

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2026.07.011

UV/PS/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, 张宇婷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: 四甲基氢氧化铵(TMAH)废水具有强碱性和高毒性,当前生物处理工艺无法降解该物质。由于紫外/过硫酸盐/臭氧工艺(UV/PS/O₃)能产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和硫酸根自由基($\cdot\text{SO}_4^-$),因此研究这两种自由基协同处理TMAH废水的效果,并基于Box-Behnken响应曲面法评价了PS投加量、O₃初始浓度、pH对UV/PS/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、UV灯功率为28 W、PS投加量为10.8 g/L、O₃初始浓度为8.1 mg/L、pH为3.0、反应时间为60 min的条件下,超过90%的TMAH被降解;建立回归模型发现,影响因素显著性的大小关系为PS投加量>O₃初始浓度>pH。

关键词: 高级氧化; 紫外/过硫酸盐/臭氧; 四甲基氢氧化铵; 响应曲面

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2026)07-0072-06

Treatment of TMAH Wastewater from Electronics Industry by UV/PS/O₃ Process

ZHANG Licheng¹, FENG Kai¹, LIU Che^{1,2}, ZHANG Zhilei¹, ZHANG Yuting¹

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

Abstract: Due to its strong alkalinity and high toxicity, tetramethylammonium hydroxide (TMAH) wastewater cannot be effectively treated by conventional biological processes. The ultraviolet/persulfate/ozone (UV/PS/O₃) process generates hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) and sulfate radicals ($\cdot\text{SO}_4^-$). Therefore, the synergistic effect of these two radicals on TMAH wastewater treatment was investigated. Based on the Box-Behnken response surface methodology, the effect of persulfate (PS) dosage, initial O₃ concentration, and pH on the UV/PS/O₃ process treatment of TMAH wastewater were evaluated. The results showed that under the conditions of an initial TMAH concentration of 250 mg/L, UV lamp power of 28 W, PS dosage of 10.8 g/L, initial O₃ concentration of 8.1 mg/L, pH of 3.0, and a reaction time of 60 minutes, more than 90% of TMAH was degraded. A regression model was established, revealing that the significance of the influencing factors followed the order: PS dosage > initial O₃ concentration > pH.

Keywords: advanced oxidation; ultraviolet/persulfate/ozone; tetramethylammonium hydroxide; response surface method

四甲基氢氧化铵(TMAH)是一种带有铵臭味的季铵碱,其pH>13、具有生物毒性,在水中可完全电离为四甲基铵阳离子和氢氧根阴离子^[1],因其强碱性和未引入金属离子的特点,被当作显影剂广泛应用于电子工业领域^[2]。据报道,每年TMAH的消耗量超过 200×10^4 t^[3]。其高消费量带来了严重的环境问题,传统的生物处理工艺无法降解该物质,而且表现出严重的好氧硝化抑制作用,因此,TMAH被认为是机电行业最具挑战性的有机污染物之一^[4]。

紫外高级氧化工艺氧化能力强、反应速度快,其对难降解污染物有很好的处理效果。臭氧(O₃)和过硫酸盐(PS)都是常用的氧化剂,在紫外光的作用下能生成强氧化性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和硫酸根自由基($\cdot\text{SO}_4^-$)。 $\cdot\text{OH}$ 的氧化还原电位(2.8 V)高于 $\cdot\text{SO}_4^-$ 的氧化还原电位(2.6 V)^[5],但 $\cdot\text{OH}$ 在水中的存在时间只有 10^{-9} s,而 $\cdot\text{SO}_4^-$ 在水中的存在时间为 $3 \times 10^{-5} \sim 4 \times 10^{-5}$ s^[6]。

根据之前的研究,UV/O₃对TMAH废水具有一定的净化效果,在O₃初始浓度为9.4 mg/L、TMAH初始浓度为250 mg/L、UV灯功率为10 W、反应时间为60 min、pH为12.5条件下,有53.5%的TMAH被降解为氨氮和硝态氮^[7]。本文主要研究在UV/O₃工艺中添加PS后对TMAH的降解效果,并通过响应曲面法优化试验条件。

