

## 超声处理有机废水的现状与进展\*

郭卫栋<sup>1,2</sup> 朱昌平<sup>1,2†</sup> 倪才华<sup>1,3</sup> 赵建平<sup>3</sup>  
黄波<sup>1,2</sup> 朱光军<sup>3</sup>

(1 河海大学水文水资源与水利工程科学国家重点实验室 南京 210098)

(2 河海大学计算机及信息工程学院 常州 213022)

(3 江南大学化学与材料工程学院 无锡 214122)

**摘要** 从超声降解有机废水的机理入手,对当前单频和多频(二维正交和三维)超声以及超声技术与其他技术联用降解污水的原理、影响因素和效果和国内外研究现状进行了总结和回顾,同时对该技术在处理有机废水方面的研究趋势进行了展望。

**关键词** 超声降解, 有机废水, 研究进展

## Present status and future trend of the degradation of organic pollutants by ultrasonics

GUO Wei-Dong<sup>1,2</sup> ZHU Chang-Ping<sup>1,2</sup> NI Cai-Hua<sup>1,3</sup>  
ZHAO Jian-Ping<sup>3</sup> HUANG Bo<sup>1,2</sup> ZHU Guang-Jun<sup>3</sup>

(1 State Key Laboratory of Hydrology-water Resources And Hydraulic Engineering, Hohai University, Nanjing 210098)

(2 College of Computer & Information Engineering, Hohai University, Changzhou 213022)

(3 School Of Chemical & Material Engineering, Southern Yangtze University, WuXi 214122)

**Abstract** Based on the mechanism of degradation of organic waste water by ultrasonics, the principle and effect and the influencing factors in using mono-frequency or multi-frequency ultrasonics (two-dimension or three-dimension orthogonal) and the combination of ultrasonics with other technologies for the degradation both domestic and abroad overseas are reviewed. The future research trend about this technology in the degradation of organic waste water is also forecasted.

**Key words** Ultrasonic degradation, Organic waste water, Research progress

2007-04-02 收稿; 2008-05-05 定稿

\* 国家自然科学基金项目(10574038)、水文水资源与水利工程科学国家重点实验室开放课题(2007490611)。

作者简介:郭卫栋(1982-),男,山东济宁人,硕士研究生,研究方向:智能信息系统。

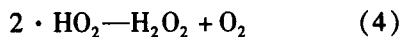
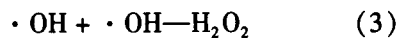
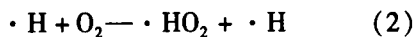
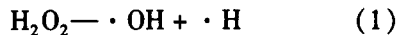
朱昌平(1956-),男,教授,硕士,硕士生导师。倪才华(1956-),男,教授,硕士生导师。

赵建平(1982-),男,研究生。黄波(1979-),男,研究生。朱光军(1984-),男,研究生。

† 通信联系人 E-mail: cpzhu5126081@hhuc.edu.cn

## 1 引言

随着当前国民经济的高速发展,我国工业废水排放量也急剧增加。由于采用已有的处理技术成本较高,许多企业在监督不严时会在处理环节上打折扣,当这些含有大量难降解的有机污染物的废水直接排放到自然界中时,对人类的健康和生存环境会造成严重的威胁。利用超声波技术降解这类水体是近年来发展起来的一项新型水处理技术<sup>[1]</sup>,该技术主要是利用频率在 15kHz 以上的超声波辐照这类水溶液,使溶液中的微小气泡在超声波的作用下被激化,产生超声空化效应,其主要表现是溶液中气泡的生长、振荡、收缩、崩溃等一系列动力学过程。空化泡在崩溃的瞬间,会在极小的空间范围内产生局部高温(约 4000K)和高压(约 100MPa)区,温度变化率高达  $10^9$  K/s。空化泡内的水蒸汽在高温高压的极端环境下裂解为  $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{HO}_2\cdot$  和  $\cdot\text{O}$  等自由基,部分自由基又会结合形成  $\text{H}_2\text{O}_2$ :



