

# UV酸化による微量有機物の除去

## Removal of Trace Organic Matter with Ultraviolet Oxidation



(環)製品開発室  
知 福 博 行  
Hiroyuki Chifuku

半導体・液晶製造等の電子工業において排水回収を行う場合、回収率を70~80%に高めるためにはTOCが数mg/Lの低濃度有機排水やさらに濃度の高い有機排水の回収が必要となってくる。

UV酸化法は有機物をCO<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>O等にまで酸化分解でき微量有機物の除去に適しているため従来より低濃度有機排水の回収に使用されてきたが、電力消費量が大きいランニングコストの低減が求められている。

本稿ではUV酸化装置の省エネルギーを目的に従来より使用されてきた高圧UVランプに代えて低圧UVランプの適用を検討した。その結果、水温、酸化剤量、攪拌条件を最適化することにより消費エネルギーを50%に削減できることがわかった。

To increase water recovery rate up to 70-80%, even high strength organic wastewater, in addition to low strength wastewater containing several mg TOC per liter, must be recovered in the semiconductor and liquid crystal display manufacturing industry. By decomposing organic matters into CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, etc., the ultraviolet oxidation method is effective in removal of residual trace organic matters. But the method consumes considerable electric power causing high running cost. An application of low-pressure mercury lamp, instead of high-pressure mercury lamp was studied for energy saving. The study demonstrated 50% reduction of power under optimum operating conditions such as water temperature, oxidizing agent, and agitating conditions.

### Key Words :

半 導 体  
液 晶  
T O C  
U V 酸 化  
低 圧 U V ラ ン プ  
高 圧 U V ラ ン プ

Semiconductor  
Liquid crystal display  
TOC  
Ultraviolet oxidation  
Low-pressure mercury lamp  
High-pressure mercury lamp

### まえがき

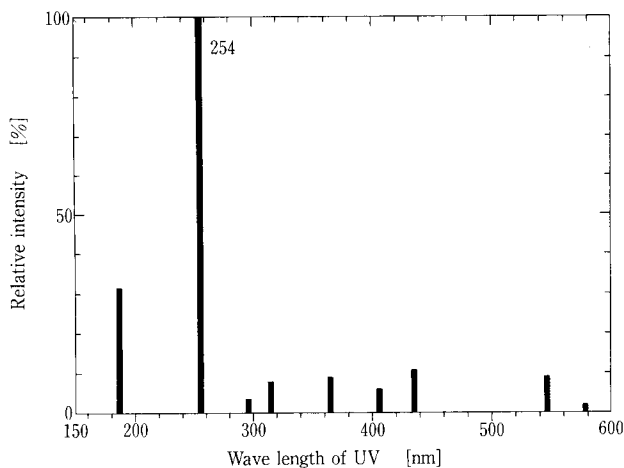
半導体・液晶製造等の電子工業においては廃棄物の削減や排水の回収が進められているがこれらの工場では排水の分別収集を適切に行うことにより、経済的にセミクロズド化を実施することが可能である。<sup>1)</sup>

回収は低濃度無機排水から始めるケースが多いが、回収率を70~80%に高めるためにはTOC濃度が数mg/Lの低濃度有機排水やさらに濃度の高い有機排水の回収も<sup>2)</sup>不可欠となってくる。しかし、有機排水を回収する場合には、設備コストやランニングコストが低濃度無機排水の場合より割高になることが多く、コストと回収のメリットを十分

