



作者1. : 蒙彥超 Yen Chao Meng

- Master's degree of environmental engineering, NCTU.
- Facility senior engineer of 300mmFD HFAC-5, Taiwan Semiconductor Manufacturing Company, Ltd.
- Majors in UPW, PCW, reclaim and wastewater treatment technology.



作者2. : 曾宏升 Randy Tseng

- Master's degree of mechanical engineering, NCCU.
- Facility engineer of 300mmFD HFAC-5, Taiwan Semiconductor Manufacturing Company, Ltd.
- Majors in wastewater reclaim, waste chemical activation and ammonia wastewater treatment technology.

論先進製程廢水全鈷回收

● 研究緣起

- 台積電基於廢棄物資源化的理念，尋找綠色技術取代先進製程含鈷廢棄物委外清運。

● 計畫目標

- 製程鈷使用後資源化，達成廢棄物減量與物料循環經濟。
- 回收技術考量人員安全性，不產生有害物質以及衍生之廢棄物。



研究
目的

針對來源
確認回收方式

文獻
回顧

探討理論
找出實驗關鍵

計畫
方法

設計實驗
先定性再定量

結果
分析

成果展現
找出操作方式

結論
展望

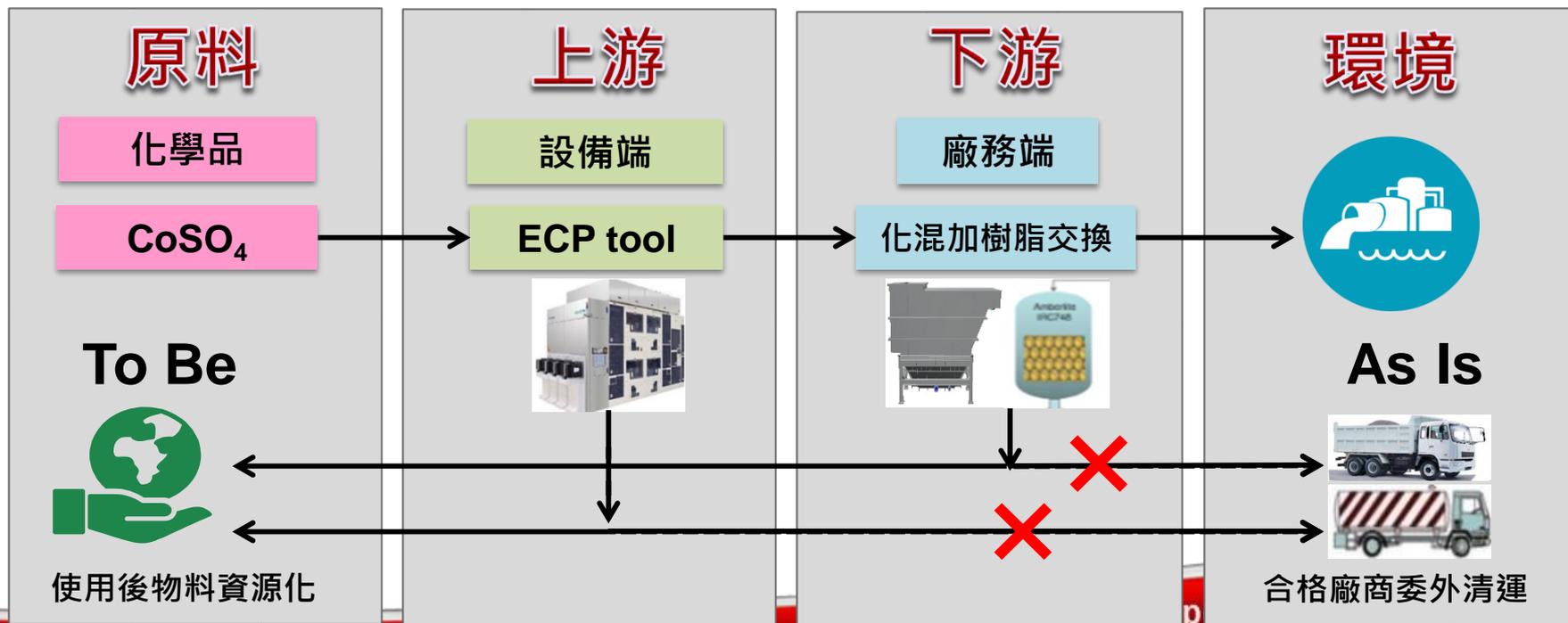
確認成果
後續研究方向

研究目的

● 鈷的來源與處理方式

- 晶圓製程演進造成鈷用量增加，急需新廠務技術減少廢棄物清運

含鈷廢水種類 / 濃度	現有處理方式
電化學電鍍製程 廢硫酸鈷 / 2,300ppm (ECP W-CoSO ₄)	委外由合格廠商清運
超純水清洗鈷製程晶圓之排水 / 60ppm (Clean drain with Co ²⁺)	化學混凝製成無害化污泥後清運 產水強陽樹脂捕捉後再生/廢樹脂清運



