

利用生物降解 TFT-LCD 製程有機廢水之研究

陳家福，中華醫事科技大學環境與安全衛生工程系大專生

李展能，國立成功大學環境工程研究所碩士班研究生

劉保文，中華醫事科技大學環境與安全衛生工程系助理教授

黃良銘，國立成功大學環境工程學系助理教授

摘要

TFT-LCD(Thin Film Transistor Liquid Crystal Display)為目前最熱門的光電產業(Optoelectronic)之一，由於面板產量需求增大情況下，其廢水量也跟著大幅提升，預計未來每日可能廢水量將達到 100,000 CMD，故如此龐大的廢水量，提升回收水水質達到水資源再生利用是刻不容緩的事。本研究探討生物於不同之含氧狀態下，分解 TFT-LCD 有機廢水所含的 DMSO、MEA、TMAH 之反應動力，利用 A/O SBR(Anoxic/Oxic Sequencing Batch Reactor)與 Aerobic SBR 馴養微生物，並以不同濃度的 DMSO，MEA 及 TMAH 進行批次實驗。結果發現 DMSO 於厭氧狀態中分解最好，其中 DMSO 濃度為 600 mg/L 時有最佳之降解速率，其比 DMSO 降解速率為 46 mg DMSO/g VSS-hr，而 MEA 在厭氧狀態中，濃度為 582 mg/L 時，比 MEA 降解速率也達 66 mg MEA/g VSS-hr，但 TMAH 於厭氧狀態之降解速率較另兩者緩慢，最高的比 TMAH 降解速率只有 13.2 mg TMAH /g VSS-hr。而在好氧狀態下，MEA 與 TMAH 之降解效率較佳，MEA 濃度為 473 mg/L 時之比 MEA 降解速率為 148.7 mg MEA/g VSS-hr，而 TMAH 濃度為 265 mg/L 時之比 TMAH 降解速率則為 30.6 mg MEA/g VSS-hr，但 DMSO 於好氧狀態下分解比較不理想，最佳之比 DMSO 降解速率只有 10.5 mg DMSO/g VSS-hr。因 DMSO、MEA、TMAH 之分解機制還不明確，且三者是否會互相影響，都還必須透過許多實驗數據建立資料庫，才有辦法更進一步得到正確資訊。

關鍵字：TFT-LCD、DMSO、MEA、TMAH

一、前言

近年來 TFT-LCD 為目前台灣光電業主要開發項目之一，據工研院統計，在 6 代廠產能陸續開出後，2005 年台灣整體面板營收達 9,720 億新台幣。TFT-LCD 具有體積小、可視面積大、耗電少、低輻射等優點，最近幾年在全球掀起擴廠投資熱潮，目前國內總產值居世界第二，僅次於南韓(產業情勢, 2000)。

因 TFT-LCD 具多項優點，使得面板產量需求增大，用水量也跟著大幅提升，根據水利署資料，2002 年 TFT-LCD 業的用水量為 60,000 CMD；以經濟中度成長估計，國內 TFT-LCD 業用水量更將大幅成長為 228,000 CMD(經濟部, 2003)。預計未來每日可能廢水量將達到 100,000 CMD，如此龐大之用水量和廢水量，提升回收水水質達到水資源再生利用之目標應勢在必得。

但國內廠商多無經驗與能力來降解光電業之有機廢水，例如傳統活性污泥法、接觸曝氣法、生物濾床等生物程序系統，常因廢水成分變化異常，而使生物可分解性改變，導致出流水之 COD 不符合標準，主要因素是光電製程有機廢水對微生物會產生抑制性(Park et al., 2001) (林, 2006)，另一因素，有機氮類濃度過高時，會造成硝化、脫氮作用受到抑制，使氮類物質無法確實除去(林, 2006)。

近年也發展出利用缺氧槽和好氧槽處理程序去除，其目的是降解含有高濃度有機氮(佔 TKN 成分 95%以上)之光電廢水，但其實驗結果發現光電廢水產生對微生物分解之抑制性，而此抑制性為光電廢水中有機氮化合物、高 pH 所引起(陳等, 2003)。而國內少許光電廠 TFT-LCD 製程產生之有機廢水，以收集後利用焚化爐或水泥窯焚化處理，但焚化過程可能產生之有機廢氣，因此處理光電有機廢水還是以活性污泥法為主流。

