



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
INSENERITEADUSKOND
Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

IMIDASOOLIUMIL PÕHINEVA IOONSE VEDELIKU LAGUNDAMINE SÜVAOKSÜDATSIOONIPROTSSESSIDEGA

DEGRADATION OF IMIDAZOLIUM-BASED IONIC LIQUID BY ADVANCED OXIDATION PROCESSES

MAGISTRITÖÖ

Üliõpilane: Joonas Nurges

Üliõpilaskood: 203944KAKM

Juhendaja: Niina Dulova, vanemteadur

Kaasjuhendaja: Dmitri Nikitin,
doktorant-nooremteadur

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

26. mai 2023

Autor: Joonas Nurges

/allkirjastatud digitaalselt/

Töö vastab magistritööle esitatud nõuetele

26. mai 2023

Juhendaja: Niina Dulova

/allkirjastatud digitaalselt/

Kaitsmisele lubatud.

26. mai 2023

Kaitsmiskomisjoni esimees: Marina Kritševskaja

/allkirjastatud digitaalselt/

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks¹

Mina Joonas Nurges

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

26. mai 2023

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

Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Joonas Nurges, 203944KAKM

Õppekava KAKM02/18 Keemia- ja keskkonnakaitse tehnoloogia

Juhendajad: vanemteadur, Niina Dulova, 620 2854

doktorant-nooremteadur, Dmitri Nikitin, 620 2823

Lõputöö teema:

(eesti keeles) *Imidasooliumil põhineva ioonse vedeliku lagundamine süvaoksüdatsiooniprotsessidega*

(inglise keeles) Degradation of imidazolium-based ionic liquid by advanced oxidation processes

Lõputöö põhieesmärgid:

1. Anda ülevaade ioonsete vedelike omadustest ja süvaoksüdatsiooniprotsessidest ning nende rakendamisest ioonsete vedelike lagundamisel
2. Võrrelda UV fotolüüsi, koroonimpulss-elektrilahenduse (PCD), UV/oksüdant ja PCD/oksüdant kombinatsioonide efektiivsust [Omim]Cl lagundamisel
3. Uurida erinevate töötlemisparameetrite mõju [Omim]Cl oksüdeerimisele UV, PCD ja kombineeritud süsteemides

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Tutvuda uuringualase kirjandusega: ioonsete vedelike omadused, süvaoksüdatsiooniprotsessid, nende rakendamine ioonsete vedelike lagundamisel	10.2022
2.	Teostada sihtühendi oksüdatsioonikatsed	12.2022
3.	Lõputöö kirjalik vormistamine: kirjanduse ülevaade, eksperimentaalne osa, tulemuste analüüs, jne	05.2023

Töö keel: Eesti

Lõputöö esitamise tähtaeg: 26. mai 2023

Üliõpilane: Joonas Nurges 05. september 2022
/allkiri/

Juhendaja: Niina Dulova 05. september 2022
/allkiri/

Kaasjuhendaja: Dmitri Nikitin 05. september 2022
/allkiri/

Programmijuht: Marina Kritševskaja 07. september 2022
/allkiri/

SISUKORD

Lühendite ja tähiste loetelu	7
1. SISSEJUHATUS.....	8
2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE.....	10
2.1 Ionsed vedelikud	10
2.1.1 Imidasooliumi ionsed vedelikud ning nende kasutusala.....	11
2.1.2 Imidasooliumi ionsete vedelike kahjulik mõju ning nende sattumine keskkonda	14
2.2 Süvaoksüdatsiooniprotsessid	15
2.2.1 Sulfaatradiikaalide põhised protsessid	18
2.2.2 Mittetermilised plasmatehnoloogiad	20
2.3 Ioonsete vedelike lagundamine süvaoksüdatsiooniprotsessidega.....	24
2.4 Töö eesmärgid.....	30
3. EKSPERIMENTAALNE OSA	31
3.1 Kasutatud kemikaalid	31
3.2 Katsete läbiviimise meetodika	31
3.3 Analüütilised meetodid.....	33
4. TULEMUSED.....	34
4.1 UV fotolüüs	34
4.2 UV/PDS ja UV/PMS kombinatsioonid.....	34
4.3 Koroona impulss-elektrilahendus	38
4.4 PCD/PDS ja PCD/PMS kombinatsioonid	40
4.5 Uuritud oksüdatsiooniprotsesside energiatõhusus	45
KOKKUVÕTE	48
ABSTRACT.....	50
KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU.....	52

EESSÕNA

Soovin tänada oma juhendajat, Niina Dulovat, kes aitas töö õigeaegseks valmimiseks palju kaasa. Lisaks soovin tänada doktorant-nooremteadur Dmitri Nikitini, kes aitas katsete läbiviimisel ning juhendamisel palju kaasa. Katsete läbiviimisel oli Dmitri tööde teostamise ajaga väga vastutulelik, ning selle tõttu said katsed kiiresti valmis.

Lühendite ja tähiste loetelu

IL – ioonsed vedelikud (*Ionic Liquids*)

AOP – süvaoksüdatsiooniprotsessid (*Advanced Oxidation Processes*)

PDS – peroksüdisulfaat ($S_2O_8^{2-}$)

PMS – peroksümonosulfaat (HSO_5^-)

NTP – mittetermiline plasma (*Non-Thermal Plasma*)

DPD – dielektriline barjäärilahendus (*Dielectric Barrier Discharge*)

[Omim]Cl – 1-metüül-3-oktüülimidasooliumkloriid

PCD – Koroona impulss-elektrilahendus (*Pulsed Corona Discharge*)

BDD – booriga legeeritud teemant (*Boron Doped Diamond*)

[Emim] – 1-etüül-3-metüülimidasoolium

[Bmim] – 1-butüül-3-metüülimidasoolium

[Bmpyr] – 1-butüül-1-metüülpürrolidiinium

[C₄Bth] – butüülbensotiasool

ZTC – tseoliidi malli süsinik (*Zeolite Templated Carbon*)

UV – ultraviolettkiirgus

TC – üldsüsinik (*Total Carbon*)

TIC – üldanorgaaniline süsinik (*Total Inorganic Carbon*)

TOC – üldorgaaniline süsinik (*Total Organic Carbon*)

1. SISSEJUHATUS

Tänapäeva keskkond on pidevas muutuses, ning keskkonda satuvad pidevalt uued sünteetilised kemikaalid. Uute saasteainete sattumisel keskkonda on üsna raske hinnata nende mõju keskkonnale, ning selle tõttu on pidevalt vaja leida uusi lahendusi, kuidas nende kemikaalidega toime tulla, et nende mõju võimalikult minimaalne oleks.

Inimkonna arengu vältel on toodetud pidevalt erinevaid kemikaale, mille keskkonnamõju esialgu tundub olematu, kuid keskkonda sattudes avaldavad väga tõsist mõju meid ümbritsevale ökosüsteemile. Pidevalt mõjutades meie ökosüsteemi erinevate kemikaalide ning jäätmetega, mis satuvad meie õhku, pinnasesse ning vesikeskkonda. Vesikeskkond ja selle osad (põhjavesi ja pinnavesi) on pideva surve all erinevate saasteainete keskkonda sattumise tõttu. Polaarse kemikaalide, näiteks ionsete vedelike, puhul tuleb arvestada kõige rohkem vesikeskkonnaga, kuna need on hästi lahustuvad vees, ning selle tõttu võivad väga hõlpsasti sattuda meie vesikeskkonda.

Ionsete vedelike globaalne turg aastal 2014 oli mahuliselt 9,77 kilotonni ning aastaks 2022 oli see maht kasvanud 51,75 kilotonnini. Seda statistikat vaadates, mõistame, et ioonsed vedelikud on muutumas aina populaarsemaks tööstustes ning seda enam peame arvestama sellega, et need satuvad vesikeskkonda. Praeguste prognooside kohaselt tõuseb globaalne ionsete vedelike toomismaht aasta kohta 23,4% [1].

Pideva tootmismahu suurenemise juures, tuleb arvestada ka sellega, et ioonsed vedelike tuleb vesikeskkonnas ärastada. Selleks on võimalik kasutada nii füüsikalisi, keemilisi, bioloogilisi kui ka kombineeritud meetodeid. Paljude ionsete vedelike ärastus protsesside probleemkohaks võib välja tuua suurt energiakulu, kemikaalide vajadust või madalat efektiivsust. Nende probleemide varjus proovitakse leida erinevaid uusi lahendusi, mis on energiaefektiivsemad, kasutavad võimalikult vähe kemikaale, ning suudavad ärastada efektiivselt saasteaineid.

Selles töös oli uuritavaks aineks 1-metüül-3-oktüülimidasooliumkloriid ([Omim]Cl). [Omim]Cl on imidasooliumi baasil olev ioone vedelik, millel on väga palju erinevaid kasutusalasid [2]. Probleemkohaks selle aine puhul on, et vesikeskkonda sattudes on ta väga püsiv aine, ning pikaajalisi mõjusid on realselt raske ennustada ja praegused ennustused tulenevad mudelite põhised. Valitud ioonse vedeliku lagundamiseks vesilahuses kasutati süvaoksüdatsiooniprotsesse, täpsemalt UV fotolüüsi, korona impulss-elektrilahendust (*Pulsed Corona Discharge*, PCD) ning nende kombinatsiooni persulfaatidega: peroksümonosulfaat ja peroksüdisulfaat.

Antud töö eesmärgiks oli anda ülevaade ioonsetest vedelikest, mittetermilistest plasmatehnoloogiatest ning süvaoksüdatsiooniprotsessidest. Katseliselt uuriti, PCD protsessi ning otsese UV fotolüüsi mõju [Omim]Cl lagunemisele. Lisaks uuriti kombineeritud PCD/persulfaadi ja UV/persulfaadi süsteemide efektiivsust sihtühendi lagunemisel. Katsetest saadud tulemused võimaldavad võrrelda erinevaid töötlemisprotsesse, lähtudes arvutatud sihtühendi lagunemiskiirustest ja energiatõhususest kasutatud energia hulga ja kemikaalide doosi osas.

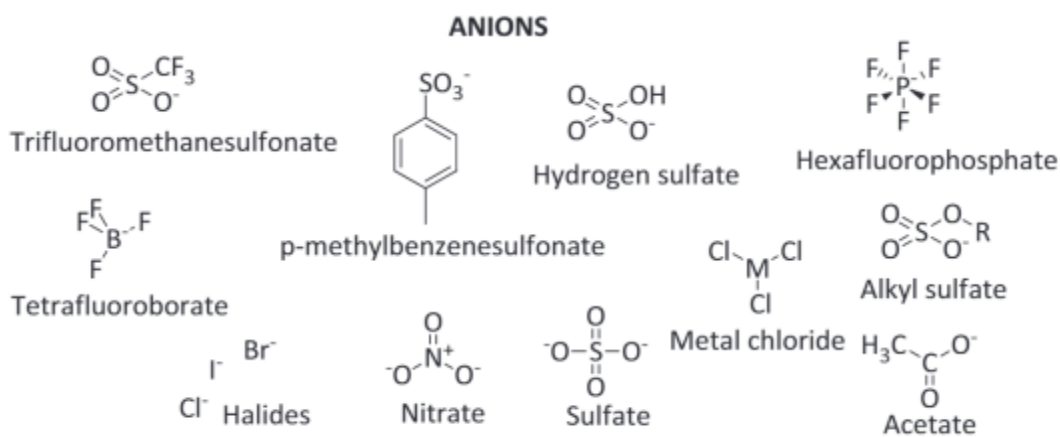
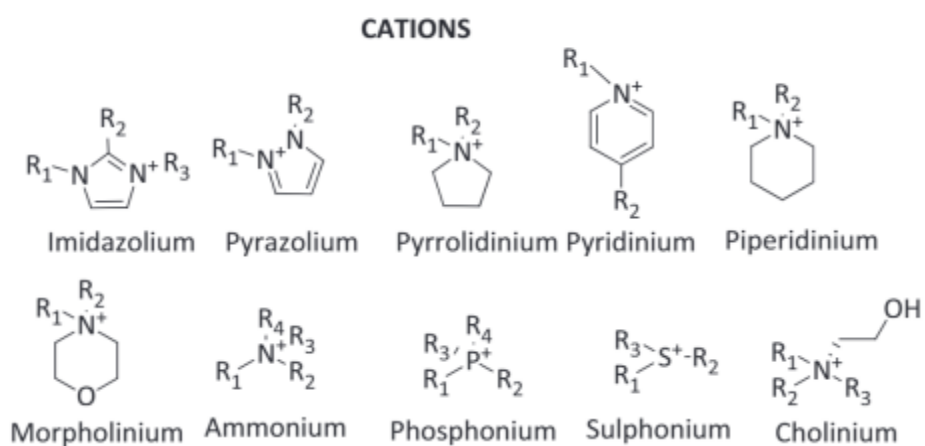
2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

2.1 Ioonised vedelikud

Ioonised vedelikud (*Ionic Liquids*, IL) on soolad, mis koosnevad orgaanilistest katioonidest ning kas orgaanilistest või anorgaanilistest anioonidest. Neid soolaid peetakse vedelikeks, kuna nende sulamistemperatuur on tavaliselt alla 100 °C. Lähiaastatel on IL olnud tähelepanu all, sest nende füüsikalise-keemilised omadused on kasulikud. Ioonsete vedelike kasulikeks füüsikalise-keemilisteks omadusteks võib välja tuua, et nad on tulekindlad, hea lahustuvusega, väga madala auru rõhuga ja termiliselt ning keemiliselt väga stabiilsed. Ioonseid vedelikke peetakse keskkonna sõbralikeks, kuna neid on võimalik kasutada asendusainetena lenduvatele orgaanilistele lahustele [3].

Ioonsetes vedelikes kasutades sobivat katioonide ja anioonide tuumasid ning sobivat alküülahelat, on võimalik neid muuta "disainitud lahusteks". Ioonsetes vedelikes on võimalik kasutada erinevate katioonide ja anioonide tuumade kombinatsiooni koos alküülahelaga. Erinevatel kombinatsioonidel on erinevad parameetrid ja omadused. Omadused, mis võivad erinevate kombinatsioonide puhul muutuda on polaarsus, lahustuvus ja hüdrofoobsus. Selle tõttu, et on võimalik ioonsete vedelike kombinatsiooni muuta, nimetatakse neid "disainitud lahusteks" [3]. Ioonsete vedelike omaduseks võib veel nimetada madalat aururõhku, mille tõttu nende atmosfääri sattumine on vähetõenäoline, kuigi ioonsetel vedelikel on kõrge lahustuvus ja selle pärast on suur tõenäosus, et need ained võivad sattuda väga lihtsasti vesikeskkonda. Ioonised vedelikud on üsna püsivad ained, ning neid võib pidada ka mürgisteks aineteks keskkonda sattudes [2]. Vesikeskkonnast on neid raske eemaldada, kuna neid saasteaineid on raske bioloogiliselt lagundada [3].

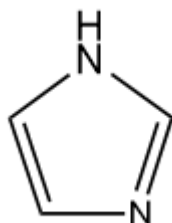
Erinevate katioonide ja anioonide kombinatsioonide puhul saame tulemuseks erinevate omadustega ioonseid vedelikke. Kombinatsioonide füüsikalise-keemilised parameetrid annavad võimaluse neid kasutada erinevatel eesmärkidel tööstuslikes protsessides. Kuna nende kombineerimine annab võimaluse, et neid on võimalik erinevates protsessides kasutada ja nende madala aururõhu tõttu peetakse neid väga rohelisteks aineteks. Joonisel 2.1 on välja toodud erinevad katioonid ja anioonid, mida tihti kasutatakse ioonsetes vedelikes [4].



Joonis 2.1 Erinevad kasutusel olevad katioonid ning anioonid ioonsetes vedelikes [4]

2.1.1 Imidasooliumi ioonised vedelikud ning nende kasutusala

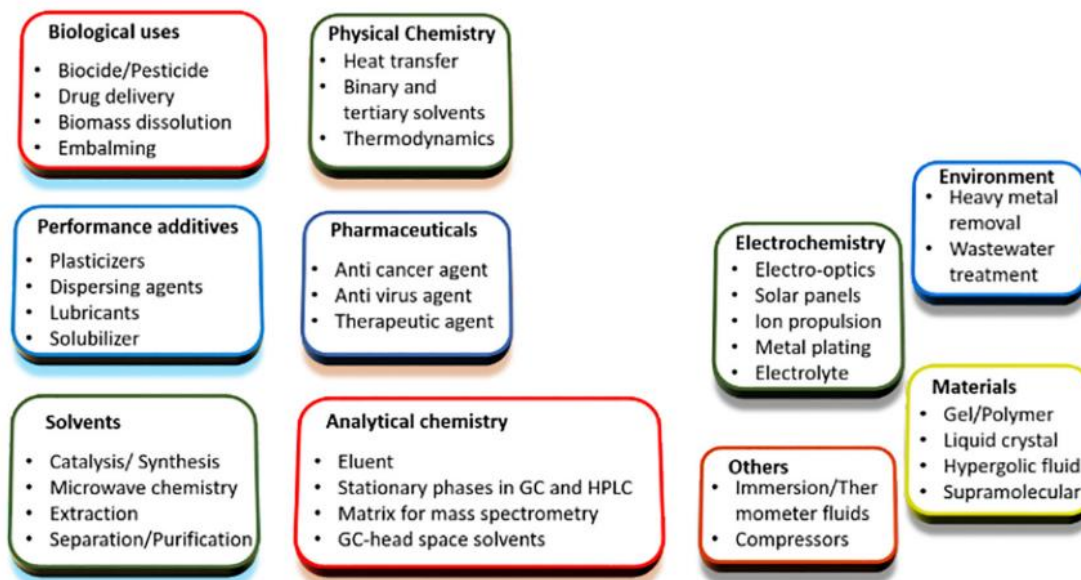
Imidasooliumi (katioon) ioonsete vedelike iseloomulikuks tunnuseks on imidasooliumi struktuur (joonis 2.2) [5].



Joonis 2.2 Imidasooliumi struktuur [5]

Imidasooliumi põhised ioonised vedelikke on kasutatud paljudes erinevates tööstuslikes protsessides (joonis 2.3). Need vedelikud muudab populaarseks võimalus nende

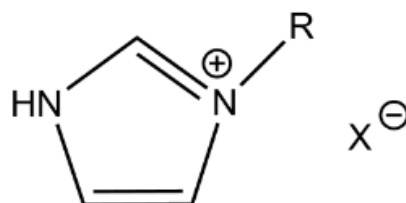
omadusi muuta. Populaarseimateks kasutusalaadeks võib välja tuua vedelik-vedelik separatsiooniprotsessid, ekstraktsiooniprotsessid, määrdeainete tootmine, geelide tootmine ning membraanide tootmisel [2].



Joonis 2.3 Imidasooliumi rühma ionsete vedelike kasutusalaad [2]

Imidasooliumi iooneid vedelikke võib jaotada nelja kategooriasse, milleks on monoasendatud, diasendatud, triasendatud imidasooliumi ioonsete vedelikud ja bensimidasooliumi IL [2].

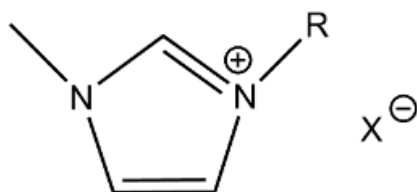
Monoasendatud imidasooliumi ioonsete vedelike ahelasse on lämmastiku aatomile lisatud süsiniku ning vesiniku aatom (joonis 2.4). Nende puhul saab näitena tuua biokeemiast N-alküülimidasooliumkloriidi, mida kasutatakse muna valge lüsoosüümi renaturatsiooniks [6].



