

EDN: MHLQBV

УДК 628.161

Generation of Radicals in the Persulfate System Using Single- and Dual-Frequency Ultrasound

Elena A. Kobunova^{*a, b},
Irina M. Tsenter^a, Svetlana A. Popova^a,
Galina G. Matafonova^a and Valeriy B. Batoev^a
^a*Baikal Institute of Nature Management SB RAS*
Ulan-Ude, Russian Federation
^b*Institute of Natural Sciences*
Dorzhi Banzarov Buryat State University
Ulan-Ude, Russian Federation

Received 08.04.2024, received in revised form 21.01.2025, accepted 22.02.2025

Abstract. This study investigated the levels of generation of sulfate radical anion ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) and hydroxyl radical ($\bullet\text{OH}$) under irradiation of deionized (DW) and natural surface water (NW) with single- and dual-frequency ultrasound at 120 kHz and 1.7 MHz with and without potassium persulfate. 4-chlorobenzoic acid (4-CBA) was used as a radical trapping agent. The degradation rate of 4-CBA increased in the raw $120 \text{ kHz} < 1.7 \text{ MHz} < 120 \text{ kHz} + 1.7 \text{ MHz}$, reaching a steady-state concentration $\bullet\text{OH}$ of 2.25×10^{-14} and 1.18×10^{-14} Mol/L in DW and NW, respectively. Despite the inhibition of radical generation in NW, dual-frequency ultrasound-activated persulfate was found to be the most efficient system. The competitive kinetics with methanol and *tert*-butanol revealed a predominant contribution $\bullet\text{OH}$ (on average 70 %) over $\text{SO}_4^{\bullet-}$ in both DW and NW. The obtained results indicate the prospects of using persulfate activated by dual-frequency ultrasound for developing novel methods of removal of organic pollutants from natural water and wastewater.

Keywords: advanced oxidation processes, dual-frequency ultrasound, hydroxyl radicals, sulfate radicals, persulfate.

Acknowledgements. This work was supported by the Basic Research Program of Baikal Institute of Nature Management SB RAS (no. 0273–2021–0006) using the equipment of the CCU BINM SB RAS (Ulan-Ude, Russia).

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: elena.kobunova@binm.ru



Генерация радикалов в персульфатной системе одно- и двухчастотным ультразвуком

Е. А. Кобунова^{*а, б}, И. М. Центер^а,

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

^аБайкальский институт природопользования СО РАН

Российская Федерация, Улан-Удэ

^бИнститут естественных наук

Бурятский государственный университет имени Д. Банзарова

Российская Федерация, Улан-Удэ

Аннотация. В работе исследованы уровни генерации сульфатного радикал-аниона ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) и гидроксильного радикала ($\bullet\text{OH}$) при облучении деионизированной (ДВ) и природной поверхностной воды (ПВ) одно- и двухчастотным ультразвуком при 120 кГц и 1.7 МГц без и в присутствии персульфата калия. В качестве ловушки радикалов использовалась 4-хлорбензойная кислота (4-ХБК). Скорость деградации 4-ХБК увеличивалась в ряду $120 \text{ кГц} < 1.7 \text{ МГц} < 120 \text{ кГц} + 1.7 \text{ МГц}$, достигая квазистационарной концентрации $\bullet\text{OH}$ в 2.25×10^{-14} и 1.18×10^{-14} Моль/л в ДВ и ПВ соответственно. Несмотря на ингибирование генерации радикалов в ПВ, наиболее эффективной являлась персульфатная система с использованием двухчастотного ультразвука в силу генерации двух видов радикалов. Методом конкурентной кинетики с метанолом и *трет*-бутанолом в этой системе выявлен преобладающий вклад $\bullet\text{OH}$ (в среднем 70 %) над $\text{SO}_4^{\bullet-}$ при обработке как ДВ, так и ПВ. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования персульфатной системы, активированной двухчастотным ультразвуком, при разработке новых методов очистки природных и сточных вод от органических загрязнителей.

Ключевые слова: усовершенствованные окислительные процессы, двухчастотный ультразвук, гидроксильные радикалы, сульфатные радикал-анионы, персульфат.

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания Федерального государственного бюджетного учреждения науки Байкальского института природопользования Сибирского отделения Российской академии наук (проект № 0273–2021–0006) с использованием оборудования ЦКП БИП СО РАН (Улан-Удэ).

