

平成 21年 6月 1日現在

研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19760530
 研究課題名（和文） フォトレジスト廃液からの水酸化テトラアルキルアンモニウムの
 分離回収プロセスの開発
 研究課題名（英文） Separation and Recovery Process of Tetraalkylammonium Hydroxide
 from Photoresist Waste
 研究代表者
 西浜 章平（NISHIHAMA SYOHEI）
 北九州市立大学・国際環境工学部・准教授
 研究者番号：00347668

研究成果の概要：本研究では、吸着法を用いた、フォトレジスト廃液からの水酸化テトラアルキルアンモニウム（TAAH）の低コストかつ省スペースな分離・回収プロセスについて、エンドオブパイプで廃水処理が可能なシステムを確立することを目的として研究を進めた。ゼオライトAおよびX吸着剤を開発し、バッチ吸着特性を明らかにした。加えて造粒吸着剤を開発し、カラム操作でのTAAHの吸着分離プロセスを開発した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,600,000	0	1,600,000
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,000,000	420,000	3,420,000

研究分野：プロセス工学

科研費の分科・細目：化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：反応・分離工学，廃棄物処理，イオン交換

1. 研究開始当初の背景

半導体産業や液晶製造現場において、フォトレジスト現像液として利用されている水酸化テトラアルキルアンモニウム（TAAH）は、環境省工業排水基準により規制されているアンモニウム化合物であり、工業廃水処理の大きな課題の一つである。現在、TAAHを含有した廃水は、逆浸透膜等で濃縮処理を施した後に焼却処分やオゾン処理により無害化する方や、希釈した後に生物処理を行う方法などで処理されているが、いずれもコスト・スペースなどの問題点が残されており、普及には至っていない。また、近年では、廃水処理の低コスト化の観点から、工場内での

処理技術の確立も強く望まれている。従って、エンドオブパイプでの操業が可能な、TAAHの低コストかつ省スペース型の分離・回収技術の確立への要求は極めて高い。

廃水からの有害物質の分離技術の中でも、幅広く利用されているものは、吸着法（イオン交換法を含む）と溶媒抽出法である。溶媒抽出法は、有機溶媒を大量に使用するため、環境汚染や安全性の面で不利である。これに対し吸着法は、分離媒体として固体を利用するため、環境負荷も少なく、連続操作を行うことも容易であるため、グリーンケミストリーを指向した現代の高度分離技術として最適である。

2. 研究の目的

本研究では、吸着法を用いた、フォトレジスト廃液からの TAAH の低コストかつ省スペースな分離・回収プロセスの構築を目的として、TAAH の中でも水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)を目的物質とし(1)TMAH を吸着可能なゼオライト吸着剤の調製、(2)ゼオライトのカウンターカチオンの制御による選択性の発現、(3)耐アルカリ性を有したバインダーの開発と、それを用いたゼオライトの造粒手法の確立、(4)カラム吸着法を用いた、高効率な TMAH の回収プロセスの設計について、系統的に研究を行い、エンドオブパイプで廃水処理が可能なシステムを確立する。

3. 研究の方法

(1) ゼオライト吸着剤の開発

TMAH を選択的に分離できるゼオライト吸着剤の合成は、水熱合成法を用いて行った。具体的には、ケイ酸ナトリウムとアルミン酸ナトリウムのアルカリ溶液を混合・攪拌することで得られたゲル状の沈殿物を耐圧容器に入れ、100°Cで水熱合成を行った。また、調製後のゼオライトのカチオンを Na 型から K 型や Ca 型に変換することで、細孔径の制御を行った。

得られた種々のゼオライトを、粉末 X 線回折、窒素吸着、走査型電子顕微鏡などを用いて評価した。

(2) TMAH のバッチ吸着特性の評価

TMAH のバッチ吸着実験を行い、細孔径と吸着特性について定量的に評価した。溶液は pH を調整した TMAH 水溶液を用いて、TMAH 濃度を変化させ吸着等温実験を行い、最大吸着量や吸着平衡定数を明らかにした。加えて吸着の pH 依存性を検討した。

