



硝基芳香化合物废水处理技术研究进展

霍荣帆, 张瀚文, 刘 垒, 何文文, 陈正军
(甘肃农业大学生命科学技术学院, 甘肃兰州 730070)

[摘要] 硝基芳香化合物是一类广泛应用于工业生产的工业化学品, 具有生物毒性强、成分复杂、稳定性高等特点, 若硝基芳香化合物废水直接进入环境将会对动植物及生态环境造成极大危害。从物理法(吸附法、萃取法、膜分离法)、化学法(电解法、Fenton 法、臭氧氧化法、光催化法、膜催化法、湿法氧化法)、生物法(厌氧生物处理、好氧生物处理)、组合工艺 4 个方面, 系统阐述了目前硝基芳香化合物废水处理技术的研究进展; 结合最新研究报道以及相关实例, 解析现有硝基芳香化合物废水处理技术的优缺点以及未来发展趋势; 最后, 根据硝基芳香化合物废水特性以及处理现状对未来的研究方向进行了展望, 以期针对硝基芳香化合物废水开发低成本、高效率、综合处理的新型处理技术提供科学依据和参考。

[关键词] 硝基芳香化合物; 废水处理技术; 组合工艺

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)02-0033-10

Research progress on wastewater treatment technology of nitroaromatic compounds

HUO Rongfan, ZHANG Hanwen, LIU Lei, HE Wenwen, CHEN Zhengjun
(College of Life Science and Technology, Gansu Agricultural University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: Nitroaromatic compounds are a kind of industrial chemicals widely used in industrial production. They have the characteristics of strong biological toxicity, complex components and high stability. If nitroaromatic compounds wastewater directly enter into the environment, they will cause great harm to animals, plants and ecological environment. This paper systematically expounded the research progress of current nitroaromatic wastewater treatment technology from four aspects: physical method (adsorption method, extraction method, membrane separation method), chemical method (electrolysis method, Fenton method, ozone oxidation method, photocatalysis method, membrane catalysis method, wet oxidation method), biological method (anaerobic biological treatment, aerobic biological treatment) and combined process. Combined with the latest research reports and related cases, the advantages and disadvantages of the existing nitroaromatic compounds wastewater treatment methods and the future development trend were analyzed. Finally, the future research direction was prospected according to the characteristics and treatment status of nitroaromatic compounds wastewater. It was expected to provide scientific basis and reference for the development of new treatment technology for nitroaromatic wastewater with low cost, high efficiency and comprehensive treatment.

Key words: nitroaromatic compounds; wastewater treatment technology; combined process

硝基芳香化合物(NACs)是苯环分子上一个或多个氢原子被硝基($-\text{NO}_2$)取代后生成的易溶于有机溶剂的黄色或白色固体, 被广泛应用于炸药、染料、烟花爆竹、玻璃和皮革工业^[1]。常见的硝基芳香化合物包

括硝基苯(nitrobenzene)、氯硝基苯(chloronitrobenzene)、二硝基甲苯(dinitrotoluene)、三硝基甲苯(trinitrotoluene)、邻硝基苯酚(*o*-nitrophenol)、间硝基苯酚(*m*-nitrophenol)、对硝基苯酚(*p*-nitrophenol)、三硝基

[基金项目] 甘肃省高等学校创新能力提升项目(2019B-074); 甘肃农业大学公招博士科研启动基金项目(2017RCZX-25); 甘肃省自然科学基金项目(20JR10RA517)

苯酚(trinitrophenol)、2,4-二硝基苯酚(2,4-dinitrophenol)等物质。在Web of Science检索网站上分别输入nitrobenzene waste water、chloronitrobenzene waste water、dinitrotoluene waste water、trinitrotoluene waste water、o-nitrophenol waste water、m-nitrophenol waste water、p-nitrophenol waste water、trinitrophenol waste water、2,4-dinitrophenol waste water,通过检索1980—2022年的相关文献发现,这些物质中关于对硝基苯酚和硝基苯废水的研究最多(图1)。硝基芳香化合物常具有很强的毒性和致畸性,是在环境中被优先控制的污染物^[2]。在农业上,硝基芳香化合物广泛应用于生产合成有机磷农药;在制药业上,硝基芳香化合物主要应用于生产止痛药和解热药;硝基芳香化合物还常应用于合成炸药、染料或者皮革的防腐剂等^[3]。

硝基芳香化合物可在大气中与其他物质形成气溶胶影响生态系统,同时被植物吸收后可导致大规模的森林退化^[4]。硝基芳香化合物可透过皮肤、胃肠道快速被人体吸收,影响细胞线粒体磷酸化的解偶联反应,引起氧化代谢反应加快,加剧细胞内ATP的消耗,引发呕吐、吞咽困难、头痛、晕厥、肝脏损伤等症状^[5-6]。因此,加大对硝基芳香化合物废水处理的研究对保护

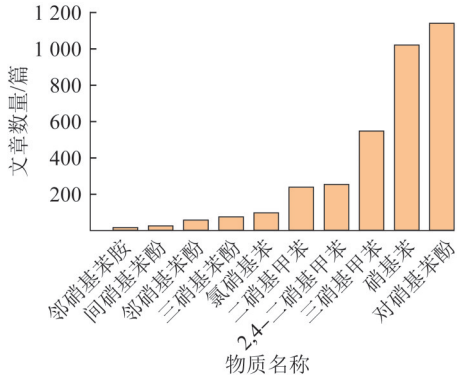


图1 硝基芳香化合物废水处理领域研究趋势
Fig. 1 Research trends in the field of nitroaromatic wastewater treatment

自然环境、动植物和人类健康具有重要意义。

硝基芳香化合物废水因具有盐分高、色度高、毒性高、成分复杂等特点,常规的废水处理方法对其效果甚微,存在处理效率低、操作复杂、稳定性差等问题。目前,针对硝基芳香化合物废水的研究多集中在对一种或几种硝基芳香化合物废水的处理,而且关于其废水处理的综述多局限于某一种处理方法,缺乏全面展示。表1总结了硝基芳香化合物废水处理技术的主要类别及特点。

