



TALLINNA TEHNICAÜLIKOOL  
INSENERITEADUSKOND  
Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

**1-ETÜÜL-3-METÜÜLIMIDASOOLIUMKLORIIDI  
LAGUNDAMINE VESILAHUSES  
SÜVAOKSÜDATSIOONIPROTSESSIDEGA**

**DEGRADATION OF 1-ETHYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM  
CHLORIDE IN AQUEOUS SOLUTION BY ADVANCED  
OXIDATION PROCESSES**

MAGISTRITÖÖ

Üliõpilane: Helina Prükk  
Üliõpilaskood: 203885KAKM  
Juhendaja: Niina Dulova, vanemteadur  
Kaasjuhendaja: Dmitri Nikitin,  
doktorant-nooremteadur

Tallinn 2022

# 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.

15. august 2022

Autor: Helina Prükk, /allkirjastatud digitaalselt/

Töö vastab magistritööle esitatud nõuetele.

15. august 2022

Juhendaja: Niina Dulova, /allkirjastatud digitaalselt/

Kaitsmisele lubatud.

..... august 2022

Kaitsmiskomisjoni esimees: Marina Kritševskaja, /allkirjastatud digitaalselt/

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

Mina Helina Prükk

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose *1-etüül-3-metüülimidiasooliumkloriidi lagundamine vesilahuses 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.

15. august 2022

---

<sup>1</sup> 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 loominguulise tegevusega ning lõputöö kaas- või ühisautor(id) ei ole andnud lõputööd kaitsvale üliõpilasele kindlaksmääratud tähtajaks 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:** Helina Prükk, 203885KAKM

**Õppekava:** KAKM02/18 Keemia- ja keskkonnakaitse tehnoloogia

**Juhendajad:** vanemteadur, Niina Dulova, 620 2854

doktorant-nooremteadur, Dmitri Nikitin, 620 2823

### Lõputöö teema:

(eesti keeles) ...1-etüül-3-metüülimidasooliumkloriidi lagundamine vesilahuses süvaoksüdatsiooniprotsessidega

(inglise keeles) Degradation of 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride in aqueous solution by advanced oxidation processes

### Lõputöö põhieesmärgid:

1. Anda ülevaade ionsete vedelike omadustest ja süvaoksüdatsiooniprotsessidest ning nende rakendamise vee töötlemisel
2. Võrrelda UVC fotolüüsi, korona-impulss elektrilahenduse (KIEL), UVC/oksüdant ja KIEL/oksüdant protsesside tõhusust ionse vedeliku lagundamisel
3. Hinnata töötlemisparameetrite mõjusid aine oksüdeerimisele uuritud protsessides

### Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Tutvuda uuringualase kirjandusega: ionsete vedelike omadused, süvaoksüdatsiooniprotsessid, nende rakendamine vesikeskkonna töötlemisel	12.2021
2.	Teostada ionse vedeliku oksüdatsiooni katsed	02.2022
3.	Lõputöö kirjalik vormistamine: kirjanduse ülevaade, eksperimentaalne osa, tulemuste analüüs, jne	08.2022

**Töö keel:** Eesti

**Lõputöö esitamise tähtaeg:** 15. august 2022

**Üliõpilane:** Helina Prükk ..... 18. november 2021  
/allkiri/

**Juhendaja:** Niina Dulova ..... 18. november 2021  
/allkiri/

**Kaasjuhendaja:** Dmitri Nikitin ..... 18. november 2021  
/allkiri/

**Programmijuht:** Marina Kritševskaja ..... 19. november 2021  
/allkiri/

# SISUKORD

Lühendite ja tähiste loetelu .....	7
SISSEJUHATUS .....	8
1 Kirjanduse ülevaade .....	10
1.1 Ionsed vedelikud .....	10
1.2 Süvaoksüdatsiooniprotsessid .....	12
1.2.1 Persulfaadi-põhised oksüdatsiooniprotsessid .....	14
1.3 Mittetermilised plasmatehnoloogiad .....	18
1.3.1 Koroon-impulss elektrilahendus .....	21
1.4 Töö eesmärgid .....	22
2 Eksperimentaalne osa .....	23
2.1 Kemikaalid ja materjalid .....	23
2.2 Katsete läbiviimise meetodika .....	23
2.3 Analüütilised meetodid .....	25
3 Tulemused .....	26
3.1 UVC fotolüüs .....	26
3.2 UVC/PDS ja UVC/PMS süsteemid .....	26
3.3 KIEL protsess .....	31
3.4 KIEL/PDS ja KIEL/PMS süsteemid .....	33
3.5 Uuritud protsesside energiatõhusus .....	37
KOKKUVÕTE .....	40
ABSTRACT .....	42
KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU .....	44

## **EESSÕNA**

Soovin tänada vanemteadur Niina Dulovat, kes aitas väga palju, et töö saaks õigeaegselt valmis. Lisaks soovin tänada doktorant-nooremteadur Dmitri Nikitinit katse läbiviimise juhendamises.

## Lühendite ja tähiste loetelu

AOP – süvaoksüdatsiooniprotsessid (*Advanced Oxidation Processes*)

BPA – bisfenool A

BPS – bisfenool S

$E^{\circ}$  – oksüdatsioonipotensiaal

[EMIM]Cl – 1-etüül-3-metüülimidasooliumkloriid

$\text{HO}^{\bullet}$  – hüdroksüülradikaal

HV – kõrgepinge (*High Voltage*)

IL – ioonsed vedelikud (*Ionic Liquids*)

KIEL – kroona-impulss elektrilahendus

PDS – peroksüdisulfaat

PMS – peroksümonosulfaat

$\text{O}_2^{\bullet-}$  – superoksiidradikaal

$^1\text{O}_2$  – singletthapnik

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

pps – impulssi sekundis (*pulse per second*)

$\text{SO}_4^{\bullet-}$  – sulfaatradikaal

$\text{SO}_5^{\bullet-}$  – väävelpentoksiidradikaal

SR-AOP – sulfaatradikaalipõhised süvaoksüdatsiooniprotsessid

ZVI – nullvalentne raud (*Zerovalent Iron*)

TOC – üldorgaaniline süsinik (*Total Organic Carbon*)

UVC – ultraviolettkiirgus (lainepikkusega 200 – 280 nm)

## SISSEJUHATUS

Ümbritsev loodus on habras keskkond ning selle tuleb tähelepanu pöörata, et tulevased põlvkonnad saaksid samuti pakutavaid vilju nautida. Selleks on vaja uurida välikeskkonda paisatavaid aineid ja mõelda uusi viise, kuidas neid loodusest eemaldada või nende mõju vähendada.

Ökosüsteemi lahutamatuks osaks on vesikeskkond, pinnas ja setted, mida pidevalt mõjutavad inimeste loodud kemikaalid [1]. Industrialiseerimise tõttu on pinna- ja põhjavesi saastatud laia valiku saasteainetega ja vee koostis on paljust nii looduslikest (veelahkme asukoht, atmosfäär ja geoloogia) kui antropogeensetest (tööstuslikud tegevused, kodumajapidamise ja põllumajanduse heitveed) tegevustest tulenevatest keemilistest, füüsikalistest ja bioloogilistest vee ja pinnase koostisosadest [2].

Alates 2007. aastast on kemikaalid, mida toodetakse üle tonni aastas, reguleeritud, kuid saaste on siiski ulatuslik, kuna juba 2011. aastal oli 250 000 asukohta, mis vajasid kohest tervendamist [1]. Selleks, et töödeldav vesi saavutaks lubatud normi piires kemikaalide sisalduse on kasutuses mitmeid veetöötlustehnoloogiaid. Nendeks on koagulatsioon, adsorptsioon, filtratsioon, flotatsioon, aeroobne ja anaeroobne puhastus, neutraliseerimine ja keemiline oksüdatsioon [3]. Mitmete eelnimetatud meetmete miinuseks on siiski suur energia vajadus, toksilised kemikaalid, ebaefektiivne madala kontsentratsiooniga saasteainete lagundamine ja kõrged tegevuskulud [3]. Seetõttu on hakatud rohkem kasutama süvaoksüdatsiooniprotsesse, mis on tasuvamad ja usaldusväärsemad tehnoloogiad [3].

Süvaoksüdatsiooniprotsessidest on antud töös kasutatud kaudset UVC fotolüüsi ja korona-impulss elektrilahendust (KIEL). KIEL kuulub plasmatehnoloogia alla ning see on keemiliselt sarnane osoneerimisele, kuna mitmed oksüdandid tekivad plasmareaktsiooni käigus hapnikust ja veest [4]. Otsene UVC fotolüüs on tõhus desinfitseerimisprotsess ja hetkel, pandeemia kontekstis, on seda kasutatud viiruse eemaldamiseks veekogudest [5].

Antud töös oli uurimise all ioonne vedelik 1-etiül-3-metüülimidasooliumkloriid ([EMIM]Cl). Uuringu kohaselt, kus anti erineva kontsentratsiooniga ioonseid vedelikke rottidele ja hiirtele, tekkisid suuremate koguste ( $\geq 3 \text{ mg ml}^{-1}$ ) korral kehakaalu langus ning mitteneoplastilised kahjustused neerudes ja adrenaliini näärmetes [6]. [EMIM]Cl on vees lahustuv ja seetõttu on vesikeskkonna reostus kiiresti tekkima.



Käesoleva magistritöö eesmärkideks on anda ülevaade ioonsetest vedelikest, süvaoksüdatsiooniprotsessidest ja mitte-termilistest plasmatehnoloogiatest ning uurida [EMIM]Cl lagundamist UVC fotolüüsi ja koroona-impulss elektrilahendusega eraldi ja kombineerituna peroksüdisulfaadi ja peroksümonosulfaadiga. Tulemuste põhjal võrreldakse UVC fotolüüsi, KIEL protsessi, UVC/oksüdant ja KIEL/oksüdant protsesside tõhusust sihtaine lagundamisel, hinnatakse töötlemisparameetrite mõjusid ioonse vedeliku oksüdeerimise efektiivsusele ja arvutatakse uuritud protsesside energiatõhusus.

# 1 KIRJANDUSE ÜLEVAADE

## 1.1 Ioonised vedelikud

Ioonised vedelikud (*Ionic Liquids*, IL) on kationidest ja anioonidest koosnevate soolade klass, mille sulamistemperatuur jääb alla 100 °C ning toatemperatuuril on vedelas olekus [7, 8]. Need on hetkel ühed uuritumad lahustid mitme unikaalse omaduse tõttu, nagu madal lenduvus, elektrokeemiline stabiilsus, madal sulamistemperatuur, madal süttivus, kõrge termiline ja keemiline stabiilsus [7, 9]. Ioonseid vedelikke peetakse ka „disainer lahustiteks“, kuna neid saab sünteesida vastavalt soovitud omadustele muutes katioone ja anioone [10]. Seetõttu leidub ionsete vedelike jaoks mitmesuguseid kasutusalasid erinevates valdkondades, milleks on elektrokeemia, analüütika, bioloogia ja farmaatsiatööstus, inseneria, energiasektor, põllumajandus ja nii edasi [10-12]. Ioonseid vedelikke klassifitseeritakse vastavalt nende katiooni struktuurile, mida on näha tabelis 1.1.

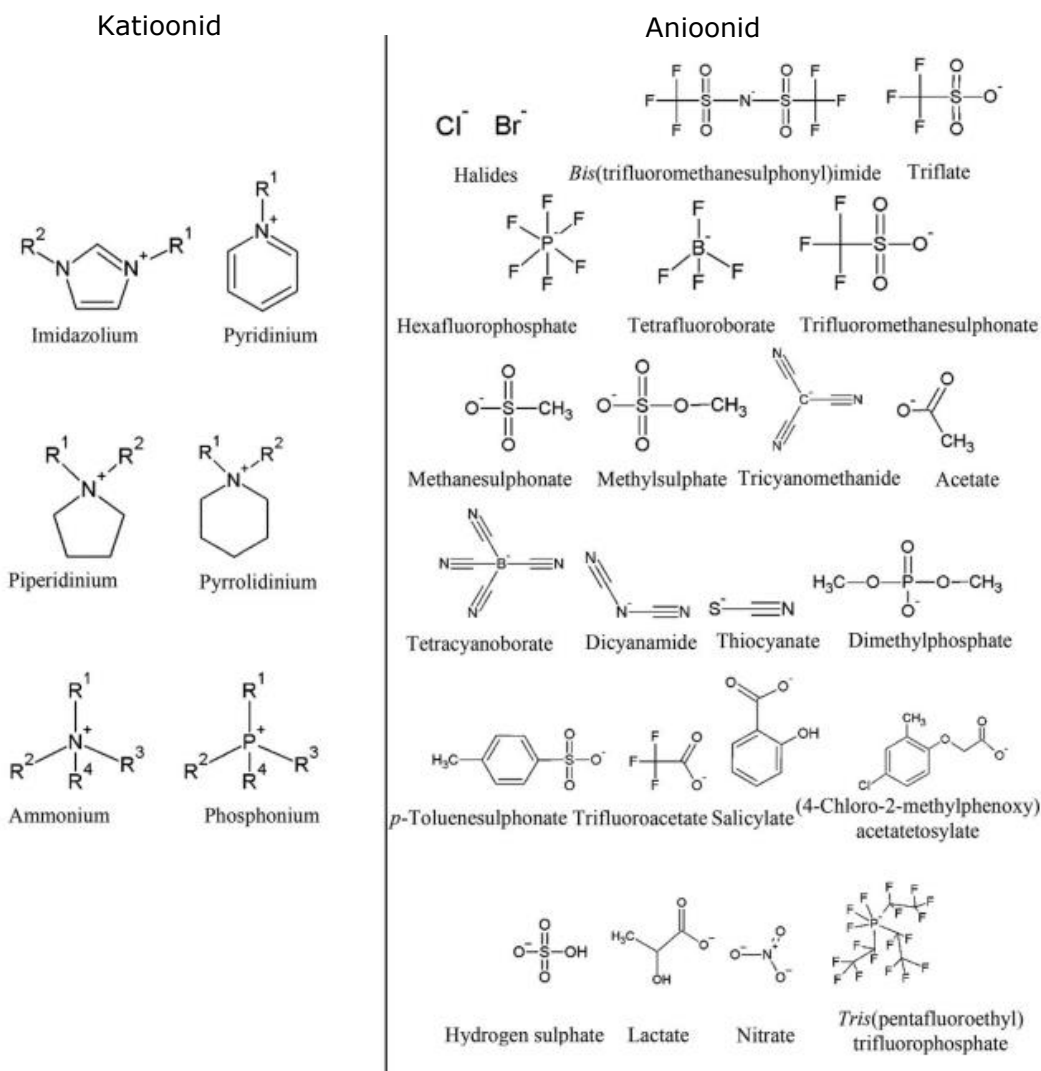
Mitmed teadlased peavad ionseid vedelikke rohelisemateks lahustiteks kui tavapäraselt kasutatavad lahustid, kuna IL-idel on paremad omadused [12, 1]. Madala lenduvuse tõttu ei ole IL-idel suur roll õhusaastes võrreldes traditsiooniliste lahustitega, kuid suur osa IL-e on siiski vees lahustuvad ja seetõttu on need ohtlikud vee ja mulla elukeskkonnale [12, 1].

Keskkonda võivad need sattuda lekke või heitvee utiliseerimise tõttu [1], samuti ka herbitsiidide, pindaktiivsete ainete, vaigus leiduvate antistaatiliste ühendite ja koduste puhastusvahendite kaudu [1]. Mõned ioonised vedelikud, näiteks imidasoolium rühma ioonised vedelikud, mõjutavad taimede kasvu üsna tugevalt ning pärsivad seda [1]. Lisaks on IL-id ja eriti just imidasooliumi rühma vedelikud väga halva biolagundatavusega [14]. Uuringud on näidanud, et pika alküül külghelaga (8 ja 6 süsiniku aatomit) ioonised vedelikud on lagundamisele vastuvõtlikumad, kui lühema alküül külghelaga (alla kuue süsiniku aatomi) ioonised vedelikud, seetõttu ei ole bioloogiline lagundamine kõige efektiivsem meetod IL-ide saaste eemaldamiseks [15].

Kuigi ionseid vedelikke peetakse roheliseks lahustiks, on leitud, et imidasoolium rühma ioonised vedelikud võivad olla kaks kuni neli korda mürgisemad, kui on seda traditsioonilised lahustid, milleks on metanool, isopropanool, dimetüülformamiid ja benseen [11, 14]. IL-i toksilisus on seotud alküül külghelaga pikkuse, lipofiilsuse, struktuuri ja iooni tüübiga [16]. Kasutades Microtox analüüsi on täheldatud toksilisuse suurenemist vastavalt alküül ahela kasvule imidasoolium rühma ionsetes vedelikes

[15]. Uuringutest on selgunud, et ioonised vedelikud võivad olla mürgised bakteritele, taimedele, selgrootutele ja kaladele [16].

