

含氟湿电子化学品废液的处理与综合利用

王小磊

(河北省无机精细氟化工技术创新中心(筹)承德莹科精细化工股份有限公司, 河北 承德 067500)

摘要: 随着我国近年来电子信息产业的高速发展, 属于电子信息产业的芯片制造、大规模集成电路制造等领域产能快速增加, 生产这些产品所必需的含氟湿电子化学品 (主要包括电子级氢氟酸、含氟化氢铵 (氟化铵) 的缓冲蚀刻液) 的需求也快速增加, 如何有效处理、利用含氟湿电子化学品应用产生的废液, 成了目前行业面临的问题。本文就湿电子化学品废液处理的现状及发展方向进行了阐述, 并对今后含氟湿电子化学品废液的综合利用提出了合理化建议。

关键词: 含氟湿电子化学品; 处理; 综合利用

随着我国近年来电子信息产业的高速发展, 属于电子信息产业的芯片制造、大规模集成电路制造等领域产能快速增加, 生产这些产品所必需的含氟湿电子化学品 (主要包括电子级氢氟酸、含氟化氢铵 (氟化铵) 的缓冲蚀刻液) 的需求也快速增加, 如何有效处理、利用含氟湿电子化学品应用产生的废液, 成了目前行业面临的问题。

1 含氟湿电子化学品废液的产生

含氟湿电子化学品 (主要包括电子级氢氟酸、含氟化氢铵 (氟化铵) 的缓冲蚀刻液)。

电子级氢氟酸主要运用在 IC、太阳能和液晶显示器等领域, 其中最大应用市场是 IC 产业, 约占电子级氢氟酸总消耗量 47.3%; 其次是太阳能产能, 比重 22.1%; 液晶显示器产业则占 18.3%。

IC 产业中, 利用氢氟酸清洗晶圆表面, 或是芯片加工过程中的清洗和蚀刻等工序上。至于在太阳能产业方面, 氢氟酸用于芯片表面清洗、蚀剂等工序上。最后, 在面板产业中, 氢氟酸则用在玻璃基板清洗, 以及氮化硅与二氧化硅蚀剂等。

而电子级氟化氢铵 (氟化铵) 主要作为缓冲氧化物刻蚀液使用, 缓冲蚀刻液 (通常简称 BOE) 是 HF 与 NH_4F 依不同比例混合而成。例如 6:1 BOE 蚀刻即表示 49% HF 水溶液: 40% NH_4F 水溶液 = 1:6 (体积比) 的成分混合而成。刻蚀速度约 10Nm/m。HF 为主要的蚀刻液, NH_4F 则作为缓冲剂使用。利用 NH_4F 固定 $[\text{H}^+]$ 的浓度, 使之保持一定的蚀刻率。缓冲蚀刻液浓度会根据具体的使用环境及使用要求进行调整。

根据使用环境, 我们可以得到, 使用后的电子级氢氟酸废液主要成为为氢氟酸和氟硅酸及少量氟硅酸盐的混合物, 使用后的缓冲蚀刻液主要成分为氢氟酸、氟化氢铵 (氟化铵)、蚀刻反应产生的氟硅酸及氟硅酸铵的混合物。

另外, 随着现代科技的高速发展, 电子显示设备越来越趋向于轻薄化, 光电玻璃屏的厚度已经从 1996 年的 1.1mm 降到目前的 0.5mm, 特表是手机、平板等便携

电子设备应用的玻璃屏甚至降到 0.3mm 以下。目前酸蚀刻处理是最常用的玻璃减薄方法, 主要原理就是用含 HF 的混合酸液与玻璃表面的 SiO_2 以及其他金属氧化物发生反应, 使得玻璃表面发生剥离, 实现玻璃减薄以及表面强化目的。这个过程中, 产生的废液主要成为是 HF 和氟硅酸的混合物。随着反应的进行, 减薄液中 HF 浓度逐渐降低, 当 HF 低于一定浓度时, 减薄液无法继续使用而造成废液排放。玻璃减薄废液作为行业危废液体, 其处理主要采用石灰或石灰石中和处置法。这类方法可以使废液中的 F、 SiF_6 离子以及 pH 值等达标排放, 但这一过程会产生大量的含 CaSO_4 、 CaF_2 的混合固体, 这一固体属于危险废物, 增加了后续处置的成本 (处理费 ≥ 2000 元/t), 且浪费了废液中大量未反应的 HF 等酸性原料。

