

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.05.015

砷化镓芯片行业含砷废水深度处理中试研究

雷 成, 黄文凤, 章 慧, 张亚明, 唐 彤, 舒 俊, 黄 莉
(四川恒泰环境技术有限责任公司, 四川 绵阳 621000)

摘 要: 某砷化镓芯片生产厂家的含砷废水经石灰-铁盐法处理后,出水中砷浓度仍有0.2 mg/L,未达到回用水的要求。采用含有活性炭三维电极的一体化除砷装置对该含砷废水进行中试规模的深度处理,结果表明,装置在药剂投加量为0.10 g/L、反应时间为60 min、pH为9的最佳条件下运行30 d后,对废水中砷的去除率基本稳定在98%以上,且出水中砷浓度低于0.005 mg/L,达到了《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006),可满足回用要求。

关键词: 砷化镓芯片; 含砷废水; 深度处理; 电化学; 三维电极; 一体化装置

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)05-0101-05

A Pilot Study on Advanced Treatment of Arsenic-containing Wastewater in Gallium Arsenide Chip Industry

LEI Cheng, HUANG Wen-feng, ZHANG hui, ZHANG Ya-ming, TANG Tong,
SHU Jun, HUANG Li

(Sichuan Entech Environment Technology Co. Ltd., Mianyang 621000, China)

Abstract: The arsenic concentration in the wastewater from a gallium arsenide chip manufacturer was still 0.2 mg/L after the treatment of lime-ferric salt process, which did not meet the requirement of reuse water. A pilot-scale integrated arsenic removal device containing activated carbon three-dimensional electrode was used for the advanced treatment of arsenic-containing wastewater. The optimal operational parameters were as follows: chemicals dosage of 0.10 g/L, reaction time of 60 min and pH of 9. After 30 days of operation with these parameters, the removal rate of arsenic in the wastewater basically stabilized above 98%, and the arsenic concentration in the effluent was less than 0.005 mg/L, which met the limit specified in *Standards for Drinking Water Quality* (GB 5749-2006) and could be reused to production.

Key words: gallium arsenide chip; arsenic-containing wastewater; advanced treatment; electrochemistry; three-dimensional electrode; integrated device

作为重要的半导体材料,砷化镓属于Ⅲ~Ⅴ族化合物半导体,由其制成的半绝缘高阻材料的电阻率比硅、锗高3个数量级以上,可用来制作集成电路衬底。宽禁带(1.4 eV)、高电子迁移率[8 500 cm²/(V·s)]、能带结构为直接带隙的特点决定了其在微

电子器件研制中的主要地位^[1]。但在砷化镓芯片的生产过程中,研磨、清洗等工序会产生含砷废水,而砷是剧毒物质,会对人体和环境造成伤害,因此需对含砷废水进行处理,达标后排放或回用。

含砷废水的处理方法有吸附法、化学沉淀法、絮

基金项目:绵阳市科技成果转化项目(2021ZYZF3002)

凝法、离子交换法、膜分离法、生物法^[2]等,其中以石灰法、石灰-铁盐法为代表的化学沉淀法最为常用^[3]。某砷化镓芯片生产商采用石灰-铁盐法+膜分离法相结合的方式来处理其生产工艺中产生的含砷废水,能使砷从来水的40 mg/L降至0.01 mg/L,达到《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)的要求,从而回用。但该方法流程长,需外加氧化药剂,膜的成本也高。

近年来,随着电能的发展,在废水处理领域,电化学法因其具有设备简单、效率高等优点,引起了广泛关注。张凤霞等^[4]采用电化学催化还原去除水中硝酸根,结果表明其对硝酸根和总氮有较好的去除效果。邓阳等^[5]将电化学法用于处理垃圾渗滤液生化出水,其COD、氨氮、总氮和TOC的去除率分别可达94.12%、99.55%、94.17%和61.65%。邓景衡等^[6]采用三维电极处理铅镉混合重金属废水,对重金属铅和镉都有很高的去除率。

