

工业给排水

硅太阳能电池生产线废水处理及回用工艺浅析

刘 锴

(信息产业电子第十一设计研究院, 无锡 214071)

摘 要 针对硅太阳能电池的生产过程中排放的废水性质, 对相应的废水处理工艺及废水站进行分析介绍, 以期尽可能控制电池生产中的废水污染, 为硅晶电池生产线的废水处理系统设计提供参考和借鉴。

关键词 酸洗制绒 含氟废水 含 IPA 废水 含铬废水

1 概述

尽管太阳能是绿色能源, 且太阳能电池厂排放的污染物, 与石油、煤炭行业相比, 对环境的污染要少很多。但由于目前国内太阳能产业技术落后、政策不完善等原因, 电池生产过程在国内仍存在较严重的污染。对电池生产的废水污染的控制是一个不可避免的现实问题。

2 硅太阳能电池的生产废水浓度和性质分析

表 1 某太阳能单硅片生产线废水排放情况表

酸碱废水 (l/hr)	HF 废水 (l/hr)	HF 浓液 (l/hr)	浓碱液 (l/hr)	含 IPA 废水 (l/hr)	浓酸废水 (l/hr)
HF>15ppm HNO ₃ , KOH, IPA<100ppm	HF>20ppm <1000ppm	HF, HNO ₃ HCl>1%<20%	KOH >5%<30%	IPA<15% >200ppm	HNO ₃ , HCl >1%<20%
4,179	5,615	100	10	251	135

硅太阳能电池生产中在腐蚀清洗、去磷硅玻璃和石英管清洗等工艺过程中须使用 KOH、IPA、铬酸、HF、HCl、H₂SO₄ 等化学药品, 相应的产生含 IPA 浓废液废水和含氟废液废水、含铬废水。硅太阳能电池的主要生产工序如下:

清洗: 清洗的主要目的是去除硅片上的污物。

制绒: 硅晶太阳能电池的制绒工艺是加入铬酸或 HNO₃、HF、H₂SO₄ 的强氧化性溶液将切割后硅片上的污物清除, 在硅片上形成减反结构。

扩散: 磷扩散是在硅片表层掺入纯杂质原子的过程。

刻蚀、去 PSG: 利用 HF 溶液对硅片边缘进行

腐蚀, 去除硅片边缘的 PN 结。

去 PSG 是对刻蚀后硅片上的磷硅玻璃用氢氟酸等清洗的方法进行清除。

等离子化学气相沉积 (PECVD): PECVD 被用来在硅片上沉积氮化硅材料。

丝网印刷: 是通过丝网印刷机将银浆或铝浆等导电材料印刷在硅片上。

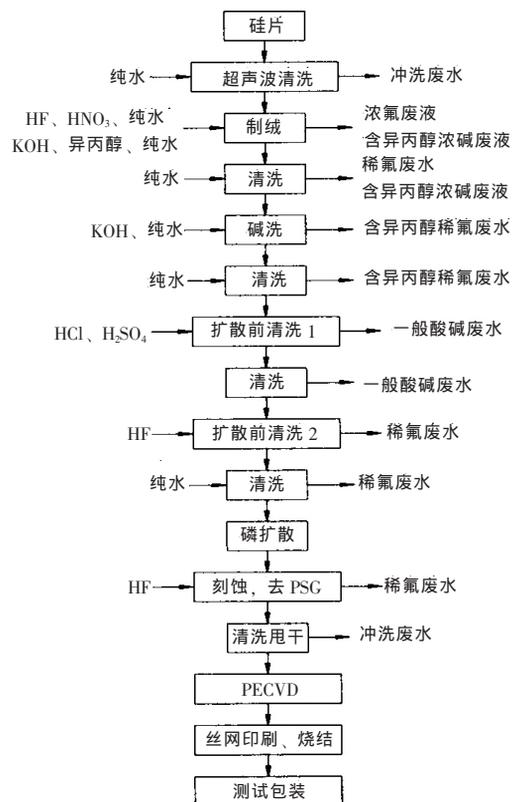


图 1 硅太阳能电池生产中的废水废液排放流程图

烧结：该工序通过高温合金的过程，使印刷上的金属电极与硅片连接更牢固。

测试、包装、入库：对电池片的性能指标进行测试，合格则包装入库。

硅太阳能电池的生产流程及产生废水废液的生产段如图 1 所示。

整个废液的生产过程在清洗和制绒以及去 PSG 工序段会产生酸碱废水、有机废水和 HF 废水废液。废水废液情况，以某太阳能单硅片生产线为例，大致如下：

以上的废水量随不同的电池生产工艺各有不

同，如采用铬酸进行制绒则生产废水中就会有铬酸废液和铬酸废水的排放。

3 硅太阳能电池生产废水处理工艺设计分析

废水的排放管道在设计时应尽量将废水和废液分质分流分别收集至废水处理站，这有利于废水处理站的工艺设计、废水达标和回用工艺的设计。硅太阳能电池的废水废液处理工艺通常情况下如图 2。但是不同的电池生产工艺和生产设备，所排放的废水情况还是有较大差别的。本节将主要分析阐述其中含氟废水，含 IPA 废水和含铬废水等几种常见废水的处理工艺以及工程中相应需要注意的问题。

