

半導體業廢棄物資源化技術手冊

目 錄

	頁次
第一章 前言	1
1.1 緣起	1
1.2 技術手冊內容說明	2
第二章 產業概況	3
2.1 產業定義	3
2.2 產業發展沿革	3
2.3 產業結構	4
2.4 工廠分佈	5
2.5 工廠規模	6
2.6 產銷現況	6
第三章 產業製程概述	9
3.1 原理簡介	9
3.2 產品種類	10
3.3 製造流程	12
第四章 廢棄物特性及現況	21
4.1 廢棄物產源及種類	21
4.2 廢棄物清理相關法規	26
4.3 廢棄物清理及處置現況	32
第五章 廢棄物資源化技術	35
5.1 電子廢料資源化技術	35
5.2 廢酸資源化技術	46
5.3 含氟廢水結晶化技術	49

5.4 氟化鈣污泥資源化技術	56
5.5 廢壓模膠資源化技術	69
5.6 廢溶劑資源化技術	73
5.7 廢晶圓資源化技術	92
第六章 廢棄物資源化案例	97
6.1 電子廢料資源化案例	97
6.2 廢酸資源化案例	106
6.3 含氟廢水結晶化資源化案例	109
6.4 氟化鈣污泥資源化案例	113
6.5 廢壓模膠資源化案例	115
6.6 廢溶劑資源化案例	118
參考文獻	125
附件 水泥窯或旋轉窯使用廢溶劑作為輔助燃料認定原則	129

圖 目 錄

	頁次
圖 2.1 我國半導體製造業之產業結構圖.....	4
圖 3.1 半導體產品分類圖.....	11
圖 3.2 矽晶圓之製造流程圖.....	13
圖 3.3 IC 晶圓之製造流程圖.....	14
圖 3.4 IC 切割及構裝之製造流程圖.....	18
圖 4.1 矽晶圓之製造流程及廢棄物產源圖.....	21
圖 4.2 IC 晶圓之製造流程及廢棄物產源圖.....	22
圖 4.3 IC 封裝之製造流程及廢棄物產源圖.....	24
圖 4.4 光罩之製造流程及廢棄物產源圖.....	25
圖 5.1 以物理分離法分離電子廢料流程圖.....	36
圖 5.2 顎式破碎機各型式之示意圖.....	37
圖 5.3 偏心破碎機型式之示意圖.....	37
圖 5.4 衝擊破碎機型式之示意圖.....	38
圖 5.5 轉輪破碎機型式之示意圖.....	38
圖 5.6 靜電分選機各型式之示意圖.....	39
圖 5.7 濕式冶金法處理流程圖.....	40
圖 5.8 火煉法處理電子廢料流程圖.....	42
圖 5.9 電子廢料資源化處理流程圖.....	45
圖 5.10 半導體廠廢磷酸產生位置圖.....	47
圖 5.11 典型流體化床結晶法處理流程圖.....	50
圖 5.12 $\text{CaCl}_2\text{-NaF}$ 系統及含氟廢水- CaCl_2 系統中氟化鈣之介穩區.....	51
圖 5.13 排放水中氟離子濃度與鈣鹽加藥量關係圖.....	53
圖 5.14 含氟廢水冰晶石結晶處理流程圖.....	55

圖 5.15	螢石之外觀形狀圖	57
圖 5.16	一貫作業煉鋼流程圖	61
圖 5.17	電弧爐煉鋼業之製造流程圖	62
圖 5.18	含氟廢水以鈣鹽化學混凝沈澱法處理流程圖	64
圖 5.19	瓷磚之製造流程圖	67
圖 5.20	氟化鈣污泥作為瓷磚添加料資源化流程圖	68
圖 5.21	水泥製造流程圖	71
圖 5.22	廢壓模膠資源化流程圖	72
圖 5.23	布雷登有機溶劑回收系統流程圖	77
圖 5.24	溶劑吸收法示意圖	78
圖 5.25	活性炭吸附再生示意圖	79
圖 5.26	催化燃燒法流程圖	79
圖 5.27	簡易回收裝置操作步驟圖	83
圖 5.28	液體噴注式焚化爐示意圖	87
圖 5.29	流體化床焚化爐示意圖	88
圖 5.30	機械爐床焚化爐示意圖	89
圖 5.31	旋風窯焚化爐示意圖	90
圖 5.32	晶圓再生流程圖	93
圖 5.33	單晶矽太陽能電池製造流程圖	95
圖 6.1	A 廠電子廢料物理分離處理流程圖	98
圖 6.2	A 廠電子廢料中混合金屬資源化處理流程圖	99
圖 6.3	A 廠電子廢料中非金屬成份資源化處理圖	99
圖 6.4	A 廠黃金精煉資源化處理流程圖	100
圖 6.5	A 廠黃金電溶精煉資源化處理流程圖	101
圖 6.6	A 廠電子廢料裸露鍍金層資源化處理流程圖	101
圖 6.7	A 廠電子廢料中貴金屬鈀資源化處理流程圖	102
圖 6.8	A 廠電子廢料中貴金屬鈀資源化處理示意圖	103

圖 6.9	B1 廠廢棄物處理流程圖	104
圖 6.10	B2 廠廢棄物資源化處理流程圖	105
圖 6.11	廢硫酸製成聚氯化鋁資源化流程圖	107
圖 6.12	廢磷酸製成生物營養源資源化流程圖	108
圖 6.13	廢磷酸資源化流程圖	108
圖 6.14	C 廠含氟廢水流體化床結晶處理流程圖	110
圖 6.15	進出流水氟離子濃度變化圖	110
圖 6.16	D 廠含氟廢水處理流程圖	112
圖 6.17	D 廠流體化床結晶槽進出水氟離子濃度變化圖	112
圖 6.18	E 廠氟化鈣污泥資源化處理流程圖	114
圖 6.19	F 廠廢壓模膠於水泥廠資源化流程圖	116
圖 6.20	F 廠廢壓模膠資源化處理示意圖	117
圖 6.21	G 廠廢溶劑回收處理流程圖	119
圖 6.22	廢溶劑回收裝置規格尺度參考圖	121
圖 6.23	H 廠廢異丙醇資源化處理流程圖	122

表 目 錄

	頁次
表 2.1 半導體製造業工廠依縣市統計分佈表.....	5
表 2.2 半導體製造業工廠依員工人數統計分佈表.....	6
表 2.3 1991~2000 年國內半導體製造業產銷統計表.....	7
表 3.1 半導體製程常使用之蝕刻液.....	17
表 4.1 半導體業之廢棄物種類及產源表.....	25
表 4.2 半導體業廢棄物相關法規彙整表.....	26
表 4.3 一般事業廢棄物貯存方法及設施標準.....	27
表 4.4 有害事業廢棄物貯存方法及設施標準.....	27
表 4.5 事業廢棄物清除標準.....	28
表 4.6 已公告之一般事業廢棄物再利用類別一覽表.....	30
表 4.7 半導體業各類廢棄物產生量推估表.....	32
表 4.8 半導體業各類廢棄物清理現況表.....	33
表 5.1 電子廢料資源化處理技術優缺點比較表.....	44
表 5.2 螢石在工業用途上之品質要求表.....	58
表 5.3 各行業所需螢石之品質要求表.....	59
表 5.4 中國國家標準卜特蘭水泥化學成份標準規定表.....	70
表 5.5 各行業產生廢溶劑主要種類表.....	74
表 5.6 新竹科學園區產生廢溶劑之數量統計表.....	75
表 5.7 半導體業產生廢溶劑主要特性一覽表.....	75
表 5.8 常見之有機溶劑物理及化學特性一覽表.....	76
表 5.9 氣態廢溶劑回收技術之優缺點比較表.....	80
表 6.1 氟化鈣污泥作為鋼鐵業助熔劑再利用之限制規範.....	115

序

隨著台灣經濟成長與產業升級，半導體產業的產值持續成長，已成為目前台灣最重要的經濟指標之一。但隨著半導體業之高度成長，其中所衍生之工業污染問題也日益受到重視，而由於半導體業使用之原物料包括許多特殊化學品，國內傳統之清除處理機構業者對於這些化學物質之特性及處理技術均十分陌生，使其在污染防治上無所適從，造成產業競爭之阻力。然而產業的穩定成長是國家經濟發展與國家競爭力的重要指標。國家經濟的升級需要企業生產力的持續成長；而企業生產力的提升除必須藉著提高產品品質、增加產品特性、改善生產技術及提高生產效率外，如何藉著提升企業環保績效以提升企業整體經營效益，已成為另一重要關鍵因素。

本局為工業主管機關，長期扮演協助輔導改善的角色，為協助產業導入正確的環保觀念及技術，以提升企業環保及經營績效，多年來結合產、官、學、研的力量，積極推動各項宣導、輔導及推廣措施，希望能協助產業界降低環境污染風險，提升企業形象，同時達到降低生產成本，提升產業競爭力。

本局於九十年度委託財團法人台灣綠色生產力基金會執行「資源化工業輔導計畫」，由該基金會於計畫執行中彙整各界之廢棄物資源化相關技術編纂成冊，本技術手冊之內容主要陳述半導體業廢棄物資源化之相關技術並輔以案例，期盼除能提供業界參考外，並對於廢棄物資源化技術之認知逐步提升，使台灣未來能發展成為真正之「綠色矽島」。

經濟部工業局 謹誌

中華民國九十年十二月

第一章 前 言

1.1 緣起

近年來，台灣在政府與民間共同努力之下，使國內工業持續高度成長，為國家經濟發展及國民生活水準提昇帶來不可忽視的改善。然而隨著工商經濟之成長，產業在工業污染防治及廢棄物處理之觀念上，雖多已有所認識，但在技術上常未能伴隨工業之發展而進步，以致工業發展與環境保護兩者之間時有衝突。因此如何在兩者兼顧的情況下，使產業在持續發展的同時，亦能落實污染防治工作，使產業得以永續經營成長，實為政府與業界共同亟待解決之課題。

半導體產業隨著台灣經濟之成長，在歷經二十年之發展中，使台灣之產業型態由傳統勞力密集產業轉型為知識、資本與技術密集之高科技產業，因此未來隨著電子資訊工業的蓬勃發展，將使得該產業成長更加快速。所謂半導體工業，即是在矽半導體上製造電子元件，而電子元件之完成，則由精密複雜的積體電路所組成，積體電路在我們的日常生活當中，幾乎可以說已達到無所不在的地步，其主要應用領域除電腦資訊工業以外，已廣泛的應用在各種的消費性與國防性的電子產品與通訊產品上，如：音響、電視、雷達及無線電話等。此外，積體電路在未來的運輸工業，及多媒體產業上的價值與影響力，也是難以估計，如 1999 年的產值比 1998 年增加 62%，由 1,225 增加至 1,987 億新台幣；至 2000 年的產值又提升至 2,872 億新台幣，較前一年(1999 年)增加 45% 以上。由於積體電路的各種應用的擴張與發展，雖然這個產業已經存在數十年之久，但是它的市場與影響力還在持續的擴大當中，且全世界各主要的工業國家，莫不傾全力的投注在半導體業這個高科技產業裏，期能掌握這個號稱是「國力指標」的產業。

但由於高科技產業之迅速發展，其中所產生之環境污染特性與傳統工業較為不同，雖然半導體業者對於環境保護之投資已遠高於傳統工業，但無可諱言的仍有許多未臻完善之處。例如所產生之各種廢棄物，雖仍可採以傳統之掩埋、焚化或固化等方式處置，但對於其中仍含有可資源化潛力之廢棄物不予回收即予處置殊為可惜，因此本年度在經濟部工業局「資源化工業輔導計畫」之政策指導下，針對半導體業著手進行廢棄物資源化技術手冊之編寫工作，希望能提昇業界對廢棄物資源化專業技術之認知，進而增進產業整體之環境績效，使台灣未來能發展成為真正之「綠色矽島」。

1.2 技術手冊內容說明

本技術手冊彙整內容包括：

1. 產業概況：說明產業之定義、發展沿革、結構、工廠分佈、規模以及產銷現況。
2. 產業製程概述：說明產業製程原理、產品種類及製程介紹。
3. 廢棄物特性及現況：說明產業產生廢棄物之種類及產源、廢棄物清理及處置現況。
4. 廢棄物資源化技術：說明產業所產生之廢棄物可資源化之相關技術介紹，本章介紹可資源化之廢棄物種類有：電子廢料、廢酸、含氟廢水、氟化鈣污泥、廢壓模膠、廢溶劑及廢晶圓等七項。
5. 廢棄物資源化案例介紹：說明前章可資源化之廢棄物其資源化技術案例介紹。

第二章 產業概況

2.1 產業定義

依據「中華民國行業標準分類」中對於半導體製造業之定義為：凡從事各種半導體製造之行業均屬之。包括以下：晶圓製造、電晶體製造、閘流體製造、記憶體製造、二極體製造、積體電路(IC)製造及積體電路(IC)測試封裝等六個製程均屬之。

半導體製程依材料大致可區分為以矽及砷化鎵二種為主，國內目前主要是以矽為主要材料生產，因此本手冊中以矽半導體為基礎(silicon-based)之生產製程資源化技術為編撰之對象。

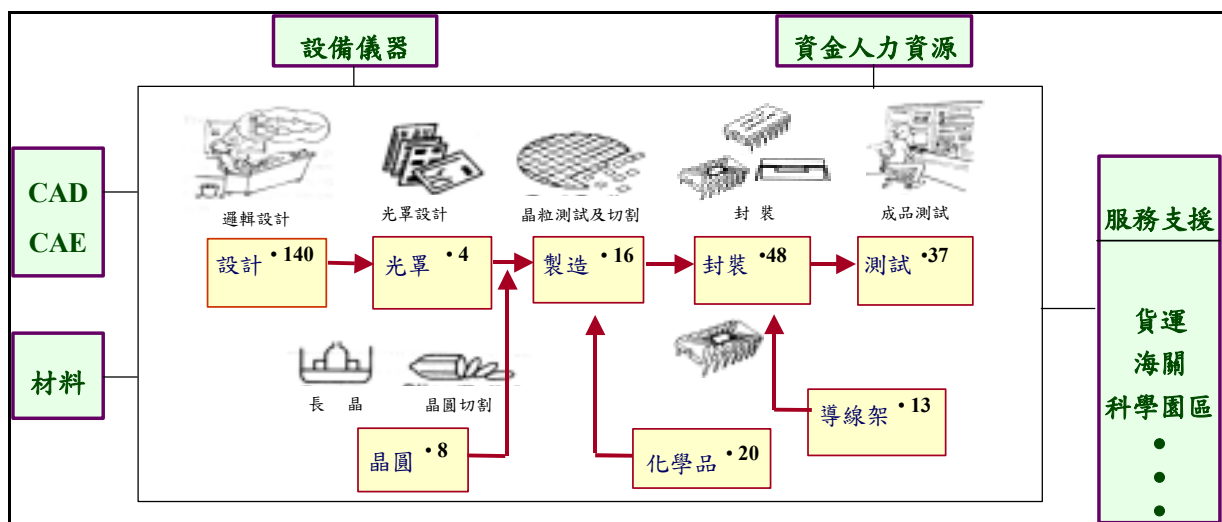
2.2 產業發展沿革

我國半導體產業之發展起始於 1980 年成立之聯華電子公司，但在之前國內便已有部份工廠協助國際大廠進行後段封裝、測試製程之代工，而在近幾年來因著國內產、官、學、研各界之努力下，逐步奠定半導體業之基礎。其發展歷程自 1980 年由聯華電子建立 IC 製造技術，至 1987 年成立台積電公司首度建立國內 IC 專業代工策略模式，其後於 1994 年成立之世界先進公司而建立國內自有品牌之 DRAM，並成為國內生產八吋廠之先鋒，其八吋晶圓之生產迄今仍成為國內半導體業之生產主力。由於半導體產業之高獲利吸引國內廠商積極參與，亦帶動週邊產業之投入，更促使國際級相關產業大廠開始積極投入台灣市場，開創我國半導體產業前所未有之璀璨歲月，並奠定我國半導體產在國際上之地位。而未來隨著後 PC 時代之來臨，系統產品將朝向輕、薄、短、小之趨勢，相對之 IC 產品必須走向整合多顆晶片之系統單晶片(SoC)之時代，以符合系統之需求，因此 IC 設計業將日益重要，且為半導體產業未來發展之關鍵。

2.3 產業結構

目前國際半導體大廠之生產經營模式多以設計、製造、封裝、測試，甚至系統產品上下游一元化生產之方式經營，而我國廠商則是將資源集中於各家專長領域專業生產製造，於整體產業中完整且垂直分工，形成相互支援體系，如此不同於國際半導體同業之生產方式，雖然大部份業者之規模仍小，但就目前專業分工營運模式下，不僅大幅降低產業風險，並且有助於提升產業整體之生產效率及應變產業環境之快速變遷。

目前國內產業由上游至下游可分為三種工業，一是以 IC 之製造有直接關係的工業，其包括晶圓製造業、IC 製造業、IC 封裝業等；二是輔助 IC 製造之工業，其包括有 IC 設計業、光罩製造業、IC 測試業、化學品業、導線架工業等；三是提供 IC 製造支援之工業，如設備、儀器、電腦輔助設計工具工業等。而所生產之各種型式之矽晶圓可提供如電力及電子器材業、電腦資訊業、精密機械業、光電資訊業、光電通訊業及光電元件業使用。其產業結構如圖 2.1 所示。



資料來源：「第四屆全國工業發展會議」電子資訊工業發展願景與策略會議資料，民國 90 年 5 月。

圖 2.1 我國半導體製造業之產業結構圖

2.4 工廠分佈

依據經濟部統計處八十九年十二月出版之中華民國台閩地區各行業工廠名錄，彙整半導體製造業名單，目前營運中工廠家數計 306 家，其中分佈在新竹以北，其工廠家數以台北縣為最多，其次為新竹縣、新竹市、桃園縣。各縣市半導體製造廠商廠家分佈如表 2.1 所示。

表 2.1 半導體製造業工廠依縣市統計分佈表

縣市別	工廠家數	百分比(%)
台北市	11	3.6
高雄市	20	6.5
台北縣	89	29.1
宜蘭縣	4	1.3
桃園縣	33	10.8
新竹縣	65	21.2
苗栗縣	6	1.9
台中縣	11	3.6
彰化縣	0	0
南投縣	0	0
雲林縣	0	0
嘉義縣	2	0.7
台南縣	7	2.3
高雄縣	4	1.3
屏東縣	0	0
基隆市	2	0.7
新竹市	50	16.3
台中市	2	0.7
嘉義市	0	0
台南市	0	0
花蓮縣	0	0
台東縣	0	0
澎湖縣	0	0
合計	306	100

資料來源：經濟部統計處工廠名錄(89.12)

2.5 工廠規模

依據工廠名錄之資料顯示，半導體製造業之工廠員工人數大多為10~50人之工廠，約佔工廠家數之38%；其次為100~500人之工廠，約佔工廠家數比例之25%，又1,000人以上之工廠，約佔工廠家數之7%。半導體製造業工廠依員工人數統計如表2.2所示。

表 2.2 半導體製造業工廠依員工人數統計分佈表

員工人數	工廠家數	百分比(%)
10人以下	28	9
11~50人	116	38
51~100人	48	16
101~500人	75	24
501~1,000人	18	6
1,001以上	21	7
合計	306	100

資料來源：經濟部統計處工廠名錄(89.12)

2.6 產銷現況

由於半導體之技術日新月異，產品世代交替與技術更新迅速，各產品及產量之數據以經濟部統計處生產月報統計之資料為依據，其產品之產銷資料整理如表2.3所示。依據經濟部工業生產統計月報之資料顯示，台灣地區近十年來各種半導體產品之成長極為快速，其主要原因乃因台灣半導體業之專業分工及產業集中群聚之成果。

表 2.3 1991~2000 年國內半導體製造業產銷統計表

年份	IC製造(千只)		二極體(千只)		電晶體(千只)		代工晶圓(千片)		構裝IC(千只)	
	生產	銷售	生產	銷售	生產	銷售	生產	銷售	生產	銷售
1991	—	—	6,204,083	6,325,875	1,426,981	1,456,817	—	—	—	—
1992	—	—	6,307,597	6,560,540	1,769,803	1,798,531	—	—	—	—
1993	—	—	7,601,049	7,667,070	1,901,285	1,999,114	—	—	—	—
1994	2,530,740	2,448,194	7,945,786	9,048,631	2,462,251	2,576,754	3,687	3,786	5,641,426	5,928,168
1995	3,378,203	3,823,330	8,926,073	10,924,693	2,940,265	3,012,528	3,804	3,850	6,561,889	6,932,240
1996	3,754,227	3,881,990	8,720,424	9,666,042	2,884,834	2,922,733	3,276	3,382	6,627,320	7,089,433
1997	4,194,783	4,831,068	9,505,270	11,170,920	3,450,267	3,473,969	3,921	3,969	8,534,113	9,211,651
1998	3,682,060	3,633,828	8,586,351	10,359,657	2,886,561	3,595,431	3,201	3,227	9,908,515	10,689,141
1999	3,553,056	3,646,573	9,799,785	12,520,895	3,373,602	4,394,360	4,454	4,574	10,636,697	11,771,039
2000	4,340,258	4,339,090	11,596,915	16,015,041	3,415,778	4,352,169	7,560	7,773	12,981,407	13,988,566

資料來源：經濟部工業生產統計月報，民國 90 年 5 月。

註：“—”表無統計資料。

第三章 產業製程概述

半導體產業之內容包括晶圓、電晶體、閘流體、記憶體、二極體、積體電路(IC)及積體電路(IC)測試封裝等之製造，雖然產品種類繁多，名稱各異，不過其中許多元件之製程基本原理及技術差異不大。製造半導體元件最常用的半導體材料是矽，矽是地殼中最常見的元素，許多石頭成分都含有二氧化矽，但是將其製成矽晶片後卻非常值錢。其製造方法是於矽半導體上製造電子元件，其電子元件之完成則由精密複雜之積體電路(Integrated Circuit, 簡稱 IC)所成，IC 之製作過程主要是應用晶片氧化層成長、微影、蝕刻、雜質擴散、離子植入及薄膜沈積等技術，每一層電路都包含這些步驟，週而復始，一層層構建上去。半導體業製造技術發展趨勢，產品以朝向輕薄短小化，製程朝向晶圓直徑更大、元件更小、高密度及自動化生產為目標，品管上朝向提升良率為主。

3.1 原理簡介

半導體之特性係指其材料之導電性介於導體及非導體之間，由於此材料之導電率可經由人工方式予以改變及有效控制，因此便具有實用價值，自 1833 年法拉第發現此材料之特性迄今，半導體工業之研究發展便一日千里，而成為現今人類生活不可或缺之產品。

半導體通常採用矽當作導體，乃因矽晶體內每個原子貢獻四個價電子，而矽原子內部原子核帶有四個正電荷。相鄰原子間之電子對，構成原子間之束縛力，因此電子被緊緊地束縛在原子核附近，而傳導率相對降低。當溫度升高時，晶體的熱能使傳給共價之電子，而造成共價鍵斷鍵，產生可移動之傳導電子及空缺待補之鍵結，這種不完全的共價鍵稱為「電洞」(hole)，可成為電荷之載子。於純半導體中，

由熱能產生之載子濃度非常低，並無實用價值，故可利用摻雜質之方式，將少量之三價或五價原子加入純矽中，乃形成有外質或摻有雜質之半導體，提高改變傳導電子或電洞之濃度。而依照所摻雜之原子特性(三價或五價)，可分為施體及受體二種。

1. 施體(donor)

當摻入之雜質為五價電子之原子(如磷、砷等)時，此原子取代一個矽原子的位置，僅需提供四個價電子即可與周圍之矽原子形成共價鍵結，多餘一個價電子成為不受束縛之電子，即成為電流載子。因貢獻一個額外電子載子，稱為施體(donor)。利用此方式摻雜之半導體，具有多數電子載子，少數電洞載子性質者，稱為 n 型半導體，即取其多數載子帶負電(negative)之意。

2. 受體(acceptor)

當摻入之雜質為三價電子之原子(如硼)時，此原子取代一個矽原子的位置，僅可填滿三個共價鍵，第四個空缺形成一個電洞，故稱此類雜質為受體(acceptor)。利用此方式摻雜之半導體，具有多數電洞載子者，稱為 p 型半導體，即取其多數電洞載子帶正電(positive)之意。

前述 n 型或 p 型半導體，雖然各具有不同高低濃度之傳導電子，但相對地亦有對應相同濃度之正負離子，因此均仍屬中性材料。而利用相關技術，以控制摻雜之種類及濃度，產生所需電子濃度之導電率，可說是用半導體材料最吸引人之處。而半導體各種產品即依上述基本原理，就不同工業需求使用不同製程、原料或添加物等，以完成複雜之積體電路。

3.2 產品種類

半導體產業之產品主要可分為積體電路、分離式元件及光電半導體三種。其各類產品之各元件分類整理如圖 3.1 所示。

1. 積體電路(integrated circuit)：係指將一包含線路及電子元件之電路

設計，作在一矽晶片上，使其具有處理資訊之功能，依功能可將其分為四類產品：記憶體 IC、微元件 IC、邏輯 IC、類比 IC。

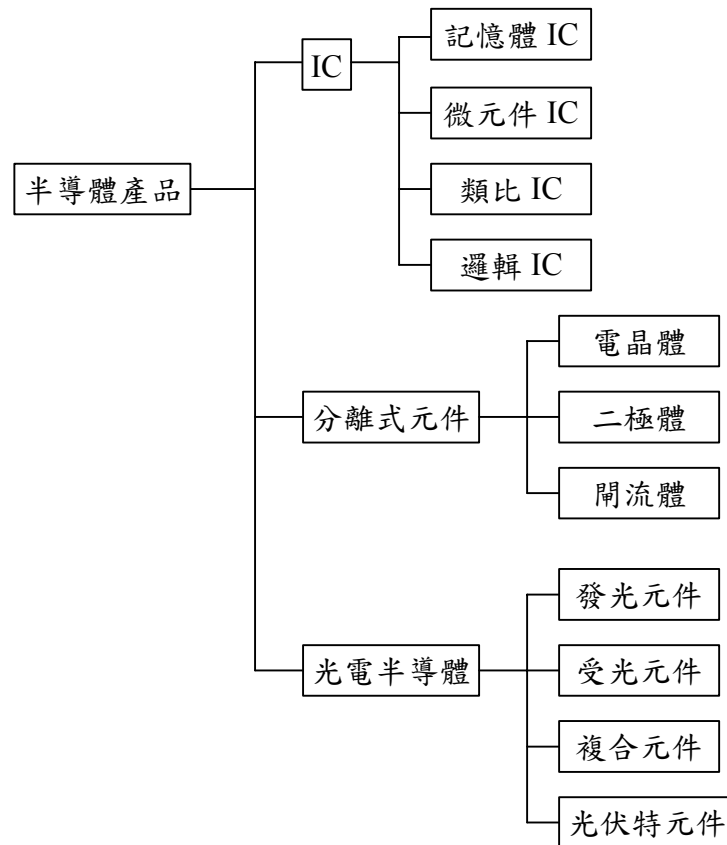


圖 3.1 半導體產品分類圖

- (1) 記憶體 IC：記憶體 IC 是用以儲存資料之元件，通常用於電腦、電視遊樂器、電子辭典上。包括有 DRAM、SRAM、Mask ROM、EPROM、EEPROM 及 Flash 等。
- (2) 微元件 IC：指具有特殊資料運算處理功能之元件，有三種主要產品：微處理器，如電腦中之 CPU；微控制器，如音效卡、影視卡；數位訊號處理 IC，如語音及通訊系統。
- (3) 類比 IC：常用於語言及音樂 IC、電源管理與處理之元件。
- (4) 邏輯 IC：用於特殊資訊處理功能而設計，目前常用於數位相機、

- 3D Game、筆式輸入辨認等。
2. 分離式元件：係指一般電路設計中與半導體有關之元件。常見之元件有二極體、電晶體、閘流體等。
 - (1) 二極體(diode)：將 p 型半導體和 n 型半導體接合在一起，即成為 pn 接面二極體，通常稱為二極體，依其功能大致可分為用於低頻整流電路之整流二極體、用於高頻檢波電路之檢波二極體、用於音響電路之偏壓二極體、用於控制電路之開關二極體、穩壓用之稽納二極體及調諧用變容二極體。
 - (2) 電晶體(transistor)：電晶體之結構很像二極體，但較二極體多出一個接合面，是將 n 型半導體與 p 型半導體以 npn 或 pnp 順序接合而成之半導體元件，其中間之夾層為極薄 n 型或 p 型半導體。電晶體之主要功能一為放大信號(電流放大)，一為控制電路(開關)。
 - (3) 閘流體(thyristor)：閘流體是一種含有三個 pn 接面之 npnp 型四層半導體元件，是具有開關功能之元件，利用控制閘流體之開關原理，用以控制通過之電壓強度，達到維持平均電壓而又不浪費電能之目的。
 3. 光電式半導體：指利用半導體中電子與光子之轉換效應所設計之材料與元件。主要產品包括發光元件、受光元件、複合元件及光伏特元件等。

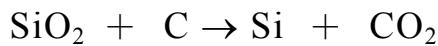
3.3 製造流程

在半導體製造業中各類產品之製造是以矽晶圓為基本材料，經過表面氧化膜之形成及感光劑之塗佈後，結合光罩進行曝光、顯像，使晶圓上形成各種電路，再經蝕刻、光阻液之去除及不純物之添加後，進行金屬蒸鍍，使各元件之線路及電極得以形成，最後進行晶圓探針檢測，然後切割成晶片，再經黏著、連線及包裝等組配工程而成產品。半導體業之製程依其所使用之原料及其行業加工性質大致可概分為三

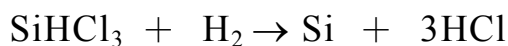
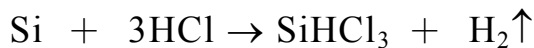
部份，主要分為晶圓製造(上游)、晶圓之積體電路製造(中游)及晶圓切割、構裝(下游)等三大類流程，分別說明如下：

1. 晶圓(wafer)製造

目前半導體製造之主要材料為矽晶，其製程是利用 Czochralaki 及 Bridgeman 兩種方法來長出晶柱，其中單晶矽主要是利用 Czochralaki 方法製造，在晶體成長之前，需先將原始材料純化，例如單晶矽是用矽砂(SiO₂)來提煉，由於矽砂通常是以化合物型態存在於地球上，故需先將其他元素分開，以下是其純化步驟：



此步驟係經由電弧爐提煉生成之矽其純度約為 99%，仍不符半導體產品需求，故需再純化。



此步驟可產生超純度之多晶矽，以作為成長單晶之用。

Czochralaki 晶體成長是將多晶矽放入坩堝內加熱，溫度是矽的熔點(1415°C)，長晶時將特定晶種浸入熔湯中，並同時旋轉拉出，矽原子便依照晶種晶向，一層層長上去，最後得到圓柱狀之晶棒。圓柱之直徑則由控制坩堝之溫度及旋轉之速度決定之。此晶棒經過研磨、切片、清洗、拋光等步驟製成可提供積體電路用矽晶圓成品。其流程簡示如圖 3.2 所示。

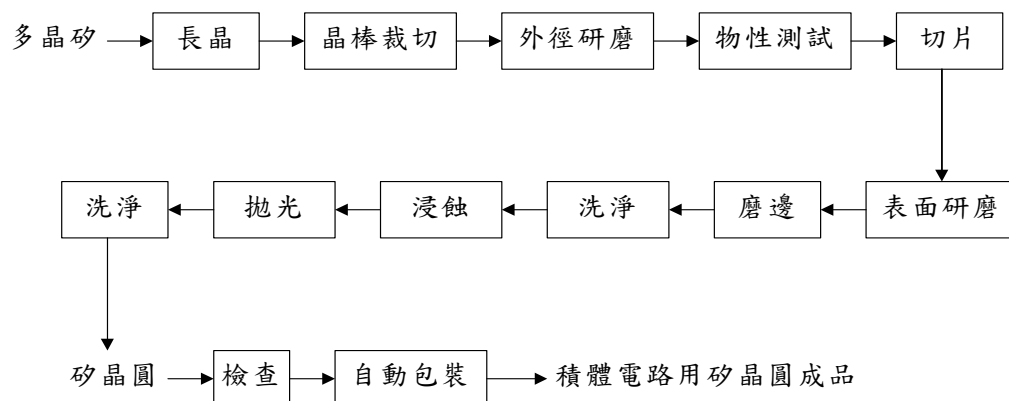


圖 3.2 矽晶圓之製造流程圖

2. 晶圓之積體電路(integrated circuit)製造

將前述產製之各種規格晶圓，經由電路設計及光罩設計後，以晶圓進行晶片積層製造，包括氧化、擴散、離子植入、薄膜、微影蝕刻等程序，由於積體電路上電路之設計是層狀結構，因此需經過多次光罩、圖形製作、形成線路與元件等步驟循環數次甚至數十次之重複程序，最後經過測試後才能完成生產各種用途之晶圓。其製程簡示如圖 3.3 所示，並分別說明如下。

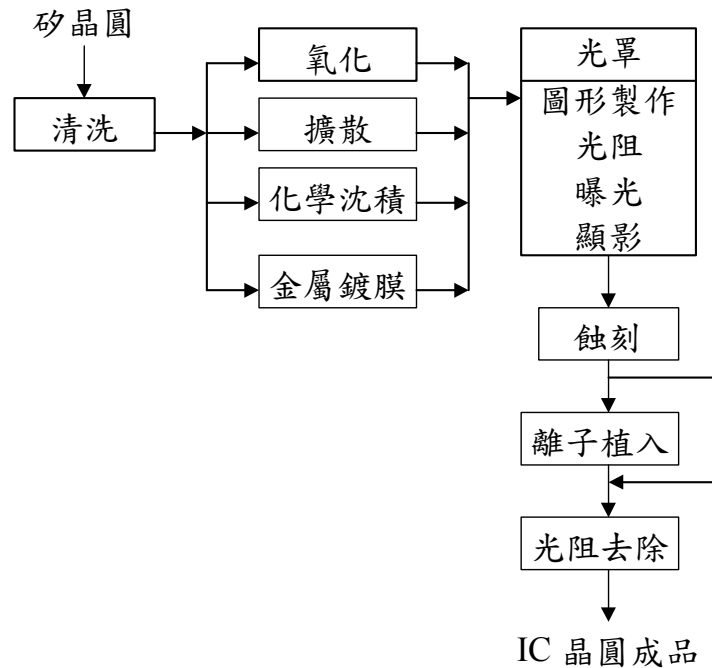


圖 3.3 IC 晶圓之製造流程圖

(1) 氧化(oxidation)

氧化是利用高溫爐於矽晶表面予以氧化，所生成之氧化層 (SiO_2) 主要是當作雜質擴散時之窗口，亦可作為電子元件電性絕緣及製程掩膜之用。

(2) 擴散(diffusion)

利用雜質擴散方法以形成 pn 接合面是目前最常使用之技術，將待擴散之晶體置入高溫爐中，通入所要摻雜之氣體(如含磷或硼之氣體)，雜質進入晶體表面後，從濃度高向濃度低之方向擴散，以形成 pn 接合面，此接面之深淺可由擴散時間長短控制之。

(3)化學氣相沈積(chemical vapor deposition, CVD)

化學沈積是一種沈積薄膜之技術，所沈積之薄膜可為絕緣體、導體或半導體。其製程是將含有被沈積物質之氣體導入反應室內，於受熱之晶圓表面產生一層薄膜，此製程與製作氧化層類似，利用化學沈積可生成之薄膜如多晶矽、氮化矽、鎢或銅金屬之薄膜材料等。

(4)金屬鍍膜(metal deposition)

金屬鍍膜又稱物理鍍膜，可分為蒸鍍及濺鍍二種，利用加熱或電漿等方式將晶圓表面鍍著一層金屬層，作為連接 n、p 層之金屬接觸，再透過後續之微影及蝕刻，以獲得所需之電路。

(5)光罩(mask)

