

顾晋怡,张俊,王俊杰,等.江苏省光伏电池行业污泥产排污特征[J].环境工程技术学报,2018,8(3):343-348.

GU J Y, ZHANG J, WANG J J, et al. Characteristics of sludge generation and discharge from photovoltaic cell industry in Jiangsu Province[J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2018, 8(3): 343-348.

江苏省光伏电池行业污泥产排污特征

顾晋怡^{2,3},张俊¹,王俊杰¹,赵泽华¹,王玉婷¹,叶飞¹,张后虎¹,焦少俊^{1*}

1. 环境保护部南京环境科学研究所,江苏 南京 210042

2. 河海大学环境学院,江苏 南京 210098

3. 浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室,江苏 南京 210098

摘要 江苏省光伏电池行业的飞速发展带来了环境污染问题,特别是产排污污泥等固体废物。目前缺乏关于光伏电池行业污泥的危险废物处理鉴定的管理标准、技术政策等,相关研究更是匮乏。经过调研考察,选取江苏省5家光伏电池企业作为代表进行分析计算,调查其产品类型及工艺流程,计算其产量和废水量、污泥产量,含氟污泥的氟化物浓度和重金属浸出浓度等。以一家企业为例,对产生氟化物的各生产环节进行定量计算。结果表明:光伏电池企业污泥排污系数分布在1.2~6.4 t/MW,氟化物排污系数为1.28~2.05 mg/MW;污泥的产量不仅与废水量有关,还与废水的来源、处理工艺、污泥的含水率等有关;典型企业的氟化物产生量即产污系数为2.859 t/MW;污泥重金属浸出浓度较低。

关键词 污泥;光伏电池行业;产排污系数;氟化物;重金属

中图分类号:X705 文章编号:1674-991X(2018)03-0343-06 doi:10.3969/j.issn.1674-991X.2018.03.045

Characteristics of sludge generation and discharge from photovoltaic cell industry in Jiangsu Province

GU Jinyi^{2,3}, ZHANG Jun¹, WANG Junjie¹, ZHAO Zehua¹, WANG Yuting¹, YE Fei¹, ZHANG Houhu¹, JIAO Shaojun¹

1. Nanjing Institute of Environmental Sciences, Ministry of Environmental Protection, Nanjing 210042, China

2. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China

3. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resources Development on Shallow Lakes, Ministry of Education, Hohai University, Nanjing 210098, China

Abstract The rapid development of photovoltaic cell industry in Jiangsu Province has brought about environmental pollution problems, especially sludge and other solid waste pollution. Currently, there lack management standards and technical policies for the sludge hazardous waste treatment and identification in the industry, and relevant research is relatively scarce. Based on an overall investigation, five representative companies were chosen for study in photovoltaic cell industry in Jiangsu Province. The product types and the technological processes were investigated, and the product yields, sewage sludge generation, and fluoride content and heavy metal extraction content of mud with fluorine, etc. calculated. Taking one company for instance, the quantitative calculation was performed for each production link of fluoride generation. It turned out that the sludge discharge coefficient of photovoltaic cell companies was at 1.2-6.4 tons/MW, and the fluoride discharge coefficient was at 1.28-2.05 mg/MW. The output of sludge not only related to sewage load, but also related to the source, treatment technologies of sewage and sludge water content. The fluoride generation coefficient of typical companies was 2.859 tons/MW. The heavy metal extraction content of sludge was low.

