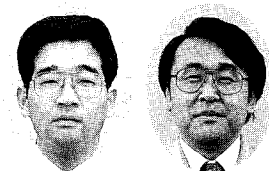


# 固定床式生物処理による低濃度有機排水の回収

## Low Strength Organic Wastewater Recovery by Fixed Bed Biological Treatment



(環)製品開発室  
杉 澤 政 宣  
Masanori Sugisawa  
知 福 博 行  
Hiroyuki Chifuku

半導体及び液晶製造工程から排出される低濃度有機排水の再利用について検討した。消費エネルギーを低減するためには、効率的な TOC 分解法が重要である。このため球状活性炭を使用した固定床式生物処理と膜を組み合わせたシステムについて検討を行った。実排水を使用したパイロットテストで TOC 除去率 90 % 以上を得、ランニングコストは低圧 UV 酸化処理装置と比較して1/5となった。この高除去率は一時停止や逆洗工程後でも短時間で回復できた。

Reclamation of wastewater having low strength of TOC discharged from semiconductor or liquid crystal manufacturing process was investigated.

In order to reduce energy consumption it is important to adopt effective TOC composition method. A fixed bed biological treatment using spherical activated carbon and membrane unit were combined for this purpose. Tests of the pilot scale system using actual wastewater achieved TOC removal ratio of more than 90 %, with operating cost down to 1/5 compared to the low pressure UV oxidization method. The high recovery rate was restored in a short time even after a temporary shutdown or backwash process.

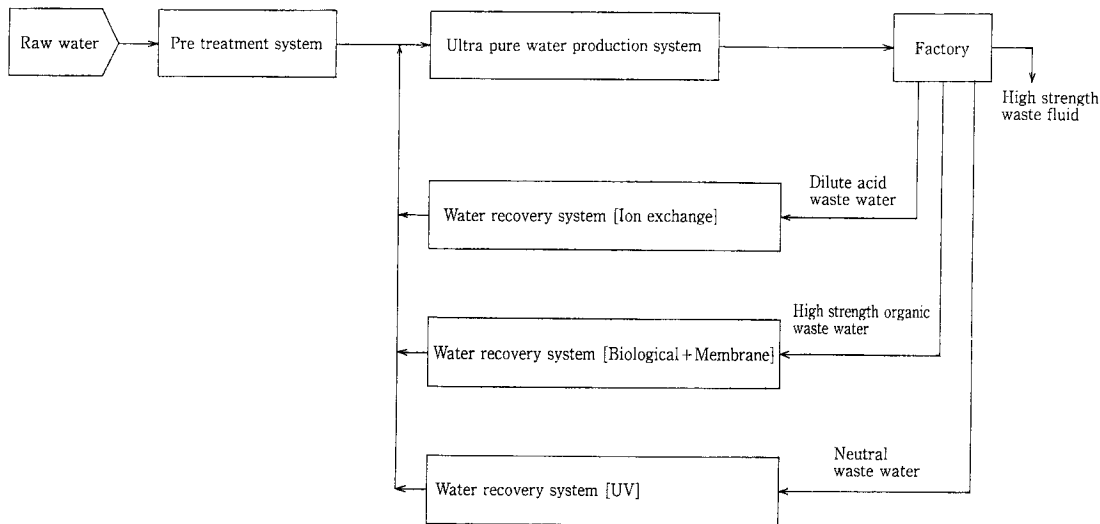
### Key Words :

半 導 体	Semiconductor
液 晶	Liquid crystal display
T O C	Total Organic Carbon
固定床式生物処理	Fixed bed biological treatment
流動床式生物処理	Fluidized bed biological treatment
球 状 活 性 炭	Spherical activated carbon
低濃度有機排水	Low strength organic wastewater
低 圧 UV ランプ	Low-pressure mercury lamp
高 圧 UV ランプ	High-pressure mercury lamp

