

## 超声波辅助球磨法降解偶氮染料废水<sup>\*</sup>

傅定发<sup>†</sup>, 马鑫, 陈鼎

(湖南大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410082)

**摘要:**采用超声波辅助球磨工艺降解刚果红.在超声波的空化作用以及零价铁的化学作用和机械力化学的作用下,溶液中的羟基自由基浓度明显提高;在羟基自由基的强氧化作用以及反应过程中剥落的纳米级的零价铁的还原作用下,反应速度明显加快,并应对反映起促进作用.在2 min时刚果红去除率达99%,10 min时大部分有机物被矿化,总碳含量(TOC)的去除率达到80%.在高浓度的条件下,降解效率明显并且降解的效果更加彻底,而且成本较低,操作简便环保.结果表明超声波辅助球磨工艺在降解偶氮染料废水中有巨大的应用价值.

**关键词:**超声波辅助球磨;纳米零价铁;羟基自由基;偶氮染料;氧化还原;超声空化

**中图分类号:**O644

**文献标志码:**A

## Degradation of Azo Dye in Wastewater by Ultrasonic Assisted Ball Milling

FU Dingfa<sup>†</sup>, MA Xin, CHEN Ding

(College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

**Abstract:** Azo dye is a common pollutant, and many researchers focus on its treatment. In this study, the ultrasonic assisted ball milling technology was used to degradate the Congo red. With the combination of ultrasonic cavitation, effect of zero valence iron and mechanical chemistry, the hydroxyl radical concentration increased significantly in solution. Then, reaction speed was apparently accelerated under the oxidation of hydroxyl radical and the reaction of nano iron. Eventually, the removal rate of Congo red reached 99% within 2 minutes. Most of the organic matters were mineralized, and the removal rate of total carbon (TOC) reached 80% with 10 min. The degradation efficiency increased significantly and the degradation effect was more thorough under high concentration. It is a cost-effective, simple and environmental method. All these indicated the ultrasonic assisted ball milling process is valuable to be applied to the degradation of azo dye wastewater.

**Key words:** ultrasonic assisted ball milling; nano zero valence iron; •OH; azo dye; oxidation reduction; ultrasonic cavitation

偶氮染料分子中含有偶氮基,是一种常见的芳香族化合物,可用于蛋白质沉淀、胚胎切片、植物粘

<sup>\*</sup> 收稿日期:2017-01-18

作者简介:傅定发(1969—),男,湖南浏阳人,湖南大学副教授,博士

<sup>†</sup> 通信联系人, E-mail: hnuclxy311@hnu.edu.cn

蛋白、纤维素、弹性组织等的染色<sup>[1-2]</sup>,有些偶氮染料如果与人体接触或被吸收容易引发癌症,因此处理偶氮染料废水也成为研究热点<sup>[3-5]</sup>.近几年来对超声波在有机反应中的应用研究,发展十分迅速<sup>[6-7]</sup>,该方法中用到的仪器设备简单,反应过程易于控制.

国际上目前已经研究出许多方法,进行偶氮染料废水的处理并且出现了很好的效果,如 Fenton 法<sup>[8-10]</sup>、催化氧化法<sup>[11-16]</sup>、臭氧氧化法<sup>[17-18]</sup>、光催化法等<sup>[19-20]</sup>.董永春等人<sup>[21]</sup>采用改性 PAN 纤维与铁离子的配位结构 Fe-AO-PAN 来进行偶氮染料的降解,取得了较好的结果.施晶莹等人<sup>[22]</sup>采用 TiO<sub>2</sub> 光电化学电池催化氧化的方法降解甲基红,以钛基 TiO<sub>2</sub> 薄膜为光阳极,成功地得到了组装电极,使得甲基红降解效率提高.

本文采用超声波辅助球磨技术,将超声波和水溶液球磨方法进行耦合,促进固-液两相之间的连续反应,在球磨的碰撞和超声波的作用下将反应生成的物质从球表面剥离,形成新的反应层,不断为反应物提供反应位.同时超声辅助水溶液球磨的反应过程中会产生羟基自由基,促进有机物降解反应的进行<sup>[23-24]</sup>,本实验所降解物质浓度高,反应设备简单,易于操作,调整适当的工艺参数对生产实际废水中有机物以及无机盐的去除效果较好<sup>[25-26]</sup>,所消耗的成本低,便于工业化.