Joonis 2.4 Monoasendatud imidasooliumi ioonsete vedelike struktuur [6]

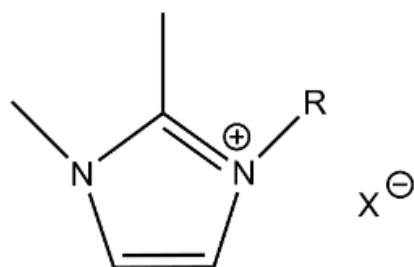
Diasendatud imidasooliumi ioonsete vedelike ahelas on mõlemad lämmastiku aatomile lisatud alküül (joonis 2.5) [6]. Seda tüüpi IL võivad kasutusel olla lahustitena, kuna nad võivad lahustada polüsahhariide ja süsivesikuid. Sellised imidasooliumi IL reageerivad

kehvasti karboksüülidega ja hüdroksüülidega. Selle tõttu on nad väga sõltuvad ioonsetes vedelikus kasutatavast anioonist, mis aitab ioonsetel vedelikel reaktsiooni efektiivsust karboksüülide ning hüdroksüülidega parandada [6].



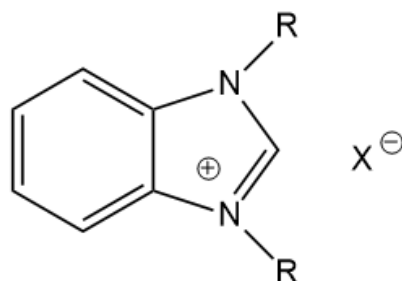
Joonis 2.5 Diasendatud imidasooliumi ioonse vedeliku struktuur [6]

Triasendatud imidasooliumi ioonsete vedelike struktuuris on lisatud kahele lämmastiku aatomile alküül, ning struktuurile on lisandunud süsinikahel (joonis 2.6). Trialküülidega asendatud imidasooliumi IL on potentsiaalsed elektrolüüdid galvaniseerimisel, ning neile leidub teisigi Elektrokeemilisi otstarbeid. Näiteks trialküülasendatud imidasooliumi ioonsete vedelike segu, nagu 1-butüül-2,3-dimetüülimidazooliumtetrafluroboraat või 1-butüül-2,3-dimetüülimidazooliumasiid on väga sarnaste füüsikalise-keemiliste omadustega, ning nende vahelisel segul võib nimetada ideaalseks lahuseks [6].



Joonis 2.6 Triasendatud imidasooliumi ioonse vedeliku struktuur [6]

Bensimidazooliumi IL, mille struktuurile on lisandunud bensimidazooli, annab seda tüüpi ioonsetele vedelikele elektroonilisi omadusi (joonis 2.7) [6].



Joonis 2.7 Bensimidazooliumi põhise ioonse vedeliku struktuur [6]

Bensimidasooliumi ioonseid vedelikke kasutatakse elektrijuhtidena kütuseelementides. Ioonse vedeliku ja sulami vaheline kombinatsioon annab tulemuseks väga kõrge termilise stabiilsusega ning hüdrofoobsusega aine lahuse [6].

2.1.2 Imidasooliumi ioonsete vedelike kahjulik mõju ning nende sattumine keskkonda

Paljud teadlased on üritanud hinnata ioonsete vedelike toksikoloogilist mõju keskkonnale. Ioonsete vedelike mõju ensüümidele, rakkudele, bakteritele, vetikatele jpm elusolenditele on väga erinev, kuna erinevat tüüpi IL mõjutavad organisme erinevalt [6]. Ioonsete vedelike mõju bakteritele on suurem, kui tavaliste lahuste mõju nagu fenool, toluen ja benseen. Bakteritele avastatud mõju ei ole samaväärne kõrgemate organismidega. Teadlased on tõdenud, et erinevat tüüpi ioonsetel vedelikel nagu imidasoolium, püridiinium ja koliini aminohappest pärinevad IL avaldavad erinevat mõju pinnases leiduvatele bakteritele nagu *E.coli* ja *B.subtilis*. Avaldatud tööd viitavad sellele, et ioonsete vedelike puhul mõju arvestamise puhul tuleb arvestada, millistest kombinatsioonidest ning alküülahelast ioonne vedelik koosneb. Kombinatsioonide puhul on avastatud, et mida pikem alküülahel ioonsetes vedelikus esineb, seda suuremat mõju avaldab see bakterite aktiivsusele [7].

Tööstusliku reovee kaudu on suur tõenäosus, et IL satuvad merre, jõgedesse ja järvedesse. Kui tööstuslik reovesi on suunatud olmereoveepuhastusjaamadesse, siis sealsed puhastusprotsessid ei ole piisavalt efektiivsed, et lagundada ioonseid vedelikke, kuna neid on raske bioloogiliste puhastusprotsessidega lagundada. Ioonsete vedelike pikaajalist mõju vesikeskkonna elustikule on raske hinnata, kuna ioonsete vedelike kasutus on alles populariseerimas, ning selle tõttu pole võimalik pikaajalist mõju hinnata. Teoreetilistes simulatsioonides on näha sarnasusi struktuuri-aktiivsuse suhteid, kus ioonsetes vedelikes kasutatavate katioonidel on sarnane struktuur bioloogiliselt aktiivsetel taime kasvu regulaatoritel, millel on tuvastatud negatiivne keskkonna mõju [8].

Imidasooliumi baasil olevad IL on raskesti biolagunevad ja nad väga ei allu fotolagunemisele. Nende tõttu on nad väga püsivad vesikeskkonnas, ning avaldavad mõju vesikeskkonnas olevatele taimedele ja loomadele. Mõju esineb eriti bioakumulatsioonis ning biokeemilistes reaktsioonides erinevatel toiduahelate tasanditel. Kõige suuremat mõju vesikeskkonna elustikus on märgatud nende ensüümide aktiivsusel [9].

2.2 Süvaoksüdatsiooniprotsessid

Süvaoksüdatsiooniprotsessid (*Advanced Oxidation Processes, AOP*) on saasteainete lagundamismeetodid, mille abil on võimalik erinevaid saasteaineid lagundada ohututeks vahe ja lõpp produktideks. Pidevalt arenevas tööstuskeskkonnas tekib palju erinevaid kõrvalprodukte tööstuses, mida on keeruline lagundada olmereovee puhastusjaamades, kus on suur rõhk pandud bioloogilisele puhastusele. Tööstuses tekkivad kõrvalproduktid on üsna kompleksed, ning raskesti bioloogiliselt lagundatavad. Selliste produktide lagundamiseks on välja töödeldud erinevaid süvaoksüdatsiooniprotsesse, mille abil on võimalik tööstuses tekkinud saasteaineid lagundada. AOP-de puhul on oluliseks faktoriks tugevate oksüdeerivate osakeste genereerimine ehk hüdroksüülradikaalide (HO•) teke. Erinevate süvaoksüdatsiooniprotsesside puhul on hüdroksüülradikaalide teke erinev, ning neid on võimalik nende tekke allika järgi liigitada (tabelis 2.1) [10].

Tabel 2.1 Süvaoksüdatsiooniprotsessid hüdroksüülradikaalide tekke põhjal [10]

Süvaoksüdatsiooniprotsess	Hüdroksüülradikaalide allikas
Fotolüüs	UV-kiirgus
O ₃ -põhised protsessid	O ₃ , O ₃ /UV, O ₃ /H ₂ O ₂ , O ₃ /H ₂ O ₂ /UV
H ₂ O ₂ -põhised protsessid	H ₂ O ₂ /UV, H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fentoni reaktsioon), H ₂ O ₂ /Fe ³⁺ (Fentoni taoline reaktsioon), H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV (Foto-Fentoni süsteem)
Heterogeenne fotokatalüüs	TiO ₂ /UV, TiO ₂ /UV/H ₂ O ₂
Sonokeemiline oksüdatsioon	Ultraheli 20kHz-2MHz (vee sonolüüs)
Elektrokeemiline oksüdatsioon	Elekter 2-20A (vee elektrolüüs)

Süvaoksüdatsiooniprotsessid põhinevad reaktiivsete hapniku liikide vabanemisel, milleks on siis näiteks hüdroksüülradikaalid, millel on suur oksüdatsioonipotentsiaal. Sellised radikaalid suurtes kogustes on võimelised oksüdeerima erinevaid orgaanilised saasteaineid. Süvaoksüdatsiooniprotsesse on erinevaid, ning nendel on erinevaid eelseid ning puuduseid (tabel 2.2) [11].

Tabel 2.2 Erinevate süvaoksüdatsiooniprotsesside eelised ning puudused [11]

Süvaoksüdatsiooniprotsess	Eelised	Puudused
1. Osoneerimine (osoon)	Kõrge oksüdatsiooni potentsiaal	Puhastamiseks kõrge kontsentratsioon vajalik
	Tugev oksüdeerija	Energiakulukas
	Inhibiitoriks bakterite ja seente kasvule	Keerukas protsess
	Võimalik kasutada taastuenergiat	
2. Elektrokeemiline oksüdatsioon	Eemaldab väga toksilisi aineid	Energiakulukas
	Puuduvad ohtlikud kõrvalproduktid	Elektroodid kuluvad
	Eemaldab uudeid saastaineid	Ajakulukas protsess
	Pole vaja katalüsaatorit	
3. Fentoni protsess	Kõrge orgaaniliste ainete ärastus	Rauasette teke
	Kõrge tootlikus	Vajab happelist keskkonda
	H ₂ O ₂ laguneb kiiresti (puudub sekundaarne reostus)	Kemikaale peab ladustama
	Saab kasutada toatemperatuuril ning atmosfäärirõhul	Kõrge hägusus mõjub negatiivselt
4. Fotolüüs, fotokatalüüs	Kasutab loodusliku energiaallikat	Absorptsioon on selektiivne
	Katalüsaatorid kestavad kaua	Ilma katalüsaatorita on madal efektiivsus
	Kõrge füüsiline stabiilsus katalüsaatoril	
5. UV/H ₂ O ₂	Intensiivne reaktsioon	Kõrge hägusus mõjub negatiivselt
	H ₂ O ₂ laguneb kiiresti	Nitraatide kontsentratsioon suureneb

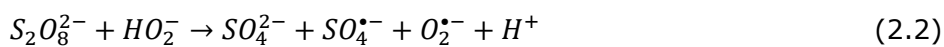
6. UV/HOCI	Hävitab 99% mikroobidest	Nõuab palju energiat
	Eemaldab klooriresistentsed bakterid	
7. Hüdroksüülradikaalide põhine oksüdatsioon	Mitteselektiivsed ja tugevalt oksüdeerivad osakesed	Happeline keskkond
	Raskelt biolagundavate ainete lagundamise võimalus	Katalüsaatoreid on protsessis vaja
	Eemaldab ebameeldivat lõhna	
8. Sulfaatradikaalide põhine oksüdatsioon	Püsivamad, selektiivsemad ja tugevamad oksüdeerijad kui HO•	Soolsus keskkonnas tõuseb
	Lagundab püsivaid orgaanilised saasteaineid	
9. Sonolüüs	Lisakemikaale ei kasutata	Seadmed kuluvad vibratsiooni tõttu kiiresti
	Ravimijääkide eraldamine on efektiivne	Üleüldine saasteainete eraldus on kesine
	Reaktsiooniaeg on kiire	Väga energia ja seadme kulukas protsess

2.2.1 Sulfaatradikaalide põhised protsessid

Sulfaatradikaale ($SO_4^{\bullet-}$) kasutatakse süvaoksüdatsiooniprotsessides, et suurendada radikaalide hulka, mis aitavad saasteaineid lagundada. Sulfaadiradikaalide põhiliste protsesside puhul võib kasutada aktiveeritud peroksüdisulfaati (PDS) või peroksümonosulfaati (PMS). Neid persulfaate on võimalik sulfaatradikaalide moodustamiseks aktiveerida mitmel viisil [12]. Sulfaatradikaalide aktiveerimiseks võib kasutada soojust, aluseline keskkonda, siirdemetalle, nt Fe^0 , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ag^+ , ultraheli ning tugevat oksüdeerijat, nt vesinikperoksiid, osooni.

Persulfaatide kasutamise puhul süvaoksüdatsiooniprotsessides on oluline nende aktivatsioonil saadud sulfaatradikaal. Sulfaatradikaalid on väga tugevad oksüdeerijad, millel on omadus lagundada efektiivselt erinevaid orgaanilised saasteaineid, mida bioloogiliselt on raske lagundada. Sulfaatradikaalidel on mitmeid eeliseid hüdroksüülradikaalide puhul, nt suurem selektiivsus ja oksüdatsioonipotentsiaal, reaktsioonid toimuvad laias pH vahemikus [12].

Persulfaadi aktiveerimine aluselise keskkonna abil on võimalik lagundada neid sulfaatradikaalideks: põhiliseks mehhanismiks on O-O sideme lõhkumine, mis on välja toodud võrrandites 2.1 ning 2.2 [13]. Leeliselise keskkonna saavutamiseks on võimalik kasutada naatriumhüdroksiidi, mis on tihti kasutusel veepuhastusjaamades. Sulfaatradikaalid suudavad peale reageerimist laguneda edasi hüdroksüülradikaalideks (võrrand 2.3). Eriti efektiivsed on hüdroksüülradikaalid aluselises keskkonnas orgaaniliste ainete lagundamisel [13]. Probleemiks võib välja tuua siinkohal, et aluselise keskkonna peab hiljem viima neutraalseks peale veepuhastust.

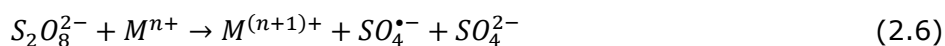


Soojust on ka võimalik kasutada, et aktiveerida PDS ning PMS (võrrandid 2.4 ja 2.5) [13]. Termilise aktiveerimise puhul on probleemiks see, et persulfaate aktiveerimiseks kulub palju energiat, mistõttu on selle meetodi tööstuslik kasutamine kahjumlik. Persulfaatide termiline aktiveerimine algab juba 22 °C juures, kuid selle temperatuuri juures pole aktivatsioon väga efektiivne, ning O-O sideme lõhkumine toimub väga aeglaselt [14]. Energia hulk, mida oleks vaja efektiivseks PDS ja PMS aktiveerimiseks on 140-213,3 kJ mol⁻¹, mis oleks temperatuuri mõistes >50 °C [14].



Termilise aktivatsiooni puhul saab lisaks välja tuua veel selle, et põhiliseks radikaaliks, mis termilise aktivatsiooni puhul esineb, on hoopis HO^{\bullet} , kuna tekkinud sulfaatradikaalid lagunevad kiiresti hüdroksüülradikaalideks (võrrand 2.3). Sulfaatradikaalide reaktsioon toatemperatuuril veega on liiga aeglane ($k = 2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$), et oleks oluline enamus süsteemides [15]. Tuleb lisada, et kõrgematel temperatuuridel toimub reaktsioon oluliselt kiiremini ning sulfaatradikaalide teke on oluliselt kiirem [15].

Siirdemetallide ning metallioksiididega on võimalik aktiveerida persulfaate, et lagundada erinevaid orgaanilisi ühendeid [16]. Sellise protsessi puhul võib siirdemetalliioone nimetada homogeenseteks ja metallioksiide heterogeenseteks aktivaatoriteks. Kõige efektiivsemaks metalliiooniks peetakse aktivatsiooni peroksüdisulfaadi puhul hõbedat [16]. Peroksümonosulfaadi puhul osutus kõige efektiivsemaks aktivatsiooni läbiviimisel koobalt [17]. Kõige rohkem uuritud metallid sellise aktiveerimise puhul on raudioonid, kuna raud on mittetoksiline, odav and kergesti kättesaadav. Raudioonide puhul kahevalentne raud (Fe^{2+}) on osutunud kordades efektiivsemaks PDS ja PMS aktiveerimisel kui kolmevalentne raud (Fe^{3+}) [16]. Siirdemetalliioonide kasutamine aktiveerimiseks lähtuks võrranditega 2.6 ja 2.7 [16].



Ultraviolettkiirgus (UV), gamma kiirgus ja ultrahelikiirgus on efektiivsed võimalused, et aktiveerida PS ja PMS sulfaatradikaalide moodustamiseks. Eelnevalt mainitud kiirgustest kõige enam kasutatuim ja energiaefektiivseim on ultraviolettkiirgus [18]. Persulfaatide aktiveerimisel ultraviolettkiirgusega on väga oluline faktor kvantsaagis. Kvantsaagis on arvutuslik suhe, kus arvestatakse kiirguse läbi emiteeritud footoneid ning neeldunud footonite arvu. UV puhul tuleb arvestada lainepikkuse mõju kvantsaagisele. Erinevatel lainepikkustel on kvantsaagise väärtus erinev. Sulfaatradikaalide arv väheneb, kui ultraviolettkiirguse lainepikkus muutub vahemikust alates 248 kuni 351 nm. Kõige suurem kvantsaagis saavutati lainepikkustel 248 nm ja 254 nm vastavalt PS ja PMS suhtes. Kõige enam levinud lainepikkus, mida kasutatakse persulfaadi puhul sulfaatradikaalide tekitamiseks on 254 nm [18]. Ultraviolettkiirguse

kasutamisel aktiveerimisel toimub kaks erinevat mehhanismi. Esimeseks on O-O sideme lõhustumine, mis on välja toodud võrranditega 2.8 ja 2.9 [19].



Teiseks mehhanismiks on vee molekuli reaktsioon ultraviolettkiirgusega, mille tulemusel tekib vaba elektron, ning see aktiveerib PDS või PMS elektronide juhtivuse abil (võrrandid 2.10-2.12) [19].



Igal aktivatsioonimeetodil, nagu soojus, ultraviolettkiirgus, siirdemetallid ja ultraheli on omad eelised ja puudused. Aktivatsiooni hõlbustamiseks kasutatakse erinevate aktivatsioonimeetodite kombinatsiooni. Näiteks, kasutades samaaegset UV ja ultraheli peroksüdisulfaadi aktiveerimist, oli tekstiilivärvi (asorubiini) lagunemise ja mineraliseerumise efektiivsus peaaegu võrdne üksikute aktiveerimismeetodite abil saadud tulemuste summaga [20].

2.2.2 Mittetermilised plasmatehnoloogiad

Plasma on olnud huvialaks mitmete erialade teadlastele juba 1990ndatest aastatest. See pidevalt arenev valdkond pakub rakendusi väga paljudes alades, milleks on tööstuslik sterilisatsioon, saasteainete lagundamine, polümeeride teadus, toiduohutus ja biomeditsiin [21]. Omakorda, mittetermiline plasma (*Non-Thermal Plasma*, NTP) pakub lahendusi, kus keemilised reaktsioonid toimuvad madalamal temperatuuril.

Mittetermilise plasmatehnoloogia eesmärk on kanda üle elektrienergia elektronidele, tootes vabu radikaale kokkupõrgete kaudu ja selle abil saavutades soovitud keemilisi muutusi ilma, et oleks soojusenergia peale energiat kulutatud. Sestap kasutatakse seda tehnoloogiat näiteks NO_x eemaldamiseks suitsugaasidest, tahma eraldamiseks diiselmootorite suitsugaasidest, lenduvate orgaaniliste ühendite lagundamiseks [21]. Tööstuses on võimalik kasutada neid tehnoloogiaid ammoniaagi tootmisel või metanatsiooni protsessis. Mittetermiliste plasmatehnoloogiate kombineerimine

erinevate katalüsaatoritega aitab teatud keemilistes protsessides parandada efektiivsust ning selektiivsust [21].

