Research Paper

A Study on Oxidation of Tetramethylammonium Hydroxide (TMAH) using UV/Persulfate

Hyo-yeon Choi^{ID} · Daewon Pak^{†ID}

Department of Environmental Energy Engineering, Graduate School of Energy & Environment, Seoul National University of Science & Technology

(Received July 15, 2020; Revised September 28, 2020; Accepted October 5, 2020)

Objective : In order to efficiently remove TMAH from the wastewater generated by the TFT-LCD manufacturing process, the oxidation of TMAH was tested by applying an UV/persulfate. The optimum reaction conditions for high concentration TMAH oxidation were investigated by evaluating and comparing the removal efficiency according to the factors affecting TMAH oxidative degradation.

Methods : In this study, TMAH was decomposed by sulfate radical ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) and hydroxyl radical ($\text{OH}^{\cdot}$) generated from persulfate activated by UV. Factors affecting on the treatment efficiency were try to be optimized by comparing and evaluating the removal efficiency depending on the initial pH, oxidant concentration, and initial TMAH concentration.

Results and Discussion : Depending on initial pH (2, 7, 12), persulfate addition (0, 50, 100, 150, 200 mM), initial TMAH concentration (100, 300, 500, 700 mg/L) degradation rates of TMAH were compared. When UV/persulfate was applied, the removal efficiency of TMAH was close to 90% regardless of the initial pH and, at initial pH 12, was the highest with 89%. It was confirmed that the generation pattern of intermediate formed were different depending on the initial pH. When the oxidizing agent was not added, there was little change in TMAH concentration. The removal efficiency was highest when 100 mM persulfate was added. However the efficiency was rather low when 150 mM persulfate was added. When the initial TMAH concentration was 100 mg/L, it was decreased within 150 minutes. As the initial concentration increased, the removal efficiency and reaction rate constant decreased.

Conclusions : As a results, during the oxidation of 750 mg/L TMAH by using UV/persulfate, the removal efficiency was highest with initial pH 12 and 100 mM of persulfate addition.

Keywords : TMAH, UV/persulfate, Sulfate Radical ($\text{SO}_4^{\cdot-}$), Hydroxyl Radical ($\text{OH}^{\cdot}$), Demethylation

The Korean text of this paper can be translated into multiple languages on the website of <http://jksee.or.kr> through Google Translator.

[†] Corresponding author E-mail: daewon@seoultech.ac.kr Tel: 02-970-6595 Fax: 070-7016-1663

연구논문

과황산염(persulfate)의 UV 활성화를 이용한 수산화테트라메틸암모늄(TMAH) 산화 반응 연구

최효연[✉] · 박대원[✉]

서울과학기술대학교 에너지환경대학원 에너지환경공학과

목적: TFT-LCD의 제조공정에서 현상액으로 쓰여 배출되는 500 mg/L 이상의 TMAH 폐수를 효율적으로 제거하기 위해 UV/persulfate를 적용하여 TMAH의 산화반응 특성을 알아보고 TMAH 산화반응에 미치는 영향인자에 따른 제거효율을 평가, 비교함으로써 최적의 처리조건을 도출하고자 하였다.

방법: 본 연구에서는 산화제 과황산염(persulfate)을 UV로 활성화하여 생성된 황산염 라디칼($\text{SO}_4^{\cdot-}$)과 수산화 라디칼($\text{OH}^{\cdot}$)을 발생시켜 TMAH를 산화반응을 유도하였고 산화반응에 대한 영향인자로 초기 pH, 산화제 농도, 초기 TMAH 농도 등을 조절하여 나타난 제거효율을 비교, 평가하여 처리조건을 최적화하였다.

결과 및 고찰: UV/persulfate를 이용한 TMAH 산화반응에서 초기 pH (2, 7, 12), persulfate 주입량(0, 50, 100, 150, 200 mM), 초기 TMAH 농도(100, 300, 500, 700 mg/L)에 따른 제거효율을 비교하였다. UV/persulfate 적용 시 초기 pH 조절에 상관없이 90%에 가까운 처리효율을 보였으며 그 중 알칼리 조건일 때 제거율이 89%로 가장 높은 반응 속도상수로 나타났다. 초기 pH에 따라 중간생성물의 생성 경향이 서로 다른 것으로 나타났다. Persulfate를 주입하지 않았을 때는 TMAH 농도변화가 거의 없었으며 persulfate 100 mM를 주입하였을 때 제거효율이 가장 높았으며 150 mM 주입하였을 때 오히려 효율이 낮게 나타났다. 또한 초기 TMAH 농도 100 mg/L일 때 150분 이내에 모두 감소하였고 초기 농도가 높아질수록 제거효율 및 반응속도상수가 낮아지는 경향을 보였다.

결론: 본 연구의 결과를 통해 UV/persulfate를 이용하여 750 mg/L TMAH 산화반응 시 초기 pH가 증가할수록 제거효율이 상승하고 persulfate 주입농도가 100 mM 일때 제거효율이 가장 높은 것으로 나타났다.

