

國立交通大學

工學院專班永續環境科技組 碩士論文

晶圓廠濕蝕刻機台排水分流系統與氟系廢水處理設施 效能評估研究

Evaluation of drain water segregation system for etching tools and treatment performance for fluoride containing wastewater in semiconductor fabrication



研究生：鍾鼎文
指導教授：黃志彬教授

中華民國九十七年一月

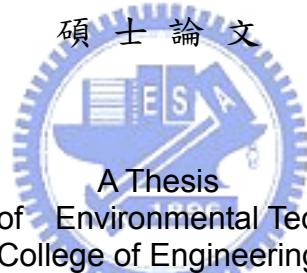
晶圓廠濕蝕刻機台排水分流系統與氟系廢水處理設施
效能評估研究

Evaluation of drain water segregation system for etching tools and treatment performance for fluoride containing wastewater in semiconductor fabrication

研 究 生：鍾鼎文
指 導 教 授：黃志彬 博士

Student : Tingwen Chung
Advisor : Dr. Chihpin Huang

國 立 交 通 大 學
工 學 院 專 班 永 續 環 境 科 技 組
碩 士 論 文



A Thesis
Master Degree Program of Environmental Technology for Sustainability
College of Engineering
National Chiao Tung University
in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master of Science
In
Engineering
September 2008
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 九十七年一月

晶圓廠濕蝕刻機台排水分流系統與氟系廢水處理 設施效能評估研究

學生：鍾鼎文

指導教授：黃志彬博士

國立交通大學工學院專班永續環境科技組

摘 要

本研究目的是評估半導體廠含氟廢水處理設施及濕蝕刻機台排水分流之效能，並選定科學園區某半導體廠進行評估，依評估內容進行改善建議，究內容包括，採樣分析半導體廠部濕蝕刻機台的排放水水質變化與各中間槽之水質，氟濃度偵測值差異原因探討，現場操作效能儀器評估。

根據濕蝕刻機台的排放水與各中間槽之水質分析結果分析，在處理氟系廢水時需考量硫酸根離子的影響，磷酸根的影響則是相對較小，依檢測結果可建議進行改管排至酸鹼系廢水、流體化床處理或維持原狀排入混凝處理之氟系中間槽。

根據實驗結果以鹼性條件處理效果較佳，若從第一槽開始將 pH 提高可維持所有反應槽皆為偏鹼之條件，建議氟系第一槽僅需進行 pH 調整，而不要加氯化鈣，因為進流水若 pH 太低的時候，加液鹼調整 pH 會反應不及，此時加入氯化鈣，效果並不佳，建議第二槽才加氯化鈣。

針對出流水端採用線上氟電極偵測出流水氟濃度，和科管局調查方法所測定濃度有所差異，經由實驗結果，需做一校正。除了校正之外，放流水中之氫氧根離子(OH⁻)，會逐漸消耗氟離子電極內的LaF₃，使得氟離子電極效能及壽命逐漸下降，需定期比對檢測數據及汰換氟離子電極。

關鍵詞：含氟廢水、磷酸根、硫酸根、氟離子電極

Evaluation of drain water segregation system for etching tools and treatment performance for fluoride containing wastewater in semiconductor fabrication

Student : Tingwen Chung

Advisor : Dr. Chihpin Huang

College of Engineering , National Chiao Tung University

Abstract

This study goal is appraised the semiconductor fabrication the fluoride containing wastewater to process the facility and potency of the etching tools draining water divergence, and designated the science park some semiconductor fabrication carries on the appraisal, carries on the improvement suggestion according to the appraisal content. This study Effluents from production lines representing semiconductor manufacture, and investigates causes for effluent fluoride concentration differences between values detected by fluoride electrode and values monitored by Science Industrial Park Administration (SIPA). as well as effluents from intermediate units, were analyzed on-site by instrumental methods.

The impact of sulfate concentration needs to be taken into consideration, with less impact of phosphates. Based on water quality monitoring, effluents could be diverted to acid-alkaline wastewater treatment trains, to fluidized bed or to remain being directed into fluorine intermediate units.

Alkaline treatments lead to better removal based on experiments. Increasing pH from the first unit can maintain system pH as alkaline. Hence, sole pH adjustment is recommended for first fluorine unit, without calcium fluoride addition. Insignificant removals by adding calcium fluoride occurred with low influent pH, while pH adjustments couldn't complete in the first unit. Calcium fluoride addition is recommended starting at the second unit.

Effluent fluoride concentration differences between values detected by online fluoride electrode and values monitored by Science Industrial Park Administration (SIPA) were investigated. Calibration is required. In addition to calibration, hydroxyl

(OH⁻) ions in effluents were found to gradually consume LaF₃ in online fluoride electrodes and to damage efficiency and service life of electrodes. Values monitored by electrodes needed to be checked regularly, and fluoride electrodes needed to be routinely replaced.

Keywords: fluoride-containing wastewater · phosphates · sulfate · fluoride electrode



致 謝

在這歲末時分，終將結束在職專班學習研究的日子，研究期間由衷感謝吾師黃志彬教授能在百忙之中指導研究，口試期間承蒙 周珊珊博士對論文的指導與實驗上的指正，並感謝 袁如馨老師對於論文之疏漏之處費心指導並提供意見，使學生或益匪淺。

研究期間感謝學妹淑芬一起合作進行研究實驗，以及同儕姝羚、世如的鼓勵與幫忙，口試期間，感謝學妹雅茹協助口試相關事務。

另外也感謝公司提供實廠設備，進行實驗與研究。

太多的感謝無法三言兩語道盡，總之，感謝所有曾經幫助我的人，謝謝大家，謝謝！



目 錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
誌謝.....	IV
目 錄.....	V
圖 目 錄.....	VI
表 目 錄.....	VII
第一章 前言.....	1
1.1 研究動機.....	1
1.2 研究內容.....	1
1.2.1 研究目的.....	1
1.2.2 濕蝕刻機臺排水水質與各中間槽水質分析評估.....	2
1.2.3 含氟廢水處理設施效能評估.....	2
1.2.4 研究對象.....	3
第二章 文獻回顧與研究背景說明.....	4
2.1 氟化物之特性概述.....	4
2.1.1 氟化物性質與污染來源.....	4
2.1.2 氫氟酸的應用及傷害.....	5
2.2 半導體產業含氟廢水來源.....	7
2.3 含氟廢水處理相關研究.....	9
2.4 半導體廠排水分流技術.....	15
第三章 研究方法與實驗材料.....	17
3.1 實驗藥品材料.....	18
3.2 實驗設備.....	19
3.3 分析方法.....	21
3.4 實驗方法與實驗步驟.....	23
第四章 結果與討論.....	28
4.1 濕蝕刻機臺排水水質與各中間槽水質分析評估.....	28
4.2 含氟廢水處理單元效能評估.....	33
4.2.1 含氟廢水處理單元水質分析.....	34
4.2.2 含氟廢水之粒徑分析.....	36
4.2.3 含氟廢水顆粒物界達電位之量測.....	40
4.3 氟濃度偵測值差異原因探討.....	42
4.4 反應槽 pH 調整實廠實驗.....	46
第五章 結論與建議.....	49
5.1 結論.....	49
5.2 建議.....	50
參考文獻.....	51



圖目錄

圖 3.1 實驗架構.....	17
圖 3.2 濕蝕刻製程機臺排水水質採樣分析步驟.....	23
圖 3.3 現場操作效能儀器評估.....	25
圖 3.4 氟電極偵測差異比較實驗.....	26
圖 3.5 反應槽 pH 調整實廠實驗.....	27
圖 4.1 含氟廢水來源與處理程序示意圖.....	30
圖 4.2 機台下方排水管路採樣點示意圖.....	30
圖 4.3 自動採樣器示意圖.....	30
圖 4.4 鈣鹽加藥處理流程.....	33
圖 4.5 含氟廢水處理單元粒徑分布.....	37
圖 4.6 不同 pH 值下氟化物顆粒粒徑分布(Ca/F=1).....	38
圖 4.7 不同 pH 值下氟化物顆粒粒徑分布(Ca/F=2).....	38
圖 4.8 第二次採樣含氟廢水處理單元粒徑分布.....	39
圖 4.9 不同 pH 值下氟化物顆粒在水中之界達電位.....	41
圖 4.10 不同 pH 下第三槽氟離子濃度之關係.....	48
圖 4.11 實廠調整後終沈槽氟離子濃度之趨勢.....	48



表 目 錄

表 4.1	含氟廢水混合槽水質分析.....	31
表 4.2	機台排水水質分析.....	31
表 4.3	機台排放分類建議表.....	32
表 4.4	含氟廢水各單元水質分析.....	35
表 4.5	放流水端氟電極偵測濃度.....	45
表 4.6	實廠改善操作測試水質分析.....	47



第一章 前言

1.1 研究動機

半導體製程是一種晶片表面加工業，由於晶圓製造程序複雜，且製程單元組合多不相同，所以製程排出之廢水種類及內含之化學物質相當多且複雜，廢水多以超純水清洗晶圓、去光阻及蝕刻等製程所排出之廢水，若依照廢水之特性約可區分酸鹼廢水、含氟廢水及研磨廢水三大類，廢水中主要污染物質為懸浮固體、氟離子和有機物，其中以氟離子為主要之污染物。

含氟廢水為半導體廠內常見的一股廢水，約佔全廠總排放量約30~50%，其來源包括晶圓的洗淨、爐管清洗、Local scrubber 氫氟酸洗滌廢水，其來源管道複雜，若是未進行適當分流，採用全部納入含氟廢水系統中，容易造成含氟廢水處理時之加藥控制的問題，且有可能影響處理水質，含氟廢水處理所需之化學藥品為總廢水化學藥品費用之主要支出，因此針對含氟廢水來源進行適當的分流與成效良好的氟系廢水處理加藥控制為本研究的重點。

1.2 研究內容

1.2.1 研究目的

本研究目的是評估半導體廠內含氟廢水設施及濕蝕刻機台排水分流之效能，並依評估內容，進行改善建議，研究項目包括：(1) 濕蝕刻機臺排水水質與各中間槽水質分析評估 (2) 氟系廢水處理設施效能評估：氟濃度偵測值差異原因探討、現場操作效能儀器評估、實廠操作最適條件探討。以上內容詳細描述如下：

1.2.2 濕蝕刻機臺排水水質與各中間槽水質分析評估

24 小時連續採集該廠 17 部濕蝕刻製程機臺之排放水並進行水質分析，以瞭解水質的變化情形。其中水質分析項目為：pH、導電度、氟離子濃度及 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 等兩項陰離子濃度。並以水質分析資料作為排水分流與後續操作處理之依據。

1.2.3 含氟廢水處理設施效能評估

(一) 氟濃度偵測值差異原因探討

瞭解線上氟離子電極與科管局採用的實驗室水中氟鹽檢測方法(氟選擇性電極法，NIEA W413.52A)，兩者間氟離子濃度測值發生差異的原因。根據科管局所採用的氟離子濃度偵測方法，於實驗室內進行其與環檢所公告的標準方法之比較，探究兩者測值不同的原因。

(二) 現場操作效能儀器評估

評估含氟廢水處理單元之處理情況，監測各單元處理之過程，再根據實驗結果，進行實廠試驗，以不同之建議 pH 值調整各反應槽，最後以氟離子電極及鈣離子電極，分析其殘餘氟、鈣離子濃度，並以此些偵測數值作為評估各反應槽處理效能及加藥合理性之依據。

(三) 實廠操作最適條件探討

依含氟廢水處理單元效能評估之結果至實廠進行操作條件實驗，分別調整實廠各反應槽之 pH 值，最後以氟離子分析儀及鈣離子分析儀，分析其殘餘氟、鈣離子濃度，以找出於實廠條件下，最適之操作條件。

1.2.4 研究對象

本研究對象為選定新竹科學園區某半導體廠，目前該廠含氟廢水處理，因放流水質的要求（園區下水道納管標準氟離子 15 mg/L），常有過量加藥的情形，加藥量常高出理論值甚多；該廠含氟廢水濃度變化很大，如果能將高、低濃度分流處理，將有助去氟效率提升。該廠的含氟廢水濃度高可達數萬 mg/L，濃度低則數百 mg/L，pH 值約 2~5 左右，經常伴隨其他陰離子如硫酸根、磷酸根等，該廠主要以硫酸根為主，這些陰離子會和氟離子一起競爭鈣鹽，造成鈣鹽被消耗，產生硫酸鈣和磷酸鈣等，影響含氟廢水處理系統之效率。此外該廠含氟廢水處理系統目前採用化學混凝法與流體化床法兩套設施共同處理，若有良好的選別分流與正確的加藥控制對於該廠含氟廢水處理是有幫助的，本研究之方向即是從機台排放分流與加藥控制模式之研究，並以水質分析機台排放含氟廢水之氟離子濃度、硫酸根濃度、磷酸根濃度之水質資料作為排水分流的依據，分別排放至化學混凝法與流體化床法兩套設施，以期逐步提升該廠氟系廢水之處理效能與處理成本的合理化，此外並評估該廠之含氟廢水處理系統之化學混凝部分，討論含氟廢水處理系統相關加藥量最適化，並於加藥成本降低的同時，處理水質亦可符合標準。

第二章 文獻回顧與研究背景說明

2.1 氟化物之特性概述

2.1.1 氟化物性質與污染來源

氟(F, Fluorine)在元素週期表內是屬於鹵素，是一種活性很高的化學元素，因此多以化合態的方式存在。在自然界中，氟化物常存在於氟石(Fluorspar)，氟石主要成分為氟化鈣，氟化鈣又稱為螢石、冰晶石(Na_2AlF_6 , cryolite)另外，氟磷灰石($\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$, Fluorapatite)等礦石型態存在於岩層中，在自然界環境中，海水中的氟化物的濃度約為 1.4 mg/L，地下水濃度有時則高達 9~10 mg/L 左右。

一般工業常用的氟系無機鹽有 NH_4F 、 NaF 、 CaF_2 、 KF 及 PbF_2 等，而其中的Ca、Ba、Pb之氟鹽均難溶於水。氟化物污染源相當廣泛如半導體製造業、映像管製造業、電線電纜業、玻璃製造業、鋼鐵業、電鍍業、氟化合物製造業、鋁板印刷業、陶瓷業及磷肥、火箭材料、殺蟲劑、肥皂、牙膏、電子零件之製造業等，皆在製造過程中大量使用氟化物，因而產生許多含氟的污染物質。據統計指出，每年的含氟污染量在 2000 噸以上^(許明華, 1996)。