Mittetermist plasmat on võimalik toota mitmel erineval viisil. Nendeks viisideks võivad olla elektrilised koroona impulsid, raadiolainete sageduste impulsid, mikrolaine impulsid, dielektrik-barjäärilahendused ning elektronide vood [21]. Reaktori valik erinevate lahenduste vahel on keerukas, ning tihti vajab mitmete parameetrite optimeerimist milleks võivad olla impulsside režiimid, protsessi rõhud, katalüsaatori või dielektrilise välja olemasolu, seadme ruumilised parameetrid, polaarsus ning pinge tase [21].

Elektronkiirte kimbu reaktor (Electron Beam Reactor)

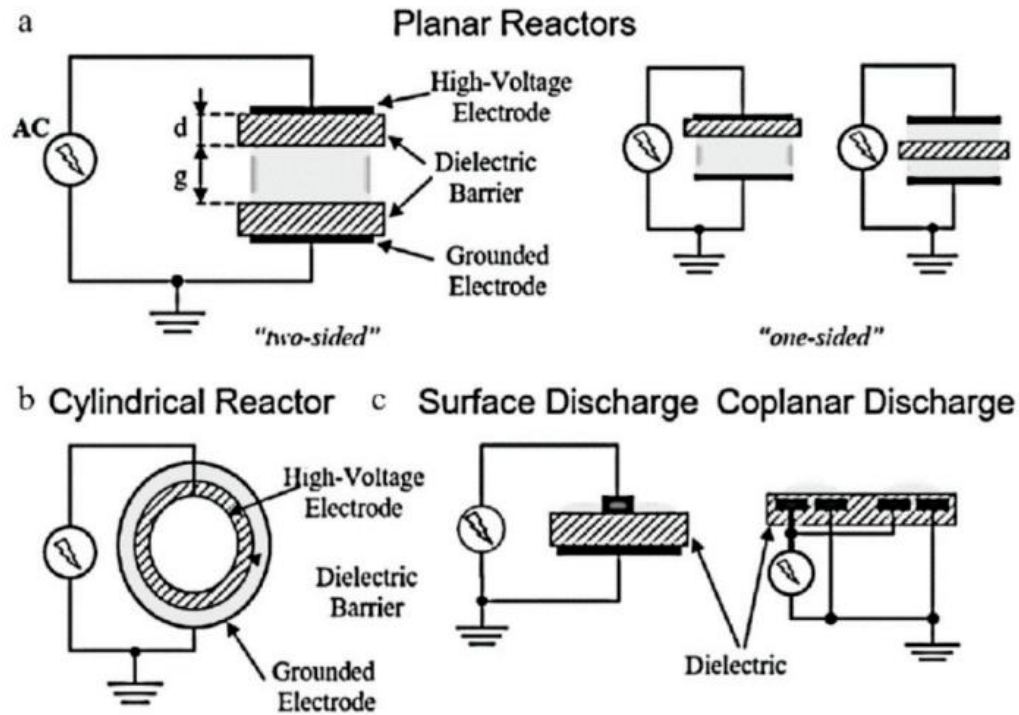
Sellistes reaktorites genereeritakse elektronide voog tänu katoodist torule, ning viiakse kontakt heitgaasiga. Elektronkiirte kimbu energia adsorbeeritakse gaasiliste komponentide poolt proportsionaalselt gaasi massiosa suhtes. Elektronide energia võib olla palju suurem elektronkiire reaktoris, kui teistes reaktorites. Sellise reaktori puudusteks võib välja tuua, et elektronide tootmiseks on vaja eraldi katoodi, elektronkiire suunamisel heitgaasidesse võib olla ebaefektiivne. Lisaks võib veel välja tuua puudusena, et sellise reaktori puhul on vajalik, et oleks olemas iga protsessi osa ühildatud kõrge või ülikõrge vaakumiga [22].

Koroona impulss-elektrilahenduse reaktor

Koroona impulss-elektrilahenduse (*Pulsed Corona Discharge, PCD*) reaktorites moodustatakse ebaühtlane elektriväli kahe erineva raadiusega elektroodi vahel, kus nende kumeruse raadius on väikseim [21]. Sellisel viisil toodetud impulsi abil on võimalik ioniseeritud tsooni hajutada kuni 10 sentimeetri laiuselt. Sedaviisi on võimalik sellist reaktorit kasutada tööstuslikul skaalal. Olulisteks omadusteks võib veel välja tuua, et plasma tootmisel puudub dielektrik ehk mittejuht ning impulssi elektri väli väldib plasma termilisse faasi minemast ja moodustamast kaart. Koroona impulss-elektrilahenduse reaktorid keskkonnatehnikas on võimelised lagundama erinevaid saasteaineid. PCD puudustena võib välja tuua, et kui seda kasutada saasteainete lagundamisel veepuhastusprotsessides, siis selle jaoks on vaja eraldi reaktorit ning lisaks on selle jaoks vaja eraldi elektriimpulsside generaatorit [22].

Dielektrik-barjäärlahenduse reaktor

Dielektrik-barjäärlahendus (*Dielectric Barrier Discharge*, DBD) on kõige tuntum viis mittetermilise plasma tootmiseks. DBD reaktor koosneb elektrodide komplektist, milles on lisaks üks dielektriline plaat elektrodide vahel. Joonisel 2.8 on välja toodud erinevat tüüpi DBD reaktorid [23].

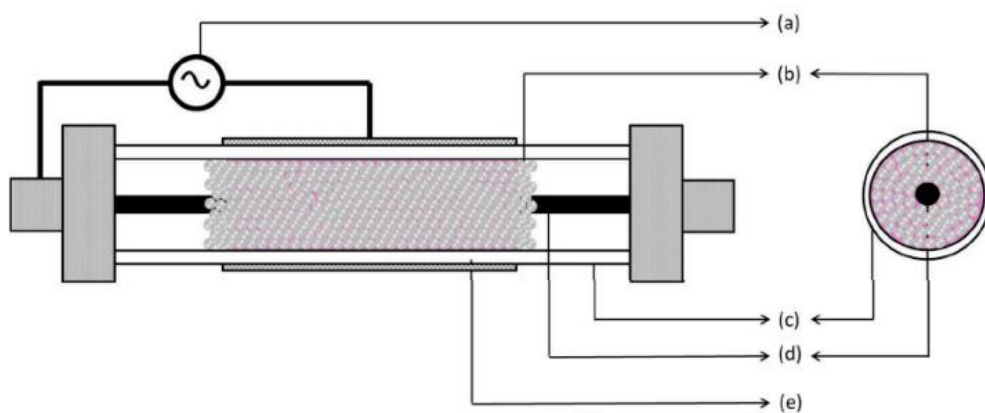


Joonis 2.8 Erinevad DBD reaktorite tüübid: (a) tasapinnalised reaktorid, (b) silindrilised reaktorid, (c) kahte tüüpi pindlahendused [23]

Kuna reaktoris esineb dielektriline plaat, siis plasma tootmiseks on vajalik suuremat pinget, mis põhjustab selle lagunemise gaasi faasis. Tavaliselt dielektrilised plaadid on tehtud kvarts klaasist, ränioksiidist klaasist või alumiiniumoksiidist. Lisaks eelnevalt välja toodud materjalidele on silindrilise reaktori puhul kasutuses ka keraamilised materjalid ning polümeersed lahendused. Erinevalt korona impulss-elektrilahendusega reaktoritest, DBD reaktorid toodavad homogeenseid impulsse, mille jaoks on vaja vähem energiat. DBD reaktori eelisteks võib veel välja tuua, et selliseid reaktoreid on tööstuslikul skaalal parem kasutada, nad on efektiivsed ja madalate opereerimiskuludega. Tänu nendele eelistele kasutatakse selliseid reaktoreid saasteainete eemaldamisel, milleks võivad olla CO, NO_x ja lenduvad orgaanilised ühendid. DBD reaktoreid võib ka kasutada osooni tootmiseks. Reaktori puuduseks võib välja tuua, et impulsi karakteristikad sõltuvad väga sisendgaasist, dielektrilise plaadi materjalist, pingest ning impulsisagedusest [23].

Täitekihiga dielektrik-barjäärilahenduse reaktor (Packed Bed DBD Reactor)

Täitekihiga dielektrik-barjäärilahenduse reaktor sarnaneb DBD reaktorile, kuid selles reaktoris on endised dielektriliste materjalide pelletid dielektrilise plaadi ja elektroodi vahel. Pelletite abil on võimalik rakendada madalaid pingeid, et toota plasmat. Juhul kui selle reaktori puhul eraldi elektrivälja kasutada, siis pelletid polariseeruvad ja selle tulemusena tekib kõrge elektri väli nende kontaktpunktides. Lisaks veel on võimalik pelletid kasutada koos katalüsaatoriga, et saaks korraga kasutada nii plasmat kui katalüsaatorite mõju. Pelletite kasutamisel on ka negatiivne mõju, kuna nende kasutamisel tekivad rõhulangused, ning pelletid amortiseeruvad [24].



Joonis 2.9 Skemaatiline diagramm täitekihiga DBD reaktorist: (a) jõu allikas, (b) täitematerjal (pelletid), (c) dielektriline plaat, (d) kõrgpinge elektrood, (e) maandus elektrood [24]

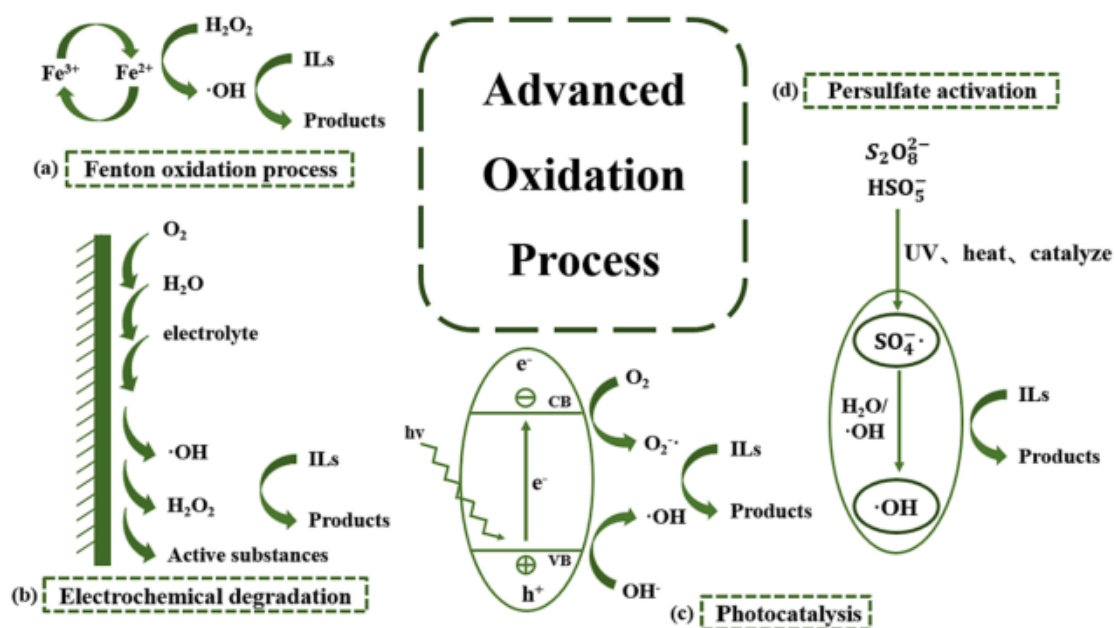
Pindplasma elektrilahenduse reaktor (Surface Plasma Discharge Reactor)

Sellise reaktori puhul on üks dielektrilise plaadi poolest kaetud elektroodidega ning teine pool kaetud pooleldi elektroodidega. See eristab pindplasma elektrilahenduse reaktoreid DBD tüüpi reaktorist. Selle reaktori puhul toodetakse plasma dielektrilise plaadi pinnal, kus on plaadil ja gaasil kokkupuude. Sellise impulsi omadus on, et peale mõnda nanosekundit laeng hakkab ennast üles seadma dielektrilise plaadi pinnal, millel on omadus vähendada elektrivälja väljaspool dielektrilist plaati, viimaks kustutamaks impulsi [22].

2.3 Ioonsete vedelike lagundamine süvaoksüdatsiooniprotsessidega

Erinevaid süvaoksüdatsiooniprotsesse on uuritud, et eemaldada ioonseid vedelikke vesikeskkonnast. AOP toodavad hüdroksüülradikaale, mis on suutelised lagundama orgaanilisi aineid temperatuuridel 25 – 90 °C ning atmosfääri rõhul. Keemilisi, elektrokeemilisi või fotokeemilisi süvaoksüdatsiooniprotsesse on kasutatud, et mõjutada hüdroksüülradikaalide teket, ning nende abil lagundada erinevaid ioonseid soolasid [25].

Üks põhilisi meetodeid, kuidas ioonseid vedelikke lagundatakse on hüdroksüül- ja sulfaatradikaalidel põhinevad tehnoloogiad: Fentoni protsess, fotokatalüüs, aktiveeritud persulfaat, osoonimine ja elektrokeemiline oksüdatsioon (joonis 2. 10) [25]. Tänapäeval kasutatakse ka mitme meetodi kombinatsiooni, et ionsete vedelike lagunemine oleks efektiivsem. Kombineeritud meetoditeks oleks elektro-Fentoni protsess, foto-Fentoni protsess, fotokatalüütiline oksüdatsioon ning elektro-biolagundamine [26].



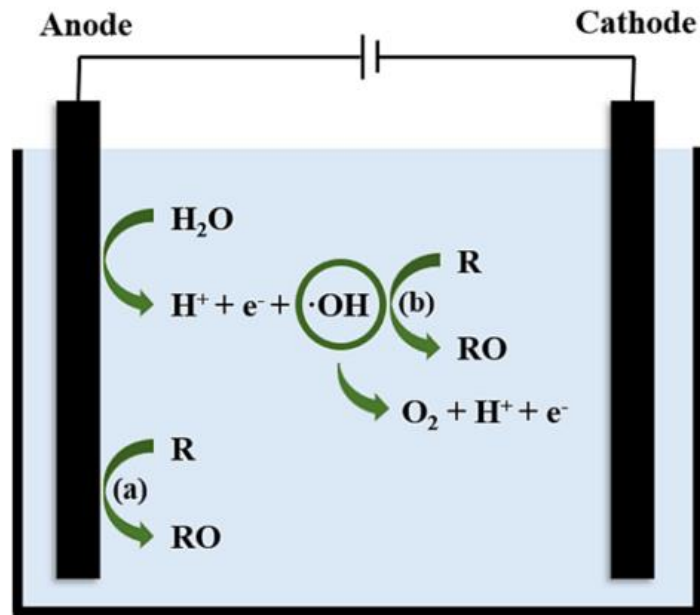
Joonis 2.10 Süvaoksüdatsiooniprotsesside mehhanism: (a) Fentoni protsess, (b) elektrokeemiline lagundamine, (c) fotokatalüüs, (d) persulfaatide aktivatsioon [26]

Fentoni protsess toodab hüdroksüülradikaale läbi ahelreaktsiooni kus reageerivad vesinikperoksiid ja kahevalentne rauaioon (võrrandid 2.13 ja 2.14). Võrranditest on näha, et reaktsioon sõltub keskkonna pH-st, ning reaktsioon on vaja läbi viia happelises keskkonnas. Lisaks sellele reaktsiooni mõjutavad parameetrid on veel vesinikperoksiidi hulk, raua soola tüüp ja reaktsiooni temperatuur [27].

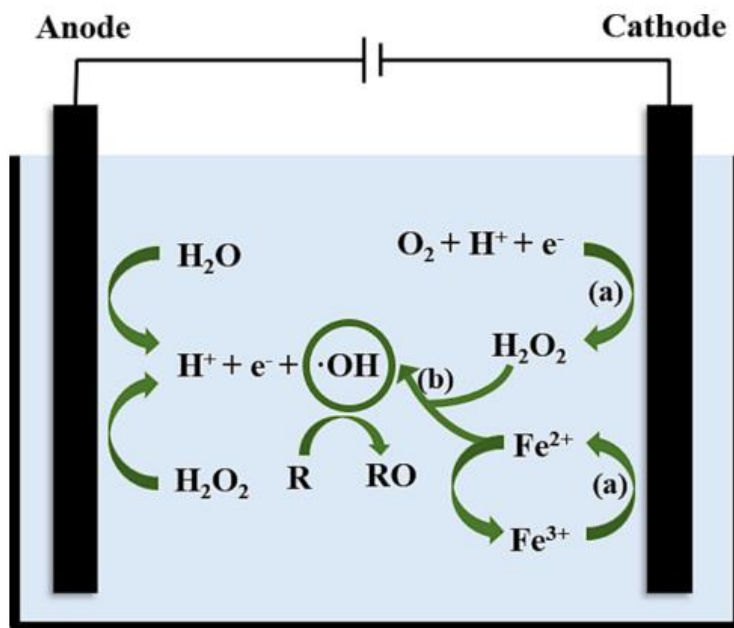


Uuringutest on avastatud, et liigne vesinikperoksiidi kogus ($[H_2O_2]_0 \geq 400 \text{ mM}$) aitab parandada saasteaine lagunemist [28]. Seda nähtust saab tähendada kombineeritud oksüdatsiooni-reduktsiooni mehhanismina. Lagunemisprotsessis ei ole oluline, et ainult hüdroksüülradikaal reageerib, vaid sellele lisaks reageerivad veel teised reaktiivsed komponendid nagu näiteks hüdroperoksüülradikaal (HO_2^{\bullet}). Enamus katalüsaatoritest Fentoni protsessi puhul on lahustuvad raudsoolad. Nende puhul esineb mitmeid negatiivseid kõrvalmõjusid nagu näiteks rauasette teke ning võimalus reostuse tekkeks [28]. Fentoni protsessi efektiivsuse parandamiseks, ning kasutatakse erinevaid kombinatsioone koos Fentoni reaktiiviga, nagu näiteks foto-Fentoni, elektro-Fentoni, ultraheli-Fentoni, mikrolaine-Fentoni ja Fe^0 -Fentoni taoline protsess. Nende kombinatsioonide eesmärk on ületada klassikalise Fentoni meetodi efektiivsust, ning vähendada raudkatalüsaatori ning vesinikperoksiidi kulu [26].

Elektrokeemilist lagundamisprotsessi (joonis 2.11) tihtipeale kombineeritakse koos Fentoni reaktiiviga, mida nimetatakse elektro-Fentoni protsessiks (joonis 2.12). Elektrokeemiline lagundamine on meetod, kus saasteaine oksüdeeritakse ning redutseeritakse otse elektroodil. Seda meetodit kasutatakse ionsete vedelike lagundamiseks harva, kuna selle jaoks on vaja pidevalt elektroode vahetada ning kasutatud elektroodid võivad keskkonda jäädes seda negatiivselt mõjutada. Elektrokeemilise lagundamise efektiivsus sõltub kasutatava anoodi materjalist. Laiemalt levinud materjalid, mida kasutatakse anoodides võivad olla booriga legeeritud teemant (*Boron Doped Diamond, BDD*), IrPt, IrO_2 , PbO_2 jpt [28]. Eelnevalt nimetatud materjalidest on kõige populaarsem materjal BDD, kuna sellel on hea elektrokeemiline stabiilsus ning hea elektrijuhtivus. Lisaks sellele on BDD anoodide oksüdatsiooni võimekus (hüdroksüülradikaalide teke) suurem, kui teistel elektroodide materjalidel. Probleemkohaks võime välja tuua anoodi kõrge hinna. Elektrokeemilise lagundamise puhul BDD elektroodiga tuleb arvestada ka lagundamistingimustele. Ionsete vedelike puhul on avastatud, et lagundamisvõime on kõige madalam aluselises keskkonnas, kuna BDD elektroodi poolt toodetud H_2O_2 tarbib aluselises keskkonnas hüdroksüülradikaale. Lisaks pH mõjule on leitud, et temperatuuri tõstmine ei mängi lagundamisprotsessi puhul rolli [29].



