



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

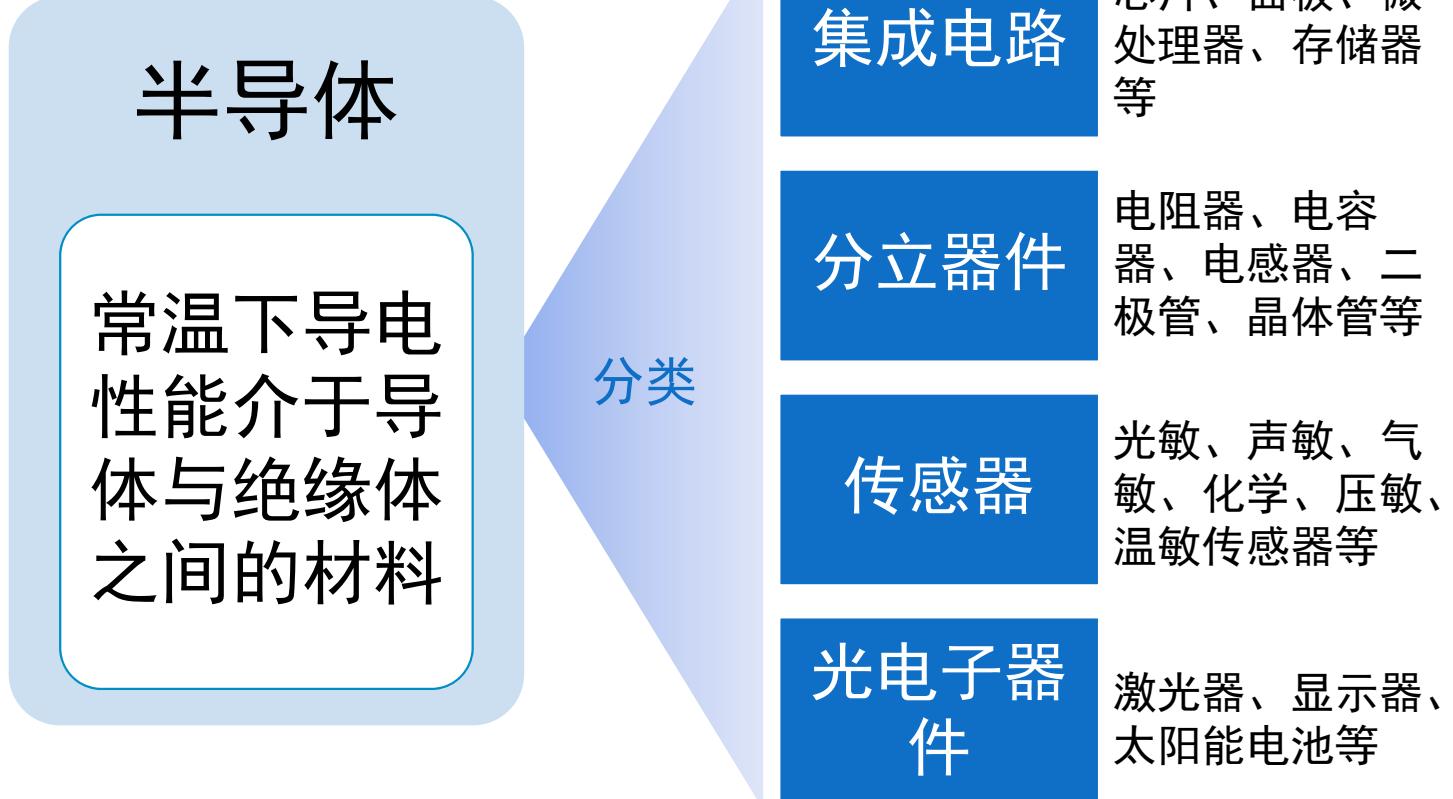
- 1 半导体行业发展简述
- 2 半导体行业水污染情况
- 3 半导体废水治理技术进展
- 4 半导体废水治理研究展望

