

# 处理含酚废水的研究进展

张帆<sup>1,2</sup>, 刘媛<sup>2</sup>, 贺盛福<sup>2</sup>, 彭志远<sup>2</sup>, 彭晓春<sup>2</sup>

(1. 吉首大学生态旅游湖南省重点实验室, 湖南吉首416000;  
2. 吉首大学化学化工学院, 湖南吉首416000)

**摘要:**阐述了处理含酚废水的研究进展。根据处理方法的不同,大致分为物理法、化学法、生物法3大类,其中物理法包括吸附法、溶剂萃取法和液膜法;化学法包括氧化法、沉淀法、光催化法;生物法包括活性污泥法、酶处理技术以及固定化微生物技术。比较了3类含酚废水处理方法的优缺点,并对将来处理工业含酚废水的研究进行了展望。

**关键词:**酚;废水;处理方法

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)01-0067-06

## Research progress of treating wastewater containing phenol

ZHANG Fan<sup>1,2\*</sup>, LIU Yuan<sup>2</sup>, HE Sheng-fu<sup>2</sup>, PENG Zhi-yuan<sup>2</sup>, PENG Xiao-chun<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory for Ecotourism of Hunan Province, Jishou University, Jishou 416000, China;  
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Jishou University, Jishou 416000, China)

**Abstract:** As the main pollution sources, the wastewater containing phenol brings great harm to the environment and human health. The research progress of dealing with wastewater containing phenol is discussed. The wastewater treatment processes can be divided into physical, chemical and biological methods. The physical methods consist of adsorption, extraction and liquid membrane treatment processes. The chemical methods include oxidation, precipitation and photocatalytic treatment processes. The biological methods contain activated sludge process, immobilized microorganism technology and enzyme treatment technology. The advantages and disadvantages of these treatment processes are compared. The development direction of wastewater containing phenol in the future is proposed as well.

**Key words:** phenol; wastewater; treatments process

酚是一种芳香族碳氢化合物的含氧衍生物,具有Ar-OH通式。酚的种类很多,有苯酚、甲酚、氨基酚、氯酚、间苯二酚以及其他酚类化合物,其中以甲酚和苯酚的污染尤为严重。苯酚是造纸、炼焦、炼油、塑料、农药、医药合成等行业生产的原料和中间体。

酚类化合物是一类属极性、可离子化、弱酸性的有机化合物,毒性大、难降解。它是一种原生质毒物,对一切生物个体都有毒杀作用,能使蛋白质凝固变性。即使饮用含酚质量浓度为0.002 mg/L的水,也会对人体造成很大的危害。另外,酚对水生生物、农作物都有一定的毒害,如水中含酚0.1~0.2 mg/L时,鱼肉就会产生臭味导致不能食用;质量浓度增加到1 mg/L时,会影响鱼类产卵;质量浓度增加到6.5~9.3 mg/L时,鱼类就会大量死亡。用含酚质量浓度高于100 mg/L的废水直接灌田,会引起农作物的减产甚至枯死。

含酚废水的处理已经引起了世界各国的关注,包括中国在内的许多国家都已经将其列为重点控制排放的污染物。目前含酚废水的处理方法主要有物理法、化学法、生物化学法。

## 1 含酚废水的物理处理方法

由于物理法处理含酚废水的操作简单易行,对高浓度的含酚废水的处理效果比较明显,所以在目前工业含酚废水的处理中应用比较广泛。其中,主要的物理处理方法有吸附法、溶剂萃取法、液膜法。

### 1.1 吸附法

吸附法是一种简单易行的方法,是利用吸附剂的多孔性质将废水中的酚类物质吸附,吸附饱和后,再利用碱液、蒸汽或有机溶剂进行解吸脱附。常用的吸附剂有活性炭、沸石、磺化煤、大孔树脂等。Ma等<sup>[1]</sup>利用反相沉淀法制备了含石墨纳米薄片的聚砜胶囊,采用批处理法研究了该复合胶囊对水溶液

收稿日期:2014-06-21;修回日期:2014-12-12

基金项目:国家自然科学基金(31360161);湖南省高校科技创新团队支持计划(2014);湖南省自然科学基金(13JJ2030);吉首大学生态旅游湖南省重点实验室开放基金(201412)

