



Alice Liivik

PURTSE JÕE VÕIMALIKUD PUHASTAMISE MEETODID

LÕPUTÖÖ

Tehnoloogia ja ringmajanduse instituut
Keskkonnatehnoloogia ja –juhtimine õppekava
Juhendaja: Deniss Klauson

Tallinn 2023

Mina Alice Liivik, tõendan, et lõputöö on minu kirjutatud. Töö koostamisel kasutatud teiste autorite, sh juhendaja teostele on viidatud õiguspäraselt.

Kõik isiklikud ja varalised autoriõigused käesoleva lõputöö osas kuuluvad autori/te/le ainuisikuliselt ning need on kaitstud autoriõiguse seadusega.

Juhendaja Deniss Klauson */allkirjastatud digitaalselt/*

Lõputöö on kaitsmisele lubatud tehnoloogia ja ringmajanduse instituudi direktori korraldusega.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Alice Liivik

sünnikuupäev: 30.10.2000

annan Tallinna Tehnikakõrgkoolile (edaspidi kõrgkool) tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

Purtse jõe võimalikud puhastamise meetodid

1. reprodutseerimiseks paberkandjal kõrgkooli raamatukogus avaldamise ja säilitamise eesmärgil;
2. elektroonseks avaldamiseks kõrgkooli repositooriumi kaudu;
3. kui lõputöö avaldamisele on instituudi direktori korraldusega kehtestatud tähtajaline piirang, lõputöö avaldada pärast piirangu lõppemist.

Olen teadlik, et nimetatud õigused jäävad alles ka autorile ja kinnitan, et:

1. lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid ega muid õigusi;
2. PDF-failina esitatud töö vastab täielikult kirjalikult esitatud tööle.

Tallinnas,

/allkirjastatud digitaalselt/

SISUKORD

SISSEJUHATUS.....	5
1 PURTSE JÕGI	6
1.1 Jõe iseloomustus.....	6
1.2 Esialgsed plaanid.....	7
1.3 Fenoolsoo	8
1.4 Puhastamise lõpetamine	8
2 PÕLEVKIVI.....	10
2.1 Koostis.....	10
2.2 Kaevandamine Eestis	10
2.3 Põlevkivitööstus kui veekogude saastaja	11
3 FENOOLID	13
3.1 Fenoolide omadused.....	13
3.2 Fenoolide struktuur	14
3.3 Fenoolide sisalduse normid vees.....	15
4 UURINGUTE ANALÜÜS	16
4.1 2008. aasta veeanalüüsi andmed	16
4.2 Purtse reostusuuringute aruanne 2014-2015	17
4.2.1 Jõgede enesepuhastusvõime	18
5 FENOOLSE REOSTUSE VASTU RAKENDATAVAD VEEPUHASTUSMEETODID	20
5.1 Veepuhastusmeetodite ja -meetodite klassifikatsioon.....	20
5.2 Keemilised meetodid.....	20
5.2.1 Keemiline oksüdeerimine.....	20
5.2.2 Elektrokeemiline oksüdatsioon	22
5.2.3 Fotokatalüüs	22
5.3 Füüsikalised-keemilised meetodid.....	23
5.3.1 Adsorptsioon	23
5.3.2 Ekstraheerimine.....	24
5.4 Bioloogiline puhastus	24

5.5	Soovitatav puhastusmeetod	25
5.5.1	Valitud meetod	25
5.5.2	Puhastusseadmete asukoht	26
KOKKUVÕTE.....		28
SUMMARY		29
VIIDATUD ALLIKAD.....		29

SISSEJUHATUS

Tänapäeval on veemajandus üks huvitavamaid ja perspektiivsemaid keskkonnaga seotud valdkondadest. Eestis on piisavalt veekogusid, mis vajavad puhastamist või täiendavaid meetmeid parandamiseks. Suur osa elanikkonnast elab linnades ja nende ümbruses, mis viib veeressursside suurenenud saastumiseni.

Peamised saastajad on tööstus ja põllumajandus. Tööstusettevõtted juhtivad veekogudesse, sh jõgedesse, erinevaid jäätmeid ja keemilisi ühendeid, mis võivad olla taimede ja loomade jaoks toksilised. Suurt ohtu kujutavad endast ka vanad, juba ladestatud jäätmed

Jõgede saastumine viib kalade ja teiste veekogude elusolendite surma, vee kvaliteedi languse ja keskkonnaseisundi halvenemiseni üldiselt. Eesti jõgede saastumise probleemi lahendamiseks viiakse läbi erinevaid meetmeid, nagu puhastusseadmete täiustamine, tööstusettevõtete kontrolli suurendamine.

Selles töös käsitletakse ühe veekogu, Purtse jõge, mis on juba läbinud teatud puhastusprotseduuri, kuid vajab täiendavaid meetmeid kala ja teiste elusorganismide elupaiga parandamiseks.

Purtse jõgi on üks olulisi veekogusid Kirde-Eestis, kus asub palju elu- ja tööstusobjekte. Paljude aastate jooksul on jõgi kannatanud erinevate tegurite, sealhulgas majapidamis- ja tööstusjäätmete reostuse all. See on viinud vee kvaliteedi halvenemiseni jões, mis on negatiivselt mõjutanud jõe ökosüsteemi ja inimeste tervist. Sellest tulenevalt alustati arutelu Purtse jõe puhastamise vajaduse üle.

See töö valiti uurimiseks, kuna teema on piisavalt oluline. Globaalse Purtse jõe puhastustööd lõpetati 2022. aasta detsembris ja praegu viiakse läbi täiendavaid puhastustöid.

Antud töö annab ülevaate, kus asub Purtse jõgi, milline jõgi see on ja miks tekkis probleem jääkidega põlevkivi töötlemisel. Lisaks käsitletakse 2008. aasta ning 2014-2015. aasta uuringuid ja analüüse selleks, et mõista saastumise põhjust, mis on fenoolid ja nende sisaldus jões aastatel 2008-2015.

Töö eesmärk on pakkuda välja Purtse jõe puhastamiseks lõplikku puhastuslahendust ja jätkata jõe normaalse seisundi säilitamist.

1 PURTSE JÕGI

1.1 Jõe iseloomustus

Purtse jõgi (Foto 1) piirleb Koolma ja Oandu jõgidega, ning suubub Soome lahte. Selle pikkus on 51 km, jõgikond 810 km² ja vooluhulk on keskmiselt 6,7 m³/s. Suurimad läänepoolsed lisajõed on Hirmuse ja Erra. Idapoolsed lisajõed on Ojamaa ja Kohtla jõgi. [1]



Foto 1. Purtse jõgi, sild

Nõukogude ajal oli Purtse jõgi Eestis kõige reostanud jõgi, peamisteks saasteaineteks olid naftasüsivesinikud ja fenoolid. [1]

Purtse jõgi (Foto 2) oli varem Eestis üks tähtsamaid lõhe kudejõgesid. Kui 1930-ndatel Kiviõli linnas hakati tootma põlevkiviõli, tekkinud reovett suunati Purtse jõkke. Sellel põhjusel said siinsed kalavarud kannatada. Jõe reostamine oli Nõukogude ajal Kohtla-Järve ja Kiviõli õlitööstuste toodete ja jäätmetega. See oli põlevkivitööstuse reovesi, mis kujutab endast intensiivse värvuse ja ebameeldiva lõhnaga vedeliku, millel on suur keemiline hapnikutarvidus ja lisaks fenoolidele sisaldub see ka õlisid, ammoniaaki, bensopüreeni, reortsiini ja teisi saasteained.



Foto 2. Purtse jõgi

Purtse jõgi oli saastunud põlevkivitööstuse reoveega, mille eripäraks on intensiivne värvus ja ebameeldiv lõhn. Jõgi sisaldas suurel hulgal keemilist hapnikutarvet nõudvaid aineid, nagu

fenoolid, õlid, ammoniaak, bensopüreen, reortsiin ja muud saasteained. Kõrge reostuse tõttu Purtse jõgi ei olnud enam lõhejõeks, kuigi praegu on juba lõhe- ja meriforellipüügist. Jões elab ka viker- ja jõeforelle, kuigi nende arvukus on hetkel väike. Jõe nimi "Oandu" on pärit kohalikust nimest ja annab nime ordoviitsiumi Oandu lademele. [2]

1.2 Esialgsed plaanid

Keskkonnaministeeriumi 2008. aastal tellitud uuringust selgus, et võrreldes 30 aasta taguse olukorraga on kiirevoolulistel jõelõikudel reostusjääkide hulk tunduvalt vähenenud. Murekohaks oli Püssi ja Kiviõli ümbruses olevad jõelõigud, kus reostus on säilinud põhjamudas. [3]

Keskkonnaminister ütles 2014. aastal Purtse jõe festivalil „PurFest“, et reostunud Virumaa jõgi tuleks puhtaks saada Eesti 100. sünnipäevaks. Sel aastal oli võetud detailsed pinnaseproovid, et 2015. aasta lõpuks saab valmis puhastamiseks kõige sobivamate alternatiivide tasuvuse ja keskkonnamõjude hindamisega. Keskkonnaministeeriumi arvamusel puhastamise tööd võiks juba alata 2016. aastal. [3]

Pikka aega on Purtse jõe puhastamine olnud rahapuuduse taga. Oli otsustanud sel ajal Euroopa Liidu maksumaksjate abiga investeerida kuni 15 miljonit eurot, et jääkreostus likvideerida. [3]

Olid tehtud mitmeid uuringuid, et välja selgitada reostuse täpne asukoht, ulatus ja maht ning kõige paremad alternatiivid selle likvideerimiseks. Samuti oli vaja hinnata puhastustööde mõju keskkonnale, et põhjamudas olev saaste mööda jõge edasi ei leviks. Saastatud ala ulatus hõlmab paljusid erakinnistuid, see pärast oli otsustatud, et puhastamine oleks valmis 2018. aastaks. [3]

