



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 117964183 B

(45) 授权公告日 2024.06.07

(21) 申请号 202410393437.X

C02F 3/34 (2023.01)

(22) 申请日 2024.04.02

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 117964183 A

CA 1339893 C, 1998.06.02

CN 112920967 A, 2021.06.08

KR 20010081145 A, 2001.08.29

(43) 申请公布日 2024.05.03

US 2015353399 A1, 2015.12.10

(73) 专利权人 生态环境部华南环境科学研究所  
(生态环境部生态环境应急研究所)

CN 105060611 A, 2015.11.18

US 4391887 A, 1983.07.05

EP 0475541 A1, 1992.03.18

地址 510535 广东省广州市黄埔区瑞和路  
18号

US 2010176004 A1, 2010.07.15

WO 2023187220 A1, 2023.10.05

(72) 发明人 陈思莉 张政科 杨裕茵 夏玉林

CN 217732891 U, 2022.11.04

CN 117321221 A, 2023.12.29

(74) 专利代理机构 广州博志知识产权代理有限公司 441111

DE 20207502 U1, 2003.06.18

CN 213357229 U, 2021.06.04

专利代理师 戴晓丹

黄卓;冯梦龙;彭敬慧;万琪;罗德亮;陶明.  
苯胺类废水处理技术研究进展.染料与染色.  
.2018, (05), 20、59-62.

(51) Int. Cl.

C02F 9/00 (2023.01)

C02F 1/00 (2023.01)

C02F 1/42 (2023.01)

C02F 1/72 (2023.01)

C02F 3/00 (2023.01)

C02F 101/38 (2006.01)

王镔;蔡凯;邵汝英;赵振华;王帅;高峰;蒋  
伟群.苯胺高效降解菌的筛选及共代谢机制.环  
境保护科学.2020, (04), 第121-125页.

审查员 林夏锶

权利要求书2页 说明书10页 附图3页

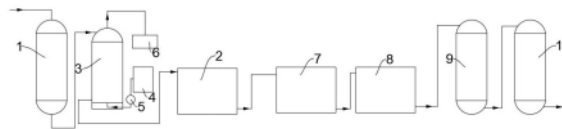
(54) 发明名称

一种苯胺类事故废水应急处置方法及一体化装置

术实现对废水中的苯胺快速去除,实现更加高  
效、环保的处置方案。

(57) 摘要

本发明公开了一种苯胺类事故废水应急处  
置方法及一体化装置,属于废水处理技术领域。  
包括以下步骤:含苯胺废水过滤,吸附;氧化处  
理;微生物降解;过滤,纳滤,排放;所述微生物降  
解指的是通过微生物降解剂进行降解苯胺,微生  
物降解剂的制备包括以下步骤:取球形活性炭浸  
渍于氢氧化钾溶液中,过滤,干燥,热处理,洗涤,  
干燥,得物料A;取所述物料A、十二烷基磺酸钠、  
巯基乙醇混合,加入复合菌剂,处理,过滤,干燥,  
得到微生物降解剂。综合利用化学、物理、生物技



1. 一种苯胺类事故废水应急处置方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1、含苯胺废水过滤,吸附;

S2、将吸附处理后的废水进行氧化处理;

S3、将氧化后的废水进行微生物降解;

S4、将降解处理后的废水进行过滤,纳滤,完成处理,排放;

其中,步骤S3中,所述微生物降解包括通过微生物降解剂进行降解苯胺,所述微生物降解剂的制备包括以下步骤:

S31、取球形活性炭浸渍于氢氧化钾溶液中,过滤,取固相干燥,于氮气氛围中进行热处理,然后取出,洗涤至pH至中性,干燥,得到物料A;

S32、取所述物料A、十二烷基磺酸钠和巯基乙醇混合,超声振荡,加入复合菌剂,于摇床处理,过滤,取固相真空干燥,得到含水量体积占比小于0.5%的微生物降解剂;

其中,步骤S31中,所述球形活性炭、氢氧化钾溶液的配量比为1-2g:20-40mL;所述氢氧化钾溶液的浓度为2-4mol/L;所述热处理包括于600-800°C处理2-4h;

步骤S32中,所述物料A、十二烷基磺酸钠、巯基乙醇和复合菌剂的配量比为3-4g:2-3mL:8-12mL:20-30mL;

所述复合菌剂包括人苍白杆菌、食吡啶红球菌、蓝藻、绿藻和菌体陶厄氏菌SHBCC D24592;所述复合菌剂的制备包括以下步骤:

A1、从4°C保藏的斜面上挑取菌体人苍白杆菌接种到100mL、pH为7-7.2的培养液中,在120-150rpm、30°C下振荡培养14-16h,至体系OD600值为1-1.2时停止培养,获得菌液M;

A2、从4°C保藏的斜面上挑取菌体食吡啶红球菌接种到100mL、pH为7-7.2的培养液中,在120-150rpm、30°C下振荡培养14-16h,至体系OD600值为1-1.2时停止培养,获得菌液N;

A3、从4°C保藏的斜面上挑取菌体蓝藻接种到100mL、pH为7-7.2的培养液中,在120-150rpm、30°C下振荡培养14-16h,至体系OD600值为1-1.2时停止培养,获得菌液X;

A4、从4°C保藏的斜面上挑取菌体绿藻接种到100mL、pH为7-7.2的培养液中,在120-150rpm、30°C下振荡培养14-16h,至体系OD600值为1-1.2时停止培养,获得菌液Y;

A5、从4°C保藏的斜面上挑取菌体陶厄氏菌SHBCC D24592接种到100mL、pH为7-7.2的培养液中,在120-150rpm、30°C下振荡培养14-16h,至体系OD600值为1-1.2时停止培养,获得菌液Z;

A6、将上述步骤制备得到的菌液M、菌液N、菌液X、菌液Y及菌液Z按一定体积比混合,即得所述复合菌剂;

所述菌液M、菌液N、菌液X、菌液Y及菌液Z的体积比为1-2:1-2:1-1.5:1-1.5:1.5-1.8。

2. 根据权利要求1所述的一种苯胺类事故废水应急处置方法,其特征在于,步骤S1中,所述吸附包括通过吸附剂进行吸附苯胺,所述吸附剂由丙烯酸系凝胶型阳离子交换树脂和大孔阴离子交换树脂组成。

3. 根据权利要求2所述的一种苯胺类事故废水应急处置方法,其特征在于,所述含苯胺废水、丙烯酸系凝胶型阳离子交换树脂和大孔阴离子交换树脂的体积比为50:2-3:2-3。

