



中华人民共和国国家标准

GB/T 34697—2017

含氟蚀刻废液处理处置方法

Treatment and disposal method for spent fluoric etchant

2017-11-01 发布

2018-05-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国废弃化学品处置标准化技术委员会(SAC/TC 294)归口。

本标准起草单位：杭州格林达化学有限公司、昆明培铭科技有限公司、常州清流环保科技有限公司、深圳市中润水工业技术发展有限公司、四川省中明环境治理有限公司、深圳慧欣环境技术有限公司、重庆蓝洁广顺净水材料有限公司、厦门高普尔自动化设备有限公司、江西核工业环境保护中心、浙江海翔净水科技有限公司、天津理工大学、重庆大学、重庆新申世纪化工有限公司、中海油天津化工研究设计院有限公司。

本标准主要起草人：尹云舰、赵红林、韩晓刚、李润生、何中明、黄崇坚、谷飞、陈嘉宾、杜兴胜、张怡、李梅彤、陈玉英、陈建敏、郑怀礼、申静、弓创周。

含氟蚀刻废液处理处置方法

1 范围

本标准规定了含氟蚀刻废液组成、处理处置方法及环境保护要求。

本标准适用于 TFT-LCD 液晶显示屏玻璃蚀刻、光伏行业蚀刻、IC 硅片蚀刻、电极箔蚀刻及稀土蚀刻所产生含氟蚀刻废液的处理处置。

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。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

- GB 5085.7 危险废物鉴别标准 通则
- GB 8978 污水综合排放标准
- GB 16297 大气污染物综合排放标准
- GB 18599 一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准
- GB/T 23936 工业氟硅酸钠
- GB/T 27804 氟化钙
- GB/T 28653 工业氟化铵
- GB/T 28655 工业氟化氢铵
- HG/T 4692 工业氟硅酸铵
- HG/T 4693 工业氟硅酸钾
- YS/T 691 氟化镁

3 含氟蚀刻废液组成

含氟蚀刻废液主要组成见表 1。

表 1 主要组成

项目	来源		
	TFT-LCD 液晶显示屏玻璃蚀刻、 光伏行业蚀刻、IC 硅片蚀刻废液	电极箔蚀刻废液	稀土蚀刻废液
氢氟酸(HF) $w/\%$	1~10	1~10	5~15
氟硅酸(H ₂ SiF ₆) $w/\%$	5~15	—	3~10
盐酸(HCl) $w/\%$	3~8	—	≤0.1
硫酸(H ₂ SO ₄) $w/\%$	1~3	1~3	—
硝酸(HNO ₃) $w/\%$	2~10	1~3	0.1~0.5
氟化氢铵(NH ₄ HF ₂) $w/\%$	5~15	—	—

4 处理处置方法

4.1 TFT-LCD 液晶显示屏玻璃蚀刻、光伏行业蚀刻及 IC 硅片蚀刻废液再生回用

4.1.1 原理

利用除杂剂对 TFT-LCD 液晶显示屏玻璃蚀刻、光伏行业蚀刻及 IC 硅片蚀刻后产生的含氟蚀刻废液进行处理,过滤除去其中主要杂质氟硅酸(去氟硅酸盐生产系统),滤液再经过 1 级、2 级膜处理提浓处理后导入到混配反应釜中,加入含一定量氢氟酸的复配酸,得到符合适用条件的 TFT-LCD 液晶显示屏玻璃蚀刻、光伏行业蚀刻及 IC 硅片蚀刻液,重新返回至蚀刻槽中使用。

4.1.2 工艺流程

在含氟蚀刻废液中加入除杂剂,经搅拌、过滤、两级膜处理后,进入复配反应釜,加入复配酸,充分搅拌后得到 TFT-LCD 液晶显示屏玻璃蚀刻、光伏行业蚀刻及 IC 硅片蚀刻液。含氟蚀刻废液再生工艺流程见图 1。

