



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
INSENERITEADUSKOND
Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

**OKSALAADI LAGUNDAMINE VEES IMPULSS
KOROONA ELEKTRILAHENDUSE JA
VESINIKPEROKSIIDI KOMBINATSIOONIGA**

**DEGRADATION OF OXALATE IN WATER BY PULSED
CORONA DISCHARGE AND HYDROGEN PEROXIDE
COMBINATION**

MAGISTRITÖÖ

Üliõpilane: Anne Mari Käap

Üliõpilaskood: 192099KAKM

Juhendajad: Priit Tikker, doktorant-
nooremteadur
Niina Dulova, vanemteadur

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.

"....." 2021

Autor:

/ allkiri /

Töö vastab bakalaureusetöö/magistritööle esitatud nõuetele

"....." 2021

Juhendaja:

/ allkiri /

Kaitsmisele lubatud

"....."2021

Kaitsmiskomisjoni esimees

/ nimi ja allkiri /

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks¹

Mina Anne Mari Kääp

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose "Oksalaadi lagundamine vees impulss-koroona elektrilahenduse ja vesinikperoksiidi kombinatsiooniga", mille juhendajad on Priit Tikker ja Niina Dulova,

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.

¹ *Lihtlitsents ei kehti juurdepääsupiirangu kehtivuse ajal, välja arvatud ülikooli õigus lõputööd reprodutseerida üksnes säilitamise eesmärgil.*

_____ (allkiri)

08.01.2021

Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Anne Mari Kääp, 192099KAKM

Õppekava, peeriala: KAKM02/18 Keemia- ja keskkonnakaitse tehnoloogia

Juhendajad: doktorant-nooremteadur, Priit Tikker, 620 2823
vanemteadur, Niina Dulova, 620 2854

Lõputöö teema:

Oksalaadi lagundamine vees impulss-koroona elektrilahenduse ja vesinikperoksiidi kombinatsiooniga

(inglise keeles) Degradation of oxalate in water by pulsed corona discharge and hydrogen peroxide combination

Lõputöö põhieesmärgid:

1. Anda ülevaade erinevate süvaoksüdatsiooniprotsessidest ning plasmatehnoloogiast, mida kasutatakse veetöötlemisel
2. Võrrelda impulss-koroona elektrilahendust (PCD) ning PCD kombineerituna vesinikperoksiidiga (H_2O_2) süsteemide efektiivsusi oksalaadi lagundamisel
3. Uurida erinevate parameetrite (pH, H_2O_2 doosi, gaasi-vedelik kontaktpinna ja sageduse) mõjusid oksalaadi lagundamisele PCD ja PCD/ H_2O_2 süsteemides

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Tutvuda uuringualase kirjandusega: süvaoksüdatsioonide ja elektrilahenduste protsessid, nende rakendamine veetöötlustes jne	03.2020
2.	Teostada oksalaadi lagundamise keemilised katsed	07.2020
3.	Lõputöö kirjalik vormistamine: kirjanduse ülevaade, eksperimentaalne osa, tulemuste analüüs jne	01.2021

Töö keel: Eesti **Lõputöö esitamise tähtaeg:** "13" jaanuar 2021

Üliõpilane: Anne Mari Kääp "8" jaanuar 2020
/allkiri/

Juhendaja: Priit Tikker "8" jaanuar 2020
/allkiri/

Programmijuht: Marina Trapido "13" jaanuar 2020
/allkiri/

SISUKORD

EESSÕNA	6
Lühendite ja tähiste loetelu	7
SISSEJUHATUS	8
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE	10
1.1 Oksalaat.....	10
1.2 Süvaoksüdatsiooniprotsessid	10
1.2.1 Osoon.....	12
1.2.2 Vesinikperoksiidi põhised süvaoksüdatsiooniprotsessid.....	13
1.3 Elektrilahendus	17
1.3.1 Plasma.....	17
1.3.2 Mitte-termiline elektrilahendus.....	19
1.3.3 Elektrilahenduste klassifikatsioon ja omadused	20
1.3.4 Kõige kasutatavamad elektrilahendused	21
1.4 Töö eesmärgid	28
2 EKSPERIMENTAALNE OSA.....	29
2.1 Kasutatud reaktiivid ja lahused	29
2.2 Kasutatud aparatuur.....	29
2.3 Töölahuse valmistamine	30
2.4 Katsete läbiviimine	30
2.5 Analüütilised meetodid	32
3 TULEMUSED JA ARUTELU.....	34
3.1 Vesikeskkonna pH mõju OXA lagundamisele PCD-ga.....	34
3.2 Vesinikperoksiidi doosi mõju OXA lagundamisele PCD/H ₂ O ₂ süsteemis.....	36
3.3 Vesikeskkonna pH mõju OXA lagundamisele PCD/H ₂ O ₂ süsteemis.....	38
3.4 Gaas-vedelik kontaktpinna mõju OXA lagundamisele PCD ja PCD/H ₂ O ₂ süsteemides	39
3.5 Sageduse mõju OXA lagundamisele PCD ja PCD/H ₂ O ₂ süsteemides	41
KOKKUVÕTE	43
ABSTRACT.....	45
KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU	47

EESSÕNA

Annan südamlikud tänusõnad edasi oma lõputöö juhendajatele ning toetavale perekonnale, kelle abita poleks antud uurimustöö sellise kuju ja teostuse saanud.

Lühendite ja tähiste loetelu

A	- gaas-vedelik kontaktpind
AOP	- süvaoksüdatsiooniprotsess (<i>Advanced Oxidation Process</i>)
ΔC	- oksalaadi lahuse alg- ja lõppkontsentratsioonide vahe
DBD	- dielektrik-barjäärilahendus (<i>Dielectric Barrier Discharge</i>)
E	- lagunemiseefektiivsus
KP	- kõrgepinge
NTP	- mitte-termiline plasma (<i>Non-Thermal Plasma</i>)
OXA	- oksalaat (<i>Oxalate</i>)
PCD	- korona-impulss elektrilahendus (<i>Pulsed Corona Discharge</i>)
pps	- impulss sekundis (<i>pulse per second</i>)
q	- pihustustihendus
S	- plasmatsiooni horisontaalne ristlõikepindala
SDS	- naatriumdodetsüülsulfaat (<i>Sodium Dodecyl Sulfate</i>)
TBA	- tertbutüülalkohol (<i>Tertiary Butyl Alcohol</i>)
TC	- kogu üldsüsinik (<i>Total Carbon</i>)
TIC	- kogu üldanorgaaniline süsinik (<i>Total Inorganic Carbon</i>)
TOC	- kogu üldorgaaniline süsinik (<i>Total Organic Carbon</i>)
TOC_0	- üldorgaanilise süsiniku sisaldus enne veetöötlust
TOC_t	- üldorgaanilise süsiniku sisaldus peale veetöötlust
TP	- termiline plasma (<i>Thermal Plasma</i>)
UV	- ultraviolettkiirgus
V	- töödeldud lahuse ruumala
v	- voolukiirus
VV	- vahelduvvool
W	- katse ajal ülekantud energia hulk

SISSEJUHATUS

Inimkonna kiire kasv, üha suurenev tarbimine ja tootmine nõuavad looduselt üha suuremaid jõupingutusi ökosüsteemi tavapäraseks toimimiseks. Suurenenud on vajadus puhtale joogiveele ja loodusele, kuid sageli unustatakse, et planeedi ressursid on piiratud. Probleemi märgatakse alles siis, kui mõningates kohtades on märgata juba muutusi, süsteemi raskusi saasteainetega toimetulekuks. Seetõttu tuleb loodusele appi minna teaduslikult, kui oma elustiili ja harjumisi muuta ei suudeta.

Tavapärase reoveepuhastuse eeltötluse ja sellele järgneva biopuhastuse etapi (bioloogiline oksüdatsioon) tulemusel madala biolagundatavusega ühendeid veest ei kõrvaldata [1]. Lisaks on protsess aeganõudev ning nõuab pidevat järelevalvet, et bakterikultuur hästi toimiks. Vee täielikumaks puhastamiseks lisatakse töötlusele täiendav puhastuse etapp, mis võibolla nii keemiline (oksüdatsioon klooriga, osoneerimine, märgoksüdatsioon jne) kui ka füüsikaline meetod (adsorptsioon aktiivsöele) [2,3]. Kuid sõltuvalt saasteainete füüsikalistest-keemilistest omadustest on meetodite ainete eemaldamise efektiivsus erinev.

Saasteainete adsorptsioonil, koagulatsioonil ja pöördosmoosil on probleeme jäätmete utiliseerimisega, kuna veest eemaldatakse ainult kontsentreeritud kujul saasteained ilma vähem toksilisteks ühenditeks töötlemata. Aastaid kasutatud klooriga vee desinfitseerimine on küll odav, kõrvaldab bioloogilise puhastuse läbinud patogeensed bakterid ja viirused, kuid lahustunud orgaaniliste ühenditega moodustab kantserogeenseid kloororgaanilisi ühendeid.

Vastukaaluks nimetatud veetötlusmeetoditele on süvaoksüdatsiooniprotsessid (AOP), kus oksüdeeritakse toksilised ühendid väiksemateks, vähem mürgisteks vaheühenditeks või täieliku oksüdeerimise lõpp-produktideks – H₂O-ks ja CO₂-ks [3].

Kõige laialdasemalt olevad tertsiarsed veetötluse protsessid: UV/H₂O₂ ja osoon on küll keskkonnasõbralikumad, väga efektiivsed ja usaldusväärsed, kuid suure energiakuluga [4,5]. Samaväärse puhastuseefektiivsusega, kuid energiaefektiivsem veetötlusmeetod [6] on uudne korona impulss-elektrilahendus (PCD) [4,7,8], kus suure oksüdeerimisvõimega radikaalid tekitatakse otse gaasi ja vedeliku faasi piirpinnal [9].

Antud elektrilahenduse korral pihustatakse töödeldav vesi kõrgepinge elektroodidele, mille tulemusel tekib suur hulk tugevaid oksüdeerivaid ühendeid - hüdroksüülradikaale, vesinikperoksiidi ning molekulaarset osooni. Mitmekülgse seadme puhul, kus korraga tekitatakse mitut liiki oksüdeerivaid ühendeid, suurendatakse võimalusi kõigi saasteainete

lagundamiseks ühes puhastusetapis ning mis kõige olulisem, sama puhastusefekt saavutatakse peaaegu kolm korda soodsamalt kui osoneerides [9].

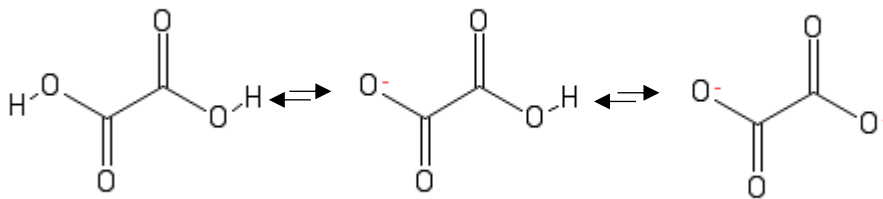
PCD võib-olla küll efektiivne lahendus saasteainete lagundamiseks, kuid paremate tulemuste saavutamiseks ja tehnoloogia kommertsialiseerimiseks on vaja luua oksüdatsiooni kulgemiseks kõige sobivamad tingimused [9]. Reguleerides pihustamise kiirust, muudetakse gaas-vedeliku kontaktpinda, mis mõjutab lühikese elueaga radikaalide utiliseerimist. Tõstes impulsi sagedust, antakse ühenditele lühema aja jooksul rohkem energiat ja seeläbi lühendatakse protsessi kestvust. Parameetreid, mida antud protsessi puhul võib muuta on väga palju, kuid konkreetse saasteaine puhul on energia kokkuhoiu mõttes oluline määrata kõige tõhusam kombinatsioon nendest parameetritest. Samuti tuleb arvesse võtta, et tugeva oksüdandi lisamine võib antud oksüdatsiooniprotsessi kiirendada.

Käesoleva uurimistöö eesmärgiks on määrata vesinikperoksiidi kui tugeva oksüdandi lisamise mõju raskesti biolagundatava ühendi lagunemisele gaasifaasilise koroon impulss-elektrilahendusega. Sealjuures muudetakse vesikeskkonna pH-d, elektriimpulsi sagedust ja vesilahuse voolukiirust ehk lahuse ja plasma kontaktpinda ning analüüsitakse tingimuste muutmise mõju saasteaine lagunemise efektiivsusele. Uurimiseluuseks aineks valitakse teada-tuntud raskesti biolagunev oksalaat, mis tekib süsivesikute mittetäielikul oksüdatsioonil ning on paljude saasteainete lagunemise vahe- või lõpp-produkt [10]. Lisaks tuleb märkida, et PCD süsteemi kombineerimist vesinikperoksiidiga okslaadi lagundamiseks uuritakse esmakordselt.

1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

1.1 Oksalaat

Oksalaat (OXA) ehk etaandioaat on dikarboksüülhappe kahevalentne anioon valemiga $C_2O_4^{2-}$, mis moodustub oblikhappe mõlema karboksüülrühma deprotoneerimisel (joonis 1) [11]. Lisaks oksalaatioonile kutsutakse oksalaadiks ka aniooni derivaate: oblikhapet ($H_2C_2O_4$) ning bioksalaati ($HC_2O_4^-$), millest lähtutakse ka käesolevas töös.



Joonis 1. Oblikhappe dissotsatsioon

Looduses tekivad oksalaadid taimedes süsivesinike mittetäielikul oksüdeerimisel olles nii lagunemisreaktsioonide vahe- kui ka lõpp-produkt. Moodustunud oksalaadid on küll lihtsa molekulaarse ehitusega, kuid oma polaarsete kõrvalrühmade tõttu on nad raskesti biolagunevad. Samuti tekivad oksalaadiga probleemid reovee töötlemisel kui mittelagustuvate kaltsiumoksalaatide moodustumisel ummistavad väljasadenenud soolad reaktoreid ja torusid ning rikuvad seeläbi veetötlusseadmeid [10].

Oksalaatide kahjulikku mõju on täheldatud ka inimeste tervisele. Oksalaatide rikka vee või toidu tarbimisel akumulatsioonid raskesti lahustuvad kaltsiumoksalaat soolad inimeste neerudesse ning moodustavad neerukivisid, mis omakorda kahjustavad neerude rakke ja põhjustavad neerupuudulikkust [12]. Lisaks sellele on leitud, et oksalaadid soodustavad rinnakahjustuste teket ja rinnavähki [13], mistõttu on oluline leida tõhus, kuid ökonoomne oksalaatiooni veepuhastusmeetod.

1.2 Süvaoksüdatsiooniprotsessid

Tavapärase biopuhastuse käigus vähendatakse reovees peamiselt vee üldorgaanika sisaldust ning toitaineid, kuid madala biolagundatavusega mikrosasteained sellega lagundada ei suudeta. Tehnoloogia kiire areng ning inimkonna teadlikkuse kasv mikrosasteainete levikust suunab üha enam inimesi otsima probleemile lahendust keemiliste vee ja reovee tötlusmeetoditest kuna saasteaine mineraliseerimisel välditakse toksilise ühendite sidumist teise jäätme vormi vabanemata probleemist terviklikult.

Üheks võimalikuks mikrosaasteainete efektiivseks lagundamise meetodiks on süvaoksüdatsiooniprotsessid, kus saasteaine lagundatakse genereeritud aktiivsete radikaalidega arvukate reaktsioonide tulemusel osaliselt või täielikult veeks, süsihappegaasiks ja teisteks anorgaanilisteks ühenditeks ning kui seda eesmärki ei suudeta täita, siis vähemalt vähem toksilisteks ja kõrgema biolagundatavusega produktideks kui nad olid enne veetöötlust [3].

Süvaoksüdatsiooniprotsessideks loetakse kõiki protsesse, mille käigus toodetakse tavatemperatuuril ja -rõhul suures koguses hüdroksüülradikaale (HO^\bullet) [14], mis on võimelised reageerima enamike orgaaniliste ühenditega [15]. Suure reaktsioonivõimega ning vähe selektiivsed HO^\bullet omavad kõrgemat oksüdatsioonipotentsiaali ($E^\circ = 2,80 \text{ V}$) kui teised oksüdeerijad nagu hapnik ($E^\circ = 1,23 \text{ V}$), kloor ($E^\circ = 1,36 \text{ V}$), permanganaat ($E^\circ = 1,68 \text{ V}$) jne [16,17]. Seetõttu on hüdroksüülradikaalidega võimalik lagundada saasteaineid väga kõrge efektiivsusega. Näiteks on AOP rakendamisega saavutatud häid lagundamise tulemusi halogeensete süsivesinike, aromaatsete ühendite, pestitsiidide, ravimite ja lõhkeainete lagundamisega [17–20], mille lõhustamine on olnud väheefektiivne süvapuhaustusele eelnenud klassikalistes reoveepuhastuse etappides (eeltöötlus ja bioloogilises oksüdatsioonis).

Suur osa AOP süsteemidest kasutab hüdroksüülradikaalide tootmiseks tugevaid oksüdante nagu osoon (O_3) ja vesinikperoksiid (H_2O_2), metall- või fotokatalüsaatoreid või erinevaid kiirgusi (ultraviolet, ultraheli, elektronkiirgus) [21]. Traditsiooniliste süvaoksüdatsiooniprotsesside nimekiri hüdroksüülradikaalide tekke allika järgi on toodud tabelis 1.

Tabel 1. AOP-de klassifikatsioon hüdroksüülradikaalide allika järgi [modifitseeritud] [22]

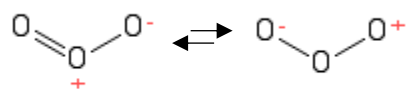
	Üldnimetus	Protsess
Süvaoksüdatsiooniprotsessid	Fotolüüs	UV-kiirgus
	O_3 põhised protsessid	O_3 O_3/UV $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
	H_2O_2 põhised protsessid	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (Fentoni protsess) $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ (Fentoni sarnane protsess) $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ (foto-Fentoni protsess)
	Heterogeenne fotokatalüüs	TiO_2/UV $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$
	Sonolüüs	Ultraheli 20kHz-2MHz
	Elektrokeemiline oksüdatsioon	Elekter, 2-20A

Sarnaselt teistele veepuhastusmeetoditele, ei ole ka süvaoksüdatsiooniprotsess eraldi universaalne lahendus kõigi mikrosaasteainete lagundamiseks [3]. Erinevad protsessid

vajavad erinevaid tingimusi ning mis sobib ühe aine lagundamiseks ei pruugi sobida teisele. Mõningate süvaoksüdatsioonide suurimaks puuduseks on vee desinfitseerimisvõime puudumine, kuna tekkivad hüdroksüülradikaalid ei suuda lõhkuda algloomade rakukesta [3]. Seetõttu tuleks veetöötlusele lisada täiendav puhastusetapp või kasutada mitmekülgseid süvaoksüdatsiooniprotsesse (nt O_3/H_2O_2 , foto-Fentoni süsteem jne), kus lisaks hüdroksüülradikaalile esineb ka osoon või UV-kiirgus [3].