Введение

В настоящее время усовершенствованные окислительные процессы (УОП) признаны одними из наиболее эффективных и экологичных для очистки природных и сточных вод от биорезистентных загрязняющих веществ. Как известно, УОП основаны на генерации в воде высокореакционных частиц (в первую очередь радикалов), способных окислять органические загрязнители до малотоксичных продуктов, вплоть до их полной минерализации. К ним относятся УОП на базе неселективного окислителя персульфата ($S_2O_8^{2-}$, $E_0=2.07$ эВ), который работает в широком диапазоне pH и технологичен в использовании. Для генерации радикалов $S_2O_8^{2-}$ можно активировать термически, щелочью, ионами переходных металлов, ультрафиолетовым и ультразвуковым излучением [1, 2]. Активация $S_2O_8^{2-}$ ультразвуком (УЗ) является относительно новым методом [3], основными преимуществами которого являются отсутствие дополнительных реагентов и возможность эффективной обработки мутных сред. Когда ультразвуковая волна достаточной мощности воздействует на жидкость, образуется большое количество осциллирующих кавитационных микропузырьков. При коллапсе микропузырька внутри и вокруг него образуется «горячая точка» с высокой температурой до 5000 °К и давлением до 2000 атм, что приводит к образованию гидроксильных радикалов ($\bullet OH$) (1) и сульфатных радикал-анионов ($SO_4^{\bullet -}$) (2) в результате гомолитического разрыва связей [4]:



Далее в водном растворе образуются дополнительные $\bullet OH$ (3):



В последние годы двухчастотный ультразвук (ДЧУЗ) высоких частот генерации (>100 кГц и МГц-диапазона) привлекает большое внимание для обработки воды с помощью соноиндуцированных УОП [5–8]. Ранее установлено, что при воздействии ДЧУЗ, т.е. при взаимодействии двух акустических волн на разных частотах, генерируются новые (комбинационные) частоты в дополнение к основным частотам и сопутствующим гармоникам, субгармоникам и ультрагармоникам [9]. Ye et al. (2019) [10] расширили теоретическое понимание усиленной акустической кавитации и обнаружили, что колебания кавитационных микропузырьков в двухчастотном поле становятся более нестабильными и быстрее коллапсируют. При этом также снижается порог кавитации, что ведет к увеличению эффективности окислительных процессов [11].

Поскольку при ультразвуковой активации $S_2O_8^{2-}$ генерируется два основных вида радикалов – $\bullet OH$ и $SO_4^{\bullet -}$, количественная оценка уровней их генерации и вклада имеет большое значение для лучшего понимания механизмов сонохимических процессов. Для детекции $\bullet OH$ в сонохимии известны не прямые методы на основе различных химических дозиметров, например, ферросульфатного (Фрике), йодидного, салицилового, терефталового [12]. Для обнаружения $\bullet OH$ и $SO_4^{\bullet -}$ также применяется метод ЭПР, или чаще не прямой кинетический метод с помощью химических ловушек – метод тушения [13]. Последний основан на сравнительной кинетике деградации одного вещества-ловушки (или целевого загрязнителя) без и в присутствии избытка других, селективных, ловушек (как правило, спиртов) [14]. Литературный анализ по-

казал, что этот метод ранее успешно применен при деградации органических загрязнителей и с использованием $S_2O_8^{2-}$, активированного одночастотным УЗ низких частот генерации (<100 кГц) [15–20]. При этом ДЧУЗ высоких частот (>100 кГц) практически не использовался.

Целью работы явилось определение уровней генерации $\bullet OH$ и $SO_4^{\bullet -}$ и их относительного вклада при облучении модельной и реальной (природной воды) водных матриц в персульфатной системе одно- и двухчастотным ультразвуком при 120 кГц и 1.7 МГц. Выбор этих частот обусловлен доступностью и низкой стоимостью преобразователей и генераторов, что делает их практическое применение технически и экономически целесообразным. Влияние гидрохимического состава реальной воды на эффективность генерации радикалов также имеет важное значение при разработке новых УОП.

Экспериментальная часть

В качестве ловушки радикалов использовали 4-хлорбензойную кислоту (4-ХБК, C_6H_4COOH , 99 %, Acros Organics, Бельгия). Источником $SO_4^{\bullet -}$ являлся персульфат калия ($K_2S_2O_8$, Вектон, Россия). Конкурирующими веществами-ловушками радикалов выступали спирты метанол (CH_3OH) и *трет*-бутанол ($(CH_3)_3COH$) (Химреактивснаб, Россия). В качестве водной матрицы использовалась деионизированная (ДВ) и природная вода (ПВ). Деионизированную воду (18.2 мСм/см) получали в деионизаторе Simplicity®UV system (Millipore, Франция). Проба природной поверхностной воды отобрана в реке Селенге (Республика Бурятия) и отфильтрована вакуумной установкой (Sartorius Stedim Biotech, Германия) через мембранный фильтр с размером пор 0.45 мкм (NC, Китай). Подготовленную пробу хранили при 4 °С. Общие гидрохимические показатели ПВ представлены в табл. 1.