4. 根据权利要求1所述的一种苯胺类事故废水应急处置方法,其特征在于,所述培养液包括如下质量份组分:5-8质量份鱼糜液、2-3质量份猪血粉、2-3质量份牛肉浸膏、1-2质量份蛋白胨、100质量份去离子水、1-2质量份氯化钠。

5. 根据权利要求4所述的一种苯胺类事故废水应急处置方法,其特征在于,所述鱼糜液的制备包括以下步骤:

取草鱼肉、去离子水混合绞成糜状,加入胰酶,于50°C酶解5-8h;然后升温至55°C,加入木瓜蛋白酶继续酶解5-8h,于100°C煮沸10-12min,冷却,离心处理,得到下层固态、上层液态的分层液,取分层液即得所述鱼糜液;

所述草鱼肉、去离子水、胰酶、木瓜蛋白酶的质量比为10:10:0.001-0.002:0.0005-0.0008。

6. 根据权利要求1所述的一种苯胺类事故废水应急处置方法,所述苯胺类事故废水应急处置方法使用苯胺类事故废水应急处置一体化装置,其特征在于,所述苯胺类事故废水应急处置一体化装置包括第一过滤器、吸附塔、调节池、氧化池、降解池、第二过滤器和第三过滤器,所述第一过滤器输出端与所述吸附塔输入端连接,所述吸附塔输出端与所述调节池输入端连接,所述调节池输出端与所述氧化池输入端连接,所述氧化池输出端与所述降解池输入端连接,所述降解池输出端与所述第二过滤器输入端连接,所述第二过滤器输出端与所述第三过滤器输入端连接。

## 一种苯胺类事故废水应急处置方法及一体化装置

### 技术领域

[0001] 本发明属于废水处理技术领域,具体涉及一种苯胺类事故废水应急处置方法及一体化装置。

### 背景技术

[0002] 苯胺,作为结构最简单的芳香族胺类化合物,一直以来在化工行业中扮演着重要的角色。然而,随着对苯胺及其衍生物的深入研究,人们逐渐发现了它们所带来的潜在危害。苯胺不仅具有“三致”(致癌、致畸、致突变)的严重风险,而且当苯胺分子中的氢被其他基团取代后,生成的苯胺类化合物,如硝基苯胺、氯苯胺、二苯胺、联苯胺等,同样具有强环境污染性和人体危害性。这些化合物在生产和使用过程中,不可避免地会被排放到环境中,对生态系统和人类健康构成威胁。

[0003] 为了应对这一问题,许多研究者致力于开发高效的废水处理技术,以降低废水中苯胺类化合物的含量。这些技术包括但不限于吸附法、生物法、化学氧化法等。吸附法利用吸附剂的吸附性能,将废水中的苯胺类化合物吸附在固体表面,从而实现废水的净化。生物法则是利用微生物的代谢作用,将苯胺类化合物转化为无害或低毒物质。而化学氧化法则是通过引入强氧化剂,使苯胺类化合物发生氧化反应,转化为易降解的物质。

[0004] 目前,针对苯胺类化合物的废水处理技术主要包括吸附法、生物法和化学氧化法。吸附法利用吸附剂的吸附性能,将废水中的苯胺类化合物吸附在固体表面,从而实现废水的净化,这种方法操作简便、效果显著,但对于高浓度的苯胺废水处理效果有限。生物法则是利用微生物的代谢作用,将苯胺类化合物转化为无害或低毒物质,这种方法具有环保、经济等优点,但处理周期较长,且对废水中苯胺类化合物的浓度和种类有一定限制。化学氧化法则是通过引入强氧化剂,使苯胺类化合物发生氧化反应,转化为易降解的物质,这种方法处理效果好,但可能产生二次污染,且成本较高。为了克服单一处理方法的局限性,提高苯胺吸附效率和效果,研究者们开始尝试将上述方法整合在一起,形成组合合菌剂的配量比为3g:2mL:8mL:20mL式废水处理技术,以充分发挥各种方法的优势,提高处理效率,降低处理成本,减少二次污染。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种苯胺类事故废水应急处置方法及一体化装置,用于解决现有技术中苯胺废水处理方法较为单一导致效率低下、造成污染的问题。

[0006] 本发明的目的可以通过以下技术方案实现:

[0007] 一种苯胺类事故废水应急处置方法,包括以下步骤:

[0008] S1、含苯胺废水过滤,吸附;

[0009] S2、将吸附处理后的废水进行氧化处理;

[0010] S3、将氧化后的废水进行微生物降解;

[0011] S4、将降解处理后的废水进行过滤,纳滤,完成处理,排放。

[0012] 作为本发明的一种优选技术方案,步骤S1中,所述吸附指的是通过吸附剂进行吸附苯胺,所述吸附剂由丙烯酸系凝胶型阳离子交换树脂和大孔阴离子交换树脂组成;

[0013] 所述丙烯酸系凝胶型阳离子交换树脂购于江苏苏青水处理工程集团有限公司。

[0014] 作为本发明的一种优选技术方案,所述含苯胺废水、丙烯酸系凝胶型阳离子交换树脂和大孔阴离子交换树脂的体积比为50:2-3:2-3。

[0015] 作为本发明的一种优选技术方案,步骤S3中,所述微生物降解指的是通过微生物降解剂进行降解苯胺,所述微生物降解剂的制备包括以下步骤:

[0016] S31、取球形活性炭浸渍于氢氧化钾溶液中,过滤,取固相干燥,于氮气氛围中进行热处理,然后取出,洗涤至pH至中性,干燥,得到物料A;

[0017] S32、取所述物料A、十二烷基磺酸钠、巯基乙醇混合,超声振荡,加入复合菌剂,于摇床处理,过滤,取固相真空干燥,得到含水量体积占比小于0.5%的微生物降解剂。

[0018] 作为本发明的一种优选技术方案,步骤S31中,所述球形活性炭、氢氧化钾溶液的配量比为1-2g:20-40mL;所述氢氧化钾溶液的浓度为2-4mol/L;所述热处理指的是于600-800°C处理2-4h。

[0019] 作为本发明的一种优选技术方案,步骤S32中,所述物料A、十二烷基磺酸钠、巯基乙醇、复合菌剂的配量比为3-4g:2-3mL:8-12mL:20-30mL。

[0020] 作为本发明的一种优选技术方案,所述复合菌剂的制备包括以下步骤:

[0021] A1、从4°C保藏的斜面上挑取菌体人苍白杆菌接种到100mL、pH为7-7.2的培养液中,在120-150rpm、30°C下振荡培养14-16h,至体系OD600值为1-1.2时停止培养,获得菌液M;

[0022] A2、从4°C保藏的斜面上挑取菌体食吡啶红球菌接种到100mL、pH为7-7.2的培养液中,在120-150rpm、30°C下振荡培养14-16h,至体系OD600值为1-1.2时停止培养,获得菌液N;

[0023] A3、从4°C保藏的斜面上挑取菌体蓝藻接种到100mL、pH为7-7.2的培养液中,在120-150rpm、30°C下振荡培养14-16h,至体系OD600值为1-1.2时停止培养,获得菌液X;

[0024] A4、从4°C保藏的斜面上挑取菌体绿藻接种到100mL、pH为7-7.2的培养液中,在120-150rpm、30°C下振荡培养14-16h,至体系OD600值为1-1.2时停止培养,获得菌液Y;

[0025] A5、从4°C保藏的斜面上挑取菌体陶厄氏菌SHBCC D24592接种到100mL、pH为7-7.2的培养液中,在120-150rpm、30°C下振荡培养14-16h,至体系OD600值为1-1.2时停止培养,获得菌液Z;所述陶厄氏菌SHBCC D24592购于武汉华尔纳生物科技有限公司;

[0026] A6、将上述步骤制备得到的菌液M、菌液N、菌液X、菌液Y、菌液Z按体积比1-2:1-2:1-1.5:1-1.5:1.5-1.8混合,即得所述复合菌剂。

[0027] 作为本发明的一种优选技术方案,所述培养液包括如下质量份组分:5-8质量份鱼糜液、2-3质量份猪血粉、2-3质量份牛肉浸膏、1-2质量份蛋白胨、100质量份去离子水、1-2质量份氯化钠;

[0028] 所述猪血粉购于宁夏香草生物技术有限公司。

[0029] 作为本发明的一种优选技术方案,所述鱼糜液的制备包括以下步骤:

[0030] 取草鱼肉、去离子水混合绞成糜状,加入胰酶,于50°C酶解5-8h;然后升温至55°C,加入木瓜蛋白酶继续酶解5-8h,于100°C煮沸10-12min,冷却,离心处理,得到下层固态、上

层液态的分层液,取分层液即得所述鱼糜液;

[0031] 所述草鱼肉、去离子水、胰酶、木瓜蛋白酶的质量比为10:10:0.001-0.002:0.0005-0.0008。

[0032] 一种苯胺类事故废水应急处置一体化装置,包括第一过滤器、吸附塔、调节池、氧化池、降解池、第二过滤器和第三过滤器,所述第一过滤器输出端与所述吸附塔输入端连接,所述吸附塔输出端与所述调节池输入端连接,所述调节池输出端与所述氧化池输入端连接,所述氧化池输出端与所述降解池输入端连接,所述降解池输出端与所述第二过滤器输入端连接,所述第二过滤器输出端与所述第三过滤器输入端连接。

[0033] 本发明的有益效果:

[0034] 本发明所公开的一种苯胺类事故废水应急处置方法及一体化装置通过物理吸附、化学吸附、生物降解于一体的含苯胺废水处理方式,通过三者协同作用显著提高废水中苯胺的去除效率,实现优越的去除效果,达到环保目标;

[0035] 进一步地,通过丙烯酸系凝胶型阳离子交换树脂强吸附作用和大孔阴离子交换树脂高比表面积共同作用,高效吸附苯胺;

[0036] 进一步地,通过对球形活性炭表面改性增强其吸附容量;同时,通过将复合菌剂通过多肽负载至球形活性炭上,利用微生物菌降解球形活性炭吸附的苯胺,提高吸附效率。

## 附图说明

[0037] 下面结合附图对本发明作进一步的说明。

[0038] 图1是本发明所提出的一种苯胺类事故废水应急处置一体化装置的整体结构示意图;

[0039] 图2是本发明所提出的一种苯胺类事故废水应急处置一体化装置的吸附塔内部结构示意图;

[0040] 图3是本发明所提出的一种苯胺类事故废水应急处置一体化装置的过滤组件俯视图;

[0041] 图4是本发明所提出的一种苯胺类事故废水应急处置一体化装置的过滤组件仰视图。

[0042] 图中:1、第一过滤器;2、调节池;3、吸附塔;4、储槽;5、物料输送风机;6、收集槽;7、氧化池;8、降解池;9、第二过滤器;10、第三过滤器;31、喷淋组件;32、进料通道;33、过滤组件;331、上排泄孔;332、下排泄孔。

## 具体实施方式

[0043] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例,基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其它实施例,都属于本发明保护的范围。

[0044] 如图1所示,一种苯胺类事故废水应急处置一体化装置,包括沿含苯胺废水处理工艺顺序依次连接的第一过滤器1、调节池2、吸附塔3、氧化池7、降解池8、第二过滤器9、第三过滤器10;第一过滤器1输出端与吸附塔3输入端连接,吸附塔3输出端与调节池2输入端连

接,调节池2输出端与氧化池7输入端连接,氧化池7输出端与降解池8输入端连接,降解池8输出端与第二过滤器9输入端连接,第二过滤器9输出端与第三过滤器10输入端连接;其中第一过滤器1用于过滤废水中的悬浮固体;经第一过滤器1过滤后,废水进入吸附塔3中,通过吸附塔3内的吸附剂进行吸附废水中的苯胺;之后废水进入调节池2调节pH,然后排至氧化池7进行氧化处理,之后流入降解池8,在降解池8内通过微生物降解剂对苯胺进行降解,进一步降低苯胺的含量,之后通过第二过滤器9将微生物降解剂过滤回收处理,废水进入第三过滤器10,第三过滤器10通过纳滤技术进一步对废水进行处理,之后检测废水中苯胺含量是否达标,合格后进行排放。

[0045] 在一实施例中,还包括储槽4、物料输送风机5和收集槽6,储槽4通过物料输送风机5与吸附塔3底部连接;吸附塔3顶部连接收集槽6用于将吸附苯胺后的吸附剂进行收集;