Keskkonnaministeerium koos ekspertide ja puhastustööde teostajatega kohalikule kogukonnale suvel 2018 aasta andis ülevaate, kuidas hakkab toimuma põlevkivitööstuse jääkreostuse puhastamine Ida-Virumaal Purtse jões. See on suurim jääkreostuse likvideerimise projekt Eestis, mille jooksul tuleb eemaldada tuhande tonnid reostunud pinnast. [4]

Purtse jõe valgala pinnas on reostunud Kohtla-Järvel ja Kiviõlis tegutsenud põlevkivitehaste reostuse tõttu, eeskätt 1930.-1980. aastatel. Purtse jõgi oli üks reostunumaid vooluveekogusid Eestis. Jõe valgala puhastamise eesmärk on muuta piirkond nii inimesele kui ka loodusele ohutuks. Purtse jõe puhastatava osa pikkus on 1,4 km ja see oli planeeritud puhastada lõikude kaupa. Jõe puhastamiseks eemaldatakse Püssi ja Lohkuse paisu vahelises osas ligikaudu 7200 m³ reostunud muda ja pinnast. [4]

Purtse jõe valgala ja fenoolisoo puhastamise projekti esimese etapi väärtuseks hinnati 21 miljonit eurot. Projekti rahastatakse 85% ulatuses Euroopa Ühtekuuluvusfondist ning 15% ulatuses SA Keskkonnainvesteeringute Keskuse keskkonnaprogrammist ja riigieelarvest. [4]

1.3 Fenoolsoo

Kui hakkas toimuma Purtse jõe puhastamise projekti elluviimine, selgus, et jõe korrashoidu raskendab ülesvoolu asuv fenoolidega saastunud ala, mis külgneb Kohtla-Järve karjääri poolkoksiilaga, pindalaga umbes 8 ha - nn fenoolsoo. See tekkis aastatel 2006-2007, mil suleti territooriumi läbivad ja vett ärajuhtivad kraavid ning enne seda langes kraavide kaudu fenooliga saastunud vesi otse Purtse jõkke. Fenoolsoo on ala, kuhu on juba aastaid voolanud vesi poolkoksi jäätmeväljadelt. Põhjus seisneb selles, et jäätmeväljade ümber puudus nõuetele vastav kanalisatsioonisüsteem, mis koguks poolkoksist tulevat nõrgvett. Kui poolkoksi karjääri oli sulgenud, hakkasid ohtlikke aineid sisaldavad nõrgveedveed kogunema kanalisatsioonisüsteemi. Sajuste perioodide ajal olemasolev kanalisatsioonisüsteem ei saanud veehulkadega hakkama, seetõttu jõudsid liigsed nõrgveed linna territooriumilt fenoolsohu. Auditi käigus kildjäätmete käitlemise kohta märgiti, et tol hetkel polnud täpset ettekujutust sellest, kui palju ohtlikke aineid jõudis fenoolsoost keskkonda, sealhulgas Kohtla ja Purtse jõgedesse. Ala hüdrogeoloogilise ehituse ja lõpetamata kanalisatsiooniprojekti tõttu kogunes Kohtla-Järvel vesi sellel alal. [5]

1.4 Puhastamise lõpetamine

Suur projekt Purtse jõe valgalast järelejäänud reostuse kõrvaldamiseks, mis algas neli aastat tagasi, on lõppenud. Keskkonnaminister Madis Kallas kinnitas, et Purtse projekt on saavutus ja saadud kogemus on ainulaadne. Tööde teostamisel tuli kasutada uusi ja nutikaid meetodeid, et reostus ei leviks päritolukohtadest. [6]

Purtse jõe saastunud pinnas, mis pärast kaevamist (Pilt 1) toodi eeltöötuse alale Püssi alajaamasse tahkumiseks, on nüüd toimetatud Viru Keemia Grupi prügilasse täiendavaks puhastamiseks. Viimased tööd hõlmasid ka fenooli settimisbasseini ja surveveetorustiku kasutuselevõttu, mille abil pumbatakse saastunud vesi fenoolse poolkoksi prügilast kanalisatsioonitorusse ja sealt



Pilt 1. Purtse jõe puhastamine [36]

puhastusseadmetesse. Fenoolidega saastunud alale ehitati pumpamisjaam, mis oli Purtse jõe valgalaprojekti oluline osa. [6]

Keskkonnaministeerium jagas regulaarselt teavet reostuse kõrvaldamise tööde käigust ja püüdis inimestele teha veidi rohkem kui esialgu kavandatud. Järk-järgult hakkas taastuma ka rannikuloomastik, erinevate kalaliikide populatsioon kasvab. Uutesse jõevoogudesse on ehitatud kunstlikke tõkkeid, mis on loonud soodsad elupaigad ja tingimused kalade kudemiseks. Suve lõpus 2022. aastal ehitati täiendavad 45 kudemisalust Vahtsi pea kraavi ja Kohtla jõe lõikudel. [6]

Terve projekti käigus puhastati 12,6 km vanast vooluvoodist ja ehitati 7,5 km uut vooluvoodit. Jõgedest eemaldati umbes 9000 reostunud pinnase veokiga. Tööde teostamiseks ehitati 13,5 km vajalikke juurdepääsuteid. [6] Saastunud pinnase valimiseks jõe põhjast tuli lõigete kaupa välja kaevata ajutised ümbersõidu kraavid jõe läheduses, mille kaudu veevool suunati jõest välja maa-alustesse töödesse. Kui jõe lõik oli puhastatud ja korras, suunati vesi tagasi sinna ja kraavid kaeti järk-järgult. [7]

Projekti projekteerimis- ja ehitustöid teostas ettevõtte Pinnasepuhatus OÜ, projekti konsultantideks olid Kobras AS ja Maves AS ning tööde autorijärelevalvet teostasid PP Ehitusjärelevalve OÜ, Sweco EST OÜ ja Keskkonnaprojekt OÜ. Viru Keemia Grupi prügila tahkunud pinnase toimetas kohale Terasteenus OÜ. Töö tellis Keskkonnaministeerium. Purtse jõe valgalaprojekti ja fenoolsoode puhastamise projekt maksis 21 miljonit eurot. Projekti rahastati 85 protsendi ulatuses Euroopa Ühtekuuluvusfondist ja 15 protsendi ulatuses Lõuna-Aafrika Vabariigi Keskkonnainvesteeringute Keskuse ökoloogilisest programmist ja riigieelarvest. [6]

2 PÕLEVKIVI

2.1 Koostis

Põlevkivi koosneb mittetäielikult lagunenenud orgaanilisest ainest (10-70%) ja mittepõlevast mineraalsest osast. Põlevkivi orgaanilise ehk põleva osa moodustavad süsinik ja vesinik, samuti hapnik ja lämmastik ning vähemal määral fosfor ja kloor. Põlevkivi põletamisel jääb järele ligi 55 % selle esialgsest massist, tuhana. [8]

2.2 Kaevandamine Eestis

Põlevkivi ehk kukersiit on Eesti tähtsaim maavara, mis on olnud põhiline elektrienergia allikas alates 1924. aastast ja ühtlasi ka keskkonnaprobleemide tekitaja. [9]

Põlevkivi kuulub settekivimite hulka, mis sisaldavad orgaanilist ainet. Need settekivimid on laiemalt tuntud kui õlikillud.

Eesti maapõues leidub vähemalt kahte tüüpi settekivimeid, mida nimetatakse kukersiitpõlevkiviks ja diktüoneemaargilliidiks. Mõlemad settekivimid tekkisid Ordoviitsiumi ajastul meresetetest, kus diktüoneemaargilliit ladestus enne kukersiiti. [10]

Põlevkivitööstus on Ida-Virumaa sotsiaalmajanduslikku ja looduskeskkonda oluliselt mõjutanud juba ligi sajandi. Seoses põlevkivi kaevandamise (Foto 3) ja töötlemisega ning põlevkivienergeetikaga seotud tegevustega on Ida-Virumaal muutunud maastikud, pinnased, taimestik ja veerežiim. Õhu, pinnase, pinna- ja põhjavee saastumine on avaldanud märkimisväärset mõju metsade, märgalade ja veeökosüsteemidele. [9]

Eestis kasutatakse põlevkivi elektri ja õli tootmiseks. Eestis kaevandatava põlevkivi kütuseväärtus on 5–20 MJ/kg. Eesti on Euroopa Liidus energiasõltumatuim riik, seda suuresti tänu põlevkivist saadavale energiale. [11] Põlevkiviettevõtted tootsid 2021. aastal ligikaudu 7,2 TWh elektrit, mis moodustab umbes



Foto 3. Ida-Virumaa põlevkivimägi

56% kogu Eestis toodetud elektrist. Põlevkivitööstuse jääkproduktid on endiselt aheraine, poolkoks ja tuhk. Põlevkiviettevõtted on Eesti Energia AS, Viru Keemia Grupp AS, Kiviõli Keemiatööstuse OÜ (Alexela Group AS) ja Kunda Nordic Tsement AS. [12]

Põlevkivi kaevandamine toimub normide järgi ja igal ettevõttel on oma lubatud aastamäär (Tabel 1).

