

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2021.022

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



# 高级氧化-生物降解近场耦合技术研究现状与展望

于博洋<sup>1</sup>, 崔晓春<sup>1</sup>, 曹野<sup>2</sup>, 董双石<sup>2</sup>, 周丹丹<sup>1</sup>

(1. 东北师范大学 吉林省水污染控制与资源化工程实验室, 长春 130024;

2. 吉林大学 地下水资源与水环境教育部重点实验室, 长春 130021)

**摘要:**工业革命以来, 废水中持久性有机物因其复杂性、稳定性、高毒性成为水污染控制的核心对象。尽管水处理方法日新月异, 但尚没有一种方法能艳压群芳: 高级氧化技术在处理持久性污染物方面具有显著优势, 但具有成本高、非选择性攻击、活性物种易淬灭失活的局限性; 生物处理普适性强、抗冲击能力好, 但对难降解污染物处理具有局限性。高级氧化-生物降解近场耦合技术(ICAB)有机结合了高级氧化与生物降解的优势, 解决了二者单独作用的局限问题, 已证明能有效降解与矿化氯酚、抗生素、染料、硝基苯、多环芳烃等多种有机物。综述了高级氧化-生物降解近场耦合技术的概念与特征、核心组成、优势与应用现状, 及其在载体材料、活性物种淬灭和高传质反应器设计方面的瓶颈问题, 并对其运用于实际水处理的未来发展进行了展望。论文旨在推广 ICAB 新技术在难降解有机废水处理领域的应用与发展。

**关键词:** 有机污染物; 高级氧化; 生物降解; 近场耦合; 污水处理

**中图分类号:** X703.1      **文献标志码:** A      **文章编号:** 2096-6717(2021)04-0108-10

## Research status and prospects of intimately coupled advanced oxidation and biodegradation

YU Boyang<sup>1</sup>, CUI Xiaochun<sup>1</sup>, CAO Ye<sup>2</sup>, DONG Shuangshi<sup>2</sup>, ZHOU Dandan<sup>1</sup>

(1. Engineering Lab for Water Pollution Control and Resource Recovery of Jilin Province, Northeast Normal University, Changchun 130024, P. R. China; 2. Key Laboratory of Groundwater Resources and Water Environment of the Ministry of Education, Jilin University, Changchun 130021, P. R. China)

**Abstract:** Since the Industrial Revolution, persistent organic compounds (POPs) in wastewater have been at the heart of water pollution control due to their complexity, stability, and high toxicity. Despite the rapid development of water treatment methods, there is no single method that can stand out from the crowd: advanced oxidation technology has significant advantages in the treatment of POPs, but it has the limitations of high cost, non-selective attack, and easy quenching and inactivation of active species;

**收稿日期:** 2020-12-10

**基金项目:** 国家自然科学基金(51722803, 52070036); 中央高校基本科研业务费(2412018ZD042)

**作者简介:** 于博洋(1995-), 男, 主要从事水污染控制工程研究, E-mail: wushang1895@foxmail.com.

周丹丹(通信作者), 女, 教授, 博士生导师, E-mail: zhoudandan415@163.com.

**Received:** 2020-12-10

**Foundation items:** National Natural Science Foundation of China (No. 51722803, 52070036); Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. 2412018ZD042)

**Author brief:** YU Boyang (1995-), main research interest: water pollution control engineering, E-mail: wushang1895@foxmail.com.

ZHOU Dandan (corresponding author), professor, doctoral supervisor, E-mail: zhoudandan415@163.com.

biological treatment is universal and has good impact resistance, but it has limitations in the treatment of difficult-to-degrade pollutants. Intimately coupled advanced oxidation and biodegradation (ICAB) technology organically combines the advantages of advanced oxidation and biodegradation, solves the limitation of their individual action, and has been proved to be effective in degrading many organic substances such as mineralized chlorophenols, antibiotics, dyestuffs, nitrobenzene, polycyclic aromatic hydrocarbons and so on. This paper reviews the concept and features, core components, advantages and current applications of the intimately coupled advanced oxidation and biodegradation technology, as well as its bottlenecks in terms of efficient quenching of carrier materials, active species quenching and high mass transfer reactor design, and looks forward to the future development of its application in practical water treatment. The aim of the paper is to promote the application and development of new ICAB technology in the field of treatment of non-degradable organic wastewater.

**Keywords:** organic pollutants; advanced oxidation; biodegradation; intimately coupled; sewage treatment

现代工农业发展与城镇化,越来越多的复杂有机物在生产与生活过程中使用并排放至水环境,带来了日益严峻的水质恶化问题。值得关注的是,满足行业排放标准的工业废水(如制药、焦化、印染、医疗等废水)中依然存在大量毒性有机物<sup>[1-3]</sup>,采用传统方法一般难以将其深度去除与矿化。近年来,地表水、地下水,甚至饮用水中都检测出了抗生素、激素、农药、酚类等持久性有机物,它们易在水环境和水生生物链中发生累积,对水生态和人类健康构成严重威胁<sup>[4]</sup>。

光催化、臭氧氧化等高级氧化技术(Advanced oxidation process, AOP)对难降解有机物去除具有显著优势,但 AOP 普遍成本高,活性物种易淬灭失活导致稳定性差、攻击具有非选择性,故反应进程不可控;传统生物处理手段,如活性污泥法、生物膜法等,虽然普适性强、抗冲击能力好,但对持久性污染物降解能力有限,且常因毒性胁迫导致微生物活性降低甚至衰亡<sup>[5-6]</sup>。

2008年,亚利桑那州立大学 Rittmann 教授课题组提出了光催化氧化-生物降解直接耦合技术(Intimately coupled photocatalytic and biodegradation, ICPB),研发了光催化流化床生物膜反应器(Photocatalytic circulating-bed biofilm reactor, PCBRR)<sup>[7]</sup>,首创了高级氧化-生物降解近场耦合技术(Intimately coupled advanced oxidation and biodegradation, ICAB)的概念。至今,ICAB技术在催化剂的制备与修饰、载体材料的遴选、反应器结构的优化与污染物处理模型的构建方面均取得了较大的进展。笔者对 ICAB 的研究现状进行系统综述,并对其实际工程转化所面临的瓶颈问题进行讨论分