研究目的

● 鈷金屬回收技術探討

- 台積電針對鈷回收方式之研究與策略評估簡述如下表：
- 創新思維作法：現址將廢水轉成資源，達到零廢棄物。
電解方法符合循環經濟，兼顧安全性較無衍生之污染物。

技術	化學品	產品	回收用途	殘留廢棄物	Risk
電解法	無	鈷金屬	合金、鋰電池 染料、硫酸鈷	電解後鈷廢水	1.反應過程H ₂ 產生 2.需處理電解後鈷廢水
硫氫化鈉法	硫氫化鈉 (NaHS)	一硫化鈷 (CoS)	提煉鈷金屬、 硫酸鈷、電容	產出非鈷金屬 需另行提煉	需評估回收去處
硼氫化鈉法	硼氫化鈉 (NaBH ₄)	氫氧化鈷 (Co(OH) ₂)	合金、鋰電池 染料、硫酸鈷	產水含硼， 衍生二次污染	1.遇濕易燃，與氧化劑反應劇烈，燃燒危險 2.劇毒性(LD50 18mg/kg) 3.反應過程產生H ₂

技術	檢測樣品	樣品參數	Co Wt(%)
電解法	鈷金屬片	厚度0.5mm	99.9
硫氫化鈉法	一硫化鈷 (CoS)	未調整pH 調整pH	26 34
硼氫化鈉法	鈷沉澱 (Co(OH) ₂)	--	53

Co Wt(%)：單位成品重量內鈷回收重比例

研究目的

● 電解後鈷廢水合適之吸附樹脂型式

- 不同類型陽離子型樹脂處理重金屬離子優缺點簡列如下表：
- 為達全鈷回收減少廢棄物，選用螯合樹脂能達到三大主要目標：
 1. 可選擇去除重金屬
 2. 樹脂低洩漏量
 3. 可再生脫附

樹脂種類	適用	優點	缺點
SAC (強酸陽樹脂)	低TDS廢水	去除能力強 不易洩漏	1.TDS>1,000ppm不適用 2.較難再生，使用一段時間後 交換能力下降 3.進流重金屬濃度比例高時不 建議採用
WAC (弱酸陽樹脂)	pH >5.5之 進流	容易再生	1.進流偏酸 pH<2 無法使用 2.去除能力弱且易洩漏
螯合樹脂	高TDS廢水	1.選擇性去除重金屬 2.洩漏量低(<0.1ppm) 3.再生脫附效果好	重金屬成分複雜時，需由pH 控制或分段來分離純化不同 重金屬