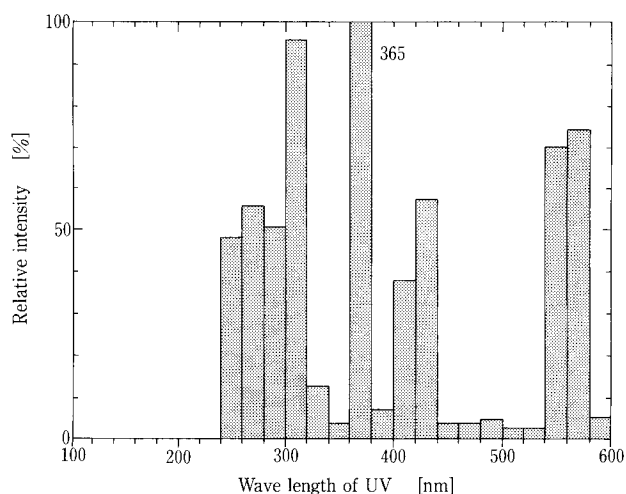
に検討する必要がある。

低濃度有機排水の成分としてはIPA、メタノール、アセトン、TMAH、DMSO、フェノール、酢酸、界面活性剤等がある。これらの有機物の中にはRO膜(逆浸透膜)やイオン交換樹脂により除去できるものもあるが、膜や樹脂へのファウリングの危険性がある。また濃縮液や再生廃液中へ有機物が濃縮されるためこの廃液の処理が必要となる場合もある。そのため有機物をCO<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>O等にまで酸化分解できるUV酸化処理や生物処理が採用されるケースが多い。

このUV酸化処理には高圧UVランプを使用する高圧



第 1 図 低圧 UV ランプのスペクトル分布  
Fig. 1 Spectral distribution of low-pressure mercury lamp



第 2 図 高圧 UV ランプのスペクトル分布  
Fig. 2 Spectral distribution of high-pressure mercury lamp

UV 酸化法と低圧 UV ランプを使用する低圧 UV 酸化法の 2 種類がある。低圧 UV ランプは高圧 UV ランプと比較して発光効率は良いが 100 W 程度のものでしか製作されておらず、そのためランプ本数が高圧ランプに比べ非常に多くなり、これまで排水回収では使用されていなかった。しかし最近では数百 W 以上の高出力低圧 UV ランプが製造されるようになり、低濃度有機排水への適用が可能となってきた。

本稿ではこの高出力低圧 UV ランプを低濃度有機排水の回収に使用することを検討したのでその結果について報告する。

## 1. UV 酸化処理について

### 1.1 紫外線の分類

UV (Ultraviolet : 紫外線) とは X 線と可視光線との間の約 100~400 nm の波長域を総称したものである。UV はその作用によりさらに 320~400 nm の UV-A (色素沈着, 光化学作用), 280~320 nm の UV-B (ビタミン生成, 紅斑の生成), 180~280 nm の UV-C (殺菌作用) に分類されている。

### 1.2 UV ランプの種類と特徴

UV ランプは基本的には水銀ランプの一種でありランプ内の水銀蒸気圧で高圧ランプ, 低圧ランプに分けられている。高圧 UV ランプはランプ内の水銀蒸気圧が 1~10 atm, 低圧 UV ランプで 0.01 mmHg 程度である。また放射される波長分布は封入されている水銀蒸気圧により変化し, 特徴的な輝線部を有している。第 1 図に本実験で使用した低圧 UV ランプのスペクトル分布を, 第 2 図に高圧 UV ランプのスペクトル分布の例を示した。

低圧 UV ランプでは 185 nm (オゾン線), 254 nm (殺菌線) の出力が大きく, 水分子に作用しヒドロキシラジカルを生成するため, 数十  $\mu\text{g/L}$  濃度の TOC であれば過酸化水素を添加せずに酸化分解することができる。このため低圧 UV ランプは 2 次純水装置等で TOC 除去・殺菌装置として使用されている。

高圧 UV ランプのスペクトルは連続に近く, また 185 nm のスペクトルは認められない。単独では酸化作用が極めて

第 1 表 結合解離エネルギー

Table.1 Bond dissociation energy

Bond	Dissociation energy kcal/mol	Bond	Dissociation energy kcal/mol
C-C	82.6	C=O aldehydes	176
C=C	145.8	C=O ketones	179
C-Cl	81	C-H	98.7
C-F	116	N-H NH <sub>3</sub>	102.2
C-N	72.8	S-O	119
C=N	147	N=O	162