針對上述，本研究將利用生物透過不同條件狀態下降解 TFT-LCD 製程有機廢水，並探討分解速率。

二、文獻回顧

有機廢水主要由清洗、顯影、曝光、剝離、固模、蝕刻等製程所產生，包含有機溶劑、光阻劑、去光阻劑、顯影劑等，亦會使用含介面活性劑之清洗水(廖, 2003)，由 Table1 所示 TFT-LCD 製程中產生之有機廢水，分別含有二甲基亞楓(Dimethyl Sulphoxide, DMSO, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$)、乙醇胺(Monoethanolamine, MEA, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$)之剝離液(Stripper)、氫氧化四甲基銨(Tetra-methyl Ammonium Hydroxide, TMAH, $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$)之現像液(Developer)。本研究主要針對有機廢水中 DMSO、MEA 及 TMAH 來進行生物分解。

Table 1 薄膜液晶螢幕(TFT-LCD)製造業製程有機廢水水質(陳, 2003)。

項目	剝離液	現像液
主要成份	(CH ₃) ₂ SO (DMSO)	(CH ₃) ₄ NOH (TMAH)
	C ₂ H ₅ ONH ₂ (MEA)	
pH	9-11	10-13
SS (mg/L)	<10	<10
COD (mg/L)	800-1,200	400-600
TKN (mg/L)	90-200	100-120
NH ₃ -N (mg/L)	0-10	2-10
NO _x -N (mg/L)	0.1-0.4	0.0-0.3

目前 DMSO、MEA 及 TMAH 分解機制的資訊不足，利用生物降解通常會因好、厭氧環境而受到限制，Fig. 1 為李(2006)提到 DMSO 在厭氧狀態還原成二甲基硫(Dimethyl sulfide, DMS, (CH₃)₂S)，接下來之反應透過氧氣參與，最後被氧化成硫酸(Sulfuric acid, H₂SO₄)、二氧化碳。此機制之第一步驟(即 DMSO 還原生成 DMS)需在厭氧狀態下進行，其餘反應則需要氧氣參與反應(De Bont et al., 1981)。

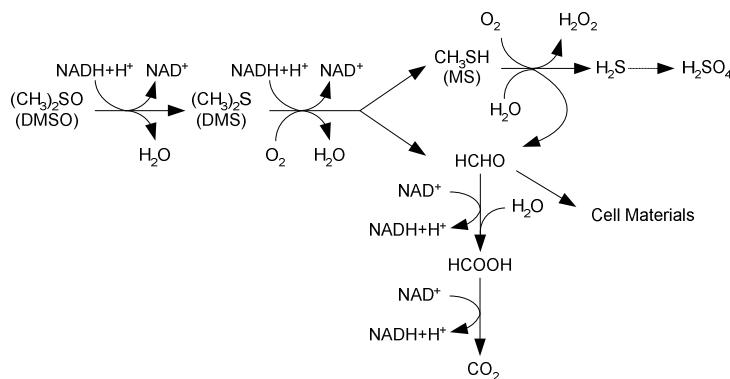


Fig. 1 DMSO 降解路徑圖。

也有學者利用高級氧化法配合活性污泥法降解 DMSO 之兩種方法：(1)利用氧化氫、臭氧或是 UV/H₂O₂ 將 DMSO 分解成二甲基砜(dimethyl sulfone, DMSO₂, (CH₃)₂SO₂)或甲基丙磺酸(methansulfonic acid, (CH₃)₂SO₃H)後在以活性污泥法降解(Koito et al., 1998)。(2)以 Fenton 法作前處理，在配合活性污泥法降解 DMSO(Park et al., 2001)。但文獻中之高級氧化法作前處理皆為高成本處理，價格

並不便宜，應用在 DMSO 的分解仍有待評估。

另外，文獻提到 MEA 可利用好氧微生物分解，其路徑為水解之後的 MEA 透過氧化產生氨氮、CO₂ 和水(Narrod et al.,1964) (林, 2006)，而如 Fig.2 所示，MEA 在厭氧狀態下，可由水解變成乙醛(Acetaldehyde, CH₃COH)與氨氮，之後利用好氧狀態可分解出水、CO₂、硝酸鹽氮(Nitrate nitrogen, NO₃⁻-N) (Ndegwa et al., 2004) (李,2006)。

