



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114133042 A

(43) 申请公布日 2022.03.04

(21) 申请号 202111386472.1

(22) 申请日 2021.11.22

(71) 申请人 清华大学

地址 100091 北京市海淀区双清路30号

申请人 中国科学院生态环境研究中心

(72) 发明人 安晓强 边继踊 刘锐平 苗时雨

刘会娟 胡承志 曲久辉

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司

11332

代理人 刘二艳

(51) Int. Cl.

C02F 3/34 (2006.01)

C02F 3/28 (2006.01)

C02F 101/16 (2006.01)

C02F 101/30 (2006.01)

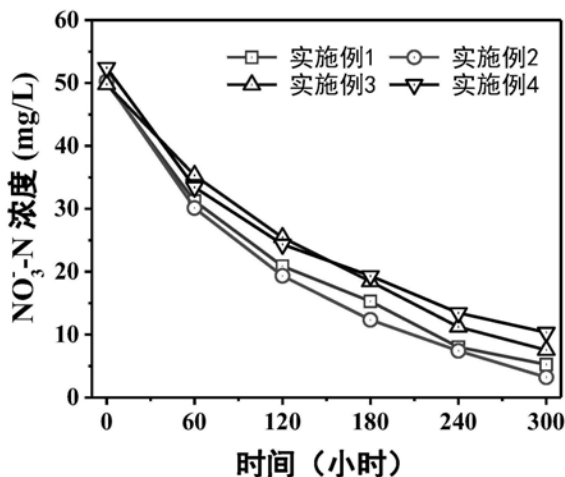
权利要求书2页 说明书11页 附图3页

(54) 发明名称

一种光催化强化反硝化复合处理剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明提供一种光催化强化反硝化复合处理剂及其制备方法和应用。所述光催化强化反硝化复合处理剂的制备原料包括石墨相氮化碳、反硝化菌和溶剂；所述光催化强化反硝化复合处理剂的制备方法包括以下步骤：将石墨相氮化碳、反硝化菌与溶剂混合，得到光催化强化反硝化复合处理剂。本发明提供的光催化强化反硝化复合处理剂将光催化技术与生物反硝化技术相结合，能够高效处理含有硝酸盐和有机污染物的废水；一方面光生空穴可以氧化难降解有机污染物，提高其可生物性，为反硝化菌提供碳源；另一方面光生电子可以通过电子传递体传递给反硝化菌，提高反硝化效率；本发明提供的处理水中污染物的方法，处理效率高，处理效果好，易于操作控制。



1. 一种光催化强化反硝化复合处理剂,其特征在于,所述光催化强化反硝化复合处理剂的制备原料包括石墨相氮化碳、反硝化菌和溶剂。

2. 根据权利要求1所述的光催化强化反硝化复合处理剂,其特征在于,所述光催化强化反硝化复合处理剂中,石墨相氮化碳的浓度为50-200mg/L;

优选地,所述光催化强化反硝化复合处理剂中,反硝化菌的光吸收密度 OD_{600} 为0.05-0.2;

优选地,所述石墨相氮化碳由含氮化合物经煅烧制备得到;

优选地,所述含氮化合物包括三聚氰胺、单氰胺、双氰胺或尿素中的任意一种或至少两种的组合;

优选地,所述反硝化菌包括脱氮副球菌、反硝化盐单胞菌或反硝化盐弧菌中的任意一种或至少两种的组合,优选为脱氮副球菌;

优选地,所述溶剂包括磷酸盐缓冲液、硼酸盐缓冲液、三羟甲基氨基甲烷缓冲液中的任意一种或至少两种的组合,优选为磷酸盐缓冲液;

优选地,所述溶剂的pH为6.6-7.4。

3. 一种根据权利要求1或2所述的光催化强化反硝化复合处理剂的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括以下步骤:将石墨相氮化碳、反硝化菌与溶剂混合,得到所述光催化强化反硝化复合处理剂。

4. 根据权利要求3所述的光催化强化反硝化复合处理剂的制备方法,其特征在于,所述石墨相氮化碳的制备方法包括以下步骤:将含氮化合物进行煅烧,得到所述石墨相氮化碳;

优选地,所述煅烧的温度为500-700℃,时间为2-4h;

优选地,所述煅烧的气体气氛包括空气、氮气、氩气或氢气中的任意一种;

优选地,所述煅烧采用的加热设备包括马弗炉或管式炉。

5. 根据权利要求3或4所述的光催化强化反硝化复合处理剂的制备方法,其特征在于,所述反硝化菌由反硝化菌菌种扩增得到,所述扩增包括以下步骤:

(1) 将反硝化菌的菌种接种于灭菌后的培养基后,震荡培养,得到扩增反硝化菌培养液;

(2) 将步骤(1)得到的扩增反硝化菌培养液离心,收集沉淀物,得到所述反硝化菌。

6. 根据权利要求5所述的光催化强化反硝化复合处理剂的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述扩增反硝化菌培养液中反硝化菌的光吸收密度 OD_{600} 大于1;

优选地,步骤(1)中,所述培养基包括LB液体培养基、营养肉汁培养基或月桂基硫酸盐胰蛋白胨肉汤中的任意一种;

优选地,步骤(1)中,所述震荡培养的温度为30-37℃,时间为20-40h;

优选地,步骤(2)中,所述离心的温度为2-6℃,时间为5-10min,转速为3000-6000rpm。

7. 一种根据权利要求1或2所述的光催化强化反硝化复合处理剂在处理水中污染物中的应用。

8. 根据权利要求7所述光催化强化反硝化复合处理剂在处理水中污染物中的应用,其特征在于,所述污染物包括硝酸盐和/或有机污染物;

优选地,所述硝酸盐包括硝酸钾、硝酸镁或硝酸钠中的任意一种或至少两种的组合;

优选地,所述有机污染物包括有机染料、有机酚或有机胺中的任意一种或至少两种的

组合；

优选地，所述有机染料包括亚甲基蓝、甲基橙或刚果红中的任意一种或至少两种的组合；

优选地，所述有机酚包括苯酚、双酚A或苯二酚中的任意一种或至少两种的组合；

优选地，所述有机胺包括苯胺、甲基苯胺或羟基苯胺中的任意一种或至少两种的组合。

9. 一种处理水中污染物的方法，其特征在于，所述方法包括以下步骤：将如权利要求1或2所述的光催化强化反硝化复合处理剂与含有污染物的污水混合得到混合液；将得到的混合液在光照下反应，所述反应在搅拌下进行；

