

三星半导体公司闪存芯片生产废水处理工程

朱加豆¹, 江宇¹, 洪耀良¹, 黄评²

(1. 苏州科技大学 环境科学与工程学院, 江苏 苏州 215009; 2. 苏州思源环保工程有限公司, 江苏 苏州 215009)

摘要: 根据三星半导体有限公司闪存芯片项目生产废水的水质水量特点,采用“分质预处理-混凝-水解酸化-IC厌氧反应器-A/O-MBR-芬顿氧化-混凝”新型组合工艺进行处理,详细介绍了分质预处理和深度处理阶段的工艺设计、工艺流程和主要构筑物的设计参数。运行结果表明,该组合工艺处理效果稳定,最终出水水质均远优于设计排放标准。

关键词: 芯片生产废水; 分质预处理; 深度处理; 中水回用

中图分类号: TU993 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)10-0105-05

Flash Memory Chip Wastewater Treatment Project of Samsung Semiconductor Company

ZHU Jia-dou¹, JIANG Yu¹, HONG Yao-liang¹, HUANG Ping²

(1. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 2. Suzhou Siyuan Environmental Protection Engineering Company, Suzhou 215009, China)

Abstract: According to the quality and quantity characteristics of wastewater, a new combined process of quality-based pretreatment, coagulation, hydrolytic acidification, IC anaerobic reactor, A/O, MBR, Fenton oxidation, and coagulation process was used to treatment the wastewater produced by the flash memory chip project of Samsung Semiconductor Co. Ltd.. The process design, process flow, and design parameters of main structures were elaborated. The operation showed that the treatment effect was stable and the final effluent was far better than the discharge standard.

Key words: chip production wastewater; quality-based pretreatment; advanced treatment; reclaimed water reuse

三星(中国)半导体有限公司12英寸闪存芯片项目落户于陕西西安高新区,该项目投产运营后,加快了西安国际化大都市的建设步伐,与此同时也产生了大量的芯片生产废水。该生产废水不同于城市生活污水和大多数工业废水,其主要污染物为纳米级至微米级的悬浮物、有机物和无机盐^[1],且芯片废水产生量大、污染物种类多,水质成分复杂,处理

难度较大。目前,半导体企业一般将废水简单物化处理后,排往城市污水处理厂再次进行处理。然而,废水大量排放而非回用,既增加了企业自身的用水成本,又加重了污水处理厂生化池的处理负荷^[2]。为了提高废水处理效率、减少企业用水成本,采用先物化预处理、再生化深度处理的新型组合工艺来处理芯片生产废水。

1 工程概况

1.1 废水水质、水量

根据废水中主要污染物的特点,可分为含铜废水、有机废水、含氟废水、酸碱废水。考虑到该生产

废水总体可生化性较差,故将生活污水引入该系统,以提高废水的可生化性,便于采用生化工艺进行处理。本工程实际处理水量为 $110 \text{ m}^3/\text{d}$,各类生产废水水量和水质见表1。

表1 废水水量、水质

Tab.1 Wastewater quantity and quality

项 目	水量/ ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)	COD/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	氨氮/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	pH 值	总铜/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	氟化物/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	TP/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
含铜废水	27	—	—	—	900 ~ 1 100	—	—
有机废水	45	36 800 ~ 38 000	200 ~ 250	—	—	—	70 ~ 90
含氟废水	18	—	—	—	—	380 ~ 450	—
酸碱废水	10	—	—	6 ~ 8	—	—	—
生活污水	10	250 ~ 350	20 ~ 30	6 ~ 9	—	—	6 ~ 9

注:“—”表示未检测。

1.2 排放标准

废水处理 COD、氟化物及氨氮排放执行《黄河流域(陕西段)污水综合排放标准》(DB 61/224—2011)第二类污染物二级标准,总铜和 pH 值执行《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)第二类污染物一级标准,即 $\text{COD} \leq 300 \text{ mg/L}$ 、 $\text{氟化物} \leq 20 \text{ mg/L}$ 、 $\text{总铜} \leq 0.5 \text{ mg/L}$ 、 $\text{氨氮} \leq 25 \text{ mg/L}$ 、 pH 值为 6 ~ 9。

2 工艺设计

2.1 分质预处理

为了减轻生化工艺的冲击负荷,保证芯片生产废水的处理效果,需按照污染物的不同将废水分质预处理。含铜废水主要污染物为总铜,常用的处理方法有化学沉淀法、离子交换法和电解法等^[3]。其中化学沉淀法处理含铜废水具有投资小、处理成本低等优点,目前被国内外广泛使用。由检测数据可知,有机废水中 COD、氨氮、总磷浓度较高,通过采用芬顿氧化对其进行预处理,可以降低出水污染物的浓度,减轻后续处理单元的压力,提高废水的可生化性。含氟废水采用化学混凝沉淀法处理,可达到较好的除氟效果^[4]。

