

Photocatalytic Oxidation and MBR Treatment of Organic Wastewater

Xiaoxia Chen, Zimiao Hu, Mingdan Shan, Jian Huang, Shigang Tang*

College of Ecology, Lishui University, Lishui Zhejiang
Email: 4851732@qq.com

Received: Jun. 4th, 2018; accepted: Jun. 29th, 2018; published: Jul. 6th, 2018

Abstract

Photocatalytic oxidation combining membrane bioreactor (MBR) technology has a good treatment effect on organic wastewater, and can reach the reuse standard, which has been widely used in recent years. The effect of pH, TiO₂ dosage and light application time on the photocatalytic result was studied. The results indicated that the average removal rates of SS, color, and COD_{Cr} from organic wastewater by coagulation were 70.4%, 73.9%, 97.7%, and 37.9%, respectively when the pH and TiO₂ dosage was 10 and 350 - 450 mg·L⁻¹. The TiO₂-aerobic membrane bioreactor combination process is used to treat organic wastewater, and the effluent COD, NH₄-N, SS, and other indicators can meet the first-level standard of Zhejiang local standard water pollutant emission limit value.

Keywords

Organic Wastewater, Photocatalytic, MBR

光催化氧化联合MBR处理有机废水研究

陈霄霞, 胡滋苗, 单明丹, 黄 健, 唐世刚*

丽水学院生态学院, 浙江 丽水
Email: 4851732@qq.com

收稿日期: 2018年6月4日; 录用日期: 2018年6月29日; 发布日期: 2018年7月6日

摘 要

光催化联合膜生物反应器(MBR)技术对有机废水具有良好的处理效果, 近年来得到广泛应用。本论实验研究了pH、TiO₂投加量、光照时间等反应条件对光废水中有机物降解效果的影响。结果表明, 当pH 10.0,

*通讯作者。

TiO₂投加量为350~450 mg·L⁻¹时, 混凝对有机废水的SS、色度以及COD的去除率分别为70.4%, 73.9%, 97.7%和37.9%。采用TiO₂-好氧膜生物反应器组合工艺处理有机废水, 出水COD、NH₄-N、SS、等指标均可达到《浙江省地方标准水污染物排放限值》的一级标准。

关键词

有机废水, 光催化, MBR

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

膜生物反应器将膜分离技术与传统的生物处理技术结合起来, 是一种新型、高效的污水处理技术。膜生物反应器是通过超滤膜或者微滤膜组件来实现固液分离的, 它们实现分离几乎是用一种强制性的拦截作用在生物反应器中将混合液中的固液进行高效分离的, 这种分离较传统的活性污泥法中的二沉池采用重力沉降效果更佳, 出水中几乎无固体悬浮物存在, SS 可达到 0 mg/L, 膜生物反应器由此强化了生化反应, 有效的提高了废水处理效果及系统出水的水质[1]-[6]。

国内对膜生物反应器的研究时间虽短, 但发展速度快, 国内的研究主要着重于石化废水和生活污水的处理与回用。国内相关研究表明, 采用由聚乙烯中空纤维微滤膜构成的浸没式 MBR 工艺处理废水, 当膜的平均孔径为 0.2 μm, 膜组件的有效面积为 14 m², 反应器总体容积约大概 0.7 m³时, 对有机物以及含氮化合物的去除率较高, 出水中悬浮物基本可以完全去除, 浊度也接近为零。并且试验表明, 在 1.5 h 的水力停留时间和 5.76 kg/(m³·d)的 COD 负荷率的条件下, 对 COD 和 NH₄-N⁺的去除率均可稳定在 90% 以上。高的 MLVSS 时, 膜生物反应器的总氮去除率为 40%~60% [7]-[16]。

本研究拟采用光催化氧化 - 膜生物反应器(MBR)技术来深度净化有机废水。在光催化氧化阶段, 污水中大量有机物被降解, 污水的可生化性得到提高, 从而有利于后续污水的生物处理。光催化降解与膜生物反应器结合, 处理之后的废水水质可满足回用标准。

