



半导体行业废水处理技术发展

报告人：张炜铭

2024年9月

CONTENTS

目录

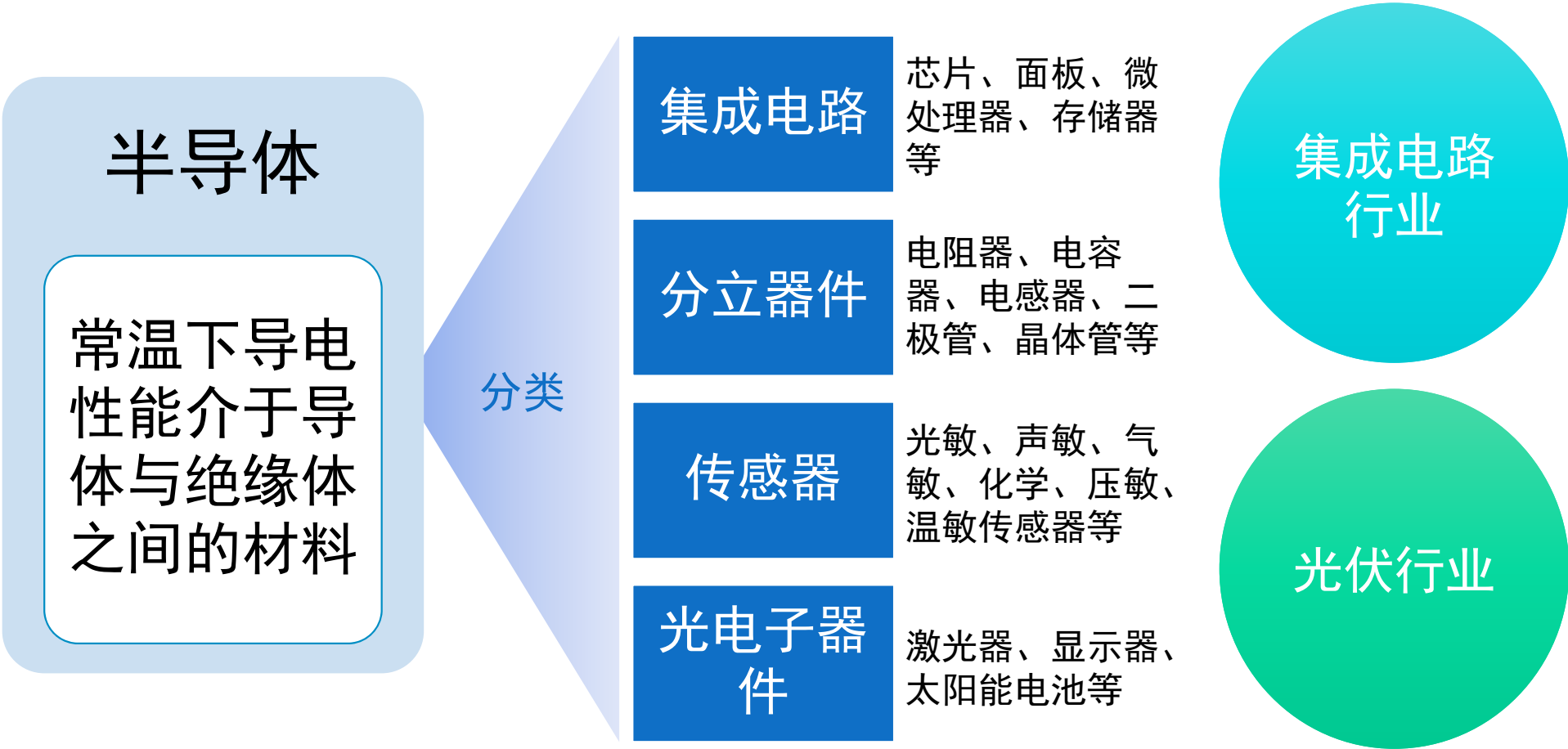
- ① 半导体行业发展简述
- ② 半导体行业水污染情况
- ③ 半导体废水治理技术进展
- ④ 半导体废水治理研究展望

