

## 第一章 前言

台灣地區近幾年來對於水資源的需求日益增加，就高科技產業用水而言，目前新竹科學工業園區(以下簡稱園區)用水量單日即達 12 萬 5 千噸，數量驚人。但因氣候異象使水資源匱乏情形越益嚴重，除改善製程技術以減少用水量外，另一方法便是將製程廢水有效處理並回收再利用，以達節約用水與水資源再生利用之目的。半導體製造業為我國目前重要產業之一，其中晶圓之製造逐漸朝向高密度、高精細度邁進。而化學機械研磨(chemical mechanical polishing, CMP)為製造多層晶圓構造的必要程序，因晶圓表面粗糙度降低將是使微影解析度提升的關鍵，因此 CMP 製程較其他積體電路製程發展更為迅速。

目前園區聯合污水處理廠每日廢水處理量約 8.6 萬噸，其中半導體業貢獻之比例就佔了八成，而 CMP 及 CMP 後清洗程序用水佔半導體製程總用水量的 30 ~ 40%，且有逐年增加的趨勢。在水資源短缺的台灣，如何在水資源使用與經濟發展間取得平衡，便是一重要課題。因此，有別於以往只注重 CMP 廢水的處理效率與排放的時代，在現階段，CMP 廢水的回收再利用是個值得研究的議題。

現今半導體廠多以傳統化學混凝/沉澱法、薄膜處理法單獨處理 CMP 廢水或是納入氟系、酸鹼廢水合併處理。但這些方法於實際操作時皆遭遇一定程度上之困難：傳統化混程序中常有加藥不易控制的問題，且於處理過程中會產生大量污泥，造成後續處理的負擔；薄膜單獨處理則有容易阻塞導致通量下降且反沖洗次數頻繁等問題；而併入氟系廢水處理將會產生  $H_2O_2$  及  $NH_4OH$  氣體，導致氟化鈣顆粒上浮、混凝效果不佳。因此，本研究將以混凝方法進行前處理，後續接以

Dead-end 式薄膜微過濾技術處理 CMP 研磨廢水，評估其可行性並希望達到水回收再利用之目的。



## 第二章 研究背景與文獻回顧

### 2.1 化學機械研磨廢水特性

CMP 製程中因研磨表面性質不同，可將廢水分為金屬層研磨廢水及氧化層研磨廢水。但無論何種研磨廢水，其中皆含有大量細小砥粒，使得該股廢水中總懸浮固體物濃度甚高；且為使砥粒可均勻分散於研磨液中，通常會在研磨液裡添加界面活性劑以維持顆粒穩定。因此導致廢水所含細小顆粒懸浮於水體中難以沉降，造成處理困難，若隨放流水排放至污水處理廠時則會增加操作負荷；甚至排入自然水體中，對環境造成一定程度的衝擊。為清楚瞭解研磨廢水組成成分前，對於研磨液之性質及應用須先有初步概念。

#### 2.1.1 化學機械研磨液性質與應用

研磨液是由研磨砥粒、界面活性劑及溶劑所組成，其化學性質相當複雜且十分重要。就機械考量而言，研磨液中所含的微細砥粒可對晶圓表面的氧化膜及金屬膜氧化後之生成物進行研磨的動作。就化學考量而言，不同研磨對象所添加的化學藥劑各有不同的功能，像是針對氧化膜所加的蝕性液(如氫氧化鉀、氫氧化銨)可將晶圓表面薄膜減低再以機械方式加以移除；而研磨液中添加氧化劑則可使金屬膜表面氧化，有利於研磨。其他添加劑如酸鹼調整液使研磨液 pH 值平衡以控制研磨砥粒上之電荷，可減少化學研磨後的表面殘餘物；添加界面活性劑可使研磨液中的砥粒更具分散性，且將晶圓表面的刮傷降至最低；螯合劑可與金屬顆粒產生反應，以降低金屬重新沉積在晶圓表面的機會；而腐蝕抑制劑則可使銅導線的研磨速率相等。(Golden *et al.*, 2000)

一般而言，研磨液依研磨對象而有所不同，主要可分為氧化膜 (oxide film)與金屬膜(metal film)研磨液兩類，其性質整理如表 2.1。

表 2.1 CMP 所用研磨液之分類<sup>(土肥俊郎, 2000)</sup>

CMP 的研磨對象		研磨液	
		砥粒	添加劑
SiO <sub>2</sub> (ILD)		SiO <sub>2</sub>	KOH, NH <sub>4</sub> OH
		CeO <sub>2</sub>	-
		ZrO <sub>2</sub>	-
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $\gamma$ ) Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-(organic dispersants)
Metal	W(plug)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , KIO <sub>3</sub>
		MnO <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	Al(wire/plug)	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , KIO <sub>3</sub>
	Cu(wire/plug)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , KIO <sub>3</sub>

### 1. 氧化膜研磨液

此類研磨液研磨對象有二氧化矽介電層、硼磷矽玻璃(BPSG)介電層、淺溝隔絕層(shallow trench isolation, STI)以及多晶矽(polysilicon)薄膜層之研磨液。介電層研磨液組成一般包含二氧化矽(SiO<sub>2</sub>)研磨砥粒，粒徑範圍約 10 ~ 3000 nm，平均粒徑約 160 nm，固含量約 10 ~ 30%，pH 值在 9.0 ~ 11.0 之間(由 KOH 或 NH<sub>4</sub>OH 調整)，以及去離子水約 70%，並含有中性或陰離子界面活性劑。

### 2. 金屬膜研磨液

金屬研磨液一般是用來研磨鎢、鋁、銅等金屬膜，其組成與介電層研磨液有極大不同，包含氧化鋁(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)研磨砥粒，粒徑範圍約 100 ~

2000 nm，pH 值在 3.0 ~ 4.0 之間的酸性範圍，此外，研磨液中添加少量氧化劑以增加研磨速率。(劉訓瑜，2000)

研磨程序結束後將使用大量之超純水沖洗晶圓表面，以去除研磨液所含微細砥粒，避免其於晶圓表面凝結成固態殘餘物。除細小顆粒外，晶圓表面亦有化學藥劑殘留之有機物及添加於研磨液中的鉀、鐵等金屬需要清除。而上述種種物質皆為造成該股廢水成分複雜的原因。

### 2.1.2 化學機械研磨廢水水質

CMP 廢水組成成分複雜，大致可分為有機及無機污染物，但受限於商業機密，有些物質的成分無法確認。這些污染物多來自研磨液內容物、平坦化過程以及 CMP 後清洗製程。Golden *et al.*(2000)將化學機械研磨廢水所含污染物概分為下述兩種：

- 無機污染物：研磨砥粒、氧化劑、金屬膜及氧化膜研磨後顆粒、強酸鹼緩衝液、強鹼等。
- 有機污染物：界面活性劑、腐蝕抑制劑、金屬螯合劑、酸液等。

表 2.2 為化學機械研磨廢水的組成特性。其中添加腐蝕抑制劑目的為使銅導線的研磨速率相等；添加分散劑/界面活性劑、穩定劑則使 CMP 研磨液中的顆粒可均質懸浮；而氧化劑添加的目的則是使金屬膜氧化利於研磨進行，但添加這些物質對後續混凝/膠凝程序可能會造成反效果。除上述物質外，在晶圓清洗時為去除金屬雜質與晶圓表面氧化物所用的稀釋氫氟酸，以及可去除顆粒與有機物的過氧化銨混和液都是造成該股廢水成分複雜且難以處理的原因。而廢水中氧化鋁及二氧化矽的粒徑分佈甚廣乃因晶圓表面的高壓磨輾過程所導致，粒徑變

化大則是因為研磨過程中濃度與酸鹼值變化時，影響微粒凝聚的狀況。(Krulik *et al.*, 2001)

表 2.2 化學機械研磨廢水組成成分(Krulik *et al.*, 2001)

無機物質	
金屬導線	Cu <sup>2+</sup> , complexed Cu <sup>2+</sup> , Cu <sub>2</sub> O, CuO, Cu(OH) <sub>2</sub> , WO <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al(OH) <sub>3</sub> , Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup>
線層/阻障層	W, WO <sub>3</sub> , TaN, Ti, TiO <sub>2</sub> , etc.
研磨砥粒	SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub>
氧化劑	hydroxylamine, KMnO <sub>4</sub> , KIO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
強酸及弱酸緩衝液	HF, HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HCl, H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
強鹼	NH <sub>3</sub> , OH <sup>-</sup> , TMAH, chlorine base
有機物質	
分散劑/界面活性劑	poly(acrylic acid), quaternary ammonium salts, alkyl sulfates
腐蝕抑制劑	benzotriazole, alkyl amines
金屬螯合劑	EDTA, ethanol amines, oxalic and citric acid
酸	poly(acrylic), oxalic, citric, acetic, peroxy acetic

依據科學園區管理局「科學園區事業廢氣、廢水處理設施功能提升輔導」執行報告(2003)中指出，一般金屬層研磨廢水為偏酸性，pH 值介於 2.7 ~ 3.5 間，濁度為 29.9 ~ 58.8 NTU。該股廢水中所含離子濃度甚高，因此導電度值較高，約 1177 ~ 3700  $\mu$ S/cm；然而導電度值會因不同廠家製程不同而有所差異。研磨砥粒主要是以氧化鋁顆粒所構成，平均粒徑約在 100 nm 左右。

而氧化層研磨廢水一般為偏鹼性，pH 值介於 8.0 ~ 9.5，濁度則因製程需求不同而差異較大，變動範圍為 155 ~ 544 NTU，導電度約為 98.2 ~ 149.7  $\mu$ S/cm。此股廢水含二氧化矽研磨砥粒，平均粒徑約在 70 ~ 250 nm 左右，水樣外觀呈現白濁狀，由肉眼觀察既可知其懸浮固體物濃度較金屬層研磨廢水為高。由於二氧化矽顆粒表面界達電位值極負，



約為-40 ~ -50mV 之間<sup>(Jiang and Huang, 2002)</sup>，而氧化鋁顆粒表面界達電位為微正，在水體中不易維持分散的狀態且較二氧化矽顆粒容易聚集，因此，氧化鋁砥粒比二氧化矽砥粒較易於固液分離處理。



### 2.1.3 化學機械研磨廢水排放量

CMP 製程在積體電路製造過程中扮演著舉足輕重的角色，無論氧化、擴散、曝光顯影與濺鍍各製程中，皆需經過 CMP 將晶圓磨平且洗淨。一片晶圓從切割到電路圖案層層堆疊以及最後封裝測試出廠必須經過數百道程序，各程序間都需要 CMP 製程研磨晶圓表面。而晶圓表面殘留許多研磨砥粒、金屬離子及其他化學藥劑，為了不影響後續之薄膜沉積及微影等製程的良率，須要大量的超純水進行後清洗的動作，以確保無其他污染物殘留於上。而美國半導體產業協會 (Semiconductor Industry Association, SIA) 在 2002 年更新版的 International Technology Roadmap 預測 2016 年元件線寬將會達到 22 nm，因而對於晶圓表面平坦化的要求也就更加嚴苛；相對而言，元件線寬越小將更易遭受污染。因此，除須研發出更乾淨之化學藥劑及製程配合外，超純水的需求量勢必會大幅增加。

根據國內經濟部技術處(1997)的推算，由六吋晶圓提升至八吋晶圓，其製程超純水消耗量將由 1 噸/片增加至 2.5~3 噸/片，而未來主流的十二吋晶圓廠純水耗水量更是八吋晶圓廠的 4 至 5 倍(10~15 噸/片)，不僅超純水用水量大增，廢水排放量亦非常可觀。Stanley 及 Ogden (2003)提到公元 2003 年 CMP 及 CMP 後清洗程序所消耗水量約佔總製程用水量的 30~40%，因此研磨廢水的排放量更需嚴格管理。SIA 亦指出，到公元 2012 年必須將每單位平方吋晶圓的用水量降至 15.1 公升(平均每片八吋晶圓用水量為 770 公升)，有鑑於台灣水資源有限，因此各半導體製造業應持續不斷地檢討並改進製程，期望能將用水的效率提高，以減少水資源之耗用。



## 2.2 二氧化矽之化學特性與處理方法概論

CMP 製程中由於氧化層研磨時所用的研磨液含有大量二氧化矽微粒，導致氧化層研磨廢水的總矽濃度甚高。而若想將此股廢水回收至冷卻用水循環再利用，則其中所含總矽濃度勢必要降低，以避免於冷卻循環過程中因溫度升高而造成結垢現象。

### 2.2.1 二氧化矽之溶解度

非結晶態二氧化矽解離常數列於表 2.3，而其物種分佈隨 pH 值變化情形則如圖 2.1 所示。由圖表觀察得知，在 25°C 的純水中，當水體 pH 值小於 8.5 時，非結晶態二氧化矽溶解度約為 120 mg/L ( $2 \times 10^{-3}$  mol/L)，而此時所存在的物種以  $\text{Si(OH)}_4$  型態為主；高於此 pH 值後，其溶解度會隨陰離子性單矽酸及聚矽酸物種形成而增加。由此可知，當水體為中性或偏酸性時，非結晶態二氧化矽溶解度為定值；偏鹼性時，固態二氧化矽將會逐漸解離成離子態，使二氧化矽溶解度上升。

表 2.3 二氧化矽化學平衡常數(25°C)<sup>(Faust and Aly, 1999)</sup>

化學反應式	Log $K_{eq}$
$\text{SiO}_{2(am)} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si(OH)}_4$	-2.7
$\text{Si(OH)}_4 \rightarrow (\text{OH})_3\text{SiO}^- + \text{H}^+$	-9.46
$(\text{OH})_3\text{SiO}^- \rightarrow (\text{OH})_2\text{SiO}_2^{-2} + \text{H}^+$	-12.56

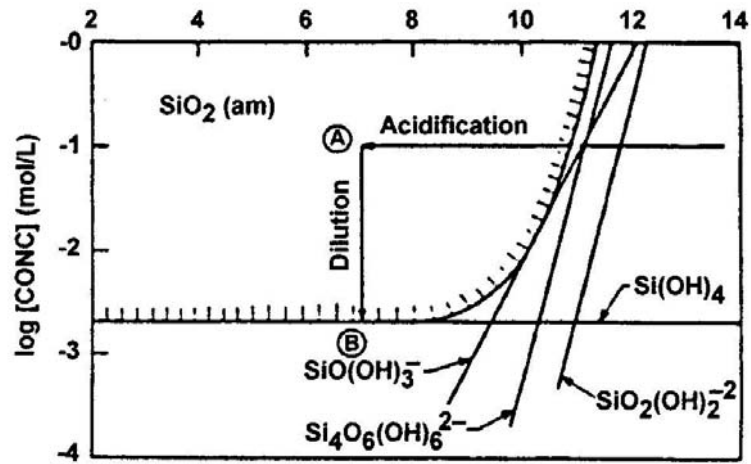


圖 2.1 非結晶態二氧化矽物種分佈與 pH 值之關係 (Faust and Aly, 1999)

二氧化矽於水中之溶解度會受 pH 值、溫度、壓力、電解質及水合比例等因素影響。在常溫 25°C 下，水體 pH 值越高時，非結晶態二氧化矽溶解度則越大，當 pH 值達 10.6 時，其溶解度可高達 876 mg/L ( $1.5 \times 10^{-2}$  mol/L)；高溫 (200°C) 下亦會使其溶解度劇烈增加，甚至達上千 mg/L；而壓力也是影響溶解度變化的原因，當壓力越大時其溶解度越高。然而，水體中所含電解質(如  $\text{MgSO}_4$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{MgCl}_2$  等)濃度會大幅影響非結晶態二氧化矽溶解度，當電解質濃度越高時，其溶解度則越低。

此外，如表 2.4 所示，非結晶態二氧化矽的水合比例會影響其溶解度；因此，若將含有二氧化矽膠體的溶液混入其他廢水，而改變溶液之離子強度，進而影響矽烷聚合物的水合比例，則會使二氧化矽於常溫下之溶解度改變。(Iler, 1979)

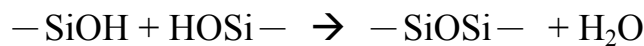
表 2.4 二氧化矽溶解度與水合比例關係<sup>(Iler, 1979)</sup>

Silica gel composition (SiO <sub>2</sub> : H <sub>2</sub> O)*	Solubility (mg-SiO <sub>2</sub> /L at 18-22°C)
1 : 2.5	18
1 : 2.0	44
1 : 1.5	58
1 : 1.0	61
1 : 0.5	120

\*莫耳比

### 2.2.2 二氧化矽之聚合反應

Iler(1979)提到，Carmen 於 1940 年首次清楚發表二氧化矽顆粒的聚合理論，他認為單矽酸的離子先聚合成膠體小顆粒後，小顆粒逐漸成長為較大的 SiO<sub>2</sub> 穩定顆粒；顆粒與顆粒間則因鍵結而形成如凝膠(gel)般的聚矽酸(polysilicic acid)物種。其聚合反應如下：



膠體顆粒內部為緊密的矽氧鍵結，顆粒表層則有氫氧基，因此可藉由脫水聚合反應形成較大之顆粒，進而聚集成立體結構及形成凝膠。然而，二氧化矽的聚合行為會受水體 pH 值及其他離子存在的影響，其聚合行為如圖 2.2 所示。當水體環境為鹼性狀態時，二氧化矽顆粒帶著負電荷而彼此互斥不易聚集，但此時溶液中溶解性矽酸濃度很高，因此顆粒會與矽酸分子反應使二氧化矽顆粒繼續成長；此時若溶液中有鹽類存在，則會使斥力減少，而聚集及膠凝反應開始進行。在顆粒長大的同時，水體中的顆粒數將會逐漸減少，而矽酸平衡濃度亦會隨之降低。然而，當水體環境為酸性狀態時，二氧化矽顆粒所帶負

電荷較少，因此顆粒間碰撞、聚集的機會增加，而形成鏈狀或立體結構及形成凝膠。

由於二氧化矽會因水體之酸鹼度、溫度及外在壓力之影響，進而產生脫水聚合之現象。因此，氧化層研磨廢水若採用薄膜直接進行處理時，除因廢水中所含懸浮顆粒細小容易導致阻塞外，二氧化矽顆粒的脫水聚合將使薄膜表面濾餅之孔隙率減少，使得濾液無法通過，導致通量下降。因此，添加混凝劑進行前處理將可使二氧化矽顆粒聚集放大，且於酸性環境下顆粒碰撞機會大幅增加，後續再接以薄膜過濾時將可使薄膜表面濾餅孔隙率提高且可減少薄膜阻塞現象。

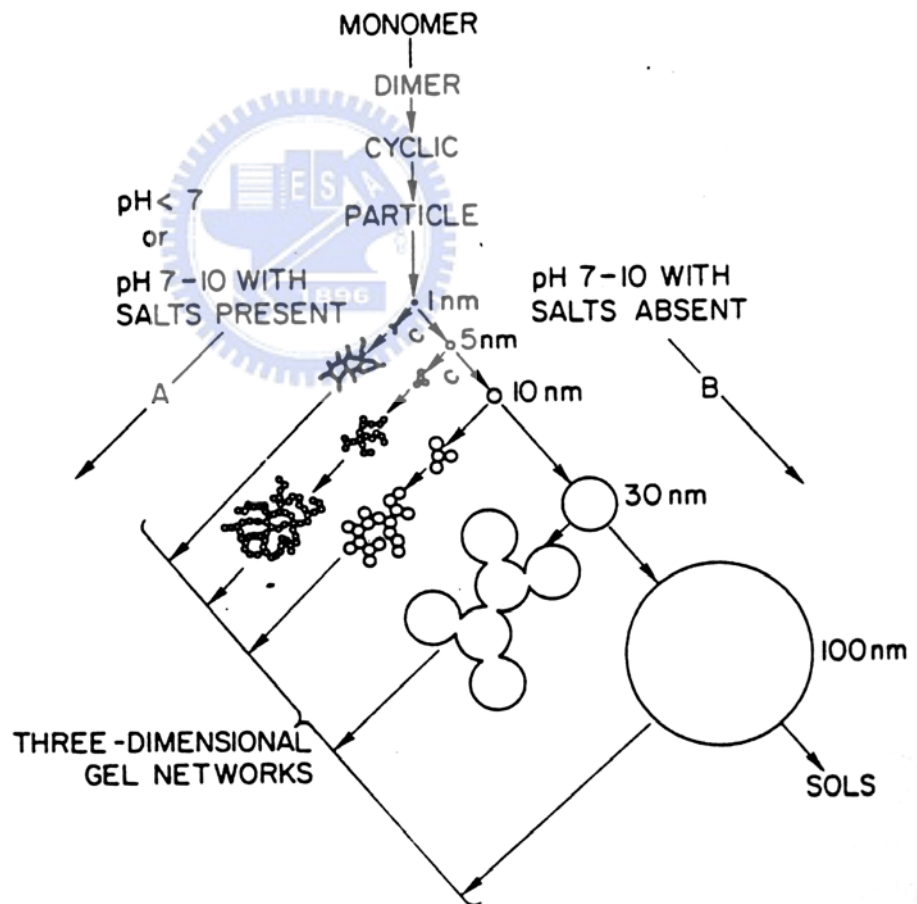


圖 2.2 二氧化矽之聚合行為 (Iler, 1979)

### 2.2.3 含矽廢水處理方法概論

含矽廢水之處理方法基本上可分為兩類，即化學混凝與物理法。前者將液相中的矽與金屬鹽類(例如鋁鹽、鐵鹽及鎂鹽等)反應成為難溶解鹽類後，再經固液分離程序(過濾或沉澱)予以去除。一般來說， $\text{Si(OH)}_4$  可與含有氫氧基之固體物(氫氧化物)反應，於氫氧化物表面形成一層  $\text{SiO}_2$  膜，以移除水中所含的矽。此種反應通常在 pH 值大於 7 的條件下進行，但若 pH 值大於 11 時將使  $\text{Si(OH)}_4$  形成其他矽酸離子，而不易與氫氧化物反應；當操作溫度增加時將使反應速率加快，將有利於反應進行。此種方法雖簡單但缺點是產生較大量污泥，增加後續處理之困擾。後者則是採用離子交換、單獨薄膜處理等方法進行，但此法成本較高。亦有結合化學混凝及物理法的方式共同處理，以改善上述方法之缺點。

表 2.5 為近幾年來國外學者對於地熱原水、工業廢水及淨水除矽的文獻重點摘要，其中某些處理方式雖與本研究有所差異，但亦有可供借鏡之處。

Sugita *et al.* (1998a)(1998b)於地熱原水中利用二氧化矽凝膠進行植種(seeding)，使非結晶態之二氧化矽沉降於植種物孔隙表面以去除水中矽含量，但此方法操作溫度( $60^\circ\text{C}$ )較高，不易控制。Nurdogan *et al.* (1998)利用鎂鹽所形成之  $\text{Mg(OH)}_2$  膠羽吸附二氧化矽；Gallup *et al.*(2003)則是利用鎂離子與二氧化矽反應以形成金屬矽酸鹽類沉澱，但兩者皆於高溫( $105^\circ\text{C}$ )下進行，溫度同樣不易控制。Sheikholeslami *et al.* (2002)則是利用化學沉澱方式進行前處理後再接以薄膜過濾，但於前處理時使用之石灰/蘇打灰及苛性鈉所需劑量大，將會產生較多污泥。Ueda *et al.* (2003)則使用  $\text{CaO}$  及陽離子聚合物去除地熱原水之的二氧化矽，但為

達良好去除效果，必須添加大量 CaO 及陽離子聚合物，同樣有污泥處置之困擾。因此，若以微量混凝劑進行前處理即可使水中二氧化矽顆粒去穩定，將可降低污泥處理之問題；而混凝程序已將二氧化矽顆粒放大，再接以薄膜過濾可降低薄膜阻塞現象，且可使出流水水質提升。





表 2.5 矽的移除之相關文獻整理

作者	說明
<b>Sugita et al. (1998a)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 矽之移除比會隨二氧化矽凝膠植種濃度及溫度上升而增加。</li> <li>• 當溶液中所含初始矽濃度越高時，增加初始二氧化矽凝膠植種濃度將可提高矽之移除比。</li> </ul>
<b>Sugita et al. (1998b)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 在濃鹵水中添加二氧化矽凝膠(gel)作為植種，使溶液中過量之矽沉降在二氧化矽凝膠上。</li> <li>• 添加鋁離子(<math>Al^{3+}</math>)於溶液中，使鋁離子與矽產生矽酸鋁沉澱，以移除溶液中所含矽物質。</li> </ul>
<b>Nurdogan et al. (1998)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 以 PACl 及鎂鹽所產生之 <math>Mg(OH)_2</math> 膠羽作為混凝劑，以吸附二氧化矽；再添加陰離子性 PAA 作為膠凝劑以去除水中二氧化矽顆粒。</li> <li>• 鎂鹽須於 pH 值大於 11 時才會形成 <math>Mg(OH)_2</math> 膠羽；若於高溫(<math>105^{\circ}C</math>)下進行，則操作 pH 值可降低。</li> </ul>
<b>Bremere et al. (2000)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 在水環境 pH 值為 7、溫度為 <math>25^{\circ}C</math> 的狀況下，利用二氧化矽凝膠植種以吸附水中的矽。</li> <li>• 後續添加鐵鹽(III)混凝時，對單矽酸與聚矽酸的沉降有相當的助益。</li> </ul>
<b>Sheikholeslami et al. (2002)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 利用化學沉澱方法進行前處理後，再接以薄膜過濾。前處理分別使用石灰 150 mg/L /蘇打灰 450 mg/L 及苛性鈉 200 mg/L，去除水中鈣、鎂及其他物質。</li> <li>• 苛性鈉對二氧化矽的去除機制為其產生的非溶解性金屬氫氧化物所造成的共沉澱。而二氧化矽也可以沉澱方式去除，例如產生矽酸鎂(<math>Mg_2SiO_4</math>)、矽酸鈣(<math>Ca_2SiO_4</math>)沉澱。</li> </ul>
<b>Gallup et al. (2003)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 利用多種金屬離子(如 Fe、Mg)與二氧化矽反應，以形成金屬矽酸鹽類沉澱。</li> <li>• 鎂鹽與非結晶狀二氧化矽的反應須在 <math>130^{\circ}C</math> 的高溫下進行。</li> </ul>
<b>Ueda et al. (2003)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 利用 CaO 及陽離子聚合物去除地熱原水中的二氧化矽，而矽之去除量與其藥劑添加濃度成正比。</li> <li>• 但為達良好去除效果，必須添加大量 CaO 及陽離子聚合物(CaO 劑量須達 500 mg/L；陽離子聚合物則須 80 mg/L)。</li> </ul>

