

污泥行業別現況調查與鑑識技術開發研究

許麗娟¹、梁又仁¹、潘復華²、李長平²、許志福²

¹工業技術研究院綠能與環境研究所

²行政院環境保護署環境檢驗所

摘要

國內污泥現況在 100 年之總申報量為 1,986,995 公噸，其中申報種類包括污泥混合物、有機污泥、無機污泥、氟化鈣污泥、電鍍製程廢水處理污泥、銅及其化合物（總銅）、鉻及其化合物（總鉻）、砷及其化合物（總砷）、汞及其化合物（總汞）及其他未歸類之一般事業廢棄物等，而污泥申報量較大者之前 15 大污泥申報類別依次為大型事業、非金屬礦物製品製造業、廢（污）水設計或實際產生量達每日一百立方公尺之事業、電子零組件製造業、政府或民間開發之工業區、加工出口區或科學工業園區之污水處理廠、其他事業、金屬製品製造業、化學材料製造業、電力設備製造業、基本金屬製造業、電力供應業、皮革、毛皮及其製品製造業、化學製品製造業、印染整理業、電腦、電子產品及光學製品製造業等，上述前 15 大污泥申報類別之年申報量皆在 2500 噸以上，且佔全部污泥申報量之 99.7% 以上。

鑒於各行業製程不同，使用原料、試藥、水污染處理設施及操作條件不同等因素，所產生之污泥特性亦不同，然為準確及快速鑑識各行業所產出污泥的特性指標，需選用適當之鑑識方法，或開發新的鑑識技術，因此本研究為解決目前非法棄置污泥事件之鑑識問題，已建立快速鑑識方法，並期望能將已建立之快速鑑識方法及新開發之鑑識技術應用在非法棄置污泥之鑑識及查緝上。

本研究鑑識技術開發主要鎖定在高科技業（LCD、LED、DRAM）之污泥特性指標鑑識，所建立之快速鑑識方法包括：XRF、XRD、SEM/EDX 等分析方法，可快速檢測污泥樣品之主要成份、次要成份、晶相、內部微細形狀及組成等，及使用新型 ENTECH GC/MS 前濃縮直接進樣快速分析污泥中有機物如 EA、PGME、PGMEA、NMP、DMSO、BDG 等，與使用 LC/MS/MS 檢測水溶性有機物如 TMAH、NPxEO&OPxEO。而由上述鑑識方法所得到之檢測結果彙整評析後，可歸納出 LED、DRAM、LCD 產業污泥特性如下：

外觀顏色特性指標

1. 外觀顏色：紅褐色、黑褐色、黃褐色、灰白色、灰黑色。
2. 型態：塊狀或泥狀固體。

物性特性指標

1. SEM/EDX：由 SEM 觀察到微細形狀之圓球顆粒狀、片狀、糊狀，由 EDX 測試結果顯示有高濃度碳、氮、氟、矽、氧。
2. XRD：由 XRD 測試結果顯示有 SiO₂、CaF₂、Si-C、Si 結晶結構。
3. XRF：由 XRF 快篩結果顯示有金屬/元素特性指標如：As（砷）、Ga（鎩）、In（銦）、Ce（鈰）、W（鎢）、Sr（銦）、La（鐳）、Te（碲）、Y（鈮）、Mo（鉬）、Nb（鈮）。

化性特性指標

1. GC/MS：由前濃縮自動進樣之 GC/MS 快速分析結果，有測試出 EA、PGME、PGMEA、NMP、

DMSO、BDG 等高科技業常使用之光阻劑及去光阻劑，及 DMSO 經廢水處理後分解之產物如甲基硫、二甲二硫、二甲基三硫等硫化物，與乙醇胺（MEA）經分解後之產物如甲基胺、二甲基胺等含氮化合物。

2. LC/MS/MS：由 LC/MS/MS 檢測結果有測試出 NPxEO&OPxEO 等介面活性劑。

關鍵字：污泥特性、鑑識技術、LED, DRAM, LCD 產業

一、前言

近年來非法棄置污泥事件層出不窮，如 99 年台南縣新化鎮洋子段空地廢棄污泥事件、100 年新北市八里林口海邊疑遭偷倒約 20 噸污泥事件、100 年 12 月嘉義市查獲非法掩埋紙漿污泥及 101 年 3 月苗栗縣造橋鄉毒污泥事件等，因會造成環境污染及民眾生命與健康受到威脅之風險，因此環保署為解決及嚇阻污泥被任意傾倒事件之發生，將針對污泥行業別進行現況調查與鑑識技術開發研究計畫。然因很多產業皆會產出污泥，因此本研究將先進行國內污泥現況調查，並篩選出優先建置之污泥鑑識技術的產業，經調查結果本研究目標將鎖定在廢水量大和污染負荷高之光電材料及元件製造業、半導體製造業等產業之污泥產出量較大之高科技產業，進行污泥鑑識技術開發及建置污泥鑑識程序，與撰寫污泥採證、特性評析參考指引手冊，作為未來非法棄置污泥污染源查證參考之用。