析,对这一新兴技术所表现出的蓬勃生命力和广阔市场前景进行展望。

## 1 ICAB 的概念与基本特征

### 1.1 ICAB 的概念

高级氧化-生物降解近场耦合技术(ICAB)是指将生物膜培养于载体孔隙内部,利用高级氧化技术产生的强氧化自由基将难生物降解的污染物氧化,同时,产生的可生物降解中间体被孔隙中的微生物迅速利用并矿化的技术。由于生物膜附着于载体内部,避开了氧化自由基的攻击,从而保障了体系中微生物的活性和稳定性<sup>[8-9]</sup>。目前已用于高级氧化-生物降解近场耦合的高级氧化方法包括光催化氧化、臭氧氧化法等。该技术突出的特点为高级氧化反应与生物降解作用在时间上和空间上同步完成,因此,被命名为“近场(直接)耦合反应”<sup>[10]</sup>。

### 1.2 ICAB 的基本特征

多孔载体是近场耦合高级氧化-生物降解作用的桥梁,其独特的性质为微生物生长和生物膜的形成提供支撑和保护作用,使得高级氧化降解难生物降解污染物后,微生物在近乎同时同地去去除原本存在或氧化生成的可生物降解产物(如图1所示)。高级氧化和生物降解近场耦合体系作用主要分为3个过程:首先,高级氧化过程中产生的多种强氧化自由基(如空穴( $h^+$ )、 $\cdot OH$ 、 $\cdot O_2^-$ 、 $H_2O_2$ 等)作用于耦合结构表面,将水中难降解污染物分解生成中间产物;其次,由于强氧化自由基的半衰期短,不会进入到载体内部,载体内部已驯化的生物膜得到理想的保护,并通过生物降解作用将上述中间产物矿化成 $H_2O$ 和 $CO_2$ ;最后,不可生物降解的中间产物会继

续被氧化,直到污染物被矿化完全<sup>[11]</sup>。

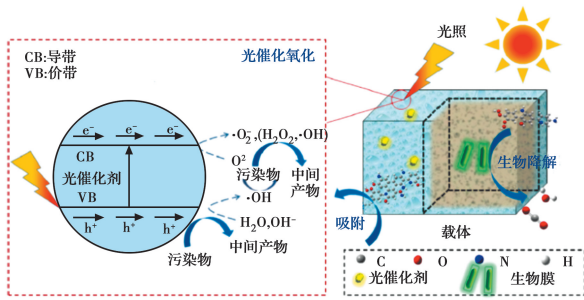


图 1 ICAB 反应体系技术原理示意图(以光催化氧化-生物降解直接耦合技术为例)

Fig. 1 Technical schematic diagram of ICAB reaction system (Example of intimately coupled photocatalytic and biodegradation)

### 1.3 ICAB 的优势

ICAB 技术首先解决了分段物化-生物降解组合技术的不足,避免了高级氧化控制不当导致污染物降解不完全或过度氧化的问题<sup>[12]</sup>;其次,ICAB 体系内微生物降解作用降低了光催化中间产物对自由基的竞争<sup>[13]</sup>,使其更专一地攻击目标难降解污染物。以三氯酚(TCP)降解为例,单一光催化对 TCP (初始浓度为  $14 \mu\text{mol/L}$ ) 的去除率为 83%<sup>[14]</sup>,但对可溶性有机碳 DOC (Dissolved Organic Carbon) 的去除没有显著的贡献。与之相比,ICAB 反应不仅进一步提升了 TCP 的去除效率,出水 DOC 的浓度较单独的光催化反应降低了 90%。周丹丹团队采用 ICAB 处理典型抗生素四环素(TCH)时发现,ICAB 使得 TCH 母体的降解效率高达 90%,与单独光催化反应相比,化学需氧量 COD (Chemical Oxygen Demand) 去除率提高了 20% 以上<sup>[15]</sup>,出水毒性显著削减。可见,ICAB 技术使高级氧化与生物降解互作互补,在强化有机污染物的高效去除、矿化与毒性削减方面具有显著优势。

## 2 ICAB 体系的核心组成与作用

### 2.1 载体及作用

多孔载体是近场耦合体系能够运行的核心所在,高级氧化-生物降解近场耦合技术中承载生物膜和催化剂的载体一般为多孔材料,应当满足下列条件:1)具有适宜的湿密度和亲水性,能够在废水中悬浮,使废水中的有机物和营养组分,以及高级氧化产物能在其孔隙中高效传质;2)具有适宜的孔隙率,其骨架为催化剂提供足够的负载面积,其孔隙体积满足生物膜的附着空间;3)具有相当的物理与化学稳

定性,在工艺长期运行过程中无显著磨损并不会被自由基氧化;4)具备理想的生物兼容性,有助于微生物膜初期附着、形成及其稳定。目前,已用于高级氧化-生物降解近场耦合技术的多孔材料有多孔纤维素、陶瓷载体、泡沫碳和聚氨酯海绵等<sup>[7, 16]</sup>,如图 2 所示。

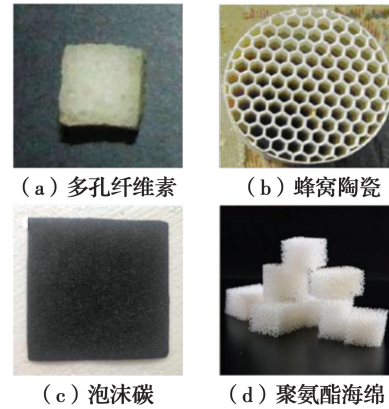


图 2 ICAB 技术中采用的多孔载体材料<sup>[7, 16]</sup>

Fig. 2 Physical picture of carrier used in ICAB system<sup>[7, 16]</sup>

### 2.2 氧化剂与氧化反应

高级氧化-生物降解近场耦合(ICAB)体系中的高级氧化反应,是生物降解对有机物毒性削减与矿化的前提条件,其目的是将有机物转化为可生物降解的中间产物,再为微生物代谢提供适宜的底物。应用于 ICAB 技术的高级氧化反应主要包括紫外光解、光催化氧化和臭氧氧化等<sup>[17]</sup>。