Key words sludge; photovoltaic cell industry; generation and discharge coefficients; fluoride; heavy metal

收稿日期:2017-09-29

基金项目:中央级公益性科研院所基本科研业务专项(GYZX170304)

作者简介:顾晋怡(1990—),女,硕士研究生,主要从事水环境模拟研究,983361979@qq.com

* 责任作者:焦少俊(1980—),男,研究员,主要研究方向为固体废物处置与资源化,jsj@nies.org

21 世纪以来,中国的光电半导体行业飞速发展,特别是光伏电池行业,已成为我国战略性新兴产业。因其为清洁、可再生能源,对于减排具有重要意义^[1],从 2003 年起我国的光伏电池产量逐年成倍增长^[2],2016 年产量为 76 810 MW,占世界总产量近 80%^[3]。光伏电池在以单晶硅片或者多晶硅片生产出玻璃面板或者电池板的过程,即将硅片经过制绒、磷扩散、刻蚀等处理,大量使用氢氟酸、硝酸、三氯氧磷及异丙醇等化学物质,产生的各类废液、废水中氟化物浓度极高。由于对该类废水普遍采用钙盐沉淀法处理,含氟污泥数量巨大。目前缺乏关于该类污泥的危险废物处理鉴定的管理标准、技术政策等,对生产中的污泥的特征污染物、产排污系数测算等研究更是十分匮乏。同时含氟污泥具有一定环境风险,环保部门日常管理时要求其按照危险废物进行处置^[4,5]。如将其全部按照危险废物进行管理,将极大地增加企业的运行成本,给企业的生存带来压力,影响光伏行业的健康和可持续发展^[6]。本文选取几家典型企业生产的产排污过程进行定量跟踪,对综合废水处理所产生的污泥进行成分分析和浸出毒性等研究,以期对含氟污泥的污染防治及标准制定提供技术保障,为保障该行业的持续健康发展提供科学依据。

1 调研及分析方法

1.1 调研方法

光伏电池的生产和行业发展,长三角地区走在全国的前列,特别是江苏省。2015 年江苏省光伏电池产量位居全国首位,占全国玻璃市场产品产量的 38.1%。江苏省拥有完整的光伏产业链,占全国产量的半壁江山,以江苏省为行业研究对象具有代表性。选取江苏省不同地区的 5 家光伏电池制造企业为考察对象,5 家企业覆盖了外资、内资和合资企业 3 种类型,编号为 1~5,其所处地区分别为常州市、宜兴市、盐城市、扬州市、太仓市。结合行业发展及生产调研,认为可以代表江苏省光伏电池行业的生产状况。

调查 5 家企业的产品类型及其工艺流程、产量和废水量、污泥产量等内容,取样分析脱水后含氟污

泥的氟化物和重金属浓度。为充分体现污泥的代表性,对企业所产生的污泥进行多次采样并混合均匀后装入密封袋封存编号,以进一步检测分析。

1.2 分析及计算方法

氟化物浓度测定采用 GB 5085.3—2007《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》附录 F 中的离子色谱法。元素砷(As)浓度测定采用 GB 5085.3—2007 附录 E 的原子荧光法。重金属元素锌(Zn)、镉(Cd)、铅(Pb)、总铬(总 Cr)浓度测定采用 GB 5085.3—2007 附录 D 的火焰原子吸收光谱法。

参考《工业污染源产生和排放系数手册》对污染物产生系数的定义,光电半导体产业产污系数是指在典型的正常生产和管理条件下,一定时间内,单位产量所产生的原始污染物质,包括污泥量以及污泥中含有的污染因子^[7]。

以年为单位,分别计算几家光伏电池企业在生产阶段的产污系数,公式如下:

$$P_k = N_k / Y \quad (1)$$

式中: P_k 为 k 种污染物单位产量的产污系数, t/MW; N_k 为 k 种污染物的年产量, t/a; Y 为企业年产量, MW/a。

排污系数是指在典型的正常生产和管理条件下,一定时间内,单位产量所产生的原始污染物经处理设施消减或利用后,或未经处理利用而直接排放到环境中的污染量。本研究提出的排污系数与光伏污泥产污系数表达方式一致,以年计。排污系数除受污泥产生量及污染物浓度的影响外,还应考虑污泥收集率及收集污泥处理率(本次调研中,企业对污泥基本都不处理)。排污系数的计算公式如下:

$$S_k = C_k M / Y \quad (2)$$

式中: S_k 为 k 种污染物单位产量的排污系数, mg/MW; C_k 为 k 种污染物的浓度, mg/kg; M 为企业污泥年产量, t/a。

2 结果与分析

2.1 污泥氟化物产排污系数

表 1 为 5 家企业产量和污染物产生量及处理基本情况。5 家企业生产规模为 200~750 MW/a,其

开始投入生产年份在 2009—2015 年,覆盖了主要的生产工艺和生产制造对象,认为 5 家企业的选取具有科学合理性,采样具有代表性、典型性。

表 1 江苏省 5 家光伏电池企业基本情况
Table 1 Basic information of five photovoltaic companies in Jiangsu Province

企业编号	产量/(MW/a)	废水量/(万 t/a)	污泥量/(t/a)	氟化物浓度/(mg/kg)	污泥排污系数/(t/MW)	氟化物排污系数/(mg/MW)
1	500	46.0	3 182	915	6.4	1.83
2	650	55.7	780	852 ~ 1 333	1.2	1.31 ~ 2.05
3	225	150.0	300	342	1.3	1.52
4	750	135.2	1 590	960 ~ 1 424	2.1	1.28 ~ 1.89
5	200	82.1	300	334	1.5	1.67

由表 1 可知,企业产量为 200 ~ 750 MW/a。废水量变幅较大,最小值为 46.0 万 t/a,最大值为 150.0 万 t/a,相差约 3 倍,氟化物浓度也因此相差较大(334 ~ 1 424 mg/kg)。污泥排污系数分布在 1.2 ~ 6.4 t/MW,其中企业 1 污泥排污系数最大,企业 2、3 相对较小。氟化物排污系数为 1.28 ~ 2.05 mg/MW。其中企业 1 氟化物排污系数最大,企业 2、3 相对较小。

结合本次调研和相关文献研究^[8-13],认为污泥量与废水量并不成正比关系,污泥的产量不仅与废水量有关,还与废水来源、处理工艺、污泥的含水率等有关。对 5 家企业进行统计分析表明,其生产工艺、废水处理方法、原辅料使用方法较为多样、全面:如有单晶硅、多晶硅及其二者混合生产 3 种情况;在刻蚀环节有干法、湿法或二者皆有的工艺;使用的氢氟酸浓度为 36% ~ 49%;部分企业存在着与少量生活废水共同处理的情况;处理含氟废水选取的碱性物质有区别;废水处理产生污泥环节各家企业差别较大等。以上差别导致了污泥排污系数相差较大。

2.2 典型企业生产环节氟化物产量测算

通过对统计指标的分析发现,企业 1 用的是中等规模的太阳能电池板,具有代表性和典型性。因此选取企业 1 进行产生氟化物的每个工艺环节的详细调研,典型的太阳能电池板生产流程见图 1,同时监测废水排放点的废水量及主要污染物产生量。光伏电池生产大体经过了制绒→扩散→刻蚀→背电极

