

多晶硅生产废水的处理实践

帅世玺

(洛阳中硅高科有限公司, 河南 洛阳 471931)

[摘要] 针对目前国内西门子法多晶硅生产工艺特点,分析了其生产废水的水质特性。结合某多晶硅企业废水处理实践,介绍了两级中和、一体化混凝沉淀过滤、机械压滤工艺和设备在多晶硅生产废水处理中的应用,应用效果显著,能满足国家排放标准和企业回用要求。

[关键词] 多晶硅; 废水; 中和; 混凝沉淀; 污泥压滤; 达标排放; 回用

[中图分类号] TN304; X505 **[文献标识码]** B **[文章编号]** 1008-5122(2010)06-0058-05

Wastewater Treatment in Polycrystalline Silicon Production

SHUAI Shi-xi

Abstract: This paper analyzes the water quality of wastewater produced by domestic polycrystalline silicon by Siemens method at present, based on its processing characteristic of production. Combined with treatment practice of wastewater in a certain polycrystalline silicon enterprise, this paper introduces the application of the two-stage neutralization, integrated coagulation-sedimentation-filtration, mechanical pressure filtration process and equipment in wastewater treatment of polycrystalline silicon production. The application effect was objective, it can meets national emission standards and recycling requirement of enterprise.

Key words: polycrystalline silicon; wastewater; neutralization; coagulation sedimentation; pressure filtration of sludge; standard emission; recycling

1 多晶硅生产工艺和废水特性

1.1 多晶硅生产工艺

由于国外先进的多晶硅生产技术长期对我国封锁,我国自主研发的技术起步较晚,还在不断完善和提升中,现在已建成投产或正在建设的国内多晶硅企业除了极少数外基本上都没有实现物料的全闭路循环,有些企业甚至连完整的回收工序都没有健全,大部分企业因技术、规模、成本等原因对氯硅烷低沸物、氯化氢、系统置换尾气均没有回收而是排到“三

废”处理系统。

图1是已基本实现闭路循环的某多晶硅企业采用西门子法生产多晶硅的工艺流程示意图。

1.2 多晶硅生产废水的产生环节及其特性

(1)未回收利用的氯硅烷低沸物和氯化氢、提纯分离塔的不凝气体、还原炉开停炉置换尾气、各系统检修时的置换尾气等工艺废气经尾气淋洗塔淋洗处理产生的酸性废水,其水量与工艺废气的排放量、氯硅烷和氯化氢的浓度有直接关系。为确保处理后的废气达标排放,工艺废气的排放量或其中的氯硅烷、氯化氢浓度越大,产生的废水量越大。这部分废水是多晶硅生产废水的主要组成部分,一般占多晶硅生产废水总量的90%以上,其主要污染物为盐酸和氯硅烷水解产生的SiO₂等,经人工或机械刮捞后

[收稿日期] 2010-11-01

[作者简介] 帅世玺(1968-),男,大专,工程师,主管生产、安全、环保工作。

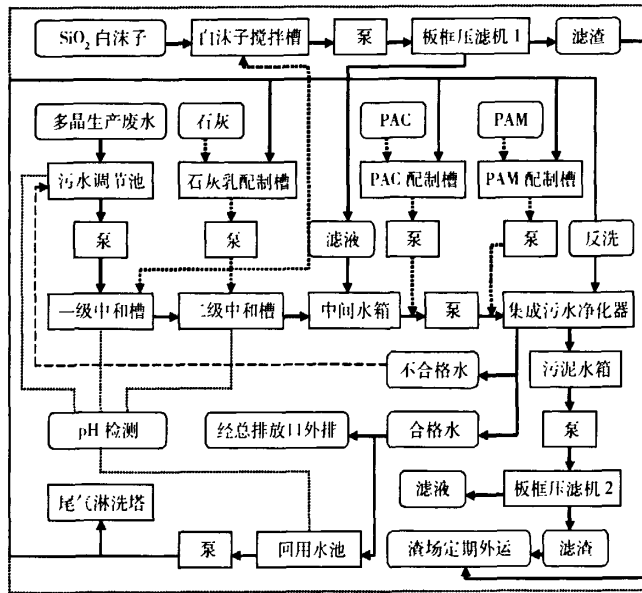


图 2 废水处理工艺流程示意图

拌完全溶解配制成 0.5‰ 的药液，两组 PAM 溶液槽，一组使用一组配制，交替运行。在药剂的配制和使用过程中，为避免药液沉淀或胶结，要保持搅拌机连续运行。其药剂配制装置见图 3。

