

# 某太阳能电池企业生产废水治理工程实例

金 刚, 李海城, 洪 科

(台州市污染防治工程技术中心, 浙江 台州 318000)

**摘要:**本工程为浙江某太阳能电池企业新建两条生产线配套, 废水量为 400 m<sup>3</sup>/d, 分成含氟浓废水、喷淋废水和清洗稀废水三类进行收集, 其中含氟浓废水经二级钙盐沉淀除氟后, 再与喷淋废水混合, 经两段生化处理后达标排放; 清洗稀废水经 pH 调节后达标排放。总排口出水 F<sup>-</sup> 浓度稳定降至 20mg/L 以下, COD<sub>Cr</sub> 降至 500 mg/L 以下, 达到《污水综合排放标准》(GB8978-96) 三级排放标准。

**关键词:**含氟废水; 两级钙盐沉淀; 三级标准; 单晶硅

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2013)04-0041-03

## PROJECT CASE OF WASTEWATER TREATMENT FOR A SOLAR CELLS MANUFACTURING ENTERPRISE

JIN Gang, LI Hai-cheng, HONG Ke

(Taizhou Center of Pollution Prevention and Control Engineering Technology, Zhejiang 318000, China)

**Abstract:** This project was matched with two new production lines in a solar cells manufacturing enterprise in Zhejiang. The amount of wastewater was 400m<sup>3</sup>/d, divided into fluorine wastewater, spray wastewater and cleaning wastewater. The fluorine wastewater was firstly treated with two-stage reaction precipitation (calcium salt), then treated with two-stage biological treatment after mixed with spray wastewater. The cleaning wastewater was directly discharged after pH adjusting. The effluent fluorine ion concentration was reduced to below 20 mg/L, COD concentration was reduced to below 500mg/L, meeting the third class criteria specified in the Integrated Wastewater Discharge Standard (GB 8978-1996).

**Keywords:** fluorine wastewater; two-stage reaction precipitation(calcium salt); third class criteria; monocrystalline silicon

### 1 引言

浙江某企业主要从事地面太阳能电池组件、光伏发电系统以及相关产品的研发、生产与销售, 企业已建有两条太阳能电池组件生产线及配套的三废处理设施。随着太阳能电池产销量、需求量的飞速增长, 企业于 2010 年投资新建第三、四条生产线(单晶硅, 合计产能 70MW), 该项目生产废水最高排放量

约 400m<sup>3</sup>/d, 处理出水排放至城市污水厂。

### 2 废水水质水量

#### 2.1 废水来源及特征

车间生产废水主要包括硅基片清洗、硅绒面制备、盐酸清洗、去除背结等工序产生的废水以及各类清洗废水, 另有少量废气吸收塔废水。废水中主要含氢氟酸、盐酸、氢氧化钠、异丙醇等污染物, 水质波动大, 氟离子浓度较高, 酸碱性强。

#### 2.2 设计处理能力

根据该企业的生产规模和提供的资料,本工程计设计处理能力为 400 m<sup>3</sup>/d。将废水分为三类进行收集、处理,废水分类方式、设计处理能力及进水水质详见下表 1。

表 1 废水分类方式、设计处理能力及进水水质表

分类名称	包含废水	设计处理能力/(m <sup>3</sup> /d)	pH	COD <sub>Cr</sub> /(mg/L)	F <sup>-</sup> /(mg/L)
含氟浓废水	含氟废水和部分浓酸、碱废水	120	2~6	<2000	<3000
喷淋废水	碱腐蚀、碱制绒、盐酸酸洗等第一道清洗废水	180	5~10	<1000	<20
清洗稀废水	盐酸酸洗第二道及后续清洗废水、超声波清洗废水	100	5~10	<500	<20
合计		400			

### 2.3 废水排放标准

根据当地环保部门要求,处理后出水排入城市污水处理厂,出水水质执行《污水综合排放标准》(GB8978-96)三级排放标准,其中 F<sup>-</sup><20 mg/L, COD<sub>Cr</sub><500 mg/L, pH 值为 6~9。

## 3 工艺流程

废水处理工艺如图 1 所示:

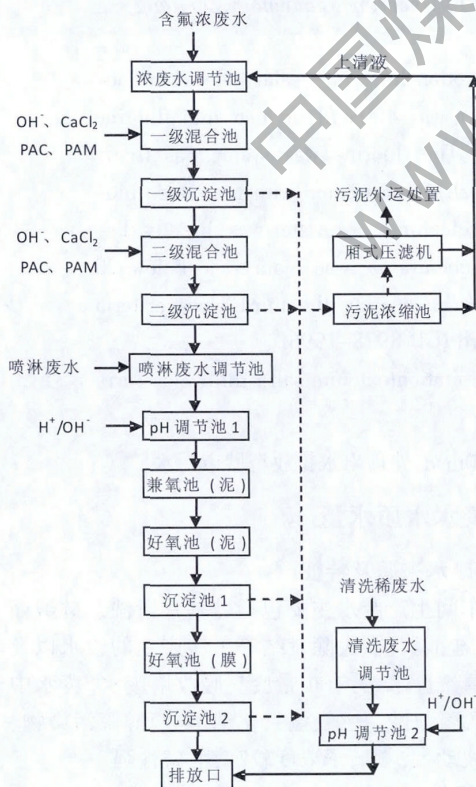


图 1 废水工艺流程

## 4 部分工艺设计及细节说明

根据当地环保要求,废水站污泥按危险固废处置。因采用石灰除氟污泥产生量偏大,且配药区劳动环境不佳,综合考虑废水处理成本、污泥处置成本和企业要求,选用氯化钙+氢氧化钠的方法除氟,不使用石灰。

含氟浓废水经二级反应沉淀工艺除氟,控制 pH 值为 9.0~10.0;一级反应按比例投加浓 CaCl<sub>2</sub>,二级反应稍过量投加稀 CaCl<sub>2</sub>,既能减少药剂的使用量,又能保证出水 F<sup>-</sup>浓度稳定达标。

已建一期废水站生化系统采用生物膜法,使用时发现前端填料易结垢,主要原因是物化除氟系统异常时出水会夹带氟化钙沉淀物至生化系统。因此本次生化处理采用两段式,第一段为活性污泥法,第二段为生物膜法,减少填料结垢等状况发生。

物化除氟系统相关的管道均采用法兰连接,保证管路可拆卸,便于定期清理内壁结垢或直接更换管道;管道选型时规格适当放大。

浓氯化钙、液碱药槽在溶药过程中放热较多,水温较高,需冷却后使用,故采用两组药槽交替使用。

除氟系统一级、二级沉淀池排泥管的配套阀门使用较为频繁,易损坏。因此安装阀门两只,靠近泥斗侧的阀门备用,常开,外侧阀门常用,便于外侧阀门损坏后及时更换。

生产废水中氮、磷营养元素浓度较低,需定期补充。

## 5 主要建、构筑物及设计参数

(1) 调节池:地下钢混结构,合计有效池容 208 m<sup>3</sup>。其中浓废水调节池池容 68 m<sup>3</sup>,停留时间 14 h,选用 40FPZ-18 型自吸泵 2 台(1 备 1 用);喷淋废水调节池池容 102 m<sup>3</sup>,停留时间 8h,选用 65FPZ-28 型自吸泵 2 台(1 备 1 用);清洗稀废水调节池池容 38 m<sup>3</sup>,停留时间 9 h,选用 40FPZ-18 型自吸泵 2 台(1 备 1 用)。

(2) 一级、二级混合池:塑料材质,共两级,各分为三格,机械搅拌,池内设 pH 仪 1 套。第一级第一格加 OH<sup>-</sup>(浓)粗调,第二格加 OH<sup>-</sup>(稀)、CaCl<sub>2</sub>(浓)、PAC,第三格加 PAM;第二级第一格加 OH<sup>-</sup>(稀)、CaCl<sub>2</sub>(稀),第二格加 PAC,第三格加 PAM。

(3)一级、二级沉淀池:共两级,竖流式沉淀池,地上钢混结构,表面负荷  $0.8\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$ 。

(4)pH 调节池 1:地上钢混结构,分为两格,有效容积  $3\text{m}^3$ ,内壁防腐处理;采用穿孔管曝气搅拌;配套 pH 仪 1 套,自动投加  $\text{H}^+$ 或  $\text{OH}^-$ 。

(5)兼氧池(污泥段):半地上钢混结构,有效容积  $38\text{m}^3$ ;采用穿孔管曝气,风机统一供气;配套潜水搅拌机两台。

(6)好氧池(污泥段):半地上钢混结构,有效容积  $115\text{m}^3$ ;采用微孔曝气器曝气,风机统一供气;配备混合液回流泵 2 台(1 用 1 备)。

(7)沉淀池 1、2:竖流式沉淀池,半地上钢混结构,表面负荷  $0.8\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$ ,各配备污泥泵 2 台(1 用 1 备)。

(8)好氧池(生物膜段):半地上钢混结构,有效容积  $165\text{m}^3$ ;池内填料层高度 3 m;采用微孔曝气器曝气,生化系统配备 SSR100 型罗茨风机 2 台(1 用 1 备)。

