

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

以薄膜分離含次微米顆粒廢水之臨界通量研究-理論與應用

(3/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2211-E-009-001-

執行期間：93年08月01日至94年07月31日

執行單位：國立交通大學環境工程研究所

計畫主持人：黃志彬

報告類型：完整報告

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 94 年 10 月 31 日

以薄膜分離含次微米顆粒廢水之臨界通量研究-理論與應用()
Critical flux of membrane filtration for submicron particle separation: theory and practical approaches ()

計畫編號：NSC-93-2211-E-009-001

執行期間：93/08/01 - 94/07/31

主持人：黃志彬 交通大學環境工程研究所教授

一、摘要

中文摘要 (關鍵字：矽酸去除、鎂鹽前處理、薄膜超過濾、RO 水回收率)

現今高科技晶圓產業中，化學機械研磨(CMP)製程所產出的廢水其主要成分為二氧化矽，其中溶解性矽(亦稱矽酸)之濃度約為 70 ~ 95 mg/L。利用薄膜處理系統中含有矽酸的原水，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。一般 RO 處理系統中可接受低矽酸濃度的進流水，但較高的矽酸濃度會促使其聚合作用，導致矽酸沉積在薄膜表面，而可能會有結垢的問題存在，所以必須有適當的前處理將水中矽酸去除，以解決薄膜結垢問題。

本研究以氧化層 CMP 廢水為主要處理對象，利用氧化層 CMP 研磨液配製人工原水，利用瓶杯試驗決定出最適操作條件後，進行混凝前處理並直接進流薄膜處理，並利用程式模擬出 RO 的回收分配比率。

實驗結果發現，鎂鹽對矽酸的移除效果比 PACl 及 Alum 有較佳的效果，尤其是在高 pH 下(pH 10 ~ 11)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，則經薄膜過濾時越不易在薄膜上發生結垢問題，但對於直接進流薄膜過濾的通量有下降的情形發生。另外以鎂鹽配合高純度聚氯化鋁(EPACl)來混沉處理，可將水中顆粒放大，且對於矽酸的去除也有其幫助，但對於 Cross-flow 薄膜過濾通量衰減率卻較單獨鎂鹽處理者高；然而，以 Dead-end 式薄膜過濾，兩者的通量卻是相反的結果。ROSA 程式模擬的

結果得知，若能利用前處理來提高矽酸的移除率，則所能達到的 RO 處理水回收率也會增加，較不會造成薄膜結垢的問題，進而降低在實廠操作上成本的開銷。

英文摘要 (keyword: silicate removal, magnesium salt, membrane separation, RO recovery)

Silica is the major component of wastewater from chemical mechanical polishing(CMP) process in semi-conductor manufacturing. In the wastewater, the concentration of the dissolved silica (silicates) is between 70 to 95 mg/l. Normally, RO system can handle wastewater containing low concentration of silicates. When the silicate concentration of the feed water exceeds its solubility (120 mg/l), silicate will deposit on the RO membrane and silica scaling will happen, leading to flux decline and the increase in the trans-membrane pressure, which will shorten the membrane life. Therefore, the silicate must be removed before the membrane process. The objective of this study was to evaluate the feasibility of pretreatment by magnesium salts for membrane process.

Results showed that magnesium salts is more effective than PACl and Alum in removing silicates, especially in the pH range around 10 to 11. Silicate removal increased with the dosage of magnesium salt and reduced the degree of membrane scaling during membrane filtration. However, the filtration flux declined substantially with the increasing magnesium dosage. Combining the EPACl coagulation with magnesium pretreatment enlarged the flocs, which enhanced the silicate removal. The

application of EPACL reduced the flux when cross-flow mode was adopted. However, for dead-end mode, EPACL application improved the performance of magnesium salts alone. Result from the ROSA calculation indicated that the enhancement of silicate removal by pretreatment also improved the RO recovery and reduced membrane scaling.

