

双膜法在光伏生产废水中的应用

牛朝霞, 乐晓妍, 周建

(宁波市环境保护科学研究设计院, 浙江 宁波 315012)

摘要:针对某光伏企业排放的生产废水的特点,对部分废水采用TMF+RO双膜工艺进行中水回用试验。该系统运行稳定,处理效果良好,并通过回收可行性和经济性的验证。

关键词:光伏生产废水;膜法;回用

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2014)02-0040-03

APPLICATION OF DOUBLE MEMBRANE METHOD PROCESS IN TREATING PHOTOVOLTAIC PRODUCTION WASTEWATER

NIU-Zhaoxia, LE-Xiaoyan, ZHOU-Jian.

(Environmental Protection Science Research & Design Institute of Ningbo,
Ningbo Zhejiang Province, 315012)

Abstract: TMF and RO double membrane method process of wastewater from some production sections were conducted according to the characteristics of the wastewater discharged by a photovoltaic enterprise. This system had stable operation, great treatment efficiency. In addition, the feasibility of wastewater recycle was proved in the test.

Key words: photovoltaic production wastewater; membrane method; recycle.

近年来,光伏行业高速发展,太阳能电池用多晶硅生产项目随之快速增加。某光伏企业主要从事太阳能电池用多晶硅片的生产及销售,在生产过程中产生大量的废水,废水主要来自切断、磨面、切片、清洗等工序。多晶硅生产废水是一种水量大(单位废水量=1.2~1.5 m³/W)、悬浮物含量高(SS=600~1 000 mg/L)、有机物浓度高(COD_{Cr}=2 000~3 000 mg/L)、组分复杂的难生物降解(B/C=0.1~0.3)的有机废水^[1]。随着国家大力倡导工业废水的减排回用,必须寻找一种适合光伏废水的资源化处理技术。目前,膜分离技术作为新的分离净化和浓缩处理废水方法,已广泛应用到污水处理领域^[2-3]。针对车间排放水的不同成分、含量,对于预清洗废水、工件清洗废水、腐蚀车间清洗纯水和

废水处理站排放水采用TMF+RO膜工艺进行回收利用,并对回收可行性和经济性进行验证。

1 膜技术简介

微滤:以静压差为推动力,利用膜的“筛分”作用进行分离的过程,膜的物理结构起决定性作用。微滤膜的截留机理因其结构上的差异而不尽相同,包括膜表面层截留,如机械截留作用、物理作用或吸附截留作用和电性能的影响、架桥作用以及膜内部截留。在废水处理中主要应用于废水除色度和悬浮物回用、膜法废水回用工艺中反渗透的预处理、含油废水的处理等^[4]。

TMF膜:为管式微滤,属于超滤/微滤中的一种。TMF管式微滤系统是一种用于处理金属加工工业、专门的电子、印刷电路板和高科技电子制造业等难处理废水的可靠方法。

反渗透:以压力为驱动力,其孔径范围在纳米级,反渗透分离过程中不需加热,没有相变化。利用其选择性,即只能透过溶剂(通常是水)而实现对液体混合物的分离,反渗透膜及其表面特性在分离过程中起着主导作用。目前,随着反渗透膜的高度功能化和反渗透应用技术的开发,反渗透膜分离技术从最初的海水淡化逐渐渗透到食品、医药化工、造纸工业等部门的分离、精制、浓缩操作等^[5]。

2.1 试验装置

TMF 装置主要对废水进行固液分离,含 10 支 POREX 单芯,型号为 MME3005601VP,孔径为 0.05 μm ,总膜面积达 1.4 m^2 ,处理流量在 300~1 200 L/h。

RO 装置主要是对 TMF 产水进行脱盐或者物料分离和浓缩,其中含一支 4040 高压抗污染膜,处理流量在 50~200 L/h。

2.2 废水来源及特性

根据企业自检及多次取样的检测结果,企业各工段废水水量水质情况见表 1。

表 1 各工段废水水量及水质

序号	废水类型	水量 ($\text{m}^3 \cdot \text{d}$)	pH	F- (mg/L)	SS/ (mg/L)	COD _{Cr} / (mg/L)	BOD ₅ / (mg/L)
1	含氟废水	1755	~1	300~400	20~50	<50	<50
2	工件清洗切削液废水	166	7~8	/	500~800	1600~2000	150~200
3	切片后切削液废水	900	8~9	/	800~1200	1300~1500	50~150
4	切断磨面废水	96	8~9	/	800~1200	200~300	50~100
5	超声波清洗废水	600	6~9	/	<50	100~200	50~100
6	清洗剂废水	10	7~8	/	<50	18000~20000	3000~5000
7	柠檬酸废水	10	<0	/	10~30	15000~18000	5000~8000
8	生活污水	100	6~9	/	200~300	300~400	200~250