空化泡崩溃时产生的冲击波和射流(速度可达 110m/s)使这些具有氧化性的自由基和  $\text{H}_2\text{O}_2$  进入整个水溶液中,超声空化在形成高温高压区的同时又形成超临界水。因而,超声空化通过三种途径来氧化水中有机污染物:自由基氧化、高温热解和超临界水氧化<sup>[2]</sup>。超声波作为一种高级氧化技术用来降解水中有机污染物,特别是对难降解的有毒污染物具有效率高、操作简单、适用范围广、不产生二次污染等优点,是一项极具发展潜力和应用前景的新型水处理技术。自 20 世纪 90 年代以来,国内外学者开始研究利用此项技术促进有机废水的降解或直接降解有机废水中的有机污染物,目前已取得了一些令人满意的实验室研究成

果。本文主要介绍利用超声波降解不同物质体系的有机污染物的研究现状,以及如何通过超声与其他技术联合处理有机污染废水来取得比现有技术更为高效、节能和简便的研究进展。

## 2 单频超声降解有机物的研究及进展

### 2.1 烃类有机污染物的降解

对烃类有机物的降解主要包括氯代烃(四氯化碳、三氯乙烯、三氯乙烷、三氯硝基甲烷等)<sup>[2-7]</sup>,溴代烃<sup>[6,7]</sup>等。Krishnamohan Gaddam 等人<sup>[5]</sup>用 Heat Systems XL0202 的 20kHz 均匀超声对 80mg/l 的 1,1,1-三氯乙烷作用 60min,降解率可以达到 98% - 99.8%。Onder Ayyildiz 等<sup>[6]</sup>利用超声降解 50mg/l 的三氯乙烯和溴化乙烯时发现,超声作用 500ml 的溶液 10 分钟后可以降解 100%,并且建立了一个理论上的质量传递系统模型,可以大致计算卤化物的超声降解过程,实验结果和通过模型计算结果基本一致,并且发现液相扩散系数和亨利定律常数是地下水中卤化物超声降解的重要参数。他还发现降解效果随着声强的增大而提高。按此模型分析,这可能是因为随着声强的增大,空化现象的持续时间变长,并且可以产生更多更大的空化泡,不稳定的溶解物更容易被空化泡吸收。Guangming Zhang 等人<sup>[7]</sup>用 20kHz, 30.8W/cm<sup>2</sup> 的超声波处理  $\text{CCl}_3\text{NO}_2$ 、 $\text{CCl}_3\text{N}$  以及  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  的混合液,其降解常数与单独处理三种化合物的速率常数相差甚微,说明用超声技术处理混合体系是可行的,而且发现使用循环流动装置和调整超声探头在水溶液中的位置可以加速降解,同时发现使用河水配制溶液和使用蒸馏水配制溶液降解效果是相近的,这就为超声降解有机污水的实际应用提供了依据。

### 2.2 对酚类有机物的降解

酚类有机物,是水体中最常见的污染物之一,大量存在于炼油、煤炭、皮革、油漆、制药和

钢铁等工业污水中<sup>[8]</sup>。超声对酚类的降解主要包括苯酚<sup>[9-11]</sup>、氯酚<sup>[11-14,16]</sup>、硝基酚<sup>[11,15]</sup>等。Jih-Gaw Lin 等人<sup>[14]</sup>用 20kHz, 0 ~ 26.5 W/cm<sup>2</sup> 的超声辐照 10mg/l ~ 100mg/l 的 2-二氯苯酚, 发现超声降解 2-二氯苯酚遵守一级反应动力学方程, 超声强度、H<sup>+</sup>、离子强度、2-二氯苯酚初始浓度的影响因数分别为 0.60、0.48、0.19、-0.06。Zhaobing Guo<sup>[15]</sup>用超声降解初始浓度为 20mg/l 的 2,4-二硝基苯酚溶液, 超声频率为 20kHz, 作用时间为 4 个小时, 当超声电功率分别为 200W, 400W, 600W, 800W 时, 降解率分别为 5.6%、14.5%、18.8%、23.5%。对于毒性高的五氯酚, N. Gondrexon 等<sup>[16]</sup>在研究其降解时, 用三级相同反应器串联, 每级反应器的频率为 500kHz, 电功率为 80W, 反应容积 100ml, 五氯酚初始浓度 0.1mol/l, 在流量 6.7ml/min 时, 60min 处理, 降解率为 80% 以上。

