

The A/O Process-the Coagulation Sedimentation for Treatment of Flotation Agent Production Wastewater

Huijuan Li¹, Mingjun Shan^{1,2}, Yanqiu Wang¹, Peng Yang¹, Lihong Kou²

¹University of Science and Technology Liaoning, Anshan

²Beijing Water Business Doctor Co., Ltd, Beijing

Email: lihuijuan_000@163.com, shanmj@126.com

Received: Jan. 19th, 2013; revised: Feb. 25th, 2013; accepted: Mar. 4th, 2013

Abstract: In this study, the A/O biological treatment method and the coagulation sedimentation treatment are adopted for wastewater from the production of mineral processing reagents, according to anaerobic-aerobic dislodge organic mechanism mixed flocculation sedimentation, by controlling technological operational parameters, getting the final result of test research. The results show that the combined method can effectively remove the organic pollutants, turbidity and ammonia nitrogen, and the removal rate reached 97%, 97.2%, 98.7%. The production water qualities completely reach the national integrated wastewater discharge standard (GB8978-2002 secondary standard). According to the condition of the test, the operation parameters and the reasonable layout of A/O technology and coagulation are introduced. Then, it can be used as reference for the design and technical process improvements [1].

Keywords: A/O Technology; Advanced Treatment; Mineral Processing Reagents

A/O-混凝组合工艺处理选矿药剂生产废水研究

李会娟¹, 单明军^{1,2}, 王艳秋¹, 杨鹏¹, 寇丽红²

¹辽宁科技大学, 鞍山

²北京万邦达环保技术股份有限公司, 北京

Email: lihuijuan_000@163.com, shanmj@126.com

收稿日期: 2013年1月19日; 修回日期: 2013年2月25日; 录用日期: 2013年3月4日

摘要: 本研究采用 A/O 工艺生物处理方法和混凝沉淀法处理选矿药剂生产废水, 依据厌氧-好氧去除有机物机理和混凝沉淀的絮凝效果, 通过控制工艺运行参数, 最终得到试验的研究结论。结果表明, 该组合方法可有效的去除污水中的有机污染物、浊度和氨氮, 去除率分别达到 97%、97.2%、98.7%。出水水质完全满足国家《污水综合排放标准》(GB8978-2002 二级标准)。根据实验运行情况, 提出 A/O 工艺和混凝沉淀的合理布置及运行参数, 用于现场工艺改进及设计提供参考^[1]。

关键词: A/O 工艺; 深度处理; 选矿药剂

1. 引言

随着矿产工业的发展, 选矿药剂的用量越来越大, 由此产生大量的有机生产废水, 对环境造成重大的污染^[2,3]。选矿药剂生产所排放的废水组分复杂、难生物降解、毒性大, 采用物理、化学法在某种程度上能够取得一定的效果, 但普遍存在着二次污染、运行

成本高、处理效果不够明显等问题^[4]。生物法对于有机污染废水处理效果显著, 毒物降解后具有不可逆的安全性, 但对于有机物浓度高、毒性大的污染物, 其生物活性受到抑制, 处理污染物的能力会大大降低, 导致出水效果不理想, 指标不能达到国家规定的排放标准^[5,6]。因此, 研究微生物与混凝沉淀组合方法对有

效处理选矿废水及保护矿山生态环境具有极为重要的意义。

2. 试验过程与方法

2.1. 试验流程

通过对辽宁某选矿有限公司提供的工艺废水进行全面分析, 确定采用 A/O 生化 + 混凝沉淀组合处理工艺。将厌氧段和好氧段串联在一起, 厌氧池在前, 污水中的有机碳被反硝化菌所利用, 可减轻其后好氧池的有机负荷, 同时提高废水可生化性, 使某些长链有机物更利于微生物利用, 反硝化反应产生的碱度可以补偿好氧池中进行硝化反应对碱度的需求, 废水经过厌氧段后进入好氧段, 好氧段微生物通过自身代谢可以使反硝化残留的有机污染物得到进一步去除^[7], 生化出水在混凝剂的作用下, 使废水中的胶体和细微悬浮物凝聚成絮凝体, 然后予以分离除去, 使出水最终达到排放标准。工艺流程见图 1。

