

研究論文

電解・生物法による半導体用フォトレジスト原料製造工程廃液の処理

村上定瞭*・竹内正美*・三浦美紀*・谷口 稔*

要 旨

2,3,4,4'-tetrahydroxybenzophenone (THBP) は半導体製造に用いられるフォトレジストの原料である。THBP 製造工程廃液の主な汚濁物質は THBP で他に少量の原料および副生成物を含み、これらの汚濁物質は芳香族系の有機化合物であるため極めて難生分解性であるのが特徴である。

本研究では THBP 廃液の基本プロセスの確立を試みた。廃液に海水を添加しフェライトを陽極とする電解により活性塩素を発生させて汚濁物質を有機酸等の生分解性物質へ変換・改質したのち、浸漬床法により生物学的に除去した。電解により BOD が約1桁増加し、生分解性への改質が確認できた。TOC 削減の削減率は電解法では低く、生物法による寄与が極めて大きかった。全工程による COD, TOC, BOD の削減率 (BOD のみ電解改質液を基準) は、それぞれ80, 85, 99%であった。

キーワード：工業廃水, フォトレジスト原料製造, 電気化学的および生物学的処理, 生分解性物質への変換

1. はじめに

S社では、染料・農薬・医薬の原料、紫外線吸収剤、半導体用フォトレジスト原料等の有機化学製品の製造を行っている。これらの化学製品は一連の芳香族化合物である。製造工程廃液の主な汚濁成分は未回収の目的合成物質であり、この他に少量の原料物質および副生成物が含まれている。未回収の合成物質濃度が高い理由は、これらの化学製品には極めて高い純度が要求されるため、再結晶等による目的物質の回収プロセスにおいて原料物質や副生成物の混入が始まる前に回収操作を終了するからである。現状ではこれらの製造工程廃液は布状接触材を用いた生物膜法により処理しているが、芳香族系の汚濁成分は難生分解性の物質であるため削減率が低いのが問題となっている。

本研究では、当工場の処理水質の改善を目的として一連の技術開発を行うこととした。今回はフォトレジスト原料の1つである2,3,4,4'-tetrahydroxybenzophenone¹⁾ (THBP, 図-1) の製造廃液につ

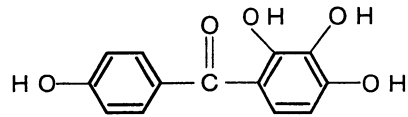


図-1 2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン (THBP) の構造式

いて基本処理プロセスの確立を試みた。この廃液にはおよそ COD 1200 mg/l, TOC 1500 mg/l, BOD 200 mg/l の汚濁物質が含まれている。COD および TOC に比べて BOD の値が小さく、難生分解性の廃液であることが特徴である。

そこで、処理の手順として化学酸化により難分解性の THBP 等を生物分解性の中間体に変換・改質し、この中間体を微生物により二酸化炭素にまで酸化することを試みた。芳香族系化合物の生分解性への改質剤としてオゾン²⁻⁵⁾が最適であるが、処理コストが高いため、塩化ナトリウム水溶液の電気分解で発生する活性塩素^{6,7)}を適用した。オゾンはベンゼン環を開裂して有機酸等の生分解性中間体を生成する

* 宇部工業高等専門学校

1999年4月9日受付

1999年8月6日受理

ことは広く知られており、また著者らは電解活性塩素も同様な効果がある⁷⁾ことを示した。なお、電解活性塩素による有機物の酸化機構については前報⁶⁾で詳しく報告した。

塩化ナトリウム供給源として海水を用いた。海水を使用する理由は、本工場は海域に隣接しており、塩化ナトリウム電解液の代替として無尽蔵に供給できるからである。また、今回の研究は基本処理プロセスの確立を目的としているので、生物法は維持管理の簡単な浸漬ろ床法によって処理特性を検討した。

2. 実験方法

2.1 電解処理

実験に使用した電解装置を図-2に示す。電解槽は縦260 mm、横260 mm、高さ280 mmの有効容積10 lの直方体状の容器で、陽極は横70 mm、高さ250 mm、厚さ5 mmの板状フェライト4枚を電解槽の各内壁に取り付けた。陰極は直径160 mm、高さ200 mmのSUS316製回転ドラムである。このドラムを120 rpmで回転した。電極を定電圧/定電流電源に接続した。

