



采用浸没式膜生物反应器处理 苯胺黑药浮选废水

林伟雄^{1,2}, 许娉婷^{1,2}, 武 纯², 戴永康¹, 任 杰¹, 孙水裕^{1,2}, 刘敬勇¹

(1. 广东工业大学 环境科学与工程学院, 广州 510006;

2. 广东环境保护工程职业学院, 佛山 528216)

摘 要: 为了获得高效的有毒选矿药剂浮选废水的处理工艺, 率先开展利用膜生物反应器(sMBR)技术来处理含苯胺黑药选矿废水, 研究不同水力停留时间和不同进水药剂初始浓度对 sMBR 系统的处理效果影响, 并考察不同进水药剂浓度对系统污泥产生的影响。结果表明: 水力停留时间的延长有利于系统的处理效果的提高, 经济有效的水力停留时间为 3 h; 高浓度苯胺黑药对系统的 COD 去除效果有抑制作用, 同时对系统污泥的浓度和活性有一定的抑制作用。sMBR 在水力停留时间为 3 h 的条件下稳定运行, 在此条件下处理不同进水药剂浓度的 COD 去除率大于 80%。

关键词: 浸没式膜生物反应器; 苯胺黑药浮选废水; 水力停留时间; 处理效果; 污泥

中图分类号: X753

文献标志码: A

有色金属矿山的浮选废水具有水量大、含有机物、重金属含量高等特点, 是矿山环境的主要污染源。浮选废水不经处理直接排放, 将严重污染矿山环境, 同样, 不经处理直接回用于选矿, 也会影响选矿指标^[1]。因此, 关于浮选废水的处理及回用日益得到社会各界的重视。在浮选过程中, 有机浮选药剂的大量使用导致大量有机浮选药剂在浮选废水中残余, 严重影响浮选废水的净化处理及回收利用。因此, 有必要针对浮选废水中残余的有机浮选药的去除处理进行研究。

苯胺黑药(二苯胺基二硫代磷酸)作为一种高效的硫化捕收剂, 被广泛应用于矿山浮选作业中。苯胺黑药本身具有中等毒性, 同时由于其为苯胺衍生物, 其环境排放量受到严格的控制。研究表明^[2], 苯胺黑药的自然净化能力较差, 6 d 后的自然净化率只有 67%。同时, 其结构式中的苯胺基和二硫代磷酸根在其自净过程中可能产生苯胺自由基和有机磷等新的污染问题。因此, 急需研发一种高效稳定的处理含苯胺黑药浮选废水工艺。

目前, 针对苯胺黑药的处理主要集中在混凝沉淀^[3]、化学氧化^[3-4]、臭氧氧化^[5-6]、催化氧化^[7]和生化

等方法。前期研究结果可以看出, 利用混凝沉淀, 化学氧化、催化氧化和臭氧氧化存在着处理成本高, 运行费用高, 处理效果不理想等缺点, 同时还可能产生二次污染问题。生物法处理有机废水不仅经济、有效, 同时不会产生二次污染^[8]。现在, 利用生物法处理苯胺黑药的研究已经越来越引起学者的关注。肖华花^[9]、SONG 等^[10]研究了单一菌种对苯胺黑药的去除特性, 并初步探讨了微生物对苯胺黑药的降解途径。同时。宋卫峰等^[11]还利用 SBR 小试处理苯胺黑药模拟废水, 在 8 h 的运行周期中, 苯胺黑药的去除率为 93.4%, COD 去除率为 64.3%。宋卫峰等^[12]利用 SBR 法小试处理苯胺黑药模拟废水, 研究了外加基质对苯胺黑药的处理效果影响, 结果表明, 以蔗糖为外加基质对苯胺黑药的处理促进效果最好, 在 8h 的运行周期中, 苯胺黑药的去除率达到 93.23%, COD 去除率为 84.6%。汪卫^[13]利用 SBBR 法小试处理苯胺黑药模拟废水, 在 6h 的运行周期中, 苯胺黑药的去除率为 85.19%, COD 去除率为 83.41%。可见, 利用生物法处理苯胺黑药较其他方法取得了良好的效果。但是以往的研究也存在了诸多不足, 比如研究单株菌种对苯胺黑药的降解特

基金项目: 广东省教育厅高等院校学科建设项目资源综合利用与清洁生产重点实验室(2014KTSP022); 广东工业大学团队平台重大成果培育基金大宗固体废物综合利用与矿冶行业污染控制(201206); 广东省自然科学基金多金属复杂硫化矿尾矿生物浸出的基础研究(2015A030308008); 广东省科技计划资助项目(2016A0403068)

收稿日期: 2015-09-08; 修订日期: 2016-01-17

通信作者: 孙水裕, 教授, 博士; 电话: 020-39322037; E-mail: sysun@gdut.edu.cn

性,虽然可以从一定程度上为生物法提供理论基础,但是其仅处于实验室的研究阶段,实际工业应用价值较低。再如利用 SBR 法来处理苯胺黑药模拟废水,虽然具有一定的实际应用价值,但是由于 SBR 法的间歇性运行特点决定了其不能处理连续大规模的处理废水,这一定程度上限制了其在实际的企业应用,同时现有的研究还有存在处理速度慢、处理规模小等缺点。因此,开发高效快速处理的生物工艺具有重要的应用价值。

