

研究报告

半导体材料器件生产工艺中废气废水的综合治理方法及设备的研究

闻瑞梅, 杜国栋

(同济大学, 上海 200092)

[摘要] 针对半导体材料、器件生产工艺中的废气和废水的治理, 介绍了三种不同的方法和相关设备。①利用碘盐、铜盐和锰盐以及多级逆向喷淋的设备对实验室 MOVPE 工艺尾气及砷化镓材料制备中砷烷、磷烷污染的治理。②生产规模的半导体材料砷化镓, 磷化烟, 重掺砷硅单晶材料及器件的工艺中, 腐蚀间排放的废气中砷、磷、硫、氟、氯及氮氧化物酸根离子的治理。用椭圆隔板式喷淋吸收塔或双塔式喷淋吸收设备, 用氧化剂及碱液吸收的治理方法。③治理半导体工艺废水中砷、总磷、各种酸及重金属等的污染。用碳酸钙中和后, 加铁盐经絮凝沉降一体化装置治理废水。经治理后的废气、废水经环保部门检测均达到国家排放标准^[1-3]。

[关键词] 废水; 废气; 治理; 污染; 半导体

1 前言

当今世界各国面临的重大社会问题, 集中表现为粮食、能源、人口、资源、环境等五个方面。我国的大气污染严重, 降尘量是全球陆地平均降尘量的一倍多, 二氧化硫排放量高出全球陆地降平均排放量的 40%。随着高新技术的发展, 给环境造成新的污染, 例如金属有机化学气相淀积 (MOVPE) 是一类非常重要的外延生长方法, 是近几年来发展起来的生长电子材料的新工艺, 它广泛应用于 III - IV 族和 II - VI 族化合物半导体及其固溶体的生长。它使用 III 族、II 族的有机金属化合物和 V 族、VI 族的氢化物或有机金属化合物为源, 可以得到平滑的生长界面并可以控制几百纳米或更薄的外延层, 能生长量子阱或更低维结构的超晶格薄层材料, 制造新一代高速电子器件、激光器、探测器等。MOVPE 技术容易扩大为工业生产, 所以具有很大的吸引力。有机金属气相外延工艺也因而被广泛的使用。但是 MOVPE 生长技术使用的大量

剧毒气体随着工艺尾气排放到大气中, 污染环境, 严重危害人们的身心健康。又如在材料和器件生产过程中产生大量含有毒物质的废气如砷烷、磷烷、锗烷、氯化氢、二氧化硫、三氧化硫、一氧化氮、二氧化氮、氢氟酸、硫酸、盐酸、硝酸、砷、磷及其化合物等等。在废水中也含砷、磷及其化合物、洗涤剂及重金属 Cu、Cr、Cd 等。这些有毒物质如不经治理排放到大气和水中, 则造成严重的污染。所以研究一种控制半导体生产过程中产生污染的有效技术。对污染进行全面的综合治理是有重要意义的。

2 半导体材料制备工艺中砷烷、磷烷的治理

2.1 多级喷淋吸收除砷烷, 磷烷的原理及流程

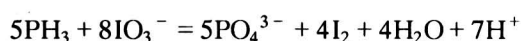
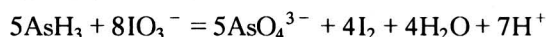
根据热力学研究^[4-6], 在 MOVPE 的尾气中 As 的存在形态为 As_4 , AsH_3 , As_2 , 和 As, 而 P 的存在形态为 P_4 , PH_3 , P_2 , 和 P。根据这些研究, 首先进行了一系列的模拟吸收实验, 选择最佳的吸

[收稿日期] 2000-09-08

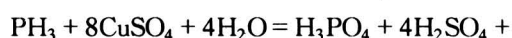
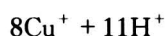
[作者简介] 闻瑞梅 (1933-), 女, 湖北浠水县人, 同济大学教授, 博士生导师

收剂和吸收条件, 实验结果表明用碘盐、铜盐和锰盐在不同的酸碱介质中吸收效果最好。同时设计、制造了一种治理设备, 安装在 MOVPE 生长系统和材料制备系统的设备尾气出口处, 采用多级逆向喷淋的方法, 三级不同的吸收剂, 将 AsH_3 、 As 、 As_2 、 As_4 、充分转化为 AsO_4^{3-} , 将 PH_3 、 P 、 P_2 、 P_4 、充分转化为 PO_4^{3-} , 并被溶液吸收。可根据工艺需要采用一级、二级或三级处理。砷烷, 磷烷在治理中的主要反应:

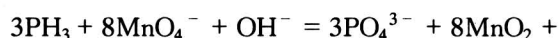
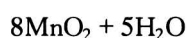
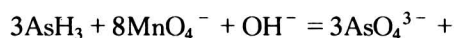
第一级处理