1 材料与方 法

1.1 试验装置

试验装置如图1所示。

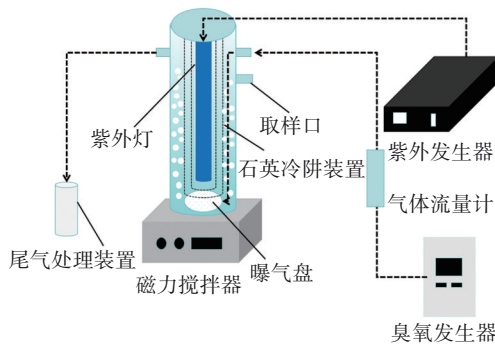


图1 试验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of test device

试验在高硼硅玻璃制成的柱状反应器中进行,反应器高为40 cm、直径为8.5 cm,中心放置石英玻璃制成的冷阱装置,用来维持反应时的温度。冷阱中放置波长为254 nm、功率为28 W的紫外灯管。

臭氧由臭氧发生器制得,产量为3 g/h,出口浓度为21 mg/L,在反应器底部设置曝气盘,使臭氧与溶液充分接触,通过设置的气体流量计控制臭氧浓度,尾气处理装置用来吸收逸出反应器的臭氧,整个装置放在磁力搅拌器上。

1.2 试验用水

试验采用TMAH配制模拟废水,根据电子工业制造过程,TMAH废水的主要来源为冲洗硅片时的显影剂,而大部分显影剂就是TMAH,因此试验用水采用25%的TMAH与去离子水配制而成,TMAH废水的初始浓度设置为250 mg/L。

1.3 试验方法

反应开始前,先打开紫外灯预热10 min,其次配制TMAH废水,调整TMAH废水初始pH为12.5。预热完毕后将配制好的TMAH废水加入到反应器中。反应开始时,向TMAH废水中加入一定量的PS,同时通入O₃,在特定时间内取样测定,每次取反应器上、中、下三部分的样品,相对误差保持在5%以内则说明试验结果准确。

1.4 分析项目及方法

TMAH被降解为氨氮和硝态氮,采用无机化率表征UV/PS/O₃工艺将TMAH废水中的有机氮转化为无机氮的能力,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的无机化率,%; $C_{t\text{氨氮}}$ 为 t 时刻氨氮浓度,mg/L; $C_{t\text{硝态氮}}$ 为 t 时刻硝态氮浓度,mg/L; C_{TMAH} 为初始时刻TMAH中N元素的量,mg/L。

建立反应动力学模型,采用式(2)所示的准一级反应动力学方程评估UV/PS/O₃对TMAH的降解效果。

$$-\ln \frac{C_{t\text{有机氮}}}{C_{\text{TMAH}}} = k_{\text{obs}} t \quad (2)$$

式中: k_{obs} 为反应速率常数, min^{-1} ; $C_{t\text{有机氮}}$ 为 t 时刻TMAH废水中有机氮浓度,mg/L; C_{TMAH} 为初始时刻TMAH中N元素的量,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 UV/PS/O₃降解TMAH的影响因素分析

