

# 苯酚在紫外辐射和生物膜联合作用下的降解动力学

刘虹,张永明\*

(上海师范大学 生命与环境科学学院, 上海 200234)

**摘要:** 采用石英玻璃制成的循环床式生物反应器,在波长为 254 nm 的紫外辐射条件下进行降解苯酚的研究. 分别比较了不同浓度苯酚溶液在单独紫外辐射,单独生物降解以及紫外辐射与生物降解共同作用下的降解规律. 实验结果表明:在紫外辐射条件下,生长在陶瓷微孔内的生物膜仍具有较好的生物活性. 根据苯酚降解动力学分析,单独生物降解比单独紫外光辐射降解速率快,而采用紫外光与生物膜组合方法降解苯酚时,其负荷最高.

**关键词:** 紫外辐射;生物膜;苯酚;反应器;降解动力学

**中图分类号:** X131.2    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1000-5137(2009)01-0088-06

## 0 引言

苯酚是一种常见的有机污染物,有毒、危害大且难生物降解<sup>[1]</sup>. 苯酚作为一种重要的有机化工基本原料,广泛应用于国民经济的各个方面,也是炼油、炼焦、造纸等工业废水的主要污染物,质量浓度为  $1\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的苯酚就会对水体产生影响. 含有苯酚的废水,不经处理任意排放会对水环境造成严重危害. 苯酚是一种难生物降解的有机污染物,不易彻底矿化<sup>[2]</sup>. 对于难生物降解的有机物,人们普遍采用一些高级氧化技术 (Advanced oxidation processes, AOPs) 来进行处理,包括紫外辐射、臭氧、芬顿试剂 (Fenton's Reagent) 和光催化等技术<sup>[3]</sup>. 对于含酚废水的处理,目前生化处理法是经济有效的方法之一<sup>[4]</sup>,然而许多含酚废水的生物降解性差,有的还具有生物毒性,使菌体内的酶变质并失去活性,最终导致生物处理的效果较差<sup>[1,5]</sup>. 研究表明,当苯酚浓度大于  $500\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时表现出对微生物有抑制作用,浓度高于  $700\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时微生物降解效果不理想,当苯酚浓度为  $500\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,微生物接种量大于  $400\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  可获得最大降解速率<sup>[6]</sup>. 虽然产甲烷细菌聚生体、硫酸盐还原菌、反硝化细菌以及金属还原菌都能降解苯酚,但如何进一步解决高浓度苯酚废水处理时的抑制问题,使它彻底矿化是当前的研究难点<sup>[2]</sup>. 现有众多文献都证明生物处理苯酚的去除率可达 90% 以上,但都没有测定苯酚的矿化程度,所以并不能说明苯酚是否已彻底降解为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>[7~10]</sup>.

近年来,利用高级氧化技术降解污水中的难生物降解有机物已成为一个活跃的研究方向. 其基础在于运用电、光辐射、催化剂,有时还与氧化剂结合,在反应中产生活性极强的自由基,再通过自由基与有机化合物之间的加合、取代、电子转移、断键等,使水体中的大分子难降解有机物氧化降解为低毒或无毒

收稿日期: 2008-11-05

基金项目: 国家自然科学基金 (50678102); 高等学校博士学科点专项科研基金 (20070270003); 上海市重点学科建设项目 (S30406).

作者简介: 刘虹 (1984 - ), 男, 上海师范大学生命与环境科学学院硕士研究生; 张永明 (1958 - ), 男, 博士, 上海师范大学生命与环境科学学院教授, 博士研究生导师.

\* 通讯作者.