第二级处理



第三级处理



尾气治理流程见图 1。

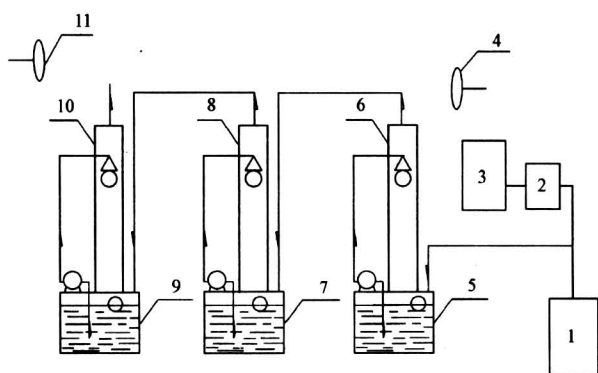


图 1 尾气治理装置示意图

Fig. 1 Equipment for tail gases abatement

1—油分离装置; 2—过压保护及报警; 3—活性炭装置; 4—过压报警装置; 5—第一级处理箱; 6—第一级逆向喷淋装置; 7—第二级处理箱; 8—第二级逆向喷淋装置; 9—第三级处理箱; 10—第三级逆向喷淋装置; 11—排放尾气毒性监测及报警装置

2.2 处理含砷烷, 磷烷尾气的步骤

①将含砷及砷化物有毒废气, 通入油分离装置

1 中, 去除机油蒸汽。

②废气通入盛有 KIO_3 、 KI 、 H_2SO_4 混合溶液的第一级处理箱 5 中, 进行鼓泡喷淋, 这时废气中大部分砷、磷被吸收, 即使接触到沿管道逆向流进来的空气, 由于砷的浓度很低, 不会发生砷烷爆炸。

③废气通入盛有 CuSO_4 、 H_2SO_4 混合溶液的二级处理箱 7 中, 进行喷淋。

④根据需要将废气通入盛有 KMnO_4 、 NaOH 混合溶液的第三级处理箱 9 中, 处理箱 5、7、9 中的溶液在各箱中自循环。

⑤最后经装置 11 的上部管道排出, 在出口处设有毒气检测报警装置, 或在排气口取样化验。

如果尾气通道发生堵塞, 尾气将通过过压保护装置, 进入活性炭装置同时报警, 这样将不会发生爆炸。平时过压保护装置 2 关闭。

通常处理含砷烷, 磷烷尾气是用吸收的方法^[7], 一般用氧化剂来吸收, 吸收方式有两种: 一种是鼓泡、一种是逆向喷淋, 这两种方法都有局限性, 不能彻底的处理工艺排放的尾气, 达不到国家排放标准, 特别是工艺尾气中含有大量的机械泵油的蒸汽, 由于砷、磷颗粒的周围附着有油, 使砷、磷颗粒与处理液之间的接触效率下降, 从而影响处理效果。而且油进入处理液中, 还使处理液的使用寿命缩短, 更有甚者是在废液中含有大量的砷烷、磷烷, 如遇空气就会发生爆炸, 而在喷淋过程中空气也会沿尾气通道的逆向进入处理箱中, 与未经处理的废气接触, 容易发生爆炸。此外在废气中常含有较大的颗粒, 使得废气通道有发生堵塞的可能, 目前单用鼓泡或逆向喷淋方式没有防止堵塞的措施。

2.3 测试结果

MOVPE 工艺尾气经不同方法处理的结果列于表 1, 砷、磷的脱除效率分别见表 2、表 3。

表 1 未经处理的尾气及不同处理方法对比

Table 1 Comparison of various tail gas abatement treatment methods

| | 未经过处理 | 通过单一鼓泡处理 | 通过单一吸收处理 | 通过鼓泡及多级吸收处理 |
|---|-------|----------|----------|-------------|
| $\rho(\text{As}) / \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ | 0.91 | 0.15 | 0.12 | 0.05 |
| $\rho(\text{P}) / \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ | 0.135 | 0.05 | 0.04 | 0.005 |

表 2 处理砷的效率

Table 2 Arsenic abatement effectiveness

| 样品号 | 处理前 | | 处理后 | | 砷的去除效率/% | |
|-----|------|------|-------|-------|----------|------|
| | A* | B* | A* | B* | A* | B* |
| 1 | 0.61 | 0.69 | 0.041 | 0.040 | 93.2 | 94.2 |
| 2 | 0.49 | 0.51 | 0.030 | 0.040 | 93.9 | 92.2 |
| 3 | 0.91 | 0.93 | 0.046 | 0.042 | 94.9 | 97.5 |
| 4 | 0.26 | 0.31 | 0.033 | 0.038 | 87.3 | 87.7 |
| 5 | 0.32 | 0.33 | 0.04 | 0.048 | 87.5 | 88.1 |

* A 法为分光光度法 B 法为气相色谱法^[8]