二、計畫緣由與目的

近年來科技發展迅速，它改變了人們的生活模式，也影響了社會的經濟，各產業界無不積極將傳統行業進行轉型的動作，而電子工業已成為台灣經濟發展的重心，其中又以半導體製造業為最重要的產業。隨著製程技術的精進，元件密集度的上升，晶圓的尺寸大小由 8 吋成長至 12 吋，因此晶圓的平坦化製程也相對更加重要，而化學機械研磨(Cheical mechanical polishing, CMP)技術即是現今平坦化技術中，唯一能提供最佳全面平坦化的技術。

CMP 製程需用大量超純水來清洗晶圓，據國內經濟部技術處估計，公元 2000 年時，全球半導體業所需超純水用量平均每日約 150 萬噸，其中 60 ~ 70% 超純水是用於製程洗滌程序，而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遽增至 10 ~ 15 噸/片，不僅超純水用水量大增，廢水排放量亦相當可觀。

就國內半導體廠而言，目前廠家一般多以化學混凝法處理此股 CMP 廢水，但普遍有過量加藥與混凝成效不彰的情況，對於回收水再利用上存在著莫大的瓶頸；亦有部分的廠家以薄膜過濾程序來處理 CMP 廢水，藉此可減少化學藥劑加藥量、改善處理效率，更能提高回收水再利用的機會，因此利用薄膜過濾程序處理 CMP 廢水儼然已成為趨勢(蔡，2001)。

一般在 25°C 時水中的矽酸最大溶解度約為 120 mg/L，但卻會受到不同條件影響而改變其溶解度，其造成影響的因素有溫度、pH 值、濃度、沉澱物及離子強

度等。在高壓的處理過程中矽酸一旦在膜上產生結垢就可能傷害到薄膜本身，於是對於整個處理系統會造成相當大的損害，在此不穩定的操作情況下，不只會大大降低操作的效能，且會造成能量的損耗及成本的過度開銷(Peter, 1995)。

矽酸會造成薄膜積垢的主要原因可分為下述兩種，一為 particulate fouling，此為固態的 colloidal 顆粒在水體中因混凝或沈降作用而聚集成長，且沉積在薄膜表面上，形成濾餅而造成積垢(fouling)的現象；另一為 precipitation fouling，此為水中的溶解態的矽酸吸附在薄膜表面形成一層不具滲透性的凝膠/濾餅，或是在孔洞中進行脫水聚合的反應，漸漸地形成膠體狀的顆粒阻塞在孔洞中，此亦稱為結垢(Scaling) (Sahachaiyunta *et al.*, 2002)。

在專利 US 5,904,853 中利用不同混凝劑並配合 MF 薄膜過濾來回收含矽酸的廢水，結果顯示不僅能將水中固體物去除，對於水中金屬離子也有很大的移除效率，另外出流矽酸濃度皆能維持在 0.5 mg/L 以下，對於水中矽酸具有相當大移除效果。

國內外現今移除水中矽酸的方法大多是使用 Al_2O_3 或 $Mg(OH)_2$ 固體物去除進流水中的矽酸，研究 Sheikholeslami and Tan (1999) 指出水中的矽酸易與帶有氫氧根離子的多價金屬行聚合作用產生共沉澱(Coprecipitation)並予以去除，而利用鎂鹽在高 pH 值下處理就是為了使其生成 $Mg(OH)_2$ 固體物，使其 $Mg(OH)_2$ 固體物對水中矽酸行聚合作用及共沈降作用，達到去除水中矽酸的目的。

本研究將配製人工原水模擬化學機械研磨廢水來進行實驗，以 Al/Mg 鹽混凝前處理方式配合後續兩種薄膜過濾來處理氧化層化學機械研磨廢水中的矽酸，探討不同混凝劑前處理對兩種薄膜過濾方式通量衰減的影響。

