마이크로-나노 오존/과산화수소 활용한 TMAH의 효율적 제거 및 독성 평가

김태경

UC Berkeley 토목환경공학과

연구 배경 및 목적

연구배경

- 4차 암모늄 중 하나인 tetramethyl ammonium hydroxide (TMAH) 는 필수 반도체 생산 재료이며 대체 수단이 없음
- 화학적으로 안정하고 높은 독성을 가지고 있음
- TMAH 는 생물처리공정 마비시키며 이로 인한 2차 오염 가능
- 산화 공정 선제 적용으로 생물학적처리 효율 상승 필요함

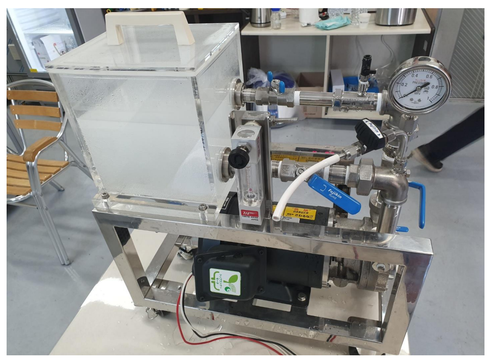
연구목적

- 버블 사이즈 및 농도 확인
- 기체-액체 간 오존 mass transfer 확인
- 공정 별 TMAH 제거 키네틱 확인
- 최적 pH 및 온도 산출
- 독성저감 효과 확인

Full paper QR code

실험 재료 및 방법

TMAH 제거 실험방법

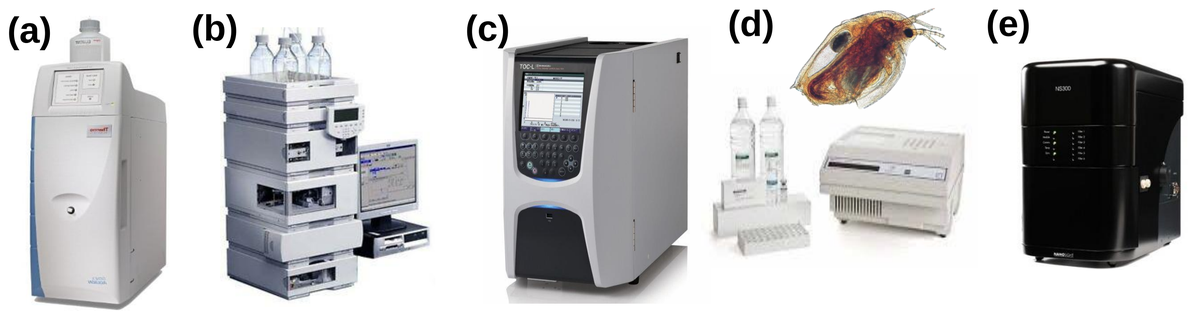


[그림 1]. 마이크로-나노 오존 발생장치

실험 재료

- 30% 과산화수소 (Junsei)
- TMAH, *p*-CBA, $NaNO_2$, $NaNO_3$ (Sigma-Aldrich)
- Phosphate & Borate buffer
- Microtox® kits
- *D.manga*

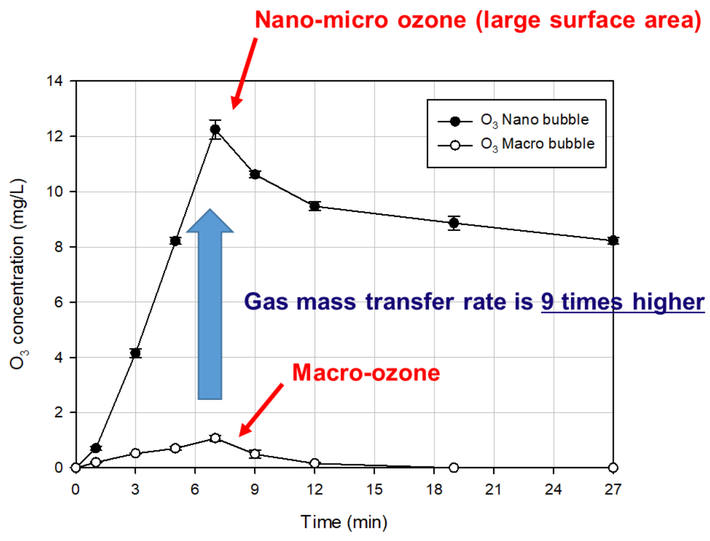
분석 장비



[그림 2]. (a) TMAH 및 부산물 분석을 위한 ion chromatograph, (b) *p*-CBA 분석용 HPLC, (c) TOC 분석용 TOC analyzer, (d) 급성독성 평가용 Microtox® 및 *D.magna*, (e) 버블 분석용 Nanosight DLS 장비

