

DOI: 10.11830/ISSN.1000-5013.202407036



## 废水中离子液体高级氧化降解研究进展

陈晓缘<sup>1</sup>, 金春英<sup>2</sup>, 林金清<sup>1</sup>

(1. 华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 厦门 361021;

2. 华侨大学 化工学院, 福建 厦门 361021)

**摘要:** 离子液体(ionic liquids, ILs)是一类具有特殊性质的新兴材料,但其在水中的溶解度相对较高,容易通过废水排放进入水生系统并在环境中积累,且其结构非常稳定,难以被生物降解,具有潜在的生物毒性,因此被认为是一类持久污染物。高级氧化技术(advanced oxidation processes, AOPs)是一种高效降解难降解有机污染物的新技术,已被用于降解废水中的离子液体。文中综述芬顿和类芬顿氧化、阳极氧化、电芬顿氧化、光氧化、光催化氧化、光芬顿氧化及光电芬顿氧化等高级氧化技术降解处理废水中离子液体的研究进展;着重讨论各种氧化技术的降解动力学、降解机理、降解途径和优缺点,以及操作条件、离子液体的阴阳离子、侧链长度等因素对降解反应的影响规律,总结目前存在的问题,并对高级氧化技术降解处理离子液体的未来的研究方向及其前景进行了展望。

**关键词:** 离子液体; 高级氧化技术; 废水处理; 氧化降解

**中图分类号:** X 703.1; O 645.1

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1000-5013(2024)04-0423-16

## Research Progress on Degradation of Ionic Liquids in Wastewater Through Advanced Oxidative Processes

CHEN Xiaoyuan<sup>1</sup>, JIN Chunying<sup>2</sup>, LIN Jinqing<sup>1</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China;

2. College of Chemical Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

**Abstract:** Ionic liquids (ILs) are a class of emerging materials with special properties, but their solubility in water is relatively high, making them easy to enter aquatic systems through wastewater discharge and accumulate in the environment. Their structure is very stable and difficult to biodegrade, making them a persistent pollutant with potential biological toxicity. Advanced oxidation processes (AOPs) is a new technology which can degrade recalcitrant organic pollutants efficiently and has been used to degrade ionic liquids in wastewater. This article reviews the research progress on the degradation and treatment of ILs in wastewater using various AOPs including Fenton and Fenton-like oxidation, anodic oxidation, electro-Fenton oxidation, photo-oxidation, photocatalytic oxidation, photo-Fenton oxidation, and photoelectro-Fenton oxidation. The review mainly focuses on discussing the degradation kinetics, mechanisms, pathways, advantages and disadvantages of these oxidation technologies. Additionally, the impact of operating conditions, anions and cations of ILs, and side chain length on degradation reactions are examined. The current challenges are summarized, and future research directions and prospects for AOPs in the degradation and treatment of ILs are proposed.

**收稿日期:** 2024-07-10

**通信作者:** 林金清(1963-),男,教授,博士,博士生导师,主要从事离子液体的设计合成及其绿色催化、高级氧化技术处理新污染物的研究。E-mail:linlab@hqu.edu.cn。

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(22278165, 21803021, 21246008);福建省自然科学基金资助项目(2020J01065)

**Keywords:** ionic liquids (ILs); advanced oxidation process (AOPs); wastewater treatment; oxidative degradation

离子液体(ionic liquids, ILs)是指常温或近常温(一般指 100 ℃)下以阴阳离子为主体的熔融盐,它一般由体积相对较大的结构不对称的有机阳离子与体积较小的无机或有机阴离子组成。离子液体由于其结构特点,具有蒸汽压低、液态范围和电化学窗口宽、稳定性高、电化学性能好、溶解性优异、结构和性质可调、种类繁多、可循环使用等特性,被认为是一类新型的绿色溶剂和软物质材料,已引起了广泛的研究和应用,是当代绿色化学的研究前沿<sup>[1]</sup>。然而由于大多数离子液体在水中的溶解度都较大,因此在其合成、纯化、使用及回收再生等过程中极易通过工业废水进入到环境中。

随着研究不断深入,人们发现离子液体并非完全真正“绿色”,对生态环境和人类具有潜在的毒性<sup>[2]</sup>。由于离子液体结构的稳定性,大多数离子液体难以被生物降解,而高级氧化技术(advanced oxidation process, AOPs)被认为是一种高效降解难降解有机污染物的新技术,因此广泛应用于降解废水中的离子液体<sup>[3]</sup>。本文将重点综述废水中离子液体的高级氧化降解研究进展。

1 离子液体的特性及其应用

离子液体按照其阳离子可以分为吡啶类、咪唑类、季磷类和季铵类等,而其阴离子主要有 Cl<sup>-</sup>, [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, [N(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> 等。常见的离子液体的阳、阴离子结构和名称,分别如图 1,2 所示。

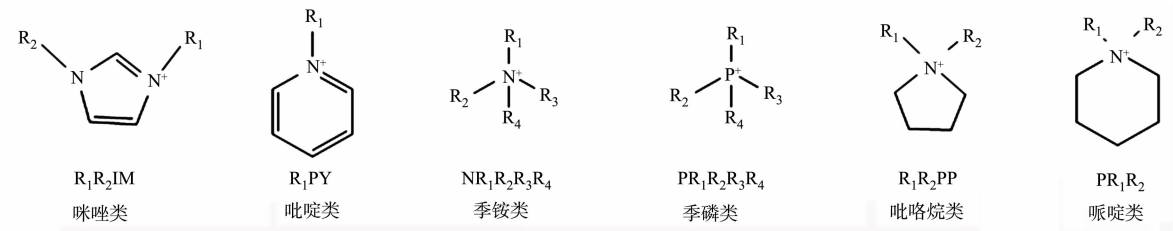


图 1 离子液体的常用阳离子

Fig. 1 Most commonly used cations in ionic liquids

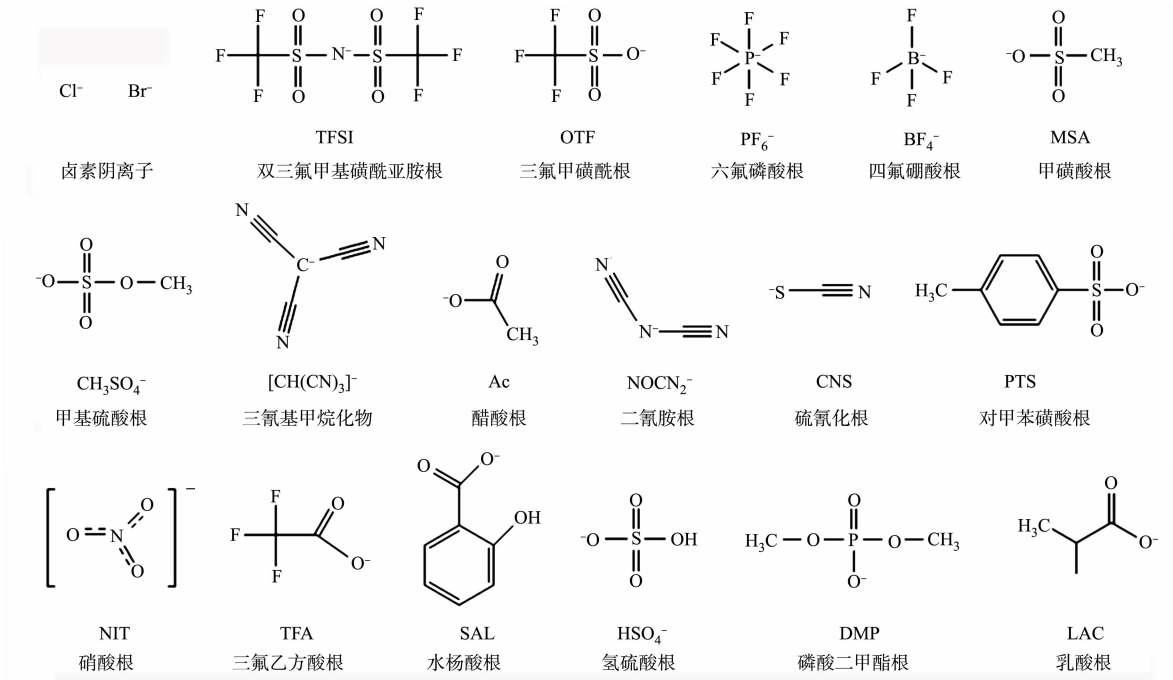


图 2 离子液体的常用阴离子

Fig. 2 Most commonly used anions in ionic liquids

因为阴、阳离子体积差异大,离子液体的结构不对称,离子间的静电引力较弱,因而具有较小的晶格

能,在常温或近常温下呈液态。离子液体具有以下 7 个独特的性质<sup>[4-5]</sup>。

1) 几乎不挥发或蒸汽压很小。可用于真空反应,易于回收循环利用,不易对大气造成污染,是传统溶剂的优良替代品,因此被称为绿色溶剂。

2) 液态范围非常宽。下限低于室温,甚至可低至 $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,因其不会气化,故其液态上限就是其热分解温度,可达到 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上。常用的溶剂中水的液态范围只有 $0\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,而大多数有机溶剂的液态范围更窄。因此可为很多过程提供了更大的温度操作范围,极大地拓宽了其应用空间。

3) 良好的电化学性能。离子液体的电化学窗口可达 $4\text{ V}$ 以上,电导率较高,电化学性质稳定。

4) 高热稳定性。离子液体有着良好的热稳定性和化学稳定性,因此离子液体常常被用作高温反应中的反应介质。

5) 优异的溶解性。可溶解大多数有机物,甚至可以溶解无机物、有机金属和高分子材料。

6) 结构和性质可调,种类繁多,合成简单。改变阴阳离子的结构,可设计合成 $10^{18}$ 种以上不同的离子液体,并可调节改变包括酸碱性、亲疏水性等各种物理化学性质,且还易于功能化,而其合成方法非常简单,一般只要通过一步反应就可直接合成得到。

7) 离子液体的热容大,还具有有机溶剂不具备的不可燃性,因此具有很高的工业应用安全性。

由于离子液体具有独特的性质,因此已在众多领域得到非常广泛的应用<sup>[6]</sup>。

1) 在有机合成反应中的应用。离子液体不仅可以作为有机合成反应的溶剂,还同时可以作为其反应的催化剂,因此在加成反应、缩合反应、偶合反应、酯化反应、酰基化反应、硝化反应、异构化反应、酯交换反应、重排反应、D-A 反应,Heck 反应、烯烃环氧化反应、酶催化反应等许多反应中得到广泛应用。

