



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL

INSENERITEADUSKOND

Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

OKSAALHAPPE LAGUNDAMINE VEES IMPULSS- KOROONA ELEKTRILAHENDUSE JA PERSULFAADI KOMBINATSIOONIGA

DEGRADATION OF OXALIC ACID IN WATER BY PULSED CORONA DISCHARGE IN COMBINATION WITH PERSULFATE

MAGISTRITÖÖ

Üliõpilane: Mirjam Lätt

Üliõpilaskood: 183302KAKM

Juhendaja: Niina Dulova, vanemteadur

Kaasjuhenda: Priit Tikker, doktorant-nooremteadur

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

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

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

"....." mai 2020

Autor:

/ allkiri /

Töö vastab magistritööle esitatud nõuetele

"....." mai 2020

Juhendaja:

/ allkiri /

Kaitsmisele lubatud

"....." mai 2020

Kaitsmiskomisjoni esimees: Marina Trapido

.....

/ allkiri /

Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Mirjam Lätt, 183302KAKM

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

Juhendaja(d): vanemteadur, Niina Dulova, 620 2854

doktorant-nooremteadur, Priit Tikker, 620 2823

Lõputöö teema:

Oksaalhappe lagundamine vees impulss-koroona elektrilahenduse ja persulfaadi kombinatsiooniga

Degradation of oxalic acid in water by pulsed corona discharge in combination with persulfate

Lõputöö põhieesmärgid:

- | |
|---|
| 1. Anda ülevaade süvaoksüdatsiooniprotsessidest ja mittetermiliste plasmatehnoloogiast |
| 2. Võrrelda impulss-koroona elektrilahenduse (IKEL) ja IKEL/persulfaat süsteemide efektiivsust oksaalhappe lagundamisel vesilahuses |
| 3. Uurida erinevate parameetrite mõjusid oksaalhappe oksüdeerimisele IKEL ja IKEL/persulfaat süsteemidega |

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Tutvuda uuringualase kirjandusega: mittetermiliste plasmatehnoloogiad ja persulfaadipõhised protsessid ning nende rakendamine vee töötlemisel jne	05.2019
2.	Teostada oksaalhappe keemilise oksüdatsiooni katsed	12.2019
3.	Lõputöö kirjalik vormistamine: kirjanduse ülevaade, eksperimentaalne osa, tulemuste analüüs jne	05.2020

Töö keel: Eesti

Lõputöö esitamise tähtaeg:

"27" mai 2020

Üliõpilane: Mirjam Lätt

.....

"11" veebruar 2019

/allkiri/

Juhendaja: Niina Dulova

.....

"11" veebruar 2019

/allkiri/

Programmijuht: Marina Trapido

.....

"18" veebruar 2019

/allkiri/

SISUKORD

TÄHISTE JA LÜHENDITE LOETELU	5
SISSEJUHATUS	6
1 KIRJANDUSE ÜLEVAADE	8
1.1 Süvaoksüdatsiooniprotsessid	8
1.1.1 H ₂ O ₂ -põhised süsteemid	9
1.1.2 Osooni-põhised süsteemid	11
1.2 Aktiveeritud persulfaadi põhised oksüdatsiooniprotsessid	15
1.2.1 Erinevad persulfaadi aktiveerimisviisid	16
1.2.2 Aktiveeritud persulfaadi protsesside rakendamine	20
1.3 Mittetermilised plasmatehnoloogiad	22
1.1.3 Impulss-koroona elektrilahendus	24
1.4 Töö eesmärgid	26
2 EKSPERIMENTAALNE OSA	27
2.1 Kasutatud kemikaalid	27
2.2 Oksaalhappe ja naatriumoksalaadi lahuse valmistamine	27
2.3 Persulfaadi lahuse valmistamine	27
2.4 Eksperimentaalne seade	27
2.5 Katse läbiviimise meetodika	28
2.6 Analüütilised meetodid	29
3 TULEMUSED	31
3.1 OXA lagundamine happelises keskkonnas	31
3.2 Vesikeskkonna pH mõju OXA lagundamisele PCD-ga	32
3.3 Persulfaadi doosimõju OXA lagundamisele PCD/PS süsteemis	33
3.4 Vesikeskkonna pH mõju OXA lagundamisele PCD/PS süsteemides	36
3.5 Sageduse mõju OXA lagundamisele PCD ja PCD/PS süsteemis	38
KOKKUVÕTTE	41
ABSTRACT	43
KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU	44

TÄHISTE JA LÜHENDITE LOETELU

E^0 – oksüdatsioonipotentsiaal

H_2O_2 - vesinikperoksiid

HO^\bullet - hüdroksüülradikaal

ISCO - *in situ* keemilise oksüdatsiooni (*In situ Chemical Oxidation*)

O_2^\bullet - superoksiidi radikaali

OXA - oksalaat ($C_2O_4^{2-}$)

PCD - impulss-koroona elektrilahendus (*Pulsed Corona Discharge*)

PCD/PS - impulss-koroona elektrilahendus kombineeritud persulfaadiga

PMS – peroksümonosulfaat

pps – impulss sekundis (*pulse per second*)

PS – persulfaat

R^\bullet - orgaaniline radikaal

SO_4^\bullet - sulfaatradikaal

SOP – süvaoksüdatsiooniprotsessid

TOC - üldorgaanilise süsiniku sisaldus (*Total Organic Carbon*)

UV – ultraviolettkiirgus

SISSEJUHATUS

Rahvastiku kiire kasv on tekitanud üha suurema vajaduse ressursside järgi ja see omakorda erinevate tööstusharude kiire arengu ja kasvu. Järjest suurem vajadus ravimite, toidu ja tarbeesemete järgi on põhjustanud kiire arengu keemiatööstuses. Erinevate pestitsiidide, ravimite ja tarbeesemete tootmine ja tarbimine põhjustab erinevate antropogeensete saasteainete tekkimist, mis võivad sattuda vesikeskonda [1]. Üha suurenev saasteainete kontsentratsioon looduslikes veekogudes on tõsiseks väljakutseks, sest see põhjustab joogi- ja tarbevee kvaliteedi olulist halvenemist [2].

Saasteainete eemaldamiseks vesikeskkonnast kasutatakse erinevaid tehnoloogiaid. Näiteks enim tuntud meetodid joogi- ja reovee töötamiseks on bioloogilised, füüsikalised (nt aktiivsöe adsorptsioon, filtratsioon) või keemilised (nt koagulatsioon, kloorimine) protsessid. Kõige efektiivsemaks tehnoloogiaks saasteainete lagundamiseks vesikeskkonnas on kaasajal kujunenud süvaoksüdatsiooniprotsessid, mille käigus tekivad võimekad hüdroksüülradikaalid [1]. Hüdroksüülradikaalid on mitte-selektiivsed radikaalid, millel on kõrge reaktsioonivõime ning selle tõttu lagundavad nad efektiivselt erinevaid orgaanilisi saasteaineid [3]. Traditsiooniliselt on hüdroksüülradikaalide genereerimiseks kasutatud fotokatalüüsi ning osooni- ja vesinikperoksiidi põhiseid reaktsioone [4]. Üheks uuemaks süvaoksüdatsiooniprotsessi liigiks on elektrilahendused. Nendest efektiivsemaks on osutunud gaasifaasiline impulss-koroona elektrilahendus, kus lahustunud saasteained pritsitakse plasmatsiooni [5]. Võrreldes traditsioonilise osoneerimisega on olnud impulss-koroona elektrilahendus olnud oluliselt efektiivsem [6].

Lisaks on palju uuritud sulfaatradiikalidel põhinevaid täiustatud oksüdatsiooniprotsesse. Aktiveeritud persulfaadi toimel moodustuvad vees lisaks hüdroksüülradikaalidele ka sulfaatradiikalid, millel on võrreldes hüdroksüülradikaalidega pikem eluiga ja sarnane oksüdeerimisvõime [3]. Seetõttu on aktiveeritud persulfaadi protsesside kasutamine veepuhastuses paljutõotav alternatiiv rohkem uuritud hüdroksüülradikaalide põhiste süvaoksüdatsiooniprotsessidele.

Antud töös uuritud oksaalhape on levinuim elusorganismide poolt väikese molekulmassiga toodetav orgaaniline hape. Oksaalhappe liigsust organismides seostatakse põhiliselt neerukivide tekkega [7]. Samuti on oksaalhape vee keemilise oksüdatsiooniga töötlemisel üks sagedamini tekkivaid vahe- või jääkprodukte. Oksaalhape on üks tüüpilisest ühenditest, mis on nii bioloogiliselt kui ka keemiliselt raskesti lagundatav, eriti happelise pH korral [8], [9]. Võib eeldada, et

veetöötlusprotsessid, mis suudavad efektiivselt lagundada oksaalhapet, on võimelised lagundama ka oksaalhappe lähteühendeid, osutudes väga paljulubavateks veepuhastus tehnoloogiateks.

Käesoleva magistritöö eesmärgiks on uurida puhtas vees oksaalhappe lagundamist nii eraldi impulss-koroona elektrilahendusega kui ka kombineerituna persulfaadiga. Läbiviidud katsete tulemuste põhjal leitakse, milline on kõige efektiivsem plasma genereerimise sagedus, persulfaadi doos ja kuidas mõjutab vesikeskkonna pH väärtus oksalaadi lagundamist. Oksalaadi lagundamist vesikeskkonnas impulss-koroona elektrilahenduse süsteemi kombineeritud persulfaadiga uuritakse esmakordselt.

1 KIRJANDUSE ÜLEVAADE

1.1 Süvaoksüdatsiooniprotsessid

Uued arengud erinevates valdkondades, mis viitavad inimeste üha kasvavatele vajadustele on viinud uute ühendite esinemiseni tööstusettevõtete heitveevooludes, mida tavapärase heitvee töötlemine ei lagunda. Keskendumine jäätmete minimeerimisele ja vee säästmisele on viimastel aastatel põhjustanud kontsentreeritud või mürgiste jääkainete tekke. Üha rangemaks muutuvate keskkonnavalaste seaduste järgimiseks on äärmiselt oluline need jäägid nõuetekohaselt kõrvaldada ning hoida kemikaalide kontsentratsioon heitvees miinimumtasemel ja tagada töödeldud vee tõhus korduvkasutamine [2]. Seega on vee kvaliteedi halvenemise vastu võitlemiseks ülioluline uurida uusi või tõhusamaid vee- ja reoveepuhastustehnoloogiaid, näiteks süvaoksüdatsiooniprotsesse, et lagundada keerukaid molekule lihtsamateks. Suur osa orgaanilisi saasteaineid on toksilised ka väikestes kontsentratsioonides, tänu millele pööratakse üha enam rõhku nende eemaldamisele veest ja reoveest [1]. Süvaoksüdatsiooniprotsessid pakuvad võimalust puhastada mikrosaasteainetega reostunud vett efektiivsemalt.

Süvaoksüdatsiooniprotsessid hõlmavad keemilisi protsesse, mis tekitavad suures koguses hüdroksüülradikaale (HO^{\bullet}), mis on võimsad oksüdeerijad. Neid radikaale on võimalik efektiivselt rakendada mitmesuguste orgaaniliste mikrosaasteainete, näiteks pestitsiidide, ravimite ja isikuhooldustoodete eemaldamiseks vesikeskkonnast [1], [2], [10]. Selline vaba radikaal, nagu HO^{\bullet} , on sisuliselt ühe või enama paardumata elektroniga molekul, mis muudab radikaali eriti reaktiivseks. Hüdroksüülradikalil on kõrge oksüdatsioonipotentsiaal ($E^{\circ} = 2,80 \text{ V}$) ning ta on võrreldes teiste oksüdantidega kõrge reaktiivsusega ja mitteselektiivne [3].

Süvaoksüdatsiooniprotsessidel võib oksüdeerijate suurte dooside kasutamisel orgaanilist ainet täielikult lagundada ehk mineraliseerida süsihappegaasiks ja veeks, millele lisandub veel sulfaat, nitraat või fosfaat sõltuvalt saasteaine koostisest. Mittetäieliku oksüdeerimise protsessi tulemusel tekivad jääkproduktid, mis on tavaliselt orgaanilised happed [11].

Traditsiooniliste süvaoksüdatsiooniprotsesside hulka kuuluvad pooljuht fotokatalüüs ning osooni- ja vesinikperoksiidipõhised protsessid [4]. Peamised süvaoksüdatsiooniprotsessid on esitatud Tabelis 1.1. Süvaoksüdatsiooniprotsesse kasutatakse nii joogi- kui ka reovee töötlemisel, et vähendada või eemaldada täielikult

veest mikrosaasteaineid.

Tabel 1.1 Hüdroksüülradikaalide allikal põhinev süvaoksüdatsiooniprotsesside (SOP-de) klassifikatsioon [4]

Süvaoksüdatsiooniprotsessid	Hüdroksüülradikaalide allikas
Fotolüüs	UV kiirgus
O ₃ põhinevad protsessid	O ₃
	O ₃ /UV
	O ₃ /H ₂ O ₂
	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV
H ₂ O ₂ põhinevad protsessid	H ₂ O ₂ /UV
	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fentoni protsess)
	H ₂ O ₂ /Fe ³⁺ (Fentoni taoline protsess)
	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV (Foto-Fentoni protsess)
Heterogeenne fotokatalüüs	TiO ₂ /UV
	TiO ₂ /UV/H ₂ O ₂
Sonokeemiline oksüdatsioon	Ultraheli 20 kHz – 20 MHz (vee sonolüüs)
Elektrokeemiline oksüdatsioon	Elektrivool, 2-20 A (vee elektrolüüs)

1.1.1 H₂O₂-põhised süsteemid

Vesinikperoksiid on ohutu, kergesti kättesaadav ja hõlpsasti kasutatav keemiline reaktiiv, mida kasutatakse laialdaselt saasteainete oksüdeerimiseks [4]. H₂O₂ üksinda ei oma häid oksüdeerivaid omadusi ning efektiivseks saasteainete lagundamiseks tuleb seda kombineerida teiste ainete, kiirguse või katalüsaatoritega.

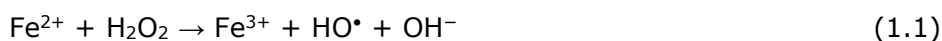
Vesinikperoksiidi saab kasutada koos osooni ja ultraviolettkiirgusega (UV), kuid seda on laialdaselt kasutatud ka koos kahevalentse rauaioonidega (Fe²⁺), mis on aluseks Fentoni protsessile [4]. Kirjanduses on laialdaselt kirjeldatud ka UV, H₂O₂ ja Fe²⁺/Fe³⁺ ionide kolmekomponendilist kombinatsiooni, mida tuntakse kui foto-Fentoni protsessi [4].

Fentoni protsess

Fentoni protsess on arvestatav alternatiiv orgaaniliste saasteainete eemaldamiseks reoveest ja seda on rakendatud tööstussektorites [12]. Sellel on siiski mõned puudused, mis tulenevad rauasoolade kasutamisest katalüsaatorina vesinikperoksiidi lagundamisel hüdroksüülradikaalideks. Ühelt poolt on vaja suures koguses lahustunud rauasoolasid ning peale töötlemist tekkinud rauasete vajab utiliseerimist, mis muudab protsessi kallimaks [13]. Samuti näevad Euroopa Liidu veekvaliteedi direktiivid ette heitvees väga

madalat lahustunud raua kontsentratsiooni, mis sunnib kasutusele võtma täiendavaid meetodeid heitveest rauasoolade eemaldamiseks.

Fentoni reagent on tugev oksüdeerija paljude orgaaniliste ainete, nii aromaatsete (fenoolid, polüfenoolid jne) kui ka alifaatsete ühendite (alkoholid, aldehüüdid jne), suhtes [4], [12]. Protsess toimub happelises keskkonnas järgmiste põhietappide kaudu (võrrandid 1.1-1.5) [2], [12]:



Mehhanismi esimese reaktsiooni tagajärjel moodustuvad hüdroksüülradikaalid [14], mis seovad hiljem orgaanilise ühendi R, moodustades orgaanilisi radikaale (R[•]), mis on kõrge reaktsioonivõimega ning mida saab edasi oksüdeerida (võrrand 1.6) [15]:



Kui reagentide kontsentratsioon ei ole limiteeritud, siis saab selle orgaanika täielikult lagundada CO₂-ks, veeks ja anorgaanilisteks sooladeks [15]. Tekkinud orgaanilised vabad radikaalid, saab oksüdeerida, redutseerida või dimeriseerida alljärgnevate reaktsioonide alusel (võrrandid 1.7-1.9) [15].



Vesinikperoksiidi fotolüüs

UV/H₂O₂ süsteem töötab, kasutades kahe keemilise protsessi koostööd, nimelt UV-fotolüütilisi ja saasteainete oksüdeerimist hüdroksüülradikaalidega, mis tekivad vesinikperoksiidi O-O sideme fotokatalüütilisel lõhustamisel (võrrand 1.10) [16], [17].



Pärast reaktiivsete hüdroksüülradikaalide moodustumist reageerivad need orgaanilise ühendiga erinevate mehhanismide abil: vesinikuaatomi abstraktsioon, C=C kaksiksidemetele lisamine või elektronide ülekandmine, sõltuvalt molekuli olemusest ja funktsionaalsetest rühmadest [18].

