

2016科學工業園區廠務技術研討會

積體電路製造業顯影製程廢水 厭氧處理工程案例

2016/11/17



摘要

- ◆ 積體電路、LCD生產製程常使用氫氧化四甲基銨(TMAH)為顯影劑，台灣已有多個LCD廠使用厭氧技術處理包含顯影劑等綜合廢水，但在積體電路業多使用物化方式處理，本案例以積體電路製造業TMAH製程廢水為唯一污染源進行厭氧處理工程，實為首例。
- ◆ 本案例設計進流水TMAH濃度為1,600 mg/L，試車期間TMAH濃度主要介於1,200~1,800 mg/L之間，以食品廠UASB顆粒汙泥為植種來源，採用階段式負荷提升策略進行試車，啟動後90天達全量運轉，全量運轉後TMAH去除率介於95~98%間。
- ◆ 此外於案例中發現，部份殘留之光阻對厭氧污泥具有生物抑制作用，建議於工程設計前可針對各光阻，進行厭氧毒性測試(Anaerobic Toxicity Assay, ATA Test)，提高日後生物馴養成功的機率，及降低生物抑制風險，對於環境保護而言，也有助於原物料管控將，不易分解之化學物質優先排除，減少二次污染與環境衝擊。
- ◆ 由本案例證實，積體電路製造業TMAH製程廢水以厭氧技術進行處理是一個可行、有效的方法。

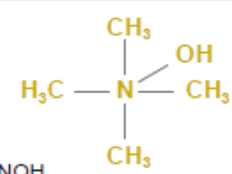
前言

- ◆ 電子業是近年來國內成長最快速的產業，積體電路產業更在電子業中，佔有重要地位，隨著產能的增加，製程所使用的顯影液「氫氧化四甲基銨」（Tetramethylammonium Hydroxide, TMAH）用

量也同步增加，由於TMAH無法以環保署公告之化學需氧量分析法檢驗，許多廠商使用後的TMAH廢液未經妥善處理即行排放，造成廢水中含有高濃度的有機氮，對生態衝擊及人類之危害趨勢日益升高。

- ◆ 為了維持良好水體環境與減少環境污染之問題，政府單位也修正相關法規以因應可能的環境危害，以新竹園區為例，管理局於民國102年9月30日公告修正“新竹科學工業園區新竹園區下水道可容納排入之水質標準”，自民國103年1月1日起，將TMAH分兩階段納入管制。

表1 TMAH物理化學相關特性

四甲基氫氧化銨水溶液	
化學式	 $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$
分子量	91.15
顏色/形狀	無色液體
pH值	11-13
比重	約1（常溫）
沸點	102°C at 1 atm
溶解性	與水完全互溶
用途	顯影劑
生物毒性	急毒性：LD ₅₀ : 50 mg/kg；LC ₅₀ : 90 mg/kg
生態資料	生物影響：在中和的環境下，可藉由生化分解。

處理方式評估

- ◆ 用地面積緊縮之限制(建蔽率、綠覆率)。
- ◆ 考量物化處理方式副產物之去化問題。

種類	處理法	處理原理	優點	缺點
物理處理	離子交換	利用樹脂對TMAH之吸附性,再用20%硫酸將樹脂上的TMAH洗滌收集後委外處理,回收TMAH及硫酸	1.操作簡單 2.積體電路製造業常見之處理方式	1.樹脂再生需耗用大量的化學品 2.運轉成本較高 3.設置成本較高
生物處理	好氧N-MBR	結合生物處理與薄膜分離技術,有效去除TMAH	TFT-LCD廠較常見之處理方式,其操作技術較為成熟	1.過程需曝氣 2.佔地面積較大 3.設置成本高 4.TMAH分解後會造成氨氣濃度增加
	厭氧UASB	利用自營性微生物於厭氧環境下利用自然界存在的CO ₂ 作為碳源將TMAH反應直接轉化生成氨氣及甲烷	1.TFT-LCD廠常見之處理方式 2.不需曝氣 3.佔地面積小 4.處理費用較低 5.設置成本較低 6.污泥產量少 7.去除率高	1.植種污泥不易取得 2.TMAH分解後會造成氨氣濃度增加 3.起動時間較長

表2. 常見之TMAH廢水處理方式比較

厭氣毒性測定(Anaerobic Toxicity Assay, ATA)

