



# 芯片生产废水处理技术探讨

蒋卫刚 季连芳 甘晓明 邢绍文

(上海市环境科学研究院,上海 200233)

**摘要** 通过实地调研,结合工程经验,采用比较分析的方法,就芯片生产废水中典型的含氨废水、含氟废水、研磨废水和酸碱废水的处理分别给出了较优的处理工艺流程,即浓氨吹脱—两段沉淀—三级酸碱中和处理工艺,其处理效果较好,将含氟废水与 CMP 研磨废水混合处理可节省投资。同时,介绍了设备选型中应注意的问题。

**关键词** 芯片生产废水 氟 氨 设备选型

自 2000 年国家“十五”规划的行业鼓励性政策出台,中国芯片产业掀起一轮前所未有的投资热潮,全球著名的芯片厂商,如德州仪器、英特尔、AMD 等,纷纷在中国建立合资或独资公司。然而关于芯片生产废水排放的国家和地方标准尚未出台。本文结合工程实例,通过调研分析得出最优工艺流程,并指出设备选型中应注意的问题。

## 1 废水分类与来源

集成电路芯片制造生产工艺复杂,包括硅片清洗、化学气相沉积、刻蚀等工序反复交叉,生产中使用了大量的化学试剂如 HF、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 等,废水的主要污染物分类和来源情况见表 1。

表 1 芯片生产废水污染物分类与来源

废水类别	主要工艺来源	主要污染物
含氨废水	清洗、刻蚀、去胶	氨氮、双氧水
含氟废水	清洗、腐蚀去胶	氟化物、磷酸、氨氮、pH 等
BG/CMP 研磨废水	CMP 过程	SiO <sub>2</sub> 粉末
酸碱废水	清洗、光刻、去胶	硫酸、硝酸、少量有机溶剂
有机废水	光刻、均胶	有机物(酚醛树脂等)
废气洗涤塔废水		HF、HCl、硫酸雾、NO <sub>x</sub> 、氟、氨氮等

## 2 废水处理工艺

根据生产废水的排放情况及各股废水的主要污染指标,将生产废水处理分为:含氨废水处理系统、含氟废水处理系统、CMP 研磨废水处理系统及酸碱废水处理系统。

### 2.1 含氨废水处理系统

含氨废水有两部分,一部分是浓氨氮废水,主要含氨氮和双氧水,氨氮浓度达 400~1 200 mg/L;另一部分是稀氨废水,主要含氟化氨,氨氮浓度低于 100 mg/L。

#### 2.1.1 浓氨废水吹脱吸收工艺(见图 1)

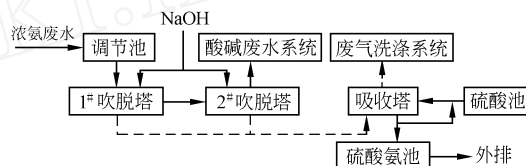


图 1 浓氨废水处理系统流程

该工艺最大优点是去除效率高,运行成本低。从 A 公司二期工程(浓氨废水水量 10 m<sup>3</sup>/h, NH<sub>3</sub>-N 400~800 mg/L)的运行情况来看,经一级吹脱,氨氮的去除率在 70%左右,二级吹脱后达 90%以上。其主要缺点是一次性投资成本相对较高;由于控制系统运行的参数(温度、流量、风速、pH 等)较多,系统调试的难度相对较大;当进水水质水量波动较频繁、较大(加药量的突增或突减)时,系统出水水质不稳定。A 公司的一期浓氨废水处理系统(处理量是二期的一半),因受到水质、水量冲击负荷的影响(水量 5~8 m<sup>3</sup>/h, NH<sub>3</sub>-N 600~1 000 mg/L),出水 NH<sub>3</sub>-N 基本都在 100 mg/L 以上。

#### 2.1.2 稀氨废水化学氧化工艺(见图 2)



图 2 稀氨废水处理系统流程

因该工艺在处理过程中需要投加大量的化学药

剂,稀氨废水化学氧化工艺的运行成本相对浓氨吹脱工艺要高得多。其主要优点是一次性投资较低;控制简单,通常采用检测各池内的氧化还原电位来控制加药量;运行比较稳定。B公司(稀氨废水水量 $15\text{ m}^3/\text{h}$ , $\text{NH}_3\text{-N}$   $80\sim 120\text{ mg/L}$ )和C公司(稀氨废水水量 $10\text{ m}^3/\text{h}$ , $\text{NH}_3\text{-N}$   $80\sim 180\text{ mg/L}$ )均采用了此工艺,但是运行效果相差很大。B公司在一期中,采用了氧化还原电位计进行反应过程的控制,同时还采用了氨离子分析仪来检测出水;在一期运行经验的基础上,B公司的二期仍然采用稀氨氧化工艺,但减少了氧化还原电位计和氨离子分析仪表,通过对进水的控制与调节(减小氨浓度变化幅度),来实现系统的正常运行。而C公司一期同样采用此工艺,在未达到设计水量时(仅为 $7\text{ m}^3/\text{h}$ ),运行效果尚可,但是随着废水量的增加,其运行效果并不理想(出水经常超标),现在二期已改用浓氨吹脱吸收工艺。两公司运行效果相差大的原因,很可能是稀氨废水中混入的浓氨废水的比例相差较大(B公司仅含 $10\%$ 不到,而C公司超过 $25\%$ ),C公司的稀氨废水中的氨氮浓度波动相对较大。

