有機物除去特性に基づく高性能超純水製造システムの提案[†]

小関 康雄

(株)日立製作所 日立研究所^{††}

橋本 信子・滝野 和彦

日立プラント建設(株)^{†††}

金子 俊彦・本間 俊二

日立機械エンジニアリング(株)^{††††}

超純水製造装置の高性能化を実現するため、装置の各プロセスでのTS(全蒸発残留不純物)とTOC(全有機体炭素)の除去挙動を実験と試算により検討した。

超純水プロセス系では、TSとTOCの挙動から各要素からの溶出が多いことを推測できた。又一次純水プロセス系では、活性炭吸着(AC)のTOC除去率は、13%と低い。後工程の逆浸透(RO)の除去率を向上させる効果があり、その原因が、ROで除去しにくいTOC成分(分子量50~1000程度)がACで除去されたためであることが、各要素の除去モデルを用いた試算より裏付けられた。Transitional-pore(細孔半径20~1000 Å)の多い活性炭とシリカ、アルミナ系吸着剤を併用した有機物除去性能の高い複合吸着塔と、TOC計とTS計により各要素の流量制御機能を有する高性能超純水製造システムを提案した。

結 言

LSI集積度の著しい増加に伴い、半導体製造工程に用いられる超純水の水質向上が望まれている¹³⁾。

超純水製造方法には、近年ウォーターマークフリーを目指した「水を蒸発分離する膜蒸留方式⁷⁾」も注目されているが、やはり低価格で且つ実績の豊富な膜分離やイオン交換等を組み合わせた「不純物を除去する方式⁴⁾」が主流である。

不純物除去方式で製造する超純水の高純度化には、要素機器の高性能化と水質監視のためのオンライン水質計測技術の開発が必要である。前者には、水中の有機物の除去技術として逆浸透(RO)⁸⁾や紫外線(UV)酸化⁹⁾等の処理能力の向上等が検討されているが、水中の不純物量が少なくなるにつれ、水質向上に限界¹²⁾が見えている。後者では既にオンライン化されている比抵抗計²⁾やTOC

(全有機体炭素)計¹¹⁾の高精度化が検討されている。一方では、不純物の総量を示す新しい指標として日立が独自で開発した全蒸発残留不純物(TS)計⁵⁾の製品化が進められている。

以上の背景を基に、超純水の高純度化を阻害する種々の要因を調査分析した。その結果、水中の微量不純物の成分が不明なため、それに適した要素機器の選定や改善が困難なことが、その主原因であると推定された。

本研究の目的は、不純物成分の性質を解明し、それを基にして各要素機器の除去性能を改善することにより、高純度超純水を製造できる新しいシステムを提案し、高性能化の指針を得ることにある。

1. 実験装置と方法

1.1 超純水製造装置

Fig. 1に、用いた造水量1m³/hの16Mbit対応超純水製造装置(日立プラント建設KK製)のフローシートを示す。装置は、水道水から純水を製造する一次純水プロセス系と、純水から超純水を製造する超純水プロセス系より構成される。

本装置¹⁰⁾の主な特徴は(1)有機物の除去能力を向上す

† 1993年7月21日受理；化学工学会第58年会（鹿児島，1993年4月）にて発表

†† 〒319-12 日立市大みか町7-1-1

††† 〒271 松戸市上本郷字船付537

†††† 〒237 横須賀市船越町1-284-5

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus of water purification system for LSI process line

るために2段ROと新構造UV酸化装置を採用したこと、(2) 超純水プロセス系に有機物溶出の少ないポリッシャーと微粒子発生が少ないUF(限外濾過)を採用したことにある。

逆浸透(RO)装置は、合成高分子膜を用いたスパイラル型モジュールで、低圧($P=15\text{ kg/cm}^2$)での0.15%NaCl水溶液のNaCl阻止率99.5%の基本性能を有している。また、限外濾過(UF)装置は、ポリスルホン系のダブルスキントタイプの外圧式中空糸膜(内径0.6mm)モジュールで、公称分画分子量(CMW)10000の分離能力を持っている。

1.2 実験方法

水質の測定項目は前報⁶⁾同様であり、Fig.1の丸印の配管内の水中不純物量をオンライン計測した。

超純水中の不純物は、Fig.2のごとく有機、無機の粒状物質と溶存物質から構成される。現在はそれらを個々に計測しており、不純物の半分以上を占めるTOCの計測は特に重要である。又新しい指標として、蒸発後に残留する固形物量であるTS値があり、水中の不純物総量に最も近い値を示すと推測される。