工業活動產生之氟化物通常是經過廢氣，廢水等途徑排放至環境中，例如電子業中之半導體製造業，於蝕刻製程及晶片清洗過程，使用大量的氫氟酸及其他的氟化物，製程排放加上洗滌塔洗滌含氟廢水，大部分的氟化物都以廢水的型態呈現；磷肥工廠常排放四氟化矽(SiF_4 Silicon tetra fluoride)；煉鋁廠使用冰晶石作為鐵礬土礦(Bauxite ore)還原之催化劑；玻璃及電鍍工廠排出氟化氫(HF)或氟離子(F^-)；鋼鐵業利用螢石(CaF_2 Fluorspar)作為煉鋼的鐵水脫硫劑等^(阮國棟, 1989)。

2.1.2 氫氟酸的應用及傷害

氫氟酸 (Hydrofluoric acid, HF) 自 1931 年開始在商業上廣泛使用，用於除銹、玻璃蝕刻、石油精煉、製革、洗染等用途，從半導體工業蓬勃發展以來，其使用量更是快速的增加。氫氟酸可經由皮膚、眼睛、吸入或口服等途徑進入人體，產生毒性。氫氟酸其氫離子對氟離子的親合力較強，解離度較低，所以在稀薄的溶液中游離氫離子較少，因此在接觸時常不會立即的疼痛（不像其他強酸會立即產生嚴重的疼痛），也正因為其對表面組織刺激性較弱，易導致患者在曝露後，因無立即明顯的症狀，而容易延誤治療的良機。雖然氫氟酸的酸性也可以產生嚴重的灼傷，但氫離子通常對人體的傷害只是配角，而氟離子侵入組織深部，才是氫氟酸造成人體傷害的主要之原因^(高偉峰, 1999)。

在自然環境中，工業所產生的氟化物會危害動、植物，而且一旦被動、植物吸收蓄積，再被人體攝入後，更會對人體健康產生毒害，有關氟化物對人體健康的損益，視曝露劑量而定。氟化物亦可由植物葉片吸收而累積，經由食物鏈而進入人體及動物體內蓄積，它對發育中兒童的影響較對成人的影響為大，會造成生長遲緩，會侵蝕牙齒之琺瑯質產生黃斑牙，會使若干與代謝有關之酵素系統受到抑制，以及改變骨質、延遲女性月經初潮年齡等^(1995行政院環境保護署)。

工業活動、採礦行為產生的廢水，若含有氟化物污染的水灌入農田後，對農作物的發芽、生長發育產生不良的影響或使農作物含氟量增高，無機氟化物污染可轉移到農作物和植物中，經植物體內轉化為有機氟化物，使毒性增強。河川中高濃度之氟化物對於水中生物具有毒性；另在大氣中之氟化物落塵及氣體亦對動、植物有損害^(許明華, 1996)。

氟化物對人體有利也有害，飲用水加氟可有效的抑制蛀牙的發生。氟在美國的飲用水中濃度約為 0.1-1.0 mg/L，台灣省自來水標準最大容許量為 0.8 mg/L。氟也存在許多食物中，如：飲料、果汁、茶中，近年來更廣泛的應用於局部塗氟或大量添加於牙膏中用來防止蛀牙的發生。但是若長期飲用含過量氟化物之自來水時，則易引起牙齒及骨骼的氟化物症（Fluorosis），氟化物症包含骨硬症及斑齒症。前者為飲用水中含氟物在 8 mg/L 左右長期飲用，致使軟骨韌帶肌腱石灰化，脊柱及骨盤癒合成一體無法做前屈運動，關節也癒合為一；後者為牙齒正在形成時期之嬰兒飲用含氟量 3 mg/L 以上之飲用水時，牙齒琺瑯質發生形成不全之現象，尤其前齒有白濁現象，嚴重者牙齒實質缺損及產生小孔洞，更嚴重者會發生褐色色素沉著現象

（阮國棟，1989）。



2.2 半導體產業含氟廢水來源

半導體製程排出之含氟廢水，其來源包括晶圓的洗淨、蝕刻、爐管清洗、Local scrubber洗滌氫氟酸氣等。通常晶片的清洗是在每一個製程步驟所須之必要程序，去除對象有微粒、有機物、金屬離子等雜質，而氫氟酸主要用來清除金屬微粒和氧化層。蝕刻是將材質整面均勻移除或是有圖案的選擇性部份移除的技術，通常濕式蝕刻方式較常採用，濕蝕刻常用的化學溶液包括：硝酸、氫氟酸、磷酸、氟化氫等，先將未被光阻覆蓋，欲蝕刻的部分分解，然後轉成可溶於液體的化合物後，達到蝕刻的目的^(莊達人，2002)。

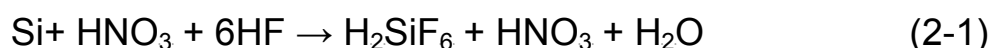
含氟廢水主要含有廢氫氟酸和其他陰離子如硫酸根、磷酸根等，另外，含氟廢水排入管道相當複雜，有時會將少量的有機廢液或是CMP廢水也納入氟系廢水系統中，造成處理的困難。另外也研磨廢水中的H₂O₂和NH₄OH會使氟化鈣造成顆粒上浮的現象，導致處理效率不佳，通常鈣鹽加藥的pH控制在9以下以避免氟氣逸散。

。以下是各股廢水源及其所包含化學物質列示如下：

- (1)去光阻廢液：二甲苯、乙酸乙酯、甲苯、ABS
- (2)晶片清洗廢水：H₂SO₄、H₂O₂、HF、NH₄OH、HCl
- (3)濕式蝕刻廢水：HF、NH₄F、HNO₃、H₂O₂、HCl、H₂SO₄、HAC、H₃PO₄、HBr、Al、Si
- (4)洗爐管廢水：HF
- (5)純水設備再生廢水：NaOH、HCl、H₂O₂
- (6)濕式洗滌塔廢水：洗滌廢氣所含的污染質。

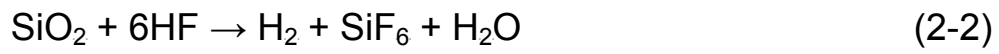
濕式蝕刻製程

(一)Si 的蝕刻



硝酸與矽先反應生成SiO₂，HF 再溶解SiO₂

(二)SiO₂ 的蝕刻



需加入緩衝劑NH₄F，以補充氟離子在溶液中因蝕刻反應的消耗。



2.3 含氟廢水處理相關研究

目前國內外處理含氟廢水的技術主要是以化學混凝法、流體化床結晶法為主，處理低濃度含氟廢水則以離子交換法與吸附法為主，此外尚有許多替代性技術陸續發展中，包括逆滲透法、電混凝浮除法、晶種迴流法等，針對目前用來處理含氟廢水的技術相關研究包含化學沉澱、離子交換、流體化床結晶法等，主要是以處理效能提昇為主，原理簡述如下：

(1) 化學混凝沉澱法

化學沉澱法是利用化學藥劑和溶解性離子之間的化學反應產生不溶性的沉澱物，而含氟廢水的處理則利用鈣離子和氟離子發生反應形成氟化鈣沉澱而去除，其反應式如下：



由於在實廠操作上所需要的鈣氟比例相較實驗室操作要來的高，因為實廠真正在操作上有很多因素影響氟的去除，除了鈣離子和 pH 為主要變因外，還有離子強度、其他陰離子競爭效應以及會和氟離子形成錯合物的離子 (Si^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等)，目前鈣鹽的選擇包括氯化鈣、氫氧化鈣、碳酸鈣、硫酸鈣等均可用於去除廢水中的氟離子，其中以氯化鈣使用率最高，廣泛使用於國內之半導體廠^(黃志彬等, 2001)，原因為氯化鈣溶解度高可節省能源(不需攪拌)、反應效率高及污泥量較少，但是添加氯化鈣有一個缺點，會使放流水氟離子增加，增加放流水導電度。

採用氯化鈣處理含氟廢水，其產生之氟化鈣顆粒過小不易沉澱，通常需要搭配後續的混凝處理較能去除氟化鈣。含氟廢水適用氯化鈣

處理，將氟離子固定後再後續經過混凝沉澱去除，業界採用氯化鈣而不選擇氫氧化鈣原因為氫氧化鈣溶解度較低且會阻塞管路，但是氫氧化鈣加藥優點在產生膠羽較重，較容易沉降，各有優點，有些廠商會混合兩種藥劑一起使用^(郭哲榮等，2003)。

一般而言選擇氯化鈣處理其pH值控制在 6~9 之間較能將氟離子控制在 15 mg/L以下，有研究含氟廢水處理系統中，於第一槽反應槽及第二反應槽之pH值調整，藉由第一槽及第二槽之pH值維持為 7.8 及 7 而可提昇 23%氯化鈣使用率達到降低氯化鈣用藥量之目標^(陳奎麟等，2003)。此外pH 計偵測之準確性也是相當重要的，準確pH偵測值可使氯化鈣添加量較為準確。

混凝是去除或是使膠體顆粒達到去穩定，降低顆粒之間的相斥電位，使能夠互相接觸而凝聚形成更大的顆粒而加速沉澱速率，在膠羽形成同時也會吸附其他污染物，一併沉澱帶下。此處理方式在半導體製程廢水處理中常用來處理研磨廢水及含氟廢水。一般常用混凝劑有鋁鹽、鐵鹽及聚合物，或是多種混凝劑混合使用，為了加強在膠凝池的沉澱效果也會添加聚合物當作助凝劑。

有研究探討磷酸、硫酸與氫氟酸競爭鈣鹽之影響，半導體含氟廢水，除了含有氫氟酸外也常常混有磷酸或硫酸等混酸在其中；含氟廢水之處理主要添加氯化鈣形成氟化鈣的沈澱，但是當含氟廢水含有磷酸、硫酸皆有可能與氫氟酸競爭鈣鹽，為了達到放流標準常常需要添加過量的氯化鈣並會產生大量的污泥，其中討論氯化鈣加藥量為 2 倍的理論加藥量便可達到放流標準，過量加藥量對氟離子去除並無經濟效益；而pH大於 5 時，可達到放標準，但是高pH值下會產生大量的磷酸鈣污泥^(謝政宏，2006)。

氟化鈣在半導體廠中廣泛地用來處理含氟廢水，所形成細小的氟化鈣懸浮液添加多元氯化鋁及陰離子性高分子來促進固液分離。有研究以多元氯化鋁及不同分子量之聚丙烯酸混凝處理可令膠羽粒徑明顯成長，並有效的去除濁度^(張明發, 2002)。研究探討半導體廠含氟廢水，加入鈣鹽後形成之氟化鈣懸浮液，加入單一聚電解質或雙重聚電解質進行絮凝，^(卓靖強, 2007)，而未加入廣泛使用之混凝劑多元氯化鋁，該研究發現以雙重絮凝，以兩種不同分子量之聚丙烯酸進行絮凝有較佳之固液分離之效果。另有實廠因考慮氟化鈣微粒之界達電位為正電性，停止加入多元氯化鋁^(李清屏, 2005)，直接加入高分子聚合物進行處理。

在針對氟化鈣加藥混凝法中，因氟化鈣微粒細小難沈降，有文獻研究指出，加入碳酸鈉，再加入鈣鹽，使之形成「氟化鈣-碳酸鈣」的共沉降，第二為利用CMP廢水之Silica砥粒混入含氟廢水中，與氟化鈣因電性相吸而達到顆粒放大效果。最後以孔徑 0.5 μm 的MF膜行固液分離^(2003 林昌隆)。

(2) 晶種迴流法

低濃度含氟廢水(小於 100 mg/L)較不適合使用鈣鹽添加的化學混凝法，若必須採用本方法，需以高濃度鈣鹽處理，而且沉澱反應時間需要一天的時間才能有明顯的成效，有研究指出將形成含氟化鈣微粒之懸浮液當晶種，迴流至低濃度含氟廢水中，再添加適當劑量之鈣鹽處理，可以使氟離子濃度降低及反應時間的減少^(Yang et al., 2001)，此原因為低濃度含氟廢水中，成核程序比晶體成長更重要。另有研究在一般濃度之含氟廢水，使用迴流氟化鈣懸浮液及氟化鈣污泥至反應槽，迴流後添加鈣鹽並不能使氟化鈣粒徑有效成長，且使後續的混凝處理需要提高多元氯化鋁劑量，才能有較好的固液分離效果^(張明發, 2002)。

(3) 離子交換

離子交換法為在一固體與液體間，進行可逆之離子交換反應，將廢水中有害離子和樹脂中無害離子交換藉以達到廢水處理的目的。在半導體製程廢水處理中常用來處理含氟廢水，操作方式有以下四種：批次式、固定柱床式、流體床式和連續式四種，其中以固定柱床式最為常用，典型的固定柱床離子交換操作步驟為：交換、反洗、再生及洗滌。

離子交換法於半導體廠常用於低濃度含氟廢水的處理，作為回收系統之用，或是將較低濃度含氟廢水濃縮，以達到廢水處理目的，高濃度含氟廢水則不適合採用離子交換法來處理，高濃度含氟廢水使用離子交換法，表示快速到達飽和，再生週期變短。處理低濃度含氟廢水常用樹脂為為主要交換材料，有研究以陰離子交換膜進行處理，(Hichour, 1999) 指出氟離子比其他陰離子(如硫酸根)更能快速和離子交換膜反應，提高流速保持進流水含氟量，可避免其他離子與膜交換。

(4) 流體化床結晶法

流體化床結晶法在國內由工研院設計^(李茂松, 1999)，擁有數家廢水處理實廠，國外由荷蘭DHV或美國PERMUTIT公司設計，總計擁有約50家飲用水處理實廠。一般傳統的混凝方式處理含氟廢水，易產生大量有害的污泥，且污泥必須經過脫水、固化、掩埋等處理程序，造成資源上大量的浪費。相反的，流體化床結晶技術處理含氟廢水最主要的優點能使廢水達排放標準，生成的晶體可回收再利用，故不會有污泥的二次污染問題，符合現今環保技術需求。以流體化床結晶技術處理事業廢水中含氟廢水，在流體化床中藉由氯化鈣的反應使其在擔

體上形成氟化鈣結晶。結晶程序中控制過飽和度是關鍵的因素，因此各項顯著因子，包括pH值、鈣氟莫耳比、迴流比及進流水負荷量等，為必要之操作條件^(陳嘉和, 2001)。

流體化床結晶技術是，在國內自 2000 年起，已有數家實廠之應用，包括本研究之半導體廠。流體化床技術是結合結晶及流體化床兩單元之優點，利用結晶脫水及高純度特性，使晶體表面純度大於百分之九十五，含水率小於百分之十。本技術優點為佔地面積小，藥品費用低，所形成之結晶粒徑大，利於回收再利用^(李茂松, 1999)。