## 1 实验材料与方法

### 1.1 试剂与仪器

刚果红(分析纯,天津市化学试剂研究所);硫酸(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);过氧化氢(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);对苯二甲酸(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);磷酸二氢钾(分析纯,西陇化工股份有限公司).

紫外可见分光光度计(UV-2550PC,日本岛津公司);电导率仪(PDS-11A,艾普计量仪器有限公司);荧光分光光度计(F-2500,日本日立高新技术公司);XRD 分析仪(TD-3300,丹东通达科技有限公司).

### 1.2 实验过程

#### 1.2.1 降解实验过程

超声辅助球磨过程所用的装置如图 1 所示.

在特制的不锈钢球磨罐(直径 150 mm,高度 145 mm,总体积约 2 561 mL)中进行超声辅助水溶

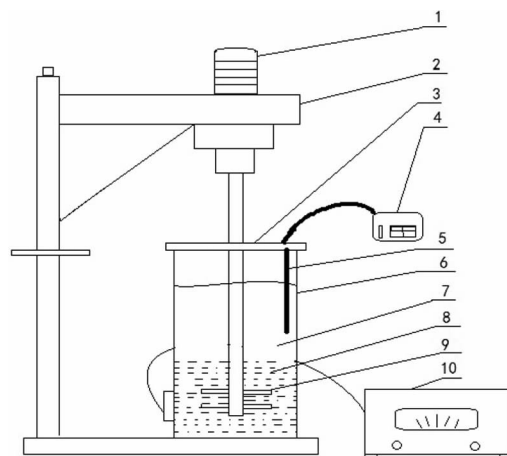


图 1 超声辅助水溶液球磨装置示意图

Fig.1 Ultrasonic assisted ball milling device

1—电动机,2—升降台,3—球磨罐盖,4—气泵,5—通气管,6—不锈钢球磨罐,7—反应介质,8—铁球,9—搅拌杆,10—超声波发生器

液球磨降解刚果红溶液反应,并在其中加入 2 kg 的铁球( $\Phi=2$  mm),将一定量的刚果红(分析纯)加入到 1 500 mL 的去离子水中,配制成一定浓度的刚果红溶液,在实验过程中调整搅拌杆的高度直至其距球磨罐底部 5 mm 处,开始搅拌,搅拌速度为 250 r/min,将球磨罐连接到超声发生器上,发生器功率 66 W,球磨罐中发生化学反应平均温度为 50 °C.在特定时间内取样、离心进行检测.

#### 1.2.2 刚果红浓度检测

用岛津 UV-2550PC 紫外分光光度计测量刚果红浓度,将实验取得的样品,选用 10 mL 的石英比色皿,用蒸馏水、酒精清洗多次,用待测试样润洗 3 次,再将待测试样取至比色皿的 2/3~3/4 处,用擦镜纸擦干净比色皿四壁后进行检测.

#### 1.2.3 羟基自由基的测定

荧光测定方法是在球磨罐中加入原料、对苯二甲酸捕捉剂以及磷酸盐缓冲剂使溶液 pH=7.3.在设定的时间用一次性吸管从中提取 10 mL 溶液并向体系中加入等量的捕捉剂和缓冲剂,取样然后将过滤后的溶液放入棕色玻璃瓶中.选用 10 mm 的 751 型石英比色皿,用蒸馏水、酒精分别清洗 3 次,之后烘干,用一次性吸管将待测溶液吸入比色皿至 2/3~3/4 处,用擦镜纸擦干净比色皿四壁.将盛有待测液的比色皿放入日立 F2500 荧光分光光度计中测量其荧光强度<sup>[27]</sup>,其中激发值(excitation)为 310.4 nm,放射值(emission)426.4 nm.

## 2 实验结果与分析

### 2.1 工艺参数对实验的影响

本实验所配溶液体积为 1 500 mL,在超声波辅助球磨条件下,从刚果红初始浓度、超声频率、溶液 pH 值 3 种工艺参数的改变来研究超声球磨法降解刚果红过程的最佳条件,具体的参数如表 1 所示.

