

厭氧污泥處理光電廢水之 TMAH 及清潔劑

陳賢焜，崑山科技大學環境工程研究所副教授

林立斌，崑山科技大學環境工程研究所碩士生

陳宏璋，成功大學環境工程研究所碩士生

洪鈺清，成功大學環境工程系大專生

胡太蘇，成功大學環境工程研究所博士生

黃良銘，成功大學環境工程研究所副教授

摘要

本研究探討TFT-LCD製程廢水中（Tetra Methyl Ammonium Hydroxide，簡稱TMAH）及界面活性劑(簡稱S)對厭氧微生物之抑制及基質比降解率關係。另以TFT-LCD製程廢水好氧活性污泥程序實廠中之廢棄污泥，進行批分式厭氧消化作用，分別探討廢棄污泥之厭氧消化效率及其對TMAH之厭氧分解性影響，結果發現(1)濃度範圍500至2,000 mg/L約6至8小時TMAH完全降解，而濃度在3,000 mg/L TMAH會造成抑制，(2)加入界面活性劑10,000 mg/L 可能影響TMAH之厭氧分解，(3)添加好氧廢棄污泥不影響TMAH之降解速率，(4) TMAH之厭氧污泥比降解率為抑制性曲線，在初始濃度為1000 mg/L時比降解率最佳。

關鍵字：TMAH、TFT-LCD、厭氧生物降解

一、前言

近幾年，科技逐漸取代人民生活，部分工作將被電腦與機械所代替，但製造過程中難免會受到污染甚至意外發生。尤其台灣光電產業持續發達與進步，據工研院IEK (Industrial Economics & Knowledge Center) ITIS計畫統計預估，2008年國內TFT-LCD (Thin-Film Transistor Liquid-Crystal Display)面板產值高達到1兆5913億新台幣，年成長約23.8%(許，2008)，而光電製程中需要大量的純水與有機溶劑進行。隨著生產量的增加，相對地，有機廢水量也會隨之增加。2007年環保署公告光電產業總廢水量已達180,000 CMD(陳等，2008)，光電產業所生成的有機廢水量其相當可觀，有機廢水排放量與處理成效是絕對不容小覷。

目前針對TFT-LCD製程廢水處理有逐漸改善，以近幾年來所用無氧好氧生

物程序(Anoxic-Oxic, A/O Process)、生物薄膜處理(Membrane bioreactor, MBR)、上流式厭氧處理床(Up flow anaerobic sludge bed, UASB)等處理技術陸續開發,但生物處理程序因廢水含有複雜成分,導致系統發生異常變化,使生物易分解性改變,以致微生物在降解過程效果不佳,而使出流水殘留有機物含COD過高,超出法規所訂定之放流水標準(林, 2006)。

因此,本研究探討厭氧生物降解TMAH情形,及批次實驗探討廢水中存在的化合物是否對微生物產生抑制性。

主要研究內容如下:

- (1) 利用某光電廠處理廢水程序中厭氧污泥,以批次方式進一步了解厭氧污泥對TMAH濃度降解變化。
- (2) 將光電廠可能所投入之抑制物質,例如界面活性劑(S),進行研究,判別是否受抑制。
- (3) 光電廠將廢棄污泥(好氧迴流程序),是否影響厭氧污泥降解TMAH。

二、文獻回顧

TFT-LCD製程廢水主要分為氟系、酸鹼無機廢水、有機廢水及生活污水等,部分會使用光阻劑、現象液及界面活性劑(陳等, 2004)。氫氧化四甲基銨(tetramethylammonium hydroxide, 簡稱TMAH)近幾年被受重視,於2007年2月兩名勞工因25%TMAH噴濺逝世(鐘, 2008)。而在TFT-LCD製程需大量使用,因此在後續處理上必須相當謹慎,表1為TMAH之主要成分。

表1 TFT-LCD製程廢水水質(陳等, 2004)

項目	濃度
(CH ₃) ₄ NOH (TMAH) (mg/L)	
pH	10-13
SS (mg/L)	<10
COD (mg/L)	400-600
TKN (mg/L)	100-120
NH ₃ -N (mg/L)	2-10
NO _x -N (mg/L)	0.0-0.3

處理TMAH方法其多,但處理過程中,可能會引起二次污染或價格過於昂貴等問題,面臨其實用性。生物處理為這幾十年當中受歡迎的處理方法,雖然處理需要一段時間,但對於環境的衝擊能降到最低。A/O SBR處理狀態下,TMAH濃度300 mg/L 於24小時內完全降解,對於厭氧狀態下分解效率較為不佳,較高濃

