

半導體工廠排出廢水的回收技術

林永熙 譯

前言

電子產業不斷革新的技術推動了資訊化的高度成長，帶給了各個領域的產業相當大的衝擊。隨著高度資訊化社會向前推進的電子產業，在這同時卻因製造過程中大量使用氟化物、乙烷、氯化有機溶劑，造成了臭氧層破洞等地球環境的破壞。如何降低造成之污染，實為當務之急。

今後業者除了追求更加大量生產的更高技術以外，也應結合與周遭環境能互相調和的再生回收技術，來進行產品的開發製造。

尤當近來相繼有關環保法令之訂定（如水源取得限制），使得確保良質的水源變得愈來愈困難；這使得排放水的回收再利用逐漸受到重視。同時由使用資源漸趨短缺的方面來看，使用完的藥劑也有回收再使用的必要性。因此業界也開始著手開發相關技術的研究。

以下就半導體工廠排水的處理及氟化鈣的回收實例，作一介紹。

半導體工廠排出水的特徵

由半導體工廠排放出的水，大半是如圖1中所示的工程排水，而夾雜著純水、超純水、排放廢氣等等。

由表1，可得知排水的種類與成分有許多的變化；而各種成分的含有濃度，也從數 mg/ℓ 到數

十 g/ℓ 有相當大的差距。另外，排水的濃度會隨著每天生產的時序而有大幅的變化，故在設置相關的處理設備時，必須對相關水質作充分的調查，才不會有設計上的遺漏。

半導體工廠處理排水的現況

目前在大多數工廠中，採用的是以稀薄排水為主要處理對象的污水處理設備。在進行回收之前，必須對排水的回收率，及回收後應用的範圍加以考量，才能架構出一個合理的處理系統。

一般的排水處理系統在考慮水質因素時，是視其導電率，及有機物濃度（Total Organic Carbon：簡稱TOC）。如圖2中導電率及TOC值較低的排水，在先使用活性碳吸附TOC、離子交換樹脂吸附塩類以後，再依2段RO、UV氧化、去除空氣及混床塔的順序加以處理，就可成為超純水的原料水而再度使用。

若是排水的導電率低，但TOC值高，則在經生化處理之後，依序由2段RO、UV氧化去除空氣、混床塔順序處理後亦可得到超純水的原料水。

另一方面導電率高之排水，多為含有氟離子 $100\sim 500\text{ mg}/\ell$ 的排水。其處理方法為：加入經重亞硫酸蘇打還原處理以後的過氧化氫水溶液後，再加入過量的鉀塩，使得氟離子以氟化鉀的型式凝集沈澱，再加以分離。可將氟素離子濃度降低至 $8\text{ mg}/\ell$ 以下。

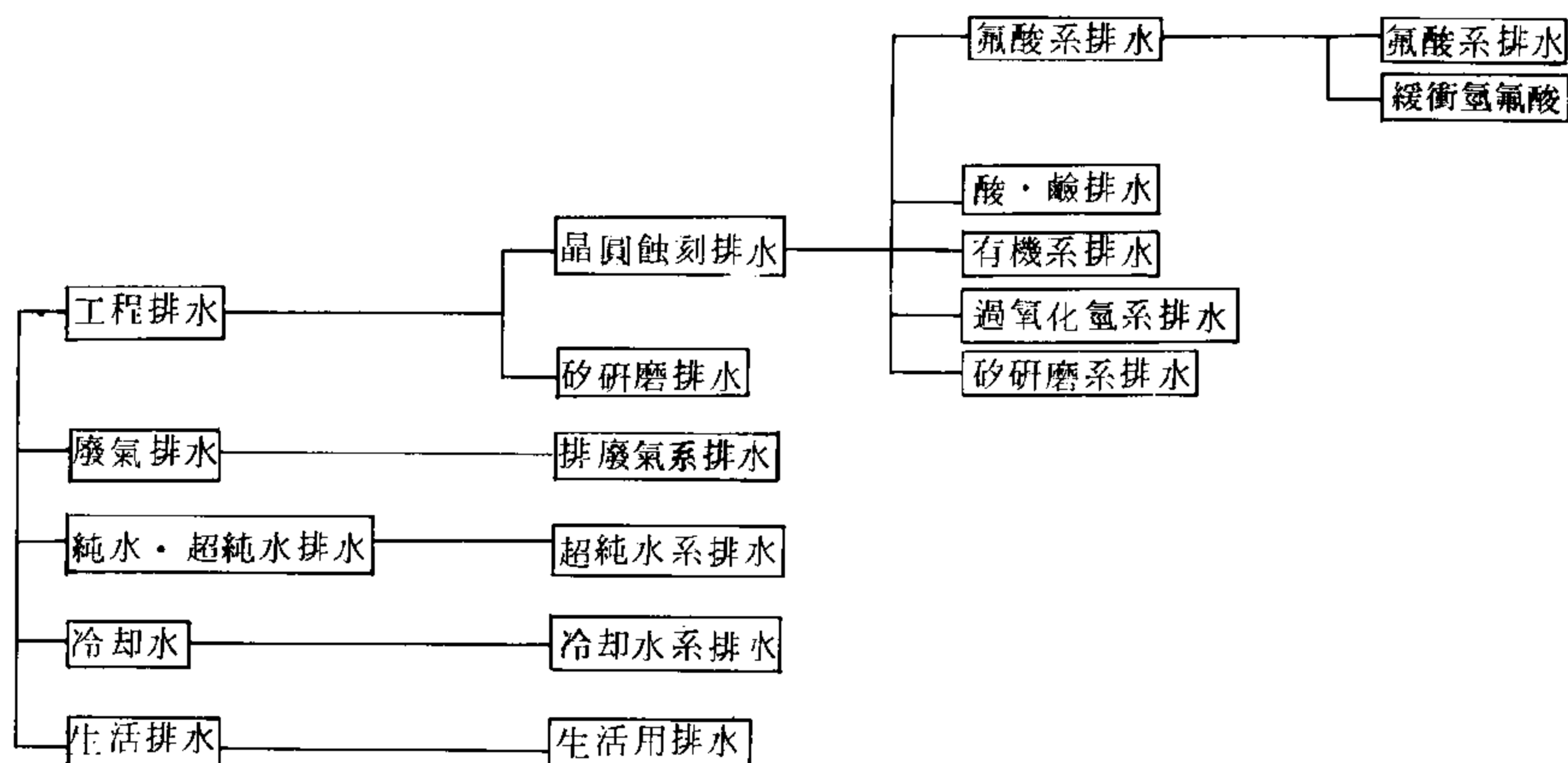


圖 1 半導體工廠的排水系統

表 1 半導體工廠排出水中各成分及濃度

	排水的種類	成分及濃度
工程排水	氟酸系排水	HF, NH ₄ F, CH ₃ COOH, (數 mg / ℓ ~ 數 100 mg / ℓ)
	氟酸系濃厚排水	同上 (數 g / ℓ ~ 數十 g / ℓ)
	酸・鹼系水洗排水	HCl, HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₃ , CH ₃ COOH NH ₄ OH, H ₂ O ₂ (數 mg / 數 100 mg / ℓ)
排水	酸・鹼系濃厚排水	同上 (數 g ~ ℓ ~ 數十 g / ℓ)
	有機系水洗排水	乙醇、顯像液 (數 mg / ℓ)
	研磨排水	矽粉末 (數 100 mg / ℓ)
純排水製造水	RO濃縮液	原水可溶成分 3 ~ 4 倍濃縮、磷 (數 mg / ℓ)
	離子交換再生排水	NaOH, HCl (數 g / ℓ)
	RO・UF洗淨排水	福馬林 (數 g / ℓ), 活性劑 (數 g / ℓ)
	配管洗淨水	H ₂ O ₂ (數十 g / ℓ)
廢洗淨氣水	酸系 鹼系 有機系	HF, HCl KOH, NaOCl (As, P, Si, B) 乙醇

