

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.12.023

# 集成电路企业含氟废水深度处理示范工程分析

卢永<sup>1,2</sup>, 汪林<sup>2</sup>, 张炜铭<sup>1,2</sup>, 黄如全<sup>2</sup>, 冯向文<sup>2</sup>, 张孝林<sup>1</sup>,  
吕振华<sup>2</sup>

(1. 南京大学环境学院 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 江苏 南京 210023;  
2. 江苏南大环保科技有限公司 国家环境保护有机化工废水处理与资源化工程技术中心,  
江苏 南京 210046)

**摘要:** 集成电路行业生产过程中会产生大量含氟废水,随着氟排放标准逐渐提高,采用传统沉淀法已难以满足需求。针对南京市某工业园区污水处理厂集成电路含氟废水,示范项目采用“混凝沉淀-纳米材料吸附”组合工艺进行处理,处理规模为1 000 m<sup>3</sup>/d。三个月的运行结果表明,进水氟浓度为4~5.5 mg/L,出水氟浓度稳定达到1 mg/L以下。该项目直接投资约550万元,废水处理成本约1.966元/m<sup>3</sup>。

**关键词:** 集成电路; 含氟废水; 深度处理; 化学沉淀; 纳米材料吸附

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2023)12-0141-04

## Analysis on a Demonstration Project of Advanced Treatment of Fluoride Wastewater from Integrated Circuit Enterprises

LU Yong<sup>1,2</sup>, WANG Lin<sup>2</sup>, ZHANG Wei-ming<sup>1,2</sup>, HUANG Ru-quan<sup>2</sup>,  
FENG Xiang-wen<sup>2</sup>, ZHANG Xiao-lin<sup>1</sup>, LÜ Zhen-hua<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China; 2. State Environmental Protection Engineering Center for Organic Chemical Industrial Wastewater Disposal and Resource Reuse, Jiangsu NJU Environmental Technology Co. Ltd., Nanjing 210046, China)

**Abstract:** A large amount of fluoride wastewater is produced in the process of integrated circuit industry. With a gradual improvement of fluoride discharge standard, it is difficult to meet the requirement by using traditional precipitation methods. A combined process of coagulation sedimentation and nano-material adsorption is adopted to treat the integrated circuit wastewater from an industrial park wastewater treatment plant in Nanjing. The project scale is 1 000 m<sup>3</sup>/d and the influent fluoride concentration is 4~5.5 mg/L. Within three months, the effluent fluoride concentration remained below 1 mg/L. The investment of the demonstration project is about 5.5 million yuan, and the total cost of wastewater treatment is about 1.966 yuan/m<sup>3</sup>.

**Key words:** integrated circuit; fluoride wastewater; advanced treatment; chemical

基金项目: 国家重点研发计划“纳米科技”重点专项(2016YFA0203100); 污染控制与资源化研究国家重点实验室开放基金资助项目(PCRRF19008)

通信作者: 张炜铭 E-mail: zhangwm@nuep.com.cn

precipitation; nano-material adsorption

近年来,随着制造业智能化升级浪潮的到来,高端芯片需求持续增长,我国集成电路行业已进入快速发展阶段。集成电路的快速发展也给环境保护带来了巨大压力。集成电路行业生产过程中会产生大量废水,此类废水具有氨氮和氟化物浓度高的特点,对人体和生态环境影响强烈<sup>[1]</sup>。其中,含氟废水水量较大,排放浓度较高( $F^-$ 为8~20 mg/L),导致许多地区出现受纳水体氟化物超标和氟排放总量不足的问题。

