

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2026.14.025

光伏废水深度除氟运行实例及技术分析

汪嘉¹, 张宝东¹, 杨帅¹, 姚立三², 古凌艳³, 向萍³

(1. 宁国市深宁水务运营管理有限公司, 安徽 宁国 242300; 2. 深圳市环水投资集团有限公司, 广东 深圳 518030; 3. 深圳市利源水务设计咨询有限公司, 广东 深圳 518030)

摘要: 针对光伏行业含氟废水深度处理需求,以安徽某工业园区除氟站为对象,通过实验室小试与生产性试验,优化了除氟工艺及运行参数。采用二级除氟工艺配合优选除氟剂A,可将进水氟化物浓度从8 mg/L降至1 mg/L以下,去除率达93.41%,且单位药剂用量较一级除氟减少19.3%。磁微滤系统在pH为6.2~6.8范围内运行效果最佳,通过磁种强化絮凝实现出水SS和氟化物的同步达标(出水SS≤10 mg/L, F^- ≤1 mg/L)。污泥脱水采用“化学调理+板框压滤+热风烘干”组合工艺,泥饼含水率稳定低于60%。该除氟站实际运行6个月后,计算可知除氟直接成本为2.93元/m³(药剂费占70.3%),兼具高效性与经济性。

关键词: 含氟废水; 深度除氟; 磁微滤; 污泥脱水; 药剂

中图分类号: TU992 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2026)14-0168-05

Operational Example and Technical Analysis of Advanced Defluoridation in Photovoltaic Wastewater

Wang Jia¹, Zhang Baodong¹, Yang Shuai¹, Yao Lisan², Gu Lingyan³, Xiang Ping³

(1. Ningguo Shenning Water Supply & Drainage Operation Management Co. Ltd., Ningguo 242300, China; 2. Shenzhen Water and Environment Investment Group Co. Ltd., Shenzhen 518030, China; 3. Shenzhen Liyuan Water Design & Consulting Co. Ltd., Shenzhen 518030, China)

Abstract: To address the advanced treatment needs of fluoride-containing wastewater in the photovoltaic industry, this study focused on a defluoridation station in an industrial park in Anhui Province. Through laboratory bench-scale tests and full-scale production experiments, the defluoridation process and operational parameters were optimized. The two-stage defluoridation process combined with the optimal defluoridation agent (agent A) reduced fluoride concentration from 8 mg/L to below 1 mg/L, achieving a removal efficiency of 93.41%, while decreasing reagent consumption by 19.3% compared to single-stage treatment. The magnetic microfiltration system performed optimally within a pH range of 6.2–6.8. Magnetic seed-enhanced flocculation ensured simultaneous compliance with effluent standards for both suspended solids (SS≤10 mg/L) and fluoride (F^- ≤1 mg/L). For sludge dewatering, a combined approach of “chemical conditioning + frame filter press + hot air drying” stabilized the moisture content of sludge cakes below 60%. Using the above process and operating parameters, after six months of stable operation, calculating that the direct operational cost of defluoridation station was confirmed at 2.93 CNY/m³ (with chemical reagents accounting for 70.3%), demonstrating both high efficiency and cost-

通信作者: 古凌艳 E-mail: 4452488@qq.com

effectiveness.

Keywords: fluoride-containing wastewater; advanced defluoridation; magnetic microfiltration; sludge dewatering; agents

近年来我国新能源产业发展迅速,光伏光电行业特别是太阳能电池制造绽放蓬勃生机。光伏废水含有大量氟化物,主要来自氢氟酸等含氟化学品的直接使用、含氟表面活性剂的切割液、薄膜蚀刻工艺,以及废气处理淋洗水的间接引入。这些氟化物(F^-)若不妥善处理,会对水体环境造成污染,因此需通过沉淀、吸附等工艺严格控制排放。《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)规定:Ⅰ~Ⅲ类水体 $F^- < 1\text{ mg/L}$,Ⅳ~Ⅴ类水体 $F^- < 1.5\text{ mg/L}$ ^[1]。

1 工程概况

安徽某工业园区拟引进高效N型单晶TOPCon太阳能电池项目。根据可行性研究报告,该项目投产后将使园区新增规划外废水量2.01万 m^3/d ,废水主要污染物为氟化物、COD、氨氮等。为了处理该项目废水,开发区管委会决定新建2.01万 m^3/d 前置深度除氟站及配套污水管网。除氟站于2024年4月通水调试,2025年1月开始正式运行。