01

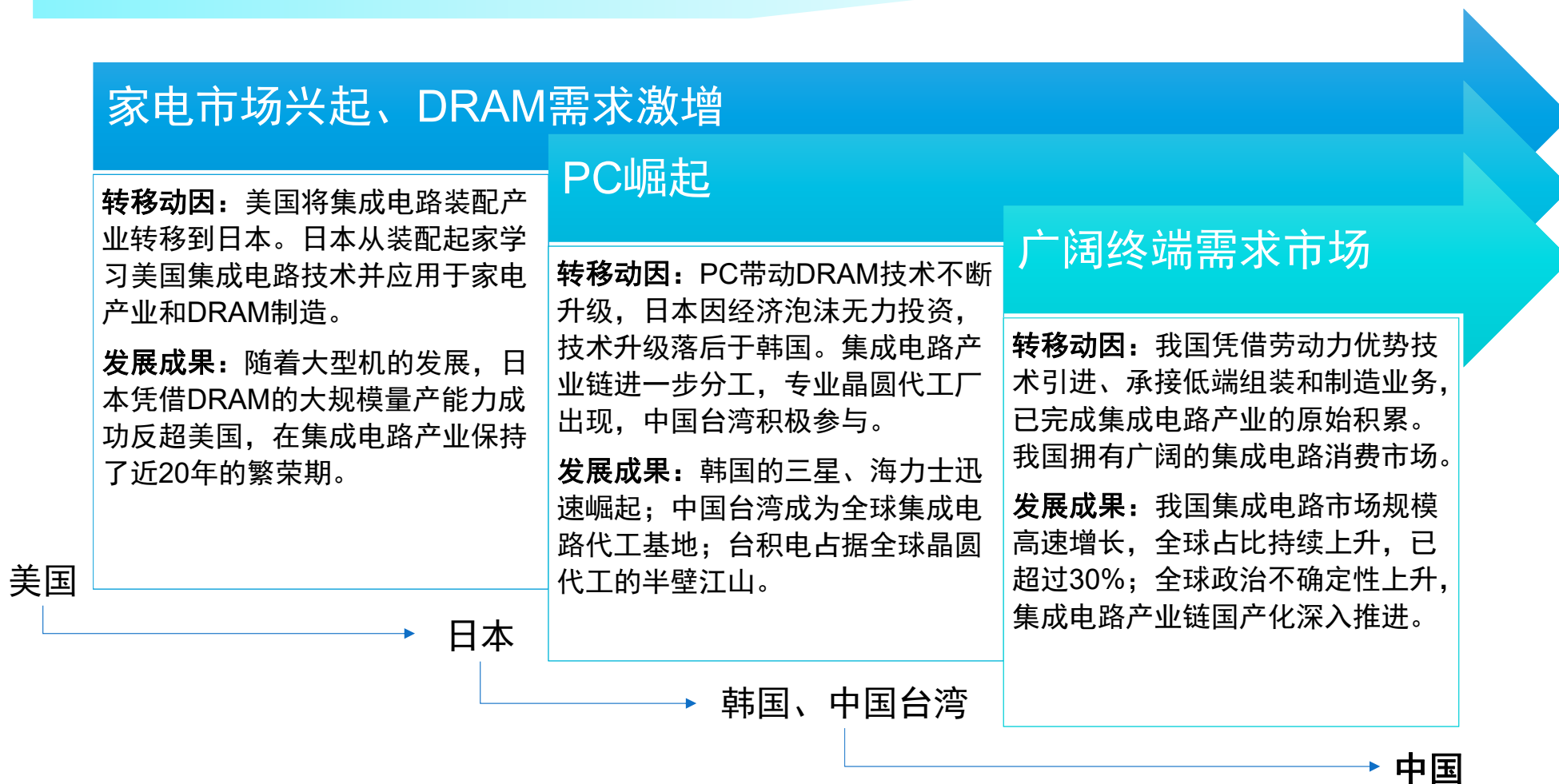
PART

半导体行业发展简述

半导体定义与分类

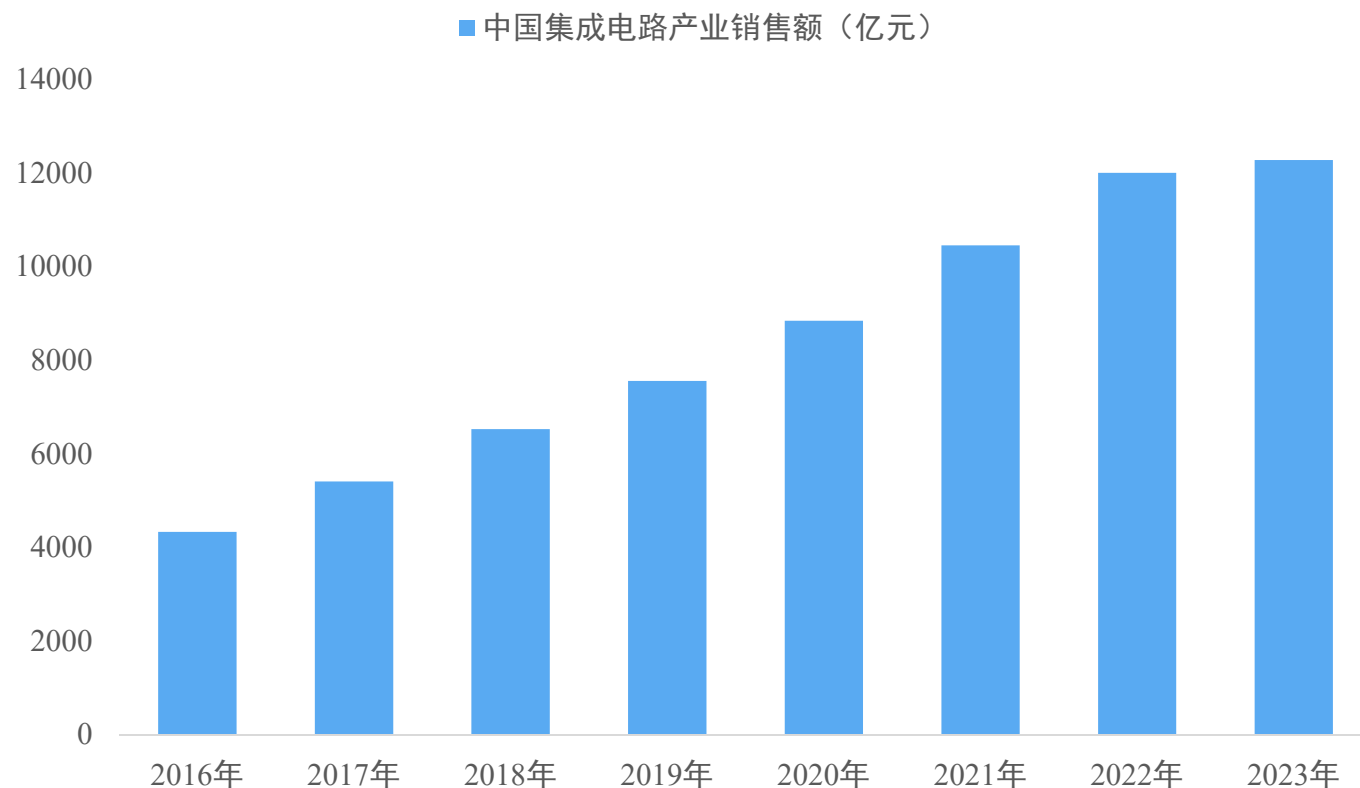


集成电路产业转移历程

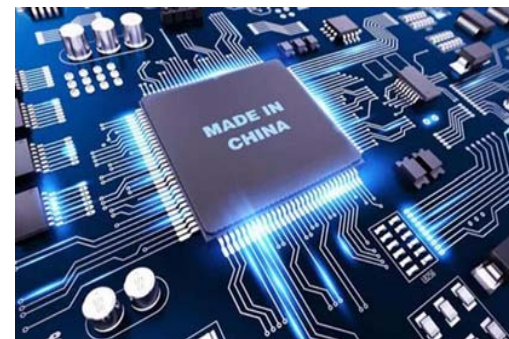


资料来源：华经产业研究院

中国集成电路产业发展



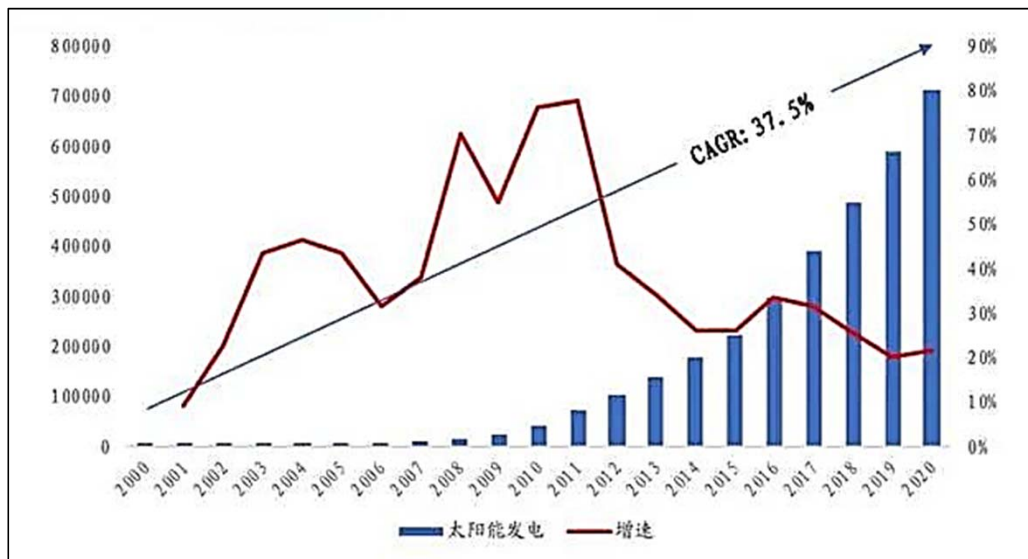
中国是全球最大的集成电路应用市场，市场规模持续增长。



资料来源：中国半导体行业协会

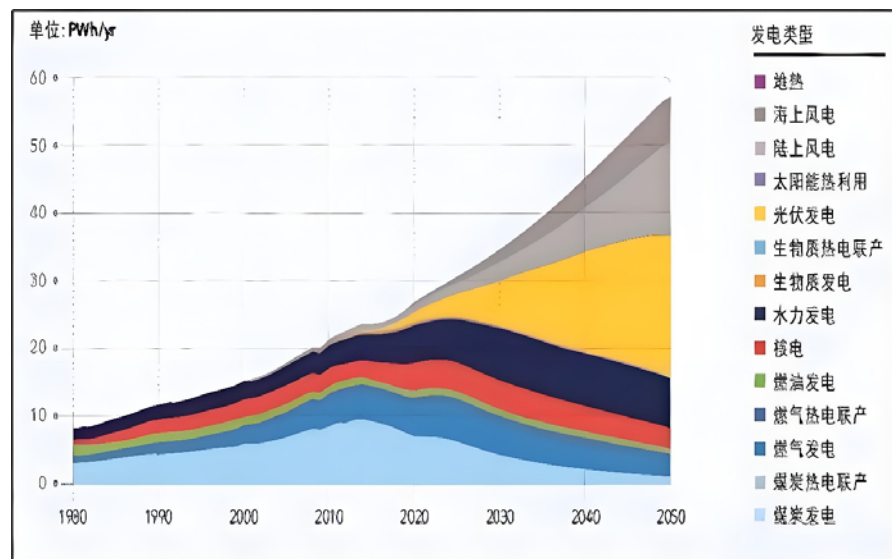
光伏产业发展现状

2000-2020世界光伏新增装机容量及其增速(MW)



数据来源：国际可再生能源机构（IRENA）

1980-2050全球能源结构发展趋势

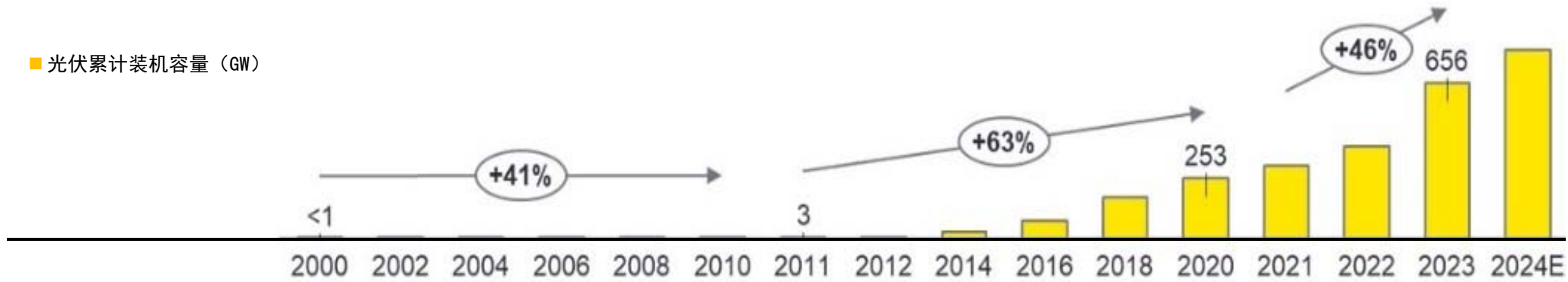


资料来源：DNVGL、韦伯咨询

太阳能是可供人类利用的储量最为丰富的清洁能源之一，也是最有可能在成本和应用规模上与传统能源竞争的清洁能源之一。预计未来光伏发电比例将持续增高。

中国光伏产业发展

■ 光伏累计装机容量 (GW)



1958-1999

• 基础研究和应用探索阶段

- 1958年中国研制出了首块硅单晶
- 1975年宁波、开封先后成立太阳能电池厂
- 1998年中国政府开始关注太阳能发电，拟建第一套3MW多晶硅电池及应用系统示范项目

2000-2007

• 行业起步和低配扩张阶段

- 2001年推出“光明工程计划”
- 2005年国内第一个300吨多晶硅生产项目建成投产
- 2007年中国光伏组件代工产量跃升全球第一，成为“全球光伏产业代工厂”
- 原材料、技术、设备以及市场“四面”受制于人

2008-2017

• 曲折发展和行业重塑阶段

- 欧债危机爆发，市场萎缩和“双反”政策严重冲击中国光伏企业，行业经历大洗牌
- 政策加持，2012年步入标杆上网电价时代
- 2013年中国光伏新增及累积装机量赶超欧美，位居全球第一

2018-2025

• 高质发展阶段

- 2018年“531 光伏新政”全面缩减补贴范围、降低补贴力度，带来巨大冲击
- 国际贸易摩擦频繁叠加“内卷”形势严峻
- 降本增效诉求倒逼光伏行业技术持续迭代，新一代信息技术发展推动光伏行业创新升级