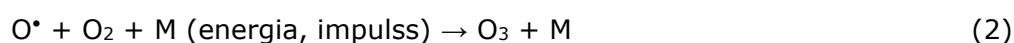
1.2.1 Osoon

Praktikas kõige rohkem kasutatust leidev järeltöötamise etapp klassikalisele bioloogilisele puhastusele on oksüdatsioon osooniga ehk osoneerimine. Osoon ehk trihapnik on väga reaktiivne ($E^\circ = 2,07 \text{ V}$), helesinise värvusega ning spetsiifilise lõhnaga gaas, mis võib reaktsioonides oma struktuuri tõttu käituda kui dipool, elektrofiil või nukleofiil (joonis 2) [20,23]. Antud eriliste omaduste tõttu on molekulaarne osoon võimeline lagundama nii teisi elektronide doonoreid kui ka aktseptoreid, leides veetöötluses laialdaselt rakendust nii desinfitseeriva ainenäna kui ka oksüdeerijana.



Joonis 2. Osooni resonantspiirstruktuur

Kõrge reaktiivsusega osoon on oma struktuuri tõttu väga ebastabiilne gaas. Näiteks UV-kiirguse toimel laguneb osoon molekulaarseks ja atomaarseks hapnikuks (O^\bullet) (võrrand 1). Reaktiivne vaba hapnik võib seejärel moodustada teise hapniku molekuliga uue osooni molekuli (võrrand 2) või võtta olemasolevalt osooni molekulilt hapniku aatomi ja moodustada seeläbi kaks stabiilset hapniku molekuli (võrrand 3). Osooni poolestusaeg on väga varieeruv ning sõltub lahuse pH-st, temperatuurist, orgaaniliste ja anorgaaniliste ainete kontsentratsioonist. Osoon on kõige stabiilsem madalal temperatuuril ja pH-l [24].



Sõltuvalt vesilahuse keskkonnast, võib osoon reageerida teiste ainetega kas otse (otsene osoneerimine) või kaudse ehk radikaalse reaktsioonina. Osooni otse reaktsioonid on tavaliselt domineerivad happelises keskkonnas ($pH < 4$), kuid need võivad olla tunduvad aeglasemad kui kaudsed reaktsioonid, kuna osoon on selektiivne oksüdeerija ja eelistab elektronide rikkaid orgaanilisi aineid [25]. Alates $pH > 9$, hakkavad domineerima kaudsed

reaktsioonid, kus O₃ molekul laguneb erinevate kõrvalreaktsioonide kaudu radikaalideks, millest põhiliselt lagundavad saasteainet moodustunud HO• (võrrandid 4-8) [20,26,27]. Süvaoksüdatsiooniprotsessi mõiste kohaselt kuulubki ainult kaudne osooni reaktsioon AOP-de hulka.



Veetöötles on osooni kasutatud edukalt tekstiili, kosmeetika-, toidu-, farmaatsia ning teiste tööstuste reovete puhastamiseks [28]. Osooni kasutamisel veetöölusel paraneb vee maitse ja lõhn ning väheneb vee mikrobioloogia ning toksiliste orgaaniliste ühendite sisaldus [23]. Osooniga on efektiivselt lagundatud mitmeid raskesti biolagunevaid ühendeid nagu etüleendiamiintetraäädikhapet, oksalaatioone ja radioaktiivseid jäätmed [29]. Samas on osooni genereerimine kallis ning lahustuvus vees väike, mistõttu saasteaine täielikuks mineraliseerimiseks ja protsessi tõhusamaks muutmiseks kasutatakse osooni kombineeritult vesinikperoksiidi, UV-kiirgusega jne [29].

1.2.2 Vesinikperoksiidi põhised süvaoksüdatsiooniprotsessid

1.2.2.1 Vesinikperoksiid

Vesinikperoksiid on värvusetu või nõrgalt sinaka värvusega vedelik [30], mis temperatuuri, kontsentratsiooni või pH tõustes laguneb kergesti veeks ja hapnikuks [31]. Vesinikperoksiid on lihtsaima ehitusega peroksiid, mis ei sisalda oma koostises metallioone, mistõttu liigitatakse vesinikperoksiid mitte-metalliliste anorgaaniliste ühendite gruppi [30]. Looduses tekib vesinikperoksiidi organismide elutegevuse käigus ning veekogudes UV-kiirguse toimel, puhastades seeläbi looduskeskkonda ning aidates peroksidaasi ensüümidel oma tööd teha [32].

Vesinikperoksiid on kergesti kättesaadav, suhteliselt ohutu kemikaal, mistõttu kasutatakse kemikaali laialdaselt mitmel otstarbel alates keemiatööstuses vaheühendina, pleegitusainena paberi- ja tekstiilitööstuses ning veetöötles reostuse likvideerimiseks [33]. Vesinikperoksiidi suureks eeliseks võrreldes teiste oksüdeerijatega on tema võimalus hoiustada oksüdeerijat kohapeal ning tema lõpmatu lahustuvus vees, mistõttu massiülekanne raskused võrreldes gaasidega puuduvad [17]. Samuti võimaldab vesinikperoksiidi kasutamine veetöötles vabaneda ebameeldivatest lõhnadest, värvist ja

saasteainetest, desifintseerides samal ajal ka töödeldavat vett ilma ohtlikke lisajääkaineid tekitamata.

Kuigi vesinikperoksiidil on kõrgem oksüdeerimispotentsiaal ($E^\circ = 1,78 \text{ V}$), kui klooril, klorodioksiidil ($E^\circ = 1,57 \text{ V}$) ja kaaliumpermanganaadil ($E^\circ = 1,68 \text{ V}$), siis ilma aktiveerimata H_2O_2 oma selektiivsuse tõttu paljude saasteainetega otse ei reageeri [17,22,32]. Selektiivsuse ja saasteaine lagunemiseefektiivsuse suurendamiseks kombineeritakse vesinikperoksiidi osooni, UV-kiirguse või katalüsaatoriga (nt raud), mille toimetel tekivad reaktiivsed hüdroksüülradikaalid, mis on positiivselt laetud aukude ($\text{H}^+(\text{TiO}_2)$) ja fluori (F_2) järel kõige suuremat oksüdatsioonipotentsiaali omavad osakesed [17,25]. Tekkinud HO^\bullet reageerivad orgaaniliste ühenditega peamiselt kas vesiniku abstraktsioonil (võrrand 9), elektrofiilsel liitumisel (võrrand 10) või elektroni ülekandumisel (võrrand 11) [17].



kus RH on oksüdeeritav substraat, R^\bullet on orgaaniline radikaal, Ph aromaadne ühend ja X halogeen.

Vesiniku abstraktsioonireaktsioon (võrrand 9) toimub kõige sagedamini alkoholide ning küllastunud alifaatsete ühenditega. Elektrofiilne liitumine (võrrand 10) peamiselt küllastumata aromaatsete süsivesinikega ning elektroni ülekande (võrrand 11) ühenditega, millel esimesed kaks reaktsioonimehhanismi on sterilise efekti või halogeenide ümberpaigutamise tõttu takistatud [17,25].

Hüdroksüülradikaalide mitteselektiivsusel on ka omad miinused. Samamoodi nagu HO^\bullet võib kokkupõrkel teise ühendiga moodustada uusi suure oksüdatsioonivõimega ühendeid ning seeläbi saasteaine mineralisatsiooni efektiivsemaks muuta, võib HO^\bullet -i ahelreaktsioon pidurduda inhibiitorite esinemise tõttu. Näiteks inhibeerivad orgaanilise aine lagundamist hüdroksüülradikaalide kõrvalreaktsioonid humiinhappe, vesinikkarbonaat- ja karbonaatiooniga, mille tulemusel moodustuvad väiksema reaktsioonivõimega ühendid ning hüdroksüülradikaalide regenererimise tsükkel katkeb [23].

1.2.2.2 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ süsteem – Peroxone

Osooni ja vesinikperoksiidi kombineerimisega ehk Peroxone potsessiga on võimalik aktiveerida mõlemaid oksüdeerijaid ning seeläbi saavutada paremaid puhastusefektiivsusi kui kummagi meetodiga eraldi [34]. Näiteks saavutatakse optimaalse $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$

moolsuhtega Peroxone'i süsteemis paremaid tulemusi osooni suhtes vastupidavate orgaaniliste fosfaatide lagundamisel kui ainult osooniga reovett töödeldes. Samas liiga suure H₂O₂ doosi korral lagunemise efektiivsused vähenevad [35], mis tähendab, et optimaalse oksüdeerija koguse määramine veetöötusel on protsessi edukaks toimimiseks võtmetähtsusega.

Klassikalises Peroxone'i protsessis lisatakse puhastatavale veele kõigepealt vesinikperoksiidi [36], mille lahustumisel vees tekib vesinikperoksiidi konjugeeritud alus (hüdoperoksiidioon (HO₂⁻)) (võrrand 12) [34]. Seejärel juhitakse lahusesse genereeritud osooni, mille lahustumisel toimub elektroni ülekande konjugeeritud aluselt lahustunud O₃-le (võrrand 13). Osoon laguneb ja tekivad tugevad oksüdeerivad radikaalid [34,37,38].



Oksüdeerivate radikaalide koguse ja osooni massiülekande suurendamiseks on oluline kiirendada osooni lagunemise kiirust ning seeläbi suurendada saasteaine mineralisatsiooni efektiivsust [26]. Lagunemise kiirust on võimalik tõsta oksüdeeriva reagenti lisamisega või radiatsiooniga, millest kasutatavaimad on vastavalt vesinikperoksiid ja UV-kiirgus. Peroxone protsessi kasuks võrreldes O₃/UV süsteemiga on tema hind [38] ning fakt, et H₂O₂ lahustub vesikeskkonnas hästi, mistõttu protsessi on lihtne rakendada [26].

1.2.2.3 H₂O₂/UV süsteem

Kõige lihtsam otsene meetod hüdrosüülradikaalide tootmiseks on vesinikperoksiidi fotolüüs UV-kiirguse toimel [17,37]. Fotolüüsi tulemusel toimub peroksiidi sideme homolüütiline lõustumine ning ühest vesinikperoksiidi molekulist moodustuvad kaks hüdrosüülradikaali (võrrand 14) [37].



Lisaks HO[•] genereerimisele, toimub protsessis ka otsene fotolüüs, millega võib kaasneda sarnaselt keemilisele oksüdeerimisele saasteaine täiendav lagunemine. Samas võib otsese fotolüüsi toime väheneda, kui lahuses esinevad UV-kiirguse suhtes optiliselt aktiivsed ühendid, mis absorbeerivad valguskvante ning takistavad niiviisi efektiivset vesinikperoksiidi lagunemist [17]. Samuti pärsib valguskvandi neeldumist vesinikperoksiidi ühendi madal molaarne absorptsioonikoefitsient, mis lainepikkusel 254 nm on ε = 19,6 l/(M cm) ning seetõttu läheb suures koguses hüdrosüülradikaalide moodustamiseks vaja suuremat kogust vesinikperoksiidi [37,38].

Varasemalt on vesinikperoksiidi doosi mõju oksaalhappe lagundamise efektiivsusele H₂O₂/UV protsessis uurinud Lee et. [39], kus katsete käigus hinnati vesinikperoksiidi kontsentratsiooni mõju oksalaadi lagunemisastmele. Uurimistöö käigus varieeriti vesinikperoksiidi algkontsentratsiooni (0 kuni 1 M) ning tulemustest järeldati, et kõige efektiivsemad lagunemise tulemused ilmsesid 0,1 M vesinikperoksiidiga lahustes, mis on pisut suurem kui 0,08 M oksaalhappe stöhhiomeetriline vajadus [39].

1.2.2.4 O₃/H₂O₂/UV süsteem – Ultrox

Kombineerides omavahel O₃/UV ja H₂O₂/UV protsessid, saadakse O₃/H₂O₂/UV süsteem ehk Ultrox, kus leiab aset saasteaine otsene fotolüüs, osoonimine, O₃ ja H₂O₂-fotolüüs ning Peroxone [22]. Võrreldes üksikute süsteemidega, toimub Ultrox süsteemis osooni kiirem lagunemine ning suuremates kogustes HO• genereerimine, kuid sellegipoolest pole antud protsess oma kalli maksumuse tõttu suurt kasutust leidnud [22,38]. Ultroxi kasutatakse peamiselt tugevalt saastunud, raskesti lagunevate orgaaniliste ühendite lagundamiseks nagu antibiootikumid, polüaromaatsed süsivesinikud ja halogeenorgaanilised ühendid [22,38].

1.2.2.5 Fe²⁺/H₂O₂ süsteem – Fentoni protsess

Kasutades vesinikperoksiidi katalüütiliseks lagundamiseks raua soola, saadakse klassikaline Fentoni protsess (reaktsioonid 15-18), millel on tugevad oksüdeerivad omadused happelises keskkonnas [22,40]. Protsessi käigus genereeritakse HO• erinevate kompleks reaktsioonide kaudu, kus kahevalente raud (Fe²⁺) katalüüsib vesinikperoksiidi lagunemist. Reaktsioonide käigus Fe²⁺ oksüdeeritakse ning regenereeritakse tagasi kolmevalentsest rauast (Fe³⁺). Fentoni protsessi on võimalik kirjeldada järgmiste põhireaktsioonide kaudu (reaktsioonid 15-18):



Fentoni reaktiiv on tugev oksüdeerija, mille toimetel on efektiivselt lagundatud erinevaid toksilisi ühendeid reovetes [41]. Näiteks on Fentoni meetodiga suudetud lõhustada värvaineid, kloororgaanilisi ühendeid ja nitrofenooli [42]. Antud protsessi eeliseks võib pidada katalüsaatori homogeenset iseloomu, mille tõttu aktiivsete ühendite massiülekanne piirangud puuduvad [40].

Meetodi puuduseks on aga protsessis tekkinud rauasade, mis vajab utiliseerimist. Samuti tuleb lahuse pH hoida madalana, kuna alates $\text{pH} > 4$ hakkab raud sadenema lahusest hüdrosiidi ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) kujul välja, vähendades seeläbi kahevalentse raua regenereerimist [19]. Veetöötuses maksimaalse efektiivsuse saamiseks tuleb lahuse pH oksüdeerimise ajaks viia vahemikku 2-4 [43], mis omakorda piirab meetodi rakendamist või vajab täiendavat pH reguleerimist. Ühtlasi ei suuda Fentoni reaktiiv mineraliseeruda ka mõningaid raskesti lagunevaid ühendeid nagu metüleenkloriid, oksaalhape, atsetoon, n-parafiinid, maleiinhape jt [44].

1.3 Elektrilahendus

Käesolev tehnoloogiaajastu on teinud tehnika paremini kättesaadavaks ning loonud võimaluse uutele veepuhastustehnoloogiatele nagu elektrilahendused, kus tekitatud plasma toimel on võimalik efektiivselt, odavalt ja keskkonnasõbralikult orgaanilisi aineid lagundada ja vett desinfitseerida [45].

Vee desinfitseerimiseks ja puhastamiseks on rohkem kui 150 aastat kasutatud edukalt osoneerimist, kus osooni genereerimiseks kasutatakse peamiselt Siemensi poolt leiutatud atmosfääri rõhul töötavat dielektrik-barjäärlahendust (DBD) [45–47]. Antud süsteemis genereeritakse osooni suhteliselt kõrge eluea tõttu (eluiga ligikaudu kuni 60 min) O_3 molekulid *ex situ* DBD reaktoris ning alles seejärel juhitakse puhastatavasse lahusesse. Teisi reaktoris tekkinud reaktiivseid ühendeid (O^\bullet , HO^\bullet , HO_2^\bullet , O_3^\bullet , N_2^\bullet , e^- , O_2^- , O^- ja O_2^+) nende lühikese eluea tõttu lahusesse transportida ei ole võimalik [45].

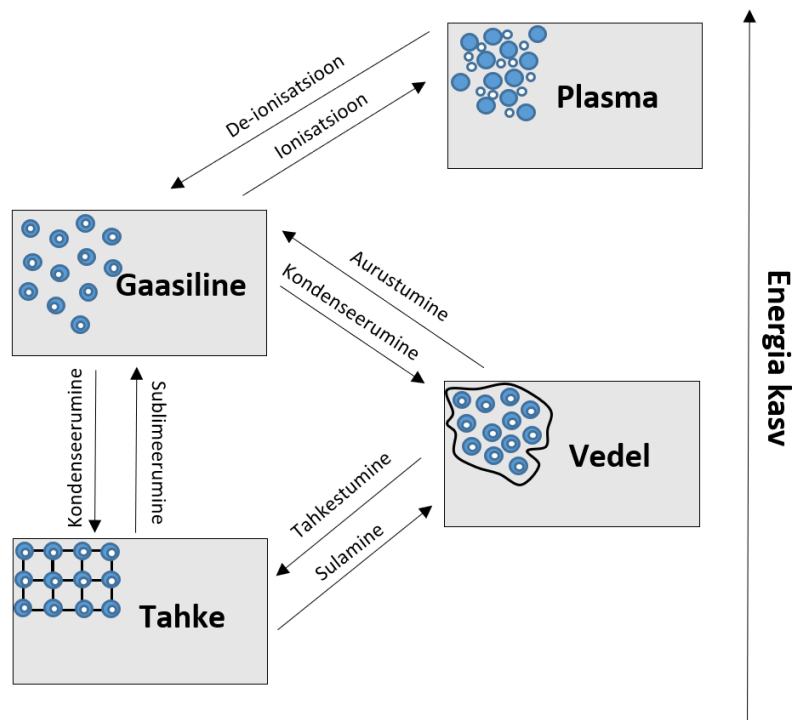
Tarvitamata oksüdeerijate vältimiseks ja energia otstarbekamaks kasutamiseks on laialdasemalt uurima hakatud elektrilahendusi, kus plasma tekitatakse *in situ* lahuse sees või selle lähedal. Põhilised meetodid reaktiivsete ühendite tekitamiseks otse saasteaine lagunemise toimumise kohas on impulss-koroona elektrilahendus (PCD), kontakt huulahendus ja kontakt DBD [45].

