

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第4期

Vol.37 No.4

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2013年12月上海市重度污染期间细颗粒物化学特征与输送轨迹影响	
..... 周敏, 乔利平, 朱书慧, 李莉, 楼晟荣, 王红丽, 陶士康, 黄成, 陈长虹 (1179)	
利用 SPAMS 研究华北乡村站点(曲周)夏季大气单颗粒物老化与混合状态	黄子龙, 曾立民, 董华斌, 李梅, 朱彤 (1188)
南京大气气溶胶混合态与云凝结核活化特征研究	朱麟, 马嫣, 郑军, 李时政, 王利朋 (1199)
北京地区不同天气条件下气溶胶数浓度粒径分布特征研究	苏捷, 赵普生, 陈一娜 (1208)
重庆市主城区 PM _{2.5} 时空分布特征	刘永林, 孙启民, 钟明洋, 钟部卿, 雒昆利 (1219)
大气细颗粒物中有机碳和元素碳监测方法对比	庞博, 吉东生, 刘子锐, 朱彬, 王跃思 (1230)
深圳市大气中全氟化合物的残留特征	何鹏飞, 张鸿, 李静, 何龙, 罗骥, 刘国卿, 沈金灿, 杨波, 崔晓宇 (1240)
北京上甸子站大气 CO ₂ 及 δ ¹³ C(CO ₂) 本底变化	夏玲君, 周凌晔, 刘立新, 张根 (1248)
梅雨期大学宿舍室内生物气溶胶浓度及粒径分布	刘婷, 李露, 张家泉, 占长林, 刘红霞, 郑敬茹, 姚瑞珍, 曹军骥 (1256)
城市黑臭水体空气微生物污染及健康风险	刘建福, 陈敬雄, 辜时有 (1264)
北京市典型室内外灰尘中重金属的粒径和季节变异特征及人体暴露评估	
..... 曹治国, 余刚, 吕香英, 王梦蕾, 李琦路, 冯精兰, 闫广轩, 余浩, 孙剑辉 (1272)	
西安市地表灰尘中多环芳烃分布特征与来源解析	王丽, 王利军, 史兴民, 卢新卫 (1279)
PDMS 基涂层活性炭对甲苯、苯和丙酮吸附研究	刘寒冰, 姜鑫, 王新, 杨兵, 薛南冬, 张石磊 (1287)
海南东北部滨海湿地沉积物微量元素分布特征、来源及污染评价	张卫坤, 甘华阳, 闭向阳, 王家生 (1295)
曹妃甸围填海土壤重金属积累的磁化率指示研究	薛勇, 周倩, 李远, 章海波, 胡雪峰, 骆永明 (1306)
滇南蒙自地区降水稳定同位素特征及其水汽来源	李广, 章新平, 许有鹏, 宋松, 王跃峰, 季晓敏, 项捷, 杨洁 (1313)
江苏省浅水湖泊表层沉积物重金属 GIS 空间分布及生态风险评价	李莹杰, 张列宇, 吴易雯, 李曹乐, 杨天学, 唐军 (1321)
城市景观水体甲基汞的形成机制及微宇宙模拟研究	刘小红, 司友斌, 郭子薇, 杜成竹, 朱聪聪 (1330)
我国北方温排水库——周村水库季节性热分层现象及其水质响应特性	
..... 曾明正, 黄廷林, 邱晓鹏, 王亚平, 史建超, 周石磊, 刘飞 (1337)	
额尔齐斯河源区融雪期积雪与河流的水化学特征	韦虹, 吴锦奎, 沈永平, 张伟, 刘世伟, 周嘉欣 (1345)
太原汾河景区浮游植物群落结构及其与环境因子关系分析	冯佳, 郭宇宁, 王飞, 吕俊平, 刘琪, 谢树莲, 程革, 张建民 (1353)
铜陵市河流沉积物中硝化和反硝化微生物分布特征	程建华, 窦智勇, 孙庆业 (1362)
基流对亚热带农业流域氮素输出的贡献研究	马秋梅, 李玮, 王毅, 刘新亮, 李勇, 吴金水 (1371)
重庆南山表层岩溶泉与地下河三氮运移及氮通量估算	张远瞩, 贺秋芳, 蒋勇军, 李勇 (1379)
山美水库沉积物氮磷和有机质污染特征及评价	邱祖凯, 胡小贞, 姚程, 张文慧, 许秋瑾, 黄天寅 (1389)
伊乐藻-固定化脱氮微生物技术对入贡河道脱氮机制的影响	韩华杨, 李正魁, 王浩, 朱倩 (1397)
环太湖不同性质河流水体磷的时空分布特征	高永霞, 宋玉芝, 于江华, 朱广伟 (1404)
藻类与扰动共存下水体中不同形态磷的数量分布规律	陈俊, 李勇, 李大鹏, 黄勇, 朱培颖 (1413)
扰动对悬浮颗粒物粒径及上覆水中磷形态分布的影响	郭俊锐, 李大鹏, 刘焱见 (1422)
铅改性高岭土覆盖对底泥与上覆水之间磷迁移转化的影响	章喆, 林建伟, 詹艳慧, 王虹 (1427)
电化学还原-氧化工艺降解 4-氯酚的毒性研究	王岩, 施钦, 王辉, 卞兆勇 (1437)
水合氧化铝负载的磁性核/壳结构 Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ 纳米颗粒对水中磷的去除及再利用	
..... 赖立, 谢强, 方文侃, 邢明超, 吴德意 (1444)	
多环芳烃及其衍生物在北京典型污水处理厂中的存在及去除	乔梦, 齐维晓, 赵旭, 刘会娟, 曲久辉 (1451)
污水处理厂污泥水溶性有机物的光谱特性分析	牛天浩, 周振, 胡大龙, 魏海娟, 李晶, 窦微笑, 葛红花 (1460)
高含氟的光伏废水反硝化可行性及经济性分析	李祥, 朱亮, 黄勇, 杨朋兵, 崔剑虹, 马航 (1467)
连续流反应器短程硝化的快速启动与维持机制	吴鹏, 张诗颖, 宋吟玲, 徐乐中, 沈耀良 (1472)
反硝化颗粒污泥在纳米零价铁胁迫下的性能恢复	王翻翻, 钱飞跃, 沈耀良, 王建芳, 张月茹, 刘郭洵 (1478)
低浓度环丙沙星对曝气生物滤池生物膜硝化过程及硝化微生物的作用影响	
..... 何势, 顾超超, 魏欣, 黄圣琳, 刘振鸿, 薛罡, 高品 (1485)	
低碳源条件下改良双污泥系统脱氮除磷优化研究	
..... 杨伟强, 王冬波, 李小明, 杨麒, 徐秋翔, 张志贝, 李志军, 向海弘, 王亚利, 孙剑 (1492)	
短期保护性耕作措施对大豆-冬小麦轮作系统温室气体排放的影响	谢燕, 陈曦, 胡正华, 陈书涛, 张寒, 凌慧, 申双和 (1499)
不同封育年限荒漠草原土壤呼吸日、季动态变化及其影响因子	崔海, 张亚红 (1507)
塔里木盆地南缘典型绿洲土壤有机碳、无机碳与环境因子的相关性	贡璐, 朱美玲, 刘曾媛, 张雪妮, 解丽娜 (1516)
小分子有机酸对紫色土及其溶液中 Pb 的赋存影响	刘江, 江韬, 黄容, 张进忠, 陈宏 (1523)
鸢尾对石油烃污染土壤的修复以及根系代谢分析	王亚男, 程立娟, 周启星 (1531)
水锰矿氧化水溶性硫化物过程及其影响因素	罗瑶, 李珊, 谭文峰, 刘凡, 蔡崇法, 邱国红 (1539)
高温纤维素降解菌筛选及产酶特性	冯红梅, 秦永胜, 李筱帆, 周金星, 彭霞薇 (1546)
基于固相萃取及高效液相色谱-荧光检测分析的污泥中氟喹诺酮类抗生素研究方法的开发	
..... 戴晓虎, 薛勇刚, 刘华杰, 戴翎翎, 严寒, 李宁 (1553)	
养殖场周边土壤-蔬菜系统磺胺类药物残留及风险评价	金彩霞, 司晓薇, 王子英, 张琴文 (1562)
4 种典型 PPCPs 对蚕豆和大蒜根尖细胞微核率的影响	王兰君, 王金花, 朱鲁生, 王军, 赵祥 (1568)
新型污染物卤代吡啉的环境行为及生态毒理效应	林坤德, 陈艳秋, 袁东星 (1576)
水源地土壤环境保护优先区划分方法与实例研究	李蕾, 王铁宇, 王晓军, 肖荣波, 李奇峰, 彭驰, 韩存亮 (1584)
《环境科学》征订启事 (1218) 《环境科学》征稿简则 (1370) 信息 (1352, 1412, 1498)	

