

光伏产业潜在的生态风险研究概况

常蓉蓉¹, 韩佳伟², 周本康², 司珂瑜³, 张小伟³, 胡家华³, 宇磊³, 巩江^{4*}, 倪士峰^{1,5*}

(1. 西北大学艺术学院, 陕西西安 710069; 2. 西北大学化工学院, 陕西西安 710069; 3. 西北大学物理学院, 陕西西安 710069; 4. 西藏民族学院医学院, 陕西咸阳 712082; 5. 西北大学生命科学学院, 陕西西安 710069)

摘要 在广泛文献检索基础上, 对光伏产业生产流程、易于造成环境污染的环节、重要的环境污染物以及其环境危害、治理对策等进行概述, 为光伏产业的健康、可持续发展提供科学参考。

关键词 光伏产业; 生产流程; 污染环节; 环境污染物; 环境危害; 治理对策

中图分类号 S216 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2013)34-13355-02

Overview of Potential Ecological Risk on Photovoltaic Industry

CHANG Rong-rong et al (Art School of Northwest University, Xi'an, Shaanxi 710069)

Abstract On extensive literature search, the production of photovoltaic industry process, the links which are easy to cause environmental pollution, important environmental pollutants and their environmental hazards, countermeasures were summarized, so as to give some scientific materials for the sustainable & normal development of photovoltaic industry.

Key words Photovoltaic industry; Production process; Pollution links; Environmental pollution; Environmental hazards; Countermeasures

光伏产业是根据光伏转换原理, 以硅材料的应用开发形成的产业链; 主要包括硅料、硅片、电池片、电池组件和应用系统 5 个环节^[1]。笔者在广泛文献检索基础上, 对光伏产业生产流程、易于造成环境污染的环节、重要的环境污染物以及其环境危害、治理对策等进行概述, 以期对光伏产业的健康、可持续发展提供科学参考。

1 多晶硅

1.1 分类 多晶硅按纯度可分为太阳能级和电子级, 其中太阳能级多晶硅中硅纯度为 99.999 99%, 主要用于太阳能电池芯片的生产制造; 电子级多晶硅中硅的纯度达到了 99.999 999 9%, 主要用于半导体芯片制造。

1.2 生产方法

1.2.1 改良西门子-闭环式三氯氢硅还原法。此工艺大致可分为以下几个工序: H₂ 制备与净化、HCl、SiHCl₃ 合成、合成气干法分离、氯硅烷分离提纯、SiHCl₃ 氢还原、还原尾气干法分离、SiCl₄ 氯化、氯化气干法分离、硅芯制备及产品整理和废气及残液处理等^[2]。

1.2.2 硅烷法。①Komatsu 硅化镁法。以 Mg₂Si 和 NH₄Cl 在液氨溶剂中在 0 °C 以下反应来制备硅烷, 硅烷经提纯后通过热解反应来制备高纯多晶硅。涉及到的化学反应如下: Mg₂Si + 4NH₄Cl → 2MgCl₂ + 4NH₃ + SiH₄; SiH₄ → Si + 2H₂。②Ullion Carbide 的歧化法。工艺为: 以 SiCl₄、H₂ 和工业 Si 为原料, 在 3.55 MPa 和 500 °C 的流化床内(沸腾床)生成 SiHCl₃, 然后进行歧化加氢反应生成 SiH₂Cl₂, 再进行催化歧化

反应生成 SiH₄ 气体, 最后通入加有小颗粒硅粉的流化床反应炉内(或西门子法固定床反应器, 800 °C)进行连续热分解反应生成多晶硅产品。主要化学方程式为: 3SiCl₄ + Si + 2H₂ → 4SiHCl₃; 2SiHCl₃ → SiH₂Cl₂ + SiCl₄; 3SiH₂Cl₂ → SiH₄ + 2SiHCl₃; SiH₄ → Si + 2H₂^[3]。

1.2.3 流化床法。SiCl₄、氢气、氯化氢在流化床(沸腾床)内高温高压下生成三氯氢硅, 将其再进一步歧化加氢反应生成 SiH₂Cl₂ 二氯二氢硅, 继而生成硅烷气。硅烷气通入加有小颗粒硅粉的流化床反应炉内进行连续分解反应, 生成粒状多晶硅产品^[4]。