1.3.1 Plasma

Plasma on kõige enam levinud materiovorm universumis [45], mis moodustab tähtede, päikese ning nende vahelise ruumi näol rohkem kui 99% kogu päikesesüsteemi massist [48]. Füüsikalises tähenduses nimetatakse plasmaks aine neljandat agregaatolekut, kus osa gaasi osakestest on ioniseeritud [49].

Faasisiirde skeemi järgi (joonis 3) tähendaks plasma kõige kõrgema energiaga aineolekut, kus kõige madalama energiaga tahkist (esimene agregaatolek) kuumutama hakates kaotab aine oma struktuuri ning moodustab sulades vedeliku (teine agregaatolek). Andes molekulidele energiat juurde, vedelik aurustub ning moodustub gaas (kolmas

agregaatolek). Gaasi osakeste ionisatsioonienergiast suurema energia lisandudes hakkavad elektronid eemalduda aatomitest ning molekulidest, mis annab omakorda ionidele rohkem vaba liikumist [45]. Rakendatud energia allika (nt soojusenergia, tugev elektromagnetväli) tõttu elektronide liikumine märgatavalt kiireneb, põhjustades uute ionide ja elektronide teket läbi omavaheliste kokkupõrgete. Lõpuks kokkupõrgete tulemusel genereeritakse suur kogus mõlemaid osakesi, mis muudavad gaasi elektrilisi omadusi ning tekitavad niiviisi plasma (neljas agregaatolek) [45].



Joonis 3. Aine agregaatolekud, faasisiirde skeem [modifitseeritud][45]

Termilise tasakaalu alusel on võimalik jaotada plasmasid termilisteks (TP) ja mitte-termilisteks plasmadeks (NTP) [45]. Esimesel juhul on tegemist plasma tüübiga, kus nii elektronid, ioonid kui ka rasked neutraalsed ühendid on termilises tasakaalus ehk samal temperatuuril. Tüüpilisteks TP näideteks on kaarlahendus ja induktiivselt sidestatud plasma, kus mõlemas protsessis on väga kõrged temperatuurid (ca 10000 K) [45]. Antud destruktivsete omaduste ning kõrge energiakulu tõttu nende meetodite rakendamine aga veepuhastuses otstarbekas ei ole.

Veetöötlemisel on kasutust leidnud pigem NTP, kus energiat kasutatakse eelkõige elektronide ergastamiseks ning seetõttu omavad nad kordades kõrgemat temperatuuri kui gaasifaasis leiduvad ioonid ja rasked neutraalsed ühendid ning ümbritsev keskkond [45]. Samuti on ergastamise käigus tekkinud kõrge energia (1-10 eV) ja temperatuuriga elektronide ($10^4 - 10^5$ K) abil võimalik läbi viia kõrget aktivatsioonienergiaga vajavaid reaktsioone, lõhkuda keemilisi sidemeid ning moodustada vabasisid radikaale ja ioone [25].

Võrreldes termilise plasmaga toimuvad NTP reaktsioonid ilma lahuse destruktiivse hävitamiseta ning reaktori seintele termilist stressi tekitamata [50]. Väiksema energiakuluga NTP ei vaja ka gaas jahutamist ning reaktoris ei toimu sünteesitud (nt osoon) gaasi termilist dissotsiatsiooni. Kõigi nende kasulike omaduste tõttu on NTP tüüpi reaktorid leidnud kasutust näiteks keskkonnatehnoloogias, biomeditsiinis ja analüütilises keemias, kus oluline võibolla meetodi madal temperatuur, energiakulu, rõhk või mõni muu NTP eriline omadus [45].

1.3.2 Mitte-termiline elektrilahendus

Mitte-termiline elektrilahendus on oma mitmekesisuse poolest väga keeruline puhastusmeetod. Elektrienergia rakendamisel tekkinud plasma abil moodustuvad ergastatud elektroni kokkupõrkel erinevad radikaalid (põhiliselt HO[•]), osoon, vesinikperoksiid, kui ka UV-kiirgus, mis võivad kokkupuutel saasteainega põhjustada viimase lagundamist. Radikaalide teket kõrge energiaga elektroni kokkupõrkel veega iseloomustavad järgmised võrrandid (19 – 20) [51]:



Hapniku esinemisel gaasifaasis leiavad aset osooni reaktsioonid läbi kaheastmelise etapi. Esmalt toimub kõrge energiaga elektroni kokkupõrkel hapniku molekuli ergastamine (võrrand 21) ning seejärel kolme ühendiga reaktsioon (võrrand 22). Viimases reaktsioonis võib-olla kolmas molekul (M) O₂, O₃, või N₂ (võrrand 22) [51].



Vesinikperoksiid võib elektrilahenduses moodustuda reaktsiooni 23 tulemusel, mis plasma elektronide, vesiniku radikaalidega ning osooniga reageerides moodustab omakorda tugeva oksüdatsioonipotentsiaaliga hüdroksüülradikaale (võrrandid 24-26) [51].



Keemilisele veetöötlusele lisaks leiab plasmas aset ka füüsikaline veepuhastus, kuna plasma moodustumise tulemusel on UV-kiirgus vältimatu [51]. UV emissiooni toimel võib

toimuda lahuse desinfitseerimine ning alguse võivad saada keemilised reaktsioonid nagu saasteaine otsene fotolüüs ja vesinikperoksiidi dissotsiatsioon hüdroksüülradikaalideks (võrrand 14).

1.3.3 Elektrilahenduste klassifikatsioon ja omadused

Elektrilahenduse rakendamisel veetöötuseks tuleb arvestada mitmeid parameetreid, mis otseselt või kaudselt mõjutavad saasteaine lagundamise efektiivsust. Sõltuvalt reaktori tüübist, võidakse plasmat tekitada gaasifaasis koos veeauruga või ilma ning otse vedelikus. Radikaalide lühikese eluea tõttu sõltuvad radikaalide reaktsioonid vesilahuseliste saasteainega otseselt plasma-vedelik kontaktpinnast. Üldiselt tähendab suurem plasma-vee kontaktpind paremat saasteaine lagunemise efektiivsust, kuid alati see nii ei pruugi olla [52,53].

Kontaktpinda on võimalik suurendada elektroodide optimaalse paigutusega, genereerides plasma mullides, vee pihustamisega elektroodile, aerosooli tekitamisega reaktoris või lastes lahusel voolata mööda reaktori seinu õhukese kihina [54]. Näiteks, elektrohüdraulilise elektrilahendusega reaktorid on oma suure plasma ja vee kontaktpinna suhte tõttu ühed enim uuritud elektrilahendused, kus elektrienergia mõjul tekitakse plasma otse puhastatavasse lahusesse. Seejuures toimub reovee lagundamine kahe elektroodi vahelise plasma kanali või mullide kavitatsiooni tõttu. Tehnoloogia puuduseks on aga meetodi tunduvalt keerulisem rakendamine ning plasma genereerimiseks läheb vaja rohkem energiat kui näiteks gaasifaasilise pihustus elektrilahendusega, mistõttu meetodi energiaefektiivsus on väiksem [50,55].

Lisaks kontaktpinna suurusele on kõrgema puhastusefektiivsuse saavutamisel oluline gaasifaasi koostis. Reaktori gaasifaasi koostis mõjutab laengu ülekandemehhanismi, elektronide tihedust, temperatuuri, plasma homogeensust ja intensiivsust ning moodustunud reaktiivseid ühendeid [56]. Näiteks võrreldes õhuga, tekib tehnilise hapnikuga varustatud reaktorites rohkem osooni molekule, mistõttu suureneb ka orgaaniliste ühendite lagunemise efektiivsus [53]. Vastupidise efekti loob aga lämmastik, mille oksüdeerimise tagajärjel tekivad lämmastikuühendid, mis langetavad lahuse pH-d ning vähendavad plasma genereeritud aktiivsete ühendite osakaalu süsteemis [2]. Vaatamata sellele kasutatakse veetöötuses siiski peamiselt õhku, mis on kõigile kättesaadav ning mille hind võrreldes teiste võimalike gaasidega on tühine.

Reaktori ehituse suure mitmekesisuse ja vee puhastuse efektiivsust mõjutavate parameetrite rohkuse tõttu leidub hulgaliselt ka erinevaid elektrilahenduste klassifikatsioone [55,57]. Üks levinumaid elektrilahenduste jaotus põhineb plasma-vee kontaktpinnal, mis on välja toodud tabelis 2 [56].

Tabel 2. Elektrilahenduste jaotus plasma-vee kontaktpinna alusel [modifitseeritud] [56]

Reaktori tüüp:	Kirjeldus:
Elektrohüdrauliline elektrilahendus (<i>Electrohydraulic discharge</i>)	Plasma tekitab otse veemahutis.
Mullilahendus (<i>Bubble discharge</i>)	Plasma tekib otse veemahutis koos juurde lisatavate mullidega.
Gaasifaasiline elektrilahendus (<i>Gas-phase discharge</i>)	Plasma tekib gaasifaasis veemahuti või lahuse kile kohal.
Pihustuslahendus (<i>Spray Discharge</i>)	Plasma tekib gaasifaasis, millesse pihustatakse lahus kas veetilkade või udu kujul.
Hübriidlahendus (<i>Hybrid Discharge</i>)	Kõikide eelnevate meetodite kombinatsioon.
Kauglahendusreaktor (<i>Remote Discharge Reactor</i>)	Veepuhastus ilma otsese kontaktita.

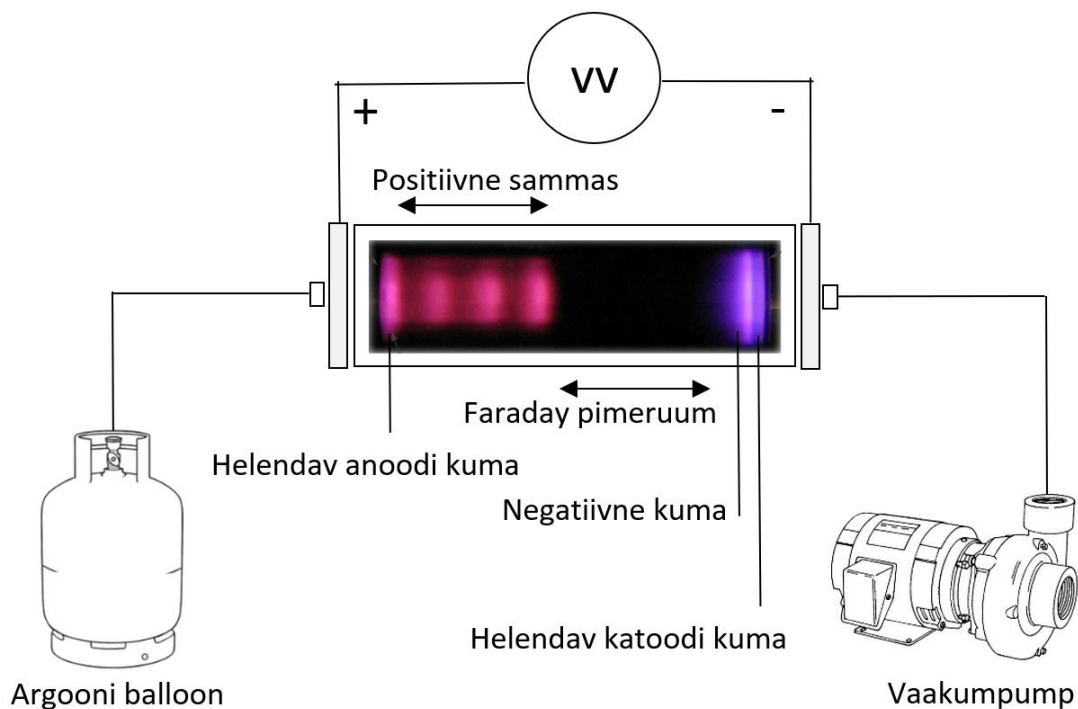
Teine populaarne jaotus põhineb elektrilahenduse režiimil, mille tulemusel saadakse neli elektrilahenduse tüüpi: koroona ja voog elektrilahendus, huumlahendus, dielektrik-barjäärilahendus ning kaarlahendus. Neid võib rakendada nii reostunud gaasi kui ka vedeliku töötlemiseks [56] ning mille erisused on järgnevates alapeatükkides pikemalt välja toodud.

1.3.4 Kõige kasutatavamad elektrilahendused

1.3.4.1 Huumlahendus (*Glow discharge*)

Huumlahendus on üks tuntumaid NTP elektrilahendusi, kus sõna huum viitab tekitatud plasma omadusele tekitada kuma [25]. Genereeritud plasma tekitatakse voolu juhtimisel läbi madalal rõhul oleva gaasi, mille tulemusel gaas ioniseerub ning emiteerib valgust. Klassikaliseks külma plasmaga hõõglahenduse näiteks võib tuua neonvalgust, luminofoorlampe ning plasmateleviisoreid. Huumlahenduse skemaatiline joonis on toodud joonisel 4.

Veetöötluses kasutatakse peamiselt aga kontakt huumlahendust. Antud elektrilahenduses rakendatakse veepinna kohal olevale peenikesele traat anodelektroodile pidevat alalispinget samal ajal kui poorse klaasiga kaetud (anoodist isoleeritud) katood on asetatud lahusesse. Protsessi tulemusel moodustub anoodi ümber plasma kus genereeritud laetud osakesed kiirenevad järsu potentsiaaligradiendi tõttu ning sisenevad lahusesse omades energiad kuni 100 eV [6]. Plasma moodustumisel kuumenenud elektronidele, anioonide ja neutraalsete ühendite tõttu kutsutakse kontakt huumlahendus ka TP-ks [6].



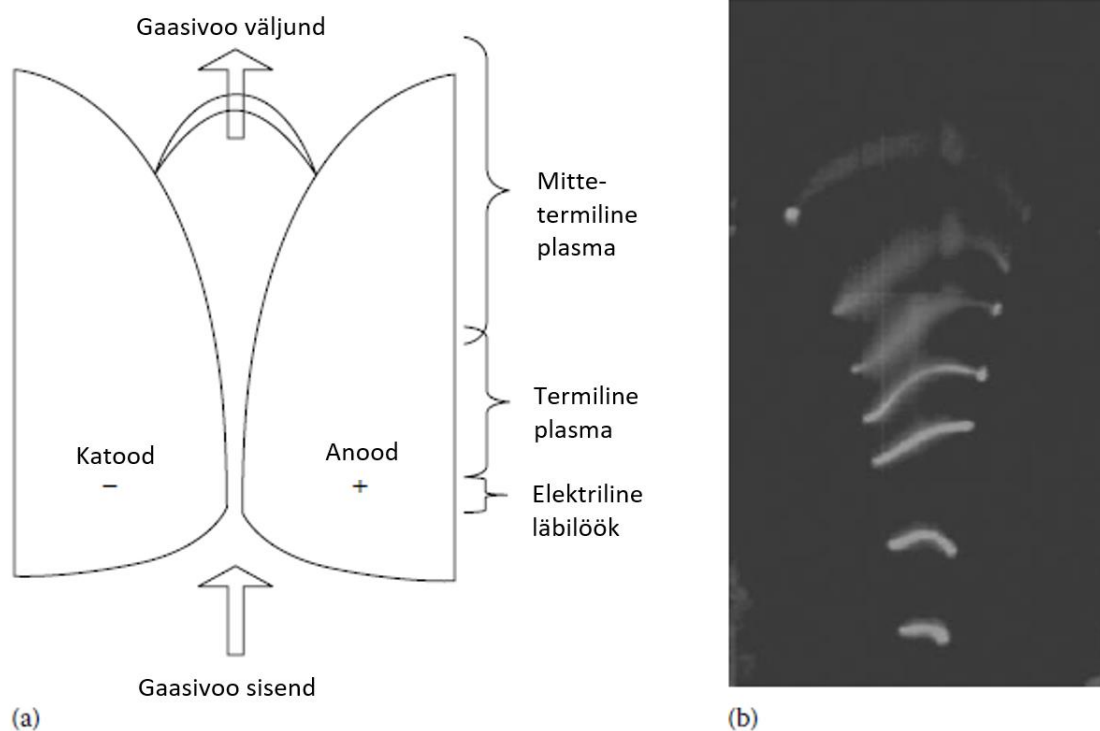
Joonis 4. Huumlahenduse skemaatiline joonis [modifitseeritud] [58]

Veepuhastuses on kontakt huumlahendusega lagundatud edukalt toksilisi aroomaatseid ühendeid, kloororgaanilisi aineid, bromoformi, värvaineid, Cr^{6+} lahuseid jne [59]. Huumlahenduse peamine eelis võrreldes koroona impulss elektrilahendusega on võimalus puhastada suure soolasisaldusega lahuseid, sest elektrolüüdi lahus ise käitub huumlahenduses kui katood [53]. Koroona elektrilahendustes tekivad aga suure elektrijuhtivustega lahuse töötlemisel sädemed, mille tulemusel süsteem ülepinge tõttu läbi põleb.

1.3.4.2 Triivlahendus (*Gliding arc*)

Triivlahendusel on nii termilise kui ka mitte-termilise plasma omadused, olles ühteaegu nii kõrge elektronide sisalduse, voolu ja võimsusega (TP), kuid samas omades madalat gaasi temperatuuri (NTP) [45]. Triivlahenduse plasma moodustakse tavaliselt gaasivoolus kahe koondvalt paigutatud elektroodide vahel, nagu on illustreeritud joonisel 5.

Triivlahenduses toimub elektriläbilöök kohas, kus elektriväli on maksimaalne ehk piirkonnas, kus kaardunud elektroodid on üksteisele kõige lähemal (mõni millimeeter). Antud piirkonnas moodustub kuum gaasiline plasma, mis gaasivoo mõjul ülespoole liigub ning kus elektroodide vahelise kauguse kasvamise tõttu soojuskaod suurenevad. Soojusenergia ülekandumisel ümbritsevasse keskkonda gaasi ionisatsioon väheneb ning kuum gaasiline plasma muutub mitte-termiliseks plasmaks. Kogu protsess läbilöögi tekkest kuni lõppemiseni leiab aset 10 ms jooksul [45].



