

以無氧/好氧生物程序處理 TFT-LCD 之含氮有機廢水

摘要

TFT-LCD (Thin-film transistor liquid crystal display)為台灣近年重點發展之工業之一，而隨著產量的增加，大量的廢水也同時產生，而其中約 33%為有機廢水，主要的成分含有 1-甲基-2-酮-環丁胺(NMP)、乙醇胺(Monoethanolamine, MEA)以及四甲基氫氧化銨(Tetramethylammonium hydroxide, TMAH)等，而這些物質在生物處理上會有一定的困難，因其不容易被微生物利用；且由於環保署近來已開始著手規畫氮、磷管制標準，故如何妥善處理含氮有機廢水，已成為國內一重要課題。

本研究建立以無氧/好氧(Anoxic/Oxic, A/O)反應槽體方式操作，其進流基質為台中某光電廠之 TFT-LCD 有機廢水，主要成分含有 NMP 及 MEA，經過長期監測發現，以控制水力停留時間為 12 hrs 及 SRT 為 30 天條件下，廢水濃度 50mg/L 之 NMP 及 MEA 之去除率分別達到 100 % 及 98%，提升廢水 NMP 及 MEA 濃度至 100mg/L，而放流水亦有 90%以上之去除；放流水質 TOC 之去除率為 90%以上，氨氮及凱氏氮亦有 89%及 71%以上的去除率，顯示出此生物系統對 TFT-LCD 廢水處理之可行性。

關鍵詞：無氧/好氧生物程序、TFT-LCD、MEA、NMP

1.前言

台灣地區光電產業快速蓬勃發展，薄膜電晶體液晶顯示器(TFT-LCD)為主要發展的主流之一。在TFT-LCD製程中，需要使用到大量的純水及化學藥品；因此，一般光電產業會在其製程中排放出為數可觀，且種類繁雜的廢水。基本上，

TFT-LCD廢水可分為製程廢水(例如：有機廢水、酸鹼性廢水等)、純水系統廢水(例如：樹脂塔再生廢液、鹼性再生廢液等)、洗滌塔廢水(例如：廢氣洗滌廢水)及一般生活廢水(顏, 2006)。有機廢水部份主要來自清洗、曝光、顯影、剝離及固膜等製程。在光電廠的有機廢水中, 通常會包含有機溶劑類(例如：單乙醇胺(MEA)、1-甲基-2-酮-環丁胺(NMP))、光阻劑、去光阻劑(例如：二甲基亞砜(DMSO)、EBR)、顯影劑(例如：四甲基氫氧化銨(TMAH))及清洗溶劑(異丙醇(IPA))等。另外, 在其清洗水中, 亦會發現到界面活性劑。若分析其製程有機廢水的水質特性, 可以明顯地發現廢水中含有高濃度的有機氮類物質。若無有效的處理水中有機氮成份而任意排放, 將會造成許多環境問題。目前, 多數的光電廠大多以生物接觸曝氣法, 來去除水中之有機物; 但是此法並未能對水中的氮類物質妥善處理(廖, 2003)。

2. 研究目的

本研究的主要目的是要評估以無氧/好氧生物程序(Anoxic-Oxic Process, AO Process)處理常見於光電和半導體製程廢水中的含氮有機溶劑(NMP、MEA)。檢視各別污染物之分解速率外, 並將探討其分解機制。實驗過程中, 將評估於A/O程序下, 混合菌種對於單一污染物及混合污染物之去除效率。最後, 並將驗證A/O系統運用於實場廢水處理中之效能。除A/O處理效率外, A/O系統的最適化操作參數, 包括水力停留時間、pH、溫度等, 均將在實驗中測試。至於有機廢水濃度變化的趨勢, 除針對各別污染物進行直接監測外, 將透過對MLSS、COD和TOC等水質指標進行監測。另外, 氨氮、亞硝酸鹽及硝酸鹽等副產物亦將進行同步監測, 以獲得相關轉換數據資料。

3. 文獻探討

3.1 無氧/好氧生物程序 (A/O process)