的小分子物质,甚至直接降解成为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ,使其完全矿化<sup>[11]</sup>. 经康春莉实验证实,有光存在时,苯酚和苯胺在第二松花江水中的降解加速<sup>[12]</sup>. 在各种控制技术中,光降解是主要降解途径,有研究证实二噁英可以吸收太阳光中的近紫外光发生光化学反应,且这一降解途径可以通过加入光敏剂、催化剂等物质而加速<sup>[13]</sup>. 在对苯酚的光催化降解研究中,王英连等用  $\text{ZnO}$  薄膜光催化降解苯酚实验结果表明,以石英为基底,退火温度为 400 的  $\text{ZnO}$  薄膜具有更好的光催化氧化能力,并且实现了催化剂的固载,便于回收再利用,催化效果显著<sup>[14]</sup>. 陈克坚等用纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜光催化降解苯酚的试验研究证实,薄膜经 500 退火处理后  $\text{TiO}_2$  由非晶态转变为锐钛矿结构,光催化降解性能得以提高,薄膜厚度在 200nm 以内时,随着厚度的增加则薄膜的光催化性能提高<sup>[15]</sup>. 另外,郭延红采用溶胶-凝胶法制备了活性炭负载型  $\text{TiO}_2$  光催化剂 ( $\text{TiO}_2/\text{AC}$ ),对苯酚溶液进行了光催化法降解试验,取得了明显效果,低浓度苯酚溶液的降解率可达到 98.3%<sup>[16]</sup>.

通过文献综述,得知利用紫外辐射等高级氧化方法处理苯酚废水是当前的热点,但是对于有些有毒有害的有机物来说,单靠这些方法很难使其完全转化为无害物质或使其矿化,有些副产物甚至比原来的化合物更有危害<sup>[17,18]</sup>. 因此本实验将紫外辐射与生物膜组合为一体来降解苯酚,利用它们的协同作用使苯酚得到矿化并转变为无毒的物质,这将对难降解有机废水的处理有重要意义.

## 1 材料与方法

### 1.1 气升式循环流动床反应器

实验所用反应器如图 1 所示,由石英玻璃制成,工作体积为 150mL.

### 1.2 生物膜载体

采用多孔的轻质陶瓷作为生物膜的载体,其比重为 1.05 ~ 1.1. 经过简单的曝气便可使之循环.

### 1.3 苯酚废水的配制

苯酚为化学纯. 首先将苯酚溶解后,用蒸馏水配制 3 组浓度的苯酚溶液,分别是  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  3 个不同浓度范围.  $C_1$  为 46 ~ 50  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $C_2$  为 76 ~ 95  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $C_3$  为 180 ~ 200  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

在所配制的苯酚溶液中还加入无机盐,无机盐配方如下:硫酸铵 0.1  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,磷酸二氢钾 0.5  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,磷酸氢二钠 0.5  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,硫酸镁 0.5  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,酵母浸膏 0.02  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,另 pH 值为 7 ~ 8.

### 1.4 苯酚废水的处理

#### 1.4.1 紫外光降解苯酚

(1) 苯酚的间歇降解:采用间歇方法分别处理浓度为如 1.3 节所述的 3 种浓度的含苯酚溶液. 将所配制的含苯酚溶液置于反应器内,通入空气使水在反应器内循环,开启紫外灯. 紫外灯波长为 254nm,功率为 24W. 间歇实验时分别在 30min, 60min, 120min, 240min, 360min 和 480min 时取样分析苯酚的浓度.

(2) 苯酚的连续降解:同样在波长 254nm、功率 24W 的紫外光辐射下,通过蠕动泵将苯酚溶液连续输入反应器内,流量约 0.36  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,停留时间 7h 左右. 每隔 10 ~ 12h 取样一次. 运行过程中逐步增加苯酚溶液的浓度,从 50  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  增加至 200  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

#### 1.4.2 生物膜降解苯酚

(1) 苯酚降解菌驯化培养及生物膜形成:取龙华水质净化厂二沉池污泥加入所配制的苯酚溶液中,曝气进行驯化,每天换水 1 次,经过 10d 左右的驯化培养后,将轻质陶瓷颗粒置于污泥中浸没 2h 左右,取出后将轻质陶瓷载体放入反应器中,曝气培养 1d.