针对上述废水的特点,我们对其中的预清洗废水、工件清洗废水、腐蚀车间清洗纯水和废水处理站排放水进行 TMF+RO 膜工艺的中水回用试验。

3 工艺流程及说明

根据各工段废水性质,对低浓度废水、腐蚀车间清洗纯水和废水处理站排放水采用 TMF+RO 膜工艺进行回收利用,系统稳定运行情况见表 2。

表 2 系统运行情况

项 目	低浓度废水	腐蚀车间清洗纯水	废水处理站排放水	
TMF	进水压力/MPa	0.12	0.1	
	产水流量/ m^3/h	0.4	1	
	原水电导/ $\mu\text{s}/\text{cm}$	600~800	800~1000	
	产水电导/ $\mu\text{s}/\text{cm}$	200~300	300~400	
	原水 COD/ mg/L	1000	500	
	出水 COD/ mg/L	500	200	
RO	进水压力/MPa	1.1	1.1	1.1
	产水流量/ m^3/h	0.1	0.07	0.2
	原水电导/ $\mu\text{s}/\text{cm}$	200~300	300~400	80
	产水电导/ $\mu\text{s}/\text{cm}$	10~30	20~50	2
	原水 COD/ mg/L	500	200	100
	出水 COD/ mg/L	30	10	未检出

(1)低浓度废水,主要是预清洗废水和工件清洗废水。该类废水含硅粉、碳化硅、切割液 PEG、铁杂质、油份等;其中 COD 平均在 1 000 mg/L ,SS 平均在 1 000~2 000 mg/L ,水量平均在 300~500 m^3/d 。对该类废水进行处理,实现硅粉回收、PEG 提纯浓缩以及纯水回收,达到零排放,处理工艺如图 1 所示:

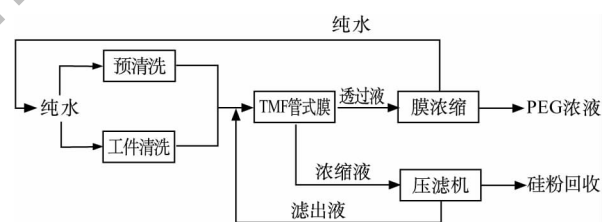


图 1 低浓度废水处理工艺

TMF 膜初始通量较大在 1 000~1 200 L/h 左右,运行稳定后基本维持在 400L/h 左右(此时设计通量为 285 $\text{L}/\text{m}^2/\text{h}$),产水电导维持在 200~300 $\mu\text{s}/\text{cm}$;RO 产水电导维持在 10~30 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 。将产水回浓水箱闭路循环运行(模拟实际运行情况,污泥含量达 5%~8%)发现 TMF 膜抗污染性能较好,此外发现在运行过程中加入少量氧化剂(次氯酸钠)可以提升 TMF 膜通量近 100 L/h,有助于提升设计通量,减少设备投资造价,增加其经济性,并且出水 COD 得到降解。RO 膜系统运行情况不理想,初始通量较小,且衰减较快。究其原因含硅废水中成分较复杂,含有对膜影响较大的油、铁、色素等物质^[6]。

(2) 腐蚀车间清洗纯水, 该类废水 COD 在 500 mg/L 以下, SS 为 100 mg/L 左右, 水量为 200 m³/d 左右。通过处理工艺实现对纯水以及硅料的回收, 减少排放量。处理工艺如图 2 所示:

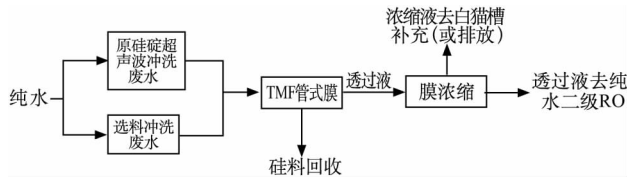


图 2 腐蚀车间清洗纯水处理工艺

TMF 膜运行通量在 1 000 L/h 左右, 运行较稳定(此时设计通量为 700 L/m²·h), 有助于提升设计通量, 减少设备投资造价, 增加其经济性; 不过经研究发现, 此三槽废水呈酸性, pH 维持在 4~5 左右, 有时会在 1~2 左右; 电导维持在 300~400 μs/cm; RO 产水电导维持在 20~50 μs/cm 左右, 效果一般(原期望后三槽收集废水电导维持在 50 μs/cm 左右, 这样的话 RO 出水可以在 2 μs/cm 可以作为二级 RO 产水的补充水, 经济性也相对较高); RO 通量较小原因有两方面, 首先是第一阶段试验 PEG 对膜的污堵影响没有清洗彻底; 第二是洗涤剂对 RO 膜的影响确实较大。

(3) 厂区废水处理站排放水, 该类废水主要指 MBR 工艺出水, COD ≤ 100 mg/L, SS ≤ 10 mg/L, 含盐量 TDS ≤ 2 500 mg/L, 水量为 1 000 m³/d 左右。通过处理工艺实现对排放水的回收利用, 减少排放量。处理工艺如图 3 所示:

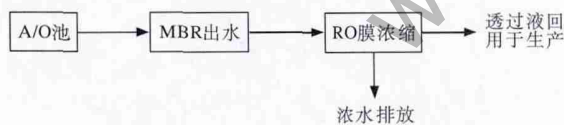


图 3 厂区废水过程站排放水处理工艺

RO 膜运行通量稳定在 200 L/h 左右; 原水电导在 80 μs/cm 左右, RO 膜出水维持在 2 μs/cm 左右。膜通量大且出水水质好, 清水用于生产工艺或者作为一级 RO 产水的补充水, 浓水 COD 控制在 500 mg/L 以下纳管排放。

4 结果与讨论

4.1 清洗废水和工件清洗废水

运行费用: TMF 系统运行费用主要包括电费和药剂以及膜更换费用, 其中电费大概在 1 元/t 左右, 药剂费相对较少, 0.1 元/t 左右; 膜使用寿命

在 5~10 年左右, 可以不计更换成本。

经济性: 按照 TMF 系统运行费用 1.2 元/t 计算, 水量按 400 m³/d 计算, SS 含量在 1 500 mg/L 计算, 每天可以截留硅粉和碳化硅共 600 kg, 按照硅粉和碳化硅市场价 10 000 元/t 计算, 每天产生效益 6 000 元; 而实际运行费用为 1.2 元/t, 则每天所产生的净利润在 5 500 元, 按照每年工作日 300 d 计算, 一年效益 165 万元; 而设备投资费用按照 5 000 元/t 计算, 投资额在 200 万左右, 一年零三个月就收回成本。

试验可行性: 回收硅粉和碳化硅有较大经济性, PEG 分离和浓缩对膜污染相对较严重, 不建议回收。

4.2 腐蚀车间清洗纯水

运行费用: TMF 系统运行费用 1.2 元/t 左右, TMF 膜使用寿命在 5~10 年左右, 可以不计更换成本; RO 膜运行费用大致 1.0 元/t 左右。

经济性: 按照 TMF 系统运行费用 1.2 元/t 以及 RO 设备运行费用 1.0 元/t 计算, 水量: 200 m³/d 计算, 超纯水制水成本(不计算自来水和浓水排污成本, 纯制作费用)大致在 10 元/t 左右; 每天可以回收 200 m³ 水, 每吨水可以产生 8 元的净效益, 则每天有 1 600 元效益, 按照每年工作日 300 d 计算, 一年得效益 48 万元; 而设备投资费用按照 4 500 元/t 计算, 投资额在 90 万左右, 两年不到就收回成本。

试验可行性: 纯水和硅料回收均可行。

4.3 污水处理站 MBR 出水放流水

运行费用: RO 的运行费用含电费、药剂费和膜更换费用(其中膜使用寿命为 3 年), 电耗: 0.8 元/t; 药剂: 0.1 元/t; 膜更换费用: 0.4 元/t, 总计: 1.3 元/t(此运行费用按照产水计算)。

经济性: 厂区每天的排水量按 1 000 m³/d, COD ≤ 100 mg/L, SS ≤ 10 mg/L, 含盐量 TDS ≤ 2 500 mg/L, pH=6~9, 自来水费按 2.8 元/t, 排污费按 2.9 元/t, 运行费用按照 1.3 元/t 计算。

