



TALLINNA TEHNICAÜLIKOOL
INSENERITEADUSKOND
Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

METFORMIINI LAGUNDAMINE SÜVAOKSÜDATSIOONIPROTSESSIDEGA

РАЗЛОЖЕНИЕ МЕТФОРМИНА ПРОЦЕССАМИ УСОВЕРШЕНСТВОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ

MAGISTRITÖÖ

Üliõpilane: Roman Fadejev

Üliõpilaskood: 204024KAKM

Juhendaja: Niina Dulova, vanemteadur

Kaasjuhendaja: Dmitri Nikitin,
doktorant-nooremteadur

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud.

Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

16. mai 2022

Autor: /allkirjastatud digitaalselt/

Töö vastab bakalaureusetöö/magistritööle esitatud nõuetele

16. mai 2022

Juhendaja: /allkirjastatud digitaalselt/

Kaitsmisele lubatud

..... mai 2022

Kaitsmiskomisjoni esimees: Marina Kritševskaja, /allkirjastatud digitaalselt/

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks¹

Mina Roman Fadejev

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose *Metformiini lagundamine süvaoksüdatsiooni protsessidega*, mille juhendajad on Niina Dulova ja Dmitri Nikitin,
 - 1.1 reprodutseerimiseks lõputöö säilitamise ja elektroonse avaldamise eesmärgil, sh Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
 - 1.2 üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tallinna Tehnikaülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogu kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. Olen teadlik, et käesoleva lihtlitsentsi punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest ning muudest õigusaktidest tulenevaid õigusi.

16. mai 2022

¹ *Lihtlitsents ei kehti juurdepääsupiirangu kehtivuse ajal vastavalt üliõpilase taotlusele lõputööle juurdepääsupiirangu kehtestamiseks, mis on allkirjastatud teaduskonna dekaani poolt, välja arvatud ülikooli õigus lõputööd reprodutseerida üksnes säilitamise eesmärgil. Kui lõputöö on loonud kaks või enam isikut oma ühise loomingu tegevusega ning lõputöö kaas- või ühisautor(id) ei ole andnud lõputööd kaitsvale üliõpilasele kindlaksmääratud tähtajaks nõusolekut lõputöö reprodutseerimiseks ja avalikustamiseks vastavalt lihtlitsentsi punktidele 1.1. ja 1.2, siis lihtlitsents nimetatud tähtaja jooksul ei kehti.*

Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut
LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Roman Fadejev, 204024KAKM

Õppekava: KAKM02/18 Keemia- ja keskkonnakaitse tehnoloogia

Juhendajad: vanemteadur, Niina Dulova, 620 2854

doktorant-nooremteadur, Dmitri Nikitin, 620 2823

Lõputöö teema:

(eesti keeles) *Metformiini lagundamine süvaoksüdatsiooniprotsessidega*

(inglise keeles) Degradation of metformin by advanced oxidation processes

Lõputöö põhieesmärgid:

1. Anda ülevaade metformiini (MTF) omadustest ja selle mõju keskkonnale ning süvaoksüdatsiooniprotsessidest ja nende rakendamisest vee töötlemisel
2. Võrrelda UV fotolüüsi, korona-impulss elektrilahenduse (PCD), UV/persulfaat ja PCD/persulfaat protsesside efektiivsust MTF lagundamisel ja mineraliseerimisel
3. Hinnata erinevate parameetrite mõjusid MTF oksüdeerimisele uuritud protsessides

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Tutvuda uuringualase kirjandusega: MTF omadused, MTF olemasolu keskkonnas, süvaoksüdatsiooniprotsessid ja nende rakendamine vee ja reovee töötlemisel	03.2021
2.	Teostada MTF (foto)keemilise oksüdatsiooni katsed	10.2021
3.	Lõputöö kirjalik vormistamine: sissejuhatus, kirjanduse ülevaade, eksperimentaalne osa, tulemuste analüüs, kokkuvõte, jne	05.2022

Töö keel: Vene

Lõputöö esitamise tähtaeg:

23. mai 2022

Üliõpilane: Roman Fadejev

.....
/allkiri/

12. november 2020

Juhendaja: Niina Dulova

.....
/allkiri/

12. november 2020

Kaasjuhendaja: Dmitri Nikitin

.....
/allkiri/

12. november 2020

Programmijuht: Marina Kritševskaja

.....
/allkiri/

16. november 2020

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	6
ВВЕДЕНИЕ.....	8
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	10
1.1 Метформин	10
1.1.1 Метформин в медицине	10
1.1.2 Физико-химические свойства метформина	11
1.1.3 Метформин в окружающей среде	13
1.2 Процессы усовершенствованного окисления	15
1.2.1 Процессы на основе UV	17
1.2.2 Окисление импульсным коронным разрядом	27
1.2.3 Процессы на основе активированного персульфата.....	29
1.3 Цели работы	32
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	33
2.1 Химикаты и материалы	33
2.2 Приготовление МТФ раствора	33
2.3 Опытное оборудование	33
2.4 Методика проведения экспериментов	35
2.5 Аналитические методы.....	37
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	39
3.1 UV фотолиз	39
3.2 UV/PS система	40
3.3 PCD окисление	44
3.4 PCD/PS система	45
ВЫВОДЫ.....	49
КОККУИВÕТЕ	50
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	51

ПРЕДИСЛОВИЕ

Выражаю благодарность руководителю своей дипломной работы, старшему научному сотруднику Нине Дуловой, за внимательное отношение и помощь в каждом шаге на пути к защите данной работы. Также благодарю докторанта Дмитрия Никитина за непосредственное руководство исследованием и мной в лаборатории университета. Выбранная тема оказалась для меня интересной, что позволило получать удовольствие от каждого дня, проведённого в работе. Тема с метформинном была мной сразу же замечена ещё потому, что данный препарат принимала моя мама. Я видел, как много лекарства она пьёт. Теперь, закончив исследования, я могу предложить некоторые варианты улучшения состояния окружающей нас среды.

16.05.2022

Роман Фадеев

Список сокращений и символов

AOP – процессы усовершенствованного окисления (*Advanced Oxidation Processes*)

E₉₀ – энергоэффективность при 90% конверсии целевого соединения

k₁ – константа скорости псевдо-первого порядка

PCD – импульсный коронный разряд (*Pulsed Corona Discharge*)

pps – импульсов в секунду (*pulse per second*)

PS – персульфат (*persulfate*)

TOC – общий органический углерод (*Total Organic Carbon*)

US – ультразвук (*ultrasound*)

UV – ультрафиолет (*ultraviolet*)

WAO – окисление влажным воздухом (*Wet Air Oxidation*)

БПК – биохимическое потребление кислорода

КПД – коэффициент полезного действия

МТФ – метформин

ХПК – химическое потребление кислорода

ВВЕДЕНИЕ

Увеличивающееся потребление фармацевтических препаратов как среди людей, так и среди домашних животных и скота, неизбежно приводит к увеличению содержания устойчивых органических загрязнителей в воде. Хотя лекарственные препараты в определённой степени метаболизируются в организме, всё же значимая их часть выводится из организма в неизменном виде естественным путём, попадая далее в окружающую среду вместе со стоками очистных сооружений. Примерно 70% содержащихся в сточных водах фармацевтических препаратов имеют своё происхождение из домашних хозяйств. На втором месте животноводческие хозяйства, на чью долю приходится 20% фармацевтики в стоках. Стоит отметить, что учреждения здравоохранения и больницы вносят в сточные воды всего 5% из всех фармацевтических препаратов, что обусловлено местной предварительной очисткой стоков. Оставшиеся 5% попадают в стоки из частных источников [1].

Эффективное удаление устойчивых органических загрязнителей, особенно фармацевтических препаратов, из окружающей среды является важной задачей современной науки и инженерии. Причиной тому является негативное влияние лекарственных веществ на флору и фауну водоёмов. Так, например, психотропные препараты, такие как антидепрессанты могут негативно воздействовать на психологическое состояние рыб или ракообразных, нарушая их воспроизводительный цикл и поведение в целом.

Известно, что эффективным способом разложения устойчивых органических загрязнителей являются процессы усовершенствованного окисления (AOP). AOP разлагают молекулы органических загрязнителей на меньшие и менее опасные соединения вплоть до их полной минерализации. Большую группу AOP составляют методы на основе ультрафиолетового (UV) излучения в комбинации с химическими окислителями и/или другими источниками энергии. Так, UV излучение и смесь других соединений, например, таких как озон или пероксид водорода, генерируют в воде гидроксильные радикалы, которые и разлагают микрозагрязнители быстро и неселективно.

В последнее время также интенсивно изучается применение технологии на основе активированного персульфата (PS) для эффективного окисления органических загрязнителей в воде. Образующийся в данном случае сульфатный радикал имеет значительное преимущество относительно гидроксильного радикала: меньшую селективность и более высокий окислительный потенциал.

Ещё одним, относительно новым, методом очистки питьевых и сточных вод является импульсный коронный разряд (PCD). Используемые в широком диапазоне температур и давлений, PCD процесс создаёт высокоэнергетические электроны, свободные радикалы, возбуждённые молекулы и UV излучение. Исследования применения PCD показали высокую эффективность данного метода для разложения широкого спектра опасных органических загрязнителей в воде.

Таким образом, в рамках данной магистерской работы представлен литературный обзор на тему свойств и влияния широко распространённого противодиабетического лекарственного препарата, метформина, на водную среду. Также даётся обзор литературы на тему процессов усовершенствованного окисления и их применения для разложения устойчивых органических загрязнителей в водной среде. В рамках исследовательской работы изучается и сравнивается эффективность окисления метформина в водных растворах, используя UV фотолиз, импульсный коронный разряд, комбинированные системы UV/PS и PCD/PS.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Метформин

1.1.1 Метформин в медицине

Метформин (МТФ) или диметилбигуанид стал использоваться в середине двадцатого века как пероральное средство первой линии для снижения уровня глюкозы в крови. История этого препарата тесно связана с растением *Galega officinalis*, в русском языке известным под названием Козлятник лекарственный [2]. У данного растения имеются также другие менее популярные названия: козлятник аптечный, галега лекарственная, козья рута. Это многолетнее корневищное травянистое растение (род Козлятник семейства Бобовые (*Fabaceae*)) являлось традиционным травяным лекарством в Европе [3]. Известно, что данное растение богато веществом гуанидином (Рисунок 1), который, как было обнаружено в 1918 году, снижает уровень глюкозы в крови.

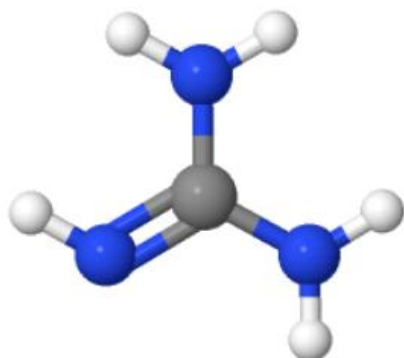


Рисунок 1. Гуанидин [8]

Производные гуанидина, были синтезированы в лабораторных условиях в 1920-1930-х годах. В свою очередь, метформин был синтезирован в 1922 года, но только в 1979 появился на рынке фармацевтики [4]. Некоторые из производных гуанидина, к примеру фенформин, использовались в то же время для лечения сахарного диабета, но использование было прекращено из-за токсичности и повышения доступности инсулина. Новое открытие метформина произошло при исследовании средств борьбы с малярией в 1940-х годах [5]. Во время клинических испытаний выяснилось, что применение МТФ имеет определенную положительную результативность при лечении гриппа, в процессе чего он также снижал уровень глюкозы в крови. Последнее свойство было исследовано французским учёным Жаном Штерном, который впервые сообщил об эффективном использовании

метформина для лечения сахарного диабета в 1957 году [6]. Сахарный диабет – это целая группа метаболических заболеваний, охарактеризовать которые можно хронической гипергликемией, возникающей как следствие недостатка или дефекта секреции инсулина, а также неправильного его действия, либо и то и другое вместе [7].

Однако, метформину уделяли не так много внимания из-за того, что он был менее эффективен, чем другие снижающие уровень глюкозы в крови бигуаниды. Например, такие как фенформин и буформин, использование которых было прекращено в конце 1970-х годов по причине высокого риска развития лактоацидоза [5]. Несмотря на явные преимущества, развитию и продвижению МТФ в медицине мешала «запятнанная репутация» других бигуанидов. Однако, со временем в середине 90-х годов, общество оценило способность метформина противостоять резистентности к инсулину. Также было установлено, что метформин устраняет гипергликемию у взрослых, при этом не наблюдалось увеличение веса, и отсутствовало повышение риска гипогликемии [9]. После интенсивных исследований метформин был одобрен и принят в использование в США в 1995 году. В Великобритании были доказаны преимущества метформина для сердечно-сосудистой системы при долгосрочном употреблении в 1998 году. Это дало очередной толчок для назначения МТФ при лечении диабета 2-го типа и в других странах. В настоящее время метформин является наиболее назначаемым средством для снижения глюкозы во всём мире [5].

1.1.2 Физико-химические свойства метформина

Бигуанидами, к классу которых принадлежит метформин, называются вещества, имеющие в своей структуре две молекулы гуанида, соединённые воедино. Это название дал им Бернард Ратке в 1879 году. В ходе лабораторных исследований, было получено новое соединение в результате реакции конденсации тиомочевины и трихлорида фосфора с гуанидом (Рисунок 2). В дальнейшем синтез был усовершенствован использованием реакции конденсации цианогуанидина с аммиачным раствором сульфата меди при 110 °С в герметичной пробирке.

Позже, в 1892 году, учёными было обнаружено, что бигуаниды могут быть произведены путём прямого слияния хлорида аммония с цианогуанидином при 195 °С, при этом синтез занимал всего несколько минут. Описанная процедура имеет до сих пор актуальность и используется в синтезе замещённых бигуанидов с целью обнаружения присутствия бигуанидов в образце [10].

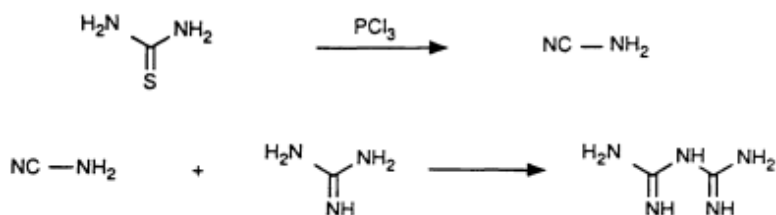


Рисунок 2. Синтез метформина, открытый Б. Ратке [10]

Метформин является белым гигроскопичным кристаллическим порошком, который имеет горький вкус. Химически метформин представляет собой 1,1-диметилбигуанидгидрохлорид с эффектом действия и использованием, аналогичным другим бигуанидам. Эта относительно небольшая молекула растворима в воде и в 95%-ном спирте. Однако, МТФ практически не растворяется в эфире или хлороформе. Структура метформина была представлена в неверной таутомерной форме в течение нескольких лет, в 2005 году, однако, этот недочёт был исправлен [11].

При нагревании МТФ до разложения, выделяются токсичные пары оксидов азота. Образуется четыре первичных конечных продукта окисления. Ими являются ковалентный димер метформина, гидропероксид метформина, метил-бигуанид и 2-амино-4-метиламино-1,3,5-триазин [12].

Метформин (N,N-диметилимиддикарбоимидамиамид) имеет брутто формулу $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_5$ (Рисунок 3). Молярная масса вещества 129.16 г/моль [13]. Температура кипения метформина $224,1^\circ\text{C}$ при давлении в 760 мм ртутного столба. При этом точка плавления достигается к $223-226^\circ\text{C}$. МТФ имеет растворимость в воде 2 г на 10 мл воды. Константа Генри $7,64 \cdot 10^{-16}$ атм·м³/моль при 25°C . Давление пара при 25°C соответственно $7,58 \cdot 10^{-5}$ мм ртутного столба. Константа диссоциации 12,4 [14].

