

DOI:10.19479/j.2095-719x.2405354

水触媒技术处理含低质量浓度苯酚焦化尾水性能及机理研究

李海波^{1,2}, 张旭², 宋圆圆², 高志贤¹

(1. 军事科学院军事医学研究院 环境医学与作业医学研究所, 天津 300050;

2. 天津城建大学 环境与市政工程学院, 天津 300384)

摘要:通过一种新型水触媒技术产生的自由基, 处理含低质量浓度苯酚及其耐受细菌的焦化尾水, 并探究苯酚的降解和微生物灭活机理。结果表明:在进水苯酚质量浓度为5 mg/L时, 经水触媒处理60 min后, 苯酚质量浓度降至检测限以下。荧光强度分析表明, 苯酚氧化裂解分步进行, 先产生有机中间产物, 随后降解去除。pH、电导率和氧化还原电位(ORP)分析表明, 在强氧化性条件下含不饱和键的苯酚被逐步氧化降解。同时, 微生物的电子传递系统活性(ETSA)和膜通透性在3 min内均下降98%以上, 表明水触媒产生的羟基自由基将苯酚氧化分解的同时可令体系中的微生物细胞结构破坏, 导致细菌被灭活。水触媒技术展现出有效处理焦化尾水的潜力。

关键词:水触媒; 苯酚去除; 焦化尾水; 微生物去除

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

文章编号:2095-719X(2024)05-0354-05

Study on the Performance and Mechanism of Water Catalyst Technology in Treating Coking Tail Water with Low Mass Phenol Concentration

LI Haibo^{1,2}, ZHANG Xu², SONG Yuanyuan², GAO Zhixian¹

(1. Institute of Environmental, Operational Medicine and Academy of Military Medicine, Academy of Military Sciences, Tianjin300050, China; 2. School of Environmental and Municipal Engineering, TCU, Tianjin 300384, China)

Abstract: Hydroxyl radical which was produced by a novel water catalyst technology was adopted to treat coking wastewater with low phenol concentration and its resistant bacteria after biochemical processes. And then, the study explored the mechanism of phenol degradation and microbial inactivation. The results indicated that the phenol concentration decreased below the detection limit after water catalyst treatment of 60 min when the influent phenol concentration was 5 mg/L. Fluorescence intensity analysis showed that oxidative cracking of phenol was carried out step by step, and organic intermediates were produced at first and degraded subsequently. The pH, conductivity and Oxidation-Reduction Potential (ORP) analysis showed that phenol containing unsaturated bonds was gradually oxidized and degraded under strong oxidizing conditions. Meanwhile, the Electron Transport System Activity (ETSA) and membrane permeability of microorganisms both decreased by more than 98% within 3 min, indicating that hydroxyl radical produced by water catalyst can decompose phenol and destroy the microbial cell structure in the system thus causing the bacteria to be inactivated. Water catalyst technology showed great potential for the effective treatment of coking tail water.

Key words: water catalyst; phenol removal; coking tail water; microbial removal

当前我国能源消费结构仍以煤炭为主, 2020年其消耗量上升至49.8亿吨, 占比仍然高达56.8%^[1]。而煤炭加工过程中, 煤气厂、焦化厂、煤气发生站会产生大量的焦化废水, 其中含有大量以酚类为主的有机物污

染物^[2]。由于苯酚本身具有高毒性、致癌性和致畸性, 其废水排放到环境中后易被人体和动物经过口、呼吸道、皮肤眼睛等接触途径吸收, 对人体和环境造成巨大的危害^[3-4]。因此, 处理含有苯酚的焦化废水逐渐引

收稿日期:2023-05-29; 修订日期:2023-07-08

基金项目:天津市教委科研计划项目(2017KJ056)

作者简介:李海波(1985—), 男, 山东东营人, 天津城建大学副教授。

通讯作者:高志贤(1966—), 男, 研究员, 博士, 从事营养与食品卫生学研究。E-mail: gaozhx@163.com

起人们重视,目前该种废水在我国水污染控制中被列为重点解决的有害废水之一^[5]。我国现有的焦化废水处理技术主要为预处理→生化处理→深度处理的三级处理工艺。但由于焦化废水中成分复杂,致使生物处理效果未达预期,并存在功能微生物活性易受影响,驯化出耐受细菌的问题^[6-7]。而含有低质量浓度苯酚和耐受苯酚细菌废水进入水环境,可能会对流域生态系统及其微生物群落多样性产生影响^[7-9]。因此,需对生化段尾水中残留苯酚和微生物进一步去除。

