

曹依晴, 吕娟, 董佳奇, 等. 液晶面板显影液废水中常见物质对 TMAH 厌氧降解的影响[J]. 净水技术, 2023, 42(4):111-120.

CAO Y Q, LÜ J, DONG J Q, et al. Influence of common substances in wastewater of LCD panel developer on anaerobic degradation of TMAH[J]. Water Purification Technology, 2023, 42(4):111-120.

液晶面板显影液废水中常见物质对 TMAH 厌氧降解的影响

曹依晴, 吕娟*, 董佳奇, 倪琪, 欧昌源

(上海理工大学环境与建筑学院, 上海 200093)

摘 要 四甲基氢氧化铵(TMAH)是薄膜晶体管液晶显示器(TFT-LCD)生产过程中所产生显影液废水的主要成分,具有强碱性和生物毒性。为研究显影液废水中常见物质对 TMAH 厌氧生物降解的影响,文中选取实际显影液废水中常见的二甲基亚砜(DMSO)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基乙酰胺(DMAC)和硫酸盐作为研究对象,分别考察了其对 TMAH 厌氧去除和生成产物的影响。批次试验结果表明,质量浓度为 500~3 000 mg/L 的 DMSO 和质量浓度为 50~1 000 mg/L 的 DMAC 对 TMAH 的厌氧去除无明显影响;较高质量浓度(300~2 000 mg/L)的 NMP 会抑制 TMAH 及中间产物三甲胺的降解,引起三甲胺的累积;硫酸盐(100~2 000 mg/L)会抑制 TMAH 的降解,导致中间产物积累。且这 4 种物质都对产甲烷菌的活性具有抑制作用,进而导致甲烷产量降低。研究结论可为实际显影液废水厌氧处理的工艺设计提供理论参考依据。

关键词 显影液废水 四甲基氢氧化铵 厌氧 共存物质 活性污泥法

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-0177(2023)04-0111-10

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2023.04.014

Influence of Common Substances in Wastewater of LCD Panel Developer on Anaerobic Degradation of TMAH

CAO Yiqing, LÜ Juan*, DONG Jiaqi, NI Qi, OU Changyuan

(School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract Tetramethylammonium hydroxide (TMAH) is the main component of the developer wastewater produced in the production process of thin film transistor liquid crystal display (TFT-LCD), which has strong alkalinity and biological toxicity. In order to study the effect of common substances in developer wastewater on the anaerobic biodegradation of TMAH, this study selected DMSO, NMP, DMAC and sulfate in actual wastewater of LCD panel developer as the research objects, their effects on the anaerobic removal of TMAH and intermediates were investigated, respectively. The batch test results showed that DMSO with a mass concentration of 500~3 000 mg/L and DMAC with a mass concentration of 50~1 000 mg/L had no significant effect on the anaerobic removal of TMAH. Higher mass concentrations (300~2 000 mg/L) of NMP inhibited the degradation of TMAH and the intermediate product trimethylamine, thereby causing the accumulation of trimethylamine. Sulfate (100~2 000 mg/L) inhibited the degradation of TMAH, resulting in the accumulation of intermediates. And these four substances had inhibitory effects on the activity of methanogens, resulting in a decrease in methane production. The results provided a theoretical reference for the process design of actual developer wastewater anaerobic treatment.

Keywords developer wastewater tetramethylammonium hydroxide (TMAH) anaerobic coexisting substances activated sludge process

[收稿日期] 2022-08-23

[作者简介] 曹依晴(1997—),女,硕士,研究方向为污水处理与资源化,E-mail:1731788582@qq.com。

[通信作者] 吕娟(1983—),女,副教授,研究方向为污水处理与资源化,E-mail:lujuan@usst.edu.cn。

近十年来,随着人们对电子设备需求的快速增长,薄膜晶体管液晶显示器(thin film transistor liquid crystal display, TFT-LCD)制造产业发展迅速,由此产生的废水量急剧增加^[1]。TFT-LCD 在制造过程中会产生各种高浓度化学废水^[2],包括酸碱废水、含氟废水和有机废水^[3]。浓缩和循环冷却系统等环节产生的是酸性废水,酸碱、盐类和阻垢剂是主要的污染物;通过阵列湿法刻蚀工序和清洗等工艺产生的是含氟废水,主要的污染物为氟化物、硝酸盐和磷酸盐等;通过清洗、光刻、剥离和彩膜显影等工艺产生的是显影液废水^[4],主要污染物包括四甲基氢氧化铵(TMAH)、二甲基亚砜(DMSO)、季铵盐、丙酮和甲酰胺等。

其中,TMAH 作为有机强碱(pH 值 ≈ 12),常用作光刻工艺中的光刻胶显影剂和蚀刻剂^[5],是 TFT-

LCD 显影液废水的主要成分,质量浓度高达 20 g/L^[6]。由于 TMAH 具有生物毒性和生物抗性,含高浓度 TMAH 的显影液废水在排放之前必须经过适当的处理^[7-8]。针对 TMAH 废水的处理技术,主要包括化学氧化^[9]、膜蒸馏^[10]、吸附^[11]、离子交换^[12]、电渗析^[5]和活性污泥法。其中,活性污泥法是半导体和 TFT-LCD 行业中最常见的处理含 TMAH 废水的工艺^[13]。目前已有学者^[2,6,14-16]对 TMAH 的厌氧降解进行研究,其研究的 TMAH 质量浓度在 500~5 000 mg/L,这些研究表明,当 TMAH 质量浓度为 2 000 mg/L 时,去除效果最佳,此时去除率最高能达到 96.37%。TMAH 的厌氧降解途径^[6,17]如图 1 所示,经过脱甲基作用生成了中间产物三甲胺(TMA)、二甲胺(DMA)、甲胺(MMA)^[18],而 TMAH 中的有机氮则经过氨化作用最终转化为氨氮。

