

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：27101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420811

研究課題名(和文) フォトリソグランド廃水からの水酸化テトラメチルアンモニウムの高選択的分離回収プロセス

研究課題名(英文) Selective separation and recovery process of tetramethylammonium hydroxide from waste water of photoresist process

研究代表者

西浜 章平 (Nishihama, Syouhei)

北九州市立大学・国際環境工学部・准教授

研究者番号：00347668

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)の高選択的な分離回収プロセスの開発を目的として、粉末吸着剤を適用可能な新規な流動床型カラム吸着システムの開発を行った。活性炭による閉回路型の流動層型カラム吸着システムにより、効率的なTMAHの吸着が可能であることを見出した。加えて、速度論的研究により、活性炭による流動層型カラム吸着システムに基づいたTMAHの吸着は擬二次速度モデルによりモデル化が可能であり、速度定数はバッチ吸着システムとほぼ同等であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Fluidized bed column adsorption system was investigated to develop separation process of tetramethylammonium hydroxide (TMAH). Effective adsorption of TMAH was achieved with activated carbon by closed circuit type of the fluidized bed column adsorption system. In addition, the adsorption rate of TMAH with activated carbon in the fluidized bed column adsorption system was successfully expressed by pseudo second order rate model, and the rate constant was consistent to that in the batchwise system.

研究分野：分離工学

キーワード：イオン交換

1. 研究開始当初の背景

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 含有廃水は、逆浸透膜等で濃縮した後に、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いる。また、これらの手法では、TMAH が分解されるため、再利用が不可能である。近年では、廃水処理の低コスト化の観点から、工場内で TMAH を再利用可能な形で分離回収するエンド・オブ・パイプ技術の確立が強く望まれている。

廃水からの有害物質の分離回収技術の中で、吸着法は分離剤に固体を利用するため、環境負荷が小さく、連続操作も容易であり、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。しかし、粉末状の吸着剤を固定床型のカラム吸着法へ適用する際は、圧力損失を抑制するために造粒して用いる必要があるが、造粒により吸着速度および吸着容量が低下するため、吸着剤本来の性能が発揮できないという問題点がある。したがって、粉末状吸着剤を造粒することなくカラムへ適用可能な、新規な吸着分離システムの創成が必要である。

2. 研究の目的

以上の背景から、本研究では、フォトレジスト廃水からの水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) の高選択的な分離回収プロセスの開発を目的とする。耐酸および耐アルカリ性に優れた TMAH の吸着分離剤の開発、および粉末吸着剤を適用可能な新規な流動床型カラム吸着システムの開発を行った上で分離回収プロセスを設計する。

本研究で対象とする廃水処理技術は、我が国のみならず、液晶製造が盛んな韓国、台湾などでも切望されており、廃棄物の発生を極力抑える新たな循環型生産システムの構築に必須である廃水処理問題の解決に貢献することができる。

3. 研究の方法

本研究では、フォトレジスト廃水からの水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) の高選択的な分離回収プロセスの開発を目的とする。具体的には、以下の内容にて研究開発を行った。

(1) TMAH の吸着分離剤の開発

TMAH の吸着分離剤として活性炭を用い、バッチ吸着による吸着性能の評価を行った。吸着剤としては、酸化チタン、MFI 型ゼオライト、および活性炭を用いた。本報告書においては、活性炭による結果のみを示す。

(2) 流動層型カラム吸着システムの開発

活性炭をカラムへ充填し、流動層型カラム吸着システムの開発を行った。ここでは、特に吸着速度の観点から、流動層型カラム吸着システムの最適化を試みた。加えて、吸着速度定数を算出し、バッチ吸着システムとの比較検討を行うことで、定量的指標を加えた。

(3) 流動層型カラム吸着システムによる TMAH の吸着分離

最適化した流動層型カラム吸着システムによる TMAH の吸着分離について検討を行った。

4. 研究成果

(1) TMAH の吸着分離剤の開発

吸着剤として使用した活性炭のキャラクタライズを行った。図 1 に窒素吸着による吸着等温線を示す。得られた吸着等温線を解析することで、比表面積は $1.18 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが明らかとなった。