Joonis 5. Plasma teke triivlahenduse reaktoris: (a) skemaatiline joonis, (b) pilt genereeritud plasmast. [modifitseeritud] [45]

Kahe erineva termilise tasakaaluga plasma ning läbilöögi lühikese kestvuse tõttu on triivlahendus üks enim kasutatud meetod selektiivsete reaktsioonide läbiviimiseks. Esmases TP tsoonis toimub molekulide kiire dissotseerumine ning järgnevas NTP külma gaasi piirkonnas osakeste kiire kombineerumine. Protsessi tulemusena saadakse uued reaktsiooniproduktid, mida on võimalik sünteesida suurtes koguses ja väikese ajakuluga, sest süsteemi juhitud gaas omab suurt voolukiirust [45].

Veetöötles on triivlahendusega edukalt hävitatud baktereid [60], fenoole [53], kloororgaanilisi ühendeid [61] ja palju teisi aineid [62,63]. Erinevalt impulss koroonalahendusest võimaldab triivlahendus ka oma erilise plasma hääbumise mehhanismiga kasutada võimsamat elektrienergiat ning saavutada selle juures suurem kogus lühikese elueaga aktiivseid radikaale, mis omakorda võimaldab saada sõltuvalt ainest paremaid lagunemiseefektiivsusi [53].

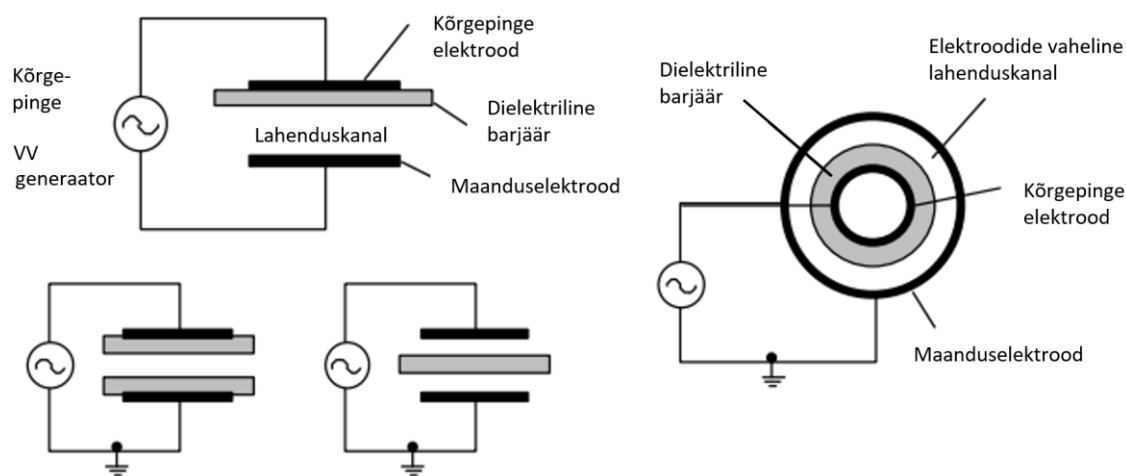
1.3.4.3 Dielektrik-barjäärilahendus

Dielektrik-barjäärilahendus ehk teisi sõnu ka barjäärilahendus või vaikne elektrilahendus on standartsete tingimuste (temperatuur ja rõhk) kasutamise võimaluse tõttu üks enim kasutatud elektrilahendusi maailmas [64]. DBD koosneb kahest metall elektroodist (kõrgepinge- ja maanduselektrood) ja nende vahelisest lahenduskanalist, mis atmosfääri rõhul on alla 1 cm. Taolises elektrilahenduses on vähemalt üks elektrood kaetud

dielektrikuga, et vältida termilise plasma (nt säde- ja kaarlahenduse) teket ning aidata moodustunud elektrilahendusel jaotuda üle kogu elektroodi pinna [64].

Samuti kasutatakse termilise plasma vältimiseks DBD reaktorites ainult impulseerivat või vahelduvat pinget (VV) kuna alalisvoolu korral kuhjuksid laengud dielektriku pinnale ning tekiks ülepinge [65]. Impulss DBD korral välditakse rasketele osakestele energia juurde andmist lühikese läbilöögi pikkusega, mis kestab vaid mõnikümmend nanosekundit ning mille jooksul gaasi temperatuur oluliselt ei tõuse. Samas aktiivsete radikaalide genereerimiseks jaoks on impulsi aeg piisav [64].

Sõltuvalt elektrilahenduse kasutusalaist võivad DBD konfiguratsioonid olla planaarsed või silindrilised (joonis 6). Planaarset ehitust kasutatakse näiteks polümeersete pindade töötlemiseks, märguvuse, puhtuse või mõne muu polümeeri omaduse modifitseerimiseks. Samuti kasutatakse tasapinnalisi DBD-sid võimsate laserite tekitamiseks meditsiinis ja veetöötluses [64]. Silindrilised konfiguratsioonid on enamlevinud osonaatorites, kus 20-50 mm diameetriga, 1-3 m pikkuste roostevabast terasest torude sisse on asetatud klaasist tuub, millele on omakorda sadestatud õhuke alumiiniumi kiht [64].



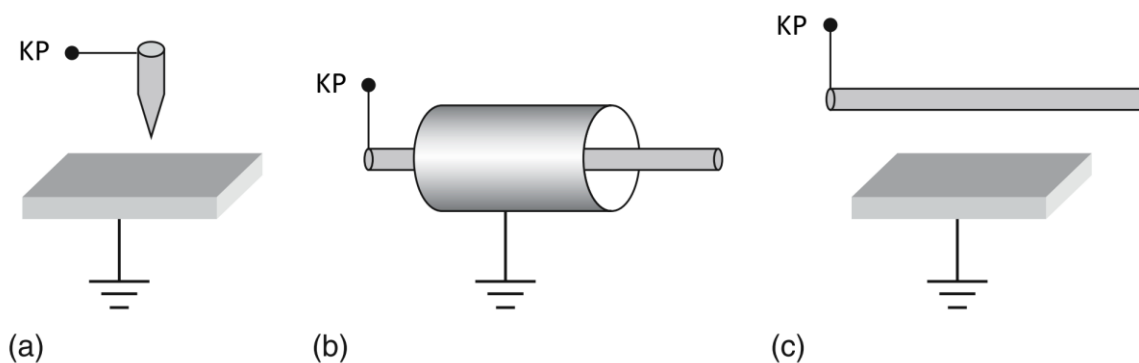
Joonis 6. Levinud DBD elektroodide konfiguratsioonid [modifitseeritud] [64]

Veepuhastuses on DBD näidanud häid tulemusi süsivesinikest õlide, fenoolide, sünteetiliste pindaktiivsete ainete ning värvainete lagundamisel [66]. Meetodi miinuseks on aga tema kõrgem hind võrreldes PCD-ga, sest sarnaselt DBD-le suudab PCD oksüdeerida mitmesuguseid toksilisi orgaanilisi ühendeid, desinfitseerida vett ning olla samaaegselt kuluefektiivne ja lihtne meetod [67].

1.3.4.4 Gaasifaasiline koroona impulss-elektrilahendus

Koroonaks kutsutakse nõrgalt helendavat elektrilahendust, mis tekib teravate tippude, kumeruste või traatide ümbruses, kus tekitatud elektrivälja on piisavalt suur plasma moodustumiseks [25]. Liikudes kumerusest kaugemale, elektrivälja tugevus väheneb, mistõttu saasteainete ionisatsioon ja emissioon leiavad aset ainult traadi ümbruses [45]. Laengu ühelt elektrodilt teisele ülekandumise puudumise tõttu kutsutakse koroona elektrilahendust ka osaliseks lahenduseks [50].

Kõige kasutatavamad PCD elektrodide konfiguratsioonid on esitatud joonisel 7. Teravik-plaat plasmalahendust (a) kasutatakse enim laboratoorsetes tingimustes, kus punktallikana eksisteeriva plasmaga on võimalik aineid ioniseerida vaid väga kindlates piirkondades. Taolise konstruktsiooniga elektrilahendus ei täida aga kogu gaasi ruumala, mistõttu tööstuses eelistatakse traat-silinder (b) ja traat-plaat (c) konfiguratsiooni, mille puhul on võimalik tekitada ka homogeensem plasma [25].



Joonis 7. Koroona elektrilahenduste võimalikud elektrodide konfiguratsioonid: (a) teravik-plaat, (b) traat-silinder, (c) traat-plaat. KP – kõrgepinge [modifitseeritud] [25]

Sõltuvalt toiteallikast jaotatakse koroona elektrilahendused pidevateks ja impulseeritud elektrilahendusteks [50]. Avaldades elektrodidele pinget väga lühikeste impulssidega (nanosekund) on võimalik kasutada suuremaid pingeid ja võimsusi kui pidevas koroona elektrilahenduses. Kõrgemate voolude korral omab PCD suuremat elektrivälja tugevust ja elektronide temperatuuri, mistõttu kasvab ka ioniseerimise ja disosseerumise määr ilma gaasikeskkonna oluliselt soojendamata [50,53]. Keskkonnaalasel rakenduses eelistataksegi seetõttu just impulss koroona elektrilahendust, kus väiksema energiakuluga saavutatakse sama või parem saasteaine lagunemine [50,53].

Varasemalt on koroona elektrilahenduse toimel genereeritud plasmad nii otse vedelikus, gaasifaasis kui ka gaasi-vedeliku piirpinnal [52,54,55,68]. Otse vedelikus tekitatud plasma puhul läheb vaja märgatavalt kõrgemaid energiasid kui gaasifaasis tekitatud plasmal ning vedeliku kohal genereeritud plasmal. Samas vedeliku kohal on plasma-lahuse kontaktpind

väike, mistõttu kõige energiaefektiivsemaid tulemusi on saavutatud gaas-vedelik piirpinnal rakendatud elektrilahendus süsteemiga. Viimase variandi korral on parimaid tulemusi saadud gaasifaasiline PCD reaktoriga, kus parema kontaktpinna saamiseks pihustatakse töödeldav lahus otse kõrgepinge elektroodidele [52,69]. Kokkuvõtliku ülevaate gaasifaasilise PCD-ga läbiviidud veetööstlustest annab tabel 3.

Tabel 3. Erinevate ühendite lagundamine gaasifaasilise PCD-ga vesilahustes.

Lagundatav ühend	Ühendi algkontsentratsioon, mg/l	Märkused	Viide
Humiinained	3	Humiinaine lagundamisel PCD süsteemis voolukiirusel 15 l/min, sagedusel 200 impulssi sekunds (pps) ja pH 8 juures saadi lagundamise energiaefektiivsuseks 35 g/kWh ning sageduse tõstmisel 840 pps-ni saadi energiaefektiivsuseks 17 g/kWh. Humiinaine algkontsentratsioonil 5 mg/l saavutati traditsioonilise osoonimisega energiaefektiivsuseks ainult 3 g/kWh.	[7]
Paratsetamool	100	Paratsetamool vesilahuse töötlemisel 20 minutit hapniku keskkonnas (gaasifaasiks hapnik), sagedusel 840 pps, voolukiirusel 15 l/min ning alg pH 6 väärtusel saavutati paratsetamooli täielik lagunemine ning ligikaudu 22% üldorgaanilise süsiniku (TOC) eemaldamine. Samadel tingimustel, peale 30 minutilist töötlemist saavutati TOC eemaldamiseks 27%. Öhu keskkonnas samadel tingimustel saasteaine täielikku lagunemist ei saavutatud, andes 30 minutilise töötamise järel paratsetamooli eemaldamise määraks ligikaudu 67% ning mineraliseerimise määraks 11%.	[8]
Lahustunud õlifraktsioonid	2-7	Õlifraktsioonide lahuse aereerimisega PCD reaktoris voolukiirusel 12 l/min vähendati 42 minutiga reoaine sisaldust lahuses 30 – 50%. Sarnastel tingimustel PCD töötlemisega sagedustel 200 ja 900 pps saavutati õlifraktsiooni lõppsisalduseks ligikaudu 0,1 mg/l (200 pps) ja 0,03 mg/l (900 pps). Lähtudes 50% saasteaine lagundamisest, saadi energiaefektiivsusteks vastavalt 12,5 g/kWh (200 pps) ja 1,8 g/kWh (880 pps). Traditsioonilise osoneerimisega saavutati energiaefektiivsuseks 4 g/kWh.	[70]
Oksalaat	100	Alg pH 3 juures, oksalaadi lagundamisel PCD süsteemis anioonsete pindaktiivsete ainete juuresolekul (naatriumdodetsüülsulfaat (SDS) ja (tertbutanool (TBA)) saadi kehvemaid eemaldamise tulemusi kui ainult PCD süsteemis. SDS ja TBA 500 mg/l sisalduse juures saadi OXA (200 pps) energiaefektiivsusteks vastavalt 3,9 g/kWh ja 7,5 g/kWh ning ainult PCD-ga töödeldud OXA energiaefektiivsuseks 30 g/kWh. Tulemused viitavad, et OXA lagunemine toimub põhiliselt ainult gaas-vedelik faasi piirpinnal genereeritud radikaalidega, millel on lühikene eluiga.	[18]
Sinised värvained (reaktiiv sinine 4 (RB4) ja reaktiiv sinine 19 (RB19))	40	RB4 ja RB19 lahuste töötlemisel PCD süsteemis voolukiirusel 16,6 l/min ja sagedusel 200 pps eemaldati vähemalt 90% lahustunud värvainetest, saavutades mõlemale ainele energiaefektiivsusteks 132 – 133 g/kWh. Sageduse tõstmisel 200-lt 880 pps-ni samade energiadooside rakendamisel lahustele jäi RB19 energiaefektiivsus praktiliselt samaks (119 g/kWh), mis viitab lühikese ja pika elueaga reaktiivsete ühendite võrdsele osalemisele oksüdatsiooniprotsessis. Töödeldavate lahuste temperatuuri tõstes nii RB4 kui ka RB19 lagunemise efektiivsused kahanesid.	[71]
Oksalaat (pH 3 ja 10,5) Fenool (pH 3 ja 11,5)	100	Oksalaadi 60 minutilisel lagundamisel PCD süsteemis sagedusel 200 pps ning gaasi-vedelik kontaktpinnal 138 l/m saadi happelises keskkonnas OXA lagunemise efektiivsuseks 48% (energiaefektiivsus 30 g/kWh) ning aluselises keskkonnas 20% (12,7 g/kWh). Kiiresti reageeriva fenooli eemaldamise määraks saadi samadel tingimustel happelises keskkonnas 45% (27 g/kWh) ning aluselisel 70% (41 g/kWh).	[72]

1.4 Töö eesmärgid

Antud uurimustöö eesmärgiks on määrata gaasifaasilise koroona-impulss elektrilahendusega aktiveeritud vesinikperoksiidi mõju raskesti biolaguneva oksalaadi oksüdeerimisele erinevates töötlemistingimustes. Sealjuures varieeritakse lahuse pH-d, elektriimpulsi sagedust ja plasma-lahuse kontaktpinna suurust.

Töö põhilisteks ülesandeks oli:

- 1) võrrelda omavahel PCD ja PCD/H₂O₂ süsteemide efektiivsusi oksalaadi lagundamisele;
- 2) uurida pH, H₂O₂ doosi, gaasi-vedelik kontaktpinna ja sageduse mõjusid oksalaadi lagundamisele uuritud süsteemides.

2 EKSPERIMENTAALNE OSA

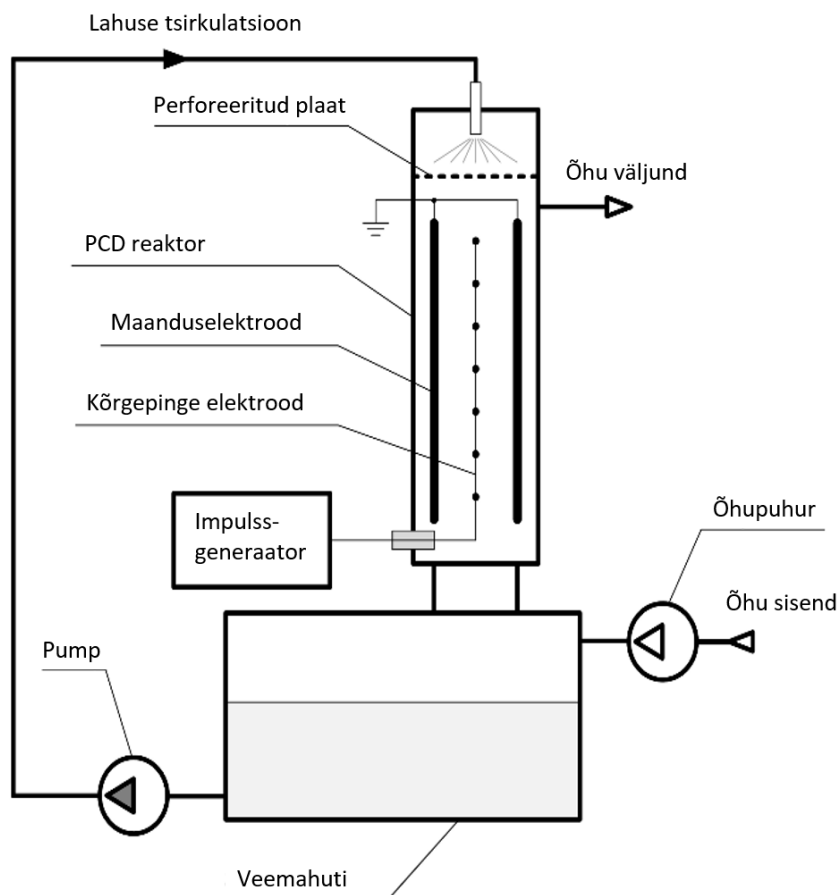
2.1 Kasutatud reaktiivid ja lahused

Käesolevas töös kasutati järgnevaid kemikaale ja lahuseid: oksaalhappe dihidraat ($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$, $\geq 99\%$, Lach-Ner, Tšehhi Vabariik), naatriumoksalaati ($Na_2C_2O_4$, $\geq 99\%$, Merck KGaA, Saksamaa), naatriumhüdrosiidi ($NaOH$ $\geq 98\%$, Merck KGaA, Saksamaa), naatriumsulfitit (Na_2SO_3 $\geq 98\%$, Merck KGaA, Saksamaa) ja vesinikperoksiidi (H_2O_2 $\geq 30\%$, Thermo Fischer Scientific, Ameerika Ühendriigid). Katselahuste valmistamiseks kasutati bidestilleeritud ja destilleeritud vett, mida toodeti kohapeal.