表 1 刚果红降解反应工艺参数

Tab.1 Process parameters of congo red degradation

No	影响因素		
	浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	频率/kHz	pH 值
1	100	20	7
	200		
	300		
2	100	20	7
		28	
		40	
3	100	40	3
			5
			7
			9
			11

本实验采用紫外分光光度计所测浓度经计算获得刚果红的降解率,刚果红降解率的计算公式如下:

$$\text{Degradation rate}(\%) = 1 - C_t/C_0 \quad (1)$$

#### 2.1.1 刚果红初始浓度的影响

图 2 是用超声球磨法降解浓度分别为 100 mg/L, 200 mg/L, 300 mg/L 时的刚果红溶液.由图 2 可知,在 60 min 之内,降解率都达到了 95% 以上.但可以发现刚果红的降解效率随着反应物的初始浓度

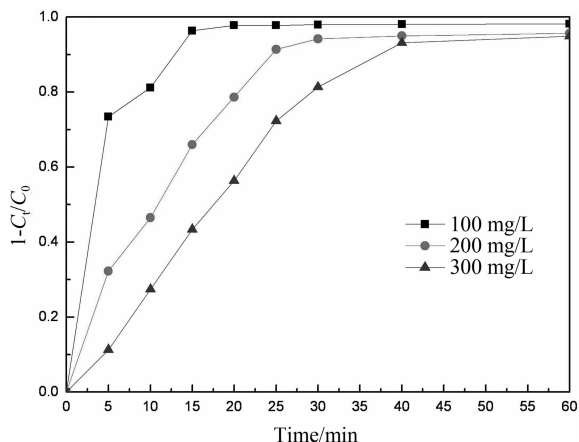


图 2 不同初始浓度下刚果红的降解率  
Fig.2 Degradation rate of congo red under different initial concentrations

的增加而逐渐降低,这是由于超声发生器本身频率较低,声强较小,难以在超声空化过程中产生足够多的·OH 自由基来参与氧化反应.另一方面是由于铁球表面大量的零价铁其还原作用同样也会使得刚果红中的偶氮键断裂.随着初始浓度的增加,导致反应物参与反应的几率大,反应向正方向进行,但也不是完全按照正比例的关系进行.在反应物浓度过高的情况下,有偶氮染料分子会争夺在零价铁表面的反应位,从而导致反应速率下降,反应进程受阻.

#### 2.1.2 超声波频率的影响

由图 3 可知,在 5 min 后,随着超声频率的增加降解速率也不断增加,并且在 30 min 时超声 3 种频率下降解率都已经达到了 98% 以上.发生这种现象是由于,当超声强度大于空化阈值时,随着超声频率的增大,声周期也会缩短,这使得空化泡的数目增多<sup>[28]</sup>,而且超声波作为一种机械波作用于液体,与球磨相互协同作用,其产生的负压作用也可以导致液体内部产生大量的微小气泡或空穴,促进超声空化<sup>[29-30]</sup>,从而使降解效率提高.

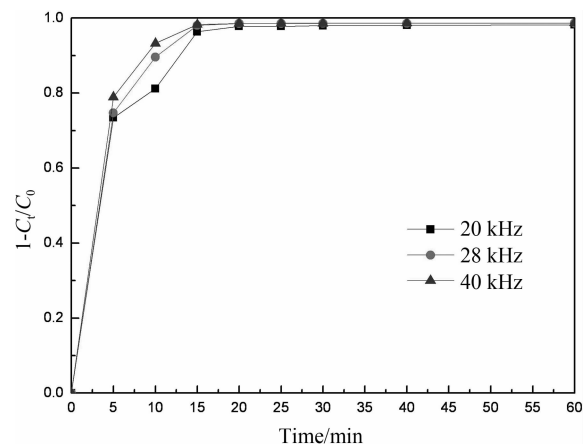


图 3 不同超声频率下刚果红的降解率  
Fig.3 Degradation rate of congo red under different ultrasonic frequencies

#### 2.1.3 pH 值的影响

由图 4 可以看出随着 pH 的减少降解速率增加,在 pH 为 3 时,4 min 降解率就达到了 95% 以上,而在时间为 12 min 时,pH 值为 5 的条件下,达到了 98%.刚果红 pH=3 时溶液呈现出蓝紫色,这种条件下刚果红以邻醌式内盐的结构存在,使其更容易扩散到空化泡内及其气-液界面上,促进羟基自由基的生成,并使其发生热解或者被·OH 自由基氧化<sup>[31]</sup>.另一方面当溶液偏酸性时会与铁球表面反应,生成 Fe<sup>2+</sup> 加快电子的转移,在溶液中发生类

