

晶体硅太阳能电池生产的生产污水处理工艺

熊宇, 王伯铎, 蒋立荣

(西北大学环境工程系, 陕西 西安 710127)

[摘要] 太阳电池是一种对光有响应并能将光能转换成电力的器件, 其中晶体硅太阳电池为最常见。就对晶体硅太阳电池生产环节进行分析, 得出其生产污水的特征, 随之对其污水的处理工艺进行讨论, 通过类比法得出, 可使之达标排放污水处理工艺。

[关键词] 晶体硅太阳电池; 污水处理工艺; 含氟污水

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1004-1184(2010)03-0058-03

Fluoride wastewater's treatment technology of Crystalline silicon solar battery production

XIONG yu, WANG Bo-duo, JIANG Li-rong

(Department of Environmental Engineering, Northwest University, Xi'an 710127)

Absrtact: Solar battery is a kind of light and energy is response to convert electrical devices, including crystalline silicon solar battery for the most common. This article is to crystalline silicon solar battery production process is analyzed, and the characteristics of its production sewage wastewater, the process of the discussion, concluded by analogy method, to get the effectively purify water, drainage standard.

Keywords: Crystalline silicon solar battery; wastewater treatment processes and fluorine wastewater.

0 引言

随着社会的发展, 煤炭、石油等不可再生资源日益减少, 寻找和开发新能源成为当前人类面临的迫切课题, 不可再生能源在使用过程中对生态环境的影响也不断引起人们的关注。作为未来人类发展的依托, 新能源行业正迅速的发展起来。太阳能具有无污染、资源普遍和永不枯竭等特点, 该能源符合当今世界环境保护和可持续发展的要求和趋势。

据 DisplaySearch 的一份太阳能产业研究报告显示, 从 2008 年 1 月至 2009 年 7 月, 世界各地将安装大约 114 亿瓦容量的太阳能电池。同时, 尽管当前面对的是可再生能源项目需求减少, 信贷市场紧缩和全球经济衰退, 2009 年太阳能电池产量还将增长 56%。^[1]

太阳能电池生产的出现和兴起, 不仅带来了经济利益, 同时也带来了新的环境问题。在硅太阳能电池生产过程中, 会产生一些废水和废气, 其中尤其以废水成分复杂, 危害严重。本文将对硅太阳能电池生产过程中产生的废水处理工艺进行阐述。

1 晶体硅太阳能电池生产工艺简介

太阳电池是一种对光有响应并能将光能转换成电力的器件。能产生光伏效应的材料有许多种, 如: 单晶硅、多晶硅、非晶硅、砷化镓、硒铜等。本文主要研究的为单晶硅、多晶硅太阳电池, 统称为晶体硅太阳电池。它们的发电原理基本相同, 现已晶体硅为例描述光发电过程。P 型晶体硅经

过掺杂磷可得 N 型硅, 形成 P-N 结当光线照射太阳电池表面时, 一部分光子被硅材料吸收; 光子的能量传递给了硅原子, 使电子发生了越迁, 成为自由电子在 P-N 结两侧集聚形成了电位差, 当外部接通电路时, 在该电压的作用下, 将会有电流流过外部电路产生一定的输出功率。这个过程的实质是: 光子能量转换成电能的过程。^[2]

晶体硅太阳电池的生产过程大致可分为五个步骤: ①提纯过程; ②拉棒过程; ③切片过程; ④制电池过程; ⑤封装过程。^[3]具体工艺流程如图 1 所示:

2 生产污水的水质与水量

由于生产所使用的化学品为清洗腐蚀、以及掺杂用的无机酸性、碱性, 包括: H_2SO_4 、 NH_3 、 H_2O_2 、 HCl 、 HF 、 H_3PO_4 、 $NaOH$ 、 IP_4 等。所以在太阳能光伏电池的生产中生产产生的水污染物包括酸碱污水、含氟污水等。以下是污水产生的主要环节:

(1) 表面腐蚀: 在制造电池之前要先进行硅片的表面准备, 包括硅片的化学清洗和硅片的表面腐蚀。通过化学清洗去除玷污在硅片上的各种杂质。通过表面腐蚀除去硅片表面的切割损伤, 获得适合制结要求的硅表面。

(2) 制绒: 单晶硅的制绒工艺是碱制绒, 利用氢氧化钠(混合)溶液对单晶硅片进行各向异性腐蚀来制备绒; 多晶硅的制绒工艺是酸制绒, 通过加入铬酸和氢氟酸, 利用铬酸的强氧化性将切割后硅片上的污物清除, 导致硅片表面产生球形腐蚀坑, 从而使硅片表面对光线的吸收增强, 降低表面反