Joonis 2.11 Skemaatiline diagramm elektrokeemilisest lagundamisest: (a) otsene lagundamisprotsess, (b) kaudne lagundamisprotsess anoodil [26]

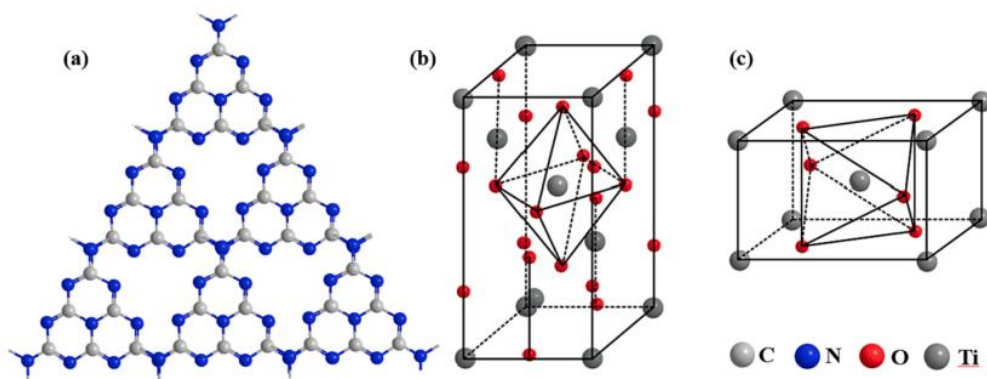


Joonis 2.12 Skemaatiline diagramm elektro-Fentoni protsessist: hüdroksüülradikaalid tekivad (b) Fe^{2+} ja H_2O_2 pideval moodustumisel (a) katoodil õhutamise teel [26]

Elektro-Fentoni protsessis toodetakse pidevalt Fe^{2+} ja H_2O_2 elektrokeemilise reaktsiooni tõttu. Hüdroksüülradikaalid tekivad lagunemisreaktsiooni jääkproduktidena (võrrand 2.13). Vesinikperoksiidi on võimalik toota katoodi aereerides hapnikuga, elimineerides H_2O_2 transpordi ning ladustamisvajaduse. Lisaks sellele tekib reaktsioonis kolmevalentne raud, mis regenereerib otsesel kokkupuutel katoodiga kahevalentseks

rauaks. Tihtipeale kasutatakse elektro-Fentoni protsessis elektrolüüte, mis muudavad vesikeskkonnas elektrijuhtivuse paremaks. Uuritud on kolme erineva elektrolüüdi kasutust, milleks on NaNO_3 , Na_2SO_4 ja NaCl ning nende mõju 1-butüül-3-metüülimidasoolium trifluorometaansulfonaadile ($[\text{Bmim}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$) [30]. Uuringus selgus, et kõige efektiivsem elektrolüüt oli NaNO_3 . NaNO_3 kontsentratsioonil 25 mM kohta suudeti lagundada 100 % saasteainest 120 minuti jooksul, ning TOC langes 87 %.

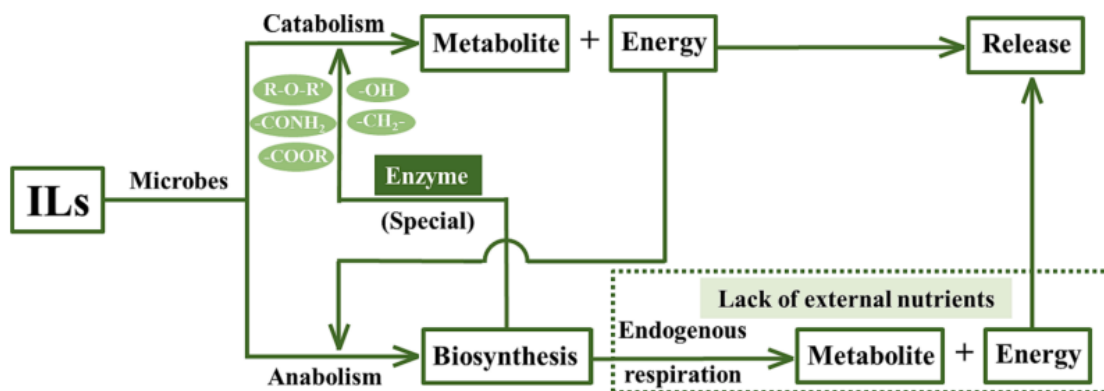
Fotokatalüüs on üks üsna levinud süvaoksüdatsiooniprotsesse, mis toimib tänu fotokatalüsaatoritele, mis on tehtud pooljuhtidest. Fotokatalüsaatorid ergastatakse tänu valguskiirgusele, ning elektron-auk paarid moodustuvad pooljuhis, mis hakkavad osa võtma saasteainete lagundamisel. Lisaks sellele hakkavad elektron-auk paarid reageerima hapniku ja hüdroksüülradikaalidega, et moodustada teisi erinevaid reaktiivsed komponente, mis võtavad osa lagundamisprotsessis [26]. Fotokatalüütiline lagundamine on mittetoksiline, efektiivne, kulutõhus ning edukas lagundamisprotsess saasteainete puhul. Füüsikalise-keemilised parameetrid mis mõjutavad fotokatalüüsi on katalüsaatori valik, ning vaguskiirus. Kõige enam kasutatud valguskiirgusallikad on ultraviolettkiirus ning loomulik päikesevalgus. Teiseks mõjutavaks faktoriks on fotokatalüsaator, millest levinumad on TiO_2 , $g\text{-C}_3\text{N}_4$, ZnO , CdS , SnO_2 ja WO_3 [31]. Erinevate katalüsaatorite struktuurid on välja toodud joonisel 2.13.



Joonis 2.13 Fotokatalüsaatorite struktuurid: (a) $g\text{-C}_3\text{N}_4$, (b) TiO_2 (rutiil), (c) TiO_2 (anataas) [26]

Kõikide fotokatalüsaatorite seast on kõige levinum TiO_2 , kuna ta pole toksiline, mittesööbiv, odav ning stabiilne [30]. TiO_2 puudusteks võib välja tuua, et peale kasutamist on teda raske taaskasutada, ning see fotokatalüsaator on suuteline ainult ultraviolettkiirgust omastama, mille tõttu päikesevalguse kasutamine pole väga efektiivne. TiO_2 puuduste tõttu kombineeritakse seda näiteks $g\text{-C}_3\text{N}_4$ [32].

Biodegradatsioon ehk biolagunemine on keskkonnasõbralik viis ionsete vedelike lagundamiseks. Selles protsessis lagunevad ionsete vedelike ahelad tänu ensüümide väiksemateks molekulideks (joonis 2.14). Biolagunemise suureks negatiivseks küljeks on, et see protsess pole nii efektiivne, kui süvaoksüdatsiooniprotsessid [26]. Lisaks efektiivsusele on protsessis probleemiks saasteainete selektiivsus, ehk erinevate ionsete vedelike puhul on lagundamiseefektiivsus erinev. Mida pikema ahelaga ioonseid vedelikke soovitakse lagundada, seda pikem lagundamisprotsess on, ning alati ei pruugi see tulemusini jõuda. Bioloogilise puhastuse puhul on palju erinevaid faktoreid, mis seda protsessi mõjutavad. Nendeks faktoriteks on organismide tüüp, mida bioloogilisel puhastamisel kasutatakse, organismide hulk e kontsentratsioon ning lagundatavate ionsete vedelike füüsikalise-keemilised omadused. Näiteks, [Bmim][CF₃SO₃] puhul on katsetatud biolagunemist mikroorganismide abil suletud reaktoris, ning leiti, et selle kogus on märkimisväärselt vähenenud [32]. Peale 28 päeva biolagundamisprotsessi avastati, et biolagunemine sellest perioodist edasi enam ei toimi. Sellest oletati, et [Bmim][CF₃SO₃] on bioloogiliselt raskesti lagundatav. Ioonsete vedelike biolagundatavus sõltub nende alküülahela pikkusest. Mida pikem on alküülahel (>C₆), seda pikem on biolagunemisprotsess. Keskmiselt biolagundatavus ionsete vedelike puhul 28 päeva jooksul on ligikaudu 60% [33].



Joonis 2.14 Võimalikud biolagunemise mehhanismid, metabolism ning ensüümide moodustamine [26]

Veepuhastuse puhul kasutatakse paljusid erinevaid füüsikalisi puhastusmeetodeid. Nendeks meetoditeks võivad olla selgitamine, filtreerimine, membraantehnoloogiad ja adsorptsioon. Ioonsete vedelike eemaldamiseks kasutatakse väheseid füüsikalisi meetodeid. Kõige rohkem uuritud füüsikaline meetod, millega ioonseid vedelikke eemaldada veest on adsorptsioon. Adsorptsiooni puhul ionsete vedelike eraldus toimub molekulide vaheliste jõudude abil, milleks on van der Waalsi jõud ning vesiniksidemed [34]. Põhilised faktorid, mis mõjutavad adsorptsiooni on adsorbendi materjal, pH,

pooride suurus ja pinna keemiline kompositsioon. Adsorptsiooni puhul on oluliseks faktoriks adsorbendi valik, on leitud, et ionsete vedelike puhul anorgaanilised materjalid nagu SiO₂ ja Al₂O₃ on nõrga adsorbeeriva toimega [35]. Lisaks eelnevalt mainitud materjalidele on ka uuritud tseoliidi malli süsiniku (*Zeolite Templated Carbon*, ZTC) ning kookospähkli baasil tehtud aktiivsütt. Tulemusena on leitud, et tseoliidi malli süsinik on efektiivsem adsorbent, kui kookospähkli baasil tehtud aktiivsüsi. ZTC oli kordades tugevam adsorbent, ning suutis siduda erineva pikkusega ahelatega ioonseid vedelikke [36].

Tabelis 2.3 on toodud näited erinevate tehnoloogiate kasutamisest ionsete vedelike lagundamiseks.

Tabel 2.3 Näited ionsete vedelike lagundamisest erinevate tehnoloogiatega [25]

Ioone vedelik*	Protsess	Töötlemistingimused	IL lagunemise efektiivsus
[Bmim][CF ₃ SO ₃]	Elektro-Fenton	[IL] ₀ = 0.5 g·l ⁻¹ , [Fe ³⁺] ₀ = 0.25 mM, V = 200 mL, pH = 3, I = 300 mA, anood: BDD, [NaNO ₃] = 25 mM, t = 120 min	100% 87% (TOC)
[Emim][PF ₆]	Fenton	[IL] ₀ = 2 mM, [H ₂ O ₂] ₀ = 20 mM, [Fe ²⁺] ₀ = 5 mM, T = 40 °C, pH = 3, t = 120 min	89,4 %
[Bmim] ⁺	UV/PDS	[IL] ₀ = 20 mM, [PDS] ₀ = 1 mM, V = 4 ~ 6 ml, pH = 7, t = 20 min	95 %
[Bmim]Cl	Fotokatalüüs	[IL] ₀ = 0.02 g·l ⁻¹ , [TiO ₂] ₀ = 0.075 g·l ⁻¹ , pH = 6.02, T = 30 °C	50,2 %
[C ₄ Bth][PF ₆]	Fotokatalüüs	[IL] ₀ = 0.1 mM, [TiO ₂] ₀ = 0.2 g·l ⁻¹ , pH = 5.06, T = 45 °C, t = 240 min	99 %
[Bmpyr]Cl	Elektro/PDS/Fe ²⁺ + Biooksüdatsioon	[IL] ₀ = 1 mM, [PDS] ₀ = 50 mM, [Fe ²⁺] ₀ = 0.1 mM, I = 1000 mA, anoodid: BDD, t = 30 min + 4 d	78 % (TOC)

*[Bmim] - 1-butüül-3-metüülimidasoolium, [Emim] - 1-etüül-3-metüülimidasoolium, [C₄Bth] - butüülbensotiasool, [Bmpyr] - 1-butüül-1-metüülpürrolidiinium)

2.4 Töö eesmärgid

Antud uurimistöö eesmärkideks on leida 1-metüül-3-oktüülimidasooliumkloriidi ([Omim]Cl) lagundamise efektiivsust vesikeskkonnas kasutades korona impulss-elektrilahendust, UV fotolüüsi ning kombineeritud meetodeid: UV/PDS, UV/PMS, PCD/PDS ja PCD/PMS.

Töö põhieesmärkideks on:

- 1) Võrrelda erinevate protsesside efektiivsust ioonse vedeliku lagundamisel;
- 2) Hinnata töötlemisparameetrite mõju valitud ioonse vedeliku oksüdatsioonile;
- 3) Arvutada ja võrrelda uuritavate protsesside energiatõhusust.

3. EKSPERIMENTAALNE OSA

3.1 Kasutatud kemikaalid

Töös kasutati järgmisi kemikaale: 1-metüül-3-oktüülimidasooliumkloriid ($C_{12}H_{23}ClN_2$, $\geq 97\%$, Alfa Aesar), etanool (C_2H_6O , 99% , Merck KGaA), naatriumsulfit (Na_2SO_3 , $\geq 98\%$, Merck KGaA), naatrium peroksüdisulfaat ($Na_2S_2O_8$, $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich), peroksümonosulfaat (Oxone[®], $KHSO_5 \cdot 0.5KHSO_4 \cdot 0.5K_2SO_4$, Sigma-Aldrich), atsetonitriil (CH_3CN , LiChrosolv[®], $\geq 99,9\%$, Merck KGaA) ja sipelghape (CH_2O_2 , 99% , Merck KGaA). Kõik kasutatud reagentid olid analüütiliselt puhtad ja neid ei puhastatud täiendavalt.

3.2 Katsete läbiviimise meetodika

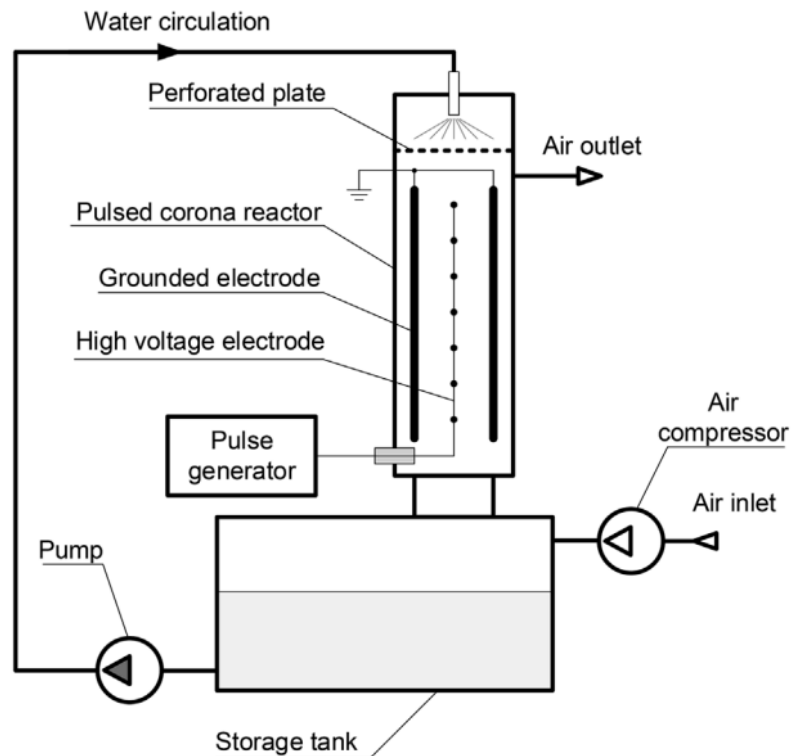
Kõik katsed viidi läbi toatemperatuuril (21 ± 1 °C). [Omim]Cl töölahuse kontsentratsioon oli $100 \mu M$. Valmistatud töölahuse pH oli algselt $6,0 \pm 1,0$. Happelise (pH 3) või aluselise (pH 11) tingimuse saavutamiseks reguleeriti töölahuse pH väärtust lisades väävelhappe või naatriumhüdroksiidi vesilahuseid ($0,1 - 1,0$ M).

Fotokeemiliste katsete läbiviimiseks kasutati 1-liitrist silindrilist klaasreaktorit. Katse viidi läbi perioodilises režiimis. Ultraviolettkiirguse allikana kasutati madala rõhuga elavhõbeda germitsiidset lampi (UVC, 11 W, Philips TUV PL-S). Eelsoojendatud lamp asetati kvartstorusse, mis omakorda asetati reaktorisse. UV lambi manuaali põhiselt oli lambi sisend-väljund võimsus umbes 32% ehk siis ligikaudu $3,5$ W. Katse viidi läbi konstantse temperatuuri juures. Konstantse temperatuuri tagamiseks kasutati vesijahutus anumad, millele lisati vee temperatuuri tõusu puhul juurde jääd.

Otsese UV fotolüüsi ning kombineeritud UV/PDS ja UV/PMS oksüdatsiooni katsete puhul valmistati sihtühendi töölahused bidestillieritud vees, viimane toodeti ülikoolis kohapeal. Valmistatud töölahused valati reaktorisse ning segamise teostati magnetsegaja abil. Välise oksüdeerija lahustumisel (kehtib kombinatsioonide kohta) pandi UV lamp reaktorsisse, mis algatas foto(keemilise) oksüdatsiooniprotsessi. Katsete kestvusaeg oli 180 minutit.

Koroona impulss-elektrilahenduse oksüdatsioonil viidi läbi katsed perioodilises reaktorist (Flowrox Oy). Seade (joonis 3.1) koosneb koroona impulss-elektrilahenduse reaktorist, paagist mahutavusega 40 liitrit, impulssgeneraatorist ja tsirkulatsioonipumbast. Plasmareaktorisse on paigutatud vertikaalsed maandatud plaatelektroodid. Plaatide vahele oli paigutatud horisontaalselt traatelektroodid, mille läbimõõduks olid $0,55$ mm ning kogupikkuseks 20 m. Plaatialektroodide ja traatelektroodide vaheline kaugus oli 18

mm. Paaki sisestatud töölahus suunati pumba abil reaktorisse, mis pihustati reaktori ülaosast läbi perforeeritud plaadi. Perforeeritud plaadil oli 51 auku, mille läbimõõt oli 1 mm. Agud paiknesid plaadil kõrgpinge traatelektroodidega vertikaalsel tasapinnal. Impulssgeneraatori abil anti reaktorile kõrgpinge impulsse, mis olid sagedustel 50 kuni 880 impulssi sekundis (pps). Sageduste väljundvõimsus oli vahemikus 9-123 W. Peale plasmatsiooni langeb töödeldud lahus reaktori põhja, kust tsirkulatsioonipumba abil suunati lahus uuesti reaktori pealmisesse osasse, kust protsess sai uuesti alguse.