光罩製作是將已設計好的電路圖以曝光機打在光罩製作材料(一般為石英玻璃或乳劑玻璃)上，於玻璃之鉻層上形成 IC 製造所需之線路，並使用顯影劑將電路圖顯示出來，再利用蝕刻等技術，將鉻層上之電路圖部份蝕化掉，即完成光罩成品。於製造 IC 時則需將光罩之線路圖轉印至矽晶圓上以生產 IC 晶圓。

(6)微影(photo-lithography)

微影是將光罩上之圖案轉移到已上光阻之晶圓上之製程，主要包括晶圓表面處理、光阻塗佈、烘烤、光罩對準、曝光及顯影等程序，以獲得所需之電路圖形。由於採用之感光劑易曝光，製程之照明必需在偏黃色光之可見光環境下操作，故通常稱此區為黃光區。

常用之光阻劑成份包括有：

- Ethylene glycol monomethyl ether acetate (EGME acetate)
- Ethylene glycol monomethyl ether (EGME)
- Ethylene glycol monoethyl ether acetate (EGEE acetate)
- Ethylene glycol monoethyl ether (EGEE)
- Propylene glycol monomethyl ether acetate (PGMEA)
- N-methyl-2 pyrrolidone (NMP)
- Diethylene glycol dimethyl ether
- Methyl-3-Methoxy Propionate
- Methyl Amyl Ketone
- Novolak resin
- Polyamidic acid ester
- Methylacrylic ester

(7) 蝕刻 (etch)

晶圓曝光處理，由顯影液將曝光區之正光阻溶解後，再經過蝕刻去除曝光區之絕緣層，而留下之部份即為所需要之電路圖。蝕刻方式可分為乾蝕刻及濕蝕刻，一般濕蝕刻較常使用之蝕刻液詳列如表 3.1 所示，主要為硝酸(HNO_3)、氫氟酸(HF)、醋酸(CH_3COOH)、鹽酸(HCl)或磷酸(H_3PO_4)、過氧化氫(H_2O_2)等之溶液。乾式蝕刻則利用低壓放電將氣體(如： Cl_2 、 CF_4 、Ar 等)電離成電漿予以蝕刻。

(8) 離子植入 (ion implantation)

離子植入法是將三族或五族之雜質，以離子之型式，經加速衝擊進入穿透晶圓表面之薄膜，有別於前述擴散程序，離子植入可對植入區內摻雜濃度及深度加以精密控制，以進行圖案更精細，濃度更稀少精準之雜質植入。

表 3.1 半導體製程常使用之蝕刻液

蝕刻材料	蝕刻液組成
SiO ₂	HF / H ₂ O / NH ₄ F 或 HF / HNO ₃ / H ₂ O
Si ₃ N ₄	HF / H ₃ PO ₄
Al	HNO ₃ / CH ₃ COOH / H ₃ PO ₄ / H ₂ O
Au	KI / I ₂ / H ₂ O
Mo	H ₃ PO ₄ / HNO ₃ / CH ₃ COOH / H ₂ O
Pt	HNO ₃ / HCl / H ₂ O
W	KH ₂ PO ₄ / KOH / K ₃ Fe(CN) ₆ / H ₂ O

(9)去光阻(photoresist scrip)

利用去光阻劑將已完成之晶圓上剩餘之光阻劑去除。正光阻劑含光敏感之化合物、樹脂及有機溶劑等，負光阻劑為含光敏感之高分子，因此去光阻劑多為屬有機溶劑如二甲苯、甲苯、乙酸丁脂、ABS 等成份。

(10)清洗(clean)

在每個製程中前段或後段均必需進行之晶圓清潔過程統稱為清洗，清洗需依各製程對去除之污染物之要求而使用不同之溶劑，一般製程可能使用之清洗溶劑包括丙酮、異丙醇、甲醇、甲苯、二甲苯、三氯乙烯、三氯乙烷、乙二醇單甲醚等。

(11)測試(test)

在完成晶圓製造過程後，必需經過針測(probe)儀器測試其電

性功能，以符合允收標準，同時並可了解產品之良率，作為檢討製程品質之參考。未通過測試之不良品則予以降級、修補或丟棄。

3. 晶圓切割及構裝(die saw and package)

晶圓切割及構裝是利用塑膠或陶瓷包裝晶粒並配線，此製程之目的是在積體電路上製造保護層，以避免電路受到刮傷、破壞或污染等影響產品之功能，經過包裝後整個積體電路周圍會向外拉出腳架，作為與外界電路板電路及訊號連接之用。其製程簡示如圖 3.4 所示，並分別說明如下。

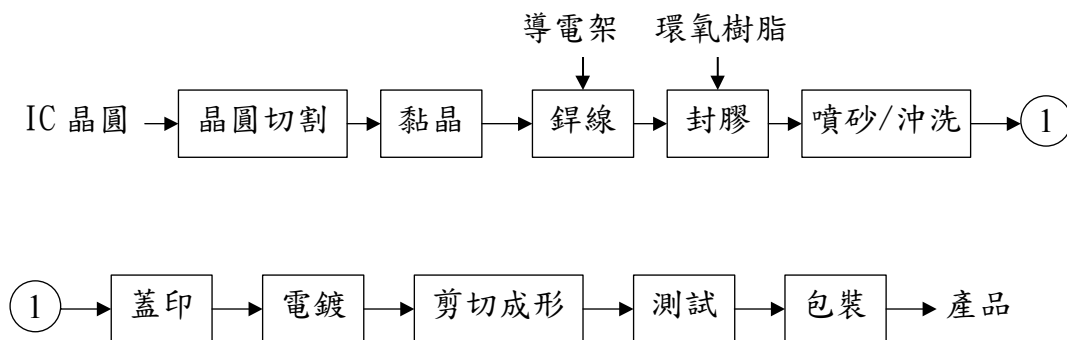


圖 3.4 IC 切割及構裝之製造流程圖

(1) 晶圓切割(die saw)

晶圓經過測試後，利用切割刀或鑽石刀及雷射槍將晶圓切割為一顆顆之晶粒，例如以 0.2 微米製程技術生產，每片八吋晶圓上可製作近六百顆以上之 64M DRAM。

(2) 黏晶(die bond)

黏晶是將已切割完成之晶粒以 epoxy 黏著固定於導線架上，導線架可提供晶粒黏著位置，並預設有可延伸 IC 晶粒電路之延伸腳，黏晶完成之導線架再傳輸至下一製程進行鍍線。

(3) 鍍線(wire bond)

鍍線是將晶粒上之接點以極細之金線連接至導線架下之引腳，藉此將 IC 晶粒之電路訊號傳輸到外界。

(4)封膠(mold)

封膠是將鐳線完成之導線架置放於框架上預熱後，再以壓模機封閉上下模將預熱之樹脂擠入模中，待樹脂充填硬化後，再開模取出成品。

封膠之目的主要為：防止濕氣侵入、支持導線、提供可手持之形體等。因此封膠完成後之成品，即於導線架上之每一顆晶粒均包覆外殼，並伸出外引腳互相串聯在一起。

(5)印字(mark)

利用印字機將所需之資訊印在封裝完成之膠體上，印字之目的，是註明商品之規格、商品批號、製造者、製造日期等資料，提供購買者參考，故務需力求清晰牢靠。

(6)剪切/成形(trim / form)

封膠完成之導線架需先將導線架上多餘之殘膠去除，再經過電鍍以增加外引腳之導電性及抗氧化性，而後再進行剪切成形。剪切之目的是將整條導線架上已封裝完之晶粒予以獨立分開，並將不需要之連接用之材料及凸出之樹脂切除。

成型則是將晶粒周圍伸出之外引腳再壓成各種預設之形狀，以便於後續裝置於電路板之用。

(7)測試/包裝(inspection / package)

半導體產品測試之目的除了確認晶粒在經過封膠及溫度冷熱變化對產品品質之影響外，亦可依測試結果將產品予以分級。此步驟之工作有時是由專業測試廠來執行，工廠利用高精密度之測試機台進行測試，之後再利用雷射掃瞄或人工檢視將不合格之產品檢出，未通過檢測之產品則予以降級、修補或丟棄。

檢測無誤之產品則直接於廠內進行烘烤，去除水氣後，再依客戶之需求進行包裝。由於測試程序是半導體製程中最後一道步驟，因此部份專業測試廠會將包裝完成之產品配合業主之要求直接運送至客戶處。

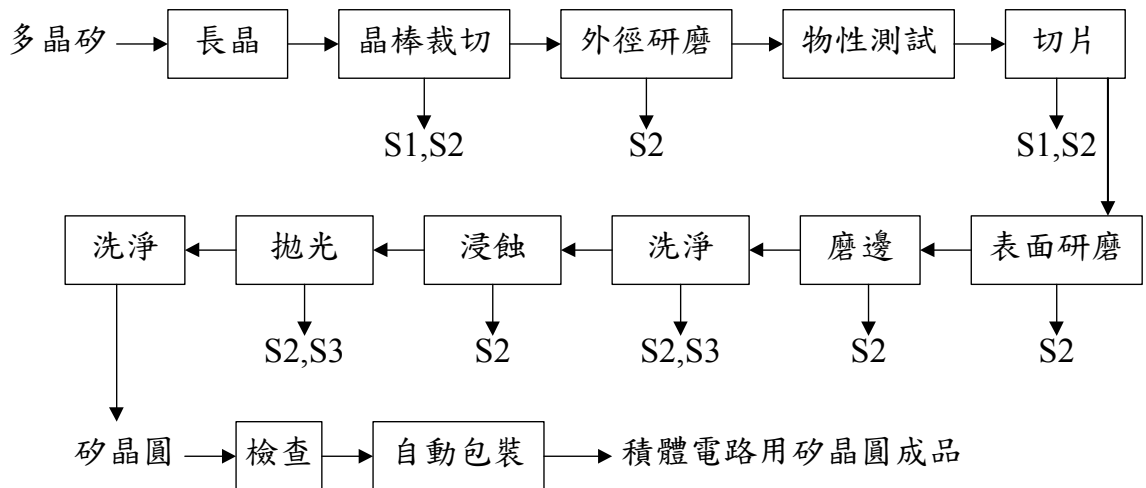
第四章 廢棄物特性及現況

半導體製造業因產品更新迅速，製造技術快速進步，故製程亦隨之更改，因著技術不斷革新，半導體製造時所使用之各種原料、化學品、氣體、能資源及其所產生廢棄物之種類及數量均在不斷增加之中，本章係針對各製程所可能產生之廢棄物予以說明，以提供相關單位及人員於清理及處置時之參考。

4.1 廢棄物產源及種類

4.1.1 矽晶圓製造

晶圓之製造流程主要是由多晶矽以生產提供 IC 製造用之矽晶圓成品，其中可能產生之廢棄物為廢晶片、廢溶劑、研磨污泥、廢切削油等。各廢棄物產生源詳如圖 4.1 所示。



- S1：晶棒頭尾料、晶片、切削油、含 Si 污泥
- S2：廢溶劑、廢塑膠
- S3：含氟污泥

圖 4.1 矽晶圓之製造流程及廢棄物產源圖

4.1.2 積體電路(IC)晶圓製造

積體電路之製程是在晶圓廠完成之矽晶圓上，以光罩印上電路圖樣，再經過物理及化學等方法，將電路及電路上之元件，在晶圓上作出以提供不同功能之用。由於 IC 上的電路設計是層狀結構，需經過多次前述之程序，始完成完整之 IC。其中可能產生之廢棄物為廢晶片、廢溶劑、廢酸鹼、含氟污泥等。各廢棄物產生源詳如圖 4.2 所示。並將製程廢棄物特性說明如下。

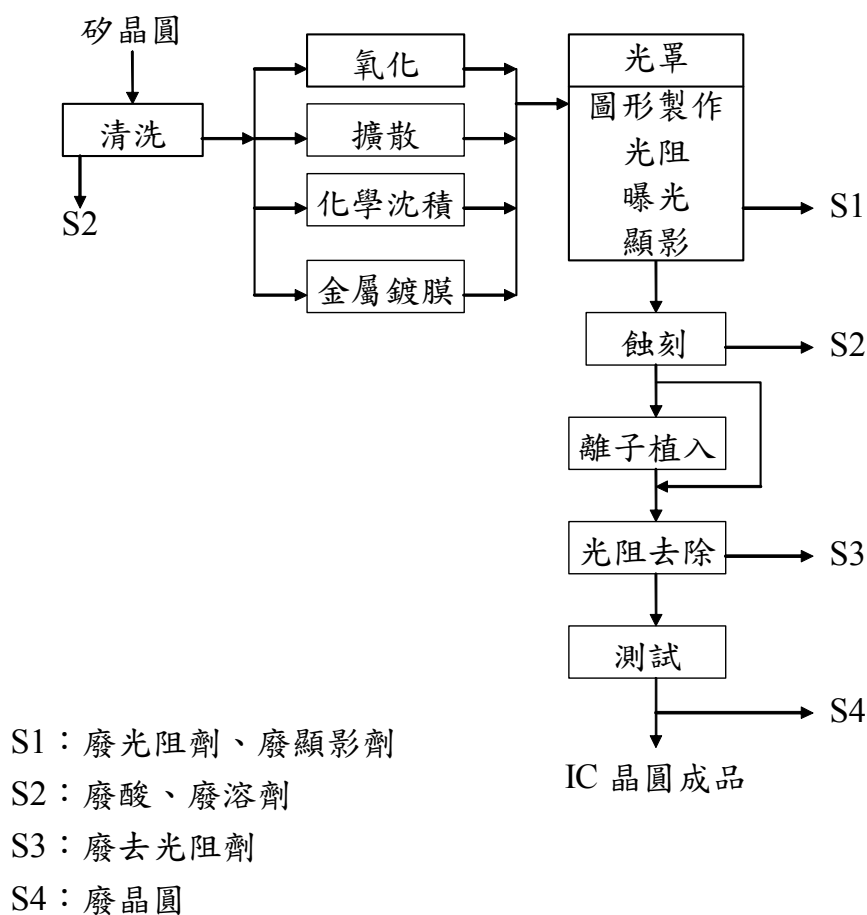


圖 4.2 IC 晶圓之製造流程及廢棄物產源圖

1. 清洗

晶圓清洗包括去除微粒、有機物、離子、金屬不純物等，傳統

濕式清洗可能使用之清洗溶劑包括去離子水、酸液(如氫氟酸、鹽酸、硝酸、鉻酸、硫酸等)以及常用以乾燥之異丙醇(IPA)等。其中濃度較稀薄者通常直接匯入廠內之廢水處理廠處理，但濃度較高者則以廢液清理或再利用之。

2. 微影

在微影製程中包括光罩製作、光阻塗佈、曝光、顯影等製程，其中光阻塗佈一般採用旋轉離心方式，同時為了確保光阻全部佈至整個片晶圓上，通常注入之劑量，必需超出真正塗佈黏著在晶圓上之數量，有時可能高達數十倍至數百倍，極為可惜，因為甩到晶圓外之光阻劑中有機溶劑迅速揮發，成份改變，無法回收再用，只能運棄。故此階段可能產生之廢棄物有廢光阻劑、廢顯影劑等廢液。

3. 蝕刻

蝕刻製程中會產生之廢棄物為蝕刻廢液，其成份常為氫氟酸、硝酸、磷酸、鹽酸、醋酸等混酸。

4. 去光阻

在去光阻過程中會產生之廢棄物為去光阻液，其成份多為 Dimethyl Sulfoxide、乙醇胺、N-甲基-2-吡咯酮、2-(2-胺基乙氧)乙醇等。

5. 測試

經由測試後會產生之廢棄物為測試不合格之廢晶圓。

6. 廢水污泥

前述於清洗及蝕刻過程中所產生之氫氟酸廢水經處理後所產生之廢棄物為廢水污泥。

4.1.3 積體電路(IC)封裝測試

IC 封裝是於 IC 晶圓製造完成後，以塑膠或陶瓷等材料，將 IC 晶粒包覆在其中，以提供晶片與電子系統間訊號傳遞之介面及保護 IC 之目的。其製程主要先將晶圓切割、晶粒訊號接點連接至導線架、封

膠、檢切及測試等步驟。其中可能產生之廢棄物為廢 IC、廢塑膠、廢壓模膠、廢水污泥、廢導線架、廢噴砂等。各廢棄物產生源詳如圖 4.3 所示。

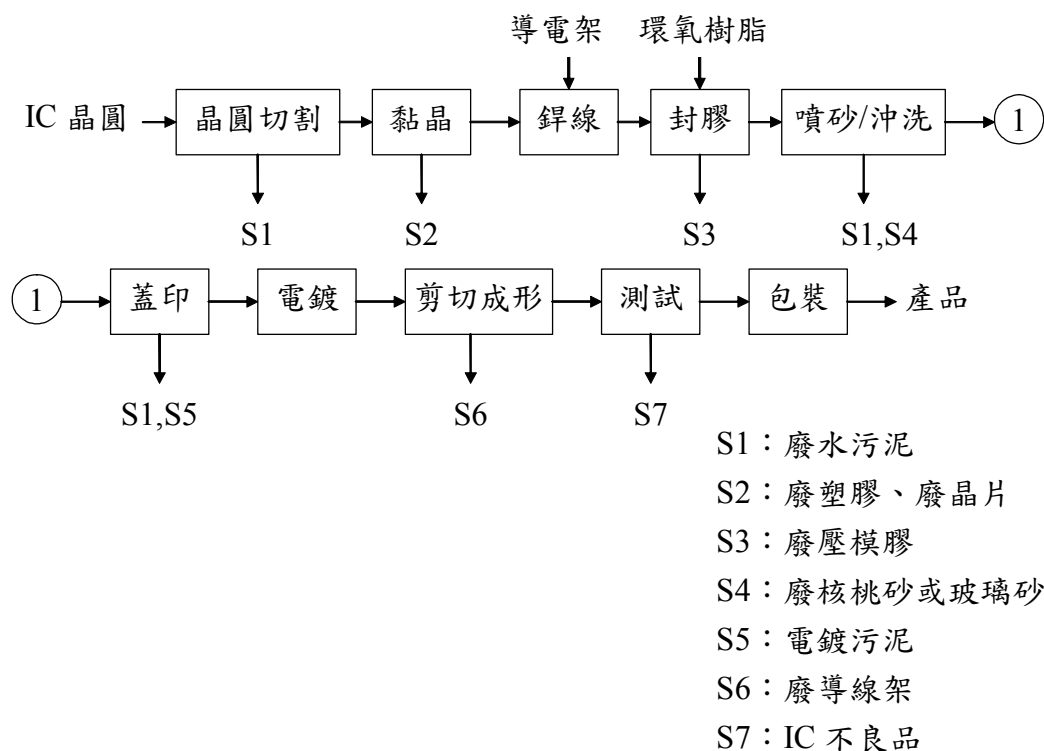
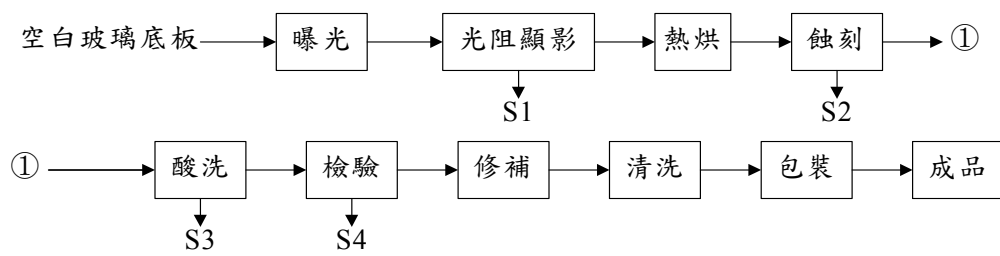


圖 4.3 IC 封裝之製造流程及廢棄物產源圖

4.1.4 光罩製程

光罩製作是將已設計好的電路圖以曝光機打在光罩製作材料(一般為石英玻璃或乳劑玻璃)上，於石英玻璃之鉻層上形成 IC 製造所需之線路，並使用顯影劑將電路圖顯示出來，再利用蝕刻等技術，將鉻層上之電路圖部份蝕化掉，即完成光罩成品。於製造 IC 時則需將光罩之線路圖轉印至矽晶圓上以生產 IC 晶圓。光罩製程可能產生之廢棄物為廢溶劑、廢酸、廢水污泥、廢光罩等。各廢棄物產生源詳如圖 4.4 所示。



- S1：廢溶劑
- S2：廢酸、廢溶劑
- S3：廢水污泥
- S4：廢光罩

圖 4.4 光罩之製造流程及廢棄物產源圖

由於我國半導體產業廠商經營型態大多屬上下游分工明確，因此各廠因生產製程不同以致所產生之廢棄物亦不相同，故依各產源彙整廢棄物種類如表 4.1 所示。

表 4.1 半導體業之廢棄物種類及產源表

廢棄物種類		產源
固體廢棄物	含矽污泥	晶圓切割、研磨
	含氟污泥	酸洗廢水處理產生
	廢損晶片	晶圓切割、測試不良品
	廢壓模膠	IC 封裝裁切邊料
	廢導線架	IC 封裝完成後切割
	廢噴砂	晶圓研磨
	廢錫鉛渣	鍍錫
	廢樹脂、廢濾材	純水設施
	廢空氣濾材	無塵室、廢氣處理設施
	生活垃圾、廢紙、廚餘	辦公室、員工餐廳
	廢鐵	原料包裝、設備維修
	廢木材、廢塑膠、廢保利龍、廢玻璃	原料包裝
	廢口罩、手套、鞋套	無塵室
廢液	廢溶劑	晶圓清洗
	廢酸	晶圓清洗
	廢鹼	晶圓清洗
	廢切削油	晶圓切割
	蝕刻廢液	蝕刻

4.2 事業廢棄物清理相關法規

4.2.1 事業廢棄物之貯存、清除及處理處置

依據現行已公告之法規，事業廢棄物貯存及清理應遵循之相關環
法規整理如表 4.2 所示。

表 4.2 半導體業廢棄物相關法規彙整表

法規名稱	規範內容	應備文件
「廢棄物清理法」 「事業廢棄物貯存清除 處理方法及設施標準」	<ul style="list-style-type: none"> • 廠內廢棄物貯存標準(詳表 4.3 及表 4.4) • 廢棄物清除標準(詳表 4.5) • 廢棄物處理／處置標準 	清理計畫書
「有害事業廢棄物認定 標準」	半導體業中除已認定為毒性 化學物質者，其他可能認定為 有害廢棄物為： <ul style="list-style-type: none"> • 廢酸鹼 • 廢溶劑 • 蝕刻廢液 • 廢水污泥 • 廢五金 	檢測報告
「公告一般事業廢棄物 再利用類別及管理方式」	已公告可逕行再利用之一般 廢棄物種類	每年 6 月及 12 月申報
「未經公告再利用類別 及管理方式之一般事業 廢棄物再利用計劃申請 程序」	未公告再利用之一般廢棄物 應提出再利用計畫申請	再利用計畫
「有害事業廢棄物再利 用許可辦法」	有害廢棄物再利用應提出再 利用申請	再利用計畫
「有害事業廢棄物再利 用許可辦法」第 3 條第 2 項	廠內回收再利用為製程原料 應提出申請	
水泥窯或旋轉窯使用廢 溶劑作為輔助燃料認定 原則	廢溶劑可作為水泥窯或旋轉 窯之輔助燃料之認定標準	

表 4.3 一般事業廢棄物貯存方法及設施標準

標準	內 容
貯存方法	<ul style="list-style-type: none"> • 貯存地點、容器、設施應經常保持清潔完整，不得有廢棄物飛揚、逸散、滲出、污染地面或散發惡臭情事。 • 貯存容器、設施應與所存放之廢棄物具有相容性，不具相容性之廢棄物應分別貯存。 • 貯存地點、容器、設施應於明顯處以中文標示廢棄物之名稱。
貯存設施	<ul style="list-style-type: none"> • 應有防止地面水、雨水及地下水流入、滲透之設備或措施。 • 由貯存設施產生之廢液、廢氣、惡臭等，應有收集或防止其污染地面水體、地下水體、空氣、土壤之設備或措施。

表 4.4 有害事業廢棄物貯存方法及設施標準

標準	內 容
貯存方法	<ul style="list-style-type: none"> • 應以固定包裝材料或容器密封盛裝置於貯存設施內，分類編號，標示產生廢棄物之機構名稱、貯存日期、數量、成分及區別有害事業廢棄物特性之標誌。 • 貯存容器或設施應與有害事業廢棄物具有相容性，必要時應使用內襯材料或其他保護措施，以減低腐蝕、剝蝕等影響。 • 貯存容器或包裝材料應保持良好情況，如有嚴重生鏽、損壞或洩漏之虞，應即更換。 • 貯存以二年為限，超過二年時，應於屆滿三個月前向貯存設施所在地主管機關申請展延。
貯存設施	<ul style="list-style-type: none"> • 應設置專門貯存場所，其地面應堅固，四週採用抗蝕及不透水材料襯墊或構築。 • 應有防止地面水、雨水及地下水流入滲透之設備或措施。 • 由貯存設施產生之廢液、廢氣、惡臭等，應有收集或防止其污染地面水體、地下水體、空氣、土壤之設備或措施。 • 應於明顯處，設置白底、紅字、黑框之警示標誌，並有災害防止設備。 • 設於地下之貯存容器，應有液位檢查、防漏措施及偵漏系統。 • 應依貯存事業廢棄物之種類，配置監測設備、警報設備、滅火、照明設備或緊急沖淋安全設備。

表 4.5 事業廢棄物清除標準

標準	內 容
清運機具	<ul style="list-style-type: none"> 清除事業廢棄物之車輛、船隻或其他運送工具於清除過程中，應防止事業廢棄物飛散、濺落、溢漏、惡臭擴散、爆炸等污染環境或危害人體健康之情事發生。 清除有害事業廢棄物於運輸途中有任何洩漏情形發生時，清除人應立即採取緊急應變措施並通知相關主管機關，產生有害事業廢棄物之事業機構與清除機構應負一切清理善後責任。
分開清運	<ul style="list-style-type: none"> 不具相容性之事業廢棄物不得混合清除。
清除記錄	<ul style="list-style-type: none"> 事業機構自行或委託清除其產生之事業廢棄物至該機構以外，應紀錄清除廢棄物之日期、種類、數量、車輛車號、清除機構、清除人、處理機構及保留所清除事業廢棄物之處置證明。 前項資料應保留三年，以供查核。
清運車輛	<ul style="list-style-type: none"> 清除有害事業廢棄物之車輛應符合下列規定： 應標示機構名稱、電話號碼及區別有害事業廢棄物特性之標誌。隨車攜帶對有害事業廢棄物之緊急應變方法說明書及緊急應變處理器材。

4.2.2 有害事業廢棄物之認定

依據「有害事業廢棄物認定標準」之內容判定廠內產生之廢棄物是否屬有害事業廢棄物，其有害性之判定方式包括：

- 列表之有害事業廢棄物，包括表列製程產生之廢棄物及依貯存清理方式之階段表列之混合五金廢料。
- 有害特性認定之有害事業廢棄物，包括屬毒性化學物質之廢棄物、溶出毒性廢棄物、腐蝕性廢棄物、易燃性廢棄物、反應性廢棄物、感染性廢棄物、石棉及其製品廢棄物、多氯聯苯廢棄物及單一非鐵金屬有害廢料(廢鉛、廢鎘、廢鉻)。

· 其他經中央主管機關公告者。

依照認定標準之定義，半導體業所產生之廢棄物中除已認定屬公告毒性化學物質所產生之廢棄物者，其他有可能屬有害事業廢棄物者包括：廢酸鹼(腐蝕性)、廢溶劑(易燃性)、蝕刻廢液(腐蝕性)、廢水污泥及廢五金(溶出毒性)等，需依有害事業廢棄物相關規定進行貯存、清理及再利用等行為。

4.2.3 事業廢棄物之再利用

事業廢棄物再利用應遵守之法規彙整如下。

1. 「廢棄物清理法」(90.10.24 公告)第卅九條中對於事業廢棄物之再利用種類、數量、許可、許可期限、廢止、紀錄、申報等事項之管理辦法，由中央目的事業主管機關會商中央主管機關、再利用用途目的事業主管機關定之。

2. 「公告一般事業廢棄物再利用類別及管理方式」(90.5.4)

依據「事業廢棄物貯存清除處理方法及設施標準」第卅一條第一項之規定，訂定之「公告一般事業廢棄物再利用類別及管理方式」已公告再利用類別及管理方式之廢棄物種類，包括廢鐵等共計 38 項(如表 4.6 所示)，在合於相關法規之條件下，毋需提出再利用計畫，即可直接進行再利用。

3. 「未經公告再利用類別及管理方式之一般事業廢棄物再利用計劃申請程序」(85.6.10)

依據「事業廢棄物貯存清除處理方法及設施標準」第 31 條第 2 項(88.6.29)之規定，未經公告再利用類別及管理方式之一般事業廢棄物再利用，應由產生廢棄物之事業廢棄物與再利用機構，共同向廢棄物產生地主管機構提送申請書，並核轉中央主管機關核准，始可進行再利用。

表 4.6 已公告之一般事業廢棄物再利用類別一覽表

項次	廢棄物類別
1	廢鐵
2	廢紙
3	煤灰
4	水淬高爐石(碴)
5	廢木材(板、屑)
6	廢玻璃(瓶、屑)
7	廢白土
8	廢陶瓷、磚、瓦
9	廢單一金屬料(銅、鋅、鋁、錫)
10	廢酒糟、酒粕、酒精醪
11	廢塑膠(容器)
12	瀝青混凝土
13	廢鑄砂
14	石材廢料(板、塊)
15	石材污泥
16	電弧爐煉鋼爐碴(石)
17	感應電爐爐碴(石)
18	化鐵爐爐碴(石)
19	禽畜糞
20	菸砂(骨、屑)
21	蔗渣
22	蔗渣煙爐灰
23	製糖濾泥
24	食品加工污泥
25	釀酒污泥
26	漿紙污泥
27	畜牧污泥
28	紡織污泥
29	廢矽藻土
30	廢食用油
31	廚餘
32	廢橡膠
33	茶渣
34	咖啡渣
35	廢鈷錳觸媒
36	鈷錳塵灰
37	菇類培植廢棄包
38	營建(建築)廢棄物

4. 「經濟部事業廢棄物再利用管理辦法」(草案)

由於「廢棄物清理法」(以下稱本法)業於90年10月24日修正公告中已明定事業廢棄物之再利用種類、數量、許可、許可期限、廢止、紀錄、申報等事項之管理辦法，由中央目的事業主管機關會商中央主管機關、再利用用途目的事業主管機關定之。因此經濟部爰依本法第卅九條之規定擬訂「經濟部事業廢棄物再利用管理辦法」(草案)，俾便提供工業廢棄物再利用管理之依據。

草案中明定事業廢棄物之再利用二類方式，其分別為：

- (1) 採廠內自行再利用者：逕依本法第三十一條第一項第一款規定辦理後，得為再利用。事業非屬本法第三十一條第一項第一款公告指定應檢具事業廢棄物清理計畫書者，得逕行再利用。
- (2) 非屬前項公告之事業廢棄物種類及管理方式者，應經本部(經濟部)許可始得再利用。其許可分為下列兩種：
 - 個案再利用許可：由事業及再利用機構共同提出申請，取得本部許可。
 - 通案再利用許可：再利用之事業廢棄物種類單純，由領有工廠登記證之再利用機構提出申請，取得本部許可。

因此依照「廢棄物清理法」及「經濟部事業廢棄物再利用管理辦法」(草案)之立法精神，未來事業廢棄物管理之權責在於各目的事業主管機關，使事業廢棄物之再利用之推動更為直接，且再利用之管理機制將更為專業。

由於「廢棄物清理法」甫於90年10月24日公告修正部份條文內容，其中對於事業廢棄物再利用之管理規定與過去之管理方式不同，因此各目的事業主管機關將依據法令之修正而制定其相關配合之管理措施，鑑於本技術手冊之出版時間與相關法規制定之進度有所差異，故建議讀者可至環保署網站上查詢最新法規之動態，以確實了解各法規及制度之實施現況。行政院環境保護署之網址為：<http://www.epa.gov.tw>。

4.3 半導體業廢棄物產生量推估及清理處置現況

4.3.1 廢棄物產生量推估統計

依據行政院環保署於民國 88 年「有害事業廢棄物清理管制計畫—管制中心第三年」計畫報告中針對事業廢棄物推估資料，半導體業各類廢棄物產生量之推估資料如表 4.7 所示，總計半導體業每年事業廢棄物產生量為 57,301 公噸。

表 4.7 半導體業各類廢棄物產生量推估表

廢棄物種類	廢棄物代碼	產生量(公噸/年)
無機污泥	D0092	10,901
廢溶劑	H0150	7,200
廢潤滑油	D0171	357
廢酸	H0191	3,531
廢鹼	H0197	24
廢金屬	D0130	2,898
廢 IC	H0136	986
廢晶圓下腳	H0135	18
廢塑膠	D0020	424
廢保麗龍	D0022	555
廢樹脂	D0026	7,676
廢橡膠	D0030	19
廢玻璃	D0041	319
廢紙	D0060	2,334
廢木材	D0071	1,094
雜項廢棄物	D0219	800
垃圾	D0180	18,165
合計		57,301

資料來源：有害事業廢棄物清理管制計畫—管制中心第三年，民國 88 年。

4.3.2 廢棄物清理現況

半導體業所產生廢棄物種類頗多，其中屬一般固體廢棄物者如：廢水污泥、廢樹脂、廢濾材、廢木材、廢包裝材、生活垃圾等大多採委託代清理機構清除處理；有害廢棄物以廢液及廢五金為主，部份於國內資源回收，部份則委由清除機構清運至海外處理。半導體業各類廢棄物之清理現況彙整如表 4.8 所示，表中清理現況中以大部份業者之清理方式說明，並不代表所有業者均採行之。

目前半導體業許多工廠已獲得環境管理系統 ISO 14001 之驗證，對於廠內環境管理均具有一定程度之共識，因此對於廢棄物之相關法規均能依法遵循並有效管理，且對於具有資源再利用潛力之廢棄物大致均願意以分類回收及資源化處理，甚至有些工廠更提供經費進行資源化技術研發，不僅降低有價廢棄物之清理成本，亦提昇企業之環保形像，達到永續經營之目的。

表 4.8 半導體業各類廢棄物清理現況表

廢棄物種類	清理現況
廢損晶片、廢導線架、廢五金等	委託清除機構清除至資源化廠資源化處理(國內外均有)
廢錫鉛渣	部份原供應商回收處理； 部份則委託清理機構清除掩埋
廢水污泥、研磨污泥、廢樹脂、廢濾材、生活垃圾、廚餘、廢口罩、手套、鞋套	委託清理機構清除掩埋
廢鐵、廢紙、廢塑膠、廢玻璃、廢木材	依公告逕行再利用
廢溶劑	部份交由水泥廠再利用； 部份則委託清理機構回收再製
廢酸、蝕刻廢液	交由再利用機構或公民廢棄物清理機構回收製成其他化工原料
廢鹼	送至廢水處理廠處理

第五章 廢棄物資源化技術

5.1 電子廢料資源化技術

5.1.1 電子廢料之來源

在半導體業中電子廢料之來源主要為加工切片、研磨、拋光過程所產生之不良品，以及於製程後段構裝測試過程所產生之不合格品或淘汰品。依據文獻資料調查結果顯示，在製造過程中廢積體電路之不良率約為產品產量之3~10%。

由於國內半導體業主要集中於科學園區內，且大部份零組件均為保稅品，因此所產生之不良品於廢棄時必需經由海關監督銷毀記錄後，始可交由代清理業者清除處理，而經銷毀後之電子廢料，雖已變成混合廢五金，但其中仍含有許多有價資源。

5.1.2 電子廢料之資源化處理技術

由於電子廢料中仍含有金、銀、鈮、鉑等有價金屬，以及銅、鉛、鋅、鋁、錫、鐵等可回收金屬，因此美國、日本、加拿大及歐洲各國對於電子廢料之資源化技術均積極研發。依據文獻資料顯示，電子廢料之資源化技術較常使用者有：物理分離法、粉碎法、火煉法、化學回收濕式冶金法、電溶精煉法等，由於以上各方法可分別為單元操作及併同操作，因此在實際應用時可依製程及產品之需求選擇搭配使用，以獲得最適之處理效果。以下分別說明之。