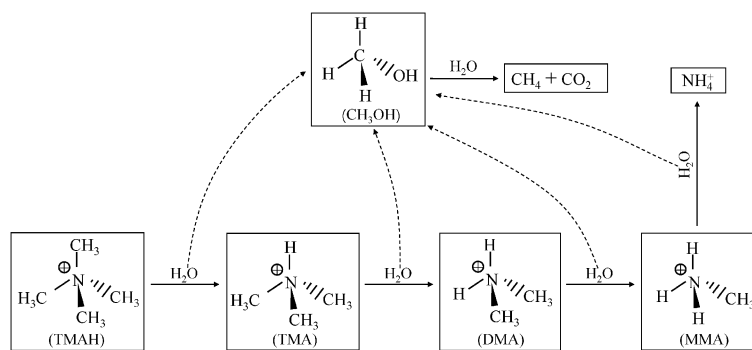


图 1 TMAH 的厌氧降解机理^[6,17]

Fig. 1 Anaerobic Degradation Mechanism of TMAH^[6,17]

然而,目前的研究多数针对模拟 TMAH 废水展开,实际 TFT-LCD 生产过程中产生的除 TMAH 以外的其他物质是否会对 TMAH 的降解产生影响尚未明确。在 TFT-LCD 生产过程中,DMSO、N-甲基吡咯烷酮(NMP)和二甲基乙酰胺(DMAC)通常被常用做剥离剂使用,其在废水中的质量浓度会根据不同的工艺有所波动,一般为 500~4 000、1 000~2 000 mg/L 和 800~1 500 mg/L,而硫酸盐主要来自于前段的加酸调节 pH,其质量浓度为 1 000~5 000 mg/L^[19-22]。本研究选取 TFT-LCD 显影液废水中常见的 4 种物质:DMSO、NMP、DMAC 和 SO_4^{2-} 为研究对象,根据其在实际废水中的含量,设置不同的浓度梯度,通过批次试验探究上述 4 种物质对厌氧 TMAH 降解的影响,以期在实际 TMAH 废水的工艺设计提供理论参考依据。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

主要试剂: $\text{C}_4\text{H}_{13}\text{NO}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ 、 CH_3NH_2 、 $\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$ 、 $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ 、 Na_2SO_4 、 $(\text{NH}_3)_2\text{HPO}_4$ 、 NH_4Cl 、 K_2HPO_4 、 KH_2PO_4 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 NaHCO_3 、浓盐酸(36%~38%)、 NaOH 、 $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、纳氏试剂。以上试剂除特殊标注外均为分析纯,上述试剂中除 $\text{C}_4\text{H}_{13}\text{NO}$ 从麦克林集团购入以外,其余均从国药集团购入。论文中涉及的主要化学物质中文名称、化学分子式、英文名称及英文缩略语如表 1 所示。

主要仪器: ICS-1100 型离子色谱(美国 ThermoFisher)、756PC 型紫外可见分光光度计(上海

表 1 文中主要化学物质
Tab.1 Main Chemicals in this Paper

中文名称	化学分子式	英文名称	英文缩略语
四甲基氢氧化铵	C ₄ H ₁₃ NO	tetramethylammonium hydroxide	TMAH
二甲基亚砷	C ₂ H ₆ OS	dimethyl sulfoxide	DMSO
三甲胺	(CH ₃) ₃ N	trimethylamine	TMA
二甲胺	(CH ₃) ₂ N	dimethylamine	DMA
甲胺	CH ₃ NH ₂	monomethylamine	MMA
N-甲基吡咯烷酮	C ₅ H ₉ NO	n-methylpyrrolidone	NMP
二甲基乙酰胺	C ₄ H ₉ NO	n,n-dimethylacetamide	DMAC

舜宇恒平科学设备有限公司)、Mulit N/C 3100 型 TC/TN 分析仪(德国 Jena Co)、PHS-3C 型 pH 测试仪(上海雷磁科学仪器有限公司)、PLUS-E2-40TH 型超纯水机(南京易普易达科技有限公司)、DHG-9154A 型电热恒温干燥箱(上海恒科学仪器有限公司)、GC 7890B 型气相色谱(GC-FID)(美国 Agilent Technologies)、BSD-TX370 型恒温摇床振荡器(上海博迅生物仪器有限公司)。

1.2 批次试验

课题组前期的研究表明,进水 TMAH 质量浓度为 1 870 mg/L(TOC=986.37 mg/L)时,厌氧生物反应器运行性能最佳,因此,本试验的 TMAH 初始质量浓度设为 1 800 mg/L(TOC=949.40 mg/L)。

将取自稳定运行的厌氧处理 TMAH 生物反应器内的污泥置于 250 mL 的锥形瓶中,外加模拟 TMAH 废水,其具体组分如表 2 所示,控制每个锥

形瓶中的污泥质量浓度与厌氧生物反应器内 [(3 300±100) mg/L] 相同,泥水混合液总体积为 200 mL。试验开始前在锥形瓶鼓入足量的氮气,确保厌氧状态。用橡胶塞密闭,外接集气袋来收集产生的沼气。试验开始前,采用 HCl 和 NaOH 调节反应器内溶液 pH 值为 7.0±0.1。先在摇床中驯化稳定 7 d,摇床转速为 150 r/min,反应温度控制在(38±1)℃,试验周期为 48 h。待锥形瓶内稳定运行后,保持其他试验条件不变,向模拟 TMAH 废水中分别外加一定浓度梯度的 DMSO、DMAC、NMP 和 SO₄²⁻。试验过程中将反应结束后的水样通过 0.45 μm 的有机系滤膜过滤,检测分析反应前后 TMAH、TOC、TN、氨氮和中间产物 TMA、DMA、MMA 浓度的变化,同时分析试验过程中 CH₄ 和 CO₂ 的产生情况,探究上述 4 种共存物质对 TMAH 降解的抑制作用。

表 2 模拟 TMAH 废水成分
Tab.2 Composition of Simulated TMAH Wastewater

组分	质量浓度/(mg·L ⁻¹)	组分	质量浓度/(mg·L ⁻¹)
C ₄ H ₁₃ NO	1 800	CaCl ₂ ·2H ₂ O	2.4
(NH ₃) ₂ HPO ₄	20	FeSO ₄ ·7H ₂ O	0.8
NH ₄ Cl	20	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.72
K ₂ HPO ₄	12	NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.72
KH ₂ PO ₄	7.2	MnSO ₄ ·4H ₂ O	0.6
MgSO ₄ ·7H ₂ O	3.6	CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.2

1.3 分析与计算方法

氨氮参照《水和废水监测分析方法》^[23] 标准进行检测;TN、TOC 由 TOC/TN 分析仪(Mulit N/C 3100,Jena Co,德国)检测^[24];TMAH 的浓度使用离子色谱仪(ICS-1100,Thermo,USA)进行检测^[6];