二、研究方法

本研究目標有兩大項：第一項為國內污泥現況調查，第二項為建立高科技業（LED、LCD、DRAM）污泥特性鑑識技術及建置污泥特性資料。針對國內污泥現況調查部分將收集各行業污泥申報資料及處理情形。而針對建立高科技業污泥特性鑑識技術及建置污泥特性資料部分，將進行代表性廠家篩選與訪查，以了解各廠製程、使用原料、試藥、水污染處理設施及操作條件等相關資訊，作為後續污泥特性鑑識技術開發研究之參考，另外也會採集各廠污泥作為污泥特性分析及建置污泥鑑識程序與建置資料檔之用。

在污泥特性鑑識技術建立部分將使用快速篩選分析方法與綠色環保之分析方法，如：

- 電子顯微鏡（SEM/EDX）：觀察污泥表面微觀形狀及特性成份
- XRD：測試晶相及結構
- XRF：快速篩檢污泥樣品中主要成份、次要成份及微量成份
- ENTECH GC/MS 直接進樣分析方法：可快速分析污泥中有機物
- LC/MS/MS：分析污泥樣品中水溶性有機物。

在污泥特性資料建置部分將包括建置污泥表面微觀形狀及晶相等物理特性，以及污泥中金屬/元素含量、特殊有機物組成比例與濃度等化學特性，並參考文獻資料上有關高科技光電業（LED、LCD 產業）及半導體（DRAM 產業）檢測之相關資訊，來建立高科技光電業（LED、LCD 產業）及半導體（DRAM 產業）之污泥特性檔案，及撰寫污泥採證、特性評析參考指引手冊。

三、結果與討論

(一) 國內污泥現況調查

依據 100 年環保署事業廢棄物申報及管理系統查詢結果顯示國內事業廢棄物申報類別有 33 大類 42 項，污泥總申報量為 1,986,995 公噸，其申報種類包括污泥混合物、有機污泥、無機污泥、氟化鈣污泥、電鍍製程廢水處理污泥、銅及其化合物（總銅）、鉻及其化合物（總鉻）、砷及其化合物（總砷）、汞及其化合物（總汞）及其他未歸類之一般事業廢棄物等，其中污泥申報量較大者之前 15 大污泥申報類別依次為大型事業、非金屬礦物製品製造業、廢（污）水設計或實際產生量達每日一百立方公尺之事業、電子零組件製造業、政府或民間開發之工業區、加工出口區或科學工業園區之污水處理廠、其他事業、金屬製品製造業、化學材料製造業、電力設備製造業、基本金屬製造業、電力供應業、皮革、毛皮及其製品製造業、化學製品製造業、印染整理業、電腦、電子產品及光學製品製造業等（如表 1），上述前 15 大污泥申報類別之年申報量皆在 2500 噸以上，且佔全部污泥申報量之 99.7% 以上。