2. 材料和方法

2.1. 供试材料

粉末状 TiO₂ (购买自浙江舟山明日纳米材料有限公司, 平均粒度 20 nm); 直接冻黄 G(化学纯)为表面活性剂, 其分子结构如图 1 所示。

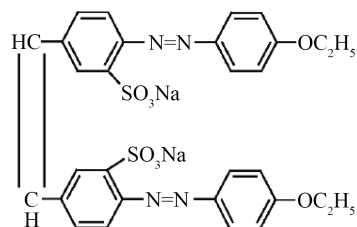


Figure 1. The structure of Chrysophenine G
图 1. 直接冻黄 G 结构示意图

2.2. 试验方法

本研究中所用废水采用直接冻黄 G 溶于烧杯中, 充分搅拌, 使其完全溶解, 然后向其加入一定质量的表面活性剂, 溶解后转移到容量瓶中定容。模拟废水配置完毕后直接加入反应器中, 按照要求加入纳米 TiO_2 和辅助催化剂 Fe^{3+} 溶液, 强力搅拌下辅助紫外灯光照, 定时取样并进行相关指标测试。

MBR 系统微生物的培养和启动: 取城市污水处理厂曝气池中的成熟活性污泥, 通过沉淀减少体积后可作为 MBR 的接种污泥, 接种污泥浓度约为 $6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 接种污泥量为其有效容积的 1/2。将经过 TiO_2 光催化处理后的出水作为 MBR 反应器的进水, 培养好氧污泥, 经过 10 d 左右之后, 反应器反应器中微生物基本培养完成, 使其污泥浓度达到 $3\sim 4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (表 1)。

3. 结果与讨论

3.1. pH 的影响

水样初始 pH 值无论是对被降解物的形态还是对 TiO_2 的催化活性都有较大的影响。由图 2、图 3 可知, 在 $\text{pH} = 6$ 时废水的 COD_{Cr} 以及色度的去除率达到最高, 在酸性条件下, 有机物的去除率更高。其原因是 TiO_2 在不同酸性溶液中的电势有所不同, 酸性条件下, 其电势为正, 有利于 TiO_2 颗粒对带负电的有机基团的吸附; 然而, 当溶液变为碱性时, 纳米 TiO_2 的电势为负值, 从而使得带负电的有机基团不易于在纳米粒子表面吸附。在本实验中, 反应结束后溶液的酸性相比于初始溶液有所提高, 其原因可能是在催化降解过程中产生了酸性物质, 溶液酸性的提高不利于催化降解, 因此, 应控制溶液的 pH 值不低于 6。

Table 1. MBR influent water quality

表 1. MBR 进水水质

指标	SS / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	COD_{Cr} / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	浊度	$\text{NH}_4\text{-N}$ / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	TP / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	pH
数值范围	130~210	523~735	89~123	4~13	0.2~0.3	6.3~8.2
平均值	170	629	106	8.5	0.25	7.3