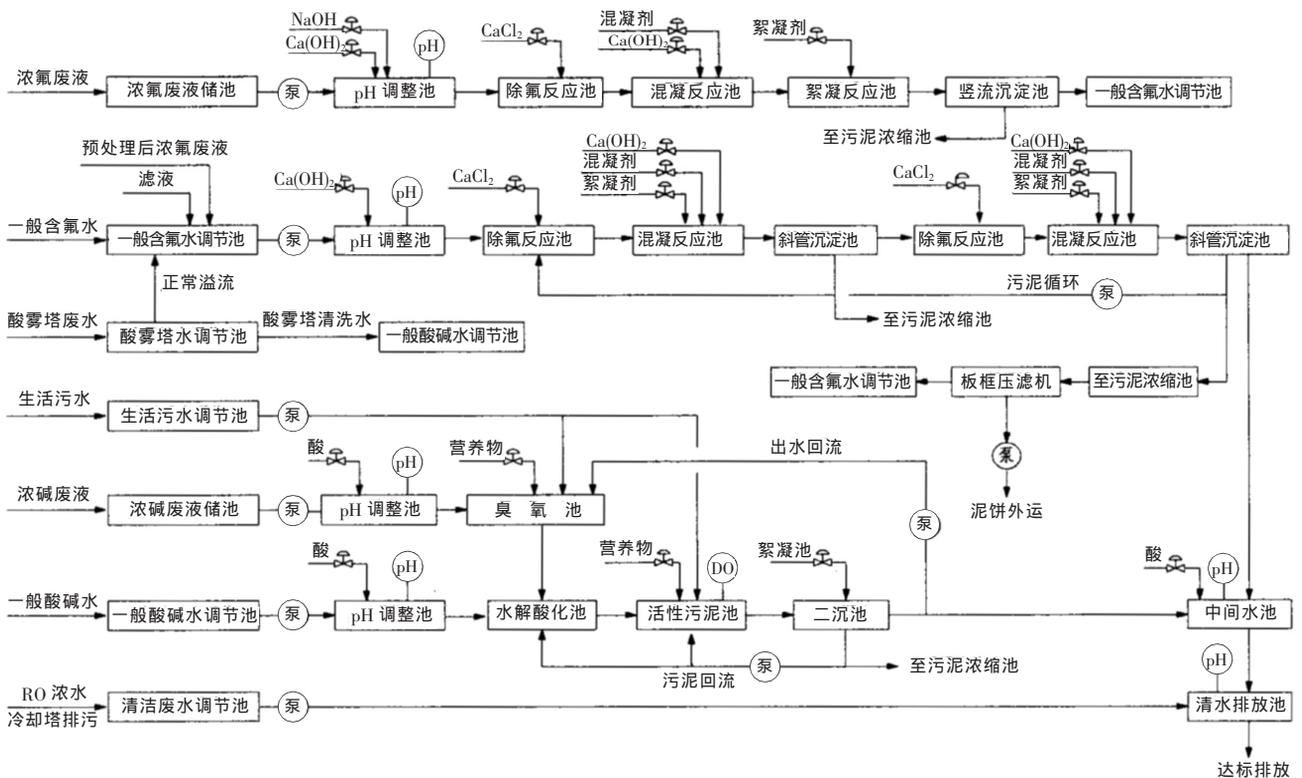


图 2 某太阳能电池项目生产废水处理工艺流程图 (含单晶、多晶两种电池生产线)

3.1 硅太阳能电池生产的含氟废液废水处理工艺分析

目前常用的含氟废水处理工艺主要有吸附法和沉淀法。吸附法是指含氟废水流经接触床，通过与床中固体介质进行离子交换或化学反应，去除氟化物。此法只适用于低浓度含氟废水或经其他方法处理后氟浓度降至 10~20mg/L 的废水。此外，还有冷冻法、离子交换树脂除氟法、超滤除氟法、电渗析等，但因处理成本高，除氟效率低，至今多停留在实验阶段，很少推广于工业含氟废水治理。

沉淀法是除氟工艺中应用最广泛、适宜于处理高浓度含氟废水的一种主要方法。常用的沉淀剂有石灰、电石渣、白云石、明矾及可溶性钙盐等，传统处理方法是采用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 进行中和反应，生成难溶的氟化钙，以固液分离手段从废水中去除。但由于在 25℃ 时， CaF_2 在水中的饱和溶解度为 16.5mg/L，其中 F 占 8.03mg/L。即使暂不考虑处理后出水带出的 CaF_2 固形物，也无法达到现行国家废水排放标准 10mg/L。加大 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 用量不但带来过量的

碱度和硬度,造成新的污染,而且余氟浓度也很难降到 10mg/L 以下。同时除氟的沉淀过程中受各种反应条件影响如 pH 值、加药量、反应时间等,单纯钙盐沉淀难以保证去除率达到要求。

有一些经验不足的废水承包商采用投加 NaOH 来中和 pH,投加 CaCl₂ 来处理氟离子,NaOH 只是中和了 pH,但这种工艺没有增加钙离子的浓度,除氟效果不好。

硅太阳能电池的含氟废液废水设计中常采用的工艺是钙盐沉淀+铝盐吸附混凝沉淀的二级除氟工艺。工艺设计在投加 Ca(OH)₂ 形成氟化钙盐沉淀的同时,还添加 CaCl₂。在 Ca(OH)₂ 沉淀氟离子的同时中和 pH,反应过程中 pH 控制在 8.0~8.5 左右沉淀效果较好^[1],要使氟离子排放能够达标,CaCl₂ 通常是过量投加的,一般在 2 倍~3 倍左右。

考虑到钙盐与氟离子产生的氟化钙沉淀是一种微细的结晶,沉淀效果不佳。故通常在加入钙盐的基础上加入混凝剂和絮凝剂,可以保证氟化钙盐的沉淀效果。常用的铝盐混凝剂主要有硫酸铝、聚合氯化铝、聚合硫酸铝,均有良好的混凝除氟效果。

另外,由于单纯钙盐沉淀诱导沉淀形成的晶核难以生成,除氟效果并不佳。如将已形成的 CaF₂ 沉淀作为晶种加入,有利于后续沉淀形成,设计将循环二次沉淀形成的氟化钙污泥回流至一次除氟反应池,可最大限度的去除氟离子,使系统更稳定、除氟更彻底。同时二级沉淀池形成的泥渣中含有大量未利用的钙盐,并节约钙盐运行费用。