### 2.3 对芳香化合物类的降解

在超声波作用下, 氯苯<sup>[3,12]</sup>、溴苯<sup>[7]</sup>、萘<sup>[17,18,21]</sup>、菲<sup>[19,21]</sup>、硝基苯<sup>[20]</sup>、硝基甲苯<sup>[20]</sup>等许多化合物按一级反应动力学降解, 反应速率与超声强度成正比。Elefteria Psillakis 等<sup>[21]</sup>用 80kHz 的超声降解萘、苊、菲的混合物。发现经过 120min 的超声辐照, 三种物质的降解率都可以达到 100%。多环芳香烃也是有毒性且容易导致生物基因突变的物质, Il-Kyu Kim 等人<sup>[22]</sup>研究二苯并噻吩发现, 利用 20kHz 的超声照射二苯并噻吩符合一级反应动力学规律, 降解率随着声强、温度、和 pH 值的增大而升高, 随着初始浓度的增大而降低。并证实带有一个羟基和两个羟基的二苯并噻吩是主要的中间产物, 二苯并噻吩先被 ·OH 氧化成带一个羟基的二苯并噻吩, 然后再变成带两个羟基的。大约 72% 的二苯并噻吩通过 ·OH 被氧化, 剩下的高温分解。J. Dewulf 等<sup>[23]</sup>研究微摩尔浓度的三氯乙烯和氯苯混合溶液发现, 大约 50% 的有机物降解是由于 ·OH 的氧化反应, 并且氯苯的中间产物都是无污染绿色的

含苯环物质。

已见报导研究表明废水中大量难降解污染物通过采用超声波, 可提高其生化性并得到降解。对各种化学污染物如: 氯代烃类、醇类、芳香族化合物、碳水化合物、杀虫剂、酚类及各种聚合物进行试验, 结果表明反应机理根据不同污染颗粒的物理化学性质而有所不同:

(1) 挥发性污染物优先被热解反应降解, 该反应发生在空化气泡的气相中;

(2) 疏水性污染物累积并在空化气泡的疏水边界层发生反应, 边界层的 ·OH 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度明显高于周围液体, 降解主要由热解和自由基反应完成;

(3) 液体中亲水污染物的降解主要由该污染物与自由基或 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反应完成。

综上所述, 超声辐射不仅能够使物质脱氯、脱硝基等, 而且可使苯环发生断裂降解或改变其结构。相对于非极性、易挥发有机物而言, 超声降解水体中极性、难挥发有机的速度较慢, 其降解途径主要是在空化气泡及其表面层 OH<sup>-</sup> 的氧化。并且充分证明用超声降解多组分的混合物是可行的, 为超声降解工作开创了新的道路。

## 3 多频超声降解有机物的研究及进展

多频超声辐照即双频正交和三频超声辐照对声化学产额的影响逐渐成为研究热点之一。双频正交方式有两种: X-Z 轴轴向双频正交和 X-Y 轴轴向双频正交。朱昌平等<sup>[24]</sup>将 28kHz 与 1.04MHz、28kHz 与 1.7MHz 超声组合成 X-Z 轴轴向双频正交辐照系统, 并用三种方法对该辐照体系的声化学效应进行了实验研究, 结果发现该辐照系统得出的声化学产额远远超出两个单独辐照产额之和。朱昌平等<sup>[25]</sup>选用 1MHz 和 0.75MHz 的两连续波超声束组成 X-Y 轴轴向正交辐照系统, 用碘释放法研究表明: 其声化学产额较之单独辐照明显增强。实验时将一束超声的频率和声强分别