1.1 设计进、出水水质

该项目废水包括含硅片及硅片扩散后清洗、刻蚀废水,废气处理喷淋液和纯水制备过程产生的废水,生活污水和化学品、特气泄漏污染事故产生的事故废水(含泄漏物料、消防废水及受污染雨水)。硅片腐蚀及硅片扩散后清洗废水通过管道收集后与生产废水、废气处理的废水经除氟站处理后,通过市政污水管网排入工业园区污水处理厂进一步处理。除氟站进水主要污染因子为pH、COD、氨氮、 F^- 、悬浮物(SS)等。设计进、出水水质见表1。此外,要求脱水泥饼含水率 $\leq 60\%$ 。

表1 除氟站设计进、出水水质

项目	pH	BOD ₅ / (mg/L)	COD/ (mg/L)	F ⁻ / (mg/L)	SS/ (mg/L)	氨氮/ (mg/L)	总磷/ (mg/L)	总氮/ (mg/L)
进水水质	6~9	30	150	8	140	30	2	40
出水水质	6~9			≤ 1	≤ 10			

1.2 工艺流程

因废水后续进入工业园区污水处理厂进行深度处理,故除氟站仅控制 F^- 和SS, F^- 需由8 mg/L降至1 mg/L,除氟要求较高。目前常用的除氟技术包括

沉淀法、吸附法、膜分离法、离子交换法和电化学法等。其中,沉淀法成本低、操作简单,分为化学沉淀法和混凝沉淀法,但均易造成二次污染^[2]。吸附法主要是将含氟废水中的氟与吸附剂中的其他离子或基团反应后留在吸附剂表面而被去除,吸附材料成本低、操作条件可控、吸附能力高、适用于深度除氟处理,且剩余 F^- 能满足低于1 mg/L的要求^[3-4]。膜分离法投资及运行成本高,同时会产生浓盐水排放物,单独膜分离法不作为最优的选择工艺考虑^[5]。离子交换法价格昂贵,性价比不高^[6]。电化学法操作简单,运行成本低,污泥产生量相对较少,但需要大量电力,能耗较高^[7]。通过综合分析可知,采用除氟剂吸附法能更稳定地达标,因此设计选择以除氟剂混凝吸附工艺来进一步降低出水氟化物指标。除氟站污水处理工艺流程见图1。

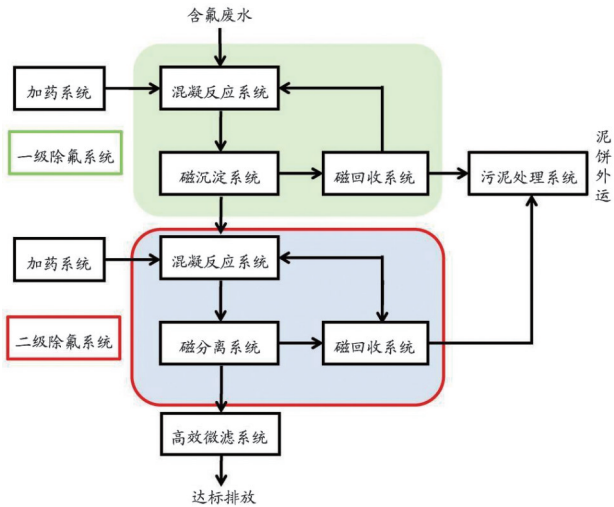


图1 除氟站污水处理工艺流程

一级除氟系统通过混凝反应使氟化物初步沉淀,磁沉淀系统利用磁种吸附絮体实现固液分离;二级除氟系统对一级除氟系统的上清液深度处理,磁分离系统进一步强化絮体去除,最终经高效微滤系统保障出水SS达标。污泥处理工艺流程:污泥→储泥池→高压板框压滤机→泥饼外运处置。

2 工艺运行控制及技术分析

2.1 药剂的比选和投加

混凝剂在混凝除氟过程中至关重要^[8]。在一定

范围内,除氟率与混凝剂投加量呈正相关,但过量投加反而出现除氟率下降的情况。因此,要从经济性、污泥产生量、处理效率等多方面考虑,在实际工程中需确定最佳除氟效果的投加量,以确保除氟过程低成本有效进行^[9]。目前市场上常见的除氟剂类型有改性铝铁硅型、聚合铝盐型、氧化铝复合型等,属于高分子聚合物,通过羟基强吸附、离子交换等作用将游离态氟和络合态氟实现共沉淀。选取行业口碑较好、成本较低的3家氧化铝复合型除氟剂厂家的产品(A、B、C)进行除氟效果对比小试。