三、實驗設備方法

3.1 CMP 廢水來源

利用 Cabot 公司所生產之 SS-25 奈米級氧化層研磨砥粒，在實驗中與純水混合稀釋配製人工原水，用以模擬實廠的氧化層化學機械研磨廢水。

3.2 混凝試驗

採用瓶杯試驗，以試藥級聚氯化鋁(PACl, 昭和化學)、硫酸鋁(Alum, 德國默克)、氯化鎂及高純度聚氯化鋁(EPACl, 中國科學院生態環境研究中心)，分別配製成 10,000 mg/L as Al/Mg 的儲備溶液以供瓶杯試驗使用，使用的酸鹼劑為試藥級的 NaOH 和 HCl。

3.3 薄膜過濾試驗

Dead-End 上流式薄膜過濾裝置，TMP 為 0.65 bar、採用 0.5 μm PTFE membrane(Gore Inc.)。

Cross-Flow 掃流式薄膜過濾裝置(Hyflux)，為 Hollow fiber 型式模組，採用 0.01 μm PES membrane。

3.4 水質分析

水中濁度以低濁濁度計量測，量測範圍為 10^{-4} ~ 10^5 NTU(Turb555, WTW Inc., Germany)。水中顆粒粒徑以粒徑分析儀(Mastersizer 2000, Malvern Inc., UK)量測，粒徑量測範圍為 20 nm ~ 3000 μm 。總矽濃度以 ICP-OES(JY24, Jobin-Yvon corp., France)量測。溶解矽酸以 Molybdosilicate 法螯合水中矽酸後再以分光光度計(DR/4000U, Hach Inc., USA)量測，所測得的矽酸為 monosilicic acid。

四、結果討論

4.1 水質分析結果

本研究依據其氧化層化學機械研磨廢水本身的特性，利用氧化層研磨液來配製並模擬實廠的氧化層化學機械研磨廢水，其實廠 CMP 廢水與人工配製之原水的比較如表 1。實廠的 CMP 廢水的 pH 值偏鹼性，約為 7.8 ~ 9 之間，而本研究的人工原水是利用氧化層的研磨漿液所配製而成

的，其研磨漿液之初始 pH 值約為 9.8 ~ 10.5，所以配製出的人工原水 pH 值較實廠 CMP 廢水高，其值約為 9.0 ~ 9.5 左右；另外在導電度方面，人工原水的導電度值較實廠 CMP 廢水低；人工原水的濁度是依據 CMP 廢水的標準來進行配製，所以兩者的濁度值並不會相差太多，大約在 150 ~ 300 NTU 之間；此外，濁度與總矽濃度之間的關係是呈一個比例存在，所以人工原水的總矽濃度值就落於依所配製的濁度範圍而定，兩者的總矽濃度皆為 430 ~ 930 mg/L as SiO_2 之間；其中的矽酸濃度值約為 40 ~ 95 mg/L 左右。

4.2 以不同混凝劑處理 CMP 廢水

多元氯化鋁對於水中矽酸移除的最佳 pH 操作範圍如圖 1 所示，於中性及偏鹼性之範圍(pH 7 ~ 8)，然而當操作 pH 值偏酸性(pH < 6)時，對於矽酸的去除卻無多大功效。由圖 1 可知硫酸鋁去除矽酸的最佳操作 pH 範圍與多元氯化鋁相類似，也是偏鹼性時對於矽酸的移除效果較好，且 Sugita *et al.* (1998) 及 Iler (1979) 這些研究結果也指出硫酸鋁對於溶解矽的吸附效果於 pH 值 8 ~ 9 時較佳，推測可能因為硫酸鋁於 pH 6 ~ 9 時開始形成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 固體物，因此藉由 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 吸附並共沉降達到移除矽酸的效果。

