封測製程高濃度特殊廢液

處理技術建立

期末報告

國立成功大學環工系

計畫主持人: 黃良銘特聘教授、林財富特聘教授

李雅菁、雷媛媛

2016/9/30

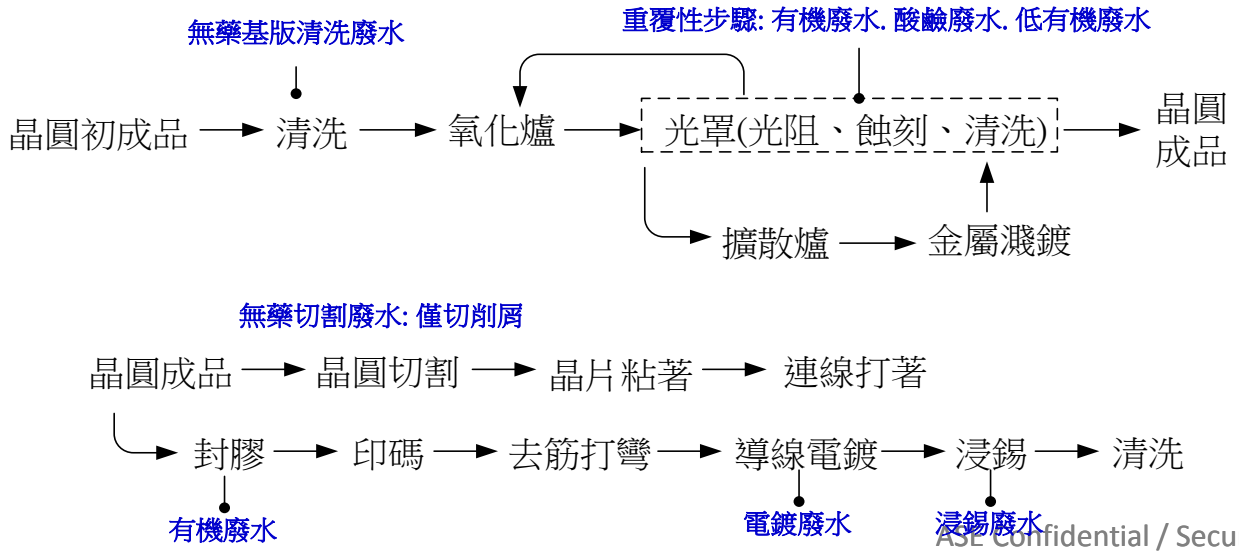
ASE Confidential / Security-C

專案背景說明

- 專案名稱：**封測製程高濃度特殊廢液處理技術建立**
- 專案目的：1.針對高COD有機廢液進行前處理評估
  2.針對高硼廢液進行前處理評估
  3.針對雙氧水廢液進行前處理評估
- 專案 KPI ：1. 專收處理廢液技術建立
  2. 降低廢水排放衝擊
- 專案教授：國立成功大學　環境工程學系
  黃良銘　教授
- 研究專長：環境生物與分子生物技術、生物系統數學模式模擬、廢水生物處理、再生生質能源、環境微生物生態

研究課題

- 晶圓封測業因產品淘汰率高，製程及原物料變動快速的特性，半導體產業鏈可分從上游矽晶圓製造、中游各規格晶圓經由電鍍及光罩設計、蝕刻、擴散等製程，產生不同用途之晶圓、下游則為晶圓切割、構裝成片狀的晶粒，再經焊接、電鍍、包裝及測試後即為成品。
- 半導體封裝製程流程如圖所示，在各階段製程的清洗步驟須使用大量的純水，清洗廢水可分為有藥及無藥清洗排水為大宗，而針對廢水特性做有效回收管理可解決台灣水資源不均問題。



晶圓封測業廢水常見處理流程

ASE GROUP 日月光集團 環境技術研究合作發表會

無機廢水系統

廢水調勻池 → pH調整池 → 快混池 → 慢混池 → 沉澱池 → MMF → 放流池

無機廢水回收系統

廢水調勻池 → Auto Filter → UF → MMF → SF → UV → RO → 清洗水槽 → 製程水箱

有機廢水系統

廢水調勻池 → pH調整池 → 快混池 → 慢混池 → 沉澱池 → 生物MBR池 → 中間水池 →

有機廢水回收系統

廢水調勻池 → pH調整池 → MBR池 → 中間水槽 → RO系統 → 沉澱池 → 中間水池 →

ASE Confidential / Security-C

研究KPI及進度說明

ASE GROUP 日月光集團 | 日月光文教基金會 | 環境技術研究合作發展會

本計畫將針對晶圓封測廠製程機台產生之**高濃度專收廢液(硼/雙氧水/高COD廢液)**因成分特殊及高濃度特性常委託合格廢棄物處理廠商進行處理，然而廢棄物處理廠商管理及後續處理需長期監控且掌握不易，為能**有效提升自廠處理廢液能力**，專案針對三種特殊廢液進行自廠處理技術研發，並訂自廠處理技術標準規格化，將專收廢液處理技術推行至各廠區。

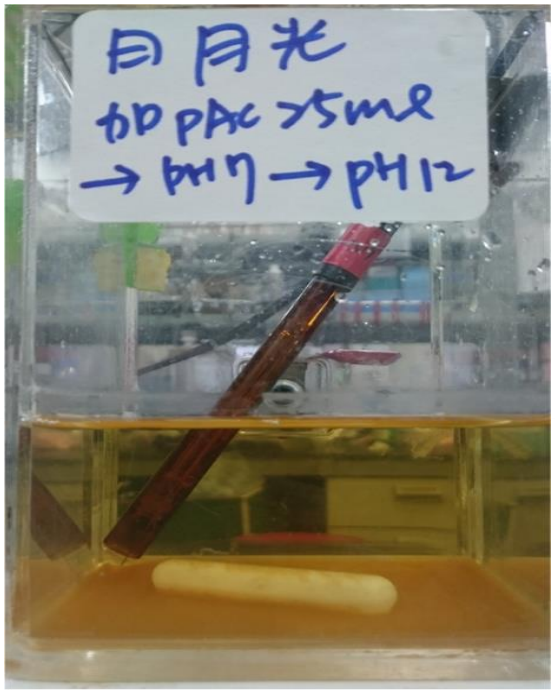
- **高硼廢液處理技術建立:** 針對晶圓封測業高硼廢液進行實驗室試驗建立操作參數後，利用實廠化混設備進行實廠測試取得建議操作參數，並協助實廠應用連續穩定操作此技術。
- **雙氧水廢液處理技術建立:** 針對晶圓封測業雙氧水廢液進行實驗室試驗建立操作參數後，利用實廠氧化還原設備進行實廠測試取得建議操作參數，並協助實廠應用連續穩定操作此技術。
- **高COD處理技術建立:** 針對晶圓封測業高COD廢液進行實驗室試驗建立操作參數後，利用實廠現有厭氧設備進行實廠測試取得建議操作參數，並協助實廠應用連續穩定操作此技術。

現場高濃度廢水水質分析數據

	A70/75	高硼廢液	高有機廢液
pH	1.14	**11.8**	10.6
ORP	563 mV	**-0.77 mV**	108 mV
COD(mg/L)	12901	**614**	399363
TOC(mg/L)	2085	**72**	10513
醋酸濃度(mg/L)	8622.81	**X**	X
Cu(mg/L)	164.5	**4.3**	5.0
Ni(mg/L)	62.0	**153**	5.1
B(mg/L)	X	**480**	X
NH_4^+-N(mg/L)	19.4	**52**	97.35
TKN(mg/L)	1015	**1673**	5873
NO_3^-(mg/L)	4078.9	**10**	1694.2
PO_4^{3-}(mg/L)	672.4	**24**	N.D.
DMSO(mg/L)	N.D.	**X**	95620
NMP(mg/L)	N.D.	**X**	26576
MEA(mg/L)	78.9	**X**	N.D.
TMAH(mg/L)	N.D.	**X**	736

ASE Confidential / Security-C

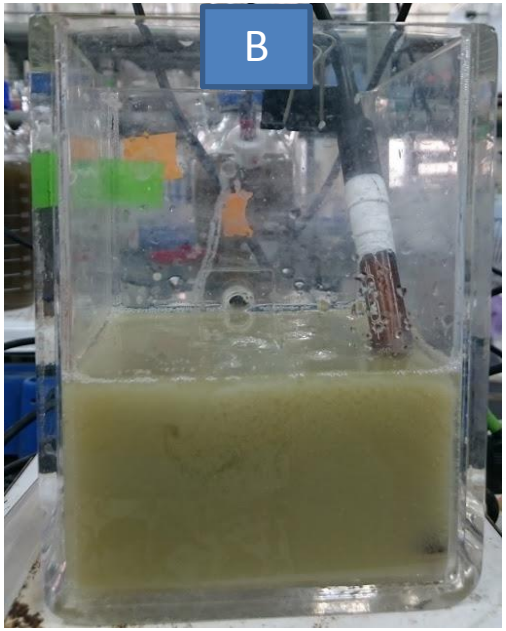
高硼廢液試驗－添加PAC除硼



	pH	B (ICP) (mg/L)	F^- (IC) (mg/L)	BF_4^- (IC) (mg/L)
9/29 原硼廢水	12.23	**597**	1.1	N.D.
添加25 ml實驗室PAC	4.08	**427**	1.5	96
用45%NaOH調整pH至7	7.2	**482**	N.D.	N.D.
用45%NaOH調整pH至12	12	**510**	1.2	N.D.
B removal efficiency(%)	-	**14.6 %**	-	-

原高硼廢液為較鹼性，且硼濃度約為600 mg/L，添加25 mL PAC後，pH值降為4.08，濃度為427.06 mg/L，分別調整pH至7、12，硼濃度並無顯著的下降，可以看出添加PAC除硼效率不彰，去除率為14.6 %。而化學混凝除硼試驗之膠羽形成狀況不佳。

高硼廢液試驗–添加雙氧水及氯化鈣除硼



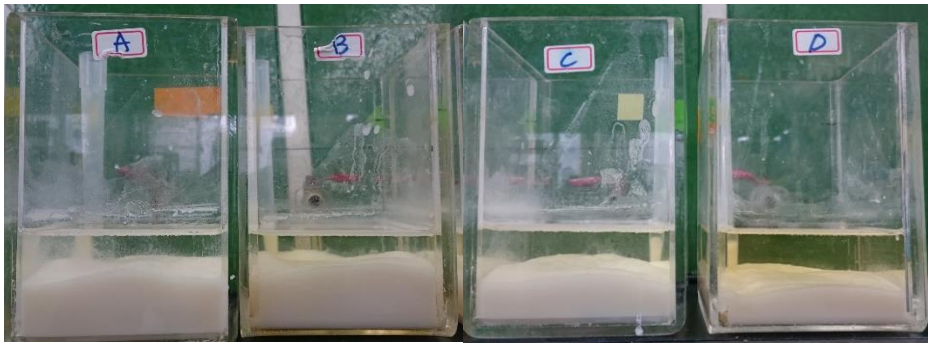
	A	B
pH	10	10
加藥量	10 g/L $CaCl_2$ 及 5 g/L H_2O_2	20 g/L $CaCl_2$ 及 10 g/L H_2O_2
硼去除率(%)	70	68.3
MLSS(mg/L)	10290 mg/L	11050 mg/L

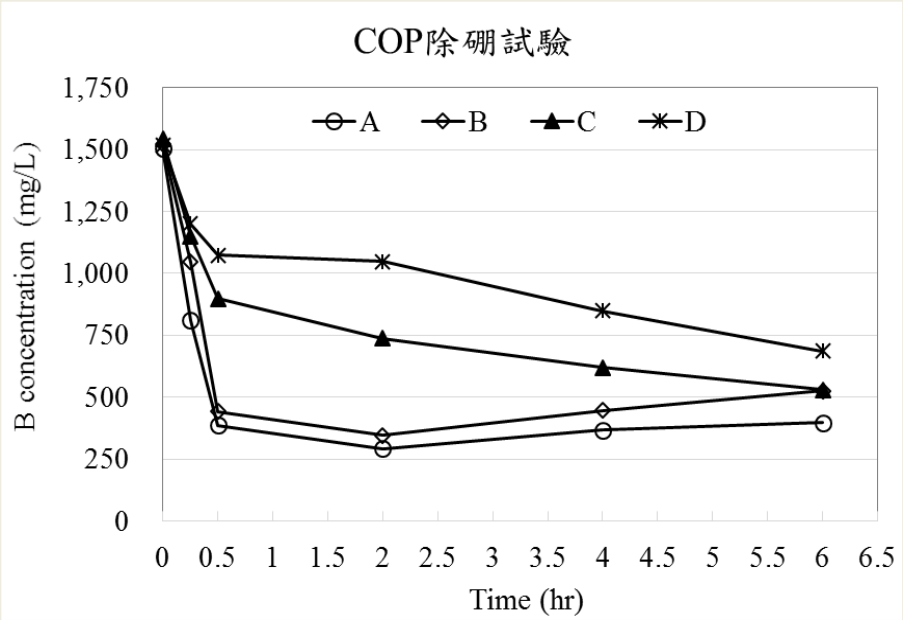
- 原高硼廢水pH約為12.4左右，硼濃度為1000 mg/L，分別加入雙氧水及氯化鈣之後，A組硼濃度降為310.74 mg/L，B組降為329 mg/L，去除率分別為70 %及68.3 %。
- 由結果得知，適量及超量加藥並無明顯的去除率變化，故加藥量為10 g/L 氯化鈣及5 g/L雙氧水可得70 %的硼去除率。
- 混凝完成後取其形成之膠羽分析懸浮固體物含量，A組為10290 mg/L，B組為11050 mg/L，由此可以看出B組加藥量較多，形成濃度較高之懸浮固體物。