Tabel 1. Põlevkivi kaevandamine 2013–2020 [13]

Ettevõtte	Lubatud aastamäär, tuh t	Tegelikud kaevemahud (tuh t), aastamäära kasutus (%)				
		2013	2016	2018	2019	2020
Eesti Energia AS	15 010	11 830 (79%)	9 732 (65%)	11 296 (75%)	7 458 (50%)	5 006 (33%)
Viru Keemia Grupp AS	2 772	2 344 (85%)	1 791 (65%)	3 487 (126%)	3 520 (127%)	3 293 (119%)
Kiviõli Keemiatööstus	1 980	755 (38%)	1 581 (80%)	1 088 (55%)	1 084 (55%)	897 (45%)
AS Kunda Nordic Tsement	238	98 (41%)	0 (0%)	74 (31%)	65 (27%)	0 (0%)
KOKKU	20 000	15 027 (75%)	13 104 (66%)	15 945 (80%)	12 127 (60%)	9 196 (46%)

2.3 Põlevkivitööstus kui veekogude saastaja

Tänapäeva Kirde-Eesti keskkonnaseisundit mõjutavad paljud põlevkivitööstusest tingitud tegurid. Põlevkivi töötlemisega kaasneb protsessi- ja heitvete teke, mis sisaldavad fenooli, vaiku ja mitmeid muid rasketilagundatavaid ja keskkonnale ohtlikke aineid. [14]

Põlevkivi kaevandamine ja töötlemine on üks suuremaid ohutegureid Eesti veekogudele. Põlevkivitööstus kasutab suuri koguseid vett ning reostab seda erinevate saasteainetega, nagu ntbenseen ja toluen, samuti raskemetallid, nagu kaadmium ja elavhõbe, ning mitmesuguseid happelisi ja aluselisi ühendeid, mida kasutatakse põlevkivi töötlemiseks ja ekstraheerimiseks. Lisaks võib põlevkivitööstus põhjustada atmosfäärireostust oma gaasiliste heitmete. Põlevkivi mehaanilisel töötlemisel ja termolüüsil

tekkivate gaasiliste saaduste koostises on vesinik, metaan, süsinikdioksiid, etaan, propaan ja butaan. [14]

Vesi on suures koguses kasutusel põlevkivi tootmisel, et jahutada protsessi ja eraldada põlevkivimassi erinevateks fraktsioonideks. Samuti kasutatakse vett tolmu ja muude jäätmete eemaldamiseks, mis tekivad põlevkivi tootmisel. Lisaks sellele kasutatakse vett auru loomiseks, mis on vajalik erinevate protsesside jaoks, mis on seotud põlevkivi tootmisega (destilleerimine, hüdrogeenimine, termilised protsessid). [15]



Pilt 2. Põlevkivi peal töötav elektriijaam. Eesti Energia [37]

Põlevkivitööstus (Pilt 2) tekitab veekogudele ka teisi kahjustusi. Põlevkivi kaevandamise käigus kaevatakse maapinnast välja suured mahtusid, mis võivad mõjutada veekogude voolu- ja toiterežiimi. Samuti võib kaevandamisjääkide ladestamine veekogude kallastele blokeerida veeteede loomulikku kulgu ning takistada kalade rändlust. [14]

Põlevkivitööstus tekitab veekogudele ka müra-, soojus- ja valgusreostust. Kaevandamiseks ja töötlemiseks kasutatavad seadmed põhjustavad müra, mis võib häirida veekogude elustikku. Tööstusrajatised ja valgustus aga võivad häirida veekogude ööpäevaringset rütmi ning segada taimede ja loomade elutegevust. [14]

Kokkuvõttes võib öelda, et põlevkivitööstus on üks olulisemaid veekogude kahjutegureid Eestis.

3 FENOOLID

Fenoolid on aromaatsete ühendite orgaaniline rühm, mille molekulides on hüdroksüülrühmad OH-seotud aromaatses tsükli süsinikuaatomitega. [16]

Fenoolid on keemilised ühendid, mis võivad olla toksilised elusorganismidele, sealhulgas inimestele. Fenoolid on kantserogeenid ja võivad põhjustada pahaloomuliste kasvajate ja teiste onkoloogiliste haiguste arengut. Põlevkivi kaevandamise ja kasutamise käigus võivad fenoolid moodustada põlevkivist ja sattuda keskkonda, põhjustades veekogude ja pinnase saastumist. [16]

3.1 Fenoolide omadused

Enamik ühaluselistest fenoolidest on normaaltingimustel värvitud kristallilised ained, mille sulamistemperatuur on 15-80°C ja millel on iseloomulik lõhn. Fenoolid on vees üsna hästi lahustuvad, samuti lahustuvad hästi polaarsetes orgaanilistes lahustites, on toksilised ja õhu käes lähevad roosakaks oksüdatsiooni tagajärjel. [17]

Fenoolid on tõenäoliselt põlevkivitööstuse poolt tekkivatest saasteainetest kõige toksilisemad ühendid. See tuleneb nende võimest põhjustada erinevaid haigusi ja häireid organismide talituses, sealhulgas inimeseorganismis. [16]

Need võivad põhjustada erinevaid haigusi, näiteks naha- ja limaskestade ärrituse: Fenoolid võivad põhjustada nahka, silmi ja hingamisteid ärritust. [16]

Toksilisus: suurtes kogustes või pikema aja jooksul võib fenoolide sissehingamine ja sattumine organismi põhjustada mürgituse, mille sümptomiteks võivad olla iiveldus, oksendamine, peavalu, pearinglus, südamerütmihäired, hingamisraskused jne. [16]

Töötajad, kes pidevalt kokku puutuvad fenoolidega, võivad kogeda terviseprobleeme, nagu nahaärritus, põletused, maksa- ja neerufunktsioonide häired. [16]

Sagedane fenoolidega kokkupuute võib suurendada vähiriski, eeskätt saab nimetada kusepõie-ja nahavähki, samuti leukeemiat. Siiski on vähirisk tavaliselt seotud pikaajalise ja suure annusega fenoolidega kokkupuute korral, mis pole enamikule inimestele tavalised. [16]

Seetõttu on kõigi põlevkivis sisalduvate komponentide hulgas just fenoolid kõige ohtlikumad ja vajavad erilist kontrolli keskkonna saastatuse hindamisel. [16]

3.2 Fenoolide struktuur

Fenoolid on orgaaniliste ühendite klass, milles üks vesiniku aatom benseeni molekulis on asendatud hüdroksüülrühmaga (-OH). Seega sisaldab fenoli molekul kuut süsiniku aatomit ja viit vesiniku aatomit ning üht hüdroksüülrühma (-OH) ühel benseeni süsiniku aatomil. Fenooli struktuurivalem näeb välja selline: C_6H_5OH . [17]

Fenoolid sisaldavad aromaatilist tuuma (benseeni tuum) ja sellega ühendatud hüdroksüülrühma, mis asendab vesinikuaatomit aromaatses tuumas. Fenoolide hulka kuuluvad lihtsaim ühend fenool e hüdroksübenseen (C_6H_5-OH). Põlevkivitööstuse heitmetes on samuti laialt levinud erinevad metüülfenoolid, nagu 2-metüülfenool, 3-metüülfenool ja 4-metüülfenool, mida ohkem tuntakse nende triviaalnimedega, mis on vastavalt orto-, meta- ja para-kresoolina. Need ühendid esinevad rohkesti kivisöetõrvas ja põlevkiviõlis. [17]

OH-rühmade arvu järgi eristatakse [17]:

- ühealuselised fenoolid (areenoolid): fenool (C_6H_5OH) ja selle alküülasendatud derivaadid;
- kahealuselised fenoolid (arendioolid, sageli kutsutakse resortsiinideks): pürokatehiin, resortsiin, hüdrokinoon (vastavalt 1,2-, 1,3- ja 1,4-dihüdroksübenseenid ja nende alküülasendatud derivaadid);
- kolmealuselised fenoolid (arentriolid): pürogallol, hüdroksühüdrokinoon, floroglutsiin (vastavalt 1,2,3-, 1,2,4- ja 1,3,5-trihüdroksübensoolid ja nende alküülasendatud derivaadid);
- mitmealuselised fenoolid.

Kahealuselised fenoolid on fenoolühendite rühm, mille lihtsaimad isomeerid on katehool, resortsiin ja hüdrokinoon. Need on kristalsed ja lahustuvad vees ning vähemtoksilised kui ühealuselised fenoolid, sest nende molekulides on kaks hüdroksüülrühma, mis viib vesiniksidemete moodustumiseni nende rühmade vahel. Need vesiniksidemed muudavad molekuli stabiilsemaks ja vähem reaktiivseks, vähendades seeläbi selle toksilisust. Lisaks on kahealuseliste fenoolide happesus madalam kui ühealuselistel fenoolidel, kuna kahe hüdroksüülrühma olemasolu vähendab ühegi nende rühmade protoni hulgamise tõenäosust. Neid kasutatakse ravimite, värvainete ja fotograafia valmistamisel.

Kolmealuseliste fenoolide hulka kuuluvad pürogallool ja floroglutsiin. Pürogallool on tuntud oma kerge oksüdeeritavuse poolest ning selle leeliselist lahust kasutatakse hapniku absorbeerimiseks gaasianalüsaatorites. [17]

3.3 Fenoolide sisalduse normid vees

Fenoolide sisalduse normid jões sõltub mitmest tegurist, nagu jõe asukoht, selle kasutamine erinevatel eesmärkidel (näiteks joogiveena), keskkonnaseisund ja teised. Siiski ei tohiks tavaliselt fenoolide lubatud kontsentratsioonid vees ületada ($0,1 \mu\text{g/l}$) pinnavee jaoks (Tabel 2. *Fenoolide kontsentratsioonid*). Need väärtused võivad erinevates riikides ja piirkondades erineda sõltuvalt kehtestatud normidest ja reeglitest. [18]

Tabel 2. Fenoolide kontsentratsioonid [18], [19]

			Piirnormid			
			Pinnavees, $\mu\text{g/l}$		Põhjavees, $\mu\text{g/l}$	
Fenoolid (iga järgnev ühend)	CAS nr	Sihtarv	Sihtarv	Piirarv	Sihtarv	Piirarv
o-kresool	95-48-7	0,1	-	1,0	0,5	50
m-kresool	108-39-4					
p-kresool	106-44-5					
2,3-dimetüülfenool	526-75-0					
2,4-dimetüülfenool	105-67-9					
2,5-dimetüülfenool	95-87-4					
2,6-dimetüülfenool	576-26-1					
3,4-dimetüülfenool	95-65-8					
3,5-dimetüülfenool	108-68-9					
pürokatehhool	120-80-9					

4 UURINGUTE ANALÜÜS

4.1 2008. aasta veeanalüüsi andmed

Aastal 2008 oli tehtud laiaulatuslik uuring [20], kus oli võetud 40 uuringupunkti, millest 33 proove oli võetud Purtse jõest.

