



太阳能电池生产废水处理运行实践

陈良¹,张炜铭^{2,3},沈玉娟¹,周波¹

(1.中机国际工程设计研究院有限责任公司华东分院,江苏南京 210023;

2.南京大学环境学院污染控制与资源化研究国家重点实验室,江苏南京 210023;

3.江苏南大环保科技有限公司国家环境保护有机化工废水处理与资源化工程技术中心,江苏南京 210046)

[摘要] 针对泰兴某光伏公司生产太阳能电池过程中产生的高浓度含氟和含氮废水,采用“三级混凝沉淀+水解酸化+反硝化-硝化生化法”工艺进行处理。工程调试和长期运行实践表明,出水污染物指标均满足《电池工业污染物排放标准》(GB 30484—2013)中表2规定的排放限值,其中F⁻质量浓度<8 mg/L,TN<40 mg/L。同时运行过程中应加强对进水中H₂O₂冲击、二级混凝反应pH及生化池污泥丝状膨胀的控制。本研究旨在为同类工业废水处理工程提供参考。

[关键词] 光伏废水;高浓度含氟废水;高浓度含氮废水;工艺控制

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** B **[文章编号]** 1005-829X(2022)02-0168-05

Practical operation of solar battery wastewater treatment plant

CHEN Liang¹,ZHANG Weiming^{2,3},SHEN Yujuan¹,ZHOU Bo¹

(1. EastChina Branch, China Machinery International Engineering Design & Research Institute Co., Ltd., Nanjing 210023, China; 2. State Key Laboratory of Pollution Control & Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China; 3. State Environmental Protection Engineering Center for Organic Chemical Industrial Wastewater Disposal and Resource Reuse, Jiangsu NJU Environmental Technology Co., Ltd., Nanjing 210046, China)

Abstract: A three-stage coagulation precipitation+hydrolytic acidification+denitrification-nitrification biochemical method was adopted to treat solar battery wastewater from a photovoltaic company in Taixing, which featured high concentration of fluoride and nitrogen. Engineering debugging and long-term operation practice showed that the water quality of the treated effluent could meet the discharge standards depicted in Table 2 in the Emission Standard of Pollutants for Battery Industry(GB 30484—2013). The fluoride and total nitrogen concentration in the treated effluent were less than 8 mg/L and 40 mg/L, respectively. Particular attentions should be paid to control the impact of influent H₂O₂, pH of secondary coagulation reaction and filamentous expansion of biochemical tank. The results of this study can provide reference for engineering practice and treatment of similar wastewaters.

Key words: solar battery wastewater; high-concentration fluorine-containing; high-concentration nitrogen-containing; operation control

太阳能作为可再生能源,具有清洁、取之不尽、用之不竭等特性^[1],近年来逐渐得到推广使用。太阳能电池作为吸收和储存太阳能的重要材料,生产量也逐渐扩大。但是,太阳能电池片生产过程中会产生大量污染物。与其他行业废水相比,光伏生产废水主要由大量的酸性废液、碱性废液、高浓度含氟

废液、高浓度含氮废液等无机污染物组成,同时废水中还含有难降解的聚乙二醇等有机污染物。其中,酸性废液中F⁻质量浓度高达10 000 mg/L,废水综合TN通常也高达200~600 mg/L。脱氮所需的碳源严重不足,且出水要求严格,废水处理难度较大^[2-4]。

本工程以泰兴某光伏企业生产废水为研究对

[基金项目] 国家重点研发计划“纳米科技”重点专项(2016YFA0203100)

象,采用“三级混凝沉淀+水解酸化+反硝化-硝化生化法”对其生产废水进行处理。通过实践运行,指出该废水处理工艺流程及运行过程中存在的问题,并提出针对性的解决方法。本研究旨在为同类太阳能电池生产废水处理工艺方案设计及运行提供借鉴。

1 水质及水量

1.1 设计水量及水质

泰兴某光电建设规模为年产2.1 GW N型单晶双面太阳能电池,废水主要来自生产工序硅片制绒及清洗、扩散制结、湿法刻蚀、离子注入、退火、PECVD制氧化铝和氮化硅膜、丝网印刷、烧结等过程中产生的污水。根据废水特性,车间将废水分为浓酸废水、浓碱废水、一般废水和生活污水4类,并通过车间内水泵输送至废水调节池。对2018—2020年期间污水处理厂进水水质水量进行监测,结果见表1。