2.1.1 不同药剂的比选

在相同的进水浓度、聚丙烯酰胺(PAM)投加量、一级和二级除氟药剂投量的条件下,除氟效果对比试验结果见表2。从表2可知,在相同条件下,除氟剂A的除氟效果最好,除氟剂B次之,除氟剂C的出水无法达到设计标准。

表2 除氟剂除氟效果小试对比

项目	除氟剂A	除氟剂B	除氟剂C
一级出水F ⁻ /(mg/L)	2.71	3.25	4.79
二级出水F ⁻ /(mg/L)	0.36	0.43	2.23
絮体完全沉淀时间/min	2	3	2

调试期间对上述3种除氟剂进行生产性试验,并统计投加3种除氟剂后的出水F⁻和药剂投加成本,结果如表3所示。

表3 除氟剂生产性试验数据

项目	除氟剂A	除氟剂B	除氟剂C
进水F ⁻ /(mg/L)	7.43	7.25	7.04
出水F ⁻ /(mg/L)	0.48	0.94	0.89
除氟率/%	93.5	87.0	87.4
药剂成本/(元/m ³)	1.717	4.846	3.317
污泥处置成本/(元/m ³)	0.407	0.427	0.417
总成本/(元/m ³)	2.124	5.273	3.734

从表3可以看到,除氟剂A的除氟效果最好,药剂投加成本最低,因此选用除氟剂A作为除氟站的除氟药剂。

2.1.2 一、二级除氟药剂投加试验

在除氟方式的选择方面,进行了一级和二级除氟方式对比。齐亚玲等^[10]研究表明,一级和二级除氟都可保证出水F⁻稳定达到1.5 mg/L以下,但二级除氟的除氟剂用量比一级除氟约节省20%。二级除氟是两个一级除氟串联,第一级以含氟废水为原水,第二级以一级除氟后静置的上清液为原水,每

级除氟都重复上述试验步骤。

分别取1 L原水,投加5 mg/L的PAM,在相同的搅拌和沉淀时间条件下,投加除氟剂。一级除氟在进水F⁻较低条件下,投加1 200 mg/L的除氟剂仍难以达到出水标准。而当二级除氟剂总投加量达1 400 mg/L时,出水F⁻为0.54 mg/L,除氟率达93.41%,出水F⁻可稳定达到1 mg/L以下,且二级除氟去除1 mg的F⁻所用药剂为182.77 mg,较一级除氟降低43.65 mg,除氟效果更佳。一级、二级除氟药剂试验结果见表4。二级除氟的除氟效率为93.41%,远高于一级除氟的81.29%,因此,在实际运行中,采用二级除氟以保证除氟效率。

表4 一级、二级除氟的药剂试验数据

项目	一级除氟	二级除氟
PAM投加量/(mg/L)	5	5
除氟药剂投加量/(mg/L)	1 200	一级:700;二级:700
进水F ⁻ /(mg/L)	6.52	8.20
出水F ⁻ /(mg/L)	1.22	0.54
除F ⁻ 量和所需的除氟药剂比值	226.42	182.77
除氟率/%	81.29	93.41

2.2 磁微滤运行控制要点

磁微滤工作原理:通过向污水中加入特殊的改性磁种,在混凝剂和絮凝剂的作用下,污水中的各类污染物及固体悬浮物发生絮凝反应,并且与磁种结合,形成体积大、密度高的磁性污泥。磁性污泥经过磁微滤机时,在强大的磁场力作用下迅速被吸附于磁环表面(见图2),实现固液分离,清水排出系统之外。磁性污泥经过磁介循环系统,实现磁种与污泥的分离,磁粉进行回收和循环使用,污泥则进入后续压滤处理流程。

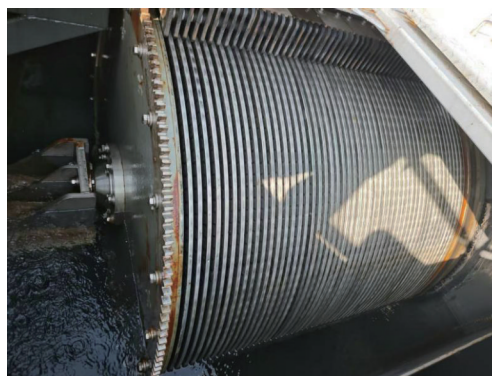


图2 磁环运行实景

磁微滤对除氟药剂形成的絮体与磁粉结合性

要求较高,在实际使用中发现部分除氟剂形成的絮体和磁粉结合效果较差,导致出水SS超标,出水F⁻检测数据不稳定。因此,通过使用磁铁插入液体内测试絮体结合情况来判断药剂性能与系统适配性(见图3)。

