

Ce(IV)介体电化学氧化技术处理活性黑 5 染料废水

李栩灏, 吴嘉豪, 宋浩明, 黄美伦, 王梓增, 刘冰枝, 冯 力

(广东工业大学土木与交通工程学院, 广东广州 510006)

[摘要] 活性黑 5(RB5)染料废水的排放对环境安全和生物生命健康构成严重威胁。采用新型高效电-Ce(IV)介体电化学氧化技术处理 RB5 染料废水,探讨了不同体系的处理效果,并利用单因素实验研究了铈离子浓度、电解质浓度、初始 pH、电流等对降解效果的影响,以及电-Ce(IV)体系降解 RB5 的机理。实验结果表明,直接电化学氧化和单独的 Ce(IV)之间存在明显的协同作用,二者的结合可显著增强对 RB5 的去除效果, RB5 去除率高达 91.6%。染料废水背景离子 HCO_3^- 、 PO_4^{3-} 和 HA 对电-Ce(IV)体系有抑制作用,而 Cl^- 则有促进作用。电-Ce(IV)体系去除 RB5 的动力为直接电催化、Ce(IV)氧化和羟基自由基氧化,其中直接电催化和 Ce(IV)氧化起主要作用, Ce(IV)是最主要的活性降解物质。

[关键词] 活性黑 5;染料废水;介体氧化;背景离子;Ce(IV);自由基

[中图分类号] X788;X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)03-0062-08

Ce(IV) fixator electrochemical oxidation technology for enhanced treatment of reactive black 5 dyeing wastewater

LI Xuhao, WU Jiahao, SONG Haoming, HUANG Xianlun, WANG Zizeng, LIU Bingzhi, FENG Li

(Faculty of Civil and Transportation Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The discharge of reactive black 5 (RB5) dyeing wastewater poses a serious threat to the safety of water environment and health of biological life. A novel and efficient electro-Ce(IV) mediator electrochemical oxidation technology was used to treat RB5 dyeing wastewater. The degradation effect of different systems were discussed. The effects of cerium ion concentration, electrolyte concentration, initial pH and current on the degradation effect of RB5 and its degradation mechanism in electro-Ce(IV) system were investigated. The experimental results showed that there was a significant synergistic effect between the direct electrochemical oxidation and Ce(IV) treatment, and the combination of the two [electro-Ce(IV)] could significantly enhance the removal of RB5 with a removal efficiency of up to 91.6%. In addition, the background ions HCO_3^- , PO_4^{3-} and HA in the dyeing wastewater had an inhibitory effect on the electro-Ce(IV) system, whereas Cl^- had a facilitating effect. In the electro-Ce(IV) system, the driving force for RB5 removal were direct electrocatalysis, Ce(IV) oxidation and hydroxyl radical oxidation, and direct electrocatalysis and Ce(IV) oxidation were the key and dominant effect for RB5 removal. Ce(IV) in electro-Ce(IV) system was the key and core active degradation substance.

Key words: reactive black 5; dyeing wastewater; medium oxidation; background ions; Ce(IV); free radicals

染料废水的排放会严重污染水资源,对环境和人类健康造成极大危害^[1]。染料废水中的有机污染物主要为苯类衍生物,它们一般都具有较稳固的发色基团。废水的高色度会极大地影响水体透度,从而对

水污染物的生物降解造成严重影响^[2]。偶氮染料是目前应用最广泛的一类染料,因其具有乌黑度高、溶解度高、无粉尘等优点被大量使用,其每年的使用量占染料使用总量的 70% 左右。活性黑 5(RB5)是一种

[基金项目] 国家自然科学基金项目(52000036);广州市科技计划项目(202102021061)

偶氮染料,其化学性能稳定,生物毒性较强^[3-4];同时,含RB5染料的废水中通常存在含盐有机物、含硫有机物、氯化物及重金属离子等,难以通过常规的生物法对废水中的RB5进行有效处理。因此,寻求新型高效的RB5染料废水处理方法十分紧迫。

目前,针对染料废水的处理方法包括吸附法^[5]、混凝法^[6]、膜分离法^[7]、生物法^[8]和高级氧化法^[9]。其中,吸附法对溶解性的低浓度染料废水处理效果良好,但吸附剂再生困难,且难以对有机染料进行彻底降解。混凝法的主要优势是工艺与操作流程简单,但难以去除溶解性染料,限制了其进一步的应用。膜分离技术具有操作简单、无需相变、常温即可进行、耗能低等优点,但存在运行成本高和膜污染等不足。生物法降解效率较低,实际运行时限制因素较多,且染料废水毒性较强,极大地限制了其处理染料废水的可行性。

高级氧化技术是目前最受关注的化学氧化方法,主要包括Fenton氧化法、臭氧氧化法、介体氧化法、超声氧化法以及光电化学氧化法等^[10-12]。其中,介体氧化法因具有氧化能力强、操作简单、运行成本低、环境友好等优点受到了广泛关注^[13]。介体电化学氧化技术可利用低价态的金属离子在阳极电解产生的具有强氧化能力的高价金属阳离子,实现对有机物的高效降解。该体系中的金属离子价态可以通过电能转换实现循环转化,从而可实现对有机污染物的持续降解和氧化剂的重复使用^[14]。目前,基于Ce(IV)的介体电化学氧化技术的研究较多,主要是因为Ce(IV)氧化能力更强[Ce(IV)/Ce(III)氧化还原电位1.62 eV],且化学性能稳定,副反应较少,不易产生沉淀^[15]。