실험 결과 및 고찰

마이크로-나노 버블 발생 및 오존 mass transfer

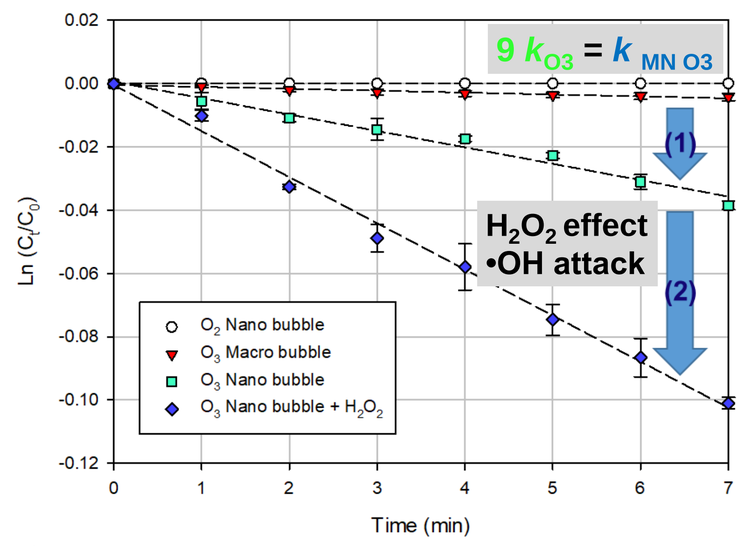


	Time (min)	R^2
$T_{1/2}$ of M-N ozone	38.51	0.8230
$T_{1/2}$ of Macro-ozone	1.674	0.9952

Bubble info	0 hr	1 hr
Mean (nm)	133.7	144.4
Mode (nm)	86.7	113.6
Concentration (particles/mL)	5.25e+009	6.47e+008

[그림 3]. Gas mass transfer of Nano-ozone and Macro-ozone bubble (pH = 7.1; T = 25 °C; n=2; O_3 flow = 1.5L/min)

TMAH 제거 키네틱



[그림 4]. Degradation kinetics of TMAH using various treatment methods ([TMAH] = 10 ppm; $[H_2O_2]$ = 100 ppm; pH = 7.1; T = 25 °C; n=2; O_3 flow = 1.5L/min)