THBP 廃液と海水を1:2の割合で混合したものを回分法により電解処理した。以下、この海水を添加した廃液をTHBP 廃液(1:2)と略称する。液量10 l、電極と廃液との接触総面積を500 cm²とし、室温で5 Aの定電流で電解した。電流は大きいほど電解時間が短縮できるので有利であるが、上記設定値としたのは次の理由による。電解では液抵抗によりジュール熱が発生し、電解電流を大きくすると温度上昇が高くなる。本実験条件下では、5 Aにおいて電解液温度が室温よりも約10°C上昇して平衡に達した。これ以上の温度上昇をさけるため、上記電流値に設定した。

2.2 生物処理

生物処理は浸漬ろ床法により行った。図-3に処理装置を示す。この装置は循環液溜槽およびろ床から構成され、装置内の総水量は6 lであった。斜線の部分がろ床で、粒径3~5 mmの玉砂利1.8 lを充填したものを2台設置した。電解処理液を循環液溜槽からポンプで汲み上げてろ床内を通水し微生物に接触させたのち、オーバーフローによって元に戻した。装置底部の気液接触板を流れるときに空気と接触し、酸素が補給される。種汚泥はS社で各種有機化学薬品の製造廃液を一括処理している接触曝気法の

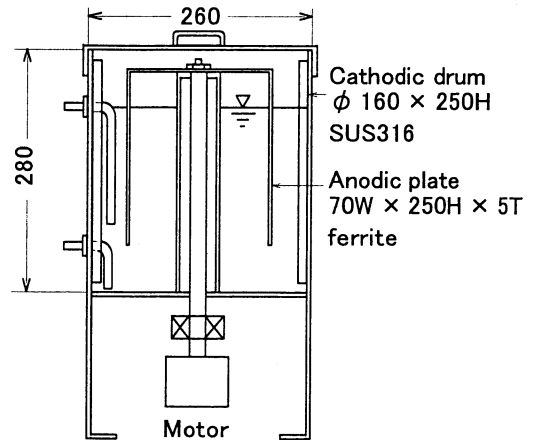


図-2 電解処理装置の概要図

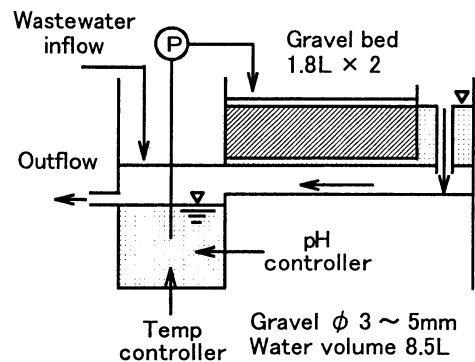


図-3 浸漬ろ床装置の概要図

接触材に付着増殖しているものを剝離して植種した。この微生物は当社で数年かけて順馴培養したものである。

この処理装置に電解処理液を3 l/dの流量でチューブポンプにより連続投入した。廃液の水理的滞留時間は装置内48時間で、ろ床内20時間であった。pHおよび温度はそれぞれ8および25°Cに設定した。NおよびP源として、TOCに対して100:5:1になるようにNH₄ClおよびK₂HPO₄を投入液に添加した。

2.3 測定項目

電解に伴う経時変化を温度、pH、電圧、COD、TOC、BODおよび紫外可視吸収スペクトルについて測定した。生物処理ではCOD、TOCおよびBODについてのみ測定した。

COD はアルカリ性および酸性過マンガン酸カリウム法によって測定した。アルカリ性過マンガン酸カリウム法は海水添加による塩化物イオンの影響を受けないが、酸性過マンガン酸カリウム法は大きな影響を受ける。そこで、同じ割合で海水を添加した純水の COD を測定し、この空試験値を用いて COD 値を補正した。以下、酸性過マンガン酸カリウム法を CODa、アルカリ性過マンガン酸カリウム法を CODb と略称する。