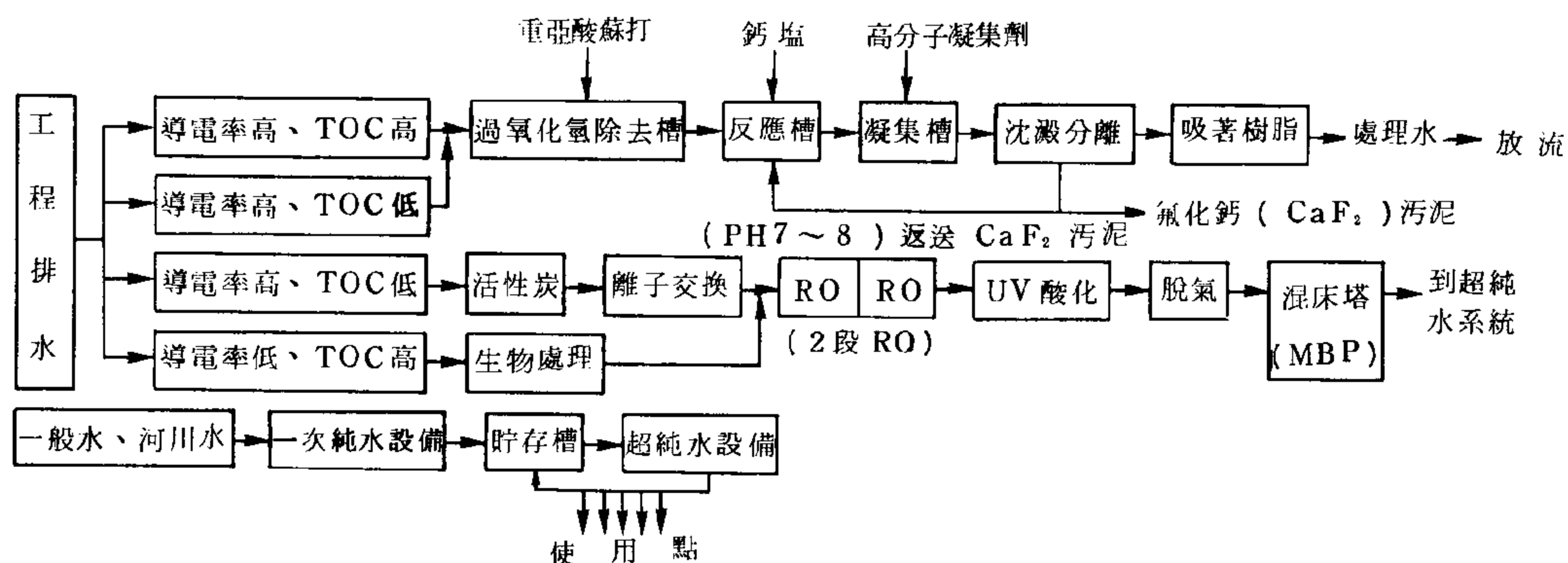


圖 2 製程排水的處理流程

之後接著使用吸附樹脂，將氟素離子去除至 1 mg/ℓ 以下，即完成此階段處理。在本過程中產生的氟化鈣污泥，則以廢棄物型式運出。

導入包圍固定式微生物以處理排水

半導體工廠排出水中的 T O C 成分，主要是以異丙醇為主的醇類，及顯像液中所含的四甲銨氫氧化物 (tetra-methyl-ammonium-hydro-

表 2 包圍固定型與固著型微生物法的比較

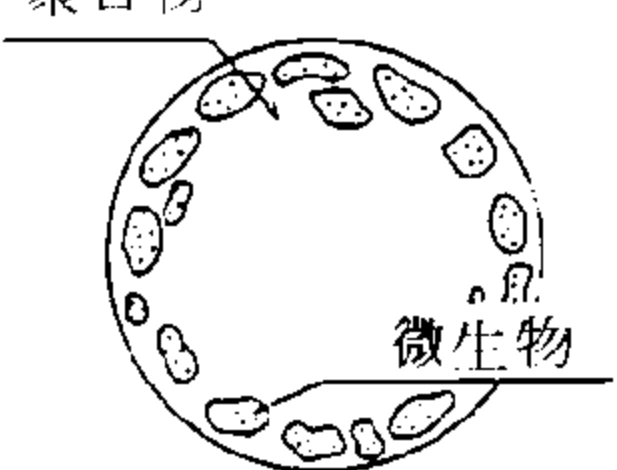
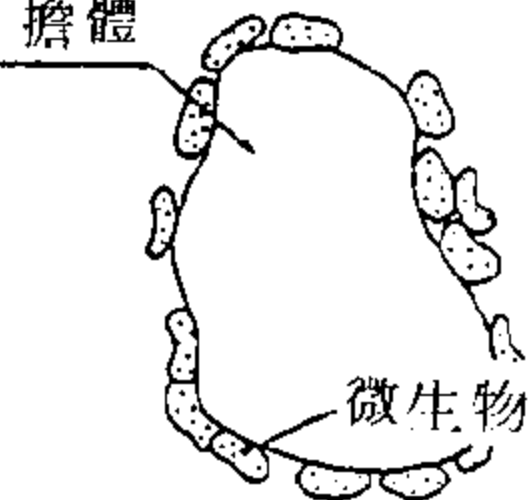
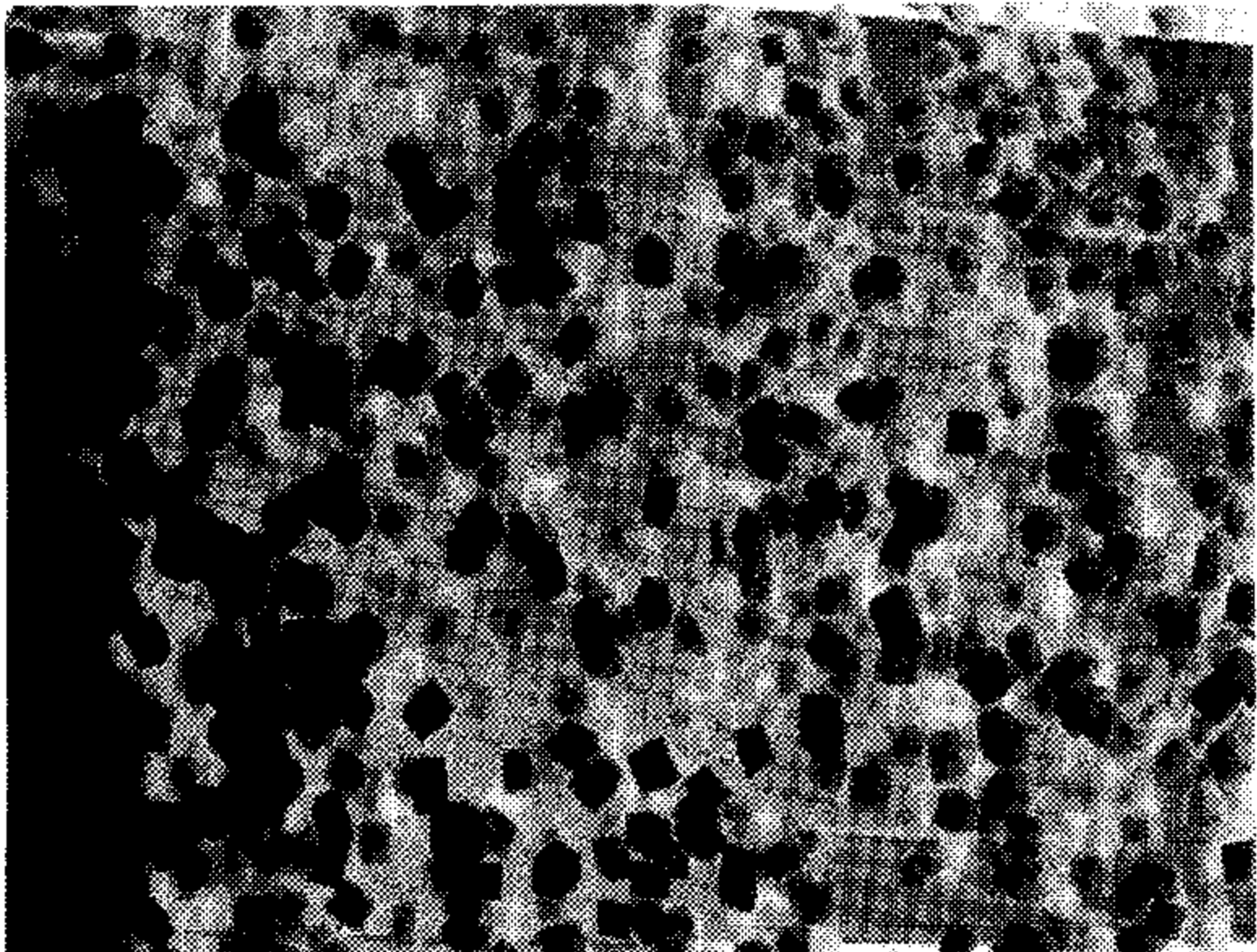
	包圍型	固著型
模型		
增殖過程	特定細菌之增殖	自然增殖
增殖場所	微粒內部	微粒表面

