

高频超声降解偶氮染料活性红 MX-5B 废水的研究

谢炜平¹, 秦艳², 邹原¹, 何德文², 宋丹²

(1. 深圳职业技术学院深圳市工业节水与城市污水资源化技术重点实验室, 深圳 518055; 2. 中南大学冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要:采用高频超声降解偶氮染料活性红 MX-5B 模拟废水, 考察了溶液初始 pH 值、超声参数、曝气、 Fe^{2+} 浓度以及多频效应对活性红 MX-5B 超声降解过程的影响, 并初步探讨了活性红 MX-5B 的超声降解规律. 结果表明, 酸性条件下, 高频超声能有效降解 MX-5B, 当 $\text{pH} = 3.5$, $f = 418.3 \text{ kHz}$, $P = 69 \text{ W}$ 时, 反应 180 min 后, MX-5B 模拟废水脱色完全. 微量 Fe^{2+} 与超声空化产生的 H_2O_2 形成类 Fenton 体系, 可强化 MX-5B 的脱色反应. 曝气有利于 MX-5B 脱色, 但影响不大. 多频超声对 MX-5B 的脱色效果优于单频超声处理效果. 超声降解 MX-5B 以自由基氧化机制为主, 并遵循表观一级反应动力学. 染料分子中的 $-\text{N}=\text{N}-$ 形成的共轭发色体系已完全破坏, 芳香结构也大部分遭到了羟基自由基的破坏.

关键词: 高频; 超声; 偶氮染料; 降解; 废水

中图分类号: X791 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)09-2092-08

Research in High Frequency Ultrasonic for Degradation of Azo Dye Wastewater Containing MX-5B

XIE Wei-ping¹, QIN Yan², ZOU Yuan¹, HE De-wen², SONG Dan²

(1. Shenzhen Key Laboratory of Industrial Water Conservation & Municipal Wastewater Resources Technology, Shenzhen Polytechnic, Shenzhen 518055, China; 2. School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The degradation of azo dye wastewater, containing MX-5B, was investigated by using high frequency ultrasonic irradiation. The effect of different factors like the initial pH of solution, sonolysis parameters, air-blowing, Fe^{2+} concentration were studied, the synergistic action of complex frequency and the mechanism of degradation was explored primarily. The results show that MX-5B in aqueous solution can be degraded efficiently by ultrasonic irradiation, when the pH 3.5, ultrasonic frequency 418.3 kHz, ultrasonic power 69 W, color removal rate up to 100% in 180 min. Adding of Fe^{2+} and blowing air had some effects. The results also indicated that radical-oxidation controlled the ultrasonic decompose of MX-5B and MX-5B ultrasonic removal was observed to behave as pseudo-first-order kinetics under different experimental conditions tested in the present work. Comparison of UV-Vis absorption spectrums before and after treatment showed that all of the conjugate structure and part of aromatic structure were destroyed after being ultrasonic irradiation.

Key words: high frequency; ultrasonic; azo dye; degradation; wastewater

印染工业是化学工业中对环境污染严重的行业, 在印染过程中将近有 10% ~ 15% 的染料损失, 其中水溶性偶氮染料是印染废水污染治理的主要对象. 偶氮染料分子中含有 $-\text{N}=\text{N}-$ 以及苯环结构, 由于分子内的共轭效应和苯环上 $-\text{SO}_3\text{H}$ 的空间效应, 具有较好的光稳定性^[1], 且在有氧情况下不易降解矿化. 偶氮染料本身不具有毒性, 但在厌氧状态下很容易被微生物分解还原为芳香胺与其他产物, 而芳香胺无色无臭, 在环境中不易降解, 某些还具有致突变、致癌性, 会影响接触者的健康, 所以偶氮染料废水污染严重, 危害重大^[2-5]. 染料废水的传统水处理技术主要包括常用的混凝、活性炭吸附以及活性污泥法, 但由于染料分子量小, 溶解度非常大, 导致去除不彻底, 尤其是偶氮性染料^[4,6,7].

超声波降解水中污染物是近几年发展起来的一

项新型水处理技术, 国内外大量的文献报道和实验结果^[8-12]表明, 超声波波长较短, 能量集中, 不仅可以改善反应条件, 加快反应速度, 还能使一些难以进行的化学反应得以实现. 近年来, 国内学者对超声降解偶氮染料进行了研究, 但大多集中于单一低频的研究^[1,13,14], 而据国外研究报道高频更有利于有机物的降解^[4,15]. 因而本研究以偶氮染料活性红 MX-5B 为模型化合物, 进行了高频超声波 (200 ~ 800 kHz) 对染料废水的脱色研究. 考察了超声参数、反应溶液性质以及多频效应对活性红 MX-5B 脱色的影响, 分析了超声降解活性红 MX-5B 的反应类型、动力学模型以及 MX-5B 的降解规律.

