

フッ酸排水回収リサイクルシステム

Recovery Recycling System of Hydrofluoric Acid Water Waste

村谷利明*
Toshiaki Muratani

要 旨

最新の液晶ディスプレイ製造プロセスでは、半導体製造プロセスと同様にフッ酸を使用して工程基板の表面洗浄を行っている。実際に使用するフッ酸の濃度は約1%前後であり、フッ酸処理後に純水洗浄を行うため、結果として数千ppm程度の希薄フッ酸排水が多量に発生する。

構築した新リサイクルシステムは、発生した希薄フッ酸の排水を全量回収して減圧濃縮し、11~12%のフッ酸成分と蒸留水とに個別回収を可能にしたものである。

本システムは、環境アセスメントを受けて構築したグリーンファクトリーに有効なシステムであるばかりでなく、環境負荷を極小化できる技術として他の事業所に大いに発展可能である。

In the latest liquid crystal display manufacturing process, the surface cleaning of the panels is performed using hydrofluoric (HF) acid, as in the semiconductor process. The concentration of actually used HF acid is approximately above or below 1%, and large quantities of a few thousand ppm, diluted HF acid are generated as drainage after pure water post-cleaning process.

The newly built recycling system utilizes the total quantities of thus generated diluted HF acid, carries out condensation in reduced pressure, and enables the total recovery of 11~12% HF acid ingredient and distilled water, separately.

This system operates most effectively in the "Green Factory", which has been built on the basis of environmental assessment. It can also be extended to other factories, since it is quite effective in minimizing environmental load.

まえがき

環境保全と事業発展の調和、液晶ディスプレイ製造工程での使用材料(化学物質)の循環システム構築が求められている。我々は使用済み薬液のリサイクルで、まず有機溶剤すなわちイソプロパノール、剥離液、各リンス液の再生再利用技術を開発し、工程実用化を実施してきた。一方、無機系エッチング各種薬液についてもリサイクル技術を追求し、順次再利用可能にしてきた。

最新の液晶ディスプレイの製造プロセスでは、半導体IC製造プロセスと同様にフッ酸を使用する様になった。各工程基板の仕上げ洗浄に使用するため、希薄フッ酸排水が多量に発生する。

これまでのフッ酸排水の処理方法は、消石灰を反応させて不溶性のフッ化カルシウムを生成させ、これに凝集剤を添加してフロックを成長させ、固液分離させ

る凝集沈殿方法が長い歴史を守ってきた¹⁾。スラッジは産業廃棄物であり、しかも排水の処理済み液中に残留するフッ素イオンが数十ppmにまでしか低下せず、処理水もまた環境に与える影響を無視出来ない状況下にある。また、最近フッ酸をフッ化カルシウムの結晶にして処理する結晶化法²⁾が開発されており、スラッジの発生問題は解決することが出来る。しかし排水処理済み液中の残留フッ素イオン濃度に関しては同様であり、処理水の環境負荷を低減するためには別途特別な処理が必要である。

当三重事業所は全社で初めて環境アセスメントを受けて構築した事業サイトであり、スーパーグリーンファクトリーを目指し推進するためにも、環境負荷の極小化に向けてこの課題が解決出来ねばならない。

減圧濃縮を専門とする機械メーカ、特殊ゴムライニングメーカ及び最先端機能膜メーカ等との出会いが、この課題の解決に挑戦する機会となった。後で詳しく

* AVC 液晶事業本部 三重環境安全推進センター

述べるが概要は、希薄フッ酸排水を直接濃縮する方法・システムを開発し、フッ酸液と蒸留水との分別回収に成功した。

1. 濃縮方法の具体的な一連の検討

(1) 多段蒸留法

フッ酸工程排水には微量のシリコンが含有するため、通常多段蒸留プロセスではシリカスケールが蓄積する。フッ酸の製造プラントでの重要課題であり、我々のオンサイトプラントではこの問題を解決するシステムは複雑すぎるため適切でない判断した。

(2) 低温減圧濃縮における気液平衡

フッ酸濃縮の課題は、液体と気体との間でフッ酸成分が移動する。フッ酸の気液平衡関係は低温真空にてフッ酸が液中に残りやすい性質がある³⁾。ミニプラントにて再現確認し、方向付けを行った。

(3) 実用化に向けた回収率

低濃度フッ酸の気液平衡関係から、一段の連続単純濃縮法では数千 ppm のフッ酸排水からフッ酸を回収することは、蒸気中に同伴するフッ酸の量が多く実用的でない。そこで蒸発操作をバッチ式にすることで回収率を高くする方法を見出した。すなわち、ある濃度に達するまでは連続的に給液しながらフッ酸を濃縮し、以後給液を停止して更に蒸発濃縮を行う所謂連続バッチ方式を確立した。この方式により回収率は約70%程度となった。

