

## 〈特集〉

## 電子産業排水からのリン酸回収

三 輪 昌 之

栗田工業(株) プラント事業本部

(〒 329-0105 栃木県下都賀郡野木町川田五丁山1-1 E-mail: masayuki.miwa@kurita.co.jp)

## 概 要

半導体や液晶ディスプレイパネルの製造工程で排出されるリン酸含有排水の新しい処理技術を紹介する。従来、排水中のリン酸除去は、カルシウムイオンや鉄イオンを加えて難溶性のリン酸化合物を生成させ、固液分離することで行われていたが、多量の汚泥が発生し汚泥中のリン酸回収が困難であった。これに対し、本稿で述べる新技術を用いると、リン酸を濃度 50% 以上の有価物として回収すると共にリン酸含有汚泥を大幅に削減できる。

キーワード：排水処理，廃棄物削減，有価物回収，逆浸透膜，濃縮処理

原稿受付 2009.4.8

EICA: 14(1) 27-30

## 1. はじめに

半導体や液晶ディスプレイパネルなどの電子産業分野では、エッチング液としてリン酸を使用する工程がある。エッチング後の洗浄工程では洗浄液である超純水とエッチング槽から持ち出されたリン酸からなる、リン酸含有排水が排出される。従来リン酸含有排水はカルシウムイオン、鉄イオン等を添加し難溶性のリン酸化合物を生成、固液分離することで処理していた。電子産業分野でエッチング液として利用されるリン酸は濃厚リン酸であるため、リン酸含有排水のリン酸濃度も数千 ppm と高くなっている。従来法ではリン酸濃度に比例して薬剤を多く投入する必要がある上に、投入した薬剤とリン酸が反応し、難溶性の汚泥となるためリン酸由来の汚泥量も多くなる。たとえば、3,000 ppm (mg/l) のリン酸含有排水 100 m<sup>3</sup> を Ca(OH)<sub>2</sub> を用いて処理する場合、370 kg の Ca(OH)<sub>2</sub> を使用し、汚泥が 855 kg (含水率 40% として) 発生する。この汚泥はエネルギーを投入して乾燥する事でリン酸化合物として回収、リン酸原料とすることも出来るが、産業廃棄物として処分されることが多い。いいかえれば従来の処理法は貴重なリン酸資源を同じく資源である鉄やカルシウムを使い汚泥に変え、産業廃棄物として処理費用を支払って廃棄している事になる。液晶ディスプレイパネル製造工程でのリン酸含有排水は不純物が少なく、リン酸濃度も高いため、濃縮し液体のまま濃度 50% 以上のリン酸とする事が出来れば、有価物として回収出来る。上記排水例で、50% リン酸として回収した場合、容量は 0.54 m<sup>3</sup> となり保管・輸送にメリットが大きいだけでなく、リン酸由来の汚泥

はほとんど無くなる。

本稿では従来の化学反応による除去に替わり、分離・濃縮を駆使して液状でリン酸を回収する技術の基本構成と機構、および従来法と比較した利点について説明する。

## 2. 液晶ディスプレイパネル製造排水への適用

液晶ディスプレイパネルは濃厚リン酸を主成分とし硝酸・酢酸を含む混酸でアルミニウム箔をエッチングすることで配線を生成している。ディスプレイパネルは近年大型化が進み、洗浄用超純水使用量、言い換えればエッチング洗浄排水も世代が進む毎に増大している。このため従来法では、処理薬剤、汚泥発生量も増加し、液晶ディスプレイパネル製造向け排水処理で発生する汚泥の 60% 以上がリン酸由来となる。この汚泥を回収し、リン酸原料とした場合でも、保管場所、輸送が課題となる。よって液晶ディスプレイパネル製造工程からの排水には本技術による液体での回収が最適である。