膜生物反应器技术具有高效、占地面积小、处理水质好等优点,在生活污水、印染、皮革等工业废水上广泛应用,而在选废水的处理研究涉及较少。本文作者利用 sMBR 技术处理模拟苯胺黑药废水,分别从水力停留时间和进水污染负荷对废水处理效果的影响,同时研究了不同进水污染负荷对 sMBR 系统污泥的影响,因此,研究结果可为苯胺黑药浮选废水提供了一个新的思路和方法的同时,可以为 MBR 法应用到选矿废水处理提供依据。

1 实验

1.1 试验装置

试验装置采用一体浸没式膜生物反应器(sMBR),材质为不锈钢,有效容积为 100 L。在反应器运行过程中,模拟废水由进水储水箱由隔膜泵运输到反应器中,通过水位控制器来控制隔膜泵的运行进而控制 sMBR 反应器内间歇式进水。sMBR 内膜组件采用中空纤维膜组件(材质为聚偏氟乙烯(PVDF),平均孔径 $0.1\ \mu\text{m}$,有效面积为 $12\ \text{m}^2$),通过隔膜泵的作用控制反应器的出水,出水经出水储水箱外排。由时间继电器来控制膜组件的反冲洗时间,反冲洗频率为运行 2 天冲洗 10 min,反冲洗用水为出水储水箱的出水。实验所用接种污泥取自广州某污水处理厂二沉池回流污泥,接种时污泥浓度(MLSS)为 $7500\ \text{mg/L}$ 。试验装置如图 1 所示。

1.2 主要仪器和药品

紫外分光光度计, COD 快速消解仪等;苯胺黑药为工业纯(95%,质量分数),其余的实验药品均为分析纯。

1.3 实验方法

1.3.1 sMBR 的启动及活性污泥的驯化

二沉池活性污泥在反应器中闷曝 10 h 以去除污

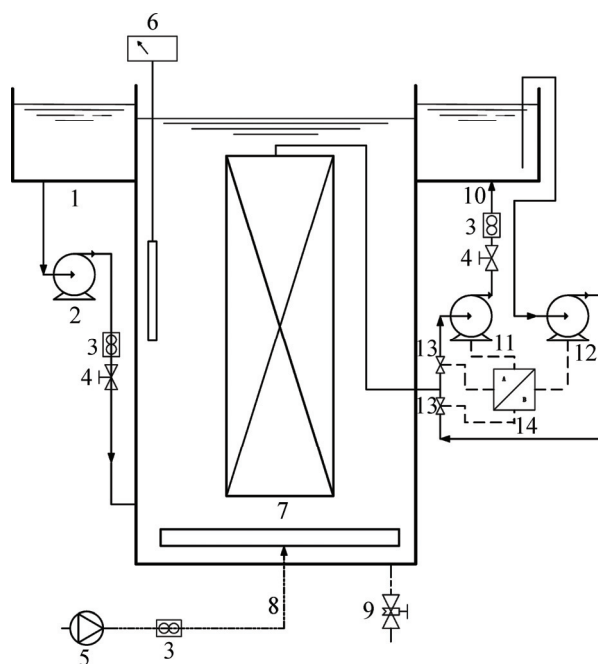


图 1 sMBR 实验装置图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental sMBR: 1—Storage tank; 2—Intake pump; 3—Flow meter; 4—Flow control valve; 5—Air pump; 6—Dissolved oxygen meter; 7—Membrane modules; 8—Reactor tank; 9—Mud valve; 10—Effluent storage tank; 11—Effluent pump; 12—Backwashing pump; 13—Solenoid electric valve; 14—Time controller

泥中的残留有机物。在溶解氧为 $4\ \text{mg/L}$ 左右、水力停留时间为 3 h、气水比为 10:1 至 12:1 的条件下, $100\ \text{mg/L}$ 苯胺黑药模拟废水持续加入反应器中,对系统中的活性污泥进行驯化,启动直至出水水质稳定为止。

1.3.2 水力停留时间对系统去除苯胺黑药效果的影响

在反应器稳定运行期间,在溶解氧 $4\ \text{mg/L}$ 左右、pH 6.7 左右、温度在 $25\sim 30\ ^\circ\text{C}$ 、进水苯胺黑药浓度 $(95\pm 5)\ \text{mg/L}$ 的条件下,考察不同水利停留时间对废水中苯胺黑药的去除情况,水利停留时间分别为 1、2、3 和 4 h。

1.3.3 不同苯胺黑药进水浓度对系统处理效果的影响

在确定最佳水力停留时间后,在溶解氧浓度 $4\ \text{mg/L}$ 左右、pH 6.7 左右、温度在 $25\sim 30\ ^\circ\text{C}$ 的条件下,分别考察不同苯胺黑药进水浓度对系统处理效果的影响,进水浓度范围为 (95 ± 5) 、 (140 ± 5) 和 $(200\pm 5)\ \text{mg/L}$ 。

1.3.4 苯胺黑药的浓度对系统污泥的影响

为了考察系统长时间运行的稳定以及不同苯胺黑药进水浓度对系统污泥的影响,分别考察了在 (95 ± 5) 、 (140 ± 5) 和 $(200\pm 5)\ \text{mg/L}$ 的苯胺黑药进水浓度下,系统的污泥活性和污泥浓度变化情况。