表 3 由各種固定劑製成微粒之物性比較

	聚內烯 酯 胺	環 氧	聚 乙 烯 乙 二 醇
壓縮強度 (kg/cm²)	2.1	2.1 ~ 5.2	2.8 ~ 3.6
變形率 (%)	49	30 ~ 69	33 ~ 52
膨脹率 (%)	101	81 ~ 107	93 ~ 113
耐久性	良 好	良 好	良 好
殘存活性率 (%)	1 以下	1.8 ~ 3.3	5 ~ 15
到達呼吸速度 (mg-O₂/ℓ--hr)	500	180 ~ 500	1100



照片 1 微粒的外觀

oxide)。特別是四甲銨氫氧化物非常不容易被生物分解，而擔任分解的微生物其繁殖速度較慢，故有必要提高微生物濃度以加速分解速率。以往，皆是採用接觸曝氣法、生物過濾法等方法。

日前新開發出的另一種方法是包圍固定式微生物分解法，並開始檢討對半導體工廠排水的適用性。如表 2 及照片 1 所示，這種方法是將微生物以膠狀的高分子物質包圍固定以後，形成 3 ~ 4 nm 的微粒，來加以應用。具有以下的優點：

- 1. 可自由選擇調節所採用微生物的種類及其數量。
- 2. 微生物受膠質的保護隔離，較不易受溫度，及其他阻礙分解的物質等來自周遭環境的影響。

使用於形成微粒的高分子，是聚乙烯乙二醇 (polyethylene-glycol)。如表 3 中所示，與其他高分子相比較強度較高，且更適合微生物的生長繁殖。

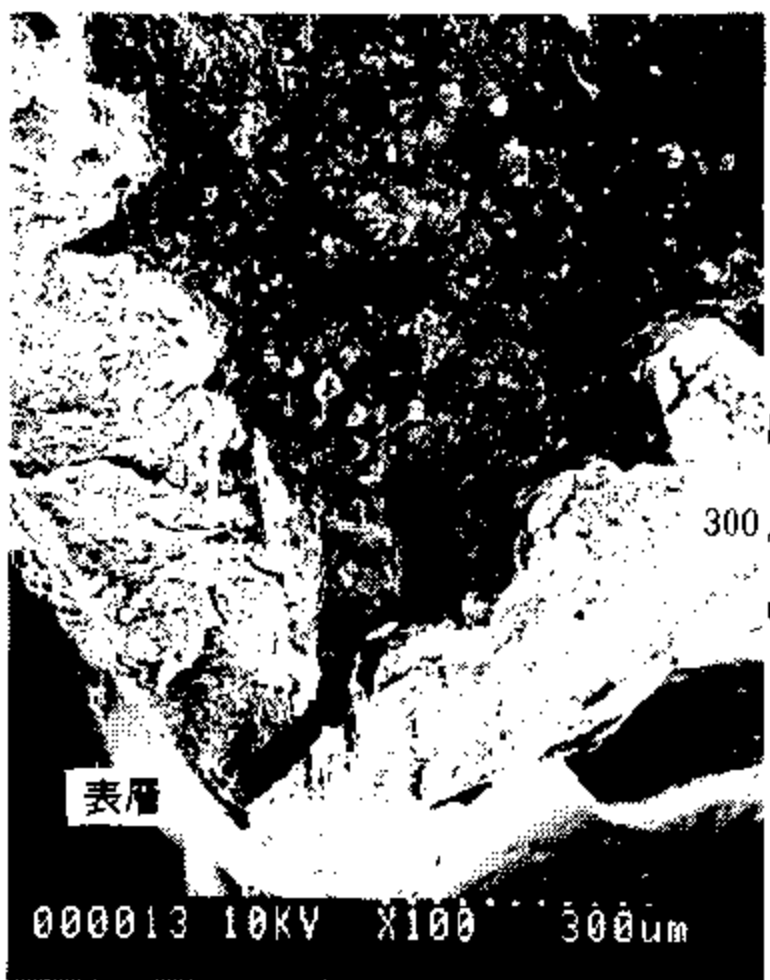
經過使用耐久性的測試，確定使用 10 年內不會有劣質化情形出現，通過了第一步實用上的問題。