优选地，所述混合液中，光催化强化反硝化复合处理剂与含有污染物的污水的体积比为(1:4):1；

优选地，所述混合液中，石墨相氮化碳的浓度为50-200mg/L；

优选地，所述混合液中，反硝化菌的光吸收密度 OD_{600} 为0.05-0.2；

优选地，所述混合液中，硝酸盐的浓度为50-150mg/L；

优选地，所述混合液中，有机污染物的浓度为15-35mg/L。

10. 根据权利要求9所述处理水中污染物的方法，其特征在于，所述反应在密闭环境下进行；

优选地，所述反应的反应器包括石英反应器或玻璃反应器；

优选地，所述反应的气体气氛包括氮气、氦气、氖气或氩气中的任意一种；

优选地，所述光照的光源包括氙灯或太阳光；

优选地，所述光照的强度为100-200mW/cm²；

优选地，所述搅拌的转速为200-400rpm，时间为5-10h，温度为30-35℃。

一种光催化强化反硝化复合处理剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于污水处理技术领域,具体涉及一种复合处理剂及其制备方法和应用,尤其涉及一种光催化强化反硝化复合处理剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 由于化肥农药的广泛使用、生活污水和工业废水的排放的原因,往往会导致地表水和地下水环境受到不同程度的硝酸盐(NO_3^-)污染。水体中硝酸盐的累积,不仅会对水生态产生不利影响,如水体富营养化导致的水华现象,还会威胁人体的健康。生活饮用水卫生标准(GB5749-2006)规定,饮用水中 NO_3^- 浓度不得高于10mg/L,地下水中 NO_3^- 浓度不得高于20mg/L,而一些地区的地下水中 NO_3^- 的浓度甚至会超过100mg/L,因此,解决水中硝酸盐污染是十分必要的。

[0003] CN111039399A公开了一种用于污水反硝化复合碳源配方,所述配方含有按质量百分比计的以下成分:三水乙酸钠5-20%、葡萄糖20-30%、红糖5-10%、乳糖5-10%、反硝化菌液0.2-1%和29-64.8%的水。虽然生物法是应用最为广泛的去除水中 NO_3^- 的方法,但是由于一些难降解有机污染物,不能作为有效碳源被反硝化菌直接利用,会造成碳源不足,使反硝化副产物(亚硝酸盐、氧化亚氮)累积,为了提高反硝化效果,要向反硝化体系中投加额外的碳源,如三水乙酸钠、葡萄糖、红糖和乳糖等,这增加硝酸盐去除的成本。

[0004] CN109967079A公开了一种制备用于消除水中有机污染物的金属氧化物的方法。所述方法包括以下步骤:将低价金属前驱体和强氧化剂分别溶于溶剂中,将强氧化剂溶液滴加至低价金属前驱体溶液中,搅拌均匀进行氧化还原反应;反应所得沉淀物经洗涤、干燥后,直接进行焙烧处理得到金属氧化物;或者,先将干燥后的沉淀物与活性助剂一并研磨、混合均匀,然后再进行焙烧处理,得到金属氧化物。但是所述金属氧化物的制备工艺复杂,成本较高,且存在着有毒金属析出的危险。

[0005] CN103159331A公开了一种光催化协同微生物燃料电池技术处理污水同时发电的方法及装置。所述装置以涂有n型半导体光催化剂薄膜的导电玻璃为阴极室的外侧壁,以涂有p型半导体光催化剂薄膜的导电玻璃为阳极室的外侧壁,分别在阴、阳极室外侧壁上连接导电填料作为微生物燃料电池的电极。所述的导电填料为碳纤维绳,供微生物生长。所述微生物燃料电池的阴、阳两级分别培养反硝化细菌和硝化细菌,主要功能是有机的降解和氨氮的去除。在紫外光照射下,电子由阳极流向阴极,使阳极具有较强氧化性,阴极具有较强的还原性。但是该发明提供的装置结构复杂,需要设置两室反应装置。

[0006] 因此,如何提供一种高效的处理剂,使其可以高效消除水中的硝酸盐和有机污染物,成为目前亟待解决的问题。

发明内容

[0007] 针对现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种复合处理剂及其制备方法和应用,特别提供一种光催化强化反硝化复合处理剂及其制备方法和应用。本发明所提供的复

合处理剂将光催化技术与生物反硝化技术相结合,能够高效处理含有硝酸盐和有机污染物的废水;一方面光生空穴可以氧化难降解有机污染物提高其可生物性,为反硝化菌提供充足的碳源;另一方面光生电子也可以通过电子传递体传递给反硝化菌,提高其反硝化效率;此外,本发明所提供的处理水中污染物的方法,效率高,易于操作控制。

[0008] 为达到此发明目的,本发明采用以下技术方案:

[0009] 第一方面,本发明提供一种光催化强化反硝化复合处理剂,所述光催化强化反硝化复合处理剂的制备原料包括石墨相氮化碳、反硝化菌和溶剂。

[0010] 本发明所提供的光催化强化反硝化复合处理剂中,石墨相氮化碳作为一种光催化剂,与反硝化菌配合使用,一方面可以提高有机污染物的可生化性,使有机污染物降解后作为碳源经生物代谢,提供电子给反硝化菌;另一方面光生电子也可以作为外源电子,经电子传递体传至生物体内,进一步强化生物反硝化能力。

[0011] 在本发明所述光催化强化反硝化复合处理剂中,石墨相氮化碳的浓度为50-200mg/L,例如可以是50mg/L、60mg/L、70mg/L、80mg/L、90mg/L、100mg/L、110mg/L、120mg/L、130mg/L、140mg/L、150mg/L、160mg/L、170mg/L、180mg/L、190mg/L、200mg/L等。

[0012] 在本发明所述光催化强化反硝化复合处理剂中,石墨相氮化碳作为一种光催化剂,催化剂投量过高影响光的吸收,催化剂投加量过低,会使光催化效果减弱。

[0013] 优选地,所述光催化强化反硝化复合处理剂中,反硝化菌的光吸收密度 OD_{600} 为0.05-0.2,例如可以是0.05、0.07、0.09、0.11、0.13、0.15、0.17、0.19、0.2等。

[0014] 在本发明所述光催化强化反硝化复合处理剂中,反硝化菌的含量偏高,会遮挡石墨相氮化碳对光的吸收效果;当反硝化菌的含量偏低,不能及时将降解后的有机污染物代谢利用。