## 2.3 半導體製造業 CMP 廢水處理現況及國內外處理技術發展

目前國內半導體廠多以傳統化學混凝方法來處理此股廢水，少部份添加薄膜再加以處理回收，但使用化學混凝時因本身水質問題可能會遭遇一定程度的困難，容易有加藥控制不當的問題，而且會產生大量污泥，不儘浪費成本，也增加研磨廢水後續處理的負擔及回收利用的困難。典型 CMP 廢水薄膜處理流程如圖 2.3 所示。

研磨廢水除了單獨處理外，也有廠商藉由 CMP 廢水中所含研磨砥粒不會被總懸浮固體物的檢測方法測出的性質而將此股廢水併入酸鹼廢水混合處理，但一般半導體廠的酸鹼廢水處理系統並不具有處理懸浮顆粒的能力，因此 CMP 廢水中的微細砥粒、溶解性金屬等物種並未處理便排入園區污水處理廠中。亦有廠家將此股廢水匯入氟系廢水中，但值得注意的是，CMP 廢水與氟系廢水混合時，因金屬層 CMP 廢水中所含的氧化劑( $H_2O_2$ )會產生氧氣及 BOE 會釋放氨氣(pH 值大於 8)，進而影響污泥之沉澱性，而使得處理效果不佳。

目前國內外針對化學機械研磨廢水處理的相關技術不斷在推陳出新，在短時間裡，無論傳統化學混凝沉澱法或浮除、電混凝、薄膜處理以及生物處理等方法都被應用在 CMP 廢水處理方面，在在顯示出此股廢水處理回收的重要性。以下將對各個處理技術做進一步的介紹。

### 1. 化學混凝沉澱法

劉氏(2000)以化學混凝沉澱法對金屬膜研磨廢液及氧化膜研磨廢液進行處理效能評估，觀察不同混凝劑(氯化鐵、氯化亞鐵、硫酸亞鐵、多元氯化鋁及幾丁聚醣)及搭配藥劑(活性白土、聚丙烯醯胺等)對濁度的去除效果。結果顯示，欲有效處理研磨廢水，以先達到顆粒吸附及

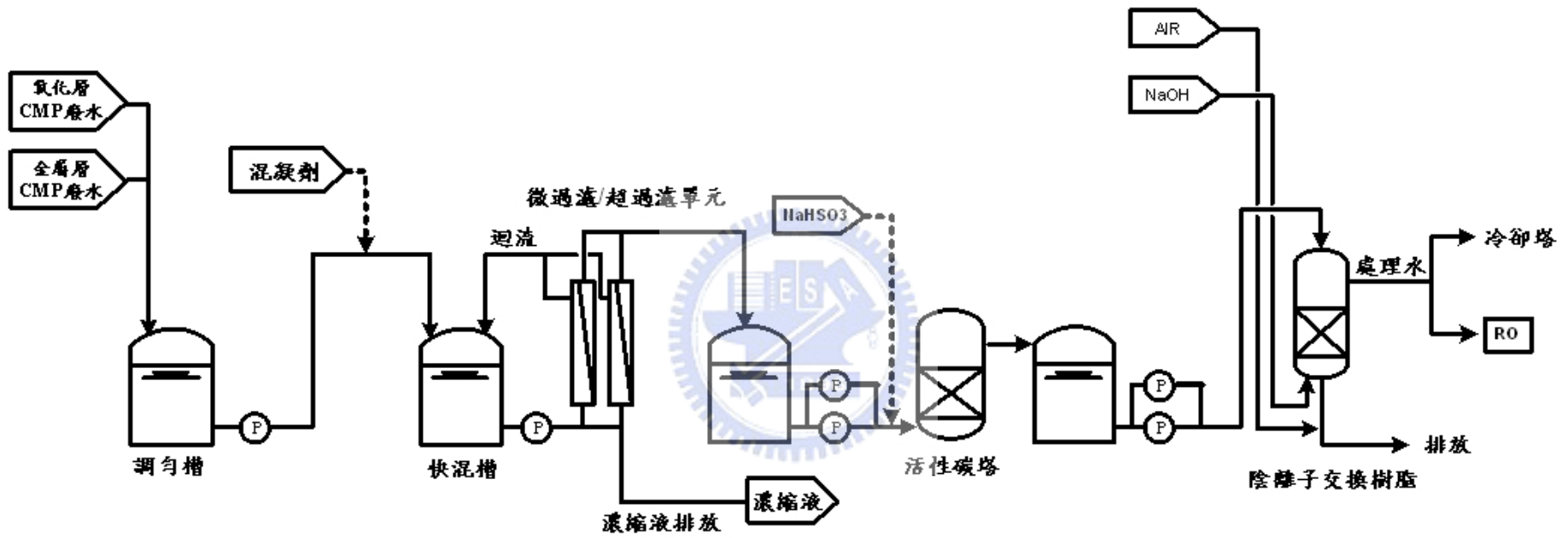


圖 2.3 典型 CMP 廢水薄膜處理流程

電性中和的去穩定步驟後，再輔以增重、架橋或沈澱掃除的方式加速沈澱，若掌握此原則，大部分的混凝劑即可達到 90% 左右的去除率，且可節省不少藥劑使用量。若在進行混凝步驟前先對研磨廢水顆粒進行酸洗步驟，可加大混凝時之最適 pH 值範圍，此外，亦可在相同藥劑使用量下，將濁度去除率提升至 98.5% 以上。

而涂氏(2001)亦利用化學混凝沉澱法處理 CMP 廢水，其使用三種混凝劑( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ )進行試驗，以吸附及電性中和方式破壞懸浮液之穩定。將廢水 pH 值控制在適當範圍內，在最佳劑量下，三種混凝劑皆對廢水濁度的去除有很好的效果，去除率可達約 95% 以上。其中， $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  所需的劑量最低，殘餘濁度亦最低，上澄液中金屬離子( $\text{Al}^{3+}$ )的殘留亦相當低，可謂最佳之混凝劑。且研究發現處理研磨廢水時，混凝劑與廢水應以快、慢兩階段混合方式處理，快混階段以高轉速及短而充分的時間，可迅速產生混凝效果；慢混階段，轉速極低而慢混時間愈長，廢水濁度的降低越佳。

## 2. 浮除法

### (1) 單獨浮除法

連氏(2001)以浮除法進行 CMP 廢水處理的相關研究。其利用兩種浮除法進行實驗，由分散式空氣浮除法之實驗結果顯示：透過添加陽離子性界面活性劑及調整酸鹼值，將能得到良好的浮除效果，殘餘濁度可達 10 NTU 以下。另外，在溶解式空氣浮除法方面：除添加界面活性劑外，並添加混凝劑(鋁鹽及鐵鹽)作為活化劑，以探討其對浮除的貢獻。由結果顯示：陽離子性界面活性劑的添加與 DiAF 有相同的反應機制，並且其將扮演著重要的角色；而添加活化劑僅能改變廢水中微粒的表面特性其對浮除的貢獻有限。此外，若混合添加界面活性劑及活

化劑，將能減少藥劑的添加量，並且能得到良好的浮除效果。當提高飽和壓力及迴流率等操作條件於本浮除系統中，將能促進浮除的反應動力，但並不影響最終的去除效果。

## (2) 電聚浮除法

在范氏(2001)的研究中，以電聚浮除法處理 CMP 廢水，並比較混凝(混凝劑為  $\text{FeSO}_4$ )、電聚浮除及前加混凝劑電聚浮除三種方式的處理效能。由實驗結果得知，混凝處理成效較差；電聚浮除法處理效果最好，在實廠廢水處理時濁度去除率可達 99% 以上，溶解性固體物去除率則達 90% 以上，但此法耗電量較高；前加混凝劑電聚浮除處理效果佳，耗電量也較低，但污泥量偏高為缺點。另外，在電聚浮除試驗中，也嘗試添加電解質、加大電場強度及提高電流密度等方法以增進處理效能。

此外，李氏(2003)利用批次式的偶極化電聚浮除反應槽，以鋁極板處理化學機械研磨廢水，並評估添加陽離子型界面活性劑(溴化十六烷基三甲基銨，CTAB)、陰離子型界面活性劑(十二烷基硫酸鈉，SDS)對於膠羽浮除、固液分離的輔助效果。實驗結果顯示，CTAB 之輔助效果較 SDS 為佳；電聚浮除法在不添加界面活性劑的情況下，於高電流或電聚時間  $\geq 10$  分鐘，對於 TS 的去除率可達 84.0 ~ 85.0 %，濁度去除率可達 95.5 ~ 97.0 %，總 Si 去除率可達 95.5 ~ 99.0 %，但卻具有膠羽浮除功能不佳、固液分離困難、污泥體積百分比過大的缺點；而添加 CTAB 於電聚浮法則可加強膠羽的浮除功能，減少出流水穩定所需時間，亦可減少污泥體積百分比。

## 3. 薄膜分離法

### (1) 薄膜單獨處理



曾氏(2002)以薄膜超過濾處理化學機械研磨廢水、晶背研磨廢水及混合廢水。在超過濾研究中，利用兩種不同分子量的薄膜過濾三種廢水；而在動態膜超過濾研究中，以晶背研磨廢水形成動態膜後，再處理化學機械研磨廢水。結果顯示，超過濾對於三種廢水皆能有效的處理，且各有不同的過濾現象；以晶背研磨廢水形成的動態膜處理 CMP 廢水，不僅可減緩薄膜通量下降速率，更可提升總固體物的去除率。而以超過濾及動態膜超過濾處理 CMP 廢水，可得到品質穩定且可回收再利用之澄清液。Hammer *et al.* (2003)利用 UF 膜過濾 CMP 廢水中粒徑大於 0.1  $\mu\text{m}$  的顆粒後，再將滲出液送入 NF 或 RO 薄膜模組以製造去離子水，達到水回收再利用的目的。

## (2)化學混凝結合薄膜處理

在吳氏(2001)研究之中利用超過濾薄膜搭配化學混凝處理 CMP 廢水，針對半導體製程中金屬膜研磨廢水及氧化膜研磨廢水兩種廢水進行混凝實驗，使用氯化鐵及多元氯化鋁作為混凝劑，探討混凝劑種類、最佳操作 pH 值、混凝劑加藥量影響濁度去除與顆粒粒徑成長之關係。結果顯示對於兩種研磨廢水，皆以多元氯化鋁較佳，就金屬膜研磨廢水而言，於 pH 4 ~ 6 的環境進行混凝，顆粒成長幅度及濁度的去除較佳；而氧化膜研磨廢水於 pH 6 顆粒成長狀況最佳，濁度的去除亦佳。此外，本研究亦以超過濾薄膜結合最適之混凝條件進行連續流測試；結果顯示，混凝的確可增進濁度、DOC 的去除率及減緩質傳係數下降。

另外，羅氏(2001)研究利用一套整合的小型模廠-陶瓷膜微過濾系統結合化學混凝前處理，再搭配後段活性炭吸附及逆滲透系統組合來進行 CMP 實廠廢水處理，經模廠試驗處理後之水質可達回收再利用之水質標準，再以此模廠操作條件做為擴大實廠之設計基準。最後根據



模廠運轉結果，估算廢水操作費用約為 43 元/噸，與傳統化學混凝沉澱後之處理水再經高級處理以達回收水質標準之操作費用約為 57.5 ~ 86 元/噸比較，顯示化學混凝及薄膜結合是相當經濟且合時宜的。此外，黃氏(2001)以混凝-絮凝、雙重絮凝及超過濾處理化學機械研磨廢水並評估其可行性，同時探討不同高分子聚合物的加藥情形、節省沉澱時間以及降低加藥量的控制因子。此外，在研究中發現，經過混凝前處理後再進行超過濾，可延長薄膜濾速衰減時間，有效減少薄膜阻塞，提升初始濾速，增加濾液量。

國外亦有學者從事這方面的研究，Krulik *et al.* (2001)將 CMP 廢水經混凝/膠凝處理後接以薄膜微過濾程序以有效去除污染物質。研究中指出，廢水經無機混凝劑與有機膠凝劑處理後會形成絮實、無黏性、大約 50  $\mu\text{m}$  的膠羽，再利用孔徑大小為 1.0  $\mu\text{m}$  的薄膜以低壓(約 0.21 ~ 1.02  $\text{kg}/\text{cm}^2$ )進行過濾，薄膜通量可達 4.07 ~ 40.7  $\text{m}^3/\text{m}^2\text{-day}$  且處理水量約為 18.93  $\text{m}^3/\text{min}$ 。而混凝後的水樣是由薄膜模組的底部注入(dead-end 式操作)，水中顆粒累積於薄膜下方；進行反沖洗時只需關閉送水馬達使薄膜上的壓力瞬間改變，累積於薄膜表面的濾餅便掉落，必要時亦可加裝逆洗馬達以改善反洗效率。而 Allen *et al.* (2002)也以混凝結合薄膜微過濾的方式處理 CMP 廢水。其使用無機混凝劑配合高分子聚合物如 Polyacrylamides(PAA)、Epichlorohydrin-dimethylamines(EPI-DMA)等進行混凝程序使顆粒放大至 10  $\mu\text{m}$  以利薄膜過濾。掃流式薄膜操作壓力為 0.34 ~ 1.37  $\text{kg}/\text{cm}^2$ ，通量可達 8.14 ~ 61.07  $\text{m}^3/\text{m}^2\text{-day}$ ，而反沖洗時所需壓力小於 0.34  $\text{kg}/\text{cm}^2$  即可。

陳氏(2003)則嘗試利用實驗設計中之拉丁方格與田口式實驗設計進行氯化鐵瓶杯試驗與電聚膠凝法試驗，最後配合逆滲透法，對 CMP 廢水進行回收處理。研究顯示，利用氯化鐵混凝並添加 A-101 助凝劑

處理 CMP 廢水已能有效去除濁度與 DS 等污染物；而電聚膠凝法較氯化鐵混凝沈澱有較佳之處理效果。另外，滲透實驗在  $6 \text{ kg/cm}^2 \sim 12 \text{ kg/cm}^2$  之操作壓力範圍內時，各水質污染成份去除效果極為顯著，對於電聚膠凝法處理效果較不理想之水質項目，如  $\text{SiO}_2$ 、硫酸鹽等，逆滲透法的去除效率均高達 90% 以上；對 DS 及比導電度等，去除效率更高，幾乎都在 98% 以上。

### (3) 電解法結合薄膜處理

在 Yang *et al.*(2003) 的研究中，以電力增強掃流微過濾(electrically enhanced crossflow microfiltration ; EECMF) 系統處理氧化層 CMP 廢水，該系統使用孔徑大小為  $0.1 \mu\text{m}$  的薄膜。實驗結果指出，在臨界電場強度以下操作時，增加掃流速度、電場強度及透膜壓力將使過濾速率加大；且提供漸歇式電場其過濾速率較未提供電場強度者佳，但較連續供應電場情形下所得的過濾速率差。此法出流水濁度可降至 0.39 NTU，因此濾液不須再經處理即可再利用。此外，楊氏(2003)亦以電解法處理 CMP 廢水，其利用二種創新的同步掃流電過濾/電透析模組(單管及多管)進行研究，處理後之濾液分二股收集，過程中進行相關探討並評估濾液品質。化學清洗時以 0.5N NaOH 溶液清洗碳質管狀濾膜，可恢復其正常速率，延長薄膜壽命。CMP 製程廢水經該系統處理後所得處理水回收率達 85% 以上，可直接供應冷卻水塔之再利用。

### 4. 電化學法

邱氏(2002)利用商業化之氧化矽研磨顆粒配置人工原水，以電化學法進行混凝沈澱改善、電解混凝與電解層析實驗評估。結果發現氫碳酸鹼度能有效的穩定混凝沈澱的操作，並經由線上光學膠羽偵測儀之連續動態監測可理想的控制混凝程序。另外，以陽極鐵板與陰極不銹

銅板所構成流道式的電解混凝系統，評估電流效率與濁度顆粒去除率的關係。發現以誘導電極之電解混凝系統能將濁度去除率提昇至 92.5%，並且有低導電度出流水與少量鐵膠羽污泥的優勢。並評估電解層析系統對此原水之處理效能，發現電解層析法有適用於超純水與研磨砥粒回收方面的可行性。

而 Brady *et al.*(2002)則利用電吸引(electrowinning)方式處理含銅 CMP 廢水。研究中將鍍銅廢水以電吸引法去除銅離子後導入 CMP 廢水中，再利用混凝劑或膠凝劑處理此股混合液以放大固體顆粒，將固體顆粒過濾移除後之廢液排入離子交換樹脂。經離子交換樹脂所產生之濃縮液循環進入高濃度鍍銅廢水裡再以電吸引法除銅；而滲出液則循環送入銅清洗液中過濾移除固體顆粒。Lai 及 Lin (2003)係利用電混凝法成功處理高懸浮固體物、高濁度、COD 值高達 500 mg/L、銅含量超過 100 mg/L 的 CMP 廢水，其中所含細小懸浮二氧化矽顆粒，粒徑分佈範圍介於 68 ~ 120 nm 之間。實驗結果顯示，電混凝所使用的電極(陽極為鋁板、陰極為鐵板)為極佳的電極配對；且在處理時間 100 分鐘內，銅離子移除率可達 99%；濁度移除率為 96.5%，而 COD 移除率為 75%。

## 6.其他

Sassaman, Jr. *et al.*(2001)及 Filson *et al.*(2002)將 CMP 廢水先經過活性碳塔去除固體物及氧化物後，再以化學沉降或離子交換法將銅離子移除。而 Stanely *et al.*(2003)則在流續流式的槽體中利用微生物吸附 CMP 廢水之銅離子，即使廢水含有螯合劑、界面活性劑及研磨砥粒亦不會影響微生物吸附銅離子的能力，此方法可改善傳統化學處理佔地面積大且成本較高的問題。

## 2.4 混凝前處理結合薄膜微過濾

### 2.4.1 混凝處理結合薄膜過濾之優勢

若單以混凝處理 CMP 廢水最常發生之問題便為混凝劑加藥量控制不當所產生之大量污泥；因於處理過程中常會顧慮水中懸浮顆粒無法被去除而導致出流水 SS 偏高的情形，故通常都添加大量混凝劑以沉澱掃除方式將懸浮顆粒移除，進而使污泥量增加。因此，若將混凝程序所使用之混凝劑劑量降低，再接以薄膜過濾處理 CMP 廢水便可減去出流水 SS 值偏高之疑慮，並且將可節省傳統處理中沉澱槽及過濾槽所需空間。Krulik *et al.* (2001)及 Allen *et al.* (2002)處理 CMP 廢水時皆利用混凝進行前處理再接以薄膜過濾，但其實驗過程中需使用大量混凝劑，將使廢棄污泥量增加造成後續處理之困擾。因此利用微量之混凝劑進行混凝前處理以減少污泥量產生將為本研究之目標。

在過去許多研究 (Mallevalle *et al.*,1996) 指出，在薄膜微過濾程序前進行前處理的動作可改善原水中污染物質的組成狀況，用以增加或維持薄膜通量以及延緩積垢現象發生。前處理其中一個方法便是於原水中添加混凝劑，使小顆粒混凝聚集成較大的顆粒，以減少像是膠體顆粒及大分子有機物等物質穿透薄膜孔隙的機會。過去有學者在原水添加硫酸鋁、硫酸鐵進行預混凝，將過濾時累積於薄膜表面的顆粒放大，增加濾餅的孔隙率，相對的使薄膜通量上升。Lee *et al.* (2003)提到，於原水中添加膠凝劑膠凝後結合薄膜微過濾可增加天然有機物之去除率；且當水體中含有細小顆粒時，膠凝程序可改善薄膜通量。

然而，水中懸浮顆粒經混凝程序後所形成之膠體在進行薄膜微過濾時，仍會造成薄膜孔隙阻塞現象，導致通量下降，且於反沖洗程序亦無法將吸附、阻塞於孔隙中的小顆粒清除。圖 2.4 則歸納出水中所含

物質大小與各種薄膜分離程序的適用範圍。由圖中可發現，CMP 廢水中所含二氧化矽研磨砥粒大小約為 100 nm 左右，若採用孔隙為 0.5  $\mu\text{m}$  薄膜直接進行過濾則無法將顆粒阻擋，因此若將 CMP 廢水經適當混凝後則可將顆粒放大至數十  $\mu\text{m}$ ，以利薄膜過濾進行；但水中所含細小顆粒仍可能造成薄膜阻塞。





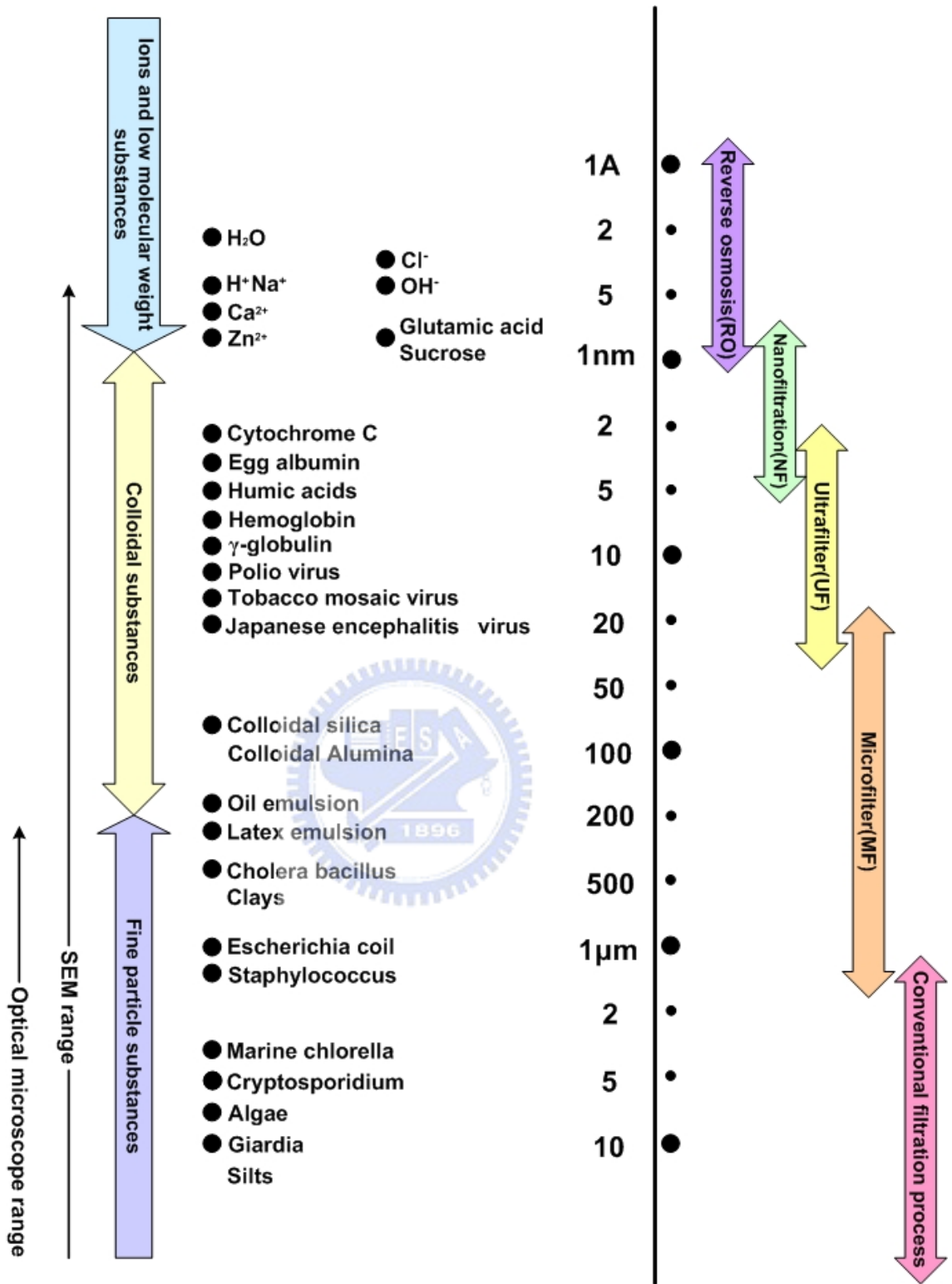


圖 2.4 水中所含物質大小與各種薄膜分離程序適用範圍



## 2.4.2 薄膜微過濾(Microfiltration)

薄膜分離系統相較於傳統分離法，具佔地面積小、化學藥劑使用量及污泥產量較少、初設成本及操作維護成本較低且可完全自動化操作等優點，目前已經廣泛應用於硬水軟化、海水淡化等方面，而處理後之出流水及廢水中有價值物質皆可回收再利用。

薄膜種類可依孔隙大小及材料性質作為分別，而依孔徑大小不同可分為多孔性薄膜(porous membrane)及非多孔性薄膜(nonporous membrane)兩種，且其過濾之作用機制亦不同。(Mulder, 1991)非多孔性薄膜主要是藉由溶液的擴散作用(solution-diffusion)進行分離，可去除水中離子，NF、RO 屬此類薄膜；而多孔性薄膜是以顆粒阻留(size exclusion)為其過濾機制，以去除水中顆粒為主，此種薄膜則有 MF、UF 等。(Bilstad, 1997)而薄膜操作則可以依過濾方式分為截流式過濾(dead-end filtration)及掃流式過濾(cross-flow filtration)兩種，其中截流式過濾可以低壓操作及前處理程序改善顆粒阻塞問題；Krulik *et al.*(2001)及 Lee *et al.*(2003)研究中皆提到掃流式過濾須在高壓下進行，導致能量耗損及維修成本增加。

### 2.4.2.1 薄膜操作影響因素

利用薄膜處理各種原水時，影響操作的因素甚多，將概述於下。

#### 1. 溫度

薄膜製造材料多為高分子聚合物，其均有適當之操作溫度範圍，若於高溫下操作，將會加速薄膜的惡化。

## 2.操作壓力

壓力為薄膜過濾時之重要參數，而薄膜材質及孔徑大小為操作壓力選擇時應考量之要素。一般在高壓操作下可使薄膜產生較高之產水率及脫鹽率，但薄膜表面長時間受壓力擠壓將會扭曲變形，阻礙流體通過並加速薄膜劣化，造成薄膜損壞，反而導致產水率降低、減少操作壽命，因此壓力也不可無限制增加。MF 薄膜因孔隙較大，故採用低壓操作即可。