Эксперименты проводили в сонореакторе, представляющем собой прямоугольную ванну из нержавеющей стали, на боковых противоположных сторонах которой установлены по два пьезокерамических преобразователя (120 кГц). Шесть других преобразователей (1.7 МГц), собранных в единый блок, размещены на дне ванны ортогонально по отношению к преобразователям 120 кГц. Навеску 4-хлорбензойной кислоты (4-ХБК) растворяли в ДВ и ПВ для получения исходной концентрации 0.02 мМоль/л. Полученные растворы (1.5 л) последовательно облучали в сонореакторе одночастотным УЗ и ДЧУЗ без и в присутствии 100 мг/л (0.37 мМоль/л) пер-

Таблица 1. Общие гидрохимические показатели природной воды

Table 1. General hydrochemical characteristics of natural water

Показатель	Значение	Показатель	Значение
pH	7.8 ± 0.02	NO_2^- , мг/л	< 0.1
УЭП ¹ , мСм/см	261 ± 0.1	NO_3^- , мг/л	1.25 ± 0.16
РОУ ² , мг/л	4.11 ± 0.25	NH_4^+ , мг/л	< 0.1
ХПК ³ , мг/л	< 4.0	Cl^- , мг/л	2.16 ± 0.28
HCO_3^- , мг/л	147.9 ± 17.7	PO_4^{3-} , мг/л	< 0.1
CO_3^{2-} , мг/л	< 6.0	SO_4^{2-} , мг/л	20.76 ± 2.70

¹– удельная электропроводность, ²– растворенный органический углерод, ³– химическое потребление кислорода

сульфата калия. Исходную и остаточную концентрации 4-ХБК в процессе деградации определяли методом ВЭЖХ на хроматографе Agilent 1260 Infinity с УФ-детектором. Пробу элюировали смесью метанола и 1 %-ной уксусной кислоты в объемном соотношении 70:30 при скорости потока 0.8 мл/мин и детектировали при 230 нм (время удерживания 4.4 мин).

Известно, что скорость реакции 4-ХБК с радикалами, например, $\bullet\text{OH}$, описывается уравнением (4):

$$-d[4\text{-ХБК}]/dt = k_{\text{теор}} \cdot [4\text{-ХБК}] \cdot [\bullet\text{OH}], \quad (4)$$

где $k_{\text{теор}}$ – теоретическая константа скорости (5.0×10^9 л/Моль·с [21]).

Между тем экспериментальная кинетика деградации органических веществ с помощью УОП, как правило, подчиняется первому порядку и в литературе описывается уравнением (5):

$$-d[4\text{-ХБК}]/dt = k_{\text{эсп}} \cdot [4\text{-ХБК}], \quad (5)$$

где $k_{\text{эсп}}$ – экспериментальная константа скорости псевдопервого порядка (с⁻¹).

Отсюда квазистационарную концентрацию $[\bullet\text{OH}]$ (Моль/л) можно рассчитать из (6) и (7):

$$k_{\text{теор}} \cdot [4\text{-ХБК}] \cdot [\bullet\text{OH}] = k_{\text{эсп}} \cdot [4\text{-ХБК}] \quad (6)$$

$$[\bullet\text{OH}] = k_{\text{эсп}} / k_{\text{теор}}, \quad (7)$$

Поскольку 4-ХБК не является селективной ловушкой и окисляется как $\bullet\text{OH}$, так и $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ($k_{4\text{-ХБК}/\text{SO}_4^{\bullet-}} = 3.6 \times 10^8$ л/Моль·с [22]), то концентрацию $[\bullet\text{OH}]$ в воде определяли по формуле (7) только для систем без $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, т.е. при облучении одно- и двухчастотным УЗ. Вклад $\bullet\text{OH}$ и $\text{SO}_4^{\bullet-}$ в персульфатных системах оценивали методом конкурентной кинетики с использованием метанола и *трет*-бутанола (37 мМоль/л) в соотношении 100:1 (спирт: $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) для эффективного тушения радикалов.

Степень ингибирования деградации 4-ХБК в ПВ оценивали по формуле (8):

$$\text{СИ} = (k_{\text{дв}} - k_{\text{пв}}) \cdot 100 / k_{\text{дв}}, \quad (8)$$

где СИ – степень ингибирования разложения (%); $k_{\text{дв}}$ и $k_{\text{пв}}$ – константа скорости разложения 4-ХБК в деионизированной и природной воде соответственно (с⁻¹).

Результаты и обсуждение

Из линейных кинетических зависимостей $\text{Ln}(C/C_0)$ от времени облучения (рис. 1) определены константы скорости деградации 4-ХБК одно- и двухчастотным ультразвуком без и в присутствии $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (табл. 2).