2.2. 试验水质及特点

该试验用水来源为辽宁某选矿药剂厂生产废水。其水质如表 1。

选矿药剂生产废水经处理后达到污水综合排放标准如表 2。

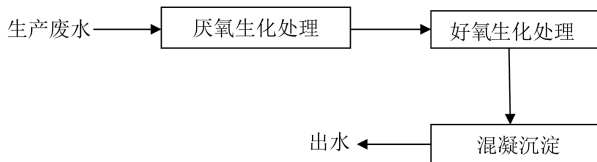


Figure 1. Treatment of wastewater from the process flow diagram
图 1. 废水处理试验工艺流程图

Table 1. Water-quality index of water penetration
表 1. 进水水质指标

项目	COD _{Cr} (mg/L)	氨氮(mg/L)	浊度(NTU)	pH(无量纲)
范围	4000~6000	50~100	70~80	6~8
均值	5000	75	75	7

Table 2. Integrated wastewater discharge standard (GB8978-2002 secondary standard)

表 2. 《污水综合排放标准》(GB8978-2002 二级标准)

项目	COD _{Cr} (mg/L)	氨氮(mg/L)	浊度(NTU)	pH(无量纲)
数值	≤100	≤25	≤30	6~9

2.3. 试验运行控制参数

本试验具体控制参数如下: 厌氧反应器污泥是按 C:N:P(生化需氧量:总氮:总磷)为 800:5:1 的比例进行投加微生物生长所需要的营养物质。厌氧反应器进水是将配水(自来水)与选矿废水按一定的比例混合, 将选矿药剂进水 COD_{Cr}(化学需氧量)控制在 5000 mg/L 左右, 氨氮控制在 75 mg/L 左右, 经过一定的水力停留时间后自流到好氧反应器内, 使得选矿废水进行充分的生化处理。厌氧反应器温度为 30℃~35℃, pH 保持 7~8 之间, 好氧反应器温度为 25℃~30℃, pH 保持 6.5~7.5 之间, 好氧反应器 DO(溶解氧)控制在 2~3 mg/L。

2.4. 分析方法

本实验水质指标测定方法均遵照《水和废水监测分析方法》(第四版), 具体见表 3。

3. 试验结果及分析

3.1. 生化处理实验

3.1.1. 不同停留时间对 A/O 工艺连续运行处理效果的影响

水力停留时间是 A/O 工艺连续运行处理选矿药剂生产废水工艺设计中的重要参数之一, 通过试验研究水力停留时间对 A/O 工艺处理效果的影响。在工艺设计中, 对于 A/O 工艺各操作单元水力停留时间的选取, 大多是根据经验值, 华金铭、魏可镁等^[8]开展了水力停留时间对选矿药剂生产水处理的研究。停留时间过短, 反应器内不能保持足够的生物量, 影响反应器的运行稳定性及处理效果; 停留时间过长, 会使反应器处理能力过剩, 造成浪费。

Table 3. Analytic procedure of water quality index
表 3. 水质指标分析方法

测定项目	测定方法
NH ₄ ⁺ -N	酸碱滴定法
COD _{Cr}	重铬酸钾法
pH	玻璃电极法
污泥浓度	重量法
温度	温度计
DO	便携式溶解氧仪

本试验在停留时间为 24 h、36 h、48 h 时，厌氧池的停留时间与好氧池的停留时间的比例为 1:1，每个工况下运行 10 天，运行稳定后，检测每天生化出水的 COD_{Cr} 和氨氮指标。

1) 水力停留时间对 COD_{Cr} 的影响

水力停留时间对生化反应器去除有机物的影响很大，本试验在生化反应器稳定运行条件下，分析了不同水力停留时间对平均 COD_{Cr} 浓度的影响如表 4 和图 2。

从图 2 可知，当水力停留时间由 24 h 增加到 36 h 时，COD_{Cr} 的去除率由 69.9% 提高到 89.2%，出水 COD_{Cr} 浓度由 1506.66 mg/L 降低至 540.96 mg/L；当水力停留时间由 36 h 增加到 48 h 时，COD 的去除率由 89.2% 提高到 89.3%，出水 COD_{Cr} 浓度由 540.96

mg/L 降低至 533.1 mg/L。由此可看出，随着水力停留时间的增加，生化池对有机物的去除能力逐渐增强，出水 COD_{Cr} 的浓度逐渐降低，最终达到稳定。COD_{Cr} 的去除率在停留时间为 24 h 时低于停留时间为 36 h，这是因为水力停留时间短，水力负荷增加，从而有机物负荷也相应增加，并且污水中的有机物与微生物的接触时间短，有机污染物不能得到充分的降解，这与汪晓军^[9]研究相同，水力停留时间与难降解有机物有密切联系，水力停留时间的延长有助于有机物的降解。而与停留时间为 48 h 的 COD_{Cr} 的去除率相差不大，说明停留时间在 36 h 时生化系统处于稳定状态。

