā no 10 līdz 70°.

### 2.3.5. Elementārsastāva analīzes

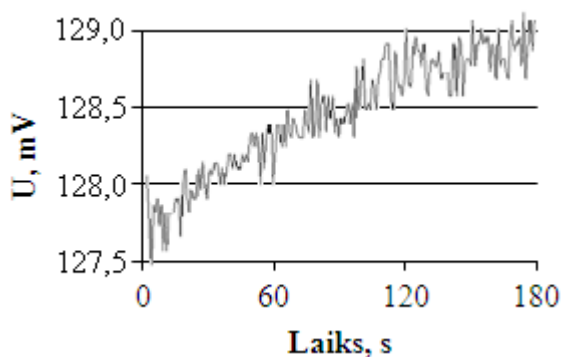
Lai pētītu paraugus (nogulsnes uz elektrodiem), tika veiktas elementārsastāva analīzes, izmantojot enerģijas dispersīvo X-staru spektroskopijas metodi un elektronu mikroskopu (SEM) *MIRA/TESCAN*.

### 2.3.6. Elektrodu potenciālu noteikšana un voltamperogrammu uzņemšana

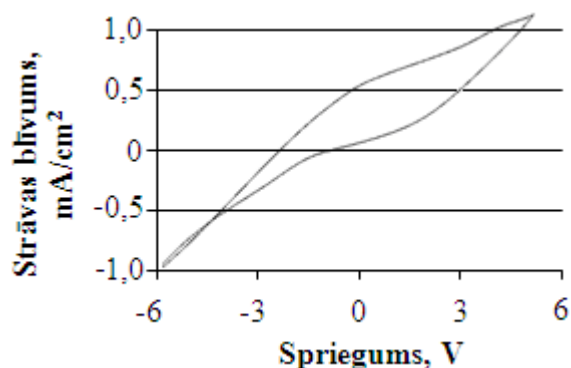
Ar radiometra „*VoltaLab*” *PGZ 301* palīdzību (2.3. att.) nosaka elektrodu potenciālus, iegremdējot stikla glāzē darba elektrodu, kas sastāv no  $\text{TiO}_{2-x}$ , Pt pretelektroda un references elektroda, kas dotajā gadījumā ir sudraba hlorīda elektrods. Stikla glāze ir piepildīta ar 1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vai 1 mmol/L KCl šķīdumu.



2.3. att. Radiometrs elektrodu potenciālu un voltamperogrammu uzņemšanai



2.4. att.  $\text{TiO}_{2-x}$  elektroda potenciāls 1 mmol/L KCl šķīdumā



2.5. att.  $\text{TiO}_{2-x}$  elektroda voltamperogramma 1 mmol/L KCl šķīdumā, spriegumu palielinot par 100 mV

$\text{TiO}_{2-x}$  elektrodiem potenciālu nosaka 3 minūšu laikā, kas ir pietiekams, lai elektroda potenciāls stabilizētos, 1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vai 1 mmol/L KCl šķīdumā [74] (skat. 2.4. att) un voltamperogrammas uzņem 1 h laikā (skat. 2.5. att).

Uzņemto voltamperogrammu līkņu apstrāde tika veikta, izmantojot programmatūru *Radiometer Analytical SAS, VolaMaster*, v. 5.6.0.

### 2.3.7. Elektriskās pretestības noteikšana

Paraugu elektriskā pretestība pēc termiskās apstrādes mērīta gaisa vidē ar Vitstona tiltu *MO-62* (precizitātes klase 0,1,  $R_{max}=106 \Omega$ ) vai terraommetru *E6 – 13A*.

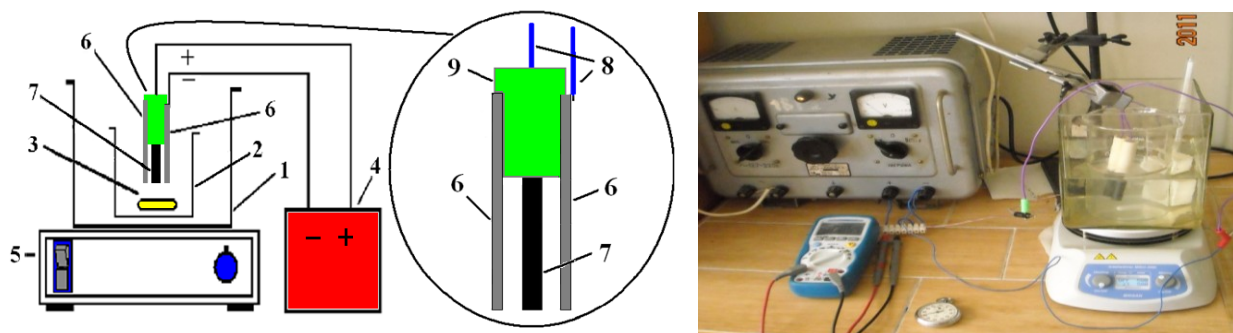
### 2.3.8. Elektrodu materiāla pārklāšana ar varu

Kvalitatīva elektriskā kontakta nodrošināšanai paraugu galus ar termiskās iztvaicēšanas metodi vakuuma iekārtā - vakuumsikatorā pārklāja ar varu, pirms tam tos attīrot mirdzizlādes plazmā ar 1,5 – 3,0 kV lielu spriegumu. Pārklāšanai ar varu izmantoja taisngriezi *HQ POWER PS 613* (0-30 V, 0-2,5 A).

## 2.4. Elektrolīzes eksperimentālās iekārtas

### 2.4.1. Elektrolīzes iekārta un elektrolīzes šūna ūdens apstrādei statiskā režīmā

Ūdens apstrāde ar elektrolīzes metodi statiskā režīmā notika pēc 2.6. un 2.7. att. parādītajām shēmām, kas atšķiras ar katoda elektroda materiālu.



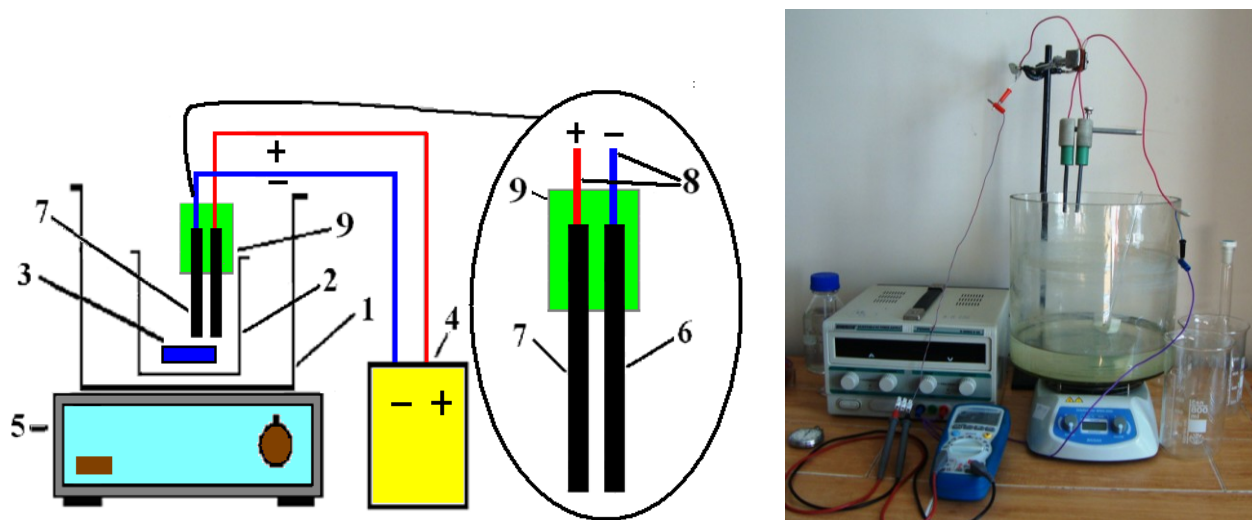
2.6. att. Eksperimentālas elektrolīzes iekārtas shēma un iekārta statiskā režīmā:

1 – termostats, 2 – elektrolīzes šūna, 3 – magnēts, 4 – līdzstrāvas avots ar kontrolējamu spriegumu un strāvas stiprumu, 5 – magnētiskais maisītājs, 6 – augsti leģēts nerūsējošā tērauda katods (AISI 304), 7 –  $TiO_{2-x}$  saturošas keramikas anods, 8 – elektrības vadi, 9 – epoksīda sveķi

Pirmajos pētījumos izmantoja nerūsējošā tērauda katodu un  $TiO_{2-x}$  keramikas anodu. Tālākos pētījumos tika konstatēts, ka, elektrolīzes procesā apstrādājot ūdeni, kas satur ūdens cietību veidojošos jonus, var veidoties nogulsnes uz katoda, kas ir hidroksīdi vai bāziskie sāļi. No nogulsnēm var atbrīvoties, veicot elektrodam pieslēgto strāvas polu maiņu, jo tad pie elektroda virsmas bāziskā vide nomainās uz skābu. Strāvas polu maiņa nosaka, ka arī katodam ir jābūt

izgatavotam no materiāla, kas, kļūstot par anodu ir izturīgs elektroķīmiskās oksidācijas procesā. Turpmākajos pētījumos gan katoda, gan anoda elektrods tika izgatavots no  $\text{TiO}_{2-x}$  keramikas.

Elektrolīzes šūnā (2), kas sastāv no 1 L stikla vārglāzes, ielēja 0,5 L apstrādājamā šķīduma un ievietoja katoda un anoda elektrodus (6, 7). Šķīdumu intensīvi maisīja ar magnētu (3), izmantojot regulējamu magnētisko maisītāju *MSH-300 BioSan* (250 līdz 1250 apgr./min, temperatūra  $+30^{\circ}\text{C}$  līdz  $+330^{\circ}\text{C}$ ) (5) un termostatēja, ievieojot elektrolīzes šūnu termostatā (1). Strāvas padevi nodrošināja no līdzstrāvas avotu *HQ Power PS5005* (0 – 50 V DC, 0–5 A) (4).



2.7. att. Eksperimentālas elektrolīzes iekārtas shēma un iekārta ar  $\text{TiO}_{2-x}$  keramikas katodu un anodu statiskā režīmā: 1 – termostats, 2 – elektrolīzes šūna, 3 – magnēts, 4 – līdzstrāvas avots ar kontrolējamu spriegumu un strāvas stiprumu, 5 – magnētiskais maisītājs, 6, 7 –  $\text{TiO}_{2-x}$  saturošas keramikas elektrodi, 8 – elektrības vadi, 9 – epoksīda sveķi

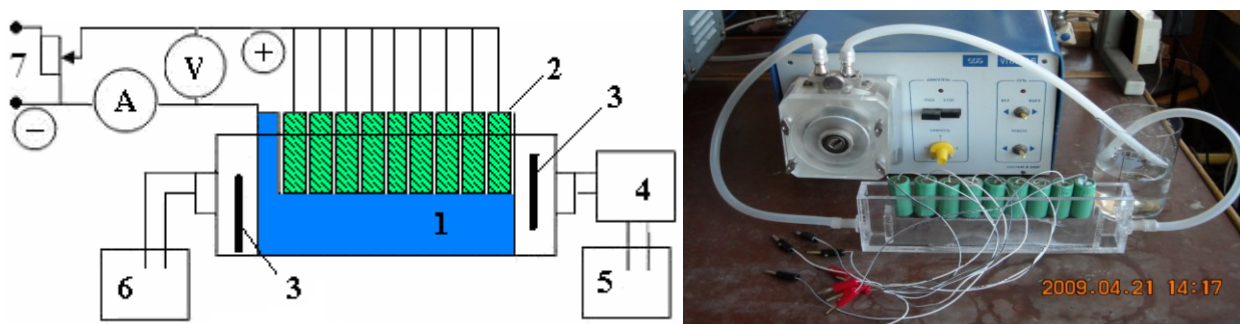
Pirms un pēc apstrādes elektrolīzes šūnā pētāmajam šķīdumam noteica pH, šķīduma oksidēšanās – reducēšanas potenciālu (ORP), īpatnējo elektrovadītspēju, hlora daudzumu.

Šķīduma elektrovadītspējas mērīšanai tika izmantots konduktometrs – testeris *DIST3, Hanna Instruments* (mērīšanas diapazons 1-1999  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , precizitāte  $\pm 1 \mu\text{S}/\text{cm}$ ). Lai noteiktu pH izmaiņas šķīdumam, tika izmantots *inoLab pH Level 1* pH-metrs precīziem mērījumiem, paredzēts pH mērīšanai diapazonā no -2,00 līdz +16,00. Ja šķīduma temperatūra ir no  $+15^{\circ}\text{C}$  līdz  $+35^{\circ}\text{C}$ , pH-metra precizitāte ir  $\pm 0,005$ . Oksidēšanās-reducēšanās potenciālu (ORP) pētāmajam paraugam noteica, izmantojot pH/ORP-metru *PH-013, Pacific Aquatech* (0 mV līdz  $\pm 1999$  mV, precizitāte  $\pm 1$  mV).

Strāvas stiprumu, kas pielikts elektrolīzes šūnai, noteica ar augstas precizitātes multimetru *DVM 1500 Velleman*. Spriegumu, kas pielikts elektrolīzes šūnai, noteica ar augstas precizitātes multimetru *3360 DMM Peak Tech*.

#### 2.4.2. Elektrolīzes iekārta ūdens apstrādei dinamiskā režīmā

Ūdens apstrāde ar elektrolīzes metodi dinamiskā režīmā notika pēc 2.8. un 2.9. att. parādītajām shēmām, kas atšķiras ar katoda elektroda materiālu - līdzīgi kā statiskā režīmā.

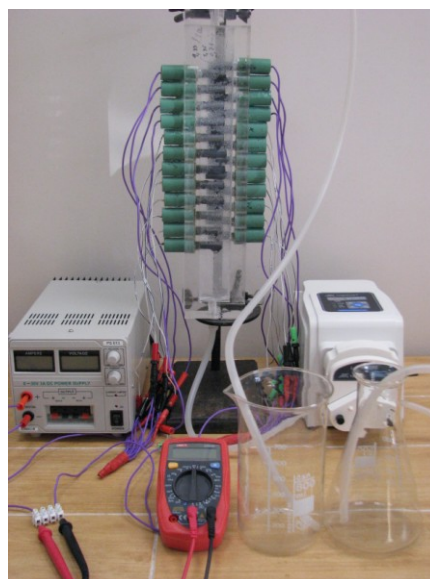
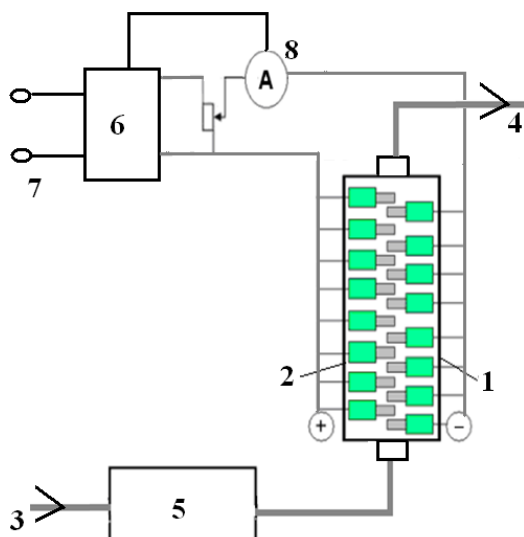


2.8. att. Eksperimentālas elektrolīzes iekārtas shēma un iekārta dinamiskajā režīmā:

- 1 – nerūsējoša tērauda katods, 2 –  $\text{TiO}_{2-x}$  saturošas keramikas anodi, 3 – starpsienas, 4 – sūknis, 5 – trauks ar pētāmo šķīdumu, 6 – trauks ar elektrolizēto šķīdumu, 7 – līdzstrāvas avots ar kontrolējamu spriegumu un strāvas stiprumu

Ūdens elektrolīzi pēc 2.8. att. parādītās shēmas veica speciāli izveidotā elektrolīzes šūnā, kas paredzēta ūdens apstrādei dinamiskos apstākļos. Elektrolīzes šūnā izmantoti 9  $\text{Ti}_n\text{O}_{(2n-1)}$  keramikas elektrodu anodi (2) stienīšu formā, kur viena elektroda laukums ir  $12,4 \text{ cm}^2$  (kopējais elektrodu laukums  $111,6 \text{ cm}^2$ ). Katods tika izgatavots no augsti leģēta tērauda (AISI 304) ar virsmas laukumu  $190 \text{ cm}^2$ . Strādājošo elektrodu skaitu, caur kuriem plūst strāva, varēja variēt no 2 līdz 9 (palielinot elektrodu skaitu par vienu). Elektrolīzes šūnā pētāmais šķīdums (5) tika sūknēts ar peristaltikas sūkni *LongerPump® YZ1515x* (4), plūsmas režīmu uzstādot ar hronometra *DT-1/LAS* un mērcilindra palīdzību. Pēc elektrolīzes šūnas apstrādātais šķīdums tika uzkrāts traukā (6). Pirms un pēc apstrādes elektrolīzes šūnā pētāmajam šķīdumam noteica pH, ORP (oksidēšanās – reducēšanas potenciālu), elektrovadītspēju, hlora daudzumu.

Elektrodiem pieliktās strāvas stiprumu kontrolēja ar līdzstrāvas avotu *HQ Power PS5005* (0–50 V DC, 0–5 A) (7), kas nodrošina nemainīgas strāvas stipruma vērtības pie mainīga strāvas sprieguma.



2.9. att. Eksperimentālas elektrolīzes iekārtas shēma un iekārta ar  $\text{TiO}_{2-x}$  keramikas katodu un anodu dinamiskajā režīmā: 1 – organiskā stikla korpuss, 2 –  $\text{TiO}_{2-x}$  saturošas keramikas elektrodi, 3 – trauks ar pētāmo šķīdumu, 4 – apstrādātais šķīdums, 5 – sūkņis, 6 – līdzstrāvas avots, 7 – tīkla spriegums, 8 - ampermetrs

Ūdens elektrolīzi pēc 2.9. att. parādītās shēmas veica speciāli izveidotā elektrolīzes šūnā (1) ūdens apstrādei dinamiskos apstākļos. Elektrolīzes šūnā izmantoti 24  $\text{Ti}_n\text{O}_{(2n-1)}$  keramikas elektrodi (2) stienīšu formā, kur viena elektroda laukums ir  $12,4 \text{ cm}^2$  (kopējais elektrodu laukums  $297,6 \text{ cm}^2$ ). Strādājošo elektrodu skaitu, caur kuriem plūst strāva, varēja variēt no 2 līdz 24 (palielinot elektrodu skaitu par vienu). Elektrolīzes šūnā pētāmais šķīdums (3) tika sūknēts ar peristaltikas sūkņa *LongerPump® YZ1515x* (5) palīdzību no apakšas uz augšu, lai elektrolīzes šūnā neuzkrātos uz elektrodiem izdalījušās gāzes. Plūsmas režīmu uzstādīja ar hronometra *DT-I/LAS* un mērcilindra palīdzību. Pirms un pēc apstrādes elektrolīzes šūnā pētāmajam šķīdumam noteica pH, ORP (oksidēšanās – reducēšanas potenciālu), elektrovadītspēju, hlora daudzumu. Elektrodiem pieliktās strāvas stiprumu kontrolēja ar līdzstrāvas avotu *HQ Power PS5005* (0–50 V DC, 0–5 A) (6), kas ir pieslēgts tīkla spriegumam (7) un nodrošina nemainīgas strāvas stipruma vērtības pie mainīga strāvas sprieguma vērtības.

Elektrolīzes procesa un šķīduma parametru noteikšanu veic tāpat, kā aprakstīts 2.4.1 sadaļā.

### 2.4.3. Elektrolīzes iekārta elektrolīzes procesa pētījumiem cietam ūdenim, izmantojot titāna oksīda keramikas elektrodus

Ūdens elektrolīzi pēc 2.10. att. parādītās shēmas veica speciāli izveidotā elektrolīzes šūnā, kas paredzēta ūdens apstrādei statiskos un dinamiskos apstākļos. Elektrolīzes šūnu (2), kas sastāv no 1 L plastmasas vārglāzes, uzpildīja ar 0,5 L apstrādājamā šķīduma (11) un ievietoja elektrodus, kas sastāv no  $TiO_{2-x}$  saturošas keramikas anoda un katoda (7). Šķīdumu maisīja ar lāpstīņveida maisītāju (3), izmantojot regulējamu mehānisko maisītāju *MM-1000 BioSan* (40 līdz 1000 apgr./min) un termostatēja, ievietojot elektrolīzes šūnu termostatā (1). Strāvas padevi nodrošināja no līdzstrāvas avota *HQ Power PS5005* (0 – 50 V DC, 0–5 A) (4). Eksperimentos, kuros nepieciešams panākt nemainīgu šķīduma sastāvu caur elektrolīzes šūnu ar peristaltikas sūkņa *LongerPump® YZ1515x* (5) palīdzību, no apakšas uz augšu pastāvīgi sūknē cauri pētāmo šķīdumu (11) ar ātrumu 300 mL/min. Elektrolizējamā ūdens plūsmas režīmu modelēja traukā ar maisītāju (3); mainot maisītāja apgriezienu skaitu, noteica bezdimensionālo centrālās Reynoldsa kritēriju:

$$Re_c = \frac{n \cdot \rho \cdot d^2}{\mu}, \text{ kur} \quad (2.1)$$

n – apgriezienu skaits,  $s^{-1}$ ;

$\rho$  – ūdens blīvums  $kg/m^3$ ;

d - maisītāja diametrs, m;

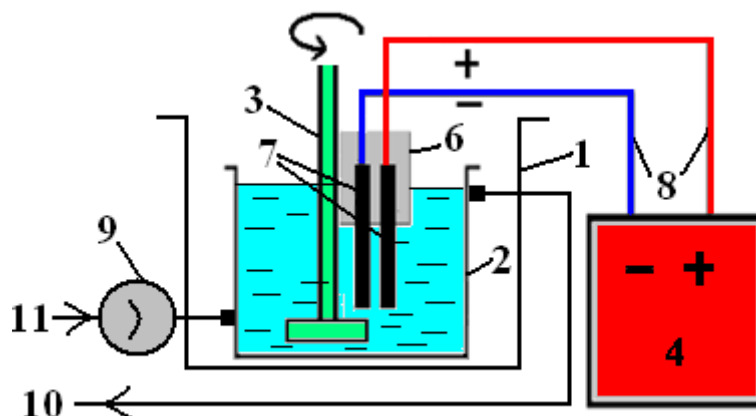
$\mu$  - ūdens viskozitāte, Pa·s.

Pirms un pēc apstrādes elektrolīzes šūnā pētāmajam šķīdumam (11 un 10) noteica pH, ORP (oksidēšanās – reducēšanas potenciālu), elektrovadītspēju, hlora daudzumu.

Šķīduma elektrovadītspējas mērīšanai tika izmantots konduktometrs – testeris *DIST3, Hanna Instruments* (mērīšanas diapazons 1-1999  $\mu S/cm$ , precizitāte  $\pm 1 \mu S/cm$ ). Lai noteiktu pH izmaiņas šķīdumam, tika izmantots *inoLab pH Level 1* pH-metrs precīziem mērījumiem, paredzēts pH mērīšanai diapazonā no -2,00 līdz +16,00. Ja šķīduma temperatūra ir no  $+15^\circ C$  līdz  $+35^\circ C$ , pH-metra precizitāte ir  $\pm 0,005$ . ORP pētāmajam paraugam noteica, izmantojot pH/ORP-metru *PH-013, Pacific Aquatech* (0 mV līdz  $\pm 1999$  mV, precizitāte  $\pm 1$  mV).

Strāvas stiprumu, kas pielikts elektrolīzes šūnai, noteica, elektriskajā ķēdē virknes slēgumā ieslēdzot ampērmetru. Kā ampērmetrs tika izmantots augstas precizitātes multimetrs *DVM 1500 Velleman*. Spriegumu, kas pielikts elektrolīzes šūnai, nosaka, elektriskajā ķēdē

paralēlā slēgumā šūnai pieslēdzot voltmetru. Kā voltmetrs tika izmantots augstas precizitātes digitālais multimetrs 3360 DMM Peak Tech.



2.10. att. Eksperimentālās iekārtas shēma: 1 – termostats, 2 – trauks ar elektrolizēto šķīdumu, 3 – maisītājs, 4 – līdzstrāvas avots, 5 – sildītājs, 6 – epoksīda sveķi, 7 – titāna oksīda keramikas elektrods, 8 – strāvas vadi, 9 – peristaltikas sūknis, 10 – pētāmā šķīduma ieplūde, 11- pētāmā šķīduma izplūde

## 2.5. Elektrolīzes šūnas tehnoloģisko procesu pētīšanas metodes

### 2.5.1. Elektrolīzes šūnas pretestības aprēķināšana

Šūnas pretestību noteica dinamiskā režīmā (skat. 2.4.2 sadaļu), izmantojot 1 mmol/L  $K_2SO_4$  un KCl šķīdumus, un nosakot elektrolīzes šūnā esošo strāvas spriegumu pie konstanta strāvas stipruma. Kopējo šūnas pretestību izsaka pēc Oma likuma (2.2) [55]:

$$R = \frac{U}{I}, \text{ kur} \quad (2.2)$$

R – šūnas pretestība,  $\Omega$ ;

U – strāvas spriegums, V;

I – pieliktās strāvas stiprums, A.

### 2.5.2. Elektrolīzes procesa darba un īpatnējā darba aprēķināšana

Strāvas darbu var aprēķināt pēc vienādojuma (2.3), savukārt īpatnējo darbu aprēķina, strāvas darbu izdalot ar hlora masu (2.4) [55]:

$$A = I \cdot U \cdot \tau \quad (2.3)$$

$$A_{ip.} = \frac{I \cdot U \cdot \tau}{m}, \text{ kur} \quad (2.4)$$

A – strāvas darbs, J;

$A_{ip.}$  – īpatnējais strāvas darbs, J/mg;

$\tau$  – patērētais laiks, s;

m – izdalītā hlora masa, mg.

Teorētiskā izdalītā hlora masa ir aprēķināma pēc vienādojuma (2.5) [55]:

$$m_t = \frac{M \cdot I \cdot \tau}{z \cdot F}, \text{ kur} \quad (2.5)$$

$m_t$  – elektroda izdalītā hlora masa, mg;

M – izdalījušās vielas molmasa, g/mol;

z – nepieciešamo elektronu skaits vielas vienas formulvienības izdalīšanai;

F – Faradeja konstante ( $F = 96484,56 \text{ C/mol}$ ).

## **2.6. Elektrolīzes procesā izmantotā un apstrādātā šķīduma pētīšanas metodes**

### **2.6.1. Modeļšķīdumu pagatavošana**

Tā kā dabas ūdeņi ir dažāda sastāva, pētījumos tika izmantoti modelšķīdumi, lai nodrošinātu eksperimentu atkārtojamību. Sākotnēji pagatavoja augstākas koncentrācijas darba šķīdumu, un eksperimentos nepieciešamos šķīdumus pagatavoja no darba šķīdumiem, atšķaidot tos līdz nepieciešamajai koncentrācijai.

### **2.6.2. Hlora noteikšana**

Hlora noteikšana ūdenī titrimetriski tika veikta pēc standarta LVS EN ISO 7393-1:2001 „Water quality - Determination of free chlorine and total chlorine - Part 1: Titrimetric method using N,N-diethyl-1,4-phenylenediamine” [93, 94].

Hlora noteikšana, jodometriski titrējot, tika veikta pēc standarta LVS EN ISO 7393-3:2000 „Ūdens kvalitāte. Brīvā un kopējā hlora noteikšana. 3. daļa: Jodometriskās titrēšanas metode kopējā hlora noteikšanai [95, 96].

### **2.6.3. Summārā kalcija un magnija satura noteikšana**

Summārā kalcija un magnija satura noteikšana ūdenī titrimetriski tika veikta pēc standarta LVS ISO 6059:1984 „Ūdens kvalitāte - Summārā kalcija un magnija satura noteikšana - EDTA titrimetriskā metode” [97].

### **2.6.4. Permanganāta indeksa noteikšana**

Permanganāta indeksu ūdenim noteica pēc standarta LVS EN ISO 8467:2000 L/A, „Ūdens kvalitāte - Permanganāta indeksa noteikšana” [98].

### **2.6.5. Sārmainības noteikšana**

Ūdens sārmainības noteikšana tika veikta pēc standarta LVS EN ISO 9963-1995 “Ūdens kvalitāte. Sārmainības noteikšana. 1.daļa: Kopējās un kompozītās sārmainības noteikšana” [99].

### **2.6.6. Dzelzs noteikšana**

Dzelzs noteikšana ūdenī tika veikta spektrometriski pēc standarta LVS ISO 6332:2000 „Ūdens kvalitāte - Dzelzs noteikšana - Spektrometriskā metode, lietojot 1,10-fenantrolīnu” [100].

### **2.6.7. Eksperimentālo datu apstrāde un matemātisko sakarību iegūšana**

Iegūtie eksperimentālie dati tika apstrādāti, izmantojot programmu *Systat Software Inc. TableCurve 3D*, versiju 4.0.

## **2.7. Mikrobioloģiskās pētīšanas metodes**

### **2.7.1. Sterilizācijas veikšana**

Trauku, filtrējošā materiāla un destilētā ūdens sterilizācijai tika izmantots autoklāvs *BK-30*. Karsēšana noritēja pie 122° C (virsspiediens 1 atm) 45 minūtes.

### **2.7.2. Elektrolīzes dezinfekcijas efektivitātes novērtēšana**

Lai novērtētu elektrolīzes procesa dezinficējošo efektu un tā ietekmi uz mikroorganismu vairošanās intensitāti ūdenī, tika izveidota modeļsistēma (barotne), kurā radīti apstākļi mikroorganismu attīstībai. Vispirms tika pagatavots koncentrēts barības vielu šķīdums destilētā ūdenī, ar sastāvu: 4,55 g/L (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,2 g/L KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 0,1 g/L MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 0,1 g/L CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, 0,1 g/L NaCl, 2,27 g/L CH<sub>3</sub>COONa·3H<sub>2</sub>O [101]. Modeļsistēmu ieguva, koncentrātu atšķaidot attiecībā 1:30:10 ar destilētu un nesterilizētu ūdensvada ūdeni, un pievienojot 1 mmol/L dažādus kālija sāļus ar atšķirīgiem anjoniem (KCl, KBr, KI, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

### Paraugu sagatavošana un apstrādāšana

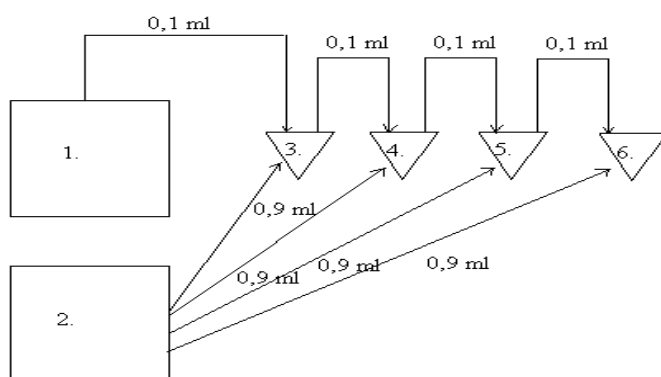
Modeļšķīdumu 0,5 L daudzumā ar halogēnu joniem un krāna ūdenī mītošajām baktērijām izmantoja elektrolīzes eksperimentos. Pagatavotajos šķīdumos  $\text{Cl}^-$  vai  $\text{SO}_4^{2-}$  jonu augstākā koncentrācija nepārsniedza dzeramajā ūdenī atļauto daudzumu [15, 16]. Visi paraugi tika sagatavoti atkārtoti trīs eksperimentiem. Eksperimenti tika veikti vārglāzē, intensīvi maisot.

Dezinfekcijas eksperimenti tika veikti iekārtā, kas aprakstīta 2.4.1. sadaļā (2.6. att.).

Standartā elektrolīzes procesu veic 0,5 L šķīdumā, 15 minūtes intensīvi maisot pie strāvas stipruma 0,1 A, temperatūra  $23 \pm 2^\circ \text{C}$ ,  $\text{pH}=7$ . Daži no kontroles paraugiem netika apstrādāti. Pēc elektroķīmiskās apstrādes paraugi ar aptuveno tilpumu 100 ml tika savākti sterilās pudelēs tālākām analīzēm. Eksperiments tika atkārtots trīs reizes.

### Mikroorganismu attīstības intensitātes izmaiņas noteikšana pēc baktēriju koloniju veidojošo vienību skaita

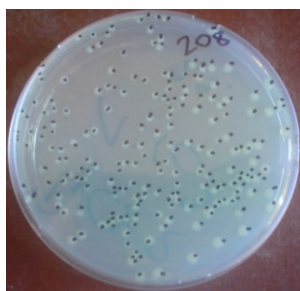
Baktēriju skaitu noteica pēc baktēriju koloniju veidojošo vienību (KVV) skaita [102]. Tika ņemti paraugi ar tilpumu 0,1 ml. Paraugi tika atšķaidīti ar autoklāvā sterilizētu destilētu ūdeni, lai iegūtu desmitkārtīgu atšķaidījumu. Pēc tam tika iegūti  $1:10^2$ ,  $1:10^3$ ,  $1:10^4$  un  $1:10^5$  paraugu atšķaidījumi (2.11. att.).



2.11. att. Paraugu sagatavošana: 1 – paraugs, 2 – autoklāvēts ūdens, 3 – 1:10 atšķaidījums, 4 – 1:100 atšķaidījums, 5 – 1:1000 atšķaidījums, 6 – 1:10000 atšķaidījums

Viena parauga atšķaidījumu sērija tika veikta trīs atkārtojumos. Baktēriju audzēšanai tika izmantota R2A tipa barotne [102] (2.2. tab.). Barotne tika ielieta sterilās Petri platēs un atstāta uz 2 dienām. Pēc tam pa 0,1 ml parauga no dažādiem atšķaidījumiem tika uznesti uz platēm ar barotnēm un ar špateli izkliedēti. Plātes tika inkubētas 48-96 h  $20 \pm 2^\circ \text{C}$  temperatūrā, pēc tam uzskaitot baktēriju kolonijas, un skaitot tikai tos atšķaidījumus, kuros ir 25 – 250 kolonijas. Tika saskaitītas kolonijas veidojošās vienības (KVV) katrai platei un izrēķināts KVV vidējais lielums

katram atšķaidījumam. Pareizinot šo skaitli ar atšķaidījumiem, tika iegūts KVV skaits 1 ml parauga (2.12. att.).



2.12. att. Baktēriju kolonijas uz R2A barotnes

2.2. tabula

R2A barotne [102]

Sastāvdaļa	Koncentrācija (g/L)
Rauga ekstrakts	0,5
Proteāzes peptons	0,5
Kamazino skābes	0,5
Glikoze	0,5
Šķīstoša ciete	0,5
Kālija hidrogēnortofosfāts	0,3
Magnija sulfāts	0,05
Nātrija piruvāts	0,3

### 2.7.3. Baktērija *Pseudomonas fluorescens*

#### Šūnu suspensiju pagatavošana

Uz R2A agara (LAB M, UK)  $22 \pm 0.5^\circ \text{C}$  temperatūrā līdz 2 dienu vecumam izaudzētās šūnas *Pseudomonas fluorescens* MSCL 629 mazgā ar centrifugēšanu (2000 g, 2 min) un atkārtoti suspendē mazos daudzumos destilētā ūdenī. Pagatavoto suspensiju izmanto tajā pašā dienā.