Ultraviolettkiirgust on laialdaselt kasutatud vee ja heitvee töötlemiseks kogu maailmas ning tal on üha rohkem rakendusi. Arvukad uuringud näitavad, et see meetod on kasulik pinnavees leiduvate erinevat tüüpi ravimite eemaldamiseks [19], [20]. Seda tehnoloogiat saab kasutada ainult valgustundlikke ühendeid sisaldavate ja madala KHT-sisaldusega vete puhul (näiteks jõe- ja joogivesi) [21]. Reoveepuhastite heitveed võivad sisaldada orgaaniliste ühendite kõrgeid kontsentratsioone, mis võivad protsessi pidurdada [22].

Foto-Fentoni protsess

Ultraviolettkiirgus kiirendab Fentoni reaktsioone, soodustades orgaaniliste saasteainete, sealhulgas aromaatsete ja alifaatsete ühendite lagunemisastet [23]. Protsess on tõhusam happelise pH korral. Foto-Fentoni süsteemis osalevad UV, vesinikperoksiid ja rauasoolad. Seda süsteemi on peetud üheks kõige lootust andvamaks viisiks väga saastunud reovee puhastamisel [23], [24].

Foto-Fentoni protsessi peamised etapid on esitatud järgmiste reaktsioonidega (võrandid 1.11-1.12) [23]:



Fe^{3+} redutseerimine ultraviolettkiirguse abil Fe^{2+} -ks, aitab kaasa hüdroksüülradikaalide moodustumisele. Lisaks hõlbustab see reaktsioon Fe^{2+} moodustumist, mis reageerib vesinikperoksiidiga tavalise Fentoni reaktsiooni kaudu ning tekitab hüdroksüülradikaale juurde. Seega võib öelda, et UV kiirendab Fe^{3+} - Fe^{2+} tsüklit, soodustades nii hüdroksüülradikaalide tootmist. Foto-Fentoni süsteem on paljulubav vee puhastamisel, sest protsessi käigus tekivad hüdroksüülradikaalid ja sekundaarseid klooritud oksüdeerimisprodukte ei teki, nagu näiteks oksüdeerimise korral kloori või klooridioksiidiga [4].

1.1.2 Osooni-põhised süsteemid

Osooni kasutatakse veepuhastuses desinfitseeriva ainenä. Lisaks sellele kasutatakse osooni ka oksüdeerijana, ka koos katalüsaatoriga, eesmärgiga lagundada orgaanilisi

ühendeid [8]. Osoon on tugev oksüdeerija, mis lõhustab hästi kaksiksidemeid ning tema kasutamisel ei teki eriti kõrvalprodukte [2]. Teisest küljest on osoon väga ebapüsiv ning tema tootmine on kulukas. Osoon lagundab aineid vesilahuses kahel erineval kahel viisil: otsesel (otsene osoneerimine), mis tavaliselt domineerib happelistes tingimustes (pH<4), või kaudsel (HO• radikaali kaudu) (SOP), mis domineerib aluselistes tingimustes (pH>9) (võrrandid 1.13-1.17) [2].



Osoneerimine on esmavalik paljudel juhtudel, kuna see on saastavate liikide olemuse ja kontsentratsiooni suhtes vähem tundlik. Osoneerimine vähendab märkimisväärselt mikroaasteainete koguseid reoveepuhastusjaamadest väljuvates heitvetes [25]. Nii otsese kui kaudse osoneerimise abil saab lagundada näiteks antibiootikumide jääke reovees [2]. Oksüdatsioonikiiruse parandamiseks ja suure oksüdeerimisvõimega hüdroksüülradikaalide tekitamiseks kombineeritakse osooni koos teiste ainetega, nagu näiteks H₂O₂, siirdemetalliioonid ja nende oksiidid, või UV-kiirgusega [8].

Siirdemetallidega katalüüsitud osoneerimine

Süsteemi kasutatakse tavaliselt ühendite lagundamiseks, mille puhul bioloogilisest oksüdatsioonist ei piisa või ühendite puhul, mis on mikroorganismidele toksilised, näiteks küllastunud karboksüülhapete, fenoolide, aromaatsete süsivesinike, värvainete, humiinsete ainete või herbitsiidide lagundamise korral [26]. Aromaatsete ühenditega näiteks polünukleaarsete süsivesinike ja fenoolidega küllastunud vee osoneerimise lõppsaadusteks on hapnikuga küllastunud ühendid, näiteks küllastunud karboksüülhapped ja/või aldehüüdid. Nende ühendite kuhjumine osoneerimise ajal põhjustab oksüdatsioonikiiruse vähenemist, aga kui need ühendid eemaldada, võiks teoreetiliselt saavutada vees esinevate orgaaniliste ainete täieliku mineraliseerumise [8].

Katalüsaatorite lisamine osoneerimisele on üks võimalus osoneerimise efektiivsuse ja osooni kasutamise määra suurendamiseks. On tõestatud, et siirdemetallid võivad parandada mõne vastupidava ühendi osoneerimise efektiivsust. Osooni saab aktiveerida

lahuses metalliioonide (nt Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , V^{5+} , Cr^{3+} , Mo^{6+}) abil või heterogeense katalüütilise osoneerimisega metalloksiidide (nt MnO_2 , Ni_2O_3 , Fe_2O_3 , CuO , Al_2O_3 , CoO , V_2O_5 , Cr_2O_3 , MoO_3 , TiO_2) juuresolekul [26]. Katalüsaatorite jõudlus osoneerimisel on üsna selektiivne ühendi suhtes. Konkreetne katalüsaator on aktiivne ainult teatud tingimustes ja teatud oksüdeeritavate orgaaniliste ühendite rühma korral.

Näiteks on uuritud oksaalhappe lagundamist TiO_2 ja $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalüüsitud osoneerimisel. Katalüsaatorina on TiO_2 rohkem uuritud, sest see on laialdaselt kasutatav katalüsaator oksüdatsiooniprotsessides, peamiselt fotokatalüüsis. Lisaks sellele omab TiO_2 võimet muuta adsorbeerunud hapniku superoksiidiks ($\text{O}_2^{\bullet-}$), mis soodustab vees osooni lagunemist vabadeks radikaalideks [8].

Peroxone-protsess

Kombineeritud vesinikperoksiidi ja osooni süvaoksüdatsiooniprotsesse ehk peroxone protsesse on varasemalt rakendatud, et saavutada mikrosaasteainete mineraliseerumine [27]. *Peroxone*-protsessi reaktsioonimehhanismi kirjeldavad järgnevad võrrandid (1.18-1.22) [10]:



Näiteks on uuritud $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ süvaoksüdatsiooniprotsessi reoveesettes leostunud radioaktiivse tseesiumi lagundamisel, sest reoveesettes oleva liigse oksaalhappe tõttu tekkinud ferrotsüaniidi komplekssoolad ei võimalda sadestada radioaktiivset tseesiumi [28]. Uuringu järgselt kasutati 30 mg/l H_2O_2 , et vähendada üldorgaanilise süsiniku sisaldust 100 mg/l-ilt 40 mg/l-ni 40 minuti jooksul, osooni sisaldusel 1.9 mg O_3 /l. Uuringu tulemustes selgus, et ühe molekuli osooniga sai mineraliseeritud üks molekul oksaalhapet [28].

O_3 /UV protsess

Kaudsel osoneerimisel on võrreldes tavaliste keemiliste oksüdeerijatega, nagu kloor või kloordioksiid, mitmeid eeliseid; siiski ei tekita see protsess orgaaniliste ühendite

täielikuks lagundamiseks ja mineraliseerimiseks piisavat hüdroksüülradikaalide kontsentratsiooni [4].

O₃/UV kombinatsioon tekitab kiiresti suurtes kontsentratsioonides hüdroksüülradikaalide (võrrandid 1.10, 1.23 ja 1.24). Seetõttu on osoneerimine UV-kiirguse juuresolekul muutunud üheks enamkasutatavaks süvaoksüdatsiooniprotsessiks orgaaniliste ühendite nagu hapete, alkoholide ja madala molekulmassiga orgaaniliste klooride (dihalometaanid, trihalometaanid jne) lagundamisel [4]. Veel üheks oluliseks eeliseks on ka see, et UV / O₃ kombineerimisel on bromaadi teke pärsitud [29].



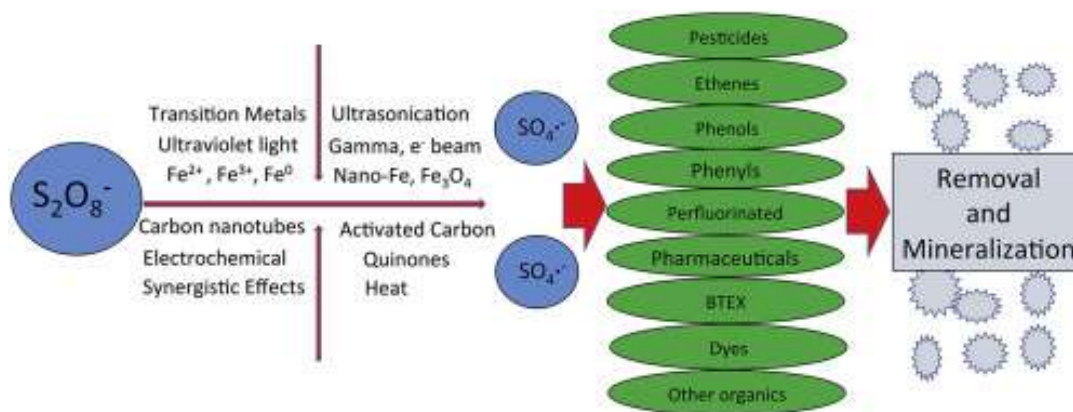
Kuna nii UV kui ka osooni tootmine on üsna kulukas, sest see tarbib suurtes kogustes elektrienergiat, ei ole O₃/UV-protsesside abil saasteainete eemaldamine tavaliselt kulutõhus.

1.2 Aktiveeritud persulfaadi põhised oksüdatsiooniprotsessid

Aktiveeritud persulfaadi põhiste oksüdatsiooniprotsesside eesmärgiks on genereerida vabu sulfaatradikaale ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) persulfaatioonist. Sarnaselt hüdroksüülradikaalile on sulfaatradikaalil kõrge oksüdatsioonipotentsiaaliga ($E^0 = 2,60 \text{ V}$) ning võrreldes teiste oksüdantidega on nad kõrge reaktiivsusega ja mitteselektiivsed [30]. Samas on $\text{SO}_4^{\bullet-}$ rohkem selektiivsemad kui hüdroksüülradikaalid. Võrreldes HO^{\bullet} elueaga ($0,02 \mu\text{s}$) [29] on $\text{SO}_4^{\bullet-}$ pikem eluiga ($30\text{--}40 \mu\text{s}$) [31] võimaldades seetõttu pikemat reageerimisaega ning potentsiaalselt kõrgemat orgaanilise saaste lagundamismäära.

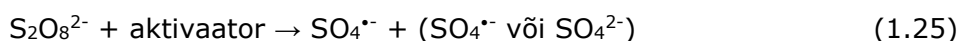
Enam levinud persulfaadi ionide allikaks on kolm järgnevat soola: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ja $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Kõige sagedamini kasutatakse *in situ* keemilisel oksüdatsioonil naatriumpersulfaati, sest kaaliumpersulfaat lahustub selleks liiga vähe, et teda *in situ* protsessis kasutada ning ammoniumpersulfaadi oksüdatsioonil tekkinud jääkammoonium võib põhjustada sekundaarset saastet [32]. Samuti võib sulfaatradikaale genereerida peroksümonosulfaat (PMS) (HSO_5^-), mis esineb soolana $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ [33].

Persulfaat (PS) on toatemperatuuril stabiilne ning suudab osade saasteainetega otse reageerida. Paljude saasteainete jaoks on persulfaadi otsereaktsioonid liiga aeglased ning seetõttu tuleb esmalt PS aktiveerida (joonis 1.1) [32].

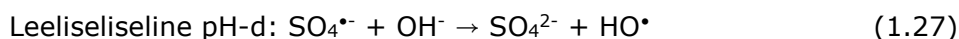
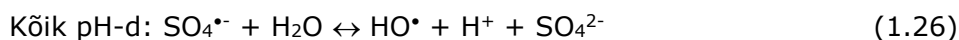


Joonis 1.1 Persulfaadi aktiveerimisviisid [32]

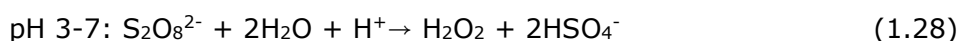
Väga reaktsioonivõimelisi sulfaatradikaale on võimalik saada kui aktiveeritakse persulfaat ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) (võrrand 1.25), mis on võimalik erinevatel viisidel, näiteks soojuse, siirdemetallide, UV jne [3], [30].



Vesikeskkonnas aktiveeritud persulfaadi puhul võib moodustuda ka hüdroksüülradikaalid (võrrandid 1.26 ja 1.27), mis aitavad kaasa saasteaine oksüdeerimisele [34]–[36]:



Happelises keskkonnas tekib persulfaadi anioonist hüdrolüüsi tulemusena vesinikperoksiid (võrrand 1.28) [37].



Tugevate happete korral võivad tekkida peroksümonosulfaat anioonid (võrrand 1.29), mille oksüdeerimispotentsiaal on $E^{\circ} = 1,44 \text{ V}$, mis on persulfaadi ($E^{\circ} = 2,01 \text{ V}$) oksüdeerimispotentsiaaliga võrreldes madalam [32], [37].



Seni tehtud uuringud näitavad, et aktiveeritud persulfaadiga on võimalik lagundada erinevaid orgaanilisi saasteaineid, sealhulgas ravimeid, pestitsiide, halogeeniühendeid ja värvaineid nii pinnasest, veest, põhjaveest kui ka reoveest [33].

1.2.1 Erinevad persulfaadi aktiveerimisviisid

Aktiveerimata persulfaat reageerib mõnede orgaaniliste saasteainetega kuid nende eemaldamise efektiivsus jääb alla $\text{SO}_4^{\bullet-}$ [32], millel on oluliselt kõrgem oksüdatsioonipotentsiaal. Seega sõltub orgaaniliste kemikaalide mineraliseerumise määr ja kiirus persulfaadi aktivaatoritest, millest tulenevalt on oluline uurida erinevaid persulfaadi aktiveerimisvõimalusi [38]. Enim kasutatakse persulfaadi aktiveerimist siirdemetallide (enim kasutatav siirdemetall on raud), UV-kiirguse, leelise, soojusega. Lisaks on ka teisi persulfaadi aktiveerimisvõimalusi, näiteks mineraalide, elektrokeemilise aktivatsioon, aktiivsöe ja tugeva oksüdandiga.

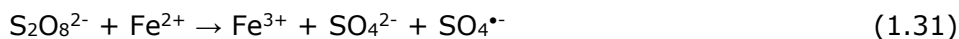
Siirdemetallidega aktiveeritud persulfaadi süsteem

Persulfaati saab aktiveerida üheelektronilise ülekande abil, milleks kasutakse siirdemetalle nagu hõbe, vask, raud, tsink, koobalt ja mangaan. Siirdemetallide toimet tekivad sulfaatradikaalid (võrrand 1.30), kus M tähistab siirdemetalli [30], [38].



Kõige rohkem uuritud metall persulfaadi aktiveerimiseks on raud. Raud on efektiivne aktivaator, suhtelisest mittetoksiline, keskkonnasõbralik ja võrreldes teiste siirdemetallidega kõige kulutõhusam [39], [40]. Lisaks on rauaga aktiveeritud persulfaadi süsteemis tekkinud Fe^{3+} ja SO_4^{2-} elektronide aktseptorid, mis aitavad kaasa orgaanilise saasteaine biolagunemisele [41].

Kahevalentse rauaga (Fe^{2+}) aktiveeritud persulfaadi süsteemis toimub persulfaadi ja raua vaheline reaktsioon, mis tekitab sulfaatradikaale (võrrand 1.31).



Liigne raua doos võib põhjustada ebaproduktiivset radikaali tarbimist, mida kirjeldab võrrand (1.32) [42]:



Viidi läbi uuring, milles võrreldi propakloori (herbitsiid) lagunemist Cu^{2+} ja Fe^{2+} -ga aktiveeritud persulfaadiga [43]. Leiti, et kahe erineva aktivaatori puhul on lagunemise kineetika ja mehhanismid erinevad. Persulfaadi aktiveerimine kahevalentse rauaioonide poolt tekitas protsessi varajases staadiumis kiire lagunemise, kuid sellega kaasnes efektiivsuse järsk langus tänu Fe^{2+} kiirele tekkivate sulfaatradikaalidega. Seevastu kahevalentse vaseioonidega aktiveeritud persulfaadil oli pikemaajaline lagundamisvõime ja kõrgematel Cu^{2+} kontsentratsioonidel võimendus lagunemine proportsionaalselt. Persulfaadi aktiveerimiseks tuleks otsida optimaalset aktivaatori kontsentratsiooni, kuna nt Fe^{2+} kõrge kontsentratsioon (2,5 mM või rohkem) nagu eelnevalt toodud uuringus, võib pärssida propakloori lagunemist. See on tingitud sulfaatradikaalide konkureerivast tarbimisest Fe^{2+} ionide poolt (võrrand 1.32). Kõrgemate temperatuuride (55 °C võrreldes 30 °C) juures toimus persulfaadi aktiveerimine metallidega paremini, eriti kahevalentse vaseioonidega. Lisaks leiti, et propakloori lagundamist soodustab happeline keskkond [43]. Samuti tehti uuring, kus järeldati, et 2,4-diklorofenooli lagundamisel osutus persulfaadi aktiveerimiseks kõige efektiivsemaks metalliiooniks Co^{2+} [11].