高含氟的光伏废水反硝化可行性及经济性分析

李祥^{1,2}, 朱亮^{1,2}, 黄勇^{1,2}, 杨朋兵^{1,2}, 崔剑虹^{1,2}, 马航^{1,2}

(1. 苏州科技大学环境科学与工程学院, 苏州 215009; 2. 苏州科技大学环境生物技术研究所, 苏州 215009)

摘要: 在多晶硅废水处理过程中, 为了减少先除氟后脱氮工艺中酸碱的投加量. 本实验运行反硝化反应器研究了先脱氮后除氟工艺中先脱氮的可行性. 结果表明, 废水中 F^- 浓度对反硝化存在一定的影响. 当 F^- 浓度控制在 $750 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 反硝化污泥脱氮速率无明显影响, 当 F^- 浓度继续增加时, 反硝化污泥的脱氮速率逐步降低. 在处理含 F^- (浓度控制在 $800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 多晶硅清洗废水时, 反硝化污泥的脱氮性能无明显影响, 经过 93 d 的运行, 总氮出水稳定在 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以内, 总氮去除率达到 90% 以上, 去除速率达到 $5 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$. 经计算, 与传统先除氟后脱氮工艺相比, 可节省大约 70% 的碱投加量和 100% 的酸投加量, 极大地降低废水处理成本.

关键词: 多晶硅片废水; 先脱氮后除氟; 氟影响; 经济分析

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)04-1467-05 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.04.035

Feasibility and Economic Analysis of Denitrification of Photovoltaic Wastewater Containing High Fluorine

LI Xiang^{1,2}, ZHU Liang^{1,2}, HUANG Yong^{1,2}, YANG Peng-bing^{1,2}, CUI Jian-hong^{1,2}, MA Hang^{1,2}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 2. Institute of Environmental Biotechnology, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

Abstract: In order to reduce acid and alkali dosing in wastewater treatment process of polycrystalline silicon by using denitrification after fluoride removal. This experiment studied the feasibility of first removing nitrogen using the denitrification process by start-up denitrifying reactor before fluoride removal. The results showed that the F^- concentration in the waste water to had a certain influence on the denitrification. When the concentration of F^- was controlled to about $750 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the activity of denitrifying bacteria was not significantly influenced; when the concentration of F^- continued to increase, the denitrification efficiency of denitrifying sludge gradually reduced. In wastewater treatment of polycrystalline silicon, if the concentration of F^- was kept below $800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the denitrification performance of denitrifying sludge was not obviously affected. After 93 d operation, the total nitrogen in effluent was stabilized below $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the total nitrogen removal efficiency reached 90%, and the removal rate reached $5 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$. The calculation result showed, compared with the conventional denitrification process after fluoride removal, the proposed process could save about 70% of acid and 100% of alkali dosing, greatly reducing the cost of wastewater treatment.