2.1.1 不同工艺处理效果分析

在PS投加量为10 g/L、O₃初始浓度为8.1 mg/L、

pH 为 12.5 的条件下,对比了 UV/PS、UV/O₃、UV/PS/O₃ 三种工艺对 TMAH 废水的处理效果,结果如图 2 所示。

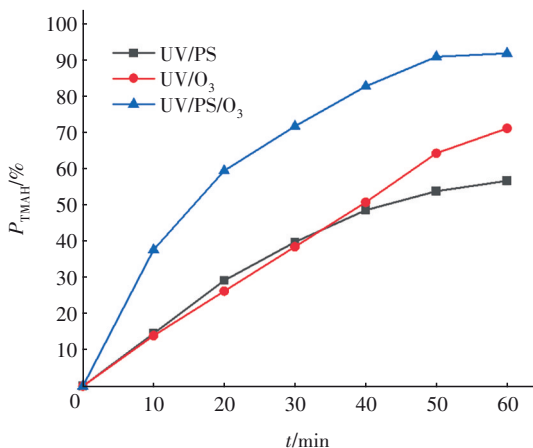


图 2 不同工艺处理 TMAH 废水的效果

Fig.2 Treatment performance of TMAH wastewater by different processes

从图 2 可以看出,UV/PS/O₃ 处理 TMAH 废水的效果优于另外两种工艺。UV/PS/O₃、UV/O₃ 和 UV/PS 的反应速率常数 k_{obs} 分别为 0.043 4、0.019 4 和 0.014 3 min⁻¹,UV/PS/O₃ 的 k_{obs} 最高,反应速率最快,在相同时间内处理效果比 UV/O₃ 和 UV/PS 的更好。当反应时间为 60 min 时,TMAH 的无机化率最高为 91%,表明超过 90% 的 TMAH 已经转化为氨氮和硝态氮。分析原因主要有两点,一是 PS 和 O₃ 均为氧化剂,增大氧化剂投加量可产生更多的强氧化性自由基,大量的自由基能有效降解 TMAH,提高 TMAH 的无机化率;二是·SO₄⁻与·OH 通过不同的方式降解 TMAH,·SO₄⁻通过去甲基的方式降解 TMAH,·OH 通过攻击孤对电子的方式降解 TMAH^[8],但是 TMAH 没有孤对电子,所以前期降解速率不高,当·SO₄⁻去掉 TMAH 的甲基后暴露出孤对电子,此时·OH 攻击孤对电子,能够极大地提高 TMAH 的降解效率。随着时间的延长,自由基浓度越来越高,所以 TMAH 的无机化率也越来越高。

2.1.2 O₃ 初始浓度的影响

UV/PS/O₃ 体系中,在 PS 投加量为 10 g/L、pH 为 12.5 条件下,O₃ 初始浓度对 TMAH 无机化率的影响如图 3 所示。可以看出,随着 O₃ 初始浓度的增加,TMAH 的无机化率也在增加。当 O₃ 初始浓度为 4.3、9.4 mg/L 时, k_{obs} 分别为 0.017 0 和 0.043 4 min⁻¹,可见 O₃ 初始浓度为 9.4 mg/L 的反应速率更

快。这是因为随着 O₃ 初始浓度的提高,体系内的·OH 浓度增加,·OH 具有较高的氧化还原电位,所以 TMAH 的无机化率得以提高。当 O₃ 初始浓度增加到 9.4 mg/L 时,在反应前 40 min,TMAH 的无机化率比其他条件的都高,这是因为·OH 浓度较高。但是在反应进行到 50 min 后,TMAH 的无机化率受到抑制。分析原因,当·OH 浓度增加到一定值时,会发生自由基淬灭反应,所以 TMAH 的无机化率受到抑制。综合上述分析,当 O₃ 初始浓度为 8.1 mg/L 时,TMAH 的无机化率最高。