Выявлено, что скорость деградации 4-ХБК в зависимости от частоты увеличивается в следующем ряду: 120 кГц < 1.7 МГц < 120 кГц + 1.7 МГц. Эта зависимость сохраняется и при внесении $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Полученный результат согласуется с тем, что генерация радикалов повышается с увеличением частоты [23]. На более высоких частотах радиус осциллирующих микропузырьков уменьшается, что приводит к увеличению вероятности их коллапса и в итоге к повышению концентрации генерирующихся $\bullet\text{OH}$ в растворе. Так, квазистационарная концентрация $\bullet\text{OH}$ при 1.7 МГц в ~3 раза выше, чем при 120 кГц (рис. 2). Ограничением использования одноча-

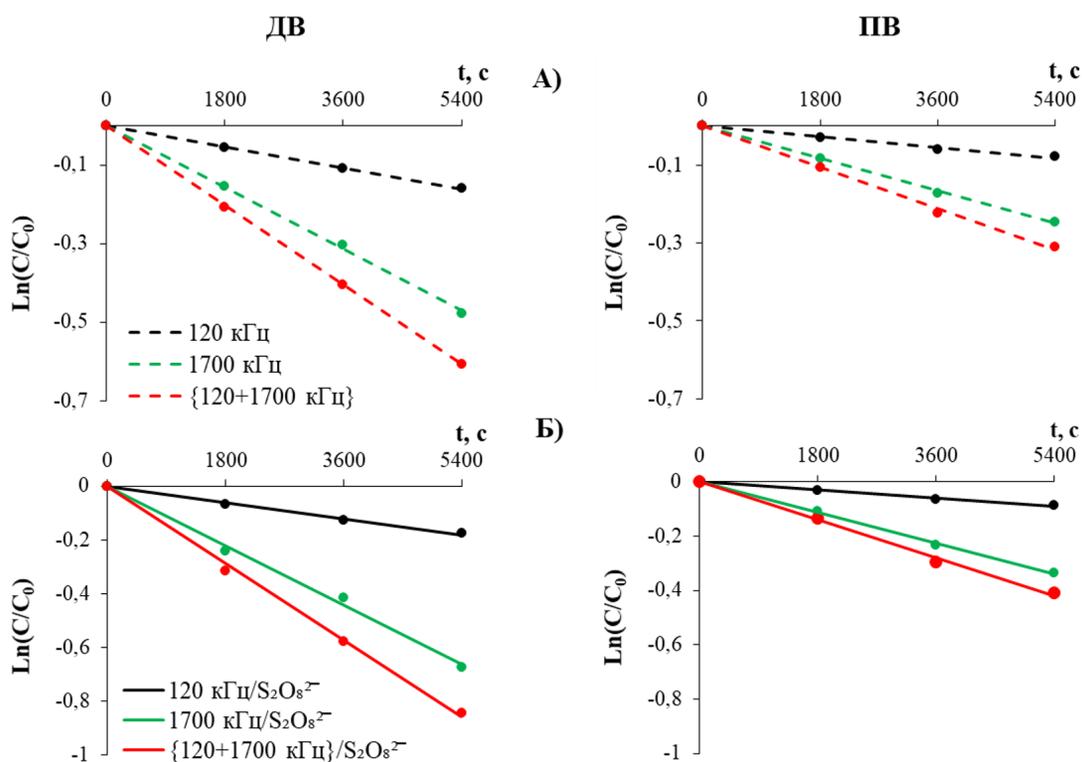


Рис. 1. Кинетика деградации 4-ХБК одно- и двухчастотным ультразвуком без (А) и в присутствии персульфата (Б) в деионизированной (ДВ) и природной (ПВ) воде. $[4\text{-ХБК}]_0=0.02$ мМоль/л, $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0=100$ мг/л

Fig. 1. Kinetics of 4-CBA degradation by single- and dual-frequency ultrasound without (A) and with persulfate (B) in deionized (DW) and natural (NW) water. $[4\text{-CBA}]_0=0.02$ mMol/L, $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0=100$ mg/L

Таблица 2. Константы скорости псевдопервого порядка ($\times 10^{-5}$, c^{-1}) деградации 4-ХБК в различных водных матрицах. $[4\text{-ХБК}]_0=0.02$ мМоль, $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0=100$ мг/л

Table 2. Pseudo-first-order rate constants ($\times 10^{-5}$, s^{-1}) of 4-CBA degradation in different water matrices. $[4\text{-CBA}]_0=0.02$ mMol/L, $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0=100$ mg/L

Частота	Система	
	УЗ	УЗ/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$
Деионизированная вода		
120 кГц	3.0 ($R^2=1.00$)	3.4 ($R^2=0.99$)
1.7 МГц	8.7 ($R^2=1.00$)	12.3 ($R^2=0.99$)
120 кГц+1.7 МГц	11.2 ($R^2=1.00$)	15.9 ($R^2=1.00$)
Природная вода		
120 кГц	1.5 ($R^2=0.99$)	1.7 ($R^2=0.99$)
1.7 МГц	4.6 ($R^2=1.00$)	6.3 ($R^2=1.00$)
120 кГц+1.7 МГц	5.9 ($R^2=1.00$)	7.8 ($R^2=1.00$)