表1 硝基芳香化合物废水处理技术的主要类别及特点

Table 1 Main categories and characteristics of nitroaromatic wastewater treatment technology				
类别	代表性处理方法	特点	发展趋势	参考文献
物理法	吸附法	操作简单、效率高、可再生、适用范围广,常作为废水处理的预处理技术	开发低成本的磁性材料、纳米材料增强型吸附剂	[7]
	萃取法	操作简单、运行可靠,可有效处理高浓度硝基芳香化合物废水,适用于对含特定有机物废水资源的回收利用	开发高效、低毒、低回收成本的新型萃取剂	[8]
	膜分离法	分离效果好、操作方便、运用范围广泛、占地小,适用于对含特定有机物废水资源的回收利用	开发高效、低成本、易降解的新型膜材料	[9]
化学法	电解法	处理效率高、环境兼容性好、易自动化,常应用于废水的深度处理	开发合适的电极材料,提高降解效率,降低能耗,优化水解参数,引入辅助工艺	[10]
	Fenton法	处理高效、反应温和、实用性强,可有效提高废水的可生化性,常作为废水深度处理方法	高效催化剂的开发,催化反应体系的构建,减少污泥产量,加强与其他工艺的耦合	[11]
	臭氧氧化法	能氧化大部分有机污染物,但会生成中间产物,常作为废水的深度处理方法	加强与其他废水处理工艺的耦合,提高臭氧利用率	[12]
	光催化法	能耗低、操作简单,易受废水浊度影响,常作为废水的后处理方法	开发新型高效、低成本的光催化剂和光催化水处理反应器	[13]
生物法	UASB	应用范围广、能耗低、负荷高、有机物去除率高,但难以处理高浓度硝基芳香化合物废水	提高微生物浓度与多样性,设计新型厌氧降解反应器处理硝基芳香化合物废水	[14]
	SBR	反应速度快、废水停留时间短,常应用于中低浓度硝基芳香化合物废水的处理或者厌氧处理的后续处理	开发好氧生物处理废水的方法,注重与先进化学处理工艺耦合系统的开发	[15]
组合工艺	UASB-BES	UASB反应器降解速率显著提高,能耗降低	提高微生物浓度与多样性,优化废水净化反应器	[16]
	BEF	绿色环保、耗能低,可利用有机废水回收能源	开发低成本的功能电极材料,优选高效微生物,设计合理构型与耦合工艺,提高实际可行性	[17]

注:UASB—上流式厌氧污泥床;SBR—序批式反应器;BES—生物电化学系统;BEF—生物电Fenton。

1 物理法处理硝基芳香化合物废水

传统物理法(如吸附法、萃取法、膜处理法)在处理硝基芳香化合物废水时,难以实现硝基芳香化合

物的彻底降解。但物理法具有运行条件宽泛、处理速度快、废水处理量大、不改变污染物化学特性的特点,可被用于废水的预处理或者对含特定有机物废水进行资源回收利用。

1.1 吸附法

吸附法是利用多孔材料对水体污染物进行吸附处理的一种常用方法。传统多孔碳材料由于具有高化学稳定性、易制备、易改性、可多次重复利用、成本低的特点,被广泛用作废水中污染物的吸附剂。一般采用活性炭、炉渣和一些相对廉价易回收的改性材料对废水中硝基芳香化合物进行吸附。P. S. PAULETTO 等^[18]用生物炭吸附水中初始质量浓度为 100 g/L 的邻硝基苯酚,生物炭对邻硝基苯酚的最大吸附容量为 761 mg/g。生物炭虽具有优秀的吸附能力,但由于其颗粒尺寸较小,吸附质与生物炭分离与回收利用困难,致使企业运营成本较高。磁性生物炭可减少这类问题,提高分离回收效率。有研究表明,在磁性生物炭吸附废水中 Cu^{2+} 的实验中,经 4 次反复回收再利用,磁性生物炭回收率仍在 70% 以上^[19]。D. N. BOMBUWALA 等^[20]利用制备的磁性生物炭和非磁性生物炭吸附初始质量浓度为 50 mg/L 的硝基苯,并比较了生物炭被赋予磁性后对其吸附能力的影响,结果表明,磁性生物炭和非磁性生物炭的最大吸附容量分别为 178 mg/g 和 193 mg/g。磁性生物炭还被用于三硝基甲苯废水的处理,并呈现出不错的吸附效果^[21]。碳材料对废水中的硝基芳香化合物有很强的吸附能力,但在制作碳材料吸附剂时,应该考虑材料特性以及在不同热解温度和时间下制备的碳材料的吸附特性^[22]。在热解过程中加入 ZnCl_2 、 FeCl_3 、 KOH 、 ZnO 等改性剂可以大大增加碳材料的孔隙结构,增强对硝基芳香化合物的吸附能力^[23-25]。

吸附法因易操作、成本低等特点,被广泛应用于去除废水中的硝基芳香化合物,开发低成本磁性材料、纳米材料增强型吸附剂是未来吸附法处理硝基芳香化合物废水的突破口。

1.2 萃取法

萃取法根据溶质在两相中的分配定律使萃取剂与废水充分接触,废水中的硝基芳香化合物与萃取剂充分结合,从而达到硝基芳香化合物相转移的目的。分散液-液微萃取(DLLME)是一种通过在废水中加入水溶性分散剂和不溶性萃取剂形成临时乳液,或在外在物理作用下使萃取剂在待提取液中分散的液相微萃取(LPME)方法。K. FIKAROVÁ 等^[26]以正辛醇作为萃取剂并外加旋转磁场驱动,在磁力

搅拌棒的作用下使萃取剂分散在酸性环境中,并对初始浓度分别为 0.14、0.26、0.02 $\mu\text{mol/L}$ 的邻硝基苯酚、间硝基苯酚、对硝基苯酚进行萃取,3 种有机物的回收率分别达到 94%、82%、92%。但分散液-液微萃取时需要使萃取剂充分分散,提取容器的大小会受到限制。为了解决这个问题,M. SHAHRIARI 等^[27]在磷酸氢二钾(质量分数 30%)和聚乙二醇(相对分子质量 1 000,质量分数 40%)组合条件下,测得双水相体系(ATPS)对硝基苯酚的提取率为 96.85%。

萃取法操作简单、运行可靠,可有效处理高浓度硝基芳香化合物废水,未来应加大对高效、低毒、低回收成本的新型萃取剂的开发力度,进一步推动萃取法在硝基芳香化合物废水处理中的应用。

1.3 膜分离法

膜分离法是利用分离膜将不同粒径的分子进行选择分离的一种方法。反渗透、超滤、纳滤等分离膜可用于废水净化,同时回收一些可重新利用的物质。纳滤膜可提供比反渗透膜更高的过滤效率,并且在相同的跨膜压力下有着比超滤膜更好的溶质截留率。A. A. YAHYA 等^[28]使用基于聚亚苯基砜树脂(PPSU)和聚醚砜(PES)的混合纳滤膜,在进料浓度为 10^{-5} mol/L、pH 为 14、进料压力为 300 kPa、PES 质量分数为 9% 时,纳滤膜对硝基苯酚的截留率达到 99%。PPSU 膜和 PES 膜都属于聚合物基膜,这种膜能够起到过滤效果,但在使用过程中常会因表面出现结垢现象而影响过滤速率^[29]。金属有机骨架(MOFs)由金属离子和有机连接体构成,具有超高内比表面积和多孔结构可调节的特性,可有效避免结垢现象^[30]。UiO-66 作为一种由 MOFs 材料制作的纳滤膜,因具有化学稳定性和热稳定性的优势,被认为是理想的液体分离膜材料^[31]。Feichao WU 等^[32]制备了锆基改性 UiO-66 纳滤膜并将其用于去除水中的对硝基苯酚,当进料质量浓度为 20 mg/L、压力为 500 kPa 时,膜截留率高达 95% 以上。