### まえがき

半導体・液晶製品等の電子工業においては工場内の排水を適切に分別収集を行い、回収・再利用することでセミクローズ化し廃棄物の低減が図られてい

る。通常は無機排水から回収を始めることが多いが、回収率を70~80%に高めるためには、有機排水の回収も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無機排水を回収する場合と比較して回



第1図 水の回収フロー  
Fig. 1 Schematic diagram of water recovery system

収コストが割高になることが多く、コストの低減が求められている。

高濃度の有機排水の回収には経済的に有利な生物処理が採用されているが、TOC濃度が数 mg/L 程度の低濃度の有機排水に対しては生物処理が難しいため、従来から UV ランプによる処理が採用されている。

この UV ランプによる処理に関連し、低圧 UV ランプの使用により消費エネルギーは従来使用されている高圧 UV ランプの 50% に低減できることについては、すでに報告している。<sup>1)</sup>

本報では、低圧 UV ランプよりさらに消費エネルギーの少ない処理装置である生物処理を低濃度の有機排水に対して適用した結果を報告する。

## 1. 電子工場の排水回収

電子工場では基板のエッチング、薬液洗浄、リンス洗浄工程等で大量の超純水が使用され、その結果有機及び無機の薬品を含んだ大量の排水が排出されるため回収再利用が必須となっている。電子工場における排水の発生及び回収のフローを第1図に示す。一般的には、まず工業用水（原水）を前処理装置で濁質を取除いた後に一次純水装置と二次純水装置から構成される超純水装置で処理して超純水を製造する。この超純水は、製造工程の主に洗浄ラインで使用された後、回収の対象となる希酸系排水、高濃度有機排水、低濃度有機排水（中性系排水）の3種類の排水とそれ以外に分別排出される濃厚廃液となる。

希酸系排水はエッチング後のリンス工程等から排

出される無機の酸を含む排水でありイオン交換装置等により処理回収される。高濃度有機排水はレジストの剥離後の洗浄工程等から生ずる濃度の高い排水であり TOC 濃度としては数百 mg/L 程度で、生物処理と膜処理等で処理される。低濃度有機排水は、希薄な洗浄液などで、主成分は、IPA、メタノール、アセトン、TMAH、DMSO、フェノール、酢酸、界面活性剤等である。TOC 濃度としては数 mg/L 程度である。現在この低濃度有機排水は UV 酸化装置等で処理されている。