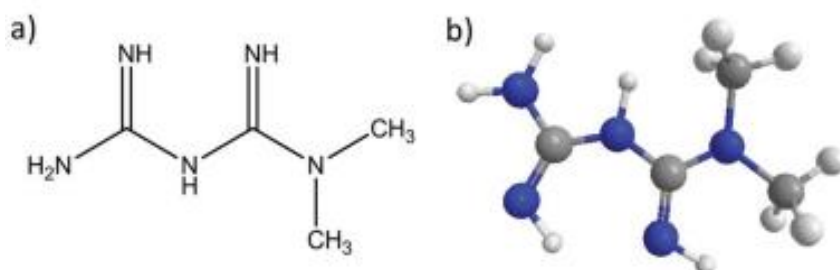


Рисунок 3. Структура метформина 2D (a) и 3D (b) [15]

Противодиабетический препарат метформин выпускается в форме гидрохлорида и является одним из тех фармацевтических препаратов, чьи показатели производства в мире одни из наиболее высоких. Мировой рынок перорального гипогликемического средства Метформин, был оценен в 2020 году в \$300 млн и, по прогнозам аналитиков, будет расти со среднегодовым темпом роста в 5% с 2021 по 2031 годы. [16].

1.1.3 Метформин в окружающей среде

Метформин активно назначается врачами и, после принятия, большая часть препарата выводится из организма пациентов в основном в неметаболизированной форме, попадая в городскую канализацию. В свою очередь, канализация доставляет сточные воды на городские очистные сооружения, где и было зафиксировано возросшее содержание МТФ в городских муниципальных стоках, а также других фармакологических препаратов, таких как ацетаминофен, кофеин, карбамазепины, циметидины, дилтиазем, триметоприм [17]. В ходе очистки сточных вод концентрация метформина значительно снижается. Предположительно основная часть МТФ метаболизируется микроорганизмами в ходе этапа биологической очистки. Однако, несмотря на значительное сокращение концентрации метформина, после очистки сточных вод, присутствие данного вещества было обнаружено во всех речных водах, подвергшихся лабораторным исследованиям [18]. Уровень концентрации препарата зависит от конкретного местоположения, времени года, близости больниц или домов престарелых и других факторов [19]. Например, для большинства рек Германии, уровень концентрации МТФ находится где-то в пределах 100 нг/л, что близко к уровням других часто обнаруживаемых в реках фармацевтических препаратов [20]. Что в свою очередь подтверждает результаты многочисленных исследований об обнаружении в поверхностных водах большинства фармацевтических препаратов, используемых в лечении различных болезней человека или его питомцев, а также домашних сельскохозяйственных животных [21]. Важно подчеркнуть, что метформин является одним из наиболее часто обнаруживаемых фармакологических препаратов в водной среде в мире и, в частности, в Эстонии [22], [23].

Присутствие метформина в водоёмах обусловлено неполным метаболизмом этих веществ живыми организмами (в случае с метформином, приблизительно 70% терапевтической дозы выводится из организма человека через кал и мочу) а также использованием относительно устаревших технологий очистки городских сточных вод, которые не позволяют эффективно удалять остатки фармацевтических препаратов, в том числе МТФ [24].

Все лекарственные препараты, попадающие в окружающую среду, могут оказывать биологическое воздействие на водных обитателей, которые вовсе не являются изначальной целью данных препаратов. Некоторые фармацевтические микрозагрязнители (вещества, представленные в окружающей среде в микро- и нано-концентрациях) могут оказывать негативное влияние на биоту даже при очень незначительных количествах [25]. Данное влияние, как правило, особенно сильно на ранних стадиях развития водных организмов [26]. В случае МТФ его действие можно описать следующим образом: препарат влияет на регуляцию уровня глюкозы путем активации аденозинмонофосфат-киназы, супрессора комплекса электрон-транспортной цепи I в митохондриях, воздействуя на энергетический баланс клеток [27]. Помимо этого, метформин повышает чувствительность клеток к инсулину и препятствует стероидным путям через поглощение глюкозы и стимуляцию катаболизма. Тем самым оказывается непосредственное влияние на размножение водных организмов, которые в той или иной степени подвергаются воздействию препарата. МТФ не имеет подобной гормонам структуры, но всё же может оказывать влияние на эндокринные системы позвоночных, например таких как рыба и млекопитающие. В настоящее время активно изучается потенциал биоаккумуляции метформина [28]. Несмотря на это, результат хронического воздействия МТФ на водных обитателей на данный момент недостаточно изучен.

Загрязнение поверхностных вод является очень большой проблемой в современном обществе. Особенно остро эта проблема ощущается в развивающихся странах, где количество и качество очистных сооружений не всегда соответствует нужному уровню [29].

На очистные сооружения, как правило, поступает смесь из муниципальных и промышленных стоков города и окрестностей. Обычно технология очистки состоит из предварительной обработки, первичной очистки, осаднения и вторичной (биологической) очистки. Первично очищенные сточные воды проходят физический процесс отстаивания в первичном осветлителе. Вторичная обработка состоит из анаэробного и/или аэробного резервуаров, и вторичного осаднения. Полученный остаточный активный ил отделяется, перерабатывается в компост и по возможности используется в сельскохозяйственных нуждах [30].

Несмотря на то, что отдельные фармакологические препараты хорошо удаляются в процессе современной биологической очистки сточных вод, существенное количество лекарственных препаратов обладают средней или высокой устойчивостью к биоразложению [31]. Метформин также не полностью удаляется традиционными методами очистки сточных вод (Рисунок 4). Это подтверждается

нахождением его в ходе многочисленных исследований в различных экологических нишах [32]. Так МТФ был найден во всех городских сточных водах (до и после очистки), в реках, озёрах, океанах, в водопроводной питьевой воде, а также в донных отложениях водоёмов.

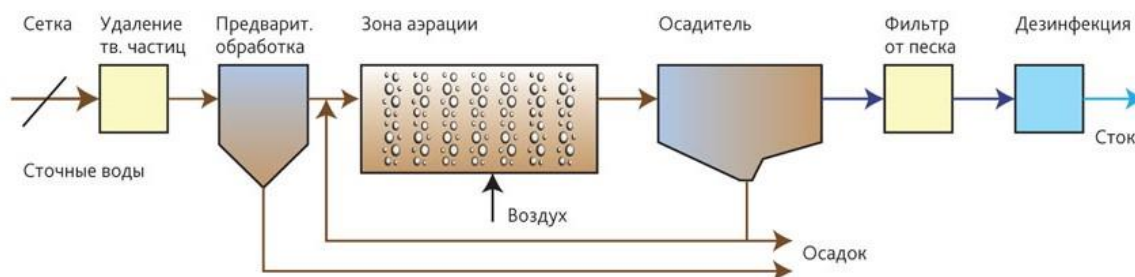


Рисунок 4. Традиционная схема очистки сточных вод [33]

Таким образом, несовершенство традиционных методов очистки сточных вод заставляют задуматься о методах усовершенствования очистки сточных вод. Это особенно актуально в условиях дефицита пресной воды в некоторых регионах мира, а также неуклонно растущего количества производимых и потребляемых лекарств.

1.2 Процессы усовершенствованного окисления

В последние годы, наряду с развитием традиционных способов очистки сточных вод, большое внимание уделяется также процессам усовершенствованного окисления (далее АОР, от *Advanced Oxidation Processes*). Причиной этому является расширение ассортимента и увеличение производства химической промышленности, что, в свою очередь, приводит к выбросу в окружающую среду тяжелоразлагаемых химических соединений [34]. Применение АОР позволяет решить проблемы, связанные с повышением требований к качеству питьевой воды, и уменьшить нагрузку на окружающую среду и экосистемы водоёмов [35].

Вода является важным ресурсом в технологических отраслях промышленности, таких как фармацевтическая, текстильная, кожевенная и производство пестицидов. Перечисленные отрасли генерируют большое количество сточных вод, которые окрашены и имеют высокое химическое потребление кислорода (ХПК) и биохимическое потребление кислорода (БПК). Применение АОР для очистки таких высоко загрязнённых стоков, при созданных необходимых условиях обработки, позволяет существенно уменьшить загрязнение вплоть до полной минерализации органических загрязнителей до диоксида углерода и воды [36]. Наиболее сложными факторами при разработке и внедрении АОР в систему очистки вод для

достижения эффективного удаления загрязнения являются [36]: большое количество сточных вод, производимых ежедневно, высокие эксплуатационные затраты, высокие потребности в энергии, и колебания концентрации загрязнителей.

Основным свойством АОР является образование гидроксильных радикалов (HO^\bullet) в достаточном количестве для осуществления глубокой очистки воды. Гидроксильные радикалы имеют более высокий окислительный потенциал ($E^0=2,8 \text{ В}$), чем молекулярный озон ($E^0=2,07 \text{ В}$), и могут быстро и неселективно реагировать с органическими и неорганическими молекулами [37]. HO^\bullet атакуют органические загрязнители тремя основными путями: добавление радикалов, абстракция водорода и перенос электронов [38]. Выбирая метод АОР для очистки сточных вод необходимо проводить соответствующие лабораторные предварительные исследования для качественной оптимизации процесса, так как излишнее образование гидроксильных радикалов может замедлить процесс окисления загрязнителей за счёт рекомбинации радикалов [39].

АОР можно разделить на два основных типа: гомогенные и гетерогенные системы [40]. Полная классификация АОР приведена в Таблице 1.

Таблица 1. Классификация процессов усовершенствованного окисления [40]

Процессы усовершенствованного окисления		
Гомогенные		Гетерогенные
С использованием энергии	Без энергии	
	Солнечная энергия	Фотокатализ, $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, O_3/TiO_2 , модификации процесса Фентона
	Гамма-излучение	
	Электро-процессы	
	Микроволны	
Окисление влажным воздухом (WAO, от <i>Wet Air Oxidation</i>)	Термическая энергия	O_3 ; H_2O_2 ; процесс Фентона, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, модификации процесса Фентона
	Ультразвук	
UV, UV/ O_3 , UV/ H_2O_2 , фото-Фентон, UV/ Fe^{2+} , UV/ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	Ультрафиолет	окисление с использованием гетерогенных катализаторов, O_3 /активированный уголь

Как гомогенные, так и гетерогенные АОР могут применяться с использованием источника энергии, например, ультрафиолетовое излучение (далее UV, от *ultraviolet*), ультразвук (далее US, от *ultrasound*), так и без него. К примеру, гомогенный процесс, основанный на реакции двухвалентного железа с пероксидом водорода, система известная как процесс Фентона, может быть улучшен добавлением источника UV излучения (процесс фото-Фентона). Среди гетерогенных АОР выделяются фотокаталитические системы с использованием полупроводника TiO₂ и UV излучения [41].

1.2.1 Процессы на основе UV

UV фотолиз представляет из себя процесс, в котором соединения поглощают фотоны и выделяемая энергия приводит в действие процессы окисления, индуцированные светом. Термин фотокатализ имеет своё происхождение от греческих слов - *photos* ("свет") и *katalysis* ("растворение") и означает разрушение под воздействием света. Скорость фотолиза соединения может быть оценена на основе скорости поглощения света соединением и квантового выхода. Некоторые органические соединения, такие как N-нитрозамин, могут быть окислены под действием прямого фотолиза. Окислению других соединений способствует добавление перекиси водорода для образования гидроксильных радикалов в АОР. Ультрафиолетовое излучение само по себе или в комбинации с выбранными химическими окислителями (H₂O₂, O₃, ClO⁻) обладает способностью производить большие количества гидроксильного (HO^{*}) или хлорного (Cl^{*}) радикала [42].

UV излучение имеет более короткие длины волн, чем видимый свет. Солнце является источником полного спектра ультрафиолетового излучения, которое обычно подразделяется на UV-A (400–315 нм), UV-B (315–280 нм), UV-C (280–200 нм) и VUV (200–100 нм). Продуктами окисления органических соединений при использовании UV процессов являются микроскопические количества воды и углекислоты в газообразной фазе. Можно сказать, что в данном представлении UV процессы окисления — это нанотехнологии очистки и обеззараживания воздуха/воды на молекулярном уровне, которые находится на стыке сразу трех наук: физики, химии, биологии [43].

UV фотолиз

UV облучение, без добавления вредных химических веществ и с минимальным производством побочных продуктов в ходе фотолиза, является эффективным методом дезинфекции. В течение последних лет UV технологии всё чаще и чаще применяется для обеззараживания воды и сточных вод. [44] Это происходит из-за

очевидных преимуществ процесса UV фотолиза, таких как высокая эффективность инактивации патогенных микроорганизмов, незначительное количество побочных продуктов дезинфекции, малая потребность в пространстве внутри помещений, простота эксплуатации и относительная лёгкость технического обслуживания. UV-фотолиз может не только инактивировать нежелательные водные микроорганизмы путем повреждения их ДНК и/или РНК, но также разлагать многие микрозагрязнители посредством фотохимических реакций (Рисунок 5). Также важно отметить, что UV фотолиз является важным естественным процессом разложения попавших в окружающую среду загрязняющих веществ [45].

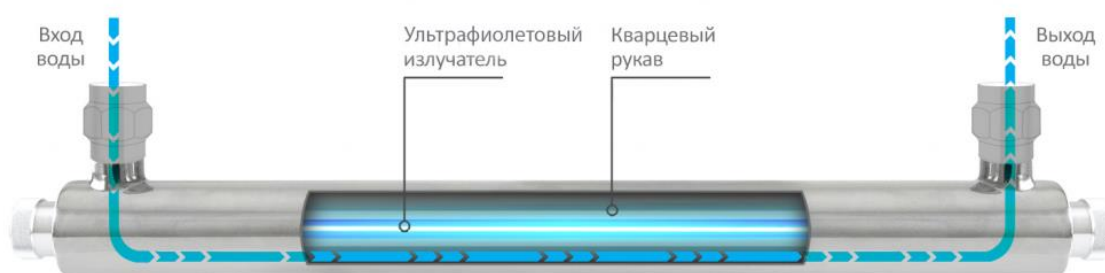


Рисунок 5. Дезинфекция воды UV обработкой [46]

Эффективность применения UV обработки проверяется перед использованием в лабораторных условиях. Так было доказано, например, что прямой фотолиз сульфонамидов в высокой степени зависит от pH, поскольку кислотно-основное видоизменение данных соединений в водном растворе влияет на их оптические свойства и реакционную способность [47]. Применение данного метода было также изучено для разложения метформина в водном растворе [48]. Было выяснено, что прямой UV фотолиз не эффективен для удаления данного загрязнителя.

Система UV/O₃

Как и другие AOP, комбинированный UV/O₃ метод даёт возможность генерировать гидроксильные радикалы, которые, в свою очередь, обладают высокой реакционной способностью. Они способны окислять трудно разлагаемые соединения, разрушая или в какой-то степени минерализуя органические микрозагрязнители, например остатки фармацевтических препаратов или красители текстиля [49]. При облучении UV-C излучением, озон усиливает выработку радикалов HO• (реакции 1-3).





Приведённые выше реакции описывают суть работы данного метода. В реакции (1) под воздействием UV излучения происходит распад молекулы озона на молекулу кислорода и высокореактивный атом кислорода. Далее в реакции (2) высокореактивный атом кислорода реагирует с водой, получается пероксид водорода. Из реакции (3) видно, как из пероксида водорода образуется два гидроксильных радикала. Полученные гидроксильные радикалы, в свою очередь, реагируют с органическим веществом, например, микрозагрязнителем представленным в водной среде, и образуют органические радикалы. Эти органические радикалы добавляют молекулярный кислород для получения органических пероксильных радикалов. Далее пероксильные радикалы вступают в реакцию с органическими загрязнителями. Дополнительно следует отметить, что озон также используется для дезинфекции и разложения растворённых органических загрязнителей. Его используют, например, как альтернативу хлору при производстве питьевой воды. Большой плюс озона в том, что он не оставляет в воде привкуса и запаха [49]. Концентрацию озона, дозу UV излучения и время пребывания воды на очистке необходимо заранее определить в лабораторных условиях. Их количество/концентрация/время зависят от типа и концентрации загрязняющих соединений. Условия исследования должны быть, по возможности, максимально приближённые к реальным. Объединение UV излучения и озона в единую систему по очистке загрязнённой воды является практичным и перспективным подходом, особенно с точки зрения окупаемости инвестиций [50].

Система UV/H₂O₂

Один из самых изученных AOP методов основан на комбинации UV излучения с пероксидом водорода [51]. Упрощенная схема процессов и реакций при фотолизе H₂O₂ является следующей: во-первых, под действием UV излучения загрязняющее вещество начинает разлагаться. Пероксид водорода, в свою очередь, также под воздействием UV излучения, образует гидроксильные радикалы (реакция 3). Гидроксильный радикал, являясь мощнейшим окислителем, вступает в реакцию с загрязнителем, способствуя процессу очистки.