(9)污泥浓缩池:地下钢混结构,有效容积  $54\text{m}^3$ ;配备 I-1B80 污泥泵 1 台,XY70/1000-U 型厢式压滤机 1 台,W-0.67/12.5 型空压机 1 台。

(10)加药系统:包括浓 NaOH、浓  $\text{CaCl}_2$ 、稀 NaOH、稀  $\text{CaCl}_2$ 、稀 HCl、PAC、PAM 七套系统,共九座药槽(其中浓 NaOH、浓  $\text{CaCl}_2$  各两座);单座药槽有效容积  $1.5\text{m}^3$ ,砖混结构,内壁防腐处理;配套加药泵 18 台(备用 3 台)。

(11)pH 调节池 2:地上砖混结构,分为两格,有效容积  $3\text{m}^3$ ,内壁防腐处理;采用穿孔管曝气搅拌;配套 pH 仪 1 套,自动投加  $\text{H}^+$ 或  $\text{OH}^-$ 。

## 6 工程运行结果

本工程于 2010 年 3 月开始土建施工,6 月开始设备安装,10 月完成调试移交企业,11 月通过当地环境保护监测站的三同时验收监测。主要监测结果如下表 2:

表 2 废水站三同时验收监测结果汇总表

项目名称	pH	COD <sub>Cr</sub> (均值)	F <sup>-</sup> (均值)
浓废水调节池	2.37~2.49	1544	3090
二级沉淀池	10.09~10.31	1090	18.80
喷淋废水调节池	7.91~9.01	859	18.20
沉淀池 2	6.38~7.28	161	8.34
清洗废水调节池	9.21~9.76	405	12.01
pH 调节池 2	8.75~8.95	408	12.30
总排口	7.01~8.52	284	9.93

单位:除 pH 外均为 mg/L

从表 2 可以看出各项出水水质均可满足达标排放要求。

从验收监测后至今该废水站已正常运行超过 18 个月,排放口出水的  $\text{F}^-$ 、 $\text{COD}_{\text{Cr}}$  等指标均能稳定达标排放。

## 7 运行成本分析

实际运行过程中平均处理水量约  $310\text{m}^3/\text{d}$ (浓废水  $110\text{m}^3/\text{d}$ ,喷淋废水  $100\text{m}^3/\text{d}$ ,清洗废水  $100\text{m}^3/\text{d}$ ), $\text{CaCl}_2$  用量为  $1500\text{kg}/\text{d}$ , $\text{NaOH}$   $250\text{kg}/\text{d}$ , $\text{PAC}$   $100\text{kg}/\text{d}$ , $\text{PAM}$   $2.5\text{kg}/\text{d}$ , $\text{HCl}$   $25\text{kg}/\text{d}$ ,合计药剂使用费用  $8.01\text{元}/\text{m}^3$ ;人工费  $1.46\text{元}/\text{m}^3$ ,电费  $1.69\text{元}/\text{m}^3$ ,总计废水处理成本为  $11.16\text{元}/\text{m}^3$ 。

废水站污泥产生量  $3.2\text{t}/\text{d}$ ,含水率  $60\%\sim 65\%$ ,统一送往危险废物处置中心填埋处置,处置费用  $2000\text{元}/\text{t}$ ,日费用  $6400\text{元}$ 。

## 8 存在问题及改进措施

(1)含氟高浓废水一般视生产工艺需要、换班情况不定时集中排放,浓废水调节池调节、均质能力略显不足,导致除氟系统 F<sup>-</sup>进水浓度有一定的波动性。目前现场采用取样分析、结果反馈、调整加药量的方式进行管理控制,略有滞后性,易浪费药剂。建议增加 F<sup>-</sup>电极,对进水、出水中 F<sup>-</sup>浓度进行实时检测,根据结果及时调整加药量,进一步保证除氟设施稳定运行。另外,有条件的话可适当增加浓废水调节池池容。

(2)废水站干污泥主要成分为氟化钙,现按照环保要求统一送往危险废物处置中心填埋处置,处置费用极高。建议企业在满足环保要求的前提下,积极联系相关厂家进行氟化钙的综合利用,既能减少废物产生量,又能节约处置费用。