当前针对焦化废水常用的深度处理工艺有:生物法、物理法以及化学法^[2]。生物法中,如生物滤池,技术成熟,操作简单,但是对预处理条件要求比较苛刻,容易堵塞^[10]。物理方法,如膜分离技术,采用超滤和反渗透技术联合处理,使焦化尾水中苯酚得到良好的去除效果,但处理成本较高,并且能耗大,存在二次污染和膜易堵塞的问题^[11-15]。化学法,如以芬顿氧化为代表的高级氧化技术利用铁和过氧化氢之间反应产生强氧化性的·OH处理酚类,去除率较好^[16]。张伟等^[17]曾采用芬顿氧化法作为焦化废水A²O工艺尾水的深度处理单元,COD和矿物油的去除率都能达到70%以上。但是芬顿氧化法需要消耗大量的硫酸亚铁固体和过氧化氢,成本较高,并且增加了污泥产量和处理难度^[18]。因此,利用高级氧化法去除率良好的优点,同时降低成本和减少催化剂投加具有较高的研究价值,而水触媒技术则恰好具有这一特点。

水触媒技术是在电化学高级氧化技术的基础上发展出来的一种新兴技术,该技术基于电化学高级氧化产生羟基自由基原理^[9]。电化学高级氧化可以彻底矿化难降解有机污染物,具有运营成本低、无二次污染等优点,已广泛应用于各类废水的处理研究中^[20-21]。而羟基自由基可以持续杀灭水中细菌,分解微生物的细胞壁和细胞膜,致其失活,还可有效控制产生有害副产物的量^[22-23]。但基于电化学高级氧化的水触媒技术处理难降解有机物和微生物杀灭的研究却鲜有报道。

因此,本实验采用水触媒技术对含有低质量浓度苯酚的焦化尾水进行处理,并进一步探究水触媒对于废水中微生物活性的影响,以期达到低质量浓度苯酚焦化尾水的有效降解和活性微生物杀灭的效果。同时,通过对水触媒处理过程中ETSA、膜通透性、氧化还原电位(ORP)、电导率、pH和溶解氧(DO)等参数监测分析,明晰水触媒降解苯酚的机理和降解过程产物,以及灭活细菌的特性及效果。该方法有望提供一种低成本高效处理焦化尾水的技术思路,拓宽水触媒技术在污水处理领域的应用范围。

1 材料与方法

1.1 实验材料

以某公司开发的具有水触媒激发功能的净化机为反应装置(见图1),其铭牌参数如表1所示。

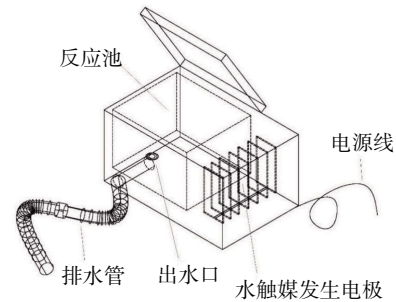


图1 水触媒净化装置示意

表1 某净化机铭牌参数

额定电压	220 V/50 Hz	外形尺寸	445 mm×275 mm×308 mm
有效容积	10 L	功率	350 W
水压范围	0.15~0.60 MPa	净重	9 kg

实验所用废水为人工模拟苯酚溶液,质量浓度为5 mg/L;加入5 mL天津市某污水厂二沉池污泥到10 L模拟苯酚溶液中作为接种微生物,二沉污泥质量浓度为3 720~4 200 mg/L。

1.2 实验方法

容器加入模拟焦化尾水后,分别在0,1,3,8,10,20,30,40,50,60 min时取样,并过0.45 μm滤膜。苯酚质量浓度采用液相色谱质谱联用仪(美国安捷伦6410-B)检测;总有机碳(TOC)采用总有机碳分析仪(日本岛津公司TOC-V SPN)测量;污染物的荧光特性采用荧光分光光度计(天津港东科技F180)测量;电导率、ORP和pH采用多参数水质分析仪(WTW Multi3430)测量。

ETSA一定程度可以反映微生物的呼吸能力,测定过程首先添加1 mL的0.2%的2-(对碘苯基)-3-(对硝基苯基)-5-苯四唑(INT)到悬浮液摇床培养30 min,然后向反应混合物中加入1 mL的37%甲醛,再添加5 mL甲醇摇床培养10 min后使用紫外分光光度计(日本岛津公司UV-2700)在485 nm处测定^[24]。膜通透性对于维持线粒体膜电位至关重要,通透性的降低则会引起细胞凋亡^[25],利用β-半乳糖苷酶的作用下生成的邻硝基苯酚质量浓度和细胞膜通透性成正比的特性进行测定^[26],操作过程首先添加500 μL、30 mM的ONPG溶液到5 mL细菌悬浮液后35℃培养2 h,离心

后利用紫外分光光度计在 415 nm 下测定. 因此, 通过 ETSA 和膜通透性的测量可以表征微生物的活性.