(二) 高科技業（LED、LCD、DRAM）污泥特性鑑識評析

- 外觀特徵：由 LED、LCD、DRAM 廠所採集之污泥種類主要包括有氟化鈣污泥、無機污泥、有機污泥及砷污泥等四種污泥，其外觀顏色有灰白色、白色、黑褐色、褐色或棕色（如圖 1）。
- 電子顯微鏡(SEM/EDX)分析結果：由 SEM 掃瞄結果（如圖 2）顯示有些污泥微觀形狀是圓球狀，有些是片狀，或呈現不規則形狀，粒徑大小分佈也是一樣，有些粒徑較大約幾百個 nm~1um，有些粒徑約在幾十個 nm~100nm 之間，有些微觀形狀呈圓球狀均勻分佈，有些則呈現膠結現象。
- XRD 分析結果：由 XRD 測試結果（如圖 3），顯示各廠污泥除氟化鈣污泥有測試到 CaF_2 的結晶結構，及部分無機污泥有測試到 SiO_2 、 Al_2O_3 的結晶結構外，在砷污泥部分皆未測試出結晶物質。
- XRF 分析結果：由 XRF 分析結果（如表 2）顯示 LED 廠因有砷污泥產出，因此砷濃度檢測結果高達幾千個 ppm 到幾萬個 ppm 之間，而 DRAM 廠因無砷污泥，因此砷檢測值皆落在二十幾個 ppm 以下，顯示 DRAM 廠與 LED 廠在砷濃度值部份有很大的差異性，而在鎘檢測部分也有相同情形（因製程中使用砷化鎘作為基板），因此可選用砷、鎘特徵元素來區分 LED 廠與 DRAM 廠。另外，在鎢元素檢測部分亦發現 DRAM 廠的鎢濃度值在幾百個 ppm，但 LED 廠之鎢濃度值只有在二十幾個 ppm 以下，與 DRAM 廠之鎢濃度值顯然有很大差異，亦可作為特性指紋之指標。
- GC/MS 自動進樣分析方法：以 ENTECH 自動進樣系統及 GC/MS 分析污泥中有機物，檢測結果（如圖 4）顯示 DRAM 廠的南亞科技污泥中含有 EA、PGME、PGMEA、NMP、DMSO、BDG 等化合物，而 LED 廠的晶電公司污泥則未檢出，經與 LED 及 DRAM 製程比對評估結果，雖然 LED 產業製程也有顯影、蝕刻，但因有機藥劑用量較少且可能未使用光阻劑及去光阻劑，因此未偵測到 EA、PGME、PGMEA、NMP、DMSO、BDG 等化合物。
- LC/MS/MS 分析：以 LC/MS/MS 進行水溶性之 NPxE0 及 OPxE0 分析結果顯示皆未檢出。

表 1、國內前 15 大污泥申報類別

污泥代碼	D-0999	D-0901	D-0902	R-0910	A-8801	C-0110	C-0104	C-0106	C-0101	D-2499		
污泥名稱	污泥混合物	有機性污泥	無機性污泥	氟化鈣污泥	電鍍製程之廢水處理污泥	銅及其化合物(總銅)	鉻及其化合物(總鉻)	砷及其化合物(總砷)	汞及其化合物(總汞)	其他未歸類之一般事業廢棄物	污泥總申報量合計	排序
大型事業	57893	217128	653133	0	0	0	0	66.92	0	0	928222	1
非金屬礦物製品製造業	19795	37724	225062	0	0	0	0	469.72	0	0	283052	2
廢(污)水設計或實際產生量達每日一百立方公尺之事業	0	32375	124695	0	11818	7561	0	20	0.07	0	176472	3
電子零組件製造業	0	22841	49405	12856	16773	30207	0	971	10.6	6586	139654	4
政府或民間開發之工業區、加工出口區或科學工業園區之污水處理廠	9109	59616	38444	0	2891	4716	1.52	0	0	1.05	114780	5
其他事業	54273	0	17982	0	0	16444	0	74.9	0	0	88775	6
金屬製品製造業	1686	0	31229	0	29977	24180	0	0	2.03	0	87076	7
化學材料製造業	5110	27476	26265	0	0	0	0	0	0	0	58852	8
電力設備製造業	0	1614	3333	1548	4312	18286	0	34.3	0	0	29128	9
基本金屬製造業	0	0	23881	0	0	0	0	0	0.15	0	23882	10
電力供應業	0	0	22066	0	0	0	0	0	0	0	22066	11
皮革、毛皮及其製品製造業	1573	10780	511	0	0	0	531	0	0	0	13396	12
化學製品製造業	733	2934	4546	0	0	370	0	0	0	917	9501	13
印染整理業	256	1815	2164	0	0	0	0	0	0	0	4236	14
電腦、電子產品及光學製品製造業	0	1322	457	0	511	0	379	0	0	0	2670	15