膜分离法已被证明是一种有效分离硝基芳香化合物的处理方法,在后续的工作中应注重开发能够提升过滤效果的低成本、易降解的新型膜材料,减少膜污染问题。

2 化学法处理硝基芳香化合物废水

化学法反应迅速,被广泛应用于废水处理领域。电解法、Fenton 法、臭氧氧化法、光催化法、膜催

化法、湿式氧化法等可利用氧化剂(H_2O_2 、 O_3)或者催化产生的活性自由基来降解废水中的硝基芳香化合物。在利用化学法处理硝基芳香化合物废水时,提升催化剂性能、降低废水处理成本,以及耦合其他方法降解硝基芳香化合物是未来废水处理研究的重点。

2.1 电解法

电解法是一种利用电解水产生的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)将硝基芳香化合物转化为无毒、易降解物质的方法。因电解法在处理废水过程中易受电极材料影响,大量专家学者对掺杂金刚石、石墨、Pt、 SnO_2 、Au、 PbO_2 等不同基础电极材料处理硝基芳香化合物废水的性能进行了广泛研究^[33-38]。P. MURUGAESAN等^[39]采用 IrO_2 - PbO_2/Ti 阳极,以200 mg/L对硝基苯酚和5 g/L NaCl为电解液,在pH为7、电流密度为15 mA/cm²的条件下对对硝基苯酚进行电解氧化降解,30 min内去除了98%的COD,10 h内去除了87%的对硝基苯酚。Qiang LIU等^[40]制备了锌/铁改性生物炭电极,使用电解法降解100 mg/L的硝基苯废液,在电压为2 V的条件下,硝基苯的去除率达到95%以上。

电解法是降解硝基芳香化合物废水的有效方法,具有处理效率高、环境兼容性好、易自动化的优点。但电解法在处理硝基芳香化合物废水时耗能巨大,企业更倾向于选择其他废水处理方法。开发合适的电极材料、降低能耗、优化电解参数、引入辅助工艺、提高污染物降解效率是电解法处理硝基芳香化合物废水的主要研究方向。

2.2 Fenton法

Fenton法利用 H_2O_2 和 Fe^{2+} 构成的水溶液体系与污染物发生氧化还原反应,达到降解废水中有机污染物的目的^[41]。目前,Fenton法被广泛应用于酚类、染料、多氯联苯、杀虫剂等难降解有机物的分解。传统Fenton法在处理硝基芳香化合物废水时,pH适用范围较窄,仅适用于较酸性的环境,同时高浓度的 Fe^{2+} 会导致在工艺结束时产生过多污泥,因此原位生产 H_2O_2 的Fenton法受到学者们的广泛关注。电Fenton法作为一种新型、高效、环境友好、能够原位产生 H_2O_2 的电化学氧化技术,被广泛研究并应用于对废水中难降解有机物的去除^[42]。Zhongmin TANG等^[43]利用 FeO 作为电Fenton的催化剂降解对硝基苯酚,在120 min内可完全降解初始质量浓度为

10 mg/L的对硝基苯酚废水。电Fenton法在处理高浓度有机废水过程中需要长时间通电,研发者们一直在积极寻找新的低能耗废水处理方法以替代现有的高能耗废水处理方法^[44]。此外,电Fenton技术的出现为Fenton技术与生物燃料电池耦合系统的构建提供了契机。

加强新型催化剂的开发、强化催化反应体系的构建、降低污泥产量,同时加强与其他工艺的耦合是未来Fenton法的研究趋势。

2.3 臭氧氧化法

臭氧(O_3)作为一种强氧化剂,可以直接氧化污染物或者通过活性自由基间接与污染物发生氧化还原反应,广泛应用于水体消毒和有机废水处理等领域。但臭氧在水中的溶解度会影响 $\cdot\text{OH}$ 的产生,对一些有机污染物的氧化相对较慢,导致污染物的去除不完全或产生有毒的中间产物^[12]。为了促进 $\cdot\text{OH}$ 的生成,研究者们常采用一些组合降解技术,如臭氧/紫外线(UV)、臭氧/ H_2O_2 、臭氧/电解和臭氧/催化剂等^[45-48]。F. NAWAZ等^[49]通过合成具有介孔结构的 MnO_2 催化 O_3 氧化降解初始质量浓度为25 mg/L的对硝基苯酚模拟废水,在90 min内废水中的对硝基苯酚被完全去除。Jinjuan QIAO等^[50]在半间歇式旋转填料床中降解200 mg/L的硝基苯废水,30 min内硝基苯降解率达到90.59%。目前,许多组合降解技术已被广泛用于臭氧氧化废水处理工艺,以提高其降解速率、减少臭氧使用量、降低废水处理成本,但其应用在降解硝基芳香化合物废水的相关研究还相对较少。

与其他废水处理工艺组合、提高臭氧的利用率是未来臭氧氧化法降解硝基芳香化合物废水的主要研究方向。

2.4 光催化法

光催化法作为一种绿色环保的废水处理方法,受到了研究者的广泛关注。光催化法是指在光的作用下,催化剂分子吸收电磁辐射后受到激发,产生光生电子空穴对并与有机物发生化学反应达到降解目的的方法^[13]。目前关于光催化法降解硝基芳香化合物废水的研究主要集中于 ZnO 、 Ag_2O 、 CoO 、 SnO_2 、 TiO_2 等系列光驱动催化剂的开发^[51-54]。Tuo WEI等^[55]发现了一种降解硝基苯的新方法,该方法通过4-羟基香豆素促进硝基苯在太阳光照射下的还原降解,但4-羟基香豆素

作为光催化剂降解硝基芳香化合物废水的技术还不成熟。 TiO_2 作为一种无毒、pH耐受范围广、化学稳定性高的半导体材料,在光催化降解有机废水领域得到了广泛关注。然而, TiO_2 的光催化活性只能在紫外光(UV)照射下产生,这大大限制了该方法的进一步推广应用^[56]。Jingwen HUANG等^[57]在可见光照射下采用 MoSe_2 微球分别处理质量浓度为40 mg/L的硝基苯、对硝基苯酚和2,4-二硝基苯酚废水,3种有机物分别在3.5 h、1.5 h和2.5 h后被完全降解。