2 结果与讨论

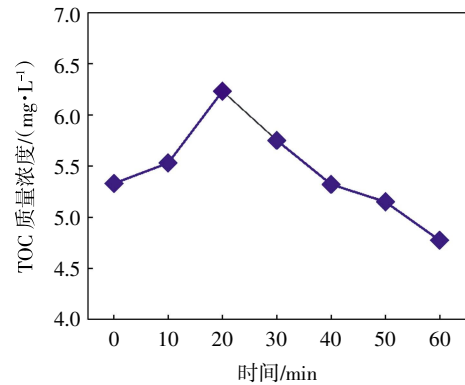
2.1 苯酚去除效果

水触媒处理 60 min 后, 反应器中 TOC 质量浓度的变化规律如图 2a 所示. 结果表明, 经水触媒处理 10 min, TOC 质量浓度从 5.33 上升至 5.53 mg/L; 10~20 min 快速上升至最大值 6.23 mg/L; 在 20~60 min TOC 质量浓度降至 4.77 mg/L. 0~20 min TOC 质量浓度的上升是因为细菌被水触媒产生的羟基自由基等一些强氧化剂灭活, 微生物裂解释放其胞内物质, 从而增加了出水 TOC 含量. 在 20~60 min 时, 由于体系内的细菌类物质基本灭杀完毕, 同时伴随着苯酚被氧化降解, 导致 TOC 含量逐渐降低.

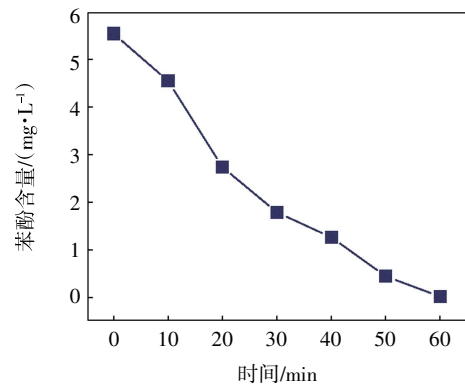
水触媒技术处理过程中, 苯酚质量浓度随时间的降解曲线如图 2b 所示. 结果表明, 苯酚质量浓度从 0 min 时的 5.54 mg/L 不断下降, 到 60 min 时苯酚质量浓度已完全降解至检测限以下. 此外, 冯俊生等和周明华等研究表明, 在苯酚氧化降解过程中会产生对苯二酚、邻苯二酚、苯醌、丁烯二酸和草酸等开环降解产物, 而不是直接氧化为二氧化碳和水^[27-28]. 有机化合物在紫外和短波长的可见光激发下能发出荧光, 因此, 本研究通过荧光强度扫描, 探明苯酚降解过程有机荧光物质质量浓度的变化, 结果如图 3 所示. 随着反应时间的延长, 荧光强度峰值从 10 min 时的 39.6 au 快速下降到 30 min 的 24.4 au, 在 40 min 时突然剧烈上升到 34.6 au. 随后开始降低, 直到 60 min 时的 24.8 au. 这一结果表明, 苯酚降解过程中产生有机中间产物, 仍然具有碳链, 因此荧光强度在 40 min 时增高可能是由于苯酚裂解后产生的小分子有机中间产物数量达到顶峰, 40~60 min 时有机中间产物逐渐被降解去除. 结果表明, 水触媒技术对含低质量浓度苯酚废水具有较好的去除性能, 然而苯酚以及中间产物的降解去除机理尚不明确.