(4) 第二段の純水スクラバー

さらにフッ酸の回収率を向上させるため第一段の蒸発缶から蒸発するフッ酸を含む水蒸気を、バッチ運転にあわせて純水を張り込んだ第二段の純水スクラバーを設置した。純水スクラバーには希薄フッ酸が生成し、これを前段の蒸発缶に戻す。これにより約90%以上の回収率を得ることが出来た。

(5) 第三段のアルカリスクラバー

純水スクラバーから出る水蒸気はなお微量のフッ酸蒸気を含んでおり、次に第三段アルカリスクラバーに導きこれを洗浄する。このときフッ酸の中和塩が生成する。このままでは微量ではあるが中和塩は廃棄物になってしまう。

(6) 中和塩の処理

中和塩の処理方法として、最先端機能膜であるバイポーラ式電気透析膜を採用した。この膜によって中和塩溶液から再びフッ酸とアルカリ液に分離され、フッ酸は回収、アルカリは再び蒸気の中和に使用できる。

(7) フッ素ゼロ排水を求めて

アルカリスクラバーからの水蒸気を凝縮させた中和凝縮水中にはそれでもフッ素イオンが残留する。このためこの凝縮水を中和して最終段の蒸発装置で処理す

ると、その蒸留水中のフッ素イオンは約0.5ppm以下となる。この蒸発缶内に濃縮された中和塩水は再度バイポーラ膜に戻し、一連のプロセスは完結する。

(8) 構成材料の検討

フッ酸を取り扱う装置の材料は、フッ素樹脂タンクやフッ素樹脂ライニングが一般的に広く使用されている。しかしフッ素樹脂の物性として十分な耐食性はあるが、浸透性も懸念され、減圧下でしかも真空度の高い条件が求められるため、我々に加工提案できるフッ素樹脂ライニングのメーカーは存在しなかった。金属缶体との接着安全強度の観点から、耐フッ酸性を有する特殊ゴムライニングのメーカーを採用した。

(9) 検討結果

以上の結果から、スラッジを発生させることなく数千 ppm の希薄フッ酸排水から11~12%のフッ酸を約90%以上の回収率で回収可能なが結論出来た。同時にフッ酸含有排水は発生することなく蒸留水が得られる。尚、中和塩液からフッ酸とアルカリ液がバイポーラ膜式電気透析により全て回収できるとしたが、シリコン不純物等はこの膜の弱点と判明し、予期せぬトラブル防止のため中和塩の微量はバージして系外に排出することにした。

2. フッ酸排水回収リサイクルシステム装置

(1) 図1に新システム全体の系統を示す。構成機器として、真空蒸発缶、加熱器、純水スクラバー、アルカリスクラバー、凝縮器、減圧濃縮器、バイポーラ膜式電気透析装置、その他真空装置と制御機器等で構成している。

(2) 希薄フッ酸排水は、真空に維持された蒸発缶に一定流量で流入される。その液は循環ポンプで加熱器を通して加熱され、真空蒸発缶内でフラッシュ蒸発する。フッ酸は主に液体中に残り、少量のフッ酸を含む水蒸気が蒸発するので、缶内のフッ酸濃度は次第に上昇する。フッ酸濃度が3~4%に達すると希薄フッ

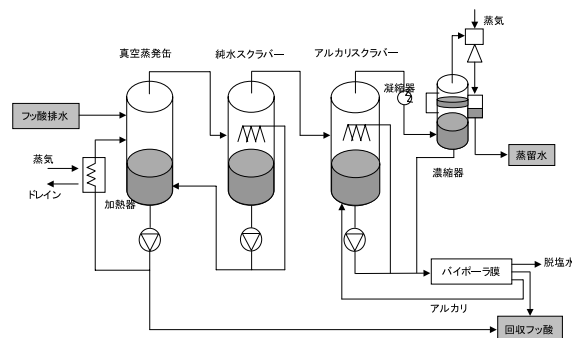


図1 フッ酸排水回収再生のシステム概略

Fig. 1 Recovery reproduction new system outline of Hydrofluoric acid water waste.



写真1 構築した新システムのメインプラント
Photo 1 The main plant of the built new system.