1.3.5 取样

水样: 在实验过程中, 分别对进水和出水进行取样, 取样周期为 1 d, 每次取样取 3 个平行样, 以平行样的测定结果平均值为最终结果。其中, 启动期间以出水 COD 表征反应器的启动效果, 反应器启动成功后以出水苯胺黑药浓度表征系统对苯胺黑药的去除效果。

泥样: 反应器稳定运行期间, 每隔一段时间对反应器的污泥进行取样测定各项指标。

1.4 分析方法

1.4.1 常规分析项目

采用标准方法^[14]测定 COD、MLSS、MLVSS。

污泥脱氢酶活性的测定^[15]: 取 12 mL 污泥混合液, 于 4000 r/min 下, 离心分离 5 min 弃去上清液, 用 0.9% 氯化钠溶液补足, 充分搅拌洗涤后, 再次离心弃去上清液, 如此反复洗涤 3 遍, 后定容到 12 mL, 搅拌混匀活性污泥。向离心管中依次加入 7.5 mL Tris-HCl 缓冲液、2.5 mL 0.36% Na₂SO₃ 溶液、2.5 mL 纯水和 2.5 mL 0.4% 氯化三苯基四氮唑(TTC)溶液, 搅拌均匀, 从中吸取 5 mL 混合液置于离心管中, 加入 0.5 mL 甲醛固定后作为空白样品, 将剩余的混合液于 37 °C 条件下培养 4 h 后, 加入 2 mL 甲醛终止酶反应, 将样品培养液分装 3 个离心管中, 连同样品空白对照管一起在 4000 r/min 下离心分离 5 min, 弃去上清液, 向各管加入 5 mL 甲苯, 研磨搅拌混合均匀, 于 37 °C 条件下萃取 10 min 后, 进行离心 5 min 后, 取上清液于 485 nm 处测定三苯基甲(TF)的含量。

1.4.2 苯胺黑药标准曲线的测定

准确称取 0.0400 g 苯胺黑药溶解于 1 L 蒸馏水中, 制得 40 mg/L 标准液。用蒸馏水稀释 40 mg/L 标准液, 配制质量浓度分别为 30、20、10 和 5 mg/L 的标准液。以蒸馏水为空白参照样, 利用紫外分光光度计, 在苯胺黑药最大吸收波长 230 nm 处分别测定不同浓度标准液的吸光度。以苯胺黑药的质量浓度为横坐标, 吸光度为纵坐标绘制标准曲线, 拟合出回归方程为 $A=0.0515x+0.1043$, $R^2=0.9998$, 表现出良好的线性关系。

2 结果与讨论

2.1 sMBR 启动及污泥驯化结果

sMBR 启动及污泥驯化期间, COD 浓度的变化情况如图 2 所示。系统启动期间微生物需要对环境进行

适应, 所以在启动期的前 15 d, 出水的 COD 浓度波动较大。由于苯胺黑药本身具有一定的毒性, 可能对微生物具有一定的抑制作用, 同时其结构中带有 P=S 键在氧化过程中容易氧化成对生物系统有抑制作用的 P=O 结构^[16], 系统中微生物不能很好的适应含苯胺黑药废水, 导致反应器启动的 1~7 d, 出水 COD 持续升高。随着系统中适应苯胺黑药以及其降解产物的微生物的繁殖, 系统出水 COD 开始降低, 在经过 20 d 左右的驯化后, 系统中微生物已经逐步适应了进水环境, 种群结构也趋于稳定, 出水 COD 稳定在 30 mg/L 左右。系统的 COD 平均去除率也达到了 80%, 说明系统启动成功。

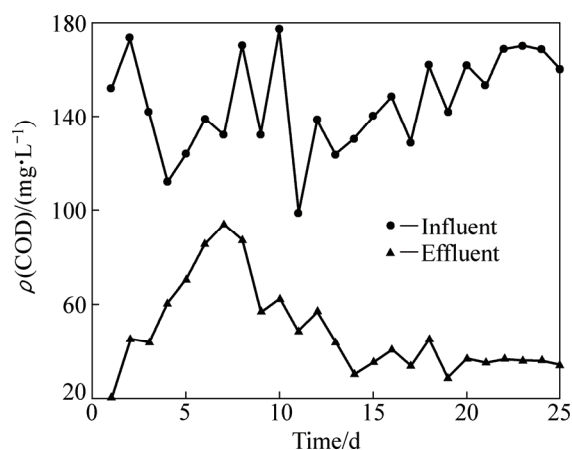


图 2 sMBR 启动及污泥驯化过程中 COD 浓度的变化

Fig. 2 Change of COD concentration during sMBR start-up and active sludge domestication

