

フッ酸分離濃縮装置／FTR及びFTRを利用した フッ素リサイクルシステム

中川 創太* 佐々木 悠二** 柏木 誠**
早川 弘一** 舞嶋 恵治** 赤堀 晶二**

A Fluorine Recycling System with FTR Fluoride Acid Treatment and Recovery Equipment

by Sota NAKAGAWA, Yuji SASAKI, Makoto KASHIWAGI, Koichi HAYAKAWA, Keiji MAISHIGI, & Masaji AKAHORI

A novel fluorine recycling system, comprising an FTR (Fluoride treatment for Triple R - Reduce, Reuse and Recycle) electro-dialysis equipment has been developed. Development targets were centered on reduction of environmental impact by fluoride containing wastewater and realizing a fluorite recovery process on equipment capable of degrading-concentrating fluorine for easy recovery and reuse. The FTR electro-dialysis equipment features exclusively developed non-woven fabric for ion exchange, whose use has made it possible to treat highly corrosive hydrofluoric acid under unprecedented high membrane permeability, thus achieving a high separation-concentration performance. The fluorite recovery equipment produces crystallized CaF₂, adequate for use as a recycled resource for hydrofluoric acid production plants. This system is expected to greatly contribute to environmental protection and resource availability for semiconductor and electronic part manufacturers.

Keywords: Fluoride acid, Fluorspar, Wastewater, Environmental impact, Recycling, Electro-dialysis, Ion exchange non-woven fabric, Crystallization, Semiconductor, PRTR (Pollutant Release and Transfer Registers)

1. ま え が き

半導体工場では、フッ酸、バッファードフッ酸、PFCs (Perfluorinated compounds) ガスが大量に使用されており、特に、希薄フッ酸排水にかかわるフッ素及び水の環境負荷が高いことが問題となっている。また、フッ素の原料である蛍石の確保が困難となりつつあることから、排水中のフッ素の再資源化も課題となっている。ここでは、フッ素及び水にかかわる環境負荷を低減し、更に再資源化が容易な形態で排水中のフッ素を分離濃縮する新規開発の電気透析装置FTR [Fluoride treatment equipment for Triple R (Reduce, Reuse, Recycle)] と、濃縮されたフッ素をフッ酸原料として再資源化するフッ素再資源化装置、そしてこれらを組み合わせたフッ素リサイクルシステムについて紹介する。

2. フッ素・水に関する環境負荷低減とフッ素再資源化の必要性

フッ素及び水にかかわる環境負荷低減とフッ素再資源化が必要となる背景には、主に、環境問題、資源問題及び法規制強化の側面がある。

まず、環境問題の側面では、産業廃棄物の大量発生と大量の水使用が問題となっている。半導体業界においてはフッ酸、バッファードフッ酸及びPFCsガスの取扱量が多いことから、各事業者はフッ素排水処理に起因する大量の汚泥発生に苦慮している。最終処分場は、受入れ余力が減少してきており、また、周辺住民感情の問題から最終処分場の新規建設も困難であるため汚泥発生量の低減が急務となっている。また、ウェーハ上に残存するフッ酸の洗浄、及びPFCs分解後のガスに含まれるHFの洗浄に大量の水が使用され、希薄排水が大量に発生している。排水発生量の低減も課題である。2001年に出された経済産業省の3R政策「業種別廃棄物処理・リサイクルガイドライン」¹⁾においても、電子電気機器製造業は、フッ酸の回収技術などの研究開発を通じて再資源化の推進策を講じること、中間処理、無害化処理を極力