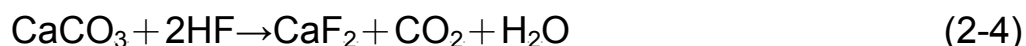
有研究利用矽砂作為流體化床反應器的填充擔體，由實驗結果發現飽和度過高會使氟化鈣回收率降低^(Aldaco, 2006)，因為主要形成之初成核結晶，產生太多微小顆粒，而無法回收，若加入回流系統可使氟離子濃度降低並有效防止初成核結晶，使氟化鈣回收率提高。

流體化床結晶技術有研究指出進流水質為pH 6~8，氟濃度約在400~800 mg/L，磷酸根離子若小於10 mg/L時，可達達最佳處理效率^(謝政宏等, 2007)，如氟離子濃度在800 mg/L以上時去除效率降低，高濃度氟酸系廢水及含有10 mg/L以上磷酸根離子，可搭配傳統混凝沉澱單元處理瞬間高濃度之氟酸系廢水。因此需有準確性及可靠性高的連續水質分析儀，藉由連續水質分析儀，調整出適合的操作條件。

(5) 碳酸鈣處理法

碳酸鈣處理法又稱為填充床處理法，在國外由日本栗田工業株式會社研發與日立PLANT建設株式會社進行改善^(Miki et al, 1996)，屬於實驗室研究階段。含氟廢水由下往上沖流碳酸鈣層，除去廢水含有的氟成

分，同時回收氟化鈣，而且維持碳酸鈣層入流口和出流口的氟濃度和 pH 值似乎是一致的廢水處理。可以回收純度接近 100 % 的氟化鈣與預測更換填充材料適當時期和頻率。含氟廢水成分以氫氟酸為主，依反應(2-4)式進行：



另有研究利用水泥、水泥漿、石灰石作為固定氟離子的材料^(Kang, 2007)，經由實驗發現水泥漿可以移除氟離子，且可中和含氫氟酸之廢水，實驗由管柱填充水泥含氟廢水時有良好之成效。

(6) 浮除法

沈澱浮除最早是應用於礦冶之選礦程序，而浮除應用於含氟廢水廢水處理，通常需分為兩階段，第一階段添加鈣鹽，使廢水中的氟離子形成氟化鈣固體微粒，殘餘氟離子濃度達到放流標準，第二階段使用浮除法，利用氣泡將氟化鈣固體微粒帶至液體表面，再進行浮渣撇除，以達到固液分離與去除含氟污染物的目的^(Huang and Liu, 1999)。另有研究以浮除法處理含氟廢水，是以油酸鈉作為捕集劑（油酸鈉：Sodium oleate, $\text{NaOl}:\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{COO}^-\text{Na}^+$ ），經浮除方式將溶液中的氟化鈣去除^(莊子傑, 2000)。

(7) 逆滲透膜處理法

使用逆滲透膜處理法可考量進行廢氫氟酸之回收，原因為氫氟酸可以透過逆滲透膜，而其他雜質與較大分子或離子態物質，無法透過逆滲透膜，藉以達到回收氫氟酸的目的。有研究以海水淡化型逆滲透膜使用在低壓系統下（1.4-2.8MPa），透過物與雜質分離效果，探討回收再利用之可行性^(劉觀明, 2001)。

2.4 半導體廠排水分流技術

依照科學園區訂定之園區工業用水回收標準，標準分述如下：

1. 83 年以前興建之廠房，製程回收率需大於 50% ，全廠回收率需大於 30% ，排放率需小於 80% 。
2. 83 年至 85 年興建廠房，製程回收率需大於 70% ，全廠回收率需大於 50% ，排放率需小於 80% 。
3. 88 年以後興建廠房，製程回收率需大於 85% ，全廠回收率需大於 60% ，排放率需小於 70% (黃俞昌, 2005) 。

若需達到所規定之回收率除了投入回收設備來提高水回收率，排水分流是一重要之方法與手段，正確的分流對於後續之回收設備運轉狀況與回收水質有關鍵性的影響，分流不良的回收水，因污染物的差異，會造成回收設備運轉效能的降低，也會影響回收率；半導體廠的節水重點在使用過之純水回收之方式，主要是依排水水質特性建立不同的回收程序以提高回收水量，即是排水分流技術，以本研究之半導體廠為例，在製程回收規劃上就分為 12 項，分述如下：

1. 純水回收 (PWR : Pure Water Reclaim)
2. 排水回收 (WWR : Waste Water Reclaim)
3. 酸鹼系排水回收 (AWR : Acid Waste Water Reclaim)
4. 氧化性化學機械研磨廢液回收 (Oxide-CMP Reclaim)
5. 金屬性化學機械研磨廢液回收 (Metal-CMP Reclaim)
6. 低濃度酸鹼系廢水回收 (AWL : Acid Waste Water Low)

7. 高濃度酸鹼系廢水回收 (AWH : Acid Waster Water High)
8. 低濃度氫氟酸廢水回收 (FWL : Hydrofluoric Acid Low)
9. 高濃度氫氟酸廢水回收 (FWH : Hydrofluoric Acid High)
10. 低濃度有機 (IPA) 廢水回收 (IPAL : IPA Low)
11. 高濃度有機 (IPA) 廢水回收 (IPAL : IPA High)
12. 高濃度有機 H_2SO_4 廢液收集系統 (H_2SO_4 -R)

依不同排放水質，分流至不同的回收或是處理系統。較特殊為中段的選別回收系統的設計，依機台排放水質特性區分回收水質，設置選別回收器輔助回收水質的判定，選別回收排水依排水導電度分類回收水，以彌補同一機台進行不同製程所排放水質的差異，或因排管時間切換不當而造成回收系統的污染，此功能可減少回收風險，提高回收水量^(林緯平，2003)。



第三章 研究方法與實驗材料

本研究是評估園區內某半導體含氟廢水處理設施效能及濕蝕刻機台排水分流之效能，並依評估內容，進行改善建議，內容包括：(1) 濕蝕刻製程機臺排水與各中間槽水質分析(2) 含氟廢水處理設施效能評估：現場操作效能儀器評估、氟濃度偵測值差異原因探討、反應槽 pH 調整實廠試驗。本實驗研究架構圖如圖 3-1 所示，研究使用之實驗材料，設備與方法詳述於後。

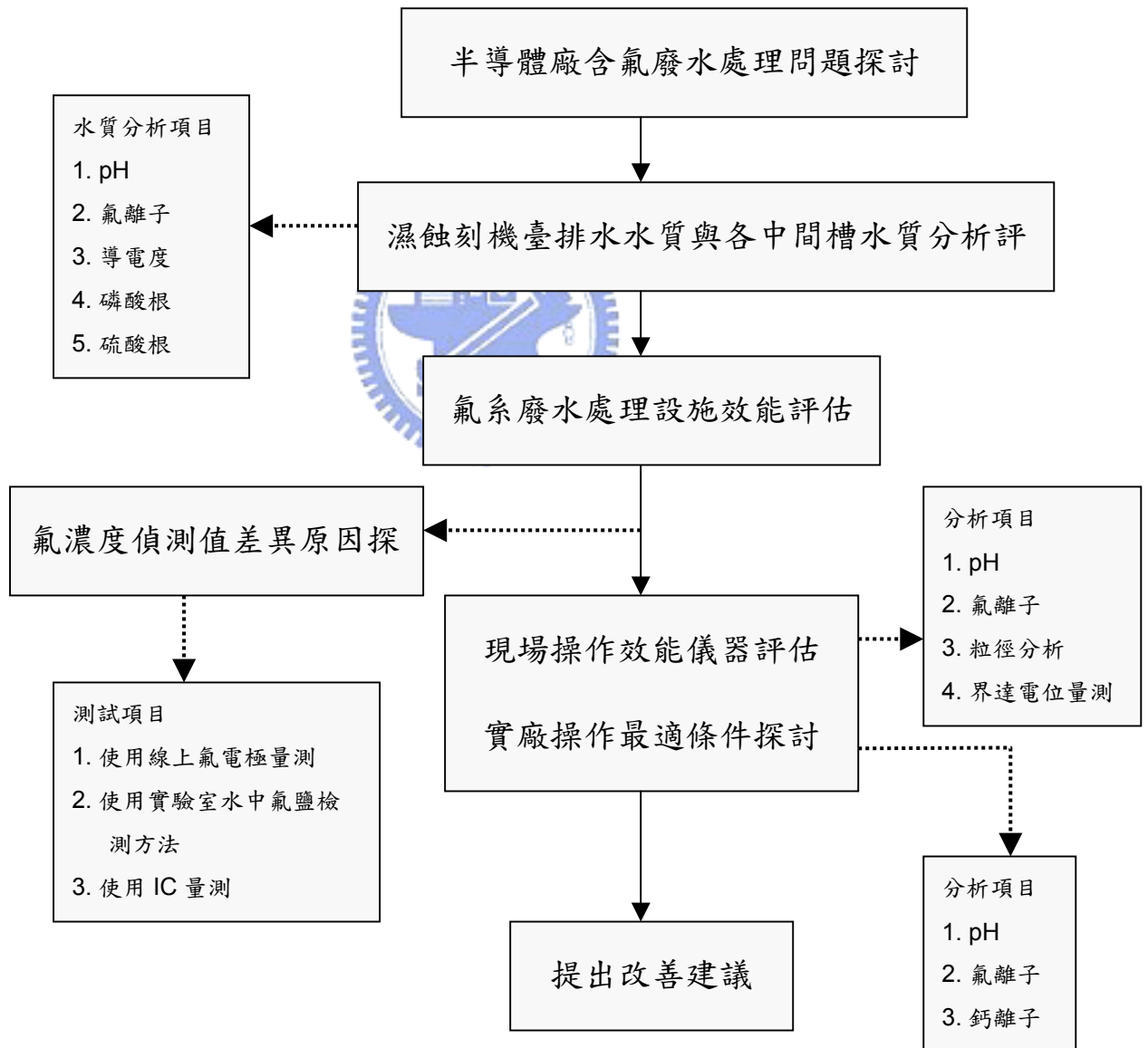


圖 3.1 實驗架構

3.1 實驗藥品材料

(1) 氯化鈣溶液

將固體氯化鈣溶在純水中調配成 35 % 的濃度，在實驗中以 35 % 液態氯化鈣溶液做為固定氟離子之來源，Panreac。

(2) 氟離子標準液

氟標準液濃度 100 mg/L，用於校正氟電極，Merck，99%。

(3) 離子強度調節緩衝劑(Total ion strength adjustmen buffer，TISAB)

取約 500ml 的試劑水加入 57 ml 的冰醋酸、58 g 氯化鈉以及 4 g 的 1,2-環己烯二胺四醋酸(1,2-Cyclohexyl enediaminetetracetic acid 簡稱 CDTA)，溶解攪拌後緩慢加入 6N 的氫氧化鈉，調到 pH 值為 3.5~5.5，最後倒入 1L 量瓶內定量至 1L。

(4) pH 調整溶液

實驗過程中用 0.1 N 和 3 N 的 HCl 及 0.1 N 和 3 N 的 NaOH 溶液來調整反應槽中水樣的 pH 值至所需要之範圍內。

(5) 鈣離子標準液

鈣標準液 1000 mg/L，做鈣電極檢量線之用，Merck，99%。

(6) 鈣電極緩衝液

ISAB，作為調整鈣離子之用。

3.2 實驗設備

(1) 濁度計

使用 HACH 型號 RATIO/XR。有三個 channel 可適用於 0.2 NTU~2000 NTU 濁度範圍的監測。

(2) 導電度計(conductivity meter)

使用 WTW 公司製造型號為 Multi Level 1 之儀器，可同時測導電度與 pH。

(3) 瓶杯試驗機(Jar tester)

使用 Phipps & Bird 型號 PB-700 之瓶杯試驗機，最大的轉速為 300 rpm，最小轉速為 20 rpm，漿板長為 7.6 cm 寬 1.7 cm 之單片長方形，每批次可以同時操作六個水樣，每批次實驗採用 1L 的塑膠燒杯。

(4) 雷射奈米顆粒/界達電位及分子量量測儀

為英國 Malvern 公司製造、型號為 Zetasizer nano ZS 的顆粒粒徑/界達電位及分子量量測儀。主要用來測量水樣中顆粒的界達電位值及粒徑分佈情形，此量測儀適用於顆粒濃度較低的水樣，可偵測的粒徑範圍為 0.6 nm~6 μm ，而界達電位所能分析的粒徑範圍為 3 nm~10 μm 。

(5) 分光光度計(UV-VIS spectrophotometer)

使用 HITACHI 公司生產、型號 U-3010 的 UV-VIS 分光光度計，將波長設定 420 nm，用來測定 SO_4^{2-} 的濃度。

(6) 桌上型氟離子電極測定計

為 HACH/U.S.A 公司生產、型號 SENSION 4 的儀器，可接氟離子電極(model 51928)，另外具有量測 pH 值的功能。實驗室採用之氟離子電極為複合電極，形式為 crystal membrane，最高濃度可偵測

19900 mg/L，最低濃度可偵測到0.02 mg/L，水樣在偵測氟離子之前須先將水樣pH值調整在5~9範圍進行量測才準確。

(7) 顆粒粒徑分析儀

Mastersizer 2000為Malvern公司生產，其原理為利用氦氖紅光雷射配合藍光雷射射穿過一組反傅立葉鏡頭，再透過樣品粒子，經過多角度偵測器量測出粒徑分佈範圍，其最大特色是利用此法將量測範圍向下延伸至0.02 μm ，最高可達2000 μm 。

(8) IC (DIO NEX-DX-120)

離子層析法是指用離子交換樹脂分離和決定離子而有效的方法，在實驗中用來分析氟離子。

(9) pH meter

使用HACH/U.S.A公司製造，型號51935-88之pH計。

(10) 鈣離子電極

SENTEK/England公司製造之鈣電極。



(11) 24小時連續採樣器

ICW 6712型自動採樣器，可設定採樣頻率與採樣週期。

(12) 線上氟離子分析儀

京旺公司E-CHEM-9310 - F，使用氟離子電極，並於分析時調整pH至5.5及加入離子強度調節緩衝液，量測範圍為0.02mg/L-1000mg/L。

(13) 線上鈣離子分析儀

京旺公司E-CHEM - 9110-Ca，使用錯合滴定原理，配合選擇鈣離子電極，量測範圍為0.2-40,000mg/L。

3.3 分析方法

本實驗室所要分析的水質項目包含有pH、氟離子、導電度、硫酸根、磷酸根等。其分析方法如下：

(1) pH分析方法：電極法(NIEA W424.50A)

利用玻璃電極及參考電極，測定水樣中電位變化，可決定氫離子活性，而以氫離子濃度指數（pH）表示之（於 25℃，理想條件下，氫離子活性改變 10 倍，即改變一個 pH 單位，電位變化為 59.16 mV）。