2 含氟工业废水的处理现状

目前, 国内外处理含氟工业废水的主要方法有化学沉淀法、混凝沉淀法、吸附法、反渗透法、电凝聚法、液膜法、共蒸馏法等, 其中应用较多的方法是化学沉淀法和吸附法。

对于高浓度含氟工业废水, 一般采用化学沉淀法, 向含氟工业废水中加入石灰, 利用石灰中的钙离子与氟离子生 CaF_2 沉淀而除去氟离子。石灰投加的方式可采用投加石灰乳或投加石灰粉, 一般情况下, 投加石灰粉适合在酸性较强的场合, 投加石灰乳多在 pH 相对较高的场合。石灰的价格便宜, 但溶解度低, 因此很多时候只能以乳状液投加, 由于生的 CaF_2 沉淀包裹在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 颗粒的表面, 使之不能被充分利用, 因而用量大, 除去 1mg 氟理论上约需要消耗氧化钙的量为 1.47mg, 但由于废水中其他物质的影响以及氧化钙除氟效果比较差, 实际处理过程中, 石灰投加量往往需要过量 50% 以上。

而在投加石灰乳时, 即使其用量使废水 pH 达到 12, 也只能使废水中氟离子浓度下降到 15mg/L 左右, 且水中悬浮物含量很高, 达不到 GB8979-96《污水综合排放标准》一级标准要求。原因是, 一方面由于石灰乳的溶解度较小, 未能提供充足的 Ca^{2+} 使之形成 CaF_2 沉淀;

另一方面,在反应过程中形成的 CaF_2 , 常温下难溶于水, 溶度常数 $K=2.7 \times 10^{-10}$, 18°C 时, CaF_2 在水中的溶解度是 16.3mg/L , 折合含氟量 7.7mg/L , 在此溶解度下的氟化钙会形成沉淀物, 用石灰中和产生的 CaF_2 沉淀是一种细微的结晶 (粒径 < 3 的颗粒占 60% 左右), 根据斯托克斯公式, 细小微粒的沉降速度与颗粒粒径的平方成正比, CaF_2 的沉降速度很慢。

若含氟废水中还含有别的物质时, 会对氟化物的去除效果产生影响。当水中含水量有一定数量的盐类, 如氯化钠、硫酸钠、氯化铵时, 将会增大氟化钙的溶解度, 这是因为废水中存在一定量的强电解质, 产生盐效应; 当水中含有氯化钙、硫酸钙等盐类时, 由于同离子效应可进一步降低 CaF_2 在水中的溶解度, 因而增加脱氟能力, 反应生成的悬浮物经混凝沉淀后, 可达标排放。因此在实际处理过程中常常在已投加石灰处理的含氟废水中加入另一种易溶钙盐如氯化钙等, 利用同离子效应, 使氟化钙的溶解平衡和溶解度受到影响, 从而析出更多的氟化钙沉淀。同离子效应理论认为在难溶电解质的饱和溶液中, 加入含有同离子的另一电解质时, 原有的电解质溶解度降低。含氟废水中加入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 可以生成 CaF_2 。随着反应的进行 CaF_2 的浓度不断升高。当 CaF_2 的浓度超过了饱和溶解度时, 就会有固体 CaF_2 析出。溶液能否有固体析出, 是根据溶度积规则判断的。工程中经常采用 CaCl_2 作为降低 CaF_2 饱和溶解度的同离子。因为 CaCl_2 的溶解度很高, 而且是一种中性盐, 投加后不会对 pH 值产生影响。工程中的做法是投加盐酸, 与投加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成 CaCl_2 。因此投加的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 不仅要能够满足中和 HF, 还要能够满足与 HCl 反应生成 CaCl_2 。