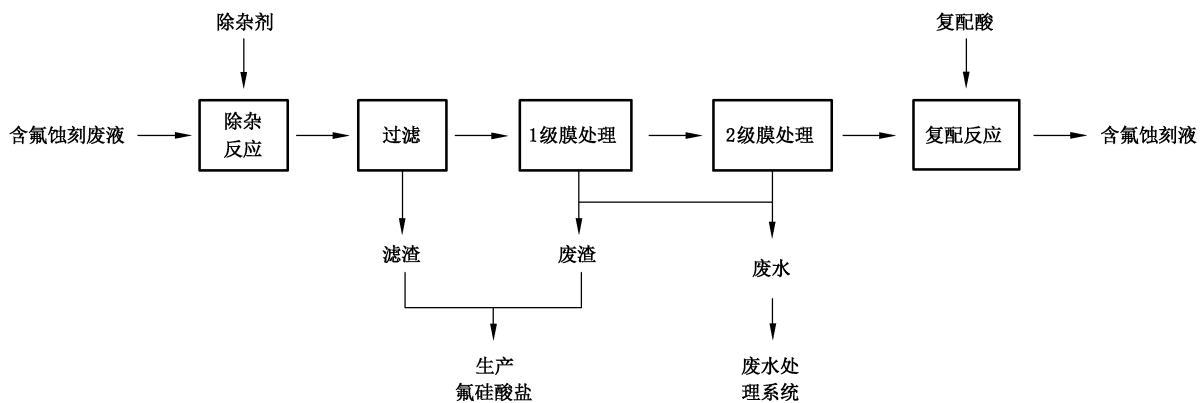


图 1 含氟蚀刻废液再生工艺流程图

4.1.3 工艺参数

含氟蚀刻废液再生工艺参数如下：

- 除杂反应温度：常温；
- 除杂反应酸度(以 H^+ 计)：不大于 1.0 mol/L；
- 除杂反应时间：0.5 h~1.0 h；
- 膜处理温度：常温；
- 复配反应温度：常温；
- 复配反应酸度(以 H^+ 计)：不大于 1.0 mol/L。

4.1.4 生产设备

含氟蚀刻废液再生所需主要设备有反应釜、过滤设备、膜处理设备、通风设备、包装设备等。

4.1.5 技术评价

TFT-LCD 液晶显示屏玻璃蚀刻、光伏行业蚀刻及 IC 硅片蚀刻废液再生技术评价见表 2。

表 2 评价指标及试验方法

项 目	指标	试验方法
氢氟酸回收率 $\rho/\%$	≥ 80.0	见附录 A
其他酸回收率 $\rho/\%$	≥ 80.0	

4.2 生产氟化物

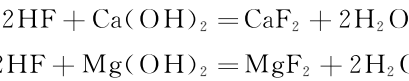
4.2.1 生产氟化钙、氟化镁

4.2.1.1 适用范围

此法适用于氢氟酸含量不小于 5%，且氟硅酸含量较低的含氟蚀刻废液的处理处置。

4.2.1.2 原理

加入除杂剂，将含氟蚀刻废液进行除杂处理后，过滤，去除其中的硫酸根、氯离子等，加入氢氧化钙（或氢氧化镁），完全反应后，再经蒸发结晶、过滤洗涤、烘干、粉碎，得到氟化钙（或氟化镁）产品。化学反应方程式如下：



4.2.1.3 工艺流程

将含氟蚀刻废液置于反应釜中，加入除杂剂，搅拌，过滤，去除其中的硫酸根、氯离子等，得到一定浓度的纯净氢氟酸溶液，置于反应釜中，边搅拌边加入氢氧化钙（或氢氧化镁），充分反应后，再经蒸发结晶、过滤洗涤、烘干、粉碎、包装，得到氟化钙（或氟化镁）产品。工艺流程见图 2。