则: 原本每天排污费(含自来水费): 1 000 m³/d × (2.8 + 2.9) 元/d = 5 700 元;

膜系统运行费用: 700 m³/d (产水) × 1.3 元/d = 910 元;

膜浓水排放费用: 300 m³/d (产水) × 2.9 元/d = 870 元;

(下转第 35 页)

3 结论

本研究开展了磺酸负载型碳材料对稻草秸秆纤维木质素水解产还原糖的研究。研究表明磺酸改性的碳材料,在纤维素的水热水解过程中具有优异的催化效果。反应的时间、温度、催化剂的用量等因素的研究结果表明这些指标的增加能够促进纤维素的水解,但是随着指标进一步的升高,并不利于还原糖的积累。在 170℃.反应 9h,催化剂用量为 2g 时,最利于纤维素水解产生还原糖的积累。

参考文献

- [1] 陈明.利用玉米秸秆制取燃料乙醇的关键技术研究[D].浙江大学 2007.
- [2] 何北海,林鹿,孙润仓,等.木质纤维素化学水解产生可发酵糖研究[J].化学进展,2007(Z2):1141-1146.
- [3] 杨昱翀,周妍沁,杨鹏,等.纤维素水解研究进展[J].化学研究与应用,2013(07):921-928.
- [4] 张继泉,王瑞明,孙玉英.利用木质纤维素生产燃料酒精的研

究进展[J].酿酒科技,2003(01):39-42.

- [5] J. Tian, J. H. Wang, S. Zhao, et al. Hydrolysis of cellulose by the heteropoly acid H₃PW₁₂O₄₀ [J]. Cellulose, 2010, 17 (3): 587-594.
- [6] P. L. Dhepe, A. Fukuoka. Cellulose Conversion under Heterogeneous Catalysis [J]. Chemsuschem, 2008, 1(12): 969-975.
- [7] C. Luo, S. Wang, H. Liu. Cellulose Conversion into Polyols Catalyzed by Reversibly Formed Acids and Supported Ruthenium Clusters in Hot Water [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2007, 46(40): 7636-7639.
- [8] M. Hara. Biomass conversion by a solid acid catalyst [J]. Energy & Environmental Science, 2010, 3(5): 601-607.
- [9] A. Onda, T. Ochi, K. Yanagisawa. Hydrolysis of Cellulose Selectively into Glucose Over Sulfonated Activated-Carbon Catalyst Under Hydrothermal Conditions [J]. Topics in Catalysis, 2009, 52(6-7): 801-807.
- [10] 粟学俐, 贺飞. 纤维素酶水解纤维素还原糖的测定 [J]. 湖北化工, 1999(01): 45-46.
- [11] J. Geboers, S. Van de Vyver, K. Carpentier, et al. Efficient catalytic conversion of concentrated cellulose feeds to hexitols with heteropoly acids and Ru on carbon [J]. Chemical Communications, 2010, 46(20): 3577-3579.

(上接第 42 页)

每天产生效益:5700-910-870=3920 元。

按照每年 300 d 的工作日,每年产生效益:117.6 万;而设备投资费用按 1 500~2 000 元/t,投资额在 150~200 万左右,大致 1 年半左右回收成本。

试验可行性:排放水回收利用具有很大的经济性,回用技术完全可行。

5 结论

光伏行业作为新兴朝阳行业具有较大的节能减排空间。根据不同工艺的废水水质,采用双膜法工艺的中水回用技术运行稳定,处理效果良好,并通过回收可行性和经济性的验证,大大提高水资源的循环利用率,减少污水排放量,回收有用资

源,提高环境效益和经济效益,真正达到企业的清洁生产目标,在光伏行业中起到节能减排的示范指导作用。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 黄英,王利.水处理中膜分离技术的应用[J].工业水处理,2005,25(4):8-11.
- [3] 吴志超,田陆梅,王旭,等.动态膜-生物反应器处理城市污水的运行特性研究[J].环境污染与防治,2008,30(5):47-50.
- [4] 陈伟,佟玲,陈文清,等.膜分离技术在印染废水分质处理与分段回用中的应用[J].环境污染与防治,2008,30(7):62-66.
- [5] 陈翠萍,谏伟艳.膜分离技术及其在废水处理中的应用[J].污染防治技术,2007,20(3):42-45.
- [6] 刘研萍,刘硕,李秀金,等.垃圾渗滤液处理中膜污染的防治[J].环境污染与防治,2007,29(11):854-858.