[0046] 在一实施例中,吸附塔3包括喷淋组件31、过滤组件33和进料通道32,喷淋组件31设置于吸附塔3内顶部,用于将苯胺废水喷淋至吸附塔3内,增加与吸附剂的接触面积,使其吸附更充分;过滤组件33设置于吸附塔3内下方,进料通道32输出端凸设于过滤组件33的板体上方,进料通道32输入端与物料输送风机5连接,物料输送风机5将储槽4内的丙烯酸系凝胶型阳离子交换树脂和大孔阴离子交换树脂充分混合然后输送至吸附塔3内;过滤组件33的板体上侧开设有若干上排泄孔331,过滤组件33的板体下侧开设有若干下排泄孔332,上排泄孔331与下排泄孔332之间形成供废水流通的通道,且上排泄孔331的孔径小于下排泄孔332的孔径;先通过物料输送风机5将吸附剂喷至过滤组件33上方堆积形成吸附层,喷淋组件31将废水喷射后穿过吸附层、经板体流出,完成吸附。

[0047] 利用上述装置进行苯胺类事故废水应急处置,方法如下:

[0048] 实施例1

[0049] 一种苯胺类事故废水应急处置方法,包括以下步骤:

[0050] S1、测得含苯胺含量为800mg/L的废水,进行过滤,吸附;

[0051] 所述吸附剂填充于所述吸附塔中,当经第一过滤器过滤杂质、悬浮固体后的含有苯胺废水排入吸附塔中,经过吸附剂吸附废水中的苯胺,降低苯胺含量;

[0052] 所述吸附指的是通过吸附剂进行吸附苯胺,所述吸附剂由丙烯酸系凝胶型阳离子交换树脂和大孔阴离子交换树脂组成;所述含苯胺废水、丙烯酸系凝胶型阳离子交换树脂和大孔阴离子交换树脂的体积比为50:2:3;

[0053] S2、将吸附处理后的废水进行氧化处理;

[0054] 经吸附塔处理后的含苯胺废水排至调节池调节pH,然后排至氧化池中通过过氧化氢、硫酸亚铁进行氧化处理;

[0055] 将所述吸附处理后的废水的pH由初始的10调节至2.5,加入过氧化氢、硫酸亚铁,搅拌50min,调节pH至7,泵至下一步骤进行处理;所述吸附处理后的废水、过氧化氢、硫酸亚铁的配量比为50mL:0.13g:0.07g;

[0056] S3、将氧化后的废水进行微生物降解;

[0057] 经氧化处理后的废水排至降解池,进行微生物降解,进一步降低苯胺含量;

[0058] 所述微生物降解指的是通过微生物降解剂进行降解苯胺,所述微生物降解剂的制备包括以下步骤:

[0059] S31、取球形活性炭浸渍于氢氧化钾溶液中3h,过滤,取固相于104°C干合菌剂的配

量比为燥1h,于氮气氛围中进行热处理,然后取出,洗涤至pH至中性,于104℃干燥2h,得到物料A;所述球形活性炭、氢氧化钾溶液的配量比为1g:20mL;所述氢氧化钾溶液的浓度为2mol/L;所述热处理指的是于600℃处理2h;

[0060] S32、取所述物料A、十二烷基磺酸钠、巯基乙醇混合,超声振荡20min,加入复合菌剂,于35℃摇床以100rpm处理1h,过滤,取固相真空干燥,得到含水量体积占比小于0.5%的微生物降解剂;所述物料A、十二烷基磺酸钠、巯基乙醇、复合菌剂的配量比为3g:2mL:8mL:20mL。

[0061] S4、将降解处理后的废水进行过滤,纳滤,完成处理,排放。

[0062] 所述复合菌剂的制备包括以下步骤:

[0063] A1、从4℃保藏的斜面上挑取菌体人苍白杆菌接种到100mL、pH为7的培养液中,在120rpm、30℃下振荡培养14h,至体系OD600值为1时停止培养,获得菌液M;

[0064] A2、从4℃保藏的斜面上挑取菌体食吡啶红球菌接种到100mL、pH为7的培养液中,在120rpm、30℃下振荡培养14h,至体系OD600值为1时停止培养,获得菌液N;

[0065] A3、从4℃保藏的斜面上挑取菌体蓝藻接种到100mL、pH为7的培养液中,在120rpm、30℃下振荡培养14h,至体系OD600值为1时停止培养,获得菌液X;

[0066] A4、从4℃保藏的斜面上挑取菌体绿藻接种到100mL、pH为7的培养液中,在120rpm、30℃下振荡培养14h,至体系OD600值为1时停止培养,获得菌液Y;

[0067] A5、从4℃保藏的斜面上挑取菌体陶厄氏菌SHBCC D24592接种到100mL、pH为7的培养液中,在120rpm、30℃下振荡培养14h,至体系OD600值为1时停止培养,获得菌液Z;

[0068] A6、将上述步骤制备得到的菌液M、菌液N、菌液X、菌液Y、菌液Z按体积比1:1:1:1:1.5混合,即得所述复合菌剂。

[0069] 所述培养液包括如下质量份组分:5质量份鱼糜液、2质量份猪血粉、2质量份牛肉浸膏、1质量份蛋白胨、100质量份去离子水、1质量份氯化钠;

[0070] 所述鱼糜液的制备包括以下步骤:

[0071] 取草鱼肉、去离子水混合绞成糜状,加入胰酶,于50℃酶解5h;然后升温至55℃,加入木瓜蛋白酶继续酶解5h,于100℃煮沸10min,冷却,离心处理,得到下层固态、上层液态的分层液,取分层液即得所述鱼糜液;所述草鱼肉、去离子水、胰酶、木瓜蛋白酶的质量比为10:10:0.001:0.0005。

[0072] 将处理后的废水按照中华人民共和国《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)进行苯胺含量检测,检测结果为苯胺含量0.176mg/L。

[0073] 实施例2

[0074] 一种苯胺类事故废水应急处置方法,包括以下步骤:

[0075] S1、测得含苯胺含量为850mg/L的废水,过滤,吸附;

[0076] 所述吸附指的是通过吸附剂进行吸附苯胺,所述吸附剂由丙烯酸系凝胶型阳离子交换树脂和大孔阴离子交换树脂组成;所述含苯胺废水、丙烯酸系凝胶型阳离子交换树脂和大孔阴离子交换树脂的体积比为50:2.5:2.5;

[0077] S2、将吸附处理后的废水进行氧化处理;

[0078] 所述氧化处理包括以下步骤:

[0079] 将所述吸附处理后的废水的pH由初始的11调节至3,加入过氧化氢、硫酸亚铁,搅

拌55min,调节pH至7.1,泵至下一步骤进行处理;所述吸附处理后的废水、过氧化氢、硫酸亚铁的配量比为50mL:0.135g:0.075g;