2) 在分离过程中的应用。离子液体可代替传统的有机溶剂,已在液液萃取、气体吸收、萃取精馏以及膜分离等方面得到了广泛的应用。

3) 在分析化学中的应用。离子液体已被用作气相和液相色谱的固定相。

4) 在电化学中的应用。离子液体可被用作锂离子电池的电解液,在电沉积、电容器、燃料电池、太阳能电池、修饰电极和传感器等方面的应用也取得很大的进展。

5) 在聚合反应中的应用。离子液体与过渡金属具有弱配位作用,被用作烯烃低聚反应的介质,可克服过渡金属在有机溶剂中溶解度低的问题,还被用于二烯烃的选择性聚合,选择性可达到 $100\%$ 。

6) 在功能材料中的应用。离子液体可以代替水和有机溶剂制备功能材料,在纳米材料、液晶、人工肌肉、润滑、增塑剂、抗静电等方面的应用已得到广泛的关注和研究。

7) 在生命科学药物中的应用。离子液体已被应用于生命科学和药物,这是近年来的一个新趋势,也是离子液体未来发展中的一个最有前景的应用领域。

## 2 离子液体的毒性

近年来,关于离子液体毒性的研究报道屡见不鲜,并且已经得到了部分离子液体毒性的数据和影响离子液体毒性的规律,主要体现以下 5 个主要方面。

1) 离子液体对酶具有抑制作用。Ranket 等<sup>[7]</sup>综合报道了 292 种离子液体对乙酰胆碱酯酶的抑制值,结果表明,几乎所有的抑制作用都与离子液体阳离子结构有关,且烷基季磷类 $>$ 吡啶类 $>$ 咪唑类,除 $[\text{SbF}_6]^-$ 和 $[\text{PF}_6]^-$ 外所有的阴离子对酶的活性都没有抑制作用。此外,当离子液体的烷基碳链长度增加时,由于亲脂性增强,其对酶的抑制作用也会相应增强。Skladanowski 等<sup>[8]</sup>研究了咪唑类离子液体对脱氨基酶的抑制作用,结果表明 $[\text{PF}_6]^-$ 和 $[\text{BF}_4]^-$ 和 $\text{Cl}^-$ 和 $p\text{-TS}^-$ 会抑制脱氨基酶的活性,且前两种阴离子的抑制作用大于后两种阴离子。

2) 离子液体对细菌和真菌具有急性抑制作用,这种作用表现为抑制微生物的生长速度和繁殖。Pernak 等<sup>[9]</sup>研究了一系列咪唑类、吡啶类和季铵盐类离子液体对球菌、杆菌和真菌的毒性,结果表明,离子液体对微生物的抑制作用主要取决于阳离子的结构,阴离子对其抑制作用的影响不明显。Docherty 等<sup>[10]</sup>考察了带有不同烷基侧链的咪唑和吡啶类离子液体对微生物生理和呼吸功能的影响,结果表明,溴化丁基或辛基的离子液体对埃希氏大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、枯草芽孢杆菌、荧光假单胞菌

和酿酒酵母菌等都表现出较强的抑制抗菌作用。

3) 离子液体的细胞毒性。Stepnowski 等<sup>[11]</sup>研究了[BMIM]Cl,[BMIM]BF<sub>4</sub> 和[BMIM]PF<sub>6</sub> 三种常见离子液体的细胞毒性。结果表明,阴离子的结构起决定性作用,其中,[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>对 Hela 细胞生长的最低影响浓度为 0.63 mmol · L<sup>-1</sup>,而[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>和 Cl<sup>-</sup>的最低浓度均大于 10 mmol · L<sup>-1</sup>。但由于氟化物会水解生成一系列的有毒的降解产物,导致了[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>对细胞生长也产生了抑制作用。

4) 离子液体的植物毒性。藻类是水生植物毒性评价中最具代表性的生物,在被测试的离子液体中,咪唑阳离子与长烷基链阴离子结合的毒性最强<sup>[12]</sup>。有研究发现离子液体对淡水月牙藻的生长有很大的抑制作用,对绿色微细胞海藻的生长影响的毒性是有机溶剂的 2~4 个数量级<sup>[13]</sup>。

5) 离子液体的动物毒性。目前,离子液体动物毒性的研究还十分有限。研究结果表明,1-丁基-3-甲基咪唑氯盐[C<sub>4</sub>MIM]Cl 造成 50%大鼠死亡(LD<sub>50</sub>)的剂量约为 550 mg · kg<sup>-1</sup>,而甲醇和二甲基亚砷的 LD<sub>50</sub>值分别为 5 600 和 15 000~30 000 mg · kg<sup>-1</sup>,相比而言,[C<sub>4</sub>MIM]Cl 是剧毒的<sup>[14]</sup>。Li 等<sup>[15]</sup>研究了 1-辛基-3-甲基咪唑溴盐([C<sub>8</sub>MIM]Br)对金鱼的急性毒性和表面损伤,通过扫描电镜和组织学观察,发现金鱼的肠道、鳃、皮肤等都有损伤,结果表明[C<sub>8</sub>MIM]Br 是一种对生物具有中等毒性的化学物质。Pretti 等<sup>[16]</sup>通过研究 1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([OMIM]PF<sub>6</sub>)离子液体对 DNA 损伤、斑马鱼的抗氧化酶活性等所产生的影响。结果发现,斑马鱼体内的活性氧基团尤其是两个关键的抗氧化酶——氧化还原酶和超氧化物歧化酶的活性在高浓度离子液体中显著降低,具有较长取代侧链的两种季铵盐类离子液体对鱼类具有很高的致命毒性。

尽管目前离子液体对 DNA 损伤、基因毒性、遗传毒性、致癌性和生物累积性等方面的数据还严重匮乏,但离子液体的生物毒性和对生态系统的影响已引起普遍高度的重视和广泛的研究。

3 废水离子液体的高级氧化降解技术

离子液体的结构决定了它的性质比较稳定,不容易发生降解,属于持久性难降解有机污染物,很难通过温和的生物作用来降解。虽然也有人尝试采用吸附、超滤、混凝和离子交换等物理或物理化学的方法处理离子液体废水,但由于处理效果和成本的原因,这些方法并没有得到深入的研究。

高级氧化技术(AOPs)是一种通过强氧化剂(如羟基自由基等)来深度氧化降解水中的污染物,以提高可生化性,使其转化为容易生物降解的小分子物质,甚至直接矿化为无害的二氧化碳和水等无机物质的水处理新技术。因为它具有处理效果好、反应速度快、适用范围广等优点,因此在工业废水、市政污水、饮用水等领域得到了广泛应用。近年来,高级氧化技术也被用于降解离子液体,已引起广泛的关注和研究<sup>[3-4]</sup>。

高级氧化技术按氧化反应是否在水相中进行分为均相氧化和非均相氧化。均相氧化包括臭氧氧化、超声氧化、电氧化、光氧化和传统芬顿氧化;非均相高级氧化包括类芬顿氧化、电助催化氧化(包括阳极氧化、电芬顿氧化和光电芬顿氧化)光助催化氧化(光氧化、光芬顿氧化,光催化氧化和光催化芬顿氧化)等。高级氧化技术按氧化活性物质产生方式的不同分为臭氧氧化、超声氧化、芬顿氧化、电助氧化、光助氧化等。由于臭氧氧化、超声氧化和光氧化单独处理的效果有限难于达到排放要求,而传统芬顿氧化存在 pH 值要求高(pH=2.7~3.5)且有大量的铁污泥产生等缺点,目前已较少研究。因此,文中着重对近年来发展较快的类芬顿氧化(包括催化湿式氧化)、电助芬顿氧化和光助催化氧化等高级氧化技术降解离子液体的研究进展进行综述和分析。为了便于比较和理解,在类芬顿氧化法中也同时简单综述一下传统芬顿氧化法。

3.1 芬顿和类芬顿氧化法

传统的均相芬顿氧化法是用二价铁盐(如 FeSO<sub>4</sub>)催化活化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 产生强氧化性的羟基自由基,以氧化降解水中的污染物。以二价铁之外的催化剂活化氧化剂产生活性物种的原理与芬顿法类似,称为类芬顿氧化法;而将催化剂负载或固定在某种载体上,就成了非均相芬顿类芬顿氧化法。芬顿和类芬顿氧化机理如图 3 所示<sup>[4]</sup>。

2008 年,Siedlecka 等<sup>[17]</sup>首次采用类芬顿法降解废水中的 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐。在离子液体的

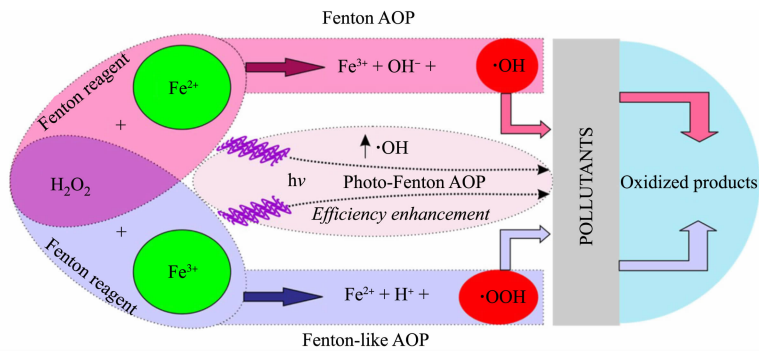


图 3 芬顿和类芬顿氧化降解离子液体机理示意图<sup>[4]</sup>

Fig. 3 Schematic diagram of Fenton and Fenton like oxidation degradation mechanism of ionic liquids<sup>[4]</sup>

初始浓度为  $1\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 以及在  $\text{pH}=3.5$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  的加入量分别为 1 和  $400\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的最佳的操作条件下降解 150 min, 离子液体的去除率(以阳离子的去除率计)超过 99%。Domínguez 等<sup>[18]</sup>进一步研究了 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐的降解动力学。结果表明, 在  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}=3$  和离子液体的初始浓度为  $100\sim 2\,000\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  之间时, 该降解反应符合一级动力学模型。

