

國立交通大學
環境工程研究所

碩士論文

利用 UF 配合鎂鹽前處理移除 CMP 廢水中
矽酸之研究

Removal of Silicate in Chemical Mechanical Polishing
Wastewater by UF with Pretreatment of Magnesium Salts

研究生：林欣慧

指導教授：黃志彬 博士

中華民國九十四年八月

利用 UF 配合鎂鹽前處理移除 CMP 廢水中矽酸之研究

Removal of Silicate in Chemical Mechanical Polishing Wastewater by
UF with Pretreatment of Magnesium Salts

研 究 生：林欣慧

Student : Hsinhui Lin

指 導 教 授：黃志彬

Advisor : Chihpin Huang

國立交通大學

環境工程研究所

碩士論文



Submitted to Institute of Environmental Engineering
College of Engineering

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

For the Degree of

Master

In

Environmental Engineering

August 2005

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 九十四 年 八 月

以 UF 配合鎂鹽前處理移除 CMP 廢水中矽酸之研究

研究生：林欣慧

指導教授：黃志彬 博士

國立交通大學環境工程研究所

摘 要

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，因鎂鹽在高pH值下會形成帶正電荷之 $Mg(OH)_2$ 固體物，此時與水中帶負電的矽酸離子相互吸引並行脫水聚合作用後，藉共沈降機制從水中予以去除。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。

關鍵字：矽酸去除、鎂鹽前處理、薄膜超過濾、RO 水回收率

Removal of Silicate in Chemical Mechanical Polishing Wastewater by UF with Pretreatment of Magnesium Salts

Student : Hsinhui Lin

Advisor : Chihpin Huang

Abstract

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.

In this study, the synthetic wastewater was prepared from the CMP slurry to simulate the oxide CMP wastewater. Batch tests were performed to determine the optimal coagulation condition. Silicate removal of the pretreatment with magnesium salt and membrane separation was evaluated. The RO recovery rate was modeled from a software program. Results showed that magnesium salts is more effective than PACl and Alum in removing silicates, especially in the pH range around 10 to 11. At high pH, the negatively charged silicate ions are attracted to the positively charged magnesium hydroxide precipitates. After dehydration-copolymerization, silicate ions were removed from the water. 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.

Keywords: silicate removal 、 magnesium salt 、 membrane separation 、 RO recovery

致 謝

真是本得來不易的論文，這一路上真的要感謝吾師黃志彬老師，很有耐心地指導我並陪著我一起完成這本論文，還加上袁如馨老師的從旁指點，及有如母親一般的關心，讓學生在課業及生活上能夠很安心順利的度過許多難關。另外，還要感謝劉志成老師及駱尚廉老師在口試時給予很大的鼓勵及許多有關於論文的寶貴建議，讓學生論文能更趨完整。

其實很感謝小江學長對我的指導，這對我的研究基礎具有相當大的幫助，學長還會跟我說很多有趣的各國文化給我聽，讓我知道更多此研究領域以外的東西；還有謝謝志麟、佳欣在我遇到瓶頸的時候給予相當大的鼓勵及意見；謝謝容忍、肇毅和柏廷在當兵時還能一直關心我的近況，讓我倍感溫馨；還有靖宜、惠玲及嘉蔚學長平時為我的加油鼓勵。

兩年的研究所生涯，感謝一直陪伴我的 93 級同學，總是被我煩來煩去的小柯、隨和且請他幫忙一定幫的韋弘、默默地幫我加油的開朗女生旭娟、總是跟我打鬧不停的育俊跟阿彬，還有一直陪我認真做實驗的小貓及最可愛的綉文小妹妹。高人一等的智淵、熊寶貝香氣的信杰、可愛的政倫，還有相當有個性的昌郁，謝謝你們平時的對我的幫忙及關心。感謝為這個實驗室帶來歡笑的所有人兒，因為有你們，讓我在這短短的研究所生活中充滿了好多美好回憶。

最後當然最感激的是一直在我背後默默的支持著我的家人親戚，還有 09103 的摯友們時時的為我打氣，還有好多好多人~~

這些感激的話語是無法用三言兩語就可言盡的…

I think I can't accomplish my study without you. Thank you all, dear.

林欣慧

乙酉盛夏 于竹塹

目 錄

摘 要.....	I
Abstract.....	II
致 謝.....	III
目 錄.....	IV
表 目 錄.....	VI
圖 目 錄.....	VII
第一章 前言.....	1
1.1 研究目的.....	1
1.2 研究目標.....	2
第二章 文獻回顧.....	3
2.1 化學機械研磨製程技術.....	3
2.2 化學機械研磨液 (CMP Slurry).....	5
2.3 化學機械研磨廢水之特性及處理技術.....	7
2.3.1 化學機械研磨廢水之水量.....	7
2.3.2 化學機械研磨廢水之水質.....	7
2.3.3 化學機械研磨廢水對環境的衝擊.....	8
2.3.4 化學機械研磨廢水處理技術.....	9
2.4 矽酸的化學特性及處理方法.....	13
2.4.1 水中二氧化矽的分類.....	13
2.4.2 自然界矽酸的分佈與濃度.....	13
2.4.3 矽酸的聚合作用.....	16
2.4.4 矽酸在薄膜上積垢機制.....	18
2.4.5 矽酸對於工業操作處理上造成的危害.....	19
2.4.6 水中矽酸之處理方法及技術.....	20
2.5 化學前處理結合薄膜過濾處理.....	23
2.5.1 鎂鹽去除矽酸之機制.....	23
2.5.2 薄膜分離技術處理化學機械研磨廢水.....	25
2.5.2.1 薄膜程序結合化學混凝前處理對於水處理之優勢.....	25
2.5.2.2 超薄膜分離技術處理化學機械研磨廢水之限制及操作影響因子.....	26
2.6 RO預測軟體.....	28
第三章 實驗材料、設備及方法.....	30
3.1 實驗材料.....	30
3.2 實驗設備及分析方法.....	33
3.3 實驗架構與步驟.....	42

3.3.1	實驗架構.....	42
3.3.2	實驗方法.....	43
第四章	結果與討論.....	47
4.1	氧化層化學機械研磨漿液之水質特性.....	47
4.1.1	氧化層化學機械研磨廢水與人工原水之比較.....	47
4.2	化學瓶杯試驗前處理化學機械研磨人工廢水之效能評估.....	50
4.2.1	鎂鹽於不同pH值下之水中顆粒表面界達電位及粒徑分佈.....	50
4.2.2	化學混凝試驗最適操作條件.....	53
4.2.2.1	混凝劑對矽酸移除操作pH之決定.....	53
4.2.2.2	移除矽酸最佳混凝劑種類之決定.....	56
4.2.3	鎂鹽不同劑量下對矽酸的處理效率與界達電位變化.....	58
4.3	混凝操作對薄膜超過濾的影響.....	60
4.3.1	鎂鹽混凝處理後對薄膜通量的影響.....	60
4.3.2	鎂鹽不同劑量下對矽酸的移除效率及其矽酸對吸附於薄膜表面的關係.....	63
4.3.3	鎂鹽混凝處理對於薄膜過濾滲出液之矽酸濃度變化之影響.....	66
4.3.4	鎂鹽混凝前處理配合薄膜過濾處理之效益.....	68
4.3.5	鎂鹽配合EPACl處理氧化層CMP廢水.....	70
4.4	ROSA程式模擬計算—不同矽酸移除率之水回收率與SiO ₂ 飽和度之關係.....	74
4.5	矽酸移除之最佳操作處理策略.....	77
第五章	結論與建議.....	79
5.1	結論.....	79
5.2	建議.....	79
參考文獻	80

表 目 錄

表 2.1	有關RO之設計軟體(Simon and Bruce, 2003)	28
表 3.1	SS-25 氧化層CMP 研磨液基本性質	30
表 3.2	薄膜過濾模組特性	36
表 4.1	氧化層化學機械研磨廢水與人工原水特性之比較	48
表 4.2	不同加藥方式對於矽酸移除之比較	72
表 4.3	不同水回收率與矽酸去除率下之SiO ₂ 飽和度	75




圖 目 錄

圖 2.1	化學機械研磨製程示意圖	4
圖 2.2	矽酸在不同pH值下的物種所佔的比例曲線圖 (Roques, 1996)	15
圖 2.3	非結晶態二氧化矽物種分配與pH值之關係 (Faust and Aly, 1999)	15
圖 2.4	不同條件下二氧化矽的聚集行為 (Iler, 1979)	17
圖 2.5	金屬氫氧化合物與矽酸之聚合反應式 (Sheikholeslami and Tan, 1999)	23
圖 2.6	鎂物種之平衡穩定關係圖 (改繪自Booster <i>et al.</i> , 2003)	24
圖 2.7	薄膜積垢的機制 (Bourgeois <i>et al.</i> , 1995)	27
圖 3.1	Dead-end式薄膜微過濾裝置	35
圖 3.2	Cross-flow式薄膜超過濾模組外觀	36
圖 3.3	Cross-flow式薄膜超過濾模組過濾情形(a) 過濾操作時 (b) 反沖洗操作	38
圖 3.4	實驗架構圖	42
圖 4.1	化學機械研磨人工廢水中silica之界達電位與pH值之關係	49
圖 4.2	鎂鹽加藥後之水中顆粒表面界達電位及粒徑與pH值之關係	52
圖 4.3	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	55
圖 4.4	Mg鹽加藥處理CMP人工原水之殘餘矽酸濃度與pH值之關係	55
圖 4.5	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	57
圖 4.6	鎂鹽不同劑量下處理氧化層人工廢水之殘餘矽酸濃度與所形成顆粒表面之界達電位	59
圖 4.7	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	61
圖 4.8	以鎂鹽來處理氧化層人工廢水之劑量對所形成顆粒粒徑之關係	62
圖 4.9	不同鎂鹽劑量下處理氧化層人工廢水及薄膜過濾後之矽酸去除效率	65
圖 4.10	進流矽酸濃度與薄膜吸附量之關係	65
圖 4.11	鎂鹽不同劑量處理氧化層人工廢水經長期薄膜過濾對矽酸濃度變化之關係	67
圖 4.12	鎂鹽及配合EPACl處理氧化層人工廢水之水中顆粒粒徑分佈	72
圖 4.13	鎂鹽配合EPACl處理對Cross-flow式薄膜通量之變化	73
圖 4.14	鎂鹽配合EPACl處理對Dead-end式薄膜通量之變化	73
圖 4.15	不同矽酸去除率下，水回收率與SiO ₂ 飽和度之關係圖	76
圖 4.16	薄膜滲出液之矽酸移除率與加藥劑量之關係	76
圖 4.17	矽酸移除之最佳操作處理策略	78

第一章 前言

1.1 研究目的

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，早期的表面平坦化技術只能做到局部平坦化(local)，之後在 1980 年 IBM 成功的發展出一套研磨技術，解決了半導體產業面臨的微影製程聚焦困難與解像度不良的問題，且加快半導體業製程微小化的進度，而此化學機械研磨(Chemical 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 製程中會使用大量的超純水(Ultrapur water)來清洗、稀釋，使得清洗後產出的廢水量增多，就目前新竹科學園區單日用水量即達 12 萬 5 千噸，用量驚人，而園區聯合污水處理廠每日廢水處理量約 8.6 噸，其中半導體業就佔了八成之多，而製程用水及後清洗程序用水佔半導體製程總用水量約三到四成，且有逐年增加的趨勢。在台灣由於水價過於便宜，用水成本只佔了工業投資成本的一小部分，甚至不到 1%，因此過去廠商並不重視用水方面的投資，如節水設備、廢水處理設備、水回收設施等。但由於台灣的特殊地理環境，保有水資源是相當困難的，且開發水資源亦非容易，因此在水資源的開發及供水有限的前提下，水資源的節約及廢水回收再利用，勢必將是未來工業發展中所需要重視的問題之一。

如今國內之半導體業目前多以傳統化學混凝/沉澱對 CMP 廢水做初步處理，再排放至園區內廢水管理處；另外，也有部分的半導體廠利用薄膜過濾的方式，來回收處理 CMP 廢水而再送至冷卻水塔中使用。但這些方法在實際操作上皆會

遇到困難的地方，如在傳統的化混程序中，常因進流濃度的急劇變化使加藥不易控制，而採用過量加藥的方式，導致在處理過程中產生大量污泥，造成後續處理的負擔增加；利用薄膜單獨過濾的處理程序，常因薄膜阻塞導致通量下降，而必須增加反沖洗的頻率，使得薄膜的壽命減短。因此，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，以混凝前處理方式配合後續薄膜過濾來處理，並利用 ROSA 程式模擬 RO 回收率。

1.2 研究目標

評估利用化學混凝的前處理方式結合薄膜超過濾處理 CMP 廢水中矽酸之可行性，以避免矽酸在薄膜過濾及 RO 處理系統中發生結垢的問題，並藉此提高 RO 操作的水回收率，使其出流水達到回收再利用的目的。



第二章 文獻回顧

2.1 化學機械研磨製程技術

化學機械研磨(Cheical Mechanical Polishing, CMP)技術是使晶圓表面平坦化的方法之一，為IBM於1985年發展CMOS產品時所研發成功的一項最新技術，其目的是將晶圓表面上凹凸起伏的介電層(Dielectric Layer)或金屬層(Metal Layer)加以平坦化。由於研磨的過程中除了靠機械力之外，研磨液在晶圓表面同時產生化學作用，因此稱為化學機械研磨，此不但是目前最直接也最為有效的平坦方法，且是突破下一代半導體元件製造瓶頸不可或缺的利器^(陳, 2003)。

化學機械研磨是一種結合化學反應與機械研磨的平坦化過程，除了研磨時所需要的超純水及研磨粒子外，尚需添加許多化學藥品，以調整研磨液的pH值、電位值及改善研磨粒子的懸浮性等，其目的是藉由化學反應的作用，以降低單純的機械研磨所造成的不均勻性，亦即利用CMP技術達到平坦化的目的，其關鍵在於維持高表面的高移除率和低表面的低移除率，因此只靠化學作用並不能達到平坦化的效果，而只靠機械研磨作用，會對材質表面造成過度的磨損，故藉由其兩者相輔相成來達成全面平坦化的目標^(楊, 2001)。

化學機械研磨程序如圖 2.1，首先利用搬運機構，將晶圓傳入>Loading)研磨台(Polishing Table)上方，使用附有緩衝墊(Backing Film)的研磨頭，將晶片固定與加壓於研磨墊(Polishing Pad)上；另一方面，在研磨台上不斷流出研磨液(Slurry)，同時研磨台對一方向旋轉時，晶圓利用研磨液的砥粒與研磨墊做研磨動作，能使晶圓均勻的研磨達到平坦化，當達到研磨終點時，再利用超純水洗淨，將附於晶圓與研磨墊上的研磨液、金屬離子或其他污染物及微塵去除，以上步驟完成後，再用搬運機構將晶圓傳出(Unloading)即完成 CMP 製程。

影響化學機械研磨製程的變數有：研磨頭所施的壓力與晶圓的平坦度、晶圓與研磨墊的相對旋轉速度、研漿與研磨砥粒的化學成分、溫度及研磨墊的材質與磨損性等。

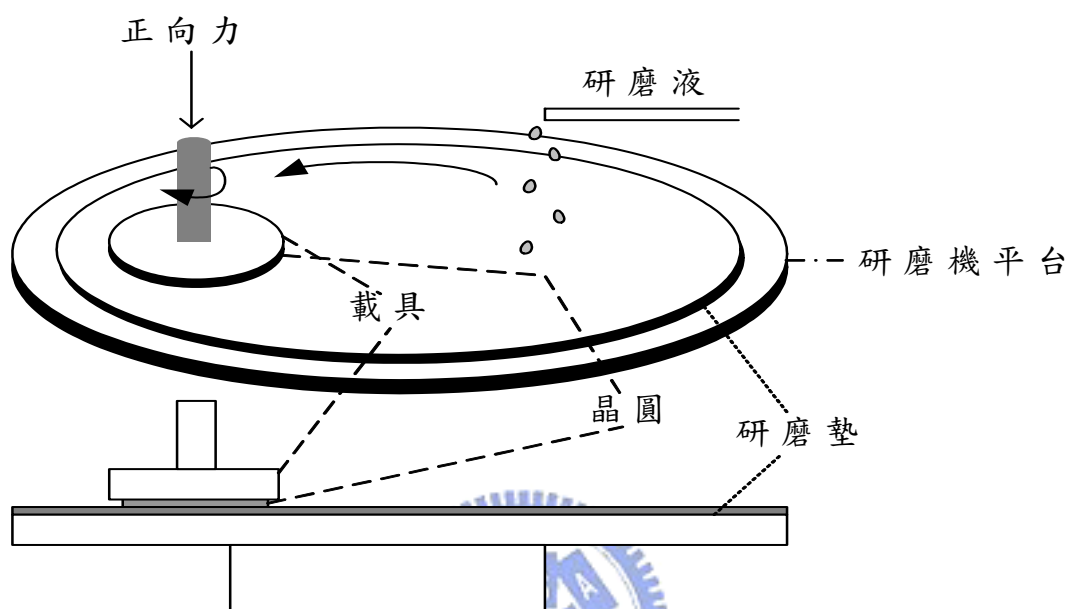


圖 2.1 化學機械研磨製程示意圖

2.2 化學機械研磨液 (CMP Slurry)

CMP 製程中，研磨液及研磨墊為主要的消耗品，而其中研磨液之組成是為CMP 製程廢水中主要的成分，其中依不同製程所使用之研磨液不同而所具備的化學特性也就會不一樣。因此，研磨液中所使用的化學物質和濃度，與待研磨材質息息相關。研磨液可分為介電層的氧化研磨液及金屬膜的金屬研磨液，其性質敘述如下：

1. 氧化膜研磨液 (Oxide CMP Slurry)

氧化膜研磨液其研磨對象包括氧化矽(SiO_2)介電層、硼磷矽玻璃(BPSG)膜、淺溝隔絕層(Shallow Trench Isolation, STI)及多晶矽(Polysilicon)薄膜層之研磨液。研磨液的組成一般包含 SiO_2 研磨粉末(顆粒粒徑分佈範圍約 10 ~ 3000 nm，平均粒徑依不同配方平均約在 110 nm 左右)，固體物含量約 10 ~ 30%，pH 值約在 9.0 ~ 11.0 之間，以及去離子水約 70%，加入中性或陰離子性界面活性劑。

氧化膜研磨液中，因為 SiO_2 顆粒表面的Si-O-Si與OH基之間的化學作用，阻斷 SiO_2 顆粒間的相互結合，使 SiO_2 顆粒穩定分散於研磨液中。 SiO_2 表面的OH基會因解離而使顆粒表面帶負電，其電位值與溶液pH值的大小呈正比，pH值越高，負電位值就越大。當研磨液的Zeta電位較小時，顆粒間的吸引作用相對變大，因而產生凝集的現象，經調整研磨液的pH值可以得到適當的界達電位，以避免研磨液中顆粒的凝集及沉澱情況發生^(涂, 2001)。

目前氧化膜之研磨技術研發已漸趨成熟，在未來將著重於兩個方向進行研發，一是減少金屬離子污染，如研磨液使用之KOH會造成金屬離子污染，因此有部分研磨液則改用 NH_4OH 取代KOH；另一個方向則是研發新介電膜材料研磨液，如低電容係數(Low-K)絕緣膜之高分子或FSG介電膜未來會在 0.25 μm 以下的積體電路製程中扮演重要的角色。

2. 金屬層研磨液 (Metal CMP Slurry)

金屬膜CMP法最初是由IBM公司的Kauffman所提出，應用於鎢金屬的研磨。首先，研磨液中的氧化劑將金屬表面氧化成保護態(Passivation)，因為表面形成的氧化膜比包覆未被氧化的金屬部分要脆，凸出的氧化膜和研磨墊接觸經研磨而被除去，下方的金屬表面顯露出來後再被氧化劑所氧化，如此過程反覆進行便能研磨金屬膜，此原理對於鋁及銅的CMP製程也是相同^(劉, 2000)。

金屬研磨液一般是用來研磨鎢、鋁及銅等金屬膜，由於金屬膜之材料性質與氧化膜不同，因此研磨粉末由 SiO_2 改為 Al_2O_3 ，其研磨砥粒粒徑分佈約 100 ~ 2000 nm，pH值落於 4 左右之酸性範圍中，與氧化膜研磨液之鹼性特性大大不同。



2.3 化學機械研磨廢水之特性及處理技術

2.3.1 化學機械研磨廢水之水量

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。

美國半導體協會(SIA)於 1998 年制訂出半導體工業技術發展進度，其中明文指出需嚴加控制半導體產業所排放之大量研磨廢水，因為據估計公元 2000 年後，CMP 程序之用水量將達工廠製程用水量的 30%。美國在 1995 年開始進行用水適當化方案 (Optimization project) 來促進清洗效率，不僅可節省超純水使用量，更能提高晶圓品質^(羅，2001)。



2.3.2 化學機械研磨廢水之水質

CMP 程序所產生的廢水主要分兩部分，一為研後漿液(Spent slurry)，另一為 CMP 後清洗廢液(Post-CMP cleaning wastewater)。因為 pH 值的改變、去離子水(DI water)與氫氟酸(HF)的加入，改變了懸浮顆粒表面的穩定性，使得顆粒大小隨之變化。

Golden *et al.* (2000) 將研磨廢液污染物概略分為下述兩種：

- 有機污染物：金屬錯合劑、界面活性劑、穩定劑、腐蝕抑制劑和酸液等物質。
- 無機污染物：研磨液顆粒、金屬與氧化膜研磨後顆粒、氧化劑、強酸和弱酸的緩衝液、強鹼等。

2.3.3 化學機械研磨廢水對環境的衝擊

CMP 廢水對環境造成影響的主要污染物中含有數量可觀、粒徑極小、性質穩定而不易沈降的懸浮顆粒，其次是製程中添加相當多的氧化劑及化學物質，這些都會對環境造成相當大的衝擊及負面影響。

從廢水處理的觀點來看，廢水中的粒子越小、穩定性越高、顆粒沈降速度越慢，對於處理程序會更添加其困難度，假使操作不當，不但無法足以形成可沈降的顆粒，而造成處理水濁度上升外，當放流水排放至污水處理廠時，也會增加操作處理上的負荷。

以整體環境來看，CMP廢水中的懸浮顆粒本質上雖為穩定之無機物質，對環境僅有一定限度的傷害，但因其顆粒相當微小、數量驚人，進而構成具有龐大總表面積的載體，藉著吸附水中物質，最後形成性質複雜的懸浮個體，每一個懸浮微粒表面提供了一個濃度聚集的環境，在此表面上可能會發生某些在一般環境條件下無法進行的化學反應，可能對環境造成相當大的衝擊；且由於CMP廢水中的懸浮顆粒極小且穩定度高，幾乎能夠永久地懸浮於水體中，若要使顆粒彼此互相凝集，且累積至一定程度的大小，必須耗費極長的時間才能順利沈降下來，在此過程中順著水流的傳播距離漸遠，所影響的範圍更加難以計算。因此需以回收再利用的觀念來處理此廢水，以有效節省水資源，避免造成環境負荷^(劉，2000)。

2.3.4 化學機械研磨廢水處理技術

半導體晶圓製造廠目前發展最快速且最受矚目的化學機械研磨技術在製程中會產生大量的 CMP 廢水，而此廢水性質會隨著研磨對象、研磨液、清洗技術的不同而有所不同，例：Oxide-CMP、W-CMP、Al-CMP、Cu-CMP 等廢水。