2.2 Kasutatud aparatuur

Katsete läbiviimiseks kasutati perioodilist gaasifaasilist PCD seadet (Flowrox Oy, Soome) (joonis 8), mis koosneb 40-liitrisest veemahutist, kõrgepinge impulssgeneraatorist, vee tsirkuleerimisüsteemist ning 110-liitrisest plasma reaktorist. Plasmareaktori sisemus koosnes kahest maandatud plaatelektroodist, mille vahel asusid 0,5 mm diameetriga 24 üksteise alla paigutatud horisontaalset kõrgepinge elektroodi (kogupikkus 20 m). Kõrgepinge ja maandusplaadi elektroodide vaheliseks kauguseks jäeti 18 mm, mis moodustas horisontaalse plasmatsiooni ristlõike mõõtmetega 36 mm ja 500 mm (laius ja pikkus).

Lahuse pihustamiseks elektroodidele kasutati horisontaalset perforeeritud plaati laiusel 30 mm ja pikkusel 500 mm, mille ühes reas oli 51 auku diameetriga 1 mm. Vesilahuse reaktorisse juhtimiseks kasutati pumpa (Iwaki Co, Jaapan) mille mootori pöörlemiskiirust sai reguleerida sageduse regulaatoriga (Yaskawa, Jaapan). Vee tsirkulatsioonisüsteemis langes lahus peale plasmatsiooni läbimist tagasi veemahutisse ning sealt pumbati vesi omakorda uuesti reaktori ülaossa moodustades seeläbi veepuhastuse tsükli. Plasma moodustamiseks kasutati impulssgeneraatorit, mis võimaldas tekitada 50 - 880 impulssi sekundis ning andis elektroodide väljundvõimsuseks vastavalt 9 - 123,2 W.



Joonis 8. Kasutatud PCD reaktori ehitus [modifitseeritud][72]

2.3 Töolahuse valmistamine

Oksalaadi töolahuse valmistamiseks kaaluti analüütilisel kaalul 2,8003 g oksaalhappet või 2,9748 g naatriumoksaalati, mis lahustati 1 liitrises mõõtkolvis bidestilleeritud veega. Pärast aine lahustumist kallati töolahus PCD veemahutisse, mis täideti destilleeritud veega kuni saadi töolahuse koguruumalaks 20 l. Kõikides katsetes kasutatud oksalaadi algkontsentratsioon oli 1,11 mM.

2.4 Katsete läbiviimine

Oksalaadi lagundamist uuriti gaasifaasilise impulss-koroona elektrilahenduse reaktoris, kus katseid teostati normaaltingimustel ($T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) nii elektrilahenduse kui ka elektrilahendusega kombineeritud vesinikperoksiidi (PCD/ H_2O_2) süsteemis. 20 l OXA 1,11 mM algkontsentratsiooniga lahuse töötlemiseks viidi katseid läbi nii happelises, neutraalses kui ka aluselises keskkonnas. Oksaalhappe lahustumisel vees saadi lahuse algseks pH väärtuseks $3,0 \pm 0,1$ ning $\text{pH } 7,4 \pm 0,1$ ja $\text{pH } 10,4 \pm 0,1$ vesilahuse

valmistamiseks kasutati naatriumokslaadi töölahust, mille pH-d reguleeriti 5 M naatriumhüdroksiidiga.

PCD/H₂O₂ süsteemi katsed teostati happelises keskkonnas OXA/H₂O₂ moolsuhtel (1:0,1; 1:0,25; 1:0,5; 1:1) ning neutraalses ja aluselises keskkonnas OXA/H₂O₂ moolsuhtel 1:0,5. Elektriimpulsi sageduse ja plasma-lahuse kontaktpinna mõju hindamiseks oksalaadi lagunemiseefektiivsusele hinnati happelises keskkonnas PCD ja PCD/H₂O₂ süsteemides. Samuti kasutati kõikides katsetes peale kontaktpinna mõju uurimise süsteemi vee tsirkuleerimisel maksimaalset voolukiirust, sest varasemad uurimistööd on näidanud, et suurema kontaktpinna korral ilmnevad kõrgemad lagunemiseefektiivsused [52,53]. Uurimistöös läbiviidud katsetest annab parema ülevaate tabel 4.

Tabel 4. Uurimisöös teostatud katsete ülevaade

Konstantsed parameetrid	30 l/min			30 l/min		200 pps		
	200 pps			pH 3		pH 3		
OXA/H ₂ O ₂ moolsuhe	Lahuse pH			Sagedus		Voolukiirus		
	3	7	10	200	880	5	15	30
-*	x	x	x	x	x	x	x	x
1:0,1	x							
1:0,25	x							
1:0,5	x	x	x	x	x	x	x	x
1:1	x							

*PCD süsteem.

PCD/H₂O₂ süsteemides kasutati oksüdandi baaslahusena 30% H₂O₂, millest eelnevalt arvatud maht pipeteeriti otse PCD veemahutisse pärast OXA töölahuse 10 minutit tsirkuleerimist. Gaasi-vedelik kontaktpinna mõju hindamiseks muudeti voolukiirust vahemikus 5 – 30 l/min, mis vastab pihustustihedusele (q) 0,005 kuni 0,027 m/s. Pihustustiheduse arvutamiseks kasutati järgnevat valemit (27):

$$q = \frac{v}{S} \quad (27)$$

kus v – lahuse voolukiirus, m³/s;

S – plasmatsiooni horisontaalne ristlõikepindala, m².

Lähtudes pihustustiheduste väärtustest, saadi gaas-vedelik kontaktpinna (A) vahemikuks 42,5 1/m kuni 149 1/m, mis arvutati varem avaldatud kontaktpinna valemi (28) alusel [72]:

$$A = 4954q + 17,6 \quad (28)$$

kus q – pihustustihedus, m/s.

Sageduse mõju hindamiseks teostati katsed kahel erineval generaatori väljundvõimsusel – 32 ja 123,2 W, vastates sagedustele 200 ja 880 pps. Sarnaste energiadooside saavutamiseks reaktoris, valiti 200 pps sageduse korral plasma töötlemise ajaks 60 minutit ning 880 pps sageduse puhul 15 minutit. Kirjeldatud viisil lahust töödeldes saadi energiadoosideks 1,60 kWh/m³ (200 pps) ja 1,54 kWh/m³ (880 pps).

Proovide võtmise võrdsete tingimuste loomiseks (kontsentratsioonide ühtlustumine) lasti kõikidel lahustel pärast PCD-ga töötlemist 4 minutit tsirkuleerida, misjärel võeti reaktorist proov pH, üldorgaanilise süsiniku sisalduse (TOC) ja vesinikperoksiidi kontsentratsiooni määramiseks. Antud tingimusel proove võttes saadi ühe katse läbiviimisel PCD süsteemis proovide koguarvuks seitse ning proovide võtmise kord nägi välja järgmine:

- Töölahuse eelsegamine 10 minutit PCD reaktoris ilma plasmaga töötlemiseta. PROOV 0;
- Lahuse töötlemine 10 või 2,5 minutit (sagedus 200 või 880 pps) ning järelsegamine 4 minutit. PROOV 1;
- jne.

Vesinikperoksiidiga kombineeritud PCD süsteemis lisandus üks proov vesinikperoksiidi algkontsentratsiooni kontrolliks.

Vesinikperoksiidi oksüdatsioon plasma vabas keskkonnas ehk pimekatsed viidi läbi 1 liitrisel klaasist reaktoris 800 ml oksalaadi 1,11 mM lahusega. Katsed teostati OXA/H₂O₂ molaarsuhtel 1:1 aluselises ja happelises keskkonnas samadel alg pH väärtusel, mis olid PCD ja PCD/H₂O₂ süsteemides. Lahuse segamiseks kasutati magnetsegajat ning reaktorist võeti proove 0, 5, 30, 60 ja 90 min järel, millest omakorda määrati lahuse lõpp pH, H₂O₂ kontsentratsioon ning TOC. Pimekatsetete tulemustest selgus, et OXA 90 minuti töötlemise jooksul saasteaine lagunemist ainult vesinikperoksiidi toime ei toimunud.

Kõikides PCD/H₂O₂ süsteemides ning pimekatses lisati oksüdatsioonireaktsiooni lõpetamiseks igasse TOC viaali Na₂SO₃ oksüdeerijaga moolsuhtes 1:10 ([H₂O₂]₀/[SO₃²⁻]).

2.5 Analüütilised meetodid

Lihtsa molekulaarse ehitusega oksalaadi kontsentratsiooni määramiseks kasutati TOC-analüsaatorit Multi N/C 3100 (Analytic Jena, Saksamaa), võttes aluseks, et OXA ei

moodusta oksüdeerides ühtegi stabiilset orgaanilist vaheühendit [18]. TOC eemaldamine avaldub valemiga (valem 29):

$$TOC = \left(1 - \frac{TOC_t}{TOC_0}\right) \cdot 100\% \quad (29)$$

kus TOC_0 – üldorgaanilise süsiniku sisaldus enne katselahuse töötlemist ($t = 0$), mg·C/l;

TOC_t – on üldorgaanilise süsiniku sisaldus töötlemise ajahetkel t , mgC/l.

Üldorgaanilise süsiniku proovide ettevalmistamiseks lisati TOC viaalidesse 20 ml uuritavat proovi ning suleti seejärel korgiga. Proovid asetati automaatproovivõtjale, mille abil määrati kõikides proovides kahes paralleelis kvantitatiivselt nii üldanorgaanilise süsiniku sisaldus (TIC) kui ka üldsüsiniku sisaldus (TC) ning arvutati nende põhjal üldorgaaniline süsinik.

Oksalaadi lagunemiseefektiivsuse (E , ühik g/kWh) arvutamiseks kasutati järgnevat valemit (valem 30):

$$E = \frac{\Delta C \cdot V}{W} \quad (30)$$

kus ΔC – oksalaadi lahuse alg- ja lõppkontsentratsioonide vahe, g/m³;

V – töödeldud lahuse ruumala, m³;

W – ülekantud energiahulk katse ajal, kWh.

Vesinikperoksiidi kolorimeetriliseks määramiseks kasutati eelnevat ette valmistatud nullproovi lahust (50 ml kontsentreeritud H₂SO₄ → 250 ml H₂O) ja neljavalentse titaani töölahust (1,23 g TiO₂·SO₃·2H₂O → 250 ml H₂O), millest viimase reaktsioonil vesinikperoksiidiga, tekib värvitust vesinikperoksiidist kollane pertitaanhape (H₂TiO₄) [73]. Proovide ettevalmistamiseks ja võrdluslahuse tegemiseks pipeteeriti proovi ja nullproovi katseklaasi vastavalt 0,5 ml titaani töölahust või 0,5 ml nullproovi lahust ning lisati kummalegi lahusele 4,5 ml uuritavat proovi. Vesinikperoksiidi kontsentratsioon määrati spektrofotomeetriga Genesys 10S (Thermo Scientific) lainepikkusel 410 nm.

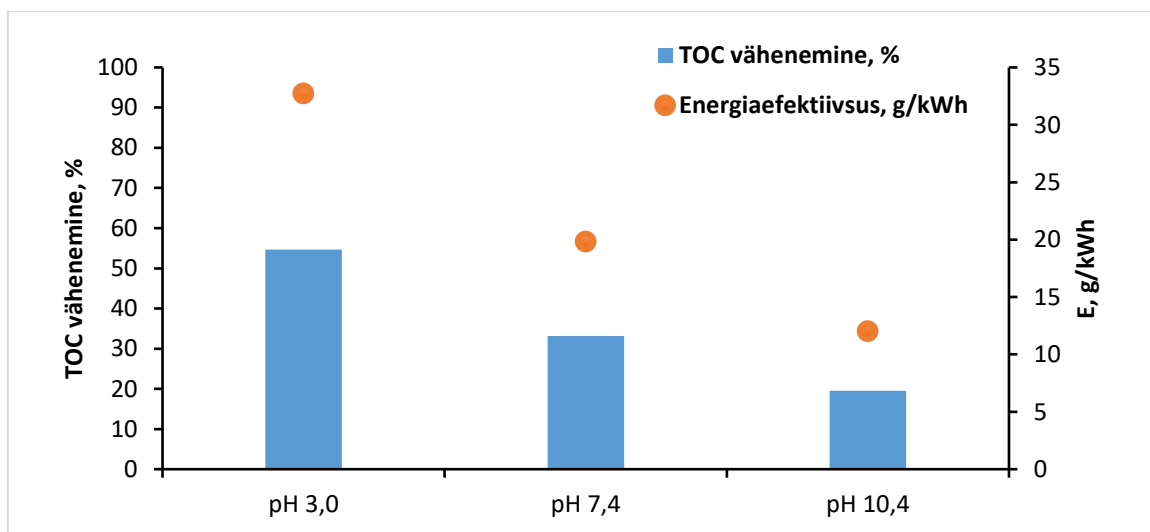
Valmistatud ja töödeldud lahuste pH määramiseks kasutati kalibreeritud digitaalset pH-meetrit (Mettler Toledo S220).

3 TULEMUSED JA ARUTELU

3.1 Vesikeskkonna pH mõju OXA lagundamisele PCD-ga

PCD süsteemiga aineid oksüdeerides on heade lagunemiseefektiivsuste saavutamiseks väga olulisel kohal lahuse pH [27,68,74,75]. Vesikeskkonna mõju OXA lagundamisele PCD süsteemis uuriti happelises, neutraalses ja aluselises keskkonnas. Eksperimendi läbiviimise käigus happelises ja neutraalses keskkonnas lahuse pH praktiliselt ei muutunud, kuid aluselises keskkonnas langes vee pH $10,4 \pm 0,1$ -lt $9,0 \pm 0,2$ -le. Ilmselt on nähtuse põhjuseks plasma toimetel õhu lämmastikumolekulidest tekitatud lämmastikhape, mis happelises keskkonnas suurt pH langust ei põhjusta [76]. Neutraalses lahuses võisid aga lahuse pH-d hoida konstantsena lahusesse alles jäänud naatriumokslaad ja bikarbonaatioonid.

PCD süsteemis oksalaadi oksüdeerimise tulemused (TOC eemaldamise %) ning keskmised energiaefektiivsuse väärtused happelises, neutraalses ja aluselises keskkonnas on toodud joonisel 9.



Joonis 9. TOC sisalduse vähenemine erinevatel alg pH väärtustel ning neile vastav keskmine energiaefektiivsus ($[OXA]_0 = 1,11$ mM, PCD = 200 pps, $v = 30$ l/min, $t = 60$ min)

Jooniselt 9 on võimalik näha, et OXA lagunemiseefektiivsused vähenevad pH tõustes. 60 minutilise plasma töötamise järel happelises keskkonnas vähenes lahuse TOC sisaldus 54,7% ning neutraalses keskkonnas 33,2%. Kuid aluselistes tingimustes oli TOC eemaldamine ligikaudu kolm korda väiksem, saavutades eemaldamise protsendiks ainult 19,5%. Seejuures saadi happelises, neutraalses ja aluselises keskkonnas läbiviidud katsete keskmisteks energiaefektiivsusteks vastavalt 32,7; 19,8 ja 12,0 g/kWh. Võrreldes happeliste väärtustega, võis madalamat efektiivsust neutraalses ja

aluselises lahuses põhjustada oksalaadi dissotsiatsioon, kuna pH 3 väärtustel esineb põhiliselt $C_2O_4H^-$ ning alates pH 6-st eksisteerib oksalaat lahuses ainult $C_2O_4^{2-}$ vormis (võrrandid 31 – 32), mis on raskemini lagundatav kui ühe prootoni loovutanud oksaalhape [77,78].



Samuti võib oksalaadi lagunemise efektiivsuse vähenemine pH tõustes olla seotud intensiivse massivahetuse tulemusel vees lahustunud süsihappegaasi tekitatud süsihappega, mis neutraalses ja aluselises keskkonnas moodustab stabiilsemaid karbonaat ja bikarbonaatioone. Antud ioonid käituvad aga lahuses kui HO^\bullet püüdurid (võrrandid 33 - 34) moodustades viimastega kokkupõrkel vähem reaktiivseid karbonaatradikaale [79].



Neutraalsest keskkonnast veelgi kehvemaid tulemusi näidanud aluselise keskkonna väikest lagunemiseefektiivsust kinnitab ka asjaolu, et aluselises keskkonnas esinev karbonaat domineerib CO_3^{2-} vormis, mis on tunduvalt parem hüdroksüülradikaalide püüdur kui HCO_3^- [80]. Anorgaanilise süsiniku tõusule töödeldavates lahuses viitab ka TOC-analüsaatoriga mõõdetud TIC peale töölahuse 60-minutilist PCD-ga töötlemist. TIC väärtused happelises keskkonnas olid ca 1,8 mgC/l (tõus ~ 0,8 mgC/l), kuid neutraalses 8,6 mgC/l (tõus 4,7 mgC/l) ning aluselises ca 11 mgC/l (tõus 6,4 mgC/l). Oksalaadi lagundamise madalam efektiivsus pH tõustes võib-olla seotud ka hüdroksüülradikaali oksüdeerimispotentsiaaliga, mis happelises keskkonnas on $E^0 = 2,8$ V ning neutraalses $E^0 = 1,9$ V [81].