- ◆ 顯影廢水含有少量顯影製程後殘餘之光阻，為了解光阻對厭氧污泥的抑制作用，同步進行厭氧毒性測試。
- ◆ ATA實驗是在三角瓶中加入活性已知的厭氣污泥、醋酸及各種比例的廢水，之後維持三角瓶內在厭氣狀態下，比較各種比例的廢水對甲烷菌分解醋酸速率（由甲烷的產生量計算）的影響，這稱為ATA-HAC，若是將醋酸換成葡萄糖，則稱為ATA-Glucose。本測試將分別以葡萄糖及TMAH為碳源進行測試做為對照組，另外不同光阻為測試組，比對甲烷產氣量。

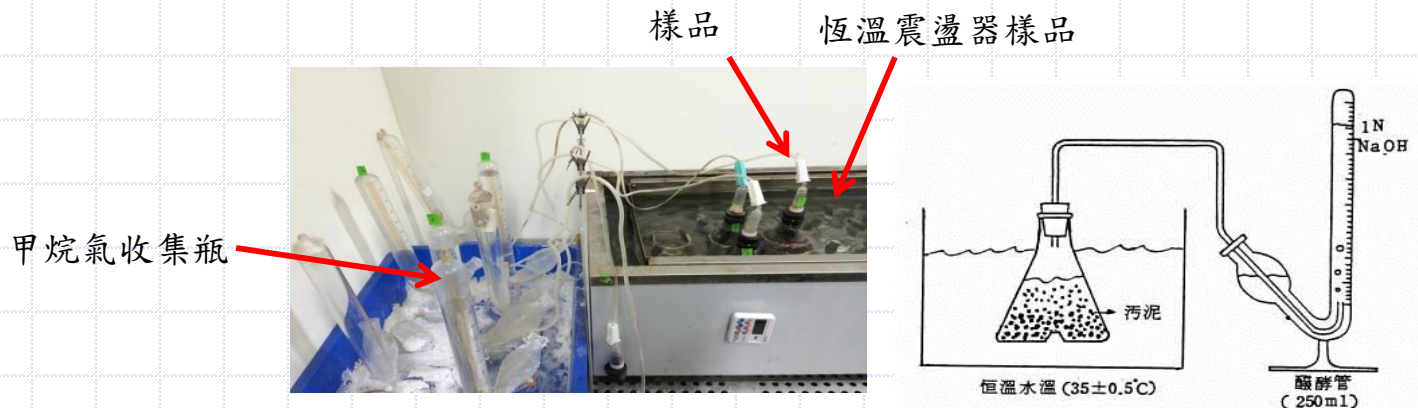


圖1. 厭氧毒性測試(Anaerobic Toxicity Assay, ATA Test)示意圖與設備

Pilot實驗

- ◆ 以積體電路製造業TMAH製程廢水為唯一污染源進行厭氧處理工程為首例。
- ◆ 為確認試車與操作模式正確與穩定性，將先進行pilot實驗，原水採自該公司顯影廢水收集槽，厭氧污泥取自於食品廠之UASB反應槽，測試設備如圖2。
- ◆ 為供日後實廠操作參考，Pilot控制條件如下：
 - 進流量：2ml/min (2.9L/day)
 - UASB反應槽pH控制範圍：6.5~7.5

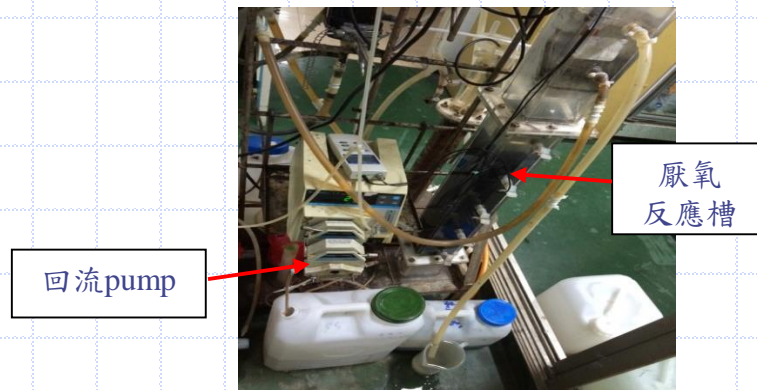


圖2.Pilot測試模廠

結果與討論--厭氧毒性測試

◆ 測試結果如圖3所示，大部分光阻產氣量皆可大於或至少等於對照組，但光阻5及6連續量測兩次，產氣量皆明顯小於對照組，判斷對生物有抑制作用，故顯影廢水收集前，將含有此兩種光阻之廢水排除在外，避免污泥生長及反應受到影響，並做為未來實驗與工程設計水質(後續稱為原水)。

