

含氟废水处理工艺的技术改进

程秀绵

(首钢日电电子有限公司, 北京 100044)

[摘要] 通过对集成电路工厂废水种类、成分和原有废水处理工艺及原理的分析, 以及对废水处理系统投入运行以来在工艺、设备、控制等方面存在诸多问题的研究, 经过比较和分析, 采用日本富士化水公司开发的用于处理半导体工业废水的专利技术——Heldy-F 法, 并对原有废水处理工艺进行了技术改造, 改造后系统运行稳定, 出水水质达到国家标准, 运行成本降低, 取得了良好的效果。

[关键词] 集成电路; 含氟废水; 电镀废水

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** B **[文章编号]** 1005-829X(2007)06-0084-03

Technical reform in the fluorine-containing wastewater treatment

Cheng Xiumian

(Shougang NEC Electronics Co., Ltd., Beijing 100044, China)

Abstract: Based on the various kinds of wastewater, components and the technology and principle of the original wastewater treatment in an integrated circuit factory, the researches on the problems of technology, equipment and control in the wastewater treatment system since putting into action have been carried on. After comparison and analysis, the Japanese patent technique, Heldy-F, developed by Jujikasui Engineering Co. to treat semi-conductor industrial wastewater has been used for the technical reform in the original wastewater treatment. After the reform the system runs stably. Through monitoring the wastewater treatment efficiency and calculating the running cost, the wastewater discharge is steady, reaching the national standard and the running cost gets lower, obtaining excellent result.

Key words: integrated circuit; fluorine-containing wastewater; electroplating wastewater

首钢日电电子有限公司(SGNEC)是生产大规模集成电路的企业, 其在中使用了大量的化学药品和清洗水, 产生大量的废水, 主要包括: (1)含氟废水, 来自前工序的湿刻和工器具清洗排水; (2)电镀废水, 来自后工序的电镀生产线排水; (3)酸碱废水, 来自生产纯水的过程中树脂再生废水、RO 浓缩水、车间地沟废水等。各车间废水集中排到该公司的废水处理系统进行处理。此废水处理系统于 1993 年建成, 1994 年 10 月投产运行, 废水水质见表 1, 排放标准见表 2。

1 废水处理工艺

含氟废水和重金属废水的处理方法很多, 但是比较有效和经济的方法是石灰化学沉淀法。直接投加石灰是处理高浓度含氟废水的典型工艺。有关研究表明, pH 和钙浓度都可能影响石灰法除氟过程, pH=8 及 pH \geq 12 时出水可溶氟的浓度最低, 而

表 1 废水水质

	含氟废水	电镀废水	酸碱废水
水量/(m ³ ·d ⁻¹)	800~1 000	140~150	1 000~1 200
pH	2~7	2~7	6~9
BOD/(mg·L ⁻¹)	80	—	—
COD/(mg·L ⁻¹)	50~120	50~100	—
SS/(mg·L ⁻¹)	20~80	20~60	50
F/(mg·L ⁻¹)	90~1 700	20~170	<1
H ₂ O ₂ /(mg·L ⁻¹)	10~100	10~100	—
油/(mg·L ⁻¹)	1	—	—
Pb/(mg·L ⁻¹)	—	1~3.7	—
Cu/(mg·L ⁻¹)	—	1~30	—

8<pH<12 时处理效率最低。采用该法处理含氟废水, 由于沉淀物形成速率较慢, 以及水中其他物质对氟化钙形成的影响, 在实际工程中, 氟浓度仅能降至 10~20 mg/L, 达不到废水排放标准, 必须对废水进一步处理。

石灰沉淀法处理电镀废水的原理是由于石灰溶

表2 废水排放标准

污染物	排放标准	
	北京市	国家
F/(mg·L ⁻¹)	≤5	≤10
COD/(mg·L ⁻¹)	≤150	≤150
SS/(mg·L ⁻¹)	≤161	≤200
Pb/(mg·L ⁻¹)	≤1	≤1
Cu/(mg·L ⁻¹)	≤1	≤1
pH	6~9	6~9

于水时显碱性,可以利用其中的氢氧根同水中的铜铅离子形成氢氧化物沉淀。氢氧化铜在 pH 为 9.0~10.3 时有最小溶解度;当 pH 接近 10 时,石灰沉淀法处理铅效果最为有效,有关资料表明,经过该法处