3. 結果および考察

3.1 電解酸化

3.1.1 電解酸化における温度、電圧および pH の経時変化

THBP 廃液 (1 : 2) 10ℓ を 5 A で定電流電解したときの電解状態の経時変化を図-4 に示す。

電解温度は電解時間とともにジュール熱によって上昇している。8 時間以後温度が低下しているのは、夜間になり室温が低下したからである。

電解電圧は電解温度と相関し、8 時間までの温度上昇は電解質イオンの移動度を増加させるため電圧を低下させ、8 時間以後は温度低下により電圧を増加させている。

pH は電解開始とともに低下するが 3 時間以降は、ほぼ一定となっている。pH 低下は THBP が酸化されて有機酸を生成していることを示唆している。

3.1.2 COD

図-5 (B) は THBP 廃液 (1 : 2) 10ℓ を電解酸化したときの COD 経時変化を示す。塩化物イオンによる誤差を補正するために、純水と海水を 1 : 2 の割合で混合したものについて電解した結果 (空試験値) を図-5 (A) に示す。CODb は塩化物イオンの影響を全く受けないが、CODa は影響をかなり受けている。

空試験値を用いて実験値を補正した結果が図-5 (B) である。これを見ると CODb は 12 時間以上で完全に消失している。また、CODa は 3 時間以降では減少の速度が低下し、14 時間以降ではほぼ一定の値に達している。

過マンガン酸カリウムによる酸化はアルカリ性では酸性に比べて酸化分解力が弱い。したがって CODa > CODb であり、化学的酸化を受け難い物質の割合が高いほど CODa/CODb の比率が高くなり、

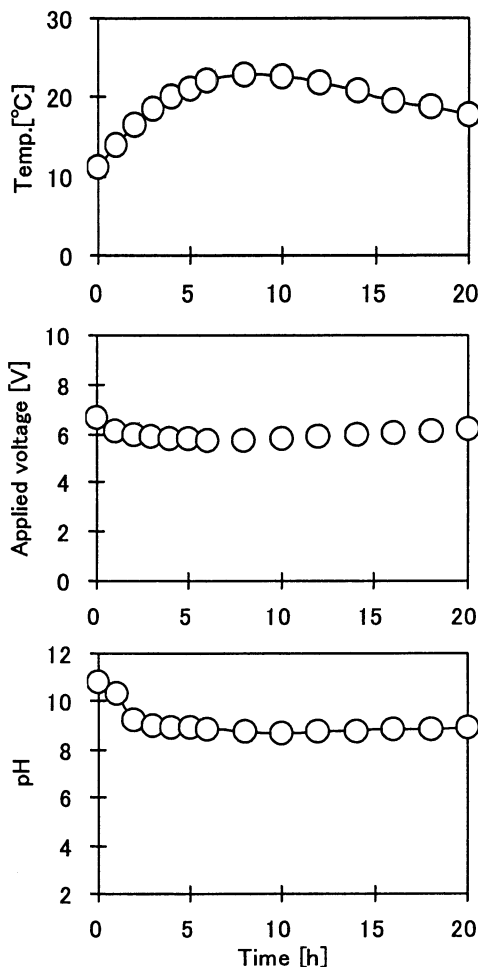


図-4 THBP 廃液の電解状態の経時変化
廃液に海水を1:2の割合で添加して、5Aの定電流で電解した。

逆の場合には 1 に近づく⁶⁾。CODa/CODb の比率は原液では 1 に極めて近い値であるが、電解時間の増加とともに増加し、8 時間以後は無窮大になっており、残存物質は極めて化学酸化を受け難い物質である。

3.1.3 TOC

図-5 (C) は電解酸化における TOC の経時変化を TOC は有機物炭素の総量を示し、その減少は有機物が酸化されて二酸化炭素に変換されたことを示している。この図に見られるように TOC は 6 時間までは減少しているが、これ以降の減少の割合はわずかである。THBP は電解酸化によって酸化されるが、中間体の段階で止まり二酸化炭素にまで酸化さ