[0015] 优选地,所述石墨相氮化碳由含氮化合物经煅烧制备得到。

[0016] 在本发明中,所述含氮化合物作为前驱体,通过高温热聚合的方式形成石墨相氮化碳。

[0017] 优选地,所述含氮化合物包括三聚氰胺、单氰胺、双氰胺或尿素中的任意一种或至少两种的组合。

[0018] 优选地,所述反硝化菌包括脱氮副球菌、反硝化盐单胞菌或反硝化盐弧菌中的任意一种或至少两种的组合,优选为脱氮副球菌。

[0019] 优选地,所述溶剂包括磷酸盐缓冲液、硼酸盐缓冲液、三羟甲基氨基甲烷缓冲液中的任意一种或至少两种的组合,优选为磷酸盐缓冲液。

[0020] 优选地,所述溶剂的pH为6.6-7.4,例如可以是6.6、6.7、6.8、6.9、7、7.1、7.2、7.3、7.4等。

[0021] 第二方面,本发明提供一种如第一方面所述的光催化强化反硝化复合处理剂的制备方法,所述制备方法包括以下步骤:将石墨相氮化碳、反硝化菌与溶剂混合,得到所述光催化强化反硝化复合处理剂。

[0022] 在本发明所述光催化强化反硝化复合处理剂的制备方法中,将石墨相氮化碳、反硝化菌与溶剂混合后,充分搅拌,使菌体和催化剂充分接触。

[0023] 在本发明所述的光催化强化反硝化复合处理剂的制备方法中,所述石墨相氮化碳的制备方法包括以下步骤:将含氮化合物进行煅烧,得到所述石墨相氮化碳。

[0024] 优选地,所述煅烧的温度为500-700℃,例如可以是500℃、520℃、540℃、560℃、580℃、600℃、620℃、640℃、660℃、680℃、700℃等;时间为2-4h,例如可以说2h、2.2h、2.4h、2.6h、2.8h、3h、3.2h、3.4h、3.6h、3.8h、4h等。

[0025] 优选地,所述煅烧的气体气氛包括空气、氮气、氩气或氢气中的任意一种。

[0026] 优选地,所述煅烧采用的加热设备包括马弗炉或管式炉。

[0027] 在本发明中所述的光催化强化反硝化复合处理剂的制备方法中,所述反硝化菌由反硝化菌菌种扩增得到,所述扩增包括以下步骤:

[0028] (1) 将反硝化菌的菌种接种在灭菌后的培养基上,震荡培养,得到扩增反硝化菌培养液;

[0029] (2) 将步骤(1)得到的扩增反硝化菌培养液离心,保留沉淀物,得到所述反硝化菌。

[0030] 在本发明所述扩增中,步骤(1)中,所述扩增反硝化菌培养液中反硝化菌的光吸收密度 OD_{600} 大于1,例如可以是1、1.2、1.5、2、2.5、3、3.5、4、4.5、5等。

[0031] 优选地,步骤(1)中,所述培养基包括LB液体培养基、营养肉汁培养基或月桂基硫酸盐胰蛋白胨肉汤中的任意一种。

[0032] 优选地,步骤(1)中,所述震荡培养的温度为30-37℃,例如可以是30℃、32℃、34℃、36℃、37℃等;时间为20-40h,例如可以说20h、22h、24h、26h、28h、30h、32h、34h、36h、38h、40h等。

[0033] 在本发明所述震荡培养中,温度过低则菌种生长缓慢,温度过高则会使微生物代谢旺盛,过多消耗营养物质,过早进入稳定期。

[0034] 优选地,步骤(2)中,所述离心的温度为2-6℃,例如可以是2℃、3℃、4℃、5℃、6℃等;时间为5-10min,例如可以是5min、6min、7min、8min、9min、10min等;转速为3000-6000rpm,例如可以是3000rpm、3500rpm、4000rpm、4500rpm、5000rpm、5500rpm、6000rpm等。

[0035] 第三方面,本发明提供一种如第一方面所述的光催化强化反硝化复合处理剂在处理水中污染物中的应用。

[0036] 在本发明所述光催化强化反硝化复合处理剂在处理水中污染物中的应用中,所述污染物包括硝酸盐和/或有机污染物。

[0037] 优选地,所述硝酸盐包括硝酸钾、硝酸镁或硝酸钠中的任意一种或至少两种的组合。

[0038] 优选地,所述有机污染物包括有机染料、有机酚或有机胺中的任意一种或至少两种的组合。

[0039] 优选地,所述有机染料包括亚甲基蓝、甲基橙或刚果红中的任意一种或至少两种的组合。

[0040] 优选地,所述有机酚包括苯酚、双酚A或苯二酚中的任意一种或至少两种的组合。

[0041] 优选地,所述有机胺包括苯胺、甲基苯胺或羟基苯胺中的任意一种或至少两种的组合。

[0042] 第四方面,本发明提供一种处理水中污染物的方法,所述方法包括以下步骤:将如第一方面所述的光催化强化反硝化复合处理剂与含有污染物的污水混合得到混合液;将得到的混合液在光照下反应,所述反应在搅拌下进行。

[0043] 在本发明所述处理水中污染物的方法中,有机污染物在光催化剂的作用下被氧化

分解,有机污染物被降解后可以作为碳源被生物代谢并提供电子给反硝化菌,还原硝酸盐;可以实现对水中硝酸盐和有机污染物的同步去除。

[0044] 优选地,所述混合液中,石墨相氮化碳的浓度为50-200mg/L,例如可以是50mg/L、60mg/L、70mg/L、80mg/L、90mg/L、100mg/L、110mg/L、120mg/L、130mg/L、140mg/L、150mg/L、160mg/L、170mg/L、180mg/L、190mg/L、200mg/L等。

[0045] 优选地,所述混合液中,反硝化菌的光吸收密度 OD_{600} 为0.05-0.2,例如可以是0.05、0.07、0.09、0.11、0.13、0.15、0.17、0.19、0.2等。

[0046] 优选地,所述混合液中,硝酸盐的浓度为50-150mg/L,例如可以说50mg/L、60mg/L、70mg/L、80mg/L、90mg/L、100mg/L、110mg/L、120mg/L、130mg/L、140mg/L、150mg/L等。

[0047] 优选地,所述混合液中,有机污染物的浓度为15-35mg/L,例如可以是15mg/L、17mg/L、19mg/L、21mg/L、23mg/L、25mg/L、27mg/L、29mg/L、31mg/L、33mg/L、35mg/L等。

[0048] 在本发明所述处理水中污染物的方法中,所述反应在密闭环境下进行。

[0049] 优选地,所述反应的反应器包括石英反应器或玻璃反应器。

[0050] 优选地,所述反应的气体气氛包括氮气、氦气、氖气或氩气中的任意一种。

[0051] 优选地,所述光照的光源包括氙灯或太阳光。

[0052] 优选地,所述光照的强度为100-200mW/cm²,例如可以是100mW/cm²、110mW/cm²、120mW/cm²、130mW/cm²、140mW/cm²、150mW/cm²、160mW/cm²、170mW/cm²、180mW/cm²、190mW/cm²、200mW/cm²。