UV-kiirgusega aktiveeritud persulfaadi süsteem

Persulfaati saab aktiveerida UV-kiirgusega, mille tagajärjel lõhustub O-O side ja tekivad sulfaatradikaalid (võrrand 1.33) [44].



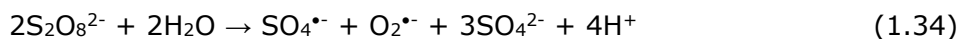
Persulfaadi aktiveerimisel mängib olulist rolli lainepikkus ja selle intensiivsus.

Persulfaadi aktiveerimiseks kasutatakse erinevaid UV-kiirguse lainepikkusi (100-380 nm) [45]. Kõige enam kasutatakse lainepikkust 254 nm, sest selle lainepikkuse juures on persulfaadi aktiveerimiseks vajalik reaktsiooniaeg kõige lühem võrreldes teiste lainepikkustega [33].

Näiteks uuriti etaanhappe lagundamist vesilahuses UV-ga aktiveeritud persulfaadiga ja UV/H₂O₂ süsteemiga [44]. Leiti, et lainepikkusel 254 nm on UV-ga aktiveeritud persulfaadi sulfaatradikaalil suurem etaanhappe mineraliseerimisepotentsiaal võrreldes UV/H₂O₂ süsteemis genereeritud hüdroksüülradikaalidega [44]. Samuti on demonstreeritud oksütetratsükliini lagundamist UV-ga ($\lambda = 254$ nm) aktiveeritud persulfaadiga, kus täheldati kõrgeimat lagundamist neutraalse pH lähedal [45]. Lisaks pakuti kromatograafilise meetodi abil nelja erinevat potentsiaalset lagunemismehhanismi (hüdroksüülimine, demetüülimine, dekarbonüülimine ja dehüdratsioon) [45]. Teoreetiliselt, mida tugevam on UV-kiirgus (lühem lainepikkus), seda efektiivsem on sulfaatradikaalide teke. Näiteks *Acid Blue 113* värvi sisaldava reovee töötlemise korral UV/PS-ga oli lagunemis- ja mineraliseerumiskiirus lühikesel lainepikkusel ($\lambda = 254$ nm) efektiivsem võrreldes pika lainepikkusega ($\lambda = 365$ nm) [46].

Leelisega aktiveeritud persulfaadi süsteem

Üks laialdasemalt kasutuses olevaid tehnoloogiaid pinnase ja põhjavee töötlemisel *in situ* keemilise oksüdatsiooniga (*In situ Chemical Oxidation, ISCO*) on persulfaadi aktiveerimine alusega [33]. Vesikeskkonna pH tõstetakse tugevalt aluselise väärtuseni (11 – 12), mida tehakse tavaliselt kaalium- või naatriumhüdroksiidi lisades [47]. Leelise lisamisel toimub esmalt persulfaadi alus-katalüütiline hüdrolüüs, kus tekkinud hüdroperoksiidi anioon (vesinikperoksiidi aluseline vorm) reageerib omakorda persulfaadi molekuliga üheelektroonilise ülekande abil, tekitades sulfaatradikaali, sulfaataniooni ning superoksiidi radikaali (O₂^{•-}) (võrrand 1.34) [47]. Seega, ISCO täismahus rakendustes lisandub uuemate aktiveerimismeetodite puhul tugev leeliselise pH [48] või vesinikperoksiid [49]. Kõrge pH juures moodustavad sulfaatradikaalid vastavalt reaktsioonile (võrrand 1.27) hüdroksüülradikaale [50].



Leelisega aktiveeritud persulfaadi süsteeme on laialdaselt uuritud erinevate mikosaasteainete lagundamiseks [51].

Soojusega aktiveeritud persulfaadi süsteem

Soojusenergia neeldumisel tekib peroksiidsideme (O-O) lõhustumise teel kaks sulfaatradikali (võrrand 1.35) [33]. Varasemate uuringute põhjal on leitud, et reaktsiooni aktiveerimisenergia on erinev aluselises, neutraalses ja happelises keskkonnas [52]. Kuigi sulfaatradikaalid võivad reageerida H₂O-ga moodustades hüdroksüülradikaale (võrrand 1.26) [53], on reaktsioonikiirus pigem aeglane (-2×10^{-3} 1/s [53]. Temperatuuri tõustes kasvab nii reaktsiooni (võrrand 1.35) kiirus, kui kiireneb sulfaatradikaalide reageerimine veega (võrrand 1.26) moodustades hüdroksüülradikaale [54].

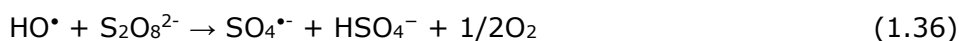


Soojusega aktiveeritud persulfaadi süsteemi on kasutatud perfluorooktaanhappe (PFOA) ja perfluorooktaansulfoonhappe (PFOS) lagundamisel [55]–[57]. Täielik 0,1 mM PFOA lagundamine saavutati 18 h jooksul kasutades soojusega aktiveeritud persulfaati ([S₂O₈²⁻] = 100 mM, T = 70 °C) [58]. Selleks, et uurida soojus-aktiveeritud persulfaadi potentsiaali põhjavees vesilahustuvat kilet moodustava vahusaaste vähendamiseks, viidi läbi ISCO katse [59]. Täheldati, et soojusega aktiveeritud persulfaadi kasutamisel tekkisid põhjavees fluorotelomeeri- ja perfluoroalküülsulfoonamiidi-põhised polüfluoritud ühendite asemel perfluoritud karboksüülhapped, mis ei tekitanud vahtu [59]. Samuti võrreldi erinevate persulfaadi aktiveerimismeetodite, nt soojuse, UV, Fe²⁺ ja ultraheliga, efektiivsust PFOS-i ([PFOS] = 0,186 mM) eemaldamisel ning paremaks defluoreerimise meetodiks osutus soojusega aktiveeritud persulfaadi oksüdatsioon ([S₂O₈²⁻] = 18,5 mM ja pH = 7,0) [60].

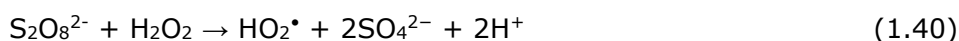
Leiti, et atrasiini lagundamise efektiivsus suureneb ligikaudu 114 korda temperatuuri tõstmisel (30 °C → 60 °C) kui persulfaat aktiveeritakse soojusega [61]. Samuti uuriti ibuprofeeni lagundamist soojusega aktiveeritud persulfaadiga ning leiti, et kui nad tõstsid temperatuuri tõsteti 60 °C → 70 °C, suurenes ibuprofeeni lagundamise efektiivsus 60 minuti jooksul 12%-lt 75%-ni [62].

Tugeva oksüdandiga aktiveeritud persulfaadi süsteem

Teadmisi kahe oksüdeerija vahelise reaktsiooni kohta on veel vähe, kuid arvatakse, et H₂O₂ laguneb HO[•]-ks, mis seejärel aktiveerib persulfaadi, et tekitada SO₄^{•-} (võrrand 1.36) [63]. Veel arvatakse, et H₂O₂ eksotermilised reaktsioonid soodustavad SO₄^{•-} moodustumist kuumuse toimeel [64]. SO₄^{•-} võib omakorda suurendada HO[•] moodustumist, mille tulemuseks on multiradikaalne süsteem (võrrandid 1.26 ja 1.34) [63].



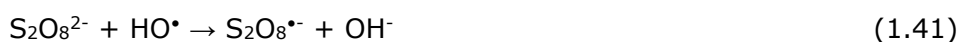
Sarnane mehhanism on kaasatud ka siis, kui osoon aktiveerib kaudselt persulfaati (võrrandid 1.19, 1.27, 1.36-1.40) [65].



Varasemalt on uuritud asovärvi Acid Orange 7 (AO7) lagundamist kolme tavalise peroksiidühendi (persulfaat (PS), peroksümonosulfaat (PMS) või vesinikperoksiid (H_2O_2)) toimel erinevates aktiveerimistingimustes, st soojuse (25 – 80 °C), UV-valguse ($\lambda = 254 \text{ nm}$) toimel või anioonide (SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , HPO_4^{2-} ja Cl^-) juuresolekul [53]. AO7 lagunemise efektiivsuse järjekord soojus-aktiveerimise teel on $\text{PS} \gg \text{PMS} > \text{H}_2\text{O}_2$. Soojuse ($> 50^\circ\text{C}$) poolt aktiveeritud persulfaadi oksüdatsioon on tõhus lagundamistehnoloogia, samal ajal kui PMS ja H_2O_2 peaaegu ei aktiveeru. UV-kiirguse abil aktiveerusid efektiivselt kõik oksüdandid ning lagundasid AO7 kiiresti ($\text{PS} > \text{H}_2\text{O}_2 > \text{PMS}$). Samuti leiti, et mõned anioonid võivad aktiveerida PMS-i, aga mitte PS ja H_2O_2 . Näiteks HCO_3^- , HPO_4^{2-} ja Cl^- anioonide kontsentratsiooni suurenemisega paranes aktiveerimise efektiivsus. See eest CO_3^{2-} puhul on aktiveerimise efektiivsus suurem madalamal aniooni kontsentratsioonil [53].

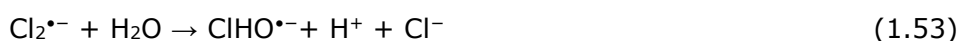
1.2.2 Aktiveeritud persulfaadi protsesside rakendamine

Aktiveeritud persulfaadi süsteeme on uuritud eesmärgiga eemaldada efektiivselt erinevat saastet vesikeskkonnast ja pinnasest [51]. Rakendamise võimaluste paljususest sõltumata on süsteemid tihtipeale mõjutatud paljudest erinevatest parameetritest [66]. Keskkonnas, milles kasutatakse aktiveeritud persulfaadi süsteemi, on oluline selle pH väärtus, sest see mõjutab saasteainete lagundamise astet ja efektiivsust [33], [67]. Samuti on aktiveeritud persulfaadi süsteemi puhul oluline parameeter sellesse süsteemi lisatud persulfaadi kogus. Liigne persulfaadi kogus võib aeglustada orgaanilise aine lagundamist (võrrandid 1.41-1.43) [67].



Lisaks võib aktiveeritud persulfaadi põhiste protsesside rakendamise efektiivsusele mõjuda ka vee maatriks. Looduslikes vetes leidub erinevaid ioone ja looduslikku orgaanilist ainet, mis võivad olla sulfaat- ja hüdroksüülradikaalide püüdjad [33], [66]. Näiteks looduslik orgaaniline aine sisaldab elektronirikkaid piirkondi, mida võivad mõjutada kergesti ka sulfaat- ja hüdroksüülradikaalid [68]. Lisaks võivad pH tõustes karbonaadid vähendada aktiveeritud persulfaadi saasteainete lagunemise ja oksüdandi aktiveerimise kiirust [69]. Samas võivad ioonid ja looduslik orgaaniline aine vees omada positiivset efekti, peamiselt on märgatud seda kloori radikaalide puhul [66].

Lisaks võivad anioonid, nt kloriidid ja vesinikkarbonadid reageerida sulfaatradikaalidega moodustades uusi radikaale (võrrandid 1.44-1.52) [69].



Seega on anioonidel tavaliselt oluline roll aktiveeritud persulfaadi oksüdatsiooni kasutamisel, sest nad võivad tugevasti mõjutada reaktsioonivõimet lagundada orgaanilisi saasteaineid [69].

1.3 Mittetermilised plasmatehnoloogiad

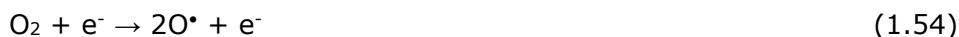
Plasma aineolekut (mida nimetatakse ka neljandaks olekuks) iseloomustab vabade elektronide, positiivsete ja negatiivsete ionide, aga ka ergastatud osakeste ja radikaalide olemasolu gaasilistes süsteemides koos neutraalsete osakestega (aatomid, molekulid) [70]. Plasma on energeetiliselt laetud osakeste, ultravioletvalguse ja isegi lööklainete allikas, mis võib viia HO^{*} tekkimiseni. Lisaks hüdroksüülradikaalidele tekitab gaasifaasi plasma suurtes kogustes reaktiivseid liike, sealhulgas vesinikperoksiidi, osooni, superoksiidi radikaali ning lämmastiku ühendeid. Molekulide kovalentsete sidemete purustamiseks vajalik energia, mis on tarvilik nende reaktiivsete osakeste saamiseks, tuleb plasmas ergastatud elektronidest [2].

Eristatakse kahte tüüpi plasmat: termilist ja mittetermilist plasmatehnoloogiat [71]. Kuigi vee puhastamisel on võimalik kasutada termilisi plasmasid, kus elektronide temperatuur on võrdne ülejäänud keskkonna temperatuuriga (ca 10000 K), siis opereerimiseks vajaliku kõrge energiakulu ning spetsiaalsete reaktorite tõttu, mis peavad vastu pidama termilisele stressile, on nende kasutamine ebaotstarbekas [2]. Samuti on termilised plasmad destruktiivsed töödeldava lahuse suhtes, mille tõttu võib lahusti (H₂O) täielikult aurustuda. Seetõttu on otstarbekas kasutada külmasid ehk mittetermilisi plasmasid, kus elektronide temperatuur on tunduvalt kõrgem gaasis esinevatest rasketest osakestest, seetõttu jääb ümbritseva keskkonna temperatuur ligikaudu toatemperatuurile. Kuna energiat kasutatakse põhiliselt ainult elektronide ergastamiseks, siis see tõttu toodetakse soojust vähe ning vajalik sisendenergia on märkimisväärselt madalam võrreldes termilise plasmaga [71].

Mittetermilise plasmatehnoloogia rakendamisel on kaks olulist eelist. Esiteks, elektronide kõrge temperatuuri 10⁴–10⁵ K (keskmise energia on umbes 1–10 eV) tõttu saab realiseerida protsesse, mis nõuavad eriti kõrget aktiveerimisenergiat [70]. Näiteks osooni efektiivne süntees õnnestub ainult mittetermilisetes plasma tingimustes. Teiseks ei teki gaasi suhtelise madala temperatuuri tõttu reaktsioonisaaduste termilist dissotsiatsiooni ja jahutamist pole vaja. Seetõttu on termiline stress reaktori seintele ja töödeldud osadele minimaalne [2].

Hapnikus, lämmastikus või kuivas õhuplasmas töötavates mittetermilisetes plasmades on peamised protsessid molekulide dissotsiatiivsed kokkupõrked, mille tulemusel tekivad reaktiivsed ja ergastatud aatomid, aga ka positiivsed või negatiivsed ioonid [70]. Näiteks tekib osoon, mis geneeritakse läbi kaheastmelise etapi. Esmalt toimub hapniku molekuli ergastamine ja dissotseerumine kõrge energia elektroni kokkupõrkel (võrrand

1.54). Sellele järgneb kolme kehaline reaktsioon (võrrand 1.55), kus $Z = O_2, O_3, O^*$ või N_2 [72].



Keskkonnaprobleemide lahendamine on tulevikus üks olulisemaid ja keerulisemaid ülesandeid. Selles kontekstis võib mittetermiline plasmakeemia pakkuda õhu- ja veereostuse töötlemiseks vajamineva tehnikat. Erinevad enimlevinud mittetermilise plasma süsteemid on esitatud Tabelis 1.2.

Tabel 1.2 Ülevaade enimlevinud mittetermiliste plasmalahenduste liikidest ja nende peamistest kasutusalaadest [71], [modifitseeritud]

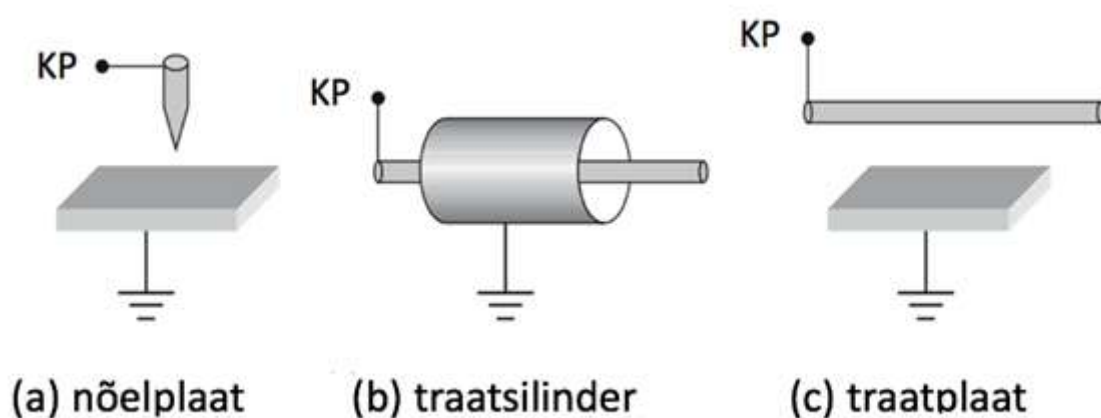
Elektrilahenduse tüüp	Elektroodide kaugus (mm)	Voolutüüp	Tüüpiline kasutusala
Koroona	10-300	Impulss/alalisvool 	Gaasi ja vee puhastamine/ tolmu väljasadestamine
Dielektrilinebarjäär	1-5	Vahelduvvool	Osooni tekitamine/suurte pindade töötlemine/gaasi ja vee puhastamine/ eksimeerlambid
Dielektrilinebarjäär täitmaterjaliga (pelletid)	3-10	Vahelduvvool	Keemiline konversioon
Triivkaar	3-50	Vahelduvvool/ impulss	Gaasi ja vee puhastamine
Huumlahendus	1-20	Alalisvool/ Vahelduvvool	Gaasi ja vee puhastamine
Plasmajuga	0,5-10	Vahelduvvool/ raadiosagedused	Gaasi ja vee puhastamine/ biomeditsiiniline rakendamine (steriliseerimine)

Kuigi on olemas mitmeid erinevaid mittetermilisi plasmatüüpe, siis enim kasutust on leidnud dielektrilinebarjäär ja koroona [72]. Esimest on kasutatud pikalt osooni genereerimiseks, kuid see eest impulss-koroona elektrilahendust (*Pulsed Corona Discharge*, PCD), kus vett pritsitakse otse kõrgepinge elektroodidele, on osutunud kõige efektiivsemaks elektrilahenduseks veepuhastuses [5].

