

國立交通大學

工學院專班永續環境科技學程

碩士論文

UF 薄膜處理單元矽酸積垢清洗策略研究

Cleaning strategies for the silica fouling on ultrafiltration membrane

研究生：李正周

指導教授：黃志彬 博士

中華民國九十八年五月

UF 薄膜處理單元矽酸積垢清洗策略研究

研究生：李正周

指導教授：黃志彬 博士

國立交通大學工學院碩士專班永續環境科技學程

摘要

半導體及光電與平面顯示器產業廢水回收在法令規範回收率的壓力及自然資源保護的觀念提升之下被日漸重視，其中含高單位濁度及複雜組成的化學機械研磨廢水回收技術也持續進步中。但礙於廢水特性使得回收水處理單元常因堵塞而降低回收效率，其中又以溶解矽因為分子量小且存在廢水中的化學性質穩定，即使以混凝沉澱技術亦不易將之去除而使得回收水系統中的薄膜單元發生結垢或積垢。

本研究針對已被矽酸積垢的超過濾薄膜設計不同時間、藥劑 pH 條件及溫度加以清洗，以計算清洗後薄膜通量恢復率及藉由電子顯微鏡拍攝薄膜表面狀態評估積垢清洗效果。研究結果發現以鹼液(pH11)、60 分鐘及 50°C 的條件下清洗效果最好。三種不同清洗條件中又以溫度提升的效應最明顯。由於實驗初期即以實廠可以應用的條件為設計參考，針對實廠實際狀況稍微調整後即可以直接投入清洗。另實驗過程中觀察到薄膜孔隙會因為積垢堆積而被撐大，或因化學清洗造成薄膜損傷，適度縮短清洗週期避免積垢過度累積或是調整清洗條件都是可以避免清洗後薄膜過濾效能下降的方法。

關鍵字： CMP、薄膜、化學清洗、廢水回收、溶解矽酸、超過濾

Cleaning strategies for the Silica fouling on ultrafiltration membrane

Student : Chengcho Li

Advist : Chihpin Huang

Abstract

In recent years, the recycle of wastewater has increasing gained the traction in the industry of Semiconductor and Photonics. The value of wafer recycling is not only supported by government regulations but also the fashion of environmental friendly industry. The recycle techniques for the high turbidity and complex-compositon CMP wastewater continue to improve; however, the recycle efficiency is low due to the nature of sewage that easy to cause fouling and scaling during the recycling process. The dissolved silica will enhance fouling and scaling on the membrane unit due to it is not easy to be removed from the wastewater via the coagulation precipitation because of the small molecular weight and stable chemical property.

This study investigated the cleaning strategies for the Silica fouling on ultrafiltration membrane by taking into account variables of time, pH of chemical solutions and temperature for cleaning. The cleaning efficiency was evaluated by the recovery rate of the flux as well as the surface condition of the membrane under electron microscope. The experimental data showed that the best cleaning efficiency can be received under the condition of 60 minutes cleaning time and the temperature of 50°C with pH11 alkali solution. Among the three variables in this experiment, the elevation of temperature resulted the most positive effect to the cleaning efficiency. The experiment was virtually designed to meet the condition in a real fab; with minor modifications, the data is applicable on-the-spot to the fab. The experiment also observed membrane pore enlargement that maybe incurred by fouling pile-up or over cleaning. Ways to avoid the degrading filter efficiency of the membrane include shortening clean cycle to eliminate fouling pile-up and adjusting cleaning conditions.

Key words: CMP, Membrane, Chemical Clean, Wastewater recycle, Dissolved Silica, ultrafiltration membrane

誌謝

「時過然後學，則勤苦而難成」。父親在我入學前送了這樣一句話，除了教訓我年少時的不求上進之外，更提醒我要珍惜及認真面對踏入職場後難得的再學習機會。如今回想過去在交大的學習的確也感受到因為必須同時兼顧學業、家庭與工作的勤苦，尤其在過程中又經歷成家、生子、轉職等等人生中的大事，如今完成學業便算是苦盡甘來並且甘之如飴了。

在此首先感謝恩師 黃志彬教授、袁如馨教授、口試委員周珊珊博士及校內外各位師長的諄諄教誨、循循善誘，在學業及處世方面給予不間斷的指導、引導及關心。感謝思穎(馬路)、育俊、世如(賴打)、雅茹(OK)、文彬及各位學校夥伴的協助與切磋鼓勵，實驗才能順利完成；尤其是思穎，焦頭爛額於自己的論文之際仍撥空協助我的實驗，感謝你的無私與慷慨。感謝家人的支持，讓我即使遇到逆境也會因為你們的愛與包容而有源源不絕的動力持續研究。也承蒙公司同仁及主管提供工作上的協助，讓我可以同時發展學業。一切都是推動我前進的力量，感謝你們。最後感謝交通大學提供了所有人一個優良的學習環境及豐富的學習資源，個人十分榮幸可以在這裡研讀。

謹以本論文及本感謝函獻給親愛的師長、夥伴及家人。若日後能有小小成就，希望可以將榮耀歸於各位。再次獻上由衷的感謝及祝福。

目 錄

中文摘要	i
英文摘要	ii
誌謝	iii
目錄	iv
表目錄	vi
圖目錄	vii
一、前言	1
1.1 研究緣起	1
1.2 研究目的	2
二、文獻回顧	3
2.1.0 CMP 廢水之基本資料	3
2.1.1 CMP 廢水之種類	4
2.1.2 CMP 廢水之水質與水量	5
2.1.3 CMP 廢水處理技術	7
2.2.0 薄膜的結垢與積垢及其影響	16
2.2.1 結垢/積垢對水處理系統的影響	16
2.2.2 矽酸廢水在薄膜上之結垢方式	19
2.3.0 薄膜清洗技術	21
2.3.1 UF 薄膜介紹	22
2.3.2 UF 薄膜清洗方式	24
三、實驗設計及研究方法	28
3.1.0 研究架構	28
3.2.0 實驗流程	29
3.2.1 實驗方法	29
3.3.0 實驗器材	35
四、實驗結果與討論	37
4.1 薄膜積垢觀察	37
4.1.1 第一階段薄膜觀察（清洗前）	37
4.1.2 UF 過濾過程中矽酸濃度變化觀察	40
4.1.3 UF 過濾過程中通量變化觀察	41
4.2 清洗效果確認	43
4.2.1 清洗時間對薄膜清洗的影響	43
4.2.2 清洗 pH 條件對清洗的影響	50
4.2.3 不同清洗溫度清洗後結果討論	57
4.2.4 綜合討論	61
五、結論與建議	64

5.1	結論	64
5.2	建議	65
參考文獻		66



表 目 錄

表 2-1	CMP 廢水分類	4
表 2-2	CMP 廢水處理的特性及優劣比較	15
表 2-3	常用的清洗藥劑分類	21
表 2-4	常見 UF 薄膜之構造、材質及組成	22
表 3-1	實驗條件設計表	33
表 3-2	實驗器材及設備列表	36
表 4-1	不同清洗時間清洗後薄膜通量及恢復率	44
表 4-2	不同條件 pH 清洗後薄膜通量及恢復率	50
表 4-3	不同溫度清洗後薄膜通量及恢復率	57



圖目錄

圖 2-1	CMP 研磨示意圖	3
圖 2-2	CMP 廢水處理及回收流程與積垢	18
圖 2-2-a	過濾器積垢	18
圖 2-2-b	排水管路積垢	18
圖 2-2-c	薄膜積垢電顯觀察	18
圖 2-3	不同條件二氧化矽之聚集行為	19
圖 2-4	薄膜阻塞機制	20
圖 2-5	矽酸在不同 pH 值下之物種所佔比例曲線圖	24
圖 2-6	常見薄膜清洗流程	27
圖 3-1	研究架構	28
圖 3-2	第一階段實驗示意圖	30
圖 3-3	密閉系統製造積垢薄膜示意圖	31
圖 3-4	通量測量膜組示意圖	34
圖 3-5	薄膜切割測試通量及 SEM 樣本	34
圖 3-6	攪拌清洗薄膜清洗方式	34
圖 4-1	未使用薄膜表面電顯觀察 ($\times 10,000$)	38
圖 4-2	未使用薄膜表面電顯觀察 ($\times 55,000$)	38
圖 4-3	過濾後薄膜表面電顯觀察 ($\times 10,000$)	39
圖 4-4	過濾後薄膜表面電顯觀察 ($\times 50,000$)	39
圖 4-5	已積垢薄膜膜面之 EDS 圖譜	40
圖 4-6	過濾期間矽酸溶液濃度之變化	41
圖 4-7	過濾期間薄膜通量之變化	43
圖 4-8	不同清洗時間清洗後之薄膜通量恢復率	45
圖 4-9	不同清洗時間清洗後薄膜通量比較	45
圖 4-10	清洗 10 分鐘後薄膜表面電顯觀察 ($\times 10,000$)	47
圖 4-11	清洗 10 分鐘後薄膜表面電顯觀察 ($\times 50,000$)	47
圖 4-12	清洗 30 分鐘後薄膜表面電顯觀察 ($\times 10,000$)	48
圖 4-13	清洗 30 分鐘後薄膜表面電顯觀察 ($\times 50,000$)	48
圖 4-14	清洗 60 分鐘後薄膜表面電顯觀察 ($\times 10,000$)	49
圖 4-15	清洗 60 分鐘後薄膜表面電顯觀察 ($\times 50,000$)	49
圖 4-16	不同 pH 條件清洗後薄膜通量恢復率	51
圖 4-17	不同 pH 條件清洗後薄膜通量比較	51
圖 4-18	pH9 鹼液清洗 60 分鐘後薄膜表面電顯觀察 ($\times 10,000$)	53
圖 4-19	pH9 鹼液清洗 60 分鐘後薄膜表面電顯觀察 ($\times 50,000$)	53
圖 4-20	pH10 鹼液清洗 60 分鐘後薄膜表面電顯觀察 ($\times 10,000$)	54
圖 4-21	pH10 鹼液清洗 60 分鐘後薄膜表面電顯觀察 ($\times 50,000$)	54

圖 4-22	pH11 鹼液清洗 60 分鐘後薄膜表面電顯觀察($\times 10,000$)	55
圖 4-23	pH11 鹼液清洗 60 分鐘後薄膜表面電顯觀察-特殊呈像($\times 10,000$)	56
圖 4-24	UF 薄膜孔隙變大原因示意圖	56
圖 4-25	不同溫度清洗後之薄膜通量恢復率	58
圖 4-26	不同清洗溫度清洗後薄膜通量比較	58
圖 4-27	50°C 清洗後薄膜表面電顯觀察($\times 10,000$)	60
圖 4-28	50°C 清洗後薄膜表面電顯觀察($\times 50,000$)	60
圖 4-29	不同條件清洗後薄膜通量比較	63



第一章、前言

1.1 研究緣起

化學機械研磨(chemical mechanical polishing, 以下簡稱 CMP)的廢水處理方法多為化學混凝沉降後取其上澄液排放。若要將上澄液回收甚至進入超純水流程成為製程用水, 多以多層過濾: 一般過濾+ 薄膜過濾+ 逆滲透等方式處理過後再進入回收水使用單元: 冷卻水塔用水、機台冷卻用水等, 水質更佳者甚至可以回收進入超純水- UPW (ultra pure water) 流程。但 CMP 廢水組成複雜, 約略分為金屬錯合劑、界面活性劑、穩定劑、腐蝕抑制劑、酸液等有機性污染物及研磨液顆粒、金屬、氧化劑、強酸、強鹼、弱酸、緩衝液、氧化膜研磨產生顆粒等無機性污染物, 常容易在過濾薄膜表面形成積垢(fouling)或結垢(scaling), 造成薄膜通水率及處理效率下降, 增加操作成本。

無論是基於能源資源節約的考量, 抑或是節省水系統各項設置及運轉成本, 國內工廠對於水處理系統中薄膜單元的使用年限要求日漸嚴苛, 從以往堵塞或屆建議使用期限即加以替換的方式改成清洗以延長使用壽命的低成本操作方式, 清洗技術遂隨之誕生並逐漸發展。但綜觀目前國內代清洗薄膜廠商的技術演進多處於 try and error 方式, 缺乏學術基礎支持並彙整一套合理化流程及驗收機制; 使用端工廠的清洗設備又難以確實達到完整

清洗目的，無法規範驗收效果。再者，由於 CMP 廢水中大量溶解矽及高濃度奈米級顆粒，更容易在薄膜上產生結垢及積垢，增加清洗難度。有鑑於此，希望藉由本研究建立有效的清洗程序使其有所依據及參考。

1.2 研究目的:

本研究以半導體 CMP 廢水回收為處理標的，UF (ultrafiltration) 薄膜為研究對象，希望藉由本論文研究達成以下目的:

1. 觀察薄膜表面矽酸結/積垢之組成。
2. 研究薄膜矽酸積垢清除方式。
3. 訂定清洗作業程序。

第二章、文獻回顧

本論文針對半導體 CMP 廢水回收 UF 單元的積垢去除加以研究，文獻回顧與資料收集部份將著重於 CMP 廢水性質及處理技術、薄膜特性及清洗技術等重要文獻的研習。

2.1 CMP 廢水之基本資料

CMP 為半導體製造過程中的一項關鍵技術，為 Chemical Mechanical Polish (化學機械研磨) 或 Chemical Mechanical Planarization (化學機械平坦化) 的英文字母縮寫。半導體製造過程在各層製程(物理化學氣相沉積，微氧化等等) 後其平坦度 (uniformity) 必須借助 CMP 製程輔助將各層以添加研磨液 (slurry) 方式研磨以去除表面不平整部分。

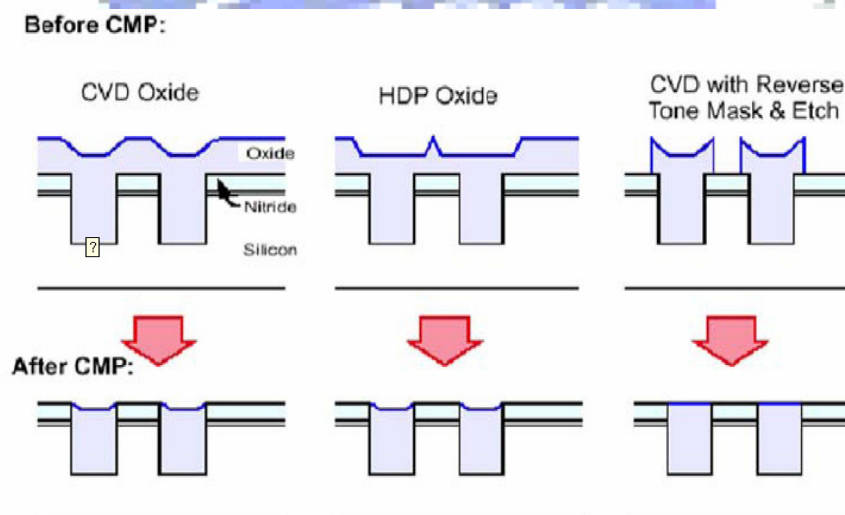


圖 2-1 CMP 研磨示意圖^[19]

2.1.1 CMP 廢水之種類

CMP 製程所產生的廢液中包含研磨液（其組成亦相當複雜，如研磨顆粒、緩衝劑、氧化劑等等）及半導體各層組成物質，其中包含二氧化矽等氧化物，及各層金屬如銅、鋁、鈾及其氧化物等等。前有學者^[1]研究後將廢液組成主要物種分類成表 2-1。

表 2-1 CMP 廢水分類^[1]

類別		污染物
無機物	金屬導線	Cu^{2+} , complex Cu, Cu_2O , CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, WO_3 , WO_4^{2-} , Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, Fe^{2+} , Fe^{3+}
	研磨砥粒	SiO_2 , Al_2O_3 , MnO_2 , CeO_2 , ZrO_2
	氧化劑	KMnO_4 , KIO_4 , H_2O_2 , NO_3^- , NH_2OH , NH_4^+ , S_2O_5^- , HClO_3
	酸鹼	HF , HNO_3 , H_3BO_3 , NH_4^+ , citric acid, KOH
	隔離層	Ta and Ti oxides, or W
有機物	活性劑、擴散劑	EDTA, polyacrylic acid, alkyl sulfates (RHSO_4)
	防蝕劑	Benzotriazole, alkyl amines (RHNH_2)
	金屬複合劑	EDTA, ethanolamine
	有機酸	oxalic acid, citric acid, acetic acid, peroxy acetic

其中金屬離子來源為半導體各層金屬導線及研磨液添加劑；氧化物主要來源貢獻為半導體基材 SiO_2 及研磨液。一般說來研磨液可以分成金屬膜研磨液、氧化膜研磨液、銅研磨液及晶背研磨液等等，單位研磨液中一般含有以下成份：

1. 1%~10%重量百分比濃度的研磨砥粒化合物(氧化鋁，矽石或者鈾氧化物)；

2. 1%~10 %重量百分比濃度的化學氧化劑(有機物，如過氧化物(H_2O_2)及過醋酸(peracetic acid)，和/或無機物，如含鐵的硝酸鹽、碘鹽、高硫酸鹽等)；
3. 緩衝劑；
4. KOH、 NH_4OH 、或乙醇胺(monoethanolamine)；
5. 小於1%重量百分比濃度的錯合劑(有機酸和鉀鹽，以及多種其他有機物)；
6. 小於1 %重量百分比濃度的界面活性劑，例如十二基硫酸鈉(sodium dodecylsulfate, SDS)及其它。

在研磨作用期間，研磨液以比例約 60 倍的超純水稀釋，從研磨表面帶走所欲除去的物質。

另外，廢液中亦包含由研磨砥粒及晶圓研磨後貢獻的大量奈米級顆粒，主要由粒徑分佈大約在 10~2,000 nm 之間。^[26]

2.1.2 CMP 廢水之水質與水量

CMP 廢水性質依製程、研磨液、清洗方式等差異而不同，氧化膜研磨廢水中研磨顆粒主要成份為 SiO_2 ，其平均粒徑約 100 nm，酸鹼值約在 pH9~pH11 之間；金屬膜研磨廢水研磨顆粒主要成份為 Al_2O_3 ，平均粒徑約 100~2,000 nm，酸鹼值約在 pH4 上下。

CMP 廢水污染物約略可分為金屬錯合劑、界面活性劑、穩定劑、腐蝕抑制劑、酸液等有機性污染物及研磨液顆粒、金屬、氧化劑、強酸、強鹼、弱酸、緩衝液、氧化膜研磨產生顆粒等無機性污染物^[25]。

CMP 廢水處理的主要困難點在於水質的複雜化。由前述內容中隨意舉例出廢液處理的挑戰便包括：pH 值調整、氧化還原電位值 (ORP)、總有機碳量 (TOC)、化學需氧量 (COD)、生化需氧量 (BOD)、懸浮固體、溶解性固體，及溶解金屬等。

此外，如何回收處理後之廢水再使用於所謂次級用水—在冷卻塔內、洗滌塔，及灌溉等—的挑戰包括來自螯合劑之殘餘有機物含量、有機氧化物、氨水，及界面活性劑化合物等含量。另外對於廢水再生後之製成純水或超純水應用，廣泛的處理要求包括將所有懸浮物、溶解性固體、有機物、氨水及離子完全地移除^[26]。

水量部分，八吋晶圓廠製程用水水量約 3.1 噸/片；十二吋晶圓廠製程用水水量約 9 噸/片，再調查 CMP 廢水水量約佔製程用水之 30%^[6]。以國內 20 座八吋晶圓廠及 10 座十二吋晶圓廠每廠每月平均五萬片產能推估，每一座八吋廠每月約產生 5 萬噸 CMP 廢水，十二吋廠更高達 15 萬噸 CMP 廢水，合計每個月共需處理 250 萬噸 CMP 廢水，即使以科學園區對於高科技廠訂定的用水回收率 8 成推估，每個月自 CMP 廢水處理系統排出的總廢水量約略也達 50 萬噸之譜。

2.1.3 CMP 廢水處理技術

一般常見的 CMP 廢水處理技術有：混凝沈澱技術、空氣浮除技術、外加電場掃流微過濾技術及薄膜超過濾處理等，以下介紹幾種不同類型的處理技術及方法。

1. 混凝沈澱技術

混凝沈澱法是利用混凝劑使廢水中的微細懸浮物質或膠質等凝集成為較大的物體，使其容易沈澱而與液體分離的方法。混凝劑可分成無機混凝劑及有機性混凝劑。無機混凝劑最常用者有多元氯化鋁、硫酸鋁、氯化鐵、硫酸亞鐵等；有機混凝劑則以高分子混凝劑最為常用。

疏水性溶液中，個別顆粒間具有排斥力及吸引力，排斥力來自電雙層，吸引力主要為分子間之凡得瓦爾力(van der Waals force)。根據 DLVO 理論，各種力之組合結果，即形成膠體分散性之穩定性。一般混凝即破壞膠體顆粒的穩定性，破壞穩定的機制有壓縮電雙層、吸附及電性中和以降低表面電位、沈澱絆除與吸附架橋等。