在 ICAB 研发的早期,Rittmann 课题组将紫外光解(P)与生物降解(B)近场耦合(ICPB)处理人工模拟苯酚废水<sup>[7]</sup>。紫外光解过程中,化合物吸收光子,然后通过光照诱发能量释放,从而实现氧化反应,破坏苯酚母体结构<sup>[18]</sup>。在紫外光的激发与生物降解的协同作用下,苯酚去除率较单一生物降解提高了 28%,较单一光解提高了 22%,COD 去除率达 84%<sup>[19]</sup>。张永明课题组对这一体系开展了系统的研究,包括对典型生物抑制性污染物三氯酚、硝基苯、吡啶的降解<sup>[20-22]</sup>。以硝基苯为例,单独的紫外光解会导致过度氧化及中间产物硝基苯酚累积。与之相比,ICPB 体系则生成更多的生物理想底物草酸,使生物活性显著提高。

为进一步提高能量转化率以提高污染物的降解效果,紫外光催化氧化法被应用于 ICPB 技术中。紫外光催化氧化通过能量高于半导体催化剂吸收阈值的激发光源照射,使电子获得足够的能量发生越迁,同时,电子空穴作为氧化点位,形成了  $h^+$ 、 $\cdot O_2^-$



和 $\cdot\text{OH}$ 等活性物种,对难降解污染物进行攻击与氧化<sup>[23]</sup>。光催化氧化反应在ICPB体系中发生的前提是催化剂在多孔载体材料上的负载。Rittmann课题组采用内循环流化床反应器(PCBBR)<sup>[7]</sup>,以大孔纤维素作为载体,生物膜稳定生长在载体内部, $\text{TiO}_2$ 光催化剂吸附负载在载体表面,采用石英反应器以增强紫外光的透过率<sup>[24]</sup>。这一体系对三氯酚和染料去除率分别达到88%和100%,矿化效率高达84%<sup>[24-25]</sup>。

为了利用太阳光作为光源,Zhou等<sup>[10]</sup>将可见光催化氧化技术应用于ICPB体系中,其核心原理是拓展催化剂材料的光谱响应范围,利用可见光激发催化反应。该团队研发了新型Er-Al掺杂、Ag掺杂、N掺杂 $\text{TiO}_2$ 等系列可见光响应催化剂<sup>[26-28]</sup>,并采用自组装方法显著提高了负载型可见光响应催化剂的光催化性能,实现了基于可见光响应的ICPB反应,解决了紫外光作用下ICPB体系中细胞裂解、溶解性微生物代谢产物溶出和中间产物累积的问题,成功应用于酚类、氯代有机物和典型抗生素等高毒性有机废水处理,微生物活性与群落演替趋于良性循环,有机物的降解与矿化效率显著提高<sup>[29-30]</sup>。近年来,更多的可见光响应催化剂被研发并应用于

ICPB体系,包括 $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_2$ 、 $\text{Mpg-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ / $\text{MnO}_2$ - $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 等<sup>[31-33]</sup>(详见表1)。基于可见光响应的ICPB技术研发推动了其朝向更加环保低耗的方向发展。

基于光催化氧化与生物降解近场耦合的ICPB体系,存在光源穿透性差、光源能耗高和催化剂二次污染的问题。与光催化氧化技术相比,臭氧同样具有强氧化性(标准电位为2.07 eV),且无需光源供给、不涉及催化剂稳定负载等问题,还具有无反应物残留、传质效率高等优势<sup>[34-35]</sup>。2020年,Su等<sup>[36]</sup>首次提出以臭氧氧化替代光催化的臭氧氧化-生物降解近场耦合体系(Simultaneous combination of ozonation and biodegradation,SCOB),并明晰了不对生物膜产生胁迫作用的臭氧剂量范围。研究表明,该技术能够显著提高四环素的降解并降低出水毒性。当臭氧剂量为2.0 mg/(L·h)时,稳定运行的SCOB在2 h内即可去除97%的TCH,降解产物对金黄色葡萄球菌无毒性。与单独臭氧氧化相比,TCH降解反应动力学常数提高了29%。SCOB运行6个周期,生物膜中生物量稳定,细胞结构未见显著破损。臭氧氧化-生物降解近场耦合技术为ICAB应用于实际工业废水提供了新的思路。

表1 不同催化剂进行ICPB技术处理难降解污染物相关指标及去除污染物情况

Table 1 The parameters and removal of contaminants by ICPB technology with different catalysts for the treatment of refractory contaminants

催化剂类型	载体类型	负载方法	反应装置	污染物去除率
德固赛 P25 $\text{TiO}_2$	大孔纤维素	溶胶-凝胶法	PCBBR	2,4,5-TCP:23.6%; 醋酸:100%
$\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_2$	聚氨酯海绵	超声分散和蒸发	烧杯	土霉素:94%; TOC:26.3%
$\text{Mpg-C}_3\text{N}_4$	碳毡	硬模版法	空气阴极单室 MFC	2,4,6-TCP:79.3%
$\text{Er}^{3+}:\text{YAlO}_3/\text{TiO}_2$	聚氨酯海绵	溶胶-凝胶法	PCBBR	苯酚:99.8%; DOC:63.9%
$\text{N-TiO}_2/\text{Ag-TiO}_2$	聚氨酯海绵	溶胶-凝胶法	有机玻璃内回路气升	4-CP:53%(by N-TiO <sub>2</sub> )
$\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2-\text{Ag}_3\text{PO}_4$	聚氨酯海绵	自聚合	驱动反应器 石英板覆盖的双套反应器	4-CP:58%(by Ag-TiO <sub>2</sub> ) PHE:96.2%; TOC:31.93%
$\text{N-TiO}_2$	泡沫碳	超声和干燥 溶胶-凝胶法	平板双室电解池 有机玻璃内回路气升	4-CP:90.5%
$\text{Ag-TiO}_2$	聚氨酯海绵	及纳米阵列自组装	驱动反应器	TCH:95%; SCOD:95%
$\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$	聚氨酯海绵	超声振动和沉积法	PCBBR	苯酚/2,4,5-TCP:100%; TOC:97.5%