無氧/好氧生物程序 (A/O process) 由 (Ludzack及Ettinger, 1962) 所提出, 為單一污泥硝化-脫氮程序, 利用進流水中有機物作為脫氮時之碳源, 氨氮於好氧槽中進行氧化成硝酸鹽氮, 並由好氧槽迴流含硝酸鹽氮之混和液至無氧槽進行脫氮作用, 以達到生物除氮之效果。

利用無氧條件進行脫氮作用將可減少污泥的產生及廢棄污泥處理成本, 且生物去除營養鹽程序較好氧活性污泥法程序有較佳之出流水質且更具穩定性。無氧/好氧生物程序之除氮原理包括生物硝化及生物脫氮兩部份, 其中最重要之除氮機制為同化 (assimilation)、硝化作用 (nitrification) 及脫氮作用 (denitrification), 因氮屬營養鹽, 微生物會將氨氮同化變成細胞一部份, 即可去除廢水中部分氮源

(Benfield et al., 1980)。

硝化作用乃利用 *Nitrosomonas* 及 *Nitrobacter* 等自營菌屬在好氧狀態下將水中有機氮及氨氮氧化成為硝酸鹽氮，再藉脫硝菌屬在無氧條件下之脫氮作用，利用硝酸鹽氮作為電子接受者產生能量，以提供脫硝菌增殖所需，同時可將硝酸鹽氮還原成氮氣，以達到脫氮的效果。

硝化作用之反應式如下： $\text{NH}_4^{++} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + 2\text{H}^{++} + \text{H}_2\text{O}$

脫硝作用之反應式如下： $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$

ORP 與微生物生長情形有密切的關係，在好氧條件下 ORP 值介於 +100~+200mv 間，微生物處於最佳的生長狀態，對照 ORP 與微生物生長環境之關係，ORP+40mv 以上適合好氧菌生長，+40~100mv 適合兼氣性菌生長，-100mv 以下適合厭氧菌生長(Burbank, 1989)。

本研究所選定的有機溶劑包括單乙醇胺(Monoethanolamine,MEA)及1-甲基-2-酮-環丁胺(1-methy-2-pyrrolidone, NMP)二種含氮的污染物。以下是這二種化合物之基本性質介紹。

3.2 單乙醇胺(Monoethanolamine,MEA)

單乙醇胺 (MEA) 是一種具有醇類與胺類特性的化合物，過去主要是運用於去除硫化氫及二氧化碳等酸性氣體。在好氧生物情形下，MEA 會分解形成乙醛和氨氮，乙醛又分解成醇和醋酸，氨氮則會經由硝化作用成亞硝酸及硝酸，最後則利用醋酸及硝酸當作電子提供者與電子接受者，進行脫氮作用成氮氣，完成除氮機制 (Bradbeer,1965；Ndegwa et. al., 2004)。

3.3 1-甲基-2-酮-環丁胺(1-methy-2-Pyrrolidone, NMP)

NMP 通常是由 γ -丁內酯 (γ -butyrolactone)和甲胺(methylamine)所合成，可作為泛用溶劑或化學合成製程之中間體(intermediate)。在常溫下，NMP 為無色、具微胺味之透明液體，普遍用於石油化學工業、微電子組裝工業，以及多種化合物之製造，包括顏料、化粧品、藥品、殺蟲劑、除草劑、去黴劑等。同時，NMP 亦被利用來替代剝漆劑(Anundi,et. al., 2000)或 graffiti remover(指用於牆上或岩石上的畫之剝除劑)(Anundi, et. al.,2000;Langworth, et. al., 2001)中之有機溶劑(如二氯甲烷(dichloromethane)，1,1,1-三氯乙烷(1,1,1-trichloroethane)或氟氯烴類(chlorofluoroalkanes)等)。隨著國內光電及半導體產業的蓬勃發展，作為泛用清洗溶劑的NMP，用量也逐年增加中。曾有文獻指出(Akesson et.al., 1997)，NMP 代謝物依形成順序為5-hydroxy-N-methyl-2-pyrrolidone (5-HNMP)、N-甲基琥珀醯亞胺(N-methylsuccinimide (MSI))、2-羥基-N-甲基琥珀醯亞(2-hydroxy-Nmethylsuccinimide (2-HMSI))。