(2) 氟離子分析方法：氟選擇性電極法(NIEA W413.52A)

於水樣中加入含有強螯合劑之緩衝液，可將氟鹽複合物（如鋁或鐵等的氟鹽）轉化成自由氟離子，並消除陽離子及 pH 值之干擾，利用氟選擇性電極與參考電極，測定水樣中氟離子之氧化電位，以決定氟離子之活性或濃度。

(3) 氟離子分析方法：陰離子層析法(NIEA W415.52B)

陰離子層析法可分析水體中之一般陰離子包括 F^- 、 Br^- 、 Cl^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 NO_2^- 、 NO_3^- ，涵蓋了本實驗所需檢測的氟離子，本法是將水樣中之待測陰離子，隨流洗液流經一系列陰離子層析管柱時，因其與強鹼性陰離子交換樹脂間之親和力不同而被分離，分離後再流經一高容量陽離子交換樹脂抑制裝置，而被轉換成具高導電度酸之形態，移動相溶液則轉換成低導電度之碳酸。經轉換後之待測陰離子再流經電導度偵測器，即可依其滯留時間及波峰面積、高度或感應強度予以定性及定量。

(4) 導電度分析方法：導電度計法(NIEA W203.51B)

導電度(Conductivity)為將電流通過 1 cm^2 截面積,長 1 cm 之液柱時電阻 (Resistance) 之倒數,單位為 mho/cm ,導電度較小時以其 10^{-3} 或 10^{-6} 表示,記為 mmho/cm 或 $\mu\text{mho/cm}$ 。導電度之測定需要用標準導電度溶液先行校正導電度計後,再測定水樣之導電度。

(5) 硫酸根分析方法：濁度法(NIEA W430.51C)

含硫酸鹽水樣於加入緩衝溶液後,再加入氯化鋇,使生成大小均勻之懸浮態硫酸鋇沉澱,以分光光度計於 420 nm 測其吸光度並由檢量線定量之。

(6) 磷酸根分析方法：分光光度計法/維生素丙法(NIEA W427.52B)

水樣以硫酸、過硫酸鹽消化處理,使其中之磷轉變為正磷酸鹽之形式存在後,再加入鉬酸銨、酒石酸銻鉀,使其與正磷酸鹽作用生成一雜多酸 — 磷鉬酸(phosphomolybdic acid),經維生素丙還原為藍色複合物鉬藍(molybdenum blue),以分光光度計於波長 880 nm 處測其吸光度定量之。水樣如未經消化處理,所測得僅為正磷酸鹽之含量。

3.4 實驗方法與實驗步驟

(1) 濕蝕刻機臺排水水質與各中間槽水質分析評估

本次採水是 24 小時連續採集 17 部濕蝕刻製程機臺之排放水並進行水質分析，以了解水質變化之情形。其中，水質分析項目為：含氟廢水之 pH、導電度、氟離子濃度以及 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 等陰離子。機台採樣步驟，依據廠務資料，篩選有排放高濃度含氟廢水(FWH)之機台，再分別至機台下方回風區處，依序於 FWH 管路水平管上方鑽孔，申入採樣管，再使用自動採樣器進行連續 24 小時採樣，間隔為每小時取樣一次，由於機臺排水不連續，因此採水的體積會和流量成正比，最後將 24 小時採樣的全部體積作充份混合後即為分析需要之水樣，採樣結束後再使用帽蓋將採樣孔密封，不影響管路原排水之功能。各中間槽排水採樣則利用各中間槽管路預留之取水閥，直接採樣，實驗流程詳見圖 3-2。

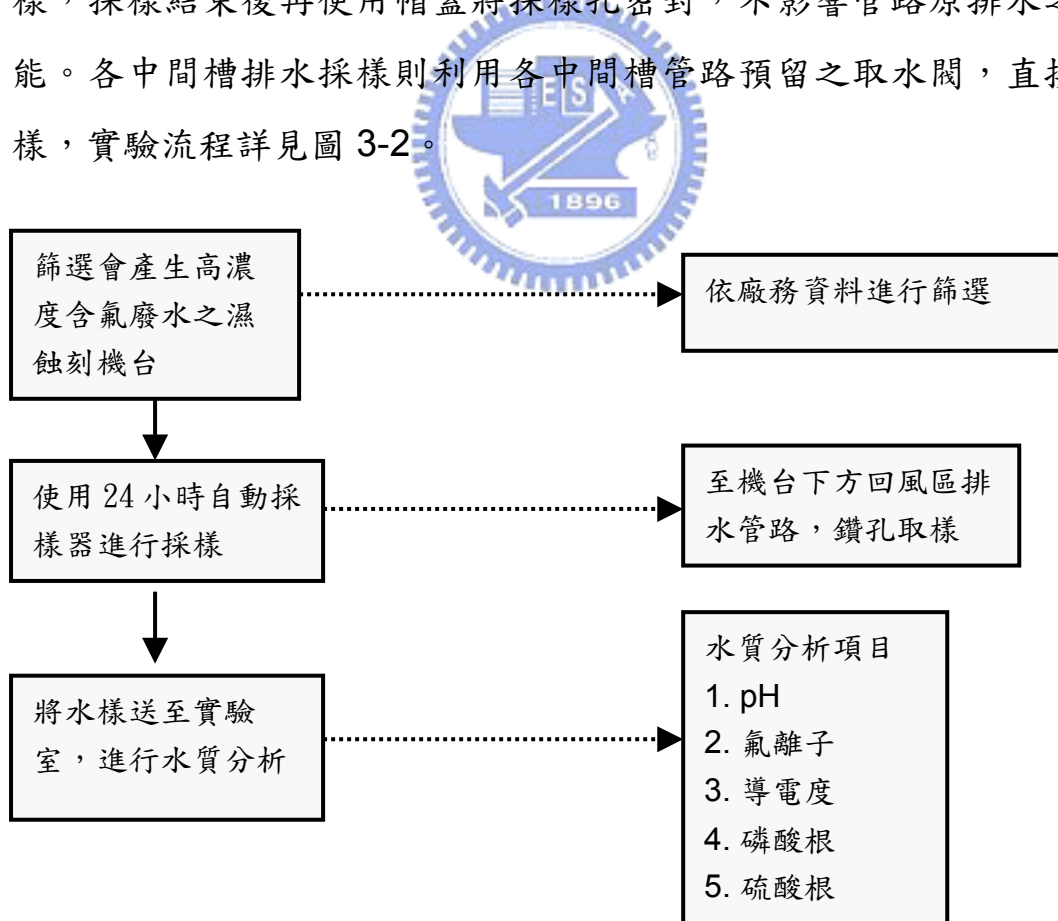


圖3.2 濕蝕刻製程機臺排水水質採樣分析步驟

(2) 現場操作效能儀器評估

評估每個單元之處理情況，監測各單元處理之過程，再根據實驗結果，進行實廠實驗，以不同之建議 pH 值調整各反應槽，最後以氟離子分析儀及鈣離子分析儀，分析其殘餘氟，與殘餘鈣，並以此些偵測數值作為評估各反應槽處理效能及加藥合理性之依據。現場操作效能儀器評估：分別採取含氟廢水各單元之水樣，包括第一反應槽，第二反應槽，快混槽，慢混槽及放流水槽，共五個單元水樣，分別量測各單元之 pH 值，氟離子濃度，界達電位及各單元之粒徑分佈，步驟二再分別以 $\text{Ca}/\text{F}=1$ 及 $\text{Ca}/\text{F}=2$ 量測不同 pH 變化時的粒徑變化，實驗流程詳見圖 3-3。

首先針對含氟廢水進行鈣鹽加藥前處理：

- (1) pH值控制在3、4、5、6、7、8之下加入鈣鹽
- (2) 添加不同鈣氟比分別為0.5、1、1.5、2
- (3) 進行20分鐘混合攪拌，轉速控制在60 rpm
- (4) 於20分鐘後測定界達電位以及氟化鈣顆粒粒徑
- (5) 沉澱10分鐘後取上澄液分析殘餘氟離子濃度、氟化鈣顆粒粒徑、最終pH值以及殘餘硫酸根濃度。

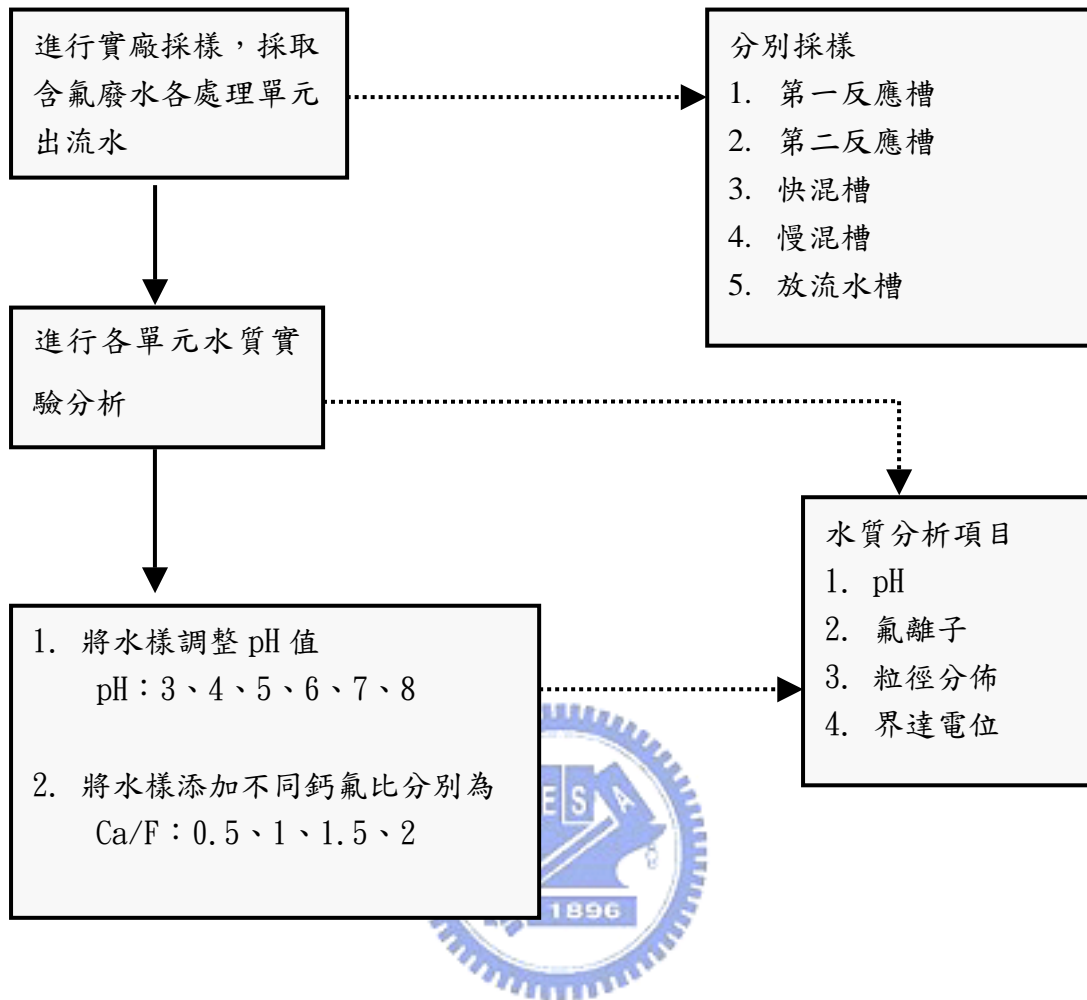


圖3.3 現場操作效能儀器評估

(3) 氟濃度偵測值差異原因探討

探究廠內放流端以氟電極偵測所得的氟濃度和科管局偵測出氟濃度差異性做比較，了解濃度產生差異的原因:連續採取五天放流水，並記錄現場氟離子偵測值，將水樣帶回實驗室後，分別以環檢所公告之「水中氟鹽檢測方法(氟選擇性電極法)，NIEA W413.52A」去偵測氟離子濃度及使用酸鹼調整 pH 值至 5.5，再使用氟電極法偵測氟離子濃度，另一組則使用陰離子層析法直接量測氟離子濃度，實驗流程詳見圖 3-4。