## 3.積垢現象(fouling)

積垢之成因為溶質或是外來物質沈積於薄膜表面形成一層凝膠(gel)，此物質使出流水通量減少或水質變差，其存在為一不可逆現象，某些積垢連化學清洗都無法去除。薄膜系統欲成功的操作運轉，其關鍵在於膜面結垢、污物、污泥等，因這些物質將導致流體不均勻及濃度極化，造成薄膜流通量及除鹽率降低。

Bourgeois *et al.*(2001)及 de Barros *et al.*(2003)研究中皆指出，薄膜積垢現象是因為原水中的物質沉澱累積於薄膜表面或孔隙中所造成，而其三種主要機制為：

- 凝膠/濾餅於薄膜表面形成(gel/cake formation)

乃因濃度極化現象所導致，而顆粒阻留所造成之累積現象亦會影響。

- 孔洞阻塞(pore plugging)

原水顆粒阻塞於薄膜孔隙裡。

- 孔洞縮小(pore narrowing)

因顆粒吸附於孔隙內層表面，導致孔洞逐漸縮小。

除上述機制外，亦有顆粒部分阻塞於孔洞的情形。而當薄膜孔洞逐漸變小時，濃度極化現象將越嚴重，進而導致積垢現象惡化。

### 2.4.2.2 薄膜之質量傳輸

達西定律(Darcy's Law)可用來預測多孔性薄膜通量( $J$ )( $m^3/m^2/sec$ )與透膜壓差間( $\Delta P$ )( $N/m^2$ )的關係，利用純水通過薄膜時之通量可以下列式子描述：

$$J \equiv \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} = \frac{\Delta P}{\mu R_m} \quad (2.2)$$

式中  $A$  為薄膜過濾面積( $m^2$ )； $V$  為累積濾液總體積( $m^3$ )； $t$  為過濾時間(sec)； $\Delta P$  為透膜壓差(transmembrane pressure drop, TMP)； $\mu$  為水之絕對黏滯度( $kg/m \cdot sec$ )； $R_m$  為薄膜之水力阻力(hydraulic resistance)( $m^{-1}$ )。而由於 MF 薄膜過濾機制是以顆粒阻留為主，因此顆粒會在薄膜表面形成濾餅(如圖 2.5 所示)，並形成阻力。因此(2.2)式可改為

$$J = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_c)} \quad (2.3)$$

此時， $R_c$  為濾餅阻力(cake resistance)( $m^{-1}$ )， $R_c$  將會因為濾餅累積及壓密作用逐漸上升；而  $R_m$  則會因薄膜積垢現象而逐漸增加。

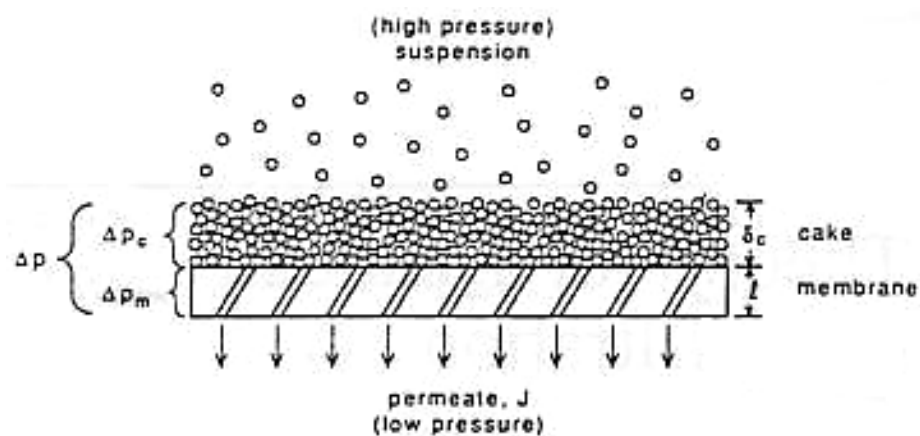


圖 2.5 薄膜表面顆粒累積情形<sup>(Winston Ho and Sirkar, 1992)</sup>

對 UF 或 MF 薄膜操作而言，薄膜水力阻力與薄膜厚度、孔徑大小及分佈狀況、孔隙率有關，而濾液通量與薄膜有效孔隙半徑(effective pore radius) $r_{pore}$ 的關係式可表為：

$$J = \frac{fr_{pore}^2 \Delta P}{8\mu\theta l} \quad (2.4)$$

式中  $f$  為薄膜表面有效孔隙面積(open pore area)之比例； $\theta$  為孔洞之撓曲度； $l$  為薄膜之有效厚度。由(2.4)式得知，濾液通量將因薄膜厚度增加而降低，因此，對於非對稱膜或薄層複合膜之設計應注意此問題，且用於支撐部分的結構孔隙不宜過小，以免導致濾液通量的損失。而由上述式子可發現，薄膜通量與操作壓力成正比關係，當壓力增加時可使通量上升；但若原水中所含之膠體顆粒或溶解性物質累積於薄膜表面，則會使濾液流通量與透膜壓差間之線性關係造成偏差。

由(2.4)式亦可說明，在其他影響因子相同的情形下，若薄膜有效孔隙半徑較大時，相對的濾液通量也會較高。因此，MF 薄膜操作通量將高於 UF 薄膜，而 UF 薄膜則會高於 NF 及 RO 膜。雖然薄膜有效孔隙半徑變小將使濾液通量降低，但仍可藉由增加薄膜表面有效孔隙面積比例( $f$ )及減少薄膜有效厚度( $l$ )改善通量降低之缺點。(Mallevalle *et al.*, 1996)

而潔淨未使用之薄膜水力阻力可由(2.2)式及(2.4)式推論得知：

$$R_m = \frac{8\theta l}{fr_{pore}^2} \quad (2.5)$$

由上式觀察可知，薄膜水力阻力隨薄膜有效厚度增加而上升；且當薄膜有效孔隙半徑增加或有效孔隙面積比例減少時，將使薄膜水力阻力變小。然而， $R_m$  值亦會因薄膜積垢現象發生而隨時間增加。

### 2.4.2.3 薄膜通量之衰減

隨著操作時間的增加，原水所含的膠體顆粒或溶解性物質將會吸附於薄膜孔隙內層，使孔隙因受壓縮而改變其原有效半徑；而尺寸較大之顆粒則會阻塞孔洞，導致薄膜表面有效孔隙面積減少，或是於薄膜表面形成濾餅，使欲穿過薄膜之溶液受阻，因而降低濾液通量。

薄膜表面濾餅的形成、薄膜孔隙阻塞及吸附性阻塞(adsorptive fouling)，皆為 MF 及 UF 薄膜操作時造成濾液通量顯著衰減的主因。許多實例證明，在淨水及廢水處理程序中，由濃度極化所造成之阻力常遠低於因濾餅形成所產生之阻力，因此濃度極化所造成之阻力常忽略不計。但是，濃度極化對於濾餅及凝膠層(cake/gel layer)之形成仍扮演極重要的角色。

假設濾餅由均勻粒子(uniform particle)所組成，且形成不可壓縮層(incompressible)時，可由 Carman-Kzeony 公式推導得濾餅比阻力(每單位濾餅厚度之阻力) $\hat{R}_c$ ：

$$\hat{R}_c = \frac{180(1-\varepsilon_c)^2}{d_p^2 \varepsilon_c^3} \quad (2.6)$$

式中  $\varepsilon_c$  為濾餅之孔隙率(porosity)， $d_p$  為沉澱顆粒之直徑。由上式得知由濾餅所造成之濾液傳輸阻力將隨累積顆粒尺寸變小而增加；因此，在 MF 及 UF 操作中，若沉降於薄膜表面的顆粒粒徑相較於薄膜有效孔隙為大時，則產生之濾餅阻力較小。而濾餅阻力對 MF 及 UF 應用於淨水或廢水處理而言，對濾液通量將造成一定程度之影響。因濾餅本身可視為一移除小顆粒的過濾裝置，以去除水中微小顆粒；但隨時間增加，濾餅將會壓密，因此濾餅所造成之濾液傳輸阻力最終將大於薄膜本身水力阻力。



除濾餅形成所產生之阻力外，原水中所含物質隨時間將會吸附或沉積在薄膜孔隙中，導致薄膜表面有效孔隙面積比例及有效孔隙半徑變小，稱之為吸附性阻塞<sup>(Fan et al., 2001)</sup>；而此種積垢難以去除，因此使薄膜阻力( $R_m$ )相對增大。薄膜表面所吸附之有機物質常作為評估薄膜效能的控制因子；而腐植酸及其他天然有機物對薄膜通量之影響遠勝於黏土或無機膠體顆粒。

由於吸附性阻塞多為有機物所造成，因此有機物及薄膜表面所帶電荷將影響積垢產生情形。一般而言，用於淨水或廢水處理的醋酸纖維膜、陶瓷膜及薄層複合膜表面皆帶有部份陰離子，通常薄膜親水性較佳者其膜面上之電位密度亦較高。另一方面，由於疏水性作用會使累積於薄膜表面之天然有機物增加，因而促使吸附性阻塞提高。過去許多研究顯示，以親水性薄膜處理湖水時，其薄膜阻塞現象較疏水性薄膜要來得低；而對於溶解性有機物之去除，薄膜之疏水性較大者其吸附性阻塞現象也較易發生。

因濾餅或凝膠層形成所造成濾液通量衰減情形可藉由下列方法改善之，包括利用間歇式過濾配合濾液回流方式或氣體吹洗的薄膜反沖洗程序；或是藉由流速較快之溶液流經薄膜表面進行快洗程序(fast-flushing)。而當水力反沖洗程序無法再使濾液通量恢復時，可利用清潔劑、酵素(enzymes)或酸、鹼等溶液進行化學清理步驟。<sup>(Mallevialle et al., 1996)</sup>

#### 2.4.2.4 薄膜過濾影響因子探討

影響薄膜過濾之通量的因子除水中顆粒大小外，凝膠凝程序所產生之膠羽的密度、形狀及強度等相關性質亦扮演極重要之決定因子。膠羽之幾何構造具有高度的不規則性及無次序之排列狀態，除光學照像表示外，很難去描述與定量。而1983年Mandelbrot提出所謂碎形理論(fractal theory)，利用數學模式來描述自然界及工程系統中具有不定形、不規則態的結構。

此後即有許多學者應用此理論來進行膠羽結構之描述與相關研究；其中，碎形維度(fractal dimension,  $D_f$ )便是最常用來描述碎形幾何物理量的參數，可用來表示生成膠羽的緻密程度。 $D_f$ 通常介於1 ~ 3之間， $D_f = 3$ 表示該碎形結構體為顆粒以最密堆積方式堆疊成的實心圓球結構體， $D_f$ 值越趨近3代表該膠羽結構較緊實，形狀接近於球型；而 $D_f = 1$ 則表示是由顆粒凝聚而成之碎形結構體，僅形成一線性結構的排列， $D_f$ 值越小則表示該結構較為鬆散，形狀接近於線狀。(甘氏及黃氏, 1999)

Tambo及Watanabe(1979)；Li及Ganczarczyk(1987)利用密度-粒徑分析法分析膠羽結構。其將膠羽置於一自由沉降筒中進行自由沉降試驗，並測定沉降過程中膠羽達到終端速度後之終端速度及粒徑值，代入Tambo與Watanabe所修正之Stoke's公式，即可求得有效密度。

$$(\rho_f - \rho_w) = \frac{34 V_s \mu}{g (R)^2} \quad (2.1)$$

其中 $(\rho_f - \rho_w)$ 為膠羽之有效密度( $\text{kg/m}^3$ )； $V_s$ 為膠羽沉降終端速度( $\text{mm/sec}$ )； $R$ 為膠羽粒徑( $\text{mm}$ )； $\mu$ 為黏滯係數( $\text{kg/m} \cdot \text{sec}$ )。而Li和Ganczarczyk認為膠羽主要乃由一群顆粒凝聚成之聚集體，可視為一碎形結構體。將粒徑及膠羽有效密度取雙對數迴歸分析即可求得該情況下膠羽之碎形維度 $D_f$ 。

## 第三章 實驗設備、材料及方法

### 3.1 實驗材料

#### 1. 氧化層化學機械研磨廢水

本研究所採用之氧化層化學機械研磨廢水取自於新竹科學工業園區內某半導體積體電路製造廠，其廢水成分以  $\text{SiO}_2$  為主。

#### 2. 實驗材料

##### (1) 多元氯化鋁(PACl, SHOWA)

該藥品為混凝劑之用，其原始濃度為 10% as  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。於混凝實驗進行當日直接由原液稀釋至 2,000 mg/L as Al 作為儲備溶液。

##### (2) 硫酸鋁( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , Merck)

於實驗進行當日配置 2,000 mg/L as Al 儲備溶液作為混凝劑之用。

##### (3) 硫酸鐵( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , 藥理純藥)

於進行實驗當日配置 2,000 mg/L as Fe 儲備溶液作為混凝劑之用。

##### (4) 陽離子性聚丙烯醯胺(Cationic Poly(acrylamide), 台灣鉅邁)

實驗進行當日配置 1,000 mg/L 的儲備溶液，待溶解後 1 小時以上穩定才作為膠凝劑使用。儲備溶液放置超過 24 小時便丟棄重新配置。

##### (5) 非離子性聚丙烯醯胺(Nonionic Poly(acrylamide), Acros)

此藥品作為膠凝劑使用，其平均分子量為 5,000,000 ~ 6,000,000，在實驗當日配置 1,000 mg/L 的儲備溶液，待溶解後 1 小時以上穩定才取用。儲備溶液放置超過 24 小時便丟棄重新配置。

(6)陰離子性聚丙烯醯胺(Anionic Poly(acrylamide), Acros)

該藥品為膠凝劑之用，其分子量約為 200,000，於實驗進行當日配置 1,000 mg/L 的儲備溶液，待溶解後 1 小時以上穩定才取用。儲備溶液放置超過 24 小時便丟棄重新配置。

(7)陽離子性聚氯化己二烯二甲基胺

(Cationic Poly(dimethylamine-co-epichlorohydrin), EPI-DMA, Aldrich)

實驗進行當日配置 5,000 mg/L 的儲備溶液，待溶解後 1 小時以上穩定才作為膠凝劑使用。儲備溶液放置超過 24 小時便丟棄重新配置。

(8)陽離子性聚氯甲基一氧三環二甲基胺

(Cationic Poly(diallyldimethylammonium chloride), DADMAC, Aldrich)

此藥品作為膠凝劑使用，其平均分子量為 200,000 ~ 350,000，屬中分子量。進行實驗當日配置 5,000 mg/L 的儲備溶液，待溶解後 1 小時以上穩定才取用。儲備溶液放置超過 24 小時便丟棄重新配置。

(9)次氯酸鈉(NaOCl, 和光純藥)

實驗當日配置 1,000 mg/L as NaOCl 的儲備溶液，以鋁箔紙封口存放，作為氧化劑之用。

(10)矽酸鈉( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 林純藥)

配置 1,000 mg/L as  $\text{SiO}_2$  儲備溶液，作為總矽濃度測定時之標準液。

(11)酸性試劑、鉬酸及檸檬酸(HACH)

使用 HACH 貨號為 24296-00 之藥包配合分光光度計(HACH DR/4000)量測溶解性矽濃度，該藥包內含酸性試劑、鉬酸及檸檬酸三種藥劑。

(12) 氫氧化鈉(NaOH, Panreac)與鹽酸(HCl, 島久純藥)

濃度各配置成 3N、0.1N, 用以調整實驗時所需酸鹼值。

(13) 濾膜(MFS)

以材料為混合醋酸纖維之濾膜作為簡易過濾時使用, 其直徑為 47 mm、孔隙大小為 0.45  $\mu\text{m}$ 。

## 3.2 實驗設備及分析方法

本研究所採用的實驗設備可分為兩部分, 分別為水質分析設備及薄膜微過濾裝置。各實驗設備之操作原理及偵測範圍將概述於下。

### 3.2.1 水質分析

#### 1. pH 計

使用 SCHOTT 公司製造型號為 CG840 之儀器, 具有溫度補償功能, 可測至小數點第二位。

#### 2. 導電度計

使用 WTW 製造型號為 InoLab Multi Level 1 之儀器, 偵測導電度。

#### 3. 濁度計

使用 WTW 型號 Turb 555 濁度計。該濁度計是以鎢絲燈管作為光源, 量測顆粒對光線的散射程度以求得濁度值, 其適用濁度偵測範圍為 0.02 ~ 1,750 NTU。於本研究中用以分析原水濁度及處理後水樣之殘餘濁度。量測時於石英管中放入約 25 mL 之水樣後, 以拭鏡紙擦拭石



英管表面並避免刮傷管壁。將水樣上下搖晃後置入濁度計中，待讀值穩定後(約 20 秒)，讀取濁度值。

#### 4. 瓶杯試驗機(Jar tester)

為美國 Phipps & Birds 公司製造型號 PB-700 之瓶杯試驗機，最大轉速為 400 rpm，最小轉速為 10 rpm。每批次可同時操作六個水樣，每組實驗使用長方形壓克力槽(2 L)或圓形玻璃燒杯(1 L)。

#### 5. 總有機碳分析儀

為日本 Shimadzu 公司製造型號 TOC-5000A，偵測方法為非分散型紅外線測定方法，用以測定原水及處理後水樣之 TOC 濃度。取適量水樣經 0.45  $\mu\text{m}$  濾紙過濾後，利用 HCl 酸化使其 pH 值  $< 2$ ，以高純度氮氣曝氣 12 ~ 15 分鐘用以去除水樣中無機碳類，再將水樣送入 TOC 分析儀分析。於 680 $^{\circ}\text{C}$  高溫下經高感度觸媒氧化水樣，使其中總有機碳成分轉化成  $\text{CO}_2$  後，由合成空氣載送經 IC 反應器、除濕器冷卻並乾燥後進入偵測器，分析  $\text{CO}_2$  濃度，此濃度即為 TOC 的濃度。

#### 6. 雷射粒徑分析儀

本研究中使用英國 Malvern 公司製造，型號為 Mastersizer 2000 的雷射粒徑分析儀，量測原水及凝膠凝處理後的懸浮液中之顆粒粒徑分佈狀況。其偵測原理為利用氦氖紅光雷射配合藍光雷射穿過一組反傅立葉鏡頭再透過水樣中的顆粒，經過多角度偵測器量測出粒徑分佈範圍。此雷射粒徑分析儀適用顆粒濃度較高的水樣，且可測得的粒徑範圍介於 0.02 ~ 2000  $\mu\text{m}$  之間。

#### 7. 雷射奈米顆粒/界面電位儀及分子量量測儀

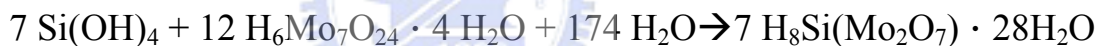
為英國 Malvern 公司生產，型號為 Zetasizer nano ZS。用以量測混

凝膠凝處理後的上澄液與薄膜過濾濾液中之顆粒粒徑分佈狀況，以及界達電位值。此儀器可偵測的顆粒粒徑範圍為 0.6 ~ 6000 nm，而界達電位所能分析範圍為粒徑介於 3 nm ~ 10 μm 之顆粒。該儀器適用於顆粒濃度較低之水樣。

## 8. 分光光度計

本研究中所有溶解矽濃度皆以 US EPA 公告的矽鉬酸法 (Molybdosilicate Method) 測定之<sup>(US EPA)</sup>。分析原理如下：

因鉬酸鉍在 pH 值接近 1.2 時會與矽、磷反應呈現黃色，而加入草酸或檸檬酸<sup>(Iler, 1979)</sup>可破壞磷鉬酸的生成達到去除干擾之作用，且不影響矽與鉬酸鉍之間的反應。矽酸中只有 monomeric silica (Si(OH)<sub>4</sub>) 會與鉬酸鉍反應，所形成的矽鉬酸(silicomolybdic acid)為黃色，反應式於下<sup>(Iler, 1979)</sup>。



因此矽鉬酸法所測得的矽濃度較實際溶解矽的濃度為低，所測得的矽稱為 Activated silica。實際操作是以 HACH 型號 DR/4000 分光光度計 (UV-Vis Spectrophotometer)，內建 Program 3350 量測溶解矽濃度，偵測波長為 452 nm。量測所得矽濃度範圍為 0 ~ 100 mg/L as SiO<sub>2</sub>；估計偵測極限(EDL)為 0.3 mg/L as SiO<sub>2</sub>。

## 9. 感應耦合電漿原子發射光譜儀(ICP-AES)

總矽濃度的量測主要是使用 ICP-AES。採用之機型係法國製造、臺灣昇航公司代理，型號為 Jobin-Yvon JY24，以連續式(sequential)偵測，通入的氣體為 Ar(6 L/min)，使用氬氣氣體純度為 99.99%。偵測 SiO<sub>2</sub> 之波長為 212.41 nm，分析時所配置的 SiO<sub>2</sub> 濃度檢量線為 0 ~ 100 mg/L as SiO<sub>2</sub>。(檢量線請見附錄 1)

ICP-AES主要係五大單元所組成

(1)樣品導入系統

樣品經由蠕動幫浦(peristaltic pump)之帶動先進入同心霧化器(Nebulizer)，再進入霧化室(spray chamber)。

(2)激發源

以三層同心之石英管(quartz tube)組成感應耦合電漿之結構。外層石英管氬氣氣流主要功能為冷卻外層石英管的內壁，同時提供電漿形成流，中層氣流為輔助氣流，可用來限制電漿的位置；中心則為霧化載送氣流將樣品帶入分析。石英管上方纏繞之感應線圈(copper induction coil)連接至射頻產生器(radio frequency generator)，高頻率之感應磁產生環狀電子流，重複進行後使氬氣在瞬間大量游離，而產生大量高溫高密度電子的離子化氣體，溫度達 9,000 ~ 10,000 K。

(3)單元分光儀

本儀器為連續式(sequential)之機型，軸向(axial)觀測。

(4)偵測器

使用光電倍增管(photomultiplier tube)偵測電子流，經由類比/數位轉換器，輸送強度資料至電腦分析各元素的含量。

(5)資料處理電腦系統

電腦系統為 IBM 相容性個人電腦 AT，外加印表機。

以 ICP 分析總矽濃度，此水樣須以塑膠瓶保存置於陰暗處。若水樣中總固體物濃度過高，則必須將水樣加以稀釋，避免顆粒阻塞管路。

因過濾會將膠體矽顆粒移除，故盡量避免以過濾方式處理。

#### 10.攝影機

使用 Panasonic 製造型號 NV-LC1 的攝影機，具有 ZOOM 放大 20 倍的可調式攝影鏡頭，並加裝一 6 倍數放大鏡頭，於自由沉降試驗中拍攝膠羽沉降過程。

#### 11.錄放影機

使用 TOSHIBA 製造型號 M-650 之錄放影機。可進行三十分之一秒格放，用以量測膠羽之粒徑與沉降速度。

#### 12.自由沉降槽

為壓克力材質製高 75 公分、直徑 7 公分之圓型槽。於槽體中注滿水後將經瓶杯試驗後產生之膠羽從上方投入，使其進行自由沉降。

#### 13.顯微觀察暨影像分析量測系統

由 OPTEM 公司之變焦顯微觀察放大系統，型號為 Zoom 70 Optical System，此設備在 CCD 攝影機上搭配巨觀放大鏡頭可直接連結至電腦主機，將由 CCD 上擷取之影像檔，經影像量測軟體 Matrox Inspector 3.1 中直接對擷取畫面並作影像分析，該軟體可以計算顆粒之平均粒徑、表面積，粗糙度及緊密度等功能。

#### 14.掃描式電子顯微鏡及 X 射線能量散佈分析儀(SEM/EDS)

使用日本 TOPCON 公司製造型號 ABT-55 掃描式電子顯微鏡，該儀器另附加 EDS，可觀察材料表面狀況及表面微區元素成分鑑定。其原理係利用電子束在液態氮 77 k 及高度真空下撞擊試片表面產生特性 X 光，由於各元素產生之特性 X 光不同且電子-電洞對之數目與 X 射線

光子的能量成正比，故可做元素的定性及半定量分析。

### 3.2.2 Dead-end 式薄膜微過濾設備

研究中經混凝/膠凝/氧化程序後之水樣，以負壓且水流方向與顆粒沉降方向相反的操作方式進行微過濾試驗。所使用的設備包含薄層複合膜(Thin-Film Composite Membrane)模組、電子天秤、抽氣幫浦、錐形瓶等，將於下列概述各實驗設備及其規格。(Dead-end 式薄膜微過濾設備之示意圖如圖 3.1 所示)

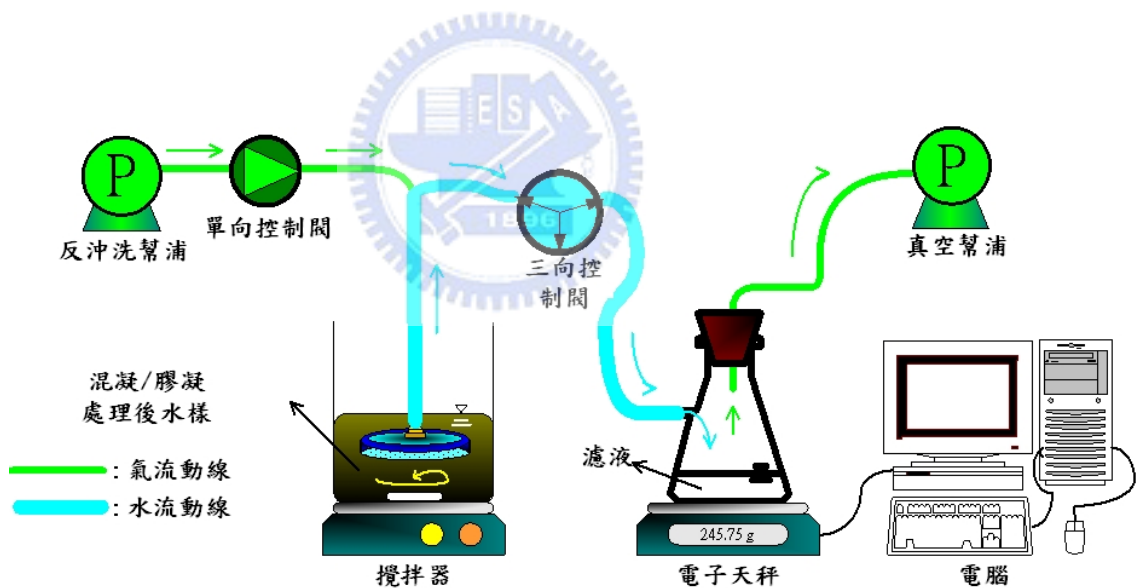


圖 3.1 Dead-end 式薄膜微過濾裝置

#### 1. 薄層複合膜模組

使用美國 Gore 公司製造之直徑為 5 公分、孔徑大小為  $0.5 \mu\text{m}$  的圓形薄層複合膜(Thin-Film Composite Membrane)進行試驗。於圓形薄膜