4.研究方法

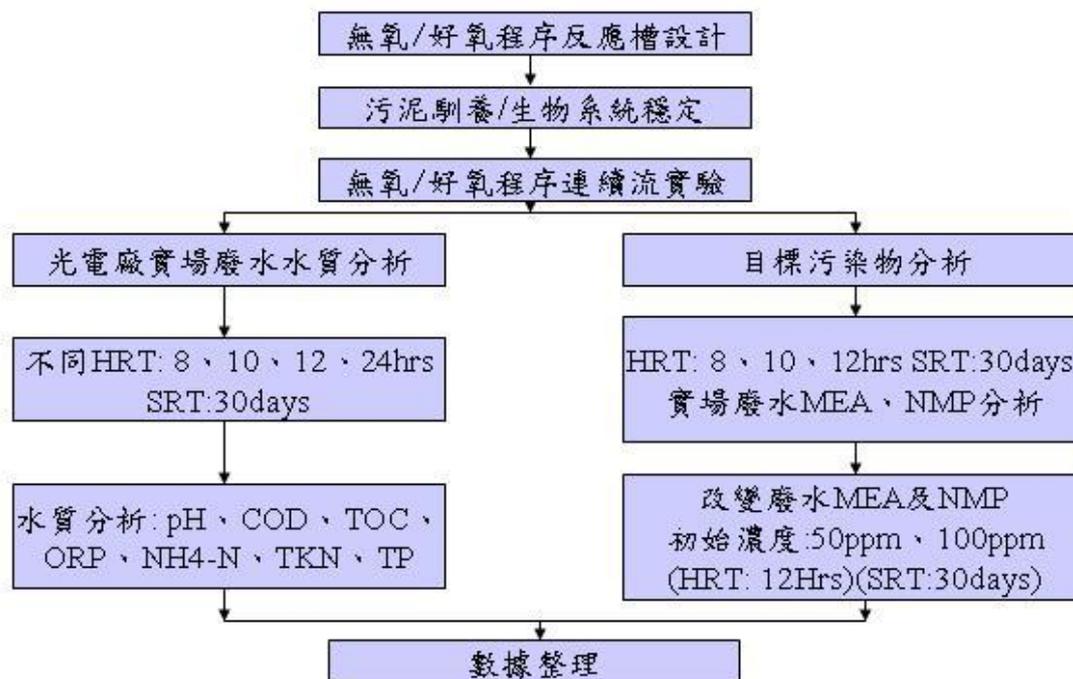


圖 1.實驗流程圖

無氧/好氧程序連續流實驗是探討不同水力停留時間(8、10、12、24hrs)對含氮有機廢水的微生物降解作探討，其好氧槽之溶氧控制值於3.2~3.5mg/L 之間；污泥齡SRT為30days ；硝化液迴流比為0.2。

MEA及NMP生物降解實驗是探討不同廢水初始濃度，無氧/好氧程序對目標污染物降解情形，其水力停留時間為12hrs，好氧槽之溶氧控制值於3.2~3.5mg/L 之間；污泥齡SRT為30days ；硝化液迴流比為0.2。

4.1 A/O 生物反應槽槽體設計

本研究所設計之無氧/好養生物反應槽槽體是採用透明壓克力材質，具有耐高溫及耐酸鹼之特性，所設計槽體包含：實驗原水槽、生物厭氧槽、生物好氧槽及沉澱槽四個槽體，體積分別為100L、6L、18L、8L；在原水槽部分設置有進樣幫浦，可將實驗原水導入生物厭氧槽中，可調整進流量範圍為1mL/min至100mL/min。生物厭氧槽槽體為圓柱體設計，槽體側邊預留監測電極插入孔，可隨時監測水質酸鹼值、導電度值及溫度，槽體內裝置污泥攪拌器可調整攪拌轉速使污泥均勻分散。好氧槽為18L長方體設計，槽體內設有二個散氣盤可自由調整曝氣量，實驗中溶氧量控制於3.2左右。沉澱槽為8L圓錐體設計，槽體內有污泥刮板裝置以防止污泥於槽體側邊淤積，並且設有污泥迴流裝置，可固定時間讓污泥迴流至生物厭氧槽。