Joonis 3.1 PCD reaktor [37]

[O_{mim}]Cl põhilahused (1000 µM) koroona impulss-elektrilahenduse jaoks valmistati 1-liitrisel mõõtkolvis. Põhilahuse valmistamiseks kasutati bidestilleeritud vett, põhilahust omakorda lahjendati reaktori paagis destilleeritud veega (toodeti ülikoolis kohapeal) nii, et töölahuse kogumaht oli 10 liitrit (9,9 l kombineeritud süsteemide puhul). PCD/PDS ja PCD/PMS oksüdatsioonikatsete jaoks valmistati eelnevalt 100 ml mõõtekolvis vastavalt PDS ja PMS vesilahused ning valmistatud lahus lisati enne katse algust reaktori paaki. Katsete puhul tsirkulatsioonipump andis püsiva voolukiiruse 1 m³ h⁻¹. Katsed viidi läbi impulsside sagedustel 50, 200 ja 880 pps, mis teeb katsete sisendvõimsusteks vastavalt 9, 32 ja 123 W. Proovide nõuetekohaseks võtmiseks tsirkuleeriti töödeldud lahuseid reaktoris neli minutit pärast impulssgeneraatori väljalülitamist, et ühtlustada kontsentratsioonid reaktori mahutis.

PDS ja PMS kontsentratsiooni mõju kombineeritud UV/oksüdant ja PCD/oksüdant katsetes uuriti erinevatel kontsentratsioonidel (100 - 500 μM), kus oksüdandi ja [Omim]Cl moolsuhe oli vahemikus 1 kuni 5. Kombineeritud süsteemide efektiivsust uurivates katsetes peatati oksüdatsioonireaktsioon etanooli lisamisega enne HPLC-PDA analüüsi. Proovi ja etanooli vaheline mahtsuhe oli 10. Üldorgaanilise süsiniku (*Total Organic Carbon*, TOC) analüüside jaoks kasutati naatriumsulfitit, kus Na_2SO_3 ja oksüdandi moolsuhe oli 10.

3.3 Analüütilised meetodid

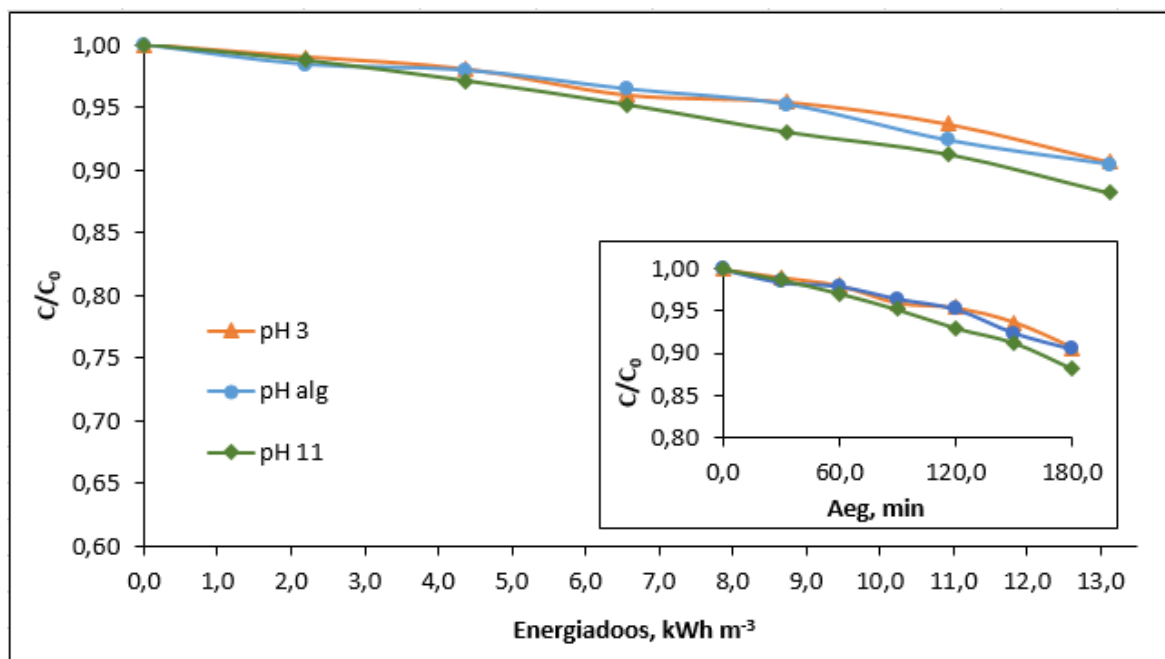
[Omim]Cl kontsentratsioon määrati diodrividetektoriga varustatud kõrgefektiivse vedelikkromatograafia (HPLC-PDA, Shimadzu SPD-M20A), mis oli varustatud Phenomenex Gemini (150 \times 2,0 mm, 1,7 mm) NX-C18 (110 Å, 5 μm) kolonniga. Analüüs viidi läbi isokraatlikul meetodil mobiilse faasiga, mis koosnes 25 mahuprotsendist atsetonitrilist (0,3 % sipelghappe) ja 75 mahuprotsendist 0,3 % sipelghappe vesilahusest. Proove (60 μl) analüüsiti voolukiirusel 0,2 ml min^{-1} lainepikkusel $\lambda = 205$ nm.

Üldsüsinik (*Total Carbon*, TC) ja üldanorgaaniline süsinik (*Total Inorganic Carbon*, TIC) määrati TOC analüsaatoriga multi N/C® 3100 (Analytik Jena); TOC väärtus arvutati TIC lahutamisel TC-st. pH mõõdeti digitaalse pH/ioonmeetri abil (Mettler Toledo S220). Vesinikperoksiidi kontsentratsiooni PCD-ga töödeldud proovides mõõdeti spektrofotomeetrilise meetodiga $\lambda = 410$ nm juures titaansulfaadiga vesinikperoksiid- Ti^{4+} kompleksi moodustamise teel [38] kasutades Genesys 10S UV/Vis spektrofotomeetrit (Thermo Scientific).

4. TULEMUSED

4.1 UV fotolüüs

[Oxim]Cl lagundamine otsese UV fotolüüsiga toimus erinevate pH väärtuste juures. Katsed viidi läbi pH 3, algse ehk reguleerimata pH ning pH 11 juures. Erinevate pH väärtuste mõju sihtühendi lagundamisele on näha joonisel 4.1.



Joonis 4.1 [Oxim]Cl kontsentratsiooni muutus UV fotolüüsi käigus erineva pH väärtuse juures ([IL]₀ = 100 µM, UV lambi väljuv võimsus 3,5 kW)

Tulemustest selgus, et pH väärtus katsetes oli väga väikese mõjuga otsese UV fotolüüsi efektiivsusele. [Oxim]Cl lagunemine oli vahemikus 9,3 -11,8 % töödeldes vesilahust 180 minuti vältel. Sihtaine lagundamise efektiivsuse suurendamiseks, uuriti persulfaatide lisamist UV fotolüüsi süsteemile, milles algselt pH reguleerimist ei toimunud. [Oxim]Cl vesilahuse alg pH väärtus valiti, et välistada pH reguleerimisega seotud kulutusi.

4.2 UV/PDS ja UV/PMS kombinatsioonid

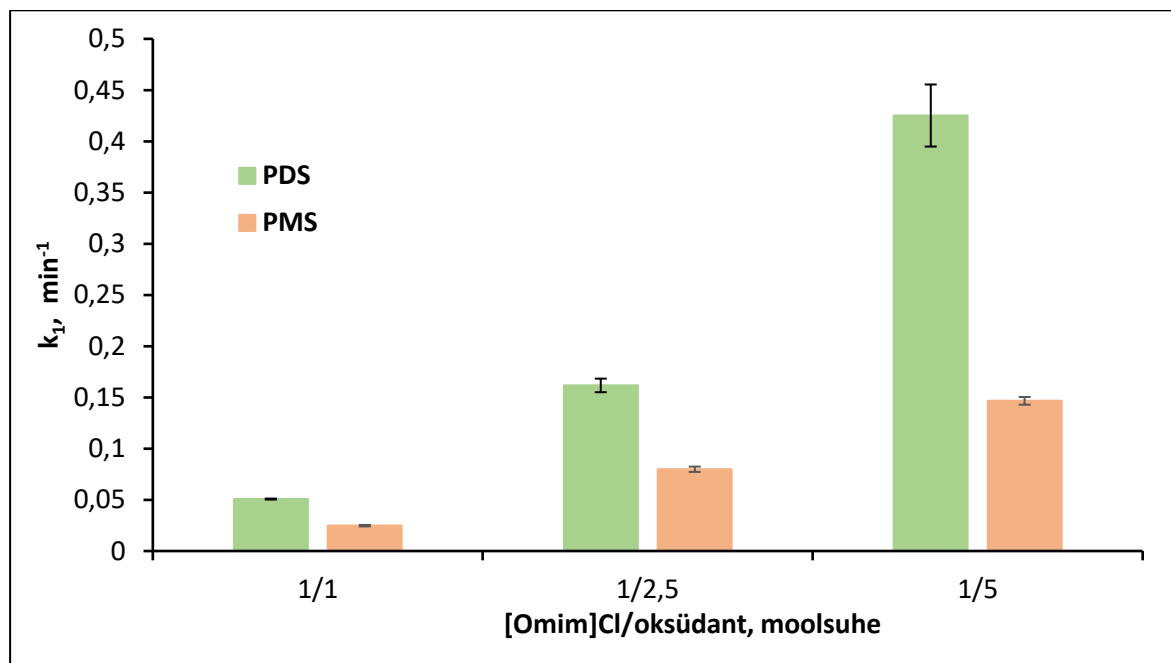
Kombineeritud UV/PDS ja UV/PMS süsteemide efektiivsust uuriti, et lagundada ja mineraliseeruda [Oxim]Cl erinevate sihtühendi/persulfaadi moolsuhete juures, milleks olid 1/1, 1/2,5 ja 1/5. Nendest saadud tulemused viitasid, et [Oxim]Cl lagundamine

persulfaatide fotolüüsi abil järgis pseudo-esimest järku kineetikaseadust ($r^2 \geq 0,98$) ning seda sai kirjeldada sõltuvalt $[O_{mim}]Cl$ kontsentratsiooniga kaudu valemiga 4.1.

$$\frac{dC_{[O_{mim}]Cl}}{dt} = -k_1 \cdot C_{[O_{mim}]Cl} \quad (4.1)$$

Valemis on k_1 pseudo-esimest järku kiiruskonstant, $C_{[O_{mim}]Cl}$ on $[O_{mim}]Cl$ kontsentratsioon ja t on katse aeg. Väärtus k_1 arvutati välja $\ln(C_t/C_0)$ saadud joonte kõverate abil, aja t lineaarse funktsiooni kaudu.

Arvutatud k_1 väärtused sihtühendi lagundamisel kombineeritud UV/PDS ja UV/PMS süsteemides on välja toodud joonisel 4.2.



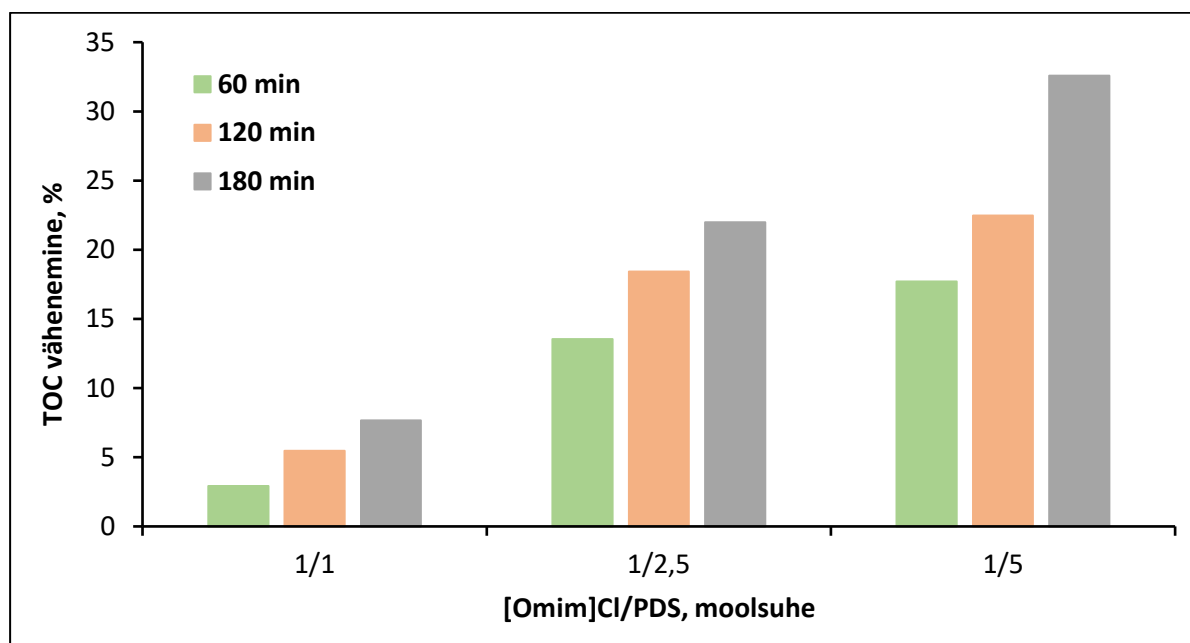
Joonis 4.2 $[O_{mim}]Cl$ lagunemise pseudo-esimest järku kiiruskonstandid UV/oksüdant kombinatsioonides erinevatel $[O_{mim}]Cl/oksüdant$ moolsuhetel ($[IL]_0 = 100 \mu M$, UV lambi väljuv võimsus 3,5 W, pH_0 reguleerimata)

Olenemata lisatud oksüdandist, kombineeritud süsteemide efektiivsus $[O_{mim}]Cl$ lagundamisel oli märkimisväärselt suurem võrreldes otsese UV fotolüüsiga. Lisaks sellele mõlemates UV/persulfaat kombinatsioonides leiti, et suurem lisatud oksüdandi doos andis tulemuseks suurema $[O_{mim}]Cl$ lagundamiskiiruse. Sellest tulenevalt k_1 väärtused $0,0507 \text{ min}^{-1}$ ja $0,0247 \text{ min}^{-1}$ saavutati $[O_{mim}]Cl/oksüdant$ moolsuhtel 1/1 UV/PDS ja UV/PMS süsteemides. Lisatud oksüdandi doosi suurendamine moolsuhtele 2,5 tõstis k_1 väärtuseid $0,1616 \text{ min}^{-1}$ ja $0,0798 \text{ min}^{-1}$ vastavalt PDS ja PMS süsteemide puhul. Tulemustest näeme, et PDS lisamisel UV süsteemi toimub sihtühendi lagunemine

korduvalt kiiremini, kui PMS lisamisel. UV/PDS kombinatsioon [Omim]Cl/PDS moolsuhtel 1/5 osutus kõige efektiivsemaks sihtühendi lagunemisel ja andis tulemuseks k_1 väärtuse $0,4252 \text{ min}^{-1}$.

Lisaks sellele, saame välja tuua, et kõikides uuritud kombinatsioonides vähenes [Omim]Cl kontsentratsioon pärast kolmetunnilist töötlemist enam kui 99%. Näiteks, kombineeritud UV/PDS süsteemis [Omim]Cl/PDS moolsuhtega 1/5 lagunes 99,48% IL-st 20 minuti jooksul.

Mõlema UV/persulfaadi kombinatsiooni katse käigus lisaks sihtühendi lagunemisele uuriti ka üldorgaanilise süsiniku vähenemist. Üldorgaanilise süsiniku määramise eesmärgiks oli tuvastada sihtühendi mineraliseerumise efektiivsust. Tulemused näitasid, et üheski katses täieliku [Omim]Cl mineraliseerumist ei toimunud, ning seda saame tõlgendada sellega, et lagunemisel tekkisid püsivad kõrvalsaadused [Omim]Cl fotokeemilisel lagunemisel. Joonisel 4.3 on välja toodud üldorgaanilise süsiniku vähenemine aja jooksul kombineeritud UV/PDS süsteemides.

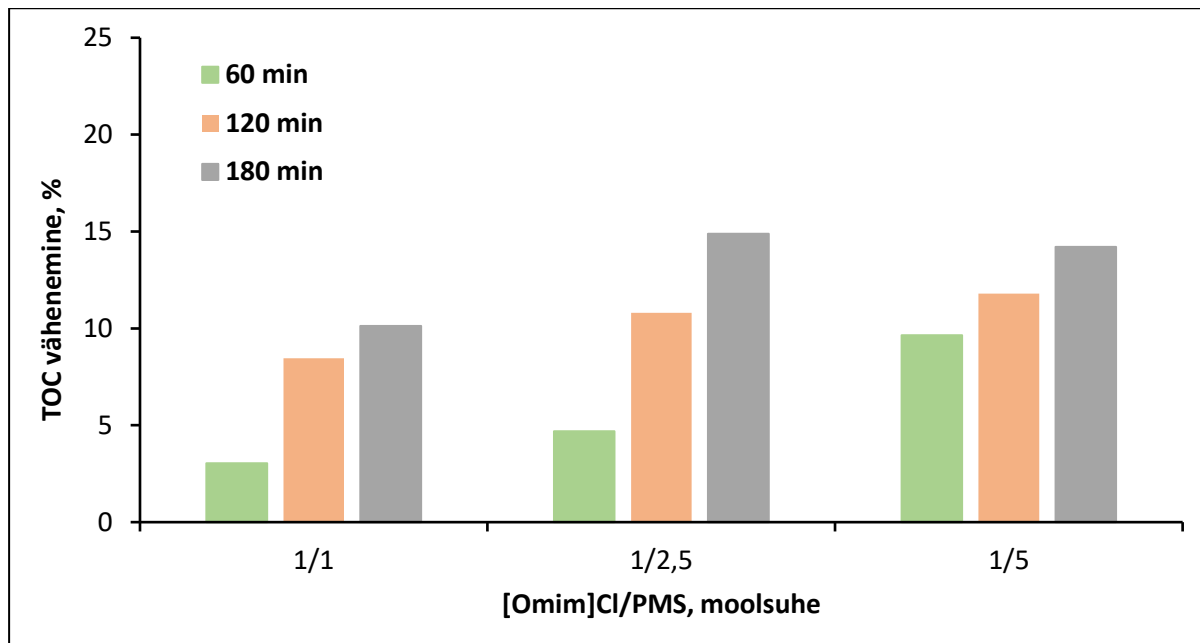


Joonis 4.3 TOC vähenemine UV/PDS kombinatsioonis erinevatel [Omim]Cl/PDS moolsuhtel ($[IL]_0 = 100 \mu\text{M}$, UV lambi väljuv võimsus 3,5 W, pH_0 reguleerimata)

Tulemustest on näha, et nagu ka sihtühendi lagunemisel, paranes TOC eemaldamise efektiivsus peroksüdisulfaadi doosi suurendamisega. Näiteks eemaldus peale kolmetunnilist töötlust 7,7 % ja 32,6 % [Omim]Cl/PDS moolsuhtel vastavalt 1/1 ja 1/5. Lisaks sellele oli tulemustest näha, et 3 tunni jooksul pidevalt toimus

mineraliseerumine, ning sellest võime oletada, et pikema töötusaja jooksul on võimalik mineraliseerida kõik lagunemisel tekkivad vaheproduktid.

Joonisel 4.4 on välja toodud TOC vähenemine aja jooksul kombineeritud UV/PMS süsteemides.