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)。

目前國內有關 CMP 製程廢水的處理方法，除了傳統的化學混凝沉澱法外，亦有薄膜過濾處理程序(例：MF 微過濾法、UF 超過濾法、陶瓷膜過濾法、動態膜過濾法)，還有利用溶解空氣浮除法(Dissolved Air Flotation)系統探討對 CMP 研磨廢液的水回收處理，及利用電混凝/電透析法等較有效率的方法。

(1) 化學混凝沉澱法

劉氏 (2000)等 以不同混凝劑(氯化亞鐵、氯化鐵、硫酸亞鐵、多元氯化鋁、多元硫酸鐵及幾丁聚醣)及搭配藥劑(活性白土、聚丙烯醯胺等)進行對濁度去除效果的探討。結果顯示，在適當的 pH 範圍下，可節省大量混凝劑，且濁度可達到 80~90% 的去除效果。且若在進行混凝前先進行酸洗的步驟，可去除介電層研磨廢水顆粒的穩定度，而後再加以混凝處理，則可擴大 pH 最適處理範圍，且濁度去除率可提升至 98.5% 以上，有助於實廠的操作。

Golden *et al.* (2000) 利用添加過量的石灰、硫酸鋁、氯化鐵及高分子助凝劑，再以沉降、掃流式薄膜過濾及 single-pass low-pressure filtration 等裝置來處理 CMP 廢水，並使用金屬螯合劑處理含銅研磨廢水，可將銅濃度處理至 50 ppb 以下。

Lin and Yang (2004) 利用化學混凝配合 RO 程序處理 CMP 廢水，對其廢水中之濁度及 COD 問題進行研究。研究結果顯示，經處理後之可移除廢水中將近 99% 的氧化固體物及降低廢水 COD 至 100 mg/L 以下，可達到相當好的出流水直並可以再回收利用。利用臭氧為 RO 濃縮液之前處理，每小時可將 COD 移除超過 80% 即可直接排放。

(2) 薄膜過濾技術

李氏 (2000)等 以微過濾法(MF)處理實廠 CMP 廢水，利用動態膜(Dynamic Layer)原理，可將出流水懸浮顆粒濃度降至 1.0 mg/L 以下，導電度可低於 125 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，並進行回收再利用評估。

Browne *et al.* (1999) 利用孔徑小於 CMP 廢水中的顆粒的 UF 薄膜處理 CMP 廢水，藉此有效阻隔廢水中懸浮的微細粒子。研究結果顯示，利用 UF 處理可獲得含有極低離子濃度及低 TOC 濃度的澄清濾液，因此可將濾液回收至逆滲透系統或離子交換處理系統中進行更進一步的處理。

(3) 外加電場掃流微過濾 (Crossflow Electro-membrane Filtration)

由於廢水中的懸浮微粒常帶有電荷，且可能會與薄膜表面產生電化學效應，若於掃流薄膜過濾操作中施加一電場，使帶電微粒產生電泳現象而遠離濾膜表面，便可減少微粒在濾膜表面沉積附著的機會，進而有效改善處理成效，並提高濾液品質，此即為外加電場掃流微過濾的優點所在^(蔡, 2001)。

楊氏 (2002)等 利用掃流薄膜電過濾及電透析的原理，自行設計製作一套模組處理 CMP 廢水。結果顯示此模組可將 CMP 廢水之濁度與 TOC 濃度降至 1 NTU 及 1.1 mg/L 以下。處理後之濾液分兩股收集，檢測水質後發現其水質與電解還原水性質近似，可供回收再利用。

(4) 溶解空氣浮除法

浮除乃是將懸浮物質、膠體、乳化物及溶解物質等轉變成能浮起之物質並將之去除，其中包括劇烈的攪拌與泡沫浮起。藉由無數細小的空氣氣泡將微小且難以沈降之懸浮微粒凝聚並漂浮於水面，再以浮渣清除器(Skimmer)自液面移除之。

林氏 (1999)等 利用柱槽溶氣浮除法回收 CMP 廢水中之二氧化矽，發現單以調整廢水本身 pH 值至廢水等電位點的方式來進行柱槽溶氣浮選，並無法有效地將污染物質浮除分離，需另添加銅、鋁離子作為二氧化矽之活化劑，並以油酸鈉作為捕集劑、戊醇作為起泡劑，如此方可得到較佳的分離效果，而固體含量可減少至 0.02%以下，濁度降低至 8 NTU 以下的處理效果。

連氏 (2001)等 利用分散式空氣浮除法，發現添加陽離子界面活性劑及配合調整廢水 pH 值可以得到良好的浮除效果，其殘餘濁度可達 10 NTU 以下。另外利用溶解空氣浮除法中，除添加界面活性劑外，還加入了混凝劑(鋁鹽及鐵鹽)作為活化劑，結果顯示能得到良好的浮除效果，但添加混凝劑僅能改變水中微粒的表面性質，對浮除效果的貢獻有限。當提高飽和壓力及迴流比率等操作條件，可促進浮除的反應動力，但並不影響最終的浮除效果。

(5) 電混凝/電透析 (Electrocoagulation / Electrodecantation, EC/ED) 方法

Raghavan *et al.* (1999) 利用電混凝/電透析技術來處理半導體業 CMP 廢水，結果顯示此法不僅可以有效去除廢水中極微小的懸浮顆粒外，亦可一併去除廢水中的溶解銅離子，且處理後的出流水若是再經過薄膜過濾程序，即可再次供給製程使用，對水資源回收再利用問題可以有效的解決，此技術的應用不但能夠延長薄膜的使用壽命，而且原本溶解的銅離子亦可收集成有用資源再加以利用。

Den and Huang (2005) 利用電混凝技術來處理連續進流的人工合成 CMP 廢水，其結果顯示其電場強度與所施加的電流密度及水溶液中的導電度有關，並非依據極板的間距；且處理後的殘餘濁度隨著水力停留時間及電流密度的增加而減少，且濁度移除率可以達到 95% 以上，此法較傳統加入 PACl 的混凝要產生更少的污泥，且可回收其處理槽體底部的研磨液，且處理過程中不需經過 pH 的監控調整。



2.4 矽酸的化學特性及處理方法

CMP 廢水中的顆粒矽在實廠操作處理時，大部分是利用化學混凝的方式即可將之去除，但對於廢水中的溶解性矽(矽酸)卻無法單純利用混凝處理的方式來移除，必須以吸附等處理方法才能從水中去除之，所以在此將針對溶解性矽基本的特性及其處理方法做一個較詳細的敘述。

2.4.1 水中二氧化矽的分類

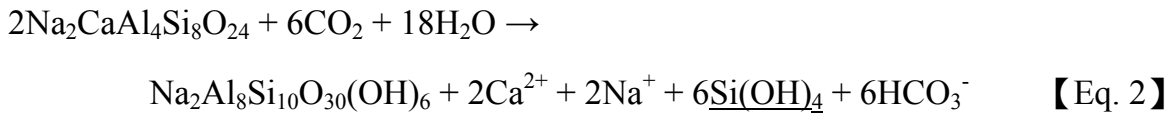
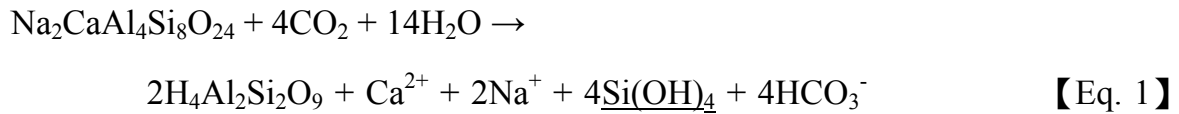
二氧化矽在自然界中可區分為反應性及非反應性兩種，反應性是指可與鉬酸鹽反應者，而利用比色法檢驗所測得的即是溶解態二氧化矽。因此二氧化矽大致分成三種^(Ning, 2002)：

- a. 反應溶解態(Dissolved silica, reactive)：可通過 0.45 μm 濾紙，且在短時間內可與鉬酸鹽反應者(< 2min)，此即為矽酸。
- b. 非反應溶解態(Colloidal, non-reactive)：可通過 0.45 μm 濾紙，無法與鉬酸鹽反應者。
- c. 非反應非溶解態(Particulate, non-reactive)：無法通過 0.45 μm 濾紙，無法與鉬酸鹽反應者。

2.4.2 自然界矽酸的分佈與濃度

地殼中除氧元素以外，矽是最豐富存在的元素之一，通常以矽石的型態存在於石英、燧石及沙礫之中，或以各種矽酸鹽類方式存在於岩石、花崗岩及相似的單純岩石中。二氧化矽(Silica)大量存在於地殼中，分子態為 SiO_2 ，silica可分成結晶(Crystalline)型及非結晶(Amorphous)型兩種型態，結晶態的二氧化矽在水中的溶解度較低，約為 6 mg/L，如：石英、磷石及方石英等；非結晶型態的二氧化矽(亦稱為矽酸)則具有較大的溶解度，在 25°C 的中性pH環境下約為 100 ~ 120 mg/L。

下列【Eq. 1】及【Eq. 2】為鋁矽酸鹽變成矽酸的反應方程式^(Ning, 2002)：



矽酸會隨著溫度、pH值及其他鹽類存在而影響其溶解度。當溫度越高，則水中矽酸溶解度會隨之增加，此亦為在火山地區水中矽酸濃度為何會高於一般水體的原因。從圖 2.2 可得知，在不同pH值下，水中矽酸物種所佔比例之百分比。當矽酸在酸性或中性pH值時，水中矽酸型態大多以 Si(OH)_4 為主，隨著pH值的增加，當 pH值大於 8 時，矽酸會開始慢慢解離為 $\text{Si(OH)}_3\text{O}^-$ 的離子型態；pH值大於 11 時，開始會有部分的 $\text{Si(OH)}_2\text{O}_2^{2-}$ 解離出來，則此時水中的二氧化矽會完全溶解。在pH為中性時，水中有多價金屬陽離子的存在時，會促進矽錯合物形成；在高pH值時，金屬陽離子的存在將產生矽酸鹽沉澱物，造成水中矽的沉澱，使得二氧化矽的溶解度降低。

矽酸為四價弱酸，其pKa值分別為 9.9、11.8 和 12。圖 2.3 為水中矽酸的型態隨pH值變化的分佈情形，當水體的pH值為中性或偏酸性時，矽酸的溶解度幾為定值，約為 2×10^{-3} mole/L (~120 mg/L)；水體的pH值偏鹼性時，則矽酸溶解度會隨著pH值增加而上升，固態二氧化矽會解離成離子態，當pH值大於 11 以上，固態的二氧化矽幾乎已解離成離子的型態。

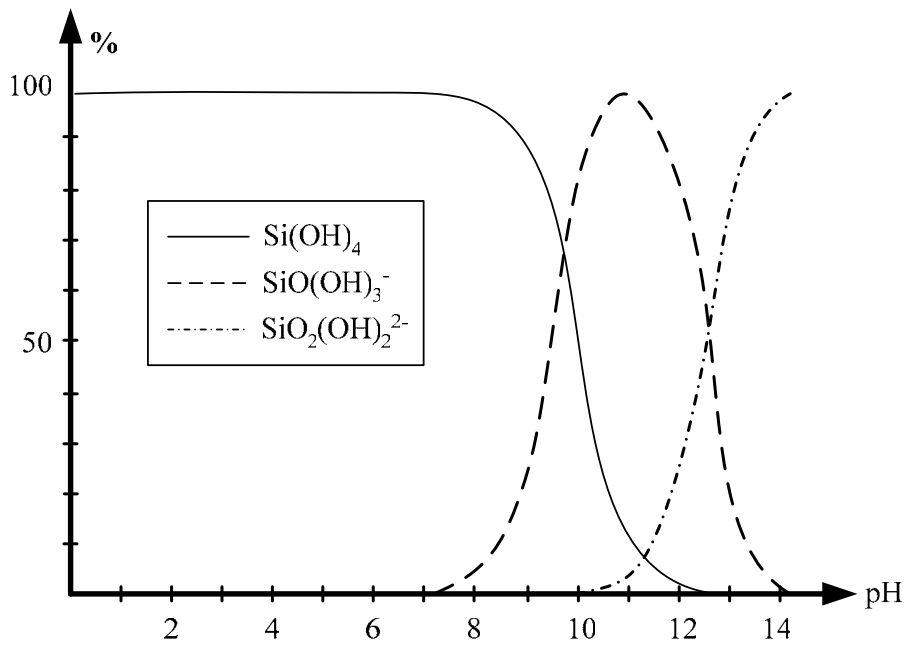


圖 2.2 矽酸在不同pH值下的物種所佔的比例曲線圖 (Roques, 1996)

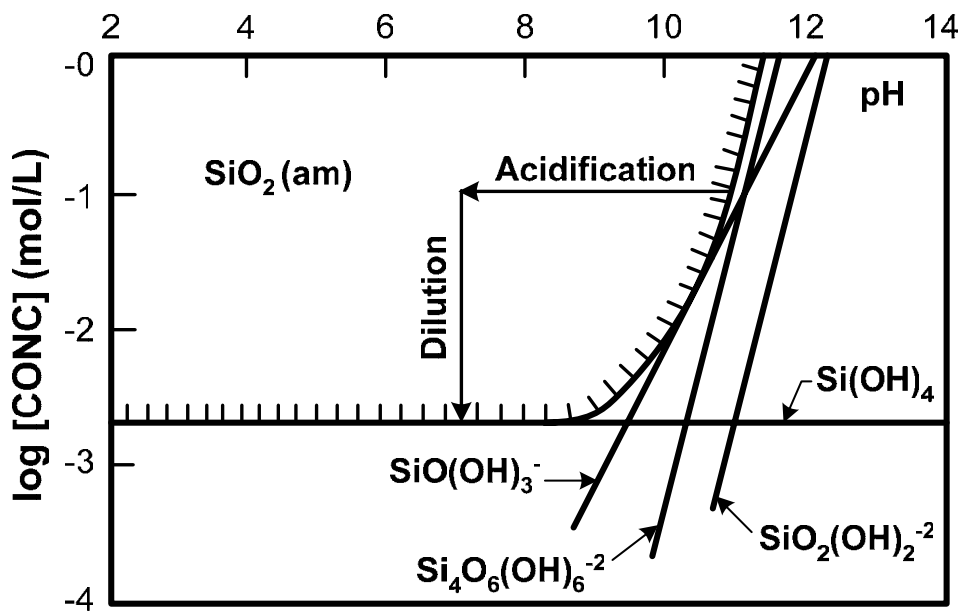
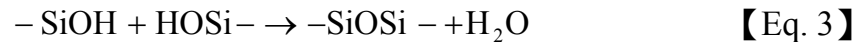


圖 2.3 矽酸物種分配與pH值之關係 (Faust and Aly, 1999)

2.4.3 矽酸的聚合作用

Iler提出Carmen在 1940 年發表二氧化矽的聚合理論，之後的數據也一一證實所提出的觀點，他認為一開始是單矽酸在高pH值下慢慢聚合成膠體小顆粒之後，再由小顆粒逐漸聚集成為較大的SiO₂穩定顆粒。其聚合反應如【Eq. 3】：



溶液中當 n (Si 的數目)很小時，是以溶解態的矽酸型式存在，當 n 很大時，則是以固態的形式存在；在不同的水質條件下，其 n 值也會有所限制，即為固態二氧化矽所能成長的最大值是受到限制的。由圖 2.4 可得知，若水體環境為酸性 (pH < 7)時，二氧化矽本身所帶的負電荷較少，顆粒之間的斥力較小，則彼此碰撞、聚集的機會增加而形成鏈狀或具立體結構的大顆粒；若水中含有鹽類存在時，因電雙層壓縮的緣故而使顆粒之間的斥力減小，此時顆粒與顆粒之間的聚集及膠凝的反應於是進行，此時所形成的顆粒排列型態為 Gel。當水體環境為鹼性 (7 < pH < 10)時，因為二氧化矽本身帶著負電荷而使彼此相互排斥不易聚集，當此時水中的矽酸濃度很高時，則顆粒會與水中解離的矽酸根發生聚合作用，而使顆粒持續成長，因此所形成的顆粒型態稱為 Collidals。

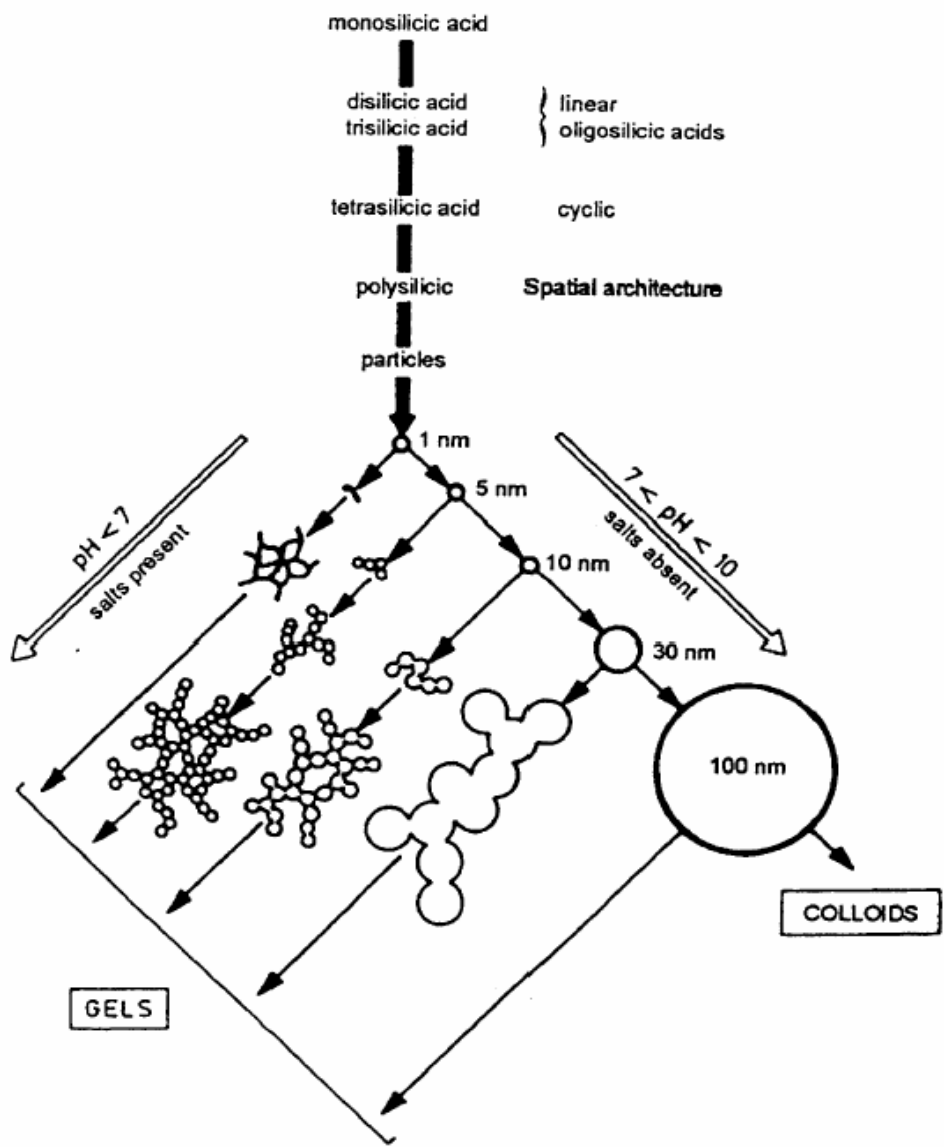


圖 2.4 不同條件下二氧化矽的聚集行為 (Iler, 1979)

2.4.4 矽酸在薄膜上積垢機制

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)，所以一般在RO處理過程中，進流的矽酸濃度值不可太高，濃度限值大約在 10 mg/L以下。

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)。



2.4.5 矽酸對於工業操作處理上造成的危害

工業廢水中的矽酸濃度隨著製程而異，以半導體產業的CMP廢水為例，由於製程中使用大量的非晶型二氧化矽(Amorphous Silica)，故CMP廢水中含有大量的矽酸，其濃度高達 80 ~ 140 mg-SiO₂/L。

工業中的冷卻水及鍋爐用水之消耗佔了工業用水的一大部分，在不斷的循環及蒸發下，管壁上及鍋爐中會形成一層白色結垢，一般而言此視為碳酸鈣的結垢；但是，即使進流水之硬度已符合標準，白色結垢依然會發生，此時的結垢則是所謂的矽結垢(Silica scaling)，而此結垢可能是水中的矽酸超過其溶解度而形成固體所致。相同的狀況也會發生在 RO 操作的純水製造廠或海水淡化廠中，進流的矽酸會在 RO 膜面產生高度濃縮的效果，進而聚合形成固體性的結垢。當結垢一旦形成便難以將其去除，因為 silica 結垢物為一緻密且堅硬耐酸的物質，必須在強鹼且以強力的刮除下才能將其去除之，且並無法保證能完全清除乾淨。因此，若水中含有高濃度的矽酸，則會大大地降低了冷卻水、鍋爐用水、RO 純水製造的「最高濃縮倍數」及離子交換樹脂負荷過高、易達飽和，使得處理單元的使用壽命減短。

所以，若有效地降低進流矽酸濃度，則 RO 操作可循環濃縮的倍數越高、水循環利用率增加，且亦可減少工業鍋爐用水結垢的情形發生。而工業上對於水回收再使用的水質，通常都必須達到超純水的水質標準，其中回收水的矽酸濃度必須達到 ppb 等級，方能運用於製程用水中，所以矽酸濃度可說是水回收再利用上的重要參考項目之一。

2.4.6 水中矽酸之處理方法及技術

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。近年來國內外學者對於地熱原水、工業廢水及自來水方面有許多對於移除矽酸的處理方式的研究發表，其整理如下：

(1) 利用 silica gel 植種方式

Sugita *et al.* (1998a, b) 以地熱原水為主要處理對象，利用 silica gel 進行植種 (Seeding)，藉由水中非結晶態之二氧化矽沈降於植種孔隙表面進而將其去除水中的矽物種，結果發現當 silica gel 植種濃度越高及提高溫度對於水中矽的移除有正面影響的提昇；另外，還有添加鋁離子來降低水中非結晶態二氧化矽的濃度，發現當 pH 大於 8 時，鋁離子能夠有效的移除水中的矽酸，且在高 pH 的反應進行中會形成矽酸鋁 ($x\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 的沉澱。

Yokoyama *et al.* (2002) 的研究顯示出藉由吸附水中矽酸而形成非晶型態的矽酸鋁鹽類，可以增加吸附劑的吸附比表面積，而對於矽酸的吸附量也會大大的增加；另外，鋁吸附劑會因吸附水中矽酸使其本身的界達電位改變(由正變負)。

(2) 以金屬鹽類進行吸附

Sheikholeslami *et al.* (2002) 利用化學沉澱方法進行前處理後，再配合薄膜進行過濾處理以減輕後續 RO 結垢的研究。結果顯示當水中存在著金屬離子 (Mg、Ca、Mn 及 Fe)，在前處理時使用石灰 150 mg/L、小蘇打 450 mg/L 及苛性鈉劑量為 200 mg/L 時，可去除水中鈣、鎂及其他物質。此外，加入的苛性鈉會與水中的金屬離子形成非溶解性的金屬氫氧化物，而與矽酸產生共沈降而將之去除，亦可以利用沉澱的方式去除，如產生矽酸鎂 (Mg_2SiO_4)、矽酸鈣 (Ca_2SiO_4) 沉澱。