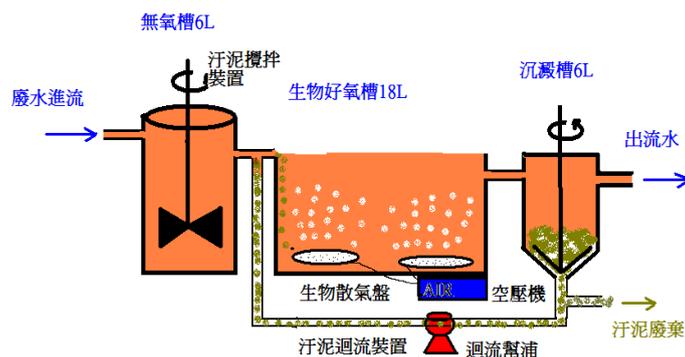


圖2. 實驗槽體示意圖

4.2 氨氮分析

水中氨氮之檢測係參考環檢所公告之氨氮檢測方法-靛酚比色法(NIEA W448.51B)。此法係在含有氨氮及銨離子水樣中，加入次氯酸鹽(hypochlorite)及酚(phenol)反應，生成深藍色之靛酚(indophenol)，此溶液之顏色於亞硝醯鐵氰化鈉溶液(sodium nitroprusside)催化後，會更加強烈。此時，可使用分光光度計於波長640nm處進行比色分析，即可求得水樣之氨氮濃度。

4.3 凱氏氮分析

水中凱氏氮檢測係參考環檢所水中凱氏氮檢測方法(NIEA W451.51A)。在硫酸、硫酸鉀及以硫酸銅為催化劑的消化條件下，樣品中許多含氨基氮的有機物質會轉換為硫酸銨 $[(NH_4)_2SO_4]$ 。樣品在消化過程中，先形成銅銨錯合物，而後被硫代硫酸鈉($Na_2S_2O_3$)分解。分解產生的氨，在鹼性條件下會被蒸餾出，並吸收於硫酸溶液。此時，再依前述水中氨氮檢測方法測定，所得的濃度即為凱氏氮(TKN)。

4.4 總磷分析

水中總磷檢測係參考環檢所公告之水中總磷之線上UV/過氧焦硫酸消化與流動注入分析法-比色法(NIEA W442.51C)。有機磷在線上經加熱、紫外線照射及過氧焦硫酸鉀之消化轉換成正磷酸鹽；同時無機多磷酸鹽(Polyphosphate)在硫酸之線上消化亦被轉換成正磷酸鹽，此消化過程完成後始注入流動分析系統(Flow injection analysis, FIA)系統中，以正磷酸鹽之型態被測定。正磷酸鹽與鉬酸銨(Ammonium molybdate)和酒石酸銻鉀(Antimony potassium tartrate)在酸性條件下反應成錯合物，接著此錯合物被維生素丙溶液(Ascorbic acid solution)還原為另一藍色高吸光度之產物，於880nm波長量測其波峰吸光值並定量水樣中之磷化物含量。

4.5 總有機碳分析

實驗中總有機碳測定是利用濕式氧化法有機碳分析儀，廠牌及型號為O-I-Analytical Aurora Model 1030，分析技術為加熱之過硫酸鹽氧化法。原理係利

用非擴散性紅外線(Nondispersive Infrared, NDIR)偵測器，直接偵測酸化及氧化過程中無機碳(IC)及有機碳(OC)所產生之CO₂濃度；再以此反推TIC及TOC的濃度。在TIC反應過程中，樣品預先加入磷酸(H₃PO₄)使樣品pH小於2，再以高純氮曝氣，使樣品中的磷酸鹽及過碳酸鹽分離出CO₂。隨著無機碳(IC)被偵測後，樣品再加入過硫酸鈉(Na₂S₂O₈)，溫度上升至98°C，進行偵測TOC反應。