鎂鹽結果如圖 2 所示，鎂鹽在操作 pH 值小於 10 對於矽酸並無很明顯的移除效果，仍然維持一定的高矽酸濃度，因為此時鎂鹽主要是以解離的離子型態存在，且所帶的電荷與水中的矽酸為相同的負電荷，在彼此無法靠近、產生反應的情況下，對於矽酸移除並無效果，因而使得在此 pH 範圍的矽酸移除效率不佳。當操作 pH 值上升至 10 時，水中的殘餘矽酸濃度開始降低、移除率增加，且當操作 pH 值於 11 時，其矽酸處理效果更能大大提升。推測原因為當鎂鹽在 pH 值 10 以上時，鎂鹽會開始形成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉澱物，當超過其溶解度則會有形成 $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$ 固體物出現，且於此 pH 值下水中的矽酸會解離成帶負電荷的 $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ 離子，與帶微正電荷的氫氧

化鎂的相互吸引，Sheikholeslami and Tan (1999) 指出氫氧化物的形成會與水中的矽酸產生聚合反應，因此這些 $Mg(OH)_2$ 沉澱物與水中的 $SiO(OH)_3^-$ 離子產生聚合反應，藉著共沉降作用並予以移除。

因此，本研究中的結果對於矽酸移除最佳操作 pH 值，以多元氯化鋁及硫酸鋁而言，皆選擇 pH 7 為最佳矽酸移除之操作 pH 值，而鎂鹽則是選擇 pH 11 為矽酸的去除效率最好的操作 pH 值，以此所選擇的最佳操作 pH 值，對於矽酸皆可達到很大的移除效果。

利用混凝劑對矽酸移除之個別最佳操作 pH (PACl: pH 7、Alum: pH 7、Mg: pH 11) 來進行實驗，可得到圖 4.5 的結果。以劑量 1000 mg/L 為例，鎂鹽在此劑量下的矽酸移除率高達 90% 以上，即為一相當好的移除矽酸處理效果，而多元氯化鋁及硫酸鋁的去除效果約為 40%，雖對其矽酸仍有其處理成效，但卻不足鎂鹽的一半處理效果。另外，以移除效率來看，對於矽酸移除的效果要達到 95% 以上，以鎂鹽來說約莫加入 1000 mg/L 左右的劑量，即可達到很好的處理效果；而對於多元氯化鋁及硫酸鋁所添加的劑量須約為鎂鹽劑量的三倍及五倍以上，才能達到 80% 的矽酸移除成效。所以不論是以劑量或是以處理效果來比較，以鎂鹽來當作混凝劑的使用皆是優於其他兩者的效果

4.3 鎂鹽混凝處理後對薄膜通量的影響

本研究依據 4.2 節之瓶杯混凝試驗所決定之鎂鹽為最適混凝劑種類及最佳操作 pH 值為 11 的最適操作條件，以不同劑量(0、30、90、150 ppm)前處理後進行長期性過濾試驗，評估不同加藥劑量與薄膜通量之間的關係。

由下圖 4.7 的結果得到，當鎂鹽劑量添加越多，則造成的通量衰減率越大，主要原因可能為二，其一為當加入劑量增加，在高 pH 值下所形成的 $Mg(OH)_2$ 固體物濃度也就跟著提高，因此對於水中矽酸的移除的效果也跟著上升，但在過濾時造成薄膜阻塞的程度卻也相對的增加，因此使

得薄膜通量衰減的程度較大；二為薄膜進流水中的顆粒即為氧化層研磨漿液中研磨砥粒，質輕且顆粒間穩定性高，分散性佳，所以在薄膜進流過濾時，因為是以 Cross-flow 的過濾方式，其過濾時的掃流速度能將廢水中這些小而輕的顆粒快速從膜面掃除，而隨著濃縮液口排出，使之較不易在薄膜上 fouling 而造成通量快速下降；然而當加入鎂鹽進行處理時，水中所形成的 $Mg(OH)_2$ 與水中的 silica 與矽酸作用，將顆粒粒徑放大後水中顆粒的重量就增加，因此在進流薄膜時以相同的掃流速度來過濾時，因重量較重且體積較大的關係，可能在過濾時會因此沉積在薄膜表面的機會也就越多，因此造成薄膜 fouling 的程度也就增加、通量衰減的情形也就越嚴重。