表1 进水水质水量

Table 1 Influent water quality and quantity					
生产废水	水量/ (m ³ ·d ⁻¹)	pH	COD/ (mg·L ⁻¹)	氟化物/ (mg·L ⁻¹)	TN/ (mg·L ⁻¹)
浓碱废水	700±100	12~14	60±30	45±25	350±50
浓酸废水	900±100	<2	50±20	6 000±2 000	1 300±200
一般废水	3 000±300	3~4	40±20	70±30	200±50
生活污水	400±50	6~9	350±50	—	30±5

由于太阳能电池生产具有间歇性,实际排放的废水水质水量波动较大,特别是浓酸废水pH、F⁻和TN等污染物浓度变化大,对污水处理系统造成一定冲击。

1.2 设计出水指标

本工程废水排放执行《电池工业污染物排放标准》(GB 30484—2013)中表2新建企业水污染物间接排放限值。最终废水排入工业园区污水处理厂进一步处理达标后排放。

表2 出水排放标准限值

Table 2 Effluent discharge standard limits							
指标	pH	COD/ (mg·L ⁻¹)	TN/ (mg·L ⁻¹)	氨氮/ (mg·L ⁻¹)	总磷/ (mg·L ⁻¹)	SS/ (mg·L ⁻¹)	氟化物/ (mg·L ⁻¹)
数值	6~9	150	40	30	2.0	140	8.0

2 工程设计

2.1 工艺流程

该废水具有特征污染物浓度高(主要为F⁻和

TN),水质水量波动大,污染物比例失调等典型工业污水特点。本工程采用分质收集、分级处理的原则,通过“三级混凝沉淀+水解酸化+反硝化-硝化生化池”工艺进行处理,工艺流程如图1所示。

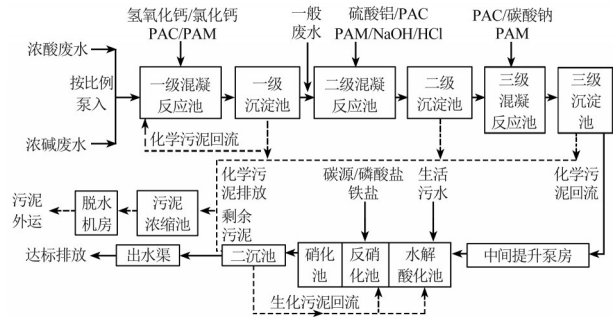


图1 废水处理工艺流程

Fig. 1 Process flow of wastewater treatment

对于浓酸废水中高浓度F⁻,一级混凝沉淀主要通过和碱性废水混合后投加Ca(OH)₂和CaCl₂进行处理,Ca(OH)₂主要用于中和废水酸度,同时Ca²⁺与F⁻形成CaF₂沉淀,并同步投加PAC和PAM,加强絮体凝聚,提高沉淀效果^[5]。但是CaF₂在18℃时溶解度为0.0016g(以100g水计),即水中仍存在7.9mg/LF⁻无法去除。当水中存在盐类时,CaF₂溶解度会进一步增大,仅采用钙盐处理,难以使F⁻达标。二级混凝反应池主要投加Al₂(SO₄)₃、PAC、PAM,并通过NaOH和HCl调节反应pH。Al₂(SO₄)₃水解后形成Al(OH)₃絮体,通过吸附、网捕等作用进一步去除废水中F⁻^[6]。三级混凝反应主要投加Na₂CO₃、PAC、PAM,PAC可进一步去除废水中F⁻,同时Na₂CO₃去除过量的Ca²⁺,防止造成生化池曝气盘结垢、污泥钙化等不利影响。

针对光伏废水中难降解的聚乙二醇等污染物,水解酸化可以有效提高废水可生化性,为后续反硝化提供碳源,同时,生活污水进入水解酸化池后段,与生产废水混合,均匀水质。针对高浓度TN,通过外加碳源,提高反硝化的停留时间,可有效去除废水中高浓度硝酸盐。同时,硝化工艺将氨氮转为硝态氮并回流至反硝化阶段,进一步去除废水中的COD,确保出水达标。

