

光伏全产业链废水除氟工艺深度剖析

陶都 李增强 杨得志

中国联合工程有限公司，浙江杭州，310056；

摘要：光伏行业作为我国新能源发展的重点方向，近年来发展迅猛，但光伏各生产环节均会产生大量的含氟废水，对生态环境危害严重。本文主要探究光伏全产业链含氟废水的来源，分析多种除氟工艺的原理及特点，通过技术对比，为光伏行业含氟废水处理工艺提供参考。

关键词：光伏行业；全产业链；含氟废水；除氟工艺

DOI：10.69979/3060-8767.25.10.022

引言

近年来光伏行业因其清洁、可再生等优势得到大力发展，产业的快速扩张给环境带来巨大挑战，各生产环节的含氟废水处理问题尤为突出。若含氟废水未经处理直接排放，对水土等生态环境将造成极大破坏进而影响人类健康。因此，剖析光伏全产业链含氟废水来源，研究有效的除氟工艺，具有重要现实意义。

1 光伏行业各生产环节含氟废水来源分析

硅矿冶炼过程中，氟化物杂质会形成气态氟化物（如 SiF_4 ），硅料提纯过程使用含氟试剂，反应过程引入氟化物，废气处理及硅料清洗后，这些氟元素进入水体形成含氟废水；硅片制造过程中，会使用大量含氟切割液、抛光液、蚀刻液，混入清洗废水后形成高浓度含氟废水；电池片生产过程中，电池片表面蚀刻需含氟蚀刻液，钝化、镀膜工序将引入氟元素，且生产清洗耗水量大，产生大量含氟废水；组件封装过程中，部分组件边框清洗需使用含氟清洗剂，会产生少量含氟废水。

2 光伏行业除氟工艺探究

2.1 化学沉淀法

向含氟废水中加入钙盐（如 Ca(OH)_2 、 CaCl_2 ），经 $\text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^- \rightarrow \text{CaF}_2 \downarrow$ 化学反应，使含氟废水中的氟离子（ F^- ）与钙离子（ Ca^{2+} ）结合生成难溶于水的氟化钙（ CaF_2 ），从而实现氟离子的去除。

化学沉淀法操作简单，技术成熟，常用石灰、氯化钙、硫酸铝等药剂，来源广泛、价格低廉；处理容量极大，尤其适用于将浓度100mg/L以上的高氟废水预处理至20-50mg/L；对进水PH、温度、悬浮物等水质指标波动的敏感度较低，抗冲击能力较强。

但处理后出水氟浓度难以达到1~10mg/L的国家排放标准，且处理50mg/L以下的含氟废水时，药剂消耗和污泥量大幅增加，加大二次污染风险和污泥处置成本。

2.2 混凝沉淀法

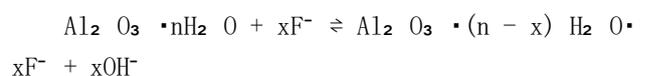
混凝沉淀法是通过投加混凝剂和助凝剂等药剂，形成带正电的胶体粒子，使废水中氟离子及 CaF_2 微小颗粒凝聚加大，从而加速沉淀，最后进行固液分离，以达到除氟的效果。含氟废水处理过程中，常用硫酸铝和聚合氯化铝（PAC）等无机絮凝剂，其水解后形成 $[\text{Al}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$ （ $n=1-5$ ）等多核羟基配合物，与氟离子发生静电吸附和络合反应，通过絮凝作用将含氟絮体沉降。

混凝沉淀法可将含氟废水浓度从20-50mg/L降低至5-15mg/L。常用混凝剂聚合氯化铝、聚合硫酸铁等来源较广，成本适中；水解产生的胶体在吸附水中氟离子的同时，还能吸附悬浮物、有机小分子和重金属离子，降低废水浊度、COD及重金属含量。

但当废水氟浓度 $>50\text{mg/L}$ 时，混凝剂用量增加，导致絮体过大、沉淀困难，同时污泥含量将大幅增加，加大处置成本；混凝剂的水解反应对PH要求较高（一般铝盐为5.5-7.5，铁盐为3.5-5.0），需严格控制PH否则无法形成胶体。