一、物理分離法

對於體積較大之電子廢料適合以軋碎機先予以破碎，經破碎之電子廢料中較輕部份以空氣分選篩選去除，較重之金屬部份再以碎選機將鐵金屬與其他金屬分離，分離出之非鐵金屬其中含有銅、鋁、鎳及少量金、銀等貴金屬。分離出之非鐵金屬可再以渦電流或高壓

分離等方式，再將貴金屬中金、銀之濃度富集之，物理分離之處理流程如圖 5.1 所示。

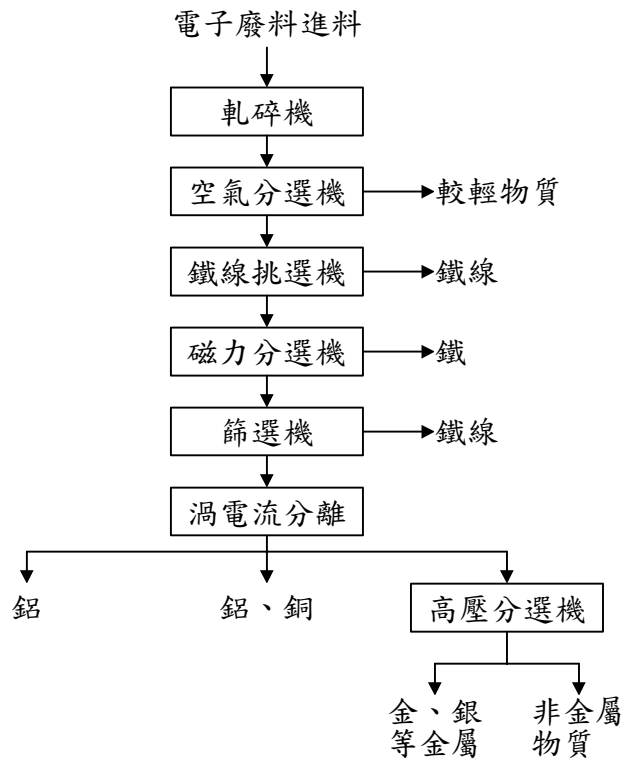


圖 5.1 以物理分離法分離電子廢料流程圖

破碎設備之選擇應視被破碎物性質及縮減比大小而定，甚至有時必須經過多道不同破碎程序，才可獲得所需之尺寸，一般破碎分類範圍及機器設備可分為以下三種：

- 1.粗碎：餵料粒徑為 1,500~500 mm 之間，破碎後粒徑為 400~150 mm 之間，通常可使用顎形破碎機或偏心破碎機，其機器型式示意如圖 5.2 及 5.3 所示。
- 2.中碎：餵料為粗碎後之產物或相當粒徑之物質，破碎後粒徑為 100~50 mm 之間，通常可使用之設備有小型顎形破碎機或錐形破碎機等。
- 3.細碎：餵料為中碎後之產物或相當粒徑之物質，破碎後粒徑到 30 mm 以下，可使用之設備有錐形破碎機、轉輪破碎機、衝擊破碎機

等，其機器型式示意如圖 5.4 及 5.5 所示。

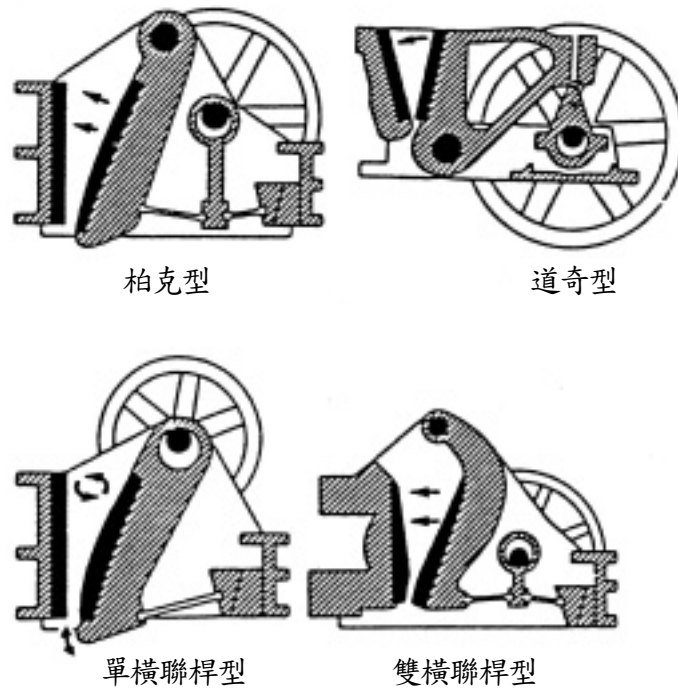


圖 5.2 顎式破碎機各型式之示意圖

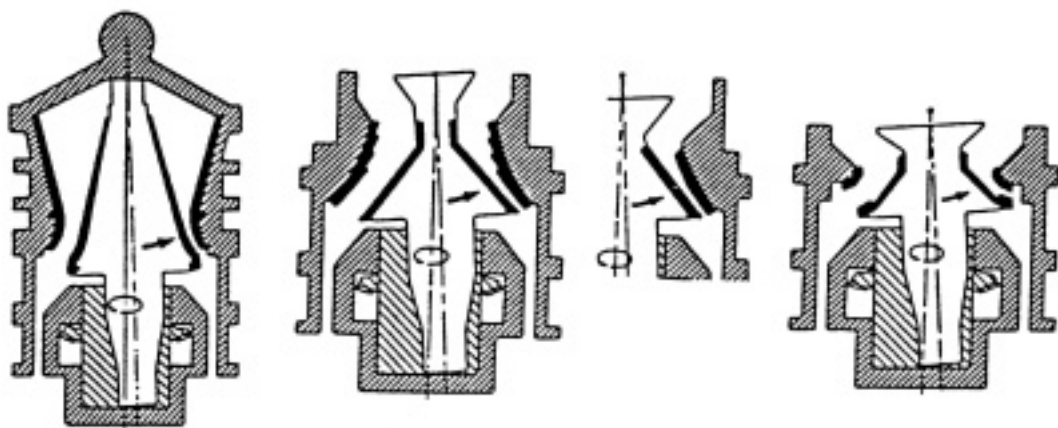


圖 5.3 偏心破碎機型式之示意圖



圖 5.4 衝擊破碎機型式之示意圖

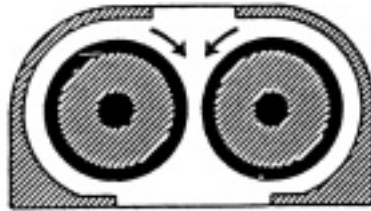


圖 5.5 轉輪破碎機型式之示意圖

依據文獻資料顯示，廢 IC 板於粉碎過程中，有些已經過封裝之 IC 板，由於其中含有熱固性樹脂材料，建議較適合採用以剪切作用力為主之粉碎設備操作。且經粉碎後產物之化學分析結果，金屬品位高之部份主要集中在粗粒部份，因此建議在廢 IC 板粉碎之前，可先將板上之電子零件予以去除，再分別將兩者分開進行資源化處理，可獲得較佳之處理效果。

經破碎後之物質尚需經過分選後始達到有效利用之目的，依各物質之特性配合不同分選設備，以下分別說明之。

1. 篩選：利用物質顆粒大小不同，選用適當篩孔徑達到分選之目的，可使用之篩網型式可分為固定篩、震動篩、曲面篩等。
2. 重力分選：利用物質不同比重在介質中運動狀態不同予以分選，一般有風選或浮沈分選，介質可為空氣、水、懸浮液等。
3. 磁選：利用物質磁性強度之不同而予以分開之方法，例如鐵金屬為強磁性物質，非金屬物質為非磁性質，故可利用其磁性之不同

而予以分開。一般設備有磁選輪、筒型磁選機、十字帶磁選機、感應輪磁選機等類型。

4. 渦電流分選：利用物質導電度不同予以分選，當導體通過磁場時會產生感應電流，此感應電流會產生與磁場方向相反之相斥力，而予以分離之方式。
5. 靜電分選：利用物質導電性不同，同性電相斥，異性電相吸之原理而將不同物質分離之方式，一般有板式及筒式靜電分選機，其分選示意如圖 5.6 所示。

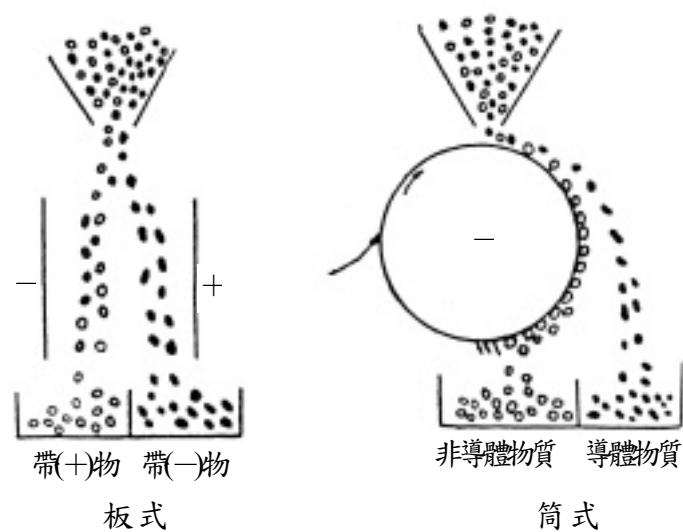


圖 5.6 靜電分選機各型式之示意圖

6. 浮選：利用氣泡將水溶液中疏水性物質予以吸附或附著，使其與氣泡一起浮上，而與親水性物質分離之技術，一般空氣導入之方式有吹入式、機械攪拌捲入式等方式。

以物理分離法所獲得之貴金屬中仍含有其他雜質，其純度尚無法達到市場需求之標準，同時在空氣分選過程亦有部份可能排入較輕物質部份，或於磁選過程中隨著附於鐵片上而無法完全回收，因此此方法只能作為電子廢料資源化技術之前處理步驟，仍需再進一步精煉，以回收有價金屬。

二、濕式冶金法

濕式冶金法係利用鹼液、酸液、氰化液將電子廢料中之有價金

屬溶蝕回收。電子廢料經過前處理如破碎、篩選、渦電流分離、高壓分選等步驟所篩選出之含貴金屬物質，其成份可能含有銅、鎳、金、銀等金屬，若其中所含之貴金屬如金、銀等濃度較，可採濕式冶金法將各金屬分離之，其處理流程如圖 5.7 所示，並說明其主要步驟如下。

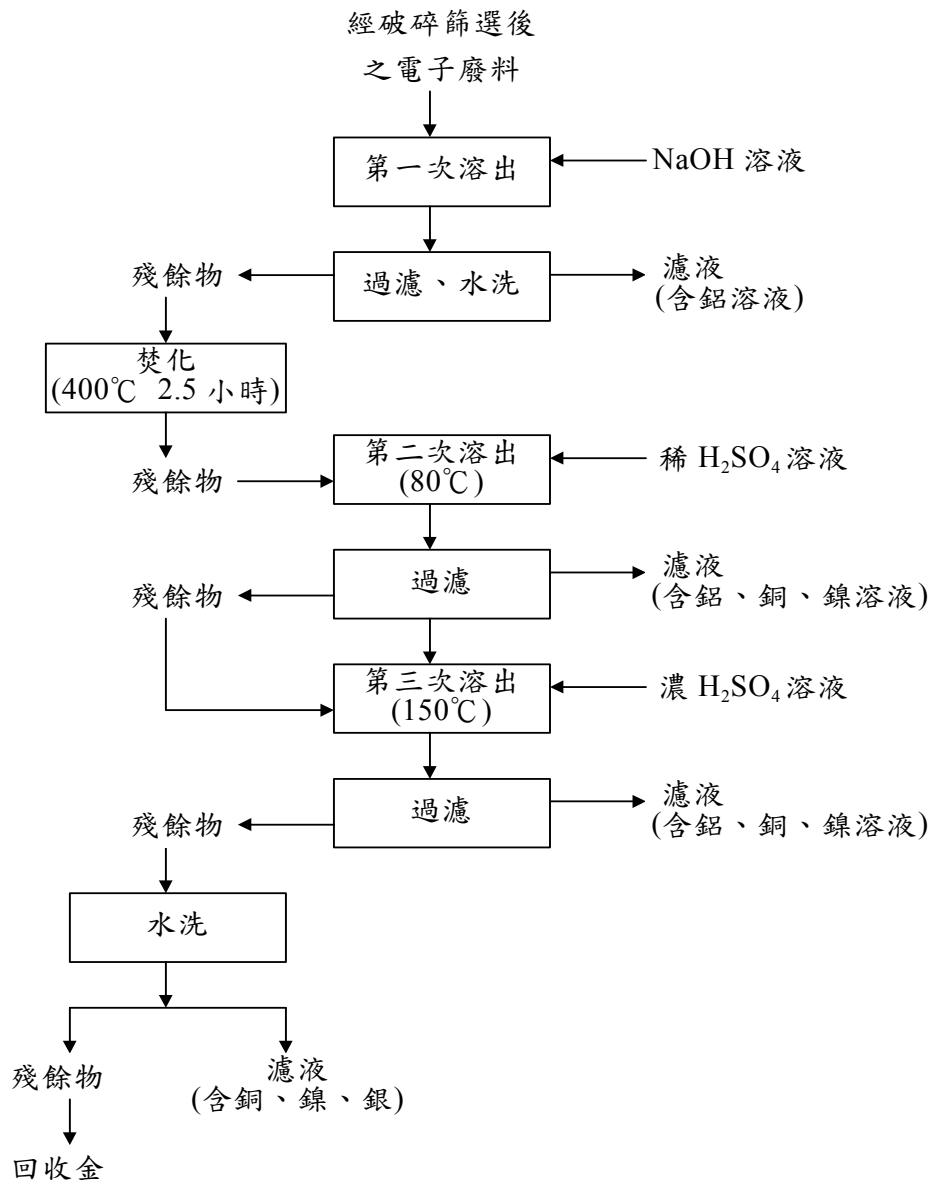


圖 5.7 濕式冶金法處理流程圖

1. 以 20% NaOH 溶液與電子廢料反應約 4~12 小時，將鋁溶出。
2. 經 NaOH 溶液溶出後之殘餘物，以焚化法將有機成份破壞。

3. 再以稀硫酸溶液溶出銅、鎳。
4. 殘餘物再以濃硫酸溶出銅、銀。

電子廢料經溶出後可回大部份之銅、鋁、金、銀等金屬，最後需廢棄之殘餘物約佔進料量之 12~20%。

濕式冶金法目前已廣泛應用於電子廢料回收貴金屬，其中以氰化液來剝離廢料中含金之成份，其回收率可達 85~95%，所得之金溶液再送至精煉廠回收純金，具有經濟效益。惟於資源化過程中，因使用大量之酸液及氰化液，會產生廢氣及水洗廢水，將造成二次污染，必需再加以防治。

三、火煉法

電子廢料經破碎篩選後，若其中含較低貴金屬成份，則適合以焚化法先將不純物去除，即稱為火煉法。以火煉法所去除之不純物，是比銅更易於氧化之金屬，包括有鋅、鐵、鉛、鎳、錫等，於高溫及強氧化之條件下將其氧化並與造渣材料作用生成爐渣，並可得銅合金、金、銀等金屬。續以電解精煉回收銅，於陽極泥中含有金、銀等金屬，再以濕式冶金法處理之。其主要處理流程如圖 5.8 所示。

火煉法所用之煉爐可用反射爐或轉爐兩種型式，以重油為燃料，進爐之原料先壓成塊狀，進料前煉爐預先加熱至 1,200°C 以上，爐底最好留存少許液體銅或細料，以防進料衝擊而損壞襯裡。進料加滿後由於不斷加熱逐漸熔融，體積減小，因此在一段時間後，可繼續加料，直至爐內熔融液體之體積，為煉爐容積之 25% 為止。

於熔融期間，爐料逐漸氧化，故在全部熔化後，可加入適當之造渣材料，如矽砂、石灰石等，然後轉動爐體，將爐渣排出，再將爐體轉正，通進壓縮空氣，將銅及不純物氧化。

在除去鉛、砷、銻等物時，要在氧化期間，加入適量之造渣材料，如除砷用石灰石，並在必要時延長氧化期間，氧化時所產生之爐渣，約為進料之 15~20%，其中含有 40~50% 之銅及少許貴金屬，應以小鼓風爐處理，回收有價金屬。

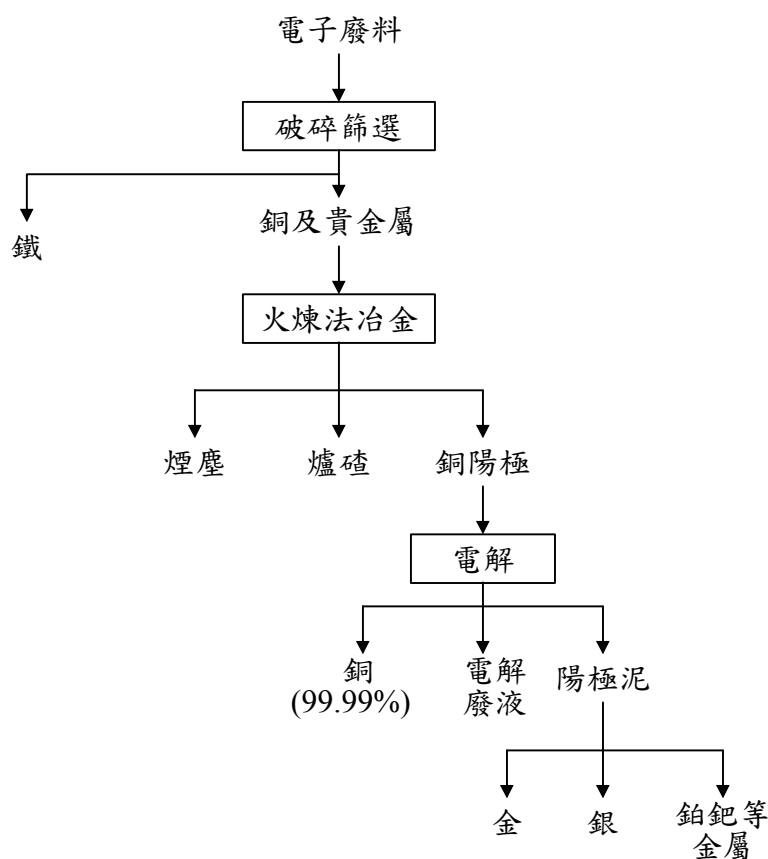


圖 5.8 火煉法處理電子廢料流程圖

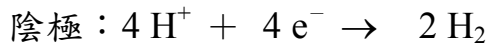
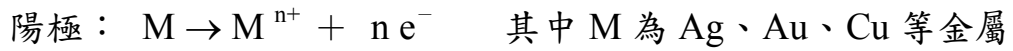
四、焙燒／電溶精煉法

由於積體電路製程之最終產品係將矽晶片以銀膠黏著於導線架上，再以樹脂封裝，因此直接進行粉碎分選，極易因導線架與樹脂膠合，而必須令單離粒度下降，將導致分選處理之困難。同時，由於分選後仍部份夾雜樹脂，易造成後續金屬融鑄回收之回收率下降。

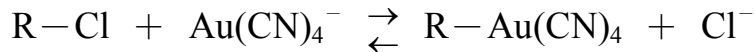
因此利用樹脂封裝物易於焙燒氧化之特性，先以 $400\sim 800^{\circ}\text{C}$ 之高溫將其焙燒去除，而後所得之金屬導線架與樹脂填充物灰渣，利用金屬具延展性及韌性，於自體研磨過程中互相撞擊，使金屬部份與樹脂灰渣分離，再經過篩分離，即可將二者分離，所得之金屬物因已去除有機物質，可直接融鑄成含銅之貴金屬錠，供貴金屬精煉回收使用。

貴金屬精煉回收是採電溶精煉法，其設備為一電解槽，其內陰

陽極間以耐酸鹼陽離子交換膜(如：Nafion 模)分隔，以 6 N 之鹽酸為陽極電解液，NaOH 為陰極電解液，前述製程中所生之含銅貴金屬錠置於陽極籃內作為犧牲陽極，陰極為不銹鋼板，通電電解後，陽極之金氧化並與鹽酸生成 AuCl_4^- ，此 AuCl_4^- 再以適當之還原劑還原為金屬態。其氧化還原反應式如下：



至於電鍍後老化液可使用氯型陰性離子交換樹脂回收金，其反應式如下：



離子交換樹脂可採用耐酸鹼及有機溶劑之材質，具有活性交換機制之不溶性高分子聚合物，粒度為 0.3~1.2 mm 之均勻球形顆粒，通常可吸附金量達 15~20(w%)。樹脂吸附飽和後，利用熱濃硫酸將樹脂上官能基分解，藉由金元素不溶於濃硫酸且比重大之特性，將金以元素態粉末自樹脂中回收。經文獻資料之研究顯示，利用此方法所回收之金，回收率達 98% 以上，純度為 99.5% 以上。

由於電子廢料之成份複雜，就其中所含金屬部份彙整前述各種資源化技術整合如圖 5.9 所示。

五、非金屬部份資源化技術

以往在電子廢料之資源化技術之探討上，大多著墨於具有資源化價值之貴金屬回收，非金屬部份則採掩埋處置，但近年來已有許多文獻及實例針對非金屬部份之資源化技術探討，使此部份之廢棄物亦可獲得高附加價值之資源化產品。

1. 人造木材之製造

電子廢料中屬非金屬部份予以收集後，粉碎至 5 mm 粒徑以下，並混合均勻，參考一般平面型塑合板之製造方法，添加適量之膠固化劑，膠結劑可使用尿素樹脂或美耐明等樹脂，先以 30~50 kgf 之冷壓壓力壓合，再以溫度 140~160°C，壓力 30~50 kgf 之熱壓成型，以獲得人造木材之成品。

2.地磚及浪板填充料

電子廢料之非金屬部份經粉碎後，可提供作為替代地磚及浪板製造之填充料，傳統之填充料使用碳酸鈣粉，由文獻資料顯示，以此非金屬部份之粉末替代部份填充料，再以傳統製程製造，所獲得之產品經檢驗後，均可符合產品之相關品質標準。

3.替代混凝土

以電子廢料之非金屬部份粉碎至 2.5 mm 粒徑以下，混合 40% 不飽和聚酯樹脂，於常溫常壓下，製成厚 1.6 mm 板狀樣品，由文獻資料顯示，檢驗其抗折強度為一般水泥產品之二倍，其密度僅約一般水泥產品之 60%，可提供作為一般之建設工程使用。

六、結論

由半導體廠所產生之電子廢料之種類及特性各不相同，且其中可供資源化之成份比例各異，故於進行廢棄物資源化處理時，應儘量依其類別分別選擇適合之處理技術。綜合前述之各種資源化技術，其優缺點整理如表 5.1 所示。而於規劃電子廢料資源化技術時，可採各種技術搭配交互應用，以獲得最佳之資源化效果，其典型之處理流程如圖 5.9 所示。

表 5.1 電子廢料資源化處理技術優缺點比較表

資源化技術	優點	缺點
物理分離法	<ul style="list-style-type: none">• 程序簡單，粉碎後即可送至精煉廠回收金屬。	<ul style="list-style-type: none">• 僅為前處理步驟，仍須配合後續精煉步驟。
濕式冶金法	<ul style="list-style-type: none">• 技術成熟，且已有實廠運轉。	<ul style="list-style-type: none">• 若廢料成份複雜，須先篩選。• 無法將金屬完全萃出。• 處理後之廢棄物不易處理。• 會產生廢水需處理。
火煉法	<ul style="list-style-type: none">• 減量效率高。• 基材有機物質可完全破壞，並可提供熱值。• 燃燒後之金屬殘渣可精煉回收。	<ul style="list-style-type: none">• 會產生之廢氣需妥善處理。
焙燒／電溶精煉法	<ul style="list-style-type: none">• 貴金屬回收效率高。• 成本低。	<ul style="list-style-type: none">• 會產生廢水需處理。

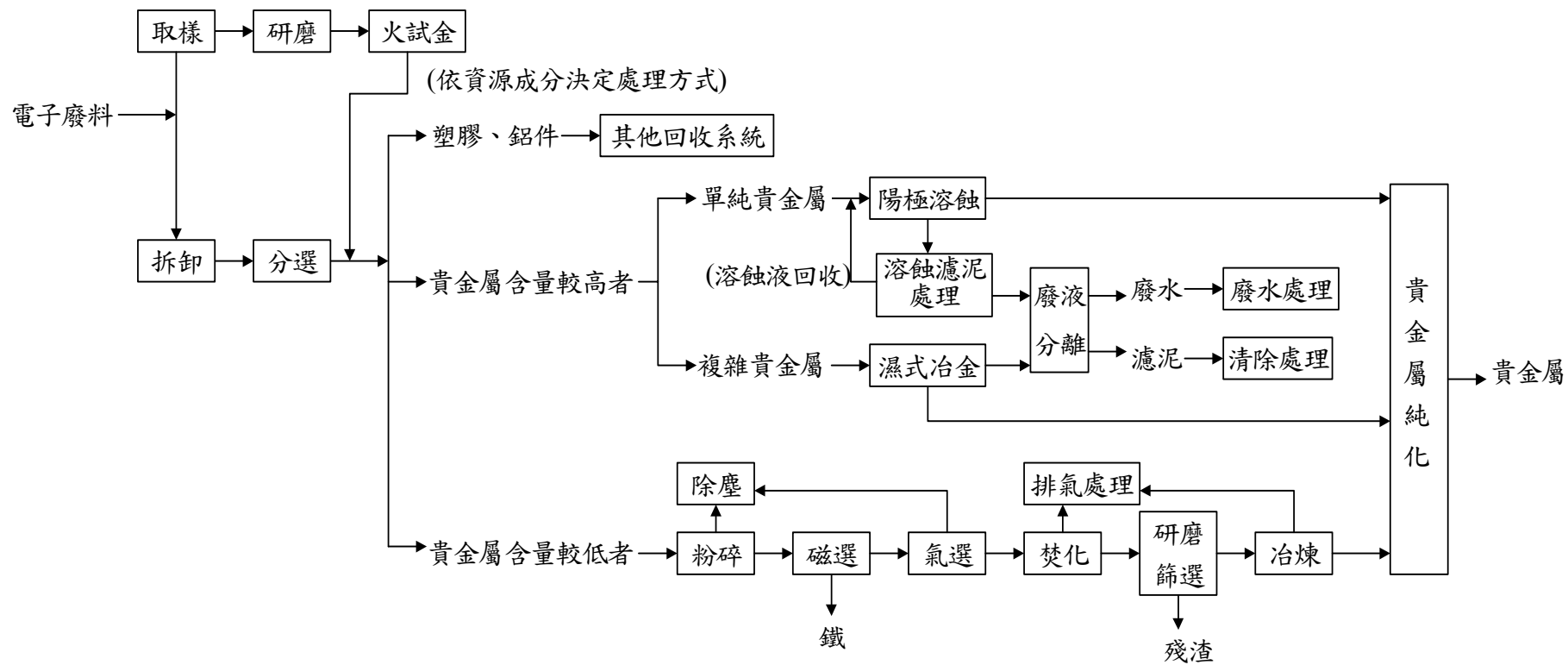


圖 5.9 電子廢料資源化處理流程圖

5.2 廢酸資源化技術

5.2.1 廢硫酸資源化技術

一、廢硫酸之生成

在半導體業積體電路生產過程中常使用高純度之硫酸清洗原料表面極微量之塵埃。以晶圓代工廠為例，在晶圓製程中以高純度之硫酸清洗矽晶體表面，當酸之矽含量超過 2 ppb(10^{-9})時，則必需汰換更新硫酸，所排放之廢硫酸濃度約為 75% (有時尚含有雙氧水)，一般業者將其稱為廢硫酸水溶液、廢硫酸或硫酸廢液，此廢硫酸雖為半導體業之廢棄物，但其純度尚優於市售之硫酸，故仍可再利用作為其他製程之原料。

二、廢硫酸資源化技術

廢硫酸資源化技術常可依資源化再利用途徑之需求而予以規劃，由於半導體業者所產生之廢硫酸成份與一般工業級硫酸相似，因此可以替代原料方式來利用生產「聚氯化鋁」、「聚硫酸鐵」等廢水處理混凝劑。

1. 廢水處理混凝劑之特性

「混凝」乃是藉加入某些化學混凝藥品，使原本散佈在水溶液中帶靜電荷之膠體粒子，藉壓縮粒子散層(double layer compression)、吸附及電價中和(adsorption and charge neutralization)、沈澱物掃曳作用(enmeshment in a Precipitate)或吸附架橋作用(adsorption and interparticle bridging)等作用，以破壞粒子間之穩定性質，減低彼此間互相排斥的力量而傾向聚合在一起，最終使粒子凝結成較大之顆粒，而易於沈降去除。

因此「混凝劑」通常用於廢水處理和污泥化學調理用途。較常被使用者有：無機類的石灰 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、氯化鐵 FeCl_3 、鋁酸鈉 $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ 及聚合物(polymer)等。

由於各廠商生產製造之聚合物種類型式甚多，在選擇使用聚合物廢水處理前，必須從廠商之處獲得資料以瞭解其特性，包括：聚

合物名稱、型式、物理和化學性質、適合處理廢水之性質、溶解所需時間、加藥控制方式及所需濃度及數量等。

2. 廢硫酸資源化製備「聚氯化鋁」

廢硫酸以化學反應方式製備「聚氯化鋁」之程序說明如下：

- (1) 雙氧水之去除：將所收集之廢硫酸定量送至反應槽，加入過量硫酸亞鐵反應，使原液中之 H_2O_2 及 Fe^{++} 反應生成 H_2O 及 Fe^{+++} ，產物為含 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 之硫酸溶液。
- (2) 聚氯化鋁之製備：將(1)之產物含 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 之硫酸溶液再與硫酸、鹽酸、氫氧化鋁、水(來自水洗冷卻槽)注入反應槽中反應，即可生成產品液態氯化硫酸鋁。

3. 廢硫酸資源化製備「聚硫酸鐵」

將廢硫酸(含雙氧水)、鐵、硝酸、水等經調配混合加工後，即可製得聚硫酸鐵產物。

5.2.2 廢磷酸資源化技術

一、廢磷酸之生成

產生廢磷酸之半導體工廠主要為生產、製造動態隨機存取記憶體(DRAM)之積體電路(IC)製造廠，IC製程主要為薄膜、微影與蝕刻三大部份；其中蝕刻分成濕式法與乾式法兩大類。一般而言，在濕式蝕刻過程使用磷酸，於生產高密度積體電路製程中，需要使用86%磷酸加熱至130~150°C以去除晶片上Nitride(氮化矽、 Si_3N_4)層，使用後之磷酸即成為廢磷酸，產生廢磷酸過程如圖5.10所示。

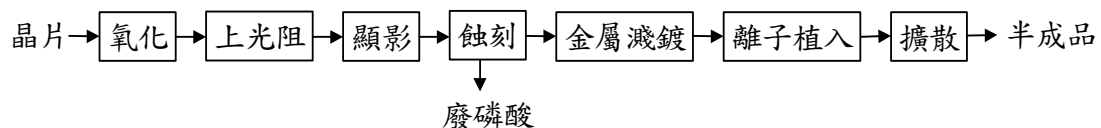


圖 5.10 半導體廠廢磷酸產生位置圖

由半導體廠所生之廢磷酸濃度約為 75%，雖於廠內視為廢棄

物，但其純度尚優於市售之磷酸，故仍可再利用為其他製程之原料。

二、廢磷酸資源化技術

廢磷酸資源化技術常可依資源化再利用途徑之需求而予以規劃，由於廢磷酸成份與一般工業級磷酸相似，因此可以替代原料方式來利用生產所謂「生物營養源」、「磷酸鈉」等產品，以下針對其特性予以說明。

1. 資源化產品特性

傳統廢水生物處理方式是利用微生物在充分曝氣條件下將有機物分解，而其中微生物代謝所必須之營養分，一般以 BOD : N : P : Fe = 100 : 5 : 1 : 0.5 比例為最適當。當發生廢水中營養分不平衡時，則需作適當添加，其中磷一般以磷酸鈉或以含磷之生物營養劑為營養源添加之。

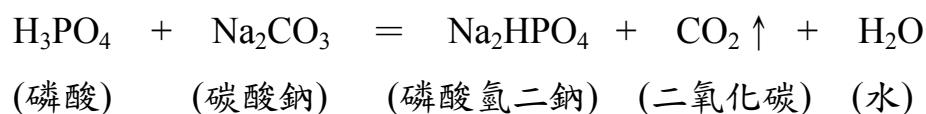
磷酸鈉為白色或黃色細粒結晶，其比重為 1.62，熔點為 73.3~76.7°C。在 100°C 時失去結晶水，在乾燥空氣中易風化，在熱水中易溶解，水溶液呈強鹼性。其產品規格，可依其成份來區分，即 98%、95%、92% 等。

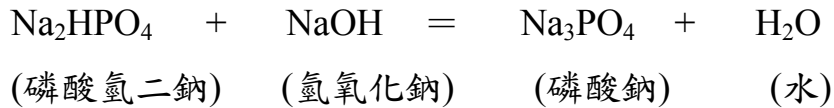
2. 廢磷酸資源化製備「生物營養源」

將所收集之廢磷酸與尿素、硫酸亞鐵、水等原料依適當之比例調配混合加工後，即可製得生物營養劑，生物營養劑之製造各生產工廠均有不同之配方，以配合不同之需求，因此各種原料之添加及使用可依實際生產條件調整之。此化學反應為吸熱反應，但無廢氣產生。

3. 廢磷酸資源化製備「磷酸鈉」

利用廢磷酸先與純鹼中和反應產生磷酸氫二鈉，然後再與氫氧化鈉反應即得磷酸鈉，其化學反應式如下：





其製備流程是將廢磷酸與固體純鹼加入中和槽，進行第一次中和。中和後生成的中和溶液(可能會帶有磷酸鐵及磷酸鋁等沉澱)，經過真空過濾機過濾洗滌後，再將濾液送入氫氧化鈉中和槽中，進行第二次中和，即可生成磷酸鈉。磷酸鈉溶液送往蒸發器中，蒸發濃縮適當濃度後，送往結晶器進行冷卻、結晶。經過上述冷卻、結晶得到的磷酸鈉再通過離心機分離母液，結晶物送至乾燥爐乾燥後，即為成品。

四、結論

對於利用廢硫酸及廢磷酸應用在資源化用途來說，均是以「替代原物料」方式為之。由於半導體廠所排放之廢硫酸及廢磷酸相對具有較少雜質及較高濃度之特點，如能永續再利用，將可使環境中之污染總量削減，同時達到資源有效循環利用之目的。

5.3 含氟廢水結晶化技術

5.3.1 含氟廢水之來源

在積體電路製程中，於蝕刻及爐管清洗過程，一般常使用氫氟酸，因此在所排放之廢水中即產生含氟廢水，目前大多數之半導體廠，使用化學加藥混凝沈澱之處理技術，去除廢水中的氟離子，而所產生氟化鈣污泥餅，則委託廢棄物清除處理業者運至掩埋場處理之。

但由於含氟廢水採化學混凝沈澱處理所產生之氟化鈣污泥，仍需進行後續之清除處理，且就台灣地區土地成本較高，若採掩埋處理，較不符合經濟效益。因此本文介紹含氟廢水結晶化處理技術，不僅所生產之氟化鈣結晶可回收再利用，同時其後段所產生之廢亦可符合現階段之放流水標準，毋需再經處理即可直接排放，對業者而言，節省成本之同時，亦可降低環境負荷。

5.3.2 含氟廢水氟化鈣結晶技術

含氟廢水結晶化處理技術是利用流體化床之設備，於填充塔中添加擔體，藉由水流使擔體成流體化現象，利用金屬鹽具有低溶解度及穩態晶體之特性，使污染物質於流體化床中之擔體上結晶，並控制溶液中過飽和度，以有效去除廢水中之離子。