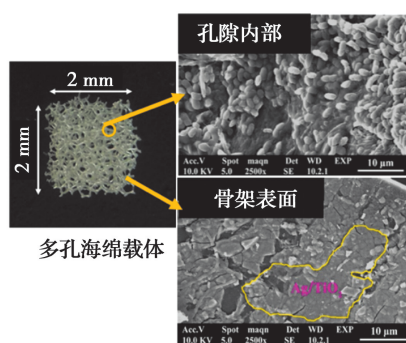
### 2.3 生物膜与生物降解作用

ICAB体系中生物膜承担着代谢高级氧化中间产物并终极矿化的作用,也对高级氧化活性物种专一性攻击目标污染物起到了关键作用。ICAB启动初始,实现高级氧化与生物降解协同反应的过程是生物膜微空间分布调节的过程,也是生物群落演替

的过程。近年来,为了提高微生物的活性,共代谢的策略被应用到ICAB技术中,并发现其对污染物矿化与毒性削减起到了积极作用。

2.3.1 微生物微空间分布 多孔载体负载催化剂后,再经历传统的种泥吸附→生物膜生长→生物膜成熟的过程后,均匀负载催化剂和生物膜的载体投

入到 ICAB 反应器中,即可以启动 ICAB 工艺的运行了。此时,载体内部和表面都有生物膜负载,载体内部生物膜的厚度一般要大于载体外部的生物膜,这与生物膜培养过程中水流剪切力的作用有关。同时,载体外表面也暴露部分催化剂。ICAB 中高级氧化反应将驱动这些暴露出来的催化剂产生  $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2$  等活性物种,导致载体外表面的生物膜受到活性物种的攻击而从海绵载体骨架上脱落。值得注意的是,活性物种的半衰期短,并不会进入到载体内部对生物膜造成伤害。ICAB 反应过程中,高级氧化持续降解污染物并为内部生物膜提供可生物降解的中间产物。稳定运行阶段的 ICAB 反应器,载体表面催化剂充分暴露,而内部生物量丰富且稳定,如图 3 所示<sup>[11]</sup>。



注:图中骨架表面负载光催化剂材料,内部微生物挂膜,构成ICAB技术的空间结构。

图 3 ICAB 体系下微生物空间分布情况<sup>[11]</sup>

Fig. 3 Spatial distribution of microorganisms in ICAB system<sup>[11]</sup>

2.3.2 生物群落演替 在 ICAB 处理毒性有机物时,微生物群落在面对扰动时保持其性能水平的能力(抵抗力)和受到扰动后恢复稳态性能的能力(弹性)是维持微生物活性和矿化效率的关键<sup>[37]</sup>。研究表明,ICPB 在四环素(TCH)废水处理过程中,TCH 的刺激导致 *Methylibium* 富集,以及含有 TCH 抗性基因种属 *Runella* 增加<sup>[38]</sup>。四环素在高级氧化作用下被分解为小分子芳香族中间产物,使得两个降解芳香烃及其衍生物菌属(*Comamonas* 和 *Pseudomonas*)丰度显著升高。Li 等<sup>[24]</sup>对 ICPB 技术降解 2,4,5-TCP 体系中生物群落演替过程进行了分析,发现 ICPB 体系中细菌群落的多样性显著降低。活性污泥中常见的杆状革兰氏阴性菌属 *Thauera* 在载体上附着的生物膜中占主导地位,但在 ICPB 体系中几乎被完全淘汰。相反,在 ICPB 体系运行之前丰度很低的 5 个属 *Ralstonia*、*Bradyrhizobium*、*Methylobacterium*、

*Cupriavidus* 和 *Pandora* 在载体中的富集度很高。虽然这些菌属大都具有脱氯能力和/或降解氯苯衍生物的能力,但并未发现能直接对 2,4,5-TCP 进行生物降解。以上研究表明,ICPB 体系中的群落结构向提高生物降解与矿化中间产物能力方向发生演替,这有利于维系反应器中的生物量和生物降解功能。

2.3.3 共代谢策略应用 微生物的共代谢作用是指当环境中存在易生物降解的物质(一级基质)作为生物的唯一碳源的情况下,微生物可以对难生物降解物质(二级基质)进行分解代谢的过程<sup>[39]</sup>。目前,共代谢的机制还没有统一的定论,但有很多研究者指出一级基质的存在能使微生物维持较高的代谢活性。Xiong 等<sup>[38]</sup>采用外加醋酸盐的手段,探讨了共代谢对 ICPB 降解四环素 TCH 的影响。外加醋酸钠(NaAC)后,生物膜中的活菌比例从 56% 提高至 86%,生物膜活性显著提高,ICPB 对 TCH 的降解效率从 90% 提高到了 95%,降解速率常数提高了 40%,出水溶解性化学需氧量(SCOD)降低了 5.2 mg/L。同时,生物群落结构演替并富集了 *Thauera*、*Pseudomonas*、*Runella* 等与 TCH 或其中间产物降解有关的菌属,强化了 TCH 光催化降解中间产物的降解。中间产物分析结果进一步揭示,投加 NaAC 后 ICPB 中产生的一些含  $\pi$ - $\pi$  共轭体系的小分子中间产物能被微生物进一步降解。这说明外加电子供体策略提高了生物活性,不仅能够强化高级氧化效率,还能够有效避免光催化中间产物的累积。

然而,多种污染物的投加在 ICAB 反应过程中并不全是正向作用。在多种污染物并存的复杂体系中,高级氧化步骤可能因电子争夺而被限速<sup>[13]</sup>。Tang 等<sup>[22]</sup>研究发现,加入中间产物二羟基吡啶(2HP)后,吡啶的降解受到了抑制,二者之间发生了相似的单加氧化合反应,互相之间存在电子竞争;Zhang 等<sup>[27]</sup>研究了苯酚和邻苯二酚对 4-氯酚降解的影响,加入苯酚后,4-氯酚的去除效率提高了 11%,脱氯效率提高了 16%,但加入邻苯二酚后,去除率下降 19%,其原因也是苯酚的光降解产物提供了额外的电子供体而邻苯二酚却与 4-氯酚在 ROS 的利用上产生了竞争。这在一定程度上对 ICAB 的降解效率产生了影响,而现实水处理中,这种现象恰恰是普遍存在的。为此,在进行实际处理前,应对水

