

三级混凝沉淀+两级 A/O 处理单晶硅太阳能电池废水

孙 杰, 王 顺, 李蓉蓉, 陈宇萌

(博天环境集团股份有限公司, 北京 100083)

摘 要: 以四川成都某晶体硅太阳能电池生产企业废水处理工程为例, 分析了单晶硅太阳能电池企业生产废水进水水质特点及废水处理工艺、主要建(构)筑物设计参数、运行状况及运行费用。针对废水可生化性差、总氮含量高、氟化物浓度高、来水种类多、水质变化大等特点, 选择综合调节+三级混凝沉淀+两级 A/O 组合处理工艺。实践结果表明, 该系统运行稳定, 出水水质达到《电池工业污染物排放标准》(GB 30484—2013)表 1.2 中的间接排放标准。

关键词: 单晶硅; 废水处理; 三级混凝沉淀; 两级 A/O

中图分类号: TU992.3 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)04-0076-05

Treatment of Wastewater Produced from Monocrystalline Silicon Solar Cell by Combination Process of Three-stage Coagulation Sedimentation and Two-stage A/O

SUN Jie, WANG Shun, LI Rong-rong, CHEN Yu-meng

(Poten Environment Group Co. Ltd., Beijing 100083, China)

Abstract: The treatment project of wastewater, which was produced from a monocrystalline silicon solar cell production enterprise in Chengdu City, Sichuan Province, was taken as an example in this paper. The wastewater quality characteristics, the process of wastewater treatment, the main design parameters, operation status and running cost were introduced. With regard to the characteristics of poor biodegradability, high content of total nitrogen and fluoride, complicated influent composition and violent fluctuation of water quality, the combination process of comprehensive regulation + three-stage coagulation sedimentation + two-stage A/O was applied. Practice results showed that the process performance was stable. The effluent quality could meet the *Emission Standard of Pollutants for Battery Industry* (GB 30484-2013), which was the indirect discharge standards listed in Table 1.2.

Key words: monocrystalline silicon; wastewater treatment; three-stage coagulation sedimentation; two-stage A/O

成都某太阳能有限公司使用单晶硅片为原材料, 采用 PERC 生产工艺(钝化发射区背面电池, Passivated Emitter Rear Contact Solar Cells)生产太阳能电池, 相比传统工艺, 其转换效率更高。单晶硅生产过程中将产生大量含有高浓度氟化物、硝酸根、酸碱及有机物的废水^[1]。

1 设计规模及水质

根据该公司提供的资料, 污水站排入废水分为

5 股, 其中车间浓碱废水排放量为 80 m³/d, 稀碱废水排放量为 2 200 m³/d, 浓氟废水排放量为 80 m³/d (其中酸刻蚀槽内含硝酸浓氟废水 30 m³/d, 酸洗槽浓氟废水 50 m³/d), 稀氟废水排放量为 1 700 m³/d, 废气洗涤塔废水(含氟及氨)排放量为 12 m³/d, 总计 4 072 m³/d。经过综合分析, 将各股废水根据污染物种类及浓度进行单独收集, 通过调节池完全混合, 均质、均量进行调节, 保证污水处理系统的稳

定性,处理后出水需达到《电池工业污染物排放标准》(GB 30484—2013)表1.2中的间接排放标准。具体设计进、出水水质见表1。

表1 设计进、出水水质

Tab.1 Design influent and effluent quality

项目	COD/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	SS/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	氨氮/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	总氮/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	氟化物/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	pH 值
进水	1 000	300	20	500	1 200	1~2
出水	150	140	30	40	8	6~9