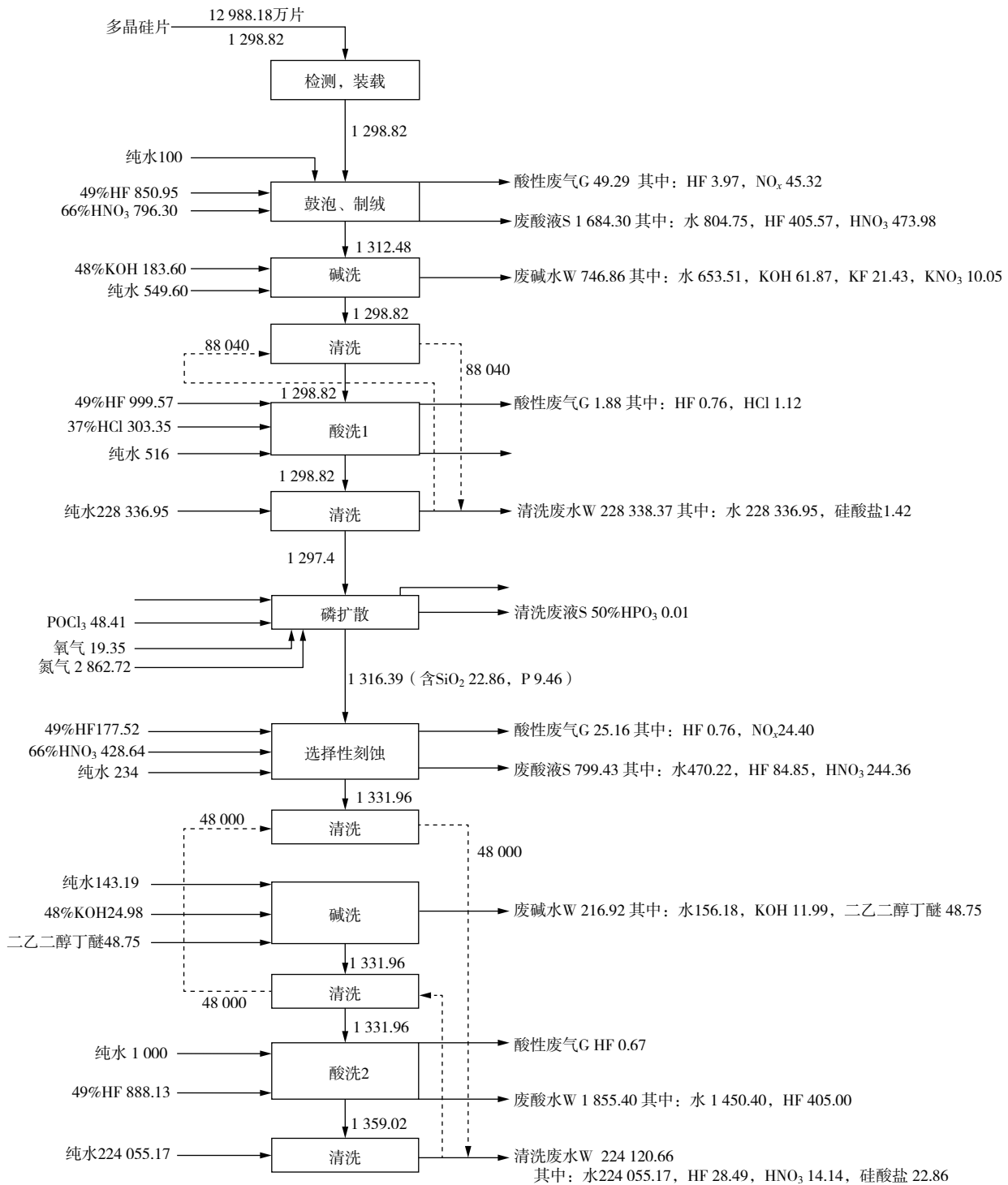
制作→钝化和镀减反射膜→测试封装几个流程。主要研究其年产 500 MW 高效太阳能电池和组件项目,该项目使用了进口的生产工艺与设备,自动化水平较高,管理比较先进,可代表我国较先进的太阳能电池板生产技术水平。

由图 1 可知,使用的化学品除少量物质因参与反应而部分进入产品中,绝大部分以污染物形式排放,且产生的废气经过气体吸收塔吸收处理后,污染物基本都进入了废水中。假设太阳能电池板生产过程中消耗的化学品全部进入废水中,根据物料平衡原理,按照各生产原料的消耗量,估算得到该企业单位氟化物产生量,即产污系数为 2.859 t/MW。