(3) カラム法による TMAH の分離回収プロセス

まず、カラム操作に適用可能なゼオライトの造粒法について、アルミナ系のバインダーを用いて検討を行った。次に、吸着カラムとポンプなどを組み合わせて、TMAH 分離回収システムを作成し、TMAH 単独水溶液からの吸脱着について検討を行った。また、廃液中の夾雑物質である、アルコールなどの有機化合物による TMAH の吸着挙動への影響について明らかにした。同時に少量の溶離剤を用いて、吸着された TMAH を濃縮回収し、その後の処理の低コスト化が可能となるような条件の探索と最適化を行った。

4. 研究成果

(1) ゼオライト吸着剤の開発

本研究では、水熱合成法を利用し、ゼオライト A (A-Na) および X (X-Na) とそれらのカウンターカチオンを Ca (A-Na, X-Na) あるいは Sr (A-Sr, X-Sr) に変換したゼオライ

ト、および TMAH を構造規定剤としたゼオライト A (Templated-A) および X (Templated-X) を調製した。調製したゼオライト吸着剤の粉末 X 線回折を図 1 に示す。これをデータベースと比較することで、所定のゼオライトが得られたことが確認された。また、走査型電子顕微鏡による観察により、ゼオライト A は約 1 μm、ゼオライト X は約 2 μm 程度の粒子であった。TMAH を構造規定剤として調製した場合には、粒子径が増大し、それぞれ約 3 μm と約 5 μm 程度であった。次に、得られたゼオライト吸着剤の表面状態を窒素吸着により評価した。その結果、A-Na では窒素分子はほとんど吸着されず、細孔が窒素分子以下の大きさであることが示唆された。一方で、A-Ca や A-Sr、Templated-A およびすべてのゼオライト X においては窒素分子が吸着されたことから、ある程度の細孔径を有していることが示された。

(2) TMAH のバッチ吸着特性の評価

得られたゼオライト吸着剤を用いて TMAH のバッチ吸着実験を行った。吸着量 q (mmol/g)は、

$$q = \frac{([TMAH]_{\text{feed}} - [TMAH]_{\text{eq}})V}{w}$$

と定義した。V は溶液体積、w は用いた吸着剤重量である。TMAH 吸着量の pH 依存性を図 2 に示す。すべてのゼオライトにおいて、TMAH の吸着は pH の増加と共に増大した。