使用於半導體工廠排水處理的固定型微生物，是將欲處理之排水中的活性污泥，以高分子包圍固定後而得。由表 4 中可知，若要達到處理水 BOD

表 4 固定型微生物法與生物過濾法之性能比較

		容積負荷限度 (kg-BOD / m³·d)	污泥轉換率 (%)
1	固定型 微生物法	5.0	15 ~ 35
2	生物過濾法	2.5	37 ~ 53

※容積負荷限度：處理水 BOD 值 < 10 mg / ℓ



照片 2 固定化微粒的斷層面照片



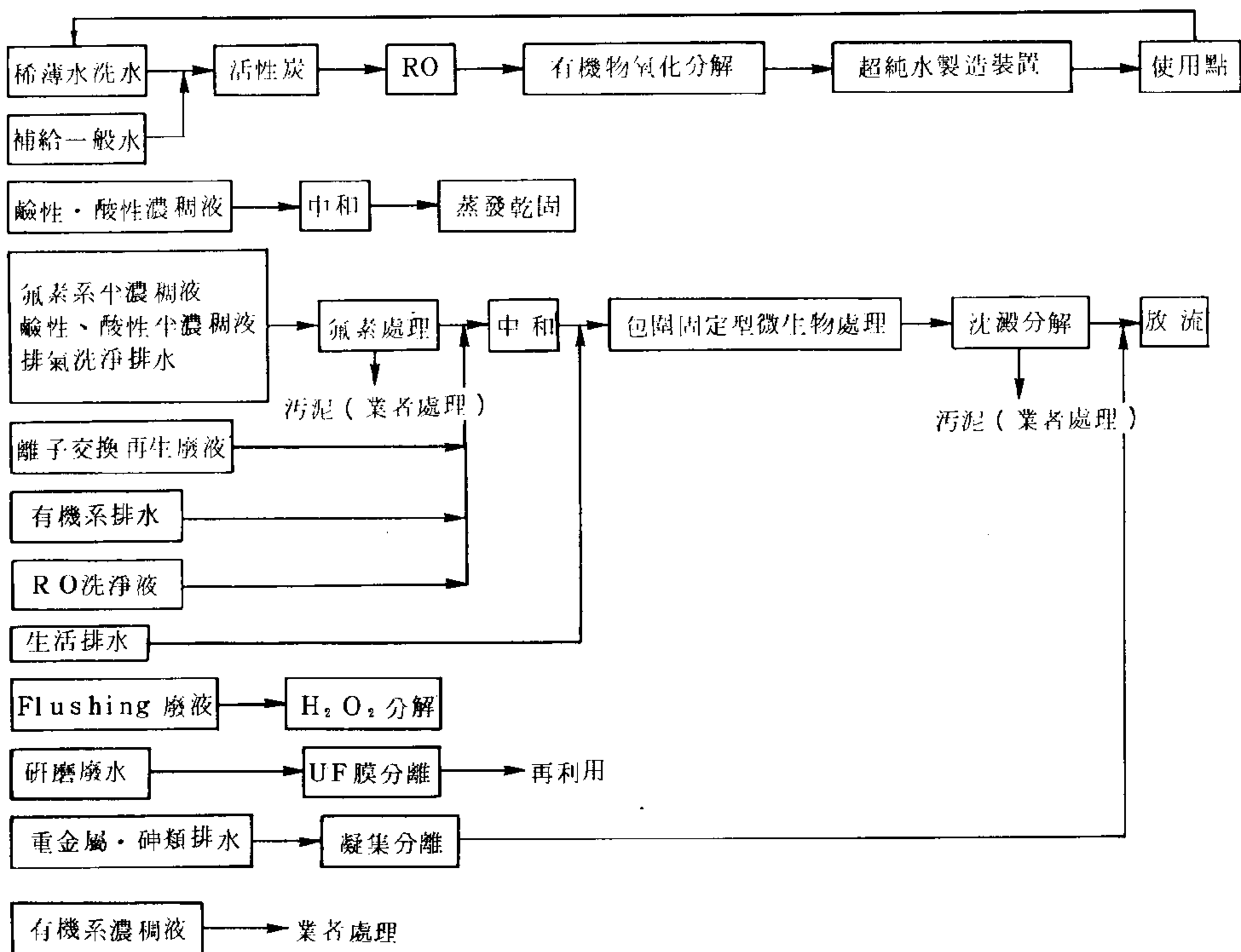


圖 3 半導體工廠內統合排水處理系統的實例

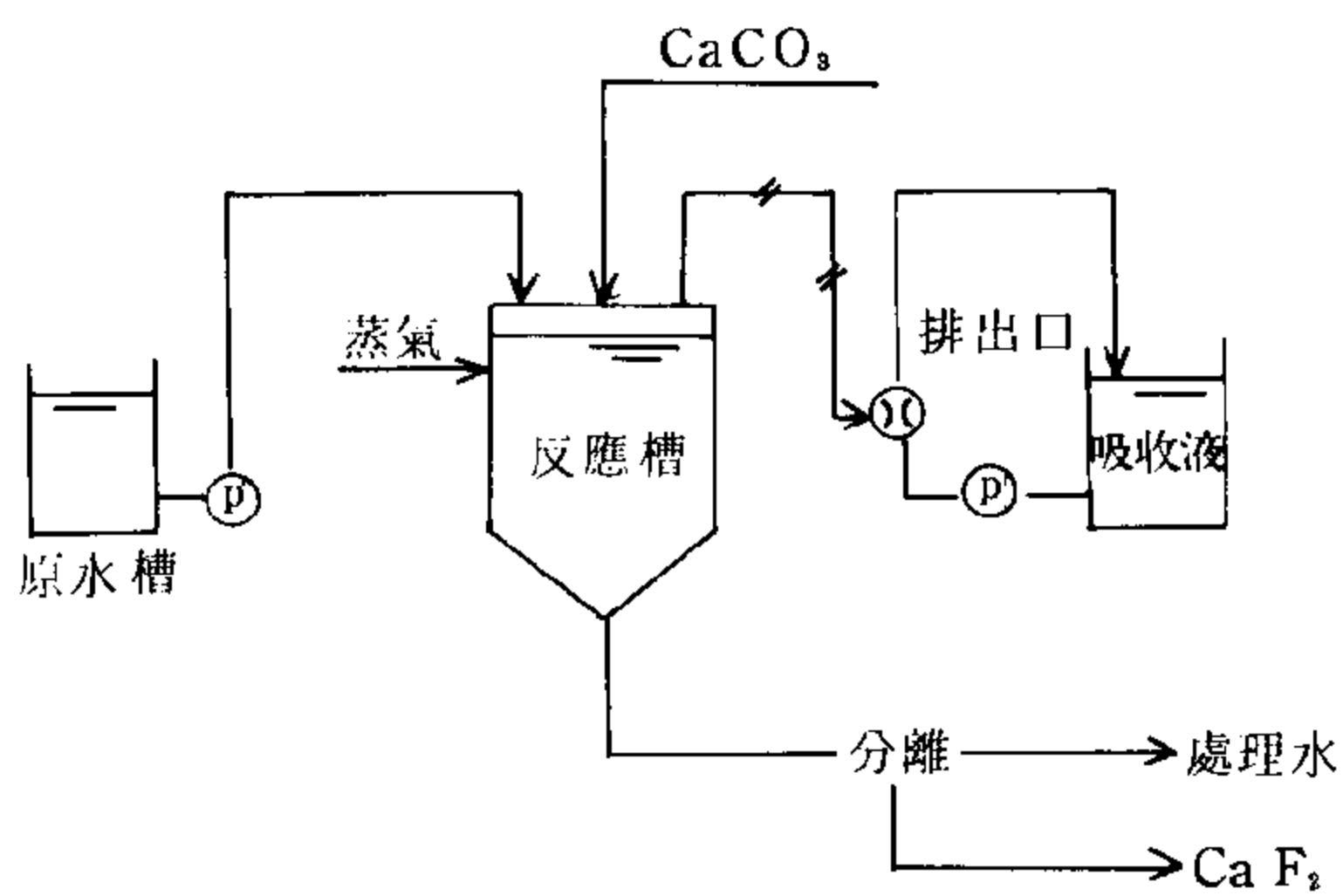