Key words: polycrystalline silicon slice wastewater; denitrification before fluoride removal; effect of fluoride; economic analysis

近年来,随着光伏产业的加速发展,在给经济带来利益的同时也给环境带来了新的问题. 在多晶硅片生产过程中,一般采用硝酸和氢氟酸进行制绒、蚀刻,然后采用高纯水进行原料的清洗. 在此过程中会产生一定量含 F^- 和 NO_3^- 的废水,包括蚀刻废液(占水量 20%)和多晶硅片清洗废液(占水量 80%),此类废水 pH 较低,含 F^- 、 NO_3^- -N 浓度较高^[1,2]. NO_3^- -N 的去除若采用物理化学法处理成本较高^[3~5],因而大部分还是采用传统反硝化工艺来进行脱氮处理^[6]. 为了避免 F^- 对反硝化过程的影响^[7],此类废水的处理多数采用化学沉淀法先除氟再进行生物脱氮^[8]. 除氟脱氮之前需将 pH 调节至 9~10 的碱性条件,然后投加氧化钙或氢氧化钙一步除氟,再利用同离子效应投加氯化钙沉淀二次除氟^[9,10],将 F^- 浓度降低到 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下再进行脱

氮反应. Glass 等^[11]报道反硝化反应最适 pH 范围 7.5~9. 而反硝化过程是一个 pH 不断上升的过程^[12],需要不断加酸调节 pH 至反硝化菌适宜的 pH 范围. 因此采用先除氟后脱氮工艺因增加大量的酸碱用量,极大地增加处理成本.

反硝化过程是一个产生碱度的反应. 是否可以利用反硝化过程产生的碱度弥补除氟过程调节 pH 所需药剂? 另外,该废水是一种酸性废水,将其直接进入反硝化工艺,可以减少反硝化过程酸的投加. 因此,采用先脱氮后除氟工艺将会减少碱和酸的投

收稿日期: 2015-11-16; 修订日期: 2015-12-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(51478284,51408387); 江苏省研究生创新基金项目(CXLX14_1289); 江苏省环境科学与工程重点专业(类)项目; 江苏省特色优势学科二期立项项目; 江苏省水处理技术与材料协同创新中心项目

作者简介: 李祥(1984~),男,硕士,实验师,主要研究方向为废水脱氮处理理论及工艺, E-mail: lixiang@mail.usts.edu.cn

加,极大地降低废水处理成本. 然而目前有关 F^- 对反硝化菌影响的研究甚少. 为此,本实验以实际废水为研究对象,分析了 F^- 对反硝化过程的影响及控制参数的优化,并进行了简要的技术经济分析,以期为新环境下此类新型废水的处理提供参考.

1 材料与方法

1.1 实验装置

反应装置为柱状由有机玻璃制成,如图 1 所示,有效体积 2 L. 反应器配有搅拌及三相分离装置,搅拌速度 $50\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$. 进水方式为连续流,进水流量由兰格蠕动泵控制. 室温($25\sim28^\circ\text{C}$)条件运行.

1.2 接种污泥

反应器接种污泥取自 UASB 反应器的厌氧颗粒污泥,粒径 $2\sim3\text{ mm}$,污泥性状较好,MLVSS/MLSS: 0.70,接种量 200 g (湿重).

1.3 废水水质特征

F^- 对反硝化影响实验及反硝化反应器启动初期的废水由人工配制,由 NaNO_3 提供,有机物由乙

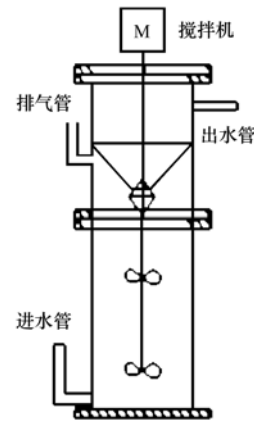


图 1 反硝化反应器示意

Fig. 1 Schematic diagram of the denitrification reactor

酸钠提供. 启动成功后的废水取自苏州某太阳能电池板生产企业,多晶硅片生产清洗废水,水质指标如表 1 所示. 可以看出清洗废水的 C_{TOC}/N 比为 0,需要投加碳源实现反硝化脱氮,本实验以乙酸钠作为反硝化碳源,添加体积比为 1% 的污水作为反硝化过程的微量元素.

表 1 清洗废水主要水质指标

Table 1 Main quality indexes of cleaning wastewater

$\text{NO}_3^- \text{-N}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{NO}_2^- \text{-N}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$F^-/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{TOC}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	pH
442.80 ± 37.02	0	781.9 ± 54.64	0	1.95 ± 0.42

1.4 分析项目与方法

指标测定方法均按照文献 [13]. $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 、 F^- 采用离子色谱法测定; TOC 采用 Multi N/C3100 TOC 仪测定; pH 采用 PHS-3TC pH 计测定; 悬浮质 SS、挥发性悬浮质 VSS 采用重量法.

1.5 实验方法

F^- 浓度对反硝化过程的影响:用 9 个 250 mL 的血清瓶接种等量的反硝化污泥和营养液放入恒温摇床,温度控制 25°C , pH 为 7. 经过 2.5 h 的反应,去除率达到同等水平(75%左右),随后进行 F^- 浓度影响实验. 进水 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度: $(50\pm5)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, TOC: $(85\pm5)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, C_{TOC}/N 比控制在 1.4,满足全反硝化碳源需求^[14,15]. 9 个反应器中 F^- 浓度分别为 0、375、750、900、1 050、1 125、1 350、1 500 和 $1\ 875\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,同样经过 2.5 h 反应后取样测定. 通过出水 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 的浓度分析 F^- 浓度对反硝化过程的影响.