[0080] S3、将氧化后的废水进行微生物降解;

[0081] 所述微生物降解指的是通过微生物降解剂进行降解苯胺,所述微生物降解剂的制备包括以下步骤:

[0082] S31、取球形活性炭浸渍于氢氧化钾溶液中4h,过滤,取固相于104°C干燥1.5h,于氮气氛围中进行热处理,然后取出,洗涤至pH至中性,于104°C干燥2.5h,得到物料A;所述球形活性炭、氢氧化钾溶液的配量比为1.5g:30mL;所述氢氧化钾溶液的浓度为3mol/L;所述热处理指的是于700°C处理3h;

[0083] S32、取所述物料A、十二烷基磺酸钠、巯基乙醇混合,超声振荡25min,加入复合菌剂,于38°C摇床以110rpm处理1.5h,过滤,取固相真空干燥,得到含水量体积占比小于0.5%的微生物降解剂;所述物料A、十二烷基磺酸钠、巯基乙醇、复合菌剂的配量比为3.5g:2.5mL:10mL:25mL。

[0084] S4、将降解处理后的废水进行过滤,纳滤,完成处理,排放。

[0085] 所述复合菌剂的制备包括以下步骤:

[0086] A1、从4°C保藏的斜面上挑取菌体人苍白杆菌接种到100mL、pH为7.1的培养液中,在135rpm、30°C下振荡培养15h,至体系OD600值为1.1时停止培养,获得菌液M;

[0087] A2、从4°C保藏的斜面上挑取菌体食吡啶红球菌接种到100mL、pH为7.1的培养液中,在135rpm、30°C下振荡培养15h,至体系OD600值为1.1时停止培养,获得菌液N;

[0088] A3、从4°C保藏的斜面上挑取菌体蓝藻接种到100mL、pH为7.1的培养液中,在135rpm、30°C下振荡培养15h,至体系OD600值为1.1时停止培养,获得菌液X;

[0089] A4、从4°C保藏的斜面上挑取菌体绿藻接种到100mL、pH为7.1的培养液中,在135rpm、30°C下振荡培养15h,至体系OD600值为1.1时停止培养,获得菌液Y;

[0090] A5、从4°C保藏的斜面上挑取菌体陶厄氏菌SHBCC D24592接种到100mL、pH为7.1的培养液中,在135rpm、30°C下振荡培养15h,至体系OD600值为1.1时停止培养,获得菌液Z;

[0091] A6、将上述步骤制备得到的菌液M、菌液N、菌液X、菌液Y、菌液Z按体积比1.5:1.5:1.3:1.2:1.7混合,即得所述复合菌剂。

[0092] 所述培养液包括如下质量份组分:6质量份鱼糜液、2.5质量份猪血粉、2.5质量份牛肉浸膏、1.5质量份蛋白胨、100质量份去离子水、1.5质量份氯化钠;

[0093] 所述鱼糜液的制备包括以下步骤:

[0094] 取草鱼肉、去离子水混合绞成糜状,加入胰酶,于50°C酶解6h;然后升温至55°C,加入木瓜蛋白酶继续酶解6h,于100°C煮沸11min,冷却,离心处理,得到下层固态、上层液态的分层液,取分层液即得所述鱼糜液;所述草鱼肉、去离子水、胰酶、木瓜蛋白酶的质量比为10:10:0.0015:0.0006。

[0095] 将处理后的废水按照中华人民共和国《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)进行苯胺含量检测,检测结果为苯胺含量0.173mg/L。

[0096] 实施例3

[0097] 一种苯胺类事故废水应急处置方法,包括以下步骤:

[0098] S1、测得含苯胺含量为900mg/L的废水,过滤,吸附;

[0099] 所述吸附指的是通过吸附剂进行吸附苯胺,所述吸附剂由丙烯酸系凝胶型阳离子交换树脂和大孔阴离子交换树脂组成;所述含苯胺废水、丙烯酸系凝胶型阳离子交换树脂和大孔阴离子交换树脂的体积比为50:3:2;

[0100] S2、将吸附处理后的废水进行氧化处理;

[0101] 所述氧化处理包括以下步骤:

[0102] 将所述吸附处理后的废水的pH由初始的12调节至3.5,加入过氧化氢、硫酸亚铁,搅拌1h,调节pH至7.2,泵至下一步骤进行处理;所述吸附处理后的废水、过氧化氢、硫酸亚铁的配量比为50mL:0.14g:0.08g;

[0103] S3、将氧化后的废水进行微生物降解;

[0104] 所述微生物降解指的是通过微生物降解剂进行降解苯胺,所述微生物降解剂的制备包括以下步骤:

[0105] S31、取球形活性炭浸渍于氢氧化钾溶液中6h,过滤,取固相于104°C干燥2h,于氮气氛围中进行热处理,然后取出,洗涤至pH至中性,于104°C干燥3h,得到物料A;所述球形活性炭、氢氧化钾溶液的配量比为2g:40mL;所述氢氧化钾溶液的浓度为4mol/L;所述热处理指的是于800°C处理4h;

[0106] S32、取所述物料A、十二烷基磺酸钠、巯基乙醇混合,超声振荡30min,加入复合菌剂,于40°C摇床以120rpm处理2h,过滤,取固相真空干燥,得到含水量体积占比小于0.5%的微生物降解剂;所述物料A、十二烷基磺酸钠、巯基乙醇、复合菌剂的配量比为4g:3mL:12mL:30mL。

[0107] S4、将降解处理后的废水进行过滤,纳滤,完成处理,排放。

[0108] 所述复合菌剂的制备包括以下步骤:

[0109] A1、从4°C保藏的斜面上挑取菌体人苍白杆菌接种到100mL、pH为7.2的培养液中,在150rpm、30°C下振荡培养16h,至体系OD600值为1.2时停止培养,获得菌液M;

[0110] A2、从4°C保藏的斜面上挑取菌体食吡啶红球菌接种到100mL、pH为7.2的培养液中,在150rpm、30°C下振荡培养16h,至体系OD600值为1.2时停止培养,获得菌液N;

[0111] A3、从4°C保藏的斜面上挑取菌体蓝藻接种到100mL、pH为7.2的培养液中,在150rpm、30°C下振荡培养16h,至体系OD600值为1.2时停止培养,获得菌液X;

[0112] A4、从4°C保藏的斜面上挑取菌体绿藻接种到100mL、pH为7.2的培养液中,在150rpm、30°C下振荡培养16h,至体系OD600值为1.2时停止培养,获得菌液Y;