Исходя из описанного выше, скорость разложения загрязнителя является суммой воздействия прямого UV излучения и генерированного распадом пероксида водорода воздействия гидроксильных радикалов [52]. Согласно результатам многочисленным исследований, система UV/H₂O₂ может быть эффективно

использована для разложения различных органических загрязнителей [52,53]. Примером успешного внедрения данного метода АОР являются водоочистные сооружения Хуанлунху в уезде Цинъюнь с проектной мощностью 40000 м³/сут. Строительство было начато в июне 2017 года; водоснабжение городских и сельских районов официально началось в июле 2019 года. Реактор для очистки данным методом изображен на Рисунке 6 [53].

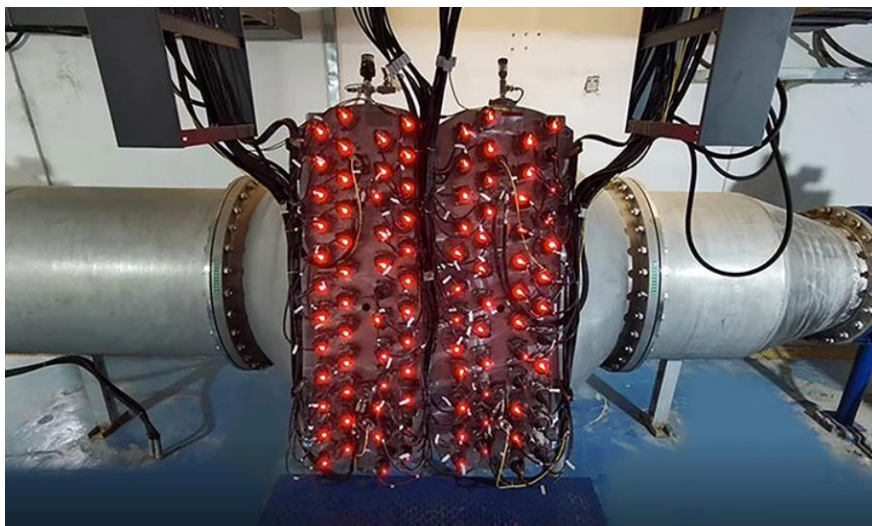


Рисунок 6. UV реактор с системой дозирования H₂O₂ [53]

Система UV/O₃/H₂O₂

Минерализация микрозагрязнителей может быть существенно улучшена при использовании комбинированной UV/O₃/H₂O₂ системы [54]. Данный метод АОР включает в себя сразу два окислителя (озон и пероксид водорода) и UV излучение. Поскольку озон является высокоэлектрофильным, с ним мгновенно вступают в реакцию, например красители. Цвет раствора исчезает, как правило, в течение 10 минут [55]. Также хорошо известно, что озон нестабилен и распадается на молекулярный кислород и атом кислорода под воздействием UV излучения (реакция 1). Вместе с тем пероксид водорода является продуктом фотолиза растворённого в воде озона (реакция 4)



Гидроксильные радикалы образуются при саморазложении перекиси водорода в присутствии UV-излучения (реакция 3), при реакции между перекисью водорода и озоном (реакция 5), а также при реакции атома кислорода с молекулой воды (реакция 6) [54].





Далее гидроксильные радикалы быстро и неселективно реагируют с органикой, представленной в водной среде, благодаря их высокому окислительному потенциалу (реакции 7–9)



Система UV/O₃/H₂O₂ является эффективным методом очистки сточных вод, в которых представлено широкое разнообразие органических загрязнителей [54].

Система UV/US и другие процессы на основе US

Ультразвук является одной из важных составляющих целой группы комбинированных AOP методов. US может быть использован индивидуально, либо в сочетании с другими методами/окислителями: O₃/US, H₂O₂/US, UV/US и так далее. Ниже представлен механизм основных реакций, описывающих US обработку воды (реакции 10–13) [56].



Дополнительные свободные радикалы также образуются в газовой фазе, когда раствор насыщен кислородом (реакции 14–17) [57].



Впервые использовали ультразвук для создания кавитации, дегазации воды и ускорения химических реакций Ричардс и Лумис [58]. В наши дни ультразвук

применяется в различных целях, таких как разрушение клеток, кристаллизация, распыление, дегазация, полимеризация, эмульгирование, нанотехнологии, обработка сточных вод, химические реакции, сохранение пищи, доставка лекарств, очистка, сверление, резка, сварка, измерение потока, дефектоскопия, ультразвуковая визуализация, обнаружение гидролокаторов и многое другое [59]. Сочетание US с другими усовершенствованными способами окисления, используемыми для обработки воды, может обеспечить высокий процент удаления и минерализации исследуемого соединения [60]. Однако связанные с этим экономические издержки обычно выше, чем при применении AOP без US. Поэтому необходимы предварительные лабораторные исследования, доказывающие целесообразность добавления установки генерации ультразвука (Рисунок 7) к процессу AOP для повышения качества очищаемой водной среды.



Рисунок 7. Погружной излучатель US [61]

Система UV/Cl₂

Комбинированный метод UV/Cl₂ является многообещающей технологией для удаления органических загрязнителей из водных растворов путем образования сильных и неселективных хлорных и гидроксильных радикалов (реакции 18–19) [62].



Процесс UV/Cl₂ рассматривается как одна из альтернатив UV/H₂O₂ процессу, так как помимо гидроксильных радикалов, также образуются реакционноспособные формы хлора, такие как Cl[•], Cl₂^{•-} и ClO[•]. Ряд исследований доказали эффективность процесса UV/Cl₂ в удалении органических загрязнителей, например хлорамфеникола [63]. Хлор является высокоселективным, и его реакционная

способность, как было доказано, связана с химической структурой (функциональной группой и диссоциацией) органических материалов. Также стоит отметить, что применение комбинации UV/Cl₂ может эффективно снизить токсичность регенерированной воды [62].

Известно, что применение системы UV/Cl₂ имеет преимущество получения гидроксильных радикалов из фотолизированного хлора в водах с pH 6–6,5 [64]. В этом диапазоне pH может быть достигнуто значительное уменьшение вкуса и запаха при относительно низких начальных дозах окислителя (<8 мг/л, как Cl₂), что дает значительную экономию затрат по сравнению с применением с UV/H₂O₂.

Важно отметить, что хлор используется широко и вне AOP как дезинфектант. Хлорирование является одним из первых методов, применяемых для обеззараживания питьевой воды на станциях водоканала.

Также другие хлорсодержащие окислители, например диоксид хлора, комбинируются с UV излучением с целью повышения эффективности обработки вод. Так, компания Severn Trent Services-Apliclor установила первую в Испании комбинированную обработку ультрафиолетовым излучением и ClO₂ на станции по очистке сточных вод в Реусе (Рисунок 8). Оператором является муниципальная водная компания Aigues de Reus Empresa Municipal [65].



Рисунок 8. Комбинированная обработка воды ультрафиолетовым излучением и диоксидом хлора [65]

Система UV/TiO₂

Комбинированная UV/TiO₂ система получает все большее признание в качестве эффективного метода очистки сточных вод [66]. Первыми, кто исследовал возможность использования полупроводникового катализатора (TiO₂) для разложения цианида, были Фрэнк и Бард в конце 1970-х годов. Позднее потенциал фотокатализа с применением диоксида титана для разложения органики изучали Оллис и коллеги в 1983–1985 годах [67]. В последнее время исследуется эффективность применения UV/TiO₂ системы для окисления стойких органических загрязнителей, например эндокринных разрушителей.

Очистка вод в суспензионном реакторе с диоксидом титана широко изучается благодаря своей простоте и повышенной эффективности окисления. Важно подчеркнуть, что эта технология требует отделения TiO₂ от воды после завершения фотокаталитического окисления. Удалить диоксид титана можно, например, с использованием мембранной гибридной системы. В процессе двухступенчатой коагуляции и осаждения было обнаружено, что использование в процессе микрофльтрации мембран из полого волокна, обеспечивает полное удаление TiO₂. Стоит отметить, что извлеченный TiO₂ может быть повторно использован для фотокаталитического процесса после регенерации.

Полупроводники являются первичными поглотителями света. Они используются в фотокатализе из-за благоприятного сочетания электронной структуры, светопоглощающих свойств, характеристик переноса заряда и времени жизни в возбужденном состоянии. Когда фотокаталитическая поверхность подвергается излучению, происходит возбуждение электронов в валентной зоне, что приводит к образованию положительно заряженной дырки (h⁺) в валентной зоне и электрона (e⁻) в зоне проводимости. Положительно заряженные дырки окисляет либо непосредственно загрязняющие вещества, либо воду с образованием гидроксильных радикалов, в то время как электрон в зоне проводимости уменьшает содержание кислорода, адсорбированного фотокатализатором (TiO₂). Механизм UV/TiO₂ окисления представлен в реакциях (20–23) [66].



Учёные считают, что среди многих полупроводниковых фотокатализаторов, TiO_2 имеет преимущество, благодаря его высокой активности, большой устойчивости к освещению светом, низкой цене и нетоксичности. Диоксид титана поглощает излучение ниже видимого диапазона спектра света. Следовательно, фотоактивация TiO_2 требует UV излучения с длиной волны меньше либо равной 384 нм, с максимумом поглощения при приблизительно 340 нм. Перечисленные параметры важно учитывать, при выборе источника UV излучения для данного АОР [68].

Применения фотокатализа для окисления метформина изучалась в моделированной больничной сточной воде [47]. Результаты данного исследования показали, что эффективность удаления МТФ с применением UV/ TiO_2 системы зависит от взаимодействия различных параметров, таких как начальная концентрация загрязнителя, pH, время реакции и дозировка фотокатализатора. Установлено, что максимальное удаление метформина (98%) возможно при pH 7,6, дозировке TiO_2 563 мг/л и времени реакции 150 мин при исходной концентрации МТФ 10 мг/л [48].

Система UV/O₃/TiO₂

Комбинация фотокатализа с диоксидом титана и озонирования ($\text{O}_3/\text{UV}/\text{TiO}_2$) имеет высокий потенциал для деградации многих видов органических загрязнителей [69]. Известно, что данная система имеет синергетическое воздействие на разложение загрязнителей в воде. Метод $\text{O}_3/\text{UV}/\text{TiO}_2$, как и другие фотокаталитические АОР, основан на разделении зарядов на поверхности полупроводника-фотокатализатора, такого как TiO_2 . Поглощая фотоны с энергией, большей или равной запрещенной зоне полупроводникового материала, электроны могут возбуждаться от валентной зоны к зоне проводимости. Анатаз является наиболее часто используемой модификацией TiO_2 для фотокатализа с шириной запрещенной зоны 3,2 В, что соответствует энергии фотона с длиной волны 384 нм. Разделение во время облучения TiO_2 описано реакцией (20). Из-за быстрых процессов рекомбинации продолжительность разделения заряда сильно ограничена и обычно не превышает нескольких миллисекунд [69]. Более высокая интенсивность облучения способствует более быстрой рекомбинации. Когда электроны попадают обратно в валентную зону, ранее поглощенное количество энергии излучается в виде тепла. Благодаря наличию электронных дырок, расположенных на поверхности полупроводника, вода или адсорбированные на поверхности гидроксид-ионы превращаются в гидроксильные радикалы. Кроме того, свободный электрон в зоне проводимости может передаваться кислороду или, если он присутствует, то к озону. Этот перенос одного электрона представляет собой определяющую стадию для скорости образования гидроксильных радикалов, которые имеют решающее значение для фотокаталитического окисления [70].

Аналогично радикальному разложению озона в водных системах, в комбинации $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_3$ имеют место следующие реакции (24–26) [71]:



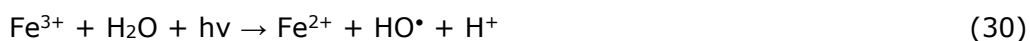
Процессы фото-Фентона и электро-Фентона

Реактив Фентона ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) был открыт учёным химиком из Великобритании Генри Фентоном в 1894 году [72]. Фентон выявил возможность окисления ряда альфа-гидрокислот смесью двухвалентного железа с перекисью водорода в кислой среде. Позднее было установлено, что окислению с помощью реактива Фентона подвергаются фенолы, аминосоединения, и сахара [73]. При более высоких температурах вступали в реакцию также некоторые из простых алифатических алкоholes. Было установлено, что эффективность процесса Фентона зависит от количества ионов двухвалентного железа, а также от pH раствора.

Процесс образования гидроксильных радикалов в процессе Фентона был изучен в 1932 году учёным химиком Фрицем Хабером и его учеником Джозефом Джошуа Вайсом [74]. Предложенный ими механизм реакции Фентона включал в себя образование гидроксильных радикалов из перекиси водорода и супероксида, катализируемых ионами железа (реакции 27–29). Выяснилось также, что ионы двухвалентного железа при разложении различных веществ, являются более эффективным катализатором, чем ионы трёхвалентного железа.



Способом повышения эффективности процесса Фентона является его сочетание с UV излучением или электрическим током с образованием, соответственно, системы фото-Фентона и электро-Фентона. Использование UV излучения может увеличить эффективность $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ системы главным образом за счет восстановления ионов железа ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$) и дополнительного получения гидроксильных радикалов при фотолизе комплексов железа. Механизм процесса фото-Фентона может быть описан через реакции (3, 27, 30) [75].

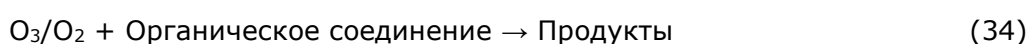
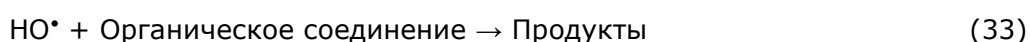


Процесс фото-Фентона активно изучается с целью внедрения его на производства для очистки сточных вод. Например, применение системы UV/H₂O₂/Fe²⁺ показало высокую эффективность для удаления азокрасителя Acid Yellow 17 [76]. При этом были найдены рекомендуемые условия окисления красителя: pH около 3, скорость перемешивания раствора 100 об/мин, концентрация Fe²⁺ 0,09 мМ и концентрация H₂O₂ 1,0 мМ (при концентрации красителя 0,14 мМ).

В процессе электро-Фентона используется постоянный ток, способствующий дополнительному образованию радикалов. Было установлено, что применение процесса электро-Фентона приводит к эффективному разложению многих фармацевтических препаратов в воде, включая метформин [77]. Для окисления МТФ оптимальными условиями обработки являлись: концентрации Fe²⁺ 0,3 мМ, ток 300 мА, pH 3 (при концентрации загрязнителя 1,25 мМ).

1.2.2 Окисление импульсным коронным разрядом

Импульсный коронный разряд (PCD, от *Pulsed Corona Discharge*) – это относительно новый и эффективный АОР метод для очистки воды и воздуха. Технологии применения PCD при атмосферном давлении на протяжении последних двух десятилетий находились в центре внимания исследований в области очистки воды. Новый подход заключается в создании активных способов *in situ* очистки [78]. В ходе PCD процесса, электроны, находящиеся под напряжением, в итоге сталкиваются и ионизируют, диссоциируют или возбуждают окружающие молекулы, создавая больше свободных электронов и, наконец, электронную лавину, называемую стримером. Электроны, диссоциируя молекулы, создают радикалы, такие как O[•], HO[•], [•]N₂ (A) и, косвенно, HO₂[•], O₃ и другие. Все указанные радикалы начинают химические реакции, которые вызывают, главным образом, окисление примесей, присутствующих в газе или воде (реакции 31–34) [79].



Высокомощный PCD является перспективным типом высоковольтного разряда, который можно успешно контролировать и который имеет интересные

экологические применения. Чтобы быть конкурентоспособным на большом рынке систем очистки, импульсные источники питания должны быть очень эффективными, надежными и компактными. Электрические разряды, особенно импульсные коронные разряды, представляются наиболее перспективным методом очистки воды и газа в силу следующих преимуществ: эффективное окисление широкого спектра устойчивых органических соединений, уничтожение широкого спектра патогенов в воде, простота технологии и относительно низкие затраты на установку [80]. На Рисунке 9 представлена электросхема PCD устройства.