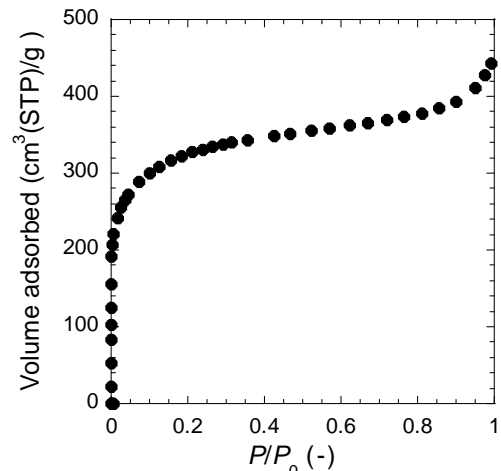


図 1 活性炭による窒素の吸着等温線

また、Bohem および Voll の方法に基づき、活性炭の表面官能基量を測定した。その結果、酸性官能基として、ラクトン基、およびフェノール基をそれぞれ 0.02 mmol/g、0.04 mmol/g、塩基性官能基を 0.09 mmol/g 有していることが示された。酸性官能基のうち、カルボキシル基は保有していないことも明らかとなった。

活性炭による TMAH の吸着を図 2 に示す。吸着は、pH と共に増加し、アルカリ領域において高い吸着性能を有していた。pH = 12.1 における吸着等温線を検討した。得られた吸着等温線を図 3 に示す。吸着等温線は、単分子層吸着に基づいたラングミュア型の吸着等温式では表現することができず、多分子層吸着が進行していることが示唆された。

(2) 流動層型カラム吸着システムの開発

活性炭を用いて、流動層型カラム吸着システムの開発を行った。

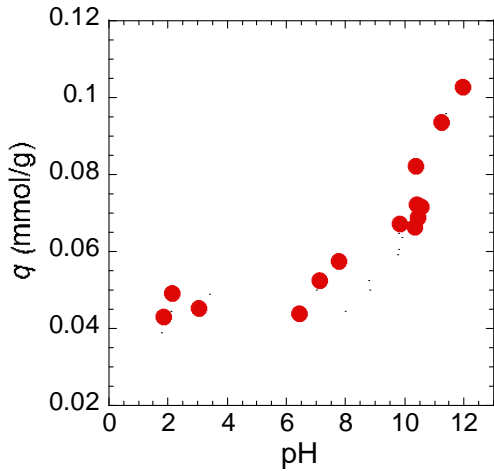


図2 活性炭による TMAH の吸着の pH 依存性

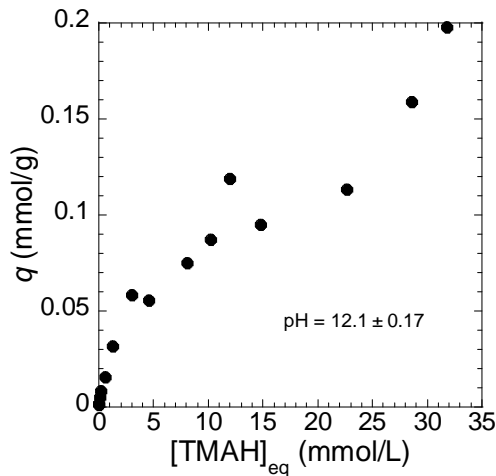


図3 活性炭による TMAH の吸着等温線

まず、活性炭の最小流動化速度をコゼニーカルマン式を用いて算出した。算出に用いた式を以下に示す。

$$U_{mf} = [\rho_p(1-\varepsilon)Lg]/[5.0 \times S_v^2(1-\varepsilon)^2 \mu L/\varepsilon^3] \text{ (m/s)}$$

$$u_{mf\text{ cal}} = U_{mf}(D/2)^2 \pi \times 60 \times 1.0 \times 10^6 \text{ (mL/min)}$$