作者简介:张帆(1971-),男,博士,副教授,主要从事石墨烯基高分子复合材料、功能高分子材料方面的研究,0743-8563911, chemfzhang@163.com。

中苯酚的吸附,结果显示,该复合胶囊对低浓度苯酚有较高的吸附容量,是一种很有前途的吸附材料。Bizerea 等<sup>[2]</sup>制备了沸石/纤维素复合物,该复合物中沸石与纤维素的质量比为 5:1,在 25℃下,该吸附剂的吸附容量为 0.12~0.53 mg/g。张萌等<sup>[3]</sup>利用煤化程度较低的褐煤为原料,对其进行高温活化和特殊孔径调节处理之后制成特种活性炭,并用这种活性炭进行了苯酚去除模拟实验。实验表明,在室温、最佳 pH 为 5~6 的条件下,处理 150 mL 废水需要消耗活性炭 10 g,反应 2 h,苯酚的去除率可达 99.79%,出水酚质量含量为 0.296 mg/L,达到了国家城镇污水处理厂污染物排放标准(GB 18918—2002)。Guo 等<sup>[4]</sup>利用牌号为 HPD-950 的大孔吸附树脂处理苯酚和间二苯酚,实验表明,苯酚的吸附适合 Langmuir 模型,间二苯酚的吸附符合 Freundlich 模型,吸附树脂的氨化有利于苯酚吸附到酚醛树脂上,但是硫化不利于苯酚的吸附。Liliana 等<sup>[5]</sup>利用活性鸡蛋壳为吸附剂处理含酚废水,研究显示,该吸附材料对处理含酚有机废水很有潜力,对苯酚的吸附容量可达 192 mg/g。

## 1.2 溶剂萃取法

溶剂萃取法是利用难溶于水的萃取剂与废水进行接触,使废水中酚类物质与萃取剂进行物理或化学的结合,实现酚类物质的相转移。溶剂萃取法的关键是选择合适的萃取剂,常用萃取剂有甲基异丁基甲酮(MIBK)、苯、丁醇等。在鲁奇加压煤气炉制备煤气工艺生产过程中,会产生较多的含酚废水,

Yang 等<sup>[6]</sup>以 MIBK 为萃取剂,用 100 t/h 的模拟装置处理含酚废水,研究显示,该装置能将煤气废水中的总酚质量含量从 5410 mg/L 降低到 200mg/L。Xu 等<sup>[7]</sup>以蓖麻油为溶剂,并往其中加入硫酸钠,利用苯酚的酚羟基和蓖麻油中羟基中的氢键作用除去苯酚。实验表明,以蓖麻油为萃取剂时,苯酚的萃取过程可以很快达到平衡,并且萃取率随蓖麻油和硫酸钠浓度的增大而增加,但随着苯酚浓度的增大而减小。在 pH < 8,溶剂的水油比为 1:3 时,最佳萃取分配系数为 40,萃取 4 次后,苯酚在蓖麻油酸中的饱和浓度只有 1.03 mol/L。

## 1.3 液膜法

液膜法处理含酚废水采用水包油包水(W/O/W)体系,液膜由溶剂和表面活性剂构成。在分离时,对含酚废水进行萃取和反萃取,通过液膜传递从而达到分离和浓缩的目的。Moamer 等<sup>[8]</sup>以菜籽油或葵花籽油作为液膜能有效脱除废水中的苯酚。Pezhman 等<sup>[9]</sup>利用磷酸三丁酯和芝麻油为液膜,模拟处理废水中的含酚类物质,实验表明,当进料质量浓度为 200 mg/L,载流子质量分数为 40%、料液相 pH 为 2、反萃相摩尔浓度为 1.1 mol/L 时,利用方差分析(ANOVA)得到苯酚的最佳运输时间为 7 h。另外,降低气相浓度和增加载流子浓度,加入盐的料液相可以提高膜的稳定性。Chiraz 等<sup>[10]</sup>利用三辛基氧化膦溶解在一种适当的有机物中作为含酚液膜系统的溶剂,萃取酸性溶液中的酚类物质。实验表明,同一种平薄板性的支持性液膜(FSSLM)系统,在氢

(上接第 66 页)

[15] 张春桃,王海蓉,刘帮禹,等. 赤藓糖醇与三氯蔗糖的共晶体产品及其共结晶方法;CN,103262972A[P]. 2013-08-28.