1.1.3 Impulss-koroona elektrilahendus

Alates 1980. aastatest jagatakse koroona elektrilahendusi kahte erinevasse kategooriasse: pidevad ja impulsslahendused [71]. Impulss-koroona tekib lühikese (tavaliselt nanosekund) pikkusega kõrgepinge impulsist elektroodile. Selle praktilisteks eelisteks on see asjaolu, et impulsi lühike kestus tagab, et koroona elektrilahendus ei läheks üle säde-elektrilahenduseks, seetõttu saab kasutada suuremat pinget ja voolu kui pideva koroona korral [71].

Elektrilahendused jagunevad tavaliselt osalisteks ja täielikeks lahendusteks. Kuna koroona lahendus ei jõua teise elektroodini, nimetatakse seda osaliseks elektrilahenduseks [73]. Sõltuvalt elektroodide paigutamisest võib koroonal olla erinevaid konfiguratsioone, mis on esitatud joonisel 1.2 [71]. Näiteks on võimalik ehitada koroonalahendus, kus kõrgepinge nõel on maandatud plaadi kohal, kuid tööstuslikeks rakendusteks ei ole taoline lahendus piisav. Seetõttu tuleks kasutada traatplaadi ja traatsilindri konfiguratsiooni, kus lahendus on rohkem homogeeniselt jaotunud. Koroonalahendused võivad (kuid ei pea) töötada atmosfäärirõhul, seetõttu pole vaja kalleid ja keerulisi vaakumsüsteeme ja reaktorit on palju lihtsam ehitada [71].



Joonis 1.2 Koroona elektrilahenduse konfiguratsioonid, KP - kõrgepinge [71] [modifitseeritud]

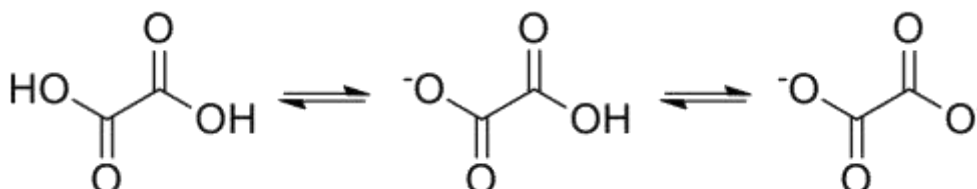
Antud töös kasutatakse impulss-koroona reaktorit, mis on traatplaad konfiguratsioonis. Varasemalt on seadmega tehtud mitmeid paljulubavaid katseid. Näiteks puhastati haiglate reovett ravimijääkidest vesilahuste oksüdeerimisel impulss-koroona seadmega [74]. Leiti, et impulss-koroona oli efektiivne parasetamooli, indometatsiini, ibuprofeeni, salitsüülhappe ja β -östradioli oksüdeerimiseks. Indometatsiin lagunes täielikult väga lühikese reaktsiooniajaga, seetõttu oli lagunemisel väga kõrge energiatõhusus. Võrreldes indometatsiiniga, oli parasetamooli ja ibuprofeeni oksüdatsioonikiirus nende ainete refraktoorse iseloomu tõttu samadel tingimustel umbes pool indometatsiini

omast. Suurem algne hapnikusisaldus reaktoris põhjustas sihtühendite kõrgema lagunemiskiiruse osooni ja võib-olla ka hüdroksüülradikaalide suurema tekke tõttu. Salitsüülhapete lagunemiskiirus oli palju aeglasem ning madala mineraliseerumisastmega, mis näitab vastupidava oblikhappe moodustumist. β -östradioli koos sellest kõige tõenäolisemalt moodustuvate saasteainetega saaks suurendatud energiakoguste korral täielikult eemaldada [74].

Samuti PCD protsessi testiti nii haigla puhastamata reovee ja tervishoiuasutuse bioloogiliselt puhastatud reovee puhastamiseks [75]. Haigla reovees oksüdeerusid peaaegu kõik kakskümmend üheksa tuvastatud ravimit kergesti (mis olid kontsentratsioonide vahemikus 0,21 - 13 $\mu\text{g/l}$). Ainult kofeiin (470 $\mu\text{g/l}$), hüdroklorotiasiid (4,2 $\mu\text{g/l}$) ja metronidasool (0,37 $\mu\text{g/l}$) avaldasid tugevat vastupanu. Kofeiini suudeti eemaldada 19%, energiadoosiga 1 kWh/m^3 , samas paratsetamool algkontsentratsiooniga 580 $\mu\text{g/l}$ eemaldati kuni 89% [75]. Bioloogiliselt töödeldud reovee (ravimite algkontsentratsioonide vahemik 0,007 - 3,1 $\mu\text{g/l}$) puhul nähti olulist mõju PCD protsessiga mikrosasteainete eemaldamisele juba 0,1 kWh/m^3 ja 0,5 kWh/m^3 juures [75]. Kõik seitseteist vaadeldud ravimit oksüdeeriti alla kvantitatiivse määra. Bioloogiliselt eelpuhastatud reovee töötlemine PCD-ga oli efektiivsem eelpuhastuseta haigla reovee korral, sest bioloogiliselt eelpuhastatud reovees oli mittemeditsiiniliste saasteainete kontsentratsioon oluliselt madalam [75].

1.4 Töö eesmärgid

Antud töö raames vaadeldakse oksaalhapet kui vee töötlemisel keemilise oksüdatsiooniga tekkiva vahe- või jääkprodukti. On teada, et vesikeskkonnas fenooli lagundamise üks tüüpilisi vaheprodukte on oksaalhape (joonis 1.3) [44]. Lisaks sellele on oksaalhape üks tüüpilistest ühenditest, mida keemiline oksüdatsioon ei lagunda, eriti happelise pH korral [8], [9].



Joonis 1.3 Oksaalhappe ja oksalaatiooni struktuur

Üldiselt on oksaalhape levinuim elusorganismide poolt väikese molekulmassiga toodetav orgaaniline hape, mille keemiline valem on C₂H₂O₄. Oksaalhapet leiab looduses, seda toodavad seened, bakterid, taimed ja loomad [76]. Taimedes on see tavaliselt koos kaltsiumi või kaalumiga. Tegemist on valge kristalse ainega, mis lahustub vees. Seda ei peeta kantserogeenseks, ehkki on olemas uuring, mille kohaselt võib see põhjustada rinnavähki [76]. Lisaks võib oksalaat rakkudes põhjustada mitokondrite talitlushäireid [77]. Oksaalhappe liigsus organismis kaltsiumoksaalaadi kujul võib põhjustada neerukive ja neerupuudlikkust [7].

Antud magistritöö eesmärgiks on anda ülevaade erinevatest süvaoksüdatsiooniprotsessidest, mittetermilistest plasmatehnoloogiatest, impulss-koroona elektrilahendusest ning nende rakendamisest vee töötlemisel. Töö raames uuritakse ja võrreldakse oksaalhappe eemaldamist vesilahusest impulss-koroona elektrilahendusega ja esmakordselt kombineeritakse seda persulfaadiga.

2 EKSPERIMENTAALNE OSA

2.1 Kasutatud kemikaalid

Antud töös kasutati järgmiseid kemikaale: naatriumpersulfaat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\geq 99\%$), kaaliumjodiid (KI, $\geq 99\%$), naatriumsulfit (Na_2SO_3 , $\geq 98\%$), oksaalhape ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99\%$), naatriumoksalaat ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\geq 99.5\%$), naatriumvesinikkarbonaat (NaHCO_3 , $\geq 99.5\%$), naatriumhüdroksiid (NaOH , $\geq 98\%$). Lahuste valmistamiseks kasutati (üli)puhast vett ehk bidestillereitud vett ja destilleeritud vett.

2.2 Oksaalhappe ja naatriumoksalaadi lahuse valmistamine

Oksalaadi ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, OXA) baaslahuse valmistamiseks lisati 1 l kolbi 2,8003 g oksaalhapet või 2,9748 g naatriumoksalaati, mis täideti bidestillereitud veega. Töölahuse saamiseks lisati baaslahus reaktori paaki ning paak täideti destilleeritud veega. Katsetes kasutatav töölahuse maht oli 20 liitrit ning algkonsentratsioon 1,11 mM.

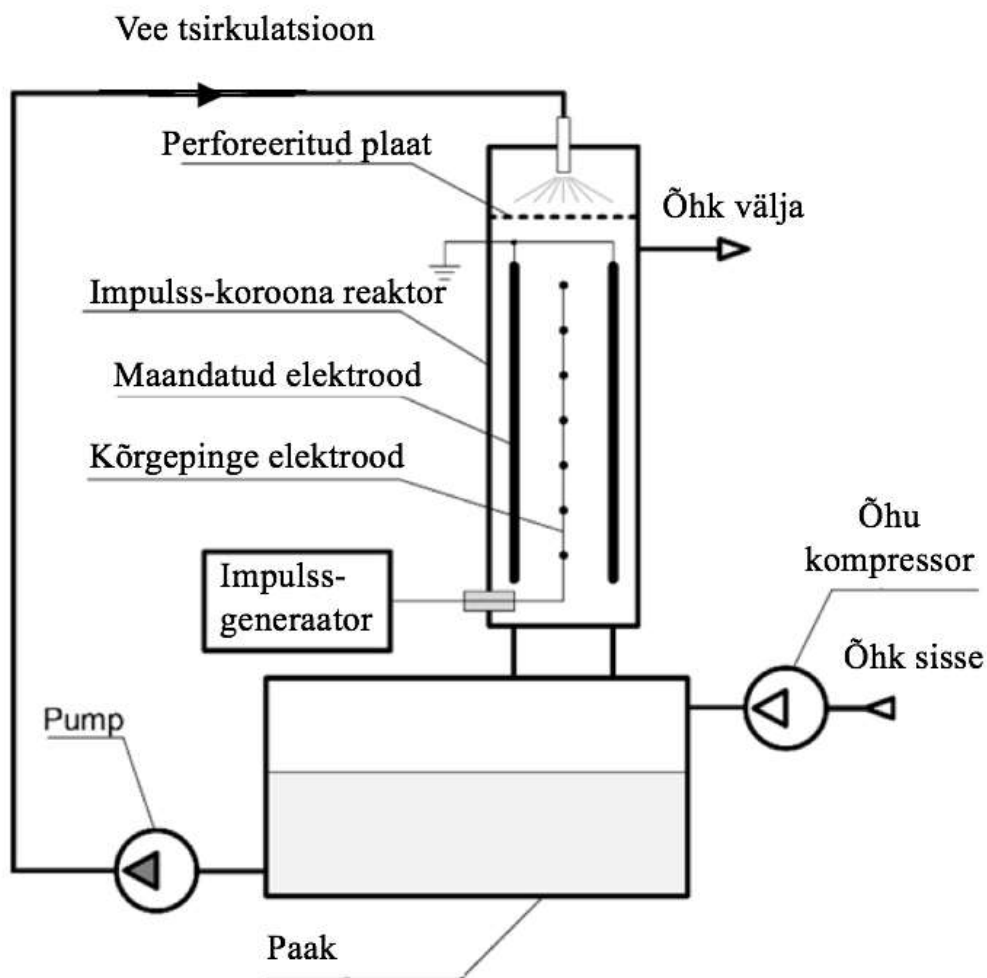
2.3 Persulfaadi lahuse valmistamine

Persulfaadi baaslahuse valmistamiseks lisati 100 ml kolbi naatriumpersulfaati, mis täideti bidestillereitud veega. Sõltuvalt oksalaadi/persulfaadi moolsuhtest (1:0,1; 1:0,25; 1:0,5; 1:1) kaaluti 0,5290 – 5,290 g naatriumpersulfaati.

2.4 Eksperimentaalne seade

Katseid teostati perioodilise impulss-koroona seadmega, mille valmistas roostevabast terasest Flowrox Oy, Soome. Seade (joonis 2.1) koosneb plasma reaktorist, vee tsirkuleerimissüsteemist, impulssgeneraatorist ning 40-liitrisest paagist. Plasma reaktor kogumahuga 110 l koosneb elektroodisüsteemist, kus horisontaalselt asetatud kõrgepinge elektroodid diameetriga 0,5 mm on asetatud vertikaalselt paigutatud maandatud plaatelektroodide vahele. Reaktoris on 24 traatelektroodi kogupikkusega 20 m, mis asuvad maandatud elektroodidest 18 mm kaugusel. Plasma tsooni laius on 36 mm ja pikkusega 500 mm disperseeritakse lahust. Disperseerimiseks kasutatakse perforeeritud plaati laius on 30 mm ja pikkusega 500 mm, millel on reas 51 auku diameetriga 1 mm. Lahust pumbatakse perforeeritud plaadile pumbaga (Iwaki Co. Ltd.,

Jaapan), mille mootori pöörlemiskiirust saab reguleerida sageduse regulaatoriga (Yaskawa, Jaapan). Seadmes on võimalik tsirkuleerida lahust kuni voolukiirusega 28,5 l/min. Peale reaktori läbimist suunatakse lahus paaki, kust pumbatakse reaktori ülemises osas olevale perforeeritud plaadile. Plasma genereerimiseks kasutatakse generaatorit, millega antakse kõrgepinge impulsse traatelektroodidele sagedusega 50–880 impulssi sekundis (*pulse per second*, pps), vastades võimsusele 9 – 123,2 W.



Joonis 2.1 PCD genereerimiseks kasutatud impulss-koroona seade [78], [modifitseeritud]

2.5 Katse läbiviimise meetodika

Oksalaadi lagundamiseks kasutati mitte-termilist impulss-koroona elektrilahendust, millega viidi läbi katseid nii elektrilahenduse (PCD) kui ka plasma kombineeritud persulfaadi süsteemis (PCD/PS). Katseid teostati happelises, neutraalses ja aluselises keskkonnas 20 l oksalaadi 1,11 mM lahusega. Oksaalhappe töolahuse valmistamisel

saadi algseks pH väärtuseks 3,0 ning pH 7,5 ja pH 10,5 saavutamiseks reguleeriti naatriumoksalaadi töolahuse pH-d kasutades 5 M NaOH. Katsete läbi viimiseks valiti tsirkuleerimiskiiruseks tehniliselt maksimaalne võimalik voolukiirus (28,5 l/min), sest varasemalt on leitud, et oksalaadi lagundamise efektiivsus tõusis voolukiiruse tõstmisega [79]. Kõikide katsete puhul viidi läbi töolahuse 10-minutiline eelsegamine seadmes. Peale töolahuse eelsegamist, PCD/PS süsteemides lisati sõltuvalt OXA/PS moolsuhtest (1:0,1; 1:0,25; 1:0,5; 1:1) naatriumpersulfaati, mida segati seadmes 5 min. Reguleeritud pH (PCD, PCD/PS) süsteemides järgnes leelise lisamisele 5 min segamist.

Katseid teostati kahel erineval sagedusel – 200 ja 880 pps, vastates võimsustele 32 ja 123,2 W. Esimene proov võeti vahetult enne generaatori sisselülitamist, millele järgnes plasmaga töötlemine. Sagedusel 200 pps oli plasmaga töötlemise aja kogupikkuseks 60 minutit ning sagedusel 880 pps oli plasmaga töötlemise ajaks 15 min, reaktorisse suunatud energiadoosid olid vastavalt 1,60 kWh/m³ ja 1,54 kWh/m³. Sagedusel 200 pps viidi läbi plasma töötlemist korruga 10 minutit ning sagedusel 880 pps töödeldi korruga 2,5 minutit. Seejärel lülitati generaator välja ning kontsentratsioonide ühtlustamiseks tsirkuleeriti töödeldavat lahust enne proovi võtmist 4 minutit seadmes. Sagedusel 200 pps võeti proove 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60 min ning sagedusel 880 pps võeti proove 0, 2,5, 5, 7,5, 10, 12,5 ja 15 min. Igas proovipunktis määrati üldorgaanilise süsiniku sisaldus (*Total Organic Carbon*, TOC) ning vesinikperoksiidi (H₂O₂) jääksisaldus. PCD/PS süsteemides lisati oksüdeerimise peatamiseks TOC-i proovidesse Na₂SO₃ ([PS]₀/[SO₃²⁻] moolsuhtes 1/10). PS oksüdatsiooni katse (OXA/PS moolsuhtes 1:1) teostati 1 l klaasist reaktoris 800 ml oksalaadi 1,11 mM lahusega happelises ning aluselises keskkonnas. Proove võeti 0, 5, 30 ja 60 min, millest määrati TOC ning jääkpersulfaat.

