

積體電路產業氫氟酸廢水結晶處理整合回收技術

李茂松*廖啓鐘*張王冠*邵信*倪慎如**李天菴***

摘 要

積體電路製造及相關電子產業，在民國 85 年總產值已高達每年 3,200 億元，佔我國國民總生產毛額的 5%，已成為國家經濟命脈。在積體電路生產過程中，使用大量氫氟酸作為爐管清洗及晶片蝕刻；根據海關進出口數量統計資料推估，於民國 86 年期間，國內積體電路業共消耗約 770 噸氫氟酸，這些氫氟酸使用後，除了極少部份逸散外，絕大部份伴隨清洗水排入廢水收集系統。目前絕大部份的工廠，使用傳統加藥、混凝、沈澱的處理技術，去除廢水中的氟離子。主要缺點是產生氟化鈣污泥餅，約含 20~40% 的氟化鈣，其餘的都是水分，純度低、含水率高，所以不具利用價值，大多是委託廢棄物清運公司代為清運掩埋。工研院化工所自民國 81 年開始進行流體化床結晶技術的研發，並於 84 年建立結晶技術適合處理約 500 mg F/l 低濃度含氟廢水模型廠能力，85 年將此技術運用到新竹科學園區漢磊科技股份有限公司，目前已持續運轉 2 年以上，證實此項技術，除操作比傳統技術方便之外，更可克服傳統技術產生大量污泥餅不易處理的缺點。今年再將此技術放大運用到新竹科學園區立生半導體公司，處理量約漢磊科技股份有限公司 6 倍，處理含氟廢水所產生氟化鈣晶體，經過分析，符合中鋼公司主要氟化鈣純度 80% 以上，粒度達 1mm 要求，適合回用。

台灣水資源缺乏，局部地區經常發生缺水現象，因此新竹科學園區各新廠都被要求節水率達 70% 以上，而且逐年提高，造成許多工廠含氟廢水濃度皆高於 2,000mg F/l，甚至達 10,000mg F/l 以上，發生了處理低濃度含氟廢水的氟化鈣結晶技術並不適用。為了滿足環境改變後的現狀需求，工研院化工所經過約 2 年研發，成功建立了適合處理高濃度約 5,000~20,000 mg F/l 含氟廢水的冰晶石結晶法，相信園區積體電路產業很快即可受惠。

本文期望藉由介紹積體電路產業主要氫氟酸廢水，先進的無污泥結晶技術與建議資源回收管道；包括有適合處理低濃度含氟廢水氟化鈣結晶技術、適合處理高濃度含氟廢水冰晶石結晶技術以及氟化鈣與冰晶石晶體回用評估，以供各位環保尖兵作技術交流參考，並為了建立處理氫氟酸廢水整合性回收技術與推動資源化管道，一起打拚。

【關鍵詞】

1. 氫氟酸廢水 2. 結晶 3. 螢石 4. 冰晶石 5. 經濟評估

* 工業技術研究院化學工業研究所 研究員

** 立生半導體股份有限公司 總經理

*** 中國鋼鐵股份有限公司 冶金技術處煉鋼品管組 工程師

The Integrated Approach for Recovery of Fluoride Crystals from Wastewater in Integrated Circuit Manufacturing

Industry

Mao-Sung Lee* Chi-Chung Liao* Wang-kuan Chang*

Hsin Shao* James S. Ni** Tian-An Lee*

Abstract

In 1996, the value generated by integrated circuit manufacturing and related industries is about NTD320 billion per year. This value accounts for 5% of GMP and has an important contribution to economics in Taiwan. According to the estimation from customs, about 770 tons hydrogen fluoride was consumed by integrated circuit manufacturing industries in 1997. This chemical is used in integrated circuit manufacturing process for etching and cleaning, then discharge to wastewater collection systems. Conventional precipitation/coagulation/sedimentation method is usually used to treat fluoride-containing wastewater. However, the method generates a large amount of wet sludge with only 20 to 40% calcium fluoride. Disposing and recycling of the sludge has become a difficult task considering appropriate landfill space and disposal method.

Fluidized bed crystallization (FBC) technology has been studied by Union Chemical Laboratories, Industrial Technology Research Institute since 1992. In 1995, a pilot plant capable of treating wastewater with 500 mg/L fluoride was established and tested. This technology was further scale-up in Episil Technologies, Inc. in Hsinchu Science Based Industrial Park. The FBC unit has been operated over two years and proved to have more advantages than conventional method. This technology was further applied to Analog Technology, Inc. in Hsinchu Science Based Industrial Park with six-fold capacity in 1998. The calcium fluoride crystals generated by the process are about 1-mm diameter and over 80% purity, are suitable to be used in China Steel Corporation.

Water resource is scarce in Taiwan. The manufacturing plants based on Hsinchu Science Based Industrial Park are required to reduce water usage over 70%. The reduction has resulted in the high concentration of fluoride-containing wastewater in many integrated circuit manufacturing companies. To comply with this situation, FBC technology with the capability of treating high concentration of fluoride-containing wastewater (5,000 to 20,000 mg/L) was also developed. This paper presents calcium fluoride crystallization technology and cryolite crystallization technology for low concentration and high concentration wastewater, respectively. The reuse of the crystals was also evaluated. The results will help the integrated solution of treatment of fluoride-containing wastewater in integrated circuit manufacturing related industries.