本研究选用典型的RB5染料废水作为目标处理物,探究了电流、初始Ce(IV)浓度、pH、污染物浓度、电解质Na₂SO₄浓度等单因素条件对电-Ce(IV)体系降解RB5效果的影响,对比了不同体系对RB5的降解效果,并总结了Ce(IV)介体电化学氧化降解RB5的相关机理。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

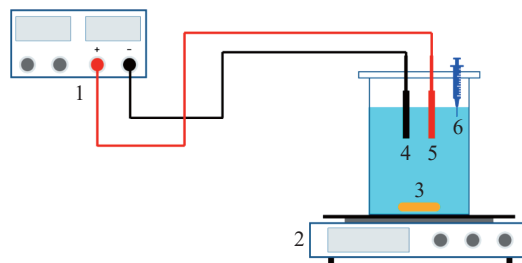
主要材料:RB5、硫酸铈,上海源叶生物技术有限公司;硫酸,成都马卡什化工有限公司;有机硫重

金属捕获剂TMT-15(对铈的有效去除率高达99%),广州瑞泰达水处理有限公司;Na₂CO₃、NaNO₃、Na₂SO₄、HA,天津伊仁达化工有限公司;NaOH、甲醇、叔丁醇,成都科龙化工有限公司。所有溶液均用去离子水制备。镀铂钛电极(3.5 cm×5.0 cm)购自天津爱达恒升科技发展有限公司。

主要仪器:UV-5100紫外分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司;TOC-3000总有机碳分析仪,上海元析仪器有限公司。

1.2 实验装置与步骤

实验装置如图1所示。所有实验均在带有磁力搅拌设备(500 r/min)的反应器(直径10 cm,高度14 cm)中进行。阳极和阴极均为镀铂钛板,并以2.0 cm的极板间距平行固定在反应器的盖板上。极板间的电场由直流电源(深圳怡展PS-305D)提供。所有实验均在室温下进行,采用Na₂SO₄作为电解质溶液,溶液pH由NaOH和H₂SO₄溶液调节至设定值。将浓度为50 μmol/L的硫酸铈溶液添加至含有RB5溶液的反应器中,进行RB5降解实验。在预定的时间间隔内取样,通过微型过滤器(0.45 μm)过滤后,对滤液进行分析测定。



1—直流稳压电源;2—磁力搅拌器;3—磁力转子;
4—钛镀铂阳极;5—钛镀铂阴极;6—取样针筒。

图1 实验装置

Fig. 1 Experimental equipment

1.3 分析方法

RB5的浓度采用紫外可见分光光度计测定,测定波长598 nm;总有机碳使用TOC分析仪测定。通过电子顺磁共振实验测定自由基,·OH的捕获剂为5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)。

2 结果与讨论

2.1 不同体系对RB5的处理效果

在初始pH为4,电解质Na₂SO₄浓度为50 mmol/L,

RB5 初始质量浓度为 4 mg/L, Ce(IV) 浓度为 0.05 mmol/L 的条件下, 考察不同体系对 RB5 的处理效果, 结果见图 2。

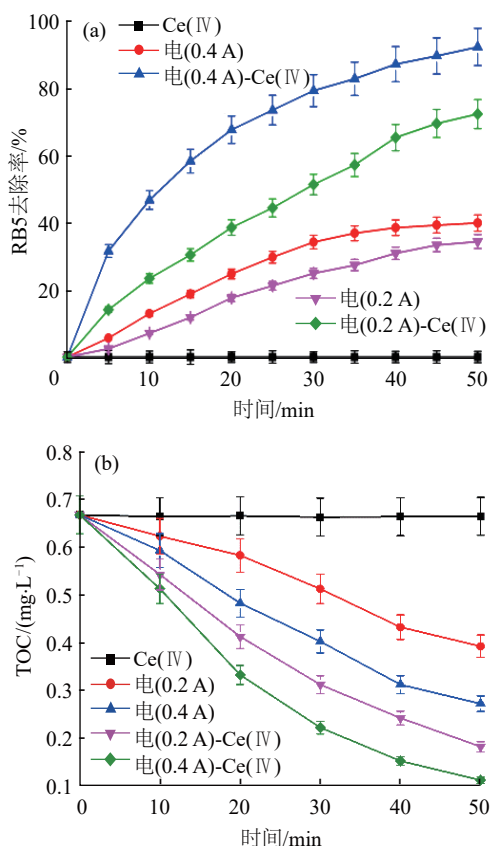


图2 不同体系对 RB5 的处理效果

Fig. 2 Treatment effects of different systems on RB5

由图 2(a)可知, 单独的 Ce(IV) 对 RB5 去除几乎不产生作用。直接电化学氧化可以去除 RB5, 但效率较低, 电流为 0.2 A 和 0.4 A 时, 50 min 时 RB5 去除率分别为 34.1% 和 39.5%。相比之下, 电- Ce(IV) 体系对 RB5 的去除效果显著, 在电流为 0.4 A 时, RB5 去除率达到了 91.6%。由图 2(b)可知, 与直接电化学氧化和单独 Ce(IV) 作用相比, 电- Ce(IV) 体系的 TOC 去除率较高, 电流为 0.4 A 时, 电- Ce(IV) 体系的 TOC 去除率最高, 可达 83.3%。直接电化学氧化和单独 Ce(IV) 之间存在明显的协同作用, 二者结合可以显著提升对 RB5 的去除效果。