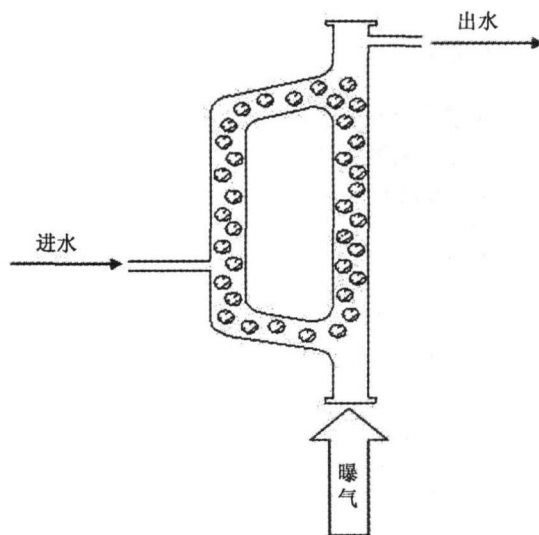


图 1 反应器示意图

(2) 苯酚的间歇降解:用浓度约为  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的苯酚溶液分别进行实验. 在 10min, 30min, 60min, 120min, 180min, 240min 和 300min 时取样分析. 此过程无紫外光的辐射.

(3) 苯酚的连续降解:通过蠕动泵连续将所配制的苯酚溶液输入反应器内,停留时间约 7h,每隔 10~12h 取样一次. 处理过程中,逐步增加苯酚溶液的浓度,从  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  逐步增加至  $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

#### 1.4.3 紫外辐射与生物降解组合处理

(1) 苯酚的间歇降解:在有生物膜存在的情况下,同时开启紫外灯,进行紫外辐射与生物降解组合降解苯酚的实验. 分批处理不同浓度的苯酚溶液,探讨紫外辐射和生物膜联合作用下的降解规律. 实验时每间隔一定时间取样.

(2) 苯酚的连续降解:同样通过蠕动泵连续将所配制的苯酚溶液输入反应器内,停留时间约 7h,每隔 10~12h 取样一次. 考察在紫外辐射和生物膜联合作用下,苯酚的降解情况,实验过程中,逐步增加苯酚溶液的浓度,从  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  增加至  $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

#### 1.5 苯酚分析方法

使用 4-氨基安替比林直接光度法测定. 酚类化合物于 pH 值约 10.0 的介质中,在铁氰化钾存在下,与 4-氨基安替比林反应,生成橙红色的吡咯酚安替比林染料,其水溶液在 510nm 波长处有最大吸收. 使用分光光度计测试 510nm 处的吸光度<sup>[18]</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 苯酚降解动力学

#### 2.1.1 苯酚在紫外辐射下的降解

苯酚在紫外光辐射下,会有一定的降解,对于不同的浓度,苯酚的降解速率如图 2 所示. 从图 2 中可以看出,苯酚的降解规律符合一级反应动力学规律,但随着初始浓度的提高,其降解速率常数则下降.

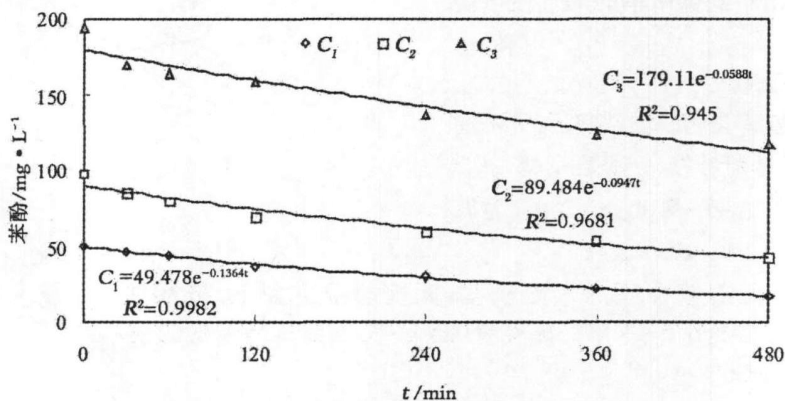


图 2 苯酚在紫外辐射下的降解规律

#### 2.1.2 苯酚在生物膜作用下的降解

不同浓度的苯酚在微生物作用下的降解规律如图 3 所示,从图 3 中可以看出,与其在紫外辐射下的降解规律类似,即随着浓度的提高,降解速率下降. 其降解规律也基本符合一级反应动力学规律.

#### 2.1.3 紫外光与生物组合处理苯酚时的降解规律

当苯酚在紫外光辐射和微生物同时作用下时,其降解规律如图 4 所示,从图 4 中可以看出,苯酚的降解也符合一级反应动力学的规律. 在紫外辐射和微生物单独作用下的降解规律一样,随着浓度的提高,降解速率常数在减小.