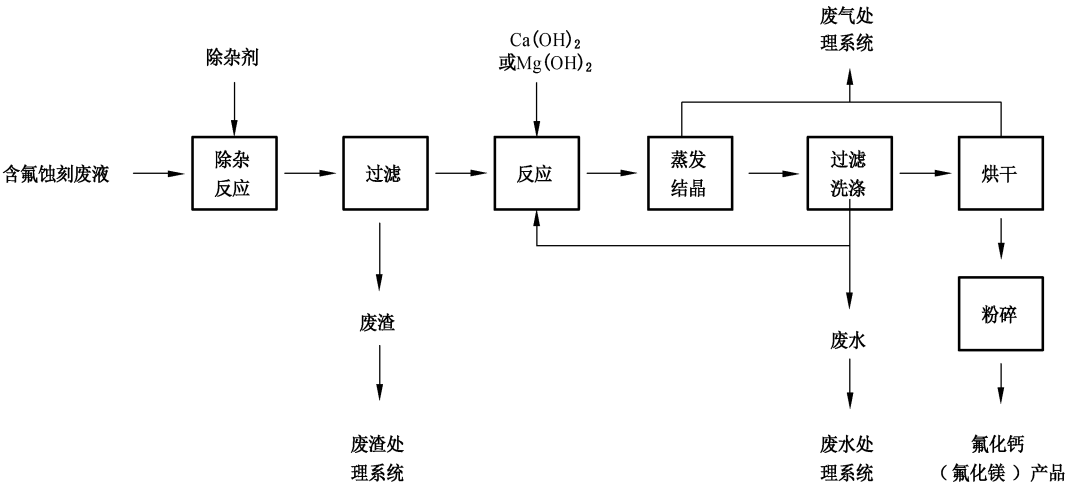


图 2 生成氟化钙（氟化镁）工艺流程图

4.2.1.4 工艺参数

生成氟化钙(氟化镁)工艺参数如下:

- 除杂反应温度:30℃~50℃;
- 除杂反应时间:0.5 h~1 h;
- 反应温度:30℃~80℃;
- 反应时间:1.0 h~1.5 h;
- 干燥温度:100℃~110℃。

4.2.1.5 生产设备

生成氟化钙(氟化镁)主要设备有反应釜、过滤设备、蒸发结晶设备、通风设备、烘干设备、粉碎设备及包装设备等。

4.2.1.6 产品指标

氟化钙、氟化镁产品应分别符合 GB/T 27804、YS/T 691 要求。

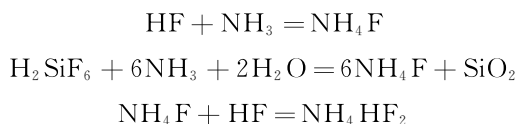
4.2.2 生产氟化铵、氟化氢铵

4.2.2.1 适用范围

此法适用于含有氢氟酸和氟硅酸的含氟蚀刻废液的处理处置。

4.2.2.2 原理

加入除杂剂,将含氟蚀刻废液进行除杂处理后,过滤,去除其中的硫酸根、氯离子等。加入液氨,完全反应后,再经过滤、蒸发结晶、过滤洗涤、烘干、粉碎,得到氟化铵产品;加入液氨完全反应后,过滤,再加入氢氟酸调节 pH,经蒸发结晶、过滤洗涤、烘干、粉碎,得氟化氢铵产品。化学反应方程式如下:



4.2.2.3 工艺流程

将含氟蚀刻废液置于反应釜中,加入除杂剂,进行除杂反应后,过滤,去除其中的硫酸根、氯离子等,得到一定浓度的纯净氢氟酸和氟硅酸的混合溶液,置于反应釜中,加入液氨,完全反应后,再经过滤、蒸发结晶、过滤洗涤、烘干、粉碎,得到氟化铵产品;在加入液氨完全反应后,过滤,再加入氢氟酸调节 pH,经蒸发结晶、过滤洗涤、烘干、粉碎,得氟化氢铵产品。工艺流程见图 3。

