

# 流體化床結晶技術應用於處理半導體氟酸系廢水之 實例探討

林君翰\*、鄭景隆\*\*、謝政宏\*\*\*、陳元峰\*\*\*\*、林宗煌\*\*\*\*\*

## 摘 要

氟酸系廢水是半導體業主要的廢水排放之一，目前普遍採用傳統混凝沉澱法來去除廢水中的氟離子，然而過程中須加入大量的反應藥劑，處理後產生數量龐大的氟化鈣污泥，且其含水率高達 60-80%，不論是加藥費用，或是污泥之處理費用，皆須負擔高額的處理成本。本公司自 2006 年 7 月引進流體化床結晶技術，預期透過此技術除了能使工廠放流水氟離子濃度符合園區納管標準之外，亦能減少傳統處理法所需之加藥量及污泥產生量，藉以降低整體廢水之處理費用，達到降低污染、減輕環境負荷的目的。此流體化床處理設備運轉至今已將近一年，處理之氟離子當量約可達到 420kg/day，藉由控制鈣氟比約 1-1.2 及流體化床結晶含水率 10% 的條件下，污泥每月產生量約 349.8 公噸，較傳統混凝沉澱法所產生之污泥減少約 66.7%，而整體處理費用為 433.7 萬元，較傳統混凝沉澱法之處理費用減少約 45.9% 左右。然而流體化床結晶技術亦有部分限制，其不適合處理高濃度之氟酸系廢水，如氟離子濃度過高反而會降低處理效果。本公司結合流體化床結晶技術的優點及傳統混凝沉澱技術的彈性來處理半導體業氟酸系廢水，依據水質排放特性，藉由控制操作條件之最佳化，除了能減少藥劑添加量及污泥產生量之外，亦能有效降低廢水之處理成本。

【關鍵詞】 1.流體化床結晶技術 2.氟酸系廢水 3.氟化鈣污泥

---

\*力晶半導體股份有限公司工安環保部 工程師

\*\*力晶半導體股份有限公司工安環保部 課長

\*\*\*力晶半導體股份有限公司 12AB 廠務工程部 工程師

\*\*\*\*力晶半導體股份有限公司 12AB 廠務工程部 工程師

\*\*\*\*\*力晶半導體股份有限公司 12AB 廠務工程部 副理

# The tech of Fluidized Bed Crystallization application on the treatment of fluoride-containing wastewater in semi-conductor manufacturers

C.H. Lin\*、C.L. Cheng\*\*、Sam Hsieh\*\*\*、Y.F. Chen\*\*\*、T.H. Lin\*\*\*\*

## Abstract

Fluoride-containing wastewater is one of the main wastewaters generated by semi-conductor manufacturers. Fluorine ion is generally disposed from wastewater by traditional chemical coagulation and precipitation. However, we need to add considerable amount of chemicals during the disposal process. And after the process, it will generate huge amount of calcium fluoride sludge. And the water content in sludge will be up to 60-80%. It would cost a lot of money to just dispose whether the chemicals or sludge. We've introduced the tech of Fluidized Bed Crystallization (FBC) since July 2006. We've been expecting that this technique will not only make the concentration of fluorine ion go within the standard but also reduce the amount of add-in chemicals and sludge so that we can reduce the cost and make better effluent water. The facility of Fluidized Bed Crystallization has been running for almost one year. The design factor of equivalent of fluorine ion is about 420kg/day. By controlling the ratio of calcium to fluorine (1~1.2) and the water content of 10% or less for FBC, the production of sludge is 349.8 ton/month. Comparing with the traditional disposal technique, the reducing amount of sludge is around 66.7%. And the cost is NT\$4,337,000. It saved 45.9% comparing with the traditional technique. However, there is still limitation for FBC technique. It's not suitable for the wastewater with high concentration of fluorine ion. If the concentration is too high, it will lower down the disposing efficiency. So we combined the FBC technique and traditional chemical coagulation and precipitation to dispose the fluoride-containing wastewater. We control the operating condition according to the characteristics of wastewater for maximum efficiency. Besides lowering down the chemicals and sludge, we also cut down the cost for handling wastewater.