TMAH 降解中间产物 TMA、DMA、MMA 的浓度使用气相色谱仪(GC 7890B,Agilent Technologies,美国)进行检测^[25];CH₄ 和 CO₂ 使用集气袋进行收集后,使用气相色谱仪(GC9800,灵华,上海)进行分析,采用热导检测器(GC9800,灵华,上海)和碳分子

筛填料柱 (TDX-01, 2 m×3 mm)^[26], 根据不同出峰时间对 CH₄ 和 CO₂ 进行区分。

根据 TMAH 的降解途径 (图 1) 可知, TMAH 中 TN 以有机氮的形式存在, 且可按照 1:1 的摩尔比转化为氨氮。因此, 采用氨氮转化率评估 TMAH 降解过程中有机氮的转化情况, 计算方法如式 (1)。

$$\alpha_1 = \frac{C}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

其中: α_1 ——氨氮转化率;

C ——出水氨氮质量浓度, mg/L;

C_0 ——进水 TN 质量浓度, mg/L。

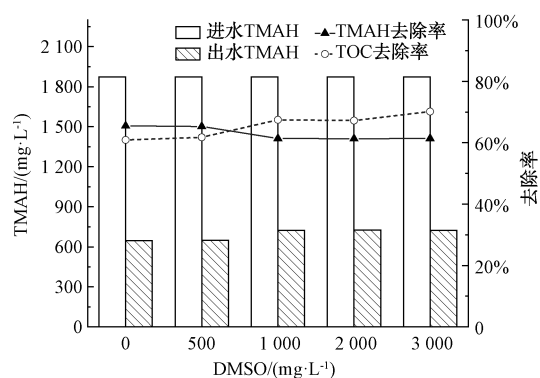
TOC 去除率可以用来评估 TMAH 降解过程中有机碳的降解情况, 其计算方法如式 (2)。

$$\alpha_2 = \frac{C'_0 - C'}{C'_0} \times 100\% \quad (2)$$

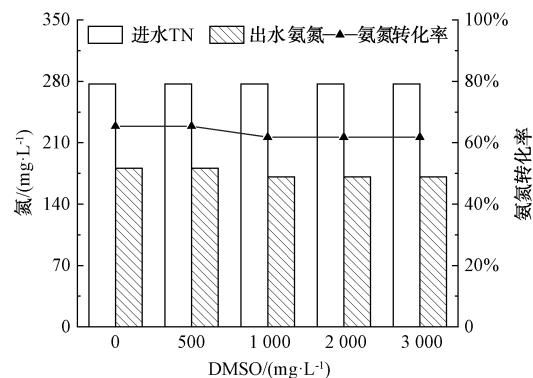
其中: α_2 ——TOC 去除率;

C' ——出水 TOC 质量浓度, mg/L;

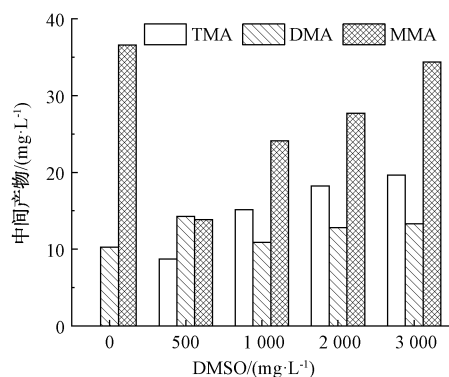
C'_0 ——进水 TOC 质量浓度, mg/L。



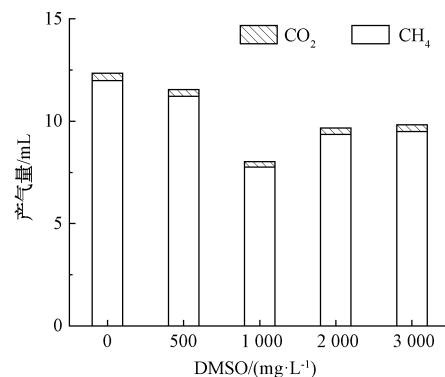
(a) TMAH去除



(b) 氨氮转化



(c) 中间产物组成



(d) CH₄与CO₂产量

图2 不同浓度 DMSO 对 TMAH 降解与生成产物的影响

Fig. 2 Effects of Different Concentrations of DMSO on TMAH Degradation and Products

件下可经过生物降解将有机碳转化为无机碳,导致外加 DMSO 时 TOC 去除率提高。

结合图 2(c) 可知,未加 DMSO 时,出水中无 TMA 的积累,表明 TMAH 降解过程产生的 TMA 已经被完全转化,DMSO 质量浓度增加到 500 mg/L 时,检测到有 TMA 的积累,DMSO 质量浓度从 500 mg/L 增加至 3 000 mg/L 时,TMA 的积累量从 8.70 mg/L 增加到 19.70 mg/L,表明 DMSO 对 TMA 的降解具有一定的抑制作用。此外,随着 DMSO 浓度的增加,出水 DMA 质量浓度稳定在 10.00 ~ 14.00 mg/L,表明 DMSO 对 DMA 的降解无明显影响。当 DMSO 浓度为 0 时,MMA 的浓度高于其他浓度梯度,这可能是 TMA 的降解过程未受到抑制,可完全转化为 DMA,DMA 的继续分解导致 MMA 积累。随着 DMSO 质量浓度从 500 mg/L 提高到 3 000 mg/L,出水中 MMA 的质量浓度从 13.85 mg/L 增加到 34.27 mg/L,表明 DMSO 的存在不仅抑制 TMA 的降解,同时还抑制 MMA 的降解,从而导致 MMA 累积。

TMAH 厌氧降解过程中产生的气体组分主要为 CH_4 和 CO_2 (图 1)。如图 2(d) 所示,不同 DMSO 浓度梯度下 CO_2 的产气量较少且几乎相同,而随着 DMSO 质量浓度从 0 提高到 3 000 mg/L, CH_4 的产量由 11.98 mL 降低到 9.50 mL。一些研究^[18,28-29]表明,在 DMSO 废水的厌氧处理过程中,不完全的 DMSO 降解会产生 CH_4 、 H_2S 和甲醛等,其中 H_2S 和甲醛等抑制性中间体对微生物有毒,抑制产甲烷菌的活性,导致在 DMSO 降解产 CH_4 的前提下, CH_4 的产量依然减少。