收稿日期: 2009-12-11; 修订日期: 2010-03-29

基金项目: 深圳市科技计划项目 (06KJ047)

作者简介: 谢炜平 (1963 ~), 男, 副教授, 主要研究方向为污水处理及资源化技术, E-mail: xiewp@szpt.edu.cn

1 材料与方法

1.1 材料

Procion Red MX-5B (MX-5B) (AR, $\geq 99.5\%$) 购于 Sigma Aldrich, 用纯水配置成 100 mg/L 的储备液, 储存于冰箱, 使用前用纯水稀释到所需浓度。

1.2 分析方法

色度: 以去离子水为参比, 利用 HitachU-3010 紫外-可见分光光度计测定废水最大吸收峰波长 538 nm 下的吸光度值作为脱色依据。

H_2O_2 测定: 采用 *N-N*-二乙基对苯二胺-辣根过氧化物酶法 (DPD-DOD), 即取一定量水样, 用标准 M 溶液调节 pH 值后, 快速加入 DPD 和 POD 溶液, 在 (45 ± 5) s 内于 551 nm 处测量吸光度, 根据所测的吸光度值, 利用标准曲线求得相应的 H_2O_2 的浓度。

O_3 测定: 采用紫外吸收法, 即以去离子水为参

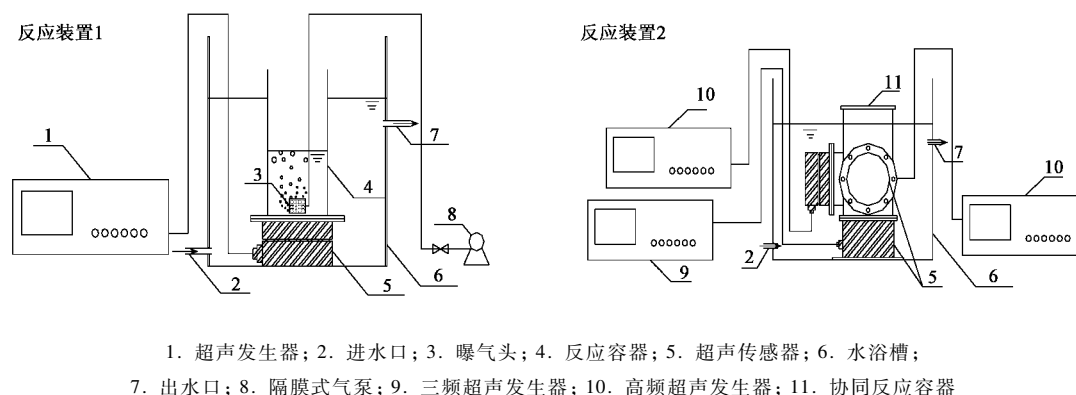
比, 利用紫外-可见分光光度计测定波长为 258 nm 时的吸光度值。根据所测的吸光度值, 利用标准曲线求得相应 O_3 的浓度值。

无机离子浓度: 采用戴安离子色谱 (ICS-1500) 测定分析, 其流动相为 9 mmol/L 的碳酸钠溶液, 流速为 1.0 mL/min, 进样体积为 25 μ L。根据所测的峰面积值, 利用标准曲线求得相应的离子浓度。

1.3 实验装置与方法

图 1 为实验装置, 超声设备为中国科学院上海声学研究所研制。

将一定体积的 MX-5B 储备液配置成 25 mg/L 的模拟废水, 取该废水 250 mL, 用磷酸和氢氧化钠调节 pH 值后, 置于超声反应器中, 砂芯曝气, 同时开启超声波。水浴槽中温度通过投加冰块, 控制在 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$, 且保证水浴槽水位恒定, 每隔一定时间取样分析。



1. 超声发生器; 2. 进水口; 3. 曝气头; 4. 反应容器; 5. 超声传感器; 6. 水浴槽;
7. 出水口; 8. 隔膜式气泵; 9. 三频超声发生器; 10. 高频超声发生器; 11. 协同反应容器

图 1 反应装置示意

Fig. 1 Ultrasonic apparatus

2 结果与讨论

2.1 pH 值对 MX-5B 脱色效率的影响

控制超声频率为 202.6 kHz, 功率为 60 W, 反应溶液温度为 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$, 调节溶液初始 pH 值分别为 3.5、6.5、9.0 进行实验。

pH 值对有机物的声化学降解过程有着重要的影响, 从图 2 可以看出, 溶液初始 pH 值对活性红 MX-5B 的脱色率影响明显, 在酸性条件下的降解效果明显优于中性与碱性条件。当 pH 值为 3.5、6.5、9.0 时, 经计算其动力学反应速率常数分别为 1.47×10^{-2} 、 1.06×10^{-2} 、 $0.83 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, 即 pH 值为 3.5 时的动力学反应速率常数是 pH 值为 9.0 时的 1.8 倍。因为在酸性条件下, 其 pH 值小于活性红 MX-5B 的 pK_a , 活性红 MX-5B 在水溶液中主要以

分子形式存在, 容易接近空化泡的气液界面与更多的羟基自由基反应, 从而提高其脱色率。另外在碱性条件下, 电离度增加, 活性红 MX-5B 主要以离子形态存在, 难于接近空化泡表面, 因而降低脱色率。因此活性红 MX-5B 在酸性条件下降解效果最好, 后续实验则选取 pH = 3.5 作为最佳值。

