エレクトロニクスと繊維特集

超純水用フィルター — UF 膜 —

浜 中 克 彦

1. はじめに

超純水の製造は各種の単位操作から成り立っており、とりわけ RO 膜や UF 膜等の膜による分離技術とは切り離して考えることはできない。本稿では、このうち UF 膜について、超純水の製造における特徴を、最近注目されている耐熱性 UF 膜モジュールに焦点をあてて説明する。

2. 超純水と UF 膜

超純水製造プロセス中で UF 膜はファイナルフィルターとして、最終的な微粒子・生菌・コロイダル物質等の除去に用いられている。UF 膜が使用される以前はファイナルフィルターにマイクロフィルター (MF) が使用されていた。しかし最近 5、6 年のうちに UF 膜に替り、国内では現在殆どの超純水ラインが UF 膜を使用している。尚 UF 膜に替って以来超純水中の微粒子数が平均して一桁以上減少したとの報告がある¹⁾。

一般に超純水の水質評価の主な項目としては、(1) 比抵抗値、(2) 微粒子数、(3) 生菌数、(4) イオン類、

(5) 全有機炭素 (TOC)、(6) 溶存酸素、等があげられている (RO 膜を参照)。

比抵抗値は水中のイオン量の指標として重要である。但しイオン類は比較的容易にポリッシャーで除去可能であり、現在は理論純水の比抵抗値 $18.3 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ に極めて近くなっている。その差は比抵抗計の測定誤差の範囲内に入ってきており、UF 膜としては、この様に極度に高められた比抵抗値を低下させない事、つまりイオン類の溶出のない事が要求されている。

超純水中の微粒子はその大きさが LSI パターン線幅の 1/10 以上になると製品の歩留りや信頼性に影響を及ぼすと言われている。256 キロビットや 1 メガビットの集積度においては $0.1 \mu\text{m}$ の微粒子まで問題になると言われているが、まだ有効な測定法は確立されていない。

生菌も大きさが $0.2 \mu\text{m}$ 以上あり微粒子として問題になる。特に生菌の場合は一旦除去しても 1 箇でも残っていると超純水中でも指数関数的に増加する可能性があり、超純水配管系の殺菌は極めて重要である。

UF 膜の孔径はおよそ $0.002 \sim 0.01 \mu\text{m}$ 程度であるので $0.1 \mu\text{m}$ の微粒子に対しても除去性は本来充分と考えられ

表 1 耐熱性 UF モジュール一覧表

項 目	単 位				
メーカ	—	旭化成工業(株)	日東電気工業(株)	(株)クラレ	ダイセル化学工業(株)
型 式	—	FIT-3016	NTU-3050-C3R	MU-6305-H	MOLSEP-PES-HFF
分画分子量	C. M. W	6000	20000 (PEG)	13000 (蛋白)	30000
膜 面 積	m^2	5.6	6.3	7	2.7
初期透水量	m^3/Hr at $1 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 25°C	1.2	1.7	4.0	0.72
常用最高温度	°C	80 (Max 90)	Max 95	80 (Max 95)	Max 95
使用可能 pH	—	1~14	2~12	1~14	1~14

UF Modules for Producing Ultrapure Water

筆者紹介 KATSUHIKO HAMANAKA, ASAHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD., 旭化成工業(株)富士支社分離膜工場研究課主任

筆者は、高分子物理を専門分野とする技術者で、UF 膜及び超純水製造システムの研究開発及び実用化に従事して来られた。本稿では、バクテリア除去の観点で、耐熱 UF 膜モジュールを、超純水用ファイナルフィルターに使用する効果について解説していただいた。