pH 영향

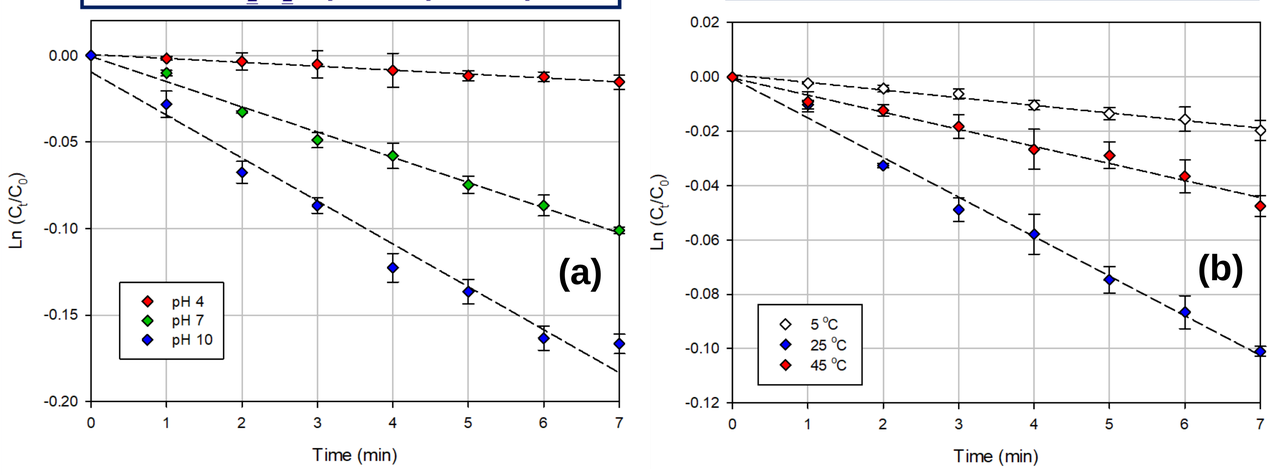
***k_{obs}* = pH 10 > pH 7 > pH 4**

***Residual H_2O_2* = pH 4 > pH 7 > pH 10**

온도 영향

***k_{obs}* = 25 °C> 45 °C > 5 °C**

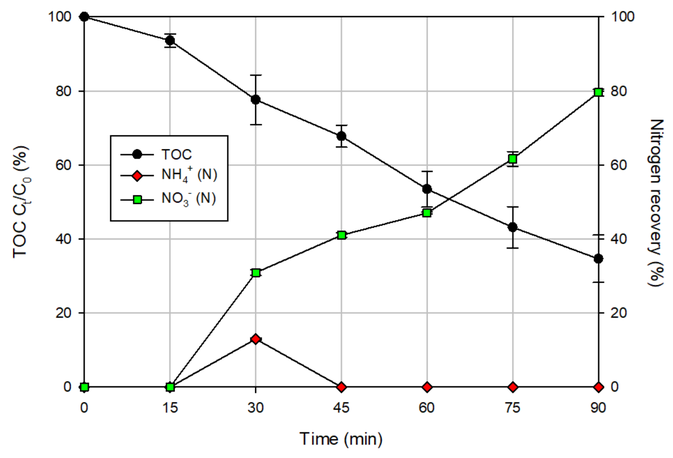
***Residual H_2O_2* = 5 °C> 25 °C > 45 °C**



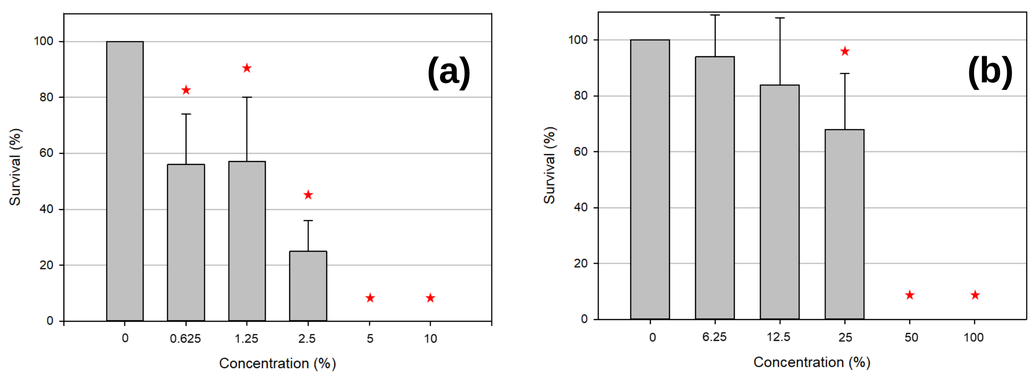
[그림 5]. Degradation kinetics of TMAH using Nano-ozone/H_2O_2 process at various (a) pHs and (b) temperatures ([TMAH] = 10 ppm; $[H_2O_2]$ = 100 ppm; pH = 4, 7, 10; T = 5, 25, 45 °C; n=2; O_3 flow = 1.5L/min)

부산물 발생 및 독성 평가

68 % of TOC removal | ***NO_3^- detected***



[그림 6]. Time-profile of detected byproducts during the Nano-ozone/H_2O_2 process ([TMAH] = 10 ppm; $[H_2O_2]$ = 100 ppm; pH = 7; T = 25 °C; n=2; O_3 flow = 1.5L/min)



[그림 7]. Change in the survival in *D. magna* during 48 hr acute toxicity test of (a) real semiconductor wastewater effluent and (b) the nano-ozone/H_2O_2 treated semiconductor wastewater (x axis stands for the concentration of real semiconductor wastewater or the nano-ozone/H_2O_2 treated water)

결론

1. 나노-마이크로 오존의 경우 매크로 오존에 비해 23배 긴 반감기와 9.8배 빠른 기체→액체 오존 전달률 보여줌
2. 나노-마이크로 오존 사용시 매크로 오존 보다 TMAH 제거 속도가 9배 빠르며, 버블 cavitation 에 의한 •OH 발생은 관측되지 않음
3. 나노-마이크로 오존/과산화수소 공정은 OH 발생과 높은 기체→액체 오존 전달이 잘 일어나는 알칼리 pH 와 낮은 온도에서 가장 높은 TMAH 제거 효율을 보임
4. 나노-마이크로 오존/과산화수소 공정 적용 시 생물학적 처리 공정 거친 실제 반도체 폐수 대비 40 배 높은 수준의 독성 저감 달성

Berkeley UNIVERSITY OF CALIFORNIA

+15102135299

tkkim13@berkeley.edu