弱いため, 過酸化水素等の光増感剤を併用する。低圧 UV ランプより発光効率は悪いが数十 kW の大容量のランプが製作できるため, 排水回収で用いられることが多い。

### 1.3 酸化分解の機構

有機物の酸化分解には次の 2 つのメカニズムが関与している。

- ① UV の持つエネルギーにより直接有機物内の結合を開裂する。
- ② 185 nm の UV は (1) 式のように H<sub>2</sub>O よりヒドロキシラジカル ( $\cdot\text{OH}$ ) を生成し, これが有機物を酸化分解する。



$\nu$  は振動数である。

光のもつエネルギーは波長  $\lambda$  に反比例し, 次式で示される。

$$E = N \cdot h \cdot c / \lambda$$

$E$  : 光子 1 mol のエネルギー

$h$  : プランクの定数  $6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{sec}$

$c$  : 光速  $2.998 \times 10^8 \text{ m/sec}$

$N$  : アボガドロ数  $6.022 \times 10^{23} / \text{mol}$

第2表 実験装置の仕様

Table.2 Specifications of the test unit

Item	Specification
Low-pressure mercury lamp	670 W
High-pressure mercury lamp	1 kW
Reactor	SUS304 900mm φ × 1500mmH 890 L

Jをkcalに、λをnmに換算すると

$$E = 2.859 \times 10^4 \text{ kcal} / \lambda$$

例えば185 nmでは  $E=155 \text{ kcal/mol}$ 、254 nmでは  $113 \text{ kcal/mol}$ 、365 nmでは  $78.3 \text{ kcal/mol}$  である。

分子の結合を開裂させるのに必要な結合解離エネルギーの例を第1表に示した。365 nmでは難しいが185 nmでは殆どの結合を開裂することができる。

このため185 nmの放射が殆ど無い高圧UVランプでは光増感剤として過酸化水素を添加する。また、数mg/LのTOCを含む排水の処理に低圧UVランプを適用する場合にはヒドロキシラジカルの生成能力が不足するため、高圧UVランプと同様に過酸化水素の添加が必要となる。過酸化水素からヒドロキシラジカルが生成する反応を(2)式に示した。



このようにして生成させたヒドロキシラジカルは2.8 Vという高い酸化ポテンシャルを持っている。これはオゾンの2.07 Vと比較しても高く、フッ素の3.06 Vに近い強い酸化力をもっているためUV酸化の効率を高めるのに有効である。