圖 1、LED、LCD、DRAM 廠污泥樣品外觀顏色圖片

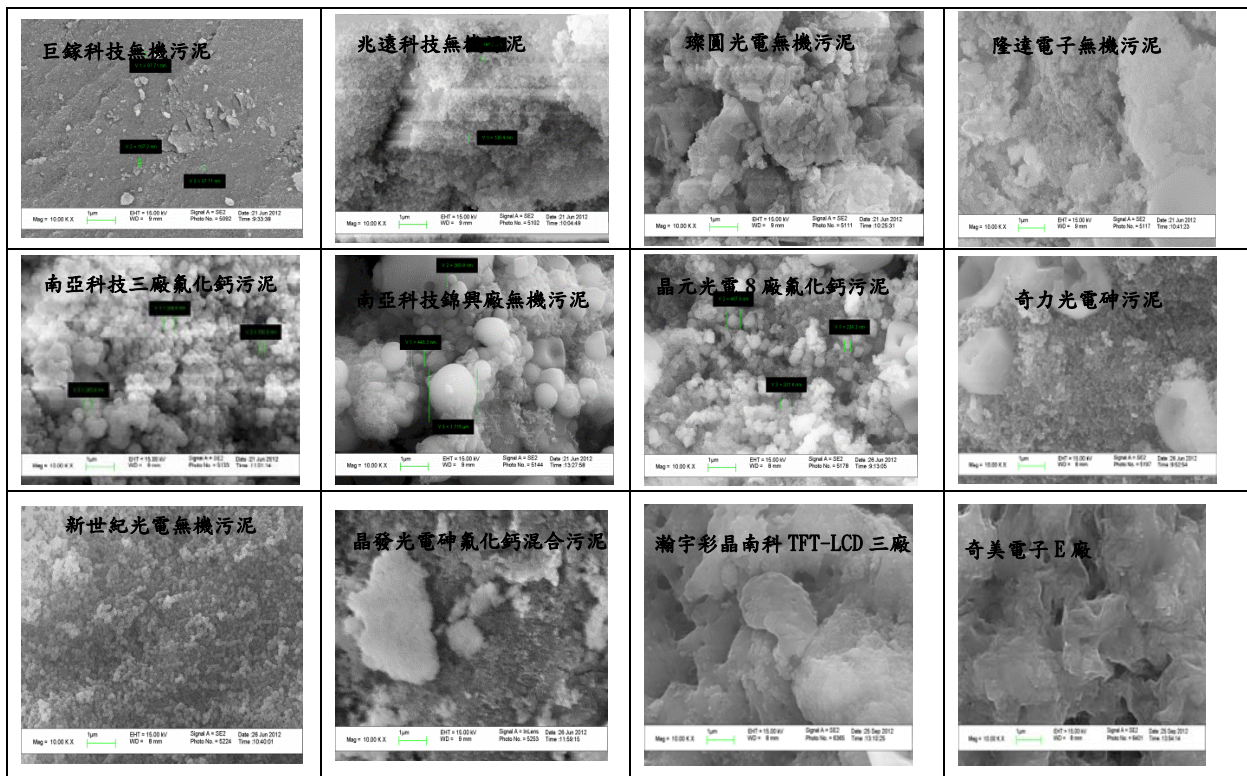


圖 2、LED、LCD、DRAM 廠污泥樣品 SEM 掃描圖片(放大倍率 X10000 倍)