ここで、 ρ_p (kg/m³)は粒子密度、 D (m)はカラム内径、 ε (-)は空隙率、 L (m)は吸着剤高さ、 g (m/s²)は重力加速度、 S_v (m²/m³)は粒子単位体積当たりの表面積、 μ (kg/m·s)は水の粘度、 U_{mf} (m/s)は溶液の線速度、 $u_{mf\text{ cal}}$ (mL/min)は溶液の流速である。この結果、最小流動化速度は1.30 mL/min であることが示された。次に、この流動層型カラムへ TMAH 水溶液を通液し、吸着試験を行った。吸着試験は、マグネティックスターラーで機械的に攪拌しながら行った場合と、機械的攪拌を行わない場合の双方を試み、攪拌の影響を検討した。その結果、流動層型カラム吸着システムにおいては、機械的攪拌の影響はほとんど見られず、通液による流動化のみで、十分な吸着効率を得られることが示された。

次に、流動層型カラム吸着システムの最適化を行うために、速度論的研究を行った。まず、バッチ吸着系における吸着速度について

検討を行った。バッチ吸着系における TMAH の吸着の経時変化を図4に示す。解析を行ったところ、吸着速度は擬二次速度モデル(図5)により表現可能であった。算出した速度定数は、供給液の初期 pH に影響された。従って、実際の吸着速度は水素イオン濃度の影響を受けることも明らかとなった。

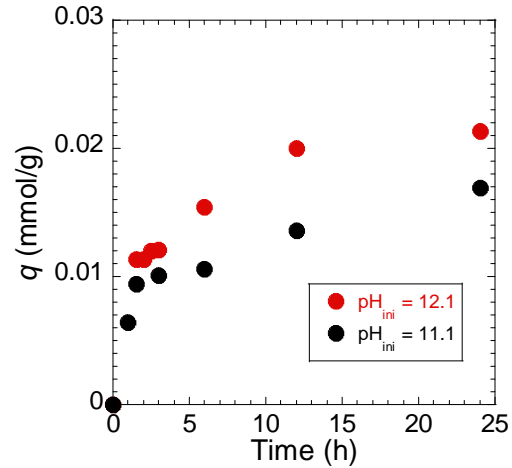


図4 バッチ吸着系における TMAH の吸着の経時変化

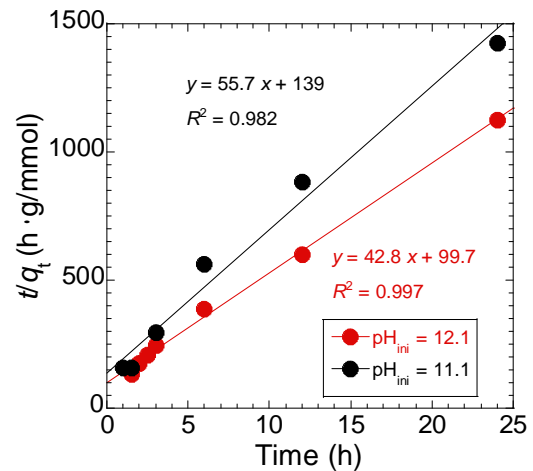


図5 バッチ吸着系における TMAH の吸着速度の擬二次モデルプロット

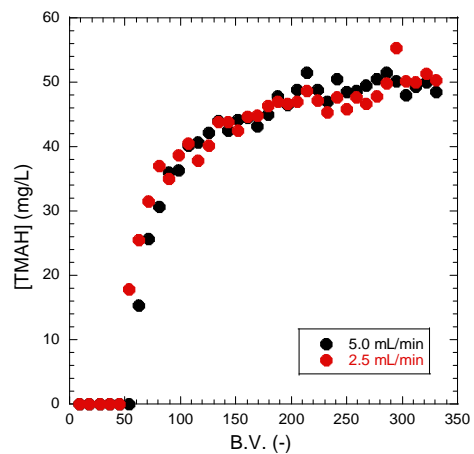


図6 開回路型の流動層型カラム吸着システムによる TMAH の吸着の破過曲線

次に、流動層型カラム吸着システムの最適化を行うため、新規な供給液を連続的に通液する開回路型、および流出液を再度供給液としてカラムへ通液する閉回路型の二種類の吸着システムについて研究した。開回路型の流動層型カラム吸着システムを用いた場合の破過曲線を図6に示す。開回路型のシステムにおいては、吸着は流速の影響をそれほど受けることなく進行した。一方で、供給液中のTMAH濃度がゼロとなる領域は少なく、廃水中からのTMAHの分離除去には適さないと考えられた。