01

PART

半导体行业发展简述

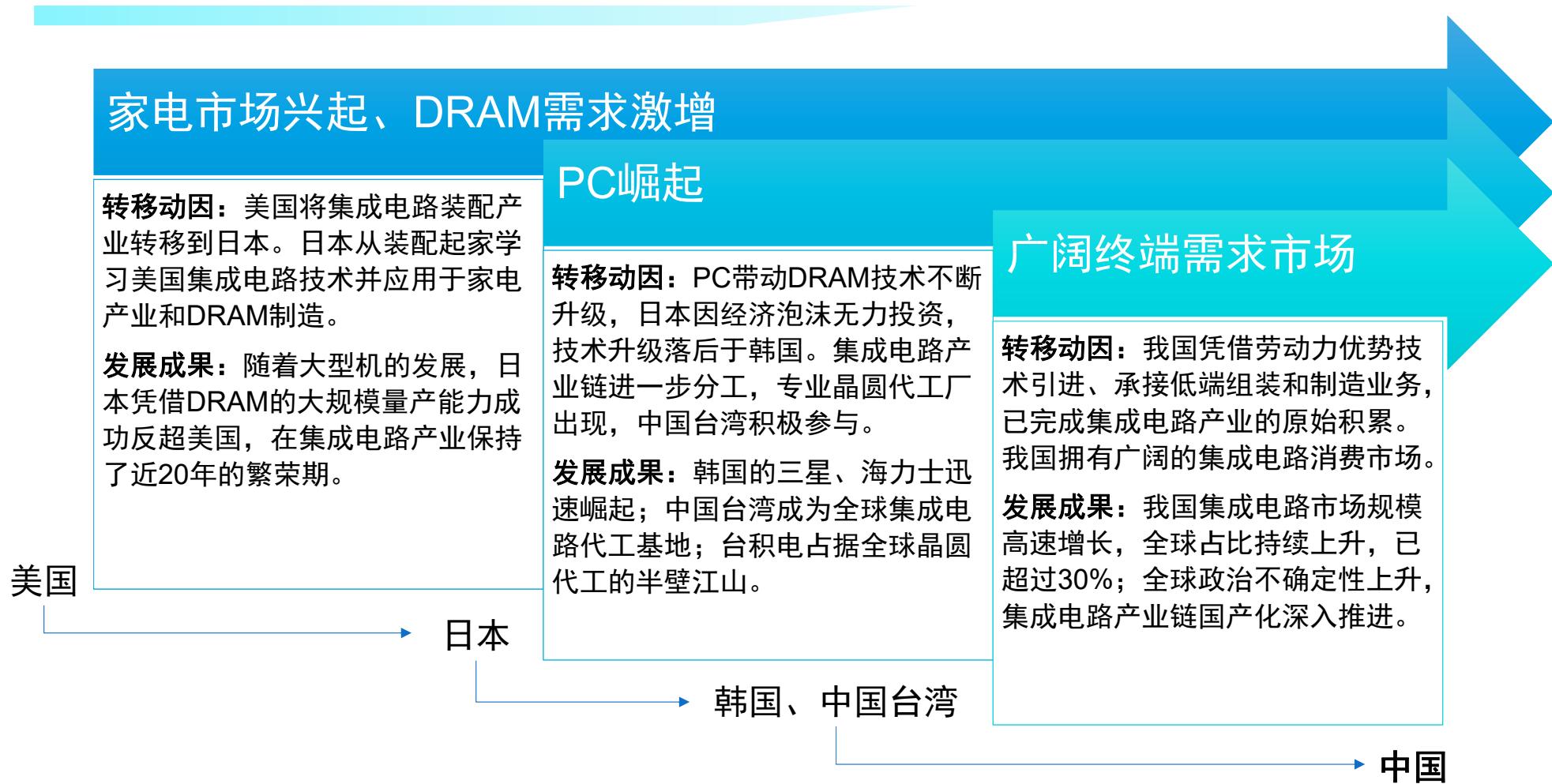
半导体定义与分类



集成电路
行业

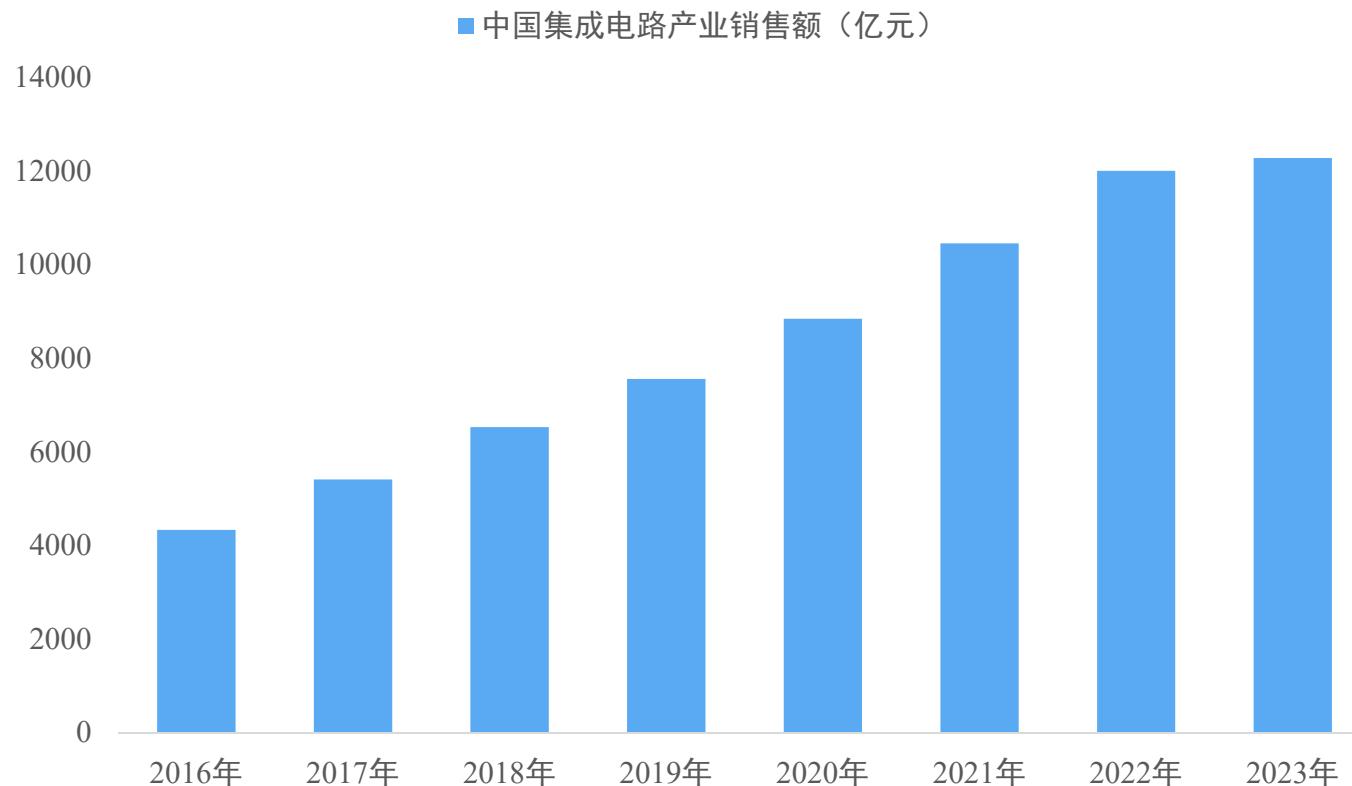
光伏行业

集成电路产业转移历程

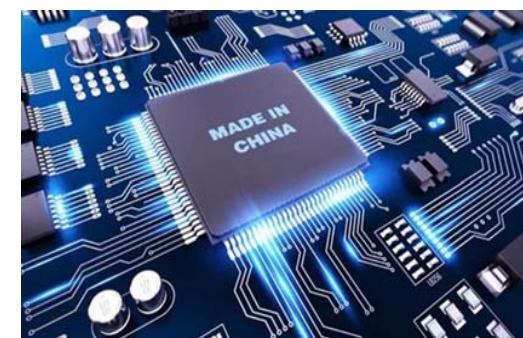


资料来源：华经产业研究院

中国集成电路产业发展



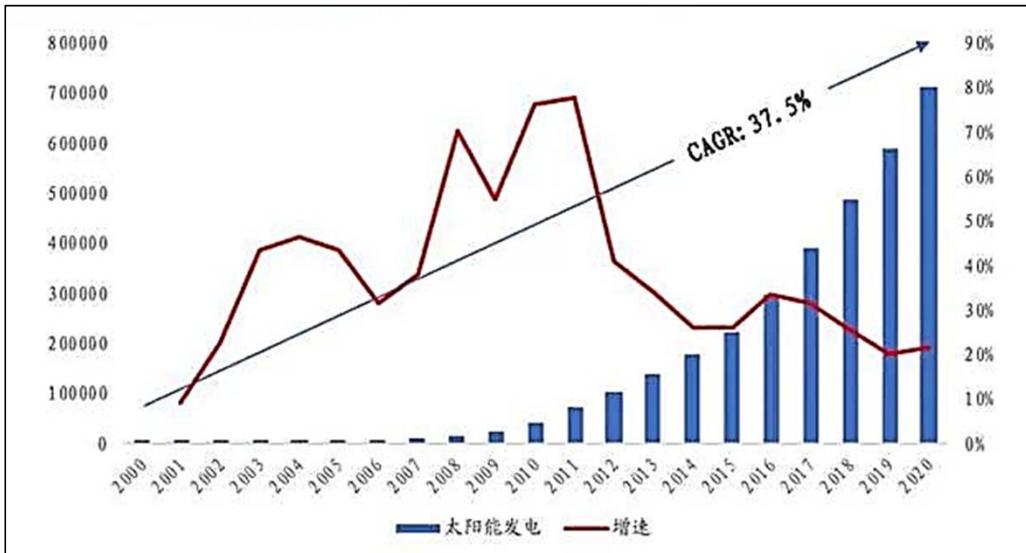
中国是全球最大的
集成电路应用市
场，市场规模持续
增长。



资料来源：中国半导体行业协会

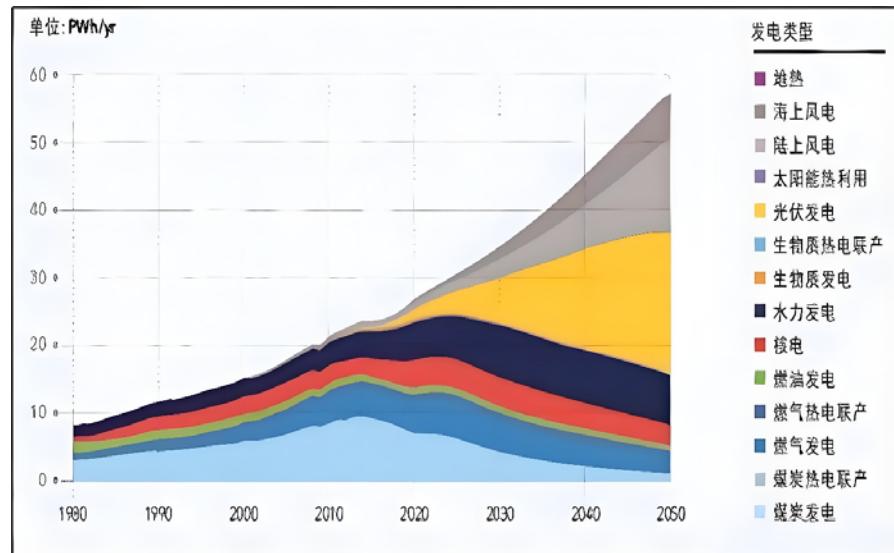
光伏产业发展现状

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)

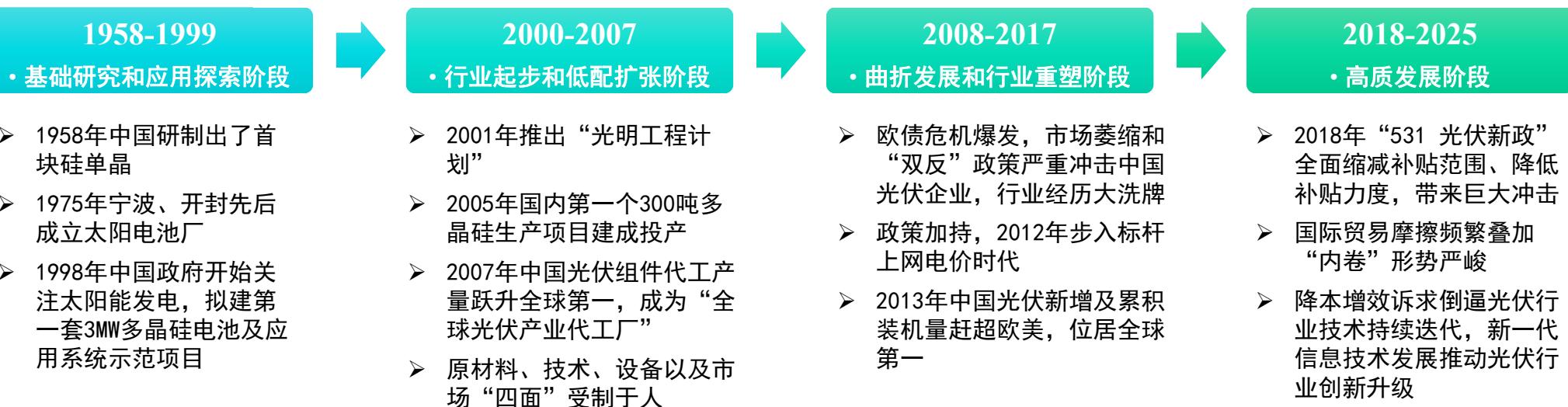
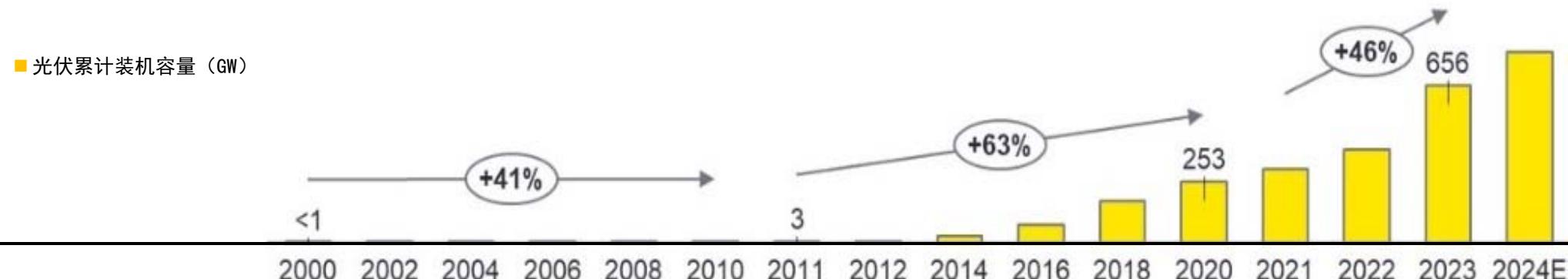
1980-2050全球能源结构发展趋势