[0053] 优选地,所述搅拌的转速为200-400rpm,例如可也是200rpm、220rpm、240rpm、260rpm、280rpm、300rpm、320rpm、340rpm、360rpm、380rpm、400rpm等;时间为5-10h,例如可以是5h、6h、7h、8h、9h、10h等;温度为30-35℃,例如可以是30℃、31℃、32℃、33℃、34℃、35℃等。

[0054] 相对于现有技术,本发明具有以下有益效果:

[0055] (1) 本发明采用光催化剂与生物反硝化菌耦合的体系作为光催化强化反硝化复合处理剂,可以实现对水中硝酸盐和有机污染物的同步去除。

[0056] (2) 在本发明中光生空穴可以氧化难降解有机污染物并提高其可生物性,为反硝化菌提供更为充足的碳源,不需要额外补充其它小分子物质作为补充碳源。

[0057] (3) 本发明中光生电子作为外源电子,经电子传递体传递给反硝化细菌,进一步提高其反硝化效率。

[0058] (4) 本发明所提供的处理水中污染物的方法,处理效率高,处理效果好,且易于操作控制。

附图说明

[0059] 图1为实施例1-4中硝酸根离子浓度变化情况示意图。

[0060] 图2为实施例1、5-7中硝酸根离子浓度变化情况示意图。

[0061] 图3为实施例1、8-10中硝酸根离子浓度变化情况示意图。

[0062] 图4为实施例1、8-10中有机污染物浓度变化情况示意图。

[0063] 图5为实施例1、对比例1-3中硝酸根离子浓度变化情况示意图。

具体实施方式

[0064] 下面通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。本领域技术人员应该明了,所述实施例仅仅是帮助理解本发明,不应视为对本发明的具体限制。

[0065] 以下实施例中,各材料和试剂来源如下:

名称	厂家	牌号
磷酸缓冲盐溶液	索莱宝	P1010
三聚氰胺	国药沪试	30112528
双氰胺	国药沪试	30056025
尿素	国药沪试	10023218
苯酚	国药沪试	10015318
双酚A	沃凯	40091560
甲基橙	国药沪试	73200760
苯胺	国药沪试	10003318
离子色谱仪	戴安	ICS-1600
液相色谱仪	安捷伦	LC1100
分光光度计	日立	U3900

[0067] 以下实施例中菌的保藏地址和保藏编号如下所示:

名称	保藏编号	保藏地址
脱氮副球菌	GDMCC 1.335	广东省微生物菌种保藏中心
反硝化盐单胞菌	CGMCC 1.8924	中国普通微生物保藏管理中心
反硝化盐弧菌	CGMCC 1.6339	中国普通微生物保藏管理中心

[0069] 实施例1

[0070] 本实施例提供一种处理水中污染物的方法,所述处理水中污染物的方法包括以下步骤:

[0071] (1) 石墨相氮化碳制备:在空气氛围下,将三聚氰胺在马弗炉中煅烧4h,煅烧的温度为550℃,得到石墨相氮化碳($g-C_3N_4$);

[0072] (2) 脱氮副球菌菌种扩增:取保藏的脱氮副球菌菌种,接种在灭菌后的LB液体培养基中,置于30℃恒温震荡培养箱培养30h后,得到光吸收密度 $OD_{600}=1.45$ 的扩增脱氮副球菌培养液;取30mL扩增脱氮副球菌培养液,在5000rpm转速下,4℃离心6分钟,保留沉淀物,得到所述脱氮副球菌;

[0073] (3) 光催化强化反硝化复合处理剂的制备:将步骤(2)得到的脱氮副球菌、100mg步骤(1)得到的石墨相氮化碳与500mL 0.01M磷酸盐缓冲溶液混合,得到所述光催化强化反硝化复合处理剂;其中,所述光催化强化反硝化复合处理剂中脱氮副球菌的光吸收密度 $OD_{600}=0.13$;

[0074] (4) 水中污染物的处理:将100mL含有污染物的污水与100mL步骤(3)得到的光催化强化反硝化复合处理剂混合,然后加入到玻璃厌氧瓶中,反复抽充氩气后,置于光强为 $100mW/cm^2$ 氙灯下,32℃搅拌5h;其中,所述污水中含有100mg/L硝酸钠和50mg/L苯酚。