多晶硅片清洗废水反硝化实验分为 3 个阶段:阶段 1 反硝化微生物驯化及负荷提升阶段,采用模拟废水启动反硝化微生物反应器. 通过提高进水

$\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度的方式提高氮负荷,逐渐将进水 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度提高至多晶硅片清洗废水中 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度,并达到稳态运行;阶段 2 半实际废水运行阶段,配水中 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 一半采用多晶硅片清洗废水一半模拟废水,调节 pH 至合适的反应值,驯化反硝化微生物对 F^- 离子 $[(409\pm24.08)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}]$ 的适应性;阶段 3 多晶硅片清洗废水处理阶段,观测反应器的脱氮效果及脱氮效能的提升,寻求反应器运行最佳控制参数(pH、 C/N 比等).

2 结果与分析

2.1 F^- 浓度对反硝化过程的影响实验

在实际废水运行过程中,水质波动较为常见, F^- 浓度过高可能对反硝化脱氮产生影响. 了解 F^- 对反硝化过程的影响,有利于反硝化过程对水质的调节. 批次实验结果(图 2)表明,进水 F^- 浓度在 $750\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以内时,反应器脱氮速率与不含 F^- 的相当,说明此时 F^- 对反硝化过程并无影响. 随着 F^- 浓度增加到 $900\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,反应器脱氮速率开始下降,由 $0.35\text{ kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 下降至 0.196

$\text{kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, 脱氮速率下降了 45%, 说明 F^- 对反硝化菌产生了抑制. 随着 F^- 浓度持续升高, 反应器脱氮速率总体呈现下降趋势. 当进水 F^- 浓度升高至 $1875 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 脱氮速率仅有 $0.065 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, 下降幅度达到 81.4%. 综上所述, F^- 浓度控制在 $750 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以内时对反硝化过程无影响, 过高的 F^- 浓度对反硝化菌有抑制作用. 多晶硅片酸洗废水中 F^- 浓度一般 $700 \sim 800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 因此可考虑先采用反硝化工艺进行脱氮处理. 而多晶硅片蚀刻废液中 F^- 浓度高达 $120 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 不能采用反硝化工艺对其直接处理, 后期可考虑与多晶硅清洗废水加出水回流的方式处理该类废水.

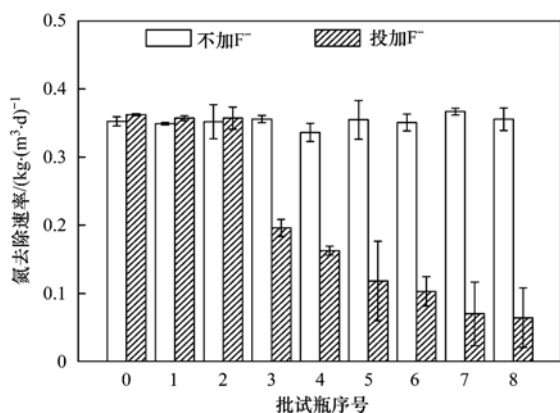


图2 反硝化批次实验过程 NRR 的变化

Fig. 2 Variations of NRR during denitrification batch tests

2.2 反硝化反应器启动及多晶硅片清洗废水的处理

依据进水水质的变化将反硝化反应器整个运行过程分为 3 个阶段, 其结果如图 3 所示. 阶段 1 (0 ~ 33 d), $\text{C}_{\text{TOC}}/\text{N}$ 比控制在 1.2 ~ 1.5. 经过 24 d 的运行, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 进水浓度由 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 提高至 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 达到多晶硅片废水中 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度, 此时总氮负荷由 $0.54 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 达到 $4.36 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$. 经过 8 d 的运行, 出水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 维持在 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以内, 总氮维持在 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以内, 氮去除速率稳定在 $4 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 以上. 阶段 2 (34 ~ 43 d), 在反应器运行 33 d 后, 维持进水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 不变的条件下, 废水中 50% $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 由多晶硅片清洗废水提供, 进水 F^- 浓度约 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 此时出水出现小幅波动, 主要是因为反硝化菌初期不适应新的环境以及实际废水的波动, 导致反硝化菌脱氮能力受到影响. 但从整个阶段 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的去除效果来看, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 去除率维持在 $92.33\% \pm 5.34\%$, 出水总氮维持 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以内, 反硝化反应区未出现严重恶化, 说明 F^- 浓度在 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 对反硝化过程并无太大影响,

