

## СОНОФОТОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛЛЮТАНТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПЕРСУЛЬФАТА

С.А. Попова, Г.Г. Матафонова, В.Б. Батоев

Светлана Александровна Попова, Галина Георгиевна Матафонова \*, Валерий Бабудоржиевич Батоев  
Лаборатория инженерной экологии, Байкальский институт природопользования СО РАН, ул. Сахьяновой,  
6, Улан-Удэ, Российская Федерация, 670047  
E-mail: psveta\_2004@mail.ru, g.matafonova@gmail.com \*, vbat@binm.ru

*В настоящей работе нами исследованы кинетические закономерности сонофотохимического окисления современных органических поллютантов, атразина и бисфенола А, в модельных водных растворах при одновременном воздействии высокочастотного ультразвука (УЗ, 1,7 МГц) и ультрафиолетового (УФ) излучения светодиодов (365 нм) без и в присутствии окислителя персульфата ( $S_2O_8^{2-}$ ). Для оценки синергического эффекта в гибридных окислительных системах рассчитаны синергические индексы. Установлено, что система  $\{УФ/УЗ/S_2O_8^{2-}\}$  характеризуется синергическим эффектом и является наиболее эффективной для деструкции бисфенола А в ряду:  $УФ/УЗ/S_2O_8^{2-} > УФ/S_2O_8^{2-} > УЗ/УФ > УЗ/S_2O_8^{2-} > УФ > УЗ$ . В случае атразина вклад ультразвука не выявлен, и системы  $\{УФ/УЗ/S_2O_8^{2-}\}$  и  $\{УФ/S_2O_8^{2-}\}$  по скорости деструкции были равноэффективными. В данных окислительных системах разложилось > 90% поллютанта за 30 мин обработки. При этом скорости окисления атразина во всех системах с персульфатом были выше, чем скорости окисления бисфенола А. Это указывает на преобладание в растворе сульфатных анион-радикалов, с которыми бисфенол А, в отличие от атразина, реагирует значительно медленнее, чем с гидроксильными радикалами. Синергизм также выявлен при сонофотолизе обоих веществ, без участия персульфата; однако, этот процесс требует более высокую продолжительность облучения (~20% деструкции за 40 мин), а значит, менее энергоэффективен. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности применения УФ светодиодов и высокочастотного ультразвука для активации персульфата в комбинированных окислительных процессах очистки природных и сточных вод от органических поллютантов.*

**Ключевые слова:** очистка воды, органические поллютанты, окисление, высокочастотный ультразвук, УФ светодиоды, персульфат

## SONOPHOTOCHEMICAL OXIDATION OF ORGANIC CONTAMINANTS IN AQUEOUS SOLUTIONS USING PERSULFATE

S.A. Popova, G.G. Matafonova, V.B. Batoev

Svetlana A. Popova, Galina G. Matafonova \*, Valeriy B. Batoev  
Laboratory of Engineering Ecology, Baikal Institute of Nature Management of the SB of RAS, Sakhyanovoy  
st., 6, Ulan-Ude, 670047, Russia  
E-mail: psveta\_2004@mail.ru, g.matafonova@gmail.com \*, vbat@binm.ru

*In present work, we have studied the kinetic fundamentals of sonophotochemical oxidation of emerging organic contaminants, atrazine and bisphenol A, in model aqueous solutions, simultaneously exposed to high-frequency ultrasound (US, 1.7 MHz) and ultraviolet light-emitting diodes (UV LEDs, 365 nm) in the absence and presence of persulfate ( $S_2O_8^{2-}$ ) oxidant. Synergistic indices were calculated to assess a synergistic effect in the hybrid oxidation systems. It was found that the hybrid system  $\{UV/US/S_2O_8^{2-}\}$  exhibited the synergistic effect and was the most efficient for degrading bisphenol A in a row:  $UV/US/S_2O_8^{2-} > UV/S_2O_8^{2-} > US/UV > US/S_2O_8^{2-} > UV > US$ . In case of atrazine, no ultrasound effect was observed and the efficiencies of  $\{UV/US/S_2O_8^{2-}\}$  and  $\{UV/S_2O_8^{2-}\}$  systems in terms of degradation rates were similar. In these oxidation systems, more than 90% of a contaminant was removed after 30 min treatment. Meanwhile, degradation rates for atrazine were higher than those which were found for bisphenol A. This indicates a predomination of sulfate anion radicals, which react with bisphenol A rather*