2.2 NMP 对 TMAH 去除的影响

在研究 NMP 对 TMAH 降解的影响时,外加 NMP 的质量浓度分别为 0、100、300、500、1 000、2 000 mg/L。NMP 对反应器内 TMAH 去除、氨氮转化、中间产物组成以及产气量的影响如图 3 所示。

反应器内未加 NMP 时,TMAH 去除率为 79.90% [图 3(a)]。随着 NMP 质量浓度从 0 增加至 2 000 mg/L, TMAH 去除率从 79.90% 降低至 28.40%。而当 NMP 质量浓度从 0 增加到 100 mg/L

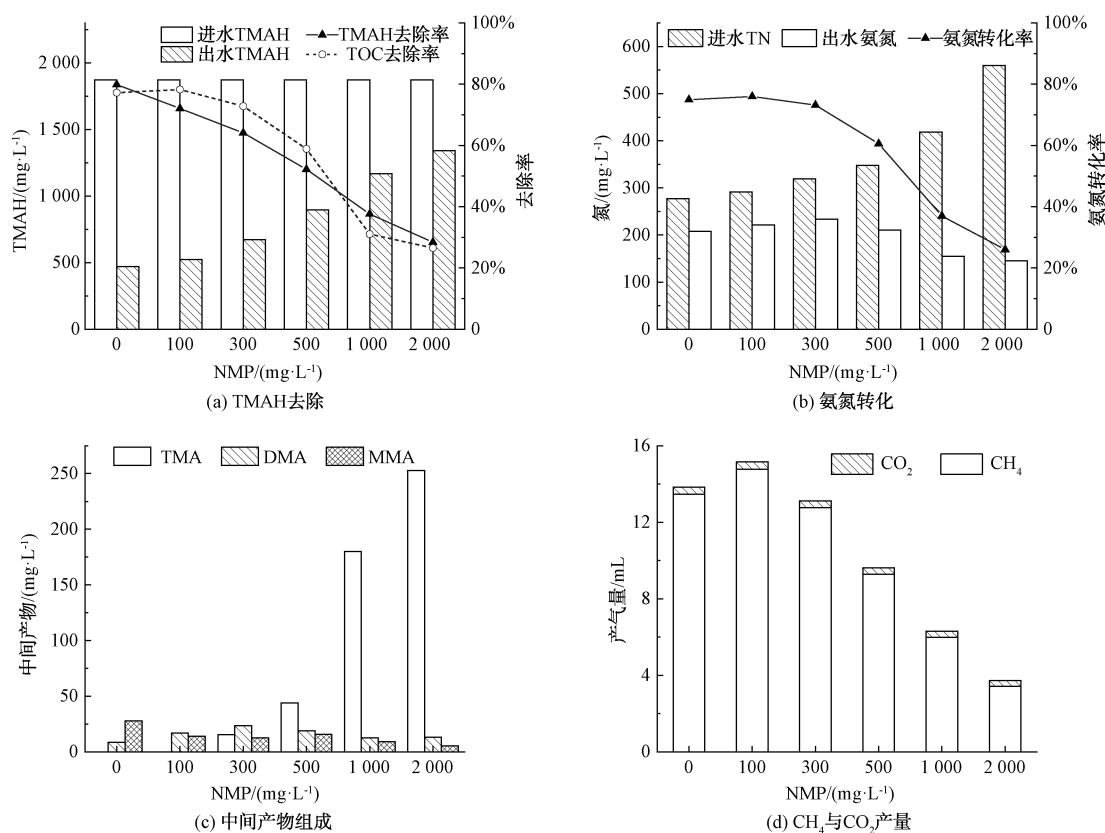


图3 不同浓度 NMP 对 TMAH 降解与生成产物的影响

Fig. 3 Effects of Different Concentrations of NMP on TMAH Degradation and Products

时, 氨氮转化率从 74.94% 增加到 75.98%, TOC 去除率从 77.23% 增加到 78.28% [图 3(a)、图 3(b)]。研究^[21,30]表明, NMP (112 mg/L) 在厌氧条件下可发生生物降解, 生成 N-甲氨基丁酸, N-甲氨基丁酸可通过氨化作用将有机氮转化成氨氮。由此可知, 出水中的氨氮可能是由 TMAH 和 NMP 中的有机氮共同转化而来, 所以氨氮转化率和 TOC 的去除率有所增加。而随着 NMP 质量浓度继续从 100 mg/L 增加至 2 000 mg/L, 氨氮的转化率从 75.98% 降低至 25.99%, TOC 去除率从 78.28% 降低到 26.53%。由此可见, 较高 NMP 质量浓度 (300~2 000 mg/L) 下, 可能会抑制厌氧降解的过程, 导致 TMAH 中 TOC 和有机氮向无机碳和氨氮的转化受到抑制, 此时即使存在 NMP 的厌氧降解, 氨氮的转化率和 TOC 去除率依然呈降低趋势, 说明 NMP 的存在会对 TMAH 的厌氧降解产生抑制作用。且随着 NMP 浓度的增加, 其抑制作用越明显。

此外, 当 NMP 浓度为 0 时, 出水中 TMA、DMA 和 MMA 的质量浓度分别为 0、8.50、27.90 mg/L [图 3(c)], 中间产物的积累量相对较少。而随着 NMP 的质量浓度逐渐增加到 500 mg/L, 出水 TMA 浓度急剧增加。NMP 质量浓度达到 2 000 mg/L 时, TMA 的积累量高达 252.75 mg/L。由此可得, NMP 抑制了 TMA 的降解, 进而引起 TOC 去除率下降。同时, 出水中仅能检测到少量的 DMA 和 MMA, 也进一步验证了 TMA 的降解受到抑制, 这也与氨氮的转化率降低一致。