2 产生污染的环节

四氯化硅是多晶硅生产中最大的副产物, 是一种具有强腐蚀性的毒害液体。国内多晶硅生产企业中, 每生产 1 t 多晶硅将产生 10 ~ 20 t 四氯化硅, 目前我国每年多晶硅生产规模已突破 1 万 t, 意味着每年至少有 10 万 t 的四氯化硅必须进行清除^[3]。目前国内常用的生产技术为“改良西门子法”, 此工艺流程产生了大量的四氯化硅、氯化氢和氯气等副产物; 如果回收工艺不当极有可能外溢。这在发展中国家表现尤其严重^[5]。

多晶硅生产是一个提纯过程, 此过程中约只有 25% 的 SiHCl₃ 转化为多晶硅, 其余的大量 SiHCl₃ 进入了尾气, 所形成大量的 SiCl₄ 等氯硅烷副产物和氯化氢, 也可能进入尾气排放系统。这是光伏产业链环境问题最为突出的环节^[6]。在光伏生产过程中需要大量的水, 且所排放的废水中也含有各种污染物(氢氟化物、悬浮固体、混合酸、二氧化硅和高价氧化物颗粒等)^[7]。

3 主要污染物及其危害

3.1 废水 ①氟离子。高氟对牙齿、骨骼、中枢神经及生殖系统均有很大损害^[8]。②四氯化硅。四氯化硅为无色或淡黄色发烟液体, 高毒易潮解, 对环境的污染很严重, 被其腐蚀的土地几年之内都将寸草不生^[9]。③酸碱污染。酸、碱蒸汽既能通过呼吸进入人体, 又能通过人体外部器官接触人体,

基金项目 西部资源生物与现代生物技术教育部重点实验室基金(编号: KH09030); 西藏自治区科技厅重大科技专项基金(编号: 20091012); 陕西省教育厅科学研究项目计划(编号: 2010JK862)。

作者简介 常蓉蓉(1992-), 女, 河南濮阳人, 本科, 专业: 艺术装饰与设计。* 共同通讯作者, 倪士峰, 副研究员, 硕士生导师, 从事中药化学与资源学研究。* 共同通讯作者, 巩江, 高级实验师, 硕士, 从事民族药化学与资源学研究。

收稿日期 2013-11-05

而且严重污染了空气、水域环境和农作物^[10]。④水体富营养化。由于氮和磷等营养素的富集,导致某些特征藻类(如蓝绿藻)和其他水生植物异常繁殖-异养微生物代谢频繁,进而导致水体透明度下降-溶解氧含量降低-水生生物大量死亡,然后就是水质恶化、水味发腥变臭,最终导致湖泊生态系统的崩溃^[11]。

3.2 气体污染 ①氯化氢。常温下为有刺激性气味的无色气体,极易溶于水而形成盐酸,可腐蚀部分金属,对生物危害也很大^[12]。②氯气。对人的健康具有很严重危害,同时还对金属设备具有腐蚀作用(在含水情况下,其与水还可反应生成强腐蚀性的盐酸和次氯酸)。大量氯气泄漏还会严重地破坏树木、花卉和农作物^[13]。③氟化氢(HF)。较低温度下是可发烟的腐蚀性液体,对呼吸道及皮肤有强烈刺激和腐蚀作用,吸入高浓度 HF 可引起支气管炎和肺炎,过量可产生全身中毒作用,还可导致氟骨症。HF 急性中毒:接触高浓度的 HF,可引起眼及呼吸道粘膜刺激症状,严重者可发生支气管炎、肺炎,甚至产生反射性窒息。HF 慢性中毒:可引起鼻咽慢性炎症,严重者可鼻中隔膜穿孔,骨骼损害严重者可演变为氟骨病。其还能穿透皮肤向深层渗透,形成坏死和溃疡,且不易治愈,最高允许浓度 2 mg/m^3 ^[11]。

4 我国光伏产业面临的主要问题

4.1 发电成本高 太阳能发电成本大约是生物质发电(沼气发电)的 7~12 倍、风能发电的 6~10 倍和传统火力发电方式的 11~18 倍。如此昂贵的价格和鼓励政策的缺失,在短期内国内几乎无市场^[15]。