4.6 MEA及NMP分析

MEA及NMP水樣分析須先使用二氯甲烷進行萃取，再經真空濃縮後，進GC-FID分析之。

5.結果與討論

由圖3、圖4及圖5顯示出在不同的水力停留時間(8、10、12、24hrs)下MLSS、電導度及酸鹼值在生物系統中各槽體的變化，可以看出在不同的HRT下電導度及MLSS並無太大的差異，電導度值約介於2.2至2.5 mS/cm，而MLSS於厭氧槽約3250mg/L，在好氧槽約為2500 mg/L；酸鹼值介於7.2至7.5，除HRT=8hrs之數據外，其他條件之酸鹼值在無氧槽中因脫硝作用而皆有上升的情形。

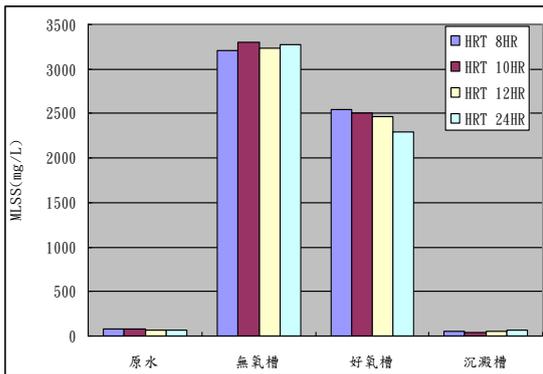


圖3. 不同HRT各槽體之MLSS變化

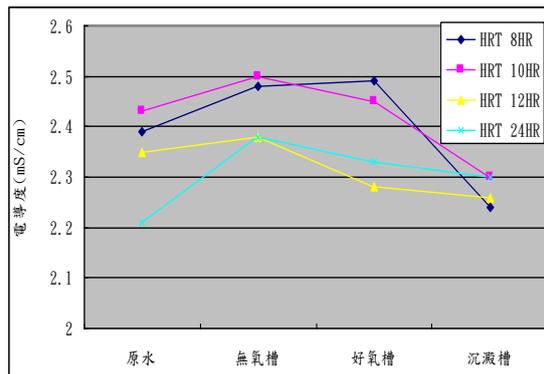


圖4.不同HRT各槽體之電導度變化

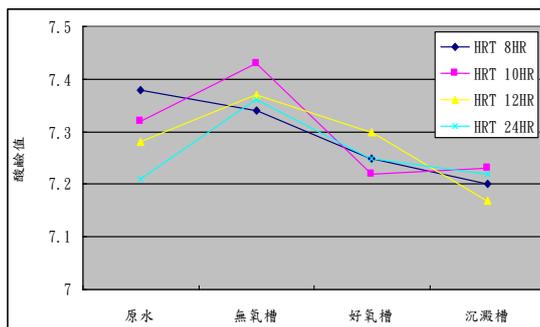


圖5.不同HRT各槽體之酸鹼值變化

在COD測定部份，原水濃度約為280mg/L，在不同HRT(8、10、12、24hrs)下皆能使COD下降值到45 mg/L以下，COD去除率分別為85%、88%、92%及90%，其中以HRT 12hrs之COD去除效果最佳。在TOC測定結果顯示，原水濃度

約為70至75 mg/L之間，經過無氧/好氧生物程序處理後，水質之TOC皆能下降至8 mg/L以下，而TOC去除率分別為89%、89%、91%及90%，以HRT 12hrs之TOC去除效果最佳。

