

纳米铁还原 TNT 红水中二硝基甲苯磺酸(钠)的影响因素研究

朱世妮¹, 徐颖¹, 华刚², 叶正芳³

(1. 辽宁工程技术大学 资源与环境工程学院, 辽宁 阜新 123000; 2. 湖北东方化工有限公司, 湖北 襄阳 441404;
3. 北京大学 环境工程系 水沙科学教育部重点实验室, 北京 100871)

摘要: 考察了纳米铁的投加量、二硝基甲苯磺酸钠(DNTS)初始浓度、初始 pH、纳米铁超声、干燥处理等因素对纳米铁还原 TNT 红水中 DNTS 效果的影响。结果表明:考察范围内,纳米铁/DNTS 质量比越大,DNTS 的去除率越高,单位质量纳米铁去除 DNTS 总质量越小;当初始 pH < 10 时,去除率受 pH 影响不大,但准一级反应速率常数随 pH 上升而接近直线下降,酸性条件下还原更彻底,碱性条件下吸附沉淀作用更明显;干燥处理使纳米铁被部分氧化,还原能力下降;超声有助于促进纳米铁的充分分散和表面氧化层的剥离,提高反应活性。去除率随时间变化曲线表明,2,4-DNT-5-SO₃Na(H) 比 2,4-DNT-3-SO₃Na(H) 容易被还原。

关键词: 纳米铁; 二硝基甲苯磺酸钠; TNT 红水; 影响因素

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2012)01-0124-05

Impacting factors of dinitrotoluene sulfonates reduction by nanoscale zero-valent iron particles in TNT red water

ZHU Shini¹, XU Ying¹, HUA Gang², YE Zhengfang³

(1. College of Resource and Environment Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China; 2. Dongfang Chemical Corporation, Xiangyang 441404, China;
3. The Key Laboratory of Water and Sediment Sciences, Ministry of Education, Department of Environmental Engineering, Beijing University, Beijing 100871, China)

Abstract: Batch experiments were conducted in the system to investigate the factors affecting the removal of dinitrotoluene sulfonates (DNTS), including nanoscale zero-valent iron (NZVI) dosage, initial concentration of DNTS, initial pH value of solution and ultrasonication and drying process of NZVI. The removal efficiencies of DNTS increased with the rising of weight ratio of NZVI and DNTS, when the reduction capacity of NZVI was decreasing. When initial pH ranged from 1 to 10, the removal decreased little, however, the pseudo-first-order rate constants decreased almost linearly with initial pH. In addition, DNTS was more likely removed by adsorption and co-precipitation effect than reduction of NZVI at alkaline condition. After undergoing drying process, the reaction activity of prepared NZVI particles decreased by 2/3 compared with fresh ones owing to partly oxidation of NZVI. Ultrasonication was helpful for breaking agglomerate NZVI clusters into small NZVI particles and denuding the Fe⁰ in the core of the particles and ultimately improving the reactivity. Time-dependent removal of DNTS revealed that 2,4-DNT-5-SO₃Na(H) was easier reduced than 2,4-DNT-3-SO₃Na(H).

Key words: nanoscale zero-valent iron; dinitrotoluene sulfonates; TNT red water; impact factors

硝基化合物对水源存在严重污染,因此火炸药行业是国家重点治理的环境污染行业。其中,TNT 废水排放量最大,是最难治理的火炸药废水之一。TNT 红水是 TNT 废水的一种,产生于 TNT 精制过程。三段硝化法制得的 TNT 粗品大概含有 4.5% 的

同分异构体,主要是 2,4,5- 和 2,3,4- 三硝基甲苯。为达到军用纯度,必须对 TNT 粗品进行精制,去除这些同分异构体,通常采用亚硫酸钠精制法。亚硫酸钠可与 TNT 的同分异构体进行反应,分别生成 2,4-DNT-3-SO₃Na(H) 和 -5-SO₃Na(H)