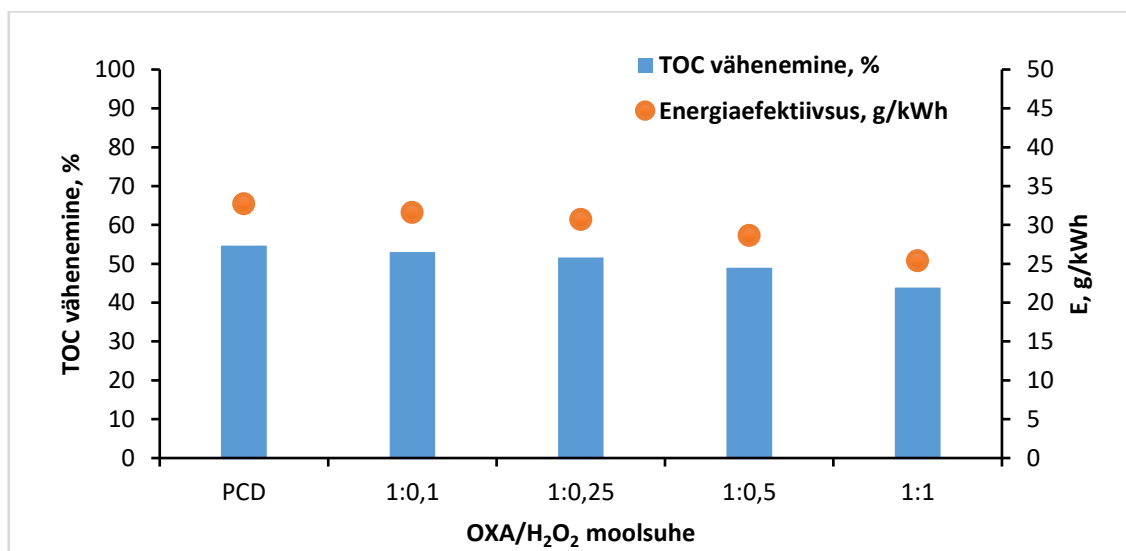
Lisaks HO^\bullet , genereeritakse PCD süsteemis ka O_3 . Kuid varasemalt on leitud, et otsesed osooni reaktsioonid oksalaadiga on aeglased, mistõttu põhiliselt toimub OXA lagundamine hüdroksüülradikaalide toimel [4]. Sellegipoolest ületab PCD süsteemiga saavutatud OXA lagundamise energiaefektiivsus (12,0 g/kWh) aluselises keskkonnas traditsioonilise osoonerimisega saavutatud (2,2 g/kWh) energiaefektiivsust [9], mis teeb PCD-ga veetöötuse antud juhul peaaegu kuus korda efektiivsemaks puhastusmeetodiks.

3.2 Vesinikperoksiidi doosi mõju OXA lagundamisele PCD/H₂O₂ süsteemis

PCD süsteemis võib oluliselt saasteaine efektiivsust mõjutada ka H₂O₂ doos, kuna varasemalt DBD, UV ja katalüsaatoriga aktiveeritud vesinikperoksiidi kombineeritud süsteemide rakendamine on näidanud, et liiga madal oksüdeerija sisaldus lahuses ei anna piisavalt häid tulemusi saasteaine lagundamisel. Samas, liiga suur H₂O₂ sisaldus võib põhjustada tekkinud hüdroksüülradikaalide vähenemise ning oksüdeerimiseefektiivsuse langemise, kuna lahuse liigne H₂O₂ võib käituda radikaalide püüdurina (võrrand 35) [39,82–85].



Optimaalse OXA/H₂O₂ moolsuhte väljaselgitamiseks valiti OXA lagunemiskatsete läbiviimiseks PCD süsteemis kõige paremaid tulemusi näidanud happeline keskkond. Saadud TOC eemaldamise väärtused ning keskmine energiaefektiivsus erinevatel OXA/H₂O₂ moolsuhtel on esitatud joonisel 10.



Joonis 10. TOC sisalduse vähenemine erinevate OXA/H₂O₂ moolsuhtel PCD/H₂O₂ süsteemis ning neile vastav keskmine energiaefektiivsus alg pH 3 väärtusel ([OXA]₀ = 1,11 mM, PCD = 200 pps, v = 30 l/min, t = 60 min)

Tulemustest selgub, et sõltumata vesinikperoksiidi doosist PCD/H₂O₂ süsteemis, toimus efektiivseim OXA lagundamine PCD süsteemis, kus TOC eemaldamise protsendiks saadi OXA suurim lagunemiseefektiivsus ehk 54,7%. Lisades lahusesse vesinikperoksiidi oksaalhappega moolsuhtes 1:1-le vähenes TOC lagunemisaste 43,9 %, mis on ligikaudu 10% vähem kui oksalaadi lagundamine ainult PCD plasmaga pH 3 juures. Vähendades vesinikperoksiidi doosi, langes ka inhibeerimise määr. Näiteks, OXA/H₂O₂ moolsuhtel 1:0,1 katselahuse töötlemisel saavutati oksalaadi mineralisatsiooni astmeks 53,0%, mis on ligilähedane ainult PCD-ga töötlemisele efektiivsusele.

Sarnaselt TOC eemaldamisele H₂O₂ doosi suurenedes langes ka energiaefektiivsus. PCD ja OXA/H₂O₂ moolsuhtel 1:0,1 PCD/H₂O₂ süsteemide OXA energiaefektiivsused olid 60-minutilise töötlemise järel vastavalt 32,7 g/kWh ja 31,6 g/kWh. Edasisel OXA/H₂O₂ doosi tõstmisel moolsuhtele 1:0,25; 1:0,5; ja 1:1, langesid energiaefektiivsused veelgi, saavutades lõppväärtusteks vastavalt 30,7; 28,6 ja 25,4 g/kWh.

Ilmselt on PCD ja PCD/H₂O₂ süsteemide erinevus põhjustatud PCD süsteemis tekkivas ja akumulatuuris vesinikperoksiidis, mida on OXA lagundamiseks juba piisavalt. Võimalik on, et oksüdeerija juurde lisamisel oksüdatsiooniprotsess hoopis pidurdub reaktiivsete osakeste püüdurite esinemise tõttu (võrrandid 35) [27,39,82]. Akumuleeruva ja tarbitava vesinikperoksiidi kontrollimiseks, määrati igas katsepunktis vesinikperoksiidi sisaldus. Saadud tulemused on esitatud tabelis 5.

Tabel 5. Vesinikperoksiidi kontsentratsioon katselahuste punktides PCD ja PCD/H₂O₂ süsteemides alg pH 3 väärtusel ([OXA]₀ = 1,11 mM, PCD = 200 pps, v = 30 l/min, t = 60 min)

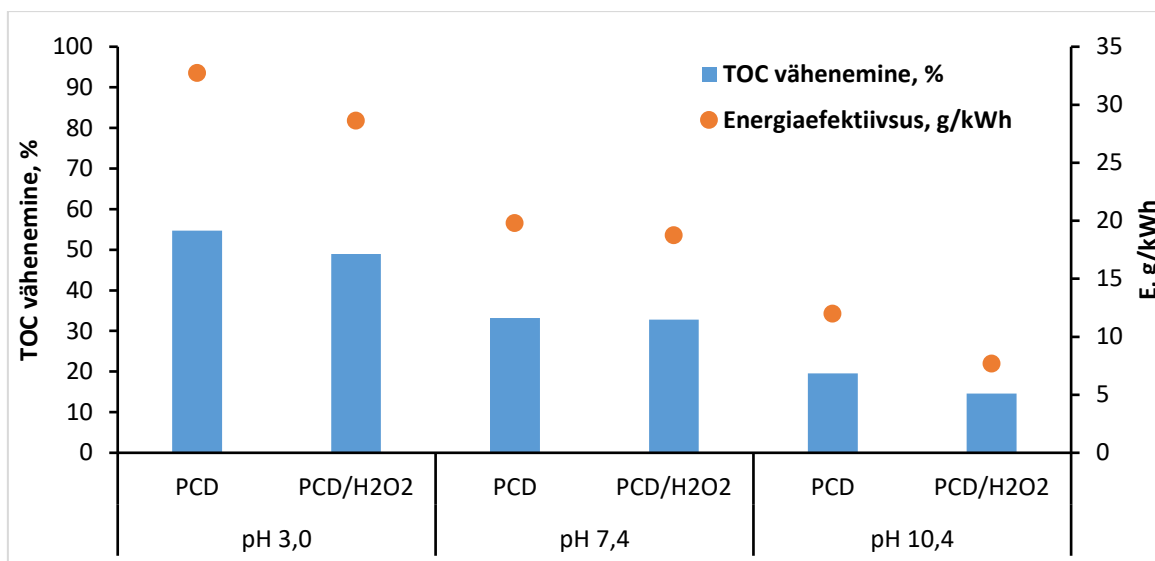
Töötlemisaeg, min	[H ₂ O ₂], mM				
	PCD	OXA/H ₂ O ₂ moolsuhe			
		1:0,1	1:0,25	1:0,5	1:1
0	-	0,111	0,278	0,555	1,110
10	0,022	0,133	0,284	0,561	1,082
20	0,044	0,153	0,293	0,550	1,067
30	0,060	0,163	0,295	0,538	1,029
60	0,113	0,186	0,292	0,494	0,914

Tabelist on võimalik näha, et 60-minutilise töötlemise järel tõusis PCD süsteemi H₂O₂ sisaldus hüdroksüülradikaalide kombineerumise tulemusel (võrrand 23) 0-lt 0,113 mM-i. Kuigi, vesinikperoksiidi sisalduse suurenemine toimus ka 1:0,1 ja 1:0,25 OXA/H₂O₂ moolsuhtega PCD/H₂O₂ süsteemides, siis akumulatsioon vähenes doosi suurenemisega. Kui 0,111 mM vesinikperoksiidi algkontsentratsiooniga süsteemi H₂O₂ sisaldus 60-minutilise töötlemise lõpuks kasvas 0,075 mM võrra, siis 0,278 mM algkontsentratsiooniga lahuse kasv oli ainult 0,014 mM. Edasisel doosi suurendamisel, akumulatsioon enam töötlemise lõpuks ei toimunud, viidates H₂O₂ liiale süsteemis.

Käesoleva töö käigus paraku vesinikperoksiidi lisamise positiivset mõju OXA lagundamisele ei täheldatud. Kuna varasema uurimistöo põhjal häid tulemusi näidanud oksalaadi lagundamine PCD kombinatsioonil persulfaadiga (PS) leiti optimaalseks doosiks OXA/PS moolsuhtel 1:0,5, siis võrdlemise eesmärgil valiti ka järgnevate katsete OXA/H₂O₂ moolsuhteks 1:0,5.

3.3 Vesikeskkonna pH mõju OXA lagundamisele PCD/H₂O₂ süsteemis

Uurimaks võimalikku pH mõju OXA lagundamise efektiivsusele, viidi katsed läbi happelises, neutraalses ja aluselises keskkonnas PCD/H₂O₂ süsteemis OXA/H₂O₂ moolsuhtel 1:0,5. Sarnaselt PCD-ga tehtud eksperimentidele, PCD/H₂O₂ süsteemis happelises ja neutraalses keskkonnas lahuse pH praktiliselt ei muutunud peale töötlemist ning aluselises keskkonnas langes pH ilmselt moodustunud lämmastikhappe tõttu 10,4±0,1-lt 9,6±0,1-le. Saadud TOC vähenemine 60 minuti töötlemise järel ning sellele vastavad energiaefektiivsused on esitatud joonisel 11.



Joonis 11. TOC sisalduse vähenemine erinevatel alg pH väärtustel PCD ja PCD/H₂O₂ süsteemides ning neile vastav keskmine energiaefektiivsus ([OXA]₀ = 1,11 mM, [H₂O₂]₀ = 0,55 mM, PCD = 200 pps, v = 30 l/min, t = 60 min)

Selgus, et sarnaselt eelnevalt kirjeldatud pH tõusu negatiivsele mõjule oksüdeerimisele PCD süsteemis, on samasugune efekt põhjustatud ka vesinikperoksiidi lisamisega. Seejuures, olenemata pH-st, lisatud H₂O₂ põhjustab pärssivat mõju oksalaadi lagunemisele. Kui PCD ja PCD/H₂O₂ süsteemis oli TOC vähenemine happelises keskkonnas vastavalt 54,7% ja 49,0%, siis neutraalses keskkonnas oli TOC lagunemiseaste vastavalt 33,2% ja 32,8% ning aluselises 19,5% ja 14,6%. Sarnaselt TOC vähenemistele olid pH tõusust mõjutatud ka energiaefektiivsused, mille väärtused pH 3 juures oli PCD ja PCD/H₂O₂ süsteemis vastavalt 32,7 g/kWh ja 28,6 g/kWh ning vesikeskkonna alg pH 10,4 korral 12 g/kWh ja 7,7 g/kWh.

Antud muutuse põhjuse leidmiseks mõõdeti PCD ja PCD/H₂O₂ süsteemis igas katsepunktis vesinikperoksiidi sisaldus. Saadud tulemused on esitatud tabelis 6.

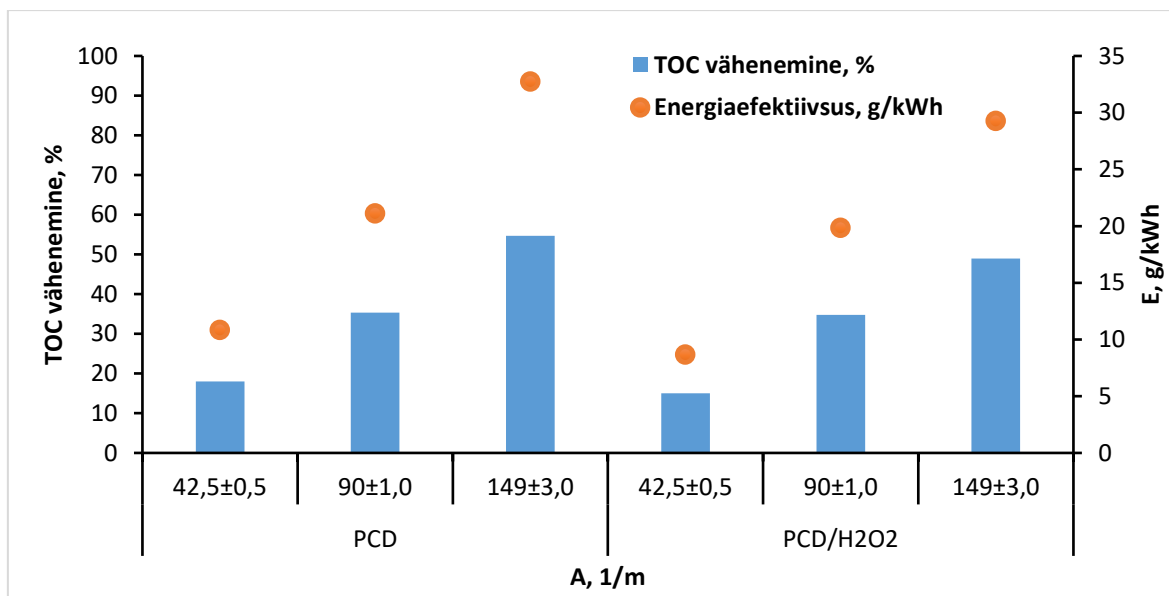
Tabel 6. Vesinikperoksiidi kontsentratsioon katselahuste punktides PCD ja PCD/H₂O₂ süsteemides erinevatel alg pH väärtusel ([OXA]₀ = 1,11 mM, [H₂O₂]₀ = 0,55 mM, PCD = 200 pps, v = 30 l/min, t = 60 min)

Töötlemisaeg, min	[H ₂ O ₂], mM					
	PCD			PCD/H ₂ O ₂		
	pH 3,0	pH 7,4	pH 10,4	pH 3,0	pH 7,4	pH 10,4
0				0,555	0,555	0,555
10	0,022	0,015	0,003	0,561	0,483	0,337
20	0,044	0,013	0,002	0,550	0,402	0,158
30	0,060	0,013	0,002	0,538	0,323	0,022
40	0,084	0,013	0,003	0,529	0,258	0,003
50	0,098	0,013	0,003	0,509	0,202	0,003
60	0,113	0,015	0,007	0,494	0,169	0,003

Tabelist 6 on võimalik näha, et keskkonna pH tõustes, kiireneb vesinikperoksiidi kontsentratsiooni vähenemine lahuses. Kui happelises keskkonnas PCD/H₂O₂ süsteemis langeb vesinikperoksiidi sisaldus töötlemise lõpuks ligikaudu 11%, siis aluselise keskkonna puhul töötlemise järel H₂O₂ praktiliselt lahusesse alles ei jää. Samuti, erinevalt pH 3-l teostatud eksperimentidest, neutraalses ja aluselises keskkonnas ei toimunud vesinikperoksiidi akumulatsiooni ainult PCD süsteemis. Võimalik, et nähtuse põhjuseks on vesinikperoksiidi madalam stabiilsus kõrgematel pH-del, kuna varasemalt on leitud, et H₂O₂ on kõige stabiilsem happelises keskkonnas [86]. Kuigi neutraalses ja aluselises keskkondades võis osoon reageerida paremini vesinikperoksiidiga, siis see ei toonud positiivset efekti OXA lagundamise efektiivsusele.

3.4 Gaas-vedelik kontaktpinna mõju OXA lagundamisele PCD ja PCD/H₂O₂ süsteemides

Varasemalt on leitud, et saasteainete oksüdeerimise efektiivsus gaasifaasilises PCD süsteemis sõltub gaasi-vedelik kontaktpinnast [4,9,87]. Seetõttu võimalikku kontaktpinna mõju uurimiseks OXA lagundamisele PCD ja PCD/H₂O₂ (OXA/H₂O₂ moolsuhtel 1:0,5) süsteemides, teostati katsed voolukiirustel 5, 15 ja 30 l/min. Antud voolukiiruste kasutamisel saadakse valemite 27-28 põhjal kontaktpinna suurusteks vastavalt 42,5 ± 0,5; 90 ± 1,0 ja 149 ± 3,0 1/m (m²/m³). Saadud TOC eemaldamise väärtused ning keskmised energiaefektiivsused erinevatel voolukiirustel happelises keskkonnas on esitatud joonisel 12.