る。しかし現実には超純水中に微粒子が観測されており、UF 膜のモジュールとしての完全性及びクリーンさが重要となっている。

TOC や溶存酸素も年々要求が厳しくなっているが、UF 膜に要求される項目を以下にまとめてみた。

- 膜にピンホール等の欠陥のない事
- 膜が丈夫で信頼性の高い事
- モジュールとして微粒子を発生させない事
- モジュールから金属類やイオン類あるいは TOC 成分を溶出させない事
- モジュールの殺菌が容易で完全に行なえる事
- モジュールに生菌とか汚れがつきにくく、又、落し易い事

これらを考慮して各社から超純水分野に向けて UF 膜モジュールが出されている(表 1)。特に最近は熱水殺菌ができる耐熱性の中空糸型が超純水分野の主流となりつつある。

3. 耐熱性 UF 膜モジュール

従来の薬品殺菌に代って熱水殺菌が出来る耐熱性の UF 膜モジュールは膜及びケースに耐熱性のポリスルホン系樹脂を用いた中空糸タイプのものである。弊社の UF 膜モジュール FIT-3016 を例にとって、超純水用の耐熱性 UF 膜モジュールの特徴を説明する³⁾。

1) UF 膜モジュールの構成部材は 90℃ での熱水下でも安定であり、イオンや TOC 成分の溶出の少ないものを選ぶ必要がある。熱水での溶出試験の結果、膜及びケースはポリスルホン、中空糸の固定にはエポキシ系樹脂、シール部材にはフッ素系ゴムを採用している。

2) 耐熱性中空糸膜

モジュール構造が簡単でコンパクトであり、汙水側をモジュール加工時の粉じん汚染から保護できるという理由から中空糸膜を内圧式で使用する方式をとっている。膜は各社それぞれ異なっているが、FIT-3016 には内外両表面にそれぞれ緻密で平滑な面を持つダブルスキン膜を用いている。膜が内外に二重にあるので信頼性が高く、又強度も高い。内外両表面共に平滑なため微粒子や生菌の汚染をうけにくい特徴を持っている。

3) モジュールの完全性

生菌は 1 ケでもあれば培養により検出できるので非常に高感度のテストができる。0.2 μm と 0.45 μm のバクテリアチャレンジテストの結果からは、モジュールとして 1 ケも菌を通さない事が確認されている。

4) モジュールの熱水殺菌性

超純水中の代表的な微生物の湿潤状態における生存時間を表 2 に示す。超純水中のバクテリアはシュドモナ

表 2 湿熱状態における微生物の耐熱性

微生物の種類	耐 熱 性	
	温 度 (℃)	時 間 (分)
(1) 超純水中の細菌類		
Pseudomonas (シュドモナス) 属	60	20
Flavobacterium (フラボバクテリウム)	60	10
Alcaligenes (アルカリゲネス)	60	20
Micrococcus (ミクロコッカス)	60	20
Aeromonas (エアロモナス)	60	20
(2) 超純水中のカビ類(菌糸)	60	20
(3) 超純水中の酵母類	60	20
(4) その他の細菌類(参考)		
E-Coil (大腸菌)	60	5~30
Staph. Aureus (ブドウ球菌)	63	5
Sal. Typhi (サルモネラ菌)	60	5
Lact. Bulgaricus (乳酸菌)	71	30

ス、フラボバクテリウム、アルカリゲネスの 3 種でほぼ 90% を占めているといわれているが、これらの菌は 60℃ で 20 分間のうちに 1/10 以下に減少する。実際に FIT-3016 モジュールの汙水側を微生物汚染させ熱水殺菌の効果を調べた例を説明する。原水を加熱し 92℃ の熱水としポンプで FIT-3016 へ送り、汙水を 1 m³/Hr、濃縮水を 0.1 m³/Hr で運転した。表 3 に熱水殺菌開始から 30 分間の生菌数の減少を示す。10 分間で微生物は殆ど死滅する。表 3 より 30 分程度の熱水殺菌時間をとればほぼ完全に殺菌できる事が判る。