2.2 主要设计参数

物化处理:一级混凝反应池设计混合时间112s,絮凝时间17.15min。一级沉淀池直径11.8m,表面负荷0.48m³/(m²·d)。二级混凝反应池絮凝反

应时间为 10.7 min。二级沉淀池直径 14.6 m, 表面负荷 $1.0 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。三级混凝反应池絮凝反应时间为 31 min。三级沉淀池直径 14.6 m, 表面负荷 $1.0 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。

生化处理: 水解酸化池设计水力停留时间 7.5 h, 设计污泥质量浓度 3 000 mg/L。反硝化池设计水力停留时间 56.06 h, 设计单位 VSS 的反硝化负荷 $0.12 \text{ kg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ (以 $\text{NO}_x\text{-N}$ 计), 硝化池设计水力停留时间 19.23 h, 有效水深 5.0 m, 设计单位 MLSS 的硝化负荷 $0.021 \text{ kg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ (以 $\text{NO}_x\text{-N}$ 计), 污泥质量浓度 3 000 mg/L, MLSS/MLVSS 为 0.65。

3 工艺运行效果

3.1 废水 F^- 去除效果

废水中 F^- 主要依靠混凝沉淀法处理, 各废水进水和一级沉淀池出水 F^- 质量浓度变化如图 2 所示。

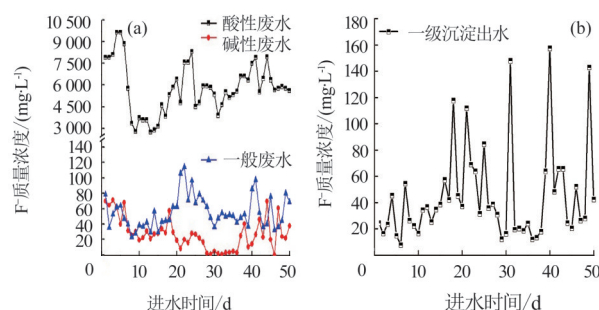


图2 进水(a)和一级沉淀池出水(b) F^- 质量浓度

Fig. 2 Fluoride concentration of influent (a) and primary precipitation effluent (b)

一级混凝沉淀中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 投加量为 1 200~1 500 mg/L, CaCl_2 投加量为 100~150 mg/L, PAC 投加量为 20~30 mg/L, PAM 投加量为 1~2 mg/L。为了降低加药量, 提高絮凝效果, 一级混凝反应池采用一级沉淀池污泥回流, 污泥回流比为 15%~20%。结果表明, 一级混凝沉淀处理后, 出水 F^- 质量浓度为 7.83~157.6 mg/L, 去除率为 93.32%~99.84%。出水变化幅度较大, 主要是因为浓酸废水 F^- 质量浓度波动较大, 给系统带来一定冲击, 加药量无法及时根据水质调整, 去除效果不稳定。

二级、三级沉淀池及最终出水 F^- 质量浓度曲线见图 3。

二级混凝沉淀池中 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的投加量为 30~40 mg/L, PAM 的投加量为 1~2 mg/L, 并通过投加 NaOH 和 HCl 控制废水 pH 为 6.5~8.0。结果表明, 二级混

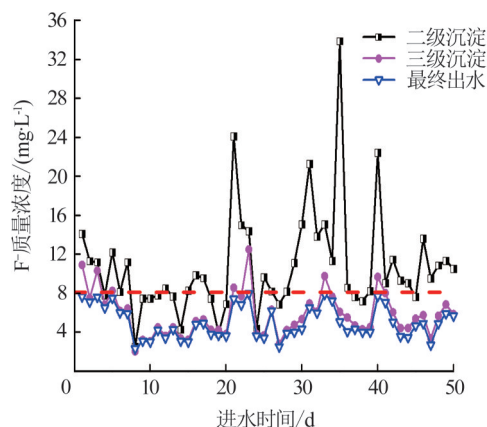


图3 二级、三级沉淀池及最终出水 F^- 质量浓度

Fig. 3 Fluoride concentration of secondary and tertiary sedimentation and final effluent