TDS : Total Dissolved Solid 總溶解固體物

研究目的

● 鈷金屬資源化流程概念



電解回收搭配螯合樹脂全鈷回收設計



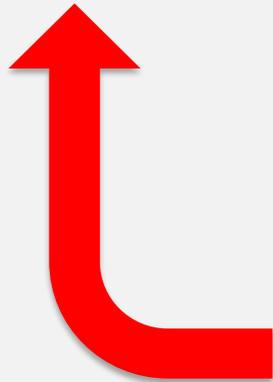
① 含鈷廢液



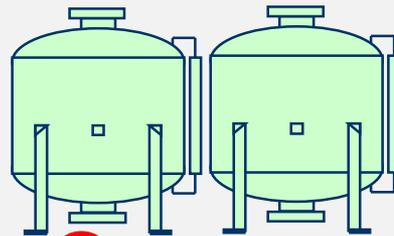
② 電解回收



③ 循環資源



電解後
鈷廢水



④ 螯合樹脂



⑤ 環保承諾

⑥ 再生鈷廢液

● 電解硫酸鈷理論圖

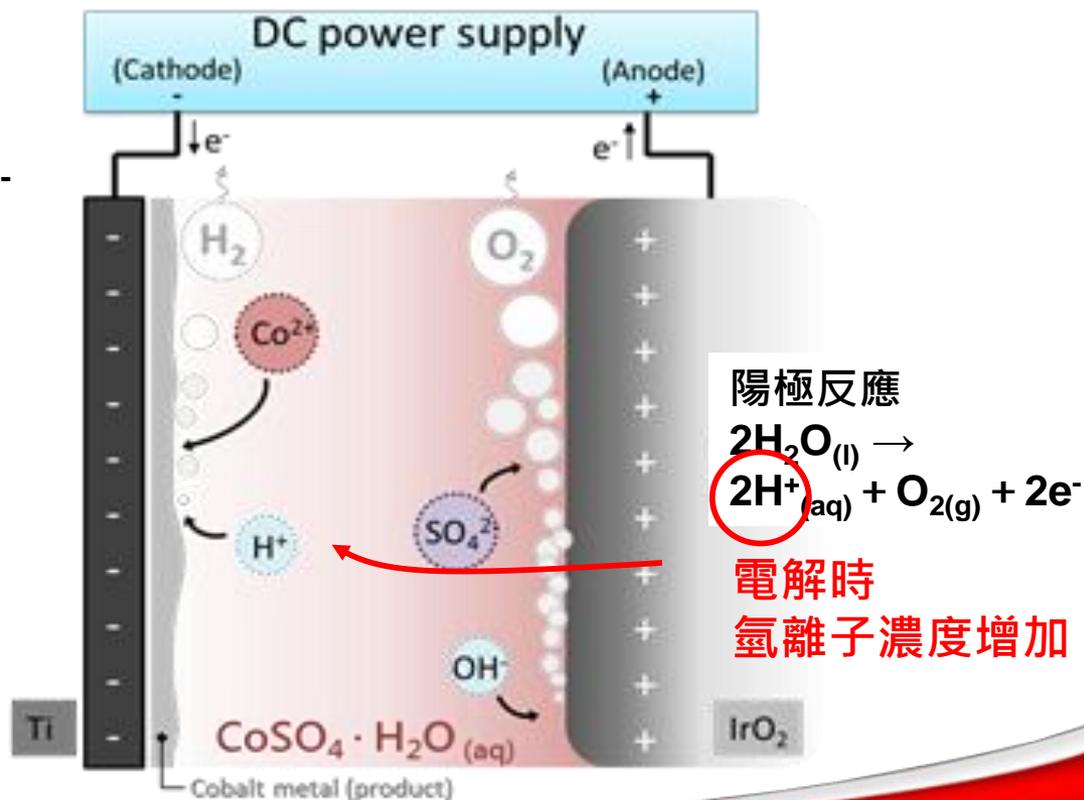
電極生成物	產物	現象
陰極	鈷金屬、氫氣	隨pH降低氫氣生成趨增，鈷生成趨緩
陽極	氧氣、氫離子	電解液pH持續下降

陰極反應



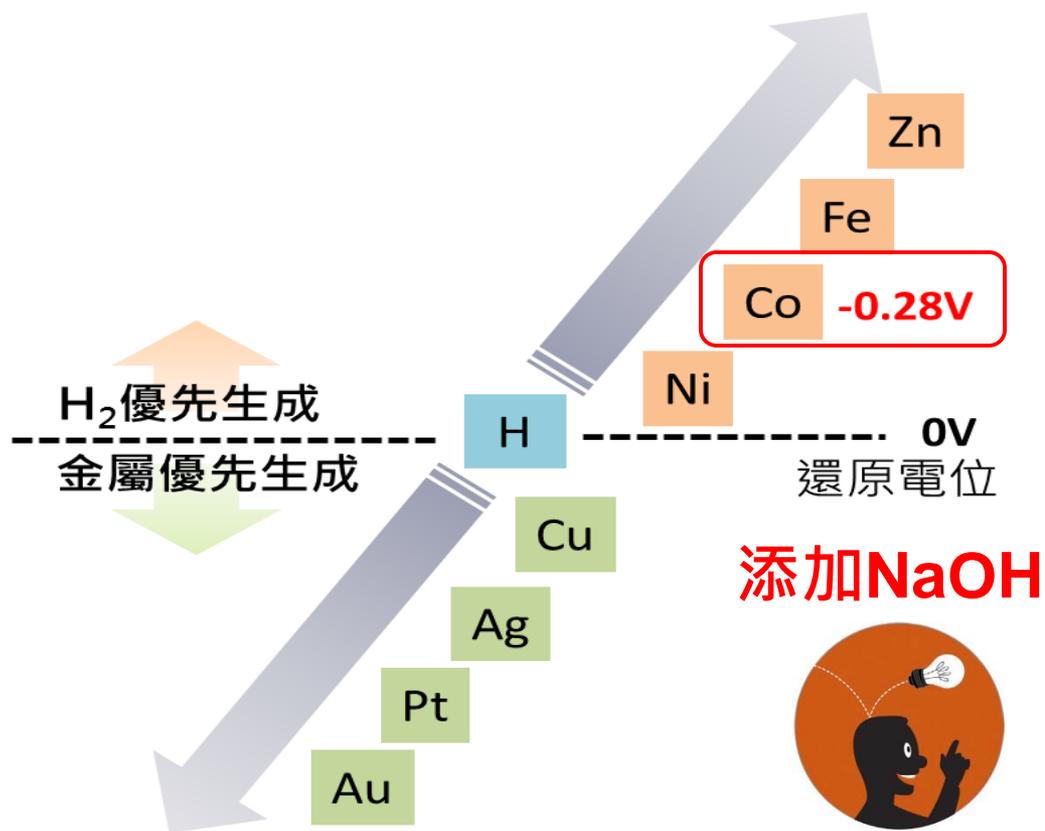
陰極更易生成氫氣

如何減少
氫離子



文獻回顧

● 電解金屬選擇性與電解效率



鈷比氫還原電位低
(-0.28V)