2) 水力停留时间对氨氮的影响

本试验在生化反应器稳定运行条件下，分析了不同水力停留时间对氨氮的影响如表 5 和图 3。

Table 4. Effects of different hydraulic retention time on the average COD_{Cr} concentration
表 4. 不同水力停留时间对平均 COD_{Cr} 浓度的影响

	d = 1	d = 2	d = 3	d = 4	d = 5	d = 6	d = 7	d = 8	d = 9	d = 10
24 h	1355	1524	1536	1484	1701	1412	1355	1637	1433	1629
36 h	534	518	587	502	525	594	507	528	571	543
48 h	559	507	526	518	532	531	543	579	534	502

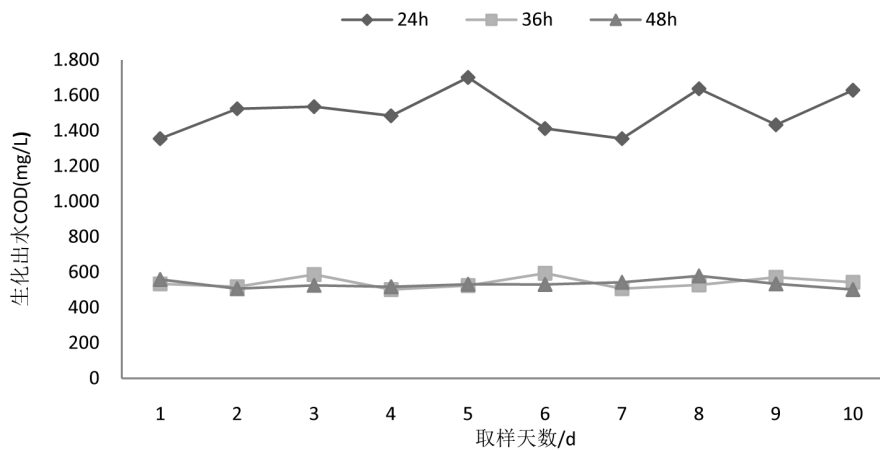


Figure 2. Effects of different hydraulic retention time on the average COD_{Cr} concentration of effluent
图 2. 不同水力停留时间对生化出水平均 COD_{Cr} 浓度的影响

Table 5. Effects of different hydraulic retention time on average ammonia concentration
表 5. 不同水力停留时间对平均氨氮浓度的影响

	d = 1	d = 2	d = 3	d = 4	d = 5	d = 6	d = 7	d = 8	d = 9	d = 10
24 h	9.1	8.8	7.9	8.9	6.4	7.5	6.9	8.3	9.1	7.2
36 h	2.1	1.8	2.0	1.9	1.5	1.7	1.4	1.5	1.6	1.3
48 h	1.4	1.1	1.2	1.3	0.9	1.0	1.1	1.5	1.2	1.0

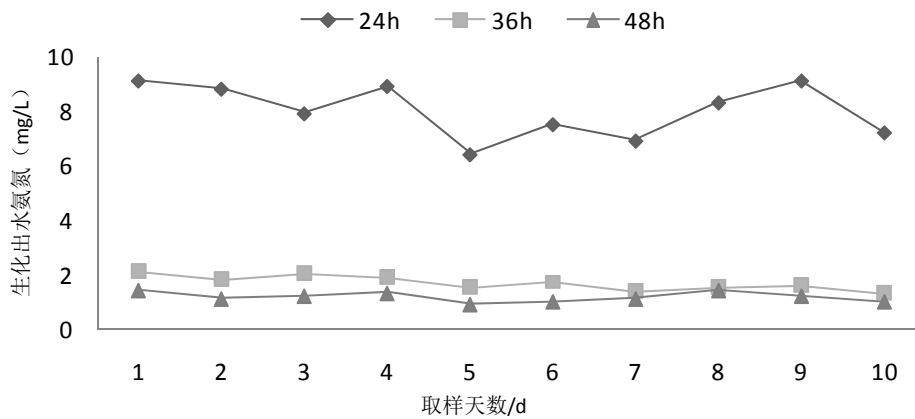


Figure 3. Effects of different hydraulic retention time on the biochemical level all ammonia concentration
图 3. 不同水力停留时间对生化出水平均氨氮浓度的影响