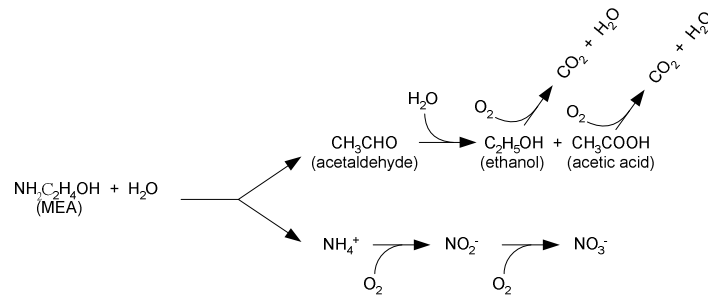


Fig. 2 MEA 降解路徑圖。

TMAH 方面如 Fig. 3 所示，Anthony 提出由四個甲基所組成的 TMAH 透過好氧微生物降解可依序將甲基代謝，之後，釋放出甲醛與 NH₄⁺-N (Anthony, 1982) (李,2006)。

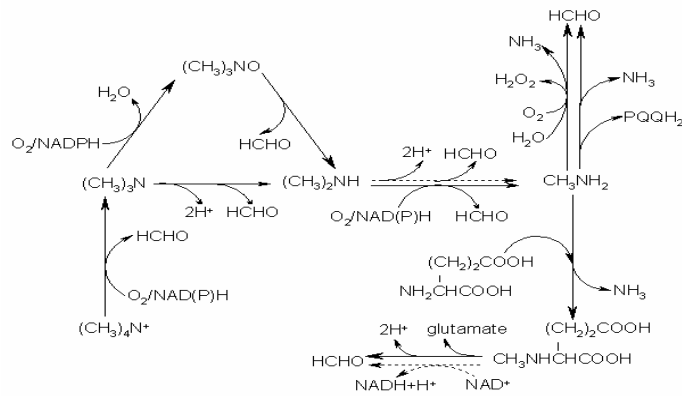


Fig. 3 TMAH 降解路徑圖。

上述分解的條件，皆是好、厭氧環境的改變，使有機物有效的去除，因此，林(2006)利用 A/O SBR 建立缺氧好氧程序之反應槽馴養微生物，進行模擬小型處理場，有效去除濃度 161 mg/L DMSO、299mg/L MEA、34mg/L TMAH 之人工混合有機廢水，其去除率皆達 97% 以上。因此本研究將以 Aerobic SBR 和 A/O SBR 馴養污泥進行批次實驗。

三、設備與研究方法

本實驗取用之微生物，由兩種不同環境之 SBR 槽體所馴養，其分 A/O SBR 與 Aerobic SBR，Fig. 4 為 10-L SBR 槽體示意圖、Fig. 5 為 Aerobic SBR 操作程序和 A/O SBR 操作程序。