2.2 不同水力停留时间对苯胺黑药的去除影响

水力停留时间作为反应器的重要的运行参数, 很大程度上决定了废水处理系统的处理效果。水力停留时间过短可能造成废水的处理不完全, 水力停留时间过长则导致反应器处理时间过长, 导致处理成本过高。因此, 在兼顾处理效果的同时, 应该考虑经济的水力停留时间。图 3 所示为不同水力停留时间下 sMBR 对苯胺黑药的去除效果。由图 3 可以看出: 随着水力停留时间的延长, 出水的苯胺黑药浓度随着降低。在水力停留时间为 1 h 时, 系统对苯胺黑药的去除率稳定在 65% 左右。而当水力停留时间延长至 2 h 时, 可以看出系统对苯胺黑药的去除率由 65% 左右迅速增加到 80% 左右, 这再次说明延长水力停留时间可以延长污染物和系统微生物的接触时间, 从而有利于系统的处理效果^[17]。然而, 随着水力停留时间的延长, 苯胺黑药的去除率增加速率逐渐减缓, 当水力停留时间由 3 h 延长到 4 h, 苯胺黑药的去除率只增加 1% 左右。虽然

在水力停留时间为 4 h 时, 苯胺黑药的去除率接近 100%, 但是考虑到其较水力停留时间为 3 h 的苯胺黑药的去除率提高幅度不大, 所以过长的水力停留时间对 sMBR 处理苯胺黑药是不经济的。同时, 过长的水力停留时间可能会导致系统的养分不足, 从而导致系统中的微生物自我消化导致污泥的活性降低, 从而降低系统的处理效果^[18]。而水力停留时间为 2 h 时, 苯胺黑药的去除率为 80% 左右, 但是考虑到过低的水力停留时间将导致膜组件的过滤负荷变大, 加快膜组件的损耗^[19]。综合考虑处理效果和经济, 确定 sMBR 处理苯胺黑药的水力停留时间为 3 h。

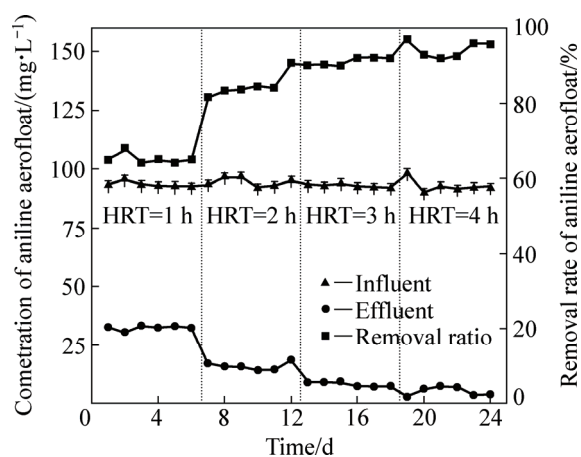


图 3 不同水力停留时间对苯胺黑药去除的影响

Fig. 3 Effect of hydraulic retention time (HRT) on aniline areofloat removal

2.3 不同苯胺黑药进水浓度对系统处理效果的影响

图 4 所示为不同苯胺黑药进水浓度对系统去除苯胺黑药的影响。由图 4 可以看出, 虽然随着苯胺黑药

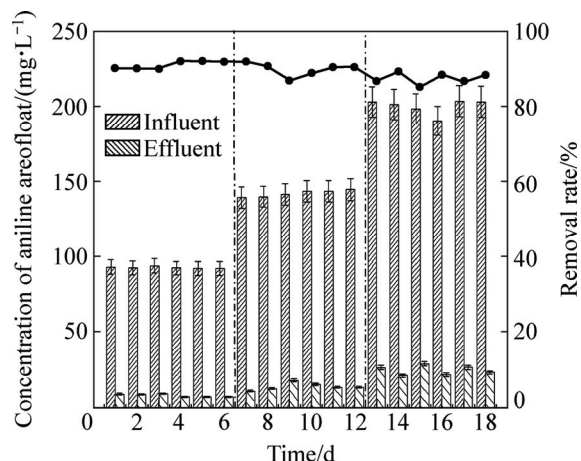


图 4 不同苯胺黑药进水浓度对系统去除苯胺黑药的影响

Fig. 4 Effect of different aniline areofloat concentrations on aniline areofloat reduction by sMBR

的进水浓度的增加, 出水的苯胺黑药浓度有所增加, 但是系统对苯胺黑药的去除率的降低幅度却不明显, 说明了系统对苯胺黑药的去除效果受苯胺黑药的进水浓度的影响不大。

虽然苯胺黑药自身具有毒性, 但是由于系统经过了长时间的驯化, 系统中的微生物已经适应了苯胺黑药的毒性; 由于苯胺黑药分子结构的具有苯胺基和二硫代磷酸基, 处理过程中的产物可能对系统有一定的抑制作用, 从而影响系统的 COD 去除率。图 5 所示为在不同苯胺黑药进水浓度条件下系统 COD 的平均去除率与苯胺黑药的平均去除率的变化情况。由图 5 可以看出, 随着进水苯胺黑药浓度的增加, 系统的 COD 去除率变化趋势比苯胺黑药的去除率变化大, 这说明了苯胺黑药的降解产物对系统的影响更大, 从而证明了本实验中的假设。