#### 2.1.4 降解速率比较

图 5 是 3 组苯酚分别在紫外光辐射下 (P)、微生物作用下 (B) 和紫外辐射加生物膜联合作用下

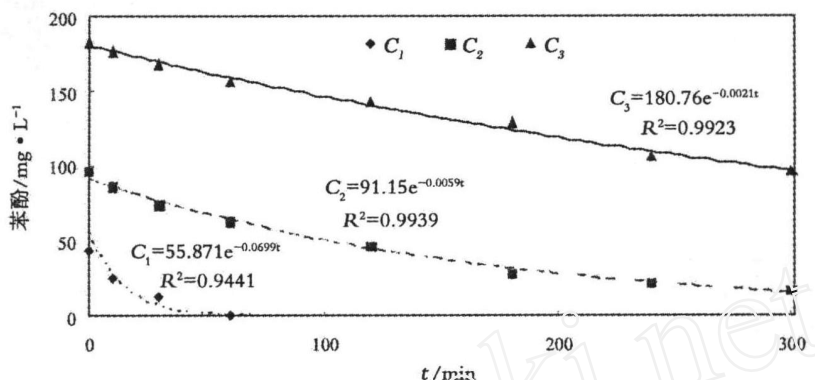


图 3 苯酚在生物膜作用下的降解规律

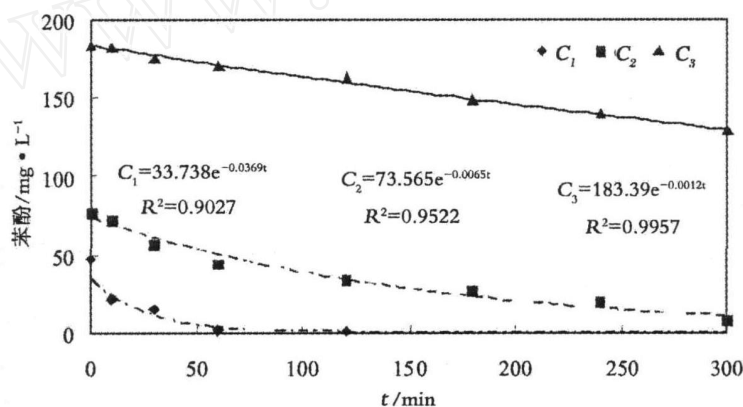


图 4 苯酚在紫外光辐射和生物膜组合作用下的降解规律

(P/B)的降解速率常数比较.从图 5中可以看出,3种方法具有一个共同规律,即苯酚的浓度越低,其降解速率常数越大.但 3 种方法中,在生物膜的作用下,苯酚的降解速率最快.而单独紫外辐射作用下苯酚的降解速率最慢.紫外辐射与生物膜联合作用下,苯酚的降解速率与单独生物膜作用下的降解速率相近.该结果说明,生物膜在紫外辐射条件下仍然具有生物活性.这是由于生物膜生长在陶瓷载体的微孔内,这些微孔保护了微生物不受紫外光的直接辐射.

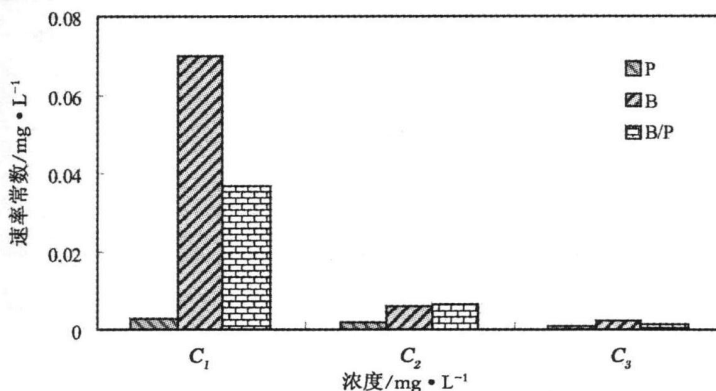


图 5 苯酚分别在紫外光辐射、生物膜作用、紫外光和生物膜组合作用下的速率常数比较

## 2.2 连续处理条件下苯酚的去除效率

采用 3 种连续方法处理苯酚的结果如图 6 所示.从图 6 中可以看出,苯酚在单独的紫外光辐射下的

降解率较低,而采用生物膜方法时,苯酚的降解率几乎达到 100%,而当采用紫外光辐射和生物膜降解联合处理苯酚时,在 7h停留时间内苯酚浓度也已基本降解完.这说明在此条件下,生物膜所起到的作用是主要的,从而更进一步说明,在紫外光辐射条件下微生物仍能保持生物活性.