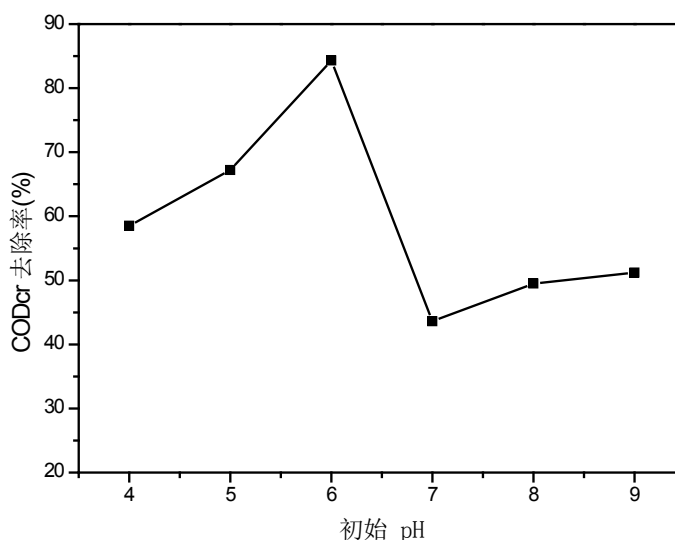


Figure 2. The effect of pH value on the removal of COD_{Cr}

图 2. 初始 pH 对废水中 COD_{Cr} 去除率的影响

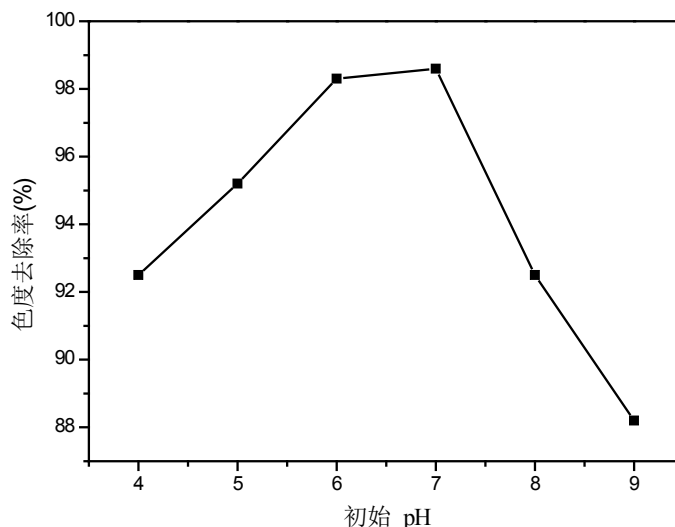


Figure 3. The effect of pH value on the removal of chroma
图 3. 初始 pH 对色度去除效率的影响

3.2. 光照时间的影响

光照时间对 TiO_2 的光催化反应速率有较大的影响。因此，针对正交试验中的数据对光照时间进行一组平行试验，结果见图 4 及图 5。由图可知，当光照时间增加时，CODcr 和色度的去除率逐渐提高。当光照时间为 7 h 时，CODcr 和色度去除率分别达到 78.2% 和 99.8%。这是由于光照时间的增加， TiO_2 半导体价带上电子持续吸收光能被激发到导带上，形成的电子 - 空穴对与溶解氧及 H_2O 作用，最终产生更多具有高度化学活性的游离基·OH，以氧化直接冻黄 G 染料以及表面活性剂，从而使 CODcr 和色度的去除率逐渐升高。

3.3. TiO_2 投加量的优化

纳米 TiO_2 具有较大的比表面积，其投加量的增加有利于降解物的吸附，进一步加快了反应速率。由图 6 可知，在催化剂投加量为 80 mg/L 时， TiO_2 对废水中 CODcr 去除率达到最大值。然而，图 7 结果表明，但图 7 显示 TiO_2 投加量为 80 mg/L 时，其对废水色度的去除率效果最好。其原因是，当催化剂投加量过少，废水中没有足够的有效光子参与光催化氧化反应过程，从而导致降解率低下；然而，当投加量过多时，纳米粒子造成溶液浑浊，降低光线透过率，从而降低反应速度。针对本试验的废水，催化剂最佳投加量在 70~80 mg/L。