当 NMP 质量浓度从 0 增加到 100 mg/L 时, CH_4 的产量由 13.46 mL 增加到 14.77 mL, CO_2 产气量无明显变化 [图 3(d)]。研究^[30-31]表明, 厌氧条件下 NMP 降解的中间产物琥珀酸半醛和甲醇可被进一步降解矿化, 最终产物是 CH_4 和 CO_2 。因此, 少量 NMP (100 mg/L) 存在时可以观察到产气量的增加。但当 NMP 质量浓度超过 100 mg/L 时, 随着 NMP 浓度的增加, CH_4 和 CO_2 产气量逐渐降低。当 NMP 浓度增加到 2 000 mg/L 时, CH_4 和 CO_2 产量低至 3.42 mL 和 0.31 mL, 表明 NMP 的存在会抑制 TMAH 降解过程中 CH_4 和 CO_2 的产生。Loh 等^[20]发现 NMP (106 mg/L) 可能影响活性污泥中微生物的活性, 抑制产甲烷菌的生长, 从而导致沼气产量下降。

2.3 DMAC 对 TMAH 去除的影响

为了评估 DMAC 对 TMAH 降解的影响, 在不同 DMAC 质量浓度 (0、50、100、300、500、1 000 mg/L) 下进行批次试验。图 4 展示了 DMAC 对反应器 TMAH 去除、氨氮转化、中间产物组成以及产气量的影响。

未加 DMAC 时, 出水 TMAH 质量浓度为 160.99 mg/L, 有机氮质量浓度由进水的 276.92 mg/L 转化成 252.83 mg/L 的氨氮, TMAH 去除率和氨氮转化率分别为 95.40% 和 91.34%, TOC 去除率为 94.69%, 此时的氨氮全部由 TMAH 及其中间产物中的有机氮转化而来 [图 4(a)、图 4(b)]。随着 DMAC 质量浓度从 0 提高到 1 000 mg/L, TMAH 去除率、TOC 去除率和氨氮转化率维持在 88.90%~95.40%、92.78%~94.69% 和 88.35%~91.30%, 这表明 DMAC 浓度对 TMAH 去除和氨氮转化无明显影响。研究^[32]表明, 在厌氧生物反应器中, DMAC 可被降解为乙酸盐和氨氮。由图 4(a)、图 4(b) 可知, DMAC 质量浓度从 0 提高到 1 000 mg/L 时, TMAH 去除率和氨氮转化率维持稳定, 表明了 DMAC 在厌氧反应器内发生了生物降解, 将部分有机氮转化成氨氮。

不同 DMAC 浓度梯度下, 出水中均未检测出 TMA 残留, 表明 TMAH 降解过程中产生的 TMA 均可被完全降解, DMAC 浓度对 TMA 降解无明显影响。DMA 和 MMA 质量浓度基本维持稳定, 保持在 12.00~14.00 mg/L 和 11.00~17.00 mg/L。结果显示 DMAC 对 TMAH 及其中间产物的降解几乎无影响。

随着 DMAC 质量浓度从 0 提高到 1 000 mg/L, CH_4 产量从 3.46 mL 增加到 12.26 mL。由于 DMAC 的厌氧降解可生成乙酸盐, 而乙酸盐在厌氧条件下可被转化为 CH_4 ^[33], 进而引起反应过程中 CH_4 产气量的增加。

2.4 硫酸盐对 TMAH 去除的影响

研究^[34-35]表明, 当硫酸盐和有机物存在于在同一厌氧体系时, 硫酸盐还原菌会与产甲烷菌竞争底物, 且对底物争夺能力较强。Sarti 等^[36]在厌氧序批式反应器中以正丁醇为碳源处理高浓度硫酸盐废水, 发现进水 SO_4^{2-} 质量浓度超过 1 000 mg/L、 $\text{COD}_{\text{Cr}}/\text{SO}_4^{2-} < 4$ 时, CH_4 的生成受到抑制。此外, 硫酸盐被还原生成的硫化物能够接近并穿透细胞膜进

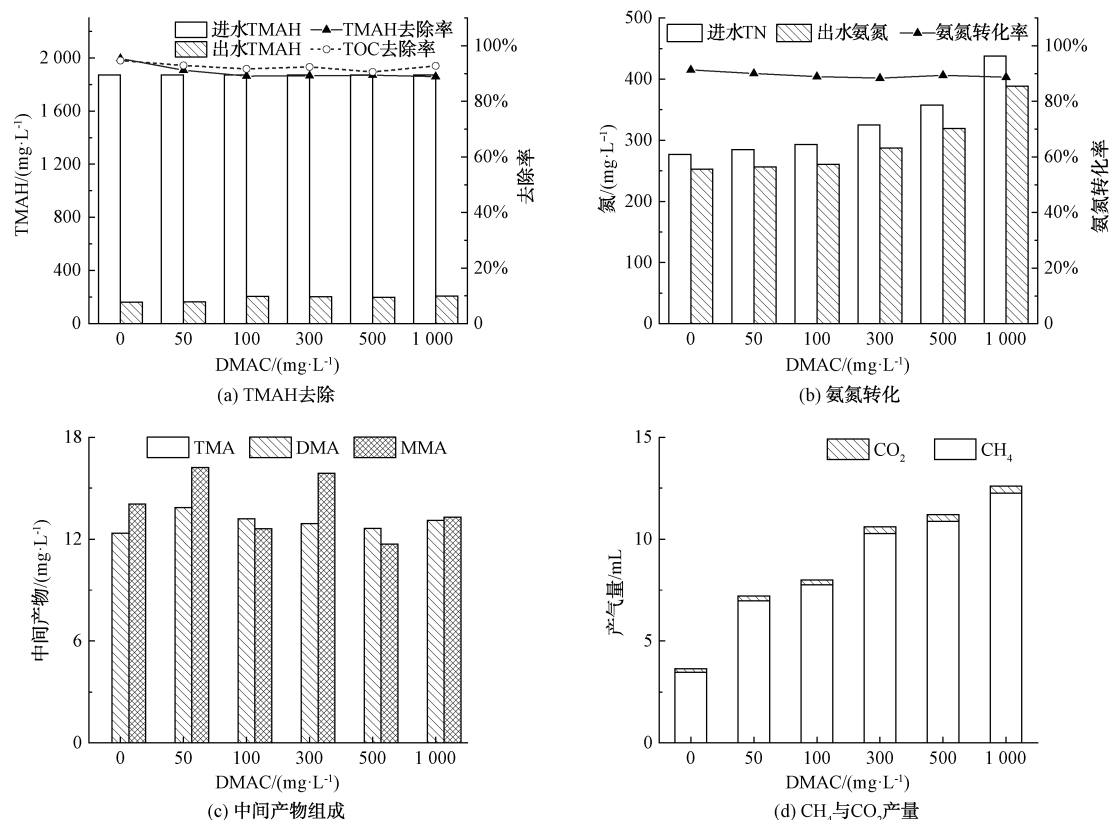


图4 不同浓度DMAC对TMAH降解与生成产物的影响

Fig. 4 Effects of Different Concentrations of DMAC on TMAH Degradation and Products

