

ICS 13.040.40

CCS Z 05

团 体 标 准

T/CIECCPA 007—2024

半导体工业氮氧化物排放要求

Semiconductor Industry Nitrogen Oxide Emission Requirements

2024 - 03 - 04 发布

2024 - 03 - 08 实施

中国工业节能与清洁生产协会 发布

CFECCPA

目 次

前 言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 氮氧化物排放限值	2
5 氮氧化物排放限值要求适用范围	2
6 氮氧化物检测要求	3
附录 A 单一排气筒的排放速率计算方法	4
附录 B 氮氧化物推荐处理方案	5
附录 C 现行地方氮氧化物排放限值与监测标准	7
图 B.1 氧化还原吸收法流程图	5
图 B.2 碱液吸收法流程图	6
表 1 氮氧化物排放限值	2
表 2 氮氧化物污染物浓度测定方法标准	3
表 C.1 现行地方氮氧化物排放限值	7
表 C.2 现行地方氮氧化物监测标准	7

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国工业节能与清洁生产协会提出并归口。

本文件主要起草单位：浙江芯科半导体有限公司、杭州慧翔电液技术开发有限公司、上海兄弟微电子技术有限公司、大连华邦化学有限公司、东莞南方半导体科技有限公司、苏州艾特斯环保设备有限公司、上海协和环境设备有限公司。

本文件主要起草人：李京波、王小周、张梦龙、刘黎明、张瀛、周礼誉、高嵩、杨荣博、钱昊、韩理想、袁松、王琨强、汪禹、邓向辉、阳志超、乔良、周阳、李双、王浩清、张坤。

半导体工业氮氧化物排放要求

1 范围

本文件规定了半导体行业工业生产过程中产生的大气污染物氮氧化物排放标准限值、检测要求、达标判定的要求。

本文件适用于半导体工业氮氧化物排放。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的，下列文件所包含的条文，凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

GB 3095 环境空气质量标准

GB 16297 大气污染物综合排放标准

HJ/T 42 固定污染源排气中氮氧化物的测定紫外分光光度法

HJ/T 43 固定污染源排气中氮氧化物的测定盐酸萘乙二胺分光光度法

HJ/T 55 大气污染物无组织排放检测技术导则

HJ/T 193 环境空气质量自动检测技术规范

HJ/T 194 环境空气质量手工检测技术规范

HJ/T 397 固定源废气检测技术规范

HJ 675 固定污染源排气 氮氧化物的测定 酸碱滴定法

HJ 692 固定污染源废气 氮氧化物的测定 非分散红外吸收法

HJ 693 固定污染源废气 氮氧化物的测定 定电位电解法

HJ 1132 固定污染源废气 氮氧化物的测定 便携式紫外吸收法

《污染源自动监控管理办法》（国家环境保护总局令 第 28 号）

《环境监测管理办法》（国家环境保护总局令 第 39 号）

3 术语和定义

下列术语与定义适用于本文件。

3.1

半导体企业 Semiconductor industry

从事半导体分立器件或集成电路的制造、封装测试的企业。

3.2

标准状态 Standard condition

指温度为273.15K、压力为101 325 Pa 时的状态。本标准规定的大气污染物排放浓度限值均以标准状态下的干气体为基准。

3.3

大气污染物 Atmospheric pollutant

指由于人类活动或自然过程排入大气的对人和环境产生有害影响的物质。

3.4

氮氧化物 Nitrogen oxides

指的是只由氮、氧两种元素组成的化合物，包括一氧化二氮（ N_2O ）、一氧化氮（ NO ）、二氧化氮（ NO_2 ）、三氧化二氮（ N_2O_3 ）、四氧化二氮（ N_2O_4 ）和五氧化二氮（ N_2O_5 ）等。

