



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL  
INSENERITEADUSKOND  
Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

**MIKROSAASTEAINE LAGUNDAMINE VEES  
HÜDROKSÜÜLRADIKAAALI-PÕHISTE  
PROTSESSIDEGA**

**DEGRADATION OF MICROPOLLUTANT IN WATER BY  
HYDROXYL RADICAL-BASED PROCESSES**

MAGISTRITÖÖ

Üliõpilane: Alo Landberg

Üliõpilaskood: 192225KAKM

Juhendajad: Eneliis Kattel-Salusoo, teadur  
Liina Onga, doktorant-nooremteadur

Tallinn 2021

# 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.

"26" mai 2021

Autor: Alo Landberg

/digitaalselt allkirjastatud/

Töö vastab bakalaureusetöö/magistritööle esitatud nõuetele

"26" mai 2021

Juhendaja: Eneliis Kattel-Salusoo

/ digitaalselt allkirjastatud /

Kaitsmisele lubatud

".....".....202... .

Kaitsmiskomisjoni esimees:

Marina Trapido

/ digitaalselt allkirjastatud /

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks<sup>1</sup>**

Mina Alo Landberg

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose Mikrosaasteaine lagundamine vees hüdroksüülradikaalipõhiste protsessidega, mille juhendajad on Eneliis Kattel-Salusoo ja Liina Onga,

1.1 reprodutseerimiseks lõputöö säilitamise ja elektroonse avaldamise eesmärgil, sh Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2 üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tallinna Tehnikaülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogu kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. Olen teadlik, et käesoleva lihtlitsentsi punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest ning muudest õigusaktidest tulenevaid õigusi.

26.05.2021

---

# Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

## LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

**Üliõpilane:** Alo Landberg, 192225KAKM  
**Õppekava, peeriala:** KAKM02/18 Keemia- ja keskkonnakaitse tehnoloogia  
**Juhendajad:** teadur Eneliis Kattel-Salusoo, 6202854  
doktorant-nooremteadur Liina Onga, 6202823

### Lõputöö teema:

Mikrosaasteaine lagundamine vees hüdroksüülradikaali-põhiste protsessidega  
*Degradation of micropollutant in water by hydroxyl radical-based processes*

### Lõputöö põhieesmärgid:

1. Anda ülevaade hüdroksüülradikaalidel põhinevatest vee töötlemise protsessidest
2. Võrrelda omavahel koroon impulss-elektrilahenduse (KIEL), KIEL/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton- ja foto-Fenton süsteemide efektiivsust deksametasooni lagundamisel ja mineraliseerimisel
3. Uurida vesikeskkonna pH ja H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> doosi mõju valitud aine lagundamisele töös kasutatud protsesside puhul

### Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Teemakohase kirjandusega tutvumine: mikrosaasteained ja sinna alla kuuluv töös kasutatav ravim deksametasoon, hüdroksüülradikaalidel põhinevad oksüdatsiooniprotsessid jne	01.2021
2.	Eksperimentaalse osa teostamine: deksametasooni lagundamine vesilahuses erinevate süvaoksüdatsiooniprotsessidega	03.2021
3.	Töö kirjalik vormistamine: kirjanduse ülevaade, eksperimentaalne osa, tulemuste analüüs jne	05.2021

**Töö keel:** eesti

**Lõputöö esitamise tähtaeg:** "26" mai 2021

**Üliõpilane:** Alo Landberg ..... "19" jaanuar 2021  
/allkiri/

**Juhendaja:** Eneliis Kattel-Salusoo ..... "19" jaanuar 2021  
/allkiri/

**Programmijuht:** Marina Trapido ..... "26" jaanuar 2021  
/allkiri/

# SISUKORD

Lühendite ja tähiste loetelu .....	6
SISSEJUHATUS .....	7
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE .....	8
1.1 Mikrosaasteained .....	8
1.1.1 Deksametasoon .....	11
1.2 Hüdroksüülradikaalid .....	12
1.2.1 Klassikaline Fentoni protsess .....	14
1.2.2 Foto-Fentoni protsess .....	18
1.2.3 Koroona impulss-elektrilahendus .....	21
1.2.4 Osoon .....	24
1.3 Töö eesmärgid .....	26
2 EKSPERIMENTAALNE OSA .....	27
2.1 Kasutatud kemikaalid ja lahused .....	27
2.2 Katsete teostamise meetodika .....	27
2.2.1 Fentoni protsess .....	27
2.2.2 Foto-Fentoni protsess .....	28
2.2.3 Koroona impulss-elektrilahendus .....	28
2.3 Analüütilised meetodid .....	29
2.3.1 Deksametasooni kontsentratsiooni määramine .....	29
2.3.3 Vesinikperoksiidi kontsentratsioon .....	31
2.3.4 pH .....	31
3 KATSETE TULEMUSED JA ARUTELU .....	32
3.1 DXM lagundamine KIELiga erinevatel pH väärtustel .....	32
3.2 DXM lagundamine erinevate vesinikperoksiidi dooside juures KIEL/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> süsteemis .....	34
3.3 pH mõju DXM lagundamisele KIEL/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> süsteemis .....	36
3.4 DXM lagundamine Fenton-tüüpi protsessides .....	40
3.4.1 DXM lagundamine klassikalises Fentoni protsessis .....	40
3.4.2 DXM lagundamine foto-Fentoni protsessis .....	41
KOKKUVÕTE .....	47
ABSTRACT .....	49
KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU .....	51

## Lühendite ja tähiste loetelu

$\Delta C$  – deksametasooni lahuse alg- ja lõppkontsentratsioonide vahe

DXM – deksametasooni (*dexamethasone*)

E - lagunemiseefektiivsus

EOP – elektrokeemiline oksüdatsioonipotentsiaal

$h\nu$  – valgusenergia

KIEL – korona impulss-elektrilahendus

KHT – keemiline hapnikutarve

LED –valgust emiteeriv diod (*light-emitting diode*)

•OH – hüdroksüülradikaal

P – impulsi võimsus

pps – impulss sekundis (*pulse per second*)

SOP – süvaoksüdatsiooniprotsessid

TOC – üldine orgaaniline süsinik (*Total Organic Carbon*)

TOC<sub>0</sub> – üldise orgaanilise süsiniku sisaldus enne veetötlust

TOC<sub>t</sub> – üldise orgaanilise süsiniku sisaldus peale veetötlust

UV-kiirgus – ultraviolettkiirgus

VUV-kiirgus –vaakumi ultraviolettkiirgus (*vacuum ultraviolet*)

## SISSEJUHATUS

Maakera on kaetud umbes 70% ulatuses veega, kuid ainult 2,5% sellest on magevesi. Sellest väiksest hulgast on umbes 1% hõlpsalt kättesaadav, sest enamik esineb liustikena ning lumena. Seega Maakera kogu veest 0,007% peab ära katma ca 8 miljardi inimese veevajadused (National Geographic, 2015). Veega seotud keskkonnaprobleemid on ühed tähtsamatest maailmas, sest need kujutavad endast ohtu inimkonnale. ÜRO andmetel mõjutab mageveenappus viiendikku planeedi populatsioonist ning peaaegu veerandit ähvardab majanduslik veepuudus. Viimase peamisteks põhjusteks on reostus, raiskamine ning vale veeressursside majandamine (Turbay, 2013).

Eelmise sajandi lõpust alates on tänu paranenud analüütilistele meetoditele tuvastatud nii põhja-, pinna-, joogi- kui ka reovees kasvavas trendis kahjulikke ühendeid. Need niinimetatud mikrosaasteained esinevad kohati jälgkontsentratsioonides, kuid siiski omavad võimet mõjuda keskkonna ja/või inimeste tervisele negatiivselt (Ahting *et al.*, 2017).

Mikrosaasteainete ärastamine vajab kulutõhusat kombinatsiooni erinevatest meetmetest nii saaste tekkimise allikas, kasutamise käigus kui ka lõppkäitlemisel. Tavapärased reoveepuhastid ei suuda vajalikul määral eemaldada mikrosaasteaineid suublasse suunatavast heitveest, mis omakord põhjustab probleeme nii vesikeskkonnas endas – eelkõige muutusi vee-elustikus, näiteks kalade puhul kahesoolisus – kui ka hiljem joogivee puhastuses. Ka veepuhastuses laialt kasutatav osoonimine ei ole võimeline vajalikul määral lagundama joogivees leiduvad mikrosaasteaineid. Olukorda ei leevenda ka ravimite üha kasvav tarbimine (Ahting *et al.*, 2017; Sanchez *et al.*, 2011).

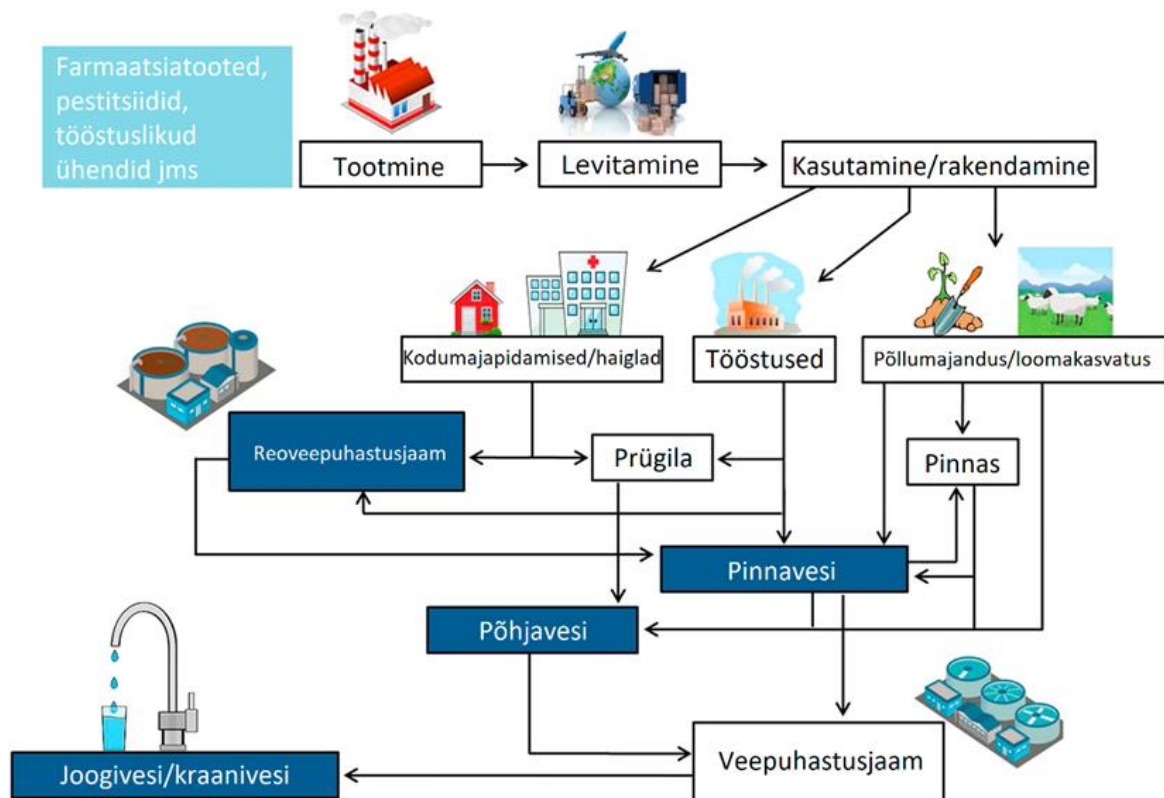
Käesolev lõputöö keskendub mikrosaasteaine deksametasooni (DXM) lagundamisele süvaoksidatsiooniprotsessidega (SOP), milles kasutatakse saasteainete lagundamiseks hüdroksüülradikaale ( $\bullet\text{OH}$ ). Hüdroksüülradikaal on tugev keemiline oksüdeerija, mis genereerimise järel reageerib aktiivselt peaaegu kõikide orgaaniliste ühenditega (Ameta ja Ameta, 2018). Uuritavad protsessid on koroona impulss-elektrilahendus (KIEL) meetod ning nii klassikaline kui ka foto-Fentoni protsess. Seejuures muudetakse lahuse pH-d, DXM, vesinikperoksiidi ja raua omavahelisi moolsuhteid ning foto-Fentoni protsessi puhul kasutatakse kiirgusena nii UV-A kui ka UV-C lampe. Analüüsitakse tingimuste muutumise mõju saasteaine lagundamise ja energiaefektiivsusele. DXM lagundamist KIEL meetodi ja vesinikperoksiidi kombineerimisel uuritakse esmakordselt.

# 1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

## 1.1 Mikrosaasteained

Mikrosaasteaine on defineeritud kui aine, mida leidub vesikeskkonnas väga madalate kontsentratsioonidena (tavaliselt ng/l kuni µg/l), kuid mis võivad ka selliste suuruste juures omada kahjulikku mõju inimesele, keskkonnale ja/või vesikeskkonnale. Sellist saastet tekitavad näiteks nii anorgaanilised kui ka orgaanilised kemikaalid, mikroplast, meditsiinilised jäätmed, mitmesugused taimekaitsevahendid (anorgaanilised ja orgaanilised), pesu- ja puhastusained ning hügieeni- ja jumestustooted. Põhilised mikrosaasteainete allikad on tööstuslik reovesi, põllumajandustööstuse äravool, jäätmekäitluskohtade nõrgvesi, kodumajapidamiste ja haiglate reovesi. Klassikalistes reoveepuhastusjaamade puhastusprotsessides suudetakse mikrosaasteaineid eemaldada heal juhul vaid osaliselt. Inimtekkelised jääkained on ka väiksemates kogustes ebasoovitavad ning seetõttu on kehtestatud paljudes riikides (sh ka Eestis) nõuded ärajuhitavale veele (Ahting *et al.*, 2017; Chavoshani *et al.*, 2020; de Solla *et al.*, 2016; *Riigi Teataja*, 2019). 1930. aastal toodeti maailmas umbes miljon tonni mikrosaasteaineid, 2000. aastal kerkis toodang 400 miljoni tonnini aastas. Euroopa Liidus on registreeritud üle 100 000 ühendi, millest igapäevases kasutuses on 30-70%, millest omakorda enamik satub vesikeskkonda. Looduslikesse veekogudesse satub tööstusliku ja tavatarbija reovee kaudu umbes 300 miljonit tonni sünteetilisi ühendeid aastas (Chavoshani *et al.*, 2020). Mikrosaasteainete ringlust keskkonnas on kujutatud Joonisel 1 (Barbosa *et al.*, 2016).





Joonis 1. Mikrosaasteainete levik ja ringlus keskkonnas (modifitseeritud) (Barbosa *et al.* 2016)

Tuleb olla hoolas, et vesikeskkonda ei satuks püsivaid, bioakumulatiivseid, mobiilseid ja toksilisi ühendeid. Lisaks ohule vee-elustikule omavad sellised ained ka potentsiaali reostamaks joogivee tootmiseks kasutatavat toorvett. Joogivee normide kohaseks töötlemiseks tõstab see märgatavalt majanduslikku kulu (Ahting *et al.*, 2017). Mikrosaasteained võivad organismi sattudes tekitada südameveresoonkonna haiguseid, apoptoosi (kontrollitud raku surm), oksüdatiivset stressi, närvisüsteemi sündroome, mäluhäireid, aneemiat, kõrgvererõhutõbe, alanenud IQ taset, reproduktiivseid häireid. Lisaks toksilisusele võivad need olla ka kantserogeensed ning mitte-biologunevad (Chavoshani *et al.*, 2020).

Hormonaalsete omadustega ravimijääkide vesikeskkonda sattumine kujutab endast ohtu vee-elustikule. Aastas kasutatakse inimeste ja loomade haiguste ravimiseks ja/või ennetamiseks hinnanguliselt mitmeid sadu tuhandeid tonne farmakoloogiliselt aktiivseid aineid (Ahting *et al.*, 2017; Xie *et al.*, 2017). 2008. aastal selgus Associated Pressi uuringust, et ligi 46 miljoni ameeriklase kraaniveest leiti ravimijääke, sealhulgas antibiootikumide jääke, jälgkontsentratsioonides (Kurwadkar *et al.*, 2015). Juba väikeste koguste puhul on täheldatud kahjulikke mõjusid – näiteks isastel kaladel ja tigudel on esinenud naiselikud sootunnused (Xie *et al.*, 2017). 2011. aastal ilmunud uuringus jälgiti, kuidas ravimijäägid mõjutavad kalu farmaatsiatehase lähedal

Prantsusmaal. Vaatluse alla võeti tehasest ülem- ja alamjooksul elutsenud karpkalaliste seltsi kuuluv harilik rünt (*Gobio gobio*). Selgus, et ülemjooksul esines populatsioonis mõlemasoolisust umbes 5% isenditest, kuid alamjooksul tuvastati keskmiselt 60% ja ühel juhul isegi 80% populatsioonist mõlemasoolisus (Sanchez *et al.*, 2011).

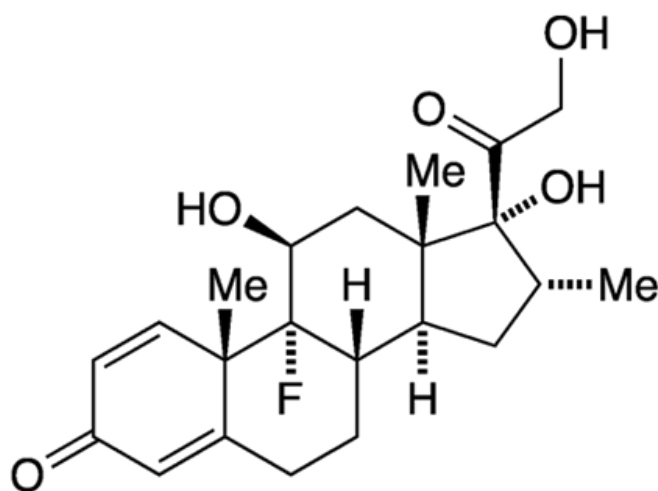
Toiduks kasutatavate vee-organismide puhul võib toimuda bioakumulatsioon ning biomagnifikatsioon, mis läbi võivad ohtlikud ained jõuda ka inimeste ja loomade toidulauale, kujutades potentsiaalset ohtu nende tarbijatele. 2016. aastal ilmunud uuringus vaadeldi magevee karbi (*Lasmigona Costata*) organismi muutuseid reoveepuhastusjaama suublas Kanadas Grand jõel. Võrreldi taaskord ülem- ja alamjooksul elutsenud karpe ning nende organismis leiduvate ainete muutust ravimi- ja jumeustoodete jääkide põhjal. Selgus, et organismis leiduvate erinevate jääkide arv kasvas veerandi võrra (20 pealt 25 peale) ning keskmine üldkontsentratsiooni muutus oli kahekordne. Narkootiliste ainete sisaldus kasvas kokaiini puhul 2 ja amfetamiini puhul 5 korda, antidepressantide puhul 3 korda (de Solla *et al.*, 2016).

Sõltuvalt aine omadustest võivad selle mõjud esineda viivitusega, mistõttu on raske määrata reostuse allikat. Ka lühikese elueaga saastet võib olla monitooringu käigus raske avastada, kuid sellegipoolest kujutavad need ohtu kohalikule vee-elustikule ja/või veesüsteemile. Reoainete lagundamisprotsess võib tuua kaasa uue ohu – laguproduktid võivad olla ohtlikumad kui algne saasteaine ise. Viimati nimetatud kategooria alla kuuluvad näiteks radioloogilised kontrastained, mida ise peetakse toksikoloogiliselt ohututeks, kuigi need võivad laguneda kõrge toksilisuse potentsiaaliga aineteks – näiteks iopamidooli ( $C_{17}H_{22}I_3N_3O_8$ ) kloorimisel tekkivad saadused vee desinfitseerimisel (Ackerson *et al.*, 2018; Ahting *et al.*, 2017).