入细胞体内,对产甲烷菌和其他厌氧细菌直接产生毒害作用。本试验选择质量浓度梯度为0、100、300、500、1 000、2 000 mg/L的 SO_4^{2-} 进行试验,研究了不同浓度的 SO_4^{2-} 对TMAH降解过程的影响。 SO_4^{2-} 对反应器内TMAH去除、氨氮转化、中间产物组成以及产气量的影响如图5所示。

如图5(a)、图5(b)所示,随着 SO_4^{2-} 质量浓度从0提高到2 000 mg/L,出水中TMAH的质量浓度从505.44 mg/L增加到1 709.14 mg/L,TMAH去除率从75.00%降至8.70%,说明 SO_4^{2-} 存在下TMAH的降解受到抑制。由于进水中的有机氮和有机碳全部来自于TMAH,TOC去除率和氨氮转化率与TMAH去除率有相同趋势。由此可知,低质量浓度的 SO_4^{2-} (100 mg/L)已经开始抑制系统内TMAH的降解,且随着 SO_4^{2-} 浓度的提高,抑制作用逐渐增强,当 SO_4^{2-} 质量浓度为2 000 mg/L时,TMAH的去除率低至8.70%。

同时发现,随着 SO_4^{2-} 浓度的提高,出水中TMA的累积量逐渐增加[图5(c)]。当 SO_4^{2-} 质量浓度为

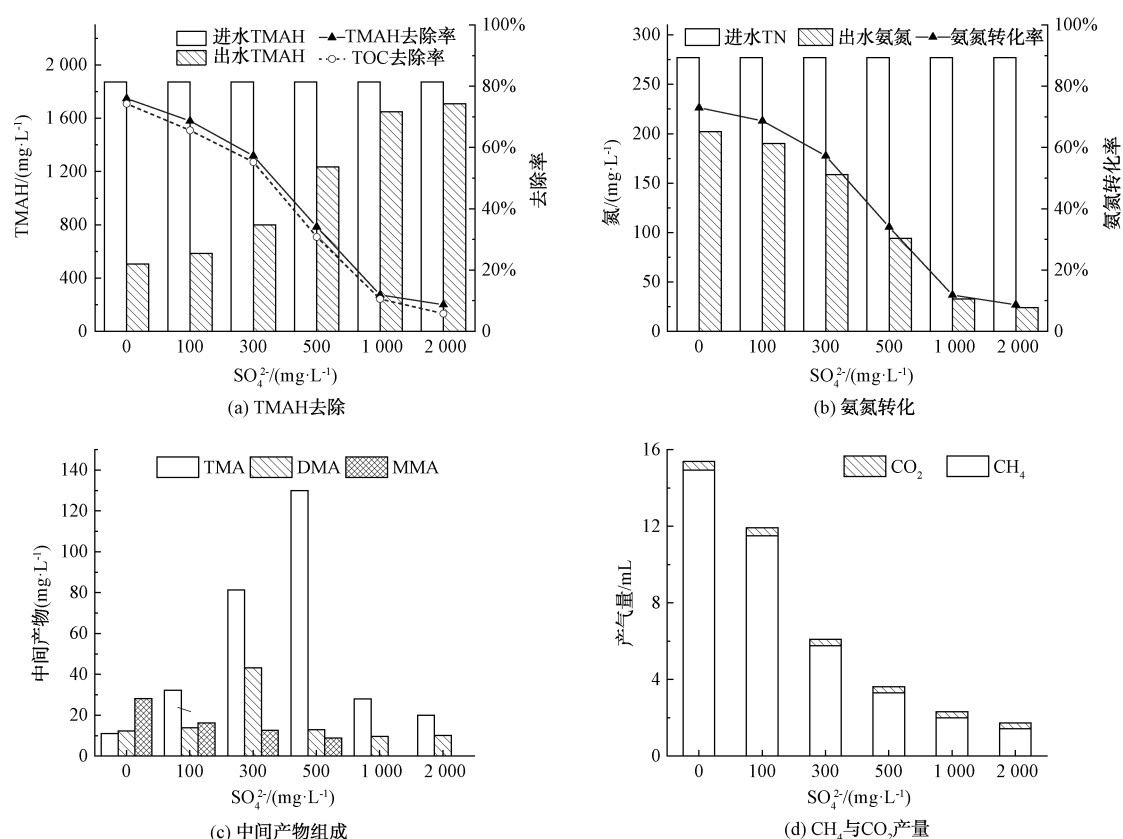
500 mg/L时,TMA浓度达到峰值,表明 SO_4^{2-} 的存在会抑制TMAH降解过程中TMA的转化;而当 SO_4^{2-} 质量浓度超过500 mg/L时,TMA浓度开始下降,出水中也未检出MMA。对比图5(a),当 SO_4^{2-} 质量浓度高达1 000 mg/L时,TOC去除率已下降至15.59%,说明高浓度的 SO_4^{2-} 直接抑制了TMAH的降解,进而导致出水中TMA的浓度大幅下降。

未加 SO_4^{2-} 时, CH_4 的产气量为14.94 mL,随着 SO_4^{2-} 浓度的逐渐增加, CH_4 的产气量逐渐降低。 SO_4^{2-} 质量浓度增加到2 000 mg/L时, CH_4 的产气量低至1.42 mL[图5(d)]。沼气产量下降是因为硫酸盐还原菌的存在会抑制产甲烷菌的活性,甚至对产甲烷菌具有毒害作用。

3 结论

本文研究了TFT-LCD显影液废水中4种常见物质对TMAH厌氧降解过程的影响,主要结论如下。

(1)在不同的DMSO质量浓度梯度(0~3 000 mg/L)下,DMSO对TMAH的去除和氨氮的转化几

图5 不同浓度 SO_4^{2-} 对 TMAH 降解与生成产物的影响Fig. 5 Effects of Different Concentrations of SO_4^{2-} on TMAH Degradation and Products