持續抑制氫離子
更多鈷還原成金屬

電解效率變高
降低運轉成本

電解效率 $\eta = m' / m \times 100\%$

m' 實際產出物重量(g) m 理論(法拉第定律)產出物重量(g)

$$m = I \cdot t \cdot k$$

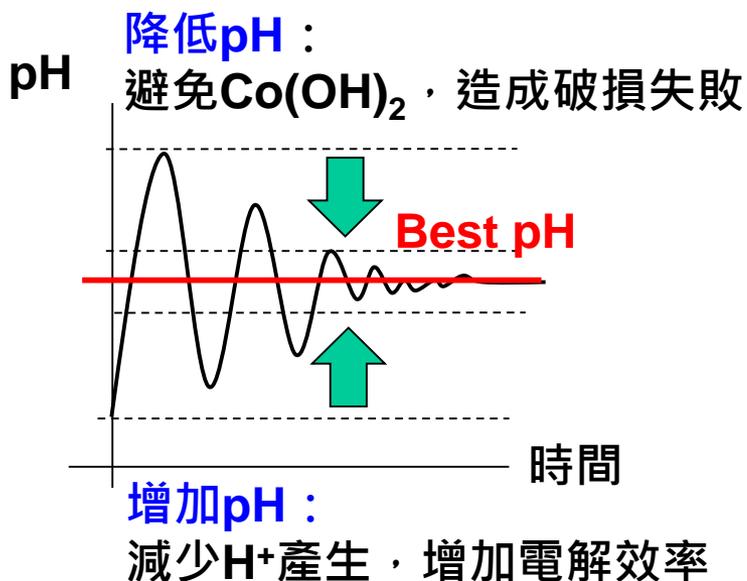
I 電流強度(A)

t 通電時間(hr)

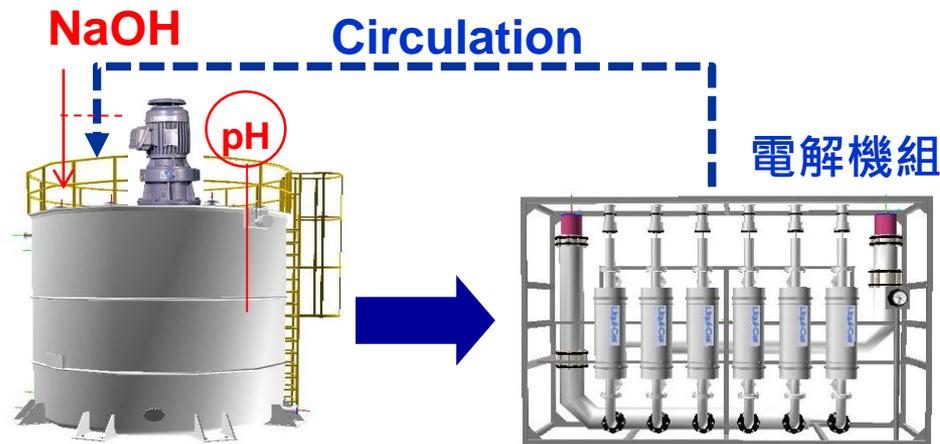
k 為電化學當量(g/(A·hr))

● 電解鈷過程添加液鹼(NaOH)之影響

- 水處理中廣泛使用液鹼(NaOH)調整pH，鈉(Na)還原電位跟氫比較極小(-2.71V)，不會在陰極生成。
- 加藥調整過程中，文獻建議操作pH範圍 3~5，如pH > 5 鈷金屬部分變成氫氧化鈷($\text{Co}(\text{OH})_2$)與其錯合物，其硬度大彈性差，過多時成品易脆裂破損，需進一步實驗找出最合適之pH並且穩定控制。



電解系統pH控制之概念



● 螯合樹脂處理電解後鈷廢水

- 利用螯合樹脂，其再生廢液具有回收或資源化可行性。
- 參照Dow螯合樹脂data sheet，螯合樹脂會依照相對親和力 (Relative affinity) 順序捕捉重金屬，種類單純時資源化效果佳。

Relative affinity

$Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+}$

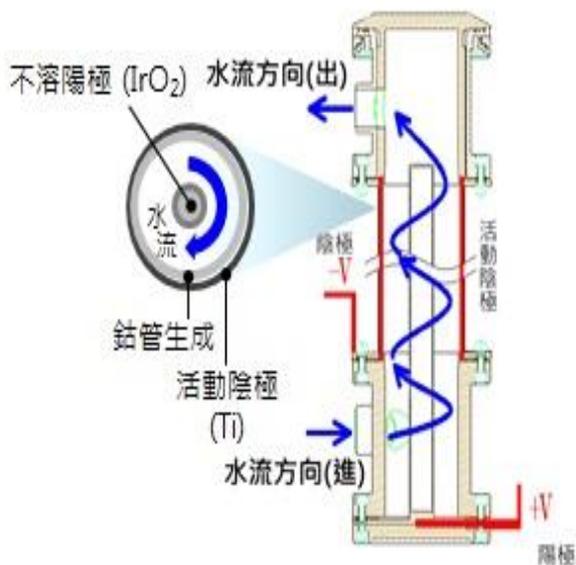
- 檢驗廠內含鈷廢水樣品單純且不含氧化物，故應用螯合樹脂處理可以再回收電解後鈷廢水。