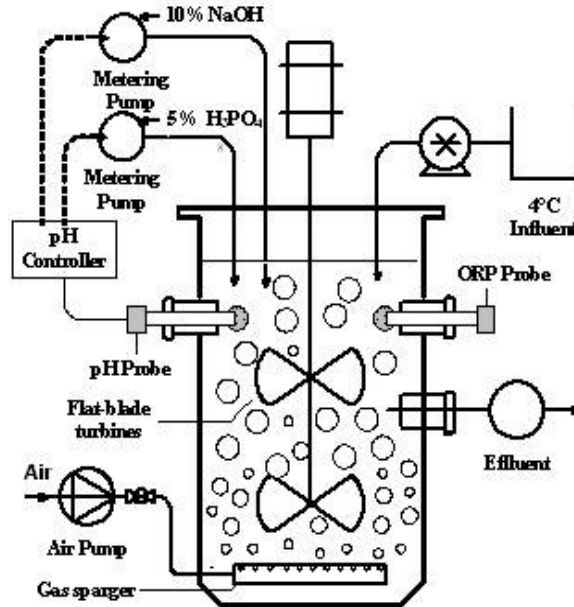


Fig. 4 SBR 槽體示意圖

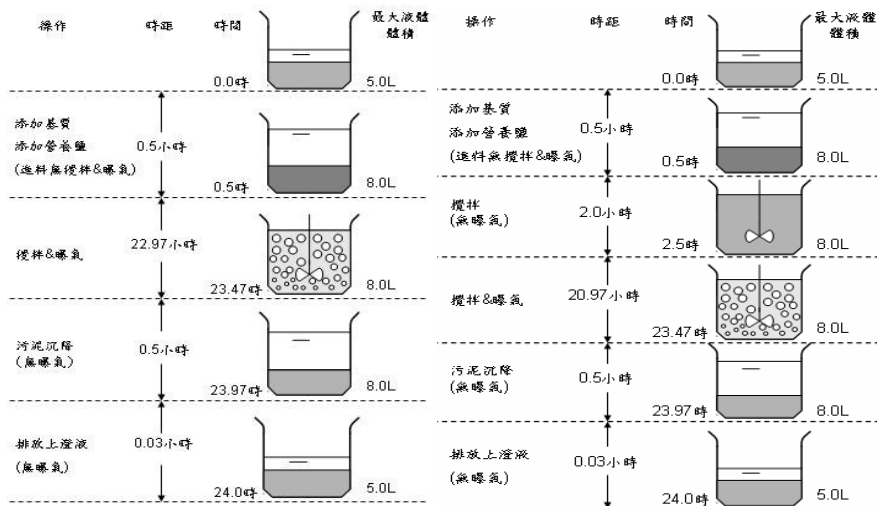


Fig. 5 Aerobic SBR 操作程序(左)、A/O SBR 操作程序(右)。

Aerobic SBR 和 A/O SBR 槽體菌種來源為某 TFT-LCD 廢水處理廠之活性污泥(Aerobic SBR 污泥齡為 30 天；A/O SBR 污泥齡為 50 天)，且反應槽有效體積 8L，進流水(保存 4°C)基質濃度為 430 mg/L DMSO、800 mg/L MEA、190 mg/L

TMAH，基質中另添加額外之營養鹽， NaHCO_3 (600mg/L)、 K_2HPO_4 (30 mg/L)、 MgSO_4 (20 mg/L)、 FeCl_3 (10 mg/L)、 CoCl_2 (1 mg/L)、Yeast extract(1 mg/L)、 Na_2MoO_4 (1 mg/L)及 CuCl_2 (1 mg/L)(Lai and Shieh, 1996) (李,2006)。此處理程序過後，出流水之有機污染物去除率皆達 98% 以上。

本研究之批次實驗詳細步驟如下：

1. 實驗採 1L 錐形瓶進行，取 SBR 槽內適量污泥(好氧狀態取 Aerobic SBR 之污泥，厭氧狀態取 A/O SBR 之污泥)，經二段水淘洗數次。污泥濃度控制於約 3000 mg/L。
2. 以同 SBR 之營養鹽濃度加入 1L 之錐形瓶中。
3. 啟動攪拌台及曝氣機(好氧狀態曝空氣、厭氧狀態封口不曝氣)。
4. 加入如 Table 2 所示之不同濃度的 DMSO、MEA、TMAH。

Table 2 人工混合廢水之 DMSO、TMAH、MEA 添加量表。

添加污染物名稱 與濃度	DMSO(mg/L)	MEA(mg/L)	TMAH(mg/L)
混合廢水代號			
50	50	50	25
100	100	100	50
200	200	200	100
400	400	400	200
600	600	600	300

5. 隨時間採點(總時 24 小時)，並控制 pH 在 6.9~7.1 之間。
6. 監測水質與 DMSO、MEA、TMAH 之變化。

本研究之水質分析為監測 pH、 NO_2^- -N、 NO_3^- -N、 NH_3 -N 之變化與分析 DMSO、MEA、TMAH 之降解情況，Table 3 為本研究水質之分析方法。

Table 3 水質各項目之參考分析方法。

項目	單位	方法
SS	mg/L	Standard Method 2540B&D
VSS	mg/L	Standard Method 2540E
NH_3 -N	mg/L	Standard Method 4500-NH3-C
NO_2^- -N	mg/L	環檢所 NIEA W418.51C
NO_3^- -N	mg/L	環檢所 NIEA W419.50A
MEA, TMAH	mg/L	Ionic Chromatography (IC)
DMSO	mg/L	Gas Chromatography – Flamed Ionization Detector (GC-FID)

其中 GC-FID 與 IC 之分析條件如 Table 4 所示。

Table 4 GC-FID、IC 之分析條件。

GC-FID			
偵測儀器	Shimadzu GC-14B	管柱溫度	100°C
偵測器	Flame ionization detector (FID)	射口溫度	200°C
分析管柱	Restek	偵測器溫度	230°C
攜帶氣體	N ₂		
IC			
偵測儀器	Dionex ICS-1000	流洗液	55mg/L H ₂ SO ₄
分析管柱	IonPac CS15 and CG15	流速	1.0ml/min
抑制器	CSRS Ultra II 4-mm		