2.3 吸附法

吸附法的基本原理是利用吸附剂的特殊表面结构和性质，在物理、化学吸附或离子交换的作用下，使氟离子能够被吸附剂吸附，达到降低氟离子的效果。常用吸附剂有活性氧化铝、沸石、羟基磷灰石等。以活性氧化铝为例，其表面存在大量的羟基（-OH），这些羟基可与氟离子发生离子交换作用，从而实现氟离子的去除。反应机理如下：



吸附法可将氟废水浓度从10-20mg/L降至1mg/L以下，甚至0.5mg/L以下，从而达到废水排放或回用标准；吸附法装置简单，能与氟离子检测仪联动，实现对流速、

药剂添加及药剂更换的自动化控制；部分吸附剂如负载钨的树脂、改性沸石等可通过再生剂（如氢氧化钠、硫酸）洗脱吸附的氟离子，再生液经过处理后可回收氟资源，减少固废产生。

但废水含氟浓度 $>20\text{mg/L}$ 时，吸附剂会快速饱和无法继续吸附；氟离子易受到氯离子、硫酸根、硝酸根、硅氟酸根等共存离子影响，竞争吸附剂活性位点，还需严格控制进水浊度，避免悬浮物或胶体有机物覆盖吸附剂表面堵塞孔隙。

2.4 离子交换法

离子交换法是利用离子交换树脂的选择性、交换性达到含氟废水除氟目的。强碱性阴离子交换树脂对氟离子亲和力较强，废水中氟离子可与交换树脂上的可交换的离子（如 OH^- 、 Cl^- 等）发生交换，交换反应机理如下：

$\text{R}-\text{OH} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{R}-\text{F} + \text{OH}^-$ （R代表离子交换树脂）

离子交换法能在 F^- 浓度 $\leq 10\text{mg/L}$ 时，达到高精度除氟。专用除氟树脂（负载铝、镧离子的螯合型阴离子树脂）对阴离子选择性系数： $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ ，可降低其他交换离子影响，从而将氟离子浓度由 $5\sim 10\text{mg/L}$ 降至 $0.1\sim 0.5\text{mg/L}$ ，以满足严苛的回用水标准；树脂饱和后可通过再生剂恢复交换能力，常用的再生剂有氯化钠（ NaCl ）（ $5\%\sim 8\%$ ）或氢氧化钠（ NaOH ）（ $2\%\sim 4\%$ ）溶液，通过 Cl^- 或 OH^- 置换树脂上的 F^- 实现树脂的再生。

但离子交换法使用条件苛刻，氟浓度需在 20mg/L 以下，PH范围 $5\sim 8$ ，共存离子浓度（如 $\text{Cl}^- \leq 500\text{mg/L}$ ， $\text{SO}_4^{2-} \leq 300\text{mg/L}$ ）需较低。

3 高效除氟组合工艺研究

3.1 预处理+主处理组合工艺

适用于高污染负荷废水、进水水质复杂（如高氟、高硅粉、高浊度）的场景（如硅片刻蚀废水、切割废水）。

核心逻辑：通过预处理去除高浓度氟、悬浮物、大分子污染物，降低主处理工艺的负荷与污染风险。

3.1.1 化学沉淀法+混凝沉淀+膜分离

工艺流程：含氟废水 \rightarrow 调节PH至 $6\sim 8$ \rightarrow 投加 CaCl_2 （生成 CaF_2 沉淀） \rightarrow 投加PAC/PAM（絮凝去除悬浮物质） \rightarrow 沉淀池 \rightarrow 砂滤/超滤（UF） \rightarrow RO/NF膜分离 \rightarrow 出水（达标或回用）

适用水质：氟浓度（ $200\sim 1000\text{mg/L}$ ）、高悬浮物（硅粉 $500\sim 5000\text{mg/L}$ ）、有机物（ $<50\text{mg/L}$ ）（如硅片刻蚀废水、切割废水）