体中污染物的降解途径进行分析,在发生电子争夺的污染物体系中提供电子供体以提高降解速率。

## 2.4 ICAB 反应数值模拟

数学模型的建立对 ICAB 技术的工艺放大和机理揭示有重要意义。周丹丹团队<sup>[40]</sup>以四环素 TCH 为目标污染物,以光催化反应中间产物为桥梁,将传统的光催化模型与生物降解模型巧妙耦联,构建 ICPB 体系的数学模型。模型建立做出如下假设:1) ICPB 达到稳定状态时,附着在海绵载体上的生物衰亡与生长达到平衡,生物量为常数<sup>[41]</sup>;2) 通过一系列的生物降解反应,所有的光催化中间产物的碳最终都可以被矿化成  $\text{CO}_2$ <sup>[15]</sup>;3) 所有中间产物(包括被 ROS 攻击和好氧生物降解产生)的浓度以 COD 代替;4) 以光催化反应中产生的最主要的活性物种的量来代替整个反应产生的所有活性物种的量。

首先,设计了 ICPB 降解和矿化 TCH 的基础试验,获得 TCH 光催化降解二级反应速率常数及中间产物降解速率等模型基础参数;其次,基于假设 2) 和 3),光催化降解 TCH 所产生的中间产物被微生物进一步氧化并最终矿化。催化剂受光激发产生具有强氧化性的活性物种(Reactive species, RS),这些 RS 攻击 TCH 生成可生物降解的中间产物。TCH 的降解用二级动力学模型来拟合,中间产物的变化速率等于其生成速率减去消耗速率,其中,中间产物的浓度用 COD 代替,中间产物的消耗速率一部分是由生物降解引起的,这部分降解动力学用 Monod 模型来拟合。同时,考虑光催化剂受光激发产生 RS 的速率与 RS 的消耗速率,结合准二级反应动力学和 Monod 生长模型,建立 ICPB 降解 TCH 数学模型,如式(1)所示<sup>[40]</sup>。相似的方法,推导出 COD 降解动力学模型,如式(2)所示<sup>[40]</sup>。其中,  $[\text{TCH}]$  为盐酸四环素浓度,  $\text{mg/L}$ ;  $[\text{COD}_T]$  为总化学需氧量,  $\text{mg/L}$ ;  $[\text{COD}_{\text{INT}}]$  为中间产物浓度,  $\text{mg/L}$ ;  $k_0$  为活性物种生成速率,  $\text{h}^{-1}$ ;  $k_1$  为 TCH 的二级反应速率,  $\text{h}^{-1}$ ;  $k_2$  为 COD 的二级反应速率,  $\text{h}^{-1}$ ;  $[\text{RS}]_0$  为活性物种初始浓度,  $\text{mg/L}$ ;  $[\text{TiO}_2]$  为二氧化钛浓度,  $\text{mg/L}$ ;  $R_m$  为生物最大比生长速率,  $\text{h}^{-1}$ ;  $K_s$  为半饱和常数,  $\text{mg/L}$ ;  $X$  为稳定状态时的生物量,  $\text{mg/L}$ 。采用 First Optimization 软件获得的模型拟合结果表明,模型拟合与实验数据的相关性  $R^2$  均在 0.92 以上, TCH 降解的相关误差低于 2.1%, COD 降解的相关误差低于 0.9%。

$$\left(\frac{d[\text{TCH}]}{dt}\right)^{\text{ICPB}} = k_1(k_0[\text{TiO}_2]t + [\text{RS}]_0 e^{-(k_1[\text{TCH}] + A_{k_1}[\text{COD}_{\text{INT}}]t)})[\text{TCH}] \quad (1)^{[40]}$$

$$\left(-\frac{d[\text{COD}_T]}{dt}\right)^{\text{ICPB}} = k_2(k_0[\text{TiO}_2]t + [\text{RS}]_0 e^{-k_2[\text{COD}_T]})[\text{COD}_T] + \frac{R_m[\text{COD}_{\text{INT}}]}{K_s + [\text{COD}_{\text{INT}}]}X \quad (2)^{[40]}$$

## 3 ICAB 技术研究展望

### 3.1 ICAB 优势

ICAB 技术相较于单独的高级氧化、生物降解或是二者的串联技术,解决了生物在高毒水环境与强氧化自由基双重抑制条件下的存活问题,并将难降解污染物的中间产物进行利用,实现分解代谢和合成代谢。由于 ICAB 体系中高级氧化反应生成中间产物以及微生物利用中间产物进行生长两个过程同时发生,且不产生新增的毒性副产物,难生物降解的污染物能够被有效地矿化。ICAB 技术的矿化程度明显优于单独高级氧化反应与生物反应,并且矿化效率也有显著提升。ICAB 对不同类别的污染物都表现出优秀的矿化效果,对氯酚污染物的矿化率达 60% 以上,对苯酚的矿化率达到 90%<sup>[19]</sup>,对抗生素类污染物的矿化率达到 70%<sup>[42]</sup>,处理硝基苯、氮化物和芳烃类等的矿化率也在 70% 以上<sup>[17, 33, 43]</sup>。然而,单独高级氧化一般无明显的矿化效果,单独生物降解的处理效率也要明显低于耦合体系。

与高级氧化相比,ICAB 对处理对象具有显著的毒性削减作用。马跃<sup>[44]</sup>和 Wang 等<sup>[45]</sup>分别探讨了 ICPB 处理四环素和阿莫西林废水时产物对金黄色葡萄球菌的抑制效果,结果显示,ICPB 体系出水的抑菌圈宽度为 0,而单独高级氧化与单独生物降解体系抑菌圈明显,表明 ICPB 出水相较于其他两种出水,未对金黄色葡萄球菌表现出抑制性。对水蚤的活性抑制分析和对斑马鱼胚胎的孵化率和致畸率分析表明,ICPB 出水几乎对水蚤活性无抑制,斑马鱼孵化率接近 100%,致畸率接近 0%。苏媛毓<sup>[46]</sup>以臭氧为氧化剂构建的 SCOB 体系在处理焦化废水时出水依然未检测出毒性。以上结果可以表明,ICAB 对出水毒性削减作用明显。

