

超声降解有机废水影响因素的探讨

尚 岩^{1,2}, 尚 琳², 彭亚男², 王宝贞¹

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院 黑龙江 哈尔滨 150090;
2. 哈尔滨师范大学 化学系 黑龙江 哈尔滨 150080)

摘 要 超声降解技术在处理水体化学污染方面取得良好效果,就影响超声降解反应的几大主要因素进行了分析和总结,其中包括声强、频率、反应器结构、温度、溶解气体、pH 值等,寻找各种因素最佳参数值,提高声能利用率,拓宽超声降解技术的适用范围是今后研究的主要方向。

关键词 超声降解;声化学;有机废水;水处理

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1672-0946(2003)03-0277-05

Study on ultrasound effect on organic wastewater degradation

SHANG Yan^{1,2}, SHANG Lin², PENG Ya-nan², WANG Bao-zhen¹

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China;
2. Department of Chemistry, Harbin Normal University, Harbin 150080, China)

Abstract: Power ultrasound had been successfully used to degrade the organic pollutants in wastewater. Investigated the mechanism and effect of the ultrasound degradation, such as ultrasonic intensity, initial concentration, initial pH, species of aerated gas, structure of reactor and so on. Furthermore, discussed the existing technical problems and the development trend.

Key words: ultrasound; sonochemistry; water treatment; organic pollutants

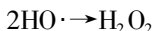
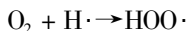
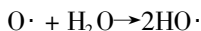
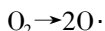
近年来,利用超声辐射技术氧化降解水体中的污染物,尤其是难降解的有机污染物已成为世界各国水处理科研人员关注的焦点之一。超声辐射技术具有降解速度快、条件温和、适用范围广等特点。既可以单独使用,又可以与其他水处理技术联合使用,使其在水处理方面得以广泛应用^[1-5]。利用超声波强化有机废水的降解或直接利用超声波降解有机废水的研究日益增多,研究内容主要涉及超声辐射的适用范围、降解机理、降解动力学、影响超声降解效率的因素等。关于超声辐射降解的有机废水的研究进展,作者已进行了总结^[6]。现重点探讨一下各因素对超声降解效能的影响情况。

1 超声降解机理

超声波是由一系列疏密相间的纵波构成的,通过介质向四周传播。当频率在 16 kHz 以上的超声波辐照液体时,会使液相分子间的吸引力在疏松的

半周期内被打破,形成空化泡,这一过程称为超声空化。生成的空化泡在随后声波正压相作用下迅速崩溃,整个过程发生在 $ns \sim \mu s$ 时间内,气泡快速崩溃伴随着气泡内蒸汽相绝热加热,产生瞬时高温高压。Nolfink 和 Neppiras^[7,8]估计的高温 and 高压为: 1 000 K 和 1.01×10^9 Pa。而 Suslick 估计高温和高压分别可达 5 500 °C 和 50 662 ~ 101 325 kPa^[9]。这样,处于正常温度与压力的液体环境中就产生了异常的高温高压,即形成所谓的“热点”,这就是所说的“热点理论”(hot spot theory)^[10]。水中的化学污染物可以直接被热解,发生热解反应,也可以被水分子或有机物进入空化泡热解后生成的具有强氧化性的自由基(如 $H\cdot$, $HO\cdot$, $HOO\cdot$, H_2O_2 等)而氧化,发生自由基反应。一般来讲,易于挥发的有机物主要发生热解反应,极类似燃烧化学反应,使其彻底降解;不易或难挥发的有机物主要发生自由基反应。事实上,声化学反应要复杂得多,往往是热解反应

和自由基反应同时发生.



此外,当温度和压力分别超过水分子的临界温度 374 ℃和临界压力 2.20×10^7 Pa 时,水分子更处于超临界状态^[11],成为超临界水(Super Critical Water, SCW).水的物理化性质的粘度、电导、离子活度积、溶解度、密度和热容在超临界区发生突变,因此具有低的价电常数、高的扩散性和快的传输能力,具有良好的溶剂化特性.此时,超临界水能与非极性物质,如烃类,互溶,也能与空气、二氧化碳和氮气等气体完全互溶.超临界水的这些特殊性质使它成为一种理想的反应介质,有利于大多数化学反应速率的提高^[12].