目前,国内外含氟废水的处理方法主要包括沉淀法、吸附法、离子交换树脂法、膜分离法等。对于高浓度含氟废水( $F^- \geq 20$  mg/L),一般采用化学沉淀法,即投加钙盐或石灰,利用钙离子与氟离子生成氟化钙沉淀去除 $F^-$ <sup>[2]</sup>。对于低浓度含氟水( $F^- \leq 20$  mg/L),一般采用混凝沉淀法,即投加铝盐混凝剂,利用混凝剂在水中形成带正电的胶粒吸附水中的 $F^-$ ,使胶粒相互聚集,形成较大的絮状物沉淀,以达到除氟的目的。沉淀法具有原理简单、处理方便、成本低、效果好的优点,但存在设备庞大、出水难达标、沉淀沉降缓慢等缺点<sup>[3]</sup>。膜分离法可用于含氟废水的深度处理,但是集成电路废水中含有大量的硅和少量的钙,在高压下极易造成膜堵塞,导致膜通量和分离效率急剧下降,而频繁的膜清洗将造成废水处理运行成本大幅增加。离子交换树脂虽然对水中阴离子具有较高的吸附容量,但对 $F^-$ 的选择性较差,对存在大量竞争离子的工业废水体系,难以达到理想的除氟效果<sup>[4]</sup>。吸附法利用填充基质与废水中污染物进行离子交换或表面化学反应,从而去除氟化物,该方法操作简便,除氟效果稳定<sup>[5]</sup>。常用的除氟吸附剂主要有活性氧化铝、骨炭、沸石、膨润土、活性炭、活性粉煤灰、椰子壳、氧化镁、羟基磷灰石、氧化锆、稀土化合物等。在一定条件下,吸附法均能实现氟深度净化,但是常用吸附剂的吸附容量低、吸附选择性差,且存在脱附再生后吸附能力下降等问题。

本项目组制备的锆纳米复合吸附材料(HZO@HCA,粒径0.6~0.7 mm,微孔体积0.148 cm<sup>3</sup>/g,表观密度0.75 g/mL)具有微孔结构,吸附容量较大(5~50 mg/g),可有效阻止水中有机物对氟离

子的竞争吸附,孔道内纳米级金属氧化物对氟离子具有强选择吸附性;并且该材料含叔胺基团,可在碱性条件下促进污染物的脱附,使得HZO@HCA具有高效吸附再生能力<sup>[6]</sup>。此外,该类纳米材料已克服易团聚失活、难操作、潜在环境风险等规模化水处理应用瓶颈。

南京市某工业园区污水处理厂受纳河流出现氟化物容量不足的情况,污水厂即将面临氟排放标准被提高(稳定小于1 mg/L)的问题。因此,该污水处理厂亟需增加深度除氟工艺。针对某工业园区污水处理厂集成电路企业含氟废水深度处理需求,采用混凝沉淀-纳米材料吸附工艺进行深度除氟,考察了组合工艺的工程化运行效果,从而为集成电路行业深度除氟提供新思路。

## 1 工程概况

该示范工程位于南京市某工业园区污水处理厂内,建设规模为1 000 m<sup>3</sup>/d,进水为经过前处理的集成电路企业生产工艺废水。废水前端处理工艺为“反应沉淀池+调节池+水解酸化池+改良AA/O+沉淀池”,可将废水处理至 $F^- \leq 10$  mg/L。为降低污水厂出水氟浓度,以缓解附近河流氟化物容量不足的情况,示范项目采用“混凝沉淀+纳米材料吸附”工艺,设计出水 $F^-$ 稳定小于1 mg/L。设计进、出水水质如表1所示。

表1 设计进、出水水质

Tab.1 Design influent and effluent quality

项目	pH	$F^-$ / (mg· L <sup>-1</sup> )	SS/ (mg· L <sup>-1</sup> )	浊度/ NTU	TN/ (mg· L <sup>-1</sup> )	COD/ (mg· L <sup>-1</sup> )
进水	6~9	$\leq 10$	$\leq 10$	$\leq 5$	$\leq 15$	$\leq 50$
出水	6~9	$\leq 1$	$\leq 3$	$\leq 1$		

## 2 工艺流程

根据废水处理目标,本工程采用纳米材料吸附法对含氟废水进行深度除氟。因进水氟浓度和SS较高,为提高纳米材料吸附效率、防止材料堵塞、延长吸附材料使用寿命,故在吸附工艺前增加混凝沉淀工艺,即采用“混凝沉淀+纳米材料吸附”的组合工艺。

工艺流程见图1。

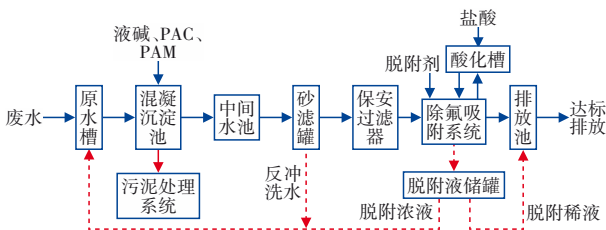


图1 废水处理工艺流程

Fig.1 Flow chart of wastewater treatment process

① 混凝沉淀工艺

混凝沉淀工艺主要用于去除废水中的悬浮物与一定浓度的氟。在混凝沉淀池中加入NaOH调节pH至弱碱性,加入极少量的PAC和PAM,形成聚铝絮体,通过吸附、网捕作用去除水中的SS与部分SS状态存在的氟化物。然后通过斜板沉淀池进行泥水分离,继而在中间水池缓存。