2.2 深度处理

预处理后,废水中的重金属、有机物和氨氮等不能满足排放要求,还需进一步深度处理。通过一级物化去除废水中的重金属及有机物。设置 IC 厌氧反应器、A/O 和 MBR 生化处理系统,其组合工艺可以高效降解废水中的有机物和氨氮。IC 厌氧反应器具有容积负荷高、出水水质稳定等优点,去除有机物效果显著,但不具有明显的脱氮功能,故在其后设置了 A/O 处理系统^[5]。A/O 处理系统通过内循环

发生硝化/反硝化作用,去除废水中的氨氮,还可以利用好氧微生物的生物降解作用分解废水中的有机物。废水进入 MBR 系统,通过膜的拦截、过滤作用,提升了好氧系统中的生物量,提高了好氧系统的抗毒、抗冲击能力,进一步去除了废水中残余的有机物。在末端设置了芬顿氧化和二级物化处理,强化去除废水中无法生化降解的有机物,并可进一步去除废水中的 COD。因该废水可生化性较差,在 IC 的前端设置了水解酸化池以提高其可生化性,还可作为生物脱氮的预处理工艺,不仅可以有效地提高后续生化处理工艺的效率,还可以补充一定量的反硝化碳源^[6]。根据废水水质、水量和前期工程设计经验,最终采用混凝沉淀 + 水解酸化 + IC + A/O + MBR + 芬顿氧化 + 末端混凝沉淀组合工艺。

3 工艺流程

3.1 分质预处理

此预处理阶段全部采用间歇处理的方式运行,主要对含铜废水、有机废水、含氟废水进行预处理,处理工艺流程见图1。

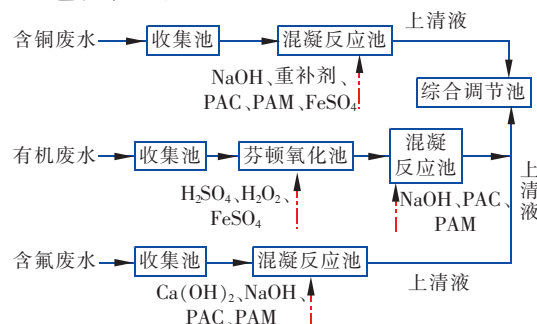


图1 废水分质处理工艺流程

Fig.1 Flow chart of quality-based pretreatment

根据含铜废水水质的特点选用氢氧化物沉淀法进行预处理。通过投加 NaOH 调节 pH 值在 8.5 左右,使废水中的铜离子形成氢氧化铜沉淀;再投加重补剂、 FeSO_4 、PAC、PAM,使废水中胶体颗粒物和氢氧化铜沉淀物发生混凝沉淀反应,从而去除废水中的铜。Fenton 法处理有机废水分为两个阶段:第一阶段加入 H_2SO_4 调节废水 pH 值至 3~4,再投入适量的 FeSO_4 、 H_2O_2 ,反应 30 min,利用芬顿反应将废水中的部分有机物氧化分解;第二阶段加入 NaOH 调节废水 pH 值在 8.0 左右,再适量投加 PAC、PAM,使废水中胶体、颗粒物、沉淀物发生混凝反应。根据以往运行经验,含氟废水单独使用化学沉淀除氟效果不佳,故投加混凝剂提高处理效果。当调节废水的 pH 值在 8~10 之后,加入氢氧化钙、PAC、PAM,通过混凝剂中的金属钙离子水解生成细微的胶粒与絮体,去吸附氟离子产生共沉淀除氟^[4],再通过 PAC、PAM 使废水发生混凝反应。

废水分质预处理后静置沉淀,并将含铜废水沉淀污泥通过隔膜泵打入 1#板框压滤机进行脱水,压滤液和上清液进入综合废水调节池进行深度处理。将有机废水和含氟废水处理产生的污泥泵入叠螺式污泥脱水机内进行脱水,上清液进入综合废水调节池进行深度处理,泥饼作为固废处置。