## 3. リン酸回収技術

## 3.1 概略フロー

システムの概略フローを Fig. 1 に示す。

排水に薬剤を注入することなく、エッチング洗浄排水中のリン酸を濃縮リン酸と透過液に分離する。透過液は超純水製造原水として再利用する。50% 以上に濃縮したリン酸はそのままタンクローリーで引き取る。

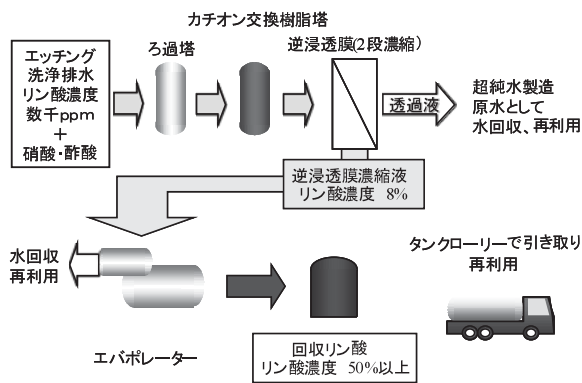


Fig. 1 システム概略フロー

### 3.2 各機器の機能

#### (1) ろ過器

エッチング洗浄排水に含まれる夾雑物を取り除く。排水はエッチング液 + 超純水であり排出直後ではSS成分は存在しない。しかし水槽や配管内においてpH3以下の条件であっても一部糸状菌が繁殖する事があり、装置目詰まりの原因となるのでこれを除去する。Photo 1にpH3以下のリン酸排水中で増殖した糸状菌を示す。

#### (2) カチオン樹脂塔

エッチング洗浄排水中に溶解しているアルミニウムを除去する。エッチング洗浄排水中の主な不純物はエッチング対象であるアルミニウムであり、H型イオン交換樹脂を用いて陽イオンとして存在しているアルミニウムを排水中から取り除くことで回収したリン酸の純度を高める。

#### (3) 逆浸透膜（2段濃縮）

逆浸透膜は本システムの中核であり、単純な濃縮だけではなく、リン酸の高純度化、洗浄排水濃度変化に対する自律調整、水回収など複数の機能を持っているので詳しく説明する。

本システムではpH調整を行わず、低pHのエッチング洗浄排水をそのまま逆浸透膜で処理してリン酸を

濃縮する事が大きな特徴である。逆浸透膜で濃縮を行う場合、低pHでは硝酸・酢酸はほとんど濃縮できず、透過液側に移動する。一方リン酸の透過率は1%以下であるため、リン酸は濃縮されると共に純度が高くなる効果がある。

0.7~2 MPaの運転圧力でリン酸濃度1~2%まで濃縮した後、更に最大運転圧力4 MPaで約8%に濃縮する2段方式としている。1段目濃縮で容積が1/6まで減量されるため、消費電力の大きな2段目高圧ポンプの吐出容量を小さくすることができる。

1段目の逆浸透膜装置は、供給されるエッチング排水中のリン酸濃度が変動しても濃縮液のリン酸濃度をある程度一定に保つ機能がある。これは運転圧力が低いため透過液流量は浸透圧の影響を大きく受けることによる。一定圧力で運転した場合、エッチング洗浄排水中のリン酸濃度が低い時は浸透圧も低く、透過液流量は増加するので、高濃縮倍率となる。濃い場合は逆に透過液流量が少なくなり低濃縮倍率となる。つまり常に運転圧を反映したリン酸濃縮液が得られる。この効果により、エッチング洗浄排水中のリン酸濃度が変動した場合でも、細かい調整は不要となる。Fig. 2に模擬排水原水中のリン酸濃度を变化させた場合の透過液流量変化を示す。原水中のリン酸濃度が高くなることに連動して透過水流量が少なくなる様子が見られる。

また高濃度まで濃縮を行わないため透過液側に漏れ出てくるリン酸濃度は数10 ppm、電気伝導度で60 mS/m程度と低く、超純水製造原水として再利用可能である。

2段目の逆浸透膜では原水が1段目よりさらに低pHであるため、Fig. 3に示すような、能動輸送に似た現象が起こり、透過液側の硝酸濃度が、濃縮液より高くなる現象が見られる。2段目においてもリン酸の透過液への漏洩は1%以下でほとんど透過せずに濃縮される。