	KKM määrus nr. 12 "Pinnases ja põhjavees ohtlike ainete sisalduse piirnormid"			Jõgi, kuupäev, punkt, kellaeg proov Nr	PURTSE 08.05.08 P1 11:00	PURTSE 08.05.08 P4 10:30	PURTSE 08.05.08 P8 09:30	PURTSE 08.05.08 P9 09:15	PURTSE 07.05.08 P11 18:20	PURTSE 07.05.08 P17 15:40	PURTSE 07.05.08 P22 13:30	PURTSE 07.05.08 P24 12:50	PURTSE 07.05.08 P30 10:30	PURTSE 07.05.08 P31 10:15	PURTSE 08.05.08 P33 16:20
	Siht- arv	Piirarv	Pinnas	Sete	ca. 3 kg	ca. 3 kg	ca. 3 kg	ca. 3 kg	ca. 3 kg	ca. 3 kg	ca. 3 kg	ca. 3 kg	ca. 3 kg	ca. 3 kg	ca. 3 kg
	elu- tsoon	tööstus- tsoon	Kogus	Kuivjääk %	39.1	44.3	30.7	56.6	42.7	40.8	44.5	39.7	31.7	40.5	39.1
Analüüsitud ühend															
1 aluselised fenoolid (sum)	1	10	100	mg/kg	n.n.	n.n.	0.94	0.53	n.n.	10.2	n.n.	0.28	n.n.	n.n.	n.n.
Lihtfenool	0.1	1	10	mg/kg	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	0.49	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
o-kresool	0.1	1	10	mg/kg	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	0.25	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
m-kresool	0.1	1	10	mg/kg	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	0.56	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
p-kresool	0.1	1	10	mg/kg	<0,10	<0,10	0.94	0.53	<0,10	6.9	<0,10	0.28	<0,10	<0,10	<0,10
2,6-dimetüülfenool	0.1	1	10	mg/kg	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	0.21	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
2,5-dimetüülfenool	0.1	1	10	mg/kg	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	0.49	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
2,4-dimetüülfenool	0.1	1	10	mg/kg	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	0.12	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
3,5-dimetüülfenool	0.1	1	10	mg/kg	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	0.59	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
2,3-dimetüülfenool	0.1	1	10	mg/kg	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	0.42	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
3,4-dimetüülfenool	0.1	1	10	mg/kg	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	0.12	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
PAH sum	5	20	200	mg/kg	1.18	152	63.3	31	60.7	883	6.85	18.7	6.51	16	13.2
Naftaleen	1	5	100	mg/kg	0.069	18	33	0.8	18	88	0.21	16	1.8	16	13
Atsenaftaleen				mg/kg	0.054	4.7	1.9	1.8	3.6	32	0.15	0.088	0.24	<0,050	<0,050
Atsenafteen	1	4	40	mg/kg	<0,050	4.7	0.57	0.23	0.38	22	0.21	0.25	0.24	<0,050	<0,050
Fluoreen				mg/kg	0.069	13	1.1	0.28	0.38	60	0.29	0.49	0.3	<0,050	<0,050
Fenantreen	1	5	50	mg/kg	0.14	41	2.7	1.1	3.4	230	0.58	0.56	0.62	<0,050	0.076
Antratseen	1	5	50	mg/kg	0.086	11	1.4	0.94	2.0	75	0.4	0.13	0.32	<0,050	<0,050
Fluoranteen				mg/kg	0.16	11	2.0	1.4	1.6	92	1.1	0.29	0.47	<0,050	0.062
Püreen	1	5	50	mg/kg	0.24	19	3.7	2.7	3.9	120	1.3	0.34	1.1	<0,050	0.07
Benz(a)antratseen				mg/kg	0.089	6.8	1.4	1.3	1.4	51	0.58	0.14	0.28	<0,050	<0,050
Krüseen	0,5	2	20	mg/kg	0.059	7.3	1.0	0.8	1.0	35	0.38	0.14	0.16	<0,050	<0,050
Benzo(b)fluoranteen				mg/kg	0.069	2.5	2.3	3.5	3.7	18	0.34	0.11	0.18	<0,050	<0,050
Benzo(k)fluoranteen				mg/kg	<0,050	1.1	0.89	1.1	1.3	7.9	0.15	<0,050	0.085	<0,050	<0,050
Benzo(a)püreen	0,1	1	10	mg/kg	0.085	4.4	3.6	5.1	6	23	0.36	0.074	0.29	<0,050	<0,050
Indeno(1,2,3-cd)püreen				mg/kg	0.055	3.1	3.4	4.4	5.8	13	0.4	0.061	0.18	<0,050	<0,050
Dibenz(ah)antratseen				mg/kg	<0,050	1.2	1.2	1.6	2.0	5.3	0.088	<0,050	0.06	<0,050	<0,050
Benzo(g,h,i)perüleen				mg/kg	<0,050	2.8	3.1	3.9	6.2	11	0.31	0.066	0.18	<0,050	<0,050
Naftasaadused (C10-C40)	100	500	5000	mg/kg	130	2200	1100	3020	730	9100	3640	2300	1100	130	320
Naftasaadused (C10-C22)				mg/kg	52	1100	490	1400	430	6500	2220	1200	740	59	98
Arsen	20	30	50	mg/kg	2.1	13	8.0	8.7	7.6	17	5.0	2.9	4.6	4.0	4.4
Plii	50	300	600	mg/kg	3.8	20	15	23	16	22	21	7.9	13	8.9	13
Kaadmium	1	5	20	mg/kg	0.2	<0,10	0.23	0.1	0.19	0.11	0.19	0.12	0.26	0.16	0.22
Kroom	100	300	800	mg/kg	2.9	48	17	10	38	161	18	8.5	15	14	14
Elavhõbe	0,5	2	10	mg/kg	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	0.12	0.19	0.58	0.12	0.2	<0,10	<0,10
Molübdeen	10	20	200	mg/kg	<1,0	1.9	8.9	2.7	<1,0	1.1	1.4	1.4	1.2	<1,0	<1,0

sisaldus sihtarvu ja elutsooni piirarvu
 sisaldus üle elutsooni piirarvu
 sisaldus üle tööstustsooni piirarvu

Pilt 3. 2008. aasta Purtse jõe analüüs [20]

Tabelis on loetletud erinevad potentsiaalselt ohtlikud keemilised ühendid, mis võivad mõjutada Purtse jõe seisundit. Tabelis on esitatud 11 analüüsitud proovi 33-st, mis võeti Purtse jõest.

Selles tabelis on näha, et enamikus jõe osades on naftasaaduste tase kõrgendatud, siia kuuluvad erinevad süsivesinike tüübid, nagu näiteks põlevkiviõli, põlevkiviõli ja koks. See näitab, et aastal 2008 oli jõgi raskes seisundis ning tulemused ületavad normi mitu korda.

Naftasaaduste suurenenud tase jões on ohtlik nii keskkonnale kui ka inimeste tervisele. Naftasaadused võivad sisaldada toksilisi kemikaale, mis võivad kahjustada taimestikku, loomi ja inimesi, kui need satuvad toidu või joogivette. Need kemikaalid hõlmavad erinevaid süsivesinikke, nagu benseen, toluen, ksüleen, etüülbenseen jne. Lisaks võivad naftasaadused saastada õhku ja pinnast, kui need imuvad jõest ümbritsevasse aladesse. Seetõttu on vaja võtta meetmeid jõe kaitsmiseks naftasaaduste saastumise eest ning rakendada meetmeid jõe puhastamiseks õnnetusjuhtumi või saastumise korral. [21]

Tabelis on ka naftaleeni sisalduse andmed. Naftaleen on toksiline aine, mis võib pikemaajalise või suurte kontsentratsioonide korral kahjustada inimeste tervist. See võib põhjustada silmade, naha ja hingamisteede ärritust, samuti pearinglust, iiveldust, peavalu ja muid sümptomeid. Lisaks võib naftaleen olla kantserogeenne aine, st pikemaajalise kokkupuute korral võib see põhjustada inimestel vähki. Seetõttu on vaja võtta meetmeid naftaleeni ja teiste toksiliste ainete keskkonda saastamise vältimiseks ning jälgida nende kontsentratsiooni keskkonnas ning võtta meetmeid saastunud piirkondade puhastamiseks. [22]

Fenantreen, antratseen, püreen ja krüseen on polütsüklilised aromaatsed süsivesinikud, mis võivad olla ohtlikud keskkonnale ja inimeste tervisele. Sattudes vette, võivad nad kahjustada taimestikku ja loomi ning saastada joogivett, oma suhteliselt väikese polaarsuse tõttu nad saavad ladestuda ka pinnasetetesse. Pikaajalisel kokkupuutel inimesega võib fenantreen põhjustada naha-, silmade- ja hingamisteede ärritust ning teisi haigusi. Lisaks võib fenantreen olla kantserogeenne aine ja põhjustada inimestel vähki pikaajalisel kokkupuutel. Seetõttu tuleb võtta meetmeid fenantreeni ja teiste toksiliste ainete keskkonnareostuse vältimiseks ning jälgida nende kontsentratsiooni keskkonnas ja võtta meetmeid saastunud piirkondade puhastamiseks. [23]

4.2 Purtse reostusuuringute aruanne 2014-2015

Veeanalüüsid viidi läbi, et määrata ühe- ja kahealuseliste fenoolide sisaldust erinevates jõgedes ja fenoolisoodes. Euroopa Liidu direktiiviga 39/2013 kooskõlla viimiseks on välja töötatud uus eelnõu, milles on pakutud ühealuseliste fenoolide üksikkomponentide piirväärtuseks 7 µg/l ning kahealuseliste

fenoolide summaarseks piirväärtuseks 10 µg/l. Purtse jõe vees oli ühealuseliste fenoolide summa kontsentratsioonid piirnorme allapoole. Kahealuseliste fenoolide sisaldus oli samas üle lubatud piirväärtuse, ulatudes 81 µg/l-ni. [24]