Duan *et al.* (1996、1998) 探討矽酸的存在對於鋁鹽混凝的影響，結果顯示當 pH 7、矽酸濃度為 0.3 mM 時，有助於鋁鹽的混凝/膠凝作用及沉澱作用，其推論原因可能是形成氫氧化鋁的沉澱，當矽酸存在時會對氫氧化物膠羽的成長有所助益，並對膠凝作用有增強的功效。

Gallup *et al.* (2003) 利用多種金屬離子 (如：Fe、Mg) 與水中非結晶型二氧化矽反應，藉以形成金屬矽酸鹽類沉澱而將水中矽酸移除。此外還提出鎂鹽與非晶型二氧化矽的反應必須在 130°C 的高溫下進行才會有較佳的處理效果。

Nurdogan *et al.* (1998) 研究中利用加入多元氯化鋁及鎂鹽的方法，藉由產生 Mg(OH)₂ 的固體物來吸附水中矽酸，另外還提到鎂鹽必須在 pH 值大於 11 時才會形成 Mg(OH)₂ 膠羽，若於高溫(105°C)下進行則操作的 pH 值可降低。

Bremere *et al.* (2000) 加入石灰使其形成 CaCO₃ 及 Mg(OH)₂ 沉澱，以去除構成水中的硬度的鈣、鎂離子，並利用 Freundlich 等溫吸附模式來模擬其吸附效果，結果發現鎂的重量比要比矽還要大，才會產生上述一併去除的結果，因此冷卻水中必須要有足夠的鎂硬度，才能有效地去除矽物種。

莊氏 (2004) 研究中利用多元氯化鋁及硫酸鋁來對水中矽酸進行混凝處理，結果顯示為 PACl 對於去除水中矽酸的效果最好，當 pH 7、加藥量 120 mg/L as Al 的條件下，PACl 對矽酸的去除率可高達 90%，而硫酸鋁的矽酸去除率約為 80%，結論表示混凝劑對於水中矽酸的去除機制是以電性中和為主。

張及陳 (2005) 曾利用許多軟化法(NaOH、石灰、石灰蘇打)來移除水中之非晶型二氧化矽，結果顯示軟化機制於 pH 值範圍 10 ~ 12 時，對二氧化矽具良好的去除效果，尤其在 pH 範圍介於 11 ~ 12 時，二氧化矽溶解度更大幅降低，去除率可至 80%，其去除機制為氫氧化鎂的沉澱吸附過程中吸附水中二氧化矽達到去除的效果。且利用表面分析儀器 XRD 及 ESCA 來分析高 pH 環境下沉澱之沉積物，其

分析結果發現沉積物表面的組成為 CaCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 Mg_2SiO_4 與部分矽物種，更確定了軟化去除二氧化矽之機制為氫氧化鎂的沉澱吸附，且於高pH環境下解離之矽酸會與水中鎂離子形成矽酸鎂而去除。

(3) 鈣鹽固定

Ueda *et al.* (2003) 為利用 CaO 及陽離子聚合物去除地熱原水中的溶解性二氧化矽之研究。結果顯示矽酸去除率與藥劑添加濃度成正比的結果，且為達良好的去除效果，則必須添加大量的 CaO 及陽離子聚合物(CaO 劑量需達 500 mg/L、陽離子聚合物劑量需 80 mg/L)。

(4) 離子交換樹脂

離子交換是指藉由靜電力固著於固體表面之官能基，在溶液中與具相似電荷離子交換的程序。此法通常用在水或廢水中可溶解無機鹽類的去除之交換。酸性陽離子樹脂主要處理對象為氫離子或單價陽離子；鹼性陰離子樹脂主要處理對象為氫氧離子或其他單價陰離子。當水中的二氧化矽是以矽酸型式存在，則是利用強鹼陰離子樹脂來去除；但若二氧化矽是以金屬鹽類存在於水中時，則需利用陽離子樹脂吸附去除。

Ben Sik Ali *et al.* (2004)利用強鹼之陰離子交換樹脂來移除水中的 silica，研究結果表示此方法在 10 min 內即可快速達到離子交換平衡，且樹脂上所抓取的矽酸與利用強鹼對樹脂進行再生時所釋放出來的矽酸量是相等的；此外，在不同溫度下的操作中得到此動力平衡為三階的反應方程，尤其是在 20°C 及 30°C 下，而速率常數也是決定於此溫度。

由圖 2.6 中所示，鎂鹽一般在中性或酸性的水體中大多是以 Mg^{2+} 的離子型態存在，當水中pH值大於 10，則會漸漸形成 $Mg(OH)_2$ 的沉澱，此時水中的矽酸就會與 $Mg(OH)_2$ 固體物行聚合作用，藉著固體物沉澱的共沈降機制一起將水中矽酸物質移除。

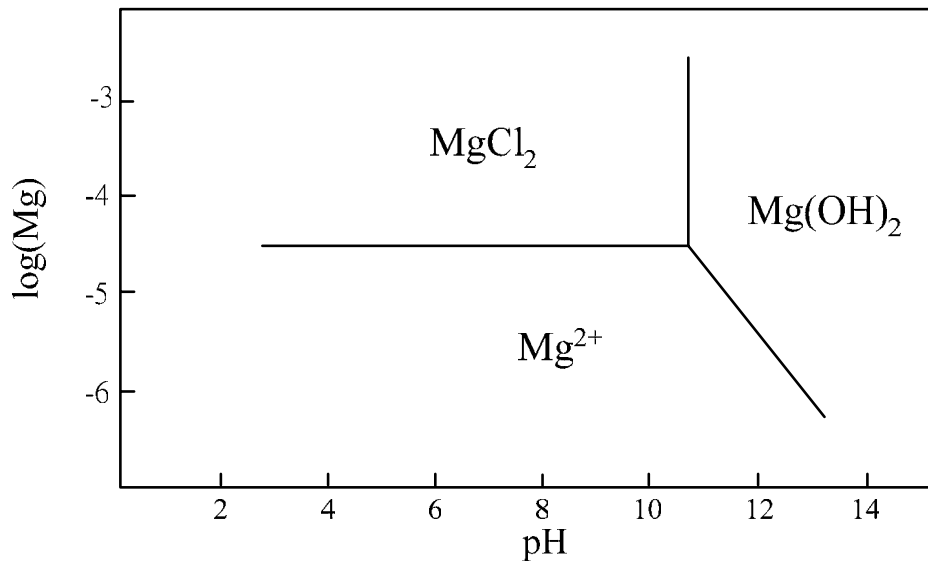


圖 2.6 鎂物種之平衡穩定關係圖 (改繪自Booster *et al.*, 2003)

2.5.2 薄膜分離技術處理化學機械研磨廢水

隨著薄膜製造技術的進步，每年約有 20% 的薄膜應用技術在持續地成長，與傳統廢水處理程序相比較，薄膜處理程序具有下列幾項優點：(1) 可得到較佳的水質 (2) 佔地面積小 (3) 易於操作與維護 (4) 減少化學藥劑使用量 (5) 污泥產量減少，預估未來薄膜相對於傳統處理程序的應用會有更進一步的優勢^(Nakastuka *et al.*, 1996)。

2.5.2.1 薄膜程序結合化學混凝前處理對於水處理之優勢

許多研究指出，在薄膜過濾處理程序前進行混凝前處理的動作，可改善水中污染物質的組成狀況及可將大量的污染物經由混凝方式處理並移除，使得在之後的薄膜處理程序得以增加並維持薄膜通量並延緩薄膜積垢的現象發生。吳氏 (2001) 利用化學混凝前處理搭配超過濾薄膜處理 CMP 廢水，使用多元氯化鋁及氯化鐵作為混凝劑，探討混凝劑種類、最佳操作 pH、混凝劑加藥量對於濁度去除的關係。結果顯示以多元氯化鋁對於 CMP 製程廢水的去除效果較佳；此外，此研究以混凝試驗所得之最適操作參數來結合超過濾薄膜進行連續進流的測試，其結果顯示經混凝前處理的確能夠增加濁度、DOC 的移除率及減緩質傳係數的降低。

羅氏 (2001) 利用化學混凝前處理結合陶瓷膜微過濾的一套整合性模組，並在後段搭配活性炭吸附及逆滲透系統的組合來進行 CMP 實廠廢水的處理。經過混凝前處理及搭配微過濾的模組操作成本(操作費用約 43 元/噸)與傳統化學混凝沈澱後再經高級處理達到回收水標準的操作成本(操作費用約 57.5 ~ 86 元/噸)作比較，其結果顯示化學混凝與薄膜的結合是相當經濟且未來將會以此為一主要處理趨勢。

陳氏 (2004) 利用混凝前處理配合薄膜微過濾方式來處理化學機械研磨廢水，結果顯示以 PACl 的處理效能最佳，最適處理操作區間落於偏酸性的範圍(pH 5 ~ 7)，其處理機制以電性中和為主。另外經混凝前處理或混凝/膠凝後經薄膜過濾時的薄膜通量比未處理的原水直接經薄膜過濾時的通量還要來的好，且可減少薄膜積垢的現象發生，薄膜經反洗後清水通量回復率有增加的情況。

2.5.2.2 超薄膜分離技術處理化學機械研磨廢水之限制及操作影響因子

一般UF薄膜的孔洞(Membrane Pore Size)大約為 1 ~ 100 nm，其操作壓力約在 50 ~ 700 kPa (10^3 kg/ms^2)左右。可分離或去除的對象包括水中顆粒造成的濁度、大分子有機物、其他有機物、金屬氧化物及極微小的顆粒。而影響UF過濾流量的因素，如孔徑大小、材質等薄膜本身特性，還有操作因素，如溫度、薄膜穿透壓力(Transmembrane Pressure)、進流濃度、進流顆粒大小、離子強度、pH值、流速等因子(黃, 2001)。

UF 薄膜過濾處理程序在廢水回收處理方面，其所得的濾液可回收再利用，而高濃度的濃縮液則可利用於脫水程序來達到污泥減量的目的。此處理程序於半導體產業中常用來當作製造去離子水的前處理程序，因為大部分的水中含有微量溶解性及懸浮性之二氧化矽，在逆滲透操作時若水中含有過量的二氧化矽會造成嚴重的積垢問題，所以 UF 過濾程序對於極微小物質的控制可說是相當有效，不但能夠降低水中微小物質濃度，進而延長逆滲透的使用期限，降低阻塞的機會，且能產生品質良好的去離子水以供製程使用。

在廢水處理上使用薄膜程序可以得到相當好的處理效果，且可節省相當大的花費。但隨著過濾時間的增加，濾速(Permeate Flux)也會隨之降低，漸漸造成薄膜阻塞(Membrane Fouling)，使得廢水處理成本提高，且會縮短薄膜使用壽命，並降低薄膜程序帶來的經濟效益。下列為造成積垢現象的主要機制(Bourgeois *et al.*, 2001)，如圖 2.7：

(1) 凝膠/濾餅於薄膜表面生成 (Gel/Cake Formation)

因濃度極化現象所導致，而顆粒阻留所造成的累積現象亦會影響。

(2) 孔洞阻塞 (Pore Plugging)

進流顆粒阻塞於薄膜孔洞之中。

(3) 孔洞縮小 (Pore Narrowing)

顆粒吸附於孔隙內層表面，導致薄膜孔洞逐漸縮小。

濃度極化於薄膜過濾中是一個無法避免的現象，由於薄膜過濾造成水中溶劑部分或全部移除，使得溶質於薄膜表面之濃度較原來進流濃度高，而產生一逆向擴散(Back diffusion)的趨勢，與溶質正常過濾方向相反而造成薄膜濾速衰減。為解決上述問題，普遍會利用一些物理及化學方式來增進薄膜的使用效率，其中最常用的方法為清洗(Cleaning)或反沖洗(Backwashing)，藉此可有效降低阻塞的情形，延長薄膜使用期限，節省操作成本(Bourgeois *et al.*, 2001)。

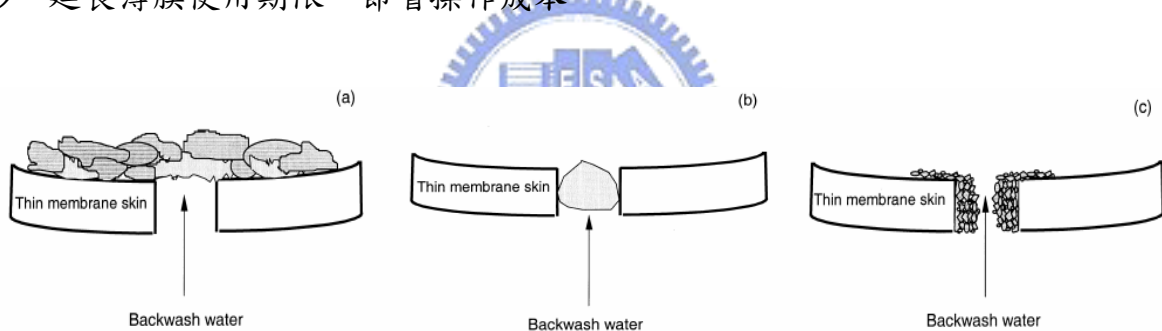


圖 2.7 薄膜積垢的機制(Bourgeois *et al.*, 1995)

(a) 凝膠/濾餅於薄膜表面生成 (b) 孔洞阻塞 (c) 孔洞縮小

2.6 RO 預測軟體

現今已有許多有關 RO 計算的程式軟體，其種類有很多(如下表 2.1)，有計算 RO 回收率、RO 操作成本、RO 結垢指標(Scaling indexes)等，目的是為了使實驗的配製能夠實際地應用操作，所以對其特定的 RO 薄膜產品設計出適用的 RO 計算軟體。而所有軟體的設計皆以進流水的組成為一出發點，此亦為決定薄膜滲透壓力及結垢的程度傾向的一個重要因素。

另外，對於特定進流水質的主要決定因子為 pH 值及溫度，前者會影響薄膜 scaling 程度(Scaling propensity)及薄膜完整性(Membrane integrity)；後者會影響穿透薄膜時的出流水通量。這些軟體所設計的薄膜材質大多是以 Cellulose acetate 及 Aromatic polyamide 為主，但不管是進流的溫度、pH 值的變動或是 fouling 的程度等，材質的選用主要是依實際操作應用的需要而決定。

表 2.1 有關RO之設計軟體^(Simon and Bruce, 2003)

Company	Membrane name	RO software
Dow	Filmtec	Rosa
Hydranautics	Hydranautics	Rodesign, Rodata
Koch	Koch (Fluid Systems)	Ropro, Costpro
Osmonics	Osmonics, Desal	WinFlows
Toray, Ropur, Trisep	Toray, Ropur, Trisep	WinCarol, 2p flows

本研究中將利用 Dow 公司所提供之 RO 計算軟體，藉此程式預測前處理後經過 RO 處理程序所得之二氧化矽飽和度及 RO 回收率。以下為有關 ROSA 軟體程式應用的敘述。

ROSA (Reverse Osmosis System Analysis)

此程式即為逆滲透分析，為一預測薄膜操作情形的一個程式，在設定不同矽酸去除率和回收率下，ROSA 可以模擬出原水樣中二氧化矽的飽和程度，再依照推得之飽和度來繪製出不同回收率和二氧化矽的關係圖，由此圖中即可快速得之欲達到的 RO 回收率之進膜前的二氧化矽飽和度。在 ROSA 程式執行前所需收集的資料，包括水樣中陰陽離子濃度、pH 值、溫度、進流水水量、假設預估之回收率及選定薄膜種類，以建立操作模式。

本研究利用鎂鹽在高pH值下對於水中的矽酸有不錯的處理效果，且有別於許多文獻中藉著去除水中硬度的方式，因 $Mg(OH)_2$ 固體物形成而間接產生共沈降的方式將水中矽酸移除的方法。因此在研究中以CMP氧化層研磨廢水為處理對象，利用鎂鹽來移除水中矽酸，後續並配合薄膜過濾的方式，在不同的參數試驗下將其水質處理至可作為進流RO純水系統之進流水標準，並利用ROSA程式模擬計算其RO水回收率及 SiO_2 飽和度，以此結果建立一套RO回收率與水質前處理的標準，以利往後實廠參考此RO水回收率來回推於薄膜處理程序前的水質處理標準。

第三章 實驗材料、設備及方法

3.1 實驗材料

1. 矽酸鈉

使用林純藥公司生產之矽酸鈉($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)，於實驗中配製所需矽酸濃度溶液之藥品，以配製模擬氧化層廢水為用。

2. SS-25 slurry 研磨砥粒

利用 Cabot 公司所生產之 SS-25 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 CMP 的氧化層廢水，此 CMP 研磨砥粒水質分析如表 3.1。

表 3.1 SS-25 氧化層 CMP 研磨液基本性質

項目	說明
製造公司	Cabot corp.
主要物質	SiO_2
pH 值	~ 10.5
總懸浮固體物	25% (w/w)
濁度	~ 18800 NTU
總矽濃度	177,250 mg/l as SiO_2
矽酸濃度	~ 95 mg/L
粒徑大小	~ 140 nm

※ 額外添加劑：界面活性劑、分散劑、KOH

3. 聚氯化鋁

使用日本昭和化學所提供之多元氯化鋁溶液(PACl)，濃度為 10% as Al_2O_3 (100,000 mg/L)，其中鋁型態的分佈包括單體鋁(Al_a)佔 47.817%、聚合鋁(Al_b ，

Al₁₃)佔 14.97%和膠體鋁 (Al_c, Al(OH)₃) 佔 37.21%。於實驗進行當日以純水將濃度稀釋配製至 10,000 mg/L as Al之儲備溶液，作為混凝劑使用。

4. 硫酸鋁

使用德國默克所提供之硫酸鋁 (Al₂(SO₄)₃ · 18H₂O) 藥品，於實驗進行前配製 10,000 mg/L as Al儲備溶液，以作混凝劑用。

5. 氯化鎂

利用此藥品來配製實驗使用之鎂鹽(MgCl₂ · 6H₂O)，配製 10,000 mg/L as Mg儲備溶液，以作混凝劑用。

6. 高純度聚氯化鋁

由大陸中國科學院生態環境研究中心提供的高純度聚氯化鋁(EPACl)，為粉末狀，其濃度為 33% as Al₂O₃，為電解法製造，其中鋁型態的分佈包括：單體鋁(Al_a)佔 12.27%、聚合鋁(Al_b, Al₁₃)約 58.78%和膠體鋁(Al_c)佔 28.96%，為具高Al₁₃含量的聚氯化鋁，在高pH下仍然具有相當高的聚合鋁及膠體鋁比率，且因單體鋁的含量較低，所以加入水中後水解的程度不高，並不會消耗水中太多的鹼度，所以能維持在高pH下進行操作處理。製備時取適當重量以去離子水配製儲備溶液(10,000 mg/L as Al)，作為混凝劑使用。

7. 鉬酸鉍藥包—鉬酸鉍 ((NH₄)₆MoO₂₄ · 4H₂O)、酸性試劑及檸檬酸

使用 HACH 公司提供(編號 24296-00)之矽酸量測藥包，水中的 monosilicic acid 與鉬酸鉍反應變色後以分光光度計(HACH DR/4000)測定，此藥包內含鉬酸鉍、酸劑及檸檬酸三種試劑。

8. 鹽酸

使用島久純藥公司製造之鹽酸(HCl)，將濃度配製至 3 N 及 0.1 N，用於實驗調整操作酸鹼值所用。

9. 氫氧化鈉

使用 Panreac 公司製造之氫氧化鈉(NaOH)，將濃度配製至 3 N 及 0.1 N，用於實驗調整操作酸鹼值所用。

10. 濾紙

為過濾時使用，材料為混合醋酸纖維之過濾膜，直徑 47 mm、孔徑大小為 0.45 μm 及 0.1 μm 。



3.2 實驗設備及分析方法

1. pH 測定計

為 SCHOTT 公司製造、型號為 CG840 之酸鹼值量測器，可測至小數點後第二位；實驗進行前必以 pH 校正液校正後方可使用。

2. 導電度計

為 WTW 公司製造，型號為 InoLab Multi Level 1 之儀器，用以導電度的量測使用，實驗使用前以電導度 KCl 標準溶液校正。

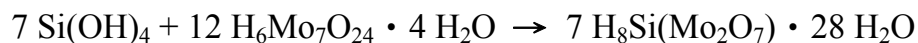
3. 濁度計

為 WTW 公司製造、型號 Turb 555 濁度計，適用偵測範圍為 0.02 ~ 1,750 NTU。用以分析人工原水濁度或後續處理後水樣之殘餘濁度。

4. 分光光度計(UV-Vis 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、偵測矽酸濃度最大極限為 100 mg-SiO₂/L。

此研究中矽酸濃度量測由環檢所之公告檢測方法中之水中矽酸鹽檢測方法—鉬矽酸鹽比色法來測定，其反應式如下：



當pH值接近 1.2 時，鉬酸鉍會與水中的矽、磷反應而呈現黃色，另外加入草酸或檸檬酸為了去除磷鉬酸的干擾，而不影響鉬酸鉍與矽酸之間的反應，且會與鉬酸鉍產生反應的矽酸只有單矽酸 (monosilicic acid, Si(OH)₄)，所形成的矽鉬酸(silicomolybdic acid)呈黃色。

5. 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，可自由調整轉速，其轉速最大可至 400 rpm，槳葉長 7.6 cm、寬 1.7 cm。每批次可同時操作六杯水樣，每批次實驗使用 1L 圓形玻璃燒杯。

6. 雷射粒徑分析儀

為英國 Malvern 公司製造、型號 Mastersizer 2000 之雷射粒徑分析儀，用以量測水樣中之顆粒粒徑分佈。偵測原理為利用氦氣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於顆粒濃度較高之水樣量測，可偵測粒徑範圍為 0.02 ~ 2000 μm 。

7. 雷射奈米顆粒/界面電位儀及分子量量測儀

為英國 Malvern 公司製造、型號 Zetasizer nano ZS 之界達電位兼分子量量測儀。主要用以量測水樣中顆粒之界達電位值及粒徑分佈情形，此量測儀適用於顆粒濃度較低之水樣量測，可偵測之顆粒粒徑範圍為 0.6 ~ 6000 nm，而界達電位所能分析之粒徑範圍介於 3 nm ~ 10 μm 之顆粒。

8. 感應耦合電漿原子發射光譜儀(ICP-AES)

用以量測薄膜出流水中金屬的水質項目，採用的機型為法國製造、台灣昇航公司代理，型號為 Jobin-Yvon JY24，以連續式(Sequential)偵測，通入純度 99.99%的氬氣氣體(6 L/min)。

9. MF 薄膜(Dead-end)過濾裝置

採用垂直式薄膜過濾裝置設備(如圖 3.1 所示)，以負壓且水流方向與顆粒沉降方向相反的操作方式進行過濾，操作壓力為 0.65 kg/cm^2 ，屬於低壓薄膜裝置。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)。其過濾面材質為PTFE，而支撐背材為PP材質，薄膜有效過濾面積為 0.002 m^2 。