そこで、閉回路型の流動層型吸着分離によるTMAHの吸着を試みた。閉回路型の流動層型カラム吸着システムのイメージ図を図7に示す。このような閉回路型の流動層カラム吸着システムを用いることにより、効率的なTMAHの吸着が可能となった。

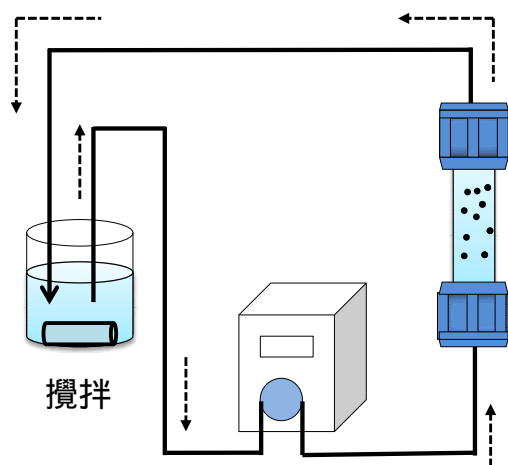


図7 閉回路型の流動層型カラム吸着システムのイメージ図

(3) 流動層型カラム吸着システムによるTMAHの吸着分離

以上で開発した、閉回路型の流動層カラム吸着システムを用いて、TMAHの吸着分離を検討した。流動層型カラム吸着システムによるTMAHの吸着の経時変化を図8に示す。図8には、バッチ吸着系において得られた吸着の経時変化も併せて示した。これより流動層型カラム吸着システムにおいても、効率的なTMAHの分離の吸着が可能であることが示された。この条件下においては、吸着速度定数は、バッチ吸着系とほぼ同等であることも示された。

更に、流速の影響等の検討を行い、操作条件の最適化を行った結果、流動層型カラム吸着システムによるTMAHの吸着は5時間程度で飽和に達することが示された。従って、本研究により、流動層型カラム吸着システムの利活用の可能性を示すことが可能となった。

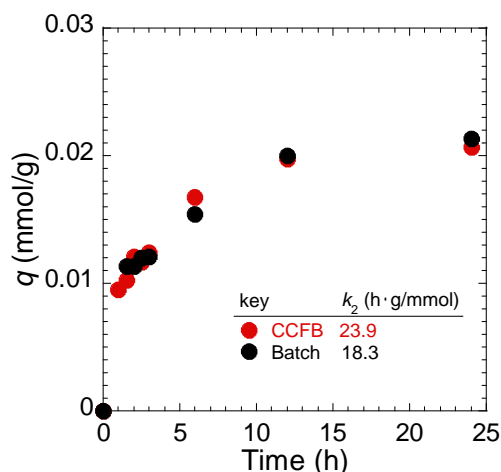


図8 閉回路型の流動層型カラム吸着システムによるTMAHの吸着の経時変化

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 2件)

- (1) Removal of Tetramethylammonium Hydroxide by Fluidized Bed Adsorption System.

高瀬大樹、西浜章平、吉塚和治

2015 Taiwan/Korea/Japan Joint Meeting on Chemical Engineering

2015年11月6日、義大皇家酒店、高雄・台湾

- (2) Adsorptive Separation of Tetramethylammonium Hydroxide Using Zeolite and Mesoporous Silica.

西浜章平、村上未宇希、川崎茜、堤康嘉、吉塚和治

International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition (PPM 2013)

2013年9月4日、Sheraton Cesme Hotel, Resort & Spa、イズミール・トルコ

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

特記事項無し

6. 研究組織

(1)研究代表者

西浜 章平 (NISHIHAMA, Syouhei)

北九州市立大学国際環境工学部・准教授

研究者番号：00347668

(2)研究分担者

吉塚 和治 (YOSHIZUKA, Kazuharu)
北九州市立大学国際環境工学部・教授
研究者番号：70191567

(3)連携研究者

なし