(DNTS)^[1]。DNTS 水溶性远好于 TNT,易溶于亚硫酸钠溶液中,实现两相分离。该过程产生的废水为深红色、不透明,故名红水。其中 2,4-DNT-3-SO₃Na(H)和-5-SO₃Na(H)是 TNT 红水中的主要污染物。TNT 红水色度高,成分复杂,COD 达十几万,毒性大,难以生物降解,已被美国环境保护署(EPA)定义为危险废物^[2]。

目前针对 TNT 红水的处理方法主要有减压蒸馏^[3-4],化学絮凝、吸附、离子交换^[5],浓缩焚烧^[6],高级氧化^[7-8]和生物方法^[2]等。上述方法中,减压蒸馏很好地解决了小规模 TNT 生产企业的红水处理问题,但当红水排放量较大时,该方法的应用会受到设备及运行的限制;化学絮凝、吸附、离子交换只是将污染物从水中转移到固相或说底泥中,没有从根本上解决问题;浓缩焚烧法需要预先进行浓缩、消耗大量燃料,设备投资大,硝基化合物腐蚀性强,存在床层板结问题,焚烧炉必须定期维修;由于红水中含有的 DNTS、TNT 等芳香族硝基化合物苯环上的硝基为强吸电子基团,难以被氧化,导致试图将其氧化的处理工艺条件均较为苛刻;生物方法运行成本低,应用范围广,可同时去除多种污染物,但由于 DNTS 等很难降解,要求浓度很低稀释倍数很大。因此,现有的研究成果仍不能很好的解决 TNT 红水污染问题。

近几年,国内外有很多学者研究纳米铁对 DNT^[9]、TNT^[10]等硝基芳烃及硝酸盐的降解,结果表明纳米铁既可发挥吸附作用,又可发挥还原作用,将硝基还原为氨基^[11],将硝酸盐氮还原为氨氮^[12],进而提高可氧化性^[13]和生化性能^[14]。因此,本课题组提出了纳米铁还原 TNT 红水的策略。前期的研究表明,纳米铁在处理红水方面具有很大的潜力,尤其是降解其中最难降解的污染物 DNTS。在室温不调 pH 条件下,纳米铁几乎可将 TNT 红水中的 DNTS 完全还原为二氨基甲苯磺酸钠,处理后 TNT 红水的急性毒性降低了 94%。本研究在此基础上,进一步探讨了纳米铁的投加量、污染物初始浓度、反应时间、初始 pH、超声和纳米铁干燥处理对纳米铁还原 TNT 红水中 DNTS 效果的影响,以期工程应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器设备

材料:FeSO₄·7H₂O、NaBH₄、NaOH、H₂SO₄ 和 无水乙醇,分析纯,北京化学试剂公司。磷酸二氢钾,光谱纯,沃凯(urchem)。乙腈,光谱纯,Fisher Sci-

entific (NJ, USA)。2,4-DNT-3-SO₃Na 和 2,4-DNT-5-SO₃Na,色谱纯,Sigma-Aldrich 公司(NJ, USA)。TNT 红水由武汉一化工厂提供,其中含有 22.00 mg/L 2,4-3-SO₃Na(H)和 32.75 mg/L 2,4-DNT-5-SO₃Na(H)。

仪器:超声波清洗器,KQ2200 型(工作频率 40 KHz,超声电功率 100 W,容量 3 L),昆山市超声仪器有限公司。

1.2 实验方法

纳米铁的制备:纳米铁采用硼氢化钠还原法制备^[15]。将等体积的 0.15 M 的 NaBH₄ 逐滴滴入 0.05 M FeSO₄·7H₂O 溶液;反应结束,离心分离产物纳米铁,用无水乙醇清洗三次;最后置于真空干燥器干燥。