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



资料来源：IRENA、SPE、CPIA

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

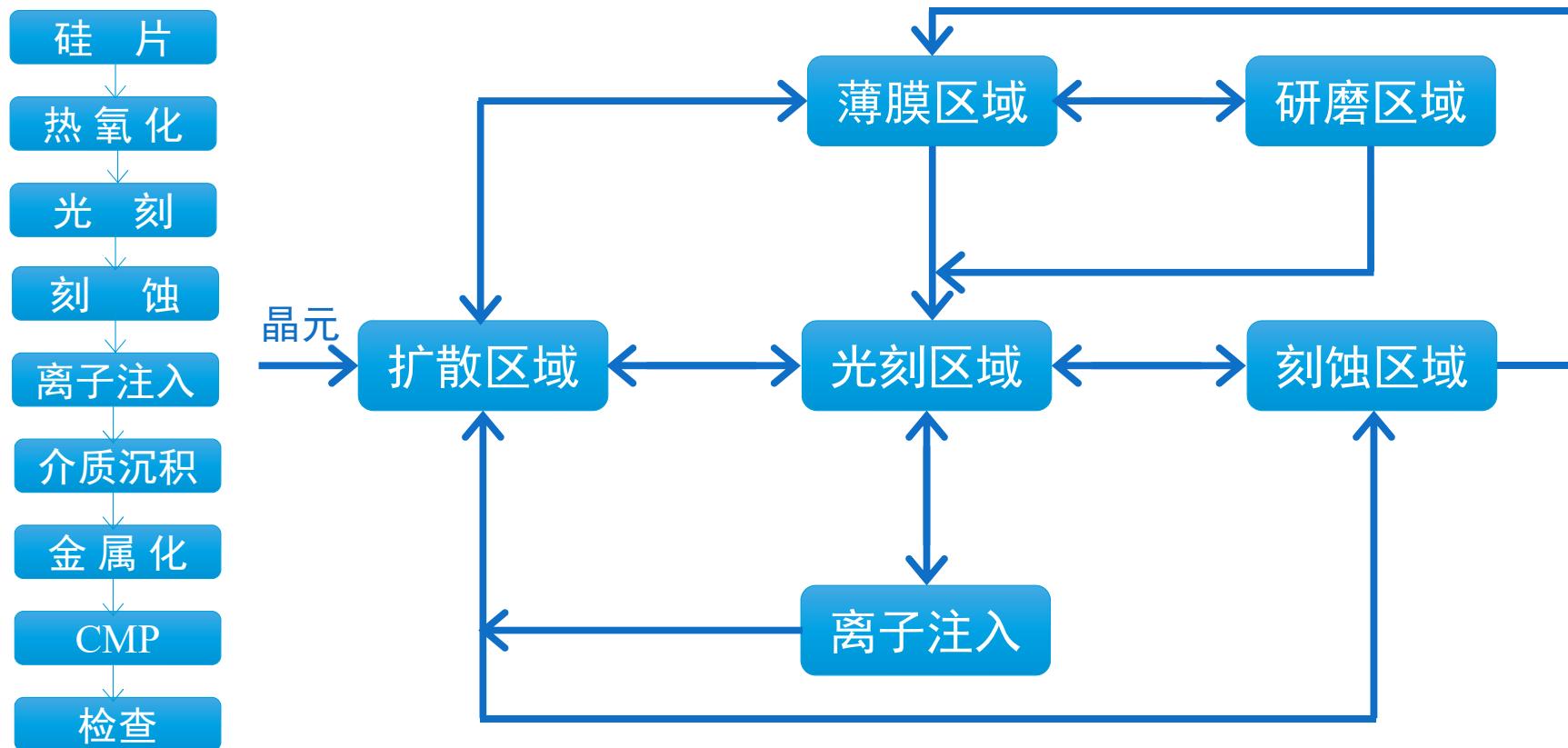
PART

半导体行业水污染情况

半导体产业链

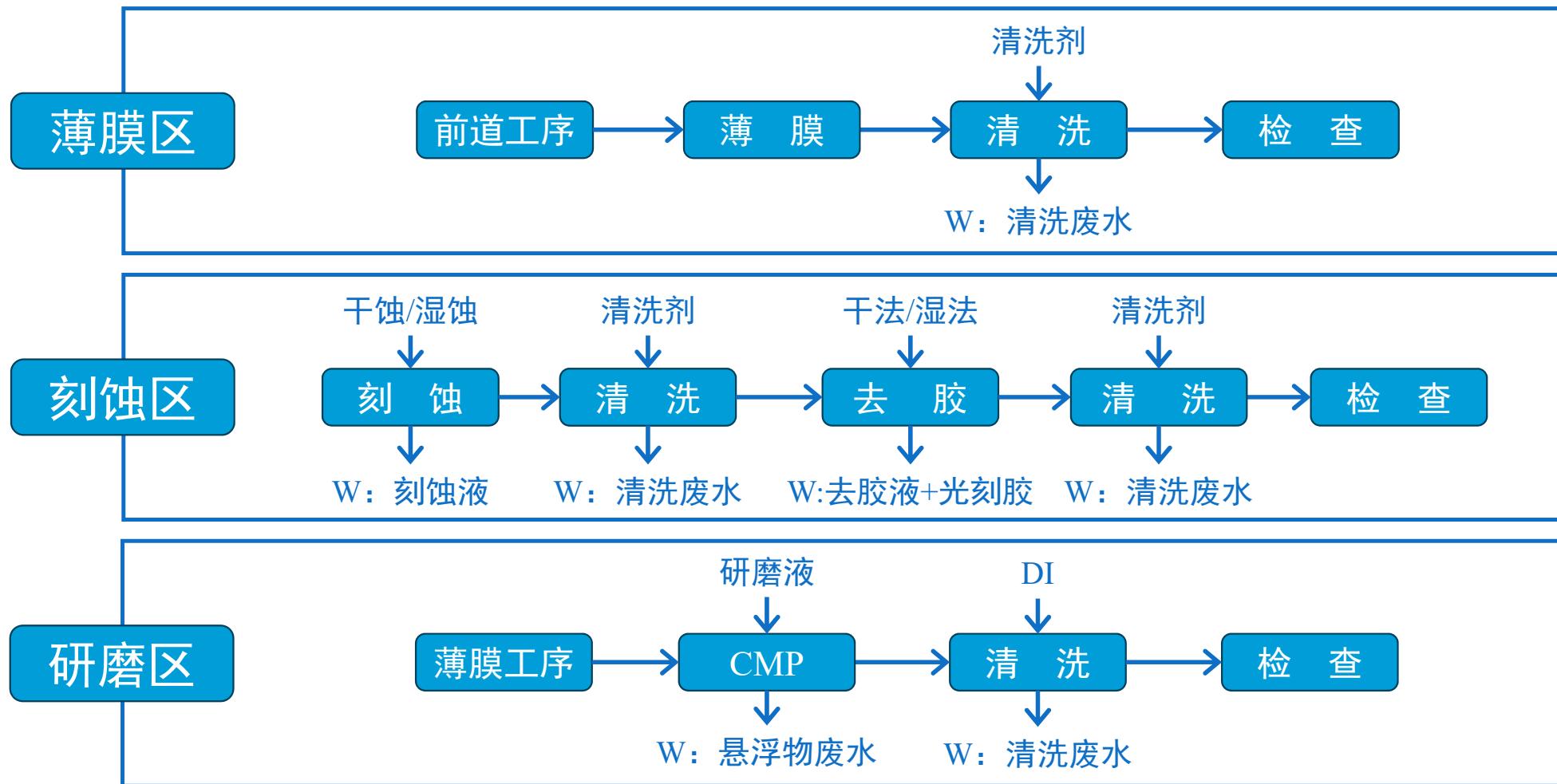


集成电路晶圆生产工艺与产污分析

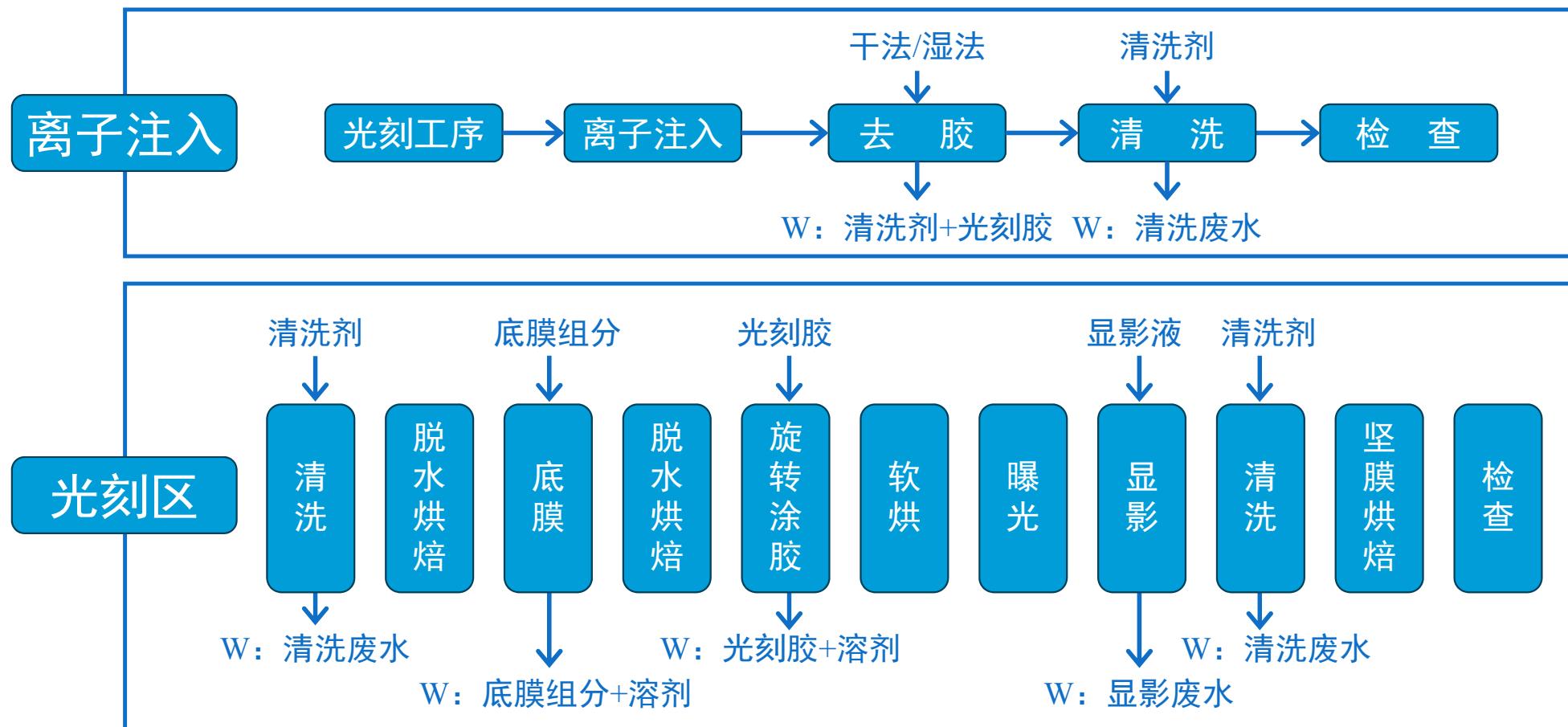


晶圆生产工艺流程

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 ₂ O ₂	500~1000
含氟废水	氧化、扩散、蚀刻、薄膜	F ⁻ 、HF、H ₂ O 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、C ₆ H ₈ 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 H ₂ O ₂ 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 (m ³ /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）

