

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.09.011

UV/O₃工艺处理电子工业TMAH废水

张立成¹, 冯 锴¹, 刘 澈^{1,2}, 张志磊¹

(1. 沈阳建筑大学 市政与环境工程学院, 辽宁 沈阳 110168; 2. 世源科技工程有限公司, 北京 100142)

摘 要: 为了解决电子工业四甲基氢氧化铵(TMAH)废水难以生物降解的问题,分析了紫外/臭氧(UV/O₃)高级氧化工艺处理TMAH废水的可行性,并基于Box-Behnken响应曲面法评价了反应时间、O₃初始浓度、pH等因素对UV/O₃工艺处理TMAH废水的影响。结果表明,在TMAH初始浓度为250 mg/L、O₃初始浓度为8.1 mg/L、pH为12.5、反应时间为60 min的条件下,UV/O₃工艺能够有效降解TMAH废水。优化试验条件后,TMAH废水中N元素的无机化率最大达到了53.5%,表明有53.5%的TMAH被降解为氨氮和硝态氮,与模型给出的54.8%比较接近。通过对响应曲面的分析,得出影响因素显著性的大小关系为反应时间>O₃初始浓度>pH。

关键词: 高级氧化; 紫外/臭氧; 四甲基氢氧化铵; 响应曲面法

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)09-0063-06

UV/O₃ Process for Treating Wastewater Containing TMAH from Electronics Industry

ZHANG Li-cheng¹, FENG Kai¹, LIU Che^{1,2}, ZHANG Zhi-lei¹

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China; 2. S.Y. Technology, Engineering and Construction Co. Ltd., Beijing 100142, China)

Abstract: This paper analyzed the feasibility of ultraviolet/ozone (UV/O₃) advanced oxidation process for treating wastewater containing tetramethylammonium hydroxide (TMAH), and investigated the effects of reaction time, initial O₃ concentration and pH on the treatment performance of the UV/O₃ process based on Box-Behnken response surface method, so as to solve the problem that TMAH wastewater is difficult to biodegrade. When initial concentration of TMAH was 250 mg/L, initial concentration of O₃ was 8.1 mg/L, pH was 12.5 and reaction time was 60 min, the UV/O₃ process effectively degraded TMAH in the wastewater. After optimising the test conditions, the maximum inorganic rate of N element in the TMAH wastewater reached 53.5%, indicating that 53.5% of TMAH was degraded to ammonia nitrogen and nitrate nitrogen, which was close to 54.8% predicted by the model. The analysis of the response surface indicated that the significance of influencing factors in descending order was reaction time, initial O₃ concentration and pH.

Key words: advanced oxidation; ultraviolet/ozone; tetramethylammonium hydroxide; response surface method

四甲基氢氧化铵(TMAH)为通过离子键形成的有机物,其具有高氮性和类似铵类气味,是集成电路、液晶显示器等制造业中最具代表性的化学试剂^[1]。因其不引入新的金属离子,取代了传统的氢氧化钾作为显影剂,已在光刻工艺中得到了广泛应用^[2]。含有TMAH的电子工业废水具有强碱性、毒性,一般 $\text{pH}>12$,传统生物法无法降解这种有机废水。当前常采用厌氧-好氧联用工艺处理TMAH废水,但仍存在一些问题。例如,TMAH具有严重的好氧硝化抑制作用^[3],导致好氧去除率不高。为了有效降解TMAH废水,亟需研发一种有效的处理方法。

近年来,高级氧化技术被认为是解决难降解有机废水的有效方法之一^[4]。由于臭氧具有强氧化性,因此基于臭氧的高级氧化工艺得到了广泛关注和研究^[5]。UV/O₃工艺是UV与O₃结合的高级氧化工艺,其降解有机物的机理包括三个方面:UV的降解;O₃分子的降解;O₃在UV照射下产生·OH的降解,其中·OH的降解起主要作用^[6]。