【KEYWORDS】

1. Hydrogen Fluoride Wastewater 2. Crystallization 3. Fluorite 4. Cryolite 5. Economic Estimation

* Researcher, Union Chemical Laboratories, Industrial Technology Research Institute

** President, Analog Technology, Inc.

*** Engineer, China Steel Corporation

一、前 言

積體電路製造及相關電子產業是我國近年來成長最為快速的新興產業，在民國85年總產值已高達每年3,200億元，佔我國國民總生產毛額5%，已成為國家經濟命脈。目前雖然製程技術已達國際水準，但廢水處理技術仍然相當保守，九成以上廠商，不願意採用新技術，仍然使用傳統加藥、混凝、沈澱處理技術，主要理由是（1）目前國內法規容許處理氫氟酸廢水，形成氟化鈣污泥（2）新技術經濟誘因，尚未獲得共識（3）新技術產生副產品，資源化管道尚未暢通。因此如何開發關鍵性技術與疏導資源化管道，實為產、官、學、研的重要課題。

理論上氟化鈣污泥是相當穩定的物質，妥善處理對環境不至於有負面影響。但仍有研究指出，氟化鈣在酸性的情形下，可能溶出，所以掩埋的安全性，目前仍有疑慮。在巴塞爾公約中，將含氟廢液與污泥歸類為A類⁽¹⁾，也就是有害廢棄物，必須在境內妥善處理，不得運送出境。此外掩埋場一地難求，已成為世界各國共同面臨的困境，在台灣情況更為嚴重。氟化鈣污泥是否妥善處理？未來處理管道是否能確保暢通？一直是積體電路相關產業最關心的議題。

工研院化工所成功開發本土化的流體化床結晶技術，應用於無機廢水的處理或回收，避免大量污泥產生。針對氫氟酸廢水處理的開發歷程，是經由實驗室、模型廠，以至漢磊科技股份有限公司與立生半導體公司的實廠，經過長期的連續運轉測試，證實處理效果非常優越，比原採用委外代處理方式，約節省處理費用80%，也比混凝處理方式，約節省操作費用40%。

污泥減量或朝向廢棄物資源化方向努力，是全球環保的共同趨勢，國內也不例外。只要努力『廢棄物』是可以變成有用的資源，以氟化鈣污泥為例，『氟化鈣』本身是有用的物質，中國鋼鐵股份有限公司每年就至少採購8,000噸粒度是1~8mm螢石，其主要成分即為氟化鈣。氟化鈣污泥餅沒有利用價值，最主要原因是其含水率太高、雜質太多；若是能降低其含水率、提高純度，就可能成為有用的物質。目前全國相關積體電路廠每年所使用氫氟酸總量約為770噸，若使用本文結晶方法全部轉換成含水率 $\leq 10\%$ 、粒度 $\geq 1\text{mm}$ 、純度 $\geq 80\%$ 氟化鈣晶體，也不過約1,800噸，因此上述新開發成功的無污泥結晶技術，除了操作維護費用

低、操作簡便、安全、初設成本低、佔地小之外，廢水處理後產生的晶體，又具有資源化用途，值得環保界先進來共同推動。

二、積體電路產業製程簡介及廢水來源

半導體產品包含晶片、積體電路、二極體、電晶體....等，立生半導體公司案例，主要產品為電源管理、溫度感應、線性閘陣、磁場感應及低工作電壓類比等 IC 半導體，歸類於積體電路產業，其積體電路生產製程簡介如圖 1 所示，主要利用氧化、擴散、離子佈值、化學氣相沈積、蒸鍍、磊晶、退火、微影及蝕刻等步驟，在矽晶的表面重覆進行多層的薄膜加工，將各層光罩的圖案，以正或負光阻轉移到相對應之矽晶片上，再經過約兩百多道處理程序，以完成超大型積體電路製造工作。而在這些製造過程中，廢水主要來源為濕式蝕刻與爐管清洗所排放之含氟廢水，以及晶片清洗、濕式洗滌塔、純水設備再生所排放之酸鹼廢水。目前九成以上廠商，都採用傳統沈澱法，自行在廠內處理。

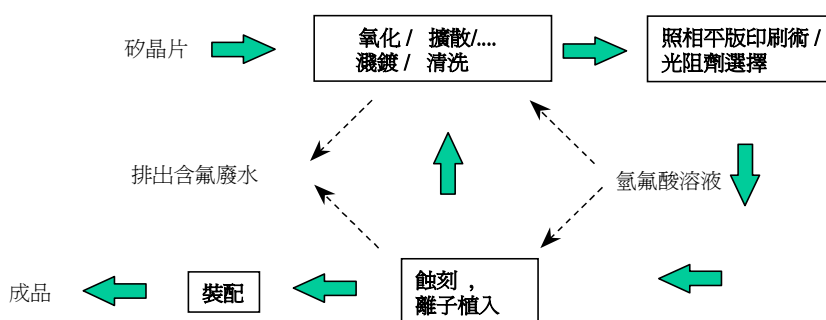


圖 1 超大型積體電路 (VLSI) 生產製程及含氟廢水來源

三、廢水質量及特性

蝕刻與爐管清洗過程中，會排放含氟廢水，在立生半導體公司（簡稱立生），雖然是新設工廠，但由於經濟成本考量，並無將高、低濃度含氟廢水分流，而是採用合併混合排放，平均濃度約 4,000 mg F/L，設計水量 25 m³/d，污染量 100Kg F/d，選用流體化床結晶程序處理；表 1

為87年7月至9月進流水水質變化。另外有一股綜合酸性廢水，包含洗滌塔排放水、冷卻塔排放水、生活污水、酸性水洗水與少部份未回收硫酸廢水，設計總水量600 m³/d，經過中和槽pH調整後，與FBC處理水混合，到出流水緩衝槽中檢測與記錄酸鹼度、氟離子濃度，確定符合pH6~9及濃度小於15 mg F/L以下，滿足放流水標準後經放流槽放流。

表 1 立生廠含氟廢水進流水水質

分析項目	變化範圍	平均值
pH	2 ~ 5	3
F ⁻ (mg/L)	1,500 ~ 6,200	4,000
SS(mg/L)	10 ~ 50	30
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	350 ~ 1,650	830
PO ₄ ³⁻ (mg/L)	0 ~ 5	2