## 2. 低圧UVランプの特性

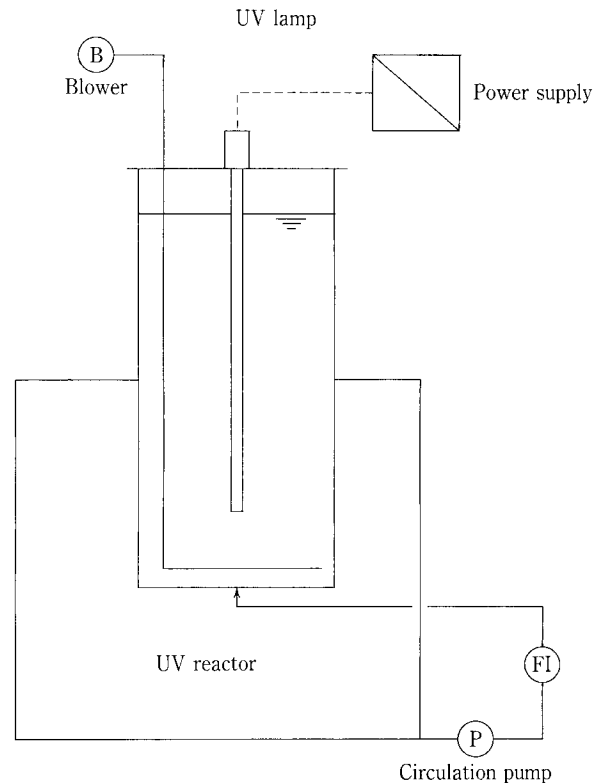
### 2.1 実験装置

実験装置のフローを第3図に、機器の仕様を第2表に示した。実験は模擬排水について回分法で行い、比較のために高圧UVランプについても実施した。反応槽はSUS304で製作し内面はバフ仕上げとなっている。槽内の攪拌は空気攪拌とポンプ循環を併用しており、トレーサーを投入して混合状態を調べた結果約3分間の攪拌で槽内は均一に混合されていた。

低圧UVランプは高出力型の670 Wのものを使用した。このランプはジャケット管を使用せず、ランプ本体が直接反応液と接する直浸型である。このためジャケット管によるUVの減衰が無く、またジャケット管内への窒素ガスの供給が不要であるため構造が簡単になっている。

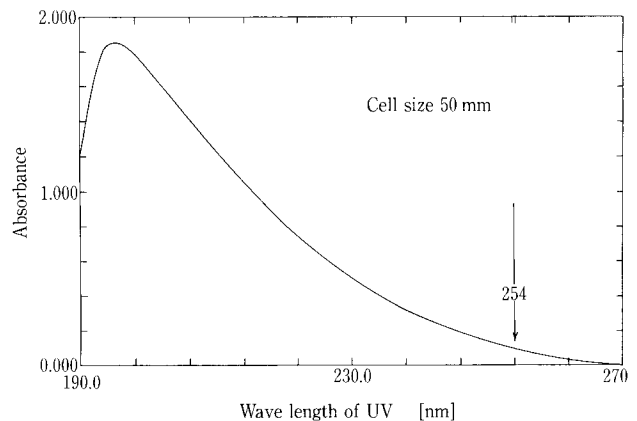
実験に使用した模擬排水は純水に試薬を溶解して調整した。IPAを評価の基準としたが、この他メタノール、アセトン、TMAHについても実験をおこなった。実験結果はUV酸化分解反応を1次反応に近似し反応速度定数  $k(1/h)$  を求め、この大小にて評価した。

過酸化水素の添加量は各有機成分のTh-TOD(理論全酸素要求量)をもとに決定した。



第3図 実験装置フロー

Fig. 3 Schematic diagram of UV oxidation test

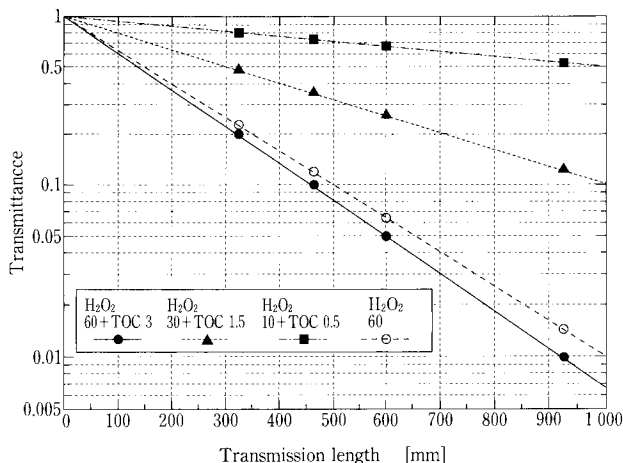


第4図 吸収スペクトル(過酸化水素60mg/L+IPA TOC3mg/L)  
Fig. 4 Absorption spectrum (Peroxide 60mg/L+IPA TOC 3mg/L)