度時可能會抑制微生物降解(陳等, 2007)。TMAH濃度10,000 mg/L對甲烷古細菌是無害的, 廢水當中含TMAH在厭氧條件下完全降解, 並轉換成沼氣(甲烷及二氧化碳)與氮氣, 然而在UASB處理近高達95%之效率(Chang et al., 2008)。

不同處理系統中, 菌群可能會有所改變, 從文獻相較之下, 厭氧系統於UASB處理TMAH較為有利, 好氧與厭氧處理TMAH方面, 好氧設備上較便宜, 但後續試驗進行需增加花費, 反觀厭氧處理不需加以曝氣且較易進行高濃度負荷。

光電產業中, 為了降低成本, 將多種化合物會並行處理, 可能會導致厭氧微生物降解TMAH受到抑制, 其中界面活性劑抑制性較無明顯(陳等, 2008), 但不同性質界面活性劑可能有不同結果。

三、研究方法及設備

3-1 研究方法

本研究所採用之污泥為某光電廠之厭氧污泥, 並設定不同條件觀察抑制及基質利用之情形, 主要以某光電廠之界面活性劑(S)、廢棄污泥(好氧迴流程序)來進行批次實驗。實驗進行共分為三部分:

- (1) 從文獻上得知, 古甲烷菌在濃度10,000 mg/L以下之TMAH是無害的(Chang et al., 2008), 但厭氧污泥來源不同, 因此針對厭氧污泥做濃度測試, 了解本研究中光電廠之厭氧污泥能否適應較高濃度。
- (2) 光電產業中, 所運用之化合物相當複雜, 本研究將取其中之界面活性劑(S)進行測試, 測試項目以S與TMAH混合添加, 將產生氣體速率及TMAH濃度降解變化, 判別S對厭氧微生物是否抑制。
- (3) 業界為了減少成本, 欲將廢棄污泥(好氧迴流程序)再利用, 因此, 本研究添加好氧廢棄污泥於批次瓶, 觀察厭氧污泥降解TMAH是否受影響, 。

3-2 實驗設備及步驟

3-2-1 TMAH濃度測試

本研究濃度測試以高低濃度分別探討, 低濃度分別為500、1000、2000 mg/L, 為了判別微生物是否因TMAH產氣或自解而產氣, 因此Blank不添加TMAH。高濃度以3000、5000、7500 mg/L測試, Blank方面添加1000 mg/L TMAH, 目的在於確認厭氧污泥降解TMAH能力。

以下為批次進行實驗流程:

- (1) 實驗設計以1L 血清瓶(含注射口), 加入厭氧污泥(濃縮後)及配置水樣各200mL。
- (2) 實驗進行中, 隨時保持曝氣狀態, 為了使厭氧環境完整。
- (3) 曝氣時, 先以矽膠塞封注射口, 瓶口上方須蓋上, 每瓶曝氣時間約5分鐘。
- (4) 隨時間以針頭採水樣(監測TMAH濃度用), 並控制pH值約6.8至7.2之間。
- (5) 依產氣量、甲烷濃度、二氧化碳濃度及TMAH濃度監測批次實驗變化。

水質分析監測為pH、NH₄⁺之變化與分析產氣量、甲烷、二氧化碳、TMAH之降解情況，分析方法以環檢所公告方式(見表2)，氣體成分分析以GC-TCD檢測，NH₄⁺及TMAH分析方式以IC檢測得知濃度(見表3)。

表2 水質分析檢測方法

分析項目	分析方法
SS	Standard Method 2540B&D
VSS	Standard Method 2540E
NH ₃ -N	Ionic Chromatography (IC) (陳等，2008)
TMAH	Ionic Chromatography (IC) (陳等，2008)
Methane gas	Gas Chromatography –Thermal conductivity detector(GC-TCD)

表3儀器分析規格及條件

GC-TCD for Methane gas	
偵測儀器	Chain Chromatography GC8900T
偵測器	Thermal conductivity detector (TCD)
分析管柱	stainless-steel
分析溫度	60°C
射口溫度	60°C
攜帶氣體	N ₂ ，15 mL/min
IC for TMAH and NH ₃ -N	
偵測儀器	Dionex ICS-1000
分析管柱	IonPac CS15 and CG15
抑制器	CSRS Ultra II 4-mm
流洗液	55mg/L H ₂ SO ₄
流速	1.0ml/min