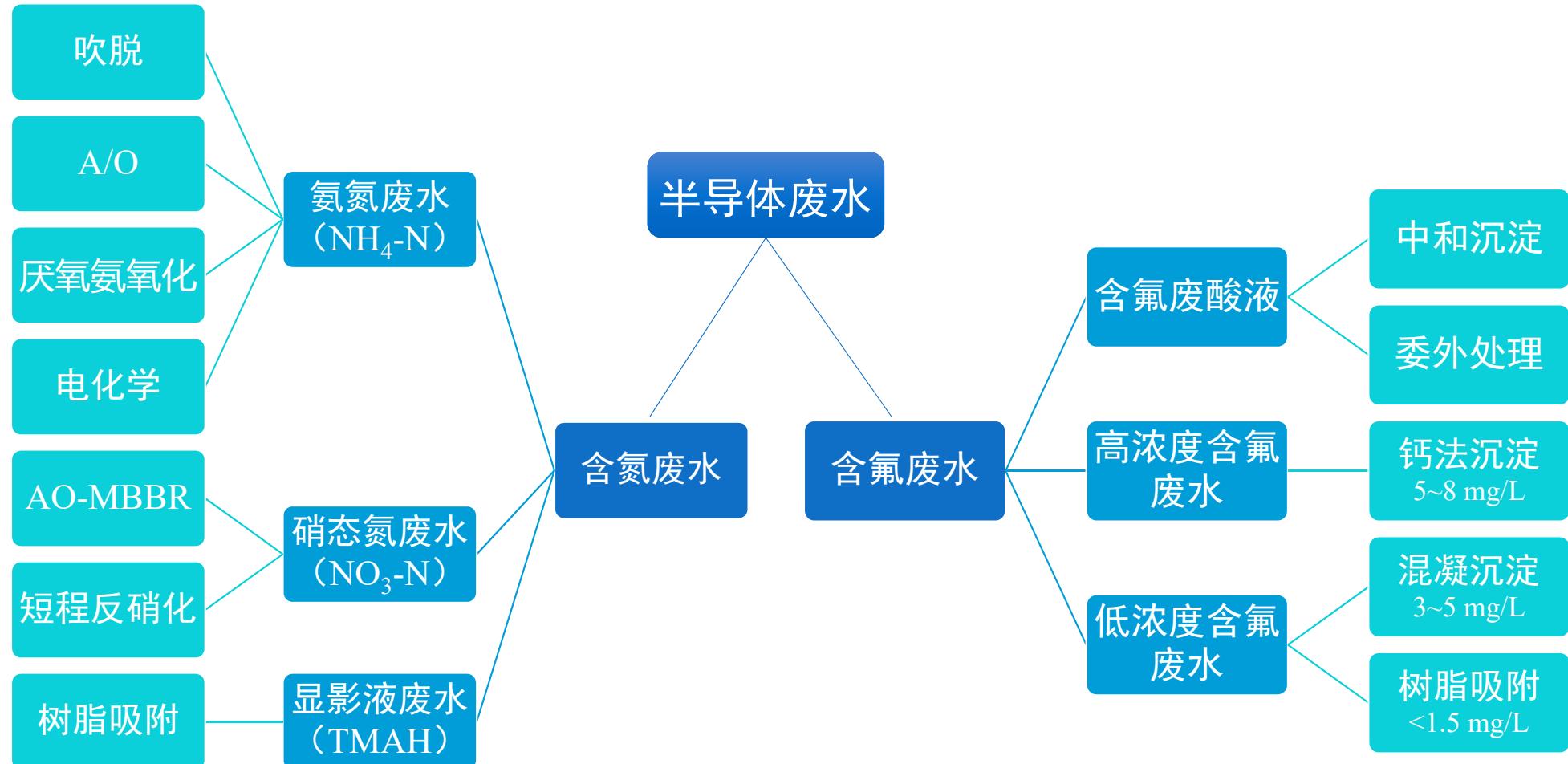
项目	COD	氨氮	总氮	总磷	SS	BOD ₅	氟化物
A标准	30	1.5 (3)	10 (12)	0.3			
B标准	40	3 (5)	10 (12)	0.3		10	10
C标准	50	4 (6)	12 (15)	0.5			1.5
D标准	50	5 (8)	15	0.5			

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

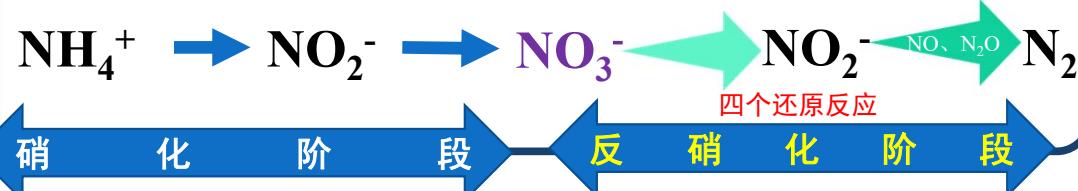


传统技术废水回用率低

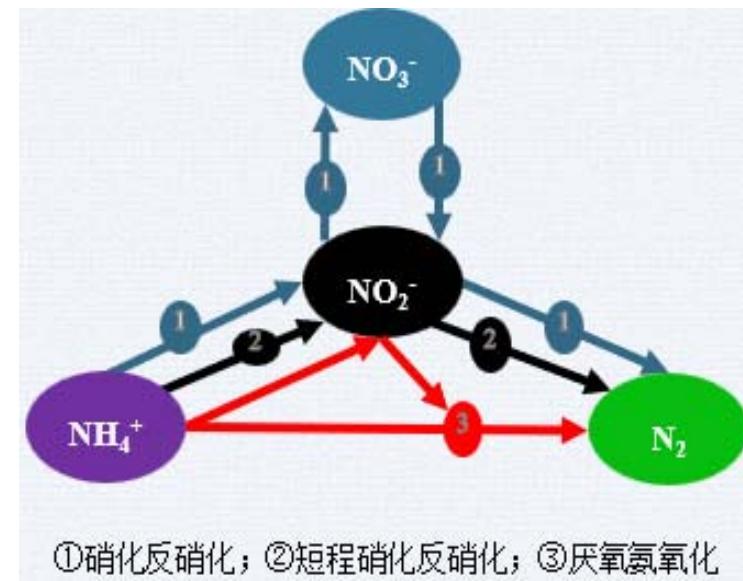


生物脱氮技术

传统生物脱氮过程



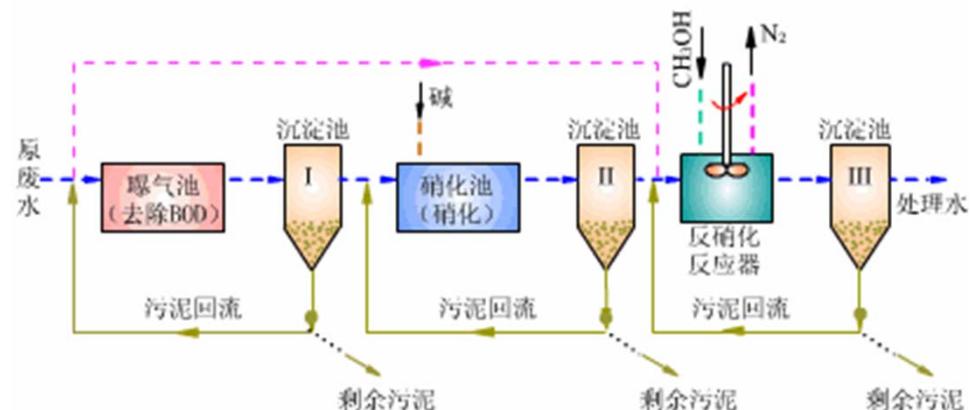
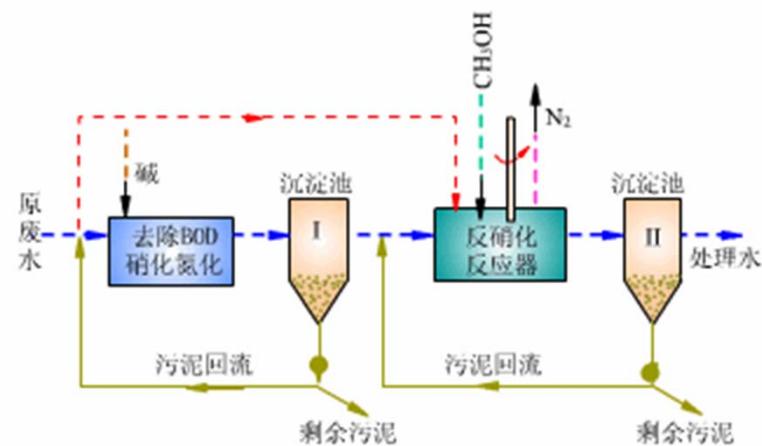
生物脱氮过程主要包括氨化、硝化和反硝化三个阶段。在氨化阶段，含氮有机物在微生物的作用下转化为氨氮。硝化阶段由好氧自养型微生物完成，将氨氮氧化为亚硝酸盐，再进一步氧化为硝酸盐。反硝化阶段则是在缺氧条件下，通过反硝化菌将亚硝酸盐氮和硝酸盐氮还原为气态氮。