[16] 张衍斌,潘冶,陆韬,等. Al(Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr(Mo)陶瓷基复合材料的制备与组织[J]. 复合材料学报,2006,(2):104-109.

[17] 杨宗伟,张艳丽,李洪珍,等. CL-20/TNT 共晶炸药的制备、结构与性能[J]. 含能材料,2012,(6):674-679.

[18] 刘振英,薛群虎. 刚玉斜锆石共晶体为主晶相的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 系高温陶瓷的研制[J]. 硅酸盐通报,2010,(5):1041-1044.

[19] 徐龙伢,彭建彪,谢素娟,等. 一种 ZSM-35/MCM-22 共结晶分子筛及制备方法;CN,1504409[P]. 2004-06-16.

[20] Rodríguez-Hornedo N, Nehm S J, Seefeldt K F, et al. Reaction crystallization of pharmaceutical molecular complexes [J]. *Molecular Pharmaceutics*, 2006, 3(3):362-367.

[21] Kim K J, Kim H S. Coating of energetic materials using crystallization [J]. *Chem Eng Technol*, 2005, (28):946-951.

[22] Kim C K, Lee B C, Lee Y W, et al. Solvent effect on particle morphology in recrystallization of HMX (cyclotetramethylenetetra-*nitramine*) using supercritical carbon dioxide as antisolvent [J].

*Korean Journal of Chemical Engineering*, 2009, 26(4):1125-1129.

[23] Jayasankar A, Somwangthanaroj A, Shao Z J, et al. Co-crystal formation during cogrinding and storage is mediated by amorphous phase [J]. *Pharmaceutical Research*, 2006, 23(10):2381-2392.

[24] Shan N, Toda F, Jones W. Mechanochemistry and co-crystal formation: Effect of solvent on reaction kinetics [J]. *Chem Commun*, 2002, (20):2372-2373.

[25] 刘旭,彭新生,苏健芬,等. 熔融法制备卡马西平-烟酰胺共结晶固体分散体[J]. 今日药学,2011,(1):10-13,32.

[26] Konegger T, Potzmann R, Puchberger M, et al. Matrix-filler interactions in polysilazane-derived ceramics with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> fillers [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, 31(15):3021-3031.

[27] 王玉平,杨宗伟,李洪珍,等. CL-20/DNB 共晶炸药的制备与表征[J]. 含能材料,2013,21(4):554-555.

[28] Wang I C, Lee M J, Sim S J, et al. Anti-solvent co-crystallization of carbamazepine and saccharin [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2013, 450(1):311-322. ■

氧化钠水溶液的接受阶段,流动相中质量分数超过65%的初始苯酚被提取和剥夺。随着苯酚质量浓度由30 mg/L上升到250 mg/L时,苯酚的去除率也由99%下降到34%,同时能量消耗也会随着下降。因此,该液膜适合处理含酚质量分数少的废水。

## 2 含酚废水的化学处理方法

含酚废水的化学处理方法是利用相关化学反应来处理污水中的酚类成分,其分解速率快,净化能力强,因而得到广泛的应用。目前,含酚废水的化学处理方法有氧化法、沉淀法以及光催化法。

### 2.1 氧化法

氧化法处理含酚废水是利用一些具有强氧化性质的物质将废水中的酚类物质氧化去除。氧化法具有分解速度快、氧化能力强、净化率高的特点。氧化剂将酚进行氧化,最终生成二氧化碳和水,产物无污染,是工业上常用的一种化学方法。常用的氧化法有二氧化氯氧化法、湿式催化氧化法、Fenton氧化法、电解氧化法、光化学氧化法等。Zhang等<sup>[11]</sup>在适当的酸性条件下,用氯酸钠和氯化钠反应产生氯气,氯气再与废水中的酚反应得到可溶性的氯酚,通过GC-MS检测,97.8%的苯酚都转化成三氯苯酚,同时引入Fenton氧化技术除去残余的酚。研究显示,这种结合卤化和氧化2种工艺的技术,可以有效、经济地除去高浓度含酚废水中的酚类物质。Haithem等<sup>[12]</sup>利用突尼斯黏土作为起始原料作Fe-clay板催化剂,进行氧化去除含酚废水的实验。结果表明,有Fe-plate催化剂存在时,不到60 min的反应时间,苯酚的去除率可以达到100%。Xia等<sup>[13]</sup>利用共沉淀法,合成一种包含MCM-41的Fe-Cu双金属氧化物的异构Fenton催化剂,并利用这种催化剂进行了氧化苯酚的实验。结果表明,这种新的外壳材料包含MCM-41的双金属氧化物催化剂,在苯酚降解中表现出较高的活性和稳定性,但是温度、pH和过氧化氢的用量对苯酚的转化有影响。如高温对苯酚的成矿有积极的影响,过量的过氧化氢可以消除氢氧自由基,铜可以降低催化剂对pH酸性的依赖,温度越低,pH接近中性时,过氧化氢的用量越少,苯酚的去除率则越高。

