

半导体行业含氟废水处理污泥危险特性鉴别实例研究

纪艳灵

南大环境规划设计研究院(江苏)有限公司无锡分公司, 中国·江苏 无锡 214000

摘要: 半导体制造业在生产过程有大量的废水产生, 以含氟废水居多, 含氟废水处理过程产生的污泥的处置也引起了高度重视, 含氟污泥的属性存在一定的不确定性。本次以江苏省太湖流域某半导体制造业含氟废水处理污泥为例, 对含氟污泥的属性进行鉴别。工程实例证明, 半导体行业含氟废水处理污泥不属于危险废物, 本次污泥鉴别方案合理、内容全面、数据丰富, 对同类型企业具有较好的参考价值。

关键词: 含氟污泥; 危险废物; 危废鉴别

Case Research on Identification of Hazardous Characteristics of Fluorine-containing Wastewater Treatment Sludge in the Semiconductor Industry

Yanling Ji

Nanjing University Environmental Planning and Design Institute (Jiangsu) Co., Ltd. Wuxi Branch, Wuxi, Jiangsu, 214000, China

Abstract: The semiconductor manufacturing industry generates a large amount of wastewater during the production process, with fluoride containing wastewater being the most common. The disposal of sludge generated during the treatment of fluoride containing wastewater has also received high attention, and the properties of fluoride containing sludge are somewhat uncertain. This time, taking the fluoride containing wastewater treatment sludge of a semiconductor manufacturing industry in the the Taihu Lake Lake basin in Jiangsu Province as an example, the properties of fluoride containing sludge were identified. Engineering examples have proven that the treatment sludge of fluorine-containing wastewater in the semiconductor industry does not belong to hazardous waste. The sludge identification plan is reasonable, comprehensive, and has rich data, which has good reference value for similar enterprises.

Keywords: fluorinated sludge; hazardous waste; identification of hazardous waste

0 前言

随着半导体工艺技术的迅速发展, 生产的需求量不断增加, 半导体制造业也在快速发展。半导体行业生产工艺复杂, 工艺步骤较多, 制程需要使用几百种化学品, 生产过程会产生大量的生产废水, 其中含氟废水量占比较大, 含氟废水多采用吸附法和沉淀法进行处理, 其中沉淀法主要应用于工业含氟废水的处理。含氟废水通过沉淀法处理过程中产生含氟污泥, 由于含氟污泥未列入《国家危险废物名录》, 对于其是否具有危险特性没有明确的说法, 有关部门要求进行危废鉴别, 确定其是否具有危险特性。

根据 GB 34330—2017《固体废物鉴别标准 通则》、GB 5085.7—2019《危险废物鉴别标准 通则》、HJ 298—2019《危险废物鉴别技术规范》、GB 5085.1—GB 5085.6《危险废物鉴别标准》等规范要求, 通过分析使用的原辅料、生产工艺、废水组成, 按照初筛检测、鉴别方案论证评审、检测分析等工作流程, 对江苏省太湖流域某半导体集成电路制造业含氟废水处理污泥开展了危废鉴别。

1 鉴别对象概况

1.1 原辅料使用情况

某半导体公司使用的原辅料主要有硅片、钛、铝、钴、铜、钽、钨、丙二醇、甲醚、氢氟酸、氟化铵、氟化氢、双氧水、硫酸、磷酸、硝酸、异丙醇、氨水、氯气等, 根据原辅料的组分和理化性质, 分析可能涉及腐蚀性、易燃性、反应性、急性毒性、浸出毒性等危险特性。

1.2 工艺流程

主要生产工序包括: 硅片清洗、氧化/扩散、光刻、刻蚀、薄膜沉积、化学机械抛光、铜制程等。其中刻蚀工艺等需使用氢氟酸、氟化铵及超纯水清洗, 会产生大量的含氟废水, 含氟废水对粘膜、上呼吸道、眼睛、皮肤组织有极强的破坏作用。