3-2-2 界面活性劑(S)抑制試驗

批次試驗進行方法步驟與TMAH濃度測試類同，較不一樣的是添加化合物及檢測濃度有差別性，表4所示抑制研究所添加之內容物。

表4 界面活性劑(S)批次實驗之添加

實驗條件	添加之TMAH(mg/L)	抑制物濃度(mg/L)
Blank	1000	-
Surfactant S	1000	10000

3-2-3 厭氧污泥之消化性

實驗方法以TMAH濃度測試方法做為參考，如表5所示，添加廢棄污泥後，對厭氧污泥降解TMAH是否有抑制。

表5 批次實驗廢棄污泥(好氧迴流程序)添加

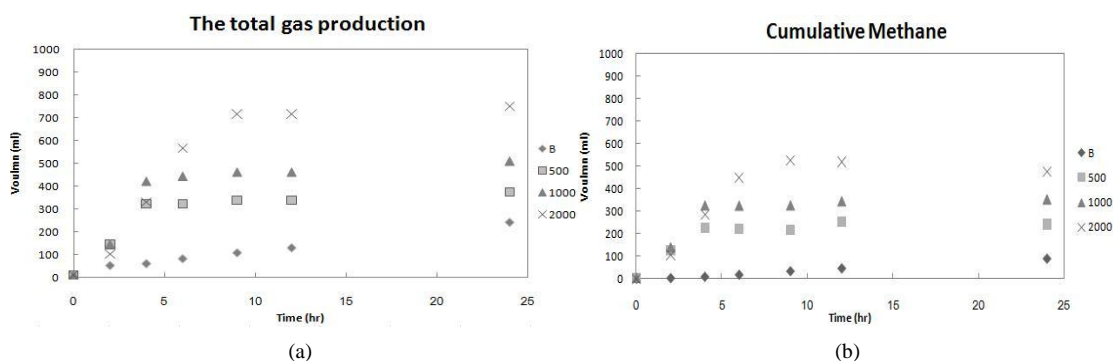
實驗條件	厭氧污泥(mL)	添加之TMAH(mg/L)	廢棄污泥(mL)
Batch-1	200	1000	200
Batch-2	200	1000(含水樣200mL)	-

四、結果與討論

4-1 厭氧污泥在不同TMAH濃度降解

本研究分成不同濃度之TMAH探討，由圖1所示，(a)(b)(c)為濃度500至2,000 mg/L TMAH之累積產氣量及甲烷、二氧化碳濃度變化圖，Blank因自解使氣體逐漸上升，500、1000、2000於10小時後氣體趨近於平穩。總產氣量增加，其甲烷及二氧化碳隨著增加，而甲烷及二氧化碳總量約同累積之總產氣。並以IC偵測TMAH及氨氮濃度加以印證，圖1(d)表示，在6至8小時內，濃度500至2,000 mg/L TMAH完全降解，氨氮於濃度500、1000 變化較無明顯(如圖1(e))，而2000明顯增加，氨氮濃度達1,000 mg/L，VSS在24小時內變化不大，不過都有減少現象。

圖2為濃度3000至7500 mg/L之TMAH降解變化，圖中(a)(b)(c)顯示，含TMAH 1000 mg/L之Blank，短時間內產氣達平衡，表示厭氧污泥有降解TMAH能力，濃度3000、5000、7500明顯受到抑制，隨著濃度越高，所抑制時間越長。TMAH濃度方面(圖2(d))，一開始濃度有不穩定現象，當不同濃度TMAH降解，亦因氣體產量增加輔助論述，氨氮變化由TMAH降解導致逐漸提升(圖2(e))。圖2(f)為VSS濃度變化，圖中發現，濃度越高將使實驗前後VSS差距越大。