過濾匣裡裝置膜片，其過濾面材質為 PTFE，而支撐材料為 PP。薄膜有效過濾面積為  $0.002 \text{ m}^2$ 。

## 2. 抽氣幫浦

為控制試驗時之過濾壓力，使用 GAST 製造之幫浦，壓力控制在  $0.65 \text{ kg/cm}^2$ ，屬低壓薄膜操作。

## 3. 電子天秤

美國 OHAUS 製造型號 AV-3100 的電子天秤，其精確度為  $\pm 0.02 \text{ g}$ 。電子天秤一端連接至電腦，以擷取數據進行分析。

### 3.3 實驗架構與步驟

#### 3.3.1 實驗架構

本研究以 CMP 廢水中二氧化矽的移除為主軸，以混凝前處理結合薄膜微過濾為主要操作方式。詳細實驗架構如圖 3.2 所示，而主要實驗操作步驟則於下兩小節加以概述。



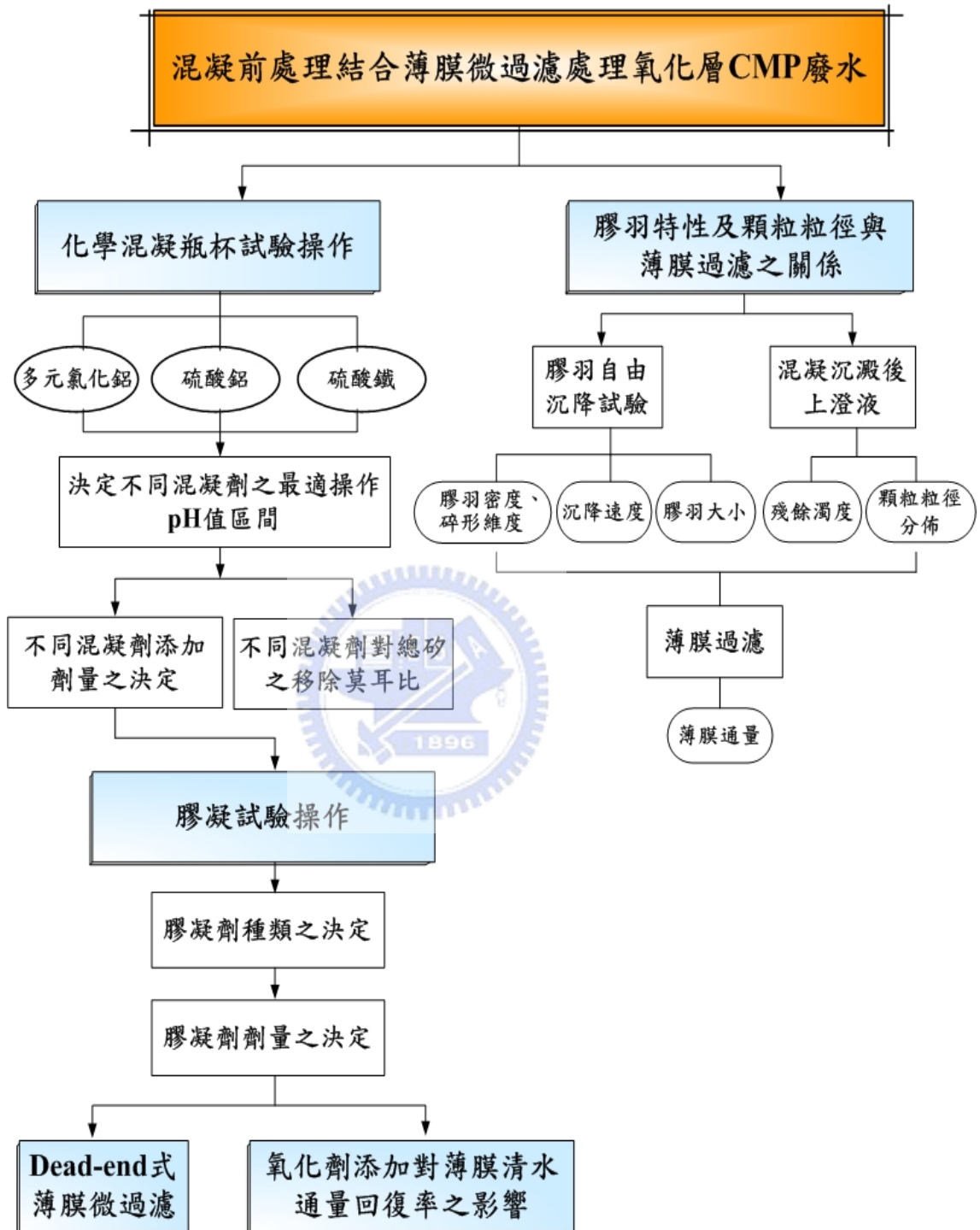


圖 3.2 實驗架構

### 3.3.2 實驗步驟

本研究中實驗主題分為化學混凝沉澱結合氧化處理及薄膜微過濾程序，實驗步驟概述於下。

#### 1. 瓶杯試驗(Jar test)

使用美國 Phipps & Bird 所製造之瓶杯試驗機，可同時操作六組水樣。其最大轉速為 400 rpm，最小轉速為 30 rpm；槳葉規格為長 7.6 公分、寬 2.8 公分。

##### (1) 氧化層 CMP 廢水混凝前處理

混凝實驗中，依序確定最佳操作 pH 值後，再尋找最適混凝劑劑量。

##### a. 尋找最佳操作 pH 值

試驗進行時，於水樣表面加入固定劑量的混凝劑(PACl、Alum、 $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2$ )後，調整水樣 pH 值(pH 值為 4、5、6、7、8、9)。提供轉速為 200 rpm 的快混攪拌 1 分鐘，接下來的 20 分鐘進行轉速為 40 rpm 的慢混。慢混停止後分別量測水樣靜置 10 分鐘後之上澄液殘餘濁度及總砂濃度。再取適量水樣以 0.45  $\mu\text{m}$  濾膜過濾，分析濾液之溶解砂濃度及 TOC。

##### b. 尋找最適混凝劑劑量

分別找出三種混凝劑之最佳操作 pH 值後，改變其混凝劑劑量進行試驗。實驗開始時，於水樣表面加入不同劑量之混凝劑(10、20、30、40、50、60 mg/L)後，調整水樣 pH 值至固定值。以轉速為 200 rpm 快混攪拌 1 分鐘後，再以轉速 40 rpm 慢混攪拌 20 分鐘。慢混結束後，分別量測水樣沉降 10 分鐘後上澄液之殘餘濁度及總砂濃度。並取適

量水樣以 0.45  $\mu\text{m}$  濾膜過濾，分析濾液之溶解矽濃度及 TOC。改變矽原水為  $C_0$ 、 $C_0/2$ 、 $C_0/3$ ，重複前述步驟以尋找混凝劑劑量與原水濃度之關係。

## (2) 氧化層 CMP 廢水膠凝處理

依上述程序所決定 pH 值及混凝劑劑量進行試驗。於快混結束後加入不同劑量之膠凝劑(0.05、0.1、0.2 mg/L)，並改變膠凝劑為陽離子性、非離子性、陰離子性 PAA 及陽離子性四級胺鹽，以轉速 40 rpm 慢混 20 分鐘。慢混結束後，取 250 mL 的懸浮液以 0.45  $\mu\text{m}$  濾紙過濾，量測過濾 50 mL(水位由 250 mL 下降至 200 mL)所需時間，取濾液量測殘餘濁度及溶解矽濃度。

剩餘懸浮液靜置 10 分鐘後，取上澄液測殘餘濁度及總矽濃度。再將水樣慢混 2 分鐘，取適量懸浮液量測其粒徑分佈狀況。

## (3) 氧化層 CMP 廢水混凝前處理結合氧化程序

為探討氧化劑對薄膜清水通量回復率的影響，因此於膠凝反應後加入氧化劑( $\text{NaOCl}$ )，提供轉速 40 rpm 進行氧化，反應時間 20 分鐘。氧化結束後，水樣以 PTFE 薄膜(0.5  $\mu\text{m}$ )進行過濾試驗(詳細過濾試驗步驟說明於下點)，計算其清水通量、平均通量及清水通量回復率。

## 2. Dead-end 式薄膜微過濾試驗

### (1) 清水試車

本實驗中所有膜片皆需浸泡於超純水中 2 小時以上方可使用。清

水試車操作前，為洗去膜片上殘留的有機物，則先以 1000 mL 的超純水通過薄膜。續以清水進行試車，以瞭解系統運轉狀況及薄膜初始通量，其操作步驟為：(a)將薄膜模組置入裝有 2L 超純水的進料槽中；(b)開啟電子天秤並歸零後，接上電腦 COM1 連接線；(c)開啟馬達開關；(d)檢查測試之壓力表、管線、閥件是否正常；(e)調整各閥件到欲操作之壓力；(f)紀錄累積濾液體積至 1000 mL 所對應的時間。

## (2)處理後水樣過濾操作

清水試車結束後接以進行廢水過濾試驗，操作步驟為：(a)將薄膜模組置入裝有 4L 水樣的進料槽中，並以磁石攪拌保持水樣均勻；(b)開啟電子天秤並歸零後，接上電腦 COM1 連接線；(c)開啟馬達開關；(d)檢查測試之壓力表、管線、閥件是否正常；(e)調整各閥件到欲操作之壓力；(f)紀錄累積濾液體積至 2000 mL 之時間後，進行水力反沖洗(於長期性試驗中，重複此步驟三次)；(g)取過濾前後之適量水樣，進行總砂濃度、溶解砂濃度、濁度、TOC 等分析。

## (3)反洗後薄膜之清水通量

水樣過濾結束後，進行水利反沖洗，再將膜片通過超純水，紀錄累積濾液體積至 1000 mL 所需時間。

### 3.探討膠羽特性及顆粒粒徑對薄膜通量影響之試驗

此部分實驗將探討水樣經混凝後之膠羽大小、沉降速度、密度、碎形維度及沉澱後之上澄液殘餘濁度、顆粒粒徑分佈狀況與薄膜微過濾通量之關係。而膠羽粒徑與沉降速度量測是以自由沉降試驗進行；薄膜微過濾通量則以 Dead-end 式薄膜實驗求得。



### (1)自由沉降試驗

本實驗採用自由沉降的方法，實驗開始前先於沉降設備中充滿清水，再利用攝影機於固定放大倍率下拍攝直徑為 2.8 mm- $\emptyset$  之鐵絲作為長度之標定。將經瓶杯試驗所產生之膠羽以吸管吸起置於自製沉降設備(如圖 3.3 所示)液面，讓膠羽自由沉降。再利用攝影機拍攝膠羽之沉降過程，最後將所拍攝之影帶以具有三十分之一秒格放功能之錄影機在電視中播放；先在螢幕上定量出相當於拍攝物之 2.8 mm 長度的距離，再利用格放功能來量測膠羽經過此段距離所需時間以換算膠羽之沉降速度，同時可利用所定量之尺規量測膠羽之粒徑。取 30 個膠羽的沉降速度及粒徑之平均，便可得該操作條件下生成膠羽之沉降速度與粒徑。觀測時膠羽之取樣為隨機性，原則上取樣對象為形狀接近球形且拍攝清楚之膠羽。

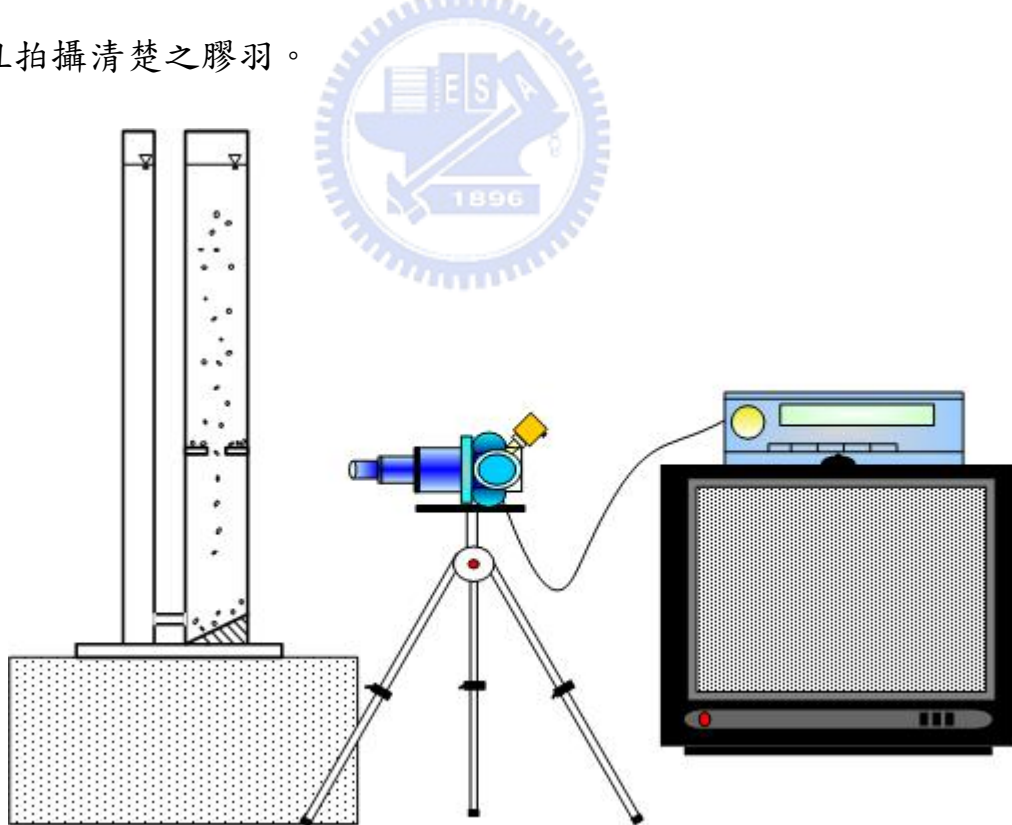


圖 3.3 自由沉降試驗配置

## 第四章 結果與討論

### 4.1 氧化層化學機械研磨廢水水質基本分析

本研究所使用之氧化層化學機械研磨廢水係採集自新竹科學園區內某半導體廠，其各項水質資料如表 4.1 所示。CMP 製程中所使用之研磨液主要是由研磨砥粒、化學添加劑、純水、界面活性劑、氧化劑及酸鹼值緩衝劑等配置而成。而用於層間絕緣膜之研磨液為乳白色，是以一種非晶型之矽砂，稱為 fumed silica 作為研磨砥粒；因此類顆粒(二氧化矽)其等電位點約為 2 左右，且於鹼性水溶液中可均勻分散，故一般常用 KOH 或 NH<sub>4</sub>OH 等鹼性溶液將其 pH 值調至 10~11 之間。

因研磨液特性致使氧化層 CMP 實廠廢水呈白濁狀，且溶液為偏鹼性，pH 值介於 7.88~8.90 間；濁度、總矽濃度及溶解性矽濃度則因製程異動變化較大，濁度約為 196.5~340.4 NTU，總矽濃度為 489.0~934.2 mg/L as SiO<sub>2</sub>，溶解性矽濃度介於 41.8~70.2 之間。

表 4.1 氧化層化學機械研磨廢液水質特性

水質項目	氧化層 CMP 廢水
pH 值	7.88 ~ 8.90
導電度(μS/cm)	98.2 ~ 149.7
濁度(NTU)	196.5 ~ 340.4
總有機碳(mg/L)	32.8 ~ 51.4
總矽濃度(mg/L as SiO <sub>2</sub> )	489.0 ~ 934.2
溶解性矽濃度(mg/L as SiO <sub>2</sub> )	41.8 ~ 70.2
界達電位(mV)	-53.0 ~ -57.6
顆粒粒徑(nm)	70 ~ 250

#### 4.1.1 顆粒之表面電位

廢水水樣中懸浮顆粒本身之界達電位為一極負值，介於-52.95 ~ -57.64mV 之間，而此懸浮顆粒是以二氧化矽研磨砥粒為主。由於在鹼性環境中，二氧化矽顆粒表面之氫氧基會與水溶液中之氫氧根離子產生酸鹼中和並生成氫鍵，最後顆粒表面將形成 Si-O<sup>-</sup>鍵結，使其表面帶有極負之電位。本研究中以 HCl 及 NaOH 作為酸鹼液，觀察此股廢水 pH 值變化情形對懸浮顆粒之界達電位值的影響，如圖 4.1 所示。

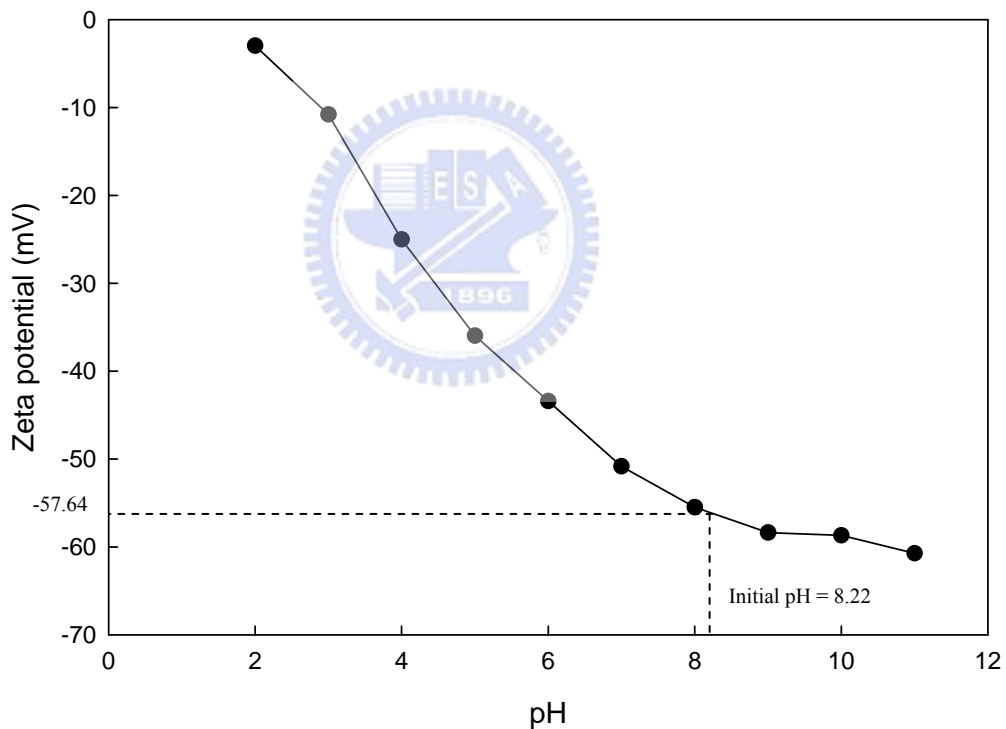


圖 4.1 氧化層研磨廢液中懸浮顆粒其界達電位與 pH 值之關係

由上圖實驗結果可看出，氧化層研磨液原始 pH 值為 8.22，其懸浮顆粒的界達電位值為 -57.64 mV。而當水體環境偏酸性時，一方面壓縮電雙層厚度，另一方面則提供相反電荷之離子，使顆粒之表面電位趨向中性；反之，當水體環境偏鹼性時則使顆粒表面電位持續下降。Iler(1979)提出，二氧化矽顆粒其等電位點(isoelectric point)約為 pH 值 2 左右，但於此實驗中卻發現廢水中懸浮顆粒於 pH 值為 2 時其界達電位值仍稍偏負，推測此乃因廢水中所含顆粒並非全為二氧化矽所組成且廢水成分複雜，導致等電位點與理論值不符。

但由於 pH 值偏 2 時，顆粒間由表面電位所產生之靜電斥力較小，且酸性溶液中之氫離子會與顆粒表面氫氧根離子中和形成水分子，使得顆粒表面電性趨於中性，相對的顆粒之穩定性較差，因此顆粒容易產生聚集現象，並且形成聚集物。而且二氧化矽顆粒表面上之矽烷可與水結合，凝集成短鏈結構，經一段時間靜置後，將聚集成網目狀結構甚至形成凝膠(gel)，待聚集體夠大時產生沉澱。

#### 4.1.2 顆粒之粒徑分佈

氧化層研磨廢水中所含顆粒大部分為二氧化矽研磨砥粒或研磨後顆粒，皆為奈米級細小顆粒。一般來說，研磨液中二氧化矽砥粒粒徑範圍介於 100~200 nm 之間，可安定存在  $K^+$  及  $NH_4^+$  等陽離子性水溶液中且均勻懸浮；而本研究使用之實廠廢水顆粒粒徑分佈狀況經雷射粒徑分析儀量測所得結果如圖 4.2 所示，因研磨後顆粒粒徑將會改變，使得此股廢水粒徑分佈狀況與研磨砥粒不同，集中於 70~250 nm 之間，為一較狹窄之分佈狀況。

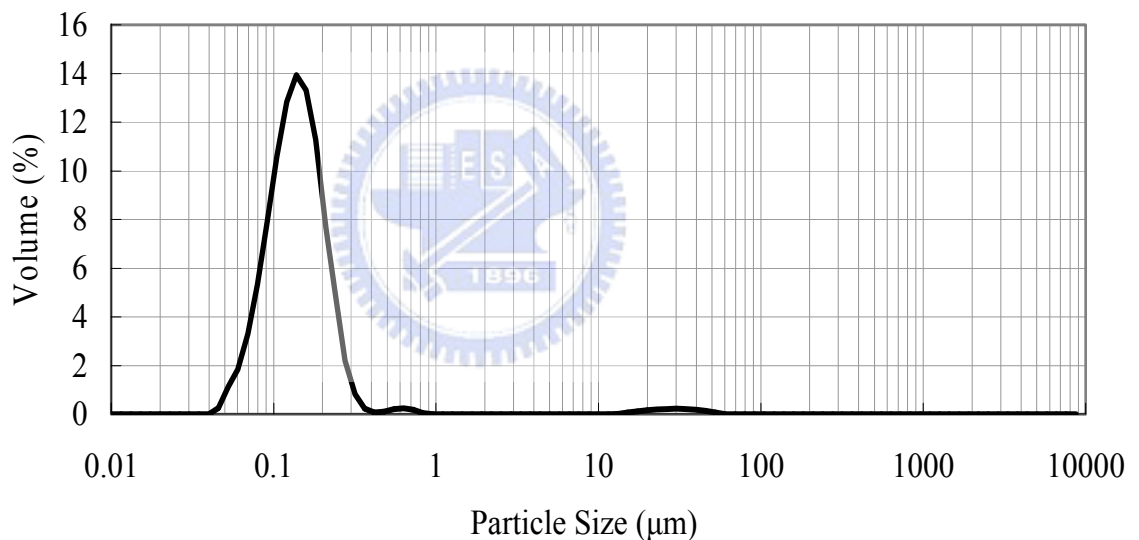


圖 4.2 氧化層研磨廢液中懸浮顆粒粒徑分佈

由前述顆粒表面電位隨 pH 值變化情形可知，當水溶液 pH 值偏酸性時會使二氧化矽顆粒容易聚集，進而改變顆粒粒徑分佈狀況；因此水樣採集後應儘速進行試驗，以免造成誤差。由於二氧化矽顆粒容易脫水聚合，且當外界壓力存在時則增加顆粒碰觸機會，使得顆粒表層氫氧基可藉由脫水聚合反應形成較大之顆粒，進而聚集成立體結構及形成凝膠，其聚合反應如圖 4.3 示。



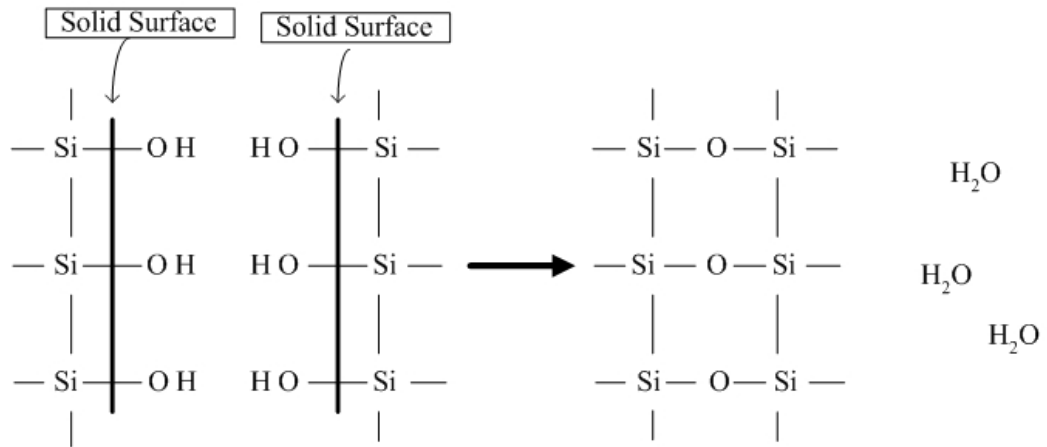


圖 4.3 二氧化矽顆粒脫水聚合

為探討二氧化矽顆粒過濾時於薄膜表面之情形，本研究採未經處理之氧化層研磨廢水以  $0.1\ \mu\text{m}$  之濾紙採低壓 ( $0.65\ \text{kg}/\text{cm}^2$ ) 方式進行過濾，將濾紙自然蔭乾後以 SEM-EDS 觀察二氧化矽顆粒及進行 EDS 微區分析，結果如圖 4.4(a)、(b) 及圖 4.5 所示。可發現二氧化矽顆粒在濾膜表面形成一層緻密之結構，已無法明顯看出單一顆粒形狀及大小，此乃因顆粒已聚合成鏈狀或立體狀結構，使濾餅孔隙率降低；且由 EDS 分別發現 Si、S、Pt 等元素，如同證明 Si 所佔比例最大。