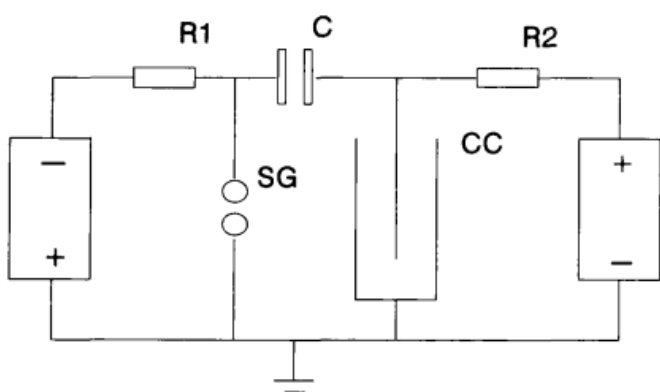


Рисунок 9. Схема импульсного источника питания (С — конденсатор связи, R1 и R2 — зарядные резисторы, CC — конфигурация короны, SG — управляемый разрядник; слева и справа находятся высоковольтные источники постоянного тока с указанной полярностью) [81]

Важно отметить, что при создании короны в газе над поверхностью жидкости наблюдается увеличение КПД до 10 раз по сравнению с образованием короны внутри жидкости. Как уже было указано выше, при применении PCD генерируется широкий спектр реактивных форм кислорода, созданных как в газовой, так и в жидкой фазе. При очистке воды радикалы переносятся в жидкую фазу, где происходят реакции с загрязнителями [82].

Начиная с 1980 года, корона-разрядные процессы подразделяют на две разных категории: постоянные и импульсные. Импульс-корона возникает на электроде от короткого импульса высокого напряжения (обычно наносекунды). Его практическим преимуществом является тот факт, что короткая длительность импульса гарантирует, что коронный разряд не перейдет в искровой разряд, благодаря чему можно использовать большее напряжение и ток, чем при постоянном коронном разряде [83].

Электропроцессы подразделяются обычно на частичные и полные решения. Так как корона-разряд не доходит до второго электрода, его называют частичным

решением/способом [84]. В зависимости от расположения электродов, у PCD может быть несколько конфигураций. Например, можно выстроить процесс корона-импульса, где игла высокого напряжения заземлена над платой. Однако, для промышленного применения данный вариант не является практичным. Поэтому чаще используют конфигурации проволока-плата и проволока-цилиндр для получения более однородной плазмы. PCD могут работать при атмосферном давлении, тем самым отпадает нужда в выстраивании дорогих и сложных вакуумных систем и, как следствие, монтаж реактора упрощается [85].

В данном исследовании используется импульс-корона-разрядный реактор с проволока-плата конфигурацией, где электроды высокого напряжения в виде металлических нитей (проволоки) натянута между двумя заземленными пластинами. Ранее с данным устройством проводились разные многообещающие эксперименты [86,87]. Было установлено, что обработка PCD может быть успешно применена для окисления парацетамола, индометацина, ибупрофена, салициловой кислоты и β -эстрадиола. Индометацин разлагался полностью за очень короткое реакционное время, поэтому энергоэффективность при разложении данного препарата была очень высокой. В сравнении с индометацином, скорость окисления устойчивых к разложению парацетамола и ибупрофена при тех же условиях составила примерно половину, от скорости разложения индометацина. Большое изначальное содержание кислорода в реакторе обуславливало более высокую скорость разложения целевого соединения благодаря возникновению большего количества озона и, возможно, гидроксильных радикалов. Скорость разложения салициловой кислоты была намного медленнее и с низкой степенью минерализации, что говорит о том, что формировалась устойчивая щавелевая кислота. β -эстрадиол вместе с образующимися с большой вероятностью из него загрязнителями можно удалять полностью при высоких энергозатратах [86]. Также PCD использовался как для тестирования очистки неочищенных сточных вод больниц, так и для исследования биологически очищенных стоков учреждений здравоохранения [87].

1.2.3 Процессы на основе активированного персульфата

Окислительные системы на основе активированного персульфата (PS, от *persulfate*) относятся к усовершенствованным процессам окисления, которые снижают органическое загрязнение посредством реакции с сульфатными радикалами ($SO_4^{\bullet-}$) [88]. Сульфатные радикалы избирательно окисляют различные органические соединения, такие как фармацевтические препараты, красители, агрохимикаты, компоненты продуктов личной гигиены и другие загрязнители [89,90]. Активация

персульфата может быть реализована несколькими способами, например ионами металлов, теплом, излучением, ультразвук, сильным окислителем (озон или перекись водорода), щелочью, гетерогенными катализаторами (Рисунок 10) [88].

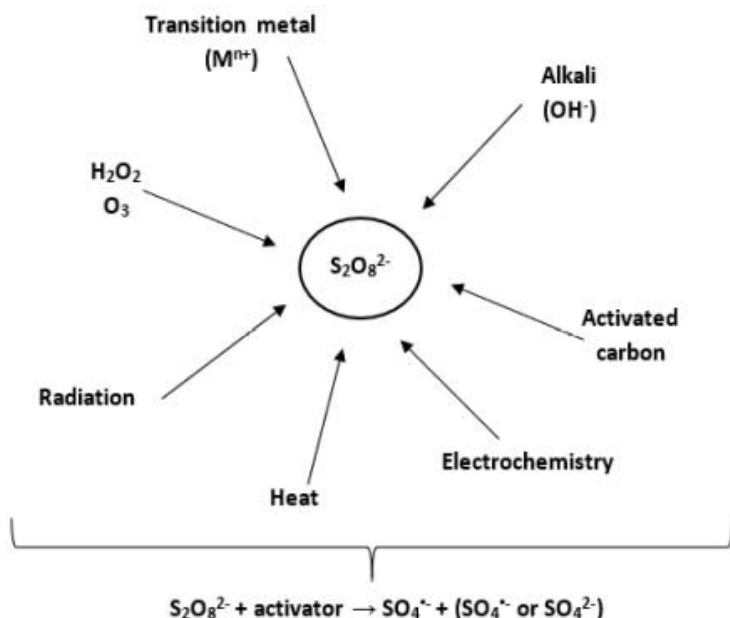


Рисунок 10. Способы активации персульфата для получения сульфатных радикалов [91]

Для увеличения эффективности образование сульфатных радикалов PS может быть активирован комбинацией сразу нескольких способов активации, так как синергический эффект таких комбинаций существенно возрастает (Таблица 2) [92].

Таблица 2. Эффективность минерализации органического загрязнения в зависимости от способа активации персульфата (PDS, от *peroxydisulfate*) [92]

Простая система	% удаления ТОС	Комбинированная система	% удаления ТОС	Синергия
US*	15.3	PDS/US	26.4	36.74
UVC	15.7	PDS/UVC	21.4	20.09
Fe²⁺	3.4	PDS/Fe ²⁺	16.0	70.00
H₂O₂	0.5	PDS/H ₂ O ₂	17.5	89.14
PDS	1.4	PDS/Fe ²⁺ /UV/US	76.4	54.31
		PDS/Fe ²⁺ /UV/H ₂ O ₂	82.9	74.66
		PDS/Fe ²⁺ /UV/US/H ₂ O ₂	87.7	58.60

Без активации персульфат ($E^0 = 2,01$ В) может реагировать с некоторыми органическими соединениями, хотя эффективность процесса значительно ниже, чем эффективность сульфатных радикалов. Это можно объяснить более высоким

окислительным потенциалом $SO_4^{\bullet-}$ ($E^0 = 2,60$ В). Важно отметить, что в дополнение к $SO_4^{\bullet-}$, в системе могут генерироваться в большем или меньшем количестве гидроксильные радикалы (реакции 35 и 36). Образование двух различных радикалов в окислительной системе зависит от pH раствора: при кислом pH доминируют $SO_4^{\bullet-}$, а при щелочном pH, соответственно, HO^{\bullet} . В то же время при pH нейтральном, оба радикала одинаково участвуют в реакциях окисления [93].



Системы активированного персульфата эффективно применяются для разложения относительно концентрированных загрязнителей и неподдающихся окислению в обычных условиях органических веществ [88,89]. Однако, для разложения более устойчивых загрязнителей требуется увеличение времени обработки и повышение дозы персульфата и активатора.

Исследование эффективности разложения метформина электро-активированным персульфатом в присутствии гетерогенного источника ионов железа выявило следующие тенденции: 1) независимо от изученной системы, эффективность обработки была выше при более низких начальных концентрациях МТФ; 2) для электро/PS/пирит системы увеличение применяемого тока и повышенная дозировка катализатора увеличило скорость разложения МТФ, в то время как увеличение этих параметров в электро/PS/наномагнетит системе оказывало ингибирующее действие; 3) присутствие электролитов улучшило эффективность удаления метформина изученными системами [94].

1.3 Цели работы

Целью данной исследовательской работы являлось изучения эффективности окисления противодиабетического лекарственного препарата метформин в водных растворах, используя UV фотолиз, импульсный коронный разряд, комбинированные системы UV/PS и PCD/PS.

Основными задачи данной работы были:

- 1) Оценить эффективность следующих методов очистки водной среды: UV фотолиз, PCD, UV/PS и PCD/PS, и сравнить их эффективности для разложения метформина;
- 2) Оценить влияние изменения различных параметров процесса обработки, таких как pH и концентрация персульфата, на эффективность окисления МТФ в выбранных процессах;
- 3) Оценить и сравнить эффективность минерализации МТФ при обработке водного раствора UV фотолизом, PCD, комбинациями UV/PS и PCD/PS;
- 4) Рассчитать и сравнить стоимость разложения МТФ в водном растворе при применении изученных процессов обработки.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Химикаты и материалы

В данной исследовательской работе применялись следующие химические вещества и материалы: гидрохлорид метформина ($C_4H_{12}ClN_5$, $\geq 99\%$), персульфат натрия ($Na_2S_2O_8$, $\geq 99\%$), йодид калия (KI, $\geq 99\%$), гидрокарбонат натрия ($NaHCO_3$, $\geq 99,5\%$), сульфит натрия (Na_2SO_3 , $\geq 99\%$). Для остановки реакции в пробы добавлялся этанол (C_2H_5OH , 99%), для приготовления рабочих растворов использовалась (би)дистиллированная вода.

2.2 Приготовление МТФ раствора

При проведении экспериментов с использованием UV фотолиза и UV/PS системы для приготовления базового раствора метформина (60,4 мкМ МТФ или 10 мг/л гидрохлорида метформина) в колбу объёмом 1000 мл добавлялась навеска 0,01 г гидрохлорида метформина, остальной свободный объём заполнялся бидистиллированной водой.

При проведении PCD и PCD/PS исследований рабочий раствор приготавливался следующим образом: в колбу объёмом 1000 мл добавлялась навеска 0,1 г гидрохлорида метформина. Приготовленный раствор разбавлялся до 10 л дистиллированной водой в баке для подачи раствора в PCD реактор. Рабочий раствор приготавливался каждый раз непосредственно перед началом опыта. Перед началом опыта содержимое бака для подачи раствора прогонялось насосом через реактор в течение 10 минут для достижения гарантированного перемешивания.

2.3 Опытное оборудование

Для проведения PCD окисления использовался периодический реактор, состоящий из 40-литровой ёмкости, импульсного генератора высокого напряжения, системы циркуляции воды (шланги, переходники, соединения, насос и счётчик в виде ротаметра для выставления необходимой для опыта скорости потока), и 110 литрового плазменного реактора с системой отвода озона, образующегося в результате реакции, в вентиляционную шахту (Рисунок 11). Корпус реактора сварен из легированной нержавеющей стали марки А2, что делает его стойким к воздействию химических растворов, с которыми ему приходится работать. В зону плазмы, имеющую размеры: 36 мм в ширину и 500 мм в длину, диспергируется обрабатываемый раствор. Для распыления используется пластина, шириной в 30 мм и длиной в 500 мм, с рядом отверстий (всего 51 отверстие с диаметром в 1 мм).

Раствор подаётся на пластину с помощью насоса (Iwaki Co. Ltd.). Частоту оборотов насоса можно регулировать с помощью реле-регулятора (Yaskawa). Максимальная скорость, с которой раствор может циркулировать внутри системы реактора, является 28,5 л/мин. После прохождения раствора через реактор, он направляется далее обратно в ёмкость, и цикл повторяется. Для генерирования плазмы используется генератор, с помощью которого подаются импульсы высокого напряжения на проволочные электроды с частотой от 50 до 880 импульсов в секунду (pps, от *pulse per second*). Мощность при этом изменяется от 9 Вт до 123,2 Вт.

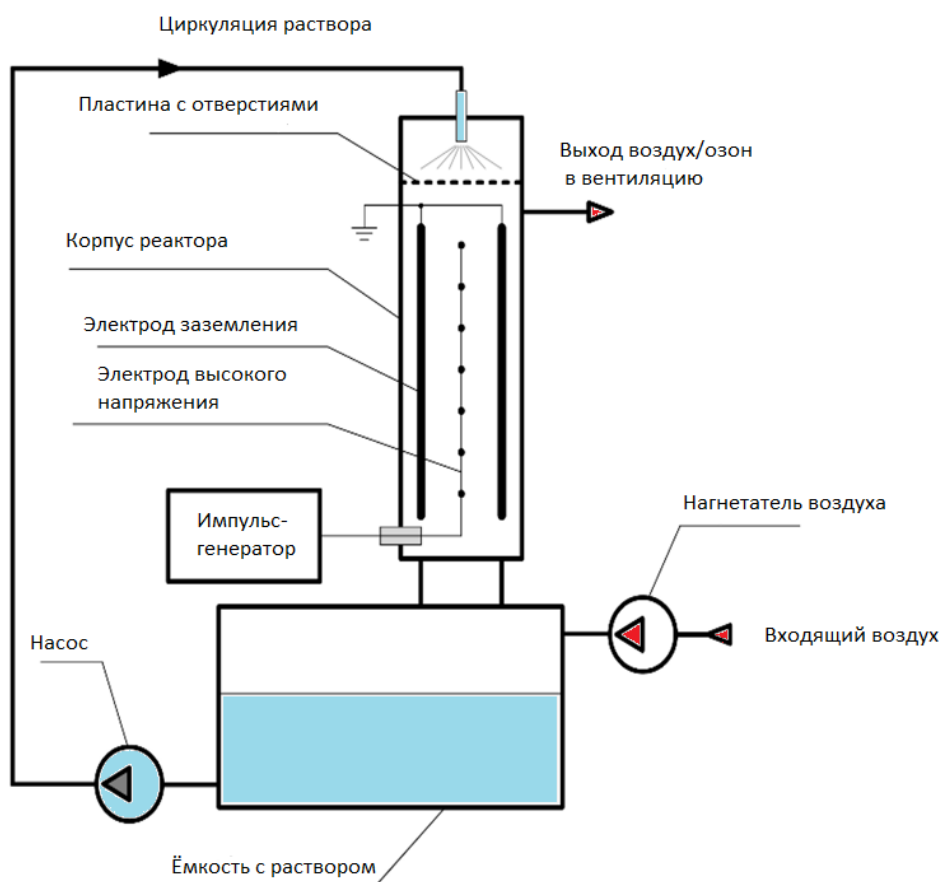


Рисунок 11. Схема использованного в данной работе PCD реактора

В процессах UV фотолиза и UV/PS главную роль в устройстве реактора играет UV лампа. В данной работе использовалась UV-C лампы с исходящим потоком фотонов равным $2,55 \cdot 10^{-7}$ Э/с, измерение которого было проведено с помощью ферриоксалат-актинометрии. До начала опыта лампа предварительно разогревалась 10 минут, чтобы гарантировать выход излучения на проектную мощность. После разогрева UV лампа помещается в специальный цилиндр из кварцевого стекла (Рисунок 12). Цилиндр из кварцевого стекла погружен в

стеклянную ёмкость с раствором, который подвергается исследованию. Собранный конструкция (кварцевый цилиндр в стеклянном реакторе) помещена в более широкую ёмкость из стекла, внутри которой вода, предусмотренная для охлаждения. Термометр, установленный в отверстие пластиковой крышки стеклянного реактора (находится сверху, рядом есть отверстие для взятия проб), необходим для контроля температуры процесса. Если температура поднимается выше 22 °С, то добавляются кубики льда в охлаждающую воду. UV лампу во время предварительного прогрева, а также сосуд с облучаемым раствором покрываются вокруг фольгой, которая препятствует прохождению сквозь неё излучения и света. Единственным непокрытым фольгой местом является отверстие для взятия пробы сверху, которое закрыто пробкой и открывается только на время пробоотбора. На протяжении всего опыта работает магнитная мешалка, обеспечивающая перемешивание обрабатываемого раствора внутри UV реактора.