保持在 1MHz 和  $4.5\text{W}/\text{cm}^2$  不变,另一束超声的频率为 0.75MHz 并依次从小到大改变其声强,当 T1 的声强足够大时,双频超声联合正交辐照的产额高出单独分别作用产额之和近 8 倍。与其他只停留在实验室阶段的小容量降解实验不同,Songlin Wang 等<sup>[26]</sup>用 20kHz 的超声和其他不同频率的超声联合作用降解五氯苯酚溶液,发现协同效果大大优于单独作用效果,协同效果排列是:530kHz > 800kHz > 40kHz > 1040kHz。Parag R. Gogate 等<sup>[27]</sup>用三频超声降解苯酚溶液的反应器容积为 7.5L 的六边形容器,频率分别为 20kHz,30kHz,50kHz 的三种频率的超声换能器分别成对嵌在六个面上,每一个面从上到下放置三个同频率的超声换能器。通过降解效果可以看出,使用三频超声可以在 90min 降解 7L 苯酚溶液。这种反应器的超声作用效果远优于普通反应器,这些研究为提高声化学产额,增强声空化效应以及推广这一新技术有参考价值。

#### 4 超声与其他技术联用降解有机物的研究及进展

单独使用超声波降解污染物具有操作简单、易于实现等优点,但从能量消耗及对污染物的降解效率来看,其降解速度较慢且能量消耗相对较大,不是很经济。超声技术若与其他方法联合使用能使处理效率提高。采用超声-臭氧氧化法联合降解水体中的有机物,发现能够大幅度提高降解速度,其原因是挥发性中间产物可在空化气泡内直接燃烧和臭氧在超声波作用下分解速度加快。Hui Zhang 等<sup>[28]</sup>利用超声联合臭氧在降解甲基橙时,超声频率为 20kHz,电功率为 250W,臭氧浓度为  $113.5\text{mg}/\text{l}$ ,流量为  $100\text{ml}/\text{min}$ ,甲基橙初始浓度为  $400\text{mg}/\text{l}$ ,初始温度为  $18^\circ\text{C}$ ,反应器容量为 180ml,反应进行 18min 左右,降解率可以达到 100%。Shuang Song 等<sup>[29]</sup>利用超声与臭氧

联合降解对硝基甲苯也取得了很好的效果。Nilsun H. Ince 等<sup>[30]</sup>研究超声分解和臭氧氧化协同作用降解活性黑 5 时发现,协同作用的主要贡献是超声能促进臭氧在溶液中的质量传递,可以将活性黑 5 全部矿化成无机物。G. V. Svitelska 等<sup>[31]</sup>在超声与双氧水共同降解凝缩丹宁酸时发现,两者协同作用比双氧水单独作用时的降解率提高 20% - 30%。Michael A. Beckett 等<sup>[32]</sup>、Jun Liang 等<sup>[33]</sup>研究通过 Fenton 试剂协同超声降解时发现,联合作用比超声和 Fenton 试剂各自分别降解的效果要好。R. H. de Lima Leite 等<sup>[34]</sup>采用频率分别为 20kHz 和 500kHz 的超声波-Pt 电极联合对 2,4-二羟基安息香酸(2,4-DHBA)进行降解,对于质量浓度为  $300\text{mg}/\text{l}$  的 2,4-DHBA 溶液,超声波的频率为 20kHz,电流密度为  $300\text{A}/\text{m}^2$ ,通过电流量为 115Ah 时,溶液的 TOC 下降 47%。而在超声频率为 500kHz 时发生的是电氧化或声电氧化降解,在通过电流量为 315Ah 时,溶液的 TOC 仅下降 32%。超声波在低频时,2,4-DHBA 的降解加速,溶液 TOC 很低,可能是由于空化现象利于电极表面的清洗,提高活性电极的表面积。Aniruddha B. Pandit 等<sup>[35]</sup>研究了  $\text{TiO}_2$  颗粒对 2,4,6-三氯酚(TCP)超声降解的影响,经历相同的反应时间,有  $\text{TiO}_2$  存在( $100\text{mg}/\text{l}$ )时 TCP 的降解率是  $\text{TiO}_2$  不存在时的 2 倍,而且,随  $\text{TiO}_2$  颗粒浓度提高,这种降解率的差距愈来愈大。Aniruddha 等认为  $\text{TiO}_2$  颗粒对反应的促进作用是通过加剧声空化的物理效应来实现的。他们推测可能的原因有两个:一是空化气泡的形成以空化核存在为前提, $\text{TiO}_2$  颗粒给声空化效应提供了额外的空化核,使溶液中空化气泡的数量增加,从而促进 TCP 的降解;二是声空化导致溶液中产生高温高压的脉冲声波,脉冲声波把大的  $\text{TiO}_2$  颗粒破碎成小颗粒,形成了新的空化核。Aniruddha 等还发现在  $\text{TiO}_2$  颗粒存在时,TCP 超声降解的同时还伴随着 TCP 在  $\text{TiO}_2$  颗粒表面的吸附和解吸。因此,他们提出测定 TCP 的降解率时,