Joonis 4.4 TOC vähenemine UV/PMS kombinatsioonis erinevatel [Omim]Cl/PMS moolsuhetel ($[IL]_0 = 100 \mu\text{M}$, UV lambi väljuv võimsus 3,5 W, pH_0 reguleerimata)

Katsete tulemustest on näha, et lisatud PMS kontsentratsioon mõjutab üldorgaanilise süsiniku väheneme efektiivsust. Seda sõltuvust oli märgata kõige paremini peale ühte tundi töötlemist, mis viis TOC ärastuseni UV/PMS moolsuhetele 1/1, 1/2,5 ja 1/5 vastavalt 3,7 %, 4,7 % ja 9,7 %. Peale 3 tundi töötlust sõltumata lisatud PMS doosist kombineeritud UV/PMS töötamise puhul oli TOC vähenemine vahemikus 9,9 – 14,9 %, mis näitab, et selles süsteemis on madalam efektiivsus sihtaine vaheproduktide lagundamisel võrreldes UV/PDS kombinatsiooniga. Selline lagundamiseefektiivsuse erinevus tulenes moodustunud radikaalide erinevusest PDS ja PMS fotolüüsi protsesside puhul (valemid 2.8 ja 2.9)

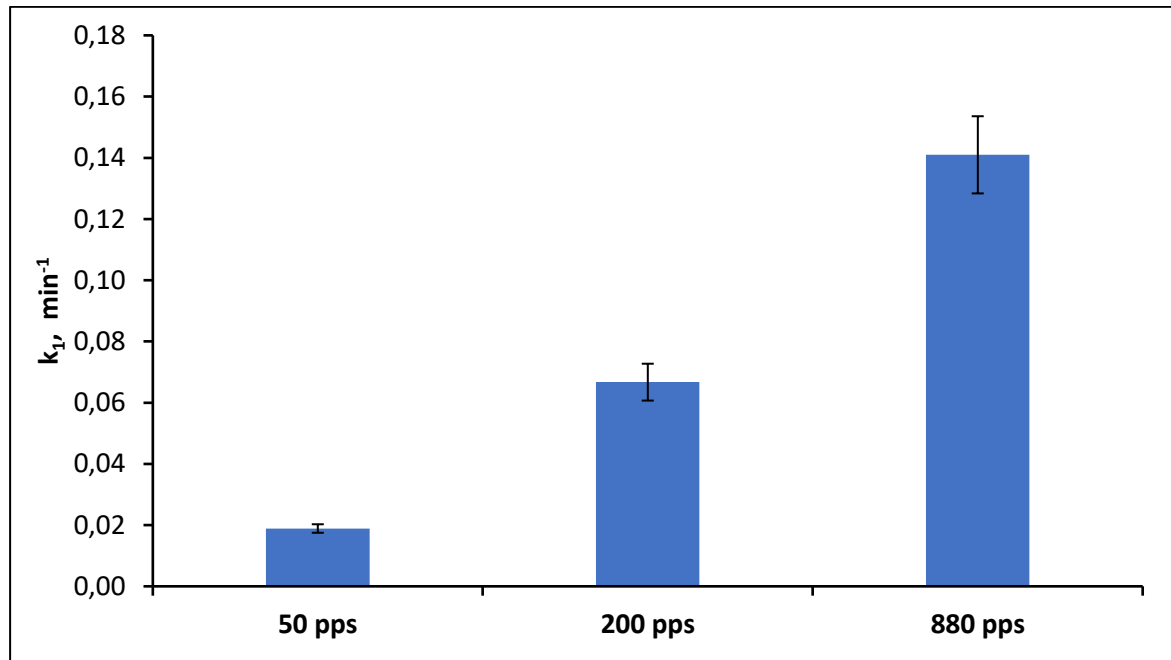
Tuleb märkida, et UV/PDS ning UV/PMS kombinatsioonidega töötlemise käigus muutus ka puhverdamata vesilahuse pH (tabel 4.1). Seega toimus pH algväärtuse langus, mis on võimalik seletada sellega et, sihtühendi lagunemisel tekkisid happelised vaheproduktid.

Tabel 4.1 pH muutus UV/oksüdant kombinatsioonides erinevatel [Omim]Cl/PDS ja [Omim]Cl/PMS moolsuhetel ($[IL]_0 = 100 \mu\text{M}$, UV lambi väljuv võimsus 3,5 W, $t = 180 \text{ min}$)

UV/PDS moolsuhe	Alg pH	Lõpp pH
1/1	5,5	3,6
1/2,5	5,7	3,1
1/5	5,8	3,1
UV/PMS moolsuhe		
1/1	5,5	3,5
1/2,5	5,4	3,4
1/5	5,8	3,4

4.3 Koroona impulss-elektrilahendus

PCD protsessi puhul, [Omim]Cl oksüdatsioon viidi läbi erinevate impulsi sageduste juures, milleks olid 50 pps, 200 pps ja 880 pps. Tulemustest selgus, et [Omim]Cl lagunemine PCD oksüdatsiooniga järgib sammuti pseudo-esimest järku kineetika seadust. Selle tõttu arvutasime tulemustes välja k_1 väärtused. Sihtühendi lagundamise pseudo-esimest järku kiiruskonstandid PCD süsteemis erinevatel impulsside sagedustel on välja toodud joonisel 4.5.

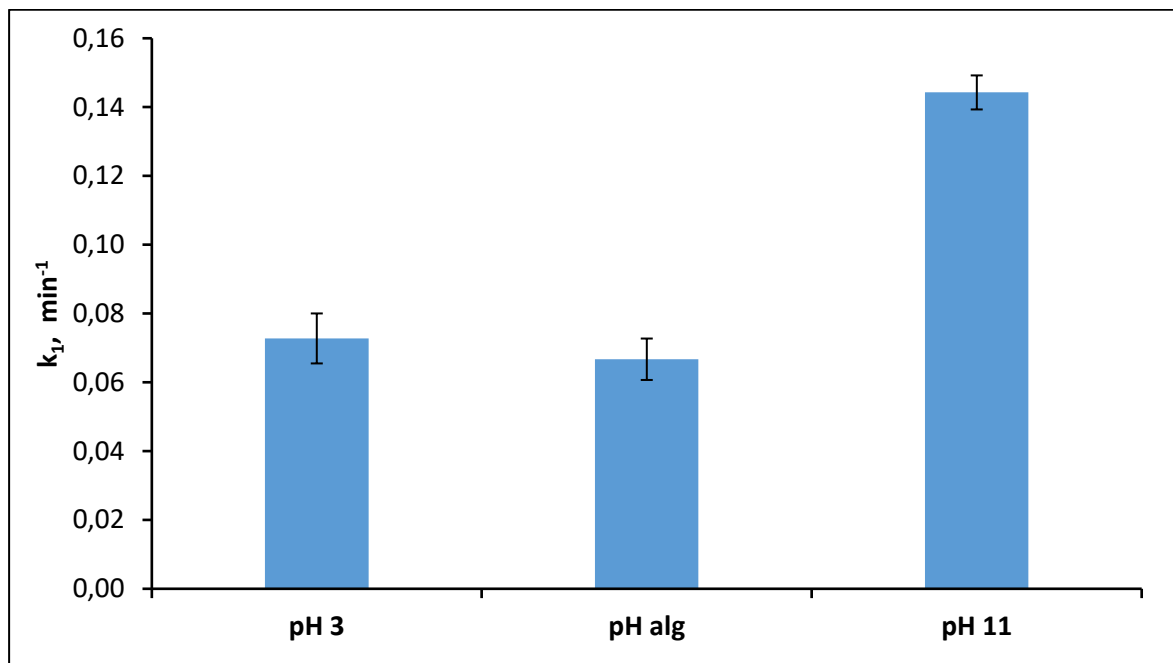


Joonis 4.5 [Omim]Cl lagundamise pseudo-esimest järku kiiruskonstandid PCD süsteemis erinevate impulsside sageduste juures ($[IL]_0 = 100 \mu\text{M}$, pH_0 reguleerimata)

Leiti, et sihtühendi lagunemiskiirus sõltus otseselt impulsside sagedustest, seega mida kõrgem oli sagedus, seda kiirem oli IL lagunemine. Näiteks, 50 pps puhul tuli

kiiruskonstandiks $0,0189 \text{ min}^{-1}$. Kui impulsi sagedus neljakordistati, tõusis [Omim]Cl lagunemise kiiruskonstant väärtuseni $0,0667 \text{ min}^{-1}$. Laboris oli kõige suuremaks sagedusvõimekuseks impulssgeneraatori puhul 880 pps. Sellise impulsi sageduse puhul tuli katse tulemuseks kiiruskonstandiks $0,1410 \text{ min}^{-1}$.

PCD protsessi puhul katsetati ka, kuidas pH mõjutab [Omim]Cl lagunemise efektiivsust. Testimiseks otsustati kasutada impulsi sagedust 200 pps. Katse viidi läbi pH 3, pH alg (reguleerimata) ning pH 11 juures. Saadud tulemused on esitatud joonisel 4.6.



Joonis 4.6 [Omim]Cl lagundamise pseudo-esimest järku kiiruskonstandid PCD süsteemis erinevate pH väärtuste juures ($[IL]_0 = 100 \mu\text{M}$, PCD väljuv võimsus 32 W)

Tulemustest on näha, et kõige kiiremini lagunes [Omim]Cl pH 11 juures, kus sihtühendi lagunemise kiiruskonstant oli $0,1443 \text{ min}^{-1}$. pH 3 juures oli lagunemiskiirus mõnevõrra suurem ($k_1 = 0,0728 \text{ min}^{-1}$) kui algse reguleerimata pH juures ($k_1 = 0,0667 \text{ min}^{-1}$). Seda võime tõlgendada selle abil, et oksüdatsioonikiirus suureneb leeliselises keskkonnas, mis on tingitud osooni kiirenenud lagunemisest koos hüdroksüülradikaalide moodustumisega [39].

PCD protsessi puhul tekib töödeldud vesilahuses ka vesinikperoksiidi. H_2O_2 väärtuseid mõõdeti katsete 16. ja 30. minutil. PCD töötamise käigus pH 3 ja alg pH puhul olid mõõdetud H_2O_2 tulemused 16. minutil $0,05 \text{ mM}$ ja $0,159 \text{ mM}$ ning 30. minutil $0,096 \text{ mM}$ ja $0,232 \text{ mM}$. Leeliselises keskkonnas läbiviidud katse puhul H_2O_2 ei tuvastatud. Võime

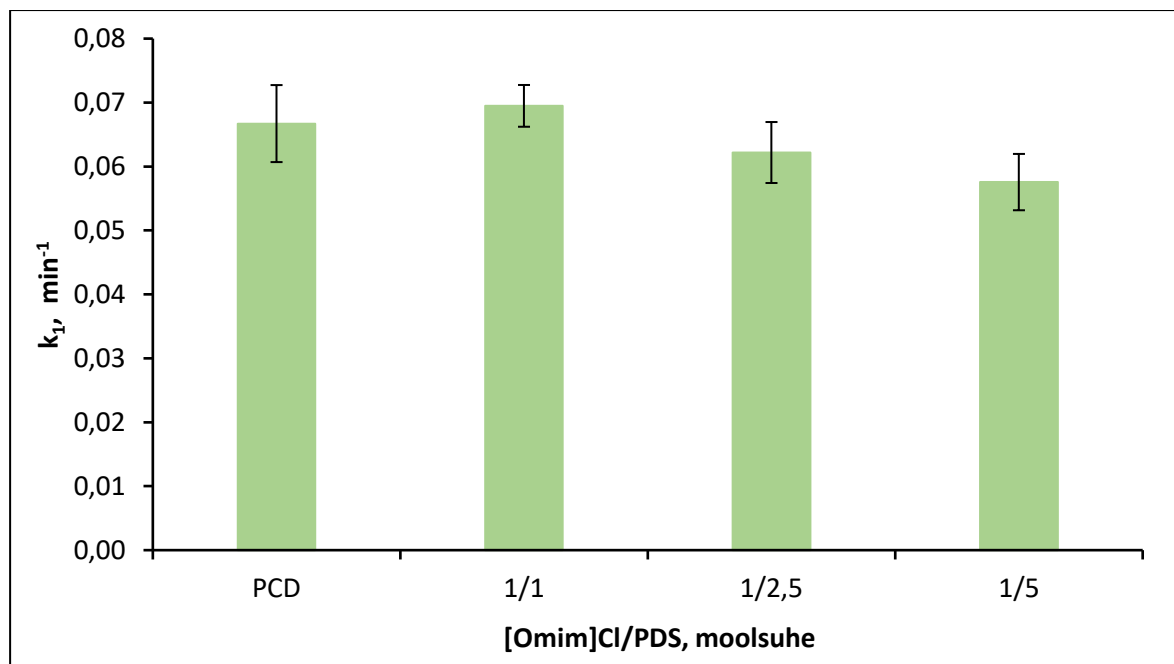
arvata, et aluselises keskkonnas vesinikperoksiid laguneb liiga kiiresti ära, et seda katses tuvastada.

4.4 PCD/PDS ja PCD/PMS kombinatsioonid

[Omim]Cl efektiivsemaks lagundamiseks uuriti veel koroona impulss-elektrilahendust kombineeritud persulfaatidega: PCD/PDS ja PCD/PMS kombinatsioonid. Nende kombineeritud süsteemide abil uuriti, kuidas peroksüdisulfaadi ja peroksümonosulfaadi lisamine mõjutab [Omim]Cl oksüdatsiooni efektiivsust koroona impulss-elektrilahenduses.

PCD/persulfaat katsetes kasutati sarnaselt kombineeritud UV/persulfaat süsteemidele [Omim]Cl/oksüdant moolsuhteid 1/1, 1/2,5 ja 1/5. Lisaks sellele uuriti, kuidas aluselises keskkonnas (pH 11) PDS ja PMS lisamine mõjutab PCD protsessi efektiivsusele. Aluselises keskkonnas teostatud katsete [Omim]Cl/oksüdant moolsuhteks oli 1/1. Kombineeritud PCD/PDS ja PCD/PMS süsteemide puhul tehti katseid erineva impulsi sagedusega, et mõista impulsi sageduse mõju sihtühendi lagunemise kiiruskonstandile.

Joonisel 4.7 on välja toodud sihtühendi lagundamise pseudo-esimest järku kiiruskonstandid kombineeritud PCD/PDS süsteemides erinevatel PDS kontsentratsioonidel (200 pps ja reguleerimata pH juures).

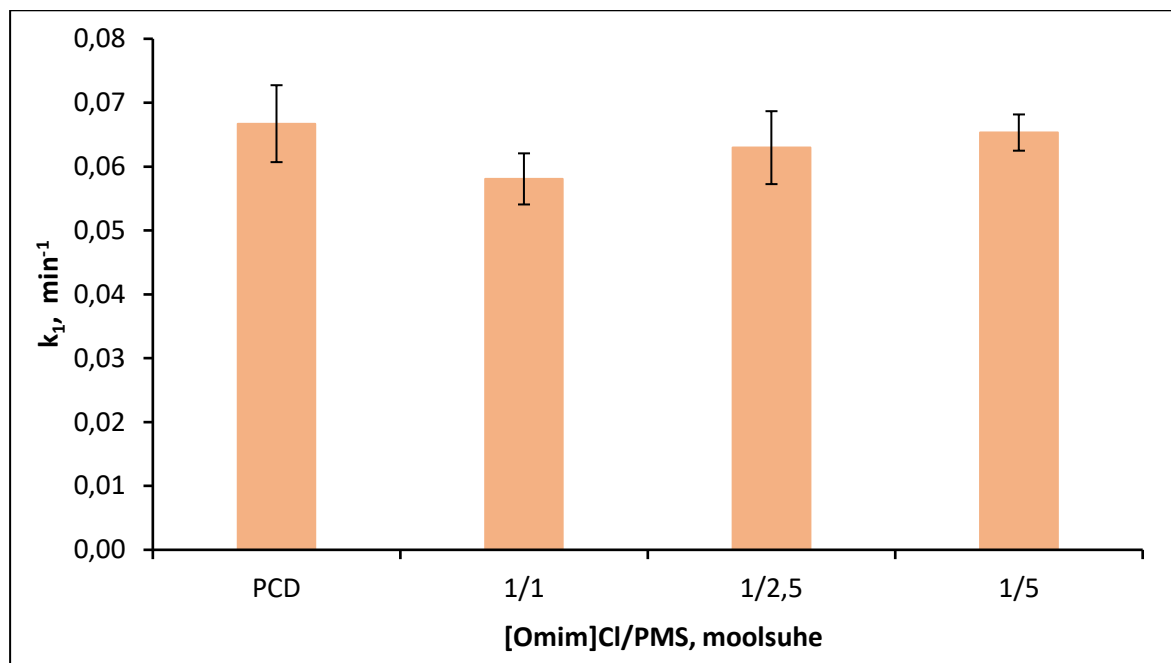


Joonis 4.7 [Omim]Cl lagundamise pseudo-esimest järku kiiruskonstandid PCD/PDS kombinatsioonis erinevatel [Omim]Cl/PDS moolsuhetel ($[\text{IL}]_0 = 100 \mu\text{M}$, PCD väljuv võimsus 32 W, pH₀ reguleerimata)

Saadud tulemustest oli näha, et ainult kõige madalama katsetes kasutatud moolsuhtega, milleks oli [Omim]Cl/PDS 1/1, oli võimalik parandada lagunemiskiirust, mis oli kõrgem võrreldes tavalise PCD lahendusega. Kiiruskonstant k_1 tõusis algse PCD süsteemiga võrreldes $0,0667 \text{ min}^{-1}$ väärtuseni $0,0695 \text{ min}^{-1}$. Suuremate PDS dooside puhul oli näha [Omim]Cl lagunemiskiiruse vähenemist. Selle põhjuseks võib välja tuua, et liigse persulfaadi lisamisel tekivad hüdroksüülradikaalide ja sulfaat radikaalide vahelised reaktsioonid, mis hakkavad mõjutama IL lagundamist negatiivselt (valemid 4.2-4.5) [40].



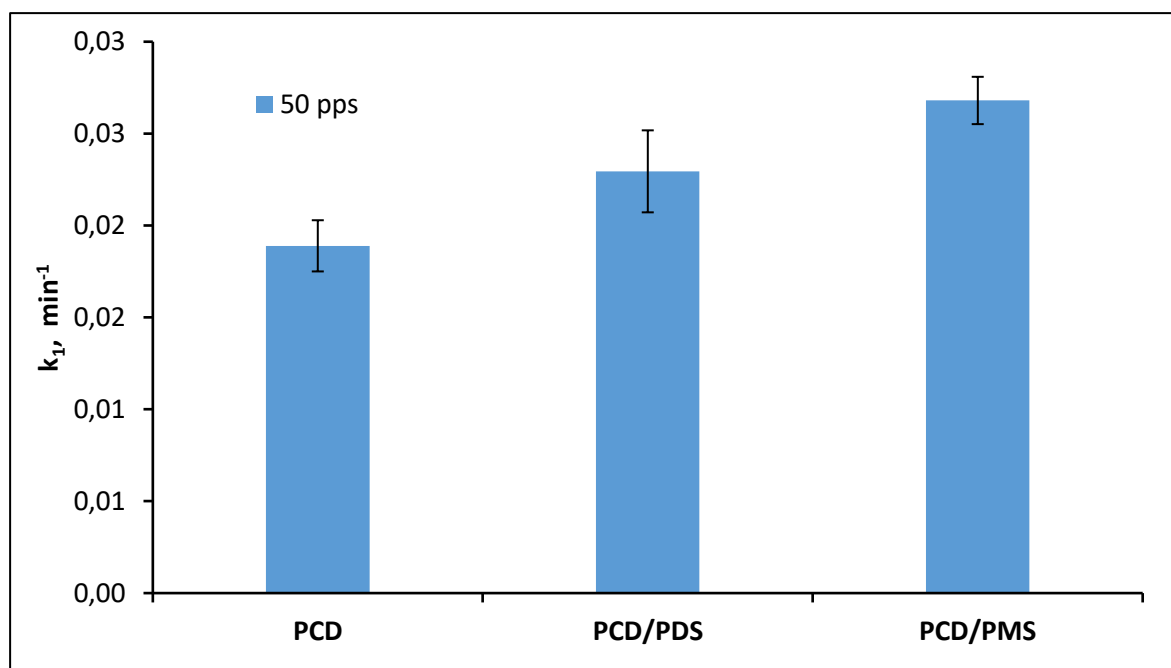
Joonisel 4.8 on välja toodud [Omim]Cl lagundamise pseudo-esimest järku kiiruskonstandid kombineeritud PCD/PMS süsteemides erinevatel PMS kontsentratsioonidel (200 pps ja reguleerimata pH juures).