Käesolevas töös on uuritud mikrosasteainena deksametasooni, mis kuulub glükokortikoidide ravimirühma (Creusot *et al.*, 2014).

### 1.1.1 Deksametasoon

DXM (lihtsustatud keemiline valem:  $C_{22}H_{29}FO_5$ ; CAS number: 50-02-2) on sünteetiline glükokortikoid - hormoon, mida toodab neerupealise koor (struktuurvalem on esitatud Joonisel 2) (American Chemical Society, 2020; Ravimiamet, 2020). DXM töötati välja 1957. aastal Ameerika Ühendriikides ning kasutusloa sai see 1958. aastal (Roberts, 2020). Ravim on leidnud laialdast kasutust, näiteks reumaatiliste, hingamisteede ning autoimmuunhaiguste, kuid ka COVID-19 puhul (*New England Journal of Medicine*, 2021; Ravimiamet, 2020). Viimase puhul on täheldatud olulist mõju nakatunud inimeste paranemisele (Roberts, 2020). Suurem nõudlus ja kasutamine panustab ka selle jõudmisele vesikeskkonda.



Joonis 2. Deksametasooni struktuurvalem (American Chemical Society, 2020)

2011. aastal avaldatud uuringus vaadeldi farmaatsiatehase suublasse juhitud reovee mõju harilikule ründile võrrelduna sama jõe ülemvoolul elutsenud isenditega. Ülem- ja alamvoolu võrdluses oli mõlemasoolisus 5% juurest kasvanud 60% peale. Veeproovid näitasid kõrget deksametasooni kontsentratsiooni – 23  $\mu\text{g/l}$  (Creusot *et al.*, 2014; Sanchez *et al.*, 2011).

2017. aastal ilmunud uuringus vaadeldi deksametasooniga saastunud vee mõju laborihiirte tervisele võrrelduna hiirtega, kes said joogiks puhastatud vett. Muidu kuulekate ja arglike laborihiirte puhul täheldati katse jooksul agressiivsemat käitumist. Katse tulemusel selgus, et DXM-grupis olnud hiirte kehamass on oluliselt alanenud, mis viitab kasvu peatumisele. Mikrofloora oli mitmekesisestunud, kuid inhibeerinud probiootikumide kolooniate arvu, mis omakorda hõlbustas patogeene sissetungi. Eelnevast tulenevalt nähakse DXM-iga saastunud vees potentsiaalset ohtu inimtervisele (Yang *et al.*, 2017).

## 1.2 Hüdroksüülradikaalid

1930. aastatel näitasid Fritz Haber ja Joseph Weiss, et rauasoolade poolt tekitatud katalüütiline H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lagundamine järgib kindlat ahelmehhanismi. Hilisemad uuringud leidsid, et selle initsieeris •OH (Oturán ja Aaron, 2014).

Hüdroksüülradikaal on mitteselektiivne tugev keemiline oksüdeerija, mis genereerimise järel reageerib aktiivselt peaaegu kõikide orgaaniliste ühenditega (sealhulgas ka nende kõrvalproduktidega). Oksüdeerimine toimub läbi elektron-ülekanne, dehüdrogeenimise, liitmis- või neutraliseerimisreaktsiooni. Reageerimise tagajärjel ühend laguneb ning (saaste)ainete kontsentratsioon väheneb kuni tuhandeid kordi ning ühendid muutuvad kergelt biolagundatavateks.

•OH initsieerib oksüdatsioonireaktsioonide jada, mille käigus eraldatakse orgaaniliselt ühendilt vesiniku aatom ning tekib orgaaniline radikaal (R1):



Radikaal reageerib molekulaarse hapnikuga moodustades peroksüülradikaali (RO<sub>2</sub>•), mis reageerib edasi erinevate ühenditega (moodustades ketoone, aldehüüde ja alkohole) ning teoreetiline lõpptulem on mineraliseerunud CO<sub>2</sub> ja H<sub>2</sub>O (Ameta ja Ameta, 2018; Cheng *et al.*, 2016; Krishnan *et al.*, 2017; Wang ja Zhang, 2018).

Hüdroksüülradikaale kasutatakse põhiliselt tööstusliku reovee töötuses, protsessivee steriliseerimisel, süsinik-nanotorude modifitseerimisel ja tseoliidi valmistamisel (Wang ja Zhang, 2018).

Hüdroksüülradikaale hõlmavate protsesside eelised tavapärase reovee puhastusprotsesside suhtes (Ameta ja Ameta, 2018):

- Kõrged reaktsioonikiirused
- •OH rakendamine võimaldab potentsiaalselt alandada toksilisust ning orgaanilisi saasteaineid täielikult mineraliseerida
- Erinevalt membraanprotsessidest või aktiivsöe adsorptsioonist ei teki kontsentreeritud jääki
- Erinevalt füüsikalistest, keemilistest või bioloogilistest protsessidest ei teki setet
- Mitteselektiivsuse tõttu on võimalik •OH abil töödelda samaaegselt erinevat orgaanikat
- Kuigi rajamise kulu on kõrge, siis jooksvad kulud on madalad, sest kemikaali tarbimist saab kujundada vastavalt vajadusele

Kokkuvõtte veepuhastuses rakendatavatest süvaoksüdatsiooniprotsessidest (SOP), kus  $\bullet\text{OH}$  genereeritakse, on välja toodud Tabelis 1. Klassikaliselt on SOP defineeritud kui protsessid, mis hõlmavad hüdroksüülradikaalide piisavas koguses genereerimist vee puhastamise mõjutamiseks. Eelkõige peetakse silmas oksüdatiivseid protsesse, mida saab kasutada tööstuslikus mahus toksilise reovee ning haiglate ja reoveepuhastusjaamade reovee puhastamiseks (Ameta ja Ameta, 2018; Glaze *et al.*, 1987).

Tabel 1.  $\bullet\text{OH}$  genereerivad süvaoksüdatsiooniprotsessid

Süvaoksüdatsiooniprotsess	Reaktiivsed hapnik-vesinikühendid	Allikas
Fentoni protsess ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ )	$\bullet\text{OH}$ , $\bullet\text{O}_2\text{H}$	Krishnan <i>et al.</i> , 2017
Foto-Fenton (UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ )	$\bullet\text{OH}$	
Fotokatalüüs (UV/Vis katalüsaatoriga)	$\bullet\text{OH}$ , $\bullet\text{O}_2\text{H}$ , $\bullet\text{O}_2^-$ , $^1\text{O}_2$ ,	
Osoonimine ( $\text{O}_3$ )	$\bullet\text{OH}$ , $\bullet\text{O}_2\text{H}$ , $\bullet\text{O}_3\text{H}$ , $\bullet\text{O}_2^-$ , $\bullet\text{O}_3^-$	
Osooni fotolüüs ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ )	$\bullet\text{OH}$ , $\bullet\text{O}_2^-$ , $\bullet\text{O}_3^-$	
$\gamma$ -radiolüüs	$\bullet\text{OH}$ , $\bullet\text{H}$	
Ultraheli	$\bullet\text{OH}$ , $\bullet\text{H}$ , $\bullet\text{O}_2\text{H}$	
UV/ $\text{O}_3$ , UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , UV/ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	$\bullet\text{OH}$ , $\bullet\text{O}_2\text{H}/\bullet\text{O}_2^-$ , $\bullet\text{O}_3^-$	
Vaakum-UV ( $\lambda < 190 \text{ nm}$ )	$\bullet\text{OH}$ , $\text{H}^+$	
Superkriitilise vee oksüdatsioon	$\bullet\text{OH}$ , $\bullet\text{O}_2\text{H}$	Wang ja Zhang, 2018
Katalüütiline märgoksüdatsioon peroksiidiga	$\bullet\text{OH}$ , $\bullet\text{O}_2\text{H}$ , $\bullet\text{O}_2^-$	Ribeiro <i>et al.</i> , 2016
Sonolüüs	$\bullet\text{OH}$ , $\bullet\text{H}$ , $\bullet\text{O}_2\text{H}$ , $\bullet\text{O}$	Ameta ja Ameta, 2018
Mikrolaine/ $\text{H}_2\text{O}_2$	$\bullet\text{OH}$ , $\bullet\text{O}_2\text{H}$ , $\bullet\text{O}_2^-$	
Elektrohüdrauliline kavitatsioon	$\bullet\text{OH}$ , $\bullet\text{H}$ , $\bullet\text{O}_3\text{H}$ , $\bullet\text{O}$	Kishimoto <i>et al.</i> , 2020
Mitte-termiline plasma	$\bullet\text{OH}$ , $\text{O}_3$ , $\bullet\text{O}$ , $^1\text{O}_2$	Ajo <i>et al.</i> , 2017
Elektrokeemiline oksüdatsioon	$\bullet\text{OH}$ , $\bullet\text{O}_2^-$ , $^1\text{O}_2$	Ganiyu <i>et al.</i> , 2021

Reoveepuhastuses kombineeritakse süvaoksüdatsiooniprotsesse bioloogilise puhastusega, mõnikord ka järelpuhastusena. Joogivee desinfitseerimiseks ei ole antud protsessid kõige sobivamad, sest  $\bullet\text{OH}$  eluiga on väga lühike (alla 1 millisekundi (Ameta ja Ameta, 2018; Shah, 2021)). Lühikese eluea tõttu tuleb radikaale genereerida *in-situ*.

Tabelis 2 on välja toodud SOP-des osalevate põhiliste oksüdeerijate ja mõnede teiste levinud oksüdeerijate elektrokeemilise oksüdatsioonipotentsiaalid (EOP) ja suhe levinud desinfitseerija – klooriga.

Tabel 2. SOP oksüdeerijate ja valitud levinumate oksüdeerijate oksüdatsioonipotentsiaalid (modifitseeritud) (Ameta ja Ameta, 2018)

Oksüdeerija	EOP võrrelduna kalomelelektroodiga [V]	küllastatud EOP suhe Cl <sub>2</sub>
F <sub>2</sub>	3,06	2,25
•OH	2,80	2,05
Atomaarne hapnik (•O)	2,42	1,78
TiO <sub>2</sub> + <i>hν</i>	2,35	1,72
O <sub>3</sub>	2,08	1,52
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,78	1,30
•O <sub>2</sub> H	1,70	1,25
Cl <sub>2</sub>	1,36	1,00
O <sub>2</sub>	1,23	0,90

Tabelist nähtub, et •OH on teine kõige tugevam oksüdeerija EOP väärtusega 2,80 V, mistõttu on see ka elektrofilise käitumise ning kiire reageerimisvõimega - sõltuvalt lagundatavast ainest reageerib 10<sup>6</sup>-10<sup>12</sup> korda kiiremini kui osoon (Babuponnusami ja Muthukumar, 2014). Tallinna Ülemiste veepuhastusjaamas kasutatava osooni potentsiaal on umbes 25% madalam kui •OH oma. Reoveepuhasti bioloogilises puhastuses põhiliselt kasutatav molekulaarne hapnik on rohkem kui kaks korda madalama oksüdatsioonipotentsiaaliga. Kahekordne vahe on ka •OH ja sagedasti reoveepuhasti läbinud heitvee desinfitseerimiseks kasutatava kloori potentsiaalidel. Kuna kloori ei toodeta reeglina puhastis kohapeal, aitaks üleminek •OH kasutamisele vähendada ökoloogilist jalajälge.

Käesolevas töös uuritakse süvaoksüdatsiooniprotsessidest klassikalist Fentoni protsessi, foto-Fentoni protsessi, mitte-termilise plasma ehk koroona impulss-elektrilahenduse meetodit ning osoonimist.

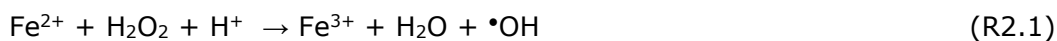
### 1.2.1 Klassikaline Fentoni protsess

Fentoni protsessi reaktsiooni avastas 1894. a. briti keemik Henry John Horstman Fenton (Babuponnusami ja Muthukumar, 2014). Reaktsioon põhineb hüdroksüülradikaalide moodustumisel vesinikperoksiidi lagunedes kahevalentse raua oksüdatsioonil kolmevalentseks rauaks happelises keskkonnas (optimaalne pH ≈ 3,0) (Bustillo-Lecompte, 2020; Cheng *et al.*, 2016). Orgaaniliste ühendite oksüdeerimine toimub vesiniku eraldumisel või hüdroksüülrühma lisandumisega (Cheng *et al.*, 2016).

Klassikaline Fentoni protsessi mehhanism on järgmine (Bustillo-Lecompte, 2020; Shah, 2021):



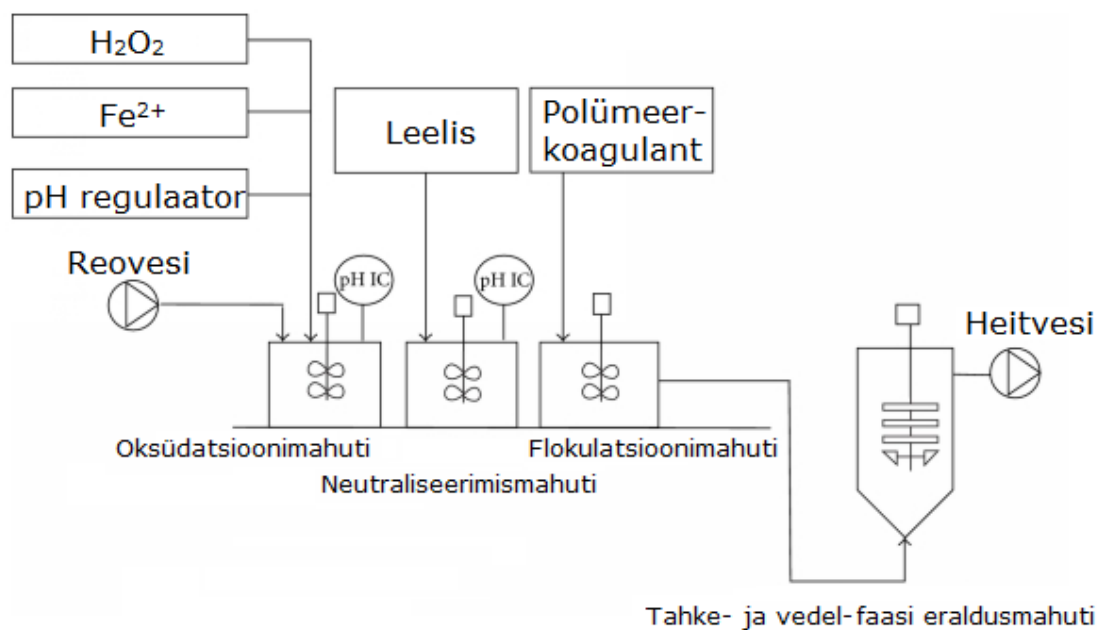
Happelise keskkonna tõttu saab reaktsiooni (R2) kirjutada ka



Rauaioonide ja vesinikperoksiidi reageerimisomaduste tõttu on reaktsioon tugevalt sõltuv pH väärtusest – väike tõus või langus mõjutab oluliselt protsessi efektiivsust. Väga madala pH juures moodustuvad oksooniumioonid ( $\text{H}_2\text{O}_3^+$ ), mis aitavad stabiliseerida  $\text{H}_2\text{O}_2$  ning seeläbi alandada selle reaktiivsust rauaioonidega, mis esinevad kompleksina  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Kõrgema pH puhul Fentoni protsessi intensiivsus alaneb aktiivse  $\text{Fe}^{2+}$  vähesuse tõttu, protsessis mitteosaleva raua tõttu sadenevad välja oksohüdrokxiidid ja raud(III)hüdrokxiidid (Bustillo-Lecompte, 2020). Väheste vabade rauaioonide tõttu genereeritakse ka vähem hüdroksüülradikaale (Babuponnusami ja Muthukumar, 2014).

Tekkinud kolmevalentse raua ioonid on võimelised lagundama liigset vesinikperoksiidi, mille tagajärjel moodustuvad hüdroperoksüülradikaalid ( $\bullet\text{O}_2\text{H}$ ), mis pole küll nii hästi reageerivad, kui  $\bullet\text{OH}$ , kuid on siiski võimelised lagundama orgaanilisi saasteaineid. Väikeses koguses lisatud täiendav raud käitub katalüsaatorina, kuid  $\text{H}_2\text{O}_2$  esineb järjepidevalt  $\bullet\text{OH}$  allikana. Eelnimetatud reaktsiooni nimetatakse Fentoni-sarnaseks reaktsiooniks (R6) (Babuponnusami ja Muthukumar, 2014; Cheng *et al.*, 2016).

Raua, mis pole toksiline ning mida on külluses, ning vesinikperoksiidi, mida on lihtne käsitleda ning mis keskkonda ei reosta, omaduste tõttu on reaktsioon atraktiivne reovee puhastamiseks (Aziz ja Salem, 2018). Teiste süvaoksüdatsioonprotsessidega võrreldes on klassikalise Fentoni protsessi kasutamisel lihtsam seadmete-rajatiste disain, opereerimine ja protsessi mastaapsus. Tavapärase protsessi koosneb hapestamisest, oksüdeerimisest, neutraliseerimisest, flokulatsioonist ja setitamisest (voodiagramm on välja toodud Joonisel 3).



Joonis 3. Tüüpiline klassikalist Fentoni protsessi kasutava reoveepuhasti voodiagramm (modifitseeritud) (Muruganandham *et al.*, 2014)

Kitsaskohtadeks on hapestamise etapi pH väärtuse kontrollimine, Fentoni reagenti tarbimine oksüdeerimise etapis ja neutraliseerimise-flokulatsiooni etapis tekkiv sete. Pideva protsessi puhul on vajalik pidev reagentidega varustamine, mis võib oluliselt tõsta opereerimiskulusid. Punakaspruunist settest tuleb eraldada vesi ning seejärel pärast töötlust saab seda tahke jäätmena utiliseerida. Praktikas on suuremad Fentoni protsessi parendamise eesmärgid sette tekke vähendamine ja kahevalentse rauaiooni regenereerimise suurendamine (Shah, 2021). Üks uuritav suund on reagentide pidev doseerimine puhastusprotsessi vältel, mille tulemusel oleks efektiivne  $\bullet\text{OH}$  ära tarbimine. Minimeeritud oleks radikaalide püüdmine (mõne ühendi poolt) ning seeläbi tõuseks puhastusefektiivsus (Turabay, 2013). Tabelis 3 on väljatoodud erinevate reoveetüüpide ja saasteainete töötlemise tulemused (Shah, 2021).