### 2.2 含氟废水处理系统(见图3)

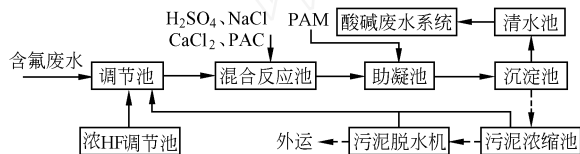


图3 含氟废水处理系统流程

因该工艺处理过程中需要投加大量的化学药剂,故运行成本较高。工艺中采用 $\text{CaCl}_2$ 溶液代替传统去氟采用的消石灰<sup>[1]</sup>,可减少氯化钙污泥量、原料用量和碱液,同时,可避免粉态消石灰的逸散,防止管道堵塞,易于控制投加量,确保系统的稳定高效运行。如D公司(含氟废水水量 $15\text{ m}^3/\text{h}$ , $\text{F}^-$   $300\text{ mg/L}$ )虽配备了消石灰加药装置,但在实际运行过程中由于投加粉态消石灰的种种问题(投加量不易控制、管路堵塞、运行不稳定、污泥量很大),目前基本停用<sup>[2]</sup>,而改投 $\text{CaCl}_2$ 溶液,运行稳定,出水达标。若含氟废水的水量很高,从节省成本角度考虑,可采用 $\text{CaCl}_2$ 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 固定配比的混和溶液<sup>[3]</sup>。

由于该工艺较成熟、出水较易控制,通常采用二级混合反应—一级助凝—一级沉淀,系统出水氟离

子浓度基本达到小于 $20\text{ mg/L}$ 的要求。当受到较大、较频繁的水质冲击负荷时,通过过量投加药剂即可确保水质达标。该工艺易于改进,可改为二级反应—沉淀—一级混合反应—沉淀的两阶段沉淀工艺。C公司采用了两阶段沉淀的改进工艺,其出水氟离子浓度可控制在 $10\text{ mg/L}$ 以下。

### 2.3 CMP研磨废水处理系统(见图4)

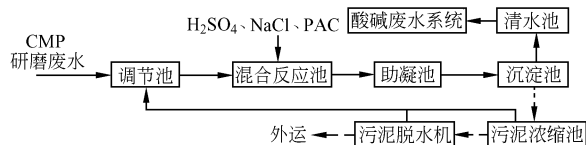


图4 CMP研磨废水处理系统流程

研磨废水处理与含氟废水处理很相近,若从节省投资的角度考虑,可以采用同一系统同时处理含氟和CMP研磨两股废水,否则,将增加额外的投资。上文提到的A公司和B公司均是如此。但A公司在运行过程中出现了一些问题:不易控制,运行和出水不稳定,药剂投加量和产泥量都大大增加,运行成本也大增,其原因可能是前端的调节池太小,不能很好地调节进水水质,尤其是pH。

### 2.4 酸碱废水处理系统(见图5)

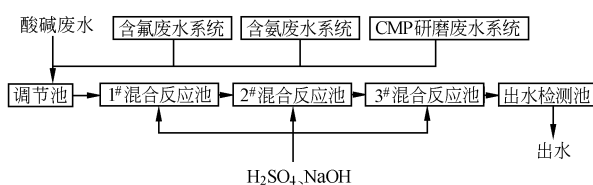


图5 酸碱废水处理系统流程

pH的调节是该工艺的关键。一方面,从pH调节和加药量的控制角度考虑,反应级数越多越好、药剂浓度越低越有利于控制;另一方面,从投资成本的角度考虑,反应器、药剂储槽越少越好,两方面互相矛盾。A公司一期(酸碱废水水量 $120\text{ m}^3/\text{h}$ ,pH  $1\sim 12$ ),采用了两级反应池、酸碱原液直接投加,运行出水不稳定且药剂消耗量很大。C公司采用了三级反应池、酸碱的稀释液( $< 10\%$ )投加,运行稳定,药剂消耗量很少。

### 3 主要设备选型

根据芯片生产的特点,企业对废水处理系统的稳定性和自动化要求较高,因此废水处理系统的主要设备选型是相当重要的。

(1) 池体。根据芯片生产废水的性质,一般池体均采用 FRP 内衬或者 FRP 材质储槽。从实际运行效果来看,可采用 SW901 乙烯基树脂、450 g/m<sup>2</sup> 的玻纤布及 30 g/m<sup>2</sup> 的面毡,FRP 内衬层做 2.5 mm 厚即可。

