

半導体工場排水の無希釈窒素処理技術

Nitrogen Processing Technology without Diluting for Semiconductor Factory Effluent

坂田 和之*¹ 山崎 和幸*¹ 中條 数美*¹ 片岡 正紀*¹
Kazuyuki Sakata Kazuyuki Yamasaki Kazumi Chuhjoh Masaki Kataoka

岩田 耕治*² 宇田 啓一郎*³
Koji Iwata Keichiro Uda

要 旨

2004年4月に水質汚濁防止法が改正され、窒素の総量規制が開始された。微細化が進む半導体製造プロセスでは、アンモニア水などを混合した薬液を使ってウエハ表面を洗浄処理する工程が増加し、当社福山事業所においても、アンモニア水由来の窒素排出量が増加傾向にあった。今回開発した技術は、アンモニア水を使用した洗浄工程等から排出される数千ppmの高濃度アンモニア含有排水を、従来から採用している独自微生物処理技術に新規マイクロナノバブル技術を融合させたシステムにより処理するもので、無希釈で処理できる画期的な排水処理技術である。社外からも多数の問い合わせが寄せられている本技術は、省エネルギー・省資源のシステムを可能にし、循環型社会の構築に寄与するものである。

The Water Pollution Prevention Law revised on April 2004 regulated total effluent of nitrogen. With the integration of semiconductor increasing, the wafer cleaning process using chemicals including ammonium hydroxide has increased. In our Fukuyama-factory, quantity of the ammonium hydroxide effluent containing nitrogen has been increasing due to those processes. We have developed new technology to process the effluent containing several thousands ppm ammonia from the cleaning process by using microbe and micro-nano bubble technology. This technology makes it possible to reduce energy and material consumption. This is the epoch-making system which can process the effluent without diluting it.

まえがき

最近では、環境に関する法律の考え方が、従来の「規制により拘束する方法」から、PRTR（Pollutant Release and Transfer Register：環境汚染物質排出移動登録）法に代表されるように「企業に自ら情報開示をさせ、企業の取り組み姿勢を消費者に評価判断させる方法」へと変化している。

この様な背景下、2004年4月に水質汚濁防止法が改正され、窒素の総量規制が開始された。微細化が進む半導体製造プロセスでは、アンモニア水などを混合した薬液を用いたウエハ表面を洗浄する工程があり、当事業所では、主として最新鋭のプロセスにおいて、

この工程が増加し排水中のアンモニア由来の窒素排出量が増加傾向にあった。

従来の微生物を使用した窒素の処理方法は、アンモニア濃度が数千ppmの高濃度では微生物で処理しきれないため、数百ppmまで希釈して処理する必要性があり、大量の希釈水とともに処理設備の設置面積が大きくなり、また、この希釈方法では、余剰汚泥が多量に発生し、産業廃棄物として処理しなければならなかった。

最近の処理方法として、アンモニオストリッピング方法があるが、これは排水中に含まれるアンモニアを、蒸気または空気を吹き込んで気相に放散することで除去し、放散したアンモニアは、触媒を充填した触媒反

*¹ LSI事業本部 生産センター 福山環境安全推進センター

*² LSI事業本部 生産センター 第1技術部

*³ 環境安全本部 環境技術開発部

応塔を通して酸化分解し、無害な窒素ガスとして大気に放出する方法である。この方法は、設置スペースが少ないという特徴があるが、アンモニア含有排水量が多い場合は、ストリッピングするために多量の蒸気が必要とし、産業廃棄物が出ないもののランニングコストが大きく、しかも、アンモニア以外の窒素成分は分解処理できないという問題がある。

このように、一般に普及している従来方法を採用した場合、処理は可能だが、エネルギーの使用量や産業廃棄物が増加し、環境に対する負荷が増加する。したがって、省エネでしかも産業廃棄物の発生が無い、新たな微生物処理技術の開発が必要となり、これを目標に取り組みることとした。