中国光伏产业发展

技术潜力

中国是对太阳能技术有清晰认识的为数不多的国家之一，目前装机容量排名世界第一。

结构调整

目前行业政策发生变化，激励光伏行业产业化转型，企业通过降低成本，获得新突破。

强劲增长

近两年中国光伏市场结束调整后，将迎来再次强劲增长。



- ✓ 中国仍然是全球光伏市场领导者。
- ✓ 在当前政策下光伏企业需要从降本、环保等方面寻求新的机遇，促进产业化升级。

02

PART

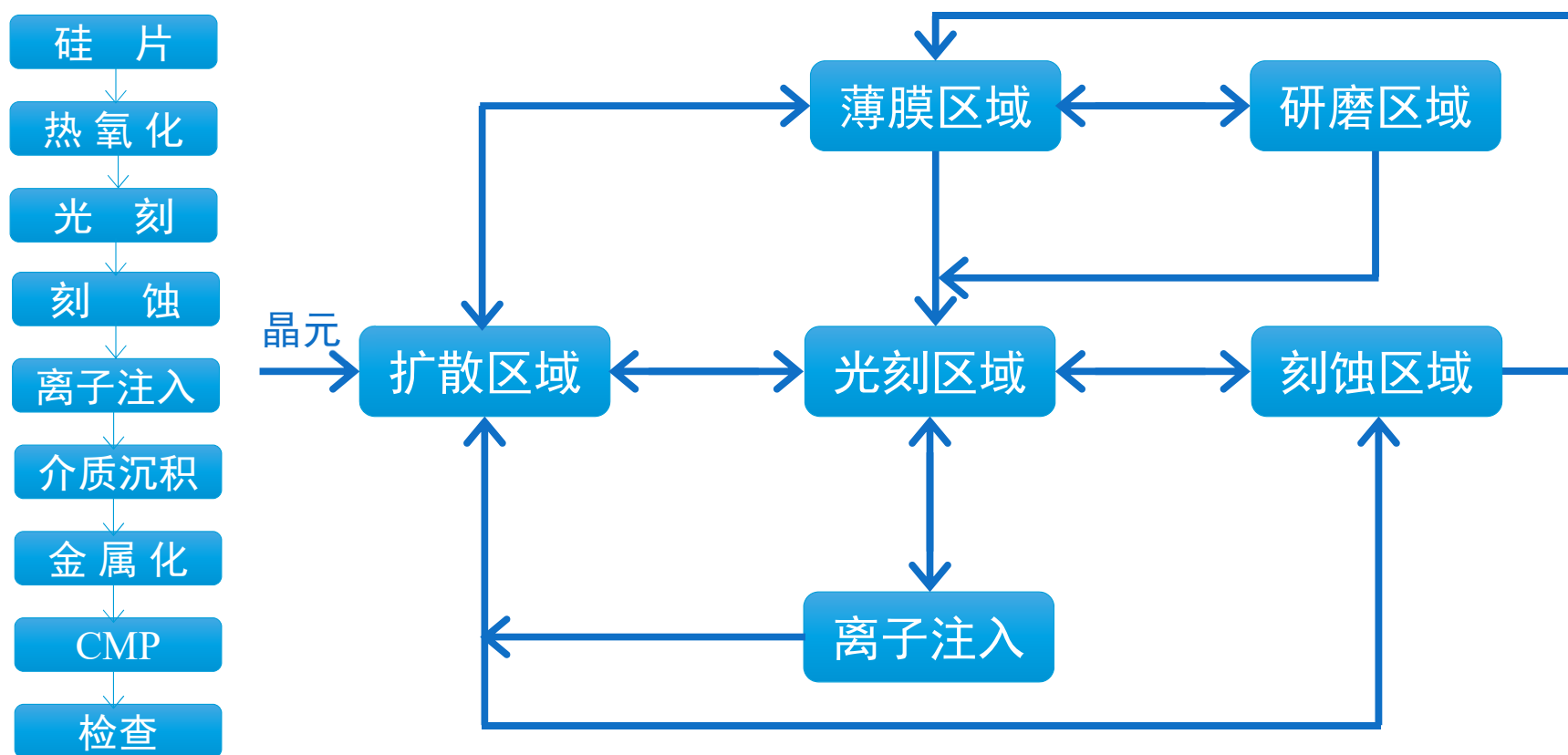
半导体行业水污染情况

半导体产业链



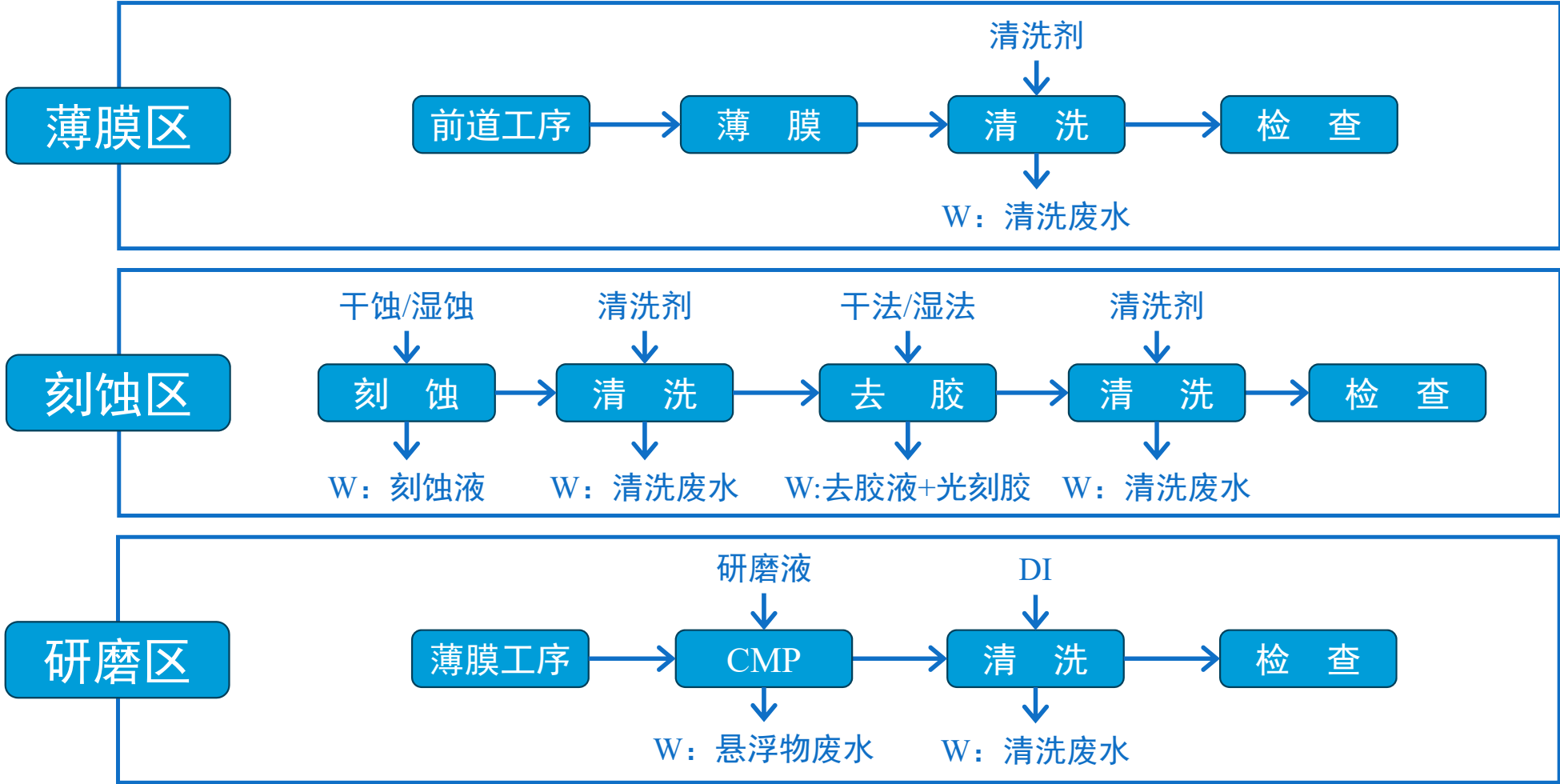
材料制造
是半导体
产业链的
基础核心

集成电路晶圆生产工艺与产污分析

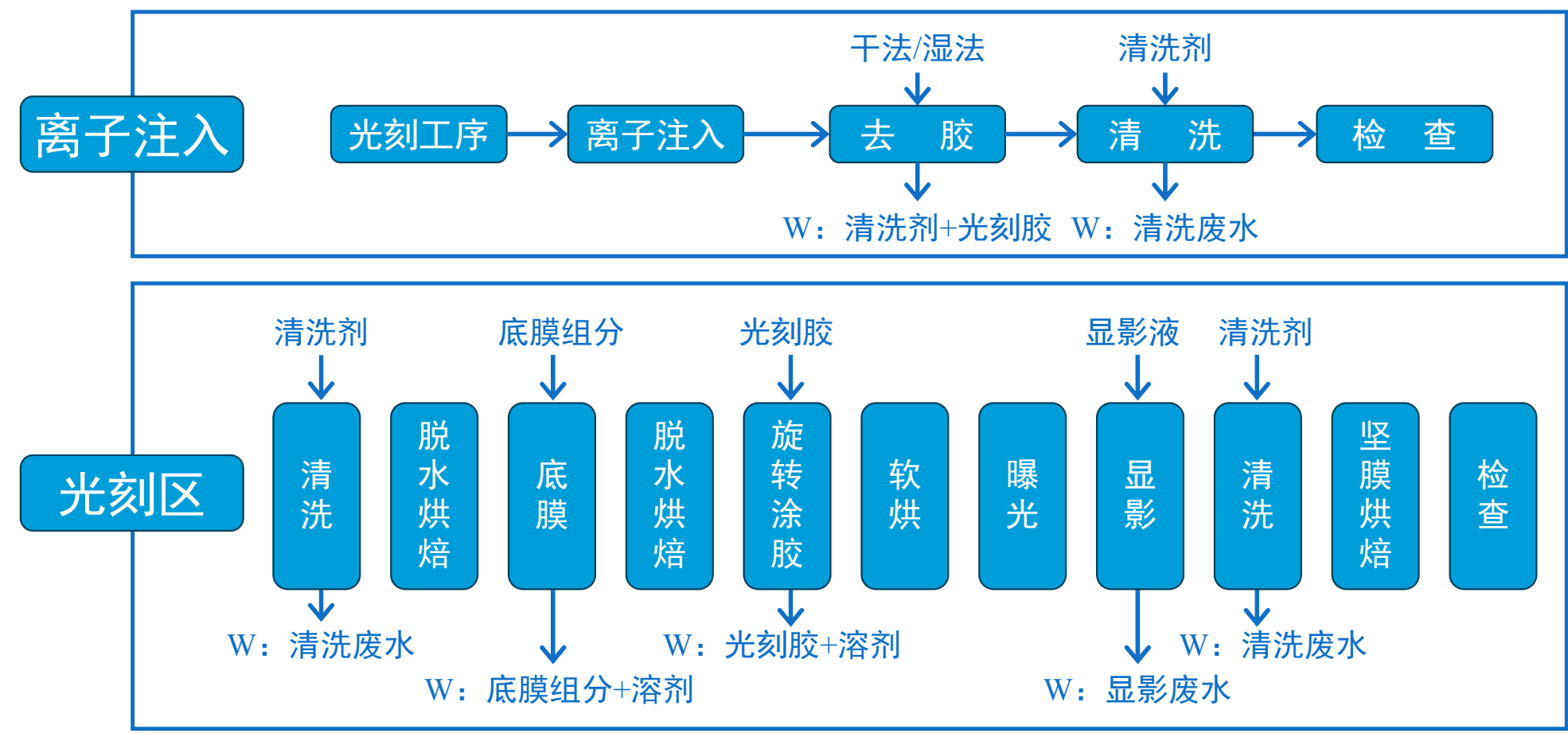


晶圆生产工艺流程

集成电路晶圆生产工艺与产污分析



集成电路晶圆生产工艺与产污分析



集成电路晶圆生产工艺与产污分析

晶圆生产排污情况

废水种类	废水来源	主要污染因子	浓度范围 (mg/L)
氨氮废水	蚀刻、化学清洗、机械研磨	氨水、 NH_4^+ 、 H_2O_2	500~1000
含氟废水	氧化、扩散、蚀刻、薄膜	F^- 、 HF 、 H_2O_2	500~2000
CMP废水	磨片、划片	SiO_2 颗粒	500~2000
酸碱废水	蚀刻、扩散	pH	
含砷废水	表面清洗、蚀刻、减薄、划片	As、含砷化合物	
重金属废水	浸泡、薄膜、电镀	铬、锡、铅、铜	60~500
有机废水	光刻、浸泡	异丙醇、IPA、柠檬酸CTS、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 等	500~4000
废液、溶剂			委外处理

光伏硅片生产工艺与产污分析



光伏硅片生产工艺流程图

光伏硅片生产排污情况

废水种类	废水来源	主要污染因子	浓度范围 (mg/L)
研磨废水	倒角 磨片、CMP	SS、COD	SS 2000~3000
氨氮废水	蚀刻	SS、氨氮	氨氮 200~500
有机废水	切片	SS COD	COD 500~2000
酸碱废水	清洗	pH、SS、COD	COD 200~1000
含氟废水	刻蚀 RAC清洗	F H2O2 TN	F 500~2000
纯水浓水	纯水制备		

主要污染物排放标准

➤ 国家标准——《电子工业水污染物排放标准》（GB 39731-2020）

新建企业自 2021年7月1日起，现有企业自2024年1月1日起，执行表1规定的水污染物排放限值。

表1 电子工业水污染物排放限值（单位：mg/L，pH无量纲）

指标	pH	COD	悬浮物	总磷	总氮	氨氮	氟化物	总铜	总镍	总氰化物
直接排放	6-9	100	70	1.0	35	25	10	0.5	0.5	0.5
间接排放	6-9	500	400	8.0	70	45	20	2.0	0.5	1.0

主要污染物排放标准

➤ 国家标准——《电池工业污染物排放标准》（GB 30484-2013）

新建企业自 2014年3月1日起，现有企业自2016年1月1日起，执行表2中的水污染物排放限值。

表2 电池工业污染物排放标准中太阳能电池排放限值（单位：mg/L，pH无量纲）

指标	pH	COD	悬浮物	总磷	总氮	氨氮	氟化物	单位基准排水量（m³/kw）			
								硅片+电 池制造	电池制 造	硅片制 造	非硅太 阳电池
直接排放	6-9	70	50	0.5	15	10	8	2.5	1.2	1.5	0.2
间接排放	6-9	150	140	2	40	30	8	与直接排放值相同			
特别排放 限值直排	6-9	50	10	0.5	15	8	2	2.0	1.0	1.2	0.15
特别排放 限值间排	6-9	70	50	0.5	15	10	2.0	与直接排放值相同			