酸排水の流入を停止して、引き続き蒸発させる。10%以上の所定の濃度に達すると運転を停止、濃縮されたフッ酸を送り出す(次に運転する場合は、次段の純水スクラバーで生成されている希薄フッ酸液を導入した後、上記の運転を繰り返す)。

(3) 純水スクラバーには予め純水が張り込まれ、蒸発缶から出てくる少量のフッ酸を含む水蒸気をスクラバー洗浄する役目を果たす。即ち水蒸気中のフッ酸は液中に移動し、この液は次第に希薄フッ酸水となる。ワンバッチ運転が終了すると、缶内の希薄フッ酸液は前段の蒸発缶に移される(次に運転する場合は純水か又は後段の蒸留水が導入される)。

(4) アルカリススクラバーには予めアルカリ水溶液が張り込まれ、純水スクラバーで洗浄された水蒸気はアルカリ洗浄され、水蒸気中に残留するフッ酸は中和反応により更に効率よく液中に移動する。液のpHは常時監視され適宜アルカリが補充される。

(5) アルカリススクラバーで生成するフッ酸中和塩の水溶液は、バイポーラ膜式電気透析装置に導入され、フッ酸とアルカリ液に分離される。

(6) アルカリススクラバーで洗浄された水蒸気は、凝縮器で凝縮水となる。このとき、なお微量のフッ酸が残っているため、アルカリ液を注入して微調中和しながら行う。

(7) 微量のフッ酸中和塩を含む凝縮水は、最終段の減圧濃縮器に導入されフッ素イオンが約0.5ppm以下の蒸留水が得られる。

(8) 構築した新システムのメインプラントを写真1に示す。本システムに関する特許は、(出願番号2002-346465「フッ酸排水処理方法」平成14年11月28日出願)、(出願番号2003-372133「フッ酸排水処理方法」平成15年10月31日出願)である。

3. バイポーラ膜式電気透析装置

電気透析技術とは、アニオン交換膜とカチオン交換膜を交互に複数配列したものの両端に電極を設け、直

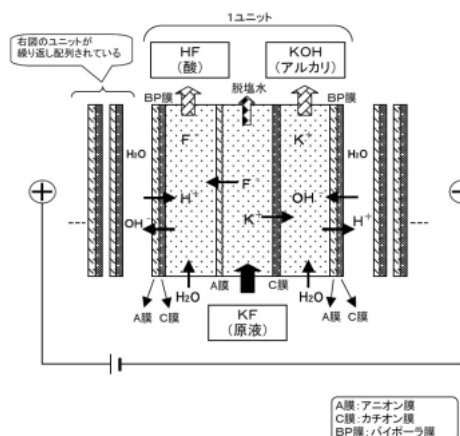


図2 バイポーラ膜式電気透析の概略
Fig. 2 The outline of Bipolar film type electricity dialysis.

流電流を通電することにより液体中に含まれる中性塩を濃縮及び脱塩を行うものである。すなわちアニオン交換膜は内部がマイナスにチャージされており陽イオンは通過出来るが、陰イオンは通過出来ない。

一般のイオン交換膜は前述のように膜内部がプラス、又はマイナスにチャージされたモノポーラの膜である。これに対してバイポーラ膜は一枚の膜の片方がアニオン交換膜の性質を持ち、反対側はカチオン交換膜の性質を持つ膜である⁴⁾。

図2に示す様にバイポーラ膜のアニオン交換側(A)にカチオン交換膜を、カチオン交換側(C)にアニオン交換膜を配列したものを三室法と呼んでいる。実際の装置では、このセルを多数組み合わせる積層し、両端に電極を設けている。この電極より直流電流を通電すると図2に示すようにフッ化カリウムからフッ酸と水酸化カリウムを分離回収することが出来る。すなわちカチオン交換膜とアニオン交換膜との間にフッ化カリウム水溶液を流すと、カリウムイオンは陰極側に引き寄せられカチオン交換膜を通過する。一方バイポーラ膜のアニオン交換側からは水酸イオンが放出されており、水酸化カリウムが生成される。また、フッ素イオンは陽極側に引き寄せられアニオン交換膜を通過する。一方バイポーラ膜のカチオン交換側からは水素イオンが放出されており、フッ酸が生成される。

4. 性能評価

性能試験結果を表1及び表2に示す。表1の投入原液1は本システムに供給される希薄フッ酸排水、投入原液2は前回バッチ運転時、純水スクラバーで生成されたフッ酸水溶液が今回のバッチ運転に供給されるものを示す。回収フッ酸液1は真空濃縮缶に濃縮されたフッ酸、回収フッ酸液2は純水スクラバーに生成され

表1 減圧濃縮工程のバッチ運転データ

Table 1 Batch operation data of a decompression concentration process.