楊氏研究利用化學混凝、逆滲透裝置、及臭氧捲氣設備，對實廠的化學機械研磨廢水進行處理，並以離子交換樹脂對銅製程 CMP 廢水進行處理。在各種混凝劑加藥量在特定的濃度範圍下，去除濁度能力都可達到 10 濁度單位(NTU)以下。同時，pH 值的配合可以使加藥量減少，達到降低濁

度的目的。並同時研究利用逆滲透及臭氧以捲氣式反應器在高 pH 下去除廢水中 COD 的方法，加入活性碳纖維時不但有吸附能力同時也兼具催化效用。利用離子交換法吸附銅離子可讓銅離子含量達到排放標準以下^[11]。

Golden 等人於 2000 年發表利用添加過量石灰、硫酸鋁、氯化鐵及高分子助凝劑等，續接沈降、cross-flow filtration 及 single-pass low-pressure microfiltration 等裝置來處理 CMP 廢水，並使用金屬螯合劑處理含銅離子的研磨廢水，可將銅離子處理到 50 ppb 以下^[25]。

Krulik 等人藉由添加有機或無機酸及螯合劑可以處理銅濃度約 0.1~5 ppm 的 CMP 廢水。一般的混凝、膠凝與微過濾可將 SiO₂ 由 1860 ppm 降至 1.1 ppm，濁度小於 0.3 NTU，鋁、氟及銅的殘餘濃度約 2、2.2 與小於 0.05 ppm^[20]。

涂氏使用 Fe₂(SO₄)₃、CuSO₄ 及 Al₂(SO₄)₃ 等三種混凝劑處理 CMP 廢水，以吸附及電性中和方式破壞懸浮液之穩定。若將廢水 pH 值控制在適當範圍內，在最佳劑量下，三中混凝劑皆對廢水濁度的降低有很好效果，降低率可達約 95 % 以上。其中歸納 Al₂(SO₄)₃ 所需的劑量最低，濁度下降亦最低，上澄液中金屬離子 (Al³⁺) 的殘留亦相當低，為最佳之混凝劑，在 pH5 左右，以 10 ppm 之劑量搭配適當混凝條件，濁度可降至 2.9 NTU。自研磨廢液中所回收之固體顆粒主要成分為二氧化矽，純度達 95 % 以上亦可以作為資源回收之用^[14]。

2. 空氣浮除技術

當氣泡與水中的固體物、油脂相互黏接後，會上浮至水體的表面而從液相中分離。比重小於 1 的固體物，在水中都會懸浮，當水中的氣泡上升時，顆粒就被氣泡推動，而加快了上浮的速度；比重大於 1 的顆粒，亦可能因為氣泡和顆粒相互的黏著，使得此一結合體的比重降至 1 以下，並且開始上浮。氣泡與固體物相互連接的機制包括黏著、捕捉、吸收等。一般浮除技術可以分為：

(1) 擴散空氣浮除法(dispersed-air flotation)

利用送風機或壓縮機經過擴散板壓送空氣或以高速攪拌法使廢水中產生氣泡，再利用氣泡與懸浮物、油脂接觸而上浮並去除之。此方法較適於油脂之去除，其他固體顆粒難藉此方法上浮。

(2) 溶解空氣浮除法(dissolved-air flotation)

(3) 真空浮除法(vacuum flotation)

廢水先在常壓狀態下曝氣後，再送入低壓槽中，壓力減低，溶解之空氣便游離成氣泡。停留時間為 30 秒，每立方米之水，所須空氣約 $0.18 \sim 0.36 \text{ m}^3$ 。

(4) 加壓浮除法(pressure flotation)

廢水先以抽水機送至 2 ~ 4 atm 之壓力槽，並送入空氣，使空氣溶入水中，而後降低壓力至大氣壓力(1 atm)下，則溶解氣體形成小氣泡游

離於顆粒表面，使油滴及懸浮物上浮。壓力槽之停留時間為 1 min，空氣量與真空浮除法同，但較常用。形式上又可分為直接加壓法及迴流加壓法等。

詹氏在 1999 年利用柱槽浮選方式結合溶氣壓差法可以處理半導體化學機械研磨廢液之顆粒濃集及分選問題。單以廢液本身或調整 pH 值至廢液等電位點方式進行柱槽溶氣浮選無法有效浮選分離，添加銅、鋁離子為二氧化矽之活化劑，並以油酸鈉為捕集劑，戊醇為起泡劑，可得到較佳分離效果。以適當化學藥劑濃度條件進行浮選，廢液中之固粒含量可降低至 0.02% 以下，濁度在 8 NTU 以下，回收率 89% ，並且銅離子濃度可以符合放流水標準^[13]。

連氏於 2001 年利用分散式空氣浮除法，透過添加陽離子性界面活性劑及調整酸鹼值，將濁度降低到 10 NTU 以下，再添加混凝劑（鋁鹽及鐵鹽）作為活化劑來探討其對浮除的貢獻。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將能促進浮除的反應動力，但並不影響最終的去除效果。其處理過後的廢水，可迴流至廠區內水處理系統加以回收再利用^[15]。

3. 外加電場掃流微過濾技術

由於溶液中的懸浮微粒常帶有電荷，且與薄膜表面可能產生電化學效

應，若於掃流薄膜過濾操作中施加以電場作用，使帶電微粒產生電泳現象而遠離濾膜表面，可減少微粒於濾膜表面之附著量，有效提高濾膜成效並能改善濾液品質，此即外加電場掃流微過濾（crossflow electro-membrance filtration）。

陳氏以台灣南部某一晶圓廠 CMP 廢水為研究標的自行設計及製作的一套獨創性模組同步電混凝/電過濾處理裝置。藉由電混凝作用凝聚廢水中的細微固體顆粒，並同步藉由電過濾系統將其過濾，進而改善濾液品質。研究結果顯示該處理模組最佳的操作條件為電場強度 87.5 V/cm 及過濾壓差 2.5 kgf/cm²，在此條件下有最高的過濾速率且濾液之總固體物大部份皆已被去除，濁度則已降至 1 NTU 以下。另外，經由濾膜阻塞速率相關評估結果顯示，在濾膜開始阻塞時即進行逆洗是必要的。在濾膜逆洗實驗中發現，適當的逆洗頻率可以提昇濾液量及濾膜壽命，而經由處理模組處理後之濾液除了可以適用於循環冷卻補充水的使用外，亦可符合半導體廠純水系統進料水之水質需求，供更高階之回收水再利用^[5]。

楊氏利用二種自製的同步掃流電過濾/電透析模組處理國內半導體業二個晶圓製造廠之 CMP 廢水，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。實驗結果顯示，此處理的主效應為電場強度。採用鈦合金陰極的單管處理模組處理效果較採用不銹鋼陰極的模組好；同一處理模組之陰、陽極室容積比例愈接近於 1，則產製之電解水水質愈佳。該模組

對總有機碳與濁度之處理效果較佳；但總溶解固體值則仍有處理限制。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^[8]。

4. 薄膜處理

薄膜處理技術包括微過濾(microfiltration, MF)、超過濾(ultrafiltration, UF)、奈米級過濾(nanofiltration, NF)、逆滲透(reverse osmosis, RO) 等等，這些薄膜程序皆以壓力為驅動力(driving force)，並利用薄膜孔徑大小或薄膜表面之特性進行溶劑與溶質之分離，以達處理或純化水質之目的。

林氏考量矽酸濃度過高時將析出沉積在薄膜表面，造成無機性結垢，導致薄膜通量下降、壓力增加、薄膜壽命降低等問題。遂利用鎂鹽以混凝沉澱法去除 CMP 廢水中的矽酸。發現鎂鹽對矽酸的移除效果比多元氯化鋁及 Alum 有更佳的效果，尤其是在高 pH 條件下(pH10 ~pH11)更具有明顯的去除效果。隨著鎂鹽劑量的增加，矽酸的去除也有增加的比率，且當前處理對矽酸的移除效果越好。另外以鎂鹽配合高純度聚氯化鋁來混沉處理，對於矽酸的去除也有其幫助。並以 ROSA 程式模擬 RO 處理水回收率也會增加^[4]。

羅氏於 2001 年利用一小型模廠包括化學混凝前處理，結合陶瓷微過濾系統再搭配活性碳吸附及逆滲透系統組合來進行 CMP 實廠廢水處理。結果顯示使用陶瓷膜過濾系統搭配活性碳過濾及 RO 逆滲透設備能有效回收

CMP 廢水，回收率高達 84% ，而且回收水質已達超純水製程補充水之中段水質^[7]。

吳氏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，將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，混凝的確可增進進濁度、DOC 的去除率及減緩質傳係數下降。確認在進行 CMP 廢水處理薄膜時，混凝前處理是必要的^[12]。

曾氏以混凝/沈澱、超過濾處理化學機械研磨廢水、晶背研磨廢水及混合廢水，另外，利用晶背研磨廢水形成動態膜後再處理化學機械研磨廢水，並且評估濾液回收再利用之可行性。在超過濾研究中，利用兩種不同薄膜分子量過濾三種廢水，藉由改變操作壓力、掃流速度，探討處理情形。結果得知，超過濾對於三種廢水皆能有效的處理；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，藉由改變動態膜形成時間、形成操作壓力及形成掃流速度，探討處理情形。結果顯示，動態膜形成時間過短會造成濾液流通量快速下降，過長會使濾液流通量較低，但濾速較維持一定。提高掃流速度，主要影響為減少動態膜形成；而提高操作壓力，主要影響為增加動態膜膜厚及結構的改變。此外，動態膜的形成更可提昇總固體量移除率^[16]。

李氏利用自行製備之管狀無機濾膜，進行外加電場掃流超過濾晶圓氧

化層化學機械研磨(Oxide-CMP)廢水之處理。利用氧化鋁(72 wt%)+膨潤土(8 wt%)+水(20 wt%)為擠出物料配比，再經由擠出成形、乾燥及燒結之步驟，製備出多孔陶瓷支撐體。接著再以溶膠-凝膠法製備的奈米級二氧化鈦為浸鍍液，利用浸漿成膜法在多孔陶瓷支撐體表面上披覆奈米級二氧化鈦薄膜，將自行製備之管狀無機濾膜以外加電場掃流超過濾程序應用於處理半導體業晶圓廠之 Oxide-CMP 廢水並評估濾液品質。研究結果顯示在電場強度 30 V/cm 及過濾壓差 5 kgf/cm² 之條件下，濁度則可降至 1 NTU 以下，總固體含量之去除率可達到 90 % 左右，廢水水樣中矽含量之去除率亦可達到 80 % 以上。研究結果顯示可妥善處理 Oxide-CMP 廢水，亦可能達到回收再利用之成效^[9]。

另有微生物吸收及電化學處理等方式均是 CMP 廢水處理的選擇。前有學者^[1]將一般常見的 CMP 處理方式比較如表 2-2。

表 2-2 CMP 廢水處理的特性及優劣比較^[1]

處理技術	薄膜過濾法 (micro-or ultra-filtration)	化學混凝法 (chemical coagulation)	電化學混凝法 (electrochemical coagulation)	離子交換法(ion exchange)
原理	以薄膜之微細孔分離大分子污染物。薄膜之表面特性（如親水性）。亦會選擇性分離小分子污染物。	以添加無機鹽類方式導致砥粒顆粒表面電雙層壓縮，並使表面電位能下降，達到去穩定的效果，使微小粒子凝聚成大顆粒，再以重力方式沈降。	以電壓產生之流道電場效應將細微的砥粒電性轉變成上下均勻的帶電體，使顆粒之間因為電性相吸的作用而進行聚集。金屬極板（鐵、鋁板）釋出之鐵、鋁鹽使聚集的顆粒因混凝機制而去除。	以含有酸、鹼性基之陽、陰離子的樹脂（resin）吸收「交換」水溶液中之陽離子或陰離子，達到去除水中的離子態污染物（如金屬離子）。
優勢	<ul style="list-style-type: none"> ● 技術應用經驗成熟 ● 佔地空間小，設計彈性大 ● 適於低濃度微粒去除 	<ul style="list-style-type: none"> ● 技術應用經驗成熟 	<ul style="list-style-type: none"> ● 佔地空間小，設計彈性大 ● 可同時去除研磨砥粒、氧化劑、金屬離子等污染物 ● 去除效率較穩定，不受 CMP 廢液性質影響 	<ul style="list-style-type: none"> ● 金屬離子去除率佳
劣勢	<ul style="list-style-type: none"> ● 設計不當易產生微細孔阻塞現象 ● 分離之顆粒大小範圍需控制得當 ● 不適用於處理大量或高濃度微粒 	<ul style="list-style-type: none"> ● 需先去除 CMP 廢液中的氧化劑 ● 佔地空間大，設計彈性小 ● 產生大量污泥（事業廢棄物） ● 加藥量不易控制 	<ul style="list-style-type: none"> ● 尚處研發階段 ● 對低濃度之金屬離子去除效果有限 	<ul style="list-style-type: none"> ● 無法去除離子外之其他污染物 ● 需先去除 CMP 廢液中的氧化劑 ● 操作費用昂貴，但金屬回收率高

2.2 薄膜的結垢與積垢及其影響

薄膜的結構與積垢會對水處理系統主要的影響為降低過濾效率及通量，以下將針對其形成方式、影響及薄膜特性等加以描述。

2.2.1 結垢/積垢對水處理系統的影響

一般廢水處理系統對於CMP廢水的處理方式為化學混凝沉澱後將上澄液排放，若要將上澄液回收，必須考量其中含有大量分布均勻且不易沉降的奈米級顆粒及溶解矽酸。業界目前通常會選用UF或MF薄膜過濾將顆粒去除，之後再以RO或離子交換樹脂在高pH環境下將離子態的矽酸根去除。但回收水質狀態不穩定，矽酸根容易因為環境變動(pH降低)或是濃度累積而在薄膜表面發生結垢或積垢，會造成薄膜通水率下降，減低回收效率，更甚者因為薄膜嚴重堵塞，使系統壓力升高而造成送水設備如泵浦或管路的損壞，除造成人員勞務及財物損失外，更可能釀成工安危險。阻塞之薄膜也因需要經常的更換而增加運轉成本。

除了CMP廢水之外，半導體或TFT-LCD廠中化學氣相沉積設備(chemical vapor deposition; CVD)也因為使用矽甲烷(SiH_4)等含有Si的氣體作為製程材料，其洗滌塔(local scrubber)的排水也會貢獻部分溶解矽或顆粒矽於廢水或回收水系統中，同樣也會造成前述的水處理單元受損。

圖 2-2 為一般 CMP 廢水處理及回收的流程圖，其中過濾器、管路及薄膜都是常見有結/積垢阻塞的單元，圖 2-2-a 到圖 2-2-c 分別舉實例說明前述單元的結/積垢現象。為薄膜單元的前過濾器，其設置目的為過濾回收水上澄液中相對大的固體物，又由於價格相對便宜，通常會選用過濾孔徑小於 $0.5\mu\text{m}$ 的 filter 以降低後續薄膜單元的負擔，當阻塞時會造成過濾器壓差變大，通水量降低甚至洩漏等不良影響。圖 2-2-b 為 CVD 排水管路 SiO_2 積垢相片，由於洗滌塔中必須將製程未反應完全的矽甲烷再次反應，其廢水中含有高濃度的溶解矽及顆粒矽，相當容易在排水管路的管壁形成結/積垢。其阻塞的不良影響包括排水不良甚至倒灌，或是收集單元泵浦空轉等等。圖 2-2-c 為薄膜表面的積垢電子顯微鏡影像，可以觀察到薄膜的孔隙已經完全被積垢填滿，此狀態的薄膜已經失效不具過濾能力，必須加以更換或清洗。

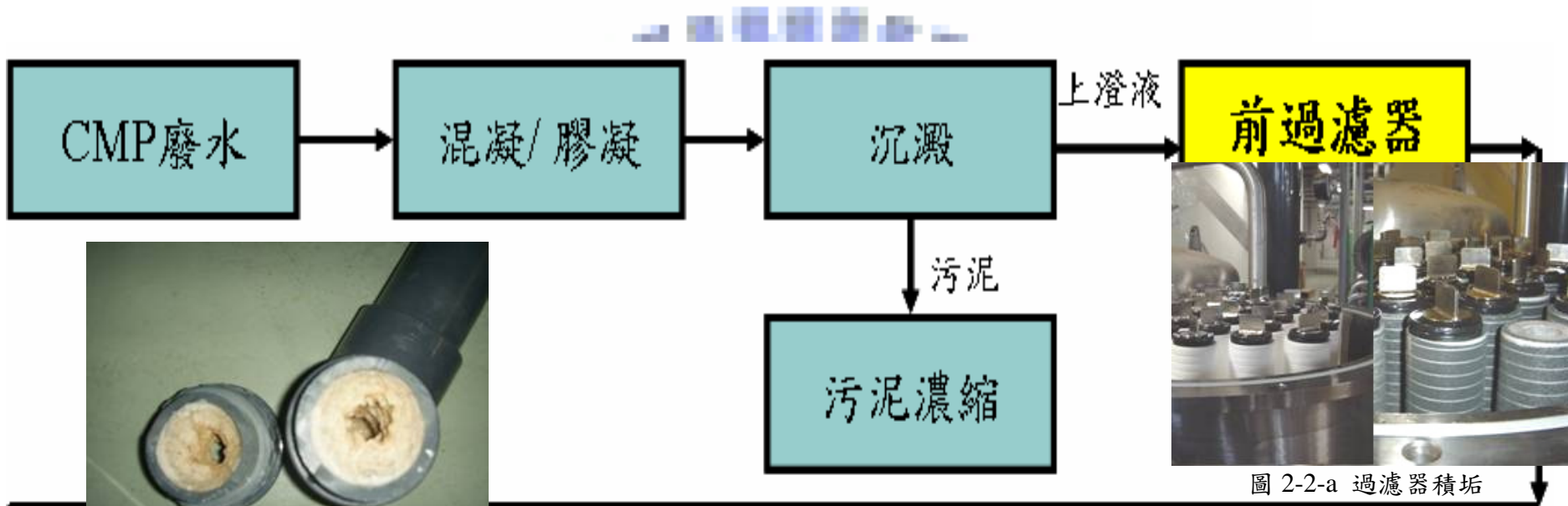


圖2-2-b 排水管路積垢

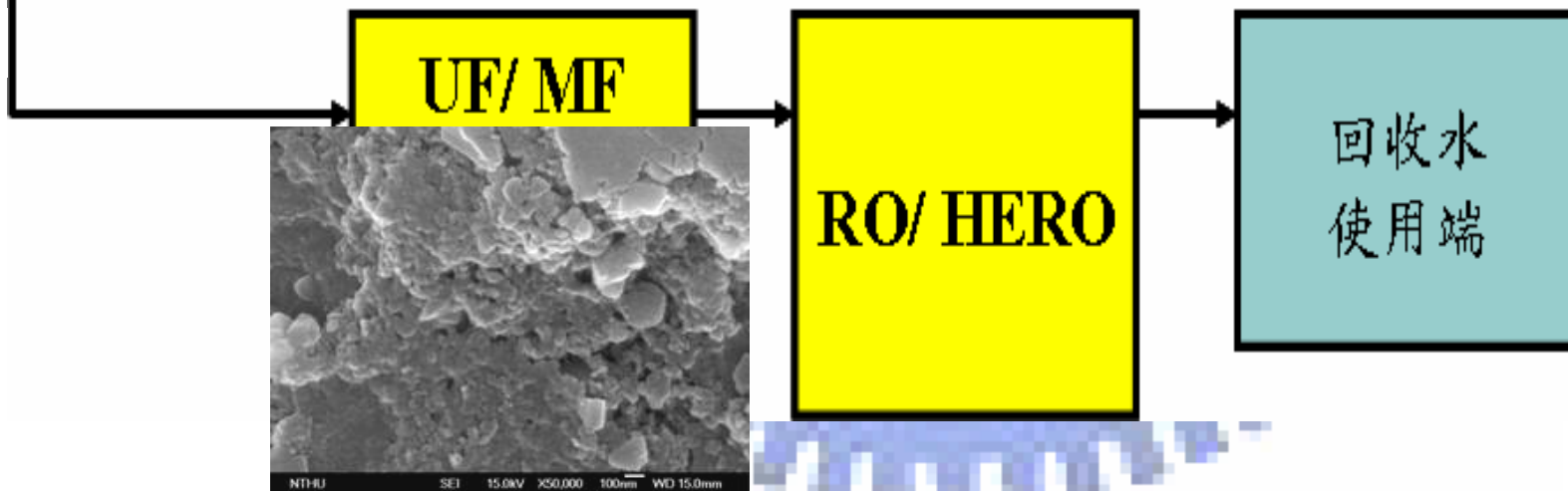


圖2-2-c 薄膜積垢電顯觀察

圖 2-2 CMP 廢水處理及回收流程與積垢

2.2.2 矽酸廢水在薄膜上之結垢方式

依據 Iler 提出 Carman 於 1940 年發表的二氧化矽聚合理論：單矽酸在高 pH 狀態下會慢慢聚合成膠體微粒，隨濃度累積將聚集為穩定之較大 SiO_2 顆粒。當 Si 數量很少時以溶解態存在於溶液中，數量大時將以固態顆粒形式存在。由圖 2-3 得知，pH 酸性狀態下二氧化矽顆粒所帶電荷較弱，顆粒彼此間斥力低，加上水中若存在鹽類時，將因電雙層壓縮效應形成膠羽(gel)；pH 鹼性狀態下二氧化矽顆粒所帶電荷較強，彼此互斥穩定存在於溶液環境中，若矽酸濃度升高，溶液中高 pH 狀態下溶解性矽酸，將於二氧化矽顆粒結晶，使之形成較大顆粒(colloid)^[4]。