2.2 电- Ce(IV) 体系降解 RB5 的影响因素

2.2.1 电流的影响

电流或电流密度是电- Ce(IV) 降解 RB5 过程中非常重要的参数, 它会影响 Ce(IV) 介体离子的产生

效率和直接电化学氧化的效率。在初始 pH 为 4, 电解质 Na_2SO_4 浓度为 50 mmol/L, RB5 初始质量浓度为 4 mg/L, Ce(IV) 浓度为 0.05 mmol/L 的条件下, 考察电流对处理效果的影响, 结果如图 3 所示。

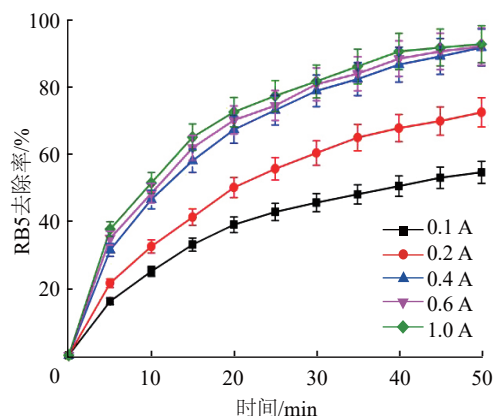


图3 电流对 RB5 去除的影响

Fig. 3 Effect of current on RB5 removal

由图 3 可知, 随着电流的增加, RB5 去除率增大, 在电流为 0.4 A (电流密度为 228 A/m²) 时, 50 min 内 RB5 去除率达到 91.6%。随着电流的增加, Ce(IV) 与 Ce(III) 之间的转化效率增加, 更多的 Ce(IV) 参与了 RB5 的降解, 提升了 RB5 的去除效果。电流的增加也会加速 Ce(IV) 与污染物质的碰撞概率, 提升传质效率, 明显改善直接电化学氧化去除 RB5 的效率^[16]。此外, 当电流为 0.4 A 时, RB5 去除率已经较高, 继续增加电流, RB5 去除率的增加不够明显, 能耗也较大。因此, 选择 0.4 A 作为最佳的电流。

2.2.2 电解质浓度的影响

在初始 pH 为 4, 电流为 0.4 A, RB5 初始质量浓度为 4 mg/L, Ce(IV) 浓度为 0.05 mmol/L 的条件下, 考察电解质 Na_2SO_4 浓度对处理效果的影响, 结果如图 4 所示。

从图 4 可以看出, 随着 Na_2SO_4 浓度从 10 mmol/L 逐步增加到 75 mmol/L, RB5 去除率也随之升高, 反应 50 min 后 RB5 去除率由 81.2% 逐渐增加到 91.9%。当 Na_2SO_4 浓度超过 50 mmol/L 时, 继续增加 Na_2SO_4 浓度, RB5 去除率几乎未发生明显变化。在电- Ce(IV) 体系中, 强氧化性的 Ce(IV) 是降解去除 RB5 的主要物质, 其对 RB5 的氧化降解能力较强; 电解质浓度的增加可增强电子传输效率, 提高 Ce(IV) 与 RB5 的碰撞几率, 从而增强了 RB5 的去除效果。

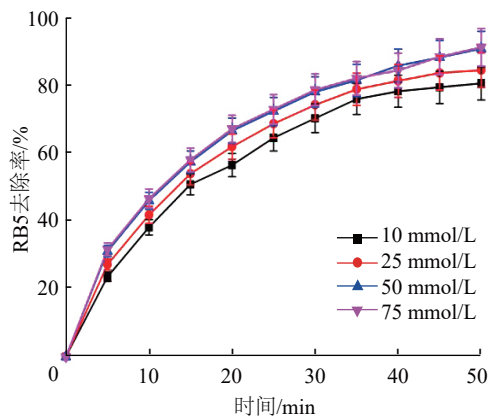
图4 电解质 Na_2SO_4 浓度对RB5去除的影响

Fig. 4 The effect of Na_2SO_4 concentration on the RB5 removal

即使电解质浓度较低时,电-Ce(IV)体系对RB5仍有较高的去除率。选择50 mmol/L作为最佳的电解质浓度。

2.2.3 Ce(IV)浓度的影响

在电-Ce(IV)体系中Ce(IV)浓度是影响有机物降解效率的另一个重要因子。在初始pH为4,电流为0.4 A,电解质 Na_2SO_4 浓度为50 mmol/L,RB5初始质量浓度为4 mg/L的条件下,考察Ce(IV)浓度对处理效果的影响,结果如图5所示。