由上述實驗結果可看出，研磨廢水中的懸浮顆粒本身除帶有極強之負界達電位外，另一特性為顆粒粒徑較小，兩者皆為造就顆粒穩定性佳的主要原因。在顆粒去穩定過程中，若只藉以電雙層壓縮之機制達到目的，則首要條件為將顆粒表面電荷降至零附近，使顆粒間靜電斥力變小，此時顆粒間之凡得瓦力便是主導顆粒聚集的主因。因此若以酸劑調整廢水 pH 值至 2 左右，將不符合環境保護之需求。再者，此種粒徑大小之顆粒難以沉降，且利用薄膜過濾時將容易導致阻塞，因此須藉由其他混凝機制使顆粒達到去穩定之目標，有助於減輕薄膜過濾時積垢現象的產生。

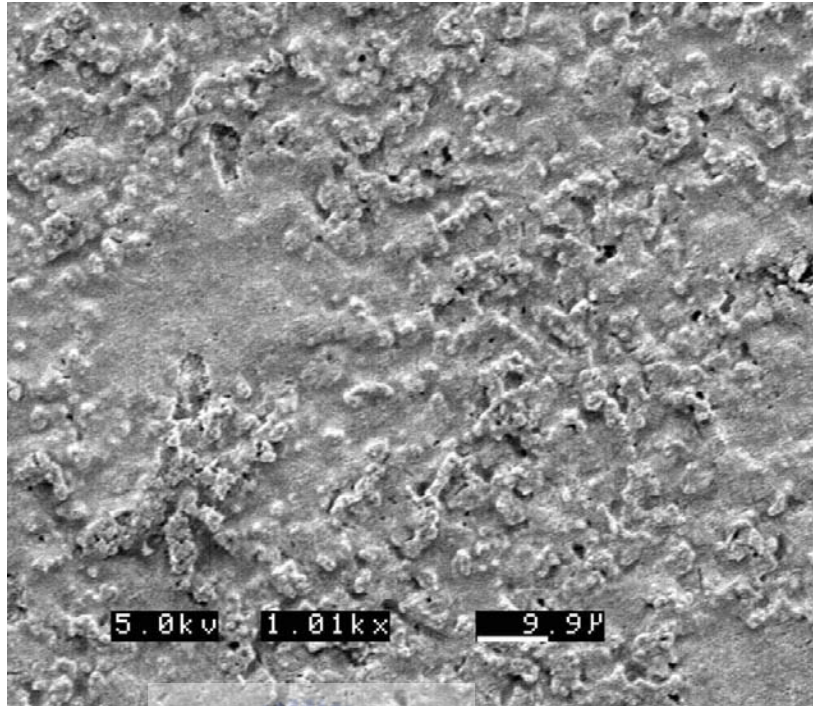


圖 4.4(a) 氧化層 CMP 廢水懸浮顆粒於薄膜表面狀況(5.0 kv, 1.01k)

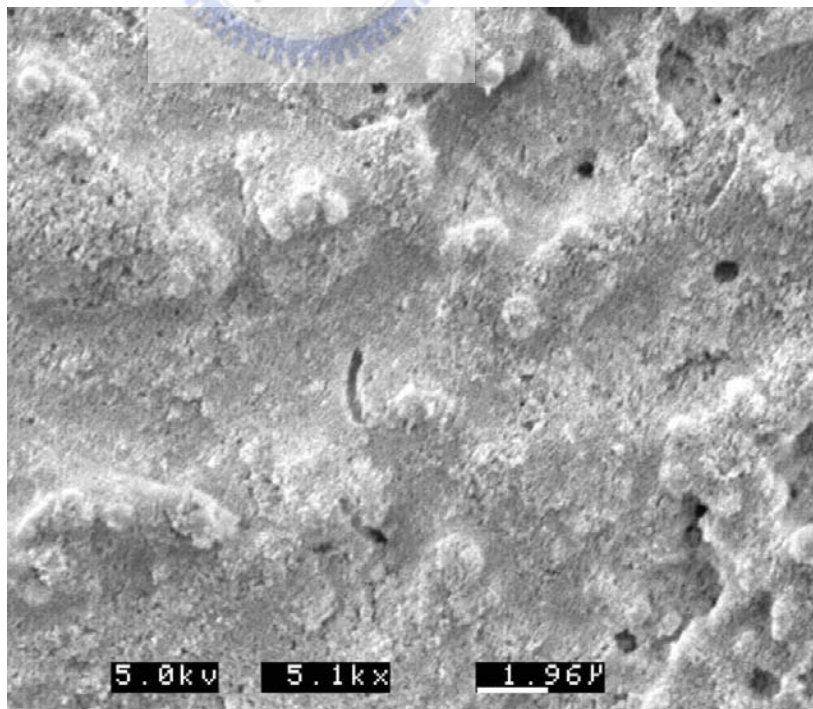


圖 4.4(b) 氧化層 CMP 廢水懸浮顆粒於薄膜表面狀況(5.0 kv, 5.1k)

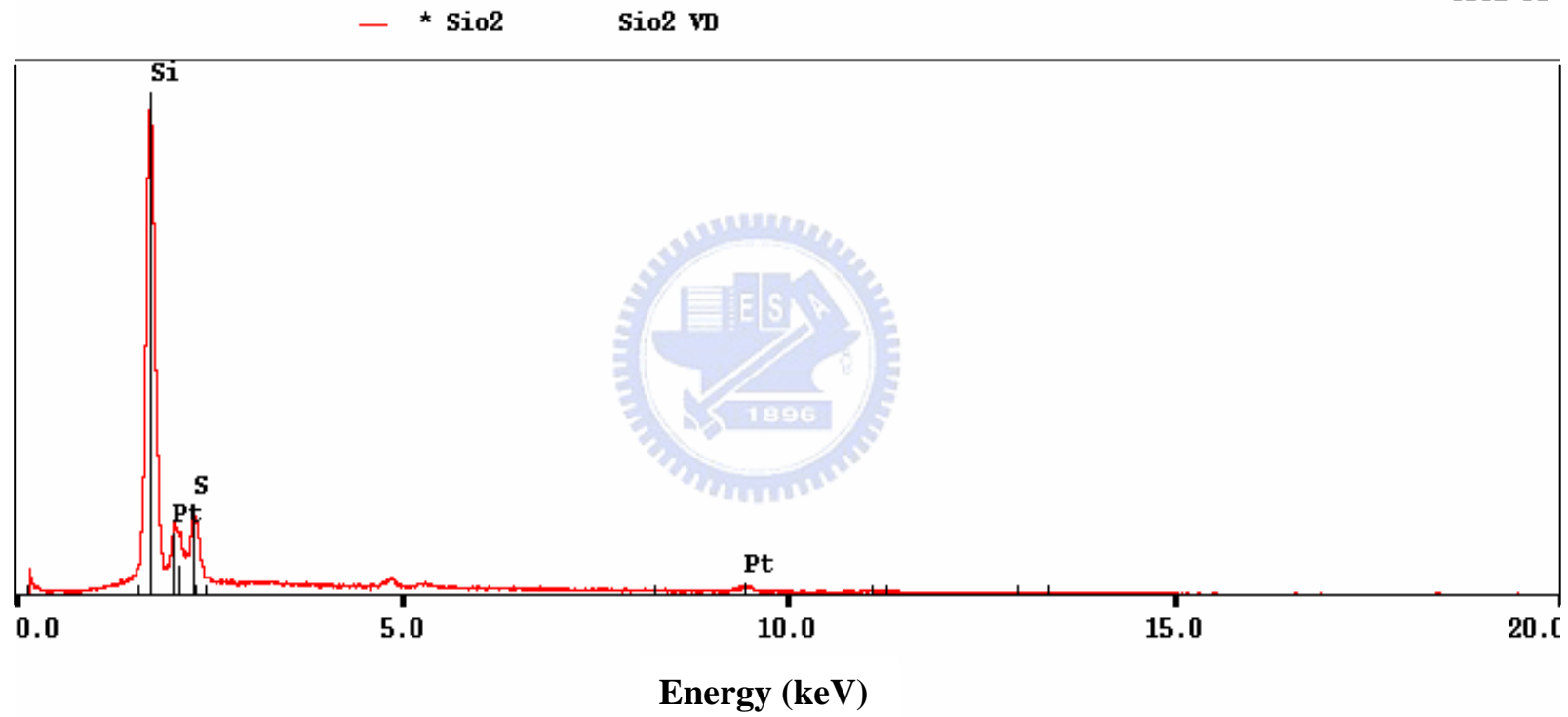


圖 4.5 氧化層 CMP 廢水組成元素分析

## 4.2 混凝沉澱處理氧化層化學機械研磨廢水效能評估:杯瓶試驗

目前國內各半導體廠對於化學機械研磨廢水的處理，一般多以傳統化學混凝方法進行，混凝劑以間歇式或連續式加藥；而為求操作方便及安心，過量加藥為常見之現象，利用混凝劑沉澱掃除之機制去除研磨廢水中的顆粒，但卻造成大量污泥的產生，增加後續處理的負擔。因此本研究將先探討各混凝劑之處理效能及最佳操作區間，以期減少混凝劑使用量；且利用混凝程序使研磨廢水所含懸浮顆粒增大後，再配合薄膜微過濾，以減少薄膜阻塞之現象。

### 4.2.1 不同混凝劑最適操作條件

採用三種常見之混凝劑如多元氯化鋁(PACl)、硫酸鋁( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ )及硫酸鐵( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )進行評估，瞭解其處理原理及特性，用以判斷合適之混凝劑種類。

在進行混凝試驗前，因考量二氧化矽之聚合與沉澱情形以及鋁離子、鐵離子化學狀態將隨 pH 值改變的因素下，訂定操作 pH 值區間介於 4~9 之間，此時鋁鹽、鐵鹽之混凝機制是以電性中和及沉澱掃除為主，而多元氯化鋁之混凝機制較不單純，但仍以電性中和為主。

首先以 PACl 作為混凝劑(本研究中有關多元氯化鋁之劑量皆以 Al 為計算單位)，分別固定加藥量為 20、30 mg/L，用以決定 PACl 最佳 pH 值操作區間。根據圖 4.6 所示可清楚發現，當混凝劑劑量為 20 mg/L 時，在 pH 值 4~5 間可得到一較佳之混凝狀況；但若改變混凝劑加藥量為 30 mg/L，則發現其最適 pH 值區間往右偏移(較偏中性)。此因二氧化矽顆粒等電位點約為 pH 值 2 左右，故 pH 值大於 2 時，二氧化矽顆粒表面帶負電；而當 pH 值越趨近 2 時其所帶負電荷較少，因此只須

較少量之鋁離子即可與其電性中和以達去穩定之目的。相對的，若水體環境越偏鹼性時，二氧化矽顆粒表面所帶負電荷將增加，因此需要貢獻較多鋁離子才可使顆粒去穩定；由此可知，最適操作 pH 值區間將依混凝劑添加量而改變。

而由圖 4.7 觀察得知，研磨廢水經混凝處理且靜置後之上澄液殘餘濁度與總矽濃度以一相對性關係存在；當 pH 值 5~7 時為濁度最低點，此時亦為總矽濃度最低點。由於研磨廢水之濁度值是由其中所含的懸浮顆粒所造成，而懸浮顆粒又是以二氧化矽顆粒為主，因此當水體中大部分顆粒去穩定後所殘留之懸浮顆粒數將表現於濁度值，且為水中膠體性矽濃度的來源。

此外，pH 值為 9 時其上澄液濁度高達 368.3 NTU，高於未處理之研磨廢水濁度值(340.4 NTU)，此乃因濁度計可見光光源(鎢絲燈管)波長為 400~600 nm，因此濁度計對此粒徑範圍的顆粒較為敏感，而超出此範圍的粒徑較不敏感。Wiesner(1998)計算推論顆粒尺寸為濁度計光散射的函數，在顆粒粒徑略等於入射波波長時，光散射量將會達到最大值。而氧化層研磨廢水中所含顆粒粒徑大小約為 100 nm，大部分顆粒皆小於 0.4  $\mu\text{m}$ ，經不良混凝後，雖顆粒粒徑無法大幅成長，但卻長成大小為濁度計可偵測範圍(400 ~ 600 nm)，導致偵測所得濁度值較高；而研磨廢水則因顆粒小，所以偵測敏感度不夠使濁度值被低估。



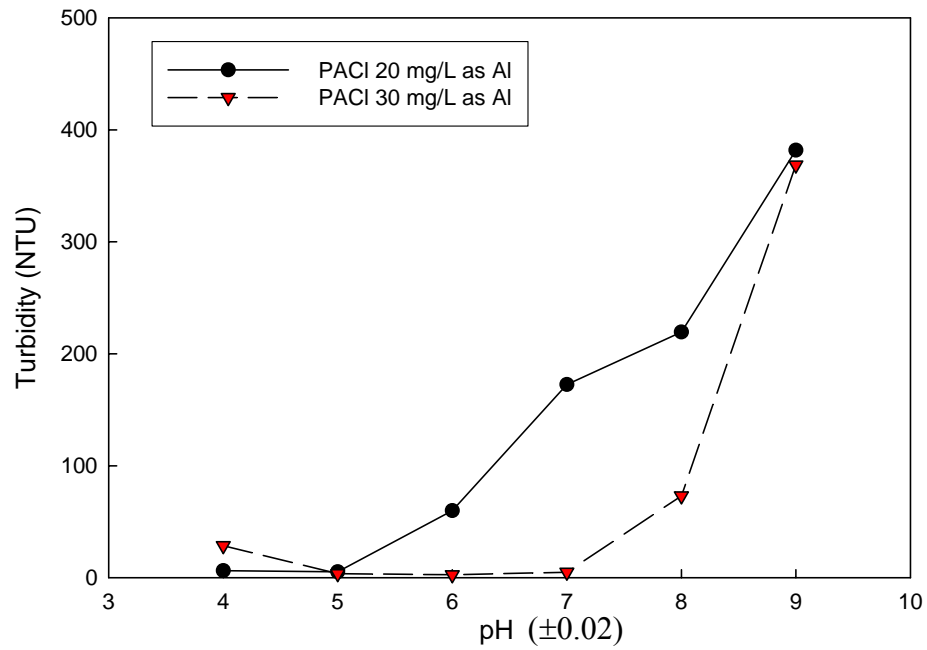


圖 4.6 不同 pH 值下以多元氯化鋁混凝沉澱處理氧化層 CMP 廢水之上澄液殘餘濁度

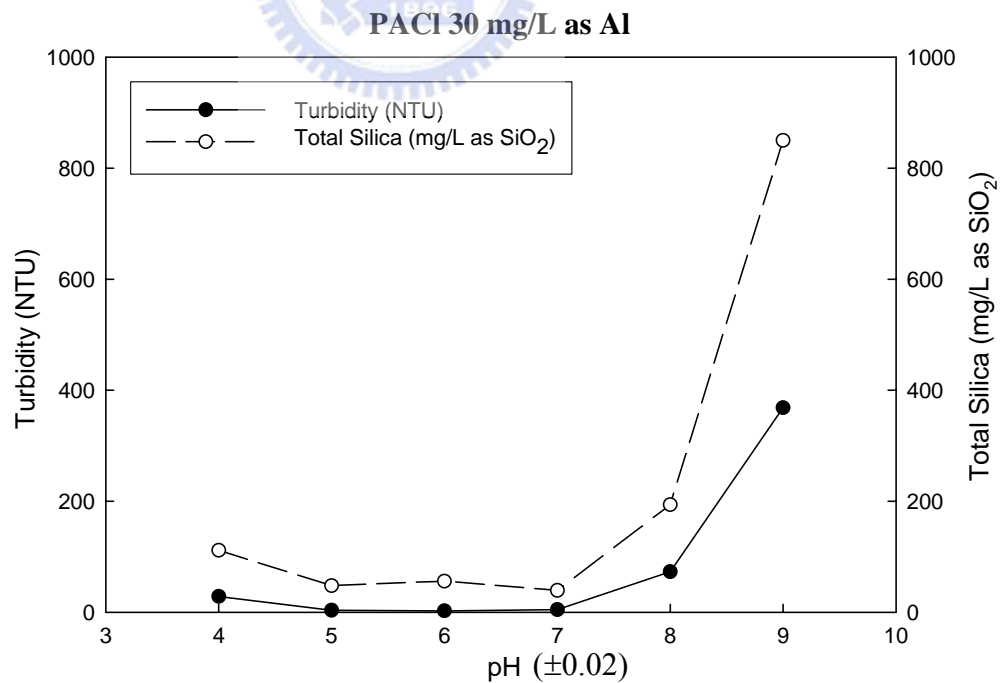


圖 4.7 氧化層 CMP 廢水經多元氯化鋁混凝沉澱處理後上澄液濁度及總矽濃度變化情形



根據圖 4.8 實驗結果顯示，殘餘總矽濃度扣除溶解性矽濃度即為研磨廢水中殘餘之膠體性矽(colloidal silica)。亦可得知多元氯化鋁對於膠體性矽混凝效果最佳範圍於 pH 值 5 ~ 7 之間，當 pH 值偏鹼性時對於膠體性矽的混凝效果不佳，使得總矽濃度無法降低；相反的，當水體環境越偏鹼性時，溶解性矽移除效果隨之增加，其相關作用機制將於下段說明。但由此項結果已可發現，膠體性矽顆粒之混凝最適 pH 值操作範圍於中性偏酸性範圍，但溶解性矽吸附最適 pH 值卻為鹼性區間，兩者之操作條件互相矛盾；為顧及混凝效果對後續薄膜過濾時之影響，pH 值之選擇將以膠體矽顆粒混凝效果為主。

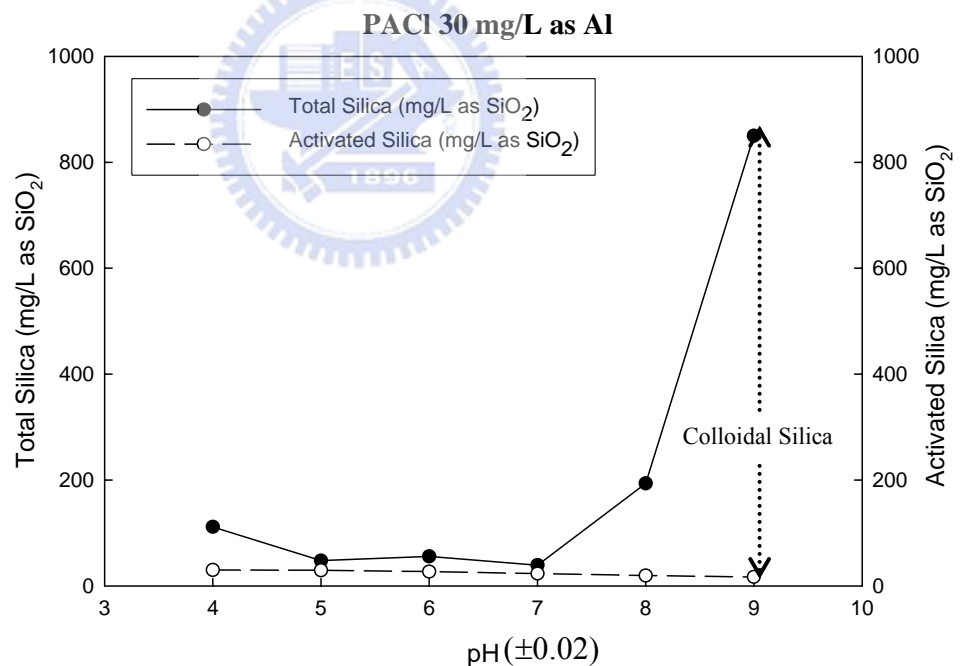


圖 4.8 氧化層 CMP 廢水經多元氯化鋁混凝後上澄液總矽及溶解性矽濃度之變化情形

觀察圖 4.9、4.10 發現，多元氯化鋁對於膠體性矽顆粒移除的最適操作 pH 值落在 5~7 之間，其作用機制目前尚不明確，推測應以電性中和為主要混凝機制。由於在此 pH 值範圍中，多元氯化鋁將多數以  $Al_{13}^{7+}$  型態存在 (Pernitsky and Edzwald, 2003)，能與帶有負電荷之二氧化矽顆粒電性中和使之去穩定。但當 pH 值大於 7 之後，多元氯化鋁將以  $Al(OH)_4^-$  存在 (Pernitsky and Edzwald, 2003)；此時二氧化矽表面所帶負電荷增多，導致無法因電性中和使顆粒去穩定，而懸浮於水體中。而 pH 值為 6 且多元氯化鋁添加劑量高於 20 mg/L 時，上澄液殘餘總矽濃度降低許多，推測應為混凝劑濃度提高使氫氧化鋁固體物產生，吸附於二氧化矽顆粒上，此時作用機制則為異相混凝(heterocoagulation)；若多元氯化鋁之鹽基比提高時，亦可能形成氫氧化鋁固體物，發生異相混凝的現象。

而硫酸鋁對於膠體性矽顆粒移除的最適操作 pH 值則介於 4~6 之間，此時硫酸鋁以溶解性物種( $Al(OH)^{2+}$ )居多。因  $Al(OH)^{2+}$  吸附負電荷之能力較其他物種為強，導致此 pH 值區間與二氧化矽顆粒電性中和能力較強，顆粒較易去穩定。而 pH 值大於 6 後，硫酸鋁物種分佈將包含  $Al(OH)_4^-$ ，其與二氧化矽顆粒無法電性中和使顆粒仍穩定存在水體環境中。而當 pH 值為 6 且硫酸鋁添加劑量高於 20 mg/L(本研究中有關硫酸鋁之劑量皆以 Al 為計算單位)時，則形成  $Al(OH)_{3(s)}$  沉澱物將廢水中帶負電荷之二氧化矽顆粒藉由機械捕捉(mechanical entrapment)的作用一併掃除，使上澄液殘餘總矽濃度減少。

硫酸鐵作用機制與硫酸鋁相似，是以電性中和及沉澱掃除為主，但其最適操作 pH 值範圍較為狹窄，介於 4~5 間。而添加劑量(本研究中有關硫酸鐵之劑量皆以 Fe 為計算單位)則須大於 30 mg/L 時才有較佳之混凝效果產生。

對於溶解性矽的處理效果而言，由圖 4.11、4.12 發現三種混凝劑對於溶解性矽的移除效果皆在水體環境偏鹼性時較佳；而 Sugita *et al.*(1998b)及 Iler(1979)研究結果即可印証此現象，他們於研究中指出鋁鹽對於溶解性矽的吸附效果於 pH 值為 8~9 時較佳；而 Iler(1979)也提到，硫酸鐵於 pH 值為 9 時對溶解性矽的吸附效果最佳。但由於目前對於溶解性矽之去除機制並無明確解釋，推測因硫酸鋁及硫酸鐵於 pH 值 6~8 時產生之  $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$  及  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$  較多，因此可吸附較多溶解性矽；而此時多元氯化鋁所含物種以  $\text{Al}_{13}^{7+}$  為主，因此吸附溶解性矽效果佳。

而就混凝劑劑量而言，當劑量增加時相對使溶解性矽的移除率上升，因添加較多混凝劑將可產生多量之氫氧化物以吸附溶解性矽。Iler(1979)提出，要移除 1 莫耳之溶解性矽必須付出 4 莫耳之鋁鹽，但每莫耳之鋁鹽卻可移除 40 莫耳之膠體性矽顆粒；由此可知，溶解性矽之移除較膠體性矽顆粒更為困難，且須使用大量混凝劑。

總觀上述實驗結果顯示，硫酸鐵對於溶解性矽的移除效果不佳，而其適用之 pH 值範圍較窄，且處理後水樣呈現黃色，將造成色度上的問題；因此本研究將不採用硫酸鐵作為薄膜前處理之混凝劑。而過去許多學者研究指出，多元氯化鋁混凝效果較其他傳統混凝劑(如：硫酸鋁)為佳，且產生之污泥量較少；其於 pH 值為中性範圍時， $\text{Al}_{13}$  可快速吸附及中和，而硫酸鋁則須經過水解及沉澱產生  $\text{Al}(\text{OH})_3$  的過程。而在相同劑量下，多元氯化鋁的膠凝速度及產生之膠羽強度亦較硫酸鋁為佳。(Duan and Gregory, 2003)

因此，本研究選擇多元氯化鋁作為薄膜前處理之混凝劑，而因 pH 值為 6 時混凝操作良好且落於最適範圍(pH 值 5~7)中間，較不易因 pH 值控制不當而導致混凝效果不佳；劑量則選擇 30 mg/L 以免產生污泥

量過多。於此操作條件下，研磨廢水之濁度可由 273.3 NTU 降至 3.5 NTU，除率為 98.7%；總矽濃度(本研究中有關矽之濃度皆以  $\text{SiO}_2$  為計算單位)由 576.7 mg/L 降至 49.2 mg/L，移除率為 91.5%；溶解性矽濃度則由 71.4 mg/L 降至 34.2 mg/L，移除效果較差。而經混凝程序後可將廢水中懸浮顆粒平均大小由 0.2  $\mu\text{m}$  放大至 100  $\mu\text{m}$ ，但經簡單過濾試驗後發現薄膜容易阻塞，因此有必要再經膠凝程序使顆粒放大，相關之膠凝結果可見本文後續論述。