[收稿日期] 2009-12-18

[作者简介] 熊宇(1985-), 男, 陕西西安人, 硕士研究生, 主要从事水污染控制工程、环境规划与环境影响评价研究。

射率,达到在硅片上形成减反机构的目的。

(3) 去磷硅玻璃 (PSG) 及去边缘 P-N 结:一般是将硅片侵入稀释的 HF 中,以去除磷硅玻璃。与此同时,去除扩散过程中硅片周边表面形成的扩散层,以消除电池正负极短路。

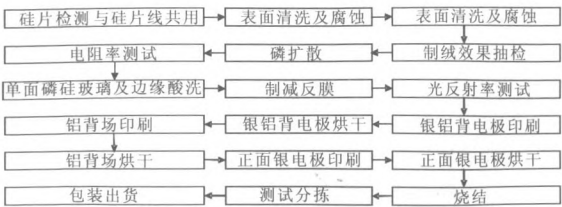


图 1 太阳能电池生产工艺流程

主要工艺工序原材料消耗与污染物排放具体情况如下表 1。

表 1 切片环节的具体产物情况

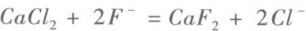
生产环节	污水名称	主要污染物	水质
单晶切片	HF、HNO ₃ 废液 混合冲洗污水	F ⁻ 、HNO ₃ F ⁻ 、SS、H ⁺	F ⁻ :200mg/L SS:150mg/L pH:2~4
	硅片预清洗 高浓度污水	PEG、硅粉、硅胶	COD:12 000mg/L SS:600mg/L pH:7~8
	硅片清洗污水	PEG、硅粉	COD:800mg/L SS:200mg/L pH:7~8
	切、磨冷却水含硅污水	SS	SS:200mg/L
多晶切片	HF、HNO ₃ 废液 混合冲洗污水	F ⁻ 、HNO ₃ F ⁻ 、SS、H ⁺	F ⁻ :200mg/L SS:200mg/L pH:2~4
	硅片预清洗 高浓度污水	PEG、硅粉、硅胶	COD:10 000mg/L SS:600mg/L pH:7~8
	硅片清洗污水	PEG、硅粉	COD:600mg/L SS:200mg/L pH:7~8
	切、磨冷却水含硅污水	SS	SS:200mg/L

3 生产污水处理工艺

3.1 污水处理工艺原理

由表 1 可知,生产污水的成分十分复杂,包括含氟、酸碱、有机污水,同时存在大量的 SS。所以处理工艺的原理应从脱氟、中和为突出点,配合去除有机物的处理工艺,从而达到较好的处理效果。

工艺的原理为:在污水中加入可与氟生成沉淀的物质,如:钙离子与氟离子结合生成难溶于水氟化钙(氟化钙的溶度积为 3.4×10^{-11})。CaCl₂ 与氟离子的交换反应:



再加入絮凝剂,使其絮凝沉淀。如:氟化钙溶于铝盐或铁盐时形成络合物。同时,加入 OH⁻ 或水解呈碱性物质,达到中和污水的目的,最后通入微生物处理系统,去除水中的有机物,从而使污水达标排放。

3.2 污水处理工艺流程

根据工艺原理,晶体硅太阳能电池生产污水处理工艺设计如下:生产污水收集于调节槽中,经水泵提升至中和池调节 pH 值;后流入 1# 反应池,污水中的 F⁻ 和 Ca²⁺ 反应生成 CaF₂ 沉淀;后流入 2# 反应池,CaF₂ 和 PAC 发生电离子和水解作用,同时发生络和反应,提高 CaF₂ 的颗粒大小,增强 CaF₂ 的沉降性能;污水流入絮凝池,PAM 通过架桥的作用进一步提高沉淀的沉降性能;反应后的污水在沉淀池中实现泥

水分离。中和池、第一反应池、第二反应池和絮凝池都装有搅拌机,与含氟废水的输送泵联动。产生沉淀的构筑物都配有刮吸泥机。经沉淀池后的污水进入活性污泥池处理后,最终达标排放。以下为工艺流程图 2:

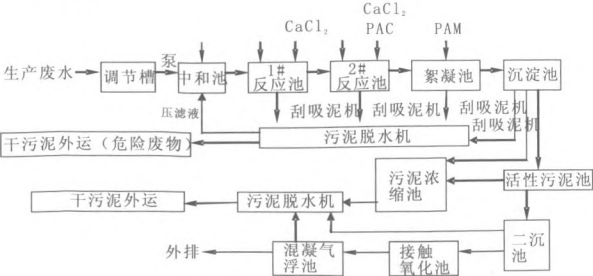


图 2 晶体硅太阳能电池生产污水处理工艺流程

微电子生产单位的生产污水处理工艺要点有:设置废液池,用来储存碱洗、酸洗和各车间排水系统定期排放的污水,避免对后续处理系统造成高浓度有机负荷冲击;过量投加氯化钙和 NaOH,利用氟化钙的沉淀性完成对氟离子的去除并凝聚过程,同时调节 pH 值;污水进入酸碱中和系统用盐酸调 pH 值至 6~9 之间,进入常规污水处理系统。具体工艺流程图如下图 3:

3.3 可行性研究

本文为晶体硅太阳能电池生产的含氟污水处理选择工艺采用类比法,类比北京某微电子生产单位。虽然该公司属于半导体生产企业,但是排放污水中含有的污染物与浓度都与晶体硅太阳能电池生产污水十分相似。二者生产污水排放与污染物对比如下表 2:

表 2 污水排放与污染物对比

主要污染物	生产单位	
	晶体硅太阳能电池生产单位	北京某微电子生产单位
F ⁻	200mg/L	400 mg/L
pH	2~4	pH≤4
COD	10 000~12000mg/L	10 000 mg/L
SS	200mg/L350 mg/L	
水量	≈3 000 t/d	2 500 t/d

注:pH 为无量纲。

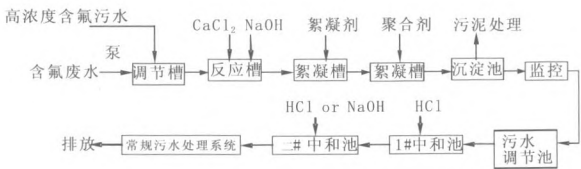


图 3 北京某微电子生产单位水处理工艺流程图

类比北京市市环境监测站 2009 年 1 月对该单位污水治理验收报告,其综合污水站总排口主要污染物监测结果见表 3。

表 3 工业污水主要污染物排放监测结果表 mg/L

污染物	pH 值	F ⁻ (mg/L)	COD (mg/L)	SS (mg/L)
浓度范围	6~9	8.83	117.4	43.9
GB8978-1996 二级标准	6~9	10	150	150
达标率 (%)	100	100	100	100

注:pH 为无量纲。

由上表可知,该处理工艺可完全将出水处理至《污水综合排放标准》(GB8978-1996)二级标准要求。所以晶体硅太阳能电池生产的含氟污水处理可以该处理工艺为基础,进

行改进和调整,以适应自身要求。

4 讨论与建议

(1)在1#反应池、2#反应池中设有二个 CaCl_2 投加点,目的是逐级加药,节省加药量。两个反应池都安装了 H_2SO_4 和 NaOH 加药管,当加碱量过多的情况下,适量投加 H_2SO_4 中和;

(2)建议在1#反应池出水口检测 F^- 与 pH 值,以调节2#反应池的加药量和污水停留时间,并定期清洗和校正 pH、F 探头,1~2 周一次,除去黏附在探头上的 CaF_2 ,保证及时、准确地检测数据;

(3)pH 对药剂的投加量和处理效果的影响是非常明显的,将含氟污水的 pH 值先调整到 7.5~8.5,再投加 CaCl_2 处理,可以节约药剂的用量;

(4)鉴于含氟污水的强腐蚀性,有关的反应容器,管道,搅拌器和水泵等,宜采用 FRP 或 PP 材质;^[3]

(5)因为 CaF_2 的沉淀性质,在1#反应池、2#反应池、絮凝池、沉淀池设刮吸泥机,以去除池中的含氟污泥;

(6)含氟污泥属于危险废物(HW32,国家危险废物名录)^[4],所以要求必须严格按照国家《固体废弃物污染防治法》、《危险废物贮存污染控制标准》及危险废物处置规定要求,设专门的废料桶收集后送厂区危废库(房)临时贮存,最终送具有有效资质危险固废处置单位以转移联单形式进行

(上接第55页)