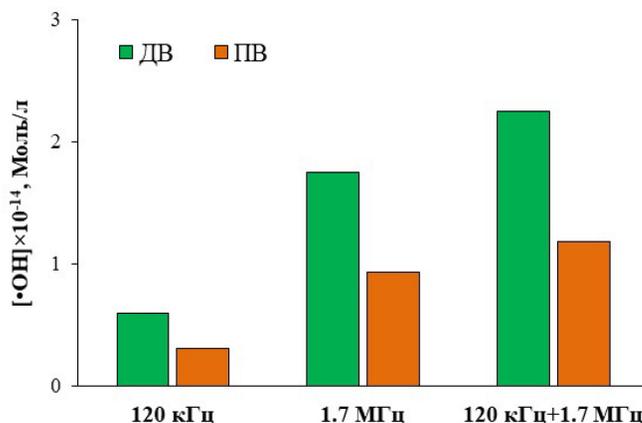


Рис. 2. Квазистационарные концентрации $\bullet\text{OH}$ при облучении одно- и двухчастотным ультразвуком в различных водных матрицах. $[\text{4-ХБК}]_0 = 0.02$ мМоль/л

Fig. 2. Steady-state concentrations of $\bullet\text{OH}$ under exposure to single- and dual-frequency ultrasound in different water matrices. $[\text{4-CBA}]_0 = 0.02$ mMol/L

стотного УЗ высоких частот генерации является пороговая частота, выше которой размер осциллирующих пузырьков становится слишком мал, а вероятность коллапса недостаточна для сонохимических эффектов (минимальный выход радикалов) [5]. Вместе с тем ДЧУЗ может снизить порог кавитации, тем самым повышая эффективность сонохимических реакций за счет суперпозиции ультразвуковых полей [11, 24]. Наши результаты показывают, что при воздействии ДЧУЗ (120 кГц+1.7 МГц) скорость разложения 4-ХБК возрастает по сравнению с отдельными частотами, достигая наибольшей концентрации $\bullet\text{OH}$ как в ДВ, так и в ПВ. Максимальные скорости деградации 4-ХБК наблюдались при воздействии ДЧУЗ в присутствии $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (табл. 2), что указывает на наибольшую генерацию радикалов. Это согласуется с результатами Lei et al. (2020) [25] о более высоком выходе $\bullet\text{OH}$ и $\text{SO}_4^{\bullet-}$ при активации $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ низкочастотным ДЧУЗ по сравнению с одночастотным УЗ.

Как ожидалось, в ПВ скорости деградации 4-ХБК снижаются, что свидетельствует об ингибирующем влиянии ее гидрохимического состава. При этом найденные константы скорости в ПВ в ~2 раза ниже, чем в ДВ как в персульфатной системе, так и без $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (табл. 2). Выявлено, что СИ после 90 минут облучения составила 50 % независимо от частоты ультразвука и наличия окислителя во всех системах в ПВ. Очевидно, что природное растворенное вещество и неорганические анионы (преимущественно HCO_3^- и SO_4^{2-}) (табл. 1) одновременно реагируют с радикалами и действуют как конкурирующие ловушки (9–11):



Как известно, SO_4^{2-} не вступают в реакцию с $\text{SO}_4^{\bullet-}$, но улавливают $\bullet\text{OH}$. В результате реакции HCO_3^- с $\bullet\text{OH}$ и $\text{SO}_4^{\bullet-}$ образуется карбонатный радикал-анион ($\text{CO}_3^{\bullet-}$), который менее реакционноспособен ($E_0 = 1.78$ В), чем $\bullet\text{OH}$ ($E_0 = 1.8\text{--}2.7$ В) и $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ($E_0 = 2.5\text{--}3.1$ В) [26].