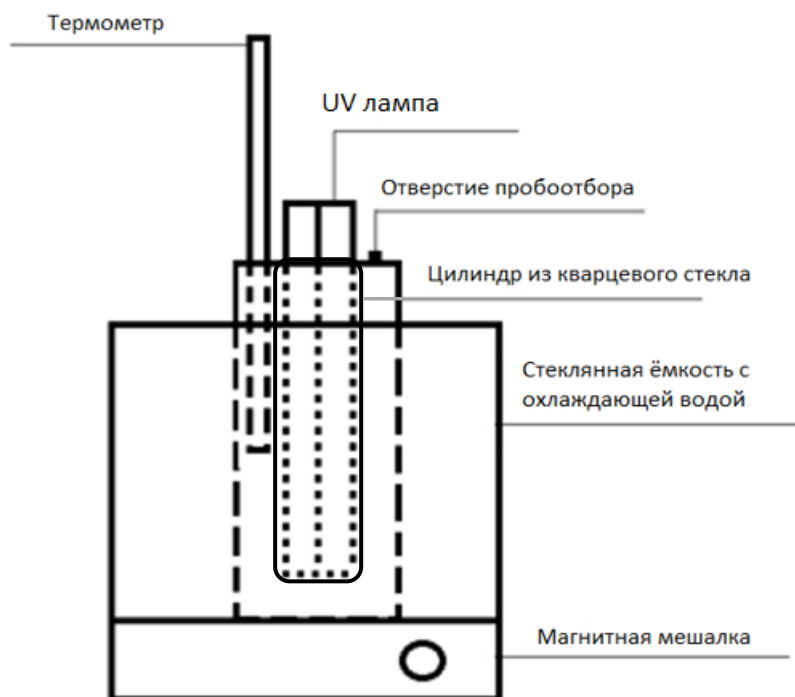


Рисунок 12. Схема использованного в данной работе UV реактора

2.4 Методика проведения экспериментов

Все эксперименты были проведены при начальной концентрации МТФ в растворе 60,4 мкМ, с продолжительностью обработки 120 минут и при комнатной температуре 22 ± 1 °С. рН базового раствора регулировалось использованием растворов гидроксида натрия и серной кислоты (0,1–10 М), исходя из необходимости. Опыты проводились при трёх значениях рН: кислая среда ($\text{pH}_0=3$),

около-нейтральная исходная среда раствора метформина ($pH_0=6\pm 0,5$), и щелочная среда ($pH_0=11\pm 0,1$). pH раствора измерялось до начала и после окончания опыта.

Прямой UV фотолиз и комбинированная обработка UV/PS проводились в периодическом UV реакторе. Для проведения этих опыта в UV реактор с общим объемом в 1 л заливали 0,8 л исследуемого раствора. UV лампа (11 Вт, Philips TUV PL-S) устанавливалась в кварцевый цилиндр, расположенный по центральной оси стеклянного реактора. Перемешивание раствора в UV реакторе обеспечивалось магнитной мешалкой; скорость перемешивания выбиралась достаточной для равномерного перемешивания рабочего раствора внутри реактора (около 300–400 об/мин). При проведении опыта отбирались пробы по 4 мл для определения остаточной концентрации МТФ (в случае UV/PS процесса для остановки окислительной реакции к пробе добавляли 0,4 мл этанола) и по 20 мл для определения общего органического углерода (ТОС, от *Total Organic Carbon*) (в случае UV/PS процесса для удаления остаточного персульфата добавлялся Na_2SO_3 в $[PS]_0/[SO_3^{2-}]$ мольном соотношении 1/10). В экспериментах с применением UV/PS системы также отбирались пробы для измерения остаточной концентрации персульфата на 0, 60 и 120 минутах обработки.

В случае экспериментов с PCD и PCD/PS обработкой первым делом собиралась система реактора, шланги подачи воды, шланги слива раствора, вентиляция системы. Краны и задвижки выставлялись в нужное для данного опыта положение. Все эксперименты с PCD и PCD/PS обработкой проводились при расходе циркулирующей воды 1 м³/ч, соответствующем площади контакта газ-жидкость 91,9 л/м, и частоте повторения импульсов 50 rps (мощность на входе 9 Вт). При пробоотборе выключали импульс-генератор и позволяли насосу 4 минуты перемешивать содержимое реактора для получения однородной концентрации, после чего отбирали пробу через специально для этого предусмотренный шаровый кран. После отбора пробы включался импульс-генератор, и обработка рабочего раствора продолжалась. Все пробы для определения остаточной концентрации метформина пропускались через фильтр (CHROMAFIL® Xtra, CA, 0,45 мкм). Пробы после PCD/PS обработки обрабатывались аналогично пробам, отобраным в ходе UV/PS процесса. Для экспериментов с PCD и PCD/PS обработкой также измерялась концентрация пероксида водорода, который образуется в рабочем растворе в ходе окисления.

Большинство опытов было продублировано и результаты представлены в виде средних значений со стандартной погрешностью менее 5%.

2.5 Аналитические методы

Концентрацию МТФ в растворе определяли, используя метод жидкостной хроматографии высокого давления с масс-спектрометрическим детектором (HPLC-MS, Shimadzu), который был снабжен разделительной колонной Phenomenex Gemini (150 × 2,0 мм, 1,7 мм) NX-C18 (110 Å, 5 мкм). Анализ проводился методом изократического элюирования; используемая смесь элюентов состояла из 10% об. ацетонитрила и 90% об. водного раствора 0,3%-ной муравьиной кислоты. Скорость потока поддерживалась на уровне 0,2 мл/мин. Масс-спектры регистрировали в режимах полного сканирования (сканирование в диапазоне 50–500 m/z) и SIM (130 m/z). Прибор работал в положительном режиме ESI, а результаты, полученные с помощью MS-детектора, обрабатывались с помощью программного обеспечения Shimadzu Lab Solutions.

Измерение остаточной концентрации персульфата в обработанных пробах (0,4 мл) проводилось с помощью спектрофотометра (Genesys 10S UV-Vis, Thermo Scientific). Использовалась реакция остаточного персульфата с йодидом калия для образования I₂ [95]. Для определения PS концентрации заранее приготавливался рабочий раствор, содержащий 0,5 г KI и 0,05 г NaHCO₃ в 10 мл бидистиллированной воде. Для нулевой пробы приготавливаемый (нулевой) раствор содержал 0,05 г NaHCO₃ в 10 мл бидистиллированной воде. Во время пробоотбора, в пробирки с рабочим и нулевым раствором добавлялось 0,4 мл исследуемой пробы. По прошествии 15 минут измерялась абсорбция в рабочем растворе при длине волны в 352 нм, используя при этом кварцевый кювет; для обнуления спектрофотометра использовалась нулевая проба. Для нахождения концентрации остаточного персульфата использовалась заранее полученная калибровочная кривая.

Концентрацию пероксида водорода в пробах (4,5 мл), отобранных в ходе PCD и PCD/PS обработки, измеряли спектрофотометрически (Genesys 10S Uv-Vis, Thermo Scientific) при длине волны 410 нм с сульфатом титана по образованию комплекса H₂O₂-Ti⁴⁺ [96]. Для определения концентрации образующейся перекиси водорода использовали заранее приготовленный рабочий раствор Ti⁴⁺ (1,23 г TiO₂·SO₃·2H₂O в 250 мл H₂O) и нулевой раствор (50 мл концентрированной H₂SO₄ в 250 мл H₂O). В пробирку с 0,5 мл рабочего раствора добавлялось 4,5 мл исследуемой пробы (рабочая проба). В пробирку с нулевым раствором (0,5 мл) также пипетировалось 4,5 мл отобранной и реактора пробы (нулевая проба). Для обнуления спектрофотометра использовалась нулевая проба. Для нахождения концентрации перекиси водорода использовалась заранее полученная калибровочная кривая.

Общий органический углерод измеряли с помощью анализатора TOC multi N/C® 3100 (Analytik Jena) в пробах объемом 20 мл с объемом ввода 0,5 мл для каждой параллели. Значение pH начальных растворов и обработанных проб измеряли с помощью pH-метра (Mettler Toledo S220).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 UV фотолиз

При изучении эффективности разложения МТФ прямым UV фотолизом опыты проводились при различных рН. Так, исследовалось разложение МТФ при значениях рН 3, рН 11 и также при околонеutralном рН (Рисунок 13). Следует отметить, что раствор МТФ не подвергался буферированию, начальные и конечные данные представлены в Таблице 3

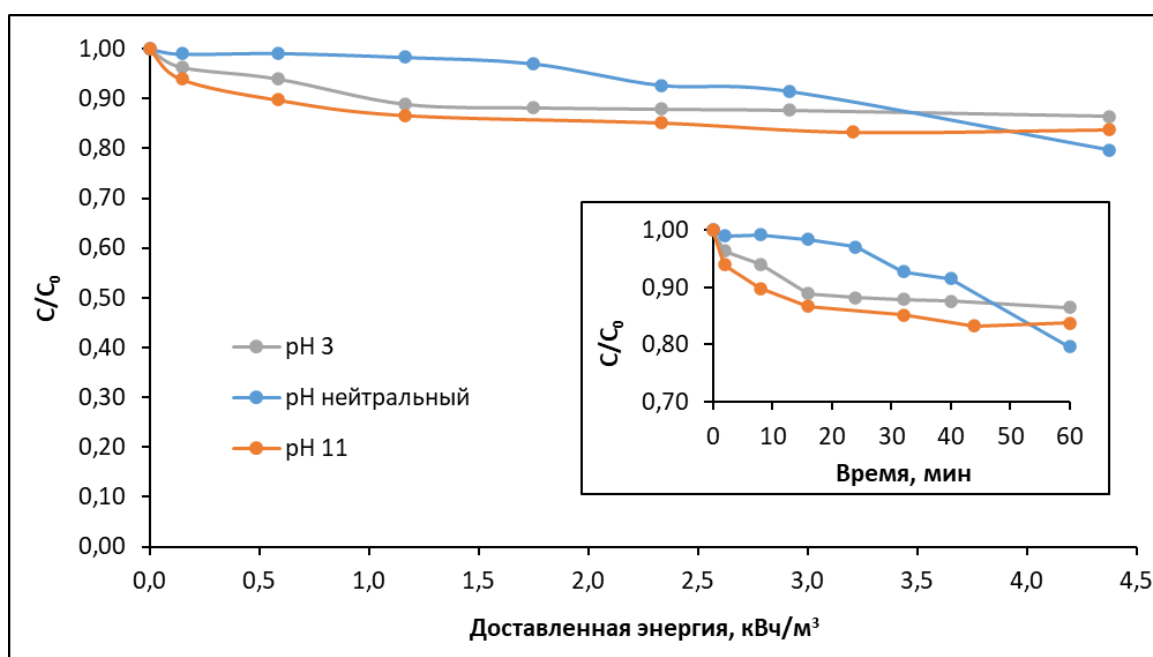


Рисунок 13. Разложение МТФ под действием UV фотолиза при различных значениях рН ($[MTФ]_0=60,4$ мкМ, выходная мощность UV лампы 3,5 Вт)

Таблица 3. Изменение значения рН в течение UV фотолиза (начальное значение рН (pH_0), значение рН после 120 мин обработки (pH_{120}))

Процесс	pH_0	pH_{120}
UV фотолиз	3	3,11
UV фотолиз	5,74	5,69
UV фотолиз	11	10,9

Полученные результаты показали, что применение данного метода для удаления МТФ из раствора является малоэффективным, существенной разницы от изменения рН также не наблюдается. Тем не менее, на начальном этапе обработки быстрее

всего реакция происходила при щелочном значении pH 11 – в течение первых 10 минут разлагалось 10% МТФ (после 60 минут обработки - 16%, 120 минут - 25%). Однако максимальный процент удаления МТФ (~20%) был достигнут при околонеutralном pH после часа облучения (после 120 минут - 21%). Наименьшее удаление МТФ по прошествии часа было зафиксировано при кислотном pH 3 и приблизительно равнялось 13% (после 120 минут - 23%).

Энергоемкость процесса была также рассчитана (Рисунок 13). При кислотном и щелочном pH результат, половина от максимального результата была достигнута при доставленной энергии в 1 кВт·ч/м³. При дальнейшей затрате энергии изменение концентрации можно считать незначительным. Максимальное удаление МТФ при околонеutralном pH было достигнуто при доставленной энергии в 4,4 кВт·ч/м³.

Независимо от выбранного значения pH, в среднем за два часа обработки удаляется 21–25% МТФ, что является основанием для признания данного метода обработки раствора нецелесообразным и невыгодным с экономической точки зрения.

3.2 UV/PS система

Для повышения эффективности обработки с использованием UV фотолиза было исследовано добавление к процессу персульфата и его влияние на ход опыта. Влияние добавленной дозы PS на эффективность окисления МТФ в процессе UV/PS исследовалось при различных молярных соотношениях МТФ/окислитель - 1/1, 1/2,5, 1/5 и 1/10 (Рисунок 14).

Полученные результаты показали, что разложение МТФ в UV/PS системах подчиняется закону химической кинетики псевдо-первого порядка ($r^2 \geq 0,91$) и может быть описана относительно концентрации МТФ с помощью уравнения (37):

$$dC_{\text{МТФ}}/dt = -k_1 \times C_{\text{МТФ}} \quad (37)$$

Где k_1 — константа скорости псевдо-первого порядка, а $C_{\text{МТФ}}$ — концентрация МТФ. Значения k_1 рассчитывали по наклонам прямых линий путем построения графика зависимости $\ln(C_t/C_0)$ от времени t посредством линейной регрессии.

Полученные значения k_1 для разложения МТФ в UV/PS системах представлены на Рисунке 14. Было найдено, что добавление PS в молярном соотношении 1/1 (МТФ/окислитель) привело к увеличению скорости и эффективности разложения МТФ ($k_1 = 0,072$ 1/мин) относительно результатов, полученных при прямом UV фотолизе. Дальнейшее увеличение концентрации PS в 2,5 и 5 раз, привело к

увеличению скорости разложения МТФ более чем в два раза ($k_1 = 0,15$ 1/мин) и в четыре раза ($k_1 = 0,329$ 1/мин), соответственно. Наилучший результат разложения МТФ ($k_1 = 0,571$ 1/мин) в UV/PS системе был достигнут при добавлении максимального количества окислителя, изученного в данной работе, при молярном соотношении МТФ/PS равном 1/10.

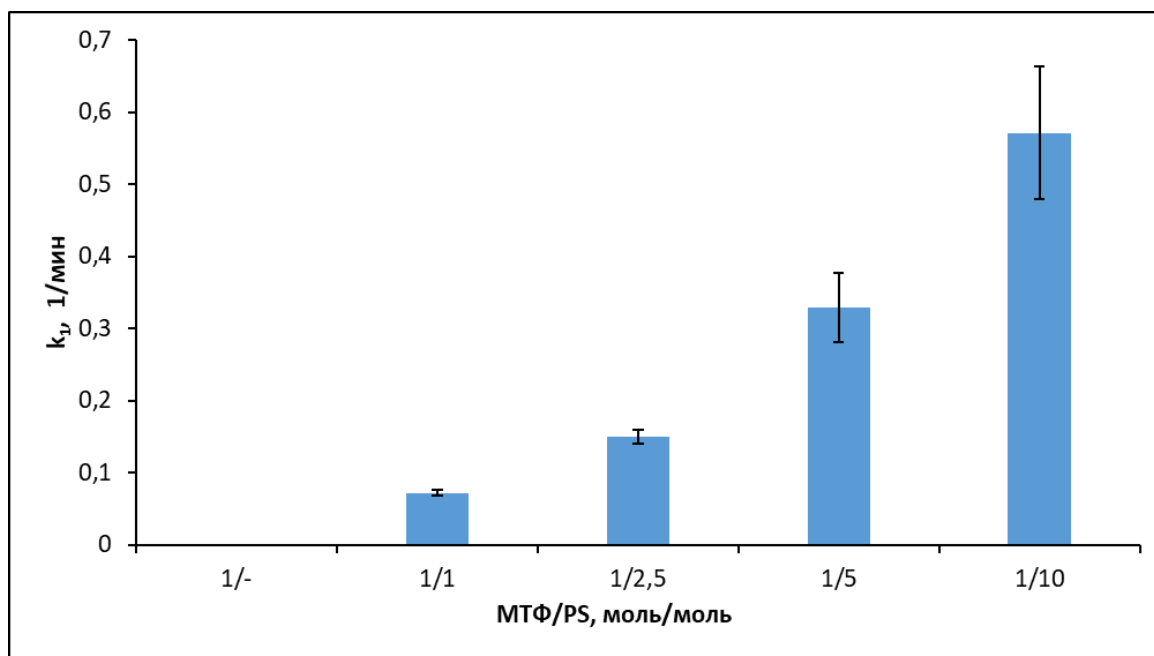


Рисунок 14. Константы скорости реакции псевдо-первого порядка разложения МТФ в системе UV/PS при различных молярных соотношениях МТФ/PS ($[MTFA]_0=60,4$ мкМ, выходная мощность UV лампы 3,5 Вт, околонейтральное значение pH)

Выше представленные результаты показывают, что увеличение дозы окислителя ускоряло разложение метформина в системе UV/PS. Таким образом, использование более высокой концентрации персульфата повышало эффективность окисления целевого соединения, образуя большее количество свободных сульфатных радикалов при активации окислителя UV излучением (реакцией 38).