2.2 超声频率的影响

为考察频率对超声降解活性红 MX-5B 的影响, 实验在 pH = 3.5, $P = 60 \text{ W}$ 条件下, 改变频率进行反应, 超声辐射时间为 240 min。其结果如图 3 所示。

大量研究认为在超声降解过程中频率的选择与被降解有机物的结构、性质以及降解历程有关。图 3 显示, 当超声频率分别为 202.6、418.3、806.3 kHz 时, 活性红 MX-5B 的脱色效果均较好, 脱色率曲线差别不大, 但从图 3 可以看出频率为 418.3 kHz 时,

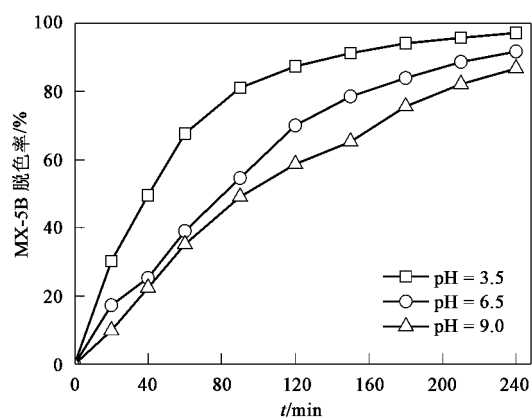


图2 pH 值对 MX-5B 脱色率的影响

Fig. 2 Influence of pH values on MX-5B color removal

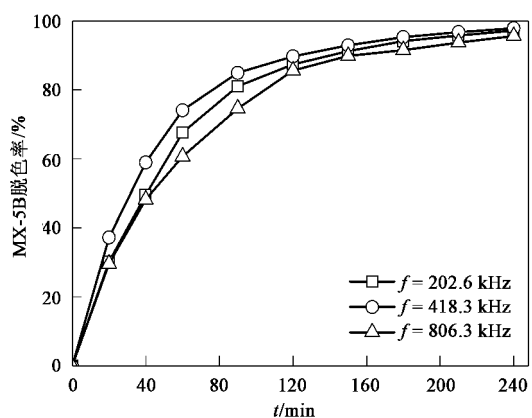
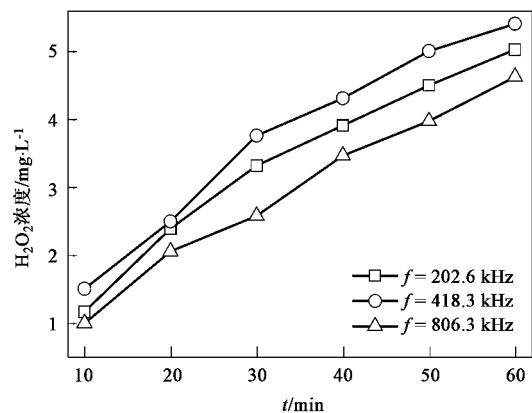
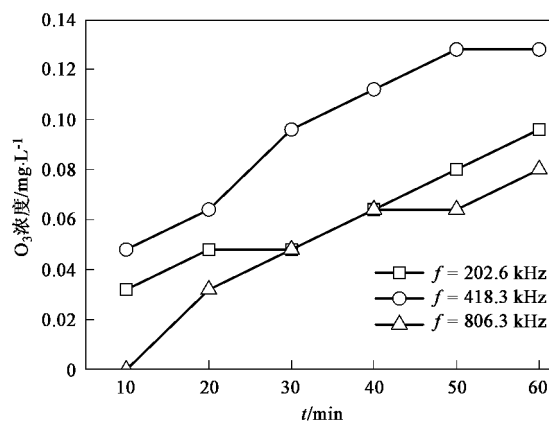


图3 超声频率对 MX-5B 脱色率的影响

Fig. 3 Influence of ultrasonic frequency on MX-5B color removal

图4 不同频率下纯水超声过程中的 H_2O_2 的生成速率Fig. 4 Influence of ultrasonic frequency on H_2O_2 formation during water degradation

快,产生的自由基更容易进入液相主体中,但声学周期短,空化泡小,空化极限大且强度弱,所以在一定范围内提高辐射频率有助于提高超声降解速度. 可知在高频范围内,活性红 MX-5B 的降解最优频率为 418.3 kHz. 为了进一步证明频率的影响,考察了不同超声频率时,纯水体系 H_2O_2 及 O_3 的产量. 如图 4、5 所示,418.3 kHz 有利于 H_2O_2 、 O_3 的产生,202.6 kHz 次之,806.3 kHz 最差. 说明了同为高频时,当频率为 418.3 kHz 时有利于羟基自由基的生成,从而可以促进 MX-5B 的脱色反应. 因而本实验选取 418.3 kHz 为最佳频率. 同时从图 4、5 比较可知,超声空化水溶液所产生的 O_3 量非常少,仅为 H_2O_2 产生量的 0.2%,可知超声降解原理中的自由基氧化机制主要以 H_2O_2 产生的羟基自由基氧化为主.

