

機関番号：27101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760614

研究課題名(和文) メソポーラス分離剤を用いた水酸化テトラメチルアンモニウムの
分離回収プロセスの開発研究課題名(英文) Separation and Recovery Process of Tetramethylammonium Hydroxide
with Mesoporous Silica Adsorbent

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(和文): 本研究では、吸着法を用いた半導体や液晶製造に用いられるフォトレジスト廃液からの水酸化テトラメチルアンモニウム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いる。吸着剤としては、メソポーラスシリカ的一种である MCM-41 を用いた。バッチ吸着法により、MCM-41 による TMAH の吸着特性を明らかにした。また、アルミナバインダーにより MCM-41 を造粒し、カラム吸着法による TMAH の分離回収法を確立した。

研究成果の概要(英文): Separation and recovery process of Tetramethylammonium hydroxide (TMAH), which is contained in waste solution from semiconductor or liquid crystal factories, are investigated based on adsorption technique. MCM-41 is used for the adsorbent. The adsorption properties of TMAH with MCM-41 have been investigated with batchwise adsorption. The chromatographic operation was also conducted to develop adsorptive separation process of TMAH, followed by granulation of MCM-41 with alumina-based binder.

交付決定額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学、化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：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メチルアンモニウム(TMAH)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、TMAH 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法や、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(エンド・オブ・パイプ技術)の確立も強く望まれている。従って、パイプエンドでの操業が可能な、TMAH の低コストかつ省スペース型の分離・回収技術の確立は、工学的な観点から極めて価値が高い。廃水からの有害物質の分離技術の中でも、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

本研究は、細孔径が TMAH 分子よりも大きく、かつイオン交換能を有するメソポーラスシリカを吸着剤として用い、高効率なフォトレジスト廃液からの TMAH の分離・回収プロセスの構築を目的とする。TMAH のエンド・オブ・パイプ処理技術は、未だに確立されておらず、極めて新規性が高い。加えて、TMAH の排水口直下での分離・回収技術は、我が国のみならず、半導体製造が盛んな韓国、台湾などでも切望されており、本技術の確立は 21 世紀の循環型産業システムを構築する上で必須のものである。

3. 研究の方法

(1) MCM-41 吸着剤の開発

TMAH を選択的に分離できる MCM-41 吸着剤の合成は、水熱合成法を用いて行った。具体的には以下の方法で行った。

臭化セチルトリメチルアンモニウム (C_{16} TMABr) 水酸化テトラメチルアンモニウム、オルトケイ酸テトラエチル、および水を混合・撹拌した。

得られたゲル状の懸濁液を耐圧容器に入れ、水熱合成を行った。

また、上記において、界面活性剤のアルキル側鎖の炭素鎖長が 12 の臭化ドデシルトリメチルアンモニウム (C_{12} TMABr) および、 C_{16} TMABr と C_{12} TMABr の混合物を用いることで、細孔径の異なった MCM-41 を調製した。

(2) TMAH のバッチ吸着実験

得られた種々の MCM-41 を用いて、TMAH の吸着実験を行い、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) TMAH のカラム吸着実験

まず、粉末状で得られた MCM-41 をカラム操作に適用可能とするため、アルミナ系のバインダーを用いて造粒を行った。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 水溶液からの吸脱着について検討を行った。

4. 研究成果

(1) MCM-41 吸着剤の開発

調製した吸着剤は、XRD パターンからすべて MCM-41 であることが確認された。また、窒素吸着によりキャラクタライズした結果を Table 1 に示す。界面活性剤のアルキル鎖長が長くなるに従い、細孔径が増大することが明らかとなった。また、Fig. 1 に C_{16} TMABr を用いて調製した MCM-41 の TEM 画像を示す。これより、MCM-41 のチャンネル構造が規

Table 1 MCM-41 の窒素吸着測定結果

	比表面積 (m^2/g)	細孔径 (nm)
C_{12}	1107	2.18
$C_{12} / C_{16} = 2$	1060	2.44
C_{16}	1100	2.71