表 3 处理去除磷的效率*

Table 3 Phosphorus abatement effectiveness

| 样品号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--|--------|-------|--------|-------|-------|
| 处理前 $\rho(P) / \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ | 0.052 | 0.091 | 0.048 | 0.047 | 0.130 |
| 处理后 $\rho(P) / \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ | <0.003 | 0.004 | <0.003 | 0.004 | 0.004 |
| 去除率/% | 94.2 | 95.6 | 93.7 | 91.4 | 96.2 |

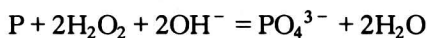
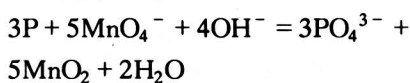
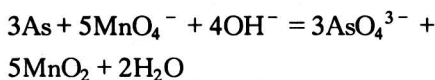
* 以上均用气相色谱法测定

3 半导体工艺废气中的砷、磷及其化合物的治理

3.1 原理

用化学吸收法，在碱性溶液里以高锰酸钾或双氧水作为氧化剂吸收，利用氧化还原和中和反应，去除废气中的砷、磷及其化合物，治理后的废气达到国家排放标准。

代表性的化学反应式如下：



气相的 HF、HCl、H₂SO₄、HNO₃、H₃PO₄ 与喷淋

液中的碱中和为 NaF、NaCl、Na₂SO₄、NaNO₃、Na₂PO₄ 排放至废水池中，统一处理。

3.2 两种填料吸收塔设计参数

以 P2-4 椭圆型隔板式吸收塔及 P1-6 圆筒形双塔为例，设计参数见表 4。

3.3 计算

以椭圆型填料吸收塔为例

空塔流速 $v = Q/A$ 式中：Q—废气量；A—截面积；

阻力：①塔体填料阻力： $p_1 = ih$ ，式中：i—填料阻力，h—填料高度；

②局部阻力： $p_2 = \rho (v^2/2g) r$ 式中：ρ—局部阻力系数，v—流速，g—重力加速度，r—气体密度；

③沿程阻力： $p = iL$ ，式中：i—单位长度风管阻力，L—风管长度；

椭圆型隔板式 (P2-4)：

塔体为椭圆形 (1×2)，中间设隔板，下口通道高 0.8 m，截面 $A = \pi / (4a \cdot b) = 1.571 \text{ m}^2$ ， $\frac{1}{2}A = 0.785 \text{ m}^2$ ， $Q = 5340 \text{ m}^3/\text{h}$ ， $v_{\text{空}} = 5340 / (0.785 \times 3600) = 1.89 \text{ m/s}$ 。

阻力计算：

管道阻力： $p = iL = 2.94 \text{ Pa} \cdot \text{m}^{-1} \times 34 \text{ m} = 99.96 \text{ Pa}$ ；

塔体填料阻力： $p_1 = 200 \text{ Pa} \cdot \text{m}^{-1} \times 3 \text{ m} = 600 \text{ Pa}$ ；

进出口阻力：进出口面积 $A = 0.32 \times 0.59 = 0.189 \text{ m}^2$ ， $v = 5340 / (0.189 \times 3600) = 7.86 \text{ m/s}$ ，

$p_2 = 1.06 \times (7.86^2/2) \times 1.2 = 39.29 \text{ Pa}$ ；

联接管阻力： $A = 0.4 \times 1.0 = 0.4 \text{ m}^2$ $v = 5340 / (0.4 \times 3600) = 3.71 \text{ m/s}$

$p_3 = 0.45 \times (3.71^2/2) \times 1.2 = 3.72 \text{ Pa}$

总阻力： $p_{\text{总}} = 99.96 + 600 + 39.29 + 3.72 = 742.97 \text{ Pa}$ 。

3.4 设备

椭圆形隔板式逆向喷淋装置如图 2。

表 4 两种填料吸收塔设计参数

Table 4 Design parameters of the absorption-packed

| 塔型 | 风机号 | 设计风量 $/\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ | 塔直径 $/\text{m}$ | 截面积 $/\text{m}^2$ | 流速 $/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ | 排放气相中的主要有毒物质 | 风机型号 | 测定风量 $/\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ |
|-----|------|---|--------------------|----------------------|---------------------------------------|-------------------------|------------|---|
| 椭圆型 | P2-4 | 5340 | 1×2 | 0.785 | 1.89 | 硫酸，盐酸，氢氟酸，硝酸 | BF-72-4-6# | 6346 |
| 双塔型 | P1-6 | 7440 | 1.3 | 1.33 | 1.56 | 砷化物，磷化物，硫酸，盐酸，氢氟酸，硝酸，王水 | RBF4-72-5A | 8332 |