주제어: TMAH, UV/persulfate, 황산염라디칼($\text{SO}_4^{\cdot-}$), 수산화라디칼($\text{OH}^{\cdot}$), 탈메틸화

1. 서론

최근 전자제품에 대한 수요가 증가함에 따라 TFT-LCD (Thin Film Transistor Liquid Crystal Display) 산업이 빠르게 성장하고 있다. TFT-LCD의 제조공정은 매우 복잡하고 섬세하며 다양한 장치들을 포함하고 있으며 다양한 유기 용제가 사용되어 그에 따른 폐수가 다량 생성되고 있다. 이 중 TMAH (Tetramethyl ammonium hydroxide)는 폐수에 유입되는 질소의 성분으로서, TFT 현상 공정 중 포토레지스트(Photo resist)의 현상액(developer)으로 사용되고 있다. TMAH는 높은 알칼리성을 가진 유기 아민계 용액으로, 화학적으로 안정적인 화합물인 동시에 생물학적 분해가 어려운 난분해성 물질로 그 농도가 증가하면서 독성을 배출하는 물질이기도 하다. 또한 구조가 매우 안정하기 때문에 공정 중 거의 변형 없이 배출되지만 분자 구조 속에 질소를 포함하고 있

기 때문에 분해 시 암모니아성 질소를 생성하고 있다.¹⁾

TMAH를 함유한 폐수는 호기성 생분해²⁾, 혐기성 생분해³⁾, 촉매산화⁴⁾, 광촉매 분해⁵⁾, 이온교환수지⁶⁾ 등으로 처리할 수 있다고 보고되었다. 최근에는 강력한 산화제를 이용한 고도산화공정(Advanced oxidation processes, AOPs)으로 처리하는 방안이 제시되고 있으며 이는 유기 오염물 제거에 우수한 성능을 나타내어 그에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다.

AOPs는 반응성이 매우 높은 자유라디칼 산화제를 사용하여 오염물질을 제거하는 원리로 주로 Hydroxyl 라디칼($\text{HO}^{\cdot}$)에 기초한 메커니즘을 가지고 있다. $\text{HO}^{\cdot}$ 은 2.8 V의 산화환원 전위(oxidation-reduction potential)를 갖는 강한 산화제로서 유기화합물의 구조를 파괴할 수 있다. 최근에는 sulfate 라디칼($\text{SO}_4^{\cdot-}$) 기반으로 하는 기술이 주목을 받고 있다. $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 를 생산할 수 있는 persulfate 음이온($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)은 물에 대한 용

해도가 높고 넓은 pH 범위에도 적용이 가능하며 산화환원 전위가 그 자체로 2.01 V(Eq. (1))인 강력한 산화제로서 토양과 지하수에 존재하는 다양한 유기 오염 물질을 분해하는데 효과가 있다고 알려져 기존의 널리 이용된 오존과 과산화수소 등을 대체할 산화제로 관심이 높아지고 있다.⁷⁻⁹⁾ HO·와 비교하여 SO₄·⁻은 활성화 방법에 따라 동일하거나 훨씬 높은 산화환원 전위($E^0 \sim 3.1$ V)를 가지고 있으며 SO₄·⁻는 특정한 경우 HO·보다 더 높은 선택성과 더 긴 반감기를 가질 수 있다. 따라서 SO₄·⁻는 새로이 대두되고 있는 오염 물질을 물질이나 난분해성 물질을 분해하는데 유사하거나 더 나은 능력을 보일 것으로 예상되고 있다.^{10,11)}

Persulfate를 활성화하여 SO₄·⁻을 생성하는 방법에는 열, 전이금속, Ultraviolet (UV) 등이 있으며, 그 중 UV 활성화하는 방법으로 폐수의 유기오염물질을 분해하는 사례가 많아지고 있다. Dionysiou 등은 UV 광분해 및 AOP(예: UV/TiO₂, UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻, UV/HSO₅⁻)에 의해 유기오염 물질을 분해 및 평가하여 보고하였는데 이러한 UV/peroxide 시스템 중에서 UV/S₂O₈²⁻는 일반적으로 동일한 몰 또는 질량 농도의 Peroxide 산화제에서 오염물질을 제거하는 가장 효과적인 공정을 보여주었다고 제시하였다.¹²⁻¹⁴⁾

Persulfate을 활성화하는데 양자수율은 중요한 요소로 작용한다. 양자수율은 광에 의한 현상이 일어날 때 일어난 현상횟수에 대해 흡수된 광자의 수에 대한 비율을 나타낸 것으로 UV 파장이 양자수율에 영향을 미친다. Sulfate 라디칼의 양자수율은 248 ~ 351 nm 범위에서 UV 파장이 증가할수록 감소한다고 보고되었으며 최대 양자수율은 248과 253.7 nm 파장에서 약 1.4로 일반적으로 254 nm 파장이 SO₄·⁻방사 파장으로 사용되고 있다.¹⁰⁾

UV에 의한 persulfate의 활성화에는 두 가지 메커니즘이 관련될 수 있다. 첫 번째는 UV 에너지를 가해주면서 O-O bond가 분열되어 1 mole의 persulfate는 2 mole의 SO₄·⁻을 생성할 수 있고(Eq. (2)) 두 번째는 물분자로부터 생성된 수소 원자(Eq. (3))가 persulfate와 반응하여 SO₄·⁻을 발생시킬 수 있다(Eq. (4)). 또한 persulfate는 다양한 활성화를 통해 알칼리 조건에서 HO·로 추가적으로 전환할 수 있는 특성(Eq. (5),(6))이 있다. 따라서 산성 조건에서는 SO₄·⁻가 1차적으로 반응하지만 중성조건 이상에서는 SO₄·⁻과 HO· 모두 유기오염 물질의 분해에 기여하게 된다.^{10,11)}