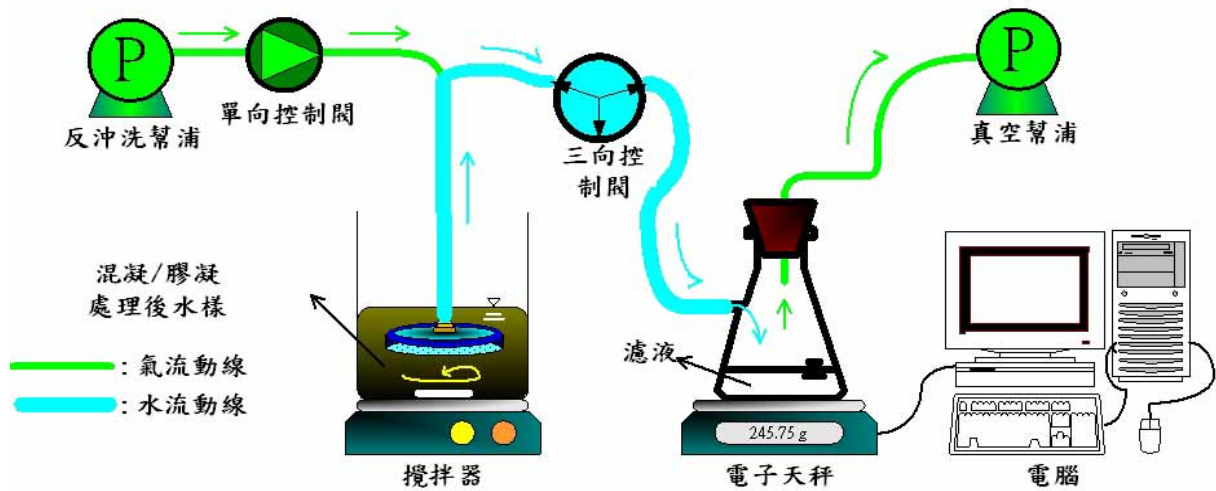


圖 3.1 Dead-end 式薄膜微過濾裝置

10. Cross-flow 式薄膜超過濾模組

為新加坡Hyflux製造之超過濾模組(如圖 3.2 所示)，過濾管柱型號為Kristal300TM，由Hollow Fiber組成的薄膜，為聚醚砜(Polyethersulfone, PES)、親水性的材質，薄膜孔徑大小約為 $0.01 \mu\text{m}$ (約 35000 Daltons)，其過濾模組特性如下表 3.2：

表 3.2 薄膜過濾模組特性

Cartridge specification	Cartridge Dimensions	2'' × 12.4''
	Membrane Area (m ²)	0.5
	Shell Material	PVC
Process Condition	Pressure (psi)	Typical : 3 - 30
		Maximum : 33
	Backflush pressure (psi)	Typical : 15 - 30
		Maximum : 27
	Transmembrane Pressure (psi)	Typical : 8 - 12
		Maximum : 28
Temperature (°C)	40 (Maximum)	
pH	2 - 12	

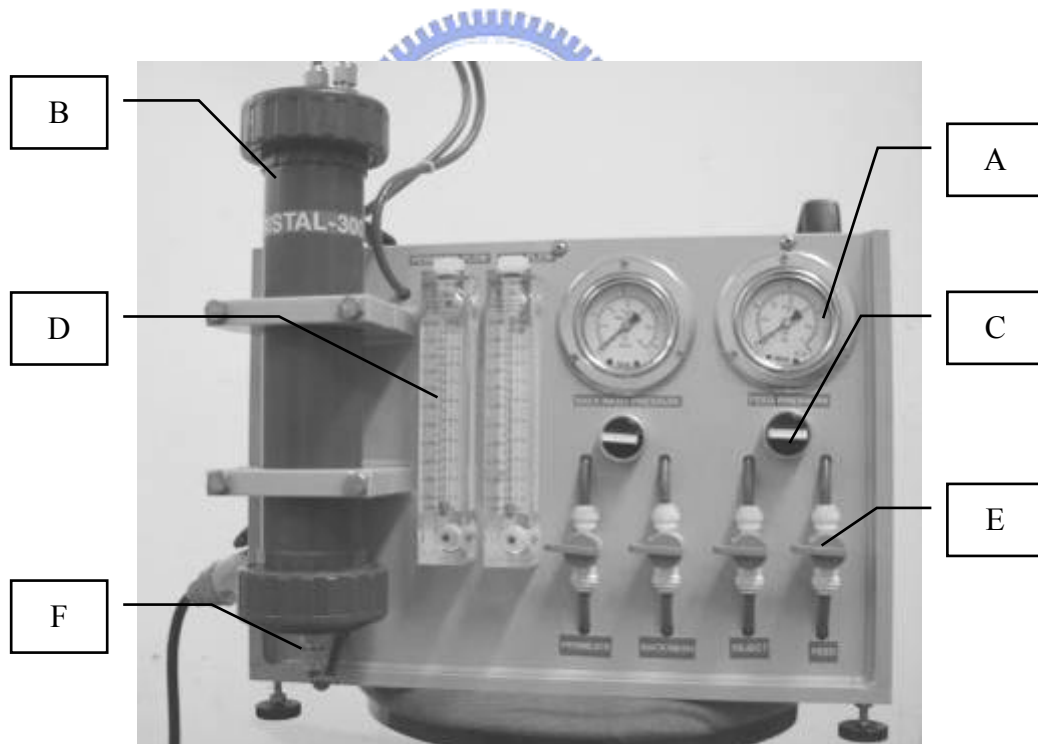


圖 3.2 Cross-flow 式薄膜超過濾模組外觀

(A) Pressure gauge (B) UF cartridge (C) Pump ON/OFF switch (D) Flow meter
(E) Ball valve for manual flow control (F) Feed port

此薄膜過濾方式為由底端進流、由頂端出流，且為 Outside-In 的方式進行過濾，如下圖 3.3 所示：

- (a) 進行過濾操作時，開啟 Feed valve、Reject valve 及 Permeate valve，關閉 Backwash valve，此時進流液由底端進入充滿整個管柱，經由 pump 提供固定壓力使之進行過濾，過濾液由中空纖維管中心處滲出，而由管柱中心部分導出濃縮液，以此方式持續進流過濾。

- (b) 當進行反沖洗時，關閉 Feed valve 及 Permeate valve、開啟 Backwash valve 後，開啟 Backwash pump 進行反沖洗的動作，此時淨水會由中空纖維管中心處進入進行反沖洗，而出流水則由管柱中心部分 Reject 端流出，反沖洗時間一般約 30 秒至 1.5 分鐘。



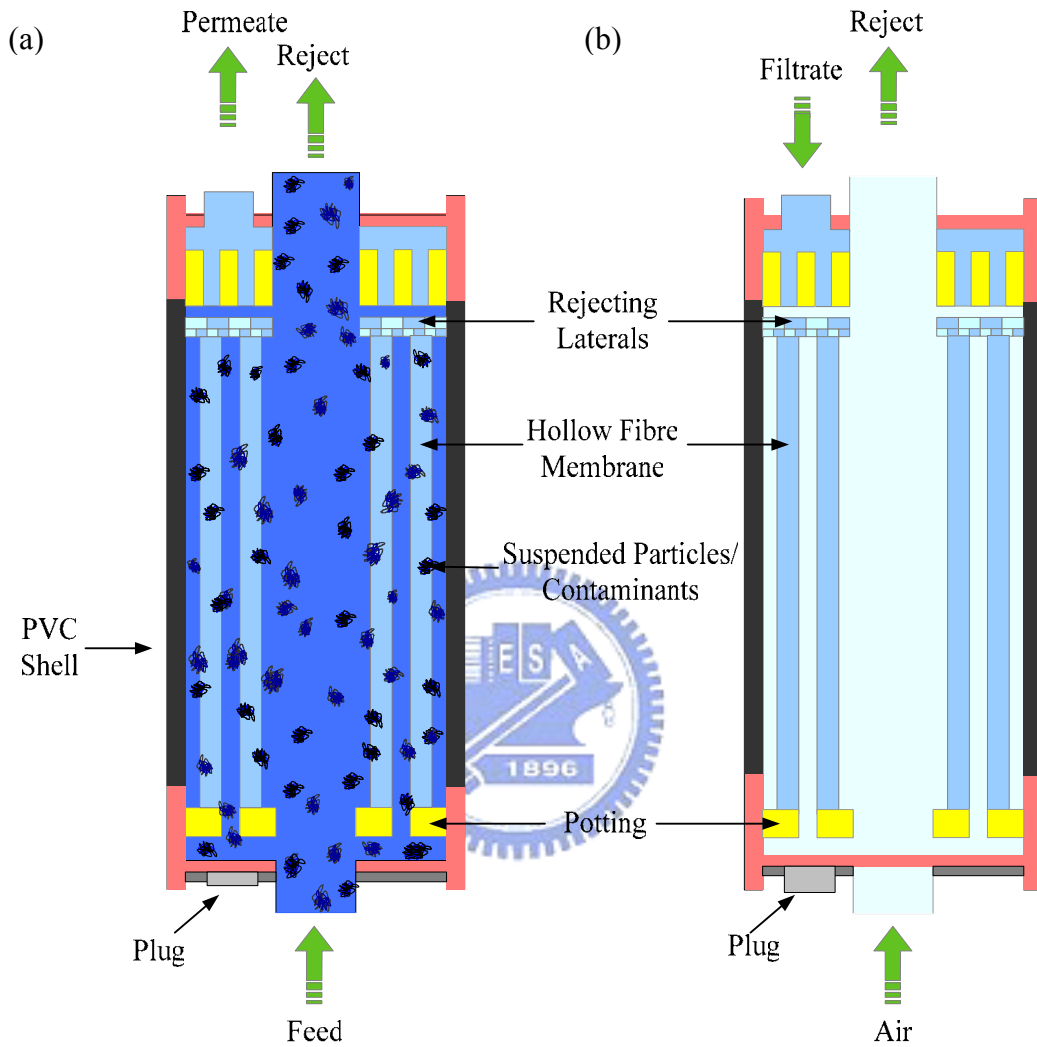


圖 3.3 Cross-flow 式薄膜超過濾模組過濾情形 (a) 過濾操作時 (b) 反沖洗操作

11. ROSA 軟體模擬預測 RO 回收率之操作簡述：

利用薄膜出流水質分析之量測，以此為ROSA程式之進流RO操作處理的水質項目輸入值，利用程式計算模擬出不同RO回收率下之SiO₂飽和度，其SiO₂飽和度定義如下式：

$$\text{飽和度(\%)} = \frac{\text{SiO}_2 \text{濃度}}{120 \text{ mg/L}} \times 100$$

※ SiO₂濃度即為系統中之矽酸濃度。

當SiO₂飽和度達 100%時，其矽酸濃度為 120 mg/L，當矽酸飽和度高於 100%時，即代表薄膜會開始積垢，所以利用不同的薄膜回收率及所得的SiO₂飽和度數據，即可得到此二者彼此之間的關係，並可回推進流RO處理程序前之SiO₂濃度，亦即可得到前處理所必須達到的處理效果。

使用步驟：

- 進入軟體程式後於 Project Name 中填上研究名稱
- 在第二個工作表(Feed)中輸入基本檢測水質資料

選取後，輸入水樣溫度及 pH 值

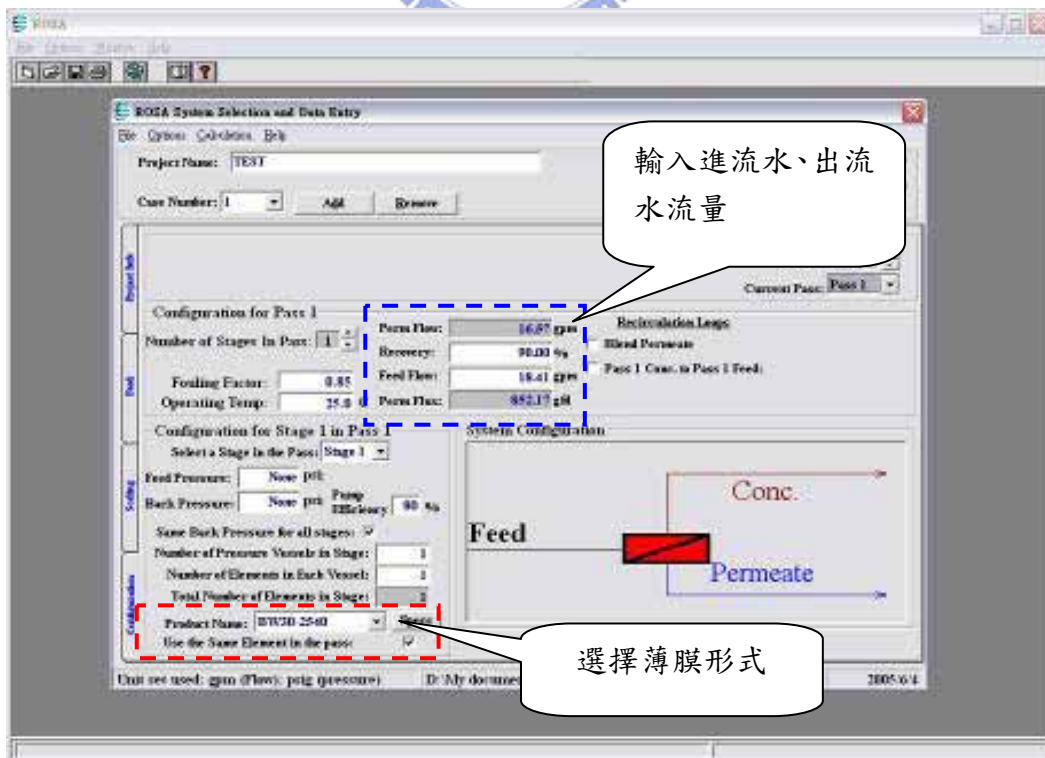
Ion	mg/l	ppm CaCO ₃	mg/l	Total Conc.
Ammonium (NH ₄)	2.100	5.821	0.116	2.10
Potassium (K)	0.000	0.000	0.000	0.00
Sodium (Na)	0.000	0.000	0.000	0.00
Magnesium (Mg)	342.000	1406.713	28.134	342.00
Calcium (Ca)	331.500	827.096	16.542	331.50
Strontium (Sr)	0.000	0.000	0.000	0.00
Barium (Ba)	0.000	0.000	0.000	0.00
Carbonate (CO ₃)	0.000	0.000	0.000	0.00
Bicarbonate (HCO ₃)	0.000	0.000	0.000	0.00
Fluoride (F)	2.100	1.693	0.034	2.10
Chloride (Cl)	2020.000	2848.842	56.977	2020.00
Fluoride (F)	0.000	0.000	0.000	0.00
Sulfate (SO ₄)	0.000	0.000	0.000	0.00
Silica (SiO ₂)	18.000	n.a.	n.a.	18.00
Bromine (Br)	0.000	n.a.	n.a.	n.a.

輸入水樣中各物質的濃度

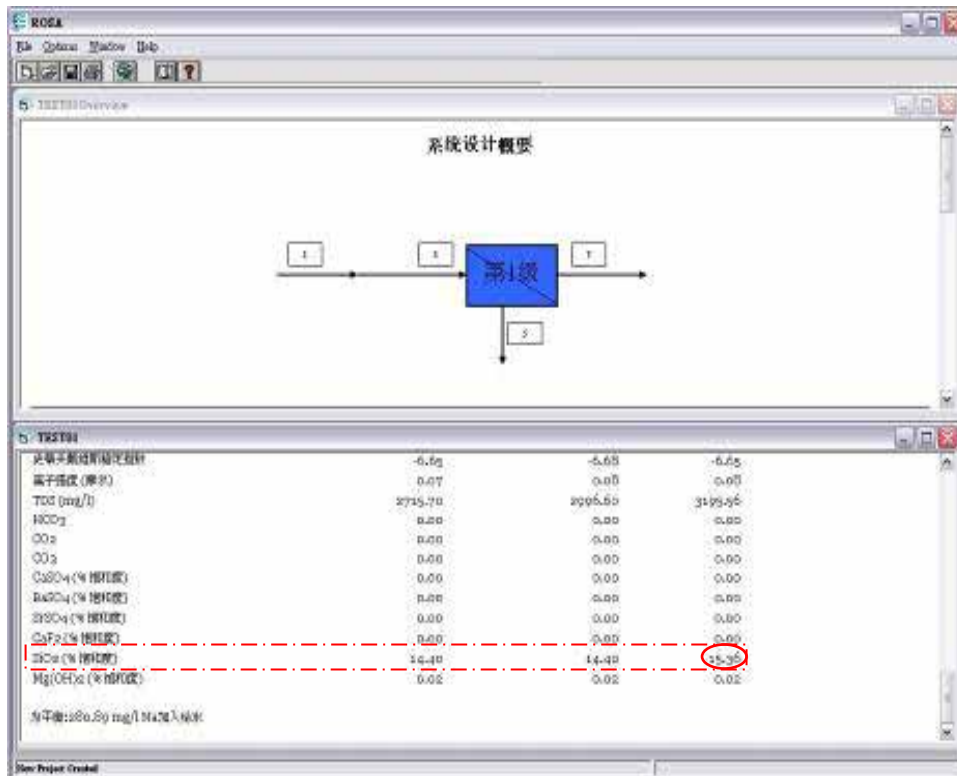
c. 在第三個工作表(Scaling)中填入回收率



d. 第四個工作表(Configuration)中輸入進流水、出流水流量及選擇薄膜形式



- e. 開始程式計算(Calculation/Run)
- f. 結果可得到SiO₂飽和程度，更改不同的回收率，可得到不同的SiO₂飽和程度，由這些數據可繪製出薄膜回收率和SiO₂飽和度的關係圖。



3.3 實驗架構與步驟

3.3.1 實驗架構

本研究以化學機械氧化層研磨廢水為主要研究對象，主要是要在前處理時移除廢水中的矽酸並配合後續薄膜過濾程序為本實驗之主軸，其實驗架構圖如圖 3.4 所示。

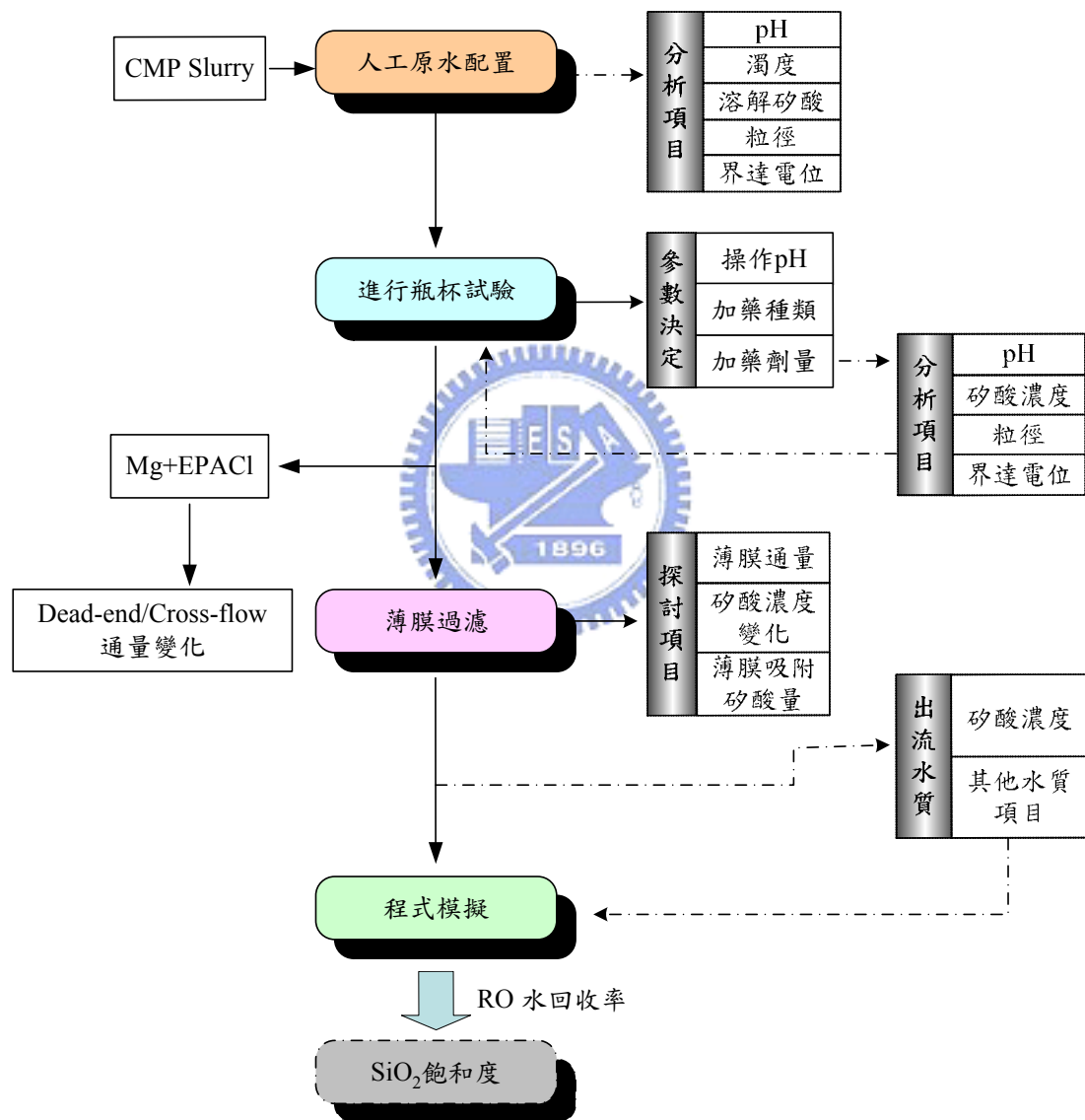


圖 3.4 實驗架構圖

3.3.2 實驗方法


本研究為瓶杯混凝實驗結合薄膜過濾程序來移除廢水中的矽酸，並以薄膜出流水質檢測分析之數值，以 ROSA 程式進行預測計算 RO 之水回收率，其實驗方法分別敘述如下。

※原水水質配製

利用 Cabot 公司製造之 CMP Oxide Slurry 或矽酸鈉($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)加入純水中，模擬配製實廠 CMP 廢水性質，其水質分析項目為 pH、濁度、矽酸濃度及粒徑大小。

1. 瓶杯混凝實驗

(1) 最佳操作 pH



決定不同的混凝劑(PACl、Alum 及 Mg 鹽)在不同 pH 值下移除水中矽酸之最佳 pH 值，PACl 及 Alum 選擇的操作 pH 值範圍為 5、6、7、8、9、10，鎂鹽選定的操作 pH 值範圍為 5、6、7、8、9、10、11 及 12。實驗進行中以人工配製的原水加入定量的混凝劑量後，調整水樣之 pH 值，以轉速 200 rpm 的速度進行快混攪拌 1 分鐘後，再以轉速 40 rpm 的速度進入慢混並持續攪拌 20 分鐘；慢混停止後，將水樣靜置 10 分鐘後取其上澄液，以 0.45 μm 濾膜過濾後進行矽酸濃度的量測，以移除矽酸濃度效果最好的操作 pH 決定為最佳操作 pH 值。

(2) 最佳混凝劑種類

加入不同混凝劑(PACl、Alum 及 Mg 鹽)，在其各自最佳的操作 pH 值下進行實驗，決定對於移除水中矽酸效果最佳的混凝劑種類。實驗進行中以人工配製的原水加入不定量的混凝劑量後，調整水樣之 pH 值於各混凝劑最佳操作 pH 值，以轉速 200 rpm 的速度進行快混攪拌 1 分鐘後，再以轉速 40 rpm 的速度進入慢混