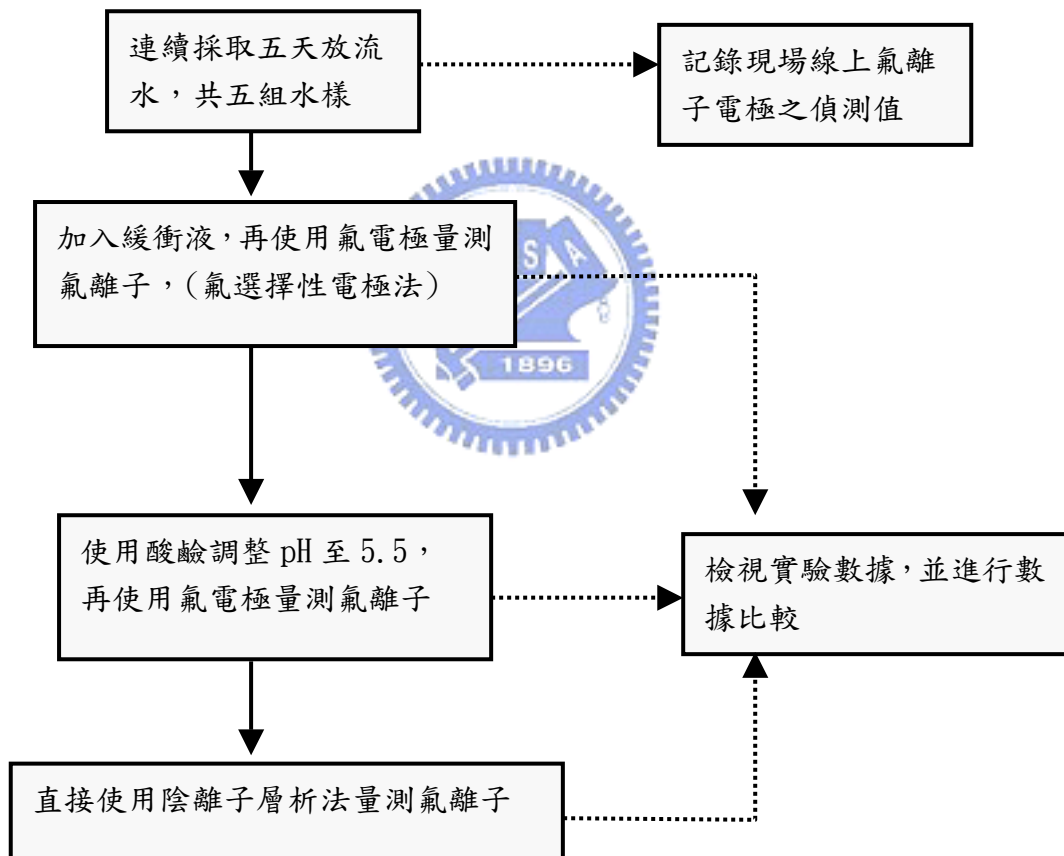


圖 3.4 氟電極偵測差異比較實驗

(4) 實廠操作最適條件探討

依實驗值建議 pH 值調整各反應槽，最後以氟離子分析儀及鈣離子分析儀，分析其殘餘氟，與殘餘鈣，實驗流程詳見圖 3-5。

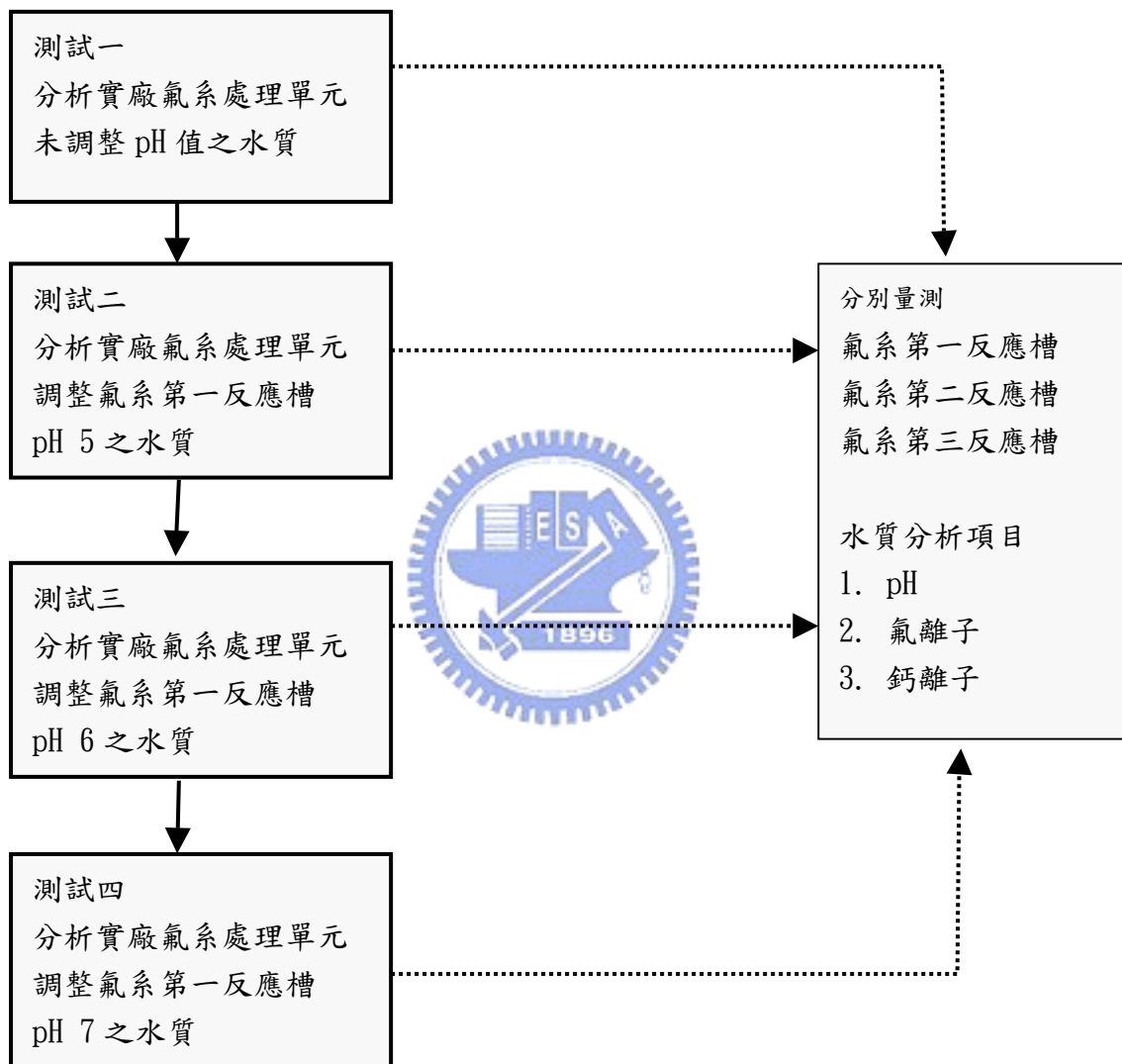


圖3.5 反應槽pH調整實廠實驗

第四章 結果與討論

4.1 濕蝕刻機臺排水水質與各中間槽水質分析評估

針對該廠含氟廢水之機臺排水水質分析和混合槽水質分析(表4.1)發現進流含氟廢水濃度變化很大，關於此股混合槽之廢水主要是由機臺端含氟廢水收集至中間槽，再和其他管道廢水如 local scrubber 洗滌塔排水槽、再生廢水一同匯入到原水槽中，詳細流程可參考圖4.1。因此中間槽的含氟濃度相當高、濃度變化較劇烈，經由其他不同性質廢水一起排入進到原水槽後，在此處偵測到的濃度變化較緩。

表4.2中在機臺採樣方面總共有17部機臺，主要是於機台下方高濃度含氟廢水排水管路(如圖4.2)使用自動採樣器連續24小時採樣(如圖4.3)，間隔為每小時取樣一次，由於機臺排水不連續，因此採水的體積會和流量成正比，最後將24小時採樣的全部體積作充份混合後即為分析需要之水樣，依照此種採樣程序之水樣分析更具有代表性。從機臺排水水質分析來看可知機臺端進流之含氟廢水濃度變化差異大，濃度高可達到數萬 mg/L，濃度低則僅有數十 mg/L，其中有一、二個機臺排水主要是排放硫酸，其濃度達一千 mg/L以上，可知該廠含氟廢水中含有一部分為硫酸排放。

從機臺排水水質分析之實驗數據中得知此股廢水在氟離子濃度高的情況下，其導電度也相對提高，由於氟離子電極在極酸性情況下容易損壞，未來可以考量以導電度當作機臺端氟離子濃度變化的一項重要指標，有助於掌控氟離子濃度變化的情形，進一步以導電度作為機臺氟濃度分流之標準。

在不同日期及時間下在原水槽一共取水樣2次，雖然得到的分析數據不同，但是探討其導電度、磷酸根、硫酸根等濃度變化仍然屬於同一等級範圍。本次採樣是以原水槽為廢水來源作後續實驗測試，其含氟廢水濃度在750 mg/L，硫酸根濃度約475 mg/L，磷酸根濃度約3 mg/L，因此在處理含氟廢水時也考量硫酸根離子的影響，磷酸根的影響則是相對較小，此結果硫酸根之濃度和預估值相似，但是磷酸根則小於預估值，導致原規劃廢水廠時，因避免磷酸根競爭鈣離子，而將含氟反應槽設計為偏酸條件下操作。此結果與文獻中提到高pH值下會產生大量的磷酸鈣污泥^(謝政宏, 2006)，設計與操作上，以該廠的進流水質特性並不需要刻意採用低pH值操作來減少磷酸鈣污泥的產生，而影響氟離子去除效率

另外從採樣結果分析可以看出，WVZ51系列之機台，主要排放以硫酸根為主，含氟量很低，建議進行改管排至酸鹼系廢水。

機台分流部分，該廠有針對酸鹼廢液分流高濃度酸鹼廢液(AWH)及可進回收系統之低濃度酸鹼廢液(AWL)，含氟廢水部分則是針對高濃度含氟廢水(FWH)及可進回收系統之低濃度含氟廢水(FWL)，因此針對高濃度含氟廢水(FWH)再行分流，可再進行討論，因應該廠廢水處理設施包括混凝處理及流體化床結晶法兩套設施共同處理，再分流確有其可行性，本次代表性機台採樣結果與廠務化學品供應資料是吻合的，另依照處理特性，流體化床結晶法較能忍受硫酸根的排入，磷酸根則不宜排入流體化床結晶法處理系統，磷酸根排入限值為5 mg/L，另外，當廢水中之氟離子濃度過高時，氟離子之處理效率會變差，且會增加氯化鈣用量^(謝政宏等, 2007)，原因為過高的氟離子濃度，會產生結晶沈積物，影響正常晶體形成，因此可歸納出三個群組：

1. 磷酸根排放量高之機台，建議排入化學混凝處理法者：WFT51、WHZ51、WID51、WRM51、WDS51、WRO51、WRP51。
2. 磷酸根排放量低之機台，建議排入流體化床結晶法處理者：WBT52、WED52、WKZ51、WKZ71、WMS71、WMT54、WDO51、WOT51、WWT54。
3. 僅排放硫酸根及磷酸根者建議排入酸鹼系廢水處理：WVZ51。

排放分類見表4.3。

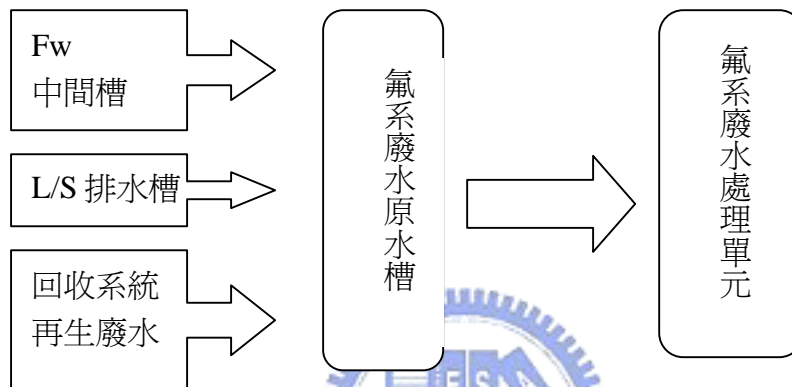


圖4.1 含氟廢水來源與處理程序示意圖



圖4.2 機台下方排水管路採樣點示意圖



圖4.3 自動採樣器示意圖

表4.1 含氟廢水混合槽水質分析

	pH	F ⁻ (mg/L)	conductivity (μ s/cm)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)
FW 中間槽-1	1.9	6,454	7,940	20.3	335
FW 中間槽-2	1.8	3,429	7,790	18.5	575
L/S 排水槽-1	3.1	123	198	2.7	0
L/S 排水槽-2	3.1	374	333	0.3	7
再生廢水	11.8	71	4,560	2.7	13
FW 原水槽-1	9.7	334	4,780	24.4	835
FW 原水槽-2	2.8	750	4,010	2.93	475

表4.2 機台排水水質分析 (謝政宏2006)

機台	pH	F ⁻ (mg/L)	conductivity (μ s/cm)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)
WBT52	3.5	30	41	0.9	0
WDS51	1.8	10,322	10,890	1.8	21
WED52	2.6	833	872	1.1	1
WFT51	5.3	27,260	37,800	9.9	49
WHZ51	1.5	292	1,518	33.2	1,550
WID51	3.3	684	1,306	3.9	173
WKZ51	2.1	459	277	0.4	14
WKZ71	1.9	275	330	0.2	57
WMS71	3.0	322	644	1.3	40
WMT54	2.7	179	1,756	0.8	18
WOD51	8.7	27	17	0.3	0
WOT51	3.1	486	745	1.8	55
WRM51	2.9	158,026	111,900	2.5	10
WRO51	2.8	74	371	4.7	3
WRP51	2.6	23,921	10,990	2.6	19
WVZ51	0.9	1	51,200	41.2	78,200
WWT54	2.6	388	410	0.3	11

表4.3 機台排放分類建議表

處理法	機台名稱
化學混凝法	WFT51、WHZ51、WID51、WRM51、WDS51、 WRO51、WRP51
流體化床法	WBT52、WED52、WKZ51、WKZ71、WMS71、 WMT54、WDO51、WOT51、WWT54
酸鹼廢水	WVZ51



4.2 含氟廢水處理單元效能評估

該廠含氟廢水處理單元目前的處理流程見圖 4.4，於第一反應槽設置NaOH、HCl、CaCl₂之加藥點及配置pH偵測電極；第二反應槽配置與第一反應槽相同，設置NaOH、HCl、CaCl₂之加藥點及配置pH偵測電極；第三反應槽為快混槽，設置NaOH、HCl、PACl之加藥點及配置pH偵測電極及氟離子電極；第四反應槽為慢混槽，添加高分子聚合物 (Polymer)。

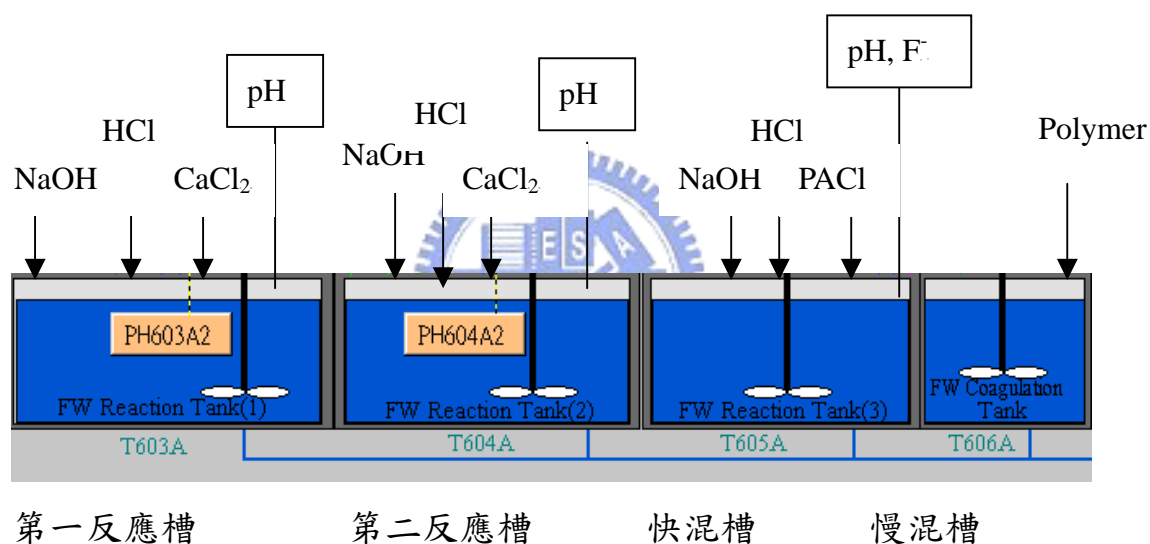


圖 4.4 鈣鹽加藥處理流程

4.2.1 含氟廢水處理單元水質分析

本項實驗之目的為評估該廠含氟廢水處理系統各單元之操作效能，探討項目包括pH、氟離子、界達電位等項目，首先進行該廠含氟廢水處理單元的水質分析(詳表 4.4)，於 95 年 11 月第一次進行各個單元採樣工作，得知廢水中各個處理單元殘餘氟濃度平均在 10 mg/L左右，pH值落在 6~7 之間。界達電位量測顯示都在正電範圍，代表測到的顆粒物表面總電荷是帶正電，由於氟化鈣顆粒在水中界達電位呈正電性，因此廢水中顆粒物包含氟化鈣。在快混槽中加入PACl進行混凝程序，因此在此測到的界達電位值會比前面兩個反應槽高。一般認為界達電位接近零時，電雙層引致之混凝最為適當，但是快混槽之混凝作用屬於沈澱絆除，和表面電性無關，所以最佳混凝條件並不相對於最低界達電位^(楊萬發 1980)，而是每以一混凝劑濃度與pH之關係，有一最佳pH存在，因此需探討pH與混凝顆粒之關係。於 96 年 1 月第二次進行各個單元採樣工作，從表 4.5 得知廢水中各個處理單元殘餘氟濃度，第一反應槽約 85 mg/L，第二反應槽單元以後則降低至 6 mg/L左右，出流水偵測到殘餘氟約 15 mg/L，表示進流水質並不穩定，進流水氟離子濃度變化頗大，出流水偵測到殘餘氟約 15 mg/L，至放流口尚須和酸鹼性廢水混合，放流水並不會超出納管之放流標準。而各單元pH值均落在 6~7 之間，界達電位 (Zeta Potential) 量測也呈正電性，和前次量測相近。