Принимая во внимания результаты, полученные в опытах с применением прямого UV фотолиза, все UV/PS эксперименты проводились при изначальном околонейтральном значении pH₀. Изменение pH в ходе проведенных опытов показаны в Таблице 4. При независимом исследовании эффекта различных дозировок PS было отмечено, что значение pH в конце опыта понижалось. Данное наблюдение можно объяснить кислотностью используемого окислителя и образованием кислотных продуктов разложения целевого соединения.

Таблица 4. Изменение значения pH в течение UV/PS и PS окисления

Процесс	МТФ/PS, моль/моль	pH ₀	pH ₁₂₀
UV/PS	1/1	5,8	3,8
UV/PS	1/2,5	5,75	3,49
UV/PS	1/5	5,74	3,12
UV/PS	1/10	5,64	2,95
PS	1/10	5,68	5,6

В данной работе была также оценена эффективность минерализации целевого вещества, таким образом, результаты измерения общего органического углерода (TOC) в UV/PS системах представлены на Рисунке 15.

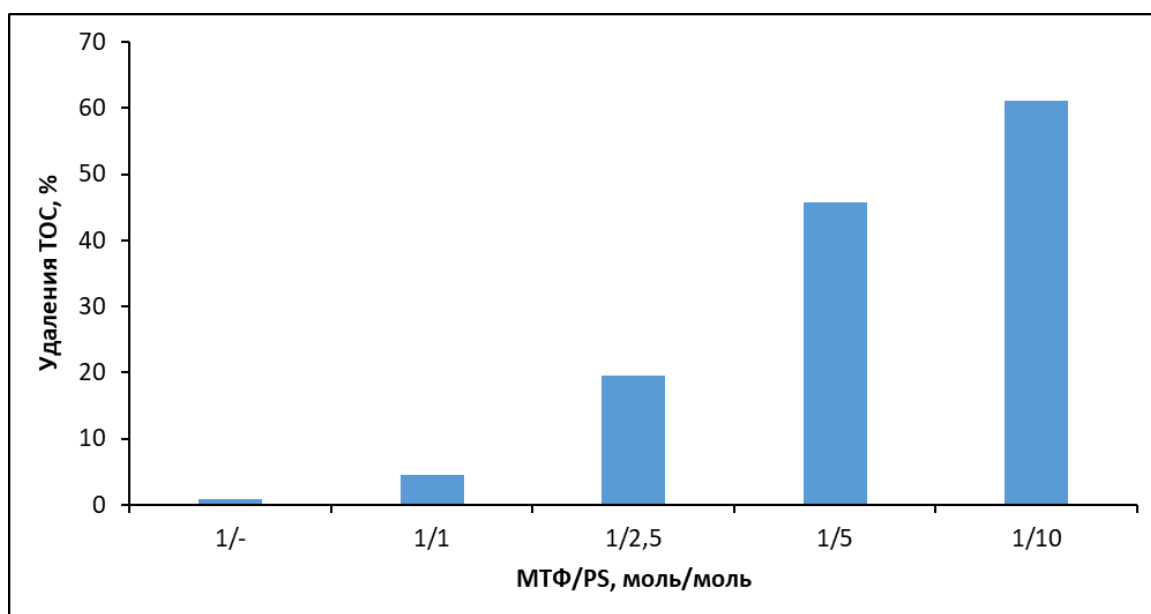


Рисунок 15. Удаление ТОС в системе UV/PS при различных молярных соотношениях МТФ/PS ([МТФ]₀=60,4 мкМ, выходная мощность UV лампы 3,5 Вт, t=120 мин, околонеутральное значение pH)

Полученные результаты по удалению ТОС показали, что использование добавочного окислителя в малых количествах приводит к незначительной минерализации МТФ в течение 2 часов обработки. Однако повышение дозы окислителя значительно улучшало эффективность UV/PS системы в полном разложении целевого соединения до CO₂ и воды. Таким образом, при молярном соотношении МТФ/PS равным 1/5 более 45% ТОС было удалено. Дальнейшее

повышение дозы окислителя до молярного соотношения 1/10 привело к удалению более чем 61% ТОС.

Чтобы оценить эффективность утилизации окислителя, при проведении UV/PS опытов измерялось также количество остаточного персульфата на 60 и 120 минутах (Таблица 5). Из полученных результатов видно, что количество PS во всех опытах постоянно уменьшалось. Из этого следует вывод, что во всех изученных системах окислитель эффективно активировался UV излучением, но, при этом, не являлся лимитирующим реагентом. С другой стороны, увеличение количества добавленного PS приводило к более высокой остаточной концентрации окислителя после обработки, что указывало на возможные дополнительные затраты, связанные с решением данной проблемы. Однако, в случае с реальными пробами сточных вод, данная проблема, скорее всего, будет решаться сама собой, благодаря составу водной матрицы, которая также участвует в потреблении окислителя при AOP обработке.

Таблица 5. Изменение остаточной концентрации персульфата в течение UV/PS и PS окисления (остаточная концентрация персульфата после 60 мин (PS₆₀) и 120 мин (PS₁₂₀) обработки)

Процесс	МТФ/PS, моль/моль	PS₆₀, %	PS₁₂₀, %
UV/PS	1/1	77,7	56,35
UV/PS	1/2,5	53,25	28,5
UV/PS	1/5	39,27	16,71
UV/PS	1/10	35,96	13,51
PS	1/10	99,9	99,64

Также был проведен опыт по окислению МТФ только персульфатом при молярном соотношении 1/10 (МТФ/PS). Результат показал незначительное разложение МТФ (<5%) и >99% остаточной концентрации окислителя после двухчасовой обработки.

Таким образом, добавление персульфата системе с UV излучением существенно улучшило эффективность разложения и минерализации МТФ относительно результатов прямого фотоллиза и окисления персульфатом, указывая на перспективность применения данного метода в очистке вод загрязненных бигуанидами.

3.3 PCD окисление

Эффективность разложения МТФ в ходе PCD окисления изучалась при различных значениях pH. Опыты проводились при изначальном околонейтральном pH и регулируемым pH 3 и pH 11. Полученные результаты представлены на Рисунке 16.

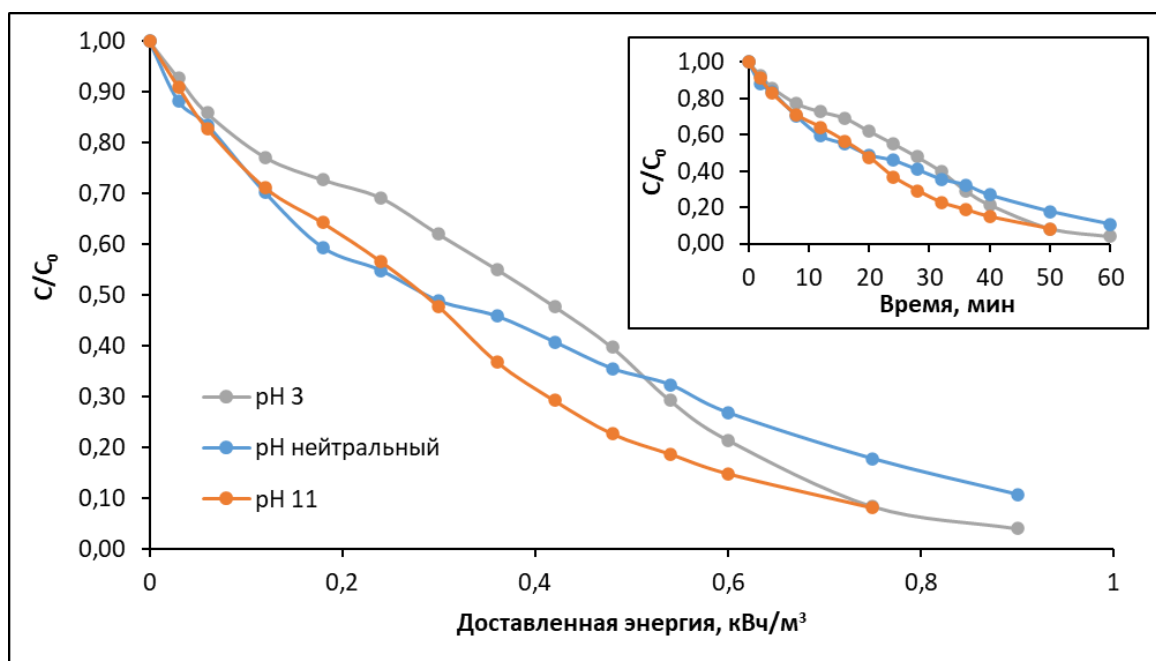


Рисунок 16. Разложение МТФ под действием PCD окисления при различных значениях pH ($[MTF]_0=60,4$ мкМ, выходная мощность PCD 9 Вт)

Исходя из полученных данных, можно предположить, что эффективность PCD обработки в целом не зависит от значения pH обрабатываемого МТФ раствора. Таким образом, независимо от значения начального pH раствора, после 60 мин обработки остаточная концентрация МТФ составляла около 5–10%.

Энергоемкость процесса была также изучена. При кислом и околонейтральном pH максимальный результат ($\geq 90\%$), был достигнут при доставленной энергии в 0,9 кВт·ч/м³. При щелочном pH максимальный результат, был достигнут при доставленной энергии в 0,75 кВт·ч/м³.

Подобно результатам UV/PS опытов, при PCD обработке разложение МТФ в системе следовало в соответствии с псевдо-первым порядком закона кинетики ($r^2 > 0,98$). Таким образом, значения k_1 для разложения МТФ в PCD системе при pH 3, ~6 и 11 были 0,049 1/мин, 0,034 1/мин и 0,049 1/мин, соответственно.

Изменения значений pH при окислении МТФ в PCD системе представлены в Таблице 6. При PCD обработке с околонеутральным начальным значением pH наблюдалось повышение уровня кислотности, что может быть объяснено образованием кислых продуктов разложения МТФ и азотной кислоты в процессе обработки [97].

Таблица 6. Изменение значения pH в течение PCD окисления

Процесс	pH ₀	pH ₁₂₀
PCD окисление	3	3,12
PCD окисление	6,28	3,53
PCD окисление	11,1	10,8

3.4 PCD/PS система

Следующим шагом в исследовании разложения МТФ в водном растворе стала проверка эффективности применения комбинированной PCD/PS системы. Эксперименты проводились только при начальном околонеутральном значении pH, но при разных молярных соотношениях МТФ/PS (1/1, 1/2,5, 1/5, 1/10).

В комбинированных системах PCD/PS разложение МТФ также следовало по псевдо-первому порядку закона кинетики ($r^2 > 0,95$). Рассчитанные исходя из этого значения k_1 представлены на Рисунке 17.

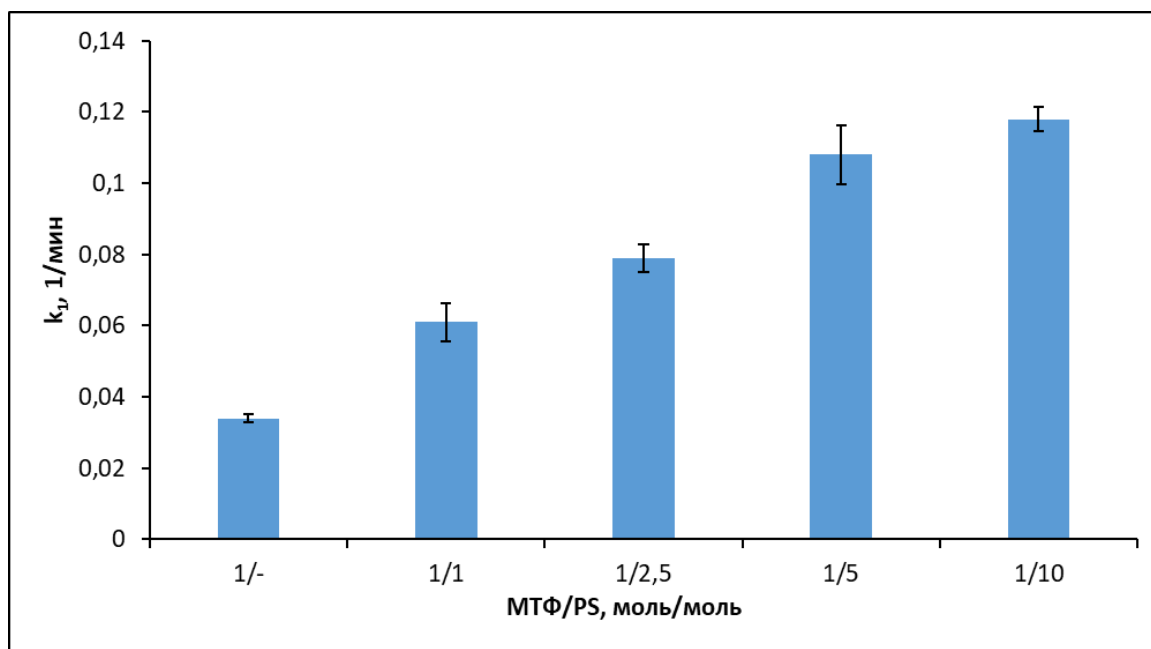


Рисунок 17. Константы скорости реакции псевдо-первого порядка разложения МТФ в системе PCD/PS при различных молярных соотношениях МТФ/PS ($[MTF]_0 = 60,4$ мкМ, выходная мощность PCD 9 Вт, околонеутральное значение pH)

Как и в случае с результатами UV/PS опытов, добавление персульфата в PCD систему привело к повышению скорости удаления МТФ. Также повышение добавленной дозы окислителя в PCD/PS системе привело к более эффективному удалению целевого соединения. Таким образом, при повышении дозы PS с молярного соотношения 1/1 до 1/5 (МТФ/PS) значения k_1 увеличилось с 0,061 1/мин до 0,108 1/мин. Дальнейшее увеличение дозы персульфата в два раз (1/10) привело к менее значительному увеличению k_1 (0,118 1/мин). Данное наблюдение указывает на потенциальное потребление свободных радикалов избыточной концентрацией персульфата и необходимости тщательной оптимизации дозы внешнего окислителя.

Также оценивалась степень минерализации МТФ в ходе PCD/PS обработки, выраженная через удаление ТОС. Полученные результаты представлены на Рисунке 18.