#### Paraugu sagatavošana un apstrādāšana

Ūdens paraugus ar halogēnu joniem un *P. fluorescens* sagatavoja, šūnas pievienojot 0,5 L sterilam destilētam ūdenim, kas saturēja KCl, KBr, KI vai  $\text{K}_2\text{SO}_4$  robežās no 0 – 250 mg/L. Pagatavotajos šķīdumos  $\text{Cl}^-$  vai  $\text{SO}_4^{2-}$  jonu augstākā koncentrācija nepārsniedza dzeramajā ūdenī atļauto daudzumu [15, 16]. Visi paraugi tika sagatavoti atkārtoti trīs eksperimentiem. Eksperimenti tika veikti vārglāzē, intensīvi maisot, iekārtā, kas aprakstīta 2.4.1. sadaļā (2.6. att.).

Elektrolīzes procesu un mikroorganismu attīstības intensitātes izmaiņas noteikšanu veic tāpat, kā aprakstīts 2.7.2. sadaļā.

#### 2.7.4. Baktērija *Escherichia coli*

Mūsdienās *E. coli* baktērija ir atzīta par labāko fekālā piesārņojuma indikatoru. Fekālā piesārņojuma klātbūtne ir svarīgs rādītājs dzeramā ūdens kvalitātes novērtēšanā, taču, lai fekālo piesārņojumu noteiktu dzeramā ūdens paraugos, jāpārbauda *E. coli* baktēriju klātbūtne tajos. *E. coli* baktēriju noteikšanai un uzskaitīšanai dzeramā ūdens paraugos lielākoties izmanto standarta metodi - kultivēšanu. [102].

##### Kultivēšana

*E. coli* kultivēšanas metode pamatojas uz baktēriju spēju augt speciālās mikrobioloģiskajās barotnēs (cietās vai šķidrās). Metodes vispārīgais princips ir dzeramā ūdens parauga noteikta tilpuma (0,1 mL) inokulēšana barotnē, lai inkubēšanas laikā (24 stundas 37° C temperatūrā) *E. coli* baktērijas sāktu vairoties, veidojot uz cietās barotnes vizuāli redzamu koloniju (2.13. att.) vai izmainītu šķidrās barotnes izskatu. Dzeramā ūdens analīzēm izmanto arī membrānu filtrēšanu. Ņemot vērā testējamā dzeramā ūdens parauga tilpumu un izveidojušos koloniju skaitu uz platēm, rezultātu izsaka kā koloniju veidojošo vienību (KVV) skaitu dotajā parauga tilpumā, parasti 100 mL vai 1 mL [102].



2.13. att. Cietā barotnē inokulēts *E. coli* paraugs

##### Šūnu suspensiju pagatavošana

*Escherichia coli* ATCC®25922™ šūnas, audzētas R2A agarā (Scharlau, Spānija), tika inokulētas sterilā *Luria-Bertrani* (LB) barotnē (triptons 10 g/l, rauga ekstrakts 5 g/l, NaCl 10 g/l) un inkubētas vienu nakti pie 37° C, paraugus vienmērīgi kratot (150 apgr./min) mēģeņu kratītājā *Sankine, Santaks*, 0-4000 apgr./min.

Pēc tam paraugi tika centrifugēti 2 minūtes (6000 apgr./min, 2000 g), tad mazgāti ar sterilu fosfāta buferšķīdumu ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  7 mM, 3 mM  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , 130 mM NaCl, pH 7,2) un suspendēti sterilā destilētā ūdenī.

Lai noteiktu šūnu skaitu suspensijā, neliels daudzums suspensijas (0,1-1  $\mu\text{L}$ ) tika filtrēts caur filtru (diametrs 25 mm, poru izmērs 0,2 mikrometri, *Anodisc, Whatmann*) un fiksēts ar 3-4% formaldehīda šķīdumu 15 minūtes, pēc tam nomazgāts ar sterilu destilētu ūdeni, tad, izmantojot gaisa plūsmu, žāvēts un 5 minūtes apstrādāts ar 10 g/ml DAPI (4,6-diamidino-2-fenilindols, *Merck*). Šūnu koncentrācija suspensijā tika noteikta, izmantojot epifluorescences mikroskopu un skaitot 20 brīvi izvēlētus mikroskopa redzes laukus (ex: 340/380 nm; Em:>425 nm, dihromātisks spogulis 565 nm, *Leica DM, LB*).

### **Paraugu sagatavošana un apstrādāšana**

Pie 0,5 L sterila sintētiska *E. coli* nesaturoša ūdens ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  0,039 M, 0,061 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , dažādas koncentrācijas  $\text{SO}_4^{2-}$  vai  $\text{Cl}^-$  joni, pH~7) tika pievienotas *E. coli* šūnas ar galējo koncentrāciju  $1.1 \times 10^6$  *E. coli*/ml. Šķīdumi tika izvēlēti tā, lai maksimālā hlorīda jonu koncentrācija ūdenī nepārsniegtu to maksimālo pieļaujamo koncentrāciju dzeramajā ūdenī.

Visi paraugi tika sagatavoti atkārtoti trīs eksperimentiem. Eksperimenti tika veikti iekārtās, kas aprakstītas 2.4. sadaļā. Pēc elektroķīmiskās apstrādes paraugi ar aptuveno tilpumu 100 ml tika savākti sterilās pudelēs tālākai apstrādei. Paraugi, kuros novērota hlora veidošanās, tika nekavējoties apstrādāti ar 0,02 M nātrija tiosulfāta šķīdumu un analizēti ar DPD kolorimetrisko metodi [94], lai noteiktu kopējo izdalītā hlora koncentrāciju. Visi eksperimenti tika atkārtoti trīs reizes.

### **Metaboliskās aktivitātes noteikšana (CTC metode)**

CTC (5-ciān-2,3-ditoliltetrazolija hlorīds) tiek izmantots, lai novērtētu *E. coli* metabolisko (elpošanas) aktivitāti ūdens paraugos [103]. CTC metode pamatojas uz mikroorganismu spēju veidot sarkanus fluorescējošus kristālus šūnās (2.14. att.). Paraugi tiek inkubēti barotnē, kur tiek pievienots CTC reaģents, rezultātā, ar mikroskopa palīdzību šūnas ar sarkano kristālu tiek identificētas kā metaboliski aktīvas, bet šūnas bez sarkaniem kristāliem - kā mirušas [104].



2.14. att. Dzīvotspējīgas *E. coli* (lietojot CTC reaģentu)

CTC metode ir labs līdzeklis, lai noteiktu šūnu metabolisko aktivitāti, jo tā precīzi novērtē mikroorganismu fizioloģiskā stāvokļa izmaiņšanos [104].

Katru paraugu inkubē ar CTC (5-ciān-2,3-ditoliltetrazolija hlorīds, *Fluka, BioChemika*) [104]. Pie 0.1 ml parauga pievieno 0.01 ml 10 reizes koncentrētu LB barotni un 0,011 ml CTC ar galējo koncentrāciju 4 mM. Maisījums tika nepārtraukti maisīts 2 h tumsā, istabas temperatūrā (apmēram 20° C). Pēc inkubēšanas paraugi tika filtrēti caur filtru (diametrs 25 mm, poru izmērs 0,2 mikroni), žāvēti un 15 minūtes fiksēti ar 3-4% formaldehīdu, mazgāti ar sterilu destilētu ūdeni un krāsoti ar 10 g/ml DAPI. Aktīvi elpojošo un neelpojošo šūnu skaitu noteica ar epifluorescences mikroskopu (*Leica DMLB*), kas ir aprīkots ar 50 W barošānu, dzīvsudraba lampu, filtru komplektiem DAPI (ex: 340/380 nm; EM:> 425 nm), fluorescentiem kristāliem (ex: 545 ± 30 nm; Em 610 ± 37, vai tāds pats kanāls kā DAPI, lai izvairītos no ārpusšūnu fluorescējošo vienību uzskaitīšanas) un kameru (*CoolSNAP Pro, Media Cybernetics, Inc, ASV*). Attēlu apstrādei tika izmantota *Image Pro Plus v. 4.5.1.* programmatūra (*Media Cybernetic Inc., Silver Spring, MD*). Dati tika iegūti, ar mikroskopa palīdzību tieši skaitot procesā iekrāsotās mikroorganismu šūnas 20 brīvi izvēlētos laukumos katrā paraugā.

#### **Dalīties spējīgo baktēriju noteikšana**

Šūnu spēju dalīties noteica pēc modificētās DVC metodes [103], kopā ar DAPI (4',6-diamidino-2-fenilindola dihidrohlorīda hidrāta) iekrāsošanu, lai noteiktu kopējo baktēriju skaitu. Pie parauga tika pievienots vienlīdzīgs daudzums TSB (triptona sojas buljons, *Oxoid Ltd., AK*) un 10 µg/ml nalidiksīnskābes. Paraugi tika inkubēti 6 h 30° C temperatūrā, orbitālajā kratītājā pie 250 apgr./min (*Biosan, Latvija*). Pēc inkubēšanas paraugi tika filtrēti caur filtru (diametrs 25 mm, poru izmērs 0,2 mikrometri, *Anodisc, Vatmans plc.*) un mazgāti ar lielu daudzumu sterila destilēta ūdens. Tad paraugi 15 minūtes tika fiksēti ar 3-4% formaldehīdu, mazgāti ar sterilu destilētu

ūdeni un 10 minūtes iekrāsoti ar 10 µg/ml DAPI. Pēc tam paraugi tika mazgāti ar sterilu destilētu ūdeni un žāvēti. Šūnu koncentrācija suspensijā tika noteikta, izmantojot epifluorescences mikroskopu (340/380 nm; Em>425 nm, dihromātisks spogulis 565 nm, *Leica DM, LB*). Par DVC pozitīvām tika uzskatītas tās šūnas, kuras bija  $\geq 1,5$  reizes garākas par vidējo šūnas garumu kontroles (tikai ar DAPI iekrāsotos) paraugos.

Lai kontrolētu paraugu kvalitāti, izlases paraugiem pēc DVC tika veikta fluorescentā *in situ* hibridizācija. Pēc fiksēšanas ar 3-4% formaldehīdu, skalošanas un žāvēšanas, paraugam tika uznesti 20 – 30 µL PNA hibridizācijas maisījuma, kas sastāv no hibridizācijas buferšķīduma (50 mM Tris-HCl, 10% w/v 50% dekstrāna sulfāts, 0.1 mM NaCl, 30% v/v formamīds, 30% v/v tetra-nātrija pirofosfāts, 0.2% w/v polivinilpirolidons, 0.2% w/v Ficoll 400, 5 mM Na<sub>2</sub>EDTA, 0.1% v/v Triton X-100) un 200 nm fluorescentās *ECOLIFILM* zondes (TCA ATG AGC AAA GGT marķēta ar CY3 (ex: 550, Em: 570) un pārklāts ar segstikliņu. Paraugi tika inkubēti noslēgtā, mitrā traukā 1 h 57° C temperatūrā. Pēc hibridizācijas paraugi tika mazgāti ar ~100 ml sterila destilēta ūdens un žāvēti. Izmantojot epifluorescences mikroskopu, (*ECOLIFILM* zonde, šaurais diapazons ar Y3 filtru, Ex: 535 ± 25 nm, Em 610 ± 37 nm, dihromātisks spogulis 565 nm), tika konstatēta *E. coli* klātbūtne. Iegūto attēlu apstrādei tika izmantota *Image Pro Plus v. 4.5.1.* programmatūra.

### **Tiešās dzīvotspējas uzskaitīšanas metode**

Tiešās dzīvotspējas uzskaitīšanas (DVC) metode pamatojas uz mikroorganismu spēju pagarināties speciālās mikrobioloģiskajās šķidrās barotnēs. Paraugi tiek inkubēti barotnē, kur pievienotas īpašas antibiotikas, kas neietekmē šūnu metaboliskos procesus, bet inhibē DNS sintēzi un šūnu dalīšanos. Rezultātā veidojas garas šūnas, kas ar mikroskopa palīdzību tiek identificētas kā dalīties spējīgas (2.15. att.).

Sākotnēji inkubēšanai tika izmantots rauga ekstrakts kā barības vielas un nalidiksīnskābe kā antibiotika, tomēr noskaidrots, ka daudzi mikroorganismi var būt izturīgi pret nalidiksīnskābi [103]. Tas izraisīja pārmaiņas sākotnējā metodes procedūrā attiecībā uz antibiotiku izvēli un parauga inkubācijas laiku. Daudziem mikroorganismiem plašāk sāka izmantot citas antibiotikas, piemēram, ciprofloksacīnu, novobiocīnu, moksifloksacīnu vai pipemidīnskābi [103].

Pētījumi ar *E. coli* pierādījuši, ka nalidiksīnskābe ir piemērota, lai analizētu šo mikroorganismu ar DVC metodi [103].



2.15. att. Dzīvotspējīgas *E. coli* pēc DVC metodes

### 2.7.5. Baktērijas *Bacillus subtilis* sporas

#### Sporu suspensiju pagatavošana

*Bacillus subtilis* ATCC® 6051<sup>TM</sup> sporu suspensijas tika pagatavotas no kultūras paraugiem, kas iegūti, diennakti baktērijas inkubējot R2A barotnē (*Oxoid Ltd.*) 30° C temperatūrā. Pēc tam paraugi tika atkārtoti suspendēti sterilā fosfātu buferšķīdumā un inkubēti 6 dienas 30° C temperatūrā. Pēc inkubācijas paraugi tika divreiz mazgāti ar sterilu ūdeni, centrifugējot 2 min (2000 g). Lai kontrolētu sporu veidošanos, tās tika krāsotas ar malahītzaļo (5%), uznesot to uz priekšmetstikliņa un karsējot, līdz sākas iztvaikošana. Uzkaršēto malahītzaļā šķīdumu uz paraugiem atstāja 5 minūtes. Pēc tam noskaloja ar ūdeni un 30 sekundes atkrāsoja ar safranīnu O (2,5%), nomazgāja ar destilētu ūdeni un žāvēja. Sporu un veģetatīvo šūnu skaits tika noteikts, izmantojot gaismas mikroskopu.

Paraugi, kur minimālais sporu skaits bija virs 98%, tika izmantoti turpmākajām analīzēm.

Precīza sporu koncentrācija tika noteikta pēc *Schichnes* u.c. aprakstītās metodes [105]. Neliels daudzums parauga tika filtrēts caur 25 mm diametra filtru (poru izmērs 0,2 μm, *Anodisc*, *Whatmann*); nenoņemot no filtrācijas ierīces, filtrā esošajam paraugam tika uzliets ledusauksts MAA šķīdums, kas sastāv no 3 tilpuma vienībām metanola un 1 tilpuma vienības etiķskābes, šķīdumu uz parauga atstāja uz 5 minūtēm. Pēc tam filtram uzlēja ledusaukstu etanolu (96%) un atstāja uz 1 minūti. Tad filtrs tika žāvēts, 10 minūtes krāsots ar DAPI (10 μg/ml), mazgāts ar sterilu destilētu ūdeni un atkal žāvēts.

Sporu koncentrācija suspensijā tika noteikta, izmantojot epifluorescences mikroskopu un skaitot pēc izlases paņemtus 20 redzes laukus (ierosināšana: 340/380 nm; emisija: > 425 nm.).

### **Paraugu sagatavošana un apstrādāšana**

Pie 0,5 l sterila sintētiskā ūdens (satur 0,039 M NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 0,061 M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, ar vai bez 30 mg/L KCl, pH 6, 7 vai 8) tika pievienotas *B. subtilis* sporas ar kopējo koncentrāciju ~1 x 10<sup>6</sup>/ml.

Eksperimenti tika veikti iekārtā, kas aprakstīta 2.4.1. sadaļā (attēls 2.6.). Elektrolīzi veic pie strāvas stipruma 0,1 A un temperatūras 23 ± 2° C, intensīvi maisot. Paraugi tika paņemti pirms elektrolīzes (laiks 0 h) un pēc 2, 4, 6, 24 un 30 h kopš apstrādes sākuma.

Lai novērtētu atlikuma efektu un izveidojušos radikāļus, pH buferētie ūdens paraugi (ar KCl koncentrāciju 30 mg/L) tika elektroķīmiski apstrādāti 2 h. Pēc apstrādes paraugos tika ievadītas sporas (~10<sup>6</sup>/ml) un paraugi novietoti uz orbitālā kratītāja (150 apgr./min). Gatavie paraugi tika savākti pirms inokulēšanas un ik pēc 2, 4, 6, 24 un 30 stundām.

Pēc paraugu paņemšanas tie nekavējoties tika apstrādāti ar 0,02 M nātrija tiosulfāta šķīdumu; pēc tam paraugus termiski apstrādājot 80° C temperatūrā 30 minūtes, tika aktivizētas sporas un likvidētas veģetatīvās šūnas.

Papildus hlorēšanas kontrolanalīzes tika veiktas sporām (ar galīgo koncentrāciju ~10<sup>6</sup>/ml) pievienojot 0,5 l sterila sintētiska ūdens (satur 0,039 M NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 0,061 M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, nātrija hipohlorīta šķīdumu 30 mg/L, pH 6 vai 7).

Vienlaikus paraugi tika analizēti ar DPD kolorimetrisko metodi [93, 94], lai noteiktu kopējo izdalītā hlora koncentrāciju. Visi eksperimenti tika atkārtoti trīs reizes.

### **Kultivēšana**

Kultivējamās sporas tika noteiktas pēc plašu skaitīšanas metodes. Paraugu decimālšķīdumi tika uznesti uz R2A agarizētās barotnes (*Oxoid Ltd.*) un inkubēti 24 stundas 30° C temperatūrā. Raksturīgās kolonijas tika uzskaitītas un rezultāti izteikti kā koloniju veidojošās vienības (KVV) uz mililitru. Visi paraugi tika analizēti trīs reizes.

### **Dalīties spējīgo baktēriju noteikšana**

Šūnu spēja dalīties tika noteikta pēc modificētas DVC metodes [104] un apvienota ar krāsošanu ar DAPI. Šūnas saturošie paraugi tika inkubēti divkārt atšķaidītā triptonas sojas buljonā (TSB, *Oxoid Ltd.*) un pipemidīnskābes (30 µg/ml) maisījumā 18 stundas 30° C temperatūrā, nepārtraukti kratot (orbitālais kratītājs, 250 rpm). Pēc tam paraugi tika filtrēti caur 25 mm diametra filtru (poru izmērs 0,2 µm, *Track-Etched, Sartorius*), mazgāti ar sterilu ūdeni un 10 minūtes krāsoti ar DAPI, pēc tam atkal nomazgāti un žāvēti. Īsajām (≤1,5µm) un pagarinātajām (≥1,5µm) šūnām skaits tika noteikts, izmantojot epifluorescences mikroskopu un skaitot 20 izlases kārtībā paņemtus redzes laukus (Ier: 340/380 nm; Em: >425 nm).

## 2.8. Dezinfekcijas efektivitātes aprēķini un statistiskā analīze

Mikroorganisma šūnu - sporu dezaktivācijas līmenis tika noteikts, attēlojot (*MS Excel 2007*) organismu vidējo procentuālo daudzumu vai KVV pret apstrādes laiku (h). CT vērtību  $\text{mg/L min}^{-1}$  noteikšanai tika izmantots *Chick-Watson* modelis [106, 107].

Dezinfekcijas kinētika tika modelēta atbilstoši *Chick-Watson* vienādojumam (2.6) [48, 106, 107]:

$$-dN/dt = k'Nt^m C^n, \text{ kur} \quad (2.6)$$

$-dN/dt$  – baktēriju koncentrācijas samazināšanās ātrums;

$k$  – ātruma konstante;

$N$  – mikroorganismu daudzums laikā  $t$ ;

$t$  – laiks;

$m$  – empīriskā konstante;

$C$  – dezinfikatora koncentrācija;

$n$  – atšķaidījuma koeficients.

Dezinfekcijas efektivitāte, ja ir mainīga dezinfikatora koncentrācija, ir izsakāma ar šādu vienādojumu (2.7) [48]:

$$CT = C^n t_p, \text{ kur} \quad (2.7)$$

$CT$  – dezinfekcijas efektivitāte, konstante;

$C$  – dezinfektanta koncentrācija;

$n$  – atšķaidījuma koeficients;

$t_p$  – laiks, kas nepieciešams, lai nogalinātu konstantu procentuālo šūnu daudzumu.

Šis vienādojums nosaka “CT” (koncentrācijas reizinājums ar dezinfekcijas kontaklaiku), lai nogalinātu konstantu procentuālo šūnu daudzumu. Procentuālais nogalināto šūnu daudzums tiek izteikts kā šūnu daudzuma samazinājums logaritmiskā mērogā [48]. Sakarība starp log samazinājumu un procentuālo (%) baktēriju samazinājumu attēlota 2.3. tabulā [107].

Baktēriju log samazinājums un tam atbilstošais procentuālais samazinājums [107]

Log samazinājums	% samazinājums
0	0,00
0,5	68,35
1,0	90,00
2,0	99,0
3,0	99,90
4,0	99,99
5,0	99,999

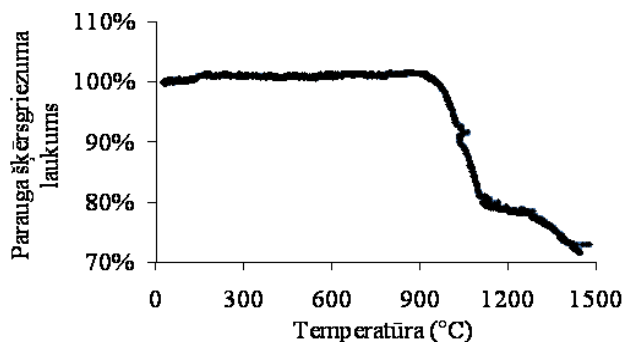
### 3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

#### 3.1. Titāna oksīda keramikas struktūra un fizikālās īpašības

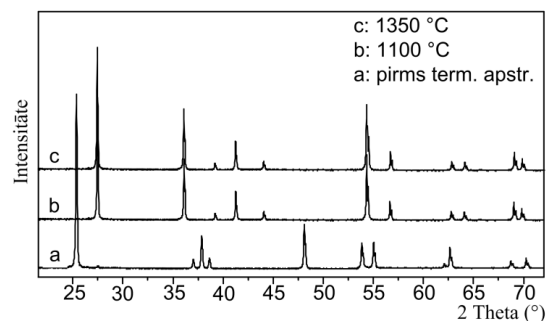
##### 3.1.1. Elektroda īpašības atkarībā no iegūšanas apstākļiem

Titāna oksīdu keramikas elektriskās īpašības lielā mērā ir atkarīgas no keramikas mikrostruktūras [92]. Keramikas elektriskās īpašības būtiski ietekmē keramikas graudu lielums, graudu robežu laukums un porainība [108].

Viens no svarīgākajiem procesiem keramisko materiālu iegūšanā ir pulvera saķepšana, kuras laikā veidojas kompakts, mehāniski pietiekami izturīgs keramikas izstrādājums ar tam raksturīgo mikrostruktūru un īpašībām. Analizējot ekstrūzijas procesā iegūto paraugu dilatometriskās īpašības atkarībā no apstrādes temperatūras, redzams, ka, līdzīgi kā citām  $\text{TiO}_2$  keramikas masām [12,13], intensīva pulvera saķepšana notiek temperatūras intervālā no 950 līdz 1150 °C (skat. 3.1.att.). Vienlaicīgi ar keramikas saķepšanu notiek keramikas kristālisko fāzu modifikāciju maiņa un  $\text{TiO}_2$  kristāliskās modifikācijas pāreja no anatāza uz rutila kristālisko modifikāciju attiecīgajā temperatūras intervālā, ko apstiprina rentgenstaru difraktogrammas (3.2. att.) un citu pētījumu dati [12,13]. Līdzīgu kristālisko modifikāciju maiņa ir novērota un aprakstīta literatūrā [109].



3.1. att. Parauga termiskais sarukums atkarībā no termiskās apstrādes temperatūras



3.2. att. Paraugu rentgenstaru difraktogrammas pēc termiskās apstrādes gaisa vidē

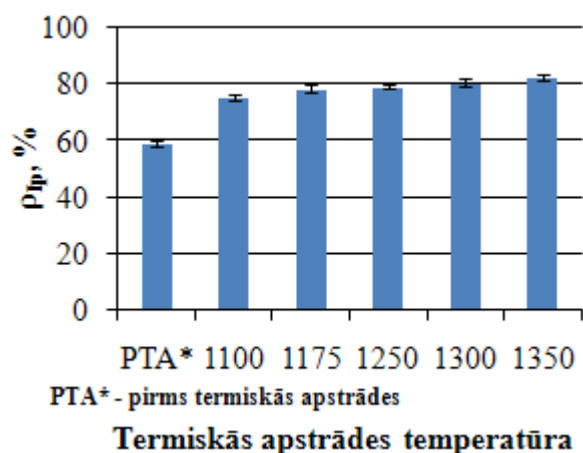
Termiski neapstrādātajos paraugos novērojami  $\text{TiO}_2$  anatāza kristāliskajai fāzei raksturīgie difrakcijas maksimumi, savukārt paraugos, kuri termiski apstrādāti temperatūrās no 1100 līdz 1350° C, identificēti  $\text{TiO}_2$  rutila kristāliskajai fāzei raksturīgie difrakcijas maksimumi (3.2. att.).

Keramisko materiālu īpašības un pielietojšanas iespējas lielā mērā nosaka to blīvums un porainība. Ekstrūzijas ceļā iegūtā materiāla īpatnējais blīvums, rēķinot pēc anatāza kristāliskās modifikācijas, pēc žāvēšanas vidēji sastāda 53%. Termiskās apstrādes laikā temperatūrās virs

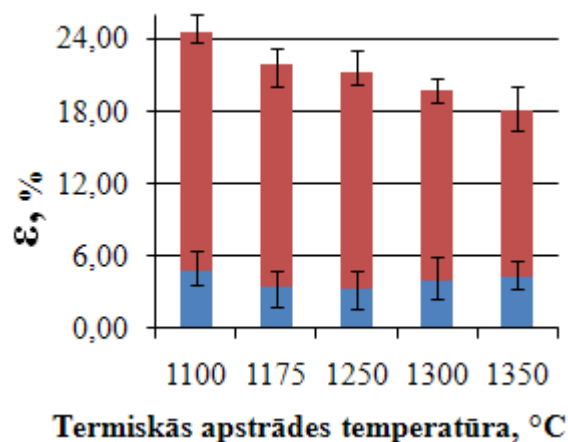
1100° C, notiekot TiO<sub>2</sub> masas saķepšanai, paraugu īpatnējais blīvums ( $\rho_{ip.}$ ), salīdzinot ar termiski neapstrādāta parauga blīvumu, būtiski mainās (3.3. att.).

Pieaugot termiskās apstrādes temperatūrai,  $\rho_{ip.}$  vērtībām ir tendence pieaugt, pārsniedzot vairāk nekā 82% no teorētiski iespējamā rezultāta (paraugiem, kas saķepināti 1350° C temperatūrā). Iegūtās  $\rho_{ip.}$  vērtības liecina par pietiekami augstu saķepšanas pakāpi. Sekojošā paraugu termiskā apstrāde augsta vakuuma apstākļos tālākas paraugu īpatnējā blīvuma vērtību izmaiņas neizsauc.

Materiāla saķepšana ir saistīta ar porainības samazināšanos. Zināmu priekšstatu par šo procesu sniedz paraugu porainības  $\varepsilon$  vērtību izmaiņa, mainoties termiskās apstrādes temperatūrai (3.4. att.). Kā redzams, pieaugot termiskās apstrādes temperatūrai un palielinoties saķepšanas pakāpei, parauga atvērtā porainība  $\varepsilon$  būtiski samazinās. Netika konstatēta termiskās apstrādes temperatūras ietekme uz parauga slēgtās porainības  $\varepsilon$  vērtībām.

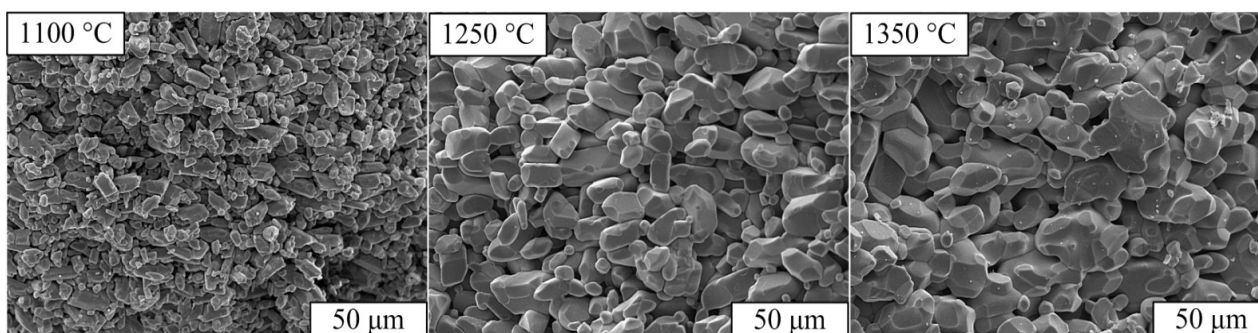


3.3. att. Paraugu īpatnējais blīvums pēc termiskās apstrādes gaisa vidē dažādās temperatūrās



3.4. att. Paraugu porainība atkarībā no termiskās apstrādes temperatūras: ■ – slēgtās poras; ■ – atvērtās poras

TiO<sub>2</sub> keramikas īpatnējā blīvuma pieaugums un porainības samazināšanās ir vienlaicīgi saistīta ar paraugu mikrostruktūras pārvērtībām, tai skaitā keramikas graudu izmēriem (3.5. att.). Kā redzams, termiskās apstrādes laikā saķepšanas procesa rezultātā notiek keramikas graudu augšana. Intensīvāka graudu augšana novērojama temperatūru intervālā līdz 1250° C. Vidējais graudu diametrs pieaug praktiski divas reizes no 13  $\mu\text{m}$  pie 1100° C līdz 25  $\mu\text{m}$  pie 1350° C (skat. 3.6. att.). Pie tam, redzams, ka termiskās apstrādes laikā paraugos lielākoties veidojas garenas formas graudi.



3.5. att. TiO<sub>2</sub> keramikas paraugu SEM mikrografijas pēc termiskās apstrādes gaisā vidē dažādās temperatūrās

### 3.1.2. Titāna oksīda elektriskās un elektroķīmiskās īpašības

Titāna oksīda keramikas pamatotai izmantošanai elektrolīzes procesos svarīgi noskaidrot, kā mainās materiāla elektriskās un elektroķīmiskās īpašības keramikas iegūšanas laikā (3.1. tab.).

3.1. tabula

Titāna oksīda keramikas fizikālo īpašību atkarība no termiskās apstrādes temperatūras gaisā vidē

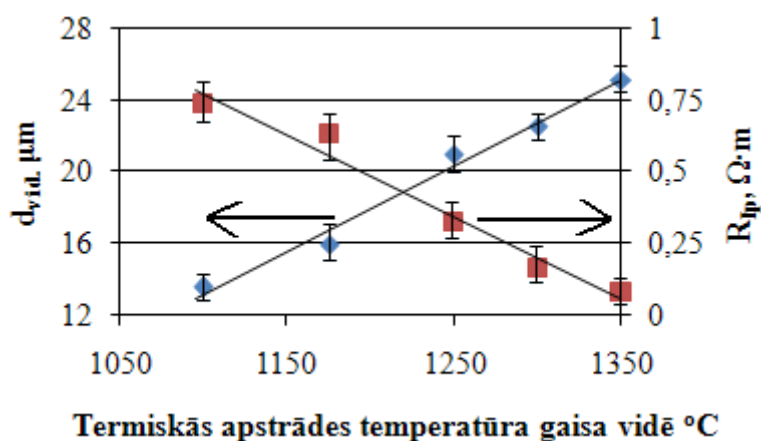
Nr.	Apstrādes temperatūra gaisā, °C	Graudu izmērs, $d_{vid}$ , μm	Blīvums, $\rho_{ip}$ , %	Atvērtā porainība, $\epsilon_{ip}$	Īpatnējā elektriskā pretestība, $R_{ip}$ , $\Omega \cdot m$
1	1175	14	78,1	16,6	42976
2	1250	22	78,8	16,1	47846
3	1350	26	82	13,3	56202
4	1400	29	83,2	12,7	60000

Pēc termiskās apstrādes gaisā vidē paraugiem noteica elektrisko pretestību. Tā kā paraugi saķepināti dažādās temperatūrās, to ģeometriskie izmēri ir atšķirīgi. Elektrisko pretestību salīdzināšanai aprēķināta paraugu īpatnējā elektriskā pretestība. Tabulā 3.1. parādīta titāna oksīda keramikas paraugu fizikālo īpašību atkarība no termiskās apstrādes temperatūras gaisā vidē.

Kā redzams, iegūto keramisko paraugu elektriskā pretestība pēc termiskās apstrādes gaisā vidē  $R_{ip}$  sasniedza ievērojamas vērtības ( $4,3 - 6 \times 10^4 \Omega \cdot m$ ), kādas raksturīgas dielektriskiem

materiāliem. Līdzīgas sakarības tika novērotas darbos [12], pētot titāna oksīda keramikas paraugus, kas iegūti, termiski apstrādājot keramikas masas ar dažādu sastāvu.

Paraugu termiskā apstrāde dziļā vakuuma apstākļos izsauc krasu īpatnējās elektriskās pretestības vērtību samazināšanos (3.6. att.). Pretestības samazināšanās var tikt saistīta ar skābekļa vakanču veidošanos un elektronu atbrīvošanos TiO<sub>2</sub> kristālrežģī [110]. Skābekļa vakanču veidošanās augsta vakuuma apstākļos, līdzīgi kā TiO<sub>2</sub> termiskā apstrāde reducējošā vidē, būtiski palielina tā elektrovadītspēju [92]. Ir novērojama zināma sakarība starp materiālu raksturojošajiem parametriem un tā elektrisko pretestību. Līdz ar keramisko paraugu blīvuma palielināšanos, pieaugot termiskās apstrādes temperatūrai, un graudu vidējā diametra pieaugumam (3.5. att.), samazinās paraugu īpatnējā elektriskā pretestība vidēji no 0,76 Ω·m paraugam, kurš gaisa vidē pirms termiskās apstrādes augsta vakuuma apstākļos termiski apstrādāts 1100° C temperatūrā, līdz 0,1 Ω·m paraugam, kurš gaisa vidē pirms termiskās apstrādes augsta vakuuma apstākļos gaisa vidē termiski apstrādāts 1350° C temperatūrā.