② 纳米材料吸附工艺

纳米材料吸附是核心工艺,通过该工艺实现废水的深度除氟。纳米材料吸附系统采用2柱并联吸附、1柱脱附的运行方式,单柱吸附材料装填约2.5 m<sup>3</sup>,工作条件见表2。

表2 吸附系统工作条件

Tab.2 Working conditions of the adsorption system

工作条件	数值
工作温度/℃	15~50
特殊压力损失(15℃)/(kPa·h <sup>-1</sup> ·m <sup>-2</sup> )	1.1
最大允许压力损失/kPa	250
吸附床膨胀率/%	10~15
单柱吸附流量/(m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> )	25
单柱吸附周期/h	120

纳米材料具有孔道结构,为避免杂质堵塞孔道造成有效吸附比表面积减少,从而影响材料吸附性能、降低技术经济性,故纳米材料吸附工艺前端特别增加砂滤罐和保安过滤器,对进入吸附系统的废水进行再次把关,控制SS<3 mg/L,并协同去除少量有机物质。控制单个吸附柱内流量为20~30 m<sup>3</sup>/h,保证出水F<sup>-</sup>稳定保持在1 mg/L以下,工作4~5 d后进行脱附。

③ 脱附工艺

纳米材料吸附接近饱和时,需要对材料进行脱附,以便于材料的循环利用。使用浓度为4%的NaOH作脱附剂进行脱附,工作温度为15~50℃,再生线速度为3~5 m/h。前期小试已验证脱附率接近100%,且脱附过程对材料吸附性能影响甚微。每个

脱附周期中,初期2 BV脱附液含氟浓度高(5 000~6 000 mg/L),回流至混凝沉淀池,由于回流脱附液量少并不会对原水水质有较大影响;后期脱附液仅含痕量氟,杂质成分少,可分类储存,阶梯循环脱附套用。每批次脱附液最多循环两次后即作为高浓液回流至混凝沉淀池处置。为中和脱附液的碱性,脱附完成后对吸附材料进行酸化处理,以待下一个周期继续脱附。

3 主要构筑物及设计参数

主要构筑物及设计参数见表3。

表3 主要构筑物清单

Tab.3 Major structures

构筑物	主要参数	材质	数量
原水槽	12 m×9 m×5 m	碳钢+环氧煤沥青	1座
混凝反应池	2.3 m×6.8 m×3.4 m	碳钢+环氧煤沥青	1座
沉淀池	2.3 m×4.6 m×3.4 m	碳钢+环氧煤沥青	2座
中间水池	11 m <sup>3</sup>	碳钢+环氧煤沥青	1座
砂滤罐	Ø2.0 m×H3.6 m	碳钢+玻璃钢防腐	2座
保安过滤器	45 m <sup>3</sup> /h,精度5 μm	钢衬胶	1台
除氟吸附系统	Ø1.2 m×H3.6 m	钢衬胶	3套
脱附液槽	10 m <sup>3</sup>	碳钢+玻璃钢防腐	1座
酸化槽	10 m <sup>3</sup>	碳钢+玻璃钢防腐	1座
排放池	8 m×6 m×5 m	碳钢+环氧煤沥青	1座

4 处理效果

该工程建成后,试运行3个月,处理效果稳定,运行数据见图2。

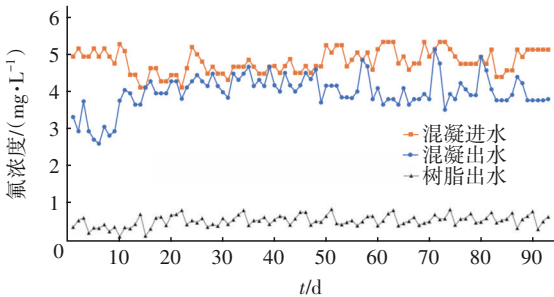


图2 进、出水氟浓度

Fig.2 F<sup>-</sup> concentration of influent and effluent

结果表明,系统进水F<sup>-</sup>为4~5.5 mg/L,混凝出水F<sup>-</sup>为2.6~5.1 mg/L。出水变化幅度较大,主要原因是进水F<sup>-</sup>浓度波动较大,给混凝系统带来一定冲击。混凝出水经过砂滤后进入纳米材料吸附系统,经过纳米材料吸附处理后出水稳定低于1 mg/L。吸附结束后,使用浓度为4%的NaOH对纳米吸附材料进行脱附,初始脱附浓液由于含氟浓度高需回到工