已有学者开始采用高级氧化工艺处理TMAH废水。例如,Li等^[7]分别研究了Fenton法和二价铁离子活化过二硫酸盐(PDS)法处理TMAH废水,结果表明,在TMAH初始浓度为500 mg/L,Fe²⁺、H₂O₂、PDS的浓度分别为0.04、0.12、0.06 mol/L条件下,反应4 h后对TMAH的去除率仅分别为6.6%和5.8%;Chiou等^[8]将臭氧与其他技术联用处理TMAH废水,结果表明,过氧化氢联合臭氧的处理效果比单独臭氧好。UV/O₃对水中难降解有机物的降解效果较好,但目前国内尚未见UV/O₃处理TMAH废水的相关报道。笔者研究了UV/O₃作为预处理工艺将TMAH中有机氮降解为氨氮和硝态氮的效果,从而提高后续生物法降解TMAH废水的效率。

1 材料与方法

1.1 试验装置

反应装置如图1所示。反应装置是一个玻璃制成的柱状反应器,高为40 cm,直径为8.5 cm。反应容器中心有石英玻璃制成的冷阱套管,套管高为37.5 cm,直径为5.0 cm,套管内装有功率为10 W、波长为254 nm的UV灯。冷阱通过冷却水循环给工作中的UV灯降温,以保持溶液温度在20℃左右,避免因紫外灯放出热量而影响试验结果。臭氧由臭氧发生器制得,产量为3 g/h,出口浓度为21 mg/L,

并通过塑料软管和曝气盘将O₃通入溶液中,外加流量计控制气体流量,装置外接尾气处理装置,通过KI溶液吸收逸出反应器的O₃。整个装置放在磁力搅拌器上,工作时不断搅拌,使溶液混合均匀。

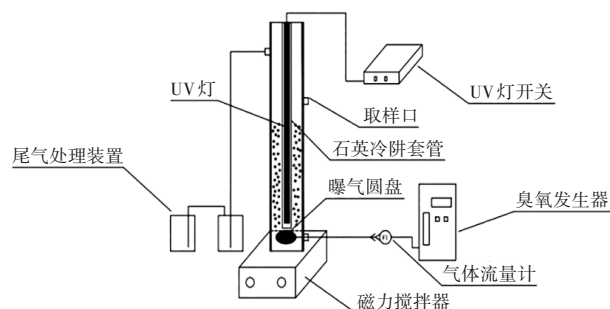


图1 UV/O₃工艺处理TMAH废水的装置

Fig.1 The device of TMAH wastewater treatment by UV/O₃ process

1.2 试验用水

TMAH废水来源于清洗硅片上沾有TMAH废液的废水,无其他物质。为了贴合实际情况,本试验采用25%的TMAH溶液与去离子水配制所需浓度的TMAH废水。

1.3 试验方法

试验开始前,调节废水pH,为了模拟实际TMAH废水的pH,初始pH调整为 12.5 ± 0.3 ,随后打开UV灯预热10~15 min。预热完毕后将制备好的TMAH废水通过容量瓶直接加入反应装置中,初始TMAH废水的浓度为250 mg/L。反应开始时,将O₃连续通入反应装置中,通过气体流量计控制O₃流量为0.27、0.67、1.33、2.00和2.67 L/min,此时水中的臭氧浓度分别为4.3、5.5、6.2、8.1和9.4 mg/L。O₃在UV灯的照射下产生·OH来降解TMAH废水。在特定时间取样,向取得的样品中加入2~3滴硫代硫酸钠以消除水样中残存的臭氧。

1.4 分析项目及方法

TMAH在废水中以有机氮的形式存在,并且降解的最终产物为氨氮和硝态氮,因此通过反应前后TMAH降解为氨氮和硝态氮的量,推算出TMAH的降解效果。其中,TMAH废水中有机氮为未完全降解的TMAH,包括未降解的TMAH和降解过程中产生的中间产物,如三甲胺、二甲胺等。将反应过程中产生氨氮和硝态氮的量与初始TMAH废水中N元素的量的比值称作TMAH无机化率,记为 P_{TMAH} ,表示UV/O₃工艺将TMAH废水中的有机氮转变为无机

氮的能力,见式(1)。其中,氨氮和硝态氮分别采用纳氏试剂分光光度法、紫外分光光度法测定。水中的臭氧浓度通过碘量法测定。

$$P_{\text{TMAH}} = \frac{C_{t\text{氨氮}} + C_{t\text{硝态氮}}}{C_{\text{TMAH}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: P_{TMAH} 为TMAH无机化率,%; $C_{t\text{氨氮}}$ 为 t 时刻氨氮的浓度,mg/L; $C_{t\text{硝态氮}}$ 为 t 时刻硝态氮的浓度,mg/L; C_{TMAH} 为初始时刻TMAH中N元素的量,mg/L。