主要污染物排放标准

➤ 国家标准——《地表水环境质量标准》（GB3838-2002）

目前，一部分地方政府要求排放的废水达到地表水中相应的限值以内。

表3 地表水环境质量标准常规指标排放限值（单位：mg/L，pH无量纲）

指标分类	pH	COD	BOD5	总磷	总氮	氨氮	氟化物
I类	6-9	15	3	0.02	0.2	0.15	1.0
II类	6-9	15	3	0.1	0.5	0.5	1.0
III类	6-9	20	4	0.2	1.0	1.0	1.0
IV类	6-9	30	6	0.3	1.5	1.2	1.5
V类	6-9	40	10	0.4	2.0	2.0	1.5

主要污染物排放标准

➤ 地方标准——《湖北省汉江中下游流域污水综合排放标准》（DB 42/1318-2017）

表4 湖北省汉江中下游流域污水综合排放标准常规指标排放限值（单位：mg/L，pH无量纲）

指标	BOD ₅	COD	氨氮	总氮	总磷	石油类	挥发酚	总氰化物	氟化物
重点保护水域	15	50	8	10	0.5	3	0.3	0.3	6
一般保护水域	20	60	8						

➤ 地方标准——《四川省岷江、沱江流域水污染物排放标准》（DB51/2311-2016）

表6 四川省岷江、沱江流域水主要水污染物排放限值（单位：mg/L）

排污单位	BOD ₅	COD	氨氮	总氮	总磷
城镇污水处理厂	6	30	1.5	10	0.3
工业园区集中式污水处理厂	10	40	3	15	0.5

主要污染物排放标准

➤ 地方标准——《江苏省城镇污水处理厂污染物排放标准》（DB 32/4440-2022）

表7 江苏省城镇污水处理厂主要水污染物排放限值（单位：mg/L）

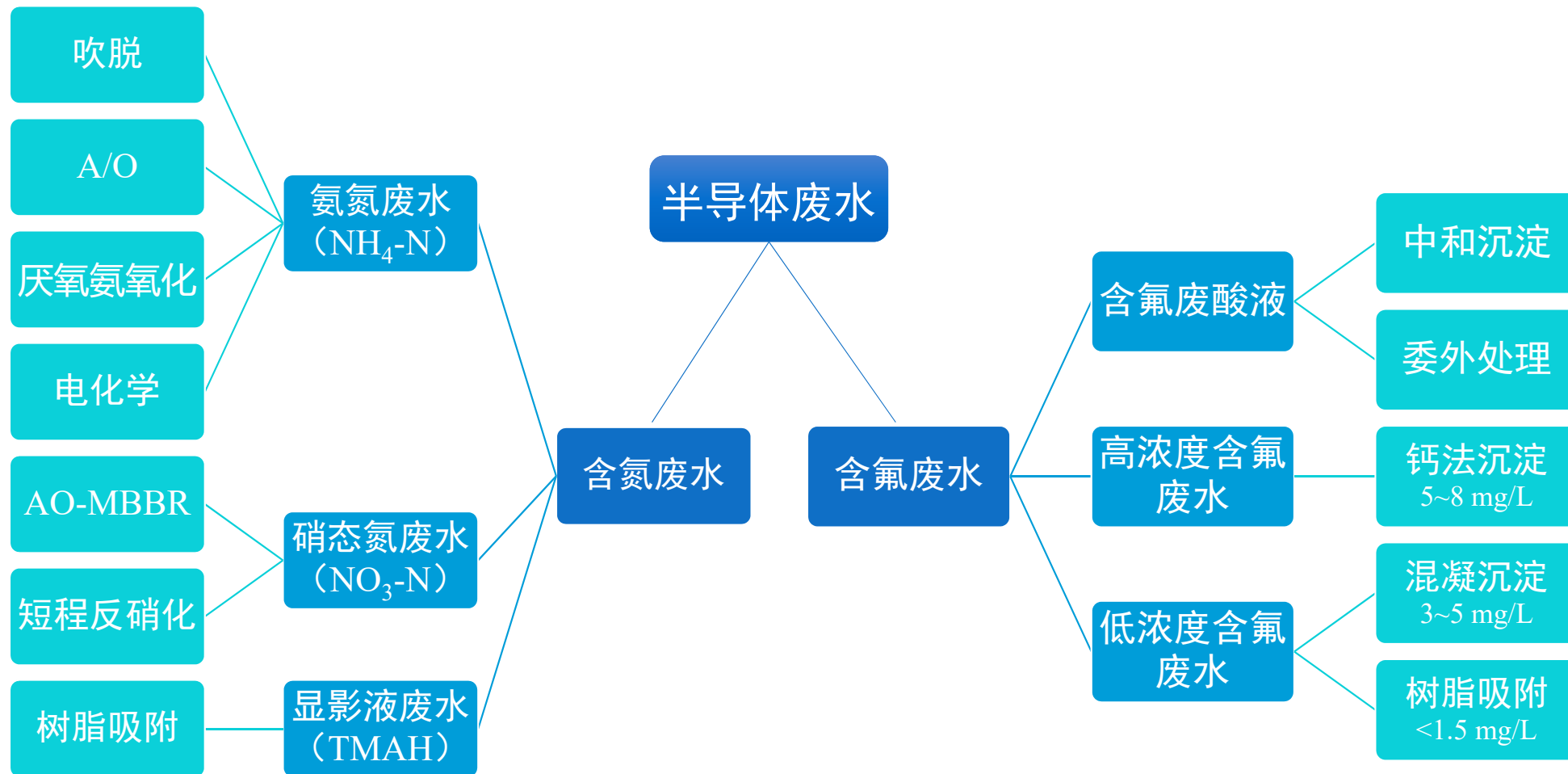
项目	COD	氨氮	总氮	总磷	SS	BOD ₅	氟化物
A标准	30	1.5（3）	10（12）	0.3	10	10	1.5
B标准	40	3（5）	10（12）	0.3			
C标准	50	4（6）	12（15）	0.5			
D标准	50	5（8）	15	0.5			

03

PART

半导体废水治理技术进展

废水脱氮除氟技术



废水脱氮除氟技术

含氮废水处理面临的核心问题



采用传统的生物法处理效率低，经济成本高



现有技术碳源消耗多、能耗高



废盐产量大、产泥量大



含氟废水处理面临的核心问题

区域氟排放总量不足，排放标准严格



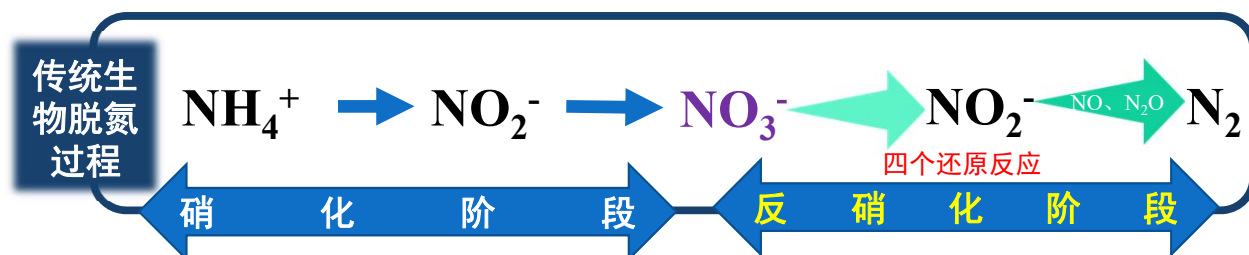
传统技术难以满足经济性要求



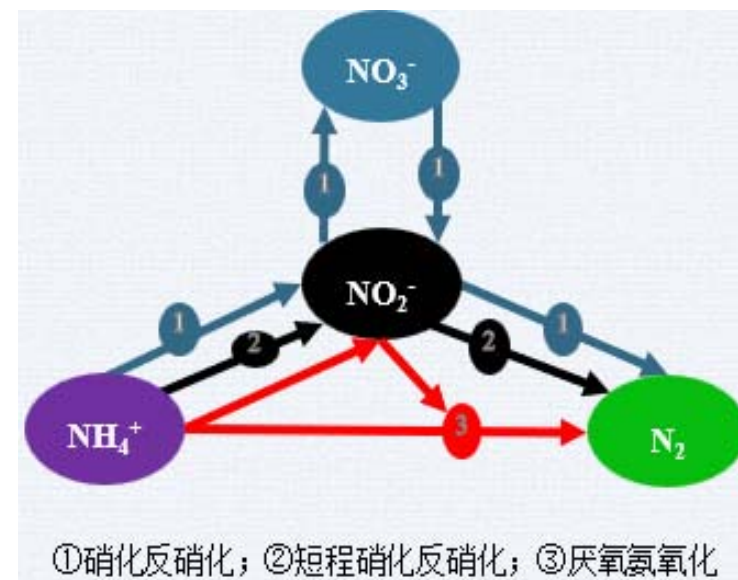
传统技术废水回用率低



生物脱氮技术



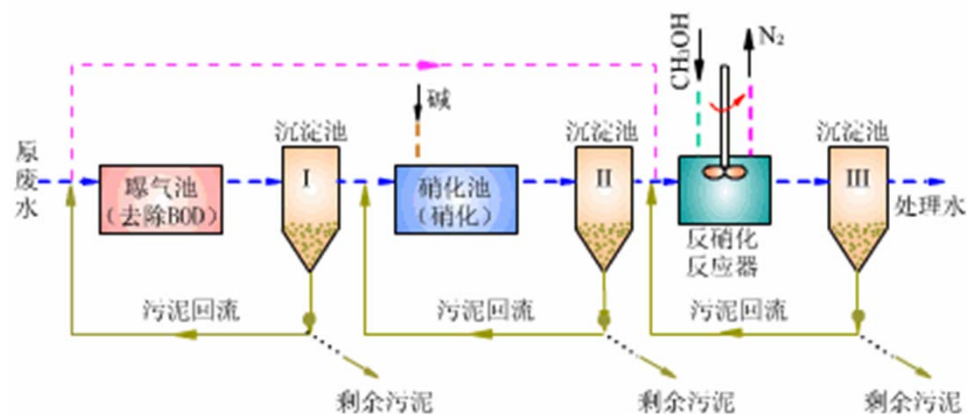
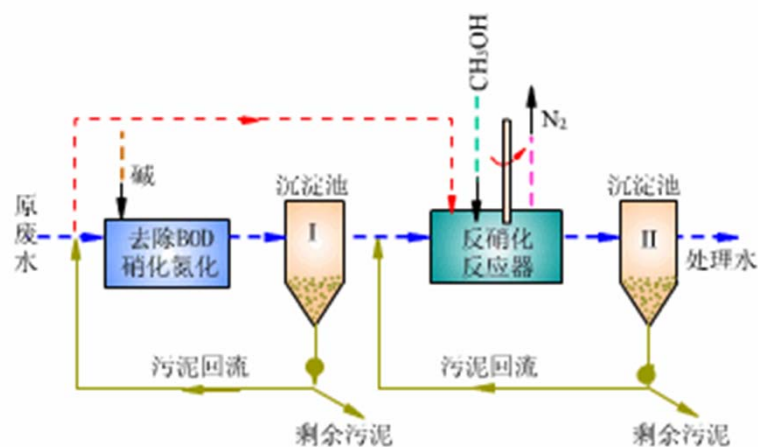
生物脱氮过程主要包括氨化、硝化和反硝化三个阶段。在氨化阶段，含氮有机物在微生物的作用下转化为氨氮。硝化阶段由好氧自养型微生物完成，将氨氮氧化为亚硝酸盐，再进一步氧化为硝酸盐。反硝化阶段则是在缺氧条件下，通过反硝化菌将亚硝酸盐氮和硝酸盐氮还原为气态氮。