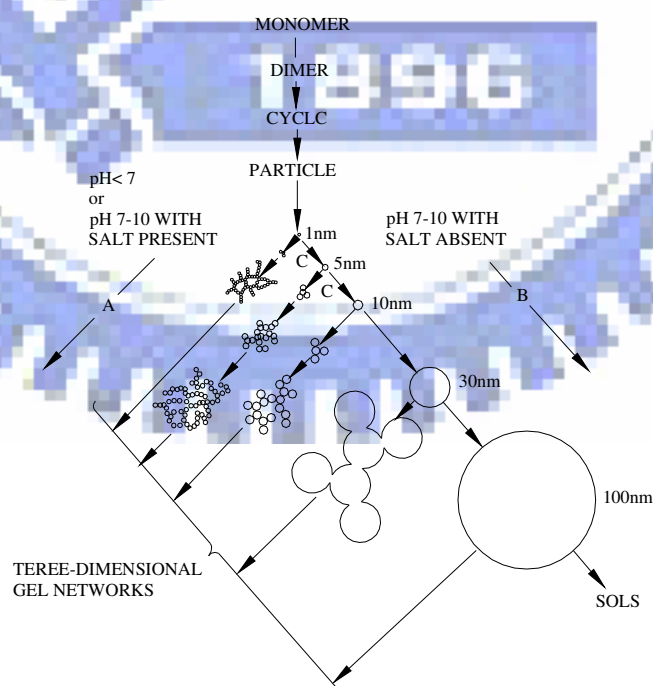


圖 2-3 不同條件二氧化矽之聚集行為^[4]

當溶解性矽酸於薄膜表面形成膠羽，其為一不透水性凝膠層，稱之為 precipitation fouling；而固態顆粒聚積成長於薄膜表面時，則產生具滲透性之濾餅，稱之為 particulate fouling；而溶解矽酸因吸附作用，在薄膜表面造成不具滲透性的凝膠/濾餅，或於孔隙中進行脫水聚合反應所形成的顆粒，逐漸結垢在薄膜孔隙內，稱為沉澱積垢。

根據 Bourgeois 等人在 2001 年及 Barros 等人在 2003 年的研究，說明薄膜積垢三種主要機制如圖 2-4 所示^[6]：

- 薄膜表面形成凝膠/濾餅 (gel/cake formation)：因濃度極化所致，而顆粒阻留所造成之累積亦會影響。
- 孔隙阻塞 (pore plugging)：顆粒阻塞於薄膜孔隙內。
- 孔隙縮小 (pore narrowing)：顆粒吸附於孔隙內層表面，以致孔隙逐漸縮小。

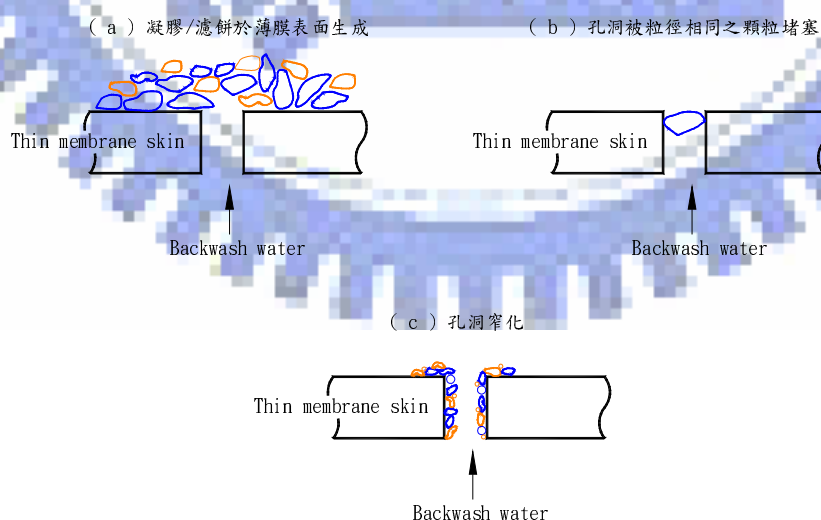


圖 2-4 薄膜阻塞機制^[6]

2.3 薄膜清洗技術

常見的薄膜清洗技術包含順向水洗、逆向水洗或利用化學藥劑順向或逆向清洗等等，並伴隨有溫度及時間等條件的控制。不同類型的薄膜因為物理化學耐受性的不同，需要用不同的方式及條件進行清洗。一般說來，截流式（dead end）過濾器多以逆洗方式執行清洗，掃流式（cross flow）薄膜多以順向清洗，尤其捲式 RO 膜因為結構關係更不能以逆洗方式執行。

化學清洗藥劑會根據結垢或積垢的性質及原因有不同的選擇，一般無機鹽類如碳酸鈣或碳酸鎂等因為會溶解在酸性環境下，會選用酸性清洗藥劑；若是生物積垢則會選用鹼性或氧化性清洗藥劑，但仍要考慮薄膜對氧化藥劑的耐受程度，常用的清洗藥劑分類彙整如表 2-3。

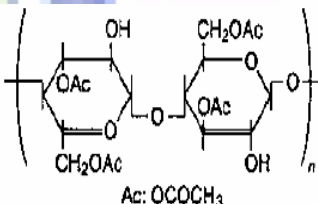
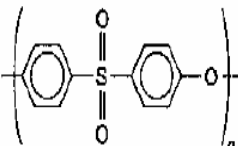
表 2-3 常用的清洗藥劑分類

薄膜積垢原因	藥劑選擇
無機鹽積垢(scale formation)- 碳酸鈣等	酸系清洗劑
金屬氧化物積垢(metal oxide deposition)- 氧化鐵等	酸/鹼系清洗劑
矽酸鹽類積垢	鹼系清洗劑
膠體積垢(colloidal fouling)	氧化/ 鹼性清洗劑
懸浮固體物積垢(suspended solid fouling)	氧化/ 鹼性清洗劑
生物積垢(biological fouling)	鹼系清洗劑
有機物積垢(organic fouling)	氧化/ 鹼性清洗劑

2.3.1 UF 薄膜介紹

常見 UF 薄膜材質如 PVDF (Polyvinylidene-fluoride) 適用於不同 pH 及溫度，屬較穩定之疏水性膜；CA (Cellulose acetate) 適用 pH 範圍較小，不易積垢，屬偏親水性膜；PES (Polyethersulphone) 則適用 pH 範圍較廣，化學穩定性佳，參考 Anselme 等人在 1996 年提出的資料彙整其材質構造如表 2-4 所示。

表 2-4 常見 UF 薄膜之構造、材質及組成

Polymer	Chemical structure	Tg/°C	Tm/°C
Polyvinylidene-fluoride (PVDF)	$-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)_n-$	-40	160~185
Cellulose acetate(CA)	 <p style="text-align: center;">Ac: OCOCH₃</p>	-	230
Polyethersulphone(PES)		225	-

一般常見的高分子薄膜製造技術有相轉換法、熔融拉伸法，與熱致相分離法三種，本實驗選用的 PVDF UF 薄膜其製造方式即為浸沒沈澱相轉換法。Loeb 和 Sourirajan 在 1963 年首次發明相轉換製膜法，

使聚合物分離膜開始應用在工業上。自此以後，相轉換製膜逐漸成爲聚合物分離膜的主要製備方法。相轉換製膜法係配置一定組成的均相聚合物溶液，以物理方法改變溶液的熱力學狀態，使該均相聚合物溶液發生相分離，形成一個三維大分子凝膠結構。依改變溶液熱力學狀態物理方法的不同，可分為浸沒沈澱相轉換法、熱誘導相轉換法、溶劑蒸發相轉換法及氣相沈澱相轉換法等。其中，浸沒沈澱法又是較常見的膜製備法。在浸沒沈澱相轉換法製膜過程中，先將聚合物鑄膜液流佈於支撐材上，或從噴絲口擠出，其後浸入凝固浴中，之後溶劑擴散浸入凝固浴，而非溶劑擴散到支撐材上的薄膜，經過一段時間後，溶劑和非溶劑之間的交換達到一定程度，聚合物溶液變成熱力學不穩定狀態成爲兩相（富相與貧相），聚合物富相在分相後即固化構成膜的主體，貧相則形成孔隙。浸入沈澱法至少涉及聚合物、溶劑與非溶劑三種組成，依不同應用面又可以添加非溶劑、添加劑以調整鑄膜液等配方，從而得到不同的結構形態和性能的薄膜。所製成的薄膜型態又可以分爲平板式和管式。其中平板膜可作成板框式和卷式膜，而管式主要可分爲中空纖維膜和管狀膜。製備平板膜時，通常先用刮刀把聚合物鑄膜液刮在支撐材上形成液狀薄膜，再將支撐物與溶液薄膜一併浸入凝固浴中。聚合物溶液中的溶劑與凝固浴中非溶劑通過介面交換，使溶液中聚合物析出固化（沈澱）形成平板膜，沈澱後所得的膜

可以直接使用，也可以再經過後處理如非溶劑置換、熱處理或表面親水化處理等。製備條件包括：聚合物濃度、蒸發時間、濕度、溫度、鑄膜液組成及凝固浴組成等，這些條件大致決定了膜的形態結構和基本性能，也決定了膜的應用。

2.3.2 UF 薄膜清洗方式

根據 Roques 在 1996 年提出的理論說明矽酸溶解度與 pH 的關係：矽酸型態會根據 pH 條件變化而改變，當酸鹼度大於 pH7 時， Si(OH)_4 會開始解離成 Si(OH)_3^- 及 OH^- ；當酸鹼度大於 pH10 時 Si(OH)_2^{2-} 比例也會開始逐漸增加^[4]。一般常用清洗矽酸積垢的清洗劑也多半以鹼性溶液為主。

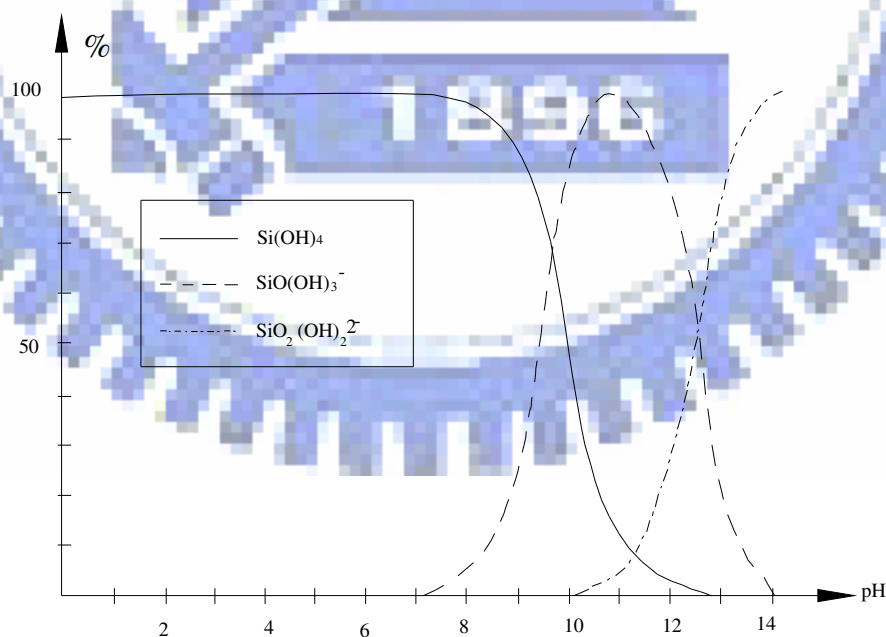


圖 2-5 矽酸在不同 pH 值下之物種所佔比例曲線圖^[4]

Charles 等人將有機物積垢的化學清洗的重要因子做了以下的歸納：

1. 鹼性物質能藉由水解作用增加溶質溶解度。
2. 利用氧化劑氧化有機物增加親水性官能基如羧基或酚基，增加清洗效率。
3. 鹼性可以改變有機物形成的積垢層使其組織較鬆軟，再加上如自由餘氯的氧化劑可以增加清洗效果。
4. 酸跟EDTA可以增加溶解度及螯合方式去除結垢及金屬有機物。
5. 介面活性劑則具有多功能的清洗效果。
6. 濃度、溫度、清洗時間、及水力狀態都是清洗過程中重要的因子。
7. 溫度的影響最顯著，因藉由改變平衡動能及增加溶解度，既可以增加清洗效率也可以減少清洗時間。
8. 薄膜結構對於清洗藥劑的忍受力也會影響藥劑選擇進而影響清洗效果^[21]。

Mansoor 等人在 2006 年提出以乳品工業中過濾奶製品的 PS (polysulfone) 材質 UF 薄膜為研究標的，發現以 SDS (sodium dodecyl sulfate)混合 EDTA 及氫氧化鈉的清洗藥劑對去除積垢有最好的效

果，在 60°C，50 分鐘，清洗液 pH12 條件下清洗的通量恢復率(flux recovery)可以達到 90%以上^[22]。

X Melamane 等人使用蛋白酶清洗因為脂肪及蛋白質等造成的生物性積垢，可獲得 65%左右的通量恢復率^[23]。

Heng Liang 等人利用不同水力條件及藥劑搭配清洗因藻類積垢的 UF 薄膜可以獲得 80%的通量恢復率。其選用的水力條件包含順向清洗、逆向清洗、順向後逆向及逆向後順向等；藥劑選擇則包含 NaOH、NaClO 及兩種藥劑的搭配。利用逆洗後順洗再加上 0.02 N 的 NaOH 與 100 mg/L 的 NaClO 混合藥劑清洗後在 20 分鐘內即可達到 80%的通量恢復率，若清洗到 4 小時則可以達到 95%以上的通量恢復率^[24]。

王氏利用氟化銨(NH₄F)進行積垢膜管清洗，可有效去除膜管中二氧化矽(SiO₂)之阻塞，順利達成延長膜管使用年限之目的。經實驗利用 5%氟化銨(NH₄F)進行膜管清洗，可以將膜管產水量由 0 m³/hr 增加到 12 m³/hr；產水壓力由 70~75 psi 降低到 60~65 psi，提昇膜管處理效能，此外，該實驗試著尋找較適當的清洗模式，降低氟化銨使用安全上的問題，避免膜管產生危害^[10]。

BOHNER 等人在 1992 年以 PS 材質的 UF 薄膜為研究對象，在討論各種清洗條件的清洗效率之餘，也提出在清洗過程中若清洗條件超過

薄膜的耐受程度時: 如溫度過高、流速過快及藥劑使用等，將對薄膜造成如腐蝕損害或拉扯、切割等損傷^[27]。

由於目前廢水或回收系統的水源複雜，常見的清洗方式多以複合式清洗，及酸鹼或其他藥液混合使用為主，一般業界常見的清洗流程如圖 2-6 所示。圖中選擇 1~5 表示繼續清洗或更換不同清洗藥劑；測試 1~3 多為壓差或出口流量觀察，但若清洗導致薄膜受損則出口流量會變大，為避免誤判多為兩個條件一併確認。

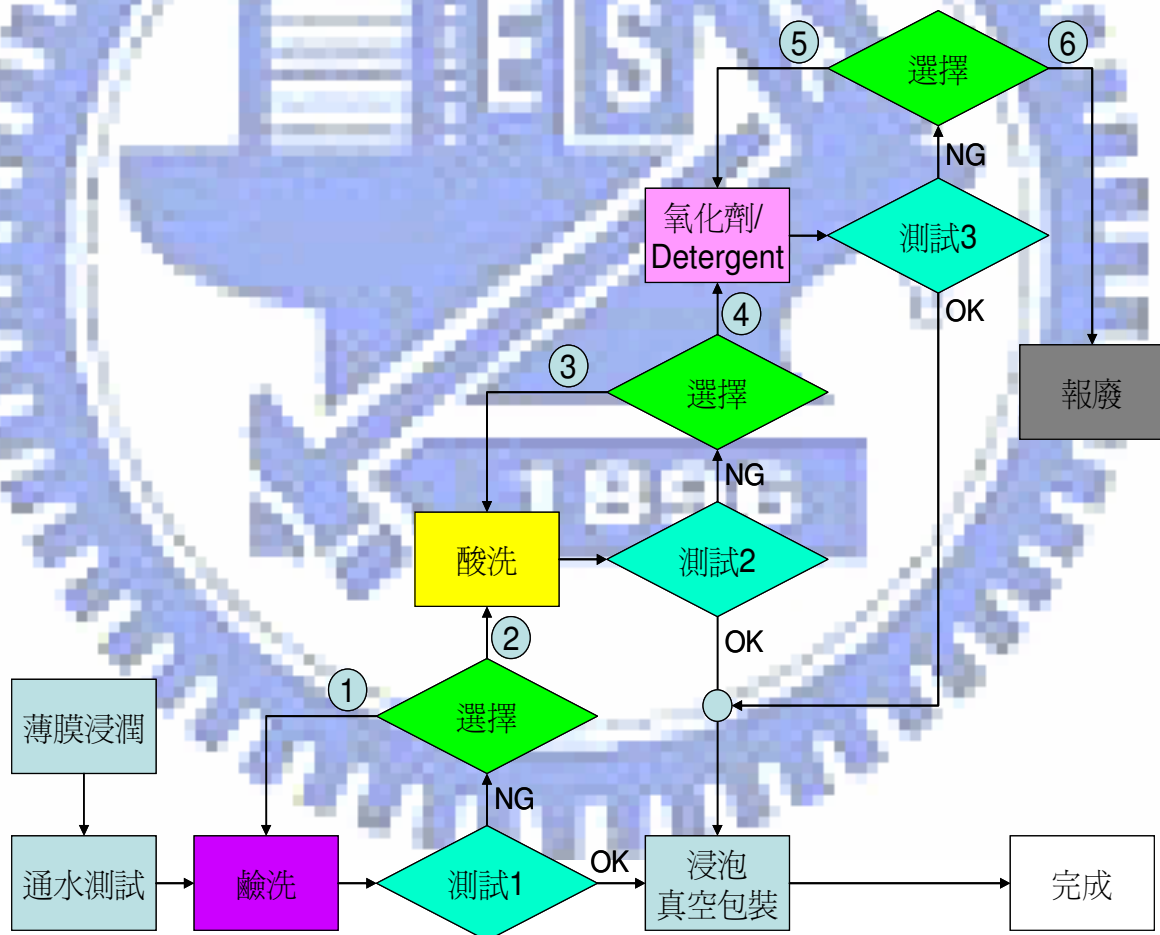


圖2-6 常見薄膜清洗流程

第三章、實驗設計及研究方法

3.1 研究架構

本實驗以平板式 PVDF 材質 UF 薄膜為研究對象，於實驗過程中觀察積垢於薄膜表面的型態及積垢形成對於薄膜過濾前後的水質影響。再嘗試將文獻資料提供的清洗建議，配合業界實廠可以操作的清洗方式設計清洗條件進行積垢薄膜清洗，觀察清洗後薄膜表面型態差異，確認清洗效果。主要研究架構如圖 3-1。

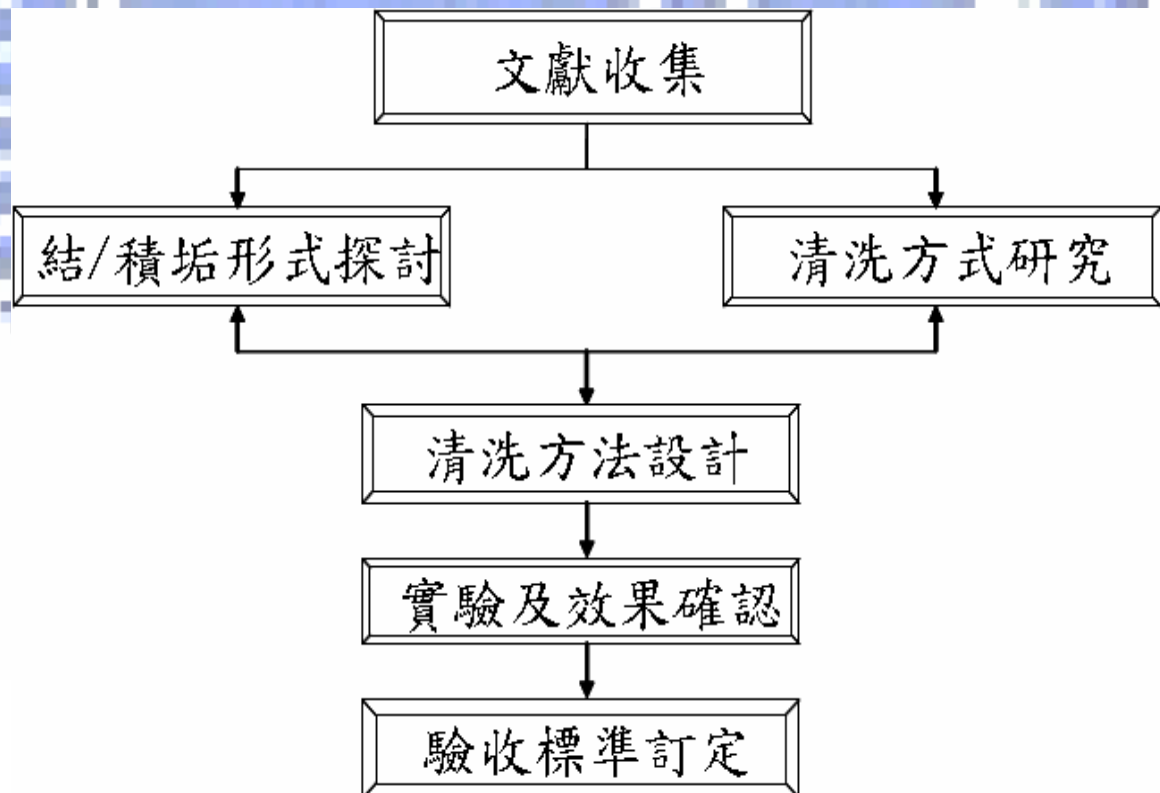


圖 3-1 研究架構

3.2 實驗流程

本實驗分為兩個階段。第一階段先進行無積垢薄膜表面觀察以為後續與已積垢及清洗後薄膜觀察時之對照組。之後配置模擬廢水原水，並將薄膜裝置於實驗模組中讓原水通過薄膜嘗試形成積垢。確認流量與水質變化後進入第二階段實驗。第二階段實驗設計不同清洗條件進行清洗，確認清洗效果。