1.3 污泥产生情况

公司生产废水主要包括酸性废水、含氟废水、含铜废水和有机废水, 废水经分类收集后在厂内污水处理站进行处理, 其中含氟废水经废水处理系统(絮凝沉淀)进行处理后

通过带式压滤机脱水后产生的含氟污泥（含水率约 75%），含氟废水处理系统设计处理能力为 75775t/d，根据公司 23 年实际运行状况，含氟废水产生量为 69077t/d，含氟污泥产生总量为 64450t/a，经过处理后的尾水接管至工业污水处理厂集中处理。

2 危险特性初筛

2.1 可以排除的危险特性

企业需要鉴别的固体废物为含氟废水处理过程中产生的污泥，呈固态。对照固态易燃性危险废物的鉴别条件，从污泥的产生过程和性状分析，鉴别的含氟废水处理污泥不含属于上述易燃性的物质及化学成分，且在标准温度和压力（25℃，101.3kPa）下不会因摩擦或自发性燃烧而着火，也无法点燃，不会剧烈而持续地燃烧并产生危害，企业污泥不符合上述固态易燃性危险废物的鉴别条件，因此可以排除污泥具有易燃性。

2.2 腐蚀性 pH

根据初步的污泥样品分析结果可知，公司污泥的 pH 值及腐蚀速率检测结果均未达到危险废物的腐蚀性鉴别标准。但考虑到 pH 为污泥相关污染物浸出浓度的重要影响因素，在正式采样分析过程中仍需对样品的 pH 值进行测定。

2.3 浸出毒性

根据初步的污泥样品检测结果可知，公司污水处理站产生的污泥样品中的汞、砷、硒、锌、六价铬、无机氟化物和氰化物有检出，检出值均低于相应的浸出毒性鉴别标准值，其他无机元素均未检出。由于污泥性质可能受无机元素和化合物的影响，因而仍需对污泥进行铜、钴、钛、锡、银、铍、铬、汞、砷、硒、锌、六价铬、无机氟化物和氰化物的检测。

2.4 反应性

公司需要鉴别的废水处理污泥常温常压下稳定不具有爆炸性质、不与水或酸接触产生易燃气体或有毒气体、不属于废弃氧化剂或有机过氧化物。正式采样中无需对污泥的反应性进行测定。

2.5 毒性物质含量测定

为了确保其安全性，结合废水产生、处理工艺及污泥和污

泥沉淀池上清液初步分析采样检测结果，对照 GB5085.6—2007《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别》中相关的危害成分项目，正式采样中需对污泥氟化物、钡、钴、铬、镍、钛、六价铬、石油溶剂、氰化物、汞、砷、硒、铅、铜、锡、铍、二氯乙烯、甲醇含量进行测定。

2.6 急性毒性检测

为了进一步明确公司需要鉴别的含氟污泥的危险特性以及生物毒性，是否会对生物造成毒性伤害，正式采样中需要进行急性毒性初筛检测。

3 含氟污泥危险特性鉴别

3.1 样品采集

根据 HJ 298—2019《危险废物鉴别技术规范》的有关要求，确定公司含氟污泥的最小份样数为 180 个，并按照 HJ 298—2019《危险废物鉴别技术规范》的要求确定采样单元和样品。

3.2 腐蚀性鉴别检测结果

由于样品数量较多，以检测数据范围进行表述，腐蚀性检测结果见表 1。

表 1 腐蚀性 pH 检测分析结果表（单位：无量纲）

检测项目	检测份数	检出范围	标准限值	超标份数
腐蚀性 pH	180	6.94~9.09	≥ 12.5, 或者 ≤ 2.0)	0

注：数据来源于检测报告。

综上所述，污水处理站含氟污泥样品的 pH 检测结果均未超过 GB 5085.1—2007《危险废物鉴别标准 腐蚀性鉴别》中标准限值（pH ≥ 12.5, 或者 pH ≤ 2.0）。因此，本次鉴别的污泥不具有腐蚀性的危险特性。

