

光伏全产业链废水处理高级氧化技术研究

李增强 陶都 杨得志

中国联合工程有限公司, 浙江杭州, 310056;

摘要: 随着全球清洁能源需求不断增长, 光伏作为可再生能源, 近年来发展迅猛。我国作为光伏产业大国, 在硅料制备、硅片生产、电池制造、组件封装等各环节领先全球, 虽然有效地缓解了我国能源紧缺问题, 同时也带来了严重的废水污染问题。

关键词: 光伏全产业链; 废水处理; 芬顿氧化技术

DOI: 10. 64216/3080-1508. 25. 07. 041

1 光伏全产业链废水的污染物种类和处理难点

1.1 光伏全产业链各生产环节产生的污染物种类

光伏全产业链的硅料制备、硅片生产、电池制造、组件封装等四大生产环节废水水质差异显著:

硅料制备是起始环节, 分为原料提纯、多晶硅提纯、单晶硅制备。这个过程通常会使用氢氟酸、硝酸和盐酸等去除杂质, 产生的废水含有大量的 COD、TN、氟化物、含氯硅烷、酸性物质等污染物, PH 通常低于 2, 具有强腐蚀性。

硅片生产是将提拉形成的单晶硅棒进行切断、切片、研磨、抛光、清洗从而形成符合要求的硅片。切割废液中含有大量的有机物(聚乙二醇)和固体悬浮物(碳化硅颗粒、金刚石微粉、硅粉等); 抛光清洗会使用氢氟酸、氢氧化钾等试剂, 产生废水含有大量的氟离子、钾离子和硅溶胶, COD 高达 2000mg/L 以上。这个环节的废水盐分高、硬度大、含有大量难降解的有机物和胶体物质。

电池制造涉及多个工艺步骤, 污染物种类繁多。制绒过程通常使用异丙醇、氢氧化钠、弱酸盐和表面活性剂等制绒添加剂, 产生的废水含有高浓度异丙醇、高浓度碱和硅粉, BOD₅/COD<0.2, 可生化性差。刻蚀清洗通常使用氢氟酸、硝酸等, 产生废水含有大量氟离子、残留的酸液。

组件封装是将电池片通过分选、单焊、串焊、组件层叠、层压、安装边框、安装接线盒、固化、成品测试等工序, 以 EVA 胶膜形式封装的过程。边框组装和层压工序通常使用乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)作为封装材料, 会产生 EVA 胶废水。该废水中含有 EVA 溶解物和氟背板清洗剂, COD 含量较高, 一般在 800~3000mg/L 之间。脱胶废水是在组件回收或维修过程中去除 EVA 胶时产生的, 含有大量的有机溶剂、EVA 胶的分解产物。

1.2 光伏全产业链废水处理难点

光伏行业各生产环节废水处理存在以下难点:

(1) 废水水质波动大: 各生产环节工艺不同, 废水水质差异大; 如硅料制备, 受生产设备的运行状态和原材料的批次差异影响, 废水的 PH、污染物浓度会有很大波动。

(2) 有机物浓度较高: 各环节大量使用切割液、添加剂、清洗剂和胶黏剂等有机物, 导致废水 COD 含量在 300~3000mg/L, 部分切割废水可达 10000mg/L 以上。

(3) 废水可生化性差: BOD₅/COD 比值普遍低于 0.2; 废水中含有大量顽固的有机物质, 这些物质不仅妨碍了微生物的生长, 还削弱了废水处理的效率。

(4) 污染物成分复杂: 含有氟化物、重金属和有机污染物, 且种类繁多、含量不均, 采用单一的处理技术很难达到理想的处理效果。

2 光伏废水处理高级氧化技术的种类及原理

面对光伏废水的处理难点, 高级氧化技术凭借其反应速度快、处理效率高、无二次污染等优点, 成为光伏废水处理的关键技术。高级氧化是通过产生具有强氧化性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)等活性物种, 将水中的有机污染物氧化为二氧化碳、水和无害小分子的水处理技术。接下来, 我们将详细介绍几种高级氧化技术。

