

太阳能电池企业含氟废水处理工程实例

夏晨娇¹, 唐胜强¹, 曹国家², 陈良¹, 刘光¹, 张猛¹, 张炜铭³

(1. 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; 2. 泰兴市滨江污水处理有限公司, 江苏泰兴 225400; 3. 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)

摘要: 针对某太阳能电池企业排放的含氟废水,设计采用三级反应沉淀的物化预处理工艺,以及水解酸化+反硝化+硝化的生化处理工艺。工程实践表明,物化预处理后废水中的氟化物可降至8 mg/L以下,生化处理后废水中的大部分硝态氮可通过反硝化去除,出水水质达到《电池工业污染物排放标准》(GB 30484—2013)表2中的间接标准,再接入城区污水厂处理。

关键词: 含氟废水; 沉淀法; 除氟; 反硝化脱氮; 污泥处理

中图分类号: TU993 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)10-0091-05

Example of a Fluoride-containing Wastewater Treatment Project in a Solar Cell Enterprise

XIA Chen-jiao¹, TANG Sheng-qiang¹, CAO Guo-jia², CHEN Liang¹, LIU Guang¹, ZHANG Meng¹, ZHANG Wei-ming³

(1. Jiangsu NJU Environmental Technology Co. Ltd., State Environmental Protection Engineering Center for Organic Chemical Industrial Wastewater Disposal and Resource Reuse, Nanjing 210046, China; 2. Taixing Binjiang Sewage Treatment Co. Ltd., Taixing 225400, China; 3. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

Abstract: The physicochemical pretreatment process of three-stage reaction and precipitation as well as the biological treatment process of hydrolysis acidification, nitrification and denitrification were applied to treat fluoride-containing wastewater in a solar cell enterprise. It was showed that the effluent fluoride could be reduced to less than 8 mg/L after the physical and chemical pretreatment. After biochemical treatment, most of the nitrate substance in the wastewater was removed through denitrification. The effluent could meet the indirect access criteria in table 2 of *Emission Standard of Pollutants for Battery Industry* (GB 30484-2013), then was discharged into the urban sewage treatment plant.

Key words: fluoride-containing wastewater; precipitation; defluoridation; denitrification; sludge treatment

1 工程概况

某公司投资实施太阳能电池制造项目,其排放的废水主要为浓酸废水、浓碱废水、一般生产废水及生活污水等。废水处理工程设计规模为5 000 m³/

d,分为物化处理和生化处理。排水执行《电池工业污染物排放标准》(GB 30484—2013)表2间接标准后接入城区污水厂。废水水质、水量及排放标准如表1所示。

表1 废水水质、水量及排放标准

Tab. 1 Wastewater quality, quantity and discharge standard

项 目	pH 值	COD/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	氟化物/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	总氮/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	水量/ ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)
浓酸废水	2~4	≤ 200	$\leq 5\,444$	$\leq 1\,412$	869
浓碱废水	12~14	≤ 200	—	≤ 342	629
一般废水	5~6	≤ 65	≤ 65	≤ 176	2\,963
生活污水	6~9	≤ 400	—	≤ 30	384
综合废水	5~6	≤ 134	$\leq 1\,017$	≤ 408	4\,845
设计进水	≥ 1.5	$\leq 1\,000$	$\leq 1\,000$	≤ 600	5\,000
排放标准	6~9	≤ 150	≤ 8.0	≤ 40	—

注：综合废水 COD 值较低，需外加碳源以满足生化处理要求，因此综合废水 COD 值的设计标准提高至 $1\,000 \text{ mg/L}$ 。

2 处理工艺

2.1 废水水质

该项目废水中主要包含有机污染物、氟化物、硝态氮、悬浮物以及酸碱污染物等，其中，氟化物主要来自于酸洗过程中的氢氟酸；有机污染物主要来自于制绒过程中的丙酮；酸碱污染物主要来自于各生产工序中的氢氟酸、盐酸、硝酸以及氢氧化钠等。废水水质具有如下特点：①氟化物含量极高，其中综合