直接导致了河道水质的恶化。

4.4 农业灌溉用水

焦作市南部耕作区灌溉用水主要取自市区的群英河、普济河、翁润河、新河及大沙河,污灌面积约2万亩^[6]。大范围的污水灌溉区内河网密布,农业生产中所使用的化肥和农药以及各种农业垃圾随着水的浇灌淋滤而不断迁移,部分随水流运移至浅层地下水间接流入河道,而有的则直接流入临近的河道造成河道水的污染。

5 防治措施探讨

(1)加强立法,严格限制工业污水的排放,对排污重点企业建立严格的监督管理制度,对市区所有排污企业实行达标排放,奖励排污达标显著的企业,积极推动各排污企业增强自身的污水回用率,优化生产工艺,实现清洁生产和企业自身的可持续发展。

(2)加大资金投入,改进污水处理方法和处理工艺,扩大污水处理厂的污水处理规模和能力。减少污水的直接排放,降低排放污水中污染组分的浓度。

(3)政府部门应制定综合修整河道的相关规划,对城区河网内的河道进行综合评估,对严重危害生态环境以及渗漏严重的河道进行硬化防护,以防止河道污水的垂向和水平渗漏,进而污染地下水。

(4)通过暗涵将污水排放掉,利用矿坑排放水或者雨水对河道进行清洗,并引入优质水源或者矿坑排放的达标水,这样不仅能实现水资源的循环利用节约用水,还可以将部分污水河改造成为城市景观河流,改善城市生态环境的同时实现“变废为宝”,新乡市的卫河治理经验就是一个很好的值得借鉴的例子。

安全处置,可有效防止危险固废对环境污染和危害,做到危险固废处置“无害化”,对环境影响小。

5 结语

随着传统化石能源的枯竭,太阳能作为一种“取之不尽,用之不竭”新能源,越来越被人类所重视,太阳能电池作为目前以及将来利用太阳能的最主要方式之一,有着甚为宽广的发展空间,如何在发展的同时不对环境再造成损害,也应该是人类必须考虑的问题。

通过本文的研究,通过和北京某微电子生产单位得类比,总结出“絮凝沉淀+酸碱中和+活性污泥”的处理工艺,满足污水处理达标排放的要求。因此,此法可用于处理晶体硅太阳能电池生产污水。

参考文献

- [1] 2009年太阳能电池产量将增长56%[J]. 产业新闻,2009.8:48~49;
- [2] 赵宏娟. 太阳能电池工作原理与种类[J]. 黑龙江科技信息,2007,(17):64;
- [3] 童浩. 半导体行业含氟废水处理的研究[J]. 环境科学与管理,2009.7:77;
- [4] 中华人民共和国环境保护部. 国家危险废物名录[Z]. 2008.

(5)对各种固废堆放场进行有计划的清除,加强已建堆放场的防渗处理,并开展粉煤灰、赤泥和煤矸石的资源化利用研究,实现废物的可持续利用。

(6)在河道中种植去污能力强的植物,对河道水进行净化。例如种植佛手蔓绿绒、马蹄莲、裂叶喜林芋、葡萄风信子、风信子、万年青、合果芋等^[7]。

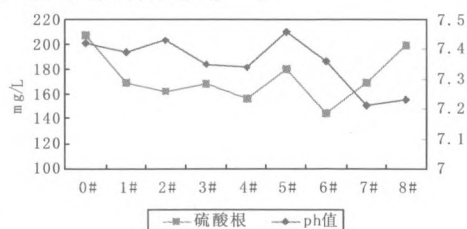


图2 硫酸根离子含量和 pH 值沿河道变化情况

参考文献

- [1] 王世雷,高成庄,刘建设. 焦作市水资源可持续利用的探讨[J]. 焦作师范高等专科学校学报,2009(3):63~65.
- [2] 傅胜堂. 河南省焦作市“九五”环境质量报告书(1996~2000)[R]. 焦作市环境保护局,2001:11~73.
- [3] 朱传凤,赵和平. 用空气污染指数评价城市空气质量[J]. 甘肃环境研究与检测,1998(2):30~31.
- [4] 周海东,张业健,李多松等. 论煤矿三废与环境保护[J]. 煤矿环境保护,2002,16(3):5~8.
- [5] 李勉,韩广,李占斌. 焦作市区大气污染状况与防治措施[J]. 干旱环境监测,2002,16(1):26~28.
- [6] 谭利敏. 焦作市污水灌溉对浅层地下水水质的影响[D]. 河南理工大学,2004.
- [7] 王寿兵,阮晓峰,胡欢等. 不同观赏植物在城市河道污水中的生长试验[J]. 中国环境科学,2007,27(2):204~207.