UV/S₂O₈²⁻을 이용한 TMAH 분해는 SO₄·⁻의 공격으로 인한 탈메틸화경로(Demethylation)를 통해 발생된다. 이 경로는 TMAH가 중간매개체인 Trimethylamine (TMA, (CH₃)₃N)으로 분해된 후 dimethylamine (DMA, (CH₃)₂NH), methylamine (MMA, CH₃NH₂) 및 암모니아(NH₃)로 점진적으로 분해되는 반응 메커니즘이다. 또한, 탈메틸 경로로부터 생성된 TMA 라디칼((CH₃)₃N^{·+})은 산 촉매 가수분해 반응을 겪으면서 trimethylamine N-Oxide ((CH₃)₃N⁺O⁻)를 형성하며(Eq. (7)) 뒤이은 탈메틸화반응으로 dimethyl nitroxide ((CH₃)₂N⁺O)와 CH₃N⁺O⁻를 생성하게 된다(Eq. (8)). 그리고 추가적인 CH₃N⁺O⁻의 산 촉매 가수분해(Eq. (9))와 탈메틸화반응을 거쳐(Eq. (10)) 최종적으로 NO₂·⁻으로 이어진다고 보고되었다(Eq. (11)).^{15,16)}

이러한 결과는 TMAH가 중간생성물로 전환될 수 있으며 충분한 반응시간이 주어지면 UV/S₂O₈²⁻ 방법에 의해 TMAH가 최종 생성물인 NH₄⁺과 NO₃⁻으로 분해하여 도달함으로써 완전히 분해될 수 있을 것으로 예상된다.¹⁵⁾

이와 같이 TMAH를 UV/S₂O₈²⁻ 방법을 적용하여 분해하는 연구가 활발히 수행되어 그에 대한 분해가 가능하다는 것이 증명되었다. 그러나 대부분 100 mg/L 이하의 저농도 TMAH를 대상으로 한 연구내용이 많고^{12,13)} UV/S₂O₈²⁻ 방법으로 500 mg/L 이상의 TMAH 분해에 대한 연구는 많지 않은 실정이다.

TFT-LCD 현상 공정에서 실제로 발생하는 폐수 내 TMAH가 300에서 500 mg/L 정도가 함유되어 배출되고 있는 것으로 보고되고 있다. 이와 같은 농도의 TMAH 함유 폐수를 처리하기 위해서 실제 공장에서는 일반적으로 희석방법을 사용하거나 바이오리액터 등의 별도의 처리시스템 사용하여 1차 처리 후 유기폐수와 통합 처리하고 있다. 하지만 이러한 과정은 복잡한 단계를 거치고 별도의 운영비가 발생할 수 있어 고농도의 TMAH를 효율적으로 분해하고 처리하는 데

어려움이 있다.¹⁾ 이처럼 현재 공정에서 배출되는 TMAH 함유 폐수를 더 효율적으로 처리하는 방법이 필요하며 또한 TMAH 농도가 높아졌을 때 TMAH 성상이 달라질 것으로 예상되므로 실제 배출되는 TMAH 농도를 고려한 UV/S₂O₈²⁻ 방법 연구가 진행되어야 할 것으로 판단된다.

본 연구에서는 실제로 배출되는 TMAH 농도를 고려하여 실험농도를 설정하고 이를 분해하기 위해 UV/S₂O₈²⁻ 방법을 적용하였으며 고농도 TMAH 분해에 있어 초기 pH, 산화제 농도, 초기 TMAH 농도에 따른 영향을 평가하여 최적의 처리조건을 도출하고자 하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

본 실험에서는 25% w/w TMAH (Tetramethyl ammonium hydroxide, aqueous solution, >99.9%), Potassium persulfate (K₂S₂O₈, >98%), Trimethylamine hydrochloride ((CH₃)₃N·HCl, 98%), dimethylamine hydrochloride ((CH₃)₂NH·HCl, 99%), methylamine (CH₃NH₂·HCl, 98%)을 Sigma-Aldrich에서 구입하여 사용하였다. 본 실험을 위해 Fig. 1과 같이 중간에 UVC lamp (Sankyo G8T5, Japan, 8 W (Output 2.5 W), 253.7 nm, Length 287 mm, Diameter 15.5 mm)를 끼울 수 있도록 지름 16 mm 공이 있는 15 cm × 6 cm × 5.5 cm 아크릴 반응기를 제작하여 사용하였다.

2.2. 실험 방법

본 연구의 실험은 25% w/w TMAH 용액을 희석하여 합성폐수를 제조하였으며 반응기에 TMAH 용액 490 mL을 넣고 회분식으로 실험하였다. 총 반응시간은 4시간이며 30분마다 샘플링하였다. TMAH 분해속도에 영향을 주는 인자를 찾기 위해 초기 pH, 산화제 주입량, 초기 TMAH 농도를 각각 변화하여 실험하였다. 초기 pH 변화 실험은 750 mg/L TMAH에 1 N H₂SO₄를 사용하여 산성, 중성 조건으로 조절하였으며 알칼리 조건은 합성폐수(pH 11.05-12.02) 그대로 실험하였다. 산화제 주입량 변화 실험은 750 mg/L TMAH

Fig. 1. The schematic of the reactor for UV/S₂O₈²⁻.