废水氟化物含量高达 $1\,000 \text{ mg/L}$ ，浓酸和浓碱混合废水的氟化物含量更是高达 $3\,000 \text{ mg/L}$ 。②酸碱性极强，对设备的腐蚀性大；浓酸和浓碱废水间歇排放，对废水处理装置的冲击较大。③硝态氮含量很高，原水中的有机碳源远远不能满足反硝化过程中的碳源需求，运行过程中必须补加碳源。

2.2 废水处理工艺流程

根据废水的水质特点和处理目标，设计采用了三级反应沉淀的物化处理工艺，以及水解酸化 + 反硝化 + 硝化的生化处理工艺。首先，设浓酸废水调节池、浓碱废水调节池，将两类废水单独收集，均质均量后按比例配置，再进行物化处理，以防止浓酸和浓碱废水对处理装置的冲击。在物化处理中，除氟方法主要有沉淀法、吸附法、离子交换法以及膜分离法等^[1,2]，应用较广的主要是前两种。该项目采用传统的沉淀法。沉淀法除氟处理中，药剂的品种、投加量等工艺条件的控制非常关键，单纯以石灰除氟，效果并不能令人满意，常常通过添加 CaCl_2 、铝盐、铁盐等方法加强除氟效果。最后进行生化处理，以去除废水中其他有机污染物和硝态氮。废水处理工艺流程见图1。

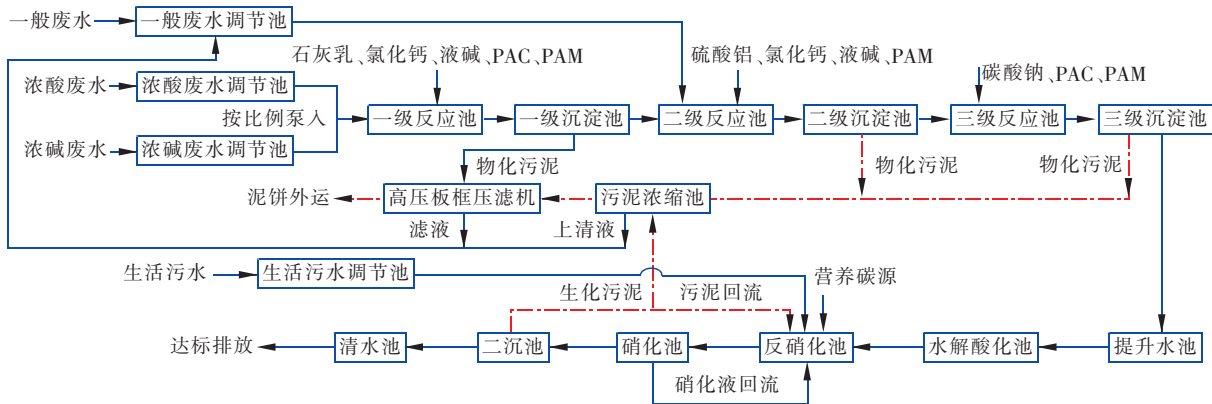


图1 废水处理工艺流程

Fig. 1 Flow chart of wastewater treatment process

① 物化预处理(主要去除氟化物)

浓酸和浓碱混合废水的氟化物含量高，先进行一级反应除氟，以提高构筑物、处理药剂的有效利用率，降低工程投资和运行费用。经过一级反应除氟后，氟化物 $< 30 \text{ mg/L}$ ，此时再与氟化物含量较低的一般废水混合，进行二级反应除氟。经过一、二级反应除氟后，废水中残留的过量钙离子会导致后续处理设施结垢，影响后续工艺的正常运行，因此设计了