光催化法具有能耗低、操作简单、反应条件温和的优点,但易受到废水中浊度和吸光物质的影响,常作为废水处理的后续处理步骤。目前,针对光催化法的研究主要集中于开发高效光催化剂。开发新型高效低成本的光催化剂和光催化水处理反应器,并推进其大规模工业应用是未来光催化法的重要发展方向之一。

2.5 膜催化法

膜催化法通过将具有催化活性的物质锚定在膜表面或者膜孔中,使反应产物可选择性地穿过膜而离开反应区域,从而增强催化剂的催化性能。将催化剂锚定在膜上可以延长催化剂的最佳催化时间,增大催化剂的使用时限。Ke LIU等^[58]将银纳米粒子固定在PVA-co-PE纳米纤维膜(NFM)支架和聚多巴胺(PDA)组成的膜系统中并用于处理对硝基苯酚废水,该膜系统显示出高效的废水净化性能。Xiaojuan BAI等^[59]研发了一种由Cu/Cu₂O和尼龙膜组成的复合膜并用于处理对硝基苯酚模拟废水,该膜在8 h内可连续将95%以上的对硝基苯酚转化为对氨基苯酚。因此,在不影响膜过滤效率的前提下,将催化剂结合到膜上并进行连续催化还原是提升硝基芳香化合物去除效果的有效途径。

虽然膜催化技术具有广阔的应用前景,但高成本、膜污染等问题是膜催化法大规模工业应用亟待解决的问题。开发低成本、易降解、可选择性快速透过反应产物的新型膜材料是未来膜催化法降解硝基芳香化合物废水的研究方向。

2.6 湿式氧化法

湿式氧化法利用由氧或水反应生成的强反应性自由基将有机污染物转化为二氧化碳和水,该方法可增强废水的生物降解性,常作为高浓度、有毒且耐生化废水处理的第一步^[60]。根据催化剂的类型,湿式氧化法分为均相湿式氧化法和非均相湿式氧化

法。Dongmei FU等^[61]在200 °C、1.0 MPa氧气压力下,以2 mmol/L Cu^{2+} 溶液为均相催化剂,硝基苯的转化率达到95%。虽然均相湿式催化剂比非均相湿式催化剂的催化速率高,但其后期的分离工作较为困难。目前,非均相催化剂主要包括单金属(Au、Pd、Ru、Pt、Ni)、金属氧化物(TiO_2 、 CeO_2 、 CuO 、 Fe_3O_4)、混合氧化物和碳材料,且已被广泛用于湿式催化氧化降解废水的研究中^[62-64]。碳材料因物化结构稳定、成本低、易改性、易制备的特点备受关注。S. MORALES-TORRES等^[65]分别在不同温度下制备活性碳材料,并通过湿式催化法降解125 mg/L的三硝基苯酚,在处理120 min后,600、800 °C下制备的碳材料对污染物的降解率均达到99%。

湿式氧化技术具有适用范围广、反应速率快、处理效率高、无二次污染、可回收能量及有用物质的特点,但是该方法一般要求在高温高压的条件下进行,对设备要求较高且耗能大。因此,开发高效、低成本催化剂,降低湿式氧化法在处理废水时所需的压力和温度,是改进湿式氧化法处理硝基芳香化合物废水的研究方向之一。

3 生物法处理硝基芳香化合物废水

生物法是利用微生物细胞的生长代谢作用,在厌氧或者好氧状态下去除各类有机污染物的一种方法,被广泛应用于工业废水处理系统中。目前,已从节杆菌属、无色杆菌属、伯克霍尔德菌属、假单胞菌属、梭菌属中分离出大量具有降解硝基芳香化合物能力的菌株^[66]。利用微生物处理硝基芳香化合物废水,不仅可以降解污染物,还可以大大降低企业处理废水的成本。然而,微生物在处理含有硝基芳香化合物的工业废水时,常因外部环境和废水成分的不确定性,无法保持与实验室条件下相同的微生物活性及数量,降解效果受到影响。因此,针对硝基芳香化合物废水的处理,除了需要重视微生物资源的开发和驯化外,处理工艺的选择也同样重要。

3.1 厌氧生物处理

厌氧生物处理工艺通过利用厌氧性微生物的代谢特性,在无分子氧的条件下,将废水中各种复杂有机物转化成甲烷和 CO_2 等物质,以达到降解废水的目的。该方法由于具有污泥产量小、能耗低的优点而被广泛关注。厌氧生物处理工艺按微生物的凝聚形态可分为厌氧活性污泥法和厌氧生物膜法。

UASB被广泛应用于废水处理领域。UASB反应器从底部进水,利用兼性细菌与厌氧细菌降解有机污染物,同时释放能量,经过三相分离器,产生的气体从上部进入集气系统,污泥靠重力返回反应区,具有结构紧凑、造价低、负荷率高等优点。C. I. OLIVARES等^[14]利用UASB反应器降解废水中的2-甲基-4-硝基苯胺(MNA),当进水MNA浓度为300 $\mu\text{mol/L}$ 时,72 h内MNA全部被还原为N-甲基对苯二胺(MPD)。Jingang HUANG等^[67]使用厌氧污泥在厌氧序批式反应器(ASBR)中降解硝基苯,该反应器可降解的硝基苯最大质量浓度为30 mg/L。

常见的厌氧反应器存在易跑泥、颗粒污泥形成时间长和启动时间长等缺点,在厌氧反应器中投加一些载体并将微生物固定在载体上,形成厌氧生物膜,不仅大大提高了反应器内微生物的浓度和微生物种类的多样性,还减少了产甲烷菌和其他厌氧菌的流失,有效提升了反应器的抗冲击负荷能力和发酵效率^[68]。Maolian CHEN等^[69]采用厌氧半固定床生物膜反应器(An-SFB-BR)处理含有对硝基苯酚的模拟废水,当进水对硝基苯酚初始质量浓度为540 mg/L时,对硝基苯酚的降解率为97%。厌氧生物膜法提高了厌氧生物处理硝基芳香化合物废水的上限,具有十分广阔的应用前景。

厌氧生物处理与好氧生物处理相比,具有应用范围广、营养需求低、耐毒性强、能耗低、负荷高等优点,但厌氧生物处理启动和处理时间较长,出水往往达不到排放标准,一般后续需要进行好氧处理。

3.2 好氧生物处理

好氧生物处理是指好氧微生物在有氧情况下进行生物代谢以降解废水中的有机物,从而达到净化废水的处理方法,主要应用于中低浓度废水的处理或者厌氧处理的后续处理,可分为活性污泥法和好氧生物膜法2大类。