4.4 鎂鹽配合 EPACl 處理氧化層 CMP 廢水

由表 2 的結果中得之，單純以鎂鹽來進行處理，其殘餘矽酸濃度為 32.8 mg/L，移除處理效果可達約 55%，但沈降的速度緩慢，若以鎂鹽配合 EPACl 來進行處理，則處理效果可增加至 80%，比起總同等劑量的鎂鹽處理效果要來的好，因為在水中不只鎂鹽有移除矽酸的效果，所加入的 EPACl 本身具有高含量的 Al_2O_3 ，對於水中的矽酸亦為相當好的移除劑，且在水中所形成的膠羽較大，所以以鎂鹽配合 EPACl 來對水中的矽酸進行處理的確能夠達到其處理功效，並對其沈降特性的改善有相當大的幫助。

4.5 鎂鹽配合 EPACl 處理氧化層 CMP 廢水對薄膜通量的影響

若經前處理後直接進流 Cross-flow 式 UF 薄膜進行過濾，則其對於薄膜通量變化所造成的影響，其結果如圖 5。加入 EPACl 進行處理，會造成薄膜過濾的 loading 增加，因此過濾時造成 fouling 的機率增加，使得薄膜通量下降的更快。因為本實驗中的薄膜過濾方式為下端進流、從上端出流的方式來進行過濾，所以以相同的掃流速度進行過濾時，當水中顆粒越

大，可能相對地本身的重量較重、體積也較大，因此比小顆粒更容易沉積於過濾管柱底部及薄膜表面，所以造成的進流的水量降低，也使得通量衰減的程度也就越大。

另外，以相同處理方式，利用 Dead-end 式 MF 薄膜進行過濾，其薄膜通量變化卻是相反的結果如圖 6 所示。鎂鹽配合 EPACI 對氧化層人工廢水進行前處理後經薄膜過濾時所得到的通量比單純以鎂鹽進行前處理經薄膜過濾後所得到的通量變化還要好，此時主要影響薄膜通量變化的因子為顆粒粒徑的大小，所以在過濾時水中顆粒粒徑越小，則會很容易阻塞在薄膜孔洞中，而造成通量會快速的衰減；而當水中顆粒粒徑的放大，過濾時會在薄膜表面形成一層濾餅，這比小顆粒阻塞於孔洞中所造成的通量衰減還要來的輕微許多，所以水中顆粒粒徑的放大，的確是有助於 Dead-end 式過濾通量的提升。

因此利用 EPACI 來搭配鎂鹽進行處理，對矽酸的處理效果是有所助益的，且所形成較大的膠羽更能幫助其沉澱，在實廠利用上能夠達到快速固液分離的效果，減少沉澱所需的時間；但對於直接進流掃流式薄膜過濾，有可能會增加薄膜通量衰減的比率，尤其是本實驗中所利用的向上流過濾方式，但若利用 Dead-end 的過濾方式，則此即為一優點所在。

五、結論

鎂鹽混沉處理矽酸之效果優於 PACI、Alum 對矽酸之處理效果，尤其鎂鹽在高 pH 值 (pH 11) 下形成 $Mg(OH)_2$ 固體物，對於水體中帶負電荷的矽酸具有更好的去除效果。

鎂鹽加藥劑量越大，對矽酸移除的效果越好，且可降低矽酸對薄膜發生結垢的機會，但對於直接進流薄膜過濾所造成的通量衰減的程度較大。

同時添加鎂鹽及 EPACI 混沉處理矽酸之去除效率較單獨鎂鹽處理之矽酸移除率高，但前者對後續 Cross-flow 薄膜通量

衰減率較後者高；然而，在 Dead-end 式薄膜過濾過程中兩者卻有相反的結果。

六、參考文獻

Iler, R. K. (1979) *The Chemistry of Silica – Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*. Chap. 1-3. John Wiley & Sons.