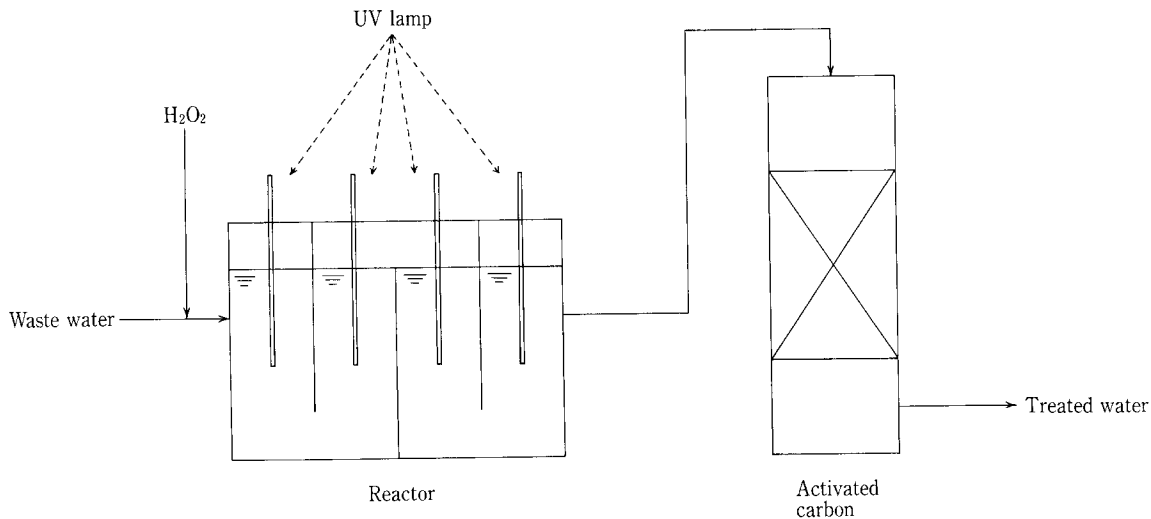
## 2. 低濃度有機排水に対する TOC 処理技術について

### 2.1 UV 酸化方式

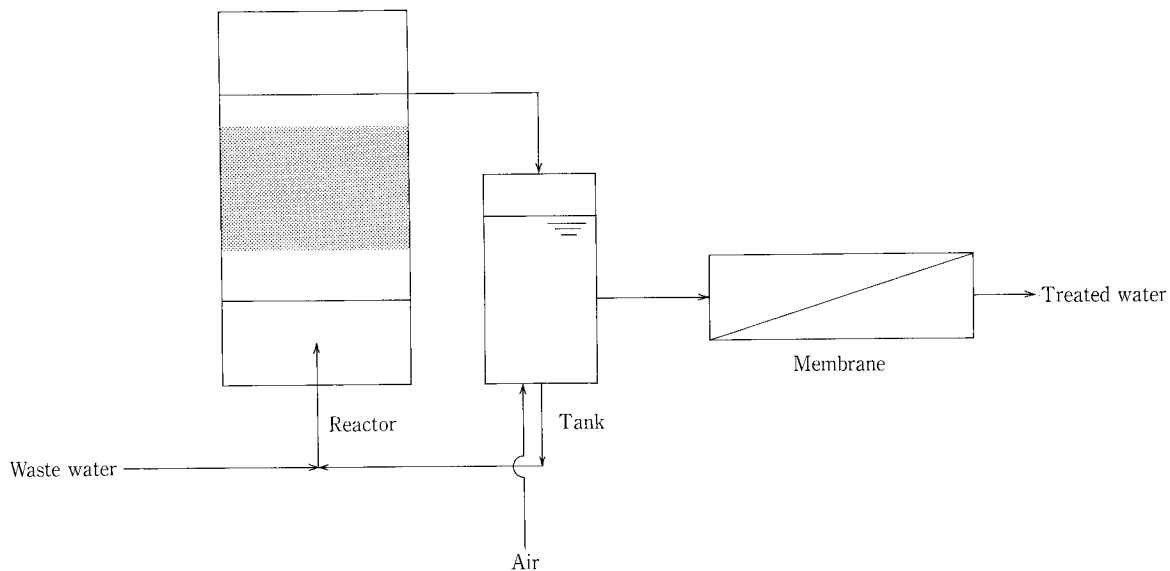
紫外線を照射することにより TOC 成分を酸化分解する技術であり、ランプ内の水銀蒸気圧の違いにより高圧 UV ランプと低圧 UV ランプに区別される。低圧 UV ランプの水銀蒸気圧は 0.01 mmHg 程度でありスペクトルは 185 nm と 254 nm の出力が大きい。高圧 UV ランプの水銀蒸気圧は 1~10 atm で、スペクトルは 240 nm 以上であり低圧 UV と異なり 185 nm の出力はなく 254 nm の出力も低い。

UV 酸化方式による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、 $H_2O$  からヒドロキシラジカル ( $\cdot OH$ ) を生成し、これが有機物を酸化分解する。



第2図 UV酸化装置フロー  
Fig. 2 Schematic diagram of UV oxidation



第3図 流動床式生物処理装置フロー  
Fig. 3 Schematic diagram of fluidized-bed type biological treatment

UV酸化装置のフローを第2図に示す。基本的には処理対象液を反応槽に導入しUVを照射するだけであるが、高圧UVランプの場合、低圧UVランプと異なり185nmの放射がほとんど無いため( $\cdot\text{OH}$ )の生成がないので光増感剤として過酸化水素を添加する。