三级反应沉淀，通过投加少量碳酸钠去除残留的钙离子，保障后续处理设施的安全运行。

一级反应除氟采用钙盐沉淀法，使氟离子与钙离子生成氟化钙沉淀。反应过程中，先投加石灰乳，控制 pH 值为 $7 \sim 8$ ^[3]，再投加适量氯化钙溶液至 $n(\text{Ca}) : n(\text{F}) = 1 : 1$ ^[4]，即为理论值的 2 倍以上^[5]。在此过程中需保证石灰乳与废水有较大的混合强度，防止石灰乳被快速形成的氟化钙包裹，降低利用

率。接着投加絮凝剂和助凝剂进行反应沉淀,出水氟化物含量约 20~30 mg/L。

二级反应除氟采用铝盐沉淀法,因为根据氟化钙在水中的饱和溶解度计算,溶解在水中的氟离子仍有 8 mg/L^[6],如采用单一的钙盐沉淀法,不能达到 8 mg/L 以下的处理目标,必须增加铝盐吸附,进一步去除氟化物。实践表明,pH 值是影响硫酸铝除氟效果的重要因素之一。因为硫酸铝水解后会产生 $\text{Al}(\text{OH})_3$,通过 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 絮体吸附去除氟离子,而 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 是两性氢氧化物,过酸或过碱的条件下会出现溶解,导致氟离子不易被吸附,通过现场调试,最终确定将二级反应的 pH 值控制在 6~8。

在一、二级反应除氟中,通过石灰乳和氯化钙的先后投加,以及对投加量的灵活控制,可实现 Ca^{2+} 和 OH^- 两者需求的平衡:先投加石灰乳,在除氟的同时也调节了 pH 值,再投加氯化钙,补充不足的 Ca^{2+} ,实现除氟目标,又减少了石灰乳的投加量,降低了污泥产量。

② 生化处理(主要去除硝态氮)

水解酸化工艺对废水中的难降解有机物,特别是光伏废水中常见的聚乙二醇等有机物,有良好的降解效果,因此生化前端设计采用水解酸化池。经过水解酸化后,采用 A/O(缺氧/好氧)生物脱氮工艺,其中:A 段溶解氧控制在 0.2 mg/L 以下,O 段溶解氧控制在 2~4 mg/L。生化处理出水进入二沉池,经泥水分离后出水达标排放。

该项目废水中氮以硝态氮为主,对氨氮的脱除需求较弱,因此设计的反硝化池容积较大,硝化池容积相对较小;废水中碳源含量较低,因此需要外加碳源,补充反硝化过程的需要。碳源的投加量非常关键,投加不足则反硝化作用不彻底,出水总氮不达标,投加过量则来不及降解,出水 COD 不达标,需要在调试中不断摸索和确定。

以外加碳源的方式强化反硝化,实现对总氮的去除,会极大地增加污水处理厂的运行费用。目前也有一些关于碳源的研究,如利用水解酸化阶段产生的有机酸作为系统内碳源^[7],或探索开发新型外加碳源等^[8],以达到降低运行费用的目的。

③ 污泥处理(主要进行污泥减量)

含氟废水处理后的污泥产量较大,在物化处理单元通过优化运行参数,减少加药量和污泥产量,在污泥处理单元采用全自动高压板框压滤机,将污泥

含水率降至 60% 以下,大幅减少污泥产量、降低固废处置费用,同时配套全自动污泥打包系统,减轻工人劳动强度。

2.3 主要构筑物及设计参数

① 浓碱废水调节池。收集浓碱废水,设计尺寸($L \times B \times H$)=5.0 m×12.5 m×5.6 m,1 座,有效容积为 310 m³,停留时间为 12.0 h,钢混结构,一毡两布五涂防腐。

② 浓酸废水调节池。收集浓酸废水,设计尺寸($L \times B \times H$)=7.0 m×12.5 m×5.6 m,1 座,有效容积为 430 m³,停留时间为 12.0 h,钢混结构,一毡两布五涂防腐。

③ 缓冲调节池。收集浓碱和浓酸混合废水,设计尺寸($L \times B \times H$)=4.0 m×12.5 m×5.6 m,1 座,有效容积为 250 m³,停留时间为 4.0 h,钢混结构,一毡两布五涂防腐。