### 2.2 沉淀法

沉淀法处理含酚废水是在废水中添加特殊的化学物质,与酚类物质结合产生沉淀,来达到净化酚的目的。此方法简单、经济,但处理后含酚浓度过高,若与其他的方法相结合,则能取得更好的效果。共

缩聚法是化学沉淀法中的一种有效除酚方法。在高浓度含酚废水中加入一定量的甲醛,在酸性或碱性催化剂存在下调整酚醛摩尔比,将废水中酚缩聚成为低分子热塑性或热固性树脂即为酚醛缩聚法<sup>[14]</sup>。分离树脂后,再向废水中加入尿素进行二步反应,残渣为无害物,可以废弃或焚烧,该方法可以处理初始含酚质量浓度达30 000 mg/L以上的废水,处理后放入废水沉降过滤池,然后再清理池内滤渣,经生物处理或稀释,使之达到排放标准。Ayana等<sup>[15]</sup>研究了Fenton反应和吸附沉淀对苯酚去除率的影响,研究表明,溶液的pH对苯酚的去除率有不同程度的影响,当pH=3时,苯酚可以达到最大去除率(91%)。实验结果还表明,pH=3时的苯酚主要是由Fenton氧化反应去除的;当pH=2时,苯酚的去除由吸附沉淀反应控制,而不是Fenton的分解反应;在pH>3时,Fenton氧化反应对苯酚去除的作用是微不足道的,主要由吸附沉淀反应决定。

### 2.3 光催化法

光催化法是用国内新开发的一种以氧化锌、二氧化钛、碳酸银等为主体的催化剂来处理污水的方法。常见的光催化剂有 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ 、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 、 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ 、 $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ 等<sup>[16-20]</sup>。利用光催化处理含酚废水的技术可以处理较高浓度的含酚废水,并且降解速度快,产物对环境没有二次污染;催化剂价廉易得,通过回收可以反复使用,运行操作费用低、设备简单、投资少、效果好。Manouchehr等<sup>[16]</sup>采用沉淀法将ZnO涂覆在磁铁 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 表面上制得 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ 核壳结构的光催化剂,研究显示,水中苯酚的除去率达到88%。Fu等<sup>[17]</sup>首次利用水热技术和原位沉淀方法合成了分级异质、结构新颖的光催化剂 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ,在可见光照射下,研究了该光催化剂对苯酚的光催化分解的活性。结果显示,在可见光的照射下,如果没有催化剂,不能降解苯酚,在可见光照射40 min时,纯 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 催化苯酚的降解率为56.5%,纯 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 催化苯酚的降解率为88.2%。相比之下,异质结构的 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 催化剂表现出最高的催化活性,在可见光照射40 min后,苯酚的降解率可以达到98.3%。Xu等<sup>[18]</sup>制备了活化氧化铈和活性炭的混合物,在紫外线照射下,研究了该混合物对苯酚的光降解效果。结果表明,二氧化铈纳米颗粒作为一种新的光催化剂,在协同效应下,二氧化铈-活性炭(AC)复合催化系统中苯酚的降解率是其单独催化剂用量的5.6倍。该文也做了吸附在光催化剂中的

苯酚的解吸实验,实验结果表明,吸附在活性炭表面的苯酚可以不断地迁移到二氧化铈颗粒的表面,经过连续迁移,在二氧化铈的表面进行光催化氧化,可以使苯酚的去除效率大大提高;在紫外线照射 4 h 下,苯酚用量为 0.28 mg 时,从光催化剂中提取的苯酚浓度几乎为 0,说明苯酚基本上被全部降解。