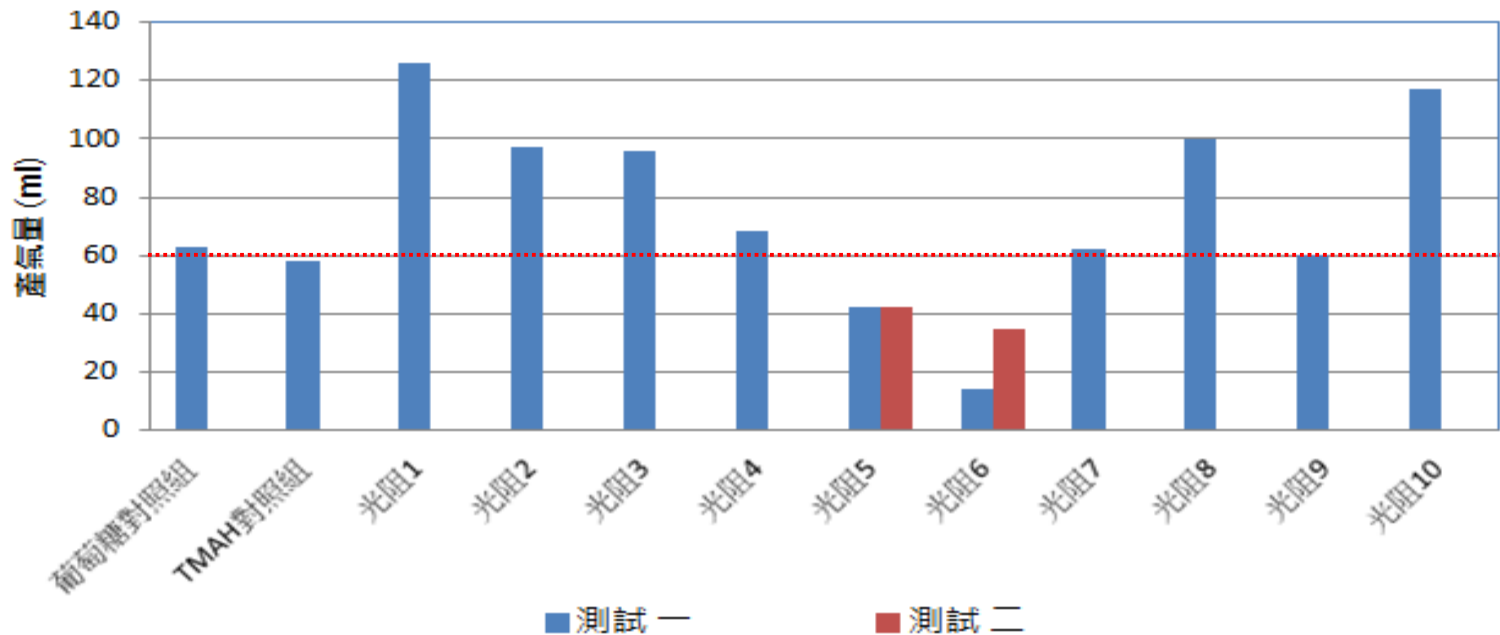


圖3 各顯影劑厭氧毒性測試結果

結果與討論--Pilot實驗

- ◆ 採集之原水進行連續Pilot實驗，實驗結果顯示(圖4)，進水TMAH濃度隨著產能變化，出流水的部分，除前兩天厭氧污泥尚在適應狀態，濃度較高外，後續檢測數據皆已分析不到TMAH濃度，說明厭氧菌可以分解積體電路業含TMAH廢水。