因此對於含氟廢水利用此方法，控制進料廢水中之氟離子及鈣離子之莫耳比，並利用迴流水維持擔體成流體化狀態及使槽體底部氟化鈣有低過飽和度，所產生之晶體純度可達 95%以上之氟化鈣。其典型處理流程如圖 5.11 所示。

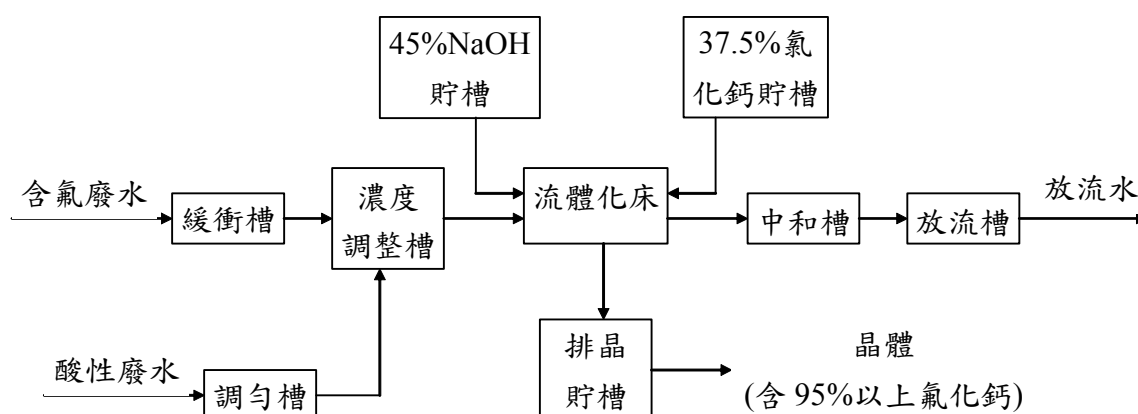


圖 5.11 典型流體化床結晶法處理流程圖

一、結晶與沈澱

結晶與沈澱兩個程序係指在過飽和之均勻相中形成固體之現象，過飽和度之控制對於晶體之成核及成長現象有決定性之影響，介穩區之存在是主要關鍵，依據過飽和度之定義：

$$\delta = (IP / K_{sp})^{1/v} - 1$$

其中 IP 及 K_{sp} 分別表示離子積及溶解度積， v 為電荷之總價數，可得 CaF_2 之過飽和度為：

$$\delta \text{ CaF}_2 = \left(\frac{a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{F}^-}^2}{K_{sp}} \right)^{\frac{1}{3}} - 1$$

$$K_{sp} = 4.9 \times 10^{-11}$$

結晶主要之機制有成核及成長。當操作控制不當或反應槽設計不良時(如反應槽底部過飽和度太高)，極易產生初成核現象，即一般所謂之沈澱而非結晶，此時出流水會呈現混濁之現象。由文獻資料顯示，依據 $\text{CaCl}_2\text{-NaF}$ 系統及含氟廢水- CaCl_2 系統中氟化鈣之介穩區之分析(如圖 5.12 所示)，在溫度 25°C ，pH 值為 8.0 時，廢水中氟離子及鈣離子之濃度須控制在介穩區之範圍內，可形成氟化鈣之結晶。因此在進行結晶化程序操作時，單元之控制極為重要。

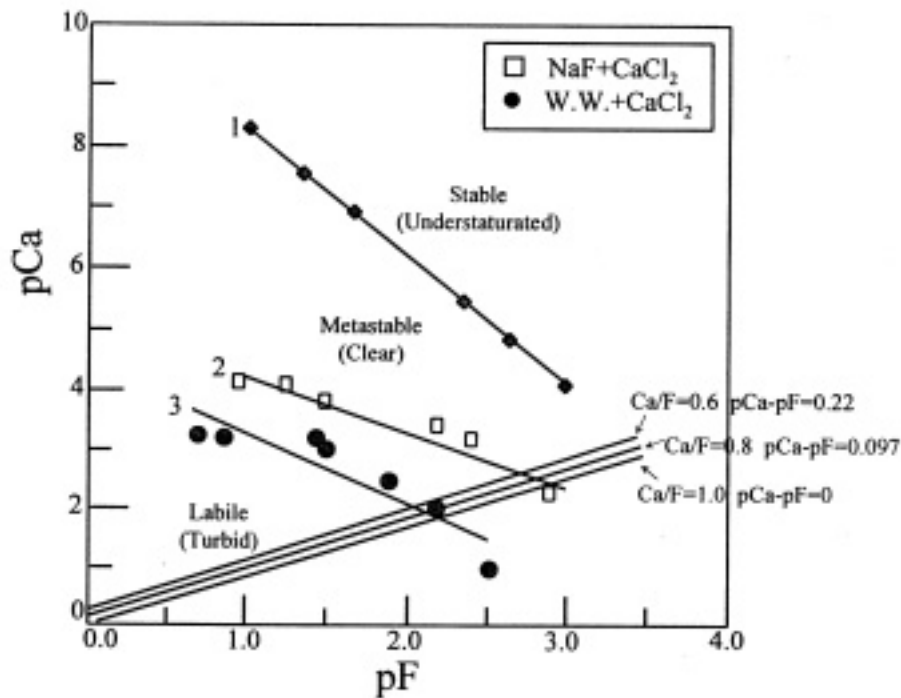


圖 5.12 $\text{CaCl}_2\text{-NaF}$ 系統及含氟廢水- CaCl_2 系統中氟化鈣之介穩區

二、流體化床結晶化流程之操作

流體化床結晶處理之主要設備為流體化床反應槽，反應槽內需有適量之擔體，並保持擔體之流動。操作時，反應槽內之結晶會由底部逐漸成長，待晶體長成大顆粒時，則進行晶體之排出，並補充擔體以維持反應器內適當之擔體量。而結晶物可回收使用。針對含氟廢水處理可採用石英石、河砂或氯化鈣作為結晶化之擔體。

含氟廢水經泵浦輸送由反應槽底部輸入，廢液由底部往上流動並使擔體保持流體化狀態，反應槽內設有噴嘴，以噴灑廢水、循環水及化學藥劑，反應槽底部由於保持適當之流體化及化學藥劑，因此可促使結晶物之產生。所形成之顆粒化晶體隨著重量之增加而逐漸移動至底部，定期排晶時通常會有極少數之懸浮物會被排放水一併帶出，其中可能含有細小之晶體，再經由過濾法予以去除，過濾去除方式則需視排放水質之要求而定。

一般而言，在操作時，廢水中之氟離子濃度隨著鈣鹽之添加而降低，利用結晶法處理後之放流水中氟離子濃度約可降至 5~30 mg/L 範圍內，若於結晶處理系統後設置過濾系統，則氟離子濃度可進一步降至 2~5 mg/L 左右。由於目前氟離子於放流水標準中管制標準為 15 mg/L，故通常不必再設置過濾系統。

三、反應機制影響因子

1. pH 值操作範圍

pH 之控制通常是不需要的，因為氯化鈣在 pH 2 至 14 之範圍內均可形成結晶，但調整反應之 pH 值可控制避免其他化合物因共結晶化作用而影響結晶之純度。

2. 鈣鹽之添加量

排放水中氟離子濃度決定於溶解積及添加之鈣離子濃度，亦即所希望排放之氟離子濃度，可經由鈣鹽添加之量來控制。一般鈣鹽添加量約為 1~10 mol/m³，放流水中氟離子濃度與鈣鹽添加量之相關性曲線如圖 5.13 所示。

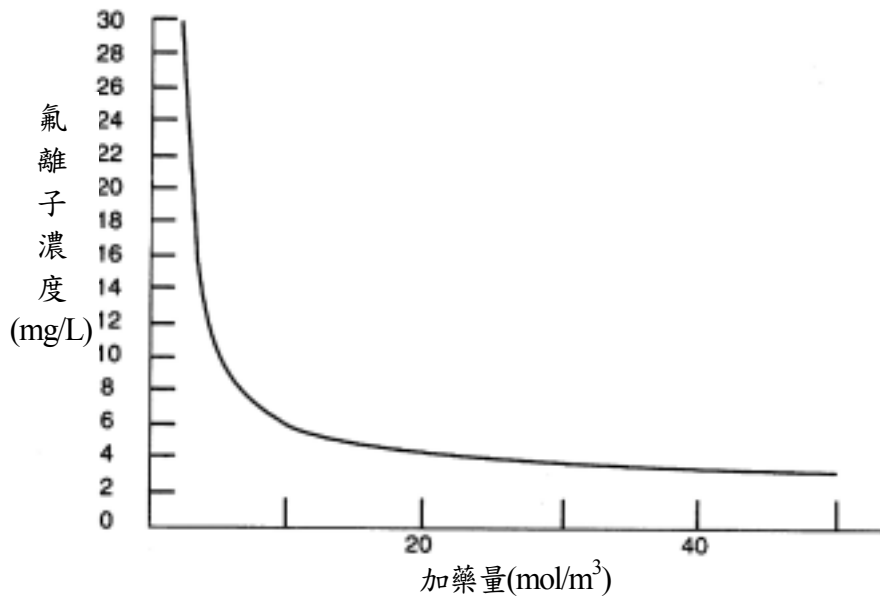


圖 5.13 排放水中氟離子濃度與鈣鹽加藥量關係圖

3. 過飽和現象

在固定鈣鹽添加量之情況下，過飽和現象與廢水中所含之氟離子濃度有關，反應槽底部須維持氟離子濃度在臨界點以下，以避免晶核性沈澱物之產生，同時，氟化鈣結晶之強度會隨著過飽和現象之增加而減弱。一般若廢水中氟離子濃度維持在 100~200 mg/L(鈣鹽添加量 1~10 mol/m³)範圍內，晶核性沈澱現象可忽略。

4. 反應槽之水力負荷

反應槽之水力負荷係以反應槽內液體流動速度加以考量，水力負荷須能確保反應槽內能保持流體化狀態，若水力負荷增加，晶核沈澱現象會增加，就氟化鈣之結晶而言，最佳之水力負荷為 40~75 m³/m²·h 之間。

5.3.3 高濃度含氟廢水冰晶石結晶技術

一、冰晶石在工業上之應用

冰晶石在工業上之應用途徑，在冶金業方面，冰晶石主要用作氧化鋁電解時之溶劑。在玻璃工業中，因冰晶石對於矽、鋁及鈣之氧化物具有優良之溶解能力而作為助熔劑；又因其易與玻璃中許多

組成形成低熔點化合物，可降低熔體黏度，便於玻璃熔融液澄清，而其用量達到 10~15%後，還可製造乳白玻璃及不透明玻璃。在陶瓷及搪瓷釉料中加入一定量之冰晶石可降低熔體之表面張力，改善延展性。此外冰晶石粉末亦可用作防治蟲害之用，而不會在食物鏈中累積。由前可知冰晶石在工業及農業之應用極廣，相對提高其資源化之價值。

二、高濃度含氟廢水冰晶石結晶技術

依據前節 5.3.2 中所述，利用含氟廢水形成氟化鈣結晶時，由於氟離子及鈣離子容易產生沈澱，故為了克服沈澱產生及幫助結晶之形成，必須適當地控制氟離子之濃度不能太高，因此若進流之含氟廢水之濃度過高，仍須予以適當稀釋後再處理。然而對於許多半導體廠所排放之含氟廢水之濃度較高，利用前述之結晶處理系統雖然可以利用其他廢水來調整稀釋，但並不是最佳方式，因為可能稀釋廢水中含有其他雜質，此外因進流量增加，亦造成所需槽體體積變大及操作電費提高等問題。因此若能依照含氟廢水濃度不同予以設計所適用之資源化技術，不僅提升資源化效率，同時可增加工廠執行資源化之意願。

冰晶石結晶處理流程與前述結晶化處理流程相似，同樣利用流體化床中添加擔體，藉由水流使擔體呈現流體化現象，將含氟廢水及含鈉、鋁離子之藥劑引入結晶槽內，以控制低過飽和度及適當之酸鹼度值，可有效去除廢水中大部份之氟離子，且在擔體上生成冰晶石結晶。之後再添加鋁鹽藥劑並將處理水之酸鹼度值調整為中性，此時處理水中之氫氧化鋁會吸附殘餘之氟化物共沈澱，使出流水質更佳，之後再將前述之共沈澱物之酸鹼度值調整至 $\text{pH} < 3$ 或 $\text{pH} > 11$ ，此時沈澱物將會溶解出鋁離子，再將其重新引入流體化床結晶槽內，再次進行含氟廢水結晶處理程序。其處理流程示意如圖 5.14 所示。

圖 5.14 含氟廢水冰晶石結晶處理流程示意圖

流體化床結晶槽所生成之冰晶石結晶，再經由 X 光射線繞射分析及成份分析，與試藥級冰晶石比對其圖譜及成份莫耳比值，以確認為冰晶石晶體。回收之晶體因純度高，較具經濟價值，可直接提供作為化工級原料、玻璃陶瓷製造之助熔劑等用途。

5.3.4 結論

目前含氟廢水結晶處理技術已相當成熟，且國內亦有研究單位進行深入研究，並已推廣至半導體業實廠應用，至於所回收之結晶，其價值依其純度及市場需求而定。然而應用結晶法處理含氟廢水仍具有以下之優勢：

1. 因氟化物之回收而減少大量污泥之生成，節省污泥處理費用，降低處理風險；同時回收之氟化鈣結晶純度高，適於資源化利用。
2. 流體化床處理之水力負荷遠高於傳統沈澱池，故設備所需用地面積較傳統化學沈澱法為小，節省土地成本。
3. 回收之氟化鈣結晶物純度高，提供回用之附加價值較高，例如可提供直接作為氟化氫製造工廠之原料。
4. 結晶程序中溶液只需維持低過飽和度，其用藥量亦較傳統沈澱法

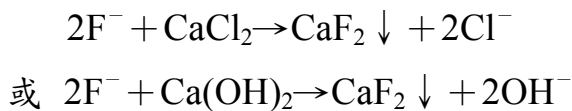
為小，節省用藥成本。

5. 經由資源化技術所產生之結晶體，可應用之途徑包括煉鋼業助熔劑、玻璃製造業助熔劑或水泥填充劑等用途。

5.4 氟化鈣污泥資源化技術

5.4.1 氟化鈣污泥之生成

在半導體業積體電路生產過程中常使用大量之氫氟酸作為爐管清洗及晶片蝕刻，這些氫氟酸經使用後，除少數逸散外，大部份伴隨清洗水排入廢水收集系統，目前大部份半導體業者，傳統方式為使用鈣鹽如 CaCl_2 或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 沈澱法以去除廢水中之氟離子，形成氟化鈣 CaF_2 污泥，其反應式如下：



而所生成之氟化鈣污泥，目前大部份委託代清理業者清除掩埋之。由於氟化鈣污泥雖經脫水後成為泥餅，但若以掩埋方式處置，仍因大自然之降雨，於掩埋場仍然形成含水率高之污泥，因此採用此方式處理氟化鈣污泥為最不具經濟效益之處理方式。

目前國內氟化鈣污泥之產生量每年約 32,000 公噸以上(濕重)，污泥含水率約在 55~70%之間，其中氟化鈣之含量依各工廠排放廢水性質及化學沈澱處理條件不同而異，其含量範圍約由 20 至 80% 不等，故若於技術上可克服氟化鈣含量之提升及均一化，將有助於資源化之可行性。

5.4.2 氟化鈣污泥之資源化

氟化鈣污泥之資源化可依資源化產品之需求予以規劃，由於氟化鈣污泥中之氟化鈣成份與自然界開採之螢石之成份相似，因此利用螢石在工業上應用之現況，作為氟化鈣污泥資源化應用之可行性探討。

一、螢石之特性

螢石之化學主要成分為氟化鈣(CaF_2)，晶體屬等軸晶系之鹵化物礦物。由於其中含有少量的稀土族元素（釷、鈾），故使得螢石帶有螢光的特性，依據台灣省礦物局之文獻資料，螢石又稱為氟石，屬鈣的天然鹵素化合物，純淨的螢石含 51.3%的鈣和 48.7%的氟，硬度 4，比重 3.2，玻璃光澤，顏色不一致，常呈綠色、青色、紫色、蜜黃色、褐色等(如圖 5.15)。



圖片來源：經濟部礦務局

圖 5.15 螢石之外觀形狀圖

中國大陸是世界上螢石礦產最多國家之一，世界其他主要產地有南非、墨西哥、蒙古、俄羅斯、美國、泰國、西班牙等地，台灣地區之主要產地位於台南砂礦床中。其礦石所含的氟(F)在鹵族元素中最具親和力，幾乎能和所有元素反應生成氟化物，因此螢石是氟化物工業的重要原料。其用途為廣泛用於煉鋼或製煉鋁等冶金工業用之助熔劑，及化學工業上製造氫氟酸之原料。

二、螢石在工業上之應用

由於螢石在各種工業上之應用要求不同，可分冶金級、陶瓷級及酸級，其在一般工業用途上之品質要求整理如表 5.2 及表 5.3 所示。目前國內每年自國外進口之螢石主要用於鋼鐵業、化工業、玻璃業及陶瓷業。

於鋼鐵業主要作為煉鋼之助熔劑，以降低爐渣之熔點，幫助鋼鐵提早熔化，提高爐渣之流動性，使爐渣易於與金屬分離，並減少電能的浪費，同時在煉鋼時還能促進鋼之脫硫及脫磷。化工業則利用螢石製造氫氟酸及氟化物等用藥。在陶瓷業中則利用螢石作為遮光劑，以製造乳光玻璃、不透明玻璃、著色玻璃、琺瑯及搪瓷塗料等，其用量取決於成品玻璃之類型。在有色金屬工業中，除鋁外，鎂、鉛、鈣、錫、鋅、銅等金屬在熔化、熔煉或熔製合金時、亦需加入少量之螢石作為助熔劑。在水泥業之使用上，於水泥熟料燒結中，加入螢石可以降低燒結溫度，並加速矽酸三鈣之生成，同時可增強混凝土之耐蝕性、耐磨性及壓縮強度。

由上述可知螢石在工業上之應用範圍極廣，而此特性亦促使增加氟化鈣污泥各方面資源化再利用之契機。

表 5.2 螢石在工業用途上之品質要求表

(單位：%)

用途	CaF ₂	SiO ₂	CaCO ₃	Fe ₂ O ₃	S	備註
煉鋼	≥75	≤10		≤10	少	粒度 10~100 mm
冶金	>75	<20	<4~5		<1.5	粒度 10~15 mm
煉鋁	>98	<1			0.03~0.05	
化工	95~98	1~1.5	<1.25		<0.03	
陶瓷	>80		<1	<0.2		
玻璃	95~96	2.5~3	<0.1	<0.12		
製酸	>97~98	<1	<1			

資料來源：電子相關製造業廢水污泥之資源化，減廢資訊第 41 期，84.6，p5.

表 5.3 各行業所需螢石之品質要求表

行業別	品質要求	用途	資料來源
電弧爐煉鋼業	粒度：10~100 mm CaF ₂ > 75% SiO ₂ < 10% Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ < 10% P、S 少	助熔劑	豐興鋼鐵廠
一貫作業鋼鐵廠	粒度 5~70 mm ≥ 90% CaF ₂ > 80% SiO ₂ < 18%	助熔劑	中鋼公司
玻璃業	CaF ₂ > 90% SiO ₂ < 4% Fe ₂ O ₃ < 0.2% CaCO ₃ < 5%	清潔	台灣玻璃公司
玻璃業	CaF ₂ > 88% Fe < 0.3%	助熔劑	昕美
製酸業	CaF ₂ > 95.6~98% SiO ₂ < 1% S < 0.05% CaCO ₃ < 1~1.5% H ₂ O < 0.05%	原料	Encyclopedia of Chemical Technology
玻璃纖維業	CaF ₂ > 86% SiO ₂ < 4.0% ± 1.0% CaCO ₃ < 1.0% ± 0.5%	助熔劑	明達工業

資料來源：氟化鈣污泥減量/資源化，減廢資訊第 41 期，84.6，p42

三、氟化鈣污泥作為鋼鐵業助熔劑之資源化技術

煉鋼製程依製造程序的差異，煉鋼業可區分為二大類，即煉鐵、煉鋼及軋鋼之一貫作業煉鋼廠與電弧爐煉鋼業。煉鐵包括煉製生鐵及矽鐵、錳鐵、矽錳鐵等合金鐵；煉鋼(轉爐及電弧爐煉鋼)包括冶煉鑄造普通鋼胚、鋼錠、特殊鋼、鑄鋼等產品。

1. 一貫作業煉鋼

一貫作業煉鋼主要包括煉鐵及煉鋼二大部份，目前國內一貫作業製程完整者僅中鋼公司一家，其製程除煉鐵及煉鋼外，又依產品之種類及型式而有軋鋼的程序，其製造流程如圖 5.16 所示，以下分別依各程序說明之。

(1) 高爐煉鐵製程

所謂煉鐵乃是指以鐵礦、廢鐵及生鐵為原料煉製生鐵及合金鐵之製程。其中由鐵礦石煉製生鐵的原理簡單來說就是在高溫高壓的條件下，將鐵礦石中的氧化鐵，以還原性氣體一氧化碳將其還原成游離態的熔融金屬鐵，其製程包括原料處理(燃料、助燃劑、鐵)、熔煉、製模及澆鑄、後處理四部份，其中熔煉部份包括加料、熔化、再加料、精煉、除渣及使熔融金屬流入盛裝鐵桶或直接澆鑄。至於在合金鐵方面，其製程則分為原料處理、熔煉及產品處理三部份，熔煉過程乃是以石灰石為助熔劑，以煤或焦炭為還原劑，將原料與矽、錳、鉻等金屬所形成的金屬氧化物還原、除渣，最後再進行澆鑄。

(2) 轉爐煉鋼製程

所謂煉鋼是指冶煉及鑄造碳鋼、不銹鋼及合金鋼等鋼材之製程。煉鋼依其使用原料及生產設備之不同，大致可分為以鐵礦砂為原料之高爐及氧氣轉爐的一貫作業煉鋼，如中鋼公司，以及以廢鋼為主要原料之電弧爐煉鋼兩類。

轉爐是煉鋼爐中最有效的一種，其基本原理為吹氧管噴嘴吹

射氧氣流至轉爐內，使鋼液發生激烈的攪拌作用及急速的反應，此反應包括氣體—鋼液間的反應，即典型的脫碳反應，另外，隨著碳渣化的進行，同時也發生渣—鋼液間的反應，即典型的脫磷反應，隨著吹煉的進行，鋼液中的主要元素如碳、矽、錳、磷、硫等之濃度均發生變化，當濃度達到預期濃度時，吹煉即終止，經連續鑄造成鋼胚。

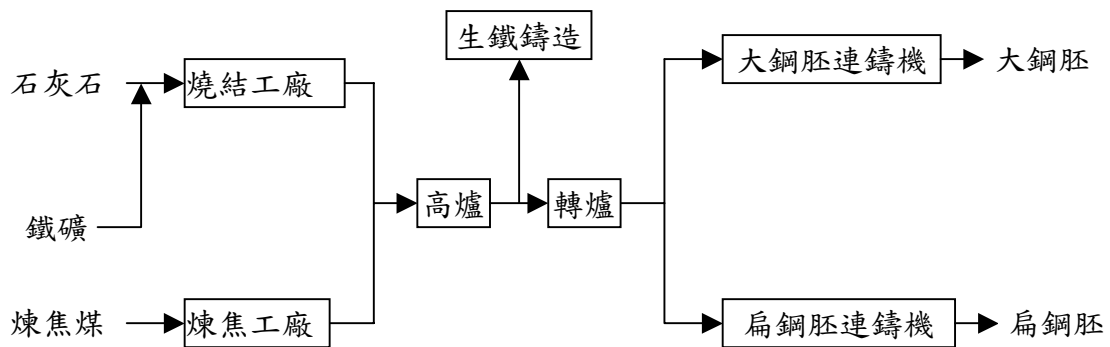


圖 5.16 一貫作業煉鋼流程圖

2. 電弧爐煉鋼

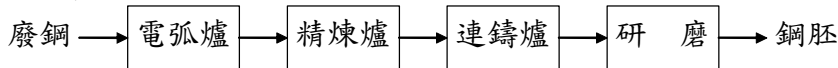
國內電弧爐煉鋼業所使用的原料一般以拆船廢鐵、汽車廢鐵、廢鐵壓塊、民間廢鐵及進口廢鐵。由於廢鐵及廢鋼中許多在過去使用時為防蝕而鍍有鋅、鋁、銅、鎳、鉻等合金，故電弧爐煉鋼業廢棄物之成份即與上述進料之種類有關。

雖然國內每家電弧爐煉鋼廠之製程不完全相同，但主要製程是相似的，一般而言是將廢鋼倒入電弧爐中，以三支人造石墨電極插入爐體內之廢鋼中，通以電流，藉石墨電極與廢鋼原料間產生電弧，高溫放熱而溶解廢鋼，達到冶煉鋼鐵目的。而目前新建之大型直流電弧爐，則只是以單支人造石墨當電極，省電及產量提升為其優點。

電弧爐煉鋼製程依產品成份之不同可區分為碳鋼及不銹鋼兩大類。其差別在於不銹鋼冶煉之過程由電弧爐出鋼之後需經轉爐，再至精煉爐，然後澆鑄經連鑄機形成鋼胚，而碳鋼之冶煉則不需經轉

爐吹煉，即可逕行澆鑄。其操作流程如圖 5.17 所示。

碳鋼製程：



不銹鋼製程：

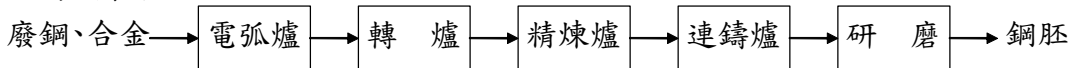


圖 5.17 電弧爐煉鋼業之製造流程圖

由於氟化鈣具有降低礦物相燒結熔點之特性，因此常使用作為鋼鐵、陶瓷、玻璃、煉鋁等工業之助熔劑。而當氟化鈣處於高溫且於含有 SiO_4 系物質時，因 SiO_4 晶體中氧離子極易與氟化鈣之氟離子易產生置換而破壞 SiO_4 之晶格，因此在應用於煉鋼工業時，可有效降低礦渣之熔點並增加鋼液之流動性，使礦渣易於和金屬分離，而達到煉鋼之目的。然由於經由廢水處理產生之氟化鈣污泥，含水率及成份不一，因此須經過適當之處理始可應用作為資源化產品。

3. 氟化鈣污泥之處理

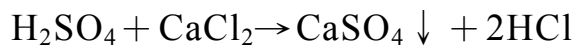
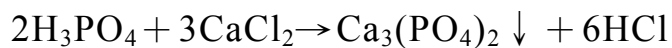
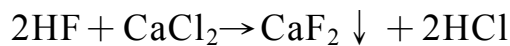
氟化鈣污泥之成份雖與螢石之成份相似，但於氟化鈣純度及雜質之含量仍需符合工業之需求。一般而言，氟化鈣污泥中含氟化鈣之成份約在 40~60% 間，而就煉鋼製程所需氟化鈣之品質要求應至少為 75% 以上，由於在污泥中之含量偏低，尚無法直接使用，因此必須先經由適當之處理方可提供再利用之用途。

(1) 氫氟酸廢水來源分流

由於污泥除氟化鈣之外，仍含有其他化合物成份如氧化矽 (SiO_2)、氧化鐵 (Fe_2O_3)、氧化鋁 (Al_2O_3)、硫 (S)、磷 (P) 等，此些成份之含量必須低於工業所需之品質要求，且不得含有有害有毒物質，因此在進行含氟廢水處理時，廢水來源及處理方式均會影響

所生成之氟化鈣污泥之性質。若收集之廢水成份複雜，於處理時不僅需增加加藥量，生成污泥量增加，同時亦造成污泥中含有其他雜質，這些都會影響後續污泥資源再利用之用途，因此在廠內廢水產生源即加以分流，杜絕不必要之物質摻入，以提升氟化鈣之含量，降低其他雜質之成份。

由下列化學反應式可知，若廢水中含有硫酸或磷酸等成份，在處理時均會增加藥品消耗量，例如去除磷酸需消耗三倍於氫氟酸之鈣鹽量，因此若能於廢水產生源即將不同性質之廢水予以分流，可提高廢水之處理效率，並減少後續污泥之產生量。



此外廢水中其他之金屬離子或半導體製程中經常拌隨著含矽之氧化物，對於氟化鈣污泥於後續應用於工業製程時，均有不利之影響，如表 5.3 所示，在煉鋼製程中對於 SiO_2 及 Fe_2O_3 含量必需低於 10% 之要求，而經由廢水之來源分流，可達事半功倍之效。

(2) 選用適當之水處理劑

關於含氟廢水處理方法有許多種，依據處理方式可分為化學混凝法、吸附過濾法、離子交換法等。其中以化學混凝法最為常用且經濟有效之方法，一般常使用之藥劑如：鈣鹽、鎂鹽或明礬等，而其中價格最低且最易取得之原為石灰，故於經濟上考量，工業上含氟廢水之處理是以鈣鹽沈澱法最為常見，鈣鹽中包括氫氧化鈣($\text{Ca}(\text{OH})_2$)、碳酸鈣(CaCO_3)、硫酸鈣(CaSO_4)及氟化鈣(CaCl_2)等均可用於去除廢水中之氟，並產生非溶解性之氟化鈣(CaF_2)沈澱。

依據文獻資料顯示，在前述處理含氟廢水之鈣鹽中，以氯化鈣(CaCl_2)之處理效果優於其他類之鈣鹽，其原因說明如下。

- 氯化鈣在水中之溶解度較高，在加藥時較不需要曝氣或攪拌，可節省能源，同時亦不易阻塞管線及泵浦。
- 以氯化鈣處理含氟廢水所產生之化學反應效率較高，不需過量加藥，故所產生之污泥量較少，可節省污泥處理成本。

使用鈣鹽處理含氟廢水之處理流程如圖 5.18 所示。

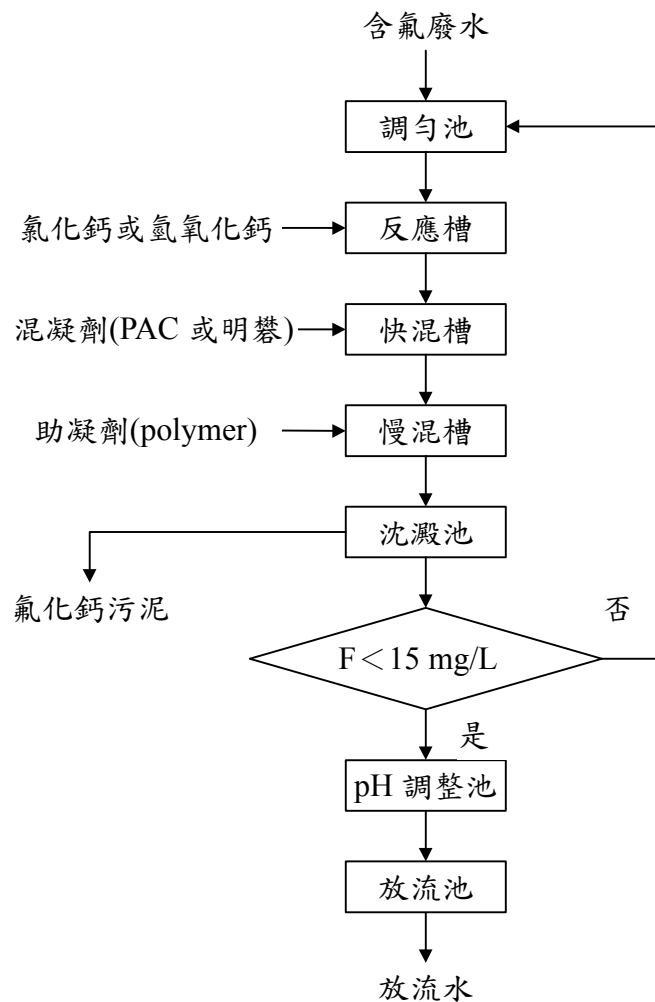


圖 5.18 含氟廢水以鈣鹽化學混凝沈澱法處理流程圖

(3)控制加藥量

經由文獻資料調查顯示，國內積體電路廠在利用化學混凝處理其含氟廢水時，常有混凝劑添加過量而導致增加污泥量之情形，此現象不僅增加氟化鈣污泥之後續資源再利用之難度，同時過量之加藥及過量之污泥量均造成成本之增加，因此就工廠而言，應確實控制廢水處理進流水之水質及水量，再經由杯瓶試驗尋求最適加藥量及最適操作 pH 值，以符合最適之經濟效益。

(4)制控最適處理之 pH 值

由於污泥中氟化鈣之含量與可作為助熔劑螢石中之含量相差約 20~30%，純度不足，無法直接作為工業用途。依據化學原理氟化物溶解度之資料得知，在 pH 值等於 2 時，將會有 65 mg/L 之氟化物溶解於水中，若將原廢水之 pH 值控制在 2~2.5 之範圍內，加入適量之鈣鹽，使 pH 值控制 2.5 時，則將約有 95% 以上之氟化物產生非溶解性之氟化鈣沈澱，而其他金屬離子之氫氧化物如氫氧化鐵、氫氧化鎳等在 pH 值小於 3 時，均有高溶解性，不會和氟化鈣一起沈澱下來，因此所沈澱下之污泥中即含有較高濃度之氟化鈣，可提供後續污泥資源再利用。

此外，目前國內煉鋼廠所使用螢石助熔劑均為粒狀，而由廢水處理廠產生之脫水污泥為泥狀，如其成份即便符合其品質要求，仍需經烘乾造粒加工後或製成固體狀始可送入熔爐內使用。

(5)資源化技術評估

由於目前工業製藥上製造氟化氫所需之原料至少需含有 97% 以上之氟化物，若雜質含量過高則不適用，反而可能產生環境污染問題，因此使用氟化鈣污泥資源化作為化工上製造氟化氫之可行性不高，故較適合應用於作為煉鋼業助熔劑，其技術及經濟層面之評估如下。

- 技術可行性

依據本文前述資源化技術之分析，由廢水來源之分流、控制適當之加藥及調整最適合之操作條件，所獲得之氟化鈣污泥，其氟化鈣成份及雜質含量應能符合國內煉鋼業助熔劑之品質要求，反而是目前國內氟化鈣污泥之產量不能滿足煉鋼所需助熔劑之量，建議可以在不影響生產鋼鐵品質之情況下，將氟化鈣污泥與進口螢石採一定比例混合添加，以達到廢棄物資源再利用之目的。

· 經濟可行性

就電弧爐煉鋼廠而言，平均每生產一公噸之鋼胚約需要 2.5 公斤之螢石作為助熔劑，以目前國內鋼胚年產量約 1,700 萬公噸計算，則每年需螢石之數量約為四萬公噸，由於使用之螢石作為煉鋼助熔劑之數量頗大，品質要求較化工製藥業為低，因此若利用氟化鈣污泥資源化作為煉鋼助熔劑，就經濟考量應屬可行。然而由於進口一公噸螢石僅約需 2,200 元，對鋼鐵廠而言較無經濟誘因，雖已利用相關技術提升污泥中氟化鈣之含量，同時使廢水妥善處理，減少化學藥品添加量，節省污泥清理成本，但若將污泥轉移至煉鋼廠使用，仍會衍生其他之費用，例如包括收集、乾燥、造粒、包裝、運輸等費用，因此未來可行之方式應朝向由業者補貼氟化鈣污泥處理及運輸費用，較可提高煉鋼業者使用資源化產品之意願。

四、氟化鈣污泥作為陶瓷添加料資源化技術

1. 瓷磚製造流程

瓷磚之製造係先將所須之原料土依不同比例稱量後，以輸送帶送入球磨機混合研磨後進入泥漿槽，加水攪拌均勻混合成漿料(一般含水量調整在 35~38%之間)，再送入噴霧乾燥塔中以約 400°C 左右之熱空氣乾燥漿料至水分含量約 6%之粉料，粉料經高壓成壓機成型後進入乾燥窯，通常磚坯經乾燥後之含水量約 1%左右，再將乾