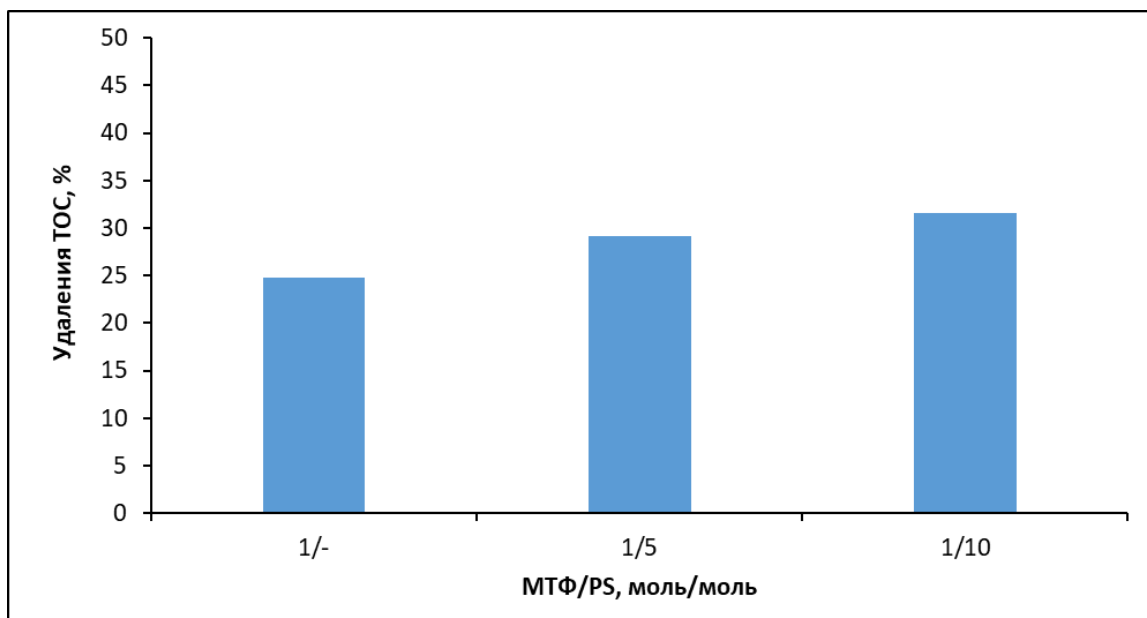


Рисунок 18. Удаление ТОС в системе PCD/PS при различных молярных соотношениях МТФ/PS ($[МТФ]_0=60,4$ мкМ, выходная мощность PCD 9 Вт, $t=120$ мин, околонейтральное значение pH)

В отличие от прямого UV фотолиза, PCD окисление без добавления внешнего окислителя приводило к удалению ~25% ТОС за два часа обработки. Добавление персульфата в PCD систему привело к увеличению эффективности удаления ТОС. Однако, добавочное удаление ТОС не превысило 4–7% независимо от добавленной дозы персульфата.

3.5 Сравнение энергоэффективности окисления

Для оценки энергоэффективности окисления МТФ изученными системами обработки, энергетические выходы E_{90} при 90% конверсии целевого соединения (E_{90} , г/кВт·ч) рассчитывали с учетом энергии, применяемой и потребляемой UV-излучением и обработкой PCD, вместе со стоимостью добавленного PS.

Энергоэффективность E_{90} , г/кВт ч, рассчитывалась по формуле 39:

$$E_{90} = \Delta C \cdot V / W \quad (39)$$

где ΔC - снижение концентрации целевого соединения, г/м³; V - объем обрабатываемого раствора, м³; W - расход энергии, получаемый из мощности генератора и времени обработки, кВт·ч.

Результаты расчета приведены в Таблице 7. Стоимость PS равная 1,5 евро/кг считается актуальной на данное время, включая транспортировку и налогообложение на основе средних оптовых цен на рынке (за тонну, 2022 год). Стоимость PS была преобразована в расходы на энергию и равна 12 кВт·ч/кг с учетом средней европейской цены на электроэнергию, не относящейся к домашним хозяйствам, в размере 0,125 евро/кВт·ч [98].

Таблица 7. Сравнение энергоэффективности, константы скорости реакции псевдо-первого порядка и скорости удаления ТОС при окислении МТФ в системах UV/PS, PCD и PCD/PS ($[MTF]_0=60,4$ мкМ, $t=120$ мин, околонеутральное значение pH)

Процесс	МТФ/PS, моль/моль	k_1 , 1/мин	Удаление ТОС, %	E_{90} , г/кВт·ч
UV/PS	1/5	0,329	45,7	4
UV/PS	1/10	0,571	61,2	2,9
PCD	-	0,034	24,8	7,6
PCD/PS	1/5	0,108	29,2	4,6
PCD/PS	1/10	0,118	31,6	2,4

При 90% -ном разложении МТФ наивысшая энергоэффективность относительно подаваемой энергии была показана в случае PCD - 7,6 г/кВт·ч. Более низкая энергоэффективность, наблюдаемая в комбинациях PCD/PS, обусловлена дополнительной стоимостью PS при умеренном повышении эффективности разложения. Кроме того, добавление PS не оказало существенного влияния на

минерализацию целевых загрязнителей, что не позволило компенсировать потери энергоэффективности за счёт этого.

В процессе UV/PS энергоэффективность показывала максимум 4 г/кВт·ч для окисления МТФ. В отличие от комбинации PCD/PS, скорость окисления МТФ демонстрирует значительный рост с увеличением дозы PS. Однако умеренные изменения энергоэффективности, показанные в Таблице 7, свидетельствуют о значительном росте расходов из-за добавления персульфата. Примечательно, что удаление ТОС значительно увеличилось с <1% до более чем 60% при добавлении внешнего окислителя.

Таким образом, процесс PCD без добавления персульфата демонстрирует высокую энергоэффективность, но умеренную скорость разложения и минерализацию целевого соединения, что делает этот процесс устойчивой альтернативой технологиям с меньшей энергоэффективностью. Что касается менее энергоэффективной комбинации UV/PS, то преимущество данной технологии в быстрой деградации и эффективной минерализации МТФ, что делает этот процесс перспективным для применения в очистке вод, загрязненных стойкими органическими загрязнителями.

ВЫВОДЫ

Основной целью данного исследования было выяснение эффективности применения процессов прямого UV фотолиза, UV/PS, PCD окисления и PCD/PS для разложения и минерализации метформина в водных растворах. Также изучалось влияние различных концентраций персульфата и различных значений pH обрабатываемого раствора на эффективность разложения целевого соединения. Полученные в ходе лабораторных исследований результаты сравнивались между собой с целью выявления более перспективной технологии для дальнейшего применения в очистке реальных вод со схожими загрязнителями.

Результаты данного исследования показали, что независимо от начальной pH раствора применения прямого UV фотолиза является неэффективным методом для разложения МТФ в водной среде. Максимальное удаление МТФ (~25%) было достигнуто при 8,75 кВт·ч/м³, что является экономически нерациональным решением. Комбинирование UV фотолиза с персульфатом являлось более эффективным способом удаления МТФ. Применение UV/PS системы при молярном соотношении 1/1 (МТФ/PS) привело к практически полному удалению МТФ (96%) за 20 минут обработки ($k_1 = 0,072$ 1/мин). Дальнейшее десятикратное повышение дозы окислителя (МТФ/PS моль/моль 1/10) сократило время удаления МТФ до 5 минут ($k_1 = 0,571$ 1/мин). Также применение комбинированной UV/PS системы привело к высокой степени минерализации МТФ - более 60% ТОС было удалено после двух часов обработки при максимальной изученной дозе персульфата.

При PCD окислении более эффективное разложение МТФ было достигнуто при pH 3 и pH 11 (в обоих случаях $k_1 = 0,049$ 1/мин). В среднем для удаления $\geq 90\%$ МТФ при PCD окислении доставленная энергия составила 0,9 кВт·ч/м³. Комбинирование PCD с персульфатом при околонейтральном значении pH позволило ускорить разложение МТФ, но имело незначительный эффект относительно улучшения минерализации целевого соединения. Так, при молярном соотношении МТФ/PS равным 1/10 значение k_1 увеличилось до 0,118 1/мин (PCD: $k_1 = 0,034$ 1/мин) и удаление ТОС выросло до 31,6% (PCD: удаление ТОС 24,8%).

В целом, процесс PCD без добавления персульфата продемонстрировал высокую энергоэффективность, но умеренную скорость разложения и минерализацию МТФ. В свою очередь, применение комбинации UV/PS показало высокую эффективность при окислении МТФ, что делает этот процесс перспективным для применения в очистке вод, загрязненных стойкими органическими загрязнителями.

KOKKUVÕTE

Selle uurimustöö peamiseks eesmärgiks oli UV fotolüüsi, UV/PS, impulss-koroona elektrilahenduse (PCD) ja PCD/PS protsesside efektiivsuse välja selgitamine metformiini (MTF) lagundamisel ja mineraliseerimisel vesilahuses. Samuti uuriti erinevate persulfaadi kontsentratsioonide ja töödeldava lahuse pH mõju sihtühendi lagundamisele. Saadud katsetulemusi võrreldi omavahel eesmärgiga leida perspektiivsem tehnoloogia edasiseks kasutamiseks sarnaste saastajatega reaalse vee ja reovee puhastamisel.

Antud uurimustöö tulemused näitasid, et otsese UV fotolüüsi kasutamine on ebaefektiivne metformiini lagundamiseks vesilahuses, sõltumata lahuse algsest pH-st. MTF maksimaalne eemaldamine (~25%) fotolüüsiga saavutati energiakuluga 8,75 kW·h/m³, mis näitab, et antud protsess ei ole majanduslikult otstarbekas lahendus. UV fotolüüsi kombineerimine persulfaadiga tõstis tunduvalt MTF eemaldamise efektiivsust. UV/PS kasutamine moolsuhtega 1/1 (MTF/PS) näitas praktiliselt täielikku MTF eemaldamist (96%) 20 minuti jooksul ($k_1 = 0,072$ 1/min). Edasine oksüdeerija koguse kümnekordne suurendamine (MTF/PS mool/mool 1/10) vähendas MTF eemaldamisega 5 minutini ($k_1 = 0,571$ 1/min). Samuti andis kombineeritud UV/PS süsteemi kasutamine tulemuseks kõrge MTF mineralisatsiooni - üle 60% TOC-st eemaldati pärast kahe tunni töötlemist kõrgeima uuritud persulfaadi kogusega.

PCD oksüdeerimisel saavutati tõhusam MTF lagunemine pH 3 ja 11 juures (mõlemal juhul $k_1 = 0,049$ 1/min). Keskmiselt $\geq 90\%$ MTF eemaldamiseks kasutades PCD oksüdeerimist oli kulutatud energia 0,9 kW·h/m³. PCD kombineerimine persulfaadiga neutraalse pH juures kiirendas MTF lagunemist, kuid sellel oli väheoluline mõju sihtühendi mineralisatsiooni parandamisele. Seega, MTF/PS moolsuhte 1/10 juures k_1 väärtus suurenes kuni 0,118 1/min (PCD: $k_1 = 0,034$ 1/min) ja TOC eemaldamine tõusis kuni 31,6% (PCD:TOC eemaldamine 24,8%).

Üldiselt näitas PCD protsessi rakendamine ilma persulfaadi lisamiseta kõrget energiatõhusust, kuid mõõdukat MTF lagunemise kiirust ja mineralisatsiooni. UV/PS kombinatsiooni kasutamine näitas omakorda kõrget efektiivsust MTF oksüdeerimisel, mis muudab selle protsessi püsivate orgaaniliste saasteainetega saastunud vee töötlemisel paljulubavaks.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- [1] S. Das, N.M. Ray, J. Wan, A. Khan, T. Chakraborty, B.M. Ray, *Micropollutants in Wastewater: Fate and Removal Processes, Physico-Chemical Wastewater Treatment and Resource Recovery*, London: IntechOpen (2017).
- [2] P. Timmins, S. Donahue, J. Meeker, P. Marathe, Steady-state pharmacokinetics of a novel extended-release metformin formulation, *Clin. Pharm.* (2005) 44, 721-729.
- [3] W. Du, W. Jiang, D. Yi, Y. Pang, The complete chloroplast genome of *Galega officinalis* L, *Mitochondrial DNA B Resour.* (2021) 6, 663-665.
- [4] J. Fischer, C.R. Ganellin, A. Ganesan, J. Proudfoot, *Standalone drugs*. Editor: J.F.A.C.R. Ganellin. *Analogue-based drug discovery*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. (2010)
- [5] C.J. Bailey, Metformin: historical overview, *Diabetologia* (2017) 60, 1566–1576.
- [6] L.A. Witters, The blooming of the French lilac, *J. Clin. Invest.* (2001) 108, 1105–1107.
- [7] G. Kaur, Md S. Hussain, *Toxicology of metformin*, Jaipur National University, June 2021.
- [8] www: <https://www.molinstincts.com/formula/guanidine-cfml-CT1000647413.html> (17.02.2022)
- [9] UK Prospective Diabetes Study (UKPDS) Group, Effect of intensive blood glucose control with metformin on complications in overweight patients with type 2 diabetes (UKPDS 34), *The Lancet* (1998) 352, 854–865.
- [10] E. Prugnard, M. Noel, *Chemistry and Structure-Activity Relationships of Biguanides*. Editors: J. Kuhlmann, W. Puls, *Oral Antidiabetics. Handbook of Experimental Pharmacology*, 119. Springer, Berlin, Heidelberg (1996).
- [11] B. Violette, B. Guigas, N. Sanz Garcia, J. Leclerc, M. Foretz, F. Andreelli, Cellular and molecular mechanisms of metformin: an overview, *Clin. Sci. (Lond)* (2012) 122, 253-70.
- [12] T. Meštrović, *Metformin Chemistry*. News-Medical (2021); www: <https://www.news-medical.net/health/Metformin-Chemistry.aspx>. (07.01.2022)
- [13] www: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Metformin#section=Computed-Properties> (07.01.2022)
- [14] C.V. Rao, Biguanides, in *Encyclopedia of Toxicology (Third Edition)*, 2014.

- [15] E.P. Rebitski, P. Aranda, M. Darder, R. Carraro, E. Ruiz-Hitzky, Intercalation of metformin into montmorillonite, *Dalton Trans.* (2018) 47, 3185-3192.
- [16] K. Pathy, Biguanidine Metformin Pharmacologically Efficacious Than Herbal Therapies and Its Preparation, The Safest Biguanide Derivates in Use by T2dm Patients, *Medical Research and Clinical Case Reports* (2018) 1, 82-86.
- [17] K. Pathy, Biguanidine Metformin Pharmacologically Efficacious Than Herbal Therapies and Its Preparation, The Safest Biguanide Derivates in Use by T2dm Patients, *Medical Research and Clinical Case Reports* (2018) 1, 82-86.
- [18] S.M. Elliott, D.D. VanderMeulen, A regional assessment of chemicals of concern in surface waters of four Midwestern United States national parks, *Sci. Total Environ.* (2017) 579, 1726-1735.
- [19] V.L. Cunningham, S.P. Binks, M.J. Olson, Human health risk assessment from the presence of human pharmaceuticals in the aquatic environment, *Regul. Toxicol. Pharmacol.* (2009) 53, 39-45.
- [20] M. Scheurer, F. Sacher, H. Brauch, Occurrence of the antidiabetic drug metformin in sewage and surface waters in Germany, *J. Environ. Monit.* (2009) 11, 1608-1613.
- [21] J.P. Besse, J. Garric, Human pharmaceuticals in surface waters. Implementation of a prioritization methodology and application to the French situation, *Toxicol. Lett.* (2008) 176, 104-123.
- [22] E. Ussery, K.N. Bridges, Z. Pandelides, A.E. Kirkwood, D. Bonetta, B.J. Venables, J. Guchardi, D. Holdway, Effects of environmentally relevant metformin exposure on Japanese medaka (*Oryzias latipes*), *Aquat. Toxicol.* (2018) 205, 58-65.
- [23] www: https://www.idavesi.ee/?sisu=uudis_edasi&mid=47&id=1541&lang=est (08.01.2022)
- [24] M.P. Quaile, D.H. Melich, H.L. Jordan, J.B. Nold, J.P. Chism, J.W. Polli, G.A. Smith, M.C. Rhodes, Toxicity and toxicokinetics of metformin in rats, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* (2010) 243, 340-347.
- [25] S. Huber, M. Remberger, L. Kaj, M. Schlabach, H.T. Jörundsdóttir, J. Vester, M. Arnórsson, I. Mortensen, R. Schwartzon, M. Dam, A first screening and risk assessment of pharmaceuticals and additives in personal care products in waste water, sludge, recipient water and sediment from Faroe Islands, Iceland and Greenland, *Sci. Total Environ.* (2016) 562, 13-25.
- [26] R.S. Jacob, L.V.S. de Santos, A.F.R. de Souza, L.C. Lange, A toxicity assessment of 30 pharmaceuticals using *Aliivibrio fischeri*: a comparison of the acute effects of different formulations, *Environ. Technol.* (2016) 37, 2760-2767.