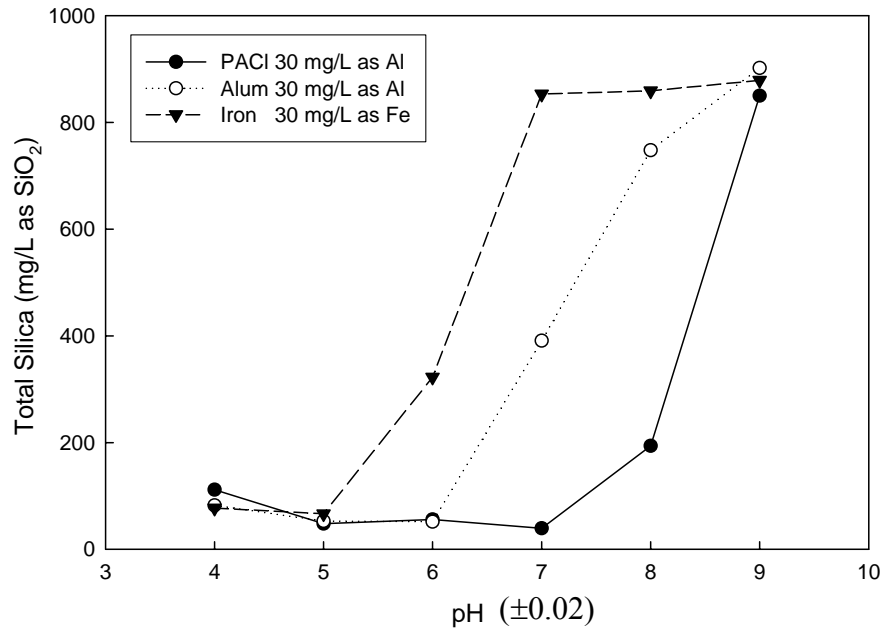


圖 4.9 三種混凝劑混凝沉澱處理氧化層 CMP 廢水時殘餘總矽濃度與 pH 值變化情形

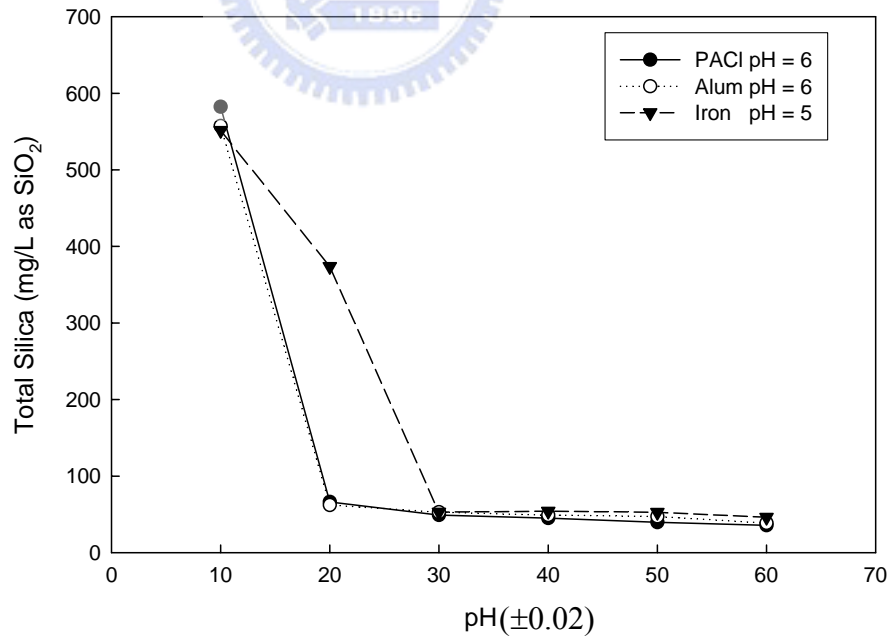


圖 4.10 三種混凝劑混凝沉澱處理氧化層 CMP 廢水時殘餘總矽濃度與劑量關係

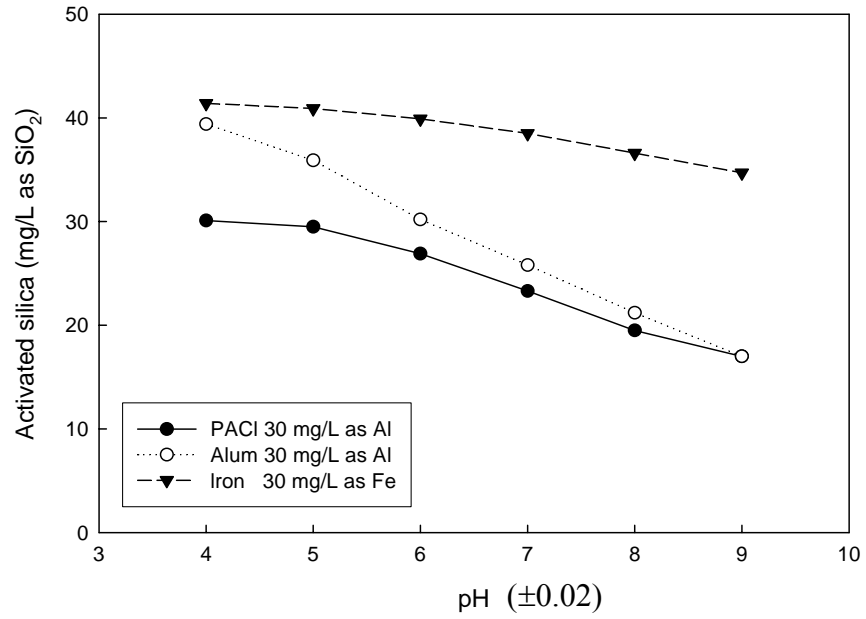


圖 4.11 三種混凝劑混凝沉澱處理氧化層 CMP 廢水時溶解性矽濃度與 pH 值變化情形

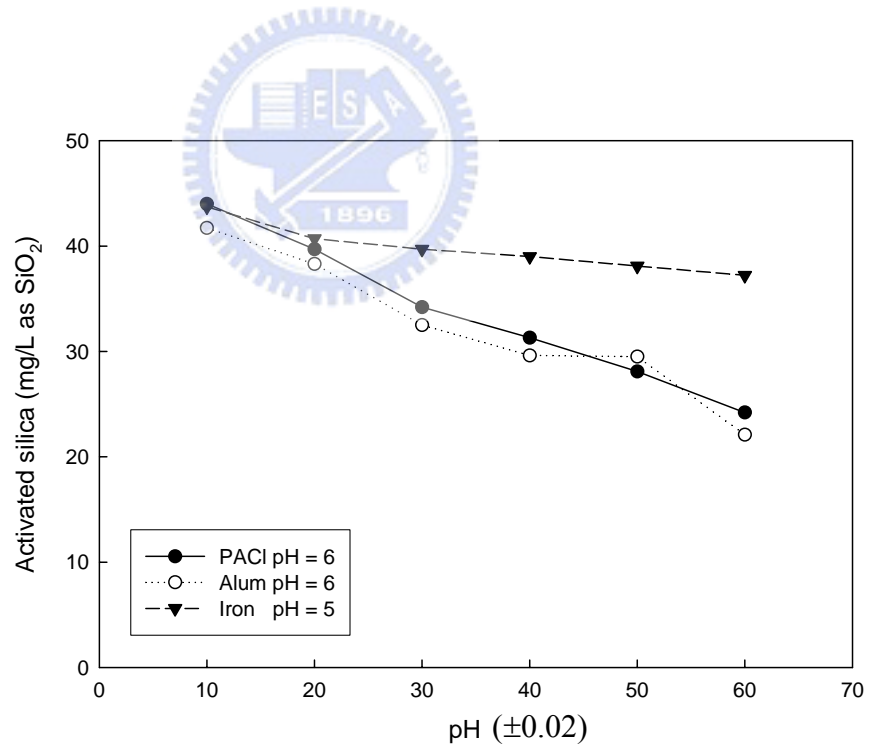


圖 4.12 三種混凝劑混凝沉澱處理氧化層 CMP 廢水時溶解性矽濃度與劑量關係



#### 4.2.2 不同混凝劑在最適操作條件下對總矽之莫耳移除比

於本實驗中為探討廢水濃度與三種混凝劑對總矽最大莫耳移除比間之關係，故改變氧化層研磨廢水初始濃度為  $C_0$ 、 $C_0/2$ 、 $C_0/3$ ，並於各混凝劑最適操作 pH 值下改變其劑量，以求得混凝劑對總矽莫耳移除比之最大值(劑量值)。多元氯化鋁、硫酸鋁及硫酸鐵三種混凝劑其劑量對廢水濃度及殘餘總矽濃度之關係如附錄 2 所示，茲將其數值整理於表 4.2。

表 4.2 不同混凝劑對氧化層 CMP 廢水之總矽移除比最大點與廢水初始濃度之關係

原水 濃度	多元氯化鋁(pH = 6)		硫酸鋁(pH = 6)		硫酸鐵(pH = 5)	
	劑量 (mg/L as Al)	莫耳移除比 (Al : Si)	劑量 (mg/L as Al)	莫耳移除比 (Al : Si)	劑量 (mg/L as Fe)	莫耳移除比 (Fe : Si)
$C_0$	15	1 : 15.1	15	1 : 15.7	25	1 : 19.2
$C_0/2$	7.5	1 : 14.4	7.5	1 : 14.6	12.5	1 : 18.5
$C_0/3$	5	1 : 13.6	5	1 : 13.9	8.3	1 : 17.6

由上表觀察得知，三種混凝劑在個別最適操作 pH 值下，於不同研磨廢水濃度時，總矽莫耳移除比最大值對應之混凝劑劑量與廢水濃度呈現線性關係。當廢水濃度提高時，每莫耳鹽類所能移除之總矽量亦隨之增加，且總矽最大莫耳移除比對應之混凝劑劑量與原水濃度成正比。由此可推論出混凝試驗時所需之混凝劑劑量與廢水中所含總矽濃度為線性關係，當廢水中總矽濃度越高時所需混凝劑劑量亦增加。

而無論研磨廢水初始濃度高低，硫酸鐵對於總矽之最大莫耳移除比皆高於多元氯化鋁及硫酸鋁；但換算成實際添加劑量時，硫酸鐵的添加量則較高，將產生較多污泥。由此可發現，混凝劑對總矽之單位莫耳移除比越大時並不代表該混凝劑所添加劑量會較少；相反的，可能須付出較多劑量之混凝劑才可達相同處理效果，反而造成污泥大量產生的問題。因此，選擇混凝劑種類時應以每單位添加劑量所能去除之總矽量作為比較。

此外，Iler(1979)指出，於純水狀態下每莫耳鋁鹽可移除 40 莫耳的膠體性矽；本實驗則於廢水狀態下計算莫耳移除比，雖求得的比值為總矽之莫耳移除比，但換算成膠體性矽之莫耳移除比時將更低，此因廢水成分較為複雜，故每莫耳鹽類可移除之總矽量將比純水狀態下為低。



### 4.2.3 添加膠凝劑對廢水過濾性之影響

經混凝程序處理後之懸浮顆粒進行簡單薄膜過濾試驗時發現仍會造成薄膜阻塞的情形，導致通量下降，且於反沖洗程序後的清水通量回復率不佳；因此，希望可藉由膠凝程序使膠羽粒徑增大，以減少薄膜阻塞的機會。而混凝程序後添加於水樣中之高分子聚合物可藉由靜電力、疏水性及氫鍵等吸引力吸附於顆粒表面，利用其長鏈或分枝結構和多個膠體接觸而使之發生聚集，大幅增加膠體大小，並使水中顆粒粒徑分佈狀況較為集中。此乃因高分子聚合物在膠體間形成 particle-polymer-particle 的架橋作用，使顆粒相互連接形成結構較為鬆散的膠羽。

本研究於混凝程序決定最適操作 pH 值及混凝劑種類、劑量後，嘗試以五種高分子聚合物作為膠凝劑，分別為陽離子性[PAA(+)]、中性[PAA(0)]及陰離子性 PAA[PAA(-)]，以及 EPI-DMA、DADMAC 兩種陽離子性膠凝劑，觀察它們對顆粒的放大情形及濾速的改變狀況。

實驗中以孔徑大小為 0.45  $\mu\text{m}$  的濾紙進行簡單過濾試驗，比較過濾體積由 250 ml 降至 200 ml 所需時間，觀察圖 4.13 可得膠凝劑種類及劑量對過濾時間的影響。實驗結果發現，五種膠凝劑添加劑量小於 0.2 mg/L 時皆可得到不錯的膠凝效果，可將膠羽顆粒放大以減少阻塞薄膜的機會，縮短薄膜過濾時間。因這些長鏈型高分子聚合物會藉架橋機制與膠體粒子形成鬆散的膠凝結構，但此種膠凝現象一般發生於較窄的添加濃度範圍中；因此當膠凝劑劑量過多時，原本於膠凝劑高分子鏈上可吸附膠體的位置會被過量的高分子本身吸附，因而阻擋膠體顆粒聚集的機會，導致顆粒放大效果不佳，進而使過濾時間增加。此外，因高分子聚合物本身帶有黏性，若添加過量將使水體環境的黏滯度過

高，造成過濾時阻力增加，使薄膜通量下降。

而研磨廢水若僅經混凝處理則只能將顆粒平均粒徑放大至約為 100  $\mu\text{m}$ ，且水體中最小顆粒粒徑範圍落於 2.8 ~ 3.2  $\mu\text{m}$  間，過濾時間則須 165 秒。而添加膠凝劑後使過濾情形大為改善，其中，陽離子性 PAA 添加劑量為 0.1 mg/L 時的過濾時間最短，觀察其顆粒粒徑分佈狀況發現水體中最小顆粒分佈範圍介於 6.3 ~ 7.1  $\mu\text{m}$  之間，而平均粒徑約為 297  $\mu\text{m}$ ，屬五種膠凝劑中顆粒放大情形較為成功者。

然而，五種膠凝劑皆可將顆粒平均粒徑放大至 100  $\mu\text{m}$  以上，遠大於薄膜孔隙；但因開始過濾一段時間後膠羽將逐漸累積在薄膜表面，此時大多以濾餅過濾(cake filtration)為主，因此濾餅的孔隙率極為重要，孔隙率較高將使水溶液容易通過，縮短過濾時間。因此，經陽離子性 PAA 膠凝後之水樣所需過濾時間較短，推測應為其膠羽顆粒孔隙較其他膠凝劑處理後的大，使濾餅孔隙增加而縮短過濾時間。

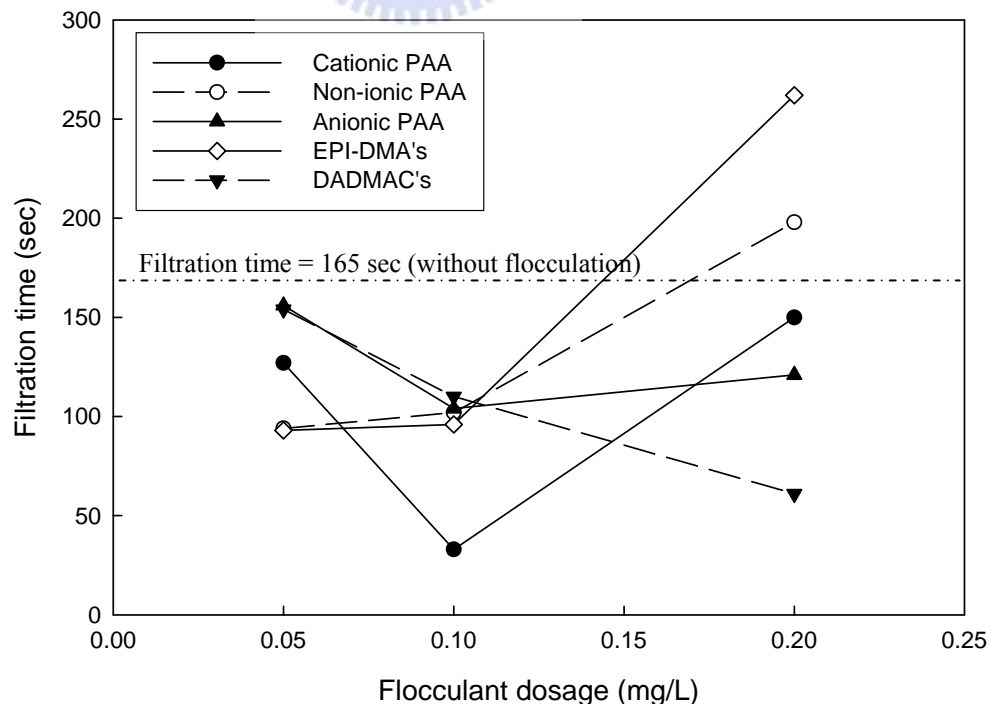


圖 4.13 膠凝劑種類及劑量對過濾時間之影響

但於實驗過程中亦發現，部分膠凝劑將使混凝劑對溶解性矽的吸附能力下降，且當膠凝劑劑量增加時上澄液溶解性矽的濃度隨之增加。推論應為膠凝劑利用架橋作用吸附膠體粒子時，會與膠體粒子上之溶解性矽競爭鋁鹽的吸附位置，導致溶解性矽溶出，使水體中的溶解性矽濃度上升。因此，選擇膠凝劑劑量及種類時除考量過濾時間外，對溶解性矽吸附效果的影響也應注意。最後，決定於混凝程序後添加微量(0.1 mg/L)陽離子性 PAA 作為膠凝劑，以放大膠體顆粒，減少薄膜阻塞情形。



### 4.3 混凝操作對薄膜過濾之影響

目前園區各半導體廠對於研磨廢液的處理大多是採用傳統的化學混凝方法，但因研磨廢水水質變化程度大，使得混凝過程所需的加藥量不易控制，且處理後的水質變動大；故廠方多以過量加藥方式處理，以確保廢水中懸浮顆粒可被移除，使出流水水質符合標準。但過量加藥並非懸浮顆粒自廢水中移除的最佳處理方式，因為此方法無法保障處理後水質的優劣且會產生大量污泥，增加後續處理的負擔。

因此，本研究以薄膜微過濾處理研磨廢水，使處理後水質可達穩定，不受原始廢水水質變動的影響。但因研磨廢水含有大量的微細顆粒，將造成薄膜阻塞的問題；故於薄膜程序前搭配化學混凝法作為前處理，以放大廢水中懸浮顆粒粒徑，減少薄膜阻塞的程度並提升薄膜通量。



#### 4.3.1 混凝對薄膜通量改善情形

氧化層研磨廢水之特性於 4.1 節已詳述過，此股廢水含有大量細小顆粒，且以二氧化矽顆粒為主，但因二氧化矽本身帶有極負之界達電位，使得顆粒可穩定懸浮於廢水中。本試驗則依據 4.2 節的混凝實驗來決定混凝劑的最適 pH 值操作區間及加藥量，混凝劑則採用多元氯化鋁。因為多元氯化鋁的最適 pH 值操作區間較廣且偏中性，用於氧化層研磨廢水混凝時因廢水本身偏鹼性，所以當最適操作 pH 值控制在 6 時只須稍微調整即可達到此 pH 值，可減少酸劑使用量。而添加劑量則控制為 30 mg/L，因添加劑量大於此值對於濁度去除率變化不大反而會使污泥量增加。於此操作 pH 值及劑量下混凝，可使氧化層研磨廢水中的顆粒平均粒徑由 0.2  $\mu\text{m}$  放大至 100  $\mu\text{m}$ ，但經過簡單過濾試驗發現薄膜



通量會快速下降，且反沖洗後濾膜阻塞情形嚴重。因此，於混凝程序後添加 0.1 mg/L 的陽離子性 PAA 作為膠凝劑以放大膠羽顆粒，此時顆粒平均粒徑約為 297  $\mu\text{m}$ ，而進行簡單過濾試驗時則發現薄膜通量大幅提升。圖 4.14 為氧化層原始研磨廢水及混凝、混凝/膠凝後水樣以薄膜過濾之通量改變情形，詳細狀況將於下小節論述。

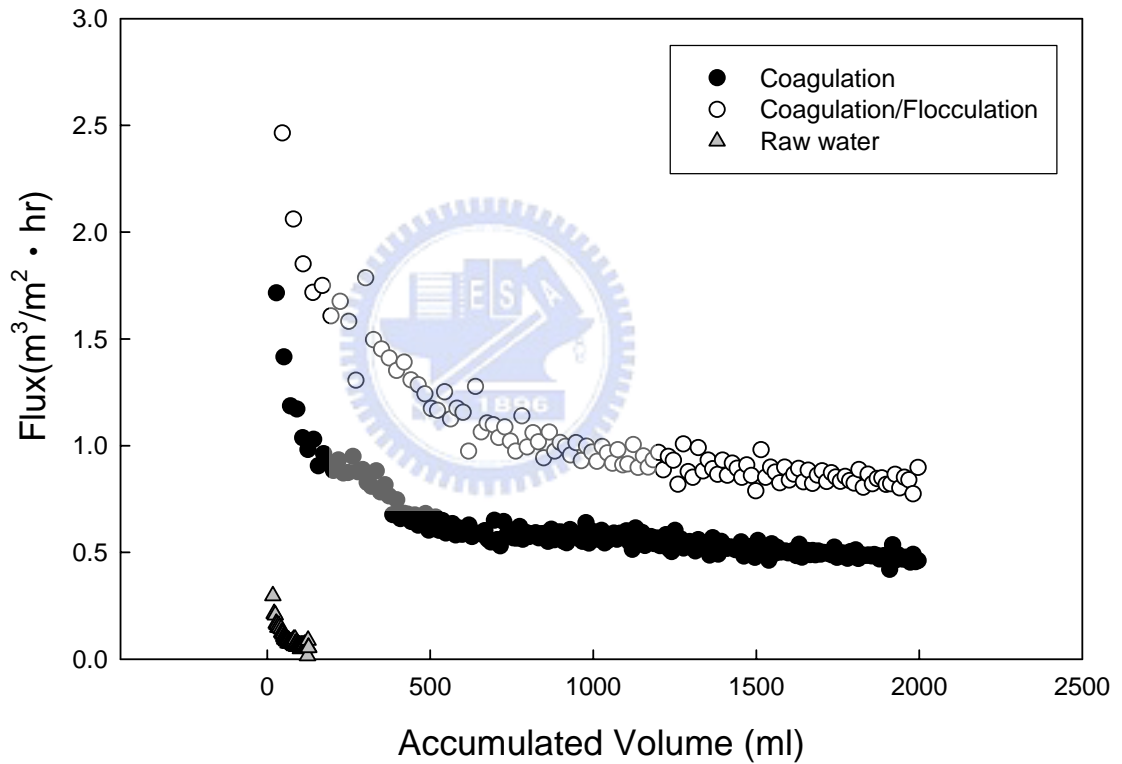


圖 4.14 未處理之氧化層 CMP 廢水及混凝、混凝/膠凝處理後水樣之薄膜通量

#### 4.3.1.1 薄膜過濾通量及水力阻力

薄膜操作時通量的衰減通常是因為吸附性阻塞(孔洞縮小)、膠體層形成、孔隙阻塞及濃度極化等因素所造成，其中導致通量降低的主要原因有二，分別為濾餅形成及濃度極化現象。因剛開始過濾時，顆粒將薄膜孔隙阻塞，造成濾液通量的急速下降，進而產生濃度極化現象(被薄膜阻擋住的物質累積在膜表面，使膜表面該物質濃度增加)使通量下降狀況較為平緩；而隨著過濾時間的進行，顆粒逐漸附著於薄膜表面，產生一層濾餅，增加水力阻力(hydraulic resistance)，此時濾液通量稍微下降而慢慢到達穩定。然而，許多實例證明，在淨水及廢水處理程序中，由濃度極化現象所造成的阻力常遠低於因濾餅形成所產生之阻力，因此於實驗過程中濃度極化現象造成的阻力常忽略不計(Mallevialle *et al.*, 1996)。

Song(1998)亦指出，基本的薄膜過濾過程可分為三個階段：(1)通量快速下降；(2)長時間且緩慢的通量衰減情形；(3)穩定的通量。然而，較高的操作壓力雖會增加濾液的初始通量，但造成顆粒累積於薄膜表面的作用力也隨之增大，相對的也使得通量衰減的速度加快。在高壓力的操作下，顆粒會在薄膜表面形成一較緊密的濾餅層，增加過濾時的阻力，使得通量快速降低，減少了薄膜的滲透率(Zhang and Song, 2000)。基於此因素，本研究採用低壓操作( $0.65 \text{ kg/cm}^2$ )方式進行薄膜過濾，以減少顆粒因高壓而嵌入薄膜孔隙的機會，並且降低通量衰減的速度。

而薄膜通量( $J$ ) ( $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{sec}$ )可表示為

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_t} \quad (4.1)$$

式中 $\Delta P$  為透膜壓差(transmembrane pressure drop, TMP) ( $\text{N/m}^2$ )； $\mu$

為水之絕對黏滯度(kg/m · sec)； $R_t$  則為薄膜之總阻力( $m^{-1}$ )。以純水通過薄膜時之通量( $J_o$ ) ( $m^3/m^2/sec$ )可藉由達西定律(Darcy's Law)來描述：

$$J_o = \frac{\Delta P}{\mu R_m} \quad (4.2)$$

$R_m$  則為薄膜本身之水力阻力( $m^{-1}$ )。而廢水過濾結束後進行反沖洗再以純水過濾所得之通量( $J_o'$ ) ( $m^3/m^2/sec$ )則可表示為

$$J_o' = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_i)} \quad (4.3)$$

式中( $R_m+R_i$ )為薄膜本身之水力阻力加上薄膜之不可回復阻力( $m^{-1}$ )。於實驗過程中利用實際數據來計算各種不同程序薄膜過濾之各種阻力值，計算時單位須為一致， $\mu$  則採用水在攝氏 20 度時之黏滯係數。

由圖 4.14 所得的薄膜通量對濾液累積之關係可計算出各處理狀況下之平均通量、清水通量回復率、薄膜本身之水力阻力及不可回復阻力，茲將相關數值列於表 4.3，用以探討薄膜通量衰減及阻塞的情形。

表 4.3 三種操作條件下薄膜之平均通量、清水通量回復率及薄膜過濾阻力分析

操作條件	原始廢水	混凝前處理 (PACl 30 mg/L)	混凝/膠凝前處理 (PACl 30 mg/L + PAA (+) 0.1 mg/L)
薄膜過濾前清水通量 $J_o(\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr})$	29.76	23.95	24.60
反沖洗後清水通量 $J_o'(\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr})$	8.03	19.58	21.32
平均通量 $\bar{J}(\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr})$	0.09	0.60	1.04
$\bar{J} / J_o (\times 10^{-2})$	0.30	2.49	4.22
通量回復率(%)	27.0	81.8	86.7
薄膜水力阻力 $R_m(10^7 \text{ m}^{-1})$	13.1	16.2	15.8
薄膜水力阻力及 不可回復阻力 $(R_m + R_i)(10^7 \text{ m}^{-1})$	48.5	19.8	18.3
薄膜不可回復阻力 $R_i(10^7 \text{ m}^{-1})$	35.4	3.60	2.50

觀察圖 4.14 可知，未經處理之原始研磨廢水進行薄膜微過濾時，通量衰減情形十分嚴重，且濾液之濁度值甚高。因為此股廢水中的顆粒粒徑集中在 100 ~ 200 nm 之間，遠小於薄膜孔隙(0.5 μm)，無法被濾膜阻擋導致濾液中尚含有大量細小顆粒。而且細小顆粒亦可能吸附在薄膜的孔隙內層表面，使孔洞逐漸縮小(pore narrowing)；當薄膜孔洞逐漸變小時，濃度極化現象將越嚴重，進而導致積垢現象惡化，使得水溶液不易通過濾膜且通量驟降。此外，對 MF 薄膜操作而言，濾液通量與薄膜有效孔隙半徑(effective pore radius) $r_{pore}$ 的關係式可表示為

$$J = \frac{fr_{pore}^2 \Delta P}{8\mu\theta l} \quad (4.4)$$

式中  $f$  為薄膜表面有效孔隙面積(open pore area)之比例； $\theta$  為孔洞之撓曲度； $l$  為薄膜之有效厚度。由上式可知，當薄膜有效孔隙半徑縮小時，薄膜通量隨之降低；因此，顆粒吸附於薄膜孔隙內部造成孔洞縮小將使得薄膜通量下降。