燥之坯體直接施釉印花再進入燒成窯燒成成品。典型一般瓷磚之製造流程圖如圖 5.19 所示。

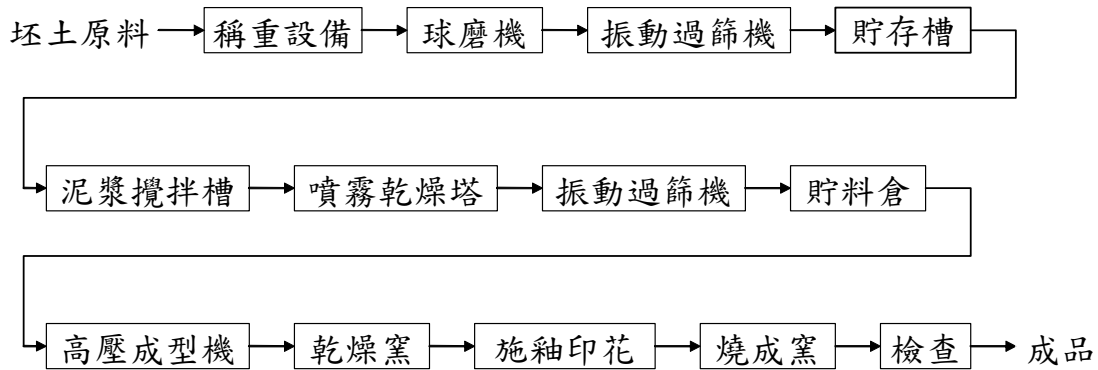


圖 5.19 瓷磚之製造流程圖

2. 氟化鈣污泥之處理

由於氟化鈣污泥之來源為廢水處理廠，因此其含水率及成份不均，故於資源化再利用前必需先經過處理，以利後續資源化作業。一般於瓷磚製造時原料經混拌後，大都是以噴霧方式乾燥，但因氟化鈣污泥之特性，於高溫高水氣含量之條件下，恐造成有害物質之釋出，因此於混拌及乾燥過程應謹慎處理，以免造成二次污染或危害操作人員之健康。

因此氟化鈣污泥之添加及乾燥改採以低溫乾燥方式及密閉條件下操作，即氟化鈣污泥經低溫乾燥後，在密閉情況下以乾式研磨，研磨細粉之粒徑至可以提供增加 CaF_2 之比表面積，以利後續混拌及反應作業。經多次試驗結果顯示，氟化鈣污泥於坯土原料中之添加量約為 5~25%，再於高溫燒結形成安定之礦物結晶，即可有效防止其中氟離子之溶出。其資源化流程如圖 5.20 所示。

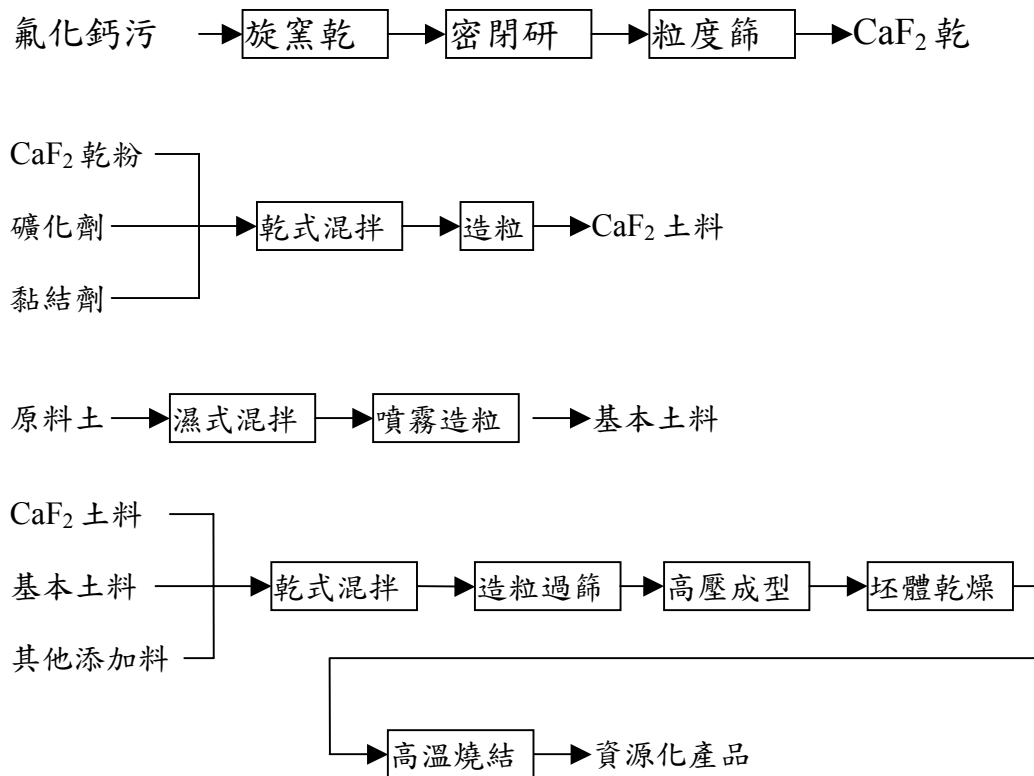


圖 5.20 氟化鈣污泥作為瓷磚添加料資源化流程圖

燒結後之瓷磚依中國國家標準 CNS 3299 陶瓷面磚檢驗法檢驗，符合中國國家標準相關產品之標準；且亦符合環保署廢棄物 TCLP 檢驗一般事廢棄物之認定標準。此外因處理氟化鈣污泥而產生之二次公害，其污染防制說明如下：

- (1) 氟化鈣污泥應避免與任何酸類共同貯存，以防止產生氫氟酸。
- (2) 氟化鈣污泥於貯存、清除及處理時應防止滲出水滲漏，避免污染環境。
- (3) 氟化鈣污泥乾燥及研磨時應低溫及密閉方式操作，且須設有集塵設施或水洗塔，以免造成空氣污染。
- (4) 收集之粉塵及水洗污泥均可回收至原製程再用，避免排放時造成二次公害。
- (5) 操作人員應配戴防塵口罩，並避免皮膚與粉塵直接接觸。

經前述資源化技術評估，氟化鈣泥作為瓷磚添加劑確為可行，不

僅可有效解決氟化鈣污泥處理處置之問題，亦可取代原生物料之消耗，而所生產之產品亦可符合相關之標準，同時此類產品亦具有開發設計之潛力，更可依客戶之需求，生產不同色澤或造形之產品，提供不同目的使用，以提高產品之附加價值，實具有資源化之潛力。

5.5 廢壓模膠資源化技術

5.5.1 廢壓模膠之來源

產生廢壓模膠之半導體廠，主要為生產電晶體、積體電路、二極管等產品之工廠，工廠在晶片切割、支架接線、封蓋處理等過程時，因切割所產生之下腳料。由於此壓模膠之主要成份為二氧化矽及不可逆反應之熱固性樹脂等，其可資再利用之應用範圍有限，故國內過去在未實行資源再利用之前，均採掩埋處理之。

5.5.2 廢壓模膠作為水泥副原料之資源化技術

由於壓模膠主要成份之二項特性，其一為熱固性樹脂具有高熱值，其二為所含之二氧化矽可作為水泥副原料，均具有再利用價值，極適合水泥廠進行資源再利用，國外已有半導體廠與水泥廠共同合作進行試燒之案例，已確認此資源化處理方式確實可行，且經長時間監測，發現其排放尾氣成份並無產生造成環境影響之物質，且所生產之水泥品質並未受其影響。

一、水泥化學成份品質標準

依據中國國家標準(CNS)對於卜特蘭水泥各型水泥之化學成份之規定如表 5.4 所示。其中卜特蘭水泥係指以水硬性矽酸鈣類為主要成份之熟料研磨而得之水硬性水泥，而其中第 I 型為適用於一般用途者；第 II 型為特別用於需要抵抗中度硫酸鹽侵蝕或中度水合熱者；第 III 型為特別用於需要高度早期強度者；第 IV 型為特別用於需要低度水合熱者；第 V 型為特別用於抵抗需要高度硫酸鹽侵蝕者。

表 5.4 中國國家準卜特蘭水泥化學成份標準規定表

水泥型別	I 及 IA	II 及 IIA	III 及 IIIA	IV	V
二氧化矽(SiO ₂) 最小值%	—	20.0	—	—	—
氧化鋁(Al ₂ O ₃) 最大值%	—	6.0	—	—	—
氧化鐵(Fe ₂ O ₃) 最大值%	—	6.0	—	6.5	—
氧化鎂(MgO) 最大值%	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
三氧化硫(SO ₃) 最大值%					
當 C ₃ A ⁽¹⁾ 為 8%以下時	3.0	3.0	3.5	2.3	2.3
當 C ₃ A ⁽¹⁾ 大於 8%時	3.5	(²)	4.5	(²)	(²)
燒失量 最大值%	3.0	3.0	3.0	2.5	3.0
不溶殘渣 最大值%	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
矽酸三鈣(C ₃ S) ⁽¹⁾ 最大值%	—	—	—	35	—
矽酸二鈣(C ₂ S) ⁽¹⁾ 最大值%	—	—	—	40	—
鋁酸三鈣(C ₃ A) ⁽¹⁾ 最大值%	—	8	15	7	5
鋁鐵酸四鈣加 2 倍之鋁酸三鈣 ⁽¹⁾ (C ₄ AF + 2C ₃ A)或固溶體(C ₄ AF + C ₂ F)採用兩者中之合適者					
最大值%	—	—	—	—	25.0

註：⁽¹⁾C = CaO，S = SiO₂，A = Al₂O₃，F = Fe₂O₃，例如：C₃A = 3CaO · Al₂O₃。

⁽²⁾此項不適用。

二、水泥製造流程

水泥製造之過程除原料之開採外，主要包括生料研磨、熟料燒成、熟料冷卻、水泥研磨及包裝出貨等五個程序，其製造流程如圖 5.21 所示，並說明如下。

1. 生料研磨

水泥製程使用之主要原料為石灰石、黏土、矽砂、鐵渣及石膏等，原料自貯槽取出依比例混合後送入生料研磨，並利用旋窯廢氣為熱源，於生料磨中完成乾燥研磨及選粉作業。

2. 熟料燒成

生料經研磨作業後，即可送入預熱機預熱，再進入旋窯燒灼，生料經高溫加熱起反應作用成熔融狀，即為熟料，再由旋窯出口端進入冷卻機。

3. 熟料冷卻

經燒成之高溫熟料，通過旋窯後即進入配置有冷卻風車之熟料冷卻機，以大量冷空氣急速冷卻至 120°C，即得墨綠色結晶粒狀生成物之熟料。

4. 水泥研磨

冷卻後之熟料送入熟料庫中貯存，研磨水泥時再經由稱重出料，與 5% 左右之石膏混合後送入水泥磨中研磨成水泥粉。

5. 包裝出貨

將暫存於水泥庫之水泥粉藉由滑運機出料，並透過包裝機或散裝站分別以袋裝或散裝方式出貨。

三、廢壓模膠資源化

將廢壓模膠經由適當之品質控制後，即可進入水泥製程，以少量添加方式進入研磨機研磨後，搭配其他水泥原料混合，以旋窯高溫燒成，經由熟料加入石膏研磨而成水泥成品。廢壓模膠之添加位置可依實際現場流程中最適位置添加，惟廢壓模膠仍需與生料完全混合，且於旋窯中燒灼，始可將廢壓模膠完全破壞且資源化。廢壓模膠資源化流程如圖 5.22 所示。

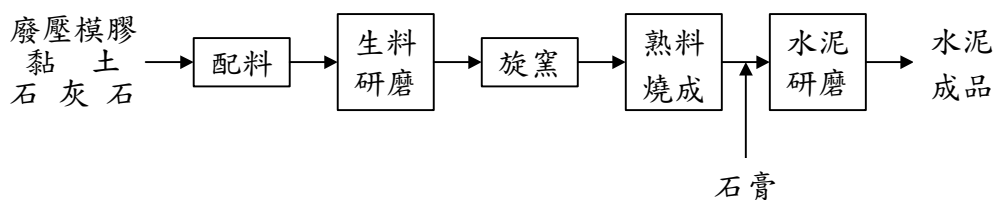


圖 5.22 廢壓模膠資源化流程圖

而由於廢壓模膠之成份較為複雜，因此乾燥及研磨過程均需嚴格之品質控制及篩分選別，以配合其他原料進行燒成，此外廢壓模膠之成份中亦含有少量之硫(S)、氯(Cl)、溴(Br)、銻(Sb)等，於燒灼過程均會與石灰石反應而固融，在水泥成品中經檢測並無溶出之虞。

5.5.3 結語

利用廢壓模膠作為水泥廠替代性原料之資源化方式於國內外均已獲得肯定，並已有水泥廠正式運轉中，不僅對水泥品質無影響，且無二次公害產生。由於廢壓模膠之性質與一般塑膠廢棄物無異，若棄置掩埋於環境中長期不易腐化分解，因此若利用其與水泥原料相似之成份，善加利用水泥窯之處理特性，不僅將廢棄物資源再利用，同時解決廢壓模膠處理處置之問題。

5.6 廢溶劑資源化技術

5.6.1 廢溶劑之產生現況

廢溶劑之產生源大體分為兩類：溶劑製造商及溶劑使用商。溶劑製造商除國外進口者外，在國內則多屬於化學原料製造業，如：中石化、信昌化工等特化物製造廠，一般業者於廠內均設有焚化爐以處理所產生之廢溶劑；而溶劑使用商則涵括之行業較多，如：半導體業、電子業、塗料業、PU 皮革業及化工業等，多作為製程中清洗、表面塗裝或作為製程添加劑使用，這些不同類型的工業，均在生產過程中產生不同性質之廢溶劑(常見廢溶劑之種類詳表 5.5 所示)，而其中半導體業產生之廢溶劑主要由蝕刻、去光阻及製程清洗後所產生之光阻劑、去光阻劑、異丙醇、三氯乙烷等，上述之廢溶劑除了有污染環境之虞外，在作業環境中亦有安全及衛生等相關問題。

表 5.5 各行業產生廢溶劑主要種類表

行 業 別	產生廢溶劑之種類	行 業 別	產生廢溶劑之種類
半導體業	光阻液、異丙醇、三氯乙	電器業	機油、甲苯、三氯乙烯、
電子業	烯、機油	製藥業	太古油、甲醇
汽車製造業	三氯乙烯、四氯乙烯、	洗衣業	二氯甲烷、試藥廢棄物、
塗料業	三氯乙烷、二氯甲烷、	機電業	異丙醇、丙酮
PU 皮革業	異丙醇、助焊劑、丁酮、	汽車修護廠	四氯乙烯、石油系溶劑
	石油系溶劑	化工業	機油、三氯乙烯、切削水
	甲苯、乙酯、丁酯、二甲	膠帶業	機油、香蕉水
	苯、漆渣、切削液、機油		IPA、甲醇、甲苯、丙酮、
	甲苯、乙酯、丁酯、二甲		底渣
	苯、漆渣		甲苯、乙酯、樹脂
	丁酮、DMF、甲苯		

依據行政院環保署廢棄物管制中心第三年計畫(民國 88 年 6 月)，調查目前國內 1,200 家製造業中廢溶劑之產生量為 43,337 噸/年，其中一般性(無害性)廢溶劑為 27,800 公噸/年，有害廢溶劑為 15,537 噸/年，並依此數據推估國內廢溶劑年產量約 15 萬噸，其中無害性廢溶劑約 87,313 噸/年，有害性廢溶劑約 63,004 噸/年。以新竹科學園區為例，廠商依產業特性主要分為積體電路、電腦及週邊設備、通訊、光電、機密機械及生物科技等六大產業，而根據產業公會 89 年 9 月彙整統計，新竹縣市高科技廠商產生廢溶劑之數量約 1,600 噸/月，其中以半導體業者產生之廢溶劑約 1,200 噸/月，佔園區廢溶劑七成以上，科學園區廢溶劑產生之情形詳如表 5.6 所示，其中以異丙醇(IPA)及正負光阻液合計佔 78% 為最大宗。各種溶劑之相關特性如表 5.7 所示。

表 5.6 新竹科學園區產生廢溶劑之數量統計表

廢溶劑種類	產生量(公秉/月)	所佔百分比(%)
甲 醇	3.167	0.349
乙 醇	3.418	0.377
異 丙 醇	341.460	37.637
乙 二 醇	0.002	0.000
甲 苯	10.146	1.118
二 甲 苯	5.097	0.562
丙 酮	8.398	0.926
正負光阻液	364.458	40.171
去 漬 油	0.521	0.057
香蕉水、松香水	0.567	0.063
三氯乙烷	0.452	0.050
乙酸丁酯	2.263	0.249
混合廢溶劑	165.032	18.190
其 他	2.276	0.251
總 計	907.257	100.000

資料來源：林忠烈，新竹科學園區管理局清潔隊，民國 88 年 11 月。

表 5.7 半導體業產生廢溶劑主要特性一覽表

名稱	用途	特性			
		閃火點 (°C)	Cl 含量 (ppm)	S 含量 (ppm)	熱值 (Kcal/Kg)
光阻劑(正負光阻液)	微影製程	10~870	40~2,000	800~5,000	7,000
去光阻劑	製程中去除光阻	80~100			2,000~10,000
異丙醇	製程單元清洗	-8~13	--	--	8,000~10,000
丙酮、三氯乙烷	機台清洗				

5.6.2 廢溶劑資源化技術

一般廢有機溶劑可分廢氣與廢液兩大類，且大多數的有機溶劑(常見之有機溶劑物化性質詳表 5.8 所示)皆屬易燃、易爆物，縱使為不燃性也具有相當程度的毒性，所以在安全性的考慮上極為重要，應予以正視並妥善處理之。一般常見回收處理方式可分為廢氣回收及廢液回收處理，其處理方式分別說明如下。

表 5.8 常見之有機溶劑物理及化學特性一覽表

名稱	沸點 (°C)	密度 (g/cm ³)	特性	名稱	沸點 (°C)	密度 (g/cm ³)	特性
二氯甲烷	40.1	1.335	醚香、不燃	醋酸丁酯	116.5	0.869	水果香、易燃
三氯甲烷	61.2	1.485	特臭、不燃	醋酸戊酯	134.0	0.864	芳香、易燃
三氯乙烷	75.0	1.325	芳香、不燃	甲基乙基酮 (MEK)	79.6	0.826	丁酮香、易燃
四氯化碳	76.74	1.585	不燃、有毒	丙酮	56.1	0.797	芳香、易燃
三氯乙烯	86.7	1.459	醚香、不燃	丁酮	79.6	0.826	丙酮香、易燃
四氯乙烯	121.00	1.625	醚香、不燃	甲基異丁基 酮(MIBK)	115.8	0.804	芳香、易燃
甲醇	64.5	0.792	易燃	苯	80.1	0.879	芳香、易燃
乙醇	78.0	0.816	葡萄酒香、易燃	甲苯	110.70	0.860	苯味、易燃
異丙醇(IPA)	82	0.785	橡膠酒精味	二甲苯	137.20	0.860	淡苯味、易燃
丁醇	99.5	0.805	強烈香、可燃	己烷	68.742	0.660	芳香、易燃
戊醇	137.80	0.824	特臭、可燃	二甲基甲醯 胺(DMF)	152.8	0.953	可燃
醋酸甲酯	54.05	0.924	芳香、易燃				
醋酸乙酯	78-80	0.886	芳香、易燃				
醋酸丙酯	96-102	0.887	芳香、易燃				

一、有機溶劑廢氣回收處理

依據國內外文獻資料，有關溶劑廢氣回收處理方式彙整如下。

1. 低溫冷凝法

此法適合有一定沸點溫度之有機高濃度廢氣，將其導入冷凝管低溫冷凍，使溶劑冷凝析出，所得之溶劑可回收再用，但設備較複

雜。當廢氣中溶劑濃度過低時，冷凍能源之消耗大於回收溶劑之利益，並符合不經濟效益。

具代表的有機氣體回收系統為布雷登循環溶劑回收系統(詳圖 5.23 所示)，該系統是以具冷卻與加熱能力之布雷登熱泵為基礎所設計出之一種具經濟及高能源效率之系統。於應用於冷凝回收溶劑廢氣上，極具市場發展潛力。

圖 5.23 布雷登有機溶劑回收系統流程圖

2. 溶劑吸收法

溶劑吸收法適用於連續產生低濃度廢氣之作業場合，當吸收劑吸收之溶劑達到飽和(即二分壓相等)，趨於平衡時，吸收終止；之後對飽和之吸收劑加溫，被吸收之成分依沸點不同，依序自吸收劑中逸出，經冷凝後分離之。再生後之吸收劑可重覆使用。惟要注意吸收劑之選擇。本法亦可與自動化系統同時規劃，使製程連續化，藉吸收、蒸餾、分離以達淨化廢氣之目的。吸收法回收流程如圖 5.24 所示。

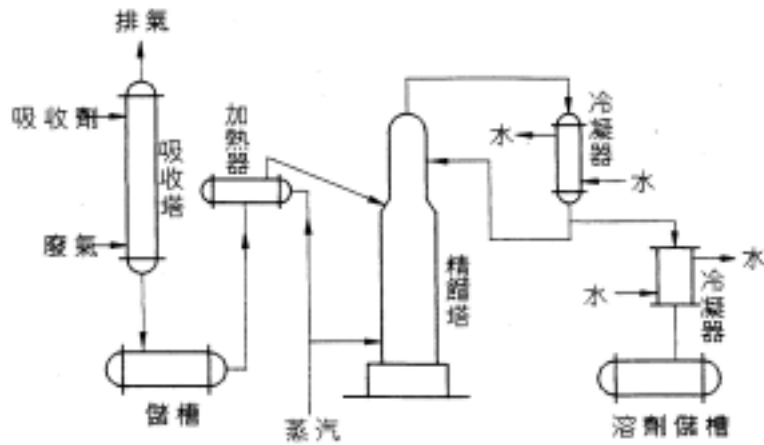


圖 5.24 溶劑吸收法示意圖

3. 活性炭吸附法

吸附法是固體吸附介質與廢氣分子相互接觸，藉固／氣兩相間之吸引力，氣體分子被固體表面捕捉，而達到淨化的目的。常用的吸附介質是具有大量毛細孔，且比表面積高達 $1,100 \text{ m}^2/\text{g}$ 的活性炭，藉分子之間凡得瓦力作用下，可吸附大量的廢氣分子。若吸附飽和後可加溫再生，使被吸附的分子釋放出來，吸附劑可再加以利用。

再生劑通常使用水蒸氣，但要注意灰塵、雜質等，常會堵塞有效毛細孔及使炭床結垢，影響吸附效果。另外亦可將此法結合催化劑燃燒系統，將固定床改為流動床式，吸附過程改為流動狀態，可有效提高介質傳送速率。傳統的吸附及再生過程如圖 5.25 所示。

4. 催化燃燒法

此法適合於連續產生高濃度廢氣的情形，可降低起燃溫度，從直接燃燒之 900°C 降到 300°C 左右，因溶劑轉換為熱能可大量節省能源。行催化燃燒法時，載體及催化劑的選擇尤其重要，載體需自由空間大、本身磨損小、氣流阻力小、比表面積大且不易產生粉塵與堵塞物者，常用之載體有矽酸鹽類、陶瓷類及高溫合金類等製品，

有其特性。催化劑則用於載體表面上之處理，以增進負載活性，常見之催化劑有貴金屬之硝酸鹽類或氯化物，醋酸之的氯化鋁漿狀物等。催化燃燒法之流程如圖 5.26 所示。

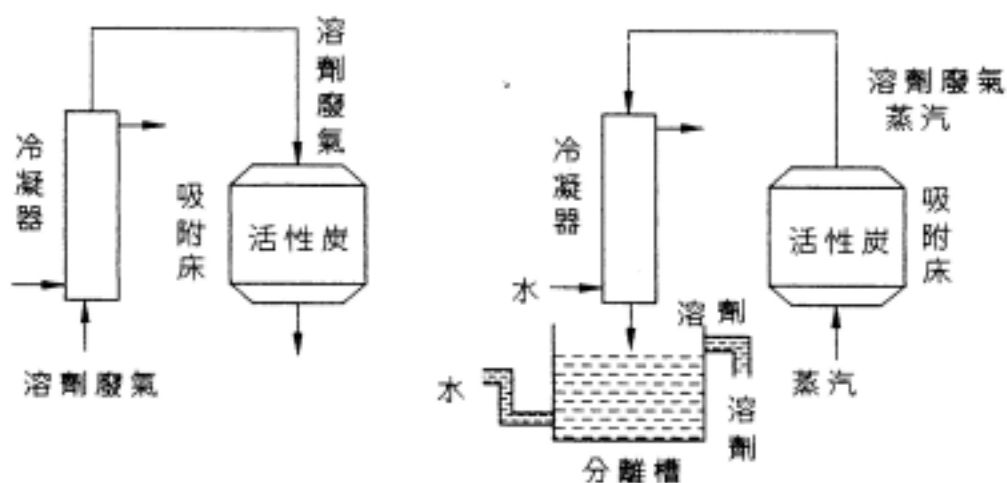


圖 5.25 活性炭吸附再生示意圖

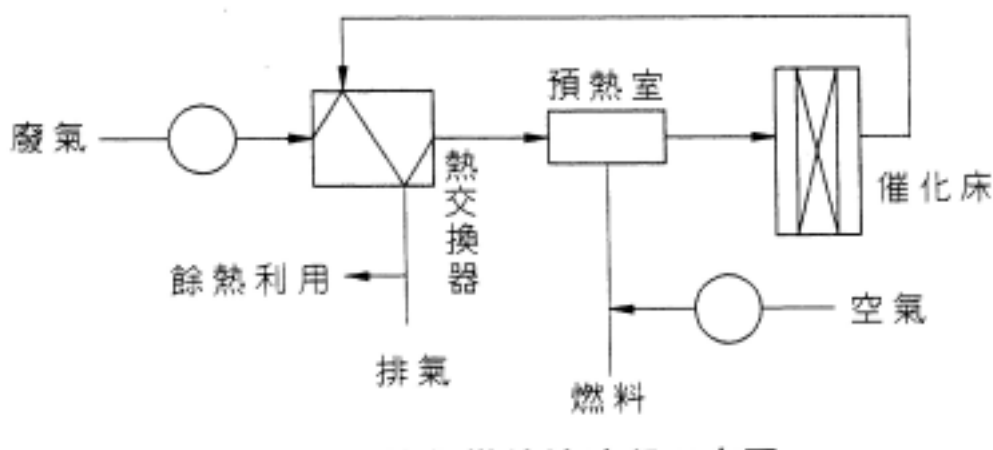


圖 5.26 催化燃燒法流程圖

綜合上述各類氣態廢溶劑回收技術之優缺點比較彙整如表 5.9。

表 5.9 氣態廢溶劑回收技術之優缺點比較表

處理方式	優點	缺點
低溫冷凝法	<ul style="list-style-type: none"> · 經濃縮後之回收率高。 	<ul style="list-style-type: none"> · 能源消耗大。 · 對低濃度而言，須配合其他方法。
溶劑吸收法	<ul style="list-style-type: none"> · 效率穩定。 · 無腐蝕及廢水問題。 · 可配合自動化操作。 	<ul style="list-style-type: none"> · 對濃度低或流量小於於 1,000 ft³/min 之廢氣而言，不符合經濟效益。
活性碳吸附法	<ul style="list-style-type: none"> · 可批式操作。 · 對低濃度仍具經濟效益。 · 以氮氣脫附，可回收含氮化合物。 	<ul style="list-style-type: none"> · 有碳床阻塞及著火之虞。 · 效率較低，活性碳需再生。 · 部份有遲滯作用，而不易洗出。
催化燃燒法	<ul style="list-style-type: none"> · 可連續操作。 · 適合高濃度之氣態廢溶劑。 · 廢熱可再利用。 	<ul style="list-style-type: none"> · 需額外提供能能源消耗。 · 無法回收再利用。 · 操作溫度雖可降低，但須更換觸媒。

資料來源：工研院環安中心

二、有機溶劑廢液回收處理

有機溶劑廢液回收方式有原液循環再利用及蒸餾回收有用物質，至於回收過程衍生之殘渣，則須再以熱處理方式進行。

1. 循環再利用

以廢溶劑作為第一度清洗脫脂、剝離舊塗膜、清洗機具或經簡單過濾後，直接用於塗料之稀釋添加上；一般視回收物品之品質要求而定。

2. 蒸餾回收

由於有機溶劑具有低沸點及高揮發性之特點，而在常溫下即具有較高之蒸氣壓，因此可藉由沸點不同之差異，將混合廢溶劑中各不同之成份分離乃為最簡易之方式，其優點為操作簡單，可將廢溶

劑回收再使用，且適合大量處理。

依據 Raoult's law，混合液中各成份之蒸氣分壓依其在水中之莫耳分率而定：

$$P_i = P_i^0 \times X_i$$

其中， P_i 為成份 i 在氣相中之蒸氣分壓， P_i^0 為純成份 i 之飽和蒸氣壓(依溫度而定)， X_i 為 i 成份在液相中之莫耳分率，一般廢溶劑除主成份外，其餘多以水為主，對水而言，則為 $P_w = P_w^0 \times X_w$ ，因此任何溫度之氣相總蒸氣壓(P_T)皆為該溶劑與水之和($P_T = P_i + P_w$)。

若以異丙醇(IPA)之蒸餾回收為例，假設原廢溶劑中含異丙醇 90%，其餘為水，則廢溶劑中異丙醇與水之莫耳分率比約為 1.5:0.5 (即異丙醇之 X_i 為 0.75)。在一大氣壓下異丙醇之沸點為 82.4°C，亦即該溫度時異丙醇之飽和蒸氣壓為 760 mmHg，但相對之該溫度時，水之飽和蒸氣壓僅為 385mmHg，因此初始氣相中之成份絕大部份為異丙醇，蒸餾前段所得到之餾出物，可謂純度極高之異丙醇。然而，隨著氣相中異丙醇被蒸出之比例愈來愈高，液相中異丙醇相對於水之莫耳分率即逐漸降低，所蒸出之氣體中水之比例(P_w 愈大)乃愈來愈高，亦即蒸餾回收之異丙醇純度愈來愈低。因此，單段式之蒸餾所回收之溶劑純度有一定之範圍限制，一般進行溶劑蒸餾回收之操作大多藉由多段式之分餾塔反復調整氣-液相中成份之組成比例，以獲得單一成份組成較高之回收液。

(1) 整體回收

適合量大且可做全廠的工廠自動化回收系統規劃，並非各廠都適用，要考慮經濟性與合理化。常用於半導體/電子業之清洗劑回收以及 PU 合成皮之二甲基甲醯胺(DMF)或膠帶上膠塗布等之自動化作業系統中。其回收原理和有機溶劑廢氣部分之處理方法類似(如圖 5.25 及圖 5.26)；若設計規劃得當，可節省鉅額費用，降低製造成本，提高企業競爭能力，值得採行，惟初期投資額較大，並非一些小型廠所能接受。

(2) 簡易回收

此法簡單易行，乃將造成污染的有機溶劑集中，以溶劑回收裝置進行回收作業，所需設備投資少，操作簡單(步驟如圖 5.27 所示)，回收之溶劑可再利用。目前國內外已具有商業化套裝設備提供參考應用，其特性包括有：

- 適合各種生產工廠作業模式，回收率達 80~95% 左右。
- 安全性高，採密封防爆型設計，無火災等顧慮。
- 加溫方式採電熱管油浴或其它安全之加熱方式，並可配合增加溫度、時間控制設備。
- 可由已知種類之廢溶劑沸點來設定加溫溫度，節省電能。
- 具無熔絲開關、漏電斷路器等裝置，無漏觸電危險之虞。
- 裝置主要部分均採強固材質，連接管線為密閉型，溶劑之擴散及洩漏均不易發生。
- 佔用空間極小，安裝容易，移動方便。
- 電源為一般 110V 或 220V，且功率不高，不需專門特殊配線。
- 廢溶劑處理後之殘渣可輕易取出處理。
- 不必專業技術人員，只要按照步驟即能勝任操作。

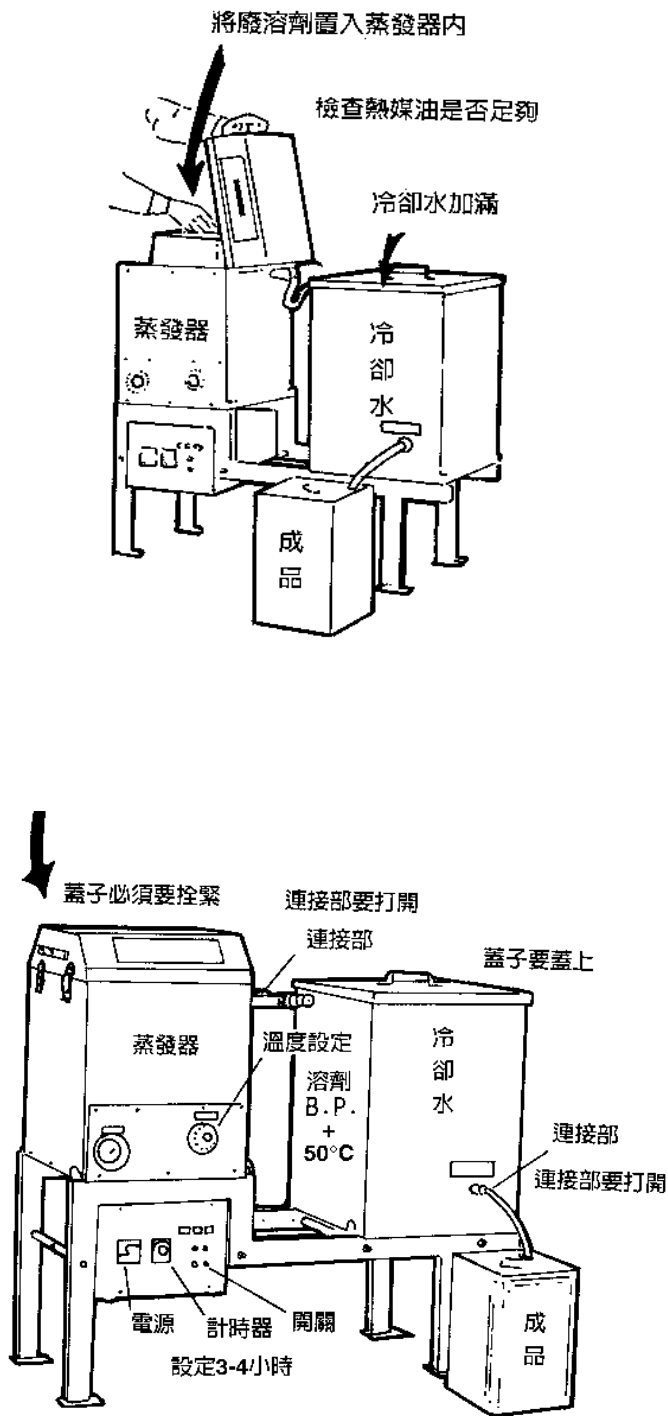


圖 5.27 簡易回收裝置操作步驟圖

三、廢溶劑之純化

為使回收之廢溶劑更有經濟效益，開發有機溶劑之純化相關技術成為國內外業者努力之方向，目前常見之純化方法有：萃取精餾、擴散透析、滲透蒸發、超臨界流體萃取等技術。其中擴散透析及滲透蒸發兩種方法屬於膜分離技術，有別於一般精餾及吸收方法，尤其是滲透蒸發技術在國外已有多廠商業化實績，國內雖亦有此方面之學術研究，但商業化案例仍待擴展。以下就上述純化方法簡述如下：