また数mg/LのTOCを含む排水に低圧UVランプを適用する場合にも、( $\cdot\text{OH}$ )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になる。また過酸化水素を添加した場合には余剰の過酸化水素を分解除去するために活性炭による後処理が必要になる。<sup>(\*)</sup>

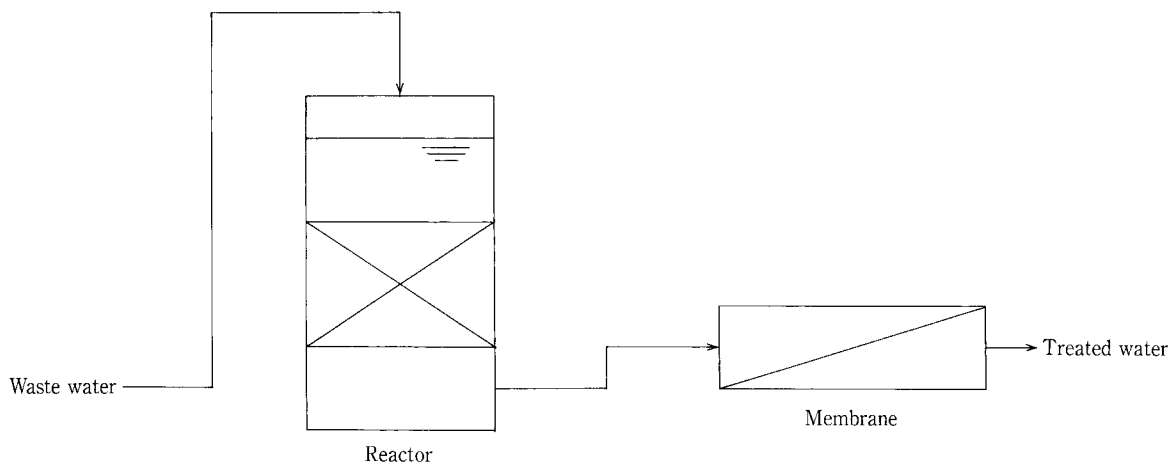
## 2.2 流動床式生物処理方式

担体に生物を付着させ、処理対象液を上向流で通水し担体を流動させ、排水中のTOC成分を担体に付着させた生物に接触させて除去する。流出した菌体等の固形物は次工程の膜装置等で除去するシステムである。社内試験の結果では、担体としては粒状活性炭が適しており、TOC除去率90%以上が得られたが、活性炭の微細化や流出が認められた。

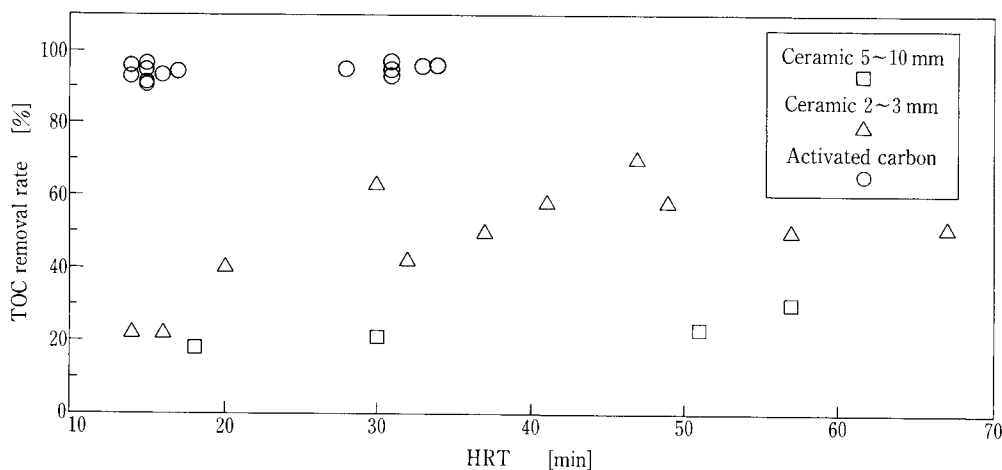
第3図に流動床式生物処理装置のフローを示す。

## 2.3 固定床式生物処理方式

一定の粒径を持った担体に生物を付着させ、下向流で処理対象液を通水し、排水中のTOC成分を生



第4図 固定床式生物処理装置フロー  
Fig. 4 Schematic diagram of fixed-bed type biological treatment