3.3 浸出毒性鉴别检测结果

浸出毒性检测结果见表 2，根据检测结果分析，污泥不具有浸出毒性危险特性。

3.4 毒性物质含量检测结果

毒性物质含量检测结果见表 3。

根据 HJ298—2019《危险废物鉴别技术规范》表 3 检测结果判断方案，本次鉴别的污泥超标份样数（0）低于限值（15），不具有毒性物质含量危险特性。

表 2 浸出毒性检测分析结果表（单位：mg/L）

检测项目	氟化物	氟化物	钡	铍	总铬	铜	锌	汞	砷	硒	银	六价铬
最小值	0.001	2.77	0.06	0.004	0.02	0.01	0.01	0.00002	0.0001	0.0001	0	0
最大值	0.016	16.2	0.65	0.006	0.93	1.94	0.87	0.00528	0.0121	0.0221	0	0
标准限值	5	100	100	0.02	15	100	100	0.1	5	1	5	5
是否超标	否	否	否	否	否	否	否	否	否	否	否	否

表 3 毒性物质含量检测分析结果表 (单位: mg/L)

检测项目	剧毒物质含量	有毒物质含量	致癌性物质含量	致突变性物质含量	生殖毒性物质含量	毒性物质含量累积毒性
限值	0.1	3	0.1	0.1	0.5	1
最小值	0.0001	0.1047	0.0007	0.0092	0.0001	0.162
最大值	0.0024	0.242	0.0018	0.0277	0.0002	0.355

3.5 急性毒性检测结果

急性毒性含量检测结果见表 4。

表 4 污泥样品毒性物质含量累积毒性计算结果

样品名称	样品编号	检测项目
		LD ₅₀ (mg/kg 体重)
污泥	HJ2463980001	> 2000
	HJ2463980006	> 2000
	HJ2463980009	> 2000
	HJ24639800013	> 2000
	HJ2463980002	> 2000
	HJ2463980005	> 2000
	HJ2463980010	> 2000
	HJ24639800014	> 2000
	HJ24639800018	> 2000
检出限		/
标准限值 (mg/kg 体重)		≤ 200
超标样品数 (个)		0

由表 4 可知, 采集污泥样品的经口摄取 LD₅₀ 急性毒性均大于标准限值, 均不符合 GB5085.2—2007《危险废物鉴别标准 急性毒性初筛》中所列的鉴别固体废物属于危险废物的鉴别标准。因此, 本次鉴别的污泥不具有急性毒性。

3.6 检测结果分析

根据 HJ 298—2019《危险废物鉴别技术规范》的规定, 在对固体废物样品采取了 180 份, 检测分析后均未超过标准限值, 不具有相关危险特性, 可判断待鉴别的含氟污泥不属于危险废物。

4 结论

半导体制造业含氟废水污泥的成分主要是受化学药剂的影响, 其危险特性存在不确定性, 依据 2021 年版《国家危险废物名录》、GB 34330—2017《固体废物鉴别标准 通则》、GB 5085.7—2019《危险废物鉴别标准 通则》)、HJ 298—2019《危险废物鉴别技术规范》、GB 5085.1—GB 5085.6《危险废物鉴别标准》等标准规范要求, 根据初筛试验、检测方案及检测结果, 从腐蚀性、浸出毒性、毒性物质含量、急性毒性、反应性等方面进行分析, 经鉴别, 本次含氟污泥均不具备上述危险特性, 不属于危险废物。

参考文献:

- [1] 曾现磊, 明金阳, 张静园. 12 英寸半导体厂含氟废水处理工艺探讨 [J]. 中国环境科学学会 2022 年科学技术年会, 2022.
- [2] 郭石磊. 高密度污泥回流工艺在半导体工业含氟废水处理中的应用研究 [D]. 2019.
- [3] 《国家危险废物名录》(2021 年版) [Z].
- [4] 环境保护部, 国家质量监督检验检疫总局. GB 34330—2017《固体废物鉴别标准 通则》[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2017.
- [5] 生态环境部, 国家市场监督管理总局. GB 5085.7—2019《危险废物鉴别标准 通则》[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2019.
- [6] 生态环境部. 《危险废物鉴别技术规范》(HJ 298—2019) [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2019.
- [7] 环境保护部, 国家质量监督检验检疫总局. GB 5085.1—GB 5085.6《危险废物鉴别标准》[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.

作者简介: 纪艳灵 (1990-), 女, 中国安徽亳州人, 硕士, 工程师, 从事环保咨询研究。