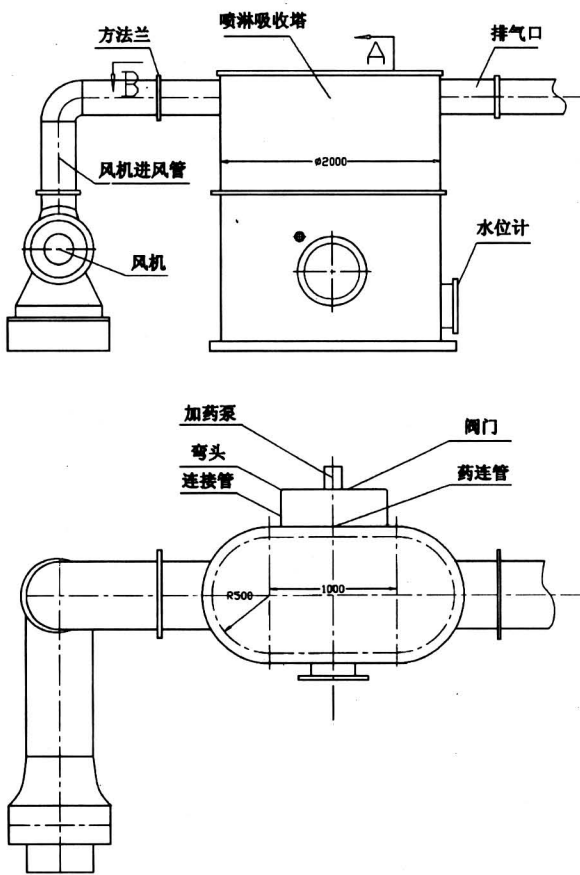


图2 椭圆形隔板式逆向喷淋装置

Fig. 2 Oval spray-abatement tower with mid-separator

用椭圆形隔板式逆向喷淋塔, 由于该塔的结构形式为椭圆, 中间加隔板, 一边是气水顺流, 一边是气水逆流, 气液接触面积大, 接触时间长, 处理效果好, 解决了楼层高度的限制, 也解决了一般上进气上喷水结构中气体容易短流, 处理效果差的缺点, 气流通过隔板下部的通道很顺畅, 阻力小, 只有 3.72 Pa, 为双塔串联圆形中间接管阻力的 1/5, 其结构简单、合理, 同样的抽风量可选低速风机, 节电。椭圆隔板式喷淋吸收塔柱内有多个乳头交差喷洒, 不会有死角, 是理想的废气处理装置, 占地面积小, 有足够的维修空间, 处理能力大, 造价低, 运行费用低, 操作简单, 运行稳定。

塔体高为 2.78 m, 材质为玻璃钢, 壁厚 10 cm。塔内装有鲍尔环和多密球填料及药液喷淋器系统。

选用玻璃钢耐腐蚀泵 40FS-20, 流量 12.5~18.0 m³/h, 扬程 18~14.30 m, 转速 2900 转/min, 电机功率 2.2 kW, 该泵与液体接触的部分以及其它受腐蚀介质接触的零部件, 均采用改性环氧玻璃纤维增强塑料制成, 能输送温度为 0~120 ℃ 的各种腐蚀性液体, 具有效率高、功耗少、重量轻、强度高、耐腐蚀性能优良等显著特点。

3.5 化学吸收液的选择

不同溶液模拟吸收纯 AsH₃ 和 PH₃ 的对比实验结果, 见表 5, 表 6。

表5 不同吸收剂对 AsH₃ 的吸收效果Table 5 Absorbing ability of alternative solution for AsH₃

| 有毒成分 | 吸收溶液 | 处理前 $\rho(\text{AsH}_3) / \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ | 处理后 $\rho(\text{AsH}_3) / \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ | 去除率/% |
|------------------|--|--|--|-------|
| AsH ₃ | 1. $w(\text{KMnO}_4) = 1\%$, $w(\text{NaOH}) = 1\% \sim 2\%$ | 0.76 | 0.03 | 96.1 |
| | 2. $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 1\%$, $w(\text{NaOH}) = 1\% \sim 2\%$ | 0.52 | 0.03 | 94.2 |
| | 3. $w(\text{NaOH}) = 1\% \sim 2\%$ | 0.49 | 0.022 | 95.4 |
| | 4. 活性炭和 KMnO_4 | 0.172 | 0.01 | 94.7 |
| | 5. 活性炭吸收 | 0.018 | 0.01 | 44 |

表6 不同吸收剂对 PH₃ 的吸收效果Table 6 Absorbing ability of alternative solution for PH₃

| 有毒成分 | 吸收溶液 | 处理前 $\rho(\text{PH}_3) / \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ | 处理后 $\rho(\text{PH}_3) / \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ | 去除率/% |
|-----------------|---|---|---|-------|
| PH ₃ | 1. $w(\text{KMnO}_4) = 1\%$, $w(\text{NaOH}) = 2\%$ | 0.10 | 0.003 | 97 |
| | 2. $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 1\%$, $w(\text{NaOH}) = 2\%$ | 0.047 | 0.003 | 93.6 |
| | 3. $w(\text{NaOH}) = 1\% \sim 2\%$ | 0.13 | 0.005 | 96.1 |
| | 4. 活性炭和 KMnO_4 | 0.04 | 0.003 | 92.5 |
| | 5. 活性炭吸收 | 0.015 | 0.004 | 73.3 |