笔者采用一体化除砷装置对砷化镓芯片生产项目产生的含砷废水进行深度处理,该装置的核心单元为三维电极,相较于常用的平板电极,三维电极效率更高。通过中试装置,研究药剂投加量、反应时间、pH等参数对除砷效果的影响,对参数进行优化并考察装置的稳定运行效果,旨在为电催化氧化在砷化镓芯片行业含砷废水深度处理中的工程应用提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 进水水质

试验进水取自砷化镓芯片生产厂家的砷处理系统出水箱,是经混凝沉淀处理后的废水,其pH为9~11,砷浓度为160~260 μg/L。

1.2 试验装置

在前期小试获得较好效果的基础上,为探究电化学法除砷在工程上应用的可行性,特研发设计一套中试装置,先在中试规模下验证该方法的除砷效果。中试装置去除废水中砷的机理主要是基于类芬顿与混凝沉淀相结合的作用。由于厂家的含砷废水产生量不稳定,且当其含砷废水零排放系统运行时,砷处理系统出水箱水位较低,装置若采用连续进水的方式运行,水量可能无法得到保障。因此,装置采用序批式运行模式,处理规模为1 m³/h。

装置运行流程如图1所示。装置由预处理单

元、反应单元、沉淀单元、过滤单元4部分组成,含砷废水经泵提升至预处理单元,添加FeSO₄·7H₂O、H₂SO₄/NaOH溶液,通过曝气将药剂与废水混合,其中FeSO₄·7H₂O为催化剂,H₂SO₄溶液和NaOH溶液用来调节废水的pH。预处理后的废水依次经反应单元、沉淀单元、过滤单元处理后排放,其中反应单元设有活性炭三维电极,为核心处理部件。沉淀池污泥经排泥泵排出。

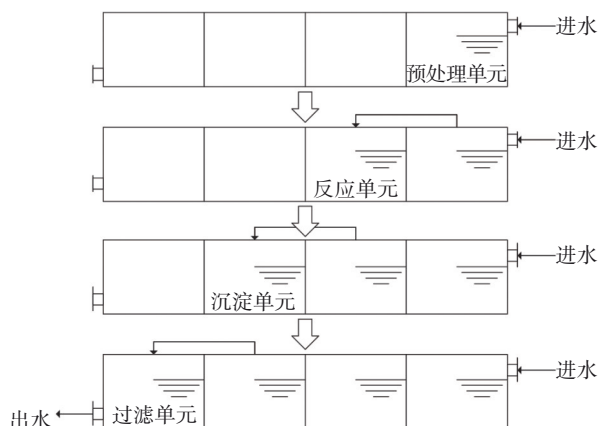


图1 装置运行流程

Fig.1 Schematics of device operation process

装置结构如图2所示。装置为卧式筒状结构,规格为 $\varnothing 1\,600\text{ mm} \times 5\,000\text{ mm}$,各单元长约800 mm。三维电极由阳极、阴极以及填充电极组成,阳极为DN35、高1 200 mm的中空管,阴极为 $\varnothing 550\text{ mm} \times 1\,450\text{ mm}$ 的圆筒,内部装填活性炭作为填充电极。过滤装置规格为 $\varnothing 550\text{ mm} \times 1\,450\text{ mm}$ 。