生物脱氮途径示意图

生物脱氮技术——A/O活性污泥法

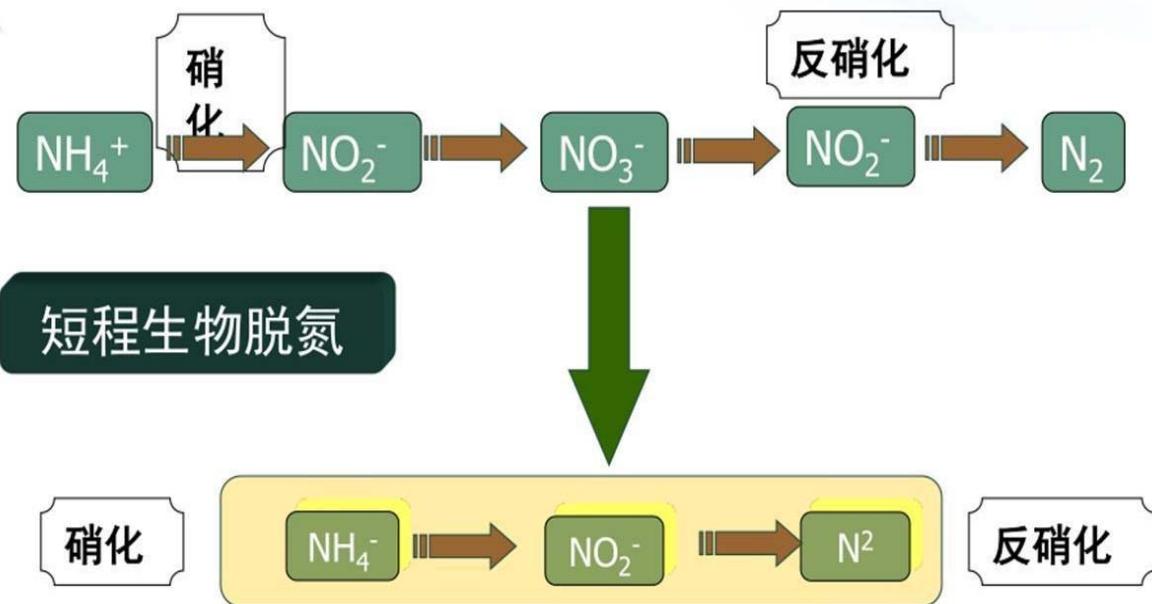
传统活性污泥法脱氮工艺



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



- 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

- 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

通过表观产率系数计算：

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

生物脱氮技术——厌氧氨氧化 (ANAMMOX)

过程减少

传统生物
脱氮



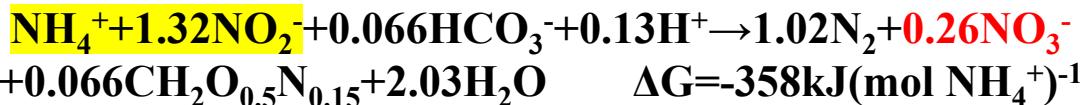
短程硝化
反硝化



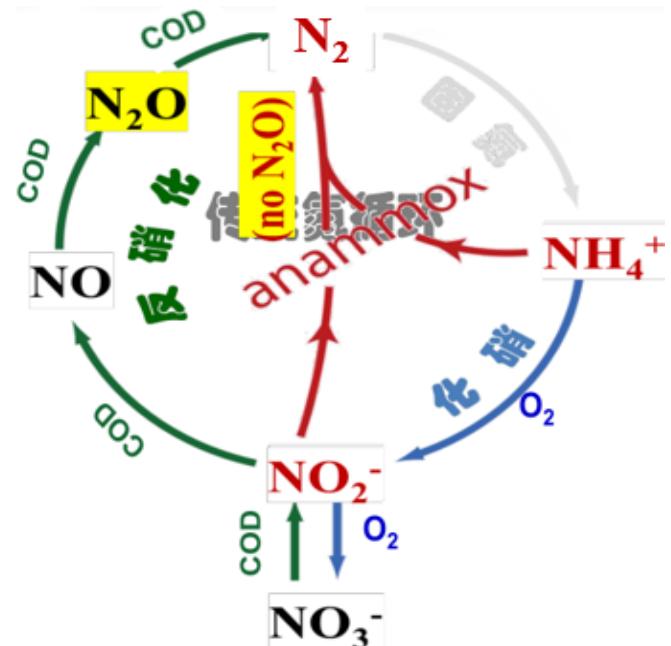
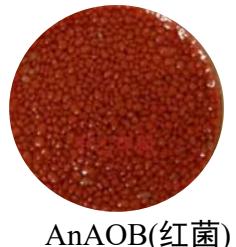
厌氧氨
氧化



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



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°C, 1m³水温度提高10°C, 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N₂O少
- CO₂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

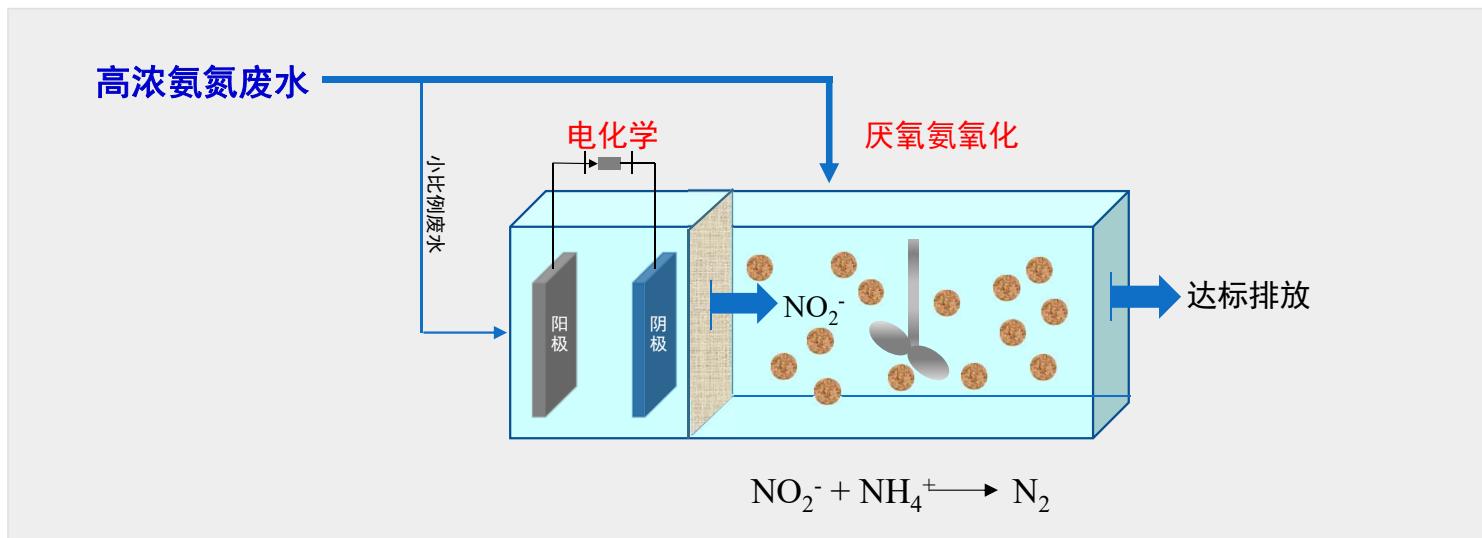
1. 短程硝化和厌氧氨氧化联合的脱氮工艺
2. 在两个反应器内，分别发生部分硝化和厌氧氨氧化，优化两类细菌的生存环境，运行性能稳定