从图 3 可知,随着水力停留时间的增加,生化出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 逐渐降低,去除率逐渐升高。当停留时间为 24 h 时,出水氨氮降到 8.01 mg/L,去除率为 89.3%;当停留时间为 36 h 时,出水氨氮降到 1.68 mg/L,去除率为 97.8%;当停留时间为 48 h 时,出水氨氮降到 1.16 mg/L,去除率为 98.4%;这说明,延长水力停留时间可以提高生化反应器氨氮的去除率,因为,延长水力停留时间,使得同步硝化反硝化作用使污水中的氨氮得到充分的降解。

综合水力停留时间对生化出水 COD_{Cr} 和氨氮的影响所得数据和以上分析,并考虑到经济运行因素,水力停留时间为 36 h 比较适宜。

3.1.2. 不同污泥浓度对 A/O 工艺连续运行处理效果的影响

在此阶段试验中,将水力停留时间控制在 36 h,检测不同污泥浓度对生化出水平均 COD_{Cr} 浓度和平均氨氮浓度的变化。

1) 不同污泥浓度对 COD 的影响

在不同污泥浓度的条件下,生化反应器出水的 COD_{Cr} 变化情况如表 6 和图 4。

从图 4 中可见,在实验初期,系统处理效果不够稳定,随着试验的进行,生化出水 COD_{Cr} 逐渐降低,在试验进行大约 10 d 以后达到稳定,出水 COD_{Cr} 浓度一直稳定在 470 mg/L 左右,去除率为 90.6%,在试验进行到 20 d 后生化出水 COD_{Cr} 开始逐渐升高。这是因为:试验开始时,反应器内污泥浓度较低,污泥负荷高,处理效果差,生化出水 COD_{Cr} 浓度较高。随着试验进行,生化反应器内污泥浓度逐渐升高,污泥负

荷逐渐降低,出水效果变好并趋于稳定,此时生化反应器内污泥浓度在 3500 mg/L~4500 mg/L 之间。试验进行大约 20 d 之后,由于进水中营养物质相对不足,进水 COD_{Cr} 难以维持微生物的生长需要,部分微生物死亡,造成 COD_{Cr} 浓度逐渐增加。

综合以上数据及分析,随着 MLSS 的增加, COD_{Cr} 的去除效率先增加后减小,当污泥浓度在 3500 mg/L~4500 mg/L 时,生化出水的 COD_{Cr} 浓度一直稳定在 470 mg/L 左右,去除率达到 90.6%,去除效果最佳。

2) 不同污泥浓度对氨氮的影响

在不同污泥浓度的条件下,生化反应器出水的氨氮变化情况如表 7 和图 5。

从图 5 可见,在初始阶段, $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率比较低,这是因为反应器中硝化细菌和亚硝化细菌的数量少,硝化能力和亚硝化能力低所致。随着试验进行,生化系统内污泥浓度增加,硝化和亚硝化细菌的数量也随之增加,硝化效果逐渐提高,试验进行 10 d 后,出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 质量浓度始终低于 1.5 mg/L,去除率为 98%,此时生化反应器内污泥浓度在 3500 mg/L~4500 mg/L。有研究表明^[10],在同一反应器内发生同步硝化-反硝化,完成对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除,与反应器内污泥浓度大小关系密切,在污泥浓度为 4000 mg/L 时, $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除可达到 90% 以上。在试验进行 20 d 后,生化出水氨氮浓度有升高趋势,这是因为此时产生了抑制物质,降低了微生物的活性。

在一定范围内,MLSS 的增加有利于 COD_{Cr} 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除,但 MLSS 过高时,抑制活性污泥的活性作用,反而使出水的 COD_{Cr} 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 升高。结