乎没有影响,但会对中间产物的降解产生抑制,引起 MMA 累积。同时会抑制产甲烷菌的活性,导致 CH_4 的产量减少。

(2)低质量浓度 NMP (100 mg/L) 对 TMAH 的厌氧降解影响很小。质量浓度为 300~2 000 mg/L 时,TMAH 的厌氧降解受到抑制,尤其会抑制中间产物 TMA 的降解和产甲烷菌的活性。

(3)质量浓度为 0~1 000 mg/L 的 DMAC 对 TMAH 的降解几乎没有抑制作用,反应器内 TMAH 去除率和氨氮转化率稳定维持在 88.90%~95.40% 和 88.35%~91.30%。但 DMAC 的厌氧降解会提高 CH_4 产量。

(4) SO_4^{2-} 质量浓度在 100~2 000 mg/L 时,会严重抑制 TMAH 的厌氧降解,且浓度越高,抑制作用越明显。 SO_4^{2-} 质量浓度提高至 2 000 mg/L 时,TMAH 去除率仅为 8.70%。 SO_4^{2-} 的存在还会对产甲烷菌产生明显的抑制作用,进而降低反应器中 CH_4 产量。

以上研究结果可为实际液晶面板显影液废水的

厌氧处理工艺设计提供理论参考依据。

4 展望

根据试验结果及实际显影液废水的特点,在实际工程应用中建议将原废水稀释 5~10 倍再进行诸如升流式厌氧污泥床 (UASB) 等厌氧生物处理,温度设置在 38 $^{\circ}\text{C}$, pH 值调至 7。由于实际显影液废水中的 SO_4^{2-} 主要来自于前段废水预处理的加酸调节 pH,应当避免硫酸的加入,而采用盐酸进行调节。而针对 DMSO 和 NMP 对 TMAH 降解的抑制,可考虑将实际工艺中产生上述两类物质的废水单独处理,或先进行水解酸化预处理以后,再与 TMAH 废水混合。厌氧尾气可采用酸洗脱氨和碱洗脱硫工艺处理。废水经厌氧处理后,可与其他废水混合进入厂区污水处理厂进行生物脱氮处理。

参考文献

- [1] CHOI H, KIM J, LEE C. Enhancement of methanogenic biodegradation of tetramethylammonium hydroxide wastewater by co-digestion with ethyl lactate wastewater [J]. Environmental

- Technology & Innovation, 2021, 21: 101372. DOI: 10.1016/j.eti.2021.101372.
- [2] DANCHITA T, MIYAOKA Y, MATSUURA N, et al. Influence of tetramethylammonium hydroxide (TMAH) on the microbial properties of anaerobic granular sludge acclimated to isopropyl alcohol (IPA) wastewater under psychrophilic conditions [J]. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2018, 53 (11): 1015–1021. DOI: 10.1080/10934529.2018.1471034.
- [3] 丁淳怡, 李勇. TFT-LCD 电子废水处理中对水解厌氧工艺的应用实践[J]. 资源节约与环保, 2017(5): 70–71.
- DING C Y, LI Y. Application practice of hydrolysis anaerobic process in TFT-LCD electronic wastewater treatment [J]. Resource Conservation and Environmental Protection, 2017(5): 70–71.
- [4] 李华琳, 徐铮, 张文富, 等. TFT-LCD 废水处理工艺的研究进展[J]. 科技创新与应用, 2019(23): 112–113.
- LI H L, XU Z, ZHANG W F, et al. Research progress of TFT-LCD wastewater treatment process [J]. Science and Technology Innovation and Application, 2019(23): 112–113.
- [5] WANG Y, ZHANG Z, JIANG C, et al. Electrodialysis process for the recycling and concentrating of tetramethylammonium hydroxide (TMAH) from photoresist developer wastewater [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52 (51): 18356–18361. DOI: 10.1021/ie4023995.
- [6] LÜ J, WANG Y, FU M, et al. Removal of tetramethylammonium hydroxide (TMAH) from thin-film transistor liquid crystal display (TFT-LCD) industry wastewater by hydrolysis acidification-aerobic and anaerobic processes [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 279: 123502. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.123502.
- [7] KIM C G, YOON T I, SEO H J, et al. Hybrid treatment of tetramethyl ammonium hydroxide occurring from electronic materials industry [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2002, 19(3): 445–450. DOI: 10.1007/BF02697155.
- [8] CHANG S, LU C, LIN K A. Comparisons of kinetics, thermodynamics and regeneration of tetramethylammonium hydroxide adsorption in aqueous solution with graphene oxide, zeolite and activated carbon [J]. Applied Surface Science, 2015, 326: 187–194. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.11.141.
- [9] HIRANO K, OKAMURA J, TAIRA T, et al. An efficient treatment technique for TMAH wastewater by catalytic oxidation [J]. IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing, 2001, 14(3): 202–206. DOI: 10.1109/ISSM.2000.993634.
- [10] IMTISAL E N, COENEN J, MARTIN A, et al. Experimental investigation and techno-economic analysis of tetramethylammonium hydroxide removal from wastewater in nano-electronics manufacturing via membrane distillation [J]. Journal of Membrane Science, 2019, 579: 283–293. DOI: 10.1016/j.memsci.2019.02.067.
- [11] KELLEHER B P, DOYLE A M, O' DWYER T F, et al. Preparation and use of a mesoporous silicate material for the removal of tetramethyl ammonium hydroxide (TMAH) from aqueous solution [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2001, 76 (12): 1216–1222. DOI: 10.1002/jctb.508.
- [12] SHIBATA J, MURAYAMA N, MATSUMOTO S. Recovery of tetra-methyl ammonium hydroxide from waste solution by ion exchange resin [J]. Resources Processing, 2006, 53(4): 199–203. DOI: 10.4144/rpsj.53.199.
- [13] WANG C W, LIANG C. Oxidative degradation of TMAH solution with UV persulfate activation [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 254: 472–478. DOI: 10.1016/j.cej.2014.05.116.
- [14] CHANG K F, YANG S Y, YOU H S, et al. Anaerobic treatment of tetra-methyl ammonium hydroxide (TMAH) containing wastewater [J]. IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing, 2008, 21(3): 486–491. DOI: 10.1109/TSM.2008.2001227.
- [15] HU T H, WHANG L M, HUANG C Y. Methanogenic degradation of tetramethylammonium hydroxide by *Methanomethylovorans* and *Methanosarcina* [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 357: 180–186. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.05.059.
- [16] WHANG L M, HU T H, LIU P W G, et al. Molecular analysis of methanogens involved in methanogenic degradation of tetramethylammonium hydroxide in full-scale bioreactors [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2015, 99(3): 1485–1497. DOI: 10.1007/s00253-014-6058-z.
- [17] WU Y J, IRMAYANI L, SETIYAWAN A A, et al. Aerobic degradation of high tetramethylammonium hydroxide (TMAH) and its impacts on nitrification and microbial community [J]. Chemosphere, 2020, 258: 127146. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127146.
- [18] LEI C N, WHANG L M, CHEN P C. Biological treatment of thin-film transistor liquid crystal display (TFT-LCD) wastewater using aerobic and anoxic/oxic sequencing batch reactors [J]. Chemosphere, 2010, 81 (1): 57–64. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.07.001.
- [19] CHENG H H, LIU C B, LEI Y Y, et al. Biological treatment of DMSO-containing wastewater from semiconductor industry under aerobic and methanogenic conditions [J]. Chemosphere, 2019, 236: 124291. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.07.022.
- [20] LOH C H, WU B, GE L, et al. High-strength N-methyl-2-pyrrolidone-containing process wastewater treatment using sequencing batch reactor and membrane bioreactor: A feasibility study [J]. Chemosphere, 2018, 194: 534–542. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.12.013.
- [21] WANG J, CHI Q, ZHANG R, et al. Evaluation of N-methylpyrrolidone bio-mineralization mechanism and bacterial