3.2.1 實驗方法

第一階段實驗之目的為確認溶解矽酸是否會在 UF 薄膜表面產生積垢並進行觀察。因本實驗選用之 UF 薄膜其 MWCO (molecular weight cut off-過濾分子量) 為 30,000，但溶解矽分子量均遠小於過濾分子量，如 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 的分子量為 100、 $\text{Si}(\text{OH})_3^-$ 的分子量為 98，是否形成積垢需加以觀察及討論。

除了表面觀察之外，過濾過程中流量變化紀錄也是另一判斷積垢及阻塞狀況的參考。

由第二章文獻資料中得知，實廠 CMP 廢水在經過混凝沉澱後其上澄液濃度約為 80 mg/L 到 120 mg/L 之間；回收單元的清洗頻率約在 5 到 10 天不等。本實驗將實驗室既有矽酸鈉 ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 加入純水中，調配水溶液矽酸濃度分別為 80 mg/及 120 mg/L 之兩種人

工廢水原水以 UF 薄膜加以過濾，共過濾 10 天。考量電子天秤量測重量上限，期間每一小時分別測量紀錄 UF 模組進水端、出水端及濃縮端的矽酸濃度，並紀錄出水端水量變化確認是否有因為積垢降低以推斷積垢形成與否及程度多寡。完成過濾後將薄膜自模組中取出自然乾燥後送至實驗室進行 SEM 影像拍攝及使用 EDS 進行成份分析，確認積垢成份是否為矽酸積垢及觀察其在薄膜表面分布呈像，同時取一片未經使用的薄膜同步進行 SEM 拍攝以為對照組。本階段濃縮水及過濾水將不回收，以確保進水端濃度穩定。

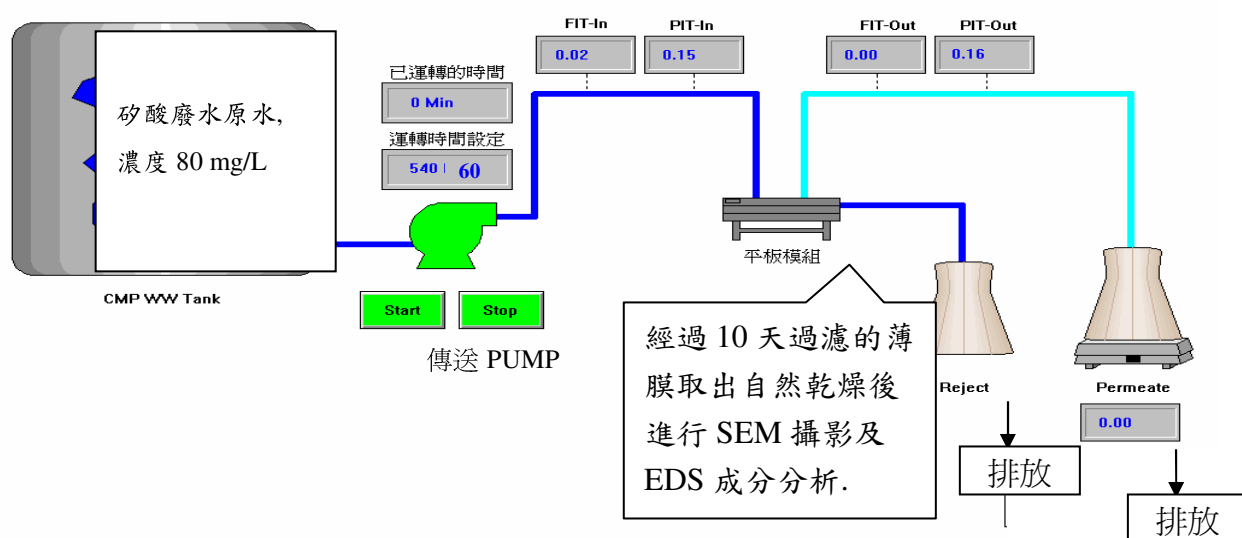


圖 3-2 第一階段實驗示意圖

取得足夠實驗數據之後，本實驗階段後期以密閉系統：將濃縮水與過濾水以管路收集後同時回收於原水桶中繼續通過薄膜，以製備足夠數量之已積垢薄膜備作為下一階段清洗之材料。之所以選擇密閉系

統原因有三：

1. 可以大幅降低實驗藥液用量，避免資源浪費。
2. 第二階段實驗的重點是在薄膜上形成足夠的積垢後加以清洗，並觀察薄膜清洗後的狀況，所製成積垢薄膜過程無須控制紀錄太多參數。
3. 不需考量電子天秤負荷，無須清除廢水，降低人力負荷。

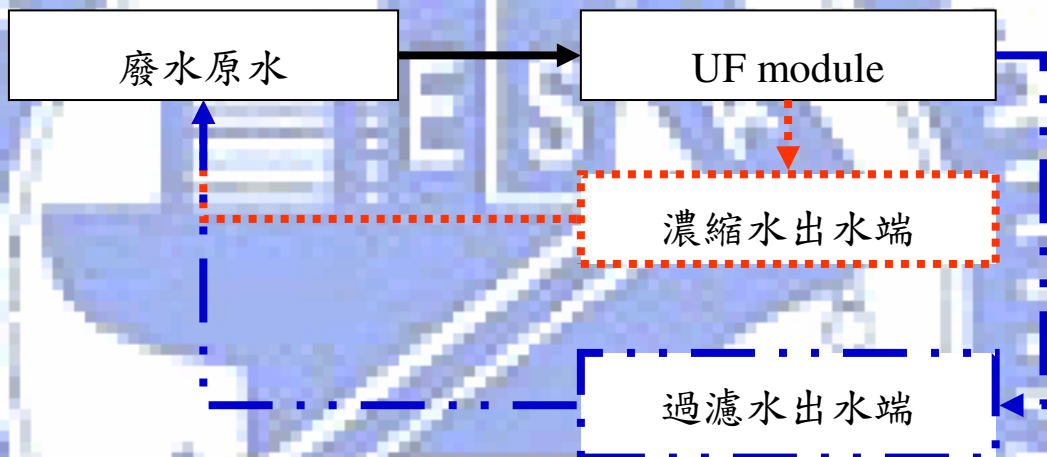


圖 3-3 密閉系統製造積垢薄膜示意圖

第二階段實驗為設計清洗條件並確認清洗效果以提出建議之清洗參數。本階段實驗在取得足夠數量積垢薄膜後，以表 3-1 的組合進行清洗實驗。設計重點：

1. 清洗時間

依目前實廠清洗數據，以單一模組一組清洗時間約在 30 分鐘到 120 分鐘之間。但由於實廠清洗的薄膜上積垢的物質

不只是矽酸積垢，可能還有懸浮物體積垢、生物積垢等等，須以不同性質清洗劑反覆清洗才能達到效果（請見第二章），本實驗僅討論矽酸積垢之清洗，理論上並不需要同樣時間就可以清洗完成。

2. 清洗藥劑及 pH 條件

已知鹼性環境可以讓矽酸鹽類溶解。 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 在大於 pH8.5 環境下會開始逐漸解離成 $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ 及 $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ ，原固態矽酸積垢會從薄膜上溶解達到清洗目的。再考量本實驗選用薄膜特性其使用上限為 pH11，實驗設計分別以 pH9、pH10、pH11 為清洗酸鹼度的操縱變因。藥劑選擇考量價格及取得便利性，選用實驗室 NaOH 為清洗劑，其製備方式為：將顆粒 NaOH 溶解於純水中成為 1N 溶液，再加入純水中稀釋調整 pH 到設定值。

3. 清洗溫度

實廠在清洗 UF、RO 或離子交換樹脂時，會以加溫方式進行，一般控制溫度在攝氏 40°C 到 50°C 之間，為考量工廠一般使用 PVC 管為水系統配管材料，其建議操作溫度上限多為 60°C，安全考量設計本實驗操作條件上限為 50°C。

4. 清洗方式

圖 3-4 為本實驗以 dead-end 進行通量測試模組的測試方式示意圖。其測試方式為：將薄膜固定於 chamber 底部，在 chamber 內注入 DI 水後以 N₂ 加壓，量測單位時間內通過 DI 水量並加入薄膜面積換算通量 flux。通量計算方式為通過水量 ÷ 通過面積 ÷ 過濾時間，本測試模組內建設定程式計算後的單位為每秒每平方米通過的立方米水量(m³/m²·s)。

圖 3-5 中圓圈表示將預備進行通量測試的薄膜，切割成與圖 3-4 中加壓 chamber 直徑相同的圓形。以本實驗薄膜可以切割成 2 個樣本分別以不同條件於清洗後以測試模組進行通量測量進行測量。通量測量完成後再取樣進行 SEM 攝影觀察(如圖 3-5 中方框所示)。

圖 3-6 為所設計之設計清洗方式：先將已積垢薄膜裁切成通量測試膜組之測試薄膜尺寸，再將薄膜以實驗室之燒杯盛裝，倒入清洗劑後放在電磁加熱攪拌器上方進行攪拌，並於需要調整溫度時開啟加熱旋鈕，模擬清洗狀況。

表 3-1 實驗條件設計表

條件	時間變因			pH 變因			溫度變因		
溫度°C	室溫			室溫			室溫	40	50
清洗液 pH	10			9	10	11	10		
清洗時間	10	30	60	60 分鐘			60 分鐘		

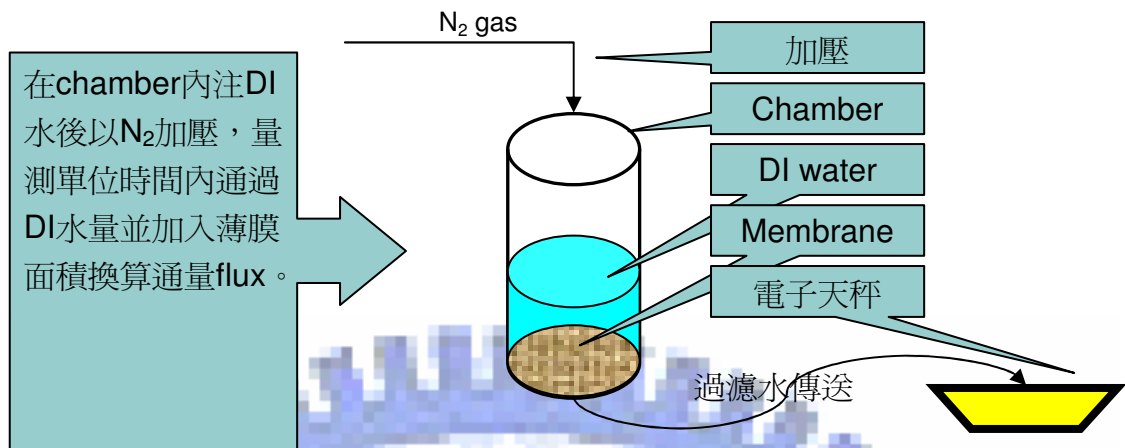


圖 3-4 通量測量膜組示意圖

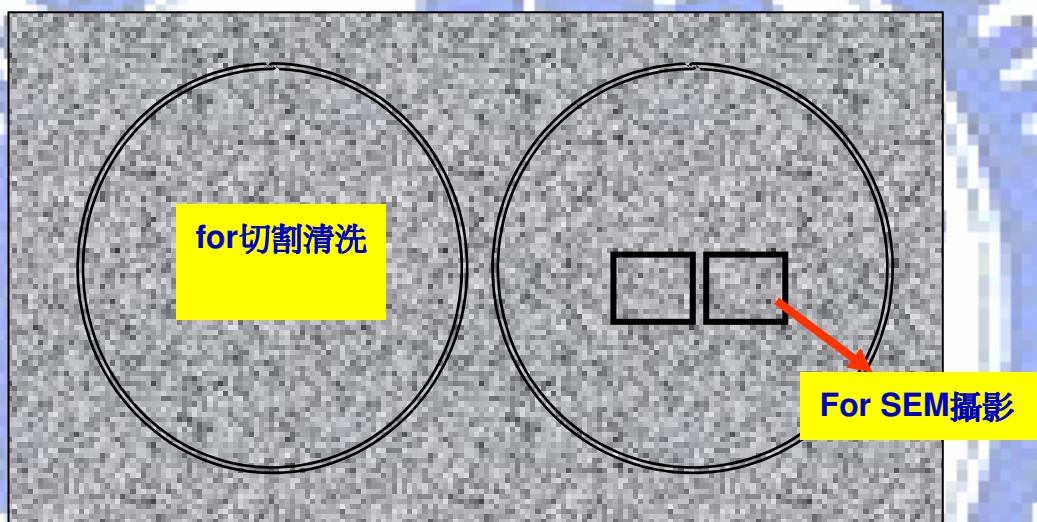


圖 3-5 薄膜切割測試通量及電顯樣本

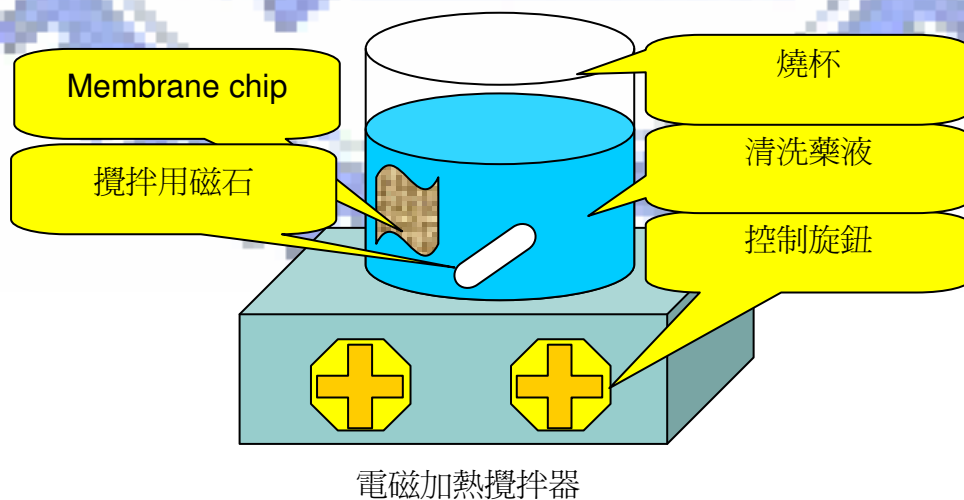


圖 3-6 攪拌清洗薄膜清洗方式

3.3 實驗器材

全部器材設備表列於表 3-2。主要器材之說明如下：

1. UF 薄膜

本實驗選用 GE YMJXSP1905 PVDF 模組，其規格如下：



UF membrane

製造商: GE

型號: YMJXSP1905

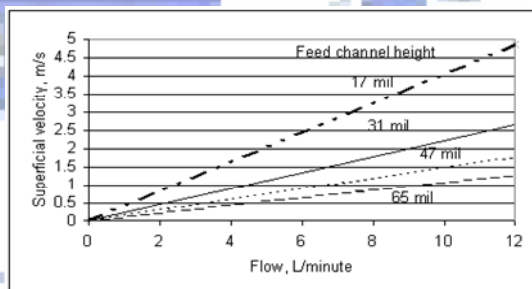
材質: PVDF

Typical Flux/psi GFD@PSI: 275/30

25°C pH Range: 1-11

http://www.gewater.com/products/consumables/lab_products/index.jsp

2. UF 過濾模組



Superficial velocity = $Q/(W*t)$
 Q is the flow rate
 W is the width of the flow channel
 t is the feed channel height

Effective Membrane Area:	140 cm ² (22 inch ²)
Hold-Up Volume:	70 mL (2.4 oz)
Maximum Pressure (316SS Cell Body):	69 bar (1000 psig)
Maximum Temperature (316SS Cell Body):	177°C (350°F)
O-Rings:	Viton
pH Range:	Membrane Dependent
Crossflow Velocity:	Variable (see graph)
Cell Body (316SS):	69 bar (1000 psig) max. operation
Concentrate Flow Control Valve:	316 Stainless Steel
Concentrate Pressure Gauge:	316 Stainless Steel

http://www.gewater.com/products/consumables/lab_products/index.jsp

3. SEM

冷陰極式(cold cathode)電子槍場發射掃描式電子顯微鏡，為日本 JEOL 公司製造、型號為 JSM-6700F 使用加速電壓為 15 KV，放大倍率為 100 K。

4. X 光能量散譜儀 (X-ray energy dispersive spectrometer, EDS)

OXFORD INCA ENERGY 350；UK，用以分析定性與定量微區元素。

5. 分光光度計 (spectrophotometer)

為美國 HACH 公司製造、型號 DR/4000 之分光光度計，內建之 Program 3350 可量測其矽酸濃度，偵測波長為 452 nm。

表 3-2 實驗器材及設備列表

設備器材	說明
UF 薄膜	GE Sepa™ YMJWSP1905
UF 膜組	GE Sepa™ CF II Med/High Foulant System
SEM	JEOL JSM-6700F
EDS	OXFORD INCA ENERGY 350
分光光度計	HACH DR/4000, 用作矽酸濃度量測
蠕動 pump	MasterFlex 型號為 7518-10
電子天秤	A&D HR-120
電磁加熱攪拌器	Corning model-pc-310
pH meter	SCHOTT CG-840
通量量測膜組	實驗室自製
PLC	Allen-Bradley MicroLogix-1100 主要功用係接收電子天秤傳回之類比訊號，並將其訊號傳至圖控程式及 PC 記錄；並輸入之時間參數控制蠕動式泵浦起停動作。
溫度計	
燒杯	
滴管	

第四章、實驗結果與討論

4.1 薄膜積垢觀察

第一階段實驗之目的為確認溶解矽酸是否會在 UF 薄膜表面產生積垢並進行觀察與討論。先將未經使用的薄膜以 SEM 拍攝影像以為後續對照組，並同時觀察薄膜在通過廢水水樣過程中的變化。

名詞定義：以下通量敘述以 J 表示

J_i ：表示起始通量

J_{avg} ：表示平均通量：取全部測試段平均值

J_s ：表示穩定通量（取穩定段的平均通量，以本實驗測試結果定義全部測試時間後 50% 時間的通量平均值為穩定通量）

4.1.1 第一階段薄膜觀察（清洗前）

圖 4-1 為尚未過濾的乾淨薄膜表面經 SEM 放大 10K 倍後的影像，圖 4-2 為圖 4-1 方框內局部放大圖（55K 倍），圖中淺色部分為 UF (PVDF) 組織，深色部分為 UF 孔隙，局部放大圖中其組織及孔隙部份亦更見清晰。因本研究對象 UF 薄膜的製造過程為將基材 -PVDF 以高分子濕式相轉換法製作而成，因此孔隙大小及分佈並不均