单因素实验:量取 50 mL 稀释 10 倍的红水置于 100 ml 具塞三角瓶中,分别加入 0.5 g 的纳米铁;将三角瓶置于超声清洗仪中超声 5 min,然后移至摇床中,在 200 rpm,室温(27±2℃),不调 pH 条件下反应 1 h。反应过程中,间隔一定时间用配有 0.45 μm 滤膜的注射器取样,稀释一定倍数,用液相色谱仪分析检测 DNTS 浓度。同一实验平行两组。在上述实验条件基础上,每次只改变其中的一个条件,分别考察纳米铁的投加量、TNT 红水中 DNTS 初始浓度、反应时间、初始 pH 值、超声和纳米铁干燥处理对纳米铁降解 DNTS 效果的影响。实验分成 6 组分别进行,具体情况如下:①纳米铁的投加量:分别取 4, 5, 6, 8, 10, 20 g/L 纳米铁。②TNT 红水中 DNTS 初始浓度: DNTS 初始浓度通过改变 TNT 红水的稀释倍数来实现。分别取稀释 1, 2, 10, 20, 100, 200 倍的 TNT 红水。③反应时间:分别在 0, 5, 10, 30, 60, 120 min 取样。④初始 pH:调节后的初始 pH 分别为 pH = 1, 3, 6.3, 8, 10, 12。⑤超声:取超声 5 min 和 0 min 两种条件。⑥纳米铁干燥处理:分别取干燥的和新鲜制备的 3 g/L 纳米铁,反应时间取 3 h。

当摇床转速高于 50 rpm 后,质量传递速率很快,对总体反应速率几乎无影响^[16],所以本实验没有设置摇床转速这一条件实验。

1.3 分析方法

DNTS 浓度采用美国 Agilent 1100 型高效液相色谱仪(HPLC)和 SB-Aq stable Bond Analytical (250 mm×4.6 mm)型色谱柱检测。检测条件:柱温 40℃、紫外波长 230 nm,流动相为乙腈和磷酸/磷酸二氢钾缓冲溶液,流量 1.0 ml/min,进样量 20 μl^[17]。pH 采用意大利 HANNA 公司的 pH-201 型 pH 计测量。

2 实验结果和讨论

2.1 纳米铁投加量和 TNT 红水中 DNTS 初始浓度的影响

纳米铁的投加量对 DNTS 去除率和纳米铁还原容量的影响如图 1 所示。显然投加量越大,纳米铁对 DNTS 的去除率越高,总去除容量越小,但就其中的某一种 DNTS 而言却表现出截然不同的趋势。对于 2,4-DNT-5-SO₃Na(H),当纳米铁的投加量小于 8 g/L 时,去除率随着纳米铁的投加量的增加直线上升,之后趋于平衡,而单位质量纳米铁去除磺酸钠的质量则一直随投加量的增加而降低。对于 2,4-DNT-3-SO₃Na(H),当纳米铁的投加量小于 10 g/L 时,去除率随着纳米铁的投加量的增加直线上升,之后趋于平衡,而单位质量纳米铁去除磺酸钠的质量则是先增大后减小,在纳米铁的投加量为 10 g/L 时达到最大值。所以,综合考虑两种磺酸钠的去除率和纳米铁的效能,10 g/L 为适宜的纳米铁的投加量。

TNT 红水中 DNTS 初始浓度对 DNTS 去除率和纳米铁还原容量的影响如图 2 所示。反应之前溶液的 pH 从 5.3 ~ 7.6 不等,取决于 TNT 红水的浓度。有图可知,减小 TNT 红水中 DNTS 初始浓度对两种 DNTS 去除率和纳米铁还原容量的影响与增加纳米铁的投加量对它们的影响一致。其中 $C_1 = 1891$ mg/L 和 $C_2 = 2869$ mg/L 分别是稀释 10 倍的红水中 2,4-DNT-3-SO₃Na(H) 和 2,4-DNT-5-SO₃Na(H) 的浓度。此时,纳米铁对 2,4-DNT-3-SO₃Na(H) 的还原容量最高,对两种磺酸钠的总去除容量处于中间水平,对两种磺酸钠的去除率在 90% 左右。所以在本实验条件下,2,4-DNT-3-SO₃Na(H) 和 2,4-DNT-5-SO₃Na(H) 的适宜浓度是 2 000 和 3 000 mg/L 左右,也即将 TNT 红水稀释 10 倍后使用。