2.6 Analüütilised meetodid

Lahuse alg ja lõpp pH väärtus määrati kasutades pH/ioonmeetrit (MettlerToledo S220). Üldorgaanilise süsiniku määramine teostati Analytic Jena Multi N/C 3100 analüsaatoriga, kus vedelproovide termokatalüütilisest oksüdatsioonist (kuni 950°C juures) eralduv CO₂ mõõdeti infrapuna detektoriga. Katalüsaatoriks kasutati plaatina. TOC-i viaalidesse lisati 20 ml uuritavat proovi, mis suleti korgiga. Proovides määrati kahes paralleelis esmalt anorgaaniline süsinik (TIC) ning seejärel üldsüsinik (TC). Üldorgaaniline süsinik (TOC) leiti üldsüsiniku ja anorgaanilise süsiniku vahest. Proovimaht oli 0,5 ml ning analüsaatoris kasutati gaasivarustusena sünteetilist õhku. TOC-i väärtust kasutati oksalaadi kontsentratsiooni arvutamiseks, sest oksalaadi oksüdeerimisel ei ole vaheprodukte.

Energia efektiivsus leiti iga töödeldava katsepunkti puhul, millest leiti keskmine energia efektiivsus E (g/kWh). Energia efektiivsuse arvutamiseks kasutati järgnevat valemit (võrrand 2.1):

$$E = \frac{\Delta C \cdot V}{W} \quad (2.1)$$

kus ΔC – saasteaine kontsentratsiooni vähenemine (g/m^3),

V – töölahuse maht (m^3),

W – impulss energia generaatorile (kWh).

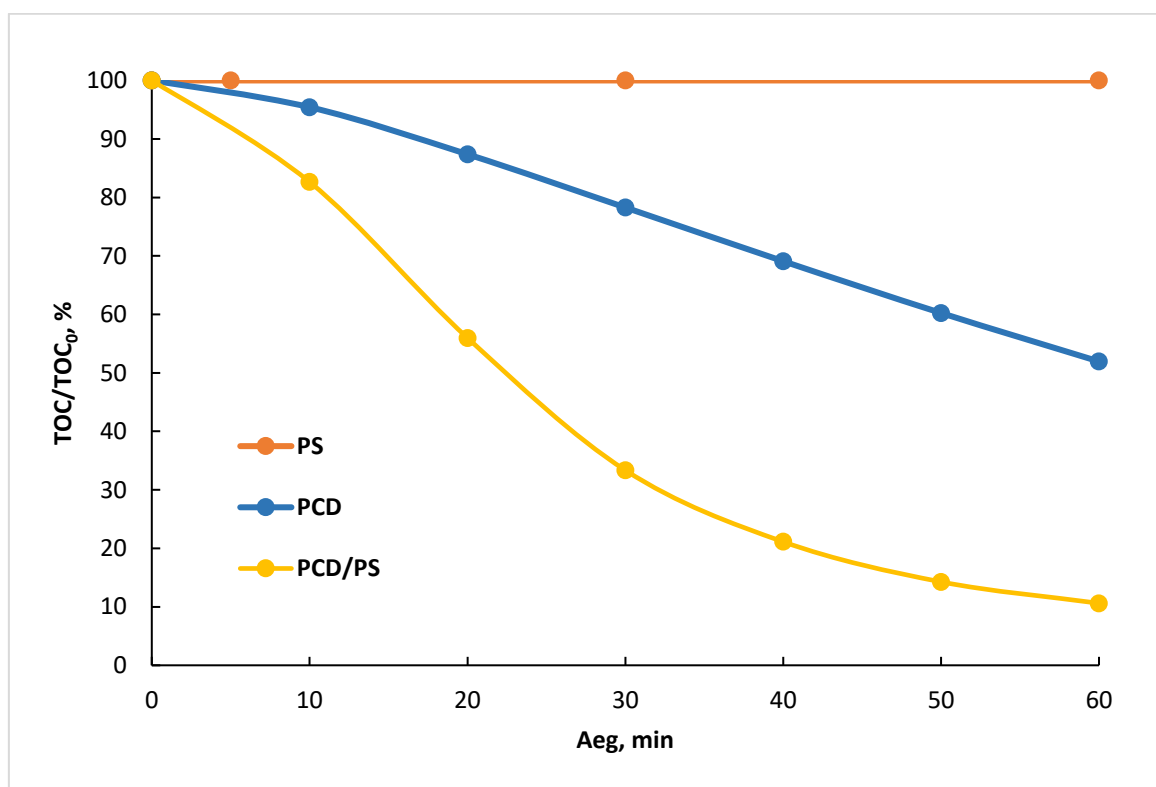
Vesinikperoksiidi kontsentratsiooni määrati spektrofotomeetriliselt $\lambda = 410$ nm juures (Genesys 10S, Thermo Scientific). Määramiseks kasutati eelnevalt ette valmistatud Ti^{4+} töölahust ($1,23 \text{ g TiO}_2 \cdot \text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/250 \text{ ml H}_2\text{O}$) ning nullproovi (50 ml kontsentreeritud $\text{H}_2\text{SO}_4/250 \text{ ml H}_2\text{O}$). Proovi katseklaasi pipeteeriti $0,5 \text{ ml}$ töölahust ning $4,5 \text{ ml}$ uuritavat proovi ning nullproovi katseklaasi $0,5 \text{ ml}$ null-lahust ja $4,5 \text{ ml}$ uuritavat proovi. Vesinikperoksiidi kontsentratsiooni määramiseks kasutati spektrofotomeetris eelnevalt ette valmistatud kalibreerimiskõverat. Võrdluslahusena kasutati nullproovi.

Jääkpersulfaati määrati spektrofotomeetriliselt $\lambda = 352$ nm juures (Genesys 10S, Thermo Scientific). Määramiseks valmistati katseklaasides ette nullproov ja proov. Mõlemasse katseklaasi kaaluti $0,05 \text{ g NaHCO}_3$ ja proovi katseklaasi kaaluti lisaks $0,5 \text{ g KI}$. Mõlemad proovid lahustati 10 ml bidestilleeritud veega ning neile lisati $0,4 \text{ ml}$ uuritavat proovi, mille järel loksutati katseklaase. Jääkpersulfaadi absorptsioon ja kontsentratsioon määrati 15 minutit peale proovi lisamist. Jääkpersulfaadi määramiseks kasutati spektrofotomeetris eelnevalt ette valmistatud kalibreerimiskõverat. Võrdluslahusena kasutati nullproovi.

3 TULEMUSED

3.1 OXA lagundamine happelises keskkonnas

Oksaalhapet lagundati destilleeritud vees impulss-koroona elektrilahenduse, PCD/PS süsteemi ja persulfaadi oksüdatsiooniga (PS) vesikeskkonnas pH väärtusel 3,0. Saadud süsteemide TOC-i protsentuaalne vähenemine 60 minutilise töötlemise vältel on esitatud joonisel 2.1.



Joonis 2.1 TOC-i sisalduse vähenemine erinevate töötluste käigus ($[OXA]_0 = 1,11$ mM, $[PS]_0 = 1,11$ mM, PCD = 200 pps, $t = 60$ min)

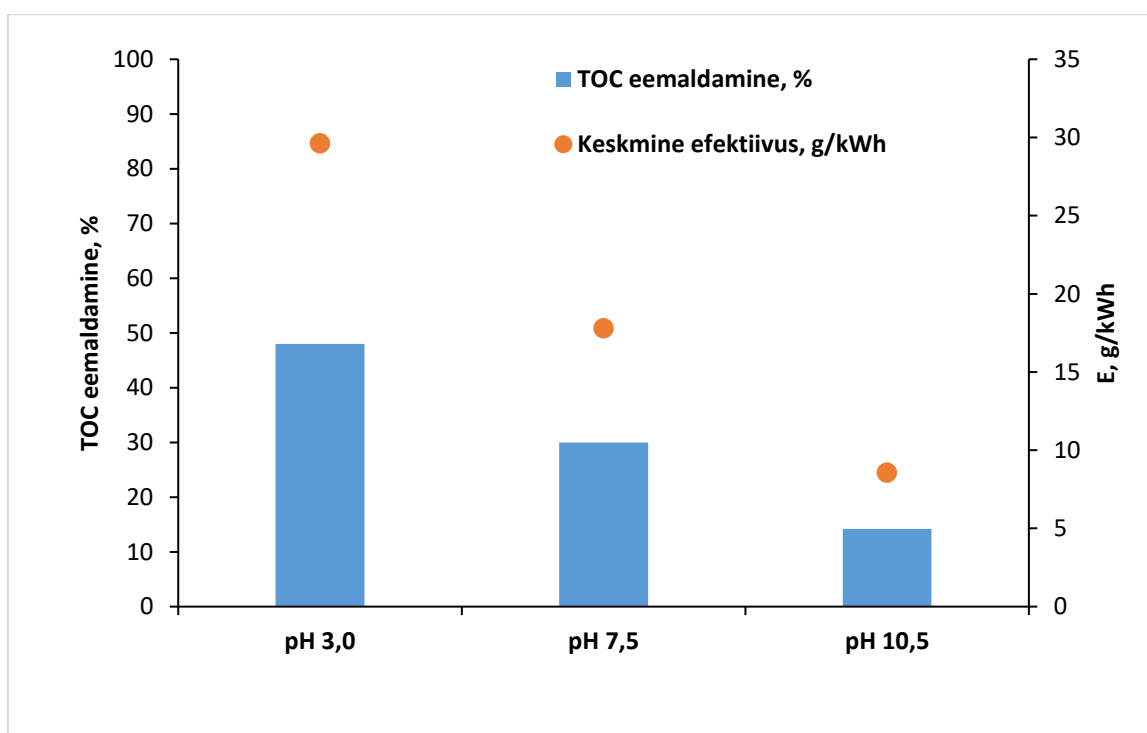
Lähtuvalt katsete tulemustest, saab öelda, et OXA ei lagunenud PS süsteemis 60 minutilise töötlemise jooksul. Eeldatavasti ei toimunud persulfaadi otsereaktsioon oksaalhappega. Viimast näitas ka jääkpersulfaadi kontsentratsioon kõikides katsepunktides, mis jäi konstantseks. PCD süsteemis saavutati TOC-i sisalduse protsentuaalne eemaldamise efektiivsuseks 48,0%. Kõige efektiivsemaks süsteemiks osutus PCD/PS kombineeritud süsteem. Võrdluseks kasutati OXA:PS moolsuhet 1:1, mille korral PCD/PS süsteemis vähenes TOC-i sisaldus 89,8%. Ilmnes, et persulfaadi lisamine PCD-le tõstis oksaalhappe lagundamise efektiivsust 1,81 korda. Võib eeldada, et plasmas tekkinud aktiivsed reaktsioonivõimelised osakesed (nt HO^*) aktiveerivad

persulfaadi (võrrand 3.1). Ilmselt põhjustasid tekkinud sulfaatradikaalid kõrgendatud oksaalhappe lagundamise efektiivsuse. Viimast on võimalik illustreerida võrrandiga (3.2).



3.2 Vesikeskkonna pH mõju OXA lagundamisele PCD-ga

OXA lagundamise efektiivsust uuriti PCD süsteemis erinevate pH väärtuste juures, sest oksalaat kui oksüdeerimise vahe- või jääkprodukt võib esineda reovee pH erinevate väärtuste korral. Joonisel 3.2 on välja toodud TOC-i eemaldamine ning keskmine saasteaine kontsentratsiooni lagundamise energia efektiivsus alg pH 3,0, pH 7,5 ja pH 10,5 väärtusel.



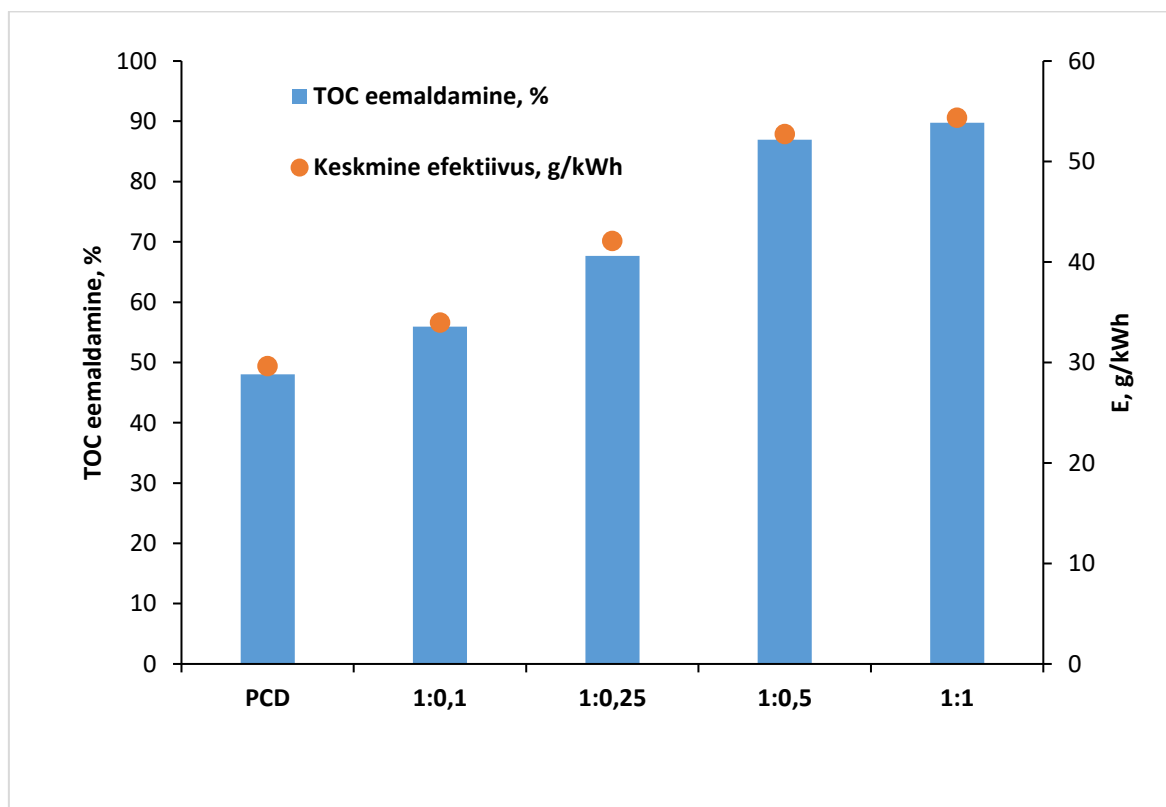
Joonis 3.2 TOC-i sisalduse vähenemine PCD süsteemis erinevate alg pH väärtustel ($[\text{OXA}]_0 = 1,11 \text{ mM}$, PCD = 200 pps, $t = 60 \text{ min}$)

Oksalaadi lagundamise efektiivsus PCD süsteemis vähenes oluliselt vesikeskkonna pH väärtuse tõstmisel. TOC-i eemaldamise protsent langes 48,0%-lt 30,0%-le, kui pH algväärtust tõsteti 3,0-lt 7,5-le ning langes 14,2%-ni kui pH tõsteti 10,5-ni. Seejuures langes oksalaadi lagundamise keskmine efektiivsus, mis oli pH 3,0 juures 29,6 g/kWh, pH 7,5 juures 17,8 g/kWh ning pH 10,5 juures 8,6 g/kWh. Tõenäoliselt on madalam

efektiivsus seotud hüdroksüülradikaalide oksüdeerimispotentsiaaliga. Varasemalt on leitud, et happelises keskkonnas on HO^{*} oksüdeerimispotentsiaali väärtuseks E₀ = 2,80 V ning neutraalses keskkonnas E₀ = 1,90 V [3]. Samuti võib see olla seotud oksalaadi dissotseerumisega, sest oksalaadi pK_a väärtused on 1,2 ja 4,2 [80]. Ilmselt mida deprotoneeritum oksalaat, seda raskemini lagundatav ka on ühend. Kuigi PCD süsteemis tekib ka O₃, siis on varasemalt tõestatud, et molekulaarne osoon reageerib oksalaadiga aeglaselt ning põhiliselt lagundab OXA hüdroksüülradikaal [81]. Seejuures, aluselises keskkonnas PCD süsteemiga saavutatud oksalaadi lagundamise efektiivsus (8,6 g/kWh) ületab traditsioonilise osoneerimisega sarnasel pH väärtusel saavutatud efektiivsust, milleks oli 2,2 g/kWh [81].

3.3 Persulfaadi doosimõju OXA lagundamisele PCD/PS süsteemis

Kõige efektiivsem oksalaadi lagundamine PCD süsteemis toimus pH 3,0 juures. Sellest tulenevalt võrreldi erinevate OXA/PS moolsuhteid (1:0,1; 1:0,25; 1:0,5; 1:1), et leida kõige efektiivsem persulfaadi doos. Joonisel 3.3 on esitatud TOC-i eemaldamine ja keskmine efektiivsus sõltuvalt oksalaadi ja persulfaadi moolsuhetest.