**Tabel 1.1** IL-ide kõige tavalisemad anioonid ja katioonid [modifitseeritud] [13]



Hetkeseisuga on ionsete vedelike eemaldamiseks kasutatud adsorptsiooni, filtratsiooni ja keemilist oksüdatsiooni [13]. Näiteks, Lin *et al.* [17] töös uuriti Y-tüüpi tseoliidi adsorptsiooni efektiivsust ning selgus, et metüülimidasoolium rühma IL-id saavutasid adsorptsiooni tasakaalu 30 °C juures peale kümnet minutit ( $q_e = 40 \text{ mg g}^{-1}$ ). Rohkem kui 90%-ne  $q_e$  oli võimalik saavutada juba viie minuti jooksul ning 40 ja 50 °C juures oli adsorptsiooni tasakaal kõrgem (40 °C juures  $47 \text{ mg g}^{-1}$  ja 50 °C juures  $55 \text{ mg g}^{-1}$ ), mis tähendab, et kõrgemad temperatuurid suurendavad Y-tüüpi tseoliidi adsorptsioonivõimet. Süvaoksüdatsiooniprotsessid (*Advanced Oxidation Processes*, AOP) on olnud samuti efektiivsed ionsete vedelike eemaldamiseks veest [13].

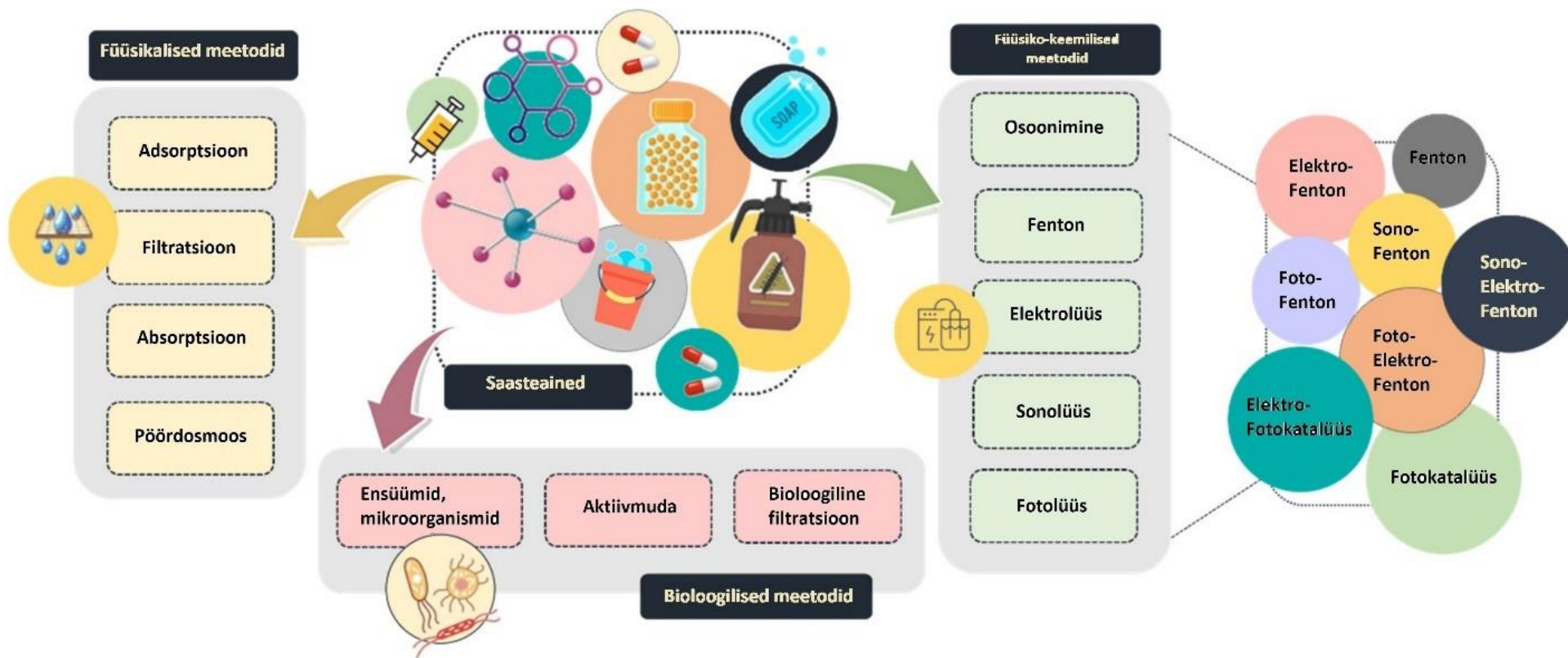
## 1.2 Süvaoksüdatsiooniprotsessid

Tööstuse ja majanduse kasvuga on suureneb ka jäätmete teke [18]. Heitvette ning kanalisatsiooni satuvad mikroplasti osakesed, ravimid (näiteks antibiootikumid), pestitsiidid ja hügieenitooted, mida tuleb eemaldada, et need inimese tervisele ja vesikeskkonnale kahjulikku mõju ei avaldaks [19-21]. Uuringute kohaselt uuriti mikroplasti mõju inimese kehale ja teistele elusorganismidele ning leiti, et see mõjutab kõigi tervist oma unikaalse füüsiliste ja keemiliste omaduste tõttu [20]. Suur osa ohtlike keemilisi saasteaineid on seadusega reguleeritud, kuid üha enam avastatakse ja võetakse kasutusele saasteaineid, mis ei ole seire all ning mille mõju tervisele ja keskkonnale on vähesel määral teada või veel teadmata [22].

Traditsioonilised reoveepuhastusmeetmed ei saa hakkama kõigi orgaaniliste saasteainetega, sellepärast on praegusel ajal kasutusele võetud süvaoksüdatsiooniprotsessid, mis suudavad heitveest efektiivselt eemaldada orgaanilised bioloogiliselt mittelagundatavad saasteained, ilma et see palju maksmata läheks [21]. Joonisel 1.1 on näha, kuidas jaotuvad veepuhastustehnoloogiad bioloogiliseks, füüsikaliseks ja füüsikalise-keemiliseks puhastusmeetoditeks.

Süvaoksüdatsiooniprotsess on efektiivne meetod orgaaniliste saasteainete eemaldamiseks, mille käigus tekib suur kogus tugevalt oksüdeeruvaid vabu hüdroksüülradikaale ( $\text{HO}^\bullet$ ) [21]. Hüdroksüülradikaalid on mitteselektiivsed oksüdandid, mis suudavad mõne minutiga orgaanilise saasteaine vähem toksilisteks kõrvalproduktideks lagundada või selle täielikult veeks, süsihappegaasiks ja anorgaanilisteks sooladeks mineraliseerida [25, 26]. Võrreldes teiste radikaalidega on hüdroksüülradikaalil kõrgem oksüdatsioonipotentsiaal ( $E^\circ = 2,7 \text{ V}$ ), mille tõttu suudab see hakkama saada suure osa orgaaniliste saasteainetega kergedel reaktsioonitingimustel [21].

Üks võimalik süvaoksüdatsiooniprotsesside jaotus on hüdroksüülradikaalide tootmise meetodite põhjal. AOP-de põhitüübid, mis on täpsemalt toodud tabelis 1.2, on ultraviolettkiirguse ja ultraheli poolt indutseeritud süsteemid, fotokatalüüs, osooni- ja vesinikperoksiidi põhised protsessid ja elektrokeemilised protsessid [22].



Joonis 1.1 Veepuhastustehnoloogiate klassifikatsioon [modifitseeritud] [23]

**Tabel 1.2** Hüdroksüülradikaali allikate põhine süvaoksüdatsiooniprotsesside klassifikatsioon [modifitseeritud] [22]

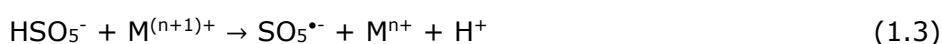
	Üldnimetus	HO• allikad
Süvaoksüdatsiooniprotsessid	Fotolüüs	UV kiirgus
	O <sub>3</sub> põhised protsessid	O <sub>3</sub> O <sub>3</sub> /UV O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> põhised protsessid	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> (Fentoni protsess) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>3+</sup> (Fentoni taoline protsess) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> /UV (Foto-Fentoni protsess)
	Heterogeenne fotokatalüüs	TiO <sub>2</sub> /UV TiO <sub>2</sub> /UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	Sonokeemiline oksüdatsioon	Ultraheli 20 kHz - 2 MHz (vee sonolüüs)
	Elektrokeemiline oksüdatsioon	Elekter, 2 - 20 A (vee elektrolüüs)

### 1.2.1 Persulfaadi-põhised oksüdatsiooniprotsessid

Sarnaselt hüdroksüülradikaalidele on ka sulfaatradikaalid (SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>) väga reaktiivsed (E° = 2,5-3,1 V) [24]. Võrreldes hüdroksüülradikaalidega, loovutavad sulfaatradikaalid elektrone orgaanilistest molekulidest, mis omakorda liidetakse orgaanilisteks radikaalseteks kationideks [26]. Sulfaatradikaalid seovad saasteaine, eemaldades küllastunud süsinikust vesiniku, lisades selle kaksiksidemesse või toimub sidumine elektronide ülekandena, mille abil toimub täielik või osaline orgaanilise aine mineraliseerimine [27]. Sulfaatradikaalist saab toota omakorda hüdroksüülradikaale [26]. Sulfaatradikaalide saamiseks tuleb persulfaat, peroxydisulfaat (*peroxydisulfate*, PDS) või peroxymonosulfaat (*peroxymonosulfate*, PMS), aktiveerida näiteks UV kiirguse, ultraheli, soojuse, leelise, tugeva oksüdeerija, siirdemetallide abil [27-29].

PDS ja PMS on paljulubavad kuna neid on lihtne aktiveerida, tekkinud sulfaatradikaalid on selektiivsemad, pikema poolestusajaga (~30 - 40 µs) ning kõrgema stabiilsusega kui hüdroksüülradikaal (poolestusaeg 10<sup>-3</sup> µs) veepuhastustehnoloogia tavaolukorras [29-32, 34]. Samuti ei ole persulfaadid lihtsasti mõjutatavad pH-st ja orgaanilise aine sisaldusest [30, 31]. Arvatakse, et sulfaatradikaalipõhised süvaoksüdatsiooniprotsessid (*Sulfate Radical-Based Advanced Oxidation Processes*, SR-AOP) süsteemid vahetavad välja Fentoni süsteemi [32].

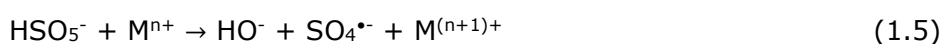
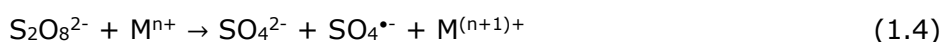
PMS ( $E^\circ = 1,8 \text{ V}$ ) esineb kolmekordse kaaliumisoola  $\text{KHSO}_5 \cdot 0,5\text{KHSO}_4 \cdot 0,5\text{K}_2\text{SO}_4$  ehk OXONE<sup>®</sup>, mis on kristalne tahke aine. PMS ei ole mürgine, lahustub hästi vees ning võrreldes teiste oksüdantidega üsna odav [27, 35]. Kuigi PMS koosneb kolmekordsest kaaliumsoolast, siis kaks neist ei osale aktiveerimisprotsessis ja lisaks sulfaatradiikale tekib ka hüdroksüülradikaalid ja väävelpentoksiidradikaalid ( $\text{SO}_5^{\bullet-}$ ) (võrrandid 1.1-1.3) [27].



Võrreldes PMS-ga on PDS ( $E^\circ = 2,01 \text{ V}$ ) sümmeetrilise struktuuriga, lahustub vees paremini ning PDS-i kõige tavalisemad kujud on kaaliumisool ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), naatriumisool ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) või ammooniumisool ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) ning kõik on värvitud või valged kristalsed tahked ained [35]. Veepuhastustehnoloogiates kasutatakse kaalium- ja naatriumsoolasid nende kerge lahustuvuse tõttu vees ja ammooniumsoolasid pigem välditakse, kuna ammoniaagi tekkimisega saastatakse keskkonda [27, 35].

### **Siirdemetallidega aktiveeritud persulfaadi protsessid**

SR-AOP aktiveerimiseks kasutatakse kõige enam järgnevaid siirdemetallide ioone:  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$  ( $E^\circ = 1,92 \text{ V}$ ),  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  ( $E^\circ = 1,72 \text{ V}$ ),  $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{2+}$  ( $E^\circ = 1,59 \text{ V}$ ),  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  ( $E^\circ = 1,50 \text{ V}$ ),  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ( $E^\circ = 0,771 \text{ V}$ ) ja  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  ( $E^\circ = 0,159 \text{ V}$ ) (võrrandid 1.4-1.5) [32, 33]. Efektivsemaks aktiveerimise viisiks peetakse heterogeenset katalüüsi [29]. SR-AOP välja töötamise algusaegadel kasutati palju lahustuvaid siirdemetalli ioone nagu  $\text{Fe}^{2+}$  või  $\text{Fe}^{3+}$  PDS ja PMS-i aktiveerimiseks Fentoni taolise reaktsiooni jaoks, kuid mitmed uuemad uuringud on avastanud, et homogeenised katalüsaatorite kasutus on limiteeritud, kuna on mõjutatud madalast pH-st ( $\text{Fe}^{2+}$  kasutamisel PDS aktiveerimiseks võib tekkida raudhüdrosiid),  $\text{Fe}^{2+}$  ümbertöötlemise võimalustest ning rauda sisaldava muda akumulatsioonist [31, 36].



Viimase kümnendi jooksul on hakatud uurima nullvalentse raua (*Zerovalent Iron*, ZVI) kasutamist PDS ja PMS aktiveerimiseks [37]. Kuna ZVI on kõrge taandamisvõimega ( $E^\circ$

= -0,44 V), lihtsasti kättesaadav, mitmekülgne ja keskkonnasõbralik, on see näidanud kõrget potentsiaali heitvee puhastamiseks ning mulla parandusmeetmeteks [37]. Seni on nullvalentse rauaga aktiveeritud persulfaate kasutatud saasteainete eemaldamiseks veest, milleks on fenool, antibiootikumid ja värvained [37].

### **UV-kiirgusega aktiveeritud persulfaadi protsessid**

Kuna UV fotolüüsiga puhastamine on veepuhastustehnoloogias tähtsal kohal, kaasa arvatud desinfitseerimisel, siis eelistatakse seda persulfaadi aktiveerimisel [29]. Üks moodus aktiveerida PDS ja PMS süsteeme on UVC kiirgusega [38]. Seda meetodit on palju uuritud selle tõhususe ning energia varustuse tõttu lõhustamaks persulfaadi molekulide O-O sideme, mille käigus tekivad sulfaat- ja hüdroksüülradikaalid (võrrandid 1.6-1.7) [38, 39]. Persulfaadi UV kiirguse absorptsioon on kõrgeim  $\lambda = 254$  nm juures, mis on ka enim kasutatud lainepikkus [40].



Näiteks leiti, et stabiliseeritud prügila nõrgvett on bioloogiliselt raske töödelda, kuna sisaldab bioloogiliselt tõrksat orgaanilist ainet [41]. UV kiirgusega aktiveeritud peroksüdisulfaat (UV/PDS) on üks võimalustest vähendamaks keemilist hapnikutarvet eeltöödeldud prügila nõrgvees piisavalt, et see oleks alla piirmäära [41]. Kombineerides UV/PDS protsessi koagulatsiooni/flokulatsiooniga suudeti olulisel määral vähendada prügila nõrgvee toksilisust ning suurendada töötlemise efektiivsust [41].

### **Soojusega aktiveeritud persulfaadi protsessid**

Soojus on osutunud praktiliseks peroksümonosulfaadi ja peroksüdisulfaadi aktiveerimise viisiks nii veepuhastuse kui pinnase tervendamise tehnoloogiates, kuna üha enam on välja arendatud uusi energiatõhusaid termilisi *in situ* tervendamise mooduseid, mida kombineeritakse soojuse aktivatsiooniga [24, 42]. Soojusel on ka unikaalseid eeliseid, võrreldes teiste meetoditega, sest soojus on keskkonnasõbralik ja puhas energiaallikas ning on efektiivne aktivaator, kuna suudab parendada reaktsiooni aega ja selle efektiivsust [24]. Selle meetodi miinuseks on vajaminev kõrge kuumus ja pikk reaktsiooniaeg eemaldamiseks kogu saastet ja seetõttu otsitakse lihtsamaid ja efektiivsemaid viise tugevdamiseks soojuse/persulfaat oksüdatsioonivõimet [42].

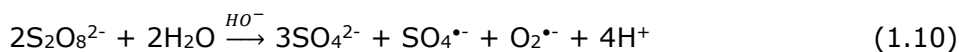


Peroksüdisulfaadi ja peroksümonosulfaadi aktiveerimine soojusega on väga sarnane UV-kiirgusega aktiveerimisele (võrrandid 1.8-1.9) [33].



### Leelisega aktiveeritud persulfaadi protsessid

Naatriumhüdroksiid on veepuhastustehnoloogiates laialdaselt kasutuses pH ja raskmetallide sade reguleerimiseks (pH > 12) [42, 43]. Hiljutised uuringud on näidanud suurt potentsiaali leelisega aktiveerimise ja soojusega aktiveerimise kombineerimisel [43]. Leelisega aktiveerides tekivad nii superoksiidradikaalid ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) ja singletthapnik ( $^1\text{O}_2$ ) kui ka sulfaat- ja hüdroksüülradikaalid (võrrandid 1.10-1.11) [42, 43].