Fenton 反应,从而提高降解速率,当溶液偏碱性时,所带入的  $\text{OH}^-$  会与生成的铁离子生成沉淀并附着在铁球以及铁粉的表面,阻止反应进一步的进行,所以导致降解速率减小。

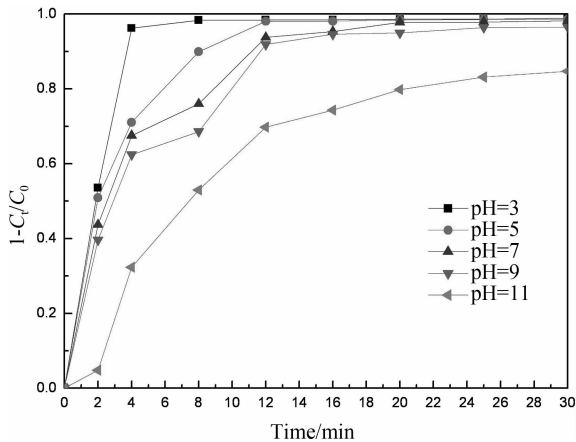


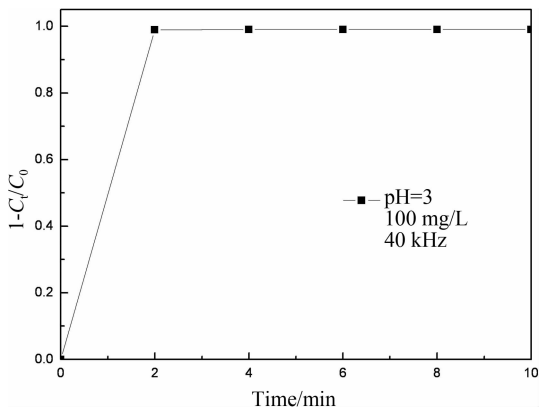
图 4 不同 pH 条件下的刚果红降解率  
Fig.4 Degradation rate of congo red under different pH conditions

2.1.4 最终条件下降解效果

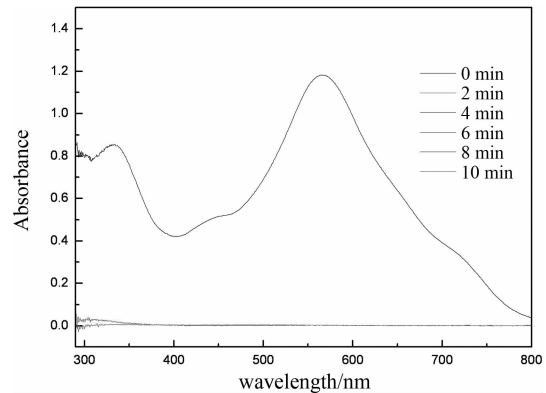
图 5(a)是在初始浓度为 100 mg/L、超声频率为 40 kHz、pH=3 的条件下加入 0.3 g 过氧化氢后,对刚果红进行超声波辅助球磨处理,刚果红降解率在 2 min 达到了 99%以上,颜色完全褪去,说明刚果红的偶氮键完全断开.在图 5(b)所示的紫外图谱中可以看出随着时间的增加,刚果红分子中的官能团紫外的衍射峰在 2 min 中大部分已经消失,只有在 300 nm 后有小部分衍射峰,说明刚果红中大部分的 C 元素与 H 元素以  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的形式出现.降解效率高,产物变化比较彻底。

2.1.5 总碳含量(TOC)检测

图 6 所示为在最终条件下刚果红染料降解后的总碳含量测定.由图可以看出在 10 min 时 TOC 的



(a)刚果红降解浓度曲线



(b)刚果红降解紫外图谱图

图 5 最终工艺参数下刚果红降解曲线

Fig.5 Degradation curve of congo red under final process parameters

去除率达到了 80%,说明偶氮染料中的大部分有机物已被矿化并转变成了二氧化碳和水,该结果与紫外光谱图中所示的官能团峰的显示结果相对应,说明超声波辅助球磨法可以将偶氮染料等有机物彻底地转变为无机物,达到去除污染的目的.刚果红降解反应中 TOC 变化如表 2 所示。

表 2 刚果红降解反应中 TOC 变化

Tab.2 Changes of TOC in the degradation reaction of congo red

时间/min	刚果红浓度/(mg · L <sup>-1</sup> )	TOC/(mg · L <sup>-1</sup> )
0	100	114.821
2	1.024	83.735
4	0.974	25.429
6	0.843	24.098
10	0.625	23.141