含硼廢水添加不同劑量$CaCl_2$、(50%)H_2O_2之除硼試驗

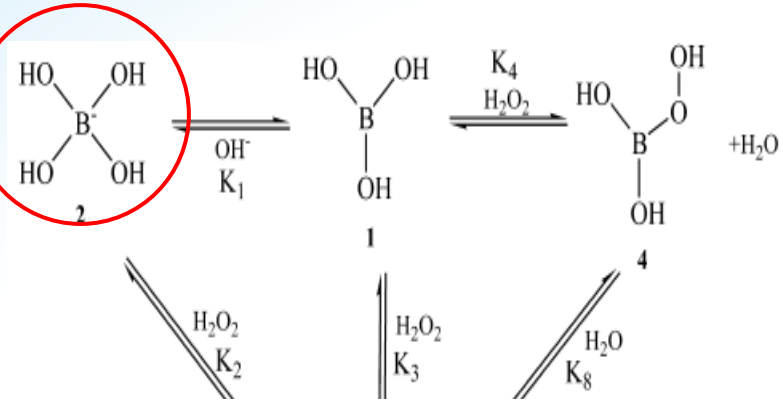
廢水反應體積為500 mL 初始pH值約12，先添加濃硫酸調整pH至10，穩定後分別加入不同劑量之1000 mg/L $CaCl_2$、H_2O_2 (50%) 。

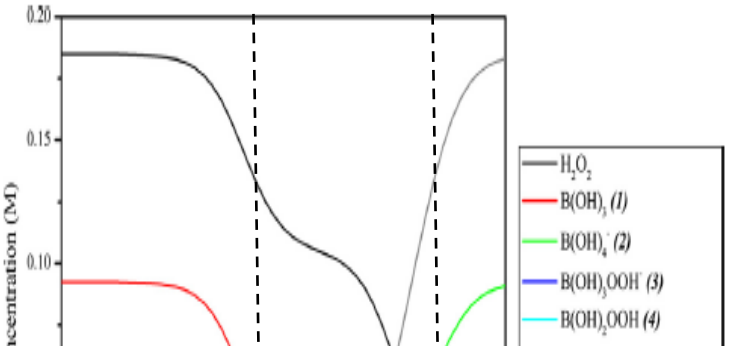
不同添加量之除硼批次試驗	(A)			(B)			(C)			(D)		
	pH	B (ICP)	加藥量(ml)	pH	B (ICP)	加藥量(ml)	pH	B (ICP)	加藥量(ml)	pH	B (ICP)	加藥量(ml)
原高硼廢水	12.94	1504.0	500	12.53	1521.0	500	12.96	1544.0	500	12.45	1518.0	500
用濃硫酸調整pH至10	10.34		1	10.03		1	10.1		1	10.1		1
加入$CaCl_2$	10.01	811.0	50	9.83	1044.6	40	9.78	1150.0	30	1.01	1198.6	25
加入(50%)H_2O_2	8.88	385.9	5	8.79	442.2	4	9.2	897.5	3	9.65	1072.5	1
反應 2hr	8.79	291.8		8.9	346.5		9.02	737.8		9.51	1048.0	
反應 4hr	8.76	366.9		8.89	446.2		9	620.7		9.45	848.9	
反應 6hr	8.75	398.2		8.89	525.8		8.98	529.8		9.44	687.0	
B去除率(%)		**80.6**			**77.2**			**59.8**			**54.7**	
生成膠羽量(mg/L)		**8460**			**6830**			**7330**			**6330**	
SVI(原250ml)		242			240			230			222	





廢水之含硼濃度約為1500 mg/L，經過批次試驗結果為在調整pH至10 、添加50 mL $CaCl_2$、5 mL H_2O_2 (50%) (A組)於反應時間2小時，除硼效率最佳可達81%。





未來可以利用廠區內高濃度雙氧水廢液測試，同時解決兩股廢液的處理問題

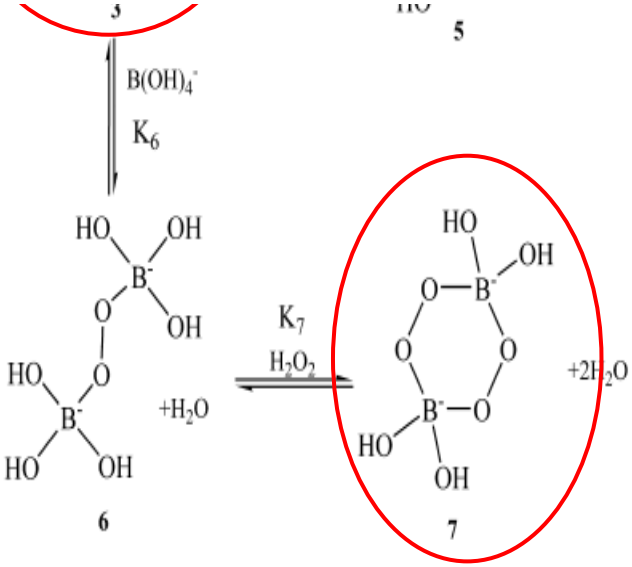


Fig. 1. Major reactions between boric acid, hydrogen peroxide and perborates.

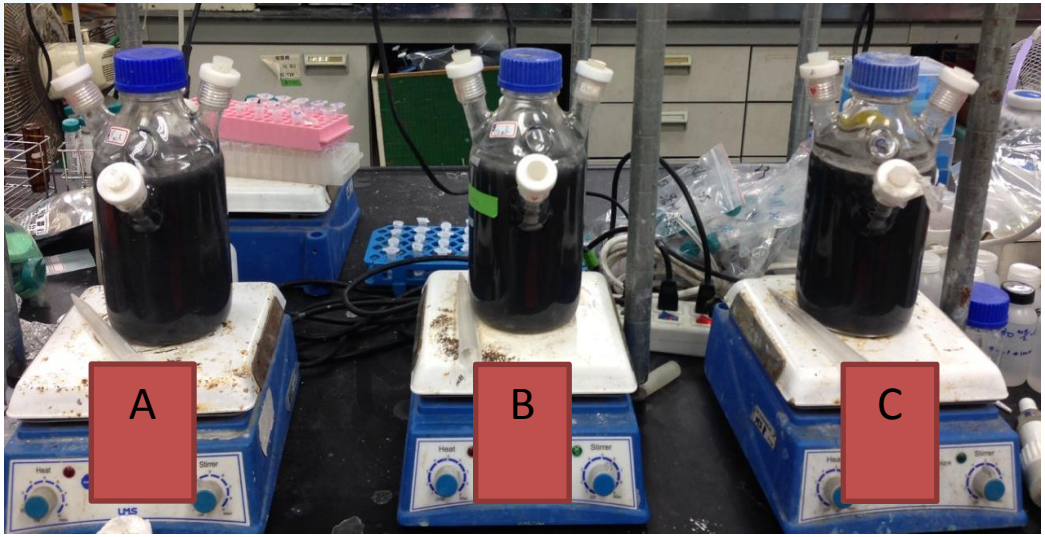
Fig. 2. The simulated species distribution in boron/hydrogen peroxide/perborate system. ([B] = 1000 ppm = 92.6 mM, $[H_2O_2]_0$ = 185.2 mM).

利用H_2O_2和硼酸進行一系列的取代反應，經由不同濃度H_2O_2和不同pH值環境下，產生一系列經由不同的平衡常數Ka得到不同型態之過硼酸鹽類，**由文獻曲線圖可得知在H_2O_2為0.1M與pH值8.5-12.5由$B(OH)_3OOH^-$和$B(OH)_2(OO)_2B(OH)_2^{2-}$為主要產生之過硼酸鹽類**，文獻中再利用$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$作為沉澱劑，與經過$H_2O_2$轉換後之過硼酸鹽結合沉澱。

現場高濃度廢水水質分析數據

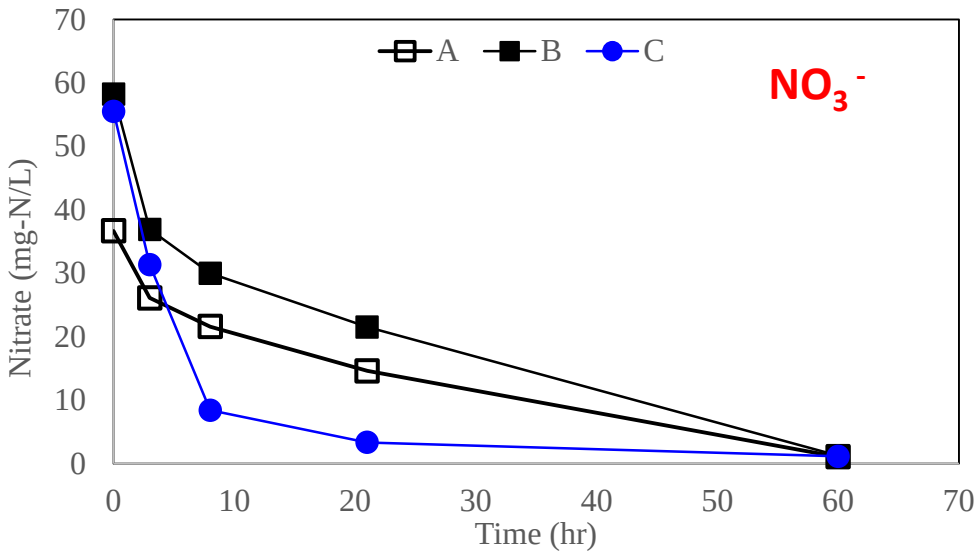
	A70/75	高硼廢液	高有機廢液
pH	1.14	11.8	10.6
ORP	563 mV	-0.77 mV	108 mV
COD(mg/L)	12901	614	399363
TOC(mg/L)	2085	72	10513
醋酸濃度(mg/L)	8623	X	X
Cu(mg/L)	165	4.3	5.0
Ni(mg/L)	62.0	152.6	5.1
B(mg/L)	X	480	X
NH_4^+-N(mg/L)	19	51.5	97.35
TKN(mg/L)	1015	1673	5873
NO_3^-(mg/L)	4080	9.45	1694.2
PO_4^{3-}(mg/L)	672	24.3	N.D.
DMSO(mg/L)	N.D.	X	95620
NMP(mg/L)	N.D.	X	26576
MEA(mg/L)	80	X	N.D.
TMAH(mg/L)	N.D.	X	736
H_2O_2(mg/L)	80		

A70/75脫硝批次試驗一



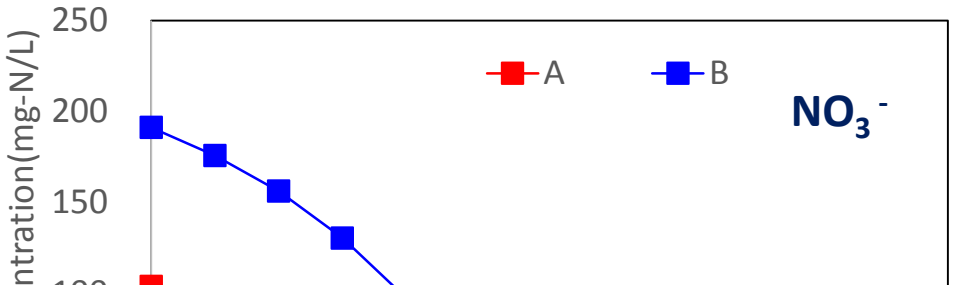
	A	B	C
硝酸鹽氮去除率(%)	**100 %**	**100 %**	**100 %**
脫硝速率 (mg-N/L-hr)	**0.59**	**0.95**	**5.75**
MLVSS (mg/L)	2180	2220	2480

- A組之初始硝酸鹽氮濃度約40 mg/L，B組之初始硝酸鹽氮濃度約60 mg/L，C組之初始硝酸鹽氮濃度約60 mg/L，而C組另外添加碳源1200 mg-C/L之甲醇。



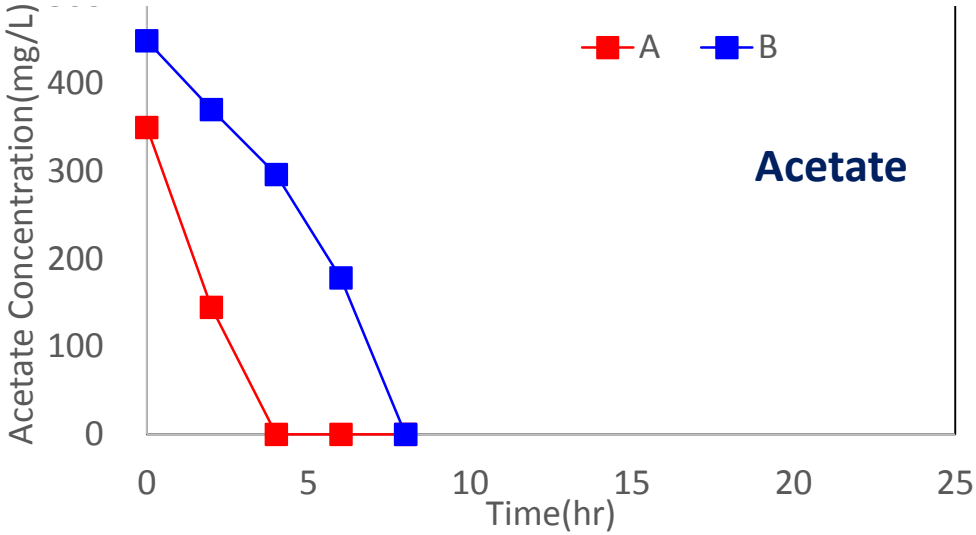
- 各組污泥濃度控制在2200~2500 mg/L。
- 經過60小時反應後，各組硝酸鹽氮幾乎被降解完全，而脫硝速率分別為0.59 mg-N/L-hr、0.95 mg-N/L-hr、5.75 mg-N/L-hr，C組有較高之脫硝速率，效果較好。