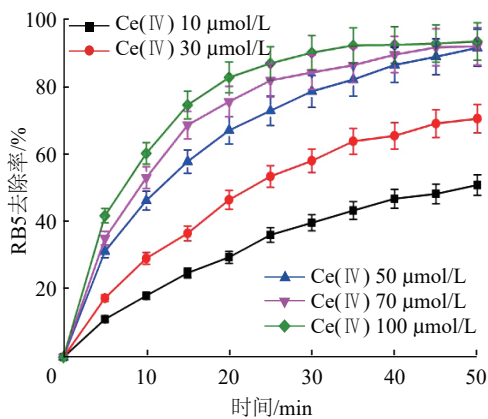


图5 Ce(IV)浓度对RB5去除的影响

Fig. 5 The effect of Ce(IV) concentration on the RB5 removal

由图5可知,Ce(IV)浓度越大,对RB5的去除效果越好。当Ce(IV)浓度为50 $\mu\text{mol/L}$ 时,RB5去除率高达91.6%;继续增大Ce(IV)浓度到100 $\mu\text{mol/L}$ 时,RB5去除率为93.4%,提升不够明显。随着Ce(IV)浓度的增大,单位时间内产生的Ce(IV)增多,从而提高了体系氧化能力^[17]。Ce(IV)浓度选定为50 $\mu\text{mol/L}$ 。

2.2.4 初始pH的影响

溶液pH对介体电化学氧化体系的氧化能力有较大影响。在电流为0.4 A,电解质 Na_2SO_4 浓度为50 mmol/L,RB5初始质量浓度为4 mg/L,Ce(IV)浓度为0.05 mmol/L的条件下,考察溶液初始pH对处理效果的影响,结果如图6所示。

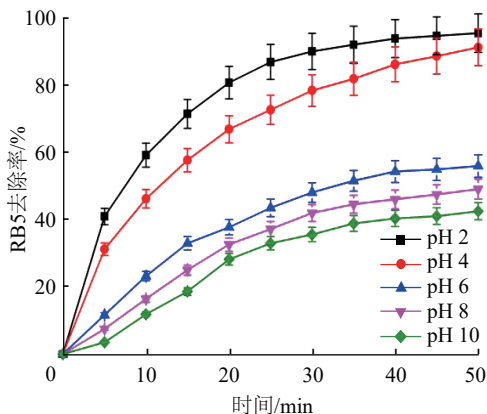


图6 初始pH对RB5去除的影响

Fig. 6 The effect of pH on the RB5 removal

由图6可知,当溶液初始pH从2逐渐增加到10时,RB5去除率逐渐降低,说明酸性条件有助于电-Ce(IV)体系对RB5去除效果的提升。这主要是因为Ce(IV)存在的形式易受pH影响,在pH处于酸性条件下,Ce(IV)以离子态存在,可以实现催化氧化的功能,并且Ce(IV)能够快速发生价态转化,便于高效去除RB5。在中性和碱性条件下,Ce(IV)易同 OH^- 发生络合反应,生成 $\text{Ce}(\text{OH})_n$ 沉淀,使氧化降解RB5的Ce(IV)浓度急剧下降,导致电-Ce(IV)体系对RB5的去除率显著下降^[18]。此外,在溶液初始pH为4时,RB5去除率高达91.6%,相比传统的Ce(IV)介体氧化技术(pH范围常为2.0~3.0),电-Ce(IV)体系可以拓宽pH的适应范围,增强其实际应用的潜力。另外,实验结果表明,反应前后体系的pH较稳定,变化不大,说明电-Ce(IV)体系具有较好的稳定性,不易受到外界环境的干扰。

2.2.5 RB5初始浓度的影响

在初始pH为4,电流为0.4 A,电解质 Na_2SO_4 浓度为50 mmol/L,Ce(IV)浓度为0.05 mmol/L的条件下,考察RB5初始浓度对处理效果的影响,结果如图7所示。

由图7可知,RB5去除率随着RB5初始浓度的

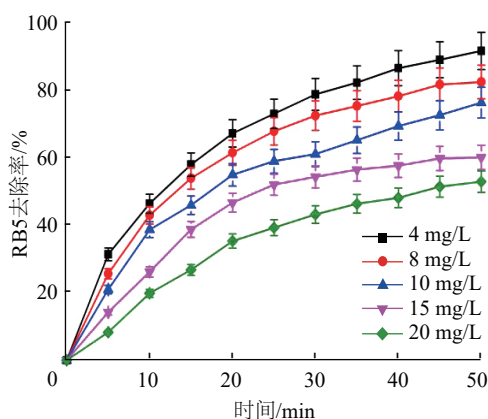


图7 RB5初始浓度对RB5去除的影响

Fig. 7 Effect of initial concentration of RB5 on RB5 removal

增大而减小。由于体系中Ce(IV)的浓度是一定的,随着RB5初始浓度的不断增加,体系产生的强氧化性的Ce(IV)将会不足,从而影响了处理效果。因此,要选择适宜的污染物浓度,不能超过电-Ce(IV)体系的负荷。