为分析工艺流程中氟化物产生量,对企业 1 的各工艺单元氟化物产污系数进行计算,结果如图 2 所示。由图 2 可见,各工艺单元的氟化物产污系数差别极大(0.04 ~ 0.98 t/MW),其中碱洗最小,酸洗 1 最大,最大值约是最小值的 23 倍。根据氟化物产污系数分布,将其分为 3 个等级:①碱洗和清洗,氟化物产污系数均在 0.1 t/MW 以下;②刻蚀,氟化物产污系数则处在中等水平,为 0.17 t/MW;③制绒、酸洗 1 和酸洗 2,氟化物产污系数均在 0.8 t/MW 以上。由此可以得出,控制氟化物产生量应聚焦于制绒、酸洗 1 和酸洗 2 环节的控制。

2.3 污泥重金属浸出环境风险

污泥中的重金属由于具有生物毒性,其带来的环境问题是人们关注的焦点,并已成为污泥资



注:G—废气;W—废水;S—固体废物。数值单位为 t/a。

图 1 企业 1 产生氟化物工艺环节

Fig. 1 Process links of fluoride generation of Company 1

源化利用的主要障碍之一,也是危险废物鉴定的关键指标。表 2 为 5 家企业光伏污泥中的重金属浸出浓度。由表 2 可知,污泥中各重金属的浸出浓度均没有超过 GB 5085.3—2007 浸出液中危害

成分浓度限值,同一种重金属在不同污泥中的浸出浓度变化不大,普遍为 0~0.2 mg/L,只有 Zn 浸出浓度为 0~1.230 mg/L,这与控制标准(100 mg/L)相差较大。6 种重金属浸出浓度平均值依次为

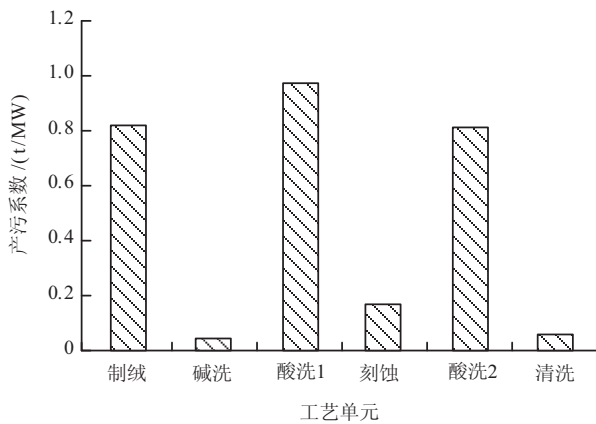


图 2 企业 1 各工艺单元氟化物产污系数

Fig. 2 Fluorine ion coefficient of each process link of Company 1

表 2 污泥中重金属浸出浓度统计结果

Table 2 The statistical results of heavy metal extraction content of sludge mg/L

指标	Cu	Zn	Cd	Pb	总 Cr	As
最小值	ND	ND	ND	ND	ND	ND
最大值	0.199	1.230	0.015 1	0.112	0.118	2.20×10^{-3}
中值	0.122	0.049	0.011 5	0.112	0.109	1.14×10^{-3}
平均值	0.122	0.247	0.011 5	0.112	0.109	1.25×10^{-3}
标准差	0.110	0.483	0.005 0	0.112	0.013	0.63×10^{-3}
控制标准	100	100	1	5	15	5
超标率	0	0	0	0	0	0

Zn(0.247 mg/L) > Cu (0.122 mg/L) > Pb (0.112 mg/L) > 总 Cr(0.109 mg/L) > Cd(0.011 5 mg/L)。对照项目生产使用到的原辅材料,项目生产过程中银浆中涉及 Zn,其他可能为原料、废水处理中使用的絮凝剂或者输送废水管网中含有的杂质。按照 GB 15618—1995《土壤环境质量标准》规定的三级标准(为保障农林业生产和植物正常生长的土壤临界值)^[14],污泥样品中 6 种重金属均未超标,均较江苏省城市污水处理厂污泥中重金属平均浓度低^[15-17],尤其是 Cd 和 Cu。