Eesti keskkonnauuringute keskus tegi 2014-2015. aastatel veeproovide analüüs, et määrata naftasaaduste ja polütsükliiliste aromaatsed süsivesinike (PAH) sisaldust jões. Naftasaaduste sisaldus ei ole ületanud. Purtse jões naftasaaduste sisaldust ei tuvastatud. PAHide piirväärtused on esitatud summana, kaasa arvatud naftaleen, antratseen, benso(a)püreen, fluoranteenid, indeno(1,2,3-cd)püreen ja benso(g,h,i)perüleen. Uues EQS-ide direktiivis (39/2013/EL) on mõnede PAHide piirväärtused karmistunud ja vastavad muudatused on kavas teha ka riiklikus seadusandluses. Benso(a)püreen on indikaator-aine ja selle piirväärtus on 0,1 µg/l, mis ei ole üheski punktis ületatud. PAHide sisaldus ei ületa piirväärtust (4 µg/l). [24]

Paljud aromaatilised ühendid on lenduvad, kuid sageli määratakse eeskätt kuut lenduvat aromaatsset ühendit: benseen, tolueen, etüülbenseen, m-ksüleen, p-ksüleen ja o-ksüleen. EQS (39/2013/EL) kehtestab benseenile piirväärtuseks 10 µg/l, KeM 49/2010 kehtestab piirväärtuseks benseenil 50 µg/l, ksüleenide summal 10 µg/l ja tolueenil 0,05 µg/l. Summaarselt vaadatuna on kõigi ainete sisaldused alla määramispiiri, ksüleenide ja benseeni piirväärtused madalad. [24]

4.2.1 Jõgede enesepuhastusvõime

Tulemused 2014-2015. aastatel näitavad, et jõgi seisund on natuke muutunud positiivsesse suunda. See võib tähendada, et mõned puhastamise töid, mida peeti jõelähedastes kohtades aidanud kaasa jõe paranemisele. [25]

Teine oluline asi looduses on võime iseennast puhastada ja jõed ei ole erandiks. Jõgi püüab alati vabaneda võõrkehade lisanditest, seega soodsate tingimuste korral omandab jõgi suuremal või vähemal määral oma algse puhtuse. Adsorptsiooni, aurustumise ja asjaolu, et jõgi liigub ja reostust kannab, väheneb reostuse kontsentratsioon. Oluline tingimus selleks on saasteainete lahjendamine suures koguses puhta jõeveega. Kui jõkke visatud jäätmete kogus on võrreldes jõevee kogusega väike, muutuvad need veemassi sees märkamatuks. Kui voolav vesi on saasteainete hulga suhtes ebapiisav, võivad jõed vastupidi muutuda mudaseks ja ebameeldivaks vooluveeks suurel ulatuses. [25]

Mõnel juhul võib jõgi tõepoolest iseenesest fenoolidest puhastuda, kuid see võib võtta kaua aega. Puhastamine toimub loodusliku protsessi, biolagundamise kaudu, mille käigus vees olevad mikroorganismid lagundavad saasteaineid. Kuid kui saastatus on liiga suur, võib see protsess olla liiga aeglane ja ebaefektiivne. Sellistel juhtudel on vaja täiendavat abi. [25]

5 FENOOLSE REOSTUSE VASTU RAKENDATAVAD VEEPUHASTUSMEETODID

5.1 Veepuhastusmeetodite ja -meetodite klassifikatsioon

Vee puhastamise erinevate meetodite mitmekesisus tuleneb mitmekesisest reostusest, mida need meetodid peavad eemaldama. Siiski võib neid kõiki jagada rühmadesse vastavalt nende toimimise põhimõttele. [26]

Meetodite klassifikatsioon, mis sobib fenoolide eemaldamiseks, näeb välja järgmine [26]:

- füüsikalised;
- keemilised;
- füüsikalis-keemilised;
- bioloogilised.

Igal meetodite rühmal on palju konkreetseid rakendusvõimalusi puhastusprotsessi ja selle seadmete kujunduse jaoks. Samuti tuleb arvestada, et vee puhastamine on tavaliselt kompleksne ülesanne, mis nõuab erinevate meetodite kombinatsiooni maksimaalse efektiivsuse saavutamiseks. Puhastusülesande keerukus tuleneb reostuse iseloomust - tavaliselt esineb soovimatuid komponente, mis vajavad erinevat lähenemist. Puhastusseadmed, mis põhinevad ühel meetodil, esinevad tavaliselt juhul, kui vesi on peamiselt reostunud ühe või mitme ainega, mille efektiivne eraldamine on võimalik ühe meetodi raames. Enamasti aga kasutatakse erinevate meetodite kombinatsioone, et tagada maksimaalne puhastsefekt minimaalsete kuludega. [26]

5.2 Keemilised meetodid

5.2.1 Keemiline oksüdeerimine

Selle rühma puhastusmeetodid põhinevad teatud ainete (reaktiivide) keemilisel vastasmõjul saasteainetega, mille tulemusena viimased kas lagunevad mitteohtlikeks komponentideks või lähevad teise olekusse (näiteks moodustavad lahustumatud ühendeid, mis sadenevad välja).

Keemilised oksüdeerijad lagundavad fenooli vees, kuni mineraliseerimiseni. Protsessidel on mõõdukad reagenti- ja energiakulud.

Oksüdeerimist kasutatakse ka vee puhastamiseks erinevatest saasteainetest. Oksüdatsioonireaktsioonide läbiviimisel muudetakse toksilised saasteained ideaalis vähemtoksilisteks või mittetoksilisteks vormideks, kuigi võimalik on ka toksilisemate vaheproduktide teke. Samuti saavutatakse tugevate oksüdeerivate ainete kasutamise tõttu mikroorganismide surm, mis toimub nende rakustruktuuride oksüdeerumise tõttu. Enamasti kasutatakse oksüdeerimiseks osooni (O_3), vesinikperoksiidi (H_2O_2), õhu hapniku (O_2), lühemalainelist UV-kiirgust koos ülalmainitud oksüdeerijatega, Fentoni reagentiga töötlemist ($Fe^{2+} + H_2O_2$), oluliselt harvemini kaaliumpermanganaati ($KMnO_4$). [26]

Oksüdeerimist ja redutseerimist kasutatakse ka vee puhastamiseks erinevatest saasteainetest, kuigi praktikas on nende kasutamise suhe tugevalt kallutatud oksüdeerijate poole. Kuigi neutraliseerimisreaktsioonil on ka paralleelsed oksüdatsiooni- ja redutseerimisprotsessid, eristub see meetod palju tugevamate oksüdeerivate ja redutseerivate ainete kasutamisega, kuna sihtsaasteained lihtsalt ei reageeri neutraliseerimispuhastusmeetodis kasutatud ainetega. Nende abil neutraliseeritakse mitmesugused mürgised ained, aga ka ained, mida on muul viisil raske veest eraldada. Oksüdatsioonireaktsioonide läbiviimisel muudetakse mürgised saasteained vähem toksilisteks või mittetoksilisteks vormideks. Samuti saavutatakse tugevate oksüdeerivate ainete kasutamise tõttu mikroorganismide surm, mis toimub nende rakustruktuuride oksüdeerumise tõttu. [26]

Ühenditega on väljakujunenud protsess ja seda kasutatakse laialdaselt veepuhastuses. Hetkel toimub oksüdatiivne veetöötlus peamiselt osooniga (osoonimine), kuna osoon lagundab tõhusalt erinevaid orgaanilisi saasteaineid, ja laguneb lõpuks mitteohtlikuks kaheaatomiliseks hapnikuks (O_2). Osoonimise negatiivseteks külgedeks saab nimetada selle tootmise kõrget energiakulu, samuti osooni toksilisust, mis nõuab puhastusasutustes rangete ohutusreeglite järgimist. [26]

Fenoolide osas on osoonil kõrge aktiivsus nende laias kontsentratsioonivahemikus (0 kuni 1000 mg/l). Näiteks välismaistel andmetel on fenoolide oksüdatsioon kuni 0,2 mg/l võimalik osooniannuse juures vähemalt 7,5 kg 1 kg eemaldatud fenoolide kohta. Kanadas asuvas Trafalgari puhastusjaamas, mille võimsus on $60 \text{ m}^3 / \text{h}$, on reoveepuhastusprotsessi järelpuhastamiseks ette nähtud osoonimine. Sekundaarsetest settimismahutitest liivafiltritesse suunatakse veevoolu osooni koguses 120 g 1 g fenooli

kohta. Kontakti kestus on keskmiselt 2 minutit. Fenooli algkontsentratsioon jaama sisenevas vees on 0,5 mg/l ja pärast osooniga töötlemist 0,015 mg/l. [27]

5.2.2 Elektrokeemiline oksüdatsioon

Elektrokeemiline oksüdatsioon on alternatiivne vee saasteainete, sh fenoolide destruktivne töötlus, mis ei vaja eraldi reaktiive, kuid vajab vastavaid seadmeid ja energiat. Elektrokeemilised oksüdatsioonimeetodid jagunevad otseseks ja kaudseks oksüdatsiooniks. Otsene või anoodne puhastus toimub saasteainete adsorptsiooni kaudu anoodi pinnal. Kasutatakse erinevaid anoodmaterjale, millest kõige paremini uuritud on Pt, PbO₂, PbO, IrO₂ ja BDD (booriga legeeritud teemantelektroodid). Töötluse efektiivsust mõjutavad sellised parameetrid nagu voolutihedus, pH, anoodi materjal ja kasutatavad elektrolüüdid. Kaudne oksüdatsioon kasutab vahepealseid oksüdatsiooni-taastusreagente, et liigutada elektrone elektroodi ja saasteaine vahel ning sellega vältida elektroodi saastumist. Kloorioonide olemasolu soodustab fenoolsete ühendite eemaldamist, moodustades Cl⁻ või ClO⁻ protsessi, mida nimetatakse aktiivse kloori elektrokeemiliseks oksüdatsiooniks. [25]

Üks näide fenoolide elektrokeemilisest oksüdatsioonist vees viidi läbi Hiinas Kollases jões. See jõgi on intensiivse tööstustegevuse ja ebapiisavate keskkonnakaitsemeetmete tõttu maailmas üks saastatumaid. Kollase jõe veekvaliteedi parandamise projekti raames paigaldati süsteem fenoolide elektrokeemiliseks oksüdeerimiseks vees. See süsteem koosnes anoodidest ja katoodidest, mis paiknesid veejoas. Kui vool läbib neid elektroode, toimub vees olevate fenoolide elektrokeemiline oksüdatsioon, mis võimaldab eemaldada veest saasteaineid. Selle süsteemi tulemusena on Kollase jõe vee kvaliteet oluliselt paranenud. Fenoolide kogus vees on viidud ohutu tasemeni, muutes vee sobivaks koduseks ja põllumajanduslikuks kasutamiseks. See näide näitab, et fenoolide elektrokeemiline oksüdeerimine vees võib olla tõhus meetod saastunud veevarude töötlemiseks. [28]