2.2.6 水体背景对体系RB5去除效果的影响

污染水体中经常存在的阴离子(如 PO_4^{3-} 、 HCO_3^- 、 Cl^- 等)以及有机质(NOM)等均会影响氧化过程中有机污染物的去除效果^[19]。因此,研究污染水体中常见阴离子以及NOM对电-Ce(IV)体系处理效能的影响,对该技术在实际染料废水处理中的应用具有重要意义。在初始pH为4,电流为0.4 A,电解质 Na_2SO_4 浓度为50 mmol/L, RB5初始质量浓度为4 mg/L, Ce(IV)浓度为0.05 mmol/L的条件下,探讨水体背景离子对处理效果的影响,结果如图8所示。

由图8(a)可知,在酸性条件下,碳酸氢盐的加入对RB5去除的影响不明显。碳酸氢盐的电离常数仅为 4.7×10^{-11} ,在酸性条件下(pH=4)不容易与铈离子发生反应,形成的碳酸铈沉淀较少,因而对体系的去除效果影响较小。但在中性和碱性条件下,碳酸盐可以很容易地与Ce(IV)发生反应,形成碳酸铈,其几乎完全不溶于水^[20],因此碳酸氢盐的添加会阻碍RB5的去除。此外,电-Ce(IV)体系中强氧化物质为Ce(IV),几乎不存在过硫酸根、超氧自由基等其他自由基,故具有自由基捕获能力的碳酸氢盐对体系的影响也很弱。

由图8(b)可知,添加的 PO_4^{3-} 浓度越高,抑制作

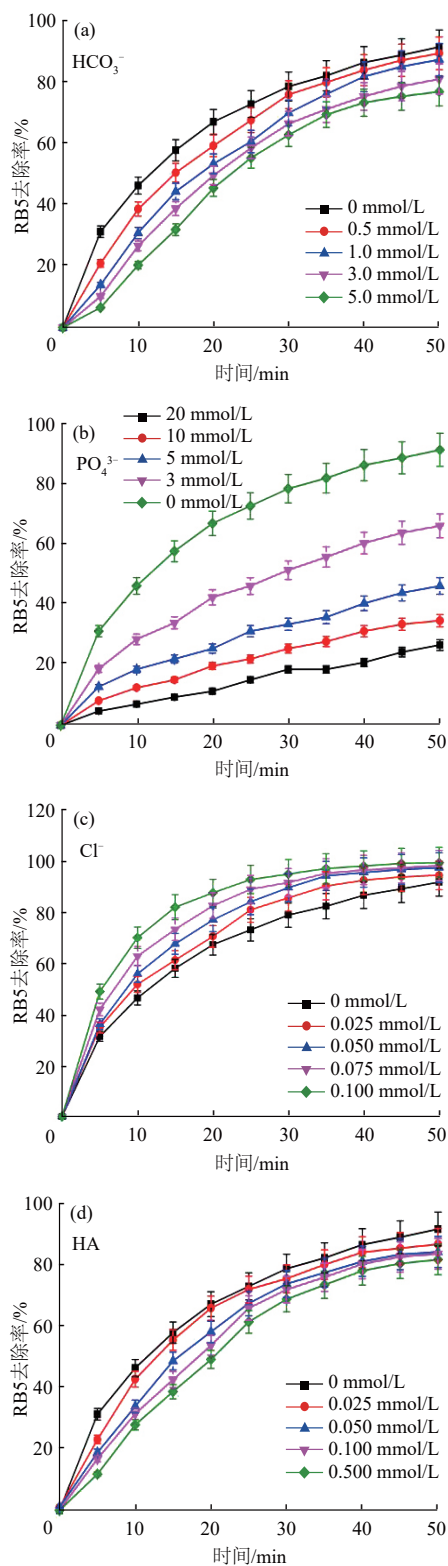


图8 碳酸盐(a)、磷酸盐(b)、氯化物(c)和腐殖酸(d)对RB5去除的影响

Fig. 8 Effect of HCO_3^- (a), PO_4^{3-} (b), Cl^- (c) and HA (d) on RB5 removal

用就越明显。当 PO_4^{3-} 浓度为3 mmol/L时, RB5去除率有所降低, 约为66.3%; 而当 PO_4^{3-} 浓度为10 mmol/L时, RB5去除率低至34.7%。这种现象可能是体系产生 $\text{P}_2\text{O}_8^{4-}$ 引起的。 PO_4^{3-} 可吸收阴极提供的电子引起直接电催化作用减弱, 以及和Ce(IV)发生反应生成 $\text{P}_2\text{O}_8^{4-}$, 使得体系生成的Ce(IV)数量和作用于RB5的Ce(IV)数量减少, 造成RB5去除率下降。尽管 $\text{P}_2\text{O}_8^{4-}$ 对RB5有氧化降解作用, 但其氧化能力远远低于Ce(IV), 因此体系的降解效率随着 PO_4^{3-} 浓度的增加呈现下降趋势。

由图8(c)可知, Cl^- 的添加可以显著促进RB5的降解效率。在电-Ce(IV)系统中, Cl^- 在电的作用下可以被Ce(IV)氧化成氯气(Cl_2), 之后体系中产生的 Cl_2 与水反应生成具有强氧化性的 ClO^- , 能增强氧化去除水中RB5的效果, 提高对RB5的降解效能^[21-22]。所以水体中的 Cl^- 对电-Ce(IV)氧化降解有机污染物是有利的。