Tabel 3. Tööstusliku reovee töötus klassikalise Fentoni protsessiga (Shah, 2021)

Reovesi/ ühendid	Algkontsentratsioon [mg/l]	Protsessi parameetrid			Tulemus (aeg)
		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [mM]	Fe <sup>2+</sup> [mM]	pH	
Benseen-värvaine vaheprodukte sisaldav reovesi	Keemiline hapnikutarve KHT = 4000	1000	360	4,13	KHT alanes 85%, BHT <sub>5</sub> /KHT suhe 0,08 → 0,49 (60 min)
Keskmise tihedusega puitlaastplaadi reovesi/ formaldehüüd	KHT = 395 CH <sub>2</sub> O = 59	23,26	9,29	3	KHT alanes KHT 58%, CH <sub>2</sub> O alanes 77% (70 min)
Oliiviõlitechase reovesi/ fenoolid	Üldfenoolid = 9740	147	18	4	Üldfenoolid alanesid 89% (120 min)
Farmaatsiatööstuse reovesi	KHT = 4061 Berberiin = 709	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /KHT = 1,25 mol/mol	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> = 10/1 mol/mol	3	KHT alanes 36%, Berberiin alanes 91% (150 min)
Hüdrolüüsitud polüakrüülamiidi reovesi	KHT = 10381	750	37,5	3	KHT alanes 90%, BHT <sub>5</sub> /KHT suhe 0,078 → 0,463
Hüdrolüüsitud polüakrüülamiidi reovesi	KHT = 1500-1700	5,30	1,44	3	KHT alanes 72%
Sulfiidide mineraalne töötusreovesi	KHT = 130	8,82	1,76	2-4	KHT alanes 77%
Tekstiili-värvaine reovesi	KHT = 522	11,77	7,14	3	KHT alanes 70% (120 min)
TFT-LCD ekraanide tootmise reovesi	KHT = 3800-4500	291	4	3	KHT alanes 70% (120 min)
Trietüülfosfaadi reovesi	Orgaaniline fosfor = 58	20	14	3	Orgaaniline fosfor alanes 88% (120 min)

Väga oluline Fentoni protsessi eelis on  $\bullet\text{OH}$  moodustumise vähenemine sõltuvus ümbritsevast temperatuurist, kuid efektiivsus on suurem üle 20 °C juures. Temperatuuri kasv soosib reaktsiooni kiirust, kuid alates 50 °C algab vesinikperoksiidi termiline lagunemine veeks ja hapnikuks. Laborites läbiviidud uuringutest on selgunud, et atmosfäärirõhul oleks optimaalsem/efektiivsem kasutada keskkonnast kõrgemaid temperatuure Fentoni protsessi rakendamisel:

- Osaliselt hüdrolüüsitud polüakrüülamiidi reovee puhul 30 °C
- Oliiviõlitechase reovee puhul 35 °C
- Tekstiilitööstuse reovee puhul 40 °C

Praktilisuse ja ökonoomsuse tõttu viiakse täismõõtmelise seadme puhul protsess läbi siiski ümbritseval temperatuuril (Shah, 2021).

Raua ning  $\text{H}_2\text{O}_2$  optimaalsed kogused selgitatakse välja puhasti spetsiifikast lähtuvalt laboris ja pilootseadmel. Paljudest uuringutest hoolimata pole siiski leitud ühte universaalset väärtust, optimaalne  $\text{H}_2\text{O}_2$  ja  $\text{Fe}^{2+}$  suhe jääb tööstusliku reovee puhul vahemikku 1,42 kuni 20,00. Fentoni protsessi puhul on oluline leida tõhusaim  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  suhe. Täpne kogus sõltub reovee parameetritest, iseloomust, heitveele seatud normidest ja keskkonnatingimustest. Kuigi  $\text{H}_2\text{O}_2$  koguse suurendamine võib tõsta protsessi efektiivsust, siis liiga suur kogus võib hoopis suurendada väljundi keemilist hapnikutarvet ning inhibeerida protsessi efektiivsust, sest liigse koguse puhul hakkab  $\text{H}_2\text{O}_2$  käituma reaktsioonis tekkivate  $\bullet\text{OH}$  püüdjana. Ka  $\text{Fe}^{2+}$  puhul suurendab koguse tõstmise oksüdeerimise efektiivsust, kuid liigse koguse puhul (suhe on alla ühe -  $\text{H}_2\text{O}_2 < \text{Fe}^{2+}$ ), on tulenev mõju marginaalne, sest  $\text{H}_2\text{O}_2$  laguneb kiirelt  $\bullet\text{OH}$  moodustumiseks ning liigne  $\text{Fe}^{2+}$  reageerib moodustunud  $\bullet\text{OH}$  (toimub reaktsioon R2), mis võib ahelreaktsioonid lõpetada. Sellises olukorras kasutatakse  $\text{Fe}^{2+}$  katalüsaatori asemel reagentina ning see konkureeriks lagundatava ainega  $\bullet\text{OH}$  eest (Shah, 2021).

### 1.2.2 Foto-Fentoni protsess

Foto-Fentoni protsess arendati eesmärgiga kiirendada  $\bullet\text{OH}$  tekkimist klassikalise Fentoni protsessi käigus kasutades UV-kiirguse kõrget oksüdeerimispotentsiaali. Foto-Fentoni protsessis saab orgaanilise saasteaine lagundamist oluliselt kiirendada ultravioletse nähtavavalguse spektris oleva (UV-Vis) kiirguse abil, mille käigus genereeritakse rohkem  $\bullet\text{OH}$  ning regeneeritakse  $\text{Fe}^{2+}$ -ioone  $\text{Fe}^{3+}$ -ioonidest, mis Fentoni protsessi puhul kohati akumulatsioonid. UV-kiirgusega initsieeritud protsesside käigus toimuvad järgnevad reaktsioonid (Kim *et al.*, 2019):

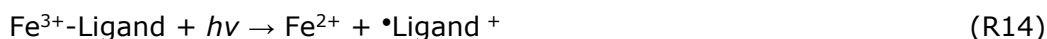
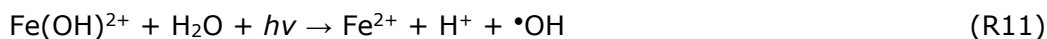
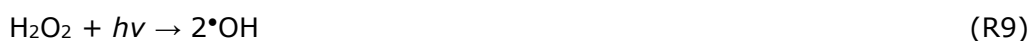
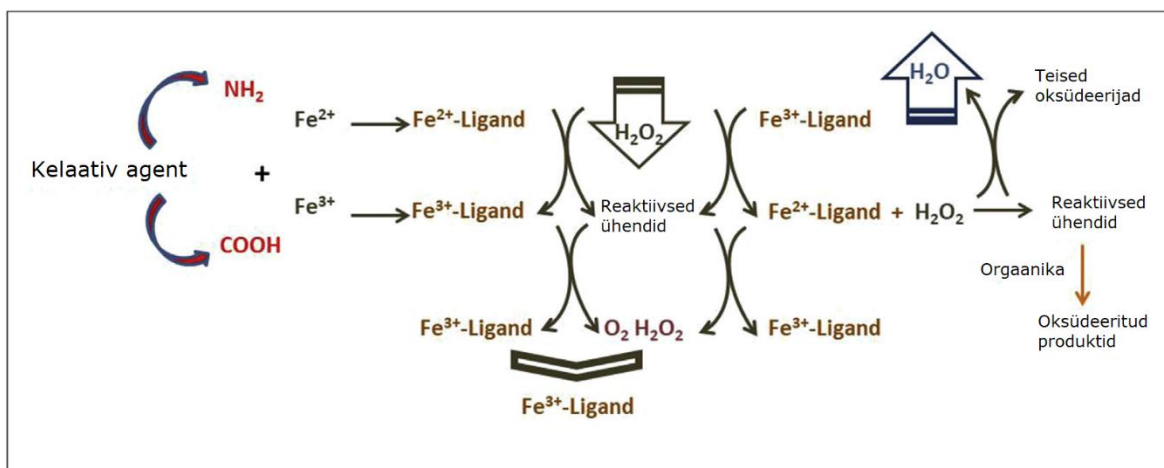


Foto-Fentoni reaktsioon esineb lainepikkusel alla 580 nm, mistõttu saab kasutada erinevaid UV piirkondi, põhiliselt UV-A ( $\lambda = 315 - 400$  nm), UV-B ( $\lambda = 285 - 315$  nm) ja UV-C ( $\lambda < 285$  nm). Tehisvalguse vajaduse vähendamiseks sobib kasutada ka otsest päikesekiirgust ( $\lambda > 300$  nm), mis võib vähendada kulusid, kuid sel juhul on saasteaine lagundamisvõime madalam. Päikesekiirguse Maale jõudvast UV-kiirgusest on 95% UV-A kiirgus ja 5% UV-B kiirgus, UV-C ja suurem osa UV-B kiirgusest neelatakse stratosfääris osooni poolt. UV-kiirguse ja  $\text{H}_2\text{O}_2$  koosmõjul toimub ka viimase fotolüüs (reaktsioon R9), kuid rauakomplekside kõrge valgus-neelduvuse tõttu on selle kaasmõju madalam (Babuponnusami ja Muthukumar, 2014; Kim *et al.*, 2019; Marionnet *et al.*, 2015; Oller ja Malato, 2021; Oturan ja Aaron, 2014). Tänu UV-kiirguse kasutamisele on vajadus  $\text{Fe}^{2+}$  ja  $\text{H}_2\text{O}_2$  koguste järele Foto-Fentoni protsessi puhul madalam, mistõttu tekib ka vähem rauasetet. UV-kiirgus suudab potentsiaalselt suurendada  $\text{H}_2\text{O}_2$  utiliseerimist ning fotolüüsida mitmeid väiksemate molekulidega orgaanilisi ühendeid (Bustillo-Lecompte, 2020; Gou *et al.*, 2021).

Protsessi pH väärtus on soovitatult vahemikus 2,8 – 3,5, mispuhul  $\text{Fe}^{3+}$  esineb üldiselt  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ -ioonina (UV-kiirguse neeldumisvahemik  $\lambda = 200 - 410$  nm), mis on lahustavam ja fotoaktiivsem (reaktsioon R3) (Babuponnusami ja Muthukumar, 2014; Shah, 2021). Kui pH on alla 2, siis happeline keskkond hakkab lagundama  $\text{H}_2\text{O}_2$ , mille tulemusel tekib  $\text{H}^+$ , mis käitub  $\bullet\text{OH}$  püüdjana, pidurdades protsessi efektiivsust (Gou *et al.*, 2021). Neutraalse keskkonna puhul pärsib protsessi efektiivsust  $\text{Fe}^{3+}$  välja sadestumine, mida saab vähendada ligandide – näiteks polükarboksülaatide ja polüaminokarboksülaatide (oksülaat, tsitraat, etüleendiamiintetraäädikhape (EDTA), nitrilotriäädikhape, etüleendiamiin-N,N-merevaikhape (EDDS)) – lisamisega (Joonis 4). Ligandid moodustavad kolmevalentse rauaiooniga komplekse, mis kiirguse mõjul (ligandi ja metalli vahelise ionvahetuse tõttu) muutuvad kahevalentseteks

rauaühenditeks (reaktsioon R14). Ligandide lisamisest saadavat tulemust pärssib nende ründamine  $\cdot\text{OH}$  poolt, mis tähendab ka kogu protsessi pärssimist ning nende suures koguses lisamine võib kaudselt tõsta üldise orgaanilise süsiniku (TOC, *Total Organic Carbon*) väärtust. EDTA lisamisega on suudetud raua sadestamist vältida ka pH 12 juures. (Jain *et al.*, 2019; Oller ja Malato, 2021; Shah, 2021)

EDTA on enim kasutatav komplekse moodustav ligand, kuid see pole biolagunev ja seetõttu on hakatud seda lugema püsivaks saasteaineks (Jain *et al.*, 2019; Oller ja Malato, 2021; Shah, 2021). EDDS seevastu on teistega võrreldes bioloogiliselt väga hästi lagunev, ohutu ja jätkusuutlik, ökoloogiline metalliline kelaat ning on näidanud paremat efektiivsust (Ahmed *et al.*, 2021).



Joonis 4. Kelaatide lisamise tulemus Fentoni protsessi puhul (modifitseeritud) (Oller ja Malato, 2021)

Foto-Fentoni protsessil põhinevaid SOP kasutatakse tavaliselt madala kontsentratsiooniga (maksimaalselt paar ppm) orgaanilise saaste lagundamisel. Tüüpilise näitena saab tuua reovees jälgkontsentratsioonides leiduvate püsivate orgaaniliste saasteainete lagundamise vee taaskasutamise või suublasse juhtimise eel (Kim *et al.*, 2019). Reovee puhastamine foto-Fentoni protsessiga on populaarne uurimisteema riikides ja aladel, kus päikesekiirgust on võimalik kasutada jätkusuutliku, saaste-vaba energiaallikana protsessi käitamiseks (Oller ja Malato, 2021).

Traditsiooniliselt on kasutatud UV-A ja UV-C lampe, kuid viimastel aastatel pööratakse tähelepanu uutele fotoreaktsioonisüsteemidele – mini-vedelik vaakum ultraviolet (VUV – madalrõhu-elavhõbelamp), mille emitteeritav lainepikkus on 185 ja 254 nm. VUV kiirgus fotolüüsib  $\text{H}_2\text{O}_2$  ning kiirendab  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  redoks-tsükli, mis genereerib rohkem

reaktiivseid hapnikuühendeid. Tavapärase UV-lambi miinused on madal eluiga, kõrge energiatarve, keskkonnareostus ning hind (Oller ja Malato, 2021; Wen *et al.*, 2018). Katsetatud on ka UV-valgust emiteerivate diodidega (UV LED), kuid seni on olnud nende efektiivsus madalam. Erinevuse tingivad võtmeparametrid: madalam kiirgusjaotus, valguse absorptsioon reaktori sees, emissiooni nurk ning lainepikkuse emissioon. Kuigi LED-valgustite kasutamine tähendaks olulist energeetilist kokkuhoidu, on nende hind tavapäraste UV lampide omast oluliselt kõrgem (Matafonova ja Batoev, 2018).

Kuigi foto-Fentoni süsteemidel on kõrge oksüdeerimisvõime, siis mahukad alginvesteeringud ja kallis opereerimine (eelkõige madal nähtava valguse utiliseerimise võimekus, nõutav pikaaegne energiavajadus UV jaoks) protsessi kasutusele võttu ei soosi. Seda enam, et liigne töödeldava vee hägusus ja värvus võivad oluliselt halvendada puhastusprotsessi efektiivsust. Eelneva tõttu on protsess pigem leidnud kasutust tertsiaarse puhastusetapina madala voolukiirusega reoveele, millel on väga ranged väljundi nõuded (Shah, 2021).

### **1.2.3 Koroona impulss-elektrilahendus**

Üha levinumaks süvaoksüdatsioonprotsessiks on saanud mitte-termilised plasma meetodid, näiteks KIEL, mille abil on lihtne ja efektiivne genereerida oksüdeerijaid – •OH, osoon ja atomaarne hapnik, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ühevalentne hapnik (Ajo *et al.*, 2017; Panorel *et al.*, 2013; Preis *et al.*, 2013). Detailne reaktsioonikineetika kirjeldamine on keeruline, sest üldiselt ei ole teada, millistes kogustes oksüdeerijaid plasmaga seotud reaktsioonides esineb. Eeldatakse, et oksüdeerimisreaktsioon toimub teist järku reaktsioonikineetika järgi (Bolobajev *et al.*, 2021).

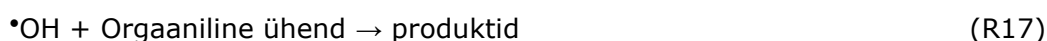
Kõrgepingeline elektrilaeng genereerib õhus või vees plasma, mis on raskete molekulide, aatomite, vabade radikaalide, ionide ning valguse kogum. Plasmat on võimalik suunata vesikeskkonnas viibivatele saasteainetele, mille tulemusena need oksüdeeritakse hüdroksüülradikaalide, osooni, hüdroperoksüüli, vesinikperoksiidi ja ergastatud hapniku poolt. KIEL protsessis tekivad ka lööklained ja UV-kiirgus, mis aitavad intensiivistada desinfitseerimisprotsessi ning tulemuseks on ohutud ühendid (Pothanamkandathil *et al.*, 2018; Singh *et al.*, 2019).

Tüüpilises KIEL seadmes on kaks asümmeetrilist elektroodi – üks on võrdlemisi sirge, teine kumer. Selline lahendus tingib nanosekunditest mikrosekunditeni väga kõrge

elektrivälja ning väga kiire pingepulsi (Pothanamkandathil *et al.*, 2018). Uuringutest on leitud, et elektroodide arvu suurenemine tingib parema energeetilise efektiivsuse, sest elektrivoolu ja -energia tihedus väheneb (Sugai *et al.*, 2016). Plasmat saab kõrgepinge elektrilaenguga genereerida otse vees (elektrohüdrauliline laeng) või laenguna vee kohal olevas õhus.

Elektrohüdraulilise laengu puhul aitab otsene koostoime lagundada paremini reoaineid, kuid kontsentratsiooni gradient moodustub aeglase vedelfaasis toimuva transpordi tõttu. Gaasifaasis tekib piirang reaktiivsete ühendite difusiooni tõttu gaasist oluliselt suuremasse vedelfaasi. Puuduste ületamiseks on välja töötatud gaasi-vedeliku hübriidreaktor, kus kõrgepingereaktor on uputatud vedelfaasi ning maanduselektrood paigutatud gaasifaasi. Sellise konfiguratsiooni puhul võib elektrilaeng toimuda nii gaasis kui ka vedelikus, mis tõhustab oksüdantide teket ning seeläbi efektiivsemat saasteainete ärastust. Sellegipoolest ei pruugi mõned gaasifaasis moodustunud ühendid difundeeruda vedelfaasi, mistõttu kannatab vesikeskkonnas oleva saasteaine ärastuse efektiivsus. Selle ärahoidmiseks on edukalt katsetatud tekkivate ühendite retsirkuleerimist (Pothanamkandathil *et al.*, 2018).

KIEL süsteemis tekkinud oksüdeerijad lagundavad saasteaineid läbi erinevate oksüdatsioonireaktsioonide (Panorel *et al.*, 2011):



Kõrgemaid oksüdatsiooniefektiivsuseid on saavutatud gaasifaasis, kus piiskade diameeter maandustsoonis on 1 – 3 mm. See tähendab paremat massivahetust võrreldes reaktoritega, kus koroona impulss leiab aset vesikeskkonna kohal. Vee reaktorisse juhtimine aerosoolina on kallid ning selle alternatiiv – juhtida vett pigem väikestes kogustes – võimaldab puhastada suuremaid mahtusid. See-eest liigne vee kogus elektroodide vahel muudab elektrivälja omadusi ning tulemusena võivad esineda kõrge temperatuuriga sädemed, mis lõhuvad elektroode. Optimeeritud energia juhtimine võimaldab saavutada saasteaine(te) oksüdeerimisel maksimaalset energeetilist efektiivsust (Kornev *et al.*, 2017).

KIEL, kus vesi hajutatakse gaasifaasis kuni paari millimeetri suurusteks piiskadeks, on võrreldes klassikalise osoonimisega mitu korda odavam rakendada. Niiskus pulseerivat elektrivoolu ei mõjuta, mistõttu saab töödeldavast veest endast toota protsessi käigus oksüdeerijaid (R15) erinevalt tavapärasest osonaatorist, mis vajab kuiva õhku (*Preis et al., 2013*).

KIEL orgaaniliste ühendite oksüdatsiooni energeetiline efektiivsus sõltub suuresti kontrollitavatest parameetritest – reaktori geomeetria, gaas-vedeliku massivahetus, voolu-pinge karakteristikud, saasteainete iseloom, puhastatava vee/lahuse temperatuur, pH, elektrijuhtivus jms. Kõige suuremaks oksüdatsioonikiiruse määrajaks on orgaaniliste saasteainete molekulaarse struktuuri elektronide energia. Saasteainete hüdrofoobsuse mõju sõltub nende asukohast faaside piirpinna suhtes (*Derevshchikov et al., 2021*).