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%

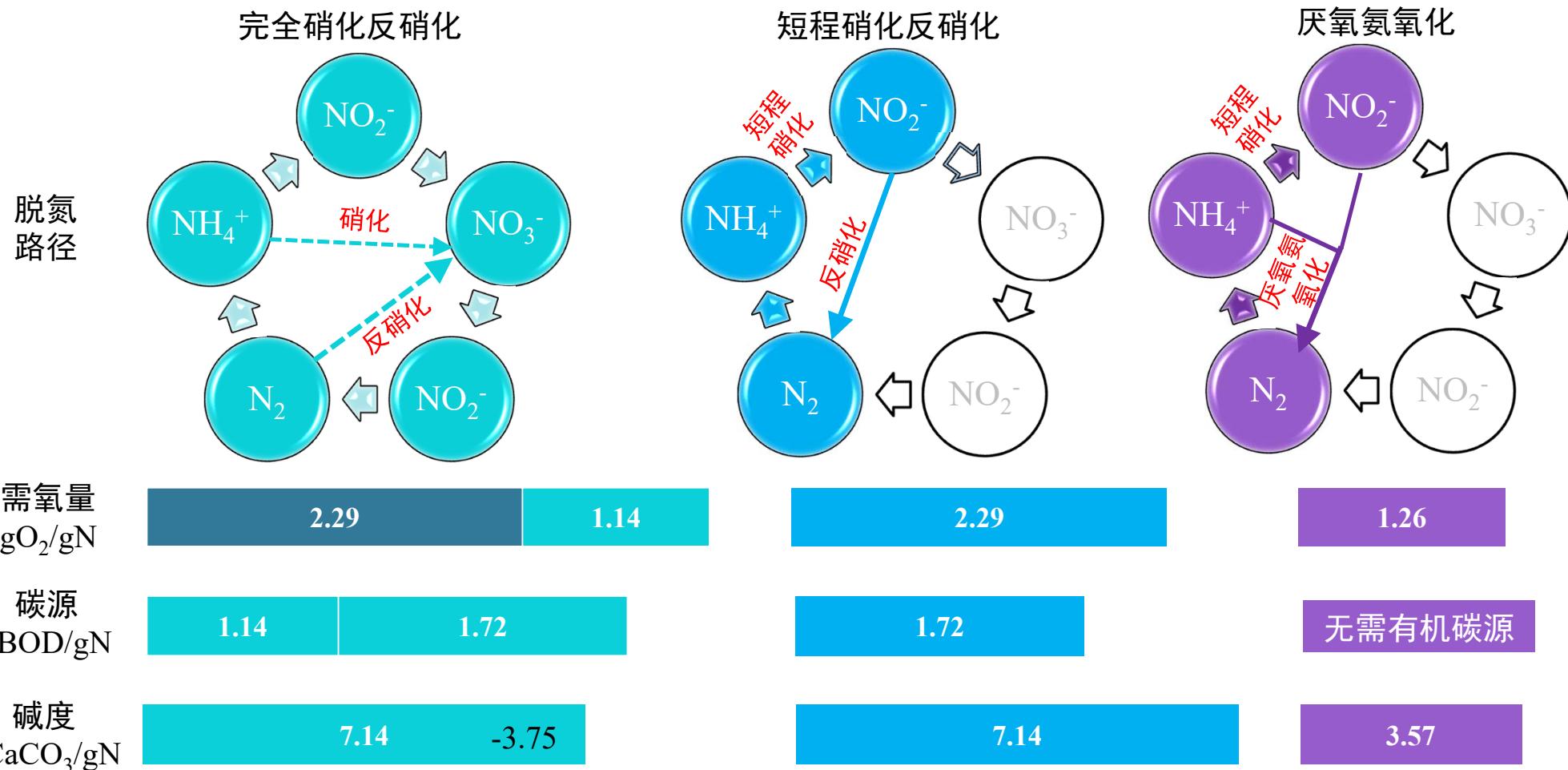
生物脱氮技术——厌氧氨氧化 (ANAMMOX)

工程应用——电化学耦合厌氧氨氧化技术



出水氨氮≤5mg/L，总氮≤15mg/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

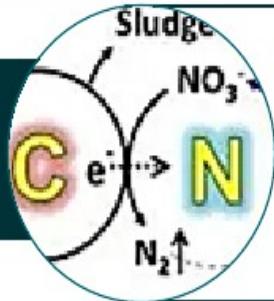


生物脱氮技术——自养反硝化技术

➤ 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。

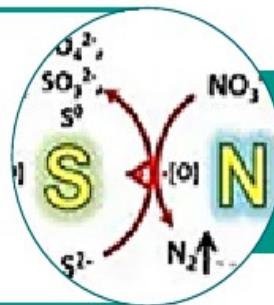
异养反硝化



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。

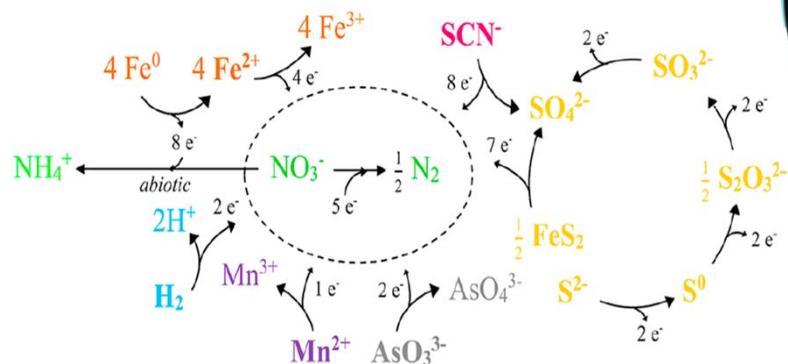
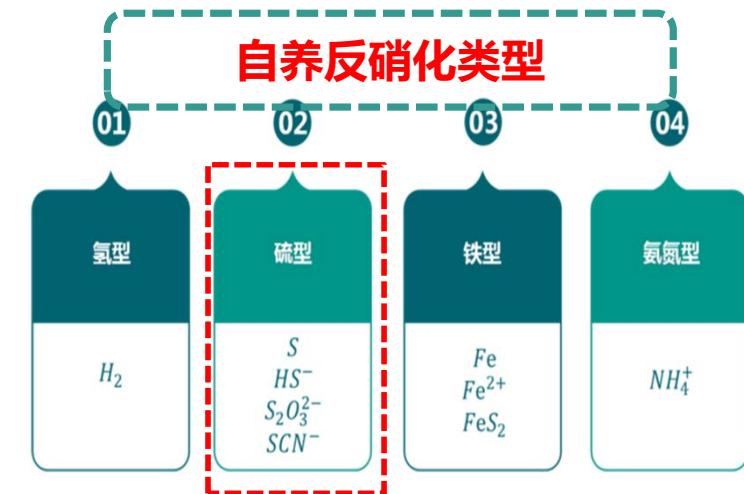


自养反硝化

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



作用机理示意图

自养反硝化细菌

最适生长温度为28 ~ 30°C, 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 O_2 为电子受体氧化还原硫化合物而获得能量。

厌氧:

脱氮硫杆菌以硝酸盐中的 O_2 来氧化硫化合物。

同步脱硫反硝化处理工艺

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。

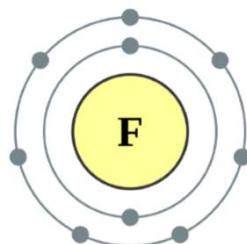


技术优势

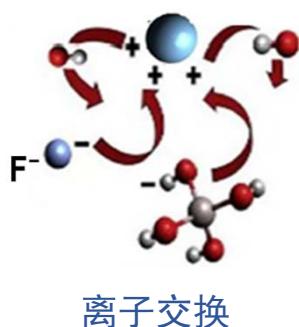
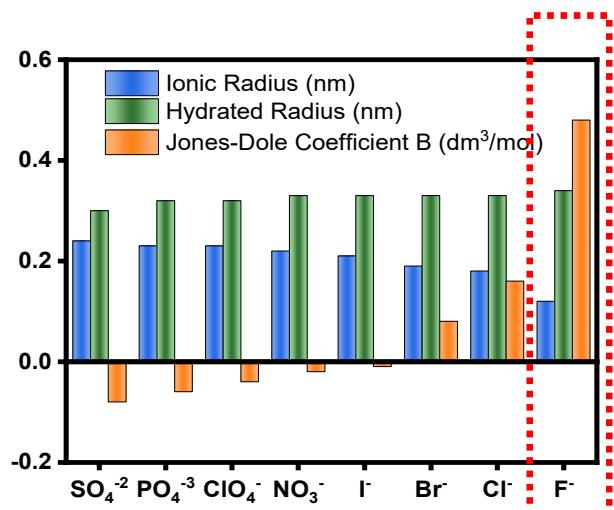
- ◆ 其多孔结构和较大的比表面积可实现微生物附着生长、进水与微生物和反硝化电子供体组分有效接触反应，以满足硫自养反硝化作用的高效反应
- ◆ 减少水力停留时间
- ◆ 节省碳源
- ◆ 降低运行成本

含氟废水深度处理技术

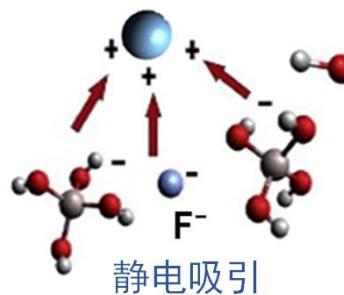
氟是电负性最强、化学活性最大的元素



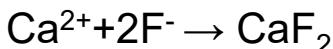
- 非金属性强
- 化学活性大
- 水合半径小



离子交换



静电吸引



化学沉淀

溶解度 7.9 mg/L (以F计)

化学沉淀处理深度有限

强碱交换树脂：



弱碱交换树脂：



治理难！

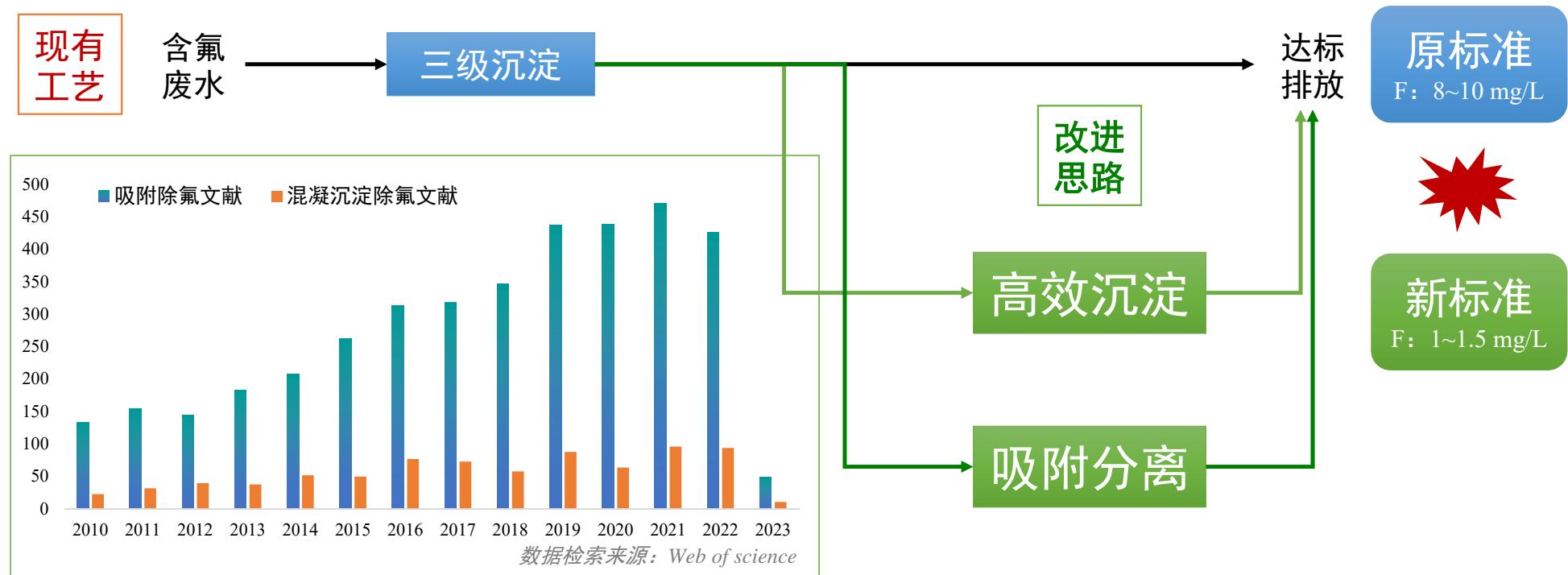
$$\Delta_{\text{hyd}}G^*(\text{F}^-) = -465 \text{ kJ/mol}$$