可见,超声辐射在水体中除形成局部高温高压区,还生成局部高浓度氧化性物质(如 $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{HOO}\cdot$ 、 H_2O_2 等),以及形成超临界水.这样,超声空化降解化学物质主要有三种主要途径:a 高温热解;b 自由基氧化;c 超临界水氧化.同时超声波的机械效应可使大分子主链上的碳键发生断裂,从而起到降解高分子的作用^[13].

2 影响因素

影响超声波降解有机物效果的因素较多,概括起来主要是两大方面:一是超声波的各项参数(如频率、功率、声强、反应器结构等);再就是被处理水体的各项参数(如温度、pH 值、溶解气体等).

2.1 超声波各项参数的影响

2.1.1 反应器结构的影响

超声波发生器按其产生方式可分为两种:一是流体动力式发生器,以高速气体或液体来产生超声,如旋笛、液哨等;另一种是电磁转换产生超声,有清洗槽辐射式、声变幅杆浸入式反应器、杯形反应器,以及平行板式近场声处理器(NAP,英国 Lewis 公司开发)等.

超声反应器可以是间歇的或连续的工作方式,超声波发生元件可以置于反应器的内部或外部,可以是相同频率的或不同频率的组合.超声波反应器设计的目的在于在恒定的输出功率条件下,尽可能提高声强和能量利用效率,并提高混响场强度,增强空化效果.目前的反应器主要采用由电磁转换

产生超声的各种形式.沈壮志等人通过超声辐射 KI 溶液时碘的释放试验研究结果表明:双频超声比单频超声的空化效果好,平行比垂直效果好^[14].Thoma G. 和 Gleason M. 利用平行板式近场声处理器处理含苯和甲苯的废水,取得了较好的处理效果^[15].Zhu 等则证实了双频系统相比,三轴对称的声场能极大地提高声效能^[16].

2.1.2 超声频率的影响

超声频率是超声波的一个重要参数.这方面的文献报道较多,但结果不尽相同.究其原因,超声频率效应与有机污染物的超声降解机理有关.

对于以热解为主的声解反应,如果每个空化泡崩溃时能释放出足够的能量来切断有机污染物分子的键,则降解率同超声空化产生的空化泡数目有关联.因此,当超声强大于空化阀时,随着频率的增大,声周期缩短,空化泡数目增多,声解效率提高.

大量文献研究认为^[17-24]:对于以自由基氧化为主的降解反应,则存在一个最佳的超声频率.自由基氧化反应可分为两步:第一步,空化泡内水蒸汽在高温高压下热解,生成自由基 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{HOO}\cdot$ 等;第二步, $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{HOO}\cdot$ 等从空化泡内逸出,在空化泡气液界面上形成另一种氧化剂 H_2O_2 ,或直接进入溶液中,同时有机污染物发生反应.当超声频率较大时,声周期变短,空化泡脉动增强,碰撞更加迅速,更多的自由基从空化泡内逸出,参与溶液中的氧化还原反应,但此时空化泡粒径小,空化强度减弱,空化泡崩溃时的温度降低,第一步反应被削弱,使自由基产率降低,低频超声波声周期长,空化泡崩溃持续时间长(20 kHz 为 10^{-5} s,487 kHz 为 4.1×10^{-7} s),空化泡半径变大(20 kHz 为 170 / m,487 kHz 为 6.6 / m)^[25],崩溃强烈,可产生较多的自由基,但因气泡寿命长,泡内自由基有时间互相结合而失活.并且,Weaver 等^[26]认为声波频率会影响水中有有机物的传递速度.对于典型的芳香族化合物,假如忽略对流,在空化泡的一个循环周期内,20 kHz 时的平均移动距离为 500 kHz 的 5 倍.因而在低频时,空化泡表面污染物的积累是高频时的数倍.积累在空化泡表面的物质会影响热量传导,导致空化泡周围液体温度降低,从而减缓液相的热解反应,使 $\text{HO}\cdot$ 产率降低.因此超声波将存在一个最佳操作频率,能产生更多更有效的自由基.