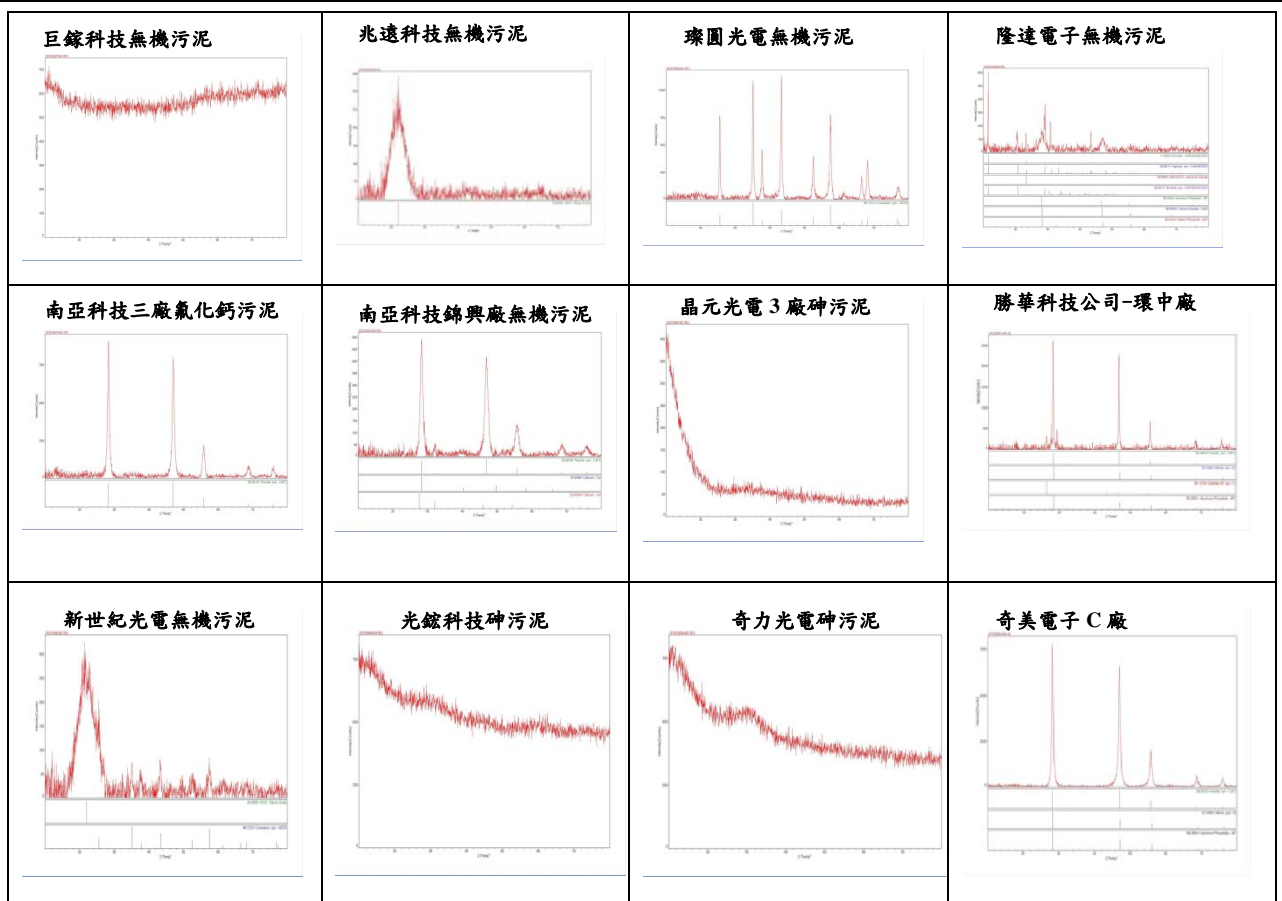


圖 3、LED、LCD、DRAM 廠污泥樣品 XRD 測試圖譜

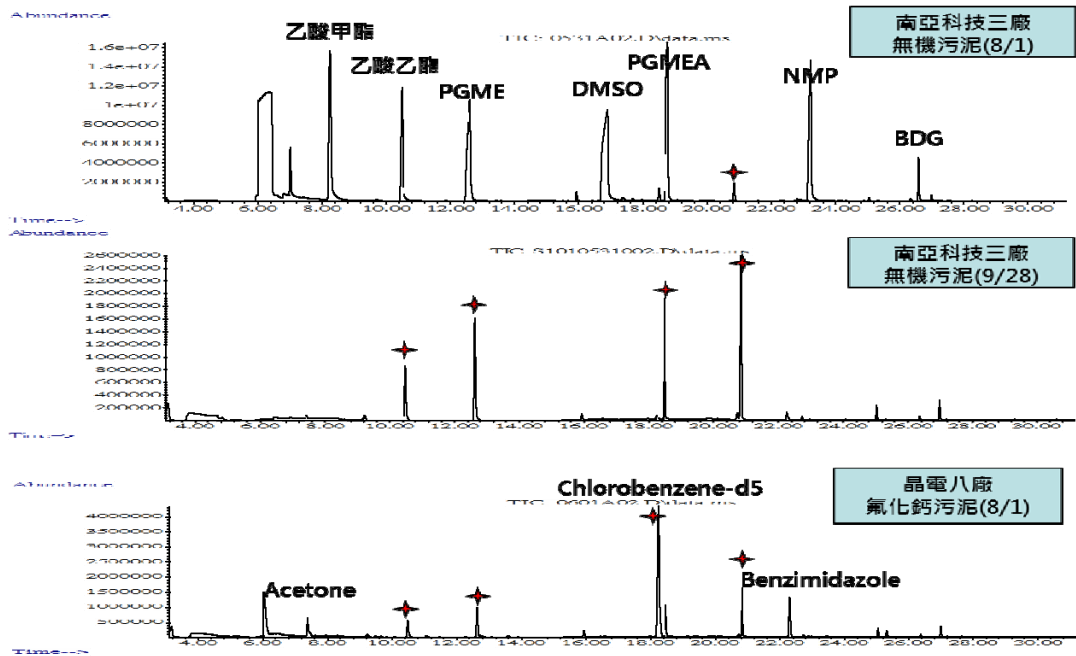


圖 4、南亞科技及晶電污泥之 GC/MS 分析結果

表 2、LED、LCD、DRAM 廠污泥樣品之 XRF 測試結果

Element	Si	P	S	Ca	Ti	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Br	Y	Nb	Mo	Ag	In	Sn	La	Ce	Ta	W
Dimension	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g
S1010427A01	2250	3280	0	20340	201	559	356600	2818	303	2183	8298	12340	< 20	4.2	< 6.7	< 7.2	< 2.2	17.9	2.3	21.3	< 11	< 46	< 51
S1010427A02	246000	2343	758	7566	178.3	53.9	664	10	187.9	32.6	9	30.4	3.8	13.9	92.8	12	< 1.1	< 0.5	35.3	< 9.4	15.5	210.2	23.5
S1010530A01	12940	2003	7648	2091	375.6	39.2	662	< 5.0	10400	159.6	74.8	6.7	1.5	13.4	17.8	< 4.0	22.3	< 2.1	9561	24.9	28	< 76	< 15
S1010530A02	16310	10120	12110	103100	176.2	160	50240	20.5	703.1	1133	372.7	16.6	25.6	4.8	< 3.2	19.5	< 1.0	48.5	8.6	< 6.3	342.7	< 20	< 12
S1010601A01	5720	20500	0	139700	191.5	0	1203	11.5	109.8	49.7	404.7	13960	883.3	7.5	< 3.6	< 3.5	< 1.2	110.3	70.9	< 7.3	10.3	< 9.1	14.7
S1010601A02	4940	1000	3306	187800	162	74	55860	6.6	123.4	175	33.2	16.7	11.2	4.6	< 3.6	< 3.5	< 1.2	6.2	2.6	< 6.8	8.6	< 9.4	< 6.2
S1010601A04	3220	8920	0	1395	0	106.3	104300	187.2	51.1	502.1	259.8	4375	2879	< 0.7	< 3.1	< 3.5	< 1.1	61.1	8.1	< 6.9	< 8.8	< 8.5	< 11
S1010601A05	2310	760	52	281500	137	104	58380	89.6	1324	692.3	< 2.0	8.3	3.9	5.1	< 4.1	< 4.3	< 1.3	11.4	664.6	< 7.3	253	< 33	< 12
S1010605A02	256400	2257	1671	3154	266.9	12.7	942	2.5	221.7	33.7	7.6	7	2.2	14.1	< 3.4	< 3.4	< 1.2	< 0.6	121.4	< 10	< 12	< 11	18.5
S1010606A01	2630	11140	0	1062	0	284	102200	16.9	223.2	55.2	458.8	7800	37	5.3	9.1	40.7	< 1.0	42.8	4.2	9.6	< 8.3	< 15	< 7.5