2.2 电导率、pH 和 ORP 的变化规律

为进一步探究水触媒去除苯酚的机理, 对反应过程中的电导率、pH、ORP 进行监测, 电导率的变化曲线如图 4a 所示. 电导率从 0 min 时的 878 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 下降到 60 min 时的 756 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 并且电导率的下降曲线与苯酚降解曲线高度一致. 因为苯酚为电解质, 易形成氢离子和苯酚负离子. 所以, 电导率的下降与苯酚质量浓度的下降具有直接关系. pH 曲线如图 4b 所示,



(a) 反应器运行期间 TOC 质量浓度变化



(b) 苯酚质量浓度变化曲线

图 2 苯酚去除性能

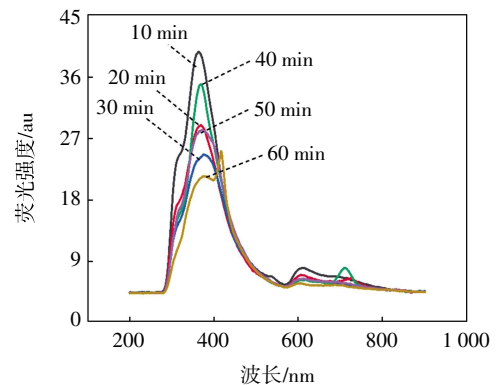
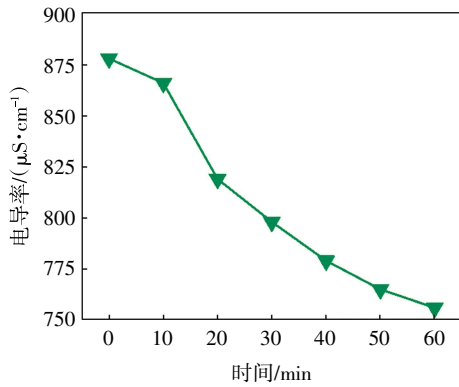


图 3 反应过程各时间点荧光全扫图

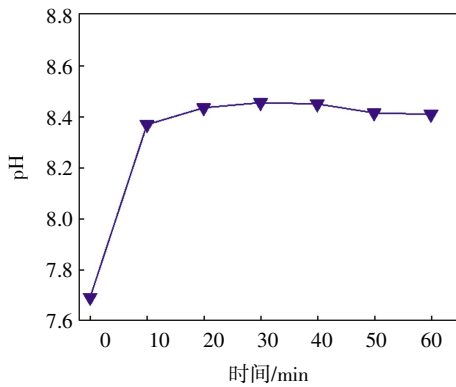
随着反应进行, pH 值迅速升高至 8.4, 这是由于生成羟基自由基过程中同时生成自由电子, 自由电子与水中 H^+ 反应生成氢气, 从而 pH 升高^[29].

ORP 变化曲线如图 4c 所示, 随着反应的进行, ORP 从 0 min 时的 168 mV 急剧上升至 10 min 时的 618 mV, 随后减缓上升至 60 min 时的 693 mV. 由于羟基自由基等活性物质具有强氧化能力^[30], 体系内 ORP 与羟基自由基的质量浓度变化密切相关. 水触媒装置启动时持续并大量产生羟基自由基, 且羟基自由基质量浓度

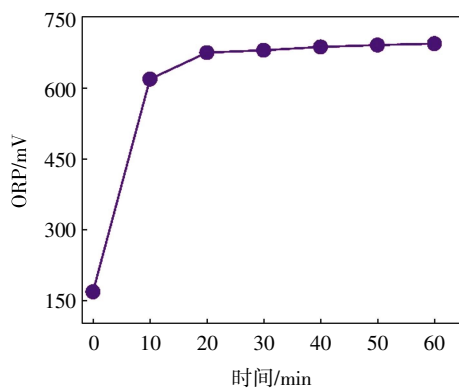
相对于苯酚是过量的,致使苯酚被氧化消耗的羟基自由基远小于其产生量,因此苯酚降解过程中 ORP 持续升高.待羟基自由基产生与消解达到相对平衡之后,ORP 维持在高位,这进一步强化苯酚的去除效果.