2.1 臭氧氧化技术

2.1.1 臭氧氧化技术原理及特点

利用臭氧(氧化电位 2.07V)的强氧化性直接降解废水中的有机污染物, 将其氧化为无害物质, 同时臭氧在水中分解产生具有更高氧化电位(2.83V)的羟基自由基, 能无选择性地与水中的有机物发生反应, 使其迅速降解。处理酚类污染物的废水时, 臭氧可直接攻击酚类分子的苯环结构, 使其开环氧化; 产生的 $\cdot\text{OH}$ 也能与酚类物质快速反应, 将其彻底氧化为二氧化碳和水。

反应机理:

直接氧化: $\text{O}_3 + \text{有机物} \rightarrow \text{氧化产物} \rightarrow \text{醛/酮/酸}$

间接氧化： $O_3 + OH^- \rightarrow \cdot OH + O_2$

链式反应： $\cdot OH + \text{有机物} \rightarrow \text{降解产物}$

2.1.2 臭氧氧化技术的优势与局限性

优势：氧化能力强，反应速度快，处理效率高，能快速去除有机物、色度、异味及重金属等污染物；臭氧在水中反应完全后，会分解成氧气，不会产生有害副产物和残留物质，不会对环境造成二次污染；对水质变化不敏感，处理结果稳定，可与其他工艺良好衔接；臭氧氧化设备结构简单，操作方便，自动化程度高，只需供气和控制开关。

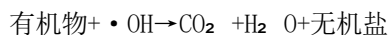
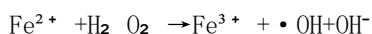
局限性：臭氧制备成本高，需专门的臭氧发生器，且能耗大，会增加废水处理成本；臭氧溶于水后产生大部分活性氧和部分羟基自由基（ $\cdot OH$ ），活性氧会优先与反应速率快的不饱和有机污染物反应，表现出对污染物的去除有选择性，从而使反应速率低的饱和有机污染物不能被去除；臭氧的溶解度较低，在水中的停留时间较短，导致臭氧的利用率不高；臭氧氧化受 PH 影响显著，需严格控制反应条件。

2.2 芬顿氧化技术

2.2.1 芬顿氧化技术原理及特点

以亚铁离子（ Fe^{2+} ）为催化剂，在酸性条件下将过氧化氢（ H_2O_2 ）分解产生羟基自由基，能氧化水中的大多数有机物，将其分解为二氧化碳和水等无机物。处理含苯系物的废水时， $\cdot OH$ 可攻击苯环，使其发生开环反应，进而逐步氧化分解。

反应机理：



2.2.2 芬顿氧化技术的优势与局限性

优势：氧化能力强，速度快，反应条件温和，可深度矿化生物难降解物质如苯系物、酚类，可破坏结构稳定污染物如氰化物、络合物；反应时间 0.5~2 小时，适用于应急处理及高负荷废水快速处理。设备可集成化，无额外有毒物质产生，无二次污染。

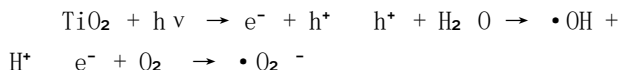
局限性：运行成本高，需持续投加硫酸亚铁和双氧水，药剂消耗量大；反应最佳 PH 为 2.5~3.5，需先加硫酸调酸、反应后加氢氧化钠调碱，频繁调节，增加酸碱药剂消耗，提高成本；会产生大量氢氧化铁污泥，增加处置成本，且污泥含重金属和有机物，需按危险废物标准处理； H_2O_2 储存和使用存在安全风险；废水中若含高浓度（ Cl^- ）、（ SO_4^{2-} ）等阴离子，会与 $\cdot OH$ 竞争反应，降低氧化效率。