优势：化学沉淀法将高氟废水氟浓度预处理至 $20\sim 50\text{mg/L}$ 后，再通过混凝沉淀降低至 $5\sim 15\text{mg/L}$ ，同步去除悬浮物、大分子污染物等，经沉淀后大大降低后续膜污染；再通过RO/NF进一步将氟浓度降至 1mg/L 以下，同步脱盐（脱盐率 $>90\%$ ），达到硅片精洗等环节用水标准；相比单独膜分离，该工艺延长膜寿命 $30\%\sim 50\%$ ，极大地降低了处理成本。

3.1.2 超滤（UF）+离子交换

工艺流程：含氟废水 \rightarrow 格栅 \rightarrow UF（截留粒径 $>0.01\mu\text{m}$ 的硅粉、胶体） \rightarrow 离子交换柱（装填氟选择性树脂） \rightarrow 出水。

适用水质：氟浓度 $50\sim 200\text{mg/L}$ 、悬浮物 $50\sim 300\text{mg/L}$ 、硬度（ $\text{Ca}^{2+} < 100\text{mg/L}$ ）

优势：UF预处理可去除 99% 的悬浮物和胶体，避免离子交换树脂堵塞，延长树脂再生周期（从7天延长至15天）；离子交换对氟的选择性高（去除率 $>95\%$ ），出水氟浓度可降至 5mg/L 以下，且无需投加化学药剂，无污泥产生；适合水质波动敏感的场景（UF可稳定进水水质，减少树脂受冲击风险）。

3.2 主处理+深度处理组合工艺

适用于对出水水质要求高的场景。

核心逻辑：主处理工艺去除大部分氟，深度处理进一步降低残留氟浓度，确保出水达标（如排放标准 $<1\text{mg/L}$ 或回用标准 $<0.5\text{mg/L}$ ）。

3.2.1 吸附法+纳滤（NF）

工艺流程：含氟废水 \rightarrow 混凝预处理（若悬浮物高，可选） \rightarrow 吸附柱（活性氧化铝/骨炭） \rightarrow NF膜系统 \rightarrow 出水

适用水质：氟浓度 $30\sim 100\text{mg/L}$ 、悬浮物 $<50\text{mg/L}$ 、有机物（ $50\sim 100\text{mg/L}$ ）（如清洗后期废水）

优势：吸附法将氟浓度降至 10mg/L ，NF膜再将残留氟从 10mg/L 降至 1mg/L 以下，并且小分子有机物（如清洗剂残留的醇类）截留率 $>80\%$ ，提升出水纯度；该组合工艺受水质波动影响小，即使吸附柱接近饱和，NF仍能保障出水达标。

3.2.2 电渗析（ED）+反渗透（RO）

工艺流程：含氟废水 \rightarrow 调节PH至 $7\sim 8$ \rightarrow 电渗析（利用电场力迁移氟离子至浓室） \rightarrow RO（深度脱氟脱盐） \rightarrow 出水

适用水质：氟浓度 $100\sim 300\text{mg/L}$ 、盐（总溶解固体 $\text{TDS}>5000\text{mg/L}$ ）（如含氢氟酸的酸洗废水）

优势：通过电渗析将离子迁移实现氟与水的分离，对高盐废水适应性强，氟去除率 $>80\%$ ；反渗透（RO）深度处理可将氟浓度从ED出水的降至 1mg/L 以下，总脱

盐率>98%，满足高纯度回用；相比单独RO，ED作为前处理可降低浓水体积（浓缩倍数提高2-3倍），减少后续浓水处理成本。

3.3 多级协同组合工艺

适用于水质复杂且波动大的综合光伏废水（如混合了刻蚀、切割、清洗的综合废水）。

核心逻辑：通过三级及以上工艺协同，解决高氟、高悬浮物、高有机物、高盐等多重污染问题。

3.3.1 混凝沉淀+吸附+膜分离

工艺流程：综合废水→调节池（PH至7~8）→混凝沉淀（CaCl₂+PAM, 除氟和硅粉）→中间池→吸附柱（活性氧化铝, 除残留氟）→保安过滤→RO→出水

适用水质：氟浓度200~800mg/L、高悬浮物（300~1000mg/L）、中等有机污染物（50~200mg/L）、高盐（TDS3000~10000mg/L）

优势：通过混凝沉淀去除高浓度氟和高盐析出的悬浮物，避免高浓度离子占据树脂活性位点，再进行吸附，将残留的氟离子降至10mg/L，最后反渗透（RO）深度除氟至<1mg/L和脱盐，总处理效率>99%；通过对混凝剂投加量调节稳定前段处理效果，从而应对水质剧烈波动的情况，出水可直接回用，回用率达70%以上，降低水资源消耗。