④ 一般废水调节池。收集一般废水,设计尺寸($L \times B \times H$)=21.6 m×12.4 m×5.6 m,1 座,有效容积为 1 340 m³,停留时间为 10.8 h,钢混结构,一毡两布五涂防腐。

⑤ 生活污水调节池。收集生活污水,设计尺寸($L \times B \times H$)=3.5 m×12.5 m×5.6 m,1 座,有效容积为 210 m³,停留时间为 13.1 h,钢混结构,环氧沥青漆防腐。

⑥ 提升水池。收集物化处理单元出水,设计尺寸($L \times B \times H$)=2.0 m×12.4 m×5.6 m;1 座,有效容积为 120 m³,停留时间为 0.5 h,钢混结构,一毡两布五涂防腐。

⑦ 一级混凝反应池。浓酸和浓碱混合废水进行一级反应除氟。设计尺寸($L \times B \times H$)=5.4 m×4.5 m×2.5 m(分为 5 个反应区),1 座,有效容积为 50 m³,停留时间为 0.8 h,钢制,一毡两布五涂防腐。

⑧ 一级沉淀池。进行泥水分离,设计尺寸 $\varnothing 10.0 \text{ m} \times 5.5 \text{ m}$,1 座,沉淀区表面负荷为 0.8 m³/(m²·h),钢混结构,一毡两布五涂防腐。

⑨ 二级混凝反应池。浓酸和浓碱废水、一般废水混合后,进行二级反应除氟。设计尺寸($L \times B \times H$)=2.5 m×2.5 m×6.0 m,2 座,有效容积为 68 m³,停留时间为 0.3 h,钢混结构,一毡两布五涂防腐。

⑩ 二级沉淀池。进行泥水分离,设计尺寸为 $\varnothing 15.0 \text{ m} \times 6.0 \text{ m}$,1 座,沉淀区表面负荷为 1.0 m³/

($\text{m}^2 \cdot \text{h}$), 钢混结构, 一毡两布五涂防腐。

⑪ 三级混凝反应池。通过投加碳酸钠除去残留的钙离子。设计尺寸($L \times B \times H$) = $2.5 \text{ m} \times 2.5 \text{ m} \times 6.0 \text{ m}$, 2座, 有效容积为 68 m^3 , 停留时间为 0.3 h , 钢混结构, 一毡两布五涂防腐。

⑫ 三级沉淀池。进行泥水分离, 设计尺寸为 $\phi 15.0 \text{ m} \times 6.0 \text{ m}$, 1座, 沉淀区表面负荷为 $1.0 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 钢混结构, 一毡两布五涂防腐。

⑬ 水解酸化池。对废水中部分难降解有机物进行处理, 提高废水的可生化性。设计尺寸($L \times B \times H$) = $12.0 \text{ m} \times 13.0 \text{ m} \times 5.5 \text{ m}$, 2座, 有效容积为 1560 m^3 , 停留时间为 7.5 h , 钢混结构, 环氧沥青漆防腐。

⑭ 反硝化池。通过反硝化作用脱除废水中绝大部分硝态氮。设计尺寸($L \times B \times H$) = $12.0 \text{ m} \times 60.0 \text{ m} \times 5.5 \text{ m}$ (反硝化池1), $L \times B \times H = 13.0 \text{ m} \times 30.0 \text{ m} \times 5.5 \text{ m}$ (反硝化池2); 2座, 有效容积为 11000 m^3 , 停留时间为 53.0 h , 钢混结构, 环氧沥青漆防腐。

⑮ 硝化池。通过硝化作用降低废水中的氨氮, 同时降解其他有机污染物。设计尺寸($L \times B \times H$) = $13.0 \text{ m} \times 30.0 \text{ m} \times 5.5 \text{ m}$, 2座, 有效容积为 3900 m^3 , 停留时间为 18.7 h , 钢混结构, 环氧沥青漆防腐。