A70/75脫硝批次試驗二



	A	B
COD removal efficiency(%)	**21%**	**32%**
脫硝速率 (mg-N/L-hr)	**7.7**	**11.6**
醋酸利用速率		

A70/75雙氧水濃度並不高，目前已直接導入廠區內生物處理系統缺氧槽進行脫硝反應，同時解決硝酸氮與醋酸的處理問題

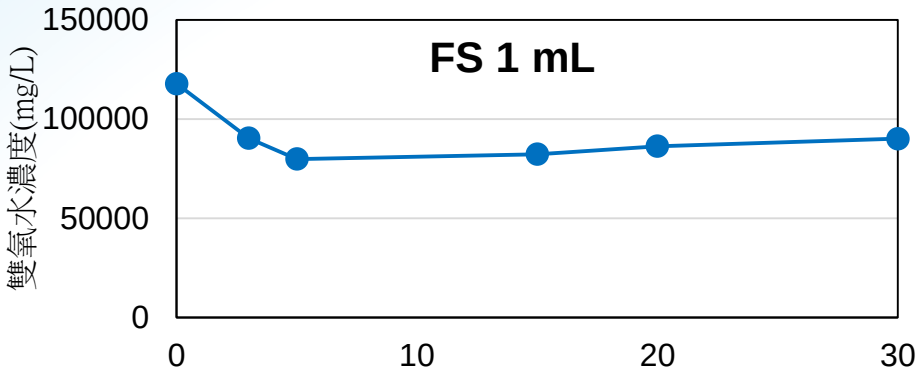


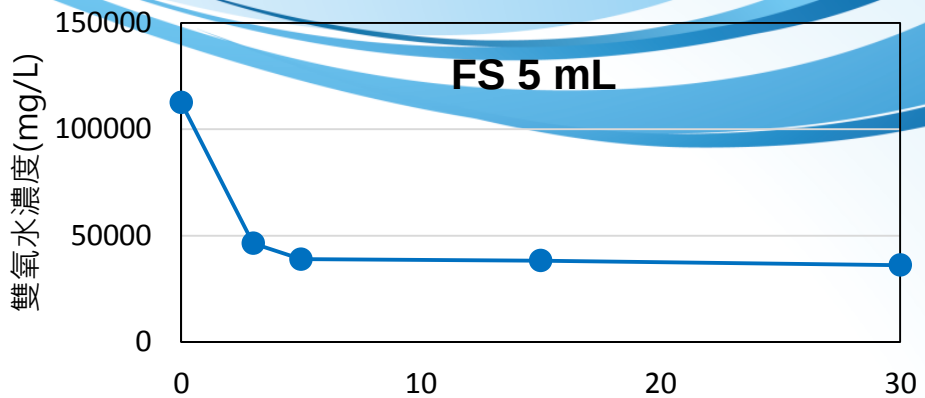
用，B組之脫硝速率為11.6 mg-N/L-hr。

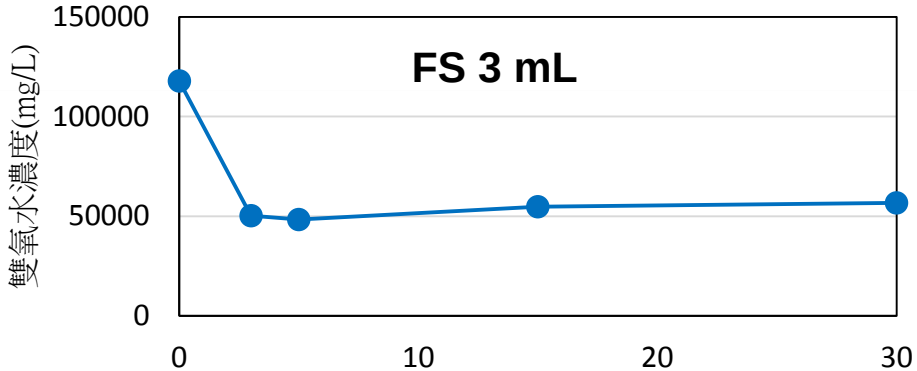
- A、B各組脫硝去除每克氮源所需醋酸之量為A：11.4 g-Acetate/g-N，B：4.7 g-Acetate/g-N，由此可以看出B組A組所需醋酸含量較多，脫硝速率較慢。
- 由此次試驗結果可以得知，A70/75廢液是可以有效被微生物去除分解的。

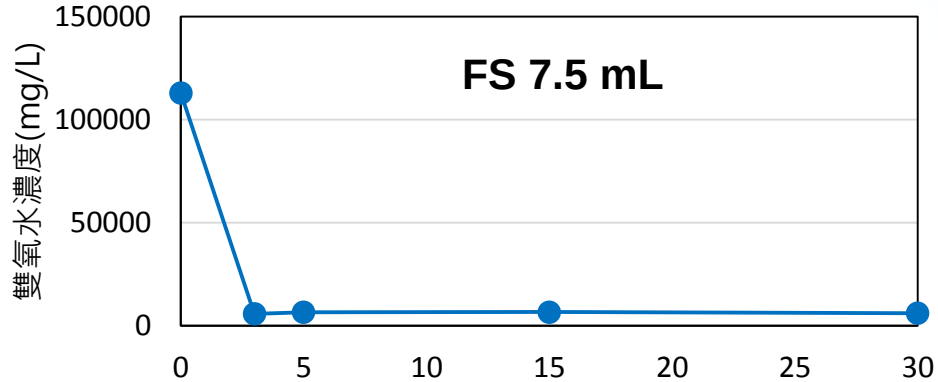
鈦蝕刻高雙氧水廢液試驗 – 以酵素粉處理雙氧水

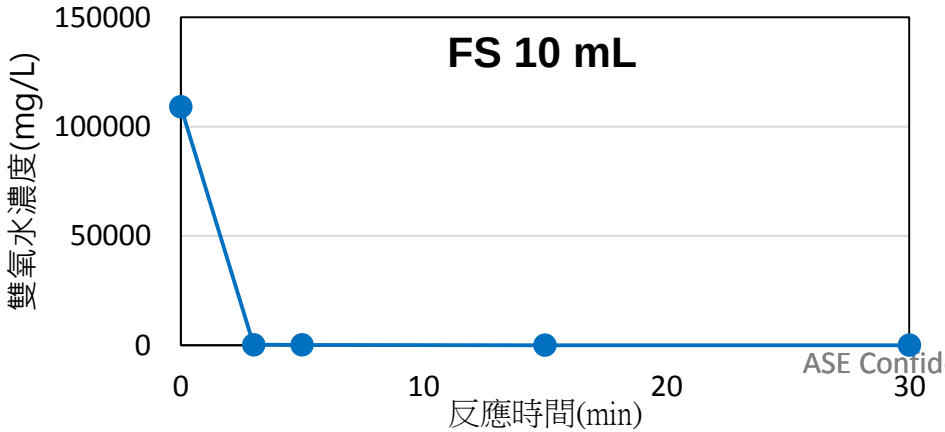
鈦蝕刻廢液雙氧水去除試驗
-A. FS 212酵素



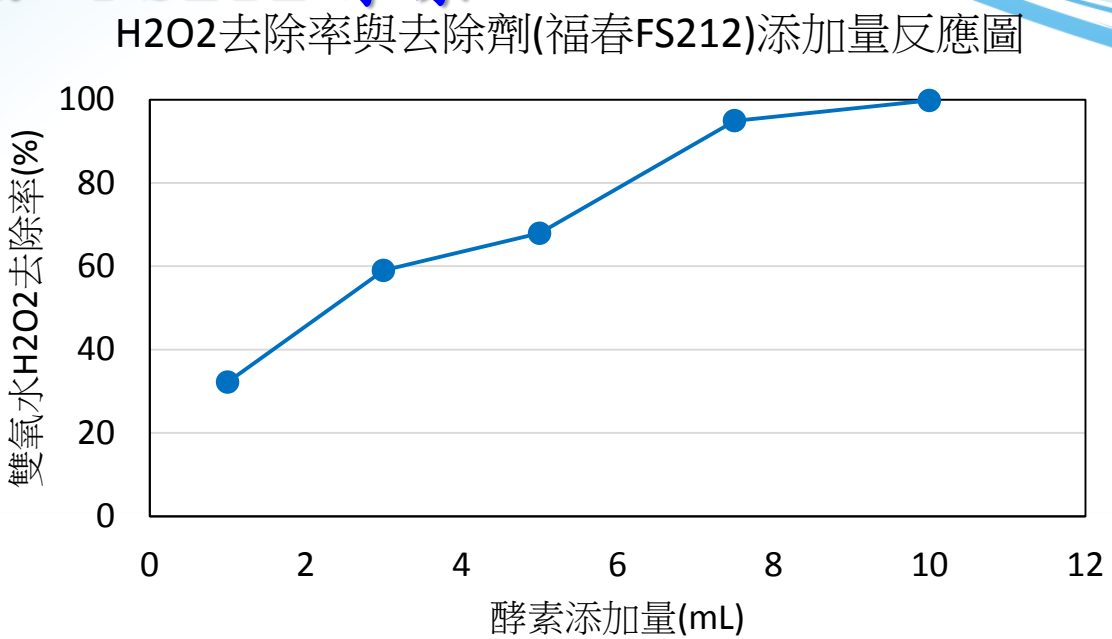








鈦蝕刻廢液雙氧水去除試驗-A. FS212酵素



福春FS212 添加量(mL)	去除率(%)	反應時間(min)
1	32.2	5
3	59	5
5	67.9	30
7.5	**94.9**	3
10	**99.8**	5

- 五組不同酵素添加量，分別為添加1、3、5、7.5及10毫升，隨著時間變化採樣監測。
- 在各反應時間內，計算出在反應過程中得到的最佳雙氧水去除率，可以看出隨著福春FS212添加量的增加，雙氧水之去除率逐漸升高，當添加量為10 ml時，在反應五分鐘後即可達到99.8%的去除效果。

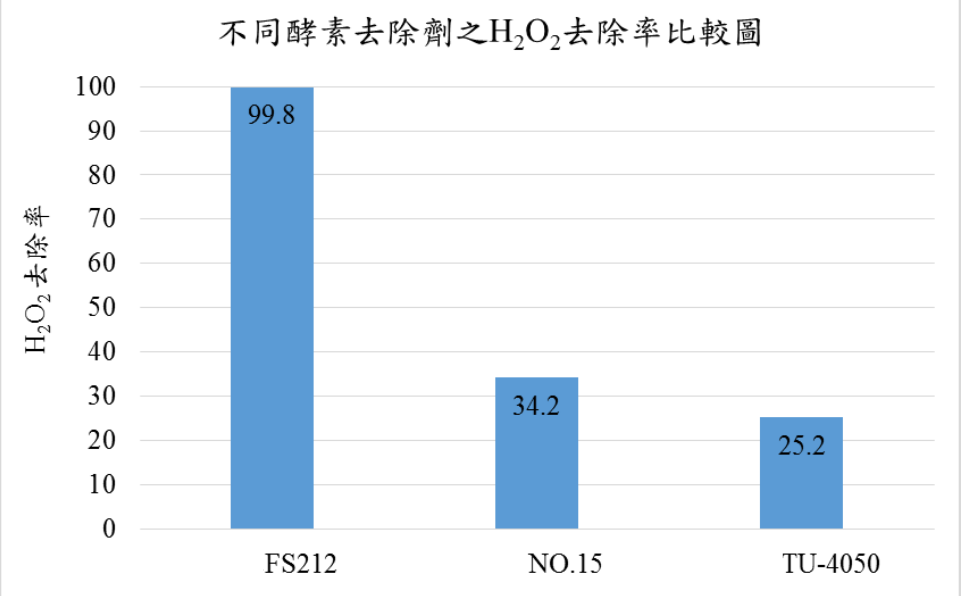
比較不同酵素去除廢水中H_2O_2濃度批次試驗

原鈦廢液含有高濃度H_2O_2，嘗試去除廢液中之H_2O_2，將分別測試於鈦廢液中添加3種不同酵素(FS212、NO.15、TU-4050)，比較不同添加量與反應時間長短之H_2O_2去除效率。

測試酵素名稱	反應體積 (ml)	初始H_2O_2 (mg/L)	去除劑添加量(ml)	反應時間(min)	反應後 H_2O_2 (mg/L)	最佳去除率 (%)
A. FS212	250	109067	10	3	225	
				5	165	99.8
				15	0	
				30	0	

目前已將FS212酵素應用於實廠處理含高濃度雙氧水廢水

原鈦廢液含有H_2O_2濃度約12000 mg/L，分別於鈦廢液中添加3種不同酵素(FS212、NO.15、TU-4050)，試驗結果發現酵素FS212添加量10 ml於反應時間5分鐘，廢液中H_2O_2之去除效率可達99.8%，且於試驗中產生顯著之氧氣生成反應，比較另外2種酵素則沒有顯著氧氣生成且去除率不佳。