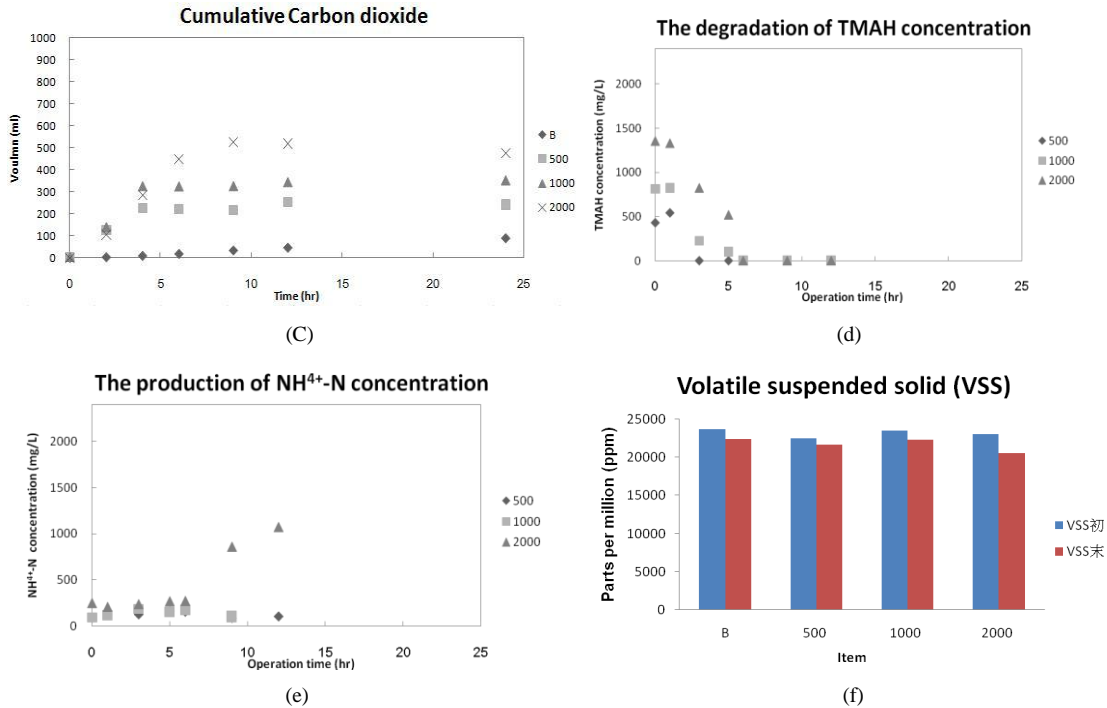
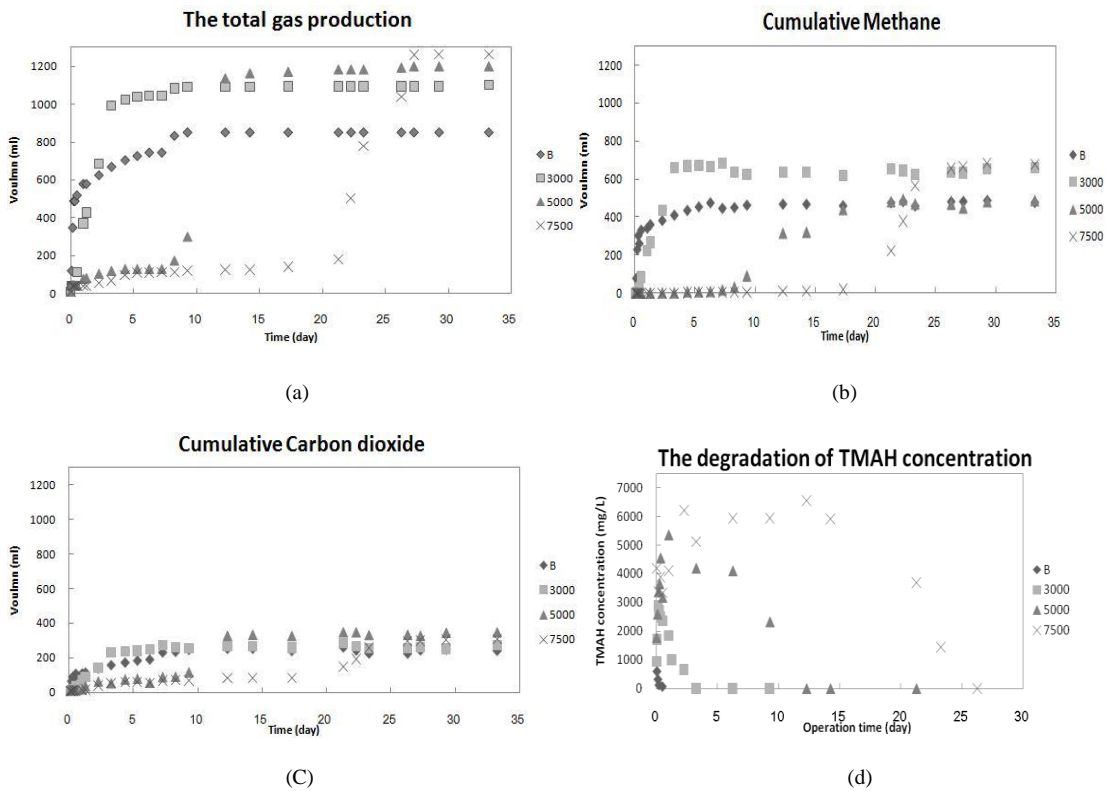