理后,出水中的铜质量浓度 < 0.1 mg/L, 铅质量浓度为 0.01~0.03 mg/L。

从上面的说明可以看出,虽然用石灰沉淀法既可以处理含氟废水,也可以处理电镀废水,但由于处理过程中的控制参数有较大的区别,必须对这两类废水进行分别处理。由于电镀废水含有一定量的氟化物,所以经过处理的电镀废水必须再经过含氟废水处理系统进一步处理。

为了处理这些废水,SGNEC 最初的废水处理系统采用的是典型的两级石灰—硫酸铝沉淀法。

经过石灰—硫酸铝沉淀法二级处理后,水中氟离子浓度可以降到排放标准以下。原废水处理工艺流程如图 1 所示。

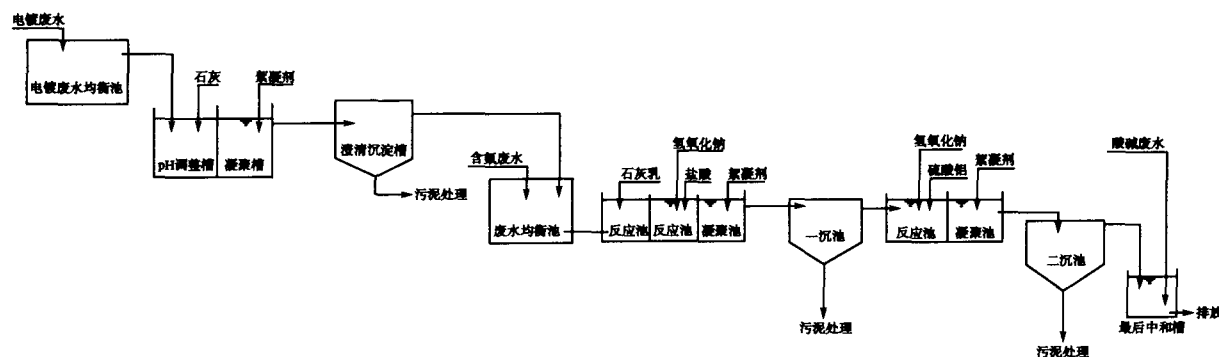


图1 SGNEC原废水处理工艺流程

该系统目前存在的主要问题包括:

(1)工艺设计。石灰过量投加,造成污泥产生量大和药剂浪费;污泥中由石灰残余生料形成的残渣含量较高;污泥中 $n(\text{Ca}):n(\text{F})=5:1$ 。

(2)工作强度。共使用6种药品,需要人工加入料仓和配制的有4种,需要每日配制,工作强度大。

(3)设备损坏。污泥中含未反应的石灰及其残余生料,易造成设备、管道堵塞。石灰中残余生料造成设备磨损明显。

(4)施工问题。由于各反应槽、沉淀槽自然下沉速率不同,原设计的各反应槽的有效高差或增加或减小,通水能力下降;部分反应槽连通口尺寸不合理,造成系统通水能力小于设计能力。

以上问题虽经原设计厂家多次改造,仍未取得明显改善。另外,随着201#装置的投入生产,这样1#、201#产生的废水总量将可能超过该系统的设计处理能力;同时,随着北京市环保工作的加强,对废水系统的稳定性提出了更高的要求。在这种情况下,

必须寻求新的解决方案。

经过对比,决定最终采用Heldy-F法处理废水。Heldy-F法是日本富士化水公司(FUJIKASUI)开发的用于处理半导体工业废水的专利技术,已在北京其他行业中得到应用。

为了确定SGNEC是否适合采用此种工艺,我们进行了相应的对比试验,最终确定采用Heldy-F法改造SGNEC现有的废水处理工艺。

2 Heldy-F法的实施

针对SGNEC废水处理系统的现有问题,制定了改造目标和原则:(1)1#、201#设备全部投入使用后,废水总量预计达到1000 m³/d,相应处理能力必须从原有的800 m³/d提高到1000 m³/d;(2)减少需要人工配制的药品的种类和用量,从而降低工作人员的劳动强度;(3)提高石灰等药剂的使用效率,减少污泥产生量。