艺前端进行混凝沉淀处理;而含氟浓度低的脱附液可以储存继续用于后续脱附。

## 5 经济分析

该工程直接投资约为550万元,包含了设计、设备工程、土建工程、安装工程等。运行成本主要包括药剂费、电费、污泥处置费等,不含折旧、维修、人工等管理费用。单位废水直接运行成本合计约1.966元/m<sup>3</sup>,其中混凝沉淀单元运行成本约0.996元/m<sup>3</sup>、吸附单元运行成本约0.97元/m<sup>3</sup>(见表4)。本项目进水为生化处理尾水,悬浮物及氟化物浓度波动较大,采用混凝沉淀进行预处理,如进水水质稳定,且悬浮物浓度较低,混凝沉淀单元可省去,运行成本将大幅降低。

表4 运行成本分析

Tab.4 Analysis of the project operating cost

项 目	消耗量/产量	单价	运行费用/ (元·m <sup>-3</sup> )
混 凝 沉 淀 单 元	液碱(32%)	0.260 kg/m <sup>3</sup>	700 元/t
	PAC(35%)	0.076 kg/m <sup>3</sup>	3 000 元/t
	PAM(阴离子)	0.003 kg/m <sup>3</sup>	20 000 元/t
	电	0.505 kW·h /m <sup>3</sup>	0.8 元/(kW·h)
	污泥处理	污泥产量0.3 kg/m <sup>3</sup> (含水率为60%)	400 元/t
	小计		≈0.996
吸 附 单 元	液态HCl (31%)	0.320 kg/m <sup>3</sup>	300 元/t
	液碱(32%)	0.420 kg/m <sup>3</sup>	700 元/t
	电	0.25 kW·h /m <sup>3</sup>	0.8 元/(kW·h)
	污泥处理	污泥产量<0.01 kg/m <sup>3</sup> (含水率60%)	400 元/t
	材料损耗	周期按6.5年计	12 万元/m <sup>3</sup>
	小计		≈0.97

## 6 结论

① 工程实践表明,采用混凝沉淀+纳米材料吸附组合工艺处理集成电路企业含氟废水,具有工艺流程简单、系统运行稳定、处理效果好、耐冲击负荷能力强等优点。

② 示范工程经过连续3个月的运行,除氟效

果稳定,进水F为4~5.5 mg/L,出水氟浓度均低于1 mg/L。

③ 该工程处理规模为1 000 m<sup>3</sup>/d,直接投资约550万元,废水处理成本约1.966元/m<sup>3</sup>。

## 参考文献:

- [1] 韩伟,叶渊,李彦希,等.高氟地区电解铝厂场地氟污染特征及其风险评估[J].环境工程技术学报,2021,11(4):727-733.  
HAN Wei, YE Yuan, LI Yanxi, et al. Fluorine pollution characteristics and risk assessment of electrolytic aluminum plant site in high fluoride area [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2021, 11(4): 727-733 (in Chinese).
- [2] MEENAKSHI, MAHESHWARI R C. Fluoride in drinking water and its removal[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, B137: 456-463.
- [3] GAN Y H, WANG X M, ZHANG L, et al. Coagulation removal of fluoride by zirconium tetrachloride: performance evaluation and mechanism analysis [J]. Chemosphere, 2019, 218: 860-868.
- [4] JAGTAP S, YENKIE M K, LABHSETWAR N, et al. Fluoride in drinking water and defluoridation of water [J]. Chemical Reviews, 2012, 112 (4): 2454-2466.
- [5] ROBshaw T J, DAWSON R, BONSER K, et al. Towards the implementation of an ion-exchange system for recovery of fluoride commodity chemicals. Kinetic and dynamic studies [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 367: 149-159.
- [6] ZHANG X, ZHANG L, LI Z, et al. Rational design of antifouling polymeric nanocomposite for sustainable fluoride removal from NOM-rich water [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51: 13363-13371.

作者简介:卢永(1983-),男,安徽泗县人,博士,副高级工程师,主要研究方向为水污染控制。

E-mail:luy@nuep.com.cn

收稿日期:2021-12-21

修回日期:2022-02-09

(编辑:衣春敏)