* 精密・電子事業カンパニー 精密機器事業部 環境製品技術室
FU技術第一グループ 工学博士

** 同 同 同
FU技術第一グループ
** 同 同 同
FU技術第二グループ

自社内で行うとともに処理施設の整備に努めることが盛り込まれている。

資源問題の側面では、主要国による資源囲い込みの動きがあり、フッ酸原料の安定的な確保が懸念されている。フッ酸の製造は、鉱物資源の螢石（ CaF_2 ）のうち、純度が97%- CaF_2 以上と高いアシッドグレードの螢石と発煙硫酸とを混合させてロータリーキルンで反応させる（反応温度：673～773 K）ことで行っている（ $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{HF} \uparrow + \text{CaSO}_4$ ）。アシッドグレード螢石の主な産出国としては、中国、南アフリカなどがあるものの、半導体グレードのフッ酸の製造では、含有する不純物が特に少ない点で中国産の螢石だけに頼っている。中国は、近年の国内需要の増加と国内資源保護の観点から、鉱物資源を付加価値の低い形態で輸出することを抑制する政策を実施しており、この影響から中国産の螢石の輸入量は年々減少し、螢石の価格が上昇している²⁾（図1）。こうした背景から螢石の安定確保が懸念されており、資源のリサイクルつまり再資源化の必要性が高まってきている。なお、中国からの輸入量は2005年度で年間約15万トン-HFであり、このうち8万トンが代替フロン及び

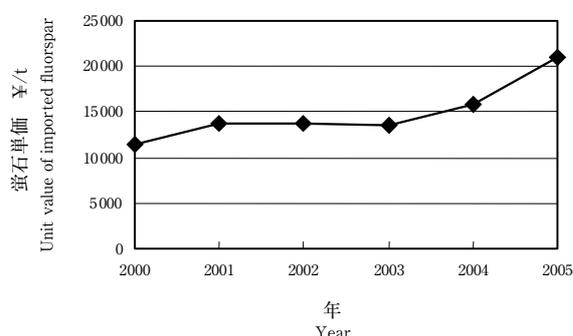


図1 螢石輸入価格の推移 (>97%- CaF_2 , 財務省貿易統計より)
 Fig. 1 Change in import price of fluor spar (Foreign trade statistics, Ministry of Finance)

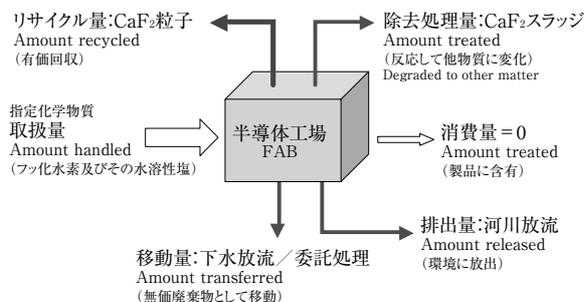


図2 PRTR制度の概要
 Fig. 2 Outline of PRTR

PFCsガス類の原料として、2万トンが半導体グレードのHFとして使用されていると推定される。

法規制の側面では、化学物質の自主的管理の促進を目的とした、化学物質排出把握管理促進法のPRTR制度が本格施行となり、事業者は、フッ素（フッ化水素及びその水溶性塩）を含む指定化学物質について、年間取扱量が1トンを上回る場合は、国への報告及び公開が義務付けられるようになった³⁾。環境への「排出量」の削減、下水道又は産業廃棄物処理業者への「移動量」の削減（他物質に変換した後に産業廃棄物として排出する場合の「除去処理量」も削減対象である）、及び「リサイクル量」の増加が強く要求されている（図2）。

3. フッ素の排出状況と現状の処理方法の問題点

図3に半導体工場におけるフッ素の排出状況の一例を示す。半導体工場で使用されたフッ素は、そのほぼ全量が再利用が困難な排水として排出されている。これらの排水は、フッ素の濃度から濃厚排水と希薄排水に大別される。濃厚排水は、ウェットプロセスの廃薬液を主体とするものであり、濃度は1000～数万mg-F/Lで排水量が少ないことが特徴である。また、希薄排水としては、ウェットプロセスの純水リンス排水及びドライプロセス排水（温暖化促進作用を有する使用済みPFCsガスなどを燃焼式など除害装置でHFガスに分解し、スクラバで水に吸収させた排水）があり、濃度は概ね100 mg-F/L以下で、大量に発生することが特徴である。濃厚・希薄排水全体に占める希薄排水の割合は、水量で約90%、フッ素