*slowly compared to atrazine. A synergism was also found under sonophotolysis of both contaminants without persulfate; however, this process requires a more prolonged irradiation time (~20% degraded in 40 min), hence, it is less energy-effective. The obtained results are promising for application of UV LEDs and high-frequency ultrasound in persulfate-based advanced oxidation processes to degrade organic contaminants in natural water and wastewater.*

**Key words:** water treatment, organic contaminants, oxidation, high frequency ultrasound, UV light-emitting diodes, persulfate

**Для цитирования:**

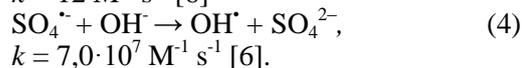
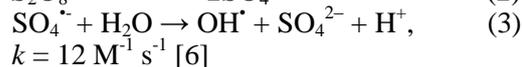
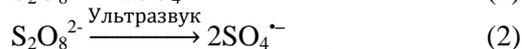
Попова С.А., Матафонова Г.Г., Батоев В.Б. Сонофотохимическое окисление органических поллютантов в водных растворах с применением персульфата. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 10. С. 105–109

**For citation:**

Popova S.A., Matafonova G.G., Batoev V.B. Sonophotochemical oxidation of organic contaminants in aqueous solutions using persulfate. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 10. P. 105–109

ВВЕДЕНИЕ

За последнее десятилетие комбинированные окислительные процессы на основе сульфатных анион-радикалов  $SO_4^{\cdot-}$  (SR-AOPs - sulfate radical advanced oxidation processes) получили интенсивное развитие и рассматриваются как одни из наиболее эффективных для очистки природных и сточных вод [1]. Как известно, в этих процессах в качестве окислителей используются пероксо-сульфосоединения, в основном это пероксомоносульфаты ( $HSO_5^-$ ) и персульфаты ( $S_2O_8^{2-}$ ) [2-5]. При их активации различными методами (ультрафиолетовым (УФ) излучением, ультразвуком (УЗ), ионами переходных металлов или термически) в водном растворе генерируются  $SO_4^{\cdot-}$  и гидроксильные ( $\cdot OH$ ) радикалы (1-4).



Для достижения синергического эффекта и сокращения продолжительности обработки перспективно использовать гибридные окислительные процессы, сочетающие в себе различные типы светового или физического воздействия, например, УФ и УЗ облучение в присутствии экологически безопасных (eco-friendly) окислителей или катализаторов. При УЗ-облучении, как известно, возникает явление акустической кавитации, продуцирующей коллапсирующие микропузырьки. При их схлопывании в водной среде также образуются радикалы, в первую очередь,  $\cdot OH$ . Одновременное облучение УЗ и УФ довольно широко используется для сонофотокаталитического окисления органических поллютантов [7, 8]. Однако, окислительные процессы при активации персульфата одновременным воздействием УЗ и УФ (в системе

{УФ/УЗ/ $S_2O_8^{2-}$ }) являются относительно малоисследованными. Ранее установлено, что данная окислительная система является наиболее эффективной для деструкции трихлорэтилена [9] и азорубина [10], а также минерализации модельных стоков красильного производства [11]. Синергический эффект в системе {УФ/УЗ/ $HSO_5^-$ } также наблюдался при обесцвечивании водных растворов красителя Прямого оранжевого 26 [12]. При этом показано повышение биodeградельности сточных вод текстильного предприятия (по увеличению соотношения БПК/ХПК).

Следует отметить, что в вышеуказанных работах использовался низкочастотный УЗ с частотами генерации ниже 100 кГц (20-40 кГц). С точки зрения генерации радикалов и, следовательно, интенсификации окислительных процессов, перспективно использование высокочастотного УЗ с частотами выше 100 кГц [13]. К настоящему времени, по сравнению с низкочастотным УЗ, потенциал высокочастотного УЗ в комбинированных окислительных процессах (включая SR-AOPs) остается малоисследованным. Так, показана эффективность сочетания высокочастотного УЗ с катализатором  $TiO_2$  [8, 14],  $Fe^{2+}$  и  $H_2O_2$  [15], УФ [16], озоном [17], процессом фото-Фентона [18, 19], а также персульфатом [20-22]. Вместе с тем, исследования гибридных сонофотохимических процессов на основе высокочастотного УЗ и УФ излучения с участием персульфата в системе {УФ/УЗ/ $S_2O_8^{2-}$ } ранее не проводились.