에 산화제농도를 0, 50, 100, 150, 200 mM를 주입하여 각각 실험하였고 초기 농도의 영향을 알아보기 위한 실험은 TMAH 초기 농도를 100, 300, 500, 700 mg/L로 설정한 후 산화제 100 mM을 주입하여 실험하였다.

2.3. 분석방법

채취한 샘플은 Ion chromatograph (883 basic IC plus, Metrohm, Switzerland)을 이용하여 주요 분석항목을 측정하였다. TMAH 및 탈메틸화된 중간매개체와 같은 양이온은 컬럼 Metrosep C4 (4-250 mm, Metrohm)를 이용하여 측정하였으며 이동상은 3 mM HNO₃이었다. NO₃⁻-N 등의 음이온은 컬럼 Metrosep A Supp 4 (4-250 mm)을 사용하였으며 이동상은 3.2 mM Na₂CO₃와 1.0 mM NaHCO₃ 혼합용액이었다. pH는 pH meter (Seven Compact pH meter S220, METTLER TOLEDO)를 이용하여 샘플링 후 즉시 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 초기 pH의 영향

Fig. 2는 초기 pH에 따라 UV만 조사한 것과 persulfate를 첨가하여 조사한 것을 비교한 것이다. 초기 pH 조절 후 UV만 조사하였을 때 산과 중성의 초기 상태에서 TMAH 측정시 증가와 감소를 반복하였으며 그 범위가 3% 내외로 이는 오차로 추정되며 분해가 이루어지지 않았음을 확인할 수 있었다. 반면 초기 알칼리 상태에서는 TMAH 농도가 240분 동안 서서히 감소하여 약 10%가 감소하였으나 이를 모두 제거할 시 많은 시간과 에너지 소모가 필요할 것으로 보인다. Persulfate를 주입하여 UV를 조사한 TMAH는 산, 중성, 알칼리의 초기 상태에서 240분 후 각각 79%, 84%, 89% 제거효율을 보였으며 분해에 초기 pH의 영향이 두드러지게 나타났다. 알칼리 상태에서 같은 시간 내 분해효율이 가장

Fig. 2. The degradation of TMAH at different initial pH during UV only or UV/S₂O₈²⁻ (PS) ([TMAH]₀ = 750 mg/L, persulfate (PS, K₂S₂O₈) = 100 mM, UV = 8 W, 240 min).

Fig. 3. The degradation of TMAH, formation of intermediates and pH variation during the oxidation reaction by UV/S₂O₈²⁻. ((a) initial pH = 2, (b) initial pH = 7, (c) initial pH = 12, (d) pH variation ([TMAH]₀ = 750 mg/L, persulfate (K₂S₂O₈) = 100 mM, UV = 8 W, 240 min).

좋았으며 산 상태보다 약 10% 가까이 차이가 났다. 이처럼 초기 알칼리 상태일 때 가장 좋은 제거율을 보였는데 이는 알칼리 상태일 때 Eq. (6)과 같이 persulfate가 UV에 의해 활성화될 때 SO₄^{•-}과 HO[•]가 함께 생성되어 분해에 기여함으로써 제거율이 높아진 것으로 보인다.

Fig. 3은 초기 pH에 따른 TMAH 및 중간매개체(TMA, DMA, MMA, NH₄⁺-N, NO₃⁻-N)의 농도변화를 나타낸 그래프이다. persulfate를 첨가한 후 UV를 조사하였을 때 TMAH가 분해되어 농도가 감소하면서 반응부산물들이 생성되었음을 확인할 수 있었다. TMAH의 분해는 초기에 메틸 그룹(methyl groups)에서 SO₄^{•-} 공격에 의한 수소이온의 추출을 통해 일어나며(Eq. (12)), 이는 탄소 중심 라디칼(carbon centered radical)로 이어져 가수분해하여 (CH₃)₃N⁺CHO(알데히드 생성물)를 형성한다(Eq. (13)). (CH₃)₃N⁺CHO는 이어서 가수분해(Eq. (14)) 또는 추가적인 SO₄^{•-} 공격(Eq. (15), (16))으로 TMA 라디칼 형성과 함께 안정적인 TMA 형성으로 이

어져(Eq. (17)) 탈메틸화가 이루어진다.¹²⁾ 이 과정에서 수소이온 추출로 인해 용액의 pH는 30분 내 모두 2 이하로 낮아졌으며 반응이 끝날 때까지 산 상태를 유지하였다.