3.2 硅太阳能电池生产的含 IPA 浓碱废液废水处理工艺分析

硅太阳能电池有机生产废水有 IPA 废液和浓度较低的 IPA 废水。主要的有机污染物为异丙醇(IPA)。其 BOD₅/COD_C>0.6, COD 浓度较高。浓碱废液中所含 IPA 浓度约在 25000mg/L, COD 浓度高达 50000mg/L。IPA 废水所含 IPA 浓度约在 1000mg/L 左右, COD 浓度约为 3000mg/L。两者如果混合在一期排放,混合后的废水 COD 浓度在 5000mg/L 左右。

含 IPA 废水处理工艺有蒸馏法,厌氧好氧生物处理法等。有相关文献^[2]介绍采用蒸馏、精馏、吸附组合工艺回收环酯草醚工艺废水中的异丙醇,通过程序升温控制热媒与物料温差在 17~20℃对废水进行蒸馏预处理,再经过精馏和吸附处理后,得

到的异丙醇含量不低于 98.5%,含水率不超过 0.5%,总收率大于 82.2%,回收效果非常明显。但此工艺耗能较大,运行成本较高。如含 IPA 废液和含 IPA 废水分开收集至废水处理站,由于 IPA 浓碱废液流量不大,含 IPA 的浓度也较高,采用精馏工艺经济可行的。

低浓度 IPA 废水由于浓度不高,采用精馏工艺处理效果不明显,且能耗大。硅太阳能电池生产废水中排出的异丙醇废水 BOD₅/COD 约为 0.40, COD 浓度在 3000mg/L 左右,通常采用好氧工艺处理。研究表明水解酸化具有提高异丙醇废水可生化性的功能^[3],水解酸化处理后 BOD₅/COD 提高至 0.50 左右,在进水 COD 为 2000~3000 mg/L 条件下,采用水解酸化-好氧生化工艺处理, COD 总去除率可达 90%左右, BOD₅ 总去除率可达 95%左右。

含 IPA 废液处理也可以采用生物法。通常的设计采用废碱液中和和生活废水混在一起进厌氧池,厌氧采用上流式厌氧流化床(UASB);由于厌氧处理具有效率高、能耗低等优点,厌氧流化床中保持大量的活性污泥和足够长的污泥龄,在废水和污泥之间的充分接触下,经厌氧反应器降解处理,含 IPA 废液 COD 去除可达 70%以上,出水再进入水解酸化池与低浓度含 IPA 废水混合进一步采用好氧生物处理。研究表明,好氧生物处理能让水解酸化池出水稳定的达标^[4]。同时为提高活性污泥的浓度,强化好氧生化处理能力,好氧工艺目前较多采用接触生物氧化法。

另外,含 IPA 浓碱废液中和后的含盐量较高,会限制微生物活性,一般采用生活废水和接触生物氧化出水回流至厌氧池和水解酸化池,以稀释进水浓度,降低冲击负荷,并降低厌氧池进水的含盐量,设计中利用生活废水提高营养物含量,并可稀释含盐量,保证系统稳定运行。回流量建议设计为浓碱废液水量的 3~5 倍。

3.3 硅太阳能电池生产的含铬废液废水处理工艺分析

含铬废水的处理最常用的方法有还原沉淀法、电解法沉淀法、膜分离法、生物法等;其中还原法、电解法沉淀法运用较多,工艺成熟,运行稳定。生物法治理含铬废水,国内外都是近年来开始的,目前主要运用在于大、中、小型电镀厂的废水

处理。

目前在硅太阳能电池生产废水处理中运用较多的是还原沉淀法,如图3-2。该法是利用硫酸亚铁、亚硫酸盐等还原剂将废水中六价铬还原成三价铬离子,并调整pH值,使三价铬形成氢氧化铬沉淀除去。还原沉淀法在加亚硫酸盐进行还原的过程中会产生大量的酸性气体。设计应设置废气收集装置和废气洗涤塔对酸性气体进行处理后排放。