Целью настоящей работы является установление кинетических закономерностей окисления органических поллютантов в водных растворах при воздействии высокочастотного УЗ (1,7 МГц) и УФ излучения светодиодов (LED, 365 нм) без и в присутствии персульфата. УФ светодиоды в работе использованы как современные безртутные источники в свете действующей в России с 2014 г. Минаматской конвенции по ртути [23].

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве модельных органических поллютантов были выбраны атразин (АТЗ, 99,1%, Sigma-Aldrich), доступный и широко используемый в сельском хозяйстве селективный гербицид из группы симм-триазинов, и бисфенол А (БФА, 99%, Aldrich), широко применяющийся в производстве пластмассы и продуктов на ее основе. Известно, что в акваэкосистемах атразин стимулирует феминизацию земноводных, а бисфенол А поражает эндокринную систему гидробионтов. Водные растворы были приготовлены в деионизованной воде качества Milli-Q (18,2 мСм·см, Simplicity®UV system, Millipore). В качестве окислителя использован персульфат калия (Вектон, г. Санкт-Петербург). Эксперименты проводились в гибридном сонофотореакторе при статических условиях (рис. 1).

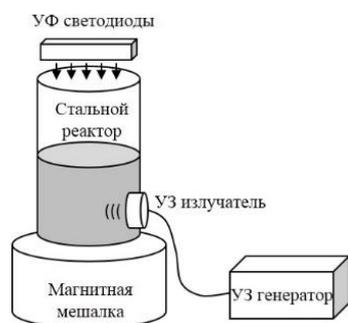


Рис. 1. Схема гибридного сонофотореактора на основе УФ светодиодов (365 нм) и высокочастотного УЗ (1,7 МГц)  
Fig. 1. Schematic diagram of hybrid sonophotoreactor based on UV LEDs (365 nm) and high-frequency ultrasound (1.7 MHz)

Водный раствор в цилиндре из аустенитной стали (AISI 304) облучали сверху матрицей УФ светодиодов (365 нм, 100 Вт, Yontop, модель YT-100WUV370-0) при постоянном перемешивании на магнитной мешалке IKA®Color Squid (Германия). В силу достаточно высокой тепловой мощности светодиодов, теплоотвод осуществлялся циркуляцией водопроводной воды через медный радиатор с закрепленной светодиодной матрицей. Термостабилизацию очищаемого раствора также осуществляли в «водной рубашке» через медные трубки, навитые на стальной реактор. Облучение раствора ультразвуком производилось с помощью УЗ излучателя с частотой 1,7 МГц, смонтированного на стенке реактора. Водные растворы загрязняющих веществ ( $C_0 = 20$  мкМ) без и в присутствии персульфата (312,5 мкМ [24]) последовательно облучали в данном сонофотореакторе при следующих условиях:

- 1 - облучение только ультразвуком {УЗ};
- 2 - облучение только светодиодами {УФ};
- 3 - одновременное облучение ультразвуком и светодиодами {УЗ/УФ};

4 - облучение УЗ в присутствии персульфата {УЗ/ $S_2O_8^{2-}$ };

5 - облучение УФ в присутствии персульфата {УФ/ $S_2O_8^{2-}$ };

6 - одновременное облучение УФ и УЗ в присутствии персульфата {УФ/УЗ/ $S_2O_8^{2-}$ }.

Остаточную концентрацию окисляемых поллютантов определяли методом ВЭЖХ на хроматографе Agilent 1260 Infinity с УФ (222 нм) и флуориметрическим ( $\lambda_{ex/em} = 230/315$  нм) детектированием для АТЗ и БФА, соответственно. Съемку вели при элюировании смесью ацетонитрила и 75 мМ уксусной кислоты со скоростью 0,5 мл/мин. Эффективность окисления оценивали по изменению концентрации разлагаемых веществ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены кинетические кривые деструкции АТЗ и БФА в различных сонофотохимических системах.