3 结论

江苏省不同地区的 5 家企业废水年产量变幅较大,氟化物浓度也因此相差较大(334 ~ 1 424 mg/kg)。污泥排污系数为 1.2 ~ 6.4 t/MW。氟化物排污系数为 1.28 ~ 2.05 mg/MW。污泥量与废水量并不成正比关系,这是由于污泥的产量不仅与废水量有关,还与废水的来源、处理工艺、污泥含水率等

有关。

对典型企业 1 进行分析,定量跟踪产生氟化物工艺环节,得到氟化物产生量即产污系数为 2.859 t/MW。分析工艺流程,对氟化物产污系数进行计算,结果表明,各工艺单元的氟化物产污系数差别极大,将其分为 3 个等级,从小到大为①碱洗 < 清洗 < ②刻蚀 < ③酸洗 2 < 制绒 < 酸洗 1。控制氟化物产生量应聚焦于制绒、酸洗 1 和酸洗 2 的控制。

对污泥重金属产污系数进行计算得到,污泥中重金属平均浸出浓度较市政污泥低,达到了 GB 15618—1995《土壤环境质量标准》规定的三级标准,即为保障农林业生产和植物正常生长的土壤临界值。对重金属浓度而言,光伏电池行业污泥一般达不到危险废物鉴别标准的限值,环境风险相对较低。

参考文献

[1] 余红. 可再生能源发电对 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 减排的贡献核算[J]. 环境工程技术学报, 2014, 4(4): 321-325.
YU H. Emission reduction accounting for PM₁₀ and PM_{2.5} by renewable energy power generation[J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2014, 4(4): 321-325.

[2] 孙玉星, 杨宏, 苏乘风. 中国光伏产业发展[J]. 半导体技术, 2010, 35(2): 101-104.
SUN Y X, YANG H, SU C F. Development of China PV industry [J]. Semiconductor Technology, 2010, 35(2): 101-104.

[3] 电子信息司. 2016 年我国光伏产业运行情况 [EB/OL]. [2017-03-02]. <http://www.miit.gov.cn/n1146290/n1146402/n1146455/c5505841/content.html>.

[4] 瞿露. 太阳能电池板生产过程污染控制及治理技术研究 [D]. 北京: 清华大学, 2013.
QU L. Research on pollution control and treatment technology of the solar panel production process [D]. Beijing: Tsinghua University, 2013.

[5] 瞿露, 付宏祥, 汪诚文, 等. 我国太阳能电池板生产中的环境污染问题[J]. 环境工程, 2013(增刊 1): 398-400.
QU L, FU H X, WANG C W, et al. Environmental pollution of solar panel production in our country [J]. Environmental Engineering, 2013(Suppl 1): 398-400.

[6] 徐蓓, 孙成. 江苏省光伏企业氟化钙污泥危险特性研究[J]. 绿色科技, 2015(7): 196-198.
XU B, SUN C. Analysis of hazardous characteristics of calcium fluoride sludge from photovoltaic industry in Jiangsu Province [J]. Journal of Green Science and Technology, 2015(7): 196-198.

[7] 国家环境保护局. 工业污染物产生和排放系数手册 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1996.

[8] 辛海霞. 含氟废水处理及其污泥资源化研究 [D]. 上海: 东华大学, 2015.