[0075] 实施例2

[0076] 本实施例提供一种处理水中污染物的方法,与实施例1的区别仅在于,步骤(1)中,

将三聚氰胺替换为同等重量的单氰胺,其他步骤同实施例1。

[0077] 实施例3

[0078] 本实施例提供一种处理水中污染物的方法,与实施例1的区别仅在于,步骤(1)中,将三聚氰胺替换为同等重量的双氰胺,其他步骤同实施例1。

[0079] 实施例4

[0080] 本实施例提供一种处理水中污染物的方法,与实施例1的区别仅在于,步骤(1)中,将三聚氰胺替换为同等重量的尿素,其他步骤同实施例1。

[0081] 实施例5

[0082] 本实施例提供一种处理水中污染物的方法,与实施例1的区别仅在于,步骤(1)中,将空气气氛替换为氮气气氛,其他步骤同实施例1。

[0083] 实施例6

[0084] 本实施例提供一种处理水中污染物的方法,与实施例1的区别仅在于,步骤(1)中,将空气气氛替换为氩气气氛,其他步骤同实施例1。

[0085] 实施例7

[0086] 本实施例提供一种处理水中污染物的方法,与实施例1的区别仅在于,步骤(1)中,将空气气氛替换为氢气气氛,其他步骤同实施例1。

[0087] 实施例8

[0088] 本实施例提供一种处理水中污染物的方法,与实施例1的区别仅在于,步骤(4)中,将苯酚替换为同等浓度的双酚A,其他步骤同实施例1。

[0089] 实施例9

[0090] 本实施例提供一种处理水中污染物的方法,与实施例1的区别仅在于,步骤(4)中,将苯酚替换为同等浓度的甲基橙,其他步骤同实施例1。

[0091] 实施例10

[0092] 本实施例提供一种处理水中污染物的方法,与实施例1的区别仅在于,步骤(4)中,将苯酚替换为同等浓度的苯胺,其他步骤同实施例1。

[0093] 实施例11

[0094] 本实施例提供一种处理水中污染物的方法,与实施例1的区别仅在于,将脱氮副球菌替换为同等浓度的反硝化盐单胞菌,其他步骤同实施例1。

[0095] 实施例12

[0096] 本实施例提供一种处理水中污染物的方法,与实施例1的区别仅在于,将脱氮副球菌替换为同等浓度的反硝化盐弧菌,其他步骤同实施例1。

[0097] 实施例13

[0098] 本实施例提供一种处理水中污染物的方法,与实施例1的区别仅在于,步骤(3)中,所述石墨相氮化碳的添加量为200mg,其他步骤同实施例1。

[0099] 实施例14

[0100] 本实施例提供一种处理水中污染物的方法,与实施例1的区别仅在于,步骤(3)中,所述石墨相氮化碳的添加量为5mg,其他步骤同实施例1。

[0101] 实施例15

[0102] 本实施例提供一种处理水中污染物的方法,与实施例1的区别仅在于,步骤(3)中,

脱氮副球菌的光吸收密度 $OD_{600}=0.5$,其他步骤同实施例1。

[0103] 实施例16

[0104] 本实施例提供一种处理水中污染物的方法,与实施例1的区别仅在于,步骤(3)中,脱氮副球菌的光吸收密度 $OD_{600}=0.02$,其他步骤同实施例1。

[0105] 对比例1

[0106] 本实施例提供一种处理水中污染物的方法,与实施例1的区别仅在于,步骤(4),所述搅拌在黑暗条件下进行,其他步骤同实施例1。

[0107] 对比例2

[0108] 本实施例提供一种处理水中污染物的方法,所述处理水中污染物的方法包括以下步骤:

[0109] (1) 脱氮副球菌菌种扩增:取保藏的脱氮副球菌菌种,接种在灭菌后的LB液体培养基中,置于 30°C 恒温震荡培养箱培养30h后,得到光吸收密度 $OD_{600}=1.45$ 的扩增脱氮副球菌培养液;取30mL扩增脱氮副球菌培养液,在5000rpm转速下, 4°C 离心6分钟,保留沉淀物,得到所述脱氮副球菌;

[0110] (2) 光催化强化反硝化复合处理剂的制备:将步骤(2)得到的脱氮副球菌与500mL 0.01M磷酸盐缓冲溶液混合,得到所述光催化强化反硝化复合处理剂;其中,所述光催化强化反硝化复合处理剂中脱氮副球菌的光吸收密度 $OD_{600}=0.13$;

[0111] (3) 水中污染物的处理:将100mL含有污染物的污水与100mL步骤(3)得到的光催化强化反硝化复合处理剂混合,然后加入到玻璃厌氧瓶中,反复抽充氩气后,置于光强为 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 氙灯下, 32°C 搅拌5h;其中,所述污水中含有100mg/L硝酸钠和50mg/L苯酚。

[0112] 对比例3

[0113] 本实施例提供一种处理水中污染物的方法,所述处理水中污染物的方法包括以下步骤:

[0114] (1) 石墨相氮化碳制备:在空气氛围下,将三聚氰胺在马弗炉中煅烧4h,煅烧的温度为 550°C ,得到石墨相氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$);

[0115] (2) 光催化强化反硝化复合处理剂的制备:将100mg步骤(1)得到的石墨相氮化碳与500mL 0.01M磷酸盐缓冲溶液混合,得到所述光催化强化反硝化复合处理剂;

[0116] (4) 水中污染物的处理:将100mL含有污染物的污水与100mL步骤(3)得到的光催化强化反硝化复合处理剂混合,然后加入到玻璃厌氧瓶中,反复抽充氩气后,置于光强为 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 氙灯下, 32°C 搅拌5h;其中,所述污水中含有100mg/L硝酸钠和50mg/L苯酚。

[0117] 对比例4

[0118] 本对比例提供一种处理水中污染物的方法,所述处理水中污染物的方法包括以下步骤:

[0119] (1) 脱氮副球菌菌种扩增:取保藏的脱氮副球菌菌种,接种在灭菌后的LB液体培养基中,置于 30°C 恒温震荡培养箱培养30h后,得到光吸收密度 $OD_{600}=1.45$ 的扩增脱氮副球菌培养液;取30mL扩增脱氮副球菌培养液,在5000rpm转速下, 4°C 离心6分钟,保留沉淀物,得到所述脱氮副球菌;

[0120] (2) 光催化强化反硝化复合处理剂的制备:将步骤(2)得到的脱氮副球菌、100mg氧化钨与500mL 0.01M磷酸盐缓冲溶液混合,得到所述光催化强化反硝化复合处理剂;其中,

所述光催化强化反硝化复合处理剂中脱氮副球菌的光吸收密度 $OD_{600}=0.13$;

[0121] (3) 水中污染物的处理:将100mL含有污染物的污水与100mL步骤(3)得到的光催化强化反硝化复合处理剂混合,然后加入到玻璃厌氧瓶中,反复抽充氩气后,置于光强为 $100mW/cm^2$ 氙灯下, $32^{\circ}C$ 搅拌5h;其中,所述污水中含有100mg/L硝酸钠和50mg/L苯酚。

[0122] 对比例5

[0123] 本对比例提供一种处理水中污染物的方法,与对比例4的区别仅在于,步骤(2)中,将氧化钨替换为同等重量的硫化镉。

[0124] 测试例1

[0125] 处理水中硝酸根离子的能力

[0126] 测试方法:分别采用实施例1-16和对比例1-5提供的处理水中污染物的方法,每隔1h,采用离子色谱测试水中硝酸根离子的浓度;

[0127] 硝酸根离子浓度测试结果如表1所示:

[0128] 表1

测试方法	硝酸根离子浓度 (mg/L)					
	0 h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
实施例 1	50.00	32.89	20.89	14.58	8.02	5.24
实施例 2	50.23	30.12	19.34	12.34	7.42	3.21
实施例 3	49.78	35.32	25.43	18.43	11.23	7.53
实施例 4	52.43	33.43	24.35	19.34	13.45	9.34
实施例 5	51.34	32.54	22.48	17.23	9.78	4.32
实施例 6	49.84	36.84	28.45	20.23	15.24	8.47
实施例 7	52.43	30.12	19.24	12.45	7.65	4.14
实施例 8	50.21	27.42	19.02	11.23	9.78	8.12
实施例 9	49.91	36.84	23.14	17.12	15.24	9.24
[0129] 实施例 10	52.43	30.12	19.24	12.45	7.65	4.14
实施例 11	50.23	32.78	19.34	14.82	9.42	7.32
实施例 12	50.94	35.32	21.42	16.45	10.42	6.42
实施例 13	51.34	38.42	26.64	21.42	17.34	14.31
实施例 14	49.32	39.42	25.34	19.43	17.98	15.62
实施例 15	50.32	42.41	35.43	27.52	25.23	23.42
实施例 16	50.43	38.32	28.53	23.53	20.84	17.45
对比例 1	51.23	47.35	45.14	42.38	41.42	40.1
对比例 2	50.21	49.56	49.56	49.17	47.56	48.42
对比例 3	50.53	48.86	47.68	45.62	42.89	40.61
对比例 4	49.43	35.32	28.42	25.31	24.52	22.89
对比例 5	51.21	43.33	38.94	36.42	35.58	33.94