经过对现场的调查,在尽可能利用现有设备、设施和控制仪器仪表的前提下,确定了最终的改造工

艺流程方案,见图2。

从图2可以看出,改造后的工艺同原工艺的

主要区别在于:一级处理增加投加亚硫酸钠和由FUJIKASUI生产的专用药剂Heldy-F,同时采用污

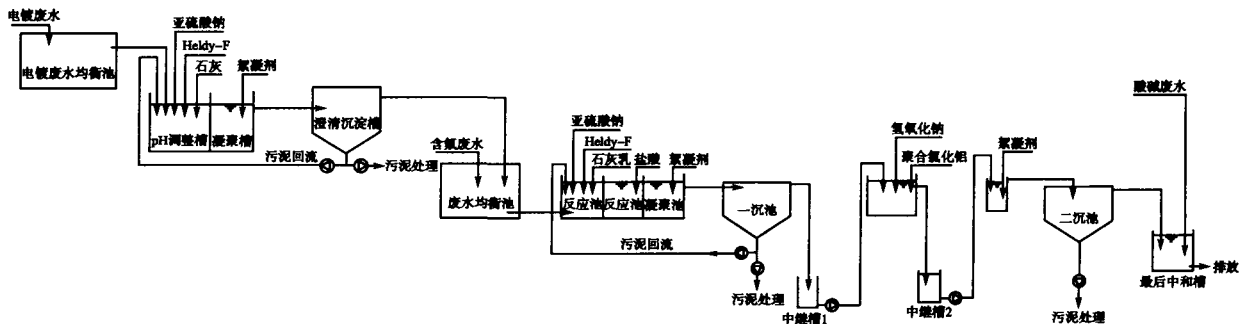


图2 SGNEC改造后的废水处理系统工艺流程

泥回流工艺;二级处理将硫酸铝改用聚合氯化铝。

该工艺流程的主要特点是:

(1)增加投加亚硫酸钠,用于去除水中的双氧水,减少污泥上浮的情况。由于双氧水可以自然分解出氧气,而氧气包裹在污泥中,可能造成污泥上浮。

(2)采用了污泥回流技术,提高了药品的利用率,减少了污泥产生量。

(3)回流污泥中大量的颗粒在又一次絮凝沉淀中成为晶核,提高了泥水分离的效果,有利于在沉淀中形成更大的颗粒,加速沉降。

(4)聚合氯化铝水解形成的胶体颗粒比硫酸铝的更易于捕捉微小的氟化物颗粒和游离的氟离子。

另外,针对SGNEC原系统中存在的问题也进行了相应的改造,达到了好的效果,如针对由于预期水量增大造成设备能力不足的问题,考虑在水量未增大前仍采用现有运转方式,各输水泵1用1备,在未来废水量增大后,将备用泵投入使用解决。

3 改造效果及技术经济分析

原废水处理系统在改造前已运行多年,存在着设施、设备老化和不完善等问题。经过此次改造,基本达到了预期的效果:

(1)设计处理水量增加调试中系统的通水量最高可达到1200 m³/d以上。

(2)减少人工配制的药品,降低了工作人员的劳

动强度。虽然投加的药剂品种增加了1种,但需要人工配制的药品却降为3种。由于药品使用量的降低,在处理相同水量下,药品的配制频率由原来的1次/d降为0.5次/d。

(3)提高药剂利用率,减少污泥产生量。污泥回流技术的应用,明显减少了石灰等药品的使用量,污泥的产生量约减少了1/4~1/3,污泥中的 $n(\text{Ca}):n(\text{F})=1.5:1$,有效地提高了药品的使用效率。

(4)改造前废水处理用化学药品的成本为8~9元/t,改造后为4~5元/t。

(5)节约设备费用17万元左右。

4 结论

SGNEC废水处理系统的改造从确定方案到施工调试完毕约半年时间,尤其是改造实施阶段是在生产排水处理不停止的情况下进行的,改造的工作难度比较大。

通过此次废水处理系统的改造,排水稳定达到北京市水污染物排放标准,降低了化学药品的消耗量,从而使废水处理成本减少,并减少了污泥的产生量,取得了明显的经济效益和社会效益

[作者简介] 程秀绵(1961—),1982年毕业于东北大学,高级工程师,电话:010-88399230,E-mail:chengxiujian@163.com。

[收稿日期] 2006-12-06(修改稿)

·国内水处理专利文摘·

铅改性蒙脱石作为除砷吸附剂的应用方法——栾兆坤,彭先佳,贾智萍. CN 1623649

本发明涉及将铅改性蒙脱石作为除砷吸附剂的应用方法。其主要技术特征是将以天然无害且价格低廉的蒙脱石矿物为原料,采用铅盐改性制备的材料作为水质除砷吸附剂,

吸附后用碱液再生,该吸附剂清洁无害,耐酸碱。将待处理水样调节至中性及偏酸性可提高除砷能力,增加钙镁离子浓度可显著提高吸附剂吸附处理效果,吸附后的吸附剂采用氢氧化钠溶液进行再生。该吸附剂可作为废水和饮用水除砷材料。