Munoz 等<sup>[19]</sup>研究了 1-乙基-3-甲基咪唑氯盐、1-丁基-4-甲基吡啶氯盐、四丁基磷氯盐和四丁基氯化铵 4 种离子液体的阳离子结构对降解的影响。在相同的初始浓度( $1\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ )、相同的  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{Fe}^{3+}$  用量以及相同的  $\text{pH}$  值( $\text{pH}=3$ )、温度( $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ )下进行降解, 结果表明芳香阳离子的总有机碳(TOC)去除率超过 60%, 而脂肪族阳离子的总有机碳(TOC)去除率低于 40%。说明与脂肪族阳离子(磷、铵)相比, 由于离域双键的存在, 芳香族阳离子(咪唑鎓、吡啶鎓)的降解发生得更快。

Gomez-Herrero 等<sup>[20]</sup>研究了 1-丁基-4-甲基吡啶鎓氯盐和 1-己基-3-甲基咪唑鎓氯盐的降解。结果表明, 在  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  和相同的  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量下两种离子液体都能被完全转化, 降解反应遵循一级动力学, 降解过程都涉及阳离子被  $\cdot\text{OH}$  自由基攻击开环并转化为简单的有机酸, 但咪唑鎓和吡啶鎓阳离子离子液体的 TOC 转化率分别为 54% 和 44%。Siedlecka 等<sup>[17]</sup>也报告了类似的结论。结果表明, 反应 90 min 后, 1-丁基-3-甲基吡啶的降解率为 92%, 而 1-丁基-3-甲基咪唑的降解率超过 97%, 说明咪唑阳离子更容易被降解, 吡啶阳离子比咪唑阳离子具有更高的稳定性。

Siedlecka 等<sup>[21]</sup>还研究了咪唑阳离子 N 位上从丁基到辛基的 N 烷基长度的影响。结果表明, 具有丁基烷基链的咪唑阳离子的降解率可以达到 97%, 而辛基咪唑阳离子的降解率只有 68%。因此, 降解程度取决于阳离子的类型和烷基链长; 而且, 烷基链从 4 个碳增加到 8 个碳对降解率的影响比将阳离子从咪唑改为吡啶还更大。Domínguez 等<sup>[22]</sup>也观察到了类似的结果。在相同的  $\text{pH}$  值( $\text{pH}=3$ )、温度( $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), 以及相同离子液体的初始浓度( $1\,000\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )和  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{Fe}^{3+}$  加入量下, TOC 去除率从烷基侧链长度为 2 个碳的 65% 降低到 16 个碳的 50%。

Siedlecka 等<sup>[23]</sup>通过对 1-丁基-3-甲基咪唑鎓不同盐类的比较, 研究了阴离子对其降解效率的影响。结果表明: 当阴离子和咪唑鎓阳离子同时与活性  $\cdot\text{OH}$  自由基反应, 或者阴离子可能与亚铁离子或铁离子发生络合等复杂反应时, 离子液体的降解速率降低。在相同的  $\text{pH}$  值( $\text{pH}=3.5$ )、温度( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), 以及在相同离子液体的初始浓度( $1\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ )和  $\text{H}_2\text{O}_2$  铁离子加入量下, 氧化速率的顺序分别为  $\text{Cl}^{-} > \text{C}(\text{CN})_3^{-} > \text{CF}_3\text{SO}_3^{-}$ , 并遵循准一级动力学模型。Domínguez 等<sup>[22]</sup>也研究了 1-丁基-3-甲基咪唑中不同阴离子对氧化速率的影响。结果表明, 氧化速率的顺序为  $[\text{CH}_3\text{SO}_3]^{-} > [\text{CH}_3\text{SO}_4]^{-} > \text{Cl}^{-} > [\text{CH}_3\text{CO}_2]^{-}$ 。

Cheng 等<sup>[24]</sup>研究了 1-乙基-3-甲基咪唑盐阴离子影响。结果表明: 不同阴离子降解率的顺序为  $\text{CH}_3\text{SO}_3^{-} = \text{PF}_6^{-} > \text{CF}_3\text{SO}_3^{-} > \text{CF}_3\text{COO}^{-} = \text{CH}_3\text{COO}^{-}$ , 三氟乙酸盐和乙酸盐的降解率最低, 这是因为乙酸根和三氟乙酸根阴离子与铁催化剂之间发生了较强的相互作用。然而, 阴离子  $\text{CH}_3\text{SO}_3^{-}$  和  $\text{CF}_3\text{SO}_3^{-}$  对离子液体降解的影响并不显著, 这是因为它们与铁催化剂的相互作用较弱。Cheng 等<sup>[24]</sup>还研究了温度的影响, 结果表明,  $343\text{ K}$  时一级反应速率比  $298\text{ K}$  时提高了 18 倍, 温度从  $298\text{ K}$  提高到  $343\text{ K}$ , 阳离子降解率从 28% 提高到 96%。

Gomez-Herrero 等<sup>[25]</sup>研究了芬顿和生物氧化联合去除 1-乙基-3-甲基咪唑氯盐。结果表明,在 70 ℃,pH=3 和  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2=0.1$  的条件下,初始浓度为  $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  的离子液体阳离子能够完全被去除,但 TOC 去除率只能达到 50%;然后再进行生物好氧氧化处理,TOC 去除率可提高到 90%,这为离子液体的彻底去除指明了方向。即先采用高级氧化法使离子液体降解为毒性较小的小分子物质并提高其可生化性,然后再采用常规的生物法可以深度去除其 TOC。

Ren 等<sup>[26]</sup>采用过氧二硫酸钠(PS)降解 1-烷基-3-甲基咪唑溴盐。结果表明,该离子液体在 60 ℃和 2 h 的条件下被完全降解,一级反应速率系数随着温度、PS 的浓度和废水 pH 值的增大而增大,但侧链长度对速率系数的影响不明显。

过氧化氢的成本高且运输和存储过程中存在泄漏和爆炸风险。因此,最近 Fedorov 等<sup>[27]</sup>研究了用过碳酸钠( $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$ )作为  $\text{H}_2\text{O}_2$  安全廉价的替代品降解离子液体,且其可避免酸碱调节并拓宽了 pH 值的操作范围。

将催化剂负载或固定到合适的载体上的非均相类芬顿催化剂,可拓宽 pH 值的适用范围,并减少甚至避免铁污泥的产生,是近年来芬顿高级氧化技术的主要发展方向之一。

Munoz 等<sup>[28]</sup>将氧化铁负载在商用石墨(质量分数为 0.4%)和氧化铝上,用于降解咪唑鎓离子液体并考察烷基侧链的影响。结果表明:在 90 ℃,pH=3 及相同  $\text{H}_2\text{O}_2$  和催化剂用量下,当烷基链的长度从 2 个碳原子改变为 16 个碳原子时,矿化度降低(TOC 降解率从 44%降低到 33%),以石墨为载体的反应速率更大,但  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{c-Al}_2\text{O}_3$  更稳定,铁的浸出几乎可以忽略不计。

Mena 等<sup>[29]</sup>将 Fe 负载在通过污水污泥热解和水热碳化获得的碳质材料上,在 80 ℃,pH=3 及催化剂用量为  $0.133\text{ kg}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$ , $\text{H}_2\text{O}_2$  用量为化学计量剂量下催化降解 1-丁基-3-甲基咪唑鎓乙酸盐。结果表明:在运行 80 h 的长时间实验中,用  $\text{FeCl}_3$  热解制备的催化剂表现出最好的活性和稳定性。Mena 等<sup>[30]</sup>还研究了阴离子的性质和烷基侧链的大小对  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{c-Al}_2\text{O}_3$  催化剂降解 1-丁基-3-甲基咪唑盐的影响。结果表明,氯阴离子、乙酸阴离子和双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺阴离子的准一级速率常数没有明显的差异,烷基侧链为 4~10 个碳原子的氯化咪唑离子液体的动力学常数也非常相似,但矿化程度随着链长而增加,TOC 降解率从 40%增加到 50%。

Zhu 等<sup>[31]</sup>通过缩合的 Fukui 函数( $f_A^-$ )定量预测了甲基咪唑鎓离子液体的结构对芬顿降解反应的影响和降解途径。结果表明,非质子型离子液体  $[\text{DMIM}][\text{BF}_4]$  和  $[\text{TMIM}][\text{BF}_4]$  比质子型离子液体  $[\text{HHIM}][\text{BF}_4]$  和  $[\text{HMIM}][\text{BF}_4]$  更耐  $\cdot\text{OH}$  攻击。这是因为去质子作用降低了攻击点的  $f_A^-$  值。结构对称性增加了总有机碳(TOC)还原的初始速率,三甲基取代的  $[\text{TMIM}][\text{BF}_4]$  显示出最低的 TOC 去除效率和初始速率,这可能是因为 C2-甲基取代大大削弱了 C2 的  $f_A^-$  值,更多的甲基取代导致离子液体的芬顿反应性变弱,但氧化途径增多。

Liu 等<sup>[32]</sup>以霍夫曼型 MOF ( $[\text{Fe}]\text{pyrazine}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ )通过碳化合成了 FeNi 纳米合金颗粒限域在碳纳米管(CNT)中的非均相类芬顿催化剂,并用于活化过氧二硫酸盐(PS)降解废水中 1-丁基-3-甲基咪唑氯化物离子液体。结果表明,所合成的催化剂(氧化剂的化学计量效率(RSE)=污染物降解摩尔数/氧化剂摩尔数=0.038 8)比  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  具有更高的催化活性(RSE=0.015 5)。

Jiang 等<sup>[33]</sup>以铜网(CM)作为 Cu 源在其上面直接生长蠕虫状  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,制备了一种 3D 分层核壳结构的类芬顿催化剂  $\text{Cu}_2\text{S}@\text{CM}(\text{CSCM})$ 。与其前体  $\text{CuO}@\text{CM}$  相比,CSCM 在活化过氧化氢氧化降解 1-丁基-3-甲基咪唑型离子液体( $[\text{C}_4\text{MIM}]$ )中表现出极高的催化活性。因为其表现出更优越的电化学性能和反应位点,且 CSCM 降解  $[\text{C}_4\text{MIM}]$  的活化能  $E_a=8.6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,比目前已报道的文献值都小。此外,CSCM 还显示出在 NaCl 和海水存在下活化过氧化氢降解  $[\text{C}_4\text{MIM}]$  的高活性和稳定性。

传统芬顿氧化法虽然已在处理其他污染物方面得到了实际应用,但存在 pH 值操作范围太窄而需要进行酸碱调节,有大量含铁污泥产生以及废水中有铁离子浸出的缺点,极大的限制了它的应用范围。因此,近年来研究者主要聚焦类芬顿氧化法的研究,其能经济高效地降解离子液体的阳离子,但还存在矿化率偏低以及催化剂的循环稳定不够高等问题。