備註：87/7至87/9到現場隨機採樣，樣本數23組。

四、處理流程及特點

4.1 低濃度含氟廢水氟化鈣結晶技術

立生廢水廠的結晶處理系統，包括有廢水均勻槽、各藥劑儲槽、含氟廢水濃度與pH調整槽、流體化床結晶槽、晶體暫存槽、中和槽及放流槽等，處理流程如圖2所示：由於氫氟酸與氯化鈣進行化學反應形成氟化鈣的溶解度積 $K_{sp} = 4.9 \times 10^{-11}$ ，另外有文獻報導氟化鈣的溶解度於20℃下，100克水中溶解0.001618克氟化鈣⁽²⁾，計算得知飽和溶液，氟離子濃度7.9 mg F/L，鈣離子濃度8.3 mg Ca/L，表示氟化鈣化學反應，容易產生沈澱；為了克服沈澱產生及幫助結晶形成，必須將含氟廢水進流濃度調整到約600 mg F/L以下。因此本設計利用酸性廢水與靜態攪拌器，將37.5%高濃度氯化鈣溶液，調整至1,081±100 mg Ca/L，利用酸性廢水與線上氟離子濃度偵測器，將平均約4,000 mg F/L高濃度含氟廢水調整至500±50mg F/L，自動配置好廢水與藥劑後，再進入流體化床結晶槽中，控制低過飽和度與適當酸鹼度，使氟化鈣結晶產生。

應用線上氟離子濃度偵測器將高濃度含氟廢水配置成低濃度的方法：首先選用可偵測濃度範圍是100~10,000 mg F/L 的機種，依如表2 計算結果，從T-3槽將液體加入比例值到T-5A/T-5B，再輸送酸性廢水到高液位，攪拌均勻，重複偵測，若有需要修正，則自動以酸性廢水或高濃度含氟廢水添加微調到 $\leq 95\%$ 最高液位後，T-5A/T-5B廢水交替進入FBC處理。

表 2 偵測 T-3 槽內濃度值，回饋到加入 T-5A / T-5B 調整槽比例值¹

y (mg F/l) , T-3 槽濃度值	h ₁ (%) , 加入 T-5A/T-5B 槽比例值
0~500	90
501~750	72
751~1,000	51
1,001~2,000	30
2,001~3,000	18
3,001~3,500	14
3,501~4,000	12
4,001~4,500	10.5
4,501~5,000	9.4
5,001~5,500	8.5
5,501~6,000	7.8
6,001~7,000	6.9
7,001~8,000	6
8,001~9,000	5.3
9,001~10,000	4.7

- 備註：1. 自動取樣 T-3 槽內液體於偵測器內，量測濃度值，再透過計算公式 $y h_1 + 3 (0.9 - h_1) = 500 \times 0.9$ （適用大於 500mg F/l），回饋到加入 T-5A/T-5B 調整槽比例值。
2. T-5A/T-5B 槽液位高點設定值為 90%。
3. 假設 ST-1~ST-5 槽酸性廢水含氟離子濃度約 3mg F/l。

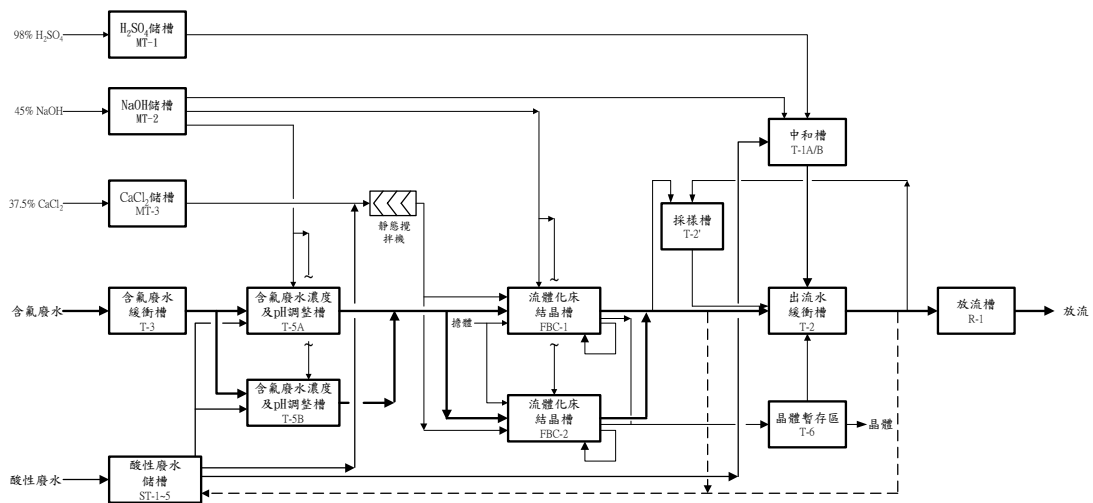


圖 2 立生廢水處理廠流程圖

4.2 高濃度含氟廢水冰晶石結晶技術

積體電路產業重鎮在新竹科學園區，園區內工廠家數近年來急速膨脹，寶山水庫水量已不敷使用，因此管理局下令，所有區內新設工廠要求節水率達70%以上，舊工廠也需要達40%以上，而且逐年提高，造成許多工廠含氟廢水排放濃度皆高於2,000mg F/L，甚至達10,000mg F/L以上，例如漢磊15,000mg F/L、立生4,000mg F/L、聯華20,000mg F/L等，發生了處理低濃度含氟廢水的氟化鈣結晶技術並不適用。雖然可以利用其他廢水或處理水來調整稀釋，但並不是最佳方式。其他廢水雜質干擾？處理水中殘餘濃度影響？廢水經調整稀釋，水量增加，造成處理電量增加與槽體體積變大等，都需要考量，所以如何開發適合直接處理高濃度含氟廢水的新技術壓力，自然產生。

