

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 bio-chemical 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 and 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/ (mg·L ⁻¹)	氟化物/ (mg·L ⁻¹)	总氮/ (mg·L ⁻¹)	水量/ (m ³ ·d ⁻¹)
浓酸废水	2~4	≤200	≤5 444	≤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	≤1 017	≤408	4 845
设计进水	≥1.5	≤1 000	≤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 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 mg/L，浓酸和浓碱混合废水的氟化物含量更是高达 3 000 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 CaCl₂、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。

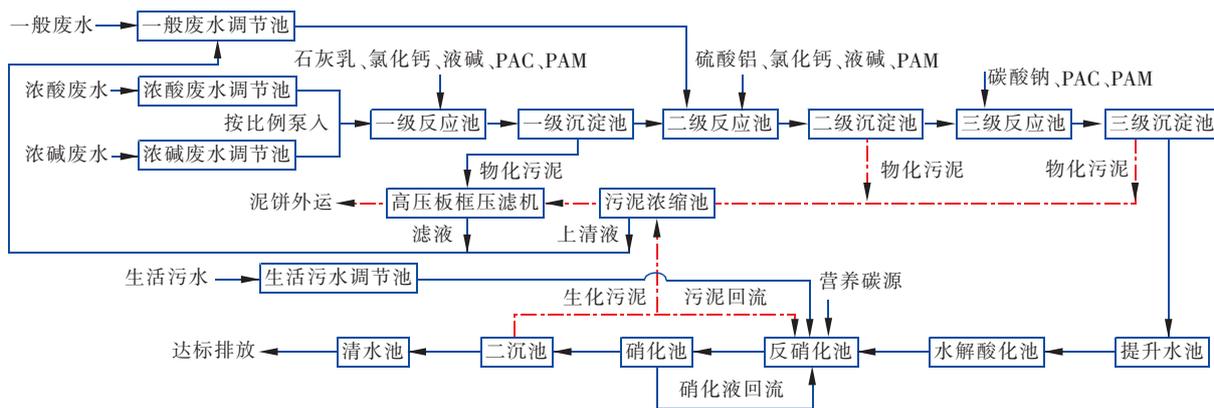


图1 废水处理工艺流程

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 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 ~ 8^[3]，再投加适量氯化钙溶液至 n(Ca) : n(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 Al(OH)₃,通过 Al(OH)₃ 絮体吸附去除氟离子,而 Al(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 Ca²⁺ 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 Ca²⁺,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×B×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×B×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×B×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×B×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×B×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×B×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×B×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 Ø10.0 m×5.5 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×B×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 Ø15.0 m×6.0 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 $\text{Ø}15.0 \text{ m} \times 6.0 \text{ m}$, 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