圖 4 Backford 氟酸廢液用實驗概略圖

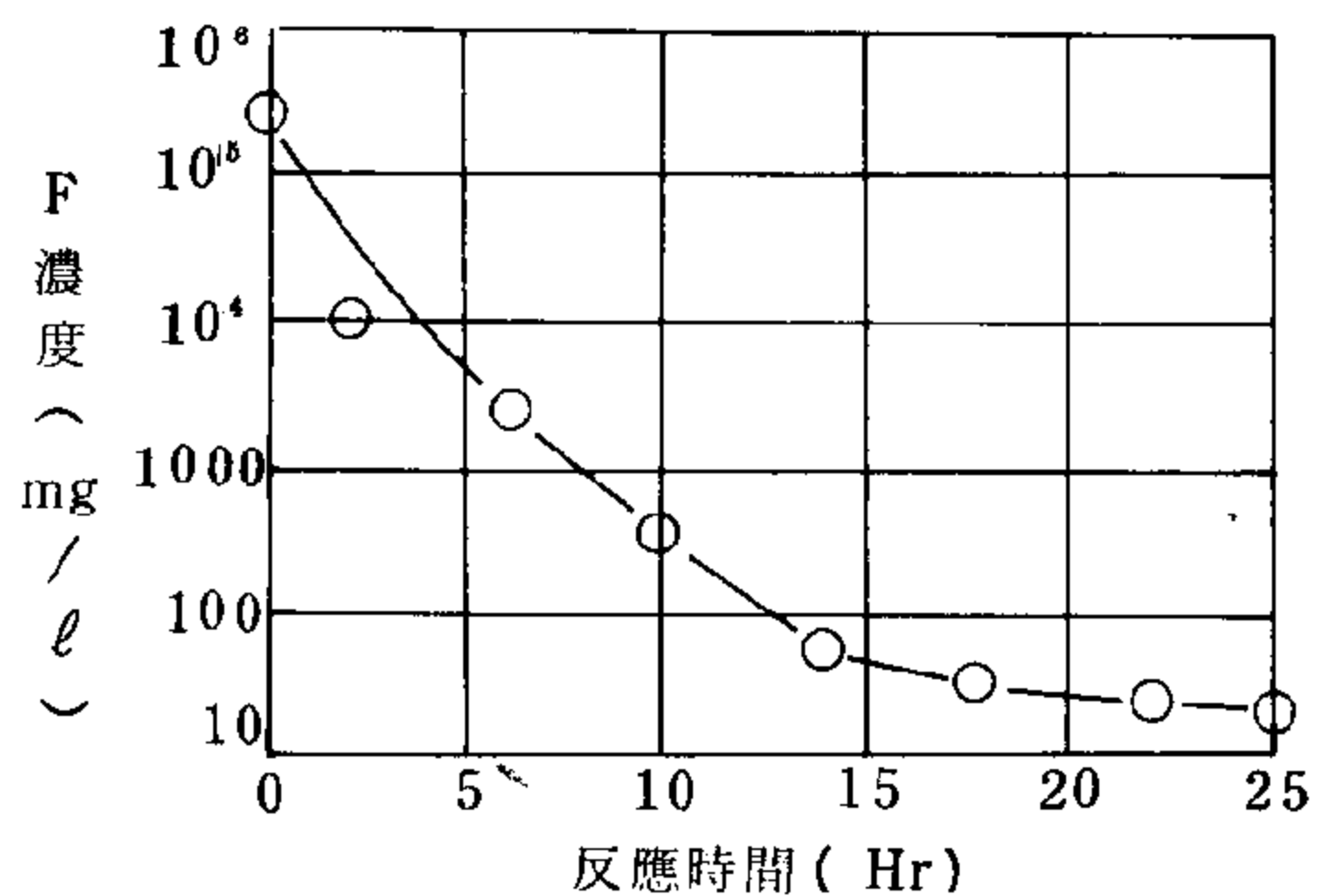


圖 5 溶液中的氟酸濃度變化

值 10 mg/l 以下的要求，則相對於生物過濾法的 $2.5 \text{ kg-BOD} / \text{m}^3 \cdot \text{d}$ ，包圍固定式微生物法則為 $5.0 \text{ kg-BOD} / \text{m}^3 \cdot \text{d}$ ；而且污泥轉換率也明顯較高，有優越的處理性。

照片 2 為以電子顯微鏡觀察之微粒斷面圖。微粒在中心部分有一成群的菌體，而在表層附近 $300 \mu\text{m}$ 有密集的細菌。由照片中可知中心部分的群體桿菌生長狀況良好，這表示在微粒內部亦維持著高