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

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

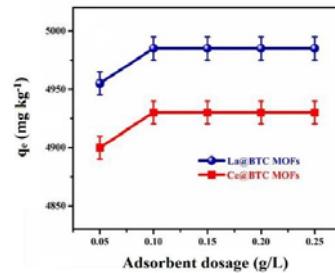
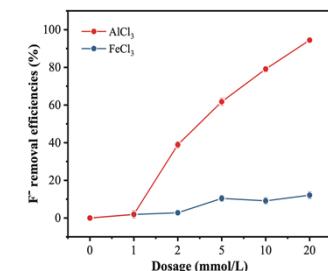


大量基础研究已表明沉淀法和吸附法均能满足水中氟离子深度去除

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



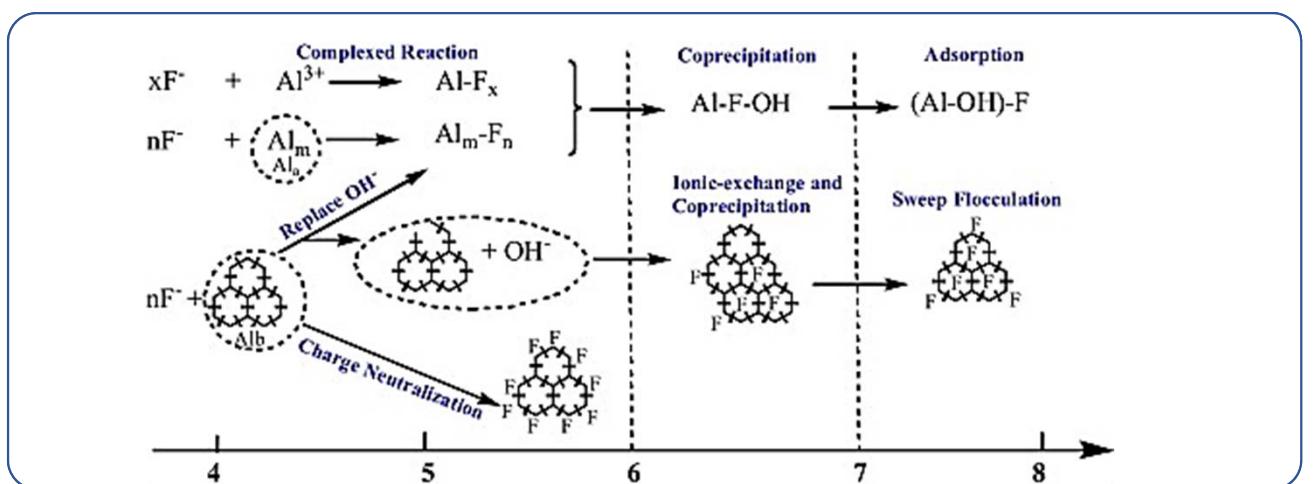
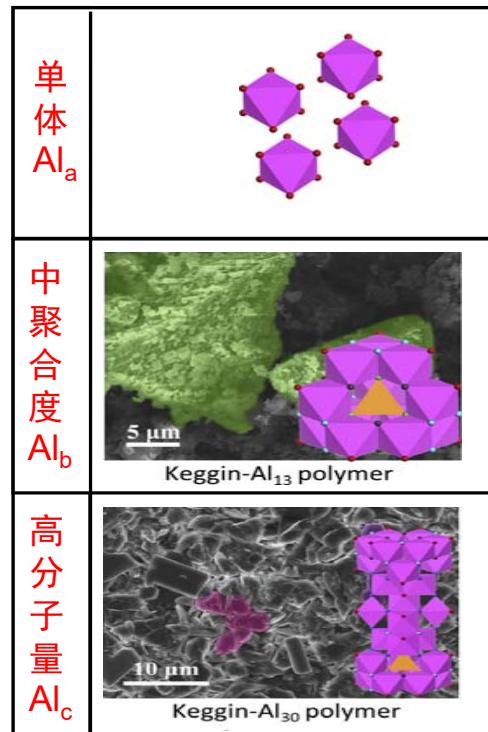
问题

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



形态	主要除氟机理		
Al_a	• 生成铝氟络合物	• 共沉淀	
Al_b	• 吸附电中和 (较多正电荷)	• 离子交换	• 架桥黏结
Al_c	• 离子交换	• 卷扫网捕 (较大粒度)	

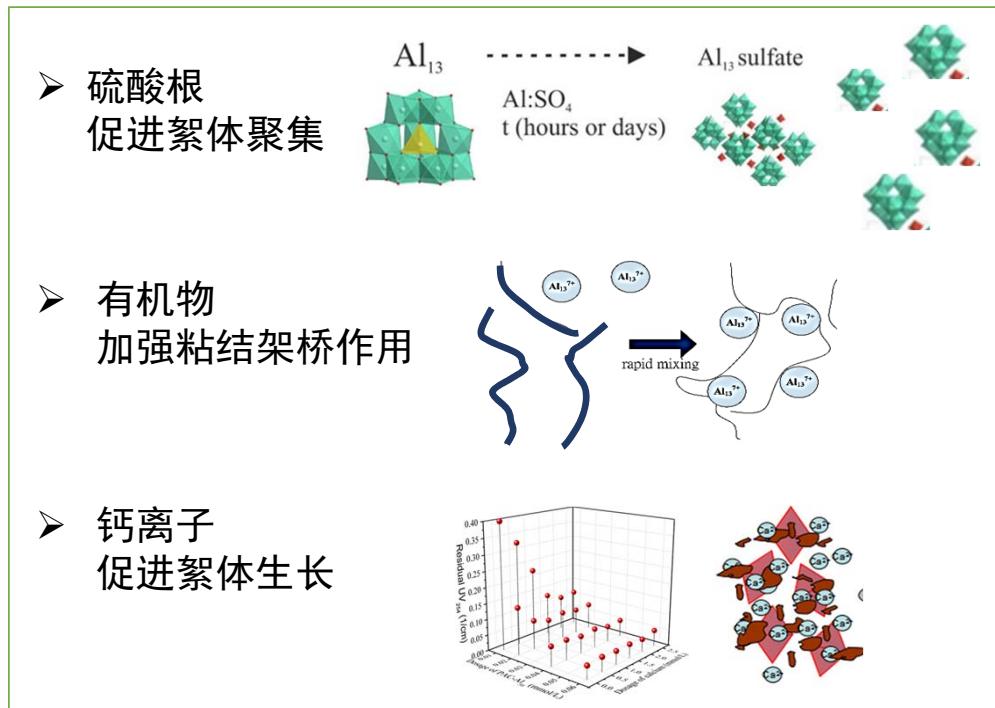
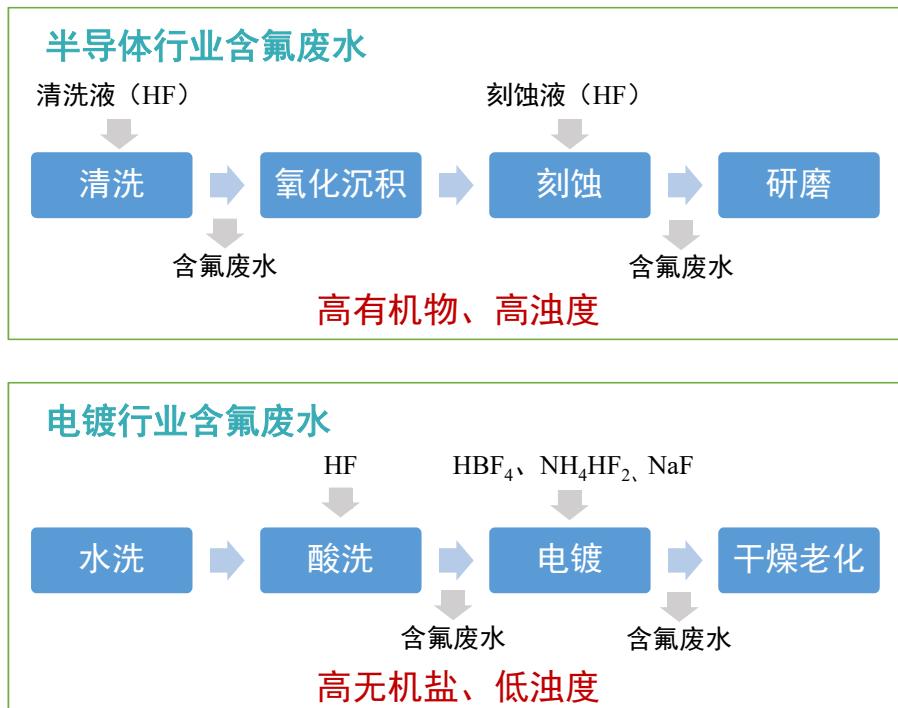
铝盐沉淀剂 (PAC) 的不同水解产物具有不同的除氟机理

Environmental Science & Technology 2017, 51, 6279-6287.