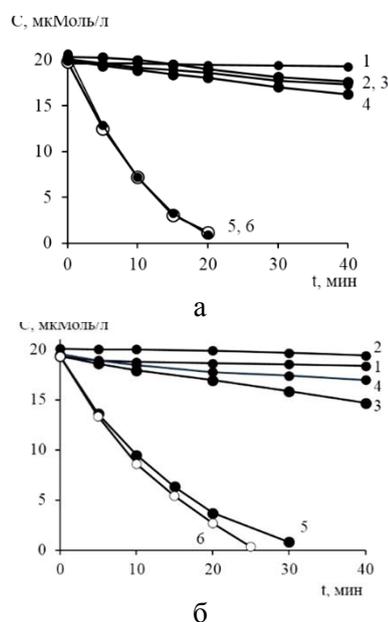


Рис. 2. Кинетические кривые деструкции атразина (а) и бисфенола А (б) фотолизом {УФ} (1), сонолизом {УЗ} (2), сонофотолизом {УЗ/УФ} (3) и в персульфатных системах {УЗ/ $S_2O_8^{2-}$ } (4), {УФ/ $S_2O_8^{2-}$ } (5), {УФ/УЗ/ $S_2O_8^{2-}$ } (6).  
[АТЗ/БФА] $_0 = 20$  мкМ, [ $S_2O_8^{2-}$ ] $_0 = 312,5$  мкМ

Fig. 2. Kinetic curves of atrazine (a) and bisphenol A (б) degradation by photolysis {UV} (1), sonolysis {US} (2), sonophotolysis {US/UV} (3) and in the persulfate systems {US/ $S_2O_8^{2-}$ } (4), {UV/ $S_2O_8^{2-}$ } (5), {UV/US/ $S_2O_8^{2-}$ } (6). [ATZ/BPA] $_0 = 20$   $\mu$ M, [ $S_2O_8^{2-}$ ] $_0 = 312.5$   $\mu$ M

Из линейных зависимостей  $\ln(C/C_0)$  от продолжительности облучения далее были получены константы скорости деструкции по псевдопервому порядку в исследуемых сонофотохимических системах (табл. 1).

Из рис. 2 и табл. 1 следует, что оба поллютанта устойчивы к прямому фотолизу (УФ) и сонолизу (УЗ), при совместном же воздействии УЗ и УФ (сонофотолизе) степень деструкции АТЗ и БФА после 40 мин облучения составила 19% и

24%, соответственно. Сравнимая эффективность деструкции найдена и при облучении ультразвуком в присутствии персульфата (система {УЗ/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>}). Значительное повышение скорости окисления выявлено в системах {УФ/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>} и {УФ/УЗ/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>}, в которых достигнуто разложение 95% исходного поллютанта после 30 мин облучения. При этом для деструкции БФА в гибридной сонофотохимической системе можно предполагать вклад ультразвука, т.к.  $k_{УФ/УЗ/S_2O_8^{2-}} > k_{УФ/S_2O_8^{2-}}$  (табл. 1). Вместе с тем, для деструкции АТЗ системы {УФ/УЗ/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>} и {УФ/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>} были равноэффективными и вклад ультразвука не отмечен. Полагаем, это обусловлено тем, что в гибридной системе {УФ/УЗ/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>}, при дополнительном УЗ воздействии, уровень генерации <sup>•</sup>ОН выше, чем в системе {УФ/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>}, а БФА окисляется <sup>•</sup>ОН радикалами в 2,3 раза быстрее, чем АТЗ (табл. 2).

Таблица 1

Константы скорости псевдо-первого порядка деструкции органических поллютантов в сонофотохимических системах. [АТЗ/БФА]<sub>0</sub> = 20 мкМ, [S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>]<sub>0</sub> = 312,5 мкМ

Table 1. Pseudo-first-order rate constants of organic pollutants destruction in sonophotochemical systems. [АТЗ/БФА]<sub>0</sub> = 20 μМ, [S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>]<sub>0</sub> = 312.5 μМ

Система	$k \cdot 10^{-2}, \text{мин}^{-1}$			
	Атразин	R <sup>2</sup>	Бисфенол А	R <sup>2</sup>
УФ	н.о.*	-	н.о.	-
УЗ	н.о.	-	н.о.	-
УЗ/УФ	0,5	0,99	0,7	0,99
УЗ/S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	0,8	0,93	0,4	0,93
УФ/S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	12,8	0,97	9,3	0,95
УФ/УЗ/S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	13,6	0,95	12,4	0,93

Примечание: \* – не определено.