活性污泥是由生物絮体、非活性有机物以及多种微生物组成的活性群体。活性污泥法是一种利用活性污泥吸附废水中的污染物并且利用微生物降解有机污染物,使废水得以净化的废水生物处理技术^[70]。这种生物处理方法已被证明能够有效降解硝基芳香化合物废水^[71]。J. LAMBA等^[72]从三硝基甲苯污染的土壤中分离出一种功能菌,并将其接种到含有120 mg/L三硝基甲苯的培养基中,15 d后三硝基甲苯被完全降解。S. P. SAM等^[73]利用好氧活

性污泥法降解废水中的对硝基苯酚,发现当驯化活性污泥的对硝基苯酚浓度越高,活性污泥对对硝基苯酚的降解能力越强。M. C. TOMEI等^[15]利用SBR处理对硝基苯酚废水,当进水对硝基苯酚质量浓度为10~320 mg/L时,SBR可完全去除废水中的对硝基苯酚。

生物膜是一种由微生物分泌和产生胞外聚合物(EPS),并使微生物黏附在载体表面,从而形成的一种膜状物质^[74]。微生物膜为各类微生物的生长和繁殖提供了空间,并实现了生物群落之间的物质交换、信息交流,为水质净化和污染物降解奠定了基础。Xiang MEI等^[75]采用膜曝气生物膜反应器(MABR)强化微生物处理负荷为0.120 kg/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$)的含邻硝基苯胺和对硝基苯胺的废水,二者的去除率分别达到96.47%和100%。好氧生物处理的设备简单、去除率高,但反应过程中易受营养物质、溶解氧量、pH、水温、有毒物质等外界因素的影响。

目前,利用好氧生物法处理硝基芳香化合物废水的研究还相对较少,尤其缺乏A/O、A²/O等工艺处理硝基芳香化合物废水的研究应用。

4 组合工艺处理硝基芳香化合物废水

由于硝基芳香化合物废水成分复杂,仅利用单一废水处理工艺对其进行降解是不够的。为提高对硝基芳香化合物废水的降解效果、降低废水处理工艺的经济负担,采用组合工艺是今后的发展趋势。

随着对硝基芳香化合物废水降解研究的不断深入,研究者们结合了多种废水处理工艺(如厌氧-好氧工艺、电解-光催化、微波-Fenton、UASB-BES、UV-臭氧氧化)以提高对硝基芳香化合物的降解效率^[16,76-78]。如何选择不同工艺组合以降低能耗、提高废水处理效果成为现今国内外学者研究的重点。Xinbai JIANG等^[16]将BES耦合到UASB中来降解2,4-二硝基氯苯(DNCB),当进水DNCB浓度为0.5 mmol/L时,UASB-BES系统可在4 d内将DNCB全部还原;与UASB相比,UASB-BES系统可以显著提高DNCB的转化效率。Bingzhi LI等^[3]采用集成催化臭氧氧化和SBR的组合工艺降解含氯化硝基芳香化合物的工业废水,经过处理后的工业废水符合《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)二级排放标准。Chun ZHAO等^[79]采用活性炭纤维强化紫外线耦合电Fenton体系去除硝基苯,20 min后硝基苯去

除率达到98%。组合工艺集成了不同工艺的优点,能够经济有效地降解硝基芳香化合物废水。可以预见,组合工艺将会是硝基芳香化合物废水的研究热点。

近年来,光催化法和 BES 作为解决能源短缺和环境污染两大危机的环境修复技术和能源生产技术,在废水处理领域得到了广泛的研究。其中,微生物燃料电池(MFC)作为一种能够将有机废弃物或废水中的化学能转化为电能,同时去除污染物的清洁、可持续的 BES 技术,备受学者们的关注^[80]。生物电 Fenton(BEF)技术是利用微生物燃料电池产生的生物电子驱动 Fenton 反应来处理有机废水的方法^[17]。与传统活性污泥法、Fenton 法等处理工艺相比,BEF 不仅能够原位生产氧化剂(H_2O_2)有效处理废水,而且还能够有效地回收能源。目前 BEF 系统已被应用于处理香草酸和 4-羟基苯甲酸废水的研究中^[81]。BEF 作为一种将废水净化和生物产电组合的废水处理技术,具有效率高、能耗低,运行环境要求低的特点,但要进一步推动 BEF 的应用,还需要在材料成本(电极、膜、催化剂等)、长期运行稳定性等问题上继续研究。目前利用 BEF 系统处理硝基芳香化合物废水的研究还相对较少,但其在环境污染控制和清洁能源生产中有着广阔的应用前景。

5 结语与展望

硝基芳香化合物废水具有生物毒性强、成分复杂、处理难度大、处理成本高等特点,国内外专家学者对其展开了广泛研究,取得了丰硕的科研成果。开发先进的废水处理技术,并结合各单独工艺的优势,设计出一套操作简单、处理效率高、二次污染小、低成本、稳定的组合工艺,对硝基芳香化合物废水的处理具有重要意义。尽管多种方法都对硝基芳香化合物废水显示出良好的降解性能,但此领域仍然面临很多问题,今后应注重以下几方面的工作:

(1)加强硝基芳香化合物废水处理的系统化工艺研究。针对硝基芳香化合物废水的处理要注重对处理单元的开发和优化,光催化、MFC 技术与其他处理技术联合可实现在处理硝基芳香化合物废水的同时回收能量,促进废水处理技术朝系统化、多元化和绿色化方向发展。

(2)加强硝基芳香化合物降解机理的研究。组合工艺法降解硝基芳香化合物的机制尚未得到彻底研

究。解析废水处理系统各单元的降解机制,可为硝基芳香化合物废水处理工艺设计提供指导。

(3)注重废水处理材料的开发研究。大量催化剂、吸附剂、滤膜等被应用在硝基芳香化合物废水处理中,但高效废水处理材料的合成过程往往非常复杂,不利于大规模生产和工业应用。开发应用低成本废水处理材料对提高硝基芳香化合物废水的处理效率、优化设备配置、降低企业成本有着重要意义。

(4)转向实际工业废水处理研究。各种有机污染物在工业废水中共存,给硝基芳香化合物废水处理带来多种不确定因素。因此,需要设计合理的试验处理实际工业废水,以推进废水处理工艺的进一步优化和应用。