第5図 HRTとTOC除去率の関係  
Fig. 5 Relationship between HRT and TOC removal rate (HRT:Hydraulic Retention Time)

第1表 使用原水(模擬排水)組成  
Table 1 Composition of artificial waste water

Substance	TOC ratio(%)	Concentration (mg/L)
TOC	—	3
IPA	50	2.5
Methanol	40	3.2
Acetone	10	0.48
K	—	1.0
Ca	—	1.0
Cg	—	1.0
Mn	—	0.1
Cu	—	0.1
Fe	—	0.05
Zn	—	0.1

物により除去し、流出した菌体等を膜装置等で除去する方式である。

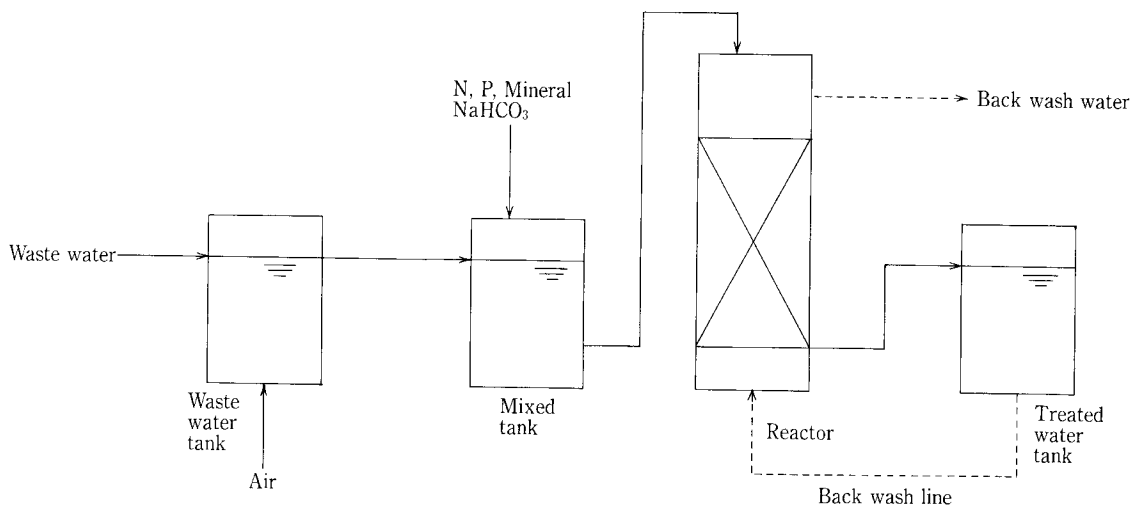
この方式は粒状活性炭を使用した流動床式の場合と異なり活性炭の微細化や流出がなく、そのため後処理である膜処理装置での目詰りによる透過水量の低下が起こり難く、洗浄頻度も少ない。固定床式生物処理装置のフローを第4図に示す。

固定床式と流動床式の選定については、前項で述べた理由から微細活性炭の流出がない固定床式とした。

### 3. 試験結果

#### 3.1 使用担体の選定

被処理液として、第1表に示す組成の模擬廃液を使用して次の3種類の担体での処理性能の違い及び菌体付着数の違いを調査し使用する担体を決定した。なお模擬廃液にはTOC濃度に対して5%の窒素と



第6図 試験装置フロー  
Fig. 6 Schematic diagram of test equipment

1%のリンを添加した。  
試験装置は直径150 mm、高さ2000 mmの透明カラムを用いた。

使用担体 (3種類)