3.5

排气筒高度 Stack height

指自排气筒(或其主体建筑构造)所在的地平面至排气筒出口计的高度。

3.6

最高允许排放速率 Maximum allowable emission rate

指一定高度的排气筒任何1小时排放污染物的质量不得超过的限值。

4 氮氧化物排放限值

4.1 为控制半导体企业氮氧化物排放，制定了下表1的氮氧化物排放限值。

表1 氮氧化物排放限值

氮氧化物(NO_x)排放限值	年平均浓度限值(mg/m^3)	最高允许排放速率(kg/h)
排气筒 ^a	50	0.47 ^b
燃烧装置	150	1.5 ^c

a): 单一排气筒的排放速率计算方法见附录A。

b): 基于《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996)的排气筒最高允许排放速率。

c): 基于《环境空气质量标准》(GB3095-2012)中氮氧化物的一小时平均浓度 $C_m=0.25 mg/m^3$ ，结合式2计算的排放速率为1.5 kg/h。

4.2 某些省级地方标准达标判定高于本文件规定限值要求，从其规定；截至2023年12月，相关地方标准见规范性附录C。

4.3 企业按照法律法规及标准规范要求与生态环境部门联网的自动检测有效数据，大气污染物以任意1小时平均浓度值作为达标考核的依据。

5 氮氧化物排放限值要求适用范围

5.1 该要求适用于酸洗、薄膜等工段产生的工艺废气，废气收集处理系统应与生产工艺设备同步运行。废气收集处理系统发生故障或检修时，对应的生产工艺设备应停止运行，待检修完毕后同步投入使用；生产工艺设备不能停止运行或不能及时停止运行的，应设置废气应急处理设施或采取其他替代措施。

5.2 燃烧装置出口排放浓度以实测浓度作为达标判定依据，不得稀释排放。

5.3 氮氧化物排气筒高度不低于15m，具体高度以及与周围建筑物的距离应根据环境影响评价文件确定。

5.4 当执行不同排放控制要求的废气合并排气筒排放时，应在废气混合前进行检测，并执行相应的排放控制要求；若可选择的监控位置只能对混合后的废气进行检测，则应按各排放控制要求中最严格的规定执行。

5.5 采用手工检测时，按照相关检测技术规范要求获取的检测结果超过本标准排放浓度限值的，判定为排放超标。

6 氮氧化物检测要求

6.1 氮氧化物检测的一般要求

6.1.1 企业应按照《环境监测管理办法》等规定，建立企业监测制度，制定检测方案，对污染物排放状况及其对周边环境质量的影响开展自行检测，保存原始检测记录，并公布检测结果。

6.1.2 企业安装污染源排放自动监控设备的要求，按有关法律和《污染源自动监控管理办法》的规定执行。

6.1.3 企业应按照环境检测管理规定和技术规范的要求，设计、建设、维护永久性采样口、采样测试平台标志。固定源废气检测、废气排放参数测定按照HJ/T 397、HJ 75、HJ 76描述的方法执行；大气污染物无组织排放的检测按HJ/T 55描述的方法执行。

6.1.4 对排放的废气的采样，应根据检测污染物的种类，在规定的污染物排放监控位置进行。有废气处理设施的，应在该设施后监控。

6.2 氮氧化物检测要求

6.2.1 排气筒中大气污染物的检测采样、采样高度及采样频率按HJ/T 193、HJ/T 194描述的方法执行。

6.2.2 对企业排放大气污染物浓度的测定采用表2所列的方法标准。

6.2.3 本文件发布后，表2所列污染物如有新发布的国家环境检测分析方法标准，其方法适用范围和条件相同的，也适用于本排放标准对应污染物的测定。

表2 氮氧化物污染物浓度测定方法标准

污染物项目	标准名称	标准编号
氮氧化物	固定污染源排气中氮氧化物的测定 紫外分光光度法	HJ/T 42
	固定污染源排气中氮氧化物的测定 盐酸萘乙二胺分光光度法	HJ/T 43
	固定污染源废气 氮氧化物的测定 非分散红外吸收法	HJ 692
	固定污染源废气 氮氧化物的测定 定电位电解法	HJ 693
	固定污染源废气 氮氧化物的测定 便携式紫外吸收法	HJ 1132

附录 A

(资料性)

单一排气筒的排放速率计算方法

根据国家《制定地方大气污染物排放标准的技术方法》(GB3840-1991)中的方法,单一排气筒的排放速率可以按照下式计算:

$$Q=C_m \times R \times K_e \dots\dots\dots (1)$$

式中:

Q—排气筒的允许排放速率,单位是kg/h;

C_m —环境质量标准浓度限值(小时值),单位是 mg/m^3 ;

R—排放系数,半导体企业20m高排气筒高度取值为12;

K_e —地区经济系数,取值为0.5-1.5。

考虑到半导体企业各项污染大气污染控制技术已较为成熟,因此地区经济系数选为0.5。综上,实际的排放速率为:

$$Q=6C_m \dots\dots\dots (2)$$

以现行标准20m高度的排放速率为基础,考虑半导体行业废气排放具有风量大、排气筒个数较多的特点确定排放速率限值,综合考虑排气筒风量及与浓度的匹配关系。

附录 B

(资料性)

氮氧化物推荐处理方案

氮氧化物遇光、湿或热变成二氧化氮及一氧化氮，一氧化氮又变为二氧化氮，所以含氮氧化物尾气主要以二氧化氮为主，不同价位的氮化物毒性不同。工业废气中氮氧化物的脱除技术一般采用过程后处理，又可分为干法和湿法两大类。干法包括催化还原法、催化分解法、吸附法等。湿法包括碱吸收、氧化还原吸收和络合吸收等。推荐常用湿法处理流程：

B.1 氧化还原吸收法

B.1.1 氧化还原吸收法简易流程

氧化还原吸收法适用于大型企业排放量较多的情况，氧化还原吸收法流程：

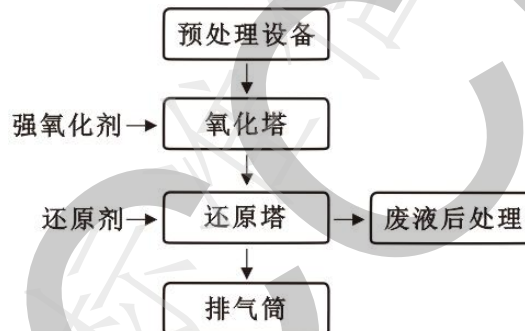


图 B.1 氧化还原吸收法流程图

- 预处理设备（如冷却器、过滤器等）：废气通过预处理设备进行初步处理，去除其中的杂质和颗粒物。这一步的目的是确保废气的纯净度，以便后续的处理过程能够顺利进行。
- 氧化塔：废气进入氧化塔，与强氧化剂（如 O_3 或 ClO_2 ）接触，将 NO 氧化为 NO_x 和 N_2O_3 。在氧化过程中，废气中的 NO 被氧化成 NO_x 和 N_2O_3 ，这是后续吸收过程的基础。
- 还原塔：吸收液进入还原塔，与还原剂（如亚硫酸钠（ Na_2SO_3 ）、硫化钠（ Na_2S ）、硫代硫酸钠（ $Na_2S_2O_3$ ）和尿素（ $(NH_2)_2CO$ ）等）接触，将这些 NO_x 和 N_2O_3 还原为无害的氮气（ N_2 ）。在还原过程中，吸收液中的还原剂将 NO_x 和 N_2O_3 还原为无害的氮气，从而实现了废气的净化。
- 排气筒：最后，处理后的气体通过排气筒排放到大气中。经过以上步骤的处理后，废气中的有害物质得到了有效的去除，可以安全地排放到大气中。

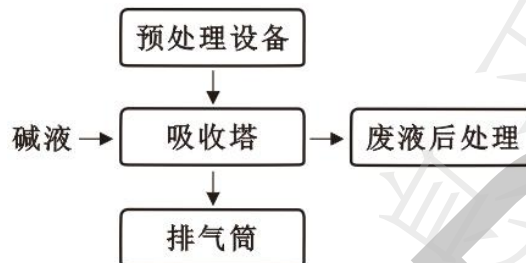
B.1.2 氧化还原吸收法的优点和应用

此方法具有处理效率高的优点，在同一塔中可同时脱去烟气中的 SO_x 和 NO_x ，脱硫率可以达到99%，脱氮率达90%以上。而且，由于氧化还原反应在气-液两相中进行，使得该方法具有较高的处理效率和较低的运行成本。此外值得一提的是，近年来，有研究者针对精细化工、制药行业排出的 NO_x 废气氧化度低、氧气含量高的特点，提出了以改性活性炭（MAC）为催化剂的催化氧化-还原吸收脱除 NO_x 的方法。此外，还有研究者探索了臭氧氧化结合半干法吸收还原脱硝的过程，即先在除尘器后快速均匀混入臭氧，将烟气中绝大多数的 NO 氧化为 NO_2 ，然后在半干法脱硫塔中，利用脱硫剂和吸收促进剂对 NO_2 进行还原吸收，最终产生 N_2 和亚硝酸钙。