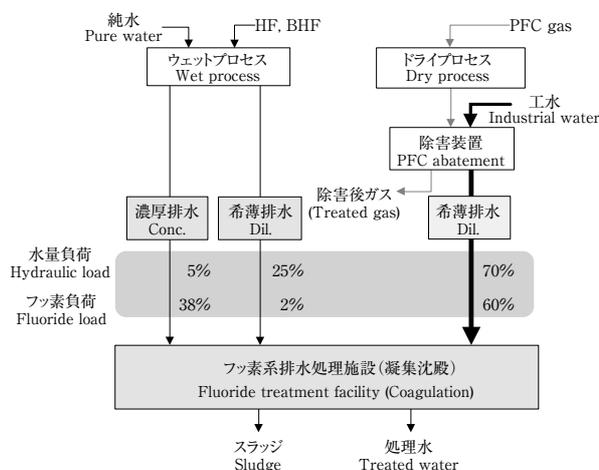


図3 半導体工場におけるフッ素の排出状況の一例
 Fig. 3 An example of fluoride discharge from semiconductor fab

量で約60%と多く、フッ素負荷及び水負荷共に希薄排水の方が高い事例が多い。

希薄排水の現状の処理方法としては、主として凝集沈殿処理方式が採用されており、 $2\text{HF} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{O}$ の反応により生成する微細な CaF_2 析出物を凝集剤の作用で粗大フロック化し、沈殿槽で固液分離している。排水基準(8 mg-F/L)を下回るために大量のカルシウム化合物と凝集剤の添加が必要になり、スラッジは大量に発生している。

凝集沈殿以外の方法としては、キレート樹脂吸着法、フルオロアパタイト晶析法などが挙げられるが、キレート樹脂吸着法は樹脂の再生に大量のpH調整剤を要することから、フッ素負荷が低い凝集沈殿の後段に用いられているのが通常であり、凝集沈殿の代替とはならない。また、フルオロアパタイト晶析法は、結晶の組成が $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ とフッ素の含有率が低く大量の析出物が発生し、輸送コストがかかる問題がある。スラッジの大量発生を伴わず、またフッ素の再資源化が可能な希薄排水の処理方法が求められている。

また、濃厚排水の処理方法としては、フッ素濃度が高く、過飽和度が高くとれることから、排水中のフッ素を粗大フッ化カルシウム結晶として回収する晶析法、置換法などの手段があり、フッ素の再資源化が期待されている。ただし、現状では、回収したフッ化カルシウム結晶の純度が天然のアシッドグレード蛍石を下回り、HF製造工程のロータリーキルン内での挙動も天然蛍石と大きく異なるために、アシッドグレード蛍石の代替資源としてのリサイクルは難しく、実際にはほとんどのケースでセメント又は路盤材原料として利用するに留まっている。炭酸カルシウム結晶を種晶として CaF_2 結晶を得る置換法では、結晶内部まで CaF_2 への置換が完了しない場合に、ロータリーキルン内で、 $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ の反応が生じて水が発生し、ロータリーキルンの腐食の原因となることも懸念されている。

晶析・置換法以外の濃縮手段としては、減圧蒸留を挙げることもできる。特に高濃度(数万mg-F/Lレベル)の排水を対象とした場合では適用例があるものの、1000~10000 mg-F/L程度の場合には、所望濃度に濃縮するための熱エネルギーコストが高額になる。

4. フッ素リサイクルシステムの概要と FTR・フッ素再資源化装置

4-1 フッ素リサイクルシステム

前述したように、半導体工場では、フッ素・水にかか

わる環境対策とフッ素リサイクルが課題となっている。また、フッ酸メーカー側では、蛍石の確保が問題となっている。これらから、半導体工場から排出されるフッ素を半導体グレードのフッ酸としてリサイクルするシステムが必要である。この構築にあたっては、フッ酸の利用者(ユーザ)、回収者、製造者(フッ酸メーカー)の相互技術理解と協力が不可欠であり、どの段階においても受け取る側が利用しやすい形でフッ素を供給することが求められる。特に回収者の立場においては、フッ素排出量の過半を占める希薄排水からのフッ素も回収対象とすることと、回収されたフッ素をHF製造が容易な形態で再資源化してフッ酸メーカーに供給することが重要である。