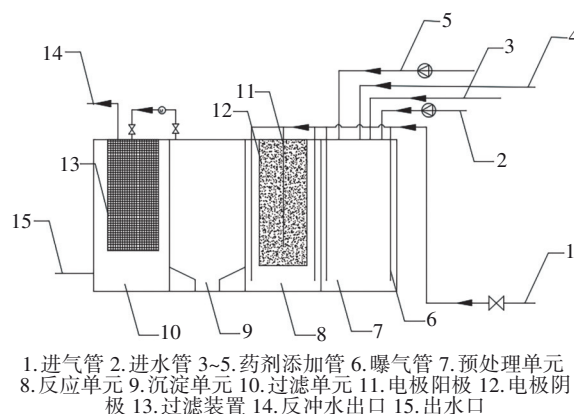


图2 装置结构示意图

Fig.2 Diagram of device structure

1.3 试验方法

催化剂投加量和pH是影响电化学催化氧化反应的关键因素,而反应时间则决定了处理效果的好

坏和运行成本的高低。本研究采用单因素试验方法,分别改变药剂投加量、反应时间、pH,并考察最佳条件下装置的稳定运行情况。

1.3.1 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量的影响试验

试验在 pH 为 7、进水量为 $1 \text{ m}^3/\text{h}$ 、运行时间为 240 min 的条件下进行,研究不同催化剂投加量对除砷效果的影响。 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的投加量分别取 0.05、0.10、0.15、0.20 和 0.30 g/L。

1.3.2 反应时间的影响试验

试验在最佳药剂投加量、pH 为 7、进水量为 $1 \text{ m}^3/\text{h}$ 的条件下进行,研究不同反应时间对除砷效果的影响。装置连续运行 240 min,分别在 10、30、60、90、120 和 240 min 取样检测。

1.3.3 废水 pH 的影响试验

试验在最佳药剂投加量、最佳反应时间、进水量为 $1 \text{ m}^3/\text{h}$ 的条件下进行,研究废水 pH 对除砷效果的影响。pH 分别取 3、5、7、9 和 11。

1.3.4 稳定运行试验

为考察装置能否稳定运行,在最佳条件下连续运行一个月,每天取进出水水样进行检测。

1.4 分析项目与方法

砷参照《水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法》(HJ 694—2014)进行测定。砷去除率 D 的计算方法如下:

$$D = [(C_0 - C) / C_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_0 为进水砷浓度, $\mu\text{g/L}$; C 为出水砷浓度, $\mu\text{g/L}$ 。

2 结果与讨论

2.1 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量的影响

图 3 为 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量对装置除砷效果的影响。可知,随着 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量的增加,装置出水中砷浓度降低,砷去除率提高。当 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量分别为 0.05、0.10、0.15、0.20 和 0.30 g/L 时,砷去除率分别为 98.1%、98.8%、98.7%、99.1% 和 99.6%。这可能是因为随着 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量的增加,一部分 Fe^{2+} 作为三维电极电催化氧化的催化剂,与阴极产生的 H_2O_2 反应生成具有强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ ^[7],将三价砷氧化为五价砷;过量的 Fe^{2+} 则被氧化为 Fe^{3+} ,生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体可以通过网捕、吸附架桥等作用,加快 FeAsO_4 的絮凝沉淀。虽然增加投药量有助于去除废水中的砷,但去除率随投药量

增加的变化并不明显。此外,当投药量为 0.10 g/L 时能够实现 98.8% 的砷去除率,而进一步增加药剂投加量则会提高运行成本。因此,选择 0.10 g/L 的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量较为合适。