Note: \*- undefined

Таблица 2

Константы скорости реакции целевых поллютантов с гидроксильными (<sup>•</sup>ОН) и сульфатными анион-радикалами (SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>)

Table 2. Rate constants for reaction of target pollutants with hydroxyl radical (<sup>•</sup>ОН) and sulfate radical anion (SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>)

Поллютант	Константа, М <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	
	<sup>•</sup> ОН	SO <sub>4</sub> <sup>•-</sup>
Атразин	3,0 · 10 <sup>9</sup> [25]	3 · 10 <sup>9</sup> [26]
Бисфенол А	6,9 · 10 <sup>9</sup> [27]	1,37 · 10 <sup>9</sup> [28]

Вместе с тем, сравнительный анализ также показывает, что АТЗ во всех системах с персульфатом окислялся быстрее, чем БФА. Это свидетельствует о доминировании в водном растворе сульфатных анион-радикалов SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>, с которыми БФА, в отличие от АТЗ, реагирует значительно медленнее, чем с <sup>•</sup>ОН (табл. 2).

Таким образом, рассмотренные соно- и фотоактивированные окислительные системы по эффективности для БФА можно расположить в следующем ряду: УФ/УЗ/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> > УФ/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> > УЗ/УФ > УЗ/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> > УФ > УЗ. В случае АТЗ ряд следующий: УФ/УЗ/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> ≈ УФ/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> > УЗ/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> > УЗ/УФ > УЗ > УФ.

Для оценки синергического эффекта в гибридных системах рассчитаны синергические индексы (φ) по константам скорости деструкции по формуле (5) [12]:

$$\phi = \frac{k(\text{в гибридной системе})}{\sum k(\text{в индивидуальной системе})} \quad (5)$$

В частности, для системы {УФ/УЗ/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>} синергический индекс рассчитан по формуле (6):

$$\phi = \frac{k(\text{УФ/УЗ/S}_2\text{O}_8^{2-})}{k(\text{УФ/S}_2\text{O}_8^{2-}) + k(\text{УЗ/УФ}) + k(\text{УЗ/S}_2\text{O}_8^{2-})} \quad (6)$$

Поскольку для прямого фотолиза и сонолиза константы скорости не определены, синергический индекс для сонофотолиза рассчитан по степени деструкции (конверсии, %) после 40 мин обработки (7):

$$\phi = \frac{\text{Конверсия (УЗ/УФ)}}{\text{Конверсия (УФ)} + \text{Конверсия (УЗ)}} \quad (7)$$

Как известно, значение φ > 1 указывает на синергический эффект, тогда как при φ ≤ 1 наблюдается антагонистический или аддитивный эффект. Полученный синергический индекс для окисления АТЗ и БФА в системе {УФ/УЗ/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>} составил 0,96 и 1,1, соответственно. Поскольку φ ≥ 1 в случае БФА, можно сделать вывод о возникновении синергического эффекта в данном гибридном процессе. Синергизм выявлен и при сонофотолизе обоих поллютантов, о чем свидетельствуют значения синергического индекса, равные 1,2 и 1,8 для АТЗ и БФА, соответственно.

## ВЫВОДЫ

Гибридная сонофотохимическая система с использованием персульфата {УФ/УЗ/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>} является наиболее эффективной для окисления бисфенола А и характеризуется синергическим эффектом. Для атразина системы {УФ/УЗ/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>} и {УФ/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>} по скорости деструкции равноэффективны, в обоих случаях достигается разложение > 90% поллютанта за 30 мин обработки. Синергизм также отмечен и при сонофотолизе {УЗ/УФ}; однако, этот процесс требует более высокую продолжительность облучения, а значит, менее энергоэффективен. Скорости деструкции данных поллютантов коррелируют с величинами констант скорости их реакции с гидроксильными и сульфат-анион радикалами. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности применения УФ светодиодов и высокочастотного ультразвука для активации персульфата в комбинированных окислительных процессах очистки сточных вод от современных органических поллютантов.

Работа выполнена в рамках государственного задания БИП СО РАН.

