

# 隔膜式电解槽生物膜阴极降解苯酚的过程及其条件的优化

张雪娜, 黄卫民, 高宇, 王璇, 林海波

(吉林大学化学学院, 吉林省表面与界面化学重点实验室, 长春 130012)

**摘要** 以炼油废水中的主要污染物苯酚为目标污染物, 采用不同生物膜电极反应器对苯酚进行降解, 从而寻找出降解苯酚的最佳反应途径. 研究表明, 运用隔膜式电解槽生物膜阴极区域对苯酚废水进行处理, 其苯酚的去除效果虽然没有在生物膜阴极与阳极相混合的混合式反应器中处理好, 但在 18 h 内苯酚浓度降解到 0, 并且其化学需氧量(COD)去除率最高, 在 16 h 内 COD 去除率达到 80%. 对于隔膜式电解槽生物膜阴极区域的降解条件优化后发现, 电流设定为 5 mA, 初始苯酚质量浓度低于 200 mg/L, 温度为 35 °C 时, 苯酚降解效果最佳.

**关键词** 生物膜阴极; 苯酚; 化学需氧量; 电流

**中图分类号** O646

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2009)01-0144-04

苯酚是造纸、炼焦、炼油、塑料和纺织等工业废水中的一种常见的有机污染物. 目前, 工业废水中苯酚的去除方法有微生物降解、萃取、活性炭吸附和化学氧化法等. Thomas 等<sup>[1]</sup>采用生物法降解苯酚, 虽然苯酚在一定条件下得到了降解, 但是该方法预处理要求高, 并且当降解出毒性较大的有机物时, 降解效果不理想. 如何采取更有效的方法减少苯酚的污染, 越来越受到人们的重视<sup>[2]</sup>.

生物膜电极法是结合了生物膜法和电化学法的优点发展起来的一种新的水处理方法. 该法采用固定化技术将微生物固定在电极表面, 形成一层生物膜, 然后在低压直流电的作用下使污染物在生物和电化学的双重作用下得到降解<sup>[3,4]</sup>. 大多数文献报道主要将生物膜电极应用于反硝化过程, Sakakibar 等<sup>[5]</sup>采用分隔式生物膜反应器对地下水和饮用水中的  $\text{NO}_3^-$  进行处理. Flora 等<sup>[6]</sup>采用阴极与阳极同在一个反应器中的筒型电极生物膜反应器, 对地下水和饮用水中的  $\text{NO}_3^-$  进行处理. 我们也应用生物膜电极法对对氨基二甲基苯胺<sup>[7,8]</sup>进行了成功的处理. 但是上述的生物膜电极方法仅用于含氮污染物的处理.

本文研究了生物膜电极方法对苯酚废水的降解处理, 探索了苯酚废水在不同反应器中的处理效果, 以及不同环境对于生物膜阴极降解苯酚的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

化学需氧量(COD)按重铬酸钾标准方法(GB-11914-89), 用化学需氧量分析仪(上海精密仪器有限公司 COD-571 型)测定; 苯酚的浓度采用 HPLC 分析检测(日本岛津高效液相色谱仪 LC10AVP, 150 mm × 4.6 mm  $\text{C}^{18}$  反相柱, 流动相采用体积分数为 25% 甲醇 + 75% 缓冲溶液(0.05 mol/L  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  + 0.05 mol/L  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , pH 7), 流速为 1.2 mL/min, 柱温为 40 °C. pH 值采用 PHS-25 型数显酸度计测量(上海虹益仪器仪表有限公司). 恒温水浴锅(上海树立仪器仪表有限公司).

采用模拟的苯酚废水: 苯酚 0.1 g/L,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0.7 g/L,  $\text{MgSO}_4$  0.03 g/L, 无水  $\text{CaCl}_2$  0.03 g/L,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  0.08 g/L 和  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  0.2 g/L, pH = 6.5 ~ 7.5.

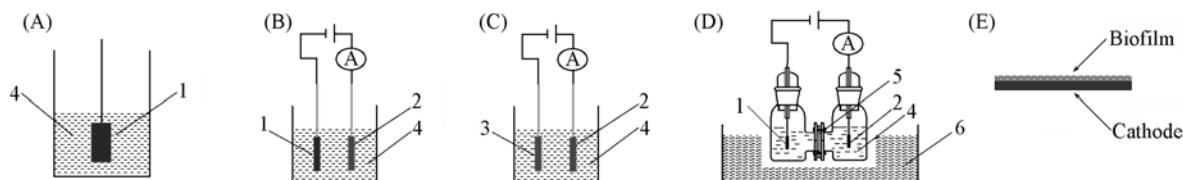
收稿日期: 2008-03-24.