圖1 (a)濃度範圍500至2,000 mg/L TMAH累積產氣量(b)濃度範圍500至2,000 mg/L TMAH之 CH_4 百分比變化 (c)濃度範圍500至2,000 mg/L TMAH之 CO_2 百分比變化 (d)濃度範圍500至2,000 mg/L TMAH降解情形(e)濃度範圍500至2,000 mg/L TMAH降解之氨氮變化



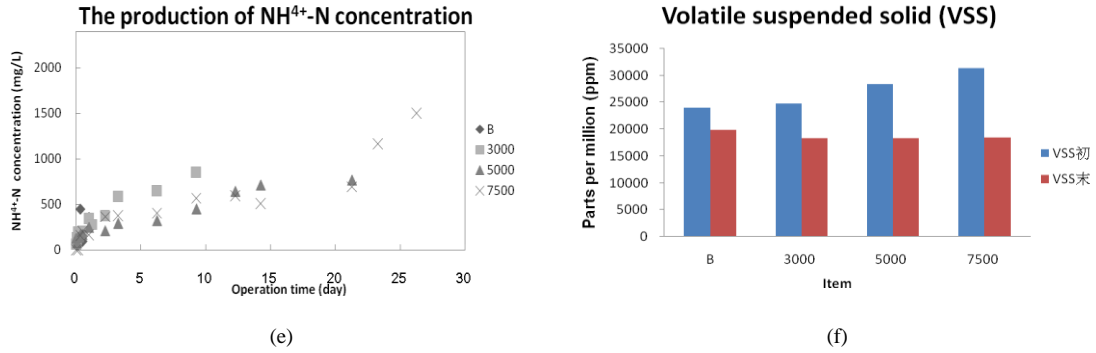
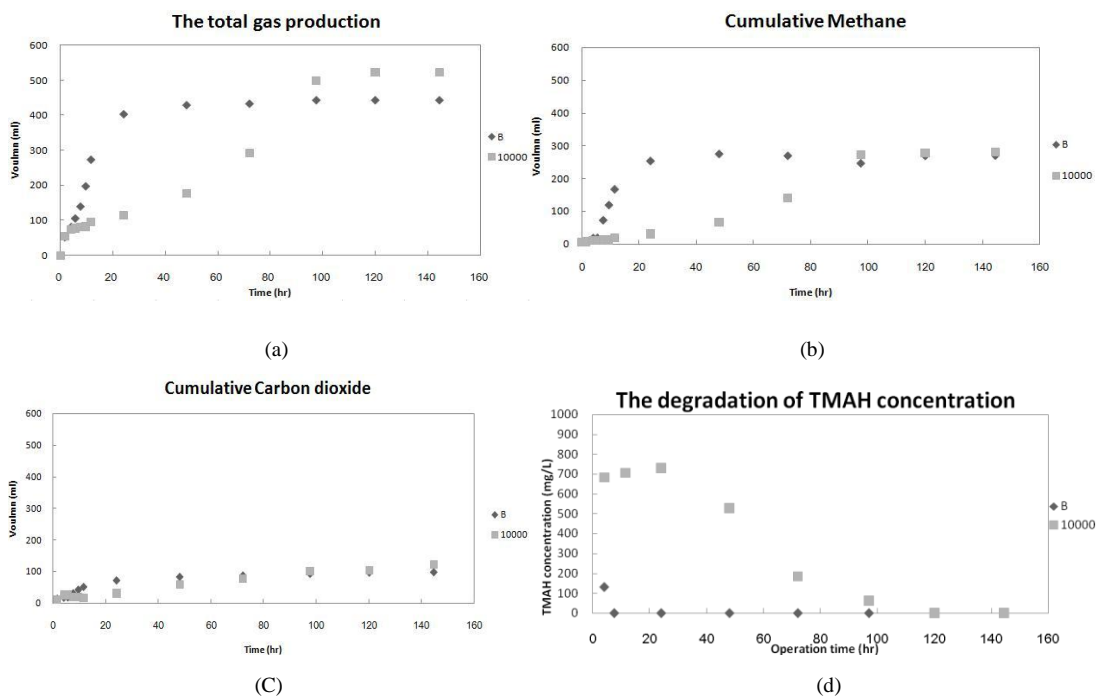