由表看出, 最好选择在碱性溶液里用高锰酸钾溶液或双氧水吸收, 治理效果最好^[9]。制定出

理的净化流程，再根据腐蚀间实际排放的有毒气体，选择了性能价格比较合适的 $w(\text{KMnO}_4) = 0.2\% \sim 0.5\%$ ， $w(\text{NaOH}) = 0.5\% \sim 1\%$ 的溶液， $w(\text{NaOH})$ 为 $0.5\% \sim 1\%$ 的溶液及 $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.2\% \sim 0.5\%$ ， $w(\text{NaOH}) = 0.5\% \sim 15\%$ 的溶液，对砷、磷吸收最好，对各种酸气的吸收以 $w(\text{NaOH}) = 0.5\% \sim 1\%$ 的溶液效果最好。

表 7 两种喷淋填料吸收塔处理效果 (经北京市环保局环境检测中心测试)

Table 7 Effectiveness of two kinds of spray-absorption-packed towers

| 结构形式 | $\rho(\text{HCl}) / \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ | $\rho(\text{F}) / \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ | $\rho(\text{NO}_x) / \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ | $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) / \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ | $\rho(\text{As}) / \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ | $\rho(\text{P}) / \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ |
|-------------|--|--|---|---|---|--|
| 椭圆型 | 0.037 | 0.010 | 0.045 | 0.082 | / | / |
| 双塔圆柱型 | 0.041 | 0.014 | 0.540 | 0.098 | 0.090 | 0.006 |
| GB16297-96* | 150 | 11 | 420 | 70 | 0.3** | 0.3** |

* GB16297-96 为大气污染物综合排放标准中二级标准

** 因 GB16297-96 中无砷，磷排放标准，故按 TJ36-79 为工业企业设计卫生标准中车间空气有害物质最高允许浓度，均达到排放标准。

表 8 废气处理前后杂质浓度对比

Table 8 Comparison of pollutant concentrations before and after treatment

$\text{mg} \cdot \text{m}^{-3} **$

| 排风口 | $\rho(\text{As})$ | | $\rho(\text{P})$ | | $\rho(\text{Cl}^-)$ | | $\rho(\text{F}^-)$ | | $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ | | $\rho(\text{NO}_x)$ | |
|-------|-------------------|-------|------------------|-------|---------------------|-------|--------------------|-------|--------------------------|-------|---------------------|-------|
| | 处理前 | 处理后 | 处理前 | 处理后 | 处理前 | 处理后 | 处理前 | 处理后 | 处理前 | 处理后 | 处理前 | 处理后 |
| P1-6 | 0.230 | 0.006 | 0.052 | 0.030 | 0.23 | 0.04 | 0.56 | 0.016 | 0.20 | 0.098 | 1.80 | 0.54 |
| P2-4* | / | / | / | / | 0.24 | 0.037 | 0.044 | 0.020 | 0.23 | 0.082 | 0.88 | 0.045 |
| P5-5 | 0.310 | 0.021 | 0.015 | 0.011 | 0.50 | 0.13 | 0.026 | 0.015 | 0.91 | 0.12 | 0.70 | 0.031 |
| P4-5 | 0.460 | 0.016 | 0.022 | 0.010 | 0.45 | 0.12 | 0.65 | 0.021 | 0.32 | 0.11 | 0.56 | 0.042 |

* P2-4 该排风系统不处理砷，磷，除 P2-4 为椭圆形外其余均为双塔

** 砷、磷用气相色谱法，其它用离子色谱法测定^[10]

表 9 治理前后的污染物浓度及脱除率 (由生态环境中心提供)

Table 9 Pollutant concentrations before and after abatement

| 杂质名称 | 风机号 | $\rho_{\text{治理前}} / \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ | $\rho_{\text{治理后}} / \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ | 脱除率/% | 备注 |
|-------------------------------|------|---|---|-------|--------|
| P | P1-6 | 64.0 | 7.80 | 87.8 | |
| NO _x | P1-6 | 30.8 | 1.22 | 96.0 | |
| | P1-6 | 13.9 | 0.21 | 98.4 | |
| SO ₄ ²⁻ | P5-5 | 24.58 | 2.50 | 89.8 | |
| Cl ⁻ | P2-4 | 0.22 | 0.06 | 72.7 | 治理前浓度低 |
| | | 0.24 | 0.037 | 84.9 | |
| As | P1-6 | 0.052 | 0.039 | * | |
| | | 0.230 | 0.006 | 97.39 | |
| F ⁻ | P2-4 | 0.04 | 0.03 | ** | |
| | P1-6 | 0.56 | 0.016 | 97.14 | |