Petrier 等^[27]研究了在 20、200、500、800 kHz 时有机物被降解的情况,发现挥发性物质 CCl_4 在 800 kHz 时降解率最高,而亲水性难挥发物苯酚则在 200 kHz 时降解效果最好;Kang 等^[28]发现,在功率

密度为 240 W/L 时 ,205、358、618、1 078 kHz 4 种不同频率 ,H₂O₂ 的产率顺序为 $K_{358} > K_{618} > K_{205} > K_{1078}$,Cun 等^[29]考察 20 ~ 100 kHz 范围的频率对溶液中氧化效果的影响时发现 ,60 kHz 为最佳频率 ; Mason^[30]比较发现 ,20、40、60 kHz 3 种频率中 60 kHz 时自由基产率最高 ;而 Nomura^[31]却发现吡啉的超声降解反应速率与频率无关。

总的来说 ,超声频率的影响是一个很复杂的问题 ,不仅与声强、声功率有关 ,而且与被降解物质的降解机理有关。

2.1.3 超声功率和声强的影响

超声功率指单位时间内辐射到反应系统中的实际总声能 ,而声强是单位超声发射端面积的声功率 ,只有当输入到液体中的声功率大于空化阈值时 ,才能产生空化效应 ,在行波场中空化阈值为 0.7 W/cm²^[32] ,而在混响场中阈值则为 0.3 W/cm²^[33] ,一般来讲 ,频率不变时 ,超声降解反应的速率在一定范围内随功率强度的增大而增加^[34] ,Kang 等^[35]对 MTBE 水溶液 ,王宏清^[36]对甲胺磷水溶液的超声降解实验都很好地证实了这一点 ,Wu 等^[37]用 20 kHz 超声降解 CCl₄ 水溶液时 ,也发现在 1 ~ 24 W/cm² 声强范围内 ,CCl₄ 降解率随着声强增大而呈线性增加 ,但功率强度过高会适得其反 ,声强太高时 ,空化泡会在负压相长得过大而形成声屏蔽 ,在随后的正压相不能瞬间完全崩溃 ,使系统可利用的声场能量降低 ,降解速度反应而下降 ,Weavers 等^[26]的研究发现 ,在相同频率下 ,声强增加 ,五氯酚的降解率明显下降。

2.2 水体各项参数的影响

2.2.1 溶解气体的影响

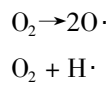
有研究表明 ,被气体饱和的水在超声作用下 ,其空化阈小于脱除气体的水^[38] ,因此 ,人们常向水体中鼓入气体 ,以产生大量的空化核 ,并由此生成均一能崩溃的空化泡 ,空化泡崩溃时产生高温引起的化学反应与溶液中所溶解气体的性质(比热比、导热率)有密切关系^[39] ,空化泡发生崩溃时瞬间的最高温度($t_{\max}$)与压力($p_{\max}$)的公式如下

$$t_{\max} = t_{\min} [p_m (\gamma - 1) / p_g]$$
$$p_{\max} = p_g [p_m (\gamma - 1) / p_g]^{\gamma / \gamma - 1}$$

其中 : $t_{\min}$ 为环境温度 ; p_m 为液体压力 ; p_g 为泡内压力 ; γ 为气体比热比。

由此可见 ,气体比热比越大 , $t_{\max}$ 越高 ,空化强度越强 ,仅从 γ 值考虑 ,单原子如 Ar 比双原子如 O₂ 和 N₂ 的 γ 值大 ,更有利于空化^[40-42] ;当气体的

热导率越大 ,热量越容易向周围传递 , $t_{\max}$ 就越低 ;气体的溶解度越大 ,越容易被压入液相 ,产生更多的空化核心及更多激烈的空化泡崩溃 ,因而更有利于空化过程的进行 ;另外 ,溶解气体在高温高压环境下也可能参与反应 ,如 O₂ 引入空化泡可发生如下反应