3.3.2 离子交换+膜分离+蒸发结晶

工艺流程：含氟废水→预处理（过滤+软化）→离子交换（除氟至<5mg/L）→反渗透RO（深度脱盐）→浓水→蒸发结晶（盐类回收）→固废处置

适用水质：氟浓度50~300mg/L、高盐（TDS5000~20000mg/L）、悬浮物（<50mg/L）

优势：离子交换选择性除氟，相比于吸附法等在高盐（如TDS>5000mg/L）环境下除氟效率更高；RO产水回用，浓水经蒸发结晶可回收NaCl、CaCl₂等盐类（纯度>90%），实现资源回收；全流程无废水外排，满足环保严格要求地区的零排放标准。

3.4 特种组合工艺

针对高有机物、高硬度等特殊水质。

3.4.1 混凝+高级氧化（AOPs）+膜分离

工艺流程：含氟废水→混凝沉淀（去除氟和悬浮物）→高级氧化（UV/H₂O₂或臭氧, 降解有机物）→RO→出水

适用水质：氟浓度100~300mg/L、有机物（100~500mg/L）、高悬浮物废水

优势：高级氧化可将大分子有机物降解为小分子（去除率>80%），降低膜表面吸附导致的膜污染；协同工艺对氟和有机物的总去除率均>95%，出水可满足严苛排放标准（氟<1mg/L, COD<50mg/L）。

3.4.2 化学沉淀+电渗析（EDR）+固化

工艺流程：高氟废水（>500mg/L）→石灰乳沉淀（生成CaF₂）→澄清池→电渗析（EDR）→浓水→固化

适用水质：氟浓度（500~1000mg/L）、硬度（Ca²⁺+>500mg/L）且无回用需求的废水（如废氢氟酸废液）。

优势：原料石灰沉淀成本低，可快速降低高浓度氟；电渗析（EDR）大幅浓缩浓水体积（浓缩倍数5-10倍），减少后续固化处置量；相比单独化学沉淀法，出水氟浓度可从50mg/L降至10mg/L以下，满足排放标准，且避免大量污泥产生（污泥量减少40%）。

4 结论与展望

近年来我国光伏行业飞速发展，含氟废水处理问题需高度重视。通过分析其生产工序与除氟工艺可知，光伏全产业链各生产环节均产生大量的含氟废水，这些废水的浓度、水量及特性不同，若处理不当会严重影响生态环境甚至危害人类活动。

截至目前，化学沉淀法、混凝沉淀法、吸附法、离子交换法及膜分离法等已应用于光伏行业除氟。为开发更高效、经济环保的除氟技术，研究新型吸附剂与离子交换树脂，提高其吸附容量与选择性；优化膜材料及制备工艺，降低膜污染风险与运行成本；探索多种除氟工艺的协同集成技术，实现优势互补提升除氟效率与处理效果等课题已成为光伏全产业链含氟废水处理的重要研究方向。

实际应用中，需结合废水水质、水量处理要求及成本等因素，综合选择适宜的单一工艺或组合工艺，以实现含氟废水高效处理、回用，达标排放乃至零排放，推动光伏行业绿色可持续发展。

参考文献

- [1]张启贤;张成;徐瑶;万蕾.高氟水处理技术发展现状[J].绿色科技,2021(12)46-49.
- [2]郭韶华.工业废水化学除氟技术的应用探讨[J].聚酯工业,2022(05)30-31.

作者简介：陶都（1993.12），男，汉，重庆市，本科，职称：工程师，研究方向：水处理，单位：中国联合工程有限公司。