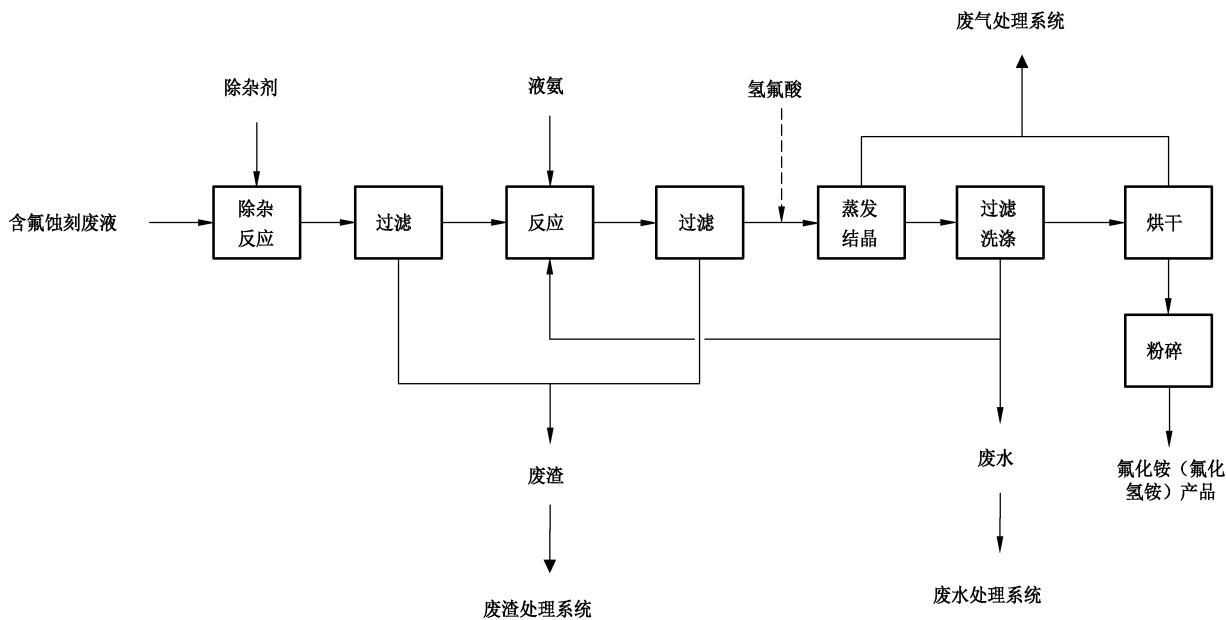


图 3 生成氟化铵(氟化氢铵)工艺流程图

4.2.2.4 工艺参数

- 生成氟化铵(氟化氢铵)工艺参数如下：
- 除杂反应温度：常温；
 - 除杂反应时间：0.5 h～1 h；
 - 反应温度：20 ℃～40 ℃；
 - 反应时间：2.0 h～3.0 h；
 - 结晶温度：60 ℃～100 ℃；
 - 干燥温度：100 ℃～110 ℃；
 - 生产氟化氢铵控制 pH：2.0～3.0。

4.2.2.5 生产设备

生成氟化铵(氟化氢铵)主要设备有反应釜、过滤设备、蒸发结晶设备、通风设备、烘干设备、粉碎设备及包装设备等。

4.2.2.6 产品指标

氟化铵、氟化氢铵产品应分别符合 GB/T 28653、GB/T 28655 要求。

4.3 生产氟硅酸盐

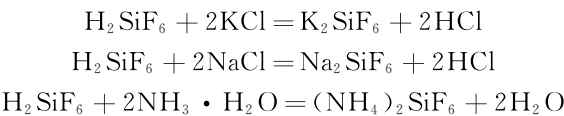
4.3.1 适用范围

此法适用于氟硅酸含量不小于 5%，氢氟酸含量较低的含氟蚀刻废液，一般生产氟硅酸钾、氟硅酸钠、氟硅酸铵等。

4.3.2 原理

在含氟蚀刻废液中加入除杂剂，经搅拌、过滤，去除其中的硫酸根、氯离子、氟离子等，再加入氯化钾

(或氯化钠、氨水),充分反应后,经过滤、洗涤、烘干、粉碎,得到氟硅酸钾(或氟硅酸钠、氟硅酸铵)产品。化学反应方程式如下:



4.3.3 工艺流程

将含氟蚀刻废液置于反应釜中,加入除杂剂,搅拌,过滤,去除其中的硫酸根、氯离子、氟离子等,得到氟硅酸,配成一定浓度的纯净氟硅酸溶液,置于反应釜中,在一定的温度下,边搅拌边加入一定浓度的氯化钾(或氯化钠、氨水)溶液,并适量过量,充分反应后,再经过滤、洗涤、烘干、粉碎、包装(若充分反应后溶液浓度较低时,根据具体情况增加蒸发结晶工艺),得到氟硅酸钾(或氟硅酸钠、氟硅酸铵)产品。工艺流程见图 4。