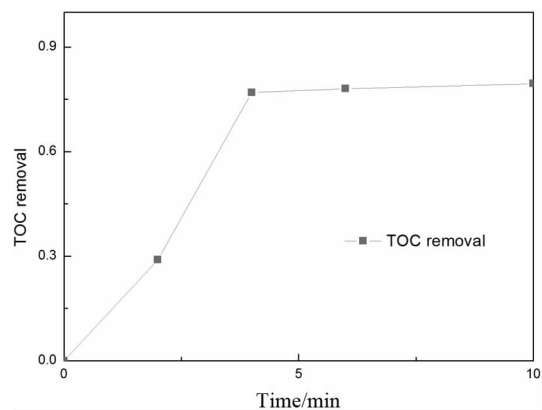


图 6 刚果红总碳含量(TOC)降解率

Fig.6 Degradation rate of TOC in congo red

2.2 实验结果讨论

2.2.1 反应沉淀物检测分析

图 7 所示为未加入过氧化氢条件下反应后从溶液中经过真空抽滤、真空干燥后的沉淀物,其成分

为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{FeO}(\text{OH})$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的来源中一部分为在铁球表面发生反应生成的,另一部分为在机械力和超声波作用下从铁球表面剥落的零价铁反应生成的,此外还有少量未参加反应的零价铁.零价铁反应后生成  $\text{Fe}^{2+}$ ,后被氧化成为  $\text{Fe}^{3+}$ ,并与  $\cdot\text{OH}$  结合,所以在 XRD 检测分析过程中,存在  $\text{FeO}(\text{OH})$ .

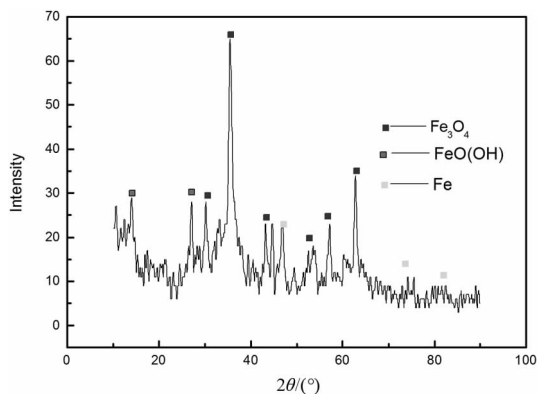


图7 反应沉淀物分析

Fig.7 Analysis of sediment in reaction

图8所示为沉淀物的N吸附脱附曲线.由图可以看出吸附质与吸附剂的相互作用很弱,低压下气体分子仅吸附在固体表面少数活性位上并优先吸附在团簇上,说明沉淀物发生了团簇现象,这是由于沉淀物的粒径较小,比表面积较大,易发生团簇.

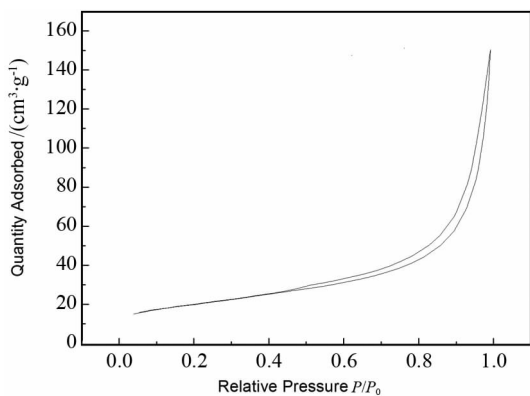


图8 沉淀物氮气吸脱附曲线

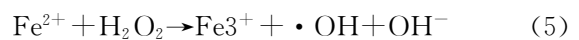
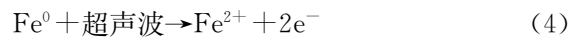
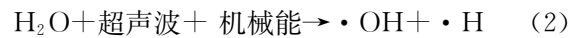
Fig.8 Nitrogen desorption curve of sediment

最终检测结果沉淀物比表面积为  $90.257\text{ m}^2/\text{g}$ ,平均粒径估算值为  $154.54\text{ nm}$ ,可以说明在反应过程中会有纳米级零价铁的存在,失去电子能力较强,而且由于存在较大的比表面积,所以反应速率很快,导致偶氮染料分解速度较快.但反应速率过快,所以导致捕捉到的量较少.