基金项目: 国家“八六三”计划项目(批准号: 2006AA06Z321)和国家自然科学基金(批准号: 20573045, 20843001)资助.

联系人简介: 林海波, 男, 博士, 教授, 主要从事电化学研究. E-mail: lhb910@jlu.edu.cn

## 1.2 实验装置

Scheme 1 为不同反应器中模拟苯酚废水的实验装置图. 实验中的 Ti 电极购于宝鸡宝冶钛镍制造有限责任公司, 用质量分数为 10% 的盐酸处理, 以去除表面的氧化物. Ti/PbO<sub>2</sub> 电极由 Ti 电极在 0.5 mol/L Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 0.05 mol/L NaF 的 0.1 mol/L HNO<sub>3</sub> 水溶液的镀液电沉积制备而成, 制备过程参见文献[9]. Ti 电极和 Ti/PbO<sub>2</sub> 电极的面积均为 9 cm<sup>2</sup>, 厚度为 1 mm. 隔膜式电解槽所使用的隔膜为国产 CM-001 质子交换膜. 每个反应器中添加的模拟苯酚溶液体积均为 120 mL.



Scheme 1 Experimental apparatus

(A) Biofilm reactor; (B) biofilm-electrode reactor in an undivided electrolytic cell; (C) electrochemical reactor in an undivided electrolytic cell; (D) biofilm-electrode reactor in a divided electrolytic cell; (E) the magnified figure of biofilm-electrode. 1. Biofilm-electrode; 2. the Ti/PbO<sub>2</sub> anode; 3. the Ti cathode; 4. simulated phenol electrolyte; 5. membrane; 6. the constant temperature cell.

## 1.3 实验过程

将从吉林省通化钢铁厂的活性污泥中提取出来的苯酚高效降解菌接种到有隔膜的电解槽的阴极中<sup>[1]</sup>, 在电解槽中装入以 100 mg/L 苯酚作为唯一碳源的培养基, 通以 5 mA 的电流, 每 3 d 测一次苯酚的浓度, 待苯酚分解完后, 再加入同等量的苯酚. 培养 14 d 后, 降解苯酚的生物膜电极形成<sup>[10]</sup>.

在生物膜形成之后, 在不同的反应器中用不同的方法对苯酚进行降解实验. 在相同电流以及相同苯酚初始浓度下, 测定不同时间下苯酚的浓度以及 COD 值. 而对于隔膜式电解槽生物膜阴极区域, 还考察了不同时间、初始苯酚浓度以及温度对苯酚降解效果的影响.

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同反应器中苯酚的降解效果

由图 1 可见, 在相同电流以及初始浓度下, 在生物膜阴极和 Ti/PbO<sub>2</sub> 阳极的混合式反应器中, 苯酚的降解速率最快, 降解效果最好, 到 10 h 时苯酚的质量浓度由 100 mg/L 降解到 0 (图 1 曲线 e). 原因可能是在生物膜阴极和 Ti/PbO<sub>2</sub> 阳极相混合的混合式反应器中, 可以同时利用阳极氧化作用以及阴极生物膜的微生物作用对苯酚进行降解, 是电化学与微生物共同作用的结果.

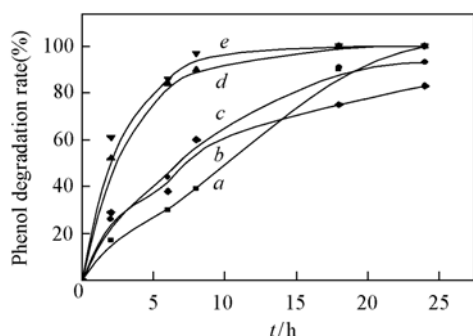


Fig. 1 Phenol degradation rate in different reactors

a. Biofilm reactor; b. electrochemical reactor; c. the Ti/PbO<sub>2</sub> anode of the biofilm-electrode reactor in a divided electrolytic cell; d. biofilm-cathode of the biofilm-electrode reactor in a divided electrolytic cell; e. biofilm-electrode reactor in an undivided electrolytic cell.

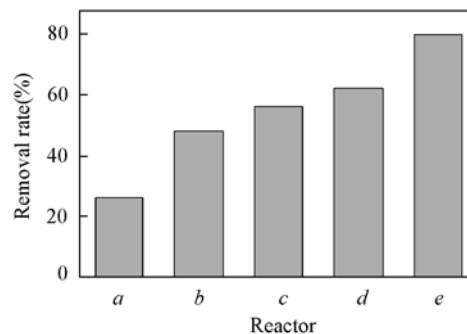


Fig. 2 COD removal rate of different reactors

a. The Ti/PbO<sub>2</sub> anode of the biofilm-electrode reactor in a divided electrolytic cell; b. biofilm-electrode reactor in an undivided electrolytic cell; c. biofilm reactor; d. electrochemical reactor in an undivided electrolytic cell; e. biofilm-cathode of the biofilm-electrode reactor in a divided electrolytic cell.