幸い我々は、1996年に、産業廃棄物として焼却処理を行っていた現像廃液を、微生物処理によって自社処理する技術の開発に成功した実績があった。これは、コストダウンだけではなく、産業廃棄物を処理するのに必要なエネルギーを大幅に削減でき、環境保全にも役立った。この現像廃液微生物処理で培った技術と経験を活かして無希釈で高濃度のアンモニア含有排水が処理できないかを検討した。

1. 処理方法の具体的な検討

(1) 通常微生物処理法

排水中のアンモニア濃度が高いためそのままでは処理できず、10倍程度に希釈する必要性があった。そのため排水処理設備の設置スペースも大きくなり適切でないと判断した。

(2) ストリッピング処理方法

ストリッピング処理方法は、排水中のアンモニア性窒素のみを処理するには、適した処理方法である。

しかしこの処理方法では、排水中のアンモニア濃度が高く排水量が少ないほど経済的であるが、当事業所では、薬液洗浄後の純水洗浄工程で排水が希釈されるため、ストリッピングで処理するには、濃度が低く量も多くなり、ランニングコストが膨大となる。

また、窒素成分を有するPRTR物質の2-アミノエタノール含有排水の処理も行う必要があった。しかしこの処理方法では2-アミノエタノールが分解処理できないため、適切でないと判断した。

(3) 減圧蒸発法

減圧蒸発法は、アンモニア含有排水を硫酸で中和して減圧蒸発装置で濃縮し、硫酸を回収再利用するが、濃度が低く量も多い場合は、ランニングコストが膨大となり、また、濃縮される硫酸が産業廃棄物となるため、適切でないと判断した。

(4) 高濃度微生物処理法

高濃度微生物処理法とは、通常生物処理の数倍の微生物濃度で処理を行うため、流入水の負荷を高くすることができる。この方法は、我々が開発した現像廃液微生物処理システムの基本となっており、最も得意とする方法である。この方法の実用化に向け実験を行い、新排水処理システムを構築することとした。

(5) 微生物濃度を上げるための充填物の検討

通常の微生物処理における微生物濃度は、3,000ppm程度であるが、アンモニア含有排水を無希釈で処理するために我々が目標とした微生物濃度は、10,000ppm以上であった。微生物濃度を上げるため微生物の棲家となる充填材の選定を行った。密度が高いたくだけでは、微生物が上手く流動できず、目標を達成できなかった。数種類の充填材で実験を行った結果、**図1**で示すような、現像廃液処理システムで使用したものより微生物を高濃度化できる充填材を採用することとした。



図1 充填材の概要

Fig.1 Outline of the culture microbe filler in the tank.

(6) マイクロナノバブル技術の応用

微生物濃度を上げることは、上記方法により可能となったが、微生物濃度10,000ppm以上を長期間安定して維持し、さらに微生物を活性化してアンモニアを処理する必要があった。従来の方では実現が困難なため試行錯誤を繰り返していたが、今回、社内の環境技術開発グループから技術導入したマイクロナノバブル技術により微生物の活性化が可能となり、高効率なアンモニア処理を実現できた。

(7) 検討結果

以上の検討から、従来の微生物充填材技術にマイクロナノバブル技術を新規に融合させることにより開発した高濃度微生物処理法にて、数千ppmのアンモニア含有排水を無希釈で90%以上処理する目処がついた。

2. 無希釈窒素処理システム

(1) **図2**に新無希釈窒素処理システムの概略図を示

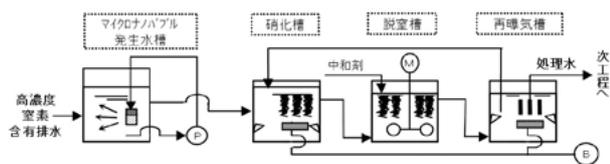


図2 無希釈窒素処理システム概略

Fig. 2 Outline of the biological nitrogen processing system without diluting.