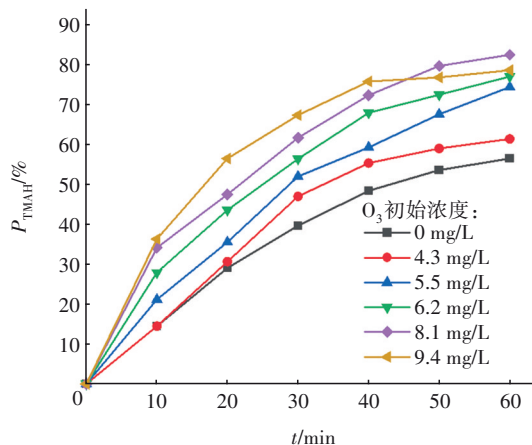


图 3 O₃ 初始浓度对 TMAH 废水处理效果的影响

Fig.3 Effect of O₃ initial concentration on TMAH wastewater treatment

2.1.3 PS 投加量的影响

在 O₃ 初始浓度为 8.1 mg/L、pH 为 12.5 的条件下,分析 PS 投加量对 TMAH 无机化率的影响,结果如图 4 所示。

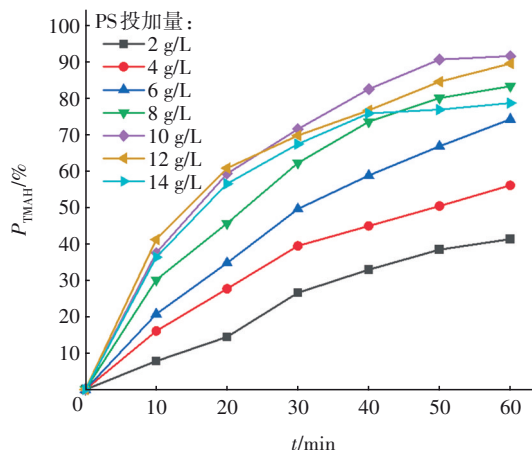


图 4 PS 投加量对 TMAH 废水处理效果的影响

Fig.4 Effect of PS dosage on TMAH wastewater treatment

从图 4 可以看出,随着 PS 投加量从 2 g/L 增加到

14 g/L, TMAH的无机化率呈现先升高后降低的趋势。当PS投加量为10 g/L时,反应60 min后, TMAH的无机化率最高,达到了91%, k_{obs} 也达到最大值0.043 4 min⁻¹,说明此时反应速率最快。但是,当PS投加量增加到14 g/L时, TMAH的无机化率为75%, k_{obs} 也减小到0.026 0 min⁻¹。这是因为提高PS投加量,能够增加UV/PS/O₃体系中·SO₄⁻和·OH两种自由基的浓度,所以TMAH的降解速率加快, TMAH的无机化率升高,但PS投加过量后,体系中自由基发生猝灭^[9],所以TMAH降解受到抑制, TMAH的无机化率降低。因此,确定PS的最佳投加量为10 g/L。

2.1.4 pH的影响

pH对TMAH的降解有较大的影响,主要原因是pH影响自由基在溶液中的存在形式,在酸性溶液中主要通过·SO₄⁻的作用来降解TMAH,在碱性溶液中以·OH的作用为主,所以研究适合UV/PS/O₃体系的pH十分必要。在UV灯功率为28 W、O₃初始浓度为8.1 mg/L、PS投加量为10 g/L的条件下,pH对TMAH无机化率的影响如图5所示。

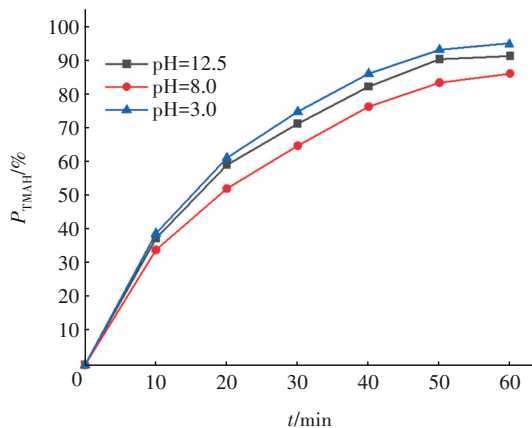
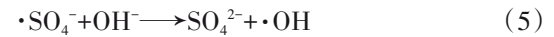


图5 pH对TMAH废水处理效果的影响

Fig.5 Effect of pH on TMAH wastewater treatment

从图5可以看出,pH对TMAH的无机化率有一定影响,酸性条件下,反应60 min后, TMAH的无机化率达到了93%,处理效果好于碱性和中性条件, k_{obs} 为0.053 1 min⁻¹,高于中性(0.033 4 min⁻¹)和碱性(0.043 4 min⁻¹)的。这是因为在酸性条件下,·SO₄⁻可以通过紫外光和氢离子共同生成,见式(3)和式(4),而在碱性条件下·SO₄⁻的浓度下降,·OH浓度增加,过多的·OH会清除·SO₄⁻,见式(5);另一方面,生成的·OH继续与OH⁻反应,最终生成氧化还原电位很低的氧负自由基(·O⁻),见式(6)^[10],不利于