Joonis 12. TOC sisalduse vähenemine erinevatel gaas-vedelik kontaktpinna suurustel PCD ja PCD/H₂O₂ süsteemides ning neile vastav keskmine energiaefektiivsus alg pH 3 väärtustel ([OXA]₀ = 1,11 mM, [H₂O₂]₀ = 0,55 mM, PCD = 200 pps, t = 60 min)

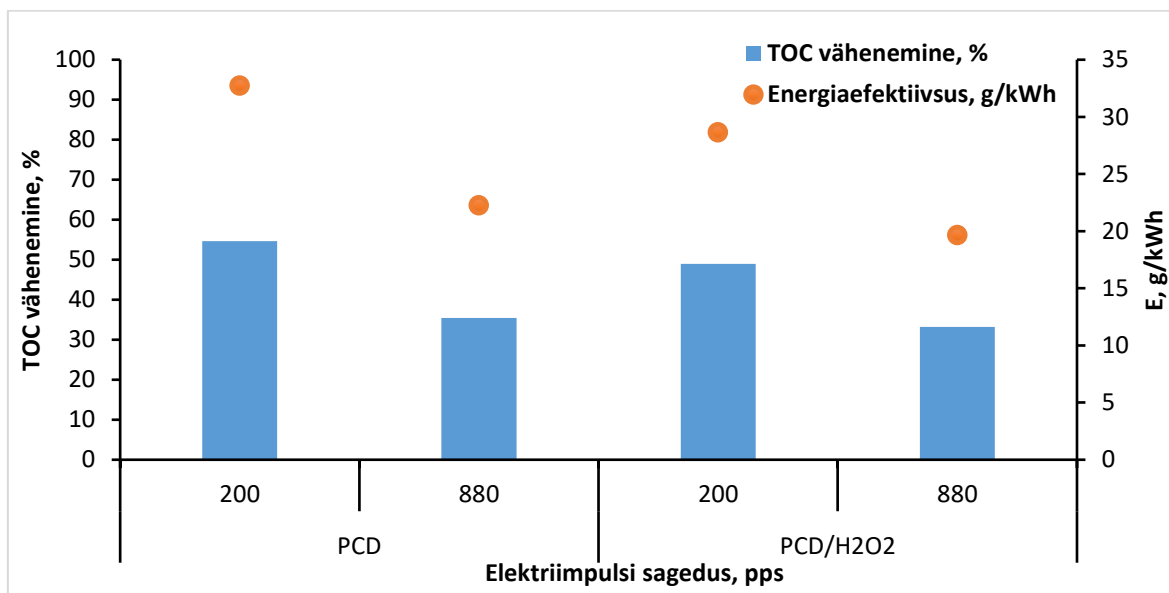
Gaasi-vedelik kontaktpinna suurendamisel kasvasid paralleelselt nii TOC eemaldamise määr kui ka energiaefektiivsused PCD ja PCD/H₂O₂ süsteemides. Suurendades kontaktpinna väärtust ligikaudu kaks korda 42,5-lt 90-le, kasvasid PCD ja PCD/H₂O₂ süsteemide energiaefektiivsused vastavalt 10,8-lt 21,1-ni ning 8,7-lt 19,8-ni g/kWh. Samasugust trendi on näha ka kontaktpinna suurendamisel 90-lt 149-le, kus energiaefektiivsused kasvasid PCD süsteemis 21,1-lt 32,7-ni g/kWh ning PCD/H₂O₂ süsteemis 19,8-lt 29,3-ni g/kWh. Viimane näitab lahuste lagunemiseefektiivsuse sarnast võrdelist sõltuvust kontaktpinna suuruselt.

Varasemate uuringute kohaselt on leitud, et pigem hüdroksüülradikaalide poolt lagundatava OXA oksüdeerimise efektiivsus sõltub gaasifaasilises PCD süsteemis suuresti gaas-vedelik kontaktpinnast kuna lühikese elueaga radikaalid (nt HO^{*}) tekivad ja reageerivad saasteainega gaasi- ja vedela faasi piirpinnal [9]. Sellest tulenevalt sõltub hüdroksüülradikaalide sihtotstarbekas utiliseerimine töödeldavast gaasi-vedelik kontaktpinnast [4,9,72,87]. Sarnast OXA lagundamise efektiivsuse sõltuvust gaas-vedelik kontaktpinnast täheldati ka käesolevas töös, kus kõige paremad TOC vähenemised mõõdeti suurima kontaktpinnaga (149 1/m) PCD ja PCD/H₂O₂ süsteemides, mis olid vastavalt 54,7% ja 49,0%. Kontaktpinna vähendamisel 90 ja 42,5 1/m-ni saadi sama süsteemi korral TOC eemaldamise protsentideks PCD süsteemis 35,3% ja 18,0% ning PCD/H₂O₂ süsteemis 34,8% ja 15,0%.

3.5 Sageduse mõju OXA lagundamisele PCD ja PCD/H₂O₂ süsteemides

Maksimaalse energiaefektiivsuse saavutamiseks on väga oluline määrata parimad PCD tingimused reoaine lagundamiseks. Suurema impulsi sagedusega on võimalik lühema aja jooksul anda elektrodidele sama energiahulk ning veetöötusaega selle võrra vähendada. Samuti on võimalik sageduse varieerimisega määrata lühikese ja pika elueaga aktiivsete oksüdeerijate rolli oksüdeerimisprotsessis, kuna madalamal sagedusel jõuavad oksüdeerida ka pikema elueaga reaktiivsed ühendid [4,8,9].

Sageduse mõju hindamiseks teostati OXA lagundamise katsed PCD ja PCD/H₂O₂ (OXA/H₂O₂ moolsuhtel 1:0,5) süsteemides kahel erineval sagedusel – 200 ja 880 pps, mis vastasid generaatori väljundvõimsustele 32 ja 123,2 W. Saadud TOC eemaldamise väärtused ning keskmised energiaefektiivsused 60 min (200 pps) ning 15 min (880 pps) pikkusel lahuse töötlemisel happelises keskkonnas on esitatud joonisel 13.



Joonis 13. TOC sisalduse vähenemine erinevatel sagedustel PCD ja PCD/H₂O₂ süsteemides ning neile vastav keskmine energiaefektiivsus alg pH 3 väärtusel ([OXA]₀ = 1,11 mM, [H₂O₂]₀ = 0,55 mM, $v = 30$ l/min, $t = 60$ min)

Jooniselt 13 on näha, et sageduse tõstmisel 200 pps-lt 880 pps-ni, PCD/H₂O₂ süsteemis vähenes TOC eemaldamise efektiivsus 54,7-lt 35,4%-ni. Sarnased tulemused ilmnedid ka PCD süsteemis töödeldud lahustel, kus 200 ja 880 pps sagedusel saavutati TOC sisalduse eemaldamiseks vastavalt 49,0 ja 33,2 %. Energiaefektiivseim lahendus OXA lagundamisel oli PCD süsteem madalal sagedusel, kus veetöötuse lõpp energiaefektiivsuseks saadi 32,7 g/kWh. Sama süsteemi kõrgemal sagedusel saavutati aga OXA lahuse 15-minutilisel töötlemisel energiaefektiivsuseks 22,3 g/kWh, mis on ligikaudu 32% vähem kui neli korda pikema töötlemisajaga saadud tulemus.

Erinevused oksüdeerumise efektiivsustes erinevatel sagedustel võivad olla põhjustatud osooni reageerimisajast impulsside vahel. Madalam impulsi sagedus võimaldab pikema elueaga osoonil paremini impulsside vahel saasteainega reageerida, sest iga uue impulsiiga lõhutakse ja genereeritakse uued reaktiivsed hapnikuühendid [4,9,18]. Kuna, kõrgemal sagedusel on osoonil vähem aega reageerimiseks, siis seetõttu saavutatakse aeglaselt laguneva OXA veetöötlusel paremaid energiaefektiivsusi ja TOC lagunemisastmeid madalal impulsi sagedusel.

Kontrollimaks sageduse mõju toodetud ja tarbitud vesinikperoksiidile PCD ja PCD/H₂O₂ süsteemis, määrati H₂O₂ kontsentratsioon igas katsepunktis. Saadud tulemustest annab ülevaate tabel 7.

Tabel 7. PCD ja PCD/H₂O₂ süsteemide vesinikperoksiidi kontsentratsioon erinevatel impulsi sagedustel ([OXA]₀ = 1,11 mM, [H₂O₂]₀ = 0,55 mM, v = 30 l/min, pH 3, t = 60 min)

Töötlemisaeg, min	[H ₂ O ₂], mM			
	PCD		PCD/H ₂ O ₂	
	200 pps	880 pps	200 pps	880 pps
0			0,555	0,555
10	0,022	0,027	0,561	0,551
20	0,044	0,038	0,550	0,548
30	0,060	0,056	0,538	0,546
40	0,084	0,071	0,529	0,542
50	0,098	0,087	0,509	0,532
60	0,113	0,102	0,494	0,529

Tabel 7 andmetest on võimalik näha, et PCD süsteemis akumulatsioon vesinikperoksiid hüdrosüülradikaalide kombineerumise tulemusel lineaarselt töötlemise kestvusega ning sageduse suurenemine suuri muutusi vesinikperoksiidi kontsentratsiooni kasvamisest ei toonud. Kuid, PCD/H₂O₂ süsteemis vesinikperoksiidi akumulatsioon ei toimunud, viidates vesinikperoksiidi liiale PCD/H₂O₂ süsteemis. Samuti ei täheldatud vesinikperoksiidi sisalduse märkimisväärsed muutusi PCD/H₂O₂ süsteemis sageduse tõstmisel 200 pps-lt 880 pps-le. Tulemusest on võimalik arvata, et sageduse tõustes vesinikperoksiidi roll antud tingimustel vett töödeldes ei muutu.

KOKKUVÕTE

Käesoleva magistritöö eesmärgiks oli uurida raskesti lagundatava oksalaadi oksüdeerumise efektiivsust gaasifaasilises PCD ja PCD/H₂O₂ süsteemides kui katsetes varieeritakse lahuse pH-d, OXA/H₂O₂ moolsuhet, gaas-vedelik kontaktpinda ja rakendatava elektriimpulsi sagedust.

Happelises, neutraalses ja aluselises vesikeskkonnas läbiviidud OXA lagundamise katsed PCD-ga näitasid kõige paremaid oksalaadi lagunemiseefektiivsusi happelises keskkonnas. Mis on ilmselt tingitud karbonaatide ja bikarbonaatide kontsentratsiooni tõusust neutraalses ja aluselises keskkonnas, mille reageerimisel HO^{*}-ga moodustavad väiksema reaktsioonivõimega karbonaatriadikaalid. Samuti võis oksalaadi efektiivsuse langust põhjustada madalam HO^{*} oksüdatsioonipotentsiaal kõrgematel pH-del.

Maksimaalse lagunemiseefektiivsuse saavutamiseks võimalikult väikese kuluga on oluline tagada puhastussüsteemis piisav oksüdeerijate hulk ning optimeerida oksüdandi lisamisel saasteaine/oksüdeerija suhe. Seetõttu lisati happelises keskkonnas kõige paremaid lagunemistulemusi näidanud OXA töölahusele tugevat oksüdeerijat – vesinikperoksiidi, mille lagunemisel veeks ja hapnikuks looduskeskkonda saasteaineid juurde ei tekitata. Süsteemi juurde lisatud vesinikperoksiid aga OXA lagunemistulemusi happelises, neutraalses ja aluselises keskkonnas ei parandanud. Väiksemagi vesinikperoksiidi doosi lisamisel lahusele katsetulemused võrreldes PCD süsteemiga halvenesid, mis viitab sellele, et PCD süsteemis tekib ja akumulereerub piisavalt vesinikperoksiidi OXA lagundamiseks. Samuti viitab OXA lagunemiseefektiivsuste kahanemine doosi suurenedes vesinikperoksiidi liia hüdroksüülradikaale püüdvale omadusele, mille tulemusena moodustuvad lahuses väiksema oksüdatsioonivõimega hüdroperoksüülradikaalid. Sarnaselt happelises keskkonnas läbiviidud PCD/H₂O₂ süsteemi katsetele OXA lagundamise tulemused pH tõustes, neutraalses ja aluselises keskkonnas, ei paranenud.

Gaas-vedelik kontaktpinna mõju uurimisel PCD ja PCD/H₂O₂ süsteemides OXA lagundamisele, selgus, et oksalaadi TOC eemaldamine ja energiaefektiivsused kasvasid lineaarselt kontaktpinna suurenemisega. Kontaktpinna suurenedes utiliseeritakse sihtotstarbekamalt gaas-vedeliku piirpinnal tekkinud lühikese elueaga radikaale, mille tagajärjel peamiselt hüdroksüülradikaalide poolt oksüdeeritava OXA lagunemis- ja energiaefektiivsus kasvab.

Impulsside sageduse mõju uurimisel PCD ja PCD/H₂O₂ süsteemides OXA veetötlusele selgus, et suuremal sagedusel läbiviidud katsed saavutasid kehvemaid tulemusi

oksalaadi lagunemisele kui madalal sagedusel teostatud katsed. Põhjuseks võib pidada asjaolu, et madalal sagedusel on OXA-ga aeglaselt reageerival osoonil rohkem aega enda kasulikuks utiliseerimiseks enne kui uue impulsi osoon taas hävitatakse ja uuesti genereeritakse. Vaatamata väiksemale efektiivsusele suuremal sagedusel võib töötuses saada määravaks veetöötuse kestvus, mistõttu reoaine lagundamisel võidakse eelistada sama energiadoosi ülekandumiseks ligikaudu 4 korda kiiremat kõrgema sagedusega veetöötlust.

Kokkuvõtvalt võib aga öelda, et vesinikperoksiid kui oksüdeerija ja potentsiaalne lisa hüdroksüülradikaalide allikas PCD süsteemis ei avaldanud positiivset mõju oksalaadi lagunemisele uuritud töötlemistingimustel. Mistõttu oksalaadi lagundamisel tuleks kasutada ainult PCD süsteemi või lisada mõnda muud oksüdeerivat ühendit. Edasiste uuringute teostamiseks on soovitatav proovida PCD/H₂O₂ süsteemiga lagundada teisi raskesti biolagunevaid molekule, et saada täielikumad teadmised lisatud vesinikperoksiidi mõjust PCD süsteemile.

ABSTRACT

The aim of this master's thesis was to investigate the oxidation efficiency of hardly degradable oxalate in gas-phase pulsed corona discharge (PCD) and PCD/H₂O₂ systems at different treatment conditions, such as solution pH, OXA/H₂O₂ molar ratio, gas-liquid contact surface and the frequency of applied electrical impulse.

The target compound degradation experiments with PCD were performed in acidic, neutral and alkaline mediums. The highest OXA oxidation efficiency was achieved in acidic environment. Likely, the degradation efficiency decrease with pH rise was caused by carbonate and bicarbonate concentration increase in neutral and alkaline medium, which in reaction with HO• forms less reactive carbonate radicals. Additionally, higher HO• oxidation potential at lower pH could have played a role in decreased efficiency at higher pH-s.

In order to achieve the highest degradation efficiency at the lowest possible cost, it is important to ensure a sufficient amount of oxidants in the water treatment system and to optimize the pollutant/oxidant molar ratio when adding external oxidants. Therefore, a strong oxidant, hydrogen peroxide, which does not create additional pollutants when decomposing into water and oxygen, was added to the PCD system. Since the most efficient OXA degradation was observed at the lowest pH value studied, the effect of H₂O₂ dose to OXA oxidation in PCD/H₂O₂ system was examined in acidic medium. The obtained results showed that at even the lowest dose of hydrogen peroxide applied in the PCD/H₂O₂ system the efficacy of OXA degradation was lower as compared to the PCD system. This observation indicates that the amount of H₂O₂ generated and accumulated in the PCD system is sufficient to facilitate the degradation of OXA. The decrease in the degradation efficiencies of OXA as the H₂O₂ dose increases also refers to the hydroxyl radical scavenging property of excess hydrogen peroxide, resulting in formation of hydroperoxyl radicals with lower oxidation capacity. Similarly, to PCD/H₂O₂ treatment at acidic pH, the addition of hydrogen peroxide to PCD system did not improve the degradation results of OXA in neutral and basic environments.

Studies of gas-liquid contact surface impact on decomposition of OXA by PCD and PCD/H₂O₂ systems showed that TOC removal and energy efficiencies of oxalate oxidation had linear dependency on contact surface values. As contact surface values increased, more short-living radicals were purposefully utilized, resulting in increased oxidation of OXA, which is mainly oxidized by hydroxyl radicals.

Examination of the effect of pulse frequency on OXA treatment in PCD and PCD/H₂O₂ systems revealed that tests performed at higher pulse frequencies resulted in lower degradation efficiencies than in experiments performed at lower pulse frequencies. This may be attributed to the fact that at lower pulse frequencies, ozone, which reacts slowly with OXA, has more time for its useful utilization before every next impulse destroys and regenerates new set of ozone molecules. Despite lower efficiency at higher frequencies, the duration of the treatment can become decisive in water treatment. Therefore, for degradation of pollutant, approximately 4 times faster water treatment at higher pulse frequencies may be preferred for the transfer of the same energy dose.

In summary, hydrogen peroxide as an oxidant and a potential source of additional HO[•] in the PCD system did not have a positive effect on the decomposition of OXA in any of performed experiments. Thus, for OXA degradation, only PCD system or another additional oxidizing compound should be used. For further research, it is recommended to study the degradation of another refractory compound in the PCD/H₂O₂ system to gain a better understanding of the effects of supplementary H₂O₂ added to the PCD system.

KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

- [1] T.A. Ternes, Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers, *Water Res.* 32 (1998) 3245–3260.
- [2] M. Hijosa-Valsero, R. Molina, A. Monràs, M. Müller, J.M. Bayona, Decontamination of waterborne chemical pollutants by using atmospheric pressure nonthermal plasma: a review, *Environ. Technol. Rev.* 3 (2014) 71–91. <https://doi.org/10.1080/21622515.2014.990935>.
- [3] M. Trapido, E. Kattel, 21.sajandi keskkonnatehnoloogia väljakutse - mikrosaaasteained, *Tead. Eest.* 10 (2019) 190–199.
- [4] S. Preis, I.C. Panorel, I. Kornev, H. Hatakka, J. Kallas, Pulsed corona discharge: the role of ozone and hydroxyl radical in aqueous pollutants oxidation, *Water Sci. Technol.* 68 (2013) 1536–1542. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.399>.
- [5] K.M.S. Hansen, H.R. Andersen, Energy Effectiveness of Direct UV and UV/H₂O₂ Treatment of Estrogenic Chemicals in Biologically Treated Sewage, *Int. J. Photoenergy.* 2012 (2012) 1–9. <https://doi.org/10.1155/2012/270320>.
- [6] M.A. Malik, A. Ghaffar, S.A. Malik, Water purification by electrical discharges, *Plasma Sources Sci. Technol.* 10 (2001) 82–91.
- [7] I. Panorel, I. Kornev, H. Hatakka, S. Preis, Pulsed corona discharge for degradation of aqueous humic substances, *Water Supply.* 11 (2011) 238–245. <https://doi.org/10.2166/ws.2011.045>.
- [8] I. Panorel, S. Preis, I. Kornev, H. Hatakka, M. Louhi-Kultanen, Oxidation of Aqueous Paracetamol by Pulsed Corona Discharge, *Ozone Sci. Eng.* 35 (2013) 116–124. <https://doi.org/10.1080/01919512.2013.760415>.
- [9] P. Ajo, I. Kornev, S. Preis, Pulsed Corona Discharge in Water Treatment: The Effect of Hydrodynamic Conditions on Oxidation Energy Efficiency, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 7452–7458. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b01915>.
- [10] F.J. Beltrán, F.J. Rivas, R. Montero-de-Espinosa, Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO₂ slurry reactor, *Appl. Catal. B Environ.* 39 (2002) 221–231. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00102-9](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00102-9).
- [11] National Library of Medicine, Oxalate Compd. Summ. (n.d.). [Online] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Oxalate>. (11.12.2020)
- [12] C.D. Vecitis, T. Lesko, A.J. Colussi, M.R. Hoffmann, Sonolytic Decomposition of Aqueous Binoxalate in the Presence of Ozone, *J Phys Chem.* 114 (2010) 4968–4980.
- [13] A.M. Castellaro, A. Tonda, H.H. Cejas, H. Ferreyra, B.L. Caputto, O.A. Pucci, G.A. Gil, Oxalate induces breast cancer, *BMC Cancer.* 15 (2015) 761. <https://doi.org/10.1186/s12885-015-1747-2>.
- [14] Y. Deng, R. Zhao, Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment, *Curr. Pollut. Rep.* 1 (2015) 167–176. <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z>.