圖 2 (a)濃度範圍3000至7500mg/L TMAH累積產氣量(b)濃度範圍3000至7500 mg/L TMAH之 CH_4 百分比變化 (c)濃度範圍3000至7500mg/L TMAH之 CO_2 百分比變化(d)濃度範圍3000至7500mg/L TMAH降解情形(e)濃度範圍3000至7500 mg/L TMAH降解之氨氮變化(f)濃度範圍3000至7500mg/L TMAH降解之VSS變化

4-2 厭氧污泥對界面活性劑(S)抑制

由圖3(a)(b)(c)所示，20小時過後，Blank累積產氣量有明顯平穩趨勢，相同時間，含有S濃度10,000 mg/L 降解TMAH，產氣量開始逐漸上升，100小時之後，才有平穩的現象，相較Blank明顯受到抑制。TMAH方面(圖3(d))，Blank於4小時僅剩131 mg/L，而添加S濃度10,000 mg/L，至48小時才逐漸有降解現象，第120小時完全降解，然而氨氮在TMAH降解同時釋出(圖3(e))。VSS方面，Blank在初始由於人為因素，因此無法比較實驗前後VSS，但相較於含有S濃度10,000 mg/L之實驗前後VSS有明顯下降(圖3(f))。



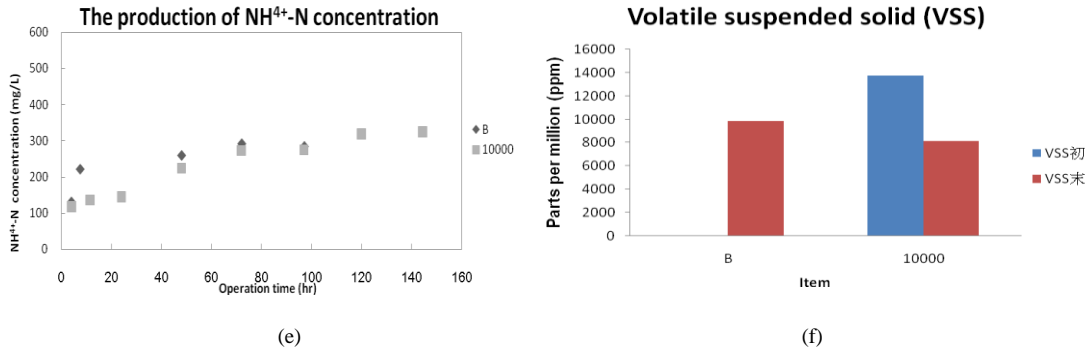
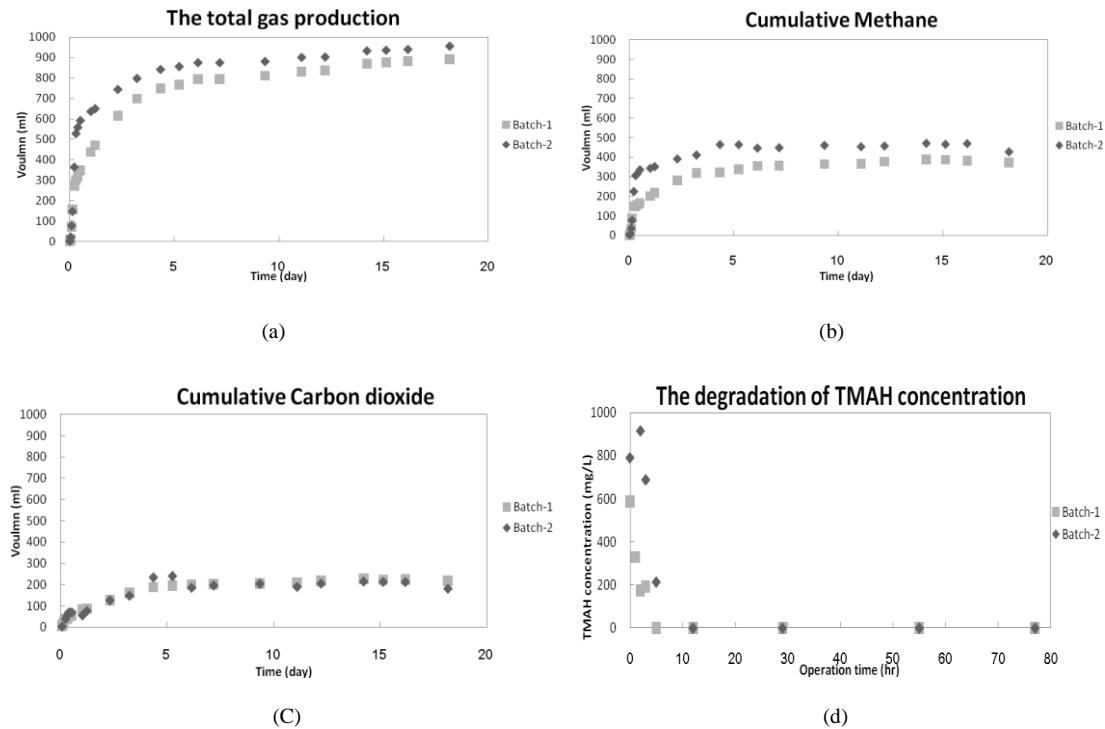