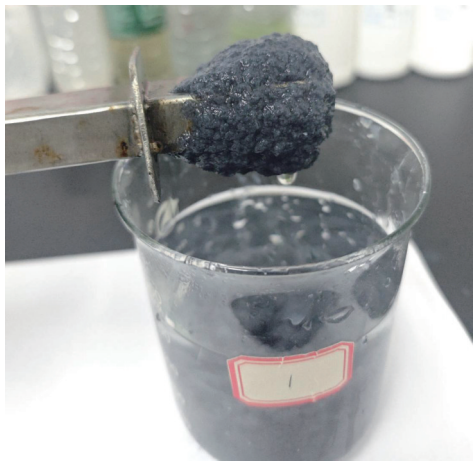


图3 磁铁测试絮体结合实景

此外,在运行过程中发现,当pH>6.5时阴离子PAM絮凝效果较好,絮体颗粒紧实,沉降效果较好,出水清澈。但pH升至6.8以上时除氟剂除氟效果发挥受限,出水F⁻数据上升,药耗上升。对3种药剂(A、B、C)进行对比试验发现,磁微滤系统pH控制在6.2~6.8之间既能保证良好的混凝效果,出水水质也能稳定达标。在此pH范围内,除氟剂的羟基基团电离度最高,与F⁻的配位反应最强,且PAM在弱酸性条件下分子链伸展性最佳,絮体结合磁种能力增强。

2.3 污泥脱水难点分析

该项目要求污泥脱水后泥饼含水率低于60%,由于含氟废水在混凝沉淀过程投加了大量PAM,污泥脱水难度较大。为保证出厂泥饼含水率达到设计要求,尝试了不同的药剂组合进行上机试验,其中药剂投加比为药剂投加质量与绝干污泥质量之比,试验结果见表5。

根据试验结果可知,仅仅依靠投加药剂很难使出厂泥饼含水率稳定达到60%以下,需要辅助其他方式进行脱水。因此,考虑在板框压滤机污泥仓增加热风烘干设备,确保泥饼含水率稳定低于60%。经过改造,污泥仓增加了热风烘干设备,泥饼含水率可以稳定在60%以下。

表5 污泥脱水药剂投加试验

药剂投加方案	药剂投加比	泥饼含水率/%
单独投加阳离子PAM	0.6	65~68
投加阳离子PAM+聚合氯化铝(PAC)	PAM:0.6;PAC:15	65
投加阳离子PAM+聚合氯化铁(PFC)	PAM:0.6;PFC:10	63~65
投加阳离子PAM+PFC+Ca(OH) ₂	PAM:0.6;PFC:25;Ca(OH) ₂ :35	60~63

2.4 出水水质及成本分析

2.4.1 出水水质

在使用除氟剂A半年后,对除氟站的进水及出水F⁻、pH数据进行分析(见图4):进水F⁻呈现波动变化,1—3月先降后升,3月达到相对峰值,之后整体呈下降趋势。进水pH整体稳定在7.0~7.5。出水F⁻始终维持在1mg/L以下,除氟效果显著。出水pH虽有波动,但也保持在6.5左右的合理范围内。

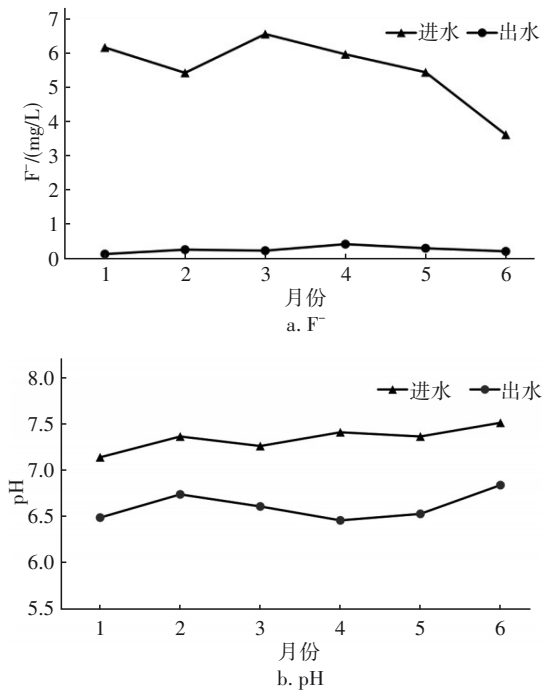


图4 除氟站实际运行数据

由此可见,优选的除氟药剂配合所采用的除氟工艺具备稳定且高效的除氟能力,即便进水F⁻、pH存在波动,仍能出水F⁻严格控制在达标范围内,体现出良好的抗冲击性与可靠性,可有效保障出水F⁻稳定达标,且出水pH未因除氟过程出现大幅异常变动,说明在除氟过程中对水质pH的影响可控,系统运行稳定性良好。