[0113] A5、从4°C保藏的斜面上挑取菌体陶厄氏菌SHBCC D24592接种到100mL、pH为7.2的培养液中,在150rpm、30°C下振荡培养16h,至体系OD600值为1.2时停止培养,获得菌液Z;

[0114] A6、将上述步骤制备得到的菌液M、菌液N、菌液X、菌液Y、菌液Z按体积比2:2:1.5:1.5:1.8混合,即得所述复合菌剂。

[0115] 所述培养液包括如下质量份组分:8质量份鱼糜液、3质量份猪血粉、3质量份牛肉浸膏、2质量份蛋白胨、100质量份去离子水、2质量份氯化钠;

[0116] 所述鱼糜液的制备包括以下步骤:

[0117] 取草鱼肉、去离子水混合绞成糜状,加入胰酶,于50°C酶解8h;然后升温至55°C,加入木瓜蛋白酶继续酶解8h,于100°C煮沸12min,冷却,离心处理,得到下层固态、上层液态的分层液,取分层液即得所述鱼糜液;所述草鱼肉、去离子水、胰酶、木瓜蛋白酶的质量比为

10:10:0.002:0.0008。

[0118] 将处理后的废水按照中华人民共和国《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)进行苯胺含量检测,检测结果为苯胺含量0.169mg/L。

[0119] 对比例1

[0120] 一种苯胺类事故废水应急处置方法,与实施例1的区别在于:

[0121] 所述吸附剂为丙烯酸系凝胶型阳离子交换树脂;所述含苯胺废水、丙烯酸系凝胶型阳离子交换树脂的体积比为50:5。

[0122] 将处理后的废水按照中华人民共和国《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)进行苯胺含量检测,检测结果为苯胺含量0.256mg/L。

[0123] 对比例2

[0124] 一种苯胺类事故废水应急处置方法,与实施例1的区别在于:

[0125] 所述吸附剂为大孔阴离子交换树脂;所述含苯胺废水、大孔阴离子交换树脂的体积比为50:5。

[0126] 将处理后的废水按照中华人民共和国《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)进行苯胺含量检测,检测结果为苯胺含量0.259mg/L。

[0127] 由对比例1-2可知,在吸附塔内通过仅由单一吸附树脂组成的吸附剂,对苯胺进行吸附,其对苯胺吸附效果较差,这是因为凝胶型阳离子交换树脂具有较多的表面活性基团,能够提供更多的吸附位点,而大孔阴离子交换树脂则有更大的孔径和表面积,可以提供更多的可供苯胺进入的空间,两者结合后形成了更多的吸附位点,增加了苯胺在树脂上的吸附机会,可以在不同的吸附位点上同时吸附苯胺分子,互相补充,从而提高苯胺的吸附效率。

[0128] 对比例3

[0129] 一种苯胺类事故废水应急处置方法,与实施例1的区别在于步骤S31:

[0130] S31、取球形活性炭、十二烷基磺酸钠、巯基乙醇混合,超声振荡20min,加入复合菌剂,于35°C摇床以100rpm处理1h,过滤,取固相真空干燥,得到含水量体积占比小于0.5%的微生物降解剂;所述球形活性炭、十二烷基磺酸钠、巯基乙醇、复合菌剂的配量比为3g:2mL:8mL:20mL。

[0131] 将处理后的废水按照中华人民共和国《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)进行苯胺含量检测,检测结果为苯胺含量2.211mg/L。

[0132] 对比例3由于未对活性炭表面进行改性,导致其比表面积没有增加,导致对苯胺吸附容量降低。

[0133] 对比例4

[0134] 一种苯胺类事故废水应急处置方法,与实施例1的区别在于步骤S32:

[0135] S32、取所述物料A、十二烷基磺酸钠混合,超声振荡20min,加入复合菌剂,于35°C摇床以100rpm处理1h,过滤,取固相真空干燥,得到含水量体积占比小于0.5%的微生物降解剂;所述物料A、十二烷基磺酸钠、巯基乙醇、复合菌剂的配量比为3g:10mL:20mL。

[0136] 将处理后的废水按照中华人民共和国《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)进行苯胺含量检测,检测结果为苯胺含量1.843mg/L。

[0137] 对比例5

[0138] 一种苯胺类事故废水应急处置方法,与实施例1的区别在于步骤S32:

[0139] S32、取所述物料A、巯基乙醇混合,超声振荡20min,加入复合菌剂,于35°C摇床以100rpm处理1h,过滤,取固相真空干燥,得到含水量体积占比小于0.5%的微生物降解剂;所述物料A、十二烷基磺酸钠、巯基乙醇、复合菌剂的配量比为3g:10mL:20mL。

[0140] 将处理后的废水按照中华人民共和国《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)进行苯胺含量检测,检测结果为苯胺含量1.737mg/L。

[0141] 对比例4-5仅通过加入十二烷基磺酸钠或者巯基乙醇进行处理,这种单一表面处理不足以使得所制得的微生物降解剂充分分散,导致其出现部分团聚,使得苯胺处量降低。

[0142] 对比例6

[0143] 一种苯胺类事故废水应急处置方法,与实施例1的区别在于:

[0144] 将上述步骤制备得到的菌液M、菌液N、菌液X、菌液Y、菌液Z按体积比0:2:1:1:1.5混合,即得所述复合菌剂。

[0145] 将处理后的废水按照中华人民共和国《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)进行苯胺含量检测,检测结果为苯胺含量0.719mg/L。

[0146] 对比例7

[0147] 一种苯胺类事故废水应急处置方法,与实施例1的区别在于:

[0148] 将上述步骤制备得到的菌液M、菌液N、菌液X、菌液Y、菌液Z按体积比1:0:2:1:1.5混合,即得所述复合菌剂。

[0149] 将处理后的废水按照中华人民共和国《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)进行苯胺含量检测,检测结果为苯胺含量0.726mg/L。

[0150] 对比例8

[0151] 一种苯胺类事故废水应急处置方法,与实施例1的区别在于:

[0152] 将上述步骤制备得到的菌液M、菌液N、菌液X、菌液Y、菌液Z按体积比1:1:0:2:1.5混合,即得所述复合菌剂。

[0153] 将处理后的废水按照中华人民共和国《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)进行苯胺含量检测,检测结果为苯胺含量0.708mg/L。

[0154] 对比例9

[0155] 一种苯胺类事故废水应急处置方法,与实施例1的区别在于:

[0156] 将上述步骤制备得到的菌液M、菌液N、菌液X、菌液Y、菌液Z按体积比2:1:1:0:1.5混合,即得所述复合菌剂。

[0157] 对比例10

[0158] 一种苯胺类事故废水应急处置方法,与实施例1的区别在于:

[0159] 将上述步骤制备得到的菌液M、菌液N、菌液X、菌液Y、菌液Z按体积比2:1.5:1:1:0混合,即得所述复合菌剂。

[0160] 将处理后的废水按照中华人民共和国《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)进行苯胺含量检测,检测结果为苯胺含量0.785mg/L。

[0161] 由对比例6-10可知,本申请正是通过人苍白杆菌、食吡啶红球菌、蓝藻、绿藻、陶厄氏菌SHBCC D24592之间的相互配合,能够更快速、彻底地降解废水中的苯胺,提高处理效率,具有良好的可持续性和稳定性,适用于长期废水处理。

[0162] 对比例11

[0163] 一种苯胺类事故废水应急处置方法,与实施例1的区别在于:

[0164] 所述培养液包括如下质量份组分:0质量份鱼糜液、6质量份猪血粉、2质量份牛肉浸膏、2质量份蛋白胨、100质量份去离子水、1质量份氯化钠。

[0165] 将处理后的废水按照中华人民共和国《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)进行苯胺含量检测,检测结果为苯胺含量1.387mg/L。

[0166] 对比例12

[0167] 一种苯胺类事故废水应急处置方法,与实施例1的区别在于:

[0168] 所述培养液包括如下质量份组分:7质量份鱼糜液、0质量份猪血粉、2质量份牛肉浸膏、1质量份蛋白胨、100质量份去离子水、1质量份氯化钠。

[0169] 将处理后的废水按照中华人民共和国《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)进行苯胺含量检测,检测结果为苯胺含量0.329mg/L。

[0170] 对比例13

[0171] 一种苯胺类事故废水应急处置方法,与实施例1的区别在于:

[0172] 所述培养液包括如下质量份组分:5质量份鱼糜液、3质量份猪血粉、2质量份牛肉浸膏、0质量份蛋白胨、100质量份去离子水、1质量份氯化钠。

[0173] 将处理后的废水按照中华人民共和国《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)进行苯胺含量检测,检测结果为苯胺含量0.366mg/L。

[0174] 由对比例11-13可知,本申请在培养液的制备中加入鱼糜液、猪血粉、蛋白胨,这些动物源的成分含有丰富的氨基酸、蛋白质、碳水化合物等,为微生物生长提供必要的营养物质,有助于细菌、真菌等微生物的繁殖和生长,增强微生物产物的生成能力,可以促进微生物对废水中苯胺等有机污染物的降解速度和效率,加快废水处理过程,增强微生物在长期运行中的生物降解效果。

[0175] 本发明所公开的一种苯胺类事故废水应急处置一体化装置的工作原理如下:

[0176] 综合利用化学、物理、生物技术实现对废水中的苯胺快速去除,第一过滤器1用于过滤废水中的悬浮固体;经第一过滤器1过滤后,废水进入吸附塔3中,通过吸附塔3内的吸附剂进行吸附废水中的苯胺;之后废水进入调节池2调节pH,进行氧化处理,之后流入降解池8,在降解池8内通过微生物降解剂对苯胺进行降解,进一步降低苯胺的含量,之后通过第二过滤器9将微生物降解剂过滤回收处理,废水进入第三过滤器10,第三过滤器10通过纳滤技术进一步对废水进行处理,实现更加高效、环保的处置方案。

[0177] 以上对本发明的部分实施例进行了详细说明,但所述内容仅为本发明的较佳实施例,不能被认为用于限定本发明的实施范围。凡依本发明申请范围所作的均等变化与改进等,均应仍归属于本发明的专利涵盖范围之内。