3.4. MBR 处理有机废水实验

3.4.1. 停留时间 HRT 对 MBR 处理效果的影响

为研究停留时间对 MBR 处理效果的影响，控制进水 COD 为 200~300 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，污泥浓度稳定 3~4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (增殖的污泥通过潜水泵排出)，调节进水量分别为 10.0、12.5、16.6、25.0、50.0 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ ，以 COD 去除率和去除负荷为评价指标，探讨 HRT 对 A/O-MBR 处理效果的影响，结果如图 8 所示，在 HRT 为 6 h 时，COD 去除率达到较高值，达到 71.2%，而此时的去除负荷为 0.60 $\text{kg}\cdot\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$ 。如果 HRT 低于 6 h，则去除率下降较明显，且达不到出水水质要求；而 HRT 高于 6 h，去除率提高不明显，但此时去除负荷下降较大，从 0.60 $\text{kg}\cdot\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$ 降到 0.38 $\text{kg}\cdot\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$ ，说明处理系统的处理效能较低。因此，综合考虑，设计 MBR 系统的 HRT 为 6 h 左右。

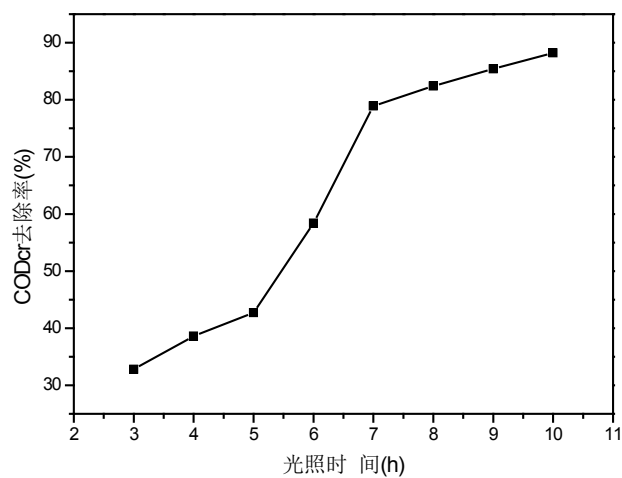


Figure 4. The effect of Illumination time on the removal of CODcr

图 4. 光照时间对废水中 CODcr 去除率的影响

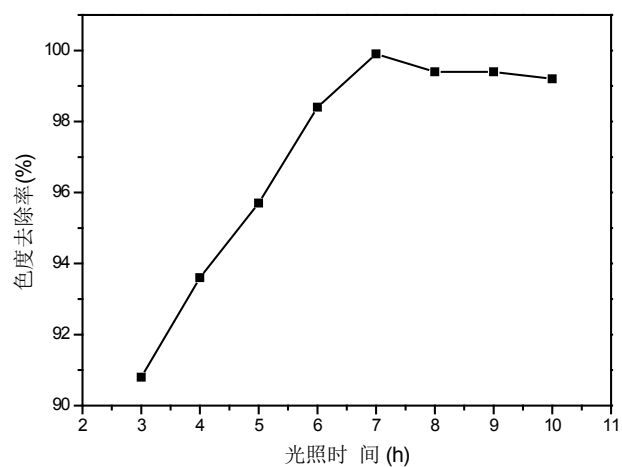


Figure 5. The effect of Illumination time on the removal of chroma