首先從蒐集相關資料開始，有冰晶石沈澱法⁽³⁾及添加碳酸鈣沈澱法⁽⁴⁾等。

建立冰晶石結晶處理技術，歷經實驗室、模型廠試驗，大約2年的研究，終於開發成功，處理流程：一種含氟廢水結晶處理方法，首先於流體化床結晶槽中填充擔體，再將含氟廢水及含鈉、鋁離子之藥劑引入流體化床結晶槽，控制低過飽和度及適當酸鹼值，可有效去除廢水中大部份氟離子，且在擔體上生成冰晶石結晶體，接下來添加鋁鹽藥劑並調整第一段處理水之酸鹼值為中性，其中的氫氧化鋁會吸附氟化物吸

附共沈，使水質更佳，最後將前述沈澱物之酸鹼值調整至 $\text{pH}<3$ 或 $\text{pH}>11$ ，沈澱物將會溶解出鋁離子，重新引入流體化床結晶槽，再次進行含氟廢水結晶處理程序。處理流程示意圖如圖 3。

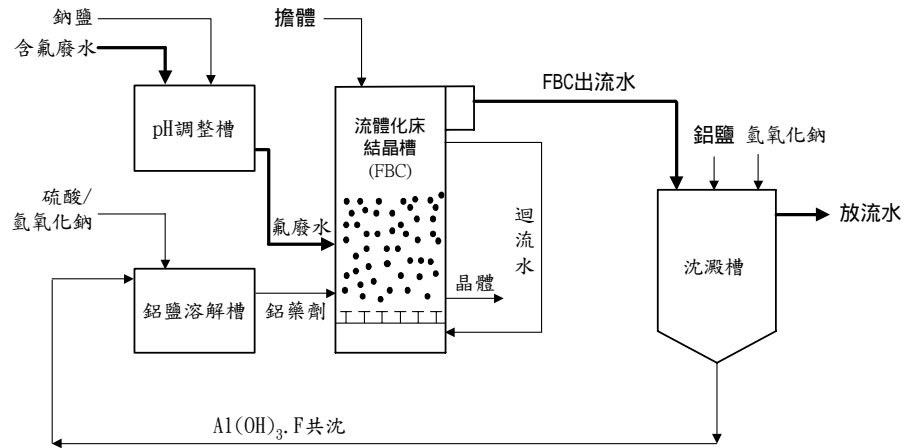


圖 3 冰晶石結晶處理流程

4.3 技術特點

流體化床結晶處理技術，為一種無污泥與可回收資源系統，請參考化工所所發表的成果報告⁽⁵⁾，主要係結合結晶與流體化床兩大單元的優點，利用結晶的高純度與脫水特性，使晶體純度大於95%、含水率小於10%；利用擔體在流體化床中，約 $3,000 \sim 5,000 \text{m}^2/\text{m}^3$ 大結晶比表面積，具備了高效率特性，減少約30%佔地面積。

- 主要特點
1. 佔地面積小 --- 處理槽中呈流體化狀態的擔體顆粒，提供極大的結晶表面積，因此具高效率，較傳統沈澱法所需佔地面積小。
 2. 藥品費用低 --- 結晶程序中溶液只需要維持低過飽和度，因此比傳統沈澱法藥品成本低。
 3. 操作安全 --- 槽體為開放系統，室溫、常壓操作。

- 4.操作簡便 --- 廢水、藥劑自動配置與處理，處理水氟離子濃度與酸鹼度自動檢測及記錄。晶體脫水容易，無污泥脫水機，與傳統沈澱法比較，可節省處理時間。
- 5.維護費用低 --- 漢磊公司兩年內除了迴流幫浦、進料幫浦與pH偵測器，曾經正常損壞，其他配件並無更換記錄。
- 6.處置費用低 --- 無污泥，晶體含水率小於10%，與70%含水率污泥比較，體積約減少50%。含擔體的晶體純度大於80%，適於資源化利用，可創造商機。

五、關鍵設備與技術

5.1 流體化床結晶原理及設備

在圓柱型結晶槽中添加矽砂擔體，藉由水流使擔體呈現流體化現象，利用金屬鹽具有低溶解度及穩態晶體的特性，並控制溶液中低飽和度與適當酸鹼值，使污染物於流體化床中的擔體上結晶，有效去除廢水中陽、陰離子。分別以 CaCl_2 - NaF 系統和含氟廢水- CaCl_2 系統探討氟化鈣結晶。實驗條件是在 25°C 的恆溫下，以定酸法 (pH-stat) 進行，探討 pH 值為 8.0 時的介穩區，所涵蓋的總氟離子濃度由 60mg/l 到 $3,800\text{mg/l}$ ，實驗結果如圖 4⁽⁶⁾。立生半導體公司的流體化床結晶槽實廠設備如圖 5。

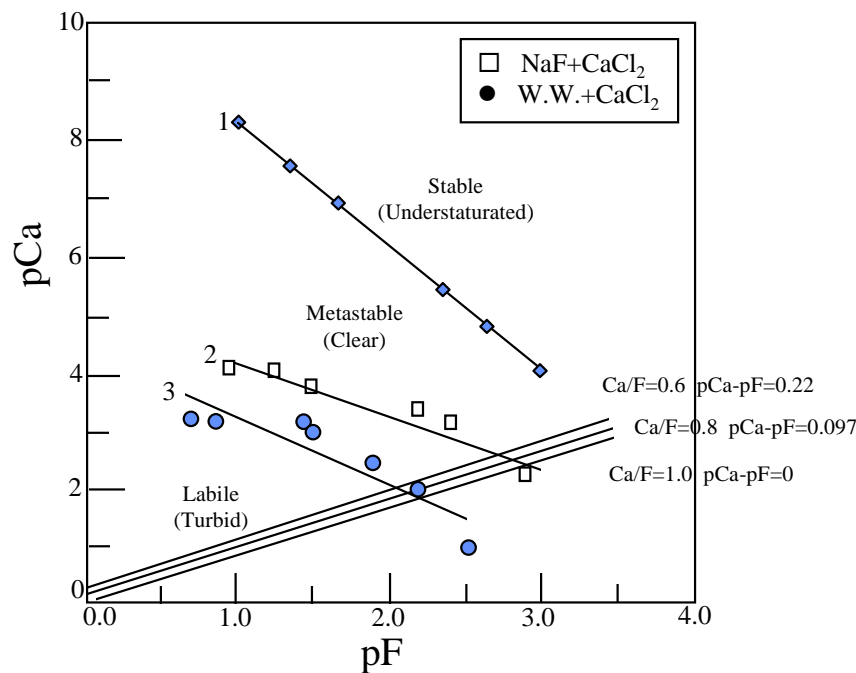


圖 4 CaCl_2 - NaF 系統和含氟廢水- CaCl_2 系統中氟化鈣之介穩區 (25°C)