度活性。

圖 3 為將包圍固定型微生物納入排水處理系統的實例。

使用 CaCO_3 來處理廢棄氟酸溶液

目前已開發出把半導體工廠中排出的氟酸溶液以碳酸鈣型式回收的技術。

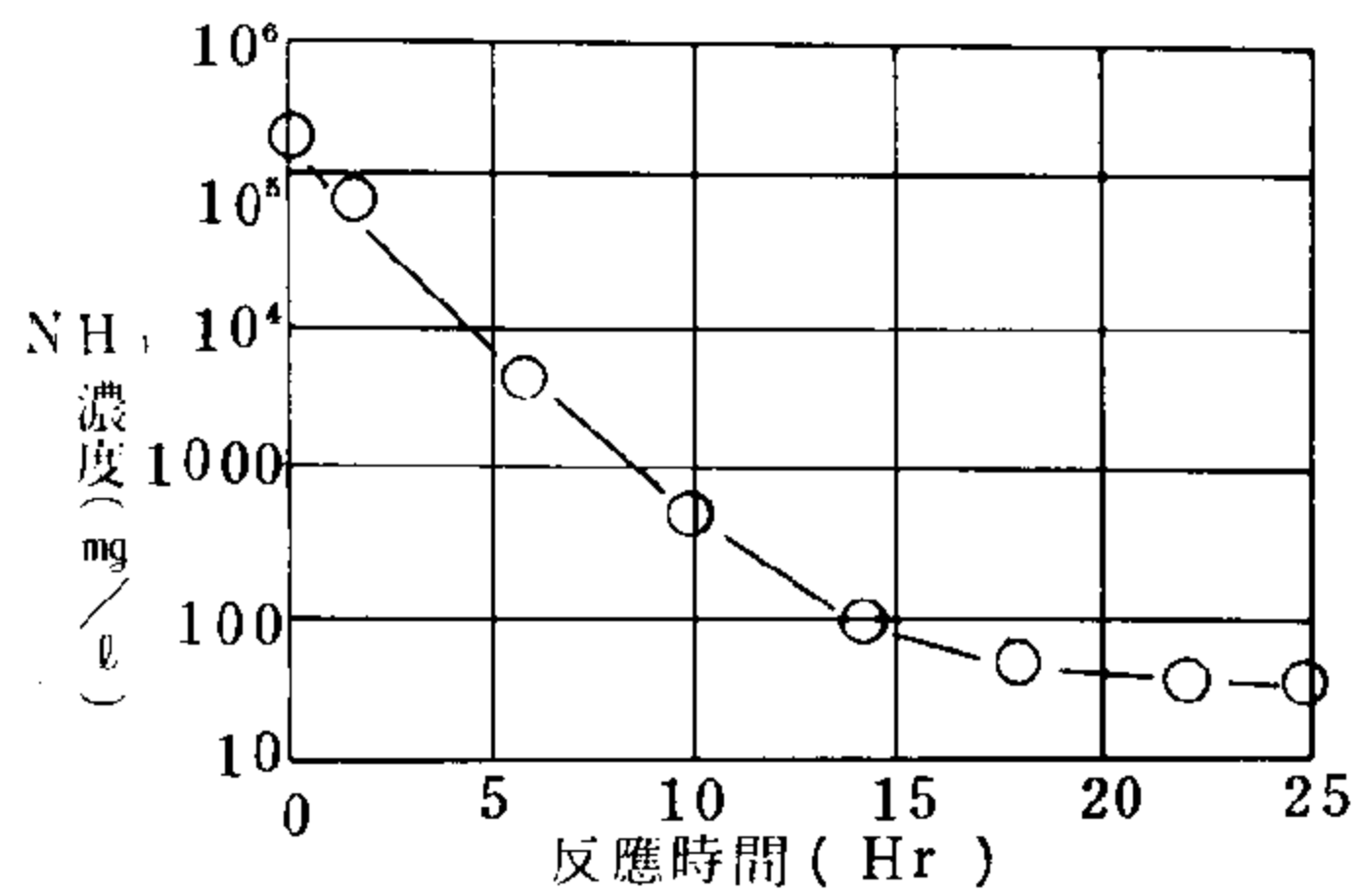


圖 6 溶液中的銨濃度變化

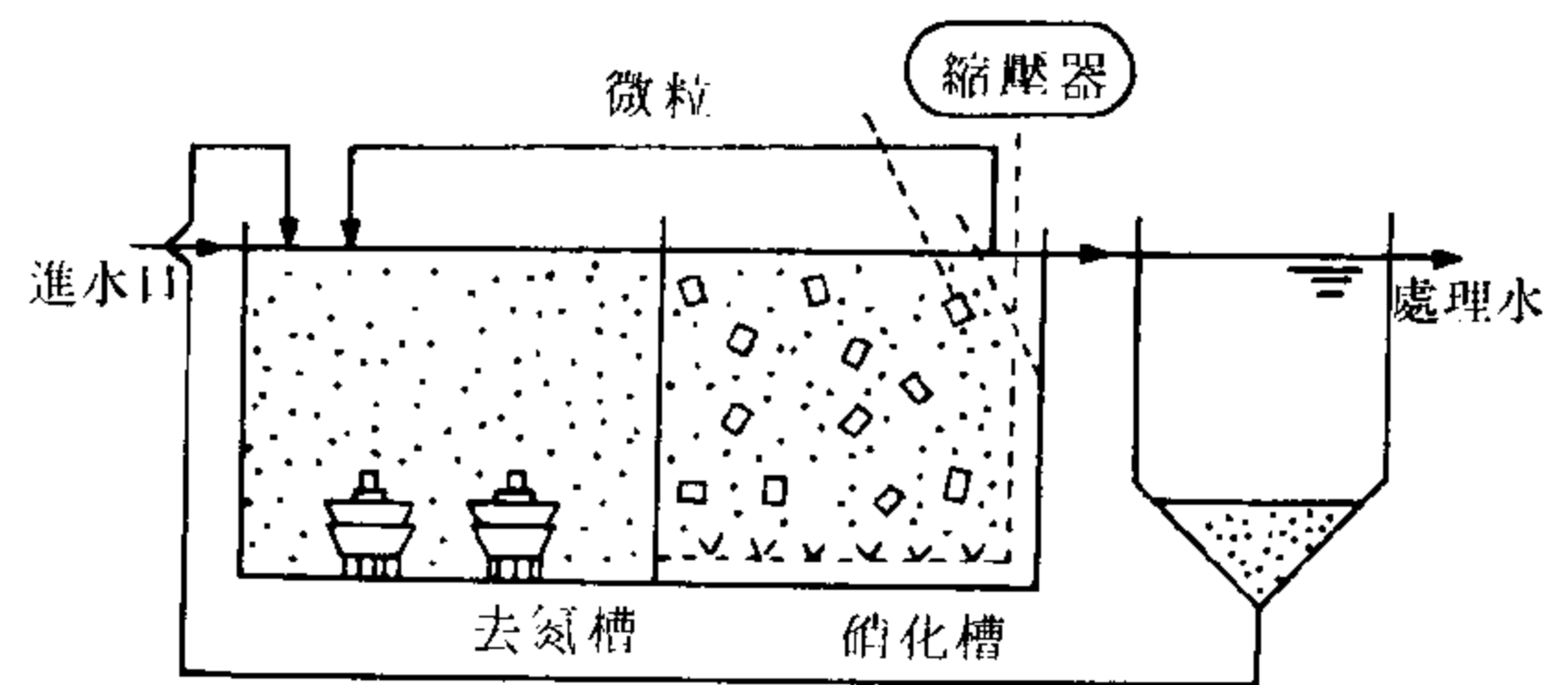
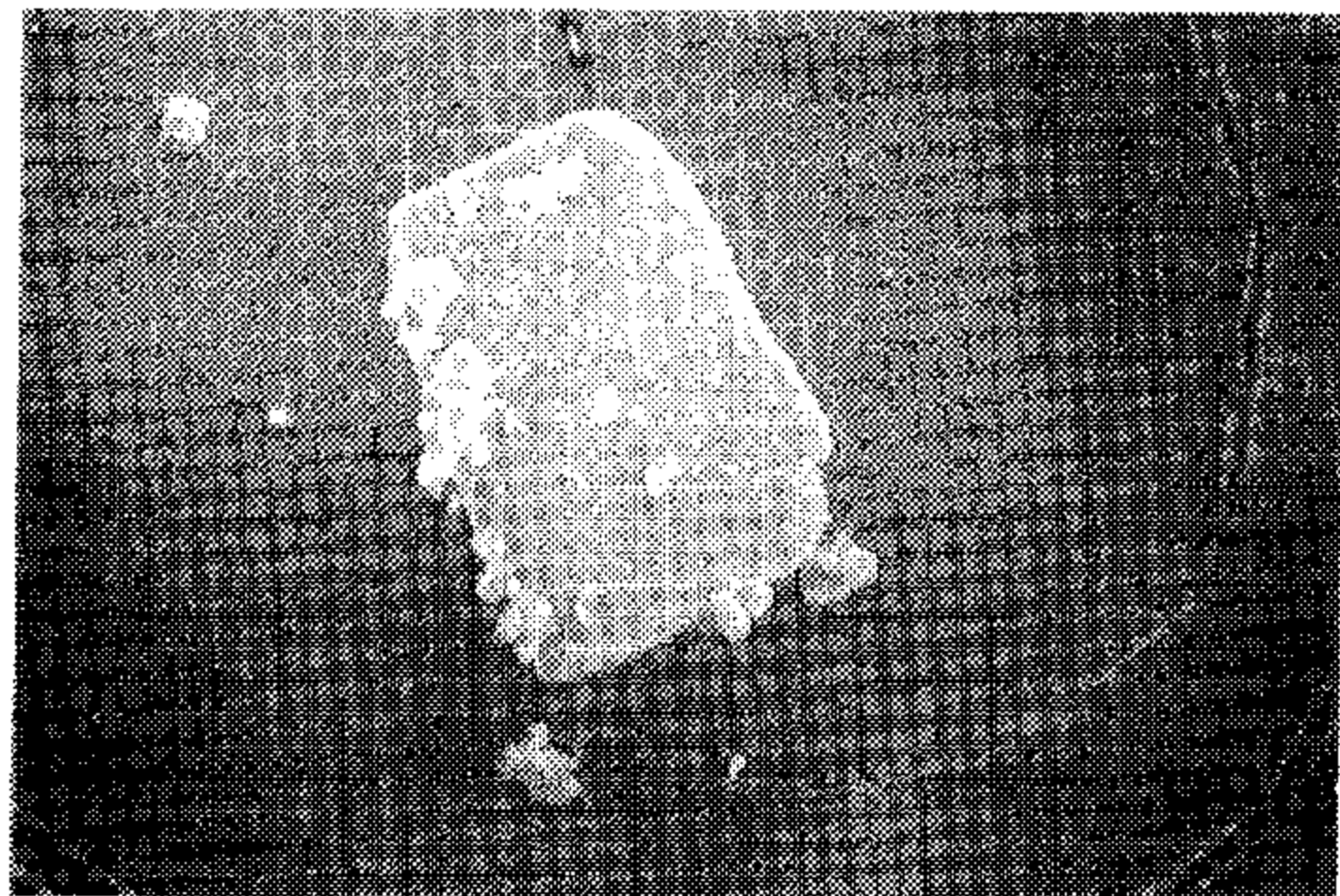