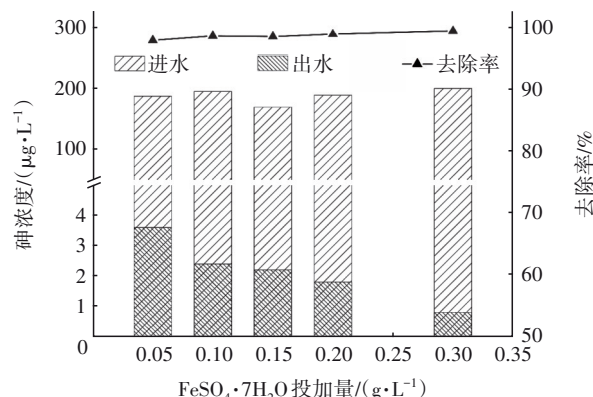


图 3 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量对装置除砷效果的影响

Fig.3 Effect of ferrous sulfate dosage on removal of arsenic

2.2 反应时间的影响

图 4 为反应时间对装置除砷效果的影响。

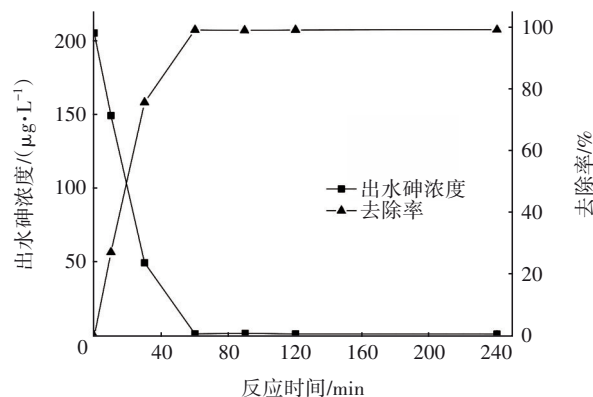


图 4 反应时间对装置除砷效果的影响

Fig.4 Effect of reaction time on removal of arsenic

由图 4 可知,废水中砷的去除率随着反应时间增加而上升,当反应时间为 60 min 时,装置对砷的去除率就达到了 99.1%。随着反应时间的增加,去除率稳定在 99% 左右,当反应至 90、120 和 240 min 时,砷去除率分别为 99.0%、99.1% 和 99.2%。在 0~60 min 内,废水中砷的浓度急剧下降,由进水的 206 $\mu\text{g/L}$ 下降到 1.8 $\mu\text{g/L}$,这表明装置对砷的去除主要发生在反应开始的前 60 min,而后再增加反应时间对砷的去除效果影响较小。这是电化学法的特点决定的,电化学催化氧化产生的 $\cdot\text{OH}$ 具有高效、无差别氧化的特点,能在很短时间内将三价砷

氧化为五价砷,五价砷再与由 Fe^{2+} 氧化成的 Fe^{3+} 生成 FeAsO_4 沉淀。因此,选择60 min的反应时间较为合适。

2.3 pH的影响

pH对装置除砷效果的影响见图5。可知,砷去除率随着pH升高呈现先升高再趋于平稳而后降低的趋势。当pH为3、5、7、9和11时,砷去除率分别为56.9%、97.9%、98.6%、98.5%和83.1%。出现这种现象的原因可能是电催化氧化和混凝沉淀两个过程的最适pH刚好相反,酸性条件有利于电催化氧化,碱性条件有利于混凝沉淀。而砷的去除主要是通过沉淀将其从水中分离,进而转移到泥中。过酸的环境不利于混凝沉淀,而过碱的环境不利于氧化去除水中的三价砷。

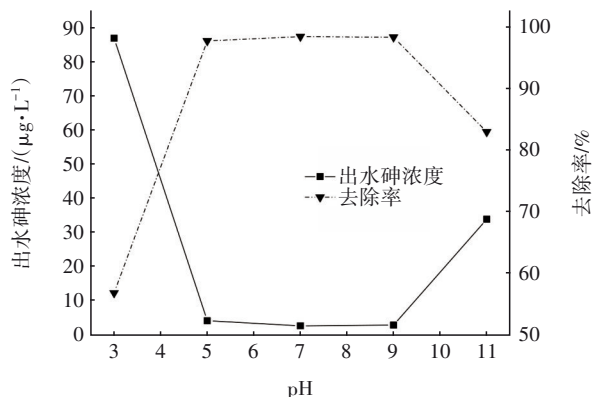
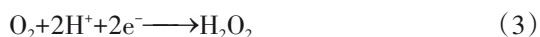


图5 pH对装置除砷效果的影响

Fig.5 Effect of pH on removal of arsenic

电催化氧化的最适pH为2~4,此范围有利于大量生成 $\cdot\text{OH}$,可有效氧化有机物等低价态物质,其反应机理如下^[8]:



砷在水中主要以三价和五价的形式存在,而三价砷与五价砷在水中的存在形态与pH密切相关,酸性条件下三价砷主要以 H_3AsO_3 分子形态存在,五价砷则以 H_2AsO_4^- 的形态存在。酸性条件有利于电催化氧化,三价砷被氧化为五价砷,并以 H_2AsO_4^- 的形态存在,因其带负电,容易被三价铁离子通过吸附架桥作用从水中分离^[9]。但当pH过低时,不利于絮体的形成,导致沉淀性能下降,影响砷酸铁沉淀

的形成和去除,所以在pH为3时砷的去除率不高。

在碱性条件下,五价砷主要以 HAsO_4^{2-} 和 AsO_4^{3-} 的形态存在,三价砷主要以 HAsO_3^{2-} 的形态存在,这有利于形成 FeAsO_4 和 FeAsO_3 沉淀。而且在碱性条件下, Fe^{3+} 形成大量的氢氧化铁胶体,可与废水中砷发生吸附共沉淀,提高了砷的去除率^[9]。在pH为11时,虽然此时电催化氧化受到影响, $\cdot\text{OH}$ 生成量减少,三价砷不能被有效地氧化为五价砷,但此时的pH条件有利于形成氢氧化铁胶体,其可通过吸附和网捕卷扫作用去除水中的砷,所以此时的砷去除率也不低,可达83.1%。

当pH为5~9时,砷去除率较高。这可能是因为,在弱酸条件下以电催化反应为主,三价砷被氧化为五价砷,并且在此pH条件下铁盐也有一定的沉淀效果,生成的五价砷与三价铁共沉淀,从而得到去除。在弱碱条件下电催化效果较弱,水中三价砷未能被有效氧化成五价,此时砷主要通过形成砷酸铁沉淀以及与氢氧化铁胶体共沉淀等方式去除。因此,从试验结果来看,最适的pH范围为5~9;考虑厂家产生的含砷废水偏碱性,选择pH为9较为合适。

2.4 参数优化后装置的运行情况

在最佳参数条件下,中试装置每天运行4个批次,每个批次2 h,运行30 d,结果见图6。可知,随着运行时间的增加,砷去除率基本稳定在98%以上,出水砷浓度保持在5 μg/L以下,这表明装置在最佳参数下可保持稳定运行,并且有较高的砷去除率。因此,装置对含砷废水中的砷有较好的去除效果,出水砷浓度达到了《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006),可满足回用要求。

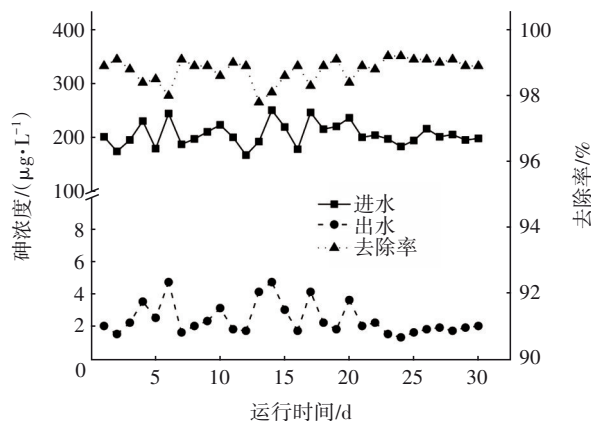


图6 装置稳定运行后砷的去除情况

Fig.6 Removal of arsenic after stable operation

3 结论

① 装置对砷有着较强的去除能力,砷去除率随着药剂投加量的增加而提高,基于降本增效原则,最佳的药剂投加量为 0.10 g/L。

② 装置除砷的最佳反应时间为 60 min,后续再延长反应时间对砷去除率的提高作用较小。

③ pH 对装置除砷能力的影响较大,在较低或较高的 pH 条件下,装置的除砷效果都不太理想,最佳 pH 范围为 5~9,考虑来水偏碱性,选择最佳 pH 为 9。

④ 在最佳参数条件下稳定运行 30 d,装置显示出优异且稳定的砷去除能力,去除率基本稳定在 98% 以上,出水砷浓度保持在 5 $\mu\text{g/L}$ 以下。