凝沉淀池出水 F^- 质量浓度可以控制在 2.51~33.87 mg/L, 去除率为 49.38%~94.11%。三级混凝沉淀池出水 F^- 可有效降低至 2.04~12.49 mg/L。经过生化处理后, 出水 F^- 质量浓度进一步降低, 主要是由于生化污泥具有一定的吸附作用以及生活污水的稀释作用^[7], 最终出水 F^- 可以稳定达标。

3.2 废水 TN 去除效果

由于生化池进水 TN 为 280~500 mg/L, 而 COD 仅为 60~150 mg/L, 废水中碳源严重不足, 需要外加碳源作为反硝化电子供体并提供能量。本工程选用葡萄糖作为碳源, 葡萄糖实际投加量约为 400~600 mg/L。TN 去除效果见图 4。

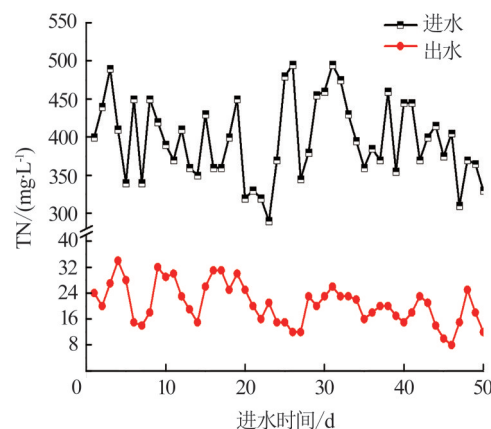


图4 生化池 TN 去除效果

Fig. 4 Total nitrogen removal efficiency of biochemical tank

由图 4 可知, 生化池出水 TN 稳定低于 35 mg/L, 去除率为 91.39%~98.02%, 可稳定达到设计标准。

同时,对进出水氨氮进行检测,进水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 为 6.10~35 mg/L,出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 为 4.50~12.00 mg/L, $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率为 21.60%~78.85%,表明废水中 TN 主要以 $\text{NO}_x\text{-N}$ 形式存在,主要来自于太阳能电池生产过程中使用的 HNO_3 等原料。此外,经监测最终出水 COD 为 31~80 mg/L,表明废水中仍存在一定难降解的物质。

3.3 经济技术分析

工程总投资约 3 250 万元,包含土建费、设备安装费、调试费、设计费等。污水处理实际运行成本为 9.52 元/t,其中吨水处理电费为 1.10 元,药剂费为 7.21 元(具体见表 3),污泥处理费为 1.04 元(吨水产泥量 2.97 kg,含水率 60%),人工费为 0.17 元。

表 3 药剂处理成本
Table 3 Cost of water treatment chemical

药剂名称	葡萄糖 (质量分数 50%)	硫酸铝液体 (Al_2O_3 质量分数 $\geq 7.5\%$)	PAC 液体 (Al_2O_3 质量分数 $\geq 10\%$)	氯化钙	PAM	石灰	磷肥	碳酸钠
吨水投加量/kg	2.22	2.35	2.16	1.22	0.0036	4.88	0.02	0.21
单价/(元 $\cdot\text{t}^{-1}$)	1 080	420	450	650	20 000	350	4 000	1 000
吨水成本/元	2.40	0.99	0.97	0.79	0.07	1.71	0.07	0.21

4 运行中出现的问题及解决措施

4.1 H_2O_2 的影响控制

由于实际生产过程中,车间每隔 5~7 d 对生产线轮流进行一次清洗,主要采用 HNO_3 、 HF 、 H_2O_2 、 NaOH 等药剂联合清洗。其中 H_2O_2 一次排放量可达 3.5~4.5 t,最后随废水排入浓碱废水中。 H_2O_2 氧化性较强,如果不采取控制措施,将会给生化池造成严重冲击。实践表明,当未采取控制措施时,反硝化池最高氧化还原电位(ORP)可达 300 mV 以上,远远超过缺氧反硝化所需的氧化还原电位 -80 mV^[8],生物反硝化受到抑制,反硝化去除率降低 60%~80%,生化系统完全恢复至少需要 48~72 h,给运行带来较大困难。