図4に、筆者らが提案するフッ素リサイクルシステムの概要を示す。

これまで、凝集沈殿処理で汚泥となっていた希薄フッ酸排水中のフッ素をFTRユニットによりフッ酸として分離濃縮し、得られたフッ酸濃縮水を、別途排出される濃厚排水と共に、独自の晶析法で純度97%以上の回収 CaF_2 として再資源化する。また、回収 CaF_2 は、フッ酸メーカーにより半導体グレードのフッ酸としてリサイクルする。フッ素再資源化処理は、フッ酸メーカー側に設置したフッ素再資源化装置を利用できる[図4(a)]。また、半導体製造工場敷地内に新規設置するフッ素再資源化装

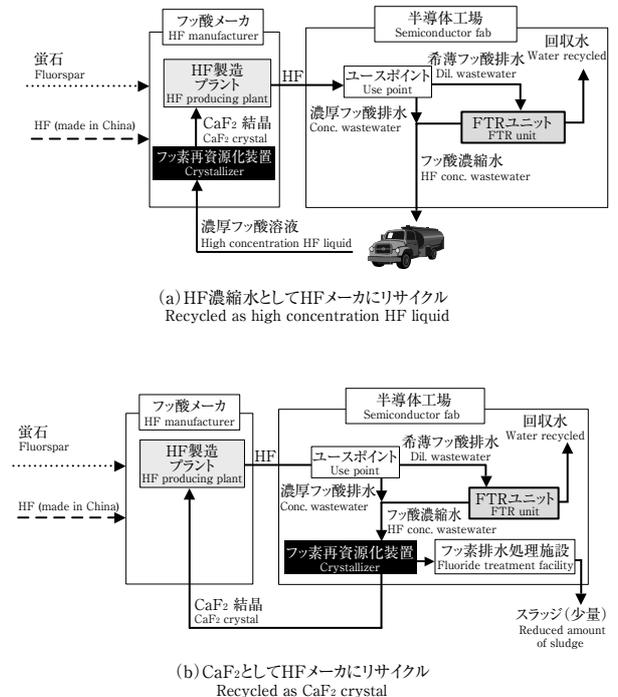


図4 フッ素リサイクルシステムの概要
Fig. 4 Conceptual diagram of fluoride recycling system

置によるものでも良い [図4 (b)]。特に後者の場合は、経済産業省の3R政策に適合したシステムで、回収CaF₂をフッ酸メーカーが有価で引き取るため、回収CaF₂量はPRTR法評価でリサイクル量となるメリットが得られる。

また、FTRユニットの処理水質を排水基準値未満とすることで、スクラバ用水、純水装置の原水としての再利用ができ、外部への排水量の低減も可能となる。また、凝集沈殿処理への水量・フッ素負荷を大幅に低減させることも可能となる。

4-2 FTR及びフッ素再資源化装置

(1) FTR

FTRユニットは電気透析の原理によりフッ素を分離濃縮する装置であり、旧日本原子力研究所〔(現) 独立行政法人 日本原子力研究開発機構〕と共同で開発した機能材料であるイオン交換不織布(写真1)を独自構造の電気透析スタック(FTRスタック)に充填した構成のものである。イオン交換不織布は、通常のイオン交換樹脂に比べて比表面積が約10倍と大きく、イオン捕捉能力が高いという特徴を有している。スタック構造の工