圖 5 立生半導體含氟廢水流體化床結晶槽

5.2 關鍵技術重點

1. 流體化床結晶槽的設計

(1) 槽體與程序控制設計

- A. 最適流體化速度
- B. 藥品添加位置及影響
- C. 擔體大小及比表面積
- D. 結晶槽的最適高度
- E. 排晶體條件及時間

(2) 進流水分佈裝置設計

- A. 水流分佈均勻
- B. 防止固體物阻塞

C. 構造堅固，維護容易

2. 晶體成長控制

參考圖 4 氟化鈣介穩區，可求適當的 FBC 底部結晶濃度範圍，圖中之 curve1 與 curve3 區間即是介穩區範圍，curve 3 是要形成初成核之臨界線，故由此線可計算在不同的 Ca/F 莫耳比及初始混合 Ca^{2+} 濃度下，可結晶的 F^- 濃度(其他的 F^- 會形成沉澱)。

以 $\text{Ca}/\text{F} = 0.8$ 為例， $\text{Ca}/\text{F} = 0.8$ 之初成核點(即 $\text{Ca}/\text{F} = 0.8$ 與 curve3 的交點)為 $\text{pCa} = 2.204(250\text{mgCa}/\text{L})$ ， $\text{pF} = 2.107(149\text{mgF}/\text{L})$ ，表示 FBC 底部 Ca^{2+} 濃度為 $250\text{mg}/\text{L}$ 時，有 $149\text{mg}/\text{L}$ 的 F^- 以結晶的形態被去除，其他的 F^- 則以沉澱的形態被去除。當 FBC 入口 Ca^{2+} 混合濃度高至 $5000\text{mg}/\text{L}(\text{pCa} = 0.9)$ 時，只有 $11\text{mg}/\text{L}$ 的 F^- ($\text{pF} = 3.25$) 以結晶的形態被去除，即 Ca/F 莫耳比愈高，結晶比例愈低。相反的， Ca/F 莫耳比較低，結晶比例比較高，但氟離子殘餘濃度會偏高；若同時兼顧結晶比率高、水質好與藥劑成本低，經過實驗證明，最佳控制條件， Ca/F 莫耳比約 $0.8 \sim 1.0$ 。

5.3 結晶法與傳統技術處理流程比較

結晶槽中同時發生類似混凝、絮化、沈澱及脫水等功能步驟，因此處理單元較傳統沈澱法簡單，比較結果示意圖如圖 6。

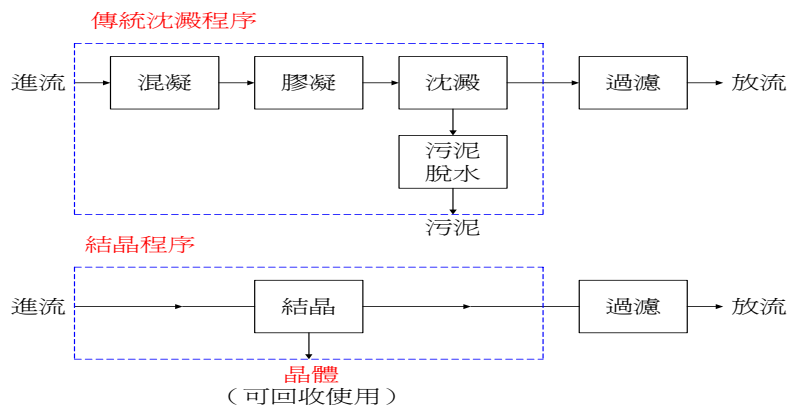


圖 6 結晶法與傳統技術處理流程比較示意圖

六、處理效果

6.1 立生半導體氟化鈣結晶實廠評估結果

進流水氟離子平均濃度約4,000mg F/L、pH值2 ~ 5，經過自動調整系統，產生配置水氟離子濃度約500 ±50 mg F/L、pH值約9 ±0.5，進入FBC 處理系統與氯化鈣藥劑混合，處理水水質氟離子平均濃度約8 ±2 mg F/L。試車期間隨機採樣的分析數據結果如表3及圖7。

表3 流體化床結晶槽處理立生公司含氟廢水的試車結果

實驗編號	氟廢水進流配置濃度 (mg/L)	氟廢水進流配置 pH值	處理水採樣時間	處理水 pH值	處理水 Ft ⁻ (mg/L)	處理水 F ⁻ (mg/L)	處理水 Ca ²⁺ (mg/L)	處理水 SS (mg/L)
1	495	9.3	17:00	8.8	40	7	363	80
2	450	9.1	18:00	8.9	30	8	307	61
3	470	8.9	12:15	8.1	20	6	349	74
4	500	9.5	13:50	8.6	42	8	335	116
5	450	8.9	16:20	8.0	35	9	350	102
6	510	9.2	9:40	8.7	32	10	260	55
7	470	8.7	11:30	8.8	25	6	385	86
8	550	8.9	14:30	7.7	26	7	350	75
9	500	9.1	19:50	7.9	32	8	330	94
10	520	8.8	10:10	8.0	30	8	310	82