### 2.2.2 反应溶液分析

图9是超声辅助球磨条件下所检测到的羟基自

由基的荧光强度图谱.随着时间的增加,溶液中羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )峰强度不断增加,说明生成的羟基自由基数量也不断增多,其反应方程式如下:



由以上反应可以看出,超声(小于  $100\text{ kHz}$ )可以产生一个非常大的流体剪切力<sup>[32-33]</sup>,和冲击力耦合的铁球之间,使铁球皮层产生新的反应层,从而促进反应生成的羟基自由基的氧化作用.在另一方面,超声存在的条件下,零价铁也可以形成  $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ 和  $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>[16]</sup>之间会发生类似芬顿的反应(式(5)),使得反应速率增加.超声球磨的条件下,随着时间的增加,峰强不断上升,表明羟基自由基数目不断增加,明显多于单独球磨和单独超声波过程中所产生的羟基自由基数量.

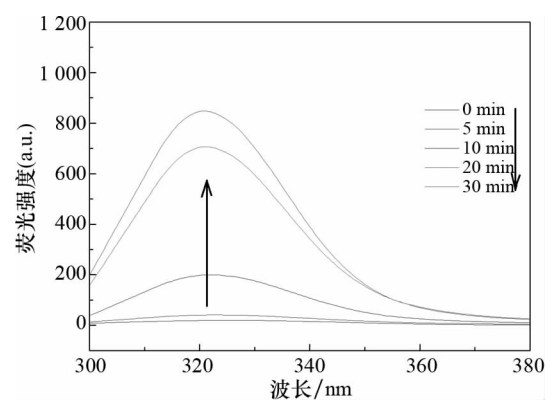


图9 羟基自由基强度图

Fig.9 The strength of hydroxyl radical

图10是在不同反应条件下所测得的溶液的电导率.由图可以清楚地看出,在超声波球磨的条件下溶液的电导率值最大,而且随着时间的增加还继续不断增大,这是由于在此条件下产生的羟基自由基最多,同时反应过程中零价铁的还原作用会使得偶氮键断裂并且生成大量的  $\text{Fe}^{2+}$ 和  $\text{Fe}^{3+}$ 离子<sup>[34-35]</sup>,导致溶液的电导率增大.其反应方程式如下:



在单独超声波作用的条件下,溶液中电导率先升高后不再变化,这是由于在只有超声波作用的条件下,刚果红分子中存在的  $\text{SO}_3^{2-}$ 游离在溶液中.在单独球磨过程中体系内以机械能的形式进行能量输入,当其达到能量阈值时水分子发生断键,生成羟基自由基,使刚果红被降解,但由于单独球磨时没有超声波作用产生的  $\text{Fe}^{2+}$ 较少,生成后马上参与

反应生成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  沉淀,导致溶液的电导率趋于稳定。而且可以看出超声球磨过程溶液电导率远比单独超声或单独球磨条件下的效果好,这是由于除了会发生式(6)的反应外,式(4)和式(5)的反应也会发生,此时溶液中所产生的  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  远大于其他 2 种条件所产生的离子量,导致电导率增长速率最高,由此可以看出在超声波与机械球磨的耦合作用下效果最佳。

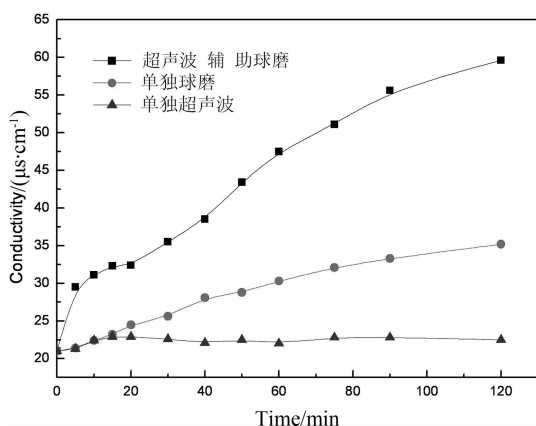


图 10 不同实验条件下刚果红的电导率

Fig.10 Electrical conductivity of congo red under different experimental conditions

### 3 结 论

1) 超声波辅助球磨降解刚果红的效率高,在 2 min 时的降解率达到 99% 以上。最佳的工艺参数:初始浓度为 100 mg/L,超声波频率为 40 kHz, pH 值为 3。