图5 不同频率下纯水超声过程中的 O_3 的生成速率Fig. 5 Influence of ultrasonic frequency on O_3 formation during water degradation

2.3 超声功率的影响

图 6~8 分别显示了反应溶液初始 pH = 3.5, 超声频率 $f = 418.3$ kHz 时,不同功率下活性红 MX-5B 的脱色曲线以及纯水体系中 H_2O_2 、 O_3 的生成曲线.

从图 6 可以看出,当功率为 93 W 时,超声降解 210 min 后,活性红 MX-5B 基本上降解完全;功率为 69 W 时,完全降解则需要 240 min;当功率为 39 W 和 15 W 时,反应 240 min,脱色率仅为 93.8%、77.7%. 由此可见超声功率是影响活性红 MX-5B 降解的一个重要因素. 因为在辐射面积一定的情况下,增加超声功率相当于增加声强,声强的提高可强化超声空化效应,产生的空化气泡越多,空化气泡裂解所产生的自由基增加,有利于有机物的分解矿化,见图 7、8. 本实验中发现,功率增加到一定程度时,对 MX-5B 的脱色效果的影响不大,综合考虑各方面因

脱色效果优于其他 2 个频率,频率为 806.3 kHz 时效果相对而言最差. 高频时,空化泡的形成和崩溃更

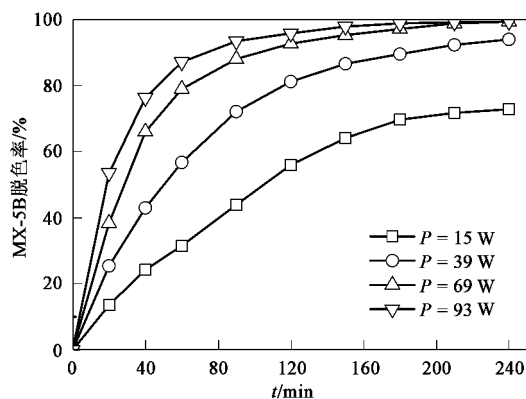
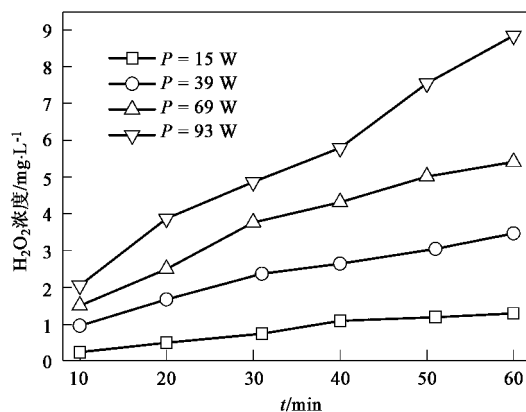
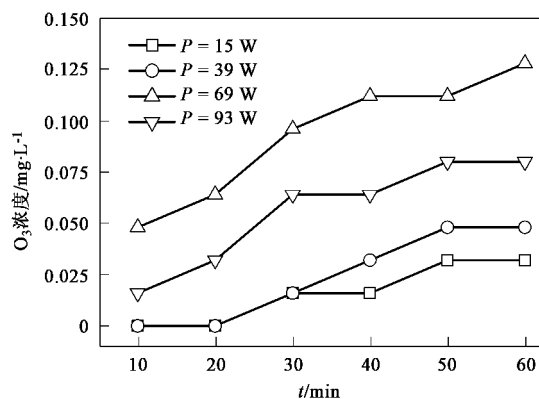


图 6 超声功率对 MX-5B 脱色率的影响

Fig. 6 Influence of ultrasonic power on MX-5B color removal

图 7 不同功率下纯水超声过程中的 H_2O_2 的生成速率Fig. 7 Influence of ultrasonic power on H_2O_2 formation during water degradation图 8 不同功率下纯水超声过程中的 O_3 的生成速率Fig. 8 Influence of ultrasonic power on O_3 formation during water degradation

素,选取 69 W 为活性红 MX-5B 超声降解的最佳功率。

2.4 曝气的影响

调节废水初始 pH 值为 3.5,采用单独曝气、单独超声、超声与曝气联用 3 种方法降解活性红 MX-5B,见图 9. 曝气通过砂芯曝气头鼓入空气,加入超声时,其频率为 418.3 kHz,功率为 69 W.

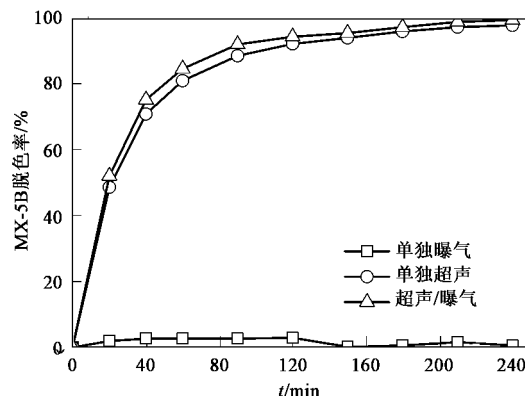


图 9 曝气对 MX-5B 脱色率的影响

Fig. 9 Influence of air on MX-5B color removal

3 种方式的活性红 MX-5B 的脱色曲线可知,鼓入空气能促进活性红 MX-5B 的超声降解,单独曝气几乎没有作用. 因为超声时曝气使溶液中的空化核增加,使空化泡数量增加,有机物接触到空化泡的机会也增加,从而增加了脱色率. 除此以外空气中的 O_2 、 N_2 等在超声作用下会形成具有氧化作用的 H_2O_2 、 HNO_2 、 HNO_3 等,有利于活性红 MX-5B 的降解. 虽然曝气有利于废水的超声降解,但作用并不明显,因为曝气时,很多气泡大小在 mm 级别,难于被超声利用.