以上结果表明,纳米铁的投加量越小,DNTS 浓度越高,纳米铁对两种 DNTS 的去除率越小,总还原容量越大。2,4-DNT-3-SO₃Na(H) 表现出极值

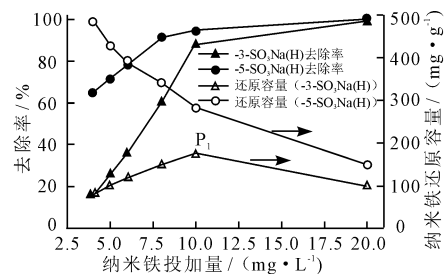


图1 纳米铁投加量对 DNTS 去除率和纳米铁还原容量的影响

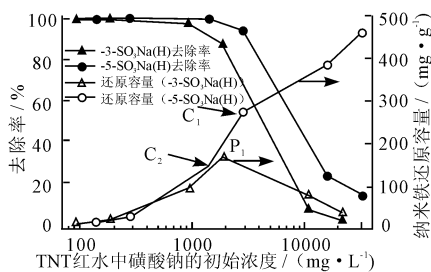


图2 TNT 红水中 DNTS 的初始浓度对其去除率和纳米铁还原容量的影响

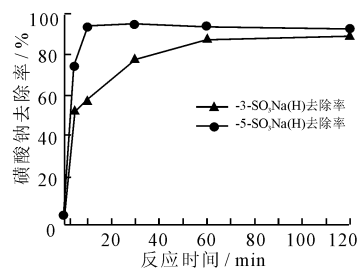


图3 DNTS 去除率及转换产物随时间的变化趋势

现象,而 2,4-DNT-5-SO₃Na(H) 则没有。对于硝基还原,2,4-DNT-3-SO₃Na(H) 的空间位阻大于 2,4-DNT-5-SO₃Na(H),从而使前者在反应竞争中处于劣势,这可能是产生两者差异的主要原因。当纳米铁的活性位点有限时,2,4-DNT-3-SO₃Na(H) 的反应受到抑制,随着纳米铁/2,4-DNT-3-SO₃Na(H) 质量比的增加,活性位点增多,2,4-DNT-3-SO₃Na(H) 的反应能力逐步得到释放,单位质量纳米铁去除磺酸钠的质量随之增大;当活性位点增多到刚好可以满足两种磺酸钠的反应需求时,纳米铁对磺酸钠的还原容量达到最大值,本实验中即图 1 中的 P_1 点和图 2 中的 P_1 点;之后,纳米铁的活性位点过量而底物(磺酸钠)不足,单位质量纳米铁去除磺酸钠的质量逐步减小。

2.2 反应时间

纳米铁与 TNT 红水反应过程中,磺酸盐去除率随时间变化趋势如图 3 所示。由图可知,2,4-DNT-5-SO₃Na(H) 的反应速率明显较 2,4-DNT-3-SO₃Na(H) 快,10min 后反应即趋于平衡,去除率高达 94%;此时,2,4-DNT-3-SO₃Na(H) 的去除率只有 57%,并且反应 60min 后才趋于平衡,去除率为 90%。这再次支持了我们前面的分析,即 2,4-DNT-3-SO₃Na(H) 因受磺酸基的空间位阻影响较大而使其与活性位点结合更加困难,表现为反应速率较慢。另外,去除率并非随反应时间延长呈直线上升,而是逐步趋于平缓。这一方面是因为随着反应的进行磺酸盐浓度越来越小,另一方面是因为 DNTS 的还原产物为苯胺类化合物,易于聚集沉积在未反应的纳米铁的表面,占据活性位点,阻碍 DNTS 向纳米铁表面的传质过程^[18-19]。