⑯ 二沉池。进行泥水分离, 设计尺寸($L \times B \times H$) = $13.0 \text{ m} \times 13.0 \text{ m} \times 5.0 \text{ m}$, 2座, 沉淀区表面负荷为 $0.6 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 钢混结构, 环氧沥青漆防腐。

3 处理效果及经济分析

3.1 运行效果分析

该工程建成后, 已实现连续稳定运行, 各单元出水水质见表2。

表2 各处理单元出水水质

Tab.2 Effluent quality of each treatment unit

项 目	pH 值	COD/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	氟化物/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	总氮/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
一级混凝沉淀池出水	7~9	100~200	20~30	800
二级混凝沉淀池出水	7~9	100~200	8.0	300
三级混凝沉淀池出水	7~9	100~200	≤ 8.0	300
提升水池	7	1000	≤ 8.0	300
反硝化池出水	7	400	≤ 8.0	40
硝化池出水	7	≤ 150	≤ 8.0	≤ 40
排放标准	6~9	≤ 150	≤ 8.0	≤ 40

物化预处理单元需根据进水情况, 灵活调节石灰乳、氯化钙等药剂投加量, 控制好反应过程的 pH 值, 处理后废水中的氟化物含量一般可达 6 mg/L 以下, 完全满足除氟要求。生化处理单元起初在运行过程中出现污泥膨胀现象, 经分析可能存在两个原因: 一是由于系统缺磷和其他微量元素, 进水水质成分单一、有机物不平衡; 二是过量曝气, 导致污泥吸收了大量的糖类, 但又来不及降解, 将其分泌到细胞外储存起来, 造成污泥膨胀。采用针对性措施调整后, 污泥性状得以恢复, 生化处理单元的总氮去除率明显上升, 生化处理单元运转良好。

3.2 技术经济分析

废水处理装置投资约为 3000 万元, 包含了设计、设备和电气仪表采购、土建工程、安装工程等。药剂费和电费占运行费用的绝大部分, 药剂费约为 $6.2 \text{ 元}/\text{m}^3$; 用电量约为 $2.0 \text{ kW} \cdot \text{h}/\text{m}^3$, 以电价为 $1 \text{ 元}/(\text{kW} \cdot \text{h})$ 计, 则电费约为 $2.0 \text{ 元}/\text{m}^3$ 。运行费用合计约 $8.2 \text{ 元}/\text{m}^3$ (不含污泥处置费用和人工费用)。

4 结论和建议

4.1 结论

① 生产废水水质差别较大, 对浓酸废水、浓碱废水以及一般废水进行分类收集和分质处理, 可以提高构筑物和处理药剂的有效利用率, 减少工程投资和运行费用。

② 采用三级反应沉淀的物化预处理工艺, 在一、二级反应沉淀中, 通过石灰乳、氯化钙、硫酸铝等药剂的先后投加, 以及药剂投加量的灵活控制, 在实现除氟目标的同时, 最大限度地减少了石灰乳投加量、降低了污泥产量; 在三级反应沉淀中, 通过投加少量的碳酸钠去除残留的钙离子, 保障后续处理设施的安全运行。

③ 采用水解酸化 + 反硝化 + 硝化的生化处理工艺, 去除废水中其他有机污染物和硝态氮。运行过程中需补充碳源, 以满足反硝化过程的需求, 同时需补充磷和部分微量元素, 以防止因原水水质成分单一而引起污泥膨胀。

4.2 建议

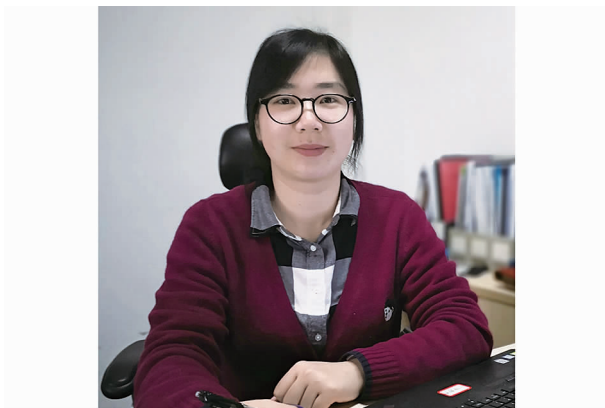
① 由于氟化钙易结垢, 建议物化除氟单元相关的管道采用法兰连接, 在沉淀池和污泥浓缩池的排泥管一端设检修井, 便于定期清理管道内壁结垢或更换管道。