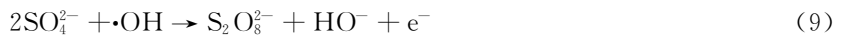
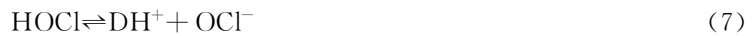
3.2 电助氧化法

近几十年来,电氧化技术由于其操作简单、去除有害污染物的效率高,已成为一种越来越有前途的

替代传统废水处理的新技术。该技术不用使用化学试剂, 被视为“绿色技术”。水在阳极表面发生氧化反应产生的羟基自由基可以直接氧化难降解的污染物, 且在某些条件下还可能形成过氧化氢或臭氧等氧化性物质, 这些氧化性物质也能够直接或间接氧化难降解的污染物。相关的反应式<sup>[34]</sup>为



在电催化氧化处理过程中, 如果废水中存在氯化物或硫酸盐等电解质, 还会导致形成次氯酸根和过二硫酸根等有助于电氧化过程的强氧化性物质。其反应式<sup>[35]</sup>为



电催化氧化法还可以与均相和非均相芬顿体系组合。该方法的阳极可以直接氧化难降解的污染物, 而碳阴极可以产生过氧化氢, 添加  $\text{Fe}^{2+}$  盐后可以引发芬顿反应, 已被证明是一种非常高效的组合, 被称为电芬顿氧化法<sup>[36]</sup>。如果进一步使用紫外线辐射使反应介质中形成的  $\text{Fe(III)}$  络合物脱羧, 则称为光电芬顿氧化法<sup>[37]</sup>。由各种材料制成的阳极, 包括  $\text{Pt}$ ,  $\text{IrO}_2$ , 石墨,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  和掺硼金刚石 (BDD), 已用于离子液体的电催化氧化降解<sup>[38-39]</sup>。目前, 已对离子液体成分(阳离子和阴离子)、电极材料、温度, 以及电解质类型和浓度等的影响进行了研究。

Siedlecka 等<sup>[40]</sup>于 2012 年率先报道了以  $\text{PbO}_2$  作为阳极 ( $145 \text{ cm}^2$ ),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  作为电解质 ( $87 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 通过阳极氧化降解咪唑离子液体的开创性工作。结果表明, 咪唑阳离子能够被完全去除, 化学需氧量(COD)的去除率可以达到  $69\% \sim 97\%$ 。烷基侧链的长度从 4 个碳原子增加到 8 个碳原子会导致降解率降低, 侧链中若插入醚基会使离子液体更难氧化降解, 导致电流密度需从  $4 \text{ A} \cdot \text{h} \cdot \text{L}^{-1}$  增加到  $8.5 \text{ A} \cdot \text{h} \cdot \text{L}^{-1}$ 。Mena 等<sup>[41]</sup>使用 BDD 作阳极,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  作为电解质 ( $3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 降解 4~10 个碳原子的烷基侧链的咪唑离子液体, 获得了类似的结果。

Pieczynska 等<sup>[42]</sup>报道了使用 BDD 阳极、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  电解质 ( $3.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 对各种离子液体进行降解时的拟一阶速率系数。结果表明, 速率系数随着链长从 4 个碳原子增加到 6 个碳原子而增加(在  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $\text{pH}=6$  下,  $0.0197 \sim 0.0222 \text{ min}^{-1}$ ), 咪唑离子液体明显比吡啶离子液体更难降解(速率常数分别为  $0.0296$  和  $0.0349 \text{ min}^{-1}$ )。此外, 废水的  $\text{pH}$  值接近中性时离子液体的降解率最高, 而在  $25 \sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$  范围内提高温度并没有使降解率得到明显的改善。

Fabianska 等<sup>[43]</sup>研究了 6 种不同阴离子对咪唑鎓离子液体降解的影响。结果表明, 降解从易到难的顺序为: 氯化物 > 溴化物 > 四氟硼酸盐 > 六氟磷酸盐 > 三氟甲磺酸酯 > 对甲苯磺酸盐。氯阴离子的存在改善了咪唑鎓阳离子的降解, 可能是在电催化氧化过程中形成了氯气、次氯酸和次氯酸离子等对有机污染物降解具有活性的中间产物, 而对甲苯磺酸盐阴离子由于也要竞争氧化降解而阻碍了阳离子的降解。Mena 等<sup>[41, 44]</sup>在以 1-丁基-3-甲基咪唑为阳离子, 氯、乙酸盐或双(三氟甲磺酰基)酰亚胺为阴离子的离子液体阳极氧化降解中也获得了类似的结果。同时, 研究还发现在没有电解质的情况下, 由于竞争性氧化, 乙酸根阴离子的降解效果最差, 而双(三氟甲磺酰基)酰亚胺阴离子是难降解的。

Siedlecka 等<sup>[45]</sup>研究了不同阳极材料对离子液体的阳极氧化降解的影响。结果表明,  $\text{IrPt}$  和  $\text{IrO}_2$  阳极效果较差, 因为它们会迅速失去活性; 相反,  $\text{PbO}_2$  对降解离子液体是有效的, 但不能完全去除芳香族成分, 而 BDD 阳极的活性最好, 可实现了高达  $80\%$  的 COD 去除率。Bouya 等<sup>[46]</sup>使用  $\text{SnO}_2$  和 BDD 作阳极, 也观察到 BDD 阳极对离子液体的降解最有效, COD 去除率超过了  $85\%$ 。

Mena 等<sup>[41, 47]</sup>对紫外线和超声波(US)提高阳极氧化效率的能力进行研究。结果表明, 阳极氧化组合以上两种技术都能提高离子液体阳离子的降解速率, 特别是与 US 组合降解 1-丁基-3-甲基咪唑鎓乙酸酯时, 由于产生大量羟基自由基, 使一级速率系数从  $1.80 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  增加到  $1.15 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 。

Garcia-Segura 等<sup>[48]</sup>以 BDD 为阳极,空气扩散电极为阴极,比较了阳极氧化、电芬顿和光电芬顿对 1-丁基-4-甲基吡啶鎓氯化物和 1-乙基-3-甲基咪唑鎓氯化物的降解。结果表明,这三种方法对吡啶离子液体的溶解性有机碳(DOC)的降解结果基本相似,而对咪唑离子液体,电芬顿和光电芬顿的处理效果比阳极氧化更有效。两种离子液体的单位电流矿化效率顺序为:电氧化<电芬顿<光电芬顿。后两个方法除了阳极氧化外,还有铁催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解产生羟基自由基的贡献。由于  $\text{Fe}^{3+}$  比  $\text{Fe}^{2+}$  更容易与反应过程中产生的草酸中间体形成配合物而影响电芬顿的降解效率,这种配合物在紫外线照射下会迅速消失,因此光电-芬顿过程的矿化效率更高。

Peziak-Kowalska 等<sup>[49]</sup>还观察到,电芬顿法对二癸基二甲基铵(4-氯-2-甲基苯氧基)乙酸盐的矿化度远高于碳毡阴极和 Pt 电极的阳极氧化法(80%对 25%)。Bocos 等<sup>[50]</sup>用 BDD 阳极和碳毡阴极研究了各种电解质对三氟甲磺酸 1-丁基-3-甲基咪唑鎓电芬顿降解的影响。结果表明,硝酸盐是最佳的电解质,其次是硫酸盐和氯化物。即使在没有电解质的情况下,当离子液体的阴离子为氯阴离子时,由于其会被羟基自由基氧化转化为氯酸盐和高氯酸盐而消耗掉一部分羟基自由,从而使阳离子的降解减少。当电解质浓度达到最高时( $0.075\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaNO}_3$ ),矿化率可达到 99%。Arellano 等<sup>[51]</sup>的研究结果表明,BDD 在 1-丁基-1-甲基吡咯烷的电芬顿降解中比  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  薄膜阳极更有效,几乎可以使离子液体完全矿化。Arellano 等<sup>[52]</sup>在 1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓氯化物的阳极和电芬顿氧化中使用了过氧一硫酸盐(PMS),结果表明添加  $\text{Fe}^{2+}$  能起到积极的作用。

Bocos 等<sup>[53]</sup>使用海藻酸铁珠或凝胶球和针铁矿-聚乙烯醇-海藻酸盐珠作为催化剂,研究碳毡阴极和 BDD 阳极的非均相电芬顿降解咪唑离子液体。结果表明,咪唑离子液体几乎完全被矿化,但随着其烷基侧链长度从 2 个碳原子增加到 6 个碳原子,降解率降低,分别为 90%和 80%。然而,Poza-Nogueiras 等<sup>[54]</sup>在将催化剂浓度从  $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至  $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 后获得了更好的结果,因为  $\text{Fe}^{2+}$  与催化剂表面的羟基自由基发生了更有利的副反应。Arellano 等<sup>[51]</sup>研究了不同的铁矿物,包括黄铁矿、针铁矿和磁铁矿在电场下对 PMS 的活化,并用于降解 1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓氯化物,结果表明黄铁矿活性最高且最稳定。

Diez 等<sup>[55]</sup>以膨胀珍珠岩载体制备了含 Fe 和  $\text{TiO}_2$  双功能的电芬顿和光催化氧化催化剂,并用于降解 1-丁基-2,3-二甲基咪唑氯化物离子液体。结果表明,2 h 内对离子液体的去除率和 4 h 内对 TOC 的去除率,UV/ $\text{TiO}_2$ -Perlite 分别只有 40%和 0%,UV/Fe-Perlite 电芬顿分别可以达到 80.8%和 64%,UV/ $\text{TiO}_2$ -Perlite 光电芬顿分别能达到 82.0%和 61.2%,UV/Fe- $\text{TiO}_2$ -Perlite 光电芬顿则分别能达到 93.2%和 81.0%。说明含 Fe 和  $\text{TiO}_2$  双功能光电芬顿催化剂的效果最好,而且能够实现很高的矿化率。这是因为电芬顿能够高效降解离子液体,而光催化氧化则能够进一步氧化降解由电芬顿分解的中间产物,并且光辐射能够迅速分解铁与中间产物形成的络合物,使  $\text{Fe}^{2+}$  得到再生,显示出将光电芬顿 3 种高级氧化技术组合一起的显著优势。