圖3 (a)界面活性劑抑制性累積產氣量(b)界面活性劑抑制性 CH_4 百分比變化(c)界面活性劑抑制性 CO_2 百分比變化(d)界面活性劑抑制之TMAH降解情形(e)界面活性劑抑制之氨氮變化(f)界面活性劑抑制之VSS變化

4-3 厭氧污泥對廢棄污泥(好氧迴流程序)抑制

當厭氧污泥降解TMAH中，含廢棄污泥(Batch-1)產氣明顯較低，如圖4(a)所示，在短時間內產氣已達平穩，並沒有因添加廢棄污泥所延遲，在抑制方面並無太大影響。圖4(b)(c)所表示甲烷及二氧化碳百分比變化，將隨著累積總產氣量提升而增加。TMAH降解於12小時內結束(圖4(d))，而Batch-1在第5小時TMAH已完全降解，反比僅添加厭氧污泥降解TMAH(Batch-2)效率快，加以證實添加好氧廢棄污泥不會影響TMAH降解效率，然而氨氮產量仍保持TMAH降解提升及實驗前後VSS下降(圖4(e)(f))。



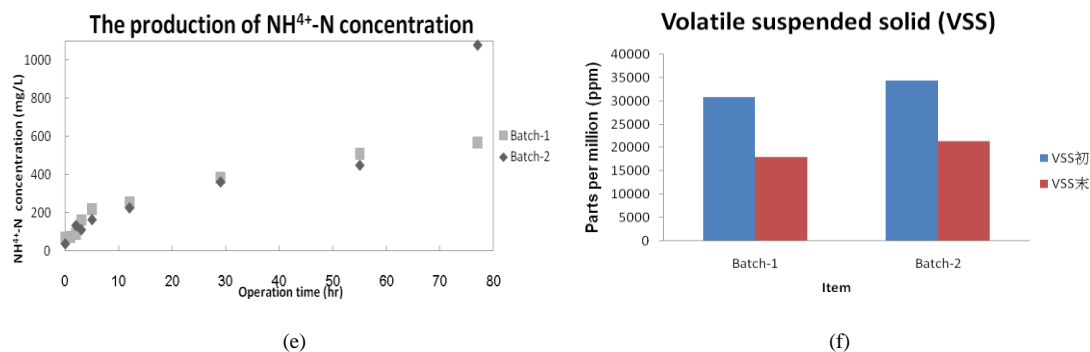


圖4 (a)廢棄污泥抑制之累積產氣量(b)廢棄污泥抑制之CH₄百分比變化(c)廢棄污泥抑制之CO₂百分比變化(d)TMAH在廢棄污泥抑制下降解情形(e) TMAH在廢棄污泥抑制下之氨氮變化(f)廢棄污泥抑制之VSS

4-4 厭氧批次降解TMAH之比降解率

TMAH濃度測試進一步探討微生物降解情形，並以比降解率變化說明，由圖5可見TMAH濃度在500 mg/L範圍內，比降解率為8.0 mg TMAH/g VSS-hr，到1000 mg/L時，明顯上升到12.8 mg TMAH/g VSS-hr，而TMAH濃度為2000 mg/L範圍內時，降至8.8 mg TMAH/g VSS-hr，並與500 mg/L接近，當TMAH濃度進階提升到3000 mg/L範圍時，比降解率有非常明顯降至1.7 mg TMAH/g VSS-hr，且TMAH濃度在5000及7500 mg/L，比降解率分別為1.2、0.5 mg TMAH/g VSS-hr，表示濃度越高，比降解率僅越來越低的情形。由此可見，當TMAH濃度在1000 mg/L時，微生物所降解情形為最佳，然而TMAH濃度到2000 mg/L，比降解率有下降的趨勢，TMAH濃度到3000 mg/L範圍，可能對微生物有造成毒性。