通过多次实践,采用加强调节池曝气吹脱,辅助投加还原性物质(如硫酸亚铁)和提高生化池污泥质量浓度($\text{MLSS} > 5\,000\text{ mg/L}$)等措施,能够很好地应对 H_2O_2 清洗废水的冲击。主要原因在于碱性环境下,曝气吹脱可以促进 H_2O_2 快速分解,从而快速降低进水中 H_2O_2 浓度。硫酸亚铁可以被 H_2O_2 氧化,同时 Fe^{2+} 可以作为催化剂,促进 H_2O_2 与有机物等还原性物质反应。生化池污泥浓度提高后,活性微生物总量增加,耐 H_2O_2 冲击性提高,系统抗冲击能力提高。

为进一步提高工艺运行安全性,建议类似工程应增强前期生产工艺调研,对系统具有较强冲击性的废水进行单独收集,例如强氧化性物质、强还原性物质等,并根据污水处理厂实际运行情况缓慢泵入污水处理流程进行处理,减少对系统的冲击。

4.2 二级混凝反应 pH 控制

实际运行中当二级混凝反应 pH 控制在 6.5~7.5 时, F^- 去除效果最好,出水 F^- 质量浓度最低为 3 mg/L;当 pH 低于 5.5 和超过 8.0 后,出水 F^- 质量浓度反而升高。主要是由于 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 水解生成的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为两性氢氧化物^[9],pH 对 Al^{3+} 水解形态分布影响很大^[10]。当 $\text{pH} < 7$ 时,其 Zeta 电位随 pH 升高而增大, $\text{pH} > 7$ 时,其 Zeta 电位随 pH 升高而减小。 F^- 主要通过静电作用与 $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$ 、 $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$ 等高价阳离子结合,进而被水解形成的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 去除,Zeta 电位越高, F^- 去除效果越好^[11]。

建议工程中严格控制混凝反应 pH,提高 F^- 处理效果,减少药剂投加量。对于采用铝盐混凝剂除氟等工程,应在设计阶段充分考虑 pH 精准控制的技术手段,例如 pH 粗调和精调相结合。实践表明,当反应 pH 过低时,产生的污泥较为松散,沉淀时间较长,因为 pH 较低时,铝盐水解主要以单体铝和低聚铝存在,高聚铝和固态 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 比例较少,沉淀较困难^[11]。在低 pH 反应条件下采用铝盐作为絮凝剂时,建议沉淀工艺阶段采用加砂机械澄清池或磁混凝沉淀池等辅助加速沉淀工艺,提高沉淀速度和效果。

4.3 污泥丝状膨胀的控制

太阳能生产废水中微生物生长所需的营养物质比例失调,特别是磷、铁等必需元素缺乏,碳源比例增加,菌胶团表面高黏性物质增加,系统中许多生化反应受到抑制,微生物种群结构发生改变,丝状菌等低营养性微生物大量繁殖,导致生化池经常性出现

丝状菌性污泥膨胀^[12-13], 污泥沉降性能较差, 严重时SV₃₀达到90%以上。本工程通过投加磷酸二氢钾(KH₂PO₄)、FeSO₄等药剂调节微生物需要的营养元素。实践表明, 当KH₂PO₄和FeSO₄投加量分别为2 mg/L(以P计)和0.5 mg/L(以Fe计)时, 丝状菌性污泥膨胀可以得到很好控制, SV₃₀可稳定保持在30%~40%。

5 结论

(1) 采用“三级混凝沉淀+水解酸化+反硝化-硝化生化法”对高浓度含氟含氮太阳能电池生产废水进行处理, 出水污染物排放指标可以稳定满足《电池工业污染物排放标准》(GB 30484—2013)中表2规定的排放限值。