Arellano 等<sup>[51]</sup>以 BDD 或  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  为阳极,碳毡为阴极,加入  $\text{Fe}^{2+}$  组成电芬顿氧化预处理 1-丁基-1-甲基吡咯烷氯化物,然后使用细菌和真菌联合体对如预处理后的废水进行生化处理。结果表明,电芬顿预处理能够使离子液体的去除率达到 98%;进一步生化深度处理后,TOC 和羧酸的去除率分别达到 78%和 67%,而只采用生化处理(未经电芬顿预处理)时 TOC 几乎没有降低,也未检测到有羧酸生成。

从以上研究可以看出,阳极氧化能够有效地降解离子液体。在大多数情况下,阳离子可以被完全去除,矿化率也很高,而 BDD 阳极已被证明是最有效的。咪唑离子液体比吡啶离子液体更不容易降解,降解速率随着烷基侧链长度的增加而增加。由于对羟基自由基的竞争,有机阴离子的存在会大大阻碍阳离子的降解,而与芬顿氧化或 UV 辐射和 US 的组合能显著提高阳极氧化的降解能力。

3.3 光助氧化法

光助氧化过程是在紫外线/可见光和(或)催化剂的联合作用下产生羟基或其他含氧自由基以降解污染物的过程。可以根据所使用的光源、催化剂和氧化剂种类进行分类,如紫外线辐射与过氧化氢(UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ )、紫外线辐射与过氧二硫酸盐(UV/PS)、紫外线辐射与氯(UV/氯)等。

在 UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  过程中,足够能量的紫外辐射能破坏过氧化氢分子,产生  $\cdot\text{OH}$  自由基<sup>[56]</sup>。在 UV/PS 过程中,先形成硫酸根自由基,其还能与水分子反应产生羟基自由基。相应的反应式<sup>[57]</sup>为



光催化氧化需要使用半导体材料,通常为  $\text{TiO}_2$ 。在光催化氧化过程中,电子首先被激发并转移到导带,在价带中留下电荷不足的区域(“空穴”, $\text{h}^+$ ),然后光生  $\text{e}^-$  和  $\text{h}^+$  与溶解氧发生一系列反应生成羟基自由基和超氧自由基等活性物质,如图 4 所示<sup>[4]</sup>。相应的反应式<sup>[58]</sup>为

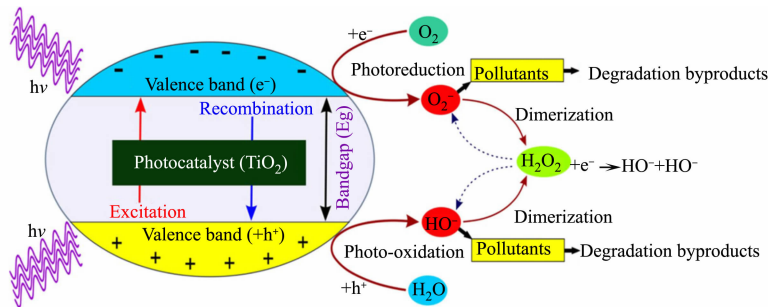
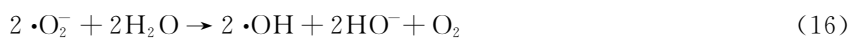
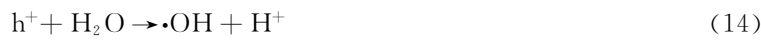


图 4 光催化降解离子液体机理示意图<sup>[4]</sup>

Fig. 4 Schematic diagram of photocatalytic degradation mechanism of ionic liquids<sup>[4]</sup>

将金属颗粒( $\text{Pt}$ ,  $\text{Au}$  或  $\text{Pd}$ )结合到  $\text{TiO}_2$  表面上,可以提高目标污染物的光催化分解效率或降低光能需求<sup>[59]</sup>。

光助氧化的主要优点在于温和的操作条件,通常是环境温度和压力,而其主要缺点是紫外线辐射源的成本较高,这虽然可以通过使用太阳能来降低,但需要合适的催化剂<sup>[60]</sup>

Stepnowski 等<sup>[61]</sup>比较了三种常见的光氧化过程(紫外线辐射、 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{UV}/\text{TiO}_2$  光催化)在室温下分解咪唑鎓离子液体的效果。结果表明, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  是最有效的,光催化比单独使用紫外线略有效,1-乙基-3-乙基咪唑鎓最难降解。Banic 等<sup>[62]</sup>研究了  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  在黑暗和紫外线辐射下对咪唑基离子液体的降解。结果表明, $\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  的效率最高,而在非辐射的过程中  $\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  的效果最好。 $\text{UV}$  辅助体系的降解能力按  $\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2 < \text{UV}/\text{TiO}_2 < \text{UV}/\text{Fe}/\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2 < \text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 < \text{UV}$  的顺序降低。

Calza 等<sup>[63]</sup>研究发现,对于不同的吡啶离子液体,直接光解的贡献可以忽略不计,然而当使用  $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{TiO}_2$  对相同的离子液体进行光催化处理时,吡啶鎓阳离子可以在不到 2 h 的时间内被完全去除。da Silva 等<sup>[64]</sup>研究结果表明,采用  $\text{UV}/\text{TiO}_2$  在  $\text{TiO}_2$  用量为  $700 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,氯化 1-丁基-3-甲基咪唑的降解率可达到 50%,而仅使用紫外线辐射时降解率只有不到 7%。

Morawski 等<sup>[65]</sup>研究了吡啶鎓、咪唑鎓和鎓盐等不同种类离子液体的降解情况。结果表明,最容易降解的是那些具有长烷基链取代基的离子液体,而具有羟基的季铵离子液体(胆碱衍生物)比具有乙酰基的更难降解;季磷阳离子最容易被光催化降解(85%~97%),而吡啶鎓和咪唑鎓离子液体的降解程度因操作条件(33%~73%)而异。

Pati 等<sup>[66]</sup>研究了不同种类的离子液体(咪唑鎓、吡啶鎓和哌啶鎓)在  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{PS}$  和氯及紫外线辅助下的降解情况。结果表明,在  $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{H}_2\text{O}_2$  实验中,只有羟基自由基是反应物种,在照射 20 min 后,1-丁基-3-甲基咪唑鎓和 1-丁基-3-甲吡啶鎓( $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ )的去除率分别为 43%和 14%;而在  $\text{UV}/\text{PS}$ ( $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )实验中,由于硫酸根自由基的作用,阳离子的浓度下降得更快。阳离子很容易与羟基和硫酸根反应,二级反应速率系数分别为  $1.2 \times 10^9 \sim 8.5 \times 10^9$  和  $0.08 \times 10^9 \sim 1.7 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ 。最后,在  $\text{UV}/\text{氯}$  实验中可以观察到通过自由基中间体与游离氯的反应可以形成多种氯基自由基物种( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}^-$  等)。

Pati 等<sup>[67]</sup>还测定了 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/PS 和 UV/氯降解 1-丁基-3-甲基咪唑鎓过程中羟基自由基的稳态浓度, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 系统在  $8.3 \times 10^{-14} \sim 2.2 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  之间, 而在 UV/PS 和 UV/氯的情况下羟基自由基的浓度更高(分别为  $2.5 \times 10^{-13}, 7.6 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )。

在光催化处理中, 催化剂起着至关重要的作用。在离子液体的降解中, TiO<sub>2</sub> 是最常用的催化剂。Gomez-Herrero 等<sup>[68]</sup>研究结果表明, 在  $0.25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的 TiO<sub>2</sub> 和  $600 \text{ W} \cdot \text{m}^2$  太阳辐射下进行光催化处理, 氯化 1-丁基-4-甲基吡啶鎓和氯化 1-己基-3-甲基咪唑鎓可以在 24 h 内完全转化, TOC 去除率分别为 28% 和 35%, 吡啶阳离子比咪唑阳离子更容易降解。

Spasiano 等<sup>[69]</sup>研究结果表明, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 在 pH=8.5 时, 链长从 2 个碳原子增加到 4 个碳原子的二级反应速率系数从  $3.69 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$  增加到  $5.52 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ 。同样, Pati 等<sup>[67]</sup>也观察到, 当烷基链长从 2 个碳原子增加到 10 个碳原子时, 二级反应速率常数从  $2.57 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$  增加到  $8.47 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ 。Calza 等<sup>[63]</sup>研究了紫外光催化对吡啶鎓类离子液体的降解。结果表明, 烷基链长从 2 个碳原子增加到 6 个碳原子时, 阳离子完全降解所需的时间从 120 min 缩短到 30 min, 可以更快地形成反应的中间体。

阴离子对离子液体光催化降解的影响也引起了人们的关注。Morawski 等<sup>[65]</sup>的研究结果表明, 咪唑类离子液体降解速率的顺序为: 三氟甲磺酸酯<四氟硼酸盐<六氟磷酸盐<L-乳酸盐<DL-乳酸盐。Calza 等<sup>[63]</sup>的研究结果表明, 氯化物或四氟硼酸盐阴离子的吡啶鎓离子液体通过光催化降解的程度相似, 但溴化物离子液体(1-丁基溴化吡啶鎓或 1-丁基-3-甲基溴化吡啶鎓)比它们更难降解。Bedia 等<sup>[70]</sup>的研究结果表明, 含有三(五氟乙基)三氟磷酸阴离子的咪唑鎓离子液体比含有氯化物和四氟硼酸盐的离子液体更不容易矿化(30%对 80%)。

Ahmad 等<sup>[71]</sup>研究了通过掺杂金和铁纳米粒子来降解氯化 1-丁基-3-甲基咪唑鎓, 从而增强 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性。结果表明, 在 60 min 的反应时间内, TiO<sub>2</sub>/Au 使光催化降解比非掺杂 TiO<sub>2</sub> 提高了 7 倍, 比 TiO<sub>2</sub>/Fe 提高了 3.3 倍。TiO<sub>2</sub>/Au 催化剂光催化效率的提高是由于掺杂 Au 时 TiO<sub>2</sub> 的肖特基缺陷增强, 而在紫外线下肖特基缺陷会导致产生大量的  $\cdot \text{O}_2^-$  和  $\cdot \text{OH}$  自由基。