並持續攪拌 20 分鐘；慢混停止後，將水樣靜置 10 分鐘後取其上澄液，以 0.45 μm 濾膜過濾後進行矽酸濃度的量測，以移除矽酸效果最好的決定為最佳混凝劑種類。

(3) 加藥劑量

以最佳的混凝劑種類於最佳 pH 操作下，改變其混凝劑劑量進行實驗。實驗進行中以人工配製的原水加入不同劑量(30、60、90、120、150 mg/L)之混凝劑後，調整水樣於最佳操作之 pH 值，以轉速 200 rpm 的速度進行快混攪拌 1 分鐘後，再以轉速 40 rpm 的速度進入慢混並持續攪拌 20 分鐘；慢混停止後，將水樣靜置 10 分鐘後個別取其上澄液，以 0.45 μm 濾膜過濾後進行矽酸濃度的量測。



2. 前處理配合薄膜過濾

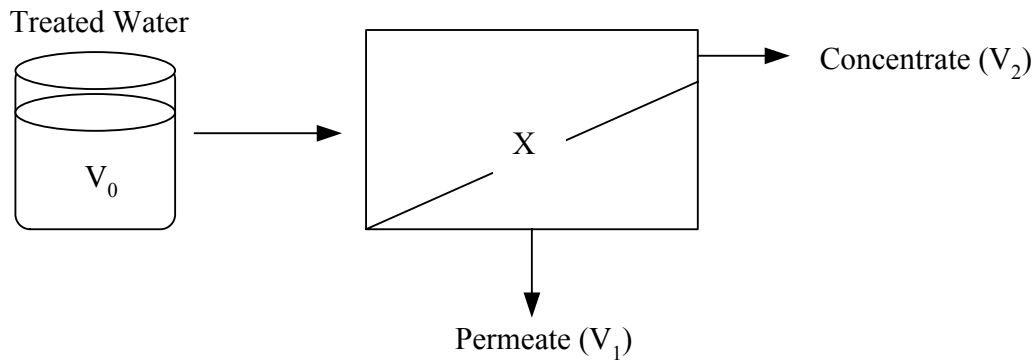
以瓶杯混凝試驗在不同劑量處理後，直接經薄膜過濾時，觀察其通量變化與進行長期過濾之出流矽酸濃度的量測。

(1) 薄膜通量試驗

以不同鎂鹽劑量(0、30、90 及 150 ppm)，在 pH 11 的操作下對氧化層人工原水進行混凝前處理後，直接進流以薄膜過濾，在進行薄膜過濾前先進行一次清水通量的試驗，清水試車完成後，即可進行不同劑量處理之通量測量，於出流口處收集過濾出流水，並每隔一段固定時間記錄其出流水累積體積(mL)，以計算其通量值。在每次進行個別劑量之通量試驗前，需先進行一次清水通量的測量，以扣除其誤差值，且在進行下個劑量的通量試驗前，需以高溫(30 ~ 40°C)之鹼劑(pH ≈ 11 ~ 12)來反覆清洗薄膜，將薄膜中阻塞的物質及膜上的所吸附的物質洗出溶出，直至清水通量值回復初始的標準即可進行下一個劑量之通量試驗。

(2) 矽酸吸附薄膜量之計算

以 1L 為處理單位，於 pH 11 下以不同鎂鹽劑量(0、30、60、90、120 及 150 ppm) 下對氧化層人工原水進行混凝前處理，前處理完成後對其處理水樣進行矽酸濃度的量測，此為經鎂鹽混凝所得之矽酸處理效果。經沉澱後截取其上澄液部分的水樣體積(V_0)後，進流以薄膜過濾之，將濃縮液(Concentrate)及過濾液(Permeate)分開收集之，過濾完成後記錄其個別體積及測量其矽酸之濃度，利用 Mass balance 公式來計算其被阻留於薄膜系統中之矽酸量。



$$\text{Treated water DS} \times \text{Total V} = (\text{Permeate DS} \times V_1) + (\text{Concentrate DS} \times V_2) + X$$

其中 $V_0 \approx V_1 + V_2$

X ：被吸附在薄膜上的矽酸量 (mg)

(3) 長期過濾之矽酸濃度變化

以不同鎂鹽劑量(0、30、60、90、120 及 150 ppm)，於 pH 11 下對氧化層人工原水進行混凝前處理，前處理完成後直接進流薄膜進行過濾，在過濾期間每隔一固定時間間隔取其出流水樣，進行矽酸濃度的量測。每次進行試驗完成後，需以高溫(30 ~ 40°C)之鹼劑(pH \approx 11 ~ 12)清洗薄膜，將薄膜內之阻塞物質及滯留於薄膜過濾系統中之矽酸洗出，直至薄膜出流水中矽酸濃度低於 1 mg/L，才可進行下一個劑量之試驗。

第四章 結果與討論

4.1 氧化層化學機械研磨漿液之水質特性

4.1.1 氧化層化學機械研磨廢水與人工原水之比較

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 4.1。

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 SiO₂之間；其中的矽酸濃度值約為 40 ~ 95 mg/L左右；另外，因為水中主要存在的物種皆為silica顆粒，所以水中顆粒皆帶負電且電位值也相同，其值為-53.0 ~ -63.5 mV。

而實廠 CMP 廢水之導電度及顆粒粒徑皆大於人工原水，其主要原因為研磨漿液在研磨過程中，已被添加許多其他的物質，甚至會與他股廢水合流一併排放，因此造成導電度的提高；導電度的增加，可能會造成電雙層壓縮，使顆粒更容易產生聚集，因此才造成顆粒粒徑增大的情形發生。另外，因為 CMP 廢水中有較多鹽類存在造成導電度較高的緣故，使得 CMP 廢水中矽酸的溶解度降低，因此對於單純利用研磨漿液所配製出的人工原水的矽酸濃度值是會比實廠 CMP 廢水還要來的略高一些。

表 4.1 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
界達電位(mV)	-53.0 ~ -57.6	-55.37 ~ -63.5

4.1.2 Silica 研磨砥粒於水體環境之表面界達電位

氧化層化學機械研磨漿液主要是由研磨砥粒(Abrasives)、化學添加劑、純水、界面活性劑、氧化劑及pH值緩衝劑等配製而成，其中研磨粒子是以二氧化矽研磨砥粒為主，其研磨顆粒本身之界達電位值為一極負值，其值介於-55.37 ~ -63.5 mV 之間。此研磨漿液是以氫氧化鉀(KOH)或氨水(NH_4OH)等鹼性溶液將其pH值調至鹼性範圍，pH值約為 10 ~ 11 左右，此時水中的OH⁻離子會與研磨砥粒或二氧化矽表面之OH基(hydroxyl group)產生酸鹼中和，並產生氫鍵，最後顆粒表面形成Si-O⁻鍵結，使其表面帶有極負之電位。因此水中懸浮物質帶有極負的電荷，使得研磨漿液中的懸浮顆粒在水體中得以具有相當良好的分散性及懸浮性。

由下圖 4.1 結果發現，當經由稀釋之研磨漿液於初始之 pH 值分別以鹽酸及氫氧化鈉做酸鹼滴定時，顆粒表面之界達電位值會隨著水體環境之 pH 值改變。研磨漿液初始 pH 值為 9.45，其研磨顆粒之界達電位值為-53.04 mV。當水體環境偏酸性時，因為除了提供相反電荷的離子，另外也同時產生了電雙層壓縮的效

果，所以使得顆粒表面電位越趨於電中性，當 pH 值約為 3.1 左右時之顆粒表面電位接近於等電點(IEP)，此時顆粒間由表面電位所產生之靜電斥力最小，相對的顆粒間的穩定性也就越差，因此粒子間可能會彼此產生聚集，形成聚集物而沈降下來，且二氧化矽顆粒表面上的矽烷可與水分子結合，凝集成短鏈的結構，經一段時間的靜置後，將會聚集成網狀結構的聚集體(Agglomerate)，甚至形成凝膠(Gel)，聚集體夠大時甚至會沈降下來；相反的，當水體環境偏向鹼性時，則顆粒表面的表面電位則會持續的下降，但於高 pH 值下的界達電位會趨於平緩，約維持在-53 mV 左右的範圍。

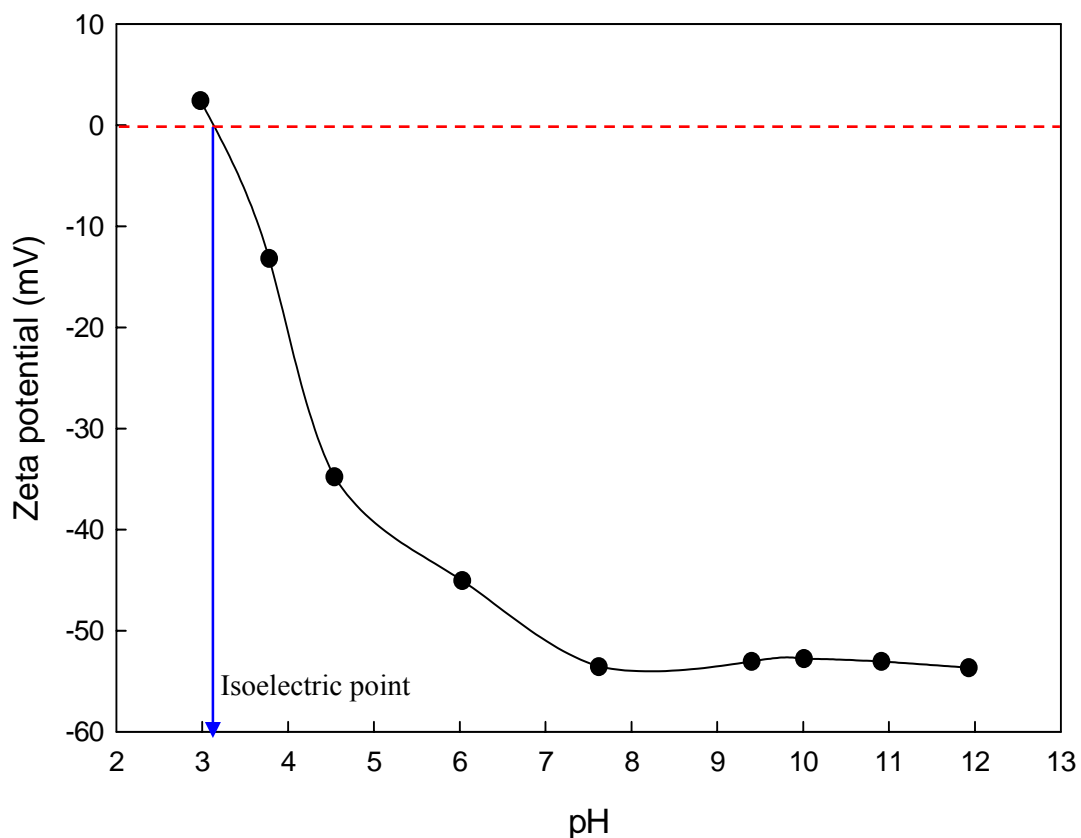


圖 4.1 化學機械研磨人工廢水中 silica 之界達電位與 pH 值之關係 (原水初始 pH 9.3)

4.2 化學瓶杯試驗前處理化學機械研磨人工廢水之效能評估

現今國內半導體產業對於化學機械研磨廢水裡大多利用傳統的化學混凝方式來進行處理，處理後的水質皆可達到排放的標準，但利用傳統的處理方式卻無法將水中矽酸移除，而無法回收當作製程用水來使用，且經過回收處理系統時可能會造成RO處理系統嚴重結垢的問題。

根據2.5.2.2節中指出，當利用MF或UF薄膜過濾時，若有矽酸存在且在高pH值下進行操作，此時矽酸為帶負電且是單獨存在於水體中，當矽酸吸附在薄膜表面或孔洞中且超過其溶解度時，則會進行脫水聚合的反應，由單矽酸慢慢形成小顆粒就會使薄膜中的孔洞縮小(如圖2.7c)，當已形成大顆粒時就會造成薄膜孔洞的阻塞(如圖2.7b)，造成薄膜的結垢及通量的衰減，此對薄膜無疑是一大嚴重的傷害，更可能會造成操作成效上的困難及問題。另外進入一般RO處理程序中，當操作時超過矽酸溶解度，就會產生silica小顆粒，若將操作pH值降至中性，此時就會有鹽類存在，此時顆粒間因為電雙層的壓縮而開始在膜面聚集，在RO薄膜表面形成一層凝膠狀的積垢(如圖2.7a)，而造成薄膜的阻塞及影響薄膜操作時的回收率。

所以要在前處理時移除水中之矽酸，以避免矽酸在MF/UF中造成孔洞的阻塞，因此本研究將先探討各混凝劑之最佳操作區間及處理效能，藉由最佳操作pH值、最佳加藥種類的瓶杯混凝試驗，決定出最適的操作條件，以期達到水中矽酸移除的目的。

4.2.1 鎂鹽於不同 pH 值下之水中顆粒表面界達電位及粒徑分佈

在一般標準狀態下(1 atm, 25°C)的水體中，鎂鹽大都是以離子型態存在，當水體中的pH值大於10時，則水中的鎂離子則會與OH基結合產生Mg(OH)₂的固體物，針對不同的型態改變是否其在水中界達電位值也會因此而有所不同，所以此

實驗中針對鎂鹽在不同pH值下對於水中顆粒表面的界達電位變化進行探討。

由圖 4.2 的結果中發現，以粒徑分佈來看，初始空白水樣中的所測得的粒徑大小約為 10 nm 以下，當加入鎂鹽後所測得水中的 pH 值為 6.3，而粒徑為 120 nm 左右，此結果表示加入鎂鹽後水中形成了未知物種的奈米級顆粒，此有可能是來自於還未完全溶解之 $MgCl_2$ 奈米級顆粒或是藥品中本身雜質的緣故，使得約有一百奈米左右的顆粒被量測出來，且此時所測得的界達電位值為一負值(其值為 -15.75 mV)，所以此帶負電的物種可能是此奈米級顆粒表面的界達電位所致，並非鎂物種真正在水中的界達電位值。當 pH 值增加至 10 時，其界達電位一直為負值，而粒徑大小也保持在 150 nm 左右；當 pH 值大於 10 時，界達電位值急遽上升，而水中開始形成 $Mg(OH)_2$ 的固體物，使得所量測到的水中顆粒粒徑增加至 350 nm 左右，甚至當 pH 值增加至 11 時，界達電位值已由負轉正，水中顆粒粒徑更上升至 670 nm 的大小；但 pH 值增加至 12 以上時，其界達電位值開始下降，但仍是為正值，且所測得的水中顆粒粒徑變小，降至 500 nm 以下。因為氫氧化鎂的 K_{sp} 為 5.61×10^{-12} ，在越高 pH 值環境中的 OH^- 濃度較高，所以產生的 $Mg(OH)_2$ 固體物較少，使得表面所帶的正電荷較少，因此所測得的界達電位值較低，且水中產生的 $Mg(OH)_2$ 固體物含量較 pH 11 時的 $Mg(OH)_2$ 固體物含量少且較小，所以才會使得在水中形成的顆粒粒徑較小的緣故。

鎂鹽在 pH 11 時的界達電位為一正值，且此時水中的矽酸在高 pH 值下會解離成帶負電的 $SiO(OH)_3^-$ 及 $SiO_2(OH)_2^{2-}$ 離子，所以帶正電的 $Mg(OH)_2$ 固體物與帶負電的矽酸離子彼此產生吸引的作用，使得水中矽物種與氫氧化鎂沉澱產生聚合共沈降的作用，而達到去除水中矽酸的目的，藉由此種異電相吸的作用而使其相互靠近，且在此 pH 值水中所形成的顆粒粒徑較大，因而更增加彼此之間作用的機會，推測此即為鎂鹽在高 pH 下對於矽酸具有高處理效果的一大原因。

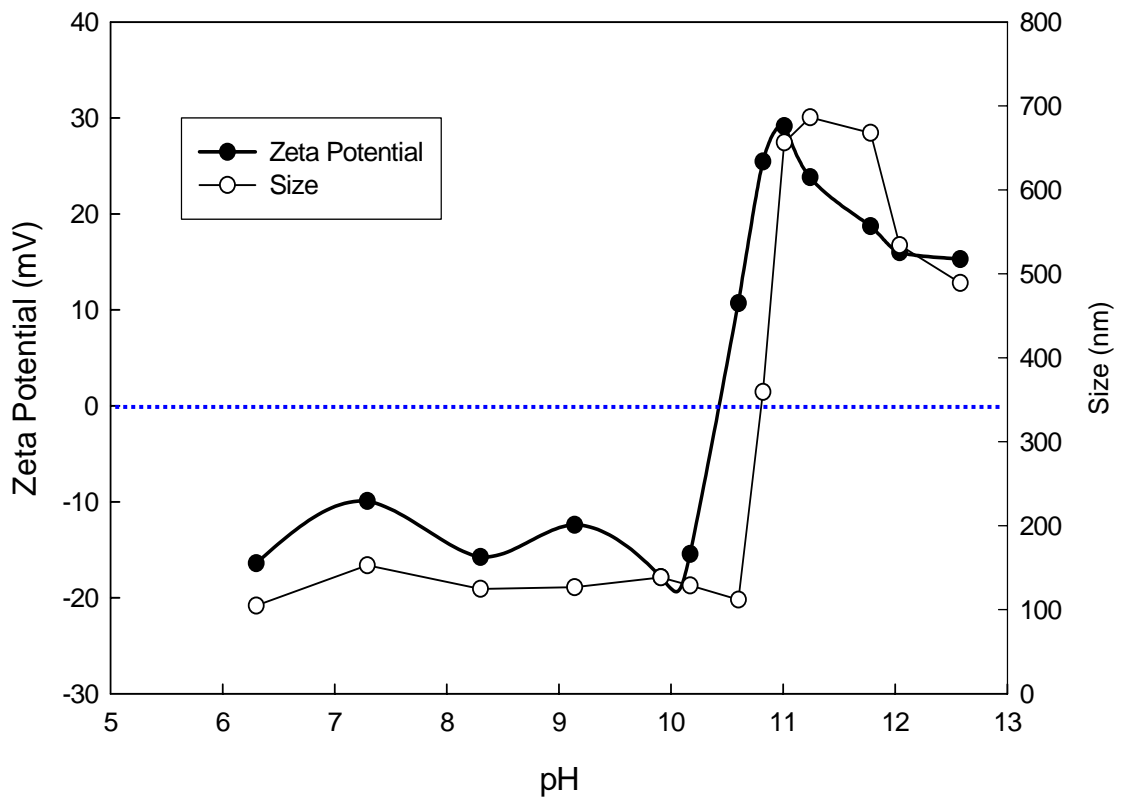


圖 4.2 鎂鹽加藥後之水中顆粒表面界達電位及粒徑與 pH 值之關係
(dosage : 100 mg/L as Mg)



4.2.2 化學混凝試驗最適操作條件

4.2.2.1 混凝劑對矽酸移除操作pH之決定

此實驗目的為決定混凝劑對於水中矽酸移除之最佳操作pH，並瞭解其各混凝劑對矽酸的處理機制及特性。所選用的混凝劑種類為多元氯化鋁(PACl)、硫酸鋁(Alum)及鎂鹽，而PACl及Alum之操作pH值則選定pH 5、6、7、8、9及10，而許多文獻中指出鎂鹽在高pH值下能達到較佳的處理效果，所以鎂鹽則選定pH 5、6、7、8、9、10、11及12來進行試驗，以配製CMP人工原水來處理且固定其加藥量為60 mg/L來進行試驗。

多元氯化鋁對於水中矽酸移除的最佳pH操作範圍於中性及偏鹼性之範圍(見下圖4.3)，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。推測因PACl於中性或偏鹼性的pH範圍中，大多數是以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 存在，而 Al_{13}^{7+} 物種則少數存在，因此除了少部分的 Al_{13}^{7+} 物種是以電性中和的方式來去除水中帶負電的物質，其主要的反應機制是以沉澱網除為主，所以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 與水中之矽酸行聚合反應，且藉由沉澱網除的機制移除水中的silica顆粒，藉由聚合共沈降的作用將水中的顆粒矽及矽酸移除。

而硫酸鋁的對於矽酸的去除之最佳操作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.* (1998b)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，且Brock McEwen提出當水體的pH值低於 $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{am})}$ 的等電位點(pH \approx 8)時，這些帶正電的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 顆粒會與帶負電的顆粒產生相互的吸引進而產生混凝的作用，因此帶負電的顆粒及矽酸離子會吸附於這些帶正電的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉澱物上，此時作用的機制則為異相混凝(hetercoagulation)，因此藉由 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 吸附並共沈降所達到矽酸移除的效果也就越好。但當pH值越高，則水中的鋁物種則形成了帶負電的 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ，此時對於水中的矽酸則無效果，因此當pH大於8以後的矽酸濃度則開始增加、處理效能也就跟著降低。

鎂鹽結果如圖4.4，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 $Mg(OH)_2$ 沉澱物，當超過其溶解度則會有形成 $Mg(OH)_{2(s)}$ 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 $SiO(OH)_3^-$ 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(見圖2.5)，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，藉著共沈降作用並予以移除。但操作pH值增至12時，鎂鹽對矽酸的移除效果卻造成了減半的效果，由4.2.1的結果中得知，雖然已有 $Mg(OH)_2$ 的沉澱物形成，但因為在此高pH值(pH 12)的環境下，水中 $Mg(OH)_2$ 固體物的粒徑較小於pH 11的顆粒粒徑，所以此時 $Mg(OH)_2$ 固體物對於矽酸的去除效果相對地就比較差，且在高pH下水中矽酸的飽和濃度會上升，更使得在此高pH值操作下的矽酸移除效率事倍功半。

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。

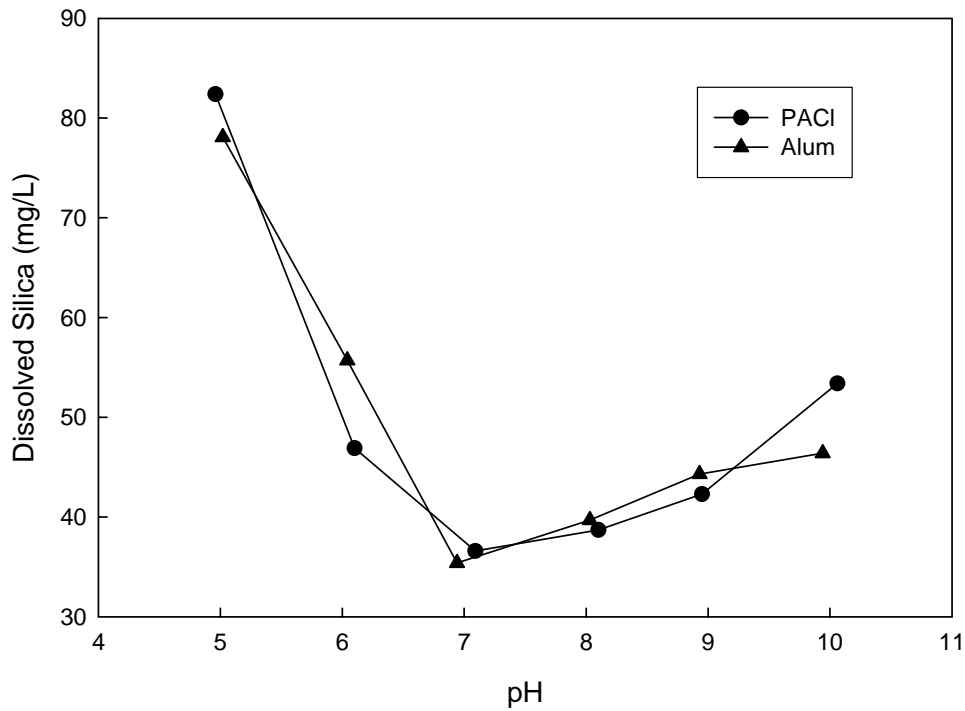


圖 4.3 PACl 及 Alum 加藥處理氧化層人工原水之殘餘矽酸濃度與 pH 之關係
 (由 CMP Slurry 配置人工原水，初始矽酸濃度：83.4 mg/L，原水初始 pH 9.45，Dosage：60 mg/L as Al)