材質	粒径 (mm)
セラミック	5 ~ 10
セラミック	2 ~ 3
球状活性炭	1.3~1.6

各担体を使用した場合の滞留時間と除去率の関係を第5図に示す。結果はセラミックの担体は粒径5~10 mmのものでは滞留時間50分で TOC 除去率約20%, 粒径2~3 mmのもので TOC 除去率約60%であった。これに対して球状活性炭の場合は滞留時間14~34分で TOC 除去率90%以上であった。このことから担体は球状活性炭を使用することに決定した。なお各担体の菌体付着数は第2表に示す通りであり各担体間での菌体数の付着数は球状活性炭が一番多かった。具体的には PGY 培地の場合、直径5~10 mmのセラミックの約7倍、直径2~3 mmのセラミックの約2.6倍であり、R2A 培地においても各々約4.3倍、6.7倍であった。

3.2 実排水による試験結果

連続運転の安定性、排水濃度の変化等の影響を確認するため直径300 mm、高さ3800 mmのパイロット装置により実排水を使用して試験を実施した。

第6図に装置のフローを写真1に装置の外観を示す。試験期間中の実排水の TOC 濃度は2.3~2.9 mg/Lであった。

第2表 担体への菌体付着数  
Table 2 Count of bacteria on media

Kind of media	Bacteria (cfu/ml · elements)	
	PGY	R2A
Ceramic (5~10 mm)	$1.4 \times 10^6$	$1.4 \times 10^6$
Ceramic (2~3 mm)	$3.8 \times 10^6$	$8.9 \times 10^5$
Activated Carbon	$9.7 \times 10^6$	$6.0 \times 10^6$

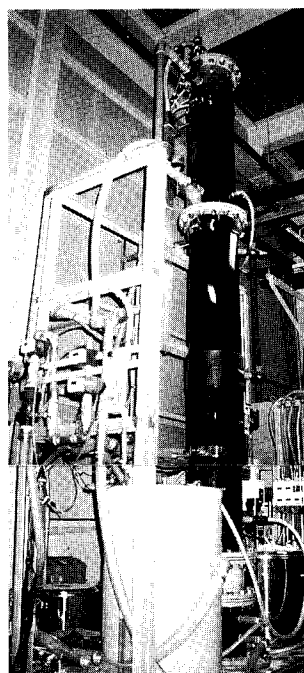
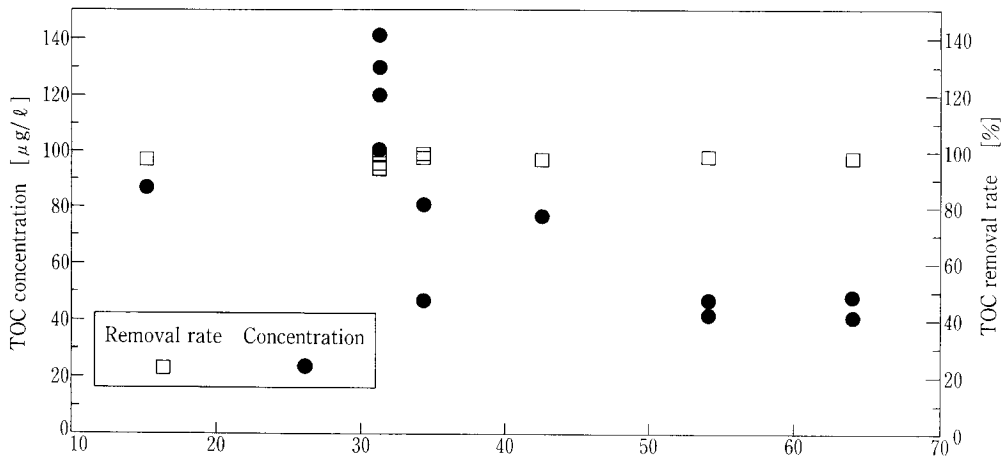
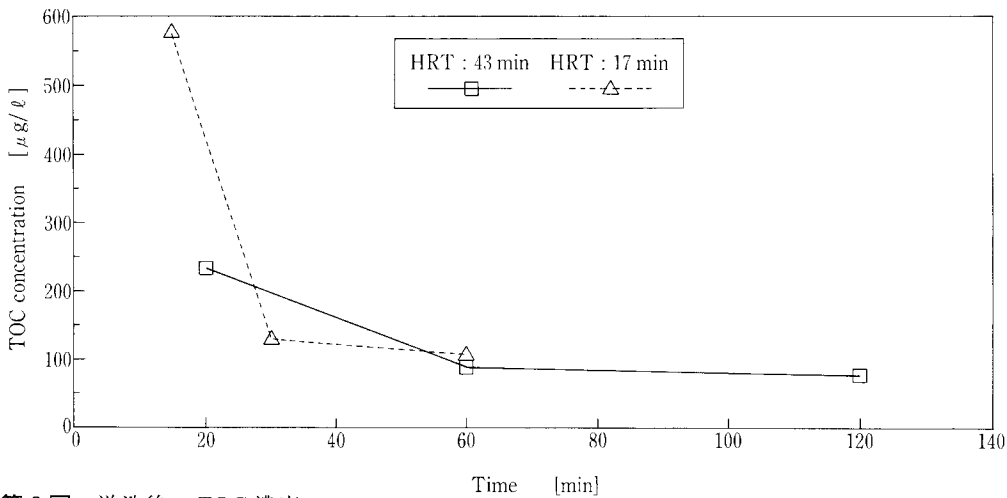