Несмотря на ингибирование деградации 4-ХБК в ПВ, максимальные скорости найдены в персульфатной системе на основе ДЧУЗ в силу одновременной генерации $\bullet\text{OH}$ и $\text{SO}_4^{\bullet-}$. Для оценки вклада $\bullet\text{OH}$ и $\text{SO}_4^{\bullet-}$ в наиболее эффективной системе ДЧУЗ/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ определили константы скорости деградации 4-ХБК в присутствии конкурирующих ловушек – метанола и *tert*-бутанола. Метанол быстро реагирует как с $\bullet\text{OH}$ ($k_{\text{CH}_3\text{OH}/\bullet\text{OH}}=7.8 \times 10^8$ л/Моль·с [21]), так и с $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ($k_{\text{CH}_3\text{OH}/\text{SO}_4^{\bullet-}}=1.1 \times 10^7$ л/Моль·с [22]), поэтому степень ингибирования 4-ХБК в присутствии метанола отражает вклад обоих радикалов. С другой стороны, константа скорости реакции *tert*-бутанола с $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ($k_{(\text{CH}_3)_3\text{COH}/\text{SO}_4^{\bullet-}}=8.0 \times 10^5$ л/Моль·с [22]) на 3 порядка ниже, чем с $\bullet\text{OH}$ ($k_{(\text{CH}_3)_3\text{COH}/\bullet\text{OH}}=7.6 \times 10^8$ л/Моль·с [21]). Поэтому скорость деградации 4-ХБК в присутствии *tert*-бутанола отражает преимущественно вклад $\text{SO}_4^{\bullet-}$ [20]. Из табл. 3 видно, что оба спирта ингибировали разложение 4-ХБК в ДВ и ПВ: метанол улавливал $\bullet\text{OH}$ и $\text{SO}_4^{\bullet-}$, а *tert*-бутанол – в основном $\bullet\text{OH}$.

Таблица 3. Константы скорости псевдопервого порядка ($\times 10^{-5}$, с^{-1}) деградации 4-ХБК в системе ДЧУЗ/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ без и в присутствии *tert*-бутанола и метанола в различных водных матрицах. $[\text{4-ХБК}]_0=0.02$ мМоль/л, $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0=100$ мг/л, $[\text{спирт}]_0=37$ мМоль/л

Table 3. Pseudo-first-order rate constants ($\times 10^{-5}$, s^{-1}) of 4-CBA degradation in the system DFUS/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ with and without *tert*-butanol and methanol in different water matrices. $[\text{4-CBA}]_0=0.02$ mMol/L, $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0=100$ mg/L, $[\text{alcohol}]_0=37$ mMol/L

ДЧУЗ/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	Деионизированная вода	Природная вода
без ловушек	15.9 ($R^2=1.00$)	7.8 ($R^2=1.00$)
+ <i>tert</i> -бутанол	4.3 ($R^2=0.95$)	2.4 ($R^2=1.00$)
+ метанол	3.5 ($R^2=0.99$)	1.7 ($R^2=1.00$)

Полагая, что 4-ХБК разлагалась за счет $\text{SO}_4^{\bullet-}$ в присутствии *tert*-бутанола, вклад $\bullet\text{OH}$ можно оценить в виде арифметической разницы между константами скорости разложения 4-ХБК без обоих ловушек и с *tert*-бутанолом [13]. Результат показал, что доминирующим радикалом в обеих водных матрицах являлся $\bullet\text{OH}$ (рис. 3).

Известно, что pH среды играет большую роль в генерации $\bullet\text{OH}$ или $\text{SO}_4^{\bullet-}$ в персульфатных окислительных системах, в том числе активированных ультразвуком. При термической активации $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ранее показано, что в кислой среде преобладает $\text{SO}_4^{\bullet-}$, в нейтральной среде вклад $\bullet\text{OH}$ и $\text{SO}_4^{\bullet-}$ примерно одинаков, а в щелочной среде доминирует $\bullet\text{OH}$ [27]. Например, в термически активированной персульфатной системе при pH 3 основным радикалом являлся $\text{SO}_4^{\bullet-}$ [28]. При pH 3–7 в персульфатной системе, активированной 20 кГц [15], 130 кГц [19] и 400 кГц [29], также доминировали $\text{SO}_4^{\bullet-}$.

По данным Monteagudo et al. (2018) [18], в системе 20 кГц/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ при pH 3 преобладал вклад $\text{SO}_4^{\bullet-}$, а при pH 8 – $\bullet\text{OH}$. При использовании низкочастотного ДЧУЗ (20+43 кГц) для активации персульфата при pH 3–7 также доминировали $\text{SO}_4^{\bullet-}$, тогда как при более высоких pH – $\bullet\text{OH}$ [25]. При pH 3.5 ранее нами выявлен преобладающий вклад $\text{SO}_4^{\bullet-}$ в железо-персульфатной системе, активированной УФ излучением [30]. Однако в нейтральной (12) и щелочной (13) среде $\text{SO}_4^{\bullet-}$ реагирует с водой и гидроксид-ионами, в результате чего в среде начинает доминировать $\bullet\text{OH}$:

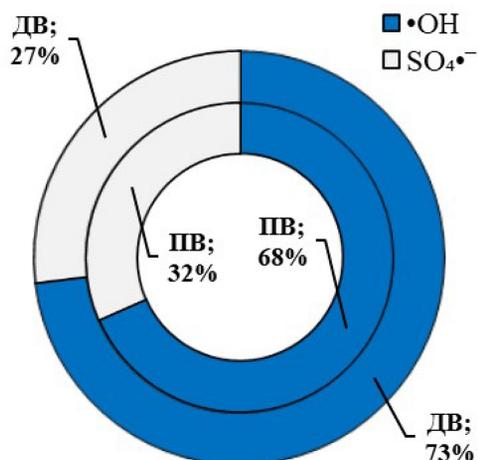
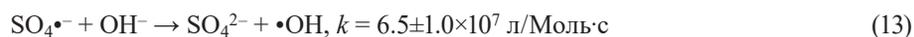
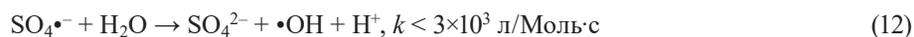