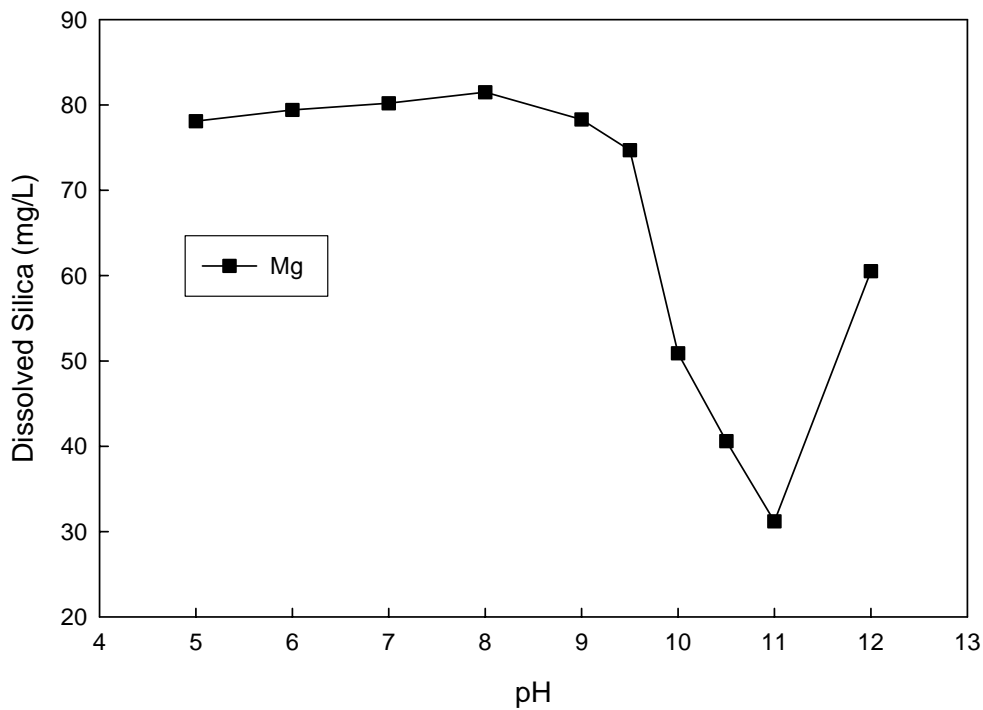


圖 4.4 Mg 鹽加藥處理 CMP 人工原水之殘餘矽酸濃度與 pH 值之關係
 (由 CMP Slurry 配置人工原水，初始矽酸濃度：83.4 mg/L，原水初始 pH 9.45，Dosage：60 mg/L as Mg)

4.2.2.2 移除矽酸最佳混凝劑種類之決定

此實驗中要探討不同混凝劑對於矽酸處理效果的比較，目的是要瞭解何種混凝劑的使用對於矽酸移除最具有經濟實惠的效果，藉此決定出最適矽酸移除之混凝劑。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，X軸為混凝劑所添加的總劑量重(mg/L)，Y軸為此混凝劑對於矽酸移除的成效比率(%)。同等劑量來比較，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，且所產生的污泥量對於後續污泥處置方面所需花費的處理成本相對地也比較高。

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，其優勢原因在於相同加藥劑量處理下，因鎂鹽的分子量低於其他兩者，所以鎂鹽在高pH值下所形成的 $Mg(OH)_2$ 顆粒較其他兩者多出三倍至五倍的數目，且水中的矽酸會於pH 11時會因解離形成帶負電的 $SiO(OH)_3^-$ 離子，此帶負電的 $SiO(OH)_3^-$ 離子會與水中帶正電的 $Mg(OH)_2$ 固體物相互吸引並發生效合作用而共沉降去除，因此對於水中所能處理的矽酸的能力也相對地提升，也達到了矽酸移除的目的。

因此鎂鹽相較於其他二者具有加藥量少且能達到高處理效率的優點，對於在實廠應用上不失為一個很好的矽酸移除之混凝劑使用，所以本研究決定以鎂鹽來作為移除矽酸之最佳混凝劑。

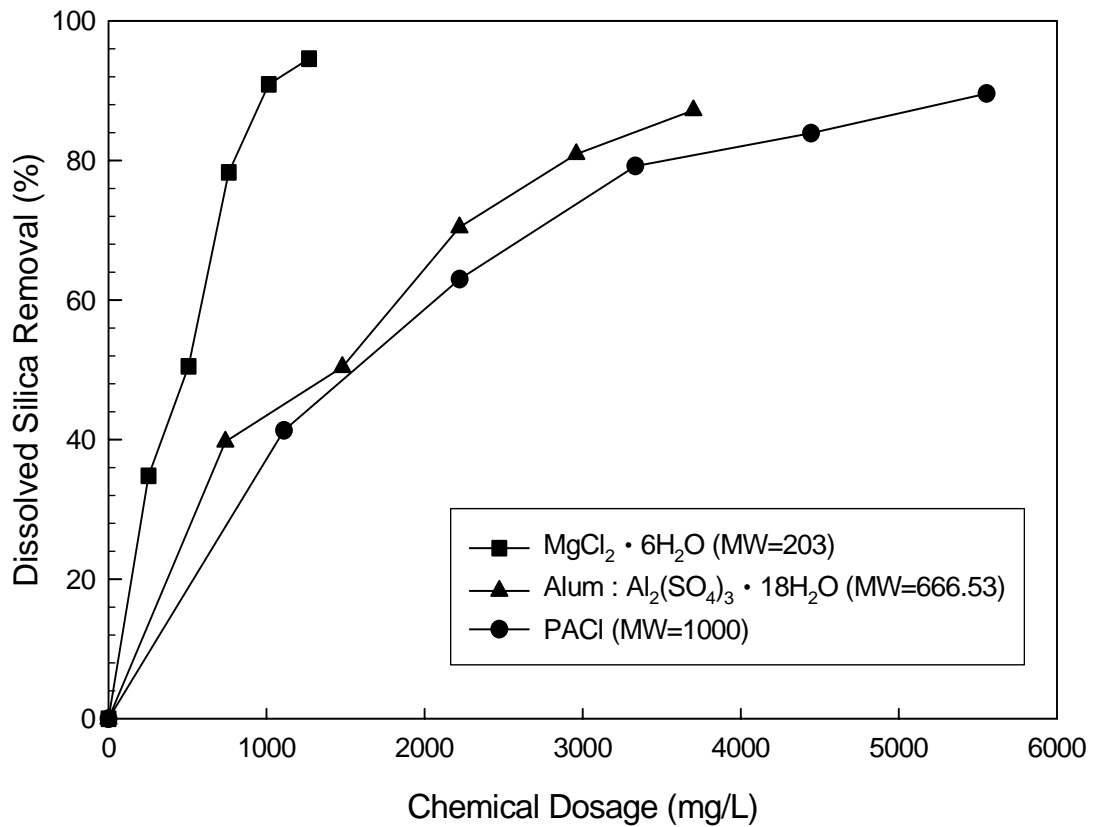


圖 4.5 混凝劑(PACl、Alum 及 Mg 鹽)不同劑量下處理氧化層人工廢水之矽酸去除率
 (由 CMP Slurry 配置人工原水，初始矽酸濃度：83.2 mg/L
 Operational pH of PACl and Alum—pH 7，Mg—pH 11)

4.2.3 鎂鹽不同劑量下對矽酸的處理效率與界達電位變化

本實驗為探討在不同鎂鹽劑量下(0、30、60、90、120 及 150 ppm)進行處理，對於水中物質的界達電位之變化情形，由此從中得知在加入鎂鹽後，水中物質彼此間相互反應的情形。當水中的pH值大於 10 時，此時水中若存在著鎂離子，則鎂離子會與水中的OH基鍵結形成 $Mg(OH)_2$ 固體物，當pH值至 11 時，水中的 $Mg(OH)_2$ 固體物是帶微正電，此時與水中部分帶負電的silica顆粒及解離的 $SiO(OH)_3^-$ 離子因為異電吸引之緣故使其電性中和，水體中顆粒的電荷隨著加入劑量的增加而漸漸由負轉正，且因彼此相互吸引並產生脫水聚合反應，藉著共沈降作用而將水中的矽酸移除。

由圖 4.6 結果中得知，在最初未加入任何鎂鹽劑量時，其界達電位值為極負的來源即為廢水中的silica顆粒表面帶負電及矽酸解離的緣故，使得水體中的物質均勻散佈而不易結合將之移除。當加入 30 ppm的鎂鹽劑量，且操作pH值在 11 時，界達電位值開始增加，由-53.04 mV升至-25.26 mV，且達到 50%的矽酸移除率，但因劑量不足，仍然還有將近 50%帶極負電荷的解離 $SiO(OH)_3^-$ 離子存在，所以水中顆粒的界達電位仍偏向負值；當加入劑量增加至 90 ppm時，矽酸的處理效率已高達 90%，而此時水中大部分帶負電的物質皆與帶正電的 $Mg(OH)_2$ 沉澱物相互吸引中和彼此電荷並產生聚合作用，此時的界達電位趨於電中性，且處理後的矽酸濃度已降至 10 mg/L以下。當鎂鹽劑量提高至 120 mg/L以上時，水中大部分帶負電之物質已與帶正電之 $Mg(OH)_2$ 固體物反應，此時水中存在過多的 $Mg(OH)_2$ 固體物會使得水中界達電位的正值持續增加，而對矽酸處理也達到高移除率的效果。

所以本實驗證實出鎂鹽對於水中矽酸的處理反應過程中的確利用彼此電性的關係，使之相互吸引靠近並進而相互反應，由此反應機制利用鎂鹽將水中的矽酸一併予以共沈降去除之。

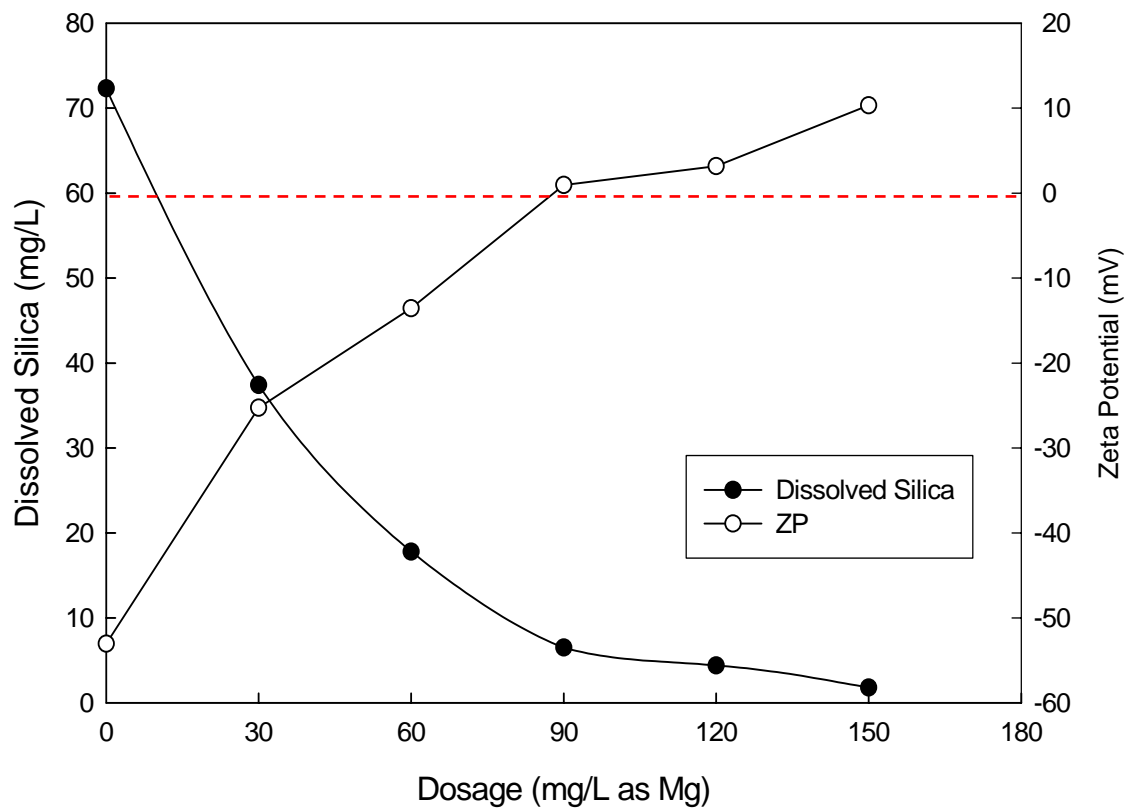


圖 4.6 鎂鹽不同劑量下處理氧化層人工廢水之殘餘矽酸濃度與所形成顆粒表面之界達電位

(由 CMP Slurry 配置人工原水，初始矽酸濃度：72.8 mg/L，操作 pH 11)

4.3 混凝操作對薄膜超過濾的影響

研磨漿液中的顆粒極小，顆粒粒徑約為 100 nm 左右的範圍，是屬於奈米等級的顆粒，且這些顆粒在水中的穩定性極高，不容易將之去除，所以更別說是存在水中之溶解態的矽酸。所以本研究利用鎂鹽來移除水中矽酸，配合薄膜過濾處理，探討鎂鹽對於矽酸的處理效能及處理後經薄膜過濾後對薄膜通量的影響。

4.3.1 鎂鹽混凝處理後對薄膜通量的影響

為瞭解鎂鹽不同劑量下處理氧化層人工廢水中之矽酸，對於後續薄膜長時間過濾下之通量改變狀況及水中顆粒對於通量衰減的影響，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；二為當劑量為 0 ppm 時，薄膜進流水中的顆粒即為氧化層研磨漿液中研磨砥粒，粒徑約為 150 nm 左右，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，將顆粒粒徑放大超過 100 倍(見圖 4.8)，水中顆粒的重量也就增加，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。當加入劑量由 30 ppm 增加至 150

ppm時，因為產生的固體物濃度增加之關係，在量測水中粒徑大小時就會導致顆粒與顆粒之間的距離相當靠近，使得量測出的粒徑大小會有些增大的結果，所以圖 4.8 中結果顯示，當劑量增加越多，在水中所形成的顆粒粒徑越大，當劑量為 30、90 及 150 ppm 時的顆粒平均粒徑為 13.46、22.58 及 36.93 μm ，且因加入劑量增加的關係，可能會使得水中所形成的顆粒與顆粒間彼此聚集結合，導致顆粒體積更大、重量更重，使得過濾時膜上顆粒的掃除效率更差，在薄膜上 fouling 的程度更嚴重，因此才會造成薄膜通量衰退隨著劑量的增加而增加。

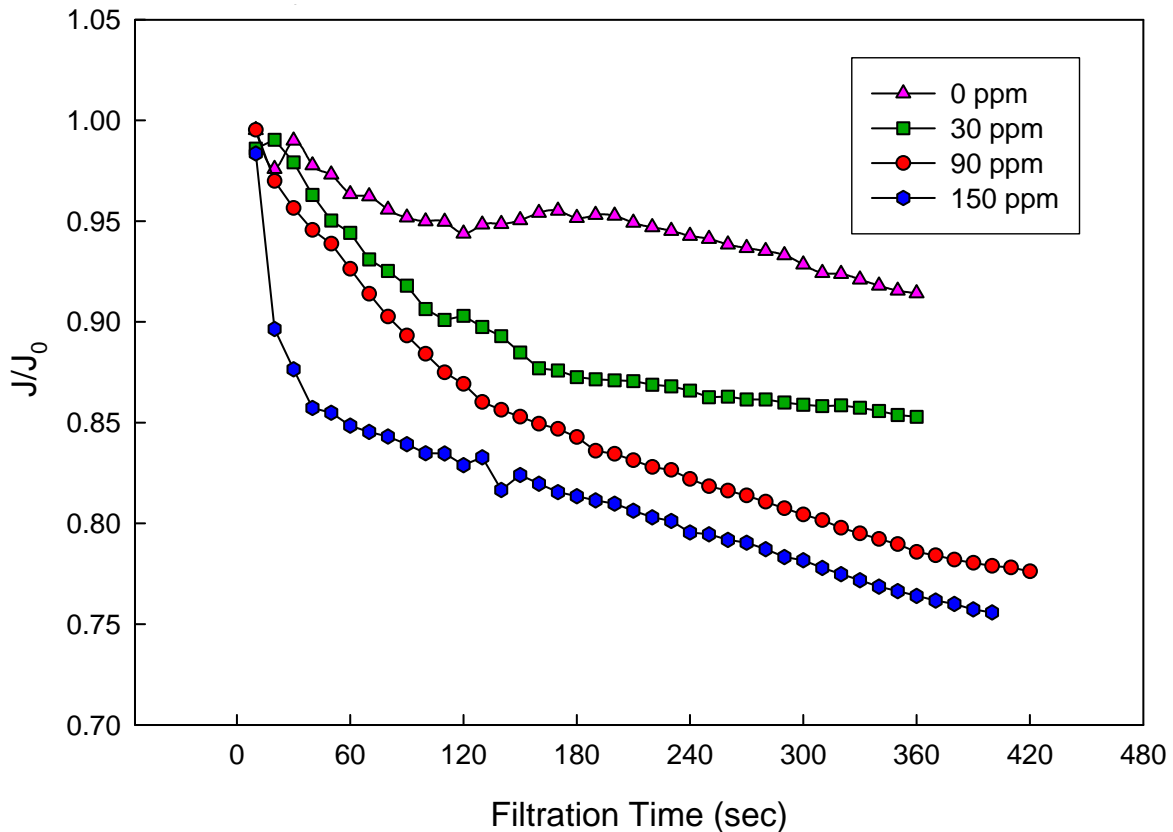


圖 4.7 氧化層人工廢水以鎂鹽於不同劑量下處理後之薄膜過濾通量變化 (由 CMP Slurry 配置人工原水，操作 pH 為 11)

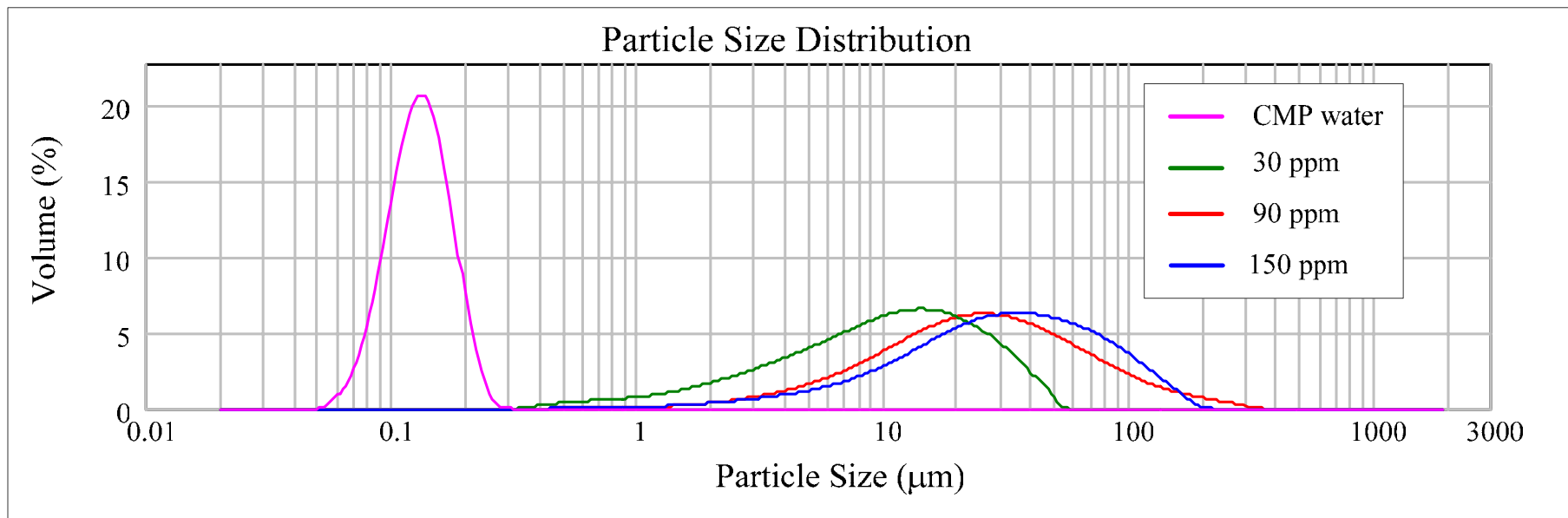


圖 4.8 以鎂鹽來處理氧化層人工廢水之劑量對所形成顆粒粒徑之關係

劑量	0 ppm	30 ppm	90 ppm	150 ppm
粒徑 (μm)	0.13	13.46	22.58	36.93

4.3.2 鎂鹽不同劑量下對矽酸的移除效率及其矽酸對吸附於薄膜表面的關係

此實驗利用鎂鹽在高pH值下對於矽酸的高處理效果，探討不同劑量下處理並搭配薄膜超過濾處理程序對於矽酸的移除效果，以及薄膜進流之矽酸對薄膜造成的影響。由圖 4.9 結果中得到，加入不同的鎂鹽劑量處理後之矽酸濃度對初始水樣中矽酸濃度的移除比率會隨著鎂鹽劑量的增加，而矽酸的移除效果也就越大，當加藥劑量為 90 mg/L as Mg時，混沉實驗完成後上澄液之矽酸移除率已達 80% 的效果，再經過薄膜過濾後的出流水矽酸移除效率甚至高達 90%，由此可見所加入的鎂鹽劑量越多，在水中所能產生的 $Mg(OH)_2$ 固體物含量也越多，因此對於矽酸移除的效果也就越高，進而經薄膜過濾後之出流矽酸濃度也就更低。

而前處理完成之矽酸移除率與經薄膜過濾後之矽酸移除率間的差距，即為矽酸在過濾時吸附在薄膜表面上的緣故，才使得出流水中的矽酸濃度會低於進流時的矽酸濃度，下圖 4.10 經鎂鹽前處理後之不同矽酸濃度進流薄膜過濾後，為經而右側 Y 軸則為進流薄膜之矽酸吸附於薄膜表面的情形。