Leelise ja soojusega aktiveeritud persulfaadi süsteemiga on eemaldatud püsivaid orgaanilisi saasteaineid [43]. Näiteks uuriti, et leelisega aktiveeritud peroksümonosulfaat suudab edukalt lagundada *Acid Orange 7* värvi, fenooli ja bisfenool A toatemperatuuril ning tulemuste põhjal on mõistlik oletada, et naatriumhüdroksiid võib tugevdada soojusega aktiveeritud PMS-i oksüdatsioonivõimet ja suurendab lagundamiskiirust [42].

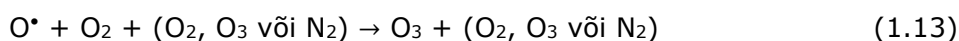
### 1.3 Mittetermilised plasmatehnoloogiad

1929. aastal võtsid Langmuir ja Tonks hõõguva ioniseeritud gaasifaasi sisemise piirkonna kirjeldamiseks kasutusele termini plasma, mis on toodetud elektrilahenduse abil ning mida kirjeldatakse kui neljandat olekut (järjestus: tahke, vedel, gaas ja plasma) ja millest koosneb 97% universumist [44-46]. Plasma on osaliselt või täielikult ioniseeritud gaas, mida varustatakse piisava koguse energiaga, et vabastada elektronid aatomitest või molekulidest ning koosneb energeetiliselt laetud elektronidest, positiivsetest ja negatiivsetest ioonidest, aktiivsetest radikaalidest ja neutraalsetest osakestest (aatomid ja molekulid) [44, 47-49]. Vajaminev energia plasma saamiseks toimub soojusjõudu kasutades või transporditakse elektrivoolu või elektromagnetkiirguse abil. Plasma ionisatsiooniate sõltub elektrone loovutanud või liitnud aatomitest [47]. Plasma on elektriväljade, ultraheli, energeetiliselt laetud osakeste ja ultravioletvalguse allikas, mis võib viia hüdroksüülradikaalide tekkimiseni lahuses. Lisaks hüdroksüülradikaalidele tekib suurel hulgal teisi reaktiivseid liike nagu vesinikperoksiid (saadud veeaurust), osoon, singletthapnik, nitraatradikaal ning superoksiid, mille tekke käigus saadakse molekulide kovalentse sideme purustamiseks vajalik energia plasma elektronidest ja ergastatud osakestest [50]. Looduslikult leidub plasmat virmalistes, tähtedes, helendavas või neonses gaasivalguses [51].

Olenevalt plasma temperatuurist ja ionisatsioonimäärast jaguneb plasmatehnoloogia kaheks: termiliseks ja mittetermiliseks plasmaks [48]. Plasmatehnoloogiad on kasutuses näiteks meditsiinis, keskkonnatehnoloogias, polümeeri modifitseerimisel, nanotehnoloogias [51]. Termiline plasma koosneb termodünaamiliselt tasakaalustatud ioonidest, elektronidest ja gaasi molekulidest, mille keskmine temperatuur on 10000 - 30000 K ja elektronitihedus on  $10^{21} - 10^{26} \text{ m}^{-3}$  ning osakeste temperatuur on võrdne ümbritseva keskkonna temperatuuriga [48, 49, 51]. Termiline tasakaal saavutatakse, kui elektroni keskmine temperatuur on sama neutraalse osakese temperatuuriga. Sellist plasmatehnoloogiat kasutatakse näiteks metallurgias, jäätmekäitluses ja atsetüleenis sünteesis [52, 53].

Mittetermiline plasma toodetakse atmosfääri rõhu all, kus pole kõrge temperatuuriga elektronide ja mõõduka temperatuuriga gaasimolekulide vahel termodünaamilist tasakaalu, mistõttu on terves keskkonnas madalamad temperatuurid (300 - 1000 K) [48, 50, 51]. Sellise tehnoloogia üks näide on, kui gaasiga täidetakse fluorestsentne toru, kus gaasi temperatuur on umbes 40 °C, kuid vabade elektronide temperatuur küündib kuni 10<sup>4</sup> °C [44].

Gaasimolekulide ja elektronide pörkumisel tekivad reaktiivsed osakesed (võrrandid 1.12-1.15), nagu radikaalid, ergastatud aatomid, molekulid ja ioonid, mis aktiveerivad keemilisi reaktsioone [54, 55]. Mittetermiline plasmatehnoloogia kasutab füüsikalisi protsesse, kaasa arvatud hüdrostaatilist rõhku ja impulss elektrivälja, et inaktiveerida mikroorganisme madalatel temperatuuridel [56]. Sellist plasmat on võimalik toota lihtsasti konfigureeritava reaktori abil ning võrdlemisi odavat energiaallikat kasutades, samal ajal säilitades isotermilisi tingimusi [57].



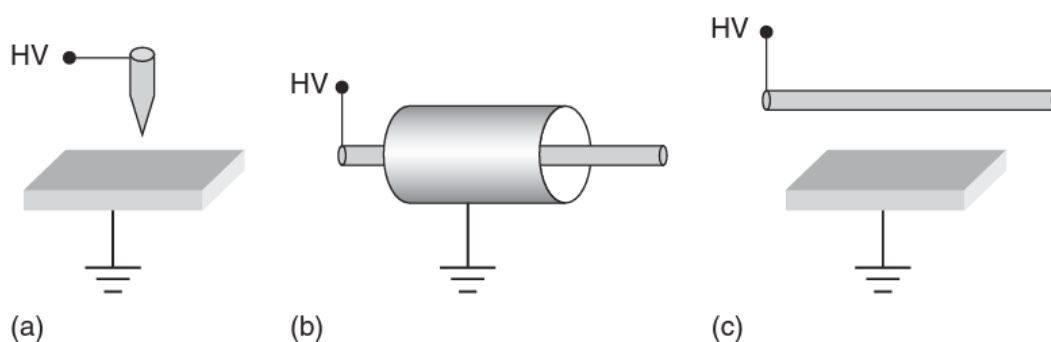
Mittetermiline plasma jaguneb järgmiselt: koroona, dielektrilinebarjäär, triivkaar, huumlahendus, mikrolaine (täpsemalt tabelis 1.3) ja neist vaid dielektrilinebarjäär ja koroona suudavad tekitada mittetermilist plasmat normaalrõhu ja -temperatuuri tingimustes [58].

**Tabel 1.3** Mittetermiliste plasmatehnoloogiate võrdlus [modifitseeritud] [59]

<b>Plasma tehnoloogiad</b>	<b>Keskmine elektroni energia (eV)</b>	<b>Ühiku mahutavus (kW)</b>	<b>Energia tarbimine (kWh m<sup>-3</sup>)</b>	<b>Tuntud rakendused</b>	<b>Tehnilised piirangud</b>
<b>Elektronkiir</b>	5-6	1000	10-70	SO <sub>2</sub> ja NO <sub>x</sub> eemaldamine toojuselektrijaamades	Esialgne elektronide energia on kiires piiratud kuni 1,5 MeV röntgenkiirguse tekkimise tõttu
<b>Gaasifaasi koroona reaktor</b>	2-3	20	6-70	Elektrostaatiline sadestaja	Pinge ei saa olla nii kõrge kui impulss-koroonas, kuna tekib säde
<b>Impulss-koroona</b>	3-5	10	20-150	Polüaatomiliste hüdrosüsinike eemaldamine alumiiniumi tehases	Pinge on limiteeritud plasma reaktori elektrivõrgu sidumisest, mahutavusest ja induktsoonist
<b>Dielektrilinebarjäär</b>	2-3	0,1	20-200	SO <sub>2</sub> ja NO <sub>x</sub> eemaldamine tööstuslikes osooni generaatorites	Pinge ei saa olla nii kõrge kui impulss-koroonas, kuna tekib säde; madal ühiku mahutavus
<b>Triivkaar</b>	1-1,5	120	20-250	Laboratoorne uuring eemaldamiseks metanooli ja o-ksüleeni	Elektrilahendus on ebaühtlane, gaasi kõrge temperatuur, võimalik NO <sub>x</sub> tekkimine

### 1.3.1 Koroona-impulss elektrilahendus

Koroona elektrilahendus on elektrilahendus, kui mitu juga saavad alguse ühest elektroodist ja vastavalt tingimustele võivad, aga ei pruugi ulatuda teise elektroodini [60]. Alates 1980. aastast jaotatakse koroona elektrilahendus kaheks: pidev ja impulsslahendus [60]. Kõige energiasäästlikum mittetermiline plasmatehnoloogia on koroona-impulss elektrilahendus (KIEL), mida toodetakse üldiselt traatplaadi (joonis 1.2) elektroodi süsteemis, kus nano- või mikrosekundi pikkusega kõrgepinge impulsid suunatakse metalltraadile, mille kumerusprofiil võimaldab algatada elektrilahenduse ning levida maandatud plaatide suunas [61].



**Joonis 1.2** Koroona elektrilahenduste ehitus: (a) nõel plaadil, (b) traatsilinder, (c) traatplaat. HV (*high voltage*, kõrgepinge) [60]

Koroona-impulss elektrilahenduse rakendamisel veepuhastustehnoloogias pareneb massiülekanne, kuna puhastatav lahus hajutatakse tilkade, jugade või kile kujul otse plasmatsiooni [62].

Näiteks, koroona-impulss elektrilahendust on kasutatud bisfenool A (bisphenol A, BPA) ja bisfenool S (bisphenol S, BPS) eemaldamiseks vesilahusest ja leiti, et sagedusel 200 impulssi sekundis (*pulse per second*, pps) suutis KIEL lagundada kogu algse kontsentratsiooni, milleks oli  $50 \text{ mg l}^{-1}$ , 20 minuti jooksul ning sagedusel 880 pps eemaldati kogu BPA ja BPS vastavalt 5 minuti ja 20 sekundi jooksul [62]. Mõlema bisfenooli puhul oli näha kiiret oksüdeerumist, mille tulemuseks on BPA oksüdatsiooni energiatõhususe kasv  $41,7$  kuni  $63,7 \text{ g kW}^{-1} \text{ h}^{-1}$  ja BPS oksüdatsiooni energiatõhususe kasv  $43,4$  kuni  $53,3 \text{ g kW}^{-1} \text{ h}^{-1}$  [62].

Teises uuringus uuriti koroona-impulss elektrilahenduse mõju ravimitele haigla heitvees ja bioloogiliselt puhastatud tervishoiuasutuse heitvees. Analüüs hõlmas 57 erinevat ravimiühendit [61]. Töötlemata haigla heitveest avastati 27 ravimiühendit, ja leiti, et KIEL abil suudeti oksüdeerida peaaegu kõik ravimiühendid. Raskusi oli kofeiini

(algkontsentratsioon  $470 \mu\text{g l}^{-1}$ ), hüdroklorotiasiidi ( $4,2 \mu\text{g l}^{-1}$ ) ja metronidasooliga ( $8,9 \mu\text{g l}^{-1}$ ), mis lagunesid aeglasemalt [61]. Bioloogiliselt puhastatud vett oli lihtsam korona-impulss elektrilahendusega töödelda, kuna sealsed kontsentratsioonid olid väiksemad ning see sisaldas ka mittemeditsiinilisi saasteaineid [61].

## 1.4 Töö eesmärgid

Antud uurimustöö eesmärgiks on määrata ioonse vedeliku 1-etüül-3-metüülimidiasooliumkloriidi ([EMIM]Cl) lagundamise efektiivsust vesilahuses kasutades korona-impulss elektrilahenduse, UVC fotolüüsi ning kombineeritud KIEL/PDS, KIEL/PMS, UVC/PDS ja UVC/PMS süsteeme.

Töö põhieesmärkideks oli:

- 1) Võrrelda UVC fotolüüsi, korona-impulss elektrilahenduse, UVC/oksüdant ja KIEL/oksüdant protsesside tõhusust ioonse vedeliku lagundamisel;
- 2) Hinnata töötlemisparameetrite mõjusid sihtaine oksüdeerimisele uuritud protsessides;
- 3) Arvutada uuritud protsesside energiatõhusus.

## 2 EKSPERIMENTAALNE OSA

### 2.1 Kemikaalid ja materjalid

Antud töös kasutati järgmisi kemikaale: 1-etüül-3-metüülimidiasooliumkloriid ( $C_6H_{11}N_2Cl$ ,  $\geq 97\%$ ) olid ostetud Acros Organicsist. Etanool ( $C_2H_6O$ , 99%), atsetonitril ( $CH_3CN$ , LiChrosolv®,  $\geq 99,9\%$ ), naatriumsulfit ( $Na_2SO_3$ ,  $\geq 98\%$ ), ja metaanhape ( $CH_2O_2$ , 99%) olid ostetud Merck KGaAst. Naatrium peroksüdisulfaat ( $Na_2S_2O_8$ ,  $\geq 99\%$ ), peroksümonosulfaat (Oxone®,  $KHSO_5 \cdot 0.5KHSO_4 \cdot 0.5K_2SO_4$ ), kaaliumjodiid (KI,  $\geq 99\%$ ), naatriumbikarbonaat ( $NaHCO_3$ , 99%), väävelhape ( $H_2SO_4$ , 95–98%) ja naatriumhüdroksiid (NaOH,  $\geq 98\%$ ) olid ostetud Sigma-Aldrichist. Kõik kasutusel olnud kemikaalid olid analüütiliselt puhtad ning täiendavalt neid ei puhastatud.

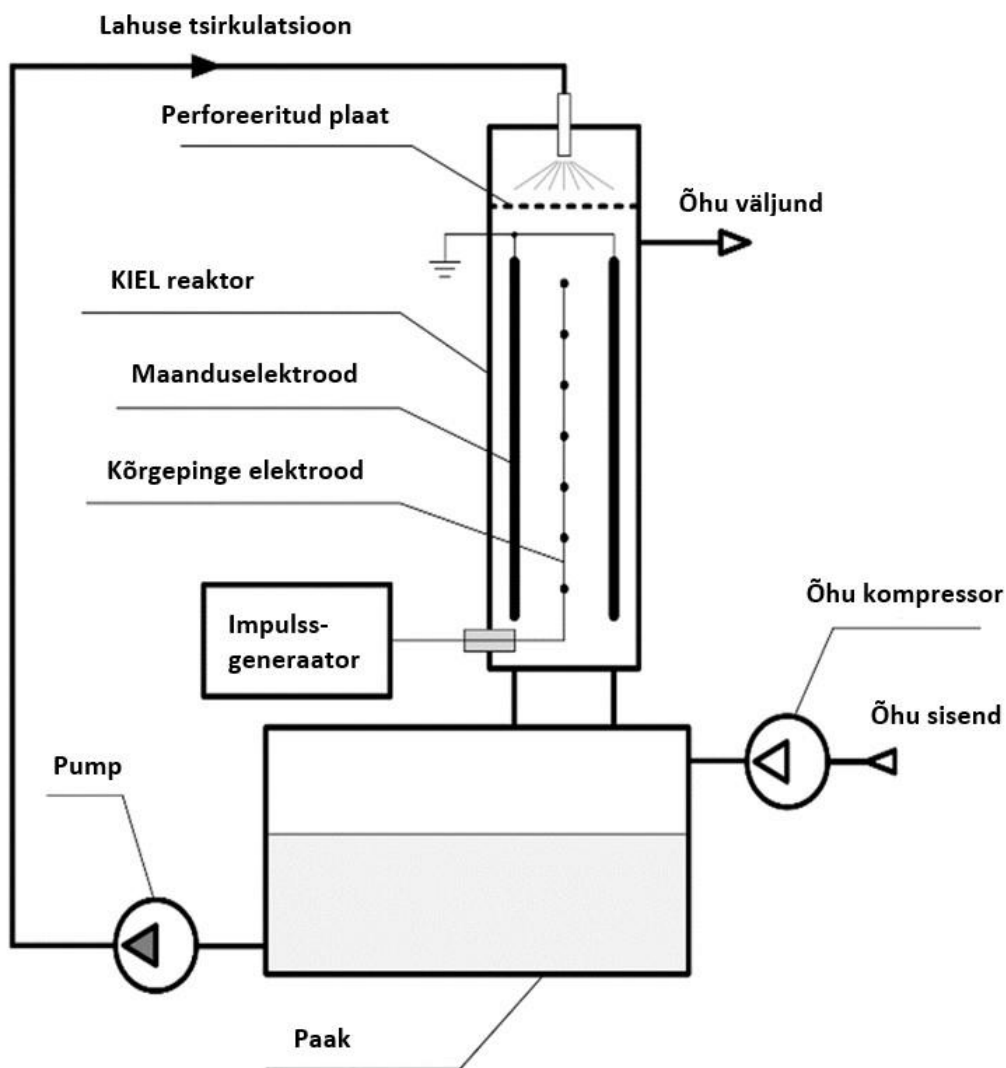
### 2.2 Katsete läbiviimise meetodika

Katsed sai läbiviidud toatemperatuuril, milleks oli  $22 \pm 2^\circ C$ ; [EMIM]Cl töölahuse algekonsentratsiooniks oli 100  $\mu M$ . [EMIM]Cl vesilahuse algne (reguleerimata) pH väärtus oli  $7 \pm 0,7$  piires. Happelise (pH 3) või aluselise (pH 11) tingimuse saavutamiseks reguleeriti töölahuse pH väärtust lisades  $H_2SO_4$  või NaOH 0,1 – 1,0 M lahuseid. Välise oksüdeerija (PDS või PMS) kontsentratsiooni mõju nii fotokeemilises kui KIEL katsetes uuriti erineval kontsentratsioonil, mis varieerusid 100 kuni 500  $\mu M$  (kuni 1000  $\mu M$  KIEL/PDS süsteemi puhul), tagades oksüdant/[EMIM]Cl moolsuhte vahemikus 1 kuni 5 (kuni 10). Kombineeritud süsteemidega katsetes peatati oksüdatsioonireaktsioon HPLC-MS analüüsi jaoks lisades etanooli (EtOH/proov maht suhe 1/10). TOC analüüsiks kasutati naatriumsulfitit, kus  $Na_2SO_3$ /oksidant moolsuhe oli 1/10.