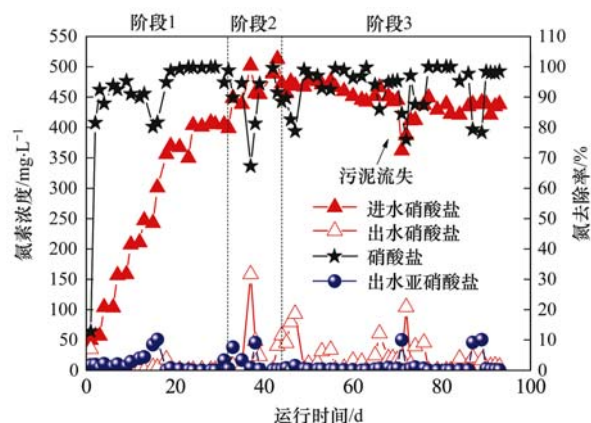


图3 反硝化过程中 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的去除情况

Fig. 3 Removal performance of $\text{NO}_3^- - \text{N}$ during denitrification

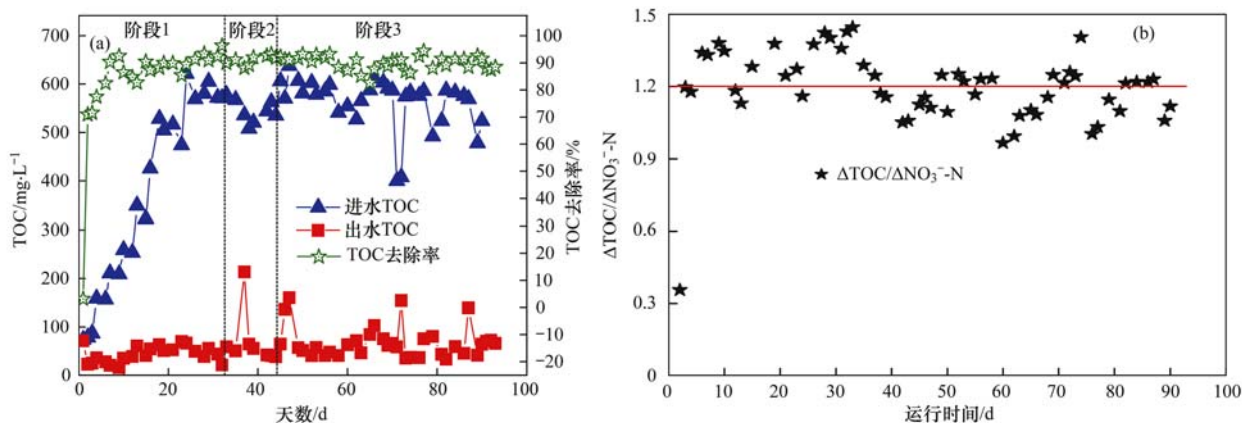
与批次实验结果相印证.

阶段 3 (44 ~ 93 d), 反应器进水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 完全由多晶硅片清洗废水替代, 此时 F^- 浓度处于 $750 \sim 800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间波动. 经过半个多月的运行, 出水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 最终稳定在 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 总氮去除率稳定在 97% 以上. 说明氮素去除效果并未受 F^- 浓度的提高而下降. 为了进一步提高反应器的脱氮效能. 在反应器运行至 61 d 将水力停留时间由 2.22 h 逐步缩短至 1.56 h, 因氮负荷上升过快导致微生物不能及时处理, 出水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 有些高. 在反应器运行的 72 d, 因为人为原因导致污泥大量流失, 导致出水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度最高达到 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 因此在 73 d 将 HRT 下调至 1.75 h, 随着反应器的持续运行 (70 ~ 93 d), 出水硝酸盐一直低于 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 出水总氮维持在小于 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 达到 DB 32/1072-2007 排放标准的要求.

2.3 有机物的去除情况

反应器启动初期, 由于新接种的厌氧颗粒污泥自身的消亡, 产生 VFA 进行反硝化作用, 导致 TOC 去除率较低仅有 3% [如图 4(a)]. 经过了 6 d 的驯化, 反硝化作用明显, TOC 去除率上升到了 90%. 经过 37 d 的稳定运行, 出水 TOC 一直维持在较低水平, $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右. 随着反应器的持续运行, 有机物的总体去除率维持在 90% 左右.

据报道理论上还原 1 g $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 需要 1.07 g TOC (2.86 g COD), 还原 1 g $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 到 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 需要 0.43 g TOC^[14]. 将整个实验过程中进出水 TOC 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的变化进行对比后可知, 反硝化反应 $\Delta\text{TOC}/\Delta\text{NO}_3^- - \text{N}$ 比值在 1.2 上下波动 [如图 4(b)]. 考虑到微生物的合成, 本实验中进水 $\text{TOC}/\text{NO}_3^- - \text{N}$ 比值在 1.3 ~ 1.4 左右, 出水 TOC 剩余 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 碳

图4 反硝化过程中 TOC 的变化及 $\Delta\text{TOC}/\Delta\text{NO}_3^- - \text{N}$ 比值变化Fig. 4 Variations of TOC and $\Delta\text{TOC}/\Delta\text{NO}_3^- - \text{N}$ during denitrification

源相对充足. 吴代顺等^[16]利用乙酸钠作为碳源进行反硝化,认为进水 COD/TN 最佳为 5.3 (TOC/TN 为 1.87),而本实验结果表明,实际运行过程中还可进一步降低 $\Delta\text{TOC}/\Delta\text{NO}_3^- - \text{N}$ 比至 1.1 ~ 1.2 之间,以进一步保障出水 COD 的达标排放.

2.4 满足后续除氟的反硝化最佳进水 pH 值的确定

在反应器启动初期,随着进水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度的提升,出水 pH 值不断升高. 赵樑等^[17]研究表明反硝化最适 pH 环境为 7.5 ~ 8.5. 为了保持系统中 pH 维持在反硝化菌较为适宜的环境,进水 pH 持续下降,当反应器运行至 34 d 时,进水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 完全由硅晶废水替代,导致进水 pH 下降至 4.17,出水 pH 值约 7.5 左右(如图 5). 而多晶硅片清洗废水的 pH 一般在 2 左右,因此需要对此类废水的 pH 值进行上调. 同时考虑到氟化钙在酸性条件下易溶解,工业废水实际除氟时常将 pH 控制在 9 左右^[18,19]. 因此在阶段 3 的多晶硅片清洗废水实际处理过程中适当提高进水 pH 值至 5.5 左右,保证出水 pH 满足后续除氟的要求. 由图 5 可知,pH 值得以提高未对反硝化过程产生影响,氮去除速率维持在 $5 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 左右,出水 pH 维持在 8.5 ~ 9,基本满足后续除氟的需求.

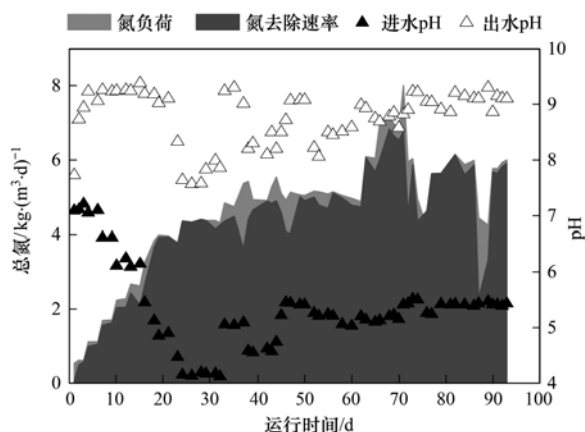


图5 NRR 或 NLR 和 pH 在各阶段的变化

Fig. 5 Variations of NRR or NLR and pH at different stages

3 技术经济分析

运行成本作为企业对处理工艺选择重要指标,选择不同的处理工艺对企业的投资、运行有很大的影响. 目前,光伏企业一般采用传统先除氟后脱氮工艺^[20~23],如图 6 (a) 所示,先是加碱或碱与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 同步投加,将 pH 调节至 11 ~ 12,再投加 CaCl_2 利用 Ca^{2+} 的同离子效应,增强 F^- 的去除效果. 除氟后废水的 pH 值一般保持在 9 ~ 10 左右. 然后再投加有机碳源及酸将 pH 调节到反硝化适宜