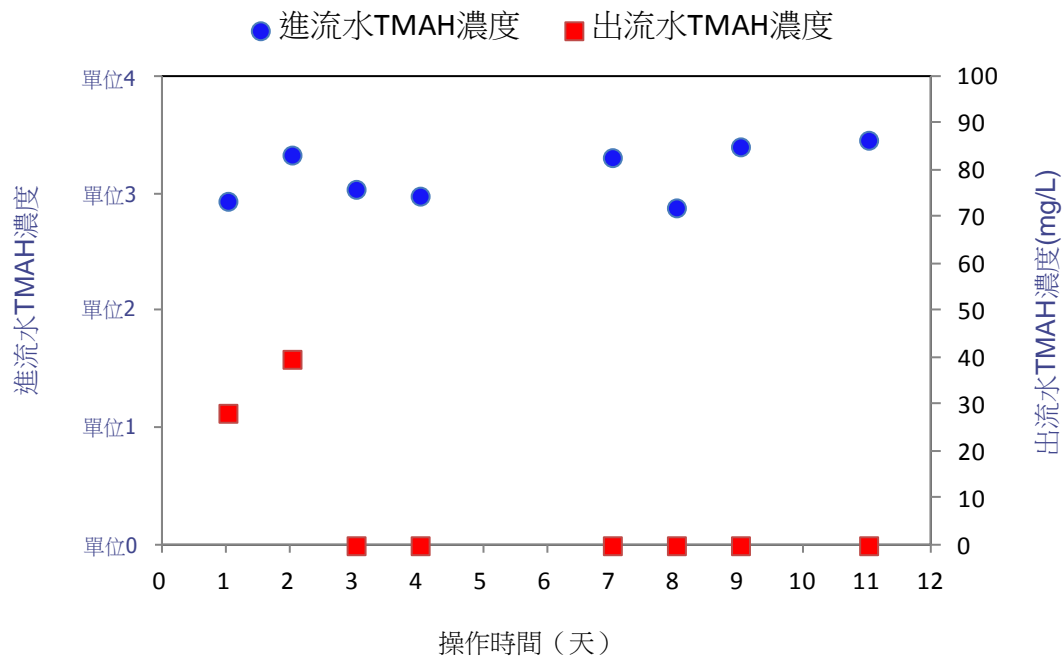


圖4 Pilot實驗TMAH濃度變化狀況

結果與討論--實廠工程設計

- ◆ 本案例利用連續操作之上流試厭氧污泥床（upflow anaerobic sludge bed, UASB）進行研究，UASB乃基於提高處理槽微生物濃度及讓微生物與基質有充份的接觸機會等二項考慮而設計的高效率生物處理槽。
- ◆ UASB在適當的環境下，其厭氣污泥可形成顆粒化，這些顆粒污泥之粒徑約0.1~3mm，且具有非常好的沈降性。因此，使廢水由下往上流入UASB處理槽，可使處理槽底部形成膨脹狀態的污泥床區，而此區域可達到極高的微生物濃度（約10~15gVSS/L），且藉由厭氣反應產生氣體的攪動作用，微生物和廢水中的污染物有非常充份的接觸，可以同時滿足上述高效率處理槽的兩個基本要件。

結果與討論--實廠工程設計

- ◆ 為了避免氣體的過份攪動，造成顆粒化污泥的流失，因此在UASB處理槽頂部設置氣、固、液三相分離設施，最主要的目的即在於隔絕氣體，創造出一個水流平穩的區域，使顆粒化污泥能經由重力沉降的方式回到處理槽內。簡而言之，UASB處理槽可以假想成一個厭氣反應槽頂部安裝一座沉澱池結合而成的新型處理槽。

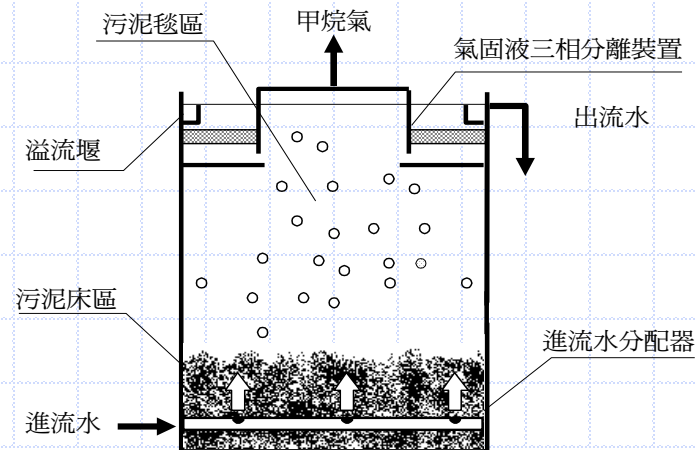


圖5 UASB處理槽構造示意圖

結果與討論--實廠工程設計

- ◆ UASB反應槽因現場空間之限制，建置為大、小兩槽，反應槽之尺寸分別為大槽：4.7 m × 4.7 m × 6.0 m，小槽：4.7 m × 4.7 m × 3.0 m，總體積約為200m³，處理系統之流程如圖6所示。
- ◆ 厭氧植種污泥取自於食品廠之UASB反應槽，UASB試驗之廢水為該公司顯影製程廢水，其pH值介於10-11之間。UASB啟動採用階段式負荷提升策略進行試車，先以低水量(約每日顯影製程廢水量1/10)進入系統內，待系統TMAH去除率>90%，再以每階段增加每日顯影製程廢水量1/10陸續加大原水進水量，預計啟動後90天達到全量運轉。