備註：1.Ft⁻表示加酸溶解SS後，溶液中總氟離子濃度。

2.F表示採用環保署認可的添加去干擾劑的電極法，偵測溶液中氟離子濃度。

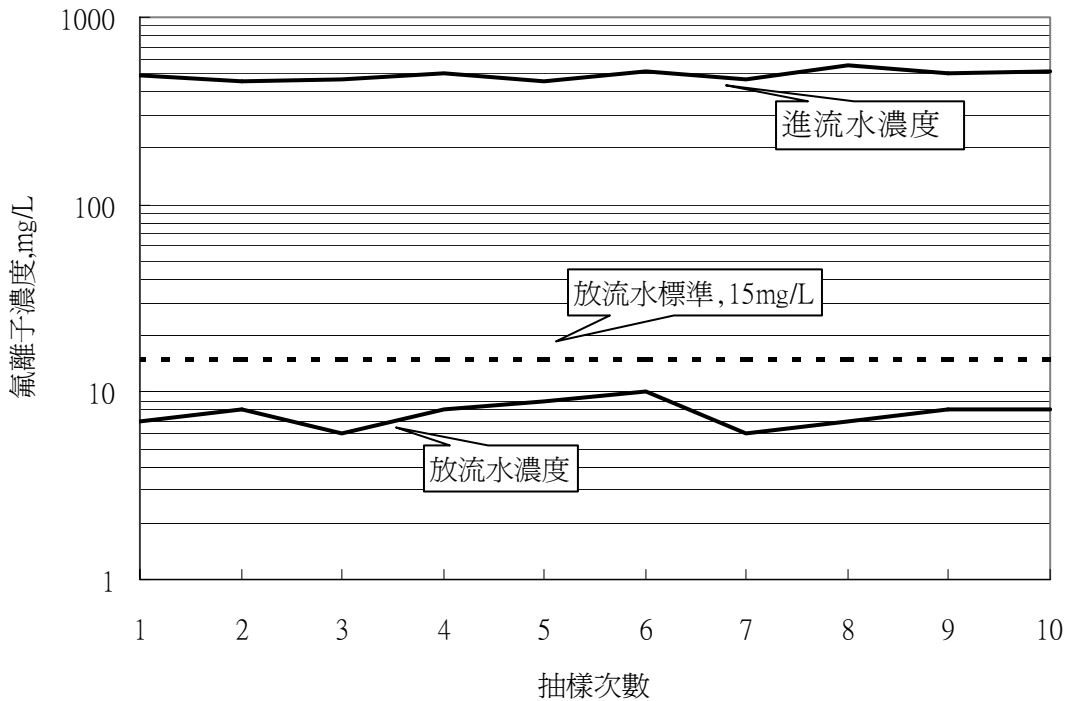


圖 7 進出流水氟離子濃度變化

6.2 冰晶石結晶實驗室評估結果

由於冰晶石溶解度較高，既使廢水中含有高濃度的氟離子，在不稀釋直接處理的情況下，也很容易控制結晶槽內只產生晶體，不產生微細懸浮物，根據實驗結果顯示，其處理設備體積與操作動力費用，只需要目前最先進氟化鈣結晶法的十分之一，效益非常高。而且處理過程中所使用的鋁藥劑容易回收循環利用，產生的高純度冰晶石晶體，也比氟化鈣更具十倍的回收價值。

影響流體化床結晶的因素很多，選擇4個最重要因子（氟的面積負荷、A1/F莫耳比、pH、進流水氟濃度），應用 L_8 直交表排列實驗設計法，配置4因子，2水準，進行8次試驗，條件與結果如表4，顯示 $10\text{kg F/m}^2 \cdot \text{h}$ ， $\text{A1/F} = 0.8\text{mol/mol}$ ， $\text{pH} = 3$ ， $10,000\text{mg F/L}$ 進流濃度等條件下，處理水氟離子濃度可達 12mg/L 。以結晶率及去除率觀點判斷，最重要因子為氟的面積負荷及A1/F莫耳比。

表 4 冰晶石試驗條件與結果

實驗 編號	實驗條件				實驗結果		
	負荷 kg/m ² · h	Al/F (mol/mol)	pH	進流水 氟濃度 (mg/L)	FBC 處理水 氟總濃度 (mg/L)	FBC 處理水 溶解性氟濃 度 (mg/L)	鋁吸附後 氟濃度 (mg/L)
1	10	0.8/6	3	10,000	318	311	12
2	10	0.8/6	6	30,000	2,060	2,060	172
3	10	1.2/6	3	30,000	790	710	16
4	10	1.2/6	6	10,000	600	420	25
5	30	0.8/6	3	30,000	1,970	1,970	64
6	30	0.8/6	6	10,000	1,050	900	240
7	30	1.2/6	3	10,000	2,100	800	450
8	30	1.2/6	6	30,000	4,100	510	218

備註：

1. 實驗室 FBC 裝置規格 $\varphi 2\text{cm} \times \text{H}120\text{cm}$ ， $\text{SV}=50\text{m/h}$ 。
2. 每組實驗皆先操作 7 小時後再開始收集水樣約 3.5L 進行鋁吸附試驗。

另外，流體化床結晶槽所排放冰晶石晶體，也做了進一步定性及定量分析：1. 定性分析，將白色晶體以 X 光射線繞射分析儀 (XRD) 進行鑑定，由圖 8 圖譜分析其中十支最強波峰 2θ 、d 值及 I/I_1 值， 2θ 角度 59° 、 58° 、 54° 、 47° 、 40° 、 39° 、 33° 、 32° 、 23° 及 20° 之 d 值 1.57、1.59、1.71、1.94、2.26、2.33、2.76、2.79、3.89 及 4.52， I/I_1 值強度比為 44：24：18：100：25：49：99：35：80：57 與冰晶石標準品圖譜比對接近，精確數據整理如表 5 所示。2. 定量分析，將晶體及試藥級冰晶石加酸溶解，分析 F、Al、Na 個別濃度及莫爾比值做比對，晶體溶解濃度是 6,900mg F/L、1,800mg Al/L、4,200mg Na/L 及 F、Al、Na 莫爾比值是 6：1.1：3；試藥級藥品莫爾比值仍為 6：1.1：3，兩者相同，故由上述晶體定性及定量分析研判，晶體主成分為冰晶石。