2 工艺流程

根据对车间晶体硅片生产工艺及排水特点进行分析可知,各生产工段投加的 HF、HNO₃ 以及 NaOH 浓度差别大,导致废水酸碱性差别大,车间生产废水有机物浓度较高、可生化性差、氟化物以及硝酸根浓度高。针对各股废水单独排放且排放时间不同的特点,采用集水池进行单独收集,之后利用调节池将各股不同阶段排放的不同特性生产废水进行混合调节,保证来水水质及水量相对稳定,为后续污水系统的稳定运行提供保障;采用三级混凝沉淀措施,去除废水中的氟化物,同时降低废水中钙离子浓度^[2],保证生化系统稳定运行;采用两级 A/O 工艺,去除废水中的有机物及硝酸根,保证出水 COD 及总氮达标排放。具体的工艺流程见图1。车间排放的各股碱性废水、浓氟、稀氟及酸刻蚀废水分别通过集水池进行收集。各收集池废水通过泵提升至综合废水调节池,在综合废水调节池利用穿孔搅拌系统进行均质均量后,通过泵提升至一级物化处理。在1#反应池内,先投加 Ca(OH)₂,将废水的 pH 值调节至 7~10 左右。在来水 pH 值较低、Ca(OH)₂ 调节 pH 值不理想的情况下,通过投加 NaOH 对污水的 pH 值进行调节。继续投加 Ca(OH)₂ 和 CaCl₂ 进行化学沉淀反应,生成 CaF₂ 沉淀颗粒物^[3]。1#反应池出水自流入1#混凝池,分别加入 PAC、PAM 进行絮凝反应,形成大颗粒的矾花沉淀,在1#物化沉淀池进行固液分离,上清液自流入2#反应池进行二级物化处理。二、三级物化处理原则与第一级相同,主要是进一步降低废水中的氟离子浓度。当二级物化系统出水氟离子达标时,在三级物化系统适量投加 Na₂CO₃,去除污水中的钙离子,防止影响后续生化系统的正常运行。3#物化沉淀池出水在中间水池内暂存,池内根据出水 pH 值情况投加 H₂SO₄,以确保生化系统进水 pH 值在适宜范围内,然后经泵提升