而 Ar 引入空化泡会减小 HO· 和 H· 结合生成 H₂O 的机会 ,当然 ,Ar 和 O₂ 的引入还会有其他可能的反应和作用 ,可见 ,当曝气种类不同时 ,超声辐射生成的自由基数量和种类也不同 ,从而影响降解速率。

大多数研究都以 Ar、O₂、N₂ 和空气做溶解气体 ,许多研究发现^[43-47] ,利用 Ar 做饱和气体的降解速率比空气或 N₂ 往往要快 ,Entezari 等^[48]的研究表明 20 kHz 时 ,溶解不同的气体 ,碘化钾的降解速率常有以下顺序 : $K_{Ar} > K_{air} > K_{de}$ 。

当然 ,溶解气体的影响也受其它物理参数的制约 ,从实际应用角度考虑 ,则应以空气为主。

2.2.2 温度的影响

一般来讲 ,温度升高 ,水的黏滞系数和表面张力下降 ,蒸气压升高 ,从而空化阈下降 ,空化泡容易产生 ;另一方面 ,随着温度的升高 ,蒸气压也升高 ,且蒸气压升高比温度快得多 ,这样空化泡崩溃产生的瞬间高温和高压均降低 ,空化强度被减弱 ,因此 ,温度应有一个最佳值 ,王宏青在超声降解甲胺磷时发现温度控制在 20 ~ 50 ℃ 对反应速率影响不大。^[36] ,Ku^[49] 在 17 ~ 60℃ 降解 2—氯酚以及 Entezari^[47] 在 - 50 ~ 10 ℃ 范围内声解 CS₂ 时都有声解效率随温度升高而降低的结论 ,但华彬^[50] 在研究酸性红 B 废水时却发现 ,温度升高 ,降解率也升高 ,Sehgal 和 Wang 研究胸腺嘧啶的超声降解时 ,发现在 20 ~ 30 ℃ 范围内随着温度的升高声解率常数增大 ,在 30 ~ 52℃ 范围内声解速率基本不变 ,但当温度高于 52 ℃ 时声解速率则随温度的升高而降低^[51]。

2.2.3 pH 值的影响

溶液的 pH 值对有机酸、碱性物质的超声降解有一定的影响 ,它主要影响有机物在水中存在的形式 ,造成有机物各种形态的分布系数发生变化 ,导致降解机理的改变 ,进而影响有机物的降解率 ,超声降解发生在空化泡内或空化泡的气液界面处 ,如有机物分子以盐的形式存在 ,则水溶性增加 ,挥发

度降低,使得空化泡内以及气液界面处的有机物浓度较低,不利于声解.因此,对于有机酸和有机碱的超声降解应尽量调节 pH 值,使其以中性分子的形式存在,例如,Lin 等^[52]在用超声波-H₂O₂ 技术降解 2-氯酚时发现,pH 值为 3 时的氧化速率是 pH 值为 11 时的 6.6 倍.吴纯德^[53]用 30 kHz 超声降解苯酚时,pH 时为 3 时苯酚的降解速率是 pH 值为 10 时的 2 倍.十二烷基苯磺酸溶液在超声解时,低的 pH 值也是有利于反应的^[54].而溶液的 pH 值对氯苯的声解却没有影响^[55].陈伟^[56]也同样发现 pH 值对疏水性、易挥发的氯乙苯影响较小,而对亲水性的 4-氯酚影响较大.

除以上几种主要影响因素外,还有一些值得一提.多数研究都表明,有机底物浓度低一些有利于声解反应的进行,如 MTBE^[57]、PCB^[57]、PCP、PNP^[26]以及 CCl₄^[58]等的降解;溶液中共存离子因其在超声反应中所起作用的不同,而对有机物的声解有不同的影响.如共存离子(K⁺、Na⁺、Ba²⁺等)不参与反应,则因它们的引入使液体的离子强度增加,更有利于有机物被挤压到空化泡表面,从而提高了声解率^[59].如共存离子(Cl⁻、HCO₃⁻、CO₃²⁻等)为自由基捕获剂^[60 57 61],它们会捕捉空化泡界面和溶液中的自由基(如 HO·),而大大降低声解速率.而象 Fe³⁺这类离子,能与超声产生的 H₂O₂ 构成 Fenton 试剂,增强了超声氧化能力,从而有利于声解率的提高^[61].