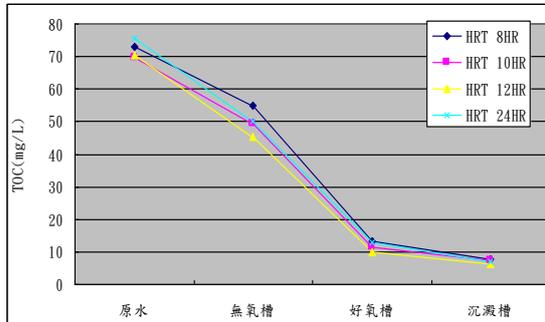


圖6.不同HRT各槽體之TOC變化

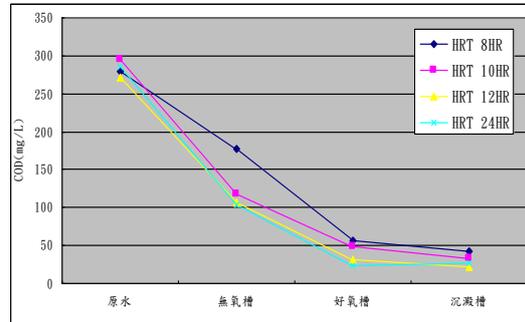


圖7.不同HRT各槽體之COD變化

由圖8及圖9顯示出在不同的水力停留時間(8、10、12、24HR)下氨氮濃度、凱氏氮濃度在生物系統中各槽體的變化，原水氨氮濃度約為介於18~21mg/L，進入厭氧槽中經由生物脫硝作用使得氨氮濃度值略為上升，到好氧槽再經好氧菌硝化作用降解水中氨氮濃度，而不同HRT之氨氮去除率分別為79%、85%、87%及90%。

在凱氏氮測定結果顯示，原水濃度約為122至135 mg/L之間，經過無氧/好氧生物系統處理後，廢水之凱氏氮值皆能下降至75mg/L以下，而凱氏氮去除率分別為65%、75%、71%及75%，與氨氮分析數據比較可得知，此光電廠製程廢水含有較高的有機氮濃度。

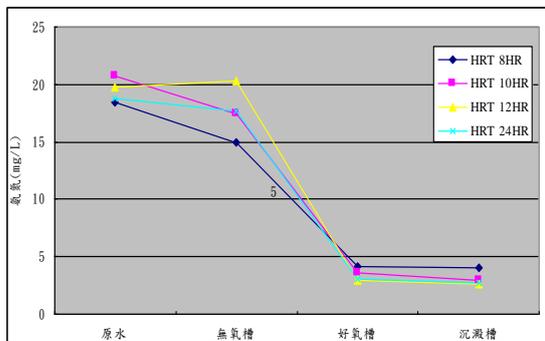


圖8.不同HRT各槽體氨氮濃度之變化

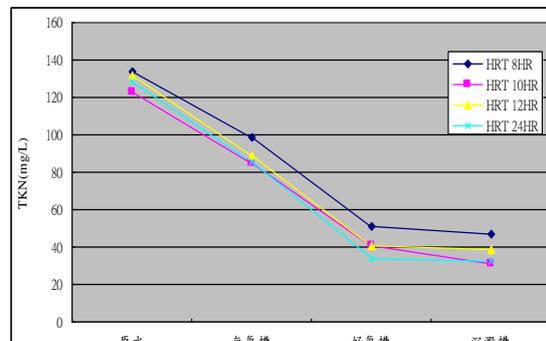


圖9.不同HRT各槽體凱氏氮濃度之變化

在缺氧槽中，脫硝菌可利用進流污水中有機碳作為外部碳源，在自由氧濃度極低的環境下進行還原脫硝，藉以達成脫氮，由圖10.顯示無氧槽的硝酸鹽氮濃度為0mg/L，表示其脫硝作用穩定進行，而後段好氧槽之硝化作用氧化廢水中氨氮及有機氮而使得硝酸鹽氮濃度上升。