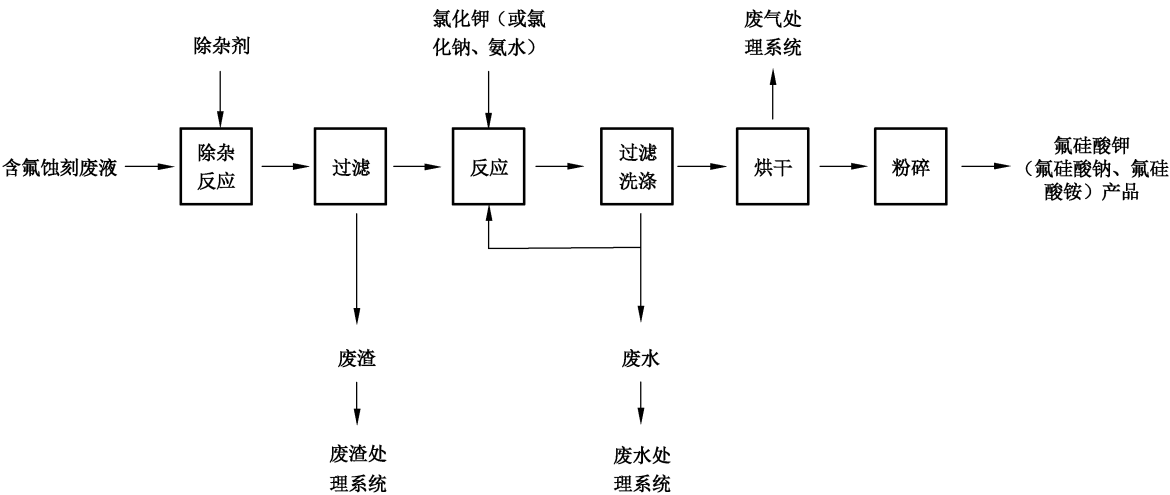


图 4 生产氟硅酸盐工艺流程图

4.3.4 工艺参数

生成氟硅酸盐工艺参数见表 3。

表 3 氟硅酸盐工艺参数

工艺参数	产品		
	氟硅酸钾	氟硅酸钠	氟硅酸铵
除杂反应温度	30℃~50℃		
除杂反应时间	0.5 h~1 h		
反应物浓度	H ₂ SiF ₆ 8%~10%	H ₂ SiF ₆ 8%~10%	H ₂ SiF ₆ 8%~10%
	KCl 15%~25%	NaCl 15%~25%	氨水 20%~30%
反应温度	常温	常温	40℃~60℃
反应时间	1.0 h~1.5 h	1.0 h~1.5 h	1.0 h~1.5 h
反应 pH	≤1	≤1	8~9
烘干温度	≤250℃	≤250℃	≤250℃

4.3.5 生产设备

生成氟硅酸盐主要设备有反应釜、过滤设备、蒸发结晶设备、通风设备、烘干设备、粉碎设备及包装设备等。

4.3.6 产品指标

氟硅酸钾、氟硅酸钠和氟硅酸铵产品应分别符合 HG/T 4693、GB/T 23936 和 HG/T 4692 要求。

5 环境保护要求

5.1 废水

在处理处置过程中产生的废水,应经综合处理后,达到循环使用要求的送至生产工艺中,不能达到循环使用要求的,进行无害化处理处置,排放应符合 GB 8978 的要求。

5.2 废气

在处理处置过程中产生的废气,应采用专业的喷淋吸收等,进行无害化处理,排放应符合 GB 16297 的要求。

5.3 废渣

在处理处置过程中产生的废渣,应按 GB 5085.7 的规定进行鉴别,并符合下列规定:

- a) 经鉴别属于危险废物,应根据自身条件进行深度无害化处理,或交由有资质的专业危险废物处理机构进行处理;
- b) 经鉴别属于一般固体废物,应按 GB 18599 的要求进行处理。

附录 A (规范性附录)

含氟蚀刻废液再生技术评价方法

A.1 氢氟酸(HF)含量的测定

A.1.1 原理

将氟离子选择性电极和外参比电极(甘汞电极)浸入待测试样溶液,构成原电池。该原电池的电动势与氟离子活度的对数呈线性关系,通过测量电极和已知氟离子浓度溶液组成的原电池电动势和电极与待测氟离子浓度溶液组成原电池的电动势,即可计算出待测试样中氟离子浓度。