Kaabeche 等<sup>[72]</sup>研究了 ZnO 和 TiO<sub>2</sub> (P25)对溴化 1-己基吡啶的光催化降解, 结果表明在 120 min 内 UV-ZnO(94%)的矿化速度比 UV-TiO<sub>2</sub>(88%)快, 符合准一级反应动力学模型, V-ZnO 的速率常数在碱性条件下最高( $k=0.096 \text{ min}^{-1}$ , pH=11), UV-TiO<sub>2</sub> 在酸性条件下的速率常数最高( $k=0.128 \text{ min}^{-1}$ , pH=3)。

da Silva 等<sup>[64]</sup>研究了二氧化硅负载的钛催化剂(SiTi)在紫外和可见光照射下光催化降解咪唑鎓。他们还研究了掺镁(1%~25%)对二氧化硅负载钛催化剂(Mg/SiTi)的影响。结果表明, 催化剂 Mg/SiTi 比商业 TiO<sub>2</sub> 催化剂的活性更高, 且随着催化剂中 Mg 掺杂量的增加, 离子液体在 60 min 内的去除率从 50%(1%的 Mg/SiTi)增加到 65%(25%的 Mg/SiTi)。

Rauta 等<sup>[73]</sup>以 Ag 掺杂 SnO<sub>2</sub> 制备了纳米粒子光催化剂 Ag-SnO<sub>2</sub>, 并用于降解季铵盐离子液体。结果表明, 光学带隙从原来的 3.92 eV 降低到 3.05 eV, 5%的 Ag-SnO<sub>2</sub> 催化剂( $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ )在紫外-可见光下照射 300 min 能够降解所有污染物。Zhang 等<sup>[74]</sup>以在可见光区域具有局域表面等离子体共振 (SPR) 的等离子体金属 Ag 与 Pd 合成了核壳结构的光催化剂 Pa@Ag, 活化过硫酸钾构成一种新型的光催化芬顿氧化法, 并用于降解 1-丁基-3-甲基咪唑鎓溴盐。结果表明, 在 420 nm 可见光下照射 12 h, 离子液体的降解率可达到 74.21%。

Guo 等<sup>[75]</sup>研究了采用模拟太阳光(氙灯, Xe)活化高碘酸盐(KIO<sub>4</sub>, PI), 以降解 1-己基-2,3-二甲基咪唑溴化物([HMMIM]Br)。结果表明, 在强酸/强碱或各种非目标无机离子的恶劣条件下, 阳离子([HMMIM]<sup>+</sup>)的去除率都能达到 90.0%以上, 但溴离子没有被氧化为致癌物溴酸盐 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>。Xe 灯/PI 系统中[HMMIM]<sup>+</sup>的降解有四种途径, 包括 C—N 和/或 C—C 键断裂、羟基化、单氧和双氧转移反应, 其中激发态 PI(PI\*)起着至关重要的作用。PI\* 衍生的  $\cdot \text{OH}$  自由基和 PI\* 直接介导的氧转移分别占[HMMIM]<sup>+</sup>降解的 73%和 21%, 直接光解的贡献只有 6%。

Wang 等<sup>[76]</sup>研究了用模拟太阳光和自然光活化 PS 降解 1-乙基-3-甲基咪唑氯盐。结果表明, 在 25 ℃ 和 4 h 内离子液体的降解率达到了 99%。DFT 计算结果表明, [C<sub>2</sub>MIM]Cl 首先被攻击的主要位点

是咪唑环上的 C 原子, 其次是烷基侧链,  $[\text{C}_2\text{MIM}]\text{Cl}$  的降解主要是通过咪唑环氧化、C—N 键断裂和消除反应进行。Ameur 等<sup>[77]</sup>研究了 1-己基-3-甲基咪唑氯盐( $[\text{HMIM}]\text{Cl}$ )在模拟太阳光/ $\text{ZnO}$  和模拟太阳光/ $\text{ZnO}$ /氧化剂( $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ )中的降解。结果表明, 添加过氧化氢不仅不会提高  $[\text{HMIM}]\text{Cl}$  的降解速率, 还会显著降低速率系数, 与光催化过程相比, 添加  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (在  $10^{-4} \sim 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的范围内)显著提高了  $[\text{HMIM}]\text{Cl}$  的降解速率。刘娇琴等<sup>[78]</sup>采用  $\text{UV}/\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$  技术去除水中 24 种咪唑类离子液体。结果表明, 当过碳酸钠与离子液体的摩尔浓度( $100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )比为 10 : 1 时, 1-辛基-3 甲基咪唑溴盐在 5 min 之内几乎可以 100% 被降解, pH 值对降解有重要的影响, 当  $\text{pH}=8$  时, 一级降解速率系数最高, 为  $0.0114 \text{ s}^{-1}$ 。

Dmitri 等<sup>[79]</sup>以过氧一硫酸盐(PMS)和过氧二硫酸盐(PDS)作氧化剂, 研究了脉冲电晕放电(PCD)和紫外光解与过硫酸盐结合对咪唑型离子液体的降解。结果表明, PCD, PCD/氧化剂和 UV/氧化剂都能够使离子液体完全降解, 降解率按降序为:  $[\text{EMIM}]\text{Cl} > [\text{OMIM}]\text{Cl} > [\text{EMIM}]\text{Br}$ 。这说明侧链烷基越长越难降解, 溴阴离子比氯阴离子离子液体难降解; UV 对 PMS 和 PDS 都具有强烈的活化作用, 表现出很高的降解效率, 但只有增加氧化剂的用量才可以使离子液体完全降解。UV/PDS 氧化过程中硫酸根自由基是主要的活性物质, 而在 UV/PMS 氧化过程中, 羟基自由基与硫酸根自由基的作用都相当明显。从脉冲重复频率变化时的氧化效率差异可以看出, 在 PCD 过程中臭氧和其他可能的长寿命氧化剂参与了离子液体的氧化, 脉冲频率较低时氧化效率更高, 这是因为长寿命的氧化剂可以在脉冲之间的较长时间内充分发挥其氧化潜力。在碱性介质中, 由于离子液体的阳离子与羟基阴离子中和形成的中性分子更容易受到 ROS, 羟基自由基和臭氧的亲电攻击, 从而提高了 PCD 的氧化降解效率。在 PCD 中添加氧化剂的作用不明显, 有时还反而会降低其能量效率。PCD 和 UV/PDS 对  $[\text{EMIM}]\text{Cl}$  和  $[\text{EMIM}]\text{Br}$  降解的能量效率非常相似, 分别约为 54 和 26  $\text{mmol} \cdot \text{kW} \cdot \text{h}^{-1}$ , 而对于  $[\text{OMIM}]\text{Cl}$ , UV/PDS 的能量效率比 PCD 高 1.42 倍。

总之, 光助降解离子液体是有效的。一般来说, 使用紫外线辐射比太阳光更容易矿化。矿化的程度与离子液体的种类和操作条件有关, 差别较大, 咪唑鎓和磷阳离子更容易被紫外线和太阳光辐射降解。此外, 尽管目前还没有普遍的共识, 但离子液体的烷基链的长度增加似乎会导致其更容易被降解。

## 4 存在的问题与展望

离子液体是一类新兴材料, 在各个领域都有潜在的应用。但由于其生物毒性、水溶性、不可降解性, 离子液体被认为是一类持久污染物。因此, 必须高度重视从工业废水中去除或降解离子液体。大量的研究表明, 类芬顿氧化、电助氧化和光助氧化等高级氧化技术是处理受离子液体污染废水的非常有应用前景的方法, 其降解和矿化程度与离子液体的结构和性质关系最为密切。其中电助氧化技术降解率和矿化率都最高, 但其处理成本也是最高的, 且电助氧化过程中可能产生一些有毒的中间体, 对后续的生物法深度氧化处理可能产生不利的影响; 光助氧化特别是自然太阳光助氧化是目前的研究热点, 对中间产物的矿化率较高, 但其降解缓慢、所需时间较长, 目前降解效率最低, 还亟待开发更加高效的催化剂; 类芬顿氧化法是一种降解率高、成本低的氧化降解处理废水中离子液体的新技术, 但其矿化率不高, 催化剂的稳定性还有待进一步提高和实际应用的证实。

为此, 对该领域今后的研究提出如下几点建议:

1) 应深入系统研究离子液体及中间产物毒性, 特别是其毒性与结构的关系, 并以此为指导合成、生产和应用无毒或毒性低易降解的离子液体。

2) 目前对离子液体的降解研究还十分有限, 阳离子主要集中在咪唑、吡啶和吡咯基, 阴离子主要集中在氯盐和溴盐。所以应更加全面研究各种阴阳离子的降解, 如包括铵基或膦基等脂肪族的阳离子, 包括醋酸盐、硫酸盐、磺酸盐、磷酸盐、硼酸盐、酰亚胺盐和水杨酸盐等阴离子, 特别是采用电助和光助的氧化降解。

3) 应深入研究离子液体在各种高级氧化过程中的降解途径、降解机理, 以及催化剂结构和性质与离子液体降解性能之间的构效关系, 并以此为指导设计制备更加经济高效的催化剂。

4) 类芬顿氧化应着重研究如何提高离子液体的矿化率和催化剂稳定性,电催化氧化应着重研究如何降低能耗,光催化氧化应着重研究如何提高离子液体的降解效率。

5) 离子液体的降解主要经历阳离子(包括某些特殊的阴离子)的分解和中间产物的进一步分解及矿化两个不同的过程。因此,将各种氧化技术组合使用,如电芬顿、光电芬顿,或与生物氧化联合,可以取长补短,充分发挥各种氧化技术在分解和矿化过程中的优势作用,是今后研究的重点。