进入生化处理工段。

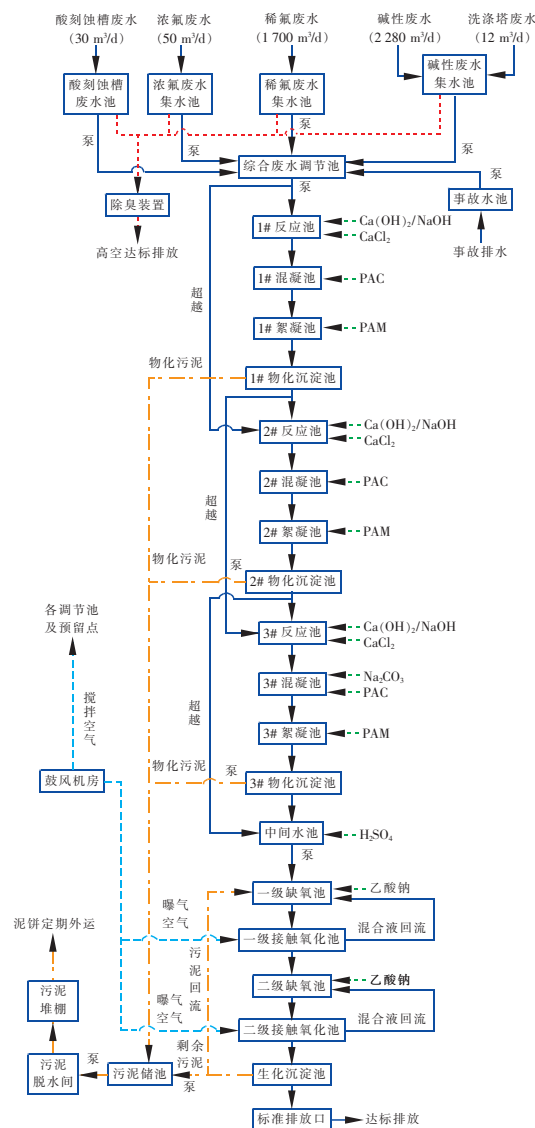


图1 工艺流程

Fig.1 Flow chart of wastewater treatment process

生化流程为一级缺氧+一级接触氧化+二级缺氧+二级接触氧化。接触氧化池硝化液和污泥回流至一级缺氧池,利用反硝化细菌脱氮。一级缺氧池出水进入一级生物接触氧化池,生物接触氧化池内设置填料。出水进入后续缺氧/好氧系统。二级接触氧化出水自流入生化沉淀池进行泥水分离,大部分污泥回流至生化池前端,保证生化系统的污泥浓度,少部分剩余污泥泵送至污泥储池。在一、二级缺氧池前端配水区根据微生物脱氮需要补充碳源。系统产生的物化污泥和剩余生化污泥,经污泥泵抽至污泥储池进行预浓缩,再由螺杆泵送至板框压滤机,最终得到含水率 $\leq 70\%$ 的脱水泥饼,泥饼经

厂区污泥堆棚自然风干后定期外运。

厂区浓氟废水集水池、稀氟废水集水池、酸刻蚀槽废水集水池、综合废水调节池及事故池内的氟化氢等挥发性气体,通过引风机抽至除臭喷淋塔内处理后经高空排放塔排入大气。

3 主要工艺单体及设计参数

3.1 碱性废水集水池

收集车间碱制绒槽废液、碱制绒后清洗废水、碱洗废液及清洗废水,废水呈强碱性。设计尺寸为 $9.5\text{ m}\times 6.5\text{ m}\times 4.3\text{ m}$,设计停留时间为 1.2 h 。池顶设置PVDF反吊膜,池内壁采用乙烯基树脂防腐。

3.2 稀氟废水集水池

收集车间酸洗后及酸刻蚀后清洗废水,废水呈弱酸性。设计尺寸为 $7.0\text{ m}\times 6.5\text{ m}\times 4.3\text{ m}$,设计停留时间为 1.2 h 。池顶设置PVDF反吊膜,池内壁采用乙烯基树脂防腐。

3.3 浓氟废水集水池

收集车间酸洗后排放的浓氟生产废水,废水呈强酸性。设计尺寸为 $3.5\text{ m}\times 6.5\text{ m}\times 4.3\text{ m}$,设计停留时间为 24 h 。池顶设置PVDF反吊膜,池内壁采用乙烯基树脂防腐并衬PP板。

3.4 酸刻蚀废水集水池

收集车间酸刻蚀槽排放的高浓度硝酸及氢氟酸废水,废水呈强酸性。设计尺寸为 $12.5\text{ m}\times 6.5\text{ m}\times 4.3\text{ m}$,设计停留时间为 6.5 d 。池顶设置PVDF反吊膜,池内壁采用乙烯基树脂防腐并衬PP板。

3.5 综合废水调节池

综合废水调节池内设置空气穿孔搅拌。设计水量为 $4\,072\text{ m}^3/\text{d}$,设计尺寸为 $27.0\text{ m}\times 30.0\text{ m}\times 5.5\text{ m}$,设计停留时间为 16 h 。池顶设置PVDF反吊膜,池内壁采用乙烯基树脂防腐并衬PP板。

3.6 一级混凝沉淀池

一级混凝沉淀池含1#反应池2座、1#混凝池1座、1#絮凝池1座、平流沉淀池1座。通过向1#反应池投加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCl_2 ,先后经过pH值调节、反应两步工序,大部分氟离子同钙离子充分接触,产生氟化钙颗粒物,之后投加PAC和PAM进行混凝沉淀反应,有效去除SS、氟化钙沉淀及部分COD。设计尺寸为 $48.0\text{ m}\times 9.05\text{ m}\times 5.0\text{ m}$,其中1#反应池停留时间为 30 min ,1#混凝池停留时间为 20 min ,1#絮凝池停留时间为 20 min ,沉淀池表面负荷为 $0.9\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。池内壁采用乙烯基树脂防腐。