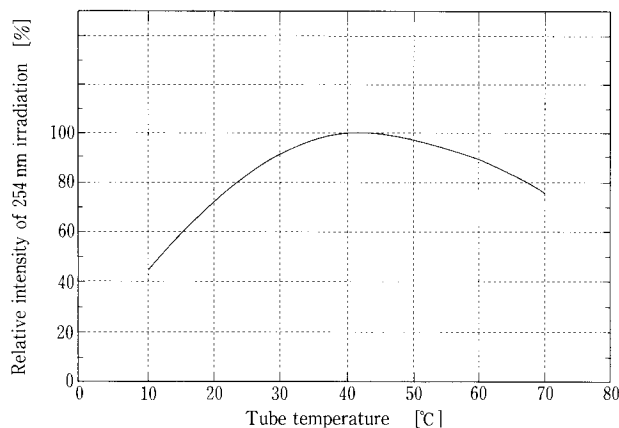
### 2.2 紫外線の透過特性

反応槽内で効率良くヒドロキシラジカルを生成させ、有機物の酸化を進めるためには液全体にUVを照射する必要があるが、UV領域は過酸化水素や有機物等に吸収され易いため被処理液のUV透過特性を把握する必要がある。

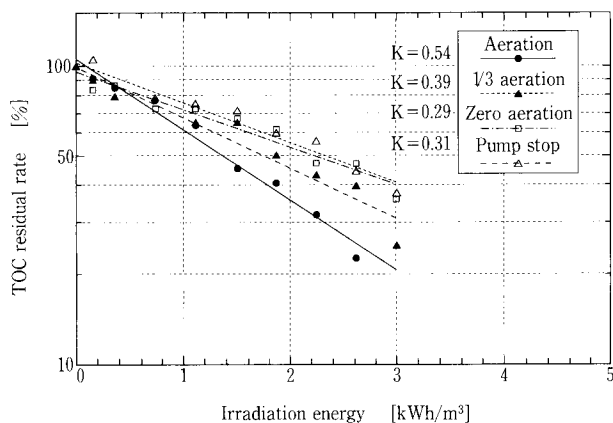
第4図はIPAを純水にTOCで3 mg/L溶解し、さらに過酸化水素を60 mg/L添加したものについて190 nmから270 nmの波長の吸光度を測定したものである。おおよそ195 nmに最大値を持っているが、254 nmでも吸光度が0.108



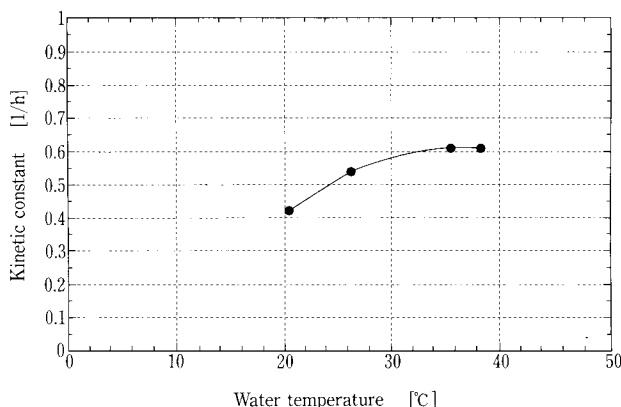
第 5 図 UV 254 nm の透過特性  
Fig. 5 Transmittance of UV 254 nm



第 7 図 低圧 UV ランプの温度特性  
Fig. 7 Temperature dependency of low-pressure mercury lamp



第 6 図 攪拌の効果  
Fig. 6 Effect of mixing



第 8 図 水温の影響  
Fig. 8 Effect of water temperature

ある。185 nm における吸光度は測定していないが補外すると 1 程度となる。

このようにして得られた吸光度を用い(3)に示した Lambert-Beer の式によって任意の透過距離における透過率を算出した結果を第 5 図に示した。

$$-\log(I/I_0) = A_s = \beta \cdot C \cdot l \quad (3)$$

$I/I_0$  : 透過率  
 $A_s$  : 吸光度  
 $\beta$  : 吸収係数  
 $C$  : 対象物質の濃度  
 $l$  : 液深

第 5 図では分解途中の状況を想定し、有機物濃度、過酸化水素濃度の組み合わせを 3 段階に変化させているが、両者の濃度が高い場合には透過率が非常に悪く、ランプ中心より 450 mm 離れると UV の強度が 1/10 に低下する。また同図は光束が平行の場合であるが、実際の UV ランプでは