2.3 光催化氧化技术

2.3.1 光催化氧化技术原理及特点

光催化技术利用光催化剂（如 TiO_2 ）在光照下产生电子—空穴对，进而形成活性氧物种氧化污染物。空穴具有强氧化性，能将吸附在催化剂表面的水氧化成羟基自由基（ $\cdot OH$ ），电子具有还原性，可与氧气反应生成超氧自由基等活性物种。活性物种能够将水中的有机物氧化分解为二氧化碳和水。

反应机理：



2.3.2 光催化氧化技术的优势与局限性

优势：光催化氧化可利用太阳能，能耗较低，运行成本经济；反应过程不需要任何溶剂，反应条件温和，经济性高，且不会产生二次污染，处理效果好；设备使用寿命长；催化剂能够进行多次利用，材料成本低。

局限性：光催化剂的制备成本高，合成工艺复杂，大规模应用困难；光利用率较低，大部分光催化剂只能吸收紫外线，紫外线在太阳光中的占比仅约 5%；光催化剂的活性位点有限，容易受到水中其他杂质竞争，需定期更换或再生催化剂；对高浓度废水处理能力有限，对浊度敏感，处理前需先对废水进行预处理。

2.4 电化学氧化技术

2.4.1 电化学氧化技术原理及特点

电化学氧化技术是在电场作用下，阳极表面发生氧化反应，直接将污染物氧化为无害物质；或通过阳极产生的强氧化物质（如 $\cdot OH$ 、氯气等）间接氧化污染物。处理含氰废水时，氰化物在阳极上直接失去电子被氧化为二氧化碳和氮气，同时阳极可能产生 $\cdot OH$ ，进一步促进氰化物的氧化分解。

反应机理：



2.4.2 电化学氧化技术的优势与局限性

优势：电化学氧化处理过程简单，设备占地面积小，可实现自动化控制；可通过调节电极材料、电压、电流等参数，针对性地去除不同污染物；处理过程无需化学药剂，杜绝重复污染。

局限性：电极材料成本较高，且易发生腐蚀和失活，需要定期更换，运行成本增加；处理能耗极高，不适用大规模废水处理。废水处理过程因析氧、析氢等副作用，会影响电流效率和处理效果。

3 光伏废水处理技术的选择建议与发展趋势

3.1 不同生产环节废水处理的选择建议

3.1.1 硅片生产废水

推荐：臭氧氧化技术

理由：对高分子有机物分解效果良好，无污泥产生。硅片生产废水含大量有机物（聚乙二醇）、氟化物（硅/铝与氟形成）、有机硅烷等污染物。臭氧氧化可快速断裂聚乙二醇的醚键、破除氟化物络合形态，生成小分子有机酸，为后续钙盐沉淀除氟创造条件。与芬顿法、混凝法相比，无化学污泥产生，可省去污泥脱水、运输及处置的设备，避免污泥中重金属或有机污染物二次释放的风险。硅片废水 B/C 比通常低于 0.2，单独生物处理效率低，臭氧氧化可使废水 B/C 比提升至 0.3 以上，为后续的 MBR、AO 等生物处理工艺提供保障，确保出水 COD 达标（ $\leq 50\text{mg/L}$ ）；臭氧兼具杀菌消毒作用，能杀灭废水中军团菌、藻类等微生物，若回用至清洗环节，可避免微生物污染导致硅片良率下降。

3.1.2 电池制造废水

推荐：电化学氧化-芬顿氧化

理由：处理高浓度有机废水效率高，自动化程度高。电池制备废水含有机物、重金属离子、磷元素、酸碱物质等。

电池制造废水含高稳定性污染物（氟化合物、硝基苯类）、重金属离子及其他络合物。电化学氧化既能直接断裂有机物的化学键（如硝基苯类的硝基），又能原位生成 Fe^{2+} ；芬顿氧化则可利用 Fe^{2+} 与 H_2O_2 反应生成 $\cdot\text{OH}$ ，矿化残留有机物，同时破除重金属络合结构。相较于单独芬顿法投加大量 Fe^{2+} 药剂，可减少药剂采购运输成本，降低因药剂过量导致的污泥产量；与单独电化学或芬顿氧化相比，二者协同可减少 H_2O_2 投加量（ H_2O_2 与 COD 质量比降至 1.5~3:1），且无二次有毒产物。同时，该组合工艺反应速率快（总反应时间 90~150min）、占地面积小，具备高度自动化运行潜力，实现全流程无人化管理。