	液量 (L)	フッ素イオン濃度 モル/L (wt%)	フッ酸 モル (kg)
投入原液1	11,236	0.505 (0.96)	5,674 (113.5)
投入原液2	1,063	2.08 (3.96)	2,211 (44.2)
合計	—	—	7,885 (157.7)
回収フッ酸液1	695	7.1 (13.5)	4,935 (98.7)
回収フッ酸液2	1,061	2.08 (3.96)	2,207 (44.1)
合計	—	—	7,142 (142.8)
フッ酸回収率	—	—	90.6

表2 バイポーラ膜式電気透析によるフッ酸回収データ

Table 2 Hydrofluoric acid recovery data based on bipolar film type electricity dialysis.

	液量 L	フッ素イオン濃度 モル/L (wt%)	フッ酸 モル (kg)
中和塩液	861	1.77 (10.3)	1,524 (30.5)
回収酸液	423	2.6 (4.9)	1,100 (22)
回収率	—	—	72

たフッ酸を示す。希薄フッ酸は、約0.96%でありこれから濃度約13.5%のフッ酸が回収され、このときのフッ酸回収率は約90.6%であった。

表2の中和塩液は、蒸発濃縮工程から出てくるフッ酸を含んだ水蒸気をアルカリ液でトラップした際に生成するフッ素塩液であり、これからフッ酸が約72%の回収率で回収された。また希薄フッ酸排水中の不純物としてのシリコンは、ほぼ蒸発濃縮工程でフッ酸側に濃縮され、中和塩中のシリコンはわずかに約2ppmとなり、バイポーラ膜式電気透析装置を保護している。

結論として表1と表2とにより、全体のフッ酸の収支を評価すると、

排水原液中のフッ酸	: 113.5kg	
減圧濃縮回収フッ酸	: 98.7kg	695L
バイポーラ回収フッ酸	: 22.0kg	423L
トータル回収フッ酸	: 120.7kg	1118L
トータルフッ酸回収率	: 99.0%	

となる。

5. 経済性

本システムの運転維持費用を算出し、従来の凝集沈殿法とで比較検討し表3に示す。産業廃棄物が極小化可能となり、トータルコスト比が約70%となる。

むすび

フッ酸は、最新液晶ディスプレイやシリコン半導体の製造プロセスにおいて必要不可欠な重要な薬液であり、日本はもとより米国・欧州・東南アジア・韓国・中国等の世界中で使用されている。環境問題がワール

表3 新システムと凝集沈殿法との年間運転費の概算比較

Table 3 Outline comparison of the annual running cost of a new system and the condensation precipitating method.

	新システム	凝集沈殿法
蒸気費	12,000	—
電力費	2,000	1,600
薬品費	300	4,500
廃棄物処理費	100	8,200
フッ素1ppm以下(イオン交換法)	—	5,400
合計	14,400	19,800

単位：千円

※新システムにおける廃棄物処理費は、中和塩の一部パーズを見込んだものである。

単価表

処理液量	10m ³ /日
原液フッ酸濃度	1%
薬品 Ca(OH) ₂	40円/kg
薬品 凝集剤	500円/kg
薬品 KOH	100円/kg
廃棄物処理費	40円/kg
蒸気費	2円/kg
電力費	12円/kwh

ドワイドに議論されている中、フッ酸排水の回収リサイクル及びフッ素排水ゼロに限りなく達成可能とした事の意義は大きいと思われる。

各社はフッ酸排水の排出濃度を低下させる努力はして来たが、PRTRが浸透するにつれ排出水量との積で大きくクローズアップされる時代に突入した。またフッ素排水の国内の規制値は8ppmであるが、実際には地域によって上乘せ基準が適用される場合が少なくない。本システムは、実質的にフッ素排水ゼロを目標としたものであり、今後の規制が高まっていくことがあっても対応済みと言えるものである。

本システムの成功は、重要且つ難解な薬液リサイクルの突破口を開くものであり、フッ素の環境負荷ゼロを目指した最新液晶ディスプレイや半導体生産プロセスに貢献できるものである。

謝辞

本システムの開発に共同して辛抱強く努力頂きました濃縮機械メーカー株式会社サクラの水谷事業部長及び開発グループ殿、また機会を与えて頂きましたモバイル事業本部、システム液晶第二事業部に感謝致します。

参考文献

- 1) 三木正博他, “フッ素化学イノベーション”, リアライズ社(1995).
- 2) オルガノ株式会社, “フッ化カルシウム晶析法”, 化学工業日報(2001).
- 3) コーガン他, “気液平衡データブック”, 講談社(1985).
- 4) 環境管理, Vol. 30, No. 4, pp.16(282). (1994).

(2004年5月31日受理)