图 5. 光照时间对色度去除效率的影响

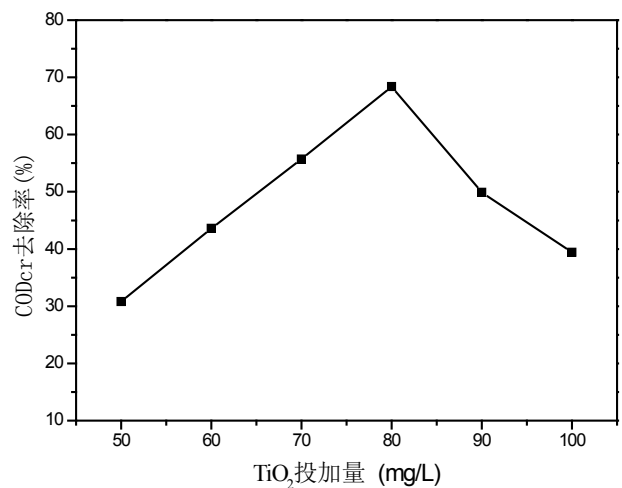


Figure 6. The effect of TiO₂ dosage on the removal of CODcr

图 6. TiO₂ 投加量对 CODcr 去除效率的影响

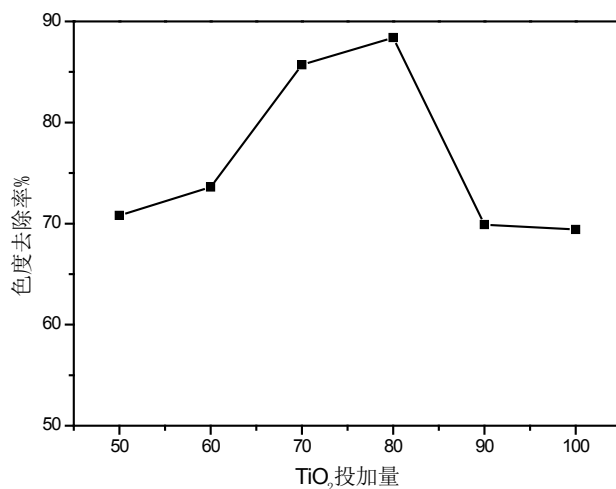


Figure 7. The effect of TiO₂ dosage on the removal of chroma
图 7. TiO₂ 投加量对色度去除效率的影响

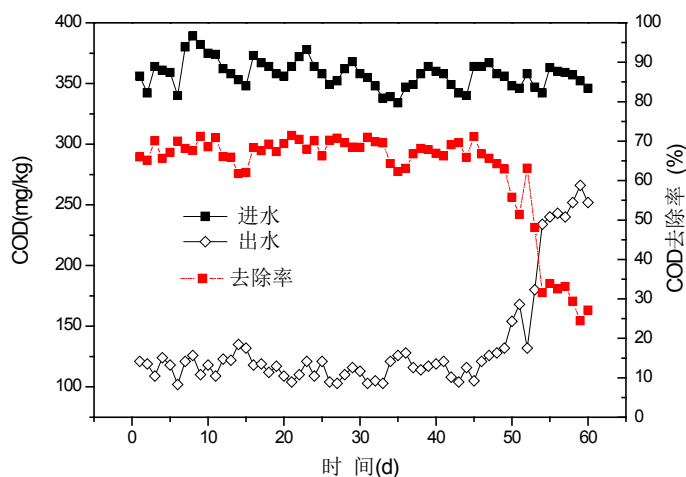


Figure 8. The effect of HRT on the MBR process
图 8. HRT 对 MBR 处理效果的影响

3.4.2. pH 对 MBR 处理效果的影响

控制进水 COD 为 200~300 mg·L⁻¹, 污泥浓度稳定在 3~4 g·L⁻¹ (增殖的污泥过潜水泵排出), HRT 控制在 6 h, 试验过程中采用 HCl 或 NaOH 来调节废水的 pH, 以 COD 去除率为评价指标, 研究不同 pH 条件下 MBR 对废水处理效果的影响, 结果如图 9 所示。结果表明, 当 pH 为 6.5~8.0 时, 该系统对 COD 去除效果最好, pH 小于 6.5 或大于 8.0 时, COD 去除效果均降低, 这是由于有效降解水中有机污染物的微生物属于异养菌, 该类型异养菌受 pH 影响较小, 废水允许的 pH 范围较广, 试验过程易于控制。

3.4.3. 综合处理效果分析

将废水的 pH 调节为 9.0~10.0, 按 80 mg·L⁻¹ 投加聚合氯化铝; 进水温度控制为 30℃~35℃, 膜生物反应器的停留时间分别控制为 20 h 和 6 h, 将 pH 分别调至 6.5~8.0 和 7.0~8.0, MBR 的溶解氧控制为 2.0~3.0 mg·L⁻¹, 工艺连续运行 1 个多月, 测定废水的主要污染指标 COD、SS、NH₄-N、TN、色度进行监测, 对照《浙江省地方标准水污染物排放限值》一级标准, 结果如表 2 所示。