6) 应深入系统水基质对 AOP 性能的影响和实际工业废水中离子液体的氧化降解规律,为高级氧化技术降解离子液体的实际应用提供更加可靠的理论和技术支撑。

## 参考文献:

- [1] REN Huiru, QIAN Hengli, HOU Qidong, *et al.* Removal of ionic liquid in water environment: A review of fundamentals and applications[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 310: 123112(1-14). DOI: 10. 1016/j. sep-pur. 2023. 123112.
- [2] EGOVA K S, KIBARDIN A V, POSVYATENKO A V, *et al.* Mechanisms of biological effects of ionic liquids: From single cells to multicellular organisms[J]. Chemical Reviews, 2024, 124(8): 4679-4733. DOI: 10. 1021/acs. chemrev. 3c00420.
- [3] MENA I F, DIAZ E, RODRIGUEZ J J, *et al.* An overview of ionic liquid degradation by advanced oxidation processes[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2022, 52(13): 2844-2887. DOI: 10. 1080/10643389. 2021. 1896273.
- [4] ASHTAPUTREY S D, AGRAWAL P S. Fenton and photo-assisted advanced oxidative degradation of ionic liquids: A review[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2023, 30(47): 103576-103601. DOI: 10. 1007/s11356-023-29777-y.
- [5] MATUSZEK K, PIPER S L, BRZECZEK-SZAFRAN A, *et al.* Unexpected energy applications of ionic liquids[J]. Advanced Materials, 2024, 2313023: 1-26. DOI: 10. 1002/adma. 202313023.
- [6] GAGANDEEP K, HARSH K, MEENU S, *et al.* Applications of ionic liquids: A comprehensive review[J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 351: 118556(1-19). DOI: 10. 1016/j. molliq. 2022. 118556.
- [7] RANKE J, STOLTE S, STÖRMANN R, *et al.* Design of sustainable chemical products: The example of ionic liquids[J]. Chemical Reviews, 2007, 107(6): 2183-2206. DOI: 10. 1002/chin. 200736255.
- [8] SKLADANOWSKI A C, STEPNOWSKI P, KLESZCZYNSKI K, *et al.* AMP deaminase in vitro inhibition by xenobiotics: A potential molecular methods for risk assessment of synthetic nitro- and polycyclic musks, imidazolium ionic liquids and *N*-glucopyranosyl ammonium salts[J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2005, 19(2): 291-308. DOI: 10. 1016/j. etap. 2004. 08. 005.
- [9] PERNAK J, GOC I, MIRSKA I. Anti-microbial activities of protic ionic liquids with lactate anion[J]. Green Chemistry, 2004, 6(7): 323-329. DOI: 10. 1039/b404625k.
- [10] DOCHERTY K M, KULPA C F. Toxicity and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium ionic liquids[J]. Green Chemistry, 2005, 7(4): 185-189. DOI: 10. 1039/b419172b.
- [11] STEPNOWSKI P, SKLADANOWSKI A C, LUDWICZAK A, *et al.* Evaluating the cytotoxicity of ionic liquids using human cell line HeLa[J]. Hum Exp Toxicol, 2004, 23(11): 513-517. DOI: 10. 1191/0960327104ht480oa.
- [12] MATILDE V S, MATTEO O, ANDREA M, *et al.* In vitro screening of imidazolium and pyrrolidinium based ionic liquids toxicity on subcellular fractions of the Mediterranean mussel *Mytilus galloprovincialis*[J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2023, 104: 104305. DOI: 10. 1016/j. etap. 2023. 104305.
- [13] CHO C W, JEON T C, PHAM T P T, *et al.* The ecotoxicity of ionic liquids and traditional organic solvents on microalga *Selenastrum capricornutum*[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2008, 71(1): 166-171. DOI: 10. 1016/j. ecoenv. 2007. 07. 001.
- [14] BAILEY M M, TOWNSEND M B, JERNIGAN P L, *et al.* Developmental toxicity assessment of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride in CD-1 mice[J]. Green Chemistry, 2008, 10(11): 1213-1217. DOI: 10. 1039/b807019a.
- [15] LI Xiaoyu, ZHOU Jing, YU Miao, *et al.* Toxic effects of 1-methyl-3-octylimidazolium bromide on the early embryonic development of the frog *Rana nigromaculata*[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2009, 72(2): 552-

556. DOI:10.1016/j.ecoenv.2007.11.002.
- [16] PRETTI C, CHIAPPE C, PIERACCINI D, *et al.* Acute toxicity of ionic liquids to the zebrafish (*Danio rerio*) [J]. Green Chemistry, 2006, 8(3): 238-240. DOI:10.1039/B511554J.
- [17] SIEDLECKA E M, MROZIK W, KACZYNSKI Z, *et al.* Degradation of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid in a Fenton-like system [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 154(1/2/3): 893-900. DOI:10.1016/j.jhazmat.2007.10.104.
- [18] DOMÍNGUEZ C M, MUNOZ M, QUINTANILLA A, *et al.* Kinetics of imidazolium-based ionic liquids degradation in aqueous solution by Fenton oxidation [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25: 34811-34817. DOI:10.1007/s11356-017-0459-3.
- [19] MUNOZ M, DOMÍNGUEZ C M, DE PEDRO Z M, *et al.* Ionic liquids breakdown by Fenton oxidation [J]. Catalysis Today, 2015, 240: 16-21. DOI:10.1016/j.cattod.2014.03.028.
- [20] GOMEZ-HERRERO E, TOBAJAS M, POLO A, *et al.* Removal of imidazolium- and pyridinium-based ionic liquids by Fenton oxidation [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2018, 25(35): 34930-34937. DOI:10.1007/s11356-017-0867-4.
- [21] SIEDLECKA E M, GOLFBIEWSKI M, KACZYNSKI Z, *et al.* Degradation of ionic liquids by Fenton reaction; the effect of anions as counter and background ions [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 91(1/2): 573-579. DOI:10.1016/j.apcatb.2009.06.029.
- [22] DOMÍNGUEZ C M, MUNOZ M, QUINTANILLA A, *et al.* Degradation of imidazolium-based ionic liquids in aqueous solution by Fenton oxidation [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2014, 89(8): 1197-1202. DOI:10.1002/JCTB.4366.
- [23] SIEDLECKA E M, STEPNOWSKI P. The effect of alkyl chain length on the degradation of alkylimidazolium- and pyridinium-type ionic liquids in a Fenton-like system [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2009, 16: 453-458. DOI:10.1007/s11356-008-0058-4.
- [24] CHENG Huan, CHEN Guangshi, QIU Yuping, *et al.* Factors that influence the degradation of 1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate by Fenton oxidation [J]. RSC Advances, 2016, 6(64): 59889-59895. DOI:10.1039/c6ra12675h.
- [25] GOMEZ-HERRERO E, TOBAJAS M, POLO A, *et al.* Removal of imidazolium-based ionic liquid by coupling Fenton and biological oxidation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 365(5): 289-296. DOI:10.1016/j.jhazmat.2018.10.097.
- [26] REN Tianlin, MA Xiwen, WU Xiaoqiong, *et al.* Degradation of imidazolium ionic liquids in a thermally activated persulfate system [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 412: 128624(1-11). DOI:10.1016/j.cej.2021.128624.
- [27] FEDOROV K, RAYAROTH M P, SHAN N S, *et al.* Activated sodium percarbonate-ozone (SPC/O<sub>3</sub>) hybrid hydrodynamic cavitation system for advanced oxidation processes (AOPs) of 1,4-dioxane in water [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 141027. DOI:10.1016/j.cej.2022.141027.
- [28] MUNOZ M, DOMÍNGUEZ C M, DE PEDRO, *et al.* Degradation of imidazolium-based ionic liquids by catalytic wet peroxide oxidation with carbon and magnetic iron catalysts [J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2016, 91(11): 2882-2887. DOI:10.1002/jctb.4904.
- [29] MENA I F, DIAZ E, MORENO-ANDRADE, *et al.* Stability of carbon-supported iron catalysts for catalytic wet peroxide oxidation of ionic liquids [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, 6(5): 6444-6450. DOI:10.1016/j.jece.2018.09.061.
- [30] MENA I F, DIAZ E, PEREZ-FARIAS C, *et al.* Catalytic wet peroxide oxidation of imidazolium-based ionic liquids: Catalyst stability and biodegradability enhancement [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 376: 120431(1-10). DOI:10.1016/j.cej.2018.11.129.
- [31] ZHU Ling, HUAN Cheng, HAN Wenhui, *et al.* Structure-dependent Fenton reactivity and degradation pathway of methylimidazolium ionic liquids [J]. ACS E&T Water, 2020, 1(4): 808-814. DOI:10.1021/acsestwater.0c00162.
- [32] LIU W J, KWON E, THANH B X, *et al.* Hofmann-MOF derived nanoball assembled by FeNi alloy confined in carbon nanotubes as a magnetic catalyst for activating peroxydisulfate to degrade an ionic liquid [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 295: 120945.
- [33] JIANG X Y, EILHANN K, WEN J C. Direct growth of nano-worm-like Cu<sub>2</sub>S on copper mesh as a hierarchical 3D

- catalyst for Fenton-like degradation of an imidazolium room-temperature ionic liquid in water[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 638: 39-53. DOI: 10. 1016/j. jcis. 2023. 01. 029.
- [34] SÄRKKÄ H, BHATNAGAR A, SILLANPÄ M. Recent developments of electro-oxidation in water treatment: A review[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2015, 754: 46-56. DOI: 10. 1016/j. jelechem. 2015. 06. 016.
- [35] GANZENKO O, HUGUENOT D, VAN HULLEBUSCH E D, *et al.* Electrochemical advanced oxidation and biological processes for wastewater treatment: A review of the combined approaches[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2014, 21(14): 8493-8524. DOI: 10. 1007/S11356-014-2770-6.
- [36] CRUZ-GONZÁLEZ K, TORRES-LOPEZ O, GARCÍA-LEÓN A M, *et al.* Optimization of electro-Fenton/BDD process for decolorization of a model azo dye wastewater by means of response surface methodology[J]. *Desalination*, 2012, 286: 63-68. DOI: 10. 1016/j. desal. 2011. 11. 005.
- [37] MARTÍNEZ-PACHÓN D, IBÁÑEZ M, HERNÁNDEZ F, *et al.* Photo-electro-Fenton process applied to the degradation of valsartan: Effect of parameters, identification of degradation routes and mineralization in combination with a biological system[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(6): 7302-7311. DOI: 10. 1016/j. jece. 2018. 11. 015.
- [38] ANGLADA A, URTIAGA A, ORTIZ I. Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: Fundamentals and review of applications[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2009, 84(12): 1747-1755. DOI: 10. 1002/jctb. 2214.
- [39] BRILLAS E, MARTINEZ-HUITLE C A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: An updated review[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 166/167: 603-643. DOI: 10. 1016/j. apcatb. 2014. 11. 016.
- [40] SIEDLECKA E M, STOLTE S, GOTEBIOWSKI M, *et al.* Advanced oxidation process for the removal of ionic liquids from water: The influence of functionalized side chains on the electrochemical degradability of imidazolium cations[J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, 101: 26-33. DOI: 10. 1016/j. seppur. 2012. 09. 012.
- [41] MENA I F, COTILLAS S, DÍAZ E, *et al.* Influence of the supporting electrolyte on the removal of ionic liquids by electrolysis with diamond anodes[J]. *Catalysis Today*, 2018, 313: 203-210. DOI: 10. 1016/j. cattod. 2017. 10. 025.
- [42] PIECZYNSKA A, OFIARSKA A, BORZYSZKOWSKA A F, *et al.* A comparative study of electrochemical degradation of imidazolium and pyridinium ionic liquids: A reaction pathway and ecotoxicity evaluation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 156: 522-534. DOI: 10. 1016/j. seppur. 2012. 09. 012.
- [43] FABIANSKA A, OSSOWSKI T, STEPNOWSKI P, *et al.* Electrochemical oxidation of imidazolium-based ionic liquids: The influence of anions[J]. *Chemical Engineering Journal and Journal*, 2012, 198-199: 338-345. DOI: 10. 1016/j. cej. 2012. 05. 108.
- [44] MENA I F, COTILLAS S, DÍAZ E, *et al.* Sono- and photoelectrocatalytic processes for the removal of ionic liquids based on the butyl-3-methylimidazolium cation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 372: 77-84. DOI: 10. 1016/j. jhazmat. 2017. 12. 015.
- [45] SIEDLECKA E M, FABIANSKA A, STOLTE S, *et al.* Electrocatalytic oxidation of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride: Effect of the electrode material[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2013, 8: 5560-5574. DOI: 10. 1166/sl. 2013. 2512.
- [46] BOUYA H, ERRAMI M, SALGHI R, *et al.* Comparison of pyridazinium electro-oxidation on boron-doped diamond (BDD) and SnO<sub>2</sub> in a basic medium[J]. *Port Electrochim Acta*, 2015, 33(1): 13-21. DOI: 10. 4152/pea. 201501013.
- [47] MENA I F, COTILLAS S, DÍAZ E, *et al.* Electrolysis with diamond anodes: Eventually, there are refractory species! [J]. *Chemosphere*, 2018, 195: 771-776. DOI: 10. 1016/j. chemosphere. 2017. 12. 120.
- [48] GARCIA-SEGURA S, LIMA A S, CAVALCANTI E B, *et al.* Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradations of pyridinium- and imidazolium-based ionic liquids in waters using a BDD/air-diffusion cell [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 198: 268-279. DOI: 10. 1016/j. electacta. 2016. 03. 057.
- [49] PEZIAK-KOWALSKA D, FOURCADE F, NIEMCZAK M, *et al.* Removal of herbicidal ionic liquids by electrochemical advanced oxidation processes combined with biological treatment[J]. *Environmental Technology*, 2017, 38(9): 1093-1099. DOI: 10. 1080/09593330. 2016. 1217941.
- [50] BOCOS E, GONZALEZ-ROMERO E, PAZOS M, *et al.* Application of electro-Fenton treatment for the elimination of 1-butyl-3-methylimidazolium triflate from polluted water[J]. *Chemical Engineering Journal and Journal*, 2017,