### 2.2 不同反应器中的 COD 值

在不同的反应器中, 加入 100 mg/L 的苯酚原样 (COD 值为 278 mg/L), 取反应 16 h 后的苯酚降解

物进行 COD 值测试. 实验结果发现, 对于隔膜式电解槽, 当阴极(生物膜)电流为 5 mA 时, 反应 16 h 后的 COD 值为 55 mg/L, 去除率为 80% (见图 2), 与其它反应器相比较可发现, 在生物膜阴极与阳极相混合的反应器中苯酚的降解效果最好, 但这与 COD 测试结果不一致. 这说明在隔膜式电解槽阴极区域, 苯酚的降解过程与在生物膜阴极与阳极相混合的反应器中和隔膜式电解槽阳极区域的降解过程均不完全相同, 这也导致 COD 值在反应 16 h 后的不同<sup>[5]</sup>.

### 2.3 隔膜式电解槽生物膜电极降解苯酚的条件优化

2.3.1 不同电流对生物膜电极降解苯酚效率的影响 由图 3 可以看到, 在反应 16 h 后, 当电流处于 2 和 5 mA 时苯酚的降解率均为 100%, 但是在 2 mA 作用下经过 16 h 以后, 细菌在电极表面的脱落情况比较严重, 不利于进行连续的苯酚降解试验, 故选择 5 mA 电流. 当电流继续增大时, 苯酚的降解率随之减少, 但可以发现在电极表面电解水产生的氢反而明显增多, 所以过分地增大电流, 反而对降解苯酚有一定的抑制作用.

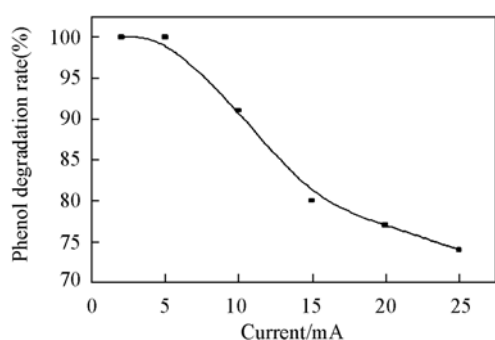


Fig. 3 Phenol degradation rate at different currents in the biofilm-cathode of the biofilm-electrode reactor in a divided electrolytic cell

Degradation time is 16 h.

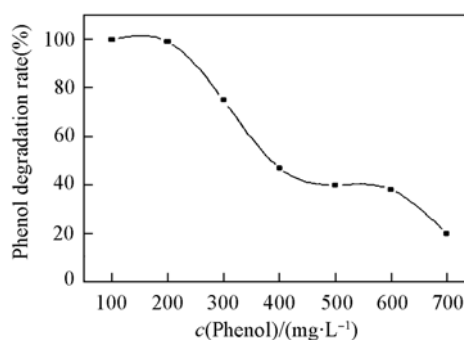


Fig. 4 Phenol degradation rate at different initiative phenol concentrations in the biofilm-cathode of the biofilm-electrode reactor in a divided electrolytic cell

Degradation time is 16 h.

2.3.2 不同初始浓度对苯酚降解效率的影响 由图 4 可看到, 在苯酚初始质量浓度低于 200 mg/L 时, 苯酚的降解率随着苯酚初始质量浓度的增加而增加. 但当苯酚初始质量浓度大于 200 mg/L 时, 苯酚的降解率却逐渐减小. 这可能是由于高浓度的苯酚对细胞有一定的毒害作用, 即苯酚量的加大抑制了菌株生长和对苯酚的降解<sup>[1]</sup>.

2.3.3 不同温度对苯酚降解效率的影响 从图 5 中可以看到, 在隔膜式电解槽生物膜阴极区域中, 苯酚在 35 °C 时降解效果最好. 这是因为尽管苯酚高效降解菌能在 4 ~ 40 °C 范围内生长, 但最适温度为 35 °C, 低于或高于 35 °C, 均对菌株生长不利<sup>[1]</sup>. 菌株的生长没有处于最佳状态, 所以其对苯酚的降解也就不能达到最好效果.