### 3 含酚废水的生物处理方法

生物法是在无氧和有氧的条件下,以含酚废水中的酚类物质作为相关微生物的营养物质而被氧化分解,从而降低废水中酚类物质的浓度来达到净化的目的。该方法具有良好的适应性、处理效果好、运行管理简单、运行成本低等优点。在目前的生物处理技术中,生物处理方法主要有活性污泥法、酶处理技术、固定化微生物技术。

#### 3.1 活性污泥法

活性污泥法是利用活性污泥中的微生物本身的吸附能力和压缩在水中的氧气,将废水中的有机物质吸附,氧化分解,从而使废水得到净化。活性污泥中主要含有好氧微生物,其中以细菌为主,同时还有酵母菌、霉菌、放线菌以及原生动物和后生动物等。活性污泥法的关键部分是利用微生物将含酚废水中的有机污染成分分解,该部分主要包括 3 个过程:首先是吸附与吸收过程,在该过程中,有机物吸附在活性污泥上,污泥中的微生物将大分子的污染物分解成小分子物质,再进行选择性地吸收,该过程用时短,但去除率较高;其次是有机物的分解和菌体的合成过程,该过程中微生物利用吸附与吸收过程中生成的小分子物质合成自身新的细胞物质,同时有机物氧化分解为微生物的合成代谢提供能量,所以该进程比较缓慢;最后是絮凝和沉淀过程,该过程与微生物处于的生长阶段有关,一般对处于速生长期和稳定期之间的性能最佳<sup>[21]</sup>。Marques 等<sup>[22]</sup>从活性污泥中提取潜在催化湿式氧化(CWAO)的催化剂,用其催化氧化降解酚类物质。实验表明,他们分别从 2 种活性污泥(原始滤饼退水污泥、脱水嗜温厌氧消化污泥)中提取出碳催化剂,该催化剂表现出很好的催化活性。另外, $K_2CO_3$  激活和盐酸洗涤碳催化剂,可以使碳催化剂达到专门处理废水中苯酚和总有机碳(TOC)所要求的标准,其原理是利用自由基驱动氧化苯酚,使废水达到排放要求。在温度为 160℃、氧气压力为 4.2 磅(即 2.5 MPa)的间歇搅拌反应器中,当初始的苯酚质量浓度为 5 g/L,搅拌

速度很低时,在反应的第一个 50 min 内,苯酚的去除效率不太明显,但 50 min 后,当搅拌器的速度提高到 1 000 r/min 时,虽然苯酚的去除时间比 Ca 的去除时间推迟了 30 min,但是在第一种污泥中,苯酚的质量浓度可以从原来的 5 g/L 下降到 2 g/L 左右,而在第二种污泥中,下降到了将近 1.6 g/L,2 种污泥的去除率均在 60% 以上。Leong 等<sup>[23]</sup>利用间歇式反应器(SBR),研究了污泥形态的变化对不同浓度的苯酚去除率的影响。研究表明,活性污泥中污泥形态的变化仅对污泥的沉降性和污水的透明度有影响,而不会影响 SBR 对苯酚去除的效果。在 SBR 的运作模式下,通过形态学的观察和污泥沉降性来评估 SBR 对苯酚去除率,当苯酚的质量浓度为 100~300 mg/L 时,污泥处于正常形态,菌胶团絮状物可以增强活性污泥的沉降性,对苯酚有很高的去除率,得到透明清澈的水;当质量浓度为 400 mg/L 时,污泥的沉降性变差和废水中排放的悬浮物恶化,活性污泥的形态也会发生改变。但是如果在 SBR 操作模式下,有足够长的反应时间,也可以几乎完全实现除酚。Chérif 等<sup>[24]</sup>研究批量使用环境中的活性污泥处理苯酚,在苯酚降解过程中获得一个可靠的新的动力学模型,结果表明,在 3 种不同介质中,以活性污泥作为培养液,能够使苯酚质量浓度从 700 mg/L 下降到 0 mg/L,在第一种媒体中,苯酚质量浓度从 600 mg/L 慢慢地下降为 0 mg/L,在第二、第三中媒体中,苯酚的质量浓度都从 800 mg/L 下降到 0 mg/L,均可以达到很高的去除率。