降解反应的进行。综上所述,UV/PS/O₃体系的pH在酸性条件下处理效果最好。



2.2 响应曲面法优化UV/PS/O₃工艺

2.2.1 试验回归模型的建立

在TMAH初始浓度为250 mg/L、UV灯功率为28 W的条件下,以PS投加量、O₃初始浓度、pH为自变量,以TMAH的无机化率为响应值,设计三因素三水平试验方案,并建立三元多项式回归模型,求出最优试验条件。影响因素编码及水平见表1。

表1 影响因素编码及水平

Tab.1 Coding and level of influencing factors

水平	PS投加量(X_1)/ (g/L)	O ₃ 初始浓度(X_2)/ (mg/L)	pH(X_3)
-1	2	4.30	3.00
0	8	6.85	7.75
1	14	9.40	12.50

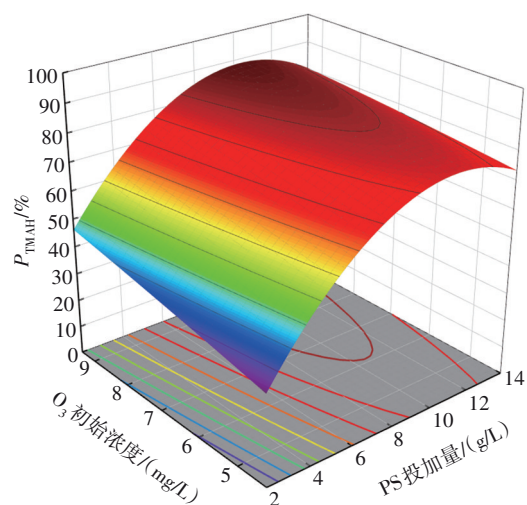
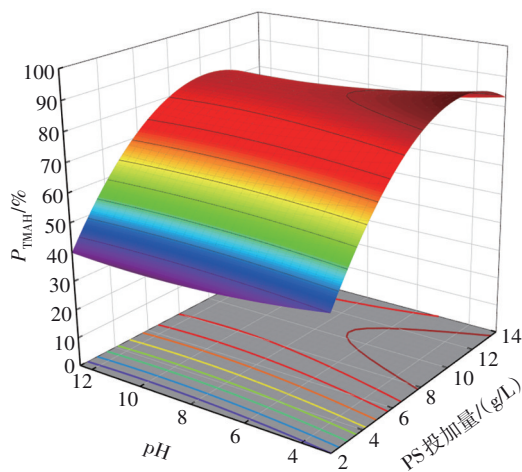
采用Box-Behnken响应曲面法设计试验方案,包括17个试验点,其中12个因分析点。得到的三元多项式回归方程见式(7),其决定系数 R^2 为0.998 6。

$$P_{TMAH} = -0.330 + 13.904X_1 + 4.241X_2 - 1.776X_3 - 0.116X_1X_2 - 0.026X_1X_3 - 0.049X_2X_3 - 0.611X_1^2 - 0.062X_2^2 + 0.111X_3^2 \quad (7)$$

P 值可以反映因素的显著性, X_1 、 X_2 、 X_3 的 P 值均小于0.000 1,为高度显著性影响因素,模型的适应性非常显著,失拟项的 P 值大于0.05,为不显著,证明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,也就说明试验方法是可靠的。决定系数 R^2 和校正决定系数Adj- R^2 越接近且越靠近1,说明模型的拟合程度越好。本试验中的决定系数 $R^2=0.998 6$,Adj- $R^2=0.996 8$,说明该模型与实际试验结果拟合良好。 $R^2=0.998 6$,表明该模型能解释99.86%响应值的变化。变异系数(CV)=1.43%,小于10%,表明模型的可信度和精密度较高。信噪比=76.113(>4),表明模型建立合理。综上所述,该模型可以有效预测试验结果。