为了研究不同影响因素对TMAH废水降解效果的影响,建立反应动力学模型,采用准一级反应动力学方程评估UV/O₃对TMAH废水的降解效果。

2 结果与讨论

2.1 UV/O₃降解TMAH废水的效能与影响因素

2.1.1 不同工艺处理TMAH废水的效能比较

在pH为12.5、O₃初始浓度为8.1 mg/L、TMAH初始浓度为250 mg/L的条件下,分析UV、UV/O₃、O₃工艺对TMAH的降解效果,结果如图2所示。

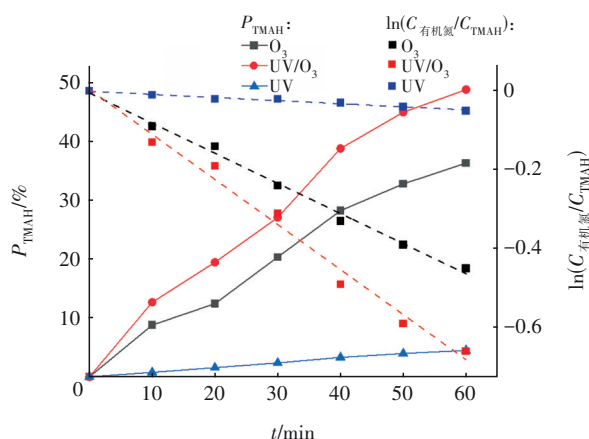


图2 UV、O₃、UV/O₃工艺对TMAH的降解效果

Fig.2 Degradation efficiency of TMAH by UV, O₃ and UV/O₃ processes

由图2可知,在相同时间内,TMAH无机化率的大小关系为UV/O₃>O₃>UV。当采用单独UV作用时,UV在氧气存在的条件下能够产生少量的·OH,但是这些少量的·OH无法有效降解TMAH废水,所以TMAH的无机化率最大仅为4.5%。当采用单独O₃作用时,TMAH的无机化率最大为36%。当采用UV/O₃工艺时,TMAH的无机化率最大为48%,比单独UV和单独O₃效果好,表明紫外光能够与O₃产生一定的协同作用,从而有效提高TMAH的无机化率。分析原因,O₃在紫外灯的作用下能够产生大量的·OH,其氧化还原电位高、氧化能力强,所以能有

效提高对TMAH的降解效果。UV、O₃、UV/O₃的反应速率常数(k_{obs})分别为0.000 7、0.007 6、0.011 4 min⁻¹,可见UV/O₃的 k_{obs} 最大,表明TMAH在相同时间内转化为氨氮和硝态氮的速率更快。

2.1.2 反应时间对TMAH降解效果的影响

在pH为12.5、O₃初始浓度为8.1 mg/L、TMAH初始浓度为250 mg/L的条件下,分析反应时间对TMAH废水处理效果的影响,结果如图3所示。可以看出,TMAH的无机化率随着反应时间的延长而升高。0~60 min,TMAH废水的降解速率较快, k_{obs} 为0.011 4 min⁻¹,60 min时无机化率可达48%;60~90 min的降解速率变慢, k_{obs} 为0.004 3 min⁻¹;90 min时无机化率为55%。这是由于前60 min内·OH浓度越来越高,降解速率加快;当反应进行到60 min时,TMAH的反应速率减慢,无机化率在30 min内的增量不足10%,所以反应时间控制在60 min为宜。