S1010606A03	2120	7180	3745	939	0	409	124800	< 8.9	266.2	62	330.8	8680	14.7	5.3	8.8	51.5	< 1.1	24.4	2.5	< 6.7	< 8.6	< 17	< 7.8
S1010606A04	2480	8590	36.3	1205	0	372	113300	26.1	250.9	57	2942	4316	66.5	6	< 2.9	39.8	5.4	31.2	4.1	< 6.4	< 8.3	< 16	< 7.4
S1010606A05	3210	28020	0	52780	80.5	212	69720	45	97	82.4	12560	13370	57.8	4.6	< 3.1	20.3	1.5	680.6	9.6	< 6.3	< 8.2	< 11	< 10
S1010607A01	2560	33550	530	201800	107.8	29	639	21.1	81.3	31.4	669.3	24020	52	6	< 3.4	< 3.2	< 1.1	82	25.3	< 6.6	< 8.6	12.6	15.2
S1010531A01	3530	800	3909	362400	252	107	307	< 6.8	22.8	22.7	7	11.5	7.1	5.1	19.5	< 4.3	< 1.3	< 0.5	< 1.3	< 6.9	1899	11.1	1873
S1010531A02	62540	1382	0	5100	2669	142	54250	32	176.9	1614	24.7	24.4	22.1	29.3	24.5	11.7	< 1.0	< 0.4	19.8	26.1	63	< 10	48.1
S1010531A03	3250	9030	2004	257900	92.7	50.2	480.9	21	12.5	196.3	3.4	13.2	16.3	4.6	< 3.5	< 3.2	< 1.1	< 0.5	< 1.2	< 7.1	< 9.2	7.2	120.7
S1010531A04	62940	5008	1842	21160	308.8	303	43990	32.2	411.9	655.6	3.2	10.5	166.4	9.6	28.5	< 4.8	< 1.2	< 0.6	18	< 10	5211	< 16	486
S1010816A07	28630	5660	3561	54730	10200	80	4068	2908	19540	505.6	< 3.8	17.2	47.8	1248	< 7.8	< 4.5	418.8	< 3.5	23560	< 12	144.9	301	< 32
S1010827A01	890	791	ND	1891	ND	11290	1386	< 5.8	191	52.5	16	9.8	94.3	10.5	827	554	< 6.5	< 3.6	74	119500	181900	16	< 9.0
S1010828A01	510	1300	2983	1346	ND	2351	378500	240	1003	797	< 4.9	< 3.2	5031	4.1	68.3	235.4	< 2.2	10.4	10.3	< 12	11490	79	< 28
S1010829A02	553	2983	1627	2327	34.5	66.3	18030	165.7	452.6	87.7	< 0.7	< 0.5	3222	< 0.4	< 1.1	51.9	< 0.6	248.3	55.5	5.5	11.8	< 12	< 5.1