Joonis 3.3 TOC sisalduse vähenemine erinevate OXA/PS moolsuhetel PCD/PS süsteemis ning neile vastav keskmine energia efektiivsus ([OXA]₀ = 1,11 mM, PCD = 200 pps, t = 60 min)

PCD süsteemis saavutati TOC-i sisalduse eemaldamise efektiivsuseks 48,0%. Leiti, et isegi kõige väiksemas uuritud kontsentratsioonis tõstis persulfaadi lisamine TOC-i eemaldamise määra. Persulfaadi lisamisel OXA/PS moolsuhtel 1:0,1, tõusis TOC-i sisalduse eemaldamise määr 55,93%-ni, moolsuhtel 1:0,25 vähenes TOC-i sisaldus 67,70%-ni ning moolsuhtel 1:0,5 eemaldati TOC-i 86,95%. Edasine PS kontsentratsiooni tõstmine suurendas TOC-i eemaldamist ainult vähesel määral, saavutades OXA/PS moolsuhtel 1:1 sisalduse vähenemise kuni 89,75%. Võib eeldada, et oluliselt suurenenud persulfaadi koguse korral võivad tekkinud sulfaatradikaalid omavahel rekombineeruda ning hävineda (võrrandid 1.43, 1.44, 3.3) [33]. Ka varasemates uuringutes [67] on leitud, et kui persulfaadi kontsentratsioonid tõsteti üle teatud kvantitatiivse väärtuse, siis edasine persulfaadi koguse suurendamine ei kiirendanud orgaaniliste ainete lagundamist. Sarnaselt mõjutab persulfaadi kogus ka energia efektiivsust PCD/PS süsteemides. Suurendades OXA/PS moolsuht 1:0,1-lt 1:0,5-le tõusis energia efektiivsus 29,60 g/kWh-lt 52,73 g/kWh-ni. Oluliselt kõrgem persulfaadi kogusega (1:0,5-lt 1:1-le) saavutati ainult energia efektiivsus 54,35 g/kWh. Seetõttu osutus kõige optimaalseimaks doosiks oksaalhappe lagundamisel OXA/PS moolsuhtel 1:0,5, mida kasutati edasistes PCD/PS süsteemides.



Kõikides proovipunktides mõõdeti H₂O₂ kontsentratsioone, sest PCD ning PCD/PS poolt tekitatud hüdroksüülradikaalid võivad omavahel reageerides moodustada vesinikperoksiidi (võrrand 3.4) [2].

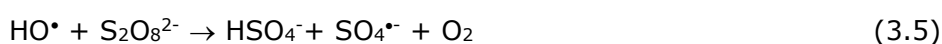


Mõõdetud H₂O₂ kontsentratsioonid PCD ja PCD/PS (OXA/PS moolsuhtel 1:0,1; 1:0,25; 1:0,5; 1:1) süsteemides tulemused on välja toodud tabelis 3.1.

Tabel 3.1 H₂O₂ sisaldus pH 3,0 juures katsepunktides sõltuvalt OXA/PS moolsuhetest ([OXA]₀ = 1,11 mM, PCD = 200 pps, t = 60 min)

Aeg, min	H ₂ O ₂ , mM				
	PCD	OXA/PS, moolsuhe			
		1:0,1	1:0,25	1:0,5	1:1
10	0,022	0,019	0,021	0,017	0,007
20	0,046	0,044	0,040	0,030	0,019
30	0,069	0,069	0,056	0,043	0,025
40	0,080	0,075	0,069	0,050	0,024
50	0,096	0,097	0,085	0,055	0,025
60	0,116	0,108	0,103	0,058	0,017

Tabelist on võimalik näha, et oksaalhappe töötlemise käigus PCD süsteemis suureneb H₂O₂ kontsentratsioon igas katsepunktis ning 60 minuti jooksul tekib vesinikperoksiidi kuni 0,116 mM. Võrreldes PCD süsteemiga väheneb persulfaadi lisamisel katse käigus genereeritud vesinikperoksiidi kontsentratsioon. Seejuures persulfaadi algkoguse suurenemisega väheneb tekkinud H₂O₂ kogus, sest eeldatavasti aktiveerivad hüdroksüülradikaalid persulfaadi (võrrand 3.5). Tõenäoliselt suurema persulfaadi doosi korral (OXA/PS moolsuhtel 1:1) tekib rohkem sulfaatradikaale ning nende liig võib põhjustada ebaefektiivset SO₄^{•-} kasutamist süsteemis. Tekkinud sulfaat- ja hüdroksüülradikaalid võivad omavahel reageerida (võrrand 3.6) tekitades vähem reageerimisvõimelisi ühendeid. Seetõttu on vähenenud ka vabade HO[•] rekombineerumine (võrrand 3.4), põhjustades madalama vesinikperoksiidi genereerimise [82].



Lisaks selgus tabelist, et OXA/PS moolsuhtel 1:1 mõõdetud vesinikperoksiidi kontsentratsioonid ei suurene igas katsetepunktis nagu teistes süsteemides. Ilmselt saavutati maksimaalne vesinikperoksiidi kontsentratsioon, kus tasakaalustus H₂O₂ genereerimine ja kasutamine süsteemis.

Töö käigus mõõdeti kõikides süsteemides enne ja peale lahuse töötlemist pH väärtusi. Tabelis 3.2 on välja toodud erinevate moolsuhetega tehtud oksaalhappe lahuste pH väärtused enne ning pärast PCD ja PCD/PS kombineeritud süsteemis töötlemist.

Tabel 3.2 pH väärtused oksaalhappe PCD ja PCD/PS süsteemides erinevatel doosidel enne ja pärast töötlemist ([OXA]₀ = 1,11 mM, PCD = 200 pps, t = 60 min)

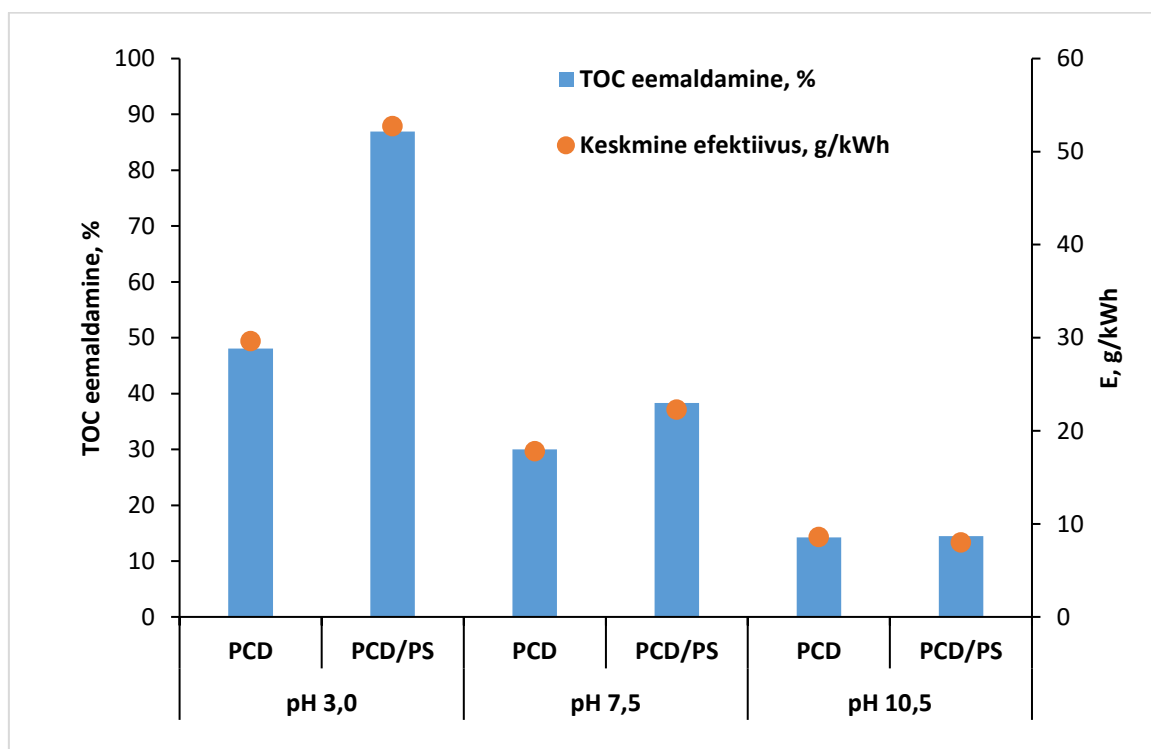
Protsess	OXA/PS, moolsuhe	pH ₀	pH ₆₀
PCD	-	3,00	3,22
PCD/PS	1:0,1	2,97	3,15
PCD/PS	1:0,25	3,04	3,04
PCD/PS	1:0,5	3,07	2,99
PCD/PS	1:1	3,01	2,90

Katsete läbiviimisel selgus, et nii PCD kui ka PCD/PS süsteemides ei muutunud OXA lagundamise käigus praktiliselt lahuse pH väärtus. Ilmselt püsib pH väärtus lahuse töötamise jooksul suhteliselt konstantsena süsteemidesse järgi jäänud oksaalhappe jääkide, genereeritud H₂O₂ ning sulfaatanioonide tõttu. Samuti võib pH väärtust

konstantsena hoida ka tekkinud lämmastikhape, mis tekib gaasifaasilise impulss-koroona elektrilahenduse kasutamisel õhu keskkonnas [83].

3.4 Vesikeskkonna pH mõju OXA lagundamisele PCD/PS süsteemides

Kontrollimaks pH võimalikku mõju OXA lagundamisele PCD/PS süsteemides teostati katseid happelises, neutraalses ning aluselises vesikeskkonnas. Katsete läbiviimiseks kasutati kõige optimaalsemat oksalaadi/persulfaadi moolsuhet, milleks oli varasemalt leitud 1:0,5. Joonisel 3.4 on esitatud oksalaadi TOC-i vähenemine 60 minuti jooksul ja selle efektiivsus sõltuvalt lahuse pH-st.



Joonis 3.4 TOC sisalduse vähenemine erinevate alg pH väärtustel PCD ja PCD/PS süsteemis ning neile vastav keskmine energia efektiivsus ($[OXA]_0 = 1,11 \text{ mM}$, $[PS]_0 = 0,555 \text{ mM}$, PCD = 200 pps, $t = 60 \text{ min}$)

Eelnevalt kirjeldatud TOC-i eemaldamise % ja efektiivsuse seos (pH tõustes OXA lagundamise efektiivsus langeb) PCD süsteemis on väga sarnane ka PCD/PS oksalaadi/persulfaadi moolsuhte 1:0,5 süsteemides, kus nii TOC-i eemaldamise % kui ka keskmine efektiivsus pH tõustes väheneb. PCD/PS süsteemis pH 3,0 juures oli TOC-i eemaldamine 86,9% ning tõusis võrreldes PCD süsteemiga (mille TOC-i eemaldamine oli 48,0%) 1,81 korda ehk 38,9%. Reguleeritud pH 7,5 juures vähenes TOC-i eemaldamine PCD/PS süsteemis 38,3%-ni, mis PCD süsteemiga (TOC-i eemaldamine

efektiivsus 30,0%) võrreldes oli efektiivsem ainult 8,3% võrra. Reguleeritud pH 10,5 juures vähenes PCD/PS süsteemis TOC-i 14,5%-ni, mis PCD süsteemiga (TOC-i eemaldamise efektiivsus 14,2%) võrreldes oli praktiliselt sama. Kuigi sulfaatradikaalid võivad reageerida veega ja hüdroksiidioonidega, tekitades hüdroksüülradikaale (võrrandid 1.26-1.27) [34]–[36], siis viimased on peamised radikaalid reageerimaks saasteainega aluselises keskkonnas. Teisest küljest on HO• eluiga (0,02 µs) [29] lühem võrreldes SO₄^{•-} (30–40 µs) [31] ning seetõttu võib radikaalidel olla vähem aega reageerimaks oksalaadiga. Lisaks lühemale elueale langeb ka hüdroksüülradikaalide oksüdeerimispotentsiaal pH väärtuse tõustes [3]. Need võivad olla põhjuseks, miks pH tõstmisel persulfaadi lisamine PCD süsteemi ei suurenda oluliselt oksalaadi lagundamise efektiivsust. Nimelt saab persulfaati aktiveerida leeliselise pH [50] abil, kuid praeguses töös ei näidanud nii PCD/PS kui ka PS oksüdeerimine algse leeliselise pH korral OXA lagunemise efektiivsuse suurenemist võrreldes vastavate pH 3,0 katsete tulemustega.

Proovipunktides mõõdeti H₂O₂ kontsentratsiooni nii PCD kui ka kombineeritud PCD/PS süsteemis lähtuvalt töödeldava lahuse algsest pH väärtusest koostati tabel 3.3.

Tabel 3.3 H₂O₂ kontsentratsioonid katsepunktides PCD ja PCD/PS süsteemides lähtuvalt lahuse algsest pH väärtusest ([OXA]₀ = 1,11 mM, [PS]₀ = 0,555 mM, PCD = 200 pps, t = 60 min)

Aeg, min	H ₂ O ₂ , mM					
	pH 3,0		pH 7,5		pH 10,5	
	PCD	PCD/PS	PCD	PCD/PS	PCD	PCD/PS
10	0,022	0,017	0,018	0,000	0,002	0,000
20	0,046	0,030	0,031	0,003	0,002	0,000
30	0,069	0,043	0,047	0,002	0,001	0,005
40	0,080	0,050	0,040	0,000	0,003	0,000
50	0,096	0,055	0,040	0,002	0,002	0,002
60	0,116	0,058	0,047	0,007	0,001	0,002

Tulemustest on näha, et pH 3,0 juures H₂O₂ kontsentratsioon suureneb igas punktis. Seejuures PCD/PS süsteemis OXA/PS moolsuhtel 1:0,5 tõuseb vesinikperoksiidi sisaldus 0,058 mM, mis on oluliselt väiksem võrreldes PCD süsteemiga, kus tõuseb H₂O₂ kontsentratsioon kuni 0,116 mM. Reguleeritud pH 7,5 väärtuse juures tõusis katsepunktides H₂O₂ sisalduse kontsentratsioonid PCD süsteemis võrreldes pH 3,0 poole vähem ehk 0,047 mM. Kombineeritud PCD/PS süsteemis reguleeritud pH 7,5 juures ei kasvanud lahuse töötlemise käigus oluliselt H₂O₂ kontsentratsiooni. Reguleeritud pH 10,5 juures katsepunktides mõõdetud H₂O₂ sisalduse kontsentratsioonid võib lugeda nii PCD kui ka PCD/PS (OXA/PS moolsuhtel 1:0,5) süsteemides ebaoluliseks. Ilmselt kõrgendatud pH väärtustel genereeritud vesinikperoksiid kasutati süsteemides ära.

Varasemalt on leitud, et H_2O_2 on kõige stabiilsem happelises keskkonnas [21], seega võib olla võimalik, et aluselises vesikeskkonnas reageerib vesinikperoksiid, mis esineb peamiselt HO_2^- kujul, süsteemis esineva osooni ja persulfaadiga kergemini [64], [65].

Katsete käigus mõõdeti kõikides süsteemides pH väärtus enne lahuse töötlemist ning pärast töötlemist, et vaadata töötlemise mõju lahuse lõpp pH väärtusele (tabel 3.4).

Tabel 3.4 pH väärtused enne ja pärast oksalaadi töötlemist PCD ja PCD/PS süsteemides ($[\text{OXA}]_0 = 1,11 \text{ mM}$, $[\text{PS}]_0 = 0,555 \text{ mM}$, PCD = 200 pps, $t = 60 \text{ min}$)

Süsteem	pH ₀	pH ₆₀
PCD	3,00	3,22
PCD/PS	3,07	2,99
PCD	7,56	7,51
PCD/PS	7,38	7,13
PCD	10,40	8,96
PCD/PS	10,46	9,17

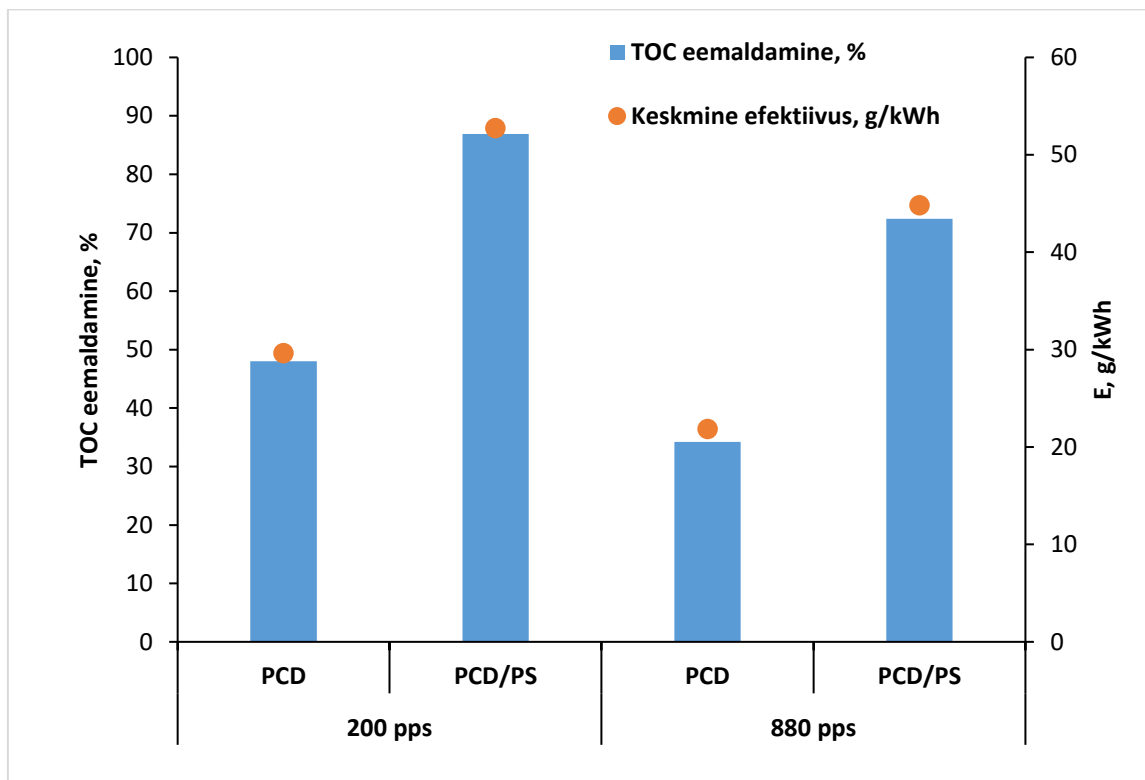
Tabelist on näha, et oksaalhappe lagundamine PCD ja PCD/PS (OXA/PS moolsuhtel 1:0,5) süsteemides pH 3,0 juures ei mõjutanud oluliselt lõpplahuse pH väärtust. Sarnane efekt oli ka reguleeritud pH 7,5 korral nii PCD kui ka PCD/PS süsteemis. Reguleeritud pH 10,5 korral langes nii PCD kui ka kombineeritud PCD/PS (OXA/PS moolsuhtel 1:0,5) pH väärtus ligikaudu 9-ni, mis aga pole märkimisväärselt suur muutus, sest töödeldud lahuse lõpp pH jäi endiselt aluseliseks. Tõeneäoliselt oli pH väärtuse langemine aluselises keskkonnas põhjustatud PCD süsteemis tekkinud lämmastikhappe tõttu [83].