【Keywords】 1.tech of Fluidized Bed Crystallization 2.fluoride-containing wastewater  
3.calcium fluoride sludge

\*Engineer, IS&EP Dept, Powerchip Semiconductor Corp.

---

\*\*Section Manager, IS&EP Dept, Powerchip Semiconductor Corp.

\*\*\*Engineer, Facility 12AB Dept, Powerchip Semiconductor Corp.

\*\*\*\*Engineer, Facility 12AB Dept, Powerchip Semiconductor Corp.

\*\*\*\*Deputy Manager, Facility 12AB Dept, Powerchip Semiconductor Corp.

## 一、前言

氟酸系廢水是半導體業主要的廢水排放之一，其主要來源為：(1) 晶圓清洗及濕蝕刻時使用氫氟酸後所產生的廢水、(2) 回收水系統中再生樹脂後所產生之廢水及(3) 機台端局部廢氣處理設施(Local Scrubber)和中央廢氣洗滌塔(Central Scrubber)所排放廢水，一般多採用加藥(如CaCl<sub>2</sub>或Ca(OH)<sub>2</sub>)、混凝、沉澱的傳統處理方式來去除廢水中的氟離子。然而過程中須加入大量的藥劑，處理後產生數量龐大的氟化鈣污泥，且其含水率高達60-80%，不論是加藥費用，或是污泥之處理費用，皆須負擔高額的處理成本。為降低處理成本，本公司於2006年7月引進流體化床結晶(Fluidized Bed Crystallization, FBC)技術處理廠內氟酸系廢水，至今已逾一年，頗具成效。本文期藉由流體化床結晶技術應用於處理氟酸系廢水之實例探討，除了能使工廠放流水氟離子濃度符合園區納管標準(15mg/l)之外，亦能減少加藥量及污泥產生量，以降低整體廢水之處理成本及達到廢棄物資源化之目的。

## 二、流體化床結晶處理技術介紹

流體化床結晶處理技術為利用0.2-0.5 mm矽砂擔體在結晶槽中作為結晶核種，欲處理之廢水及添加藥劑係由該反應槽之底部進入並向上流動，而該反應槽外接有一迴流水迴路，用以調整進流水過飽和度及達到擔體上流速，使欲處理的無機離子(氟離子)於矽砂擔體表面形成穩態結晶體(氟化鈣結晶)，當晶體粒徑達1-2mm後，排出槽外進行回收再利用或達廢棄物減量之目的<sup>[1]</sup>，其處理流程示意圖如圖1所示。而傳統混凝沉澱法處理氟酸系廢水主要是利用加入之CaCl<sub>2</sub>中帶正電荷之鈣離子與水中帶負電荷之氟離子形成氟化鈣(CaF<sub>2(s)</sub>)，再藉由添加混凝劑(PAC)與助凝劑(Polymer)生成氟化鈣污泥，並流經沉澱池將氟化鈣污泥沉澱去除，上澄液則放流。其與流體化床結晶處理技術之差異如下：

傳統混凝沉澱法：廢水 + CaCl<sub>2</sub> / Ca(OH)<sub>2</sub> + PAC + Polymer → CaF<sub>2(s)</sub> (沉澱於槽底)

流體化床結晶技術：廢水 + CaCl<sub>2</sub> + 擔體 → CaF<sub>2(s)</sub> (結晶於擔體)