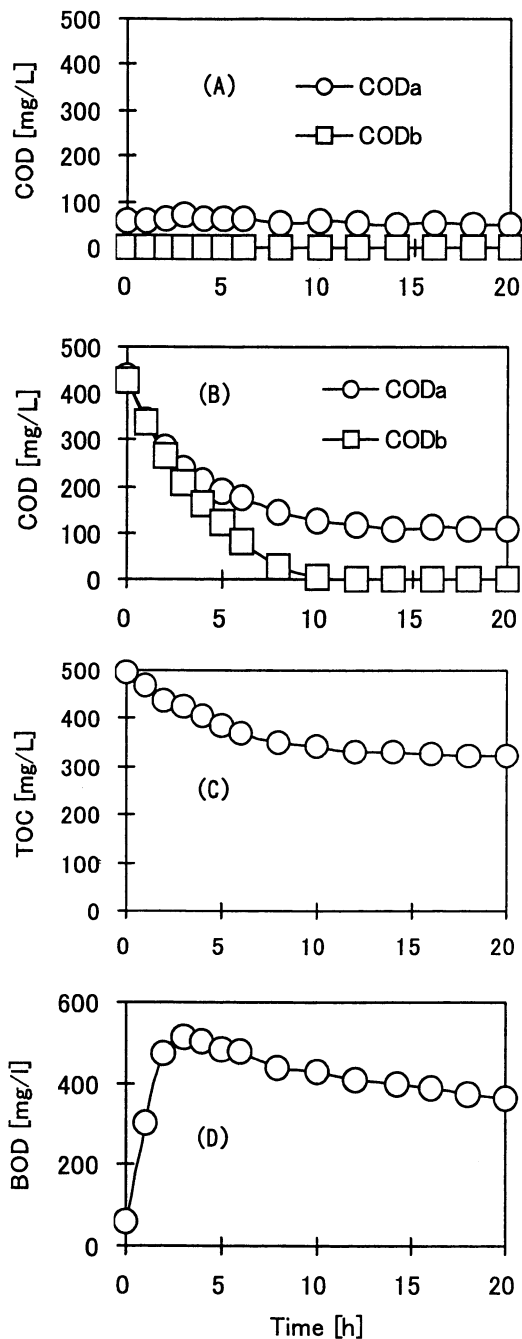


図-5 電解処理による THBP 廃液の汚濁項目の経時変化

図(A)は純水に海水を1:2の割合で添加したときのCODブランク値で、図(B)は廃液の測定値をブランク値で補正した。TOCおよびBODへの海水添加による影響は無視できた。

れた割合は一部であることを示している。

3.1.4 BOD

BODの電解における経時変化を図-5(D)に示す。電解開始前のBODの値は極めて小さい値を示している。これは微生物による分解性がほとんどないことを示している。ところがBODは電解開始直後、急激に増加して約3時間で最大値に達し、その後時間経過とともにわずかに減少している。このことからTHBPが電解酸化により生分解性物質に変換されていることを示している。最大値に達した後のわずかなBODの減少は、生分解性物質の一部がさらに酸化を受けていること示している。

なお、廃液そのものは褐色を呈していたが、電解の進行とともに退色し、3時間で無色透明になった。このことから電解により主成分のTHBP、原料および副生成物の各分子のベンゼン環の開裂が起こったことが推定された。

3.1.5 紫外可視光吸収スペクトル

廃液による波長200~400 nmの紫外・可視光の吸収スペクトルの電解に伴う経時変化を測定した。図-6は電解前および電解1時間と3時間における吸収スペクトルを示す。THBP廃液は330 nmに大きな吸収を有し、200 nm以下の紫外部に大きな吸収のあるスペクトルを示す。330 nmの吸収はTHBP、原料物質、副生成物の各分子のベンゼン環に置換基が導入されて出現したものの^{5,7,8)}と思われる。