勻。一般 UF 過濾孔徑約在 1~100 nm 間，由圖 4-2 下方比例尺比對可發現孔隙分佈十分接近文獻資料。

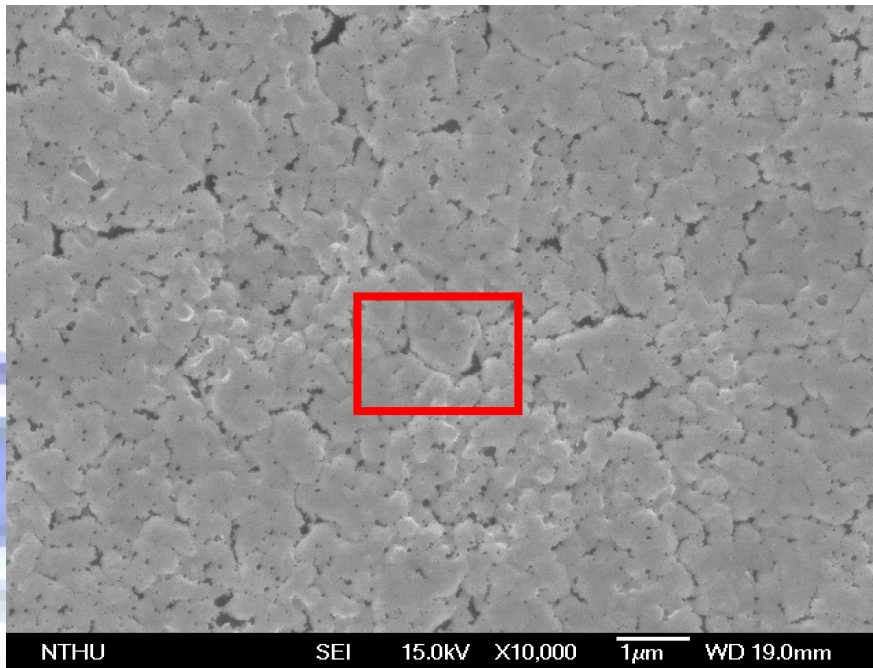


圖 4-1 未使用薄膜表面電顯觀察 (×10,000)

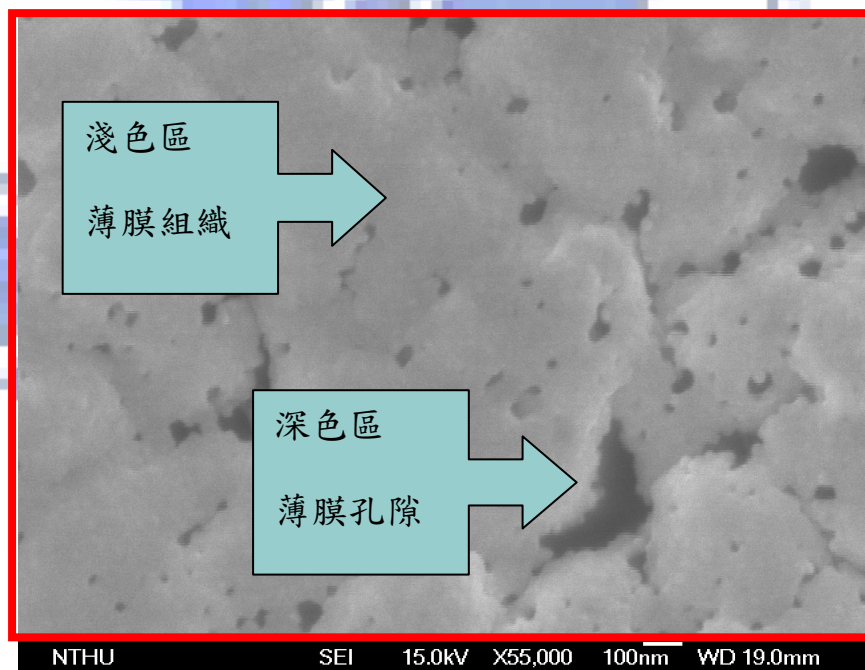


圖 4-2 未使用薄膜表面電顯觀察 (×55,000)

圖 4-3 為模擬 CMP 廢水原水濃度 120 mg/L 通過 240 小時以後的薄膜表面 (10K 倍)，可發現原本可見的組織及孔隙都已經被完全覆蓋，包含圖 4-1 及 4-2 中的深淺色區域在已過濾薄膜中亦已無區分。圖 4-4 為圖 4-3 方框內的局部放大圖 (50K 倍)，可看到有類似結晶狀堆積產生，但是否為 SiO_2 fouling 尚待分析。

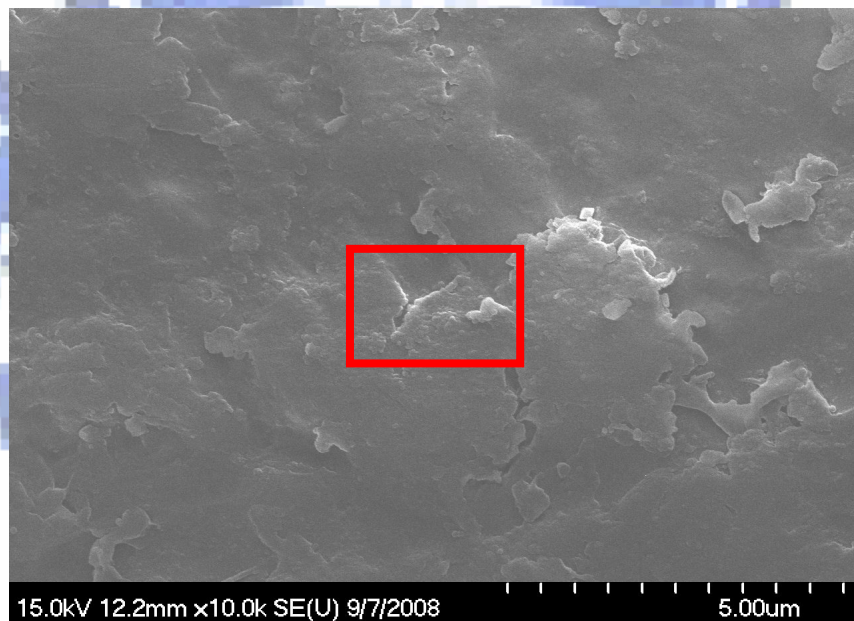


圖 4-3 過濾後薄膜表面電顯觀察 ($\times 10,000$)

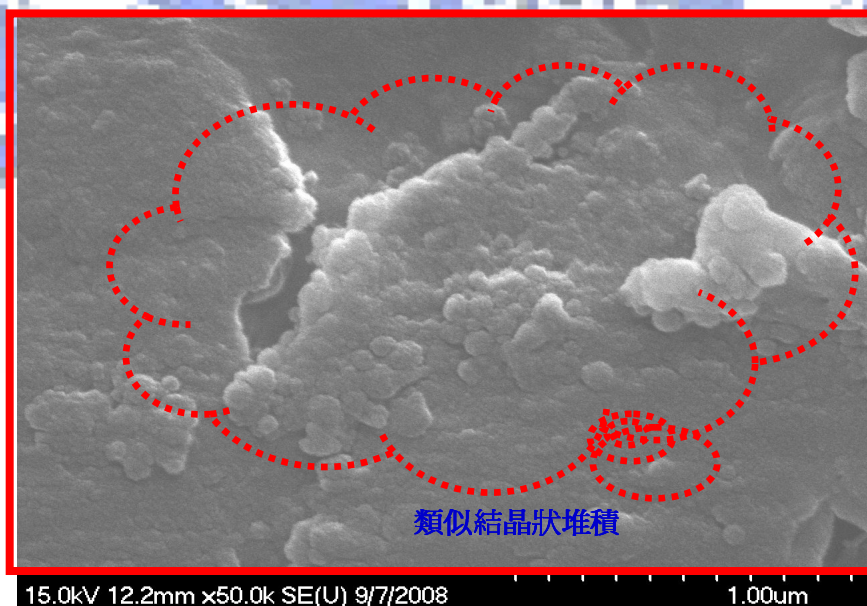


圖 4-4 過濾後薄膜表面電顯觀察 ($\times 50,000$)

將表面積垢之薄膜樣本以 EDS 作微區元素之定性與半定量分析，可觀察到：

1. Au：為 SEM 分析之金屬鍍膜。
2. F& C 元素：為 PVDF membrane 之結構： $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ 。
3. Si 元素的發現即為溶解矽 fouling 之證明（圖 4-5 圓圈處）。

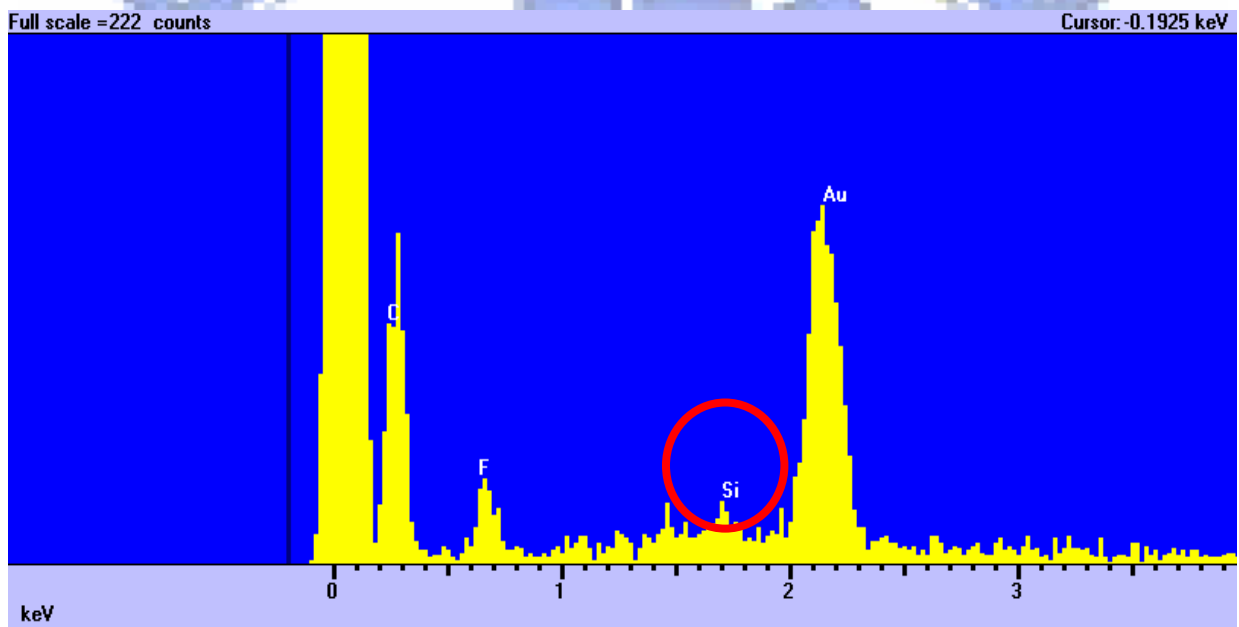


圖 4-5 已積垢薄膜膜面之 EDS 圖譜

4.1.2 UF 過濾過程中矽酸濃度變化觀察

以每 12 小時一次的量測頻度分別取樣測量原水端、過濾水端及濃縮水端的溶解矽酸濃度，結果發現濃度變化差異不明顯，原預期濃縮端矽酸濃度會因濃度累積而與過濾水端或原水端有明顯差異（濃縮

端遠大於原水端)，但實際差異僅約 10~20 mg/L 如圖 4-6。研判：本實驗 UF 膜 MWCO 為 30,000，但溶解矽酸分子量都遠比過濾分子量小，也就是大部分未積垢於薄膜表面的溶解矽酸都會透過薄膜到過濾側，使得進流、出流及濃縮水都是濃度接近的溶解矽酸水溶液。另由圖形中可看出濃縮端有高於飽和矽酸濃度(120 mg/L)的測值出現，顯示濃縮端仍有矽酸累積使得局部的過飽和、結晶及溶解反應持續發生，導致有濃度過高及不穩定的現象。

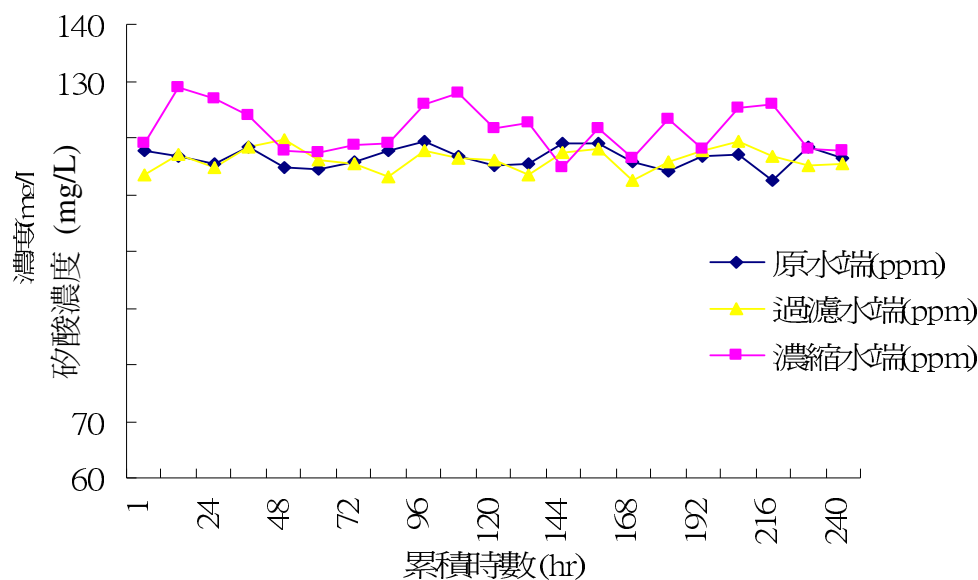


圖 4-6 過濾期間矽酸溶液濃度之變化

4.1.3 UF 過濾過程中通量變化觀察

紀錄實驗過程之壓力及每一小時過濾出水的水量換算成通量後作圖於圖 4-7。實驗開始前廿七小時通量變化十分劇烈，從第一小時 $5 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ 下降到第七小時 $1.7 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ ，下降幅度超過 80%，

之後又上升後再下降。直到第廿四小時以後通量變化才相對緩和。再對照壓力紀錄表可以發現前廿四小時的壓力變化亦相對比較大。由此可知，當系統壓力不穩時會影響薄膜通量也相對不穩定。造成系統壓力不穩定的原因如氣泡及蠕動 pump 狀態或是是否有積垢發生、系統內部是否有異物外來物阻塞等等，即使在實驗初期已經盡量將可見的氣泡加以排除，許多累積在管路及模組內的氣泡仍會在系統啟動後陸續被水帶出，除了影響薄膜以外，也可能在通過壓力計的時候造成量測異常。第廿七小時以後系統壓力變化相對較和緩且逐漸下降，依時間點判斷積垢的生成應該在此時其逐漸產生，在運轉七十五小時後其通量逐漸降低到 $1.2 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ 之後便維持約正負 10% 的變化，此薄膜運轉穩定之時期也伴隨著積垢的逐漸累積。接下來在第 159 小時紀錄流量時，發現模組加壓用空氣鋼瓶氣體用完，更換完畢重新上線運轉後發現通量又有上升到 $1.4 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ ，但仍維持通量穩定變化的範圍。可知壓力控制對薄膜系統有一定程度影響。

另外，由於本階段實驗採用定時停機紀錄方式以符合電子天秤量測極限，停機週期為一小時，並非連續監測之資料，因每一數據之間的變化會比較明顯，但其趨勢仍然是判斷薄膜積垢與否的重要數據。

依 4.1 節定義的方式計算通量如下：

$$J_i = 2.18 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s} \text{ (取第八小時之數據-壓力上升後最高點)}$$

$J_{avg} = 1.40 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ (取第八小時後之數據平均)

$J_s = 1.27 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ (取第七十五小時後之數據平均)

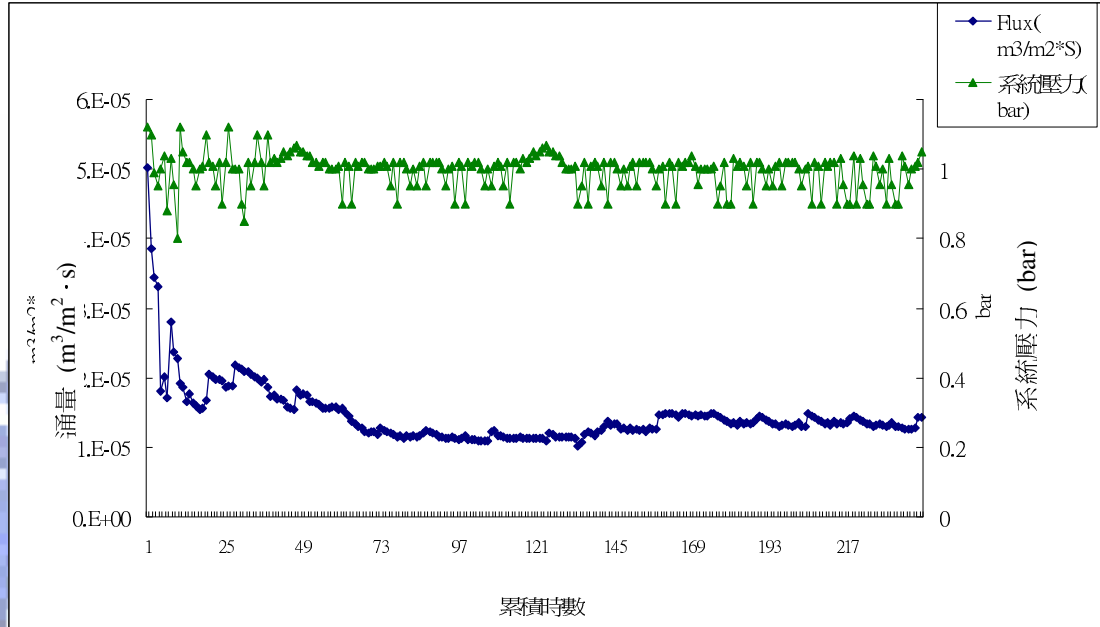


圖 4-7 過濾期間薄膜通量之變化

4.2 清洗效果確認

將不同清洗條件清洗完成的薄膜分別測試通量計算恢復率並拍攝 SEM 相片紀錄表面狀態如下。為計算通量恢復率，以前一階段實驗結果的起始通量為分母(原始通量)，每一條件清洗後的通量為分子計算之。

4.2.1 清洗時間對薄膜清洗的影響

1. 通量

表 4-1 為清洗後測量並計算各條件清洗後的流量恢復率結果，並作圖比較於圖 4-9。

表 4-1 不同清洗時間清洗後薄膜通量及恢復率

原始通量	2.18×10 ⁻⁵					
控制變因	pH10，室溫					
操作變因 (時間)	J _i 及恢復率		J _{avg} 及恢復率		J _s 及恢復率	
10 min	3.00×10 ⁻⁶	13.7%	2.80×10 ⁻⁶	12.8%	2.79×10 ⁻⁶	12.8%
30 min	3.60×10 ⁻⁶	16.5%	3.23×10 ⁻⁶	14.8%	3.22×10 ⁻⁶	14.7%
60 min	6.00×10 ⁻⁶	27.5%	4.45×10 ⁻⁶	20.4%	4.19×10 ⁻⁶	19.2%

通量單位: m³/m²·s

由圖 4-9 中可以看出清洗 10 分鐘與 30 分鐘後對矽酸積垢之清洗效果差異不大，清洗後的起始通量僅相差 6×10⁻⁷ m³/m²·s。起始通量恢復率分別也只有 13.7% 及 16.5%，比較平均通量與穩定通量也是相同的結果。結果顯示室溫清洗 30 分鐘以內其恢復率都不到 20%。

清洗到 60 分鐘才有稍微比較明顯的差異，相較於乾淨薄膜的起始通量恢復率提升到 27.5%，與 10 分鐘相較增加將近一倍，但恢復率仍然不到 30%。再比較平均通量及穩定通量的恢復率其差異則不如起始通量明顯，但相較於 10 分鐘及 30 分鐘清洗的結果其恢復率已達到 20% 左右。