4.2 产能过剩问题突出 国外市场的萎缩,尽管各企业销量飘红,却因价格的大幅下跌,净利润出现严重下滑,甚至不少企业亏损连连。如尚德电力 2011 年净利润由 2010 年的 22.08 亿元,转为净亏损 8.44 亿元^[16]。据欧盟能源研究中心(JRC)和欧洲光伏工业协会(EPIA)统计,2011 年全球光伏电池产量已达到 33 GW,实际产能达到 63 GW,产能过剩率约 50%。产能过剩导致全球光伏企业净利润严重下滑,甚至亏损^[17]。

4.3 原材料短缺 光伏产业的市场障碍主要是成本过高以及硅材料的短缺。近几年来,下游光伏产业增长迅速,而上游由于扩产的时间问题,多晶硅供应量明显不足,供需不平衡导致了多晶硅价格的多年持续上涨。在大多数国内光伏企业中,硅材料的成本占了太阳能电池总生产成本的 56.2% 以上,约占并网光伏电力系统成本的 30%^[4]。

4.4 缺乏核心技术 我国光伏产业链中,各环节发展不协调、不平衡。不仅每个环节都需要从国外引进设备,而且还出现了产业链上游比下游薄弱的状态。原料和设备等上游产业的高端技术都已经被国外垄断,影响到了我国整个产业的健康发展^[18-19]。

4.5 国外政策压迫 2012 年 5 月至 9 月,中国的太阳能电池板等光伏产品相继受到美国、欧盟及印度的反倾销“双反”调查,外贸环境比较恶劣^[20]。

5 环境危害

从多晶硅料生产到太阳能电池组装过程中,会产生大量

氟氯离子污染物,通过废水、废气和固体废物排放进入大气、水体、土壤及动植物体内,不易被降解而在环境中逐渐积累^[21]。调查发现,有 74% 的用户将废旧蓄电池随处乱扔,6% 的用户随生活垃圾堆放,20% 的用户出售;还发现有的用户将蓄电池内液体泼洒后,把蓄电池壳作容器使用,有的牧民孩子把蓄电池壳当玩具;这对土壤、地下水、草原以及人体造成了一定的危害和污染^[22]。光伏产业生产工序繁多,原辅材料涉及的有毒有害药品种类多、用量大,生产过程易影响周围环境。2012 年,浙江某晶体硅片生产公司的污泥处置不当,受雨淋流入河道,造成河水氯化物超标而导致大量鱼类死亡^[23]。

生产多晶硅是一个提纯过程,此过程有 75% 转化为尾气,同时形成副产品四氯化硅,用于倾倒或掩埋四氯化硅的土地有极大的潜在危险,回收成本高。另外,若回收工艺不成熟,三氯氢硅、四氯化硅、氯化氢、氯气等有害物质极可能外溢,存在重大的安全和污染隐患,对人体健康和农作物造成了严重危害^[5,24]。

6 对策与有益探索

6.1 改进工艺降低污染 采用新硅烷法闭环式生产,生产过程中可以提供太阳能电池所需的原料硅,唯一的副产物硫酸盐可作为产品销售给其他企业。此工艺中很多中间产物可循环利用从而降低生产成本,实现清洁生产^[25]。

6.2 改进装备提高效率 从生产多晶硅的反应器来看,我国只有小型钟罩式,国外钟罩式反应器直径已达 3 m,并且还有流床反应器和自由空间反应器,大大提高了生产效率^[26]。

6.3 合理调控光伏产业规模,防止产能过剩 目前,光伏发电在我国尚未得到大范围应用,供过于求造成了产能的严重过剩^[1]。

6.4 废旧物回收利用 对废旧的光伏电池以及其他产物进行统一的回收,防止污染当地环境^[22]。

6.5 产业布局不合理 我国光伏企业大多数在东部,而其市场是西部和偏远地区;产业布局的两极分化,迟滞了此行业的健康发展^[27]。

7 小结与展望

总之,我国现有光伏产业产生的污染物尚不能很好处理,对生态环境和人们的生活产生了一定的影响,应该创新科技方法将其污染降低;同时适当控制光伏产业总体规模,不要盲目重复建设。