生物脱氮途径示意图

生物脱氮技术——A/O活性污泥法

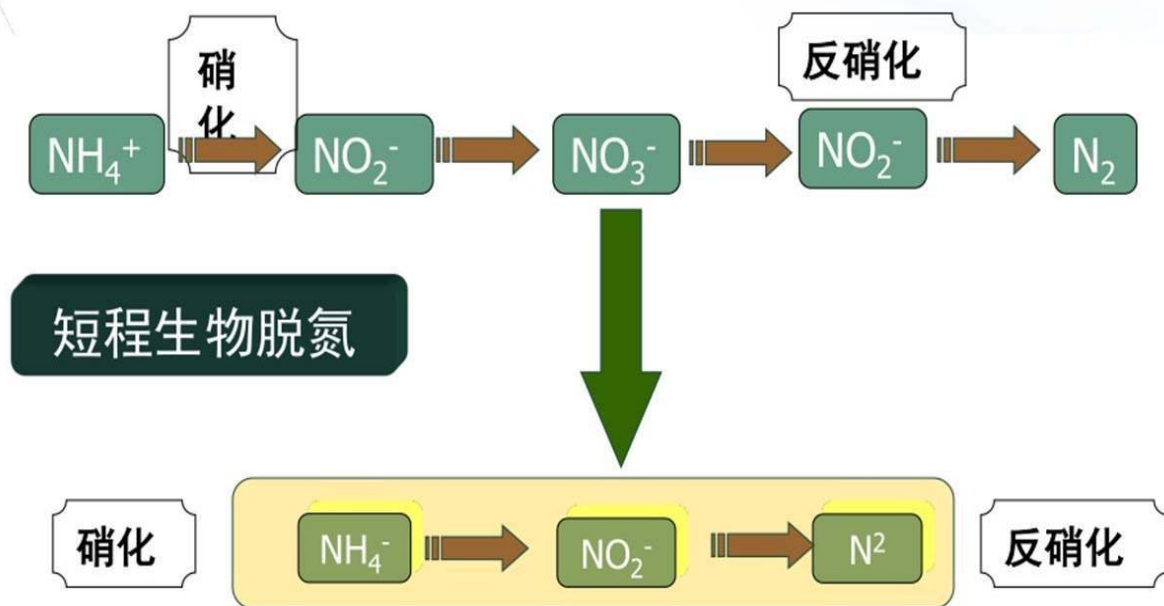
传统活性污泥法脱氮工艺



缺点

碳源消耗多，废盐产量大，产泥量大，处理效率低，效果不稳定，经济成本高

生物脱氮技术——短程硝化反硝化



通过表观产率系数计算：

- 亚硝酸菌：0.04~0.13gVSS/gN
- 硝酸菌：0.02~0.07 gVSS/gN
- 亚硝酸反硝化菌：0.345gVSS/gN
- 硝酸反硝化菌：0.765gVSS/gN

短程硝化反硝化在硝化过程中可少产泥24%~33%，在反硝化过程中可少产泥50%。

工艺优势

- ✓ 节省25%氧供应量
- ✓ 减少40%的碳源
- ✓ 缩短反应历程，节省30~40%的反硝化池容积
- ✓ 硝化少产污泥25%~35%左右，反硝化少产污泥50%左右

节省动力和碳源

工艺难点

- ✓ 如何将硝化控制在亚硝酸阶段，阻止亚硝酸盐的进一步氧化

生物脱氮技术——厌氧氨氧化（ANAMMOX）

过程减少

传统生物脱氮



短程硝化反硝化

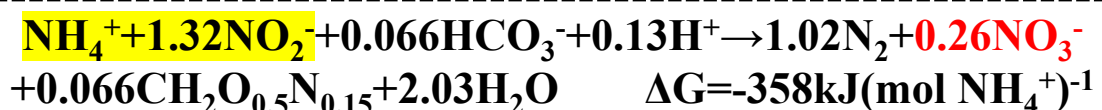


厌氧氨氧化

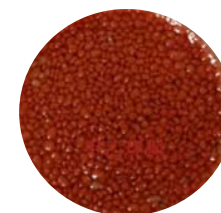


电子供体

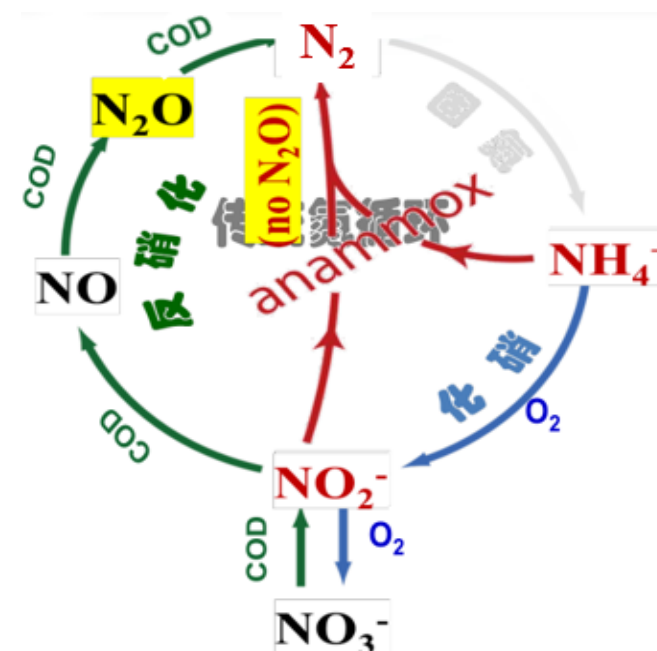
电子受体



89%的无机氮转化产生 N_2 ，11%的转化为 NO_3^- -N



AnAOB(红菌)



生物脱氮技术——厌氧氨氧化（ANAMMOX）



适宜环境条件：

厌氧环境、氨氮与亚硝氮、适宜pH、少BOD、相对恒温

- ◆ **温度**：适宜30~35℃，1m³水温度提高10℃，能耗11.6° 或 20.6kg蒸汽
- ◆ **pH**：影响细菌电解质平衡和酶活性和基质（FA和游离亚硝酸），最适7.5~8.3；
- ◆ **基质浓度**：氨和硝酸盐浓度低于1000mg/L；亚硝100mg/L严重抑制
- ◆ **氧**：有抑制作用，微氧条件（<0.5%空气饱和度）可完全抑制，但该抑制作用是可逆的；大于18%空气饱和度，菌群不可恢复
- ◆ **泥龄**：红菌生长缓慢，世代时间为9~12d，泥龄越长越好
- ◆ **有机物**：异养菌增殖快，会抑制厌氧氨氧化活性
- ◆ **磷酸盐**：高浓度磷酸盐有抑制作用，>5mmol/L严重抑制
- ◆ **光**：菌属于光敏感性微生物，光能抑制其活性

生物脱氮技术——厌氧氨氧化（ANAMMOX）

技术优势

- 自养脱氮，无需氧和外碳源
- 比传统脱氮节省60%曝气量
- 污泥产量低
- 温室气体 N_2O 少
- CO_2 产生量比AO工艺减少90%
- 减少50%的空间需求
- 减少45%碱度消耗

问题不足

- 倍增时间长，生长缓慢
- 抗冲击负荷能力弱
- 对环境条件要求苛刻

需要解决的问题

- 培养扩增高活性的ANAMMOX菌以供实际工程应用
- 探明组合工艺中核心菌群间的平衡并实现精准调控
- 反应器的加快启动及在常温下稳定运行
- pH、DO、氨氮、亚硝、硝氮的在线监测调控

生物脱氮技术——厌氧氨氧化（ANAMMOX）

工程应用——反应器

Sharon-Anammox工艺

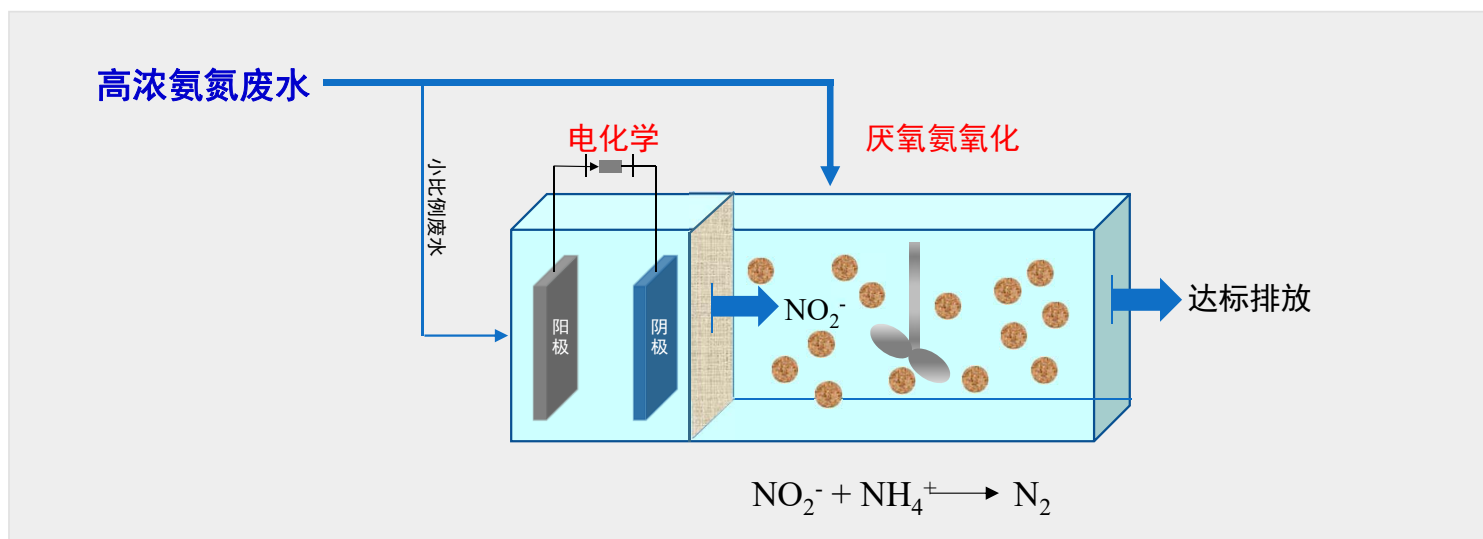
1. 短程硝化和厌氧氨氧化联合的脱氮工艺
2. 在两个反应器内，分别发生部分硝化和厌氧氨氧化，优化两类细菌的生存环境，运行性能稳定