写真1 試験装置  
Photo.1 Test equipment



第7図 HRTとTOC濃度と除去率の関係  
 Fig. 7 Relationship between HRT and concentration and removal rate of TOC  
 (HRT:Hydraulic Retention Time)



第8図 逆洗後のTOC濃度  
 Fig. 8 TOC concentration after back wash

滞留時間とTOC除去率、処理水中のTOC濃度を第7図に示す。TOC除去率は、滞留時間15～65分まででいずれも90%以上であった。また処理水中のTOC濃度は滞留時間30分では100～140 μg/L、60分では40～50 μg/Lであった。

### 3. 3 装置停止後の再起動および逆洗後の処理水質の経時変化について

実装置の場合、装置を一時停止した後に処理水が安定するまでの時間と、逆洗後に水質が安定するまでの時間は運転管理上重要な問題となってくるため、故意に装置を一時停止し、再度通水した場合の水質と逆洗終了後の水質の変化も確認した。

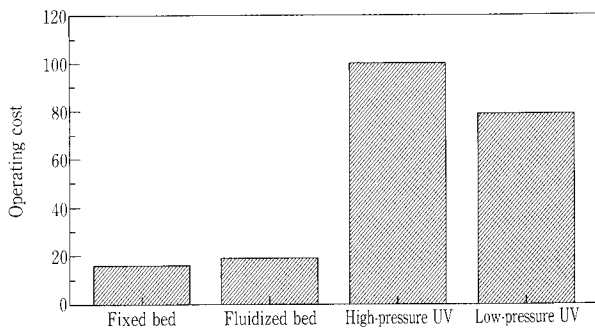
一時停止後の立上げ試験において停止前の処理水は滞留時間64分でTOC濃度48.4 μg/L、TOC除去率98.1%であった。一週間装置を停止した後通水

を再開した場合、滞留時間が64分の条件で通水再開後3時間でのTOC濃度は128 μg/L、除去率は、93.6%と良好であり一週間程度の装置停止ならば、通水後3時間以内で立上ることが確認できた。

逆洗後の処理水質の経時変化について第8図に示す。滞留時間43分の場合には逆洗後60分から、滞留時間17分の場合には逆洗後30分から水質が安定している。すなわち逆洗を行った場合滞留時間の1.4～1.8倍の時間で処理水質は安定した。