表 4.4 含氟廢水各單元水質分析

95 年 11 月各單元水質分析					
	反應槽 1	反應槽 2	快混槽	慢混槽	出流水
[F ⁻] (mg/L)	9.1	8.9	9.0	9.1	10.0
pH	7.3	7.2	7.2	7.0	6.7
ZP (mv)	6.9	7.8	10.3	6.2	2.7

96 年 1 月各單元水質分析					
	反應槽 1	反應槽 2	快混槽	慢混槽	出流水
[F ⁻] (mg/L)	84.9	6.0	5.4	5.6	14.8
pH	6.4	6.1	6.7	6.7	6.7
ZP (mv)	0.4	1.0	12.4	12.7	0.8



4.2.2 含氟廢水之粒徑分析

針對顆粒粒徑方面，分別量測五個處理單元之出流水，包括第一反應槽、第二反應槽、快混槽、慢混槽、出流水等，從圖 4.5 可看出這五個處理單元粒徑分布主要可分為 2 個群峰，在廢水中佔較小比例的顆粒粒徑範圍大約在 1~100 μm ，落在此部份的顆粒通常不易沉降，主要懸浮在水中；在廢水中佔較大比例的顆粒粒徑範圍大約在 1000 μm ，大顆粒物質是佔大多數，此範圍的顆粒物也較容易沉澱。因此得知該廠實際操作過程中，主要反應產生的顆粒物有 2 個明顯的粒徑分布情形。

就這 5 個處理單元來看，第一和第二反應槽中已有產生大顆粒的情況，因此我們得知在廢水中加入氟化鈣之後反應一段時間就有大顆粒物的形成。接著快混槽主要是進行混凝動作，以小顆粒為主，從膠凝槽中看到顆粒分布主要為氟化物和 polymer 作用的成長過程，出流水所含顆粒數量很少，因此處理水中主要為較大顆粒。

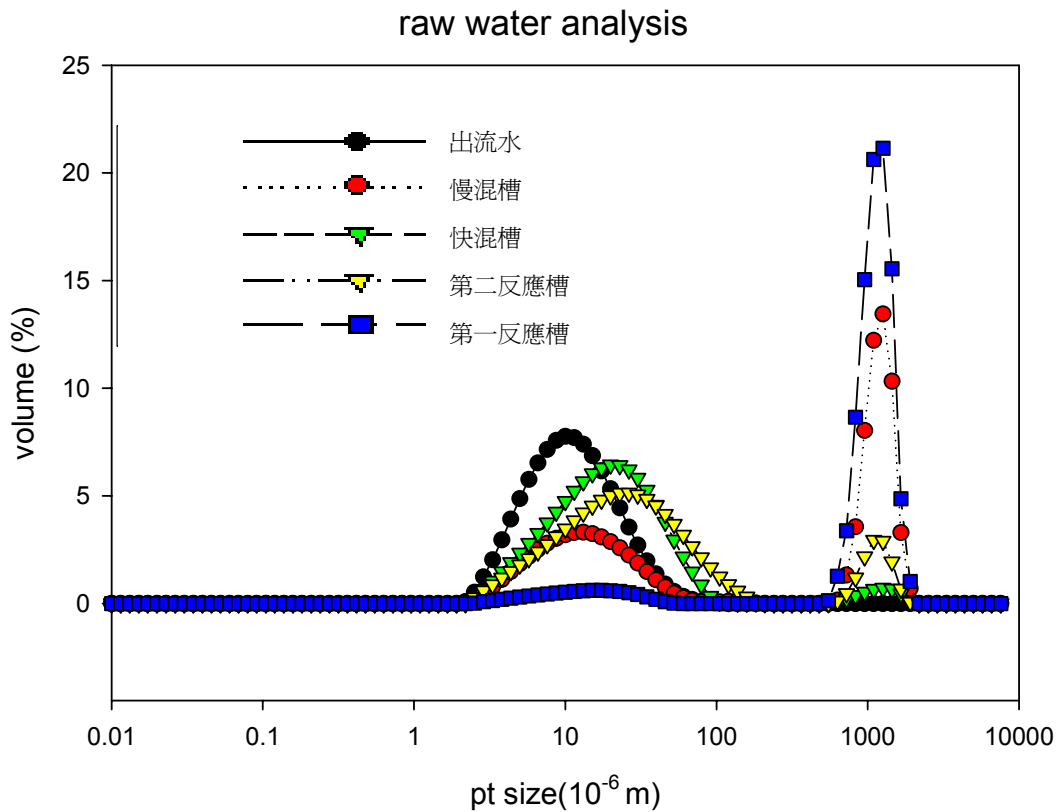


圖 4.5 含氟廢水處理單元粒徑分布

為了深入瞭解顆粒粒徑分布的情況，實驗過程藉以改變pH值、鈣氟莫耳比去探討顆粒粒徑的變化，分別實驗Ca/F=1，Ca/F=2 時不同pH之顆粒粒徑的變化。從圖 4.6 看出Ca/F=1 時，隨著pH值改變，顆粒物粒徑在pH 3、5、6、10 都有兩個波峰出現，但是從產生的比例來看，Ca/F=1 時操作在pH7~8 產生大顆粒機率較高，當pH偏低時顆粒成長狀況較不穩定，因此顆粒成長大小機率不一。圖 4.7 則是Ca/F=2 時不同pH之顆粒粒徑的變化可以發現在pH 4、7、9 出現兩個波峰，Ca/F提高至 2 時，降低小顆粒形成之機率，增加反應機會，因此鈣鹽的增加有助於顆粒的成長。整體來看形成大顆粒的強度比小顆粒要高，代表此廢水中加入氯化鈣後反應產生之氟化物大部分為較大的顆粒，另外有論文提及氟化鈣顆粒粒徑範圍大約落在 $0.1\sim 1\ \mu\text{m}$ (林昌隆 2003)，因此推測此範圍之小顆粒物應為氟化鈣。

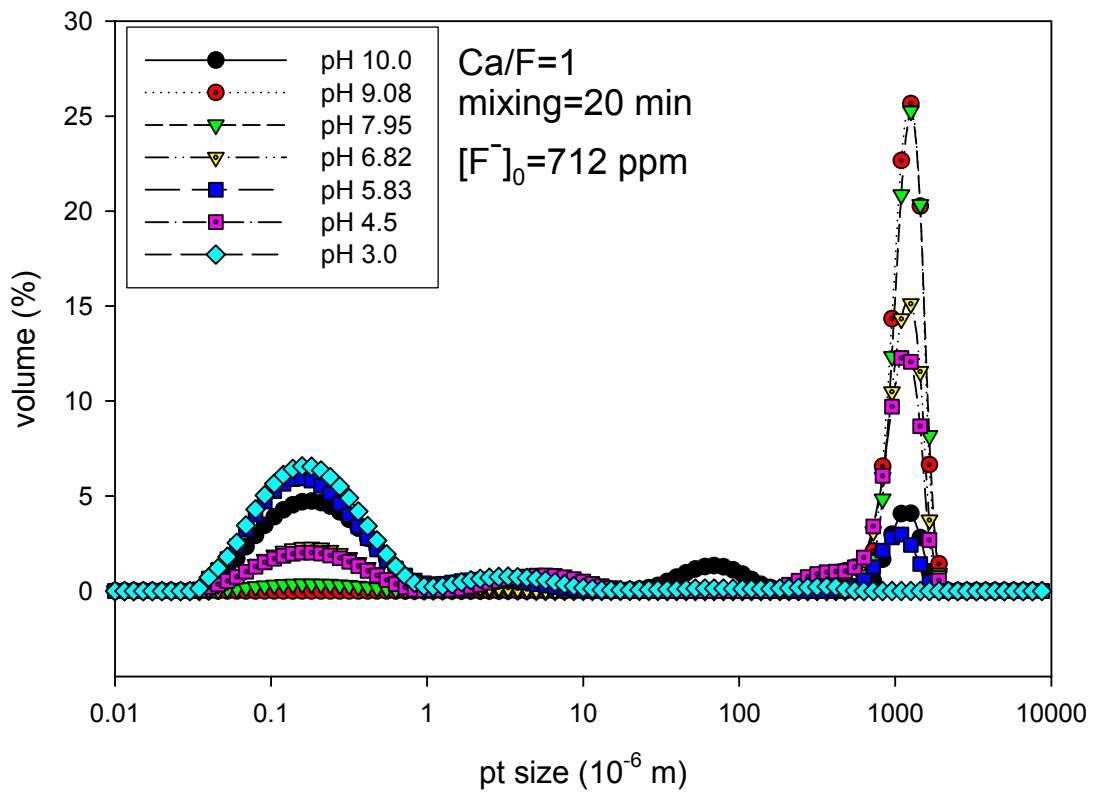


圖 4.6 不同 pH 值下氟化物顆粒粒徑分布(Ca/F=1)

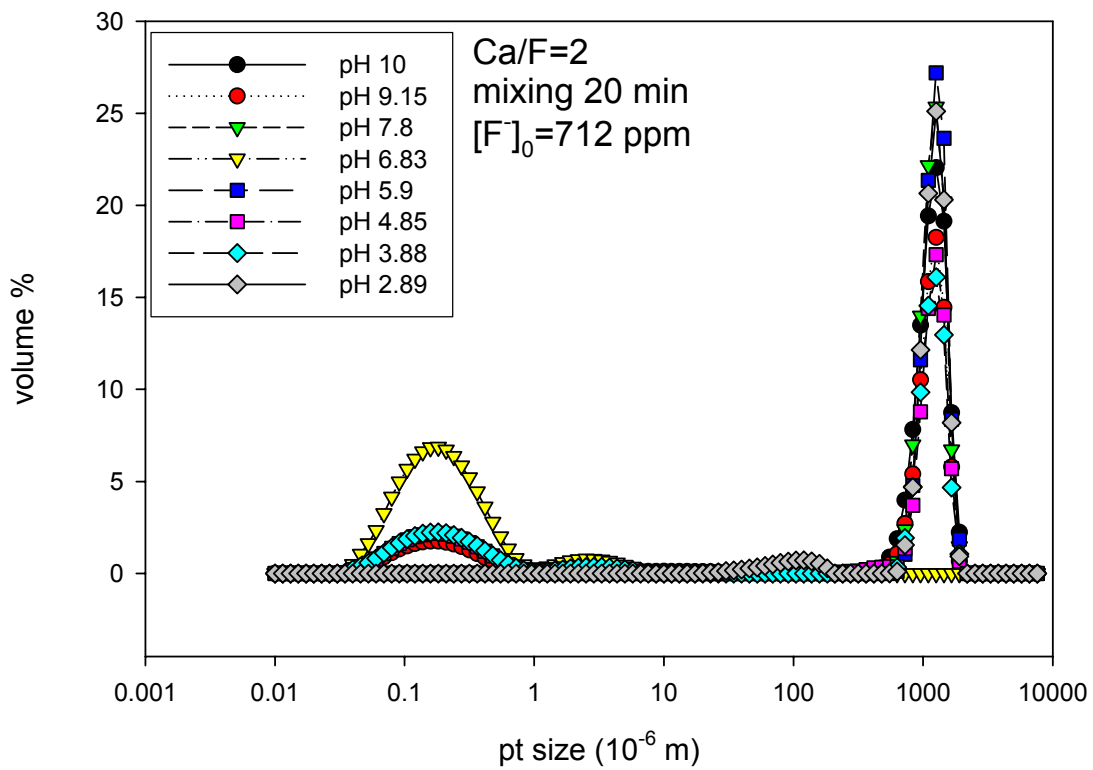


圖 4.7 不同 pH 值下氟化物顆粒粒徑分布(Ca/F=2)

針對第二次採樣工作，同時觀察膠凝槽和出流水的顆粒分布情況，從圖 4.8 看出膠凝槽所顯示的顆粒分布有小顆粒逐漸長成中顆粒情形。至於出流水則明顯測到一大強度的小顆粒波峰，表示出流水含有大量的小顆粒尚未沉澱完全就排出，判斷為終沈槽停留時間停留時間不足及氯化鈣加藥過量，氯化鈣顆粒粒徑範圍大在 $0.1\sim 1\ \mu\text{m}$ ，圖 4.8 之出流水有一顆粒峰值，即是落在此範圍，此結果亦與圖 4.7， $\text{Ca}/\text{F}=2$ 時， pH 為 6.8 時粒徑峰值相吻合。