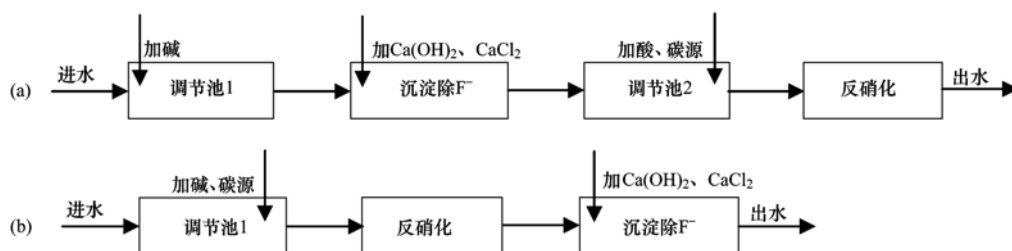


图6 脱氮除氟工艺流程

Fig. 6 Nitrogen and fluorine removal process

的 pH 范围进行脱氮。

由本实验可知,只需将多晶硅片废水中 F^- 的浓度控制在 $750 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右,完全可以采用先脱氮后除氟的工艺(专利申请号:201510606141.2),如图 6(b)所示。采用此工艺只需将进水 pH 值控制在 5 ~ 5.5,就能够实现氮的去除,同时又能够将出水 pH 值控制在 9 ~ 10,满足除氟的需求。与传统先除氟后脱氮工艺相比,大约减少 70% 碱的投加量和 100% 酸的投加量。

4 结论

(1) 在反硝化过程中,当 F^- 浓度控制 $750 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以内时,对反硝化污泥的活性无影响;当 F^- 浓度大于 $750 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以内时,随着 F^- 浓度的增加,反硝化速率由 $0.35 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 开始逐步下降;当进水 F^- 浓度升高至 $1875 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,脱氮速率仅有 $0.065 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$,下降幅度达到 81.4%。

(2) 多晶硅片酸洗废水浓度一般在 $700 \sim 800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,完全能够利用反硝化工艺进行先脱氮,然后再除氟。经过 93 d 的运行,总氮去除速率稳定在 $5 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 左右,出水满足行业氮素排放要求。

参考文献:

- [1] 祝君乔. 多晶硅生产废水回用处理工程实例[J]. 工业用水与废水, 2015, **46**(5): 65-68.
- [2] 许宇兴. 多晶硅原料清洗含氟酸性废水的处理[J]. 江苏冶金, 2007, **35**(6): 52-53.
- [3] 周小红, 施汉昌, 蔡强. 基于硝酸盐液膜微电极的动态膜反硝化特性研究[J]. 环境科学, 2006, **27**(9): 1781-1785.
- [4] 高建峰, 徐春彦, 王久芬, 等. 无机膜复合催化反应器脱除水中硝酸盐氮[J]. 环境化学, 2008, **27**(5): 596-599.
- [5] 黄海涛, 张振华, 宋海星, 等. 基于液泡膜质子泵的确态氮再利用研究进展[J]. 生态学杂志, 2012, **31**(3): 731-737.
- [6] Sahinkaya E, Dursun N, Kilic A, et al. Simultaneous heterotrophic and sulfur-oxidizing autotrophic denitrification process for drinking water treatment: Control of sulfate production [J]. Water Research, 2011, **45**(20): 6661-6667.
- [7] 吴兆清, 许国强, 彭晓平. 含氟水处理的研究进展[J]. 湖南有色金属, 2003, **19**(2): 38-42.
- [8] 陈海蓉, 陆曦, 孙晓丹, 等. 多晶硅电池硝氮废水的处理工艺[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2010, **32**(3): 83-87.
- [9] 陈威, 施武斌. 2 级化学混凝沉淀法处理光伏太阳能高 F^- 含量废水实验研究[J]. 水处理技术, 2014, **40**(3): 103-105, 110.
- [10] 史婷婷, 杨秀丽, 王宁涛. 聚合硫酸铁和钙盐除氟试验研究[J]. 安全与环境工程, 2009, **16**(2): 58-61.
- [11] Glass C, Silverstein J. Denitrification kinetics of high nitrate concentration water: pH effect on inhibition and nitrite accumulation[J]. Water Research, 1998, **32**(3): 831-839.
- [12] 厉巍, 郑平, 谢作甫, 等. 反硝化过程特性探析[J]. 科技通报, 2013, **29**(11): 205-210.
- [13] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [14] Takekawa M, Park G, Soda S, et al. Simultaneous anammox and denitrification (SAD) process in sequencing batch reactors[J]. Bioresource Technology, 2014, **174**: 159-166.
- [15] 殷芳芳, 王淑莹, 昂雪野, 等. 碳源类型对低温条件下生物反硝化的影响[J]. 环境科学, 2009, **30**(1): 108-113.
- [16] 吴代顺, 桂丽娟, 陈晓志, 等. 不同类型碳源及其投加量对污泥反硝化的影响研究[J]. 兰州交通大学学报, 2012, **31**(3): 99-103.
- [17] 赵樑, 倪伟敏, 贾秀英, 等. 初始 pH 值对废水反硝化脱氮的影响[J]. 杭州师范大学学报(自然科学版), 2014, **13**(6): 616-622.
- [18] 杜敏, 宁静恒, 杨道武, 等. CaCl_2 -PAC 工艺处理酸性高氟废水[J]. 环境工程学报, 2015, **9**(4): 1837-1841.
- [19] 薛力, 呼世斌. 钙盐沉淀法处理农村含氟饮用水试验[J]. 中国农学通报, 2010, **26**(20): 353-356.
- [20] 陈伟. 单、多晶硅生产废水处理站升级改造工艺设计[J]. 工业水处理, 2014, **34**(5): 81-83.
- [21] 杜娜. 多晶硅厂含氟酸性废水处理工程改造[J]. 工业水处理, 2014, **34**(7): 90-92.
- [22] 周建民, 张国岭, 端木合顺, 等. 光伏电池单晶硅生产废水处理工程实例[J]. 水处理技术, 2009, **35**(4): 116-119.
- [23] 许伟军, 高璠, 王家德. 多晶硅企业生产废水处理工程实例[J]. 中国给水排水, 2012, **28**(20): 129-132.