3.2 深度处理

废水深度处理全部采用连续处理的方式运行,主要对分质预处理后的三类废水、酸碱废水和生活污水进一步综合处理,工艺流程见图 2。

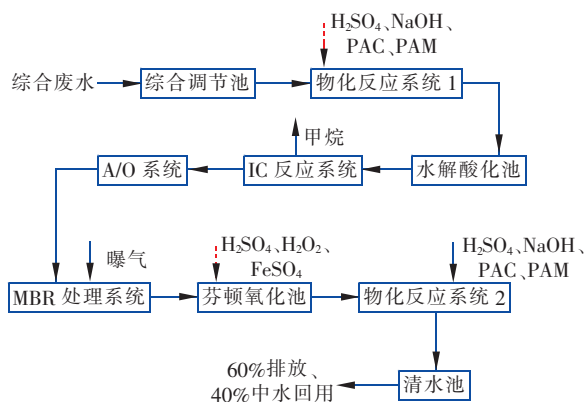


图2 废水深度处理工艺流程

Fig. 2 Flow chart of advanced treatment process

经预处理后,综合废水中重金属铜在 35~52 mg/L 之间,可通过混凝沉淀法进一步去除。物化出

水进入厌氧水解酸化池,控制 pH 值在微生物生长的最佳范围,在水解细菌和酸化细菌共同作用下,能改善废水的可生化性,由监测的 B/C 值的变化可以看出,经过水解酸化池后 B/C 值由原先的 0.23 变化为 0.42,易于后段的生化反应。水解酸化池出水进入 IC 反应系统,此系统中的厌氧微生物发生厌氧降解作用,将废水中有机物分解成沼气排出,有机物去除效率高达 65% 以上。经过内循环厌氧反应器出水进入厌氧沉淀池沉淀污泥,污泥混合液回流到综合废水调节池,上清液流入 A/O 的缺氧生物反应池,后进入接触氧化池进行反应。随后出水流入好氧沉淀池内进行泥水分离后进入 MBR 池。MBR 的核心是采用陶瓷平板微滤膜代替传统的二沉池进行固液分离。在膜的高截留率作用下,使生物反应器内具有较高的微生物浓度和较长的水力停留时间,而微生物浓度的提高和水力停留时间的延长,可使生化反应进行得更彻底,膜出水水质更好。在 MBR 设计时采用了一体化膜生物反应器,通过曝气形成的剪力和紊动,可使固体不易于堆积在膜表面,从而降低膜污染和延长膜的使用寿命。为了确保出水水质达标,MBR 出水进行芬顿氧化和絮凝沉淀反应。废水处理达标后,60% 外排,40% 进行中水回用。回用水主要用于废水处理系统药剂的溶解和地面冲洗等。

各部分产生的污泥以及生化处理过程产生的剩余污泥进入污泥池后,用隔膜泵打入 2#板框压滤机,将污泥压成含水率为 70%~80% 泥饼后外运,上清液回流到综合废水调节池进行再处理。

4 主要构筑物及设计参数

4.1 分质预处理

预处理阶段主要是对三股不同水质水量的废水进行处理,此阶段废水处理主要构筑物有收集池和反应池,其中收集池为地下式的钢筋混凝土加防腐结构,反应池为碳钢加防腐结构。

含铜废水收集池有效容积为 75 m^3 ,1 座;含铜废水反应池尺寸为 $\varnothing 2.0 \text{ m} \times 3.5 \text{ m}$,有效容积为 10 m^3 ,1 座;配有过滤面积为 30 m^2 的 1#板框压滤机 1 台。有机废水收集池有效容积为 110 m^3 ,1 座;有机废水反应池尺寸为 $\varnothing 2.5 \text{ m} \times 3.5 \text{ m}$,有效容积为 15 m^3 ,1 座。含氟废水收集池有效容积为 50 m^3 ,1 座;含氟废水反应池尺寸为 $\varnothing 2.0 \text{ m} \times 3.5 \text{ m}$,有效容积为 10 m^3 ,1 座;配有处理量为 $5 \text{ m}^3/\text{h}$ 的叠螺式污泥

脱水机1台,有机废水和含氟废水污泥脱水共用。

4.2 深度处理

① 综合废水调节池。水力停留时间为18 h,有效容积为180 m³,1座,钢筋混凝土加防腐结构,地下式。

② 物化反应系统1。尺寸为1.4 m×1.4 m×2.7 m,水力停留时间为30 min,共4座,分别是pH调节池、混凝池、絮凝池、pH回调池,碳钢加防腐结构。沉淀池尺寸为Ø4.5 m×4.5 m,设计表面负荷为0.7 m³/(m²·h),1座,碳钢加防腐结构。

③ 水解酸化池。有效容积为350 m³,1座,钢筋混凝土加防腐结构;配有Ø160 mm组合填料240 m³。厌氧沉淀池尺寸为5.5 m×3.5 m×4 m,1座,钢筋混凝土防腐结构。