Table 6. Effects of different sludge concentration on the average COD_{Cr} concentration
表 6. 不同污泥浓度对平均 COD_{Cr} 浓度的影响

	d = 1	d = 2	d = 3	d = 4	d = 5	d = 6	d = 7	d = 8	d = 9	d = 10
COD	4834	3721	4405	3777	3091	2318	1564	1088	758	543
污泥浓度	3055	3189	3326	3511	3670	3882	3899	3964	4052	4005
	d = 11	d = 12	d = 13	d = 14	d = 15	d = 16	d = 17	d = 18	d = 19	d = 20
COD	529	501	488	460	444	401	397	457	585	561
污泥浓度	4136	4281	4299	4356	4463	4501	4590	4688	4703	4812
	d = 21	d = 22	d = 23	d = 24	d = 25	d = 26	d = 27	d = 28	d = 29	d = 30
COD	593	576	462	798	882	961	923	1032	1207	980
污泥浓度	4855	4936	5017	5075	5192	5364	5409	5391	5487	5454

备注：COD 单位为 mg/L，污泥浓度单位为 mg/L。

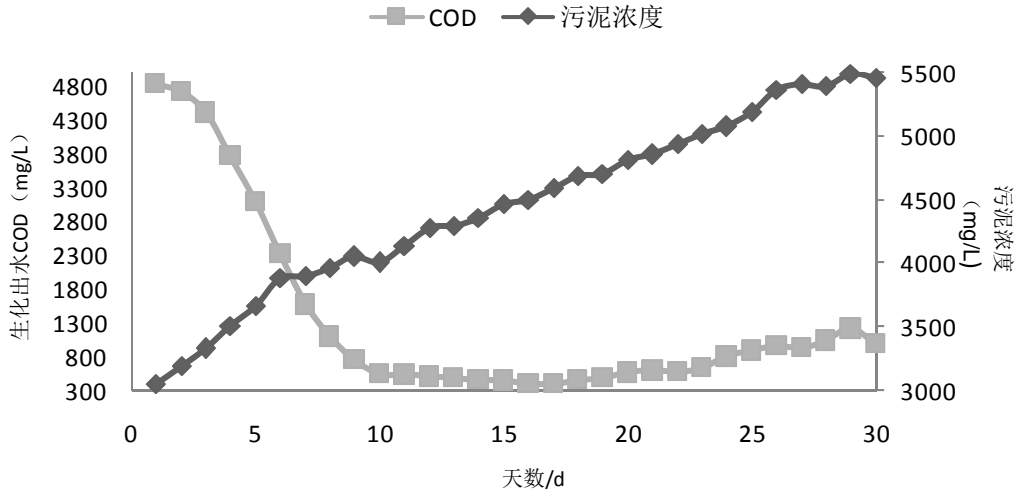


Figure 4. Effects of different sludge concentration on the average COD_{Cr} concentration
图 4. 不同污泥浓度对平均 COD_{Cr} 浓度的影响

Table 7. Effects of different sludge concentration on average ammonia concentration
表 7. 不同污泥浓度对平均氨氮浓度的影响

	d = 1	d = 2	d = 3	d = 4	d = 5	d = 6	d = 7	d = 8	d = 9	d = 10
氨氮	60	59	57	60	55	40	21	10	5.0	3.0
污泥浓度	3055	3189	3326	3511	3670	3882	3899	3964	4052	4005
	d = 11	d = 12	d = 13	d = 14	d = 15	d = 16	d = 17	d = 18	d = 19	d = 20
氨氮	0.7	0.5	0.8	1.1	0.7	1.2	0.4	0.6	0.7	0.5
污泥浓度	4136	4281	4299	4356	4463	4501	4590	4688	4703	4812
	d = 21	d = 22	d = 23	d = 24	d = 25	d = 26	d = 27	d = 28	d = 29	d = 30
氨氮	0.9	1.0	1.3	1.7	5.0	10.23	15.3	14.7	13.8	11.7
污泥浓度	4855	4936	5017	5075	5192	5364	5409	5391	5487	5454