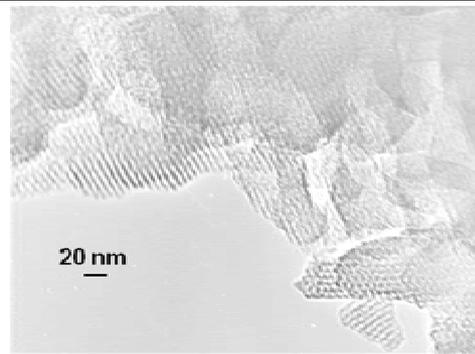


Fig. 1 MCM-41 の TEM 画像

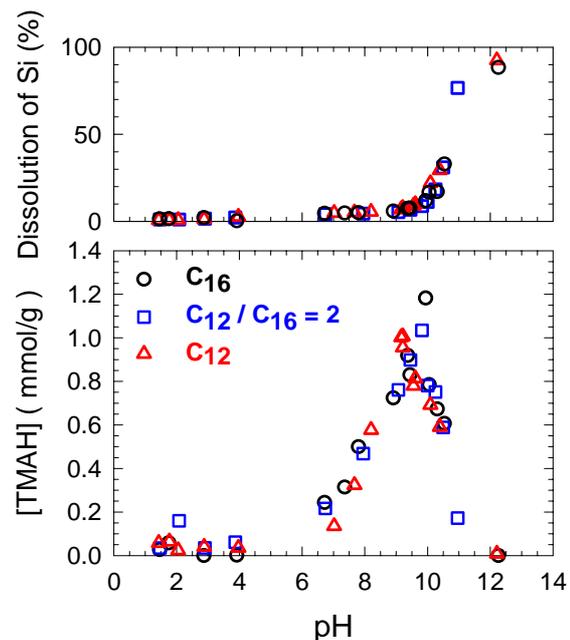


Fig. 2 MCM-41 による TMAH のバッチ吸着挙動および Si の溶出率

則正しく配列していることを確認できた。

(2) TMAH のバッチ吸着実験

調製した MCM-41 を用いた TMAH のバッチ吸着に対する pH の影響、および MCM-41 からのケイ素の溶出率を Fig. 2 に示す。い

Table 2 TMAH の最大吸着量

	q_{\max} (mmol/g)
C ₁₂	1.13
C ₁₂ / C ₁₆ = 1	1.20
C ₁₆	1.33

れの MCM-41 において、pH 10 以下の領域で、pH の上昇とともに TMAH の吸着量も大きく増大したことが明らかとなった。また、ケイ素は pH が 9 程度まではほとんど溶出しませんが、pH が 10 を超えると急激に溶出したことが示された。従って、pH が 10 以上における TMAH の吸着量の減少は、シリカの溶出に起因すると示唆された。

以上より、予想される吸着メカニズムについて説明する。TMAH は強塩基であることから、アルカリ領域では電離しカチオンとして存在する。MCM-41 はアルカリ領域で、この TMA⁺ をより吸着したことから、MCM-41 による TMA⁺ の吸着メカニズムは、シラノール基のプロトンと TMA⁺ が交換するカチオン交換反応を介していると考えられる。

また、MCM-41 は平衡 pH 9 ~ 10 で最も効率良く TMAH を吸着できた。従って、MCM-41 を吸着剤とした TMAH の分離回収は、平衡 pH が 9 ~ 10 になるような条件が最適であることが示唆された。

pH = 9.86 ± 0.05 における、TMAH の吸着等温実験を行った。すべての MCM-41 において、吸着はラングミュア型で進行した。ラングミュア型の吸着等温式に基づき算出した最大吸着量を Table 2 に示す Table 1 と併せると、MCM-41 の細孔径の増大に伴った TMAH の吸着量の増加を確認でき、C₁₆ 型 MCM-41 による吸着が最も優れていたことが示された。これは、細孔径が大きいことで、TMAH 分子を細孔内に取り込みやすくなり、カチオン交換による吸着がより多く行われたためと推察される。

(3) TMAH のカラム吸着実験

以上で得られた結果より、C₁₆TMABr を用いて調製した MCM-41 が最も吸着量が高かったことから、これを造粒し、カラム吸着実験を行った。本研究では、Fig. 3 に示すようなカラム吸着装置を作成した。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 MCM-41 の体積である。pH が 10 および 9 の TMAH のみを含有する供給溶液を調製し、