- 318;19-28. DOI:10.1016/j.cej.2016.04.058.
- [51] ARELLANO M, OTURAN N, PAZOS M, *et al.* Coupling electro-Fenton process to a biological treatment, a new methodology for the removal of ionic liquids? [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 233: 116050 (1-10). DOI:10.1016/j.seppur.2019.115990.
- [52] ARELLANO M, SANROMAN M A, PAZOS M. Electro-assisted activation of peroxymonosulfate by iron-based minerals for the degradation of 1-butyl-1-methylpyrrolidinium chloride[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 208: 34-41. DOI:10.1016/j.seppur.2018.05.028.
- [53] BOCOS E, PAZOS M, SANROMAN M A. Electro-Fenton treatment of imidazolium-based ionic liquids: Kinetics and degradation pathways[J]. RSC Advances, 2016, 6(3): 1958-1965. DOI:10.1039/c5ra24070k.
- [54] POZA-NOGUEIRAS V, ARELLANO M, ROSALES E, *et al.* Heterogeneous electro-Fenton as plausible technology for the degradation of imidazolium-based ionic liquids[J]. Chemosphere, 2018, 199: 68-75. DOI:10.1016/j.chemosphere.2018.01.174.
- [55] DÍEZ A M, PAZOS M, SANROMÁN M A. Bifunctional floating catalyst for enhancing the synergistic effect of LED photolysis and electro-Fenton process[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 230: 115880. DOI:10.1016/j.seppur.2019.115880.
- [56] MIKLOS D B, HARTL R, MICHEL P, *et al.* UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process stability and pilot-scale validation for trace organic chemical removal from wastewater treatment plant effluents[J]. Water Research, 2018, 136: 169-179. DOI:10.1016/j.watres.2018.02.044.
- [57] XIE Pengchao, MA Jun, LIU Wei, *et al.* Removal of 2-MIB and geosmin using UV/persulfate: Contributions of hydroxyl and sulfate radicals[J]. Water Research, 2015, 69(1): 223-233. DOI:10.1016/j.watres.2014.11.029.
- [58] AN S N, CHOI N C, CHOI J W, *et al.* Photodegradation of bisphenol A with ZnO and TiO<sub>2</sub>: Influence of metal ions and Fenton process[J]. Water Air & Soil Pollution, 2018, 229(2): 43(1-11). DOI:10.1007/s11270-018-3701-9.
- [59] SOOD S, UMAR A, MEHTA S K, *et al.* Highly effective Fe-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles photocatalysts for visible-light driven photocatalytic degradation of toxic organic compounds[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 450: 213-223. DOI:10.1016/j.jcis.2015.03.018.
- [60] REY A, GARCÍA-MUÑOZ P, HERNÁNDEZ-ALONSO M D, *et al.* WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> based catalysts for the simulated solar radiation assisted photocatalytic ozonation of emerging contaminants in a municipal wastewater treatment plant effluent[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 154/155: 274-284. DOI:10.1016/j.apcatb.2014.02.035.
- [61] STEPNOWSKI P, ZALESKA A. Comparison of different advanced oxidation processes for the degradation of room temperature ionic liquids[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2005, 170(1): 45-50. DOI:10.1016/j.jphotochem.2004.07.019.
- [62] BANIC N, ABRAMOVIC B, ŠIBUL F, *et al.* Advanced oxidation processes for the removal of [bmim][Sal] third generation ionic liquids: Effect of water matrices and intermediates identification[J]. RSC Advances, 2016, 6(58): 52826-52837. DOI:10.1039/c6ra04416f.
- [63] CALZA P, FABBRI D, NOÈ G, *et al.* Assessment of the photocatalytic transformation of pyridinium-based ionic liquids in water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 341: 55-65. DOI:10.1016/j.jhazmat.2017.07.037.
- [64] da SILVE W L, LEAL B C, ZIULKOSKI A L, *et al.* Petrochemical residue-derived silica-supported titania-magnesium catalysts for the photocatalytic degradation of imidazolium ionic liquids in water[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 218: 191-199. DOI:10.1016/j.seppur.2019.01.066.
- [65] MORAWSKI A W, JANUS M, GOC-MACIEJEWSKA I, *et al.* Decomposition of ionic liquids by photocatalysis [J]. Polish Journal of Chemistry, 2005, 79: 1929-1935. DOI:10.1016/j.apcatb.2014.02.035.
- [66] PATI S G, ARNOLD W A. Reaction rates and product formation during advanced oxidation of ionic liquid cations by UV/peroxide, UV/persulfate, and UV/chlorine[J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2018, 4(9): 1310-1320. DOI:10.1039/c8ew00254a.
- [67] PATI S G, ARNOLD W A. Photochemical transformation of four ionic liquid cation structures in aqueous solution [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(20): 11780-11787. DOI:10.1021/acs.est.7b04016.
- [68] GOMEZ-HERRERO E, TOBAJAS M, RODRIGUEZ J J, *et al.* Ionic liquids removal by sequential photocatalytic

- and biological oxidation[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2020, 95(7):1926-1935. DOI:10.1002/jctb.6306.
- [69] SPASIANO D, SICILIANO A, RACE M, *et al.* Biodegradation, ecotoxicity and UV254/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment of imidazole, 1-methylimidazole and *N,N'*-alkyl-imidazolium chlorides in water[J]. *Water Research*, 2016, 106(1):450-460. DOI:10.1016/j.watres.2016.10.026.
- [70] BEDIA J, RODRIGUEZ J J, MORENO D, *et al.* Photostability and photocatalytic degradation of ionic liquids in water under solar light[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(4):2026-2033. DOI:10.1039/c8ra07867j.
- [71] AHMAD T, BUSTAM M A, IRFAN M, *et al.* Effect of gold and iron nanoparticles on photocatalytic behaviour of titanium dioxide towards 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 291:111277(1-5). DOI:10.1016/j.molliq.2019.111277.
- [72] KAABECHE O N E H, ZOUAGHI R, BOUKHEDOUA S, *et al.* A comparative study on photocatalytic degradation of pyridinium-based ionic liquid by TiO<sub>2</sub> and ZnO in aqueous solution[J]. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2019, 17(9):20180253(1-14). DOI:10.1515/ijcre-2018-0253.
- [73] RAUTA S S, KULKARNI P S. Photodegradation of an ammonium ionic liquid: Spiking in urban wastewater and comparison with aromatic ionic liquids[J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2021, 7(10):1723-1736. DOI:10.1039/d1ew00245g.
- [74] ZHANG LI, LU Weiwei, XU PENG, *et al.* Plasmon-mediated activation of persulfate for efficient photodegradation of ionic liquids over Ag@Pd core-shell nanocubes[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 301:120751(1-11). DOI:10.1016/j.apcatb.2021.120751.
- [75] GUO Ruixue, QI Yumeng, LI Beibei, *et al.* Efficient degradation of alkyl imidazole ionic liquids in simulated sunlight irradiated periodate system: Kinetics, reaction mechanisms, and toxicity evolution[J]. *Water Research*, 2022, 226:119316. DOI:10.1016/j.watres.2022.119316.
- [76] WANG X R, YU M X, JIA Q Z, *et al.* The degradation of 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquids by simulated and natural sunlight activated persulfate: Degradation kinetics, mechanisms and pathways[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023, 53:103895.
- [77] AMEUR B, RAZIKA Z, SYLVIE G, *et al.* Effects of sodium persulfate and hydrogen peroxide on imidazolium ionic liquid degradation by simulated solar light in aqueous ZnO suspension[J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2023, 55(6):291-299. DOI:10.1002/kin.21636.
- [78] 刘娇琴, 曲瑞娟, 王遵尧, 等. UV/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 降解水中咪唑类离子液体影响因素的研究[J]. *水处理技术*, 2023, 49(7):90-95. DOI:10.16796/j.cnki.1000-3770.2023.07.016.
- [79] DMITRI N, SERGEI P, NIINA D. Degradation of imidazolium-based ionic liquids by UV photolysis and pulsed corona discharge: The effect of persulfates addition[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 344:127235. DOI:10.1016/j.seppur.2024.127235.

(责任编辑: 黄仲一      英文审校: 刘源岗)