四、結果與討論

4-1 DMSO、MEA、TMAH 在好氧狀態下之分解情形

MEA 與 TMAH 在好氧狀態下，都有很好的降解表現，在 Fig. 6 (B)(C)中的所示，MEA 濃度 473 mg/L 與 TMAH 濃度 43mg/L 只耗時 2 小時，就能降解完畢，其餘濃度也都在 24 小時內降解完畢，但圖(A) DMSO 在好氧環境中，因氧氣取代電子接受者的角色，DMSO 在還原成 DMS 有程度上的困難，只有代號 50、100 降解至 0，其餘濃度的降解並不理想。由 MEA、TMAH 兩者降解時皆產生 NH₄⁺-N，NH₄⁺-N 在硝化過程中繼續被氧化，進而形成硝酸鹽。在比較下可證明前述，且相似降解路徑與文獻所述相同。

4-2 NH₄⁺-N、NO_x⁻-N 在好氧狀態下之變化

Fig. 6 (D)(E)為好氧狀態 NH₄⁺-N、NO_x⁻-N【NO₂⁻-N 濃度皆<1mg/L 與 NO₃⁻-N 統稱 NO_x⁻-N】濃度之變化。由混合有機廢水代號 50、100、200 從 0 至 8 小時可看出 NH₄⁺-N 有下降趨勢，而 400、600 在 0 至 12 小時中，有高低變化起伏，證明 Aerobic SBR 馴養之微生物可能分解 MEA、TMAH 而產生 NH₄⁺-N (一部份由 MEA 透過水解產生)，各濃度 NH₄⁺-N 經硝化過程產生硝酸鹽，且 pH 方面也明顯隨時間偏低，此過程由 NO_x⁻-N 之濃度可看出上升趨勢。而在 11 小時後，五種濃度 NH₄⁺-N 變化開始趨緩，以濃度 200mg/L 以上最明顯，推測 MEA、TMAH 可能持續分解出 NH₄⁺-N，而另一方面氧化為硝酸鹽，導致 NH₄⁺-N 變化平緩。上述證明好氧狀態有硝化機制存在，可有效氧化 NH₄⁺-N。