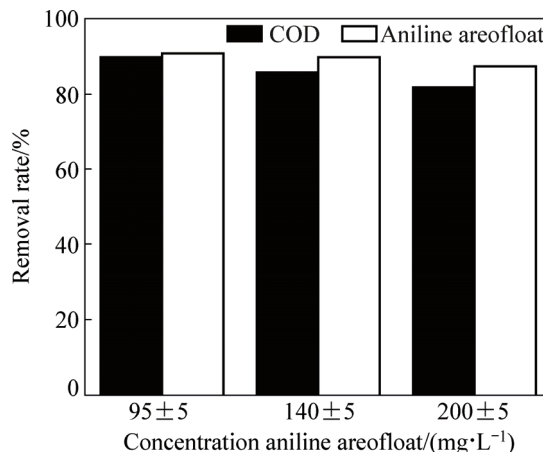


图 5 不同黑药进水浓度下 COD 去除率与苯胺黑药去除率的变化情况

Fig. 5 Chang of average removal rate of COD and aniline areofloat at different influent aniline areofloat concentrations

2.4 系统稳定运行期的运行效果

图 6 所示为系统分别在(95±5)和(200±5) mg/L 的苯胺黑药进水浓度下, 系统出水 COD 的出水情况。由图 6 可以看出, 在不同进水浓度条件下, 系统连续运行过程中对于 COD 的去除效果都相当稳定, 出水水质波动也很小, 说明系统能够稳定的运行。

2.5 不同进水苯胺黑药浓度对系统污泥的影响

活性污泥是反应器运行的重要影响参数之一, 其中污泥浓度和活性不仅影响污染物的去除效果, 还影响污泥的其他性质, 而污泥对 sMBR 的影响较其他反应器还要大, 其中过高的污泥浓度会加重膜组件的污染, 进而影响膜组件的产水量, 最终影响到系统的运

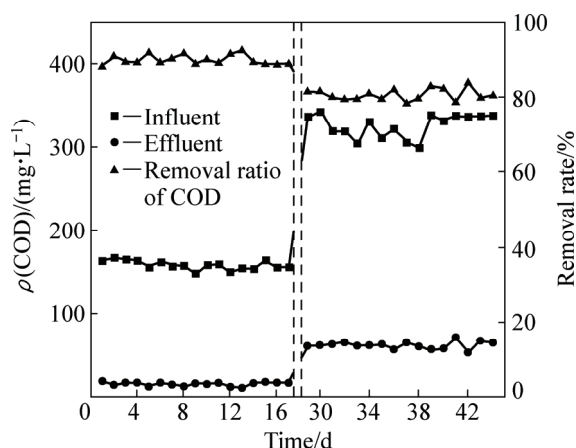


图 6 sMBR 在不同进水浓度下长时间的运行效果

Fig. 6 Performance of sMBR at different influent aniline aerofloat concentrations

行效能^[20]。由于苯胺黑药本身具有毒性,同时由于苯胺黑药自身的分子结构,其降解过程中的降解产物可能对系统污泥产生影响,从而影响系统的运行效果。因此,本文作者研究了不同进水浓度过程中污泥的浓度和污泥活性的变化情况,从而评价苯胺黑药对系统污泥的影响。

2.5.1 运行过程中污泥浓度的变化情况

在废水处理系统中,常用 MLSS 或 MLVSS 作为衡量活性污泥浓度的一个重要指标及运行参数,其中 MLSS 除了包括 MLVSS 外,还包含了污泥中的无机物质,由于 MLVSS 不包括污泥中的无机成分,仅代表污泥中有机物的含量。因此,相对 MLSS 而言,MLVSS 更加接近地表示了活性污泥中的活性微生物的浓度^[21]。图 7 所示为 sMBR 运行期间 MLSS 和

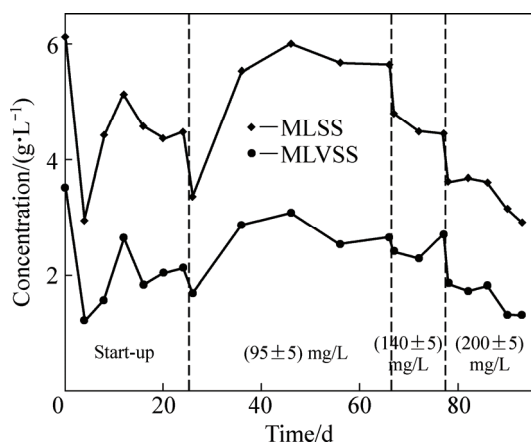


图 7 sMBR 运行期间污泥浓度变化趋势

Fig. 7 Change of sludge concentration during sMBR operation

MLVSS 的浓度变化。

由图 7 可以看出,苯胺黑药进水浓度对系统的 MLSS 和 MLVSS 具有一定的抑制作用。在系统启动期间,进水的苯胺黑药的毒性作用抑制了系统污泥的生长,同时污泥中不能适应的微生物大量死亡,随着微生物的死亡导致污泥的大量沉淀,同时部分污泥发生内源消化,导致在启动前期 MLSS 和 MLVSS 急剧降低。随着系统污泥驯化的进行,系统中微生物逐渐适应苯胺黑药,并且快速增长,系统污泥的性能逐步改善,系统的污泥浓度逐渐增加,并最终维持在一个稳定的范围。由图 7 可以发现,随着系统运行时间的增加,特别是增加进水药剂浓度时,污泥浓度逐渐变小。导致这种现象有以下几个原因:1) 由于苯胺黑药自身具有一定毒性,同时其降解产物有可能具有毒性,所以增加进水药剂浓度,对系统具有明显的影响,抑制了微生物的生长。2) 随着系统的运行,系统的污泥开始老化,污泥开始内源消化,同时系统总的难降解物质以及微生物自身氧化残留物的持续累积,抑制了系统中新的污泥的产生率,导致污泥逐渐减少。3) 由于本系统为长污泥龄的运行系统,有研究表明,长污泥龄导致污泥颗粒粒径变小,污泥粒径变小虽然有利于传质,但是其更易被膜片吸附^[22],导致运行后期膜片表面吸附了大量的污泥,同时一些小粒径的污泥能通过膜片的孔洞随着废水排放。4) 随着系统的运行,由于污泥停留时间的延长,反应器内毒性物质的累积,污泥中微生物内源呼吸加剧,产生大量溶解性胞外聚合物^[22],随着废水直接外排离开系统。