备注：氨氮单位为 mg/L，污泥浓度单位为 mg/L。

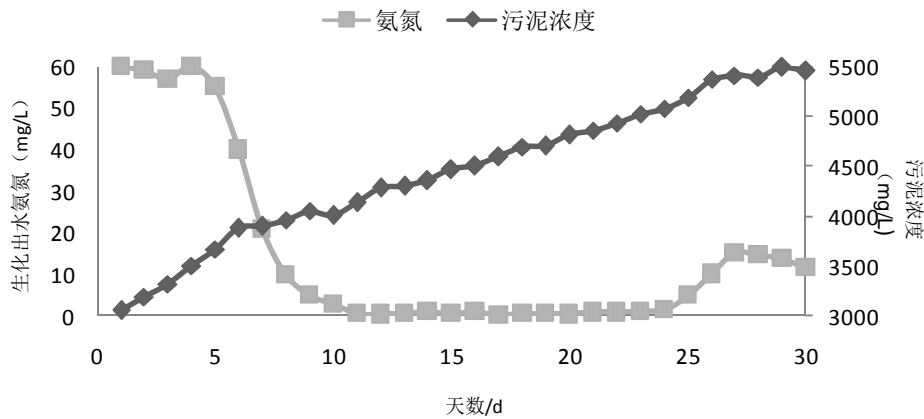


Figure 5. Change curves of different sludge concentrations of NH₃-N
图 5. 不同污泥浓度氨氮的变化曲线

合以上图表及数据分析, 本试验确定当污泥浓度为 3500 mg/L~4500 mg/L 时, 选矿药剂废水经过生化处理后, COD_{Cr} 降到 470 mg/L, 去除率达到 90.6%, 氨氮降到 1.5 mg/L, 去除率达到 98%。

为使选矿废水经过生化处理之后的出水进一步达标, 需要在后续辅以物化工艺。本试验下一步将对生化出水进行混凝深度处理实验, 检测混凝药剂的投加量对生化出水的 COD_{Cr} 和浊度的影响^[9]。

3.2. 混凝深度处理实验

3.2.1 实验过程

取 500 ml 的生化出水(COD_{Cr} = 470 mg/L, 浊度 = 124.4 NTU)水样分别加入 5 个烧杯中, 加入不同量的 PAC(聚合氯化铝)搅拌(转速为 80 r/min)1 min, 再加入 8ppm 的 PAM(聚丙烯酰胺)搅拌 10 min, 沉淀完全后测浊度及 COD_{Cr}。

3.2.2. PAC/PAM 对 A/O 工艺生化出水 COD_{Cr} 与浊度的去除效果

PAC/PAM 对生化出水平均 COD_{Cr} 浓度与浊度的去除效果如表 8 和图 6。

从图 6 中可以发现, 在 PAM 用量固定(8 ppm)条件下, 增加 PAC 的投加量, 生化出水中 COD_{Cr} 和浊度数值明显降低, 当 PAC 的用量为 600 ppm 时, 此时生化出水中 COD_{Cr} 浓度降到最低值为 80 mg/L, 浊度为 3.5 NTU。随着 PAC 投加量的增加, 生化出水中 COD_{Cr} 反而提升, 浊度降低不明显。由本试验确定, 当 PAC 的用量为 600 ppm 时, 生化出水中 COD 和浊度降低效果最好。

Table 8. Coagulation and sedimentation effect on effluent COD_{Cr} average r concentration and turbidity
表 8. 混凝沉淀对生化出水平均 COD_{Cr} 浓度和浊度的影响

PAC 用量(ppm)	400	500	600	700	800
PAM 用量(ppm)	8	8	8	8	8
COD (mg/L)	187	103	80	152	179
浊度(mg/L)	18.3	12.6	3.5	2.9	2.7

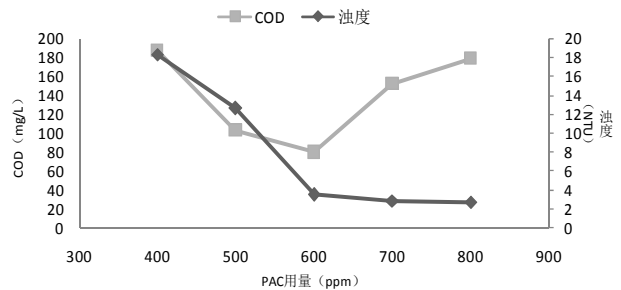


Figure 6. Coagulation and sedimentation effect on effluent COD_{Cr} average r concentration and turbidity
图 6. 混凝沉淀对生化出水平均 COD_{Cr} 浓度和浊度的影响

4. 试验结论

1) 通过 A/O 生化处理试验, 可确定, 污泥浓度为 4500 mg/L, 停留时间为 36 h 时, 出水 COD_{Cr} 为 470 mg/L, COD_{Cr} 去除率为 90.6%, 出水氨氮降到 1.5 mg/L, 去除率为 98%, 处理效果最佳。