- [15] W.H. Glaze, F. Beltran, T. Tuhkanen, J.W. Kang, Chemical models of advanced oxidation processes, *Water Pollut. Res. J. Can.* 27 (1992) 23–42.
- [16] M. Muruganandham, R.P.S. Suri, Sh. Jafari, M. Sillanpää, G.-J. Lee, J.J. Wu, M. Swaminathan, Recent Developments in Homogeneous Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, *Int. J. Photoenergy*. 2014 (2014) 1–21. <https://doi.org/10.1155/2014/821674>.
- [17] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, Photochemical processes for water treatment, *Chem. Rev.* 93 (1993) 671–698. <https://doi.org/10.1021/cr00018a003>.
- [18] Y.-X. Wang, I. Kornev, C.-H. Wei, S. Preis, Surfactant and non-surfactant radical scavengers in aqueous reactions induced by pulsed corona discharge treatment, *J. Electroanal. Chem.* 98 (2019) 82–86. <https://doi.org/10.1016/j.elstat.2019.03.001>.
- [19] I. Arslan-Alaton, F. Gurses, Photo-fenton-like and photo-fenton-like oxidation of Procaine Penicillin G formulation effluent, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 165 (2004) 165–175.
- [20] The Ozone, (n.d.). [Online] <https://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/1520/TOL167B.pdf?sequence=2&isAllowed=y>. (11.12.2020)
- [21] C.P. Huang, C. Dong, Z. Tang, Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment, *Waste Manag.* 13 (1993) 361–377.
- [22] E.M. Cuerda-Correa, M.F. Alexandre-Franco, C. Fernández-González, Advanced Oxidation Processes for the Removal of Antibiotics from Water. An Overview, *Water*. 12 (2019) 102. <https://doi.org/10.3390/w12010102>.
- [23] B. Kasprzyk-Hordern, M. Ziótek, J. Nawrocki, Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment, *Appl. Catal. B Environ.* 46 (2003) 639–669. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(03\)00326-6](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(03)00326-6).
- [24] D. Gardoni, A. Vailati, R. Canziani, Decay of Ozone in Water: A Review, *Ozone Sci. Eng.* 34 (2012) 233–242.
- [25] V.I. Parvulescu, M. Magureanu, P. Lukes, *Plasma Chemistry and Catalysis in Gases and Liquids*, Wiley-VCH Verl. Co KGaA. (2013) 1–422.
- [26] A. de Luis, J.I. Lombraña, pH-Based Strategies for an Efficient Addition of H₂O₂ During Ozonation to Improve the Mineralisation of Two Contaminants with Different Degradation Resistances, *Water, Air, Soil Pollut.* 229 (2018) 372. <https://doi.org/10.1007/s11270-018-4014-8>.
- [27] V. Homem, L. Santos, Degradation and Removal Methods of Antibiotics from Aqueous Matrices - A Review, *J. Environ. Manage.* 92 (2011) 2304–2347. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.05.023>.
- [28] IOA, International Ozone Association. Ozone and it's application, (2020). [Online] <https://ioa-pag.org/Applications>. (11.12.2020)

- [29] A.F. Seliverstov, Yu.O. Lagunova, B.G. Ershov, S.G. Shashkovskii, Oxidative decomposition of oxalate ion with ozone in aqueous solution, *Russ. J. Gen. Chem.* 87 (2017) 2533–2536. <https://doi.org/10.1134/S1070363217110044>.
- [30] H. Karik, K. Truus, *Elementide keemia*, Ilo. (2003) 42–47.
- [31] National Library of Medicine, Hydrog. Peroxide Compd. Summ. (n.d.). [Online] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Hydrogen-peroxide>. (11.12.2020)
- [32] USP technologies, Hydrog. Peroxide Powerful Oxidizer. (n.d.). [Online] <http://www.h2o2.com/products-and-services/us-peroxide-technologies.aspx?pid=112&name=Hydrogen-Peroxide#:~:text=Hydrogen%20Peroxide%20is%20one%20of,reactivity%20second%20only%20to%20fluorine>. (11.12.2020)
- [33] M. Abdollahi, A. Hosseini, Hydrogen Peroxide, In: Wexler, P. (Ed.), *Encyclopedia of Toxicology*, 3rd edition vol 2. Elsevier Inc., Academic Press, 967–970.
- [34] Spartan environmental technologies, Adv. Oxid. Ozone Peroxide Process. (n.d.). [Online] <https://spartanwatertreatment.com/advanced-oxidation-peroxide-ozone/#:~:text=Advanced%20Oxidation%20Ozone%20Peroxide%20Processes,Ozone%20Peroxide%20advanced%20oxidation%20processes.&text=In%20addition%2C%20using%20a%20combination,of%20O3%20to%20be%20used>. (11.12.2020)
- [35] J.P. Pocosales, M.M. Sein, W. Knolle, C. von Sonntag, T.C. Schmidt, Degradation of Ozone-Refractory Organic Phosphates in Wastewater by Ozone and Ozone/Hydrogen Peroxide (Perozone): The Role of Ozone Consumption by Dissolved Organic Matter, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 8248–8253. <https://doi.org/10.1021/es1018288>.
- [36] C.-H. Kuo, L. Zhong, M.E. Zappi, A.P. Hong, Kinetics and mechanism of the reaction between ozone and hydrogen peroxide in aqueous solutions, *Can. J. Chem. Eng.* 77 (1999) 473–482. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450770306>.
- [37] W.H. Glaze, J.W. Kang, D.H. Chapin, The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Ozone Sci. Eng.* 9 (1987) 335–352.
- [38] J.P. Malley, *Advanced Oxidation Process Basics and Emerging Applications in Water Treatment*, *Environ. Res. Group Univ. N. H.* (2008) 15-19.
- [39] H.-J. Lee, D.-W. Kang, J. Chi, D.H. Lee, Degradation kinetics of recalcitrant organic compounds in a decontamination process with UV/H₂O₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ processes, *Korean J. Chem. Eng.* 20 (2003) 503–508. <https://doi.org/10.1007/BF02705556>.
- [40] M. Trapido, N. Kulik, R. Munter, Fentoni protsess reoveepuhastustehnoloogias, *Keskonnatehnika.* 4 (2008) 8–11.
- [41] N.R. Mohanty, I.W. Wei, Oxidation of 2,4-Dinitrotoluene Using Fenton's Reagent: Reaction Mechanisms and Their Practical Applications, *Hazard. Waste Hazard. Mater.* 10 (1993) 171–183. <https://doi.org/10.1089/hwm.1993.10.171>.

- [42] P.R. Gogate, A.P. Pandit, A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions, *Adv. Environ. Res.* 8 (2004) 501–551.
- [43] C. Dai, X. Zhou, Y. Zhang, Y. Duan, Z. Qiang, T.C. Zhang, Comparative study of the degradation of carbamazepine in water by advanced oxidation processes, *Environ. Technol.* 33 (2012) 1101–1109.
- [44] N. Kulik, The Application of Fenton-Based Processes for Wastewater and Soil Treatment, *TTÜ Kirjastus.* (2008) 12–24.
- [45] P.K. Chu, X.P. Lu, *Low temperature plasma technology methods and applications*, CRC Press. (2013) 1–488.
- [46] Y. Yang, Y.I. Cho, A. Fridman, *Plasma Discharge in Liquid: Water Treatment and Applications*, 1st ed., CRC Press, 2017. <https://doi.org/10.1201/b11650>.
- [47] J.L. Lopez, *Dielectric Barrier Discharge, Ozone Generation, and their Applications*, (2008). [Online] http://www.theo-physik.uni-kiel.de/~bonitz/si08/talks/August_5th/Afternoon_Session/lopez.pdf. (11.12.2020)
- [48] B.S. Liley, *Plasma state of matter*, *Britannica.* (2020). [Online] <https://www.britannica.com/science/plasma-state-of-matter>. (11.12.2020)
- [49] F. Mehmood, T. Kamal, U. Ashraf, *Generation and Applications of Plasma (An Academic Review)*, *Semantic Sch.* (2018). <https://doi.org/10.20944/preprints201810.0061.v1>.
- [50] J. Meichsner, M. Schmidt, R. Schneider, H.E. Wagner, eds., *Nonthermal plasma chemistry and physics*, CRC Press. (2012) 1–554.
- [51] Y. Cui, J. Cheng, Q. Chen, Z. Yin, *The Types of Plasma Reactors in Wastewater Treatment*, *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 208 (2018) 1–12. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/208/1/012002>.
- [52] M.A. Malik, *Water Purification by Plasmas: Which Reactors are Most Energy Efficient?*, *Plasma Chem Plasma Process.* 30 (2010) 21–31.
- [53] B. Jiang, J. Zheng, S. Qiu, M. Wu, Q. Zhang, Z. Yan, Q. Xue, *Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation*, *Chem. Eng. J.* 236 (2014) 348–358.
- [54] A. Pokryvailo, M. Wolf, Y. Yankelevich, E. Abramzon, A. Welleman, *A Compact High-Power Pulsed Corona Source for Treatment of Pollutants in Heterogeneous Media*, *IEEE Pulsed Power Conf.* (2005) 1188–1191. <https://doi.org/10.1109/PPC.2005.300550>.
- [55] P. Bruggeman, C. Leys, *Non-thermal plasmas in and in contact with liquids*, *J. Phys. Appl. Phys.* 42 (2009) 2–29. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/5/053001>.
- [56] P. Vanraes, A.Y. Nikiforov, C. Leys, *Electrical Discharge in Water Treatment Technology for Micropollutant Decomposition*, *Plasma Sci. Technol. - Prog. Phys. States Chem. React.* (2015) 1–47. <https://doi.org/DOI: 10.5772/61830>.

- [57] B.R. Locke, M. Sato, P. Sunka, M.R. Hoffmann, J.-S. Chang, Electrohydraulic Discharge and Nonthermal Plasma for Water Treatment, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 882–905. <https://doi.org/10.1021/ie050981u>.
- [58] V.A. Lisovskiy, V.A. Koval, E.P. Artushenko, V.D. Yegorenkov, Validating the Goldstein–Wehner law for the stratified positive column of dc discharge in an undergraduate laboratory, *Eur. J. Phys.* 33 (2012) 1537–1545. <https://doi.org/10.1088/0143-0807/33/6/1537>.
- [59] S.K. Sen Gupta, Contact Glow Discharge Electrolysis: A Novel Tool for Manifold Applications, *Plasma Chem. Plasma Process.* 37 (2017) 897–945. <https://doi.org/10.1007/s11090-017-9804-z>.
- [60] T.A. Hameedl, S.J. Kadhem, Gliding arc discharge for water treatment, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 757 (2020) 1–11. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/757/1/012045>.
- [61] A. Indarto, J. Choi, H.L. Song, H.K. Song, Treatment of CCl₄ and CHCl₃ emission in a gliding-arc plasma, *Plasma Devices Oper.* 14 (2006) 1–14.
- [62] M. Gharagozalian, D. Dorranean, M. Ghoranneviss, Water treatment by the AC gliding arc air plasma, *J. Theor. Appl. Phys.* 11 (2017) 171–180. <https://doi.org/10.1007/s40094-017-0254-z>.
- [63] J.H. Yan, Y.N. Liu, Z. Bo, X.D. Li, K.F. Cen, Degradation of gas–liquid gliding arc discharge on Acid Orange II, *J. Hazard. Mater.* 157 (2008) 441–447.
- [64] U. Kogelschatz, Fundamentals and applications of dielectric-barrier discharges, ABB Corp. Res. Ltd 5405 Baden Switz. (2000) 1–8.
- [65] U. Püttsepp, Raskesti nakkuvate polümeeride liitmise plasmatöötuse abil, *Tartu Ülikool.* (2016) 1–37.
- [66] V.I. Grinevich, E.Y. Kvitkova, N.A. Plastinina, V.V. Rybkin, Application of Dielectric Barrier Discharge for Waste Water Purification, *Plasma Chem. Plasma Process.* 31 (2011) 573–583. <https://doi.org/10.1007/s11090-010-9256-1>.
- [67] M. Kebriaei, A. Ketabi, A.H. Niasar, Pulsed Corona Discharge, a New and Effective Technique for Water and Air Treatment, *Biol. Forum – Int. J.* 7 (2015) 1686–1692.
- [68] A.R. Ribeiro, O.C. Nunes, M.F.R. Pereira, A.M.T. Silva, An Overview on the Advanced Oxidation Processes Applied for the Treatment of Water Pollutants Defined in the Recently Launched Directive 2013/39/EU, *Environ. Int.* 75 (2015) 33–51. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.027>.
- [69] I. Kornev, F. Saprykin, S. Preis, Stability and energy efficiency of pulsed corona discharge in treatment of dispersed high-conductivity aqueous solutions, *J. Electrostat.* 89 (2017) 42–50. <https://doi.org/10.1016/j.elstat.2017.07.001>.
- [70] I. Kornev, S. Preis, E. Gryaznova, F. Saprykin, P. Khryapov, M. Khaskelberg, N. Yavorovskiy, Aqueous Dissolved Oil Fraction Removed with Pulsed Corona Discharge, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 7263–7267. <https://doi.org/10.1021/ie403730q>.

- [71] L. Onga, I. Kornev, S. Preis, Oxidation of reactive azo-dyes with pulsed corona discharge: Surface reaction enhancement, *J. Electrostat.* 103 (2020) 103420. <https://doi.org/10.1016/j.elstat.2020.103420>.
- [72] P. Tikker, I. Kornev, S. Preis, Oxidation energy efficiency in water treatment with gas-phase pulsed corona discharge as a function of spray density, *J. Electrostat.* 106 (2020) 103466. <https://doi.org/10.1016/j.elstat.2020.103466>.
- [73] G. Eisenberg, Colorimetric Determination of Hydrogen Peroxide, *Ind Eng Chem Anal Ed.* 15 (1943) 327–328. <https://doi.org/10.1021/i560117a011>.
- [74] L.W. Matzek, K.E. Carter, Activated Persulfate for Organic Chemical Degradation: A Review, *Chemosphere.* 151 (2016) 178–188. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.055>.
- [75] S. Waclawek, H.V. Lutze, K. Grübel, V.V.T. Padil, M. Černík, D.D. Dionysiou, Chemistry of Persulfates in Water and Wastewater Treatment: A Review, *Chem. Eng. J.* 330 (2017) 44–62. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.132>.
- [76] I. Kornev, G. Osokin, A. Galanov, N. Yavorovskiy, S. Preis, Formation of Nitrite- and Nitrate-Ions in Aqueous Solutions Treated with Pulsed Electric Discharges, *Ozone Sci. Eng.* 35 (2013) 22–30. <https://doi.org/10.1080/01919512.2013.720898>.
- [77] M. Mehrjouei, S. Müller, D. Möller, Degradation of oxalic acid in a photocatalytic ozonation system by means of Pilkington Active™ glass, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 217 (2011) 417–424.
- [78] Knud. Sehested, Nikola. Getoff, F. Schwoerer, V.M. Markovic, S.O. Nielsen, Pulse radiolysis of oxalic acid and oxalates, *J. Phys. Chem.* 75 (1971) 749–755. <https://doi.org/10.1021/j100676a004>.
- [79] J. Huang, Carbonate Radical in Natural Waters, *Univ. Tor.* (2000) 1–166.
- [80] Y.-P. Chiang, Y.-Y. Liang, C.-N. Chang, A.C. Chao, Differentiating ozone direct and indirect reactions on decomposition of humic substances, *Chemosphere.* 65 (2006) 2395–2400. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.04.080>.
- [81] M. Magureanu, C. Bradu, V.I. Parvulescu, Plasma processes for the treatment of water contaminated with harmful organic compounds, *J. Phys. Appl. Phys.* 51 (2018) 24.
- [82] G. Iervolino, V. Vaiano, V. Palma, Enhanced Azo Dye Removal in Aqueous Solution by H₂O₂ Assisted Non-Thermal Plasma Technology, *Environ. Technol. Innov.* 19 (2020) 100969. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100969>.
- [83] E. Kattel, M. Trapido, N. Dulova, Oxidative degradation of emerging micropollutant acesulfame in aqueous matrices by UVA-induced H₂O₂/Fe²⁺ and S₂O₈²⁻/Fe²⁺ processes, *Chemosphere.* 171 (2017) 528–536. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.104>.
- [84] M. Izadifard, G. Achari, C.H. Langford, Degradation of Sulfolane Using Activated Persulfate with UV and UV-Ozone, *Water Res.* 125 (2017) 325–331. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.07.042>.

- [85] K. Shang, X. Wang, J. Li, H. Wang, N. Lu, N. Jiang, Y. Wu, Synergetic Degradation of Acid Orange 7 (AO7) Dye by DBD Plasma and Persulfate, *Chem. Eng. J.* 311 (2017) 378–384. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.103>.
- [86] V. Homem, L. Santos, Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices – A review, *J. Environ. Manage.* 92 (2011) 2304–2347. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.05.023>.
- [87] P. Ajo, I. Kornev, S. Preis, Pulsed Corona Discharge Induced Hydroxyl Radical Transfer Through the Gas-Liquid Interface, *Sci. Rep.* 7 (2017) 16152. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-16333-1>.