2.4.2 成本分析

采用二级除氟工艺(配合除氟剂A,经pH为6.2~6.8的磁微滤系统处理)+污泥脱水组合工艺[化学调理用PAM+PFC+Ca(OH)₂,后续板框压滤+热风烘干],稳定运行6个月后,实际成本计算如下:耗电量为0.67 kW·h/m³,综合电价为0.7元/(kW·h),电费为0.48元/m³;药剂[除氟药剂、PAC、PAM、PFC、Ca(OH)₂等]成本为2.06元/m³,污泥平均产量为210.91 t/d,污泥运输处置费为228元/t,产泥系数为1.13,污泥运输处置费为0.39元/m³。

综上,除氟站除氟的直接运行费用共计2.93元/m³。

3 结论

① 通过小试和实际运行试验,筛选出除氟剂A作为最优药剂,其除氟率达93.41%,且在实际运行中能将出水F⁻稳定控制在1 mg/L以下,满足设计出水标准。

② 二级除氟在深度除氟中表现更优。二级除氟将出水F⁻稳定降至0.54 mg/L,较一级除氟(1.22 mg/L)效率提升12.12%,且单位除氟药剂用量减少43.65 mg,兼具经济性和高效性。

③ 磁微滤稳定运行期需控制pH为6.2~6.8。试验表明,pH低于6.2时絮体结合性差,高于6.8时除氟剂效果受限。通过磁铁吸附测试优化絮体-磁种结合性能,确保出水SS(≤10 mg/L)和F⁻(≤1 mg/L)同步达标。

④ 除氟污泥因含大量高分子絮凝剂(如PAM),脱水难度较大。单纯依靠药剂调整[如阳离子PAM与PFC、Ca(OH)₂组合]难以将泥饼含水率稳定控制在60%以下,通过在板框压滤机污泥仓增设热风烘干设备,可有效实现泥饼含水率≤60%的目标,解决了含氟废水处理厂污泥处置的技术难题。

⑤ 该除氟站稳定运行的直接成本为2.93元/m³,显著低于传统膜分离或电化工艺;所采用的工艺兼具低能耗、高稳定性和易操作性,可为光

伏行业含氟废水深度处理提供参考。

参考文献:

- [1] 陈义. 光伏工业园区含氟废水处理工艺设计与应用[J]. 绿色科技, 2025, 27(8): 75-79.
- [2] 刘进. 光伏行业含氟废水处理[J]. 山西化工, 2012(6): 73-76.
- [3] 柏松, 纪映, 赵明明, 等. 水中氟化物污染与去除方法研究进展[J]. 净水技术, 2025, 44(2): 33-43.
- [4] Wan K L, Huang L, Yan J, et al. Removal of fluoride from industrial wastewater by using different adsorbents: a review[J]. Science of the Total Environment, 2021, 773: 145535.
- [5] Dantie M M, Woo Y C, Kim B, et al. Removal of fluoride in membrane-based water and wastewater treatment technologies: performance review[J]. Journal of Environmental Management, 2019, 251: 109524.
- [6] 谭洁艳, 郑永东, 谭建文. 气浮+磷酸铵镁化学沉淀法处理铝材行业氟化氢铵表面处理废水[J]. 环境监控与预警, 2011, 3(3): 45-47.
- [7] Haldar A, Gupta A. Application of electrocoagulation: issues with community-level defluoridation [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2020, 17: 789-798.
- [8] 陈卫东, 张鹏云, 陈艳丽. 改性纤维素类絮凝剂的制备和应用研究进展[J]. 工业用水与废水, 2021, 52(3): 6-8.
- [9] 王杰, 付英, 郭翰林, 等. 混凝除氟技术研究及应用进展[J]. 工业用水与废水, 2024, 55(4): 1-6.
- [10] 齐亚玲, 陈敬, 李其宸, 等. 二级除氟-深床滤池-臭氧处理工业园区污水工程实例[J]. 给水排水, 2024, 50(11): 82-86.

作者简介:汪嘉(1982—),男,湖南岳阳人,本科,中级工程师,主要从事城镇供水、污水处理运营管理工作。

E-mail: 12111281@qq.com

收稿日期: 2025-08-14

修回日期: 2025-08-22

(编辑:衣春敏)