要考虑 TCP 在  $\text{TiO}_2$  颗粒表面的吸附和解吸速率。Hajime Sohmiya 等<sup>[36]</sup> 采用超声波—紫外光降解 4,4'-二卤代联苯酰, 实验测得的降解率大于单独使用紫外光时的降解率。降解率的大小与取代基种类密切相关, 按卤素从大到小排序为:  $\text{I}, \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$ 。还可以采取多种技术的联用, 白波等<sup>[37]</sup> 用  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  与超声和紫外光催化降解荧光增白剂废水, 通过研究发现, 引入超声辐射可明显地提高荧光增白剂废水的降解效率, 相应的伪一级反应速率常数  $k$  为  $0.01477/\text{min}$ , 并进一步实验验证了降解反应速率随着超声波的输入功率以及悬浮液中的持氧量的增加而增加。对一些难生化降解的废水, 可先经超声处理以提高其生化降解性, 再用常规生化法处理。这样既解决了超声单独作用成本高的问题, 又解决了生化法单独作用效率不高的问题, 具有互补性, 有良好的工业应用前景。O. Schlafer 等<sup>[38]</sup> 等采用超声/生物联用技术处理食品废水时发现, 在频率为  $25\text{kHz}$ , 超声强度为  $1.5\text{W}/\text{l}$  的超声波作用下, 最大生物降解率增加超过  $100\%$ , 从而使反应器体积大幅度减小, 同时活化了生物过程, 降低了输入能量。

由上述可见, 超声与各种方法联用都可以提高降解效果, 但各种方法均存在利弊:

(1) 臭氧氧化法的优点在于氧化能力强, 去除污染物的效果显著, 处理后废水中的残余臭氧易分解, 不产生二次污染, 将这项技术用于实际将会产生良好的效益。存在的问题就是臭氧利用率低, 臭氧流速以及气泡大小与超声频率之间的关系尚未探明。

(2) Fenton 类氧化技术具有设备简单、反应条件温和、操作方便、高效等优点, 但由于过氧化氢价格昂贵, 成本太高, 并且有可能会引起水中  $\text{Fe}^{2+}$  盐超标, 所以该技术离实际应用还有一定距离。

(3) 国内对光催化超声裂解降解有机物的机理研究不是很多, 而且不同的有机化合物结构对超声光催化反应有着较大的影响。利

用超声波的空化作用, 可使电极复活, 强化反应物从液相主体向电极表面的传质过程, 还可驱除电极表面的气泡, 保持电流顺利通过电极, 提高阳离子至阴极的移动速度。超声波、电场和光催化联合降解有机污染物的研究中, 主要是其中两项工艺的联合技术, 关于三个能场协同降解污染物的报道较少。