2.2.2 响应曲面分析

不同影响因素下TMAH无机化率的响应曲面如图6所示。

a. PS投加量和 O_3 初始浓度

b. PS投加量和pH

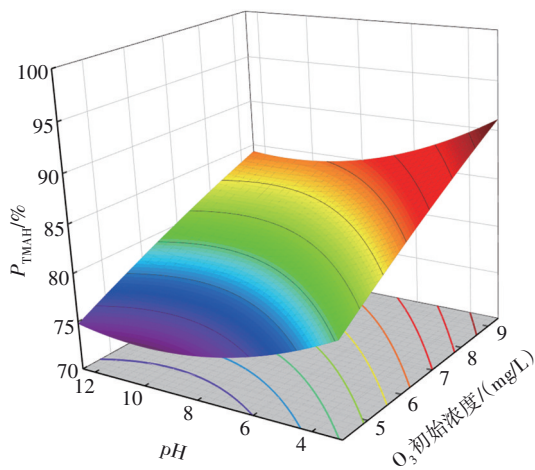
c. O_3 初始浓度和pH

图6 不同影响因素下TMAH无机化率的响应曲面

Fig.6 Response surface of TMAH inorganic conversion rate under different influencing factors

从图6(a)可以看出,当PS投加量不变时,随着

O_3 初始浓度的增加,TMAH无机化率增加的幅度较小;当 O_3 初始浓度不变时,随着PS投加量的增加,TMAH无机化率增加的幅度较大。这是因为 $\cdot SO_4^-$ 与 $\cdot OH$ 作用方式不同,TMAH在 $\cdot SO_4^-$ 的作用下更容易发生去甲基反应,所以PS投加量越高,体系中 $\cdot SO_4^-$ 浓度越大,TMAH无机化率增加。当PS投加量大于10 g/L时,TMAH的无机化率受到抑制,因此,PS最佳投加量为10 g/L,此时TMAH的无机化率最大。显著性影响因素的大小关系为PS投加量 $>O_3$ 初始浓度。从图6(b)可以看出,随着PS投加量的增加,TMAH的无机化率也在增加;随着pH的减小,TMAH的无机化率增加。当PS投加量不变时,随着pH的减小,TMAH的无机化率增加幅度较小;当pH不变时,随着PS投加量的增加,TMAH无机化率增加的幅度较大。这是因为 $\cdot SO_4^-$ 与 $\cdot OH$ 在不同pH体系中发挥作用的主体不同,碱性条件下,降解TMAH以 $\cdot OH$ 为主,酸性条件下以 $\cdot SO_4^-$ 为主,而通过之前PS投加量和 O_3 初始浓度相互作用的分析可知, $\cdot SO_4^-$ 对TMAH具有较好的降解效果,所以酸性条件下处理TMAH废水的效果更好。显著性影响因素的大小关系为PS投加量 $>pH$ 。

从图6(c)可以看出,随着 O_3 初始浓度的增加,TMAH的无机化率也在增加;随着pH的增加,TMAH的无机化率先减小后增大。这是因为在酸性条件下 $\cdot OH$ 浓度减小, $\cdot SO_4^-$ 浓度增加,体系中以 $\cdot SO_4^-$ 去甲基反应为主;碱性条件下, $\cdot OH$ 浓度增加, $\cdot SO_4^-$ 浓度减小,体系中以 $\cdot OH$ 攻击孤对电子为主,但是TMAH更容易发生去甲基反应。因此,酸性条件下TMAH无机化率高于碱性条件下的。当pH不变时,随着 O_3 初始浓度的增加,体系内的自由基浓度增加,氧化还原电位升高,因此,TMAH的无机化率也在增加。显著性影响因素的大小关系为 O_3 初始浓度 $>pH$ 。