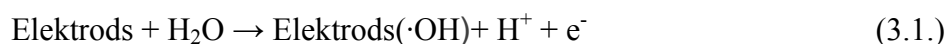
3.6. att. Vidējais graudu diametrs,  $\blacklozenge$  –  $d_{vid}$ , un paraugu īpatnējā elektriskā pretestība  $\blacksquare$  –  $R_{tp}$ , atkarībā no termiskās apstrādes temperatūras gaisa vidē un sekojošas termiskās apstrādes dziļā vakuuma apstākļos 1075° C temperatūrā

Iespējams, ka TiO<sub>2</sub> termiskā apstrāde augstākās temperatūrās ar tai sekojošu termisko apstrādi augsta vakuuma apstākļos izsauc pastiprinātu skābekļa vakanču veidošanos TiO<sub>2</sub> kristāliskajā režģī. Pastāv iespēja, ka, palielinoties graudu izmēram, elektronu pārnēsē sāk dominēt graudu tilpums, elektroniem no graudu virsmas migrējot tilpumā [111].

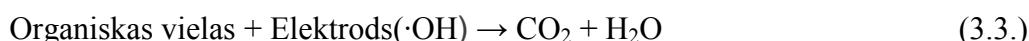
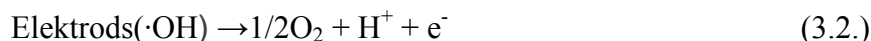
Kā noskaidrojām, keramisko paraugu termiskā apstrāde dziļā vakuuma apstākļos izraisa keramikas elektriskās pretestības samazināšanos, kas ļauj iegūto titāna oksīda keramiku izmantot kā elektrodu materiālu elektrolīzes iekārtās. Šajā sakarā bija interesanti noteikt šī materiāla

elektroķīmiskos potenciālus un izvērtēt iespējamo ķīmisko procesu norisi uz elektrodu virsmas elektrolīzes laikā.

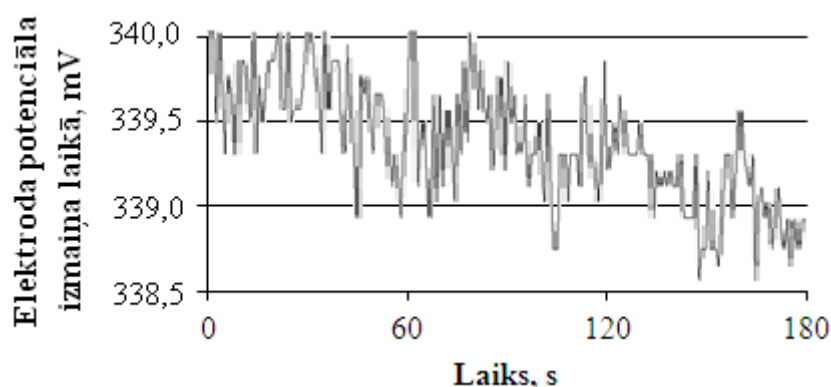
Elektrolīzes procesa gaitā uz elektrodiem var notikt šādas reakcijas:



Elektrods ( $\cdot\text{OH}$ ) var oksidēties tālāk, rezultātā izdalīsies  $\text{O}_2$ ; var izreaģēt ar piemaisījumiem - tad izdalīsies  $\text{CO}_2$  un  $\text{H}_2\text{O}$ :



Tā ir galvenā blakusreakcija hlora savienojumu un skābekļa radikāļu veidošanās procesam. Lielāks elektroda potenciāls elektrolīzes laikā uz elektrodu virsmas samazina blakus reakcijas, kas saistītas ar skābekļa izdalīšanos.



3.7. att.  $\text{TiO}_{2-x}$  elektroda potenciāls 1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  šķīdumā

Elektrodiem, kas apdedzināti četrās dažādās temperatūrās, tika uzņemtas potenciālu izmaiņas 1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  un 1 mmol/L KCl šķīdumos. Elektrodu potenciālu mērīšana notiek 180 sekundes, šajā laikā var noteikt iespējamās potenciāla izmaiņas. Ja izmaiņas ir nelielas, tad var pieņemt, ka uz virsmas praktiski neveidojas nekādi savienojumi - elektrods ir inerts dotajos apstākļos, kā tas redzams pēc 3 mērījumu vidējā rezultāta (3.7. att.).

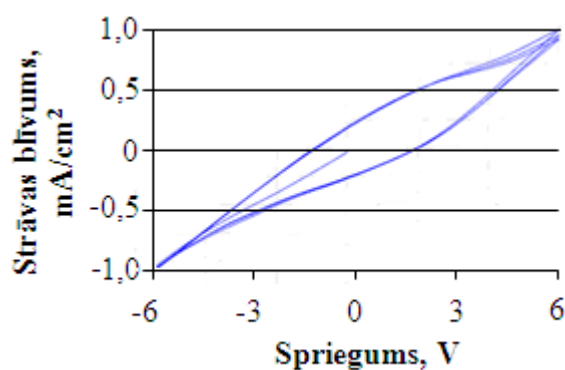
No eksperimentāli noteiktajām  $\text{TiO}_{2-x}$  elektrodu potenciālu izmaiņu sakarībām ieguva pie dažādām temperatūrām apdedzināto elektrodu potenciālu vidējās vērtības 1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  un 1 mmol/L KCl šķīdumos (3.2. tab.).

Kā redzams no 3.2. tabulas datiem, palielinot termiskās apstrādes temperatūru augsta vakuuma apstākļos, Uvid. vērtībām ir tendence pieaugt.

Keramisko paraugu termiskās apstrādes temperatūras ietekme uz elektroda potenciālu šķīdumā

Nr.	Apstrādes temperatūra vakuumā, °C	Uvid., mV	
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	KCl
1	1175	313,7	128,5
2	1225	325,5	128,5
3	1275	339,3	133,1
4	1325	365,9	141,1

Zināmu priekšstatu par ķīmiskiem procesiem, kas notiek uz elektrodu virsmas elektrolīzes laikā, var iegūt, uzņemot voltamperogrammas.



3.8. att. TiO<sub>2-x</sub> elektroda voltamperogramma 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> šķīdumā, spriegumu palielinot par 100 mV/s

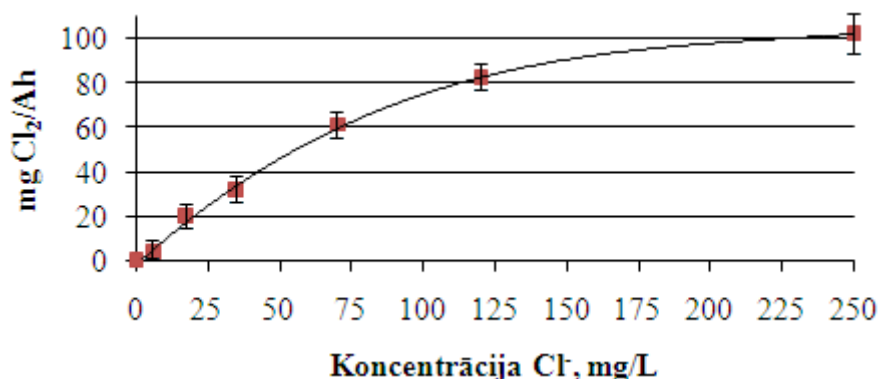
Voltamperometrija ir analīzes metode, kas balstās uz pētījumiem par strāvas blīvuma izmaiņām, mainot laikā starp elektrodiem pielikto spriegumu. Eksperimentāli tika uzņemtas voltamperogrammas TiO<sub>2-x</sub> elektrodiem 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> un 1 mmol/L KCl šķīdumos, palielinot spriegumu par 100 mV/s (3.8. un 2.5. att.).

TiO<sub>2-x</sub> elektrodiem uzņemtās voltamperogrammās novērojamas histerezes cilpu veidošanās, pie tam, nākošie histerēzes cikli sakrīt ar iepriekšējiem, kas izskaidrojami ar TiO<sub>2-x</sub> elektrodu virsmas nelielu oksidāciju, kas ir atgriezeniska, un to, ka uz elektroda virsmas neveidojas paliekoša oksīda kārtā.

Līdzīgas voltamperogrammas tika iegūtas paraugiem gan 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, gan 1 mmol/L KCl šķīdumos.

Lai veiktu TiO<sub>2-x</sub> elektrodu materiāla efektivitātes salīdzinājumu ar literatūrā aprakstītiem elektrodu materiāliem, nepieciešams novērtēt tā hlora izdalīšanas efektivitāti elektrolīzes procesā,

izslēdzot iekārtas konstrukcijas ietekmi. Salīdzināšanai izmanto parametru, kas izsaka, cik mg Cl<sub>2</sub> veidojas no vienu ampērstundu liela lādiņa (mg Cl<sub>2</sub>/A·h), kas izplūst caur anoda elektrodu. Elektrodu materiāla efektivitāte var mainīties atkarībā no hlorīda jonu koncentrācijas pētāmajā šķīdumā, sasniedzot lielākas vērtības pie lielākām hlorīda jonu koncentrācijas vērtībām. TiO<sub>2-x</sub> keramikas elektrodiem hlora izdalīšanas efektivitāti pēc caurplūstošā lādiņa noteica pie dažādām hlorīda jonu koncentrācijām, kas atļautas dzeramajā ūdenī (skat. 3.9. att.).



3.9. att. Izdalītā kopējā hlora daudzums mg, caurplūstot vienu ampērstundu (A·h) lielam lādiņam caur TiO<sub>2-x</sub> keramikas anoda elektrodu pie dažādām sākotnējo hlorīda jonu koncentrācijām. Strāvas stiprums 0,1 A

Pēc 3.9. attēla datiem redzams, ka uz TiO<sub>2-x</sub> keramikas anoda elektrolīzes laikā, caurplūstot vienu ampērstundu (A·h) lielam lādiņam, elektroķīmiski ģenerētais hlora daudzums palielinās, pieaugot hlorīda koncentrācijai šķīdumā.

Salīdzinot eksperimentāli iegūtos hlora iznākumus ar literatūrā minētajiem [112], tika konstatēts, ka uz TiO<sub>2-x</sub> keramikas anoda var veidoties elektroķīmiski ģenerētais hlors, kura iznākums ir salīdzināms ar literatūrā atzītiem par ļoti labiem iznākumiem uz IrO<sub>2</sub> un IrO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> elektroda materiāliem [112] (skat. 3.3. tabulu).

3.3. tabula

Aktīvā hlora izdalīšanās iznākums uz vienu A·h

Cl <sup>-</sup> , mg/L	mg Cl <sub>2</sub> /Ah				
	Pt	BDD	IrO <sub>2</sub>	IrO <sub>2</sub> /RuO <sub>2</sub>	TiO <sub>2-x</sub>
0	0	0	0	0	0
20	0,5	1	20	24	20
60	1	3	50	64	50
120	5	12	102	87	82
180	12	15	126	100	94

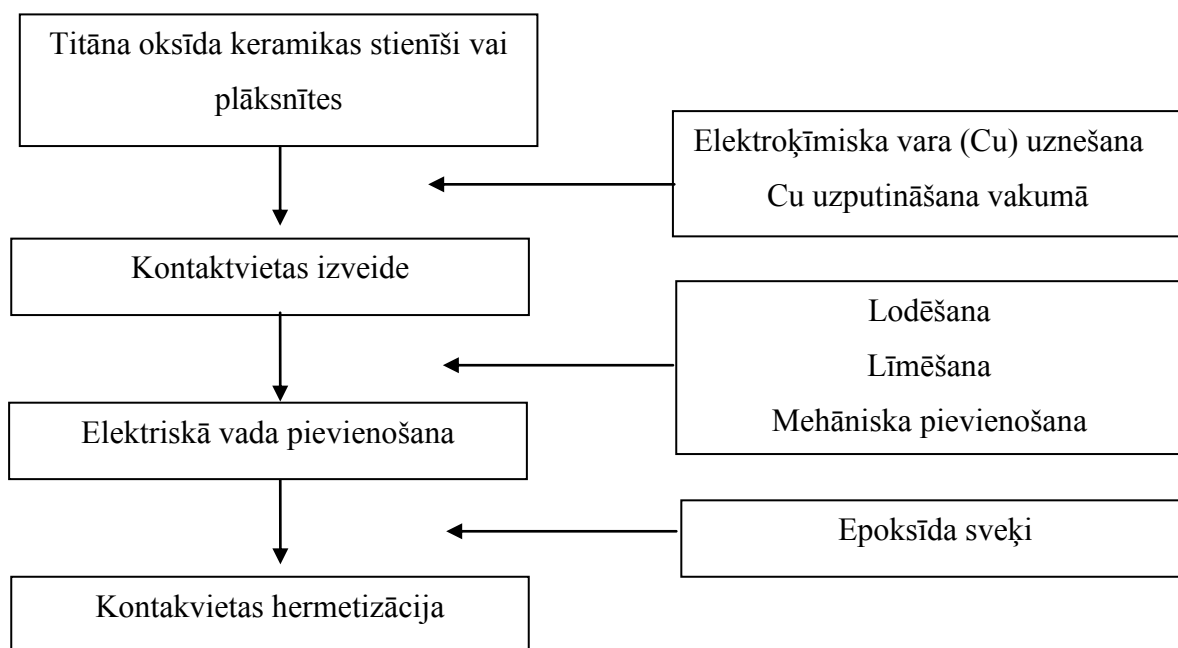
Vācu zinātnieks Aleksandrs Krafts [112] pētījumos konstatējis, ka  $\text{IrO}_2$  un  $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2$  izdala hloru vairāk nekā 10 reizes labāk, nekā Pt un BDD elektrodi, un ir perspektīvi elektrodu materiāli hlora elektroķīmiskai ģenerēšanai no ūdens. Mēs eksperimentāli konstatējam, ka  $\text{TiO}_{2-x}$  keramikas elektrodi elektrolīzes procesā pie mazām hlorīda jonu koncentrācijām (mazākām par 60 mg/L) izdala elektroķīmiski ģenerēto hloru tādā pašā apjomā, kā  $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2$  elektrods, un tikai nedaudz atpaliek no  $\text{IrO}_2$  elektroda. Tā kā  $\text{TiO}_{2-x}$  keramikas elektrodu izgatavošanā izmantotā  $\text{TiO}_2$  anatāza pulvera izmaksas ir daudz mazākas par  $\text{IrO}_2$  elektroda izgatavošanā izmantotā materiāla izmaksām, var uzskatīt, ka  $\text{TiO}_{2-x}$  keramika ir perspektīva elektrodu izgatavošanai un ūdens dezinfekcijas procesu realizācijai ar elektrolīzes metodi.

### 3.2. Titāna oksīda keramikas elektrodu izgatavošanas tehnoloģijas izstrāde

Lai izmantotu titāna oksīda keramiku kā elektrodu, pie tās ir jāpievieno strāvu labi vadošs materiāls, kas parasti prasa papildus pētījumus, jo savienojumu nav iespējams iegūt tiešas lodēšanas ceļā, un arī mehāniska saspiešana ne vienmēr garantē labu kontaktu.

Elektrodu izgatavoja no ekstrudētajiem un vakuumā termiski apstrādātiem titāna oksīda stienīšiem, tiem vienā galā pievienojot un nohermetizējot elektrības vadu. Pie titāna oksīda nav iespējams pievienot vadu tiešā veidā - ar lodēšanas palīdzību, jo veidojas tikai mehāniska sasaiste ar praktiski strāvu nevadošu kontaktu. Paaugstinātas temperatūras iedarbībā titāna oksīds var veidot arī titāna dioksīdu, kas ir strāvu nevadošs. Slikts strāvu vadošs kontakts veidojas arī tad, ja titāna oksīda keramiku mehāniski saspiež starp vara vai alumīnija plāksnītēm. Tas skaidrojams ar keramikas porainību un ierobežoto pieļaujamo saspiešanas spēku, kas vēl neizsauc keramikas mehānisku sagraušanu. Elektrību labi vadošu savienojumu neizdevās iegūt, arī pielīmējot vara vadu pie virsmas ar divkomponentu sudraba epoksīdu *Circuit works conductive Epoxy CW2400*, kura pretestība, pēc ražotāja datiem, ir mazāka par 0,001  $\Omega/\text{cm}$ .

Lai iegūtu labu elektrisko kontaktu ar titāna oksīda keramikas materiālu, stienītim vienā galā, izmantojot elektrolīzi, uzklāja vara slāni (varš iegūts no vara sulfāta šķīduma). Eksperimentāli tika konstatēts, ka titāna oksīda materiāla porās elektrolīzes laikā difundē sāļi no vara sulfāta šķīduma, kas kristalizējas un atslāņo uzneso vara pārklājumu. Šo efektu var novērst, iepriekš keramiskā materiāla stienīša galu piesūcinot ar epoksīda vai poliestera sveķiem, kas nepieļauj  $\text{CuSO}_4$  šķīduma difūziju materiāla porās. Elektroķīmiski iegūts vara pārklājums uz piesūcinātā keramiskā materiāla virsmas ir pietiekami noturīgs un nodrošina labu elektrisko kontaktu.



3.10. att. Elektrodu izgatavošanas shēma

Kā otra metode vara pārklājuma iegūšanai uz keramiskā elektroda virsmas tika izmantota vara uzputināšana dziļā vakuuma apstākļos. Izmantojot šo metodi, tikai iegūts noturīgs 20 μm biezs vara pārklājums.

Pastāv vairāki paņēmieni elektriskā vada savienošanai ar varu pārklāto keramisku materiālu. Vienkāršākais paņēmiens ir elektriskā vada un vara pārklājuma savienošana, izmantojot klasisko lodalvu, īslaicīgi uzkaršējot kontaktvietu. Titāna oksīda keramikas gadījumā šis paņēmiens ir problemātisks un nav vēlams, jo, strauji pieaugot temperatūrai, var notikt lokāla keramikas oksidēšanās, veidojoties TiO<sub>2</sub>, kas ir strāvu nevadošs.

Pietiekami labu un noturīgu kontaktu elektriskā vada savienošanai ar vara pārklājumu iegūva, izmantojot divkomponentu sudraba epoksīda līmi *Circuit works conductive Epoxy CW2400*.

Kā trešais paņēmiens stabila kontakta nodrošināšanai starp ar varu pārklāto keramiku un elektrisko vadu tika izmantota mehāniskā metode. Keramikas plāksnītē pirms termiskās apstrādes izveidoja caurumu. Šo rajonu pēc termiskās apstrādes vakuumā pārklāja ar 20 μm biezu vara kārtiņu. Vadu elektrodam pieskrūvēja mehāniski, izmantojot atspereplāksni, kas nodrošina stabilu kontaktu.

Izveidotās kontaktvietas hermetizēja ar divkomponentu epoksīda sveķiem *Circuit works conductive Epoxy CW2400*, lai novērstu elektrolīta piekļuvi kontaktvietas kapilārās difūzijas rezultātā elektrolīzes procesa laikā. Elektrolīta klātbūtne kontaktvietā izsauc tās strauju koroziju un sabrukšanu.

### 3.3. Ūdens elektrolīze, izmantojot titāna oksīda keramikas elektrodus

Dezinfekcijas efektivitāti elektrolīzes procesā lielā mērā var ietekmēt ūdens ķīmiskais sastāvs. Augsta ūdens mineralizācija var veicināt blakusreakciju norisi uz elektrodu virsmas, tai skaitā nogulšņu veidošanos, kas samazina elektriskās strāvas plūsmu elektrolīzes šūnā [113]. Ja elektrolizējamais ūdens satur  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  un  $CO_3^{2-}$  jonus, uz katoda elektroda veidojas katlakmens [113].

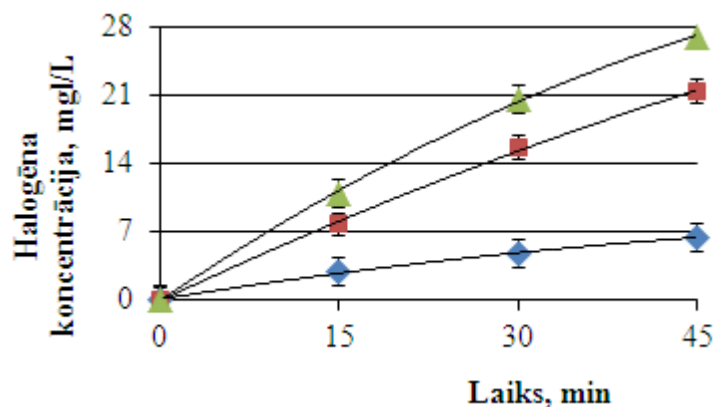
#### 3.3.1. Halogēnu jonus saturoša ūdens elektrolīze

Kā iepriekš minēts 1.4.4. sadaļā, halogēni (hlors, broms, jods) un to savienojumi ir ūdeni dezinficējošas vielas, kas var sadalīt organiskos piemaisījumus un kavēt mikroorganismu attīstību [114, 115, 116]. Halogēni un to savienojumi var veidoties elektrolīzes procesā no šķīdumiem, kas satur halogēnu jonus (3.4. vienādojums).



Hal – halogēns.

Elektrolīzes procesā no ūdenī esošajiem hlorīda joniem (7-250 mg/L hlora jonu praktiski vienmēr atrodas dabas ūdeņos) veidojas hlors un hlora savienojumi, kas ir spēcīgi oksidētāji ar dezinficējošām īpašībām. No broma elektrolīzes procesā var veidoties bromāti, kas nav pieļaujami dzeramajā ūdenī koncentrācijā, lielākā par 10  $\mu\text{g/L}$  [16]. Tehnoloģiskos ūdeņos elektroķīmiski ģenerēts broms varētu darboties aktīvāk par hloru - dezinficējot ūdeni un kavējot tālāku mikroorganismu attīstību.



3.11. att. Izdalītā kopējā halogēna daudzuma izmaiņas atkarībā no elektrolīzes laika dažādu halogēnu jonus saturošiem šķīdumiem:  $\blacklozenge$  –  $\text{Cl}^-$ ;  $\blacksquare$  –  $\text{Br}^-$ ;  $\blacktriangle$  –  $\text{I}^-$ . Halogēnu jonu sākotnējā koncentrācija 1 mmol/L, strāvas stiprums 0,1 A

Lai noskaidrotu dažādu halogēnu jonu ietekmi uz elektrolīzes procesu, tika elektrolizēti (skat. 2.4.1. sadaļu, 2.6. un 2.7 att.) dažādus halogēnu jonus ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) saturoši modeļšķīdumi (3.11. att.). Halogēnu jonu sākotnējā koncentrācija bija 1 mmol/L pie vienādiem procesa parametriem ( $j = 8,1 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t^0 = 25^\circ \text{C}$ ), intensīvi maisot.

Kā izriet no 3.11. att. rezultātiem, izdalītā halogēna daudzums pieaug, palielinoties elektrolīzes laikam. Izmantojot vienādojumu 3.5., tika noteikts izdalītā halogēna iznākums no teorētiski iespējamā pēc strāvas atkarībā no elektrolīzes procesa laika, dažādu halogēnu jonus saturošiem šķīdumiem ar sākotnējo koncentrāciju 1 mmol/L (3.12. att.).

$$W\% = (m/m_t) \cdot 100\%, \text{ kur} \quad (3.5.)$$

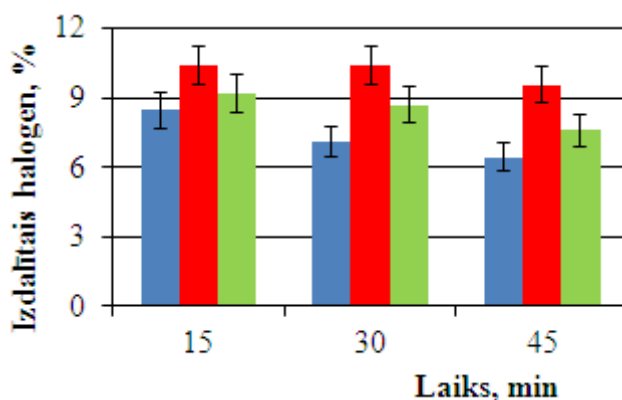
$W\%$  - noteikta izdalīta halogēna iznākums no teorētiski iespējamā pēc izmantotās strāvas elektrolīzes procesa laikā;

$m$  – elektrolīzes procesā izdalītā halogēna masa;

$m_t$  – teorētiski iespējamā halogēna masa pēc strāvas, aprēķināta pēc (2.5) vienādojuma.

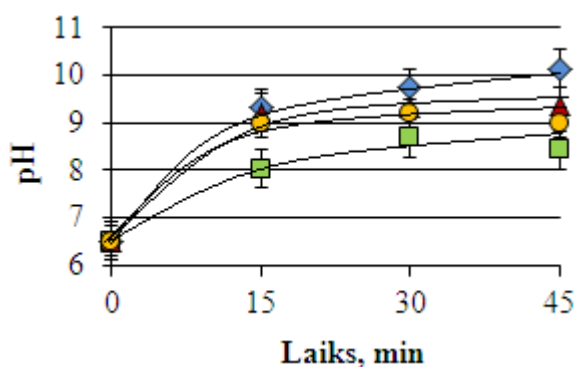
Kā redzams 3.12. att., izdalītā halogēna iznākums no teorētiski iespējamā pēc strāvas atkarībā no elektrolīzes procesa laika ir 8-12% un nedaudz samazinās, pieaugot laikam. Visintensīvāk no šķīdumā esošajiem halogēnu joniem elektrolīzes laikā (salīdzinājumā ar citiem halogēniem) izdalās broms, kas varētu tikt izskaidrots ar broma mazāku gaistamību salīdzinājumā ar hloru, un broma jona mazākiem izmēriem, kas veicina intensīvāku masas apmaiņu pie elektrodiem (salīdzinājumā ar jodu).

Sulfājons (iešķīdinot  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) tika izvēlēts, lai varētu salīdzināt iegūtos rezultātus halogēnu jonu gadījumā ar rezultātiem, kas iegūti, ja šķīdumā atrodas joni, kas ir inerti elektrolīzes procesā.

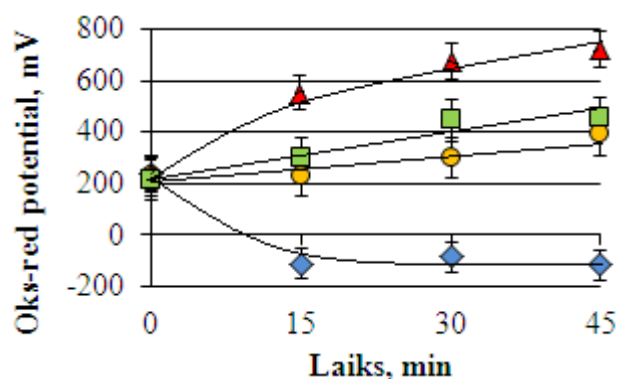


3.12. att. Izdalītā kopējā halogēna iznākums % no teorētiski iespējamā (pēc strāvas) atkarībā no elektrolīzes laika dažādu halogēnu jonus saturošiem šķīdumiem: ■ –  $\text{Cl}^-$ ; ■ –  $\text{Br}^-$ ; ■ –  $\text{I}^-$ . Halogēnu jonu sākotnējā koncentrācija 1 mmol/L, strāvas stiprums 0,1 A

Pētāmajiem šķīdumiem elektrolīzes laikā strauji pieaug pH, sasniedzot pH vērtības no 8 līdz 9,5 pirmajās 15 procesa minūtēs, ko varētu pamatot ar intensīvu H<sub>2</sub> izdalīšanos elektrolīzes laikā (3.13. att.). Šķīduma oksidēšanās-reducēšanās potenciālam arī ir tendence pieaugt. Elektrolīzes laikā, izdaloties no šķīdumiem attiecīgajam halogēnam (Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>) novērojama šķīduma oksidēšanās reducēšanās potenciāla palielināšanās (3.14. att.), kas var pārsniegt 700 mV. Oksidēšanās reducēšanās potenciāla pieaugumu var izskaidrot ar halogēna jona oksidēšanos līdz brīvam halogēnam. Jāatzīmē, ka neapstrādātam dzeramajam ūdenim raksturīgā vidējā oksidēšanās-reducēšanās potenciāla vērtība ir 200-300 mV. Straujāks oksidēšanās reducēšanās potenciāla vērtību pieaugums novērojams Br<sup>-</sup> jonus saturoša šķīduma gadījumā. Pretējs efekts novērojams šķīdumiem, kas satur SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> jonus, oksidēšanās reducēšanās potenciāla vērtības samazinās un sasniedz gandrīz -200 mV. Veicot elektrolīzi šķīdumam, kas satur Cl<sup>-</sup> jonus, novērojams pietiekami vienmērīgs oksidēšanās reducēšanās potenciāla vērtību pieaugums atkarībā no elektrolīzes laika. Noskaidrojot sakarību starp oksidēšanās-reducēšanās potenciāla vērtību izmaiņu un elektrolīzes laikā izdalītā halogēna, tai skaitā Cl<sub>2</sub>, daudzumu, oksidēšanās-reducēšanās potenciāls var tikt izmantots procesa kontrolei un vadībai.

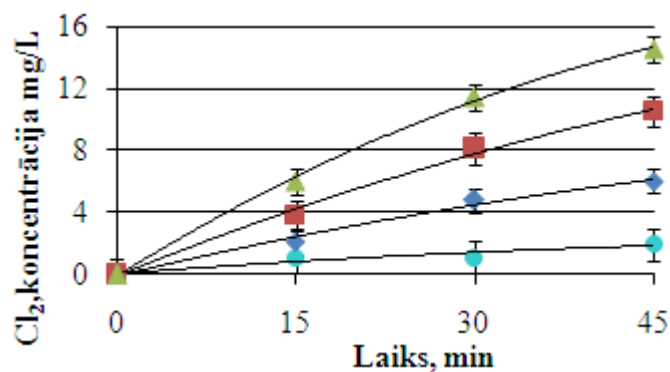


3.13. att. Šķīduma pH izmaiņas elektrolīzes procesa laikā. Šķīdums satur jonus: ♦ – SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; ■ – Cl<sup>-</sup>; ▲ – Br<sup>-</sup>; ● – I<sup>-</sup>. Sākuma koncentrācija 1 mmol/L, strāvas stiprums 0,1 A



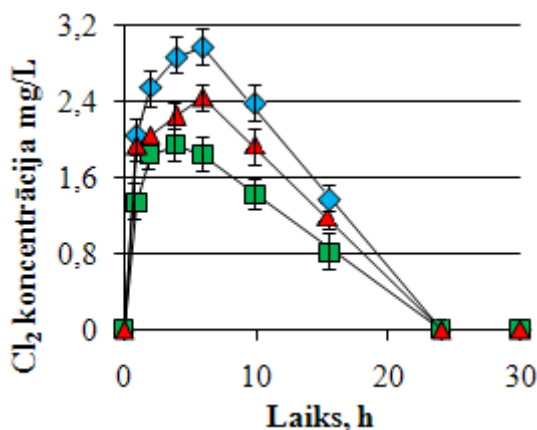
3.14. att. Šķīduma ORP izmaiņas elektrolīzes laikā. Šķīdums satur anjonus: ♦ – SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, ■ – Cl<sup>-</sup>; ▲ – Br<sup>-</sup>; ● – I<sup>-</sup>. Sākuma koncentrācija 1 mmol/L, strāvas stiprums 0,1 A

Izdalītā hlora daudzums elektrolīzes procesā var mainīties atkarībā no Cl<sup>-</sup> jonu koncentrācijas elektrolizējamā šķīdumā. 3.15. att. parādīta izdalītā Cl<sub>2</sub> koncentrācijas pieaugums atkarībā no elektrolīzes laika šķīdumiem ar dažādu sākotnējo Cl<sup>-</sup> jonu koncentrāciju. Kā redzams pie visām Cl<sup>-</sup> jonu koncentrācijām, pieaugot elektrolīzes laikam, izdalītā hlora koncentrācija praktiski lineāri pieaug. Pie augstākām Cl<sup>-</sup> jonu sākotnējām koncentrācijām, kā bija sagaidāms, tiek sasniegtas lielākas izdalītā Cl<sub>2</sub> koncentrācijas.



3.15. att. Izdalītā kopējā hlora koncentrācijas izmaiņas atkarībā no elektrolīzes laika pie dažādām sākotnējo hlorīda jonu koncentrācijām: ● – 17,72 mg/L, ◆ – 35,45 mg/L, ■ – 100 mg/L, ▲ – 250 mg/L. Strāvas stiprums 0,1 A

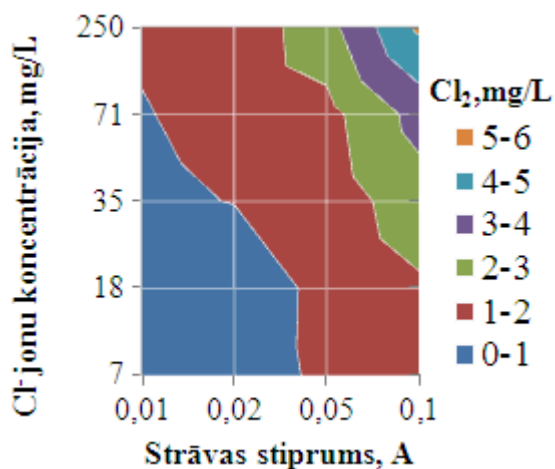
Ievērojami pagarinot elektrolīzes laiku, izdalītā hlora koncentrācija atkarībā no elektrolīzes laika ir sakarība ar maksimumu. Elektrolizējot pH buferētu šķīdumu, kas satur 6,8 mg/L Cl<sup>-</sup> jonus, pirmās 6 stundas ir novērojams izdalītā hlora koncentrācijas pieaugums (skat. 3.16. att.), pie tam, process notiek intensīvāk pie pH 6, kas ir skaidrojams ar izmantotā bufera jonu ietekmi uz blakusreakcijām, kas notiek uz anoda. Turpinot elektrolizēt šķīdumu ilgāk par 6 stundām, novērojama izteikta izdalītā Cl<sub>2</sub> koncentrācijas samazināšanās. Acīmredzot, visi hlorīda joni šķīdumā pārvērtušies brīvā hlorā, kas no šķīduma pakāpeniski izdalās gāzes veidā. Izdalītā hlora daudzums atkarīgs no elektrolīzes laika un no šķīduma pH.



3.16. att. Apstrādes laika un šķīduma pH ietekme uz hlora izdalīšanos: pH8 (■), pH7 (▲), pH6 (◆). Hlorīda jonu sākuma koncentrācija 6,8 mg/L, strāvas stiprums 0,1 A

Elektroķīmisko procesu svarīgs ietekmējošs faktors ir elektrolīzes šūnai pieliktais strāvas stiprums. 3.17. att. parādīti eksperimentāli iegūti apgabali jeb izolauki, kas atbilst hlorīda koncentrācijai un strāvas stiprumam, lai nodrošinātu noteiktu izdalītā hlora daudzumu. Kā redzams,

maksimālās izdalītā hlora vērtības pieaug, pieaugot hlorīda jonu koncentrācijai šķīdumā un šūnai pieliktās strāvas stiprumam.



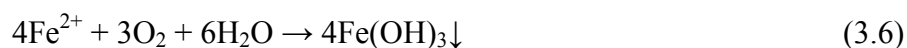
3.17. att. Izdalītā Cl<sub>2</sub> daudzums elektrolīzes laikā atkarībā no hlorīda jonu koncentrācijas šķīdumā (mg/L) un elektriskās strāvas blīvuma (A), elektrolīzes laiks 15 min

### 3.3.2. Ūdens ķīmiskā sastāva ietekme uz ūdens elektrolīzi un hlora izdalīšanos

Ūdens kvalitātei ir būtiska nozīme, izmantojot to dažādos tehnoloģiskos procesos. Augsta mineralizācija, cietība un dzelzs jonu saturs, kas raksturīgs arī Latvijas ūdeņiem [117], var veicināt nosēdumu veidošanos uz cauruļvadu un iekārtu sienām [118, 119] un ietekmēt ūdens apstrādes procesu ar elektrolīzes metodi.