(5)关注硝基芳香化合物废水的脱氮技术。硝基芳香化合物的生产与应用过程中常会产生高浓度氮素污染,目前针对硝基芳香化合物废水脱氮处理的研究还相对较少。

参考文献

- [1] XI Wenkui, MA Guang, WANG Xingang, et al. A multifunctional 3D Cd-based metal-organic frameworks for the highly luminescence sensitive detection of $CrO_4^{2-}/Cr_2O_7^{2-}$ and nitro aromatic compounds[J]. Polyhedron, 2020, 188: 114691.
- [2] 李易, 陆锐, 沈锦优, 等. 废水中硝基芳香化合物检测方法研究进展[J]. 环境化学, 2016, 35(7): 1474-1485.
LI Yi, LU Rui, SHEN Jinyou, et al. Detection methods for nitroaromatic compounds in wastewater [J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(7): 1474-1485.
- [3] LI Bingzhi, XU Xiangyang, ZHU Liang. Catalytic ozonation-biological coupled processes for the treatment of industrial wastewater containing refractory chlorinated nitroaromatic compounds [J]. Journal of Zhejiang University-Science B, 2010, 11(3): 177-189.
- [4] LASKIN A, LASKIN J, NIZKORODOV S A. Chemistry of atmospheric brown carbon [J]. Chemical Reviews, 2015, 115 (10): 4335-4382.
- [5] HEUSINKVELD H J, VAN VLIET A C, NIJSSEN P C G, et al. In vitro neurotoxic hazard characterisation of dinitrophenolic herbicides [J]. Toxicology Letters, 2016, 252: 62-69.
- [6] ARORA P K, SASIKALA C, RAMANA C V. Degradation of chlorinated nitroaromatic compounds [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2012, 93(6): 2265-2277.
- [7] ARYEE A A, MPATANI F M, HAN Runping, et al. A review on adsorbents for the remediation of wastewater: Antibacterial and adsorption study [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(6): 106907.
- [8] 李志勇, 裴渊超, 王慧勇, 等. 环境友好离子液体双水相研究进

- 展[J]. 科学通报, 2015, 60(26): 2457-2465.
- LI Zhiyong, PEI Yuanchao, WANG Huiyong, et al. Progress in environmentally friendly ionic liquids aqueous two-phase systems[J]. Chinese Science Bulletin, 2015, 60(26): 2457-2465.
- [9] LIANG Zhihua, HU Zhiqiang. Biodegradation of nitrophenol compounds and the membrane fouling trends in different submerged membrane bioreactors[J]. Journal of Membrane Science, 2012, 415/416: 93-100.
- [10] HUANG Lizhi, HANSEN H C B, BJERRUM M J. Electrochemical reduction of nitroaromatic compounds by single sheet iron oxide coated electrodes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 306: 175-183.
- [11] BELLO M M, ABDUL RAMAN A A, ASGHAR A. A review on approaches for addressing the limitations of Fenton oxidation for recalcitrant wastewater treatment[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2019, 126: 119-140.
- [12] WANG Jianlong, CHEN Hai. Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: Recent advances and perspective[J]. Science of the Total Environment, 2020, 704: 135249.
- [13] DENG Yaoheng, LI Zaiyun, TANG Rongdi, et al. What will happen when microorganisms "meet" photocatalysts and photocatalysis?[J]. Environmental Science: Nano, 2020, 7(3): 702-723.
- [14] OLIVARES C I, WANG Junqin, SILVA LUNA C D, et al. Continuous treatment of the insensitive munitions compound *N*-methyl-*p*-nitro aniline (MNA) in an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) bioreactor[J]. Chemosphere, 2016, 144: 1116-1122.
- [15] TOMEI M C, ANNESINI M C, RITA S, et al. Biodegradation of 4-nitrophenol in a two-phase sequencing batch reactor: Concept demonstration, kinetics and modelling[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2008, 80(6): 1105-1112.
- [16] JIANG Xinbai, SHEN Jinyou, HAN Yan, et al. Efficient nitro reduction and dechlorination of 2, 4-dinitrochlorobenzene through the integration of bioelectrochemical system into upflow anaerobic sludge blanket: A comprehensive study[J]. Water Research, 2016, 88: 257-265.
- [17] LI Xiaohu, CHEN Si, ANGELIDAKI I, et al. Bio-electro-Fenton processes for wastewater treatment: Advances and prospects[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 354: 492-506.
- [18] PAULETTO P S, MORENO-PÉREZ J, HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ L E, et al. Novel biochar and hydrochar for the adsorption of 2-nitrophenol from aqueous solutions: An approach using the PVSDM model[J]. Chemosphere, 2021, 269: 128748.
- [19] ZHOU Zhifang, ZHAO Baiping, ZHANG Youxian, et al. Efficient removal of copper and lead from aqueous solution by magnetic biochar: Magnetization, adsorption, separation, and desorption[J]. Desalination and Water Treatment, 2019, 166: 24-34.
- [20] BOMBUWALA DEWAGE N, LIYANAGE A S, SMITH Q, et al. Fast aniline and nitrobenzene remediation from water on magnetized and nonmagnetized Douglas fir biochar[J]. Chemosphere, 2019, 225: 943-953.
- [21] RAN Hongtao, LI Penggang, LI Henan, et al. Preparation of iron oxide-loaded bamboo charcoals and their trinitrotoluene red water treatment[J]. Desalination and Water Treatment, 2016, 57(19): 8739-8747.
- [22] NIDHEESH P V, GOPINATH A, RANJITH N, et al. Potential role of biochar in advanced oxidation processes: A sustainable approach[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 405: 126582.
- [23] YU Yang, AN Qiang, JIN Lin, et al. Unraveling sorption of Cr(VI) from aqueous solution by FeCl₃ and ZnCl₂-modified corn stalks biochar: Implicit mechanism and application[J]. Bioresource Technology, 2020, 297: 122466.
- [24] LIU Li, LI Yang, FAN Shisuo. Preparation of KOH and H₃PO₄ modified biochar and its application in methylene blue removal from aqueous solution[J]. Processes, 2019, 7(12): 891.
- [25] BHATIA P, NATH M. Green synthesis of p-NiO/n-ZnO nanocomposites: Excellent adsorbent for removal of Congo red and efficient catalyst for reduction of 4-nitrophenol present in wastewater[J]. Journal of Water Process Engineering, 2020, 33: 101017.
- [26] FIKAROVÁ K, HORSTKOTTE B, SKLENÁŘOVÁ H, et al. Automated continuous-flow in-syringe dispersive liquid-liquid micro-extraction of *mono*-nitrophenols from large sample volumes using a novel approach to multivariate spectral analysis[J]. Talanta, 2019, 202: 11-20.
- [27] SHAHRIARI M, AKHAVAN Z, KHAYATI G. Phase diagram study of polymer-salt-based aqueous two-phase systems for extraction of *p*-nitrophenol[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2020, 65(11): 5101-5109.
- [28] YAHYA A A, RASHID K T, GHADHBAN M Y, et al. Removal of 4-nitrophenol from aqueous solution by using polyphenylsulfone-based blend membranes: Characterization and performance[J]. Membranes, 2021, 11(3): 171.
- [29] IMASAKA S, ITAKURA M, YANO K, et al. Rapid preparation of high-silica CHA-type zeolite membranes and their separation properties[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 199: 298-303.
- [30] MAURIN G, SERRE C, COOPER A, et al. The new age of MOFs and of their porous-related solids[J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(11): 3104-3107.
- [31] WANG Xuerui, ZHAI Linzhi, WANG Yuxiang, et al. Improving water-treatment performance of zirconium metal-organic framework membranes by postsynthetic defect healing[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(43): 37848-37855.
- [32] WU Feichao, WANG Yanling, ZHANG Xiongfu. Flow synthesis of a novel zirconium-based UiO-66 nanofiltration membrane and its performance in the removal of *p*-nitrophenol from water[J]. Frontiers of Chemical Science and Engineering, 2020, 14(4): 651-660.
- [33] RABAAOUI N, SAAD M E K, MOUSSAOUI Y, et al. Anodic oxidation of *o*-nitrophenol on BDD electrode: Variable effects and