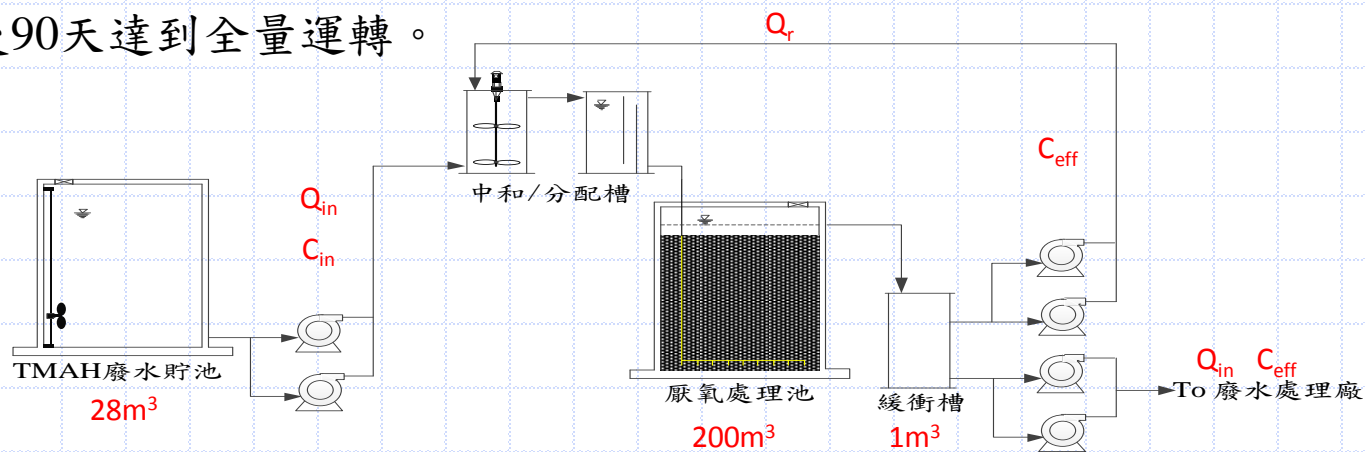


圖6.厭氧處理系統流程圖

結果與討論—模廠運轉結果

- ◆ 為提早了解試車過程進水量的增加，是否會對實廠造成衝擊，故會先在模廠增加進水量進行測試，確認系統正常後，再放大實廠進水量。
- ◆ 模廠量測數據如圖7所示，可看出最初四個禮拜，系統尚在適應，但隨著厭氧菌適應並具備一定的去除能力後，再逐步調高負荷與進水量，整體去除率可保持在90%以上。

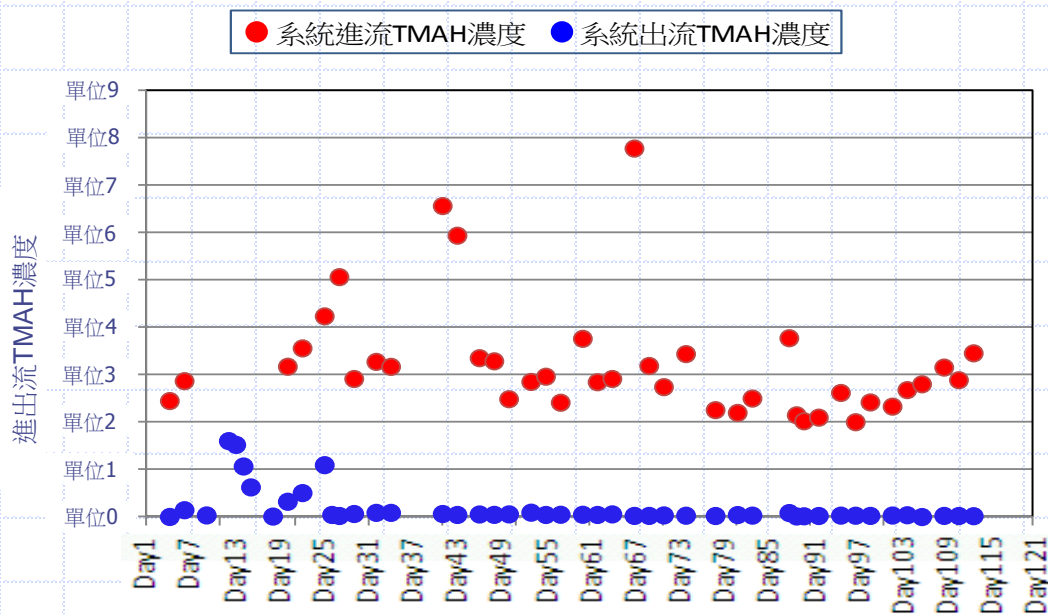


圖7.模廠測試圖

結果與討論—實廠試車及運轉結果

- ◆ 確認模廠負荷及進水量的提升皆可達成預期的目標後，實廠的起動與負荷提升皆有一個參考的指標，
- ◆ 試車自Day8開始，到Day101可到達全量運轉，實廠運轉的去除狀態可參考圖8，由圖上可知，起動試車初期，實廠如同模廠，皆會因厭氧菌還在適應階段，故出口TMAH濃度會較高，且去除率會較低，但當大部分厭氧菌都適應進流廢水後，逐步提高負荷與進水量，即使在Day101處理系統滿載運轉後，實廠仍會維持大部分皆超過95%之去除率。