### 3.2 瓶颈问题

高级氧化处理实际废水时效率衰减。ICAB 技术中,高级氧化反应的主要承担者是活性物种



(ROS)。活性物种种类丰富,其猝灭时间、氧化能力也存在较大差异,比如 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 的猝灭时间分别为 $4\times 10^{-9}$ 和 $2\times 10^{-10}$  s<sup>[47-49]</sup>,而 $\text{H}_2\text{O}_2$ 在纯水中半衰期可以达到几天<sup>[50]</sup>。这导致不同催化氧化产生的活性物种在 ICAB 体系中的氧化作用和对生物膜活性的影响不同。 $\text{H}_2\text{O}_2$ 为主导的活性物种会造成 ICPB 生物膜细胞完整性的丧失和通透性的增加,活菌比例由 91% 降低至 51%<sup>[51]</sup>。此外,实际废水通常含有较高的色度、浊度和盐度,如印染废水、造纸废水和焦化废水等<sup>[52]</sup>。特别是阴离子,极易与活性物种结合生成弱氧化性的产物,导致活性物种猝灭。 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 与 $\cdot\text{OH}$ 结合形成弱氧化性的 $\cdot\text{HPO}_4$ , $\text{Cl}^-$ 也会猝灭 $\cdot\text{OH}$ 而生成 $\cdot\text{ClOH}$ 或 $\cdot\text{Cl}_2$ , $\text{SO}_4^{2-}$ 能够猝灭 $\cdot\text{OH}$ 生成 $\cdot\text{SO}_4^-$ 。

多孔载体在 ICAB 体系中物理化学稳定性差。目前,有关 ICAB 研究所采用的多孔载体多源自污水处理领域中的生物填料,并非为 ICAB 反应或高级氧化反应所设计研发,结构稳定性和化学稳定性尚不够。以聚氨酯海绵为例,其密度接近于水、孔隙度高,是 ICAB 体系较为常用的载体材料。但是,因其表面发生高级氧化反应,海绵材料也受到了活性物种的攻击而发生了不同程度的氧化情况,导致材料部分溶解,甚至因此出水 COD 升高。Li 等<sup>[24]</sup>的研究发现,经过 ICPB 反应后多孔载体颜色由白转黑;笔者所在团队发现,某些品牌的聚氨酯海绵在 ICAB 反应过程中会释放约 150~800 mg/L 的 COD,且经过长期的 ICAB 反应后载体强度削弱。

反应器设计与放大。目前,有关 ICAB 的研究大都基于光解和光催化氧化反应与生物降解耦合,光源是 ICPB 反应器工程应用的关键屏障。一方面,实际有机废水的浊度和色度导致光的穿透能力降低,另一方面,紫外光源的石英套管易被废水中的悬浮物和微生物附着,而 LED 等光源在产生光能的同时亦释放相当热能。尽管可见光响应 ICPB 技术的研发使太阳光源利用成为可能,但所采用的反应器为玻璃材质,在实际工程中尚无法推广。此外,目前所制备的催化剂工艺复杂、掺杂材料多为贵金属,且伴有大量有机溶剂使用和残余,使得催化剂的制备与稳定负载也成为 ICAB 反应器放大的瓶颈问题。

### 3.3 研究展望

近年来,ICAB 在以优势活性物种影响为背景

的催化剂筛选、催化剂自组装负载方法建立与优化、直接耦合反应动力学模拟与验证,以及直接耦合机制等方面取得了系统的研究成果。尽管 ICAB 这一新技术在持久性有机物矿化与毒性削减方面优势凸显,然而依赖于光催化氧化技术的 ICPB 体系,引入光源成为其工艺组成的必要条件,成为 ICPB 技术工程转化的重要技术屏障。未来需要定向设计与生物降解耦合的物化技术,拓展研发其他物化技术与生物降解直接耦合的方法,并在实际废水处理中得以应用。SCOB 技术的研发使得 ICAB 反应不再依赖于光源,但是臭氧本身可水解并导致生物膜受到损伤;并且臭氧氧化效率受到多方面水质因素的影响。例如,在低 pH 值情况下,低降解效率的直接氧化占主导作用,而 pH 值过高则会导致间接氧化过程中产生的高浓度自由基发生相互碰撞从而产生自由基猝灭,阻碍链式反应,最终导致处理效果下降。SCOB 技术的反应条件和优化还有待进一步研究。未来待开展自由基驱动臭氧催化氧化与生物降解近场协同新技术,以期解决传统耦合技术中光源限制和臭氧氧化条件等瓶颈问题,具体包括臭氧催化氧化技术研发、机制和关键影响因素研究。以高效低耗为导向,以选择性攻击稳定功能性官能团结构为目标,以羟基自由基活性物种为优选,研发适用于特种工业尾水处理的臭氧催化氧化技术,并解析相关机制和关键影响因素。

过去,关于 ICAB 的研究聚焦于机理研究,有关其反应机制的认知来自于实验室模拟废水。在实际工程领域,工业生产与发展伴随着制药废水、煤气生产废水、石油化工废水等排放,特种工业废水尾水不达标的问题与中国水环境质量标准逐年提高形成了鲜明的矛盾。因此,研发适用于处理难降解工业废水尾水的新技术,是解决工业尾水处理困难的现实需求。ICAB 技术使出水水质显著提升,对目前厌氧生物处理步骤水力停留时间过长的问题给出了解决方案,相较于间接耦合式处理,节约了占地空间并简化了反应流程。未来应开展 ICAB 技术降解工业废水尾水的功能解析,明晰主要污染物的降解途径,明辨 ICAB 技术降解实际工业尾水效率、优势和途径。以理想近场耦合反应特征模型构建思路,构建 ICAB 处理典型工业尾水数学模型,为工艺放大和中试提供理论基础。开展 ICAB 技术中试研究,明晰以工业尾水深度处理与循环利用为目标的工艺优

化方法与参数调控策略,并拟通过中试研究推进新技术的成果转化与实际应用。

ICAB技术方兴未艾,在核心技术的基础上克服缺点与不足,将越来越多的高级氧化技术与生物降解进行结合以实现全面发展,如拟采用Fenton-生物降解近场耦合技术对冶炼废水中的铁离子进行利用,节约成本并实现资源化和循环利用。ICAB技术为难降解污染物的去除、难降解废水的无毒无害化排放提供了崭新的思路,在水处理领域有着良好的市场前景。