本實驗廠區 含鈷廢水種類	pH	鈷濃度 (ppm)	其他金屬 濃度(ppm)	氧化物濃 度(ppm)
ECP W- $CoSO_4$	2.9	2,300	<1	NA
Clean drain with Co^{2+}	2.5~3.5	60	<1	NA

● 電解液濃度與電解效率關係

- 廠區含鈷廢水低濃度問題：應用新型管式電解回收系統克服。
- 硫酸鈷濃度越高：越容易生成致密鈷金屬沉積。
- 進一步修正全鈷回收設計：提高電解液鈷濃度提升效率。

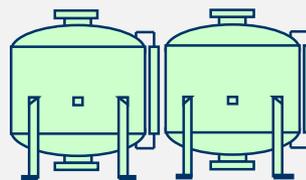
高效管式電解設備



★ 整合樹脂搭配高效管式電解設備全鈷回收



① 含鈷廢液



② 整合樹脂



③ 環保承諾

硫酸鈷
再生廢液

效率Up



⑥ 電解後鈷廢水

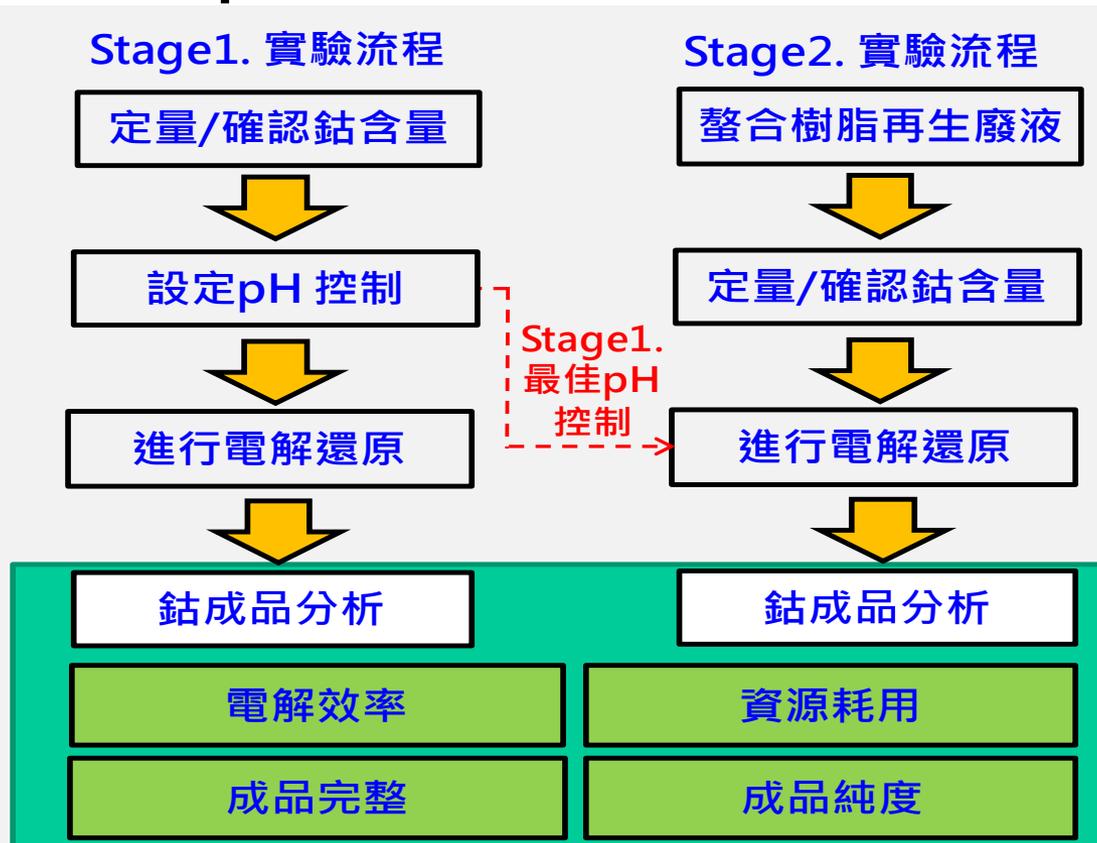
④ 電解回收

⑤ 循環資源



計畫方法

- **Stage1. 找出電解的最佳操作pH**
 - 驗證ECP W-CoSO₄ 最佳操作pH以及效率之相關性。
- **Stage2. 螯合樹脂處理後再生，電解Resin W-CoSO₄**
 - 確認螯合樹脂處理ECP W-CoSO₄ 能力，並將再生後廢液搭配驗證之最佳pH進行電解，確認濃度/效率變化與再現性。