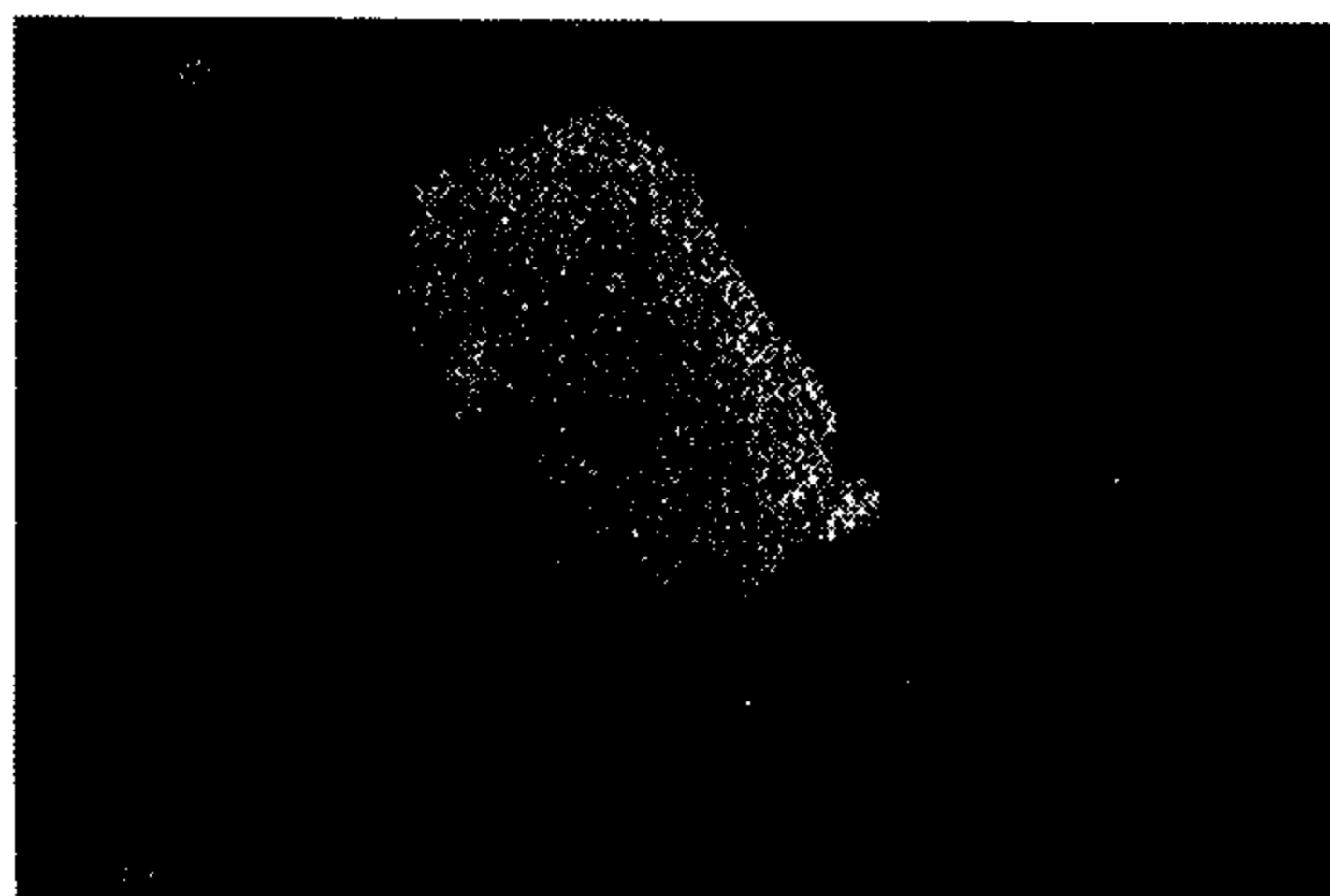
圖 7 採用包圍固定型微生物法之氮氣處理流程



SEM觀察照片

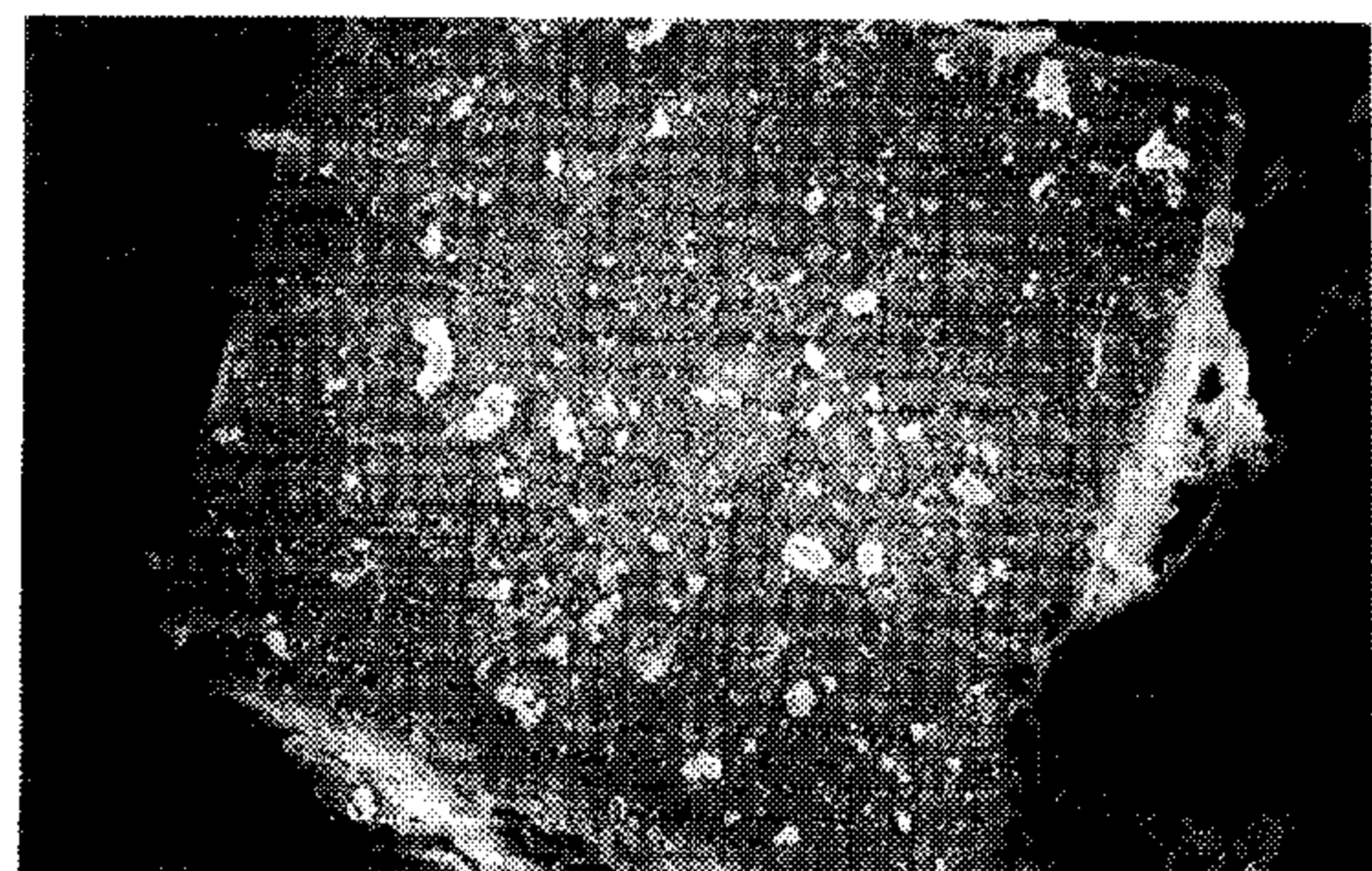


氮的EDX觀察照片



鈣的EDX觀察照片

照片 3 粒子表面的SEM及EDX照片(反應10小時)



SEM觀察照片



氮的EDX觀察照片



鈣的EDX觀察照片

照片 4 粒子表面的SEM及EDX照片(反應22小時)