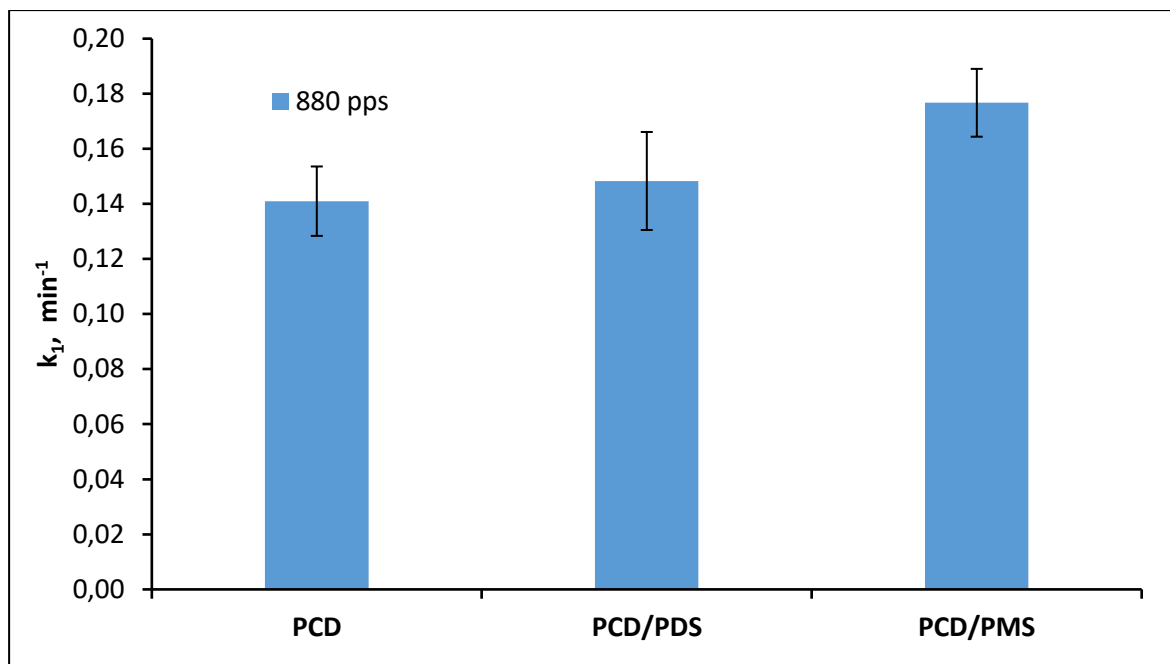
Joonis 4.8 [Omim]Cl lagundamise pseudo-esimest järku kiiruskonstandid PCD/PMS kombinatsioonis erinevatel [Omim]Cl/PMS moolsuhetel ($[IL]_0 = 100 \mu\text{M}$, PCD väljuv võimsus 32 W, pH_0 reguleerimata)

Tehtud katsetest leidisime läbivalt, et PMS lisamisel madalatel kontsentratsioonidel ([Omim]Cl/PMS moolsuhe 1/1) oli negatiivne mõju [Omim]Cl lagundamisele võrreldes tavalise PCD protsessiga. Sellise olukorra puhul, kus [Omim]Cl/PMS moolsuhe oli 1/1, saime lagunemiskiiruseks $0,0591 \text{ min}^{-1}$, kuigi tavalise PCD protsessi puhul oli see $0,0667 \text{ min}^{-1}$. Lisatud PMS doosi suurendamine aitas parandada lagunemiskiirust ja viis k_1 väärtusteni $0,0630 \text{ min}^{-1}$ ja $0,0653 \text{ min}^{-1}$ vastavalt [Omim]Cl/PMS molaarsuhte 1/2,5 ja 1/5 puhul. Sellegipoolest ületas tavalise PCD efektiivsus [Omim]Cl oksüdatsioonil endiselt PCD/PMS kombinatsioonide efektiivsust. Kombineeritud PCD/PMS protsessis täheldati madalamat efektiivsust võrreldes PCD oksüdatsiooniga, mida saab tõenäoliselt seletada, et nagu ka PCD/PDS süsteemi puhul, kombineeritud süsteemis hüdroksüül- ja sulfaatradikaalide vahel toimuvad lagunemiskiirusele negatiivse mõjuda reaktsioonid .

Joonisel 4.9 ja 4.10 on välja toodud sihtühendi lagundamise pseudo-esimest järku kiiruskonstandid PCD, PCD/PDS ja PCD/PMS protsessides impulsside sagedustel 50 pps ja 880 pps.



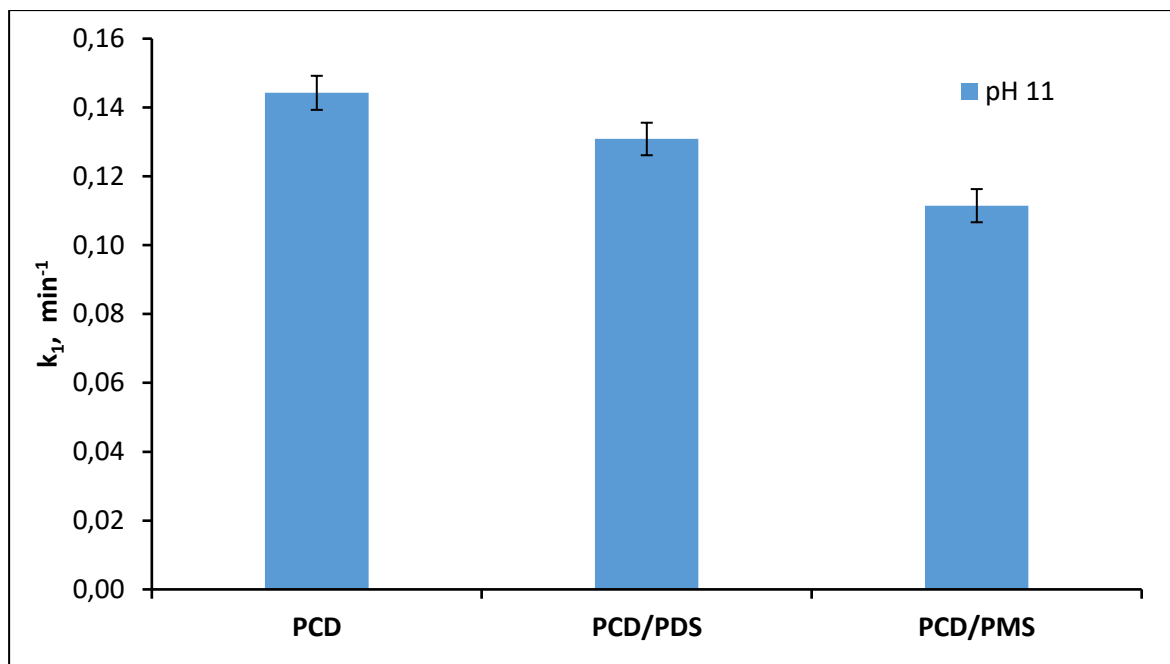
Joonis 4.9 [Omim]Cl lagundamise pseudo-esimest järku kiiruskonstandid PCD, PCD/PDS ja PCD/PMS protsessides ($[IL]_0 = 100 \mu\text{M}$, $[\text{oksüdant}]_0 = 500 \mu\text{M}$, PCD väljuv võimsus 9 W, pH₀ reguleerimata)



Joonis 4.10 [Oxim]Cl lagundamise pseudo-esimest järku kiiruskonstandid PCD, PCD/PDS ja PCD/PMS protsessides ($[\text{IL}]_0 = 100 \mu\text{M}$, $[\text{oksüdant}]_0 = 500 \mu\text{M}$, PCD väljuv võimsus 123 W, pH_0 reguleerimata)

Katsete tulemustest on näha, et nii 50 pps kui ka 880 pps juures on PCD/PMS kombinatsiooni puhul sihtühendi lagundamine kiirem, kui kombineeritud PCD/PDS protsessi puhul. Arvutatud k_1 väärtused $0,0268 \text{ min}^{-1}$ ja $0,1483 \text{ min}^{-1}$ saadi kombineeritud PCD/PMS süsteemis vastavalt 50 ja 880 pps juures. PCD/PDS kombinatsiooni puhul 50 ja 880 pps juures saadi lagunemiskiirusteks $0,0229 \text{ min}^{-1}$ ja $0,1483 \text{ min}^{-1}$. Siin saame välja tuua, et kombineeritud süsteemid olid efektiivsemad [Oxim]Cl lagundama, kui tavaline PCD oksüdatsioon. Sellest saame järeldada, et kombineeritud süsteemide töötlemistingimuste hoolika optimeerimisega, võivad need lahendused olla paljulubavad alternatiivid IL-iga saastunud reovee süvapuhasdamiseks.

Joonisel 4.11 on välja toodud sihtühendi lagundamise pseudo-esimest järku kiiruskonstandid PCD, PCD/PDS ja PCD/PMS protsessides pH 11 ja 200 pps juures.



Joonis 4.11 [Omim]Cl lagundamise pseudo-esimest järku kiiruskonstandid PCD, PCD/PDS ja PCD/PMS protsessides ($[\text{IL}]_0 = [\text{oksüdant}]_0 = 100 \mu\text{M}$, PCD väljuv võimsus 32 W, pH_0 11)

Katsete tulemusest selgus, et aluselises keskkonnast töötab PCD protsess paremini, kui kombineeritud PCD/persulfaat süsteemid [Omim]Cl lagundamisel. PCD protsessi puhul tuli kiiruskonstandiks $0,1443 \text{ min}^{-1}$, kombineeritud PCD/PDS süsteemi puhul $0,1309 \text{ min}^{-1}$ ning PCD/PMS kombinatsiooni puhul $0,1115 \text{ min}^{-1}$.

Siin võime selgituseks välja tuua, et aluselises keskkonnas sulfaatradikaalid kalduvad muutuma hüdroksüülradikaalideks (valem 2.3), samas kui hüdroksüülradikaalide liigse koguse doseerimise korral muutub märgatavamaks nende omavaheline reaktsiooni negatiivne mõju (valem 4.6) [41].



PCD, PCD/PDS ja PCD/PMS süsteemide puhul, kus oli algne pH, uuriti ka pH muutust katse vältel (tabel 4.2). Sarnaselt tulemustele, mida me leidsime kombineeritud UV/PDS ja UV/PMS süsteemides, märkasime oksüdatsiooni käigus vesilahuse pH langust. Seda saame selgitada sellega, et [Omim]Cl lagunemise käigus tekkisid happelised vaheproduktid, kuid ka õhu kasutamisel PCD süsteemis tekkis ka lämmastikhape, mis mõjutas vesilahuse pH [42].

Aluselise pH juures läbiviidud PCD ja kombineeritud PCD/persulfaadi protsesside puhul langes ka süsteemi pH 0,5-1,5 ühiku piires, kuid süsteemi pH jäi aluseliseks.

Tabel 4.2 pH muutus PCD protsessis ja PCD/oksüdant kombinatsioonides erinevatel [Omim]Cl/PDS ja [Omim]Cl/PMS moolsuhetel ($[IL]_0 = 100 \mu\text{M}$, PCD väljuv võimsus 32 W, $t = 30$ min)

Protsess	Alg pH	Lõpp pH
PCD	7,0	4,0
PCD/PDS moolsuhe		
1/1	6,8	3,9
1/2,5	6,3	3,4
1/5	7,0	3,9
PCD/PMS moolsuhe		
1/1	6,8	3,9
1/2,5	6,3	3,4
1/5	7,0	3,9

Nii PCD/PDS, kui ka PCD/PMS kombineeritud süsteemides tekkis ka vesinikperoksiidi. Vesinikperoksiidi mõõtmistulemustest selgus, kõige suurem vesinikperoksiidi kogus tekkis PCD/PDS kombinatsioonis [Omim]Cl/PDS molaarsuhtel 1/5, kus leiti 16. minutil 0,0175 mM ja 30. minutil 0,1555 mM. Üldiselt oli näha kombineeritud PCD/persulfaat protsesside puhul, et vesinikperoksiidi kogused olid suuremad, kui [Omim]Cl/oksüdant moolsuhe oli suurem.

4.5 Uuritud oksüdatsiooniprotsesside energiatõhusus

Energiatõhususe hindamiseks uuritud oksüdatsiooniprotsessides, arutati [Omim]Cl 90% lagundamise energia efektiivsus (E_{90} , g $\text{kW}^{-1} \text{h}^{-1}$), kus võeti arvesse energia kulu tarbitud kas UV kiirguse või PCD protsessi puhul, ning kasutatud PDS või PMS kemikaali hind. Oksüdatsiooniprotsesside energiatõhusust arvutasime kasutades valemit (4.7):

$$E_{90\%} = \frac{\Delta C \cdot V}{W} \quad (4.7)$$

Valemis ΔC on [Omim]Cl kontsentratsiooni vähenemine, g l^{-1} ; V – töödeldud lahuse maht l; W – energiatarve, mis tuleneb generaatori väljundvõimsusest ja töötlemise ajast, kWh.

Kombineeritud PCD/oksüdant süsteemide puhul arutati lahusesse lisatud kemikaali hind ümber elektrienergiaks, ning arvestati juurde energiatarbimisele. Arvestades seda, olid PDS ja PMS hinnaks vastavalt 1,5 EUR kg^{-1} ja 2,5 EUR kg^{-1} . Elektrienergia kuluku arvestasime 0,125 EUR $\text{kW}^{-1} \text{h}^{-1}$. Tabelites 4.3 ja 4.4 on välja toodud uuritud protsesside [Omim]Cl lagundamise pseudo-esimest järku kiiruskonstandid ja $E_{90\%}$ väärtused.

Tabel 4.3 UV fotolüüsi ja UV/oksüdant kombinatsioonide [Oxim]Cl lagundamise pseudo-esimest järku kiiruskonstandid ja $E_{90\%}$ väärtused ($[IL]_0 = 100 \mu\text{M}$, UV lambi väljuv võimsus 3,5 W, pH_0 reguleerimata)

Lahendus	pH	Moolsuhe	k_1, min^{-1}	$E_{90\%}, \text{g kW}^{-1} \text{h}^{-1}$
UV	Neutraalne	-	0,0005	-
UV	3	-	0,0005	-
UV	11	-	0,0007	-
UV/PDS	Neutraalne	1/1	0,0507	5,76
UV/PDS	Neutraalne	1/2,5	0,1617	11,81
UV/PDS	Neutraalne	1/5	0,4252	11,36
UV/PMS	Neutraalne	1/1	0,0247	2,8
UV/PMS	Neutraalne	1/2,5	0,0789	5,69
UV/PMS	Neutraalne	1/5	0,1466	4,91

Tabel 4.4 PCD protsessi ja PCD/oksüdant kombinatsioonide [Oxim]Cl lagundamise pseudo-esimest järku kiiruskonstandid ja $E_{90\%}$ väärtused ($[IL]_0 = 100 \mu\text{M}$, PCD väljuv võimsus 32 W, pH_0 reguleerimata)

Lahendus	pH	Impulsi sagedus, pps	Moolsuhe	k_1, min^{-1}	$E_{90\%}, \text{g kW}^{-1} \text{h}^{-1}$
PCD	neutraalne	200	-	0,0667	11,24
PCD	3	200	-	0,0728	12,26
PCD	11	200	-	0,1443	24,31
PCD	neutraalne	880	-	0,1410	6,18
PCD	neutraalne	50	-	0,0189	11,32
PCD/PDS	neutraalne	200	1/1	0,0695	10,08
PCD/PDS	neutraalne	200	1/2,5	0,0622	7,70
PCD/PDS	neutraalne	200	1/5	0,0576	5,81
PCD/PMS	neutraalne	200	1/1	0,0581	7,58
PCD/PMS	neutraalne	200	1/2,5	0,0630	5,93
PCD/PMS	neutraalne	200	1/5	0,0653	4,18
PCD/PDS	11	200	1/1	0,1309	16,91
PCD/PMS	11	200	1/1	0,1115	12,06
PCD/PDS	neutraalne	50	1/5	0,0229	7,06
PCD/PDS	neutraalne	880	1/5	0,1483	4,49
PCD/PMS	neutraalne	50	1/5	0,0268	4,74
PCD/PMS	neutraalne	880	1/5	0,1767	3,60

Tulemustest selgus, et kõige energiatõhusam protsess oli PCD protsess aluselises keskkonnas (pH 11) 880 pps juures, kus energiatõhusus oli 24,31 g kW⁻¹ h⁻¹. Kõige madalama energiatõhususega oksüdatsiooniprotsess oli UV/PMS kombinatsioon neutraalses keskkonnas [Omim]Cl/PMS moolsuhtel 1/1, kus energiatõhusus oli 2,8 g kW⁻¹ h⁻¹. Üldist pilti vaadates on PMS põhiseid süsteemid madalama energiatõhususega, kui PDS põhised süsteemid. Selle põhjuseks võime välja tuua, et peroksümonosulfaadi kõrge hind mõjutab energiatõhususe arvutamisel paljude kombineeritud süsteemide efektiivsust.

Kui võrrelda kombineeritud UV/PDS ja UV/PMS süsteeme, siis oli märgata, et mida suurem on moolsuhe IL ja oksüdandi vahel, seda suuremaks muutub lagundamiskiirus, mis muudab need lahendused potentsiaalselt otstarvekaks ionsete vedelikega saastunud reovete töötlemiseks. PCD/PDS ja PCD/PMS kombinatsioonide probleemkohaks on kõrge kemikaalide hind, mis teeb nad võrreldes tavalise PCD protsessiga vähem kulutõhusaks.

KOKKUVÕTE

Töö eesmärgiks oli uurida, kuidas mõjub [Omim]Cl lagunemisele erinevad süvaoksüdatsiooniprotsessid nagu UV fotolüüs, PCD, UV/PMS, UV/PDS, PCD/PMS ja PCD/PDS. Katsetest saadud tulemusi võrreldi nii sihtühendi lagunemise kiiruskonstantide kui ka energiatõhususe abil, et tuvastada kõige efektiivsem protsess [Omim]Cl lagundamiseks. Katseid teostati erinevate pH juures ning erinevatel PMS ja PDS dooside juures, et leida kõige energiaefektiivsem oksüdatsiooniprotsess.