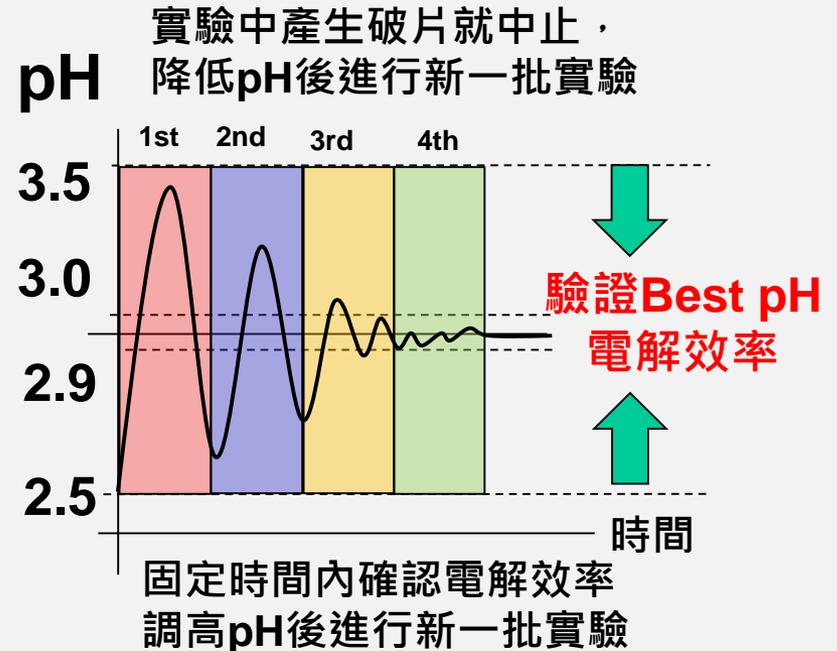
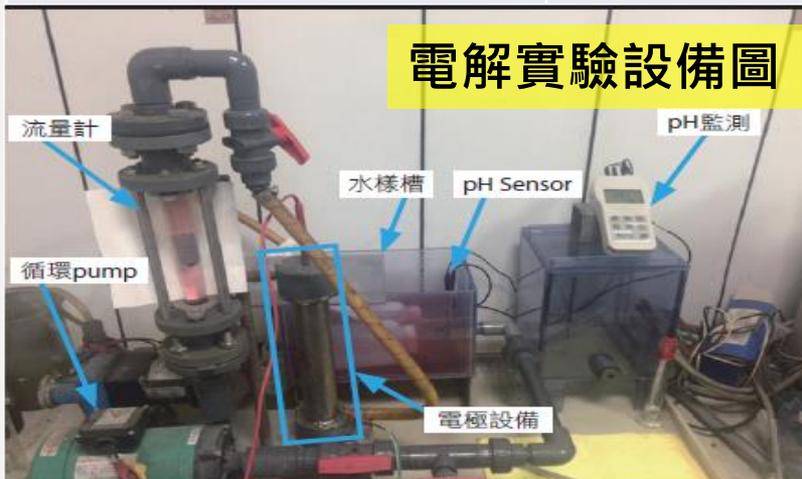


計畫方法

● 電解還原鈷之pH 範圍選用

- ECP W-CoSO₄ pH為2.9，因ECP製程與電解還原原理相同，且檢測ECP Co基底液樣品pH為3，故大膽推測鈷最佳電解pH應該就在2.9~3。
- 考量未來實際應用，實驗設計初始pH範圍訂於2.5~3.5，逐漸微調直至2.9~3，確認其電解效率以驗證最佳操作pH推測。

含鈷廢水種類	pH
ECP W-CoSO ₄	2.9
Clean drain with Co ²⁺	2.5~3.5



● 螯合樹脂型式之選用

- 螯合樹脂分為 Na^+ 與 H^+ form兩種型式，考量優缺點簡列如下表。
- 本實驗將ECP W- CoSO_4 導入 Na^+ form螯合樹脂飽和後，再使用廠內去除雙氧水之廢硫酸進行再生，以模擬未來於實廠應用性。

樹脂再生實驗設備圖	樹脂型式	優點	缺點
 <p>去雙氧水廢硫酸(5%)</p> <p>再生提濃廢液儲桶</p> <p>鈷螯合樹脂</p>	Na^+	1.可由pH變化，掌握穿透時機。 2.來源水偏酸(pH3~4)時， Na^+ form測試效果比 H^+ form好。	再生後需用 NaOH 轉為 Na^+ form。
	H^+	再生後不需再用 NaOH 轉為 Na^+ form。	1.來源水偏酸(pH3~4)時， H^+ type解離效果比 Na^+ form差且難以發現穿透。 2.需有可連續線上監測鈷濃度儀器監控。

結果分析

● pH控制與電解效率實驗結果

- pH值超過 2.5~3.5，陰極鈷金屬不易成型且變色嚴重。
- 藉由調整NaOH加藥濃度與增加pH緩衝桶，pH穩定控制2.9~3.0可生成表面完整光滑無變色鈷金屬棒。
- 受限於實驗設備，pH波動range控制最小於0.1，若後續能改進控制pH達到幾乎不波動，將找出定值濃度下最佳電解效率。