#### 3.3.2.1. Dzelzs jonu ietekme uz ūdens elektrolīzes procesu

Divvērtīgā (Fe<sup>2+</sup>) vai trīsvērtīgā (Fe<sup>3+</sup>) dzelzs jonu veidā ūdenī var atrasties dažādās formās: izšķīdušā veidā, suspendētu daļiņu (koloīdi, nogulsnes, mikroorganismu izdalījumi), organisko un neorganisko savienojumu veidā [120]. Ūdenī dzelzs joni oksidējoties var patērēt elektroķīmiski ģenerēto hloru un skābekli [121], kas galvenokārt pamatojas uz Fe<sup>2+</sup> oksidēšanos oksidētāja klātbūtnē un radušos nešķīstošo Fe<sup>3+</sup> savienojumu veidošanos ūdenī, pēc šādas shēmas:

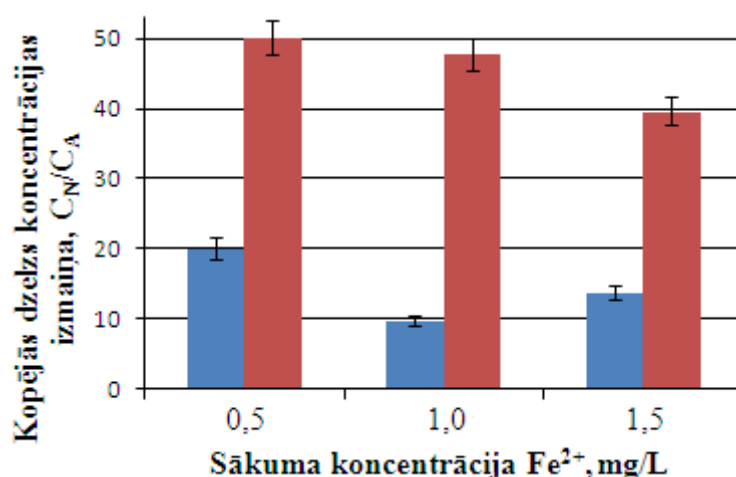


Jau pietiekami intensīva Fe<sup>2+</sup> oksidēšana par Fe<sup>3+</sup> ar ūdenī izšķīdušo skābekli novērojama, laižot dzelzs jonus saturošu šķīdumu caur kvarca smiltīm (vienādojums 3.6). Ūdenim plūstot caur filtrējošo slāni, uz kvarca graudiņu virsmas var veidoties dzelzs oksīdu un hidroksīdu kārtiņa, kas katalizē Fe<sup>2+</sup> oksidēšanās procesu.

Fe<sup>2+</sup> jonu oksidēšanos varētu intensificēt ūdens elektrolīze. Ūdenī esošie divvērtīgie joni varētu reaģēt ar elektrolīzes procesā ģenerēto hloru un samazināt izdalītā hlora daudzumu. Skābeklis,

kas izdalās pie anoda ūdens elektrolīzes procesā, var darboties pēc līdzīga mehānisma, kā minēts iepriekš (skat. 3.6. vienādojumu). Veicot šķīduma elektrolīzi (skat 2.4.2. sadaļu un 2.8. att.), kas satur 1 mmol/L hlorīda jonu un 0,5 mg/L  $\text{Fe}^{2+}$  jonus, netika novērota jūtama dzelzs jonu ietekme uz izdalītā hlora daudzumu. Taču tika konstatēts, ka šķīduma elektrolīze ar tai sekojošu filtrāciju caur kvarca smiltīm būtiski samazina kopējo dzelzs jonu daudzumu pētāmajos šķīdumu paraugos (3.18. att.) un var tikt izmantota ūdens atdzelzošanai.

Kā redzams no 3.18. att., filtrēšana caur kvarca smiltīm samazina dzelzs jonu daudzumu līdz 20 reizēm, bet šķīduma elektrolīze ar tai sekojošu filtrēšanu caur kvarca smilšu slānim kopējo dzelzs jonu koncentrāciju samazina 40–50 reizes. Tas izskaidrojams ar elektrolīzes procesā notiekošo ūdens piesātināšanos ar skābekli, no kura tikai daļa tiek izmantota uzreiz dzelzs jonu oksidācijā. Pēc tam, šķīdumam filtrējoties caur smilšu slāni, paaugstinātā skābekļa koncentrācija veicina  $\text{Fe}^{2+}$  jonu oksidāciju. Pieaugot kopējai dzelzs jonu koncentrācijai apstrādājamā šķīdumā, to koncentrācijas izmaiņa elektrolīzes procesā samazinās.



3.18. att. Kopējā dzelzs jonu koncentrācijas izmaiņa pētāmajos šķīdumos: ■ – filtrējot caur kvarca smiltīm; ■ – elektrolizējot ar sekojošu filtrēšanu caur kvarca smiltīm.  $C_N$ ,  $C_A$  – dzelzs kopējā koncentrācija neapstrādātā un attiecīgi apstrādātā šķīdumā, mg/L,  $C_N = 0,5; 1,0; 1,5$ . Apstrādi ar elektrolīzi veic pie strāvas stipruma 0,09 A un plūsmas ātruma 0,01 m/s

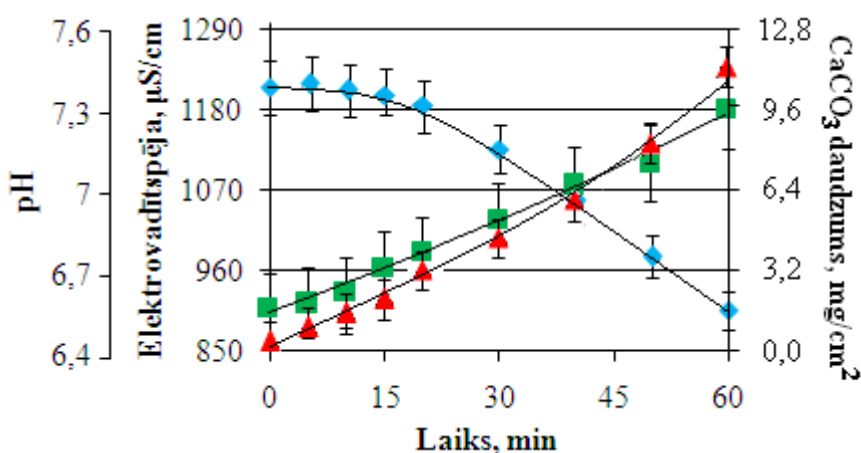
### 3.3.2.2. Ūdens cietības ietekme uz elektrolīzes procesu

Elektrolīzes iekārtas darbības efektivitāti nosaka plūsmas režīms iekārtā, kas veicina jonu nokļūšanu pie elektrodu virsmas, pieliktais strāvas stiprums, kas nosaka dezinficējošo vielu izdalīšanās intensitāti, un ūdens ķīmiskais sastāvs, kas var izraisīt blakus reakcijas un nosēdumu veidošanos uz katoda elektroda cieta ūdens gadījumā.

Energoefektīvā elektrolīzes šūnā, kam raksturīga zema elektriskā pretestība, attālumi starp elektrodiem parasti ir mazi. Nogulsnes, kas veidojas uz katoda, palielina šūnas elektrisko pretestību un traucē ūdens plūsmai starp elektrodiem, līdz ar to kavējot dezinficējošo vielu izdalīšanos. Svarīgi noskaidrot, kā cietību veidojošie ( $\text{Ca}^{2+}$  un  $\text{Mg}^{2+}$ ) joni un plūsmas raksturs iespaido elektroda apaugšanu, un kā šis process var ietekmēt dezinficējošo vielu veidošanās intensitāti.

Nogulšņu veidošanos uz katoda modelēja, elektrolizējot (skat. 2.4.3. sadaļu un 2.10. att.)  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  un  $\text{MgSO}_4$  šķīdumus.

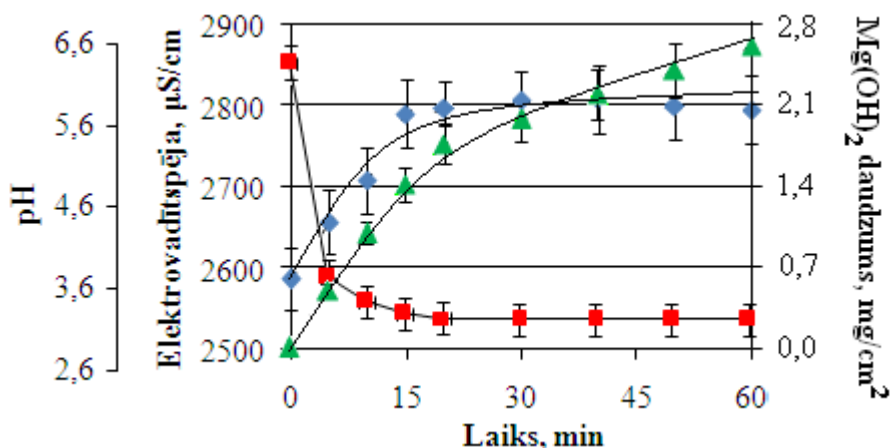
Veidojoties  $\text{CaCO}_3$  nogulsnēm uz katoda elektroda, elektrolizējamā šķīdumā samazinās  $\text{Ca}^{2+}$  un  $\text{HCO}_3^-$  jonu koncentrācija, kas izsauc šķīduma elektrovadītspējas samazināšanos. Pieaugot elektrolīzes laikam, šķīduma elektrovadītspēja samazinās, izteiktāks samazinājums ir novērojams, elektrolizējot šķīdumu ilgāk (3.19. att.) par 15 min.



3.19. att. Elektrolizējamā šķīduma elektrovadītspējas ( $\blacklozenge$ ),  $\text{CaCO}_3$  nogulšņu daudzuma ( $\blacktriangle$ ) uz katoda elektroda virsmas un šķīduma pH ( $\blacksquare$ ) izmaiņas atkarībā no elektrolīzes laika.  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  šķīduma sākotnējā koncentrācija – 4.5 mmol/L, strāvas stipruma 0,1 A,  $\text{Re}_c = 18\ 000$

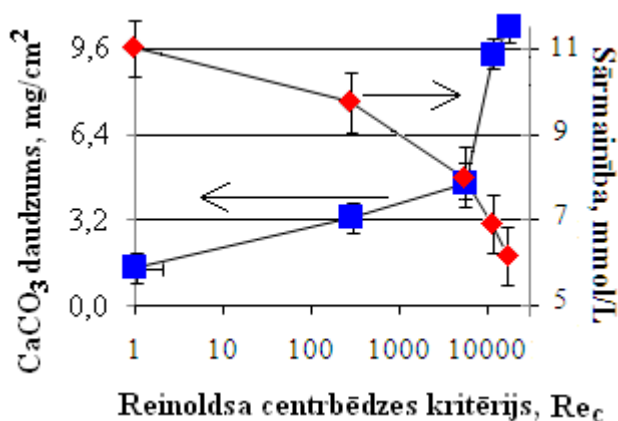
Acīmredzot, palielinoties elektrolīzes laikam, pieaug caurplūdušās strāvas lādiņš un tā izraisītās reakcijas uz elektrodu virsmas intensificējas. Pie katoda izdalītais ūdeņradis samazina  $\text{H}^+$  jonu koncentrāciju, pieaug šķīduma bāziskums (skat. 3.19. att.), kas arī veicina nešķīstoša  $\text{CaCO}_3$  veidošanos uz katoda elektroda pietiekami blīvu nogulšņu veidā (3.19. un 3.22. att.).

Veidojoties  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  nogulsnēm  $\text{MgSO}_4$  šķīduma elektrolīzes gadījumā sākumā novērojama šķīduma elektrovadītspējas pieaugums, kas ir pretēji salīdzinot ar  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  šķīduma elektrolīzi. Elektrolizējamā šķīduma pH strauji samazinās, kas skaidrojams ar  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  izgulsnēšanos (skat. 3.20. att.). Pie katoda izgulnētā  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  nogulšņu daudzums pieaug palielinoties elektrolīzes laikam līdzīgi, kā  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  šķīduma elektrolīzes gadījumā un skaidrojams ar, caurplūdušā lādiņa un tā izraisīto reakciju intensitātes pieaugumu.



3.20. att. Elektrolizējamā šķīduma elektrovadītspējas (◆), Mg(OH)<sub>2</sub> nogulšņu daudzuma (▲) uz katoda elektroda virsmas un šķīduma pH (■) izmaiņas atkarībā no elektrolīzes laika. MgSO<sub>4</sub> šķīduma sākotnējā koncentrācija – 15 mmol/L, strāvas stipruma 0,1 A, Re<sub>c</sub> = 18 000

Elektroķīmiskās reakcijas uz elektrodu virsmas intensificējas, palielinot elektrolizējamā šķīduma plūsmas turbulenci starp elektrodiem. 3.21. attēlā redzams, kā mainās šķīduma sārmainība un un CaCO<sub>3</sub> nogulšņu daudzuma uz elektrodu virsmas, elektrolizējot Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> šķīdumu 1 stundu pie dažādiem elektrolizējamā šķīduma plūsmas režīmiem.



3.21. att. Elektrolizējamā šķīduma sārmainības (◆) un CaCO<sub>3</sub> nogulšņu daudzuma (■) uz elektrodu virsmas izmaiņas atkarībā no Reinoldsa centrālās kritērija Re<sub>c</sub>. Elektrolizē 1h ar strāvas stiprumu 0,1 A

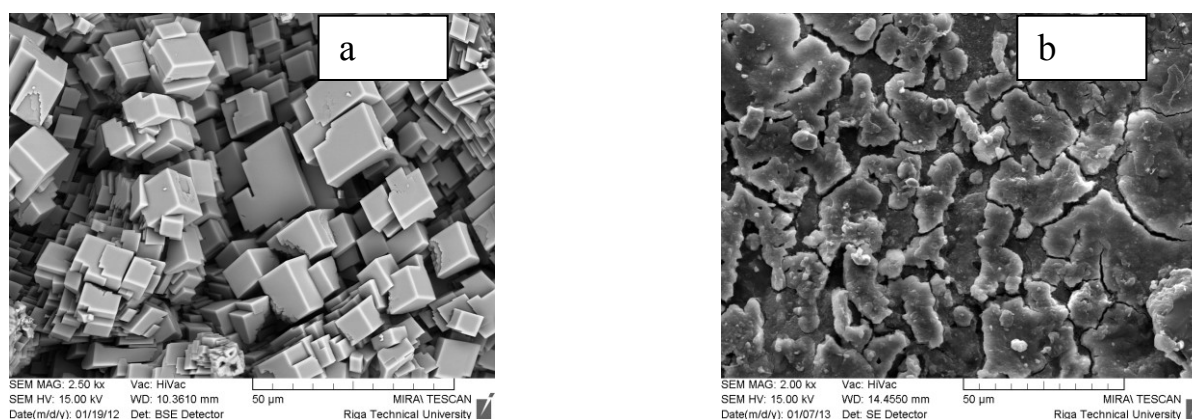
Kā redzams, sevišķi strauji šķīduma sārmainība samazinās un, attiecīgi, CaCO<sub>3</sub> nogulšņu daudzums uz katoda elektroda virsmas pieaug izteiktas turbulences apstākļos, kad Reinoldsa centrālās kritērijs Re<sub>c</sub> tuvojas 10000.

Mg<sup>2+</sup> jonu saturoša šķīduma elektrolīzes gadījumā nogulšņu veidošanās uz katoda elektroda ir daudz mazāk atkarīga no plūsmas turbulences, salīdzinājumā ar Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> šķīduma elektrolīzi.

Mg(OH)<sub>2</sub> daudzums, kas veidojas uz elektroda, elektrolizējot MgSO<sub>4</sub> šķīdumu pilnīgi lamināros apstākļos (nemaisot šķīdumu), tikai nedaudz atšķiras no elektrolīzes procesa realizācijas turbulentā režīmā.

Uz katoda elektroda radušos nogulšņu struktūru un virsmas morfoloģiju analizēja, izmantojot rentgenstruktūranalīzi un skenējošo elektronu mikroskopu. Kalcija hidroģēnkarbonāta un magnija sulfāta elektrolīzes procesā izveidojušās CaCO<sub>3</sub> un Mg(OH)<sub>2</sub> nogulsnes apstiprina paraugu XRD difraktogrammās novērojamie CaCO<sub>3</sub> kalcīta kristāliskai modifikācijai raksturīgie maksimumi un Mg(OH)<sub>2</sub> brucīta kristāliskajai modifikācijai raksturīgie difrakcijas maksimumi.

SEM mikrofotogrāfijās redzami izteikti CaCO<sub>3</sub> kalcīta kristāliskai modifikācijai raksturīgie veidojumi, kā arī Mg(OH)<sub>2</sub> brucīta kristāliskā modifikācija (skat. 3.22. att.).



3.22. att. Uz katoda elektrodu virsmas elektrolīzes laikā radušos nogulšņu SEM mikrofotogrāfijas:

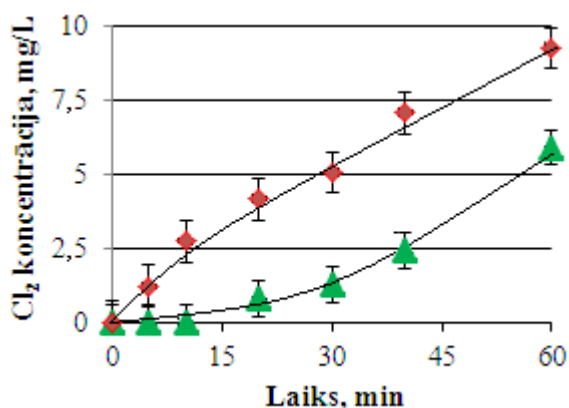
a – CaCO<sub>3</sub>, b – Mg(OH)<sub>2</sub>. Apstrādi veic 1 h ar strāvas stiprumu 0,1 A, Re<sub>c</sub> = 18 000

Nogulšņu veidošanās uz katoda elektroda elektrolīzes procesā var ietekmēt izdalītā hlora daudzumu un līdz ar to arī dezinfekcijas efektivitāti.

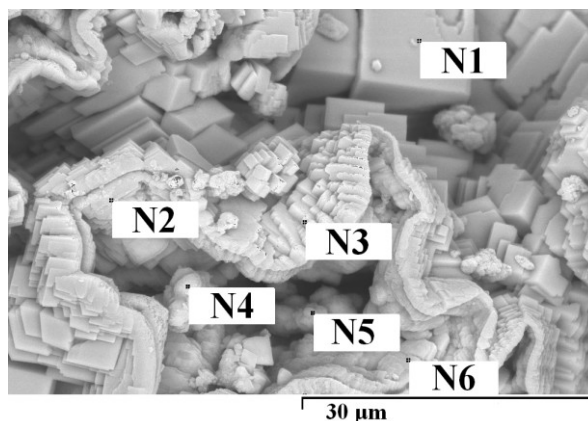
Ūdens cietības ietekme uz izdalītā hlora daudzumu elektrolīzes procesā novērtēta, pievienojot kalcija hidroģēnkarbonāta modeļšķīdumam 1 mmol/L KCl (3.23. att.).

Kā redzams, hlora izdalīšanās kinētika elektrolīzes procesā no šķīduma, kas nesatur kalcija jonus, un šķīduma, kas satur 4,5 mmol/L Ca<sup>2+</sup> (atbilst ļoti cietam ūdenim), būtiski atšķiras. Cieta ūdens gadījumā hlora izdalīšanos var konstatēt tikai pēc pirmajām desmit procesa minūtēm. Tas ir izskaidrojams ar dažādām blakusreakcijām uz elektroda virsmas, kurās var tikt iesaistīts arī elektrolīzes procesā producētais hlors, piemēram:





3.23. att. Hlora izdalīšanās šķīdumā atkarībā no elektrolīzes laika un Ca<sup>2+</sup> jonu sākuma koncentrācijas: ◆ – 0 mmol/L; ▲ – 4,5 mmol/L. Hlorīda jonu sākotnējā koncentrācija 1 mmol/L, strāvas stiprumu 0,1 A, Re<sub>c</sub> = 18 000



3.24. att. Uz katoda elektroda virsmas radušos CaCO<sub>3</sub> nogulšņu SEM mikrofotogrāfija un vietas, kurās veiktas EDX elementu analīze

Izmantojot enerģijas dispersīvo X-staru spektroskopijas metodi, analizēja elektrolīzes procesā uz katoda elektroda virsmas radušos nogulšņu elementārsastāvu (skat. 3.24. att., 3.4. tab.) brīvi izvēlētās vietās. Analīzes dati (skat. 3.4. tab.), uzrādot hloru kalcija karbonāta nogulsnēs, netieši apstiprina iespējamo reakciju, ko apraksta 3.7. vienādojums.

3.4. tabula

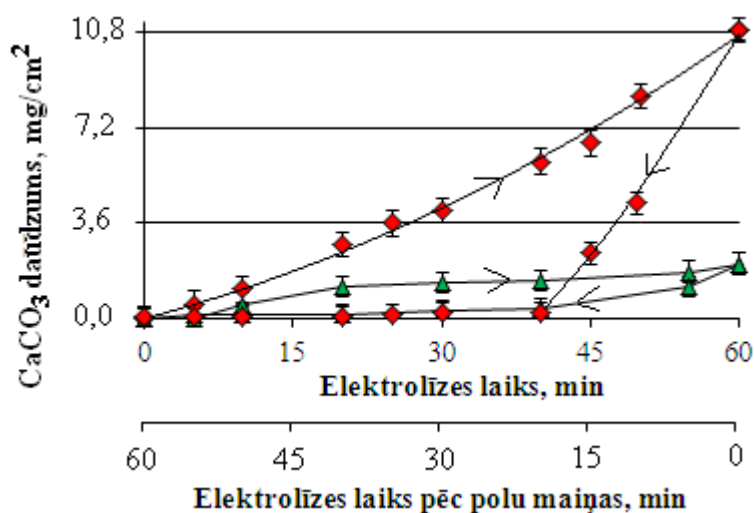
Nogulšņu elementu analīzes dati

Nr.	Elementu masas, %			
	C	O	Cl	Ca
N1.	27,4	63,5	–	9,1
N2.	24,7	62,7	0,2	12,4
N3.	20,5	53,5	–	26,0
N4.	27,0	63,9	0,1	9,0
N5.	20,0	55,2	0,2	24,6
N6.	11,4	43,0	0,4	45,2

Viens no paņēmieniem katoda elektroda attīrīšanai no elektrolīzes laikā izgulsnētajām nogulsnēm ir elektrodiem pieliktās strāvas polu maiņa. Šai sakarā Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> saturošu šķīdumu elektrolizēja 1 stundu, kuras laikā, kā atzīmēts iepriekš, uz katoda elektroda elektrolīzes šūnā izveidojās CaCO<sub>3</sub> nogulsnes, par ko liecina Ca<sup>2+</sup> jonu koncentrācijas pieaugums šķīdumā, kas iegūts,

izšķīdinot nogulsnes skābē. Pēc vienas stundas elektrolīzes veic elektrodiem pieliktās strāvas polu maiņu (3.25. att.). Pēc polu maiņas katods, kurš atrodas bāziskā vidē, kļūst par anodu, kurš atrodas skābā vidē.

Nogulsnes labi šķīst skābā vidē un viegli atdalās no elektroda jau pirmajās 10 – 15 min pēc strāvas polu maiņas. Elektrolizējamā šķīduma intensīva turbulence veicina gan nogulšņu veidošanos, gan elektrodu attīrīšanos no tām pēc polu maiņas. Palielinoties elektrolīzes laikam, nogulšņu daudzums uz katoda pieaug, ūdens cietībai samazinoties. Acīmredzot, intensīva elektrolizējamā šķīduma sajaukšanās veicina aprakstīto reakciju norisi. Atšķirībā no  $\text{Ca}^{2+}$  jonu ietekmes uz hlora izdalīšanos,  $\text{Cl}^-$  jonu klātbūtne  $\text{CaCO}_3$  un  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  izgulsnēšanās kinētiku neietekmē. Līdzīgi, kā  $\text{CaCO}_3$  nogulšņu gadījumā, arī  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  nogulšņu gadījumā elektrods no nosēdumiem attīrās 10-15 min laikā pēc strāvas polu maiņas.

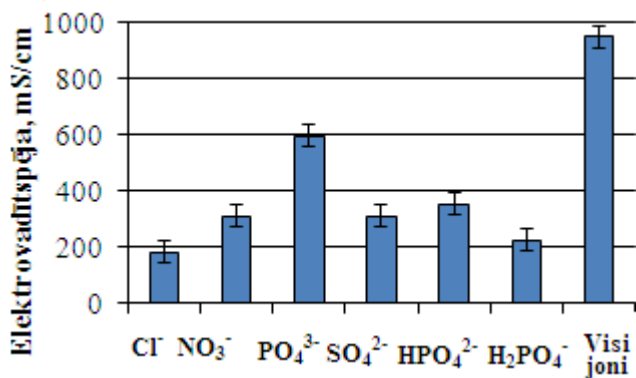


3.25. att.  $\text{CaCO}_3$  nogulšņu daudzuma izmaiņas uz elektroda virsmas pirms un pēc strāvas polu maiņas atkarībā no elektrolīzes laika un plūsmas režīma: ▲ –  $\text{Re}_c = 0$ ; ◆ –  $\text{Re}_c = 18\,000$ . Strāvas stiprumu 0,1 A

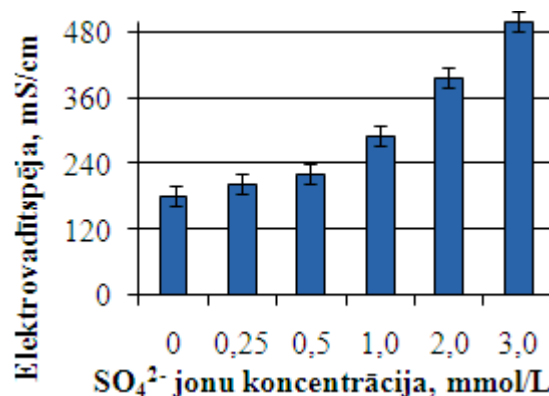
### 3.3.2.3. Ūdenī esošo anjonu ietekme uz elektrolīzes procesu

Dabas ūdeņos bez  $\text{Cl}^-$  joniem ir arī citi anjoni, kas maina ūdens elektrovadītspēju un var piedalīties elektrolīzes procesa blakusreakcijās, samazinot dezinficējošo vielu veidošanās intensitāti un dezinfekcijas efektivitāti. Tāpēc ir svarīgi noskaidrot, kā citi anjoni šķīdumā ietekmē šķīduma fizikāli-ķīmiskās īpašības, un kā šīs izmaiņas ietekmē hlora veidošanos.

Kā redzams no 3.26. att., vismazākā elektrovadītspēja ir šķīdumam, kas satur tikai  $\text{Cl}^-$  jonus; pievienojot citus anjonus, kā  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  un  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (visos gadījumos kālija sāļi), elektrovadītspēja strauji pieaug un var sasniegt, atkarībā no ķīmiskā sastāva, 1000 mS/cm.



3.26. att. Elektrovadītspējas izmaiņa 1 mmol/L Cl<sup>-</sup> šķīdumam, pievienojot citus jonus koncentrācijā 1 mmol/L

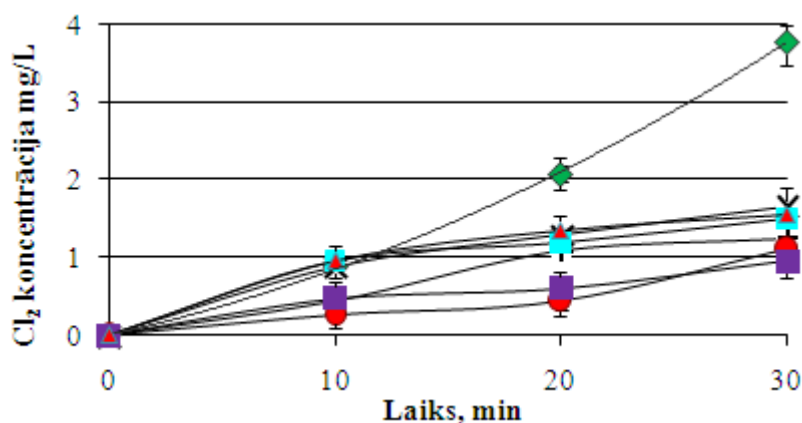


3.27. att. Elektrovadītspēja atkarībā no šķīdumā esošo SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> jonu koncentrācijas

Dabas ūdeņos no aplūkotajiem anjoniem parasti dominē Cl<sup>-</sup> un SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> joni, kas, atkarībā no to koncentrācijas, varētu arī visvairāk ietekmēt ūdens elektro vadītspēju. 3.27. attēlā redzama ūdens šķīduma elektro vadītspējas izmaiņa atkarībā no SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> jonu koncentrācijas.

Palielinoties SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> jonu koncentrācijai no 0 līdz 3 mmol/L, šķīduma elektro vadītspēja palielinās vairāk nekā 3,5 reizes.

Dažādu jonu klātbūtne ūdenī izmaina ne tikai tā elektro vadītspēju, bet var ietekmēt arī hlora izdalīšanos elektrolīzes procesā.



3.28. att. Izdalītais hlora daudzums atkarībā no elektrolīzes laika un citu jonu klātbūtnes šķīdumā, izmantoto jonu koncentrācijas 1 mmol/L šķīdumā:  $\blacklozenge$  - Cl<sup>-</sup>;  $\dagger$  - HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; X - NO<sub>3</sub><sup>-</sup>;  $\blacksquare$  - H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>;  $\blacktriangle$  - SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>;  $\bullet$  - PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>;  $\blacksquare$  - visi joni. Strāvas stiprumu 0,1 A

Veicot ūdens šķīduma elektrolīzi (skat 2.4.1. sadaļu un 2.7 att.), kas bez Cl<sup>-</sup> joniem satur dažādus citus jonus, (3.28. att.), konstatējām, ka visos gadījumos izdalītā hlora daudzums samazinās. Pie tam, atsevišķu izmantoto anjonu ietekme uz hlora izdalīšanos ir līdzīga. Acīmredzot, dažādu

anjonu klātbūtne šķīdumā, līdzīgi kā cieta ūdens gadījumā, veicina blakusreakciju norisi uz anoda, kas samazina aktīvā hlora veidošanos.

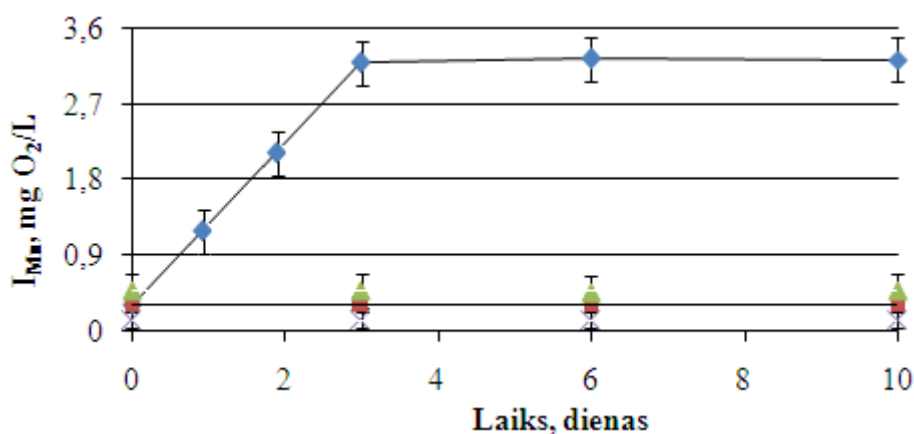
### 3.4. Elektrolīzes ietekme uz ūdens mikrobioloģisko piesārņojumu

#### 3.4.1. Elektrolīzes procesa dezinficējošā efekta novērtējums

Par organisko vielu, tai skaitā, mikroorganismu, klātbūtni ūdenī var spriest pēc permanganāta indeksa  $I_{Mn}$  skaitliskajām vērtībām un šo vērtību izmaiņām modeļšķīdumā (skat 2.7.2. sadaļu).

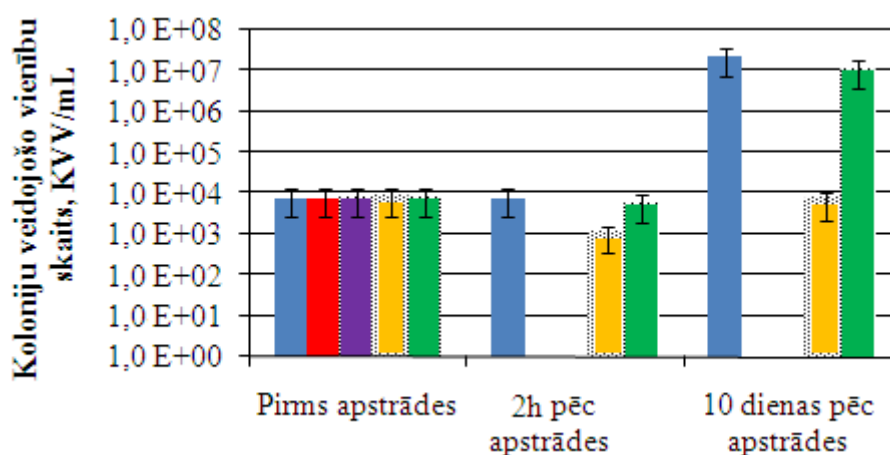
Tika novērtētas  $I_{Mn}$  izmaiņas, izturot atklātā telpā neelektrolizētus un elektrolizētus šķīdumus, kas iepriekš tika 15 minūtes pakļauti elektrolīzes procesam (skat. 2.4.1. sadaļu un 2.7. att.). Kā redzams no 3.29. attēla, neapstrādātā ūdenī jau pēc 24 h novērojama  $I_{Mn}$  skaitlisko vērtību dubultošanās, trīs dienu laikā  $I_{Mn}$  vērtības pieaug 10 reizes. Tai pašā laikā, elektrolizēta ūdens gadījumā 10 dienu laikā  $I_{Mn}$  vērtības pieaugums netika konstatēts.

$I_{Mn}$  palielināšanās varētu netieši norādīt uz mikroorganismu biomasas un/vai mikroorganismu sintezēto organisko vielu koncentrācijas pieaugumu [122, 123]. Lai noteiktu elektrolīzes iespējamo dezinficējošo iedarbību, modeļsistēmas šķīdumus, kas satur  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $SO_4^{2-}$  jonus, elektrolizēja pie pastāvīgiem procesa parametriem ( $j = 8,1 \text{ mA/cm}^2$ ,  $pH 7 \pm 0,2$ ,  $t^0 = 25^\circ C$ ,  $t = 15 \text{ min}$ ). Iespējamo strāvas ietekmi uz mikroorganismu vairošanos novērtēja, pievienojot modeļsistēmai (skat 2.7.2. sadaļu) sulfāta jonus ( $SO_4^{2-}$ ), kas palielina šķīduma elektrovadītspēju un ir stabili elektrolīzes procesā.