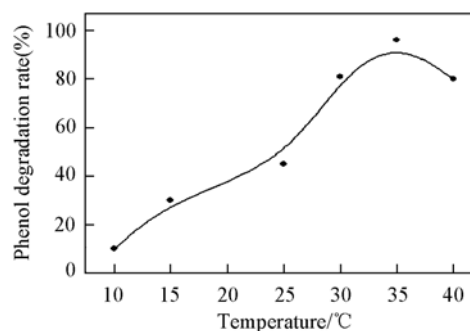


Fig. 5 Phenol degradation rate at different temperatures in the biofilm-cathode of the biofilm-electrode reactor in a divided electrolytic cell

Degradation time is 16 h.

## 3 结 论

采用生物膜阴极与阳极相混合的混合式反应器降解苯酚, 其苯酚的去除效果最好, 但是 COD 的去除率并不理想. 而采用隔膜式电解槽生物膜阴极区对苯酚废水进行处理, 其苯酚的去除效果虽然没有生物膜阴极与阳极相混合的混合式反应器处理效果好, 但 18 h 后苯酚浓度也降解到 0, 并且其 COD 的去除率最高, 反应 16 h 时 COD 的去除率达到 80%. 所以采用隔膜式电解槽生物膜阴极区降解苯酚废水的方法, 是众多降解苯酚废水方法中处理效果最好的. 对生物膜阴极区域降解苯酚废水的实验条件

进行优化后得到: 电流为 5 mA, 初始苯酚质量浓度低于 200 mg/L, 在 35 °C 下苯酚的降解效率最好.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Thomas S. , Sarfaraz S. . World J. Microb. Biot. [J], 2002, **18**: 57—63
- [ 2 ] Kuroda M. , Watanabe T. , Umedu Y. . Water Sci. Technol. [J], 1997, **35**(8): 161—168
- [ 3 ] Wang Hai-yan, Qu Jiu-hui. . Water Res. [J], 2003, **37**: 3767—3775
- [ 4 ] Kuroda M. , Watanabe T. , Umedu Y. . Water Sci. Technol. [J], 1996, **34**(9): 101—108
- [ 5 ] Sakakibara Y. , Kuroda M. . Biotechnol. Bioeng. [J], 1993, **42**: 535—537
- [ 6 ] Sakakibara Y. , Flora J. R. V. , Suidan M. T. , *et al.* . Water Res. [J], 1994, **28**(5): 1077—1086
- [ 7 ] Zhang Qiang, Kang Bo, Lin Hai-bo, *et al.* . Chem. Res. Chinese Universities[J], 2006, **22**(3): 360—363
- [ 8 ] KANG Bo(康博), HUANG Wei-Min(黄卫民), LIN Hai-Bo(林海波), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2007, **28**(3): 556—558
- [ 9 ] DONG Yan-Jie(董艳杰), LIN Hai-Bo(林海波), LIU Xiao-Bo(刘小波), *et al.* . Acta Chim. Sinica(化学学报)[J], 2007, **65**(20): 2257—2260
- [ 10 ] Zhang Le-hua, Jia Jin-ping, Ying Di-wen, *et al.* . Res. in Microb. [J], 2005, **156**: 88—92

## Process of Phenol Degradation in a Divided Electrolytic Cell with Biofilm-cathode and Optimization of Conditions

ZHANG Xue-Na, HUANG Wei-Min, GAO Yu, WANG Xuan, LIN Hai-Bo\*  
(College of Chemistry, Key Laboratory of Surface and Interface Chemistry of Jilin Province,  
Jilin University, Changchun 130012, China)

**Abstract** Phenol is one of the main components of the wastewater from crude oil refineries and it is used for the target contamination degraded in this paper. A key method for the treatment of wastewater from crude oil refineries was developed by different biofilm-electrode reactors. The results indicate that phenol degradation rate in the biofilm-cathode of the biofilm-electrode reactor in a divided electrolytic cell is no better than the biofilm-electrode reactor in an undivided electrolytic cell. However, phenol degradation rate is 0 after 18 h reaction and the removal rate of chemical oxygen demand(COD) is 80% after 16 h reaction in the biofilm-cathode of the biofilm-electrode reactor in a divided electrolytic cell. The conditions of the phenol degradation in the biofilm-cathode of the biofilm-electrode reactor in a divided electrolytic cell were optimized. It is shown that the best conditions of the phenol degradation on the biofilm-cathode in the biofilm-electrode reactor of a divided electrolytic cell are current at 5 mA, phenol mass concentration at a lower one than 200 mg/L and the temperature at 35 °C.

**Keywords** Biofilm-cathode; Phenol; Chemical oxygen demand(COD); Current

(Ed. : S, I)