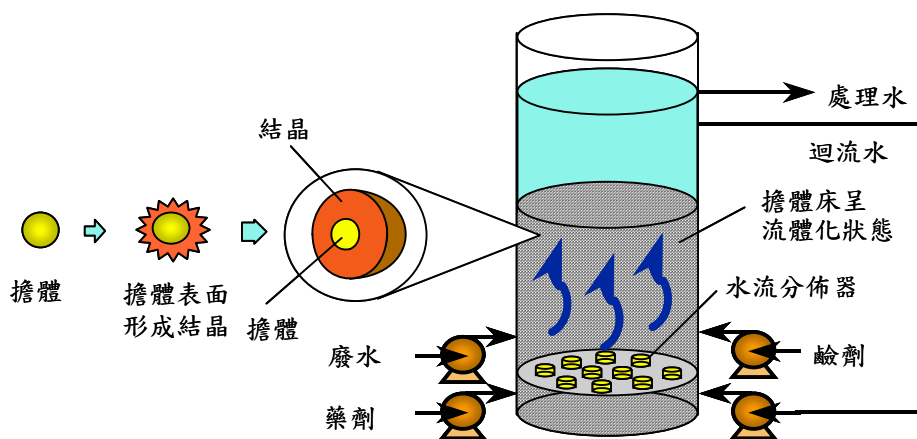


圖 1 流體化床結晶處理流程示意圖

### 三、處理效益探討

#### 1. 流體化床處理單元介紹

本公司流體化床處理設備包括兩座流體化床結晶槽、 $\text{CaCl}_2$ 儲槽、 $\text{CaCl}_2$ 稀釋槽、pH調整槽及FBC廢水儲槽等單元(如圖 2)，各單元功能介紹如后。由於氟酸系廢水之pH值大約為 2-3 左右，pH值太低將影響氟離子之去除效率，故廢水須先至pH調整槽以 45%的NaOH進行粗調，將pH調整至 5 左右，再導入FBC廢水儲槽以 10%NaOH進行微調，進一步將pH值調整至 7-8 之間；pH值藉由粗調及微調之兩段式調整主要目的是要減少NaOH的加藥量，因一開始就將pH值調整至 7-8 不易控制，有可能因為混合不均、原水酸鹼值不一等因素而造成反覆加藥的情況。此外，由於氟酸系廢水特性濃度變化相當大，以本廠而言氟酸系廢水之原水氟離子濃度約為 100mg/l-10,000mg/l之間，故FBC廢水儲槽除了進行pH微調之外，亦有緩衝之功能，使得氟離子之濃度維持在 600-800mg/l，以達最佳之處理效果。流體化床結晶技術主要之藥劑添加來源為 $\text{CaCl}_2$ ，故 37%之 $\text{CaCl}_2$ 溶液將於 $\text{CaCl}_2$ 稀釋槽與水混合稀釋至適當濃度後再導入流體化床結晶槽(實體照片如圖 3)，與氟酸系廢水及矽砂擔體進行充分混合。當擔體表面附著之氟化鈣結晶長至一定粒徑(依本公司操作經驗粒徑大小約為 0.5-1.2mm，結晶照片如圖 4)後再排出流體化床結晶槽外，以靜置方式濾乾而不需脫水設備，約一至二天含水率即可降至 10%以下，濾乾後的氟化鈣結晶可進一步再利用作為水泥之原料，因擔體主要成分為二氧化矽，故並不會影響產品之品質，可充分達到資源再利用的目的。