[0130] 由表1数据可知,采用本发明提供的处理水中污染物的方法,处理5h后,硝酸根的浓度为3.21-23.42mg/L;表明本发明提供的处理水中污染物的方法,可以有效强化生物反硝化过程,可以有效去除水中的硝酸根离子。

[0131] 通过实施例1与实施例2-4的对比可知,采用不同前驱体的石墨相氮化碳均能有效强化生物反硝化过程。如图1所示,实施例1-4中 NO_3^- 浓度变化情况示意图,采用不同前驱体的石墨相氮化碳作为光催化剂,处理5h后水中 NO_3^- 浓度均低于10mg/L。

[0132] 通过实施例1与实施例5-7的对比可知,采用不同气体氛围煅烧得到的石墨相氮化碳均能有效强化生物反硝化过程。如图2所示,实施例1、5-7中 NO_3^- 浓度变化情况示意图,采

用不同气体氛围煅烧得到的石墨相氮化碳作为光催化剂,处理5h后水中 NO_3^- 浓度均低于10mg/L。

[0133] 通过实施例1与实施例8-10的对比可知,水中有机污染物的类型不会影响生物反硝化的能力。如图3所示,实施例1、8-10中 NO_3^- 浓度变化情况示意图,改变水中有机污染物类型,处理5h后水中 NO_3^- 浓度均低于10mg/L。

[0134] 通过实施例1、实施例11与实施例12的对比可知,不同反硝化菌都能够与石墨相氮化碳发生协同反硝化反应,提高对硝酸盐的去除。

[0135] 通过实施例1与实施例13-16的对比可知,光催化强化反硝化复合处理剂中石墨相氮化碳和脱氮副球菌的含量均会影响对硝酸根离子的消除能力,当石墨相氮化碳的含量偏高,影响光的吸收;当石墨相氮化碳的含量偏低,会使光催化效果减弱;当脱氮副球菌的含量偏高,同样也会遮挡石墨相氮化碳对光的吸收效果;当脱氮副球菌的含量偏低,反硝化反应的活性位点不足。

[0136] 通过实施例1与对比例1-3的对比可知,在缺少光照、催化剂或反硝化菌剂的情况下, NO_3^- 不能被有效去除;如图5所示,实施例1、对比例1-3中 NO_3^- 浓度变化情况示意图,在缺少光照、催化剂或反硝化菌剂的情况下,处理5h后水中 NO_3^- 浓度基本不会改变或改变很小。说明本发明提供的处理水中污染物的方法需要光照激发催化剂,污染物被降解后可以作为碳源被生物代谢并提供电子给反硝化菌,还原硝酸盐。

[0137] 通过实施例1与对比例4-5的对比可知,当催化剂替换为氧化钨或硫化镉,硝酸根离子的去除能力变弱,表明催化剂的选择很重要,含金属类光催化剂对生物有毒害作用,不宜选择。

[0138] 测试例2

[0139] 处理水中有机污染物的能力

[0140] 测试方法:分别采用实施例1-16和对比例1-5提供的处理水中污染物的方法,每间隔1h,采用液相色谱测试水中有机酚和有机胺的浓度,采用分光光度计测试水中有机染料的浓度;

[0141] 有机污染物浓度的测试结果如表2所示:

[0142] 表2

测试方法	有机污染物浓度 (mg/L)					
	0 h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
实施例 1	25.85	16.07	11.47	8.62	6.07	3.07
实施例 2	24.67	19.18	14.18	10.87	8.55	7.67
实施例 3	25.37	13.57	8.05	5.89	4.98	2.83
实施例 4	25.55	17.75	10.25	6.67	4.95	3.35
实施例 5	25.23	16.44	10.42	7.29	4.01	2.62
实施例 6	25.12	15.06	9.67	6.17	3.71	1.65
实施例 7	25.09	17.66	12.71	9.21	5.61	3.76
实施例 8	24.98	16.71	12.17	9.67	6.72	5.17
实施例 9	24.78	16.27	11.24	8.61	4.89	2.16
[0143] 实施例 10	25.54	18.42	14.22	10.11	7.62	4.23
实施例 11	26.02	15.06	9.62	6.22	3.82	2.07
实施例 12	25.12	13.71	9.51	5.615	4.89	4.06
实施例 13	25.67	19.21	13.32	10.71	8.67	7.15
实施例 14	24.66	19.71	12.67	9.715	8.99	7.81
实施例 15	25.16	21.20	17.71	13.76	12.61	11.71
实施例 16	25.21	19.16	14.26	11.76	10.42	8.72
对比例 1	25.42	23.65	22.57	21.19	20.71	20.05
对比例 2	25.12	24.78	24.78	24.58	23.78	24.21
对比例 3	25.03	24.43	23.84	22.81	21.44	20.30
对比例 4	24.71	17.66	14.21	12.65	12.26	11.44
对比例 5	25.60	21.65	19.47	18.21	17.79	16.97

[0144] 由表2数据可知,采用本发明提供的处理水中污染物的方法,处理5h后,有机污染物的浓度为1.65-11.71mg/L;表明本发明提供的处理水中污染物的方法,可以有效去除水中的有机污染物。

[0145] 通过实施例1与实施例2-4的对比可知,采用不同前驱体的石墨相氮化碳均能有效去除水中的有机污染物。

[0146] 通过实施例1与实施例5-7的对比可知,采用不同气体氛围煅烧得到的石墨相氮化碳均能有效去除水中的有机污染物。

[0147] 通过实施例1与实施例8-10的对比可知,本发明提供的处理水中污染物的方法,可以去除水中各种类型的有机污染物。如图4所示,实施例1、8-10中有机污染物浓度变化情况示意图,有机污染物在光催化剂的作用下,均可以被氧化降解。

[0148] 通过实施例1、实施例11与实施例12的对比可知,不同反硝化菌种均可以将石墨相氮化碳氧化降解的有机污染物作为碳源利用,从而提高对有机污染物的消除能力。