Fotokeemilised katsed viidi läbi perioodilises režiimis 1 l silindrilises klaasreaktoris. UVC allikana kasutati madala rõhuga elavhõbeda germitsiidset lampi (11 W, Philips TUV PL-S), mis asetati kvartstorusse ning omakorda reaktorisse. Juhendi järgi on UV lambi sisend-väljund võimsus ligikaudu 32% ( $\sim 3,5$  W). Lamp lülitati 10 minutit enne katse algust sisse pideva kiirgusvõimsuse tagamiseks. Konstantse temperatuuri hoidmiseks reaktoris kasutati vesijahutus anumad.

UVC/PDS ja UVC/PMS oksüdatsiooni katsete jaoks valmistati [EMIM]Cl lahused bidestilleeritud vees ning valminud lahused asetati magnetilisele segajale. Pärast välise oksüdeerija lahustumist alustas reaktorisse sisestatud UVC lamp oksüdatsiooni; kogu töötlemisaeg oli 120 minutit.

KIEL oksüdatsiooni katsed viidi läbi perioodilises reaktoris, mille valmistas Flowrox Oy (Soome). Seade (joonis 2.1) koosneb KIEL reaktorist, 40-liitrises paagist, impulssgeneraatorist ja tsirkulatsioonipumbast (Iwaki Co. Ltd.). Traatelektroodid, 0.55 mm läbimõõduga ja kogupikkusega 20 m asetsevad horisontaalselt vertikaalselt paigutatud plaatide vahel. Töödeldud lahused disperseeriti reaktori ülaosast läbi perforeeritud plaadi, millel oli 51 auku läbimõõduga 1 mm, mis paiknesid kõrgepinge traatelektroodidega vertikaalsel tasapinnal. Impulssgeneraator annab reaktorile kõrgepinge impulsse sagedustel vahemikus 50 kuni 880 pps, mis vastab väljundvõimsusele 9-123,2 W. Pärast plasmatsiooni läbimist langeb töödeldud lahus paaki, kust see tsirkuleeritakse tagasi reaktori tippu.



**Joonis 2.1** Korona-impulss elektrilahenduse seade [modifitseeritud] [63]



KIEL katsete põhilahused valmistati 1-liitrisel mõõtkolvis, kasutades bidestilleeritud vett, millele järgnes lahjendamine reaktori paagis destilleeritud veega kogumahuni 10 liitrit. Eelnevalt valitud PDS-i või PMS-i kogused lahustati 100 ml mõõtkolvis ja lisati vahetult enne töötlemise alustamist paaki. Kõik KIEL katsed viidi läbi tsirkuleeriva vee voolukiirusel  $1 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ , mis vastab gaasi ja vedeliku kokkupuutepinnale  $91,9 \text{ m}^{-1}$ [64]. Uurimise all olid impulsside sagedused 50, 200, 880 pps sisendvõimsusega vastavalt 9, 32 ja 123 W. Plasma töötlemise aeg koosnes 9, 30, 120 minutist, energia doosiga 1,85, 1,6, 1,8 kWh  $\text{m}^{-3}$ , mis viidi töödeldud proovile vastavalt 880, 200 ja 50 pps juures. Proovide nõuetekohaseks võtmiseks tsirkuleeriti töödeldud lahuseid reaktoris neli minutit pärast impulssgeneraatori väljalülitamist, et ühtlustada kontsentratsioonid reaktori mahutis.

## 2.3 Analüütilised meetodid

[EMIM]Cl kontsentratsioon määrati kõrgefektiivse vedelikkromatograafia abil koos massispektromeetriga (HPLC-MS, Shimadzu LC-MS, 2020), mis oli varustatud Phenomenex Gemini ( $150 \times 2,0 \text{ mm}$ ,  $1,7 \text{ mm}$ ) NX-C18 ( $110 \text{ \AA}$ ,  $5 \text{ }\mu\text{m}$ ) kolonniga. Analüüs viidi läbi isokraatlikul meetodil mobiilse faasiga, mis koosnes 10 mahuprotsendist atsetonitrilist (0,3% metaanhappe) ja 90 mahuprotsendist 0,3% metaanhappe vesilahusest. Proove ( $20 \text{ }\mu\text{l}$ ) analüüsiti voolukiirusel  $200 \text{ }\mu\text{l min}^{-1}$ . Massispektrid saadi täisskaneerimisel (skaneerimine vahemikus 50–500 m/z) ja SIM ( $111 \text{ m/z}$ ) režiimides. Seadet kasutati positiivses ESI-režiimis ja MS-detektoriga saadud tulemusi käsitleti Shimadzu Lab Solutions tarkvara abil.

Üldorgaanilist süsinikku määrati TOC analüsaatoriga multi N/C® 3100 (Analytik Jena, Saksamaa) 20-ml proovidest, mille süstitav maht oli 500  $\mu\text{l}$  iga korduse kohta.

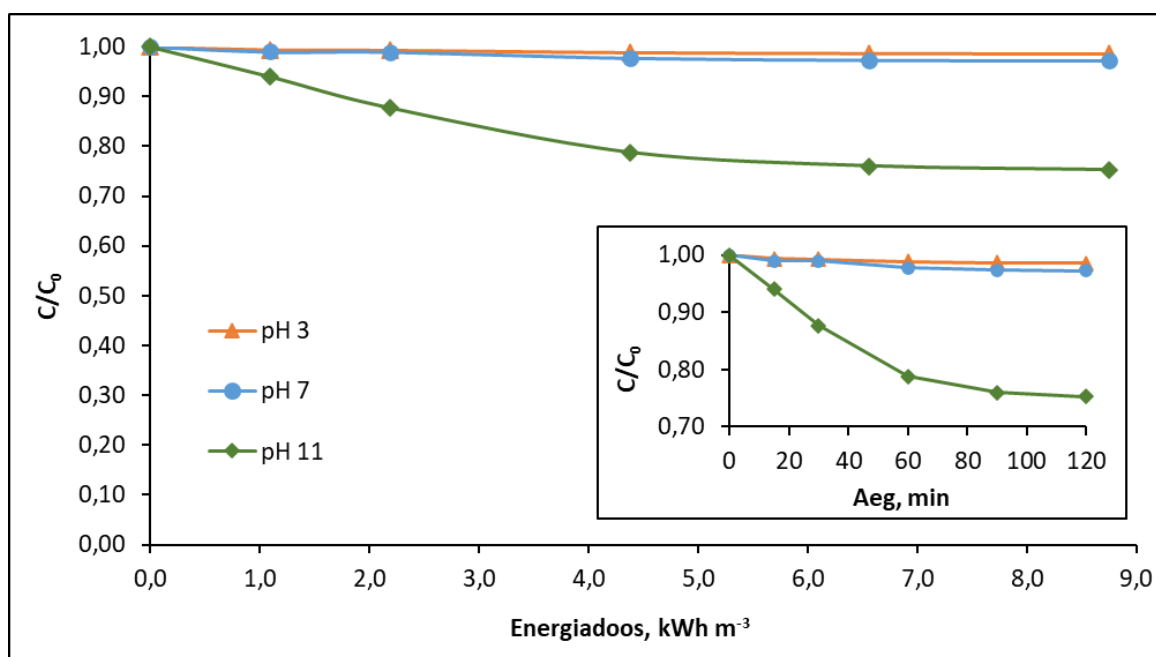
Persulfaatide (PDS, PMS) utilisatsiooni kontrolliti töödeldud proovide jääkkontsentratsiooni määramisega spektrofotomeeriliselt (Genesys 10S, Thermo Scientific, USA) lainepikkusel  $\lambda = 352 \text{ nm}$  kasutades üleliigse KI reaktsiooni jääk PDS- või PMS-ga elementaarse joodi moodustumiseks [65].

pH mõõdeti digitaalse pH/ioonmeetri abil (Mettler Toledo S220). Vesinikperoksiidi kontsentratsiooni KIEL-ga töödeldud proovides mõõdeti spektrofotomeetrilise meetodiga  $\lambda = 410 \text{ nm}$  juures titaansulfaadiga vesinikperoksiid- $\text{Ti}^{4+}$  kompleksi moodustumise teel [66] kasutades Genesys 10S UV/Vis spektrofotomeetrit (Thermo Scientific, USA).

## 3 TULEMUSED

### 3.1 UVC fotolüüs

[EMIM]Cl lagundamisel UVC fotolüüsiga toimusid katsed algse pH väärtuse, pH 3 ja pH 11 juures (joonis 3.1).



**Joonis 3.1** [EMIM]Cl kontsentratsiooni muutus UVC fotolüüsi käigus erinevate pH väärtuste juures ( $[sihtaine]_0 = 100 \mu\text{M}$ , UV lambi väljuv võimsus 3,5 W)

Tulemuste põhjal on näha, et kõige enam vähenes [EMIM]Cl kontsentratsioon lahuses pH 11 juures ehk 120 minuti möödudes oli [EMIM]Cl lagunenu 24,8% 9 kWh m<sup>-3</sup> juures. Algse pH ja pH 3 juures ei olnud kontsentratsiooni muutust märgatavalt näha (pH 7 juures 2,8% ja pH 3 juures 1,5%).

Tuleb lisada, et 120 minuti möödudes ei muutunud TOC väärtus silmnähtavalt (~0%) ja selle võis lugeda tühiseks.

### 3.2 UVC/PDS ja UVC/PMS süsteemid

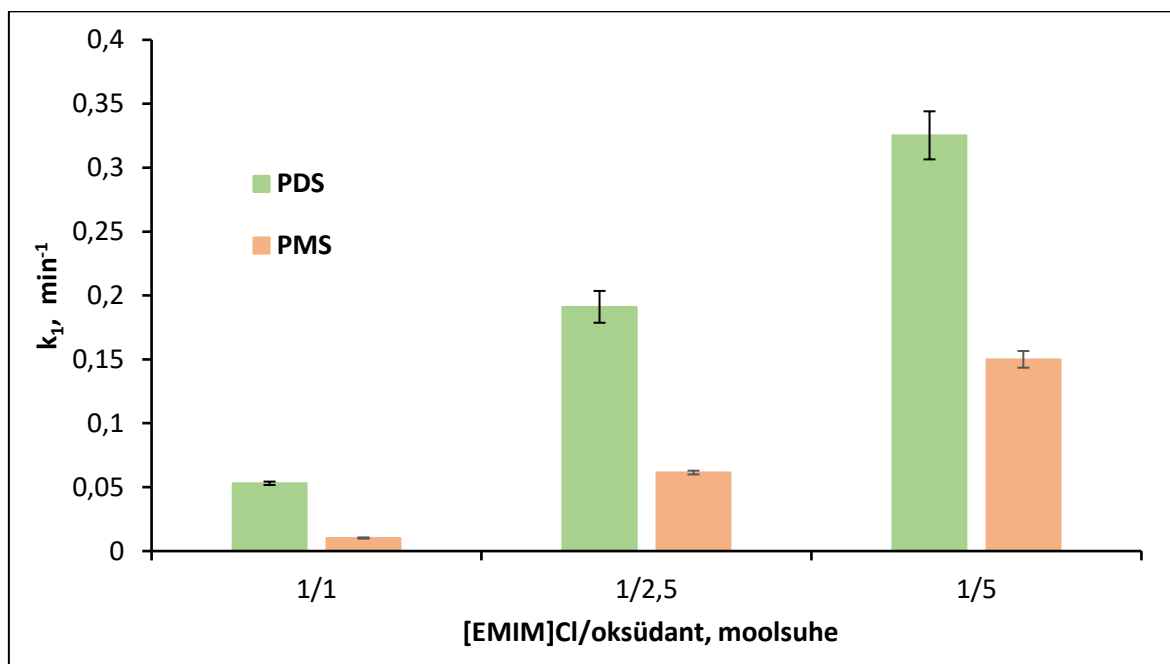
Selleks, et suurendada [EMIM]Cl lagundamise efektiivsust lisati lahusele persulfaati (PDS ja PMS) ning uuriti, kuidas see mõjutab oksüdatsiooniprotsessi. Katsed viidi läbi erinevatel [EMIM]Cl/oksüdant moolsuhetel, milleks olid 1/1, 1/2,5 ja 1/5.

Saadud tulemustest võis näha, et UVC/PDS ja UVC/PMS süsteemide abil [EMIM]Cl lagundamisel järgiti pseudo-esimese järgu kineetika seadust ( $r^2 \geq 0,98$ ) kogu reaktsiooni käigus ning seda saab kirjeldada järgnevalt (valem 3.1):

$$\frac{dC_{[EMIM]Cl}}{dt} = -k_1 \times C_{[EMIM]Cl} \quad (3.1)$$

kus  $k_1$  on pseudo-esimest järku kiiruskonstant ja  $C_{[EMIM]Cl}$  on [EMIM]Cl kontsentratsioon.  $k_1$  konstandid arvutati sirgete tõusust koostades  $\ln(C_t/C_0)$  funktsiooni sõltuvuses ajaga  $t$  lineaarse regressiooni abil.

Katsete käigus lagundati [EMIM]Cl nii UVC/PDS kui ka UVC/PMS süsteemides algse pH juures. Lisaks arvutati [EMIM]Cl lagunemise kiiruskonstandi väärtusi peroksüdisulfaadi ja peroksümonosulfaadi lisamisel. Saadud andmed on välja toodud joonisel 3.2.



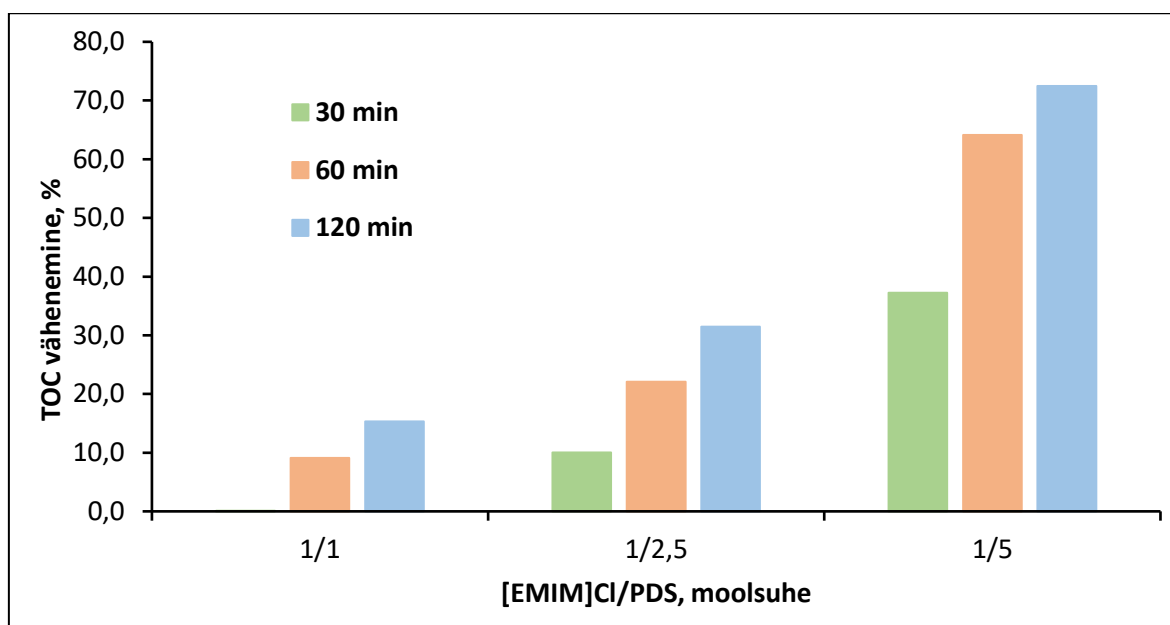
**Joonis 3.2** [EMIM]Cl lagundamise pseudo-esimest järku kiiruskonstandid UVC/oksidant süsteemides erinevate PDS või PMS koguste juures ( $[sihtaine]_0 = 100 \mu\text{M}$ , UV lambi väljuv võimsus 3,5 W,  $\text{pH}_0 = 7$ )

Tulemustest on näha, et mida suurem on oksüdandi kontsentratsioon, seda kiiremini sihtaine lagundamine toimus. Leiti, et moolsuhtega 1/1 UVC/PDS süsteemis toimus lagundamine aeglaselt ( $k_1 = 0,053 \text{ min}^{-1}$ ) ja PMS lisamine andis veel väiksemat mõju ( $k_1 = 0,01 \text{ min}^{-1}$ ). Oksüdantide kontsentratsiooni tõstmine sihtaine/oksidant moolsuhteni 1/2,5 kiirendas UVC/oksidant protsessi ja [EMIM]Cl lagundamine kiirenes

tunduvalt (UVC/PDS süsteemi korral  $k_1 = 0,191 \text{ min}^{-1}$  ja UVC/PMS süsteemi puhul  $k_1 = 0,061 \text{ min}^{-1}$ ). Kõige efektiivsem sihtaine lagundamine, mis oli saavutatud antud töös uuritud töötlemistingimuste juures, toimus UVC/PDS süsteemis, kus [EMIM]Cl/PDS moolsuhe oli 1/5 ( $k_1 = 0,325 \text{ min}^{-1}$ ).