KIEL meetodiga vee pinnal genereeritud lühikese elueaga oksüdeerijate võimekus väheneb reaktsioonikiiruse tõusmisega ning kiiresti toimuvate oksüdatsioonireaktsioonide jaoks väheneb ka hapniku kontsentratsioon gaasifaasis. Raskesti lagundatavate ainete oksüdeerimine võib paraneda tiheda pulseerimissagedusega, kusjuures kiiresti lagunevate ühendite puhul on madalam sagedus kasulik, sest oksüdeerimisel osalev osoon jaotub impulsside vahel paremini. Viimasel puhul tuleb arvestada, et oksüdatsioonikiirus aeglustub. Massivahetuse mõju oksüdatsiooni efektiivsusele on väike, protsessi kiirus sõltub suuresti energiaimpulssi ülekande kiirusest (*Preis et al., 2013*). Nii elektroodide arvu kui ka impulsivõimsuse tõstmise tagajärjel lüheneb töötlusele kuluv aeg ilma languseta energia efektiivsuses (*Sugai et al., 2016*).

KIEL protsessi efektiivsust pärsib ka vee karedus, käitudes  $\bullet\text{OH}$  püüdjana. Bikarbonaadi ja karbonaadi reaktsioonid  $\bullet\text{OH}$ -ga on järgmised (*Bolobajev et al., 2021*):



## 1.2.4 Osoon

Osoon on gaas, mille avastas 1840. aastal vee elektrolüüsi protsessi käigus Christian Friedrich Schönbein. Osoon on tugev oksüdeerija, mis suudab hävitada nii mikroorganisme kui ka lagundada paljusid orgaanilisi ja anorgaanilisi ühendeid. Saasteainete lagundamine osoonimisel esineb molekulaarse osooni otsesel selektiivsel oksüdatsioonil või osooni lagunemisel tekkivate hüdroksüülradikaalidega.

Molekulaarse osooni otsene selektiivne oksüdatsioon (näidatud reaktsioonil R23, kus  $C_5H_7O_2N$  on bioloogide poolt väljapakutud mikroobi "keemiline valem") esineb madala pH väärtuse juures ning on seotud väga selektiivsete reaktsioonidega (näiteks elektrofiilsed, nukleofiilsed või dipolaarsed lisandumisreaktsioonid), mille reaktsioonikiirus on madal.



Otsene osoonimine on väga selektiivne protsess, mis paljude anorgaaniliste ühendite, kuid ka mõnede orgaaniliste ühendite (näiteks karboksüülhape) puhul ei toimu. Selektiivsel osooni reageerimisel küllastumata sidemetega ühenditega või aminorühmadega tekivad aldehüüdid või karboksüülhape, mis tähendab mittetäielikku mineraliseerumist.

$\bullet OH$  tekkimine osooni lagunemisel (näidatud reaktsioonidega R24-R29, (Mujtaba *et al.*, 2018)) esineb aluselise pH väärtuse puhul ning toimub reaktsioonide ahel. Initsiaatoriteks on  $OH^-$ ,  $H_2O_2$  jms, reaktsioon on mitteselektiivne. Hüdroksüülradikaalid on võimelised oksüdeerima küllastunud alifaatseid või aromaatsid ühendeid moodustades stabiilseid oksüdeeritud lõpp-produkte (Nghii *et al.*, 2018; Rodriguez *et al.*, 2008; Shah, 2021).

Algamise etapp:



Kordistumise etapp:







Lõpp-etapp:



Praktikas toimuvad mõlemat tüüpi reaktsioonid samaaegselt. Kui oksüdatsiooniprotsessi eesmärk on  $\bullet\text{OH}$  kontsentratsiooni suurendamine, siis vaadeldakse seda kui SOP. Osooni lagunemisel vees amiinide või fenoolide juuresolekul tekkivad osoniidi ( $\bullet\text{O}_3^-$ ) või superoksiidi ( $\bullet\text{O}_2^-$ ) anioonsed radikaalid aitavad suurendada  $\bullet\text{OH}$  kontsentratsiooni (Rodríguez *et al.*, 2008).

Uuringute kohaselt ei oma pH muutus erilist mõju lahustunud osooni osakeste võimele inaktiveerida happe-kindlaid baktereid (näiteks *Mycobacteria* ja *Actinomyces*) ja mikroorganisme. Desinfitseerimise tõhususe muutust erinevate pH väärtuste puhul põhjustab osooni lagunemiskiirus. Osoon laguneb kiiremini aluselistes vesikeskkondades ja moodustab erinevaid oksüdeerijaid. Polioviiruse ja rotaviiruse madalamat inaktiveerimist osooni poolt on leitud pH 8-9 juures (US EPA, 1999).

Temperatuuri tõustes alaneb osooni vees lahustuvus ja stabiilsus, kuid desinfitseerimise ja keemilise oksüdeerimise kiirused jäävad võrdlemisi stabiilseks. Uuringud on näidanud, et temperatuuri muutus 0 °C pealt 30 °C alandab märkimisväärselt osooni vees lahustuvust ja tõstab selle lagunemiskiirust, kuid bakterite desinfitseerimiskiirusele märgatav mõju puudub (US EPA, 1999).

Jõevee, milles on kõrge hõljumi osakaal, osoonimisel lagunevad suured hõljumi molekulid fragmentideks, mida on mikroorganismidel lihtsam metaboliseerida. Osooni aktiivse kontsentratsiooni lühike kestvus ja fragmentide koosmõju põhjustab lima teket, mis alandab vee kvaliteeti (US EPA, 1999).

Osooni kasutatakse joogi- ja reovee puhastamisel, tselluloosi ja kaoliini valgendamisel, pooljuhtide tootmisel, õhusaastele suunatud lahendustes lõhna ärastamiseks ja keemilistes sünteesides. Osoon on tugev biotsiid, mis suudab deaktiveerida resistentseid patogeenseid mikroorganisme, mis on kloori ja klooridioksiidi suhtes resistentsed (näiteks *Cryptosporidium parvum* ootsüstid). Osooni-põhiste tehnoloogiatega joogivee desinfitseerimisel võivad tekkida töötlemistingimused, mis ei soosi osoonimisreaktsiooni  $\bullet\text{OH}$ -ga. Osooni doosid peaksid suutma eemaldama ja/või alandama roojas leiduvate mikroorganismide (kolibakterite) kontsentratsioone tasemeteni, mis ei ohusta inimeste tervist (Mujtaba *et al.*, 2018; US EPA, 1999).

Esmakordselt rakendati osoonimist täismöötmelises veepuhastusjaamas juba 1893. aastal Oudshoornis Hollandis. Ka reoveepuhastuses on osoonimine leidnud laiemat kasutust, eelkõige olles efektiivne vees elutsevate patogeenide, ebameeldiva maitse, lõhna, värvi ja vetikatoksiinide eemaldamisel, orgaaniliste (fenoolid, pestitsiidid, detergendid jms) ning anorgaaniliste ühendite (raud ja mangaan) oksüdeerimisel, hägususe alandamisel oksüdatiivse flokulatsiooniga. Vette lahustudes hakkab osoon oma molekulaarse elektronide konfiguratsiooni tõttu lagunema, mis muudab selle väga ebastabiilseks. Lagunemine toimub esmalt kiire osooni kontsentratsiooni alanemisena ning seejärel jätkub alanemine esimest järku reaktsioonikineetika kohaselt. Tavaliselt genereeritakse osooni *in-situ* kuivast õhust või puhtast hapnikust KIELiga (Rodríguez *et al.*, 2008; Gunten, 2003; Mujtaba *et al.*, 2018; Wei *et al.*, 2017).

Orgaaniliste mikrosaasteainete lagunemine toimub osooniga oksüdeerimisel teist järku reaktsioonina. Uuritava vee töötlemisel osooniga lagunevad mikrosaasteained, mille keemiline struktuur sisaldab kaksiksidemeid ja/või amino-rühmasid, juba võrdlemisi lühikese kontaktaja ning dooside puhul. Madalamat reaktiivsust on täheldatud kloro-rühmasid ja kaksiksidemeid sisaldavate tsükliliste ühendite puhul (Gunten, 2003).

### **1.3 Töö eesmärgid**

Käesoleva lõputöö eesmärgiks on uurida saasteaine deksametasooni lagundamist korona impulss-elektrilahendusega vesinikperoksiidi lisamisega. Katsed sooritatakse erinevate pH väärtuste ja DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> suhete juures.

KIEL meetodil saadud tulemusi võrreldakse lahuse töötlemisel Fentoni ja foto-Fentoni protsessidega saadud tulemustega.

## 2 EKSPERIMENTAALNE OSA

### 2.1 Kasutatud kemikaalid ja lahused

Käesolevas töös kasutati järgmisi kemikaale ja lahuseid: deksametasoon ( $C_{22}H_{29}FO_5$ , 98%, Alfa Aesar, Suurbritannia), naatriumsulfit ( $Na_2SO_3$ , 99%, Merck KGaA, Saksamaa), etanool ( $C_2H_6O$ , 99% Merck KGaA, Saksamaa), raud(II)sulfaat heptahüdraat ( $FeSO_4 \cdot H_2O$ ,  $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich, USA), vesinikperoksiid ( $H_2O_2$ , 0,4643 M, valmistatud ülikoolis (PERDROGEN™,  $\geq 30\%$ , Sigma-Aldrich, USA)), väävelhape ( $H_2SO_4$ , 0,1 ja 1 N, valmistatud ülikoolis (95–98%, Sigma-Aldrich, USA), naatriumhüdroksiid (NaOH, 1, 2 ja 5 M, valmistatud ülikoolis (NaOH,  $\geq 98\%$ , Sigma-Aldrich, USA). Töös kasutatud lahuste valmistamisel kasutati kohapeal valmistatud bidestilleeritud vett.

### 2.2 Katsete teostamise meetodika

Katsete jaoks valmistati deksametasooni vesilahus kontsentratsiooniga 25,5  $\mu$  (10 mg/l). Töölahuse tegemiseks kasutati kohapeal valmistatud bidestilleeritud vett.

#### 2.2.1 Fentoni protsess

Fentoni protsess viidi läbi temperatuuril  $22,4 \pm 1,3$  °C. Analüütilistel kaaludel kaaluti 1-liitrisse silindrilisse klaasreaktorisse 800 ml või 820 ml valmistatud DXMi lahust. pH reguleeriti väärtuseni  $3,0 \pm 0,1$  kasutades 0,1 või 1 N  $H_2SO_4$  lahust, või väärtuseni  $11,0 \pm 0,1$  kasutades 1 või 2 M NaOH, või kasutati reguleerimata pH väärtust  $5,65 \pm 0,1$ . Katse viidi läbi magnetsegajal (sagedusel ca 300 pööret minutis), kuhu esmalt lisati kahevalentse raua allikas -  $FeSO_4 \cdot H_2O$  - ning lasti sellel täielikult lahustuda (ca 2 min). Seejärel lisati  $H_2O_2$ , mis tähistas katse ajal algust. Proove võeti kahe tunnise perioodil jooksul ettenähtud ajavahemiku tagant. Võetud proovides määrati lagundatud DXM kontsentratsioon, TOC ja  $H_2O_2$  jääkkontsentratsioon ning pH katse lõpus. Katsed viidi läbi  $H_2O_2/Fe^{2+}$  moolsuhetel 10:1 ja 1:1. DXM kontsentratsiooni määramiseks aluselises keskkonnas (pH  $11 \pm 0,1$ ) filtreeriti proovid läbi 0,45  $\mu$ m suuruste pooridega tselluloos-atsetaatfiltriga (Chromafil® Xtra).

### 2.2.2 Foto-Fentoni protsess

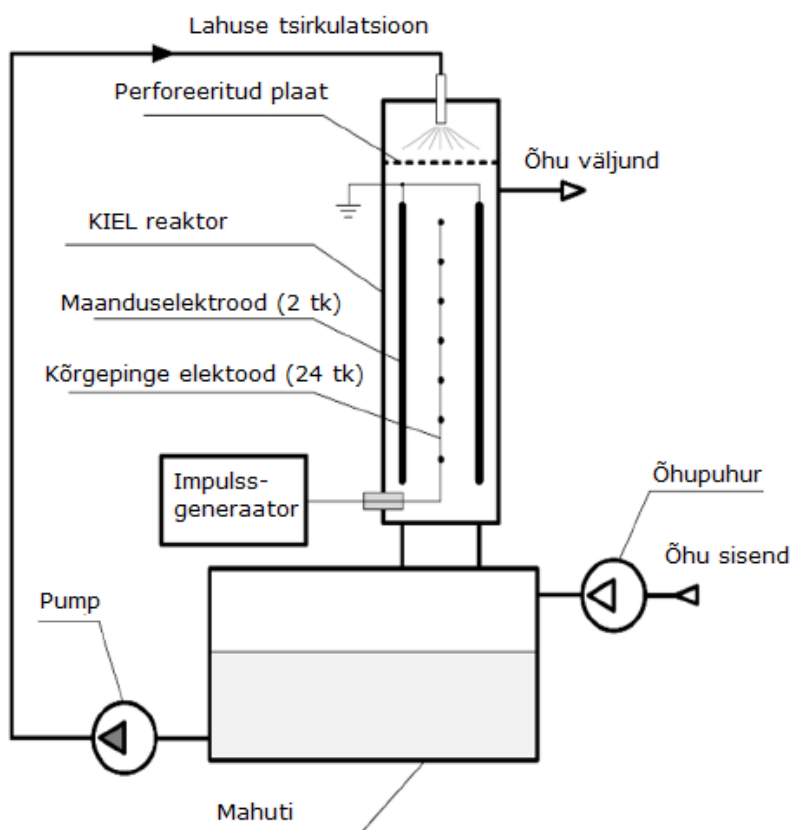
Foto-Fentoni protsessi viidi läbi temperatuuril  $22,5 \pm 1$  °C. Katselahuse tingimused olid sarnased Fentoni protsessi omale, kuid katse läbi viimiseks paigutati silindrilise klaasreaktori sisse kvartstoru, kuhu asetati UV-A (Osram Dulux® S Blue UV-A 11W/78) või UV-C (Philips TUV PL-5 11W) lamp. Enne katse algust lülitati lamp sisse 5 minutiks tagamaks konstantse väljundi. Katsettevalmistus oli sarnane Fentoni protsessi omale. Katse algas pärast H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lisamist ning UV-lambi sisse lülitamist. Temperatuuri kontrollimiseks katse vältel oli reaktor asetatud vesivanni. Katsed viidi läbi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> moolsuhetel 1:1, 10:1 ja 10:10. Proovide võtmine (ning vajadusel filtrimine) toimus sarnaselt Fentoni protsessile etteantud ajavahemike tagant ning määrati samu parameetreid.

### 2.2.3 Koroona impulss-elektrilahendus

Mitte-termilise plasma katseline osa viidi läbi KIEL seadmel (Flowrox Oy, Soome) (Joonis 5), mis koosnes 40-liitrisest mahutist, sagedusmuunduriga (Yaskawa, Jaapan) tsirkulatsioonipumbast (Iwaki Co, Jaapan), muudetava impulss-sagedusega generaatorist ja 110-liitrisest plasmareaktorist. Plasmareaktoris on 24 kõrgepinge traat-elektroodi, diameetriga 0,55 mm/elektrood ja kogupikkusega 20 m, mis on positioneeritud horisontaalselt kahe maandatud vertikaalse paralleelse plaatelektroodi vahele. Kõrgepinge- ja maanduselektroodide vahe on 18 mm, plasma tsooni horisontaalne ristlõige on 500 mm pikk ja 36 mm lai. Töödeldav vesilahus pihustati läbi horisontaalse perforeeritud plaadi, pikkusega 500 mm ja laiusel 30 mm, milles on 51 perforeeritud auku (igaüks 1 mm diameetriga). Pärast reaktori läbimist jõudis vesi tagasi mahutisse, kust see taas tsirkulatsioonipumpa suunatakse. Kõrgepinge impulsse genereeritakse sagedusel 50 – 880 impulssi sekundis, mis vastab võimsusele 9 – 123,2 W.

Katseseadmesse juhiti (toatemperatuuril  $22,5 \pm 1$  °C) 5 liitrit 10 mg/l DXM vesilahust (reguleerimata või reguleeritud pH väärtusega, mis teostati 5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> või 5 M NaOH-ga), millele peale esimest proovide võtmist lisati H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Happelises keskkonnas oli pH väärtus  $3,0 \pm 0,1$ , reguleerimata pH oli  $6,64 \pm 0,35$  ning aluselises keskkonnas oli pH väärtus  $11,00 \pm 0,15$ . Tsirkulatsioonipump töötas sagedusel 30 Hz, mis vastas mahtkulule 14 l/min ning katsed viidi läbi impulss-sagedusel 200 pps, mis vastab võimsusele 32 W. Proove võeti ettenähtud ajavahemiku tagant, seejuures plasmaga töötlemise kestus oli 60 minutit.

Täieliku segunemise saavutamiseks tsirkuleeriti uuritavat lahust enne proovi võtmist 3 minutit. Võetud proovidest määrati pH katse alguses ja lõpus, DXM kontsentratsioon, TOC ja H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kontsentratsioon. DXM kontsentratsiooni määramiseks proovid filtriti läbi 0,45 µm suuruste pooridega tselluloos-atsetaatfiltrit (Chromafil® Xtra). Katsed viidi läbi DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> moolsuhetel 1:0,2, 1:0,5, 1:1, ja 1:2 ning muutmata pH, pH 3 või pH 11 juures.



Joonis 5. KIEL seadme skeem (modifitseeritud)(Onga *et al.*, 2021)

## 2.3 Analüütilised meetodid

### 2.3.1 Deksametasooni kontsentratsiooni määramine

DXM kontsentratsiooni määramiseks kasutati diodrividetektoriga varustatud kõrgsurve-vedelikkromatograafi (HPLC-PDA, Shimadzu, Jaapan), mis on varustatud Phenomenex Gemini kolonniga (mõõtmetega 150 x 2,0 mm, sisediaimeetriga 1,7 mm), mille statsionaarseks faasiks oli NX-C18 (110 Å, 5 µm). Eluendi mahtkulu oli 0,2 ml/min. Kasutatud meetodi eluent koosnes 60% sipelghappe vesilahusest (0,3%) ning 40%

atsetonitrilist (0,3% sipelghappega). Proove analüüsiti lainepikkusel 241 nm, mille juures oli DXM neelduvus maksimaalne.

Tulemuste põhjal oli võimalik arvutada DXM lagunemiseefektiivsus ( $E$ , ühik g/kWh) järgmise valemi (valem V1) järgi (Onga *et al.*, 2021):

$$E = \frac{\Delta C \cdot V}{P \cdot t} \quad (V1)$$

kus  $\Delta C$  – DXM lahuse alg- ja lõppkontsentratsioonide vahe, g/m<sup>3</sup>

$V$  – töödeldud lahuse ruumala, m<sup>3</sup>

$P$  – impulss-võimsus, kW

$t$  – aeg, h

Reaktsiooni kiiruskonstant ( $k_2$ ) on leitud järgmise valemi (valem V2) järgi (Preis *et al.*, 2013):

$$k_2 = \frac{V \cdot \Delta C}{\Delta t \cdot C_0 \cdot P} \quad (V2)$$

Kus  $V$  – plasmatsiooni ruumala, 0,013 m<sup>3</sup>

$\Delta C$  – DXM lahuse alg- ja lõppkontsentratsioonide vahe, mg/l

$\Delta t$  – uuritavate katsepunktide ajaline vahe, s

$C_0$  – lahuse algkontsentratsioon, mg/l

$P$  – impulss-võimsus, W

Ülekantud energiahulga muutus ajas on välja toodud Tabelis 4.