④ IC反应系统。IC池体尺寸为Ø9.0 m×18.0 m,1座,碳钢/不锈钢加防腐结构。安装附件包括:三相分离器、布水系统、气液分离器、集气罩等。厌氧沉淀池尺寸为Ø4.0 m×4.5 m,碳钢加防腐结构,配有中心导流筒1个,刮泥机1台。

⑤ A/O系统。缺氧池水力停留时间为9 h,有效容积为90 m³,1座,钢筋混凝土加防腐结构,配有高效脱氮填料65 m³。接触氧化池水力停留时间为48 h,有效容积为480 m³,1座,钢筋混凝土加防腐结构;配有高效脱氮填料300 m³。好氧沉淀池尺寸为4.0 m×4.0 m×4.0 m,1座,钢筋混凝土加防腐结构。

⑥ MBR好氧生物反应池。设计尺寸为12.0 m×9.0 m×4.0 m,1座,钢筋混凝土加防腐结构,配有风量为18 m³/min、风压为45 kPa的罗茨风机3台,2用1备。

⑦ 芬顿氧化池和物化反应系统2。尺寸为1.4 m×1.4 m×2.7 m,水力停留时间为30 min,5座,分别是:氧化池、pH调节池、混凝池、絮凝池、pH回调池,碳钢加防腐结构。沉淀池尺寸为Ø4.0 m×3.5 m,1座,碳钢加防腐结构。

⑧ 清水池。1座,有效容积为30 m³,水力停留时间为3 h,钢筋混凝土加防腐结构。污泥池有效容积为70 m³,1座,钢筋混凝土加防腐结构;配有过滤面积为100 m²的板框压滤机1台。

5 工程调试及其效果

该厂于2015年底竣工,之后进入调试阶段。在满足设计处理水量和水质要求下,向生化部分投加

厌氧污泥210 t、好氧污泥67 t,接种污泥均来自高新区某污水处理厂。向水解酸化池中加入60 t厌氧污泥,水解酸化池出水通过换热器升温,将温度控制在35~39℃,后进入IC厌氧反应器。将150 t的厌氧污泥投加到IC厌氧反应器内,控制进水pH值在6.8~7.2之间,进水COD与硫酸根离子之比≥5,氯离子≤3 000 mg/L。向缺氧池内加入7 t好氧污泥,接触氧化池内投加60 t好氧污泥,保证池内各点曝气量均匀、溶解氧控制在3~5 mg/L及污泥挂膜效果良好。

经过4个多月的调试,整个废水处理工艺运行稳定,出水水质良好。监测预处理阶段、深度处理阶段进出水各指标数据,并详细计算出其去除效率(见表2~4)。

表2 预处理进、出水水质及去除率

Tab.2 Influent and effluent quality and removal rate of pretreatment

项 目	COD	NH ₃ -N	总铜	氟化物
进水浓度/(mg·L ⁻¹)	36 800 ~ 38 000	200 ~ 250	900 ~ 1 100	380 ~ 450
出水浓度/(mg·L ⁻¹)	23 500 ~ 25 000	190 ~ 210	180 ~ 200	120 ~ 160
去除率/%	34 ~ 36	5 ~ 16	80 ~ 82	64 ~ 68

表3 深度处理进、出水水质及去除率

Tab.3 Influent and effluent quality and removal rate of advanced treatment

项 目	COD	NH ₃ -N	总铜	氟化物
进水浓度/(mg·L ⁻¹)	10 000 ~ 10 500	85 ~ 100	35 ~ 52	22 ~ 33
出水浓度/(mg·L ⁻¹)	70 ~ 110	11 ~ 15	0.20 ~ 0.35	8 ~ 12
去除率/%	98.5 ~ 99.3	85.0 ~ 87.0	99.3 ~ 99.4	63.5 ~ 64

表4 深度处理COD去除效果

Tab.4 COD removal effect of advanced treatment

项 目	进水COD/(mg·L ⁻¹)	出水COD/(mg·L ⁻¹)	处理效率/%
生化前混凝沉淀	10 000 ~ 10 500	7 700 ~ 8 200	20 ~ 23
水解酸化	7 700 ~ 8 200	6 000 ~ 6 700	18 ~ 22
IC厌氧反应系统	6 000 ~ 6 700	1 800 ~ 2 300	65 ~ 70
A/O处理系统	1 800 ~ 2 300	390 ~ 470	78 ~ 80
MBR处理系统	390 ~ 470	100 ~ 150	67 ~ 74
芬顿氧化+混凝沉淀	100 ~ 150	70 ~ 110	26 ~ 30

由表2~4可以看出,进水水质波动大,但出水水质较为稳定,并保持较高的去除率。最终出水

COD、 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 、总铜、氟化物的平均浓度远低于设计的出水标准。