反应，即酸性废水自一级中和槽下部进入，通过上部溢流沿管道自二级中和槽下部进入，废水在中和槽流过程中与通入中和槽中下部的石灰乳混合，在搅拌作用下快速反应。通过调整两级中和槽的石灰乳投加量，同时控制两级中和槽的搅拌速率，使一级中和槽出水 pH 达到 4~5，二级中和槽出水 pH 达到 7~8。

2.3.3 混合

混合的实质是混凝剂水解产物在水中的扩散问题，使水中胶体颗粒同时脱稳产生凝聚，为取得好的絮凝效果创造条件，也是节省投药量的关键。

本工艺采用管式微涡管道混合器作为混合设备，且 PAC 溶液在输送泵前加入，PAM 溶液在输送泵后加入，利用湍流微涡旋和离心惯性效应，实现了 PAC、PAM 水解产物在废水中的充分扩散，使废水中形成的胶体颗粒得到了更好的脱稳。加药量是根据絮凝沉淀系统出水水质进行调整的，一般控制每立方米污水投加 5% PAC 药液 6~10 L，投加 0.5‰ PAM 药液 2 L。

2.3.4 絮凝沉淀

本工艺采用了集成式污水净化器（结构示意图见图 4），将直流混凝、微絮凝、重力沉降、离心分离、动态过滤、污泥浓缩等处理技术有机地结合集成在一套设备中。充分地利用混合液在净化器内惯性效应和湍流剪切力，使废水沿切线方向高速进入净化器后在净化器内部的特殊结构下通过压缩双电层、

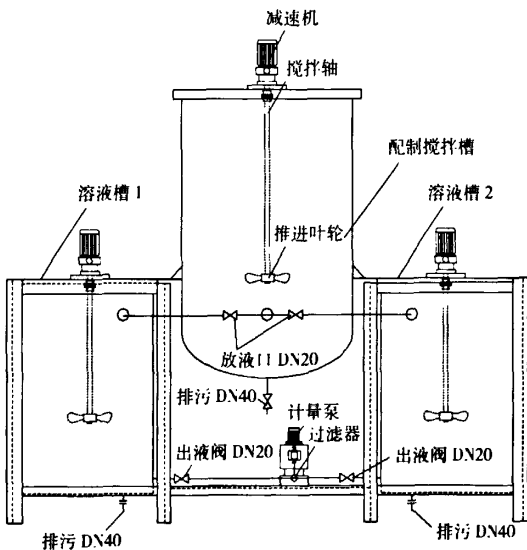


图 3 PAC、PAM 药剂配制装置示意图

2.3.2 中和

酸性废水由提升泵输送至中和槽与石灰乳发生中和反应，由于反应需要一定的时间，控制不好易造成出水 pH 不能满足工艺要求。为保证处理系统连续稳定运行，本工艺采用两级中和槽串联进行中和

吸附电中和、吸附架桥、沉淀和网捕等作用,快速形成密实的矾花和较大的絮体,在重力和离心力作用下,密实的矾花和较大的絮体颗粒滑到锥形污泥浓缩区浓缩,污水沿罐壁向下悬流到一定程度后向中心靠拢,形成向上的悬流继续上升进入动态过滤区深处理,过滤后的合格废水自清水管道进入回用池回用或外排。