3.29. att. Permanganāta indeksa izmaiņas atkarībā no izturēšanas laika elektrolizētiem un neelektrolizētiem šķīdumiem: ◆ – neelektrolizēts; × – elektrolizēts,  $Cl^-$  jonus saturošs; ▲ – elektrolizēts,  $Br^-$  jonus saturošs; ■ – elektrolizēts,  $SO_4^{2-}$  jonus saturošs šķīdums. Anjonu sākotnējā koncentrācija 1 mmol/L, strāvas stiprums 0,1 A

Tajā pašā laikā jāatzīmē, ka  $I_{Mn}$  vērtības tikai daļēji raksturo iespējamo mikroorganismu daudzumu sistēmā un sniedz vispārēju priekšstatu par ūdens organisko piesārņojumu. Mikroorganismu atīstības izmaiņas tika novērtētas pēc baktēriju koloniju veidojošo vienību (KVV) skaita 1 mL šķīduma (skat. 3.30. att.).



3.30. att. Mikroorganismu KVV/mL atkarībā no izturēšanas laika elektrolizētajiem šķīdumiem un neelektrolizētam šķīdumam. Neelektrolizēts - ■; elektrolizēts: ■ – Cl<sup>-</sup>; ■ – Br<sup>-</sup>; ■ – I<sup>-</sup>; ■ – SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> jonus saturošs ūdens. Halogēnu un sulfāta jonu sākotnējā koncentrācija 1 mmol/L, strāvas stiprums 0,1 A

Kā redzams no 3.30. att., ūdens elektrolīze būtiski ietekmē KVV skaita izmaiņas. Elektrolizētos šķīdumos, kas satur Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> jonus, 10 dienu laikā pēc apstrādes nav konstatētas KVV, kas viennozīmīgi liecina par elektrolīzes procesa dezinficējošo efektu. I<sup>-</sup> jonu gadījumā pēc elektrolīzes apstrādātajam šķīdumam ir bakteriostatiska iedarbība, kas arī saglabājas vismaz 10 dienas.

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> jonu saturošas sistēmas gadījumā elektrolīzes procesa ietekme uz KVV praktiski nav novērojama. Tas liecina par to, ka elektriskā strāva bez halogēnu jonu klātbūtnes ūdens elektrolīzes procesā mikroorganismu vairošanos praktiski neietekmē.

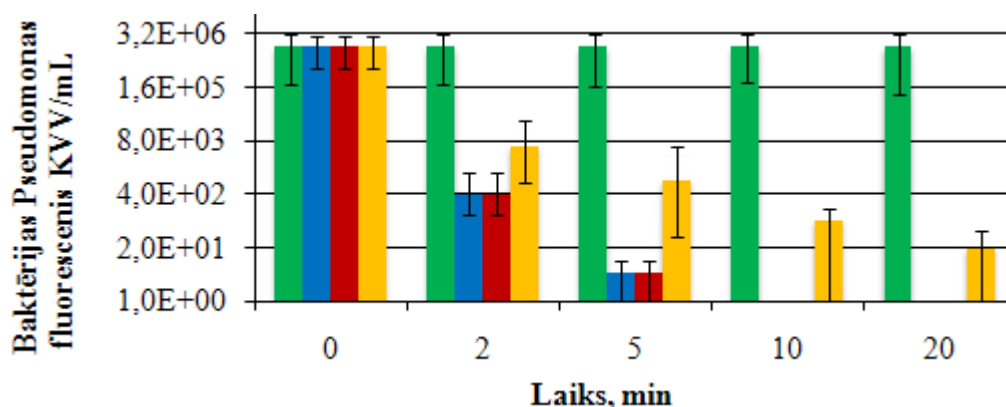
#### 3.4.2. Elektrolīzes ietekme uz *Pseudomonas fluorescens* šūnām

Eksperimentāli pētīta arī ūdens elektrolīzes (skat. 2.4.1. sadaļu un 2.7. att.) parametru ietekme uz konkrētu mikroorganismu šūnām, to metabolisko aktivitāti, kultivējamību un spēju dalīties.

Kā pirmo izvēlējamies baktēriju *Pseudomonas fluorescens* (*P. fluorescens*), kas ir pietiekami plaši izplatīta ūdens apgādes sistēmās un samērā viegli pakļaujas dezinfekcijai ar klasiskiem ūdens dezinfekcijas paņēmieniem.

Šķīdumos, kas satur  $\text{Cl}^-$  vai  $\text{Br}^-$  jonus, ir novērojams būtisks baktēriju KVV samazinājums. Šķīdumos, kas satur  $\text{SO}_4^{2-}$  jonus, elektrolīzes dezinficējošais efekts praktiski nav novērojams, kas ļauj secināt, ka dezinfekcijas efekts ir atkarīgs no elektrolīzes laikā ģenerēto halogēnu savienojumu produktiem ūdenī, nevis no strāvas, kas plūst caur šķīdumu (skat. 3.31. att.).

Kā redzams no 3.31. att., elektrolizējot ūdeni, kas satur  $\text{Cl}^-$  un  $\text{Br}^-$  jonus, *P. fluorescens* KVV skaits pirmajās dezinfekcijas minūtēs samazinās vairāk, nekā par 99,9%; pēc 10 minūšu dezinfekcijas *P. fluorescens* KVV vairs netiek konstatētas.



3.31. att. Kultivējamo *P. fluorescens* KVV skaita izmaiņas atkarībā no elektrolīzes laika, šķīdumos, kas satur  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  jonus ar sākuma koncentrāciju 1 mmol/L. Strāvas stiprums 0,1 A

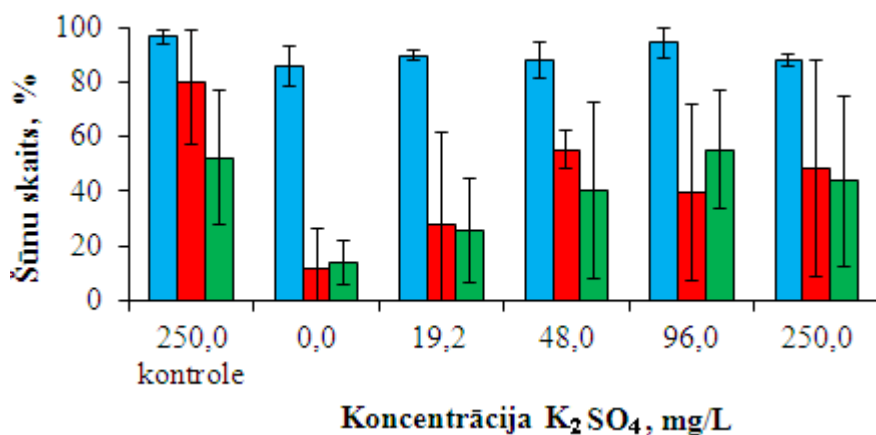
Tā kā jodīda jonus saturošu šķīdumu elektrolīze uzrāda mazākas dezinfekcijas īpašības, nekā hlorīda un bromīda jonus saturošo, un bromīda joni ir mazāk sastopami dabas ūdeņos, turpmākajos eksperimentos izmantoti ūdens šķīdumi, kas satur tikai  $\text{Cl}^-$  jonus.

### 3.4.3. Elektrolīzes ietekme uz *Escherichia coli* šūnām

Kā ūdens piesārņojuma novērtēšanas testa modeļorganismu izmantoja *Escherichia coli*, kas tiek izmantota arī kā higiēniskās kvalitātes indikators dzeramajā ūdenī. Darbā pētīja elektroķīmiskās dezinfekcijas ietekmi uz *Escherichia coli*, metabolisko aktivitāti, kultivējamību un spēju dalīties. Elektrolīzes eksperimentus veica atbilstoši 2.4.1. sadaļai un 2.7. attēlā aprakstītajam.

Lai noskaidrotu, kā elektrolīzes laikā elektriskā strāva ietekmē *E. coli* dzīvotspēju, un vai strāvas ietekmē var rasties arī citi ķīmiskie savienojumi ar dezinficējošām īpašībām, *E. coli* izmaiņas tika mērītas, destilētā ūdenim pievienojot *E. coli* šūnas un sulfātjonus ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) dažādās koncentrācijās. Visi paraugi tika apstrādāti ar elektrolīzi 15 minūtes pie maziem strāvas stipriem ( $j = 8,1 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\text{pH } 7 \pm 0,2$ ,  $t^\circ = 23 \pm 2^\circ \text{C}$ ).

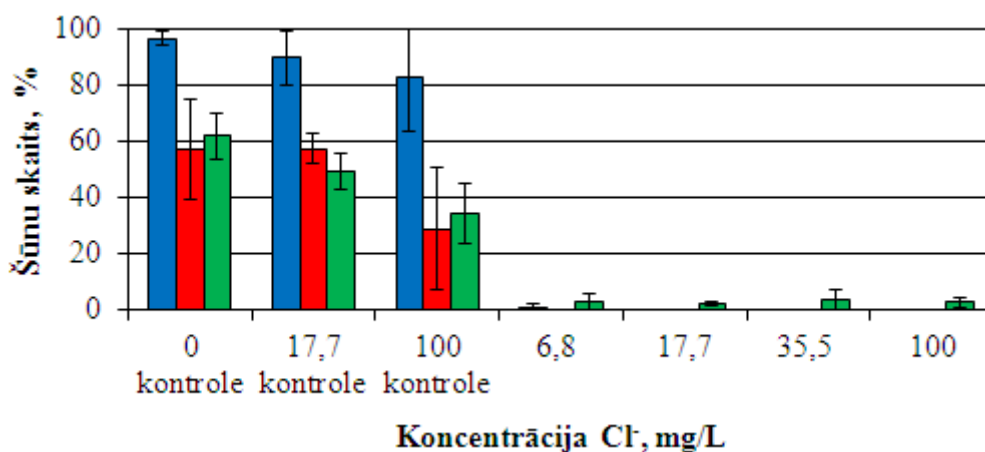
Iegūtie rezultāti pierāda, ka,  $\text{SO}_4^{2-}$  jonu klātbūtne elektrolizējamā šķīdumā nenodrošina būtisku *E. coli* baktēriju skaita samazinājumu (skat. 3.32. att.).



3.32. att. Elektriskā strāva ietekmē uz dezinfekcijas efektivitāti, pētot *E. coli* šūnu skaits, %: metaboliski aktīvas – elpojošas (■), kultivējamas (■) un DVC pozitīvas – ar spēju dalīties (■).

Apstrādi veic 15 min ar strāvas stiprumu 0,1 A

Pētāmajam ūdenim, kas satur *E. coli* baktērijas, pievienoja KCl, izveidojot dažādas koncentrācijas (no 6,8 līdz 100 mg/L Cl<sup>-</sup>) modeļšķīdumus un elektrolizēja. Izvēlētās KCl koncentrācijas bija atbilstošas reālam ūdenim, kurā maksimāli pieļaujamā hlorīda jonu koncentrācija nedrīkst pārsniegt 250 mg/L.

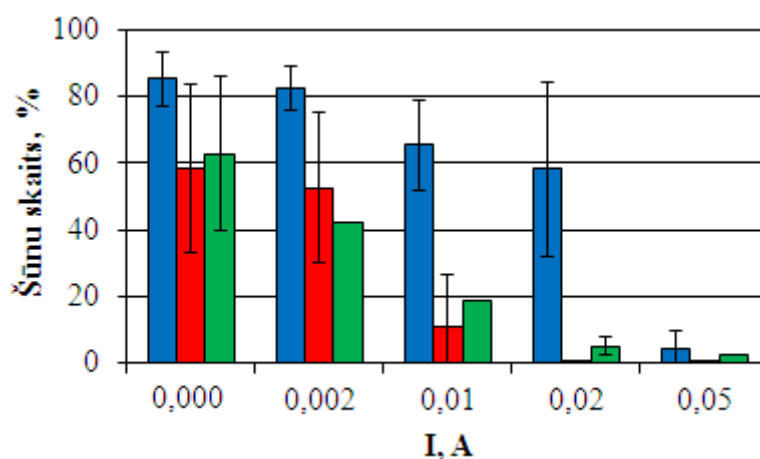


3.33. att. Hlorīda jonu koncentrācijas ietekme uz dezinfekcijas efektivitāti, pētot *E. coli* šūnas, %: metaboliski aktīvas – elpojošas (■), kultivējamas (■) un DVC pozitīvas – ar spēju dalīties (■).

Apstrādi veic 15 min ar strāvas stiprumu 0,1 A

Iegūtie rezultāti apstiprina, ka dezinfekcijas efektivitāte ir hlora radīto oksidētspējīgo savienojumu rašanās rezultāts, nevis pieliktās elektroenerģijas ietekme uz radikāļu veidošanos ūdenī.

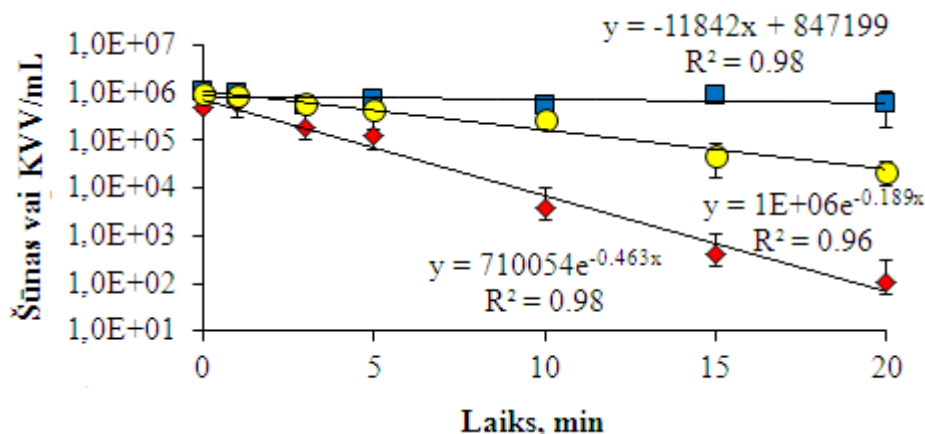
Hlorīda jonu koncentrācijas ietekme uz dezinfekcijas efektivitāti elektrolīzes procesā, pētot *E. coli* šūnas, parādīta 3.33. att. Skaidri redzams, ka jau pie koncentrācijas ap 7 mg/L Cl<sup>-</sup> elektrolīze inhibē *E. coli*, tās vairs nav kultivējamas un neuzrāda spēju dalīties, un neelpo, t.i. tās nav dzīvotspējīgas. Hlorīda jonu koncentrācija šķīdumā atbilst koncentrācijai, kāda raksturīgas virszemes un pazemes ūdeņiem.



3.34. att. Strāvas stipruma ietekme uz dezinfekcijas efektivitāti, pētot *E. coli* šūnas, %: metaboliski aktīvas – elpojošas (■), kultivējamas (■) un DVC pozitīvas – ar spēju dalīties (■). Hlorīda jonu sākotnējā koncentrācija 6,8 mg/L

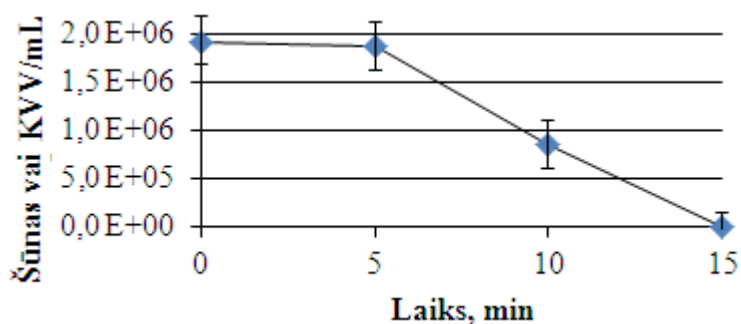
Strāvas stipruma ietekme uz *E. coli* šūnām pētīta, tās apstrādājot 15 minūtes pie hlorīdu jonu koncentrācijas 6,8 mg/L (3.34. att.). Izvērtējot iegūtos rezultātus var redzēt, ka, palielinot strāvas stiprumu virs 0,02 A, tas ir pietiekams, lai inaktivētu visas *E. coli* šūnas. Jāatzīmē, ka vispirms zūd baktēriju kultivēšanas spējas, pēc tam šūnas zaudē spēju dalīties, un vēl pēc tam zaudē arī spēju elpot (zaudē dzīvotspēju).

Ūdens dezinfekcijas kinētika tika pētīta paraugos ar hlorīda jonu koncentrāciju 6,8 mg/L, kurus apstrādāja ar 0,02 A. Iepriekšējie eksperimenti parādīja, ka izdalītā hlora koncentrācija ir aptuveni 0,5 mg Cl<sub>2</sub>/L. Pēc tam, kad paraugā tika sasniegta šī koncentrācija, *E. coli* koncentrācija eksponenciāli samazinājās. Proporcija, pēc kādas notika *E. coli* koncentrācijas samazinājums, bija līdzīga gan kultivējamām, gan dalīties spējīgām šūnām. Pēc 15 minūtēm paraugos netika konstatēta neviena no abu veidu pieminētajām *E. coli* šūnām. Tomēr elpotspējīgo šūnu koncentrācija samazinājās pēc citas tendences: straujāk sākumā un gandrīz apstājās pēc 3 minūtēm laikā no eksperimenta sākuma (3.35. att.).



3.35. att. Dezinfekcijas efektivitāte atkarībā no laika (hlorīda jonu sākotnējā koncentrācija 6,8 mg/L, strāvas stiprums 0,02 A, pH  $7 \pm 0,2$ ,  $t^\circ = 23 \pm 2^\circ \text{C}$ ). *Escherichia coli*: elpotspēja (■), dalīšanās spēja (●), kultivējamība (◆)

Reāla ūdens gadījumā šķīdumā kopā ar hlorīda joniem var būt dažādi citi joni, kā bija parādīts iepriekš, kas var piedalīties blakusreakcijās uz elektrodiem (skat. 3.3.2. sadaļu), samazinot izdalītā hlora daudzumu un dezinfekcijas efektivitāti elektrolīzes procesā.



3.36. att. Akas ūdens dezinfekcijas efektivitāte atkarībā no laika un *Escherichia coli* koloniju veidojoš vienību skaita. Hlorīda jonu koncentrācija 9 mg/L, strāvas stiprums 0,1 A

Veicot privātas akas ūdens, kurā ir 9 mg/L  $\text{Cl}^-$  jonu un dzeramajam ūdenim raksturīgie citi joni (skat 1. pielikumu), apstrādi ar elektrolīzi ( $j = 8,1 \text{ mA/cm}^2$ , pH  $7 \pm 0,2$ ,  $t^\circ = 23 \pm 2^\circ \text{C}$ ), ūdenī veidojas dezinfekcijai nepieciešamais hlora daudzums. No 3.36. attēla redzams, ka *E. coli* baktēriju koloniju veidojoš vienību skaits 15 minūtēs samazinās par vairāk nekā 6 log, pilnībā dezinficējot ūdeni. Iegūtie rezultāti ļauj apgalvot, ka dabas ūdens, kurš satur hlorīda jonus pat mazās koncentrācijās, var tikt dezinficēts ar elektrolīzes metodi.

#### 3.4.4. Elektrolīzes ietekme uz *Bacillus subtilis* sporām

Šajā pētījumā tika noskaidrota elektroķīmiskās dezinfekcijas efektivitāte (skat. 2.4.1. sadaļu un 2.7. att.) pētīt *Bacillus subtilis* sporu dzīvotspēju gadījumā, kad tiek izmantoti titāna oksīda

keramikas elektrodi sistēmā ar zemu hlorīda jonu koncentrāciju sākuma šķīdumā. Sporu dzīvotspēja tika mērīta divējādi - gan ar koloniju skaitīšanas, gan ar tiešās dzīvotspējas (DVC) metodi. *B. subtilis* sporas tika izvēlētas, jo tiek uzskatīts, ka tās ir vienas no izturīgākajām pret dezinfekciju. Turklāt *B. subtilis* piemīt līdzīgas īpašības kā *Bacillus anthracis*, kas ir cilvēka patogēns un var izraisīt Sibīrijas mēri, kā arī iefiltrēties dzeramajā ūdenī kā bioterorisma aģents.

Pētījumi par *Bacillus subtilis* sporu inaktivēšanu, izmantojot tradicionālo hlorēšanu, rāda, ka CT (skat 2.7. vienādojumu) vērtības variē ne tikai dažādām sugām, bet arī vienas sugas dažādiem izolātiem, un bieži pārsniedz 500 mg·min/L [126 - 128]. Šajā pētījumā kultūru skaita 99% samazināšanās tika iegūta pēc 48 un 89 minūtēm, sistēmās, kur pH ir 6 vai 7 (3.5. tab.), attiecīgi iegūstot CT vērtības 394 un 731 mg·min/L sistēmās ar augstu sporu koncentrāciju ( $10^6$ /mL). Kultūru skaits samazinās eksponenciāli ar ļoti spēcīgu korelāciju ( $R^2=1$ ). Ir pierādīts, ka stresam pakļautās baktērijas var dalīties tikai noteiktu skaitu reizu [129], un tas nav pietiekami, lai veidotu redzamas kolonijas, tomēr pietiekami, lai izdzīvotu vidē. Jau iepriekš ir pierādīts, ka dzīvotspējīgo baktēriju skaits (DVC) ir lielāks nekā kultivējamo baktēriju skaits (*uz plates*) [130, 131], kas tika novērots arī šajā pētījumā, kur vairāk nekā divas reizes lielākas CT vērtības bija vajadzīgas, lai nomāktu šūnu spēju dalīties, t.i., pagarināties, pie pH 6. Līdzīga tendence tika novērota pie pH 7.

Pētot šķīdumus ar trīs dažādiem pH rādītājiem, pie pH 8 tika novērota vismazākā efektivitāte (samazinājums ir mazāks nekā 99%), joprojām tika novērotas kultivējamās un DVC aktīvas sporas (3.37. att. un 3.5. tab.) - pēc 30 stundām, kas varētu būt saistīts ar hipohlorīdskābes disociāciju pie augstākām pH vērtībām [132]. Pie tam, lai palielinātu efektivitāti, nav nepieciešams veikt ilglaicīgu apstrādi, jo hlora koncentrācija pēc 6 – 8 h sāk samazināties, un pēc 30 stundām hlora koncentrācija ir zem 0,2 mg/L (3.16. att.).

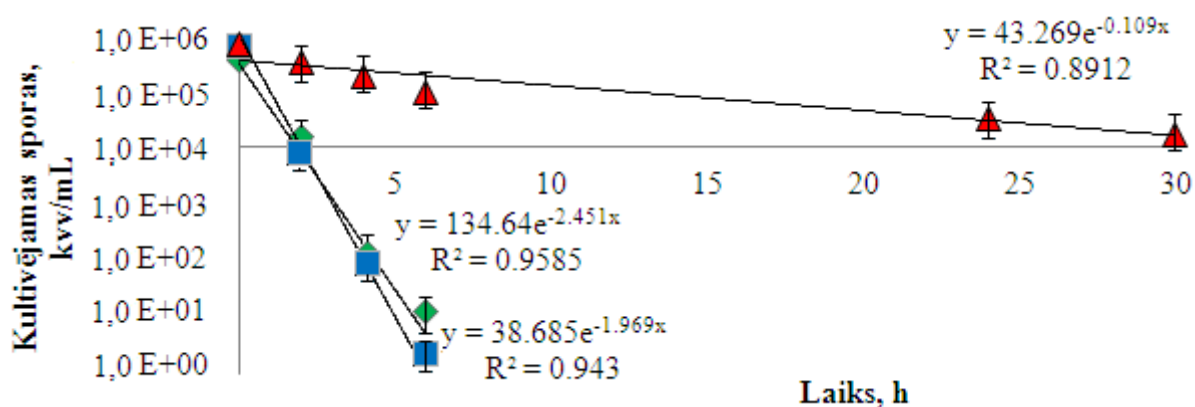
3.5. tabula

Hlora dezinfekcijas efektivitātes (CT) vērtības dažādos apstākļos

Apstrādes režīms (0,1 A, istabas °t, $10^6$ sporas/mL)	CT, mg·min/L				
	pH	99% samazinājums		99,99% samazinājums	
		Kultivējamas, šūnas, skaits	Pagarinājušās, šūnas, skaits	Kultivējamas, šūnas, skaits	Pagarinājušās, šūnas, skaits
NaOCl (8.21 mg/L)	6	394	1100	846	2874
	7	731	1051	1502	2570
Elektrolīze (30 mg/L KCl)	6	112	203	253	950
	7	120	256	233	809
	8	2260	2586	5023	5656

Salīdzinot hlorēšanu ar elektroķīmisko apstrādi (gan kultivējamo, gan dalīties spējīgo sporu gadījumos), lielāku efektivitāti sasniedz, izmantojot elektroķīmisko metodi, kur CT vērtības ir vairāk nekā 3 reizes zemākas, nekā izmantojot hipohlorītu (3.5. tab.), abējādi pie pH 6 un pH 7.

Elektroķīmiskās iedarbības novērtēšanai ūdens tika pētīts arī bez hlorīdjonu klātbūtnes, rezultātā nesniedzot nekādu efektivitāti – 30 h elektrolīzes laikā tika iegūts mazāk nekā 1 log gan kultivējamajām, gan dalīties spējīgām sporām. Tomēr necīga kultivējamo sporu skaita samazināšanās tika novērota pirmo divu stundu laikā, tādā veidā palielinot dezinfekcijas efektivitāti, kas ir atkarīga no diviem parametriem – elektrolīzes un brīvā hlora izdalīšanās.



3.37. att. Šķīduma pH ietekme uz elektrolīzes procesa dezinfekcijas efektivitāti, pētot *Bacillus subtilis* baktēriju koloniju veidojošo vienību skaitu: pH 6 (■), pH 7 (◆) un pH 8 (▲). Strāvas stiprums 0,1 A

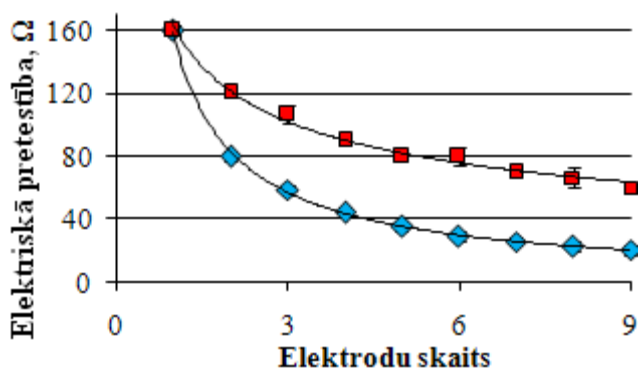
Kopumā dzeramā ūdens elektroķīmiskā dezinfekcija ar  $TiO_{2-x}$  elektrodiem pie zemas hlorīdu jonu koncentrācijas ir visefektīvākā pie pH 6, ko novēro arī tradicionālās hlorēšanas gadījumā. Šajā pētījumā tika apstiprināts, ka elektroķīmiskā dezinfekcija ir efektīvāka baktēriju sporu neitralizēšanai – visizturīgākajām mikroorganismu formām, tomēr, lai metodi lietotu plašā mērogā, būtu jāizpēta iespējamo blakusproduktu rašanās un jānovērtē dezinfekcijas efektivitāte biofilmu veidojošo baktēriju dezaktivēšanai, jo šīs baktērijas ir liels drauds dzeramā ūdens kvalitātei.

### 3.5. Tehnoloģisko parametru ietekme uz ūdens apstrādi ar elektrolīzes procesu dinamiskā režīmā

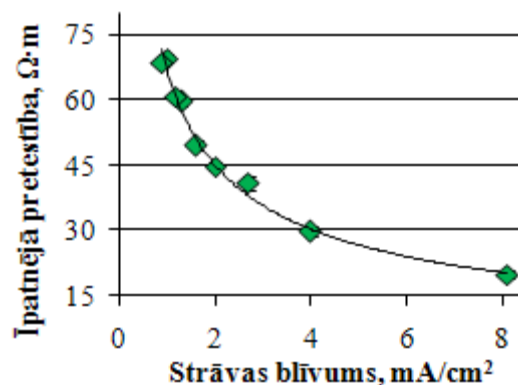
Elektrolīzes iekārtu (skat. 2.4.2. sadaļu un 2.8. att.), kas darbojas caurplūdes režīmā, var raksturot ar šādiem galvenajiem tehnoloģiskajiem parametriem: elektrisko pretestību, dezinficējošo vielu izdalīšanās intensitāti un īpatnējo elektrisko darbu elektrolīzes procesa veikšanai. Dezinficējošo vielu izdalīšanās intensitāti galvenokārt raksturo hlora izdalīšanās intensitāte.

Elektrolīzes iekārtas elektriskā pretestība ir atkarīga no elektrodu laukuma, attāluma starp elektrodēm un izmantotā elektroda materiāla īpatnējās elektriskās pretestības.

Elektroda laukuma ietekmi uz elektrolīzes šūnas pretestību noskaidroja, veicot procesu ar kālija sulfāta modeļšķīdumu ar koncentrāciju 1 mmol/L, mainot anoda elektrodu laukumu un variējot to skaitu no 1 līdz 9 paralēlslēgumā.



3.38. att. Elektrolīzes šūnas elektriskā pretestība atkarībā no pieslēgto elektrodu skaita: ♦ – pie nemainīga strāvas blīvuma 8,1 mA/cm<sup>2</sup>, ■ – pie nemainīga strāvas stipruma 0,1 A. Kālija sulfāta koncentrācija 1 mmol/L, plūsmas ātrums 0,01 m/s



3.39. att. Īpatnējā pretestība (Ω·m) atkarībā no strāvas blīvuma (mA/cm<sup>2</sup>). Kālija sulfāta koncentrācija 1 mmol/L, plūsmas ātrums 0,01 m/s

Kā redzams no 3.38. att., elektrolīzes šūnas kopējā pretestība samazinās, palielinot elektrodu skaitu gan pie nemainīga strāvas blīvuma (8,1 mA/cm<sup>2</sup>), gan pie nemainīga strāvas stipruma (0,1 A), pie tam nemainīga strāvas blīvuma (8,1 mA/cm<sup>2</sup>) gadījumā sakarību starp elektrolīzes šūnas pretestību un elektrodu laukumu (daudzumu) var aprakstīt ar vienādojumu 3.8:

$$\rho \cdot l = R \cdot S, \Omega \cdot m, \text{ kur} \quad (3.8)$$

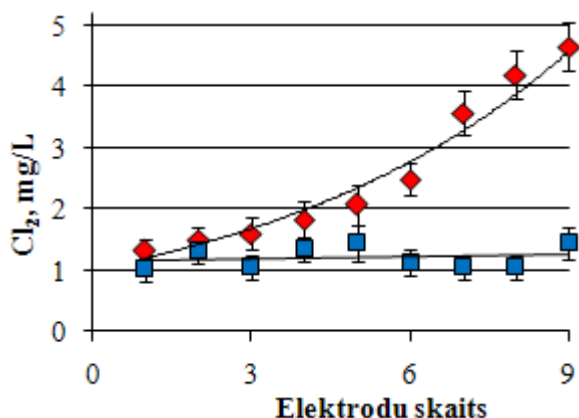
R – elektrolīzes šūnas pretestība, Ω,

l – attālums starp elektrodēm, m,

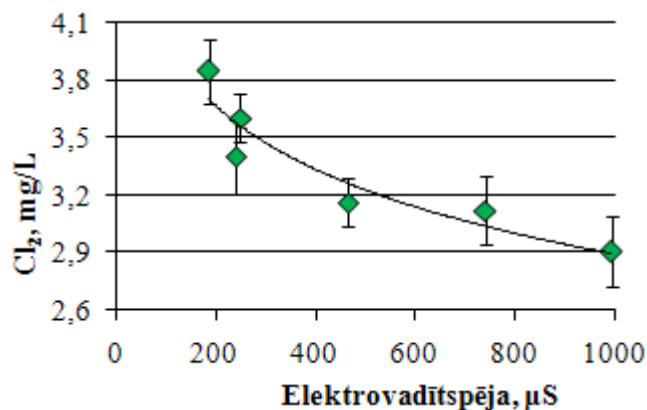
S – elektrodu laukums, m<sup>2</sup>.

Elektrolīzes šūnas pretestība samazinās apgriezti proporcionāli elektrodu laukumam, kas norāda, ka nemainīga strāvas blīvuma gadījumā praktiski nemainās elektrolīzes šūnas īpatnējā pretestība. Veicot elektrolīzi pie nemainīga strāvas stipruma, elektrolīzes šūnas pretestības samazinājums nav aprakstāms ar vienādojumu 3.8. - iespējams, mainoties strāvas blīvumam, mainās elektrolīzes šūnas īpatnējā pretestība. Elektrolīzes šūnas pretestība ir atkarīga no strāvas blīvuma - kā redzams no 3.38. att., elektrolīzes šūnas īpatnējā pretestība pieaug, samazinoties strāvas blīvumam. Tas izskaidro faktu, ka, palielinot elektrodu skaitu šūnā deviņas reizes, elektrolīzes šūnas pretestība

pie nemainīga strāvas blīvuma arī samazinās praktiski deviņas reizes, tajā pašā laikā realizējot elektrolīzes procesu pie nemainīga strāvas stipruma, pretestība, pieaugot elektrodu skaitam, samazinās tikai trīs reizes (3.39. att.). Straujākas īpatnējās pretestības izmaiņas novērojamas pie mazākām strāvas stipruma vērtībām.