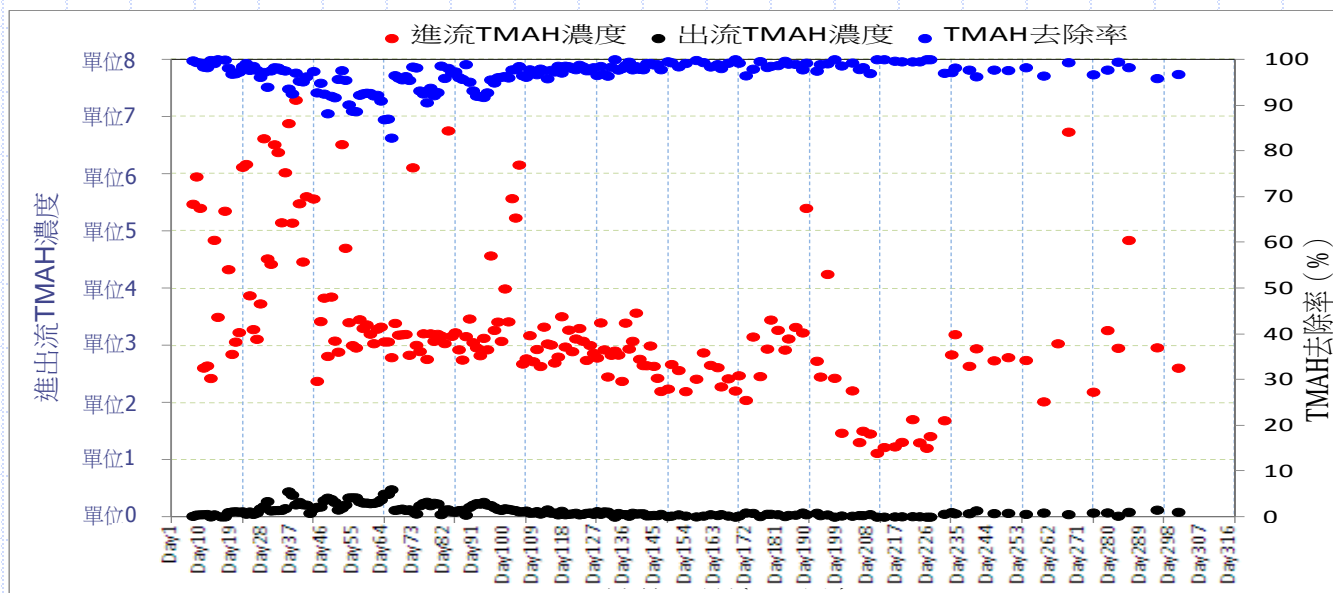


圖8.厭氧處理系統流程圖

結果與討論—溫度之影響

- ◆ 大部分的甲烷菌都要在攝氏25度以上，才會有較好的甲烷產氣效果，間接代表有較好的有機物去除能力
- ◆ 由圖9可知，2016年1月底全台低溫，UASB反應槽內溫度最低將近攝氏15度，同步也造成系統TMAH去除率由平常的99%左右，降至94%。
- ◆ 由實廠的監測數據發現，反應槽一天溫度下降幅度不超過攝氏2度，且維持在攝氏18度以上，TMAH去除率都可以維持在95%以上。氣溫回溫後，處理系統的去除率也很快地由94%回到99%左右，故在低溫時，甲烷菌的活性降低，但並未死亡，待溫度回升後，甲烷菌也很快恢復活性。