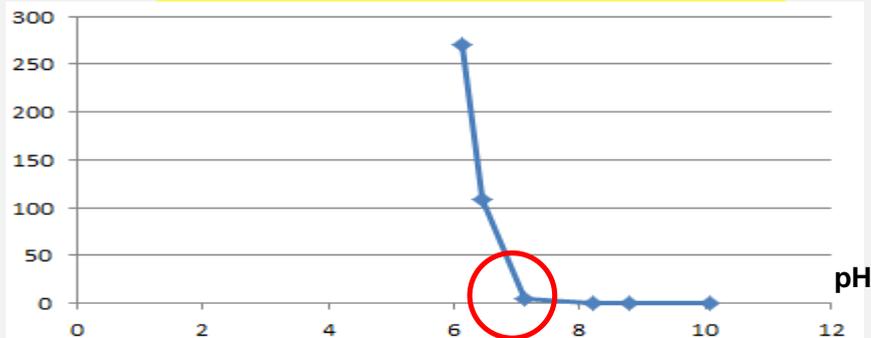
實驗組別	1st	2nd	3rd	4th
實驗成品照片				
電解控制pH範圍	2.5~3.5	2.7~3.2	2.8~3.1	2.9~3.0
m / m' 電解效率(%)	36.4	33.0	42.3	44.4
m' 理論析出量(g)	3.3	33	26	180
m 成品重量(g)	1.2	11	11	80.0

結果分析

● ECP W-CoSO₄ 導入螯合樹脂測試

- 以Na⁺ form實驗，發現pH約7時樹脂開始穿透，確認能以pH作為樹脂穿透指標。
- 以廠內回收之廢硫酸進行螯合樹脂再生時，批次觀察樹脂再生廢液最高濃度可達5,325ppm，能達到再生提濃效果。
- 研判原因為受限於實驗組尺寸與再生流速皆未滿足型錄之建議設計值。導致樹脂吸附之鈷被酸洗出來而未能飽和，再生濃度不如預期理論值(11,000ppm以上)。

鈷濃度(ppm) 樹脂產水pH/鈷濃度關係



取樣組別	1	2	3	4	5	6
pH	10.1	8.8	8.2	7.1	6.4	6.1
鈷濃度(ppm)	0	0	0	4.6	109	271

鈷濃度(ppm) 樹脂再生鈷濃度變化圖



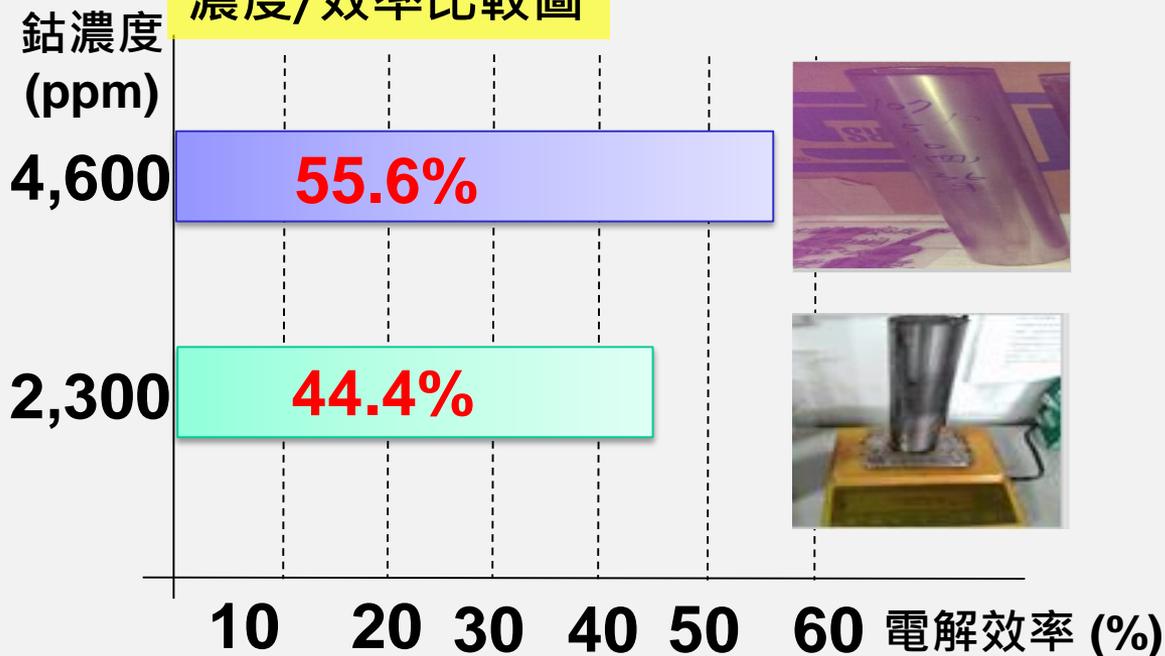
取樣組別	1	2	3	4	5	6	7	8
鈷濃度(ppm)	1595	2720	3100	5325	4900	4325	3600	3050