因為此薄膜為聚醚砜(PES)的材質，是一種改良式之親水性膜材，所以當水中有親水性溶解物質存在時，就很容易吸附在薄膜表面上，所以當進流水質中有矽酸存在時，就會有部分的矽酸在過濾時會吸附在薄膜表面而滯留於薄膜系統中，因此在出流水質所檢測出來的矽酸值會比混凝處理後之水中殘餘矽酸濃度還低，所以再經過薄膜這道處理程序後所得之矽酸的移除效果也就大大地增加。而在混凝實驗完成後所得的矽酸移除率與經薄膜過濾後之所得矽酸移除率，這之間的比率差距即為矽酸吸附於薄膜表面上的緣故所造成，以未經處理的 CMP 人工原水(矽酸濃度為 73.4 mg/L)直接進流薄膜過濾，利用 Mass balance 質量平衡的方式來計算得到矽酸吸附在薄膜上的量約為 33.3 mg/L，而當進流薄膜矽酸的濃度為 25.6 mg/L，則矽酸吸附在薄膜上的量降至 12.9 mg/L，甚至當進流矽酸濃度低於 10 mg/L，其矽酸吸附在薄膜上的量更是低於 3 mg/L。

若矽酸吸附在薄膜表面上的量越多，此對於薄膜本身即造成傷害，如此長期的吸附沉積情況下，久而久之就會造成嚴重的薄膜結垢問題。所以若能將進流薄膜之矽酸濃度降低，則滯留於薄膜中的矽酸量也就越少，這樣的結果在往後的長期過濾處理下，對於薄膜產生結垢的問題就會得到舒緩，甚至可以延長薄膜使用壽命。



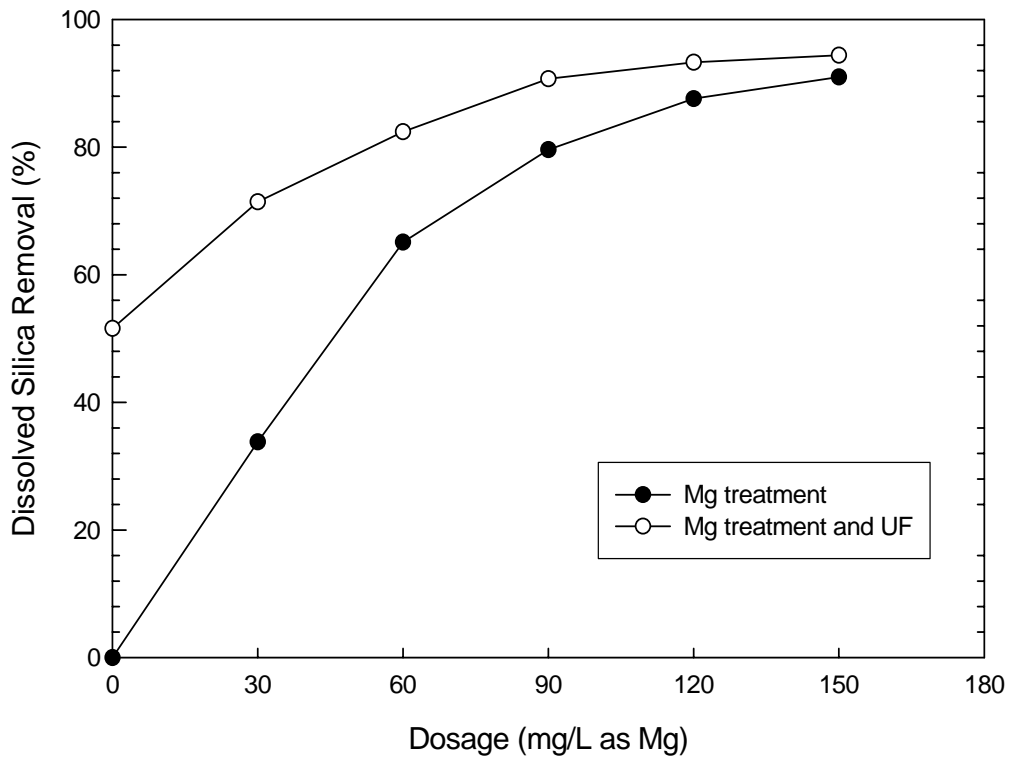


圖 4.9 不同鎂鹽劑量下處理氧化層人工廢水及薄膜過濾後之矽酸去除效率
(由 CMP Slurry 配置人工原水，操作 pH 為 11，初始矽酸濃度：73.4 mg/L)

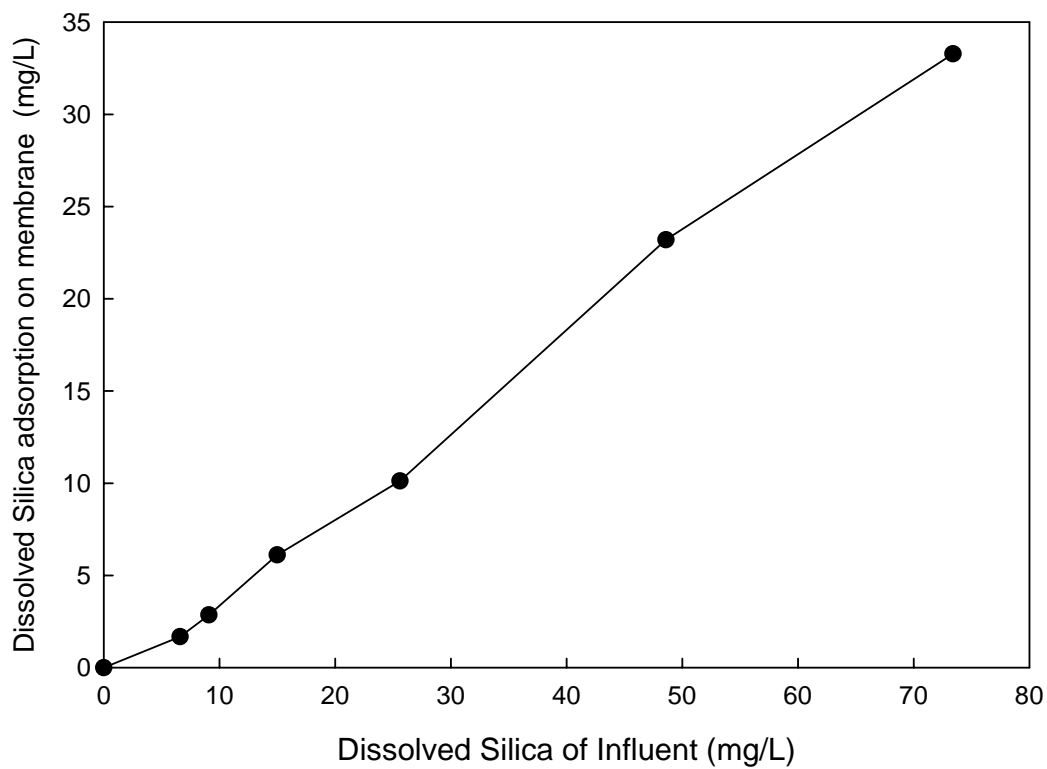


圖 4.10 進流矽酸濃度與薄膜吸附量之關係

4.3.3 鎂鹽混凝處理對於薄膜過濾滲出液之矽酸濃度變化之影響

於本實驗中為探討經混凝處理後經薄膜長時間過濾時，對於出流矽酸濃度是否會因過濾時間而改變，並藉此評估此過濾單元是否具有可行性。在不同鎂鹽劑量(0、30、60、90、120 及 150 ppm)下混凝處理後，直接進流薄膜中進行過濾，在每隔一固定時間於出流水口取樣，進行矽酸濃度的分析，觀察其矽酸濃度的變化情形。

由圖 4.11 的結果發現，隨著過濾時間的增加，出流水中之矽酸的濃度變化並不大，皆能持續保持穩定的出流矽酸濃度標準，且不管在何種劑量下處理所得之初始進流矽酸濃度值的高低，在經過薄膜長期過濾後仍能將出流矽酸濃度維持在一定的平穩狀態，並不會有高低起伏的濃度變化情形出現，表示利用此薄膜過濾來當作一處理單元程序，是可以達到一個平穩的處理功效，對於整個處理程序能夠維持很穩定的處理狀態。

其中在 0 ppm 的鎂鹽劑量處理下，因為進流薄膜的矽酸濃度較高(約為 79.2 mg/L)，且出流水值的 pH 值與進流之 pH 值並無改變，導致薄膜經過一段長時間的過濾後，吸附於薄膜表面的矽酸可能又再析出，使得在出流水中的矽酸值有較明顯增加的趨勢，造成濃度上升的幅度較高；而以高劑量處理下所進流薄膜的矽酸濃度較低，在持續進流處理時，可能於薄膜表面析出的矽酸量低於薄膜吸附量，所以可以達到一個很穩定的處理水平標準。

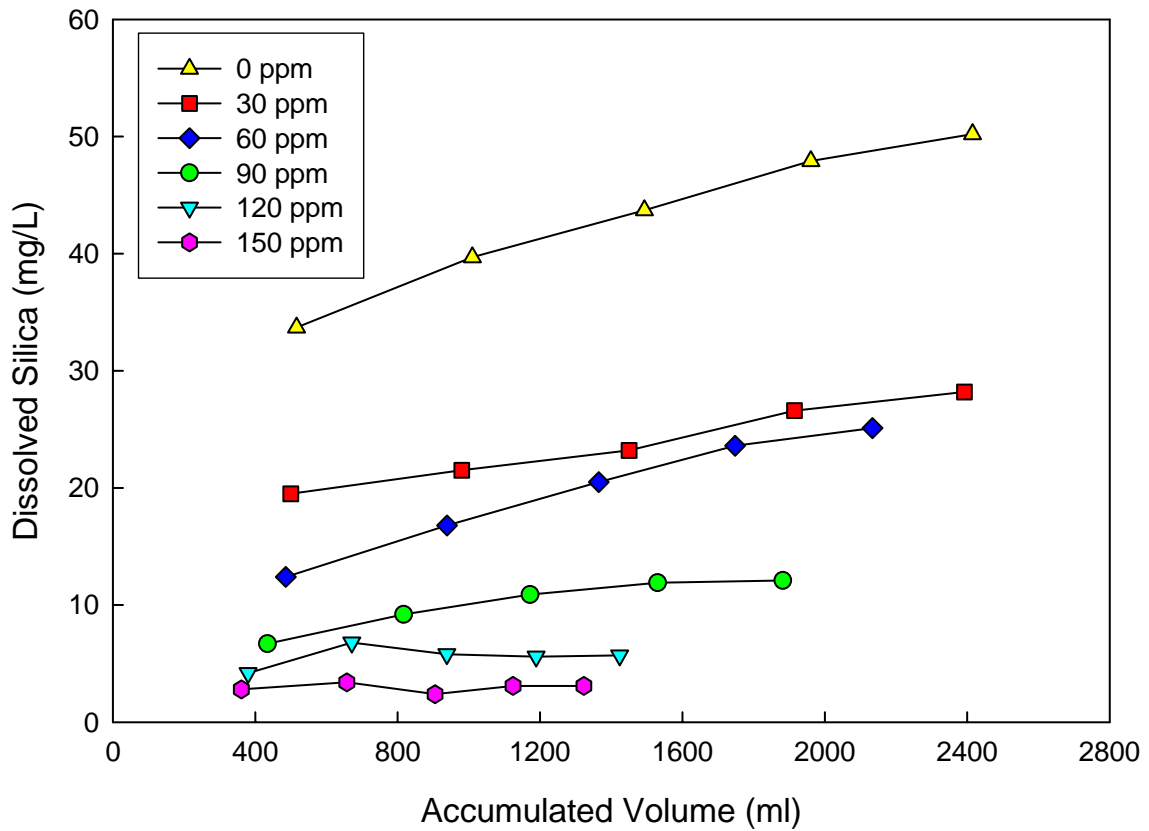


圖 4.11 鎂鹽不同劑量處理氧化層人工廢水經長期薄膜過濾對矽酸濃度變化之關係
 (由 CMP Slurry 配置人工原水，操作 pH 為 11，初始矽酸濃度：73.4 mg/L)

4.3.4 鎂鹽混凝前處理配合薄膜過濾處理之效益

對於利用鎂鹽當作廢水進流薄膜的前處理方法，對於薄膜通量來說，由 4.3.1 節的結果中提到，廢水直接進流薄膜對薄膜通量的影響比利用鎂鹽來進行前處理後再直接進流薄膜過濾對通量的影響要來的小，由此結果得到利用前處理的這個方法對於薄膜通量改善並沒有很大的幫助，甚至有可能更差。此外，因為此薄膜為改良親水性的材質，所以對於水中的親水性物質在過濾時會很容易吸附上去，很可能會造成薄膜結垢的問題，所以於 4.3.2 節的結果中發現，薄膜進流中若存在矽酸，則矽酸會吸附在薄膜表面上，經過長時間過濾可能會造成薄膜結垢的問題，一旦在薄膜上形成結垢，就很難將之去除，若要清除則必須以高溫強鹼的方式來進行清洗，這無非對於薄膜即是一種傷害。

但是以不同角度來看，其實利用此方式來去除廢水中的矽酸，在成本比較上是有其裨益之處，現今的自來水費用便宜，若以自來水作為工業次級用水使用，其成本大約 10 元/噸，若是可以將水質處理至軟水的補水或是可以納入純水系統的水質，這之間將近 30~40 元/噸的成本差距。以經濟效益的觀點來看，矽酸的問題勢必要解決，不然矽酸至後段 RO 處理系統要達到高回收率的要求，必定只能採用 HERO 處理程序，是相當耗費成本的處理；若不以 HERO 程序來處理，而以傳統 RO 程序來處理，則 RO 回收率必定會限制在矽酸的因素上。所以不只是利用前處理或是利用薄膜本身來移除矽酸，以回收角度來看，將矽酸移除還是具有經濟效益的方法，若單單利用此薄膜來製造次級用水，光用薄膜處理的成本，一噸水就佔了約 3~4 元，再加上最初設備的投資及藥品的費用，其加總起來的成本可能會超過自來水(10 元/噸)的成本。因為如此，若要利用薄膜來處理，就要朝向較高價值的水質來製作，也就是若能在進流 RO 處理程序前將水中矽酸移除越多越好，因此若能在前處理時提升矽酸的移除效果，且在長期過濾下對於矽酸的控制能夠維持一定的水準，則對於後續 RO 處理程序越有助益。

利用鎂鹽前處理方式配合薄膜過濾來對於廢水中矽酸的處理，此方法的優點在於氧化層 CMP 廢水之初始 pH 值即在 9~10 之間，所以混凝在前處理時不需加入過多的酸鹼以調整 pH 值，且處理後以薄膜過濾後，只需將出流水調至中性 pH 範圍即可，所以導電度並不會增加太多，對於後續 RO 程序也不會造成太大的操作負擔。



4.3.5 鎂鹽配合 EPACl 處理氧化層 CMP 廢水

利用鎂鹽來進行處理時，所形成的 $Mg(OH)_2$ 固體物比一般混凝劑(PACl或Alum)所形成的膠羽要來的小且輕許多，且其沉降的特性較差，比較不易沉降下來，單純以此方法處理，若是以沉澱池單元來予以固液分離，其水力停留時間必須增加才能達到較佳的分離效果。因為EPACl在高pH下仍然具有相當高的聚合鋁及膠體鋁比率，且加入水中後水解的程度不高，並不會消耗水中的鹼度而降低水體的pH值，所以對於鎂鹽對矽酸的處理之最適pH範圍並不會有太大的變動影響，且其本身含有高含量之 Al_2O_3 的成分，對於水中矽酸亦為相當好的吸附劑。因此利用EPACl配合鎂鹽進行前處理來探討水中矽酸的移除效果，另外以不同薄膜過濾方式對於直接進流薄膜過濾的通量變化進行探討。

由表 4.2 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%，但沉降的速度緩慢，於水中所形成之顆粒粒徑約為 50 ~ 55 μm ；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，水中顆粒粒徑約 257.69 μm ，與鎂鹽所形成的固體物顆粒粒徑大小相差約 8 ~ 9 倍之多(如圖 4.12)，因為在處理過程中可能鎂鹽及EPACl會各自去抓水中的矽酸，EPACl帶正電的的 Al_{13} 先中和水中帶負電的物質，將水中物質的電性趨近於電中性，且 Al_{13} 具有架橋的作用，可使水中顆粒聚集變大後，一併從水中沉降下來，在此方面EPACl就為擔任混凝劑的角色；另一方面EPACl可能會包覆或連結水中的 $Mg(OH)_2$ 固體物，在沉降時能夠快速與小顆粒一起共沉降下來，在此EPACl即為助凝劑的功效。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，並對其沉降特性的改善有相當大的幫助。

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 4.13，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。且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，於進流過濾時需要更大的動力才能將其由底端向上掃除而隨著濃縮液排出，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(見圖 4.14)，鎂鹽配合 EPACl 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，且也有文獻提出，當水中顆粒粒徑放大，不僅對於薄膜通量有所改善，且對於反沖洗後的清水通量也有較高的回復率 (陳，2004)。

因此利用 EPACl 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。

表 4.2 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

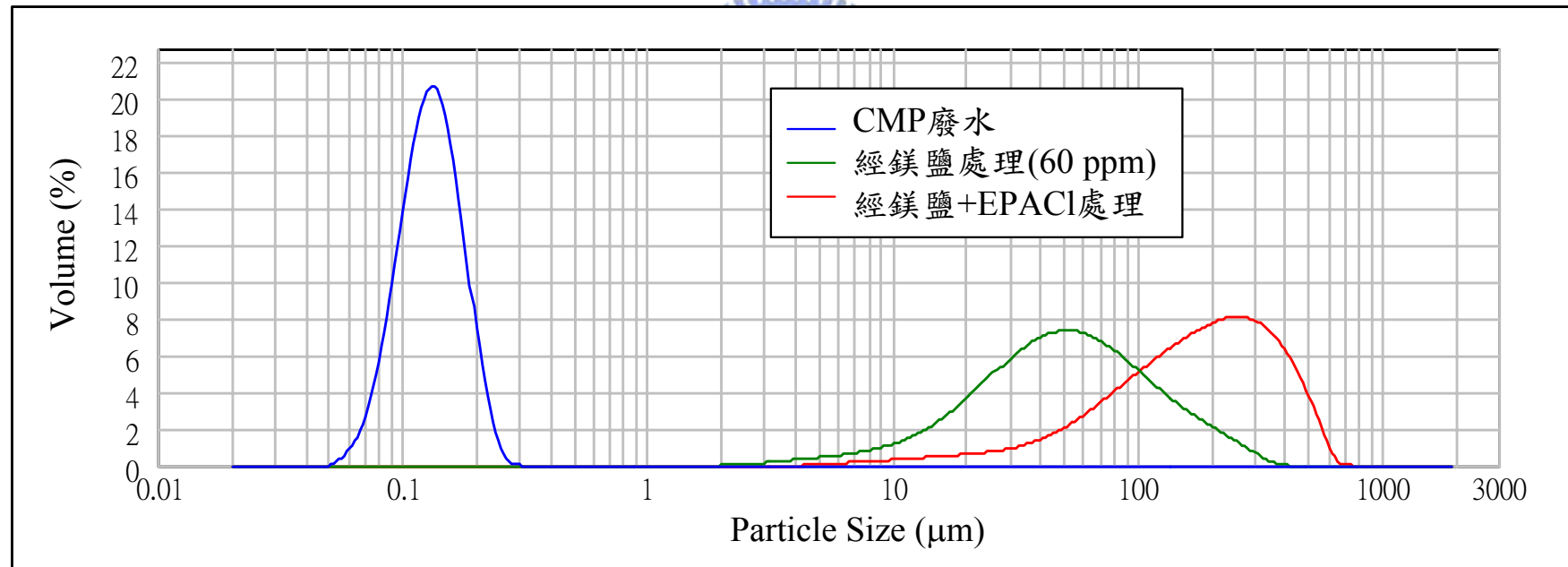


圖 4.12 鎂鹽及配合 EPACl 處理氧化層人工廢水之水中顆粒粒徑分佈

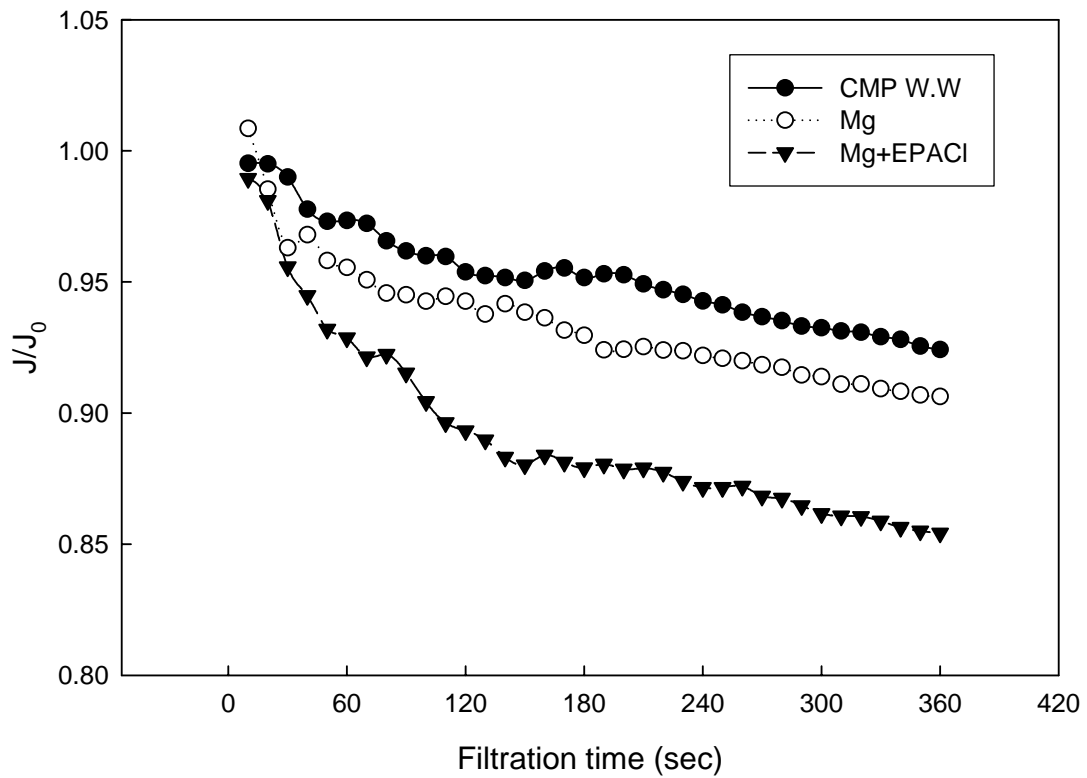


圖 4.13 鎂鹽配合 EPACl 處理對 Cross-flow 式薄膜通量之變化

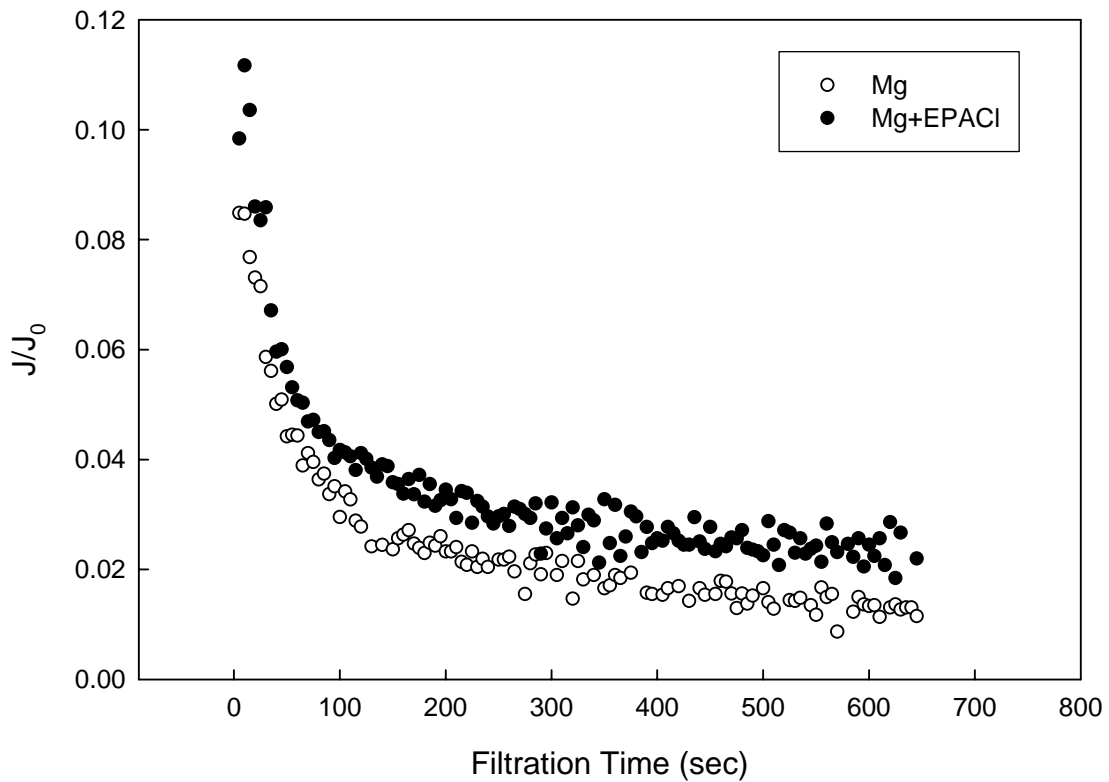


圖 4.14 鎂鹽配合 EPACl 處理對 Dead-end 式薄膜通量之變化

4.4 ROSA程式模擬計算—不同矽酸去除率之水回收率與SiO₂飽和度之關係

本研究以鎂鹽前處理後經薄膜過濾後之出流矽酸濃度，利用 ROSA 程式在 single-stage 的處理程序中模擬不同 RO 回收率與二氧化矽飽和度(即矽酸溶解度)之關係，藉由模擬結果可得知將薄膜出流矽酸處理在那個範圍內方能使實廠 RO 處理程序無積垢之虞，並可提升實廠 RO 處理的操作效率，降低操作成本。