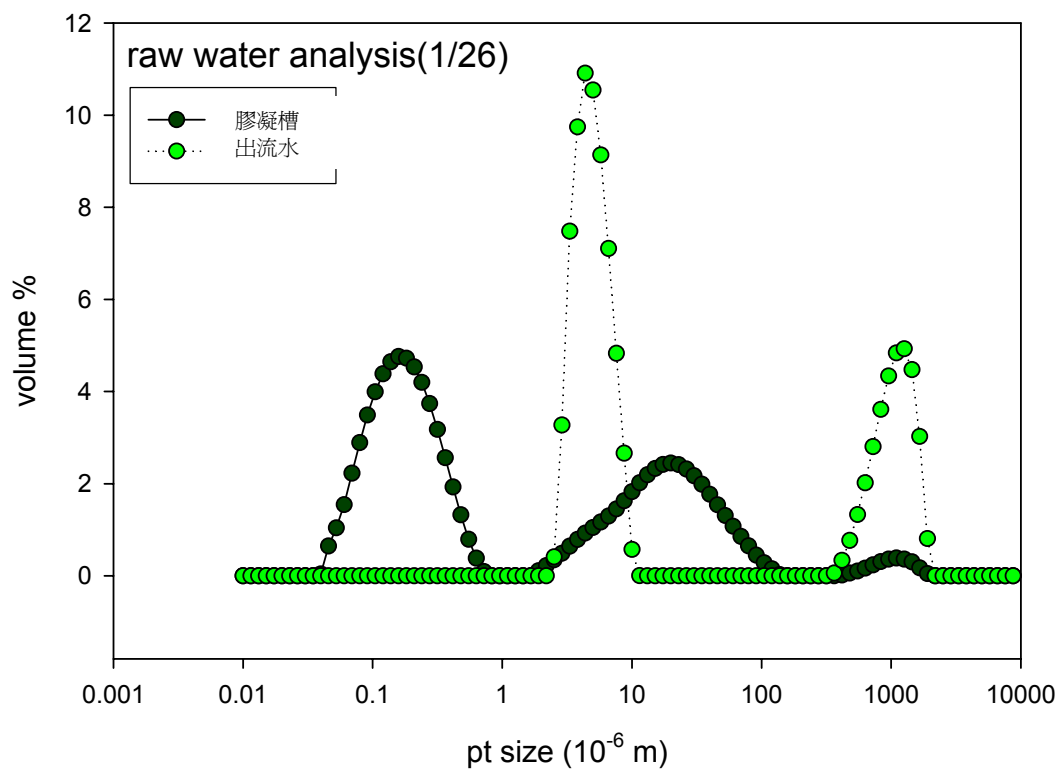


圖 4.8 第二次採樣含氟廢水處理單元粒徑分布

4.2.3 含氟廢水顆粒物界達電位之量測

先前提及當加入氯化鈣於廢水後會作用產生氟化物，在這些氟化物中除了含有氟化鈣這種所謂稱之小顆粒物質之外，還可發現大顆粒物的存在，至於大顆粒物的成分為何則需要花費更多時間深入研究才能得知。因此，我們為了更清楚氟化物顆粒在水中形成，藉由量測界達電位幫助判斷顆粒物之特性。

圖 4.9 為不同 pH 值下氟化物在水中之電位，可看出氟化物在水中皆呈正電，並不隨 pH 值增加有電性減少情形。此外，隨著鈣鹽增加，氟化物顆粒界達電位也相對增加，表示水中形成顆粒物數量變多之緣故，而實驗室用之界達電位儀所能分析的粒徑範圍介於 3 nm~10 μm 。界達電位接近零時，電雙層壓縮引致之混凝最為適當，當鈣鹽增加，氟化物顆粒界達電位也相對增加，因此，過量的鈣鹽加藥是不利於混凝沈降。



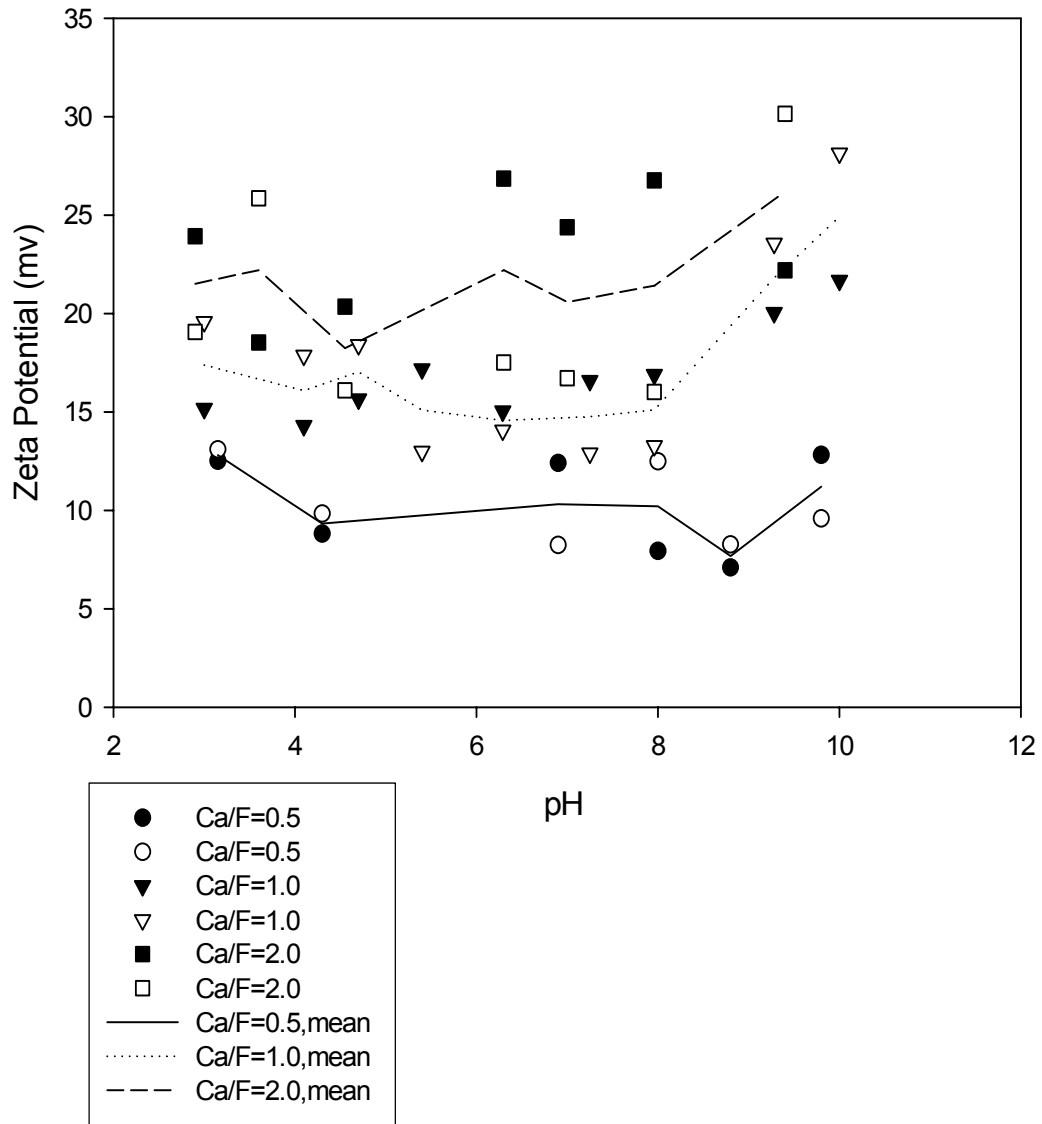


圖 4.9 不同 pH 值下氟化物顆粒在水中之界達電位

4.3 氟濃度偵測值差異原因探討

由於該廠所採用之線上氟電極與科管局採用之實驗室方法，氟離子濃度偵測值發生差異，需探究兩者測值不同的原因。

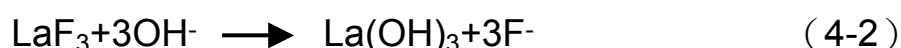
目前得知科管局偵測氟離子濃度採用環檢所公告之方法(NIEA W413.52A)，由於氟電極是偵測氟離子濃度，因此放流水中氟化鈣顆粒不會直接影響氟離子濃度，量測氟離子之前須先加入氟離子強度調節緩衝劑，將氟鹽複合物(如鋁或鐵等的氟鹽)轉化成自由氟離子，並消除陽離子及 pH 值的干擾，必須注意 pH 值要調整 5~9 之範圍進行測量才會準確。

該廠放流水端採用線上氟離子選擇性電極偵測出流水氟濃度，對於氟離子選擇性電極之原理與特性作一說明：

氟離子選擇性電極是一種對於溶液中氟離子產生能斯特效應的電極，其敏感膜是由 LaF_3 單晶和可增加導電性的 Ca^{2+} 鹽加工而成的，內參考電極為 Ag-AgCl ，內部溶液 0.1mole/L NaCl 和 10^{-3}mole/L NaF 混和液，膜的內阻約為 $100\text{K}^{-1}\text{M}$ 。測量時參與導電和擴散的是氟離子，膜電極電位與氟離子活性的關係為式 4-1

$$E = \text{常數} - RT / nF \times \log[\text{F}^-] \quad (4-1)$$

電極對氟離子活性的反應範圍一般為 1 到 10^{-6}mol/L 。檢測下限由單晶 LaF_3 溶解度積所決定，約為 10^{-7}mol/L ，對氟離子選擇電極唯一的干擾離子為 OH^- 離子，原因為溶液中 OH^- 離子與膜表面發生下列化學反應：式 4-2



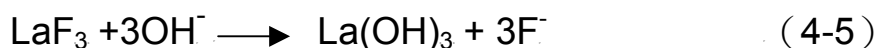
產生的氟離子使檢測結果偏高,而且膜表面形成的 $\text{La}(\text{OH})_3$ 也會干擾測定,相反的,若溶液中pH值過低,部份氟離子形成了 HF 、 HF_2^- 或 HF_3^{2-} 會使檢測結果偏低,因此,測量時最適合的pH範圍為5到5.5,一般用 HAc-NaAc 為緩衝劑來調節。測量時,要以氟離子的標準溶液校正電極,為了保持待測液與標準液具有相近的組成,減低溶液中其它離子如 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等對氟離子濃度的干擾,在溶液中還要加入離子強度調節劑,包括 NaCl 及干擾離子錯合劑如 $\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{CO}_2\text{Na})_3$,我們稱這種含pH緩衝劑、離子強度調節劑及干擾離子掩蔽劑的溶液為總離子強度調節緩衝液(Total ionic strength adjustment buffer, TISAB)氟離子選擇性電極具有很好的選擇性,在直接電位法中應用很廣泛,已成為測定氟離子濃度標準方法。

(1)水樣在低pH的情況下,由於水樣中含有許多氫離子(H^+)與水樣中的氟離子(F^-)進行下列反應。



因此會造成水樣中自由氟離子(free Fluoride)濃度降低。

(2)水樣在高pH的情況下,由於水樣中含有許多氫氧根離子(OH^-)會與水樣中的氟離子電子膜表面發生下列反應



電極解離出來的 F^- 會造成測值偏高,換言之,水中含有氫氧根離子(OH^-)時,會逐漸消耗氟離子電極內的 LaF_3 ,使得氟離子電極的效能及壽命逐漸下降,因此,需定期比對檢測數據及汰換氟離子電極。

由於該廠放流水端採用線上氟電極偵測出流水氟濃度,和科管局

調查方法所測定濃度有所差異，以實驗室操作利用環檢所公告規定採用氟離子電極偵測實廠放流水端之濃度，添加離子強化劑使氟離子失去複合態，同時調整pH值至 5~9 之間。於 95 年 12 月 25 日至 29 日採取實廠出流水，其檢測結果如表 4.5 所示，現場值為線上氟電極呈現之數據，實驗室氟電極偵測(加緩衝液)為依照標準方法所測定之數據，並對照未加緩衝液所測定之結果差異不大，這表示該廠放流水質中使用添加離子強化劑對檢測數據影響不大，原先推斷實驗室方法添加離子強化劑會將放流水中之氟化鈣微粒失去複合態，釋放出氟離子導致氟離子檢測值偏高，但是對照未加緩衝液，僅調整pH值與使用IC(陰離子層析儀)量測，數據差距不大，這表示該廠放流水，使用添加離子強化劑對檢測數據影響不大，放流水中沒有大量干擾物影響檢測數據。但是線上氟離子偵測電極則和實驗室檢測之數據相差 3.2 倍，經探討原因，放流水中若含有氫氧根離子(OH⁻)，逐漸消耗氟離子電極內的LaF₃，使得氟離子電極效能及壽命逐漸下降，而導致檢測數據的差異。並非原先判斷放流水中含有大量之鋁或鐵等的氟鹽干擾物，影響檢測數據。唯實廠數值平均 3.34 mg/L，和實驗室氟電極量測值(加緩衝液)平均值為 10.70 mg/L有一段距離，為了確認實際濃度採用IC(陰離子層析儀)量測結果接近實驗室實驗數據，因此可以確認實廠線上電極有偏差，需進行校正，或是更新線上電極，根據此因素做一校正，線上氟電極效能有逐漸下降之特性，因此可以於校正後再進行實驗室數據比對。另建議添購線上氟離子分析儀，氟離子分析儀操作原理與實驗室方法相同，添加緩衝液，並調整pH值至 5.5，其檢測結果較接近真實值，可提高放流水氟離子偵測之準確性。

表 4.5 放流水端氟電極偵測濃度

放流水端氟電極偵測濃度 (mg/L)					
	第一次採樣	第二次採樣	第三次採樣	第四次採樣	第五次採樣
現場值	3.1	2.9	3.6	3.3	3.8
氟電極偵測(加緩衝液)	11.2	10.9	11.3	9.6	10.5
氟電極偵測(未加緩衝液)	10.3	10.3	12.2	11.0	11.8
IC 偵測	9.2	10.1	9.6	9.0	10.1



4.4 反應槽 pH 調整實廠實驗

本實廠實驗以定量氯化鈣加藥量之條件因，依 pH 之改變進行實驗。根據實廠調查顯示，原本實廠廢水操作處理時反應槽之 pH 調整偏酸性，根據分析結果顯示操作偏鹼性條件處理效果較佳，此我們建議將反應槽系統 pH 調高一些，尤其針對第一反應槽、第二反應槽將 pH 調整至 6.5 為佳，第三混凝槽建議將 pH 調整至 8 為佳，如此符合實驗結果，並且規劃當反應槽 pH 偏酸性時加鹼較多，提升至中性情況較利操作。

唯單獨將第三混凝槽 pH 調整至 8 需消耗大量液鹼，若從第一槽開始將 pH 提高可維持所有反應槽皆為偏鹼之條件，且消耗較少之液鹼，亦可符合較佳之操作條件，實驗從第一槽就開始提高 pH 值，實驗選擇原始未調整第一槽 pH 為 4.2，第三槽氟離子濃度為 57 mg/L 如表 4.6，pH 調整為 5，第三槽氟離子濃度為 20 mg/L，pH 調整為 6，第三槽氟離子濃度為 8.8 mg/L，pH 調整為 7，第三槽氟離子濃度為 8 mg/L，由實驗結果可發現，pH 調整為 6 以上即可將氟離子降至 9 mg/L 以下，從適量加藥量的角度來說 pH 調整為 6 為較佳之方案。

另外由（林昌隆，2003）的論文研究可知，以實廠廢水進行實驗於 pH6 與 pH8 之殘餘氟與殘餘濁度，以 pH6 殘餘氟與殘餘濁度皆低於 pH8，此結果與本次實廠實驗結果相吻合。