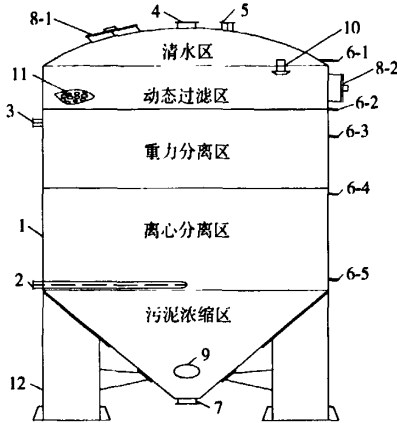


图4 集成式污水净化器结构示意图

注:1.筒体, $\phi 2800 \times 4150, 60 \text{ m}^3/\text{h}$; 2.进水管接口, DN80 \times 100; 3.Ⅱ号排气管, DN50 \times 100; 4.清气出水管接口、反冲洗管接口, DN125 \times 100; 5.Ⅰ号排气管, DN65 \times 100; 6-1-5.监控龙头, DN25 \times 100 \times 4.5; 7.排污管, DN175 \times 100; 8-1-2.人孔, $\phi 530 \times 100 \times 10$; 9.手孔, $\phi 250 \times 100 \times 10$; 10.滤帽; 11.塑料粒子; 12.支腿, $\phi 550 \times 2400$ 。

集成式污水净化器设有两个排气管可排放设备内的气体,以确保水流按设计的路线和速率稳定运行。

集成式污水净化器分别在清水区、动态过滤区、重力分离区、离心分离区、污泥沉降区设置了5个监控取样管,以便于系统运行过程中对不同区域的水质进行分析观察,根据分析观察情况随即调整排泥或反冲洗或加药量,保证出水达标。当分析检测发现水质不能满足排放标准或回用要求时,及时调整出水阀门将处理后的废水导入污水调节池重新处理。

2.3.5 污泥处理

根据集成式污水净化器监控取样情况合理安排排泥周期,将集成式污水净化器污泥浓缩区的污泥排到污泥水箱,开启污泥输送泵和板框压滤机处理污泥,压滤水返回中间水箱再处理,当板框压滤机不再进水时,停止污泥输送泵或将污泥导入另一台板框压滤机,按板框压滤机操作程序自动卸渣,滤渣经皮带输送机输送到渣场,定期外运处置。本工艺配置3台 XMZ80/1000-UB 型板框压滤机。

2.3.6 白沫子处理

人工或机械捞取尾气淋洗塔出水地沟表面的白沫子,倒入废水站白沫子搅拌槽,开启石灰乳阀门加入石灰乳搅拌待中和液 pH 值 7~8 时,关闭石灰乳,开启板框压滤机及白沫子输送泵将中和后的白沫子输送到板框压滤机,压滤水返回中间水箱再处理,当板框压滤机不再进水时,停止污泥输送泵或将污泥导入另一台板框压滤机,按板框压滤机操作程序自动卸渣,滤渣经皮带输送机输送到渣场,定期外运处置。本工艺配置两台 XMZ80/1000-UB 型板框压滤机。

2.3.7 pH 值在线检测

本处理工艺在两个污水调节池各配置了一套 cps11D_7BA21 型 pH 在线检测装置,可根据污水调节池的 pH 值及处理工艺中的出水要求概算出一、二级中和槽需要加入的石灰乳量,以便更好地控制。在一级、二级中和槽分别配置了 cps11D_7BA21 型 pH 在线检测装置,可有效地监控出水水质,为后续处理工艺的有效运行提供水质保障。在回用水池安装有一套 cps11D_7BA21 型 pH 计监控系统处理效果,若废水指标不能满足回用或排放要求,则将集成式污水净化器出口废水切换回系统重新处理。在废水总排放口安装有 SensoLyt[®] SEA 型 pH 计以监控外排废水的达标情况,并将数据上传至当地环保部门。