3.40. att. Izdalītā hlora koncentrācija atkarībā no pieslēgto elektrodu skaita:  $\blacklozenge$  – pie nemainīga strāvas blīvuma  $8,1 \text{ mA/cm}^2$ ;  $\blacksquare$  – pie nemainīga strāvas stipruma  $0,1 \text{ A}$ . Hlorīda jonu koncentrācija  $1 \text{ mmol/L}$ , plūsmas ātrums  $0,01 \text{ m/s}$

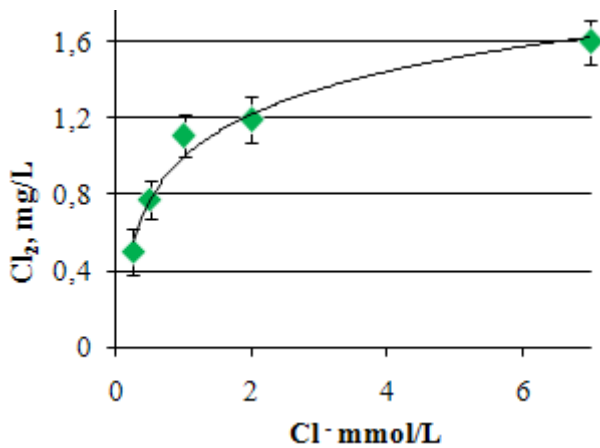


3.41. att. Izdalītais hlora daudzums atkarībā no šķīduma elektrovadītspējas, pie konstanta strāvas blīvuma  $8,1 \text{ mA/cm}^2$ . Hlorīda jonu koncentrācija  $1 \text{ mmol/L}$ , plūsmas ātrums  $0,01 \text{ m/s}$

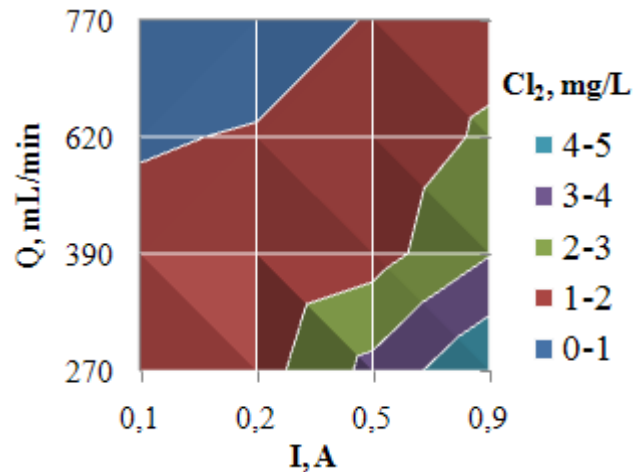
Elektrodu virsmas laukuma palielināšanās pie konstanta strāvas stipruma tāpat kā pie nemainīga strāvas blīvuma var arī ietekmēt elektrolīzes procesā izdalīto kopējo hlora daudzumu no šķīduma. Elektrolizējot šķīdumu ar hlorīdu jonu koncentrāciju  $1 \text{ mmol/L}$ , redzams, ka pie nemainīga strāvas stipruma elektrodu skaits (laukums) izdalītā hlora daudzumu praktiski neietekmē (3.40. att.). Savukārt, veicot elektrolīzi tādos pašos apstākļos pie nemainīga strāvas blīvuma, izdalītā hlora daudzums palielinās, palielinoties elektrodu virsmas laukumam. Elektrodu virsmas laukumam palielinoties 9 reizes, izdalītā hlora daudzums pieaug 3,5 reizes no  $1,4 \text{ mg/L}$  līdz gandrīz  $4,5 \text{ mg/L}$ .

Pieaugot šķīduma elektrovadītspējai, kas tieši saistīta ar citu jonu klātbūtni šķīdumā, izdalītais hlora daudzums ievērojami samazinās (3.41. att.). Ūdens elektrovadītspējas palielināšanās 6 reizes samazina hlora iznākumu 1,25 reizes. Citu jonu klātbūtne veicina blakus reakcijas uz anoda, samazinot aktīvā hlora veidošanos.

Dabas ūdeņos hlorīdu jonu koncentrācija var būt ļoti atšķirīga, kas var ietekmēt elektrolīzes procesā izdalījušos hlora daudzumu. Kā redzams no 3.42. att., pie nemainīga strāvas blīvuma, pieaugot hlora jonu koncentrācijai šķīdumā no  $0,25 \text{ mmol/L}$  līdz  $7 \text{ mmol/L}$ , izdalītā hlora daudzums palielinās vairāk nekā 3 reizes.

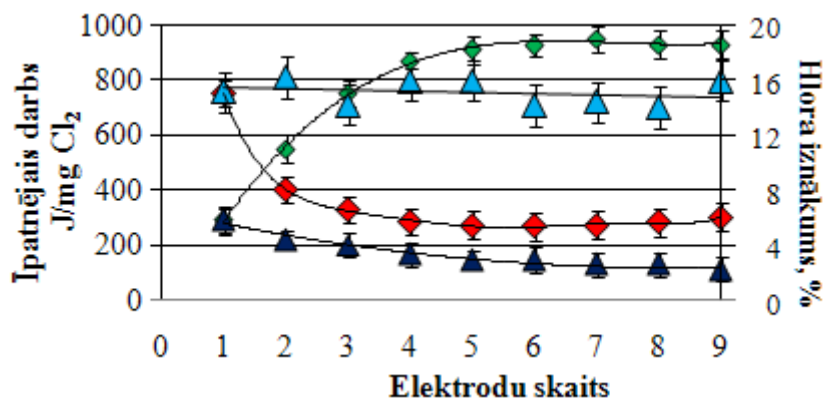


3.42. att. Izdalītais Cl<sub>2</sub> daudzums atkarībā no KCl šķīduma koncentrācijas. Strāvas stiprumu 0,1 A, plūsmas ātrums 0,01 m/s



3.43. att. Elektrolīzes procesā izdalītā Cl<sub>2</sub> daudzuma izolauki atkarībā no plūsmas režīma (mL/min) un strāvas stipruma (A). Hlorīda jonu koncentrācija 1 mmol/L

Dezinficējošo vielu ģenerēšanas intensitāte un līdz ar to elektrolīzes procesa efektivitāte ūdens inženiersistēmās var mainīties, mainoties ūdens patēriņam un strāvas parametriem. Ūdens plūsmas ātrums nosaka elektriskās strāvas iedarbības laiku. Variējot plūsmas ātrumu un elektriskās strāvas stiprumu iespējams varētu nodrošināt noteiktu dezinficējošo vielu koncentrāciju šķīdumā. Kā redzams no 3.43. att., elektrolīzes procesā izdalītā Cl<sub>2</sub> daudzums pieaug, samazinot noteiktās robežās ūdens patēriņu Q un palielinot pieliktās strāvas stiprumu. Iegūtās sakarības ļauj prognozēt efektīvas dezinfekcijas nodrošināšanai nepieciešamo Cl<sub>2</sub> koncentrāciju, mainot elektrolīzes parametrus



3.44. att. Īpatnējā elektrolīzes procesa darba un izdalītā hlora iznākums (no teorētiski iespējamā pēc strāvas) no elektrodu skaita: ◆ – īpatnējā elektrolīzes procesa darbs un ◆ – izdalītā hlora iznākums pie nemainīga strāvas blīvuma 8,1 mA/cm<sup>2</sup>; ▲ – īpatnējā elektrolīzes procesa darbs un ▲ – izdalītā hlora iznākums pie nemainīga strāvas stipruma 0,1 A. Hlorīda jonu sākuma koncentrācija 1 mmol/L

Elektrolīzes šūnas efektivitāti raksturo elektrolīzes procesā izdalītā hlora daudzums no teorētiski iespējamā un patērētais īpatnējais strāvas darbs procesa realizācijai.

Izmantojot sakarības starp elektrolīzes šūnas pretestību un pieliktās strāvas stiprumu, var aprēķināt strāvas īpatnējo darbu pēc 2.4. vienādojuma.

Elektrolīzes laikā pie konstanta strāvas stipruma (0,1 A), palielinot elektrodu skaitu (laukumu), izdalītā hlora daudzums praktiski neizmainās, bet elektriskās strāvas īpatnējais darbs hlora izdalīšanai samazinās 2,7 reizes (3.44. att.). Strāvas paveiktā īpatnējā darba samazinājums ir saistīts ar elektrolīzes šūnas kopējās pretestības samazināšanos. Realizējot elektrolīzi pie konstanta strāvas blīvuma un palielinot elektrodu skaitu, izdalītā hlora iznākums samazinās, bet elektriskās strāvas veiktais īpatnējais darbs hlora izdalīšanai palielinās (3.44. att.). Veicot elektrolīzes procesu pie konstanta strāvas blīvuma, palielinoties elektrodu laukumam, pieaug strāvas stiprums, kas palielina elektroenerģijas patēriņu elektrolīzes procesa veikšanai.

### 3.6. Matemātiskā modeļa izstrāde elektroķīmiskās dezinfekcijas efektivitātes prognozēšanai

Matemātiskais modelis nepieciešams, lai varētu elektrolīzes iekārtu vadīt (palielināt vai samazināt strāvu, plūsmas ātrumu) un sasniegt nepieciešamo dezinfekcijas efektivitāti, mainoties ūdens parauga ķīmiskajam sastāvam un baktēriju skaitam paraugā. Lai izstrādātu matemātisko izteiksmi, pēc kuras varētu aprēķināt un paredzēt dezinfekcijas efektivitāti, izmantojot elektrolīzi ar  $TiO_{2-x}$  keramikas elektrodiem, izmantoja iegūtos datus no 3.35. attēla un *Chick – Watson* modeli (skat. 2.8. sadaļu) pie  $R^2 = 0,98$ . Aprēķinot dezinfekcijas kinētiku pēc kultivējamām baktērijām (rēķinot kā koloniju veidojošo vienību skaitu), matemātiski iegūts vienādojums 3.9:

$$N = N_0 e^{(-0,66Ct)}, \text{ kur} \quad (3.9.)$$

$N$  – *E. coli* koncentrācija pēc dezinfekcijas, KVV/mL;

$N_0$  – sākuma *E. coli* koncentrācija pirms dezinfekcijas, KVV/mL;

$C$  – kopējā hlora koncentrācija ūdens paraugā, mg/L;

$t$  – kontakta laiks, min;

0,66 – korelācijas koeficients.

#### 3.6.1. Matemātiskais modelis izdalītā hlora daudzuma prognozēšanai

Lai izstrādātu matemātisko izteiksmi, kas aprakstītu vienādojumā kopējo hlora daudzumu, eksperimentālie dati, veicot pētījumus ar 2.4.2. sadaļā un 2.8. att. aprakstīto iekārtu, tika apstrādāti,

izmantojot programmu *Systat Software Inc. TableCurve 3D*, versija 4.0. Matemātiskā modeļa izstrādei vienādojums tika veidots no trīs daļām:

1. Izdalītā hlora daudzums ir funkcija no pieliktā strāvas stipruma un hlorīdu jonu koncentrācijas šķīdumā, pieņemot, ka ūdens plūsmas ražība ir konstanta ( $C_{Cl_2}=f(C_{Cl^-};I)$ );

2. Ūdens plūsmas ražība izdalītā hlora daudzumu ietekmē minimāli, mainās tikai izšķīšanas tilpums, tādēļ pēc eksperimentālajiem datiem iegūst koeficientu  $k_1$ , kas mainās atkarībā no ražības (Q):

$$C_{Cl_2}=f(C_{Cl^-};I)\cdot k_1\cdot Q;$$

3. Reālā gadījumā ūdenī sastopami arī citi joni, kas var piedalīties reakcijās uz elektroda un samazināt izreagējušo hlorīdu daudzumu, tādēļ vienādojumā jāievieš koeficients  $k_2$ , kas paredz to ietekmi uz izdalītā hlora daudzumu. Koeficients tika atrasts pēc eksperimentālajiem rezultātiem, pētot izdalītā  $Cl_2$  daudzumu atkarībā no sulfātu jonu koncentrācijas:

$$C_{Cl_2}=f(C_{Cl^-};I)\cdot k_1\cdot Q\cdot k_2\cdot C_{SO_4^{2-}}.$$

Pieņemot sākuma nosacījumu, ka ūdens plūsmas ražība ir 0,055 L/min, tika iegūts pamata vienādojums (3.12), kurā izdalītā hlora daudzums ir atkarīgs no pieliktās strāvas stipruma un hlorīdu jonu koncentrācijas šķīdumā.

Izvēlētie parametri tika attēloti kontūru diagrammā (3.45. att.), kurā skaidri redzams, ka palielinot pielikto strāvas stiprumu un  $Cl^-$  jonu koncentrāciju, izdalītā  $Cl_2$  daudzums palielinās. Izdalītā hlora daudzums ir 0-2 mg/L, ja  $Cl^-$  jonu koncentrācija ir 26,6 mg/L. Tā kā eksperimentāli netika noteikts izdalītā  $Cl_2$  daudzums pie mazākas hlorīdu jonu koncentrācijas šķīdumā par 6,8 mg/l, tad meklētajā pamata vienādojumā tas tika ņemts vērā:

$$C_{Cl_2} = (0,173 - 3,463 \cdot I + 0,0126 \cdot C_{Cl^-} + 18,75 \cdot I^2 - 0,000067 \cdot (C_{Cl^-})^2 + 0,785 \cdot I \cdot C_{Cl^-}), \text{ kur} \quad (3.10)$$

$C_{Cl_2}$  – izdalītā hlora daudzums, mg/L;

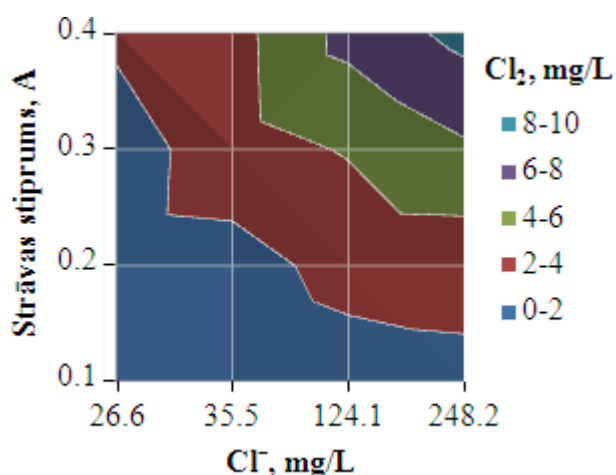
I – pieliktās strāvas stiprums, A;

$C_{Cl^-}$  – hlorīdjonu koncentrācija šķīdumā, mg/L.

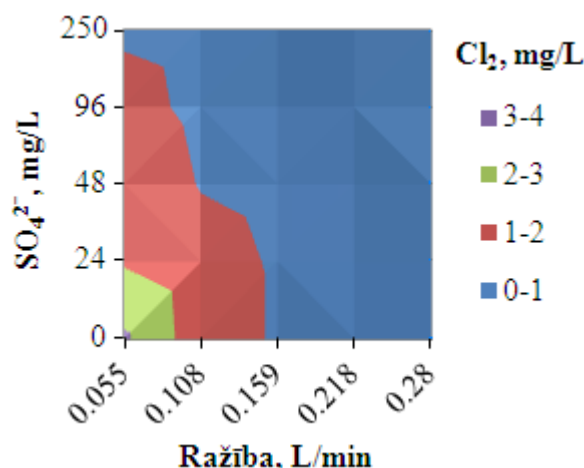
Koeficienta  $k_1$  aprēķināšanai tika pieņemts, ka pie plūsmas 0,055 L/min koeficienta vērtība ir 1, un, palielinoties plūsmas ātrumam, tas samazinās. Koeficients, kas ietekmē izmērītā hlora daudzumu ūdenī, tika aprēķināts atsevišķi pie visām hlorīdjonu koncentrācijām ūdenī un pieliktajiem strāvas stipriem, un tika konstatēts, ka  $k_1$  mainās tikai atkarībā no plūsmas ražības. Ērtākai koeficienta noteikšanai tika konstruēts grafiks atkarībā no ražības (3.47. att.), tādējādi iespējams vienkāršā veidā atrast piemērotu koeficientu atkarībā no vēlamās plūsmas dinamikas. Ieviešot papildus reizinātāju, tika iegūts vienādojums (3.11):

$$C_{Cl_2} = (0,173 - 3,463 \cdot I + 0,0126 \cdot C_{Cl^-} + 18,75 \cdot I^2 - 0,000067 \cdot (C_{Cl^-})^2 + 0,785 \cdot I \cdot C_{Cl^-}) \cdot k_1, \text{ kur} \quad (3.11)$$

$k_1$  – empīriski iegūts koeficients.

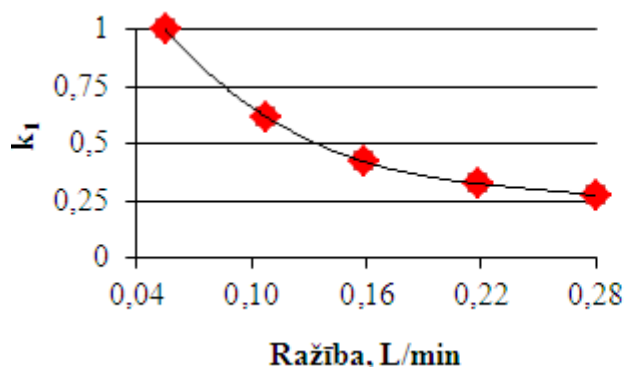


3.45. att. Izdalītā hlora daudzums atkarībā no pieliktās strāvas stipruma un hlorīdu jonu koncentrācijas šķīdumā, ja  $Q = 0,055$  L/min

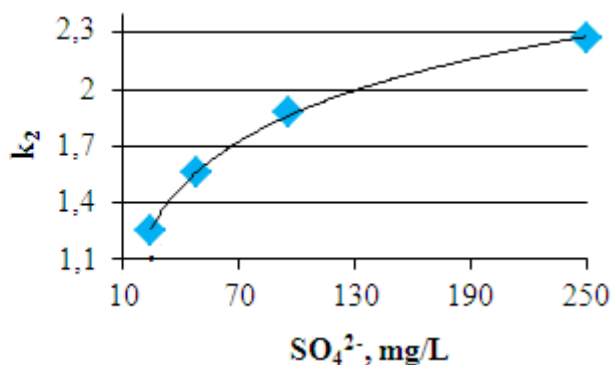


3.46. att. Sakarība starp izdalīto hlora daudzumu un pielikto sulfātu jonu koncentrāciju, un plūsmas ražību, ja KCl koncentrācija ir 35,45 mg/L un pieliktās strāvas stiprums  $I = 0,3$  A

Aprēķinot koeficientu  $k_2$ , kas paredz sulfātu jonu klātbūtni apstrādājamajā ūdenī (3.48. att.), iegūtais vienādojums derēs tikai pie nosacījuma: ja ūdenī atradīsies minētie joni. Lai atrastu koeficientu, tika pieņemts, ka ražība ir nemainīga (3.48. att.). Savukārt izdalītais hlors atkarībā no pieliktās sulfātu jonu koncentrācijas un ražības attēlots kontūru diagrammā (3.46. att.).



3.47. att. Koeficienta vērtība atkarībā no ūdens plūsmas ražības



3.48. att. Koeficienta vērtība atkarībā no sulfātu jonu koncentrācijas

Pievienojot vienādojumam 3.13 jauniegūto koeficientu  $k_2$ , tika iegūts vienādojums 3.14:

$$C_{Cl_2} = (0,173 - 3,463 \cdot I + 0,0126 \cdot C_{Cl^-} + 18,75 \cdot I^2 - 0,000067 \cdot (C_{Cl^-})^2 + 0,785 \cdot I \cdot C_{Cl^-}) \cdot k_1 / k_2, \text{ kur} \quad (3.12)$$

$k_2$  – empīriski iegūts koeficients.

Iegūtais vienādojums 3.12. der tikai noteiktajās izvēlēto parametru robežās (pieliktās strāvas stiprums 0,1 – 0,4 A, hlorīdu jonu koncentrācija ir 0~250 mg/L, ražība var variēt no 0,055 L/min līdz 0,280 L/min un sulfātu jonu koncentrācija ir 24 – 250 mg/L).

Izmantojot vienādojumus 3.9. un 3.12., var prognozēt un vadīt ūdens dezinfekcijas procesu.

### 3.6.2. Pārbaudes eksperiments

Izmanto akas ūdeni ar hlorīdu daudzumu 9 mg/L un sulfāta jonu daudzumu 65 mg/L, kam pievienotas  $10^6$ /mL *E. coli* baktērijas.

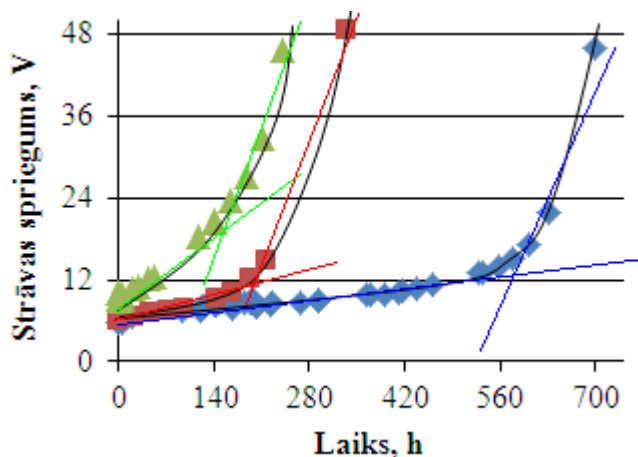
Ūdeni elektrolizē pie 0,3 A ar ražību 55 mL/min, 15 min ilgu apstrādi. Pēc matemātiskā vienādojuma, rēķinot pēc dezinfekcijas ar elektrolīzi, ūdenī būs 0,69 mg/L hlora un  $10^3$  koloniju veidojošās *E. coli* baktērijas mL. Pēc praktiskās pārbaudes (pēc dezinfekcijas) ar elektrolīzi ūdenī ir 0,4 mg/L hlora un  $10^4$  koloniju veidojošās *E. coli* baktērijas mL. Atšķirība izskaidrojama ar izdalītā hlora reakcijām ar hidrogēnkarbonātiem un hlora izdalīšanās aizkavēšanos par piecām minūtēm. Ieliekot dezinfekcijas modelī 10 min, iegūstam  $10^4$  koloniju veidojošās *E.coli* baktērijas mL pēc elektrolīzes, kas atbilst arī konstatētajam.

Matemātiskais vienādojums ietver tikai speciālu koeficientu gadījumā, ja ūdenī atrodas sulfāta joni, tomēr reālā ūdenī atrodas arī citi joni, kas var ietekmēt hlora ģenerēšanos, tādēļ teorētiskais iznākums ir lielāks, nekā eksperimentālais. Matemātisko modeli var uzlabot, ietverot koeficientus, kas aprakstītu vēl citu jonu ietekmi uz elektrolīzes procesu.

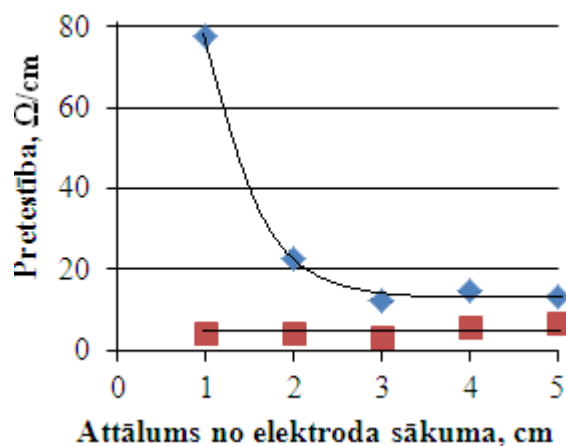
### 3.7. Elektrodu ekspluatācijas laika noteikšana

Svarīgs parametrs, lai prognozētu nepieciešamās apkopes un ekspluatācijas ilgumu elektrolīzes iekārtai, ir elektrodu ekspluatācijas ilgums noteiktos darba apstākļos. Elektrodu uzskata par „dzīvi beigušu”, kad tas attiecīgajā darba vidē pie darba strāvas stipruma sāk sadalīties, piesārņojot apstrādājamo šķīdumu, un vairs nevada strāvu, kā rezultātā strauji sāk pieaugt pretestība. Projektējot elektrolīzes iekārtu mājsaimniecībai, elektrodu un elektrolīzes šūnas pretestībai jābūt pēc iespējas mazākai - jāļauj iegūt nepieciešamo strāvas stiprumu un tai pašā laikā nepārsniedzot 24 V, kas ir drošs cilvēkam.

Elektrodu ekspluatācijas laiku noteica, veicot elektrolīzi 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> šķīdumā pie pastāvīga strāvas blīvuma. Kā redzams no 3.49. att., lai uzturētu pastāvīgu strāvas blīvumu, pieaugot elektrolīzes laikam, nepieciešamais spriegums palielinās. Pēc noteikta elektrolīzes laika, atkarībā no izvēlēta strāvas blīvuma, novērojams straujš nepieciešamā sprieguma pieaugums. Sakarības  $U=f(\tau)$  pārlikuma punkts tika pieņemts par elektroda ekspluatācijas laiku.



3.49. att. Elektrodiem pieliktā strāvas sprieguma pieaugums elektrolīzes laikā atkarībā no strāvas blīvuma uz elektroda virsmas:  $\blacklozenge$  – 4,4 mA/cm<sup>2</sup>;  $\blacksquare$  – 8,8 mA/cm<sup>2</sup>;  $\blacktriangle$  – 13,2 mA/cm<sup>2</sup>. Elektroda laukums 22,8 cm<sup>2</sup>



3.50. att. Elektroda materiāla pretestība atkarībā no attāluma līdz elektroda sākumam pēc elektroda ekspluatācijas ilguma noteikšanas:  $\blacklozenge$  – anods;  $\blacksquare$  – katods

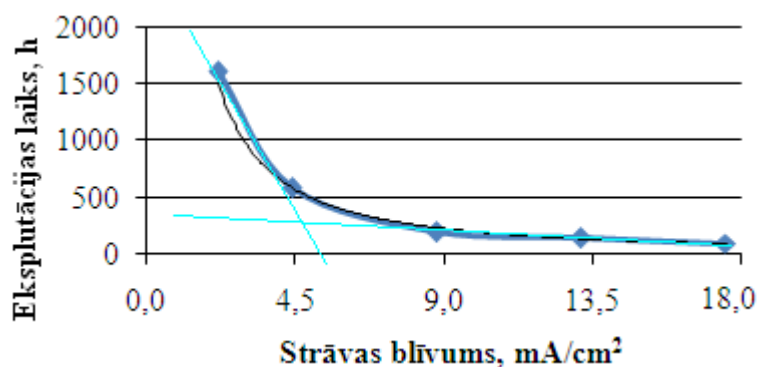
Eksperimentāli tika konstatēts, ka 24 V spriegums uz elektrodiem, kas nepieciešams, lai nodrošinātu strāvas blīvumu 4,4 mA/cm<sup>2</sup>, tiek sasniegts pēc 640 h, 8,8 mA/cm<sup>2</sup> pēc 250 h un 13,2 mA/cm<sup>2</sup> pēc 170 h (skat. 3.49. att.). Elektroda mūža ilgums atkarībā no pieliktā strāvas blīvuma uz elektroda samazinās gandrīz proporcionāli pieliktajam strāvas blīvuma palielinājumam.

Anoda un katoda elektrodu pretestību elektriskajai strāvai mērija pēc elektroda ekspluatācijas ilguma noteikšanas 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> šķīdumā 20° C temperatūrā, pie strāvas blīvuma 4,4 mA/cm<sup>2</sup>, kad sasniegts 24 V spriegums. Pēc tam anoda un katoda titāna oksīda keramikas materiālam noteica pretestību atkarībā no attāluma no elektroda neizolētās daļas sākuma līdz izolētajam strāvas kontaktam (skat. 3.50. att.). Titāna oksīda keramikas materiāla elektriskā pretestība pirms elektrolīzes - 1-2 Ω/cm.

Eksperimentāli tika noteikts, ka pēc elektroda ekspluatācijas ilguma noteikšanas (skat. 3.50. att.) katoda elektroda materiālam pretestība nemainās no elektroda neizolētās daļas sākuma līdz izolētajam strāvas kontaktam. Anoda elektroda materiālam pretestība būtiski mainās no elektroda neizolētās daļas sākuma līdz izolētajam strāvas kontaktam, kas skaidrojams ar palielinātu slodzes zonu pie elektroda izolētās daļas, kur ir mazāka šķīduma apmaiņas intensitāte ap elektrodu materiālu, un caur šo elektroda materiālu daļu izplūst arī visa pārējā elektrodam pieliktā strāva. Pēc 3.50. att. redzams, ka katoda titāna oksīda keramikas materiālam elektrolīzes laikā elektriskā pretestība ir nedaudz pieaugusi robežās 2-5 Ω/cm. Anoda elektroda titāna oksīda keramikas plāksnītēm

elektrolīzes laikā elektriskā pretestība ir pieaugusi 2 reizes vairāk, nekā katoda elektroda titāna oksīda keramikas plāksnītēm galos, un vairāk nekā 40 reizes elektroda sākumā.

Anoda un katoda elektrodu dzīves laiks var atšķirties, jo uz anoda elektroda virsmas notiek oksidēšanās reakcijas, kas var ilgstošas iedarbības laikā veicināt titāna oksīda pāreju titāna dioksīdā, kas ir dielektriķis un strāvu nevada.



3.51. att. Elektroda ekspluatācijas laiks atkarībā no strāvas blīvuma



3.52. att. Elektrods ar korodējušu kontaktvietu

Izvērtējot sakarības starp strāvas blīvumu un ekspluatācijas laiku (3.51. att.), var secināt, ka elektrodu ekspluatācijas laiku var pagarināt, samazinot pielikto strāvas blīvumu uz elektrodēm. Lai noteiktu optimālo strāvas blīvumu elektrolīzes procesam, pie kura elektrodu ekspluatācijas laiks ir vislielākais, tika aprēķināts elektrodu kritiskais laiks atkarībā no pieliktā strāvas blīvuma. Tā kā elektrodu kritiskais ekspluatācijas laiks ir funkcija no strāvas blīvuma, tad rezultātu grafiskajā attēlojumā tas iezīmējās ar līknes strauju virziena maiņu. Elektrolīzes procesā elektrodēm pieliktais optimālais strāvas blīvums noteikts pēc 3.51. att. rezultātiem. To attēlo sakarības līknes „kritiskais laiks =  $f(\text{strāvas blīvums})$ ” pārliekšanās. Kā redzams no 3.51. att. atspoguļotās līknes, elektrolīzes procesā optimālais strāvas blīvums vēlams mazāks vai vienāds ar  $4,5 \text{ mA/cm}^2$ . Pie strāvas blīvuma, mazāka par  $4,5 \text{ mA}$ , elektroda ekspluatācijas laiks ievērojami pagarinās.

Ekspierimentāli tika noskaidrots, ka divkomponentu epoksīda *Protop 1000* sveķi veido vāju hermetizāciju un atdalās elektrolīzes laikā, izdaloties gāzēm uz titāna oksīda virsmas. Pa epoksīda un titāna oksīda robežvirsmu notiek šķīdumā esošo sāļu difūzija līdz kontaktvietai, kas izraisa kontaktvietas koroziju un strāvas plūsmas pārtraukumu no vada uz elektrodu (skat. 3.52. att.). Polimetilmetakrilāta sveķu izmantošanas gadījumā šāda veida kontaktvietas korozija netika novērota.

### 3.8. Ūdens dezinfekcijas iekārtas principiālā shēma un tās tehniski-ekonomiskais izvērtējums

Pamatojoties uz darbā iegūtajiem eksperimentālajiem datiem, tika izstrādāta ūdens dezinfekcijas iekārtas principiālā shēma (3.53. att.), un veikts tās tehniski-ekonomiskais izvērtējums.

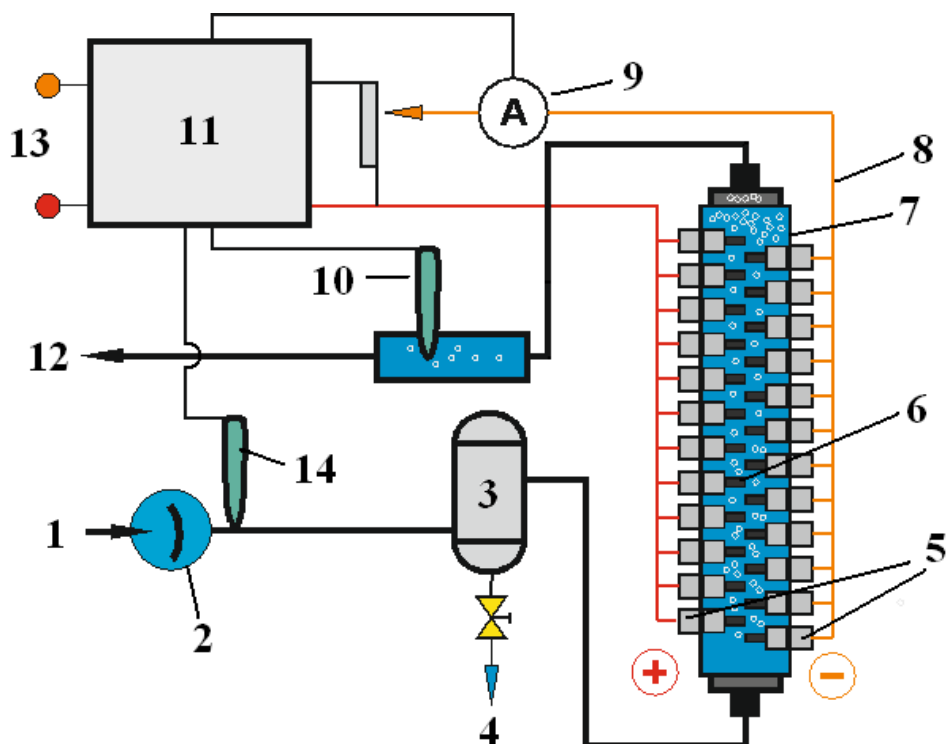
Apstrādājama ūdens iekārtu tiek padots ieplūdes ceļā (1), kurai seko sūknis (2) gadījumā, ja elektrolīzes iekārta nav pieslēgta ūdensvadam. Apstrādājamo ūdeni pirms elektrolīzes šūnas filtrē, izmantojot kārtidžu tipa mehānisko filtru (3), skalojamie ūdeņi tiek novadīti notekūdeņos (4). Elektrolīzes šūna (7) sastāv no virknē saslēgtiem keramiskiem katoda un anoda elektrodiem (5), kas novietoti viens otram pretī, un kuru skaits var mainīties no 20 līdz 30. Elektrodi izgatavoti no  $TiO_{2-x}$  keramikas (6). Šūnai pievadītās strāvas stiprumu kontrolē ampērmetrs (9). Lai nodrošinātu iekārtas ilglaicīgu darbību, strāvas stiprums uz vienu elektrodu pāri nevar pārsniegt 0,1 A, strādājot ar maksimālo jaudu, šūnai pievadītais spriegums nedrīkst pārsniegt 24 V. Elektrolīzes process tiek automātiski vadīts, izmantojot sakarību starp procesā izdalīto hlora daudzumu un elektrolizētā šķīduma ORP. ORP tiek noteikts, izmantojot sensoru (10). Elektrolīzes šūnai pielikto strāvas stiprumu (A) un sensora ORP (mV), kā arī plūsmas detektora signālus analizē un kontrolē vadības pulsts (11), kas pieslēgta pie līdzstrāvas avota (maiņstrāvas pārveidotājs, akumulators) (13).

Pēc apstrādes elektrolīzes šūnā dezinficētais šķīdums tiek novadīts izplūdē (12). Analizējot hlora daudzumu izplūdes ūdeņos, attiecīgi tiek samazināts vai palielināts šūnai pieliktais strāvas stiprums. Plūsmas detektors (14) kontrolē šķīduma plūsmu caur elektrolīzes šūnu, lai gadījumā, kad caur to neplūst šķīdums, vadības pulsts automātiski atslēgtu strāvu elektrolīzes iekārtai, - tas nepieļauj nekontrolētu gāzu veidošanos slēgtā sistēmā uz elektrodu virsmas elektrolīzes procesā.

Izstrādātā ūdens dezinfekcijas iekārta ir pielietojama lokālās ūdens ņemšanas vietās, ārkārtas situācijās, un ūdens sagatavošanai speciālām vajadzībām.

Aprakstītās ūdens dezinfekcijas iekārtas izveidošanas un uzstādīšanas galvenais mērķis ir uzlabot dzeramā ūdens mikrobioloģisko kvalitāti iedzīvotājiem, kuri izmanto decentralizētos ūdensapgādes pakalpojumus, tādējādi samazinot šo iedzīvotāju saslimstību, ko izraisījusi slikta ūdens kvalitāte (zarnu infekcijas).