2) 超声辅助球磨工艺可以使偶氮染料的总碳含量(TOC)在 4 min 内降解到 80%。

3) 超声辅助球磨工艺降解有机染料机理为:偶氮染料分子会与铁球表面的零价铁接触,在羟基自由基的作用下发生氧化反应生成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{FeO}(\text{OH})$  沉淀物,并附着在铁球表面,再通过超声波以及球磨的机械作用将表层沉淀物剥落形成新的反应层,新的反应层继续反应。周而复始,反应中生成的  $\text{Fe}^{2+}$  会与在超声波空化作用下生成的  $\text{H}_2\text{O}_2$  发生类 Fenton 的反应,生成羟基自由基推进反应向正方向进行,此外在铁球撞击的过程中也会剥落一定的零价铁,其比表面积较大,参与反应时反应速率较快,从而推进了反应的进行。

### 参考文献

[1] CRINI G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye re-

moval: a review[J]. *Bioresource Technology*, 2006, 97(9): 1061-1085.

[2] FORGACS E, CSERHATI T, OROS G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review[J]. *Environment International*, 2004, 30(7): 953-971.

[3] SINGH R L, SINGH P K, SINGH R P. Enzymatic decolorization and degradation of azo dyes-a review[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2015, 104: 21-31.

[4] YAGUB M T, SEN T K, AFROZE S, *et al.* Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2014, 209: 172-184.

[5] YAMJALA K, NAINAR M S, RAMISETTI N R. Methods for the analysis of azo dyes employed in food industry-a review[J]. *Food Chemistry*, 2016, 92: 813-824.

[6] 江传春,肖蓉蓉,杨平. 高级氧化技术在水处理中的研究进展[J]. *水处理技术*, 2011, 37(7): 12-33.

JIANG Chuanchun, XIAO Rongrong, YANG Ping. Research process of advanced oxidation processes in wastewater treatment[J]. *Technology of Water Treatment*, 2011, 37(7): 12-33. (In Chinese)

[7] 刘晶冰,燕磊,白文荣,等. 高级氧化技术在水处理的研究进展[J]. *水处理技术*, 2011, 37(3): 11-17.

LIU Jingbing, YAN Lei, BAI Wenrong, *et al.* Study progress of water treatment by advanced oxidation processes[J]. *Technology of Water Treatment*, 2011, 37(3): 11-17. (In Chinese)

[8] CAI M, SU J, ZHU Y, *et al.* Decolorization of azo dyes orange using hydrodynamic cavitation coupled with heterogeneous fenton process[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2016, 28: 302-310.

[9] HARICHANDRAN G, PRASAD S. Sono fenton degradation of an azo dye, direct red[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2016, 29: 178-185.

[10] SATHISHKUMAR P, MANGALARAJA R V, ANANDAN S. Review on the recent improvements in sonochemical and combined sono chemical oxidation processes-a powerful tool for destruction of environmental contaminants[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 55: 426-454.

[11] WANG Y F, DAN Z, MA W H, *et al.* Enhanced sonocatalytic degradation of azo dyes by  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42: 6173-6178.

[12] ARAB C M, BAGHERIAN G, JAVID A, *et al.* Synthesis of Ag-ZnO with multiple rods (multipods) morphology and its application in the simultaneous photo-catalytic degradation of methyl orange and methylene blue[J]. *Spectrochimica Acta Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015, 150: 230-237.

[13] DALODIERE E, VIROT M, MOISY P, *et al.* Effect of ultrasonic frequency on  $\text{H}_2\text{O}_2$  sonochemical formation rate in aqueous nitric acid solutions in the presence of oxygen[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2016, 29: 198-204.

[14] LEI X F, CHEN C, LI X, *et al.* Study on ultrasonic degradation of methyl orange wastewater by modified steel slag [J].