1. 萃取精餾

含水之廢溶劑常會形成共沸物，須藉由加入新鮮溶劑，利用其與水份及有機成份間之作用力不同，而改變原成份間之相對揮發度，如此即可用一般之精餾方法予以分離。而新鮮溶劑之沸點又較原有之任一成份為高，將隨底流離開精餾塔，此即萃取精餾。萃取精餾之主要設備為萃取精餾塔，而為了在絕大部分之塔板上能維持較高溶劑濃度，新鮮溶劑之加入口一定要在進料口上端，但又不能從塔頂引入，因為其加入口以上須還有若干塊塔板，以組成溶劑再生段。新鮮溶劑與重成份一起自塔底引出後，送入溶劑回收裝置。一般此裝置皆使用蒸餾塔將重成份自新鮮溶劑中蒸出，再重新返回萃取蒸餾塔使用。整個流程中新鮮溶劑係循環再生利用，故損失不大，只需添加少量補償即可。

2. 擴散透析

擴散透析中之擴散，本質上是一種熱能平衡效應，其現象為溶質由高濃度區移向低濃度區；而透析則是溶液中溶質穿透薄膜之現象。各種不同溶質可藉由其擴散性差異而被分離，使溶質由高濃度區穿透薄膜移向低濃度區。

基於電中性原理，離子交換薄膜兩側均保持離子電位中性。因此，兩側之陰離子必須以等速率方式穿透薄膜而互相交換，或每一陰離子擴散須伴隨一陽離子。由於氫離子之物理尺寸相當小，所以

極容易伴隨與其連結之陰離子（如： Cl^- 、 F^- 、 NO_3^- 或 SO_4^{2-} 等）而遷移穿透選擇性離子交換薄膜；相對地金屬離子之物理尺寸較大，所以較不易與其連結之陰離子穿透，但金屬離子滲透(leakage)仍會發生。

3.滲透蒸發

基於省能源及設備簡單之特點，滲透蒸發程序在分離共沸物、熱敏感混合物和沸點相近溶液方面被廣泛應用。其分離程序主要分成三步驟，包括某一成份溶解而進入薄膜中；於薄膜中傳送；在薄膜之下游界面揮發，同時被帶離薄膜。其優點為：

- (1) 操作簡單，且節省能源，又不佔空間。
- (2) 易於分離共沸物，可應用於多成份含水混合物之分離。
- (3) 可處理多重廢溶劑，且不致造成二次污染問題。

4.超臨界流體萃取

超臨界流體萃取技術是利用一維持在高於廢溶劑臨界點之溫度及壓力之下，進行萃取操作，而分離出所欲萃取之物質。超臨界流體之優異萃取性能很早就成功應用於天然物萃取之研究，1978年更由德國HAG公司將其商業化運轉於萃取咖啡因，因其成效極佳，可提供傳統分離程序所無法達成之效能。一般而言，利用超臨界流體作為萃取廢溶劑有下述幾項特點：

- (1) 以 CO_2 為萃取劑時，無毒且不殘餘，安全性極高。
- (2) 選擇低臨界溫度流體，製程可在低溫操作，適合熱敏感性物質。
- (3) 萃取劑分離容易，產品品質佳。
- (4) 在溶解力或分離效率不佳時，可添加少量共溶劑(cosolvent)調整物性，以提高萃取性能。
- (5) 可與吸附、層析等分離法並用，以達到高度分離之效果。
- (6) 質傳速度快，適合高黏度或低濃度物質之處理。

但超臨界流體萃取在實際應用上，仍侷限於特定用途，其缺

點為：

- (1) 須高壓裝置，設備製作困難，投資成本大。
- (2) 高壓狀態下之物性、相平衡資料不足，萃取機制目前尚不清楚。
- (3) 目前實廠放大之營運操作等經濟性資料不足。
- (4) 分離精密度不足，產品差別化困難，因此在處理對象成份複雜時，選擇率偏低。
- (5) 共溶劑之選擇須用試誤法，目前尚無理論基礎可資預測。

5.6.3 廢溶劑之鍋爐燒燃利用

由於廢溶劑在回收溶劑次級品有其應用限制，因此在考慮回收資源化方式之外，亦應考慮其他之處理方式，目前較常使用處理方式為焚化處理。其優點為有效減量、完全破壞分解有害成份；就焚化處理廢溶劑之爐型選擇，一般常使用液體噴注式焚化爐、流體化床焚化爐、機械爐床焚化爐及旋轉窯式焚化爐。此外，由於其含高熱值(8,000~15,000 kcal/kg)亦可作為水泥窯之輔助燃料。以上四種焚化爐及作為水泥窯之輔助燃料方式簡述如下：

一、液體噴注式焚化爐

液體噴注式焚化爐(如圖 5.28 所示)用於處理可以泵(Pump)輸送的液體廢棄物，其結構簡單，通常為內襯耐火材料的圓筒，可裝置一個或多個燃燒噴嘴，廢溶劑通過噴嘴霧化為細小液滴，在高溫火燄區域內以懸浮態燃燒。可採用旋流或直流方式燃燒，以使廢液霧滴與助燃空氣良好混合，增加停留時間(一般燃燒時室停留時間為 0.3~2.0 秒)，使廢溶劑在高溫內(溫度可達 1,600°C)充分燃燒破壞。

通常廢溶劑混合液之熱值需大於 4,500 kcal/kg，可減少補助燃料之供應。而含有懸浮顆粒的廢液，需要過濾去除以避免堵塞噴嘴或霧化器。另外為需嚴格管制進料之氯的含量，一般控制廢溶劑中氯含量應低於 30%，以控制煙氣中有害氣體氯的含量。

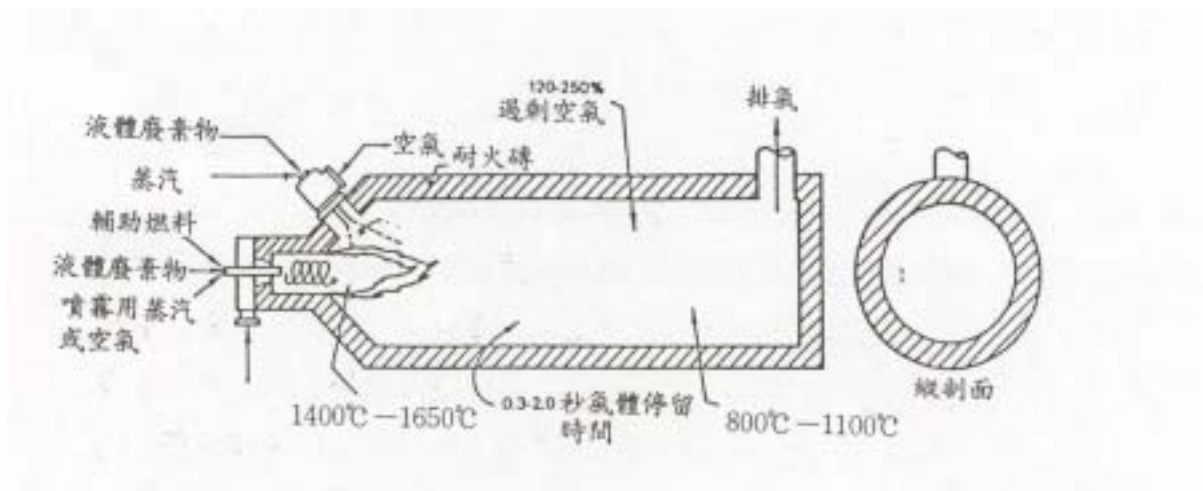


圖 5.28 液體噴注式焚化爐示意圖

二、流體化床焚化爐

一般流體化床焚化爐，如圖 5.29 所示，廢棄物經破碎至粒徑 5 cm 以下，再由爐體側方送入床內之高溫砂層中，藉由底部之加壓空氣，使砂砂等介質進行流體化之分散流動。流體化行為係由預熱後之助燃空氣，由床體底部經由空氣佈風板(air distributor)，而均勻地向上吹入砂床區，其中之砂砂因受氣體往上通過，初期因表面速度(superficial velocity)低，粒子間並不改變相對位置；當流速逐漸增加，直至砂砂所受之摩擦拖曳力與其重量相等時，即產生移動而呈浮動狀；若流速再增加，砂床區即開始膨脹，此瞬間速度稱為最小流體化速度(minimum fluidized velocity)；隨後並完全懸浮，而使床砂呈現類似流體行為稱之。處理廢溶劑之操作時，其床砂溫度通常維持在 800°C 左右，廢溶劑注入口可位於砂床上方或內部，而因其混合效果良好，且所需加入之過剩空氣量極低(10~40%)，因此對於輔助燃料之用量，較其他焚化爐為低；同時由於砂床蓄熱性高且不易散熱，停車後再起動時間很短。

三、機械爐床焚化爐

機械爐床焚化爐，如圖 5.30 所示，因毋需前處理之設計，亦稱為

混燒式(mass burning)焚化爐，其利用爐床上爐條之推動或轉動，使得廢棄物前移或翻攪，而到達完全燃燒之目的。基本上分為兩階段燃燒程序，亦即廢棄物由主燃燒室投入，此時視廢棄物特性，供給 60~80% 甚或超過 100%理論需氧量之助燃空氣，使得廢棄物在此進行分解；而產生之廢氣則進入二次燃燒室進行完全燃燒。通常，主燃燒室溫度保持在 650~850°C，而二次燃燒室則在 1,000°C 以上，惟因其並無充分攪拌之功能，是以其進料必須均勻且不得過量。

以機械爐床處理廢溶劑，可由主燃燒室及二次燃燒室之霧化噴嘴裝置同時注入，或將廢溶劑作為替代燃料經由燃燒機噴入，因已霧化成微小液滴，於爐內高溫下與空氣接觸，即能快速氧化燃燒，而達到去除效率。

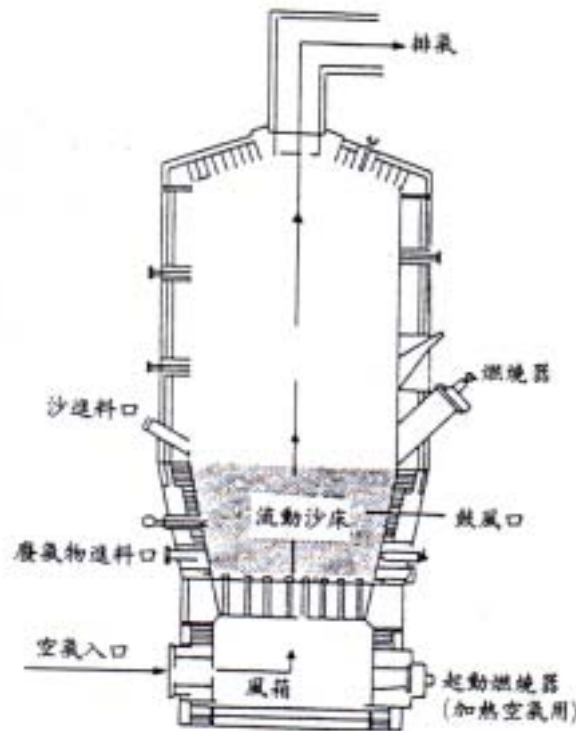


圖 5.29 流體化床焚化爐示意圖

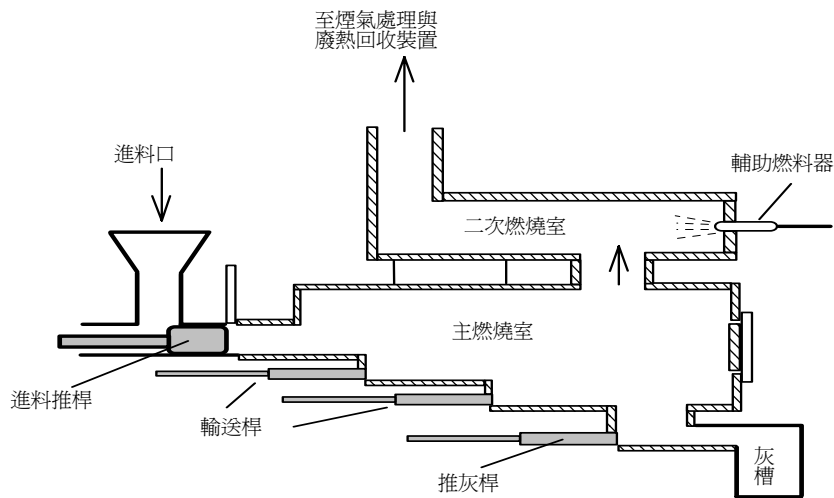


圖 5.30 機械爐床焚化爐示意圖

四、旋轉窯焚化爐

旋轉窯焚化爐(如圖 5.31 所示)由於可廣泛適用於固體廢棄物、污泥、桶裝廢棄物及液體之焚化，因此是用途最廣的焚化爐，也是最適用於商業化集中處理廠的焚化系統，尤其應用於有害事業廢棄物處理。旋轉窯焚化爐的轉動除了可造成廢棄物的輸送外，更可使廢棄物得到良好的混合，提高其焚化效率。廢棄物在窯內的停留時間通常為一至數小時。

旋轉窯燃燒爐通常稍微傾斜放置，並配以後置燃燒器，回轉窯一般長徑比 2~10，轉速 1~5 rpm，安裝傾角為 1~3 度，操作溫度上限為 1,650°C。旋轉窯之轉動可將廢棄物與燃氣混合，經過預燃和揮發將廢液轉化為氣態和殘灰，轉化後氣體通過後置燃燒器的高溫區 (1,000~1,400°C) 進行完全燃燒，氣體在後置燃燒器中平均停留時間為 1.0~3.0 秒。爐中燃燒溫度的高低取決於廢液的性質，一般對含鹵有機物的廢液，燃燒溫度應在 850°C 以上，對含氰化物的廢液，燃燒溫度應高於 900°C。

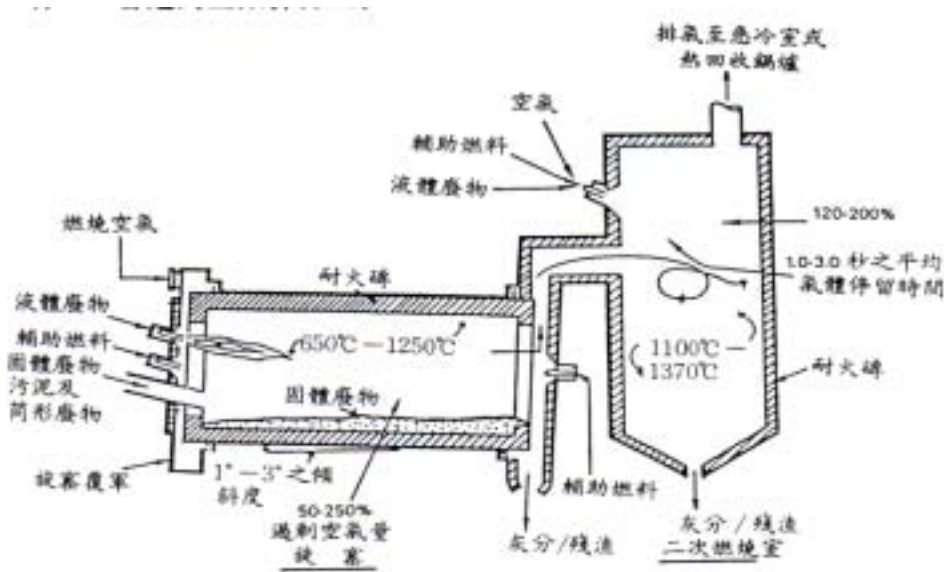


圖 5.31 旋轉窯焚化爐示意圖

五、水泥窯使用廢溶劑作為補助燃料

由於水泥窯具有較一般焚化爐更佳之 3 T 條件(溫度、時間及攪拌)，其燒成帶之溫度高達 1,450°C 以上，滯留時間為 5~10 秒，氣流之雷諾數達 20,000 以上，而水泥窯中之主要原料為碳酸鈣成份，可將廢棄物中小量之含氯成份反應生成安定之微量氯化鈣。且廢棄物之熱值只需在 2,000 kcal/kg 以上，均可作為水泥生產之補助燃料，並同時達到處理廢棄物之目的。目前美國、加拿大、英國、法國及日本等國家均曾經利用水泥窯進行各種有害廢棄物之試燒研究，其對象包括：含氯之廢溶劑、含重金屬之潤滑油、三氯乙烯、氯甲苯等，其處理效果以破壞去除率(destruction and removal efficiency, DRE)來判定，均可達 99.99% 以上，且並未造成其他二次公害。其中對於空氣污染物之監測，包括粒狀物、NO_x 及 SO_x 等均未造成排放量之增加。此外亦同時發現，當廢棄物中所含之氯成份愈低時，其 DRE 值愈高。已知目前全世界共約有 50 座以上之水泥窯係利用廢溶劑作為補助燃料，且已獲環保機關及社會大眾之好評及肯定。

然而，水泥窯仍有其限制，即其不適用於處理鹼性金屬(如鈉、鉀等)或鹽類含量高之廢溶劑，因鈉、鉀等鹽類之沸點及熔點較低，

將因窯內高溫而揮發後，混入水泥熟料中，導致水泥品質之劣化。利用水泥窯處理廢溶劑具有下列優點：

1. 一般水泥窯長度約為 50~200 公尺，因溫度區間高、熱負荷率大，不易受廢溶劑之影響。
2. 僅需增加儲槽、混合槽、進料管路、噴霧器等基本設備，即可進行處理，因而投資成本不高及施工期短，且不中斷其生產製程。
3. 只須將鹵素、硫份及重金屬等成份之濃度控制於適當範圍內，將不致增加空氣污染。
4. 水泥原料中之碳酸鈣，可中和燃燒後產生之酸性氣體，以減少 HCl、SO_x 之排放。

目前國內利用廢溶劑作為水泥窯輔助燃料之標準係依據經濟部工業局研提，行政院環保署公告之「水泥窯或旋轉窯使用廢溶劑作為輔助燃料認定原則」(如附件)，其可使用廢溶劑作為輔助燃料之水泥窯名單，請經濟部工業局提供，並逕送各環保主管機關及相關事業機構參考。相關水泥窯業者，使用符合認定原則所列條件之廢溶劑作為輔助燃料時，得免依公民營廢棄物清除處理機構管理輔導辦法申請廢棄物處理許可，亦毋需依事業廢棄物貯存清除處理方法及設施標準第三十一條或有害事業廢棄物再利用許可辦法之規定申請再利用許可，惟仍應符合空氣污染物排放標準之規定。如使用輔助燃料達「固定污染源設置變更及操作許可辦法」第三條規定之變更者，應依規定申請變更。後續並協調有意願之水泥業者朝向研究實際之處理及管理方式，後續並協助業者及相關單位研擬廢溶劑妥善處理方式及對策，以降低廢溶劑對環境所造成之風險。

5.6.4 結論

廢溶劑在半導體業應用非常廣泛，若不回收再利用／妥善處置而直接排放，不僅造成污染，亦有安全上之問題，且增加生產成本。在過去注重管末處理之環保要求，演進成目前考量「經濟效益」及「永續發展」策略下，國內業界對於廢溶劑之處理方式可能不再是全盤以

焚化方式處理或全部委託廢棄物清理機構代清除處理，而是考量廠內廢溶劑減量及資源化相關技術，尤其是提高回收溶劑之再利用程度，所以目前迫切需要開發具高經濟效益之有機溶劑純化相關技術。另外，對未具回收經濟價值之廢溶劑，應依相關環保法規要求，妥善處理廢溶劑，尤其為廢溶劑之妥善處理尋求其他合適處理管道(如：水泥窯)。此外，國內鋼鐵高爐業及其他具旋轉窯業者亦有意願使用廢溶劑作為輔助燃料，正協調相關單位研究公告許可之規定，未來期待業者及相關單位將依相關環保法規要求研擬廢溶劑妥善處理方式及對策，以降低廢溶劑對環境所造成之風險，解決廢溶劑處理及處置之問題。

5.7 廢晶圓資源化技術

5.7.1 廢晶圓之來源

晶圓是在半導體製程中用以製造生產晶片之材料，一般依其直徑大小可分為五吋、六吋、八吋及十二吋之規格，這些晶圓是由矽晶棒經一片一片切割而得，在切割過程中，品質較佳者幾乎都集中在矽晶棒之中段，而於切割過程中出現瑕疵者，大多用作非生產用途，一般當作測試之用，稱為測試晶圓(或稱擋控片)。

由於一片晶圓之成本大約佔產品之價值之 50~60%，因此在晶圓廠內設備進行生產前，均需以測試晶圓來量測如：爐管溫度、金屬層、化學品濃度、沈積厚度等設備及操作之條件，經測試後之晶圓通常丟棄報廢，加上不符合產品品質要求之廢晶圓，由晶圓廠產生之廢晶圓數量可觀。

5.7.2 晶圓再生資源化技術

由於八吋及十二吋晶圓之成本較高，故大多工廠為節省成本，紛紛針對廠內用於測試之廢晶圓進行再生以回收再用，再生後之晶圓仍可作為不影響產品品質之測試晶圓使用，經再生後之晶圓稱為再生晶

圓(reclaimed wafer)。過去台灣晶圓廠均將廢晶圓遠送至國外如日本、美國等之晶圓材料廠再生加工處理，但目前國內已有數家晶圓再生工廠，提供國內晶圓廠就近再生處理，大幅降低晶圓運輸成本，節省運輸時間，同時降低晶圓於運送過程中可能造成之破損。

由於各廠使用晶圓之條件不同，因此晶圓再生前須先確認所收集廢晶圓之狀況，例如：使用薄膜之種類、數量等現況，經檢驗分類後，即可進行再生製程。再生程序與一般晶圓之製造程序相似，均包括有清洗、研磨、拋光、潔淨、品管等程序，以製成客戶所需之晶圓成品。目前再生晶圓在各種品管規格上已大致均可符合原生晶圓之條件，只是晶圓厚度變薄，但不影響其原有之功用。晶圓再生之流程如圖 5.32 所示，並說明如下。

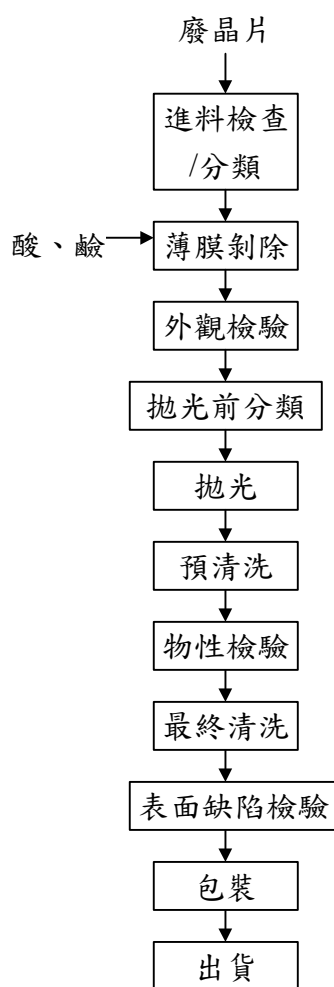


圖 5.32 晶圓再生流程图

1. 進料檢查及分類：確認所收集之廢晶片之狀況，包括薄膜之種類及數量等情況。
2. 薄膜剝除：利用化學浸蝕方式脫去廢晶圓表面之各種薄膜，可能使用之化學藥劑有酸、鹼液等。
3. 拋光：以拋光機拋出客戶需求品質之晶片。
4. 預清洗：去除晶圓表面之污染物。
5. 物性檢驗：確認晶圓之厚度、阻值及 n/p 型等規格，以符合客戶之需求。
6. 最終清洗：將製程中所可能產生之污染清洗乾淨，也同時去除晶圓上之粉塵微粒。
7. 表面缺陷檢驗：以晶圓檢測儀嚴格確認再生晶圓之品質，如：微粒數目、表面平坦度、無金屬污染等，以符合客戶之品質要求。

晶圓之再生除前述利用濕式化學浸蝕方式去除其上之薄膜外，目前國內亦有廠商使用乾式精密研磨技術，亦可有效再生晶圓。其主要特色為：

1. 精密控制以有效降低晶圓材料無謂之去除量，因而可提高晶圓再生次數及再生產品之品質，使晶圓回收再生次數可增加 2~3 倍，節省客戶需採購原生測試晶圓之成本。
2. 採用機械研磨方式可減少晶圓交叉污染。
3. 減少化學藥劑及清洗用純水之使用量，節省藥品之成本，並減少水污染之負荷，降低廢棄物產生量。

因此以精密機械研磨與傳統化學浸蝕方式比較，前者在成本、品質、環保等議題考量下，可預期機械研磨在未來應為更具有競爭優勢之再生技術。

5.7.3 廢晶圓資源化為太陽能電池技術

太陽能電池是利用太陽光直接發電之光電半導體薄片，太陽能半導體晶片是由 P 型半導體和 N 型半導體組成，當晶片受光照射後，帶

正電的正孔向 P 型區移動，帶負電的電子向 N 型區移動，因而對外輸出電壓及電流。其製造流程如圖 5.33 所示。矽是目前通用於太陽能電池之原料，其型式可區分為單結晶矽、多結晶矽及非結晶矽，目前市場應用最為廣泛者多為單晶矽及非晶矽二類，而由於使用之原料均含矽，因此廢晶圓中所含有之矽便可提供作為矽之來源，其再純化過程較原始由矽礦中冶煉更為容易。

將去除雜質後之廢矽，可通入氯化氫氣體，於 300°C 下進行反應，其反應方程式為：

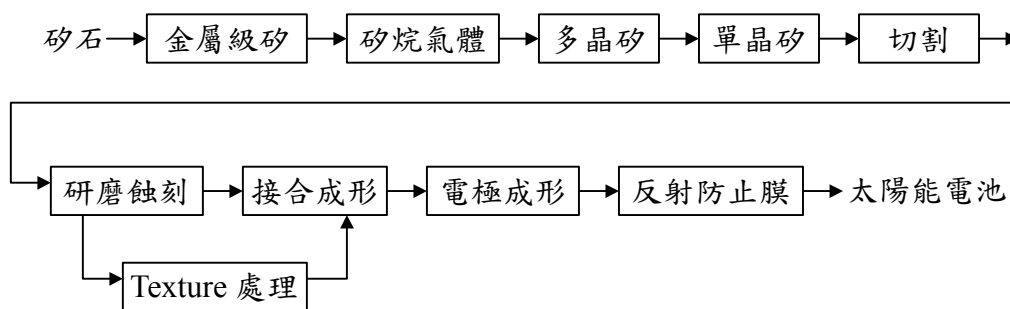
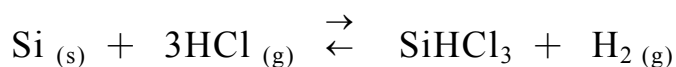


圖 5.33 單晶矽太陽能電池製造流程圖

其中三氯矽烷(SiHCl₃)在室溫下為液態，其沸點為 32°C，可利用分餾原理以去除雜質，再將分餾所得之純三氯矽烷與氫氣反應還原成電子級矽。

目前於國外已設有利用廢晶圓中之矽資源化生產製造太陽能電池用矽之工廠，工廠係利用大型電子束設備，於真空中熔化並純化矽晶圓(片)，以獲得太陽能電池所需之電子級矽。

由於太陽能為人類未來替代石化燃料之外最經濟有效能源之來源，因此若能有效利用廢晶圓(片)中所含之矽作為生產太陽能電池之原料，不僅大幅降低開採矽礦及純化矽之成本，同時將廢棄物有效資源化再利用，而得以製造更乾淨更環保之電池，使太陽能在未來能源市場中更具競爭力。

第六章 廢棄物資源化案例

6.1 電子廢料資源化案例

6.1.1 案例一

一、前言

由於國內來自半導體業工廠所產生之電子廢料、廢零件等廢棄物之產生量有限，因此欲達到進行該類廢棄物資源化生產之經濟規模，其電子廢料之來源可搭配現階段環保署推行之「四機一腦」專案，其中廢棄之電腦、各類事務機器、電信局報廢之交換機等機器中所包含之廢 IC 均可為資源化廢料之來源，因此國內電子廢料資源化工廠大部份多少都會與一般廢棄物中「四機一腦」共同處理。

A 廠為國內一專業電子廢料資源化處理工廠，廠內廢棄物之主要來源包括來自半導體工廠之電子廢料、下腳料等，以及透過四機一腦專案清除至工廠之廢電腦及廢事務機器。目前廠內現有製程可提供資源化廢棄物種類包括：廢 IC、廢晶片、廢電阻、廢電容器、廢電腦拆解之零組件、廢儀表及周邊設備、廢陶瓷電容器、廢陶瓷電路板、廢印刷電路板、邊料、廢電線、廢電纜、鍍貴金屬廢端材、下腳料、渣屑、老化液、含貴金屬廢觸媒、廢光碟片、廢電信交換機等混合廢五金。

二、處理流程

1. 金屬與非金屬物質之分離

由於電子產品日新月異，產品開發之趨勢也朝向短、小、輕、薄之目標，因此造成其廢棄物之成份精密而複雜，因此如何適當之分離成為最重要之步驟，同時亦因其中金屬及非金屬同時膠合生產，故於分離時其破碎之單離度亦必須下降，以獲得適當之分離效果。

廠內首先利用人工拆解方式先將體積較大之廢棄物依照金屬類

及非金屬類作初步分離，其後再利用各種物理分離設備搭配使用進行細部分離，廠內之設備包括有破碎機、磁選機、鉗磨機、振動篩選機、靜電分選機等，分別將金屬類及非金屬類予以分離，其處理流程如圖 6.1 所示。

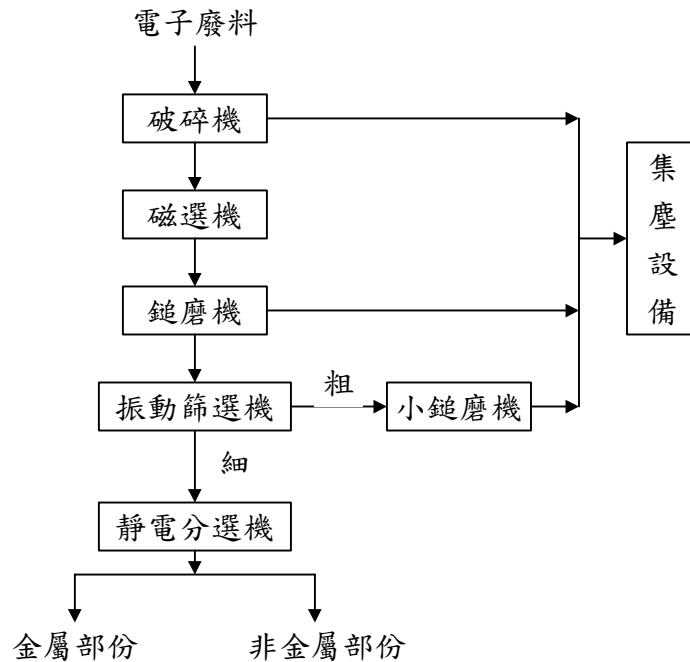


圖 6.1 A 廠電子廢料物理分離處理流程圖

2. 混合金屬之分離及資源化

分離粉碎後之物質包括混合金屬部份及非金屬部份，其中混合金屬部份採用貴金屬精煉技術，即將此混合金屬先經過高溫熔煉鑄錠後，以此粗銅錠為陽極，純銅片為陰極，進行電解，陽極之粗銅錠逐漸溶解，並於陰極析出純銅回收，而當陽極完全溶解後收集陽極泥，此陽極泥再經熔煉鑄錠後成貴金屬錠，以供後續精煉純化。其處理流程如圖 6.2 所示。

3. 非金屬物質之資源化

經分離破碎後之非金屬部份包括樹脂、玻璃纖維等之碎渣，混合均勻後，添加氫氧化鋁及 UP 不飽和樹脂混合後，經過壓延成型，即可製成人造大理石板、人造大理石地磚、圍牆磚、文化石、百歲磚、空心磚等資源化產品，所製作之產品經過廢棄物毒性特性溶出

試驗後，均低於認定標準值。其資源化處理流程如圖 6.3 所示。

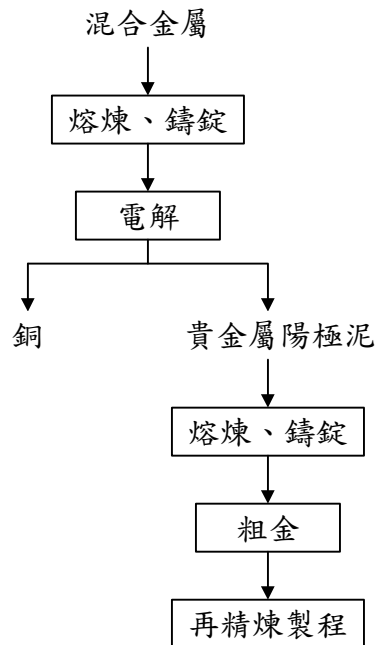


圖 6.2 A 廠電子廢料中混合金屬資源化處理流程圖

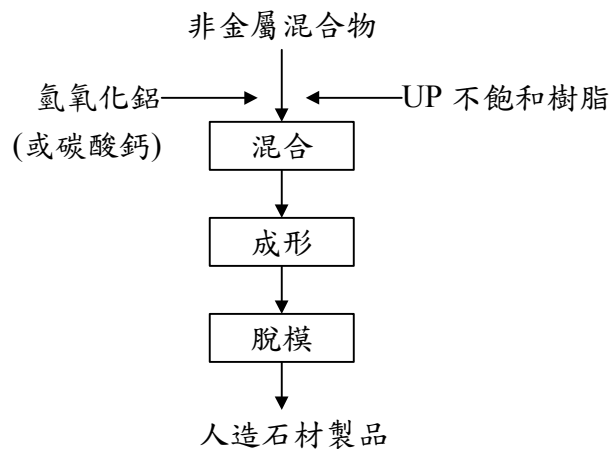


圖 6.3 A 廠電子廢料中非金屬成份資源化處理流程圖

4. 黃金精煉資源化

物理分離後所得之混合金屬經熔煉、鑄錠、電解後將銅與其他貴金屬分離，此貴金屬中可能含有金、銀等金屬，必需再予以精煉，始可獲得純度具經濟價值之貴金屬，因此廠內利用電容精煉法選擇性還原方式將黃金再予以資源化，以此方式所獲得之黃金純度可高達 99.99%。其處理流程如圖 6.4 所示。

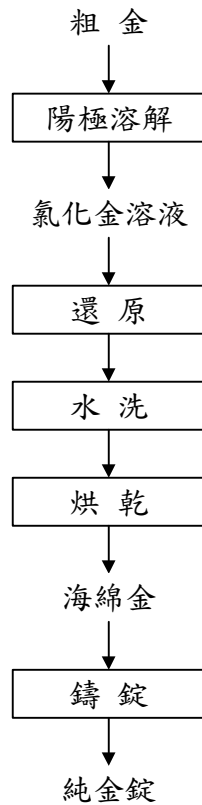
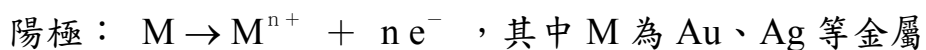


圖 6.4 A 廠黃金精煉資源化處理流程圖

電溶精煉法是取代傳統王水法之處理方式，主要利用電解方式將黃金純化，其處理流程如圖 6.5 所示。其製程主要於電解槽中陰陽極間以陽離子交換膜(耐酸鹼之 Nafion 膜)分隔，以 6 N 鹽酸為陽極電解液，NaOH 為陰極電解液，不純之粗金錠則置於中間陽極籃內作為犧牲陽極，其陰極為不銹鋼板。於通電電解時，陽極之粗金氧化並與鹽酸生成 AuCl_4^- 後，再以適當之還原劑將 AuCl_4^- 還原成金屬態，此純金再以週波爐鑄錠可得金錠，其純度可達 99.99%。

電解槽內陰陽極之化學反應為：



5. 鍍金層資源化處理

在 A 廠所處理之電子廢料中有些廢料之貴金屬部份是裸露於表層，因此於資源化處理時僅需將貴金屬部份剝離或溶蝕即可，而不需經過粉碎之步驟，其處理方式係將已分類之裸露鍍金層之廢棄物