参考文献:

- [1] 周春锋,兰天平,孙强. 砷化镓材料技术发展及需求[J]. 天津科技,2015,42(3):11-15.
ZHOU Chunfeng, LAN Tianping, SUN Qiang. GaAs materials: a review of technological development and market demands [J]. Tianjin Science & Technology, 2015, 42(3): 11-15 (in Chinese).
- [2] 宋佩佩. 电絮凝技术处理砷锑废水机理及多物理场数值模拟的研究[D]. 长沙:湖南大学,2017.
SONG Peipei. Mechanism Study and Numerical Simulation of Multiphysics Involved in Electrocoagulation Process for Arsenic and Antimony Removal from Wastewaters [D]. Changsha: Hunan University, 2017 (in Chinese).
- [3] 吴兆清,陈燎原,徐国强,等. 石灰-铁盐法处理硫酸厂高砷废水的研究与应用[J]. 矿冶,2003,12(1):79-81.
WU Zhaoqing, CHEN Liaoyuan, XU Guoqiang, et al. Study on treating high-arsenic wastewater from sulfuric acid plant with lime-ferrate process [J]. Mining & Metallurgy, 2003, 12(1): 79-81 (in Chinese).
- [4] 张凤霞,刘自力. 含砷工业废水处理现状[J]. 昆明冶金高等专科学校学报,2011,27(5):22-25,42.
ZHANG Fengxia, LIU Zili. The status quo of arsenic containing industrial wastewater treatment [J]. Journal of Kunming Metallurgy College, 2011, 27(5): 22-25, 42 (in Chinese).
- [5] 邓阳,冯传平,胡伟武,等. 垃圾渗滤液生化出水电化学处理技术[J]. 环境化学,2018,37(5):1128-1140.
DENG Yang, FENG Chuanping, HU Weiwu, et al. Electrochemical degradation of biologically treated landfill leachate [J]. Environment Chemistry, 2018, 37(5): 1128-1140 (in Chinese).
- [6] 邓景衡,余侃萍,肖国光,等. 三维电极处理铅镉混合重金属废水[C]//中国环境科学学会. 第二届全国流域生态保护与水污染控制研讨会论文集. 银川:中国环境科学学会,2014:28.
DENG Jingheng, YU Kanping, XIAO Guoguang, et al. Three-dimensional-electrode for complex heavy metal wastewater treatment [C]// Chinese Society for Environmental Sciences. Proceedings of the Second National Symposium on Watershed Ecological Protection and Water Pollution Control. Yinchuan: Chinese Society for Environmental Sciences, 2014: 28 (in Chinese).
- [7] 孙杰,钟超,彭巧丽. 活性炭纤维复合阴极材料电芬顿降解苯酚[J]. 中南民族大学学报(自然科学版),2015,34(2):1-6.
SUN Jie, ZHONG Chao, PENG Qiaoli. Electro-Fenton degradation of phenol using hybridized activated carbon fiber as cathode materials [J]. Journal of South-central Minzu University (Natural Science Edition), 2015, 34(2): 1-6 (in Chinese).
- [8] 焦旭阳,张新妙,栾金义. 电催化氧化技术处理含盐有机废水进展[J]. 化工环保,2019,39(1):6-10.
JIAO Xuyang, ZHANG Xinmiao, LUAN Jinyi. Progresses in treatment of salt-containing organic wastewater by electro-catalytic oxidation technology [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2019, 39(1): 6-10 (in Chinese).
- [9] 刘思相. 三氯化铁混凝除砷机理的研究[D]. 西安:西安建筑科技大学,2013.
LIU Sixiang. The Research of Arsenic Removal by Ferric Chloride and the Mechanism [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2013 (in Chinese).

作者简介:雷成(1992-),男,四川什邡人,硕士,工程师,主要从事水污染控制研究。

E-mail:theimp@126.com

收稿日期:2019-09-08

修回日期:2019-11-20

(编辑:沈靖怡)