夫により、これまで不可能であった腐食性が高いフッ素の分離濃縮を可能としている。

図5にFTRスタックの概要を示す。また、写真2にFTRスタックの外観を示す。希薄フッ酸排水はイオン交換不織布が充填された脱塩室に導入され、原水中のフッ化物イオンは、イオン交換不織布に捕捉されることで分離除去される。次に、イオン交換体に捕捉されたフッ化物イオンは、FTRスタック両端の電極にかけられた直流電圧により、陽極側に引き寄せられ、アニオン交換膜を介して濃縮室中に濃縮される。処理目的又は処理水用途に応じた脱塩レベルの調整は、FTRスタックに与える電流値を変化させることにより、任意に行うことができる。

高い膜透過性を有するフッ素特有の現象として、濃縮室中のフッ素の一部が陽極側に設けてあるカチオン交換膜をも透過し、陽極側に隣接する室に移動することが確認されている。本装置では、濃縮室の陽極側に隣接してバッファ室を設けて、フッ化物イオンの陽極への到達を防止して安定運転を実現させている。また、通常の電気透析装置は、陽極及び陰極に電解質溶液が必要であり、原水成分以外のイオン成分が濃縮水に混入する問題があった。このような問題に対して、本装置では、機能材料の採用と構造の工夫で、極液として純水の利用を可能としており、濃縮水への不純物混入を回避し、フッ素再資源化処理で回収するCaF₂結晶の高品質化を実現している。



06-102 01/212

写真1 イオン交換不織布の外観

Photo 1 Ion exchange non-woven fabric

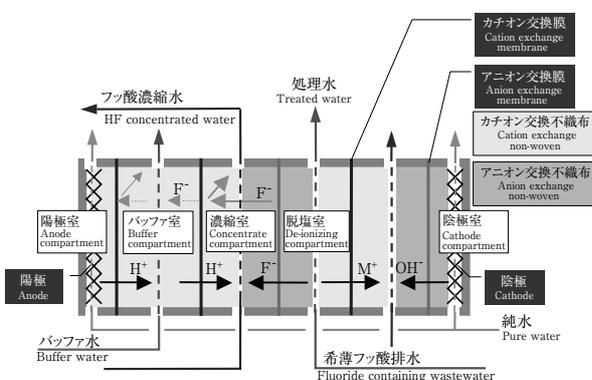


図5 FTRスタックの概要

Fig. 5 Schematic diagram of FTR stack



06-102 02/212

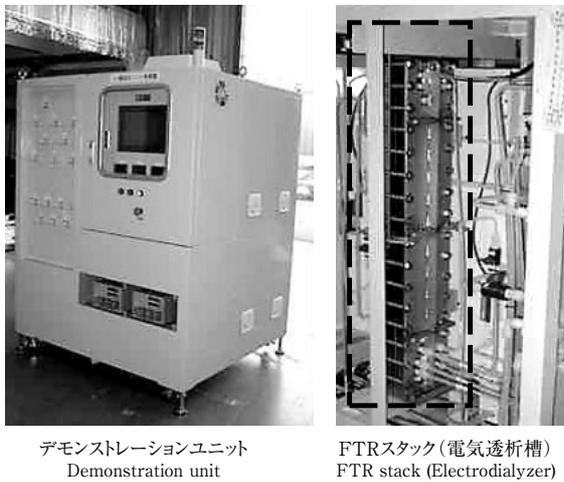
写真2 FTRスタックの外観

Photo 2 FTR stack

FTRのデモンストレーションユニット(写真3)により、ウェットプロセス排水(26~98 mg-F/L)を処理した場合の結果の一例を図6に示す。これにより、処理水質は、排水基準(8 mg-F/L)だけでなく環境基準(0.8 mg-F/L)をも下回る約0.2 mg-F/Lまで低減できることが分かる。また、濃縮水質は、10000 mg-F/Lを上回る水質まで任意の濃度で取り出せることが確認されており、高度な脱塩と所望濃度への濃縮を同時に達成している。

(2) フッ素再資源化装置

フッ素再資源化装置は、晶析の原理により、FTRで得られるフッ酸濃縮水及び濃厚排水中のフッ素を、フッ酸製造プラントの原料として適合する品質のCaF₂結晶として回収する装置であり、フッ酸メーカーの技術を利用