A.1.2 试剂或材料

A.1.2.1 氟(F)标准溶液:1 mL 溶液含氟(F)0.1 mg,用移液管移取 10 mL 按 HG/T 3696.2 规定的方法配制的氟标准液,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液现用现配。

A.1.2.2 饱和氯化钾溶液:3 mol/L,称取 22.365 g 氯化钾固体放入烧杯中,加水溶解,转入 100 mL 容量瓶中,并将烧杯洗涤 2 次~3 次,洗涤液也倒入容量瓶中,定容,摇匀。

A.1.2.3 总离子强度调节缓冲溶液(以下简称:TISAB 缓冲溶液),称取 270 g 柠檬酸三钠和 24 g 柠檬酸,用水溶解,稀释至 1 000 mL,摇匀。

A.1.2.4 水:符合 GB/T 6682 三级水规格。

A.1.3 仪器设备

A.1.3.1 氟离子选择性电极。

A.1.3.2 酸度计(或离子计): ± 0.01 pH。

A.1.3.3 磁力搅拌器。

A.1.3.4 饱和甘汞电极。

A.1.4 试验步骤

称取一定量试样,精确至 0.000 2 g,置于 100 mL 塑料烧杯中,加入 10 mL 饱和氯化钾溶液,晃动充分沉淀后,加入 100 mL 沸开水,搅拌,使沉淀完全溶解后,转移至 250 mL 塑料容量瓶中,加水至刻度,摇匀,备用(必要时再稀释)。再用塑料移液管移取 5 mL 试验溶液,置于 50 mL 塑料容量瓶中,加 10 mL TISAB 缓冲溶液,加水至刻度,摇匀。

用移液管分别移取 0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL 氟(F)标准溶液,置于 50 mL 塑料容量瓶中,加 10 mL TISAB 缓冲溶液,加水至刻度,摇匀。

将氟离子选择电极和饱和甘汞电极与测量仪器的负端、正端联接。电极插入盛有水的烧杯中,在电磁搅拌中,读取平衡电位值,更换 2 次~3 次水后,待电位值平衡后,即可进行试样溶液和标准溶液的电位测定。

以电极电位为纵坐标,氟质量(mg)为横坐标,在半对数坐标上绘制标准曲线,根据试样电位值在标准曲线上查出相应的氟的质量。

A.1.5 试验数据处理

氢氟酸含量以氟化氢(HF)的质量分数 w_1 计,按式(A.1)计算:

$$\omega_1 = \frac{m_1 \times 10^{-3} \times D \times 1.053}{m \times V_1 / V} \times 100\% - 0.833\ 2\omega_3 \quad \dots\dots\dots (\text{A.1})$$

式中:

- m_1 ——从标准曲线上查出的试验溶液中氟的质量的数值,单位为毫克(mg);
- D ——待测试样的稀释倍数;
- m ——试料质量的数值,单位为克(g);
- V_1 ——移取试验溶液体积的数值($V_1=5$),单位为毫升(mL);
- V ——配制试验溶液体积的数值($V=250$),单位为毫升(mL);
- ω_3 ——由 A.3 测得的氟硅酸(H_2SiF_6)的质量分数;
- 1.053 ——氟换算为氟化氢的系数;
- 0.833 2——氟硅酸换算为氟化氢的系数。

A.2 其他酸(以 H^+ 计)含量的测定——酸碱滴定法

A.2.1 原理

试样溶液呈酸性,以酚酞为指示液,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至溶液由无色变为红色,得到溶液总酸度,减去氢氟酸所占的酸度,即为其他酸(以 H^+ 计)的含量。

A.2.2 试剂或材料

A.2.2.1 氢氧化钠标准滴定溶液: $c(\text{NaOH}) \approx 0.1 \text{ mol/L}$ 。

A.2.2.2 酚酞指示液(10 g/L)。

A.2.3 试验步骤

称取约 2.0 g 试样,精确至 0.000 2 g,置于 250 mL 塑料锥形瓶中,加 50 mL 水和 2 滴~3 滴酚酞指示液,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至溶液由无色变为红色,且 30 s 不褪色即为终点。