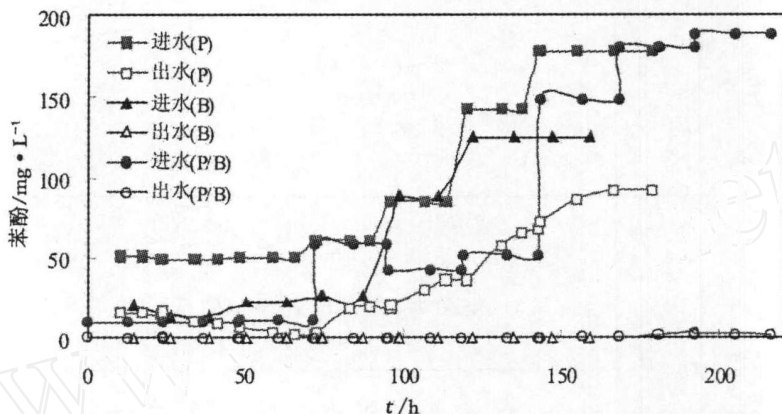


图 6 苯酚分别在紫外辐射、生物膜作用、紫外和生物膜联合作用下的连续降解规律

### 2.3 苯酚降解负荷的变化

在连续处理过程中,  $DL = CV/V_R \cdot t$

其中  $L$  为苯酚的降解负荷;  $C$  为反应时间内降解的苯酚 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $V$  是苯酚体积 ( $\text{L}$ );  $V_R$  是反应器体积 ( $\text{L}$ );  $t$  是反应时间即水力停留时间 ( $\text{h}$ ). 据此,可以得出苯酚在这 3 种情况下的降解负荷变化关系,其结果如图 7.

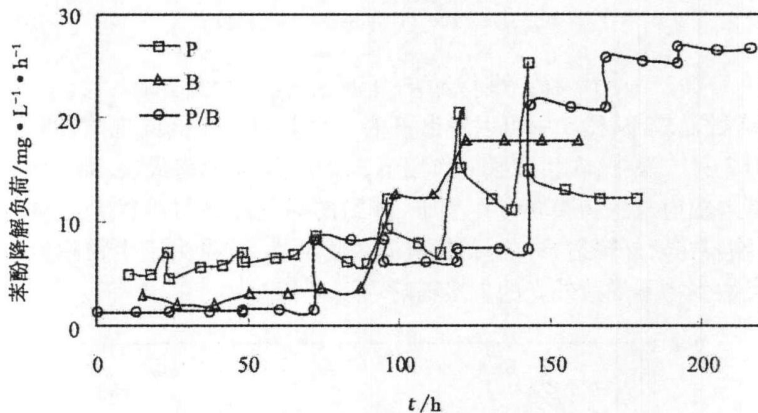


图 7 苯酚分别在紫外光辐射、生物膜降解、紫外和生物膜组合作用下的降解负荷

从图 7 中可以看出,随着降解苯酚溶液的进行,在 3 种方法中,紫外辐射和生物膜联合降解苯酚的负荷最大,这是由于苯酚在紫外辐射的作用下,苯酚的结构被降解,然后再在生物膜的作用下,苯酚得到快速的降解.

## 3 结 论

- (1) 实验结果表明:在紫外辐射条件下,生长在陶瓷微孔内的生物膜仍具有较好的生物活性;
- (2) 根据苯酚降解动力学分析,随着初始苯酚浓度的降低,苯酚降解速率增加,且单独生物降解苯酚比单独紫外光辐射降解苯酚时,其速率较快;
- (3) 苯酚在紫外光与生物膜协同作用下,其去除负荷相比单独紫外辐射和生物膜方法要高.