## 9 结论

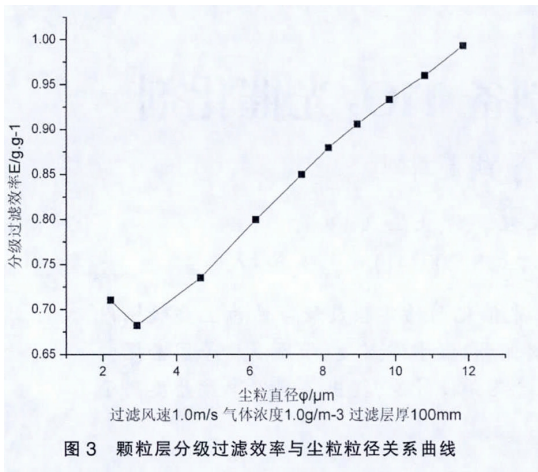
本工程将生产废水分为三类进行收集、处理。含氟浓废水经二级反应沉淀工艺除氟,使用氯化钙+氢氧化钠药剂组合,能保证出水 F<sup>-</sup>浓度稳定达标,同时可减少污泥产生量,降低污泥处置费用。经二级除氟后的废水与喷淋废水混合,再经生化系统处理后,能稳定达标排放。清洗稀废水经 pH 调节后排放,可满足排放要求。

目前该废水站已成功运行超过 18 个月,出水

(下转第 25 页)



颗粒层颗粒器分级过滤效率与尘粒粒径关系曲线,如图3所示。



实验结果表明:过滤分级效率对粉尘粒径具有明显选择性。在实验条件下存在一个最小分级效率(约68%),对应的粒径范围约2.6~3.2 $\mu\text{m}$ 。大于该值的尘粒受惯性碰撞和直接拦截等机理影响,过滤效率随粒径的增大而提高;小于该值的尘粒受扩散沉积机理的影响,分级效率随粒径的减小而回升。

## 5 结论

(1)通过正交试验和回归分析获得了固定床颗粒层过滤效率和压降与表观过滤速度、过滤层厚度、过滤介质平均粒径、粉尘浓度和过滤时间5个影响因素的回归关联表达式。

(2)在过滤层厚度  $L$  (20~100mm),表观过滤

速度  $U_f$  (1.0~1.65m/s),过滤颗粒平均粒径  $d_p$  (3~5mm),粉尘浓度  $C$  (1~5g/m<sup>3</sup>)和过滤时间 (8~20min)的条件下,非线性回归的方程式(7)和式(8)与实验值基本吻合。

(3)表观过滤风速对过滤效率影响最大,其次是过滤层厚度、过滤颗粒平均粒径、气体含尘浓度和过滤时间。随着表观过滤风速的增大过滤效率明显降低;过滤颗粒均粒径和粉尘浓度的增大也使过滤效率降低;而延长过滤时间和增加过滤层厚度使过滤效率提高。过滤层厚度对过滤压降影响最大,其次是表观过滤风速和过滤颗粒均粒径。实验采用较低 ( $U_f < 1.0\text{m/s}$ )的过滤风速能提高颗粒层总过滤效率,并降低压力损失使过滤器内部流动均匀。

(4)实验表明:过滤分级效率对粉尘粒径具有明显选择性。分级过滤效率存在一个最小值(约68%),即颗粒层过滤器存在最大穿透率,其对2.6~3.2 $\mu\text{m}$ 尘粒捕集效率最低。

## 参考文献

- [1] Takematsu T, Maude C. Coal gasification for IGCC power generation [M]. London: IEA Coal Research, 1991. 46~54.
- [2] 李云雁,胡传荣. 试验设计与数据处理[M].北京:化学工业出版社,2005.
- [3] 付海明,张吉光. 实验技术[M].北京:中国建筑工业出版社,2007.
- [4] Kwauk M. Generalized fluidization. Scientia Sinica, 12 (4),587~612(1963).
- [5] Ergun S. Fluid flow through packed columns. Che.Eng.Prog., 48,89~94(1952).

(上接第43页)

水质能稳定达到《污水综合排放标准》(GB8978-96)三级排放标准。

## 参考文献

- [1] 张自杰主编. 废水处理理论与设计[M].北京:中国建筑工业出版社,2002.
- [2] 张自杰主编 张忠祥主审 钱易 章非娟副主编. 环境工程手册

(水污染防治卷)[M].北京:高等教育出版社,1996.

- [3] 张忠祥 钱易主编 顾夏声 胡纪萃审. 废水生物处理新技术[M].北京:清华大学出版社,2004.
- [4] [美]梅特卡夫和埃迪公司(Metcalf & Eddy, Inc.) [美]乔巴诺格罗斯(Tchobanoglous, G.) [美]伯顿(Burton, F.L.) [美]斯滕西(Stensel, H. D.)修订;秦裕珩等译. 废水工程:处理及回用[M].第四版.北京:化学工业出版社,2004.