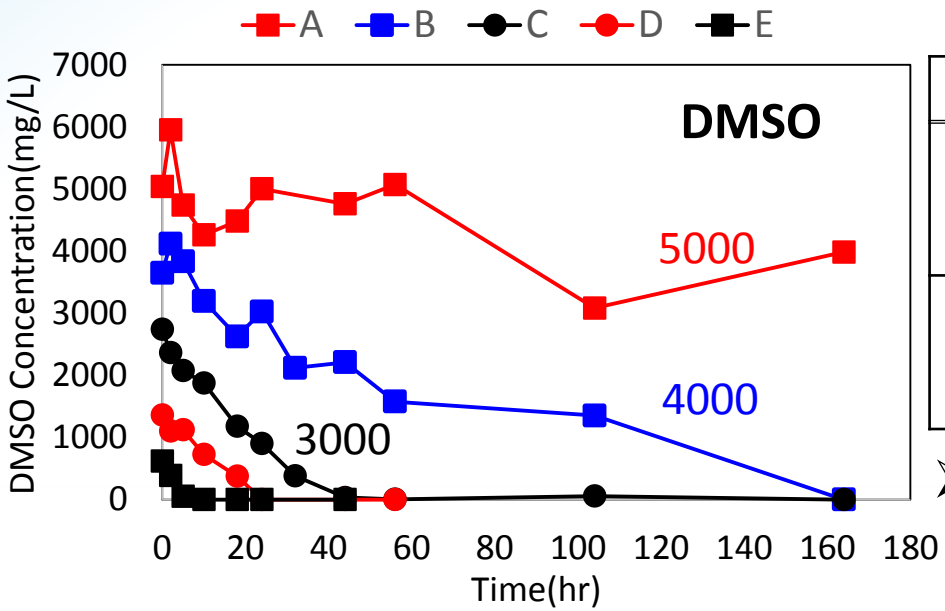


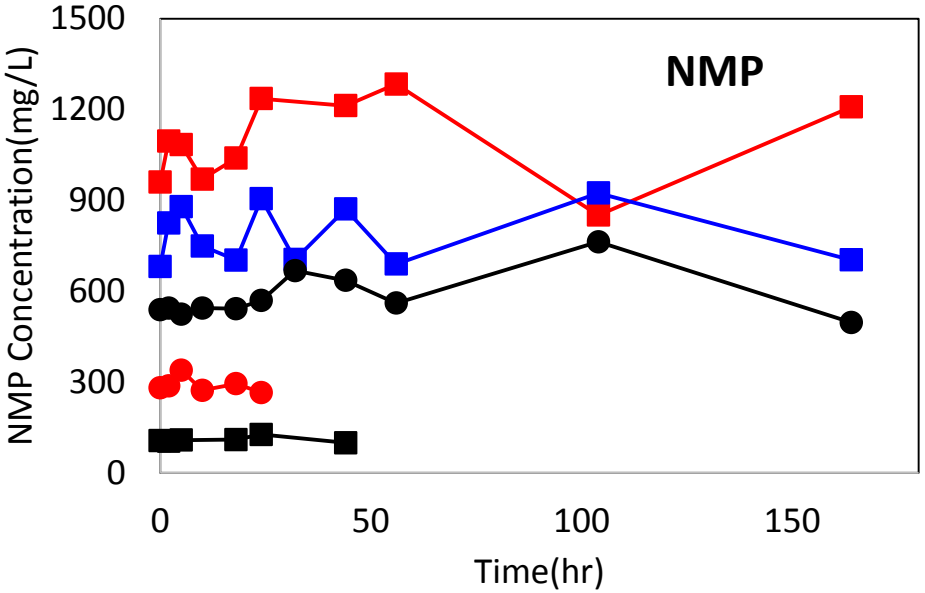
現場高濃度廢水水質分析數據

	A70/75	高硼廢液	高有機廢液
pH	1.14	11.8	10.6
ORP	563 mV	-0.77 mV	108 mV
COD(mg/L)	12901	614	399363
TOC(mg/L)	2085	72	10513
醋酸濃度(mg/L)	8622.81	X	X
Cu(mg/L)	164.5	4.3	5.0
Ni(mg/L)	62.0	152.6	5.1
B(mg/L)	X	480	X
NH_4^+-N(mg/L)	19.4	51.5	97
TKN(mg/L)	1015	1673	5873
NO_3^-(mg/L)	4078.9	9.45	1694
PO_4^{3-}(mg/L)	672.4	24.3	N.D.
DMSO(mg/L)	N.D.	X	95620
NMP(mg/L)	N.D.	X	26576
MEA(mg/L)	78.9	X	N.D.
TMAH(mg/L)	N.D.	X	736

ASE Confidential / Security-C

厭氧污泥降解DMSO試驗—

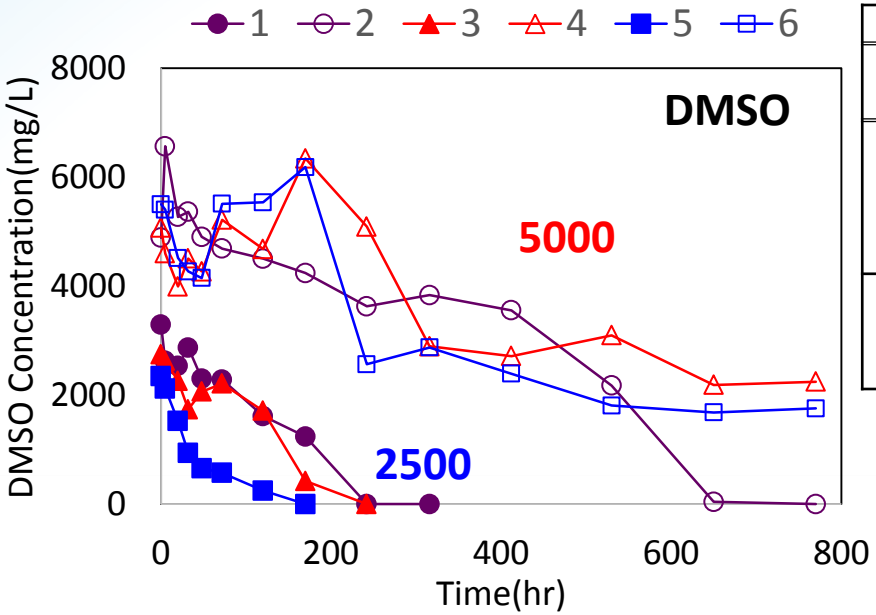


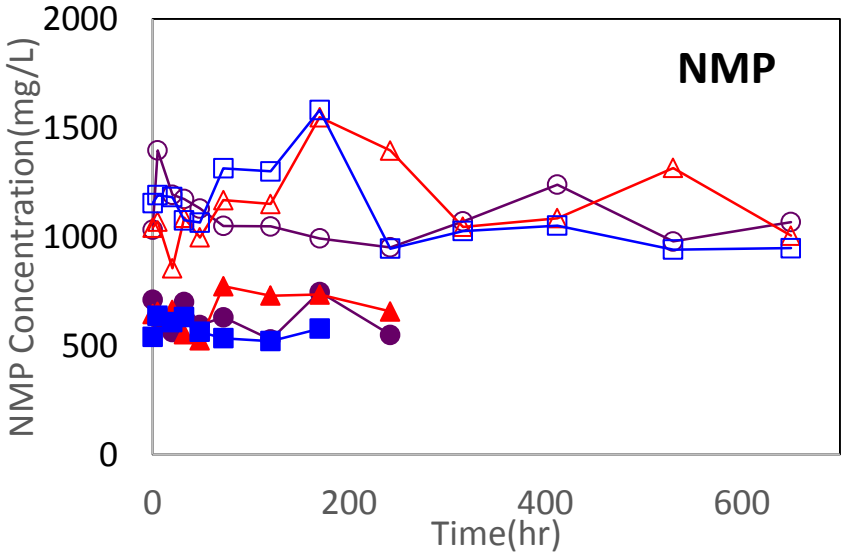


Group	A:5000	B:4000	C:3000	D:1500	E:500
DMSO degradation rate (mg/L-hr)	9.1	22.7	61.2	54	112.5
DMSO removel efficiency(%)	21	100	100	100	100

- 伴隨著DMSO濃度越高，微生物降解所花費時間則越長，各組之降解速率分別為A：9.1 mg/L-hr、B：22.7 mg/L-hr、C：61.2 mg/L-hr、D：54 mg/L-hr、E：112.5 mg/L-hr，可以知道在厭氧環境下，DMSO約為500 mg/L時，降解速率是最快的，且可以達到100%的去除率。
- 而NMP無法在厭氧條件下被分解，但是可以在好氧條件下被完全去除。

厭氧污泥降解DMSO試驗二

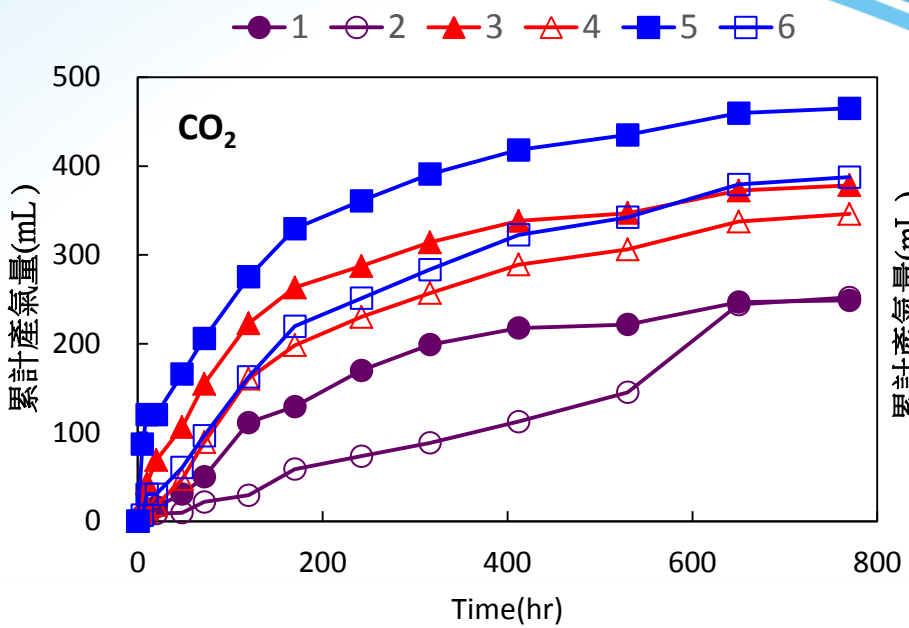


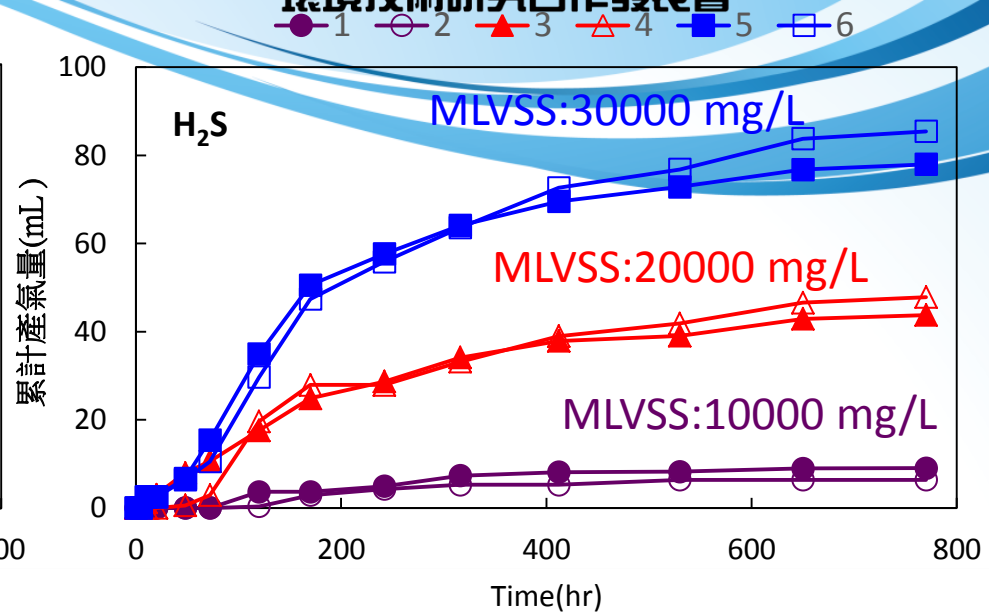


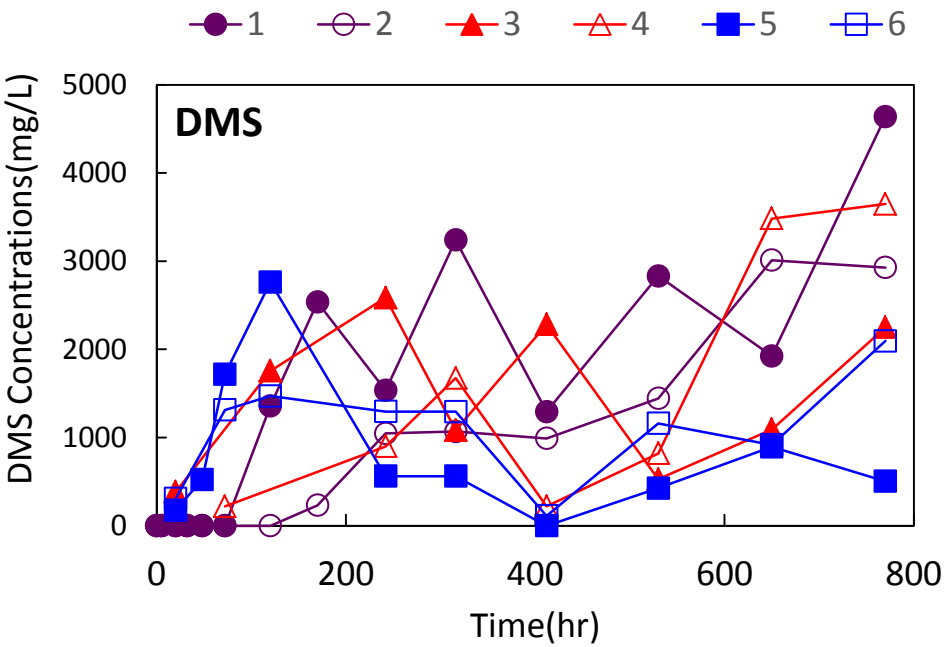
Group	1	2	3	4	5	6
DMSO/ MLVSS	2500/ 10000	5000/ 10000	2500/ 20000	5000/ 20000	2500/ 30000	5000/ 30000
DMSO degradation rate (mg/L-hr)	11.7	7	10.8	3.8	12.7	6.7
DMSO removel efficiency(%)	100	100	100	56	100	68