360 度全周に放射されるため透過距離の比に反比例し、さらに減衰は大きくなる。

同図中に 60 mg/L の過酸化水素についての計算値を併記した。この比較より過酸化水素 60 mg/L に IPA を TOC で 3 mg/L 添加した液の 254 nm UV の吸収は殆どが過酸化水素によるものと考えられる。

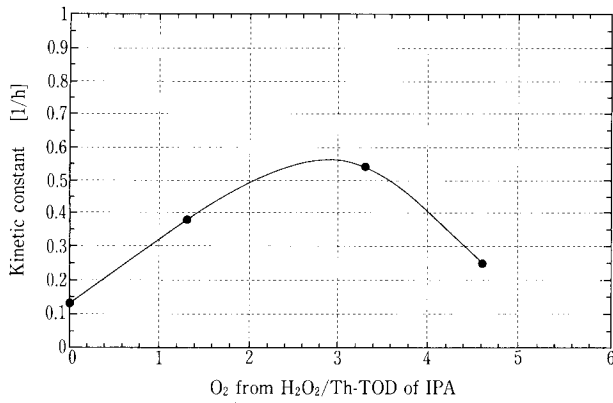
185 nm の UV について透過率を計算すると被処理水を 50 mm 透過すると 10 % に、100 mm 透過すると 1 % にまで減衰することになり、透過は殆ど期待できないものと思われる。

以上より特に反応開始初期の過酸化水素の濃度が高い部分では攪拌が重要である。また有機物濃度が高くなると、過酸化水素の添加量も増えるため効率が低下してくることが予想される。

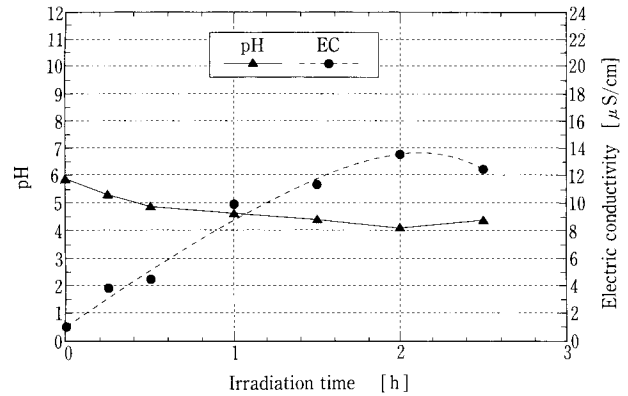
### 2.3 攪拌の効果

反応槽内は空気攪拌、ポンプ循環による攪拌を行っており、この攪拌強度を変化させた。

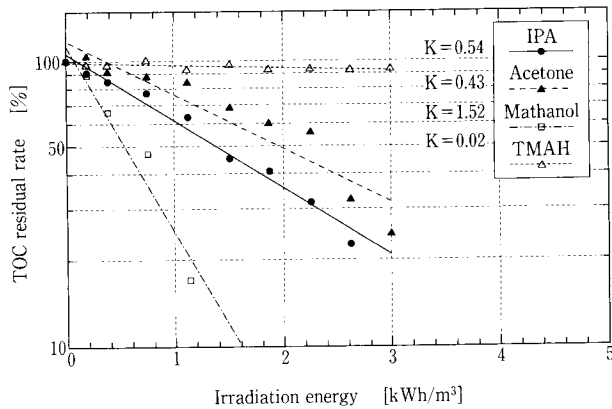
IPA を TOC で 2.5~4 mg/L、過酸化水素を Th-TOD の 2~