6 技术经济指标

该工程总投资为490万元。运行费用包括电费、药剂费、人工管理费三部分。①电费。总耗电量为 $1\,368\text{ kW} \cdot \text{h/d}$,电价按 $0.8\text{ 元}/(\text{kW} \cdot \text{h})$ 计,则电费为 $9.95\text{ 元}/\text{m}^3$ 。②药剂费。本系统需加酸碱调节pH值,投加PAC、PAM等进行物化反应,投加 H_2O_2 和 FeSO_4 发生芬顿反应,经计算得出药剂费约为 $6.4\text{ 元}/\text{m}^3$ 。③人工管理费。设操作工2人,工资为 $3\,000\text{ 元}/(\text{月} \cdot \text{人})$,计算得出人工费为 $1.82\text{ 元}/\text{m}^3$ 。合计运行费用为 $18.17\text{ 元}/\text{m}^3$ 。

7 结论

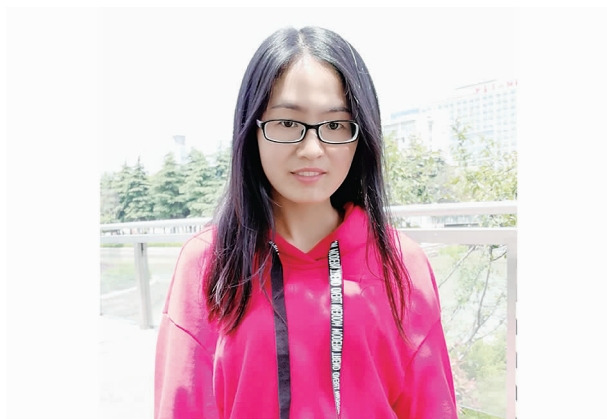
① 芯片生产废水水质成分复杂、处理难度较大,采用分质预处理可以有效去除废水中氟化物、铜离子和有机物等主要污染物,缓解了生化池的处理负荷,保证了后续生化处理的顺利进行。

② 混合后废水中有机物浓度仍较高,故采用深度处理工艺进一步处理。通过IC-A/O-MBR联合运行,可以高效降解废水中的COD和氨氮。末端芬顿氧化+混凝沉淀可强化去除废水中残余的污染物。

③ 经新型组合工艺处理后的出水,有40%可以回用,达到了水资源利用资源化要求,同时降低了运行成本。

参考文献:

- [1] 肖燕,陈彤,胡永健,等. 面向半导体废水回用处理的MBR-RO组合工艺可行性[J]. 水处理技术,2013,(2):102-106.
Xiao Yan, Chen Tong, Hu Yongjian, *et al.* Feasibility of semiconductor wastewater reclamation by using MBR-RO process[J]. Technology of Water Treatment, 2013, (2):102-106(in Chinese).
- [2] Lin S H, Kiang C D. Combined physical, chemical and biological treatments of wastewater containing organics from a semiconductor plant. [J]. J Hazard Mater, 2003, 97(1/3):159-171.
- [3] 雷兆武,孙颖. 含铜废水处理技术现状[J]. 中国环境管理干部学院学报,2009,19(1):61-62,98.
Lei Zhaowu, Sun Ying. The current state of the technology treating wastewater containing copper[J]. Journal of Environmental Management College of China, 2009, 19(1): 61-62, 98(in Chinese).
- [4] 崔佳丽,王增长. 含氟废水处理试验研究[J]. 太原理工大学学报,2006,(6):634-636.
Cui Jiali, Wang Zengzhang. Treatment study of fluoric wastewater in an aluminum magnesium alloy plant[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2006, (6): 634-636(in Chinese).
- [5] 谢立群,孙强,代宁辉,等. IC-A/O工艺处理谷物蛋白废水[J]. 工业水处理,2015,(1):94-96.
Xie Liqun, Sun Qiang, Dai Ninghui, *et al.* IC-A/O process for treatment of cereal protein wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2015, (1): 94-96(in Chinese).
- [6] 李晓晨,潘俊成. 水解作为污水生物脱氮预处理工艺的可行性研究[J]. 江苏环境科技,2004,17(1):1-3.
Li Xiaochen, Pan Juncheng. Feasibility study of hydrolysis as biological denitrification pretreatment process for wastewater[J]. Jiangsu Environmental Science and Technology, 2004, 17(1):1-3(in Chinese).



作者简介:朱加豆(1991-),女,安徽宿州人,硕士研究生,研究方向为水污染控制工程。
E-mail:2480391941@qq.com
收稿日期:2017-12-03