2.5.2 运行过程中污泥活性的变化情况

在污水处理过程中,有机污染物是通过微生物氧化降解完成的。微生物通过一系列的生化反应,完成对有机污染物的生物降解,最终矿化有机污染物。其中,有机质的脱氢是生物氧化分解的关键步骤^[23]。脱氢酶作为生物脱氢过程中能够促使有机物脱氢,传递氢原子和物质循环中起到关键作用,是微生物降解有机污染物过程中获得能量的必需酶^[24]。因此,脱氢酶直接影响细胞的生长及新陈代谢^[25],其活性更能反映系统中污泥活性的情况及其对有机物降解活性,被广泛应用到污水生化处理过程中,脱氢酶活性越强,微生物活性及对有机物降解度就越快^[26]。

图 8 所示为系统运行期间污泥活性的变化情况。由图可以看出,在启动期间,污泥的脱氢酶活性变化趋势与污泥浓度以及处理效果的变化趋势相似,在启动初期,微生物进入系统存在一个适应的过程,在这个期间,微生物处于停滞状态,同时由于苯胺黑药的毒性,在导致不能适应环境的微生物迅速大量死亡的

同时抑制微生物的生长,从而导致污泥活性在启动前期是处于迅速下降。随着适应环境的微生物迅速繁殖,系统中的污泥逐渐恢复活性,在启动的后期,污泥的脱氢酶活性逐步升高,证明污泥活性逐步提高,其对苯胺黑药的降解效果也随着提高,启动后期,系统出水稳定并且良好也证明了系统污泥活性的逐步提高。但是,随着系统的运行以及进水浓度的增加,系统中有毒难降解物质以及微生物代谢的产物也在系统中不断累积,同时由于污泥堆放时间的不断延长,系统中的老龄化污泥不断增多^[27],导致污泥的活性逐渐降低,从图8也可以看出,脱氢酶活性在后期处于逐渐降低的趋势。

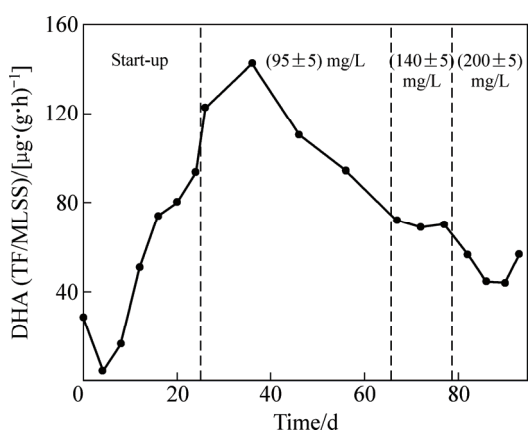


图8 sMBR运行期间污泥活性的变化趋势

Fig. 8 Variations of sludge activity during sMBR operation

3 结论

1) 水力停留时间的延长有利于 sMBR 处理苯胺黑药模拟废水,考虑经济和处理效果,sMBR 处理苯胺黑药的最佳水力停留时间为 3 h。

2) 高浓度苯胺黑药对 sMBR 降解苯胺黑药的影响不大,但是其降解的初级产物对系统的处理效果有抑制作用。

3) sMBR 在最佳条件下稳定运行,处理不同进水浓度的模拟废水,COD 去除率大于 80%,取得稳定良好的处理效果。

4) 苯胺黑药对系统污泥的浓度和活性都有一定的抑制作用,随着进水药剂浓度的增加,系统的污泥浓度和活性随之降低。

REFERENCES

[1] 史宇驰,邹勤,陶镇,邓海波,胡家欢. 湖南某多金属矿

选矿废水处理回用试验研究[J]. 中国钨业, 2015, 30(5): 34–38.

SHI Yu-chi, ZOU Qin, TAO Zhen, DENG Hai-bo, HU Jia-huan. Experimental study on the treatment and reuse of wastewater from a W-Mo-Bi poly-metallic Mine in Hunan[J]. China Tungsten Industry, 2015, 30(5): 34–38.

[2] 赵玉娥. 黄药、黑药、二号油在水体中的降解试验研究[J]. 黄金, 1995, 16(7): 47–51.

ZHAO Yu-e. Experimental study on degradation of xanthate, aerofloat and turpentine in water body[J]. Golden, 1995, 16(7): 47–51.

[3] 顾泽平. 含苯胺黑药废水的物化净化研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2006: 41–42.