### 4. 菌の種類について

今回の試験に使用した球状活性炭の一部から、菌を単離培養し電子顕微鏡写真を撮影した。菌の種類は *Pseudomonas diminuta* であり、この菌は超純水中でも生息することができる種に属するものであり、貧栄養下でも繁殖をすることができる。



第9図 ランニングコスト比較  
Fig. 9 Comparison of operating cost

写真2に電子顕微鏡写真を示す。

### 5. 各種 TOC 除去装置の経済比較

有機排水回収を行う場合の回収にかかるコストを固定床式生物処理方式、流動床式生物処理方式、高圧 UV 酸化方式、低圧 UV 酸化方式の4つについて比較した。

第9図に高圧 UV 酸化方式のランニングコストを100とした場合の各処理方式でのランニングコストについて示す。

生物処理方式は UV 酸化方式と比較して、ランニングコストが安く、おなじ生物処理方式でも固定床式のランニングコストは流動床式の85%である。これは流動床方式の場合担体を流動させるために一定以上の流速を必要とするための動力を要するためである。また、固定床式生物処理方式のランニングコストは高圧 UV 方式と比較すると約1/6、低圧 UV 方式と比較すると約1/5となった。

#### むすび

今回の試験検討によって固定床式生物処理方式について次のことが確認できた。

- 1) 担体として球状活性炭はセラミックより高い TOC 除去率が得られた。
- 2) TOC濃度約 3 mg/Lの実排水を処理した場合、

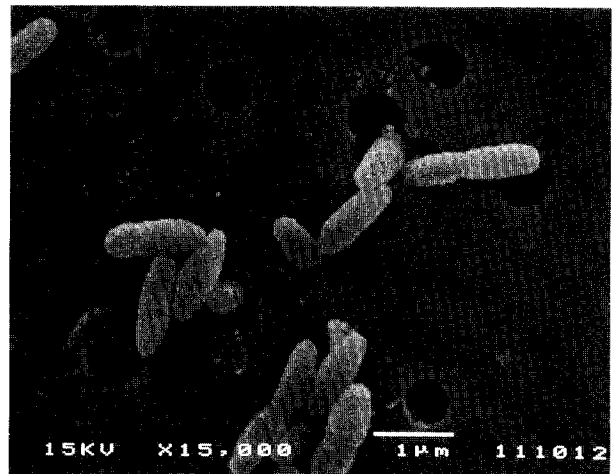


写真2 *Pseudomonas diminuta*の電子顕微鏡写真  
Photo.2 SEM of *Pseudomonas diminuta*

滞留時間15~65分においていずれも TOC 除去率90%以上であった。

また処理水の TOC 濃度は、滞留時間30分では 100~140 µg/L、60分では40~50 µg/Lであった。

- 3) 装置を7日間停止した後でも、3時間以内に立上げができた。
- 4) 逆洗後、充填した担体の1.4~1.8倍量の排水を通水すれば定常状態の処理水質になった。
- 5) TOC 分解菌は *Pseudomonas diminuta* であった。
- 6) ランニングコストは高圧 UV 酸化方式と比較して約1/6、低圧 UV 酸化方式と比較して1/5である。

今後はさらに濃度変動の激しい排水や、他の成分が含まれる排水についても処理性能、安定性を確認し、適用範囲を広げ排水の回収・再利用に本装置を役立ててゆく所存である。

#### [参考文献]

- 1) 神鋼パンテック技報 Vol. 40, No. 2 (1997 P.16)

#### 連絡先

杉澤 政宣 環境装置事業部  
製品開発室  
TEL 992-6532  
FAX 992-6503  
E-mail m.sugisawa@pantec.co.jp

知福 博行 環境装置事業部  
(技術士・環境計量士) 製品開発室  
担当課長  
TEL 992-6532  
FAX 992-6503  
E-mail h.chifuku@pantec.co.jp