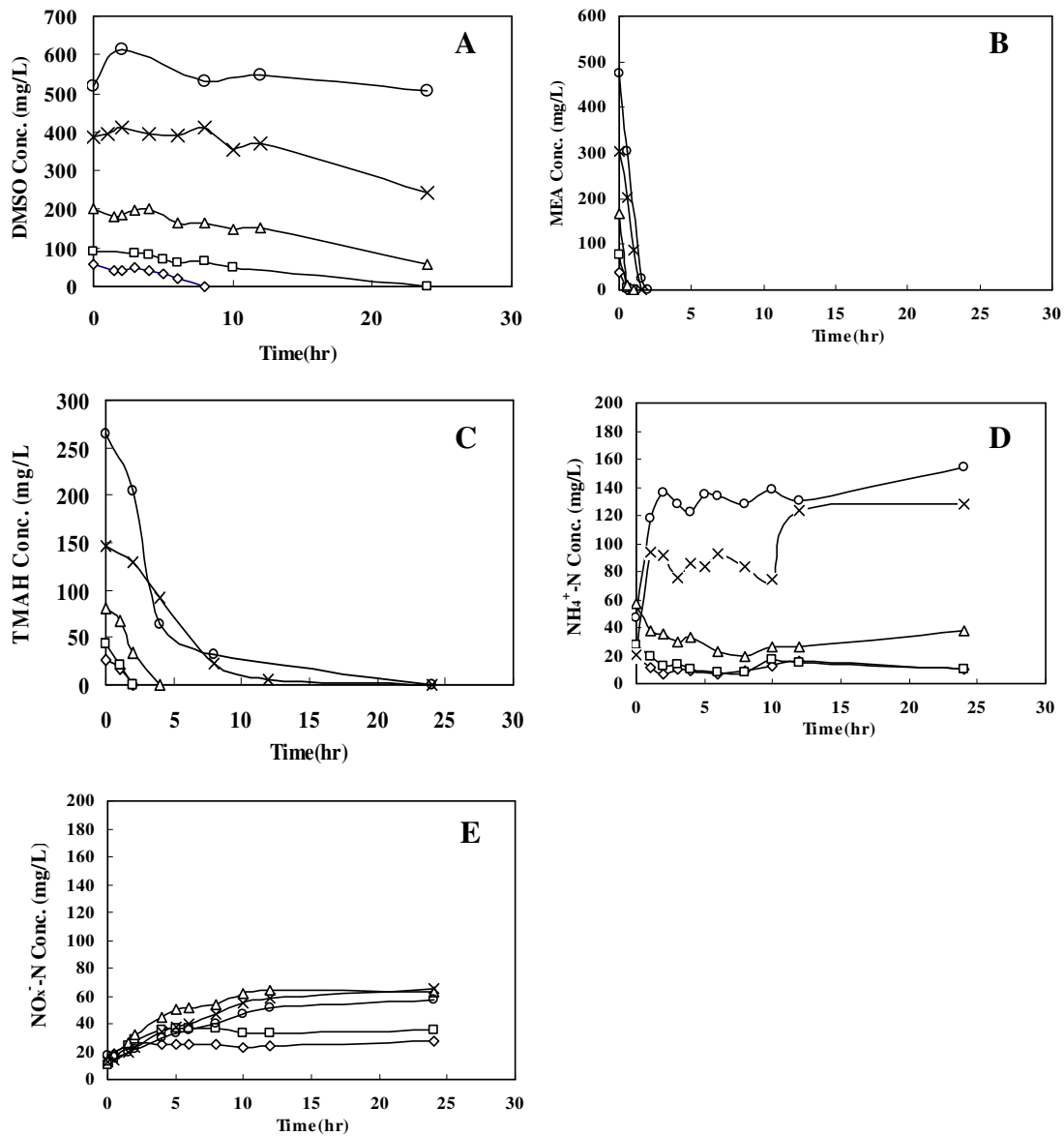


Fig. 6 好氧狀態 DMSO、MEA、TMAH、氨氮、NO_x⁻-N 濃度隨時間變化圖。
 批次代號：混合有機廢水 50, ◇；100, □；200, △；400, ×；600, ○

4-3 DMSO、MEA、TMAH 在厭氧狀態下之分解情形

由 Fig. 7(A)(B)可發現厭氧狀態下，DMSO、MEA 都有很好的降解表現，其降解所耗用時間在 6 小時內都能完全降解完畢，另外，圖(C) TMAH 在厭氧狀態下分解並不理想，只有混合廢水代號 50、100 降解完畢，但都耗時 24 小時，可能原因為 TMAH 無法有效利用 DMSO 為電子接受者進行氧化，而必須藉由氧氣。

4-4 NH₄⁺-N、NO_x⁻-N 在厭氧狀態下之變化

Fig. 7 (D)(E)為厭氧狀態 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_x^-\text{-N}$ 濃度變化。由 0 至 1 小時 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 皆有上升趨勢，之後 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 與硝酸鹽濃度 1 至 10 小時之間趨於平穩。但在 12 小時後， $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 有開始慢慢下降，而 $\text{NO}_x^-\text{-N}$ 也略有上升，推測因採點關係，使錐形瓶內水樣減少，當在後段時間採點時，剩餘水樣之水面與空氣產生大面積接觸，而發生溶氧所致。值得一提的是 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 1 至 3 小時是上升狀態，MEA 濃度也在 4 小時內降解完畢，而代號 50、100、200 之人工混合廢水所含之 DMSO，也在 4 小時內降解完畢。