GU Ze-ping. Research on physical and chemical characteristic of aniline aerofloat wastewater[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2006: 41–42.

[4] 徐劲. 有机浮选药剂物化净化特性研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2005: 61–62.

XU Jin. Research on physical and chemical characteristic of organic flotation reagent[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2005: 61–62.

[5] 李韵捷, 梁嘉林, 孙水裕. 臭氧氧化降解苯胺黑药模拟废水[J]. 环境工程学报, 2015, 9(3): 1161–1165.

LI Yun-jie, LIANG Jia-lin, SUN Shui-yu. Ozone oxidation degradation of aniline aerofloat simulated wastewater[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(3): 1161–1165.

[6] 李天国, 占强, 徐晓军, 凤世林, 李昊, 刘树丽, 武英魁. 脉冲电催化内电解法去除浮选废水中的铅和苯胺黑药[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(6): 1694–1704.

LI Tian-guo, ZHAN Qiang, XU Xiao-jun, FENG Shi-lin, LI Hao, LIU Shu-li, VO Anh-khue. Lead and dianilino dithiophosphoric acid removal by electro-catalytic internal micro-electrolysis from flotation wastewater[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(6): 1694–1704.

[7] 孟玮. 电催化氧化处理黄药及黑药废水的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012: 59–60.

MENG Wei. Research of electric catalytic oxidation to treat butyl xanthate and amino-dithiophosphate wastewater[D]. Changsha: Central South University, 2012: 59–60.

[8] 张磊, 郎建峰, 牛姗姗. 生物膜法在污水处理中的研究进展[J]. 水科学与工程, 2010(5): 38–41.

ZHANG Lei, LANG Jian-feng, NIU Shan-shan. Biofilm research progress in wastewater treatment[J]. Water Science and Engineering Technology, 2010(5): 38–41.

[9] 肖华花. 二苯胺基二硫代磷酸生物降解特性研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2006: 9–10.

XIAO Hua-hua. Research on biodegradation characteristics of Dianilino Dithiophosphoric Acid[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2006: 9–10.

[10] 宋卫锋, 武纯, 林丽婷, 倪俊, 汪卫. 苯胺黑药降解菌

- 降解条件优化及降解酶特性的研究[J]. 安徽农业科学, 2013, 41(35): 13486-13488.
- SONG Wei-feng, WU Chun, LIN Li-ting, NI Jun, WANG Wei. Optimization of degradation conditions for degrading bacteria of Dianilinodithiophosphoric Acid and properties of degrading enzyme[J]. Journal of Anhui Agriculture Science, 2013, 41(35): 13486-13488.
- [11] SONG Wei-feng, CHEN Xiao-qing, YAN Ming, TANG Tie-zhu, LI Sheng-yong. Processing of aniline aerofloat wastewater with SBR system and its biodegradation mechanism[J]. Agricultural Science and Technology, 2013, 14(7): 1032-1036.
- [12] 宋卫锋, 严明, 孙水裕. 浮选废水中苯胺黑药与外加基质的共代谢特性[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(7): 2090-2096.
- SONG Wei-feng, YAN Ming, SUN Shui-yu. Co-metabolism characteristics of aniline aerofloat with different substrates in flotation wastewater[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(7): 2090-2096.
- [13] 汪卫. SBBR法降解选矿废水中苯胺黑药的共代谢研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2014: 49-50.
- WANG Wei. Co-metabolism research on the degradation of aniline aerofloat in flotation wastewater by SBBR method[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2014: 49-50.
- [14] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- STATE Environmental Protection Administration. Water and wastewater monitor analysis method[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2002.
- [15] 郑平. 环境微生物学实验指导[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2005: 106-109.
- ZHENG Ping. Environmental microbiology experiment instruction[M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2005: 106-109.
- [16] YAO J J, GAO NY, LI C, LI L, XU B. Mechanism and kinetics of parathion degradation under ultrasonic irradiation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 281/290: 138-145.
- [17] CHENG H, LIN H, HUO H, DONG Y B, XUE Q Y, CAO L X. Continuous removal of ore floatation reagents by an anaerobic-aerobic biological filter[J]. Bioresource Technology, 2012, 114: 255-261.
- [18] 余波, 黄正文, 李新, 张卢水, 于晓茵. 水力停留时间对生物接触氧化法处理医院污水效果的影响[J]. 绵阳师范学院学报, 2013, 32(11): 73-78.
- YU Bo, HUANG Zheng-wen, LI Xin, LU Shui, YU Xiao-han. Impact of hydraulic retention time (HRT) in biological contact oxidation pond on its operation performance of treating hospital wastewater[J]. Journal of Mianyang Normal University, 2013, 32(11): 73-78.
- [19] 桂萍, 黄霞, 陈颖, 文湘华, 钱易. 膜-生物反应器运行条件对膜过滤特性的影响[J]. 环境科学, 1999(3): 38-41.
- GUI Ping, HUANG Xia, CHEN Ying, WEN Xiang-hua, QIAN Yi. Influence of the operation parameters on membrane filtration[J]. Environmental Science, 1999(3): 38-41.
- [20] 陈焯, 汤兵, 张姿, 宾丽英, 黄绍松, 付丰连, 邱兵. 曝气膜生物反应器运行过程中污泥活性特征变化及其对膜污染的影响[J]. 环境科学, 2014, 35(8): 3031-3037.
- CHEN Xuan, TANG Bing, ZHANG Zi, BIN Li-ying, HUANG Shao-song, FU Feng-lian, QIU Bing. Variations in the active characteristics of sludge during the operation of an aerobic membrane bioreactor and their effects on membrane fouling[J]. Environmental Science, 2014, 35(8): 3031-3037.
- [21] 高廷耀, 顾国维, 周琪. 水污染控制工程(下册)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2007: 102-103.
- GAO Ting-yao, GU Guo-wei, ZHOU Qi. Water pollution control engineering (vol.2)[M]. Beijing: Higher Education Press, 2007: 102-103.
- [22] HENRIQUES D S, HOLBROOK RD, KELLY R T, LOVE N G. The impact of floc size on respiration inhibition by soluble toxicants-a comparative investigation[J]. Water Research, 2005, 39(12): 2559-2568.
- [23] 谭学军, 尹军, 唐利, 任南琪. 用TTC-ETS活性表征污泥生物活性的可行性研究[J]. 哈尔滨商业大学学报(自然科学版), 2005, 21(5): 565-571.
- TANG Xue-jun, YIN Jun, TANG Li, REN Nan-qi. Evaluation of activated sludge biological activity by TTC-ETS activity[J]. Journal of Harbin University of Commerce (Natural Sciences Edition), 2005, 21(5): 565-571.
- [24] 顿咪娜, 胡文容, 裴海燕, 解军. 脱氢酶活性检测方法及应用[J]. 工业水处理, 2008, 28(10): 1-4.
- DUN Mi-na, HU Wen-rong, PEI Hai-yan, XIE Jun. Determination of dehydrogenase activity and its application[J]. Industrial Water Treatment, 2008, 28(10): 1-4.
- [25] FRIEDEL J K, MOLTER K, FISCHER W R. Comparison and improvement of methods for determining soil dehydrogenase activity by using triphenyltetrazolium chloride and iodonitrotetrazolium chloride[J]. Biology and Fertility of Soils, 1994, 18(4): 291-296.
- [26] 解军, 祁峰, 裴海燕, 胡文容. 脱氢酶活性检测方法及其在环境监测中的应用[J]. 中国环境监测, 2006, 22(5): 13-18.
- XIE Jun, QI Feng, PEI Hai-yan, HU Wen-rong. Determining method of dehydrogenase activity and its application in environmental monitoring[J]. Environmental Monitoring in China, 2006, 22(5): 13-18.
- [27] 梁文钟, 汤兵, 陈焯, 黄绍松, 付丰连, 宾丽英. 浸没式膜生物反应器中生物质的增殖及其对运行效能的影响[J]. 中国环境科学, 2013, 33(8): 1399-1406.
- LIANG Wen-zhong, TANG Bing, CHEN Xuan, HUANG Shao-song, FU Feng-lian, BIN Li-ying. Proliferation of biomass and its impact on the performance of a submerged membrane bioreactor[J]. China Environmental Science, 2013, 33(8): 1399-1406.