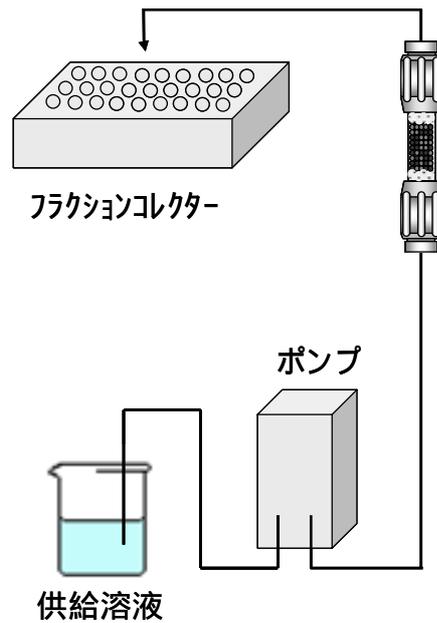


Fig. 3 本研究で用いたカラム吸着装置

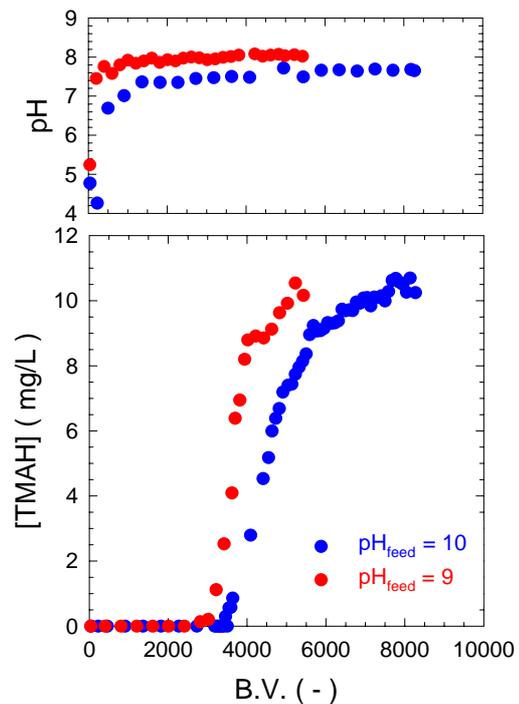


Fig. 4 MCM-41 による TMAH の破過曲線

MCM-41 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 Fig. 4 に示す。これより吸着が効率的に進行し、pH が 10 の場合、Bed Volume が 3500 程度まで、pH が 9 の場合 Bed Volume が 3000 程度まで、全量の TMAH を吸着可能であることが示された。この図のプロットを積分し、吸着剤中の MCM-41 への総吸着量を算出すると、pH = 9 の総吸着量は 0.411 mmol/g で、pH = 10 の

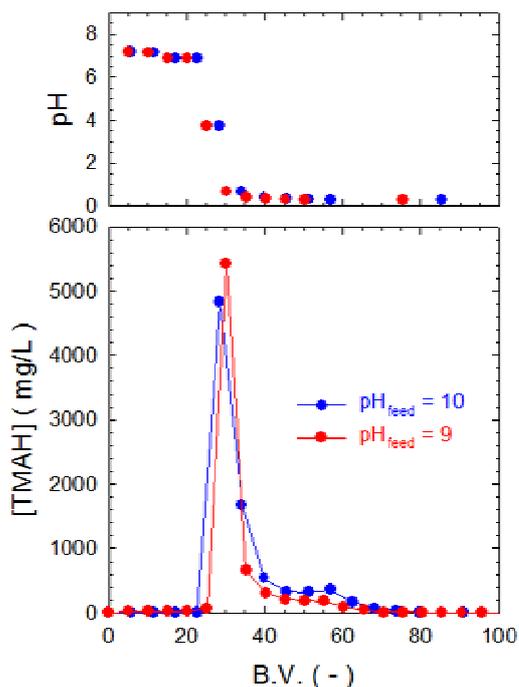


Fig. 5 塩酸水溶液による溶離曲線

総吸着量は 0.474 mmol/g であった。このことから、TMAH 含有工業廃水の pH に近い pH = 10 の方が TMAH を 15 % 程度多く吸着することが明らかとなった。

破過後のカラムを 1 mol/L の塩酸水溶液で溶離した際の溶離曲線を Fig. 5 に示す。これより双方の条件ともに、ほぼ定量的に溶離が達成され、また同時に TMAH の濃縮も可能であることが示された。従って、本研究で得られた MCM-41 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 0 件)

〔学会発表〕(計 3 件)

MCM-41 を用いた水酸化テトラメチルアンモニウムの吸着特性

村上未宇希、西浜章平、吉塚和治

第 46 回化学関連支部合同九州大会、平成 21 年 7 月 11 日、北九州国際会議場

MCM-41 を用いた水中の水酸化テトラメチルアンモニウムの分離回収

村上未宇希、西浜章平、吉塚和治

化学工学会第 75 年会、平成 22 年 3 月 18 日、鹿児島大学

Separation and Recovery of Tetramethyl Ammonium Hydroxide with Mesoporous Silica Adsorbent

西浜章平、村上未宇希、吉塚和治

The 5th International Conference on Ion Exchange

平成 22 年 7 月 20 日、The University of Melbourne、オーストラリア

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

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: 0 0 3 4 7 6 6 8