す。システム構成としては、マイクロナノバブル発生水槽、硝化槽、脱窒槽、再曝気槽から構成される。

(2) アンモニア含有排水は、まずマイクロナノバブル発生水槽に流入し、設置している発生器によりマイクロナノバブル含有排水となり、槽内で充分攪拌される。

(3) 硝化槽ではブローによる曝気を行い充分に酸素を供給させる。

この水槽でアンモニア性窒素は、酸化され亜硝酸性窒素や硝酸性窒素となる。

(4) 脱窒槽では、メチルアルコール等の水素供与体を添加して嫌気性微生物により、硝酸性窒素は窒素ガスと水に分解される。

(5) 再曝気槽では、脱窒槽で供給した余剰の水素供与体が分解され、設置している液中膜により効率的に高濃度微生物汚泥水から処理水をろ過分離できる。

(6) 開発した新システムのパイロットプラントを写真1に示す。



写真1 無希釈窒素処理システム試作機

Photo 1 Prototype of the nitrogen processing system without diluting.

3. マイクロナノバブル

マイクロナノバブル技術とは、徳山工業高等専門学校の大成博文教授他により、1980年代初めから開発さ

れてきた技術で、通常は直径数ミリメートルの気泡をマイクロからナノメートルレベル近くまで小さくし、主にダム貯水池の水質浄化や水産養殖などに役立ててきたものである。

マイクロバブルは、直径が約50 μm 以下の微小気泡である。水は表面張力が高いため、通常のパブリングでは100 μm 以下の気泡を生成することは、不可能であるが、気液2相流を流体力学的にせん断させたり、気液を特殊な方法で混合させたりすることにより生成できる。

ナノバブルは、直径が1 μm にも満たない超微細小気泡である。通常、マイクロバブルの収縮過程において生成するものであるが、その寿命は一般的に短い。ところが排水などに含まれる界面活性剤やミネラルを多く含んだ場合は、ナノレベルの気泡であっても長時間存在する可能性がある。特に帯電効果により安定化したナノバブルは、気泡としての特徴を保持しており、微生物の細胞レベルへ直接的な働きを有する可能性もある。

図3に示すように一般的な気泡は、水面まで上昇し破裂するが、マイクロバブルは数時間浮遊し水中に溶け込んで消滅する。また、ナノバブルにおいては、長期間水中で存在し、学術的な実証はされていないが、微生物の活性効果が認められている。

しかし、実装置としての微生物処理システムにおいて、マイクロナノバブルが使用された例はまだなかった。

微生物を活性化するためには、微生物槽にマイクロナノバブル発生器を直接入れる方法が良いと考えられるが、微生物槽内では、微生物が発生器に詰まり、マイクロナノバブルが上手く発生しなかった。

今回、どうすればマイクロナノバブルを利用できるか試行錯誤を繰り返し検討した結果、微生物槽ではなく前段の原水槽に本バブル発生器を入れる、所謂マイクロナノバブル含有排水を作るという逆転の発想によって問題を解決した。マイクロナノバブルは、期待していた以上の効果があり、見事に処理水の水質が向上した。我々が、この技術は使えると確信を持った瞬

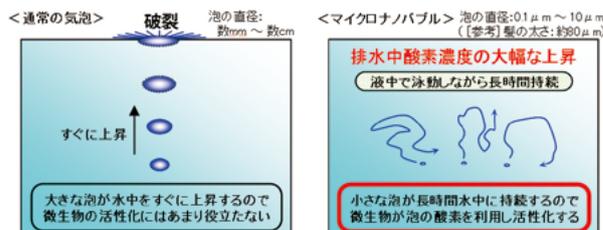


図3 通常の気泡とマイクロナノバブルの違い

Fig. 3 Difference between conventional “bubble” and “micro-nano bubble”.