表 3 殺菌時間と生菌数

	殺菌前	殺菌開始からの時間				
		2 分	5 分	10 分	20 分	30 分
細菌数 (ヶ/100 ml)	2400	170	1	1	0	0
酵 母 (ヶ/100 ml)	1500	46	0	0	0	0

40 A の耐熱性配管 100 m から成る UF 汙水配管を 2 系列持つ熱水殺菌型超純水装置での 7 ケ月間の運転結果を図 1 に示す。常温で運転し半月毎と 1 ケ月毎に熱水殺菌した。殺菌前に汙水をサンプリングし生菌数を分析したが、半月、1 ケ月毎の熱水殺菌のいずれのラインも全く生菌は検出されなかった。超純水ラインのボールバルブの裏側とか運転中にたまってくる空気滞留部やその他のデッドスペースにも熱が伝わり、熱殺菌が完全に行なわれている事を示している。

5) 熱水によるモジュールの洗浄性

FIT-3016 に 90℃ の熱水殺菌をした場合の汙水量の

図1 熱水殺菌処理と濾水中の生菌数推移

UF 供給水質を悪くした場合の濾過水量挙動をみた。供給水質中の微粒子 0.2μ 以上を約 2,000 ケ / ml (生菌数 1~5 ケ / ml) にした。

運転条件

- ・濾過水量 $1.6 \text{ m}^3 / \text{Hr}$ モジュールの定容濾過
- ・回収率 90%

図2 熱水殺菌処理頻度と濾過水量の推移

変化を図2に示す。UF 膜モジュールの熱水殺菌により、増大した濾過圧力は元にもどっており、非常に効果的に膜洗浄が行なえていることが判る。60℃の温水では効果が少なく濾過圧力は元にもどっていない。

90℃での熱水殺菌はモジュールの熱水洗浄として濾水量の回復に大きな効果があるが、その効果を更に具体的に検討した。

①膜付着微粒子の除去効果

微粒子やコロイド物質や高分子物質が膜面に多く付着すると濾水量の低下を起す。膜面に付着したこれらの物質は熱水洗浄で除去できる。熱水洗浄時の濃縮水

中、濾水中の微粒子数の測定結果を図3に示す。濃縮水中の微粒子は熱水洗浄に入った直後膜面より離脱し 10^5 個 / ml に上昇するが、以後徐々に減衰して行く。熱水洗浄を停止すると通常の微粒子数にもどる。濾水中の微粒子も熱水洗浄開始直後はわずかに増加するが、1時間位で通常の微粒子数となる。熱水洗浄を停止してもそのレベルに変化はない。開始直後の微粒子数増加は濾水側膜面や配管内に付着していた微粒子がはがれおちたものであろう。

②膜付着バイロジェンの除去効果

熱水殺菌開始 10 分後の供給原水、濃縮水及び濾水

図3 FIT-3016 熱水洗浄時微粒子数挙動

図4 FIT-3016 熱水洗浄とTOC挙動

表4 FIT-3016 熱水洗浄時のパイロジェン挙動

実験条件 熱水洗浄頻度：2週間毎
 検出試薬：リムラテストワコー
 サンプルング：熱水洗浄開始10分後
 実験回数：2回

	サンプリング時	1回目	2回目
原 水	洗 浄 前 25℃	—	—
	熱水洗浄時 90℃	—	—
UF 滲 水	洗 浄 前 25℃	—	—
	熱水洗浄時 90℃	—	—
UF濃縮水	洗 浄 前 25℃	—	—
	熱水洗浄時 90℃	+	+

リムラテストワコー検出感度

—：0.01 ng/ml 以下

(0.01 ppt 以下)