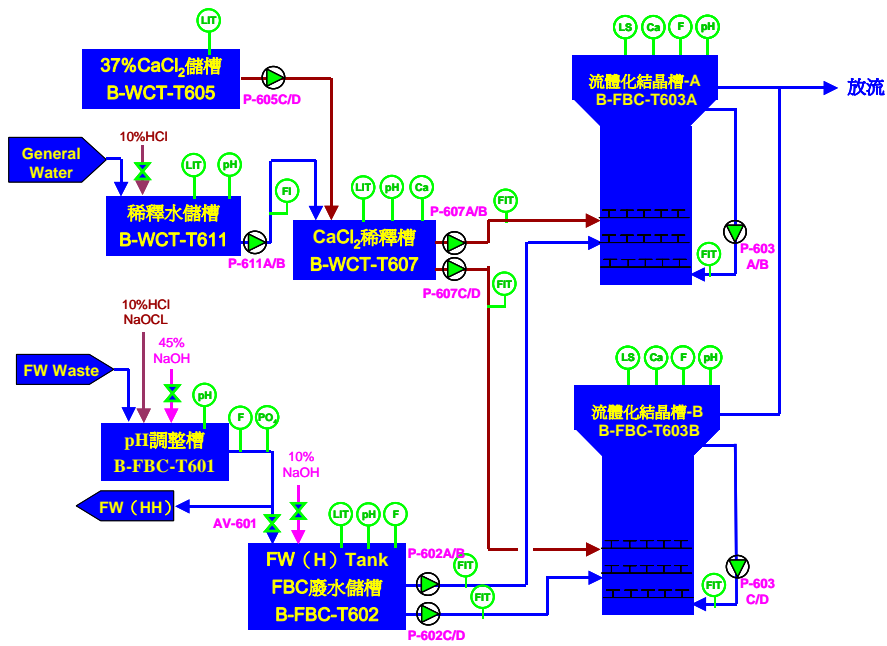


圖 2 流體化床處理單元



圖 3 流體化床結晶槽實體照片



圖 4 氟化鈣結晶照片

## 2. 加藥量與污泥產生量比較

流體化床結晶技術於處理過程中主要是藉由鈣離子和廢水中之氟離子反應生成氟化鈣，然後再附著於擔體上，故需添加適量之氟化鈣，但其

氯化鈣之添加量較傳統混凝沉澱法低，在處理水量皆為 1,200CMD 的條件下，圖 5 為化學藥品添加量之比較，由圖中可知傳統混凝沉澱法所需添加之氯化鈣每年約 4,776.5 公噸，而流體化床結晶技術僅需添加 2,388.3 公噸，較傳統混凝沉澱法添加量減少約 50%。此外，傳統混凝沉澱法需額外添加 PAC 及 Polymer 以利氯化鈣污泥之沉澱去除，其添加量分別為 525.6 公噸及 1.752 公噸，而流體化床則可省下混凝劑與助凝劑之加藥量。

流體化床結晶技術除了加藥量較傳統混凝沉澱法低之外，其所產生之氯化鈣污泥亦相對較低，圖 6 為兩者污泥產生量之比較。由圖中可知採用傳統混凝沉澱法處理相同當量氟離子所產生之氯化鈣污泥每年約 1,048.9 公噸，而改採流體化床結晶技術所產生之氯化鈣結晶每年約 349.8 公噸，較傳統混凝沉澱法污泥量減少 66.7%，此結果顯示流體化床結晶技術可有效減少污泥產生量。唯流體化床結晶技術須額外添加石英砂做為氯化鈣附著之擔體，但其添加量不高，以先前操作處理當量而言，每年擔體之添加量僅約 0.12 公噸。

### 3. 成本效益分析與優缺點比較

流體化床結晶技術因處理過程中為了確保廢水中之氟離子能和鈣離子充分混合，故需額外之動力來源使其儲槽內呈現流體化狀態，此為流體化床之操作原理，也是耗電的主要來源。由圖 7 可知流體化床結晶技術之用電量約為 753.1MWH，而傳統混凝沉澱法約為 438.0MWH。雖然流體化床之耗電量較傳統混凝沉澱法高，但整體之運轉成本則是相對較低的，圖 8 為兩者之運轉成本比較，由圖中可知流體化床結晶技術每年之運轉成本約為 433.7 萬元，而傳統混凝沉澱法之運轉成本約為 801.1 萬元。