3.7 二级混凝沉淀池

二级混凝沉淀池含2#反应池2座、2#混凝池1座、2#絮凝池1座、平流沉淀池1座。通过向2#反应池投加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCl_2 ,进一步进行pH值调节、反应,让废水中残留氟离子同钙离子充分接触,产生氟化钙颗粒物,之后投加PAC和PAM进行混凝沉淀反应,进一步去除SS、氟化钙沉淀及部分COD。设计尺寸为 $48.0\text{ m}\times 9.05\text{ m}\times 4.5\text{ m}$,其中2#反应池停留时间为 25 min ,2#混凝池停留时间为 18 min ,2#絮凝池停留时间为 18 min ,沉淀池表面负荷为 $0.9\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。池内壁采用乙烯基树脂防腐。

3.8 三级混凝沉淀池

三级混凝沉淀池含3#反应池2座、3#混凝池1座、3#絮凝池1座、平流沉淀池1座。当二级沉淀池出水不达标时,通过向3#反应池继续投加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCl_2 ,确保出水氟离子达标;当氟离子达标时,根据水中钙离子浓度,适量投加 Na_2CO_3 ,去除污水中过量钙离子,防止影响后续生化系统正常运行。设计尺寸为 $38.5\text{ m}\times 8.15\text{ m}\times 4.5\text{ m}$,其中3#反应池停留时间为 20 min ,3#混凝池停留时间为 12 min ,3#絮凝池停留时间为 12 min ,沉淀池表面负荷为 $1.1\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。池内壁采用乙烯基树脂防腐。三级混凝沉淀池主要用于前两级检修超越及补充 Na_2CO_3 ,去除污水中过量钙离子。

每一级混凝沉淀池之间可根据检修需要进行灵活超越,保证污水系统的稳定运行。

3.9 一级A/O池

一级A/O池分为2组,两组并联运行,每组含1座缺氧池及1座生物接触氧化池,串联运行。一级缺氧池内设置缺氧搅拌机,生物接触氧化池内部设置填料。一级A/O池总停留时间为 71 h ,污泥浓度为 $3\,500\text{ mg/L}$,填料容积负荷为 $1.5\text{ kgBOD}_5/(\text{m}^3\text{ 填料}\cdot\text{d})$,混合液回流比为 200% ,污泥回流比为 100% ,气水比为 $30:1$ 。缺氧池前端配水区设置乙酸钠投加点,用于补充反硝化所需的碳源。

3.10 二级A/O池

二级A/O池分为2组,两组并联运行,每组含1座缺氧池及1座生物接触氧化池,串联运行。二级A/O池总停留时间为 17 h ,污泥浓度为 $3\,500\text{ mg/L}$,填料容积负荷为 $1.0\text{ kgBOD}_5/(\text{m}^3\text{ 填料}\cdot\text{d})$,混合液回流比为 200% ,污泥回流比为 100% ,气水比为 $8:1$ 。二级缺氧池前端配水区设置乙酸钠投加

点,用于补充反硝化所需的碳源。

4 运行情况

该工程自 2016 年 8 月投入调试运行,调试初期

实际进水量为 2 200 m³/d 左右。经过 1 个月调试,污水站出水氟离子指标能够稳定达标,但出水 COD 和 TN 不能稳定达标。具体数据见表 2。

表 2 调试期进、出水水质

Tab. 2 Influent and effluent quality during commissioning period

项 目	pH 值	COD/ (mg · L ⁻¹)	NH ₃ - N/ (mg · L ⁻¹)	TN/ (mg · L ⁻¹)	F ⁻ / (mg · L ⁻¹)	SS/ (mg · L ⁻¹)
综合调节池	2. 26	168	36	461	959	220
三级混凝 + 中间水池	6 ~ 9	148	30	442	7. 8	50
一级 A/O 池	6 ~ 9	268	5	138	7. 0	~
二级 A/O 池 + 沉淀池	6 ~ 9	152	3	47	6. 8	30