중간생성물은 산성 조건일 때 다소 느리게 분해되어 최종

Table 1. TMAH degradation rate constants at different conditions during UV/S₂O₈²⁻. (persulfate : K₂S₂O₈)

TMAH (mg/L)	initial pH	persulfate (mM)	$k_{obs, TMAH}(R^2)$ ($\times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$)
750	2	100	0.66 (0.997)
	7		0.82 (0.990)
	12		0.93 (0.996)
	12	0	0.06 (0.931)
		50	0.82 (0.999)
		100	0.93 (0.996)
		150	0.71 (0.998)
100	12	200	0.84 (0.998)
			4.35 (0.993)
			1.86 (0.986)
			1.48 (0.993)
			0.86 (0.996)

생성물인 NH₄⁺-N으로 진행되는 속도 또한 늦었으며 중성과 알칼리 조건에서는 좀 더 빠른 진행속도를 보였다. 그리고 초기 pH가 중성 조건하에서 TMAH 농도는 알칼리 상태였을 때보다 덜 감소하였지만 중간생성물의 분해가 150분 이후 빠르게 진행되어 가장 높은 NH₄⁺-N가 생성되었으며 알칼리 조건일 때는 반응시간 초반부터 DMA, MMA로의 탈메틸반응이 빠르게 진행되었으나 이후 진행은 느려져 초기 pH 중성 조건하에서 NH₄⁺-N의 농도보다 낮게 측정되었다.

Table 1은 log plot의 기울기를 이용하여 1차 반응속도 상수($k_{obs, TMAH}$)값을 계산하여 각 조건별 반응속도를 나타낸 것이다. 합성폐수 내 잔존하는 TMAH 농도를 초기 농도로 나눠주고, 이 값에 log를 취하여 시간에 따라 나열한 후 추세선을 첨가하여 기울기값을 구해 그 값을 반응속도상수값($k_{obs, TMAH}$)으로 도출한 것으로 초기 pH가 높아질수록 반응속도상수 또한 높아진 것을 확인할 수 있었다.

이와 같이 UV/S₂O₈²⁻ 공정에서 pH는 중요한 인자로 작용한다. persulfate 활성화 시 산성의 pH에서는 SO₄^{•-}이 우선적으로 반응하나 알칼리 pH에서는 앞선 식에 따라 HO[•]가 우세하게 된다. 이전의 연구에서는 TMAH를 UV/persulfate 공정으로 처리할 때 pH가 산일 때 제거율이 높고 알칼리 상태에서는 그보다 낮은 것으로 나타났는데 수소추출과 전자전달을 거치는 SO₄^{•-}가 HO[•]보다 유기물에 더 선택적으로 반응하면서 SO₄^{•-}가 우세하게 반응하는 산성 pH에서 TMAH 분해도가 높게 나타난 것이다. 또한 용액의 pH가 높아질 때 SO₄^{•-}이 OH⁻와 반응하여 HO[•]로 전환되고 pH가 더 높아지면 SO₄^{•-}은 거의 사라지게 되어 이렇게 생성된 HO[•]은 용액 내 다량 존재하는 SO₄²⁻에 의해 제거되어 처리효율이 낮아질 수 있기 때문이다. HO[•]는 질소를 함유하고 있는 화합물에서 탄화수소 분자의 분해하고 질소화합물 안에 비공유 전자쌍(lone-pair electron)를 공격할 수 있다. 이러한 특성을

지닌 HO[•]임에도 TMAH에 대한 반응성이 저하되는 것은 (CH₃)₄N⁺(TMAH)는 비공유전자쌍이 없기 때문에 UV/S₂O₈²⁻ 공정에서 HO[•]에 의한 분해 속도가 상대적으로 느리게 되는 것이다. 이에 반해 SO₄^{•-}는 쉽게 수소원자를 추출하는 경향이 있어 TMAH가 비공유전자쌍이 없어도 분해할 수 있는 유리한 경로가 되기도 한다. 따라서 HO[•](E^0 2.7 V)가 SO₄^{•-}(E^0 2.4 V)보다 높은 산화환원전위를 가지고 있더라도 선택성이 SO₄^{•-}가 더 우세하기 때문에 TMAH의 제거가 덜 발생할 수 있다.^{8,12,13} 본 실험에서는 초기 pH가 중성 이상의 조건에서 제거율이 좋았고 반응부산물의 생성 및 분해가 다른 것을 확인할 수 있었는데 이는 초기 농도가 750 mg/L으로 이전의 실험된 농도보다 높아지면서 분해속도가 느려지고 OH⁻와 반응하여 HO[•]가 생성되는 pH 시작점 또는 통과하는 지점에서 SO₄^{•-}와 HO[•]가 동시에 생성되면서 함께 분해에 기여하여 반응속도상수 및 분해효율이 더 큰 것으로 판단된다. 또한 초기에 이 반응이 이루어져 후반까지 영향을 미친 것으로 추측되며 실제로 pH가 산을 유지할 때는 분해속도가 비슷하였다. 그리고 TMAH 분해 후 발생하는 반응부산물(TMA, DMA, MMA)은 질소 원자의 고립전자쌍을 상태가 되어 HO[•]가 유리하게 공격할 수 있으며 HO[•]가 생성되는 중성 이상의 조건에서 반응생성물의 분해가 잘 이루어진 것으로 판단된다.