经混凝预处理后, MBR 工艺处理效率较高, 废水的 COD、SS、NH₄-N、TN、色度和总铬的平均去

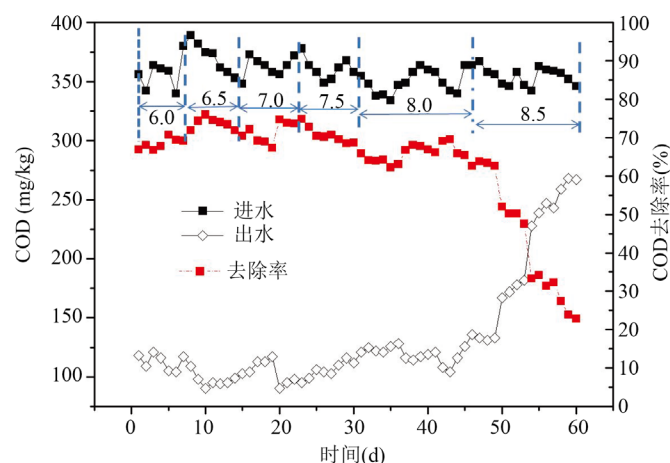


Figure 9. The effect of pH on the MBR process
图 9. pH 对 MBR 处理效果的影响

Table 2. Removal effect of combined process
表 2. 组合工艺去除效果

指标	进水水质	光催化阶段	MBR 处理阶段	总去除率/%	排放标准
COD/mg·L ⁻¹	826	628	50	93.9%	100
SS/mg·L ⁻¹	382	201	27	92.7%	60
NH ₄ -N/mg·L ⁻¹	9	6	1.7	81.3%	25
TN/mg·L ⁻¹	46.3	30.4	21.5	53.5%	-
浊度	332	209	14	95.7%	40

除率分别达到 93.9%、92.7%、81.3%、53.5%和 95.7%。当进水 COD 的平均浓度为 1175 mg·L⁻¹ 时, MBR 单元处理制革废水的 COD 平均去除率仅为 69.2%和 67.7%, COD 去除负荷均为 0.60 kg·m⁻³·d⁻¹ 左右, COD 去除率和 COD 去除负荷都不高。制革废水难降解 COD 范围主要集中在 200~300 mg·L⁻¹ 之间, 其含有大量如单宁、木质素、染料等难生物降解物质导致。

4. 结论

1) TiO₂ 光催化降解对有机废水中的有机物具有较强的去除率。当 pH 为 9.0~10.0, TiO₂ 投加量为 350~450 mg·L⁻¹ 时, 有机废水的悬浮物 SS、色度以及 COD 的平均去除率分别达到 70.4%, 73.9%, 97.7% 和 37.9%。

2) 采用 TiO₂-MBR 工艺联合处理废水中有机污染物, 处理之后的废水 COD、NH₄-N、SS 等较低, 相关指标均可达到地方标准。

致 谢

本研究论文由浙江省科技厅基础公益研究项目(LGF18B060001)、浙江省教育厅项目(Y201636938)、丽水市科技计划资助项目(2017GYX24)和浙江省新苗人才计划项目(2016R431017, 2017R431005)资助完成, 特此感谢。

参考文献

- [1] Zhao, B.T, Zhang, J., Guo, X., *et al.* (2013) Microwave-Assisted Extraction, Chemical Characterization of Polysaccha-