Otsese UV fotolüüsi tulemustes selgus, et pH 11 juures lagunes [Omim]Cl ainult 11,80%. Algsel pH ja pH 3 juures oli lagunemine alla 10 %. Nendest katsetulemustest saame väita, et selline töötlus on ebaefektiivne [Omim]Cl lagundamiseks?. Kombineeritud UV/persulfaat süsteemide puhul kõige efektiivsemaks süsteemiks osutus UV/PDS kombinatsioon [Omim]Cl/PDS moolsuhte 1/5 juures, kus sihtühendi lagundamise pseudo-esimest järku kiiruskonstant oli $0,4252 \text{ min}^{-1}$. TOC vähenemise suhtes oli ka kõige efektiivsemate tulemustega UV/PDS süsteem, kus suudeti eemaldada kogu üldorgaanilisest süsinikust 32,6 % 180 minuti jooksul. Kombineeritud UV/PDS ja UV/PMS süsteemide puhul sai veel välja tuua, et persulfaatide kontsentratsioonide suurendamisel toimus ka [Omim]Cl lagunemine kiiremini.

PCD protsesside ning kombineeritud PCD/PDS ja PCD/PMS süsteemide puhul oli näha üldiselt, et lagunemiskiirused sõltusid väga reaktorile antavast impulsi sagedusest ning lisatud PMS või PDS kemikaali doosist. Kõige suurem lagunemiskiirus oli PCD/PMS süsteemis, kus [Omim]Cl/PMS moolsuhe oli 1/5 ja impulss sagedus 880pps. Sellise kombineeritud protsessi lagunemiskiiruseks oli $0,1767 \text{ min}^{-1}$. Kombineeritud protsesside puhul oli ka näha, et alati suurem PMS või PDS lisatud kontsentratsioon ei anna ka paremat lagunemiskiirust. Suuremaks mõjufaktoriks oli impulsi sagedus. Kõige suuremad lagunemiskiirused tulid impulsi sagedusel 880 pps. PCD ja kombineeritud PCD/oksüdant süsteemides täheldati ka seda, et reguleerimata neutraalne pH väärtus langes töötlemise käigus.

Energiatõhusust arvestades, tuli kõige efektiivsemaks lahenduseks tavaline PCD oksüdatsiooniprotsess, aluselises keskkonnas, mille impulsi sagedus oli 200 pps. Selle süsteemi puhul oli pH 11 ning $E_{90\%}$ $24,31 \text{ g kW}^{-1} \text{ h}^{-1}$. UV/oksüdant kombinatsioonide puhul kõige efektiivsemaks süsteemiks energiatõhususe puhul oli UV/PDS süsteem, kus [Omim]Cl/PDS moolsuhe oli 1/2.5. Selles süsteemis $E_{90\%}$ oli $11,81 \text{ g kW}^{-1} \text{ h}^{-1}$. [Omim]Cl lagundamise puhul kombineeritud PCD/PMS ning PCD/PDS süsteemide puhul tuli

puudujäägiks energiatõhusust arvestades kemikaalide hind. Samuti mängis rolli ka pH, kus aluselises keskkonnas toimus sihtühendi lagundamine paremini.

Kõige tõhusamaks süsteemiks kokkuvõttes võib lugeda kombineeritud UV/PDS süsteemi [Omim]Cl/PDS moolsuhtel 1/5, kus toimus oksüdatsioon kõige edukamalt [Omim]Cl lagundamisel. Lisaks sellele tahaks veel välja tõstatada tavalist PCD oksüdatsiooniprotsessi 200 pps impulsi sageduse ja pH 11 juures, kuna seal saavutati hea lagundamiskiirus ilma lisakemikaale lisamata.

ABSTRACT

Environment around us is in a constant change and new chemicals are constantly introduced to the environment. When new chemicals enter our environment, it is difficult to evaluate their impact on it. This is an important reason, why we need to find new methods and technologies to remove these chemicals from the environment and/or minimize their impact.

The aim of this study was to evaluate and compare the efficacy of advanced oxidation processes for the degradation of an ionic liquid (IL) (1-methyl-3-octylimidazolium chloride, [Omim]Cl) in aqueous solution. The oxidation processes used in this study were UV photolysis, pulsed corona discharge (PCD), UV/persulfate, and PCD/persulfate. The results were compared in terms of degradation rate constant and energy efficiency to find the most efficient treatment process. The degradation rate constant (k_1) was calculated by using a pseudo-first order kinetics law. The energy efficiency at 90% decomposition of the target compound ($E_{90\%}$) was calculated based on the energy use and the cost of the chemicals used. The effect of the operating parameters such as the pH value and the concentration of persulfates: peroxydisulfate (PDS) and peroxymonosulfate (PMS), on the efficiency of the selected treatment processes was evaluated.

The results of direct UV photolysis showed that 11,80 % [Omim]Cl degraded at pH 11 after 3 hours of treatment. At the unadjusted pH and pH 3, the degradation of the target compound was less than 10 %. Based on these results we can say that this kind of treatment is ineffective for the degradation of [Omim]Cl. Among the studied combined UV/PDS and UV/PMS systems, the UV/PDS system at [Omim]Cl molar ratio of 1/5 turned out to be the most effective. Accordingly, the k_1 value was 0.4252 min^{-1} and more than 32% of TOC was removed in a 3-hour treatment. Irrespective of the UV/persulfate combination, increasing the dose of added oxidant resulted in faster and in general more complete degradation of [Omim]Cl in aqueous solution.

In the case of PCD, combined PCD/PDS and PCD/PMS systems, the target compound degradation rate depended on the pH value, the applied high voltage discharge pulse frequency, and the dosage of persulfates. The pulse frequencies used were 50, 200, 880 pulses per second (pps). The most effective system was the PCD/PMS combination with a k_1 value of 0.1767 min^{-1} obtained at a [Omim]Cl/PMS molar ratio of 1/5 (pH unadjusted, 880 pps). The results of combined PCD/persulfate systems have shown that increasing the dose of extrinsic oxidants does not necessarily lead to an increase in the

effectiveness of treatment. The most noticeable influence on the efficiency of the target compound decomposition was exerted by the pulse frequency and the pH value used. Thus, both adjusting the pH to 11 and/or increasing the pulse frequency to 880 pps resulted in a substantial improvement in the degradation rate of [Omim]Cl. It is noteworthy that in the case of an unadjusted circumneutral pH, a drop in the pH value to acidic was observed in all PCD experiments.

When we consider energy efficiency, the most promising process was the unassisted PCD process at pH 11 and 200 pps with $E_{90\%}$ of $24.31 \text{ g kW}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Among the studied UV/persulfate combinations, the UV/PDS system at a [Omim]Cl/PDS molar ratio of 1/2.5 turned out to be the most energy efficient process. In this combined system, the $E_{90\%}$ value was $11.81 \text{ g kW}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Notably, the calculated energy efficiency values in the combined systems studied were strongly influenced by the cost of the chemicals used.

On the whole, among the studied treatment processes, the photolysis of peroxydisulfate turned out to be the most efficient system for the oxidation of [Omim]Cl in water. In turn, the unassisted PCD process at pH 11 can be a promising alternative for deep purification of IL-contaminated water without the addition of extrinsic chemicals.

KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

- [1] K. Ahuja, S. Bayas (2021) *Increased competition set to drive Ionic liquids market*, Global market insights, USA, Delaware, Report ID GMI121, 2021, available: <https://www.gminsights.com/industry-analysis/ionic-liquids-market-report> (22.02.2023)
- [2] C. Cho, T. P. T. Pham, Y. Zhao, S. Stolte, Y. Yun (2019) *Review of the toxic effects of ionic liquids*, Science of The Total Environment, vol. 786, article 147309, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.147309
- [3] E. Gomez-Herrero, M. Tobajas, A. Polo, J. J. Rodriguez, Angel F. Mohedano (2019) *Removal of imidazolium-based ionic liquid by coupling Fenton and biological oxidation*, Journal of Hazardous Materials, vol. 365, pp. 289-296, doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.10.097
- [4] N. A. Noorhisham, D. Amri, A. H. Mohamed, N. Yahaya, N. M. Ahmad, S. Mohamad, S. Kamaruzaman, H. Osman (2021) *Characterisation techniques for analysis of imidazolium-based ionic liquids and application in polymer preparation: A review*, Journal of Molecular Liquids, vol. 326, article 115340, doi: 10.1016/j.molliq.2021.115340
- [5] M. D. Green, T. E. Long (2009) *Designing Imidazole-Based Ionic Liquids and Ionic Liquid Monomers for Emerging Technologies*, Polymer Reviews, vol. 49, pp. 291-314, doi: 10.1080/15583720903288914
- [6] Y. O. Andriyko, W. Reischl, G. E. Nauer (2009) *Trialkyl-Substituted Imidazolium-Based Ionic Liquids for Electrochemical Applications: Basic Physicochemical Properties*, Journal of Chemical & Engineering Data, vol. 54, pp. 855-860, doi: 10.1021/je800636k
- [7] W. Gouveia, T. F. Jorge, S. Martins, M. Meireles, M. Carolino, C. Cruz, T. V. Almeida, M. E. M. Araújo (2014) *Toxicity of ionic liquids prepared from biomaterials*, Chemosphere, vol. 104, pp. 51-56, doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.10.055
- [8] S. M. Saadeh, Z. Yasseen, F. A. Sharif, H. M. Abu Shawish (2009) *New room temperature ionic liquids with interesting ecotoxicological and antimicrobial properties*, Ecotoxicology and Environmental Safety, vol. 72, pp. 1805-1809, doi: 10.1016/j.ecoenv.2008.12.015
- [9] Ł. Pałkowski, M. Karolak, A. Skrzypczak, M. Wojcieszak, F. Walkiewicz, J. Podemski, K. Jaroch, B. Bojko, K. Materna, J. Krysiński (2022) *Antimicrobial and Cytotoxic Activity*

of Novel Imidazolium-Based Ionic Liquids, *Molecules*, vol. 27, article 1947, doi: 10.3390/molecules27061974

[10] E. M. Cuerda-Correa, M. F. Alexandre-Franco, C. Fernández-González (2019) *Advanced Oxidation Processes for the Removal of Antibiotics from Water. An Overview*, *Water*, vol. 12, article 102, doi: 10.3390/w12010102

[11] A. Saravanan, V. C. Deivayanai, P. Senthil Kumar, G. Rangasamy, R. V. Hemavathy, T. Harshana, N. Gayathri, K. Alagumalai (2022) *A detailed review on advanced oxidation process in treatment of wastewater: Mechanism, challenges and future Outlook*, *Chemosphere*, vol. 308, article 136524, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.136524

[12] J. Wang, S. Wang (2018) *Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants*, *Chemical Engineering Journal*, vol. 334, pp. 1502-1517, doi: 10.1016/j.cej.2017.11.059

[13] I. Yang, J. J. Pignatello, J. Ma, W. A. Mitch (2014) *Comparison of Halide Impacts on the Efficiency of Contaminant Degradation by Sulfate and Hydroxyl Radical-Based Advanced Oxidation Processes (AOPs)*, *American Chemical Society*, vol. 48, pp. 2344-2351, doi: 10.1021/es404118q

[14] S. Yang, P. Wang, X. Yang, L. Shan, W. Zhang, X. Shao, R. Niu (2010) *Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: Persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide*, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 179, pp. 552-558, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.03.039

[15] N. Zrinyi, A. Le-Tuan Pham (2017) *Oxidation of benzoic acid by heat-activated persulfate: Effect of temperature on transformation pathway and product distribution*, *Water Research*, vol. 120, pp. 43-51, doi: 10.1016/j.watres.2017.04.066

[16] A. Rastogi, S. R. Al-Abed, D. D. Dionysiou (2009) *Sulfate radical-based ferrous-peroxymonosulfate oxidative system for PCBs degradation in aqueous and sediment systems*, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 85, pp. 171-179, doi: 10.1016/j.apcatb.2008.07.010

[17] P. Hu, M. Long (2016) *Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: A review on heterogeneous catalysts and applications*, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 181, pp. 103-117, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.07.024

- [18] H. Herrmann (2007) *On the photolysis of simple anions and neutral molecules as sources of O⁻/OH, SO_x⁻ and Cl in aqueous solution*, Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 9, pp. 3935–3964, doi: 10.1039/b618565g
- [19] C. Lee, W. Choi, J. Yoon (2005) *UV Photolytic Mechanism of N-Nitrosodimethylamine in Water: Roles of Dissolved Oxygen and Solution pH*, American Chemical Society, vol. 39, pp. 9702-9709, doi: 10.1021/es051235j
- [20] S. Chakma, S. Praneeth, V. S. Moholkar (2017) *Mechanistic investigations in sono-hybrid (ultrasound/Fe²⁺/UVC) techniques of persulfate activation for degradation of Azorubine*, Ultrasonics Sonochemistry, vol. 38, pp. 652-663, doi: 10.1016/j.ultsonch.2016.08.015
- [21] V. Palma, M. Cortese, S. Renda, C. Ruocco, M. Martino, E. Meloni (2020) *A Review about the Recent Advances in Selected NonThermal Plasma Assisted Solid–Gas Phase Chemical Processes*, Nanomaterials, vol. 10, article 1596, doi: 10.3390/nano10081596
- [22] P. Talebizadeh, M. Babaie, R. Brown, H. Rahimzadeh, Z. Ristovski, M. Arai (2014) *The role of non-thermal plasma technique in NO_x treatment: A review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 40, pp. 886-901, doi: 10.1016/j.rser.2014.07.194
- [23] J. Li, C. Ma, S. Zhu, F. Yu, B. Dai, D. Yang (2019) *A Review of Recent Advances of Dielectric Barrier Discharge Plasma in Catalysis*, Plasma for Energy and Catalytic Nanomaterials, vol. 9, article 1428, doi: 10.3390/nano9101428
- [24] S. K. P. Veerapandian, C. Leys, N. De Geyter, R. Morent (2017) *Abatement of VOCs Using Packed Bed Non-Thermal Plasma Reactors: A Review*, Catalysts, vol. 7, article 113, doi: 10.3390/catal7040113
- [25] I. F. Mena, E. Diaz, J. J. Rodriguez, A. F. Mohedano (2021) *An overview of ionic liquid degradation by advanced oxidation processes*, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, vol. 52, pp. 2844-2887, doi: 10.1080/10643389.2021.1896273
- [26] H. Ren, H. Qian, Q. Hou, W. Li, M. Ju (2023) *Removal of ionic liquid in water environment: A review of fundamentals and applications*, Separation and Purification Technology, vol. 310, article 123112, doi: 10.1016/j.seppur.2023.123112
- [27] E. M. Siedlecka, W. Mroziak, Z. Kaczyński, P. Stepnowski (2008) *Degradation of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid in a Fenton-like system*, Journal of Hazardous Materials, vol. 154, pp. 893-900, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.10.104

- [28] E. Gomez-Herrero, M. Tobajas, A. Polo, J. J. Rodriguez, A. F. Mohedano (2018) *Removal of imidazolium- and pyridinium-based ionic liquids by Fenton oxidation*, Environmental Science and Pollution Research, vol. 25, pp. 34930-34937, doi: 10.1007/s11356-017-0867-4
- [29] A. Fabiańska, T. Ossowski, R. Bogdanowicz, J. Czupryniak, M. Gnyba, T. Odzga, S. D. Janssens, K. Haenen, E. M. Siedlecka (2012) *Electrochemical oxidation of ionic liquids at highly boron doped diamond electrodes*, Physical Status Solidi (A), vol. 209, pp.1797-1803, doi: 10.1002/pssa.201200056
- [30] E. Bocos, E. González-Romero, M. Pazos, M. A. Sanromán (2017) *Application of electro-Fenton treatment for the elimination of 1-Butyl-3-methylimidazolium triflate from polluted water*, Chemical Engineering Journal, vol. 318, pp. 19-28, doi: 10.1016/j.cej.2016.04.058
- [31] J. Moon, C. Y. Yun, K. Chung, M. Kang, J. Yi (2003) *Photocatalytic activation of TiO₂ under visible light using Acid Red 44*, Catalysis Today, vol. 87, pp. 77-86, doi: 10.1016/j.cattod.2003.10.009
- [32] J. Zhang, J. Sun, K. Maeda, K. Domen, P. Liu, M. Antonietti, X. Fu, X. Wang (2011) *Sulfur-mediated synthesis of carbon nitride: Band-gap engineering and improved functions for photocatalysis*, Energy and Environmental Science, vol. 4, pp. 675-678, doi: 10.1039/C0EE00418A
- [33] M. T. Garcia, N. Gathergood, P. J. Scammells (2005) *Biodegradable ionic liquids Part II. Effect of the anion and toxicology*, Green Chemistry, vol. 7, pp. 9-14, doi: 10.1039/B411922C
- [34] B. Guo, X. Liu, W. You Zhou, Y. Lei, D. Jia (2010) *Adsorption of Ionic Liquid onto Halloysite Nanotubes: Mechanism and Reinforcement of the Modified Clay to Rubber*, Journal of Macromolecular Science, vol. 49, pp. 1029-1043, doi: 10.1080/00222341003609823
- [35] L. Zhang, X. Weng, X. Qu, H. Fu, H. Liu, S. Zheng, Z. Xu, D. Zhu (2019) *Efficient removal of ionic liquids from aqueous media using ZSM-5 zeolites: A tunable mechanism combining micropore filling and electrostatic interaction*, Microporous and Mesoporous materials, vol. 280, pp. 315-323, doi: 10.1016/j.micromeso.2019.02.004
- [36] J. Lemus, C. Moya, M. A. Gilarranz, J. J. Rodriguez, J. Palomar (2017) *Fixed-bed adsorption of ionic liquids onto activated carbon from aqueous phase*, Journal of

Environmental Chemical Engineering, vol. 5, pp. 5347-5351, doi: /10.1016/j.jece.2017.10.014

[37] Y.-X. Wang, I. Kornev, C.-H. Wei, S. Preis (2019) *Surfactant and non-surfactant radical scavengers in aqueous reactions induced by pulsed corona discharge treatment*, Journal of Electrostatics, vol. 98, pp. 2-3, doi: 10.1016/j.elstat.2019.03.001

[38] G. M. Eisenberg (1943) *Colorimetric determination of hydrogen peroxide*, Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition, vol. 15, pp. 327-328, doi: 10.1021/i560117a011

[39] M. Umar, F. Roddick, L. Aziz (2013) *Application of ozone for the removal of bisphenol A from water and wastewater - a review*, Chemosphere, vol. 90, pp. 2197-2207, doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.09.090

[40] S. Wang, N. Zhou (2016) *Removal of carbamazepine from aqueous solution using sonoactivated persulfate process*, Ultrasonics Sonochemistry, vol. 29, pp. 156-162, doi: 10.1016/j.ultsonch.2015.09.008

[41] S. Waclawek, H. V. Lutze, K. Grübel, V. V. T. Padil, M. Cerník, D. D. Dionysiou (2017) *Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review*, Chemical Engineering Journal, vol. 330, pp. 44-62, doi: 10.1016/j.cej.2017.07.132

[42] S. Preis, I. Panorel, S. Llauger Coll, I. Kornev (2014) *Formation of nitrates in aqueous solutions treated with pulsed corona discharge: the impact of organic pollutants*, Ozone Science and Engineering, vol. 36, pp. 94-99, doi: 10.1080/01919512.2013.836955