(2) 运行过程中, 应加强对H₂O₂冲击、二级混凝反应pH和生化池营养物质等的控制, 提高运行控制效果。

参考文献

- [1] COOK T R, DOGUTAN D K, REECE S Y, et al. Solar energy supply and storage for the legacy and non legacy worlds[J]. Chemical Reviews, 2010, 110(11): 6474-6502.
- [2] DROUCHE N, AOUDJ S, HECINI M, et al. Study on the treatment of photovoltaic wastewater using electrocoagulation: Fluoride removal with aluminium electrodes—characteristics of products [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 169(1/2/3): 65-69.
- [3] DROUCHE N, AOUDJ S, LOUNICI H, et al. Fluoride removal from pretreated photovoltaic wastewater by electrocoagulation: An investigation of the effect of operational parameters [J]. Procedia Engineering, 2012, 33: 385-391.
- [4] 冯丽霞, 牟洁, 魏铮, 等. 集成技术处理光伏行业生产废水工程实例[J]. 工业水处理, 2020, 40(5): 118-121.
FENG Lixia, MU Jie, WEI Zheng, et al. A project example on integrated technology for production wastewater treatment of photovoltaic industry [J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(5): 118-121.
- [5] 万田英, 解建平. 太阳能电池生产废水处理工程设计[J]. 环境工程, 2012, 30(1): 11-13.
WAN Tianying, XIE Jianping. Design for solar battery wastewater treatment [J]. Environmental Engineering, 2012, 30(1): 11-13.
- [6] 邹文慧, 席枫, 潘冬冬, 等. 太阳能电池行业含氟废水处理参数优化[J]. 工业水处理, 2012, 32(12): 49-51.
ZOU Wenhui, XI Feng, PAN Dongdong, et al. Parameters optimization of the treatment of fluorine-containing wastewater in solar cell industry [J]. Industrial Water Treatment, 2012, 32(12): 49-51.
- [7] 何荔枝, 王美城, 余国豪, 等. 城市污水厂剩余污泥对水中F⁻的吸附性能研究[J]. 工业水处理, 2020, 40(1): 44-47.
HE Lizhi, WANG Meicheng, YU Guohao, et al. Adsorption properties of sewage sludge on fluoride removal [J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(1): 44-47.
- [8] 高景峰, 彭永臻, 王淑莹. SBR法反硝化模糊控制参数pH和ORP的变化规律[J]. 环境科学, 2002, 23(1): 39-44.
GAO Jingfeng, PENG Yongzhen, WANG Shuying. Characters of fuzzy control parameters pH and ORP of denitrification in SBR process [J]. Environmental Science, 2002, 23(1): 39-44.
- [9] 王如华, 郑国兴, 周建平, 等. 给水排水设计手册城镇给水[M]. 3版, 北京: 中国建筑工业出版社, 2016: 775-776.
WANG Ruhua, ZHENG Guoxing, ZHOU Jianping, et al. Water supply and drainage design manual: Urban water supply [M]. 3rd edition, Beijing: China Construction Industry Press, 2016: 775-776.
- [10] ZHAO He, LIU Huijuan, QU Jiuhui. Effect of pH on the aluminum salts hydrolysis during coagulation process: Formation and decomposition of polymeric aluminum species [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 330(1): 105-112.
- [11] 鞠佳伟, 高玉萍, 何赞, 等. pH对铝盐絮凝剂形态分布与混凝除氟性能的影响[J]. 环境工程学报, 2015, 9(6): 2563-2568.
JU Jiawei, GAO Yuping, HE Zan, et al. Effect of pH on aluminum species distribution and removal of fluoride by different Al coagulants [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(6): 2563-2568.
- [12] 胡小兵, 韦京云, 林睿, 等. 营养失衡下的分层分质EPS对异型膨胀污泥及其沉降性差异影响[J]. 中国环境科学, 2019, 39(12): 5110-5118.
HU Xiaobing, WEI Jingyun, LIN Rui, et al. Different effect of EPS in layers and its components on settleability of heterogenic bulking activated sludge with condition of nutritional imbalance [J]. China Environmental Science, 2019, 39(12): 5110-5118.
- [13] 彭永臻, 郭建华. 活性污泥膨胀机理、成因及控制[M]. 北京: 科学出版社, 2012: 199-206.
PENG Yongzhen, GUO Jianhua. Mechanism, cause and control of activated sludge bulking [M]. Beijing: Science Press, 2012: 199-206.

[作者简介] 陈良(1991—), 硕士, 工程师。电话: 18205186916, E-mail: job_cl@126.com。

[收稿日期] 2021-12-22(修改稿)