Tabel 4. Ülekantud energiahulga muutus ajas

Töötamise aeg [min]	Ülekantud energiahulk [kWh/m <sup>3</sup> ]
0	0,00
0,5	0,05
1	0,11
1,5	0,16
2	0,21
3	0,32
4,5	0,48
6	0,64
8	0,85
10	1,07
13	1,39
15	1,60
16,5	1,76

### 2.3.2 Üldise orgaanilise süsiniku määramine

TOC kontsentratsioonide määramiseks kasutati automaatse proovisisestiga Multi N/C 3100 analüsaatorit (Analytic Jena, Saksamaa). Proovid võeti ajahetkedel 0, 15 ja 60 min, ning Fentoni protsesside puhul ka 120 min. Katseseadmest võetud proovist pipeteeriti 20 ml proovi TOCi viaali, millesse oli eelnevalt kaalutud analüütilistel kaaludel liiaga  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  moolsuhe 1/10) edasise oksüdatsiooniprotsessi peatamiseks.

### 2.3.3 Vesinikperoksiidi kontsentratsioon

$\text{H}_2\text{O}_2$  kontsentratsiooni määramiseks vastavas ajahetkes määramiseks kasutati Eisenbergi (1943) poolt pubitseeritud meetodit. Selleks võeti lisati katseseadmest võetud proovist 4,5 ml katseklaasi, millesse oli eelnevalt pipeteeritud 0,5 ml 0-lahust (50 ml kontsentreeritud  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ja 200 ml bidestilleeritud vett) ning 4,5 ml katseklaasi, millesse oli eelnevalt pipeteeritud 0,5 ml  $\text{Ti}^{4+}$ -komplekslahust (1,23 g  $\text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 50 ml kontsentreeritud  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ja ca 200 ml bidestilleeritud vett).  $\text{H}_2\text{O}_2$  kontsentratsioon määrati UV-Vis spektrofotomeetri GENESYS 10S (Thermo Electron Corporation, Beverly, MA, USA) 1 cm plastikküvetiga lainepikkusel  $\lambda = 410$  nm. Seade nulliti esmalt 0-prooviga. Tulemuse saamiseks kasutati eelnevalt sisestatud kaliibrimiskõverat.

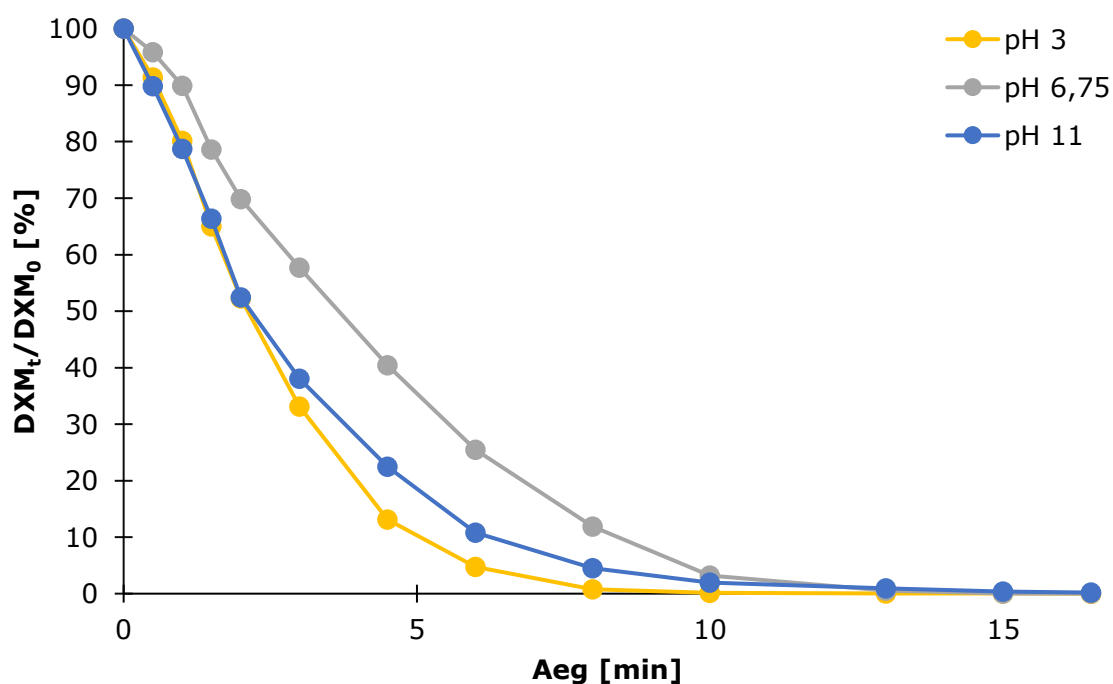
### 2.3.4 pH

Proovi pH määramiseks kasutati magnetsegajaga varustatud pH-/ioonmeetrit SevenCompact S220 (Mettler Toledo, Šveits).

## 3 KATSETE TULEMUSED JA ARUTELU

### 3.1 DXM lagundamine KIELiga erinevatel pH väärtustel

KIEL saasteainete lagundamise efektiivsuses mängib rolli lahuse pH väärtus (Derevshchikov et al., 2021). Hindamaks, millist rolli mängib keskkonna happelisus-aluselisus, viidi sama katse läbi kolme erineva pH<sub>0</sub> juures. Joonisel 6 on esitatud DXM lagunemise tulemused KIEL-töötuse käigus 16,5 minuti jooksul.



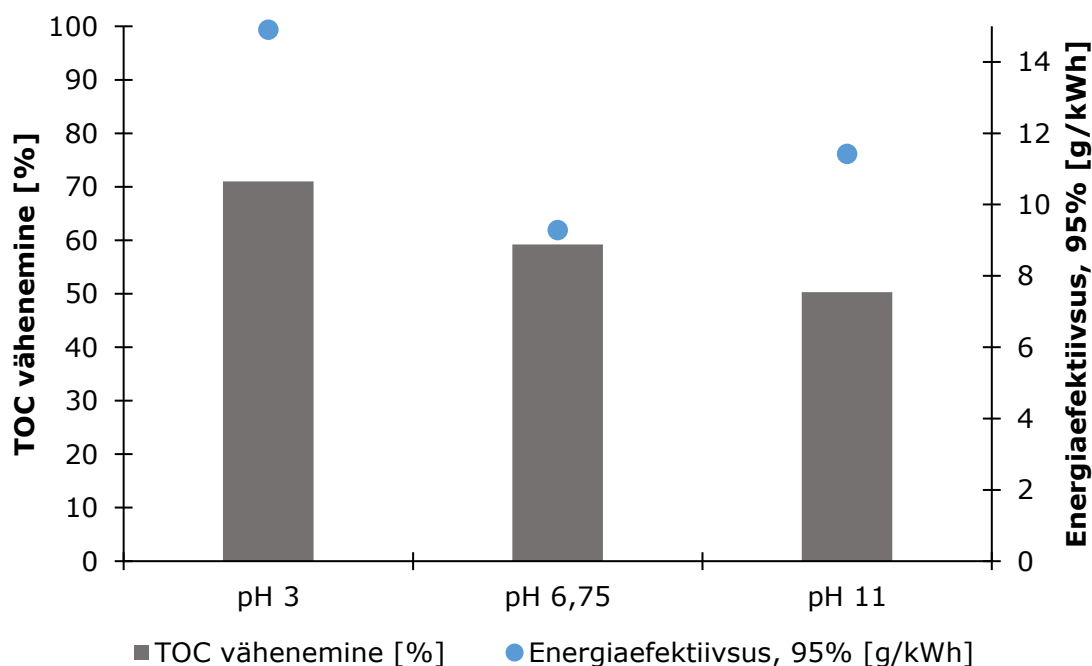
Joonis 6. DXM kontsentratsiooni muutuse sõltuvus ajast KIEL-töötusega erinevatel pH<sub>0</sub> väärtustel ([DXM]<sub>0</sub> = 25,5 μM, impulsisagedus 200 pps)

Jooniselt 6 on näha, et happelises keskkonnas lagunes töötuse ajal DXM täielikult ning nii neutraalses kui ka aluselises keskkonnas saavutati samuti praktiliselt täielik saasteaine lagunemine (>99%). Lahuse puhul, mille pH<sub>0</sub> oli 3, on näha uuritava saasteaine lagunemist intensiivsemalt esimese 6 minuti jooksul, misjärel toimub suurem pidurdumine. Sarnaselt happelisele keskkonnale on ka pH<sub>0</sub> 11 juures töödeldud lahuse puhul alguses DXM lagunemine intensiivsem, kuid esimene aeglustumine toimub juba 2. minutil ning edasise lagunemise profiil on sarnane keskkonnaga, mille pH<sub>0</sub> oli 3. Neutraalses keskkonnas on saasteaine lagunemine mõõdukam, kuid märkimisväärsem protsessi aeglustumine toimub alles 10. minutil, misjärel muutub lagundamise muutus ajas sarnaseks pH<sub>0</sub> 3 ja pH<sub>0</sub> 11 lahuse töötusega sama perioodi puhul.



DXM lagundamine KIEL meetodiga vastas teist järku reaktsiooni kineetikale. pH<sub>0</sub> 3, pH<sub>0</sub> 6,75 ja pH<sub>0</sub> 11 väärtustel läbiviidud töötuse reaktsiooni kiiruskonstandid ( $k_2$ ) olid vastavalt  $1,08 \times 10^{-6}$ ,  $6,70 \times 10^{-7}$  ja  $8,20 \times 10^{-7}$  m<sup>3</sup>/J. Aine lagunemiskiirused on pH<sub>0</sub>-ga seotud, sest happelistes tingimustes on •OH oksüdatsioonipotentsiaal  $E^0 = 2,8$  V kuid neutraalsetes tingimustes  $E^0 = 1,9$  V (Magureanu *et al.*, 2018).

KIEL-töötuse keskmised energiaefektiivsuse väärtused ning TOC vähenemise tulemused happelises, neutraalses ja aluselises keskkonnas on väljatoodud Joonisel 7.



Joonis 7. KIEL energiaefektiivsused ning TOC vähenemine erineva pH<sub>0</sub> puhul ( $[DXM]_0 = 25,5 \mu\text{M}$ , impulsisagedus 200 pps)

Jooniselt 7 on näha, et mida happelisem on keskkond, seda madalam on TOC vähenemine, vastavad väärtused on 71% happelise, 59% neutraalse ja 50% aluselise keskkonna puhul. TOC väärtust kasutatakse antud lõputöö puhul iseloomustamiseks töödeldud vee puhtust ravimijäägi/mikroaastaine suhtes. Kõrgemate pH väärtuste juures kasvab KIEL süsteemis tekkinud osooni kontsentratsioon, mis võib käituda hüdroksüülradikaalide püüdjana pärssides saasteaine TOC alandamise efektiivsust (Glaze *et al.*, 1987). Madalamate pH väärtuste puhul esineb H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> stabiilsemana, mis tagab protsessi parema varustamise hüdroksüülradikaalidega. pH<sub>0</sub> 3 juures teostatud KIEL katse puhul on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kontsentratsioon katse lõpus 0,031 mM, pH<sub>0</sub> 6,75 puhul 0,074 mM ning pH<sub>0</sub> 11 puhul aga 0 mM, mis viitabki võimalusele, et TOC-i vähendamiseks aluselises keskkonnas tuleb protsessi lisada H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> juurde.

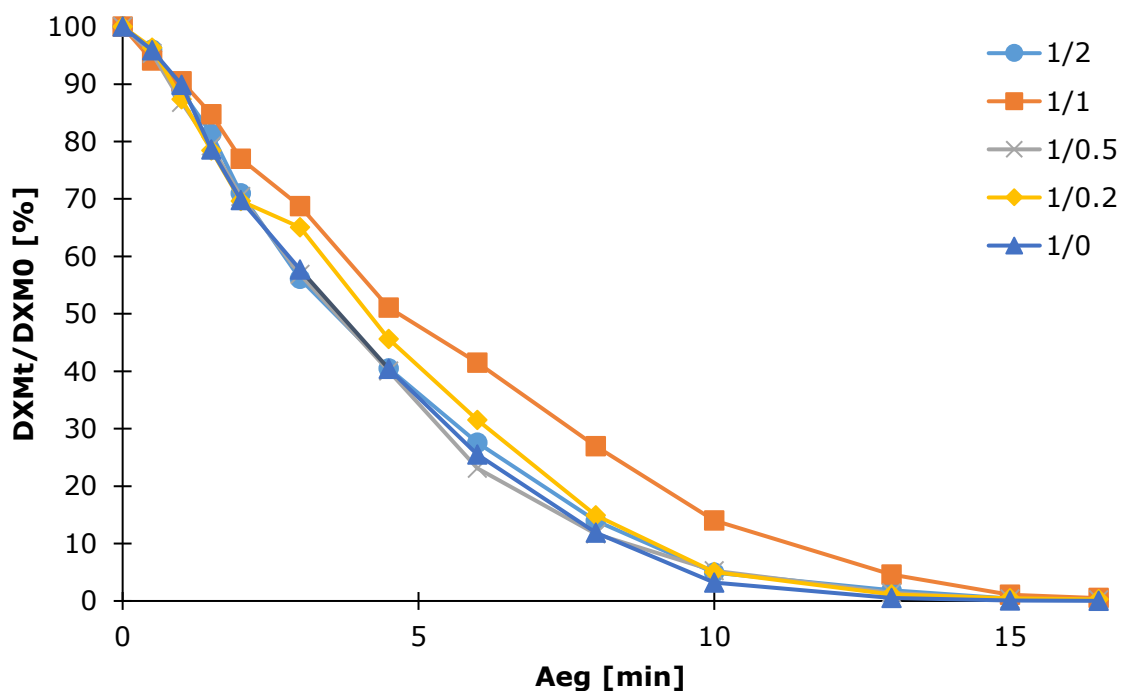
pH<sub>0</sub> väärtuste 3, 6,75 ja 11 puhul saavutati töötamise energiaefektiivsused vastavalt 14,9, 9,28 ning 11,43 g/kWh. Nende tulemuste põhjal saab väita, et happelises keskkonnas oli lagundamise protsess kõige efektiivsem, mida võib samuti põhjendada oksüdatsioonipotentsiaalide erinevusega happelises ja aluselises keskkonnas.

### **3.2 DXM lagundamine erinevate vesinikperoksiidi dooside juures KIEL/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> süsteemis**

DXM lagundamist H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> juuresolekul viidi läbi erinevate DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> suhete juures. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lisamine võib oluliselt suurendada saasteaine lagundamist, kuid seda ainult optimaalse kontsentratsiooni puhul. Liiga vähene vesinikperoksiidi lisamine ei anna töötamisele täiendavat mõju, vaid pigem suurendab kulutusi kemikaali näol. Liiga suure koguse lisamine võib lisaks kõrgele kemikaali kulule hakata ka pärssima protsessi saasteaine lagundamisvõimet, sest üleliigne H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> käitub •OH püüdjana (reaktsioon R30) (Shah, 2021):



Optimaalse DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> suhte leidmiseks viidi KIEL töötusprotsess läbi erinevate moolsuhete puhul – 1/0, 1/0,2, 1/0,5, 1/1, 1/2 - reguleerimata pH keskkonnas (pH<sub>0</sub> 6,64). H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lisati protsessi vastavalt esitatud moolsuhetele 0, 5,1, 12,75, 25,5 ja 51 µM. Saadud tulemused on esitatud Joonisel 8.

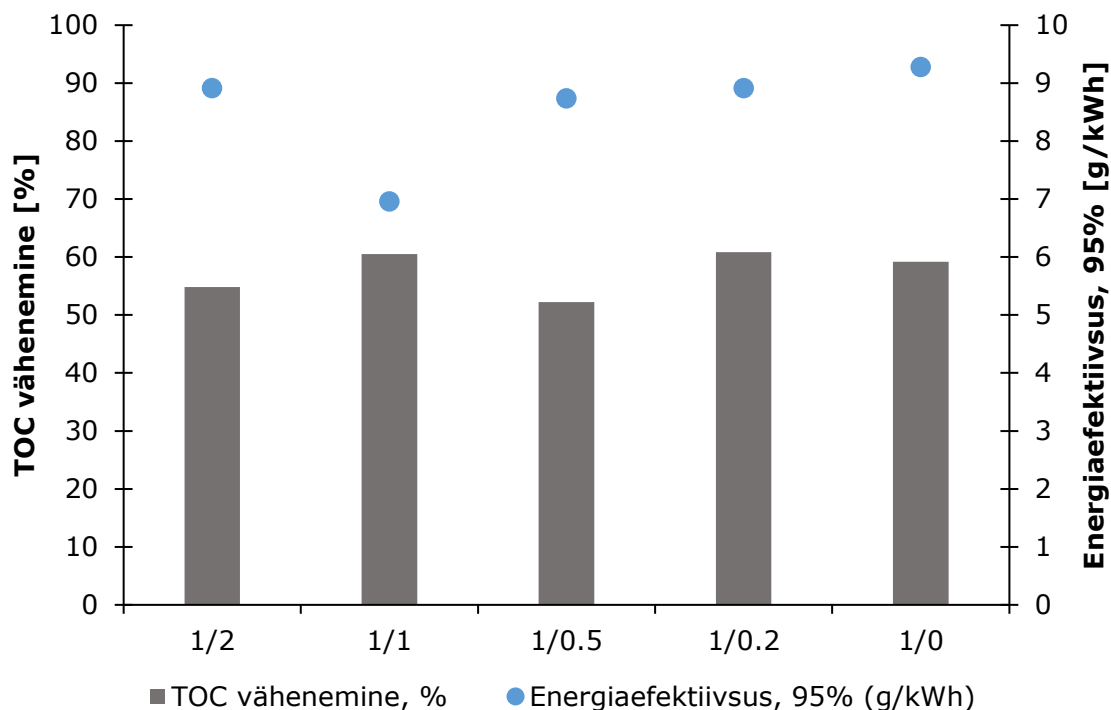


Joonis 7. DXM kontsentratsiooni muutuse sõltuvus ajas erinevate DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> moolsuhete juures KIEL/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> süsteemis ([DXM]<sub>0</sub> = 25,5 μM, [pH<sub>0</sub>] = 6,64, pulsisagedus 200 pps)

Jooniselt 8 on näha, et kõige suurem DXM kontsentratsiooni langus saavutati neutraalse vesikeskkonna puhul olukorras, kus H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ei lisatud – 16,5 minuti järel oli algkontsentratsioonist alles 0,02% DXM. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> juuresolekul saavutati kõrgeim lagunemine DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> suhtega 1/0,5 mol/mol, kui 16,5 minutilise töötamise järel oli uuritavas lahuses alles 0,19% DXM. Kuigi kõikide uuritud DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> moolsuhete puhul saavutati vähemalt 99,5% saasteaine lagunemine, siis neutraalse keskkonna puhul H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lisamine põhjendatud polnud. Suurem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> osakaal võib tagada tõhusama saasteaine lagunemise, kuid käesolevas töös piirduti väljatoodud suhete kasutamisega.

Kui vaadelda DXM lagunemist ajas, siis nelja moolsuhte puhul viiest on kontsentratsiooni langemise profiil väga sarnane ning ka  $k_2$  väärtused mahuvad  $(6,55 \pm 0,025) \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{J}$  sisse. Veidi stabiilsemalt lagunes uuritav aine DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> suhte 1/1 mol/mol puhul, kus  $k_2$  väärtus oli kõige madalam –  $(5,00 \pm 0,20) \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{J}$  ning DXM jääkkontsentratsioon oli kõige kõrgem – 0,5% algkontsentratsioonist. Liigne H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kogus võib pärssida töötamise efektiivsust hüdroksüülradikaalide kogujana (Shah, 2021), kuid antud juhul suure tõenäosusega ei avaldanud täiendav oksüdeerija kogus negatiivset mõju, sest DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> moolsuhte 1/2 puhul olid tulemused veidi paremad. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jääkkontsentratsioonid olid 1/0 moolsuhte puhul 0,074 mM, 1/0,2 puhul 0,09 mM, 1/0,5 puhul 0,124 mM, 1/1 puhul 0,085 mM ning suhte 1/2 puhul 0,094 mM, mis viitab sellele, et vesinikperoksiidi defitsiit ei olnud kitsaskohtade põhjus.