3 结语

超声辐射技术对有机污染物,特别是难降解的有机污染物都有一定的降解能力,它既可以单独使用,也可以与其他水处理技术联合使用,是一种环境友好的水处理技术.要使超声降解技术实用化、工业化,就要抓住超声降解的实质,并在以下几方面做进一步的研究:寻找每一个降解反应各项影响因素的最佳参考值;提高声能的利用率、声解的速率和程度;研制新型反应器;开发超声辐射与其它水处理技术的联用,提高其可行性;研究水体中含多种有机物时的降解机理及影响因素,进一步拓宽超声辐射降解技术的使用范围.

参考文献:

[1] 朱惠刚. 水中有机化学污染物对人体影响评价[J]. 中国环境科学, 1987, 7(4): 67-83.
[2] 崔玉川,傅涛. 我国水污染及饮用水源中有机污染物的危害[J]. 城市环境与城市生态, 1998, 11(3): 23.

[3] 翟见章. 膜技术处理饮用水是当代重大技术突破—当代水处理[J]. 净水技术, 1998(1): 38.
[4] 张林生. 吹脱吸附法处理汽车涂装工艺废水[J]. 中国给水排水, 1999, 15(12): 47-49.
[5] 杨友强. 超滤法处理造纸机浆废水的研究[J]. 中国给水排水, 1999, 15(12): 50-52.
[6] 尚岩,王宝贞,王林,等. 超声技术在有机废水处理中的应用[J]. 哈尔滨商业大学学报:自然科学版, 2002, 18(6): 639-643.
[7] NOLFINGK B. E. Proc. Phys. Soc., 1950, B63: 674
[8] NEPPIRAS E. A. Proc. Phys. Soc., 1950, B63: 1032.
[9] SUSLICK K. S. The chemical effect of ultrasound[J]. Sci. Am., 1989, 260(2): 80-87.
[10] SUSLICK K. S. Temperature of cavitation[J]. Science, 1991, 247: 1437.
[11] 王涛. 环保新技术—超临界水氧化[J]. 环境保护, 1995(9): 6.
[12] HUA I. Z. Sonolytic hydrolysis of p-Nitrophenyl acetate: the role of supercritical water[J]. J. Phys. Chem., 1995, 99: 2335-2342.
[13] 冯若,李化茂. 声化学及其应用[M]. 合肥:安徽技术出版社, 1992.
[14] 沈壮志,尚志远. 超声换能器位置对碘化钾溶液释放影响的研究[J]. 声化学技术, 1999, 31(8): 35-38.
[15] THOMA G, GLEASON M. Sonochemical treatment of benze/toluene contaminates wastewater[J]. Environmental Progress, 1998, 17(3): 154-156.
[16] ZHU C, FENG G, XU J, et al. Enhancement of cavitation yield by three-axis orthogonal ultrasound irradiation[J]. Acoustics letters, 1998, 2(8): 165-167.
[17] ENTEZARI M. H. The effect of frequency on sonochemical reactions II: Dissociation of carbon disulfide[J]. Ultrasonic Sonochemistry, 1997, 4: 49.
[18] PEFRIER C. Incidence of wave-frequency on the reaction rates during ultrasonic wastewater treatment[J]. Wat. Sci. Tech., 1997, 35(4): 175.
[19] PEFRIER C. Unexpected frequency effects on the rate of oxidative processes induced by ultrasound[J]. J. Am. Chem. Soc., 1992, 114: 148.
[20] ENTEZARI M. H. Effects of frequency on sonochemical reactions II: temperature and intensity effects[J]. Ultrasonic Sonochemistry, 1996, 3: 19.
[21] MOSON T. Sonochemistry: a technology for tomorrow[J]. Chemistry Industry, 1993, 18(1): 47.
[22] VISSCHER A. D. Kinetic model for the sonochemical degradation of monocyclic aromatic compounds in aqueous solution[J]. J. Phys. Chem., 1996, 100(28): 11636.
[23] KRUUS P. Sonication of aqueous chlorobenzene[J]. Ultrasonic Sonochemistry, 1997, 4: 229.
[24] OKOUCHI S. Cavitation-induced degradation of phenol by ultrasound[J]. Wat. Sci. Tech., 1992, 26(9-11): 2053.
[25] PETRIER C. Sonochemical degradation of phenol in dilute aqueous solutions: comparison of the reactor rates at 20kHz and 487kHz[J]. J. Phys. Chem., 1994, 4: 295-300.