参考文献

- [1] 王晓宁. 中国光伏产业链发展现状问题分析[J]. 中国科技投资, 2009(11): 61-63.
- [2] 杨涛. 改良西门子法生产多晶硅工艺探讨[J]. 贵州化工, 2009, 34(3): 7-11.
- [3] 李永青. 硅烷法制备多晶硅工艺的探讨[J]. 河南化工, 2010, 27(19): 28-30.
- [4] 屈平, 白木, 周洁. 光伏产业多晶硅材料发展现状[J]. 装备制造, 2008(2): 61-65.
- [5] 童克难. 中国光伏产业的“亮”与“黑”[N]. 中国环境报, 2011-01-31(6).
- [6] 叶安珊. 光伏产业发展的环境保护问题探讨[J]. 工业安全与环保, 2011, 37(5): 41-42.

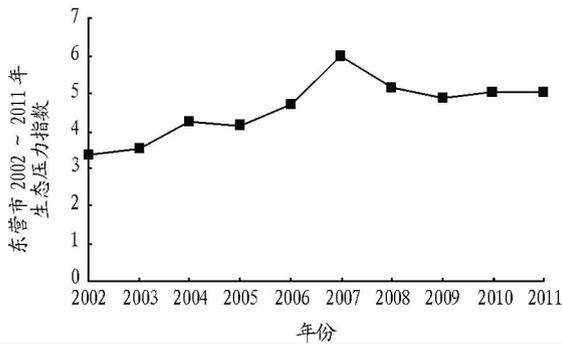


图1 东营市 2002 ~ 2011 年生态压力指数变化趋势

经济的时,也要注意对耕地的保护,划定基本的农田保护区,制定合理有效的土地规划,开发利用撂荒地和弃荒地,提高土地的生态承载力,实现耕地的可持续利用,促进经济的可持续发展。

(2) 合理利用草场和林地资源。要保护草场资源,加快牧草地建设,增加人工草场和半人工草场的建设力度,扩大草场面积,提高草地的生态承载力。对于林地资源的利用与保护,要做到禁止毁林开荒、乱砍滥伐等现象,加快对荒碱地造林和疏林、灌木林的改造与退耕还林相结合,提高林地的覆盖率。

(3) 提高能源利用率。在能源利用方面,应该大力提倡科学发展观,发展循环经济,积极开发利用东营市现有的地热、风能等可再生能源,优化能源利用的结构,改变经济发展只是依靠油气资源的拉动的局面。对于可再生资源要加大研发的力度与支持,可再生资源不仅有利于促进经济的发展,还是一种清洁能源,对于生态环境的保护有着巨大的作用,对促进区域经济、社会、环境的可持续发展意义重大。

此外,人口因素也是影响生态足迹与生态承载力的重要因素,从东营市 2002 ~ 2011 年的统计年鉴来看,人口的数量逐年增长,由此带来的社会需求与环境压力日益增大,给区域的可持续发展带来威胁。所以,应该合理控制人口数量,提高人口素质,把人口压力转化为动力,使人口与经济社会

发展相适应,与环境保护、资源利用相协调。

4 小结与展望

从总体上看,东营市经济发展处于不可持续的状态,生态经济系统也处于极不安全的状态,在“十二五”期间,要注重经济、社会发展与资源、环境相协调,实现区域的可持续发展。

生态足迹作为测量区域可持续发展的一种定量方法,还有很多不完善之处。首先,在划分生物资源消费项目与能源消费项目时,根据不同的划分标准以及实际的可操作性,在转化成生物生产性土地面积时会有差别,从而影响人均生态足迹的计算结果。统计年鉴所提供的数据也不是很完整,难免会对计算结果产生一定的影响。生态承载力计算部分人们并没有留出相应的化石燃料用地面积,导致生态承载力的数值总体偏低。其次,对于产量因子和均衡因子的数值选取对生态足迹的最终结果影响很大。目前,国际上广泛应用的主要是依据有限的统计结果和经验选取,数据的计算难免不够精确。最后,生态足迹模型更多的是注重现实的一种情况的计算,缺少对未来情况的预测,所以对于被测地区未来的发展情况很难下定论。