次外建議含氟第一槽僅需進行 pH 調整，而不要加氯化鈣，因為進流水若 pH 太低的時候，加液鹼調整 pH 會反應不及，因此第一槽，還處於酸性條件，此時加入氯化鈣，效果並不佳，且 pH 計之電極也會因第一槽為氟離子與 CaCl_2 反應生成 $\text{CaF}_2(\text{S})$ ，所形成的 $\text{CaF}_2(\text{S})$ 晶體附著 pH 電極表面造成 pH 計偵測水中 pH 值時反應遲鈍^{（陳奎麟等，2003）}，無法偵測水中真實 pH 值，進而影響第一槽 pH 值的操作條件，所以建

議第一槽僅調整pH，第二槽才加氯化鈣，如此可提高加藥之準確性，提高效率。

如圖 4.10 第三槽氟離子下降之趨勢，從 96/4/16 開始進行實廠調整如圖 4.11，可以從含氟廢水終沈槽氟離子數據看出，氟離子濃度有下降之趨勢。

表 4.6 實廠改善操作測試水質分析

測試 1：未調整第一槽 pH 殘餘氟，鈣量			
	氟系第一槽	氟系第二槽	氟系第三槽
pH	4.2	5.4	6.8
F ⁻ (mg/L)	193	103	57
Ca ²⁺ (mg/L)	2923	46	67
測試 2：調整第一槽 pH 5 殘餘氟，鈣量			
	氟系第一槽	氟系第二槽	氟系第三槽
pH	5	6.1	6.4
F ⁻ (mg/L)	112	41	20
Ca ²⁺ (mg/L)			380
測試 3：調整第一槽 pH 6 殘餘氟，鈣量			
	氟系第一槽	氟系第二槽	氟系第三槽
pH	6	6.3	6.3
F ⁻ (mg/L)	144	9	9
Ca ²⁺ (mg/L)			943
測試 4：調整第一槽 pH 7 殘餘氟，鈣量			
	氟系第一槽	氟系第二槽	氟系第三槽
pH	7	7.6	7.3
F ⁻ (mg/L)	105	11	8
Ca ²⁺ (mg/L)			1315

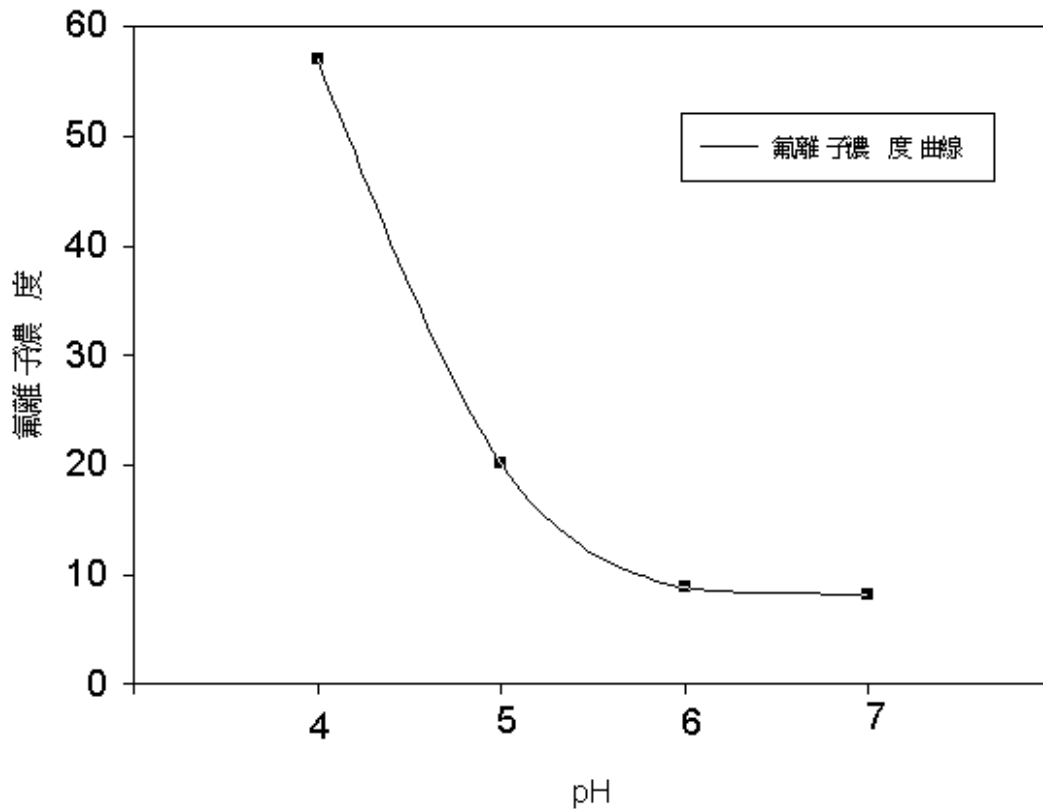


圖 4.10 不同 pH 下第三槽氟離子濃度之關係

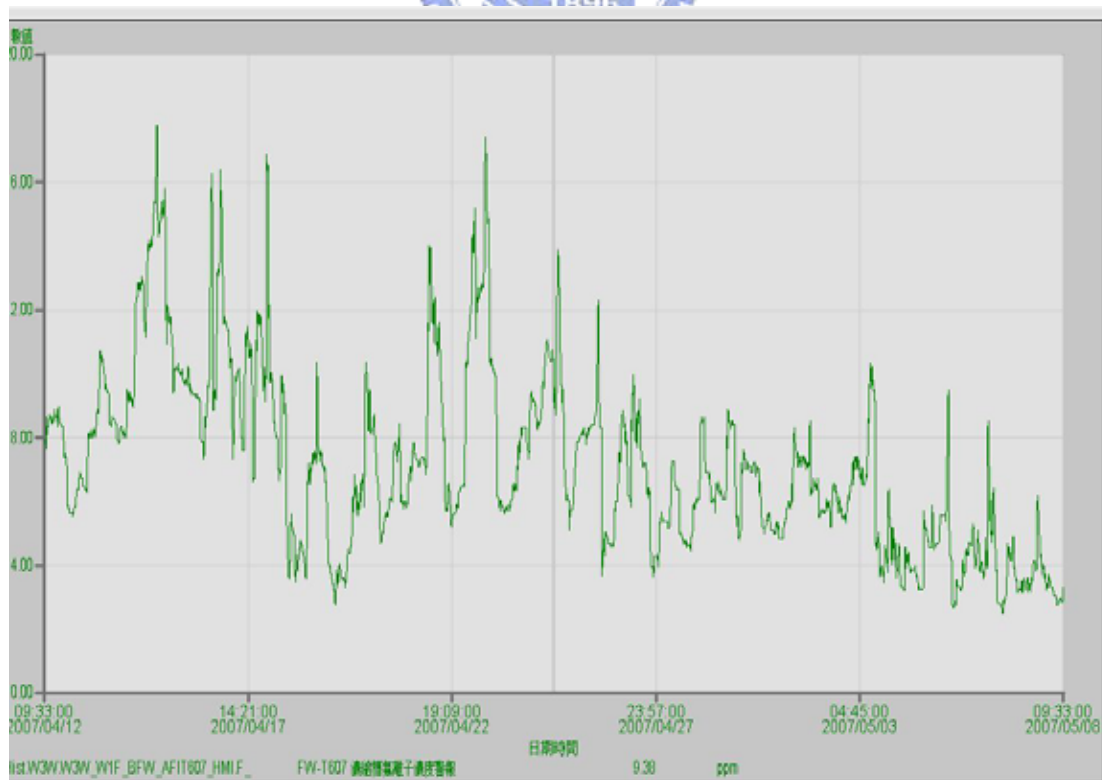


圖 4.11 實廠調整後終沈槽氟離子濃度之趨勢

第五章 結論與建議

5.1 結論

1. 依多次採樣分析該廠含氟廢水磷酸根濃度不高。在濕蝕刻機台採樣部分，依水質特性及後續及處理特性，可再分流。
2. 採樣分析該廠氟系廢水處理各個處理單元的平均效能，進流水氟離子濃度變化頗大，界達電位量測呈正電性。在進行粒徑分析實驗時，可以發現 $Ca/F=1$ 時操作在 $pH7\sim8$ 產生大顆粒機率較高。當 Ca/F 提高至 2 時，可降低小顆粒形成之機率，因此鈣鹽的增加有助於顆粒的成長，但不宜過量。
3. 氟濃度偵測值差異原因探討，該廠放流水使用添加離子強化劑對檢測數據影響不大，該廠放流水中無大量干擾物影響檢測數據。氟濃度偵測值差異原因為放流水中之氫氧根離子(OH^-)，消耗氟離子電極內的 LaF_3 ，使得氟離子電極效能及壽命逐漸下降，而導致檢測數據的差異。
4. 根據之前實驗結果顯示操作偏鹼性條件處理效果較佳，因此建議第三混凝槽將 pH 調整至 8 為佳，如此符合實驗結果，並且於反應槽 pH 偏酸時，提升至中性以上情況較利操作。

5.2 建議

1. 依檢測結果顯示WVZ51系列之機台，主要排放以硫酸根為主，含氟量很低，建議進行改管排至酸鹼系廢水。磷酸根排放量高之機台：WFT51、WHZ51、WID51、WRM51、WDS51、WRO51、WRP51建議排入化學混凝處理法。磷酸根排放量低之機台：WBT52、WED52、WKZ51、WKZ71、WMS71、WMT54、WDO51、WOT51、WWT54建議排入流體化床結晶法處理。
2. 針對放流端氟電極偵測所得氟離子濃度與科管局所測得的氟離子濃度差異之原因，建議需定期比對檢測數據及汰換氟離子電極，或是添購線上氟離子分析儀，以提高放流水氟離子偵測之準確性。
3. 根據實驗結果顯示操作偏鹼性條件處理效果較佳。且操作在pH7~8產生大顆粒機率較高，較利於沈降，並建議氟系第一槽僅需進行pH調整，而不要加氯化鈣，建議第二槽才加氯化鈣，並以pH中性以上處理效果較佳。

參 考 文 獻

- 楊萬發(1980)譯,「水及廢水處理化學」 國立編譯館主編,茂昌圖書公司發行
- 阮國棟(1989),「工業廢水處理技術()」,科技出版社。
- 阮國棟(1989),「氟化物之污染特性及處理技術」,工業技術污染防治,第29期。
- 許明華、馬念和、阮國棟(1996),「氟化物水污染處理技術及管理策略」,工業污染防治,第30期。
- 行政院環保署(1995),「台灣地區氟的污染分佈及其對人體牙齒健康的影響之研究」。
- 黃崇真(1998),「以沉澱浮除法處理半導體製造業含氟廢水之研究」,國立台灣科技大學化工所碩士論文。
- 李茂松(1999),「半導體工業中含氟廢水處理技術發展」,化工技術,7卷第12期。
- 「科學園區半導體積體電路製造業廢水處理及回收水調查研究(2000)」,科學園區管理局。
- 莊子傑(2000),「以溶解空氣浮除法處理半導體製造業含氟廢水之研究」,國立台灣科技大學化工所碩士論文。
- 黃志彬、邵信、江萬豪、邱顯盛、烏春梅、李谷蘭,「新竹科學園區半導體及光電製造業廢水處理設施績效提昇輔導計畫」,國立交通大學環境工程所。
- 陳嘉和(2001),「流體化床結晶技術在含氟廢水處理之應用」,長庚大學化學工程研究所碩士論文。
- 劉觀銘(2001),「逆滲透與離子交換法處理半導體氫氟酸廢水之研究」,元智大學化學工程研究所碩士論文。
- 「新竹科學園區半導體及光電製造業廢水設施績效提昇輔導- (2002)」,科學園區管理局。
- 莊達人(2002),「VLSI 製造技術,高立圖書
- 張明發(2002),「半導體業含氟廢水處理之研究 國立台灣科技大學」 化學工程系碩士論文。
- 林昌隆(2003),「半導體含氟廢水化學處理及 MF 薄膜過濾:提升去除效率之策略」,國立交通大學環境工程研究所碩士論文。
- 林緯平(2003),「力晶半導體節水經驗分享」,永續產業發展雙月刊,2003,11月號,43-52頁。
- 林緯平(2003),「12吋廠機台水分流管理」,2003年半導體廠務技術研討會論文集。
- 陳奎麟、林政紀、劉凱溢(2003),「降低氟系廢水氯化鈣費用處理費用實例研究」,2003年半導體廠務技術研討會論文集。
- 郭哲榮、魏善修、陳建清、吳忠杰(2003),「含氟廢水處理成本降低與 SS 改善案例探討」,

2003 年半導體廠務技術研討會論文集。

黃俞昌 (2005), 「科學園區節約用水之努力與做法」, 節水季刊第 37 期。

李清屏、王浩豫、賴宏昌 (2005), 「含氟廢水處理改善實例介紹」, 2005 年半導體廠務技術研討會論文集。

謝政宏(2006), 「晶圓廠含氟廢水加藥模式之探討」, 國立交通大學環境工程研究所碩士論文。

卓靖強 (2007), 「以聚電解質絮凝半導體廠廢水氟化鈣之研究」, 國立台灣科技大學化學工程系碩士論文。

謝政宏、林宗煌、魏善修、陳元峰 (2007) 「流體化床結晶技術應用於處理半導體氟酸系廢水之效益探討」, 2007 年半導體廠務技術研討會論文集。

Aldaco, R., Garea, A. and Irabien, A., "Fluoride recovery in a fluidized bed: Crystallization of calcium fluoride on silica sand ", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45(2), 796-802(2006)

Hichour, M., Persin, F., Molenat, J., Sandeaux, J. and Gavach, C., " Fluoride removal from diluted solution by donnan dialysis with anion-exchange membranes ", *Desalination* , 122(1),53-62(1999)

Huang, C. J. and Liu, J. C., "Precipitate flotation of fluoride-containing wastewater from a semiconductor manufacturer" , *Water Research*, 33(16),3403-3412(1999)

Kang, W. H., Kim, E. I. And Park , J. Y., " Fluoride removal capacity of cement past" *Desalination*, 202(1-3),38-44(2007)

Miki, N., Maeno, M., Fukudome, T. and Ohmi, T., "Advanced fluorite regeneration technology to recover spent fluoride chemicals drained from semiconductor manufacturing process", *IEICE Transactions on Electronics*, E79-C(3),363-373(1996)

Yang, M., Zhang, Y., Shao, B., Qi, R. and Myga, H. "Precipitative removal of fluorid from electronics wastewater", *Journal of Environmental Engineering*, 127(10),902-907(2001)