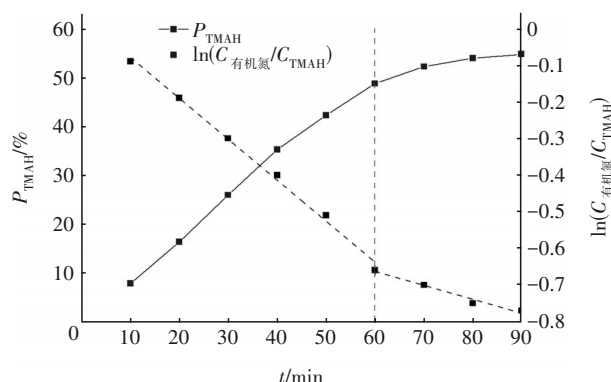


图3 反应时间对TMAH降解效果的影响

Fig.3 Effect of reaction time on TMAH degradation

2.1.3 O₃初始浓度对TMAH降解效果的影响

在TMAH初始浓度为250 mg/L、pH为12.5的条件下,分析O₃初始浓度对TMAH废水处理效果的影响,结果如图4所示。可知,随着O₃初始浓度的增加,TMAH的无机化率也在不断增大,当O₃初始浓度增加到9.4 mg/L时,60 min后TMAH的无机化率超过50%,这就表明有一半的TMAH已经被降解为氨氮和硝态氮,更有利于后续生物处理。当O₃浓度从4.3 mg/L增加到9.4 mg/L时, k_{obs} 从0.006 9 min⁻¹增加到0.012 1 min⁻¹。分析原因,O₃初始浓度增加后,产生了更多的·OH,大大加快了TMAH废水的降解速率。但刘雪莲等^[9]认为,O₃浓度并不是越高越好,因为当O₃超过阈值后,O₃产生的H₂O₂会清除·OH,降低·OH的浓度,从而抑制反应物质的降解效

果。从试验结果来看,当 O_3 浓度增加到9.4 mg/L时,TMAH的无机化率虽然最高,但是反应30 min后,TMAH废水的降解速率明显变慢,造成这种现象的原因可能是出现了抑制作用。高级氧化在反应刚开始时速率较快,但是从图4可以看出,试验前10 min的无机化率并不高,10 min后反应速率进一步增加。原因是 UV/O_3 产生的 $\cdot OH$ 降解TMAH主要是通过攻击孤对电子的方式^[10],但是TMAH没有孤对电子,所以刚开始的反应速率并不高,当TMAH开始产生中间产物后(例如三甲胺,其有孤对电子)反应速率进一步加快。

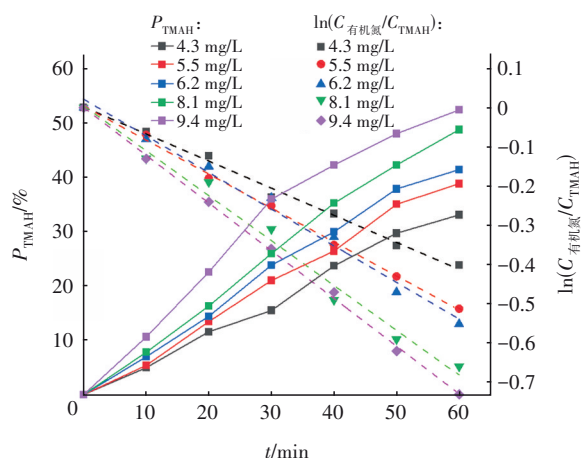


图4 O_3 初始浓度对TMAH降解效果的影响

Fig.4 Effect of O_3 concentration on TMAH degradation

2.1.4 TMAH初始浓度对TMAH降解效果的影响

在 O_3 初始浓度为8.1 mg/L、pH=12.5的条件下,分析TMAH初始浓度对 UV/O_3 处理TMAH废水效果的影响,结果如图5所示。可知,增加TMAH废水初始浓度后,系统的降解速率下降,当TMAH废水的初始浓度由100 mg/L增加到1 000 mg/L时, k_{obs} 从 0.0143 min^{-1} 减小到 0.0041 min^{-1} 。当TMAH初始浓度为100 mg/L时,60 min时的无机化率为57%,表明有57%的TMAH被降解为氨氮和硝态氮;当TMAH初始浓度增加到1 000 mg/L时,60 min时的无机化率仅为22%。由此可见,TMAH初始浓度对降解效果有较大的抑制作用。虽然TMAH废水的初始浓度成比例增加,但是TMAH的无机化率并不是成比例减小,而且无机化率的减小幅度也在放缓,所以当TMAH废水的初始浓度增加时,若提高氧化剂的投加量, UV/O_3 仍能有效降解TMAH废水,可以适应未来电子工业的发展。