所有 pH 值在线监控数据均传输到废水站值班室,操作人员能及时了解和掌握系统各工序的 pH 情况,发现异常能及时予以调整和处置,保证了出水的稳定达标。

2.4 多晶硅生产废水处理效果

某多晶硅企业采用上述工艺处理多晶硅生产废水后处理结果见表3~表5。

表3 处理后废水水质指标表 mg/L

序号	pH	COD _{Cr}	SS	氟化物	氟化物
1	8.1	14.94	39.67	624.38	0.98
2	7.8	15.93	22.00	474.15	0.80
3	8.6	18.54	12.81	409.66	1.08
4	7.7	25.18	20.50	436.22	1.16
5	8.5	36.81	17.01	519.59	0.78
6	8.1	13.36	18.83	488.23	0.80
7	8.3	22.43	15.33	537.22	0.88
8	8.6	20.88	20.50	541.60	0.84
9	8.5	20.52	16.00	478.87	0.92
10	8.2	18.88	19.86	465.46	0.80
执行的排放标准	6~9	100	70	—	10

表4 废水处理及白沫子处理压滤渣组分分析表

指标名称	H ₂ O	SiO ₂	Ca	氯化物	氟化物	As	Pb	Hg
废水处理压滤渣	78.8	14.8	0.35	0.35	0.005	—	—	—
白沫子处理压滤渣	77.5	19.5	1.30	0.49	0.005	—	—	—

表5 废水及白沫子处理压滤渣浸出液分析表

指标名称	pH	COD _{Cr}	氯化物	氟化物	As	Pb	Hg
废水滤渣浸出液	8.9	38.6	428	2.38	0.002 5		0.000 5
白沫子滤渣浸出液	8.8	32.4	537	1.41	0.004 2	未检出	0.000 5

由表3~表5可以看出,多晶硅生产废水经此处理工艺处理后外排废水可稳定达标,处理后的固体废物(废水处理滤渣和白沫子处理滤渣)主要成分是二氧化硅和钙的无机化合物,其浸出液酸碱适中,无有机物和重金属污染物,属于一般固体废物,可直接填埋处置。

图5是该多晶硅废水处理工艺对各污染物的去除效率。从图中可以看出此多晶硅废水处理工艺对多晶硅生产废水的处理是稳定的,各污染物的去除效果也比较明显。

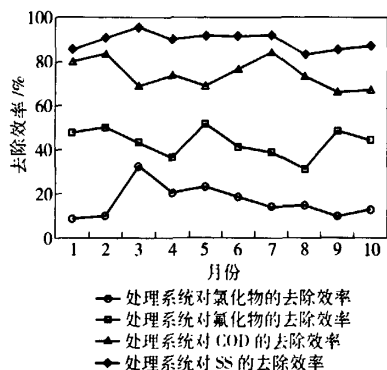


图5 废水处理系统对污染物的去除效率

3 结论及建议

(1)采用本文所述的处理工艺可以保证多晶硅生产废水的稳定达标排放和回收利用,废水处理后的废渣属于一般固体废物,可以直接填埋处置,不会对环境造成二次污染。

(2)多晶硅企业采用的石灰乳两级中和和一体化污水净化工艺因其占地面积小、处理效率高、处理效果稳定,在无机酸碱废水处理中有推广价值。

(3)多晶硅生产废水含有较高的氯离子,虽然GB8978—1996《污水综合排放标准》中没有氯离子的排放限值要求,但其对地表水和农作物有一定危害,目前国内部分省已制定或正在制定地方排放标准,且国发[2009]38号文已明确提出多晶硅“还原尾气中四氯化硅、氯化氢、氢气回收利用率不低于98.5%、99%、99%”,因此各多晶硅生产企业应尽快完善生产工艺,提升氯硅烷和氯化氢的回收利用技术,延伸产业链,从根本上减少氯离子的排放。各多晶硅生产企业在废水处理工艺中也应根据氯离子实际情况考虑除氯工艺。

(4)多晶硅生产过程中,还原炉开停炉、系统开停车基本都需要用氢气置换,置换尾气排到尾气淋洗塔淋洗处理,部分氢气随废水和白沫子进入污水系统直至废水处理站,遇明火易发生爆燃事故。因此,废水处理系统应考虑通风流畅,电气设备选用时也应考虑防爆措施,在正常运行过程中要加强火源管理,以确保人员和系统运行安全。