- [27] N.J. Niemuth, R. Jordan, J. Crago, C. Blanksma, R. Johnson, R.D. Klaper, Metformin exposure at environmentally relevant concentrations causes potential endocrine disruption in adult male fish, *Environ. Toxicol. Chem.* (2015) 34, 291-296.
- [28] R.D. MacLaren, K. Wisniewski, C. MacLaren, Environmental concentrations of metformin exposure affect aggressive behavior in the siamese fighting fish, *beta splendens*, *PLoS One* (2018) 13, e0197259.
- [29] M. Zameerulla, B.K. Purandara, A.V. Shivapur, Effect of Wastewater Flow on Groundwater Quality in Parts of Belagavi City, *J. Water Pollut. Control.* (2018) 1, 7.
- [30] J. Radjenović, M. Petrović, D. Barceló, Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment, *Water Res.* (2009) 43, 831-841.
- [31] K. Kimura, H. Hara, Y. Watanabe, Elimination of selected acidic pharmaceuticals from municipal wastewater by an activated sludge system and membrane bioreactors, *Environ. Sci. Technol.* (2007) 41, 3708-3714.
- [32] E.P. Ambrosio-Albuquerque, L.F. Cusioli, R. Bergamasco, A.A. Sinópolis Gigliolli, L. Lupepsa, B.R. Paupitz, P.A. Barbieri, L.A. Borin-Carvalho, A.L. de Brito Portela-Castro, Metformin environmental exposure: A systematic review, *Environ. Toxicol. Pharmacol.* (2021) 83, 103588.
- [33] www: https://www.abok.ru/for_spec/articles.php?nid=7009 (18.01.2022)
- [34] F. Sadeghfar, M. Ghaedi, Z. Zalipour, *Advanced oxidation*, Editors: M. Ghaedi, *Interface Sci. Technol.*, Elsevier, (2021) 32, 225-324.
- [35] S. Palit, C.M. Hussain, *Advanced oxidation processes as nonconventional environmental engineering techniques for water treatment and groundwater remediation*, Editor(s): R.O.A. Rahman, C.M. Hussain. *Handbook of Advanced Approaches Towards Pollution Prevention and Control*, Elsevier, (2021) 33-44.
- [36] R. Saravanathamizhan, V.T. Perarasu, B. Dhandapani, *Advanced oxidation process for effluent treatment in textile, pharmaceutical, and tannery industries*, Editor(s): M. Shah, S. Dave, J. Das. *Photocatalytic Degradation of Dyes*, Elsevier, (2021) 719-745.
- [37] www: <https://www.nanobble.com/understanding-advanced-oxidation-processes-aop-in-detail/> (18.01.2022)
- [38] H. Ren, X. Zhang, *High-risk pollutants in wastewater* (2020). eBook: <https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=2189382> (12.02.2022).

- [39] R. Munter, Advanced oxidation processes – current status and prospects, Proc. Estonian Acad. Sci. Chem. (2001) 50, 59–80.
- [40] O.U. Oputu, O.S. Ayanda, O.O. Fatoki, C.O. Akintayo, E.G. Olumayede, O.S. Amodu, Water Treatment Technologies: Principles, Applications, Successes and Limitations of Bioremediation, Membrane Bioreactor and the Advanced Oxidation Processes. Editor: O.S. Ayanda, OMICS International (2015) 1-30.
- [41] A. Machulek Jr., S.C. Oliveira, M.E. Osugi, V.S. Ferreira, F.H. Quina, R.F. Dantas, S.L. Oliveira, G.A. Casagrande, F.J. Anaissi, V.O. Silva, R.P. Cavalcante, F. Gozzi, D.D. Ramos, A.P.P. da Rosa, A.P.F. Santos, D.C. de Castro, J.A. Nogueira, Application of Different Advanced Oxidation Processes for the Degradation of Organic Pollutants, Editor: M.N. Rashed. Organic pollutants -monitoring, risk and treatment, InTech, (2013) 141-166.
- [42] P. Bollman, J. McClean, UV disinfection and advanced oxidation. A new way of tackling old problems. IUVA News (2018)19, 12-15.
- [43] www: <https://www.cdc.gov/nceh/features/uv-radiation-safety/index.html> (10.02.2022)
- [44] J. Pereira, H.S. Weinberg, K.G. Linden, P.C. Singer, UV degradation kinetics and modeling of pharmaceutical compounds in laboratory grade and surface water via direct and indirect photolysis at 254 nm, Environ. Sci. Technol. (2007) 41, 1682-1688.
- [45] J. Lian, Z. Qiang, M. Li, J.R. Bolton, J. Qu, UV photolysis kinetics of sulfonamides in aqueous solution based on optimized fluence quantification, Water Res. (2015) 75, 43-50.
- [46] www: <https://svetilov.ru/lampochki/ultrafioletovye/kak-obezzarazhivat-vodu> (22.02.2022)
- [47] C. Baeza, D.R.U. Knappe, Transformation kinetics of biochemically active compounds in low-pressure UV photolysis and UV/H₂O₂ advanced oxidation processes, Water Res. (2011) 45, 4531-4543.
- [48] P. Chinnaiyan, S.G. Thampi, M. Kumar, M. Balachandran, Photocatalytic degradation of metformin and amoxicillin in synthetic hospital wastewater: effect of classical parameters, Inter. J. Environ. Sci. Technol. (2019), 16, 5463-5474.
- [49] K. Zoschke, H. Börnick, E. Worch, Vacuum-UV radiation at 185 nm in water treatment - a review, Water Res. (2014) 52, 131-145.
- [50] R. Denkewicz, Ozone and UV: Working Together to Improve Water Quality, Water Quality Products (2008), 12-13.

- [51] O.U. Oputu, O.S. Ayanda, O.O. Fatoki, C.O. Akintayo, E.G. Olumayede, O.S. Amodu, *Water Treatment Technologies: Principles, Applications, Successes and Limitations of Bioremediation, Membrane Bioreactor and the Advanced Oxidation Processes*. Editor: O.S. Ayanda, OMICS International (2015) 1-30.
- [52] A. Zuurro, R. Lavecchia, Evaluation of UV/H₂O₂ advanced oxidation process (AOP) for the degradation of diazo dye Reactive Green 19 in aqueous solution, *Desalin. Water Treat.* (2014) 52, 1571-1577.
- [53] www: <https://uvsolutionsmag.com/articles/2021/first-uv-h2o2-aop-systems-for-municipal-drinking-water-treatment-in-china/> (18.02.2022)
- [54] G.B. Raju, R. Keerthi, S.S. Latha, S. Prabhakar, Degradation of dyes by UV/O₃/H₂O₂ and Electro-oxidation techniques, *Water Pract. Technol.* (2011) 6, 1-9.
- [55] F.J. Rivas, A. Encinas, B. Acedo, F.J. Beltran, Mineralization of bisphenol A by advanced oxidation processes, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* (2009) 84, 589-594.
- [56] S.G. Babu, M. Ashokkumar, B. Neppolian, The Role of Ultrasound on Advanced Oxidation Processes, *Top. Curr. Chem. (Z)* (2016), 374, 75.
- [57] J.M. Joseph, H. Destailats, H.M. Hung, M.R. Hoffmann, The sonochemical degradation of azobenzene and related azo dyes: rate enhancements via Fenton's reactions, *J. Phys. Chem. A* (2000) 104, 301-307.
- [58] W.T. Richards, A.L. Loomis, The chemical effects of high frequency sound waves I: a preliminary survey, *J. Am. Chem. Soc.* (1927) 49, 3086-3100.
- [59] D.A. Bruce, A. Nareddy, Sunggyu Lee (Ed.), *Sonochemical Reaction Engineering*, Encyclopedia of Chemical Processing, CRC Press (2006), 2811-2823.
- [60] A.L. Camargo-Perea, A. Rubio-Clemente, G.A. Peñuela, Use of Ultrasound as an Advanced Oxidation Process for the Degradation of Emerging Pollutants in Water, *Water* (2020) 12, 1068.
- [61] www: <https://www.psb-gals.ru/catalog/pui/psb-525x375.1200-35.html> (12.02.2022)
- [62] C. Wang, Z. Ying, M. Ma, M. Huo, W. Yang, Degradation of Micropollutants by UV-Chlorine Treatment in Reclaimed Water: pH Effects, Formation of Disinfectant Byproducts, and Toxicity Assay, *Water* (2019) 11, 2639.
- [63] H. Dong, Z. Qiang, J. Hu, J. Qu, Degradation of chloramphenicol by UV/chlorine treatment: Kinetics, mechanism and enhanced formation of halonitromethanes. *Water Res.* (2017) 121, 178-185.

- [64] A.M. Zyara, E. Torvinen, A.-M. Veijalainen, H. Heinonen-Tanski, The effect of chlorine and combined chlorine/UV treatment on coliphages in drinking water disinfection, *J Water Health* (2016) 14, 640–649.
- [65] www: https://www.pollutionsolutionsonline.com/news/waterwastewater/17/severn_trent_services/spains_first_combined_vchlorine_dioxide_disinfection_treatment_system_installed/9553 (15.02.2022)
- [66] R. Thiruvengkatachari, S. Vigneswaran, I.S. Moon, A review on UV/TiO₂ photocatalytic oxidation process, *Korean J. Chem. Eng.* (2008) 25, 64–72.
- [67] C.-Y. Hsiao, C.-L. Lee and D. F. Ollis, Heterogeneous photocatalysis: Degradation of dilute solutions of dichloromethane (CH₂Cl₂), chloroform (CHCl₃), and carbon tetrachloride (CCl₄) with illuminated TiO₂ photocatalyst, *J. Catal.*(1983) 82, 418-423.
- [68] O.M Alfano, D Bahnemann, A.E Cassano, R Dillert, R Goslich, Photocatalysis in water environments using artificial and solar light, *Catal. Today* (2000) 58, 199-230.
- [69] U. Diebold, The surface science of titanium dioxide, *Surf. Sci. Rep.* (2003) 48, 53–229
- [70] M. Dutschke, T. Schnabel, F. Schütz, C. Springer, Degradation of chlorinated volatile organic compounds from contaminated ground water using a carrier-bound TiO₂/UV/O₃-system, *J. Environ. Manag.* (2022) 304, 114236.
- [71] Y.S. Shen, Y. Ku, Decomposition of gas-phase trichloroethene by the UV/TiO₂ process in the presence of ozone, *Chemosphere* (2002) 46, 101–107.
- [72] X. Liu, Y. Sang, H. Yin, A. Lin, Z. Guo, Z. Liu, Progress in the mechanism and kinetics of Fenton reaction, *MOJ Eco. Environ. Sci.* (2018) 3, 10–14.
- [73] I. Casero, D. Sicilia, S. Rubio, D. Pérez-Bendito, Chemical degradation of aromatic amines by Fenton's reagent, *Water Res.* (1997) 31, 1985-1995.
- [74] J.P. Kehrer, The Haber-Weiss reaction and mechanisms of toxicity. *Toxicology* (2000) 149, 43-50.
- [75] R.F.P. Nogueira, A.G. Trovó, M.A. da Silva, R.D. Villa, M.C. de Oliverira, Fundamentals and Environmental Applications of Fenton and Photo-Fenton Processes, *Quim. Nova.* (2007) 30, 400–408.
- [76] J. Khan, M. Tariq, M. Muhammad, M.H. Mehmood, I. Ullah, H.U. Khan, A. Raziq, F. Akbar, M. Saqib, A. Niaz, Application of Photo-Fenton System (UV/ H₂O₂/ Fe²⁺) for Efficient Decolorization of Azo-Dye Acid Yellow 17 in Aqueous Solution, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* (2020) 39, 127-140.

- [77] E.D. Orata, P.D.P. De Leon, B.T. Doma Jr, Degradation of metformin in water using electro-Fenton process, *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* (2019) 344, 012007.
- [78] P. Ajo, I. Kornev, S. Preis, Pulsed Corona Discharge Induced Hydroxyl Radical Transfer Through the Gas-Liquid Interface, *Sci. Rep.* (2017) 7, 16152.
- [79] I. Panorel, I. Kornev, H. Hatakka, S. Preis, Pulsed corona discharge for degradation of aqueous humic substances, *Water Sci. Technol. Water Supp.* (2011) 11, 238–245.
- [80] M. Kebriaei, A. Ketabi, A.H. Niasar, Pulsed Corona Discharge, a New and Effective Technique for Water and Air Treatment, *Biological Forum* (2015) 7, 1686-1692.
- [81] E.M. van Veldhuizen, W.R. Rutgers, V.A. Bityurin, Energy Efficiency of NO Removal by Pulsed Corona Discharges, *Plasma Chem. Plasma Process* (1996) 16, 227–247.
- [82] T.M.P. Briels, E.M. Veldhuizen, A.J.M. Pemen, G.J.J. Winanda, U. Ebert, Pulsed corona investigations with a wide parameter range, 28th ICPIG, July (2007), Prague, Czech Republic.
- [83] V.I. Parvulescu, M. Magureanu, P. Lukes, *Plasma Chemistry and Catalysis in Gases and Liquids*. Germany, Wiley-VCH, (2012), 1–422.
- [84] Y. Yang, Y.I. Cho, A. Fridman, *Plasma Discharge in Liquid: Water Treatment and Applications*. Florida, Taylor & Francis Group, (2012), 210.
- [85] I. Panorel, S. Preis, I. Kornev, H. Hatakka, M. Louhi-Kultanen, Oxidation of aqueous pharmaceuticals by pulsed corona discharge, *Environ. Technol.* (2013) 34, 923–930.
- [86] P. Ajo, S. Preis, T. Vornamo, M. Mänttari, M. Kallioinen, M. Louhi-Kultanen, Hospital wastewater treatment with pilot-scale pulsed corona discharge for removal of pharmaceutical residues, *J. Environ. Chem. Eng.* (2018) 6, 1569–1577.
- [87] P. Ajo, S. Preis, T. Vornamo, M. Mänttari, M. Kallioinen, M. Louhi-Kultanen, Hospital wastewater treatment with pilot-scale pulsed corona discharge for removal of pharmaceutical residues, *J. Environ. Chem. Eng.* (2018) 6, 1569–1577.
- [88] J. Lee, U. von Gunten, J.-H. Kim, Persulfate-Based Advanced Oxidation: Critical Assessment of Opportunities and Roadblocks, *Environ. Sci. Technol.* (2020) 54, 3064–3081.
- [89] Y.Q. Gao, N.Y. Gao, Y. Deng, Y.Q. Yang, Y. Ma, Ultraviolet (UV) light-activated persulfate oxidation of sulfamethazine in water, *Chem. Eng. J.* (2012) 195–196, 248–253.
- [90] Z. Frontistis, Degradation of the nonsteroidal anti-inflammatory drug piroxicam from environmental matrices with UV-activated persulfate, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* (2019) 378, 17–23.

- [91] E. Kattel, Application of Activated Persulfate Processes for the Treatment of Water and High-Strength Wastewater, PhD thesis, TalTech kirjastus (2018).
- [92] J.M. Monteagudo, A. Durán, R. González, A.J. Expósito, In situ chemical oxidation of carbamazepine solutions using persulfate simultaneously activated by heat energy, UV light, Fe²⁺ ions, and H₂O₂, *App. Catal. B: Environ.* (2015) 176–177, 120–129.
- [93] C.J. Liang, H.W. Su, Identification of Sulfate and Hydroxyl Radicals in Thermally Activated Persulfate, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2009) 48, 5558–5562.
- [94] E. Aseman-Bashiz, H. Sayyaf, Metformin degradation in aqueous solutions by electro-activation of persulfate and hydrogen peroxide using natural and synthetic ferrous ion sources, *J. Molec. Liq.* (2020) 300, 112285.
- [95] C. Liang, C.F. Huang, N. Mohanty, R.M. Kurakalva, A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO, *Chemosphere* (2008) 73, 1540–1543.
- [96] G. Eisenberg, Colorimetric Determination of Hydrogen Peroxide, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* (1943) 15, 327–328.
- [97] P. Tikker, N. Dulova, I. Kornev, S. Preis, Effects of persulfate and hydrogen peroxide on oxidation of oxalate by pulsed corona discharge, *Chem. Eng. J.* (2021) 411, 128586.