而由圖 4.15 原始廢水及混凝、混凝/膠凝後水樣之粒徑分佈狀況可發現，混凝後之顆粒可被有效放大，進行薄膜過濾試驗時則可減輕初始通量的下降情形，且可得到穩定通量約為  $0.60 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ ，濾液濁度值約在 0.20 ~ 0.26 NTU；混凝後添加膠凝劑膠凝則可使水中顆粒再放大，使薄膜過濾時初始通量的下降情形更為趨緩，可得到一穩定通量約為  $1.04 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ ，為單純混凝程序處理時的 2 倍，而濾液濁度值約在 0.15 ~ 0.23 NTU 之間。但因每片薄膜的清水通量值不同，若要於相同基準上探討，則須以穩定通量除以薄膜清水通量的比值作為比較；而以該比值比較時發現，混凝/膠凝處理後水樣之通量依然為單純混凝處理時的 2 倍，顯示出混凝/膠凝處理確實可提升薄膜過濾之通量。

由上述結果可知(表 4.3)，未經混凝前處理之水樣進行薄膜微過濾時，其平均通量值很低，且因顆粒阻塞情形嚴重，於反沖洗程序無法去除導致薄膜不可回復阻力高達  $35.4 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ ，清水通量回復率不佳。混凝處理則可將研磨廢水中顆粒放大，減少薄膜阻塞機會且使濾餅於反沖洗時容易移除，將薄膜不可回復阻力降至  $3.60 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ ；而添加膠凝劑處理後則使顆粒放大情形更為明顯，反洗後顆粒阻塞於薄膜的量減少，使薄膜不可回復阻力降低為  $2.50 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ ，而清水通量回復率提高至 86.7%。

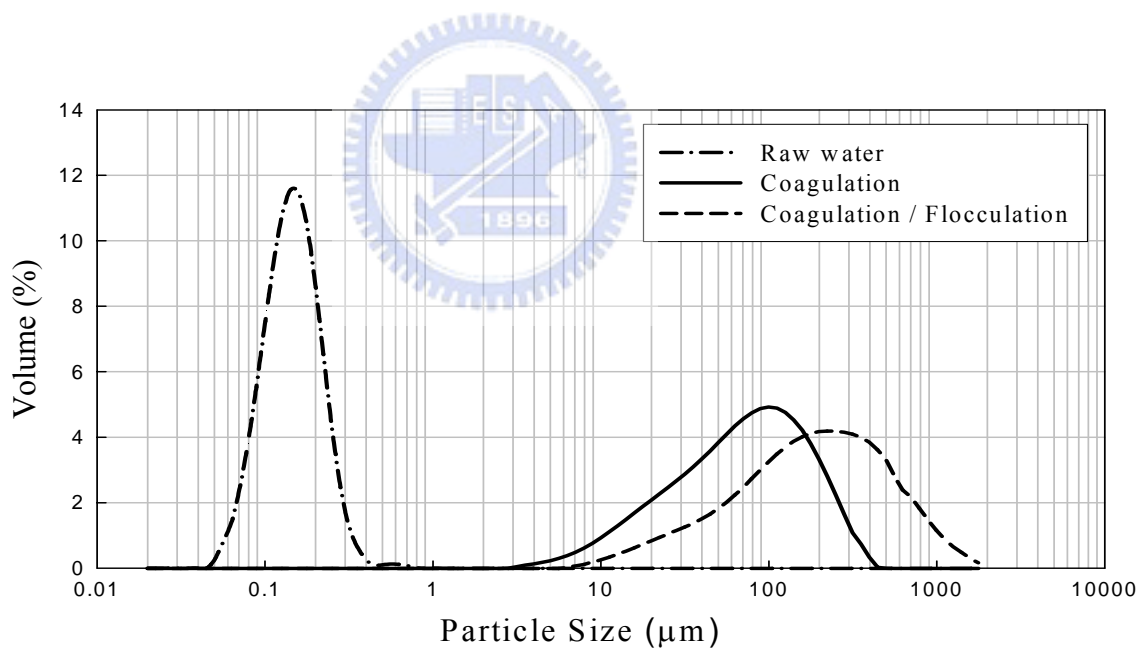


圖 4.15 氧化層 CMP 廢水及混凝、混凝/膠凝處理後水樣之顆粒徑分佈



然而，顆粒累積所形成之濾餅亦為造成薄膜通量下降的原因之一。若假設濾餅是由均勻粒子(uniform particle)組成，且形成一不可壓縮層時，依 Carman-Kzeony 公式可得濾餅比阻力(每單位濾餅厚度之阻力) $\hat{R}_c$  為

$$\hat{R}_c = \frac{180(1-\varepsilon_c)^2}{d_p^2 \varepsilon_c^3} \quad (4.4)$$

式中  $\varepsilon_c$  為濾餅之孔隙率(porosity)， $d_p$  為沉澱顆粒之直徑；由上式可說明由濾餅所造成之濾液傳輸阻力將隨累積顆粒尺寸變小而增加。雖然經混凝/膠凝處理後之膠羽顆粒並非單一粒徑大小組成且為可壓縮顆粒，但顆粒粒徑大小及孔隙率仍會影響濾餅之阻力。

比較圖 4.16、4.17 可發現混凝/膠凝處理後膠羽顆粒明顯比單純混凝處理時為大，且膠羽狀況較為鬆散，因此於過濾時較不易阻塞薄膜；而膠羽顆粒所組成的濾餅孔隙率較高，相對的透水率亦增加，使得平均通量較單純混凝時為高，且濾餅於反洗程序時較易脫落，可降低薄膜的不可回復阻力。

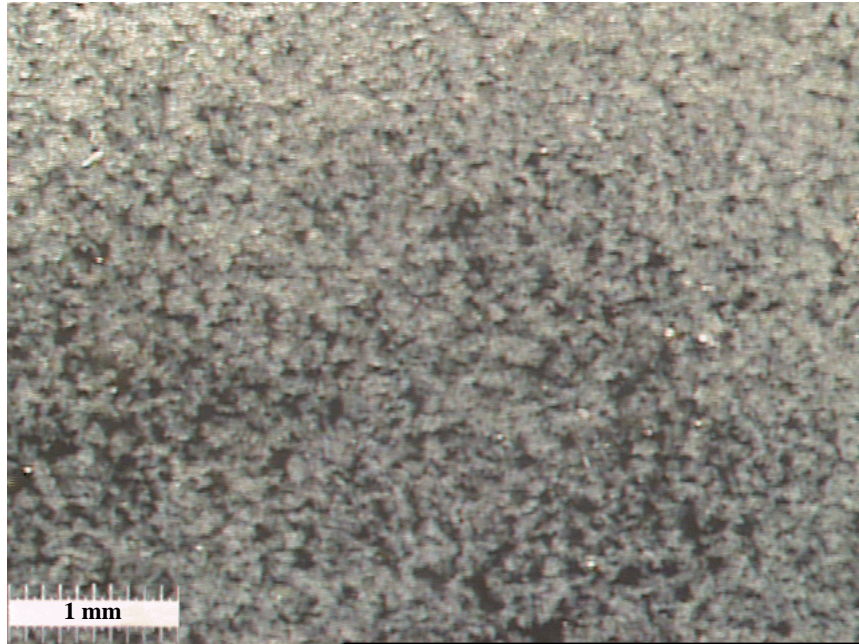


圖 4.16 氧化層 CMP 廢水經混凝處理後之膠羽顆粒

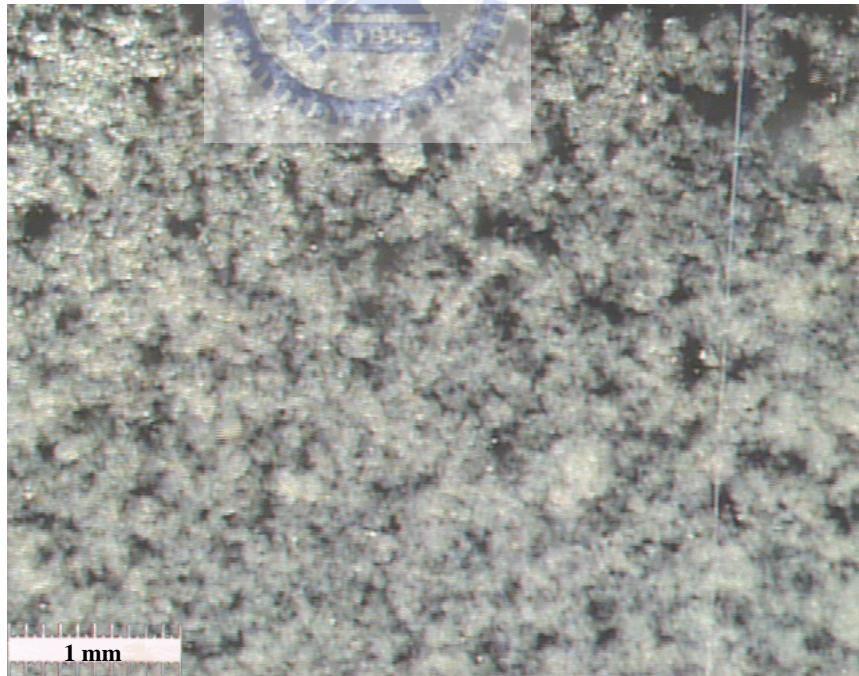


圖 4.17 氧化層 CMP 廢水經混凝/膠凝處理後之膠羽顆粒

#### 4.3.1.2 長期性薄膜過濾試驗

為瞭解混凝及混凝/膠凝處理後水樣以薄膜過濾於長時間下通量改變狀況及顆粒對於通量衰減的影響，本研究進行長期性過濾試驗，每次試驗共分為三個濾程，其通量隨濾液累積變化情形如圖 4.18 所示；各濾程之平均通量、薄膜本身之水力阻力及不可回復阻力、清水通量回復率則列於表 4.4。

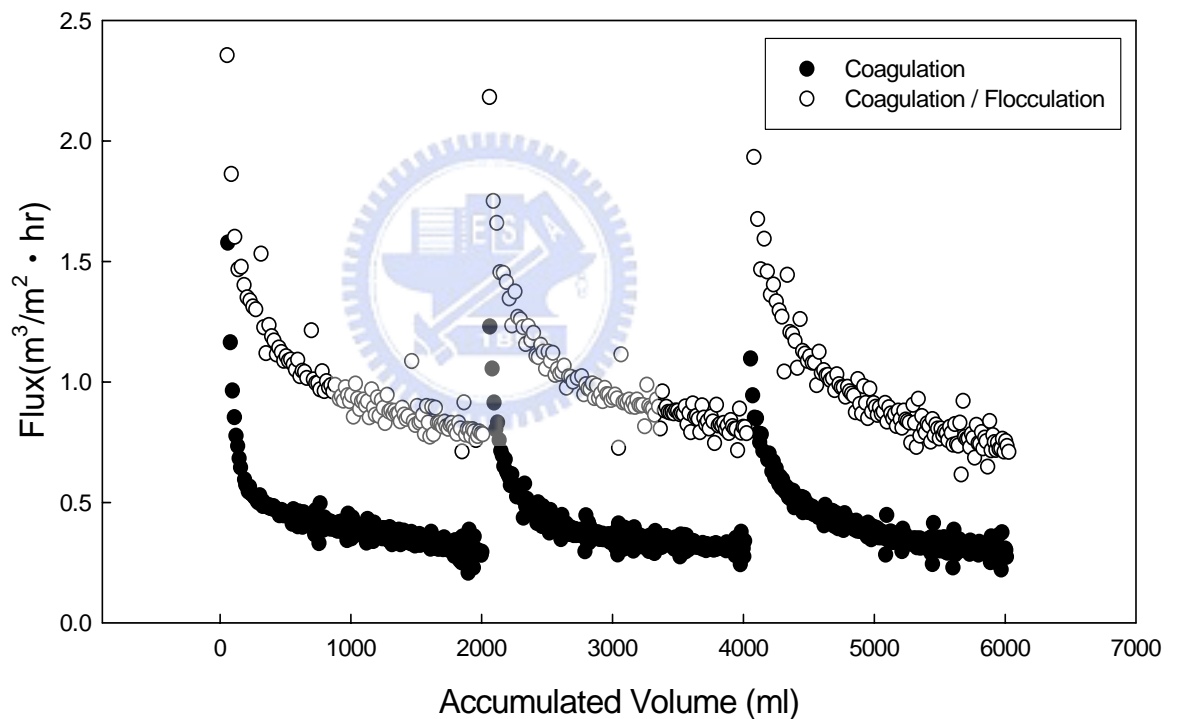


圖 4.18 氧化層 CMP 廢水經混凝及混凝/膠凝處理後之薄膜過濾長期試驗

表 4.4 兩種操作條件下薄膜之平均通量、清水通量回復率及薄膜過濾阻力分析

操作條件	混凝前處理 (PACl 30 mg/L)	混凝/膠凝前處理 (PACl 30 mg/L + PAA (+) 0.1 mg/L)
薄膜過濾前清水通量 $J_o(\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr})$	26.10	28.33
反沖洗後清水通量 $J_o'(\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr})$	20.82	24.87
平均通量 $\bar{J}_1(\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr})$	0.40	0.98
平均通量 $\bar{J}_2(\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr})$	0.40	0.97
平均通量 $\bar{J}_3(\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr})$	0.38	0.93
$\bar{J}_1 / J_o (\times 10^{-2})$	1.52	3.45
$\bar{J}_2 / J_o (\times 10^{-2})$	1.51	3.44
$\bar{J}_3 / J_o (\times 10^{-2})$	1.47	3.29
通量回復率(%)	79.8	84.3
薄膜水力阻力 $R_m(10^7 \text{ m}^{-1})$	14.9	13.7
薄膜水力阻力及 不可回復阻力 $(R_m + R_i)(10^7 \text{ m}^{-1})$	18.7	16.3
薄膜不可回復阻力 $R_i(10^7 \text{ m}^{-1})$	3.80	2.60

觀察圖 4.18 及表 4.4 可發現，混凝/膠凝處理後水樣之通量，約為單純混凝處理時的兩倍，且於反沖洗後再次進行過濾時平均通量皆可維持穩定，唯有第三個濾程的平均通量些微下降。但無論為單純混凝處理或混凝/膠凝處理的水樣，過濾時初始通量值卻有逐漸下降的趨勢，推論應為小顆粒阻塞於薄膜孔隙裡且於反洗程序無法去除，所以造成薄膜有效孔隙半徑縮小，使得下次濾程的初始通量下降；而水體所含小顆粒將繼續累積於孔洞裡，使得初始通量值越來越低，這些小顆粒便是造成薄膜不可回復阻力的主因。

由表 4.4 得知，混凝後水樣經三個濾程過濾、反洗後的清水通量回復率下降至 79.8%，較先前短期試驗時所得回復率為低，而混凝/膠凝處理後水樣的薄膜清水通量回復率亦低於短期試驗求得之值；此現象乃因過濾時間及單一膜片過濾次數增加，提高無法藉由水力反沖洗去除的顆粒阻塞累積於孔洞的機會，進而使得薄膜清水通量回復率降低。

經長期性薄膜過濾後所得之出流水水質狀況列於表 4.5。實驗結果顯示，無論何種前處理程序，微過濾薄膜對於滲出液濁度的去除率均相當高，濁度值皆小於 0.3 NTU，去除率可達 99%以上，表示研磨廢水所含小顆粒經由混凝、混凝/膠凝程序後已成功放大，使得濁度去除效果極佳；總矽濃度可降低至 30 mg/L 以下，已達到冷卻循環用水水質標準( $\text{SiO}_2 < 50 \text{ mg/L}$ )<sup>(經濟部工業局, 1995)</sup>，且此時滲出液中總矽含量大多以溶解性矽為主；而 TOC 的去除率則約為 50%左右。



表 4.5 不同前處理程序配合薄膜微過濾時滲出液之水質狀況

	原始廢水	混凝前處理 配合薄膜微過濾	混凝/膠凝前處理 配合薄膜微過濾
濁度(NTU)	196.5	0.3	0.2
TOC (mg/L)	34.7	16.4	16.9
總矽濃度 (mg/L as SiO <sub>2</sub> )	489.0	29.57	27.42
溶解性矽濃度 (mg/L as SiO <sub>2</sub> )	58.1	24.5	26.3

\*上述實驗結果為三次之平均值

然而，經混凝、混凝/膠凝前處理配合薄膜微過濾所得滲出液水質差異雖然不大，但因單純混凝處理之水樣經長期性過濾試驗後，清水通量回復率下降的比例及薄膜不可逆阻力上升的程度皆大於混凝/膠凝處理後之水樣；也就是說，單純混凝處理的水樣經長時間過濾後造成薄膜阻塞的機會遠大於混凝/膠凝處理後之水樣。而於混凝後再接以膠凝程序進行前處理則可減緩薄膜阻塞現象及增加薄膜通量，因此膠凝程序是有其存在的必要性。



#### 4.3.1.3 添加氧化劑對薄膜清水通量回復率之影響

過去許多研究皆利用氧化劑以去除水中之色度，由於工業廢水所產生之色度部份是由有機物所造成，因此添加氧化劑將可氧化廢水所含有機物質。而在氧化層研磨廢水中 TOC 濃度約為 32.83 ~ 51.41 mg/L，經混凝/膠凝處理配合薄膜微過濾後 TOC 濃度可降低至 16.0 mg/L 左右，利用此程序所移除的 TOC 應為薄膜所阻留，推論造成薄膜阻塞的原因除小顆粒累積於薄膜孔隙外，有機物亦可能使孔隙阻塞。針對此點，本研究於混凝/膠凝程序後添加次氯酸鈉作為氧化劑，利用其氧化能力分解水中有機物質，評估是否可減輕薄膜的不可回復阻力，使清水通量回復率上升。

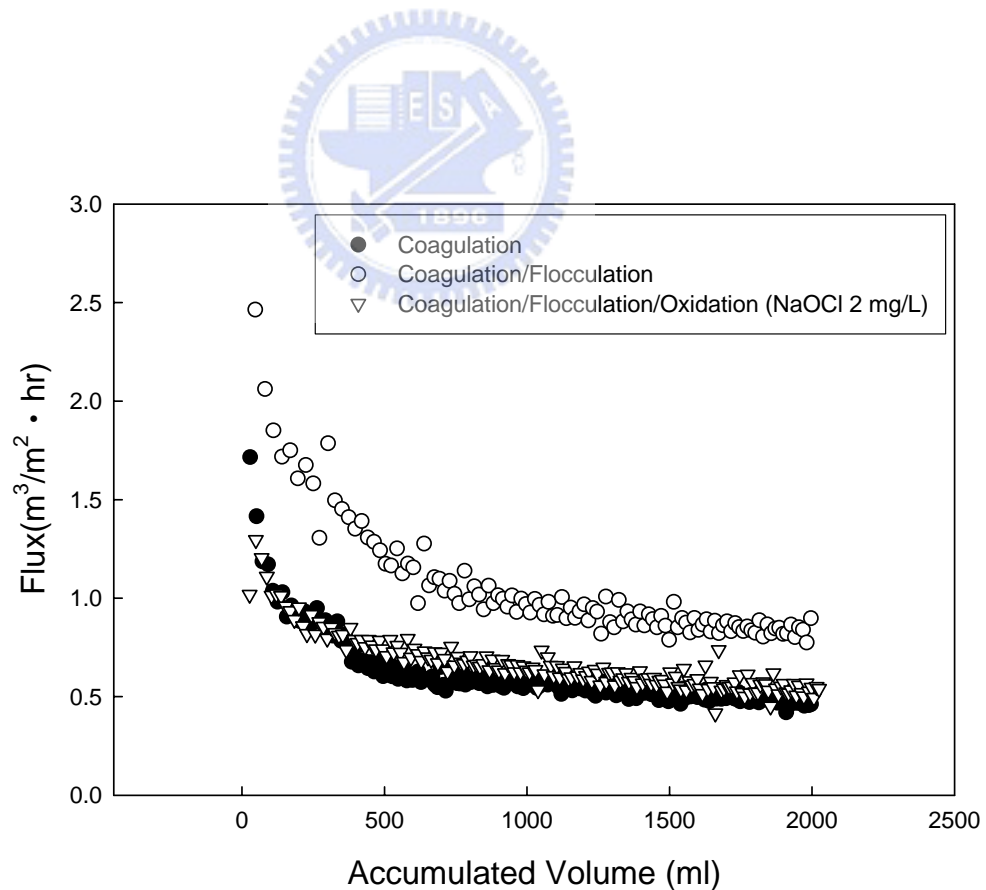


圖 4.19 混凝/膠凝程序後添加氧化劑對薄膜通量之影響

觀察圖 4.19 可得知，於混凝/膠凝程序後添加氧化劑再接以薄膜微過濾所得之穩定通量與單純混凝前處理時差異不大，此現象可能是因為氧化劑的氧化能力使膠凝劑斷裂導致膠羽破碎，或因攪拌時間增加而使得顆粒粒徑縮小，因而造成其穩定通量下降至與單純混凝前處理時差不多。經反沖洗程序後發現，添加氧化劑(2 mg/L as NaOCl)處理後水樣之薄膜清水通量回復率確實可提升至 92.7%，而薄膜不可回復阻力則降至  $1.20 \times 10^{-7}$  m；觀察出流水水質狀況，則發現 TOC 值變化不大，此現象可能是因有機物被礦化，所以導致出流水 TOC 值變化不明顯。但本研究目前尚無法確定可使薄膜清水通量回復率提升所需的合適氧化劑劑量且實際反應機制尚不明確，可待後續深入探討。



### 4.3.2 混凝對薄膜積垢之影響

薄膜過濾程序中，研磨廢水所含懸浮顆粒及混凝、混凝/膠凝處理後所產生之膠羽會累積於薄膜表面且形成濾餅，或是阻塞於孔洞裡使通量迅速下降。由於阻塞的情形非常複雜，不易以理論闡述；但為瞭解薄膜過濾時通量衰減的原因，在此以 MFI(modified fouling index)作為積垢機制探討的指標。而由(4.2 式)可推論出下式

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu R_m}{A\Delta P} + \frac{\mu J}{2A^2\Delta P} V \quad (4.5)$$

式中  $A$  為薄膜有效過濾面積， $t$  為過濾時間， $V$  為濾液累積體積， $J$  則為積垢潛能(fouling potential)；以  $t/V$  對  $V$  作圖，將可瞭解過濾時造成薄膜積垢的主要原因。Boerlage *et al.* (1999)提到，以  $t/V$  對  $V$  作圖所表現出的過濾機制可分為三個階段，第一階段為主要由孔洞阻塞過濾(blocking filtration)所引起的濾液通量快速下降情形；第二階段主要為濾餅過濾(cake filtration)所引起的通量下降現象，其斜率即為 MFI 指標；第三階段則為濾餅過濾並壓縮(cake filtration with compression)現象，濾液難以通過。本研究欲探討未經處理之研磨廢水及混凝、混凝/膠凝後水樣過濾時之作用機制。

圖 4.20 即為不同前處理程序後之水樣進行薄膜微過濾所得  $t/V$  對  $V$  作圖。由圖中可發現，未經處理的原水顆粒粒徑小容易阻塞，於濾程開始之瞬間阻塞薄膜，導致孔洞阻塞過濾機制在此不易觀察；且此時濾液難以通過，應以濾餅過濾且壓縮機制為主。而混凝、混凝/膠凝前處理後水樣進行過濾時，於濾液累積至 700 ml 時出現轉折點，由此可推論在濾液累積至 700 ml 前是以孔洞阻塞過濾為主要機制，隨著過濾時間增加，達穩定流通量後則以濾餅過濾機制為主；然而，濾餅過濾並壓縮機制於此處理條件下並不明顯，應將過濾時間再增長才可觀

察得此現象。

因薄膜過濾時第一階段是以孔洞阻塞過濾為主要機制，而於混凝處理後添加膠凝劑膠凝使廢水中的顆粒再次成長將使顆粒較不易阻塞於孔隙裡，所以第一階段濾液累積量會比單純混凝處理時為多，因此達相同累積濾液所需時間較單純混凝前處理時為短。而當過濾機制以濾餅過濾為主時，可以該段之斜率表示薄膜阻塞現象，當斜率越大代表阻塞越為嚴重；因此觀察圖 4.20 中濾液累積體積大於 700 ml 後之斜率可發現，單純混凝前處理之斜率較混凝/膠凝前處理時為高，顯示阻塞情形較為嚴重；由此亦可知，研磨廢水經混凝/膠凝前處理後將可大幅減輕薄膜阻塞的程度。