Tuleb lisada, et uuritud UVC/oksüdant süsteemides lagundati sihtaine täielikult 120 minuti jooksul, välja arvatud UVC/PMS süsteemis [EMIM]Cl/PMS moolsuhtega 1/1 (sihtaine jääkkontsentratsioon oli 27%).

Katsete käigus uuriti üldorgaanilise süsiniku (TOC) vähenemist, et määrata sihtaine mineraliseerumise efektiivsust teatud aja möödudes (30 min, 60 min ja 120 min). Vastavad tulemused UVC/PDS süsteemi puhul on toodud joonisel 3.3.



**Joonis 3.3** TOC vähenemine UVC/PDS süsteemis erinevate PDS koguste juures ( $[\text{sihtaine}]_0 = 100 \mu\text{M}$ , UV lambi väljuv võimsus 3,5 W,  $\text{pH}_0 = 7$ )

Tulemustest võis näha, et TOC lagundamine oli mõjutatud PDS kontsentratsiooni suurenemisest. Moolsuhtega 1/1 oli TOC eemaldamise efektiivsus madal. 30 minuti möödudes ei täheldatud [EMIM]Cl mineraliseerumist ja 2 tunni möödudes oli sihtainet mineraliseerunud vaid 15,3%. Suurendades PDS kontsentratsiooni kiirenes mineraliseerumine ja juba poole tunni möödudes oli näha TOC vähenemist. Kõige enam sihtainet mineraliseerus UVC/PDS süsteemis, kui [EMIM]Cl/PDS moolsuhe oli 1/5. 120 minuti möödudes suutis UVC/PDS süsteem eemaldada lausa 72,5% TOC kogusest.

Protsessi käigus muutus ka lahuse pH, mis on toodud välja tabelis 3.1. Seega täheldati kõigis uuritud süsteemides pH langust, mis oli tõenäoliselt tingitud happeliste vaheproduktide moodustumisest ning lisatud oksüdeerija sisemisest happesusest.

**Tabel 3.1** pH muutus ajas UVC/PDS süsteemis erinevate PDS koguste juures ( $[\text{sihtaine}]_0 = 100 \mu\text{M}$ , UV lambi väljuv võimsus 3,5 W,  $\text{pH}_0 =$  katse alguses ja  $\text{pH}_{120} =$  katse lõpus mõõdetud pH)

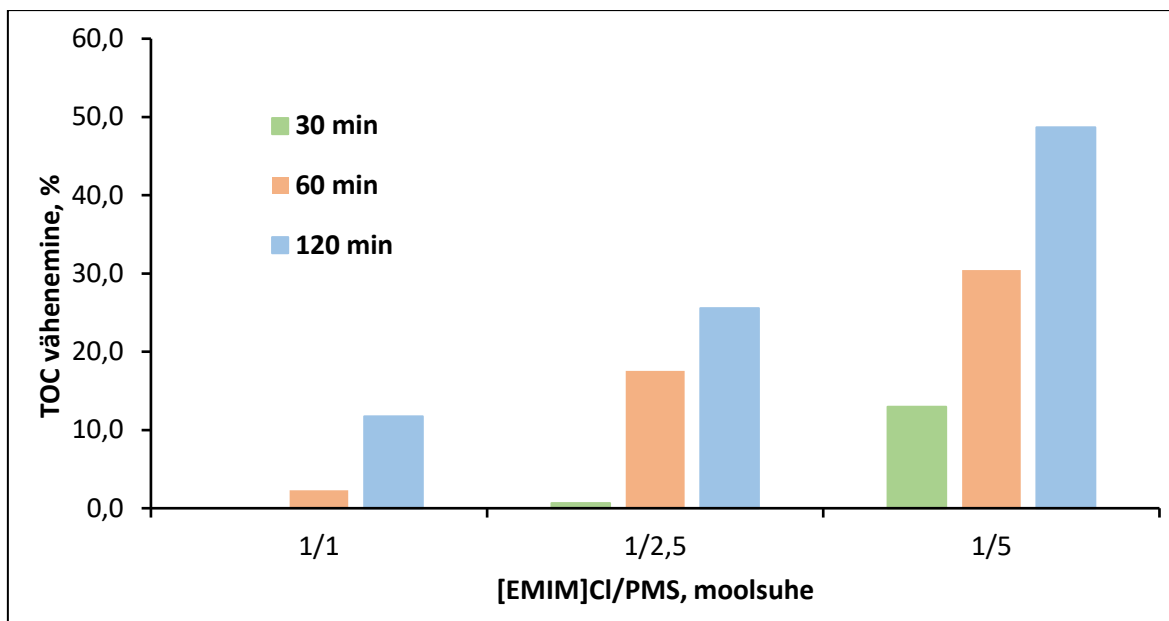
<b>[EMIM]Cl/PDS, moolsuhe</b>	<b>pH<sub>0</sub></b>	<b>pH<sub>120</sub></b>
1/1	6,44	3,46
1/2,5	6,64	3,17
1/5	6,61	2,94

Lisaks pH mõõtmisele määrati ka PDS jääkkontsentratsioon 30, 60 ja 120 minuti juures. Tulemused on toodud tabelis 3.2. PDS lagunemine toimus pidevalt ning seetõttu saab järeldada, et peroksüdisulfaadi aktiveerimine oli edukas. Probleem on vaid selles, et mida rohkem oksüdanti kasutatakse, seda rohkem jääb seda lahusesse ka peale töötlemist. Mingi osa kasutatakse UVC/PDS süsteemi poolt veemaatriksi koostise pärast ning see lahendab reaalses olukorras probleemi [67].

**Tabel 3.2** Jääk PDS kontsentratsioonid UVC/PDS süsteemides erinevatel töötlemisaegadel ( $[\text{sihtaine}]_0 = 100 \mu\text{M}$ , UV lambi väljuv võimsus 3,5 W,  $\text{pH}_0 = 7$ )

<b>[EMIM]Cl/PDS, moolsuhe</b>	<b>0 min, mg l<sup>-1</sup></b>	<b>30 min, mg l<sup>-1</sup></b>	<b>60 min, mg l<sup>-1</sup></b>	<b>120 min, mg l<sup>-1</sup></b>
1/1	23,8	12,4	6,8	3,4
1/2,5	59,5	26,8	15,9	6,8
1/5	119,1	103,3	18,1	6,9

TOC vähenemise tulemused UVC/PMS süsteemi puhul on toodud joonisel 3.4. Selgus, et TOC vähenes moolsuhtel 1/1 ebaolulisel määral, 120 minuti möödudes vaid 11,7% ning selle võib lugeda tühiseks. 2,5 korda PMS kontsentratsiooni suurendades ei muutunud mineraliseerumine 30 minuti möödudes märgatavalt, kuid TOC vähenemine toimus pidevalt. Suurt erinevust oli näha [EMIM]Cl/PMS moolsuhtes, kus PMS kogus oli viie kordne. Poole tunniga saadi TOC-i vähemaks 13% ja 2-tunni peal oli see vähenenud 48,7%.



**Joonis 3.4** TOC vähenemine UVC/PMS süsteemis erinevate PMS koguste juures ( $[\text{sihtaine}]_0 = 100 \mu\text{M}$ , UV lambi väljuv võimsus 3,5 W,  $\text{pH}_0 = 7$ )

UVC/PMS oksüdatsiooni katsetes tuleb märkida ära pH muutus, mis töötlemise käigus vähenes sarnaselt UVC/PDS süsteemiga. Mõõdetud tulemused on toodud tabelis 3.3.

**Tabel 3.3** pH vähenemine UVC/PMS süsteemis erinevate PMS kontsentratsioonide juures ( $[\text{sihtaine}]_0 = 100 \mu\text{M}$ , UV lambi väljuv võimsus 3,5 W,  $\text{pH}_0 =$  katse alguses ja  $\text{pH}_{120} =$  katse lõpus mõõdetud pH)

[EMIM]Cl/PMS, moolsuhe	$\text{pH}_0$	$\text{pH}_{120}$
1/1	6,49	3,88
1/2,5	6,62	3,42
1/5	6,39	3,04

UVC/PMS katse käigus mõõdeti ka peroksümonosulfaadi jääkkontsentratsiooni 30, 60 ja 120 minuti järel. Saadud tulemused on tabelis 3.4. Tabelist on näha, et väikestel kontsentratsioonidel lagunes PMS täielikult, kuid suurtel kogustel ei toimunud see nii tõhusalt. Nagu ka UVC/PDS süsteemis [67], tarbib veemaatriks koostise tõttu UVC/PMS süsteem mingi osa ära. PMS kontsentratsioon oli pidevas languses ja see tähendab, et UVC süsteemi abil aktiveerimine oli tõhus.

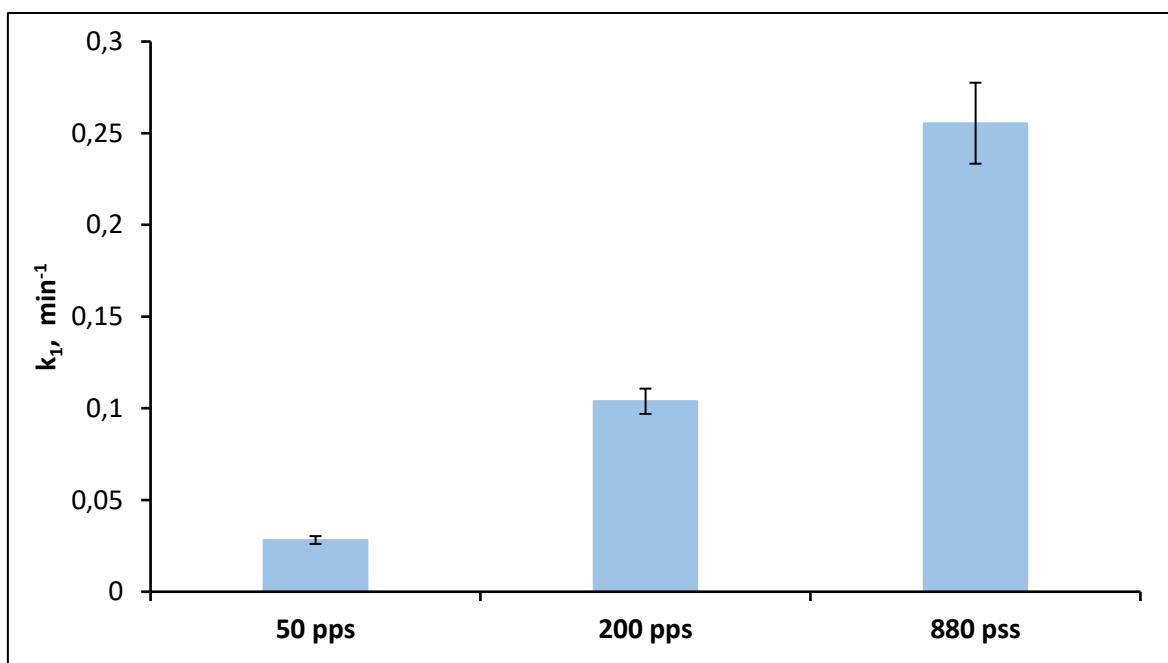
**Tabel 3.4** Jääk PMS kontsentratsioonid UVC/PMS süsteemides erinevatel töötlemisaegadel ([sihtaine]<sub>0</sub> = 100 µM, UV lambi väljuv võimsus 3,5 W, pH<sub>0</sub> = 7)

[EMIM]Cl/PMS, moolsuhe	0 min, mg l <sup>-1</sup>	30 min, mg l <sup>-1</sup>	60 min, mg l <sup>-1</sup>	120 min, mg l <sup>-1</sup>
1/1	30,7	15,3	8,0	0
1/2,5	76,9	38,6	23,5	9,9
1/5	153,7	122,0	52,0	16,6

Katsete tulemustest selgus, et persulfaatide lisamine UVC süsteemi suurendas tunduvalt [EMIM]Cl lagundamise efektiivsust. Kõige perspektiivsemad tulemused olid lisades PDS töödeldavale lahusele, mis nii lagundas kui ka mineraliseeris sihtainet kõige tõhusamalt.

### 3.3 KIEL protsess

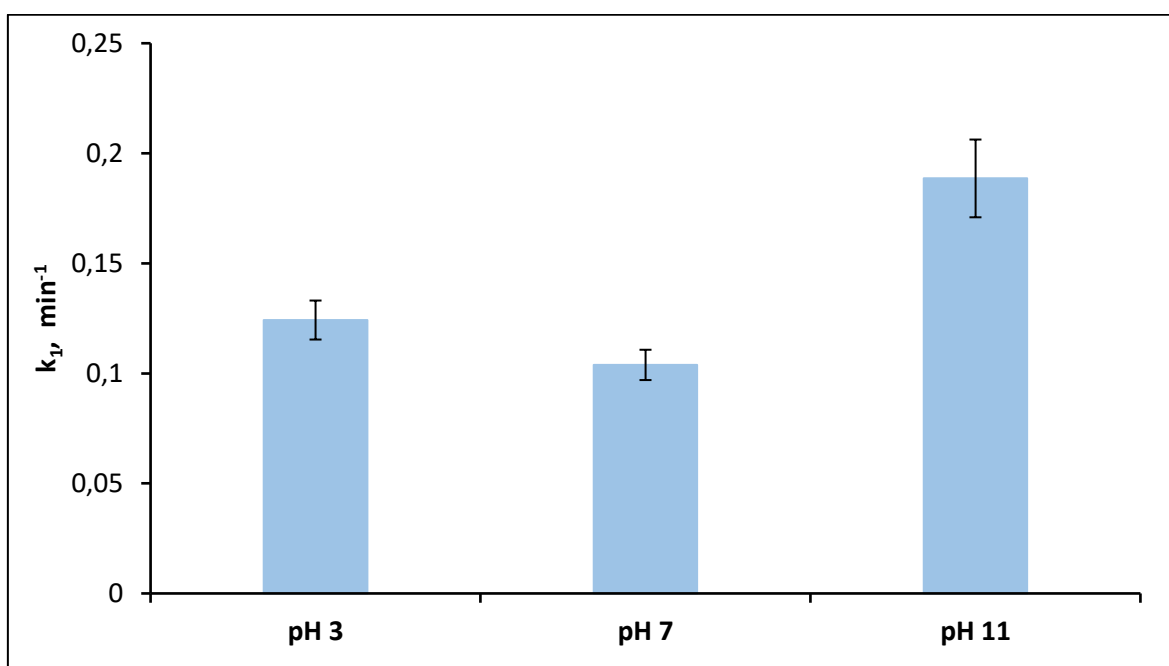
Sarnaselt UVC/PDS ja UVC/PMS süsteemidele järgis [EMIM]Cl lagundamine ka KIEL protsess pseudo-esimest järku kineetika seadust. Katsed viidi läbi erinevatel impulsside sagedustel, milleks olid 50 pps, 200 pps ja 880 pps. Arvutati  $k_1$  väärtused ja tulemused on joonisel 3.5.



**Joonis 3.5** [EMIM]Cl lagundamise pseudo-esimest järku kiiruskonstandid KIEL protsessis erinevate impulsside sageduste juures ([sihtaine]<sub>0</sub> = 100 µM, pH<sub>0</sub> = 7)

Kõige madalamal sagedusel (50 pps) oli sihtaine lagundamise kiirus madal ( $k_1 = 0,028 \text{ min}^{-1}$ ). Tõstes impulss sageduse 200 impulssi sekundis tõusis lagundamise kiirus umbes viie kordselt ( $k_1 = 0,104 \text{ min}^{-1}$ ). Kõige efektiivsemaks osutus [EMIM]Cl lagundamine suurimal sagedusel, milleks oli 880 pps ( $k_1$  väärtus oli  $0,255 \text{ min}^{-1}$ ).

Lisaks uuriti, kuidas mõjutab sihtaine lagundamise efektiivsust [EMIM]Cl lahuse pH muutmine. Katsed viidi läbi algse (neutraalse) pH väärtusel, pH 3 ja pH 11 juures ja sagedusel 200 pps. Tulemused on toodud välja joonisel 3.6.