## ЛИТЕРАТУРА

## REFERENCES

1. Guerra-Rodríguez S., Rodríguez E., Narain Singh D., Rodríguez-Chueca J. Assessment of sulfate radical-based ad-

- vanced oxidation processes for water and wastewater treatment: A review. *Water*. 2018. V. 10. 1828. DOI: 10.3390/w10121828.
2. **Wang J., Wang S.** Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants. *Chem. Eng. J.* 2018. V. 334. P. 1502-1517. DOI: 10.1016/j.cej.2017.11.059.
  3. **Ghanbari F., Moradi M.** Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: Review. *Chem. Eng. J.* 2017. V. 310. P. 41-62. DOI: 10.1016/j.cej.2016.10.064.
  4. **Matzek L.W., Carter K.E.** Activated persulfate for organic chemical degradation: A review. *Chemosphere*. 2016. V. 151. P. 178-188. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.02.055.
  5. **Zhong H., Li J., Zhao H., Sun L., Xu A., Xia D., Невский А.В.** Деструкция красителя кислотного оранжевого-7 в водных растворах в присутствии ионов железа (III), персульфата при воздействии видимого излучения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 3. С. 48-52.  
**Zhong H., Li J., Zhao H., Sun L., Xu A., Xia D., Nevsky A.V.** Degradation of acid orange 7 in aqueous solution under presence of iron (III), persulphate and visible light irradiation. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]* 2017. V. 60. N 3. P. 48-54. DOI: 10.6060/tcct.2017603.5544.
  6. **Ma J., Yang Y., Jiang X., Xie Z., Li X., Chen C., Chen H.** Impacts of inorganic anions and natural organic matter on thermally activated persulfate oxidation of BTEX in water. *Chemosphere*. 2018. V. 190. P. 296-306. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.09.148.
  7. **Panda D., Manickam S.** Recent advancements in the sono-photocatalysis (SPC) and doped-sono-photocatalysis (DSPC) for the treatment of recalcitrant hazardous organic water pollutants. *Ultrason. Sonochem.* 2017. V. 36. P. 481-496. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2016.12.022.
  8. **Sathishkumar P., Mangalaraja R.V., Anandan S.** Review on the recent improvements in sonochemical and combined sonochemical oxidation processes – A powerful tool for destruction of environmental contaminants. *Ren. Sust. En. Rev.* 2016. V. 55. N 3. P. 426-454. DOI: 10.1016/j.rser.2015.10.139.
  9. **Bahrami H., Eslami A., Nabizadeh R., Mohseni-Bandpi A., Asadi A., Sillanpää M.** Degradation of trichloroethylene by sonophotolytic-activated persulfate processes: Optimization using response surface methodology. *J.Cleaner Prod.* 2018. V. 198. P. 1210-1218. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.07.100.
  10. **Chakma S., Praneeth S., Moholkar V.S.** Mechanistic investigations in sono-hybrid (ultrasound/ $\text{Fe}^{2+}$ /UVC) techniques of persulfate activation for degradation of Azorubine. *Ultrason. Sonochem.* 2017. V. 38. P. 652-663. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2016.08.015.
  11. **Grčić I., Papić S., Koprivanac N., Kovačić I.** Kinetic modeling and synergy quantification in sono and photooxidative treatment of simulated dyehouse effluent. *Water Res.* 2012. V. 46. N 17. P. 5683-5695. DOI: 10.1016/j.watres.2012.07.058.
  12. **Ahmadi M., Ghanbari F.** Combination of UVC-LEDs and ultrasound for peroxymonosulfate activation to degrade synthetic dye: influence of promotional and inhibitory agents and application for real wastewater. *Environ. Sci. Poll. Res.* 2018. V. 25. P. 6003-6014. DOI: 10.1007/s11356-017-0936-8.
  13. **Mark G., Tauber A., Laupert R., Schuchmann H.P., Schulz D., Mues A., von Sonntag C.** OH-radical formation by ultrasound in aqueous solution Part II. Terephthalate and fricke dosimetry and the influence of various conditions on the sonolytic yield. *Ultrason. Sonochem.* 1998. V. 5. N 5. P. 41-52. DOI: 10.1016/S1350-4177(98)00012-1.
  14. **Rayaroth M.P., Aravind U.K., Aravindakumar C.T.** Degradation of pharmaceuticals by ultrasound-based advanced oxidation process. *Environ. Chem. Lett.* 2016. V. 14. N 3. P. 259-290. DOI: 10.1007/s10311-016-0568-0.