由图8(d)可知, HA和RB5在电-Ce(IV)降解中存在竞争作用。产生的部分强氧化性的Ce(IV)作用在HA上, 消耗了用于去除RB5的活性Ce(IV)数量, 从而降低了RB5的去除率。

因此, 在实际采用电-Ce(IV)降解废水有机物过程中, 应采用吸附沉淀等方法对水体中的 HCO_3^- 、 PO_4^{3-} 和HA进行预去除, 以降低其对体系降解性能的不利影响。此外, 可通过添加适量 Cl^- 的辅助手段, 提升电-Ce(IV)降解去除有机物的效率。

2.3 电-Ce(IV)体系的RB5去除机理研究

在初始pH为4, 电流为0.4 A, 电解质 Na_2SO_4 浓度为50 mmol/L, RB5初始质量浓度为4 mg/L, Ce(IV)浓度为0.05 mmol/L的条件下, 进行电-Ce(IV)体系的RB5去除机理研究。

2.3.1 活性降解物质种类的确定

重金属捕获剂可以与重金属离子形成螯合配体、络合物和沉淀物^[23]。在重金属螯合剂TMT-15浓度为0.002 5 mmol/L的条件下, 考察TMT-15对RB5去除的影响, 结果如图9所示。

由图9可知, TMT-15的添加对直接电化学氧化体系几乎没有影响。然而, 在电-Ce(IV)体系中, TMT-15的加入会严重阻碍RB5的去除, RB5去除率显著下降。TMT-15可与Ce(IV)和Ce(III)快速发生络合与配位作用, 生成螯合沉淀, 导致Ce(IV)和

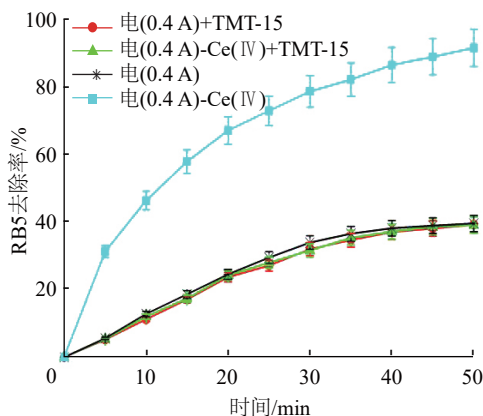


图9 重金属螯合剂TMT-15对RB5去除的影响

Fig. 9 Effect of heavy metal chelating agent TMT-15 on RB5 removal

Ce(III)浓度降低, 从而显著抑制了RB5的去除。由此可见, Ce(IV)是电-Ce(IV)中的主要活性氧化物质。

叔丁醇(TBA)和甲醇(Me)是一种常用的自由基猝灭剂, 叔丁醇与羟基自由基的反应速率为 $3.8 \times 10^8 \sim 7.6 \times 10^8 \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$, 比与硫酸根自由基反应 $[4 \times 10^5 \sim 9.1 \times 10^5 \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})]$ 更快, 可以有效捕获羟基自由基; 甲醇可以同时捕获羟基自由基和硫酸根自由基^[24]。为了进一步检测系统中是否存在羟基自由基或硫酸根自由基, 在TBA和Me浓度均为80 mmol/L的条件下, 考察TBA和Me的加入对RB5降解效果的影响, 结果见图10。

由图10(a)可知, 加入80 mmol/L TBA或Me对直接电催化体系RB5的去除几乎不产生明显影响。在直接电催化体系中, 不产生羟基自由基[图10(b)], 阳极直接电催化是RB5降解去除的动力。在电-Ce(IV)体系中, TBA或Me对RB5的去除效果的影响较弱, 去除率分别可达89.2%和90.1%, 与未添加自由基清除剂的电-Ce(IV)体系(91.6%)相差不大。在电-Ce(IV)体系中, 产生的羟基自由基对RB5的降解去除作用不强。除直接电催化作用外, Ce(IV)产生的强催化氧化作用是RB5降解去除的动因。此外, 由图10(b)可以看出, 在电-Ce(IV)体系中仅存在羟基自由基, 无硫酸根自由基^[25]。可见, 在电-Ce(IV)体系中, 去除RB5的动力是直接电催化作用、Ce(IV)氧化和羟基自由基氧化, 其中直接电催化和Ce(IV)氧化起主要作用(约为90%), 羟

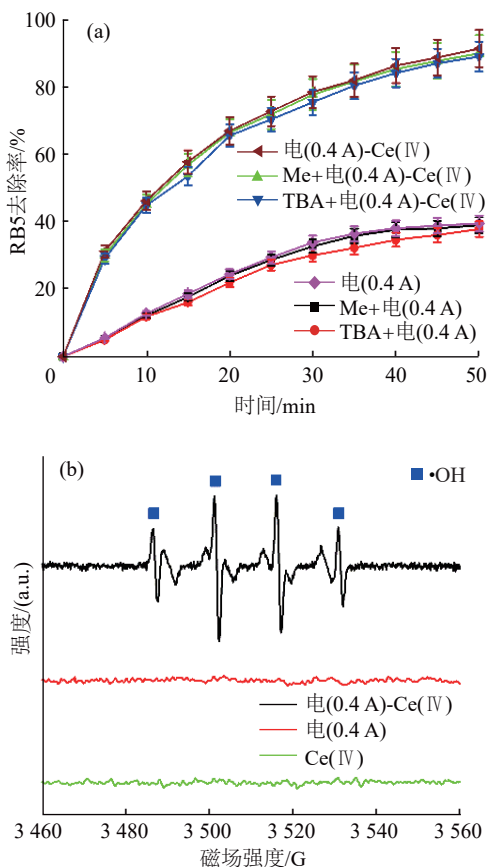


图 10 甲醇、叔丁醇对 RB5 去除的影响 (a) 和自由基的分析 (b)