(4) 超声还可以与生物处理方法、湿法氧化技术、脱附技术等连用, 但对这些技术的报道较少, 有关的基础研究尚薄弱。

## 5 结论和展望

声化学是一门交叉学科, 超声空化降解水中有机污染物正在逐渐形成该研究领域的一个分支, 目前虽有一些研究成果, 但要使该技术工程化和产业化还需要进行更深入的研究:

(1) 尽管超声降解是一种比较通用的降解方法, 但在相同的降解条件下各种有机物的响应程度不同, 这与被降解分子的性质, 如结构和化学稳定性以及降解机理有关。因此, 必须根据具体物质来研究相应的优化降解条件。在超声降解的工业化应用方面, 毒性中间体或毒性产物的回避也是一个需要解决的重要问题。选择合适的工艺条件, 这个问题应该是可以得到解决的。

(2) 在水中存在的各类污染物中, 目前已尝试用超声辐射降解的仅有数十种, 且多为单组分模拟物系, 并且没有从降解机理的角度对物质进行分类, 而实际污染水系中通常含有多种污染物, Maria Papadaki 等<sup>[39]</sup>、Y. H. Wang 等<sup>[40]</sup> 曾对多组分的酚类混合物进行超声作用, 发现是可行的。研究混合有机物在超声作用下的降解效果及它们之间的促进和抑制作用, 尚有大量工作要做。

(3) 目前超声波技术处理废水存在成本偏高、处理量小等问题, 而且还处在实验阶段。可在实现连续化操作上做些必要的探索, 这样可以加大处理量, 同时减少成本, 连续操作还

有利于采用自动化,节约人力资源和成本。只有处理量大了,速度快了,成本才能降下来,才可能将这种技术加以推广。

(4) 目前有关超声辐照降解水体中化学污染物的研究报道大多属于证实其适用性,对于待定体系的研究不是太多,缺少有效的数据,特别是对声场条件介绍的不是很详细,他人很难重复实验结果。由于声化学反应过程特有的复杂性及降解中间产物难以鉴定,故在降解机理、物质平衡、反应动力学、反应器设计等方面的研究开展得还不充分,缺少定量化放大准则。除理论研究外,实际应用中还需要解决一些技术性问题,如寻求长期耐腐蚀,耐高温和耐高压的反应器材料是生产反应器的基础。

超声波应用于废水处理的技术通过化学、冶金、声学、环境、物理多领域的科学家协同合作、联合攻关,有望成为一种新型有效的水处理手段,为处理难降解的废水、饮用和地下水中有有机物开辟新的途径。