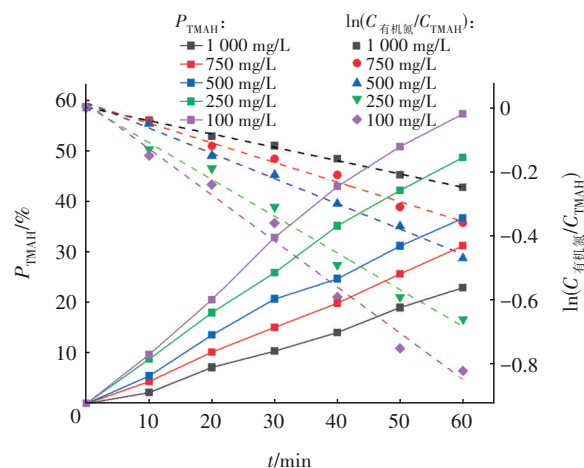


图5 TMAH初始浓度对TMAH降解效果的影响

Fig.5 Effect of initial TMAH concentration on TMAH degradation

2.1.5 pH对TMAH降解效果的影响

在TMAH初始浓度为250 mg/L、 O_3 初始浓度为8.1 mg/L的条件下,分析pH对TMAH废水降解效果的影响,结果如图6所示。可知,随着pH的升高,TMAH的无机化率也越来越高,且废水在碱性条件下的 k_{obs} 是酸性条件下的1.8倍。碱性条件下TMAH在60 min的无机化率为48%,酸性条件下为31%。分析原因, O_3 在碱性条件下比酸性条件下有更高的溶解度,而且在碱性条件下能产生更多的 $\cdot OH$ 。所以,TMAH废水在碱性条件下的无机化率较高。建议企业将pH较高的废水与TMAH废水进行混合处理,以提高TMAH的降解效果。

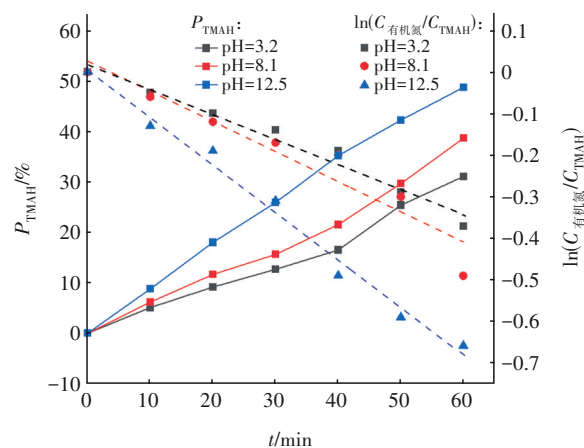


图6 pH对TMAH降解效果的影响

Fig.6 Effect of pH on TMAH degradation

2.2 响应曲面法优化 UV/O_3 工艺

在TMAH初始浓度不变的条件下,以 O_3 初始浓度、反应时间、pH为自变量,采用Box-Behnken响应

曲面法,设计3因素3水平试验方案,见表1。

表1 影响因素编码及水平

Tab.1 Coding and level of influencing factors

因素	水平		
	-1	0	1
O ₃ 初始浓度(X_1)/(mg·L ⁻¹)	4.3	6.85	9.4
反应时间(X_2)/min	10	35	60
pH(X_3)	3.2	7.85	12.5

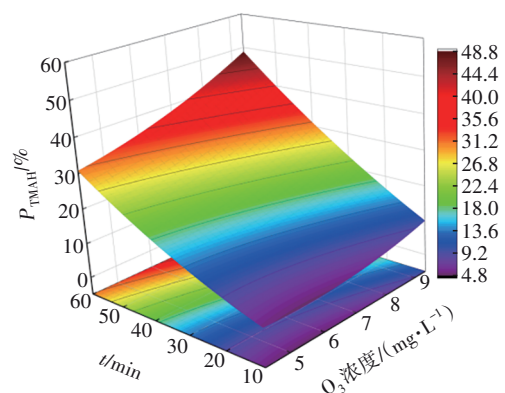
体系三元多项式回归方程见式(2)。

$$P_{\text{TMAH}} = 24.853 - 4.163X_1 - 0.052X_2 - 2.586X_3 + 0.052X_1X_2 + 0.006X_1X_3 + 0.012X_2X_3 + 0.327X_1^2 + 0.003X_2^2 + 0.154X_3^2 \quad (2)$$