钙盐沉淀法用于处理低氟浓度废水效果不佳, 主要是因为诱导沉淀形成的晶核很难生成, 此时可采用加入新形成的 CaF_2 沉淀作为晶种, 可增强除氟效果。氟化钙晶核既可降低沉淀反应启动钙浓度, 在相同钙浓度的条件下, 又可使废水中氟浓度降得更低, 在处理低氟浓度的废水中, 氟化钙晶核的适宜用量为 2.5kg/t 废水。有研究者认为在低氟浓度废水中 SiF_6^{2-} 或 PO_4^{3-} 的存在是造成对 F^- 的去除效果不好与不稳定的主要原因, 降低 pH 值, 可减少 SiF_6^{2-} 或 PO_4^{3-} 的不利影响, 并用几种实际的电子废水进行了验证, 要有效地除去 SiO_2 与 F^- 比值高的废水中 F^- , pH 值应当低于 9, 处理 PO_4^{3-} 浓度比较高的废水, 甚至需要将 pH 值降到更低, 研究还发现, 晶体生成法对处理 PO_4^{3-} 浓度高的废水也是有效的。在处理低浓度 (50mg/L) 含氟废水时, 先将少部分废水与全部剂量的 Ca^{2+} 混合, 然后再与剩余的废水混合, 明显地改善了 F^- 的去除性能, 并用来代替加入晶种的方法。

吸附法是指含氟废水流经接触床, 通过与床中固体介质进行离子交换或化学反应, 去除氟化物。这种方法只适用于低浓度的含氟废水或经其他方法处理后氟化物浓度降至 $10\sim 20\text{mg/L}$ 的废水。而且接触床的再生及高浓

度再生液的处理是整个运行过程中不可缺少的一部分, 接触床频繁的再生使运行成本较高。排放物周期长, 不适应连续处理连续排放等缺点。

3 含氟湿电子化学品废液的综合利用情况

无论是上述的化学沉淀法、吸附法, 还是离子交换法、膜过滤法等, 最终实现的目的都是将 F^- 形成沉淀物或固化的方式除去, 并没有对这其中的氟资源实现高价值转化再利用, 这实际造成了对宝贵的氟资源的浪费。

承德莹科精细化工股份有限公司在其建设的“年产 2 万 t 氟化钾、氟化氢铵精细化学品项目”中, 成功实现利用工业副产氟硅酸、氟硅酸钾为主要原料, 生产氟化氢铵、氟化钾精细化学品并联合产高品质白炭黑。为了进一步拓宽生产原料来源, 降低生产成本, 提高氟资源的利用率, 承德莹科精细化工股份有限公司在现有项目的基础上, 对含氟湿电子化学品废液为原料生产氟化钾、氟化氢铵并联合产白炭黑进行技术攻关, 通过浓缩、分离、提纯、精制等工序对含氟湿电子化学品废液进行处理。目前, 使用过程中多项关键技术已经获得突破。规模化使用后, 可以实现年处理含氟湿电子化学品废液 2 万 t, 实现将含氟湿电子化学品废液中的氟资源转化成高附加值的氟化工产品。

这种对含氟湿电子化学品废液进行资源化利用的方式, 能够最大程度降低废液处理过程中的二次污染现象, 并且还可以实现对氟资源的最大程度利用, 但目前这种工艺也不能做到对氟资源的百分之百回收利用, 仍然需要结合传统处理含氟废液的方法进行后续处理。

4 结语

半导体行业在进行生产的过程中, 会产生大量的废水。其中含氟废水对于环境的影响最大, 危害也愈加严重, 因此含氟废水的处理在半导体生产过程中是必不可少的环节。为了减少二次污染等现象, 对含氟废水进行资源化利用才是未来的发展方向。

参考文献:

- [1] 孙椿年. 含氟废液处理法 [J]. 工业用水与废水, 1988(1): 56-57.
- [2] 马明, 胡文涛. 含氟废水处理方法综述 [J]. 江西化工, 2011(01):34-36.
- [3] 刘仁龙, 杨鑫波, 刘作华, 等. 含氟废水处理的研究进展 [J]. 功能材料, 2007, 38(09):3320-3322.
- [4] 张玲, 薛学佳, 周钰明. 含氟废水处理的最新研究进展 [J]. 化工时刊, 2004, 18(12):16-18.
- [5] 周武超, 付权锋, 张运武, 等. 含氟废水处理技术的研究进展 [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2013(01):45-50.

作者简介:

王小磊 (1985-), 目前担任承德莹科精细化工股份有限公司发展部主管, 从事无机精细氟化物相关工作多年。