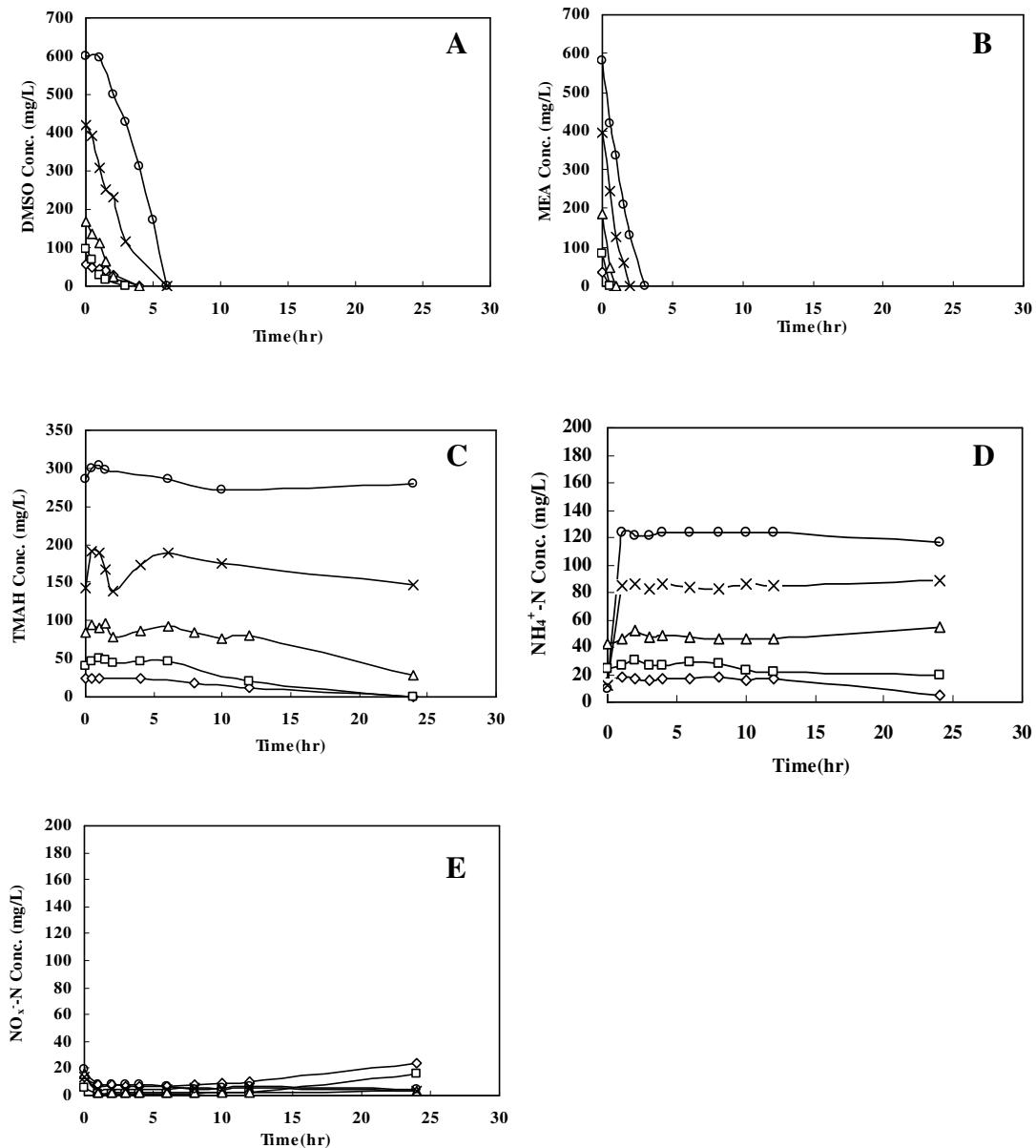


Fig. 7 厭氧狀態 DMSO、MEA、TMAH、氨氮、 $\text{NO}_x^-\text{-N}$ 濃度隨時間變化圖。
批次代號：混合有機廢水 50, ◇；100, □；200, △；400, ×；600, ○

4-5 綜合討論

本實驗主要探討三種有機污染物的分解速率。由 Fig. 8 可了解，在好氧狀態下，MEA 與 TMAH 得到比較好的比利用率，其中比 MEA 降解速率為 29.3~149 mg MEA/g VSS-hr，而比 TMAH 降解速率 6.7~30.6 mg MEA/g VSS-hr，兩者均隨著基質濃度上升而增加，但比 DMSO 降解速率只有 3.2~10.5 mg DMSO/g VSS-hr。厭氧狀態下，DMSO 有較佳之降解效率，根據文獻表示 DMSO 扮演電子接受者角色，可有效還原成 DMS(林,2006)(李,2006)，此厭氧狀態 DMSO 所得到結果與文獻相符，而比 DMSO 降解速率為 7~46 mg DMSO/g VSS-hr，且隨著 DMSO 濃度上升而增加，另外，MEA 於厭氧狀態也有不錯之降解效率，比 MEA 降解速率為 21~66 mg MEA/g VSS-hr，從圖中發現，當 MEA 濃度超過 200 mg/L 時，比 MEA 降解速率便沒有增加。而 TMAH 於厭氧狀態下之分解效率較為不佳，比 TMAH 利用率為 0.5~13.19 mg TMAH /g VSS-hr，且於高濃度時會抑制微生物之降解。