CONTENTS

Chemical Characteristics of Particulate Matters and Trajectory Influence on Air Quality in Shanghai During the Heavy Haze Episode in December, 2013	ZHOU Min, QIAO Li-ping, ZHU Shu-hui, <i>et al.</i> (1179)
Analysis of Single Particle Aging and Mixing State at an Agriculture Site (Quzhou) in the North China Plain in Summer Using a Single Particle Aerosol Mass Spectrometer	HUANG Zi-long, ZENG Li-min, DONG Hua-bin, <i>et al.</i> (1188)
Investigation of Aerosol Mixed State and CCN Activity in Nanjing	ZHU Lin, MA Yan, ZHENG Jun, <i>et al.</i> (1199)
Characteristics of Number Concentration Size Distributions of Aerosols Under Different Weather Processes in Beijing	SU Jie, ZHAO Pu-sheng, CHEN Yi-na (1208)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics of PM _{2.5} in Chongqing Urban Areas	LIU Yong-lin, SUN Qi-min, ZHONG Ming-yang, <i>et al.</i> (1219)
Comparison of Monitoring Methods of Organic Carbon and Element Carbon in Atmospheric Fine Particles	PANG Bo, JI Dong-sheng, LIU Zi-rui, <i>et al.</i> (1230)
Residue Characteristics of Perfluorinated Compounds in the Atmosphere of Shenzhen	HE Peng-fei, ZHANG Hong, LI Jing, <i>et al.</i> (1240)
Monitoring Atmospheric CO ₂ and δ ¹³ C(CO ₂) Background Levels at Shangdianzi Station in Beijing, China	XIA Ling-jun, ZHOU Ling-xi, LIU Li-xin, <i>et al.</i> (1248)
Concentration and Size Distribution of Bioaerosols in Indoor Environment of University Dormitory During the Plum Rain Period	LIU Ting, LI Lu, ZHANG Jia-quan, <i>et al.</i> (1256)
Air Microbial Pollution and Health Risk of Urban Black Odorous Water	LIU Jian-fu, CHEN Jing-xiong, GU Shi-you (1264)
Particle Size Distribution, Seasonal Variation Characteristics and Human Exposure Assessment of Heavy Metals in Typical Settled Dust from Beijing	CAO Zhi-guo, YU Gang, LÜ Xiang-ying, <i>et al.</i> (1272)
Distribution Characteristics and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Dust of Xi'an City, China	WANG Li, WANG Li-jun, SHI Xing-min, <i>et al.</i> (1279)
Toluene, Benzene and Acetone Adsorption by Activated Carbon Coated with PDMS	LIU Han-bing, JIANG Xin, WANG Xin, <i>et al.</i> (1287)
Distribution Characteristics, Sources and Pollution Assessment of Trace Elements in Surficial Sediments of the Coastal Wetlands, Northeastern Hainan Island	ZHANG Wei-kun, GAN Hua-yang, BI Xiang-yang, <i>et al.</i> (1295)
Heavy Metals Accumulation in the Caoheidian Reclamation Soils: Indicated by Soil Magnetic Susceptibility	XUE Yong, ZHOU Qian, LI Yuan, <i>et al.</i> (1306)
Characteristics of Stable Isotopes in Precipitation and Their Moisture Sources in Mengzi Region, Southern Yunnan	LI Guang, ZHANG Xin-ping, XU You-peng, <i>et al.</i> (1313)
GIS Spatial Distribution and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments of Shallow Lakes in Jiangsu Province	LI Ying-jie, ZHANG Lie-yu, WU Yi-wen, <i>et al.</i> (1321)
Microcosm Simulation Study and Methylmercury Forming Mechanism at Landscape Water of City	LIU Xiao-hong, SI You-bin, GUO Zi-wei, <i>et al.</i> (1330)
Seasonal Stratification and the Response of Water Quality of a Temperate Reservoir—Zhoucun Reservoir in North of China	ZENG Ming-zheng, HUANG Ting-lin, QIU Xiao-peng, <i>et al.</i> (1337)
Hydrochemical Characteristics of Snow Meltwater and River Water During Snow-melting Period in the Headwaters of the Ertis River, Xinjiang	WEI Hong, WU Jin-kui, SHEN Yong-ping, <i>et al.</i> (1345)
Relationship Between the Phytoplankton Distribution and Environmental Factors in Fenhe Scenic Spot of Taiyuan	FENG Jia, GUO Yu-ning, WANG Fei, <i>et al.</i> (1353)
Distribution Characteristics of Nitrifiers and Denitrifiers in the River Sediments of Tongling City	CHENG Jian-hua, DOU Zhi-yong, SUN Qing-ye (1362)
Contribution of Base Flow to Total Nitrogen Loading in Subtropical Agricultural Catchments	MA Qiu-mei, LI Wei, WANG Yi, <i>et al.</i> (1371)
Characteristics and Transport Patterns of Ammonia, Nitrites, Nitrates and Inorganic Nitrogen Flux at Epikarst Springs and a Subterranean Stream in Nanshan, Chongqing	ZHANG Yuan-zhu, HE Qiu-fang, JIANG Yong-jun, <i>et al.</i> (1379)
Pollution Characteristics and Evaluation of Nitrogen, Phosphorus and Organic Matter in Sediments of Shanmei Reservoir in Fujian, China	QIU Zu-kai, HU Xiao-zhen, YAO Cheng, <i>et al.</i> (1389)
Effect of <i>Elodea nuttallii</i> -immobilized Nitrogen Cycling Bacteria on Nitrogen Removal Mechanism in an Inflow River, Gonghu Bay	HAN Hua-yang, LI Zheng-kui, WANG Hao, <i>et al.</i> (1397)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics of Different Forms of Phosphorus in Three Sorts of Rivers around Lake Taihu	GAO Yong-xia, SONG Yu-zhi, YU Jiang-hua, <i>et al.</i> (1404)