2.2.3 模型最佳工艺条件及其验证模型的准确性

根据三元多项式回归模型,求得最佳工艺条件时各影响因素值如下:PS投加量为10.8 g/L、 O_3 初始浓度为9.4 mg/L、pH为3.0,此时TMAH的无机化率为94.61%。为验证回归模型的准确性,在上述条件下,实际试验中TMAH的无机化率为93.16%,与预测值接近,说明试验值与预测值之间的拟合性良好,证明模型能够有效预测UV/PS/ O_3 降解TMAH的反应结果。

3 结论

① UV/PS/O₃工艺可以有效处理电子工业TMAH废水。在PS投加量为10 g/L、O₃初始浓度为8.1 mg/L、反应时间为60 min的条件下,TMAH的无机化率为91%。

② ·SO₄⁻通过去甲基的方式降解TMAH,·OH通过攻击孤对电子的方式降解TMAH,但是TMAH没有孤对电子,所以反应刚开始时主要发生去甲基反应,当·SO₄⁻去掉TMAH的甲基后,暴露出孤对电子,此时·OH攻击暴露的孤对电子,进一步降解TMAH。

③ 通过响应曲面法分析各因素之间显著性的大小关系为PS投加量>O₃初始浓度>pH。在最佳工艺条件下,TMAH的无机化率为94.61%,验证试验结果为93.16%,与预测值接近,说明建立的三元多项式模型可以很好地预测试验结果。

参考文献:

- [1] ZHANG Z W, WU Y H, XIAO Z Y, et al. Treatment technologies and mechanisms for tetramethylammonium hydroxide (TMAH) wastewater from micro electronic industry: a review [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2023(194):106999.
- [2] INNOCENZI V, ZUEVA S B, IPPOLITO N M, et al. A review of the existing and emerging technologies for wastewaters containing tetramethyl ammonium hydroxide (TMAH) and waste management systems in micro-chip microelectronic industries [J]. Chemosphere, 2022, 307:135913.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 王燕,邹吕熙,茆林凤,等. UV/O₃-Na₂S₂O₈处理活性炭再生冷凝废水效能及机理[J]. 环境工程, 2020, 38(7):38-44.
- WANG Y, ZOU L X, MAO L F, et al. Efficacy and mechanism of UV/O₃-Na₂S₂O₈ in treating activated carbon regeneration condensate wastewater [J]. Environmental Engineering, 2020, 38(7):38-44 (in Chinese).
- [6] 白格,陈茂清,蔡楠,等. 高级氧化技术中自由基的检测技术和方法研究进展[J]. 分析测试学报, 2021, 40(7):1109-1118.
- BAI G, CHEN M Q, CAI N, et al. Advances on determination methods of free radicals in advanced oxidation processes [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2021, 40(7):1109-1118(in Chinese).
- [7] 张立成,冯镔,刘澈,等. UV/O₃工艺处理电子工业TMAH废水[J]. 中国给水排水, 2024, 40(9):63-68.
- ZHANG L C, FENG K, LIU C, et al. UV/O₃ process for treating wastewater containing TMAH from electronics industry [J]. China Water & Wastewater, 2024, 40(9): 63-68(in Chinese).
- [8] WANG C W, LIANG C J. Oxidative degradation of TMAH solution with UV persulfate activation [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 254: 472-478.
- [9] 郑松超,张彦平,李添添,等. 紫外协同零价铁活化过硫酸盐调理污泥脱水研究[J]. 中国给水排水, 2023, 39(11):15-22.
- ZHENG S C, ZHANG Y P, LI T T, et al. Ultraviolet coupled with zero-valent iron to activate persulfate for improving sludge dewaterability [J]. China Water & Wastewater, 2023, 39(11):15-22(in Chinese).
- [10] LU X, SHAO Y S, GAO N Y, et al. Degradation of diclofenac by UV-activated persulfate process: kinetic studies, degradation pathways and toxicity assessments [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2017, 141:139-147.

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:2025-06-23

修回日期:2025-08-25

(编辑:任莹莹)