Рис. 3. Вклад $\bullet\text{OH}$ и $\text{SO}_4\bullet^-$ радикалов в системе ДЧУЗ/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ в деионизированной (ДВ) и природной (ПВ) воде

Fig. 3. Contribution of $\bullet\text{OH}$ and $\text{SO}_4\bullet^-$ radicals in DFUS/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ system in deionized (DW) and natural (NW) water



Полагаем, что при облучении ПВ (pH 7.8) реализуются условия, при которых в растворе превалирует вклад $\bullet\text{OH}$. В ДВ (pH 7.4) получен тот же результат, который может быть также обусловлен дополнительным вкладом ДЧУЗ в генерацию $\bullet\text{OH}$ в отсутствие мешающего влияния конкурирующих компонентов водной матрицы. Полученный результат согласуется с работами, в которых $\bullet\text{OH}$ являлись основными радикалами в персульфатных системах, активированных 24 кГц [20] и 35 кГц [16] при pH 10. Отметим, что повышенный кавитационный выход $\bullet\text{OH}$ также найден в комбинации низкой и высокой частот (20+640 кГц) при активации $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ [31]. Таким образом, при активации $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ с помощью ДЧУЗ при 120 кГц и 1.7 МГц $\bullet\text{OH}$ являются доминирующими как в модельной, так и в реальной водной матрицах.

Заключение

Методом химической дозиметрии с использованием 4-хлорбензойной кислоты установлено, что персульфатная система, активированная двухчастотным ультразвуком при 120 кГц и 1.7 МГц, является наиболее эффективной по генерации $\bullet\text{OH}$ и $\text{SO}_4\bullet^-$ в модельном водном растворе – деионизированной воде. Несмотря на ингибирующее влияние компонентов фоновой водной матрицы, этот результат получен и при обработке природной поверхностной воды при естественном pH среды. Методом конкурентной кинетики показано, что при этом $\bullet\text{OH}$ являлись доминирующими радикалами (~70 %). Полагаем, что ДЧУЗ в комбинации с персульфатом является новым перспективным УОП и может использоваться для обработки природных и сточных вод.

Список литературы / References

- [1] Wang J., Wang S. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants. *Chemical Engineering Journal* 2018. 334, 1502–17.
- [2] Wang B., Wang Y. A comprehensive review on persulfate activation treatment of wastewater. *Science of the Total Environment* 2022. 831, 154906.
- [3] Yang L., Xue J., He L., Wu L., Ma Y., Chen H. Review on ultrasound assisted persulfate degradation of organic contaminants in wastewater: Influences, mechanisms and prospective. *Chemical Engineering Journal* 2019. 378, 122146.
- [4] Li Y., Zhou Y., Zhou Y. Ultrasonic enhancement of persulfate oxidation system governs emerging pollutants decontamination. *Green Energy and Environment* 2024.
- [5] Ziyilan-Yavas A., Ince N.H. Single, simultaneous and sequential applications of ultrasonic frequencies for the elimination of ibuprofen in water. *Ultrasonics Sonochemistry* 2018. 40, 17–23.
- [6] Matafonova G., Batoev V. Dual-frequency ultrasound: Strengths and shortcomings to water treatment and disinfection. *Water Research* 2020. 182, 116016.
- [7] Zare M., Bussemaker M. J., Serna-Galvis E.A., Torres-Palma R.A., Lee J. Impact of sonication power on the degradation of paracetamol under single- and dual-frequency ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry* 2023. 99, 106564.
- [8] Zare M., Alfonso-Muniozgueren P., Bussemaker M.J., Sears P., Serna-Galvis E.A., Torres-Palma R.A. A fundamental study on the degradation of paracetamol under single- and dual-frequency ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry* 2023. 94, 106320.
- [9] Zhang Y., Zhang Y., Li S. Combination and simultaneous resonances of gas bubbles oscillating in liquids under dual-frequency acoustic excitation. *Ultrasonics Sonochemistry* 2017. 35, 431–9.
- [10] Ye L., Zhu X., Liu Y. Numerical study on dual-frequency ultrasonic enhancing cavitation effect based on bubble dynamic evolution. *Ultrasonics Sonochemistry* 2019. 59, 104744.
- [11] Ye L., Zhu X., He Y., Song T. Effect of frequency ratio and phase difference on the dynamic behavior of a cavitation bubble induced by dual-frequency ultrasound. *Chemical Engineering and Processing – Process Intensification* 2021. 165, 108448.
- [12] Khaffache R., Dehane A., Merouani S., Hamdaoui O., Ferkous H., Alrashed M.M. Sonochemistry dosimetries in seawater. *Ultrasonics Sonochemistry* 2023. 101, 106647.
- [13] Wang L., Lan X., Peng W., Wang Z. Uncertainty and misinterpretation over identification, quantification and transformation of reactive species generated in catalytic oxidation processes: A review. *Journal of Hazardous Materials* 2021. 408, 124436.
- [14] Gao L., Guo Y., Zhan J., Yu G., Wang Y. Assessment of the validity of the quenching method for evaluating the role of reactive species in pollutant abatement during the persulfate-based process. *Water Research* 2022. 221, 118730.
- [15] Darsinou B., Frontistis Z., Antonopoulou M., Konstantinou I., Mantzavinos D. Sono-activated persulfate oxidation of bisphenol A: Kinetics, pathways and the controversial role of temperature. *Chemical Engineering Journal* 2015. 280, 623–33.
- [16] Nasserli S., Mahvi A. H., Seyedsalehi M., Yaghmaeian K., Nabizadeh R., Alimohammadi M. Degradation kinetics of tetracycline in aqueous solutions using peroxydisulfate activated by ultrasound irradiation: Effect of radical scavenger and water matrix. *Journal of Molecular Liquids* 2017. 241, 704–14.