B.2 碱液吸收法

B.2.1 碱液吸收法的简易流程

碱液吸收法适用于排放量较少的情形，由于氮氧化物不同于其他的酸性废气，在碱性溶液中溶解度较弱，两相转化率较低。碱液吸收法流程：



图B.2 碱液吸收法流程图

- a) 预处理：首先，将含有氮氧化物的废气通过预处理设备进行初步处理，去除其中的杂质和颗粒物。
- b) 吸收塔：然后，将预处理后的废气引入装有吸收液（如NaOH或Na₂CO₃）的吸收塔中，使得废气中的氮氧化物与碱性溶液发生化学反应。
- c) 后处理：最后，经过一定的反应时间后，将吸收液从吸收塔中取出并进行必要的后处理。例如，可以通过酸度滴定分析来测量废气中氮氧化物的含量。
- d) 排气筒：处理后的气体通过排气筒排放到大气中。

B.2.2 碱液吸收法核心问题

- a) 氧化度的影响：值得注意的是，碱液吸收法治理氮氧化物的脱除效果与废气的氧化度有很大关系。例如，硝酸溶液、双氧水、高锰酸钾等溶液都可以作为氧化剂来提高氧化度，从而增强吸收效果。
- b) 选择合适的碱液：在工业应用中，比较各种碱液的吸收效果后，发现以NaOH作为吸收液效果最好。但由于价格、来源、操作难易以及吸收效率等因素的考虑，工业上应用最多的吸收液是Na₂CO₃。
- c) 适用范围：碱吸收法不适合于以含一氧化氮为主的废气净化，而比较适合于氧化度（二氧化氮/一氧化氮中所占百分比）较大的硝酸尾气及硝化废气的净化。

附录 C

(规范性)

现行地方氮氧化物排放限值与监测标准

表 C.1 现行地方氮氧化物排放限值

地方	浓度限值 (mg/m ³)	最高允许排放速率 (kg/h)	标准名称	标准编号
北京	50/100 ¹⁾	-	电子工业大气污染物排放标准	DB11/1631-2019
江苏	50	-	半导体行业污染物排放标准	DB32/3747-2020
上海	50/150 ¹⁾	1.5/-	半导体行业污染物排放标准	DB31/374-2015

1) 分别为排气筒的排放浓度限值/燃烧装置排放限值。

表 C.2 现行地方氮氧化物监测标准

地方	标准名称	标准编号
北京	固定污染源排气中氮氧化物的测定 紫外分光光度法	HJ/T 42
	固定污染源排气中氮氧化物的测定 盐酸萘乙二胺分光光度法	HJ/T 43
	固定污染源废气 氮氧化物的测定 非分散红外吸收法	HJ 692
	固定污染源废气 氮氧化物的测定 定电位电解法	HJ 693
江苏	固定污染源排气中氮氧化物的测定 紫外分光光度法	HJ/T 42
	固定污染源排气中氮氧化物的测定 盐酸萘乙二胺分光光度法	HJ/T 43
	固定污染源废气 氮氧化物的测定 非分散红外吸收法	HJ 692
	固定污染源废气 氮氧化物的测定 定电位电解法	HJ 693
上海	固定污染源排气中氮氧化物的测定 紫外分光光度法	HJ/T 42
	固定污染源排气中氮氧化物的测定 盐酸萘乙二胺分光光度法	HJ/T 43
	固定污染源废气 氮氧化物的测定 非分散红外吸收法	HJ 692
	固定污染源废气 氮氧化物的测定 定电位电解法	HJ 693
	固定污染源废气 氮氧化物的测定 便携式紫外吸收法	HJ 1132