- Applied Mechanics and Materials, 2014, 662: 125–128.
- [15] YUAN N, ZHANG G, GUO S, *et al.* Enhanced ultrasound-assisted degradation of methyl orange and metronidazole by recortite-supported nanoscale zero-valent iron [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2016, 28: 62–68.
- [16] ZHAO H, ZHANG G, ZHANG Q.  $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$  for catalytic ultrasonic degradation of methyl orange [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2014, 21(3): 991–996.
- [17] BENLI H, BAHTIYARI M I. Combination of ozone and ultrasound in pretreatment of cotton fabrics prior to natural dyeing [J]. Journal of Cleaner Production, 2015, 89: 116–124.
- [18] TEZCANLI-GUYER G, INCE N H. Individual and combined effects of ultrasound, ozone and UV irradiation: a case study with textile dyes [J]. Ultrasonics, 2004, 42(1/9): 603–609.
- [19] HE Y, GRIESER F, ASHOKKUMAR M. The mechanism of sonophotocatalytic degradation of methyl orange and its products in aqueous solutions [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2011, 18(5): 974–980.
- [20] KUMAR R, KUMAR G, AKHTAR M S, *et al.* Sonophotocatalytic degradation of methyl orange using ZnO nano-aggregates [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 629: 167–172.
- [21] DONG Yongchun, DU Fang, HAN Zhenbang. Coordination structure between modified pan fiber and Fe(III) Ion and its catalytic function on degradation of azo dyes [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2008, 24(1): 2114–2121.
- [22] SHI Jingying, LENG Wenhua, CHENG Xiaofang, *et al.* Photocatalytic oxidation of methyl red by  $\text{TiO}_2$  in a photoelectrochemical cell [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2005, 21(9): 971–976.
- [23] CHEN D, AI S, LIANG Z, *et al.* Preparation and photocatalytic properties of zinc oxide nanoparticles by microwave-assisted ball milling [J]. Ceramics International, 2016, 42(2): 3692–3696.
- [24] CHEN D, LI D Y, ZHANG Y Z, *et al.* Preparation of magnesium ferrite nanoparticles by ultrasonic wave-assisted aqueous solution ball milling [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2013, 20(6): 1337–1340.
- [25] CHEN L, CHEN Z, CHEN D, *et al.* Removal of hexavalent chromium from contaminated waters by ultrasound-assisted aqueous solution ball milling [J]. Journal of Environmental Sciences, 2016, 52: 276–283.
- [26] 袁丽, 陈鼎, 廖红东, 等. 超声波预处理下的稀酸-球磨系统降解桦木木屑 [J]. 湖南大学学报: 自然科学版, 2012, 39(12): 68–72.
- YUAN Li, CHEN Ding, LIAO Hongdong, *et al.* Ultrasonic-assisted ball milling hydrolysis of birch wood with dilute citric acid [J]. Journal of Hunan University: Natural Sciences, 2012, 39(12): 68–72.
- [27] YUAN Z, CHEN Z H, CHEN D, *et al.* Analyses of factors affecting nickel ferrite nanoparticles synthesis in ultrasound-assisted aqueous solution ball milling [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2015, 22: 188–197.
- [28] TRAN K V, KIMURA T, KONDO T, *et al.* Quantification of frequency dependence of mechanical effects induced by ultrasound [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2014, 21(2): 716–721.
- [29] PDTRIER C, FRANCONY A. Ultrasonic waste-water treatment: incidence of ultrasonic frequency on the rate of phenol and carbon tetrachloride degradation [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 1997, 4(4): 295–300.
- [30] PETRIER C, FRANCONY A. Incidence of wave-frequency on the reaction rates during ultrasonic wastewater treatment [J]. Water Science & Technology, 1997, 35(4): 175–180.
- [31] INCE N H, UYER GT-G. Impacts of pH and molecular structure on ultrasonic degradation of azo dyes [J]. Ultrasonics, 2004, 42(1/9): 591–596.
- [32] TIEHML A., NICKEL K, ZELHORN M, *et al.* Ultrasonic waste activated sludge disintegration for improving anaerobic stabilization [J]. Water Research, 2001, 35(8): 2003–2009.
- [33] MARK G, TAUBER A, LAUPERT R D, *et al.* OH-radical formation by ultrasound in aqueous solution-Part II: Terephthalate and fricke dosimetry and the influence of various conditions on the sonolytic yield [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 1998, 5(2): 41–52.
- [34] FENG W, NANSHENG D, HELIN H. Degradation mechanism of azo dye C. I. reactive red 2 by iron powder reduction and photooxidation in aqueous solutions [J]. Chemosphere, 2000, 41(8): 1233–1238.
- [35] ZHANG H, DUAN L, ZHANG Y, *et al.* The use of ultrasound to enhance the decolorization of the C. I. Acid Orange 7 by zero-valent iron [J]. Dyes and Pigments, 2005, 65(1): 39–43.