- rides from *Lilium davidii* var *unicolor* Salisb and Its Antioxidant Activities Evaluation. *Food Hydrocolloids*, **31**, 346-356. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.11.021>
- [2] Yang, Y., Zhang, H., Wang, P., *et al.* (2007) The Influence of Nano-Sized TiO₂ Fillers on the Morphologies and Properties of PSF UF Membrane. *Journal of Membrane Science*, **288**, 231-238. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.11.019>
- [3] Liu, C., Zhang, D., He, Y., *et al.* (2010) Modification of Membrane Surface for Anti-Biofouling Performance: Effect of Anti-Adhesion and Anti-Bacteria Approaches. *Journal of Membrane Science*, **346**, 121-130. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.09.028>
- [4] Katzenellenbogen, E., Kocharova, N.A. and Shashkov, A.S. (2013) Structure of the o-Polysaccharide of *Edwardsiella tarda* PCM 1150 Containing an Amide of D-Glucuronic Acid with L-Alanine. *Carbohydrate Research*, **368**, 84-88. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2012.12.016>
- [5] 马宁. 多功能 TiO₂ 光催化复合分离膜制备和水处理应用性能研究[D]: [博士学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2009.
- [6] Wang, M.C., Jiang, C.X., Ma, L.P., *et al.* (2013) Preparation, Preliminary Characterization and Immune Stimulatory Activity of Polysaccharide Fractions from the Peduncles of *Hovenia dulcis*. *Food Chemistry*, **138**, 41-47. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.09.098>
- [7] Song, H.C., Shao, J.H., He, Y.L., *et al.* (2012) Natural Organic Matter Removal and Flux Decline with PEG-TiO₂-Doped PVDF Membranes by Integration of Ultrafiltration with Photocatalysis. *Journal of Membrane Science*, **405-406**, 48-56. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.02.063>
- [8] Lydakis-Simantiris, N., Riga, D., Katsivela, E., *et al.* (2010) Disinfection of Spring Water and Secondary Treated Municipal Wastewater by TiO₂ Photocatalysis. *Desalination*, **250**, 351-355. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.09.055>
- [9] Volk, C., Bell, K., Ibrahim, E., *et al.* (2000) Impact of Enhanced and Optimized Coagulation on Removal of Organic Matter and Its Biodegradable Fraction in Drinking Water. *Water Research*, **34**, 3247-3257. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00033-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00033-6)
- [10] Chamorro, S., Viveros, A., Alvarez, I., *et al.* (2012) Changes in Polyphenol and Polysaccharide Content of Grape Seed Extract and Grape Pomace after Enzymatic Treatment. *Food Chemistry*, **133**, 308-314. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.01.031>
- [11] Perez, D.A., Sánchez, C.C., Rodríguez Patino, J.M., *et al.* (2012) Effect of Enzymatic Hydrolysis and Polysaccharide Addition on the b-Lactoglobulin Adsorption at the Air-Water Interface. *Journal of Food Engineering*, **109**, 712-720. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.11.017>
- [12] Vaaje-Kolstad, G., Westereng, B., Horn, S.J., *et al.* (2010) An Oxidative Enzyme Boosting the Enzymatic Conversion of Recalcitrant Polysaccharides. *Science*, **330**, 121-143. <https://doi.org/10.1126/science.1192231>
- [13] 陈治安, 刘通, 尹华升, 等. 超滤在饮用水处理中的应用和研究进展[J]. 工业用水与废水, 2006, 37(3): 7-10.
- [14] 王晓昌, 王锦. 混凝-超滤去除腐殖酸的试验研究[J]. 中国给水排水, 2002, 18(3): 18-22
- [15] Tomaszewska, M. and Mozia, S. (2002) Removal of Organic Matter from Water by PAC/UF System. *Water Research*, **36**, 4137-4143. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00122-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00122-7)
- [16] Zhang, C.H., Yang, F.L., Wang, W.J., *et al.* (2008) Preparation and Characterization of Hydrophilic Modification of Polypropylene Non-Woven Fabric by Dip-Coating PVA (Polyvinyl Alcohol). *Separation and Purification Technology*, **61**, 276-286. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.10.019>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2332-8010, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: wpt@hanspub.org