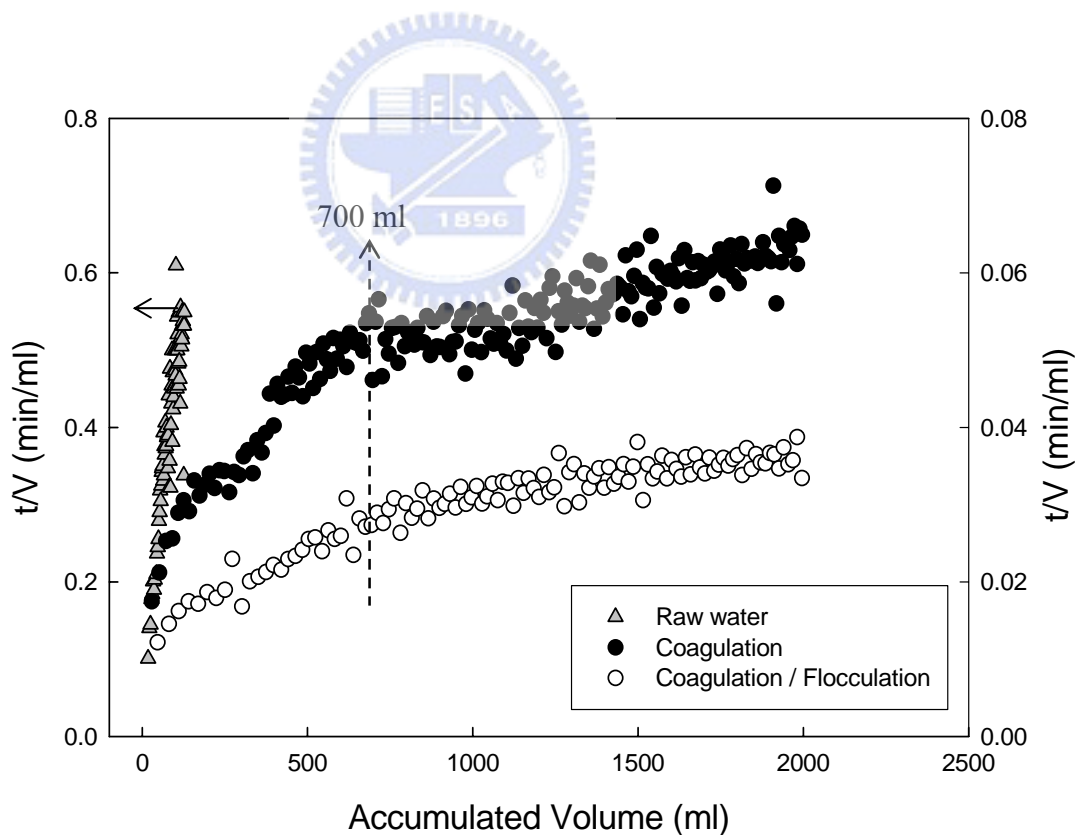


圖 4.20 不同前處理程序之水樣進行薄膜過濾之  $t/V$  對  $V$  關係

### 4.3.3 膠羽特性及顆粒粒徑與薄膜過濾之關係

影響薄膜過濾之通量的因子除水中顆粒大小外，混凝程序所產生之膠羽的密度、形狀及強度等相關性質亦可能對通量造成影響。因此，為探討於不同 pH 值下混凝處理後水樣所含膠羽之特性及顆粒粒徑對薄膜通量之影響，於實驗中採集各處理條件下之膠羽進行自由沉降試驗以瞭解膠羽性質，並取混凝後水樣之上澄液分析顆粒粒徑分佈狀況及濁度，用以比較各項指標與薄膜通量之關係。

#### 4.3.3.1 膠羽特性對薄膜通量之影響

實驗中將膠羽置於一自由沉降筒中進行自由沉降試驗，並測定沉降過程中膠羽達到終端速度後之速度及粒徑值，代入 Tambo 與 Watanabe(1979)所修正之 Stoke's 公式，以求得膠羽有效密度。並將粒徑及膠羽有效密度取雙對數迴歸分析即可求得膠羽之碎形維度  $D_f$ ，相關分析數據列於表 4.6。

由表 4.6 可發現，各混凝條件下之膠羽密度、終端沉降速度、大小及碎形維度與薄膜通量間無明顯相關性。當 pH 值為 9 時混凝效果不佳，雖生成之膠羽大小與其他條件下差異不大，但膠羽數量不多且上澄液中仍含有大量的細小顆粒，導致薄膜通量不佳；而其膠羽沉降速度較快且密度大，推測應為此 pH 值下二氧化矽顆粒與其他金屬鹽類形成沉澱物所導致<sup>(Sheikholeslami and Bright, 2002)</sup>。

而當 pH 值為 6、7 時，屬混凝效果較佳的條件且薄膜通量較好；但觀察其膠羽大小、終端沉降速度及密度則發現與薄膜通量間無明顯關聯。因為肉眼可看見之膠羽應為總懸浮溶液中的較大之顆粒，大顆粒雖然可減少薄膜阻塞的機會，但其沉降的速度及密度對於薄膜通量

並沒有顯著的影響；然而，若水溶液中尚含有大量細小顆粒將使薄膜通量變差。因此，小顆粒於水樣中所佔總顆粒數之比例對薄膜通量造成之影響應較大。

表 4.6 不同混凝條件下膠羽特性及上澄液濁度與薄膜通量之關係

pH	4	5	6	7	8	9
平均粒徑 (mm)	1.38	1.69	1.01	0.97	0.84	1.01
終端速度 (mm/sec)	4.78	6.62	3.45	4.43	2.24	12.93
有效密度 (kg/m <sup>3</sup> )	9.69	10.41	13.33	19.58	11.32	71.90
碎形維度 (D <sub>f</sub> )	1.77	1.56	1.38	1.43	1.94	1.34
上澄液濁度 (NTU)	67.5	49.3	2.0	2.5	93.3	160.9
清水通量 回復率(%)	76.6	77.6	87.3	84.8	83.8	37.7
$\bar{J}/J_0$ ( $\times 10^{-2}$ )	0.75	0.96	2.11	1.68	1.16	0.31

#### 4.3.3.2 顆粒粒徑對薄膜阻塞之影響

由上述實驗結果發現，膠羽特性與薄膜通量間關係並不顯著，因此為觀察水體中小顆粒對通量的影響，則採上澄液分析顆粒粒徑分佈狀況及濁度值。因小顆粒較難以沉降將繼續懸浮於上澄液中，所以採上澄液作分析可判斷水體中細小顆粒的狀況。不同 pH 值下混凝處理後水樣上澄液的粒徑分佈狀況如圖 4.21 所示，而時間對薄膜通量關係則如圖 4.22。



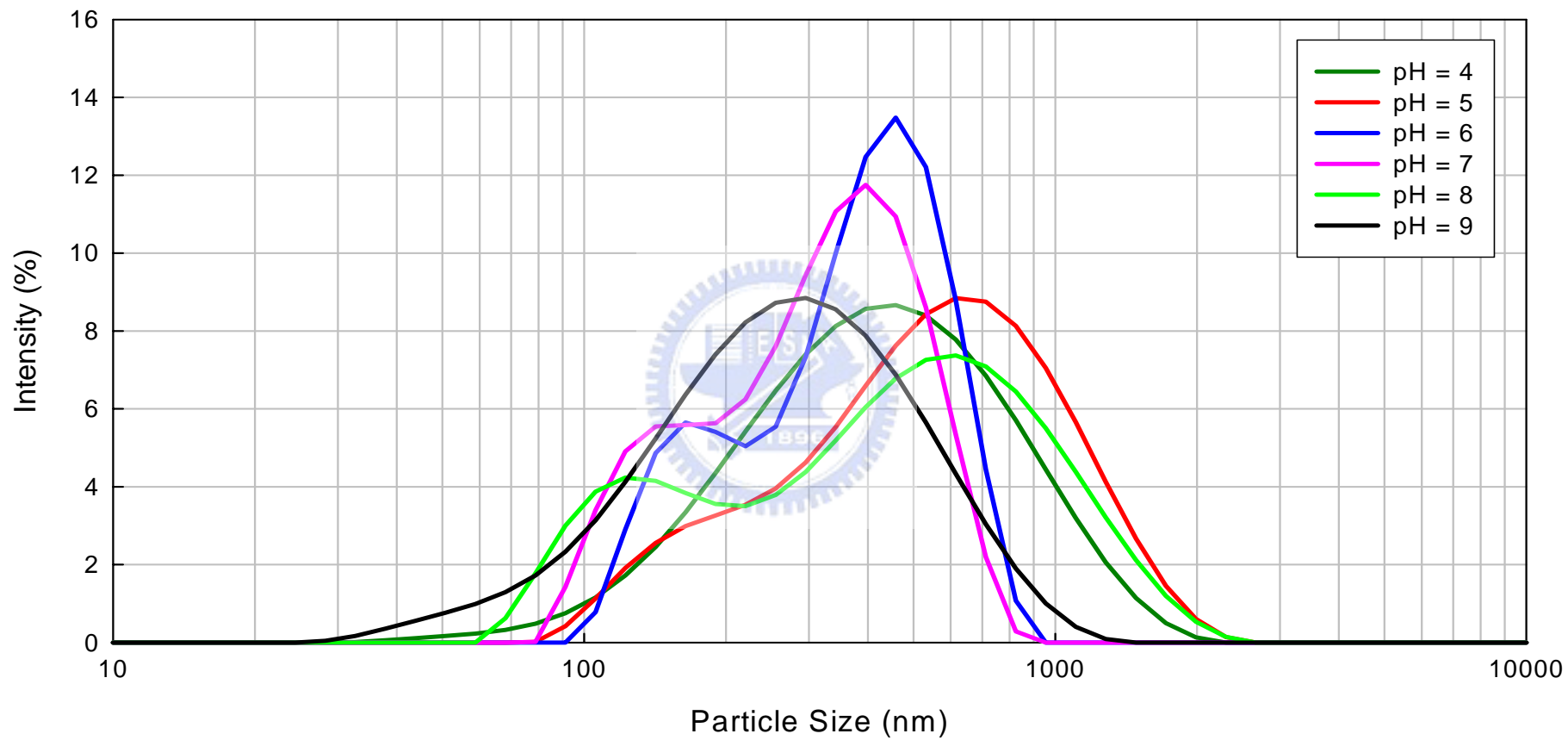


圖 4.21 不同 pH 值下混凝沉澱處理後水樣上澄液之粒徑分佈狀況

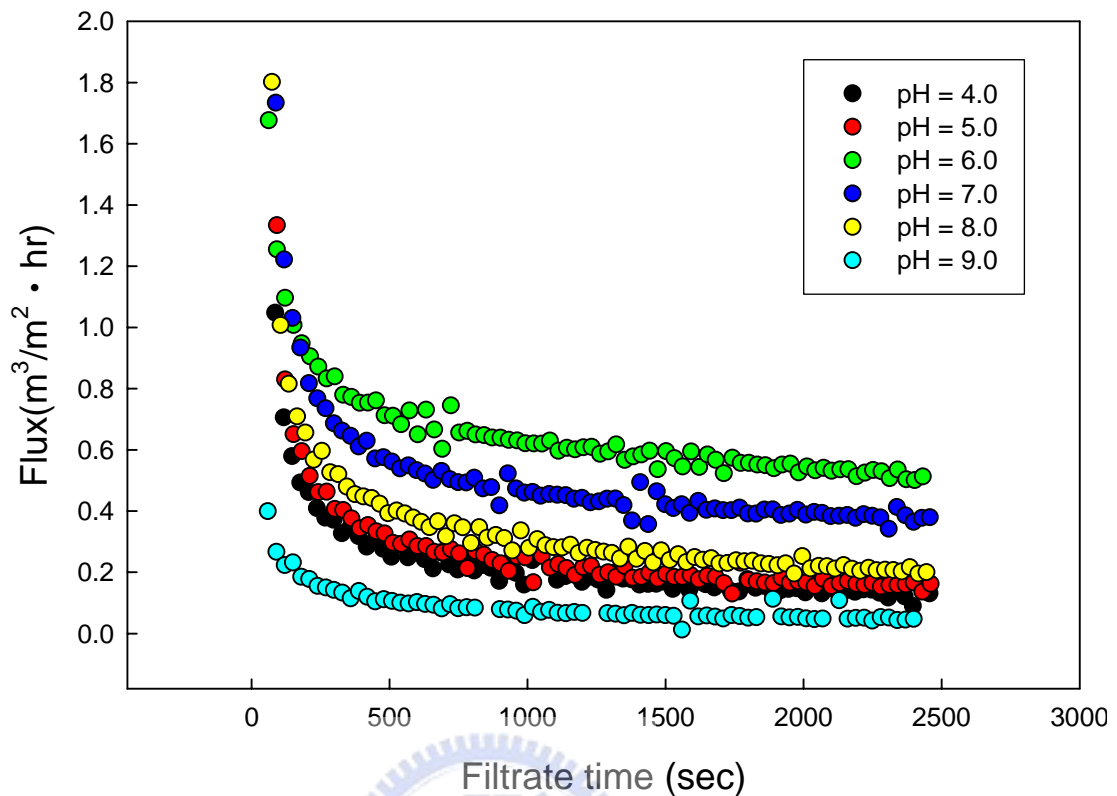


圖 4.22 不同 pH 值下混凝沉澱處理後水樣薄膜通量隨時間之變化情形

由表 4.6 實驗結果發現，靜置後之上澄液殘餘濁度值較低者，相對的薄膜通量較高且反洗後之清水通量回復率較佳，此緣起於上澄液的濁度值主要是由水體中無法沉降之小顆粒所造成，所以當濁度值較高時則表示其中小顆粒的含量較多；且於本研究進行薄膜過濾試驗時為避免膠羽沉降，故以磁石攪拌使水溶液呈現懸浮狀態，但因顆粒向下沉降而水流過濾方向朝上，因此受重力影響較小之小顆粒將隨水流先阻塞於薄膜表面。所以當水體中小顆粒含量多時將會造成阻塞薄膜，使得薄膜通量下降且清水通量回復率不佳。

然而，由圖 4.21 之結果發現，經混凝處理後靜置之上澄液顆粒粒徑分佈狀況可分為單峰分佈及雙峰分佈。當 pH 值為 4、5、9 時，上澄

液所含小顆粒為單峰分佈，且 pH 值為 5 時之顆粒粒徑大於 pH 值 4，而 pH 值 4 之粒徑則大於 pH 值 9 的狀況。對照薄膜通量發現，顆粒粒徑呈單峰分佈時，所含顆粒粒徑越大則薄膜通量越高。

但在 pH 值為 6、7、8 時，上澄液小顆粒則呈現雙峰分佈，此時粒徑較大之顆粒所佔比例將影響薄膜通量；由顆粒大小分佈狀況來看，pH 值為 6 時水體中粒徑較大之顆粒偵測所得之強度較 pH 值為 7 時高，可推測 pH 值 6 時粒徑較大的顆粒佔總顆粒數之比例較高。此三種 pH 值下粒徑較大之顆粒所佔比例有  $\text{pH } 6 > \text{pH } 7 > \text{pH } 8$  之關係，再對照其通量隨時間變化關係圖可發現，當粒徑較大之顆粒所佔比例較多時，較不易阻塞薄膜而使薄膜平均通量較高。由此可知，若小顆粒粒徑為單峰分佈時則顆粒粒徑為影響通量的主因；但若為雙峰分佈時則粒徑較大之顆粒所佔比例將為影響薄膜通量之主因。

影響薄膜通量之因素除小顆粒之粒徑分佈狀況外，顆粒濃度(數量)亦為一重要因子。若水體中小顆粒粒徑分佈狀況相似時，顆粒濃度較高者將使薄膜通量下降，且薄膜阻塞情形較為嚴重。由上述結果得知，由於小顆粒容易阻塞薄膜，因此若水體中顆粒平均粒徑增大，但小顆粒數量依然佔多數時仍會導致薄膜通量變差；若要探討水體中膠羽顆粒大小對薄膜通量之影響時，應於水中所含小顆粒數量差異不大時比較，所得之結果較為合理。

## 第五章 結論與建議

### 5.1 結論

1. 混凝沉澱處理氧化層 CMP 廢水時，以多元氯化鋁作為混凝劑之處理效能較佳，且最適處理區間落於偏酸性範圍(pH 值為 5~7)，劑量則以 30 mg/L 較為適當，於此條件下之處理機制以電性中和為主。
2. 混凝沉澱處理時，水溶液中溶解性矽之移除效果隨 pH 值上升而增加，亦隨混凝劑劑量增加而增加。而各混凝劑對總矽之最大莫耳移除比將隨原水初始濃度值而改變；當原水初始濃度越高時，總矽之最大莫耳移除比越大。且混凝試驗所需之混凝劑劑量與廢水中所含總矽濃度呈線性關係。
3. 未經處理之氧化層 CMP 廢水進行薄膜微過濾時阻塞情形相當嚴重，而以混凝前處理後則使薄膜通量下降趨勢明顯減緩；再經微量陽離子性 PAA 膠凝可有效放大廢水中懸浮顆粒粒徑，使薄膜通量上升至未添加膠凝劑時的兩倍，且可減少薄膜積垢現象，使反洗後之清水通量回復率上升。
4. 經長期性薄膜微過濾試驗發現，若單純以混凝作為薄膜前處理程序時，經多次過濾、反洗後薄膜之不可回復阻力上升情形較以混凝/膠凝前處理時嚴重；因此，有必要於前處理程序添加膠凝劑以減少薄膜阻塞現象。
5. 混凝處理後水樣中膠羽之特性(如：密度、沉降速度及碎形維度)與薄膜通量無明顯相關性；但水中小顆粒粒徑分佈狀況及數量為造成薄膜清水通量回復率下降的主因。

6. 以混凝/膠凝前處理結合薄膜微過濾處理氧化層 CMP 廢水所得之出流水已可作為冷卻水塔循環用水，且其佔地面積小、可減少化學藥劑用量及污泥產量，顯示此程序實為可選擇之處理程序。

## 5.2 建議

1. 氧化劑之添加對薄膜清水通量回復率確有助益，但所需劑量及反應機制尚不明確，可待後續深入探討。
2. 氧化層 CMP 廢水於不同混凝條件下靜置後之上澄液顆粒粒徑呈現單峰分佈及雙峰分佈兩種狀況，對於薄膜通量所造成之影響亦不同；其中，顆粒粒徑分佈狀況不同的原因及薄膜阻塞的程度仍有探討的空間。
3. 嘗試將膜片自支撐層(support)取下以 SEM 觀察，將可更清楚瞭解薄膜阻塞的原因。

## 參考文獻

- Allen, S. D. and Golden, J. H. (2002). Process and apparatus for high flow and low pressure impurity removal. *United States Patent*, No. 6,428,705, August 6.
- Brady, D. M.; Frisch, M. A.; Campbell, D. E.; Nguyen, T. and James, D. K. (2002). Process for treating aqueous waste containing copper and copper CMP particles. *United States Patent*, No. 6,398,964, June 4.
- Bilstad, T. (1997). Membrane operations. *Water Science and Technology*, 36(2-3), pp.17-24.
- Bourgeois, K. N.; Darby, J. L. and Tchobanoglous, G. (2001). Ultrafiltration of wastewater : effects of particles, mode of operation, and backwash effectiveness. *Water Research*, 35(1), pp. 77-90.
- Boerlage, F. E.; Kennedy, M. D.; Aniye, M. P.; Abogrean, E. M.; Galjaard, G. and Schippers, J. (1999). Monitoring particulate fouling in membrane systems. *Water Science and Technology – Water Supply*, 17(1), pp.213-224.
- de Barros, S. T. D.; Andrade, C. M. G.; Mendes, E. S. and Peres, L. (2003) Study of fouling mechanism in pineapple juice clarification by ultrafiltration. *Journal of Membrane Science*, 215, pp. 213-224.
- Duan, J. and Gregory, J. (2003). Coagulation by hydrolyzing metal salts. *Advances in Colloid and Interface Science*. 100-102, pp. 475-502.
- Filson, J.L.; Kemp, P. M.; Kaars, S.R. and Sassaman, Jr., Frank L. (2002). Ion exchange removal of metal ions from wastewater. *United States Patent*, No. 6,346,195, February 12.
- Faust, S. D. and Aly, O. M. (1999). Chemistry of Water Treatment 2nd Edition. Chap. 6. Removal of Particulate Matter by Coagulation. *LEWIS*.
- Fan, L.; Harris, J. L.; Roddick, F. A. and Booker, N. A. (2001). Influence of the characteristics of natural organic matter on the fouling of microfiltration membranes. *Water Research*. 35(18), pp.4455-4463.
- Golden, J. H.; Small, R.; Pagan, L.; Shang, C. and Raghavan, S. (2000). Evaluating and treating CMP wastewater. *Semiconductor International*, Oct., pp.85-98.
- Gallup, D.L.; Sugiaman, F.; Capuno, V. and Manceau, A. (2003). Laboratory investigation of silica removal from geothermal brines to control silica scaling and produce usable silicates. *Applied Geochemistry*, 18(10), pp.1597-1612.
- Hammer, J.; Richter, A.; Kraus, W. and Petermann, H. D. (2003). Method and an apparatus for treating wastewater from a chemical-mechanical polishing process used in chip fabrication. *United States Patent*, No. 6,506,306, January 14.
- International Technology Roadmap for Semiconductors 2002 Update. *Semiconductor Industry Association*. (2002)
- Iler, R. K. (1979). The Chemistry of Silica - Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry. Chap. 1-3. *John Wiley & Sons*.



- Jiang, W. and Huang, C. (2002). Effect of pre-coagulation on ultrafiltration of fine particles from CMP process in semiconductor industry. *Membranes in Drinking and Industrial Water Production Proceedings*, 5th conference, Sep., pp.519-524.
- Krulik, G. A.; Kramasz, K.; Golden, J. H.; Small, R. J.; Shang C. and Pagan, L. (2001). Semiconductors copper CMP wastewater chemistry and treatment. *Ultrapure Water*, Sep., pp.29-38.
- Li, D. H. and Granczarczyk, J. J. (1987) Stroboscopic determination of settling velocity, size and porosity of activated flocs. *Water Research*, **21**, pp. 257-262.
- Lai, C.L. and Lin, S.H. (2003). Electrocoagulation of chemical mechanical polishing (CMP) wastewater from semiconductor fabrication. *Chemical Engineering Journal*. 95(1-3), pp.205-211.
- Lee, S. A.; Fane, A. G; Amal, R. and Waite, T. D. (2003). The effect of size and structure on specific cake resistance and compressibility in dead-end microfiltration. *Separation Science and Technology*. 38(4), pp.869-887.
- Mallevalle, J.; Odendaal, P. E. and Wiesner, M. R. edited. (1996). Water Treatment Membrane Processes. Chap. 4,11. *McGraw-Hill*.
- Mulder, M. (1991) Basic principles of membrane technology. Chap. 1,2,4,7. *MAW CHANG*.
- Nurdogan, Y.; Goldman E.; Dawes, S. S. (1998). Optimizing chemical treatment of a power plant water softener. *Water Science and Technology*, 38(4-5), pp. 347-354.
- Pernitsky, D. J. and Edzwald, J. K. (2003). Solubility of polyaluminium coagulants. *Journal of Water Supply : Research and Technology*. pp. 395-406.
- Roques, H. (1996). Chemical Water Treatment - Principles and Practice. Chap. 8. Silica Removal. *VCH*.
- Sassaman, Jr., Frank L.; Filson, J. L. and Kemp, P. M. (2001). Removing metal ions from wastewater. *United States Patent*, No. 6,315,906, November 13.
- Stanley, L.C. and Ogden, K.L. (2003). Biosorption of copper (II) from chemical mechanical planarization wastewaters. *Journal of Environmental Management*. 69(3), pp.289-297.
- Sheikholeslami, R. and Bright, J. (2002). Silica and metals removal by pretreatment to prevent fouling of reverse osmosis membranes. *Desalination*. 143, pp.255-267.
- Sugita, H; Bando, Y. and Nakamura, M. (1998a). Removal of silica from geothermal brine by seeding method using silica gel. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 31(1), pp. 150-152.
- Sugita, H.; Suzuki, R.; Bando, Y. and Nakamura, M. (1998b). Effect of aluminum ion on silica removal from geothermal brine by seeding method using silica gel. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 31(3), pp.462-464.
- Song, L. (1998). Flux decline in crossflow microfiltration and ultrafiltration : mechanisms and modeling of membrane fouling. *Journal of Membrane Science*, 139, pp. 183-200.

Tambo, N. and Watanabe, Y. (1979). Physical characteristics of Floccs-I. The floc density function and aluminum floc. *Water Research*, **13**, PP. 409-419.

Ueda, A.; Kato, K.; Mogi, K.; Mroczek, E. and Thain, I.A. (2003). Silica removal from Mokai, New Zealand, geothermal brine by treatment with lime and a cationic precipitant. *Geothermics*, 32(1), pp.47-61.

Winston Ho, W. S. and Sirkar, K. K. edited. (1992). Membrane Handbook. Chap. 32. Theory for Deadend Microfiltration. *VNR*.

Yang, G.C.; Yang, T.Y. and Tsai, S.H. (2003). Crossflow electro-microfiltration of oxide-CMP wastewater. *Water Research*. 37(4), pp.785-792.

Zhang, M. and Song, L. (2000). Pressure-dependent permeate flux in ultra and microfiltration. *Journal of Environmental Engineering*. 126(7), pp. 667-674.

經濟部工業局八十四年度專案計畫執行成果報告—台灣地區工業專用供水系統整體規劃，經濟部工業局，民國 84 年。

張俊彥，積體電路製程及設備技術手冊，中華民國經濟部技術處，民國 86 年。

甘其銓、黃志彬，碎形維度於淨水處理上之應用，自來水會刊，第十八卷第三期，17-25，民國 88 年。

土肥俊郎著，王建榮、林必窵、林慶福編譯，半導體平坦化 CMP 技術，全華科技圖書，民國 89 年。

劉訓瑜，化學機械研磨廢水混凝沉澱效能之評估，國立交通大學環境工程研究所碩士論文，民國 89 年。

涂佳薇，半導體化學機械研磨(CMP)廢液之資源化處理研究，國立成功大學資源工程研究所碩士論文，民國 90 年。

連介宇，半導體工廠化學機械研磨廢水以浮除程序處理之研究，國立台灣科技大學化學工程研究所碩士論文，民國 90 年。

范文彬，利用電聚浮除法處理半導體業 CMP 廢水之研究，淡江大學水資源及環境工程研究所碩士論文，民國 90 年。

吳宏基，以超過濾薄膜結合混凝前處理回收半導體工業之研磨廢水，國立交通大學環境工程研究所碩士論文，民國 90 年。

羅金生，半導體廠化學機械研磨(CMP)廢水回收再利用可行性評估，國立臺灣大學環境工程學研究所碩士論文，民國 90 年。

黃信仁，半導體工廠化學機械研磨廢水之處理研究，國立台灣科技大學化學工程研究所碩士論文，民國 90 年。

曾國祐，以超過濾處理半導體廠研磨廢水之研究，國立台灣科技大學化學工程研究所碩士論文，民國 91 年。

邱顯盛，以電化學法處理化學機械研磨廢水，國立交通大學環境工程研究所碩士論文，民國 91 年。

李啟旻，添加界面活性劑於電聚浮除法處理化學機械研磨(CMP)廢水之研究，*國立臺灣大學環境工程學研究所碩士論文*，民國 92 年。

陳彥旻，半導體業化學機械研磨廢水回收處理再利用技術研究，*國立成功大學環境工程研究所碩士論文*，民國 92 年。

楊叢印，結合電過濾電透析技術處理 CMP 廢水並同步產製電解水之研究，*國立中山大學環境工程研究所博士論文*，民國 92 年。

科學園區事業廢氣、廢水處理設施功能提升輔導，*科學園區管理局*，民國 92 年 12 月。