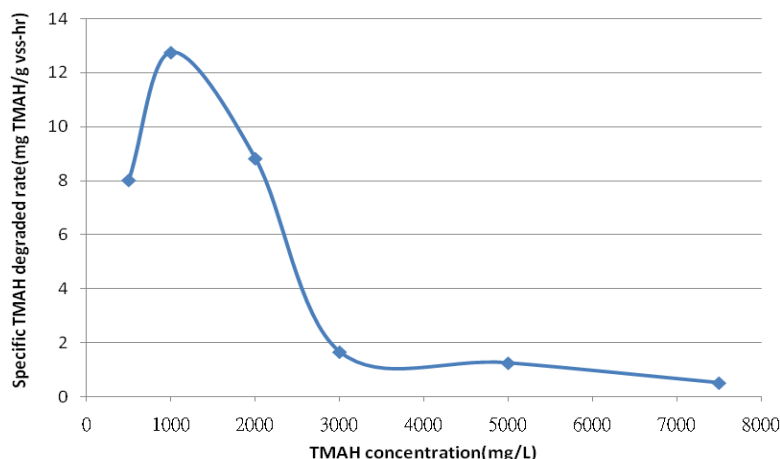


圖5 不同TMAH濃度之下比降解率

五、結論

本研究以厭氧污泥降解TMAH為主要目的，利用批次試驗探討添加物對降解性之影響，得到重要結論：

1. 不添加外物時，TMAH在濃度500至2,000 mg/L範圍，6至8小時內可完全降解，濃度3,000 mg/L TMAH則有明顯抑制現象。
2. 添加界面活性劑濃度為10,000 mg/L時，初始TMAH濃度1,000 mg/L，需48小時才有明顯降解現象，至第120小時TMAH才完全降解，顯示界面活性劑可能影響或延遲厭氧污泥降解TMAH之能力。
3. 添加好氧迴流程序之廢棄污泥可促進縮短厭氧污泥降解TMAH，在5小時內將TMAH完全降解，優於不添加廢棄污泥之降解耗時6~8小時。
4. TMAH 初始濃度500 ~ 7500 mg/L，厭氧污泥對TMAH之比降解率呈現抑制性模式狀況，當TMAH濃度在1,000 mg/L時，最佳比降解率為12.8 mg TMAH/g VSS-hr，而TMAH濃度2,000 mg/L，比降解率下降至8.8 mg TMAH/g VSS-hr，濃度增加至3,000 mg/L時，比降解率更降低至1.7 mg TMAH/g VSS-hr，顯然對厭氧微生物已造成毒性。

六、參考文獻

1. 許政隆，“2008年台灣平面顯示器產值將達2.14兆 年增達22.6%”，<http://www.cnyes.com/>，(2008)。
2. 陳家福、胡太蘇、李展能、林立斌、劉保文、黃良銘，“厭氧狀態下添加不同化合物探討生物降解TMAH之抑制性”，第三十三屆廢水處理技術研討會論文集，中華民國97年11月7~8日，台北市(2008)。
3. 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)。
4. 陳廷光、倪振鴻、陳重男，“生物薄膜與逆滲透程序應用於TFT-LCD製程廢水處理與回收再利用”，工業污染防治，第八十九期，第125-141頁(2004)。
5. 鐘順輝，“小心!少量TMAH也會要人命”，勞工安全衛生簡訊，第八十九期，(2008)。
6. 陳家福、李展能、劉保文、黃良銘，“利用生物降解TFT-LCD製程有機廢水之研究利用生物降解TFT-LCD製程有機廢水之研究”，第三十二屆廢水處理技術研討會論文集，中華民國97年11月23~24日，高雄市(2007)。
7. Chang, K.F., S.Y. Yang, H.S. You, and J.R. Pan, “Anaerobic Treatment of Tetra-Methyl Ammonium Hydroxide (TMAH) Containing Wastewater”, Paper Presented at IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing, Vol. 21, No. 3, August, Taiwan(2008).
8. 黃淑君，“不織布薄膜反應槽好氧生物分解TFT-LCD製程有機廢水程序功能

及生態變化之研究”，碩士論文，國立成功大學環境工程研究所，台南市
(2006)。