* 因治理前后浓度均接近方法最低检测限，无法统计脱除率

** 仅用 HF 浸泡 3 分钟，治理前后浓度均接近方法最低检测限，无法统计脱除率

由表 9 看出，不管治理前后污染物浓度高或低，治理后全部达到和优于国家排放标准 (GB16297-1996)，和 (TJ36-79)。处理前污染物浓度大的，脱除率均在 87.9%~98.4%，治理效果很好。

3.6 测试结果

椭圆型喷淋填料吸收塔和双塔圆柱型吸收塔处理效果对比见表 7。

根据 GB16297-96 和 TJ36-79 标准，由表 7、表 8 看出两种填料喷淋吸收塔经处理后均达到国家排放标准，为了考查在不同浓度下的治理效果，测定了治理前后污染物浓度及脱除率，见表 9。

4 废水治理

4.1 废水治理原理及方法

利用中和及加絮凝剂形成共生沉淀的原理，首

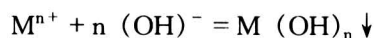
先调整 PH=8~9, 再投加铁盐絮凝剂, 在去除重金属的同时, 去除 95% 以上的砷, 磷, 并使可溶性离子被大量沉淀固体所吸附, 不溶性的微粒被大量沉淀固体凝聚和网捕。治理后各项指标均符合国家排放标准 (GB8978-1996) 及北京市城市下水道 A 标准。

当溶液中的 $\rho(M^{n+}) \times \rho(OH^-)$ 大于 $M(OH)_n$ 的溶度积时, 金属离子将发生沉淀, 在碱性溶液中, PH 值 > 9 时, 许多金属的溶度积均很小, 极易产生沉淀。例如它们的溶度积分别为:

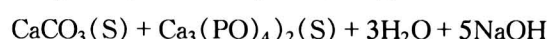
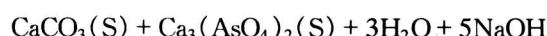
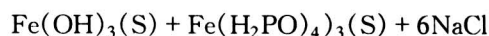
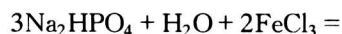
$Cd(OH)_2$ 为 5.5×10^{-6} ; $Cr(OH)_2$ 为 2×10^{-16} ; $Cr(OH)_3$ 为 6.3×10^{-81} ; $Cu(OH)_2$ 为 25.0×10^{-20} ; $Fe(OH)_3$ 为 3.2×10^{-38} ; $Fe(OH)_2$ 为 1.0×10^{-15} ; $Hg(OH)_2$ 为 4.8×10^{-26} ; $Mn(OH)_2$ 为 1.1×10^{-13} ; $Ni(OH)_2$ 为 2.0×10^{-15} ; $Pb(OH)_2$ 为 $1.5 \times$

10^{-15} ; $Sn(OH)_2$ 为 6.3×10^{-27} 。

这些金属离子都能在碱性溶液中除去, 其反应可以下面的通式表示:



砷、磷的主要反应如下:



废水治理工艺流程示意图 3。

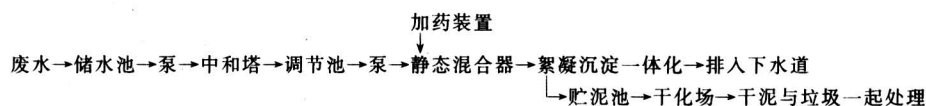


图 3 废水治理工艺流程示意图

Fig. 3 Flow chart of waste water treatment

4.2 主要构筑物与设备

A. 调节池: 利用原有贮水池, $V = 2 \times 7 \times 3 = 42 m^3$, 调节时间约 4 小时。

B. 潜水泵: 1 台, 安装在调节池内。

$Q = 15 m^3/h$, $H = 10 m$, $P = 1.5 kW$, $G = 35 kg$, 包括泵, 电机, 自藕合装置和自动浮动

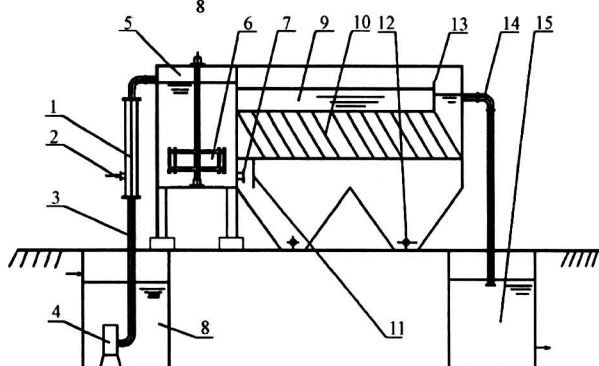


图 4 絮凝沉降一体化装置示意图

Fig. 4 Flocculation-sedimentation compact device

1—静态混合器; 2—药液进口; 3—进水泵; 4—潜水泵; 5—反应池; 6—搅拌机; 7—进水孔; 8—调节池; 9—斜管沉淀池; 10—玻璃钢蜂窝斜管; 11—布水挡板; 12—穿孔排泥管; 13—三角堰板; 14—出水管; 15—出水池