[0149] 通过实施例1与实施例13-16的对比可知,光催化强化反硝化复合处理剂中石墨相氮化碳和脱氮副球菌的含量均会影响对有机污染物的消除能力,当石墨相氮化碳的含量偏高,影响光的吸收;当石墨相氮化碳的含量偏低,会使光催化效果减弱;当脱氮副球菌的含量偏高,同样也会遮挡石墨相氮化碳对光的吸收效果;当脱氮副球菌的含量偏低,不能及时将降解后的有机污染物代谢利用。

[0150] 通过实施例1与对比例1-3的对比可知,在缺少光照、催化剂或反硝化菌剂条件下,有机污染物不能被有效去除,说明本发明提供的处理水中污染物的方法需要光照激发催化剂,光生空穴可以氧化难降解有机污染物。

[0151] 通过实施例1与对比例4-5的对比可知,当催化剂替换为氧化钨或硫化镉,去除有

机污染物的能力变弱,表明催化剂的选择很重要,含金属类光催化剂对生物有毒害作用,不宜选择。

[0152] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明的工艺方法,但本发明并不局限于上述工艺步骤,即不意味着本发明必须依赖上述工艺步骤才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明所选用原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

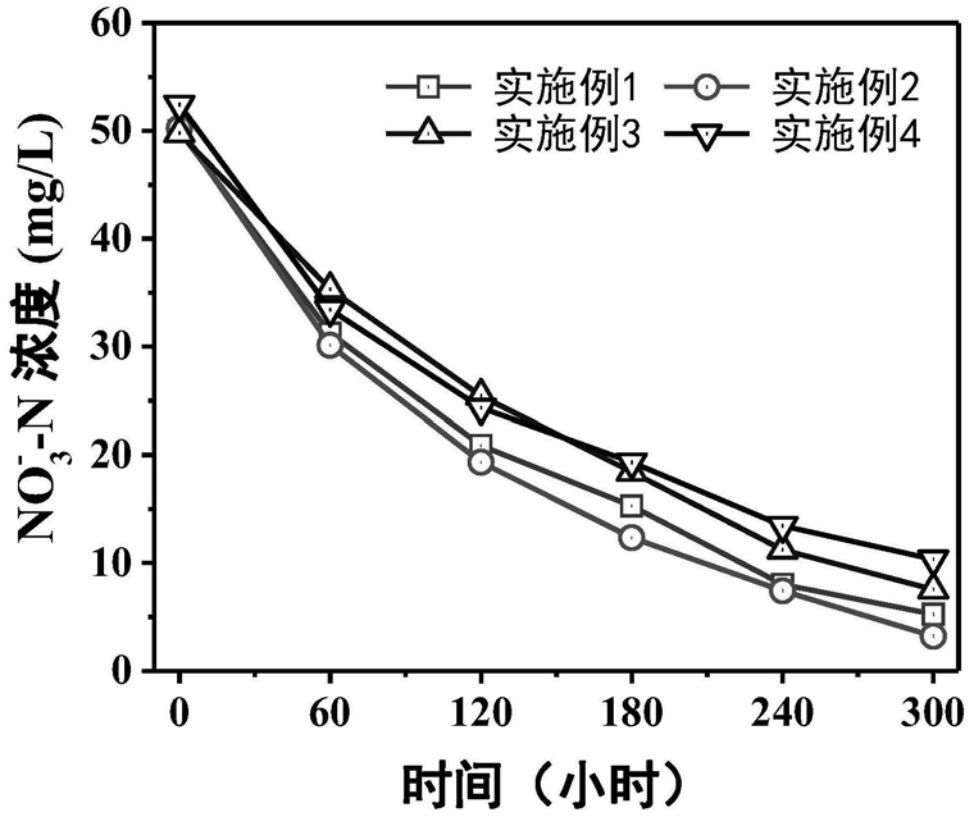


图1

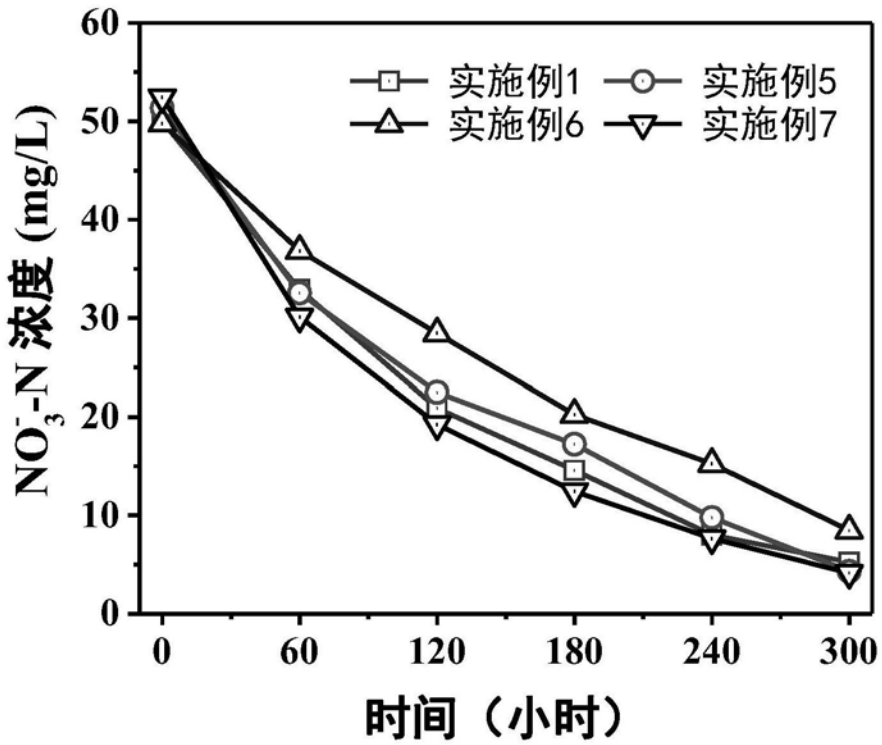


图2

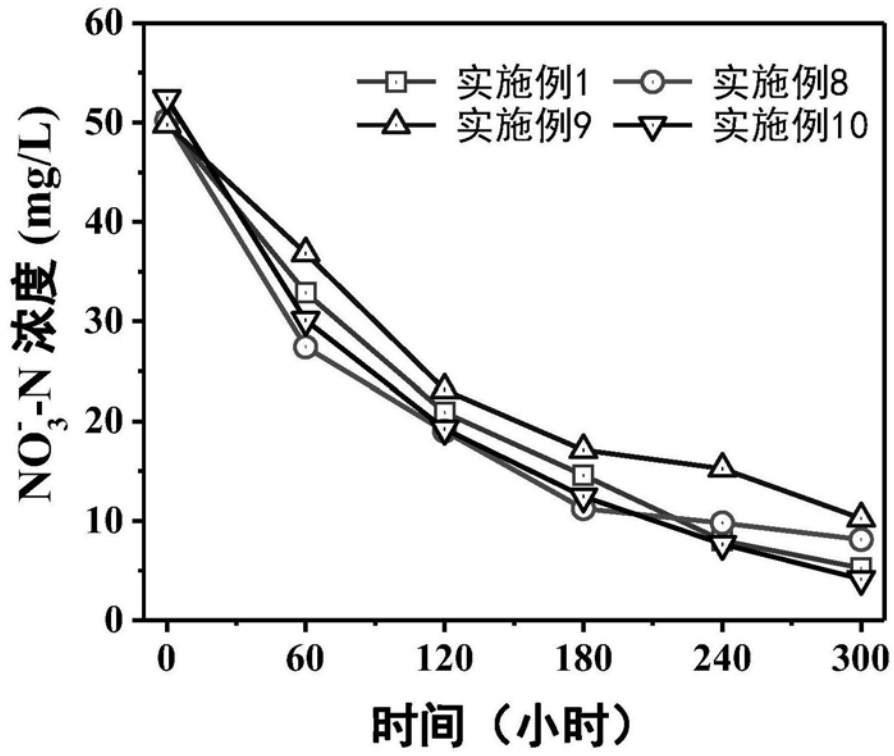


图3

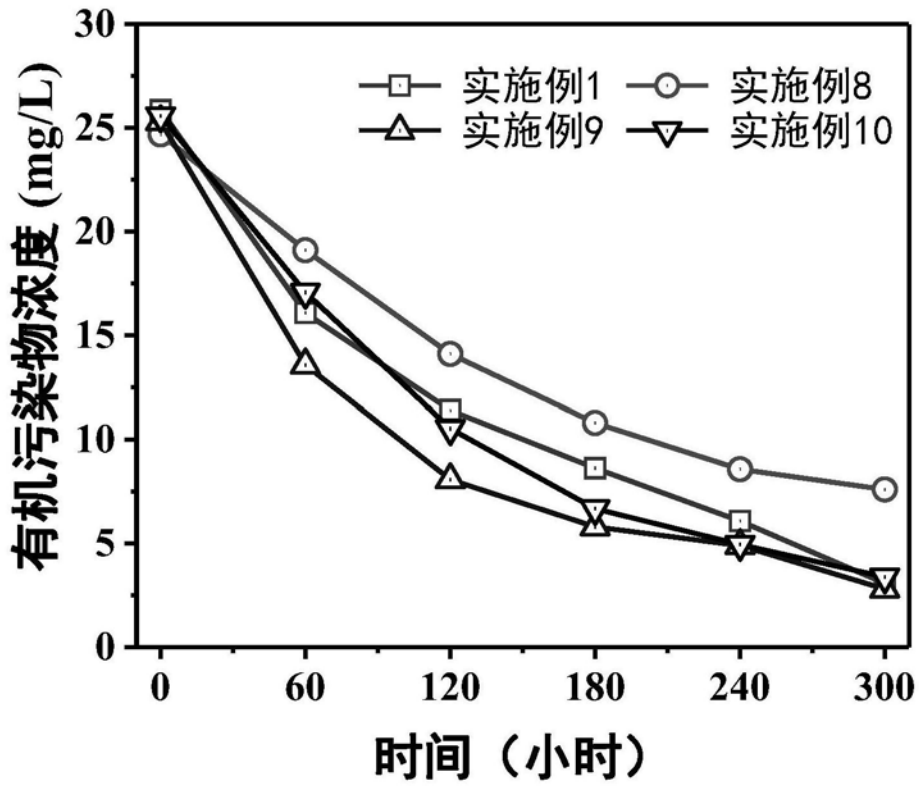


图4

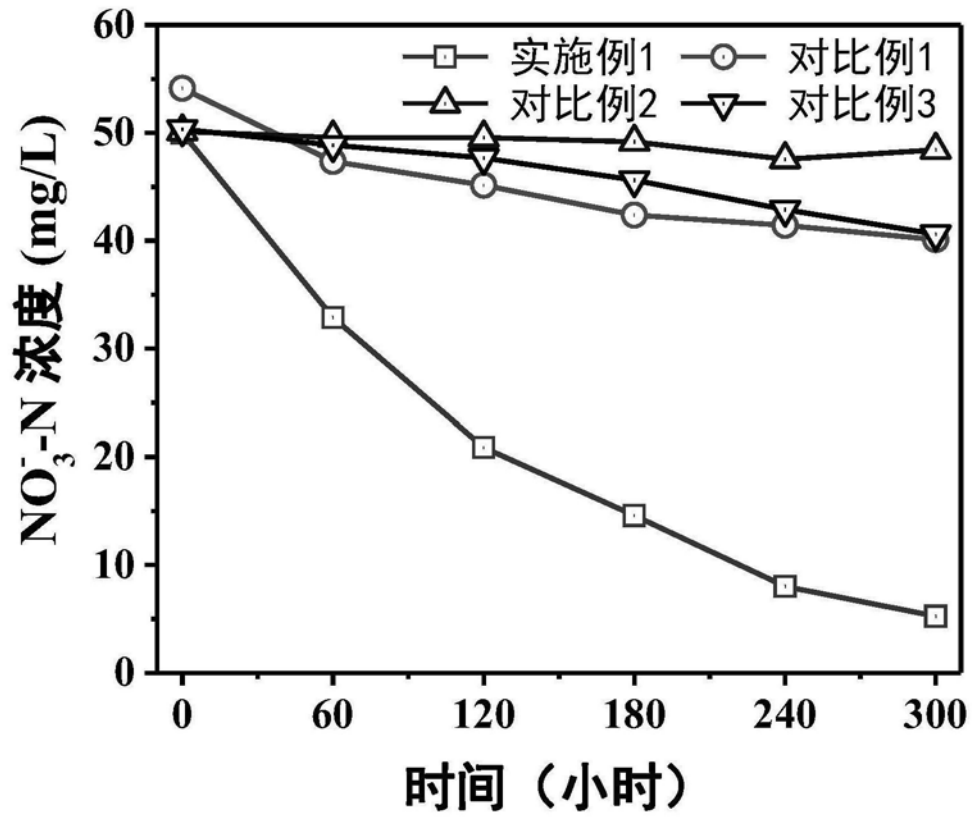


图5