KIEL-töötuse TOC vähenemise ning energiaefektiivsuse tulemused erinevate DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> moolsuhete juures reguleerimata (neutraalses) vesikeskkonnas on väljatoodud Joonisel 9.

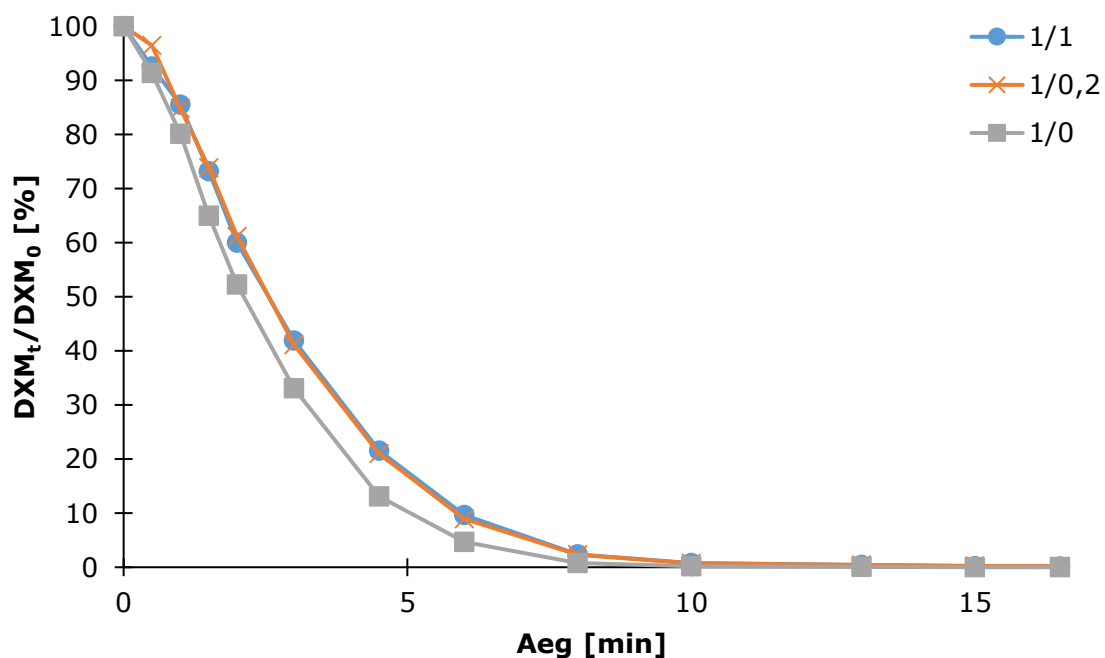


Joonis 9. TOC vähenemine ja energiaefektiivsused erinevate DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> moolsuhete puhul ([DXM]<sub>0</sub> = 25,5 μM, [pH]<sub>0</sub> = 6,64, pulsisagedus 200 pps)

Jooniselt 9 selgub, et neutraalses vesikeskkonnas saavutati suurim TOC vähenemine DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> suhte 1/0,2 mol/mol puhul, kus TOC kontsentratsioon vähenes 61% ning vastav energiaefektiivsus oli 8,91 g/kWh. Lähedane tulemus saavutati ka moolsuhtega 1/1, kuid energiaefektiivsus oli sel puhul madalam - 6,96 g/kWh. Märkimisväärtset paranemist aine lagunemises ei täheldatud, võrreldes tulemusi olukorraga, kus H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> KIEL protsessi ei lisatud.

### 3.3 pH mõju DXM lagundamisele KIEL/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> süsteemis

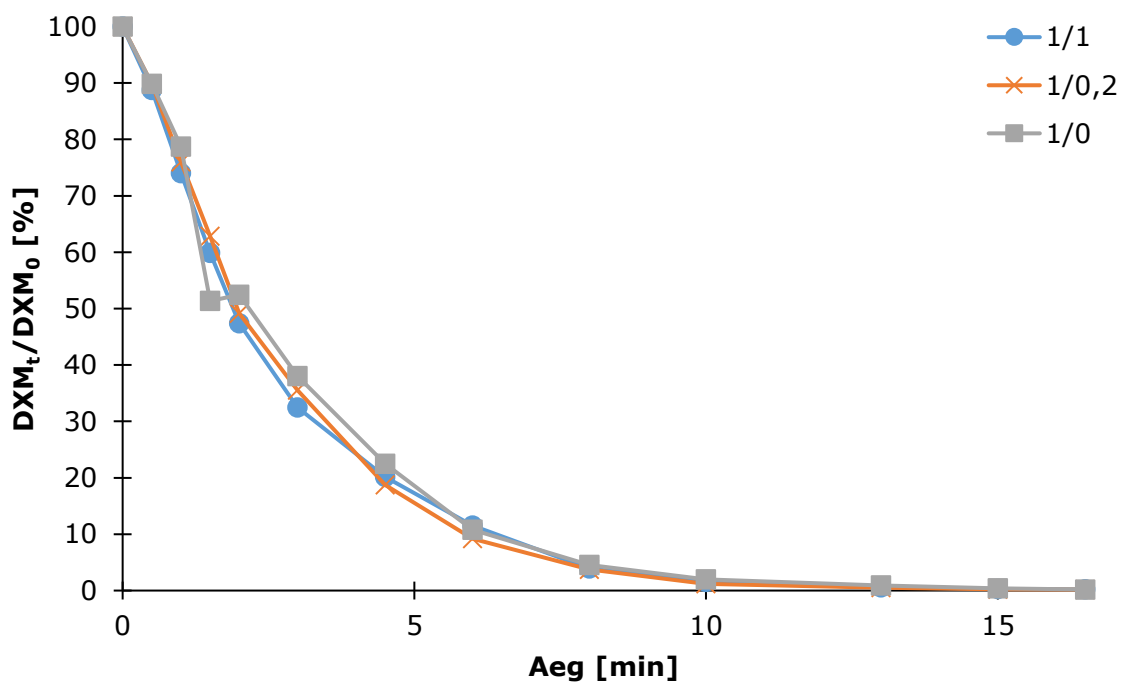
Nagu eespool toodud, on happelises keskkonnas •OH oksüdeerimisvõimekus suurem, kui kõrgema pH puhul. Deksametasooni lagundamise tulemused DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> suhete 1/1, 1/0,2 ja 1/0 mol/mol võrdluses happelises keskkonnas ([pH]<sub>0</sub> 3) on välja toodud Joonisel 10. KIEL süsteemi lisati H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vastavalt 25,5, 5,1 ja 0 μM.



Joonis 8. pH mõju DXM lagunemisele KIEL/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> süsteemis erinevate DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> moolsuhete puhul ([DXM]<sub>0</sub> = 25,5 μM, [pH]<sub>0</sub> 3, pulsisagedus 200 pps)

Jooniselt 10 on näha, et happelises keskkonnas saavutati täielik DXM lagundamine olukorras, kus vesinikperoksiidi ei lisatud. Sellest hoolimata ärastati DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> moolsuhete 1/1 ja 1/0,2 puhul KIELi protsessis >99,8% saasteaine algkontsentratsioonist. DXM lagundamisprofiilid on viimati välja toodud suhete puhul samuti väga sarnased,  $k_2$  väärtused on vastavalt  $8,83 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{J}$  ja  $8,95 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{J}$ . Antud olukorras ei anna süsteemi lisatav H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> täiendavat mõju ning pigem jääb see suurema jääkkontsentratsioonina töödeldud lahusesse. pH<sub>0</sub> 3 puhul olid H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kontsentratsioonid katse lõpus 1/0 suhte puhul 0,03 mM, 1/0,2 puhul 0,042 mM ja 1/1 puhul 0,082 mM.

Deksametasooni lagundamise tulemused DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> suhete 1/1, 1/0,2 ja 1/0 mol/mol võrdluses aluselises keskkonnas (pH<sub>0</sub> 11) on välja toodud Joonisel 11.

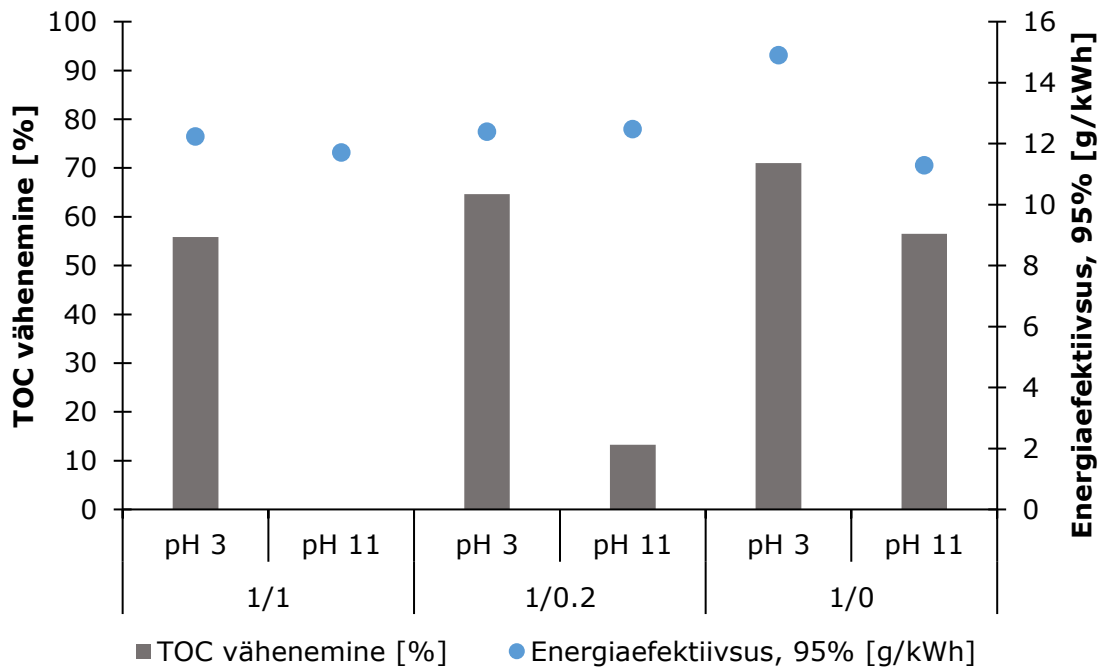


Joonis 9. pH mõju DXM lagundamisele KIEL/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> süsteemis erinevate DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> moolsuhete puhul ([DXM]<sub>0</sub> = 25,5 μM, [pH]<sub>0</sub> 11, pulsisagedus 200 pps)

Aluselises keskkonnas saavutati kõigi kolme uuritava moolsuhte kasutamisel väga sarnased tulemused, kui saavutati vähemalt 99,8% DXMi lagundamiseefektiivsus. Kõigi kasutatud DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> moolsuhete puhul ei sisaldanud katse lõpus võetud proov H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Happelises keskkonnas DXM lagundamisel saavutati aluselise keskkonnaga võrreldes sarnane tulemus juba 10 minutiga, mis tähendab madala pH-ga lahuse puhul kiiremat ärastusprotsessi. See viitab juba eelpool kirjeldatud asjaolule, et madalamate pH väärtuste puhul esineb H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> stabiilsemana, mis tagab protsessi parema varustamise hüdroksüülradikaalidega. Samuti on happelistes tingimustes •OH oksüdatsioonipotentsiaal  $E^0 = 2,8 \text{ V}$ , neutraalsetes tingimustes  $E^0 = 1,9 \text{ V}$ .

TOC vähenemine ja energiaefektiivsus pH<sub>0</sub> 3 ja pH<sub>0</sub> 11 puhul erinevate DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> moolsuhete juures on kujutatud Joonisel 11.



Joonis 10. TOC vähenemine ja energiaefektiivsused happelises (pH<sub>0</sub> 3) ja aluselises keskkonnas (pH<sub>0</sub> 11) erinevate DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> moolsuhete puhul ([DXM]<sub>0</sub> = 25,5 μM, pulsisagedus 200 pps)

Jooniselt 12 on näha, et aluselises keskkonnas moolsuhtel 1/1 ei toimunud uuritava ainemineraliseerumist, kuigi antud protsessi tingimustel lagunes DXM peaaegu täielikult (99,8%). Suurim TOC-i vähenemise efektiivsus saavutati pH<sub>0</sub> 11 puhul vesinikperoksiidi lisamata – TOC vähenes 56,5% algsest.

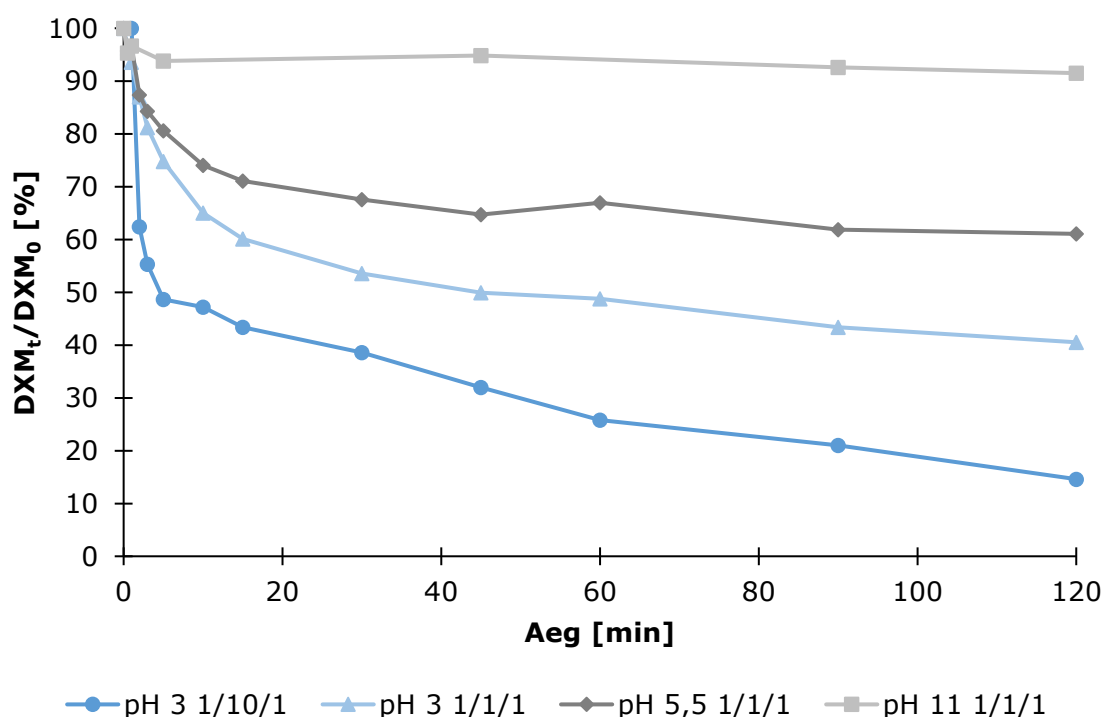
Hoolimata sellest, et happelises keskkonnas DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> moolsuhtel 1/1 saavutati täielik DXM-i lagundamine, siis TOC vähenemine oli 56% ning energiaefektiivsus 12,23 g/kWh – mõlemad tulemused on pH<sub>0</sub> 3 katsete puhul kõige madalamad tulemused. TOC vähenemise ja energiaefektiivsuse poolest saavutati kõrgeimad tulemused happelises keskkonnas H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lisamata jätmise korral – 71% alanes TOC kontsentratsioon ning vastav energiaefektiivsus oli 14,9 g/kWh. Viimati nimetatud tingimusel lagunes DXM ka kõige enam (99,85%), mis ei ole aga oluliselt erinev eelpool toodud teistest töötlemistingimustest.

Antud tulemusi saab kasutada prioriteedi seadmisel – kas olulisem on saavutada töödeldavas vees madalam DXM jääkkontsentratsioon või hoopis madalam TOC jääkkontsentratsioon ehk suurem saasteaine mineraliseerumise määr. Neist viimane võiks olla suurem prioriteet, sest TOC väljendab saasteaine ohututeks laguproduktideks lagunemise määra.

### 3.4 DXM lagundamine Fenton-tüüpi protsessides

#### 3.4.1 DXM lagundamine klassikalises Fentoni protsessis

Käesolevas peatükis on uuritud DXM lagundamist klassikalise Fentoni ja Fenton-tüüpi protsessidega erinevate DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> suhete 1/10/1 ja 1/1/1 mol/mol/mol ning keskkonna pH<sub>0</sub> väärtuste puhul – pH<sub>0</sub> 3, pH 5,5 (reguleerimata) ning pH 11. Tulemused on välja toodud Joonisel 13.



Joonis 11. DXM kontsentratsiooni muutuse sõltuvus ajast klassikalises Fentoni ja Fenton-tüüpi protsessidega erinevate pH<sub>0</sub> väärtuste puhul ([DXM]<sub>0</sub> = 25,5 μM, DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> = 1/10/1 ja 1/1/1 mol/mol/mol)

Jooniselt 13 on näha, et kõige suurem DXM lagundamine (90%) saavutati DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> moolsuhte 1/10/1 juures happelises keskkonnas ehk klassikalise Fentoni protsessiga. Seevastu DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> moolsuhte 1/1/1 juures aluselises keskkonnas saavutatud uuritava aine ärastusefektiivsus oli vaid 10%, mis näitab, et Fenton-tüüpi protsess pH<sub>0</sub> 11 juures eeltoodud moolsuhte puhul praktiliselt ei toimi. Kõrge pH puhul võib lisaks madalale oksüdeerimisvõimekusele rolli mängida ka alanenud stabiilsuse tõttu toimuv osaline H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> iseeneslik lagunemine. Samuti toimub juba neutraalses keskkonnas Fe<sup>3+</sup> välja sadestumine, mis omakorda tähendab vähem regenereeritavat Fe<sup>2+</sup>, mis toob kaasa madalama saasteaine ärastusefektiivsuse (Jain *et al.*, 2019; Oller ja Malato, 2021).



Tabelis 5 on väljatoodud klassikalise Fentoni ja Fenton-tüüpi protsessidega töödeldud uuritava lahuse tulemused TOC vähenemise kohta DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> suhete 1/10/1 ja 1/1/1 mol/mol/mol ning pH<sub>0</sub> väärtuste juures.