[参考文献]

- [1] 李积和. 国内外多晶硅工业现状郭瑾[J]. 上海有色金属, 2007(1).
- [2] 严大洲. 我国多晶硅生产现状与发展[J]. 世界有色金属, 2010(1).
- [3] 何丽雯. 太阳能多晶硅的制备生产工艺综述[J]. 化学工程与装备, 2010(2).
- [4] 张为强. 涡旋混凝低脉动沉淀给水处理技术[J]. 中国环保产业, 2005.
- [5] 徐立群,等. 微动力学混凝沉淀工艺理论与技术[J]. 中国科协2005年学术年会.
- [6] 张自杰,等. 排水工程[M]. 4版. 北京:中国建筑工业出版社, 2000.

多晶硅生产废水的处理实践

作者: [帅世玺, SHUAI Shi-xi](#)
 作者单位: [洛阳中硅高科技有限公司, 河南, 洛阳, 471931](#)
 刊名: [有色冶金节能](#)
 英文刊名: [ENERGY SAVING OF NON-FERROUS METALLURGY](#)
 年, 卷(期): 2010, 26(6)
 被引用次数: 0次

参考文献(6条)

1. [李积和](#) [国内外多晶硅工业现状郭瑾](#) 2007(1)
2. [严大洲](#) [我国多晶硅生产现状与发展](#) 2010(1)
3. [何丽雯](#) [太阳能多晶硅的制备生产工艺综述](#) 2010(2)
4. [张为强](#) [涡旋混凝低脉动沉淀给水处理技术](#) 2005(7)
5. [徐立群](#) [微动力学混凝沉淀工艺理论与技术](#)
6. [张自杰](#) [排水工程](#) 2000

相似文献(7条)

1. 期刊论文 [陈海蓉, 陆曦, 孙晓丹, 徐炎华, CHEN Hai-rong, LU Xi, SUN Xiao-dan, XU Yan-hua](#) [多晶硅电池硝氮废水的处理工艺 -南京工业大学学报\(自然科学版\)](#) 2010, 32(3)

针对环太湖地区多晶硅电池生产企业废水总氮排放超标的情况, 采用厌氧反硝化工艺对多晶硅太阳能电池硝氮废水的进行处理. 通过接种A/O系统的缺氧段污泥, 在模拟废水pH为7.0~7.5、温度为(23±2)℃、C:N=4~6的条件下, 运行80 d启动厌氧反硝化反应器. 结果表明, 处理出水符合“太湖地区城镇污水处理厂及重点工业行业主要水污染物排放限值”(DB 32/1072-2007)的排放标准. 在稳定运行阶段, 通过对主要限制因素的条件优化, 实现了快速反硝化深度脱氮.

2. 会议论文 [程光鹏](#) [膜技术在多晶硅生产和硅晶片研磨废水处理中的应用](#) 2009

膜技术具有出水水质好、占地面积小、操作简单、安全环保等等诸多优点, 在当前我国水资源污染短缺、污染严重的情况下, 本文结合膜技术处理多晶硅生产和研磨废水后水回用可达到极好的社会效益和环境效益.

3. 期刊论文 [王超](#) [徐州经济开发区污水处理厂的生产调试 -中国资源综合利用](#) 2009, 27(3)

以徐州经济开发区污水处理厂工程为背景, 针对进厂的多晶硅厂等多种工业废水的特点, 同时对污水厂出水较难控制的指标, 给出了生物处理单元的调试方法, 并对出现的问题提出了解决的措施.

4. 期刊论文 [李仕杨, 徐惠彬, LI Shiyang, Xu huibin](#) [用多晶硅生产尾气制备聚合氯化铝 -中国资源综合利用](#) 2010, 28(3)

多晶硅企业生产产生的尾气经水洗后成为含有盐酸的废水利用这些废水可制备水处理剂—聚合氯化铝. 此工艺得到的产品符合国家水处理剂产品指标要求, 是一种环保、经济的生产方法.