表 5 XRD 圖譜中最強 10 支波峰與標準品比對

樣本	2θ (deg)	d (Å)	I/I ₁
標準品 ⁽⁷⁾	58.7	1.5710	35
	57.8	1.5950	14
	53.2	1.7090	20
	46.7	1.9430	95
	39.7	2.269	25
	38.8	2.321	25
	32.6	2.748	100
	32.0	2.797	25
	22.9	3.886	65
	19.5	4.540	55
樣品	58.8	1.5702	44
	57.9	1.5912	24
	53.5	1.7119	18
	46.8	1.9379	100
	39.9	2.2595	25
	38.5	2.3362	49
	32.5	2.7557	99
	32.0	2.7915	35
	22.8	3.8894	80
19.6	4.5228	57	

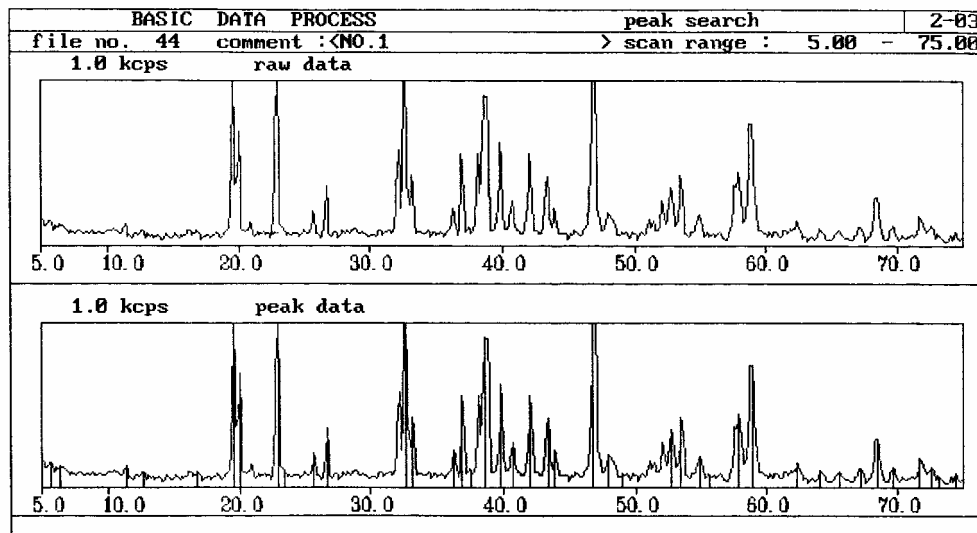


圖 8 冰晶石 XRD 定性分析圖譜

6.3 晶體回用評估

1. 氟化鈣晶體

初始植種擔體是矽砂，主要成分是SiO₂，經過結晶反應在矽砂表面形成多量CaF₂，粒度直徑可成長3~5倍，約由0.3mm到1.2mm。氟化鈣是螢石主要成分，中鋼公司每年從國外採購進口約8,000噸粒度是1~8mm螢石加於鐵水前處理，當造渣劑用途。目前全國相關積體電路廠每年所使用氫氟酸770噸總量，若採用本結晶法，全部轉換成氟化鈣晶體，也不過約1,800噸，加上鋼鐵廠螢石純度要求CaF₂>80%，SiO₂<10%，Al₂O₃+Fe₂O₃<10%，上述氟化鈣晶體可達到此純度要求。

因此資源化管道是否能夠暢通，則需要產業界與環保署等單位大力幫忙。

另外，玻璃業、陶瓷業、玻璃纖維業及製酸液，也需要螢石粉，可以考慮利用氟化鈣晶體的可行性。

2.冰晶石晶體

經由廢水處理過程產生冰晶石晶體，由於是新開發成功方法，因此目前所獲知晶體的應用資訊尚不足，僅從參考書得知⁽⁸⁾，可當鋁電解精鍊的助熔劑、陶瓷、殺蟲劑、絕緣材料、炸藥與光亮劑等用途。冰晶石售價約每噸新台幣20,000~35,000元。

由於較具經濟價值，已有相關廠商表示願意試用。

3.擔體與不同晶體外觀

以立體顯微鏡觀察外觀與照相，其相片如圖9與圖10，原矽砂擔體平均粒徑約0.3mm，經過結晶反應後，氟化鈣晶體與冰晶石晶體的平均粒徑約1.2mm。



圖 9 矽砂擔體

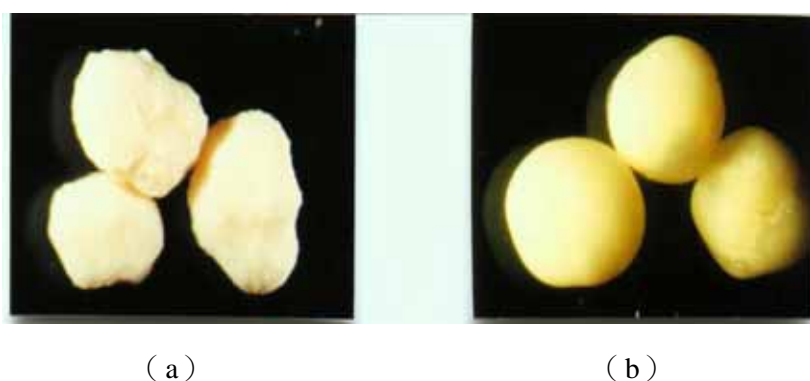


圖 10 (a) 氟化鈣晶體，(b) 冰晶石晶體

七、應用管理問題對策

根據估計，新竹科學園區目前每日約排放 1.5-2.2 噸氟離子，經過傳統法處理之後，約產生 10-16 噸的氟化鈣污泥餅，必須掩埋處理。未來南部科學園區正式生產之後，廢棄污泥餅的量將以倍數成長。若是這些廢水能改用結晶法處理，並且將產生的晶體利用於煉鋼業，不但可以避免氟化鈣污泥對環境可能產生的負面影響，更具有資源回收的正面意義。基於此一理念，工業技術研究院化學工業研究所已就國內現況擬定幾種可行的方案，並積極邀請各界共同參與，合力推動此項深具意義的工作。