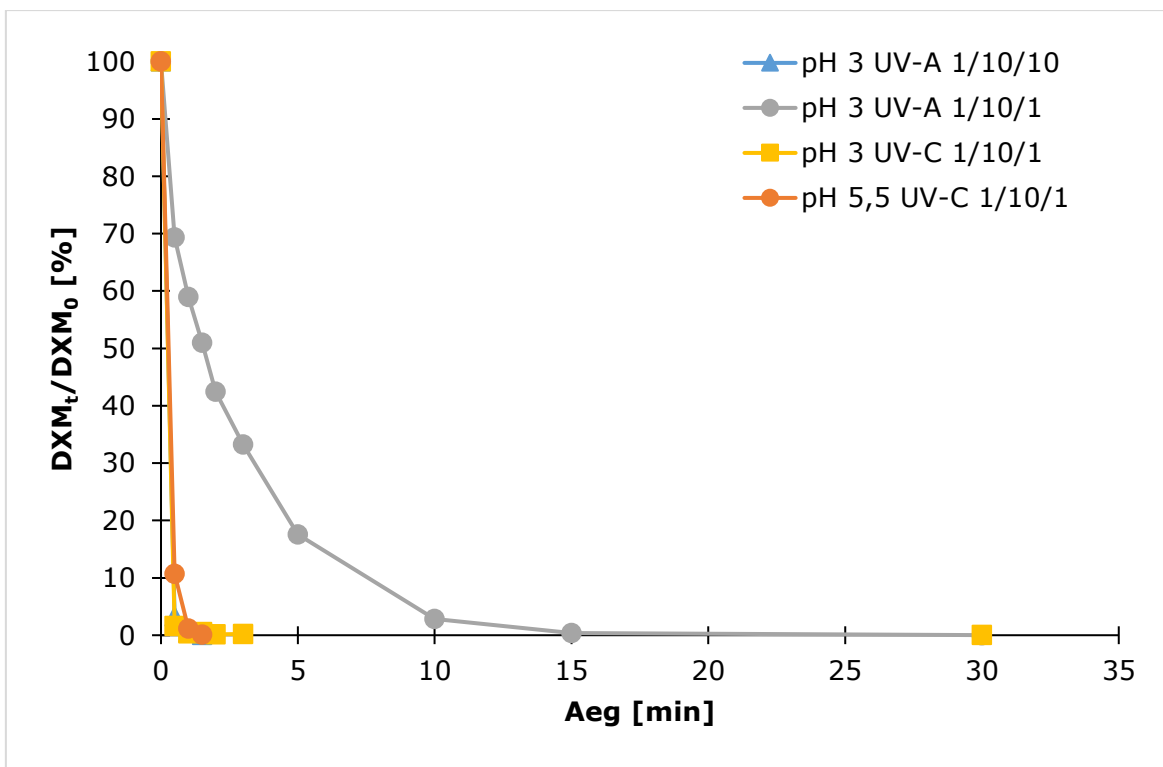
Tabel 5. TOC vähenemine klassikalises Fentoni protsessis erinevate pH<sub>0</sub> ja DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> moolsuhete puhul ([DXM]<sub>0</sub> = 25,5 μM)

pH <sub>0</sub>	3		5,65	11
DXM/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> [mol/mol/mol]	1/10/1	1/1/1	1/1/1	1/1/1
TOC vähenemine [%]	3,83	0	0,59	0

Tabelist 5 selgub, et suurim TOC vähenemine (ligi 4%) saavutati DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> moolsuhte 1/10/1 juures happelises keskkonnas, kuid kõikide katsete kohta võib välja tuua, et 2-tunnise töötlemisaja jooksul mineraliseerumist ei toimunud või praktiliselt ei toimunud. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kontsentratsioonid katse lõpus olid 1/10/1 ja 1/1/1 (pH<sub>0</sub> 11) puhul 100% algsest, aga ülejäänud kahe puhul tarbiti vesinikperoksiid protsessi käigus täielikult. Sellest saab järeldada, et klassikalise Fentoni või Fenton-tüüpi protsessi rakendamisel ei olnud H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> moolsuhe piisavalt suur. Lisaks, aluselise keskkonna puhul ei toimu efektiivset hüdrosüülradikaalide genereerimist.

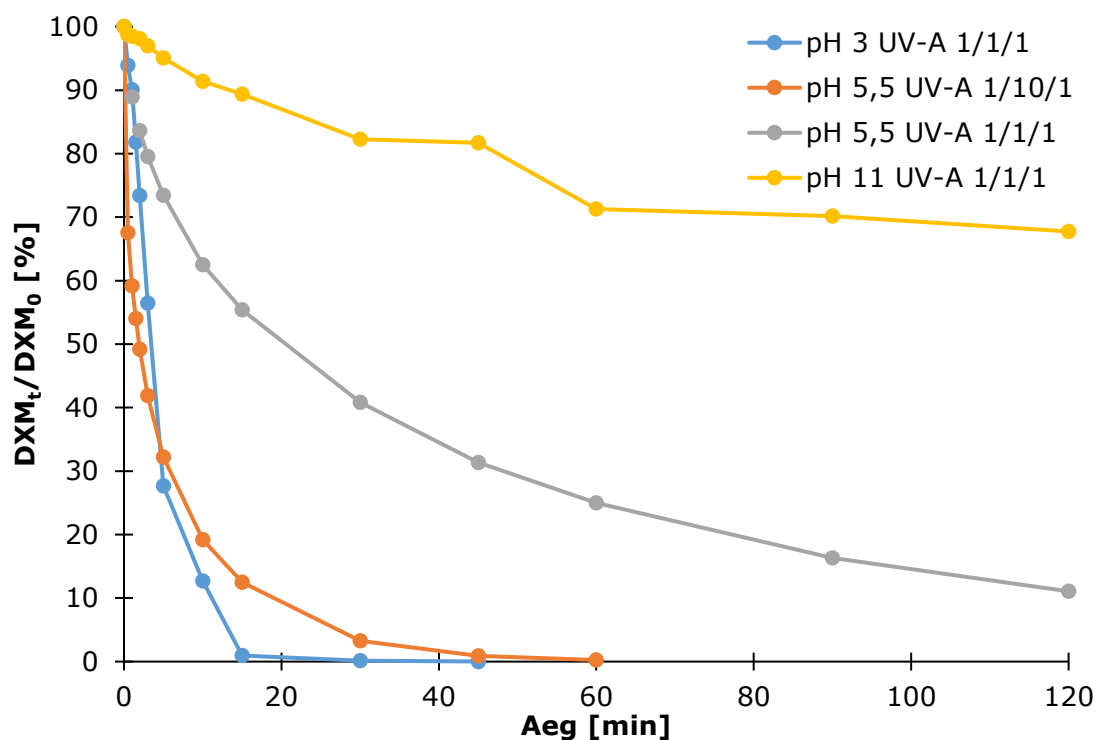
### 3.4.2 DXM lagundamine foto-Fentoni protsessis

Antud peatükis on uuritud DXM lagundamist Fentoni protsessi edasiarenduse – foto-Fentoni protsessiga. Uuritud on DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> suhete 1/10/10, 1/10/1 ja 1/1/1 mol/mol/mol kasutamist happelises (pH<sub>0</sub> 3), reguleerimata pH-ga (pH<sub>0</sub> 5,5) neutraalsele lähedases ja aluselises keskkonnas (pH<sub>0</sub> 11) (Joonised 14 ja 15). UV allikana kasutati UV-A ja UV-C lampe, seejuures viidi enamus katseid läbi UV-A lambiga.



Joonis 12. DXM kontsentratsiooni muutuse sõltuvust ajast foto-Fentoni protsessis erinevate DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> moolsuhete ning UV-valguse allikate juures ([DXM]<sub>0</sub> = 25,5 μM, pH<sub>0</sub> 3 ja 5,5)

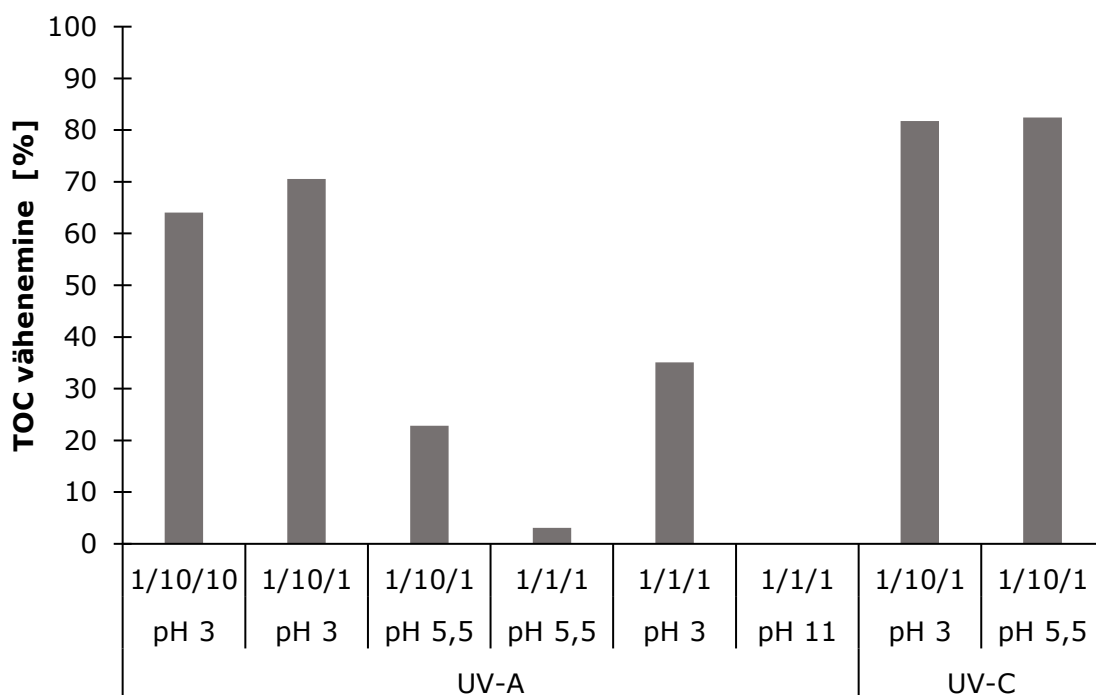
Jooniselt 14 on näha, et pH<sub>0</sub> 3 juures DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> suhte 1/10/10 mol/mol/mol puhul ja UV-A kiirguse kasutamisel, saavutati uuritava aine täielik lagunemine juba 2. minutiks. Sama kiiresti toimus DXM lagundamine ka reguleerimata pH<sub>0</sub> juures DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> suhte 1/10/1 mol/mol/mol juures UV-C kiirguse lisamisega. Veidi üle 30 minuti kulus happelises keskkonnas nii UV-A ja DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> suhte 1/10/10 mol/mol/mol kui ka UV-C kiirguse kasutamiselega DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> suhte 1/10/1 mol/mol/mol puhul DXM täielikuks lagundamiseks.



Joonis 13. DXM kontsentratsiooni muutuse sõltuvus ajast foto-Fentoni protsessis erinevate DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> moolsuhete ning pH<sub>0</sub> puhul ([DXM]<sub>0</sub> = 25,5 μM)

Jooniselt 15 on näha, et happelises keskkonnas UV-A kiirgusega lisamisel DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> suhte 1/1/1 mol/mol/mol puhul saavutati täielik DXM lagunemine ca 45 minutiga. pH<sub>0</sub> 5,5 ning moolsuhte 1/10/1 puhul kulus täielikuks lagundamiseks ca 60 minutit. Aluselises keskkonnas UV-A kiirgusega töödeldud lahuse, kus kasutati DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> suhet 1/1/1 mol/mol/mol, puhul saavutati ca 32% saasteaine lagunemine, mis näitab, et töötlus oli teatud määral efektiivne, kuid majanduslikult otstarbekaks seda pidada ei saa.

Foto-Fentoni protsessiga töötamise mõju TOC vähenemisele on välja toodud Joonisel 16.



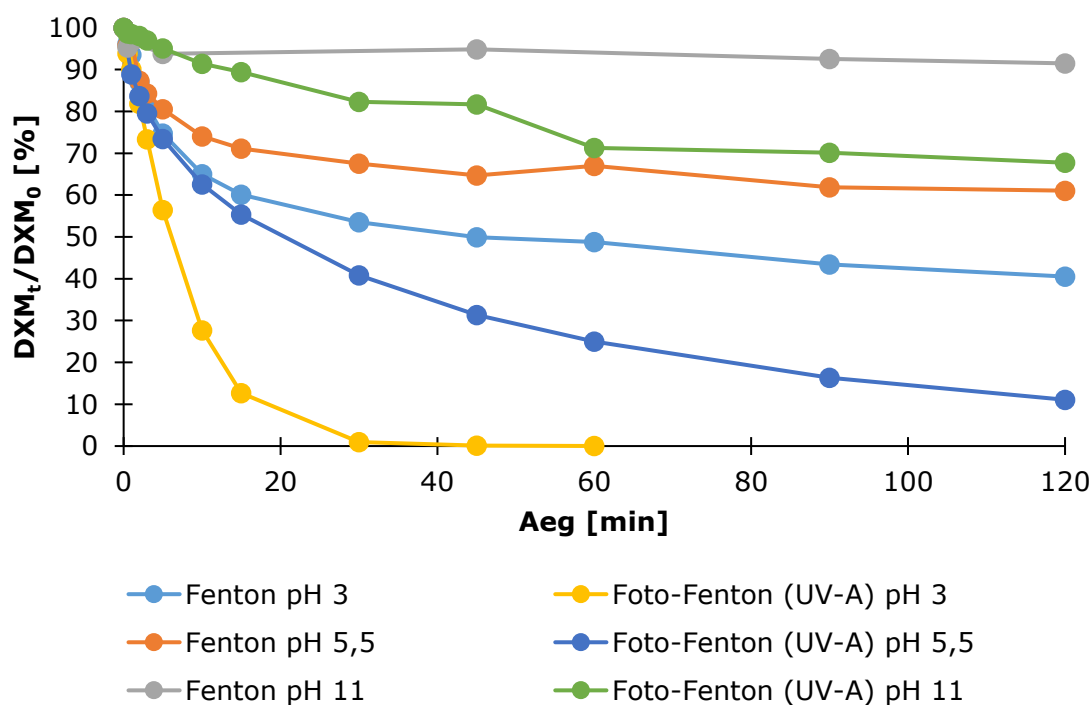
Joonis 14. TOC vähenemine foto-Fentoni protsessis erinevate DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> moolsuhete, pH<sub>0</sub> ning UV-allikate puhul ([DXM]<sub>0</sub> = 25,5 μM)

Jooniselt 16 on näha, et kõige enam vähenes TOC väärtus UV-C lambi kasutamisel DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> moolsuhte 1/10/1 juures, seejuures nii pH<sub>0</sub> 3 kui ka pH<sub>0</sub> 5,5 puhul oli tulemus praktiliselt sama – ca 82%. Sama DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> moolsuhte juures, kuid UV-A kiirgusega töötlusel pH<sub>0</sub> 3 juures vähenes TOC 71%, ent DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> moolsuhte 1/10/10 puhul oli alanemine madalam – 64%.

UV-A kiirgusega töödeldud aluselise uuritava aine lahuse, mille DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> moolsuhe oli 1/1/1, TOC ei vähenenud. Praktiliselt ei alanenud TOC ka sama moolsuhte, kuid pH<sub>0</sub> 5,5 puhul, kui TOC langes vaid 3%. See tähendab, et DXMi mineraliseerumine oli väga madal või ei toimunud üldse. Niivõrd madala tulemuse võis põhjustada ebapiisav H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kogus, mis osaliselt aluselistes keskkondades võib iseeneslikult laguneda. Katse lõpus määratud H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sisaldus oli vastavalt 2 ja 5 μM, mis on algselt lisatust vastavalt 92% ja 80% vähem. Nõnda väikeste koguste puhul võib öelda, et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jääkkontsentratsioon oli tühine ehk kogu lisatud vesinikperoksiid kasutati protsessi käigus ära. Liiga madal lisatud H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kogus võib olla ka põhjus, miks happelises lahuses kasutatud DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> moolsuhte 1/1/1 juures oli TOC vähenemine kaks korda madalam kui moolsuhte 1/10/1 korral, vastavalt 35% ja 70%.

## pH ja UV-A kiirguse mõju DXM lagundamisele Fentoni ja foto-Fentoni protsessis DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> suhte 1/1/1 korral

Käesolevas punktis on uuritud pH ja UV-A kiirguse mõju DXM lagundamisele DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> suhte 1/1/1 mol/mol/mol puhul (Joonis 17).



Joonis 15. pH<sub>0</sub> ja UV-A kiirguse mõju DXM lagundamisele Fentoni ja foto-Fentoni protsessis DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> suhte 1/1/1 korral ([DXM]<sub>0</sub> = 25,5 μM)

Jooniselt 17 on näha, et happelises keskkonnas (pH<sub>0</sub> 3) ning UV-A kiirguse juuresolekul lagunes DXM täielikult 60 minutiga. Ilma UV-kiirgusega happelises keskkonnas saavutati 120 minutiga 59%-line DXM lagundamine algsest. Uuritava aine lagundamise seisukohalt on efektiivsemad töötlusprotsessid sellised, kus on happeline keskkond ning kasutatakse UV-kiirgust, mis suuresti on tingitud Fe(OH)<sup>2+</sup> ionist, mis pH 2,8 – 3,5 puhul on väga hästi lahustuv ja fotoaktiivne (Babuponnusami ja Muthukumar, 2014; Shah, 2021).

Klassikalise Fenton protsessi reaktsiooni puhul (pH<sub>0</sub> 3) suudeti lagundada 120 minuti jooksul 60% DXM algkontsentratsioonist. Teiste Fenton-tüüpi protsesside puhul olid tulemused madalamad, pH<sub>0</sub> 5,5 puhul lagunes 39% DXM algkontsentratsioonist, mis on võrreldav pH<sub>0</sub> 11 UV-A töötlusega saadud tulemusele (32%), pH<sub>0</sub> 11 puhul lagundamist praktiliselt ei toimunud ning alles jäi 91% uuritava lahuse algsest DXM kontsentratsioonist.

TOC vähenemine Fentoni ja foto-Fentoni protsessides DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> suhtel 1/1/1 mol/mol/mol erinevate pH<sub>0</sub> väärtuste puhul on välja toodud Tabelis 6.

Tabel 6. TOC vähenemine Fentoni ja foto-Fentoni protsessis DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> suhtel 1/1/1 mol/mol/mol erinevate pH<sub>0</sub> väärtuste puhul ([DXM]<sub>0</sub> = 25,5 µM)

pH <sub>0</sub>	3	5,5	11	3	5,5	11
Kiirus	-	-	-	UV-A		
TOC vähenemine [%]	0	0,59	0	35,1	3,12	0

Tabelis 6 on näha, et ka kõige suurem TOC vähenemine (35,1%) toimus pH<sub>0</sub> 3 juures ning foto-Fentoni protsessiga töötlemisel, kus H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jääksisaldus oli 58,8%. Ehkki saavutatud saasteaine mineraliseerumise efektiivsus (35,1%) on märgatav, on siiski tegemist kõrge DXM jääkkontsentratsiooniga. Teiste tingimuste puhul mineraliseerumist kas ei toimunud või praktiliselt ei toimunud, sealjuures oli H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> katse jooksul täielikult ära tarbitud, välja arvatud Fenton-tüüpi reaktsioonis aluselises keskkonnas, kus jääkväärtus oli sama, mis algselt lisatud (25,5 µM). Selle põhjal saab väita, et antud tüüpi saasteaine ja uuritud algkontsentratsiooni puhul võib TOC vähenemise suhtes tõhusama tulemuse anda katse algul rohkema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lisamine või

## KOKKUVÕTE

Käesoleva magistritöö eesmärgiks oli uurida deksametasooni lagundamist korona-impulss-elektrilahendus meetodiga ning nii klassikaline kui ka foto-Fentoni protsessidega erinevate vesikeskkonna pH-de, DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> moolsuhete ning foto-Fentoni protsessi puhul UV-A ja UV-C lampidega.

Happelises, neutraalses ja aluselises vesikeskkonnas läbi viidud deksametasooni lagundamise katsete puhul KIEL meetodiga saavutati paremad tulemused happelises keskkonnas. See oli arvatavasti tingitud hüdroksüülradikaalide oksüdatsioonipotentsiaalidest, mis on madalama pH korral umbes 50% kõrgem kui aluselise pH puhul. Kõrgema pH puhul kasvab KIEL töötluses osooni kontsentratsioon, mis võib käituda •OH püüdurina. Kõrgema pH puhul toimub ka osaline H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> iseeneslik lagunemine.