还原沉淀法通常在第一反应池中先将废水用硫酸调pH值至2~3,再加入还原剂,在下一个反应

池中用NaOH或Ca(OH)₂调pH值至7~8,生成Cr(OH)₃沉淀,再加混凝剂,使Cr(OH)₃沉淀除去。也有的设计在第一反应池中直接投加硫酸亚铁,用NaOH或Ca(OH)₂调pH值至7~8,生成Cr(OH)₃沉淀,再加混凝剂使Cr(OH)₃沉淀除去。这种方法设备投资和运行费用低一些。在一些资料中有提到利用聚合氯化铝铁处理含铬废水。聚合氯化铝铁兼有传统絮凝剂PAC、PFC的优点,形成的絮凝体大而重,沉降速度快。其出水色度比聚合氯化铁好,除浊效果和絮凝体沉降性能又优于聚合氯化铝^[5]。

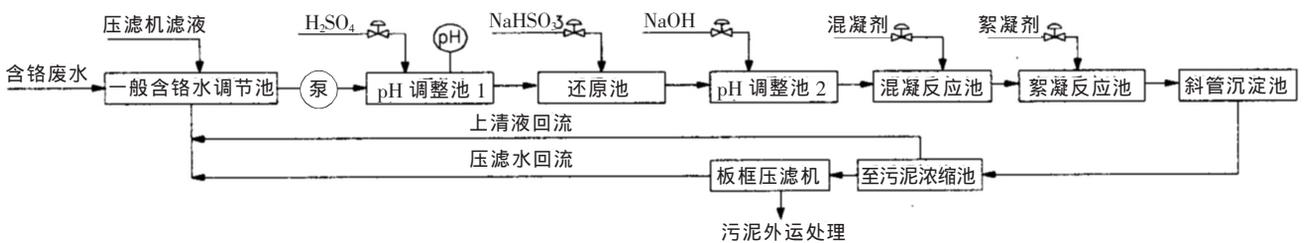


图3 某太阳能电池项目含铬废水处理工艺流程图

3.4 酸雾洗涤塔排水处理工艺分析

酸雾塔排水中含有IPA、HF、HCl、NaOH等污染因子。废水中的氟离子 $\leq 800\text{mg/L}$, COD $\leq 1000\text{mg/L}$,因流量较小,且氟离子的排放标准较严,一般将酸雾塔排水接入一般含氟废水调节池进行除氟处理。

3.5 硅太阳能电池生产废水回用工艺分析

在硅太阳能电池生产废水中,含IPA的浓碱废液和浓氟废水中污染物的浓度较高,经处理后其中仍含有较高浓度的污染物,将其进入膜系统处理回用会加重膜系统的污染程度,缩短膜元件的使用寿命,直接增加了废水回用的成本,而且会影响膜系统的稳定性,因此建议浓氟和浓碱废水单独达标处理后直接外排,不作为回用原水。

回收率是回用水系统设计中一个关键指标。设定时要考虑原水中含有的难溶解性盐的析出极限值(饱和指数)、给水水质的种类和产水水质。通常,单位面积产水量J和回收率R设计的过高,发生膜污染的可能性大大增加,造成产水量下降,清洗膜系统的频率会增多,维护系统正常运行的费用增加。所以,在进行设计系统时,在条件可能的条件下,希望宽余的设计产水通量和回收率。

目前市场上多数膜厂家的建议回收率一般在70%~75%左右比较合适,这样使膜元件在经济状态下使用,可以延长膜的使用寿命。根据笔者的统计,光伏行业低污染水如一般酸碱、含氟废水、冷却塔排污水和RO浓水中污染物浓度较低,占总排放量的70%左右。经达标处理后其中污染物浓度已经非常低,适合作为回用水。这种低污染水通过大通量超低压反渗透膜后回收率可定在75%,那废水的总回用率就在 $75\% \times 70\% = 52.5\%$,也就是说,通常废水回用控制在50%左右,在目前的排放标准要求下是比较经济合理的。

通常废水回用可以按照如下工艺:废水处理出水→回用原水池→原水泵→多介质过滤器→超滤装置→增压泵→活性炭吸附→离子交换→保安过滤器→高压泵→反渗透→回用水箱。

4 硅太阳能电池生产废水处理站设计规划要点

在废水处理站的设计规划中应该注意以下要点:

(1) 废水处理站事故应急池往往在设计中会疏忽遗漏,考虑到生产故障和排放的安全性,事故水池和事故回流一定要在设计中考虑。

(2) 硅太阳能电池生产废水处理站使用化学药品较多,在设计中应该尽量将化学药品区域集中考

廊坊市人民医院废水改造工程设计

朱文发

(河北省廊坊市人民医院总务科, 河北省 廊坊市 065000)

摘要 分析了廊坊市人民医院废水技术改造与扩建的必要性, 从废水量、处理效果、污泥产水量三个关键环节论述了技术改造的要点, 并确定了技术改造工艺流程; 对廊坊市人民医院废水改造进行了工程设计, 确定了主要构(建)筑物关键设计参数与尺寸、配套设备选型、并进行了技术分析。结果表明, 预处理+一体化生物处理器+消毒工艺是廊坊市人民废水改造工程的适应性工艺, 通过合理设计, 可以较低的成本实现稳定的达标排放。

关键词 医院废水 工程改造 工程设计

0 前言

河北省廊坊市人民医院是一家现代化三级甲等综合医院(有传染科门诊但不带传染病房), 医疗及配套设施先进, 拥有病床 700 多张(二期规划 1000 张)。医院重视污水处理建设与运行, 现有废水处理站于 1995 年建成, 采用工艺流程如图 1 所示。

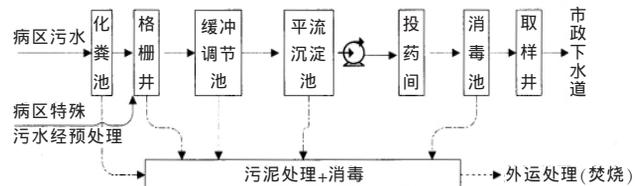


图 1 廊坊市人民医院现有废水处理工艺
医院废水处理站建成于上世纪 90 年代, 十多

虑, 过于分散不便于化学品的管理, 容易造成安全隐患。同时应有设置防止化学品泄漏的围堰和对应措施, 如冲洗用的自来水软管, 并安装保护人员的冲淋洗眼器。

(3) 硅太阳能电池生产废水处理后产生的污泥较多, 设计中如果条件允许应该尽量考虑自动污泥输送装置, 或者将压滤机设置在二层楼面的台上, 污泥可以自动卸入污泥运输车中, 降低操作人员的劳动强度。

(4) 废水处理站应充分考虑, 全面规划。设计应根据投资及业主要求实施, 尽量考虑到远期工程的需要, 预留相应的接口及设备位置。应采用高效节能, 节省用地, 便于运行的废水处理新工艺、新技术, 确保废水处理效果, 减少工程投资和日常运行费用, 出水水质达到招标要求, 并符合国家和当地环保部门相关要求。

5 结语

硅太阳能电池已经越来越多的运用在社会的各行各业, 已经成为绿色新能源的代名词。对电池生产过程中排放的废水污染进行及时恰当的控制, 积极承担相应社会责任也进入硅电池产业前的必修课。

参考文献

- 程姣, 石凯, 李应华. 半导体厂含氟废水处理工程改造. 中国给水排水 [J]. 2008, 24 (6): 28~30.
- 孙兰梅, 周春雨等. 农药工艺废水中回收异丙醇. 农药 [J]. 2009, 48 (6): 422~423.
- 杜文华, 杨健, 王士芬. 提高异丙醇废水可生化性的试验研究 [J]. 化工环保. 2000, 20 (6): 3~6.
- 周建民, 张国岭等. 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.
- 李金辉, 杜朝军, 刘锦. 利用聚合氯化铝铁处理电镀废水的研究. 材料保护 [J]. 2004, 37 (9): 42~43.

△作者通讯处: 214017 无锡市湖滨路 730 号

电话: 13771118293

E-mail: liuk@edri.cn