のパイロジェン測定結果を表4に示す。UF膜で阻止され膜内面に付着していたパイロジェンが熱水洗浄で離脱して来ている。

③膜付着 TOC 成分の除去効果

同様に膜で阻止された TOC 成分の除去効果の結果を図4に示す。膜で阻止された TOC 成分が熱水で洗浄されている。

④膜付着金属の除去効果

熱水洗浄時の供給原水、滲水、濃縮水中の金属を原子吸光法で測定した結果を表5に示す。金属は熱水洗浄時濃縮水中にわずかに検出されている。アルカリ金属は微生物由来のものと考えられるが Zn はコロイド物質として膜で阻止されていたものであろう。UF膜へのコロイド物質の付着と熱水洗浄の効果を表6に示す、熱水洗浄の実施により付着量を減少させる事がで

表5 FIT-3016 熱水洗浄時の金属イオン濃度

実験条件 熱水洗浄頻度：2週間毎
 サンプルング：熱水洗浄開始10分後
 検 出 法：フレイムレス原子吸光法(ppb)

金属イオン	検出限界 (ppb)	原 水		滲 水		濃 縮 水	
		洗浄前	洗浄時	洗浄前	洗浄時	洗浄前	洗浄時
Na ⁺	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	3
K ⁺	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1
Ca ²⁺	5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	6
Mg ²⁺	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Zn ²⁺	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1

表6 熱水洗浄による膜付着金属除去効果

実験条件：熱水洗浄，2週間毎に実施

金 属	熱水洗浄実施 6ヶ月後	熱水洗浄なし 1年後
Na ppm	9	73
K	3	25
Ca	7	20
Fe	21	96
Co	1	2
Cu	1	13
Zn	1	29
Pb	4	31
Al	3	28
Si	5以下	83

きる。

以上の様に耐熱性 UF 膜モジュールは熱水洗浄を施す事で膜面に汚れを蓄積させる事なく，常に膜を清浄な状態に保ちながら超純水を得る事が出来る。

4. おわりに

耐熱性 UF 膜モジュールを使用した熱水殺菌について説明した。薬品殺菌は殺菌剤のまわり込み具合によっては殺菌が完全には行かずに，炉水配管が菌で汚染されるケースが多かった。又，殺菌後のリンスにも時間がかか

った。熱水殺菌は，操作は簡単で短時間で済み，しかも殺菌効果大きい。熱水殺菌はラインの無菌維持だけでなく，UF 膜モジュールの洗浄にも効果がある。熱水により膜に付着していた汚れがとれ膜は清浄で炉過能力の高い初期の状態にもどる。勿論この際にも汚れは膜を通してできないので炉水側は常に清浄に保たれている。従って熱水殺菌を定期的実施すれば，無菌の維持と炉過水量の高レベル維持ができる。

熱水の洗浄力の強さを利用した高温超純水も将来増加して行くだらう。耐熱性 UF 膜モジュールの出現で可能になっているが，この場合，膜モジュールへの汚染物の蓄積が減ると思われ，特に安定して洗浄力の高い高温超純水を大量に供給できる利点がある。

この様に非常に効果の大きい耐熱性 UF 膜モジュールであり，今後，低価格の耐熱配管部材の実用化や，あるいは耐熱性イオン交換樹脂の実用化等と相まって，急速に普及していくだろう。

参 考 文 献

- 1) 佐藤，空気清浄 第21巻5号，(1984)
- 2) 太田，超 LSI ウルトラクリーンテクノロジーシンポジウム No.2，(1986)
- 3) 旭化成，FIT-3016 技術資料
(昭和61年7月3日受理)

第31回リグニン討論会

主 催：繊維学会ほか

日 時：10月21日(火)，22日(水) 両日共9:00より

会 場：京大会館（京都市左京区吉田河原殿町15-9）

参加登録費：一般 4,200 円，学生 3,700 円（要旨集を含む） 当日受付で登録願います。

懇親会：10月21日(火) 18時から京大会館で，
会費 5,500 円。

連絡先：〒611 宇治市五ヶ庄 京都大学木材研究所リグニン化学部門 第31回リグニン討論会世話人
樋口隆昌（電話 0774-32-3111 内線 2601）