#### 3.2 酶处理技术

酶处理技术是利用存在于动物、植物和微生物体内的多酚氧化酶(PPO)催化氧化单酚化合物,依次转化为邻苯二酚化合物和醌类化合物,而醌类化合物在水溶液中不稳定,可以通过自身聚合或与其他物质聚合形成不溶于水的大分子物质而沉淀。王亚玲等<sup>[25]</sup>将粗马铃薯多酚氧化酶固定于丝素/SiO<sub>2</sub> 杂化膜上,制得丝素(SF)/SiO<sub>2</sub> 杂化膜固定化多酚氧化酶,用该氧化酶去除模拟废水中酚类物质。该研究显示,当在最佳 pH = 7.4 时,苯酚去除率可达 93.5%,而且该酶还具有较好的重复使用性,在重复处理 6 次之后,苯酚去除率仍有 81.2%。Zhang 等<sup>[26]</sup>考察了体系中不同浓度的聚乙二醇辛基苯基醚(Triton X-100)对水性漆酶催化去除苯酚的影响,研究表明,当 Triton X-100 的摩尔浓度在 31~930 μmol/L 时,Triton X-100 对水性漆酶催化去除苯酚的效果比较明显;漆酶的质量浓度为 50 mg/L,

Triton X-100 达到最佳摩尔浓度 155  $\mu\text{mol/L}$  时,去除掉的苯酚质量浓度为 50  $\text{mg/L}$ 。Aaron 等<sup>[27]</sup>利用大豆过氧化酶(SBP)催化去除苯酚废水,研究了表面活性剂系统的系统性以及酶在工业废水的适用性。结果表明,Triton X-100 可以增强酶的经济性,在较低有效的 Triton X-100 浓度时,原油 SBP 可以催化降解的苯酚为 95% 以上,在苯酚浓度范围为 1~10  $\text{mmol/L}$  时,Triton X-100 可以使酶的经济性增强 10~13 倍。Jiang 等<sup>[28]</sup>以  $\text{CaCO}_3$  微粒为模板制备多孔性山葵过氧化酶微球,该微球具有较好的热稳定性和耐碱性能;该催化酶微球在除去酚类有机成分的研究中具有较好的除去效果及很好的重复利用性能。

### 3.3 固定化微生物技术

固定化微生物技术是指利用物理或化学的方法,将一些游离的微生物固定在特定的有限空间上,既能够保持微生物的活性又可以重复利用的技术。微生物的固定化方法主要有 3 大类,分别为载体结合法、交联固定法、包埋固定法。微生物固定化的载体有活性炭、多孔玻璃、沸石等无机材料以及琼脂、海藻酸钠(钠)、PVA 凝胶、硅胶等有机材料。魏远隆等<sup>[29]</sup>利用 PVA-硼酸法制得固定化污泥颗粒,用这种固定化污泥颗粒来模拟处理含酚废水。实验表明,在中等负荷下,“PVA + 海藻酸钠”比“PVA + 活性炭”的处理效果差,后者可以达到 99.8%,并且在  $V(\text{活性炭污泥}):V(\text{载体}) = 1.25:1$  时,酚的去除率可以高达 99.85%。在苯酚质量浓度为 300  $\text{mg/L}$  时,未加活性炭的固定化颗粒对酚的去除率(62.1%)比添加活性炭的固定化颗粒的去除率(80.7%)下降很多,并且固定化颗粒的粒径对酚的去除率也有影响。Bárbara 等<sup>[30]</sup>利用环糊精为支持材料来固定水中的微生物,制得固定了微生物的环糊精,再用其来降解苯酚。研究表明,在连续搅拌釜反应器中,当活性污泥细菌适应苯酚后,就会固定在喷动床生物反应器通风管的水凝胶颗粒上,用其批量处理苯酚,结果表明,在这些微生物中,孤立的主导株鲍曼不动杆菌是最耐酚的,其最大限度的苯酚去除能力为 2.79  $\text{kg/m}^3$ 。

## 4 展望

本文中介绍的 3 种废水中除酚的方法均有着各自的优势和不足,例如用物理法或化学法虽然可以处理高浓度的含酚废水,但是处理后排出的物质依旧会对环境造成危害;采用生物法处理,虽然不会产

生二次污染,也能节约成本,创造巨大的经济效益,但是对技术的要求很高,处理量不是很大。所以,在寻求含酚废水的处理方法中,不仅要考虑环境污染问题,更要考虑到社会效益以及经济效益,在三者结合中寻求最优方案。