06-102 03/212

写真3 FTRデモンストレーションユニットの外観
Photo 3 FTR demonstration unit

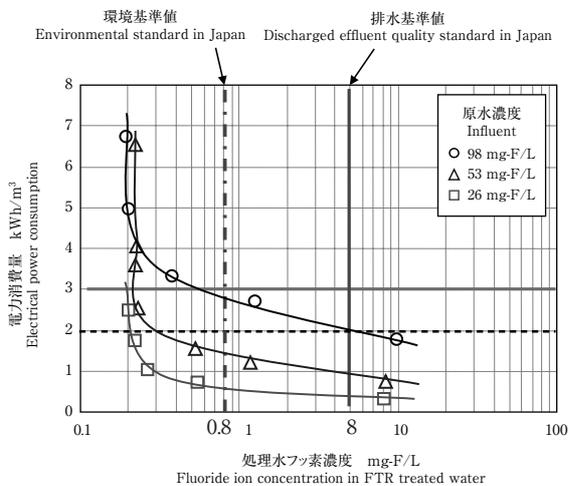


図6 運転結果の一例
Fig. 6 Typical test result

している。図7に装置概要、写真4に回収したCaF₂結晶の外観を示す。運転条件の工夫により天然蛍石と同等以上の結晶純度(98~99%以上)を達成しているなど、90%以上の回収率で、HF製造プラントの要求に適合したCaF₂結晶が得られることを確認している。

5. 導入効果

中規模半導体工場から排出される希薄排水(ドライブプロセス排水, 水量500 m³/d, フッ素負荷30 kg-F/d)を例とした導入効果の試算例を示す。図8に示すように、希薄排水を凝集沈殿で処理している現状に対して、FTRとフッ素再資源化装置を共に導入し、FTR処理水の90%をドライブプロセスの除害装置スクラバに循環させて再利用する。

表に、導入前後におけるPRTR評価を試算したものを示す。導入前のPRTR評価は、排出量2.5 kg-F/d, 除去処理量27.5 kg-F/d, リサイクル量0 kg-F/dであり、フッ素負荷のうちほとんどが凝集沈殿汚泥で産業廃棄物として処分され、リサイクル量は全くない。これに対して、

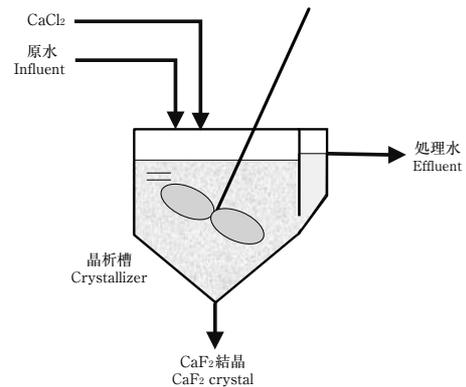
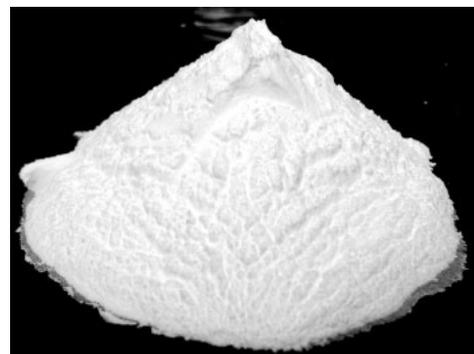