2.5 Fe^{2+} 的影响

调节反应溶液初始 pH 值为 3.05,固定超声频率(418.3 kHz)与功率(69 W),考虑 Fe^{2+} 对超声降解 MX-5B 的影响.

如图 4、7 可知,水溶液在超声作用下发生分解,可生成 H_2O_2 ,当 $f = 418.3 \text{ kHz}$, $P = 69 \text{ W}$ 时,超声辐射 250 mL 纯水 60 min 后, H_2O_2 含量达到 5.41 mg/L. 因而当溶液中存在 Fe^{2+} 时,则会催化生成 $\cdot\text{OH}$. 而 $\cdot\text{OH}$ (2.8 V)具有较强的氧化力,所以超声反应体系中加入 Fe^{2+} 形成类 Fenton 体系有助于有机物的降解.

图 10 显示,反应开始前 40 min 内, Fe^{2+} 的投加有利于活性红 MX-5B 的降解,40 min 后, Fe^{2+} 为 0.05 mmol/L 时与没有投加 Fe^{2+} 的效果几乎没有差别,而加入量为 0.1 mmol/L 反而抑制反应. 根据

Fenton 氧化机制可知,当亚铁离子过多的时候,亚铁离子反而消耗部分 $\cdot\text{OH}$,成为自由基清除剂,从而抑制反应的进行.因而可以得出,适量的 Fe^{2+} 对于活性红 MX-5B 的超声降解具有一定的促进作用.

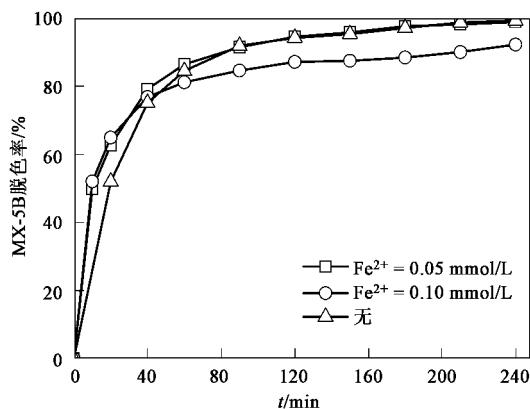


图 10 Fe^{2+} 对 MX-5B 的脱色影响

Fig. 10 Ultrasonic decolorization of MX-5B as a function of Fe^{2+}

2.6 复频超声降解 MX-5B 协同效应的研究

因设计的超声多频协同反应器,最小废水处理体积为 1.2 L,该实验需改变废水处理体积,则取 pH 值为 3.5 的废水 1.5 L 置于协同反应器中,单一

表 1 不同频率组合超声处理 MX-5B 模拟废水 60 min 时的实验数据

Table 1 Data of different frequencies for MX-5B ultrasonic decolorization at 60 min

参数	单频			双频		三频
频率/kHz	60	418.3	806.3	60/418.3	418.3/806.3	60/418.3/806.3
脱色率/%	0.95	20.54	17.77	26.97	39.59	50.28

3 活性红 MX-5B 超声降解规律研究

3.1 MX-5B 超声降解反应机制

超声空化降解有机物主要发生在空化泡内部气相区、空化泡与液相主体之间的气液表面以及液相主体,其途径主要包括高温热解反应以及自由基氧化反应^[16].因为自由基清除剂在反应过程中会优先与自由基反应,使自由基转变为非自由基物质,从而失去攻击性,被广泛地用作证明某一反应机制是否为自由基氧化反应.本实验利用自由基清除剂叔丁醇验证超声降解 MX-5B 的反应机制,实验条件为: pH = 3.5; $f = 418.3$ kHz; $P = 69$ W.

由图 12 可以看出,自由基清除剂对 MX-5B 的超声脱色反应具有明显的抑制作用,当加入叔丁醇 2.0 mL 时,反应 120 min 后,脱色率仅为 10.75%,相对于未加叔丁醇的反应,降低了将近 83.52%.证明了超声降解活性红 MX-5B 的反应机制是以自由

基氧化机制为主,辅以热解反应.