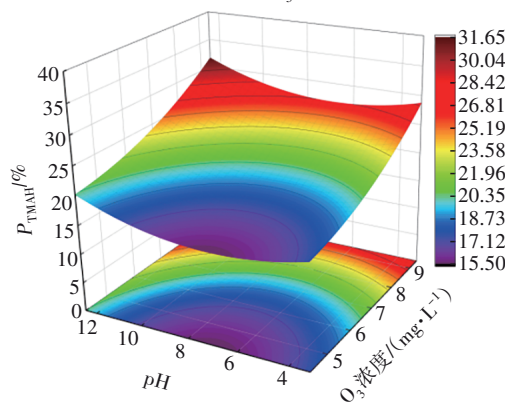
P 值可以反映各因素的显著性, $P < 0.0001$ 表示非常显著, $P > 0.05$ 表示不显著。 X_1 、 X_2 、 X_3 的 P 值分别为 <0.0001 、 <0.0001 、 0.0254 ,均小于 0.05 ,为显著性影响因素。模型的 P 值也小于 0.0001 ,显著性为非常显著,回归方程描述各因子与响应值之间的非线性方程关系是显著的,也就说明了试验方法是可靠的,并且确定系数为 0.9947 ,说明该模型能解释 99.47% 响应值的变化,即该模型与实际试验结果拟合良好。变异系数 $CV=5.98\%$,小于 10% ,表明模型的可信度和精密度高^[11]。

图7为反应时间、O₃初始浓度和pH影响TMAH无机化率的响应曲面。从图7(a)可以看出,随着反应时间和O₃初始浓度的增加,TMAH无机化率也在增大。当反应时间不变时,随着O₃初始浓度的增加,TMAH无机化率增加幅度变小;当O₃初始浓度不变时,随着反应时间的延长,TMAH无机化率增加幅度变大。从图7(b)可以看出,随着pH和O₃初始浓度的增大,TMAH无机化率也在增加。当pH不变时,随着O₃初始浓度的增大,TMAH无机化率的增加幅度变大;当O₃初始浓度不变时,随着pH的增大,TMAH无机化率增加幅度变小。从图7(c)可以看出,随着反应时间延长和pH的增大,TMAH无机化率也在增加。当pH不变时,随着反应时间的延长,TMAH无机化率增加幅度变大;当反应时间不变时,随着pH的增大,TMAH无机化率增加幅度变小。综上所述,影响因素显著性的大小关系为:反应时间>O₃初始浓度>pH。根据三元多项式回归模型,利用Design Expert 13.0软件求得的最佳工艺条件如下:O₃初始浓度为 9.4 mg/L 、反应时间为 60 min 、pH为 12.5 ,此时TMAH无机化率为 54.8% ,试验得到

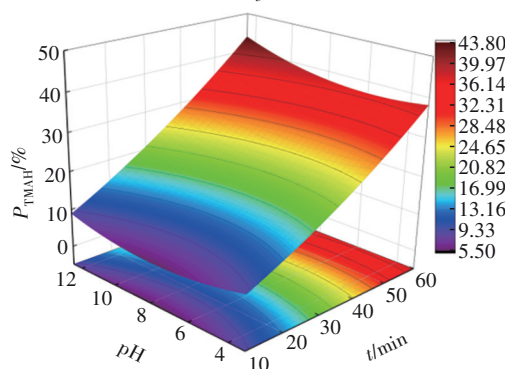
的结果为 53.5% ,与预测值接近,说明试验值与预测值之间的拟合性良好,证明该模型能够有效预测UV/O₃降解TMAH废水的反应结果^[12]。



a. 反应时间和O₃初始浓度



b. pH和O₃初始浓度



c. pH和反应时间

图7 反应时间、O₃初始浓度和pH影响TMAH无机化率的响应曲面

Fig.7 Response surface of reaction time, initial O₃ concentration and pH affecting the inorganic rate of TMAH

3 结论

① UV/O₃反应体系在TMAH初始浓度为 250 mg/L 、O₃初始浓度为 8.1 mg/L 、pH为 12.5 、反应时间为 60 min 的条件下,能够有效降解TMAH废水,无