- [17] Yin R., Guo W., Wang H., Du J., Zhou X., Wu Q. Enhanced peroxymonosulfate activation for sulfamethazine degradation by ultrasound irradiation: Performances and mechanisms. *Chemical Engineering Journal* 2018. 335, 145–53.
- [18] Monteagudo J.M., El-taliawy H., Durán A., Caro G., Bester K. Sono-activated persulfate oxidation of diclofenac: Degradation, kinetics, pathway and contribution of the different radicals involved. *Journal of Hazardous Materials* 2018. 357, 457–65.
- [19] Kermani M., Farzadkia M., Morovati M., Taghavi M., Fallahizadeh S., Khaksefidi R. Degradation of furfural in aqueous solution using activated persulfate and peroxymonosulfate by ultrasound irradiation. *Journal of Environmental Management* 2020. 266, 110616.
- [20] Sonawane S., Fedorov K., Rayaroth M.P., Boczkaj G. Degradation of 1,4-dioxane by sono-activated persulfates for water and wastewater treatment applications. *Water Resources and Industry* 2022. 28, 100183.
- [21] Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\text{O}\cdot$) in aqueous solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 1988. 17(2), 513–886.
- [22] Neta P., Huie R.E., Ross A.B. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 1988. 17(3), 1027–284.
- [23] Lu X., Qiu W., Peng J., Xu H., Wang D., Cao Y. A review on additives-assisted ultrasound for organic pollutants degradation. *Journal of Hazardous Materials* 2021. 403, 123915.
- [24] Suo D., Govind B., Zhang S., Jing Y. Numerical investigation of the inertial cavitation threshold under multi-frequency ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry* 2018. 41, 419–26.
- [25] Lei Y.J., Zhang J., Tian Y., Yao J., Duan Q.S., Zuo W. Enhanced degradation of total petroleum hydrocarbons in real soil by dual-frequency ultrasound-activated persulfate. *Science of the Total Environment* 2020. 748, 141414.
- [26] Rayaroth M.P., Boczkaj G., Aubry O., Aravind U.K., Aravindakumar C.T. Advanced oxidation processes for degradation of water pollutants – Ambivalent impact of carbonate species: A Review. *Water* 2023. 15(8).
- [27] Liang C., Su H.-W. Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2009. 48(11), 5558–62.
- [28] Liu L., Lin S., Zhang W., Farooq U., Shen G., Hu S. Kinetic and mechanistic investigations of the degradation of sulfachloropyridazine in heat-activated persulfate oxidation process. *Chemical Engineering Journal* 2018. 346, 515–24.
- [29] Li B., Li L., Lin K., Zhang W., Lu S., Luo Q. Removal of 1,1,1-trichloroethane from aqueous solution by a sono-activated persulfate process. *Ultrasonics Sonochemistry* 2013. 20(3), 855–63.
- [30] Popova S., Matafonova G., Batoev V. Generation of radicals in ferrous-persulfate system using KrCl excilamp. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii Khimiya khimicheskaya tekhnologiya* 2019. 62, 118–23.
- [31] Eren Z., O’Shea K. Hydroxyl radical generation and partitioning in degradation of methylene blue and DEET by dual-frequency ultrasonic irradiation. *Journal of Environmental Engineering* 2019. 145, 4019070.