## 参考文献:

- [1] 舒海娟,蔡铎昌. Fenton试剂法与 EF-Feox法处理高浓苯酚废水的比较研究[J]. 西华师范大学学报(自然科学版), 2006, 28(4): 341 - 344.
- [2] 柯水洲,张明,胡翔,等. 苯酚厌氧降解的研究及应用[J]. 工业水处理, 2007, 27(2): 9 - 12.
- [3] SCOTT J P, OLLIS D F. Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment, review and recommendations[J]. Environmental Progress, 1995, 14(2): 88 - 103.
- [4] 戴宁,张凤君,赵文生,等. 萃取膜生物反应器处理苯酚废水的试验研究[J]. 环境科学, 2008, 29(8): 2214 - 2217.
- [5] 王春敏,吴少艳,王维军. Fenton试剂处理苯酚废水的研究[J]. 当代化工, 2006, 35(1): 26 - 29.
- [6] 许庆清,周作明. 微生物降解苯酚废水的特性研究[J]. 环境科学与管理, 2006, 31(4): 136 - 38.
- [7] 尹艳娥,胡中华,李秋瑜. 固定化生物活性炭纤维小球处理苯酚废水研究[J]. 中国给水排水, 2006, 22(3): 93 - 96.
- [8] 陈一良,杨云飞,杨超,等. 活性污泥法降解苯酚模拟废水的动力学研究[J]. 中国资源综合利用, 2006, 24(11): 24 - 27.
- [9] 朱永光,冯栩,廖银章,等. 活性污泥系统处理苯酚废水的生物强化效果[J]. 应用与环境生物学报, 2006, 12(4): 559 - 56.
- [10] 郝爱玲,陈永玲,顾平. 膜生物反应器去除原水中微量苯酚的研究[J]. 中国给水排水, 2006, 22(5): 102 - 105.
- [11] 姚培芬,张更,张巧生. 难降解有机物的高级化学氧化技术[J]. 河北化工, 2007, 30(10): 24 - 26.
- [12] 康春莉,郭平,李军,等. 第二松花江水中苯酚和苯胺的光降解规律[J]. 吉林大学学报(理学版), 2002, 40(4): 411 - 413.
- [13] 谷月玲,陈彤,严建华,等. 二噁英光降解[J]. 太阳能学报, 2007, 28(10): 111 - 115.
- [14] 王英连,孙汪典. ZnO薄膜光催化降解苯酚实验[J]. 化学工程, 2006, 34(3): 39 - 42.
- [15] 陈克坚,吴奎,万雨龙,等. 纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜光催化降解苯酚的试验研究[J]. 中国给水排水, 2006, 22(9): 50 - 53.
- [16] 郭延红. 活性炭负载 TiO<sub>2</sub> 光催化降解水中苯酚的研究[J]. 工业催化, 2006, 14(6): 42 - 45.
- [17] WANG C X, YEDLER A, LIENERT D, et al. Ozonation of an azo dye Cl Remazol Black 5 and toxicological assessment of its oxidation products[J]. Chemosphere, 2003, 52(7): 1225 - 1232.
- [18] MAN LAL V B, HARIDAS A, ALEXANDER R, et al. Photocatalytic treatment of Toxic Organics in Waste - Water - Toxicity of Photodegradation Products[J]. Water Research. 1992, 26(8): 1035 - 1038.
- [19] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会编. 水和废水监测分析方法(第四版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.

## Kinetics of phenol degradation under the coupled photolysis and biodegradation

L IU Hong, ZHANG Yongming

(College of Life and Environment Sciences, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China)

**Abstract:** Circulating - bed bioreactor made of quartz glass was used for phenol degradation under ultraviolet with 254nm wavelength. Regularity of phenol degradation was respectively discussed and compared under photolysis by ultraviolet alone, biodegradation by biofilm alone, and coupled ultraviolet and biofilm. Experimental results indicated that the biofilm in the ceramic microporous still had good biological activity under ultraviolet radiation even. The phenol degradation speed was faster by biofilm alone than that by ultraviolet alone according to the analysis on phenol degradation kinetics, but was as same as that by coupled ultraviolet and biofilm. The phenol removal loading under the coupled process was the highest among all three processes.

**Key words:** ultraviolet; biofilm; phenol; reactor; degradation kinetics

(责任编辑:郁慧)