机化率达到了48%。相比于Fenton法和二价铁离子活化过二硫酸盐法,UV/O₃反应体系能够更有效地降解TMAH废水。

② 利用响应曲面法优化试验条件,影响因素显著性的大小关系为反应时间>O₃初始浓度>pH。通过三元多项式模型计算出在最优的试验条件下TMAH无机化率为54.8%,而试验值为53.5%,两者接近,证明模型能有效预测UV/O₃降解TMAH废水的效果。

参考文献:

- [1] WANG Q, HUANG N, CHEN Z, *et al.* Environmental data and facts in the semiconductor manufacturing industry: an unexpected high water and energy consumption situation[J]. *Water Cycle*, 2023, 4: 47-54.
- [2] 徐成燕. 电子面板有机废水处理及零排放工艺设计与运行[J]. *中国给水排水*, 2021, 37(14): 119-123.
- XU Chengyan. Design and operation of electronic panel organic wastewater treatment and zero discharge process [J]. *China Water & Wastewater*, 2021, 37(14): 119-123(in Chinese).
- [3] WU Y J, IRMAYAN 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.
- [4] LI Z Y, REN L H, WANG X Y, *et al.* Anaerobic hydrolysis of recalcitrant tetramethylammonium from semiconductor wastewater: performance and mechanisms [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 459: 132239.
- [5] 朱欢欢, 孙韶华, 冯桂学, 等. 紫外联用高级氧化技术处理饮用水应用进展[J]. *水处理技术*, 2019, 45(3): 1-7, 13.
- ZHU Huanhuan, SUN Shaohua, FENG Guixue, *et al.* Research progress of ultraviolet combined advanced oxidation technology for drinking water treatment [J]. *Technology of Water Treatment*, 2019, 45(3): 1-7, 13 (in Chinese).
- [6] 姜清月, 王永磊, 李雷, 等. 紫外高级氧化技术去除2-MIB的研究与应用[J]. *工业水处理*, 2022, 42(4): 24-29.
- JIANG Qingyue, WANG Yonglei, LI Lei, *et al.* Research and application on removal of dimethylisoborneol by UV advanced oxidation technology [J]. *Industrial Water Treatment*, 2022, 42(4): 24-29 (in Chinese).
- [7] LI Z Y, REN L H, WANG X Y, *et al.* Anaerobic hydrolysis of recalcitrant tetramethylammonium from semiconductor wastewater: performance and mechanisms [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 459: 132239.
- [8] CHIOU C S, CHUANG K J, LIN Y F, *et al.* Application of ozone related processes to mineralize tetramethyl ammonium hydroxide in aqueous solution [J]. *International Journal of Photoenergy*, 2013(3): 191742.
- [9] 刘雪莲, 孙思涵, 徐朝萌, 等. UV/O₃耦合氧化处理钢铁行业反渗透浓水[J]. *工业水处理*, 2021, 41(8): 87-91.
- LIU Xuelian, SUN Sihan, XU Zhaomeng, *et al.* UV/O₃ coupled oxidation of reverse osmosis concentrates in steel industry [J]. *Industrial Water Treatment*, 2021, 41(8): 87-91 (in Chinese).
- [10] WANG C W, LIANG C J. Oxidative degradation of TMAH solution with UV persulfate activation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 254: 472-478.
- [11] 颜亚玮, 蒋毅恒, 徐冉云, 等. 含Br⁻废水高级氧化过程AOX生成特性研究[J]. *环境科学学报*, 2022, 42(6): 111-120.
- XIE Yawei, JIANG Yiheng, XU Ranyun, *et al.* Characteristic of AOX formation during advanced oxidation of Br⁻ containing wastewater [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2022, 42(6): 111-120 (in Chinese).
- [12] 许玲, 杜尔登, 冯欣欣, 等. UV/H₂O₂/O₃工艺降解典型有机防晒剂[J]. *中国给水排水*, 2023, 39(3): 80-87.
- XU Ling, DU Erdeng, FENG Xinxin, *et al.* Degradation of typical organic sunscreen by UV/H₂O₂/O₃ process [J]. *China Water & Wastewater*, 2023, 39(3): 80-87(in Chinese).

作者简介:张立成(1972-),男,辽宁锦州人,博士,教授,主要研究方向为污水处理技术。

E-mail: zlclicheng@sina.com

收稿日期:2023-12-25

修回日期:2024-01-26

(编辑:任莹莹)