[26] WEAVERS L K ,MALMSTADT N ,HOFFMANN M R ,et al . Kinetics and mechanism of pentachlorophenol degradation by sonication , ozonation and sonolytic ozonation[J]. Environ . Sci . Technol . , 2000 , 34 (7) :1280 – 1285 .

[27] PETIER C ,MICOLLE M ,MERLIN G ,et al . Charecteristics of Pentachlorophenate deggradation in aqueous solution by means of ultrasound[J]. Environ . Sci . Technol . , 1992 , 26 (8) :1639 – 1642 .

[28] KANG Joon – W ,Huang Hui – Ming ,LIN Angela ,et al . Sonolytic destruction of methyl tert – butyl ether by Ultrasonis irradiation :the roleof O₃ , H₂O₂ , frequency and power density[J]. Environ . Sci . Technol . , 1999 , 33 (18) :3199 – 3205 .

[29] CUN G . Role of frequency in ultrasonic activation of chemical reactions[J]. Ultrasonics , 1992 , 30 (4) :267 .

[30] MASON T J . Quantifying sonochemistry :casting some light on a “ black art ” [J]. Ultrasonics , 1992 , 30 (1) :40 .

[31] NOMURA H U ,KODA S ,YASUDA K ,et al . Quantification of ultrasonic intensity based on the decomposition reacton of porphyrin [J]. Ultrasonics Sonochemistry , 1996 , 34 :153 – 156 .

[32] CARMICHAEL . IEE Trans . on Ultrasonic , Ferreletrics and frequency contro[J]. UFFC – 1996 , 33 (2) :151 .

[33] 王双维 ,莫喜平 ,冯 若 ,等 . 混响场中超声化学效应的研究 [J]. 声学学报 , 1993 , 18 :92 – 94 .

[34] PRICE G J ,MATTHIAS P ,LENZ E J . Use of high powe rultrasound for the destructon of aromatic compounds in aqueous solution[J]. Process safety and Environmental Protection , 1994 , 72B (1) :27 – 31 .

[35] GONDREXON N ,RENAUDIN V ,PETRIER C ,et al . Degradation of pentachlorophenol aqueous solutionsusing a continuous flow ultrasonic reactor :experimental performance and modeling[J]. Ultrasonics Sonochemistry , 1999 , 5 :125 – 131 .

[36] 王宏青 ,钟爱国 ,李 珊 ,等 . 超声波诱导降解甲胺磷的研究 [J]. 环境化学 , 2000 , 19 (1) :84 – 86 .

[37] WU J . M . Ultrasonic destruction of chlorinated compound in aqueous solutio[J]. Environ . Prog . , 1992 , 11 :195 .

[38] BOUCHER R M Sonochemistry at low and high wltrasonic frequencies[J]. Brit . Chem . Eng . , 1970 , 15 :363 .

[39] HOFFMANN M R ,HA I ,HOCHMER R . Application of Ultrasonic Irradiation for the Degradation of Chemical Contaminants in Water [J]. Ultrasonics Sonochemistry , 1996 , 3 :163 – 167 .

[40] Yoo Y E ,Takenaka N ,Badow H ,et al . Characteristics of volatile fatty acids degradaton in aqueoue solution by the action of ultrasound [J]. Wat Res , 1997 , 31 (6) :1532 – 1535 .

[41] DRIJVERS D ,De Baets R ,De Visscher A ,et al . Sonolysis of trichloroethylene in solution :Volatileorganic intermediates[J]. Ultrasonics Sonochemistry , 1996 , 3 (2) :83 – 90 .