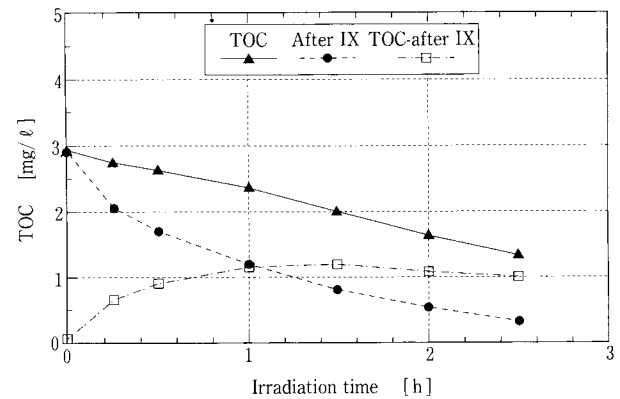
第 9 図 過酸化水素濃度の影響  
Fig. 9 Effect of peroxide concentration



第 11 図 IPA の UV 酸化 pH, EC  
Fig. 11 UV oxidation of IPA pH, EC



第 10 図 有機物の分解性  
Fig. 10 Degradability of organic matters



第 12 図 IPA の UV 酸化 TOC  
Fig. 12 UV oxidation of IPA TOC

3 倍添加し、攪拌強度を変化させた結果を第 6 図に示した。空気攪拌及びポンプ循環のある場合が最も反応速度が速く、空気攪拌量を 1/3 に低減すると  $k$  は 72 % に減少する。空気攪拌単独、ポンプ循環単独では  $k$  はほぼ等しく、本結果では両者はほぼ同程度に寄与していた。

#### 2. 4 温度特性

低圧 UV ランプではその水銀蒸気圧によって UV の放射強度が変化する。水銀蒸気圧は管内温度にほぼ依存するため結果的には UV 254 nm では 30~40 °C 付近で放射強度が最大になると言われている。

本実験で使用した低圧 UV ランプはジャケット管を使用せず被処理水にランプが接しているため、被処理水の水温の影響を受けることになる。第 7 図に低圧 UV ランプの一般的な温度特性を<sup>3)</sup> 第 8 図に本実験で水温を 20.3~38.5 °C まで変化させた場合の  $k$  の変化を示した。この結果でも 35~40 °C 付近に最大値を持っており、この時の  $k$  の値は 20 °C の時と比較して 1.5 倍となった。この値の中には温度上昇による反応速度そのものの増加も含まれているが、35 °C 程度で温度コントロールすることは有効と考えられる。

#### 2. 5 過酸化水素濃度の影響

過酸化水素の添加量は有機物の Th-TOD をもとに決定するが、反応中に UV によって自己分解するため Th-TOD より過剰に添加しなければならない。しかし過酸化水素自身も UV を吸収するため透過率を低下させるので、過酸化水素の添加量を増加させて行くと正の効果と負の効果が加算され反応速度を最大にするような濃度が存在することになる。

第 9 図に IPA の TOC を 2.2~2.87 mg/L とし、過酸化水素からの O<sub>2</sub> 量の Th-TOD に対する倍率を 0~4.6 (過酸化水素濃度として 0~112 mg/L) に振った場合の  $k$  の変化を示した。 $k$  の値は添加倍率が 2.5~3 倍では最大となり、さらに添加倍率を増加させると急激に低下した。

また低圧 UV ランプでは 185 nm を放射するため、過酸化水素を添加しない場合でも若干の反応が見られた。

#### 2. 6 有機物の分解性

IPA, アセトン, メタノール, TMAH について TOC 2.2~2.9 mg/L, 過酸化水素の添加倍率 2.8~3.3 倍, 水温 24.3~27.1 °C の条件で試験した。第 10 図に示したように TMAH は非常に分解速度が遅く、逆にメタノールは分解速度が早かった。これらの有機物の酸化分解は直接 CO<sub>2</sub> や H<sub>2</sub>O ま