利用 ROSA 程式來模擬換算出不同的去除率下，所要求的薄膜回收率與二氧化矽飽和度之間的關係。由表 4.3 中得知，當薄膜回收率設定為 30% 時，而矽酸未經鎂鹽之前處理及薄膜過濾即直接進流 RO 處理程序予以進行水回收處理時，其二氧化矽飽和度為 74.67%，並不會導致有薄膜積垢的問題產生；但當回收率的設定提高時，若此時回收率提高為 50% 或 70% 時，其經 ROSA 程式模擬得到的二氧化矽飽和度分別為 104.43% 和 173.75%，此已超過正常飽和度的範圍，這樣就會產生很嚴重的薄膜積垢問題，更別說是要達到回收率 90% 的要求了。當矽酸去除率增加為 10% 時，薄膜回收率可提高至 50%，其二氧化矽飽和度為 93.99%，低於會造成薄膜積垢之標準；而當再提高矽酸去除率至 70% 時，即使薄膜回收率的設定要求為 90%，二氧化矽最大飽和度為 79.15%，並不至於有積垢現象產生。而下圖 4.15 為不同矽酸去除率下，薄膜回收率與 SiO₂ 飽和度之關係，當未經任何前處理的原水，若薄膜回收率控制在 47% 以下，則薄膜並不會有積垢之虞；反之若薄膜回收率大於 47%，則二氧化矽會因超過溶解度而開始溶出造成薄膜的積垢並影響其操作效率。由圖中亦知，若矽酸去除率提高至 10~50% 時，則薄膜回收率亦可提高至 52~77%，當去除率高達 70% 時，就算薄膜回收率要求提高至 90%，也不會造成二氧化矽的溶出而造成薄膜的阻塞，亦不會影響到 RO 的處理成效。

所以利用圖 4.15 的結果可以得到最適合的薄膜操作模式，先設定所欲達到之薄膜回收率範圍，再回推所需達到的矽酸去除效率，此矽酸去除效率即為經前處理後經薄膜過濾之出流水質結果，接下來若欲達到此處理成效則必須在前處理時達到最適操作效果，可由下圖 4.16 中回推得到前處理時所需加入的鎂鹽劑量，若要求的薄膜回收率為 70%，則不造成薄膜積垢問題的最小矽酸去除率為 50%，再由圖 4.16 的結果中回推當矽酸去除率為 50%時，則在進流薄膜的前處理至少必需加入鎂鹽約為 40 mg/L 的劑量，才可達到所要求的矽酸去除效率，因而在 RO 處理程序中才不至於發生薄膜積垢的問題。

表 4.3 不同水回收率與矽酸去除率下之SiO₂飽和度

矽酸去除率(%) \ 水回收率(%)	0	10	30	50	70	90
10	58.11	52.3	40.68	29.05	17.43	5.81
30	74.67	67.2	52.27	37.33	22.4	7.47
50	104.43	93.99	73.11	52.21	31.33	10.44
70	173.75	156.39	121.65	86.88	52.13	17.38
90	306.21	237.44	184.69	131.9	79.15	26.38

※ 初始矽酸濃度：65.4 mg/L as SiO₂，RO Operational pH 7.6

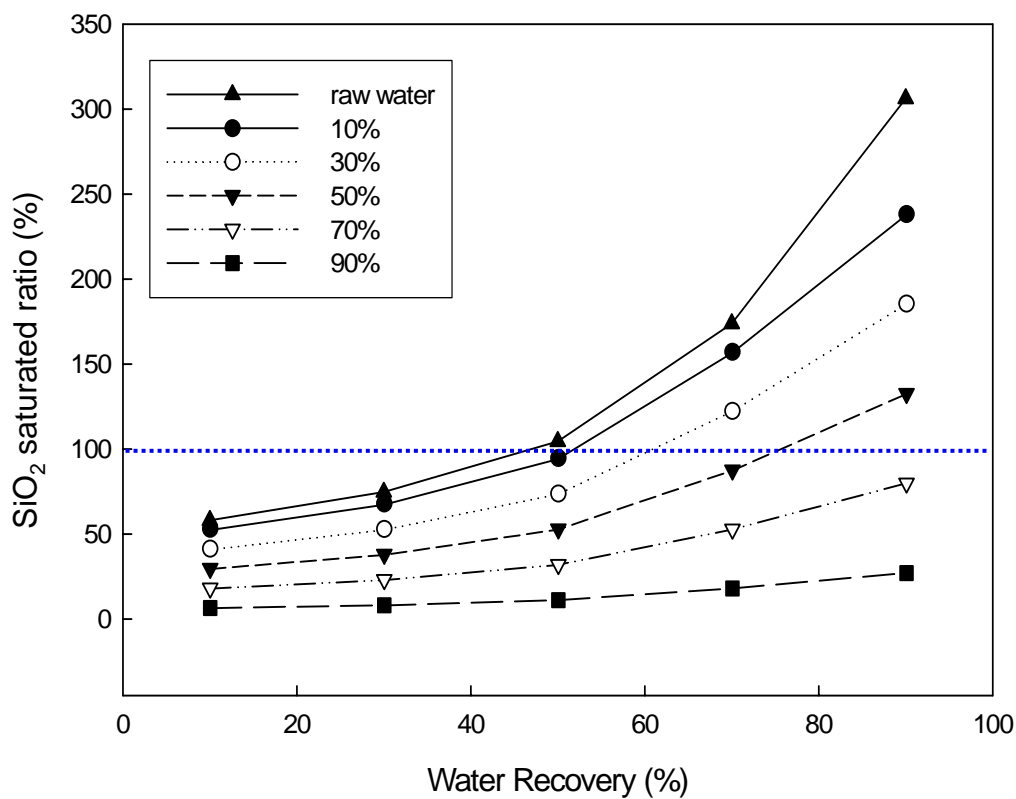


圖 4.15 不同矽酸去除率下，水回收率與SiO₂飽和度之關係圖

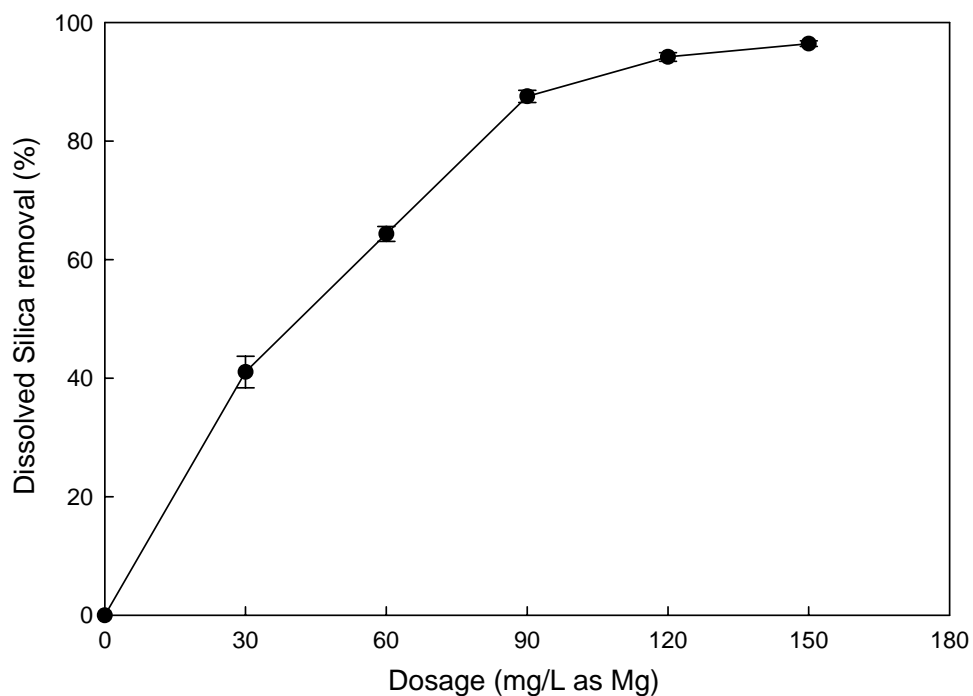


圖 4.16 薄膜滲出液之矽酸移除率與加藥劑量之關係

(由 CMP Slurry 配置人工原水，操作 pH 11，初始矽酸濃度：67.8 mg/L)

4.5 矽酸移除之最佳操作處理策略

總結以上研究結果，為去除 CMP 廢水中之矽酸，以避免矽酸對後續薄膜及 RO 操作系統造成結垢等問題而影響其處理效果，在此本研究提出矽酸移除處理策略之 Process 組合方式(如圖 4.17)，以供實廠操作上給予參考應用。

進流的CMP氧化層廢水的pH值約為 9.5 左右，此時利用鎂鹽在高pH下(pH 10 ~ 11)對含有矽酸的廢水進行混凝前處理，以ROSA程式模擬出的結果，依據所需的RO水回收率及SiO₂飽和度限值之關係來換算前處理的矽酸移除率，再來反推於前處理時須加入的鎂鹽劑量。若是後續是直接利用Cross-flow式UF過濾單元來進行操作，則建議不另加入EPACl混凝劑，即單以鎂鹽來進行處理後，直接進流Cross-flow式UF過濾，不但可將其固液分離、亦可降低出流的矽酸濃度值，但加藥量多寡對於矽酸移除效果及薄膜通量造成不同的影響，大約持續操作 30 分鐘，即進行反沖洗 1 ~ 2 分鐘，操作處理回收率約維持在 55 ~ 70%左右。若在前處理時欲加入EPACl，不但有助於矽酸的移除效果提升，且會放大水中的顆粒使其沉降效果佳，此時建議利用沉澱池予以固液分離後，經沉澱後之上澄液可再經簡易的過濾設備去除水中微小顆粒後進入RO處理系統進行處理；若不欲經過沉澱處理者，則建議利用Dead-end式MF薄膜過濾系統進行操作處理，水中顆粒的放大有助於通量的提升且易可達到固液分離的目的，其滲出水可直接排入RO系統繼續進行處理，其RO滲出水即可收集導入冷卻用水系統或是製程用水系統中再利用。

此即為對於 CMP 廢水中矽酸移除的操作處理策略，若能應用上述建議來對水中的矽酸進行處理，是可以達到移除矽酸的目的，亦可達成水回收再利用的目標，對於實廠的處理操作成效及水回收再利用之利潤具有極大的幫助。

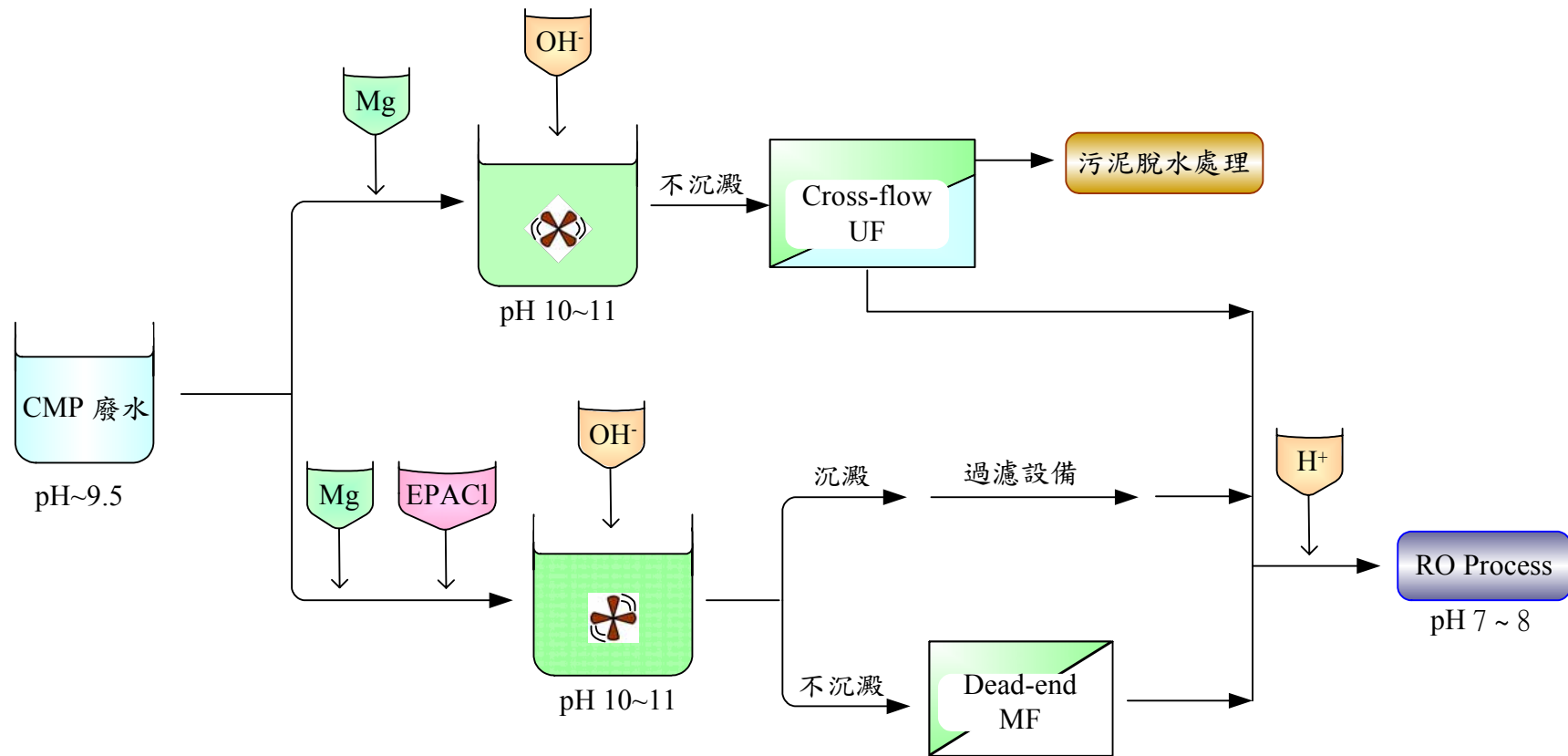


圖 4.17 矽酸移除之最佳操作處理策略

第五章 結論與建議

5.1 結論

1. 鎂鹽混沉處理矽酸之效果優於PACl、Alum對矽酸之處理效果，尤其鎂鹽在高pH值(pH 11)下形成 $Mg(OH)_2$ 固體物帶正電，對於水體中帶負電荷的矽酸具有更好的去除效果。
2. 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。
3. 同時添加鎂鹽及 EPACl 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。
4. 利用 ROSA 程式模擬出的結果，若前處理將矽酸移除越多，則可於 RO 操作時得到越高的水回收率，可回推利用鎂鹽前處理時所需加入的劑量。
5. 對於矽酸移除提出一套處理程序，主要利用鎂鹽混凝前處理再配合後續的薄膜過濾或混沉處理，其滲出液或上澄液即可導入 RO 操作系統中進行處理，不但達到移除水中之矽酸成分，亦可達到水回收再利用之目標。

5.2 建議

1. 對於 PACl 及 Alum 對移除矽酸的部分可以再深入進行研究，並可對其進行探討與鎂鹽之間的差異性作其比較。
2. 對鎂鹽及矽酸反應後所產生的沉澱物進行 XRD 晶相分析，並徹底了解鎂鹽與矽酸之間的細部反應機制。
3. 探討矽酸吸附於薄膜表面的程度與薄膜本身的親疏水性是否有所關係，利用不同性質之薄膜進行試驗(如：疏水性薄膜)。

參考文獻

- Ben Sik Ali, M., Hamrouni, B., Bouguecha, S. and Dhahbi, M. (2004). Silica removal using ion-exchange resins. *Journal of Desalination*, Vol. 167, pp. 273-279
- Booster, J. L., Van Sandwijk, A. and Reuter, M. A. (2003). Conversion of magnesium fluoride to magnesium hydroxide. *Journal of Minerals Engineering*, Vol. 16, pp. 273-281
- Bourgeois, K. N., Darby, J. L. and Tchobanoglous, G. (2001). Ultrafiltration of Wastewater : Effect of Particles, Mode of Operation, and Backwash Effectiveness. *Journal of Water Research*, Vol. 35, No. 1, pp. 77-99
- Bremere, I., Kennedy, M., Mhyio, S., Jaljuli, A., Witkamp, G. J. and Schippers, J. (2000). Prevention of silica scale in membrane system : removal of monomer and polymer silica. *Journal of Desalination*, Vol. 132, pp. 89-100
- Browne, S., Krygier, V., O' Sullivan, J., and Sandstrom, E. L. (1999). Treating Wastewater from CMP Using Ultrafiltration. *Journal of Micro*, Vol. 7, No. 3, pp. 77-82
- Duan, J. and Gregory, J. (1996). Influence of soluble silica on coagulation by aluminium sulphate. *Journal of Colloids and Surfaces*, Vol. 107, pp. 309-319
- Duan, J. and Gregory, J. (1998). The influence of silicic acid on aluminum hydroxide precipitation and flocculation by aluminum salts. *Journal of Inorganic Biochemistry*, Vol. 69, pp. 193-201
- Faust, S. D. and Aly, O. M. (1999). Chemistry of Water Treatment 2nd Edition – Chap. 6. Removal of Particulate Matter by Coagulation. *LEWIS*.
- 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. *Journal of Applied Geochemistry*, Vol. 18, No. 10, pp. 1597-1612.
- Golden, J. H., Small, R., Pagan, L., Shang, C. and Raghavan, S. (2000). Evaluating and treating CMP wastewater. *Semiconductor International*, Oct., pp. 85-98
- Iler, R. K. (1979). The Chemistry of Silica – Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry. Chap. 1-3. *John Wiley & Sons*.
- Nakastuka, S., Nakate, I., and Miyano, T. (1996). Drinking Water Treatment by Using Ultrafiltration Hollow Fiber Membrane. *Journal of Desalination*, Vol. 106, No. 1-3, pp. 55-61

Ning, R. Y. (2002). Discussion of silica speciation, fouling, control and maximum reduction. *Journal of Desalination*, Vol. 151, pp. 67-73

Nurdogan, Y., Goldman, E. and Dawes, S. S. (1998). Optimizing chemical treatment of a power plant water softener. *Journal of Water Science and Technology*, Vol. 38, No. 4-5, pp. 347-354.

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

Raghavan, S., Sun, Y., and Baygents, J. C. (1999). Treatment Strategies for Wastes from CMP Operations. *International Conference on Wafer Rinsing, Water Reclamation and Environment Technology for Semiconductor Manufacturing*. pp.1-18

Roques, H. (1996). Chemical Water Treatment : Principles and Practice – Chap. 8. Silica Removal.

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

Sheikholeslami, R., and Tan, S. (1999). Effects of water quality on silica fouling of desalination plants. *Journal of Desalination*, Vol. 126, No. 1-3, pp. 267-280

Sheikholeslami, R. and Bright, J. (2002). Silica and metals removal by pretreatment to prevent fouling of reverse osmosis membranes. *Journal of Desalination*, Vol. 143, pp. 255-267

Sheng. H. Lin and Chung R. Yang (2004). Chemical and physical treatments of chemical mechanical polishing wastewater from semiconductor fabrication. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B108, pp. 103-109

Simon J. and Bruce, J. (2003). Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-use. Chap. 4. *Elsevier Advanced Technology, The Boulevard, Langford Lane, and Kidlington*

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*, Vol. 31, No. 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*, Vol. 31, No. 3, pp. 462-464

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. *Journal of Geothermics*, Vol. 32, No. 1, pp. 47-61

Walter Den and Chihpin Huang (2005). Electrocoagulation for removal of silica nano-particles from chemical-mechanical-planarization wastewater. *Journal of Colloid and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects*, Vol. 254, pp. 81-89

Yokoyama, T., Ueda, A., Kato, K., Mogi, K. and Matsuo, S. (2002). A Study of the Alumina—Silica Gel Adsorbent for the Removal of Silicic Acid from Geothermal Water : Increase in Adsorption Capacity of the Adsorbent due to Formation of Amorphous Aluminosilicate by Adsorption of Silicic Acid. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 252, pp. 1-5

李文亮等，半導體業 CMP 廢水處理回收再利用實例介紹，工業污染防制工程實務技術研討會，pp. 140-148，民國 89 年。

林志朋等，以柱槽溶氣浮選法回收化學機械研磨廢液之二氧化矽奈米級微粒研究，第二十五屆廢水處理研討會論文集，第 637-641 頁，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。

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

楊宗儒，半導體化學機械研磨廢水之處理與回收，私立元智大學化學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，國立台灣大學環境工程研究所碩士論文，民國 90 年。

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。

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 91 年。

楊金鐘、楊叢印，利用電過濾/電透析同步處理及回收晶圓廠化學機械研磨廢水，環保月刊，第二卷，第八期，第 66-75 頁，民國 91 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。

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。

莊順興等，溶解性二氧化矽混凝特性之探討，自來水會刊，第二十三卷，第四期，第 72-80 頁，民國 93 年。

張添晉及陳孝行，離島地區含鹽井水薄膜程序二氧化矽處理之研究，中華民國自來水協會，民國 94 年。