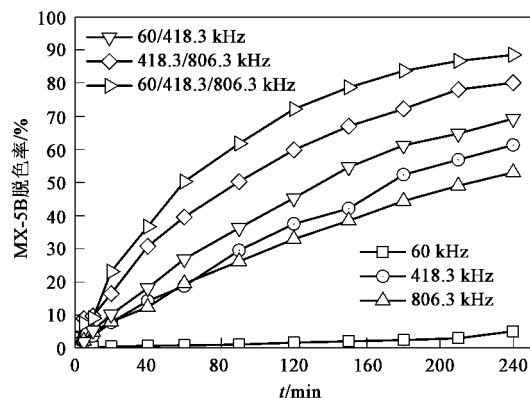


图 11 复频超声协同效应的研究

Fig. 11 Synergistic action of complex-frequency

从图 11 可以看出,多频超声对 MX-5B 的脱色效果优于单频超声,高频超声明显优于低频.表 1 表明,当反应 60 min 时,双频、三频超声对 MX-5B 的脱色率均大于其组合的单一频率脱色率之和,其中三频超声协同作用最为明显,说明复频超声对 MX-5B 色度的去除具有一定的协同效应.

基氧化机制为主,辅以热解反应.

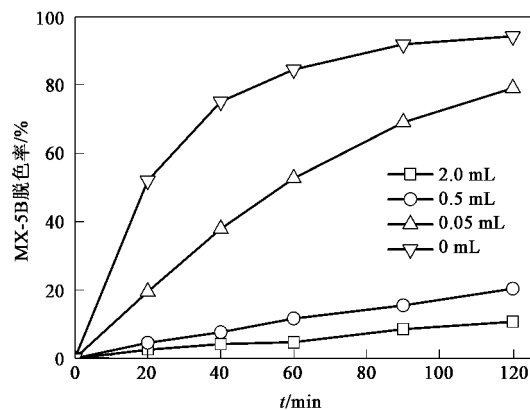


图 12 自由基清除剂叔丁醇的影响

Fig. 12 Effects of radical scavenger *t*-butyl

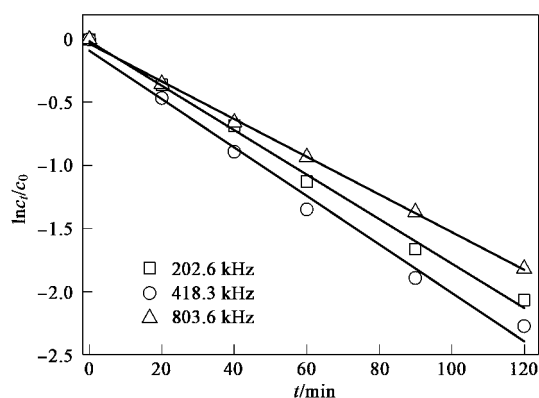
3.2 动力学分析

根据活性红 MX-5B 超声降解规律研究可知,超声波降解 MX-5B 的反应机制是以自由基氧化机制

为主,辅以热解反应,除了以上 2 种反应以外还包括瞬态超临界水氧化反应,其反应位置则包括空化泡内的气相区域,气液界面以及反应溶液液相本体区,反应机制相当复杂,因而动力学模型也变得相当复杂.本文参考国内外超声降解有机物中的动力学研究,采用尝试法对实验数据进行处理,对动力学进行初步分析.

超声处理废水中有机物的效果取决于超声空化自由基的产率和空化泡崩溃时产生的高温高压程度,而影响超声空化强度的相关声场参数主要是声强与频率,所以本实验考虑了这两者对表观反应速率常数的影响.

从图 3、6 中 MX-5B 的原始降解数据推断可知,水溶液中 MX-5B 的超声脱色反应遵循表观一级反应动力学,相关线性度都大于 0.96,见图 13、14,计算结果见表 2.从表 2 中可知,动力学常数随着功率的增加而增加,超声功率为 93W 时反应速率是 15W 时的 3.7 倍,功率对动力学常数的影响程度大于频率的影响.



pH = 3.5, P = 60 W, $c_0 = 25.0 \text{ mg/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$

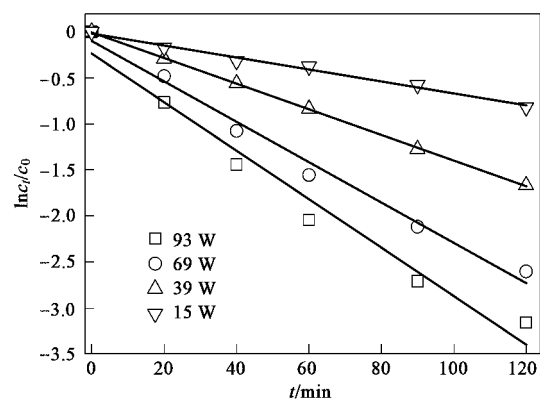
图 13 不同频率下的动力学曲线

Fig. 13 Evolution of ultrasonic frequency versus sonication time

表 2 不同超声频率与功率下表观一级反应动力学常数及其相关线性度

Table 2 Pseudo-first order rate constant (k_{obs}) and R^2 observed for different ultrasonic frequencies and power