由圖11之總磷濃度變化顯示，原水有較高的總磷濃度，濃度約介於92至95mg/L，進入生物厭氧槽會因生物的釋磷作用而使得總磷濃度有微幅的上升，

但因後續好氧生物攝磷作用不完全，所以磷之去除效果較為不佳，去除率分別為 8%、13 % 及 12 % 。

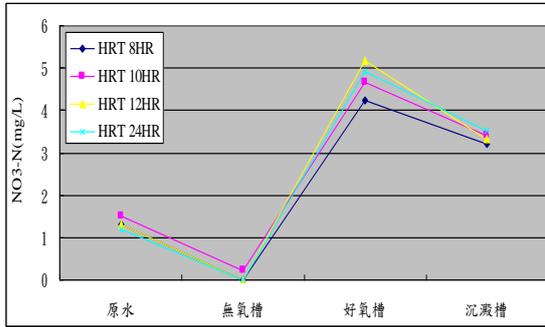


圖10.不同HRT各槽體硝酸鹽氮濃度之變化

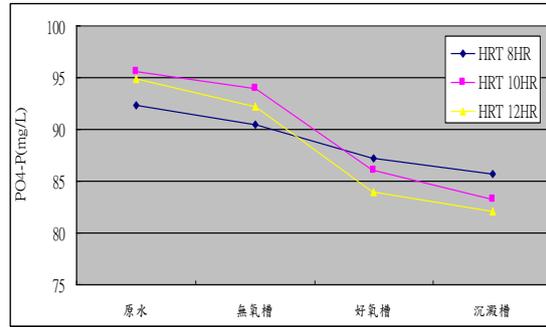


圖11.不同HRT各槽體總磷濃度之變化

光電廠廢水在不同HRT(8、10、12HR)下，MEA及NMP之微生物降解情形，MEA及NMP在光電廢水的初始濃度約為3mg/L及5mg/L，測定結果顯示NMP在無氧階段就能完全被微生物降解，而MEA雖不能於無氧槽被完全去除，不過在好氧階段之硝化作用下，皆能使出流水達完全去除，由此可知此生物系統能完全去除低濃度的MEA及NMP有機廢水。

改變MEA及NMP廢水濃度(50、100mg/L)來探討無氧/好氧生物程序的降解情形，在HRT=12HR及SRT=30days之條件下，分析結果顯示，兩種初始濃度之NMP廢水於無氧階段之去除率達80%以上，總去除率NMP50ppm為100%，而NMP100ppm為98%。MEA廢水在無氧階段約有60%去除，再經後續好氧生物降解可有效去除剩餘濃度，而總去除率分別為MEA50ppm為94%，MEA100ppm為91%。

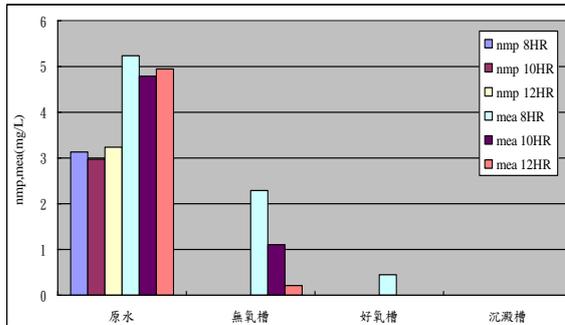


圖12.不同HRT(8、10、12hrs)條件下，MEA、NMP之生物降解情形

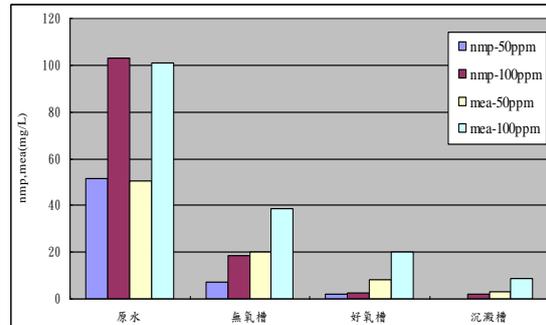


圖13.不同初始濃度(HRT=12hrs,SRT=30days)條件下，MEA、NMP之生物降解情形

6. 結論

無氧/好氧程序連續流實驗針對不同水力停留時間，COD及TOC以HRT=12hrs之去除率為最高，分別為92%及91%；而氨氮及凱氏氮則以HRT=24hrs之去除率為最高，為90%及75%；而此生物程序對總磷並無明顯去除效果，去除率僅約12%，推測降低部分可能為微生物合成細胞用。

MEA及NMP之微生物降解實驗，MEA及NMP在光電廢水的初始濃度約為3mg/L及5mg/L，在不同HRT條件下，NMP及MEA出流水皆能達到完全去除，且NMP於無氧階段即能完全去除。

改變MEA及NMP廢水濃度(50、100mg/L)，在HRT=12hrs及SRT=30days之條件下，NMP在無氧階段有80%之去除率，至放流水階段幾乎能完全去除；MEA在此生物程序也有90%以上的去除率。