#### 参考文献:

- [1] WU P, JIANG L Y, HE Z, et al. Treatment of metallurgical industry wastewater for organic contaminant removal in China: status, challenges, and perspectives [J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2017, 3(6): 1015-1031.
- [2] WEI C, WU H P, KONG Q P, et al. Residual chemical oxygen demand (COD) fractionation in bio-treated coking wastewater integrating solution property characterization [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 246: 324-333.
- [3] PAL P, KUMAR R. Treatment of coke wastewater: a critical review for developing sustainable management strategies [J]. *Separation & Purification Reviews*, 2014, 43(2): 89-123.
- [4] MIKLOS D B, REMY C, JEKEL M, et al. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment - A critical review [J]. *Water Research*, 2018, 139: 118-131.
- [5] BIACHE C, MANSUY-HUAULT L, FAURE P. Impact of oxidation and biodegradation on the most commonly used polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) diagnostic ratios: Implications for the source identifications [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 267: 31-39.
- [6] CHU L B, WANG J L, DONG J, et al. Treatment of coking wastewater by an advanced Fenton oxidation process using iron powder and hydrogen peroxide [J]. *Chemosphere*, 2012, 86(4): 409-414.
- [7] MARSOLEK M D, TORRES C I, HAUSNER M, et al. Intimate coupling of photocatalysis and biodegradation in a photocatalytic circulating-bed biofilm reactor [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2008, 101(1): 83-92.
- [8] LEE K M, LAI C W, NGAI K S, et al. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: a review [J]. *Water Research*, 2016, 88: 428-448.
- [9] YU M L, WANG J J, TANG L, et al. Intimate coupling of photocatalysis and biodegradation for wastewater treatment: Mechanisms, recent advances and environmental applications [J]. *Water Research*, 2020, 175: 115673.
- [10] ZHOU D D, XU Z X, DONG S S, et al. Intimate coupling of photocatalysis and biodegradation for degrading phenol using different light types: visible light vs UV light [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(13): 7776-7783.
- [11] 熊厚锋. 可见光催化氧化-生物降解直接耦合技术降解四环素废水的效能与作用机制[D]. 长春: 吉林大学, 2017.
- XIONG H F. Efficiency and mechanism of visible light-induced intimately coupled photocatalysis and biodegradation technology for tetracycline wastewater treatment [D]. Changchun: Jilin University, 2017. (in Chinese)
- [12] 鞠然, 郭海欣, 周丹丹. 可见光响应的光催化生物降解直接耦合降解四环素[J]. *工业水处理*, 2018, 38(5): 62-67.
- JU R, GUO H X, ZHOU D D. Degradation of tetracycline by directly-coupling process of visible light responded photocatalysis and biodegradation [J]. *Industrial Water Treatment*, 2018, 38(5): 62-67. (in Chinese)
- [13] LOEB S, ALVAREZ P J J, BRAME J A, et al. The technology horizon for photocatalytic water treatment: sunrise or sunset [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(6): 2937-2947.
- [14] MARSOLEK M D, RITTMANN B E. Effect of substrate characteristics on microbial community structure, function, resistance, and resilience; application to coupled photocatalytic-biological treatment [J]. *Water Research*, 2016, 90: 1-8.
- [15] XIONG H F, ZOU D L, ZHOU D D, et al. Enhancing degradation and mineralization of tetracycline using intimately coupled photocatalysis and biodegradation (ICPB) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 316: 7-14.
- [16] ZHANG Y M, WANG L, RITTMANN B E. Integrated photocatalytic-biological reactor for



- accelerated phenol mineralization [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2010, 86 (6): 1977-1985.
- [17] SHAN S N, ZHANG Y T, ZHANG Y N, et al. Comparison of sequential with intimate coupling of photolysis and biodegradation for benzotriazole [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2017, 11(6): 1-9.
- [18] ZHANG Y M, CHANG L, YAN N, et al. UV photolysis for accelerating pyridine biodegradation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(1): 649-655.
- [19] 徐政雪. 光催化与生物降解直接耦合体系的优化及其代谢调控[D]. 长春: 吉林大学, 2016.
- XU Z X. Optimization of the intimated coupled photocatalysis-biodegradation system and Co-metabolic degradation regulation [D]. Changchun: Jilin University, 2016. (in Chinese)
- [20] SONG J X, WANG W B, LI R J, et al. UV photolysis for enhanced phenol biodegradation in the presence of 2, 4, 6-trichlorophenol (TCP) [J]. *Biodegradation*, 2016, 27(1): 59-67.
- [21] YANG L H, ZHANG Y M, BAI Q, et al. Intimately coupling of photolysis accelerates nitrobenzene biodegradation, but sequential coupling slows biodegradation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 287: 252-258.
- [22] TANG Y X, ZHANG Y M, YAN N, et al. The role of electron donors generated from UV photolysis for accelerating pyridine biodegradation [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2015, 112(9): 1792-1800.
- [23] BOYJOO Y, SUN H Q, LIU J, et al. A review on photocatalysis for air treatment: From catalyst development to reactor design [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 310: 537-559.
- [24] LI G Z, PARK S, KANG D W, et al. 2, 4, 5-trichlorophenol degradation using a novel TiO<sub>2</sub>-coated biofilm carrier: roles of adsorption, photocatalysis, and biodegradation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(19): 8359-8367.
- [25] LI G Z, PARK S, RITTMANN B E. Developing an efficient TiO<sub>2</sub>-coated biofilm carrier for intimate coupling of photocatalysis and biodegradation [J]. *Water Research*, 2012, 46(19): 6489-6496.
- [26] DONG S S, DONG S S, TIAN X D, et al. Role of self-assembly coated Er<sup>3+</sup>: YAlO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> in intimate coupling of visible-light-responsive photocatalysis and biodegradation reactions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 302: 386-394.
- [27] ZHANG C, FU L, XU Z, et al. Contrasting roles of phenol and pyrocatechol on the degradation of 4-chlorophenol in a photocatalytic-biological reactor [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2017, 24(31): 24725-24731.
- [28] ZHOU D D, DONG S S, SHI J L, et al. Intimate coupling of an N-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst and anode respiring bacteria for enhancing 4-chlorophenol degradation and current generation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 317: 882-889.
- [29] ZHANG L L, XING Z P, ZHANG H, et al. High thermostable ordered mesoporous SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> coated circulating-bed biofilm reactor for unpredictable photocatalytic and biocatalytic performance [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 180: 521-529.
- [30] GUO Y, LAY C H, ZHOU D D, et al. Enhanced photocatalytic performance of metal silver and carbon dots co-doped BiOI photocatalysts and mechanism investigation [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(15): 17516-17529.
- [31] DING R, YAN W F, WU Y, et al. Light-excited photoelectrons coupled with bio-photocatalysis enhanced the degradation efficiency of oxytetracycline [J]. *Water Research*, 2018, 143: 589-598.
- [32] WANG X X, HU J P, CHEN Q, et al. Synergic degradation of 2, 4, 6-trichlorophenol in microbial fuel cells with intimately coupled photocatalytic-electrogenic anode [J]. *Water Research*, 2019, 156: 125-135.
- [33] CAI H Y, SUN L, WANG Y M, et al. Unprecedented efficient degradation of phenanthrene in water by intimately coupling novel ternary composite Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO<sub>2</sub>-Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and functional bacteria under visible light irradiation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 369: 1078-1092.
- [34] 洪苒辰, 刘永泽, 张立秋, 等. 臭氧催化氧化深度处理焦化废水效能研究[J]. *给水排水*, 2017, 53(12): 53-57.
- HONG Y C, LIU Y Z, ZHANG L Q, et al. Advanced treatment of coking wastewater by catalytic ozonation [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2017, 53(12): 53-57. (in Chinese)
- [35] 张娜, 刘永泽, 李若愚, 等. 臭氧预氧化对焦化废水中