**Joonis 3.6** [EMIM]Cl lagundamise pseudo-esimest järku kiiruskonstandid KIEL protsessis erinevate pH väärtuste juures ( $[\text{sihtaine}]_0 = 100 \mu\text{M}$ , KIEL väljuv võimsus 32 W)

Tulemustest selgus, et kõige aeglasem sihtaine lagundamine toimus algse pH juures ( $k_1 = 0,104 \text{ min}^{-1}$ ). Veidi parem oli tulemus happelise pH juures, mille tulemusel oli  $k_1$  väärtus  $0,124 \text{ min}^{-1}$ . Parimat tulemust näitas katse pH 11 juures, kus lagundamine toimus kõige efektiivsemalt ( $k_1 = 0,189 \text{ min}^{-1}$ ). Kuna nii UVC fotolüüsi kui ka KIEL protsessi puhul saavutatakse sihtaine kõrgem lagunemistõhusus pH 11 juures, võib eeldada, et [EMIM]Cl molekul oksüdeerub leeliselises keskkonnas kergemini.

TOC eemaldamise tulemused olid sagedusel 50 pps, 200 pps ja 880 pps, mis vastas ajaliselt 120 min, 30 min ja 9 min. Kahjuks ei olnud võimalik TOC eemaldamist usaldusväärselt määrata, kuna TOC tulemused olid ebaloogilised. Seetõttu antud töös saadud tulemusi ei arvestata.



KIEL töötamise käigus tekib vesinikperoksiid ning seetõttu mõõdeti tekkinud H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kontsentratsioonid KIEL süsteemis. Saadud tulemused on toodud tabelis 3.5.

**Tabel 3.5** Tekkinud vesinikperoksiidi (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) kogused KIEL protsessis erinevate pH väärtuste juures ([sihtaine]<sub>0</sub> = 100 µM, KIEL väljuv võimsus 32 W)

pH	12 min, mM	20 min, mM	30 min, mM
3	0,02	0,044	0,061
7	0,005	0,047	0,072
11	-	0	0

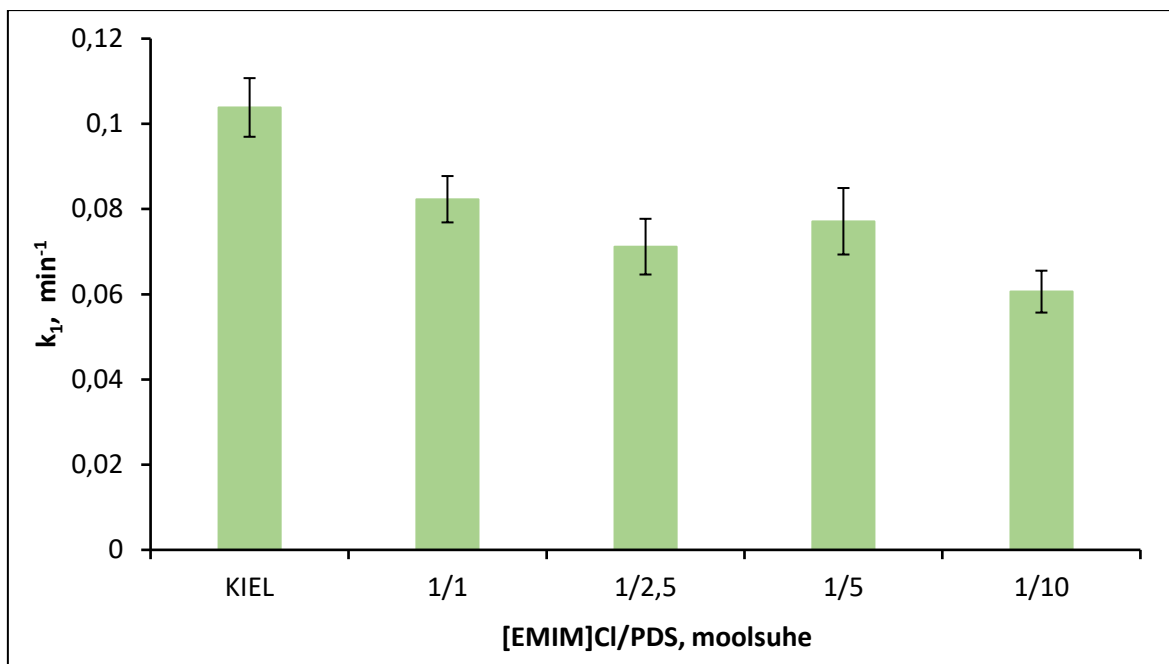
Vesinikperoksiidi tekkimine happelise ja neutraalse pH juures oli väga sarnane ning suuri erinevusi tulemustest välja lugeda ei andnud. Happelise pH juures mõõdeti H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tulemusi alles 20 minuti möödudes ning leiti, et vesinikperoksiidi ei tekkinud pH 11 juures.

### 3.4 KIEL/PDS ja KIEL/PMS süsteemid

Sihtaine lagundamise efektiivsuse suurendamiseks uuriti järgmisena KIEL/PDS ja KIEL/PMS süsteeme ning vaadati, kas peroksüdisulfaadi ja peroksümonosulfaadi lisamine mõjutavad [EMIM]Cl lagundamise kiirust. Kõik katsed viidi läbi alge (neutraalse) pH juures.

Võrreldes UVC/PDS süsteemiga, suurendati KIEL/PDS süsteemil sihtaine ja moolsuhte kontsentratsioone. Katsed viidi läbi moolsuhtel 1/1, 1/2,5, 1/5 ja 1/10 ning sagedusel 200 pps. Võrdluseks on kõrvale toodud ka KIEL protsess ilma oksüdanti lisamata. KIEL/PDS süsteemis sihtaine lagundamine järgis pseudo-esimest järku kineetika seadust ning arvutati  $k_1$  väärtused. Saadud tulemused on toodud joonisel 3.7.

Tulemustest on näha, et kõige kiirem lagundamine toimus KIEL protsessi kasutades ( $k_1 = 0,104 \text{ min}^{-1}$ ). Lisades juurde PDS olid arvutatud sihtaine lagundamise kiiruskonstandid väiksemad. Näiteks toimus nähtav muutus 1/1 ja 1/5 moolsuhtega katsete puhul, kus saadud tulemused olid omavahel üsna sarnased, kuid umbes 1,3 korda väiksemad esialgsest tulemusest. Suurim vahe KIEL süsteemiga tuli [EMIM]Cl/PDS 1/10 moolsuhtega katsest, kus pseudo-esimest järku kiiruskonstandi  $k_1$  väärtus oli  $0,061 \text{ min}^{-1}$ . Seega pärssis oksüdandi lisamine sihtaine oksüdatsiooni KIEL/PDS süsteemides, arvatavasti rohkete vabade radikaalide omavaheliste reaktsioonide tõttu [40].



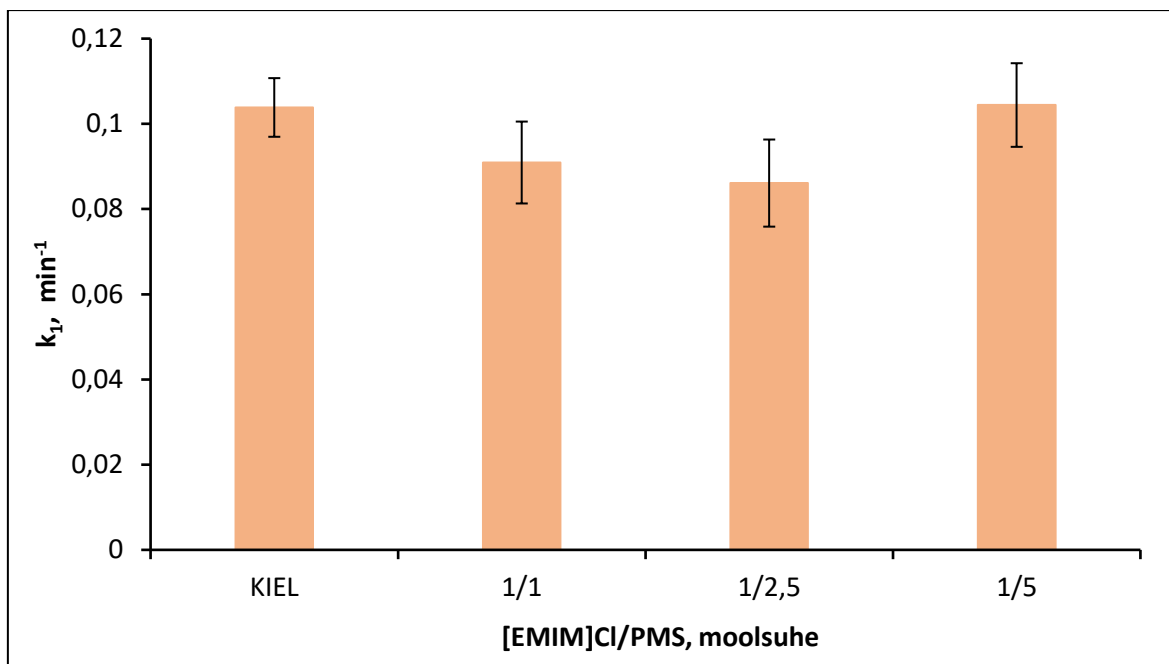
**Joonis 3.7** [EMIM]Cl lagundamise pseudo-esimest järku kiiruskonstandid KIEL/PDS süsteemis erinevate PDS koguste juures ( $[\text{sihtaine}]_0 = 100 \mu\text{M}$ , KIEL väljuv võimsus 32 W,  $\text{pH}_0 = 7$ )

Sarnaselt KIEL/PDS süsteemile tehti katsed ka lisades PMS lahusele. Siinsed katsed viidi läbi moolsuhtega 1/1, 1/2,5 ja 1/5 lisaks KIEL süsteemile. Katsete käigus kasutati impulss sagedust 200 pps. KIEL/PMS süsteemis [EMIM]Cl lagundamine järgis pseudo-esimest järku kineetika seadust ja saadud  $k_1$  väärtused arvatati välja. Saadud tulemused on toodud joonisel 3.8.

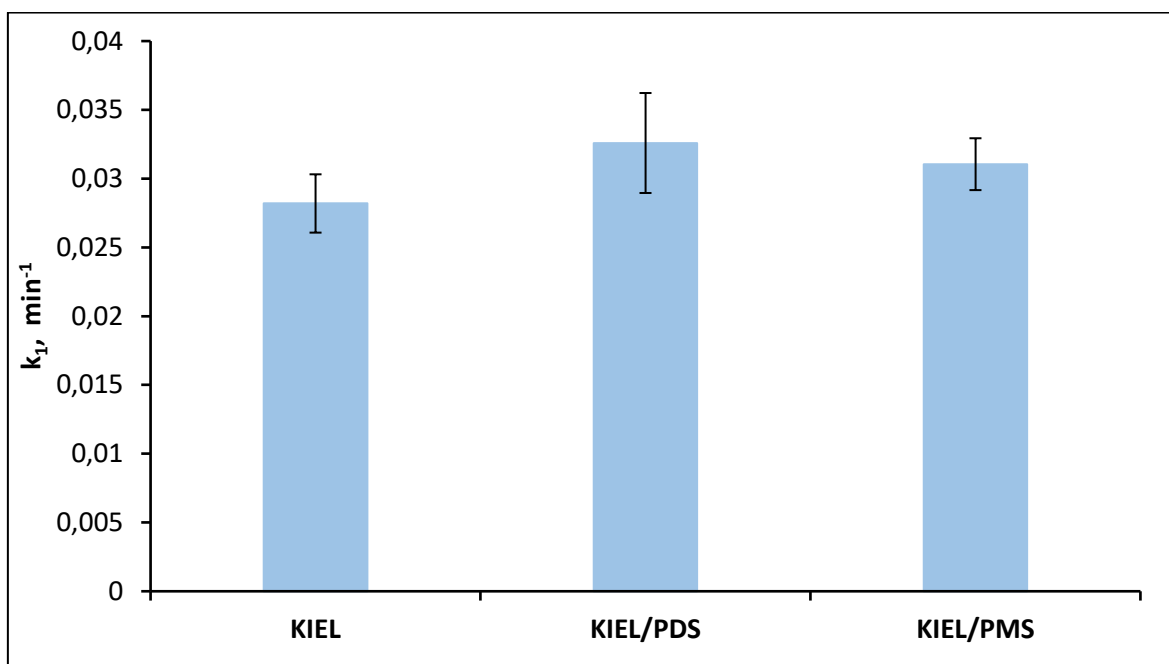
Võrreldes KIEL süsteemiga ( $k_1 = 0,104 \text{ min}^{-1}$ ) lagundas KIEL/PMS süsteem kõige paremini sihtaine/PMS moolsuhtega 1/5 ( $k_1 = 0,104 \text{ min}^{-1}$ ). Väiksema moolsuhtega tehtud katsed ei suutnud sihtainet nii efektiivselt lagundada (1/1 ja 1/2,5 vastavalt  $k_1 = 0,091 \text{ min}^{-1}$  ja  $k_1 = 0,086 \text{ min}^{-1}$ ).

Kui võrrelda KIEL/PDS ja KIEL/PMS süsteeme, siis leiti, et KIEL/PMS süsteem lagundab paremini [EMIM]Cl, kui KIEL/PDS, kuid mitte efektiivsemalt kui persulfaadi lisamiseta KIEL süsteem.

Kuna lagundamine toimub uuritud impulss sagedustel erinevalt, tehti lisaks 200 pps sagedusele katsed ka 50 pps-ga. Katsed viidi läbi KIEL/PDS ja KIEL/PMS süsteemis moolsuhtel 1/5. Läbiviidud katsetes sihtaine lagundamine järgis pseudo-esimest järku kineetika seadust. Arvutatud  $k_1$  väärtused on toodud joonisel 3.9.



**Joonis 3.8** [EMIM]Cl lagundamise pseudo-esimest järku kiiruskonstandid KIEL/PMS süsteemis erinevate PMS koguste juures ( $[\text{sihtaine}]_0 = 100 \mu\text{M}$ , KIEL väljuv võimsus 32 W,  $\text{pH}_0 = 7$ )



**Joonis 3.9** [EMIM]Cl lagundamise pseudo-esimest järku kiiruskonstandid KIEL, KIEL/PDS ja KIEL/PMS süsteemides ( $[\text{sihtaine}]_0 = 100 \mu\text{M}$ , KIEL väljuv võimsus 9 W,  $\text{pH}_0 = 7$ )

Tulemustest on näha, et madalama impulss sagedusega KIEL, KIEL/PDS ja KIEL/PMS süsteemid lagundavad [EMIM]Cl võrdlemisi sarnaselt. Vastavalt süsteemidele on  $k_1$  väärtused  $0,028 \text{ min}^{-1}$ ,  $0,033 \text{ min}^{-1}$  ja  $0,031 \text{ min}^{-1}$ . Kõige efektiivsem lagundamine

toimus KIEL/PDS süsteemis, teisejärguline oli KIEL/PMS süsteem ja madalaim lagundamise kiirus leiti olevat KIEL protsessis.

KIEL ja KIEL/PDS oksüdatsiooni käigus muutus ka lahuse pH, mis on toodud välja tabelis 3.6. Täheldatud pH langus oli arvatavasti tingitud happeliste vaheproduktide ja lämmastikhappe moodustumisega [62] ning lisatud persulfaadi sisemisest happesusest.

**Tabel 3.6** pH muutus ajas KIEL ja KIEL/PDS süsteemis erinevate PDS koguste juures ( $[\text{sihtaine}]_0 = 100 \mu\text{M}$ , KIEL väljuv võimsus 32 W,  $\text{pH}_0 =$  katse alguses ja  $\text{pH}_{30} =$  katse lõpus mõõdetud pH)

<b>[EMIM]Cl/PDS, moolsuhe</b>	<b>pH<sub>0</sub></b>	<b>pH<sub>30</sub></b>
-	7,57	4,25
1/1	7,33	4,29
1/2,5	7,32	4,29
1/5	7,42	3,99
1/10	6,99	4,41

KIEL/PMS oksüdatsiooni katsetes samuti määrati pH muutus, mis töötlemise käigus vähenes sarnaselt KIEL/PDS süsteemiga. Saadud tulemused on toodud tabelis 3.7.

**Tabel 3.7** pH muutus ajas KIEL/PMS süsteemis erinevate PMS koguste juures ( $[\text{sihtaine}]_0 = 100 \mu\text{M}$ , KIEL väljuv võimsus 32 W,  $\text{pH}_0 =$  katse alguses ja  $\text{pH}_{30} =$  katse lõpus mõõdetud pH)

<b>[EMIM]Cl/PMS, moolsuhe</b>	<b>pH<sub>0</sub></b>	<b>pH<sub>30</sub></b>
1/1	6,82	4,14
1/2,5	6,73	4,06
1/5	6,68	3,85

Analoogselt KIEL protsessiga, ei olnud võimalik TOC eemaldamist usaldusväärselt määrata KIEL/oksüdant süsteemides, kuna TOC tulemused olid ebaloogilised. Seetõttu antud töös saadud tulemusi ei arvestata.

Sarnaselt KIEL süsteemile tekkis vesinikperoksiidi ka KIEL/PDS ja KIEL/PMS süsteemides. Saadud tulemused on toodud tabelis 3.8 ja võrdluseks on KIEL protsessis saadud väärtused.