开关,

C. 静态混合器: 1 台, $D = 150 mm$ 。待计算后选择大小尺寸。

D. 絮凝沉降一体化装置 (见示意图 4)。为防腐钢制品, 用斜管沉淀, 选择斜管上升流速为 $0.5 mm/s$, 斜管角度为 60° , 这样水自下而上, 泥自上而下, 斜管上升流速小, 沉降效果好, 较一般沉淀方法提高效率 5~6 倍, 投资少, 占地面积小, 构造简单。残渣集中, 便于处置, 同时运行稳定, 运行费用低。

·絮凝时间 $t = 20 min$, 絮凝池有效容积 $V = 4 m^3$,

·斜管沉淀池表面负荷 $q = 1.5 m \cdot h^{-1}$, 沉淀池平面尺寸 $L \times B = 4 \times 2 m^2$, 沉淀池总高 $H = 3.8 m$;

·一体化装置尺寸 $L \times B = 5 \times 2 m$;

·搅拌机一台 $P = 0.1 kW$;

·玻璃钢蜂窝斜管 $\Phi 50 mm$, $A = 16 m^2$;

E. 加药装置 (包括溶药罐, 搅拌系统, 进口计量泵)。

F. 贮泥池 $V = 3 m^3$ (砖砌水池) $D = 1.4 m$

$H = 2.5 \text{ m}$ 。污泥泵一台 $Q = 0.5 \text{ m}^3/\text{h}$, $H = 8 \text{ m}$, $P = 12 \text{ kW}$, $G = 33 \text{ kg}$ 。

G. 干化厂 $A = 10 \text{ m}^2$ 。

4.3 废水测试结果

废水处理设施出口经北京市环保局环境检测中心测试测试, 结果见表 10。各项指标均达到北京市城市下水道 A 标准。总磷没有排放标准。废水处理前后对比见表 11。

硫、氟、氯、氮、磷用离子色谱法检测。用原子吸收光谱测定金属, 其它用比色法测定。以上各

项指标均达到国家二类污染物排放标准 (二级) GB8978-1996, 及北京市城市下水道水污染物排放标准 (A 排放标准)。根据以上测试结果, 认为该方法处理效果好。

4.7 对周边环境的影响

测试了周边环境 6 个点, 共 7 项: P, As, SO_2 , NO_x , F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , 每一项测试 36 次, 共取得 252 个数据, 现将 7 个项目 36 次平均数据汇总于表 12。

表 10 废水处理设施出口测试结果*

Table 10 Analysis results after abatement

mg/L

| 编号 | 采样地点 | 测定结果 | | | | | | | |
|----|--------------|------|---------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|-------------------|
| | | PH | ρ_{COD} | ρ_{BOD} | ρ_{SS} | ρ_{LAS} | ρ_{As} | ρ_{F^-} | ρ_{P} |
| 1 | 处理设施出口 10.00 | 7.22 | 22 | 9 | 12 | 0.18 | 0.096 | 1.19 | 0.58 |
| 2 | 处理设施出口 11.00 | 6.95 | 24 | 13 | 9 | 0.19 | 0.096 | 1.19 | 0.58 |
| | 城市下水道 A 标准 | 6~9 | 150 | 100 | 160 | 10 | 0.5 | 5 | / |

* 以上数据由北京市环保局提供

表 11 废水处理前后对比

Table 11 Comparison of pollutant concentration before and after waste water treatment mg/L

| 编号 | 项目 | 处理前 | 处理后 |
|----|---------------------------|---------|----------|
| 1 | $\rho(\text{Cu})$ | 0.0214 | 0.018 |
| 2 | $\rho(\text{Ba})$ | 0.254 | 0.096 |
| 3 | $\rho(\text{Cd})$ | 0.00050 | 0.000072 |
| 4 | $\rho(\text{Cr})$ | 0.0069 | 0.0017 |
| 5 | $\rho(\text{AsO}_4^{-3})$ | 27.9 | 0.14 |
| 6 | $\rho(\text{HPO}_4^{2-})$ | 1.5 | 0.04 |
| 7 | $\rho(\text{Cl}^-)$ | 22 | 1.2 |
| 8 | $\rho(\text{NO}_3^-)$ | 1.5 | 0.5 |
| 9 | $\rho(\text{F}^-)$ | 1.20 | 0.44 |
| 10 | $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ | 58.8 | 0.82 |
| 11 | ρ_{COD} | 45.7 | 20.0 |
| 12 | ρ_{BOD} | 29.7 | 10.2 |
| 13 | $\rho_{\text{氨氮}}$ | 2.84 | 0.53 |
| 14 | ρ_{SS} | 28.3 | 9.3 |
| 15 | PH | 6.8 | 7.1 |
| 16 | 阴离子洗涤剂 | 0.032 | 0.023 |

表 12 大气中环境污染物浓度

(由生态环境中心提供)