### 参 考 文 献

- [1] Michael R. Hoffmann, Inez Hua, Ralf Höchemer. Application of ultrasonic irradiation for the degradation of chemical contaminants in water. *Ultrasonics Sonochemistry*, 1996, 3(3):163-172.
- [2] 那娟娟,冉均国,苟立,等. 超声波/纳米铁粉协同脱氯降解四氯化碳. *化工进展*, 2005, 24(12):1401-1404.
- [3] J. Dewulf, H. Van Langenhove, A. De Visscher, et al. Ultrasonic degradation of trichloroethylene and chlorobenzene at micromolar concentration: kinetics and modeling. *Ultrasonic Sonochemistry*, 2001, 8(2):143-150.
- [4] D. Drijvers, H. van Langenhove, L. Nguyen Thi Kim, et al. Sonolysis of an aqueous mixture of trichloroethylene and chlorobenzene. *Ultrasonic Sonochemistry*, 1999, 6(1-2):115-121.
- [5] Krishnamohan Gaddam, H. Michanel Cheung. Effects of pressure, temperature, and pH on the sonochemical destruction of 1,1,1-trichloroethane in dilute aqueous solution. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2001, 8(2):103-109.
- [6] Onder Ayyildiz, Robert W. Peters, Paul R. Anderson. Sonolytic degradation of halogenated organic compounds in groundwater: Mass transfer effects. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2007, 14(2):163-172.
- [7] Guangming Zhang, Inez Hua. Ultrasonic degradation of trichloroacetonitrile, chloropicrin and bromobenzene: design factors and matrix effects. *Advances in Environmental Research*, 2000, 4(3):211-218.
- [8] P. Podkościelny, A. Dabrowski, O. V. Marijuk. Heterogeneity of active carbons in adsorption of phenol aqueous solutions. *Applied Surface Science*, 2003, 205(1-4):297-303.
- [9] Ruey-Shin Juang, Su-Hsia Lin, Ching-Hsien Cheng. Liquid-phase adsorption and desorption of phenol onto activated carbons with ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2006, 13(3):251-260.
- [10] H. Nakui, K. Okitsu, Y. Maeda. Effect of coal ash on sonochemical degradation of phenol in water. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2007, 14(2):191-196.
- [11] Rana Kidak, Nilsun H. Ince. Ultrasonic destruction of phenol and substituted phenols: A review of current research. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2006, 13(3):195-199.
- [12] Christian P. Trier, Evelyne Combet, Timothy Mason. Oxygen-induced concurrent ultrasonic degradation of volatile and non-volatile aromatic compounds. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2007, 4(2):117-121.
- [13] Mohammad H. Entezari, Masoud Mostafai, Ali Sarafraz-yazdi. A combination of ultrasound and a bio-catalyst: removal of 2-chlorophenol from aqueous solution. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2006, 13(1):37-41.
- [14] Jih-Gaw Lin, Ying-Shih Ma. Magnitude of effect of reaction parameters on 2-chlorophenol decomposition by ultrasonic process. *Journal of Hazardous Materials B*, 1999, 66(3):291-305.
- [15] Zhaobing Guo, Zheng Zheng, Shourong Zheng, et al. Effect of various sono-oxidation parameters on the removal of aqueous 2, 4-dinitrophenol. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2005, 12(6):461-465.
- [16] N. Gondrexon, V. Renaudin, C. Petrier, et al. Degradation of pentachlorophenol aqueous solutions using a continuous flow ultrasonic reactor: experimental performance and modeling. *Ultrasonics Sonochemistry*, 1999, 5(3):125-131.
- [17] Bochu Wang, Qinghong Wang, Zhu Liancai, et al. Degradation of naphthalene using cells immobilized combining with low-intensity ultrasonic technique. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2007, 57(1):17-21.
- [18] T. Benabdallah El-Hadj, J. Dosta, R. M. Rquez-Serrano, et al. Effect of ultrasound pretreatment in mesophilic and thermophilic anaerobic digestion with emphasis on naphthalene and pyrene removal. *WATER RESEARCH*, 2007, 41(1):87-94.
- [19] Ping Sun, Linda K. Weavers. Sonolytic reactions of phenanthrene in organic extraction solutions. *Chemosphere*, 2006, 65(11):2268-2274.