此處結果顯示若要以 pH10，室溫清洗，其清洗時間應該要再延長才會有比較明顯的效果出現。

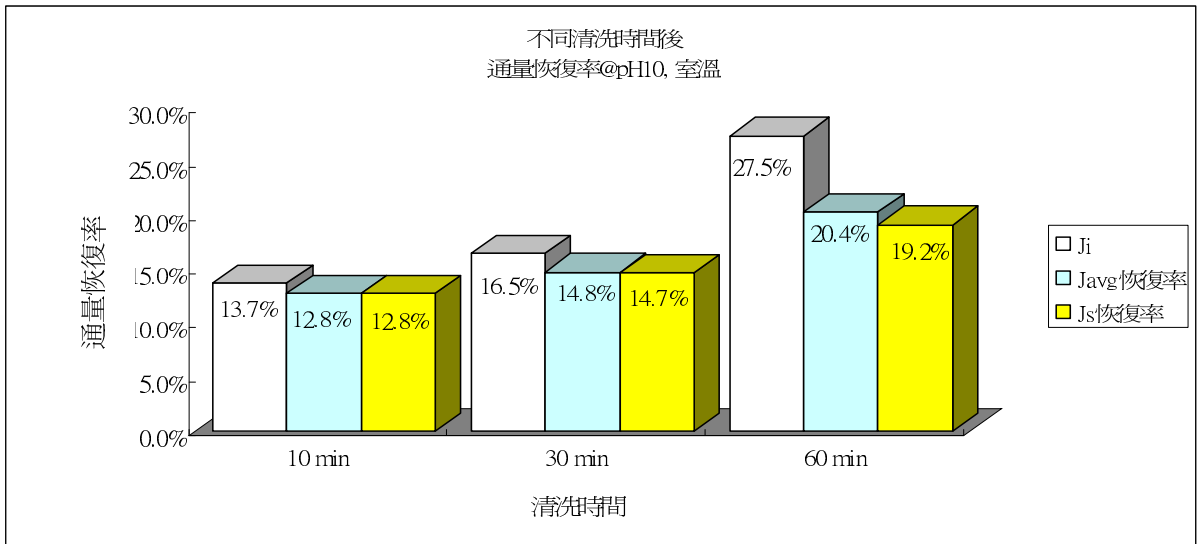


圖 4-8 不同清洗時間清洗後之薄膜通量恢復率

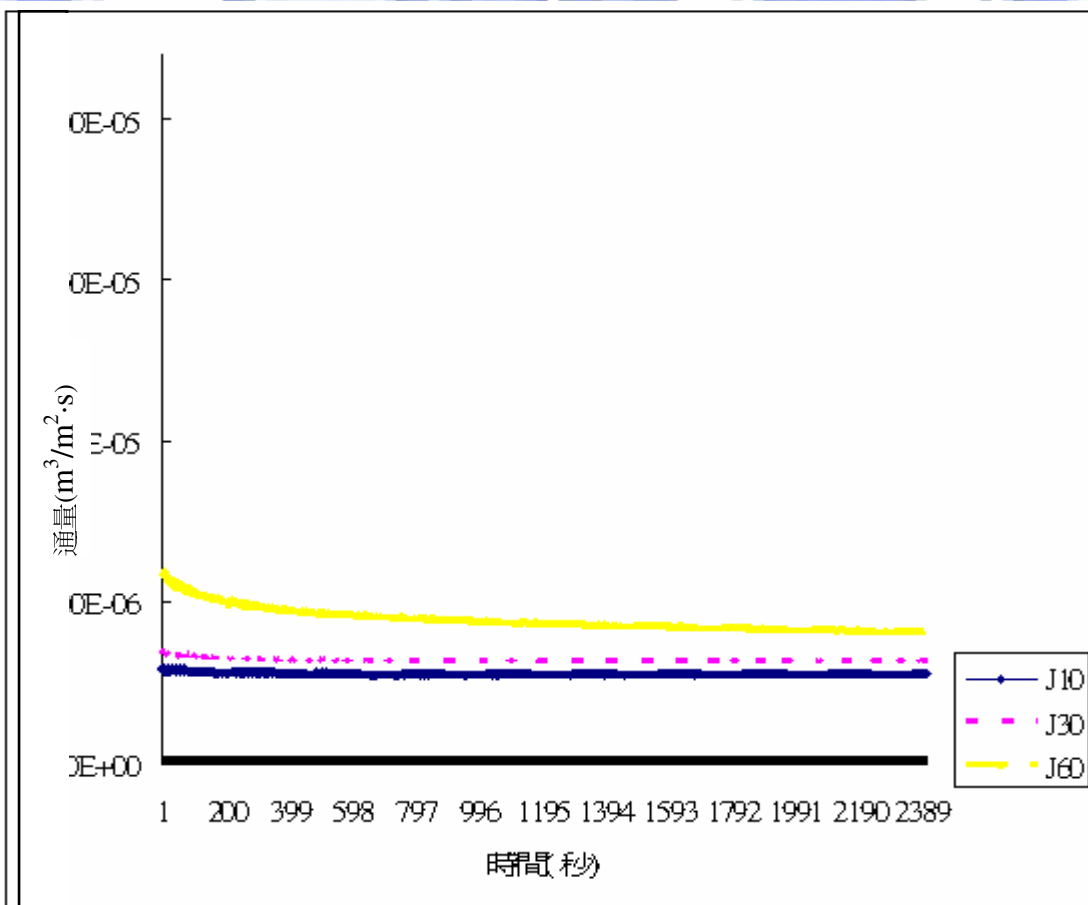


圖 4-9 不同清洗時間清洗後薄膜通量比較

2. 電子顯微鏡觀察

清洗 10 分鐘後與積垢薄膜相較表面疑似皺折痕跡較多(圖 4-10)，放大後觀察可見類似皺折處為表面積垢已稍微溶解而有高度差異之痕跡，積垢已不如未清洗前緻密，但仍未見薄膜原本結構及孔隙(圖 4-11)。

清洗 30 分鐘後在倍率 10K 下可稍微見到疑似薄膜結構的排列圖形(圖 4-12)，視覺上有被一層薄積垢覆蓋的呈像，倍率 50K 可觀察到的黑色區域疑似為 UF 孔隙(圖 4-13)，對照比例尺也與 UF 孔隙 100 nm 接近;但也可能是積垢與薄膜間的空間，因為積垢層較厚產生的深度差異陰影。

清洗 60 分鐘後與 30 分鐘比較更見深色區域(圖 4-14~圖 4-15)，狀似薄膜結構區域反差也更加明顯，倍率 50K 相片可明顯看出 <100 nm (UF 孔隙大小)的孔隙數量相對增加。

但綜觀此一條件下的清洗後呈像都仍然可以看到積垢堆積，顯示清洗效果並不佳。

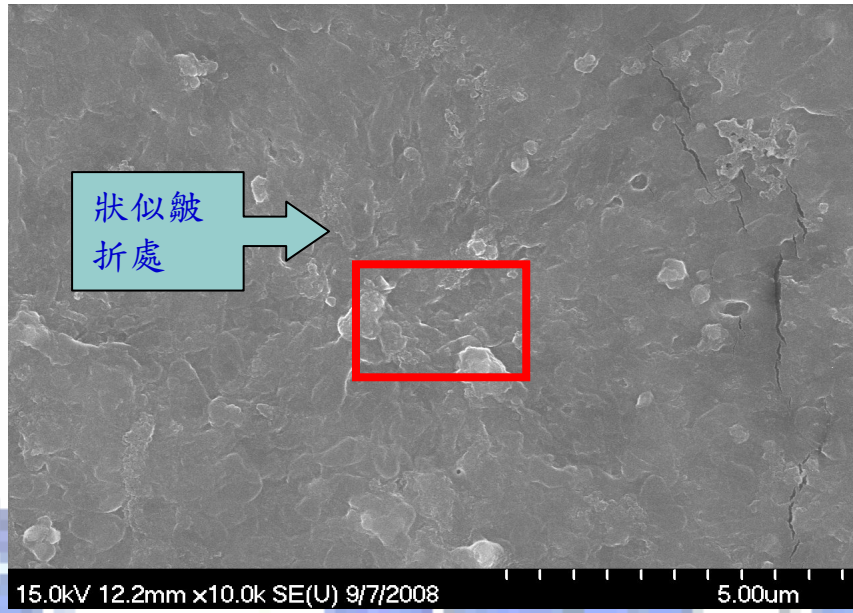


圖 4-10 清洗 10 分鐘後薄膜表面電顯觀察 (×10,000)

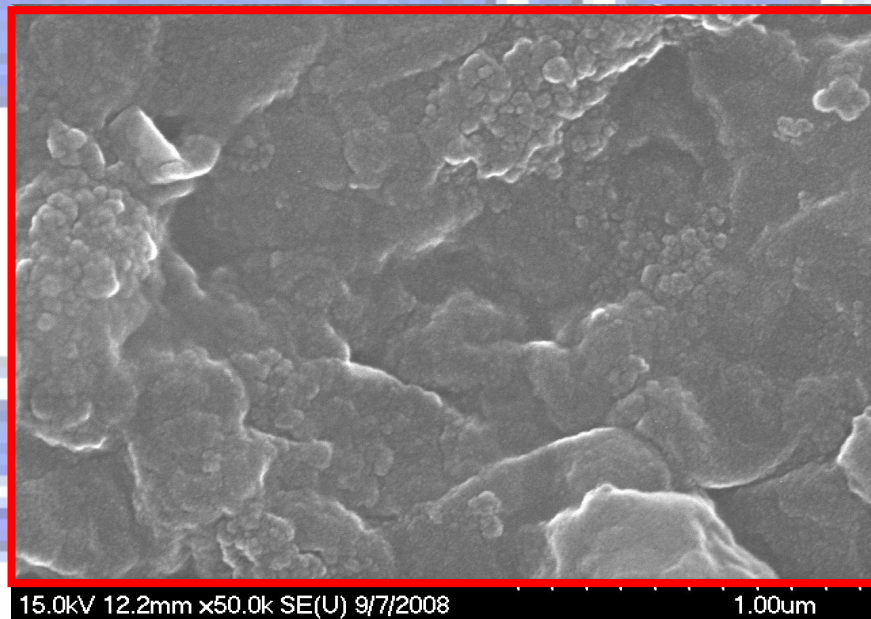


圖 4-11 清洗 10 分鐘後薄膜表面電顯觀察(×50,000)

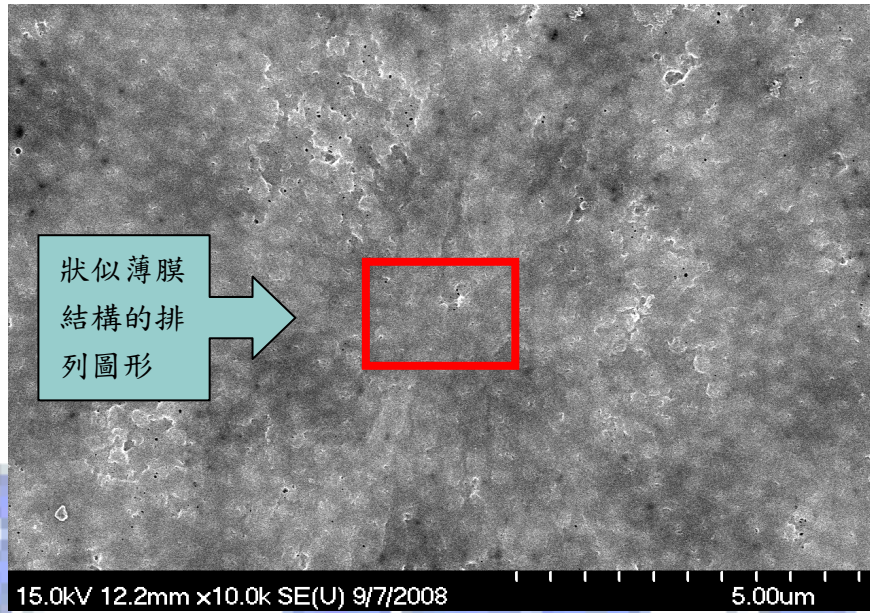


圖 4-12 清洗 30 分鐘後薄膜表面電顯觀察(x10,000)

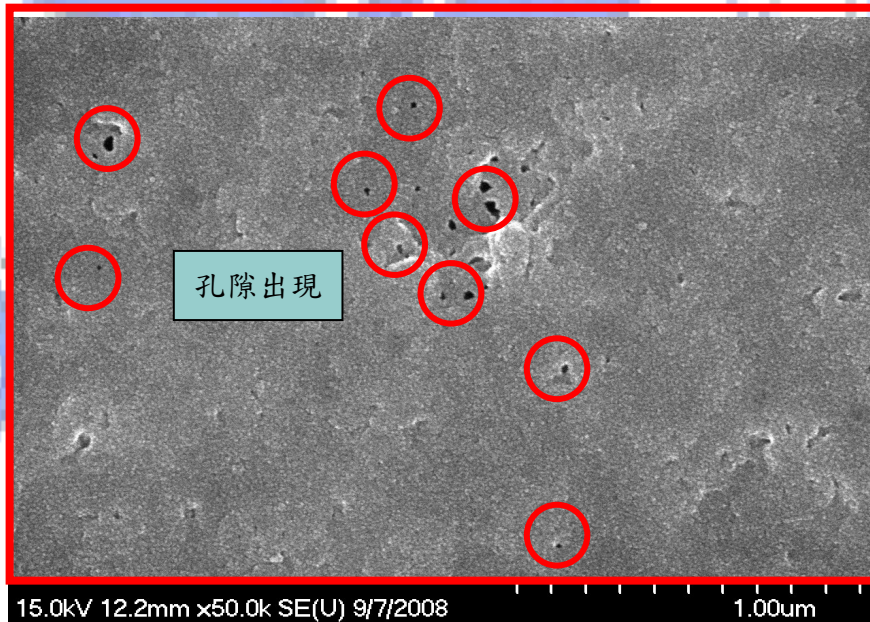


圖 4-13 清洗 30 分鐘後薄膜表面電顯觀察(x50,000)

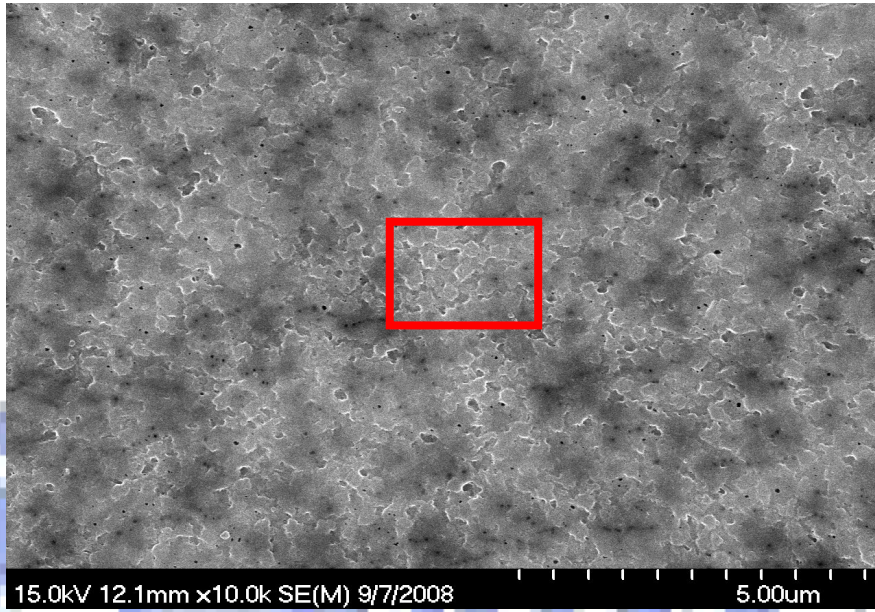


圖 4-14 清洗 60 分鐘後薄膜表面電顯觀察($\times 10,000$)

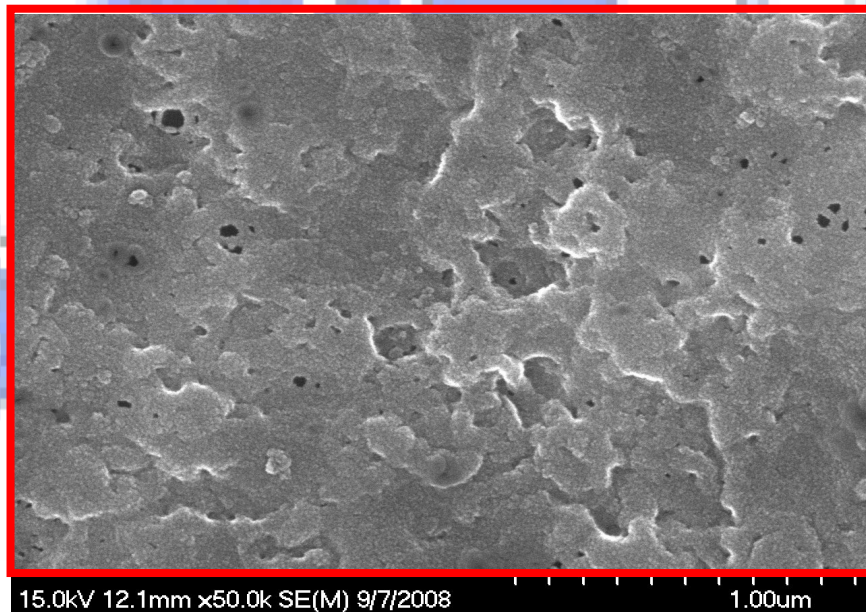


圖 4-15 清洗 60 分鐘後薄膜表面電顯觀察($\times 50,000$)

4.2.2 清洗 pH 條件對清洗的影響

1. 通量

表 4-2 為清洗後測量並計算各條件清洗後的流量恢復率結果，並作圖比較於圖 4-16。

表 4-2 不同條件 pH 清洗後薄膜通量及恢復率

原始通量	2.18×10 ⁻⁵					
控制變因	60 分鐘，室溫					
操作變因 (pH)	J _i 及恢復率		J _{avg} 及恢復率		J _s 及恢復率	
pH9	2.80×10 ⁻⁶	12.8%	1.60×10 ⁻⁶	4.9%	1.04×10 ⁻⁶	4.8%
pH10	3.60×10 ⁻⁶	16.5%	2.02×10 ⁻⁶	9.3%	1.95×10 ⁻⁶	8.9%
pH11	6.23×10 ⁻⁶	28.5%	2.44×10 ⁻⁶	11.2%	2.27×10 ⁻⁶	10.4%

通量單位: m³/m²·s

pH9 的鹼液及 pH10 的鹼液清洗後的起始通量分別為 2.8×10⁻⁶ m³/m²·s 及 3.6×10⁻⁶ m³/m²·s，相較於原始通量計算其恢復率分別僅有 12.8% 及 16.5%。pH11 的鹼液清洗後的起始通量為 6.2×10⁻⁶ m³/m²·s，恢復率提升到 28.5%。

相較於時間差異實驗，當變更清洗 pH 條件時似乎效果更不明顯，尤其是 pH9 時，其 J_{avg} 及 J_s 更只有不到 5% 的恢復率。顯示即使在鹼性環境條件下容易使矽酸溶解，當 pH 不夠高時其清洗效果亦相當有限。但若以此條件加以比較，當 pH 增加時，清洗的效果仍然有比 pH 相對低來得有效。

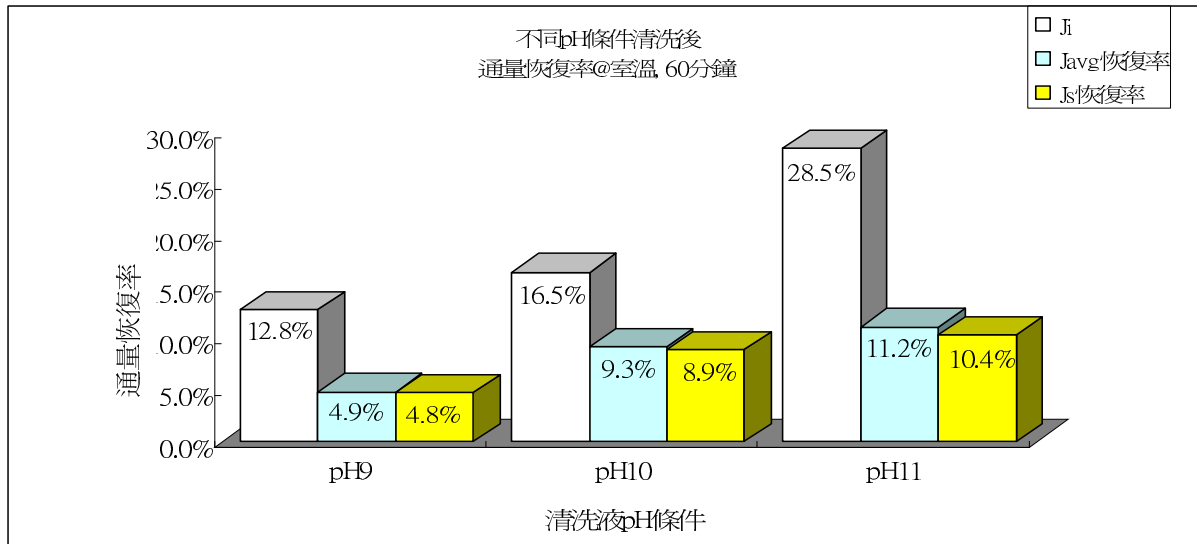


圖 4-16 不同 pH 條件清洗後薄膜通量恢復率

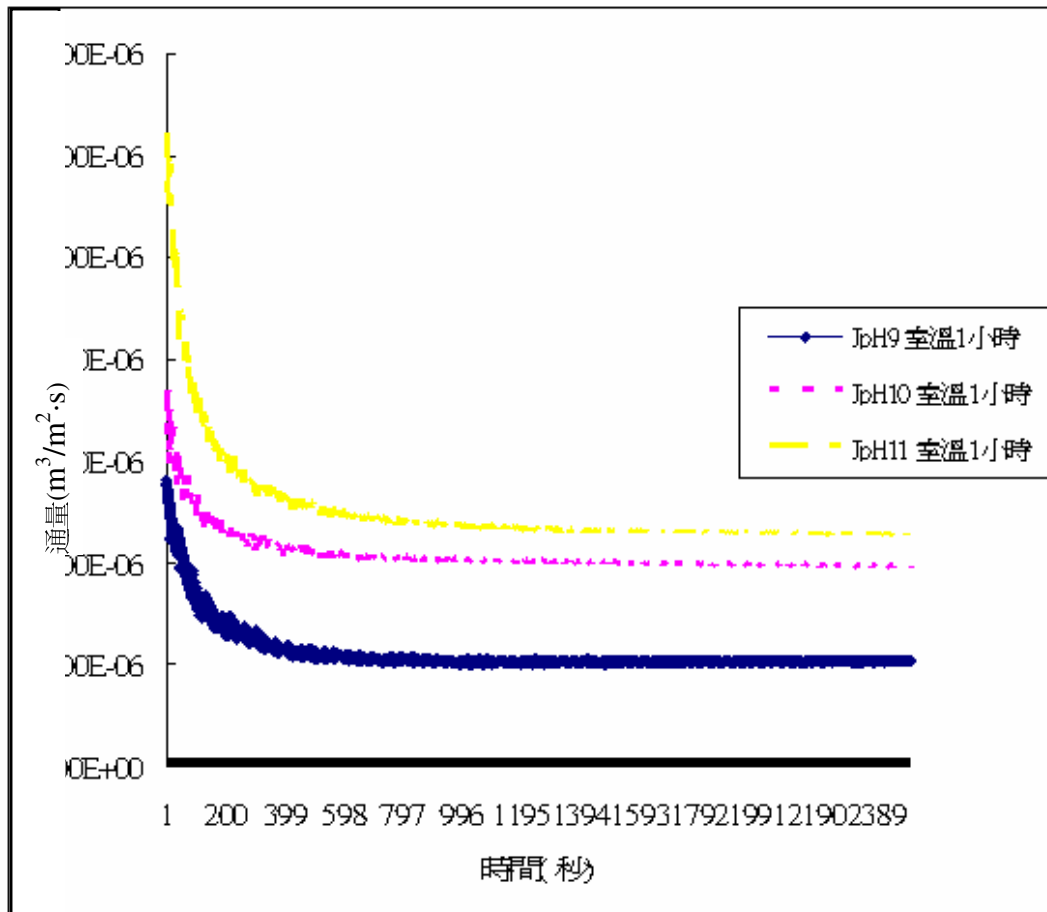


圖 4-17 不同 pH 條件清洗後薄膜通量比較

2. 電子顯微鏡觀察

圖 4-19 為以 pH9 的鹼液清洗後在 50K 倍率下觀察的影像，可以發現仍有較厚的堆積呈像存在。由此影像中可更清楚看到薄膜表面堆積物並無晶格狀，顯示堆積於薄膜表面的是積垢而非結垢。