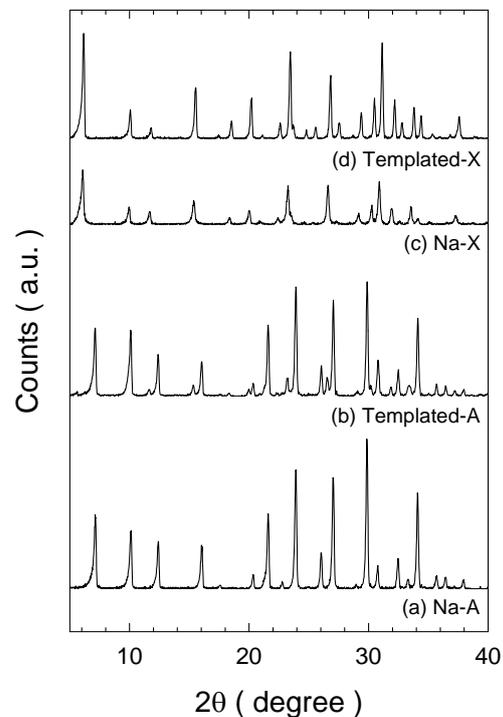


図 1 ゼオライト吸着剤の XRD パターン

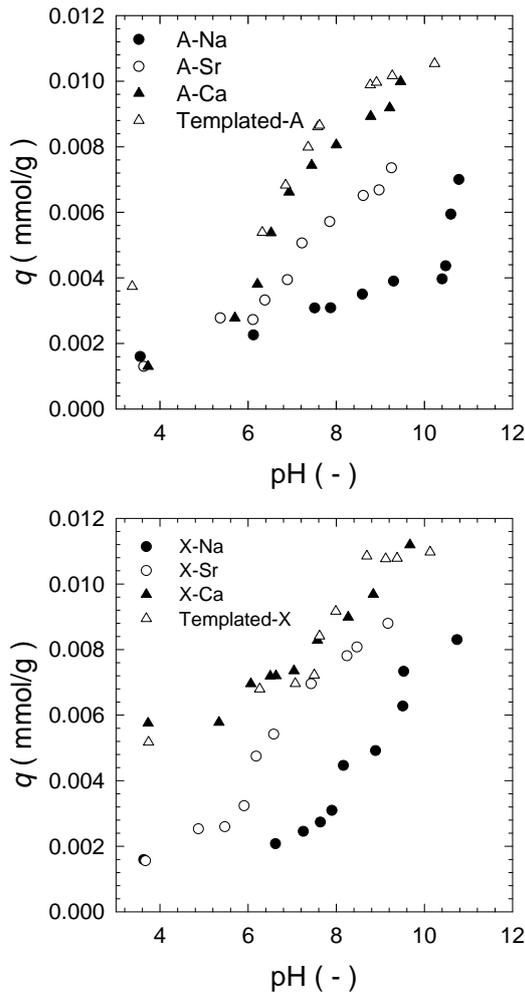


図2 ゼオライト吸着剤による TMAH の吸着の pH 依存性

従って、TMAH はカチオン交換によって吸着されることが示唆された。また、ゼオライト A およびゼオライト X の双方において、吸着量は Templated > Ca 型 > Sr 型 > Na 型となった。これは、窒素吸着により得られたゼオライトの細孔径の序列とほぼ一致していることから、TMAH の吸着には細孔径が寄与することが示された。

次に、A-Na、X-Na および吸着量の高かった Templated-A および Templated-X を用いて、吸着等温実験を行った。検討したすべてのゼオライトにおいて、吸着はラングミュア型で進行することが明らかとなった。また Templated-X による最大吸着量が最も高く、0.01125 mmol/g であることが示された。