(三) 建立 LED、LCD、DRAM 產業污泥鑑識程序

經由收集 LED、LCD、DRAM 產業製程相關資料及廠家訪查採樣與分析各廠污泥特性、物性及化性等相關檢測結果彙整評析後，編撰一套適用於 LED、LCD、DRAM 產業污泥之鑑識程序，詳如圖 5 所示。

(四) 編撰 LED、LCD、DRAM 產業污泥採證特性評析與參考指引手冊

1. 針對 LED、LCD、DRAM 產業污泥採證特性評析內容將分成以下六大部分內容進行編撰：
 - (1) 行業相關之上下游產業介紹
 - (2) 行業代表性之產品、常用原物料及相關製程
 - (3) 污泥產生源及處理方式
 - (4) 各廠製程、使用原物料及污泥處理情形
 - (5) 污泥特性採證之方法
 - (6) 產出污泥之特性（物性、有害性）與化學組成特性評析
2. 針對污泥採證及特性評析參考指引手冊編撰內容包括：採樣規畫、採樣方法、樣品保存、分析項目及分析方法、分析數據解析、特性指標資料比對評析、污染源追蹤查詢等相關資料。

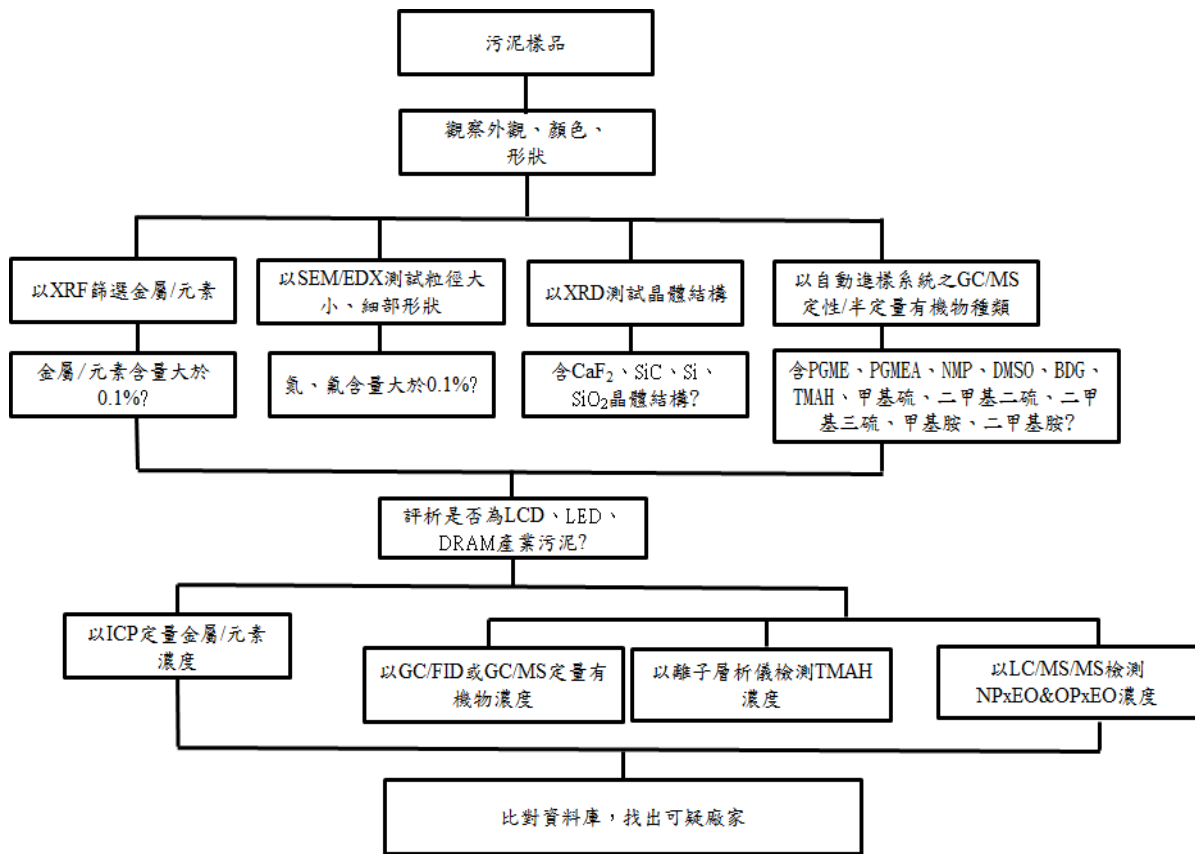


圖 5、LCD、DRAM、LED 產業污泥鑑識程序

四、結論與建議

結論

本研究針對高科技業(LED、LCD、DRAM)污泥特性鑑識技術開發研究，除了採用快速篩選方法如 XRF、XRD、SEM/EDX 等檢測方法，可快速檢測污泥樣品中主要成份、次要成份、微量成分、晶相、內部微觀形狀及組成等，也開發綠色環保之新型 ENTECH GC/MS 前濃縮直接進樣快速檢測污泥中有機化合物之種類及含量，及開發 LC/MS/MS 檢測污泥中水溶性之有機物分析方法，而上述之鑑識技術皆可有效檢測及評析出 LED、LCD 及 DRAM 產業污泥特性，與鑑別 LED、LCD、DRAM 產業間污泥特性之差異性。另外再配合污泥特性指標鑑識程序建立，及污泥採證及特性指標評析參考指引手冊編撰成果，皆可作為未來國內在執行非法棄置污泥污染來源查證參考之用。

建議事項

1. 針對國內污泥申報量之調查統計結果顯示，前 15 大污泥產生量之行業所產出之污泥量約佔全國總污泥量的 99.7%，而本研究已完成國內第五大污泥產生量之電子零組件製造業（高科技業 LCD、LED、DRAM）污泥產生量調查統計及指紋建置工作，建議未來 3~5 年內能分階段優先進行高污染產業或高風險之污泥調查統計及特性指標建置計畫，以利後續非法棄置場址之污染源追蹤查詢之用。也建議後續之污泥調查及特性指標鑑識技術開發研究之優先順序為皮革、毛皮及其製品製造業，石油及煤製品製造業（污泥產生量雖較少，但鑒於混雜油泥被非法棄置造成對環境有高風險衝擊）、印染整理業、化學製品製造業、金屬製品製造業、化學材料製造業、基本金屬製造業、電力設備製造業、電力供應業、非金屬礦物製品製造業、電腦、電子產品及光學製品製造業等。
2. 各產業應有各自特性指標，但如何找出該產業之特性指標，需仰賴各式各樣鑑識技術，因此需依不同產業別，分別建立適合之鑑識技術，但因鑒於目前之鑑識技術有限，無法完整提供具有鑑別性之特性指標，因此需要開發新的鑑識方法，如 GC/MS/MS(TOF)、LC/MS/MS(TOF)、PCR-DGGE、Real-Time PCR 等鑑識方法，以彌補目前檢測方法不足之處。

參考文獻

- [1] 環保署事業廢棄物申報及管理系統「統計資料」查詢系統，
<http://waste.epa.gov.tw/prog/IndexFrame.asp>