随着工业废水治理技术的日益成熟,在未来含苯酚的工业废水的处理中,生物法将会在废水处理中得到广泛应用。在现有的生物处理方法的基础上,通过创新探索,寻求技术突破,例如,从活性污泥中提取除酚能力更强的微生物,通过更先进的固定化微生物技术使微生物得到很好的重复使用。在未来,随着生物技术的革新,会使生物法在含酚废水处理领域发挥巨大的作用。

### 参考文献

- [1] Ma Ying-xia, Li Yan-feng, Yang Liu-qing, *et al.* Preparation and characterization of polysulfone/graphite nanosheets composites capsules for the adsorption of phenol in aqueous solution[J]. *Polymer Composites*, 2013, 34(2): 204-213.
- [2] Bizerea Spiridon O, Preda E, Botez A, *et al.* Phenol removal from wastewater by adsorption on zeolitic composite[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20: 6367-6381.
- [3] 张萌,尹连庆,李若征,等. 特种活性炭处理含酚废水的实验研究[J]. *煤炭工程*, 2010, (6): 82-84.
- [4] Guo Xiali, Wang Jing, Wang Yan, *et al.* Research of phenols adsorption from simulated coal-gasification wastewater by resin[J]. *Procedia Environmental Sciences: Part A*, 2012, 12: 152-158.
- [5] Liliana Giraldo, Juan Carlos Moreno-Piraján. Study of adsorption of phenol on activated carbons obtained from eggshells[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, 106: 41-47.
- [6] Yang Chufen, Shiyang Yang, Qian Yu, *et al.* Simulation and operation cost estimate for phenol extraction and solvent recovery process of coal-gasification wastewater[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(34): 12108-12115.
- [7] Xu Hang, Zhou Quan, Wang Jinfu. Treatment of sebacic acid industrial wastewater by extraction process using castor oil acid as extractant[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2013, 21(9): 967-973.
- [8] Moamer Ehtash, Marie-Christine Fournier-Salatin, Krasimir Dimitrov, *et al.* Phenol removal from aqueous media by pertraction using vegetable oil as a liquid membrane[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 250(15): 42-47.
- [9] Pezhman Kazemi, Mohammad Peydayesh, Alireza Bandegi, *et al.* Stability and extraction study of phenolic wastewater treatment by supported liquid membrane using tributyl phosphate and sesame oil as liquid membrane[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2014, 92(2): 375-383.
- [10] Chiraz Zidi, Rafik Tayeb, Mahmoud Dhabbi. Extraction of phenol