2段目の透過液は電気伝導度で400 mS/m程度であり硝酸・酢酸濃度が高いため生物処理の原水とする。

以上の方法で処理すると濃縮液のリン酸濃度は原水

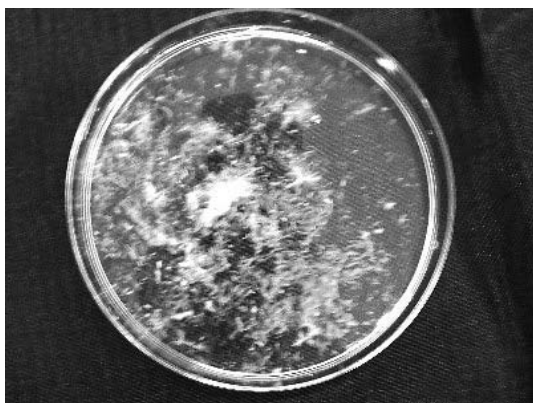
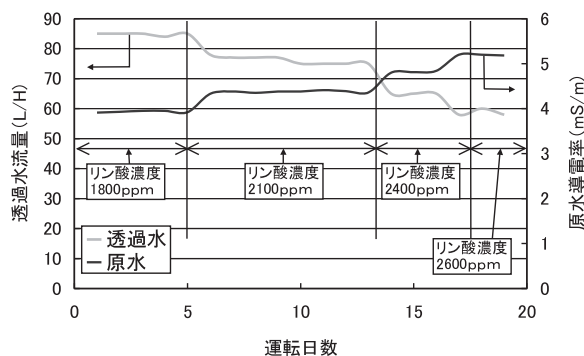


Photo 1 エッチング洗浄排水中の糸状菌

Fig. 2 模擬廃水中のリン酸濃度変化と透過水量（逆浸透膜面積 2 m<sup>2</sup> 運転圧力 1.5 MPa）

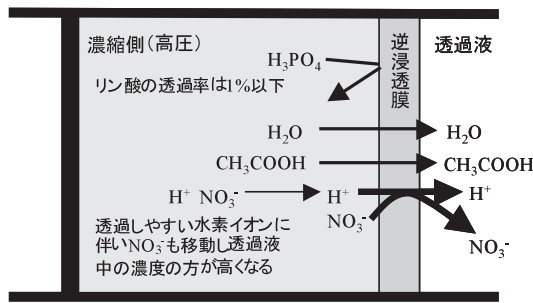


Fig. 3 逆浸透膜内での各成分の挙動

Table 1 模擬排水の濃縮

	模擬排水 原水	逆浸透膜 濃縮水	エバポレーター 濃縮水	濃縮倍率
リン酸濃度	2,500 mg/l	97,300 mg/l	55%	218 倍
硝酸濃度	250 mg/l	19 mg/l	80 mg/l	0.32 倍
酢酸濃度	250 mg/l	200 mg/l	150 mg/l	0.6 倍

の40~60倍となる。一方混合している硝酸と酢酸は透過液側に移動する事で、硝酸濃度は約1/5の濃度となり、酢酸濃度は濃縮前と変わらないため、リン酸の純度は高くなる。

(4) エバポレーター

逆浸透膜で約8%まで濃縮されたリン酸を減圧蒸留し、最終的に50%以上のリン酸とする。この減圧蒸留時にも揮発成分である硝酸・酢酸が凝縮水側に移動するため、50%リン酸中の残留濃度は0.1%以下となる。