經水洗，以氰化鈉剝離液剝離後，再經電析或離子交換樹脂將貴金屬予以回收之。其處理流程如圖 6.6 所示。

圖 6.5 A 廠黃金電溶精煉資源化處理流程圖

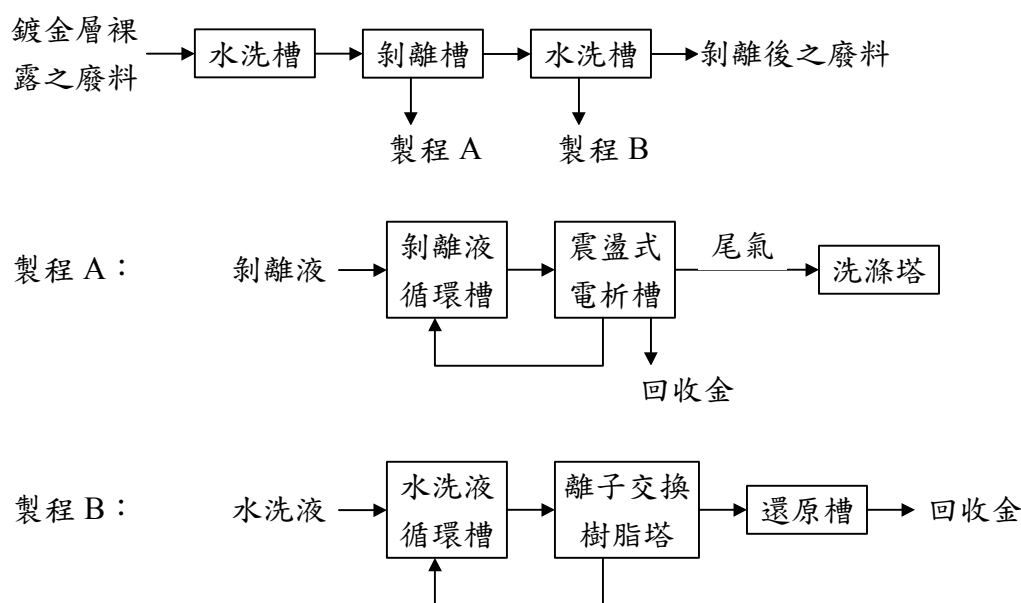


圖 6.6 A 廠電子廢料裸露鍍金屬資源化處理流程圖

在資源化處理流程中，貴金屬含量較高之剝離液是以振盪式電析槽電解回收，電析槽是以石墨為陽極，不銹鋼為陰極，配合電子式振盪器，以達到流體化之目的，並可提升電解效率。電析槽中陽

極分解可破壞 CN^- ，陰極則回收金，如此可達到貴金屬回收並破壞氰化物之雙重目的。

而貴金屬含量較低之水洗液，則利用離子交換樹脂回收溶液中殘留之金，回收之金離子再經過還原以獲得純金。

6. 鈀精煉資源化

若廢料中含有貴金屬鈀(Pd)，於 A 廠中係利用溶解沈澱及離子交換樹脂之方式予以資源化，並可回收銀及鈀二種金屬，其中回收鈀之純度可達 99.95%。其資源化處理流程及示意圖如圖 6.7 及圖 6.8 所示。

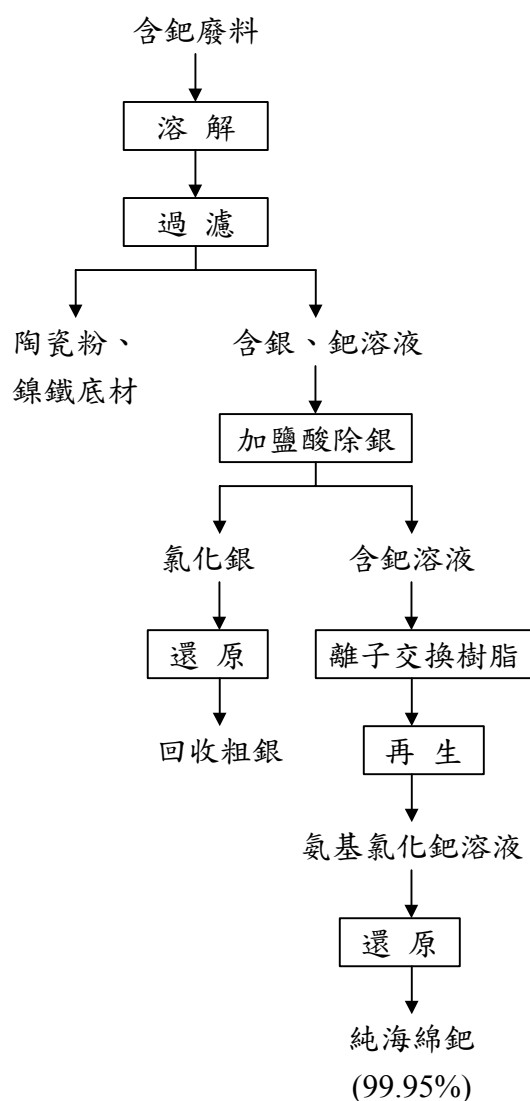


圖 6.7 A 廠電子廢料中貴金屬鈀資源化處理流程圖

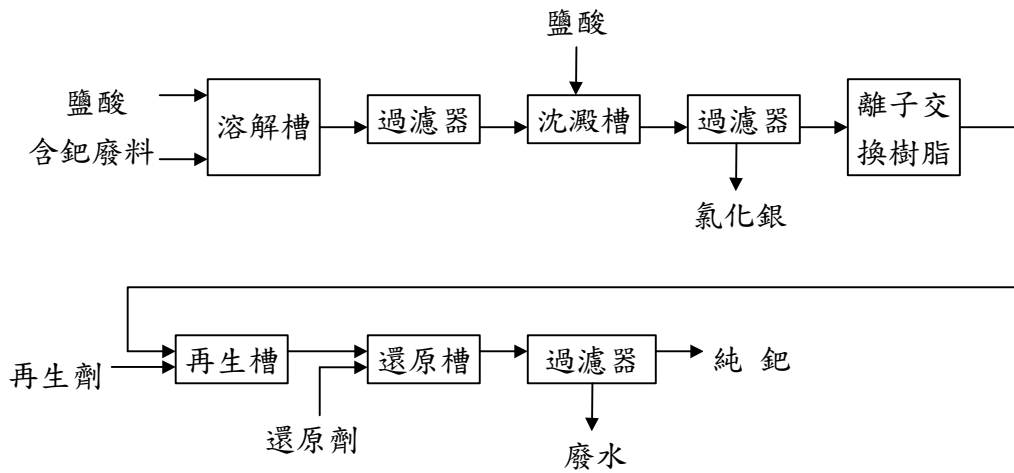


圖 6.8 A 廠電子廢料中貴金屬鈇資源化處理示意圖

三、結語

A 廠為國內少數在電子廢料資源化處理製程完整之工廠，其業務主要協助環保署處理基金會回收之資訊類廢棄物，以及國內半導體業者所產生之電子廢料，經過廠內製程處理後，其資源回收率達 99% 以上。其成果不僅協助政府機關及半導體業者解決廢棄物之問題，同時也建立國內自行回收及資源化處理有害廢棄物之能力。

6.1.2 案例二

一、前言

B 廠位於國外，主要從事電子廢料之資源化及處理業務，目前設有二座處理工廠，一為專門粉碎各地清運至廠內之電子廢料(以下簡稱 B1 廠)，一為將前者已熔融或粉碎之廢料進行提煉(以下簡稱 B2 廠)，二廠於該國境內均屬於領有合格證照之廢棄物處理業。

二、處理流程

1.B1 廠處理流程

B1 廠主要將所收集之廢料依廢料之特性進行焚化、粉碎、分選等前處理，以利後續送入 B2 廠處理。其處理流程如圖 6.9 所示。

廢棄物入廠後經採樣分析後由現場操作人員依各廢棄物之特性將其採直接破碎或焚化處理，破碎粒徑約為 10~15 mm，焚化之溫度約為 800°C，以減少廢料之體積及分解破碎機無法處理之廢料。焚化

殘渣及破碎後粉屑直接送入 B2 廠進行資源化。

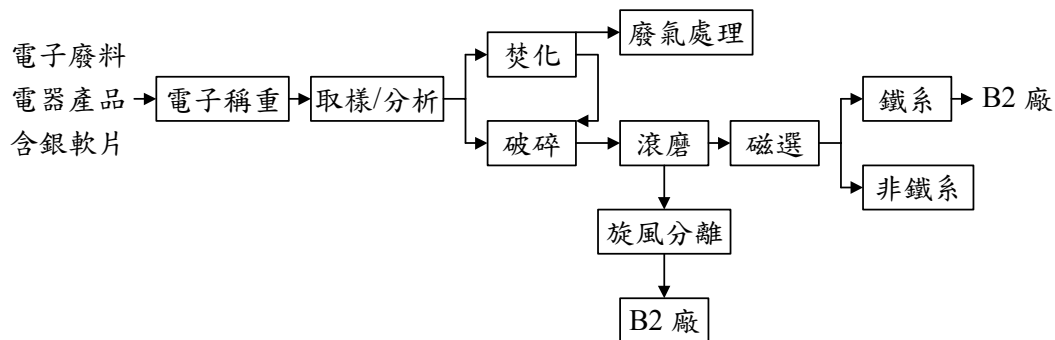


圖 6.9 B1 廠廢棄物處理流程圖

2.B2 廠處理流程

B2 廠之設計為一綜合性事業廢棄物資源回收處理工廠，廠內可處理固體及液體廢棄物，經由廠內各製程將貴金屬予以分離、回收、精煉，所回收之金及銀之純度可達 99.99% 以上，鉑及鈀之純度可達 99.95% 以上。其廠內廢棄物完整之處理流程如圖 6.10 所示。

三、結語

B 廠於廢棄電子產品之處理具有多年歷史，無論在廢棄物之收集清運及處理技術上，均自成一套完整之體系，利用物理化學方式依廢棄物之特性分別資源化處理，不僅提昇資源化效率，且其所生產之資源化產品之品質亦受肯定，而經過處理後之無價值、無害化之廢棄物則都依法送至合格之掩埋場作最終處置，兼顧經濟與環保之效益。

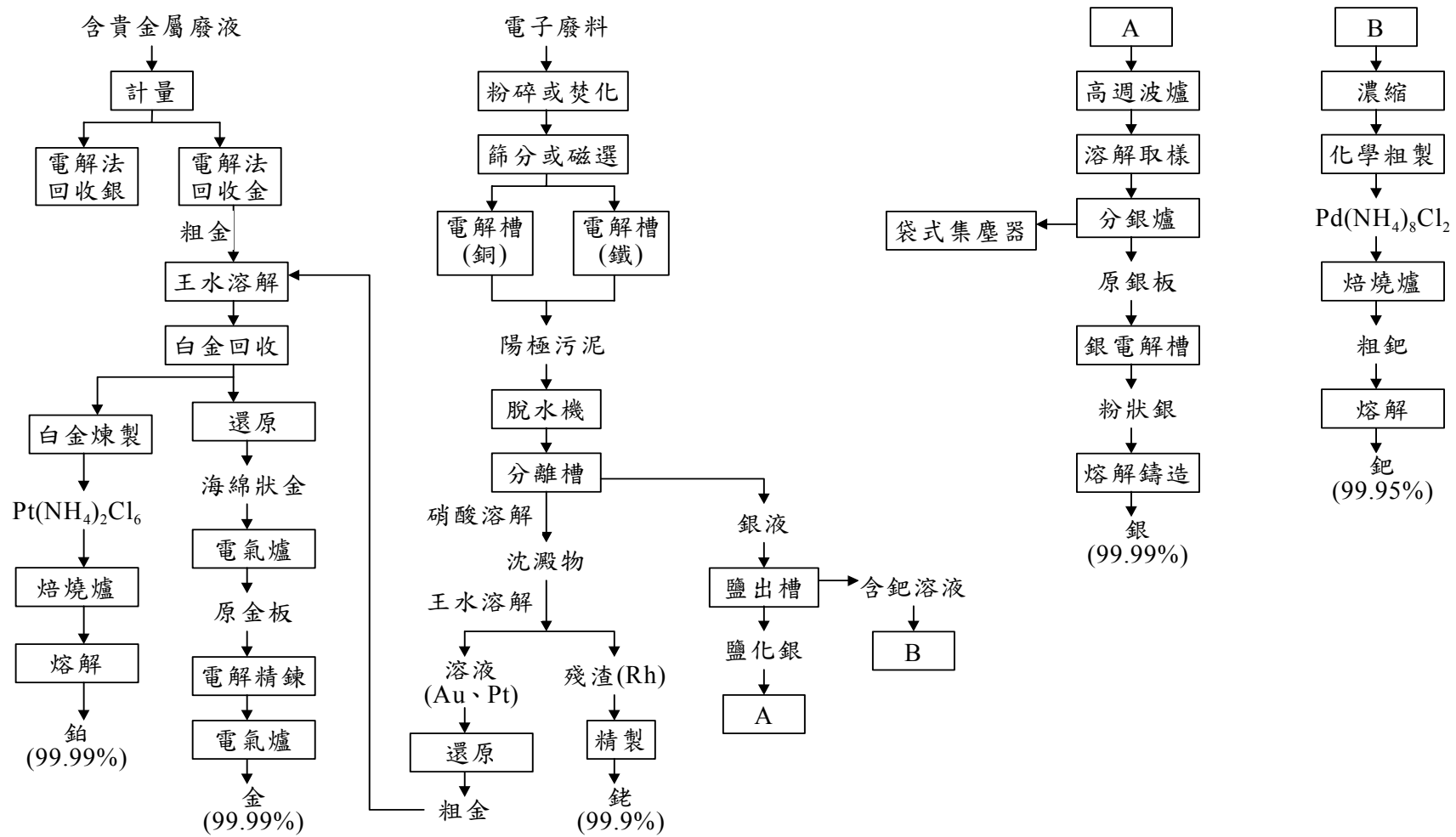


圖 6.10 B2 廠廢棄物資源化處理流程圖

6.2 廢酸資源化案例

6.2.1 案例一

一、前言

某半導體廠為晶圓代工生產工廠，在晶圓製程中以高純度之硫酸清洗矽晶體面，當酸之矽含量高於 2 ppb(10^{-9})時，則汰換更新硫酸，產生廢硫酸。再利用機構為化工業，工廠主要產品為聚氯化鋁、助焊劑、清鍋劑等，營業項目包括鍋爐處理劑之產銷、水處理劑及設備之產銷、金屬處理劑之產銷及化工原料買賣。

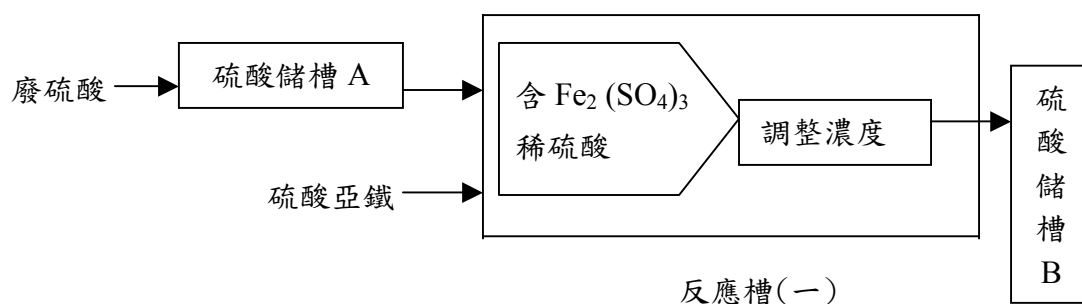
二、處理流程

化工廠利用半導體廠所產之 75%廢硫酸為生產聚氯化鋁原料，再利用的製程可分為兩部分：

1. 製程(1)：先將硫酸廢液送到反應槽(一)，與加入之過量硫酸亞鐵反應，使原液中之 H_2O_2 及 Fe^{++} 反應成 Fe^{+++} 及 H_2O ，使之成為含 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 之硫酸溶液以作為製程(2)之進料。
2. 製程(2)：將製程(1)所產生之溶液與其他原料，硫酸、鹽酸、氫氧化鋁、水(來自水洗冷卻槽)注入反應槽(二)中反應成為產品液態氯化硫酸鋁，於反應完全後加入稀鹼(來自鹼洗塔)，調整 pH 值及加入稀釋水(來自水洗冷卻槽)調整成品濃度，並加入安定劑 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 為成品，導入儲存槽。

其資源化製造流程如圖 6.11 所示。

製程(1)：去除溶液中之 H_2O_2 產生 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$



製程(2)：產生液態氯化硫酸鋁

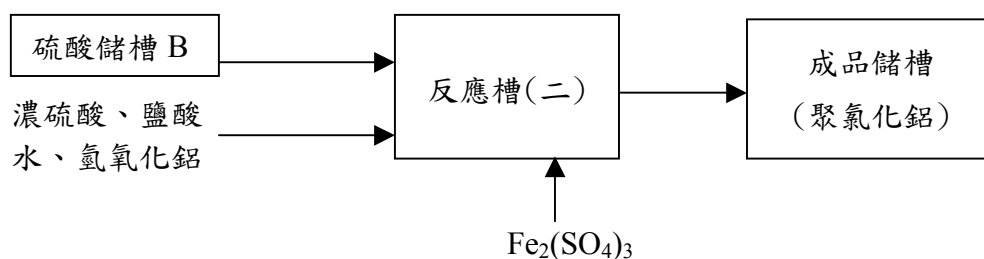


圖 6.11 廢硫酸製成聚氯化鋁資源化流程圖

6.2.2 案例二

一、前言

產生廢磷酸之半導體工廠主要為生產、製造動態隨機存取記憶體 (DRAM) 積體電路。IC 製程主要為薄膜、微影與蝕刻三大部份。其中蝕刻分成濕式法與乾式法兩大類，該廠在濕式蝕刻過程使用磷酸，該廠在生產高密度積體電路製程中，需要使用 86% 磷酸加熱至 $130\sim 150^\circ\text{C}$ 去除晶片上 Nitride(氮化矽、 Si_3N_4) 層，使用後之磷酸即成為廢磷酸。目前半導體廠產生之廢磷酸係經環保署核准通過再利用計畫由再利用機構進行資源再利用，其再利用之用途係作為製造生物營養源之原料。

二、處理流程

再利用廢磷酸之化工業工廠，主要是利用廢磷酸的營養成份，首

先利用水加入硫酸亞鐵混合攪拌，然後加入尿素混合，混合液緩緩加入廢磷酸，加工拌合之後即成為生物營養源，資源化過程如圖 6.12 所示。

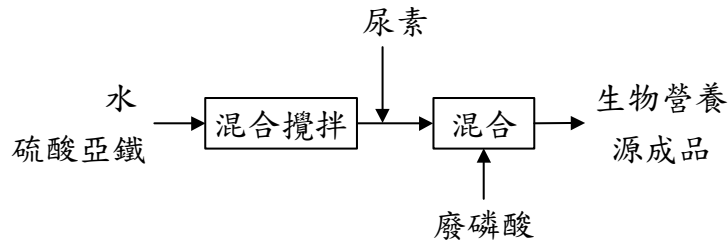


圖 6.12 廢磷酸製成生物營養源資源化流程圖

6.2.3 案例三

一、前言

產生廢磷酸的工廠為半導體業積體電路(IC)製造廠，IC製程主要為薄膜、微影與蝕刻三大部份。其中蝕刻分成濕式法與乾式法兩大類，該廠在濕式蝕刻過程使用磷酸，因而不定期產生廢磷酸。目前該半導體廠產生之廢磷酸係經環保署核准通過再利用計畫由再利用機構進行資源再利用，其再利用之用途係作為製造磷酸鈉等產品之原料。

二、處理流程

再利用機構為化工原料製造廠，主要生產製造磷酸三鈉、磷酸鈉、偏矽酸鈉等化工原料，由於半導體廠所產生之廢磷酸純度仍高，故可利用作為廠內之原料，再利用機構將所收集之廢磷酸經成份比例調配後，經結晶乾燥後即可製得所需之磷酸鈉等產品。其廢磷酸資源化的過程如圖 6.13 所示。

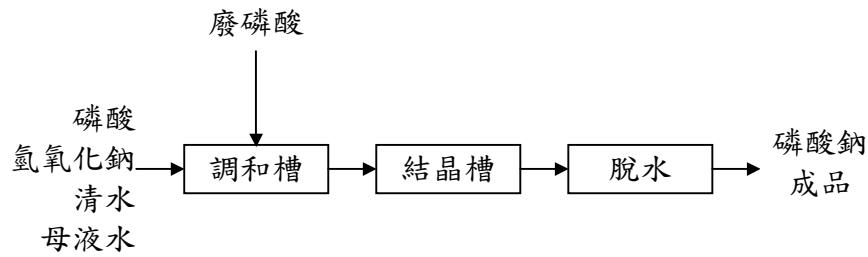


圖 6.13 廢磷酸資源化流程圖

6.3 含氟廢水結晶化資源化案例

6.3.1 案例一

一、前言

C 廠為一半導體製造之專業代工廠，位於新竹科學園區內，主要生產矽磊晶片、Bipolar IC(線性雙載子積體電路)、MOSFET(高功率金氧半場效電晶體)等產品。由於在晶片之蝕刻及清洗程序中會使用大量之氫氟酸，故廢水中含有高濃度之氟化物以及少量之鉻酸、硫酸、磷酸等。以往此廢水為委託代清理機構清除處理，但考量委託費用日益昂貴，且目前廠房土地有限之情況下，經與研究單位研商，遂率先採用流體化床結晶處理技術處理廠內之含氟廢水。

二、處理流程

工廠為解決含氟廢水之問題，先與研究單位合作，經由實驗室以至模型廠試驗後，找出適合之操作條件及參數，始建造實廠，其處理流程如圖 6.14 所示。此座 5 噸級流體化床結晶槽之處理容量為 18 kg F/d，結晶槽直徑 1.1 公尺，利用直徑 0.2~0.5 mm 之矽砂擔體當成結晶核種，以程序控制方式，將廠內產生之高濃度含氟廢液先以酸性廢水混合調整濃度後，以氟離子偵測器控制均勻槽內氟離子濃度(模廠實驗最佳值為 500 ± 100 mg/L)，流量 $1.5 \text{ m}^3/\text{h}$ ，水力負荷 $80 \sim 100 \text{ m/h}$ ， CaCl_2 藥劑濃度為 0.3%，使氟離子以氟化鈣型式在矽砂擔體表面產生結晶，當晶體粒徑長大到 1~3 mm 後，定期排出結晶槽外，但需適時補充新擔體。

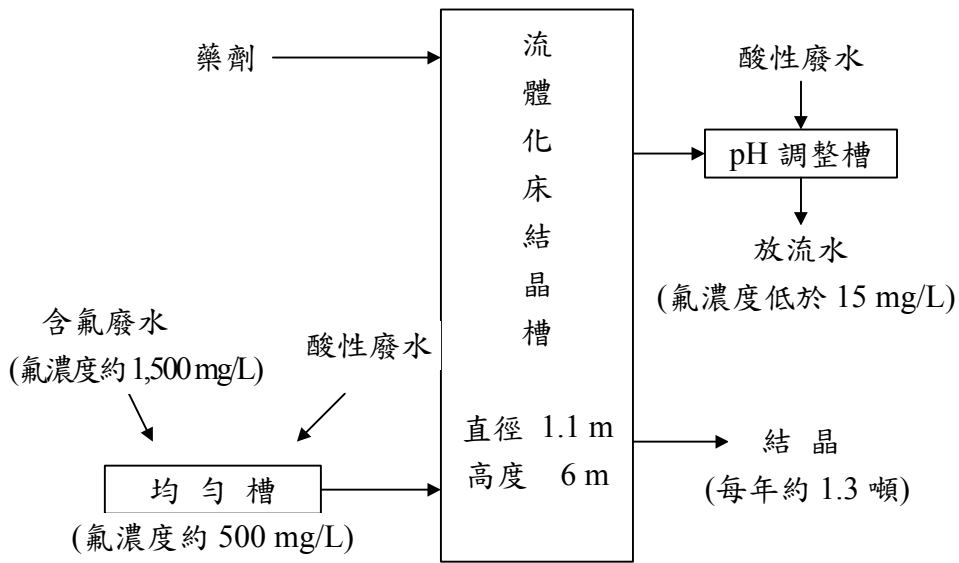


圖 6.14 C 廠含氟廢水流體化床結晶處理流程圖

處理後出流水氟離子濃度變化如圖 6.15 所示，約為 $10 \pm 3 \text{ mg/L}$ ，符合放流水標準。經由此技術處理含氟廢水效果良好，所產生之氟化鈣結晶體純度可達 85%，晶體含水率約為 10%，已達工業級原料之標準，若晶體無法回用而需廢棄時，與傳統化學混凝沈澱法產生之污泥比較，可減少污泥量 60%。就 C 廠而言其處理費用由原來委外代處理費 20 萬元/月，改為廠內自行處理後，處理費用降低至 4 萬元/月，預計約 2~3 年可回收成本。

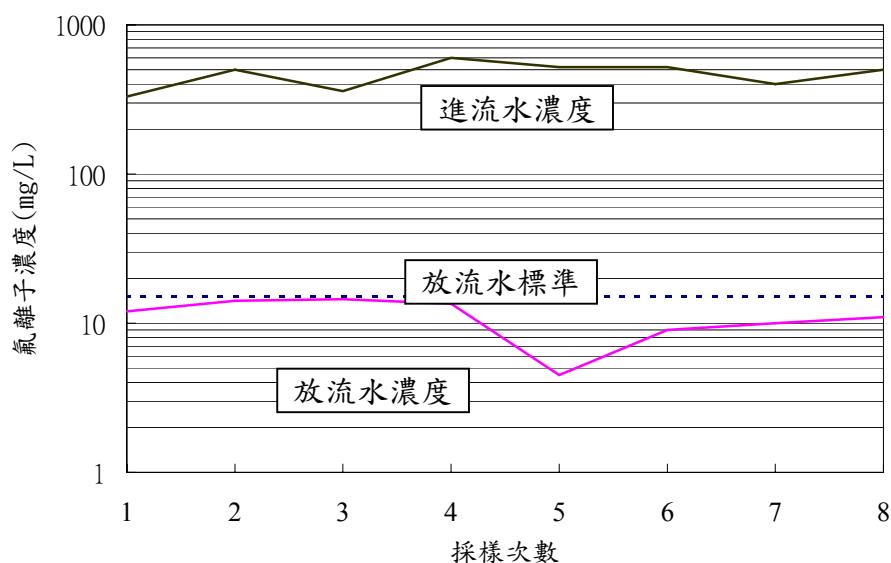


圖 6.15 進出流水氟離子濃度變化圖

6.3.2 案例二

一、前言

D 廠亦位於新竹科學園區內，其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積體電路。廠內主要利用氧化、擴散、離子佈植、化學氣相沈積、蒸鍍、磊晶、退火、微影及蝕刻等步驟，於矽晶表面重覆進行多層之薄膜加工，將各層光罩之圖案，以正或負光阻轉移至矽晶片上，再經過約兩百多道處理程序，以完成超大型積體電路(VLSI)之製造。其中含氟廢水主要來自濕式蝕刻及爐管清洗之過程，此廢水中氟離子平均濃度約為 4,000 mg/L。

二、處理流程

由於 D 廠所產生之含氟廢水是採高低濃度合併混合排放，其平均濃度約 4,000 mg F/L，設計水量 25 m³/d，污染量 100 kg F/d；另有一股綜合酸性廢水，其來源包括洗滌塔排放水、冷卻塔排放水、生活污水、酸性水洗水及少部份未回收硫酸廢水，設計總水量為 600 m³/d，經過中和槽調整 pH 值後，再與流體化床結晶槽處理水混合，至出流水緩衝槽，檢測並記錄 pH 值、氟離子濃度，確定符合放流水標準後予以排放。

D 廠之流體化床結晶處理系統包括有廢水均勻槽、各藥劑貯槽、含氟廢水濃度及 pH 值調整槽、流體化床結晶槽、晶體暫存槽、中和槽及放流槽，其處理流程如圖 6.16 所示。在處理時為了克服沈澱產生，並幫助結晶之形成，含氟廢水濃度之控制極為重要。因此本設計中利用酸性廢水與靜態攪拌器，調整進流之氯化鈣濃度；再利用酸性廢水與線上氟離子偵測器，調整氟離子之濃度，經自動配置好之廢水與藥劑後，再進入流體化床結晶槽中，控制低過飽和度及適當酸鹼度，使氯化鈣結晶產生。因此應用線上氟離子偵測器，可精確調整進流之含氟廢水之濃度，使晶體有效地形成，所生成晶體之氯化鈣純度大於 95%，含水率小於 10%，且處理後之水質氟離子平均濃度約為 8 ± 2 mg/L，pH 值介於 7~9 之間，符合放流水標準。其進出流水氟離子濃度變化如圖 6.17 所示。

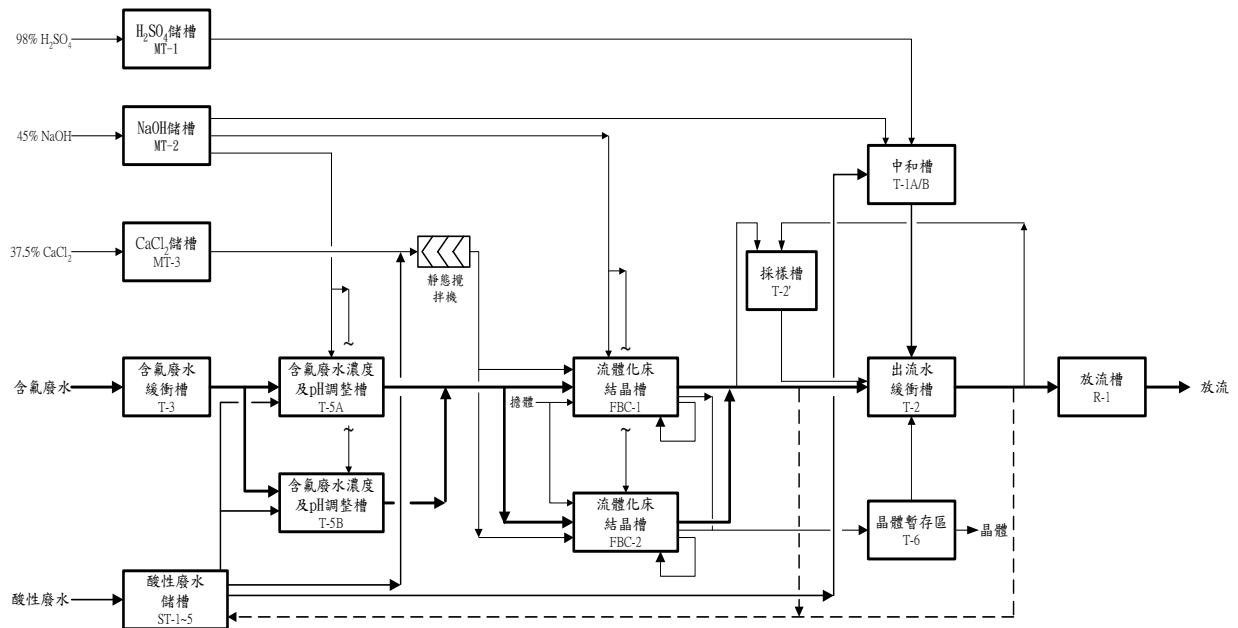


圖 6.16 D 廠含氟廢水處理流程圖

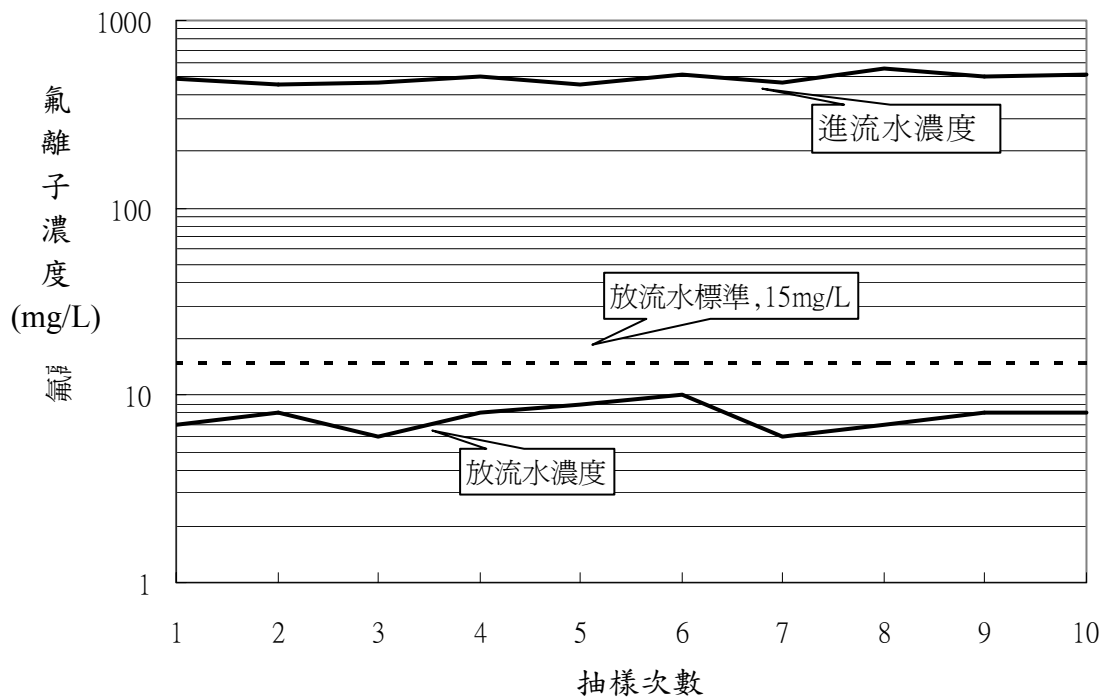


圖 6.17 D 廠流體化床結晶槽進出水氟離子濃度變化圖

6.4 氟化鈣污泥資源化案例

6.4.1 案例一

一、前言

E 廠為一電弧爐煉鋼廠，工廠為達到廢棄物資源再利用之目的，經學者專家評估建議利用氟化鈣污泥替代螢石作為煉鋼助熔劑，因此配合半導體廠利用含氟廢水選擇性混凝沈澱法，改善現有廢水處理程序及操作方法，在原廢水處理設施作一些修改，可獲得高純度之氟化鈣，以替代螢石作為煉鋼之助熔劑。

二、處理流程

其廢水處理操作條件首先控制廢水之 pH 值在 2~2.5 之範圍，再加入控制量之石灰或鈣鹽，使廢水之 pH 值超過 2.5，在此 pH 值條件下，將約有 95% 以上之之氟化物產生非溶解性之氟化鈣並以 182~227 kg/hr 之速率沈澱，但廢水中所含之其他氫氧化鐵($\text{Fe}(\text{OH})_3$)、氫氧化鎳($\text{Ni}(\text{OH})_2$)、氫氧化鉻($\text{Cr}(\text{OH})_3$)等含氫氧化物之重金屬，在 pH 值小於 3 時，具有高度之溶解性，不會與氟化鈣一起沈澱下來。由此分離固液相中不同之物質，液相溶液再經由一般廢水處理操作程序，經化學加藥混凝沈澱後，污泥經脫水後再委由代清理業者送至掩埋場處置，處理後之廢水直接排放至放流口。

前述第一階段所沈澱含氟化鈣之污泥經過淨化、過濾、烘乾及造粒後，污泥中氟化鈣之含量高達約為 85% 以上，其純度甚至高於天然螢石中氟化鈣之含量。再將此造粒後之氟化鈣直接送入熔爐，以取代螢石作為助熔劑。其資源化流程如圖 6.18 所示。