Peter, F. W. (1995) Silica scale inhibition and colloidal silica dispersion for reverse osmosis systems. *Journal of Desalination*, 103: 59-67.

Sahachaiyunta, P., Koo, T. and Sheikholeslami, R. (2002) Effect of several inorganic species on silica fouling in RO membranes. *Journal of Desalination*, 144:373-378.

Sheikholeslami, R., and Tan, S. (1999) Effects of water quality on silica fouling of desalination plants. *Journal of Desalination*, 126:1-3:267-280

Sugita, H., Suzuki, R., Bando, Y. and Nakamura, M. (1998) Effect of aluminum ion on silica removal from geothermal brine by seeding method using silica gel. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 31: 3: 462-464.

US. Patent No. 5,904,853

蔡秀惠，利用外加電場掃流微過濾程序處理化學機械研磨廢水之研究，國立中山大學環境工程研究所碩士論文，民國90年。

陳佳欣，Dead-end 式薄膜微過濾處理化學機械研磨廢水：前處理方式之評估及其影響，國立交通大學環境工程研究所碩士論文，民國93年。

表 1 氧化層化學機械研磨廢水與人工原水特性之比較

水質項目	化學機械研磨廢水 ^(陳·2004)	人工原水
pH 值	7.88 ~ 8.90	8.95 ~ 9.56
濁度(NTU)	196.5 ~ 304.4	185.4 ~ 286.5
導電度($\mu\text{S}/\text{cm}$)	98.2 ~ 149.7	47 ~ 72
顆粒粒徑(nm)	70 ~ 250	86 ~ 135
總有機碳(mg/L)	32.8 ~ 51.4	--
總矽濃度(mg/L as SiO_2)	489.0 ~ 934.2	432.7 ~ 875.3
矽酸濃度(mg/L)	41.8 ~ 70.2	45.2 ~ 92.5

表 2 不同加藥方式對於矽酸移除之比較

加藥方式	平均粒徑 (μm)	矽酸濃度(mg/L)	矽酸移除率(%)
Mg (60 ppm)	50.65	32.8	55.3
Mg (90 ppm)	56.34	17.4	76.3
Mg (60 ppm) + EPACl (30 ppm)	257.69	14.5	80.2