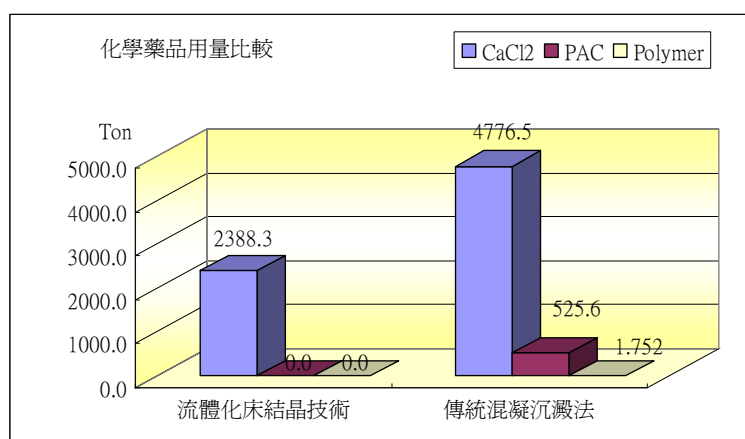


圖 5 化學藥品使用量比較

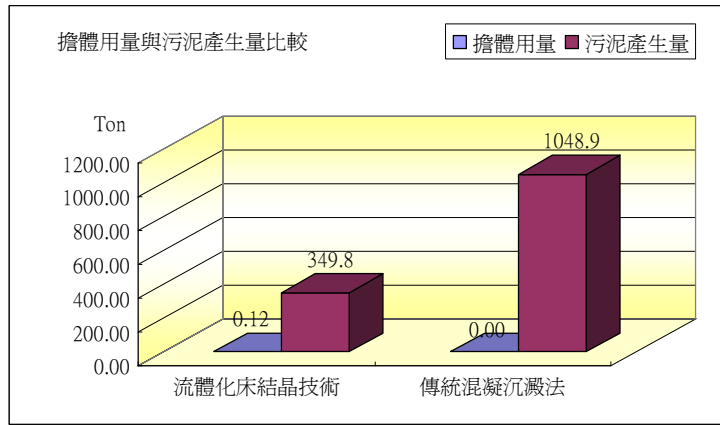


圖 6 擔體用量與污泥產生量比較

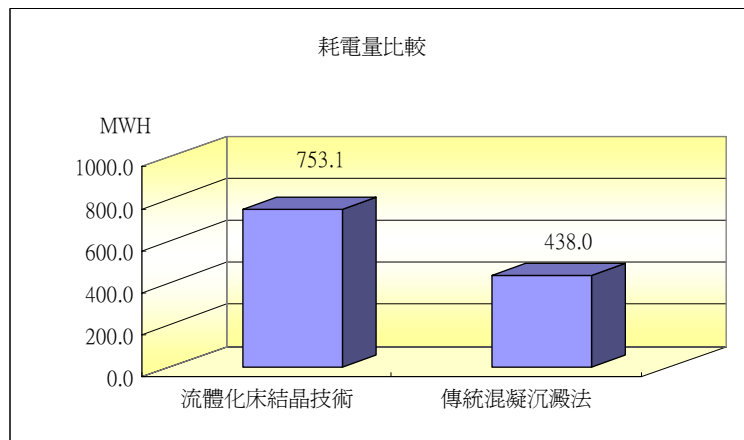


圖 7 耗電量比較

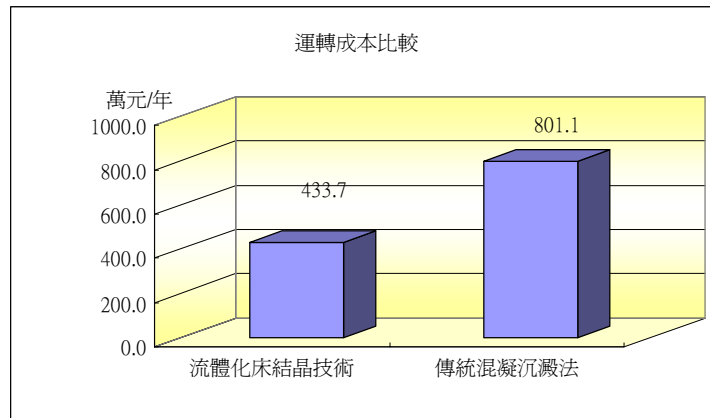


圖 8 運轉成本比較

從運轉實際經驗來看，當氟離子處理當量控制在 420kg/day、鈣氟比為 1，而氟化鈣結晶之含水率為 10% 以下時有最佳之處理效益，放流水之氟離子濃度可達到納管標準 15mg/l 以下，所需之電費一年約需 120.5 萬

元，較傳統混凝沉澱法之電費(70.1萬元)高出 50.4 萬元，但是氯化鈣之費用僅約 47.8 萬元，污泥清運費僅約 104.9 萬元，皆遠低於傳統混凝沉澱法之費用，詳細之處理成本比較如表 1 所示。由表中可知，流體化床結晶技術在 PAC 及 Polymer 等藥劑並沒有費用產生，且唯一較傳統混凝沉澱法多出之擔體費用亦僅約 0.03 萬元，總處理成本流體化床結晶技術約達 433.7 萬元，較傳統混凝沉澱法之處理成本 801.1 萬元減少 367.4 萬元，其操作成本減量效益達 45.9%。