[42] DRIJVERS D ,Van LANGENHOVE H ,KIM L ,et al L . Sonolysis of an aqueous mixture of Trichloroetnylene and chlorobenzen[J]. Ultrasonics Sonochemistry , 1999 , 6 (1 – 2) :115 – 121 .

[43] HIRAL K . Decomposition of chlorofluorocarbons and hydro – fluorocarbons in water by ultrasonic irradiation[J]. Ultrasonics Sonochemis-try , 1996 , 3 :205 .

[44] PETRIER C . Characteristics of pentachlorophenate degradation in aqueous solution by means of ultrasound[J]. Environ . Sci . Technol . , 1992 , 26 :1639 .

[45] NAGATA Y . Decomposition of hydroxybenzoic and humic acids inultrasonic irradiation[J]. Environ . Sci . Technol . , 1996 , 30 (4) :1133 .

[46] YOO Y E . Characteristics of volatile fatty acids degradation in aqueous solution by the action of ultrasound[J]. ,Wat . Res , 1997 , 31 (6) :1532 .

[47] ENTEZARI M H ,KRUUS P ,OSRON R . Effectof frequency on sonochemical reactions III :dissociation of carbon disulfie[J]. Ultrasonics Sonochemistry , 1997 , 4 (1) :49 – 54 .

[48] ENTEZARI M H ,KRUUS P . Effectof frequency on sonochemical reaction II :Temperature and intensity effects[J]. Ultrasonics Sonochemistry , 1996 , 34 :19 – 24 .

[49] KU Y . [J]Wat . Res . , 1997 , 31 (4) :929 .

[50] 华 彬 ,陆永生 . 超声技术降解酸性红 B 废水[J]. 环境科学 , 2000 (21) :88 – 90 .

[51] SEHGAL C M , WANG S Y . Threshold intensities and kinetics of sonoreaction of thymine in aqueous solution at low ultrasonic intensities[J]. Am . Chem . Soc . , 1981 , 103 :6606 .

[52] LIN J G ,CHANG C N ,WU J N . Decomposition of 2 – chlorophenol inaqueous solution by ultrasound/H₂O₂ process[J]. Wat Sci . Tech . , 1996 , 33 (5) :75 – 81 .

[53] 吴纯德 . 超声 – 紫外联合辐射降解水中有机污染物的研究 [D]. 同济大学博士学位论文 , 1998 , 33 (5) :75 – 81 .

[54] 刘 岩 . 十二烷基苯磺酸钠超解研究 [J]. 应用声学 , 1999 , 18 (2) :35 – 38 .

[55] DRIJVERS D ,Van Langenhove H ,VERVAET K . Sonolysis of chlorobenzene in aqueous solution :organic intermediates[J]. Ultrasonics Sonochemistry , 1998 , 5 (1) :13 – 19 .

[56] 陈 伟 . 超声辐射降解水中有机污染物的研究 [D]. 上海 :同济大学 , 1999 .

[57] ZHANG guangming ,HUA I . Caviatoin chemistry of polychlorinated biphenys :decomposition mechanisms and rates[J]. Environ . Sci . Technol . , 2000 , 34 (8) :1529 – 1534 .

[58] HUA I ,HOFFMANN M R . Kinetics and mechanism of the sonolytic degradation of CCl₄ intermediates and byproducts[J]. Environ . Sci . Technol . , 1996 , 30 :864 – 871 .

[59] SEYMOUR J D ,GUPTS R B . Oxidation of aqueous pollutants using ultrasound :Salt – induced enhancement[J]. Ind . Eng . Chem . Res . , 1997 , 36 (9) :3453 – 3457 .

[60] KANG Joon – Wun ,HUNG Hui – Ming ,LIN A ,et al . Sonolytic destruction of methyl tert – butyl ether by ultrasoinic irradiatin :the roleof O₃ , H₂O₂ , frequency and power density [J]. Environ . Sci . Technol . , 1999 , 33 (18) :3199 – 3205 .

[61] 吴纯德 ,范瑾初 . 超声 – 紫外联合辐射降解水中苯酚的研究 [A]. 第六届海峡两岸环境保护研讨会 [C]. 高雄 :中山大学 , 1999 :511 – 516 .