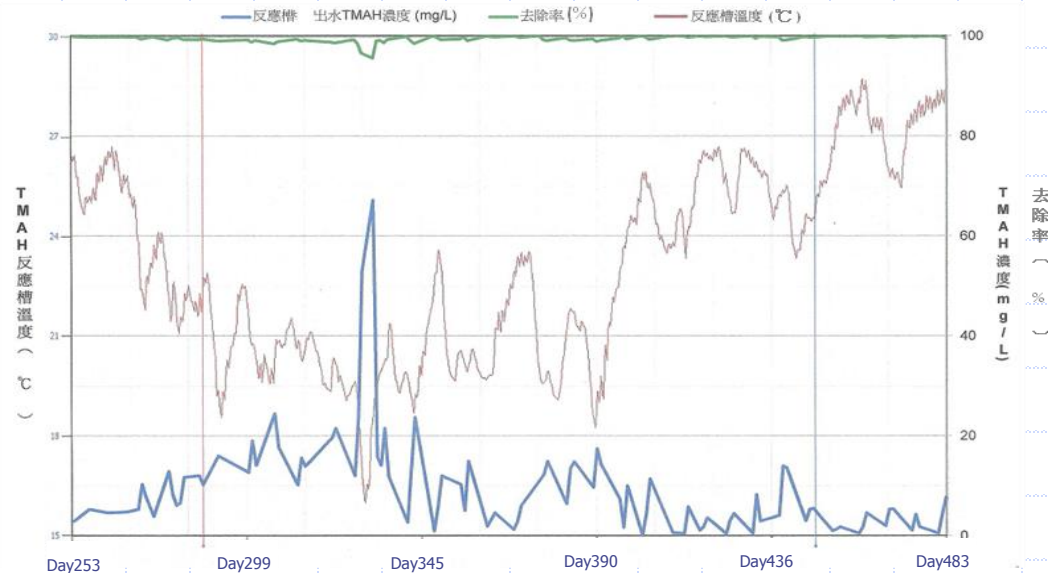


圖9.反應槽溫度、出口TMAH濃度及去除率關係圖

結果與討論—pH之影響

- ◆ pH是UASB系統正常與否的重要指標，實廠UASB反應槽pH控制在6.3及7.3，TMAH去除率皆可大於95%。
- ◆ 試車期間，曾嘗試減少HCl加藥量，使系統pH偏高，測試處理系統去除效能，結果發現，系統pH大於7.5後，UASB系統TMAH去除率降至90%以下，經恢復HCl加藥量，UASB反應槽pH重新控制在6.3及7.3之間，TMAH去除率回升至95%以上，如圖10所示。

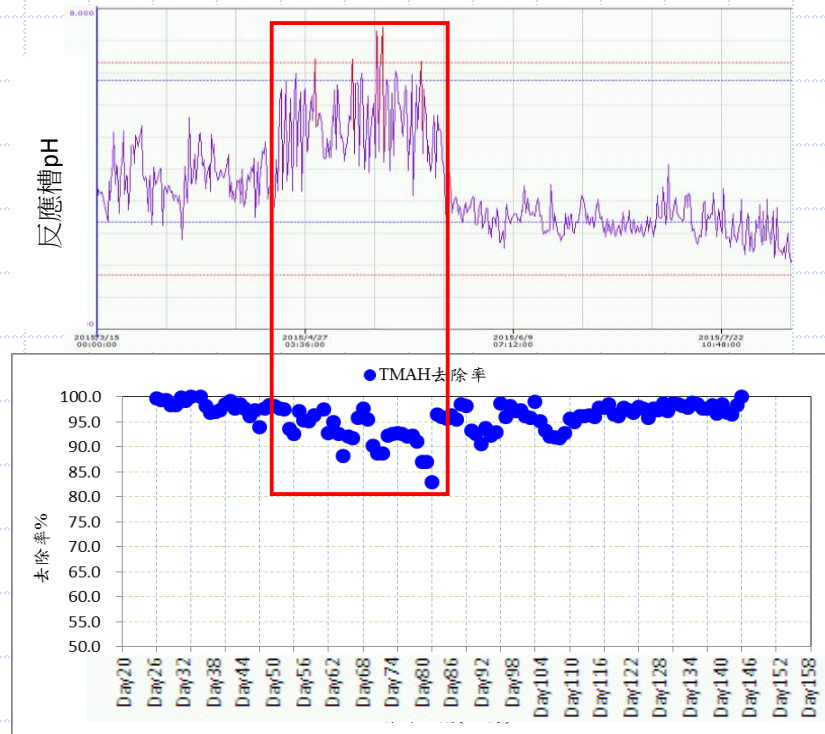


圖10.反應槽pH及去除率關係圖

結果與討論—TMAH去除效率與TOC的關係

- ◆ 由於TMAH無法用傳統COD檢測出實際貢獻度，因此本研究以TOC測值取代COD，作為含TMAH廢水中有機物含量的代表性指標。
- ◆ 實廠UASB系統經馴養後，隨著TMAH濃度與負荷提升，其處理效果如圖11及圖12所示。
- ◆ 自Day113實廠UASB進入全量進水後，後續的TMAH及TOC去除率可以穩定的維持在95%以上，此時的HRT約為3.5天。由結果顯示，即便是高濃度的TMAH，UASB系統對TMAH有相當好的處理效率。
- ◆ 由圖11/圖12來看，TOC測值可取代COD，代表含TMAH廢水的有機物去除效率。