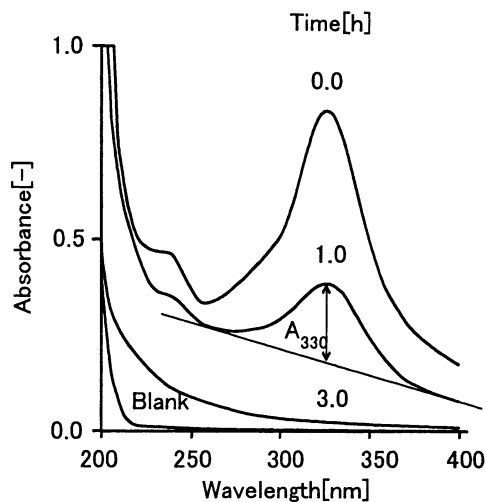
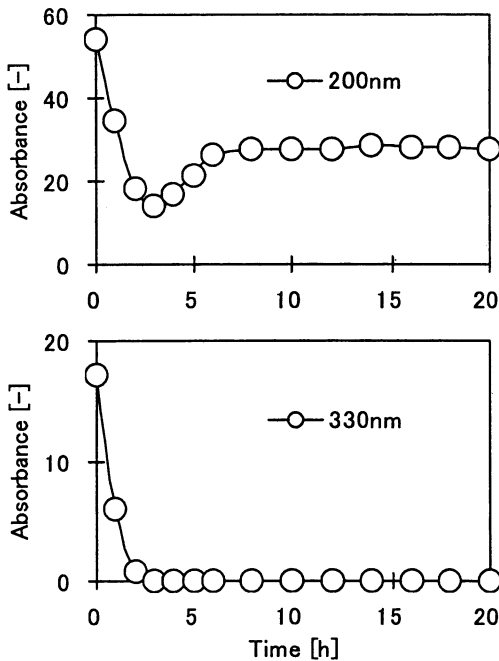


図-6 電解処理による THBP 廃液の紫外・可視吸収スペクトルの経時変化

処理廃液を30倍に希釈して測定した。

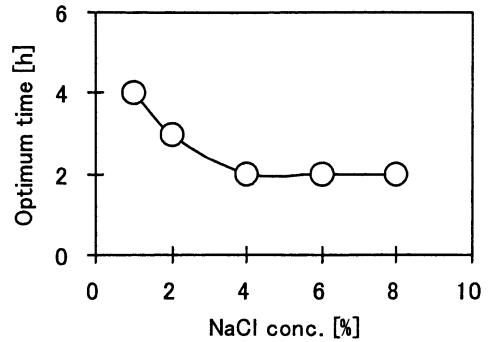


図一七 電解処理によるTHBP廃液の吸収度の経時変化
200 nm および330 nm の吸収度は、処理廃液をそれぞれ30倍および60倍に希釈して測定し、測定値に希釈倍率を掛けて表示した。

る。電解1時間で紫外部の吸収および330 nm の吸収は大きく減少し、3時間で330 nm の吸収は完全に消失している。

330 nm および200 nm における吸光度 (A₂₀₀ および A₃₃₀) の経時変化を図一七に示す。ただし、A₃₃₀ は図一六の矢印で示される部分である。図一七に示す吸光度はスペクトル測定時における希釈倍率を掛けたものである。A₃₃₀ は電解3時間で完全に消失している。A₂₀₀ は3時間までは減少するが、再び増加し6時間以降は一定となっている。A₃₃₀ の消失よりTHBP、原料物質および副生成物の各ベンゼン骨格の開裂^{5,7)} は電解3時間でほぼ完全に終了していることが推定される。A₃₃₀ が消失する時間はBODが最大に達する時間と一致している。

以上の事実から電解処理はBODが最大に達する時点で終了し、次の生物処理へ移ればよいことが分かる。最適電解時間は330 nm の吸収が消失する時間により決定できる。



図一八 THBP 廃液の電解最適時間に対する塩化ナトリウムの添加効果
廃液に純水を1:2の割合で添加して、5A の定電流で電解した。

3.1.6 電解時間に及ぼす塩化ナトリウム濃度

図一八はBODが最大に達するまでの電解時間(最適電解時間)に及ぼす塩化ナトリウム濃度を調べた結果である。廃液3.3ℓに水道水を加え液量10ℓとし、所定量の塩化ナトリウムを加えて濃度を調整した。5Aの定電流で電解を行い、各最適時間は330nmの吸収が消失する時間を測定して求めた。4%までは塩化ナトリウム濃度が増加すると最適時間も短縮されている。しかし、4%以上では一定となり変化は認められない。なお、THBP廃液(1:2)は塩化ナトリウム濃度2%に相当する。