5. 学位论文 [杜远山](#) [纳米级TiO₂/多晶硅/UV光催化氧化处理水中苯系物的研究](#) 2009

自1976年以来, 对有机物的催化降解研究受到了各国学者的关注, 基于半导体材料(如TiO₂)的光催化氧化水处理技术取得了突破性进展, 其中选择适合的TiO₂的载体是光催化氧化催化剂的重点. 多晶硅半导体具有优异的光电效应, 将纳米TiO₂与多晶硅耦合, 可扩大材料的光吸收范围, 增强对可见光的吸收, 但此方面未见报道. 本文制备了TiO₂/多晶硅光催化剂, 研究了催化剂的晶型、组成、pH值、反应时间、苯系物初始浓度等对光催化氧化水中苯系物的影响因素, 并对光催化氧化的动力学进行了探讨. 主要内容如下:

(1)用溶胶-凝胶法将TiO₂负载在多晶硅上, 用XRD、SEM及FTIR等手段对催化剂进行了表征. 结果表明: TiO₂/多晶硅中TiO₂的晶型比例可以通过改变焙烧温度进行控制, 焙烧温度550℃, 焙烧2小时, 负载2次条件下制备的复合光催化剂光催化氧化的效果最佳, 其锐钛矿相与金红石相比例为7:3.

(2)设计制作了全混流式反应器和三相流化床反应器, 以苯系物模拟废水为研究对象, 探讨了光催化氧化的实验条件. 结果表明: (1)在全混流式反应器中, 当催化剂的投加量1.0g/L, 溶液的酸碱度pH为5.8, 反应时间为120min时苯系物去除率最高; 同时, TiO₂/多晶硅光催化剂重复使用9次, 苯系物的去除率依然可以达到80%以上, 且回收率可以达到90%; (2)在三相流化床反应器中, 当UV和光催化剂同时作用, 进气流量为5L/min, 反应时间为120min时苯系物的去除率最好, 可达到92%.

(3)考察了初始浓度对光催化氧化降解苯系物的影响, 认为苯系物最佳的初始浓度为10mg/L, 该反应遵循一级反应动力学规律. TiO₂/多晶硅光催化剂在去除水中苯系物等有机物污染物方面具有较好的应用前景.

6. 期刊论文 [许宇兴](#) [多晶硅原料清洗含氟酸性废水的处理 -江苏冶金](#) 2007, 35(6)

通过对含氟废水常用处理工艺的分析, 针对多晶硅原料清洗含氟酸性废水水质的特点, 提出了采用化学沉淀、絮凝沉淀及过滤相结合的处理工艺, 出水水质符合相应污水排放标准.

7. 会议论文 [占志斌, 王春芳, 翟焕春](#) [硅晶体切断专用金刚石环形带锯条的制造工艺研究](#) 2009

本文对单晶硅棒/多晶硅锭切断专用的金刚石环形带锯条制造的技术、工艺、测试及环保方面进行了介绍. 采用电沉积方法制造金刚石带锯条, 选用韧性好、强度高的钢材为基体材料, 结合优质金刚石, 对基体几何尺寸、偏摆、跳动严格控制, 对金刚石进行表面处理, 粒度重整, 在工艺过程中, 采用了独家设计的旋转装置, 同时引入了最先进的安时参数(Ah)测控, 制造出的带锯条性能稳定、寿命长、精确度高. 在后续处理上, 设计采用了零排放工艺流程, 并采用膜分离技术对意外产生的废水进行处理. 对于低浓度的废气, 采用全密封排风通道, 结合SDC复合吸附剂, 净化效率可达到98%, 确保达到国家环保要求.

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_ycyjfn201006017.aspx

授权使用: 黔南民族师范学院(gnnzsfxy), 授权号: 2068ff93-548b-440b-add5-9ec500968c38

下载时间: 2011年4月14日