Distribution of Phosphorus Forms in the Overlying Water Under Disturbance with the Addition of Algae	CHEN Jun, LI Yong, LI Da-peng, <i>et al.</i> (1413)
Impacts of Sediment Disturbance on the Distribution of Suspended Particle Size and Phosphorus	GUO Jun-rui, LI Da-peng, LIU Yan-jian (1422)
Effect of Zirconium Modified Kaolin-Based Cap on Migration and Transformation of Phosphorus Between Sediment and Overlying Water	ZHANG Zhe, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (1427)
Toxicity of 4-Chlorophenol Solution Under Electrochemical Reduction-oxidation Process	WANG Yan, SHI Qin, WANG Hui, <i>et al.</i> (1437)
Removal and Recycle of Phosphor from Water Using Magnetic Core/Shell Structured Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ Nanoparticles Functionalized with Hydrous Aluminum Oxide	LAI Li, XIE Qiang, FANG Wen-kan, <i>et al.</i> (1444)
Occurrence and Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives in Typical Wastewater Treatment Plants in Beijing	QIAO Meng, QI Wei-xiao, ZHAO Xu, <i>et al.</i> (1451)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matters in Reject Water from Wastewater Treatment Plants	NIU Tian-hao, ZHOU Zhen, HU Da-long, <i>et al.</i> (1460)
Feasibility and Economic Analysis of Denitrification of Photovoltaic Wastewater Containing High Fluorine	LI Xiang, ZHU Liang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (1467)
Quick Start-up and Sustaining of Shortcut Nitrification in Continuous Flow Reactor	WU Peng, ZHANG Shi-ying, SONG Yin-ling, <i>et al.</i> (1472)
Performance Recoverability of Denitrifying Granular Sludge Under the Stressing Effect of Nanoscale Zero-valent Iron	WANG Fan-fan, QIAN Fei-yue, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (1478)
Effect of Low-concentration Ciprofloxacin on the Nitrification and Nitrifying Microorganisms of Biofilms in Biological Aerated Filter	HE Shi, GU Chao-chao, WEI Xin, <i>et al.</i> (1485)
Optimization Study on the Nitrogen and Phosphorus Removal of Modified Two-sludge System Under the Condition of Low Carbon Source	YANG Wei-qiang, WANG Dong-bo, LI Xiao-ming, <i>et al.</i> (1492)
Effects of Short-time Conservation Tillage Managements on Greenhouse Gases Emissions from Soybean-Winter Wheat Rotation System	XIE Yan, CHEN Xi, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> (1499)
Diurnal and Seasonal Dynamic Variation of Soil Respiration and Its Influencing Factors of Different Fenced Enclosure Years in Desert Steppes	CUI Hai, ZHANG Ya-hong (1507)
Correlation Among Soil Organic Carbon, Soil Inorganic Carbon and the Environmental Factors in a Typical Oasis in the Southern Edge of the Tarim Basin	GONG Lu, ZHU Mei-ling, LIU Zeng-yuan, <i>et al.</i> (1516)
Effects of Low-Molecular-Weight Organic Acids on the Speciation of Pb in Purple Soil and Soil Solution	LIU Jiang, JIANG Tao, HUANG Rong, <i>et al.</i> (1523)
Phytoremediation of Petroleum Contaminated Soils with <i>Iris pseudacorus</i> L. and the Metabolic Analysis in Roots	WANG Ya-nan, CHENG Li-juan, ZHOU Qi-xing (1531)
Oxidation Process of Dissolvable Sulfide by Manganite and Its Influencing Factors	LUO Yao, LI Shan, TAN Wen-feng, <i>et al.</i> (1539)
Screening and Enzyme Production Characteristics of Thermophilic Cellulase-producing Strains	FENG Hong-mei, QIN Yong-sheng, LI Xiao-fan, <i>et al.</i> (1546)
Development of Determination Method of Fluoroquinolone Antibiotics in Sludge Based on Solid Phase Extraction and HPLC-Fluorescence Detection Analysis	DAI Xiao-hu, XUE Yong-gang, LIU Hua-jie, <i>et al.</i> (1553)
Distribution and Risk Assessment of Sulfonamides Antibiotics in Soil and Vegetables from Feedlot Livestock	JIN Cai-xia, SI Xiao-wei, WANG Zi-ying, <i>et al.</i> (1562)
Influence of Four Kinds of PPCPs on Micronucleus Rate of the Root-Tip Cells of <i>Vicia-faba</i> and Garlic	WANG Lan-jun, WANG Jin-hua, ZHU Lu-sheng, <i>et al.</i> (1568)
Environmental Behaviors and Ecotoxicology of the Emerging Contaminants Polyhalogenated Carbazoles	LIN Kun-de, CHEN Yan-qiu, YUAN Dong-xing (1576)
Classification of Priority Area for Soil Environmental Protection Around Water Sources; Method Proposed and Case Demonstration	LI Lei, WANG Tie-yu, WANG Xiao-jun, <i>et al.</i> (1584)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2016年4月15日 第37卷 第4期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 4 Apr. 15, 2016

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行