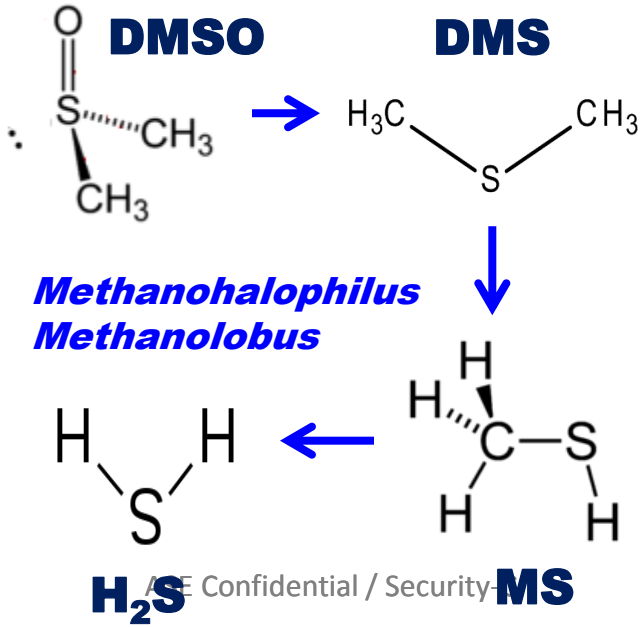
- DMSO濃度較低之三組：1、3、5組，在約200小時左右被微生物完全分解，降解速率分別為第一組：11.7 mg/L-hr、第三組：10.8 mg/L-hr、第五組：12.7 mg/L-hr，其中第五組為低DMSO濃度搭配高MLVSS濃度，降解速率為最快 。而DMSO濃度較高之三組：2、4、6組，在操作將近800小時之後，只有第二組完全分解，其餘兩組並無明顯之下降，降解速率分別為第二組：7 mg/L-hr、第四組：3.8 mg/L-hr、第六組：6.7 mg/L-hr。
- 隨著污染物DMSO被去除，氫氣、二氧化碳、甲烷、硫化氫氣體及DMS也隨之產生。

1.3.5 : DMSO為2500 mg/L
2.4.6 : DMSO為5000 mg/L

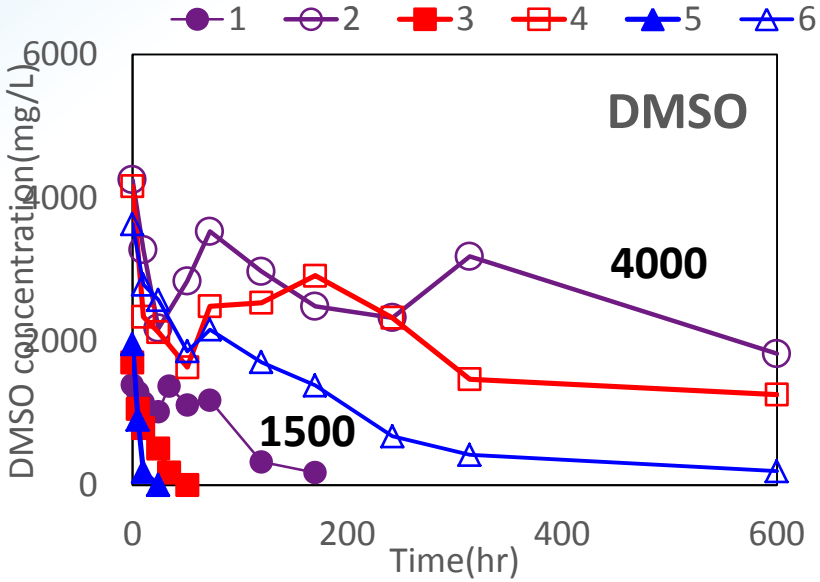




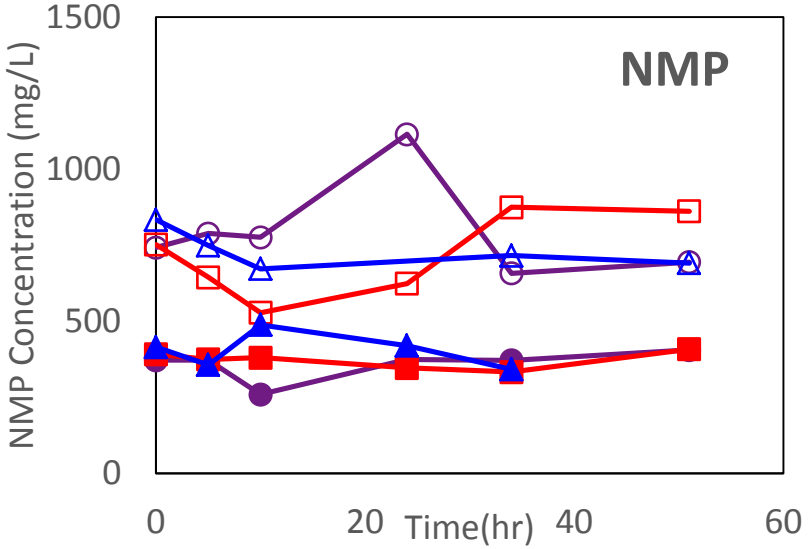




厭氧污泥降解DMSO試驗三

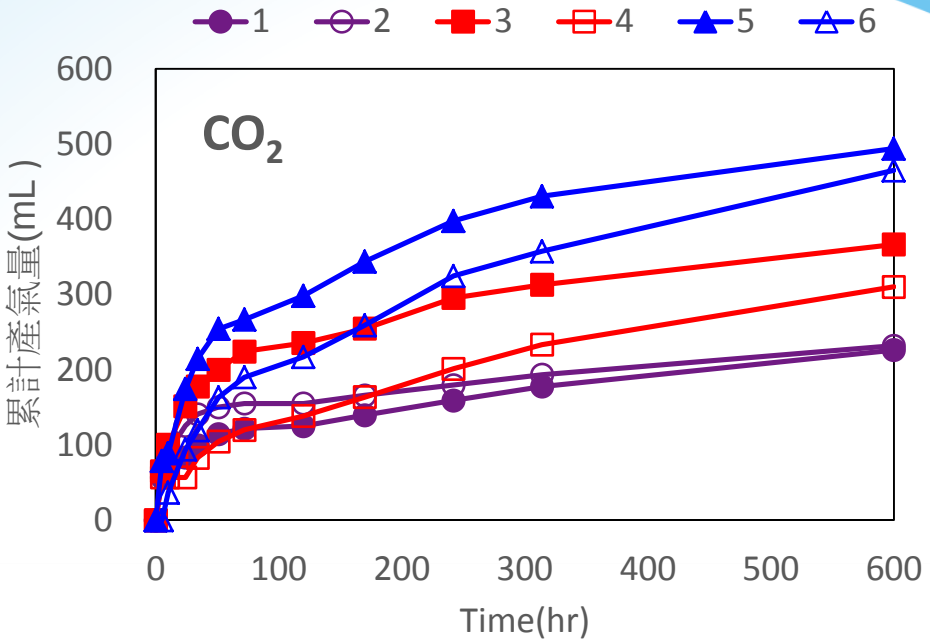


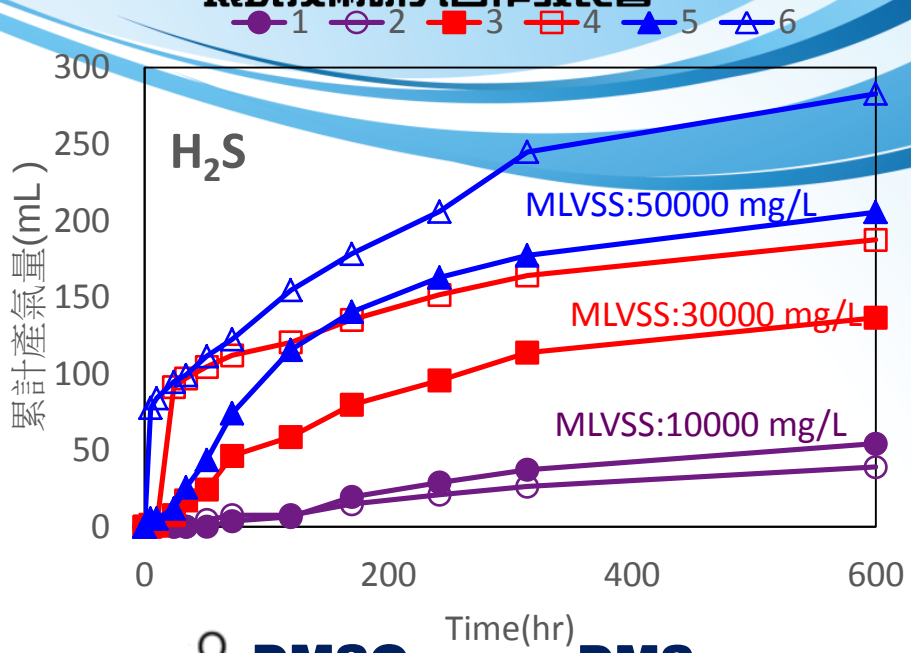
Group	1	2	3	4	5	6
DMSO/ MLVSS	1500/ 10000	4000/ 10000	1500/ 30000	4000/ 30000	1500/ 50000	4000/ 50000
DMSO degradation rate (mg/L-hr)	7.2	4	45	4.8	178	5.7
DMSO removel efficiency(%)	100	57	100	70	100	95

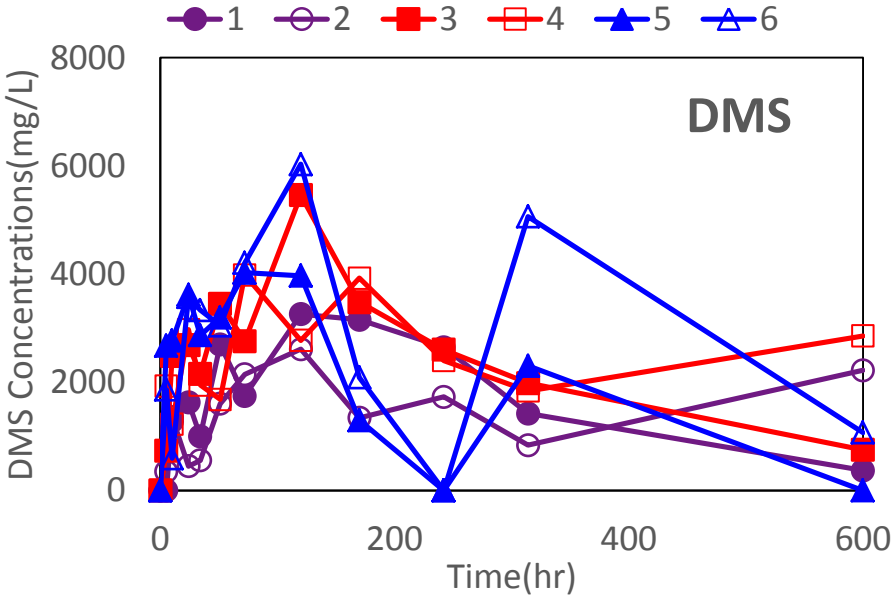


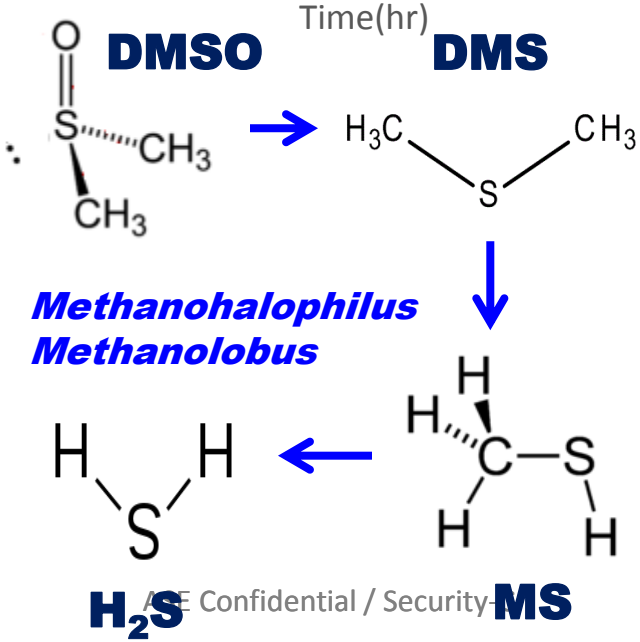
- DMSO濃度較低之三組：1、3、5組，在約200小時左右被微生物完全分解，降解速率分別為第一組：7.19 mg/L-hr、第三組：45 mg/L-hr、第五組：178 mg/L-hr，其中第五組為低DMSO濃度搭配高MLVSS濃度，降解速率為最快 。
- 而DMSO濃度較高之三組：2、4、6組，降解速率分別為第二組：4 mg/L-hr、第四組：4.8 mg/L-hr、第六組：5.7 mg/L-hr。