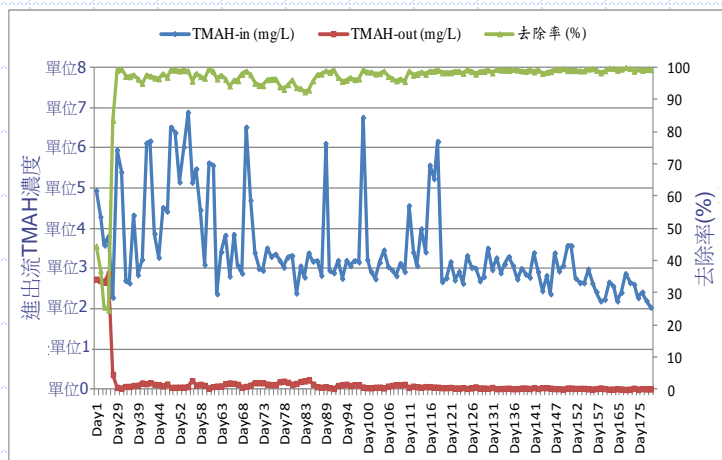


圖 11. TMAH經UASB實廠處理後TMAH進出水濃度及去除率變化圖

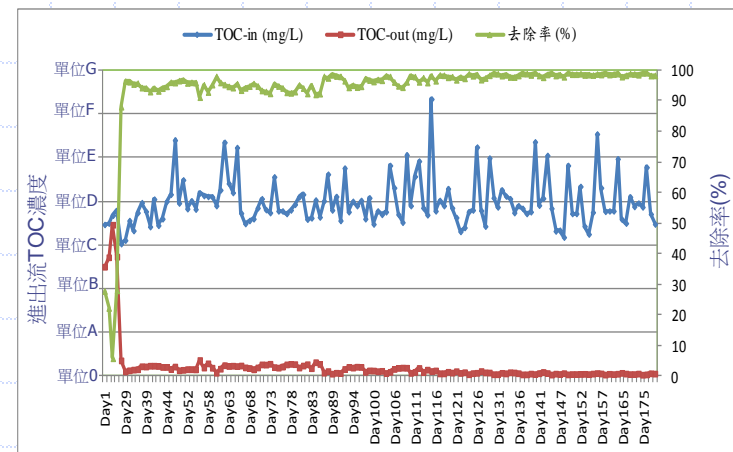


圖 12. TMAH經UASB實廠處理後TOC進出水濃度及去除率變化圖

結論

- ◆ 以UASB厭氧系統處理積體電路製造業顯影廢水，TMAH去除率可達95%以上。
- ◆ 在極端氣候下，溫度對厭氧生物處理系統正常運轉下會有影響，故須注意冬季時的氣候變化，並評加熱系統，以減少溫度對系統處理能力的影響程度。
- ◆ 案例中發現，部份顯影劑對厭氧污泥具有生物抑制作用，建議於工程設計前可針對各顯影劑進行ATA測試，提高日後生物馴養成功的機率，及降低生物抑制風險，此外，對於清潔製程而言，也有助於原物料管控將不易分解之化學物質優先排除，減少二次污染與環境衝擊。
- ◆ 因環保署公告之COD檢測方式，無法量測出含TMAH廢水的有機物濃度，故宜以TOC測值取代COD，作為含TMAH廢水中有機物含量與去除量的代表性指標。

參考文獻

- ◆ 彭淑惠，含TMAH廢水生物處理及生物毒性減量評估，國立交通大學工學院永續環境科技學程，(2014)。
- ◆ 科學園區及光電業放流水標準之氨氮及生物急毒性管制方式研商會會議紀錄，(2012)。
- ◆ 科學工業園區污水下水道可容納排入之水質標準暨污水下水道使用費計價基準修訂計畫期末報告，國立清華大學化學系，(2012)。
- ◆ 工業技術研究院環境與安全衛生技術發展中心，厭氧生物處理系統設計及應用技術手冊，(2003)。
- ◆ 周珊珊，高科技產業廢水處理及回收技術，工業研究院綠能與環境研究所水科技與環境分析組，(2010)。



Q & A
Thanks for your attention !