3.2 生物処理

最適3時間で電解処理したTHBP廃液(1:2)を浸漬ろ床法により生物処理した。実験を開始してからの処理水質の経日変化を図一九に示す。なお、CODaは空試験値で補正したものである。添え字“i”および“o”は処理前(流入液)および処理後(流出液)を表す。

CODは実験開始25日以後で水質が一定になり、CODaは80~90 mg/ℓ、CODbは60~70 mg/ℓで推移している。TOCは全期間を通して50~80 mg/ℓで推移している。BODは全て5 mg/ℓ以下である。

各汚濁項目の除去率の経日変化を図一十に示す。25日以後のCODa、CODb、TOCおよびBODの除去率はそれぞれ65、70、85および99%で推移している。

今後、工場排水の規制がますます強化される状況の中で、著者らは本システムによる削減率をCODa、TOCいずれも90%以上達成したいと考えている。本実験では微生物によるCODおよびTOCの削減率が良好でない。この理由として、次の2つのいずれ

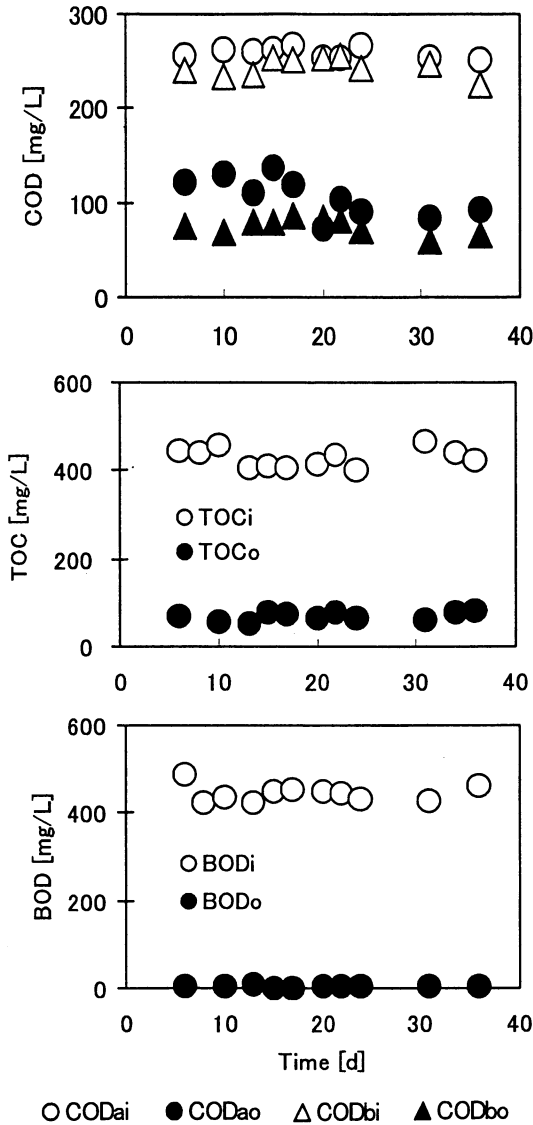


図-9 浸漬ろ床法による投入液および処理液の汚濁項目の経日変化
 添字'i'および'o'は、それぞれ投入液および処理液を示す。

か、または双方による原因が考えられる。1つは原料、副生成物等に由来する物質で、電解活性塩素に対して安定な化合物が存在すること。もう1つは工業廃水の生物処理によく観測されることであるが、馴致期間が短いこと、生物法によるCODおよびTOCの削減率の向上に関しては、廃液および処理液の詳細な化学分析および長期間の生物処理実験が必

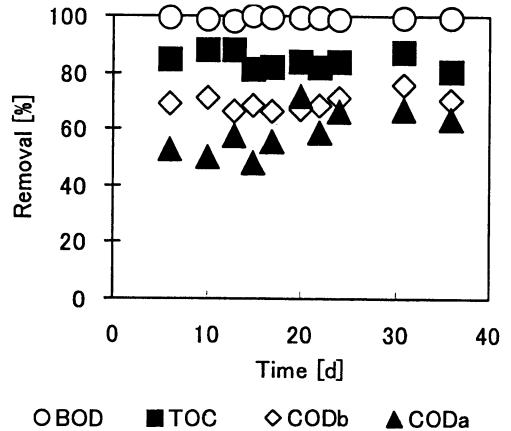


図-10 浸漬ろ床法による電解前処理 THBP 廃液の汚濁項目の除去率

要である。

3.3 全工程による処理成績

3.3.1 各処理液中の汚濁物質濃度

図-11に原液 (RAW), 3時間電解処理液 (ELC), 生物処理液 (SBB) についての各汚濁物質の平均濃度を棒グラフで示した。なお、原液および各処理液は THBP 廃液と海水を1:2の割合で混合したものである。