1.3.5 : DMSO為1500 mg/L
2.4.6 : DMSO為4000 mg/L

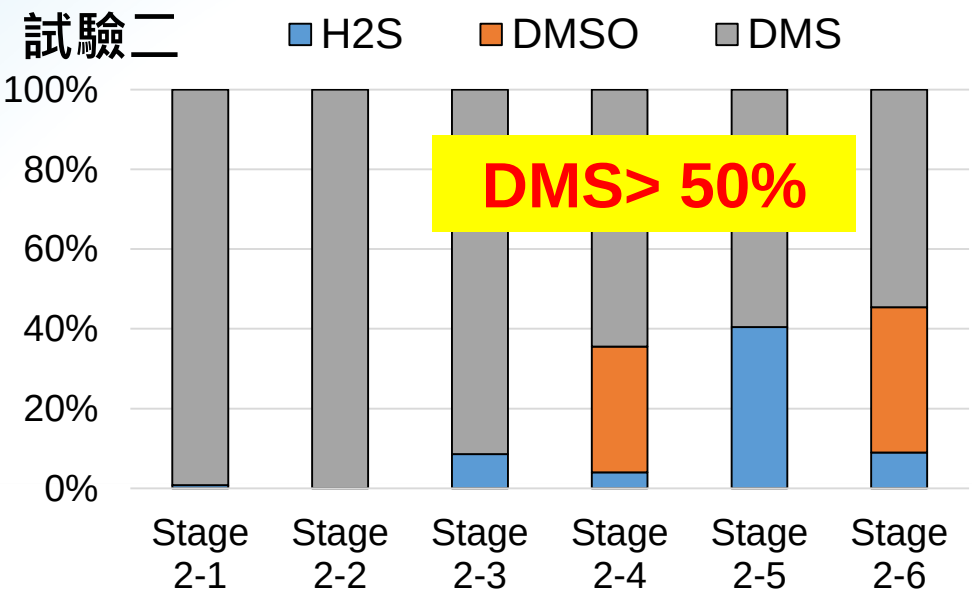


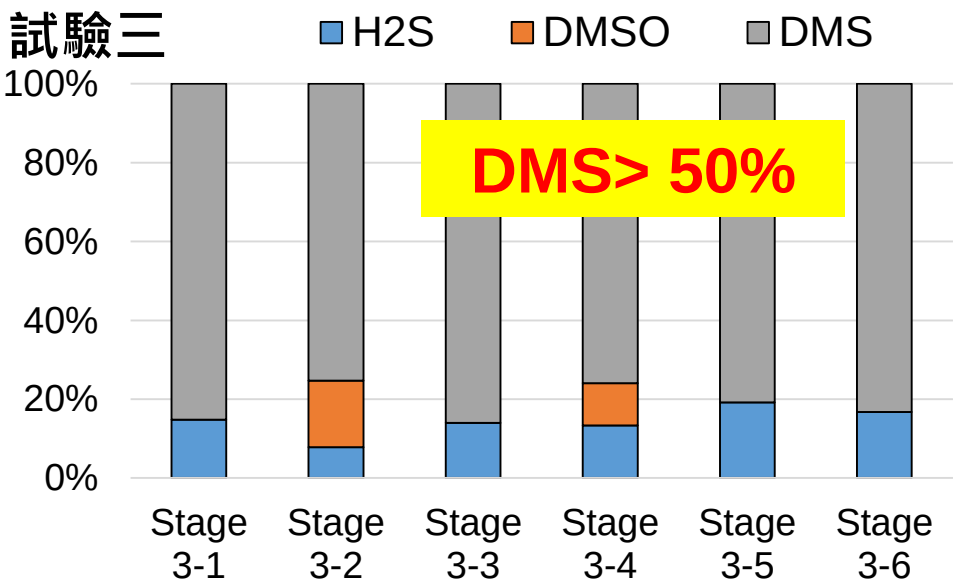






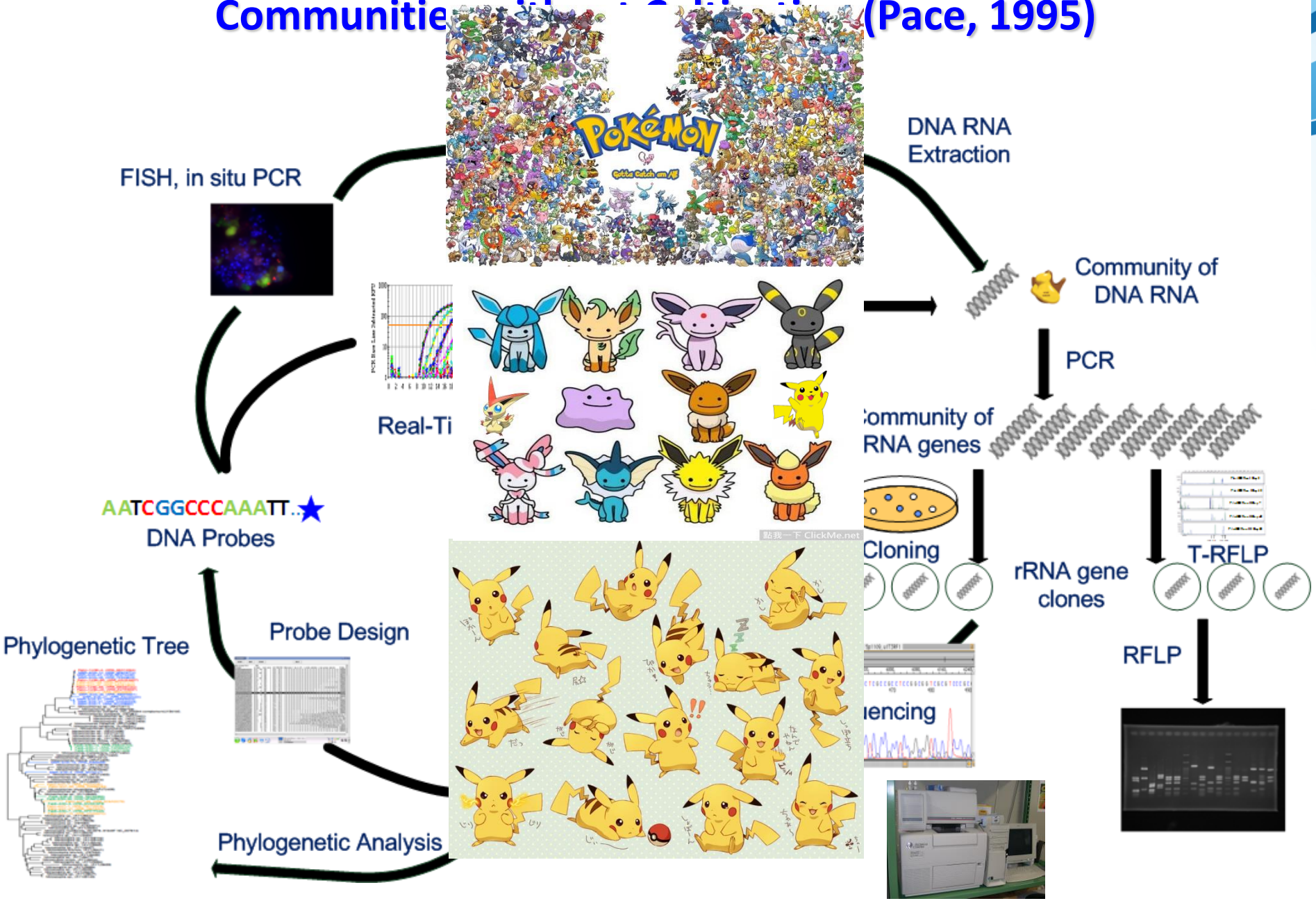
厭氧污泥降解DMSO試驗二、三-硫化合物組成





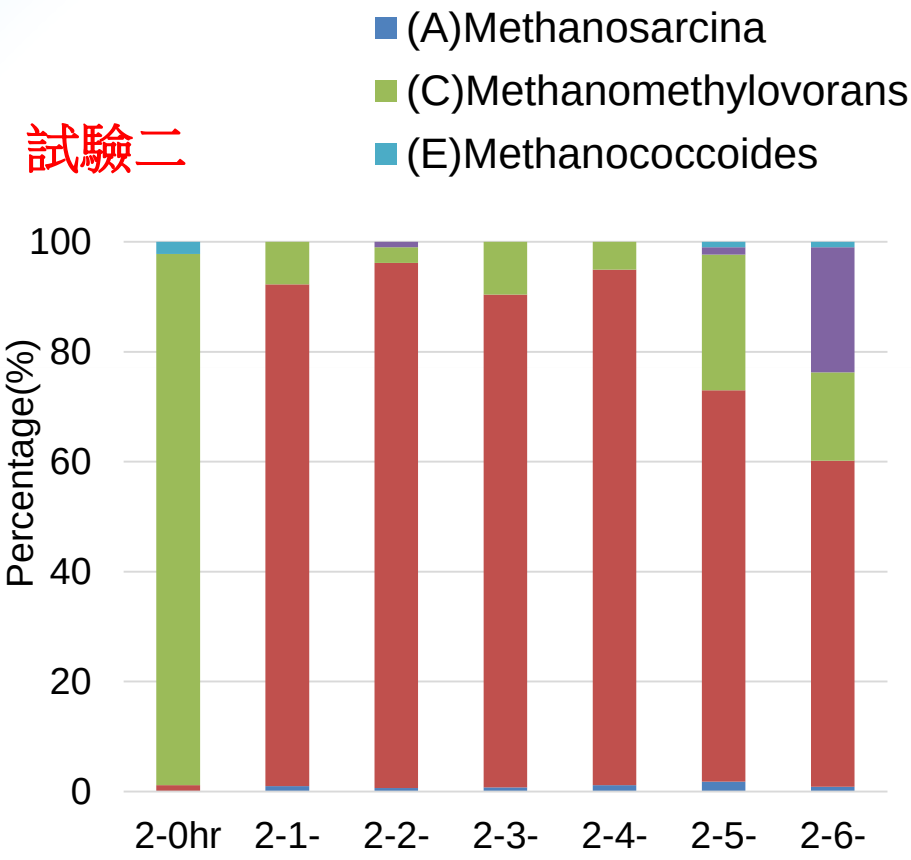
- 厭氧條件下，DMSO代謝最終產物主要以硫化氫H_2S型態存在。
- 而在厭氧污泥試驗二及試驗三中，由硫化物之組成可以看出各組在反應後期主要皆以中間產物DMS之型態存在，且佔有超過 50 % 的比例。
- 因此在厭氧污泥降解DMSO試驗中，DMS會累積於批次瓶中並造成臭味之問題。

Strategies based on rRNA Sequences for Characterizing Microbial Communitie (Pace, 1995)