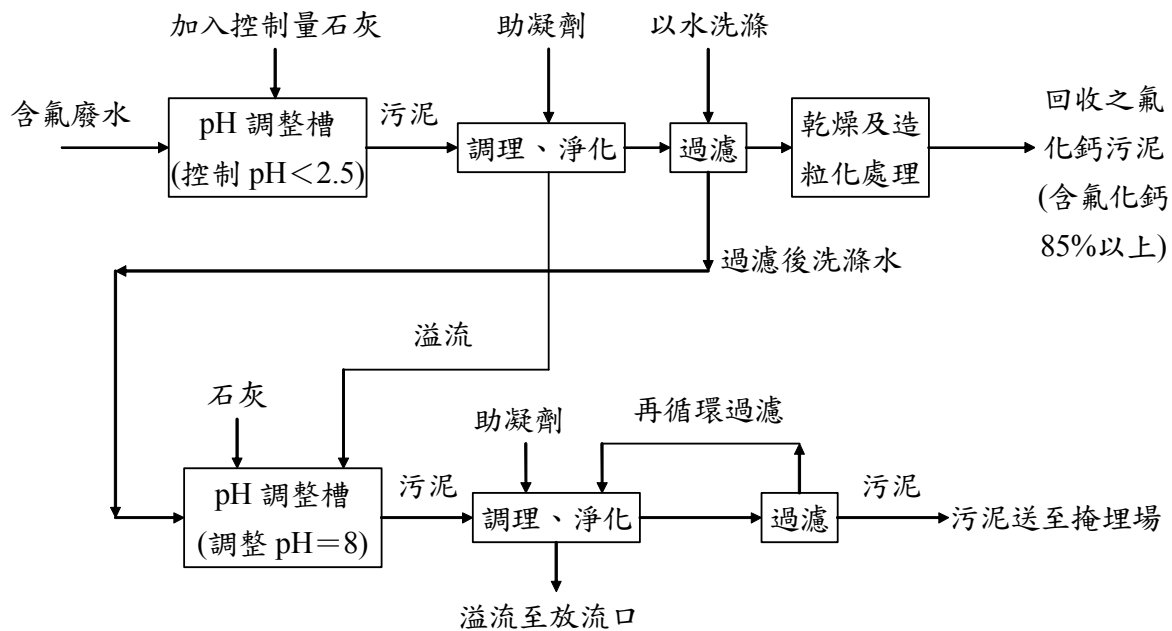


圖 6.18 E 廠氟化鈣污泥资源化處理流圖

6.4.2 案例二

一、前言

目前國內半導體業者針對其廢水處理產生之氟化鈣污泥，研擬進行前處理後，以作為煉鋼業替代螢石之助熔劑。而以半導體業產生之氟化鈣污泥作為煉鋼業助熔劑，其最大之限制為污泥中氟化鈣之純度及粒徑，蒐集國內二家煉鋼業對於助熔劑之限制規範如表 6.1 所示，其中助熔劑中氟化鈣之純度、二氧化矽之含量、含水率及粒徑等條件均有一定之規範。

表 6.1 中有關中鋼修正之規範目前正於研究中，由於螢石或氟化鈣污泥中氟化鈣之含量比例常因產源而有不同，因此為因應現況而將原定之規範予以修正，並以「有效氟化鈣」含量作為規範之依據。

表 6.1 氟化鈣污泥作為鋼鐵業助熔劑再利用之限制規範

成 份	CaF ₂	SiO ₂	H ₂ O	粒 徑
中鋼規範	≥80%	≤18%	≤2%	2~10 mm (鐵水脫硫) 5~70 mm (轉爐煉鋼)
桂裕規範	≥80%	≤15%	—	6~20 mm 超過 90%
中鋼修正規範	CaF ₂ - n × SiO ₂ ≥ 55% (研究中)			

資料來源：加工出口區事業廢棄物處理設施規劃期末報告，民國 89 年 12 月。

二、處理流程

目前國內各半導體廠中廢水處理之條件各不相同，經採樣分析數家半導體廠氟化鈣污泥餅中含水率範圍約為 55~70%，氟化鈣含量範圍約為 20~80%不等，由於其來源品質不甚穩定，若不經過前處理無法提供作為煉鋼業替代助熔劑。有鑑於此，為達成可作為替代助熔劑之條件，目前將所收集之半導體廠氟化鈣污泥先經過均質化後，送至窯中進行燒結，燒結溫度控制約 900°C，主要去除污泥中之水份並使污泥穩定化及減量化，燒結後之氟化鈣污泥成塊狀，經檢測其含水率極低，相對之氟化鈣成份可提高至 80%以上，再經過適當之破碎、造粒及篩分，以配合煉鋼業所需之規範，再送至煉鋼廠比照螢石添加於製程中試用，證實其效果良好，且未影響煉鋼之操作條件及產品品質。

依前述半導體業與煉鋼業之成功合作模式，預期未來半導體業所產生之氟化鈣污泥在適當之操作條件控制下，不僅將令人頭疼之氟化鈣污泥資源再利用，同時亦降低煉鋼業自國外購買螢石之成本。

6.5 廢模膠資源化案例

一、前言

由於廢壓模膠其中含有具熱值之熱固性樹脂，可提供作為物料再利用之用途有限，但利用其含有二氧化矽可作水泥之原料及其熱值燃

燒產生之熱能，可提供作為水泥廠替代原料及燃料之用，而僅需將廢壓模膠予以適當之前處理後，即可搭配其他水泥原料進入水泥窯中燒成。

F 廠為一生產卜特蘭水泥之工廠，其水泥年產量約為二百萬噸，工廠於數年前即與半導體業者共同進行廢壓模膠於水泥窯中試燒，並已獲得良好之成果，目前工廠除傳統原料(如石灰石、黏土等)外，已將廢壓模膠作為廠內原料之一，少量添加於正常製程中，其廢壓模膠之再利用量每年約為二千噸。除此之外，該廠亦同時使用煤礦渣、污泥、廢輪胎等廢棄物添加作為原料。

二、處理流程

F 廠將廢壓模膠添加於製程前，需先經過乾燥、破碎、研磨等程序後，再與其他原料一併進入水泥旋窯中，其中廢壓模膠於製程中高溫下與石灰石反應而固融，於水泥成品溶出試驗之含量極低。其資源化流程如圖 6.19 所示。其處理流程示意如圖 6.20 所示。

由於工廠所處理之廢棄物成份複雜，故需先經過前處理始可進入製程。進廠之廢棄物先於 200~300°C 進行乾燥後，再加以研磨，研磨階段採二套研磨設備，分別為粗磨及細磨。粗磨使用葉片切碎方式；細磨部份使用管磨(tube mill)及滾磨(roller mill)機磨成粉末，其粉末顆粒大小控制在 88 μm 篩之篩餘為 15~20%。廠內管磨及滾磨之配置可視現場操作狀況可採串聯或並聯方式操作。

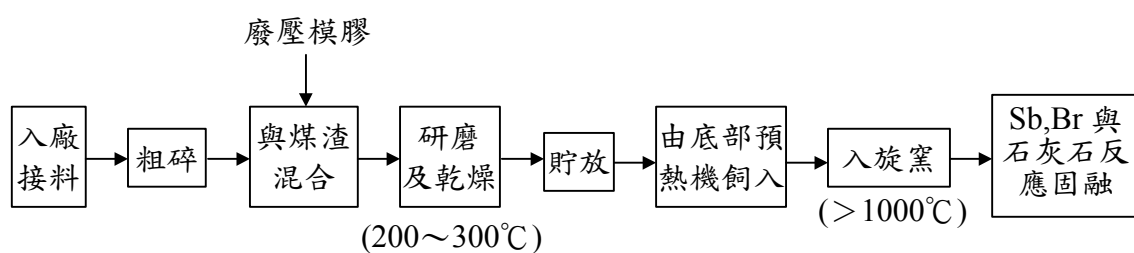


圖 6.19 F 廠廢壓模膠於水泥廠資源化流程圖

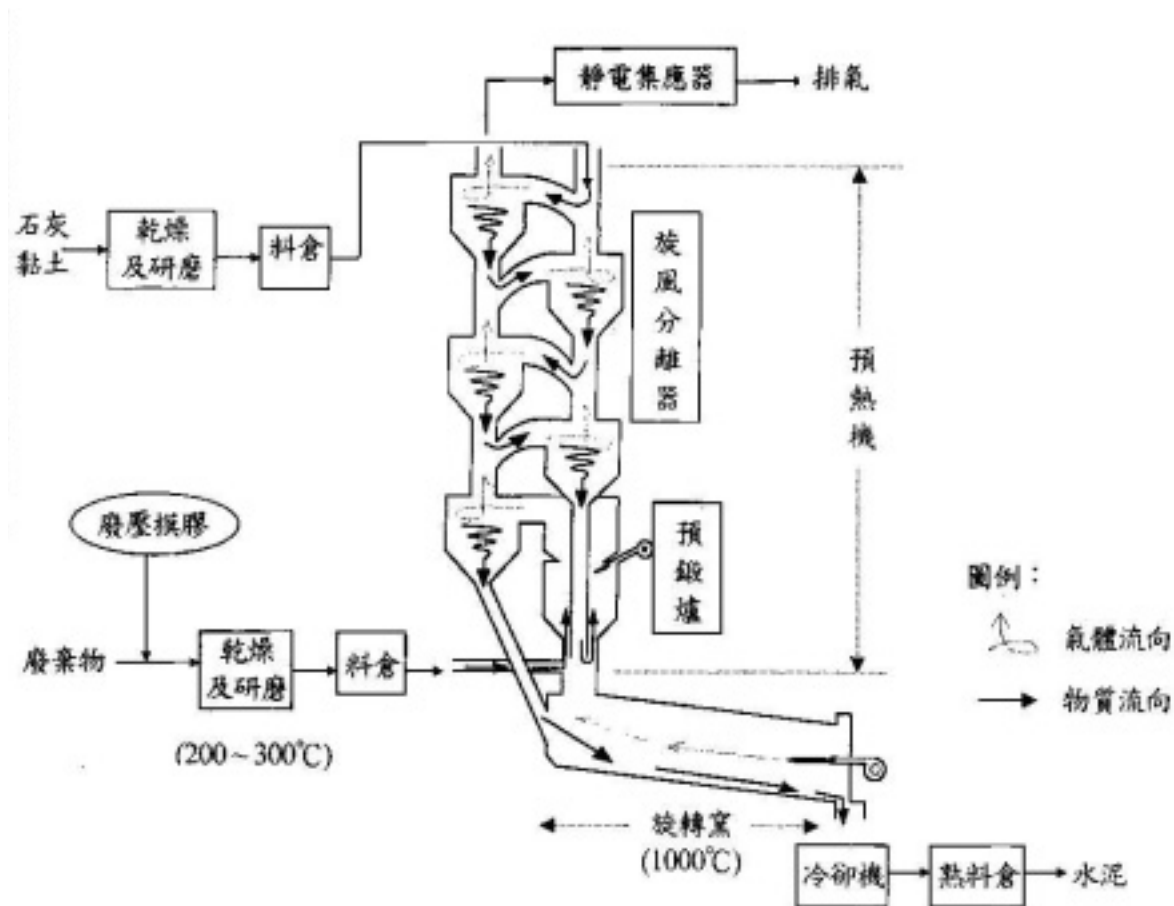


圖 6.20 F 廠廢壓模膠資源化處理示意圖

F 廠資源化處理流程中所處理之廢壓模膠其主要成份二氧化矽佔 60% 以上，熱固性樹脂約佔 10~30%，因此極適合以水泥窯資源處理，但有些廢壓模膠中可能含有少量之銻(以 SbO_3 之型式約佔 1~5%)，恐不利於水泥成品之品質，A 廠經水泥成品溶出試驗結果，銻之溶出量為約為 0.3~0.8 mg/L，尚不至影響水泥成品之品質。目前 F 廠設定該廠生產之水泥產品品質標準中銻之含量上限為 25 ppm，其銻添加廢壓模膠之最適摻配率為 0.1%。

三、結語

廢壓模膠為半導體業封裝製程所產生之下腳料，其主要成份為二氧化矽及熱固性樹脂，若以棄置掩埋，則於環境中長期不易腐化，但

若利用其特性，適量添加於水泥窯內作為副原料，經實廠操作及檢測結果證實，並未造成水泥品質之改變，且亦無產生二次公害之虞，因此值得提供半導體廠及水泥廠業者應用推廣。

6.6 廢溶劑回收資源化案例

6.6.1 廠內資源化案例

一、前言

G 廠位於工業區為一電子製造之專業工廠，主要生產金屬針列覆晶片產品。由於在晶片之清洗程序中會使用大量之丙酮，故廢棄物產生數量可觀之丙酮廢溶劑。以往此廢溶劑委託代清理機構清除處理，但考量委託費用日益昂貴，且目前委託處理量有所限制及風險，經與廠內各相關單位研商後，遂決定採用簡易蒸餾回收設備回收廠內之丙酮廢溶劑。

二、處理流程

於進行廢有機溶劑回收前，廢有機溶劑須經過前處理，以利後續回收流程順利進行，一般而言，可資採用之前處理方式如重力沉降、過濾、浮除等，之後廢溶劑再進行蒸餾／分餾而予以回收。在本案例中(處理流程如圖 6.21)，廠內之廢有機溶劑先經過分類貯存、重力沉降及密閉貯存，再以人工方式使用簡易回收設備進行批次操作。其處理流程係將已分類之廢溶劑分批置入蒸發器內，操作前檢查回收設備以確定熱媒油之容量應充足、設備之蓋子必需密合及各部份之連接控制等，操作之溫度設定約 106°C(溫度之設定為欲蒸餾主要溶劑之沸點再增加 50°C)，反應時間設定 3~4 小時(主要須視處理廢溶劑量而定)，經冷凝後之回收溶劑裝入密閉容器內，作為廠內之次級清洗溶劑。而蒸餾後之殘渣則委託合法清除處理廠商以焚化方式減量處理，後續焚化後之灰燼／渣再經有害廢棄物認定標準認定是否為有害，若為有害則需經中間處理(如固化處理)後，與一般事業廢棄物送至掩埋場作最

終處置，以達廢棄物減量、無害化之目的。

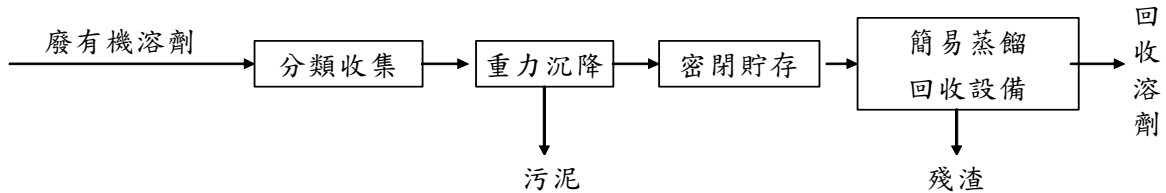


圖 6.21 G 廠廢溶劑回收處理流程圖

三、效益評估

G 廠其中一條生產線收集之丙酮廢溶劑平均每日約 50 公斤；每月平均工作天數 26 天；溶劑新品每公斤平均 40 元；由於產品製程要求，無法僅以過濾回收，必需經由蒸餾處理始可回收再利用。於各方考量下故決定設置壹套簡易回收設備，設備之尺寸詳見圖 6.22 所示。該廠廢溶劑經過資源回收後，分析其經濟效益評估如下：

1. 該廠每月產生之廢溶劑之價值為：

$$40 \text{ 元} \times 50 \text{ 公斤/日} \times 26 \text{ 日/月} = 52,000 \text{ 元/月}$$

2. 每年產生之廢溶劑價值為：

$$52,000 \text{ 元/月} \times 12 \text{ 月/年} = 624,000 \text{ 元/年}$$

3. 每年減少溶劑使用價值為(溶劑簡易回收裝置回收率以 85% 計算)

$$624,000 \times 85\% = 530,400 \text{ 元}$$

4. 回收廢溶劑支出部份：

(1) 電費：

每次用電為 4 kwh(度)，每日上下午各處理一次，電費每 kwh 以 3 元計，每月工作 26 天，則每月電費為：

$$3 \text{ 元/kwh} \times 4 \text{ kwh/次} \times 2 \text{ 次/日} \times 26 \text{ 日/月} = 624 \text{ 元/月}$$

全年電費為 624 元/月×12 月/年=7,488 元/年

(2)人工處理費：

假設每次作業時間為 10 分鐘，每日二次，計費時 20 分。則每月處理時間為 20 分/日×26 日/月=520 分/月。每年處理時間為 520 分/月×12 月/年=6,240 分/年。以 6,240 分/年折合工作天數為 13 工作天（每工作天以 8 小時計）。據瞭解該廠本項工作由領班兼任，其待遇每天 1,500 元，折合 13 日之工資為：1,500 元/日×13 日/年=19,500 元/年。

(3)其它支出甚少，除折舊編列外，維護費極少，暫忽略不計。

(4)故支出總費用：

電費+人工費=7,488 元/年+19,500 元/年=26,988 元/年

(5)年效益：

該廠回收率為 85%(最低計) 時，總值: 530,400 元/年

減去全年支出總經費(電費+人工費用):-26,988 元/年

該生產線每年廢溶劑回收 85%時實際利益：503,412 元/年

以上效益評估尚未考量委託清除處理所節省之費用，但蒸餾後之殘留物仍須與廠內其他無法回收之廢溶劑一併委託合法之廢棄物清除處理業妥善處理，據了解上述案例投資廢溶劑簡易回收設備可於壹年內回收(包括設備折舊)。一般而言，適用於簡易蒸餾回收設備之廢溶劑最好以混合 2~3 種溶劑為主，若廠內廢溶劑攙雜多種溶劑時回收之溶劑較不具經濟價值，以下為建議採簡易蒸餾回收之廢溶劑種類：

1. 酮系：丙酮(acetone)、甲基乙基酮(MEK)、甲基異丁酮(MIBK)。
2. 酯系：乙酸乙酯(EAc)、乙酸丁酯(BAc)等。
3. 醇系：異丙醇(IPA)、異丁醇(IBA)、丁醇(BA)等。
4. 芳香烴：甲苯(toluene)、二甲苯(xylene)等。
5. 鹵化烴：三氯乙烯、三氯乙烷等氟氯碳化物。
6. 溶纖劑：乙基溶纖劑(ECS)、丁基溶纖劑(BCS)等。

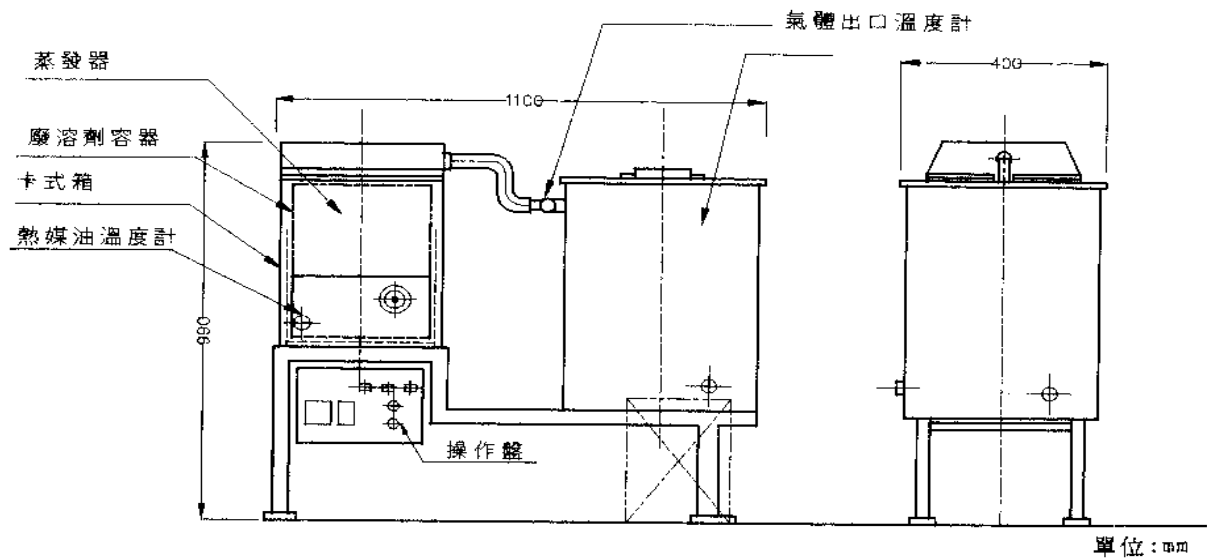


圖 6.22 廢溶劑回收裝置規格尺度參考圖

6.6.1 廠外資源化案例

一、前言

H 廠為一廢溶劑再利用工廠，主要收集半導體業者所產生之廢溶劑進行資源回收。半導體製程中於晶圓製造過程須經過多次蝕刻，每次均以超純水將其上之各種化學藥品清洗乾淨。在最後一次作業後，為免水汽殘存晶圓上，致影響產品品質，故利用異丙醇與水互溶且易揮發之特性，以異丙醇作最後之清洗程序，於除去晶圓上殘存的水氣時必需使用大量之溶劑清洗晶圓表面之水氣，而當製程清洗用之異丙醇含水量超過一定濃度時，則無法繼續使用而排放成為廢液，此廢液中異丙醇之濃度約為 80~95%，對於純度要求極高之半導體業而言則視為廢液，但對一般化工廠製程，其純度仍可使用，因此將此廢溶劑經過有效處理，提供其他工業製程使用。

二、處理流程

異丙醇(isopropyl alcohol, IPA)為無色液體，沸點為 82.4°C，閃火點 11.7°C，具可燃性，可溶於水，用於製造丙酮及其衍生物、甘油等；

常用於作為溶劑、脫水劑、洗劑等。由於具有易揮發性，因此其純化時可利用與其他溶劑沸點之不同而分離。

由於 H 廠所收集來自半導體廠之廢溶劑中均含有水份，於純化時是以共沸蒸餾方式將水與異丙醇予以分離，其中使用之共沸劑為非含苯之飽和溶劑，於製程中可不斷循環使用。廠內設有二座蒸餾塔，一座為共沸塔，塔底餾出物即為純化後之異丙醇產品；第二座為除水塔，廢水自塔底直接排出。整個製程採常壓連續密閉式操作，其中離開迴流槽之尾氣(Vent gases)則再經過尾氣冷凝器(Trim cooler) 後排至大氣。由於 H 廠之原料可為 82~98 Wt%之異丙醇廢液，因此一般半導體廠所產生之廢異丙醇水溶液均可直接進入製程純化。其資源化處理流程如圖 6.23 所示。

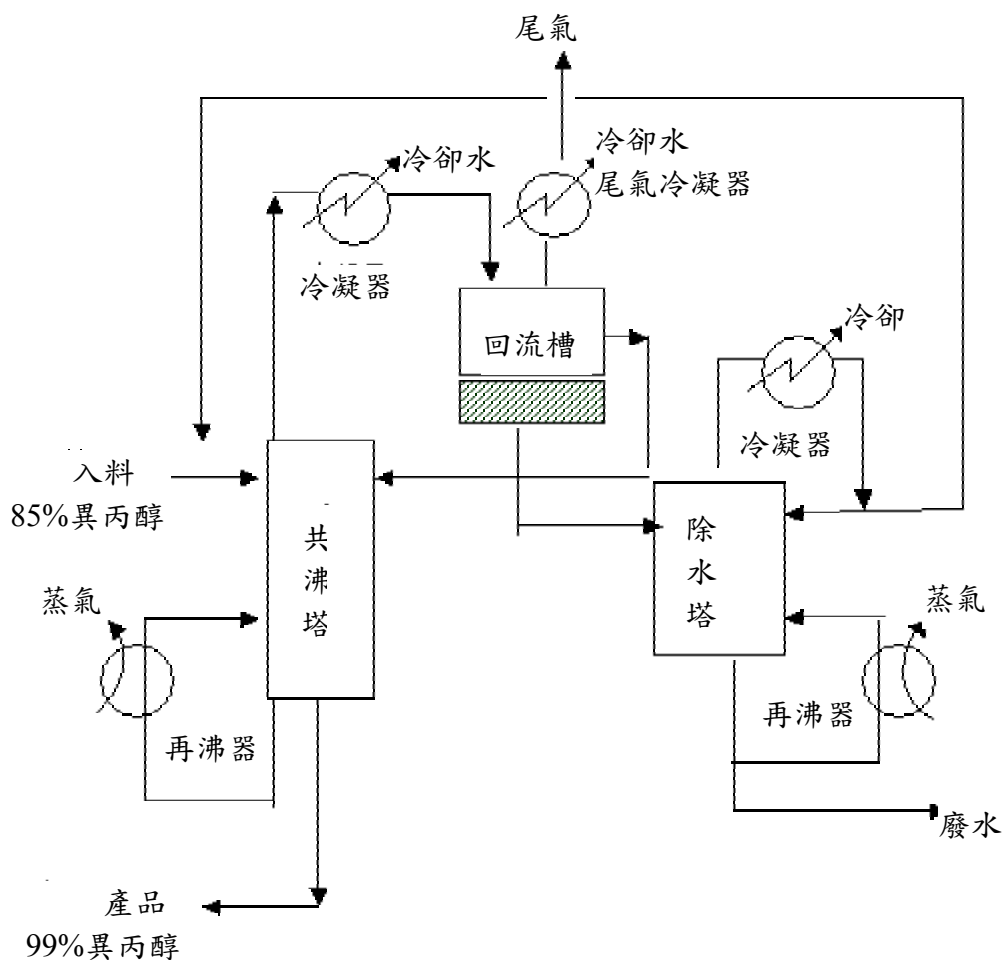


圖 6.23 H 廠廢異丙醇資源化處理流程圖

目前 H 廠基於經濟效益考量，所收集之異丙醇廢液以純度 85% 以上者，因此異丙醇廢液送至廠內後即可直接進入製程處理，所再製之異丙醇約度可達 99% 以上，提供其他工業製程使用，工業級異丙醇之用途包括如下：

1. 作為工業原料：製造丙酮及其衍生物。
2. 作為溶劑使用：可用於香精油及其化油類，生物鹼、膠、樹脂等之溶劑，塗裝溶劑。
3. 液體燃料之防凍劑。
4. 脫水劑。
5. 防腐劑。

此外由於工廠為處理揮發性之廢溶劑，為避免造成空氣污染，物料之輸送均採槽車作業，原料及產品之貯存槽亦採常壓密閉式，貯槽頂端設有呼吸閥，呼吸閥之尾氣則經活性炭吸附後才排至大氣，因此目前廠內並無二次污染之虞。

參考文獻

1. 第四屆「全國工業發展會議」，第二分組「電子資訊工業發展願景與策略」會議資料，民國 90 年 5 月。
2. 半導體業環境技術手冊，經濟部工業局，民國 88 年 7 月。
3. 經濟部統計處工廠名錄，民國 89 年 12 月。
4. 經濟部工業生產統計月報，民國 90 年 5 月。
5. 工業污染防治技術服務團－工業廢棄物處理現況調查及資料建立(三)，經濟部工業局，民國 86 年 6 月。
6. 工業污染防治技術服務團－工業廢棄物處理現況調查及資料建立(四)，經濟部工業局，民國 87 年 6 月。
7. 經濟部工業局，廢棄物資源回收及處理設備－破碎，民國 88 年 6 月。
8. 溫紹炳，破碎、乾燥及分選設備選用介紹，廢棄物資源回收及處理設備應用講習會，經濟部工業局，民國 87 年 1 月。
9. 蔡敏行，廢 IC 板粉碎分選技術之研究，廢棄物資源再生技術研究成果發表會論文集，國科會工程科技推展中心，民國 89 年 3 月。
10. 電子工業組裝電路板、零組件元件廢料處理技術及設廠規劃研究計畫，經濟部工業局，民國 83 年 6 月。
11. 工研院能資所，高科技工業廢棄物再生技術電子廢料處理規劃，經濟部科技專案研究計畫，民國 86 年 6 月。
12. 工研院能資所，廢電子組件資源化技術開發，經濟部科技專案研究計畫，民國 86 年 6 月。
13. 楊奉儒、蔡尚林、杜錦坤，電子廢料再資源化技術開發，清潔生產研討會，民國 90 年 3 月。
14. 楊奉儒、陳榮安，電子工業廢棄物資源化技術－從廢 PC 板製造建

- 築材料，1999 環保技術成果說明會，民國 88 年 6 月。
15. 劉蘇榮，積體電路產業氟化鈣污泥減量研討，清潔生產雙月刊第三期，
 16. 許明華、馬念和、阮國棟，氟化物水污染處理技術及管理策略，工業污染防治季刊第 60 期，民國 85 年 10 月。
 17. 林信道、黃土山、顧洋、李崑池，積體電路含氟化鈣污泥成分分析及其結晶行為之探討，
 18. 陳見財，含氟廢水結晶法處理技術簡介，工業污染防治報導，第 117 期，民國 86 年 12 月。
 19. 李茂松、廖啟鐘、張王冠、邵信、倪慎如、李天嬿，積體電路產業氫氟廢水結晶處理整合回收技術，1998 工業污染防治工程實務技術研討會，民國 87 年 12 月。
 20. 關家倫、鄭智和，電子相關製造業廢水污泥之資源化，減廢資訊雙月刊第 41 期，民國 84 年 6 月。
 21. 李茂松、周珊珊，氟化鈣污泥減量/資源化，減廢資訊雙月刊第 41 期，民國 84 年 6 月。
 22. 李茂松，無機廢水資源回收再利用處理技術—FBC 案例，工業污染防治季刊第 62 期，民國 86 年 4 月。
 23. 財團法人台灣綠色生產力基金會，加工出口區事業廢棄物處理設施規劃期末報告，民國 89 年 12 月。
 24. 王壬，半導體業產生之壓模膠(報廢之下腳封裝膠)之資源化，清潔生產資訊第 1 期，民國 84 年 8 月。
 25. 廢棄物管制中心第三年計畫，環保署，民國 88 年 6 月。
 26. 工業減廢技術手冊—塗料工業及塗裝工程，經濟部工業局，民國 84 年 3 月。
 27. 工業減廢技術手冊—PU 合成皮工業，經濟部工業局，民國 86 年 6 月。

28. 翁文爐，廢有機溶劑回收之清潔生產—純化方法，清潔生產資訊第 25 期，民國 88 年 8 月。
29. 翁文爐、鄭智和，廢有機溶劑回收及純化技術之探討，環保資訊季刊第 34 期，民國 90 年 2 月。
30. 盧滄海、賴龍山，廢溶劑回收可行性調查，廢棄物交換回收再利用研討會論文集，民國 77 年 12 月。
31. 公民營廢棄物清理機構輔導管理，環保署，民國 88 年 6 月。
32. 整合性工廠輔導—合成樹脂業，經濟部工業局，民國 88 年 6 月。
33. 廢有機溶劑回收技術及案例介紹，清潔生產資訊第 7 期，民國 85 年 8 月。
34. 林冠宇，廢有機溶劑簡易回收裝置，塗料及塗裝技術雜誌創刊號，民國 80 年 9 月。
35. 蔡永興，國內廢溶劑回收處理技術介紹，第 14 屆廢棄物處理技術研討會，民國 88 年 11 月。
36. 蔡永興，國內廢溶劑處理現況，1999 年工程實務研討會，民國 89 年 12 月。
37. 工業廢棄物處理現況調查及資料建立成果報告，經濟部工業局，民國 84-87 年。
38. 蔡永興，科學園區廢溶劑處理技術與處理途徑介紹簡報，中技社綠色技術發展中心，民國 89 年 12 月。
39. 蔡永興，廠內廢溶劑回收再利用可行性辦法及設施介紹簡報，臺灣區電機電子工業同業公會，民國 90 年 2 月。
40. 蔡永興，國內廢溶劑回收處理及處置現況，工程—中國工程學會會刊第七十四卷第三期，民國 90 年 4 月。
41. 陳政澤、陳文卿、賴重光，廢溶劑回收及處理技術與案例探討，工業污染防治季刊第 80 期，民國 90 年 10 月。
42. 陳文卿、賴重光，廢有機溶劑處理及回收技術探討，環保月刊，

- 第 2 期，pp.136~143，民國 90 年 8 月。
43. 張一岑，有害廢棄物焚化技術，聯經出版事業公司，民國 80 年 6 月。
 44. 黃榮茂、王禹文、林聖富、楊得仁編譯，化學化工百科辭典，曉園出版社，民國 78 年元月。
 45. Stream Saving Process Solvent Recovery System, Technical Report 10, Nittetu Chemical Engineering Ltd, Japan.
 46. C. K. Lai, C. M. Tsai, C. C. Chen, T. Y. Chang, K. T. Chen, S. S. Tzeng, “ the operation of a moving grate incinerator for industrial waste treatment”, 2001 international conference on incineration and thermal treatment technologies , 2001.05。

附件

水泥窯或旋轉窯使用廢溶劑作為輔助燃料認定原則

中華民國九十年四月二日(90)環署廢字第 0019749 號函

因水泥窯/旋轉窯具有一般焚化爐應具備之 3 T 條件(溫度、時間及攪拌)，其燒成溫度為 1,200~1,450°C，滯留時間為 5~10 秒。美國、加拿大、英國、法國及日本等國家均利用其功能處理事業廢棄物，而該類廢棄物之熱值如達 2,000 Kcal/Kg 以上，即可充當輔助燃料以取代生產中使用之燃料，同時達到處理事業廢棄物及降低燃料成本之雙重目的，因而大幅降低生產成本，並妥善處理事業廢棄物。

然採用廢有機溶劑以取代燃煤或其他燃料時，應就水泥窯/旋轉窯本身之操作條件及限制加以考量，而生產之產品品質是否受廢棄物之內容物影響，亦是重要考慮因子。根據國內外實際處理資料，擬定「水泥窯或旋轉窯使用廢溶劑作為輔助燃料認定原則」如下，以供各界參採。

- 一、廢溶劑之熱值應高於 2,000Kcal/Kg。
- 二、廢溶劑之灰分應低於 12%。
- 三、廢溶劑之含氯量應低於 1000ppm，芳香族氯化物不得檢出。
- 四、廢溶劑之含硫量應低於 2%。
- 五、廢溶劑之含 Pb、Cd、Cr、Zn、As、Hg 量各應低於 50ppm。
- 六、廢溶劑之 pH 值應介於 4~12.5 之間。

使用時，並應搭配下列相關管理措施：

- 一、水泥窯/旋轉窯應增設噴霧設備，提高霧化作用。
- 二、應設置攪拌調勻槽，使噴進窯內之液體廢棄物發熱值、含水、硫、氯量均勻，掌握穩定之操作狀況。
- 三、進場之廢棄物管理應注意其相容性，以免發生燃燒、爆炸或堵塞等意外事件。

- 四、進行處理前，廢有機溶劑之收集貯存及其黏度、水分與氯含量應加以品質控管。並應加以拌勻至一定品質水準後（熱值與微量元素均勻化），由窯前及（或）Calciner 噴入加以再利用，以防燃燒、爆炸或堵塞之問題。
- 五、水泥窯/旋轉窯應以實際仍在生產者為限，且操作溫度超過 1,200°C、滯留時間 5 秒以上者為限。
- 六、應依環保相關法規規定，以做好二次污染防治工作與查核資料管理。

國家圖書館出版品預行編目資料

半導體業廢棄物資源化技術手冊
/ 經濟部工業局，財團法人台灣綠色生產力基金會 - 初版
- 台北市：工業局，民 90
160 面：21×29.7 公分
ISBN：957-02-9885-5

半導體業廢棄物資源化技術手冊

出版日期：中華民國九十年十二月初版

發行人：施顏祥

總編輯：林志森

編輯企劃：林坤讓、陳萬財、李婉諦、林金美、盧俊澄

發行所：經濟部工業局

台北市信義路三段 41-3 號

TEL：(02) 2754-1255

FAX：(02) 2704-3753

http：[//www.moeaidb.gov.tw](http://www.moeaidb.gov.tw)

出版所：財團法人台灣綠色生產力基金會

台北市忠孝東路四段 310 號 11 樓

TEL：(02) 8773-8515

FAX：(02) 8773-8516

http：[//www.tgpf.org.tw](http://www.tgpf.org.tw)

設計印刷：信可印刷有限公司

TEL：(02) 2221-5259

FAX：(02) 2225-5947

GPN：1009004996

ISBN : 957-02-9885-5

版權所有 翻印必究

工 本 費 : 新台幣肆百圓整