P/W	f/ kHz	$k_{\text{obs}}/\text{min}^{-1}$	R^2
60	202.6	0.018 ± 0.001	0.995 1
60	418.3	0.019 ± 0.001	0.986 3
60	806.3	0.014 ± 0.001	0.998 6
15	418.3	0.007 ± 0.001	0.987 3
39	418.3	0.014 ± 0.001	0.999 7
69	418.3	0.022 ± 0.001	0.984 3
93	418.3	0.026 ± 0.001	0.965 1



pH = 3.5, $f = 418.3 \text{ kHz}$, $c_0 = 25.0 \text{ mg/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$

图 14 不同功率下的动力学曲线

Fig. 14 Evolution of ultrasonic power versus sonication time

3.3 离子色谱分析

未通入空气,在单独超声降解 MX-5B 的过程中,定时对反应溶液进行 IC 监测,实验条件如下:初始浓度为 25 mg/L , pH = 3.5, $f = 803.6 \text{ kHz}$, $P = 69 \text{ W}$.结果如图 15 所示,可见 NO_2^- 浓度随时间先增加后被氧化成 NO_3^- 而减少,而 NO_3^- 的浓度随时间一直增加.可推测超声空化形成的高温高压条件下,产生的 $\cdot\text{OH}$ 攻击 MX-5B 中的 $-\text{N}-\text{C}$ 和 $-\text{N}=\text{N}-$ 键,导致生成 NO_2^- 、 NO_3^- .

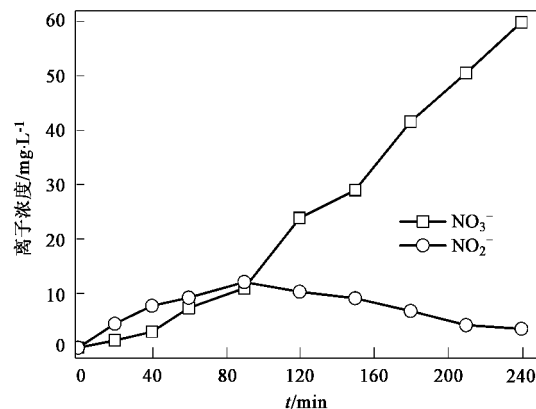


图 15 单独超声降解 MX-5B 过程中 NO_2^- 和

NO_3^- 浓度的变化

Fig. 15 Changing of NO_2^- and NO_3^-

concentration during MX-5B degradation

3.4 UV-Vis 吸收光谱分析

为研究 MX-5B 的超声降解规律,将不同时段反应液进行紫外-可见吸收光谱扫描,研究其光谱图变化,其反应条件为:MX-5B 浓度 25 mg/L , pH 值 3.5,超声频率 803.6 kHz ,功率 69 W .

如图 16 所示, MX-5B 具有 5 个特征吸收峰, 其波长分别为 228、284、330、512 以及 538 nm. 根据有机波谱理论分析以及 MX-5B 的结构式可知, 可见区的 512 nm 与 538 nm 是 $-\text{N}=\text{N}-$ 与苯环和萘环形成的大共轭发色体系; 紫外区的 330 nm 则是萘环的特征吸收峰, 228 nm 则为苯环的特征吸收峰, 284 nm 则为三嗪结构.

从图 16、17 可知, 超声处理一段时间后, MX-5B 的紫外可见吸收光谱发生明显变化, 可见区 512 nm 与 538 nm 的吸收峰在反应 3 h 后完全消失, 即 MX-5B 分子的偶氮基团已完全破坏; 紫外区的吸收峰虽未消失完全但均有所下降, 说明染料分子中的苯环、萘环结构也大部分遭到了羟基自由基的破坏. 根据图 16 中原始数据计算得出 284、330、512、538 nm 吸收峰降解的动力学常数分别为 0.59×10^{-2} 、 0.74×10^{-2} 、 2.64×10^{-2} 、 $2.9 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, 可见 MX-5B 的 $-\text{N}=\text{N}-$ 较容易破坏, 而苯环与萘环结构降解难. 以上分析可知超声处理活性红 MX-5B 为逐步氧化过程, 且在 210 nm 左右出现一新吸收峰, 并随着时间延长而增加, 可能是生成了一些苯环小分子中间产物.

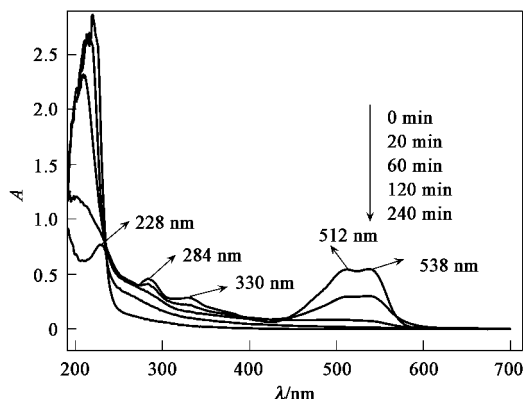


图 16 MX-5B 超声降解不同时间的 UV-Vis 吸收光谱图

Fig. 16 UV-Vis spectra for MX-5B solution at different times

4 结论

(1) 高频超声能迅速、有效地破坏偶氮染料 MX-5B 的发色基团, 当反应温度为 25°C , $\text{pH} = 3.5$, 超声功率为 69 W, 频率为 418.3 kHz 时, 反应 180 min 后 MX-5B 模拟废水基本脱色完全.