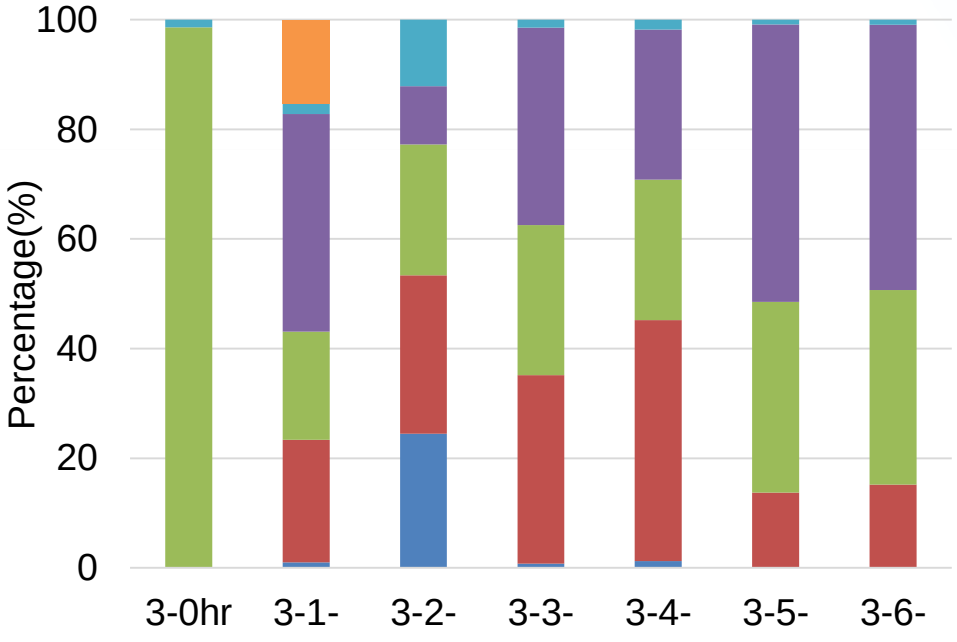


試驗二、三厭氧污泥分析 -TRFLP分析方法

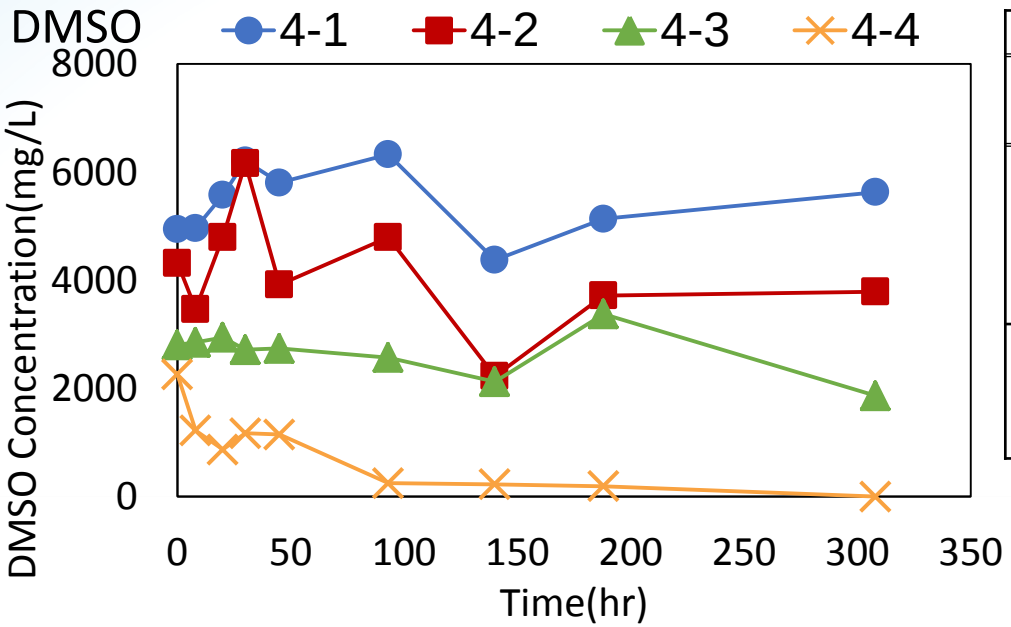
試驗二



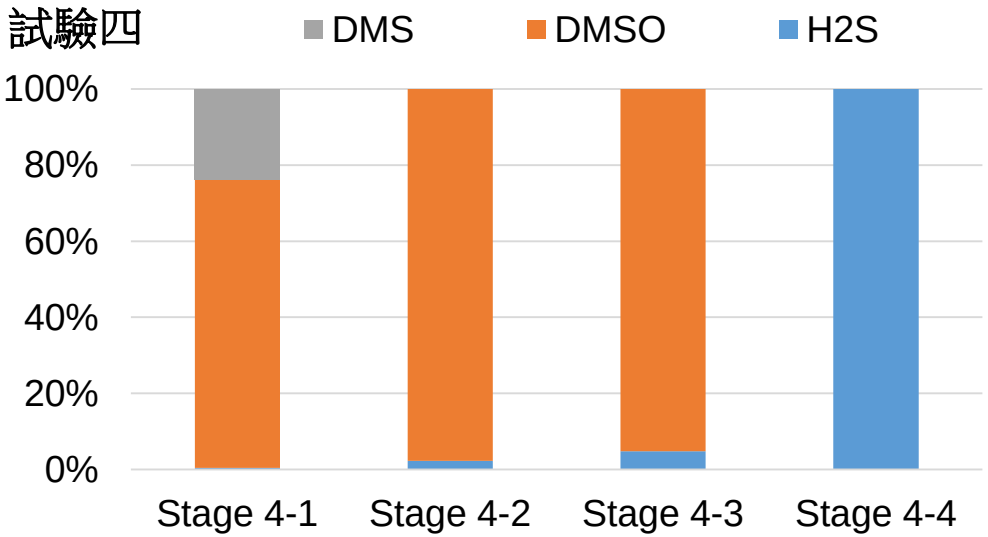
試驗三



厭氧污泥降解DMSO試驗四

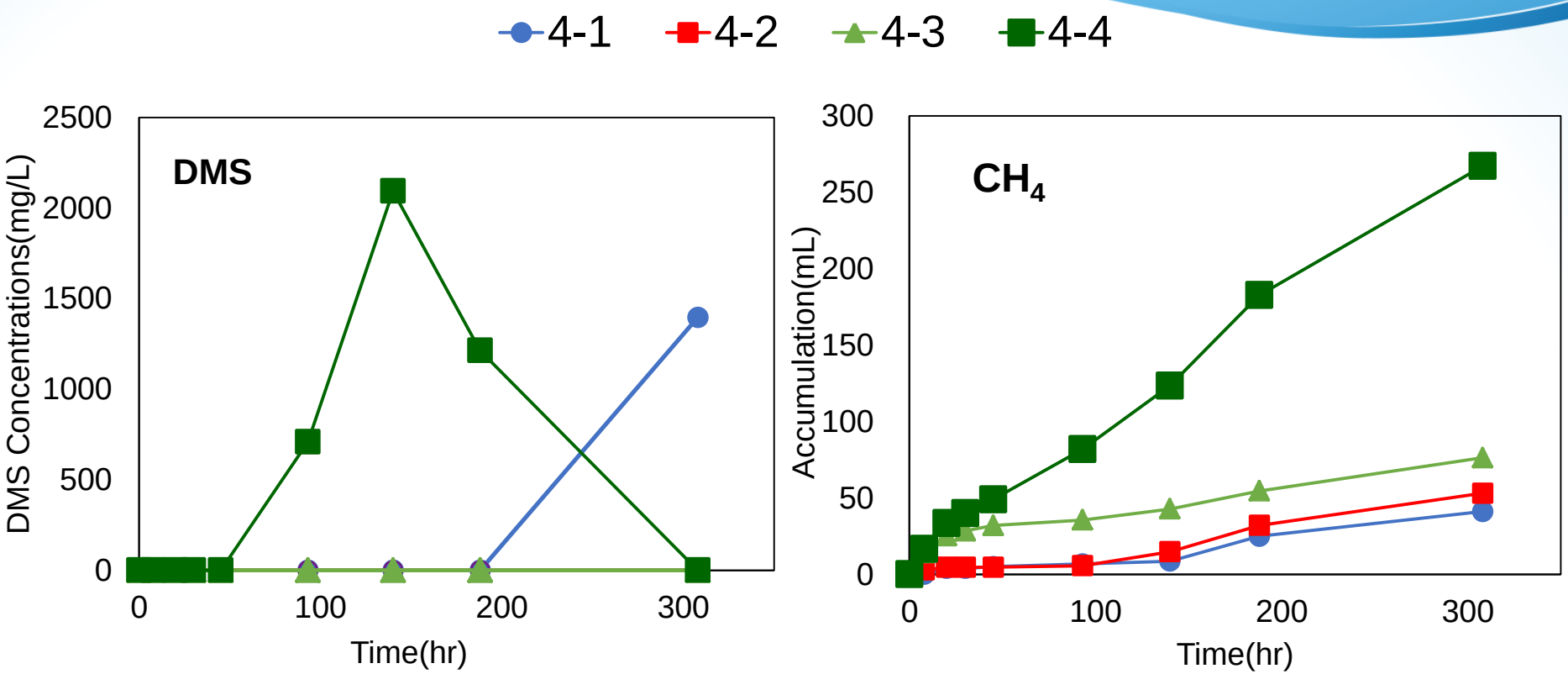


Group	1	2	3	4
DMSO濃度 (mg/L)	4948	4320	2806	2257
DMSO degradation rate (mg/L-hr)	0.33	4	2.19	8.4
DMSO removel efficiency(%)	0	12	34	100



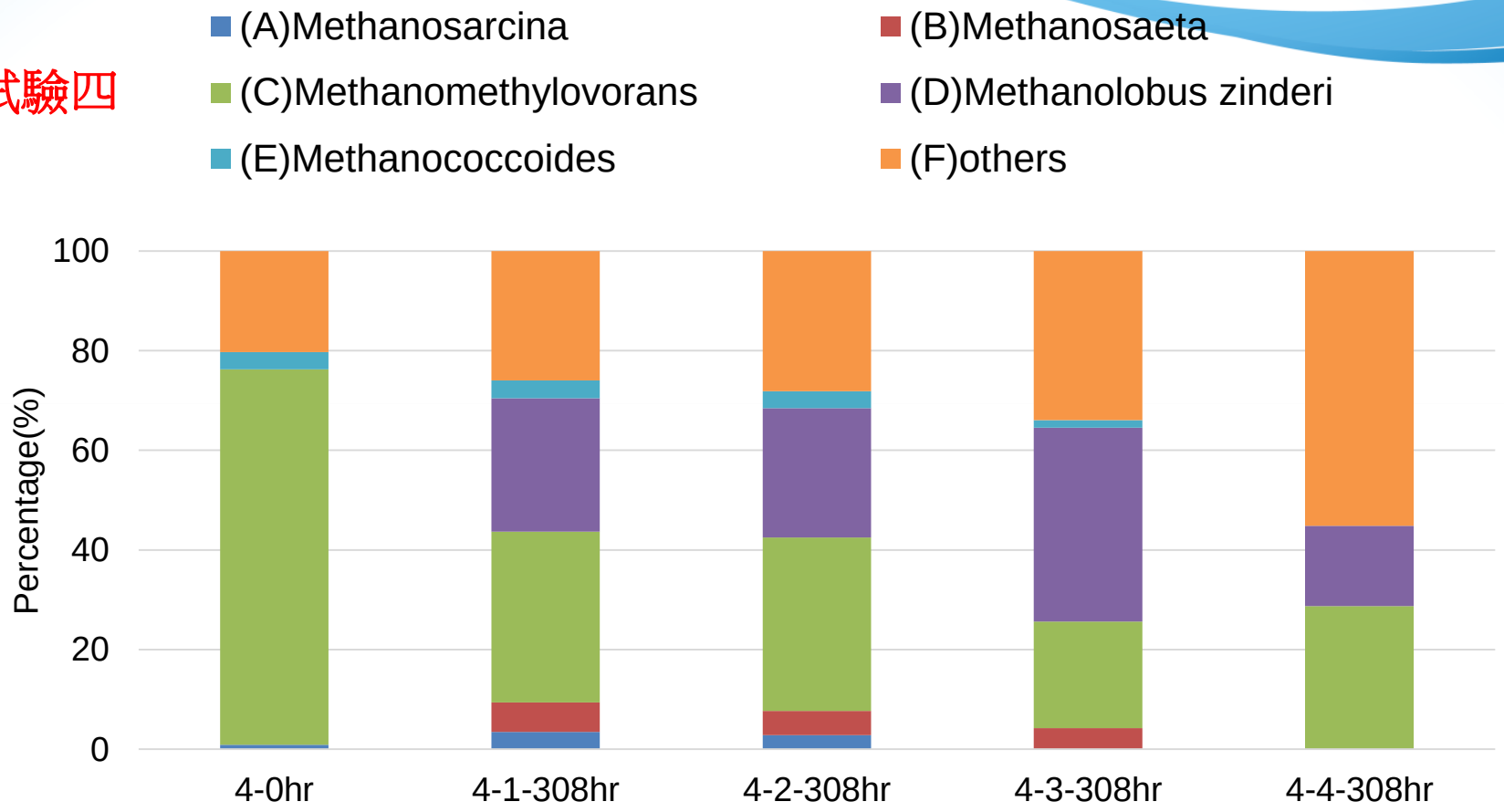
- DMSO濃度較低之第四組：DMSO濃度為2257mg/L，在約300小時左右被微生物完全分解，有100%之去除率，而降解速率為 8.4 mg/L-hr。
- 在硫化合物組成的部分，第四組最終主要是以硫化氫為組成，而其餘三組大部分依然以DMSO型態存在。

厭氧污泥降解DMSO試驗四

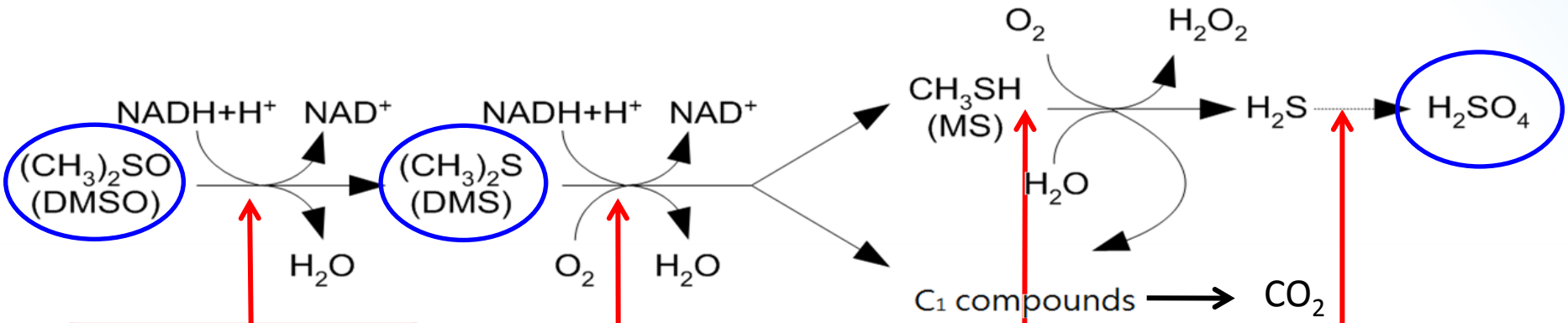


試驗四厭氧污泥分析
-TRFLP分析方法

試驗四



DMSO、DMS好氧條件之代謝路徑



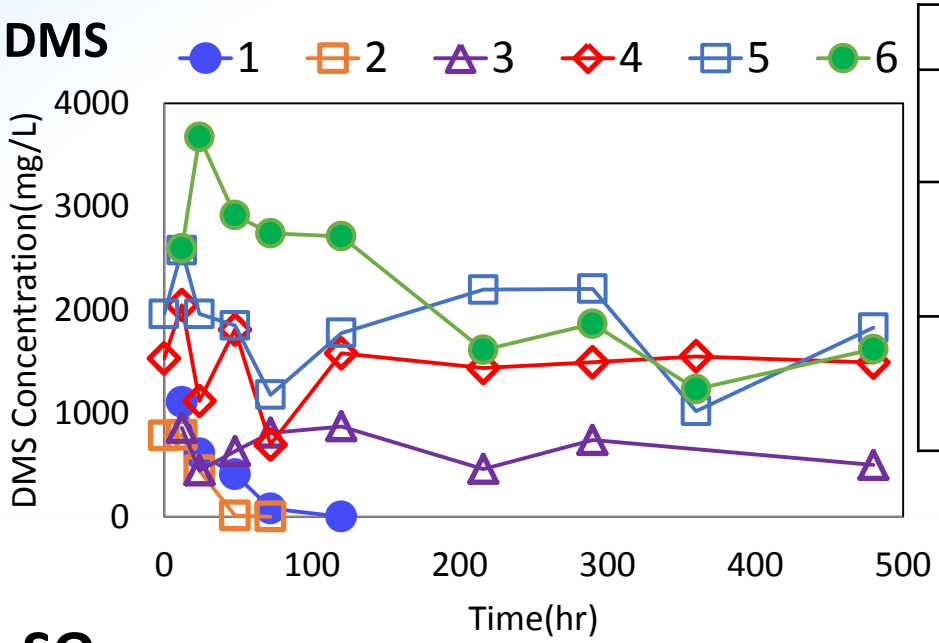
DMSO reduction
Xanthoomonas sp.
Hyphomicrobium sp.