由MEA及NMP之微生物降解實驗中，可歸納出三個結論：

- (1)A/O程序能處理一定濃度的NMP及MEA混合物。
- (2)於無氧條件下能去除硝酸鹽，好氧條件下能去除大量氨氮。
- (3)NMP在厭氧條件下及MEA在無氧/好氧條件下，兩者各自會有較佳的去除效果。

參考文獻

1. 王偉信，”以光氧化技術處理半導體製程有機廢水”，國立清華大學原子科學系研究所碩士論文 (2000)
2. 李奇威，”以臭氧與紫外光處理半導體製造業廢水中之甲基丙烯酸甲酯”，國立台灣大學環境工程研究所碩士論文 (2001)
3. 汪禧年、林信行，”N-甲基吡咯酮(NMP)採樣分析方法建立與暴露調查研究”，勞委會勞工安全衛生研究所研究報告 (2004)
4. 吳澤欽，”半導體微影製程阻劑之修飾與其廢水處理”，國立清華大學原子科學研究所碩士論文 (2000)
5. 林宏霖，”探討生物分解光電產業廢水之反應動力特性研究”，國立成功大學環境工程研究所碩士論文 (2006)
6. 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”，國立成功大學環境工程研究所碩士論文 (2006)
7. 許美論，”半導體及光電事業排放含有機物之生物分解特性研究”，國立中山大學環境工程研究所碩士論文 (2003)
8. 陳廷光、陳重男、倪振鴻，”GREEN MEMBIOR 生物薄膜程序處理TFT-LCD製程有機廢水之研究”，第二十七屆廢水處理技術研討會論文 (2002)

9. 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”，國立交通大學環境工程研究所碩士論文 (2003)
10. 環保署，” 高科技產業含低濃度有機溶劑廢水之高級處理設備研發” (2005)
11. 顏登通，”高科技廠務”，全華科技 (2005)
12. Akesson,B., Jonsson,B.A.G., “Major metabolic pathway for N-methyl-2-pyrrolidone in humans”. *Drug metabolism and disposition* 25(2) : 267-269 (1997)
13. Anundi,H.,Langworth S.,Johanson G. Lind, M.L.,Akesson,B.,Friis,L.,Itkes, N.,Soderman,E.,Jonsson,B.A.G.,Edling,C.,” Air and biological monitoring of solvent exposure during graffiti removal”. *Int Arch Occup Environ Health* 73(8) : 561-569 , (2000)
14. Biolous,R.T. and Weiner, J, H. “Dimethyl sulfoxide reductase activity by anaerobically grown *Escherichia HB101*”. *Journal of bacteriology* 162(3):1151-1155 (1985)
15. Bradbeer, C. “The colostridial fermentations of choline and ethanolamine, I. preparation and properties of cell-free extracts”. *Jouenal of Biological Chemistry* 240(12) : 4669-4674 (1965)
16. Langworth, S., Anundi, H., Friis, L., Johanson, G., Lind,M. L., Soderman, E., Akesson, B.A., “Acute health effects common during graffiti removal”.*Int. Arch. Occup. Environ. Health* 74(3) : 213-218 (2001)
17. Murakami-Nitta, T., Kirimura, K., Kino, K. “Degradation of dimethyl sulfoxide by the immobilized cells of *hyphomicrobium denitrificans* WU-K217:”. *Biochemical Engineering Journal* 15(3):199-204 (2003)
18. Ndegwa A. W., Wong, C. K. R., Chu, A., Bentley L. R., and Lunn R. D. S. “Degradation of monoethanolamine in soil. *Environmental Engineering Science*”. 3 : 137-145 (2004)
19. Simo, R. “Trane chromatographic analysis of dimethyl sulfoxide and related methylated sulfur compounds in natural waters”. *Journal of chromatography A*”.807(2):151-164 (1998)
20. Sowers, K. R. and Ferry, J. G. “Isoation and characterization of a methylotrophic marine methanogen, *Methanocoides methylutens* gen. nov.”, *Applied and Environmental Microbiology* 45(2):684-690 (1983)
21. Sowers, K. R., Baron, S. F., Ferry, J. G. “*Methanosarcina acetivorans* sp. Nov., an acetotrophic methan-producing bacterium isolated from marine sediments”. *Applied and Environmental Microbiology* 47(5):971-978 (1984)