经现场分析发现,为保证物化系统出水氟离子达标,在混凝沉淀池中投加了过量的 Ca(OH)₂ 以及 CaCl₂,同时为节约药剂,在三级混凝反应池中未投加 Na₂CO₃,导致后续生化系统中的活性污泥钙化严重,同时盐分浓度较高,影响了生化系统的稳定运行,出水无法达到设计要求,针对这种问题及时进行了小试,调整药剂投加方案,经过重新调试后,污水处理系统出水能够稳定达标(见表 3)。在物化阶段

将前两级混凝沉淀 pH 值控制在 7 ~ 10 范围内,合理组合投加 Ca(OH)₂ 以及 CaCl₂,在保证出水 F⁻ 达标前提下,减少钙离子的投加量,在第三级投加 Na₂CO₃,沉淀过量的 Ca²⁺,为后续生化系统提供了良好的微生物生长条件。在一、二级缺氧池,通过合理投加乙酸钠,补充碳源,利用反硝化细菌在池内进行反硝化降解硝酸盐氮,之后通过生物接触氧化池对 COD 进行降解,保证出水 TN 和 COD 达标排放。

表 3 稳定运行期进、出水水质

Tab. 3 Influent and effluent quality during stable operation period

项 目	pH 值	COD/ (mg · L ⁻¹)	NH ₃ - N/ (mg · L ⁻¹)	TN/ (mg · L ⁻¹)	F ⁻ / (mg · L ⁻¹)	SS/ (mg · L ⁻¹)
综合调节池	2. 59	152	30	486	941	200
三级混凝 + 中间水池	6 ~ 9	140	30	473	5. 8	40
一级 A/O 池	6 ~ 9	247	3	108	5. 0	~
二级 A/O 池 + 沉淀池	6 ~ 9	123	1. 5	28	4. 8	35

运行费用分析见表 4。

表 4 运行费用

Tab. 4 Running cost

项 目	消耗量	单价	吨水费用/ (元 · m ⁻³)
电	2. 7 kW · h/m ³	0. 65 元/(kW · h)	1. 76
熟石灰(95%)	8 700 kg/d	750 元/t	1. 61
氯化钙(液态)	5. 58 m ³ /d	400 元/m ³	0. 55
液碱(30%)	1. 01 m ³ /d	1 200 元/m ³	0. 30
碳酸钠(99%)	1 616. 0 kg/d	1 500 元/t	0. 60
PAC(液态)	12. 80 m ³ /d	550 元/m ³	1. 74
PAM	89. 0 kg/d	15 000 元/t	0. 33
乙酸钠(液态)	43. 2 m ³ /d	800 元/m ³	8. 49
硫酸(98%)	0. 22 m ³ /d	600 元/m ³	0. 06
生产水	140 m ³ /d	4 元/m ³	0. 14
人工费	定员 5 人,人均工资 3 000 元/月		0. 12
合 计			15. 7

5 结论

采用综合调节 + 三级混凝沉淀 + 两级 A/O 组合工艺处理单晶硅太阳能生产废水,出水水质可稳定达到《电池工业污染物排放标准》(GB 30484—2013)表 1. 2 中的间接排放标准。

单晶硅废水在生产过程中水质波动非常大,特别是在酸刻蚀槽中,HF 浓度为 10%,HNO₃ 浓度为 30%,对污水站的进水水质造成较大影响,在设计过程中必须进行单独收集,然后通过增大调节池容积均匀混合,保证后续物化、生化加药及微生物系统的稳定运行。以上废水单独收集、混合调节的方法相对于现阶段流行的“分类收集、分质处理”技术,极大地降低了污水处理系统操作强度,同时降低了单独处理时酸碱中和费用,对废酸、碱进行了二次利用。

(下转第 88 页)