Sociālekonomiskā analīze veikta attiecībā pret situāciju, kad netiek veikti nekādi ūdens attīrīšanas pasākumi – nulles alternatīvu. Nulles alternatīva ir tipiskākā situācija Latvijas iedzīvotāju individuālajās ūdens apgādes sistēmās.



3.53. att. Ūdens dezinfekcijas iekārtas tehnoloģiskā shēma: 1 – dezinficējamais ūdens; 2 – sūknis; 3 – mehāniskais filtrs; 4 – izvads uz kanalizāciju; 5 – elektrodi; 6 –  $\text{TiO}_{2-x}$  keramika; 7 – elektrolīzes šūna; 8 – elektrības vadi; 9 – ampērmetrs; 10 – oksidēšanās-reducēšanās potenciāla sensors; 11 – vadības pults; 12 – dezinficētā šķidruma novadīšana izplūdē; 13 – līdzstrāvas avots; 14 – plūsmas detektors

Saskaņā ar 2007.-2013. gada ES fondu plānošanas perioda 3. darbības programmu „Infrastruktūra un pakalpojumi”, centralizētās ūdensapgādes infrastruktūras pieejamība pilsētās ir atšķirīga. Pilsētās ar iedzīvotāju skaitu no 10 000 līdz 100 000 iedzīvotājiem centralizētie ūdensapgādes pakalpojumi vidēji pieejami 80% iedzīvotāju, bet pilsētās ar iedzīvotāju skaitu, mazāku par 10 000 – 66%. Līdz ar to tiek secināts, ka pilsētās ar iedzīvotāju skaitu no 10 000 līdz 100 000 iedzīvotājiem decentralizētie ūdensapgādes pakalpojumi ir 20% iedzīvotāju, bet pilsētās ar iedzīvotāju skaitu, mazāku par 10 000 – 34%. Latvijā oficiālas statistikas par decentralizētiem ūdensapgādes pakalpojumiem nav, jo privāto/individuālo aku un urbumu skaits un ūdens kvalitāte tajos rūp tikai pašiem ūdens lietotājiem. Tas izskaidrojams ar to, ka Latvijai ir saistoša direktīva par dzeramā ūdens kvalitāti [15], kas nosaka mazpilsētu un ciemu ūdenssaimniecību dzeramā ūdens kvalitātes prasības, pieprasot patērētājus nodrošināt ar atbilstošas kvalitātes ūdeni. Diemžēl direktīva attiecas uz ūdensapgādes sistēmām, kas nodrošina vairāk nekā 50 cilvēkus, vai piegādā vairāk nekā  $10 \text{ m}^3$  ūdens diennaktī. Līdz ar to privāto/individuālo aku un urbumu īpašnieki ir ārpus šiem robežlielumiem.

Iespējamais ieguvums tiek aprēķināts kā zaudējumu samazinājums no kopējā darba nespējas dienu skaita samazinājuma, pateicoties ūdens kvalitātes uzlabošanai.

Ekonomiskais ieguvums tiek aprēķināts, pieņemot, ka projekta īstenošanas rezultātā būs iespējams paaugstināt ūdens kvalitāti tiem iedzīvotājiem, kuriem ir decentralizēta ūdens apgāde, tādējādi samazinot saslimstību skaitu tieši ar zarnu infekcijām par 20% šai iedzīvotāju grupai, līdz ar to ieguvums ir vienāds ar zaudējumu samazinājumu no kopējās darba nespējas, kas saistīta ar zarnu infekciju saslimstību, dienām (skat. 3.6. – 3.8. tabulas).

3.6. tabula

Decentralizēto mājsaimniecību aprēķins

Vieta	Iedzīvotāju skaits 2011.gadā
Latvija	2074605
Latvijas pilsētas	1406875
Latvijas lauku teritorijas	667730
Decentralizēti valstī	974681
Vienā mājsaimniecībā	2,5
Decentralizētu mājsaimniecību skaits	389872
Decentralizēti valstī, %	46,98

Iedzīvotāju skaits pilsētās ir iegūts no Centrālās Statistikas pārvaldes datiem [133]. Veicot aprēķinus - summējot iedzīvotāju skaitu pilsētās ar decentralizētiem ūdensapgādes pakalpojumiem ar iedzīvotāju skaitu Latvijas lauku teritorijās, tiek iegūts kopējais iedzīvotāju skaits: 974681 cilvēks, kas izmanto decentralizētu ūdensapgādi (skat 3.6 tabulu). Nepieciešamais iekārtu skaits, lai tās varētu uzstādīt visās decentralizētajās mājsaimniecībās, ir 389872, kas ir 2,5 reizes mazāks, nekā iedzīvotāju skaits, jo vienā mājsaimniecībā vidēji ir 2,5 cilvēki. Turpmāk tiek aprēķināta proporcija starp iedzīvotāju skaitu pilsētās ar decentralizētiem ūdensapgādes pakalpojumiem un kopējo iedzīvotāju skaitu Latvijā, kas sastāda 46,98%.

Saskaņā ar Latvijas veselības aprūpes statistikas gadagrāmatu 2006. gadam un Latvijas veselības aprūpes statistikas gadagrāmatu 2008. gadam [134], tika iegūti dati par hospitalizācijas dienu skaitu zarnu infekciju slimībām visos stacionāros uz 1000 attiecīgā vecuma iedzīvotājiem. Jāpiebilst, ka dažas zarnu infekciju blakusparādības var izpausties tikai pēc ilgāka laika. Balstoties uz šiem datiem, tika aprēķināts, cik dienas Latvijas iedzīvotāji attiecīgajās vecuma grupās ir pavadījuši stacionāros ar zarnu infekciju slimībām (skat. 3.7 tabulu).

## Ar zarnu slimībām saslimušo pieaugušo pavadītās dienas stacionāros

Vecuma grupas	Iedzīvotāju skaits pa vecuma struktūrām		Hospitalizācijas dienu skaits	Hospitalizācijas dienu skaits zarnu infekciju slimībām	Ar zarnu slimībām saslimušo ārstēšanās ilgums dienās
pieaugušie (18-44)	valstī	decentralizēti	zarnu infekciju slimībām visos stacionāros uz 1000 attiecīgā vecuma iedzīvotājiem	visos stacionāros uz visiem attiecīgā vecuma iedzīvotājiem	
pieaugušie (18-44)	722 811	339588	6,1	2071	9319
pieaugušie (45-59)	434 568	204167	4,9	1000	4500
pieaugušie (60 un vecāki)	500 318	235057	9,7	456	2052
<b>Kopā:</b>					<b>15872</b>

Tā kā jau sākotnēji tika aprēķināta proporcija starp iedzīvotāju skaitu pilsētās ar decentralizētiem ūdensapgādes pakalpojumiem un kopējo iedzīvotāju skaitu Latvijā, tad ar zarnu slimībām saslimušo pieaugušo skaits tiek koriģēts ar augstāk pieminēto proporciju. Lai iegūtu ar zarnu slimībām saslimušo ārstēšanās ilgumu dienās, iegūtais hospitalizācijas dienu skaits zarnu infekciju slimībām visos stacionāros uz visiem attiecīgā vecuma iedzīvotājiem tiek reizināts ar zarnu infekciju slimību vidējo ārstēšanās ilgumu - 4,5 dienas (skat 3.7 tabulu), rezultātā iegūstot 15872 dienas gadā.

Saskaņā ar Centrālās Statistikas pārvaldes datiem, 2011. gadā vidējā izpeļņa ir 21,08 LVL par vienu dienu. Reizinot aprēķināto vidējo izpeļņu par vienu dienu ar kopējo darba nespējas dienu skaitu, tika aprēķināts ieguvums - 333582 LVL no zaudējumu samazinājuma, saistīta ar darba nespēju zarnu infekciju gadījumā. Izmantojot pieņēmumu, ka 20% zarnu slimību saslimšanas iemesls ir sliktā ūdens kvalitāte, iegūstam ieguvumu - 66916,40 LVL no zaudējumu samazinājuma, saistīta ar darba nespēju. Ieguvums valstij no produktivitātes pieauguma, kas saistīts ar zaudējumiem no darba nespējas, tiek aprēķināts 15 gadu periodā, pieņemot, ka elektrolīzes iekārtas uzstādīšana veikta visām necentralizētajām māsasaimniecībām (skat. 5. un 6. pielikumus).

## Galvenie ekonomiskie ieguvumi un izmaksas

<b>Ekonomiskais ieguvums*</b>	<b>Kopējā vērtība (lati, diskontēta)</b>	<b>Procenti no ieņēmumu kopsummas</b>
1. Ieguvumi no tautsaimniecības nozares eksporta īpatsvara palielināšanās	0	0
3. Ieguvumi no produktivitātes pieauguma	492 868	1
4. Ieguvumi no materiālu un enerģijas patēriņa uz vienu saražoto vienību samazināšanās	0	0
4. Ieguvumi no kaitējuma apkārtējai videi samazināšanās	0	0
5. Produkta pārdošanas ieņēmumi	40 317 191	99
<b>Izmaksas</b>	<b>Kopējā vērtība (lati, diskontēta)</b>	<b>Procenti no izmaksu kopsummas</b>
1. Produkta izstrādes izmaksas	300 000	1
2. Produkta ražošanas izmaksas	32 253 753	99

\* pret nulles alternatīvu – produkts, tehnoloģija netiek ieviesta, t.i. projekts netiek īstenots.

Iekārtas pašizmaksu novērtē ar 150,0 LVL gabalā (bez pievienotā vērtības nodokļa), tās kalpošanas laiks ir 15 gadi, un tiek pieņemts, ka visas iekārtas pārdos pirmajos 5 gados. Par bāzes gadu tiek izmantots 2012. gads. Ja, piemēram, statistikas dati par 2009. gadu nav pieejami, tad dati tiek iegūti, rēķinot tos ar IKP pieauguma tempu faktiskajās cenās, kuru dati iegūti no Finanšu ministrijas mājas lapā [135] atrodamajiem galvenajiem makroekonomiskajiem rādītājiem un ekonomiskajām prognozēm. Valstī pieņemta sociālā diskonta likme nākamajiem 15 gadiem 5,5 procentu apmērā. Skaitlisko lielumu prognozei tiek izmantots IKP pieaugums [135] salīdzināmās cenās (skat. 5.pielikumu). Iekārtas izstrādes izmaksas pieņemtas. Kā redzams no 3.8. tabulas, elektrolīzes iekārtu uzstādīšana dod 492868,- LVL naudas ieguvumu valstij no produktivitātes pieauguma un 40317191,- LVL iekārtas pārdošanas ieņēmumus. Iekārtu ražošanas izmaksas ir 32253753,- LVL. Dalot iekārtu iekārtu pārdošanas ieņēmumus ar ražošanas izmaksām, iegūstam pozitīvu 1,26 lielu ieguvumu un izdevumu samēru. Iekārtu uzstādīšana decentralizētajām mājāsaimniecībām valstij 15 gadu griezumā dotu gan ieguvumu no produktivitātes pieauguma, gan peļņu firmai, kas šīs iekārtas ražotu.

## SECINĀJUMI

1. Ūdens dezinfekcijai ar elektrolīzi var izmantot dziļā vakuumā termiski apstrādāta  $\text{TiO}_{2-x}$  keramiku. Tā ir strāvu vadoša, un to var izmantot elektrodu materiālu izgatavošanai. Eksperimentāli uzņemtās  $\text{TiO}_{2-x}$  keramikas elektrodu voltamperogrammas un izmērītie potenciāli rāda, ka elektrodi elektrolīzes apstākļos, kas nodrošina ūdens dezinfekciju, ir stabili.
2.  $\text{TiO}_{2-x}$  keramikas elektrodu darbības efektivitāte, izdalot hloru pie nelielām hlorīda jonu koncentrācijām ūdenī, ir salīdzināma ar zinātniskajā literatūrā par perspektīviem atzītiem cēlmetālu elektrodu materiāliem. Izdalītā  $\text{Cl}_2$  daudzums palielinās, pieaugot hlorīda jonu koncentrācijai šķīdumā un palielinoties elektriskās strāvas intensitātei un elektrolīzes laikam.
3. Elektrolīzes procesā caur šķīdumu plūstošais lādiņš ietekmē šķīduma pH un oksidēšanās-reducēšanās potenciālu. Oksidēšanās-reducēšanās potenciāls jūtami palielinās elektrolīzes laikā, ja izmantotais šķīdums satur halogēna jonus. Zinot ūdens ķīmisko sastāvu, hlora koncentrācijas mērīšanai pēc elektrolīzes var izmantot šķīduma oksidēšanās reducēšanās potenciāla mērītāju.
4. Ūdenī sastopamie dominējošie joni samazina elektrolīzes procesā ģenerētā hlora daudzumu. Ūdens cietību veidojošo jonu ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) un  $\text{HCO}_3^-$  daudzuma pieaugums ūdenī veicina nogulšņu ( $\text{CaCO}_3$  un  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) veidošanos uz katoda elektroda un samazina kopējo elektroķīmiski ģenerētā hlora daudzumu elektrolīzes procesā.
5. Elektrolīzes procesā, izmantojot  $\text{TiO}_{2-x}$  elektrodus, ja šķīdumā ir hlorīda joni ar koncentrāciju, kāda ir sastopama dabas ūdeņos (7 – 250 mg/L), var veidoties pietiekams daudzums aktīvā hlora, lai šķīdumā 15 minūšu laikā nogalinātu vairāk kā 99% *Escherichia coli* un *Pseudomonas fluorescens* baktēriju. Tika konstatēts, ka elektrolīzes metodi var izmantot arī *Bacillus subtilis* sporu dezaktivēšanai ūdenī. Pētījums rāda, ka elektrolizētā hlorīda jonus saturošam ūdenim piemīt paliekošs dezinficējošs efekts, kas saglabājas vairākas dienas.
6. Energoefektīvāk ir palielināt elektrodu skaitu elektrolīzes šūnā, jo tādejādi samazinās šūnas kopējā pretestība, bet izdalītā  $\text{Cl}_2$  daudzums praktiski nemainās, savukārt strāvas īpatnējais darbs 1 mg  $\text{Cl}_2$  izdalīšanai samazinās.
7. Pamatojoties uz eksperimentāli iegūtiem datiem un izmantojot *Chick – Watson* dezinfekcijas modeli izstrādāts matemātiskais vienādojums, kas ļauj prognozēt elektroķīmiskās dezinfekcijas efektivitāti.

## PUBLIKĀCIJU SARAKSTS

### Galvenie pētījumu rezultāti atspoguļoti 11 publikācijās un pilna teksta konferenču tēžu krājumos

1. Rubenis K., Ozolins J., Pura A., Locs J., Reimanis M., Narkevica I., Berzina-Cimdina L. The influence of the thermal treatment on the properties of TiO<sub>2</sub> ceramics obtained by extrusion. RTU zinātniskie raksti, Materiālzinātne un lietišķā ķīmija, 25. sējums, 2012, p.p. 71-75.
2. Reimanis M., Ozoliņš J., Mālers J., Ēce L. Cietības ietekme uz ūdens elektrolīzi izmantojot titāna oksīda keramikas elektrodus. RTU zinātniskie raksti, Materiālzinātne un lietišķā ķīmija, 25. sējums, 2012, p.p. 66-70.
3. Reimanis M., Ozolins J., Malers J., Locs J. and Juhna T. Water disinfection using Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> electrodes. 2011 2nd International Conference on Environmental Engineering and Applications. International Proceedings of Chemical, Biological and Environmental Engineering, 2011, 17, p.p. 265-270, IACSIT Press, Singapore.
4. Reimanis M., Malers J., Ozolins J. Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> saturoša keramikas elektroda izmantošana ūdens elektroķīmiskajā apstrādē. Latvijas ķīmijas žurnāls, 2010, 3, p.p. 254.-260.
5. Reimanis M., Mezule L., Malers J., Ozolins J., Juhna T. Model water disinfection with electrolysis using Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> containing ceramic electrodes. Environmental Biotechnology, 2011, 7 (1), p.p. 34-40.
6. Reimanis M., Malers J., Ozolins J. Preparation of water using electrochemical proceses. International Journal of Chemical and Environmental Engineering, World Academy of research and publication Press, 2010, 1 (1) p.p. 35-39.
7. Reimanis M., Ozolins J., Malers J., Nikolajeva V. Influence of various physical - chemical treatment methods on microbial growth in water. In: 7th International Conference "Environment. Technology. Resources", Conference. Rezekne, Latvija, June 25-27, 2009. Proceeding. Rezekne, Rezekne Higher Education Institution Press, 2, 2009, 71-77.

8. Mezule L., Reimanis M., Malers J., Ozolins J., Juhna T. Application of electrolysis with  $Ti_nO_{2n-1}$  ceramic electrodes for disinfection of drinking water. The Scientific Proceedings of Riga Technical University, Material science and applied chemistry, 2009, 20, p.p. 123-131.
9. Reimanis M., Ozoliņš J., Mālers J. Ūdens bioloģiskā piesārņojuma samazināšana pielietojot elektrolīzes procesā  $TiOx$  saturošu keramikas elektrodus. RTU zinātniskie raksti, Materiālzinātne un lietišķā ķīmija, 18. sējums, 2008, p.p. 90.-96.
10. Reimanis M., Mezule L., Malers J., Berzina-Cimdina L., Juhna T., Ozolins J. Preparation of water with electrolysis method using ceramic electrodes. In: IWA Specialist Conference “Water and Wastewater Treatment Plants in Towns and Communities of the XXI Century: Technologies, Design and Operation”. Conference. Moscow, Russia, June 2-4, 2010. Proceeding [electronic resource]. Moscow, SIBICO International Ltd., 2010, p.p. 1-8.
11. Reimanis M., Malers J., Ozolins J. Water preparation using electrochemical process. Conference on Emerging Technologies in Environmental Science and Engineering, [electronic resource], 2009, October, India, Aligarh: Department of Civil Engineering, A.M.U., 2009, p.p. 207.-214.

### **Starptautiskās konferenču tēzes**

1. Reimanis M., Mezule L., Ozolins J., Malers J., Juhna T. Drinking water disinfection with electrolysis methods. International conference “ECOBALT 2012”: Book of Abstracts, University of Latvia, Riga, Latvia, October 18-19, 2012, p.p. 67.
2. Reimanis M., Ozolins J., Vindedze-Jonisenoka E., Sirsnina S., Malers J. The impact of individual technological parameters on the water electrolysis process. Riga Technical University 53rd International Scientific Conference dedicated to the 150th anniversary and The 1st Congress of World Engineers and Riga Polytechnical Institute / RTU Alumni: Book of Abstracts, Riga, Latvija, October 11-12, RTU Publishing House, 2012, p.p. 82.
3. Reimanis M., Ozoliņš J., Mālers J., Ēce L. The effect of water hardness on the water electrolysis process using  $Ti_nO_{2n-1}$  ceramic electrodes. The 52th International Scientific Conference of Riga Technical University: Book of Abstracts, Latvija, Rīga, 13-15 October, 2011, p.p. 101.

4. Reimanis M., Malers J., Ozolins J. Water preparation using  $Ti_nO_{2n-1}$  electrodes. EMEC 11 - The 11th European Meeting on Environmental Chemistry PORTOROŽ, Slovenia, 8-11 december 2010, p.p. 98.
5. Reimanis M., Pavlova A., Locs J., Freimanis I., Berzina-Cimdina L., Ozolins J. Dense titanium oxide ceramics for water preparation with electrolysis. In: XIX-th International Baltic Conference "Materials Engineering&Balttrib \*2010". Conference. Riga, Latvia, October 28-29, 2010. Proceeding, Riga, Latvia, Institute of Inorganic Chemistry, 2010, p.p. 36.
6. Reimanis M., Malers J., Ozolins J. Water preparation using  $Ti_nO_{2n-1}$  electrodes. In: XIX-th International Baltic Conference "Materials Enigneering&Balttrib \*2010". Conference. Riga, Latvia, October 28-29, 2010. Proceeding, Riga, Latvia, Institute of Inorganic Chemistry, 2010, p.p. 18.
7. Reimanis M., Pavlova A., Malers J., Berzina-Cimdina L., Ozolins J. Electrical conductive  $Ti_nO_{2n-1}$  ceramic extraction and use for water treatment with electrolysis. ELECTROCERAMICS XII, abstract book [electronic resource], Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway 13th June - 16th June 2010, p.p. 151.
8. Reimanis M., Mezule L., Malers J., Berzina-Cimdina L., Juhna T., Ozolins J. Preperation of water with electrolysis method using ceramic electrodes. IWA Specialist Conference "Water and Wastewater Treatment Plants in Towns and Communities of the XXI Century: Technologies, Design and Operation", abstract book [electronic resource], Moscow, Russia on 2-4 June 2010, p.p. 1-2.
9. Reimanis M., Malers J., Ozolins J. Water preparation using electrochemical process. International Conference on Emerging Technologies in Environmental Science and Engineering, 2009, October, India, Aligarh: Department of Civil Engineering, A.M.U., 2009, p.p. 63.-64.
10. Reimanis M., Mezule L., Malers J., Ozolins J., Juhna T. Water disinfection with electrolysis using  $Ti_nO_{2n-1}$  containing ceramic electrodes. Second International Environmental Best Practices Conference and AGFES Educational Workshop, 2009, September, Poland, Krakow: abstract book, September 2009, p.p. 26.

11. Pavlova A., Reimanis M., Berzina-Cimdina L., Ozolins J., Barloti T., Teters V. Fabrication of a conductive ceramic and its use in water treatment technology. International Baltic Sea Region conference „Functional materials and nanotechnologies”, 2009, march – April, abstract book, Latvia, Riga: Institute of Solid State Physics University of Latvia, 2009, p.p. 196.
12. Reimanis M., Berzina-Cimdina L., Ozolins J., Malers J. Influence of electrolysis process on propagation of microorganisms in water. 49th Annual Conference International symposium on Microbial biotechnology: diversity, genomics and metagenomics, 2008, November, India, Delhi: Association of Microbiologists of India, 2008, p.p. 138-139.

### **Galvenie pētījumu rezultāti prezentēti 20 zinātniskajās konferencēs**

1. Mezule L., Reimanis M., Krumplevska V., Ozolins J., Juhna T. Comparing electrochemical disinfection with chlorination for inactivation of bacterial spores in drinking water. IWA Disinfection 2012 Specialist Conference, México City, Mexico, 26-29 November 2012.
2. Reimanis M., Ozolins J., Vindedze-Jonisenoka E., Sirsnina S., Malers J. The impact of individual technological parameters on the water electrolysis process. Riga Technical University 53rd International Scientific Conference dedicated to the 150th anniversary and The 1st Congress of World Engineers and Riga Polytechnical Institute / RTU Alumni. Riga, Latvija, October 11-12, 2012 (mutisks ziņojums).
3. Reimanis M., Mezule L., Ozolins J., Malers J., Juhna T. Drinking water disinfection with electrolysis methods. International conference “ECOBALT 2012”, Unversiti of Latvia, Riga, Latvia, October 18-19, 2012 (mutisks ziņojums).
4. Reimanis M., Ozoliņš J., Mālers J., Ēce L. The effect of water hardness on the water electrolysis process using  $Ti_nO_{2n-1}$  ceramic electrodes. The 52th International Scientific Conference of Riga Technical University, 13-15 October, 2011 (mutisks ziņojums).
5. Mezule L., Reimanis M., Krumplevska V., Ozolins J., Juhna T. Application of electrochemical disinfection for inactivation of bacterial spores. 1st Baltic water research conference, october 14, 2011, Riga Technical university, Riga.

6. Reimanis M., Ozolins J., Malers J., Locs J. and Juhna T. Water disinfection using  $Ti_nO_{2n-1}$  electrodes. Proceedings of 2011 International Conference on Environmental and Agriculture (ICEAE 2011), July 29-31, 2011, Chengdu, China (mutisks ziņojums).
7. Reimanis M., Malers J., Ozolins J. Water preparation using  $Ti_nO_{2n-1}$  electrodes. The 51th International Scientific Conference of Riga Technical University, 15 October, 2010 (mutisks ziņojums).
8. M. Reimanis, A. Pavlova, J. Locs, I. Freimanis, L. Berzina-Cimdina, J. Ozolins. Dense titanium oxide ceramics for water preparation with electrolysis. The XIX-th International Baltic Conference "Materials Engineering & Balttrib \*2010", October 28-29, 2010, Riga, Latvia. (posteris).
9. Reimanis M., Malers J., Ozolins J. Water preparation using  $Ti_nO_{2n-1}$  electrodes. The XIX-th International Baltic Conference "Materials Engineering & Balttrib \*2010", October 28-29, 2010, Riga, Latvia. (mutisks ziņojums).
10. Reimanis M., Pavlova A., Malers J., Berzina-Cimdina L., Ozolins J. Electrical conductive  $Ti_nO_{2n-1}$  ceramic extraction and use for water treatment with electrolysis. ELECTROCERAMICS XII, Trondheim, Norway 13th June - 16th June 2010 (stenda referāts).
11. Reimanis M., Mezule L., Malers J., Berzina-Cimdina L., Juhna T., Ozolins J. Preparation of water with electrolysis method using ceramic electrodes. IWA Specialist Conference "Water and Wastewater Treatment Plants in Towns and Communities of the XXI Century: Technologies, Design and Operation, Moscow, Russia on 2-4 June 2010 (mutisks ziņojums).
12. Reimanis M., Malers J., Ozolins J. Water preparation using electrochemical process. Conference on Emerging Technologies in Environmental Science and Engineering, Department of Civil Engineering, A.M.U, India, Aligarh, 26-28 October, 2009 (mutisks ziņojums).
13. Reimanis M., Malers J., Ozolins J. Water preparation using electrochemical process. The 50th International Scientific Conference of Riga Technical University, 12-16 October, 2009 (mutisks ziņojums).

14. Reimanis M., Malers J., Ozolins J. Magnetic field effects on water properties. The 50th International Scientific Conference of Riga Technical University, 12-16 October, 2009 (stenda referāts).
15. Reimanis M., Mezule L., Malers J., Ozolins J., Juhna T. Water disinfection with electrolysis using  $Ti_nO_{2n-1}$  containing ceramic electrodes. Second International Environmental Best Practices Conference and AGFES Educational Workshop, Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Cracow, Poland 14-18 September, 2009 (mutisks ziņojums).
16. Reimanis M., Ozolins J., Malers J., Nikolajeva V. Influence of various physical - chemical treatment methods on microbial growth in water. 7th International Conference "Environment. Technology. Resources", Rezeknes Augstskola, Rezekne, Latvia, June 25-27, 2009 (mutisks ziņojums).
17. Pavlova A., Reimanis M., Berzina-Cimdina L., Ozolins J., Barloti T., Teters V. Fabrication of a conductive ceramic and its use in water treatment technology. International Baltic Sea Region conference „Functional materials and nanotechnologies, Institute of Solid State Physics University of Latvia, Riga, 31. March – 3. April, 2009 (stenda referāts).
18. Reimanis M., Berzina-Cimdina L., Ozolins J., Malers J. Influence of electrolysis process on propagation of microorganisms in water. 49th Annual Conference of the Association of Microbiologists of India, India, Delhi, 18th - 20th. November 2008 (stenda referāts).
19. Reimanis M., Čaplinska-Jarocka N., Ozoliņš J. Elektrolīzes procesu ietekme uz mikroorganismu attīstību ūdenī. RTU 49. Starptautiskā zinātniskā konference, 2008. gada 13. - 15. oktobris (stenda referāts).
20. Reimanis M., Ozoliņš J., Mālers J. Ūdens elektrolīzes procesu ietekme uz ķīmiskā skābekļa patēriņu. RTU 49. Starptautiskā zinātniskā konference, 2008. gada 13. - 15. oktobris (stenda referāts).

## IZMANTOTĀ LITERATŪRA

1. Feng, C.; Suzuki, K.; Zhao, S.; Sugiura, N.; Shimada, S.; Maekawa, T. Water disinfection by electrochemical treatment. *Bioresource Technology*, **2004**, *94*, 21–25.
2. Watts, R. J.; Wyeth, M. S.; Finn, D. D.; Teel, A. L. Optimization of Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> anode preparation for electrochemical oxidation of organic contaminants in water and wastewater. *J. Appl. Electrochem.* **2008**, *38*, 31–37.
3. Kraft, A.; Stadelmann, M.; Blaschke, M. Anodic oxidation with doped diamond electrodes: a new advanced oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*, **2003**, *B103*, 247–261.
4. Zhu, X.; Ni, J.; Lai, P. Advanced treatment of biologically pretreated coking wastewater by electrochemical oxidation using boron-doped diamond electrodes. *Water research*, **2009**, *43*, 4347 – 4355.
5. Chen, X.; Gao, F.; Chen, G. Comparison of Ti/BDD and Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrodes for pollutant oxidation. *J. Appl. Electrochem.* **2005**, *35*, 185–191.
6. Kraft, A.; Blaschke, M.; Kreysig, D.; Sandt, B.; Schröder, F.; Rennau, J. Electrochemical water disinfection. Part II: Hypochlorite production from potable water, chlorine consumption and the problem of calcareous deposits. *J. Appl. Electrochem.* **1999**, *29*, 895-902.
7. Raju, G. B.; Karuppiyah, M. T.; Latha, S. S.; Priya, D. L.; Parvathy, S.; Prabhakar, S. Electrochemical pretreatment of textile effluents and effect of electrode materials on the removal of organics. *Desalination*, **2009**, *249*, 167–174.
8. Jeong, J.; Kim, C.; Yoon, J. The effect of electrode material on the generation of oxidants and microbial inactivation in the electrochemical disinfection processes. *Water Research* **2009**, *43*, 895-901.
9. Isa, M. H.; Halim, A. G. A.; Kutty, S. R. M.; Malakahmad, A. Electrochemical Generation of Free Available Chlorine in Continuous Flow Process. *International Conference on emerging Technologies in Environmental Science and Engineering, Aligarh Muslim University, Aligarh, India.* October **2009**, 259-263.
10. Fryda, M.; Matthée, Th.; Mulcahy, S.; Hampel, A.; Schäfer, L.; Tröster, I. Fabrication and application of Diachem® electrodes. *Diamond and Related Materials*, **2003**, *12*, 1950–1956.
11. Pūra A., Mironova-Ulmane N., Bērziņa-Cimdiņa L., Ločs J. Micro-Raman Spectroscopy of TiO<sub>2</sub> // ФТТ-2009 «Актуальные проблемы физики твердого тела», Belarus, Minska, 20.-23. October, **2009**. - pp 90-92.

12. Pavlova, A.; Berzina-Cimdina, L.; Locs, J.; Barloti, J.; Teters, V. Investigation of the electrical properties of vacuum annealed titanium oxide-containing ceramics. *Processing and Application of Ceramics* **2009**, 3(4), 187-190.
13. Ločs, J.; Pūra, A.; Rubenis, K.; Bērziņa-Cimdiņa, L.; Ozoliņš, J. The influence of extrusion process on the microstructure of ceramic obtained. *Proceedings of the 12<sup>th</sup> Conference of the European Ceramic Society – ECerS XII, Stockholm, Sweden – 2011*, 4 pp.
14. Kapellos, G. E.; Alexiou, T. S.; Payatakes, A. C. Hierarchical simulator of biofilm growth and dynamics in granular porous materials. *Advances in Water Resources* **2007**, 30, 1648–1667.
15. Anonymous. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption, *Official Journal of European Community* 1998, 5(12).
16. 2003. gada 29. aprīļa MK noteikumi Nr.235 "Dzeramā ūdens obligātās nekaitīguma un kvalitātes prasības, monitoringa un kontroles kārtība."
17. Kļaviņš, M. Vides ķīmija. Piesārņojošās vielas vidē un to aprīte. *Latvijas Universitāte: Rīga, 1996*, 297.lpp.
18. Chu, C.; Lu, C.; Lee, C. Effects of inorganic nutrients on the regrowth of heterotrophic bacteria in drinking water distribution systems. *Journal of Environmental Management* **2005**, 74, 255–263.
19. Payment, P.; Siemiatycki, J.; Richardson, L.; Renoud, G.; Franco, E.; Prévost, M. A prospective epidemiological study of gastrointestinal health effects due to the consumption of drinking water. *International Journal of Environmental Health Research* **1997**, 7, 5-31.
20. Uhlmann, S.; Galanis, E.; Takaro, T.; Mak, S.; Gustafson, L.; Embree G.; Bellack, N.; Corbett, K.; Isaac-Renton, J. Where's the pump? Associating sporadic enteric disease with drinking water using a geographic information system, in British Columbia, Canada, 1996-2005. *Journal of Water and Health* **2009**, 07.4, 692-698.
21. Said., B.; Wright., F.; Nichols, G. L.; Reacher M.; Rutter, M. Outbreaks of infectious diseases associated with private drinking water supplies in England and Wales 1970-2000. *Epidemiol. Infect.* **2003**, 130, 469-479.
22. Wingender, J.; Flemming H. C. Biofilms in drinking water and their role as reservoir for pathogens. *International Journal of Hygiene and Environmental Health.* **2011**, 214, (6), 417–423.
23. Huq, A.; Whitehouse, C.; Grim, J. C.; Alam., M; Colwell, R. R. Biofilms in water, its role and impact in human disease transmission. *Current Option in Biotechnology* **2008**, 19:1-4.
24. Viessman, W.; Hammer, M. J. Water supply and pollution control. Fourth edition. *Happer & Row; Publishers: New York, 1985*.
25. Valtere, S. Ūdens mikrobioloģija. *Rīgas politehniskais institūts: Rīga, 1998*.

26. Kima, B. R.; Andersona, J.E.; Muellera, S.A.; Gainesb, W.A.; Kendall, A.M. Literature review—efficacy of various disinfectants against Legionella in water systems. *Water Research* **2002**, *36*, 4433–4444.
27. Emtiazi, F.; Schwartz, T.; Marten, S. M.; Krolla-Sidenstein, P.; Obst, U. Investigation of natural biofilms formed during the production of drinking water from surface water embankment filtration. *Water Research* **2004**, *38*, 1197–1206.
28. Manuel, C. M.; Nunes, O. C.; Melo, L. F. Dynamics of drinking water biofilm in flow/non-flow Conditions. *Water research* **2007**, *41*, 551 – 562.
29. Hallam, N.B.; West, J. R.; Forster, C. F.; Simms, J. The potential for biofilm growth in water distribution systems. *Water Res.* **2001**, *35(17)*, 4063–4071.
30. Potera, C. Biofilms Invade Microbiology. *Science* **1996**, *273*, 1795-1797.
31. Biofilm. The key to understanding and controlling bacterial growth in Automated Drinking Water Systems, Second Edition by Paula H. Dreeszen. *Edstrom* **2003**.
32. Characklis, W. G.; Marshall, K. C. Biofilms. *John Wiley & Sons, Inc., New York* **1990**.
33. Mayette, D. C. The Existence And Significance Of Biofilms In Water. *WaterReview, Water Quality Research Council, Lisle Il* **1992**, 1-3.
34. Coghlan, A. Slime City. *New Scientist* **1996**, *15(2045)*, 32-36.
35. Buckingham-Meyer, K.; Goeres, D. M.; Hamilton, M. A. Comparative evaluation of biofilm disinfectant efficacy tests. *Journal of Microbiological Methods* **2007**, *70*, 236–244.
36. Wang, Q.; Zhang, T. Review of mathematical models for biofilms. *Solid State Communications.* **2010**, *150*, (21–22), 1009–1022.
37. Lindsay, D.; Holy von A. Bacterial biofilms within the clinical setting: what healthcare professionals should know. *Journal of Hospital Infection.* 2006, *64*, 313-325.
38. Van Haecke, E.; Remon, J. P; Moors, M.; Raes, F.; De Rudder, D.; Van Peteghem, A. Kinetics of *Pseudomonas aeruginosa* adhesion to 304 and 316-L Stainless Steel: Role of Cell Surface Hydrophobicity. *Applied and Environmental Microbiology* **1990**, *56(3)*, 788-795.
39. Geesey, G. G.; Lewandowski, Z.; Flemming, H. C. Eds, Biofouling and Biocorrosion in Industrial Water Systems. *Lewis Publishers, Ann Arbor* **1994**.
40. Percival, S. L.; Knapp, J. S.; Edyveanc, R. G. J.; Wales, D. S. Biofilms, mains water and stainless steel. *Water Research.* **1998**, *32*, (7), 2187–2201.
41. Moritz, M. M.; Flemming, H. C.; Wingender, Jost. Integration of *Pseudomonas aeruginosa* and *Legionella pneumophila* in drinking water biofilms grown on domestic plumbing materials. *International Journal of Hygiene and Environmental Health.* **2010**, *213*, 190–197.