Kuigi KIEL protsessis genereeritakse ka H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, prooviti seda efektiivsemaks muuta täiendava H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lisamisega töödeldavale lahusele, eeldusel, et protsessi tugeva oksüdeerija lisamine võib aidata suuremal määral ja väiksema ajakuluga lagundada deksametasooni ning vähendada TOC sisaldust. Täiendav oksüdeerija lisamine aga ei avaldanud soodustavat mõju nii deksametasooni lagundamisele kui ka TOC vähenemisele happelises, neutraalses ega aluselises keskkonnas. Vastupidiselt eeldustele tulemused halvenesid, mis tähendab, et KIEL protsessis tekib piisavalt H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, mis võimalikult efektiivselt ära kasutatakse, kuid mis kontsentratsiooni liia puhul muutub ka •OH püüdjaks. Lisaks aitavad antud süsteemis mikrosaasteainet lagundada ka teised protsessis tekkivad oksüdeerijad (näiteks O<sub>3</sub>).

Deksametasooni lagundamist uuriti ka Fenton-tüüpi ja foto-Fenton protsessidega happelises, neutraalses ja aluselises keskkonnas erinevate DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> suhete juures. Kõrgemaid tulemusi saavutati samuti happelises keskkonnas ning UV-kiirguse kasutamisega, DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> moolsuhte 1/10/1 puhul. Seejuures saavutati märgatav mõju saasteaine eemaldamisele neutraalses keskkonnas UV-C kiirguse kasutamisel – deksametasoon lagunes kiiremini kui KIEL protsessis ning TOC vähenemine oli samuti kõige suurem. Ülejäänud katsete võrdluses oli eelistatud happeline keskkond. See on suuresti tingitud Fe(OH)<sup>2+</sup> ionist, mis pH 2,8 – 3,5 puhul on väga hästi lahustuv ja fotoaktiivne.

Kokkuvõtteks võib öelda, et deksametasooni lagundamisel KIEL protsessis pärsib H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kui täiendava oksüdeerija lisamine protsessi efektiivsust. Seega tuleks deksametasooni

lagundamisel kasutada ainult KIEL süsteemi või uurida mõne muu oksüdeeriva ühendi lisamist. Hoolimata sellest, et foto-Fentoni protsessiga töötlemisel saavutati kiirem mikrosaasteaine lagundamine ning madalam TOCi jääkkontsentratsioon, ei ole foto-Fentoni süsteem nii lihtsalt eksploateeritav ja majanduslikult efektiivne kui korona impulss-elektrilahendus.



## ABSTRACT

About 70% of planet Earth is covered by water, but only 0,007% of that is fresh water, which has to cover the needs of 8 billion people. Water-related environmental problems are one of the most important ones, as they pose a threat for mankind. According to the United Nations, water scarcity affects about quarter of the population. The main reasons for water scarcity are pollution, waste and misuse of water resources.

Due to the improvements in analytical methods, scientists have been increasingly detecting pollutants in groundwater, surface water, drinking water and also in wastewater. Some in trace concentrations, but these still can deteriorate human health and the environmental parameters.

The objective of this Master's thesis was to study the degradation of dexamethasone with advanced oxydation processes, which focus on the hydroxylradicals.  $\bullet\text{OH}$  is a highly reactive oxidizer and reacts with nearly every organic compound. The DXM solution was treated with pulsed corona discharge (PCD) method, with the Fenton and photo-Fenton processes under different pH, DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> molar ratios, and using UV-A and UV-C lamps in the photo-Fenton process.

The treatment process was carried out in acidic, neutral and in alkaline mediums and the highest results with PCD were achieved in acidic conditions. It was probably due to approximately 50% higher  $\bullet\text{OH}$  oxidation potential at lower pH than at higher pH values. Also, in alkaline conditions, the concentration of ozone generated in PDC increases, which can scavenge  $\bullet\text{OH}$ . At higher pH values, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> partially decomposes spontaneously.

Although H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is generated in PCD process, extra hydrogen peroxide was added to increase the efficiency. Presumption was that the addition of a highly reactive oxidizer would help to enhance the decomposition of DXM and its mineralisation. However, the extra H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> did not improve neither. On the contrary, the results declined, which means sufficient H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is produced by PCD for efficient use. And, in this case, the excess H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> may act as a scavenger for  $\bullet\text{OH}$ .

The decomposition of DXM was also studied by using Fenton-type and photo-Fenton processes in acidic, neutral and in alkaline conditions using different DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> molar ratios. Highest result was achieved using UV-C radiation in neutral conditions with the DXM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> molar ratio of 1/10/1 – DXM decomposed in less time than with PCD and TOC removal showed higher results as well. Results at these conditions were very

similar to the results of using the same molar ratio with UV-C radiation, but in acidic conditions. All the other experiments showed better results under acidic conditions jointly with UV-radiation. That was mainly due to the fact that  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  ion is very soluble and photochemically active at the pH range of 2,8 – 3,5.

In conclusion, adding  $\text{H}_2\text{O}_2$  to the PCD system inhibited the degradation of the target compound. Therefore, DXM should be degraded by only using PCD or experimenting with adding a different oxidizing agent. Regardless of more effective results towards DXM degradation and TOC removal using photo-Fenton process, it is not as easily applicable nor economically efficient as the pulsed corona discharge method.

## KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

- A. Rodríguez, R. Rosal, J.A. Perdigón-Melón, M. Mezcua, A. Agüera, M. D. Hernando, P. Letón, A.R. Fernández-Alba, E. G.-C. (2008). Ozone-based technologies in water. emerging contaminants from industrial and municipal waste. *The Handbook of Environmental Chemistry: Removal Technologies*, 1st edition, Chapter 5, 127–175
- Ackerson, N. O. B., Machek, E. J., Killinger, A. H., Crafton, E. A., Kumkum, P., Liberatore, H. K., Plewa, M. J., Richardson, S. D., Ternes, T. A., & Duirk, S. E. (2018). Formation of DBPs and halogen-specific TOX in the presence of iopamidol and chlorinated oxidants. *Chemosphere*, 202, 349–357. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.102>
- Ahmed, Y., Zhong, J., Yuan, Z., & Guo, J. (2021). Simultaneous removal of antibiotic resistant bacteria, antibiotic resistance genes, and micropollutants by a modified photo-Fenton process. *Water Research*, 197, 117075. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117075>
- Ahting, M., Brauer, F., Duffek, A., Ebert, I., Eckhardt, A., Hassold, A., Helmecke, M., Kirst, I., Krause, B., Lepom, P., Leuthold, S., Mathan, C., Mohaupt, V., Moltmann, J. F., Müller, A., Nöh, I., Pickl, C., Pirntke, U., Pohl, K., Rechenberg, J., Suhr, M., Thierbach, C., Tietjen, L., Von der Ohe, P., & Winde, C. (2017). Recommendations for reducing micropollutants in waters. *General Aspects of Water and Soil*, German Environment Agency, 60
- Ajo, P., Kornev, I., & Preis, S. (2017). Pulsed corona discharge induced hydroxyl radical transfer through the gas-liquid interface. *Scientific Reports*, 7(1), 1–6. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-16333-1>
- American Chemical Society. (2020). Molecule of the week: dexamethasone. <https://www.acs.org/content/acs/en/molecule-of-the-week/archive/d/dexamethasone.html> (04.21)
- Ameta, S. C., & Ameta, R. (2018). Advanced oxidation processes for wastewater treatment: emerging green chemical technology, 1st edition. Academic Press.
- Aziz, H. A., & Abu Amr, S. S. (Eds.) (2019). Advanced oxidation processes (AOPs) in Water and wastewater treatment. *IGI Global*. <https://doi.org/10.4018/978-1-5225-5766-1>
- Babuponnusami, A., & Muthukumar, K. (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 557–572. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>
- Barbosa, M. O., Moreira, N. F. F., Ribeiro, A. R., Pereira, M. F. R., & Silva, A. M. T. (2016). Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495. *Water Research*, 94, 257–279.

- <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.047>
- Bolobajev, J., Gornov, D., Kornev, I., & Preis, S. (2021). Degradation of aqueous alachlor in pulsed corona discharge. *Journal of Electrostatics*, *109*, 103543. <https://doi.org/10.1016/j.elstat.2020.103543>
- Bustillo-Lecompte, C. (2020). Advanced oxidation processes: applications, trends, and prospects. *IntechOpen*. <https://doi.org/10.5772/intechopen.85681>
- Chavoshani, A., Hashemi, M., Amin, M. M., & Ameta, S. C. (2020). Micropollutants and challenges: emerging in the aquatic environments and treatment processes. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2018-0-03939-0>
- Cheng, M., Zeng, G., Huang, D., Lai, C., Xu, P., Zhang, C., & Liu, Y. (2016). Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. *Chemical Engineering Journal*, *284*, 582–598. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.001>
- Creusot, N., Aït-Aïssa, S., Tapie, N., Pardon, P., Brion, F., Sanchez, W., Thybaud, E., Porcher, J. M., & Budzinski, H. (2014). Identification of synthetic steroids in river water downstream from pharmaceutical manufacture discharges based on a bioanalytical approach and passive sampling. *Environmental Science and Technology*, *48*(7), 3649–3657. <https://doi.org/10.1021/es405313r>
- de Solla, S. R., Gilroy, A. M., Klinck, J. S., King, L. E., McInnis, R., Struger, J., Backus, S. M., & Gillis, P. L. (2016). Bioaccumulation of pharmaceuticals and personal care products in the unionid mussel *Lasmigona costata* in a river receiving wastewater effluent. *Chemosphere*, *146*, 486–496. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.022>
- Derevshchikov, V., Dulova, N., & Preis, S. (2021). Oxidation of ubiquitous aqueous pharmaceuticals with pulsed corona discharge. *Journal of Electrostatics*, *110*, 103567. <https://doi.org/10.1016/j.elstat.2021.103567>
- Dexamethasone in hospitalized patients with Covid-19. (2021). *New England Journal of Medicine*, *384*(8), 693–704. <https://doi.org/10.1056/nejmoa2021436>
- Eesti Vabariigi Ravimiamet. (2020). *Pakendi infoleht: teave kasutajale. Dexamethason Krka* (pp. 68–70).
- Ganiyu, S. O., Martínez-Huitle, C. A., & Oturan, M. A. (2021). Electrochemical advanced oxidation processes for wastewater treatment: Advances in formation and detection of reactive species and mechanisms. *Current Opinion in Electrochemistry*, *27*, 100678. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.100678>
- Glaze, W. H., Kang, J. W., & Chapin, D. H. (1987). The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone: Science and Engineering*, *9*(4), 335–352. <https://doi.org/10.1080/01919518708552148>

- Gou, Y., Chen, P., Yang, L., Li, S., Peng, L., Song, S., & Xu, Y. (2021). Degradation of fluoroquinolones in homogeneous and heterogeneous photo-Fenton processes: A review. *Chemosphere*, *270*, 129481. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129481>
- Gunten, U. Von. (2003). Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Research*, *37*, 1443–1467. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00457-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00457-8)
- Jain, B., Singh, A. K., Kim, H., Lichtfouse, E., Jain, B., Singh, A. K., Kim, H., Lichtfouse, E., & Treatment, V. S. (2018). Treatment of organic pollutants by homogeneous and heterogeneous Fenton reaction processes. *Environmental Chemistry Letters*, *16*, 947–967. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0738-3>
- Kim, J. H., Lee, H. K., Park, Y. J., Lee, S. B., Choi, S. J., Oh, W., Kim, H. S., Kim, C. R., Kim, K. C., & Seo, B. C. (2019). Studies on decomposition behavior of oxalic acid waste by UVC photo-Fenton advanced oxidation process. *Nuclear Engineering and Technology*, *51*(8), 1957–1963. <https://doi.org/10.1016/j.net.2019.06.011>
- Kishimoto, K., Kumazawa, Y., Kuroki, T., Yamasaki, H., & Okubo, M. (2020). Ultrasonically enhanced electrohydraulic discharge for removal of organic compounds. *Journal of Electrostatics*, *108*, 103502. <https://doi.org/10.1016/j.elstat.2020.103502>
- Kornev, I., Saprykin, F., & Preis, S. (2017). Stability and energy efficiency of pulsed corona discharge in treatment of dispersed high-conductivity aqueous solutions. *Journal of Electrostatics*, *89*, 42–50. <https://doi.org/10.1016/j.elstat.2017.07.001>
- Krishnan, S., Rawindran, H., Sinnathambi, C. M., & Lim, J. W. (2017). Comparison of various advanced oxidation processes used in remediation of industrial wastewater laden with recalcitrant pollutants. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, *206*(1). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/206/1/012089>
- Kurwadkar, S., Zhang, X., Mitchell, F., & Ramirez, D. (2015). Emerging Micro-pollutants in the environment: occurrence, fate, and distribution. *American Chemical Society*, *1198*. <https://doi.org/10.1021/bk-2015-1198>
- Magureanu, M., Bradu, C., & Parvulescu, V. I. (2018). Plasma processes for the treatment of water contaminated with harmful organic compounds. *Journal of Physics D: Applied Physics*, *51*(31). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aacd9c>
- Marionnet, C., Tricaud, C., & Bernerd, F. (2015). Exposure to non-extreme solar UV daylight: spectral characterization, effects on skin and photoprotection. *International Journal of Molecular Sciences*, *16*(1), 68–90. <https://doi.org/10.3390/ijms16010068>
- Matafonova, G., & Batoev, V. (2018). Recent advances in application of UV light-emitting diodes for degrading organic pollutants in water through advanced oxidation

- processes: a review. *Water Research*, 132, 177–189.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.079>
- Mujtaba, I. M., Majozi, T., & Amosa, M. K. (2018). *Water Management: Social and Technological Perspectives*. CRC Press, Taylor & Francis Group.
- Muruganandham, M., Suri, R. P. S., Jafari, S., Sillanpää, M., Lee, G. J., Wu, J. J., & Swaminathan, M. (2014). Recent developments in homogeneous advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. *International Journal of Photoenergy*, 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/821674>
- National Geographic. (2015). *Freshwater Crisis*. [online]  
<https://www.nationalgeographic.com/environment/article/freshwater-crisis>  
 (05.21)
- Nghi, N. H., Cuong, L. C., Dieu, T. V., Ngu, T., & Oanh, D. T. Y. (2018). Ozonation process and water disinfection. *Vietnam Journal of Chemistry*, 56(6), 717–720.  
<https://doi.org/10.1002/vjch.201800076>
- Oller, I., & Malato, S. (2021). Photo-Fenton applied to the removal of pharmaceutical and other pollutants of emerging concern. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 29, 100458. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100458>
- Onga, L., Boroznjak, R., Kornev, I., & Preis, S. (2021). Oxidation of aqueous organic molecules in gas-phase pulsed corona discharge affected by sodium dodecyl sulphate: Explanation of variability. *Journal of Electrostatics*, 111, 103581.  
<https://doi.org/10.1016/j.elstat.2021.103581>
- Oturan, M. A., & Aaron, J. J. (2014). Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(23), 2577–2641.  
<https://doi.org/10.1080/10643389.2013.829765>
- Panorel, I., Kornev, I., Hatakka, H., & Preis, S. (2011). Pulsed corona discharge for degradation of aqueous humic substances. *Water Science and Technology: Water Supply*, 11(2), 238–245. <https://doi.org/10.2166/ws.2011.045>
- Panorel, I., Preis, S., Kornev, I., Hatakka, H., & Louhi-Kultanen, M. (2013). Oxidation of aqueous pharmaceuticals by pulsed corona discharge. *Environmental Technology*, 34(7), 923–930. <https://doi.org/10.1080/09593330.2012.722691>
- Pothanamkandathil, V., Singh, R. K., Philip, L., & Ramanujam, S. (2018). Effect of recycling overhead gases on pollutants degradation efficiency in gas-phase pulsed corona discharge treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(1), 923–929. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.01.029>
- Preis, S., Panorel, I. C., Kornev, I., Hatakka, H., & Kallas, J. (2013). Pulsed corona discharge: The role of ozone and hydroxyl radical in aqueous pollutants oxidation. *Water Science and Technology*, 68(7), 1536–1542.

- <https://doi.org/10.2166/wst.2013.399>
- Ribeiro, R. S., Silva, A. M. T., Figueiredo, J. L., Faria, J. L., & Gomes, H. T. (2016). Catalytic wet peroxide oxidation: A route towards the application of hybrid magnetic carbon nanocomposites for the degradation of organic pollutants. A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 187, 428–460. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.01.033>
- Riigi Teataja, I, 6 (2019). Nõuded reovee puhastamise ning heit-, sademe-, juhtimise kohta, nõuetele vastavuse hindamise kaevandus-, karjääri- ja jahutusvee suublasse meetmed ning saasteainesisalduse piirväärtused
- Roberts, L. (2020). What is dexamethasone, and how can it help treat coronavirus? *The Telegraph*. [online] <https://www.telegraph.co.uk/news/0/dexamethasone-coronavirus-treatment/> (04.21)
- Roberts, M. (2020). Coronavirus: Dexamethasone proves first life-saving drug. *BBC News*. [online] <https://www.bbc.com/news/health-53061281> (02.04.21)
- Sanchez, W., Sremski, W., Piccini, B., Palluel, O., Maillot-Maréchal, E., Betoulle, S., Jaffal, A., Aït-Aïssa, S., Brion, F., Thybaud, E., Hinfray, N., & Porcher, J. M. (2011). Adverse effects in wild fish living downstream from pharmaceutical manufacture discharges. *Environment International*, 37(8), 1342–1348. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.06.002>
- Shah, M. P. (2021). Advanced oxidation processes for effluent treatment plants, 1st edition. *Elsevier*
- Singh, R. K., Philip, L., & Ramanujam, S. (2019). Continuous flow pulse corona discharge reactor for the tertiary treatment of drinking water: Insights on disinfection and emerging contaminants removal. *Chemical Engineering Journal*, 355, 269–278. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.109>
- Sugai, T., Nguyen, P. T., Maruyama, T., Tokuchi, A., & Jiang, W. (2016). The effect of scale-up of pulsed corona discharge for treatment of pollution water sprayed in discharge gap. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 44(10), 2204–2210. <https://doi.org/10.1109/TPS.2016.2601644>
- Turbay, E. Y. (2013). Efficient operation of photo-Fenton process for the treatment of emerging contaminants in water solutions. PhD thesis. [online] <http://hdl.handle.net/10803/134805> (04.21)
- US EPA. (1999). EPA Alternative disinfection and oxidant Guide manual - Ozone. *EPA Guidance Manual*, 1–52. [online] <https://nepis.epa.gov> (04.21)
- Wang, X., & Zhang, L. (2018). Kinetic study of hydroxyl radical formation in a continuous hydroxyl generation system. *RSC Advances*, 8(71), 40632–40638. <https://doi.org/10.1039/C8RA08511K>
- Wei, C., Zhang, F., Hu, Y., Feng, C., & Wu, H. (2017). Ozonation in water treatment:

- The generation, basic properties of ozone and its practical application. *Reviews in Chemical Engineering*, 33(1), 49–89. <https://doi.org/10.1515/revce-2016-0008>
- Wen, D., Wu, Z., Tang, Y., Li, M., & Qiang, Z. (2018). Accelerated degradation of sulfamethazine in water by VUV/UV photo-Fenton process: impact of sulfamethazine concentration on reaction mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 344, 1181–1187. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.032>
- Xie, Z., Lu, G., Yan, Z., Liu, J., Wang, P., & Wang, Y. (2017). Bioaccumulation and trophic transfer of pharmaceuticals in food webs from a large freshwater lake. *Environmental Pollution*, 222, 356–366. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.12.026>
- Yang, X., Li, X., Si, D., Yang, Z., He, Z., Zhang, N., Zhang, Z., & Shi, Z. (2017). Effects of dexamethasone-contaminated water on mouse growth and intestinal microflora composition. *International Journal of Clinical and Experimental Medicine*, 10(2), 2165–2172.