**Tabel 3.8** Tekkinud vesinikperoksiidi kogused KIEL, KIEL/PDS ja KIEL/PMS süsteemides ([sihtaine]<sub>0</sub> = 100 µM, KIEL väljuv võimsus 32 W, pH<sub>0</sub> = 7)

Protsess	Moolsuhe	12 min, mM	20 min, mM	30 min, mM
KIEL	-	0,005	0,047	0,072
KIEL/PDS	1/1	0,003	0,036	0,077
KIEL/PDS	1/2,5	-	0,037	0,076
KIEL/PDS	1/5	0	0,025	0,056
KIEL/PDS	1/10	0	0,003	0,022
KIEL/PMS	1/1	0,006	0,035	0,077
KIEL/PMS	1/2,5	0	0,041	0,07
KIEL/PMS	1/5	0,01	0,038	0,069

Tulemustest selgus, et aja möödudes suurenes vesinikperoksiidi kogus lahuses. Kõige vähem tekkis seda KIEL/PDS katses, kus sihtaine ja oksüdandi moolsuhe oli 1/10. Võrreldes teiste tulemustega, oli vesinikperoksiidi vähem ka KIEL/PDS katses, kus moolsuhe oli 1/5. Ilmselt kasutati lisatud PDS kõrgete kontsentratsioonide korral protsessis moodustunud vesinikperoksiidi osaliselt persulfaadi aktiveerimiseks [40].

### 3.5 Uuritud protsesside energiatõhusus

Selleks, et hinnata [EMIM]Cl oksüdatsiooni energiatõhusust antud protsessides arvutati sihtaine 90% lagundamise energia efektiivsus, mille käigus võeti arvesse süsteemide poolt rakendatud ja tarbitud energia ning peroksümonosulfaadi ja peroksüdisulfaadi hinnad.

Oksüdandi energia efektiivsus arvutati [EMIM]Cl 90% lagundamise põhjal kasutades järgmist valemit (3.2):

$$E_{90\%} = \frac{\Delta C \cdot V}{W} \quad (3.2)$$

kus  $\Delta C$  on [EMIM]Cl kontsentratsiooni vähenemine, g l<sup>-1</sup>; V – töödeldud lahuse maht l; W – energiatarve kui reaktorisse tarnitud võimsuse ja töötlemisaja korrutis, kWh.

KIEL/oksüdant töötlemise kulude jaoks arvestati lisatud kemikaali maksumus ümber elektrienergiaks ja lisati kogu energiatarbimisele. Vastavalt sellele arvestati PDS ja PMS

maksumuseks 1,5 ja 2,5 EUR kg<sup>-1</sup>, mis saadi praeguste turuhindadena. Elektrienergia kulu Euroopa mitterajapidamises tarbimiseks leiti olevat 0,125 EUR kW<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> [68].

Selleks, et paremini hoomata antud infot arvutati E<sub>90%</sub> välja kõigis süsteemides ning saadud andmed on lisatud tabelisse 3.9.

**Tabel 3.9** Uuritud süsteemide [EMIM]Cl lagundamise pseudo-esimest järku kiiruskonstandid ja E<sub>90%</sub> väärtused (([sihtaine]<sub>0</sub> = 100 µM, UV lambi väljuv võimsus 3,5 W, KIEL väljuv võimsus 32 W, pH<sub>0</sub> = 7)

<b>Protsess</b>	<b>Moolsuhe,</b>	<b>k<sub>1</sub>, min<sup>-1</sup></b>	<b>E<sub>90%</sub>, g kW<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup></b>
UVC/PDS	1/1	0,053	4,1
UVC/PDS	1/2,5	0,191	7,4
UVC/PDS	1/5	0,325	6,6
UVC/PMS	1/1	0,010	1,0
UVC/PMS	1/2,5	0,061	3,1
UVC/PMS	1/5	0,150	3,2
KIEL	-	0,104	10,2
KIEL/PDS	1/1	0,082	7,3
KIEL/PDS	1/2,5	0,071	5,7
KIEL/PDS	1/5	0,077	4,4
KIEL/PMS	1/1	0,091	6,3
KIEL/PMS	1/2,5	0,086	4,3
KIEL/PMS	1/5	0,104	3,0

Kõige suurem energiatõhusus oli KIEL protsessi korral, milleks oli 10,2 g kW<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>. Kõige madalam oli see UVC/PMS puhul, kui energiatõhusus küündis vaid 1,0 g kW<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>. Üldiselt, peroksümonosulfaadi lisamise puhul madal energiatõhusus oli seotud kemikaali kõrgest hinnast ja ebaefektiivsest lagundamisest.

UVC/PDS ja UVC/PMS süsteemides on märgata seost oksüdandi koguse suurenemisel ja lagundamise kiirusel. Mida rohkem oli oksüdanti, seda kiiremini lagundamine toimus. KIEL/PDS ja KIEL/PMS süsteemised seos puudub, kuna lagundamise kiirus kõigub nii üles kui alla ja korrelatsioon puudub.

KIEL/PDS ja KIEL/PMS puhul on märgata energiatõhususe langust seoses oksüdandi lisamisega. See on tingitud ilmselt oksüdantide kõrgetest hindadest (PMS on kallim, kui PDS) võrreldes tavalise KIEL protsessiga. UVC/PDS ja UVC/PMS süsteemides on

energiatõhusus tõesval joonel. Suurim on see UVC/PDS süsteemis ( $E_{90\%} = 7,4 \text{ g kW}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ), kui  $k_1$  on  $0,191 \text{ min}^{-1}$ .

Tuleb märkida, et UVC/PDS ja UVC/PMS süsteemides oli sihtaine efektiivselt mineraliseeritud (UVC/PDS süsteemis 1/5 mool/mool puhul 72,5%), mis on paljulubav.

## KOKKUVÕTE

Magistritöö eesmärk oli uurida UVC fotolüüsi, KIEL, UVC/oksüdant ja KIEL/oksüdant protsesside efektiivsust sihtaine lagundamisel. Töös saadud UVC fotolüüsi, KIEL protsessi, UVC/oksüdant ja KIEL/oksüdant katsete tulemusi võrreldi, et leida kõige tõhusam töötlemismeetod [EMIM]Cl-ga saastatud vee puhastamiseks. Samuti hinnati töötlemisparameetrite mõjusid [EMIM]Cl oksüdeerimise efektiivsusele ja arvatati uuritud protsesside energiatõhusus. Katsete käigus uuriti lahuse pH väärtuse ja erinevate sihtaine/oksüdant suhete mõju lagundamise kiirusele.

Tulemustest selgus, et UVC fotolüüs ei olnud sihtaine lagundamisel efektiivne. Persulfaatide lisamine süsteemi võimaldas suurendada [EMIM]Cl lagunemise kiirust ja mineraliseerimise efektiivsust. Uuritud UVC-põhistest süsteemidest, kiireim [EMIM]Cl lagundamine toimus kombineeritud UVC/PDS protsessis, algse pH juures, kus sihtaine/oksüdant moolsuhe oli 1/5 ( $k_1 = 0,325 \text{ min}^{-1}$ ). Samuti olid parimad mineraliseerimise tulemused UVC/PDS protsessiga, kus suudeti eemaldada 72,5% üldorgaanilise süsiniku kogusest 120 minuti möödudes. Katsest tuli välja ka seos – mida suurem oli oksüdandi kontsentratsioon, seda kiirem oli [EMIM]Cl lagundamine ja tõhusam TOC vähenemine. UVC/oksüdant süsteemides lagundati sihtaine täielikult 120 minuti jooksul, välja arvatud UVC/PMS süsteemis, kus sihtaine jääkkontsentratsioon oli 27% sihtaine/oksüdant moolsuhtega 1/1 juures.

Nii UVC fotolüüsi kui KIEL oksüdatsiooni katsete tulemustest selgus, et kõige paremini lagundatakse sihtainet pH 11 väärtuse juures ja seetõttu võib eeldada sihtaine kergemat oksüdeerumist leeliselises keskkonnas. KIEL ja KIEL/oksüdant süsteemidest oli kiireim lagundamine KIEL protsessis ( $k_1 = 0,104 \text{ min}^{-1}$ ), kui võrrelda 200 pps katseid neutraalse pH väärtuse juures. KIEL/PDS katsete juures, kus oksüdandi kontsentratsioon oli suurim, oli sihtaine lagundamise kiirus kõige väiksem ([EMIM]Cl/PDS 1/10 moolsuhte korral,  $k_1$  väärtus  $0,061 \text{ min}^{-1}$ ). Osutus, et persulfaadi lisamine pärssis sihtaine oksüdatsiooni, arvatavasti rohkete vabade radikaalide omavaheliste reaktsioonide tõttu. Samuti leiti, et KIEL/oksüdant ja UVC/oksüdant süsteemides toimus oksüdandi lisamisel pH väärtuse langus.

Lisaks [EMIM]Cl lagundamisele ja mineraliseerimisele uuriti ka kasutatud protsesside energiatõhusust ja leiti, et kõige energiatõhusam protsess on KIEL ( $E_{90\%} = 10,2 \text{ g kW}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ). UVC-põhistest süsteemidest oli see suurim UVC/PDS süsteemis ( $E_{90\%} = 7,4 \text{ g kW}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ). Peroksümonosulfaadi lisamise puhul oli madal energiatõhusus seotud kemikaali kõrge hinna ja ebaefektiivse lagundamisega.



Seega osutus UVC/PDS süsteem [EMIM]Cl tõhusaks oksüdeerimiseks uuritud protsessidest kõige paljulubavamaks, kuna see suutis sihtainet kiiresti lagundada ja tõhusalt mineraliseerida. Samuti leiti, et võib sihtaine lagundamise tõhususe suurendamiseks läbi viia oksüdatsiooni leeliselises keskkonnas. Tasub lisada, et uuritud protsessidest oli madalaima energiatõhususega puhastusmeetodiks KIEL/PMS süsteem.

## ABSTRACT

An integral part of the ecosystem is the aquatic environment, soil, and sediments, which are constantly affected by technogenic chemicals. As a result of rapid industrialization and other human activities, surface and ground waters around the world are polluted with a wide range of contaminants. One of the sources of such pollution is inadequately treated municipal and industrial wastewater. To ensure that treated wastewater meets discharge standards, several water treatment technologies are used, such as coagulation, adsorption, filtration, flotation, biological treatment, and chemical oxidation. However, the disadvantages of some of the above methods are low energy efficiency, the inefficient degradation of low concentration contaminants, and high operating costs. Therefore, in recent years, much attention has been paid to advanced oxidation processes, which are more economical, effective, and reliable technologies.

The aim of the current study was to evaluate and compare the efficacy of UVC photolysis, pulsed corona discharge (PCD), UVC/oxidant, and PCD/oxidant processes in the decomposition of imidazolium ionic liquid (1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ([EMIM]Cl)). The effect of treatment parameters such as pH value and dosage of persulfate (peroxydisulfate (PDS), peroxymonosulfate (PMS)) on the efficiency of [EMIM]Cl oxidation were also studied. In addition, the energy efficiencies of the treatment processes at 90% conversion of the target compound ( $E_{90\%}$ ) were calculated.

The results showed that UVC photolysis was not effective in degrading the target compound. The addition of persulfates to the UVC system increased the rate of [EMIM]Cl oxidation and the efficiency of its mineralization. Among the studied UVC-based systems at neutral pH<sub>0</sub>, the most promising results were obtained in the UVC/PDS process at a [EMIM]Cl/PDS molar ratio of 1/5 ( $k_1 = 0.325 \text{ min}^{-1}$ ; TOC removal 72.5%). Irrespective of the UVC/oxidant system studied, increasing the concentration of the added oxidant resulted in faster degradation of [EMIM]Cl and more efficient TOC removal.

Among the studied PCD-based systems at 200 pulse per second and neutral pH<sub>0</sub>, the fastest [EMIM]Cl degradation was observed in the non-assisted PCD process ( $k_1 = 0.104 \text{ min}^{-1}$ ). Regardless of the PCD/oxidant system examined, the addition of persulfate inhibited the oxidation of the target compound, presumably through scavenging reactions abundant free radicals.

It is noteworthy that the results of experiments on both UVC photolysis and PCD oxidation showed that the target compound decomposes more effectively at  $\text{pH}_0 = 11$ , and therefore, easier oxidation of [EMIM]Cl in an alkaline medium can be expected.

The most energy efficient process proved the non-assisted PCD oxidation ( $E_{90\%} = 10.2 \text{ g kW}^{-1}\text{h}^{-1}$ ). Among the studied UVC-based systems, the highest  $E_{90\%}$  value was obtained in the UVC/PDS system ( $E_{90\%} = 7.4 \text{ g kW}^{-1}\text{h}^{-1}$ ). In the case of UVC/PMS and PCD/PMS systems, the observed low energy efficiency was due to the high cost of the chemical and the low to moderate degradation efficiency of the target compound.

Therefore, the UVC/PDS system turned out to be the most promising of the studied processes for the effective oxidation of [EMIM]Cl, since it proved capable of rapidly decomposing and efficiently mineralizing the target compound. In turn, the non-assisted PCD oxidation was the most energy efficient treatment process. It was also found that in order to increase the efficiency of [EMIM]Cl degradation, oxidation can be carried out in an alkaline medium.

## KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

- [1] F. J. Deive, A. Rodriguez, A. Varela, C. Rodrigues, M. C. Leitão, J. A. M. P. Houbraeken, A. B. Pereiro, M. A. Longo, M. Á. Sanromán, R. A. Samson, L. P. N. Rebelo, C. S. Pereira, "Impact of ionic liquids on extreme microbial biotypes from soil," *Green Chem.* vol. 13, pp. 687-696, 2011, doi: 10.1039/C0GC00369G.
- [2] N. Gaur, A. Sarkar, D. Dutta, B. J. Gogoi, R. Dubey, S. K. Dwivedi, "Evaluation of water quality index and geochemical characteristics of surfacewater from Tawang India," *Sci. Rep.*, vol. 12, no. 1, pp. 1-26, 2022, doi: 10.1038/s41598-022-14760-3
- [3] H. S. Jarusheh, A. Yusuf, F. Banat, M. A. Haija, G. Palmisano, "Integrated photocatalytic technologies in water treatment using ferrites nanoparticles," *J. Env. Chem. Eng.*, vol. 10, no. 5, pp. 1-22, 2022, doi: 10.1016/j.jece.2022.108204
- [4] P. Ajo, I. Kornev, S. Preis, "Pulsed Corona Discharge Induced Hydroxyl Radical Transfer Through the Gas-Liquid Interface," *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 16152, pp. 1-6, 2017, doi: 10.1038/s41598-017-16333-1
- [5] T. Nicolau, N. G. Filho, J. Padrão, A. Zille, "A Comprehensive Analysis of the UVC LEDs' Applications and Decontamination Capability," *Adv. Mat. Bio. Appl.*, vol. 15, no. 8, pp. 1-31, 2022, doi: 10.3390/ma15082854
- [6] National Toxicology Program, U.S Department of Health and Human Services, "Select Ionic Liquids (1-Ethyl-3-Methylimidazolium Chloride, 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride, 1-Butyl-1-Methylpyrrolidinium Chloride, and N-Butylpyridinium Chloride) Administered in Drinking Water to Sprague Dawley (H<sub>SD</sub>:Sprague Dawley® SD®) Rats and B6C3F1/N Mice," *NTP Tox.*, no. 103, pp. 1-209, 2022, doi: 10.22427/NTP-TOX-103
- [7] C.-Y. Hsiao, H. Wang, E. Kwon, B. X. Thahn, S. You, C. Hu ja K.-Y. A. Lin, "Degradation of an imidazolium-based ionic liquid in water using monopersulfate catalyzed by Dahlia flower-like cobalt oxide," *Sep. Pur. Tech.*, vol. 274, pp. 1-10, 2021, doi: 10.1016/j.seppur.2021.118668.
- [8] A.-K. Amsel, O. Olsson, K. Kümmerer, "Inventory of biodegradation data of ionic liquids," *Chemosphere*, vol. 299, pp. 1-12, 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.134385.