2.3 初始 pH

水样的初始 pH 是影响零价铁去除效果和反应速率的重要因素,为此研究了不同初始 pH 条件下,纳米铁处理 TNT 红水中 DNTS 的效果,结果见图 4。

与之前的研究一致^[20],当 pH 在 7~10 之间变化时,反应速率变化较为缓慢,但越过此范围,反应速率快速发生变化,当初始 pH 由 6.3 降至 1,准一级反应速率常数随 pH 下降几乎直线攀升,当 pH 高于 12 时反应几乎停止。这是由于酸性条件能够加速纳米铁表面的氧化层腐蚀溶解,使内层的活性零价铁表面裸露出来,快速启动反应;在反应过程中, H^+ 的存在可以抑制纳米铁的氧化产物在表面沉积,大大减轻铁氧化物对零价铁活性的抑制作用^[20]。与此相反, OH^- 的存在会促进铁离子形成氢氧化物沉淀并在纳米铁表面沉积,造成铁表面钝化而影响了铁的活性,降低反应速率^[21]。此外, Fe^{2+} 对于保持 Fe^0 系统的反应活性具有促进作用,而这种作用的效力取决于初始 pH 值^[22]。

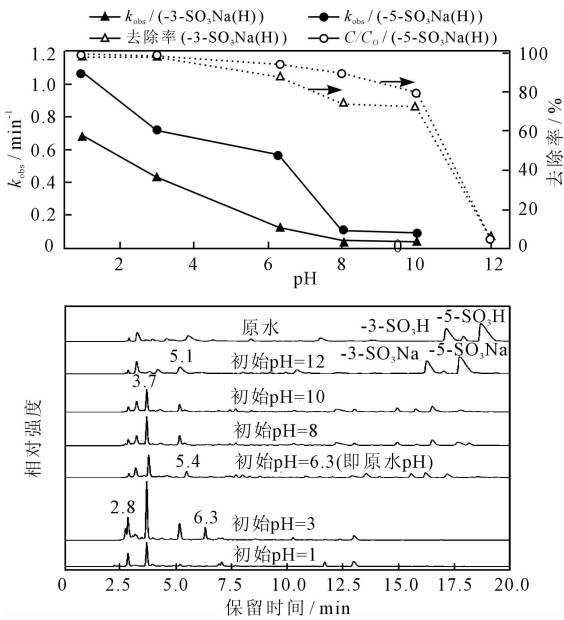


图 4 初始 pH 对 DNTS 还原产物的影响

反应之后,溶液的 pH 值分别由最初的 pH = 1.0、3.0、6.3、8.0、10.0 和 12.0 变成了 pH = 3.9、7.4、8.3、9.2、9.2 和 10.3。铁腐蚀反应形成 OH^- 和 H^+ 的转化反应是造成 pH 升高的主要原因^[23]。而碱性条件 pH 降低的原因则是因为铁离子与 OH^- 形式氢氧化物消耗 OH^- 所致。由此可见,零价铁处理废水具有缓冲 pH 的作用。

值得注意的是,虽然当初始 pH < 10 时,纳米铁对 DNTS 的去除率相差不大,但其产物峰却不同。纯物质实验结果表明,停留时间 3.7 min 和 6.3 min 处对应的物质分别是 2,4-DNT-5-SO₃Na(H) 和 2,4-DNT-3-SO₃Na(H) 的最终还原产物。这说明,弱酸和中、碱性条件下,纳米铁并没有将 2,4-

DNT-3-SO₃Na(H) 充分还原,只是将其转化为一种中间产物。初始 pH = 3 时 2,4-DNT-5-SO₃Na(H) 产物峰明显强于其他 pH 条件,这说明中、碱性条件下 DNTS 的去除可能以吸附和共沉淀作用为主,酸性条件下则以还原作用为主。初始 pH = 1 时,产物的峰很小,可能是因为此时反应后 pH = 3.9,产物在酸性条件下溶解度较小,或者进一步转化成了弱极性或非极性物质。