図7 フッ素再資源化装置の概要
Fig. 7 Schematic view of CaF₂ crystallizer



06-102 04/212

写真4 回収したCaF₂結晶の外観
Photo 4 Recovered fluoride in CaF₂ crystal form

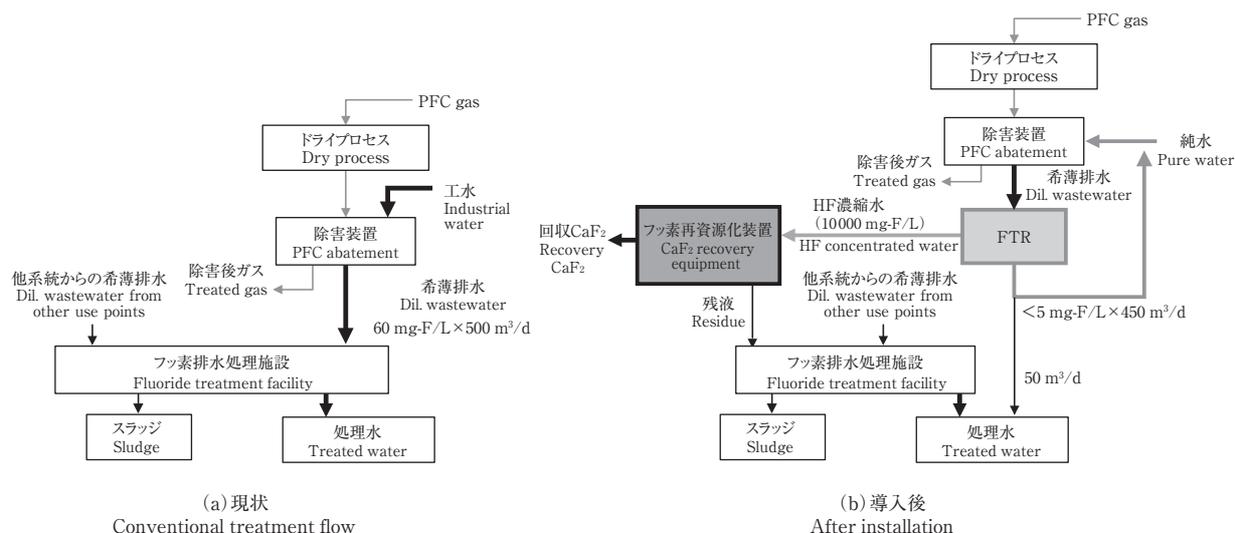


図8 導入形態
Fig. 8 Block diagram

表 導入効果の試算結果
Table Estimation on feasibility

	PRTR評価 PRTR assessment [kg-F/d]			水使用量 Water usage [m³/d]	
	排出量 Discharged	除去処理量 Treated	リサイクル量 Recycled	リサイクル量 Recycled	排出量 Discharged
現状 Conventional treatment	2.5 (8%)	27.5 (92%)	0 (0%)	0	500
導入後 After installation	0.3 (1%)	2.7 (9%)	27.0 (90%)	450 (90%リサイクル)	53 (89%減)

※除害装置由来のフッ素負荷：30 kg-F/d
The amount of fluoride discharged from PFC abatement is 30 kg-F/d

導入後は、排出量0.3 kg-F/d、除去処理量2.7 kg-F/d、リサイクル量27.0 kg-F/dであり、フッ素負荷のうち90%をリサイクル可能と試算できる。本フッ素リサイクルシステムの導入により、汚泥発生量の大幅な削減とフッ素のリサイクルの達成が期待できる。

6. 納入実績

2006年3月に、某フラットパネルディスプレイ事業者向けにFTRユニット第1号機を納入した。写真5に外観を示す。

7. おわりに

フッ素及び水にかかわる環境負荷を低減し、更に再資源化が容易な形態で排水中のフッ素を分離濃縮する新規



写真5 実機の外観 (1号機)
Photo 5 Commercial FTR unit

06-102 05/212

開発の電気透析装置FTRと、濃縮されたフッ素をフッ酸原料として再資源化するフッ素再資源化装置、そしてこれらを組み合わせたフッ素リサイクルシステムについて紹介した。本装置及びシステムが、半導体、フラットパネルディスプレイ、電子部品などの製造工場の環境対策、そしてフッ素の資源問題に貢献すると確信している。

参考文献

- 1) 業種別廃棄物処理・リサイクルガイドライン, 平成13年9月改定版, 経済産業省
- 2) 貿易統計, 財務省
- 3) 化学物質排出把握管理促進法, 平成17年7月施行