使用圖 4 中的實驗裝置，以觀察對工廠排出之 Buffered 酸廢液 (T-F : 22.0%、NH₃ : 17.0

%) 的回收程度。使用粒子直徑為 0.05 ~ 0.15 mm 的 CaCO₃ 將實驗反應槽以蒸氣加熱至 70~90

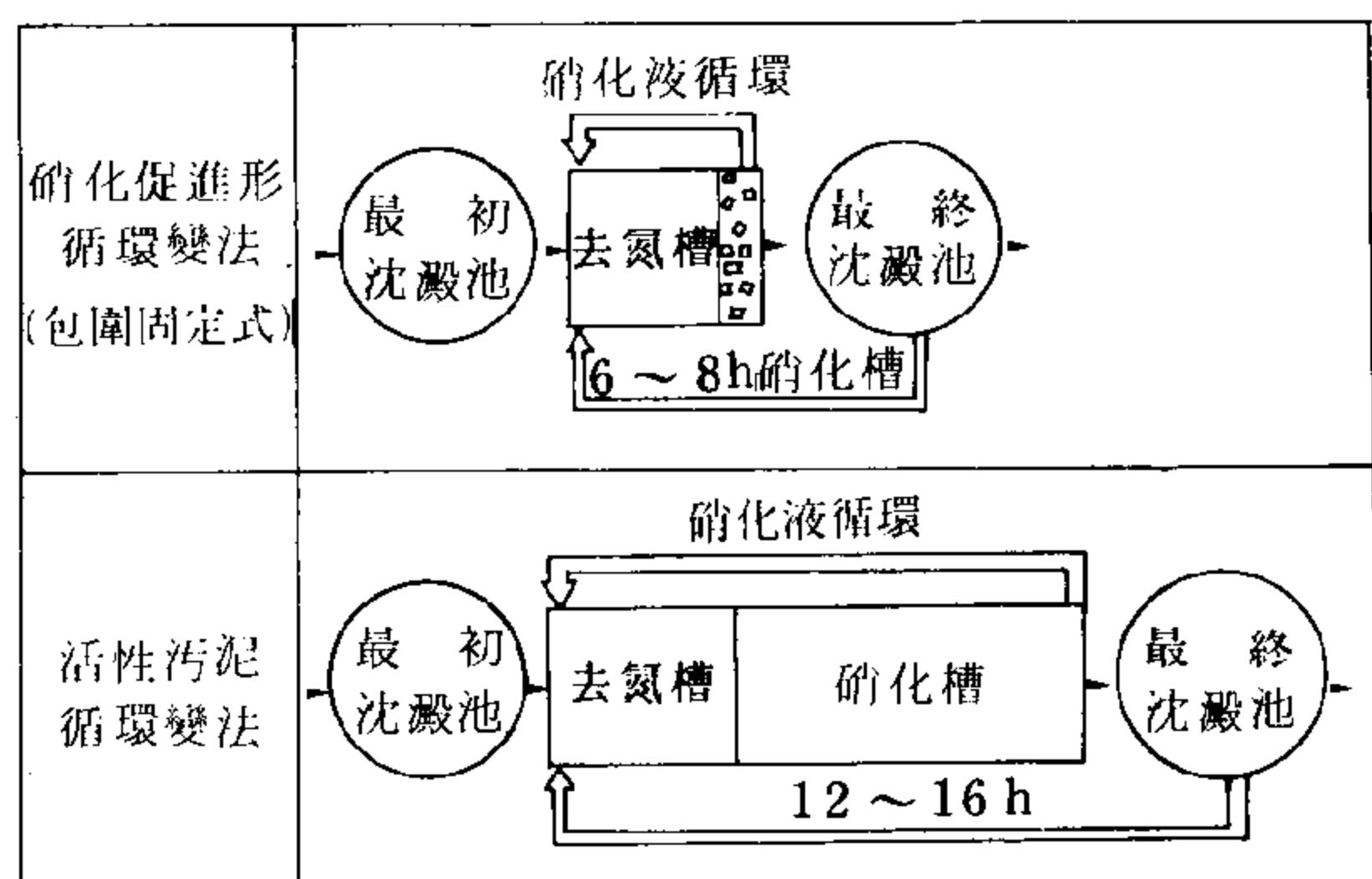


圖 8 包圍固定型微生物處理法與既有方法之相比較

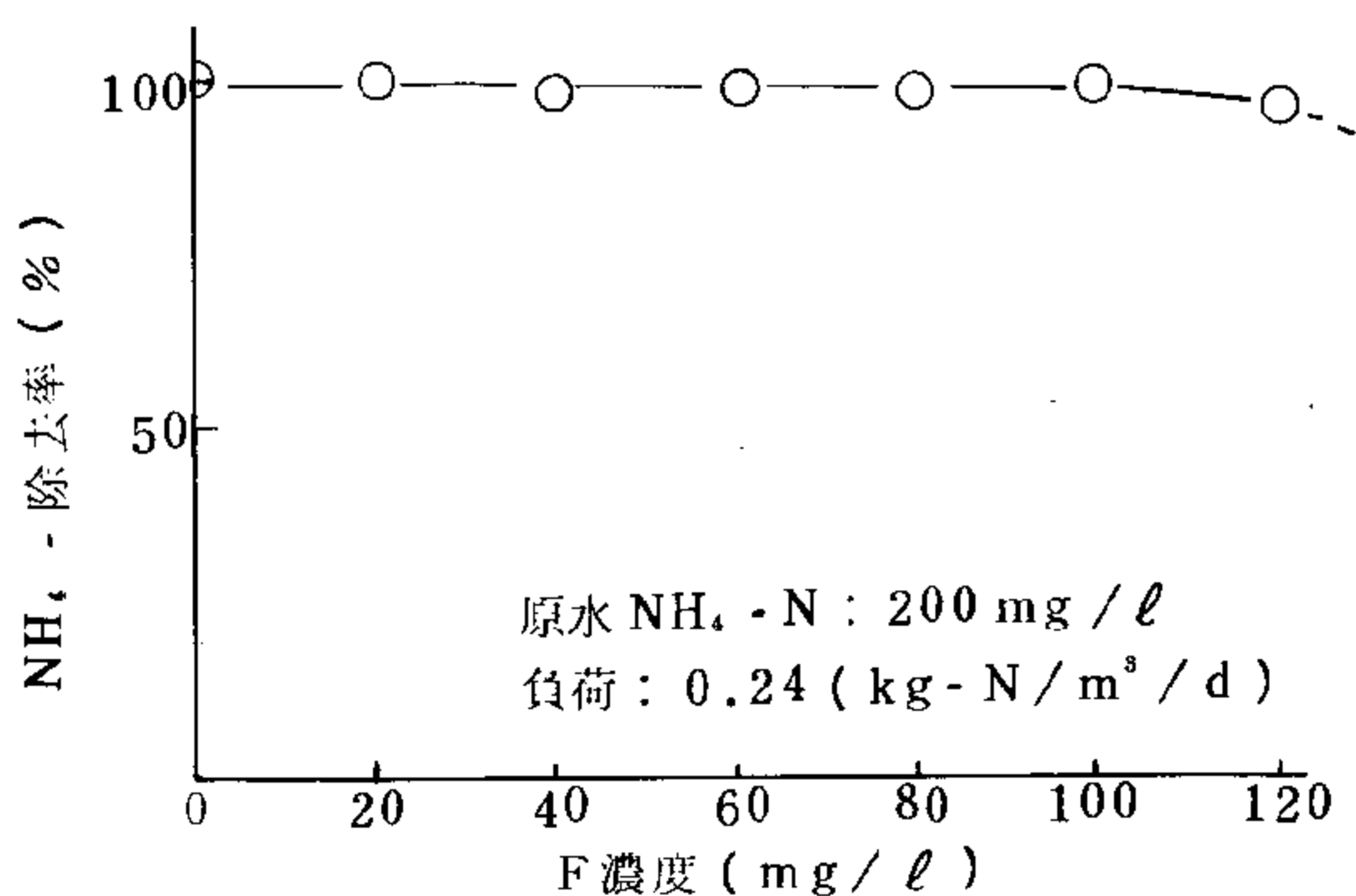


圖 9 氟素對包圍固定型微生物處理法的妨害性

℃後，再以 -133.3 Pa 的真空度將槽內產生的 CO_2 、 NH_3 吸至槽外。圖5為溶液中氟濃度的變化，圖6則為銨濃度的時間變化圖。在全部反應的22小時內，由氟濃度 20 mg/l 及銨濃度 40 mg/l 來看，可以得知絕大部分氟離子都被鈣反應掉。若分別以掃描式電子顯微鏡(SEM)、EDX觀察反應粒子的表面，和氟、鈣離子的分佈情形，照片3為反應後10小時，照片4為反應後22小時後的情形。在反應10小時後，氟離子僅存在於粒子的表面；而在反應22小時以後，則達到粒子內部，同時粒子仍保有相同的形狀。由此可推測此為氟離子與碳酸離子的置換反應。反應22小時後生成物中氟化鈣的純度為99%，可再利用為製造氟酸的原料。

銨的去除

在回收氟化鈣時，溶液中因含有自反應槽中吸

收的銨，所以不可逕行排放出工廠（因會造成河水優氧化）。

除去水中銨有沸石，及離子交換樹脂等方法，但最大的問題在行再生反應時排出之含高濃度銨的水溶液。

為了將銨徹底分解去除，一般使用生物處理法來分解銨。這種方法是利用了兩種微生物的作用：一是在大氣條件下，由硝化細菌將銨氧化至硝酸的硝化反應；另一則是在厭氣條件下，由去氮細菌將硝酸分解至氮氣的去氮反應。

1. 處理的流程

圖7中為與有機物除去中，所採用相同之包圍固定型生物法，其處理流程。將排水依：去氮槽、硝化槽順序通過後，把硝化槽內一定量的混合液再往去氮槽回送。硝化槽中定時添加固定有硝化細菌的微粒；同時不斷充氣以提供硝化反應所需的氧氣，並使微粒能適當的流動。在去氮槽中由去氮細菌將硝酸分解為氮氣。去氮反應屬還原反應，須在厭氣的環境下進行。

2. 與以往使用方法相比較

圖8為以污水中氮氣去除為例，而比較以往採用的（浮遊型污泥）生物脫氮法，與包圍固定型微生物法。使用包圍固定型微生物法可提高硝化反應的速度至4倍，同時可縮小反應槽所佔體積至 $\frac{1}{2}$ 。

3. 應用於含氟的排水處理

排水中若含有氟，則會妨害生物處理的進行。包圍固定型微生物法應用於含有氟的排水處理實例，如圖9所示。由圖中可知，水中氟的含有濃度在 100 mg/l 以下時，此法並不會受太大影響，而能保有原來的處理能力。

結語

以上在本文中，略述了在半導體工廠回收處理作業中，新的生物處理技術，及可回收氟化鈣的回收過程。

今後，為配合考量研發資源回收的完全封閉處理系統，預計會有更高性能、高效率的技術突破。

4

（本文譯自日本雜誌“クリーンテクノロジー”，1994年1月號）

（譯者簡介從略）