1. 新竹科學園區

(1) 分散處理、集中管理

新竹科學園區安排廢水收集管路困難度較高，所以建議可以由各工廠自行設置專屬的結晶處理場，但是另外成立聯合管理單位，負責各工廠結晶處理場的操作，並集中進行晶體資源化的工作。如此可以克服現況困難，但仍然保有專業化的操作水準及最佳化的管理效率。

(2) 分流收集、集中處理

根據瞭解，許多積體電路工廠可以經由製程的廢水分流，將含氟廢水區分成高濃度與低濃度兩股。高濃度含氟廢水，氟離子濃度高達數萬 mg/L，但水量少，所以可以利用槽車收集、運送，並送到集中處理場處理。若廢水分流可行，則集中處理仍然是可行而且理想的方案。

2. 南部科學園區

南部科學園區廢水處理由於目前仍處規畫階段，建議規畫單位將含氟廢水結晶處理納入規畫範圍，並建議採用設置集中處理場的方式，各積體電路工廠，以預先埋設的專用管路，將含氟廢水輸送至集中處理場處理。如此可以利用專業化的管理，提高操作水準並降低處理成本。大型積體電路工廠，也可自行設置專屬的結晶處理場。

八、結論與建議

1. 整合性回收技術篩選

廠內若僅有 5,000mg F/L 以上高濃度含氟廢水，建議採用冰晶石結晶法。若僅有 1,000mg F/L 以下低濃度含氟廢水，建議採用氟化鈣結晶法。若 200kg F/d 以上污染量，同時有高低濃度含氟廢水，則建議興建 2 座以上 FBC，第一座 FBC 採用冰晶石結晶法，處理高濃度含氟廢水，去除率約 97%，處理水再與低濃度含氟廢水混合，一併經由第二座 FBC 採用氟化鈣結晶法處理。若 50kg F/d 以下污染量，同時有高低濃度含氟廢水，則建議利用其

他廢水作處理前調整，將高濃度稀釋到低濃度，一併採用氟化鈣結晶法處理。

產生高純度氟化鈣或冰晶石晶體，雖然是廢棄物，但是屬於可再利用的廢棄物，有人稱為副產品。若能將本來是需要處理的廢棄物，變成可再利用的資源化產品，取代部份原料，是一件非常有意義的事情，邀請您共同參與。

2. 經濟評估

流體化床結晶處理技術，是一種無污泥與可回收資源系統，其主要特點：佔地面積小、藥品費用低、操作安全、簡便、維護費用低及處置費用低。若以污染量1,000kg F/day，水量1,000 CMD的處理場為基準，比較氟化鈣結晶法與傳統方法。結果顯示，結晶法設備費用略高於傳統處理法，但可節省40%以上的操作費用（結晶法約每年1,500萬元，傳統法約每年2,600萬元），且所需的處理場用地也小於傳統方法，更可貴的是結晶法產生的晶體可以資源化利用。

3. 維護良好產業形象

積體電路一向被全民視為高科技、低污染的新興產業，為維護此良好的產業形象，將環境保護列為最高優先，並不斷追求更新、更好的環保技術，以降低污染，是所有積體電路產業共同努力的目標。

九、未來願景

1. 近程目標

以新竹科學園區及南部科學園區的含氟廢水為近程目標，期望結合產、官、學、研的力量，大力推動整合性回收技術。

2. 中程目標

以自來水、冷卻水及離子交換樹脂再生廢水等對象為中程目標，去除硬度，應用在自來水上，改善飲用水品質或應用到工業上，做到水回收及節水目的。

3. 遠程目標

將技術推廣應用到其他種類無機廢水，如重金屬、氮、磷、硫酸鹽等。

十、誌 謝

FBC技術的成功茁壯，除了要感謝漢磊公司之外，也要謝謝立生半導體公司，讓我們利用此機會，獲得更成熟的工程設計能力，再一次證明結晶技術的優越性。另外，中鋼公司同意試用氟化鈣晶體，免費調整不同配比於鐵水前處理製程；此難得機會，可能使未來資源化管道得以暢通，在此特別一併提出以誌謝忱。

十一、參考文獻

1. 環保署廢管處，“巴塞爾公約及OECD管制廢物清單中文名稱研商會會議記錄”，行政院環保署，P.2，1997.
2. Perry,R.H.and Green,D.W.,“Perry’s Chemical Engineers’ Handbook”，6th ed., McGraw-Hill Inc. New York, pp.3-98,1984.
3. Arata Toyota,“Delelopment of Novel Techniques for the Treatment of Fluorine Waste Water”,NEC, 46,9,pp.23-27, 1993.
4. 大見中弘、左騰伸、高市居忠，“含氟污水的處理方法”，特開平 5-253578，P.509-513，1993.
5. 李茂松，“無機廢水資源回收再利用處理技術-FBC案例”，工業污染防治，第六十二期，PP.150-167，民國 86年 4月。
6. 戴怡德、曹志明，“氟化鈣結晶動力學之研究”，學術委託計畫研究報告，工研院化工所/台灣大學化工所，第 54頁，民國 83年。
7. Berry,L.G. et. al,“Powder Diffraction File,16-18: Inorganic”,International Centre for Diffraction Data,pp. 954, 1974.
8. 柯清水，“化學新辭典”，正文書局，第 150頁，1986.