参考文献

- [1] 易光斌,董端斌.生态足迹理论及其应用[J].江西科学,2003,21(3):260-264.
- [2] 王锐.生态足迹方法在黄河三角洲土地利用结构优化中的应用[D].济南:山东师范大学,2006.
- [3] 王景华,赵善伦.山东省 2003 年生态足迹计算与分析[J].山东师范大学学报,2006,21(2):96-98.
- [4] 彭利民,贾永飞,邵波,等.基于生态足迹模型的山东半岛区域可持续发展研究[J].生态经济,2011(5):95-99.
- [5] 高利峰,赵先贵.基于生态压力指数的生态安全动态分析——以上海市为例[J].农业系统科学与综合研究,2011,27(3):273-277.
- [6] 高利峰.基于生态压力指数的天津市生态安全评价[J].安康学院学报,2011,23(2):26-28.
- [7] 张凤娟,王红丽.基于生态足迹模型的山东省可持续发展能力及对策分析[J].农业科技管理,2008,27(2):20-22.
- [8] 徐中民,张志强,程国栋.甘肃省 1998 年生态足迹计算与分析[J].地理学报,2000,55(5):607-616.
- [9] 刘秉承,李文华,谢高地.基于净初级生产力的中国生态足迹产量因子测算[J].生态学杂志,2010,29(3):592-597.
- [10] 雷邵民,郭振华.氟污染的危及其含氟废水处理技术研究进展[J].金属矿山,2012(4):152-159.
- [11] 宋佳,曹祖宾,李会朋,等.多晶硅副产物四氯化硅的利用[J].化学与黏合,2011,33(1):57-62.
- [12] 梁晓文,李喜华.金属制品生产中酸碱蒸气的危害及处理[J].金属制品,2000,26(1):51-52.
- [13] 廖品新,施泽明,黄鹤飞,等.水体富营养化的来源、危害及治理研究[J].四川有色金属,2012(3):46-48.
- [14] 邱炜,周刚.氯化氢的生成与控制[J].锅炉制造,2005(3):61-62.
- [15] 胡朝晖.氯气的污染与防治[J].江西化工,2005(3):133-134.
- [16] 李云峰,王国光,焦大勇.烷基化生产中氟化氢的危害性及预防措施[J].石油化工安全技术,2006,22(4):39-43.
- [17] 孙英兰.光伏产业有多少抗风险能力[J].瞭望,2007(1):63-64.
- [18] 蒋焱.我国光伏发电产业发展的问题与对策研究[D].北京:华北电力大学,2012.
- [19] 魏政.中国光伏产业的困局和出路[J].电力与能源,2013,34(3):207-211.
- [20] 宇文旭.光伏产业发展概况与产业结构分析[J].山西能源与节能,2009(3):11-14.
- [21] 张磊.浅谈太阳能光伏产业的发展[J].煤,2010,20(1):49-57.
- [22] 刘佳.中国光伏又被反倾销调查[J].中国新时代,2012(10):15.
- [23] 李薛君.光伏企业氟氯元素的物料平衡及其在周边环境介质中的残留分析[D].南昌:南昌航空大学,2010.
- [24] 王恒生,尼玛江才.对青海光伏废弃物污染状况的调查[J].青海社会科学,2007(5):58-60.
- [25] 叶波.光伏产业“三废”产生及污染防治探讨[J].西江月,2012(12):15-17.
- [26] 顾列铭.污染和耗能:多晶硅的软肋[J].广东科技,2008(15):91-93.
- [27] 王仰东,邵一兵,许栋明,等.产业技术路线图与太阳能光伏产业发展研究——以保定为例[J].科学与科学技术管理,2010,31(1):17-22.
- [28] 梁骏吾.电子级多晶硅生产工艺[J].中国工程科学,2000,2(12):35-39.
- [29] 周娟.中国太阳能光伏产业发展问题分析[D].保定:河北大学,2011.

(上接第 13356 页)

- [7] DROUCHE NADJIB, DJOUADI - BELKADA FADILA, OUSLIMANE TARIK. Photovoltaic solar cells industry wastewater treatment[J]. Desalination And Water Treatment, 2013, 51(31/33):5965-5973.