3.2. 산화제 주입량의 영향

산화제 주입량에 대한 실험은 초기 알칼리 조건에서 실험을 진행하였으며 그에 대한 결과 **Fig. 4**에 나타내었다. 산화제를 주입하지 않은 TMAH는 거의 농도의 변화가 없었으며 산화제를 주입한 TMAH는 UV를 조사한 후 빠르게 농도가 감소하였다. 50, 100, 150, 200 mM K₂S₂O₈ 주입 시 각각 약 85%, 87%, 83%, 86%의 처리효율을 나타내 100 mM 산화제 주입 시 가장 처리효율이 높았으며 반응속도상수 또한

Fig. 4. The degradation of TMAH at different amount of an addition of persulfate (K₂S₂O₈) the oxidation reaction by UV/S₂O₈²⁻. ([TMAH]₀ = 750 mg/L, Initial pH = 12, UV = 8 W, 240 min)

가장 빨라 분해속도가 가장 빠른 것으로 나타났다(Table 1). 그리고 150 mM 이상의 산화제 주입량에서는 그보다 처리 효율이 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. Wang과 Liang은 TMAH를 UV/S₂O₈²⁻를 이용하여 분해할 때 과량의 산화제를 주입하면 TMAH 분해를 저해할 수 있다고 보고하였는데¹²⁾ 이와 같이 UV 조사하에 persulfate의 주입량이 많아질수록 SO₄^{•-}의 양이 많아지게 되어 오히려 S₂O₈²⁻와 SO₄^{•-}을 제거하게 되어(Eq. (18), (19)) 분해효율이 떨어지는 것으로 본 실험의 결과에서도 이러한 현상이 나타난 것으로 추측된다. 따라서 설정농도에 대한 최대분해효율을 가지기 위해서는 TMAH를 분해할 수 있는 요소의 손실이 없도록 적합한 양의 산화제를 주입해 주어야 할 것으로 보인다.

3.3. 초기 TMAH 농도의 영향

초기 TMAH 농도에 대해 240분 반응 시 분해효율을 Fig. 5에 나타내었다. 초기농도가 100 mg/L일 때에 30분에 절반 이상 농도가 감소하여 150분 이내에 모두 분해되었다. 300, 500, 700 mg/L에서 각각 99%, 97%, 86% 분해되었으며 초기농도가 높을수록 분해효율이 낮았고 반응속도상수 또한 낮아지는 경향을 보였다. 100 mg/L일 때는 30분에 이미 절반 이상의 감소하며 가파른 감소폭을 보였고 300과 500 mg/L에서는 30분 감소가 차이가 났지만 그 후 같은 감소진행을 보여 산화제 소모 및 반응이 비슷한 것으로 추측되었고 700 mg/L는 120분까지는 원만한 감소를 보였으나 이후 반응할 산화제의 감소로 감소속도가 점점 느려지는 경향을 보였다.

Fig. 5. The degradation of TMAH at different initial TMAH concentration (100, 300, 500, 700 mg/L) during UV/S₂O₈²⁻. (persulfate (K₂S₂O₈) = 100 mM, UV = 8 W, 240 min)

Table 2. Variation of pH at different initial TMAH concentration during UV/S₂O₈²⁻.

Time (min)	TMAH Conc. (mg/L)			
	100	300	500	700
0	11.05	11.56	11.75	12.02
30	2.2	2.22	2.28	2.37
60	1.89	2.01	1.9	1.99
90	1.82	1.86	1.78	1.84
120	1.78	1.75	1.69	1.75
150	1.76	1.65	1.57	1.65
180	1.74	1.6	1.53	1.54
210	1.69	1.55	1.5	1.54
240	1.7	1.52	1.46	1.49

Table 2는 초기 TMAH 농도에 따른 반응 시 pH 변화를 나타낸 것이다. 초기 농도가 높을수록 pH는 높게 측정되었으며 이후 초기농도에 따라 pH의 변화가 다르게 나타났다. 100 mg/L에서는 초기 60분까지 분해가 빨리 이루어지면서 수소이온 추출이 활발해 pH가 가장 낮게 측정되었고 150분에 TMAH가 모두 분해됨에 따라 더 이상 반응하지 않아 pH의 감소폭이 줄어든 것으로 판단된다. 그리고 나머지는 초기 TMAH 농도에서는 TMAH가 산화제 반응하여 계속 분해되면서 수소이온이 발생하여 낮아진 것으로 보인다. 이에 따라 초기 TMAH 농도는 산화제 주입량을 선정하는 기준이 될 것이며 TMAH 농도가 증가할수록 TMAH 분해에 필요한 산화제 소모가 증가되어야 빠르게 분해될 수 있으며 최대의 분해효율을 얻을 수 있으므로 실제 공장에서 배출되는 TMAH의 농도를 정확히 파악하는 것이 중요한 것으로 사료된다.

3.4. 에너지효율 비교

TMAH를 분해하기 위해 적용한 조건으로 UV를 조사하였을 때 에너지효율을 평가하기 위해 *Electrical energy per order* (EE/O)를 계산하여 비교하였다. EE/O는 1 m³의 부피에서 목표오염물질을 분해하는데 UV lamp가 소비하는 전기에너지(kWh)로 정의되며 EE/O의 값이 작을수록 공정이 더 효율적이고 경제적이다. EE/O는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다(Eq. (20)).^{13,17,18)}

$$\text{EE/O (kWh/m}^3\text{/order)} = \frac{P \cdot t \cdot 1000}{V \cdot 60 \cdot \log\left(\frac{C_0}{C_t}\right)} \quad (20)$$

P : Lamp power (kW)

t : UV irradiation time (min)

V : Reactor volume (L)

C_0 : Initial concentration

C_t : Final concentration

Fig. 6. Comparison of Electrical energy per order (kWh/m³/order) at different condition for the degradation of TMAH by UV/S₂O₈²⁻: (a) initial pH (du ring UV only or UV/S₂O₈²⁻ (PS), [TMAH]₀ = 750 mg/L, persulfate (PS, K₂S₂O₈) = 100 mM), (b) persulfate dosage ([TMAH]₀ = 750 mg/L, initial pH = 12), (c) Initial concentration (persulfate = 100 mM, initial pH = 12).