表 1 流體化床結晶技術與傳統混凝沉澱法處理成本比較

單位：萬元

項目	基準		流體化床結晶技術		傳統混凝沉澱法	
	單位	單價	數量/年	金額	數量/年	金額
耗電量	MWH	0.16	753.1	120.5	438.0	70.1
CaCl <sub>2</sub>	Ton	0.02	2388.3	47.8	4,776.5	95.5
PAC	Ton	0.28	—	—	525.6	147.2
Polymer	Kg	0.0075	—	—	1,752.0	13.1
擔體	Ton	0.25	0.12	0.03	—	—
污泥	Ton	0.30	349.8	104.9	1,048.9	314.7
NaOH	Ton	0.41	386.9	158.6	386.9	158.6
HCl	Ton	0.21	8.8	1.8	8.8	1.8
NaOCl	Ton	0.28	0.10	0.03	—	—
總計				433.7		801.1

計算基準：1.F 處理當量=420kg/day；流量=1200CMD

2.流體化床 Ca/F=1；混凝沉澱 Ca/F=2

3.流體化床結晶含水率 10%；傳統混凝沉澱污泥含水率 70%

4.PAC 比重 1.2；Polymer(%)1/500

由以上分析可知，流體化床結晶技術除了可降低氟酸系廢水之處理成本之外，亦可減少污泥產生量，達到真正降低環境負荷之目的。且其氯化鈣結晶沉降性佳，不需固液分離及脫水，最後更可回收再利用，達到廢棄物資源化之最終目標。表 2 為流體化床結晶技術與傳統混凝沉澱法之優缺點比較，由表中可知，流體化床結晶技術除了耗電量較高、不適合處理高濃度氟酸系廢水之缺點外，卻具有多項優點，包括：低鈣氟比(Ca/F=1)、低含水率(10%)、低污泥量、低加藥量、佔地面積小(20%)、不受水力負荷影體及處理成本較低等。



表 2 流體化床結晶技術與傳統混凝沉澱法之優缺點比較

	流體化床結晶技術	傳統混凝沉澱法
鈣氟比較低	√	
含水率較低	√	
污泥產生量較少	√	
加藥量較低	√	
佔地面積較小	√	
不受水力負荷影響	√	
處理成本較低	√	
耗電量較低		√
處理高濃度之氟系廢水		√

#### 4. 實例應用上之限制

綜上所述，流體化床結晶技術雖具有多項優點，但其處理上亦有部分限制，例如不適合處理高濃度之氟酸系廢水，當廢水中之氟離子濃度超過 800mg/l 以上，則氟離子之處理效率會變差，且亦會增加氯化鈣之加藥量，故如何控制氟離子濃度的穩定度成為控制良好處理效果的重要條件，而這就得依賴現場經驗豐富的操作技術。因從製程端來的氟酸系廢水其濃度差異甚大，有時氟離子濃度很低，但有時又相當高，易造成流體化床結晶技術操作上之困難。由於傳統混凝沉澱法具有可處理高濃度氟酸系廢水之特性，故本公司特結合流體化床結晶技術與傳統混凝沉澱法兩種處理技術處理氟酸系廢水(處理流程圖如圖 9 所示)，當製程端之氟酸系廢水其氟離子超過 800mg/l 以上時，透過自動切換閥將其排入傳統混凝沉澱單元處理，當氟離子濃度降至 800mg/l 以下時則採流體化床進行處理，藉由兩套處理設備之彈性操作可處理濃度差異大之氟酸系廢水，此將可達到相當良好之氟離子去除效率，亦可有效降低廢水處理成本，對公司及環境製造雙贏的成果。