- community evolution under denitrification environment [J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 343: 130945. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.130945.
- [22] 吴官胜, 沈燕. 高世代显示面板生产过程中危险废物减量化对策研究——以某 6 代 TFT-LCD 项目为例[J]. 环境保护与循环经济, 2018, 38(7): 10-15.
- WU G S, SHEN Y. Research on hazardous waste reduction countermeasures in the production process of high-generation display panels——A case study of a 6th generation TFT-LCD project[J]. Environmental Protection and Circular Economy, 2018, 38(7): 10-15.
- [23] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- State Environmental Protection Administration. Water and wastewater monitoring and analysis methods [M]. 4th ed. Beijing: China Environmental Science Press, 2002.
- [24] 刘清海, 胡芳. Multi N/C 3100 总有机碳分析仪测定副产盐中 TOC 方法研究[J]. 盐科学与化工, 2022, 51(7): 31-35.
- LIU Q H, HU F. Multi N/C 3100 total organic carbon analyzer for determination of TOC in by-product salt[J]. Salt Science and Chemical Industry, 2022, 51(7): 31-35.
- [25] 朱仁康, 王逸虹, 侯定远. 甲胺、二甲胺及三甲胺的气相色谱测定[J]. 中国环境监测, 2000(1): 20-22.
- ZHU R K, WANG Y H, HOU D Y. Determination of methylamine, dimethylamine and trimethylamine by gas chromatography [J]. China Environmental Monitoring, 2000 (1): 20-22.
- [26] 公金焕. 气相色谱法测定混合气体中一氧化碳、二氧化碳、甲烷含量[J]. 化工设计通讯, 2019, 45(1): 124-124.
- GONG J H. Determination of carbon monoxide, carbon dioxide and methane in mixed gas by gas chromatography[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2019, 45(1): 124-124.
- [27] WHANG L M, WU Y J, LEE Y C, et al. Nitrification performance and microbial ecology of nitrifying bacteria in a full-scale membrane bioreactor treating TFT-LCD wastewater [J]. Bioresource Technology, 2012, 122: 70-77. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.04.092.
- [28] COLADES J I, DE LUNA M D G, SU C C, et al. Treatment of thin film transistor-liquid crystal display (TFT-LCD) wastewater by the electro-Fenton process [J]. Separation and Purification Technology, 2015, 145: 104-112. DOI: 10.1016/j.seppur.2015.02.039.
- [29] MURAKAMI NITTA T, KIRIMURA K, KINO K. Oxidative degradation of dimethyl sulfoxide by *Cryptococcus humicola* WU-2, a newly isolated yeast [J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2003, 95 (1): 109-111. DOI: 10.1016/S1389-1723(03)80158-5.
- [30] WANG J, LIU X, JIANG X, et al. Nitrate stimulation of N-methylpyrrolidone biodegradation by *Paracoccus pantotrophus*: Metabolite mechanism and genomic characterization [J]. Bioresource Technology, 2019, 294: 122185. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.122185.
- [31] 应汉超, 李辉, 陈丹, 等. 电刺激强化厌氧降解 N-甲基吡咯烷酮的研究[J]. 南京理工大学学报, 2022, 46(2): 245-252.
- YING H C, LI H, CHEN D, et al. Study on anaerobic degradation of N-methylpyrrolidone enhanced by electrical stimulation [J]. Journal of Nanjing University of Science and Technology, 2022, 46(2): 245-252.
- [32] BHOJANI G, JANI S, SAHA N K. Facile biodegradation of N, N-dimethylformamide, N, N-dimethylacetamide and N-methyl-2-pyrrolidone by source-derived *Bacillus* strain APS1 for water reclamation and reuse[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 334: 130098. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.130098.
- [33] 张文静. 烃类厌氧降解过程中互营细菌的分布特征和系统发育研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2011.
- ZHANG W J. Distribution characteristics and phylogeny of mutualistic bacteria during anaerobic degradation of hydrocarbons [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2011.
- [34] 张伟. 厌氧上流式颗粒污泥床生物膜反应器处理高浓度硫酸盐有机废水研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2021.
- ZHANG W. Study on the treatment of high-concentration sulfate organic wastewater by anaerobic up-flow granular sludge bed biofilm reactor[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2021.
- [35] 王伟. EGSB 反应器处理高浓硫酸盐废水的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2006.
- WANG W. Study on EGSB reactor for treatment of high concentrated sulfate wastewater[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2006.
- [36] SARTI A, ZAIAT M. Anaerobic treatment of sulfate-rich wastewater in an anaerobic sequential batch reactor (AnSBR) using butanol as the carbon source[J]. Journal of Environmental Management, 2011, 92 (6): 1537-1541. DOI: 10.1016/j.jenvman.2011.01.009.