3.5 Sageduse mõju OXA lagundamisele PCD ja PCD/PS süsteemis

Katseid teostati kahel erineval sagedusel – 200 ja 880 pps, mis vastasid võimsustele 32 ja 123,2 W. Sagedusel 200 pps-i ja 880 pps-i oli PCD ja PCD/PS (OXA:PS moolsuhe 1:0,5) süsteemis reaktorisse suunatud energiadoosid vastavalt 1,60 kWh/m³ ja 1,54 kWh/m³. Sageduste mõju PCD ja PCD/PS süsteemidele TOC-i vähendamise määrale ja energia efektiivsustele on esitatud joonisel 3.5.

PCD süsteemis langes oksaalhappe lagundamise korral TOC-i eemaldamise efektiivsus 48,0%-lt 34,2%-ni kui sagedust tõsteti 200 pps-lt 880 pps-ni. Kombineeritud PCD/PS süsteemis ($[\text{PS}]_0 = 0,555 \text{ mM}$) langes TOC-i eemaldamise efektiivsus sarnaselt PCD süsteemiga ehk 86,9%-lt 72,4%-ni kui sagedust tõsteti. Sarnaselt TOC-i eemaldusele

väheneb nii PCD kui ka PCD/PS süsteemides keskmine efektiivsus sageduse tõstmise korral.



Joonis 3.5 Sageduse mõju TOC-i väärtuse vähenemisele ja energia efektiivsusele PCD ja PCD/PS süsteemides ($[OXA]_0 = 1,11 \text{ mM}$, $[PS]_0 = 0,555 \text{ mM}$)

Varasemalt on uuritud sageduse mõju OXA lagundamisele PCD süsteemis ning tulemused näitavad, et sageduse tõustes energia efektiivsus väheneb sarnasel määral [78]. Tõeneoliselt on energia efektiivsuse langus tingitud sellest, et kõrgema sageduse puhul on impulsside vahel lühem paus, mille tõttu osoonil on impulsside vahel vähem aega oksaalhappega reageerida. Kuigi energia efektiivsus on sageduse tõstmisel madalam, on töötlemise aeg ligikaudu 4 korda kiirem (60 min ja 15 min vastavalt 200 pps ja 880 pps juures), mis võib saada otsustavaks protsessi rakendamisel veetöötluses.

Lisaks uuriti H_2O_2 tekkimist sõltuvalt töödeldavale veele suunatud impulsside arvust ning saadud tulemused on esitatud tabelis 3.5. Tabelist selgub, et sageduse suurendamisel väheneb H_2O_2 tekkimine nii PCD kui ka PCD/PS süsteemides. Samas katsete lõpuks genereeritud vesinikperoksiidi kogused märkimisväärselt ei erine.

Samuti mõõdeti lahuste pH väärtused enne ja pärast PCD ning PCD/PS ($[PS]_0 = 0,555 \text{ mM}$) oksaalhappe töötlemise käigus. Saadud tulemused on esitatud tabelis 3.6.

Tabel 3.5 H₂O₂ kontsentratsioonid katsepunktides PCD ja PCD/PS süsteemides sõltuvalt sagedusest ([OXA]₀ = 1,11 mM, [PS]₀ = 0,555 mM)

Aeg (200/880 pps), min	H ₂ O ₂ , mM			
	200 pps		880 pps	
	PCD	PCD/PS	PCD	PCD/PS
10/2,5	0,022	0,017	0,030	0,009
20/5,0	0,046	0,030	0,034	0,019
30/7,5	0,069	0,043	0,049	0,028
40/10	0,080	0,050	0,068	0,032
50/12,5	0,096	0,055	0,083	0,044
60/15	0,116	0,058	0,093	0,052

Tabel 3.6 Lahuste pH väärtused PCD ja PCD/PS süsteemides enne OXA lagundamist ja pärast ([OXA]₀ = 1,11 mM, [PS]₀ = 0,555 mM)

Sagedus	Süsteem	pH ₀	pH ₁₅	pH ₆₀
200 pps	PCD	3,00	-	3,22
	PCD/PS	3,07	-	2,99
880 pps	PCD	3,03	3,11	-
	PCD/PS	2,81	2,72	-

Tulemustest selgub, et sageduse tõstmine ei muuda lahuste pH väärtusi nii PCD kui ka kombineeritud PCD/PS süsteemis. Oksaalhappe lagundamise korral jäi pH väärtuse 3,0 lähedale nii 200 pps-i kui ka 880 pps-i korral.

KOKKUVÕTTE

Käesoleva töö eesmärgiks oli esmakordselt lagundada oksalaati puhtas vees impulsskoroona elektrilahendusega kombineeritud persulfaadi süsteemis. Katsete käigus võrreldi PCD, PS ja kombineeritud PCD/PS süsteemide efektiivsust oksalaadi lagundamisel koos persulfaadi doosi, vesikeskkona pH väärtuse ning impulsside sagedusega.

Tulemustest selgus, et persulfaadi kasutamine aktivaatorina PCD süsteemis tõstab oksalaadi lagundamise efektiivsust, eriti märkimisväärselt happelises keskkonnas. Kõige efektiivsemaks persulfaadi doosiks osutus OXA/PS moolsuhtel 1:0,5. Võib arvata, et oluliselt suurema persulfaadi koguse korral võivad tekkinud sulfaatradikaalid omavahel rekombineeruda ning hävineda, mis põhjustab orgaaniliste ainete lagundamise aeglustumist.

Antud töös vaadati ka OXA lagundamist neutraalses ja aluselises keskkonnas, sest oksalaati võib esineda erinevates vesikeskkondades. Lisaks sellele võib persulfaadi aktiveerimiseks kasutada ka leeliselist keskkonda. Vesikeskkonna pH tõstmisel vähenes PCD süsteemi oksalaadi lagundamise efektiivsus ning persulfaadi lisamine süsteemi ei tõstnud oluliselt lagundamise efektiivsust. Võib arvata, et süsteemis tekkinud hüdroksüülradikaalide eluiga on võrreldes sulfaatradikaalidega lühem ning kuna nende oksüdeerimispotentsiaal langeb pH väärtuse tõustes, siis ei saanud toimuda efektiivset saasteaine lagundamist.

Tulemustest selgus, et OXA töötlemise käigus PCD süsteemis tekkis H_2O_2 rohkem igas katsepunktis kui PCD/PS süsteemis, kusjuures persulfaadi algkoguse suurenemisega vähenes H_2O_2 genereerimine. Tõenäoliselt suurema persulfaadi doosi korral tekkis rohkem sulfaatradikaale, mis põhjustas nende ebaefektiivset kasutamist süsteemis ning seetõttu vähenes ka vabade HO^{\bullet} rekombineerumine. Lisaks selgus, et oluliselt suurem OXA/PS moolsuhte korral ei suurenenud vesinikperoksiidi kontsentratsioonid igas katsetepunktis nagu teistes süsteemides. Ilmselt saavutati maksimaalne vesinikperoksiidi kontsentratsioon, kus tasakaalustus H_2O_2 genereerimine ja kasutamine süsteemis. Neutraalses vesikeskkonnas tekkis PCD süsteemis H_2O_2 happelise keskkonnaga võrreldes poole vähem. Neutraalses PCD/PS süsteemis ning aluselises PCD ja PCD/PS süsteemides mõõdetud H_2O_2 sisaldused võib lugeda ebaoluliseks. Ilmselt kõrgendatud pH väärtustel genereeritud vesinikperoksiid reageeris süsteemides esineva osooni ja persulfaadiga kergemini.

Selleks, et võrrelda erinevate sageduste mõju töötlusele, kasutati ligilähedasi energiadoose. Selgus, et sageduse tõstmisel tekkinud energia efektiivsuse langus polnud PCD ja PCD/PS süsteemides väga suur. Kuid tuleb arvestada, et aeg on oluline faktor erinevate protsesside rakendamisel. Kõrgem sagedus võib tulevikus veetöötluses osutada eelistatuks, kuna saasteaine töötlemise aeg on ligikaudu 4 korda lühem. Sageduse suurendamisel vähenes H₂O₂ tekkimine nii PCD kui ka PCD/PS süsteemides kuid katsete lõpuks mõõdetud vesinikperoksiidi sisaldused märkimisväärselt ei erinenud.

Samuti mõõdeti katsete käigus lahuste alg ja lõpp pH väärtuseid, et vaadata PCD ja PCD/PS süsteemides töötlemise mõju lahuse pH väärtusele. Selgus, et nii happelises kui ka neutraalses PCD ja PCD/PS süsteemides ei muutunud oksalaadi lagundamise käigus lahuse pH väärtus. Lahuse lõpp pH väärtust ei mõjutanud ka sageduse tõstmine. Aluselise pH korral muutus lahuse lõpp pH 1-1,5 pH ühiku võrra nii PCD kui ka PCD/PS süsteemis, aga kuna töödeldud lahuse lõpp pH jäi endiselt aluseliseks, ei olnud tegemist märkimisväärse muutusega.

Kokkuvõtvalt saab öelda, et oksaalhapet on vesikeskkonnas PCD süsteemis võimalik lagundada, aga oluliselt efektiivsem lagundamine toimub lisades süsteemi persulfaati. Kuivõrd vesikeskkonnas on oksaalhappe puhul üldiselt tegemist raskesti lagundatava veetöötluse jääk- või kõrvalproduktiga, siis võib oletada, et PCD/PS süsteemi saaks edukalt kasutada saasteainete lagundamiseks. Persulfaadi doos on PCD/PS süsteemi optimaalsel kasutamisel oluline, sest selle liig ei lagundada OXA oluliselt efektiivsemalt. Vesikeskkonna pH väärtust tõstes, aga vähenes oksalaadi lagundamise efektiivsus märkimisväärselt. Samuti vähendas sageduse tõstmine vähesel määral oksaalhappe lagundamise efektiivsust, kuid tänu sellele vähenes ka töötlemise aeg, mis on süsteemide rakendamisel oluline.

ABSTRACT

The rapid growth of the population has created an increasing need for resources, which in turn has led to the rapid development of the chemical industry. The production of pesticides, medicines and commodities results in various anthropogenic pollutants. The large quantity of pollutants in the aquatic environment is an increasing problem, as it causes significant deterioration in the quality of drinking and domestic water.

Various methods are used to remove contaminants from the aquatic environment. The most well-known methods for the treatment of drinking water and wastewater are biological, physical (e.g. filtration) or chemical (e.g. chlorination) methods. Nowadays the most effective methods for decomposing pollutants in water matrices are advanced oxidation processes (AOP), generating powerful hydroxyl radicals, which effectively decompose various organic contaminants. One of the promising AOP has been electric discharges, such as pulsed corona discharge (PCD). Also, the use of activated persulfate (PS) processes to increase water purification efficiency has been extensively studied. In addition to hydroxyl radicals, activated persulfate forms sulfate radicals in water, which have a longer lifetime and higher oxidation potential than hydroxyl radicals.

The aim of this study was to investigate the decomposition of oxalic acid (OXA) by PCD and combined PCD/PS system in aqueous solution. The results of the performed experiments indicated that oxalic acid can be decomposed by the PCD system, but decomposition was more effective in the case of persulfate addition into the system. The dose of PS proved crucial for the cost-effective application of the PCD/PS system, since excess persulfate did not contribute to the faster decomposition of oxalic acid. The results showed that an OXA/PS molar ratio of 1:0.5 was optimal (86.95% removal of total organic carbon and energy efficiency of 52,73 g/kWh was achieved). In addition, the degradation of OXA in neutral and alkaline environment was investigated. Accordingly, an increase in the pH of the aqueous solution led to substantial reduction in the efficiency of OXA degradation in the PCD and PCD/PS system. Most likely, due to the fact that the oxidation potential of hydroxyl radicals decreases with increasing pH. In the case of the combined system, hydroxyl radicals have a shorter lifetime compared to the sulfate radicals prevailing in the PCD/PS system at acidic pH. The results of this study showed that increasing the frequency of PCD slightly reduced the efficiency of OXA degradation, but at the same time shortened the processing time, which is important for the full-scale implementation of the systems. Since OXA in the aquatic environment, as a rule, is a residual product that is difficult to decompose, it can be assumed that the PCD/PS system is a promising solution for treating water and wastewater containing organic pollutants.

KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

- [1] K. Ikehata, M. G. El-Din, and S. A. Snyder, "Ozonation and advanced oxidation treatment of emerging organic pollutants in water and wastewater," *Ozone Sci. Eng.*, vol. 30, no. 1, pp. 21–26, 2008, doi: 10.1080/01919510701728970.
- [2] J. E. Foster, "Plasma-based water purification: Challenges and prospects for the future," *Phys. Plasmas*, vol. 24, no. 5, pp. 1–14, 2017, doi: 10.1063/1.4977921.
- [3] P. Wardman, "Reduction Potentials of One Electron Couples Involving Free Radicals in Aqueous Solution," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 18, no. 4, pp. 1637–1755, 1989, doi: 10.1063/1.555843.
- [4] E. M. Cuerda-Correa, M. F. Alexandre-Franco, and C. Fernández-González, "Advanced oxidation processes for the removal of antibiotics from water. An overview," *Water*, vol. 12, no. 1, pp. 1–51, 2020, doi: 10.3390/w12010102.
- [5] M. A. Malik, "Water purification by plasmas: Which reactors are most energy efficient?," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 30, no. 1, pp. 21–31, 2010, doi: 10.1007/s11090-009-9202-2.
- [6] I. Panorel, I. Kornev, H. Hatakka, and S. Preis, "Pulsed corona discharge for degradation of aqueous humic substances," *Water Sci. Technol. Water Supply*, vol. 11, no. 2, pp. 238–245, 2011, doi: 10.2166/ws.2011.045.
- [7] A. Hodgkinson, "Relations between oxalic acid, calcium, magnesium and creatinine excretion in normal men and male patients with calcium oxalate kidney stones," *Clin. Sci. Mol. Med.*, vol. 46, no. 3, pp. 357–367, 1974, doi: 10.1042/cs0460357.
- [8] F. J. Beltrán, F. J. Rivas, and R. Montero-de-Espinosa, "Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO₂ slurry reactor," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 39, no. 3, pp. 221–231, 2002, doi: 10.1016/S0926-3373(02)00102-9.
- [9] F. J. Beltrán, F. J. Rivas, and R. Montero-De-Espinosa, "A TiO₂/Al₂O₃ catalyst to improve the ozonation of oxalic acid in water," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 47, no. 2, pp. 101–109, 2004, doi: 10.1016/j.apcatb.2003.07.007.
- [10] R. Hernandez, M. Zappi, J. Colucci, and R. Jones, "Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water," *J. Hazard. Mater.*, vol. 92, no. 1, pp. 33–50, 2002, doi: 10.1016/S0304-3894(01)00371-5.
- [11] G. P. Anipsitakis and D. D. Dionysiou, "Degradation of organic contaminants in water with sulfate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, no. 20, pp. 4790–4797, 2003, doi: 10.1021/es0263792.
- [12] M. . Tarr, *Chemical degradation methods for wastes and pollutant – environmental and industrial applications*. New York: Marcel Dekker Inc., pp. 1–314, 2003.
- [13] F. Martínez, G. Calleja, J. A. Melero, and R. Molina, "Iron species incorporated over different silica supports for the heterogeneous photo-Fenton oxidation of phenol," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 70, no. 1–4, pp. 452–460, 2007, doi: 10.1016/j.apcatb.2005.10.034.