(2) 传输泵。目前,上海各芯片制造企业普遍采用的是无轴封磁力泵(台湾 ASSOMA 应用最广),使用效果也不错。主要原因是普通离心泵机械密封处经常会出现泄漏问题,而磁力泵不存在此问题。A 公司一期曾使用普通离心泵,后来因检修频繁而采用磁力泵替代。但磁力泵的主要缺点是流量相对较小、价格较高。

(3) 在线监测仪表。废水处理系统的稳定正常运行与在线监测仪表的正常工作是密切相关的。而在线监测仪表(尤其是 pH 计)的电极探头属易耗品,针对各子处理系统的废水特点应选用不同材质和防腐等级的电极探头。为确保其正常工作,需要由专人负责定期清洗、校正及更换。

#### 4 环境经济效益比较

表 2 为 A、B、C 三家公司芯片生产废水处理效果情况对比。表 3 为 A、B、C 三家公司芯片生产废水处理工程投资及运行的成本对比(运行成本中不包含人工费与折旧费),由表 3 可知,浓氨吹脱吸收工艺的一次性成本虽比稀氨化学氧化工艺要高,但

表 2 典型芯片生产企业废水处理情况的对比

单元	主要参数	A 公司	C 公司	B 公司
浓氨吹脱	处理水量/m <sup>3</sup> /h	10		
	进水 NH <sub>3</sub> -N/mg/L	800	未采用	未采用
	出水 NH <sub>3</sub> -N/mg/L	<50		
稀氨氧化	处理水量/m <sup>3</sup> /h		15	15
	进水 NH <sub>3</sub> -N/mg/L	未采用	100	120
	出水 NH <sub>3</sub> -N/mg/L		<20	>35
含氟沉淀	处理水量/m <sup>3</sup> /h	15	20	20
	进水 F <sup>-</sup> /mg/L	300	300	300
	出水 F <sup>-</sup> /mg/L	>20	20	<10
CMP 沉淀	处理水量/m <sup>3</sup> /h	10	10	10
	进水 SS/mg/L	2 000	2 000	2 000
	出水 SS/mg/L	80	60	<50
酸碱中和	处理水量/m <sup>3</sup> /h	180	150	150
	进水 pH	3~13	3~13	3~13
	出水 pH	6~9	6~9	6~8
	反应级数	2	3	4

从长远的角度来看,其较低的运行成本更具有经济效益的优势。将含氟废水与 CMP 研磨废水混合处理,节省了投资,若能在运行中有效控制其稳定性,可进一步提高其经济效益。

表 3 典型芯片生产企业废水处理成本(投资/运行)对比

单元	A 公司	C 公司	B 公司
浓氨吹脱/元/m <sup>3</sup>	10 000/1.5		
稀氨氧化/元/m <sup>3</sup>		3 000/2.3	5 000/2.9
含氟沉淀/元/m <sup>3</sup>			3 500/0.8
CMP 沉淀/元/m <sup>3</sup>	4 000/1.5	2 800/1.2	2 500/0.5
酸碱中和/元/m <sup>3</sup>	2 500/1.8	1 300/1.9	1 800/1.7
总计/元/m <sup>3</sup>	3 800/2.1	2 200/2.3	3 200/2.5

#### 5 结论

芯片废水是伴随着工业的发展而产生的一种新型废水,通过对废水的分类收集和单独处理,可以实现芯片废水的总达标排放的目的。通过对各股废水处理工艺的实际处理情况的比较,以及各自的环境经济效益分析,得出芯片废水处理的最佳组合方案:浓氨吹脱吸收工艺—含氟废水两阶段沉淀工艺(含氟废水与 CMP 研磨废水混合处理)—三级酸碱中和处理工艺。

#### 参考文献

- 胡韦林. 微电子工业生产废水处理及回收利用. 工业水处理, 2001, 21(12): 40~41
- 周知义, 窦佩琼, 张耘. 含氟废水处理的一种新工艺. 设备管理与维修, 2004, (8): 31~32
- 高明华, 梁云, 徐怡珊. 氟化工废水处理技术. 化工环保, 2004, 24(91): 186~191

通讯处: 200233 上海市钦州路 508 号

电话: (021) 64085119 - 2517

收稿日期: 2006-02-15

修回日期: 2006-04-18

### 北海市铁山港区供水工程

该供水工程位于广西壮族自治区北海市铁山港区,项目近期建设规模 23 万 m<sup>3</sup>/d,远期建设规模 44.7 万 m<sup>3</sup>/d,建设内容为控制闸,双隧洞 3 278 m,和输水管道 28.4 km。项目总投资 2.120 8 亿元人民币,建成后,年收入 404~485 万美元,利税 157~229 万美元(水价按 0.06 美分/m<sup>3</sup> 计)。

(通讯员 武云甫 任晓燕)