Separation and Purification Technology 2016, 165, 137-144.

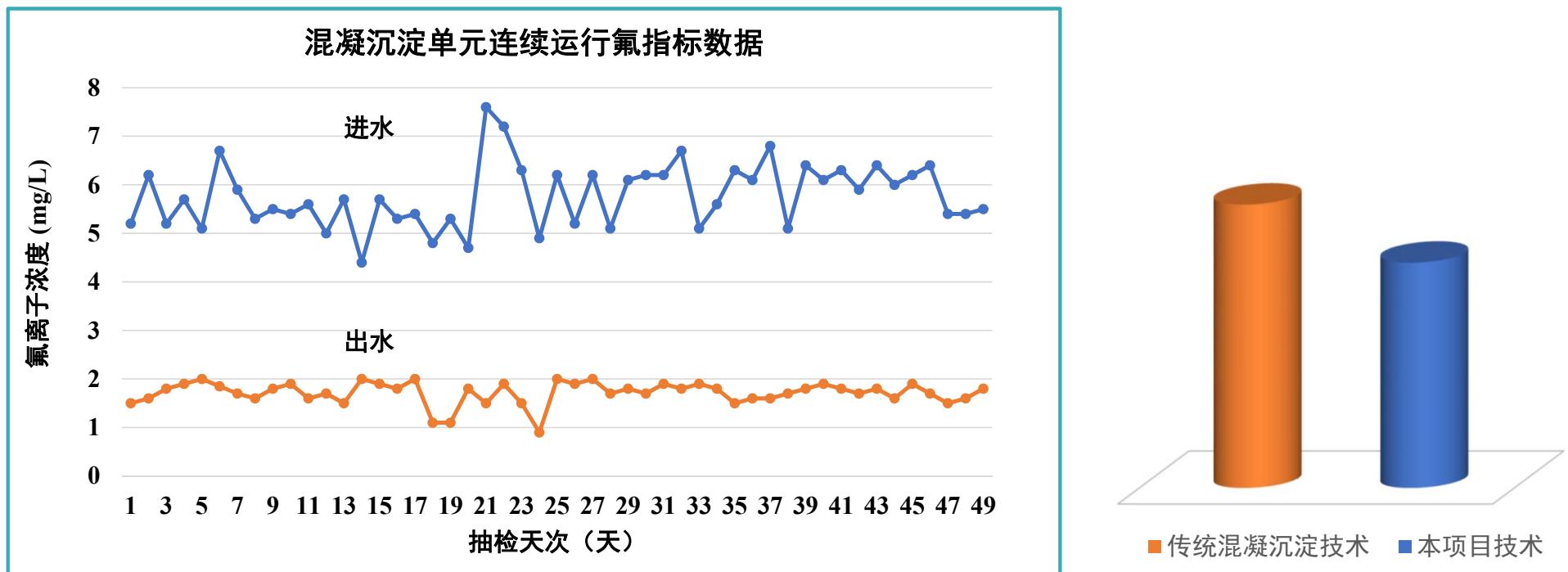
含氟废水深度处理技术——高效沉淀技术

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



含氟废水深度处理技术——高效沉淀技术

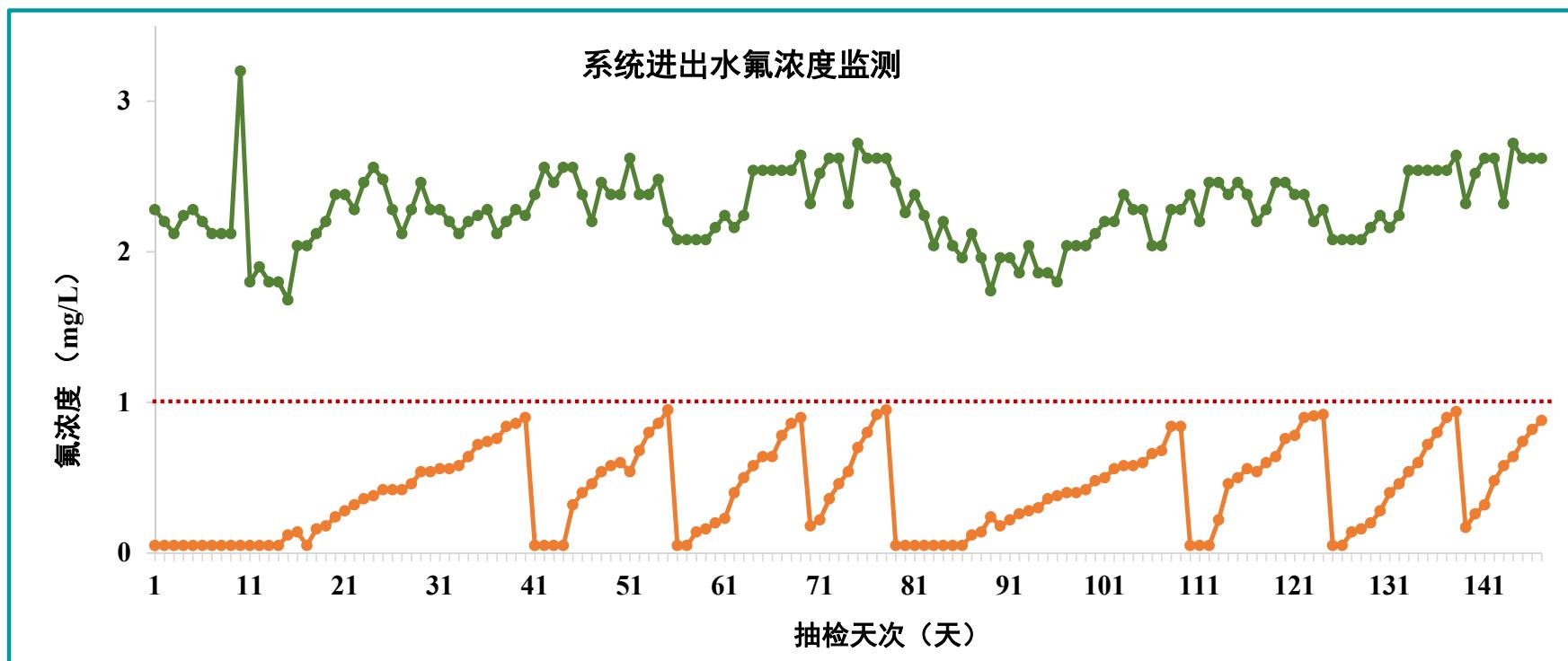
徐州某光伏厂尾水深度除氟工程项目



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

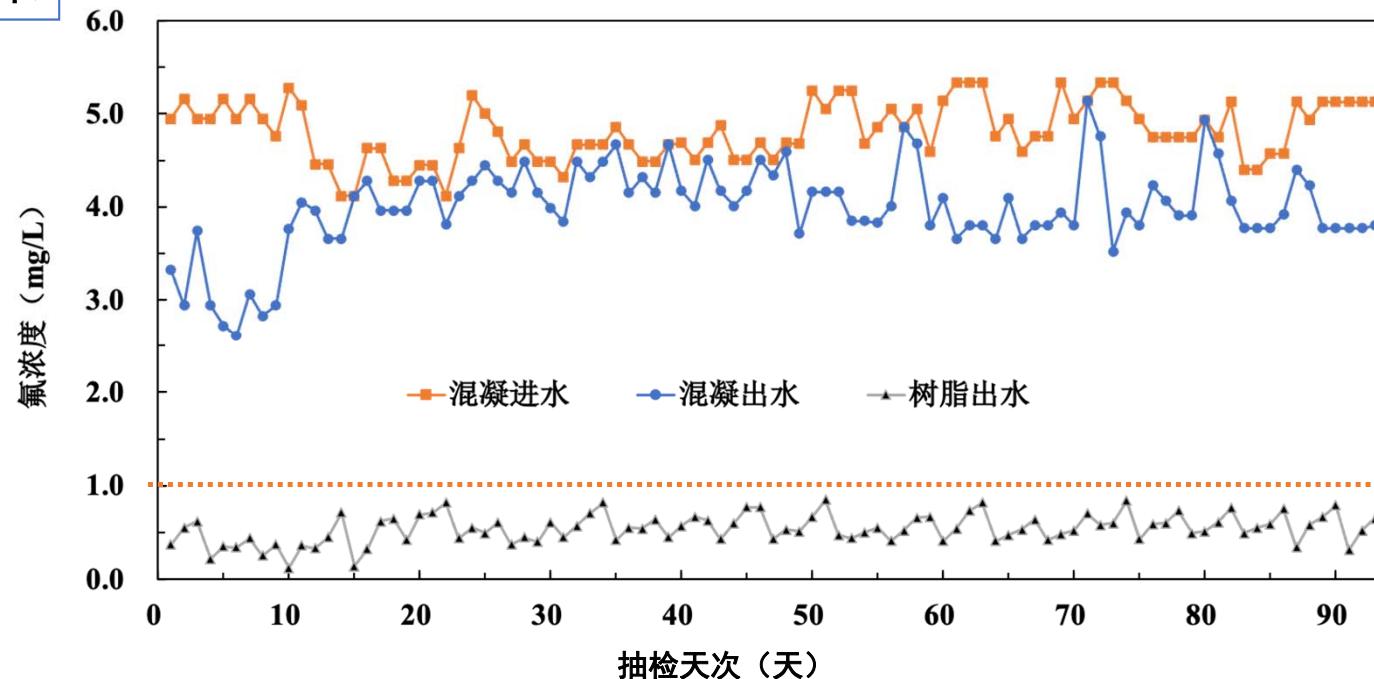


吸附出水氟浓度稳定低于1mg/L，再生周期为10~20天

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