Fig. 10 The effect of Me and TBA on RB5 removal (a) and analysis of free radical (b)

基自由基作用比较微弱(约为 1.6%)。

2.3.2 电-Ce(IV)体系的有机物去除机理

电-Ce(IV)体系降解 RB5 的机理如图 11 所示。

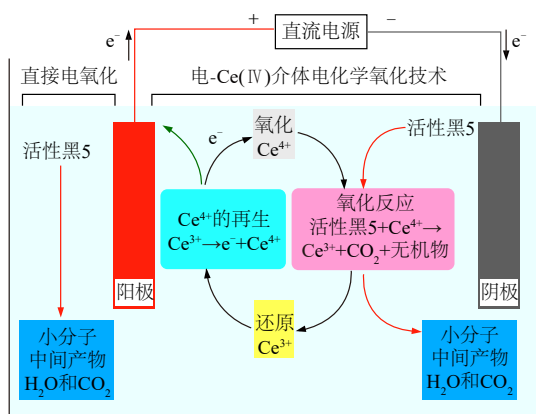


图 11 电-Ce(IV)介体电化学体系反应机理

Fig. 11 Electro-Ce(IV) fixator electrochemical reaction mechanism

在电-Ce(IV)体系降解 RB5 过程中同时存在直接电化学氧化和 Ce(IV)介体电化学氧化作用机制。直接电催化技术可快速降解一部分的 RB5(约为 39.5%)。单独的 Ce(IV)对 RB5 的降解不起作用。直接电化学氧化和 Ce(IV)存在耦合作用机制,加入的 Ce(IV)能够极大提升直接电化学氧化的能力;其中, Ce(IV)介体电化学氧化起主导作用,能够去除约 50.5%的 RB5; Ce(IV)在氧化有机物后,得到电子而重新被还原为 Ce(III),被还原的 Ce(III)在阳极失去电子重新变成 Ce(IV),从而实现 Ce 的循环利用。

3 结论

(1)直接电化学氧化和单独的 Ce(IV)之间存在明显的协同作用,二者的结合可显著增强对 RB5 的去除效果。当电流为 0.4 A,初始 pH=4, Ce(IV)浓度为 50 μmol/L, Na₂SO₄浓度为 50 mmol/L, RB5 初始质量浓度为 4 mg/L 时, 50 min 内 RB5 去除率达 91.6%。

(2)染料废水背景离子 HCO₃⁻、PO₄³⁻和 HA 对电-Ce(IV)体系降解 RB5 有抑制作用,而 Cl⁻则有促进作用。

(3)电-Ce(IV)体系去除 RB5 的主要动力是直接电催化作用、Ce(IV)催化氧化作用和羟基自由基作用。其中,直接电催化和 Ce(IV)催化氧化起主导作用(约 90%),羟基自由基作用比较微弱(约 1.6%)。

(4)在电-Ce(IV)体系中,相比直接电催化, Ce(IV)催化氧化对提升 RB5 去除效果起主导作用。

参考文献

- [1] WANG Tao, TANG Xiaomin, ZHANG Shixin, et al. Roles of functional microbial flocculant in dyeing wastewater treatment: Bridging and adsorption [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 384: 121506.
- [2] 郭杰, 曾光明, 张盼月, 等. 微电解法对高浓度染料废水的脱色作用研究[J]. 安全与环境学报, 2005, 5(5): 102-105.
GUO Jie, ZENG Guangming, ZHANG Panyue, et al. Study on decoloration of high concentration dyestuff wastewater through micro-electrolysis [J]. Journal of Safety and Environment, 2005, 5(5): 102-105.
- [3] 杨波, 谢辉, 周鹏. 间接阳极氧化处理活性黑 5 模拟染料废水的研究[J]. 环境工程学报, 2011, 5(5): 1091-1095.
YANG Bo, XIE Hui, ZHOU Peng. Indirect anodic oxidation applied for the treatment of simulated wastewater containing Reactive Black 5 [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2011, 5(5): 1091-1095.