② 含氟废水处理产生大量的氟化钙污泥,大部分与其他污泥混合后送至固废处置中心,不仅增加了企业运行成本,还浪费了大量的氟资源。寻找合理的含氟废水处理工艺,研究氟资源的回收方法,对实现含氟废水的资源化和无害化有重要意义。

③ 含氟废水的水量较大,有机污染物和硬度较低,主要是氟离子和酸碱污染。为了节约水资源,应积极开发新型处理工艺,力争将部分废水处理后回用于生产。

参考文献:

- [1] 刘新胜. 几种含氟废水处理方法的比较[J]. 广州化工,2012,40(12):63-64.
Liu Xinsheng. Comparison of treatment methods of fluorine wastewater[J]. Guangzhou Chemical Industry,2012,40(12):63-64(in Chinese).
- [2] 毛哲林. 太阳能行业含氟废水处理工程实例[J]. 中国给水排水,2012,28(2):69-71.
Mao Zhelin. Project case of fluorine wastewater treatment in solar industry[J]. China Water & Wastewater,2012,28(2):69-71(in Chinese).
- [3] 李金辉,侯筱凡. 高浓度含氟废水处理方法[J]. 中国化工贸易,2013,(7):455-455.
Li Jinhui, Hou Xiaofan. Treatment method of high concentration fluorine containing wastewater[J]. China Chemical Trade,2013,(7):455-455(in Chinese).
- [4] 瞿露,付宏祥,汪诚文,等. 钙盐法处理太阳能电池生产含氟废水的污泥产量及成分研究[J]. 环境工程,2014,32(1):147-152.
Qu Lu, Fu Hongxiang, Wang Chengwen, et al. Research on production and composition of sludge produced by the treatment of solar cell wastewater containing fluoride using calcium salt method[J]. Environmental Engineering,2014,32(1):147-152(in Chinese).
- [5] 周勇. 化学沉淀法处理高浓度含氟废水的研究[J]. 中国资源综合利用,2013,31(2):23-25.
Zhou Yong. Study on the treatment of high concentration fluorine containing wastewater by chemical precipitation method[J]. China Resources Comprehensive Utilization,2013,31(2):23-25(in Chinese).
- [6] 曾燕,刘福平,黄永达,等. 氯化钙-聚合氯化铝处理高含氟废水的研究[J]. 广东化工,2013,40(16):31-31.
Zeng Yan, Liu Fuping, Huang Yongda, et al. Study on the treatment of highly concentrated fluoride-containing wastewater with calcium chloride-polyaluminum chloride[J]. Guangdong Chemical Industry,2013,40(16):31-31(in Chinese).
- [7] 肖思海,汪莉. 污水处理厂内碳源利用的研究[J]. 环境科技,2014,(3):20-23.
Xiao Sihai, Wang Li. Experiment and research of carbon source utilization of sewage treatment plant[J]. Environmental Science and Technology,2014,(3):20-23(in Chinese).
- [8] 冯延申,黄天寅,刘锋,等. 反硝化脱氮新型外加碳源研究进展[J]. 现代化工,2013,33(10):52-57.
Feng Yanshen, Huang Tianyin, Liu Feng, et al. New types of extra carbon sources for denitrification[J]. Modern Chemical Industry,2013,33(10):52-57(in Chinese).



作者简介:夏晨娇(1986-),女,浙江丽水人,硕士,工程师,注册环保工程师,主要从事环境工程技术研究和工程设计工作。

E-mail:xiachenjiao@163.com

收稿日期:2017-05-09