結果分析

● 最合適pH控制下濃度與電解效率之關係

- 螯合樹脂再生之Resin W-CoSO₄(濃度約4,600ppm) 以pH 2.9~3 進行電解，效率提高至55.6%
- 相同濃度樣品重複電解皆得到完整光滑鈷金屬棒，具有再現性。
- 後續若能再提高濃度，電解效率將能再進一步提高。

濃度/效率比較圖



電解鈷金屬成品



● 實驗結果總結

- 電解還原鈷的pH控制在 2.9~3 效率最好，增加濃度後仍然適用。
- 電解效率55.6%換算，鈷產出運轉成本約121.42元/kg，依照現期貨價格(2,250NTD/kg)衡量。電解回收鈷相當具有價值。
- 螯合樹脂過飽和時，再生廢液濃度會更高，後續系統設計應以串聯方式，提升再生廢液鈷濃度並確保放流水質。
- 螯合樹脂再生displace後期低濃度廢液，可將考慮作為再生用硫酸配置，避免殘留鈷離子離開處理系統。

電解鈷金屬每公斤所需資源/價格

所需資源	用量	單位	單價	Cost (NTD)
Power	12	度/kg產出	2.06	24.72
NaOH(45%)	10	Kg/Kg產出	9.67	96.70

倫敦交易所 高級鈷金屬現/期貨價格

US\$ tonne for 9 January 2018

LME OFFICIAL PRICES, US\$ PER TONNE

CONTRACT	BID (US\$ / TONNE)	OFFER (US\$ / TONNE)
Cash	75000.00	75500.00

換算為2,250NTD/kg 鈷

結論展望

● 全鈷回收系統設計方式與現況

■ 模組化全鈷回收系統設計有3方面可以再精進：

- ① 螯合樹脂串聯確保再生廢液濃度與放流水質，沒有漏網之鈷。
- ② 使用Na⁺ form螯合樹脂，監測第一段樹脂產水pH確認穿透。
- ③ 低濃度氫氧化鈉搭配PID控制，pH操作可穩定於2.9~3。

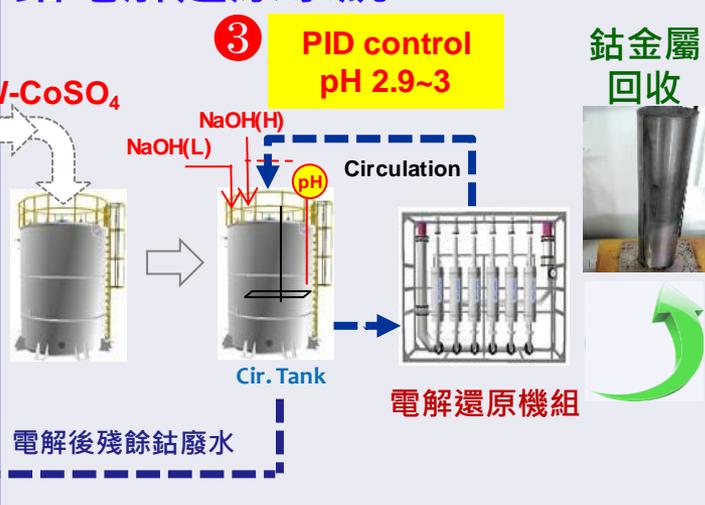
■ 2019年8月起，台積電新竹廠區已建置全鈷回收系統，達成含鈷廢棄物零清運與物料循環經濟目標。

■ 減廢費用與鈷販售效益，預估投資報酬率(ROI)約0.6年

鈷螯合樹脂處理系統



鈷電解還原系統

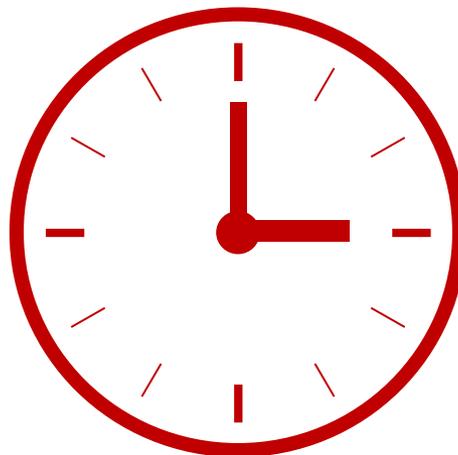


結論展望

● 全鈷回收後續研究探討方向

- 整合樹脂搭配電解還原之設計操作安全，不衍生廢棄物與有害物質，產品極具價值，成功達到廢棄物減量與物料循環經濟目標。
- 因鈷金屬性質較脆，在電解實驗中發現有易破損造成短路之現象，故後續需再針對**避免鈷電解時成品破損**進行研究。
- 目前線上連續式監測價格昂貴，考量水合作用鈷廢液呈現為粉紅色特性，後續可再利用**影像或光譜之方式監控鈷濃度**變化。
- 電解過程中添加NaOH 與電解皆會造成溶液升溫，故後續可在針對**溫度控制**進行探討，避免溫差造成熱脹冷縮之應力破損。

Q & A Time



Do you have any questions ?