5.2.3 Fotokatalüüs

Fotokatalüüs on valguse abil toimivate keemiliste reaktsioonide (e fotokeemiliste reaktsioonide) kiiruse tõstmine katalüsaatorite (fotokatalüsaatorite) juuresolekul, mis neelavad valguskvante ja osalevad reaktsioonis oksüdeerijate (eeskätt hüdroksüülradikaalide) tootjatena. [29]

Fotokatalüüsi mõju - gaasiliste saasteainete mineraliseerumine katalüsaatori pinnale pehme ultraviolettkiirguse toimel - avastati juba eelmise sajandi 20ndatel aastatel. [29]

Praeguseks on välja töötatud väga erinevaid fotokatalüsaatoraineid, mis kiirendavad erinevaid sünteesi- ja lagunemisreaktsioone, mis toimivad valgusega kiiritamisel. [29]

Fotokatalüüsi rakendamine võimaldab oksüdeerida orgaanilisi ühendeid, sealhulgas fenooli, CO₂-ks ja H₂O-ks. Fotokatalüsaatoriks tihti kasutatakse titaandioksiidi (TiO₂) reagentina. [29]

5.3 Füüsikalis-keemilised meetodid

5.3.1 Adsorptsioon

Adsorptsioonimeetodid põhinevad saasteainete miktteseektiivsel või selektiivsel adsorptsioonil tahke aine (sorbendi) pinnal. Eelkõige kasutatakse adsorptsiooniprotsessi vee puhastamiseks, mis võib oma olemuselt olla füüsikaline ja keemiline. Erinevus seisneb adsorbeeritud saasteaine kinnitamise mehhanismis: kasutades molekulaarset vastastikmõju (füüsikaline adsorptsioon) või keemiliste sidemete moodustumist (keemiline adsorptsioon e kemisorptsioon). Selle rühma meetodid on võimelised saavutama kõrge efektiivsuse ja eemaldama veest isegi väikeses kontsentratsioonis saasteaineid suure vooluhulga juures, mistõttu on need eelistatavad järelpuhastusmeetoditena vee puhastamise ja veetötluse lõppfaasis. Adsorptsioonimeetoditega saab eemaldada erinevaid herbitsiide ja pestitsiide, fenooli, pindaktiivseid aineid jne. [26]

Adsorbentidena kasutatakse selliseid aineid nagu aktiivsöed, silikageelid, alumogeelid ja tseoliidid. Nende struktuur on poorne, mis suurendab märkimisväärselt adsorbendi pindala selle mahuühiku kohta, tänu millele saavutatakse protsessi suurem efektiivsus. Adsorptsioonipuhastusprotsessi võib läbi viia puhastatud vee ja adsorbendi segamise või vee filtreerimise teel läbi adsorbendikihi. Olenevalt sorbendimaterjalist ja eemaldatavast saasteainest võib protsess olla regenereeriv (adsorbenti taaskasutatakse pärast regenereerimist) või mitte, mil adsorbent tuleb regenereerimise võimatuse tõttu utiliseerida. [26]

Adsorptsiooni tehnoloogiad fenoolide eemaldamiseks veest on tõhusad jälgkontsentratsioonidest protsentuaalsete kontsentratsioonideni, sõltuvalt vajaliku sekundaarse materjali kasutamise ja töötlemise maksumusest (sealhulgas energia), samuti adsorbendi kulust. Aktiveeritud süsi on kõige levinum ja kõrgeima efektiivsusega adsorbent. See on kallis, kuid on tõestatud, et see on efektiivne orgaaniliste ühendite jälgede eemaldamiseks. Seetõttu arendatakse välja uusi võimalusi, sealhulgas aktiveeritud söe

keemiline modifitseerimine, erinevad süsinikallikad toorainetena, erinevad aktiveerimismeetodid ja ka aktiivsöe asendamist odavamate biosorbentidega, nagu nt lignotselluloos ja kitin / kitoosan, mis on paljulubavad alternatiivid fenoolsete ühendite eemaldamiseks. [30]

Uuringu näitel on toodud kase- ja haavapuidu (teraline) ja hüdrolüütilise ligniini (pulbrina) ja siberi lehise koore (pulbrina) segaraiejäätmetest saadud süsinikudсорbendid. Süsinikadsorbentide vesilahustest fenooli adsorptsiooni kineetiliste uuringute tulemused näitasid, et suurim fenooli adsorptsiooni kiirus, 2,49–2,80 mg/(g × min), täheldati pulbriliste süsinikadsorbentide kokkupuuteajal kuni 5 minutit. [31]

5.3.2 Ekstraheerimine

Tavaline lahustiga ekstraheerimine on standardne mittepurustav protsess fenoolsete ühendite töötlemiseks, mis sobib paljude fenoolikontsentratsioonide jaoks. See on teatud juhtudel tasuv. On uuritud kumeeni ($C_6H_5CH(CH_3)_2$) kasutamise efektiivsust fenoolekstraktandina reovees. Katse viidi läbi fenooli vesilahusega kontsentratsiooniga 100 mg/l ja uuriti kolme parameetrit (temperatuur, pH ja ekstraheerimisaeg). Ühest küljest ei avaldanud ekstraheerimisaeg fenooli eemaldamisele erilist mõju, samas kui temperatuurimuutus mõjutas fenooli eemaldamise astet, näiteks võib fenooli eemaldamine suurened 5% temperatuuri tõusuga 30 °C võrra. Kumeeni ekstraheerimisprotsess sõltus pH-st, kuna fenool ioniseerub kõrge pH juures. Meetod on end hästi näidanud fenoolide laias kontsentratsioonivahemikus (50–2200 mg/l). [26]

Eestis on kasutatud fenoolide eemaldamiseks ekstraheerimis meetodid. Põlevkivi kaevandamisel ja õlisettimisprotsessidel tekkiv fenoolvesi suunatakse ekstraheerimiskolonnidesse, kus vesilahusest ekstraheeritakse fenoole butüülatsetaadiga. Ekstraheeritud fenoolid eraldatakse üksikuteks fraktsioonideks ja lahustite segudeks sobivates destilleerimiskolonnides vaakumis. Vedelaid fenoolseid fraktsioone hoitakse mahutites lämmastiku all, et vältida nende oksüdeerumist. Heitmed suunatakse puhastamisele kolonni, kus fenoolveega niisutamise teel eraldatakse emissioonidest butüülatsetaati ja fenoolid, puhastamise efektiivsus kolonnis on 80-90%. Fenooli laadimisüksuse ja vaakumpumba heitgaasid suunatakse välisõhku läbi aktiivsöefiltri (püüab fenoole ja butüülatsetaati). [32]

5.4 Bioloogiline puhastus

Bioloogiline puhastus on kõige sagedamini kasutatav meetod fenoolide eemaldamiseks reoveest. Töötlus on odav ning see lagundab fenoole vähemtoksilisteks vaheproduktideks, ja lõpus – mineraliseerib

anorgaanilisteks lõpp-produktideks. Fenoolide eemaldatakse nendega eelnevalt aklimatiseeritud aktiivmuda abil. [25]

Olulisemad tehnoloogiad, mida kasutatakse fenoolide eemaldamiseks reoveest, on bioreaktorid. [26]

Näiteks saab fenooli lagundada perioodilise toimega bioreaktoris, kasutades aklimatiseeritud aktiivmuda. Fenooli kontsentratsioonidel 400 kuni 1500 mg/l sai 6 tunni jooksul lagundada kuni 90% esialgsest fenoolist, protsess toimus paremini neutraalses keskkonnas. [30]

5.5 Soovitav puhastusmeetod

5.5.1 Valitud meetod

Jõe puhastamine fenoolidest, kus on juba kalu, on keeruline ülesanne, sest puhastusmeetodeid tuleb valida nii, et need oleksid efektiivsed fenoolide eemaldamiseks, kuid ei kahjustaks kalu ega jõe ökosüsteemi. Siiski võib eristada üht meetodit, mis sobib olukorras, milles jõgi Purtse praegu on – fotokatalüütilise osküdatsiooni kasutamine.

Meetodi eeldusteks võib tuua kõrget puhastusefektiivsust (fotokatalüüs suudab jõgedest eemaldada kuni 90% fenoolidest), ohutust jõe taimedele ja kaladele, selles kasutatakse mittetoksilisi ja stabiilseid katalüsaatoreid ja päikesekiirgust (eeskätt ultravioletti), et lagundada fenool ohutumateks ühenditeks.

Selleks, et tõhusalt puhastada Purtse jõe, tuleb jõevee vool suunata läbi mitme edasi-tagasi pöördega kanalit, mille seinad ja põhi on kaetud fotokatalüsaatoriga. See peab olema piisavalt madala veega, et päikesekiirgus ulatuks selle põhja, kuid mitte liiga madal, et ei takistaks jõe kala ja teiste elanike jaoks veeteed. Selline lähenemine võimaldab vees viibimise aega kanalis oluliselt pikendada ja kanali seintel ja põhjas olevatel fotokatalüsaatoritel on rohkem aega reostuse lagundamiseks. Kanalis oleks ette nähtud mitu suletud piirkonda UV-lampidega, et vee puhastamine saaks toimida ka öösel.