2.4 纳米铁干燥和超声处理

从表 1 可知,新鲜制备的纳米铁对 2,4-DNT-5-SO₃Na(H) 和 -3-SO₃Na(H) 的转化能力比经过干燥处理的纳米铁分别高 3.7 和 2.8 倍。Zhu B W 等^[24] 也发现了这一现象,他们认为这是因为在干燥处理过程中,部分纳米铁被氧化导致还原活性降低。

表 1 纳米铁干燥和超声处理对转化效果的影响 %

影响因素		-3-磺酸(钠)	-5-磺酸(钠)
		去除率	去除率
干燥处理	新鲜纳米铁	42.99	99.20
	干燥纳米铁	11.51	34.70
超声	超声 5 min	87.58	94.26
	不超声	72.65	87.04

超声单因素实验结果(表 1)表明,超声 5 min 使纳米铁对 2,4-DNT-3-SO₃Na(H) 和 -5-SO₃Na(H) 的转化率分别从 73% 和 87% 提高到 88% 和 94% 以上。这是因为超声空化作用不仅能使团聚的纳米铁颗粒分散开来^[25],而且有助于剥离纳米铁表面的氧化层^[26],从而使有效比表面积和活性位点增加。

3 结 语

(1) 纳米铁/DNTS 质量比越大,DNTS 的去除率越高,单位质量纳米铁去除两种 DNTS 的总质量越低。较优配比为纳米铁的投加量取 10 g/L,2,4-DNT-3-SO₃Na(H) 和 2,4-DNT-5-SO₃Na(H) 的初始浓度取 2 000 和 3 000 mg/L 左右。此时在室温,不调 pH(初始 pH = 6.3)条件下,反应在 60 min 内达到平衡,两种磺酸(钠)的去除率分别为 88% 和 94%,单位质量纳米铁对 DNTS 的总去除容量为 436 mg/g。

(2) 当初始 pH < 10 时,反应符合准一级动力学模型,DNTS 去除率受 pH 影响不大,但速率常数随 pH 上升而接近直线下降。而当 pH 高于 12 时反应几乎停止。酸性条件下反应较碱性条件下进行的更彻底,碱性条件下吸附沉淀作用更明显。

(3) 因为氧化作用,经过干燥处理的纳米铁的

还原能力仅为新鲜制备的纳米铁的三分之一。超声有助于促进纳米铁的充分分散和表面氧化层的剥离,提高反应活性。

(4) 2,4-DNT-5-SO₃Na(H) 比 2,4-DNT-3-SO₃Na(H) 容易被还原。

参考文献:

- [1] Gilbert E E. Recovery of organic values from TNT purification wastewater [J]. *Propellants and Explosives*, 1977, 2(6): 118-125.
- [2] Tsai T S. Biotreatment of TNT red water - A hazardous waste stream from explosive manufacture with fungal systems [J]. *Hazardous Waste & Hazardous Materials*, 1991, 8(3): 231-244.
- [3] 王中友, 叶正芳, 汪成运, 等. 减压蒸馏耦合固定化微生物法处理 TNT 红水 [J]. *中国环境科学*, 2008, 28(10): 883-887.
- [4] Zhao Q L, Ye Z F, Zhang M H. Treatment of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) red water by vacuum distillation [J]. *Chemosphere*, 2010, 80(8): 947-950.
- [5] 周贵忠, 谭惠民, 罗运军, 等. TNT 红水处理新方法 [J]. *工业水处理*, 2002, 22(6): 14-16.
- [6] 李同川. TNT 生产废水流化床的焚烧方法 [J]. *化工进展*, 2006, 25(增刊): 628-630.
- [7] 鲁志远, 李玉平, 牟敬海, 等. 湿式氧化法处理 TNT 红水 [J]. *火炸药学报*, 2007, 30(3): 48-51.
- [8] 刁金祥, 王贺, 等. 超重力-臭氧法处理 TNT 红水的试验研究 [J]. *火炸药学报*, 2006, 29(6): 41-44.
- [9] Darko-Kagya K, Khodadoust A P, Reddy K R. Reactivity of lactate-modified nanoscale iron particles with 2,4-dinitrotoluene in soils [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 182(1-3): 177-183.
- [10] Zhang X, Lin Y M, Chen Z L. 2,4,6-Trinitrotoluene reduction kinetics in aqueous solution using nanoscale zero-valent iron [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 165(1-3): 923-927.
- [11] Bandstra J Z, Miehr R, Johnson R L, et al. Reduction of 2,4,6-trinitrotoluene by iron metal: Kinetic controls on product distributions in batch experiments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(1): 230-238.
- [12] Liang F, Fan J, Guo Y H, et al. Reduction of Nitrite by Ultrasound-Dispersed Nanoscale Zero-Valent Iron Particles [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(22): 8550-8554.
- [13] Oh S Y, Chiu P C, Kim B J, et al. Enhancing Fenton oxidation of TNT and RDX through pretreatment with zero-valent iron [J]. *Water Research*, 2003, 37(17): 4275-4283.
- [14] Oh S Y, Chiu P C, Kim B J, et al. Zero-valent iron pretreatment for enhancing the biodegradability of RDX [J]. *Water Research*, 2005, 39(20): 5027-5032.
- [15] Glavee G N, Klabunde K J, Sorensen C M, et al. Chemistry of borohydride reduction of iron(II) and iron(III) ions in aqueous and nonaqueous media - formation of nanoscale Fe, FeB, and Fe₂B powders [J]. *Inorganic Chemistry*, 1995, 34(1): 28-35.
- [16] Arnold W A, Ball W P, Roberts A L. Polychlorinated ethane reaction with zero-valent zinc: pathways and rate control [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1999, 40(2): 183-200.
- [17] Preiss A, Bauer A, Berstermann H M, et al. Advanced high-performance liquid chromatography method for highly polar nitroaromatic compounds in ground water samples from ammunition waste sites [J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216(25): 4968-4975.
- [18] Luo H, Guan Y C, Han K N. Corrosion inhibition of a mild steel by ailine and alkylamines in acidic solutions [J]. *Corrosion*, 1998, 54(9): 721-731.
- [19] Jeyaprabha C, Sathiyarayanan S, Venkatachari G. Polyaniline as corrosion inhibitor for iron in acid solutions [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 101(4): 2144-2153.
- [20] Wang Q, Snyder S, Kim J, et al. Aqueous Ethanol modified Nanoscale Zerovalent Iron in Bromate Reduction: Synthesis, Characterization, and Reactivity [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(9): 3292-3299.
- [21] Yang G C, Lee H L. Chemical reduction of nitrate by nanosized iron: Kinetics and pathways [J]. *Water Research*, 2005, 39(5): 884-894.
- [22] Huang Y H, Zhang T C. Reduction of nitrobenzene and formation of corrosion coatings in zerovalent iron systems [J]. *Water Research*, 2006, 40(16): 3075-3082.
- [23] Liu Y Q, Lowry G V. Effect of particle age (FeO content) and solution pH on NZVI reactivity: H₂ evolution and TCE dechlorination [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(19): 6085-6090.
- [24] Zhu B W, Lim T T. Catalytic reduction of Chlorobenzenes with Pd/Fe nanoparticles: reactive sites, catalyst stability, particle aging, and regeneration [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(21): 7523-7529.
- [25] Hung H M, Ling F H, Hoffmann M R. Kinetics and mechanism of the enhanced reductive degradation of nitrobenzene by elemental iron in the presence of ultrasound [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(9): 1758-1763.
- [26] Doktycz S J, Suslick K S. Interparticle collisions driven by ultrasound [J]. *Science*, 1990, 247: 1067-1069.