CODa は原液が438 mg/lであるが、電解酸化により259 mg/l, 生物酸化により85 mg/lまで削減されている。TOC は原液が496 mg/lであるが、電解酸化により429 mg/l, 生物酸化により68 mg/lまで削減されている。BOD は原液で61 mg/lであるが、電解酸化により444 mg/lにまで増加し、生物酸化によりほぼ完全に削減されている。

3.3.2 各処理工程による汚濁項目削減の寄与率

図-12は電解処理 (ELC) および生物処理 (SBB) による汚濁物質の除去に対する寄与率を示している。REM は全処理工程後に残存する各項目の割合である。BOD は電解により生分解性が増加し、原液の基準となる値が確定しないので表示していない。

COD 削減については、電解法および生物法いずれもほぼ同程度の寄与率である。最終的に残存するCODは、CODaが19.4%, CODbが16.2%である。

TOC に対する電解処理の寄与率は13.5%と極めて低い。図-5 (C) に示すように、TOC については電解時間を長くしても削減の寄与率に余り効果のないことが理解できる。この理由は電解酸化では汚濁

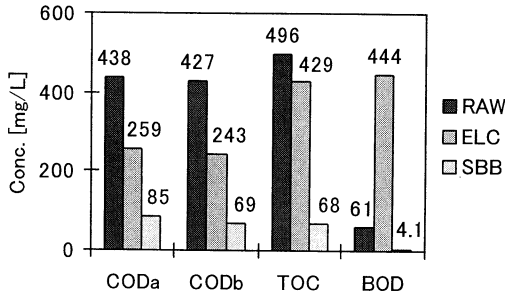


図-11 電解・生物法の各工程による THBP 廃液の汚濁項目の濃度変化

各汚濁項目は海水添加後の測定値で、記号は RAW—原液、ELC—電解処理液、SBB—浸漬ろ床処理液である。

物質の多くはそれらの分子の炭素原子に酸素が付加するのみで、一部の中間体を除いて二酸化炭素にまで酸化されないからと思われる。ところが、生物処理では TOC の削減効果が極めて大きい。これは電解酸化により生じた中間体が化学的には難分解性であるが、生物学的には易分解性で微生物により二酸化炭素にまで酸化されるからと思われる。最終的に残存する TOC は13.7%である。

全処理工程による CODa, TOC および BOD の各削減率は、それぞれ約80, 85および99%である。なお、BOD については電解改質により増加したので、この改質液の値を削減率の基準とした。

3.4 今後の課題

今後検討すべき課題として次の3つの項目が挙げられる。

- (1) 生物法による COD および TOC の削減率が不十分である。前述したが、原液、処理液の詳細な化学分析および長期期間の生物処理実験が必要である。
- (2) 処理プラントの設計に必要な実験、並びに処理設備の建設および運転に関わる経費の試算等が挙げられる。また、本システムは生物法として活性汚泥法が適用できるので、本法に関する実験が必要である。
- (3) 本システムでは、塩化物イオンの電解により生じる活性塩素を酸化剤として用いている。したがって、微量ではあっても塩素化物の生成が考えられる。今回、塩素化物に関する分析を行っていないので、実用化にあたっては塩素化物の定量と処理水の安全性に関する検討が必要である。