圖 4-20 為 pH10 的鹼液清洗後在 10K 倍率下觀察的影像，可見孔隙數量雖然已較 pH9 多，在 50K 倍率下(圖 4-21)仍可見到堆積呈像，但堆積物數量已較 pH9 數量減少。

圖 4-22 為 pH11 的鹼液清洗後在 10K 倍率下觀察的影像，可以看見直徑接近 $1\ \mu\text{m}$ 的孔隙產生。研判可能有薄膜破損，但需待後續實驗證明。

比較以 pH9、pH10、pH11 的鹼液清洗後的電子顯微鏡影像最大的不同在於以 pH9 的鹼液清洗仍殘留相當程度的積垢，其清洗後孔隙出現數量及大小也是三個條件中最少的，除了可以解釋何以其恢復率為三個條件中相對最低的之外，也可以印證文獻資料中所說 pH 條件對應矽酸溶解的狀況：pH 越高，溶解效果越好。

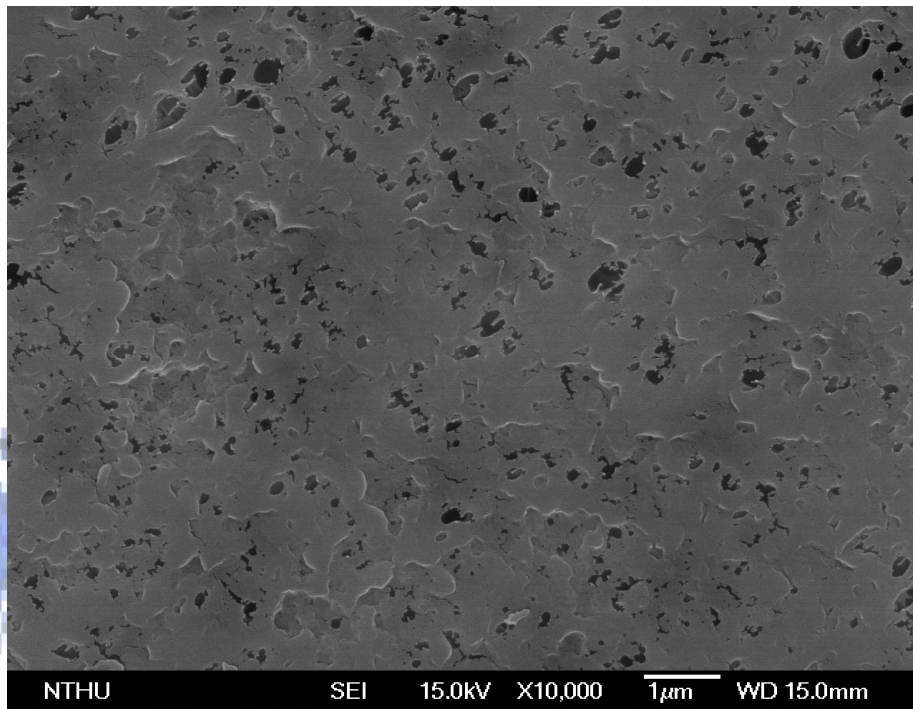


圖 4-18 pH9 鹼液清洗 60 分鐘後薄膜表面電顯觀察(x10,000)

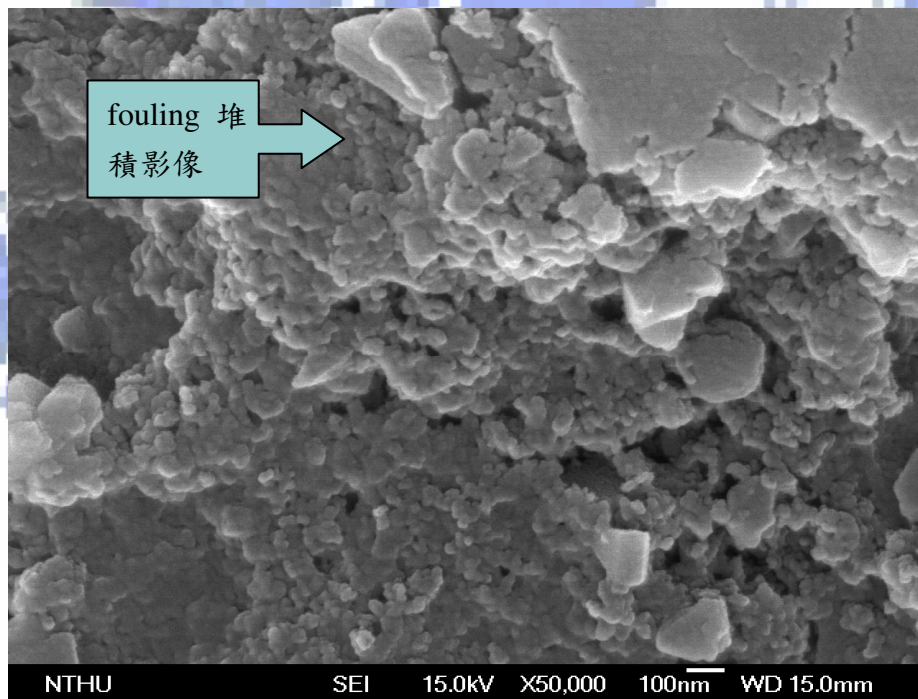


圖 4-19 pH9 鹼液清洗 60 分鐘後薄膜表面電顯觀察(x50,000)

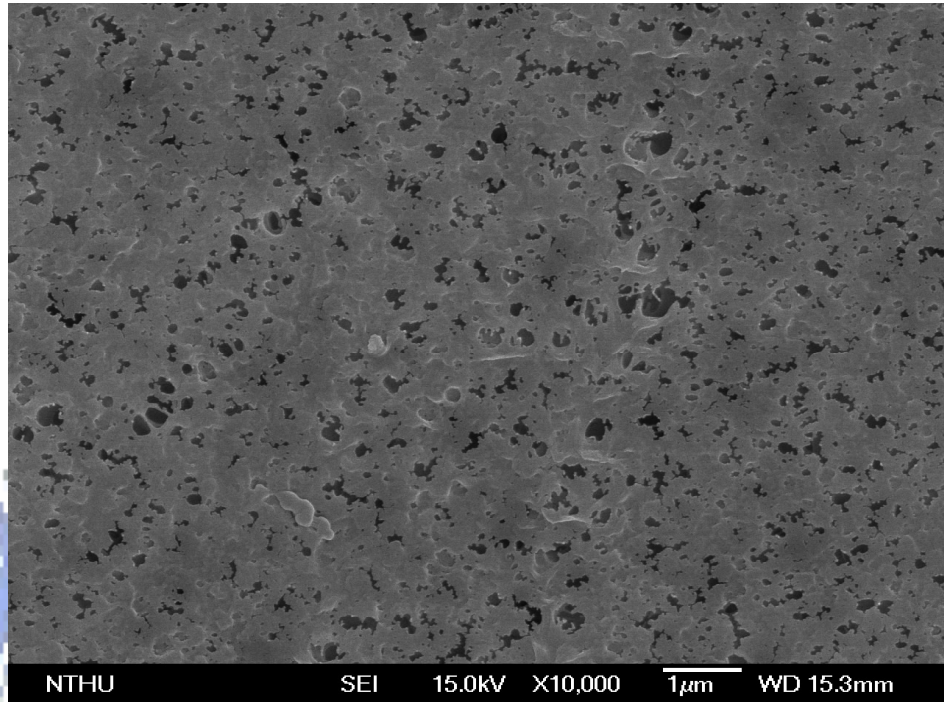


圖 4-20 pH10 鹼液清洗 60 分鐘後薄膜表面電顯觀察 (×10,000)

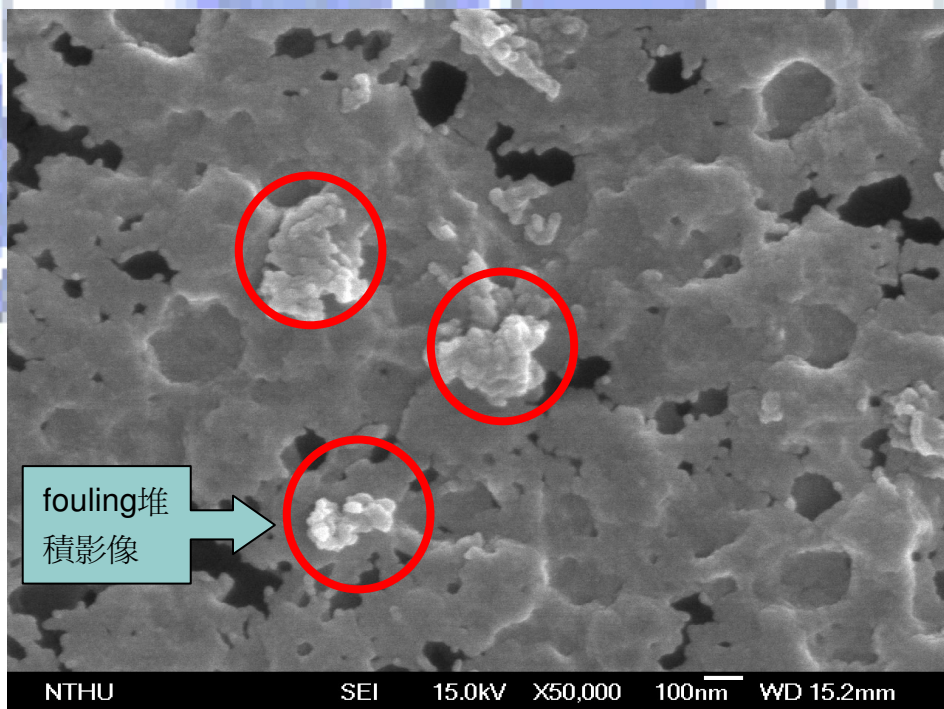


圖 4-21 pH10 鹼液清洗 60 分鐘後薄膜表面電顯觀察(×50,000)

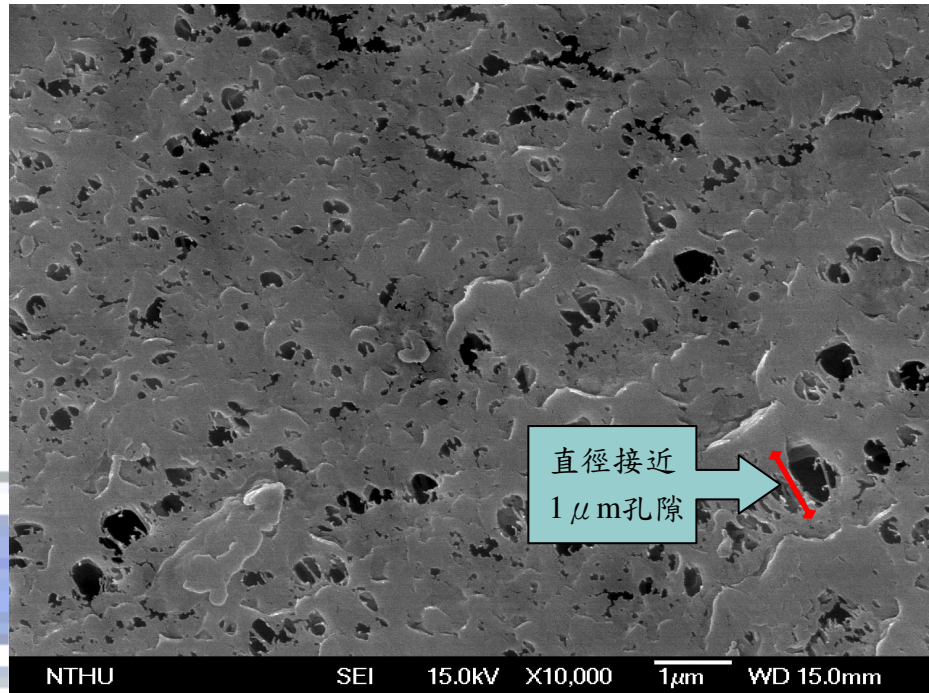


圖 4-22 pH11 鹼液清洗 60 分鐘後薄膜表面電顯觀察($\times 10,000$)

收集電子顯微鏡樣本資料同時發現，在經過 pH11 的鹼液清洗後有不同於其他的相片如圖 4-23。經 10K 倍率放大下可見數個直徑約 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 狀似隕石坑之孔隙，由圖 4-23 判讀薄膜結構似乎並未有斷裂損壞痕跡，且孔隙周圍之形狀呈現有機物之結構。研判此現象為積垢形成過程中將薄膜孔隙撐大，經過清洗程序形成於孔隙內的積垢被移除，但 PVDF 組織彈性已疲乏導致形變成型無法復原遂有狀似隕石坑之超大(相對)孔隙產生如圖 4-24。

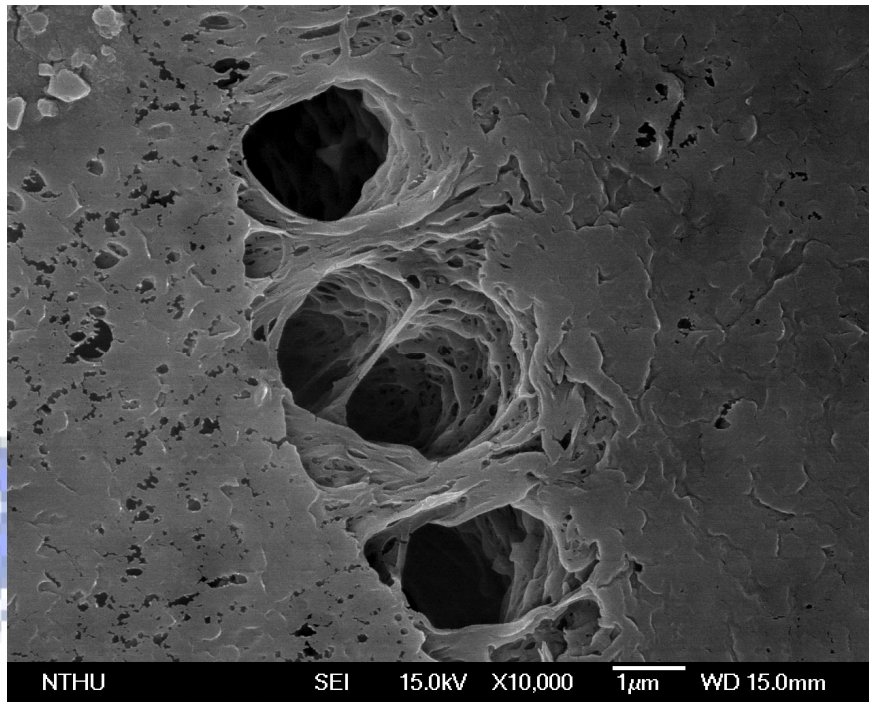


圖 4-23 pH11 鹼液清洗 60 分鐘後薄膜表面電顯觀察-特殊呈像(× 10,000)

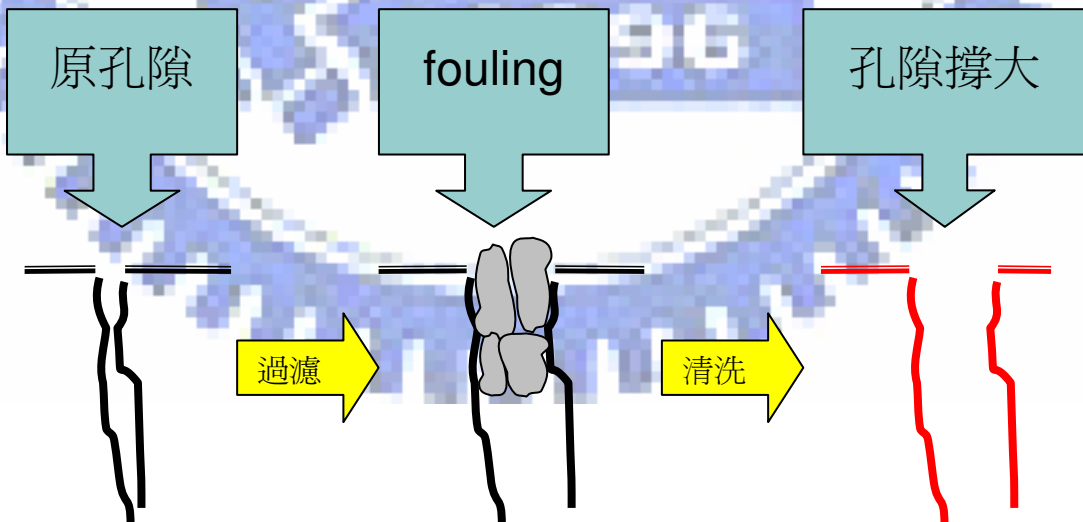


圖 4-24 UF 薄膜孔隙變大原因示意圖

4.2.3 不同清洗溫度清洗後結果討論

表 4-3 為清洗後測量並計算各條件清洗後的流量恢復率結果，並作圖比較於圖 4-25。

表 4-3 不同溫度清洗後薄膜通量及恢復率

原始通量	2.18×10 ⁻⁵					
控制變因	60 分鐘，室溫					
操作變因 (溫度)	J _i 及恢復率		J _{avg} 及恢復率		J _s 及恢復率	
40°C	6.44×10 ⁻⁶	29.5%	2.49×10 ⁻⁶	11.4%	2.35×10 ⁻⁶	10.8%
50°C	1.91×10 ⁻⁵	87.5%	1.33×10 ⁻⁵	60.9%	1.27×10 ⁻⁵	58.3%

通量單位: m³/m²·s

提升溫度的恢復率是三種操作設定條件中相對比較明顯的，尤其當操作溫度達到 50°C 時其起始通量恢復率相較於原始通量可提升到 87.5%，即使是穩定通量及平均通量亦可以達到 60% 的恢復率。

另一操作變因 40°C 清洗後，其起始通量為 6.44×10⁻⁶ m³/m²·s，恢復率則不如 50°C，相較於乾淨薄膜之起始通量僅恢復到 29.5%，其 J_{avg} 及 J_s 恢復率約 10%，約與 pH11 條件下室溫清洗 60 分鐘後的結果相近。但再相較於室溫操作則呈現比較好的恢復率。