  15. **Ghodbane H., Hamdaoui O.** Degradation of Acid Blue 25 in aqueous media using 1700 kHz ultrasonic irradiation: ultrasound/ $\text{Fe}(\text{II})$  and ultrasound/ $\text{H}_2\text{O}_2$  combinations. *Ultrason. Sonochem.* 2009. V. 16. N 5. P. 593-598. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2008.11.006.
  16. **Xu L.J., Chu W., Graham N.** Sonophotolytic degradation of dimethyl phthalate without catalyst: Analysis of the synergistic effect and modeling. *Water Res.* 2013. V. 47. N 6. P. 1996-2004. DOI: 10.1016/j.watres.2013.01.015.
  17. **Kidak R., Doğan Ş.** Medium-high frequency ultrasound and ozone based advanced oxidation for amoxicillin removal in water. *Ultrason. Sonochem.* 2018. V. 40. P. 131-139. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2017.01.033.
  18. **Papoutsakis S., Miralles-Cuevas S., Gondrexon N., Baup S., Malato S., Pulgarin C.** Coupling between high-frequency ultrasound and solar photo-Fenton at pilot scale for the treatment of organic contaminants: An initial approach. *Ultrason. Sonochem.* 2015. V. 22. P. 527-534. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2014.05.003.
  19. **Serna-Galvis E.A., Botero-Coy A.M., Martínez-Pachón D., Moncayo-Lasso A., Ibáñez M., Hernández F., Torres-Palma R.A.** Degradation of seventeen contaminants of emerging concern in municipal wastewater effluents by sonochemical advanced oxidation processes. *Water Res.* 2019. V. 154. P. 349-360. DOI: 10.1016/j.watres.2019.01.045.
  20. **Ferkous H., Merouani S., Hamdaoui O.** Sonolytic degradation of naphthol blue black at 1700 kHz: Effects of salts, complex matrices and persulfate. *J. Wat. Proc. Eng.* 2016. V. 9. P. 67-77. DOI: 10.1016/j.jwpe.2015.11.003.
  21. **Ferkous H., Merouani S., Hamdaoui O., Pétrier C.** Persulfate-enhanced sonochemical degradation of naphthol blue black in water: Evidence of sulfate radical formation. *Ultrason. Sonochem.* 2017. V. 34. P. 580-587. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2016.06.027.
  22. **Aseev D.G., Batoeva A.A., Sizykh M.R.** Sono-photocatalytic degradation of 4-chlorophenol in aqueous solutions. *Rus. J. Phys. Chem.* 2018. V. 92. N 9. P. 1813-1819. DOI: 10.1134/S0036024418090030.
  23. Minamata Convention on Mercury. URL: <http://www.mercury-convention.org/Convention/tabid/3426/language/en-US/Default.aspx>.
  24. **Popova S., Matafonova G., Batoev V.** Simultaneous atrazine degradation and *E. coli* inactivation by UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{2+}$  process under KrCl excilamp (222 nm) irradiation. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2019. V. 169. P. 169-177. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2018.11.014.
  25. **Acero J.L., Stemmler K., von Gunten U.** Degradation kinetics of atrazine and its degradation products with ozone and OH radicals: A predictive tool for drinking water treatment. *Environ. Sci. Technol.* 2000. V. 34. P. 591-597. DOI: 10.1021/es990724e.
  26. **Manoj P., Prasanthkumar K.P., Manoj V.M., Aravind U.K., Manojkumar T.K., Aravindakumar C.T.** Oxidation of substituted triazines by sulfate radical anion ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ) in aqueous medium: A laser flash photolysis and steady state radiolysis study. *J. Phys. Org. Chem.* 2007. V. 20. P. 122-129. DOI: 10.1002/poc.1134.
  27. **Peller J.R., Mezyk S.P., Cooper W.J.** Bisphenol A reactions with hydroxyl radicals: diverse pathways determined between deionized water and tertiary treated wastewater solutions. *Res. Chem. Intermed.* 2009. V. 35. P. 21-34. DOI: 10.1007/s11164-008-0012-6.
  28. **Sánchez-Polo M., Abdel daiem M.M., Ocampo-Pérez R., Rivera-Utrilla J., Mota A.J.** Comparative study of the photodegradation of bisphenol A by  $\text{HO}^{\bullet}$ ,  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  and  $\text{CO}_3^{\bullet-}/\text{HCO}_3^{\bullet}$  radicals in aqueous phase. *Sci. Tot. Environ.* 2013. V. 463-464. P. 423-431. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.06.012.

Поступила в редакцию (Received) 04.03.2020  
Принята к опубликованию (Accepted) 18.06.2020