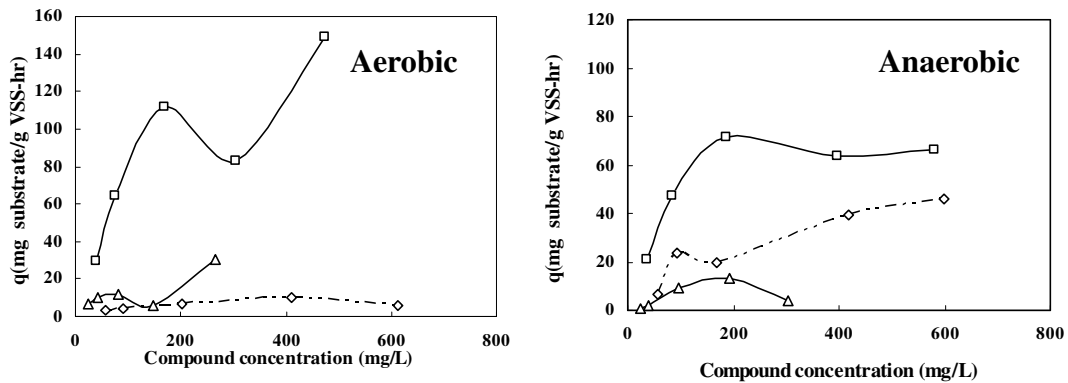


Fig. 8 DMSO、MEA、TMAH 比利用率隨濃度變化圖。

化合物代號：DMSOq, \diamond ；MEAq, \square ；TMAHq, \triangle

五、結論

本研究利用批次實驗，建立不同濃度混合有機廢水在好、厭氧狀態中發現，DMSO 在厭氧狀態分解最好，其比利用率為 7~46 mg DMSO/g VSS-hr，而 MEA 與 TMAH 在好氧狀態分解最好，其比利用率為 29.3~149 mg MEA/g VSS-hr 與 6.7~30.6 mg MEA/g VSS-hr，另外，MEA 在厭氧環境的比利用率也有 21~66 mg MEA/g VSS-hr。透過 Fig. 8 發現，DMSO、MEA、TMAH 於濃度高時，比利用率曲線有下降，之後回升，是否更高濃度會發生一生物抑制性，或者比利用率是否隨濃度繼續增加而變快，另外，DMSO、MEA、TMAH 分解機制的不明確，且三者是否會互相影響，後續研究將可能嘗試更高濃度基質馴養微生物，進行多項批次實驗，建立完整資料庫，進行統計分析才可得知。

六、參考文獻

1. Anthony, C., "The biochemistry of methylotrophs", Academic press, Lodon (1982)。
2. De Bont, J. A. M., Van Dijiken, J. P., Harder, W., "Dimethyl sulfoxide and dimethyl sulfide as a carbon, sulfur and energy source for growth of Hyphomicrobium S", Journal of general microbiology, Vol. 127, pp. 315-323 (1981)。
3. Koito, T., Tekawa, M., Toyoda, A., "Anovel treatment technique for DMSO wastewater", IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing, Vol. 1(11), pp. 3-8 (1998)。
4. Lai, B., Shieh, W. K., "Batch monoethylamine degradation via nitrate respiration", Water Research, Vol. 30(10), pp. 2530-2534 (1996)。
5. Ndegwa, A. W., Wong, C. K. R., Chu, A., Bently, L. R., and Lunn R. D. S., "Degradation of monoethanolamine in soil", Environmental Engineering Science, Vol. 3, pp. 137-145 (2004)。
6. Narrod, S. A., Jakoby, W. B., "Metabolism of ethanolamine an ethanolamine oxidase", Journal of biological chemistry, Vol. 239, pp. 2189-2193 (1964)。
7. Park, S. J., Yoon, T. I., Bae, J. H., Seo, H. J., Park, H. J., "Biological treatment of wastewater containing dimethyl sulphoxide from the semi-conductor industry", Process Biochemistry, Vol. 36, pp. 579-589 (2001)。
8. 液晶顯示器 LCD 業產業經濟，產業情勢，第 226 期，第 27-33 頁(2000)。
9. 吳其章、殷尚偉，"因應新興科技產業需求經濟部推動奈米產業超精微製程省水及回用技術"，經濟部(2003)。
10. 林宏霖，"探討生物分解光電產業製程廢水之反應動力特性研究"，碩士論文，國立成功大學環境工程研究所，台南市(2006)。
11. 陳重男、陳廷光、廖威智，"TFT-LCD 製程廢水生物處理效能之研究"，NSC91-2622-E-009-005-CC3，行政院國家科學委員會專題盃究計畫成果報告(2003)。
12. 廖威智，"薄膜電晶體液晶顯示器(TFT-LCD)製程有機廢水處理與回收再利用之研究"，碩士論文，國立交通大學環境工程研究所，新竹市(2003)。
13. 李展能，"探討利用微生物分解TFT-LCD製程廢水的效能反應動力"，94-2815-C-006-042-E，行政院國家科學委員會大專生國科會計畫報告(2006)。