- from aqueous solutions by means of supported liquid membrane (MLS) containing tri-*n*-octyl phosphine oxide (TOPO) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 194: 62 – 68.
- [11] Zhang Mingliang, Zhi Liang, Li Huaizhu, *et al.* Process integration of halogenation and oxidation for recovery and removal of phenols from high strength phenolic wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 229: 99 – 104.
- [12] Haithem Bel Hadjtaief, Patrick Da Costa, Patricia Beauquier, *et al.* Fe-clay-plate as a heterogeneous catalyst in photo-Fenton oxidation of phenol as probe molecule for water treatment [J]. *Applied Clay Science*, 2014, 91/92: 46 – 54.
- [13] Xia Min, Long Mingce, Yang Yudong, *et al.* A highly active bimetallic oxides catalyst supported on Al-containing MCM-41 for fenton oxidation of phenol solution [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 110: 118 – 125.
- [14] 马艳然, 韩玲芹, 王雪涛. 酚醛缩聚及吸附中和法处理含酚废水的研究 [J]. *工业用水与废水*, 2003, 34(2): 38 – 39.
- [15] Ayana Shimizu, Masahiro Tokumura, Koshiro Nakajima, *et al.* Phenol removal using zero-valent iron powder in the presence of dissolved oxygen: Roles of decomposition by the Fenton reaction and adsorption/precipitation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 201/202: 60 – 67.
- [16] Manouchehr Nikazar, Mehriana Alizadeh, Reza Lalavi, *et al.* The optimum conditions for synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO core/shell magnetic nanoparticles for photodegradation of phenol [J]. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 2014, 12: 21.
- [17] Fu Guokai, Xu Guan, Chen Shuiping, *et al.* Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> hierarchical heterostructures with enhanced visible light photocatalytic activity for the degradation of phenol [J]. *Catalysis Communications*, 2013, 40: 120 – 124.
- [18] Xu Jingjing. Synergy effect on a suspended mixture of ceria and activated carbon for the photocatalytic degradation of phenol [J]. *Powder Technology*, 2011, 210(1): 1 – 5.
- [19] Sin Jin-chung, Lam Sze-mun, Lee Keat-teong, *et al.* Preparation of rare earth-doped ZnO hierarchical micro/nanospheres and their enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation [J]. *Ceramics International*, 2014, 40(4): 5431 – 5440.
- [20] Xu Chengwei, Liu Yuanyuan, Huang Baibiao, *et al.* Preparation, characterization, and photocatalytic properties of silver carbonate [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(20): 8732 – 8736.
- [21] 贾海霞, 胡瑞生, 白雅琴, 等. 生物活性污泥法与化学光催化法对含酚废水处理比较 [J]. *现代化工*, 2009, 29(s2): 231 – 234.
- [22] Marques R R N, Stüber F, Smith K M, *et al.* Graham sewage sludge based catalysts for catalytic wet air oxidation of phenol: Preparation, characterisation and catalytic performance [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 101: 306 – 316.
- [23] Leong M L, Lee K M, Lai S O, *et al.* Sludge characteristics and performances of the sequencing batch reactor at different influent phenol concentrations [J]. *Desalination*, 2011, 270: 181 – 187.
- [24] Chérif Ben-youssef, Gabriela A. Vázquez-rodríguez. Model-based design of different fedbatch strategies for phenol degradation in acclimatized activated sludge cultures [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(4): 3740 – 3747.
- [25] 王亚玲, 刁霞, 杨宇民, 等. 丝素/SiO<sub>2</sub> 杂化膜固定化多酚氧化酶处理模拟含酚废水 [J]. *环境污染与防治*, 2009, 31(3): 21 – 23.
- [26] Zhang Yu, Zeng Zhuotong, Zeng Guangming, *et al.* Effect of triton X-100 on the removal of aqueous phenol by laccase analyzed with a combined approach of experiments and molecular docking [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2012, 97: 7 – 12.
- [27] Aaron Steevensz, Sneha Madur, Wei Feng, *et al.* Crude soybean hull peroxidase treatment of phenol in synthetic and real wastewater: Enzyme economy enhanced by Triton X-100 [J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2014, 55: 65 – 71.
- [28] Jiang Yanjun, Cui Cuicui, Zhou Liya, *et al.* Preparation and characterization of porous horseradish peroxidase microspheres for the removal of phenolic compound and dye [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(18): 7591 – 7597.
- [29] 魏远隆, 安春江, 席淑琪, 等. 固定化微生物法处理含酚废水的研究 [J]. *南京理工大学学报: 自然科学版*, 2005, 29(3): 326 – 329.
- [30] Bárbara Safont, Ana Isabel Vitas, Francisco Javier Peñas. Isolation and characterization of phenol degrading bacteria immobilized onto cyclodextrin-hydrogel particles within a draft tube spouted bed bioreactor [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2012, 64(5): 69 – 75. ■

## 广州拜耳材料科技聚碳酸酯板材扩建项目正式投产

2014 年 12 月 16 日, 拜耳材料科技宣布其聚碳酸酯板材扩建项目在广州正式投产。新生产工厂装配多套实心板生产装置和多层板生产装置, 除了服务于建筑业、农业、公共轨道交通、灯箱等主要目标行业, 尤其关注高光学性能要求的安防、透明制品和 LCD/LED 行业。

该扩建项目采用了先进的挤出成型装备和工艺控制, 能够生产出更加多样化的聚碳酸酯板材产品。其

生产出的实心板材产品厚度在 1 ~ 20 mm 范围内, 而宽度可达 2.5 m, 非常适用于有高精度性能要求的行业。而且, 这些板材光学性能卓越、精度高, 在透明制品, 安防和 LCD/LED 行业也广受欢迎。

由于众多领域的下游客户的需求激增, 中国南部和沿海地区的聚碳酸酯市场不断增长。拜耳材料科技建设新生产线的目的不仅在于占据更多的市场份额, 更为了向下游高科技产业提供更高效的服务。(薛勃丽)