42. Sheng, Z.; Liu, Y. Effects of silver nanoparticles on wastewater biofilms. *Water Research*. **2011**, *45*, (18), 6039–6050.
43. Borenstein, S. B. Microbiologically Influenced Corrosion Handbook. *Industrial Press Inc., New York* **1994**.
44. Zhang, C.; Wen, F.; Cao, Y. Progress in Research of Corrosion and Protection by Sulfate-Reducing Bacteria. *Procedia Environmental Sciences*. **2011**, *10*, 1177 – 1182.
45. Miranda, E.; Bethencourt, M.; Botana, F. J.; Cano, M. J.; Sánchez-Amaya, J. M.; Corzo, A.; Lomas, J. G.; Fardeau, M. L.; Ollivier, B. Biocorrosion of carbon steel alloys by an hydrogenotrophic sulfate-reducing bacterium *Desulfovibrio capillatus* isolated from a Mexican oil field separator. *Corrosion Science*. 2006, *48*, (9), 2417–2431.
46. Cheremisinoff, N. P. Handbook of water and waste water treatment technologies. *Ph.D.N&P Limited, Butterworth-Heinemann, United States of America* **2002**, 636.
47. Ascenzi J.M. (1996). Handbook of disinfectants and antiseptics. Marcel Dekker, New York.
48. Block S.S. (ed.) Disinfection, sterilization and preservation. *Lippincott Williams & Wilkins, Philadelphia* **2001**, 1485 lpp.
49. Drinan, J. E. Water & waste water treatment. A Guide for the Nonengineering Professional. *Crc Press* **2001**, 316.
50. Kortelainen, P. Content of total organic carbon in Finnish Lakes and its relationship to catchment characteristics. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **1993**, *50*, 1477-1483.
51. Cho, M.; Chung, H.; Yoon J.. Disinfection of Water Containing Natural Organic Matter by Using Ozone-Initiated Radical Reactions. *Applied and environmental microbiology* **2003**, 2284–2291.
52. Mofidi, A. A.; Meyer E. A.; Wallis, P. M.; Choua, C. I.; Meyer, B. P.; Ramalingamb, S.; Coffey, B. M. The effect of UV light on the inactivation of *Giardia lamblia* and *Giardia muris* cysts as determined by animal infectivity assay (P-2951-01). *Water Research*, **2002**, *36*, 2098–2108.
53. Feng, C.; Suzuki, K.; Zhao, S.; Sugiura, N.; Shimada, S.; Maekawa, T. Water disinfection by electrochemical treatment. *Bioresource Technology* **2004**, *94*, 21–25.
54. Jeong, J.; Kim, C.; Joon, J. The effect of electrode material on the generation of oxidants and microbial inactivation in the electrochemical disinfection processes. *Water Research* **2009**, *43*, 895-901.
55. Martinez-Huitle, C. A.; Brillas, E. Electrochemical Alternatives for Drinking Water Disinfection. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1998-2005.
56. Li, H.; Zhu, X.; Ni, J. Comparison of electrochemical method with ozonation, chlorination and monochloramination in drinking water disinfection. *Electrochimica Acta* **2011**, *56*, 9789-9796.

57. Kapalka, A.; Foti, G.; Comninellis, C. Basic Principles of the Electrochemical Mineralization of Organic Pollutants for Wastewater Treatment (ch.1). *Electrochemistry for the Environment*, Ch. Comninellis, G. Chen (Eds.), Springer Science + Business Media, LLC, New York **2010**, 1-24.
58. Ghernaout, D.; Naceur, M. W.; Aouabed, A. On the dependence of chlorine by-products generated species formation of the electrode material and applied charge during electrochemical water treatment. *Desalination* **2011**, 270, 9-22.
59. Panizza, M.; Cerisola, G. Electrochemical processes for the treatment of organic pollutants. D. V. Zinger (ed), *Advances in Chemistry Research, Vol.2*, Nova Science, New York **2006**, 1-38.
60. Jeong, J.; Kim, J. Y.; Cho, M.; Choi, W.; Yoon, J. Inactivation of *Escherichia coli* in the electrochemical disinfection process using a Pt anode. *Chemosphere* **2007**, 67, 652-659.
61. Patermaraxis, G.; Fountoukidis, E. Disinfection of water by electrochemical treatment. *Water research* **1990**, 24, 12, 1491-1496.
62. Jung, Y. J.; Baek, K. W.; Oh, B. S.; Kang, J. W. An investigation of the formation of chlorate and perchlorate during electrolysis using Pt/Ti electrodes. *Water Research* **2010**, 44, 5345-5355.
63. Gusmao, I. C. C. P.; Moares, P. B.; Bidoia, E. D. Studies on the Electrochemical Disinfection of Water Containing *E. coli* using a Dimensionally Stable Anode. *Brazilian Arch. Biol. Technol.* **2010**, 53, 5, 1235-1244.
64. Bergmann, M. E. H.; Koparal, A. S. Studies on electrochemical disinfectant production using anodes containing RuO<sub>2</sub>. *Journal of Applied Electrochemistry* **2005**, 35, 1321-1329.
65. Bashir, M. J. K.; Isa, M. H.; Kutty, S. R. M.; Awang, Z. B.; Aziz, H. A.; Mohajeri, S.; Farooqi, I. H. Landfill leachate treatment by electrochemical oxidation. *Waste Management*, **2009**, 29, 2534–2541.
66. Kraft, A.; Stadelmann, M.; Blaschke, M.; Kreysig, D.; Sandt, B.; Schroder, F.; Rennau, J. Electrochemical water disinfection. Part I: Hypochlorite production from very dilute chloride solutions. *Journal of Applied Electrochemistry* **1999**, 29, 861-868.
67. Development of a New Material - Monolithic Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> Ebonex<sup>®</sup> ceramic. P C S Hayfield. *Royal Society of Chemistry* **2002**, 97.
68. Smith, J. R.; Walsh, F. C. Electrodes based on Magneli phase titanium oxides: the properties and applications of Ebonex<sup>®</sup> materials. *Journal of Appl. Electrochem.* **1998**, 28, 1021-1033.
69. Isa, M. H.; Kutty, S. R. M.; Yusoff, H. A. M.; Bashir, M. J. K.; Farooqi, I. H. Electrochemical production of free available chlorine. *International Conference on emerging Technologies in Environmental Science and Engineering, Aligarh Muslim University, Aligarh, India*. October **2009**, 264-271.

70. Liang, W.; Qu, J.; Chen, L.; Liu, H.; Lei, P. Inactivation of *Microcystis aeruginosa* by Continuous Electrochemical Cycling Process in Tube Using Ti/RuO<sub>2</sub> Electrodes. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 4633-4639.
71. Bergman, H.; Koparal, S. The formation of chlorine dioxide in the electrochemical treatment of drinking water for disinfection. *Electrochimica Acta* **2005**, *50*, 5218-5228.
72. Bergmann, M. E. H.; Rollin, J. Product and by-product formation in laboratory studies on disinfection electrolysis of water using boron-doped diamond anodes. *Catalysis Today* **2007**, *124*, 198-203.
73. Jeong, J.; Kim, J. Y.; Yoon, J. The Role of Reactive Oxygen Species in the Electrochemical Inactivation of Microorganisms. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40(19)*, 6117-6122.
74. Foti, G.; Comninellis, C.; Candini, D.; Perret, A.; Haenni, W. Oxidation of organics by intermediates of water discharge on IrO<sub>2</sub> and synthetic diamond anodes. *Electrochem. Solid State Lett.* **1999**, *2*, 228-230.
75. Tröster, I.; Fryda, M.; Herrmann, D.; Schäfer, L.; Hänni, W.; Perret, A.; Blaschke, M.; Kraft, A.; Stadelmann M. Electrochemical advanced oxidation process for water treatment using DiaChem® electrodes. *Diamond and Related Materials*, **2002**, *11*, 640–645.
76. Marselli, B.; Gomez, J. G.; Michand, D.; Rodrigo, M.; Comninellis, C. Electrogeneration of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, D79-D83.
77. Panizza, M. Importance of Electrode material in the Electrochemical Treatment of Wastewater Containing Organic Pollutants (ch.2). *Electrochemistry for the Environment, Ch. Comninellis, G. Chen (Eds.), Springer Science + Business Media, LLC, New York* **2010**, 25-54.
78. Deaedt, Y.; Daneels, A.; Declerck, P.; Behets, J.; Ryckeboer, J.; Peters, E.; Ollevier, F. The impact of electrochemical disinfection on *Escherichia coli* and *Legionella pneumophila* in tap water. *Microbiological research* **2008**, *163*, 192-199.
79. Bergmann, H. Drinking water disinfection by In-line Electrolysis: Product and Inorganic By-Product Formation (7 ch). *Electrochemistry for the Environment, Ch. Comninellis, G. Chen (Eds.), Springer Science + Business Media, LLC, New York* **2010**, 163-204.
80. Gainer, J. L.; Kirwan, D. L.; Stoner, G. E. Enzymatic and electrochemical disinfection of pathogens in air and water. *Technical Report, Nat. Sci. Found. Res. Appl. Nat. Needs NSFR/RA (U.S.)* **1975**, 48-54.
81. Carbon black, titanium dioxide, and talc. IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. 2010, 9, 466 pp, Lyon, France.
82. <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html> (lapa skatīta 14.12.2011.)

83. Smith, J. R. Scanning probe microscopy studies of Ebonex<sup>®</sup> electrodes. *Journal of Appl. Electrochem.* **1998**, 28, 815-820.
84. Hashimoto K.; Irie H.; Fujishima A. TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese Journal of Applied Physics.* 2005, 44, (12) 8269–8285.
85. Gersten, J. I.; Smith, F. W. The Physics and Chemistry of Materi. Wiley-Interscience, 1 edition, **2001**, 856 pp
86. Diebold U. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports.* 2003, 48, (5–8), 53–229.
87. Leng, Y. X.; Huang, N.; Yang, P.; Chen, J. Y.; Sun, H.; Wang, J.; Wan, G. J.; Tian, X. B.; Fu, R. K. Y.; Wang, L.P.; Chu, P.K. Structure and properties of biomedical TiO<sub>2</sub> films synthesized by dual plasma deposition. *Surface and Coatings Technology.* **2002**, 156, 295–300.
88. Rahaman, M. N. Ceramic processing and sintering. Second edition. *Taylor&Francis Inc.* **2003**, 875.
89. Sedmale, G. Keramika. Ķīmija un tehnoloģija. *RTU izdevniecība, Rīga* **2010**, 225.
90. <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=3365> (lapa skatīta 25.09.2012.).
91. Okadzaki, K. Ceramic Dielectric technology (Russian translation). *Energiya: Moscow* **1976**.
92. Song, S. H.; Wang, X.; Xiao, P. Effect of microstructural features on the electrical properties of TiO<sub>2</sub>. *Materials Science and Engineering* **2002**, B94, 40 – 47.
93. Anonymous. Water quality - Determination of free chlorine and total chlorine - Part 1: Titrimetric method using N, N-diethyl-1, 4-phenylenediamine. ISO 7393-1:1985, International Standard Organisation, Geneva, Switzerland. **1985**.
94. Anonymous. Water quality - Determination of free chlorine and total chlorine - Part 1: Titrimetric method using N, N-diethyl-1, 4-phenylenediamine. LVS EN ISO 7393-1:2001. International Standard Organisation, Geneva, Switzerland. **2000**.
95. Anonīms. Ūdens kvalitāte. Brīvā un kopējā hlora noteikšana. 3.daļa: Jodometriskās titrēšanas metode kopējā hlora noteikšanai. LVS EN ISO 7393-3:2000. International Standard Organisation, Geneva, Switzerland. **2000**.
96. Anonymous. Water quality - Determination of free chlorine and total chlorine - Part 3: Iodometric titration method for the determination of total chlorine. ISO 7393-3:1990, International Standard Organisation, Geneva, Switzerland. **1990**.
97. Anonīms. Ūdens kvalitāte - Summārā kalcija un magnija satura noteikšana - EDTA titrimetriskā metode. LVS ISO 6059:1984. International Standard Organisation, Geneva, Switzerland. **1984**.

98. Anonīms. Ūdens kvalitāte - Permanganāta indeksa noteikšana. LVS EN ISO 8467:2000 L/A. International Standard Organisation, Geneva, Switzerland. **2000**.
99. Anonīms. Ūdens kvalitāte. Sārmainības noteikšana. 1.daļa: Kopējās un kompozītās sārmainības noteikšana. LVS EN ISO 9963-1995. International Standard Organisation, Geneva, Switzerland. **1995**.
100. Anonīms. Ūdens kvalitāte - Dzelzs noteikšana - Spektrometriskā metode, lietojot 1,10-fenantrolīnu. LVS ISO 6332:2000. International Standard Organisation, Geneva, Switzerland. **2000**.
101. Lehtola, M.I.; Miettinen, I.T.; Vartiainen, T.; Martikainen and P.J. A new sensitive bioassay for determination of microbially available phosphorus in water. *Appl. Environ. Microbiol.*, **1999**, *65*, 2032-2034.
102. Reasoner, D. J.; Geldrich, E. E. A new medium for the enumeration and subculture of bacteria from potable water. *Appl. Environ. Microbiol.* **1985**, *49*, 1-7.
103. Kogure, K.; Simidu, U.; Taga, N. A tentative direct microscopic method for counting living marine bacteria. *Can. J. Microbiol.* **1979**, *25*, 415-420.
104. Rodriguez, G. G.; Hippius, D.; Ishiguro, K. and Ridgway, H. F. 1992. Use of a Fluorescent Redox Probe for Direct Visualization of Actively Respiring Bacteria. *Appl Environ Microbiol.* *58* (11). 1801-1808.
105. Schichnes, D., Nemson, J. A., Ruzin, S. E. Fluorescent staining method for bacterial endospores. *Microscope* **2006**, *54*, 91-93.
106. Hoff, J. C. Inactivation of microbial agents by chemical disinfectants, EPA/600/2- 86/067. *U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio* **1986**.
107. Anonymous. Guidelines for the Design, Construction and Operation of Water and Sewage Systems. *Government of Newfoundland and Labrador, Department of Environment and Conservation, Water Resources Management Division.* **2005**, 525. lpp.
108. Demetry, C.; Shi, X. Grain size dependent electrical properties of rutile (TiO<sub>2</sub>). *Solid State Ionics* **1999**, *118*, 271 – 279.
109. Kim, D. W.; Kim, T. G.; Hong, K. S. Origin of Shrinkage Anomaly in Anatase. *Journal of the American Ceramic Society* **1998**, *81*, 6, 1692-1694.
110. Diebold, U. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science reports* **2003**, *48*, 53-229.
111. Sberveglieri, G. Gas sensors: Principles, Operation and Development. *Kluwer Academic Publishers* **1992**, 50.
112. Kraft, A. Electrochemical water disinfection: a short review. *Platinum Metals Rev.*, 2008, *52*, (3), 177-185.

113. Kraft, A.; Stadelmann, M.; Blaschke, M.; Kreysig, D.; Sandt, B.; Schroder, F.; Rennau, J. Electrochemical water disinfection Part I: Hypochlorite production from very dilute chloride solutions. *J. Appl. Electrochemistry* **1999**, *29*, 861-868.
114. Ascenzi, J. M. Handbook of disinfectants and antiseptics. *CRC Press* **1996**, 300.
115. Koski, T. A.; Stuart, L. S.; Ortenzio, L. F. Comparison of chlorine, bromine, and iodine as disinfectants for swimming pool water. *Appl. Environ. Microbiol.* **1966**, *14*(2), 276-279.
116. Scott, K. Electrochemical processes for clean technology. *The Royal Society of Chemistry* **1995**, 307.
117. Pārskats par dzeramā ūdens kvalitāti. [Elektroniskais resurss]. Sabiedrības Veselības Aģentūra, 2008. – <http://www.sva.lv/>. – Resurss aprakstīts 2012. g. 1. aprīlī.
118. Liu, T.; Li, X.; Wang, H.; Sun, X. Formation process of mixed fouling of microbe and CaCO<sub>3</sub> in water systems. *Chemical Engineering Journal* **2002**, *88*, 249-254.
119. Hallam, N. B.; West, J. R.; Forster, C. F.; Simms, J. The potential for biofilm growth in water distribution systems. *Wat. Res.* **2001**, *35*(17), 4063-4071.
120. Ghosh, D.; Solanki, H.; Purkait, M. K. Removal of Fe(II) from tap water by electrocoagulation technique. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, *155*, 135-143.
121. Das, B.; Hazarika, P.; Saikia, G.; Kalita, H.; Goswami, D. C.; Das, H. B.; Dube, S. N.; Dutta, R. K. Removal of iron from groundwater by ash: A systematic study of a traditional method. *Journal of Hazardous Materials* **2007**, *141*, 834-841.
122. Kapellos, G. E.; Alexiou, T. S.; Payatakes, A. C. Hierarchical simulator of biofilm growth and dynamics in granular porous materials. *Advances in Water Resources* **2007**, *30*, 1648-1667.
123. Chu, C.; Lu, C.; Lee, C. Effects of inorganic nutrients on the regrowth of heterotrophic bacteria in drinking water distribution systems. *Journal of Environmental Management* **2005**, *74*, 255-263.
124. Feng, C.; Suzuki, K.; Zhao, S.; Sugiura, N.; Shimada, S.; Maekawa, T. Water disinfection by electrochemical treatment. *Bioresource Technology* **2004**, *94*, 21-25.
125. Drees, K. P.; Abbaszadegan, M.; Maier, R. M. Comparative electrochemical inactivation of bacteria and bacteriophage. *Water Research* **2003**, *37*, 2291-2300.
126. Brazis, A. R.; Leslie, J. E.; Kabler, P. W.; Woodward, R. L. The inactivation of spores of *Bacillus globigii* and *Bacillus anthracis* by free available chlorine. *Appl Microbiol.* **1958**, *6*, 338-
127. Morrow, J. B.; Almeida, J. L.; Fitzgerald, L. A.; Cole, K. D. Association and decontamination of bacillus spores in a simulated drinking water system. *Water Res.* **2008**, *42*, 5011-5021.
128. Rice, E. W.; Adcock, N. J.; Sivaganesan, M.; Rose, L. J. Inactivation of spores of *Bacillus anthracis* *sterne*, *Bacillus cereus*, and *Bacillus thuringiensis* *subsp. israelensis* by chlorination. *Appl. Environ. Microbiol.* **2005**, *71*, 5587-5589.

129. Button, D. K.; Schut, F.; Quang, P.; Martin, R.; Robertson, B. R. Viability and isolation of marine bacteria by dilution culture: Theory, procedures, and initial results. *Appl. Environ. Microbiol.* **1993**, *59*, 881-891.
130. Hoefel, D.; Grooby, W. L.; Monis, P. T.; Andrews, S.; Saint, C. P. Enumeration of water-borne bacteria using viability assays and flow cytometry: A comparison to culture-based techniques. *J. Microbiol. Methods* **2003**, *55*, 585-597.
131. Joux, F.; Lebaron, P. Ecological implications of an improved direct viable count method for aquatic bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.* **1997**, *63*, 3643-3647.
132. White, G. C. Handbook of chlorination and alternative disinfectants, 4th ed. *John Wiley & Sons, Inc., New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto* **1999**, 1569.
133. – <http://www.csb.gov.lv/> – Resurss aprakstīts 2012. g. 12. decembrī.
134. – [www.spkc.gov.lv/](http://www.spkc.gov.lv/) – Resurss aprakstīts 2012. g. 12. decembrī.
135. – <http://www.fm.gov.lv/> – Resurss aprakstīts 2013. g. 8. janvārī.

## PIELIKUMS 1

### Izmantotie materiāli un izejvielas

**Tabula 1**

Nr. p.k.	Izejviela	Ķīmiskā formula	Tīrības pakāpe	Ražotājs vai piegādātājs
1	Vara sulfāta kristālhidrāts	$\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$	analītiski tīrs	<i>Stanchem</i>
2	Sērskābe, 96%	$\text{H}_2\text{SO}_4$	analītiski tīra	Enola
3	Titāna dioksīds	$\text{TiO}_2$	99%	Sachtleben
4	Epoksīdsveķi Protop 1000	-	-	<i>Ritols</i>
5	Polimetilmetakrilāta sveķi	-	-	<i>Ritols</i>
6	Kālija sulfāts	$\text{K}_2\text{SO}_4$	analītiski tīrs	Enola
7	Kālija hlorīds	$\text{KCl}$	analītiski tīrs	Lacher
8	Kālija jodīds	$\text{KI}$	analītiski tīrs	Lacher
9	Kālija jodāts	$\text{KIO}_3$	analītiski tīrs	Lacher
10	Fosforskābe, koncentrēta	$\text{H}_3\text{PO}_4$	analītiski tīrs	Enola
11	Ciete	-	analītiski tīrs	Enola
12	Nātrija tiosulfāts	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	analītiski tīrs	Enola
13	Vara plāksnīte	$\text{Cu}$	99,99%,	Enola
14	Kālija hidrogēnfosfāts	$\text{K}_2\text{HPO}_4$	analītiski tīrs	Enola
15	Kālija dihidrogēnfosfāts	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	analītiski tīrs	Enola
16	Nātrija hidrogēnfosfāts	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	analītiski tīrs	Enola
17	Nātrija dihidrogēnfosfāts	$\text{NaH}_2\text{PO}_4$	analītiski tīrs	Enola
18	Kālija fosfāts	$\text{K}_3\text{PO}_4$	analītiski tīrs	Enola
19	Eriohrommelnais	-	analītiski tīrs	Enola
20	Amonjaka šķīdums, 25%	$\text{NH}_4\text{OH}$	analītiski tīrs	Enola
21	Amonija hlorīds	$\text{NH}_4\text{Cl}$	analītiski tīrs	Enola
22	EDTA dinātrija sāls	-	analītiski tīrs	Enola
23	1,10-fenantrolīns	-	analītiski tīrs	Enola
24	Hidroksilamonija hlorīds	$\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$	analītiski tīrs	Enola
25	Dzels (II) sulfāta kristālhidrāts	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	analītiski tīrs	Enola
26	Dzels granulas	$\text{Fe}$	99,99%	Enola
27	Nātrija acetāts	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$	analītiski tīrs	Enola
28	Magnija sulfāts	$\text{MgSO}_4$	analītiski tīrs	Enola

29	Nātrija oksalāts	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	analītiski tīrs	Enola
30	Kālija permanganāts	$\text{KMnO}_4$	analītiski tīrs	Enola
31	Sālsskābē, 36%	$\text{HCl}$	analītiski tīrs	Enola
32	Augsti leģēta tērauda plāksnīte (AISI 304)	-	-	Sanistal
33	Kālija bromīds	$\text{KBr}$	analītiski tīrs	Enola
34	Kalcija karbonāts	$\text{CaCO}_3$	analītiski tīrs	Enola
35	Ogļskābā gāze	$\text{CO}_2$	tīrs	Elme Messer L
36	Plastificējoša piedeva uz celulozes atvasinājumu bāzes	-	tīra	Enola
37	Eļļa keramiskajām masām	-	tīra	Zimmer&Schwarz

## PIELIKUMS 2



RTU Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte  
Fizikālās ķīmijas profesora grupa  
*Analītiskās ķīmijas laboratorija*  
Āzenes 14/24, LV - 1048, Rīga, tel. 67089215



Analīzes numurs	167 - 2012			
Datums	29.03.12.			
 Pasūtītājs	 M.Reimanis			
Vārds, uzvārds				
Uzņēmums, firma				
Vieta (pilsēta, rajons, ciems)				
Adrese				
Tālrunis				
 Apzīmējums	 28.03.	 29.03.	 b/apz.	 Dzeramā ūdens obligātās nekaitīguma prasības ( LR Ministru kab. noteikumi Nr. 235 29.04.03. )
Piezīmes				
 1. Kopējā cietība, ekv-mmol/l (mmol/l)	 3.7 (1.85)			
2. Kalcija joni - Ca <sup>2+</sup> , mg/l	52			
3. Magnija joni - Mg <sup>2+</sup> , mg/l	13			
4. Kopējā sārmācība, ekv-mmol/l	2.35			
5. Kopējā mineralizācija, ekv-mmol/l (g/l)	3.95 (0.29)			
6. Hlorīda joni - Cl <sup>-</sup> , mg/l	9	9	9	< 250
7. Sulfāta joni - SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , mg/l	60			< 250
8. Hidrogenkarbonāta joni - HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , mg/l	143			
9. Dzelzs joni (kop.) - Fe, mg/l	0.49			< 0.2
10. Mangāna joni - Mn <sup>2+</sup> , mg/l	0.02			< 0.05
11. Oksidējamība (KMnO <sub>4</sub> ) - mg O/l	2.6			< 5
12. Nitrāta slāpeklis - NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - N, mg/l	1.2			< 11
13. Nitrīta slāpeklis - NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> - N, mg/l	< 0.005			< 0.15
14. Amonija slāpeklis - NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> - N, mg/l	0.13			< 0.4
15. Sērūdeņradis - H <sub>2</sub> S, mg/l	< 0.05			
16. Krāsa, duļķainība	bezkrāsains, dzidrs			bez būtiskām izmaiņām
17. pH	7.35			6.5 - 9.5
18. Elektrovadītspēja (25°C) - mS/cm	0.392	0.396	0.393	< 2.5

RTU MKF Analītiskās ķīm.lab.vad.

(D.Kumpiņa)

tel. 67089215  
26553873

*Analīzes rezultāti attiecas uz konkrēto pasūtītāja piegādāto paraugu*

### PIELIKUMS 3



RTU Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte  
 Fizikālās ķīmijas profesora grupa  
 Analītiskās ķīmijas laboratorija  
 Āzenes 14/24, LV - 1048, Rīga, tel. 67089215



Analīzes numurs	221 - 2012		
Datums	18.04.12.		
Pasūtītājs	Madaris Reimanis		
Vārds, uzvārds			Vika
Uzņēmums, firma			
Vieta (pilsēta, rajons, ciems)			
Adrese			
Tālrunis			
Apzīmējums	Krāna ūdens	Krāna ūdens	Dzeramā ūdens obligātās nekaitīguma prasības ( LR Ministru kab. noteikumi Nr. 235 29.04.03. )
Piezīmes			
	17.04.	18.04.	
1. Kopējā cietība, ekv-mmol/l ( <i>mmol/l</i> )	2.9 (1.45)		
2. Kalcija joni - Ca <sup>2+</sup> , mg/l	42		
3. Magnija joni - Mg <sup>2+</sup> , mg/l	9.5		
4. Kopējā sārmācība, ekv-mmol/l	1.45		
5. Kopējā mineralizācija, ekv-mmol/l ( <i>g/l</i> )	3.25 (0.23)		
6. Hlorīda joni - Cl <sup>-</sup> , mg/l	9	8	< 250
7. Sulfāta joni - SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , mg/l	65		< 250
8. Hidrogenkarbonāta joni - HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , mg/l	88		
9. Dzelzs joni (kop.) - Fe, mg/l	1.3		< 0.2
10. Mangāna joni - Mn <sup>2+</sup> , mg/l	0.035		< 0.05
11. Oksidējamība (KMnO <sub>4</sub> ) - mg O/l	2.3		< 5
12. Nitrāta slāpeklis - NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - N, mg/l	2.4		< 11
13. Nitrīta slāpeklis - NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> - N, mg/l	< 0.005		< 0.15
14. Amonija slāpeklis - NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> - N, mg/l	0.08		< 0.4
15. Sērūdeņradis - H <sub>2</sub> S, mg/l	< 0.05		
16. Krāsa, duļķainība	bezkrāsains, dzidrs		bez būtiskām izmaiņām
17. pH	7.3		6.5 - 9.5
18. Elektrovadītspēja (25°C) - mS/cm	0.316	0.315	< 2.5

RTU MĶF Analītiskās ķīm.lab.vad.

(D.Kumpiņa)

tel. 67089215  
26553873

Analīzes rezultāti attiecas uz konkrēto pasūtītāja piegādāto paraugu

## PIELIKUMS 4



RTU Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte  
Fizikālās ķīmijas profesora grupa  
Analītiskās ķīmijas laboratorija  
Āzenes 14/24, LV - 1048, Rīga, tel. 67089215



Analīzes numurs	235 - 2012	
Datums	25.04.12.	
Pasūtītājs	Madars Reimanis	
Vārds, uzvārds		
Uzņēmums, firma		
Vieta (pilsēta, rajons, ciems)		
Adrese		
Tālrunis		
Apzīmējums	Krāna ūdens	Dzeramā ūdens obligātās nekaitīguma prasības ( LR Ministru kab. noteikumi Nr. 235 29.04.03. )
Piezīmes	23.04.	
1. Kopējā cietība, ekv-mmol/l (mmol/l)	2.95 (1.5)	
2. Kalcija joni - Ca <sup>2+</sup> , mg/l	43	
3. Magnija joni - Mg <sup>2+</sup> , mg/l	9.5	
4. Kopējā sārmainība, ekv-mmol/l	1.55	
5. Kopējā mineralizācija, ekv-mmol/l (g/l)	3.25 (0.24)	
6. Hlorīda joni - Cl <sup>-</sup> , mg/l	9	< 250
7. Sulfāta joni - SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , mg/l	65	< 250
8. Hidrogenkarbonāta joni - HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , mg/l	95	
9. Dzelzs joni (kop.) - Fe, mg/l	0.62	< 0.2
10. Mangāna joni - Mn <sup>2+</sup> , mg/l	0.02	< 0.05
11. Oksidējamība (KMnO <sub>4</sub> ) - mg O/l	1.4	< 5
12. Nitrāta slāpeklis - NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - N, mg/l	1.7	< 11
13. Nitrīta slāpeklis - NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> - N, mg/l	< 0.005	< 0.15
14. Amonija slāpeklis - NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> - N, mg/l	0.07	< 0.4
15. Sērūdeņradis - H <sub>2</sub> S, mg/l	< 0.05	
16. Krāsa, duļķainība	bezkrāsains, dzidrs	bez būtiskām izmaiņām
17. pH	7.25	6.5 - 9.5
18. Elektrovadītspēja (25°C) - mS/cm	0.322	< 2.5

RTU MKF Analītiskās ķīm.lab.vad.

(D.Kumpiņa)

tel. 67089215  
26553873

Analīzes rezultāti attiecas uz konkrēto pasūtītāja piegādāto paraugu

## PIELIKUMS 5

[http://www.fm.gov.lv/lv/sadatas/tautsaimniecibas\\_analize/galvenie\\_makroekonomiskie\\_raditaji\\_un\\_proгноzes/](http://www.fm.gov.lv/lv/sadatas/tautsaimniecibas_analize/galvenie_makroekonomiskie_raditaji_un_proгноzes/)

Makroekonomiskie pieņēmumi	> prognoze																	
	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	
1			2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Patēriņa cenu inflācija, %	10.50%	-1.20%	2.50%	4.00%	1.60%	2.40%	2.00%	2.50%	2.50%	2.50%	2.50%	2.50%	2.50%	2.50%	2.50%	2.50%	2.50%	2.50%
Indekss	1.00	0.99	1.01	1.05	1.07	1.10	1.12	1.15	1.18	1.21	1.24	1.27	1.30	1.33	1.36	1.39	1.42	
Darba algas pieaugums salīdzināmās cenās, %	4.40%	-7.00%	-2.40%	-0.10%	0.70%	1.50%	2.00%	3.60%	3.60%	3.60%	3.60%	3.60%	3.60%	3.60%	3.60%	3.60%	3.60%	3.60%
Indekss	1.00	0.93	0.91	0.91	0.92	0.93	0.95	0.98	1.02	1.06	1.10	1.14	1.18	1.22	1.26	1.31	1.36	
Kopējā pamatkapitāla veidošanas deflators, %	13.00%	-1.20%	-2.20%	5.40%	1.70%	2.00%	2.00%	2.50%	2.50%	2.50%	2.50%	2.50%	2.50%	2.50%	2.50%	2.50%	2.50%	2.50%
Indekss	1.00	0.99	0.97	1.02	1.04	1.06	1.08	1.11	1.14	1.17	1.20	1.23	1.26	1.29	1.32	1.35	1.38	
PVN	5.0%	21.0%	21.0%	22.0%	22.0%	21.0%	21.0%	21.0%	21.0%	21.0%	21.0%	21.0%	21.0%	21.0%	21.0%	21.0%	21.0%	21.0%
Darba devēja sociālais nodoklis	24.09%	24.09%	24.09%	24.09%	24.09%	24.09%	24.09%	24.09%	24.09%	24.09%	24.09%	24.09%	24.09%	24.09%	24.09%	24.09%	24.09%	24.09%
Uzņēmumu ienākuma nodoklis	15.0%	15.0%	15.0%	15.0%	15.0%	15.0%	15.0%	15.0%	15.0%	15.0%	15.0%	15.0%	15.0%	15.0%	15.0%	15.0%	15.0%	15.0%
Nominālā finanšu diskonta likme	4.5%																	
PVN investīcijām	18%	21%	21%	22%	22%	21%	21%	21%	21%	21%	21%	21%	21%	21%	21%	21%	21%	21%
<b>gads</b>	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024		
<b>IKP pieaugums salīdzināmās cenās, %</b>	-17.70%	-0.30%	5.50%	4.00%	3.70%	4.00%	2.80%	2.80%	2.80%	2.80%	2.80%	2.80%	1.90%	1.90%	1.90%	1.90%		
<b>Galvenie makroekonomiskie rādītāji (25.06.2012)</b>																		
	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	<b>Prognoze</b>					
	<b>Fakts</b>																	
Iekšzemes kopprodukts	6393	7434	9059	11172	14780	16085	13070	12739	14161	15108	15986	16958						
pieaugums faktiskajās	11.0%	16.3%	21.9%	23.3%	32.3%	9.3%	-18.7%	-2.5%	11.2%	6.7%	5.8%	6.1%						
pieaugums salīdzināmās	7.2%	8.7%	10.6%	12.2%	10.0%	-3.3%	-17.7%	-0.3%	5.5%	4.0%	3.7%	4.0%						