表1 試作機性能試験結果

Table 1 Results of prototype system evaluation.

測定項目	原水濃度 (mg/l)	処理水濃度 (mg/l)		除去率 (%)	
		目標	結果	目標	結果
全窒素	2,270	227	182	90	92
アンモニア性窒素	1,930	193	154	90	92
硝酸性窒素	30	3	2	90	93
2-アミノエタノール	740	74	6	90	99

表2 従来法とのランニングコスト比較 (本システムを100とした場合)

Table 2 Running cost comparison between new system and conventional one.

項目	加温触媒分解 (従来) 法 (指数)	本システム (指数)	備考
電力費	18	54	
蒸気費	155	0	155は排水の加温費
薬品費	3	46	46はアルコール費が大半
触媒費	24	0	24は触媒分解費
合計	200	100	従来法は本システムの約2倍

間であり、この技術無くしては、今回の技術開発はありえなかった。

4. 性能評価

パイロットプラントによる性能試験結果を表1に示す。

パイロットプラントに導入すべくアンモニア含有排水を人工的に生成した。生成したアンモニア含有排水の流入濃度を測定すると、全窒素2,270ppm、アンモニア性窒素1,930ppm、硝酸性窒素30ppm、2-アミノエタノール740ppmであった。

一般に従来の微生物による硝化脱窒システムでは、今回の様にアンモニア性窒素が、2000ppm近くの濃度では、微生物が生育できず、処理が困難であった。

今回、マイクロナノバブルによって、微生物活性を高めてアンモニア性窒素1,930ppmを除去率90%以上の条件で処理できた。

また、微生物が活性化されているので、アンモニア性窒素以外の2-アミノエタノールが740ppm含まれているスクラバー排水も、アンモニア含有排水に合流させて処理ができた。その結果、2-アミノエタノールは6ppm (除去率99%)まで処理できた。

5. 経済性

本システムの運転維持費用を算出し、従来の加温触媒分解法との比較結果を表2に示す。

従来法では、排水を加温した後に触媒分解するの



写真2 福山工場 無希釈窒素処理プラント外観

Photo 2 The nitrogen processing plant in Fukuyama factory.

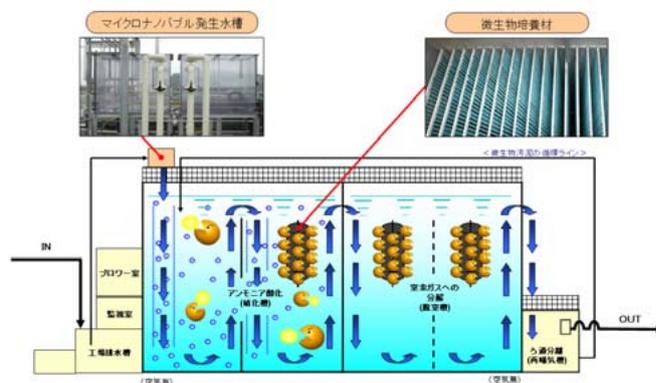


図4 無希釈窒素処理プラント概要図

Fig. 4 Schematic view of the nitrogen processing system without diluting.

で、ランニングコストが本システムと比較して約2倍となっている。

むすび

窒素の総量規制が2004年から開始されたことと、企業の環境取り組みの先進性が求められる時代に至って、省エネルギーでしかもランニングコストが低く環境に優しい排水処理システムが求められている。

本システムは、最新技術であるマイクロナノバブル技術と、シャープが従来から保有していた現像廃液微生物処理技術とを融合させて合理的に構築し、時代のニーズに合わせて開発したものである。

昨年6月15日の新聞発表以来、社外からたくさんの技術問い合わせを頂き、嬉しい悲鳴を上げている。また、今年6月には処理能力160m³/日 (プラント容量約1,700m³) の実用化プラントを建設し、7月から稼働を開始している (写真2, 図4)。

(2006年6月20日受理)