- [4] SABA B, KHALID A, NAZIR A, et al. Reactive black-5 azo dye treatment in suspended and attach growth sequencing batch bioreactor using different co-substrates [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2013, 85:556-562.
- [5] SALINAS T, DURRUTY I, ARCINIEGAS L, et al. Design and testing of a pilot scale magnetic separator for the treatment of textile dyeing wastewater [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 218:562-568.
- [6] ZIDANE F, KABA N, BENSAID J, et al. Treatment the effluents by adsorption-coagulation with compounds of iron and aluminum prepared by indirect electrocoagulation [J]. *Journal of Materials and Environmental Science*, 2014, 5(3):803-810.
- [7] 任南琪, 周显娇, 郭婉茜, 等. 染料废水处理技术研究进展[J]. *化工学报*, 2013, 64(1):84-94.
REN Nanqi, ZHOU Xianjiao, GUO Wanqian, et al. A review on treatment methods of dye wastewater [J]. *CIESC Journal*, 2013, 64(1):84-94.
- [8] WU Huifang, WANG Shihe, KONG Huoliang, et al. Performance of combined process of anoxic baffled reactor-biological contact oxidation treating printing and dyeing wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(7):1501-1504.
- [9] SOARES P A, SILVA T F C V, MANENTI D R, et al. Insights into real cotton-textile dyeing wastewater treatment using solar advanced oxidation processes [J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2014, 21(2):932-945.
- [10] MERIC S, KAPTAN D, ÖLMEZ T. Color and COD removal from wastewater containing reactive black 5 using Fenton's oxidation process [J]. *Chemosphere*, 2004, 54:435-441.
- [11] 龚宜, 罗汉金, 韦朝海. 活性嫩黄染料废水的臭氧降解研究[J]. *环境科学与技术*, 2009, 32(3):126-129.
GONG Yi, LUO Hanjin, WEI Chaohai. Mechanism of degradation of reactive light yellow X-7G by ozonation [J]. *Engineering Science and Technology*, 2009, 32(3):126-129.
- [12] 赵菁, 张改, 马爱洁, 等. 高级氧化法处理模拟印染废水的研究[J]. *工业水处理*, 2015, 35(3):37-39.
ZHAO Jing, ZHANG Gai, MA Aijie, et al. Study on the treatment of simulated dyeing wastewater by advanced oxidation technology [J]. *Industrial Water Treatment*, 2015, 35(3):37-39.
- [13] FAWZY A, ABDALLAH M, ALQARNI N. Oxidative degradation of neomycin and streptomycin by cerium (IV) in sulphuric and perchloric acid solutions [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 312:113439.
- [14] KATAFIAS A, FENSKA J. Sulfuric acid controlled oxidative degradation of azure B and thionine dyes by cerium (IV) [J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2011, 43(10):523-536.
- [15] BALLARD J R, PALIN M J, CAMPBELL I H. Relative oxidation states of magmas inferred from Ce(IV)/Ce(III) in zircon: Application to porphyry copper deposits of northern Chile [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2002, 144(3):347-364.
- [16] 梅滨, 马前, 庄琳懿, 等. 超声辅助电催化氧化降解苯酚影响因素的研究[J]. *环境科学与技术*, 2006, 29(10):7-9.
MEI Bin, MA Qian, ZHUANG Linyi, et al. Influence factors of ultrasonic-assistant electrocatalytic oxidation of phenol [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 29(10):7-9.
- [17] GOSWAMI K, ANANTHAKRISHNAN R. Ce-doped CuMgAl oxide as a redox couple mediated catalyst for visible light aided photooxidation of organic pollutants [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, 2(9):6030-6039.
- [18] BELLAKKI M B, MAHESH R T, NANDIBEWOOR S T. Kinetic, mechanistic and spectral investigation of oxidative degradation and deamination of atenolol by cerium (IV) in aqueous perchloric acid medium [J]. *Bioinorganic Reaction Mechanisms*, 2006, 6(1):59-70.
- [19] LIU Zhen, DING Haojie, ZHAO Chun, et al. Electrochemical activation of peroxydisulfate with ACF cathode: Kinetics, influencing factors, mechanism, and application potential [J]. *Water Research*, 2019, 159:111-121.
- [20] 方中心, 丁龙, 朱敏萱, 等. 碳酸铈的相态转变及其对物性化学指标的调谐[J]. *中国稀土学报*, 2019, 37(4):465-472.
FANG Zhongxin, DING Long, ZHU Minxuan, et al. Phase transition of cerium carbonate and its application on physical properties and chemical indexes tuning [J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2019, 37(4):465-472.
- [21] CAI Meiquan, FENG Li, JIANG Jin, et al. Reaction kinetics and transformation of antipyrine chlorination with free chlorine [J]. *Water Research*, 2013, 47(8):2830-2842.
- [22] KUMAR S, SINGH S, SRIVASTAVA V C. Electro-oxidation of nitrophenol by ruthenium oxide coated titanium electrode: Parametric, kinetic and mechanistic study [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 263:135-143.
- [23] ZHENG Huaili, SUN Xiuping, HE Qiang, et al. Synthesis and trapping properties of dithiocarbamate macromolecule heavy-metal flocculants [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 110(4):2461-2466.
- [24] ZIA J, AAZAM E S, RIAZ U. Facile synthesis of MnO₂ nanorods and ZnMn₂O₄ nanohexagons: A comparison of microwave-assisted catalytic activity against 4-nitrophenol degradation [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(5):9709-9719.
- [25] KOMBAN R, KLARE J P, VOSS B, et al. An electron paramagnetic resonance spectroscopic investigation of hydroxyl-radical attack on allyl alcohol [J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 2011, 45(6):649-654.

[作者简介] 李栩灏(1996—), 硕士研究生。E-mail: lixuhao_gdut2019@163.com。通讯作者: 冯力, 博士。E-mail: fl19860314@126.com。

[收稿日期] 2021-12-03(修改稿)