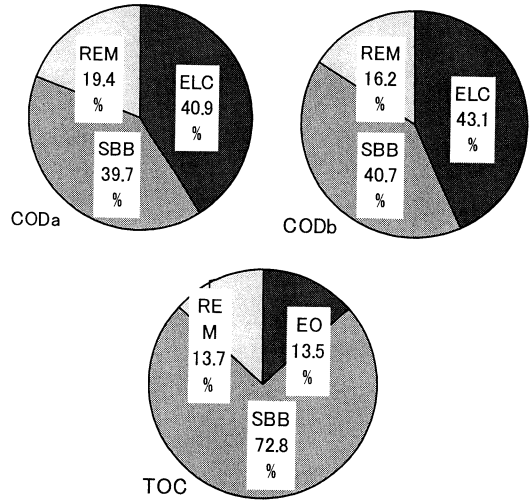


図-12 各処理工程による THBP 廃液の汚濁項目削減の寄与率

記号：ELC—電解処理液、SBB—浸漬ろ床処理液、REM—最終処理液。

4. まとめ

2,3,4,4'-tetrahydroxybenzophenone 製造 廃液 の処理法として、海水添加電解酸化法と生物酸化法を直列に組み合わせる方法を検討したところ、次のような結論が得られた。

- (1) 海水添加電解法により難生分解性汚濁物質は易生分解性物質へ改質された。
- (2) 各処理工程による汚濁項目の削減率は、COD では電解法および生物法ではほぼ同程度であったが、TOC では電解法は低く、生物法による寄与が極めて大きかった。
- (3) 全処理工程による COD, TOC および BOD の各削減率(BOD のみ電解による改質液基準)は、それぞれ約80, 85および99%であった。

なお、本研究は平成10年度文部省科学研究費補助金・基盤研究(C)(2)・課題番号09680558によるものである。

参考文献

- 1) 山岡亜夫, 森田 浩(高分子学会編): 感光性樹脂, 共立出版(1988), p43.
- 2) T.W. Bober, and T.J. Dagon: Ozonation of photographic processing wastes, *Journal WPCF*, 47(8), 2114-2129 (1975).
- 3) N. Narkis and M. S. Rotel: Evaluation of ozone induced bio-degradability of wastewater treatment

- plant effluent, *Water Research*, **14**, 929-939 (1980).
- 4) 宗宮 功, 山田春美: 水中有機物のオゾン処理による反応生成物について, *衛生化学*, **33**(6), 365-384 (1987).
- 5) 竹内正美, 村上定瞭, 中西 弘: 写真廃液処理中の生物難分解性物質のオゾン処理, *環境工学研究論文集*, **30**, 175-186 (1991).
- 6) 竹内正美, 村上定瞭, 北尾高嶺: ポリ塩化ビニール製造プロセス廃液の処理に関する研究, *水環境学会誌*, **21**(8), 513-519 (1998).
- 7) 竹内正美, 村上定瞭, 北尾高嶺: 電解処理による写真廃液の生分解性への改質と生物処理に関する研究, *水環境学会誌*, **22**(4), 313-319 (1999).
- 8) R. M. Silverstein, G. C. Bassler and T. C. Morrill (荒木峻, 益子洋一郎 訳): 有機物のスペクトルによる同定法, *東京化学同人* (1974), pp.211-234.

Electrochemical and Biological Treatment of Wastewater from Manufacturing Process of a Photoresist Substrate for Semiconductors

Sadaaki MURAKAMI, Masami TAKEUCHI,
Miki MIURA and Minoru TANIGUCHI

ABSTRACT

2,3,4,4'-tetrahydroxybenzophenone, THBP, is a substrate of photoresist used for manufacturing semiconductors. Wastewater from THBP manufacturing process contains THBP as a major pollutant, and starting materials and by-products as minors. These compounds are aromatic and biologically undegradable.

In the present work, a basic treatment process has been studied. The aromatic pollutants were degraded by activated chlorine, which was produced electrochemically at the surface of a ferrite anode in the wastewater added with seawater, and converted to biodegradable intermediates such as organic acids, and these intermediates were removed biologically with a submerged bed bioreactor. It was found that BOD was enhanced by one order of magnitude and that contribution to reduction of TOC was low in electrochemical step and very high in biological one. Pollution indexes, TOC, COD and BOD, were reduced by a rate of 80, 85 and 99%, respectively, through total treatment process.

Key Words : industrial wastewater, manufacture of photoresist substrate, electrochemical and biological treatment, conversion of pollutants into biodegradable one.