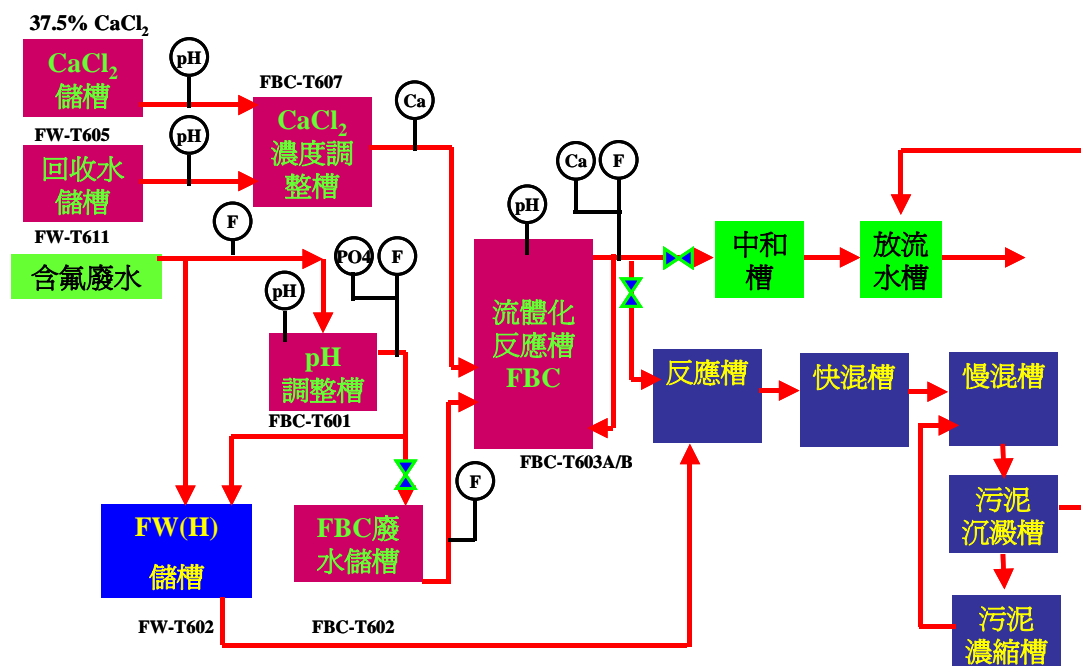


圖 9 結合流體化床結晶技術與傳統混凝沉澱法之處理流程圖

#### 四、結論與建議

1. 採用流體化床結晶技術處理半導體業之氟酸系廢水可有效降低氯化鈣添加量及減少污泥產生量，當氟離子處理當量控制在 420kg/day 時，流體化床結晶技術每年所需添加之氯化鈣約 2,388.3 公噸，較傳統混凝沉澱法減少約 50%，亦即流體化床結晶技術之鈣氟比為 1，而傳統混凝沉澱法之鈣氟比為 2。
2. 傳統以混凝加藥沉澱的方法處理氟離子，由於混凝效果不佳易導致膠羽沉降性不良，因此操作時常常會過量加藥(由鈣氟比可知)，採用流體化床結晶技術則可克服此缺點，以降低藥劑的浪費。
3. 流體化床結晶技術所產生之氯化鈣結晶(含水率 10% 以下)每年約 349.8 公噸，較傳統混凝沉澱法所產生之氯化鈣污泥(1,048.9 公噸/年)減少約 66.7%，明顯減少污泥產生量。
4. 流體化床結晶技術之處理成本每年約為 433.7 萬元，較傳統混凝沉澱法之處理成本 801.1 萬元減少 367.4 萬元，其操作成本減量效益達 45.9%。
5. 流體化床結晶技術不適合處理高濃度之氟酸系廢水，當廢水 pH 值在中性(7-8)、氟離子濃度約 800-6,000mg/l，可達最佳之處理效益，如氟離子超過 800mg/l 以上則去除效率將降低，故可藉由搭配傳統混凝沉澱單元處理瞬間高濃度之氟酸系廢水。

## 五、致 謝

本公司之流體化床設備係委由京旺科技股份有限公司安裝/設計，感謝京旺公司於期間之技術諮詢與資料提供，使本文章得以順利完成，僅此致謝。

## 六、參考文獻

- 1.周珊珊、曹連桂、黃森元、李茂松、彭淑惠，含氟廢水之流體化床結晶處理技術，第十九屆廢水處理技術研討會論文集，台中，第 310-319 頁 (1994)。