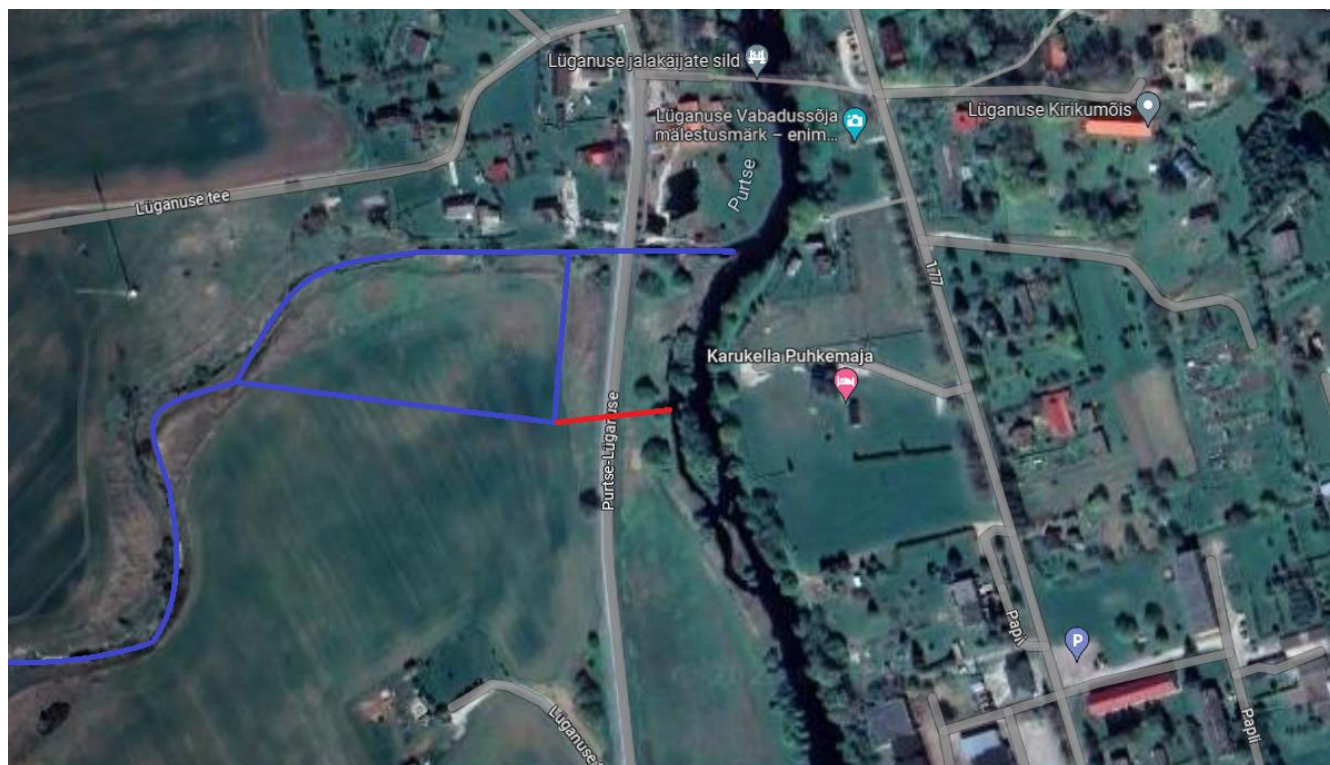
UV-lampide ja muude süsteemide toitmiseks on vajalikud energiaallikad. Sellisteks allikateks võib kasutada nt tuulikuid või päikesepaneele, mis paigaldatakse jõe kaldale. Samuti võib kasutada akusid energia salvestamiseks ja veepuhastussüsteemi katkematu töö tagamiseks öösel.

Kogu vesi suunatakse ühte kanalisse, mis on ehitatud nii, et vool liigub nagu küljelt küljele - see tagab vee pikema viibimise selles. Mida kauem see seal on, seda parem on mõju. Kanal peab olema madal, 0,5 m, et päikesevalgus jõuaks põhja, kuid mitte liiga madal, et jõe kalad ja elanikud saaksid vabalt liikuda.

Fotokatalüütiline puhastusseade tuleks paigutada kohta, kus see on kõige tõhusam vee töötlemisel ja selle puhastamisel saasteainetest. See võib olla koht, kus vees on suurim saasteainete kontsentratsioon. Samuti on oluline arvestada paigalduskoha liigipääsetavusega puhastusseadme ohutu kasutamisega. Purtse jõgi (Pilt 4) on pikk jõgi, mille pikkus on umbes 51 m ja seetõttu tekib küsimus, et kus peab fotokatalüütiliste puhastusseade asuma. Samuti tuleb kindlasti arvestada, et see peab olema koht, kuhu on võimalik rajada puhastusseade arvestades nii seadustega kehtestatud piiranguid, kui ka vajaliku pindala poolest.

Erra jõgi, eriti Uhaku karstiala, oli väga saastunud. Kuna Erra jões kogu aasta on vähe vett, eriti suvel, põlevkivi jäägid jäänud jõe põhja ja kui jões on vett rohkem, sügisel või kevadel, hakkab siis reostus levima Purtse jõkke. Selle põhjal võib järeldada, et suur osa reostusest on selles piirkonnal, kus Purtse ja Erra jõed kohtuvad (Pilt 5) ja seetõttu on mõistlik paigaldada puhastusseade enne seda, kui Erra jõgi

jõuab Purtse jõkke. Sellisel juhul saabtegeleda kontsetreerituma reostusega, mille korral on selle lagundamine alati tõhusam ja täielikum. Selleks, et vältida fotokatalüsaatori katmist kokkukuivanud muda kihiga aegadel, millel Erra jões ei toimu veevoolu, saab lüüside ja toru või kanali abil suunata puhastusseadmesse osa Purtse jõe voolust kuival ajal. [33]



- Puhastusseadme võimalik asukoht
- Kanal uuhastusseadme täitmiseks kuival ajal, kui Erra jõgi ei voola

Pilt 5. Fotokatalüütilise puhastusseadme paigalduskoht [38]

KOKKUVÕTE

Purtse jõgi asub Eesti kirdeosas ja voolab läbi Ida-Virumaa ja Lääne-Virumaa. Selle pikkus on umbes 135 km. Jõgi on oluline piirkonna ökosüsteemile. Purtse jõgi on oluline Eesti loodusvara, mis vajab kaitset ja haldamist, et tagada selle pikaajaline jätkusuutlikkus ja säilitada selle ökoloogiline väärtus. Reostuse põhjuseks on fenoolsoo ja jõgi Erra, kuhu põlevkivitööstuse jäätmed jõudsid jõkke ning püsisid seal aastaid, edasi liikudes juba otse Purtse jõkke.

Purtse jõgi oli Eestis üks saastatumaid jõgesid. 2014. aastal otsustati, et jõgi vajab puhastamist. Puhastustööde algus oli kavandatud 2018. aastasse. Analüüsist oli selgus, et jõgi oli reostunud naftasaaduste, polütsükliliste aromaatsed süsivesiniku ja fenoolidega.

2018. aastal alustatud suurprojekt on lõppenud. Purtse jõe reostunud pinnas transporditi täiendavaks puhastamiseks prügilasse, reostunud vee pumpamiseks rajati veekaevur ja surveveetorustik. Järk-järgult hakkas kalade populatsioon taastuma ja suurenema. Kogu projekti jooksul puhastati vanast kanalist 12,6 km ja ehitati 7,5 km uut kanalit.

Kõigidest analüüsitud fenoolide reoveest eemaldamise meetoditest on sobivaim fotokatalüütilise osküdatsiooni kasutamine. Eeliste hulgas võib välja tuua selle mittetoksilisuse, ohutust jões elavatele elusorganismidele, tõhususe ja keskkonnasõbralikkuse. Selle töö põhimõte on lagundada fenool ohutumateks ühenditeks (kuni mineraliseerumiseni välja), kasutades puhastusseadme kanalile ühekordselt pealekantud titaandioksiidi (TiO_2) ja päikesevalgust.

Jõe vee suunatakse läbi fotokatalüsaatoritega kaetud kanalite, kus on UV-lambid öösel, pikendab vee viibimisaega ja võimaldab rohkem aega fenoolide lagundamiseks. Energiaallikateks võivad olla tuule- ja päikesepaneelid, akud energia salvestamiseks ja süsteemi katkematuks tööks. Kanal peab olema piisavalt madal, et päikesevalgus ulatuks põhja, kuid mitte liiga madal, et takistada jõe kalade ja elanike liikumist.

Puhastusseade tuleks paigutada saasteainete kõrgeima kontsentratsiooniga kohta, arvestades samas lihtsat juurdepääsetavust ja ohutust. Fotokatalüütiline seade Purtse jõe puhastamiseks tuleks asetada sellisesse kohta, kus see on kõige tõhusam, arvestades ka seadusega kehtestatud piiranguid ja vajalikku pindala.

SUMMARY

The purpose of the thesis "Possible Cleaning Methods for the Purtse River" was to explore and suggest a final cleaning solution for the Purtse River and to maintain the river's normal condition. The choice of the thesis was based on the importance of researching a topical issue. The global cleanup of the Purtse River was completed in December 2022, and further clean-up is currently underway.

Today, water management is one of the most interesting and promising areas related to the environment. There are enough water bodies in Estonia that need cleaning or additional improvement measures. Most of the population lives in cities and their environs, which leads to increased pollution of water resources. The main pollutants are industries and agriculture. Industrial enterprises can discharge various wastes and chemical compounds that can be toxic to plants and animals, including rivers and other water bodies.

Pollution of rivers leads to the death of fish and other living organisms in water bodies, a decrease in water quality, and a deterioration in the state of the environment as a whole. To solve the problem of pollution of Estonian rivers, various measures are being taken, such as improving treatment equipment and strengthening the control of industrial enterprises.

In this paper, we are discussing the Purtse River, which has already undergone a certain cleaning procedure but needs additional measures to improve the habitat of fish and other living organisms. The Purtse River is one of the most important water bodies in Northeast Estonia, where many residential and industrial facilities are located. Over the years, the river has suffered from various factors, including pollution from domestic and especially industrial waste. This has led to the deterioration of the water quality in the river, which negatively affected the river ecosystem and human health. As a result, a discussion was started on the need to clean up the Purtse River.