CANON工艺

1. 同一个反应器内实现亚硝和厌氧氨氧化的脱氮工艺
2. 限氧条件下进行，节约供氧量62.5%
3. 50%的氨氮控制在亚硝化阶段，节约碱度50%

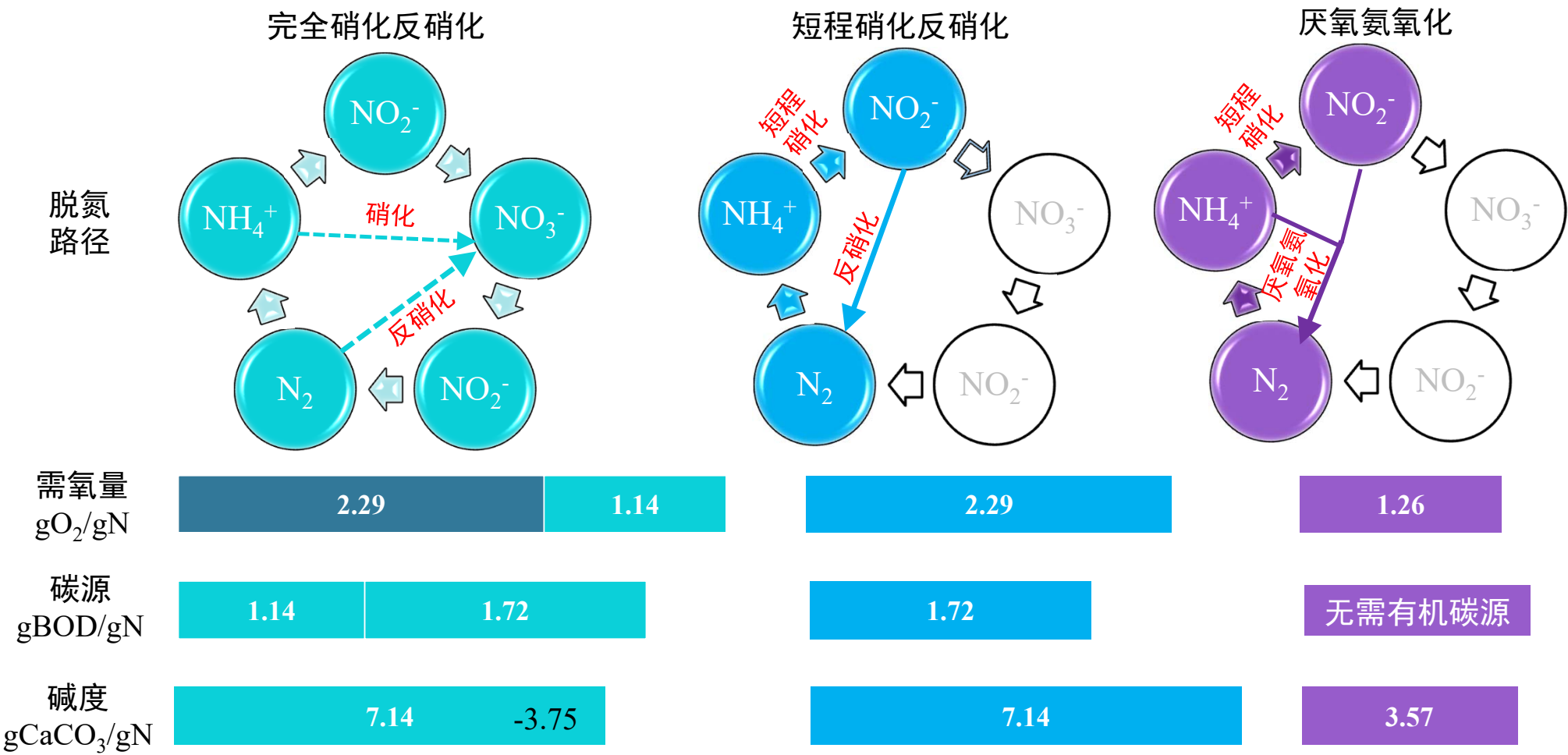
生物脱氮技术——厌氧氨氧化（ANAMMOX）

工程应用——电化学耦合厌氧氨氧化技术



出水氨氮 $\leq 5\text{mg/L}$ ，总氮 $\leq 15\text{mg/L}$ ，运行稳定，曝气量少，节省碳源，降低运行成本

生物脱氮技术——三种工艺比较

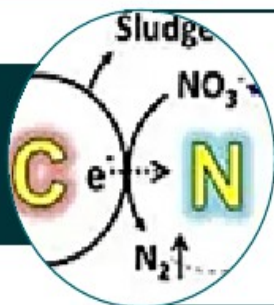


生物脱氮技术——自养反硝化技术

➤ 反硝化反应

根据不同营养类型分为异养型反硝化与自养型反硝化。

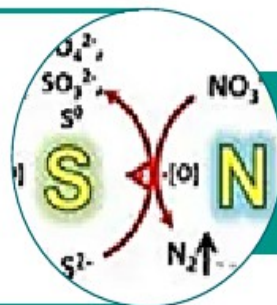
异养反硝化



异养反硝化是指反硝化细菌以**有机物**作为**碳源和电子供体**提供能量，使硝酸盐和亚硝酸盐还原为氮气的过程。

还原 1g 硝酸盐氮，产生 **3.47g 碱度** 和 **0.45g 反硝化菌**，消耗 2.47g 甲醇（约 3.7gCOD）

自养反硝化则以**氢、单质硫、硫化物、铁或铁离子、氨氮**等还原性物质作为电子供体。



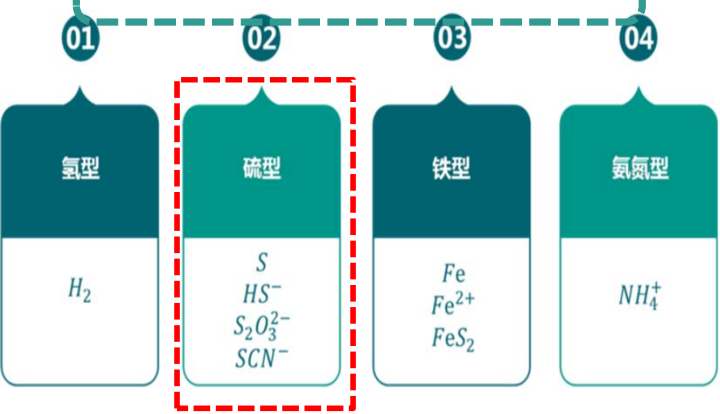
自养反硝化

S^0 为电子供体时，每脱除 1mg NO_3-N 会消耗约 4mg 的碱度（以 $CaCO_3$ 计），且产生 7.5mg 的硫酸盐。**石灰石** 通常用来**调节反应体系的 pH 值**，还可以为自养反硝化细菌提供**碳源**。

异养反硝化脱氮具有脱氮效率高，自养反硝化脱氮具有运行费用低。

生物脱氮技术——自养反硝化技术

自养反硝化类型



自养反硝化细菌

最适生长温度为28 ~ 30℃，最适pH 6.5 ~ 7.0

大多数反硝化细菌是 异养细菌，如假单胞菌属、微球菌属等，只有少数反硝化细菌为自养菌，如脱氮硫杆菌。

脱氮硫杆菌 (*Thiobacillus denitrificans*) 是专性无机化能自养型细菌，在氧化硫化物的过程获得能量。

好氧:

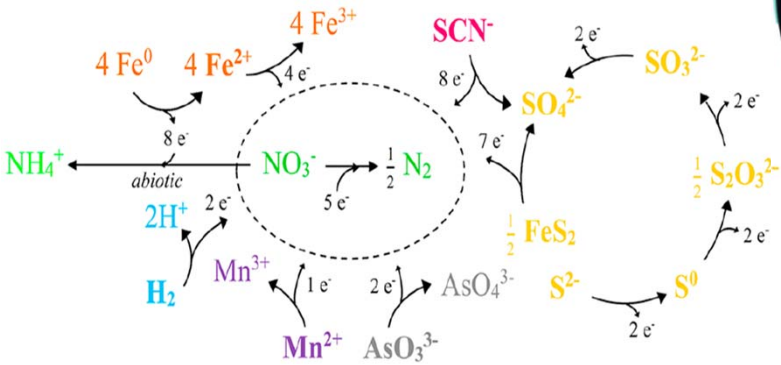
脱氮硫杆菌以氧为电子受体氧化还原硫化物而获得能量。

厌氧:

脱氮硫杆菌以硝酸盐中的氧来氧化硫化物。



同步脱硫反硝化处理工艺



作用机理示意图

生物脱氮技术——自养反硝化技术

硫基自养反硝化多孔填料

以单质硫、碳酸钙、微生物促生剂及其它试剂等按照一定比例复配成多孔球形3~5mm的颗粒。

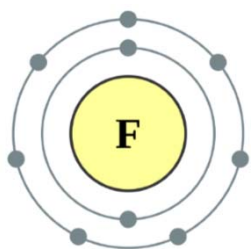


技术优势

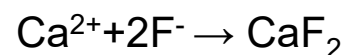
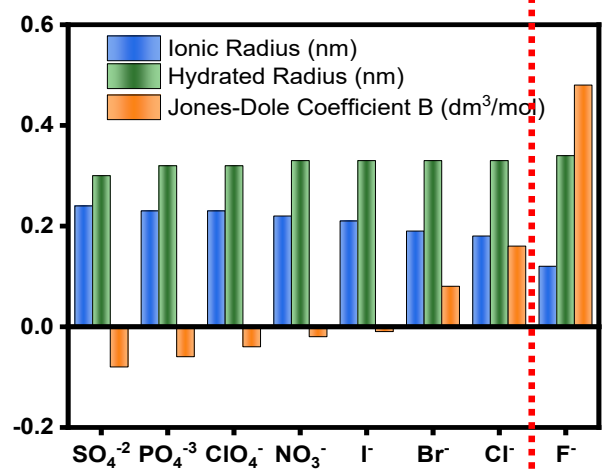
- ◆ 其多孔结构和较大的比表面积可实现微生物附着生长、进水与微生物和反硝化电子供体组分有效接触反应，以满足硫自养反硝化作用的高效反应
- ◆ 减少水力停留时间
- ◆ 节省碳源
- ◆ 降低运行成本

含氟废水深度处理技术

氟是电负性最强、化学活性最大的元素



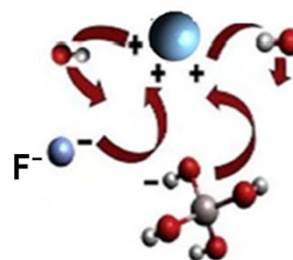
- 非金属性强
- 化学活性大
- 水合半径小



化学沉淀

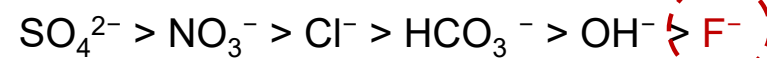
溶解度 **7.9 mg/L** (以F计)

化学沉淀处理深度有限

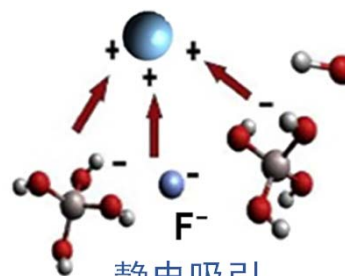


离子交换

强碱交换树脂:



弱碱交换树脂:



静电吸引

$$\Delta_{\text{hyd}}G^*(\text{F}^{-}) = -465 \text{ kJ/mol}$$

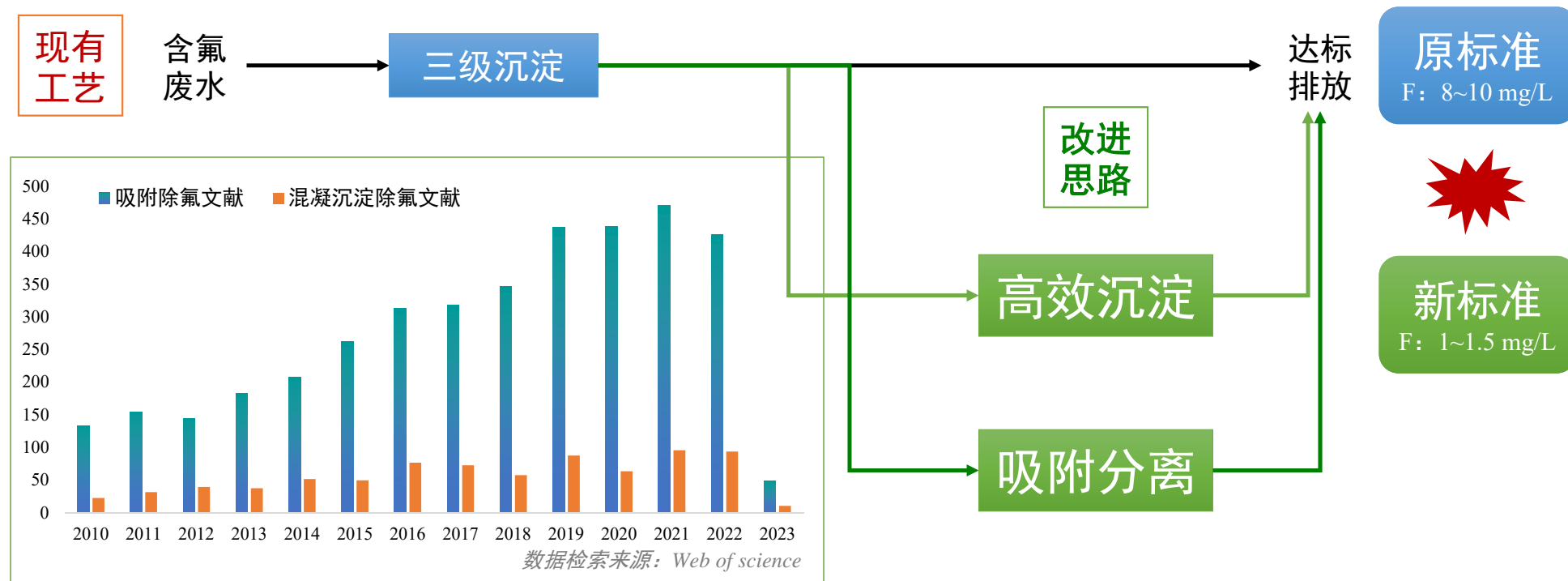
$$\Delta_{\text{hyd}}G^*(\text{OH}^{-}) = -430 \text{ kJ/mol}$$

治理难!

吸附过程受OH-和其他共存离子抑制

含氟废水深度处理技术

高效沉淀和强化吸附是解决含氟废水提标减排的探索热点

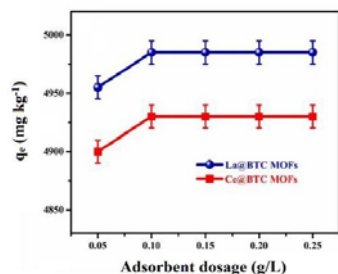
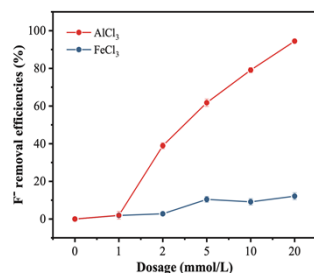


大量基础研究已表明沉淀法和吸附法均能满足水中氟离子深度去除

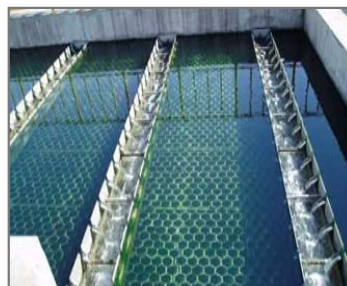
含氟废水深度处理技术

在工程化应用中水体深度除氟技术仍存在稳定性差、成本高的问题

实验室研究



工程化应用



问题

进水水质波动
↓
需大幅过量投加沉淀药剂
以保障出水稳定达标

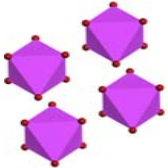
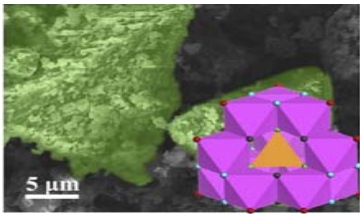
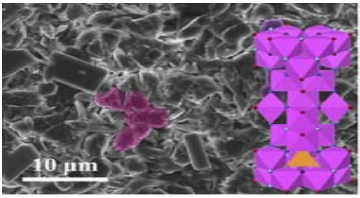