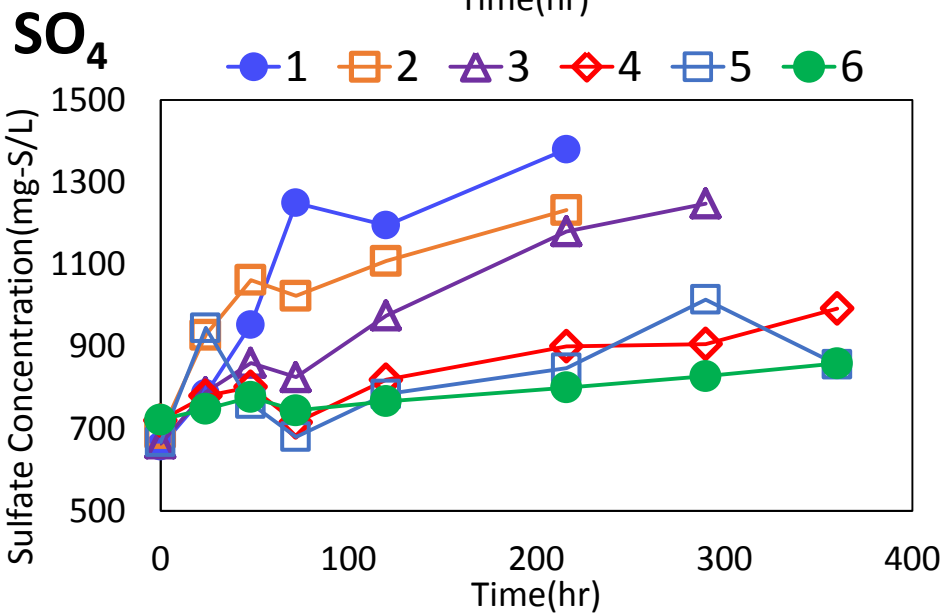
DMS & MS oxidizing
Hyphomicrobium sp.
Thiobacillus sp.

H_2S oxidizing
Hyphomicrobium sp.
Thiobacillus sp.
Xanthoomonas sp.

DMSO/DMS-Degrading Community

好氧污泥降解DMS試驗

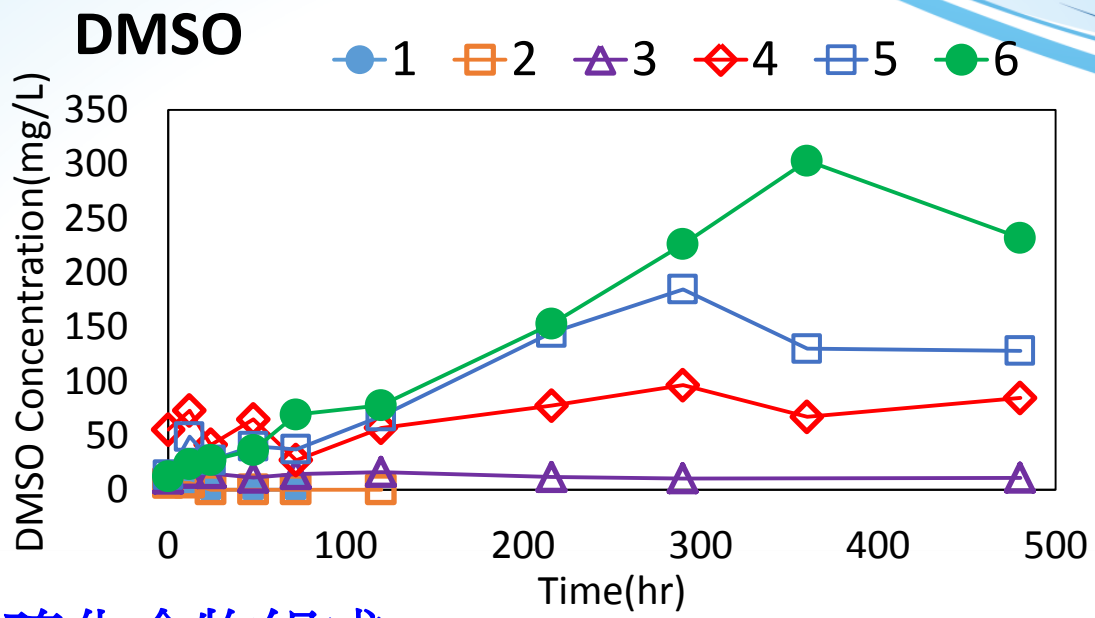




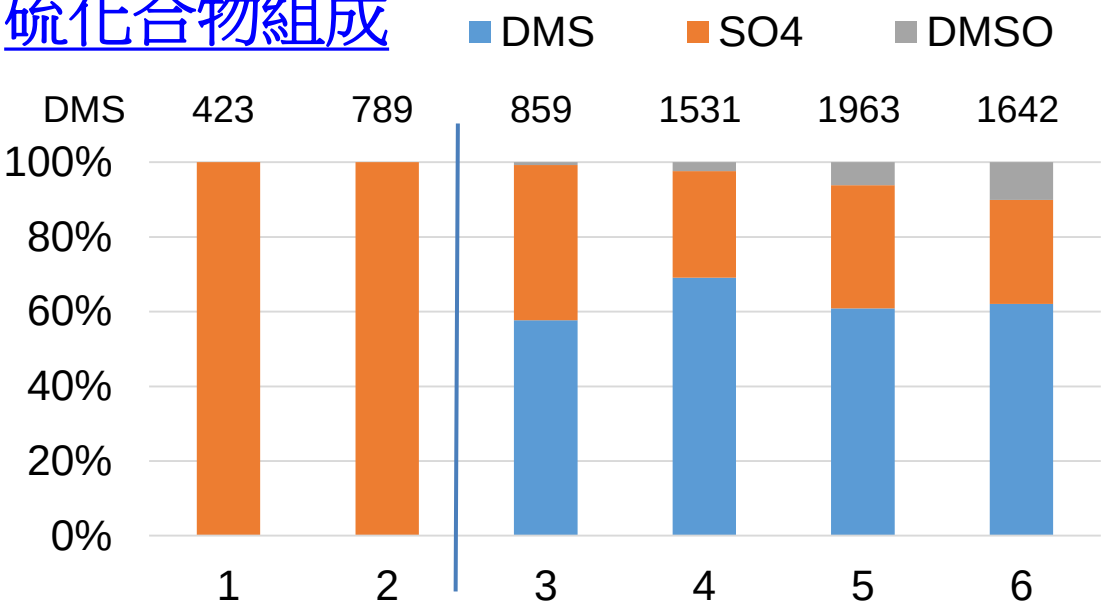
	1	2	3	4	5	6
DMS Conc. (mg/L)	423	789	859	1531	1963	1642
degradation rate (mg/L-h)	**9.4**	**12.8**	0.38	0.61	0.74	4
Removal efficiency (%)	**100**	**100**	42	27	29	36

- DMS濃度較低之**組別1及組別2**在約100小時反應時間之後，即偵測不到DMS濃度，有**100 %**之DMS去除效果。而組別1之分解速率為**9.4 mg/L-h**，組別2之分解速率為**12.8 mg/L-h**，並可以看出組別1及組別2之硫酸鹽濃度明顯增加。
- 然而濃度較高之其餘四組，隨著反應時間拉長並沒有明顯之下降，亦無明顯之硫酸鹽濃度形成，因此可以知道高濃度之DMS會對好氧污泥造成抑制，無法有效去除。

好氧污泥降解DMS試驗



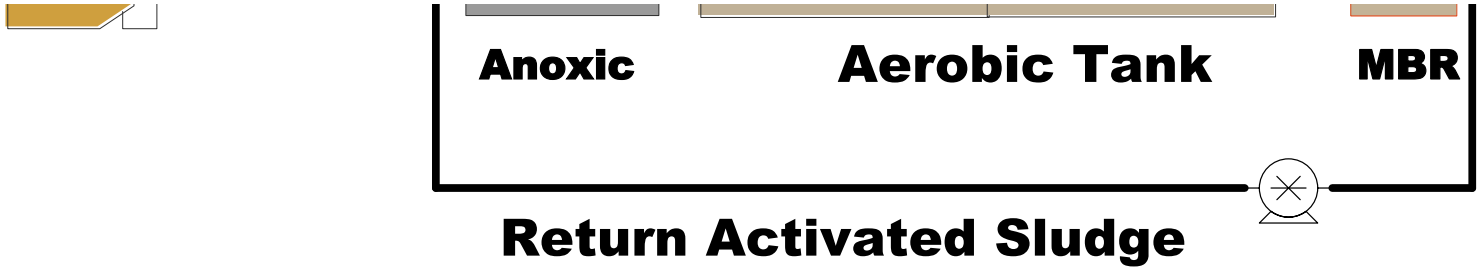
硫化合物組成



- 在DMSO濃度的部分，DMS濃度較高之組別，大部分被好氧污泥氧化成DMSO，並以DMSO之形式存在各批次瓶內。
- 由DMS好氧生物降解批次試驗中得知，當DMS濃度低於800 mg/L時，好氧污泥可以有效將DMS去除，進而產生硫酸鹽，去除DMS濃度所造成之臭味問題，然而高濃度之DMS主要氧化為DMSO之形式存在。

Integrated-Thinking Design for Biological C, N, S Removal for Wastewaters Containing High Strength DMSO/TMAH

本研究所建立之處理流程概念與研究成果，目前已導入實廠操作以改善厭氧處理時衍生的臭味問題。未來將測試厭氧MBR系統，改善廠區空間不足的問題。



結論與建議

- 添加雙氧水及氯化鈣除硼
  - 添加雙氧水及混凝劑去除高有機硼試驗，當加藥量為10 g/L-$CaCl_2$及5 g/L-H_2O_2 及pH控制在10左右，反應時間約兩小時，有最佳之去除效率為80.7 %，膠羽形成量為8460 mg/L。
- 脫硝處理A70/75含醋酸及硝酸氮廢液
  - 廢液A70/75中之醋酸根離子及硝酸鹽氮可藉由脫硝反應去除，廢水中醋酸根離子作為碳源提供微生物除氮，醋酸根離子可以被完全利用。A70/75雙氧水濃度並不高，目前已直接導入廠區內生物處理系統缺氧槽進行脫硝反應，同時解決硝酸氮與醋酸的處理問題。
- 酵素粉處理鈦蝕刻高雙氧水廢液
  - 以添加酵素去除鈦蝕刻廢液中雙氧水，添加 10 mL之FS212酵素反應五分鐘後，有較好之去除效率，去除效率為 99.8 %。其餘兩種酵素：NO.15及TU-4050，僅有 34 % 及 25 %之去除效果。目前已將FS212酵素應用於實廠處理含高濃度雙氧水廢水。

結論與建議

- 厭氧生物處理廢水中DMSO
  - 以實驗室厭氧污泥降解DMSO批次試驗，DMSO在厭氧條件下可以完全被分解，當DMSO濃度為500 mg/L，污泥濃度為10000 mg/L以上，有最快之降解速率，但隨著DMSO濃度越高，降解之速率越緩慢，有抑制厭氧微生物之趨勢，預計後續以厭氧生物處理方式去除廢水中DMSO，建議濃度需控制在2500 mg/L以下。
- 好氧生物處理廢水中DMS
  - 厭氧生物處理DMSO過程中，會產生DMS及H_2S。高有機廢液厭氧生物處理，以實驗室厭氧污泥降解DMSO批次試驗，DMSO在厭氧條件下可以完全被分解，但DMSO主要是轉換成DMS之形式存在各試驗中，而DMS累積造成臭味問題，因此以好氧生物批次試驗將DMS在好氧條件下成功轉換成硫酸鹽之形式，好氧試驗結果顯示當DMS低於800 mg/L時，DMS成功被好氧污泥轉換成硫酸鹽，去除臭味問題。

Questions, Suggestions and Discussion !

Thank You

www.aseglobal.com