3.1.3 组件封装废水

推荐：光催化氧化

理由：适合低浓度难降解有机物废水，运行成本低。组件封装废水含低浓度难降解有机物（COD 50~200mg/L，环氧树脂、胺类固化剂、硅氧烷脱模剂）及重金属离子。光催化氧化通过 TiO_2 等催化剂，在紫外光的激发下生成 $\cdot\text{OH}$ 与超氧阴离子自由基（ $\cdot\text{O}_2^-$ ），可高效捕捉低浓度有机物，将其转化为小分子有机酸。相较于臭氧、芬顿氧化法需持续投加药剂，光催化氧化仅需催化剂与光源，无药剂消耗成本，且催化剂可酸洗再生，大幅降低耗材成本；反应过程仅生成无机产物，无化学污泥产生，减少了污泥处置费与二次污染风险；优选可见光 LED 光源，结合低浓度废水水力停留时间（30~45min），运行能耗显著低于其他深度氧化工艺；工艺

设备占地小，可集成在线监测与智能调控系统，实现自动化运行。

3.2 技术发展趋势

3.2.1 组合工艺开发

未来的污水处理可能会朝着整合多种技术来实现更高效的处理。如臭氧氧化与生物处理技术组合形成臭氧-生物活性炭工艺，臭氧氧化难降解有机物转化为易生物降解的小分子，生物活性炭通过吸附与生物降解进一步去除有机物，可充分发挥臭氧强氧化性及生物处理低成本、高效率的优势。芬顿氧化与膜分离技术组合，芬顿氧化技术降解有机物分子量与浓度，膜分离技术去除氧化后的小分子有机物及残留污染物，可大幅降低膜的使用成本，减少药剂用量以降低二次污染风险。

3.2.2 新材料的应用

废水处理行业中，创新材料的应用已经成为研究的焦点问题。分析现有光催化物质，以增强其在可见光范围内的反应性能和催化效果。如将金属（银、铜）或非金属（氮、硫）离子引入二氧化钛光催化剂，可增强可见光响应；石墨烯比表面积大，吸附性能良好，与其他材料复合可提高其对污染物的吸附选择性与容量；金属有机框架材料（MOFs）具有高度有序孔道结构，含丰富的活性位点，对重金属、有机污染物等吸附能力强。

4 结论

通过对以上几种主流高级氧化技术的分析对比，可得出以下结论：不同高级氧化技术各有特点，适用于光伏产业链不同环节的废水处理，实际应用中，可针对不同生产环节的废水特点和处理要求选择合适的技术或组合工艺。但是，高级氧化技术仍面临能耗高、催化剂失活、副产物控制等挑战，需通过材料创新、工艺优化和智能控制等手段不断改进。

展望未来，光伏废水处理技术将朝着组合工艺开发、新材料应用、智能化控制的方向不断迈进。

参考文献

- [1] 孟琪莉;孙冲.高级氧化技术在工业难降解有机废水处理中的应用研究进展[J].工业用水与废水,2021(03):1-5+13.
- [2] 李强;肖杨依;李晓旭;陈刚;陈玉婷;国瑞峰.高浓度有机废水行业发展趋势与机遇分析.广东化工,2023(16)128-130.

作者简介：李增强（1990.05），男，汉族，陕西省渭南市，大学本科，工程师，研究方向：给水排水工程，中国联合工程有限公司。