(3) カラム法による TMAH の分離回収プロセス

調製したゼオライト吸着剤は粉末である。カラム操作に置いて粒度の小さな粉末を用いた場合には、圧力損失が大きく、高いポン

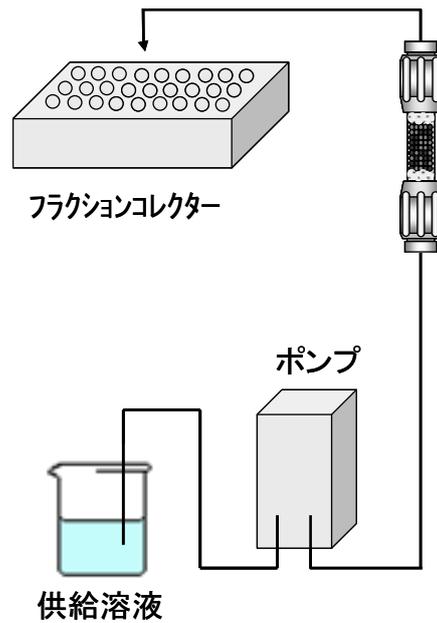


図3 本研究で用いたカラム吸着装置

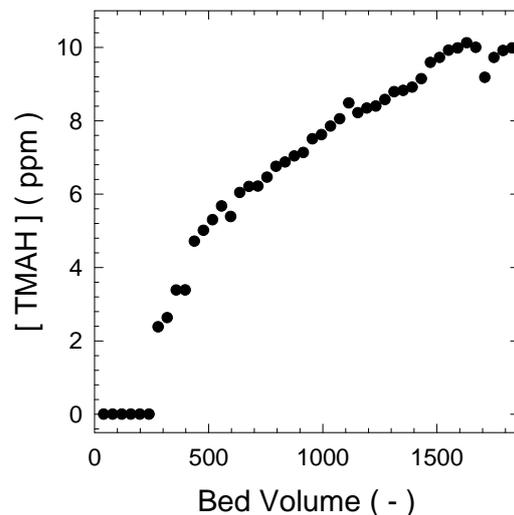


図4 TMAH 単独溶液からの破過曲線

プ動力が必要となる。本研究でアルミナ系のバインダーを用いて粉末ゼオライトを造粒することが可能となった。造粒したゼオライトは約 1 mm であり、カラム操作への適用が可能となった。

本研究では、図3に示すようなカラム吸着装置を作成した。バッチ吸着実験により最も高い TMAH 吸着特性を示した Templated-X を用いて、TMAH のカラム吸着実験を行った。ここで、Bed Volume として、

$$\text{Bed Volume} = \frac{v \cdot t}{V}$$

と定義した。v は溶液の流速、t は時間、V はゼオライト体積である。pH が 10 の TMAH のみを含有する供給溶液を調製し、Templated-X

をパックしたカラムに供試した際に得られた破過曲線を図4に示す。Bed Volume が250程度までは、漏出液中のTMAH濃度が0となっており、効率的な吸着が進行していることが示された。その後、TMAHは徐々に漏出した。バッチ吸着実験から、吸着後のTMAHの溶離は酸溶液を用いることで達成できると考えられる。そこで、吸着後のカラムにpHが2の塩酸水溶液を流したところ、定量的な溶離が可能であることが示された。

TMAH 廃液中には、通常フォトレジストやアルコールなどが含有されている。そこで、フェノールを夾雑物質として含有したTMAH 溶液を用いて同様にカラム吸着実験を行った。破過曲線および溶離曲線を図5に

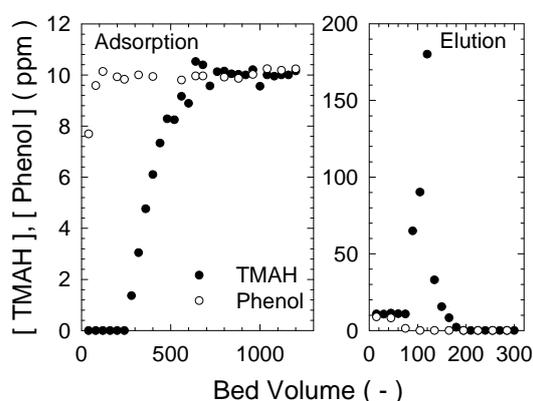


図5 フェノールを共存したTMAH溶液からの破過曲線および溶離曲線

示す。これよりTMAHの吸着にはフェノールの阻害は進行せず、単独系の場合と同様な破過曲線が得られた。加えて、塩酸による溶離も定量的に進行することが示された。従って、本研究で得られたゼオライト吸着剤はフォトレジスト廃液への適用が可能であり、今後の廃水処理に効果的であることが期待できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

Takatori, K.; Nishihama, S.; Yoshizuka, K. Zeolitic Adsorbents for Separation and Recovery of Tetramethyl Ammonium Hydroxide. *Proc. Third Int'l Conf. Processing of Materials for Properties (PMP-III)* 印刷中

[学会発表] (計1件)

ゼオライトを用いた水溶液中からの水酸化テトラメチルアンモニウムの吸着分離. 鷹取康平、西浜章平、吉塚和治. 第45回化学関連支部合同九州大会、2008年7月5日、北九州国際会議場

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西浜 章平 (北九大国際環境工 准教授)

研究者番号: 00347668