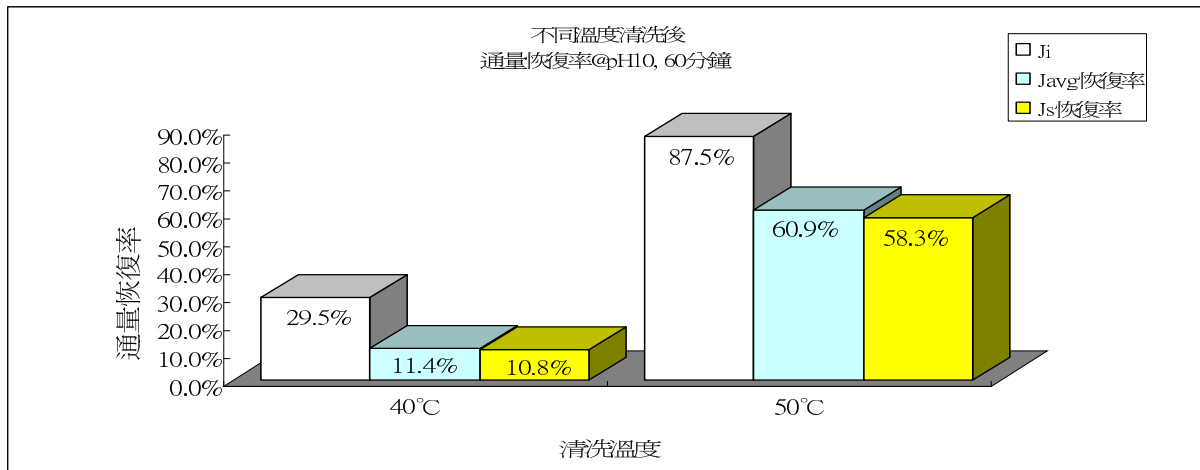


圖 4-25 不同溫度清洗後之薄膜通量恢復率

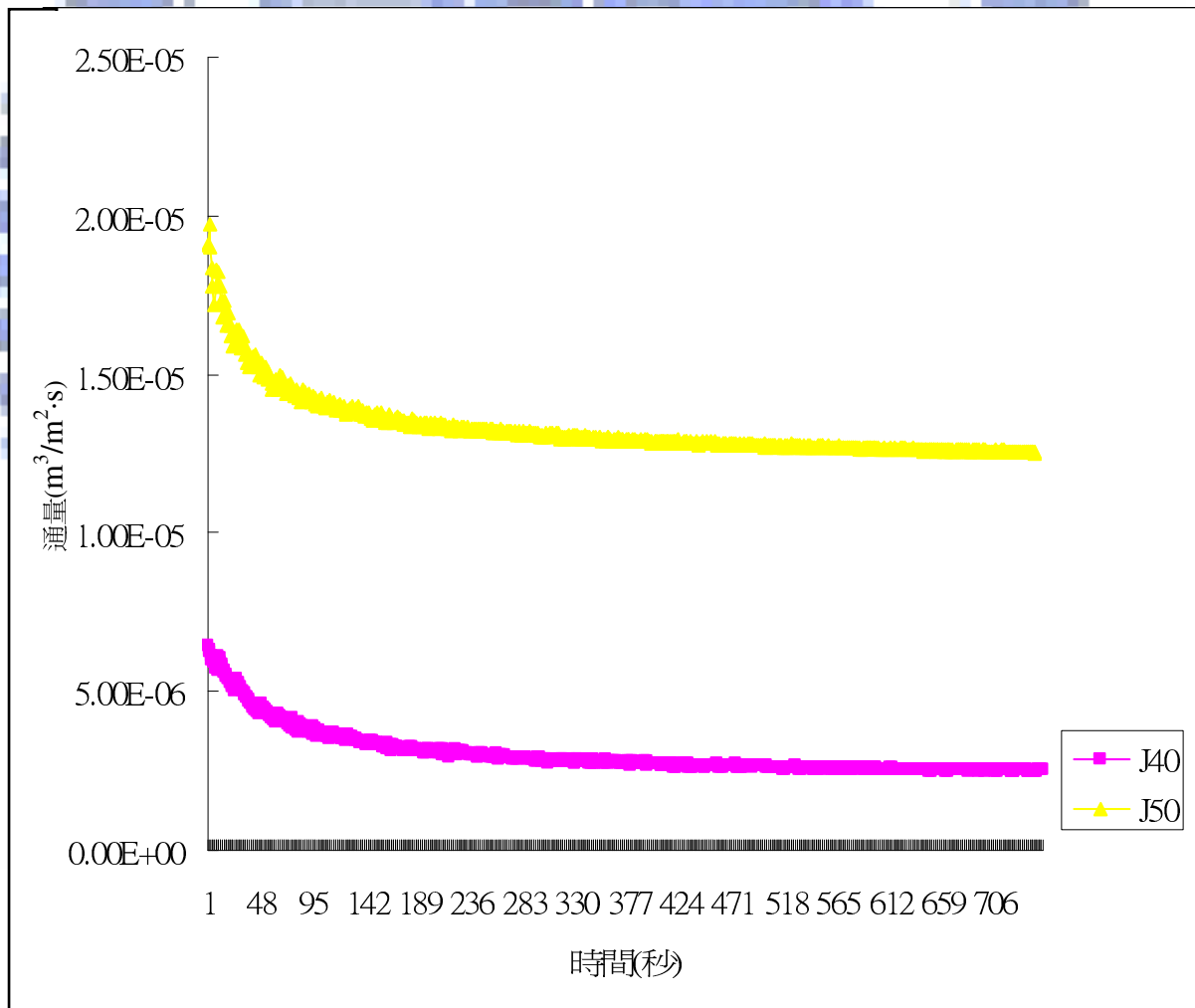


圖 4-26 不同清洗溫度清洗後薄膜通量比較

觀察討論 50°C 的平均通量及穩定通量恢復率同樣也超過 10%，

其可能原因如下：

1. 如前一小節所述，高溫高 pH 清洗液持續通過薄膜表面時會帶走積垢，同時也可能使得已被積垢撐大的孔隙顯現，加大薄膜的通量。
2. 觀察圖 4-27 及圖 4-28 分別是清洗後 10K 倍及 50K 倍放大的電子顯微鏡影像可以發現到 2 個可能的關鍵：
 - (1) 有大於 $1\mu\text{m}$ 的孔隙出現，部分孔隙甚至大於 $5\mu\text{m}$ 。
 - (2) 觀察薄膜表面結構似乎有熔融痕跡，原本如圖 4-1 及圖 4-2 的孔隙及組織結構已經不明顯，取而代之的是更大的孔隙及類似有機物聚合的形狀顯現於薄膜表面。
3. 在加入高溫清洗條件後的確有因為溫度影響使得矽酸溶解增加，清洗效果變好。

由此可知，雖然高溫清洗可以提升恢復率，但高 pH 長時間的高溫清洗薄膜有可能對薄膜產生破壞，即使通量恢復，也可能使過濾後水質變差。

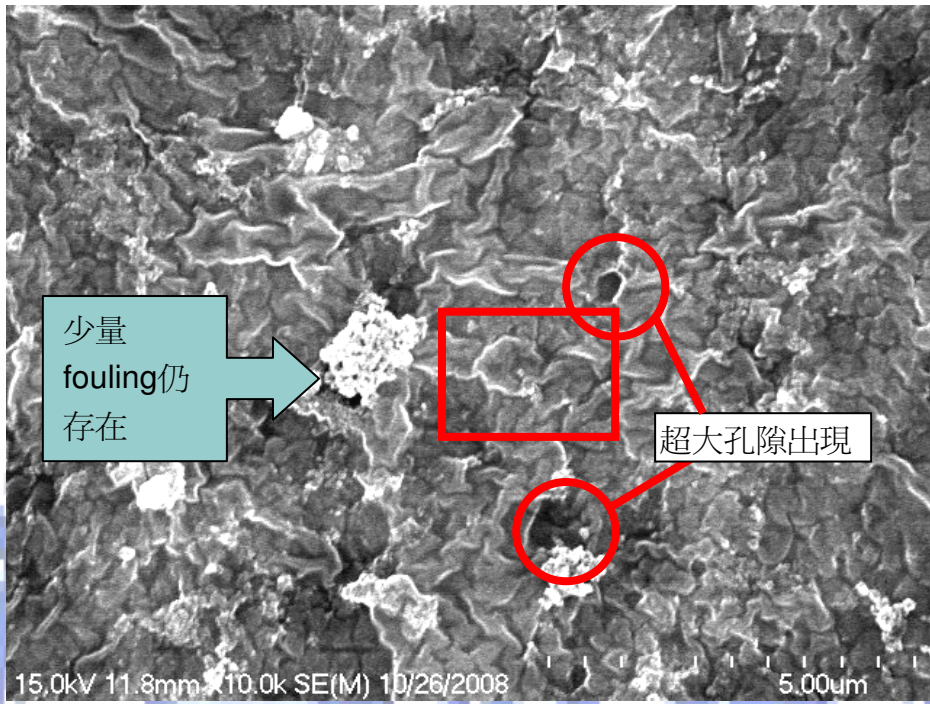


圖 4-27 50°C 清洗後薄膜表面電顯觀察(x10,000)

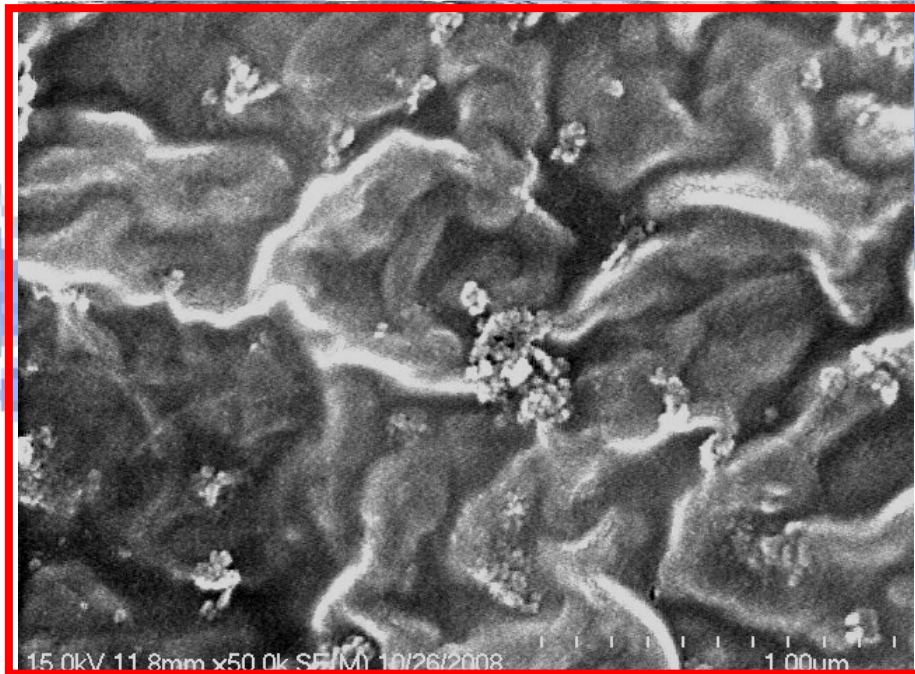


圖 4-28 50°C 清洗後薄膜表面電顯觀察(x50,000)

4.2.4 綜合討論

第二階段實驗結束後發現所有的設計條件清洗後都有恢復率普遍偏低的問題，但相關文獻對於矽酸積垢在高溫及高 pH 的化學清洗又表示有一定的效果，探究相關原因如下：

1. 清洗環境

若能加壓清洗，其水流所產生的剪力必有助於積垢的清除，即利用 UF 模組在薄膜積垢後直接接上清洗劑開始清洗，如此增加清洗劑流速及壓力必然會讓效果比攪拌清洗效果更好。

2. 清洗藥劑選擇

本實驗中鹼性藥液製備之所以選用氫氧化鈉是基於價格及方便取得，在實廠中通常也會以氫氧化鈉作為清洗薄膜或樹脂再生的藥劑，但本實驗並未針對溶液種類加以選擇更能讓矽酸溶解的化學品，也可能是造成清洗效率不佳的原因之一。

3. 本實驗條件中設計以 120 mg/L 飽和矽酸溶液模擬廢水，並在長時間操作下形成積垢，已經超過一般薄膜所使用的環境，其所形成的積垢層太厚使得清洗不易。

將所有清洗後通量比較於圖 4-29，由圖中可以得知，最佳的清洗條件是以攝氏 50 度，pH10 的氫氧化鈉溶液清洗 60 分鐘的清洗結果；清洗條件次佳的是室溫，pH10 的氫氧化鈉溶液清洗 60 分鐘的結果。由以上結果看來，當酸鹼度與時間相同時，溫度越高越能將薄膜清潔乾淨。而清潔效果最差的是室溫，pH9 清洗 60 分鐘的結果，可以印證當清洗時間相同的時候，pH 越高清潔效果最佳。



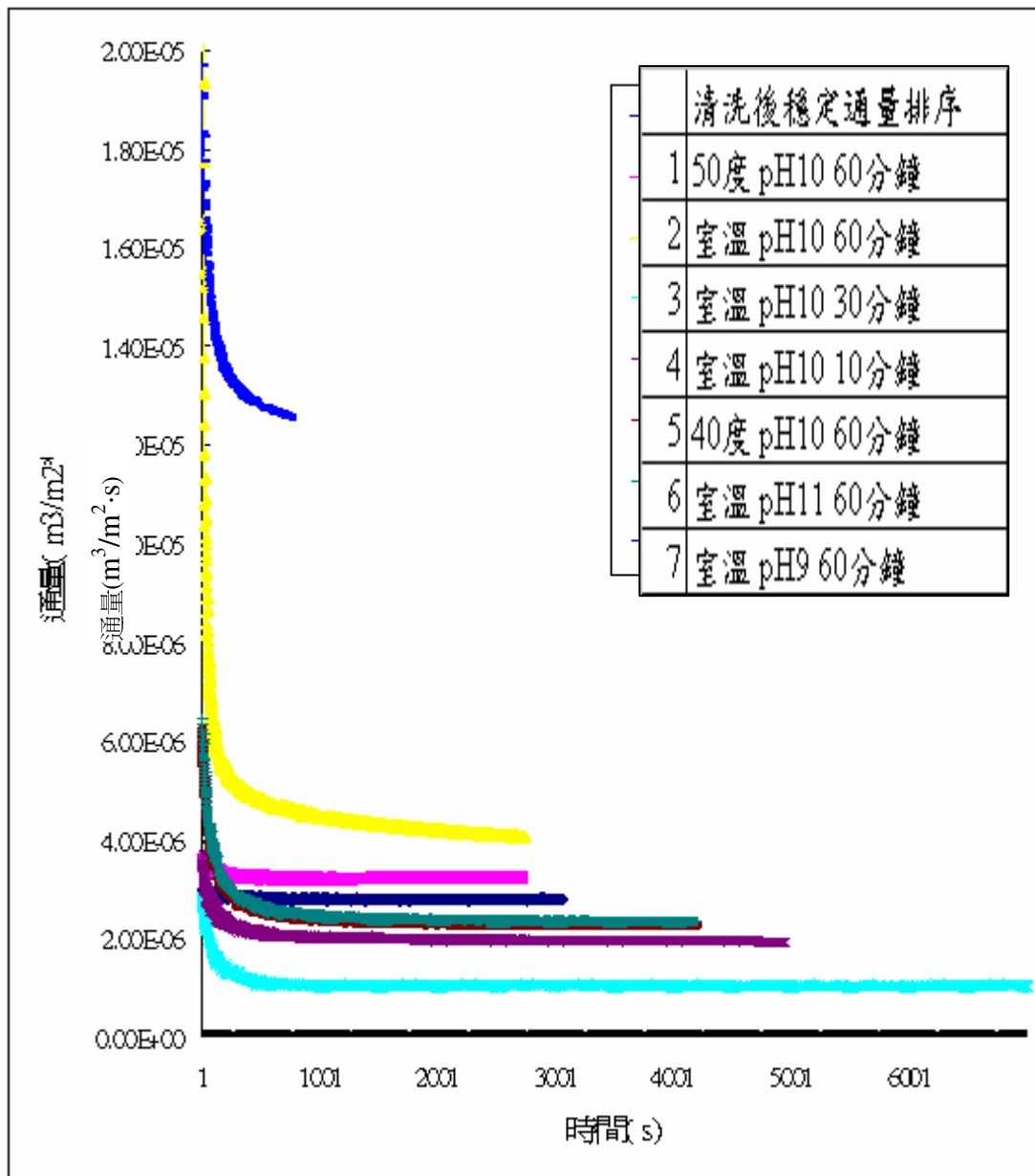


圖 4-29 不同條件清洗後薄膜通量比較

第五章、結論與建議

本論文以 PVDF 材質的 UF 薄膜為研究對象，設計不同清洗條件搭配化學藥劑清洗積垢薄膜，並經由 SEM 攝影觀察薄膜表面狀態及計算通量確認清洗效率。茲整理本論文的綜合結論及提出建議如下。

5.1 結論

1. 在符合處理單元設備允許條件下，以高溫、高 pH 及延長清洗時間都可以增加積垢去除率及通量恢復率，其中又以溫度提升的影響最為明顯。
2. 依本實驗結果建議 pH10, 50°C 清洗 60 分鐘的順向清洗為最佳清洗條件，清洗後的起始通量可以恢復將近 90%，但長時間的高溫加上高 pH 清洗薄膜有可能對薄膜產生傷害，即使通量恢復，也可能使過濾後水質變差。
3. 清洗藥劑部分若單純討論矽酸積垢以 NaOH 清洗即可，同時符合取得便利性及價格優勢。
4. 積垢清洗後會將 UF 薄膜的孔隙撐開，過濾效果可能會因此下降。

5.2 建議

1. 本實驗在積垢十天始進行清洗，若應用在實廠操作中建議將清洗週期縮短，避免過多的積垢造成清洗不易。
2. UF 孔隙撐開部分欠缺剖面圖確認其內部狀態，有待後續研究將內部狀態及產生機制做更詳實的說明。
3. 由於本實驗設計清洗的溫度及 pH 條件幾乎已經是對象薄膜的極限值，若能搭配不同的水力狀態如流向、流速等條件有機會再提升清洗後的通量恢復率。



參考文獻

- [1] 鄧宗禹、黃志彬、邱顯盛，化學機械研磨廢液之處理與回收，一、技術簡介，毫微米通訊，第九卷第一期，第32-41頁，2002年。
- [2] 徐毓蘭、巫鴻章，化學機械研磨廢水處理與回收技術簡介，財團法人生物技術開發中心，台灣環保產業雙月刊第二十九期，第13-16頁，2005年。
- [3] 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，2003年。
- [4] 林欣慧，利用UF配合鎂鹽前處理移除CMP廢水中矽酸之研究，國立交通大學環境工程研究所碩士論文，2005年。
- [5] 陳富政，利用同步電混凝/電過濾技術處理化學機械研磨廢水，國立中山大學環境工程研究所碩士論文，2003年。
- [6] 沈世如，CMP廢水中溶解矽於UF薄膜積垢之研究，國立交通大學工學院在職專班永續環境科技學程碩士論文，2008年。
- [7] 羅金生、駱尚廉。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，2000年。
- [8] 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，2003年。
- [9] 李權家，管狀無機膜製備及其於化學機械研磨廢水處理之應用，國立中山大學環境工程研究所碩士論文，2006年。
- [10] 王皓正，利用氟化銨清洗方法於CMP廢水薄膜技術之研究，國立交通大學工學院產業安全與防災學程碩士論文，2006年。
- [11] 楊宗儒，半導體化學機械研磨廢水之處理與回收，元智大學化學工程與材料科學學系碩士論文，2001年。
- [12] 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，2001年。

- [13] 詹耀富，以柱槽溶氣浮選法回收二氧化矽奈米微粒之研究，國立成功大學資源工程研究所碩士論文，1999年。
- [14] 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，2001年。
- [15] 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，2001年。
- [16] 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，2002年。
- [17] 甲級廢水處理專責人員訓練教材。
- [18] 朱敬平，水處理用之高分子薄膜簡介，財團法人中興工程顧問社，2006年。
- [19] 湯鴻祥，化學機械研磨廢水之處理，工業技術研究院能源與資源研究所，2002年。
- [20] Krulik, G. A., Kramasz, K., Golden, J. H., Small, R. J., Shang, C. and Ragan, L., (2001). Copper CMP Wastewater Chemistry and Treatment. *Ultrapure Water*, 18(10), 29-35.
- [21] Charles Liu, Scott Caothien, Jennifer Hayes, Tom Caothuy, (2008). *Membrane Chemical Cleaning: From Art to Science*, Scientific and Laboratory Services, Pall Corporation.
- [22] Mansoor Kazemimoghadam, Toraj Mohammadi, (2006) Chemical cleaning of ultrafiltration membranes in the milk industry, Research Laboratory for Separation Processes, Department of Chemical Engineering, Iran University of Science and Technology, Narmak, Tehran, Iran.
- [23] X Melamane, BI Pletschke, WD Leukes and CG Whiteley, (2002). Cleaning fouled membranes using sludge enzymes, Goldfields Biotechnology Centre, Department of Biochemistry and Microbiology, Rhodes University, Grahamstown, South Africa.

[24] Heng Lianga, Weijia Gongb, Jie Chenc, Guibai Lia, (2006). Cleaning of fouled ultrafiltration (UF) membrane by algaeduring reservoir water treatment, School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, China. School of Engineering, Northeast Agriculture University, China. Suzhou Litree Ultra-filtration Membrane Technology Co. Ltd., China.

[25] J. H. Golden, R. Small, L. Pagan, C. Shang, and S. Ragavan, (2000). Evaluating and Treating CMP Wastewater, Semiconductor International Online, October.

[26] Brian V. Jenkins, CMP廢水處理之各種選擇, 半導體科技第四十七期, 2004年。

[27] H. F. BOHNER and R. L. BRADLEY, JR. (1992). Effective Cleaning and Sanitizing of Polysulfone Ultrafiltration Membrane Systems. Journal of Dairy Science Vol. 75, No. 3, 1992.