- mechanisms of degradation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 250/251: 447-453.
- [34] RUAN Chi, LIU Changjun, YUE Hairong, et al. Hydrothermally modified graphite felt as an efficient cathode for salty organic wastewater treatment[J]. Environmental Engineering Science, 2020, 37(12): 790-802.
- [35] TORRES R A, TORRES W, PERINGER P, et al. Electrochemical degradation of *p*-substituted phenols of industrial interest on Pt electrodes[J]. Chemosphere, 2003, 50(1): 97-104.
- [36] BORRÁS C, LAREDO T, MOSTANY J, et al. Study of the oxidation of solutions of *p*-chlorophenol and *p*-nitrophenol on Bi-doped PbO₂ electrodes by UV-vis and FTIR in situ spectroscopy[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(4): 641-648.
- [37] TREDICI I, MERLI D, ZAVARISE F, et al. α -cyclodextrins chemically modified gold electrode for the determination of nitroaromatic compounds[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2010, 645(1): 22-27.
- [38] ANSARI A, NEMATOLLAHI D. Convergent paired electrocatalytic degradation of *p*-dinitrobenzene by Ti/SnO₂-Sb/β-PbO₂ anode. A new insight into the electrochemical degradation mechanism[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 261: 118226.
- [39] MURUGAESAN P, ARAVIND P, GURUSWAMY MUNIYANDI N, et al. Performance of three different anodes in electrochemical degradation of 4-*para*-nitrophenol[J]. Environmental Technology, 2015, 36(20): 2618-2627.
- [40] LIU Qiang, JIANG Shiqi, SU Xintong, et al. Role of the biochar modified with ZnCl₂ and FeCl₃ on the electrochemical degradation of nitrobenzene[J]. Chemosphere, 2021, 275: 129966.
- [41] LIU Yong, ZHAO Yang, WANG Jianlong. Fenton/Fenton-like processes with in situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for degradation of emerging contaminants: Advances and prospects[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 404: 124191.
- [42] BRILLAS E, SIRÉS I, OTURAN M A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry[J]. Chemical Reviews, 2009, 109(12): 6570-6631.
- [43] TANG Zhongmin, ZHAO Peiran, WANG Han, et al. Biomedicine meets Fenton chemistry[J]. Chemical Reviews, 2021, 121(4): 1981-2019.
- [44] MONTEIL H, PÉCHAUD Y, OTURAN N, et al. A review on efficiency and cost effectiveness of electro- and bio-electro-Fenton processes: Application to the treatment of pharmaceutical pollutants in water[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 376: 119577.
- [45] BELTRÁN F J, REY A. Solar or UVA-visible photocatalytic ozonation of water contaminants[J]. Molecules, 2017, 22(7): 1177.
- [46] WU Donghai, LU Guanghua, ZHANG Ran, et al. Enhanced hydroxyl radical generation in the combined ozonation and electrolysis process using carbon nanotubes containing gas diffusion cathode[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2015, 22(20): 15812-15820.
- [47] FARES AL M, MO' AYYAD S, AHMAD S, et al. Impact of Fenton and ozone on oxidation of wastewater containing nitroaromatic compounds[J]. Journal of Environmental Sciences, 2008, 20(6): 675-682.
- [48] GHARBANI P, MEHRIZAD A. Heterogeneous catalytic ozonation process for removal of 4-chloro-2-nitrophenol from aqueous solutions[J]. Journal of Saudi Chemical Society, 2014, 18(5): 601-605.
- [49] NAWAZ F, CAO Hongbin, XIE Yongbing, et al. Selection of active phase of MnO₂ for catalytic ozonation of 4-nitrophenol[J]. Chemosphere, 2017, 168: 1457-1466.
- [50] QIAO Jingjuan, LUO Shuai, YANG Peizhen, et al. Degradation of nitrobenzene-containing wastewater by ozone/persulfate oxidation process in a rotating packed bed[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2019, 99: 1-8.
- [51] KADAM V V, SHANMUGAM S D, ETTIYAPPAN J P, et al. Photocatalytic degradation of *p*-nitrophenol using biologically synthesized ZnO nanoparticles[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2021, 28(10): 12119-12130.
- [52] YANG Lijun, HU Yandong, SU Mingming, et al. Fabrication of dandelion-like p-p type heterostructure of Ag₂O@CoO for bifunctional photoelectrocatalytic performance[J]. Langmuir, 2020, 36(41): 12357-12365.
- [53] CHEN Ying, SUN Fengqiang, HUANG Zhijian, et al. Photochemical fabrication of SnO₂ dense layers on reduced graphene oxide sheets for application in photocatalytic degradation of *p*-nitrophenol[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 215: 8-17.
- [54] MÉNDEZ D, VARGAS R, BORRÁS C, et al. A rotating disk study of the photocatalytic oxidation of *p*-nitrophenol on phosphorus-modified TiO₂ photocatalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 166/167: 529-534.
- [55] WEI Tuo, WAQAS M, XIAO Ke, et al. Effective degradation of refractory nitrobenzene in water by the natural 4-hydroxycoumarin under solar illumination[J]. Chemosphere, 2019, 215: 199-205.
- [56] YU Xinmin, ZHANG Xinyan, ZHAO Jie, et al. Flower-like shaped Bi₁₂TiO₂₀/g-C₃N₄ heterojunction for effective elimination of organic pollutants: Preparation, characterization, and mechanism study[J]. Applied Organometallic Chemistry, 2020, 34(8): e5702.
- [57] HUANG Jingwen, JIN Bo, LIU Huiqiang, et al. Controllable synthesis of flower-like MoSe₂ 3D microspheres for highly efficient visible-light photocatalytic degradation of nitroaromatic explosives[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(24): 11424-11434.
- [58] LIU Ke, CHENG Pan, KONG Chuncai, et al. A readily accessible functional nanofibrous membrane for high-capacity immobilization of Ag nanoparticles and ultrafast catalysis application[J]. Advanced Materials Interfaces, 2019, 6(5): 1801617.
- [59] BAI Xiaojue, CHEN Dan, LI Yunong, et al. Two-dimensional MOF-derived nanoporous Cu/Cu₂O networks as catalytic mem-