Fig. 6은 초기 pH, 산화제 주입량, 초기 농도의 조건을 적용하여 같은 시간에 분해하였을 때 위의 계산식을 통해 얻어낸 EE/O값을 비교한 그래프이다. 조건에 따라 EE/O값의 추이를 확인할 수 있었다. 초기 pH 설정 후 UV를 단독으로 조

사한 것과 persulfate를 주입하여 UV를 조사하였을 때의 결과를 Fig. 6(a)에 나타내었는데 초기 pH가 알칼리 상태에서 산화제를 주입하고 UV를 조사하였을 때 20.46 kWh/m³/order로 계산되어 가장 낮았고 초기 pH 중성 상태에서 UV 단독 조사일 때 1,209.94 kWh/m³/order로 가장 높은 값을 보여 높은 농도의 TMAH에서 반응도가 좋은 산화제를 주입하여 에너지 효율을 높일 수 있음과 초기 pH에 따라 서로 상이하며 산화제 주입 시 초기 pH가 높아질수록 반응속도상수가 증가하여 EE/O값이 낮아지는 반비례관계를 보였다. 750 mg/L의 TMAH를 각각 다른 산화제 주입량에 따른 UV 분해에 대한 EE/O값을 계산하여 Fig. 6(b)에 나타내었다. 산화제를 주입함으로써 처리효율과 더불어 반응속도를 높일 수 있어 에너지효율이 높아지는 경향을 보였으며 persulfate 100 mM를 주입하였을 때 EE/O값이 가장 작아 750 mg/L의 TMAH에 대한 에너지효율이 가장 높아 최적의 산화제 주입량을 도출할 수 있었다. 이와 반대로 오염물질의 초기 농도가 100 mg/L에서 700 mg/L으로 증가할수록 EE/O값이 증가하는 정비례 관계를 보였다. 이는 분해 과정에서 동일한 산화제 주입량이 초기 TMAH 농도가 높아질수록 산화력이 약화되어 처리효율이 낮아지는 것이 확인되면서 이에 대해 반응속도가 낮아져 EE/O값이 크게 나타난 것으로 보인다. 낮은 EE/O값은 반응속도가 높아짐에 기인하기 때문에 이와 같은 결과를 토대로 초기 pH를 높이거나 초기 TMAH 농도에 대한 반응도를 고려한 최적의 산화제를 주입하여 반응속도를 높일 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 TFT-LCD 제조공정에서 배출되는 750 mg/L의 TMAH를 분해하기 위해 TMAH 합성폐수에 UV/S₂O₈²⁻을 적용하여 초기 pH, 산화제 농도, 초기 TMAH 농도에 따른 제거효율을 비교하여 TMAH의 제거를 위한 최적 반응조건을 구하고자 하였다. UV/S₂O₈²⁻ 방법을 이용하여 750 mg/L의 TMAH의 제거반응에서 초기 pH와 관계없이 제거가 이루어졌으며 초기 pH가 높아질수록 제거효율이 상승하였으며 초기 pH 12에서 89%로 제거효율이 가장 높게 나타났다. 이는 알칼리 상태에서 persulfate를 UV로 활성화하였을 때 H₂O 또는 OH⁻와 반응하여 전환된 HO[•]와 SO₄^{-•}가 함께 분해에 기여하여 제거효율이 상승한 것으로 보이며 반응속도상수 또한 가장 높게 나타났다. 또한 TMAH 농도가 감소하면서 중간생성물들이 생성되었고 초기 pH에 따라 중간생성물 생성 속도와 경향이 다른 것으로 확인되었다. 이에 따라 pH 조절을 하지 않아도 90%에 가까운 처리효율을 기대할 수 있을 것으로 보이며 중간매개체 또한 초기 pH의 영향을 받는 것으로 판단된다.

산화제를 주입하지 않았을 때는 TMAH 농도변화가 거의 없었으며 50, 100, 150, 200 mM K₂S₂O₈ 주입 시 처리효율은 각각 약 85%, 87%, 83%, 86%으로 100 mM일 때 가장

높았으며 150 mM의 산화제 주입에서는 오히려 처리효율이 낮게 나타났다. 이 결과는 UV 조사하에 persulfate 주입량이 많아질수록 과량으로 생산된 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 가 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 와 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 를 제거하게 되어 분해효율이 떨어질 수도 있다는 선행 연구와 일치하였으며 500 mg/L 이상의 TMAH에서는 산화제 과주입으로 인한 방해현상을 줄이고 반응농도에 최적량의 산화제를 주입하여 보다 효율적으로 분해할 수 있어야 할 것이다.

초기 TMAH 농도에 대한 영향은 100 mg/L일 때 빠르게 제거되어 150분 이내 모두 감소하였고 300, 500, 700 mg/L에서 각각 99%, 97%, 86%로 초기농도가 높아질수록 제거 효율 및 반응속도상수가 낮아지는 경향을 보였다.