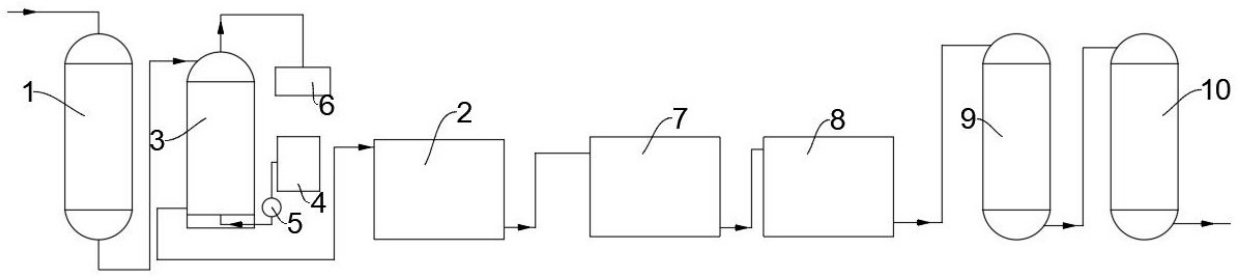


图1

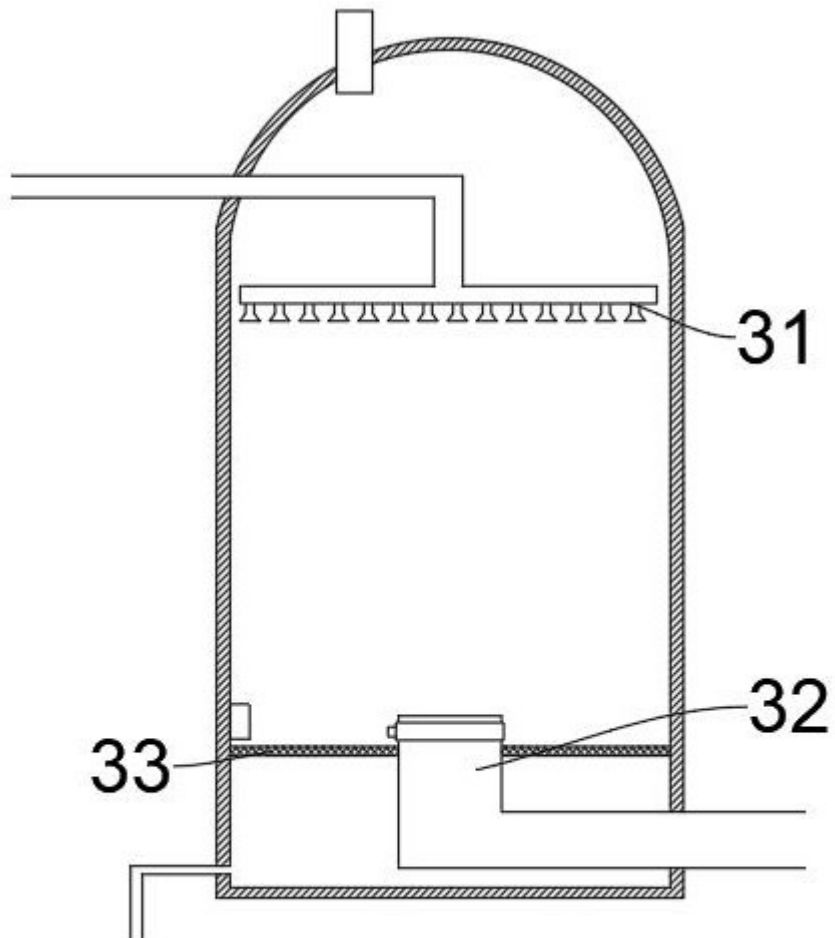


图2

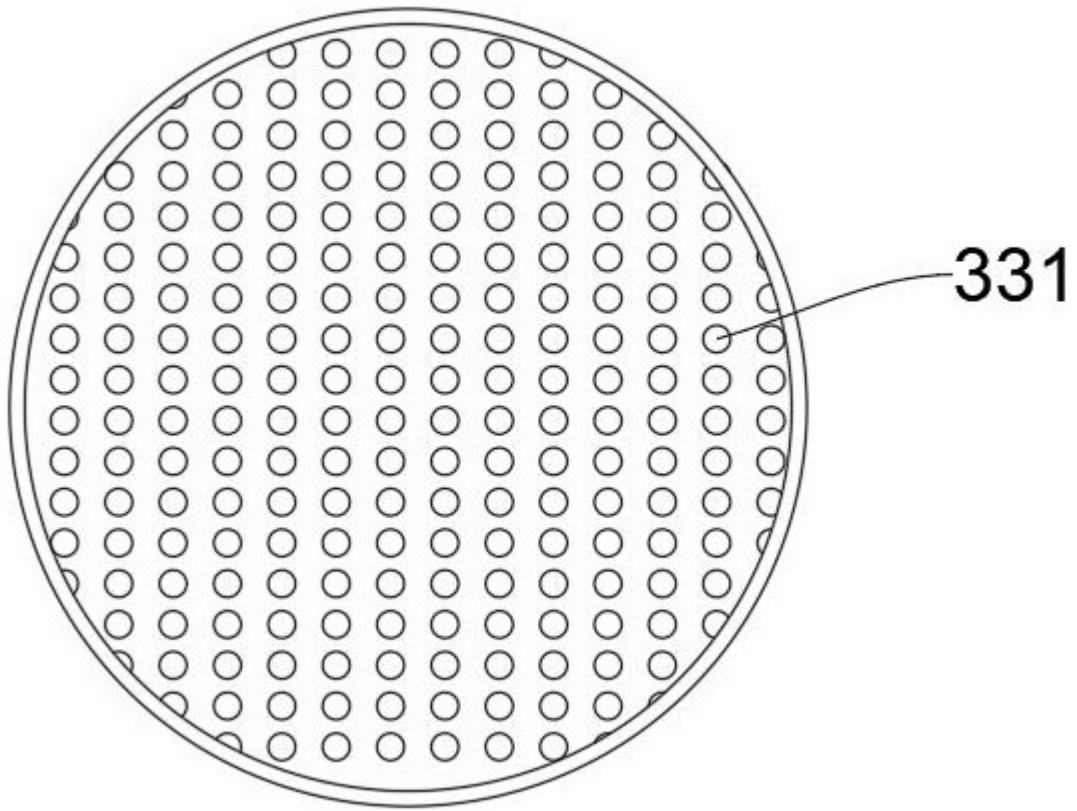


图3

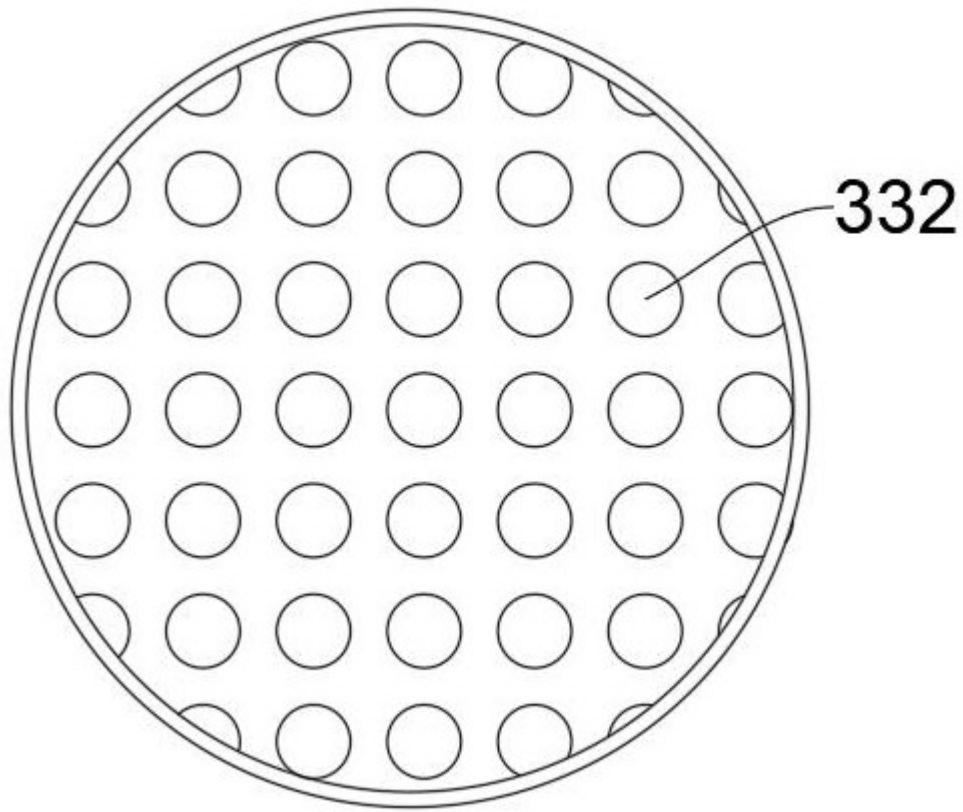


图4