小型試験装置で模擬排水を用いた濃縮試験結果をTable 1に示す。

4. 従来法と比較した本技術の特徴

4.1 従来法概略フロー

従来方式であるカルシウムイオン添加の概略フローをFig. 4に示す。

従来方式では洗浄排水にカルシウムイオンを添加し

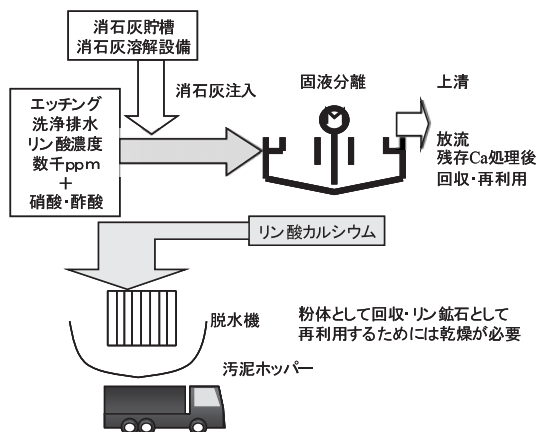


Fig. 4 従来法の概略フロー

リン酸カルシウムを生成、沈降分離する。その後脱水し、汚泥はホッパーに貯蔵後、定期的にトラックで搬出する。

4.2 扱いやすいリン酸溶液として回収する

リン酸は50%以上の濃度であれば有価物として回収可能で、用途によっては、回収リン酸をそのまま利用できる。また、濃縮されているため貯留槽が小容量で、タンクローリー車でそのまま引き取れるため取り扱いが容易である。

洗浄排水(リン酸3,000ppm)を500m<sup>3</sup>/d処理しても50%リン酸としては2.7m<sup>3</sup>であり、貯槽が20m<sup>3</sup>ならば、タンクローリー車で7日に1回の搬出ですむ。一方従来法では、有価物とするためには含水率10%以下までの乾燥が必要であり、脱水機の管理加えて、乾燥機の管理、紛体の貯留が必要となる。

同条件で算出すると1日4,300kgの汚泥を乾燥させ、貯留する必要がある。

4.3 洗浄排水には一切薬品を注入しない

洗浄排水には薬品を注入しない(アルミニウム除去用カチオン樹脂塔の再生薬剤として少量の酸を使用する)ため、日常の薬品管理は大幅に削減できる。

従来法ではカルシウム剤をリン酸濃度に応じて注入するため日常の運転調整、さらに紛体である消石灰を貯留、溶解、薬注する設備の管理が必要である。

4.4 エネルギー効率に優れている

リン酸カルシウム汚泥を乾燥、輸送、リン酸抽出する事に比べて、新方式はエネルギー効率に優れ、CO排出量でおよそ35%削減できる。

4.5 水回収が容易である

カルシウムを注入しないため、処理水にはスケール成分が無い。さらに逆浸透膜を低濃度濃縮と高濃度濃縮の2段としているため、低濃度透過液はそのまま超純水製造原水として利用できる。

4.6 装置運転管理が容易である

薬剤注入調整が不要である他、多少の洗浄排水濃度変化であれば逆浸透膜による自律調整が働くため頻繁に調整する必要が無い。従来法では薬剤注入量調整の他、沈澱槽の汚泥濃度等管理にノウハウが必要である。

5. まとめ

従来の凝集沈殿法に替わり、逆浸透膜の特性を活用して、リン酸含有排水から濃度50%のリン酸を液体で回収する技術を紹介した。特に電子産業分野での排

水は不純物が少なく、濃縮・分離による回収に適している。

従来排水処理技術は放流基準を達成する事が最優先で、資源の回収、運転管理方法、エネルギー効率への配慮は少なかった。今後、液晶ディスプレイパネル等の多量の洗浄水を必要とする産業分野では、排水の特

徴に注目し、放流基準達成と資源回収を両立させる必要が高まると予想される。

本技術は従来からの要素技術、特に水処理分野では用水の脱塩用に使用されている逆浸透膜をリン酸含有排水の濃縮に利用し、資源回収、水回収、省エネルギーを達成できる新しい排水処理技術である。