에너지 효율을 평가하기 위해 EE/O값을 계산하여 비교하였다. 750 mg/L의 TMAH를 분해할 때 초기 pH 12에서 산화제 주입하였을 때 같은 시간 내의 EE/O값이 가장 작았다. 그러나 농도가 높아질수록 산화력 저하로 EE/O값이 높아지기 때문에 초기 TMAH 농도와 반응성이 적절한 양의 산화제를 주입하여 에너지효율을 보완할 수 있을 것으로 판단된다.

References

1. Y. T. Huh, A study for optimum treatment of TN wastewater including TMAH in LCD industry, Graduate School of Industry, Kyungpook National University(2011).
2. C. N. Lei, L. M. Whang, P. C. Chen, Biological treatment of thin-film transistor liquid crystal display (TFT-LCD) wastewater using aerobic and anoxic/oxic sequencing batch reactors, *Chemosphere*, 81(1), 57-64(2010).
3. K. F. Chang, S. Y. Yang, H. S. You, J. R. Pan, Anaerobic treatment of tetra-methyl ammonium hydroxide (TMAH) containing wastewater, semiconductor manufacturing, *IEEE Trans. Semicond. Manuf.*, 21(3), 486-491(2008).
4. K. Hirano, J. Okamura, T. Taira, K. Sano, A. Toyoda, M. Ikeda, An efficient treatment technique for TMAH wastewater by catalytic oxidation, *IEEE Trans. Semicond. Manuf.*, 14(3), 202-206(2001).
5. S. Kim, W. Choi, Kinetics and mechanisms of photocatalytic degradation of $(\text{CH}_3)_n\text{NH}_4^{n+}$ ($0 \leq n \leq 4$) in TiO_2 suspension: the role of OH radicals, *Environ. Sci. Technol.*, 36(9), 2019-2025(2002).
6. H. M. Citraningrum, J. C. Liu, J. M. Chern, Removal of tetramethylammonium hydroxide from solution using ion exchange, *IEEE Trans. Semicond. Manuf.*, 26(2), 214-220(2013).
7. H. Kim, S. Do, K. Park, Y. Jo, S. Kong, Degradation of TCE by persulfate oxidation with various activation methods (heat, Fe^{2+} , and UV) for ex-situ chemical oxidation processes, *J. Soil Groundwater Environ.*, 17(6), 43-51(2012).
8. K. Song, S. Do, H. Lee, Y. Jo, S. Kong, A study on persulfate oxidation to remove chlorinated solvents (TCE/PCE), *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 31(7), 549-556(2009).
9. C. Liang, I. Lee, In situ iron activated persulfate oxidative fluid sparging treatment of TCE contamination-a proof of concept study, *J. Contam. Hydrol.*, 100(3-4), 91-100(2008).
10. J. Wang, S. Wang, Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants, *Chem. Eng. J.*, 334, 1502-1517(2018).
11. W. Song, J. Li, Z. Wang, X. Zhang, A mini review of activated methods to persulfate-based advanced oxidation process, *Water Sci. Technol.*, 79(3), 573-579(2019).
12. N. S. Shah, X. He, H. M. Khan, J. A. Khan, K. E. O'Shea, D. L. Boccelli, D. D. Dionysiou, Efficient removal of endosulfan from aqueous solution by UV-C/peroxides: a comparative study, *J. Hazardous Materials*, 263(Part 2), 584-592(2013).
13. X. He, A. A. de la Cruz, D. D. Dionysiou, Destruction of cyanobacterial toxin cylindrospermopsin by hydroxyl radicals and sulfate radicals using UV-254 nm activation of hydrogen peroxide, persulfate and peroxymonosulfate, *J. Photochem. Photobiol. A*, 251, 160-166(2013).
14. M. G. Antoniou, P. A. Nicolaou, J. A. Shoemaker, A. A. de la Cruz, D. D. Dionysiou, Impact of the morphological properties of thin TiO_2 photocatalytic films on the detoxification of water contaminated with the cyanotoxin, microcystin-LR, *Appl. Catal. B*, 91(1-2), 165-173(2009).
15. C. Wang, C. Liang, Oxidative degradation of TMAH solution with UV persulfate activation, *Chem. Eng. J.*, 254, 472-478(2014).
16. J. Huang, K. Wang, C. Liang, Oxidative degradation of tetramethylammonium hydroxide (TMAH) by UV/persulfate and associated acute toxicity assessment, *J. Environ. Sci. Health, Part A*, 52(9), 930-937(2017).
17. Y. Xiao, L. Zhang, W. Zhang, K. Lim, R. D. Webster, T. Lim, Comparative evaluation of iodoacids removal by UV/persulfate and UV/ H_2O_2 processes, *Water Res.*, 102, 629-639(2016).
18. M. A. Behnajady, N. Modirshahla, Evaluation of electrical energy per order (E_{EO}) with kinetic modeling on photooxidative degradation of C. I. acid orange 7 in a tubular continuous-flow photoreactor, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45(2), 553-557(2006).

Authors

Hyoyeon Choi

Department of Environmental Energy Engineering, Graduate School of Energy & Environment, Seoul National University of Science & Technology, Ph. D. Candidate, ORCID[®] 0000-0002-6423-8419

Daewon Pak

Department of Environmental Energy Engineering, Graduate School of Energy & Environment, Seoul National University of Science & Technology, Professor, ORCID[®] 0000-0002-8664-1946