- brane reactor for the continuous reduction of *p*-nitrophenol [J]. Journal of Membrane Science, 2019, 582: 30–36.
- [60] BHARGAVA S K, TARDIO J, PRASAD J, et al. Wet oxidation and catalytic wet oxidation [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(4): 1221–1258.
- [61] FU Dongmei, ZHANG Feifang, WANG Lianzhi, et al. Simultaneous removal of nitrobenzene and phenol by homogenous catalytic wet air oxidation [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2015, 36(7): 952–956.
- [62] WANG Penghua, LIANG Y N, ZHONG Ziyi, et al. Nano-hybrid bimetallic Au–Pd catalysts for ambient condition-catalytic wet air oxidation (AC–CWAO) of organic dyes [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 233: 115960.
- [63] PARVAS M, HAGHIGHI M, ALLAHYARI S. Catalytic wet air oxidation of phenol over ultrasound-assisted synthesized Ni/CeO₂–ZrO₂ nanocatalyst used in wastewater treatment [J]. Arabian Journal of Chemistry, 2019, 12(7): 1298–1307.
- [64] XU Yin, LI Xiaoyi, CHENG Xiang, et al. Degradation of cationic red GTL by catalytic wet air oxidation over Mo–Zn–Al–O catalyst under room temperature and atmospheric pressure [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(5): 2856–2863.
- [65] MORALES-TORRES S, SILVA A M T, PÉREZ-CADENAS A F, et al. Wet air oxidation of trinitrophenol with activated carbon catalysts: Effect of textural properties on the mechanism of degradation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 100(1/2): 310–317.
- [66] MAKSIMOVA Y G, MAKSIMOV A Y, DEMAPOV V A, et al. Biotechnological approaches to bioremediation of trinitrotoluene-contaminated environment [J]. Biotekhnologiya, 2018, 34(1): 9–23.
- [67] HUANG Jingang, LI Jiahao, HAN Wei, et al. Effect of shocked nitrobenzene concentrations on the operational performance of anaerobic sequential batch reactor [J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2018, 37(2): 712–718.
- [68] MEENA M, YADAV G, SONIGRA P, et al. A comprehensive review on application of bioreactor for industrial wastewater treatment [J]. Letters in Applied Microbiology, 2022, 74(2): 131–158.
- [69] CHEN Maolian, YU Ningning, CHEN Yaping, et al. Anaerobic semi-fixed bed biofilm reactor (An–SFB–BR) for treatment of high concentration *p*-nitrophenol wastewater under shock loading conditions [J]. Biodegradation, 2021, 32(4): 377–388.
- [70] FATONE F, DI FABIO S, BOLZONELLA D, et al. Fate of aromatic hydrocarbons in Italian municipal wastewater systems: An overview of wastewater treatment using conventional activated-sludge processes (CASP) and membrane bioreactors (MBRs) [J]. Water Research, 2011, 45(1): 93–104.
- [71] LIM J W, GAN H M, SENG C E. Bioremediation of wastewaters containing various phenolic compounds by phenol-acclimated activated sludge [J]. Desalination and Water Treatment, 2013, 51(37/38/39): 7018–7024.
- [72] LAMBA J, ANAND S, DUTTA J, et al. Study on aerobic degradation of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) using pseudarthrobacter chlorophenolicus collected from the contaminated site [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2021, 193(2): 80.
- [73] SAM S P, TAN H T, SUDESH K, et al. Phenol and *p*-nitrophenol biodegradations by acclimated activated sludge: Influence of operational conditions on biodegradation kinetics and responding microbial communities [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(4): 105420.
- [74] 吕鹏翼, 罗金学, 韩振飞, 等. 生物膜技术在污染河流原位修复中的应用及研究进展 [J]. 水处理技术, 2017, 43(11): 1–7.
- LÜ Pengyi, LUO Jinxue, HAN Zhenfei, et al. Application and research progress of biofilm technology in polluted river in situ bioremediation [J]. Technology of Water Treatment, 2017, 43(11): 1–7.
- [75] MEI Xiang, WANG Yihan, YANG Yang, et al. Enhanced treatment of nitroaniline-containing wastewater by a membrane-aerated biofilm reactor: Simultaneous nitroaniline degradation and nitrogen removal [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 248: 117078.
- [76] MAFA P J, MAMBA B B, KUVAREGA A T. Photoelectrocatalytic evaluation of EG–CeO₂ photoanode on degradation of 2,4-dichlorophenol [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2020, 208: 110416.
- [77] WEI Rui, WANG Peng, ZHANG Guangshan, et al. Microwave-responsive catalysts for wastewater treatment: A review [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 382: 122781.
- [78] MAHDIZADEH H, DADBAN SHAHAMAT Y, RODRÍGUEZ-COUTO S. Discoloration and mineralization of a textile azo dye using a hybrid UV/O₃/SBR process [J]. Applied Water Science, 2021, 11(10): 1–9.
- [79] ZHAO Chun, SI Bin, MIRZA Z A, et al. Activated carbon fiber (ACF) enhances the UV/EF system to remove nitrobenzene in water [J]. Separation and Purification Technology, 2017, 187: 397–406.
- [80] 任玉莹, 刘玉香. 微生物燃料电池中阳极材料的研究进展 [J]. 工业水处理, 2020, 40(3): 17–22.
- REN Yuying, LIU Yuxiang. Research progress on anode materials in microbial fuel cells [J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(3): 17–22.
- [81] LI Biao, SUN Jiadong, TANG Chen, et al. A novel core-shell Fe@Co nanoparticles uniformly modified graphite felt cathode (Fe@Co/GF) for efficient bio-electro-Fenton degradation of phenolic compounds [J]. Science of the Total Environment, 2021, 760: 143415.

[作者简介] 霍荣帆(1997—), 硕士研究生。电话: 13323177286, E-mail: 398770934@qq.com。通讯作者: 陈正军, 博士。电话: 18293190928, E-mail: chenzzj@gsau.edu.cn。

[收稿日期] 2022-10-31(修改稿)