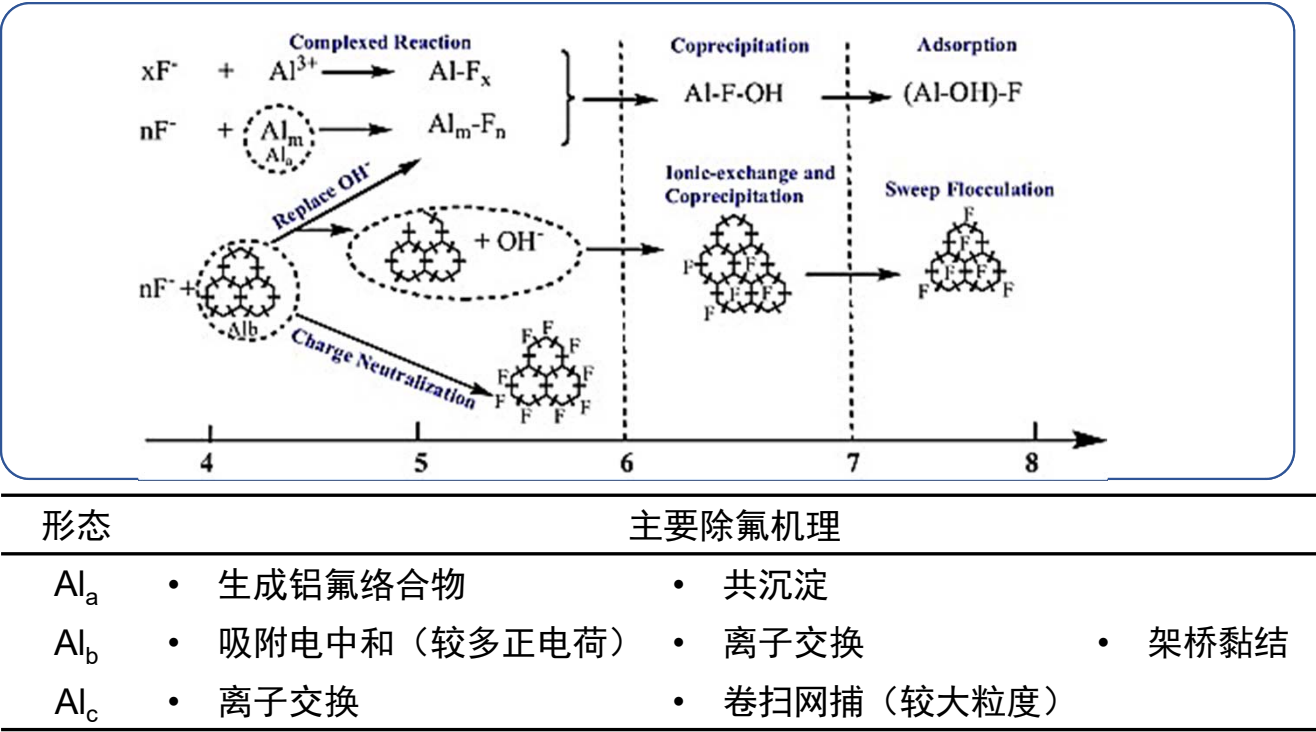
问题

共存物质影响
↓
工作吸附容量低、再生困难
难以实现长期稳定运行

亟需开展面向工程实践的实用化水体深度除氟技术创新研究

含氟废水深度处理技术——高效沉淀技术

单体 Al_a	
中聚合度 Al_b	 Keggin- Al_{13} polymer
高分子量 Al_c	 Keggin- Al_{30} polymer

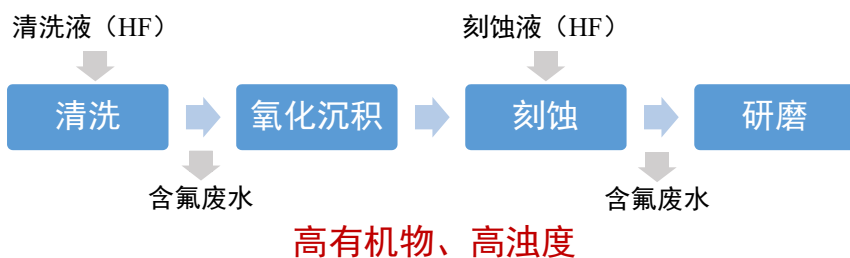


铝盐沉淀剂（PAC）的不同水解产物具有不同的除氟机理

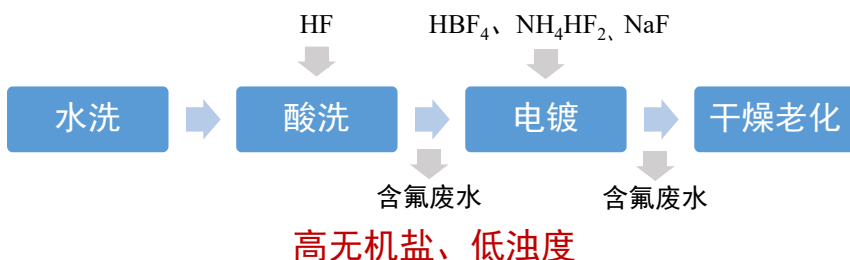
含氟废水深度处理技术——高效沉淀技术

真实含氟废水体系中的共存组分对铝盐除氟具有不同影响

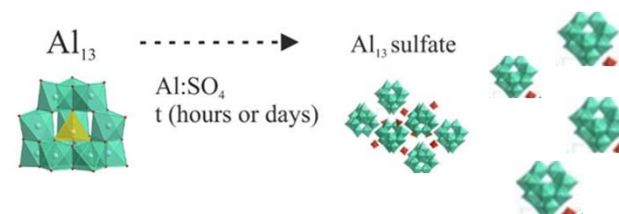
半导体行业含氟废水



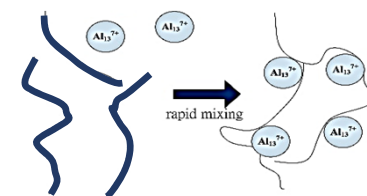
电镀行业含氟废水



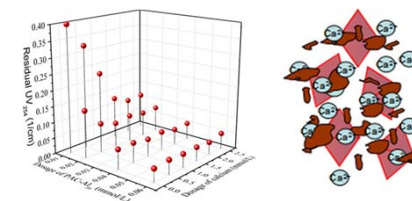
- 硫酸根
促进絮体聚集



- 有机物
加强粘结架桥作用

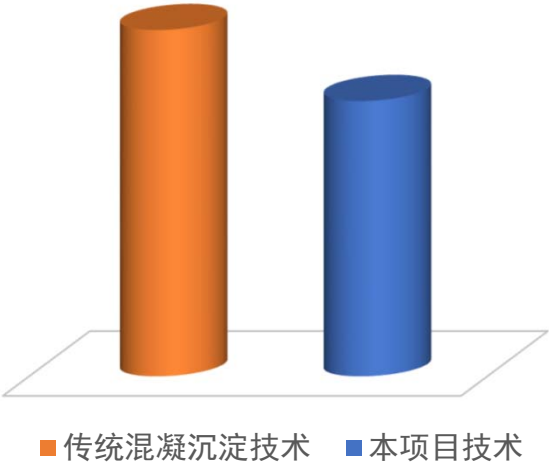
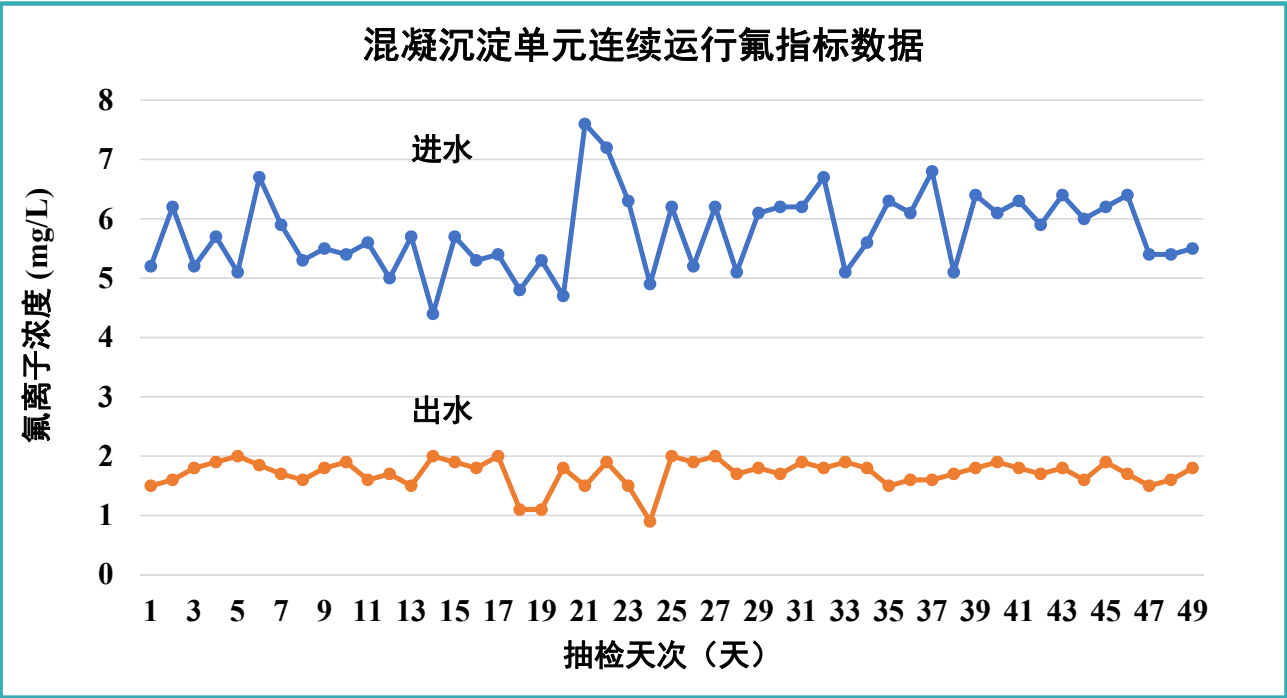


- 钙离子
促进絮体生长



含氟废水深度处理技术——高效沉淀技术

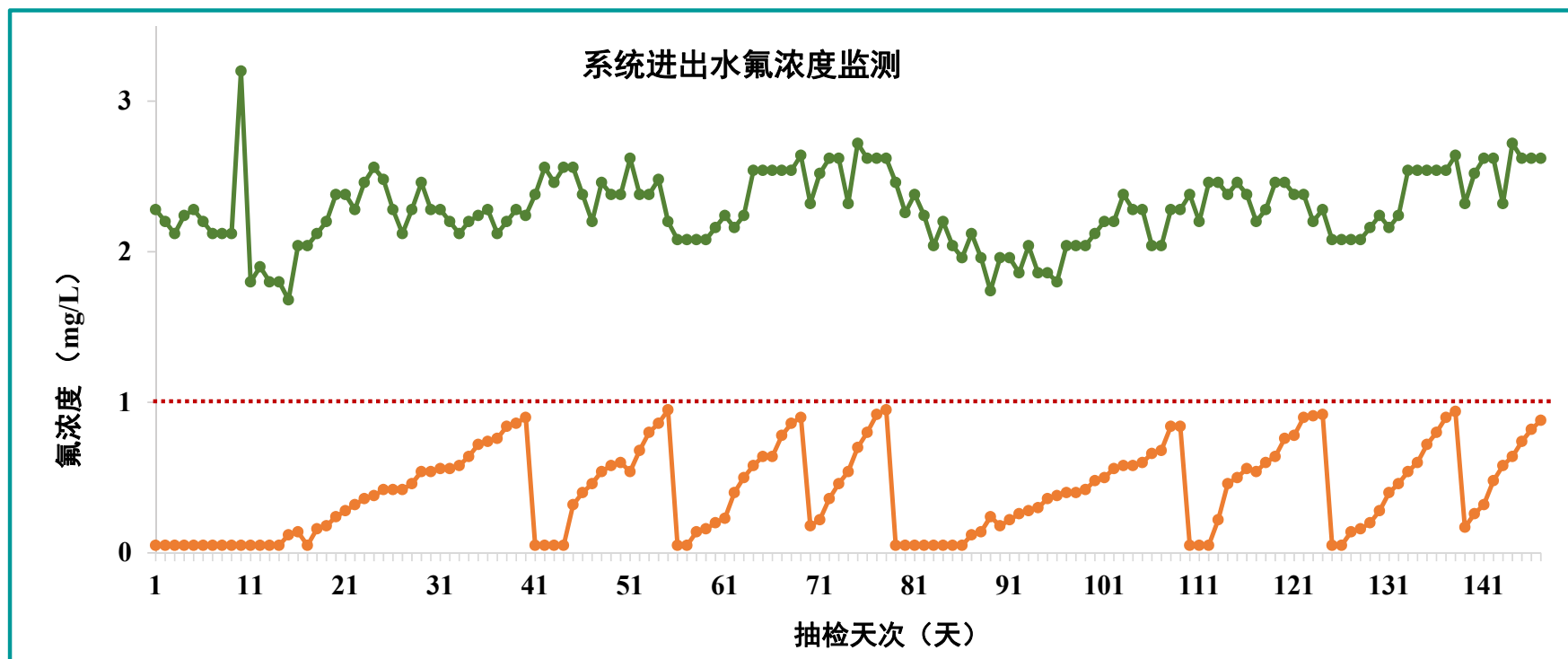
徐州某光伏厂尾水深度除氟工程项目



采用本项目技术出水稳定达标，运行成本显著降低

含氟废水深度处理技术——强化吸附技术

无锡某城镇污水处理厂尾水深度除氟工程项目

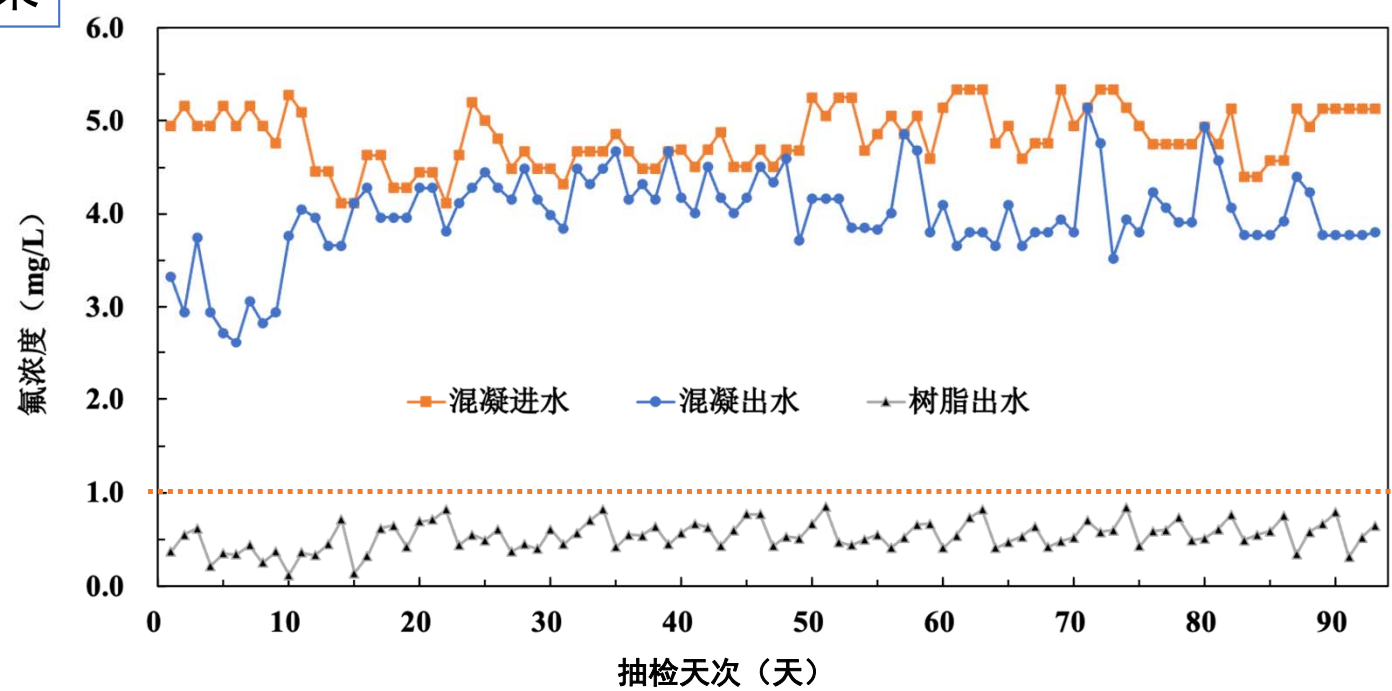


吸附出水氟浓度稳定低于1mg/L，再生周期为10~20天

含氟废水深度处理技术——耦合工艺

南京某集成电路企业尾水深度除氟工程项目

运行效果





THANK YOU

欢迎交流探讨