- [14] C. Walling, "Fenton's Reagent Revisited," *Acc. Chem. Res.*, vol. 8, no. 4, pp. 125–131, 1975, doi: 10.1021/ar50088a003.
- [15] E. Neyens and J. Baeyens, "A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique," *J. Hazard. Mater.*, vol. 98, no. 1–3, pp. 33–50, 2003, doi: 10.1016/S0304-3894(02)00282-0.
- [16] J. H. Baxendale and J. A. Wilson, "The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 53, pp. 344–356, 1957, doi: 10.1039/tf9575300344.
- [17] K. Ikehata, N. Jodeiri Naghashkar, and M. Gamal El-Din, "Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: A review," *Ozone Sci. Eng.*, vol. 28, no. 6, pp. 353–414, 2006, doi: 10.1080/01919510600985937.
- [18] O. Legrini, E. Oliveros, and A. M. Braun, "Photochemical Processes for Water Treatment," *Chem. Rev.*, vol. 93, no. 2, pp. 671–698, 1993, doi: 10.1021/cr00018a003.
- [19] C. C. Ryan, D. T. Tan, and W. A. Arnold, "Direct and indirect photolysis of sulfamethoxazole and trimethoprim in wastewater treatment plant effluent," *Water Res.*, vol. 45, no. 3, pp. 1280–1286, 2011, doi: 10.1016/j.watres.2010.10.005.
- [20] C. Adams, Y. Wang, K. Loftin, and M. Meyer, "Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes," *J. Environ. Eng.*, vol. 128, no. 3, pp. 253–260, 2002, doi: 10.1061/(ASCE)0733-9372(2002)128:3(253).
- [21] V. Homem and L. Santos, "Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices - A review," *J. Environ. Manage.*, vol. 92, no. 10, pp. 2304–2347, 2011, doi: 10.1016/j.jenvman.2011.05.023.
- [22] S. Jiao, S. Zheng, D. Yin, L. Wang, and L. Chen, "Aqueous photolysis of tetracycline and toxicity of photolytic products to luminescent bacteria," *Chemosphere*, vol. 73, no. 3, pp. 377–382, 2008, doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.05.042.
- [23] D. L. Sedlak and A. W. Andren, "Oxidation of Chlorobenzene with Fenton's Reagent," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 25, no. 4, pp. 777–782, 1991, doi: 10.1021/es00016a024.
- [24] J. J. Plgnatello, "Dark and Photoassisted Fe³⁺-Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 26, no. 5, pp. 944–951, 1992, doi: 10.1021/es00029a012.
- [25] L. Hernández-Leal, H. Temmink, G. Zeeman, and C. J. N. Buisman, "Removal of micropollutants from aerobically treated grey water via ozone and activated carbon," *Water Res.*, vol. 45, no. 9, pp. 2887–2896, 2011, doi: 10.1016/j.watres.2011.03.009.
- [26] B. Kasprzyk-Hordern, M. Ziółek, and J. Nawrocki, "Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 46, no. 4, pp. 639–669, 2003, doi: 10.1016/S0926-3373(03)00326-6.

- [27] R. Rosal *et al.*, "Removal of pharmaceuticals and kinetics of mineralization by O₃/H₂O₂ in a biotreated municipal wastewater," *Water Res.*, vol. 42, no. 14, pp. 3719–3728, 2008, doi: 10.1016/j.watres.2008.06.008.
- [28] T. Hamasaki, X. Jie, Y. Chen, T. Mizuno, and H. Tsuno, "Decomposition of oxalic acid by O₃/H₂O₂ advanced oxidation process," *J. Environ. Conserv. Eng.*, vol. 46, no. 8, pp. 430–440, 2017, doi: 10.5956/jriet.46.430.
- [29] G. R. Peyton and W. H. Glaze, "Destruction of Pollutants in Water with Ozone in Combination with Ultraviolet Radiation. 3. Photolysis of Aqueous Ozone," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 22, no. 7, pp. 761–767, 1988, doi: 10.1021/es00172a003.
- [30] K. C. Huang, R. A. Couttenye, and G. E. Hoag, "Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE)," *Chemosphere*, vol. 49, no. 4, pp. 413–420, 2002, doi: 10.1016/S0045-6535(02)00330-2.
- [31] A. K. Pikaev and V. I. Zolotarevskii, "Pulse radiolysis of aqueous solutions of sulfuric acid," *Russ. Chem. Bull.*, vol. 16, pp. 181–182, 1967, doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.
- [32] S. Waclawek, H. V. Lutze, K. Grübel, V. V. T. Padil, M. Černík, and D. D. Dionysiou, "Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review," *Chem. Eng. J.*, vol. 330, pp. 44–62, 2017, doi: 10.1016/j.cej.2017.07.132.
- [33] L. W. Matzek and K. E. Carter, "Activated persulfate for organic chemical degradation: A review," *Chemosphere*, vol. 151, pp. 178–188, 2016, doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.02.055.
- [34] D. E. Pennington and A. Haim, "Stoichiometry and Mechanism of the Chromium (II) -Peroxydisulfate Reaction," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 90, no. 14, pp. 3700–3704, 1968, doi: 10.1021/ja01016a017.
- [35] E. Hayon, A. Treinin, and J. Wilf, "Electronic Spectra, Photochemistry, and Autoxidation Mechanism of the Sulfite-Bisulfite-Pyrosulfite Systems. the SO₂⁻, SO₃⁻, SO₄⁻, and SO₅⁻ Radicals," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 94, no. 1, pp. 47–57, 1972, doi: 10.1021/ja00756a009.
- [36] R. O. C. Norman, P. M. Storey, and P. R. West, "Electron spin resonance studies. Part XXV. Reactions of the sulphate radical anion with organic compounds.," *J. Chem. Soc. B Phys. Org.*, pp. 1087–1095, 1970, doi: 10.1039/J29700001087.
- [37] M. Ahmad, A. L. Teel, and R. J. Watts, "Persulfate activation by subsurface minerals," *J. Contam. Hydrol.*, vol. 115, no. 1–4, pp. 34–45, 2010, doi: 10.1016/j.jconhyd.2010.04.002.
- [38] A. Tsitonaki, B. Petri, M. Crimi, H. Mosbk, R. L. Siegrist, and P. L. Bjerg, "In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: A review," *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 40, no. 1, pp. 55–91, 2010, doi: 10.1080/10643380802039303.
- [39] S. Y. Oh, H. W. Kim, J. M. Park, H. S. Park, and C. Yoon, "Oxidation of polyvinyl alcohol by persulfate activated with heat, Fe²⁺, and zero-valent iron," *J. Hazard. Mater.*, vol. 168, no. 1, pp. 346–351, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.02.065.
- [40] I. Hussain, Y. Zhang, S. Huang, and X. Du, "Degradation of p-chloroaniline by persulfate activated with zero-valent iron," *Chem. Eng. J.*, vol. 203, pp. 269–276, 2012, doi: 10.1016/j.cej.2012.06.120.

- [41] Y. Yuan, H. Tao, J. Fan, and L. Ma, "Degradation of p-chloroaniline by persulfate activated with ferrous sulfide ore particles," *Chem. Eng. J.*, vol. 268, pp. 38–46, 2015, doi: 10.1016/j.cej.2014.12.092.
- [42] S. Rodriguez, L. Vasquez, D. Costa, A. Romero, and A. Santos, "Oxidation of Orange G by persulfate activated by Fe(II), Fe(III) and zero valent iron (ZVI)," *Chemosphere*, vol. 101, pp. 86–92, 2014, doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.12.037.
- [43] C. S. Liu, K. Shih, C. X. Sun, and F. Wang, "Oxidative degradation of propachlor by ferrous and copper ion activated persulfate," *Sci. Total Environ.*, vol. 416, pp. 507–512, 2012, doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.12.004.
- [44] J. Criquet and N. K. V. Leitner, "Degradation of acetic acid with sulfate radical generated by persulfate ions photolysis," *Chemosphere*, vol. 77, no. 2, pp. 194–200, 2009, doi: 10.1016/j.chemosphere.2009.07.040.
- [45] Y. Liu, X. He, Y. Fu, and D. D. Dionysiou, "Kinetics and mechanism investigation on the destruction of oxytetracycline by UV-254 nm activation of persulfate," *J. Hazard. Mater.*, vol. 305, pp. 229–239, 2016, doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.11.043.
- [46] H. Shu, M. Chang, and S. Huang, "UV irradiation catalyzed persulfate advanced oxidation process for decolorization of Acid Blue 113 wastewater," *Desalin. Water Treat.*, vol. 54, no. 4–5, pp. 1013–1021, 2015, doi: 10.1080/19443994.2014.924033.
- [47] O. S. Furman, A. L. Teel, and R. J. Watts, "Mechanism of base activation of persulfate," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, no. 16, pp. 6423–6428, 2010, doi: 10.1021/es1013714.
- [48] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, and A. B. Ross, "Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, atoms and hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}/\bullet\text{O}^-$ in aqueous solution)," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 17, no. 2, pp. 513–886, 1988, doi: 10.1063/1.555805.
- [49] M. L. Crimi and J. Taylor, "Experimental evaluation of catalyzed hydrogen peroxide and sodium persulfate for destruction of BTEX contaminants," *Soil Sediment Contam.*, vol. 16, no. 1, pp. 29–45, 2007, doi: 10.1080/15320380601077792.
- [50] G. R. Peyton, "The free-radical chemistry of persulfate-based total organic carbon analyzers," *Mar. Chem.*, vol. 41, no. 1–3, pp. 91–103, 1993, doi: 10.1016/0304-4203(93)90108-Z.
- [51] I. A. Ike, K. G. Linden, J. D. Orbell, and M. Duke, "Critical review of the science and sustainability of persulphate advanced oxidation processes," *Chem. Eng. J.*, vol. 338, pp. 651–669, 2018, doi: 10.1016/j.cej.2018.01.034.
- [52] D. A. House, "Kinetics and mechanism of oxidations by peroxydisulfate," *Chem. Rev.*, vol. 62, no. 3, pp. 185–203, 1962, doi: 10.1021/cr60217a001.
- [53] S. Yang *et al.*, "Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: Persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide," *J. Hazard. Mater.*, vol. 179, no. 1–3, pp. 552–558, 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.03.039.

- [54] D. Zhao, X. Liao, X. Yan, S. G. Huling, T. Chai, and H. Tao, "Effect and mechanism of persulfate activated by different methods for PAHs removal in soil," *J. Hazard. Mater.*, vol. 254–255, no. 1, pp. 228–235, 2013, doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.03.056.
- [55] C. S. Liu, C. P. Higgins, F. Wang, and K. Shih, "Effect of temperature on oxidative transformation of perfluorooctanoic acid (PFOA) by persulfate activation in water," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 91, pp. 46–51, 2012, doi: 10.1016/j.seppur.2011.09.047.
- [56] H. Hori, Y. Nagaoka, M. Murayama, and S. Kutsuna, "Efficient decomposition of perfluorocarboxylic acids and alternative fluorochemical surfactants in hot water," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 19, pp. 7438–7443, 2008, doi: 10.1021/es800832p.
- [57] H. Chen, Y. J. Choi, and L. S. Lee, "Sorption, Aerobic Biodegradation, and Oxidation Potential of PFOS Alternatives Chlorinated Polyfluoroalkyl Ether Sulfonic Acids," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 52, no. 17, pp. 9827–9834, 2018, doi: 10.1021/acs.est.8b02913.
- [58] A. Santos, S. Rodríguez, F. Pardo, and A. Romero, "Use of Fenton reagent combined with humic acids for the removal of PFOA from contaminated water," *Sci. Total Environ.*, vol. 563–564, pp. 657–663, 2016, doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.09.044.
- [59] T. A. Bruton and D. L. Sedlak, "Treatment of Aqueous Film-Forming Foam by Heat-Activated Persulfate under Conditions Representative of in Situ Chemical Oxidation," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 51, no. 23, pp. 13878–13885, 2017, doi: 10.1021/acs.est.7b03969.
- [60] S. Yang, J. Cheng, J. Sun, Y. Hu, and X. Liang, "Defluorination of Aqueous Perfluorooctanesulfonate by Activated Persulfate Oxidation," *PLoS One*, vol. 8, no. 10, pp. 6–15, 2013, doi: 10.1371/journal.pone.0074877.
- [61] Y. Ji, C. Dong, D. Kong, J. Lu, and Q. Zhou, "Heat-activated persulfate oxidation of atrazine: Implications for remediation of groundwater contaminated by herbicides," *Chem. Eng. J.*, vol. 263, pp. 45–54, 2015, doi: 10.1016/j.cej.2014.10.097.
- [62] A. Ghauch, A. M. Tuqan, and N. Kibbi, "Ibuprofen removal by heated persulfate in aqueous solution: A kinetics study," *Chem. Eng. J.*, vol. 197, no. 2012, pp. 483–492, 2012, doi: 10.1016/j.cej.2012.05.051.
- [63] M. A. Lominchar, S. Rodríguez, D. Lorenzo, N. Santos, A. Romero, and A. Santos, "Phenol abatement using persulfate activated by nZVI, H₂O₂ and NaOH and development of a kinetic model for alkaline activation," *Environ. Technol. (United Kingdom)*, vol. 39, no. 1, pp. 35–43, 2018, doi: 10.1080/09593330.2017.1294203.
- [64] M. Tsao and W. K. Wilmarth, "II(a). Oxidation-reduction reactions involving inorganic substrates. Aqueous chemistry of inorganic free radicals. Part 3.-The kinetics and mechanism of the reaction of peroxydisulphate ion and hydrogen peroxide," vol. 29, pp. 137–145, 1960, doi: 10.1039/DF9602900137.
- [65] Y. Yang, H. Guo, Y. Zhang, Q. Deng, and J. Zhang, "Degradation of Bisphenol A Using Ozone/Persulfate Process: Kinetics and Mechanism," *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 227, no. 2, pp. 2–12 2016, doi: 10.1007/s11270-016-2746-x.

- [66] J. Wang and S. Wang, "Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants," *Chem. Eng. J.*, vol. 334, pp. 1502–1517, 2018, doi: 10.1016/j.cej.2017.11.059.
- [67] H. Y. Liang, Y. Q. Zhang, S. Bin Huang, and I. Hussain, "Oxidative degradation of p-chloroaniline by copper oxidate activated persulfate," *Chem. Eng. J.*, vol. 218, pp. 384–391, 2013, doi: 10.1016/j.cej.2012.11.093.
- [68] J. T. Nurmi and P. G. Tratnyek, "Electrochemical properties of natural organic matter (NOM), fractions of NOM, and model biogeochemical electron shuttles," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 36, no. 4, pp. 617–624, 2002, doi: 10.1021/es0110731.
- [69] L. R. Bennedsen, J. Muff, and E. G. Søgaard, "Influence of chloride and carbonates on the reactivity of activated persulfate," *Chemosphere*, vol. 86, no. 11, pp. 1092–1097, 2012, doi: 10.1016/j.chemosphere.2011.12.011.
- [70] J. Meichsner, M. Schmidt, R. Schneider, and H. E. Wagner, *Nonthermal plasma chemistry and physics*. Florida: CRC Press, pp 1–539, 2012.
- [71] V. I. Parvulescu, M. Magureanu and P. Lukes, *Plasma Chemistry and Catalysis in Gases and Liquids*. Germany: Wiley-VCH, pp. 1–422 2012.
- [72] P. K. Chu and X. P. Lu, *Low temperature plasma technology: Methods and applications*. Florida: CRC Press, pp. 1–488 2013.
- [73] Y. Yang, Y. I. Cho, and A. Fridman, *Plasma Discharge in Liquid : Water Treatment and Applications*. Florida: Taylor & Francis Group, pp.–210 2012.
- [74] I. Panorel, S. Preis, I. Kornev, H. Hatakka, and M. Louhi-Kultanen, "Oxidation of aqueous pharmaceuticals by pulsed corona discharge," *Environ. Technol.*, vol. 34, no. 7, pp. 923–930, 2013, doi: 10.1080/09593330.2012.722691.
- [75] P. Ajo, S. Preis, T. Vornamo, M. Mänttäri, M. Kallioinen, and M. Louhi-Kultanen, "Hospital wastewater treatment with pilot-scale pulsed corona discharge for removal of pharmaceutical residues," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 2, pp. 1569–1577, 2018, doi: 10.1016/j.jece.2018.02.007.
- [76] A. M. Castellaro *et al.*, "Oxalate induces breast cancer," *BMC Cancer*, vol. 15, no. 1, pp. 1–13, 2015, doi: 10.1186/s12885-015-1747-2.
- [77] M. Patel *et al.*, "Oxalate induces mitochondrial dysfunction and disrupts redox homeostasis in a human monocyte derived cell line," *Redox Biol.*, vol. 15, pp. 207–215, 2018, doi: 10.1016/j.redox.2017.12.003.
- [78] Y. X. Wang, I. Kornev, C. H. Wei, and S. Preis, "Surfactant and non-surfactant radical scavengers in aqueous reactions induced by pulsed corona discharge treatment," *J. Electrostat.*, vol. 98, pp. 82–86, 2019, doi: 10.1016/j.elstat.2019.03.001.
- [79] P. Tikker, I. Kornev, and S. Preis, "Oxidation energy efficiency in water treatment with gas-phase pulsed corona discharge as a function of spray density," *J. Electrostat.*, vol. 106, pp. 1–5, 2020, doi: 10.1016/j.elstat.2020.103466.
- [80] J. Xie *et al.*, "Enhanced mineralization of oxalate by heterogeneous peroxone: The interfacial reaction on the core-shell CeOx@SiO₂," *Chem. Eng. J.*, vol. 379, pp. 1–9, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.122344.

- [81] P. Ajo, I. Kornev, and S. Preis, "Pulsed Corona Discharge in Water Treatment: The Effect of Hydrodynamic Conditions on Oxidation Energy Efficiency," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, no. 30, pp. 7452–7458, 2015, doi: 10.1021/acs.iecr.5b01915.
- [82] W. Chen, H. Wu, J. Fan, Z. Fang, and S. Lin, "Activated persulfate by DBD plasma and activated carbon for the degradation of acid orange II," *Plasma Sci. Technol.*, vol. 22, no. 3, 2020, doi: 10.1088/2058-6272/ab5f34.
- [83] S. Preis, I. Panorel, S. Llauger Coll, and I. Kornev, "Formation of Nitrates in Aqueous Solutions Treated with Pulsed Corona Discharge: The Impact of Organic Pollutants," *Ozone Sci. Eng.*, vol. 36, no. 1, pp. 94–99, 2014, doi: 10.1080/01919512.2013.836955.