(2) 酸性条件有利于 MX-5B 的超声降解, 脱色率随功率的增加而增加; 在高频范围内, 超声频率对 MX-5B 脱色效果的影响不大, 频率为 418.3 kHz 时, 脱色效果稍优于 202.6 和 806.3 kHz.

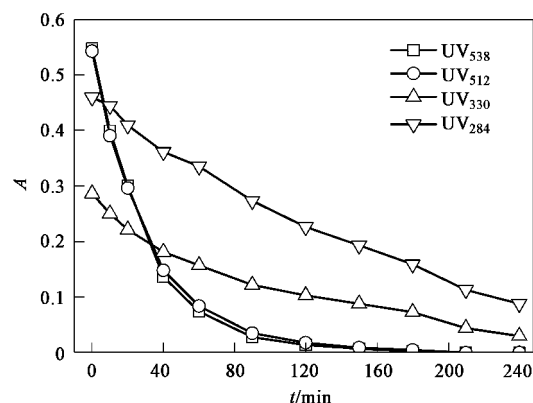


图 17 不同波长吸收峰的变化

Fig. 17 Variation of absorption peak at different wavelengths

(3) 加入微量 Fe^{2+} 形成类 Fenton 体系, MX-5B 的脱色效果有所提高, 当加入过多时抑制反应; 超声反应体系中通入空气影响不大.

(4) 在反应初期, 复频超声对 MX-5B 色度的去除具有一定的协同效应, 其中三频超声波协同作用最为明显.

(5) 超声降解活性红 MX-5B 主要以自由基氧化机制为主, 且遵循表观一级反应动力学, 相关线性度都大于 0.96.

(6) 超声降解 240 min 后, $-\text{N}=\text{N}-$ 形成的发色基团已完全破坏, 苯环、萘环结构也大部分遭到了羟基自由基的破坏, 且发色基团的降解速率是苯环、萘环结构降解速率的 4~5 倍.

参考文献:

- [1] 葛建团, 曲久辉, 徐敏. $\text{Fe}(\text{II})$ 强化声化学降解偶氮染料酸性红 B 的研究[J]. 环境科学, 2004, 25(4): 90-93.
- [2] Behnajady M A, Modirshahla N, Shokri M, et al. Effect of operational parameters on degradation of Malachite Green by ultrasonic irradiation [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2008, 15(6): 1009-1014.
- [3] Sun J H, Sun S P, Wang G L, et al. Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process [J]. Dyes and Pigments, 2007, 74(3): 647-652.
- [4] Inoue M, Okada F, Sakurai A, et al. A new development of dyestuffs degradation system using ultrasound [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2006, 13(4): 313-320.
- [5] Li J T, Li M, Li J H, et al. Decolorization of azo dye direct scarlet 4BS solution using exfoliated graphite under ultrasonic irradiation [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2007, 14(2): 241-245.
- [6] Maezawa A, Nakadoi H, Suzuki K, et al. Treatment of dye wastewater by using photo-catalytic oxidation with sonication [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2007, 14(5): 615-620.

- [7] An T C, Gu H F, Xiong Y, *et al.* Decolorization and COD removal from reactive dye-containing wastewater using sonophotocatalytic technology [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2003, **78**(11):1142-1145.
- [8] Inoue M, Masuda Y, Okada F, *et al.* Degradation of bisphenol A using sonochemical reactions [J]. Water Research, 2008, **42**(6):1379-1386.
- [9] Manousaki E, Psillakis E, Kalogerakis N, *et al.* Degradation of sodium dodecylbenzene sulfonate in water by ultrasonic irradiation [J]. Water Research, 2004, **38**(17):3751-3759.
- [10] Goel M, Hu H Q, Mujumdar A S, *et al.* Sonochemical decomposition of volatile and non-volatile organic compounds—a comparative study [J]. Water Research, 2004, **38**(19):4247-4261.
- [11] Okitsu K, Iwasaki K, Yobiko Y, *et al.* Sonochemical degradation of azo dyes in aqueous solution; a new heterogeneous kinetics model taking into account the local concentration of OH radicals and azo dyes [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2005, **12**(4):255-262.
- [12] Vinodgopal K, Peller J, Makogon O, *et al.* Ultrasonic mineralization of a reactive textile azo dye, remazol black B [J]. Water Research, 1998, **32**(12): 3646-3650.
- [13] 姜聚慧,陈华军,娄向东,等. 亚铁催化声化学降解罗丹明 B [J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, **7**(8):99-103.
- [14] 邢铁玲, Chu K H, 陈国强. 超声-Fenton 法对酸性橙 G 染料的脱色 [J]. 纺织学报, 2007, **28**(6):96-99.
- [15] Petrier C, Lamy M, Benhcene A, *et al.* Sonochemical degradation of phenol in dilute aqueous solutions; comparison of the reaction rates at 20 and 487 kHz [J]. Journal of Physical Chemistry, 1994, **98**:10514-10520.
- [16] 张光明,常爱敏,张盼月. 超声波水处理技术 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2006. 1-20.