2) 生化出水经混凝深度处理试验后, 可确定, 当 PAM 用量为 8 ppm, PAC 用量为 600 ppm 时, 组合工艺出水 COD_{Cr} 浓度降到 80 mg/L, 去除率为 98.4%, 浊度降到 3.5 NTU, 去除率为 97.2%, 满足《污水综合排放标准》(GB8978-2002 二级标准)排放标准。

5. 致谢

本论文是在我的导师单明军教授的亲切关怀和细心指导下完成的, 整篇论文都凝聚着导师的心血。导师治学严谨, 学识渊博, 品德高尚, 平易近人。导师的言传身教都将使我终生受益。无论是在理论学习阶段, 还是在论文的实验方向、资料查询、研究和撰写的每一个环节, 无不得到导师的悉心指导和帮助, 我愿借此机会向我的导师表示衷心的感谢!

在实验进行当中, 辽宁科技大学环境工程系王艳秋、寇丽红师姐杨鹏同学, 给予了无私的帮助和耐心的指导。在此, 表示深深的感谢!

同时非常感谢《微生物前沿》期刊, 给予发表文章的机会。《微生物前沿》Advances in Microbiology 是一本关注微生物领域最新进展的国际中文期刊, 本刊支持思想创新、学术创新, 倡导科学, 繁荣学术, 集学术性、思想性为一体, 是一个给世界范围内的科学家、学者、科研人员提供传播、分享和讨论微生物领域内不同方向问题与发展的交流平台。

最后, 我要向关心和支持我学习的父母表示真诚的谢意! 感谢他们对我的关心、关注、理解与支持。

参考文献 (References)

- [1] 蒋克彬, 彭松, 陈秀珍. 水处理工程常用设备与工艺[M]. 北京: 中国石化出版社, 2011, 234-239.
- [2] 华金铭, 彭钦华, 曾佳伟. 提铜选矿药剂生产废水回用处理工艺研究[J]. 工业用水与废水, 2009, 3: 59-65.
- [3] 孙伟, 黄华, 曹雪峰. 黄药生产废水处理方法的探讨[J]. 有色金属(选矿部分), 2012, 2: 11-15.
- [4] 张海英. 选矿药剂对生态环境的污染与防治[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2004, 3: 42-45.
- [5] 赵永红, 成先雄, 谢明辉. 选矿废水中黄药自然降解特性的研究[J]. 矿业安全与环保, 2006, 6: 33-35.
- [6] 叶婴齐. 工业水处理技术[M]. 上海: 上海科学普及出版社, 2004: 180-201.
- [7] 钱卫萍, 刘大义, 许和贵. A/O 工艺处理制药生产废水[J]. 工业水处理, 2006, 1: 81-83.
- [8] 华金铭, 魏可镁, 郑起. 物化-生化组合工艺处理提铜选矿药剂生产废水中试实验研究[J]. 环境工程学报, 2013, 1: 207-214.
- [9] 汪晓军, 顾晓扬, 陈思. 含难生物降解有机物废水的深度处理及回用研究[J]. 中国可持续发展论坛, 2007, 2: 91-94.
- [10] 王少坡, 彭永臻, 王淑莹. 温度和污泥浓度对短程内源反硝化脱氮的影响[J]. 环境科学与技术, 2005, 4: 85-88.

专有名词解释

1) A/O: Anoxic/Oxic 的缩写, 厌氧段和好养段串联在一起, 废水经过厌氧段后进入好养段。

2) 混凝沉淀: 在废水中投入混凝剂, 因混凝剂为电解质, 在废水里形成胶团, 与废水中的胶体物质发生电中和, 形成绒粒沉降。混凝沉淀不但可以去除废水中的粒径为 10^{-3} ~ 10^{-6} mm 的细小悬浮颗粒, 而且还能够去除色度、油分、微生物、氮和磷等营养物质、重金属以及有机物等^[1]。

3) COD_{Cr}: 化学需氧量, 是利用化学氧化剂(如高锰酸钾)将水中可氧化物质(如有机物、亚硝酸盐、亚

铁盐、硫化物等)氧化分解, 然后根据残留的氧化剂的量计算出氧的消耗量。

4) DO: 溶解氧, 空气中的分子态溶解氧在水中称为溶解氧。

5) 水力停留时间: 简写作 HRT, 水处理工艺名词, 是指待处理污水在反应器内的平均停留时间, 也就是污水与生物反应器内微生物作用的平均反应时间。

6) 污泥浓度: 单位体积污泥含有的干固体重量, 或干固体占污泥重量的百分比。