Aniline aerofloat wastewater treatment by submerged membrane bioreactor

LIN Wei-xiong^{1,2}, PING Ting-xu^{1,2}, WU Chun², DAI Yong-kang¹, REN Jie¹, SUN Shui-yu^{1,2}, LIU Jing-yong¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China;

2. Guangdong Polytechnic of Environment Engineering, Foshan 528216, China)

Abstract: To find a high efficient toxic floatation reagents wastewater treatment technology, submerged membrane bioreactor (sMBR) was used to treat with simulated aniline aerofloat wastewater for the first time. The effects of hydraulic retention time (HRT) and aniline aerofloat concentration on treatment efficiency of aniline aerofloat were investigated. And the effect of aniline aerofloat on activated sludge of sMBR was studied. The results show that extension of HRT is beneficial to aniline aerofloat degradation and 3 h is the economic HRT. Aniline aerofloat concentration has inhibitory effect on COD removal of the system and high concentration aniline aerofloat can inhibit the active of activated sludge. During stable operation under the optimal operation condition, COD removal rate is more than 80% under different influent concentrations. And the system maintains stable treatment efficiency.

Key words: submerged membrane bioreactor; aniline aerofloat flotation wastewater; hydraulic retention time; treatment efficiency; active sludge

Foundation item: Project(2014KTSP022) supported by the Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Resources and Cleaner Production, Special Fund Project for Disciplinary University, Department of Education of Guangdong Province, China; Project(201206) supported by the Comprehensive Utilization of Solid Waste and the Mining Industry Pollution Control, Guangdong University of Technology Foundation for Fostering Major Achievements in Research Team, China; Project(2015A030308008) supported by the Basic Research in Bioleaching of Polymetallic Complex Sulphide Ore tailings, Natural Science Foundation of Guangdong Province, China; Project(2016A0403068) supported by the Research on Heavy Metal Pollution Control of Mining Industry and its Application, Science and Technology Project of Guangdong Province, China

Received date: 2015-09-08; **Accepted date:** 2016-01-17

Corresponding author: SUN Shui-yu; Tel: +86-20-39322037; E-mail: sysun@gdut.edu.cn

(编辑 龙怀中)