- 有机污染物的去除规律研究[C]//2016全国水环境污染控制与生态修复技术高级研讨会论文集,腾冲, 2016: 252-260.
- ZHANG N, LIU Y Z, LI R Y, et al. Study on the removal of organic pollutants in coking wastewater by ozone pre-oxidation [C]// Proceeding of the 2016 National Water Environment Pollution Control and Ecological Rehabilitation Technology Advanced Seminar, Tengchong, 2016:252-260. (in Chinese)
- [36] SU Y, WANG X S, DONG S S, et al. Towards a simultaneous combination of ozonation and biodegradation for enhancing tetracycline decomposition and toxicity elimination [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 304: 123009.
- [37] MARSOLEK M D, KIRISITS M J, GRAY K A, et al. Coupled photocatalytic-biodegradation of 2, 4, 5-trichlorophenol: Effects of photolytic and photocatalytic effluent composition on bioreactor process performance, community diversity, and resistance and resilience to perturbation [J]. *Water Research*, 2014, 50: 59-69.
- [38] XIONG H F, DONG S S, ZHANG J, et al. Roles of an easily biodegradable co-substrate in enhancing tetracycline treatment in an intimately coupled photocatalytic-biological reactor [J]. *Water Research*, 2018, 136: 75-83.
- [39] RITTMANN B E. Biofilms, active substrata, and me [J]. *Water Research*, 2018, 132: 135-145.
- [40] MA Y, XIONG H F, ZHAO Z Q, et al. Model-based evaluation of tetracycline hydrochloride removal and mineralization in an intimately coupled photocatalysis and biodegradation reactor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 351: 967-975.
- [41] CHANG H T, RITTMANN B E. Mathematical modeling of biofilm on activated carbon [J]. *Environmental Science & Technology*, 1987, 21(3): 273-280.
- [42] YAN N, XIA S Q, XU L K, et al. Internal loop photobiodegradation reactor (ILPBR) for accelerated degradation of sulfamethoxazole (SMX) [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2012, 94 (2): 527-535.
- [43] WEN D H, LI G Z, XING R, et al. 2, 4-DNT removal in intimately coupled photobiocatalysis: the roles of adsorption, photolysis, photocatalysis, and biotransformation [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2012, 95(1): 263-272.
- [44] 马跃. 光催化与生物降解直接耦合降解四环素废水的反应动力学模型研究[D]. 长春: 吉林大学, 2018.
- MA Y. Study on the kinetic modeling of tetracycline wastewater removal by intimately coupled photocatalysis and biodegradation [D]. Changchun: Jilin University, 2018. (in Chinese)
- [45] WANG Y, CHEN C L, ZHOU D D, et al. Eliminating partial-transformation products and mitigating residual toxicity of amoxicillin through intimately coupled photocatalysis and biodegradation [J]. *Chemosphere*, 2019, 237: 124491.
- [46] 苏媛毓. 臭氧氧化与生物降解近场耦合处理典型工业废水的行为与机制[D]. 长春: 吉林大学, 2020.
- SU Y Y. Efficacy and mechanism of simultaneously combined ozonation and biodegradation technology for typical industrial wastewater treatment [D]. Changchun: Jilin University, 2020. (in Chinese)
- [47] VELDMAN D, İPEK Ö, MESKERS S C J, et al. Compositional and electric field dependence of the dissociation of charge transfer excitons in alternating polyfluorene copolymer/fullerene blends [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(24): 7721-7735.
- [48] HOU Y, LI X Y, ZHAO Q D, et al. Role of hydroxyl radicals and mechanism of escherichia coli inactivation on Ag/AgBr/TiO<sub>2</sub> nanotube array electrode under visible light irradiation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(7): 4042-4050.
- [49] SUN H W, LI G Y, NIE X, et al. Systematic approach to in-depth understanding of photoelectrocatalytic bacterial inactivation mechanisms by tracking the decomposed building blocks [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(16): 9412-9419.
- [50] XIA D H, NG T W, AN T C, et al. A recyclable mineral catalyst for visible-light-driven photocatalytic inactivation of bacteria: natural magnetic sphalerite [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(19): 11166-11173.
- [51] ZHAO M Y, SHI J L, ZHAO Z Q, et al. Enhancing chlorophenol biodegradation: Using a co-substrate strategy to resist photo-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> stress in a photocatalytic-biological reactor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 352: 255-261.
- [52] SHARMA N K, PHILIP L. Combined biological and photocatalytic treatment of real coke oven wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 295: 20-28.