- [9] P. Dhakal, J. K. Shah, "Developing machine learning models for ionic conductivity of imidazolium-based ionic liquids," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 549, pp. 1-11, 2021, doi: 10.1016/j.fluid.2021.113208.
- [10] M. Arellano, N. Oturan, M. Pazos, M. Á. Sanromán, M. A. Oturan, "Coupling electro-Fenton process to a biological treatment, a new methodology for the removal of ionic liquids?," *Sep. Pur. Tech.*, vol. 233, pp. 1-10, 2020, doi: 10.1016/j.seppur.2019.115990.
- [11] Y. Qiu, L. Wang, "Imidazolium ionic liquids as potential persistent pollutants in aqueous environments: Indirect photochemical degradation kinetics and mechanism," *Environ. Res.*, vol. 211, pp. 1-11, 2022, doi: 10.1016/j.envres.2022.113031.
- [12] V. R. Thamke, A. U. Chaudhari, S. R. Tapase, D. Paul, K. M. Kodam, "In vitro toxicological evaluation of ionic liquids and development of effective bioremediation process for their removal," *Environ. Pol.*, vol. 250, pp. 567-577, 2019, doi: 10.1016/j.envpol.2019.04.043.
- [13] I. F. Mena, E. Diaz, J. J. Rodriguez, A. F. Mohedano, "An overview of ionic liquid degradation by advanced oxidation processes," *Crit. Review Environ. Sci. and Tech.* vol. 51, pp. 1-44, 2021, doi: 10.1080/10643389.2021.1896273.
- [14] C. M. Domínguez, M. Munoz, A. Quintanilla, Z. M. de Pedro, J. A. Casas, "Kinetics of imidazolium-based ionic liquids degradation in aqueous solution by Fenton oxidation," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 25, pp. 34811-34817, 2018, doi: 10.1007/s11356-017-0459-3.
- [15] A. Romero, A. Santos, J. Tojo, A. Rodríguez, "Toxicity and biodegradability of imidazolium ionic liquids," *J. Haz. Mat.*, vol. 151, pp. 268-273, 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.10.079.
- [16] K. J. Kulacki, G. A. Lamberti, "Toxicity of imidazolium ionic liquids to freshwater algae," *Green Chem.*, vol. 10, pp. 104-110, 2008, doi: 10.1039/B709289J.
- [17] K.-Y. Andrew Lin, C.-H. Wu, A. P. Jochems, "Adsorptive behaviors of methylimidazolium ionic liquids to a Y-type zeolite in water: Kinetics, isotherms, thermodynamics and interferences," *J. Mol. Liq.*, vol. 232, pp. 269-276, 2017, doi: 10.1016/j.molliq.2017.02.057.

- [18] S. Li, Y. Yang, H. Zheng, Y. Zheng, T. Jing, J. Ma, J. Nan, Y. K. Leong, J.-S. Chang, "Advanced oxidation process based on hydroxyl and sulfate radicals to degrade refractory organic pollutants in landfill leachate," *Chemosphere*, vol. 297, pp. 1-15, 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.134214.
- [19] K. Ikehata, M. G. El-Din, S. A. Snyder, "Ozonation and Advanced Oxidation Treatment of Emerging Organic Pollutants in Water and Wastewater," *Sci. Eng.* vol. 30, pp. 21-26, 2008, doi: 10.1080/01919510701728970.
- [20] S. Kim, A. Sin, H. Nam, Y. Park, H. Lee, C. Han, "Advanced oxidation processes for microplastics degradation: A recent trend," *Chem. Eng. J. Adv.*, vol. 9, pp. 1-9, 2022, doi: 10.1016/j.ceja.2021.100213.
- [21] X. Sun, "An Overview of Advanced Oxidation Process and Outlook," *Earth Environ. Sci.* vol. 973, no. 1, pp. 1-11, 2022, doi: 10.1088/1755-1315/973/1/012008.
- [22] E. M. Cuerda-Correa, M. F. Alexandre-Franco, C. Fernández-González, "Advanced Oxidation Processes for the Removal of Antibiotics from Water," *Water*, vol. 12, no. 1, pp. 1-51, 2020, doi: 10.3390/w12010102.
- [23] G. Lama, J. Meijide, A. Sanromán, M. Pazos, "Heterogeneous Advanced Oxidation Processes: Current Approaches for Wastewater Treatment," *Catalysts*, vol. 12, no. 3, pp. 1-31, 2022, doi: 10.3390/catal12030344.
- [24] T. Li, S. Lu, W. Lin, H. Ren, R. Zhou, "Heat-activated persulfate oxidative degradation of ofloxacin: Kinetics, mechanisms, and toxicity assessment," *Chem. Eng. J.*, vol. 433, pp. 1-10, 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.133801.
- [25] S. Adityosulindro, C. Julcour, D. Riboul, L. Barthe, "Degradation of ibuprofen by photo-based advanced oxidation processes: exploring methods of activation and related reaction routes," *Environ. Sci. Tech.* vol. 19, no. 4, pp. 3247-3260, 2022, doi: 10.1007/s13762-021-03372-5.
- [26] Y. Deng, R. Zhao, "Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment," *Water Pol.* vol. 1, no. 3, pp. 167-176, 2015, doi: 10.1007/s40726-015-0015-z.
- [27] E. Domingues, M. J. Silva, T. Vaz, J. Gomes, R. C. Martins, "Sulfate radical based advanced oxidation processes for agro-industrial effluents treatment: A

- comparative review with Fenton's peroxidation," *Sci. Total Environ.* vol. 832, pp. 1-25, 2022, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.155029.
- [28] X. Feng, D. Wu, X. Shen, Y. Guo, Y. Lv, A. Xu, X. Li, "Activation of sulfite by metal-organic framework-derived cobalt nanoparticles for organic pollutants removal," *J. Environ. Sci.* vol. 124, pp. 350-359, 2021, doi: 10.1016/j.jes.2021.09.035.
- [29] T. Đurkić, J. M. Jazić, M. Watson, B. Bašić, M. Prica, A. Tubić, S. Maletić, J. Agbaba, "Application of UV-activated persulfate and peroxymonosulfate oriceses for the degradation of 1,2,3-trichlorobenzene in different matrices," *Environ. Sci. Pol. Res.* vol. 28, no. 42, pp. 59165-59179, 2021, doi: 10.1007/s11356-020-09787-w.
- [30] Y. Lao, R. Su, H. Yao, A. Zhang, S. Xiang, L. Huang, "Degradation of trimethoprim by sulfate radical-based advanced oxidation processes: kinetics, mechanisms, and effects of natural water matrices," *Environ. Sci. and Pollution Res.* vol. 28, no. 44, pp. 62572-62582, 2021, doi: 10.1007/s11356-021-15146-0.
- [31] R. Wang, R. Yu, J. Wang, J. Xiang, C. Chen, G. Liu, X. Liao, "Hierarchical collagen fibers complexed with tannic acid and Fe<sup>3+</sup> as a heterogeneous catalyst for enhancing sulfate radical-based advanced oxidation process," *Environ. Sci. Pol. Res.* pp. 1-10, 2022, doi: 10.1007/s11356-022-19907-3.
- [32] B. Li, Y.-F. Wang, L. Zhang, H.-Y. Xu, "Enhancement strategies for efficient activation of persulfate by heterogeneous cobalt-containing catalysts: A review," *Chemosphere*, vol. 291, no. 2, pp. 1-14, 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.132954.
- [33] K. Ulucan-Altunas, S. Y. Guvenc, E. Can-Güven, F. Ilhan, G. Varank, "Degradation of oxytetracycline in aqueous solution by heat-activated peroxydisulfate and peroxymonosulfate oxidation," *Environ. Sci. Pol. Res.*, vol. 29, no. 6, pp. 9110-9123, 2022, doi: 10.1007/s11356-021-16157-7.
- [34] L. Urán-Duque, J. C. Saldarriaga-Molina, A. Rubio-Clemente, "Advanced Oxidation Processes Based on Sulfate Radicals for Wastewater Treatment," *Water*, vol. 13, no. 17, pp. 1-16, doi: 10.3390/w13172445.
- [35] D. Manos, F. Papadopoulou, A. Margellou, D. Petrakis, I. Konstantinou, "Heterogeneous Activation of Persulfate by LaMO<sub>3</sub> (M=Co, Fe, Cu, Mn, Ni)

- Perovskite Catalysts for the Degradation of Organic Compounds," *Catalysts*, vol. 12, no. 2, pp. 1-15, 2022, doi: 10.3390/catal12020187.
- [36] C. Li, X. Zhu, Z. Wang, D. Zhu, S. Yang, H. Liu, "Insight into utilization of *ilex pur-purea* waste extract as an eco-friendly promoter in Fe activated persulfate oxidation for remediation of organic contaminated soil," *Chem. Eng. J.*, vol. 431, pp. 1-11, 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.134222.
- [37] X. Zheng, X. Niu, D. Zhang, M. Lv, X. Ye, J. Ma, Z. Lin, M. Fu, "Metal-based catalysts for persulfate and peroxymonosulfate activation in heterogeneous ways: A review," *Chem. Eng. Journal*, vol. 429, pp. 1-22, 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.132323.
- [38] I. Berruti, S. Nahim-Granados, M. J. Abeledo-Lameiro, I. Oller, M. I. Polo-López, "UV-C Peroxymonosulfate Activation for Wastewater Regeneration: Simultaneous Inactivation of Pathogens and Degradation of Contaminants of Emerging Concern," *Molecules*, vol. 26, no. 10, pp. 1-20, 2021, doi: 10.3390/molecules26164890.
- [39] Y. Peng, H. Shi, Z. Wang, Y. Fu, Y. Liu, "Kinetics and reaction mechanism of photochemical degradation of diclofenac by UV-activated peroxymonosulfate," *RSC Adv.*, vol. 11, pp. 6804-6817, 2021, doi: 10.1039/d0ra10178h.
- [40] B. Wang, Y. Wang, "A comprehensive review on persulfate activation treatment of wastewater," *Sci. Total Environ.*, vol. 831, pp. 1-24, 2022, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.154906.
- [41] A. R. Ishak, S. W. Khor, S. Mohamad, K. S. Tay, "Development of UV/Persulfate based laboratory-scale continuous leachate treatment system," *Environ. Tech. I.*, vol. 24, pp. 1-11, 2021, doi: 10.1016/j.eti.2021.102065.
- [42] H. Cai, J. Zou, J. Lin, J. Li, Y. Huang, S. Zhang, B. Yuan, J. Ma, "Sodium hydroxide-enhanced acetaminophen elimination in heat/peroxymonosulfate system: Production of singlet oxygen and hydroxyl radical," *Chem. Engineer. J.*, vol. 429, pp. 1-9, doi: 10.1016/j.cej.2021.132438.
- [43] A. Checa-Fernández, A. Santos, L. O. Conte, A. Romero, C. M. Domínguez, "Enhanced remediation of a real HCH-polluted soil by the synergetic alkaline and ultrasonic activation of persulfate," *Chem. Engineer. J.*, vol. 440, pp. 1-10, 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.135901.



- [44] V. Palma, M. Cortese, S. Renda, C. Ruocco, M. Martino, E. Meloni, "A review about the Recent Advances in Selected NonThermal Plasma Assisted Solid-Gas Phase Chemical Processes," *Nanomaterials*, vol. 10, no. 8 pp. 1-56, 2020, doi: 10.3390/nano10081596.
- [45] R. C. Sanito, S.-J. You, Y.-F. Wang, "Degradation of contaminants in plasma technology: An overview," *J. Haz. Mat.*, vol. 424, no. A, pp. 1-20, 2022, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.127390.
- [46] D. Merche, N. Vandencastele, F. Reniers, "Atmospheric plasmas for thin film deposition: A critical review," *Thin Solid Films*, vol. 520, pp. 4219-4236, 2012, doi: 10.1016/j.tsf.2012.01.026.
- [47] P. Talebizadeh, M. Babaie, R. Brown, H. Rahimzadeh, Z. Ristovski, M. Arai, "The role of non-thermal plasma technique in NO<sub>x</sub> treatment: A review," *Renew. Sust. E. Rev.*, vol. 40, pp. 886-901, 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.07.194.
- [48] Y. Vadikkeetil, Y. Subramaniam, R. Murugan, P. V. Ananthapadmanabhan, J. Mostaghimi, L. Pershin, C. Batiot-Dupeyrat, Y. Kobayashi, "Plasma assisted decomposition and reforming of greenhouse gases: A review of current status and emerging trends," *Renew. and Sust. Energy Reviews*, vol. 161, pp. 1-21, 2022, doi: 10.1016/j.rser.2022.112343.
- [49] B. Chen, Y. Wang, S. Li, N. Xu, Y. Fu, "Environment pollutants removal with non-thermal plasma technology," *Int. J. Low-Carbon Tech.* vol. 17, pp. 446-455, 2022, doi: 10.1093/ijlct/ctac016.
- [50] J. E. Foster, "Plasma-based water purification: Challenges and prospects for the future," *Phys. Plasmas*, vol. 24, no. 5, pp. 1-17, 2017, doi: 10.1063/1.4977921.
- [51] C. J. Hernández-Torres, Y. K. Reyes-Acosta, M. L. Chávez-González, M. D. Dávila-Medina, D. K. Verma, J. L. Martínez-Hernández, R. I. Narro-Céspedes, C. N. Aguilar, "Recent trends and technological development in plasma as an emerging and promising technology for food biosystems," *Saudi J. Bio. Sci.* vol. 29, no. 4, pp. 1957-1980, 2022, doi: 10.1016/j.sjbs.2021.12.023.
- [52] M. Scapinello, E. Delikonstantis, G. D. Stefanidis, "The panorama of plasma-assisted non-oxidative methane reforming," *Chem. Engineer. Processing: Process Intensification*, vol. 117, pp. 120-140, 2017, doi: 10.1016/j.cep.2017.03.024.

- [53] R. C. Sanito, S.-J. You, Y.-F. Wang, "Application of plasma technology for treating e-waste: A review," *J. Environ. Man.*, vol. 288, pp. 1-14, 2021, doi: 10.1016/j.jenvman.2021.112380.
- [54] K. Sasujit, N. Homdoug, N. Tippayawong, "Non-thermal plasma removal of naphthalene as tar model compound from biomass gasification," *E. Rep.*, vol. 8, pp. 97-103, 2022, doi: 10.1016/j.egyr.2021.11.063.
- [55] P. Tikker, N. Dulova, I. Kornev, S. Preis, "Effects of persulfate and hydrogen peroxide on oxidation of oxalate by pulsed corona discharge," *Chem. Eng. J.*, vol. 411, pp. 1-9, 2021, doi: 10.1016/j.cej.2021.128586.
- [56] D. Widyaningrum, C. Sebastian, T. P. Kasih, "Application of Non-Thermal Plasma for Milk Sterilization: A Review," *Int. Conf. Eco Engineer. Dev.*, vol. 794, pp. 1-7, 2021, doi:10.1088/1755-1315/794/1/012146.
- [57] F. De Rosa, C. Hardacre, W. G. Graham, G. McCullough, P. Millington, P. Hinde, A. Gouget, "Comparison between the thermal and plasma (NTP) assisted palladium catalyzed oxidation of CH<sub>4</sub> using AC or nanopulse power supply," *Catalyst Today*, vol. 384-386, pp. 117-186, 2022, doi: 10.1016/j.cattod.2021.04.015.
- [58] L. Liyuan, G. Yue, C. Yang, F. Qinzhong, "Development Trends of Non-Thermal Plasma (NPT) Technology Used in Environmental Pollutants Treatment: A Patent-Biometric Analysis," *Web Conf.*, vol. 194, pp. 1-5, 2020, doi: 10.1051/e3sconf/202019404055.
- [59] A. Fridman, L. A. Kennedy, *Plasma Physics and Engineering II edition*. USA: CRC Press, pp 1-912, 2011.
- [60] V. I. Parvulescu, M. Magureanu, P. Lukes, *Plasma Chemistry and Catalysis in Gases and Liquids*. Germany: Wiley-VCH, pp. 1-421, 2012.
- [61] P. Ajo, S. Preis, T. Vornamo, M. Mänttari, M. Kallioonen, M. Louhi-Kultanen, "Hospital wastewater treatment with pilot-scale pulsed corona discharge for removal of pharmaceutical residues," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, pp. 1569-1577, 2018, doi: 10.1016/j.jece.2018.02.007.
- [62] P. Tikker, D. Nikitin, S. Preis, "Oxidation of aqueous bisphenols A and S by pulsed corona discharge: Impacts of process control parameters and oxidation products

- identification," *Chem. Eng. J.*, vol. 438, pp. 1-12, 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.125602.
- [63] V. Derevshchikov, N. Dulova, S. Preis, "Oxidation of ubiquitous aqueous pharmaceuticals with pulsed corona discharge," *J. Electrostat.*, vol. 110, pp. 1-9, 2021, doi: 10.1016/j.elstat.2021.103567.
- [64] P. Tikker, I. Kornev, and S. Preis, "Oxidation energy efficiency in water treatment with gas-phase pulsed corona discharge as a function of spray density," *J. Electrostat.*, vol. 106, pp. 1-5, 2020, doi: 10.1016/j.elstat.2020.103466.
- [65] C. Liang, C. F. Huang, N. Mohanty, and R. M. Kurakalva, "A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO," *Chemosphere*, vol. 73, no. 9, pp. 1540–1543, 2008, doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.08.043.
- [66] G. M. Eisenberg, "Colorimetric determination of hydrogen peroxide," *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, vol. 15, pp. 327-328, 1943, doi: 10.1021/i560117a011.
- [67] S. Waclawek, H. V. Lutze, K. Gröbel, V. V. T. Padil, M. Černík, D. D. Dionysiou, "Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review," *Chem. Eng. J.*, vol. 330, pp. 44-62, 2017, doi: 10.1016/j.cej.2017.07.132.
- [68] Eurostat, "Electricity price statistics - Statistics Explained.," European Commission, 2020. [Võrgumaterjal]. Available: [https://ec.europa.eu/eurostat/statisticsexplained/index.php/Electricity\\_price\\_statistics](https://ec.europa.eu/eurostat/statisticsexplained/index.php/Electricity_price_statistics) [Kasutatud 28 juuli 2022]