- XIN H X. Study on the fluoride wastewater treatment and sludge reclamation[D]. Shanghai: Donghua University, 2015.
- [9] 蒋建国. 固体废物处置与资源化[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
- [10] 王方园, 蒋正海. 含氟特种污泥理化特性分析及资源化利用研究[J]. 金华职业技术学院学报, 2006(1): 13-14, 24.
WANG F Y, JINAG Z H. Analysis of physical and chemical features of special mud with fluorine and study of recycling treatment[J]. Journal of Jinhua Polytechnic, 2006(1): 13-14, 24.
- [11] 姜科, 周康根, 李程文, 等. 流化床结晶技术处理含氟废水研究进展[J]. 污染防治技术, 2010(4): 68-70.
JIANG K, ZHOU K G, LI C W, et al. Development of fluidized bed crystallization technology in fluoride-containing wastewater treatment[J]. Pollution Control Technology, 2010(4): 68-70.
- [12] 唐维学, 叶富华, 杨改霞. 铝型材厂含氟废水的除氟工艺研究[J]. 工业水处理, 2000, 20(10): 19-20.
TANG W X, YE F H, YANG G X. Study of technological conditions for fluoride removal from fluoride containing wastewater in aluminum industry[J]. Industrial Water Treatment, 2000, 20(10): 19-20.
- [13] 李亚峰, 刘国瑞, 刘仁勇. 高浓度含氟含磷化工废水处理[J]. 沈阳黄金学院学报, 1997, 16(3): 231-236.
- LI Y F, LIU G R, LIU R Y. Method treatment of high concentrated chemical wastewater containing F and P[J]. Journal of Shenyang Gold College, 1997, 16(3): 231-236.
- [14] 夏家洪. 土壤环境质量标准详解[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1996.
- [15] 郑翔翔, 崔春红, 周立祥, 等. 江苏省城市污水处理厂污泥重金属含量与形态研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(5): 1982-1987.
ZHENG X X, CUI C H, ZHOU L X, et al. Concentrations and chemical fractions of heavy metals in sewage sludge of Jiangsu Province [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2007, 26(5): 1982-1987.
- [16] 莫志强. 我国城市污水处理厂污泥中重金属分布特征研究[J]. 建筑工程技术与设计, 2016, 26(3): 313-319.
- [17] 张丽丽, 李花粉, 苏德纯. 我国城市污水处理厂污泥中重金属分布特征及变化规律[J]. 环境科学研究, 2013, 26(3): 313-319.
ZHANG L L, LI H F, SU D C. Characteristics and changes of heavy metals in sewage sludge of China [J]. Research of Environmental Sciences, 2013, 26(3): 313-319. >

《环境工程技术学报》征稿启事

《环境工程技术学报》是中华人民共和国环境保护部主管、中国环境科学研究院主办, 面向国内外公开发行的环境工程技术领域综合性科技期刊, 中国科技核心期刊。

本刊的主要栏目有: 水污染治理技术, 大气污染治理技术, 土壤污染治理技术, 固体废物污染治理技术, 生物、生态工程与恢复技术, 基于循环经济的污染综合防治技术, 辐射与振动污染防治技术, 其他环境系统工程与管理技术(包括环境信息集成技术、监测与监控技术、区域环境整治及城市污染综合治理示范性工程技术等)方面的研究新成果论文、环境工程新技术推广应用案例; 环保产业政策与管理, 行业动态, 热点论坛, 研究简报, 学术活动信息等。

为了将《环境工程技术学报》办成汇集环保工程技术创新、环保工程技术新成果及推广应用、环保产业政策、行业动态、专家言论于一体的我国环保工程技术领域的高端精品刊物, 《环境工程技术学报》坚持全心全意依靠本学科专家办刊, 聘请来自国内外著名研究机构 and 高等院校的知名专家学者组成编委会。在编委会的领导下, 形成以编委、学科带头人和著名专家教授为核心的约稿、初筛选、评审、定稿、审读的“专家系统”及规范化的稿件深加工系统, 形成高效规范化运作机制。

《环境工程技术学报》期待您的合作和关注, 并与我们一起分享您在该领域的独到见解、研究成果和成功经验, 促进该领域的学术交流和进步, 共同努力将本刊办成能代表国内外一流学术水平的著名期刊。

欢迎使用本刊网站(www.hjgcjsxb.org.cn)的在线投稿系统投递您的文章。