- [20] V. O. Abramov, O. V. Abramov, A. E. Gekhman, et al. Ultrasonic intensification of ozone and electrochemical destruction of 1,3-dinitrobenzene and 2,4-dinitrotoluene. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2006, 13(4):303-307.
- [21] Eleftheria Paillakis, Grammatiki Goula, Nicolas Kalogerakis, et al. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solutions by ultrasonic irradiation. *Journal of Hazardous Materials B*, 2004, 108(1-2):95-102.
- [22] Il-Kyu Kim, Chin-Pao Huang, Pei. C. Chiu. Sonochemical decomposition of dibenzothiophene in aqueous solution. *Wat. Res.*, 2001, 35(18):4370-4378.
- [23] J. Dewulf, H. Van Langenhove, A. De Visscher, et al. Ultrasonic degradation of trichloroethylene and chlorobenzene at micromolar concentrations: kinetics and modeling. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2001, 8(2):143-150.
- [24] 朱昌平,冯若,何世传,等.用三种方法研究双频超声空化增强效应. *南京大学报*,2005,41(1):68-70.
- [25] 朱昌平,冉勇,冯若.非同频水平正交超声束的声化学效应. *声学技术*, 2000, 19(2):86-89.
- [26] Songlin Wang, Bingbing Huang, Yansong Wan. Comparison of enhancement of pentachlorophenol sonolysis at 20 kHz by dual-frequency sonication. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2006, 13(6):506-510.
- [27] Parag R. Gogate, Sukti Mujumdar, Jagdish Thampi, et al. Destruction of phenol using sonochemical reactors: scale up aspects and comparison of novel configuration with conventional reactors. *Separation and Purification Technology*, 2004, 34(1-3):25-34.
- [28] Hui Zhang, Lijie Duan, Daobin Zhang. Decolorization of methyl orange by ozonation in combination with ultrasonic irradiation. *Journal of Hazardous Materials B*, 2006, 138(1):53-59.
- [29] Shuang Song, Min Xia, Zhiqiao He, et al. Degradation of p-nitrotoluene in aqueous solution by ozonation combined with sonolysis. *Journal of Hazardous Materials*, 2007,144(1-2):532-537.
- [30] Nilsun H. Ince, Tezcanl G k e. Reactive dyestuff degradation by combined sonolysis and ozonation. *Dyes and Pigments*, 2001, 49(3):145-153.
- [31] G. V. Svitelska, G. P. Gallios, A. I. Zouboulis. Sonochemical decomposition of natural polyphenolic compound (condensed tannin). *Chemosphere*, 2004, 56(10):981-987.
- [32] Michael A. Beckett, Inez Hua. Enhanced sonochemical decomposition of 1,4-dioxane by ferrous iron. *Water Research*, 2003, 37(10):2372-2376.
- [33] Jun Liang, Sergey Komarov, Naohito Hayaashi, et al. Improvement in sonochemical degradation of 4-chlorophenol by combined use of Fenton-like reagents. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2007, 14(2):201-207.
- [34] R. H. de Lima Leite, P. Cognet, A. -M. Wilhelm, et al. Anodic oxidation of 2,4-dihydroxybenzoic acid for waste water treatment; study of ultrasound activation. *Chemical Engineering Science*, 2002, 57(5):767-778.
- [35] Aniruddha B. Pandit, Parag R. Gogate, Sukti Mujumdar. Ultrasonic degradation of 2,4,6-trichlorophenol in presence of TiO<sub>2</sub> catalyst. *Ultrasonics sonochemistry*, 2001, 8(3):227-231.
- [36] Hajime Sohmiya, Takahide Kimura, Mitsue Fujita, et al. Simultaneous irradiation of ultrasound and UV light. Ultrasonic acceleration of the photochemical disappearance of 4,4'-dihalogenated benzils in 1,4-dioxane. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2001, 8(1):7-10.
- [37] 白波,董岁明,种法国. H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>超声光催化降解荧光增白剂废水的研究. *化学工程*, 2006, 34(5):61-64.
- [38] O. Schlafer, T. Onyeche, H. Bormann, et al. Ultrasound stimulation of micro-organisms for enhanced biodegradation. *Ultrasonics*, 2002, 40(1-8):25-29.
- [39] Maria Papadaki, Richard J. Emery, Mohd A. Abu-Hassan, et al. Sonocatalytic oxidation processes for the removal of contaminants containing aromatic rings from aqueous effluents. *Separation and Purification Technology*, 2004, 34(1-3):35-42.
- [40] Y. H. Wang, J. L. Zhu, C. G. Zhao. Removal of trace organic compounds from wastewater by ultrasonic enhancement on adsorption. *Desalination*, 2005, 186(1-3):89-96.