(a) 电导率随时间变化曲线



(b) pH 随时间变化曲线



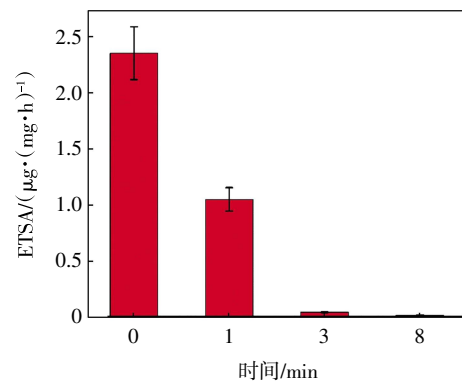
(c) ORP 随时间变化曲线

图4 反应期间环境参数变化

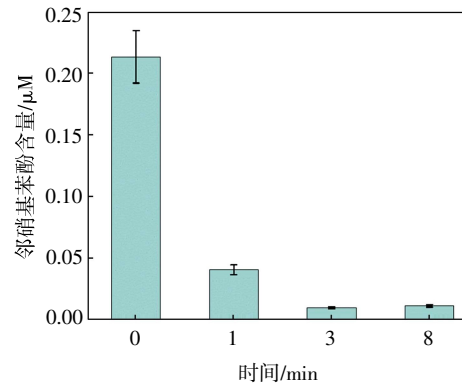
2.3 微生物灭活效果与机制

由于羟基自由基的强氧化能力会对微生物带来破坏性伤害^[31],于是可通过检测表征微生物活性的ETSA和膜通透性,揭示水触媒灭活微生物的机理.ETSA能够表征微生物的呼吸酶活性和电子传递状态,以及微生物的供电子能力^[32].膜通透性可以反映微生物的活

性及存活能力,水触媒对微生物ETSA以及膜通透性的影响结果如图5所示.结果表明,0 min时,ETSA和膜通透性水平分别为 $2.36 \mu\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{h})$ 和 $0.213 \mu\text{M}$.水触媒处理1 min后,ETSA和膜通透性水平大幅下降至 $1.05 \mu\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{h})$ 和 $0.04 \mu\text{M}$;3 min时二者已分别降至 $0.04 \mu\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{h})$ 和 $0.01 \mu\text{M}$ 的极低水平.这表明在水触媒作用下,产生的羟基自由基可破坏微生物的膜结构,并最终导致蛋白质和基因变性,微生物呼吸活动停止.因此,水触媒可作为有效的灭菌手段,应用于焦化尾水深度处理中微生物的去除^[33].



(a) ETSA 质量浓度变化



(b) 邻硝基苯酚质量浓度曲线

图5 水触媒灭活效果

3 结论

(1)水触媒技术在处理焦化尾水过程中展现出优异的苯酚去除性能,60 min内针对模拟焦化尾水中的苯酚近乎可以完全去除.通过TOC含量和荧光强度检测,明确了水触媒作用下苯酚降解过程会产生小分子有机中间产物.

(2)水触媒反应中溶液电导率下降 $100 \mu\text{S}/\text{cm}$ 左右,同时产生的自由电子与羟基自由基反应,导致溶液pH上升. ORP分析表明水触媒反应开始后,溶液中

ORP 会在 10 min 内从 150 mV 上升到 600 mV 以上, 将含不饱和键的苯酚氧化分解。

(3)ETSA 和膜通透性在水触媒反应开始 3 min 内分别下降 98%和 99%以上, 这表明在水触媒过程中溶液中的微生物被迅速灭杀, 呼吸活动停止, 膜结构被破坏, 阻止了焦化尾水中耐受苯酚细菌排入自然环境。

参考文献:

- [1] 陈云涛, 王汝婷. 分析我国煤炭能源消费现状及节能优化路径[J]. 产业创新研究, 2020(10): 38-39.
- [2] 齐亚兵, 杨清翠. 煤化工废水脱酚技术研究进展[J]. 应用化工, 2021, 50(5): 1414-1419.
- [3] DHANYA V. Formulation of a novel bacterial consortium for the effective biodegradation of phenol[J]. Advances in Environmental Research, 2020, 9(2): 109-121.
- [4] 盛 怡. 苯酚的危害及应对策略[J]. 化工管理, 2019(14): 25-26.
- [5] 石兴阳. 焦化废水及含酚废水的深度处理技术探索[D]. 武汉: 湖北大学, 2011.
- [6] 冯 佳, 程晓梅, 郭爱红. 焦化废水处理技术研究进展 [J]. 中国环境管理干部学院学报, 2019, 29(3): 81-84.
- [7] VASS M, SZEKELY A J, LINDSTROM E S, et al. Warming mediates the resistance of aquatic bacteria to invasion during community coalescence[J]. Molecular Ecology, 2021, 30(5): 1345-1356.
- [8] 王新月. 湘江细菌群落结构和多样性的变化研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2020.
- [9] 俞欣妍. 耐受苯酚的细菌新种: *Comamonas zonglianii* BF-3-T 的分离及其多相分类研究 [D]. 南京: 南京农业大学, 2010.
- [10] 孙志斌, 武巧仙. 含酚废水处理方法及进展[J]. 精细与专用化学品, 2012, 20(8): 49-53.
- [11] 陈凌跃. 煤化工废水处理技术瓶颈分析及优化与调试[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- [12] 张立涛, 安路阳, 王钟欧, 等. 含酚废水萃取脱酚技术研究进展[J]. 煤炭加工与综合利用, 2015(12): 55-60.
- [13] 杨文澜, 潘丙才, 张伟铭, 等. 树脂吸附法深度处理焦化废水生化尾水[J]. 中国给水排水, 2017, 33(11): 12-15.
- [14] 普 煜, 马永成, 陈 樑, 等. 鲁奇炉渣在废水净化中的应用研究 [J]. 工业水处理, 2007(5): 59-62.
- [15] JUN L Y, YON L S, MUBARAK N M, et al. An overview of immobilized enzyme technologies for dye and phenolic removal from wastewater[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019, 7(2): 2213-3437.
- [16] 杨春维, 翟文慧, 才 杨, 等. Fenton 高级氧化工艺降解苯酚模拟废水的动力学实验研究[J]. 黑龙江环境通报, 2009, 33(3): 70-74.
- [17] 张 伟, 刘丽华, 郑 睿, 等. Fenton 氧化-微滤处理焦化废水及膜污染机理研究[J]. 膜科学与技术, 2014, 34(1): 104-110.
- [18] 张 敏, 徐瑞阳, 张晓东. 芬顿氧化法处理焦化废水中的过程控制[J]. 山东冶金, 2014, 36(5): 47-48.
- [19] MOREIRA F C, BOAVENTURA R A R, BRILLAS E, et al. Electrochemical advanced oxidation processes: a review on their application to synthetic and real wastewaters [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 202: 217-261.
- [20] MOREIRA F C, SOLER J, FONSECA A, et al. Incorporation of electrochemical advanced oxidation processes in a multistage treatment system for sanitary landfill leachate[J]. Water Research, 2015, 81: 375-387.
- [21] 陈 蕾, 王 郑. 电化学高级氧化技术在工业废水处理中的应用 [J]. 应用化工, 2019, 48(2): 434-437.
- [22] 梁 好, 韦朝海, 盛选军, 等. 饮用净水的直流电解除毒应用研究[J]. 工业水处理, 2002(11): 13-15.
- [23] 刘 新, 康 颖, 邹 芳, 等. 电晕放电自由基簇射技术杀菌实验研究[J]. 载人航天, 2015, 21(2): 125-129.
- [24] CHENG L, LI X C, JIANG R X, et al. Effects of Cr(VI) on the performance and kinetics of the activated sludge process [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(2): 797-804.
- [25] ZHANG Q, HOU D, LUO Z, et al. The novel protective role of P27 in MLN4924-treated gastric cancer cells[J]. Cell Death & Disease, 2015, 6: 2041-4889.
- [26] ZDARTA A, PACHOLAK A, SMULEK W, et al. Biological impact of octyl d-glucopyranoside based surfactants[J]. Chemosphere, 2019, 217: 567-575.
- [27] 冯俊生, 张 郢, 王晓红, 等. 石墨烯电极电活化过硫酸盐降解含酚废水研究[J]. 安全与环境学报, 2021, 21(1): 404-410.
- [28] 周明华, 吴祖成. 含酚模拟废水的电催化降解 [J]. 化工学报, 2002(1): 40-44.
- [29] 滕厚开, 谢陈鑫. 电催化氧化法处理含酚废水技术及机理研究[J]. 工业水处理, 2016, 36(12): 90-93.
- [30] WU D, LIU M, DONG D, et al. Effects of some factors during electrochemical degradation of phenol by hydroxyl radicals [J]. Microchemical Journal, 2006, 85(2): 250-256.
- [31] 陈 天, 姚 欢, 刘东亚. 电解式臭氧水杀菌效果及其 ORP 值影响因素研究[J]. 中国消毒学杂志, 2019, 36(10): 721-723.
- [32] HU B, WANG Y, QUAN J, et al. Effects of static magnetic field on the performances of anoxic/oxic sequencing batch reactor [J]. Bioresource Technology, 2020, 309: 852-960.
- [33] LI Z, WANG L Y, LI Z H, et al. Efficient bacteria inactivation by ligand-induced continuous generation of hydroxyl radicals in Fenton-like reaction[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 369: 408-415.