A.2.4 试验数据处理

其他酸的含量以氢离子(H^+)质量分数 ω_2 计,按式(A.2)计算:

$$\omega_2 = \frac{V \times 10^{-3} \times cM}{m} \times 100\% - 0.050\ 38\omega_1 \quad \dots\dots\dots (\text{A.2})$$

式中:

- V ——滴定试验溶液所消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);
- c ——氢氧化钠标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);
- M ——氢(H)摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=1.008$);
- m ——试料质量的数值,单位为克(g);
- ω_1 ——由 A.1 测得的氢氟酸(HF)的质量分数;
- 0.050 38——氟化氢换算为氢的系数。

A.3 氟硅酸(H_2SiF_6)含量的测定

A.3.1 原理

试样中的氟硅酸在 $0\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下,与氯化钾饱和溶液反应生成氟硅酸钾沉淀。过滤后,加沸水

使沉淀完全溶解,然后以酚酞为指示液,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定,根据氢氧化钠标准滴定溶液的消耗量,确定氟硅酸的含量。

A.3.2 试剂或材料

A.3.2.1 无水乙醇(分析纯)。

A.3.2.2 饱和氯化钾溶液,称取 22.365 g 分析纯氯化钾溶于水,稀释至 100 mL,摇匀。

A.3.2.3 氢氧化钠标准滴定溶液, $c(\text{NaOH}) \approx 0.1 \text{ mol/L}$,按 HG/T 3696.1 规定的方法进行制备。

A.3.2.4 酚酞指示液(10 g/L),按 HG/T 3696.3 规定的方法进行制备。

A.3.3 试验步骤

称取约 2.0 g 试样,精确至 0.000 2 g,置于 150 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加 5 mL 氯化钾饱和液,搅拌。置于温度为 $0^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 下放置 30 min,使沉淀完全。然后用塑料漏斗进行过滤,待滤液全部通过后,用无水乙醇洗涤沉淀 3 次,每次约 3 mL。将滤纸及沉淀置于 150 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加少量沸开水,并用塑料棒将滤纸捣碎,加适量沸水,使沉淀全部溶解。加 2 滴~3 滴酚酞指示液,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至溶液由无色变为红色,且 30 s 不褪色即为终点。

A.3.4 试验数据处理

氟硅酸含量以氟硅酸(H_2SiF_6)的质量分数 w_3 计,按式(A.3)计算:

$$w_3 = \frac{VcM \times 10^{-3}}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (\text{A.3})$$

式中:

V ——滴定试验溶液所消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——氢氧化钠标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

M ——氟硅酸($\frac{1}{4}\text{H}_2\text{SiF}_6$)摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=36.02$);

m ——试料质量的数值,单位为克(g)。

A.4 氢氟酸回收率

氢氟酸回收率以 ρ_1 计,按式(A.4)计算:

$$\rho_1 = \frac{m_{\text{出}} \times w_{1\text{出}}}{m_{\text{投}} \times w_{1\text{投}}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (\text{A.4})$$

式中:

$m_{\text{出}}$ ——一次出料再生蚀刻液质量的数值,单位为千克(kg);

$w_{1\text{出}}$ ——处理后再生蚀刻液中氢氟酸的质量分数;

$m_{\text{投}}$ ——一次投料含氟蚀刻废液质量的数值,单位为千克(kg);

$w_{1\text{投}}$ ——含氟蚀刻废液中氢氟酸的质量分数。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果的绝对差值应不大于 0.3%。

A.5 其他酸回收率

其他酸回收率以 ρ_2 计,按式(A.5)计算:

$$\rho_2 = \frac{m_{\text{出}} \times w_{2\text{出}}}{m_{\text{投}} \times w_{2\text{投}}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (\text{A.5})$$

式中：

$m_{\text{出}}$ ——一次出料再生蚀刻液质量的数值，单位为千克(kg)；

$\omega_{2\text{出}}$ ——处理后再生蚀刻液中其他酸的质量分数；

$m_{\text{投}}$ ——一次投料含氟蚀刻废液质量的数值，单位为千克(kg)；

$\omega_{2\text{投}}$ ——含氟蚀刻废液中其他酸的质量分数。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果的绝对差值应不大于 0.3%。