- [2] 經濟部經濟統計資料網路，<https://2k3dmz2.moea.gov.tw/gwweb/default.aspx>
- [3] 行政院環境保護署「高科技產業廢水水質特性分析及管制標準探討計畫」，96 年
- [4] 新竹科學園區管理局，園區廢水及放流水中污染物鑑識計畫，99 年
- [5] 行政院環境保護署，優先行業指紋資料建置計畫(光電材料及元件、半導體業)，93 年
- [6] 奈米通訊，廢溶劑回收系統於 TFT-LCD 製造廠之應用，第十二卷第二期，P52-56，94 年。
- [7] Kae-Long Lin, Bor-Yann Chenb, "Dose-mortality assessment upon reuse and recycling of industrial sludge," *Journal of Hazardous Materials* 148 (2007) 326-333
- [8] Chin-Nan Lei, Liang-Ming Whang, Po-Chun Chen, "Biological treatment of thin-film transistor liquid crystal display (TFT-LCD) wastewater using aerobic and anoxic/oxic sequencing batch reactors", *Chemosphere* 81 (2010) 57-64
- [9] Emilie Jarde *, Laurence Mansuy, Pierre Faure, "Characterization of the macromolecular organic content of sewage sludges by thermally assisted hydrolysis and methylation-gas chromatography/mass spectrometer (THM-GC/MS)", *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 68_/69 (2003) 331_/350

- [10]Jader de Oliveira Silva , Guimes Rodrigues Filho, Carla da Silva Meireles, Sabrina Dias Ribeiro, Júlia Graciele Vieira, Cleuzilene Vieira da Silva, Daniel Alves Cerqueira, “Thermal analysis and FTIR studies of sewage sludge produced in treatment plants. The case of sludge in the city of Uberlândia-MG, Brazil”,*Thermochemica Acta* 528 (2012) 72– 75
- [11]D.P. Mesquita, A.L. Amaral, E.C. Ferreira, “Characterization of activated sludge abnormalities by image analysis and chemometric techniques”,*Analytica Chimica Acta* 705 (2011) 235– 242