※ 初始矽酸濃度：73.4 mg/L；操作 pH 為 11

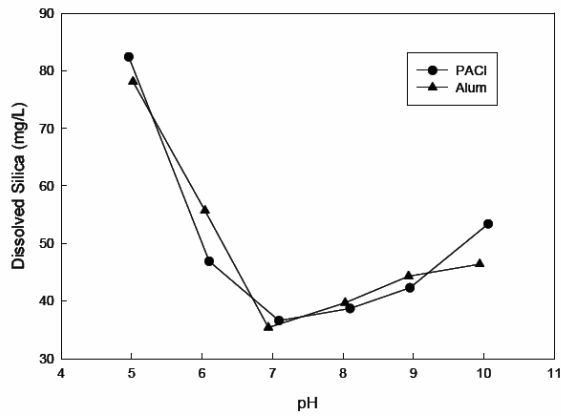


圖 1 PACl 及 Alum 加藥處理氧化層人工原水之殘餘矽酸濃度與 pH 之關係

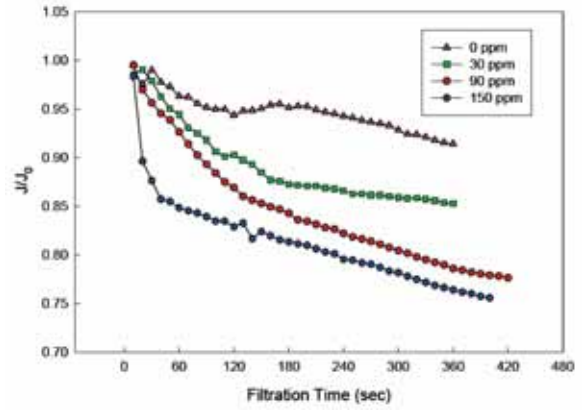


圖 4 氧化層人工廢水以鎂鹽於不同劑量下處理後之薄膜過濾通量變化

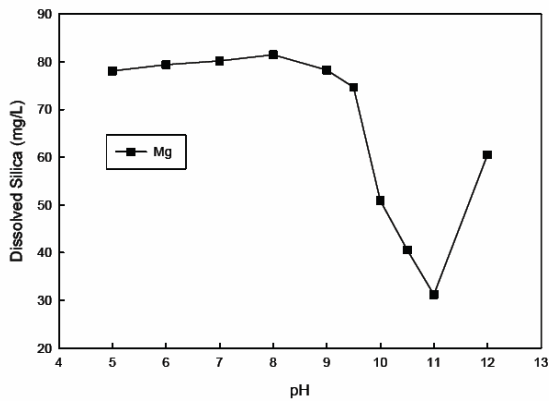


圖 2 Mg 鹽加藥處理 CMP 人工原水之殘餘矽酸濃度與 pH 值之關係

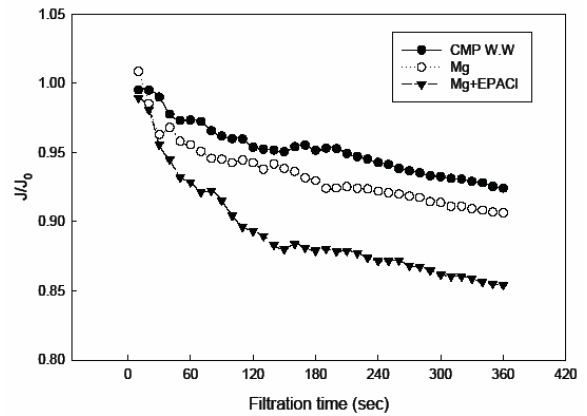


圖 5 鎂鹽配合 EPACl 處理對 Cross-flow 式薄膜通量之變化

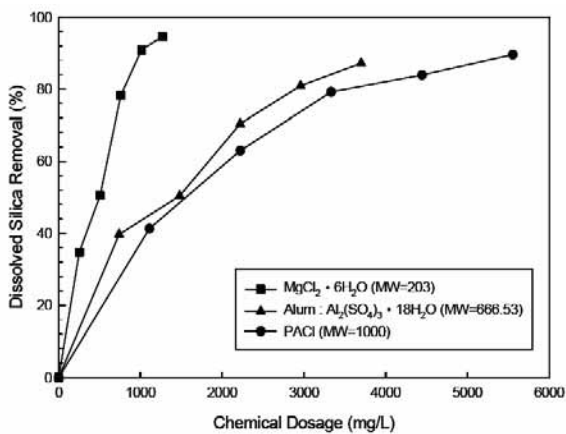


圖 3 混凝劑(PACl、Alum 及 Mg 鹽)不同劑量下處理氧化層人工廢水之矽酸去除率

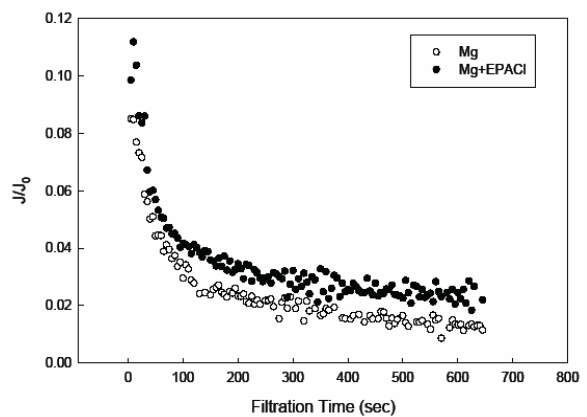


圖 6 鎂鹽配合 EPACl 處理對 Dead-end 式薄膜通量之變化