The graduation thesis consists of five chapters. The first chapter describes the Purtse River. The second chapter is about oil shale. The third chapter describes phenols. Chapter four analyses past research. Chapter five discusses methods for treating phenols in wastewater. For the effective purification of the Purtse River, it is proposed to use shallow pipes with photocatalysts and UV lamps. Solar panels and batteries are used to power the system. This improves the ecological situation in the area and provides clean water.

VIIDATUD ALLIKAD

- [1] E. Entsüklopeedia, „Purtse jõgi,“ 2003. http://entsyklopeedia.ee/artikkel/purtse_j%C3%B5gi2. [Kasutatud 20. Detsember, 2022].
- [2] Loigu, E., Velner, H-A., Iital, A., Pärnapuu, „Hajureostuse dünaamika loodus- ja põllumaadelt,“ TTÜ Kirjastus, 2011.
- [3] Keskkonnaministeerium, „Keskkonnaminister: Purtse jõgi peaks Eesti 100. sünnipäevaks puhtaks saama,“ 16. august, 2014. <https://envir.ee/uudised/keskkonnaminister-purtse-jogi-peak-eesti-100-sunnipaevaks-puhtaks-saama>. [Kasutatud 12. november, 2022].
- [4] Keskkonnaministeerium, „Purtse jõe puhastamisest saab ainulaadne jääkreostuse puhastamise projekt,“ 16. august, 2018. <https://envir.ee/node/2438>. [Kasutatud 18 november, 2022].
- [5] K. Kriis, „Fenoolraba suurendab Purtse jõe reostust,“ 6. juuni, 2015. <https://dea.digar.ee/?a=d&d=severnojepob20150606.2.2&e=-----et-25--1--txt-txIN%7ctxTI%7ctxAU%7ctxTA----->. [Kasutatud 8. mai, 2023].
- [6] B. N. Service, „Purtse jõe puhastustööd lõpetati,“ 6. detsember, 2022. <https://www.postimees.ee/7663947/purtse-joe-puhastustood-lopetati>. [Kasutatud 19. veebruar, 2023].
- [7] Postimees, „Purtse jõest eemaldati nelja aastaga tohutul hulgal õlitehaste jääkreostust,“ 8. mai, 2023. <https://severnojepoberezhje.postimees.ee/7769204/iz-reki-purtse-ubrali-za-chetyre-goda-ogromnoe-kolichestvo-ostatochnogo-zagryazneniya-s-zavodov-masel>. [Kasutatud 9. mai, 2023].
- [8] Tallinna Tehnikaülikooli Energiatehnoloogia instituut ja Tartu Ülikooli Geoloogia osakond, „PÕLEVKIVITUHKADE OHTLIKKUSE UURING,“ 1. juuli, 2019. <https://envir.ee/media/4080/download>. [Kasutatud 15. Detsember, 2022].
- [9] Metsur, M., Tamm, I., Terasmaa, J., „Põlevkivienergia mõju bioloogilisele mitmekesisusele,“ 13. jaanuar, 2022. <https://loodusveeb.ee/ru/themes/energetika-i-bioraznoobrazie/vliyanie-slancevoy-energetiki-na-bioraznoobrazie>. [Kasutatud 16. jaanuar, 2023].
- [10] E. Reinsalu, „Ainulaadne põlevkivi ootab kaevandamist,“ 2003. <http://www.eestiloodus.ee/index.php?artikkel=518>. [Kasutatud 9. mai, 2023].

- [11] T. V. k. P. Kompetentsikeskus, „PÕLEVKIVI KOMPETENTSIKESKUS,“ 2019. <https://taltech.ee/polevkivi-kompetentsikeskus-polevkivist>. [Kasutatud 19. jaanuar, 2023].
- [12] Keskkonnaministeerium, „Põlevkivi,“ 21. september, 2022. <https://keskkonnaamet.ee/keskkonnakasutus-keskkonnatasu/maapou/polevkivi>. [Kasutatud 22. veebruar, 2023].
- [13] A. Oone, „EESTI PÕLEVKIVITÖÖSTUSE AASTARAAMAT 2020,“ https://www.vkg.ee/wp-content/uploads/2022/01/polevkivitoostuse_aastaraamat_2020_opt.pdf. [Kasutatud 9. mai, 2023].
- [14] A. KAHRU, L. PÕLLUMAA, „ENVIRONMENTAL HAZARD OF THE WASTE,“ 2006. <https://www.kirj.ee/public/oilshale/oil-2006-1-5.pdf>. [Kasutatud 20. veebruar, 2023].
- [15] E. Tammiksaar, „Põlevkivitööstuse arengu põhijooned Eestis,“ <https://www.vkg.ee/cms-data/upload/ajalugu/pohijooni-polevkiviolitoostuse-arengust-eestis-vene.pdf>. [Kasutatud 9. mai, 2023].
- [16] L. G. Wade, „phenol,“ <https://www.britannica.com/science/phenol>. [Kasutatud 28. aprill, 2023].
- [17] A. TALVARI, „ORGAANILINE KEEMIA,“ 2006. http://dspace.ut.ee/bitstream/handle/10062/16255/Orgaaniline_keemia.pdf. [Kasutatud 10. mai, 2023].
- [18] Keskkonnaministeerium, „Pinnases ja põhjavees ohtlike ainete sisalduse piirnormid,“ <https://www.riigiteataja.ee/akt/961568>. [Kasutatud 10. mai, 2023].
- [19] O. Roots, „OHTLIKE AINETE SEIREPROGRAMMI UUENDAMINE,“ <http://www.klab.ee/wp-content/uploads/2013/05/111.pdf>. [Kasutatud 13 mai, 2023].
- [20] I. Tamm, „Purtse jõe põhjasetete ohtlike ainete uuring Purtse jõe majandamise kavaks,“ 2008. [Võrgumaterjal]. Available: <https://envir.ee/media/4819/download>. [Kasutatud 8 jaanuar, 2023].
- [21] Nenibarini Zabbey, Gustaf Olssoncorresponding, „Conflicts – Oil Exploration and Water,“ <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6607187/>. [Kasutatud 8. mai, 2023].
- [22] N. I. f. O. S. a. Health, „Naphthalene,“ <https://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0439.html>. [Kasutatud 8. mai, 2023].
- [23] L. Dmitri, „Vees polütsükliliste aromaatsete süsivesinike saaste selektiivse avastamise meetoodika väljatöötamine,“ <http://dspace.ut.ee/handle/10062/41845?show=full>. [Kasutatud 8 mai, 2023].

- [24] Allan Allas, Ülle Leisk, Greta Nurk, „Jääkreostusobjektide inventariseerimine 2014-2015. Puritse, Erra ja Kohtla jõgede ning fenoolisoo reostusuuringute aruanne,“ 2015. <https://envir.ee/media/4236/download>. [Kasutatud 8. mai, 2023].
- [25] Z.K.Iofin, „Väikeste jõgede isepuhastusvõime,“ https://www.booksite.ru/natural/6_st-36.html. [Kasutatud 12. mai, 2023].
- [26] O. I. GmbH, „Vee puhastamise meetodid ja viisid,“ https://oil-filters.ru/water_cleaning_methods/. [Kasutatud 9. mai, 2023].
- [27] O. V.A., „Osoneerimine,“ https://www.mozon.ru/sites/default/files/ozonirovanie_vody_orlov_v._a.pdf. [Kasutatud 13. mai, 2023].
- [28] Vekshina T.V., Bolšakov V.A., Korinets E.M., „KANALITEGA PROTSESSIDE KESKKONNAPROBLEEMID,“ 2019. http://elib.rshu.ru/files_books/pdf/rid_1de917fd48fe44168ac46322fe4bcd40.pdf. [Kasutatud 13 mai, 2023].
- [29] I. A.B., „Fotokatalüüs,“ <https://airlife.ru/articles/o-fotokatalize-dlya-nachinayushchikh>. [Kasutatud 13. mai, 2023].
- [30] Laura G. Cordova Villegas, Neda Mashhadi, Miao Chen, Debjani Mukherjee, Keith E. Taylor, Nihar Biswas, „A Short Review of Techniques for Phenol Removal from Wastewater,“ 7. mai, 2016. <https://link.springer.com/article/10.1007/s40726-016-0035-3>. [Kasutatud 3 märts, 2023].
- [31] Maxim L. Shchipko, Anna O. Eremina, Valentina V. Golovina, „Krasnojarski territooriumi süsinikku sisaldavatest toorainetest pärit adsorbendid,“ 2008. <https://cyberleninka.ru/article/n/adsorbenty-iz-uglerodsoderzhaschego-syrya-krasnoyarskogo-kraya>. [Kasutatud 13 mai, 2023].
- [32] K. M. M. P. J. M. Ega Rull, „VKG OIL AS TEHNOLOOGILISTE PROTSESSIDE KESKKONNAMÕJU HINDAMISE (KMH) ARUANNE,“ 2008. <https://www.vkg.ee/cms-data/upload/keskkonnakaitse/kmh-2008-vkgoil-lopparuanne.pdf>. [Kasutatud 13. mai, 2023].
- [33] ERR, „Öko? Loogiline: Virumaa veed puhtaks,“ ERR, Eesti, 2022.

- [34] G. Lisichkin, „Vee ja õhu puhastamise fotokatalüütilised meetodid,“ <https://airlife.ru/articles/fotokataliticheskie-metody-ochistki-vody-i-vozdukha>. [Kasutatud 12. mai, 2023].
- [35] M. A. Gu, „ Photocatalytic Chemical Reactor,“ <https://wxyty2019.en.made-in-china.com/product/oCMQKBjQykV/China-10000-Liters-Industrial-Jacket-Pressure-Photocatalytic-Chemical-Reactor.html>. [Kasutatud 11. mai, 2023].
- [36] Keskkonnaministeerium. <https://eesti.ee/goodnews/fotod-ida-virumaal-algasid-tood-purtsejoe-enimreostunud-loigu-puhastamiseks/>. [Kasutatud 4. veebruar, 2023].
- [37] Enefit. <https://toostusest.ee/uudis/2022/09/12/polevkivi-loob-erakondade-arvamus-d-kahte-lehte/>.
- [38] G. Maps, 2023. <https://www.google.com/maps/@59.3775664,27.0397294,253m/data=!3m1!1e3>.