Table 12

| 污染物名称 | 污染物质量浓度范围 $\rho/\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ | 质量浓度平均值 $\rho_{\text{平}}/\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ | 标准允许值 $\rho_{\text{标}}/\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ |
|--------------------|--|---|---|
| P | 0.003-0.123 | 0.024 | 0.15** |
| As | 0.001-0.018 | 0.032 | 0.167*** |
| SO_2 | 0.015-0.217 | 0.047 | 0.15* |
| NO_x | 0.015-0.105 | 0.035 | 0.1* |
| F^- | 0.014-0.04 | 0.020 | 7* |
| Cl^- | 0.018-0.20 | 0.064 | 无国标 |
| SO_4^{2-} | 0.037-0.83 | 0.135 | 无国标 |

* 国家环境空气质量标准 GB3059-1996, 在国家《大气环境质量标准》中没有规定, 按国家环保局规定执行, ** 国家《工业企业设计卫生标准》, *** 无国标, 参考美国半导体行业标准。

从表 12 看出, 经治理后对周边环境不造成污染, 其浓度远远低于国家排放标准的允许值。

6 小结

1. 用鼓泡和多级喷淋吸收相结合, 治理半导体材料制备工艺尾气中砷烷、磷烷产生的污染, 吸收剂用碘盐, 铜盐和锰盐, 根据砷烷、磷烷的浓度, 分别用单级、两级或三级的处理方法。

2. 半导体工业材料、器件生产工艺废气中的砷、磷及硫、氟、氯、氮氧化物及各类酸蒸气等气相污染物, 用椭圆形隔板式喷淋塔或双塔式喷淋串联设备, 在碱性溶液里以高锰酸钾, 双氧水作为吸收剂, 利用中和及氧化还原方法治理。

3. 治理半导体工业废水, 采用中和、调节 PH = 8~10, 并投加铁盐絮凝剂, 经絮凝沉降一体化装置的斜管沉降, 使砷、磷和重金属产生共生沉淀而除去, 其它硫、氟、氯及氮氧化物及各种酸根离子, 采用中和沉淀除去。

以上废气、废水处理技术已在国内外应用于电子、化工废气、废水及生活污水等处理中, 全部达到国家排放标准。

参考文献

- [1] GB16297-1996 大气污染物综合排放标准 [S].
- [2] GB 8978-1996 污染综合排放标准 [S].
- [3] 北京市城市下水道水污染物排放标准 (A 标准) [S].
- [4] 闻瑞梅, 梁骏吾. MOVPE 生长中 Ga(CH₃)₃-AsH₃-H₂ 体系中的 As 形态转化及 As 的治理. 电子学报, 1997, 25 (2): 76~78
- [5] Barin I, Knacke O, Kubachewski O. Thermochemical Properties of Inorganic Substances [M]. Springer, Berlin, 1991
- [6] David J A. Lange's Handbook of Chemistry [M]. Thirteenth Edition, McGraw-Hill Book Company, Section 9, 1985
- [7] Brookman R P, Flaherty E, Weadok D K. Engineering for toxic gas abatement [J]. Semiconductor International, Oct. 1988, 88
- [8] 闻瑞梅. 用气相色谱法测定半导体工艺中固、液、气相砷、磷及其化合物的新方法 [J]. 半导体学报, 1997, 18 (1): 64~69
- [9] Wen Ruimei, et al. Thermodynamic analysis and determination and control of phosphorus in the semiconductor process and its pollution control [J]. ACTA Electronica, 1995, 4 (4): 93~95
- [10] 闻瑞梅, 等. 先进的离子色谱检测系统 [J]. 电子学报, 1988, 16 (5): 20~25

Methods and equipment for Waste Gases and Water Abatement During Semiconductor Materials and Devices Fabrication

Wen Ruimei, Du Guodong

(Tongji University, Shanghai 200092, China)

[Abstract] The purpose of this article is to examine the methods and equipments for abating waste gases and water produced during the manufacture of semiconductor materials and devices. Three methods and equipments are presented in this article to control three different groups of electronic wastes. The first group includes arsine and phosphine emitted during the manufacture in semiconductor materials. The abatement procedure for this group of pollutants consists in adding iodates, cupric and manganese salts to a multiple shower tower (MST) structure. The second group includes pollutants containing arsenic, phosphorus, HF, HCl, NO₂ and SO₃ emitted during the manufacture of semiconductor materials and devices. The abatement procedure involves mixing oxidants and alkali liquor in an oval column with a separator in the middle. The third group consists of the ions of As, P and heavy metals contained in the waste water. The abatement procedure includes adding CaCO₃ and ferric salts into the waste water in a flocculation-sedimentation compact device. Test results showed that all waste gases and water after the abatement presented in this article passed the effluent standards set by the National Environmental Protection Bureau.^[1]

[Key words] waste gases; waste water; abatement; pollutant; semiconductor