TOC計は、高温高圧湿式酸化-NDIR検出型TOC計(トキコ製TOC-1000)と湿式UV酸化-導電率検出型TOC計(アナテルA-100)の2種類を用いたが、一次純水プロセス系では、測定濃度範囲の制限より、TOC-1000のみを用いた。

TS計では、日立で開発し日立機械エンジニアリングKKで試作した霧化気化式TSモニターを用いた。測定原理は、連続的にサンプル水を60°C程度の清浄ガスで霧化・気化させ、生成した固体粒子を微粒子計でオンライン計測するものである⁵⁾。

TS計は、Fig.2で示したごとく不揮発性の不純物の全量を検出できる。TOC計では、有機物のうち計器で酸

Fig. 2 Impurities in ultrapure water

化できる有機物しか検出できない。

超純水プロセス系では、TOCとTS値をオンライン計測し、両者の変化より不純物挙動を把握した。又、一次純水プロセス系の有機物挙動を把握するため、通常の基本運転の他に、図中の点線のように活性炭吸着塔を通さない活性炭バイパス(ABP)運転を行い、その時の各部のTOC値をオンライン計測した。両プロセス系の実験では、十分水質が安定して定常になった時のデータを用いた。

2. 実験結果と考察

2.1 超純水プロセス系の性能分析

1) 不純物挙動 Fig.3は、新指標のTS値を含めた各種水質指標をオンラインで測定した結果⁶⁾より、大別したTSとTOCを用いて超純水プロセス系の要素機器毎の不純物挙動を評価分析したものである。

その結果、無機物を比抵抗値より推定するとTS値の数%と少ないことより、水中の不純物はほとんどが有機物である。且つ、有機物には、TOC計では検出できない高分子等の難酸化性有機物(TS計で検出可)TS₀があることが確認された。さらに、各要素機器では、不純物の除去と同時に部材からの不純物の一部が溶出によるものに変化していると推測された。即ち、紫外線酸化装置では、有機物の酸化除去によるTOCの低下と、紫外線ランプからのシリカ等の不純物の溶出によるTS₀の増大がある。ポリッシャーでは、微量無機物のイオン交換除去と同時に樹脂からの有機物の溶出によるTOCの増大がある。限外濾過装置では、微粒子や高分子有機物等の除去と同時に濾過膜や接合剤からの有機物の溶出によるTOCの増大がある。

2) UV酸化による有機物除去技術 超純水プロセス系では、紫外線酸化(UV)装置が唯一有機物除去機能を有する。そこでFig.4に、UV装置のTOC除去率と入口TOC濃度の関係を示す。TOC除去率は、濃度が低

Fig. 3 Change of impurities in water of ultrapure water process line

くなると急激に低下する傾向を示す。これは、高濃度域 (ppm オーダー) では紫外線が有機物に照射する確率の低下により、濃度低下と共に除去率も低下するが、低濃度域 (ppb オーダー) になると、それに溶出等の影響が加わり加速度的に低下したものと推測される。

UV 酸化能力の増大については、過酸化水素や光触媒との併用、滞留 (接触) 時間が大きくとれる構造¹⁰⁾、多段直列酸化等の研究がある。しかし、いずれも高濃度では効果が期待できるが、低濃度ではコンタミネーション (コンタミ) や溶出の影響のほうが大きくなる懸念がある。

従って、低濃度レベルでの UV 酸化は最小の処理 (滞留) 時間 (コンタミ、溶出が最小) で最大の TOC 低減効果をあげる運転制御が重要と考えられる。

以上の実験的考察から、超純水プロセス系では、(a) 溶出の少ない材料選定と、(b) 溶出と除去のバランスを考慮した運転が重要なこと、および (c) 総合水質のモニタリングの指標として TS 値が有効なことを明確にした。

2.2 一次純水プロセス系での性能分析

超純水プロセスでは、溶出を伴うため大幅な有機物除去性能の向上は困難と推測される。したがって、溶出の影響の少ない一次純水プロセス系での有機物除去性能の向上が、超純水の水質向上のポイントになる。

そこで、一次純水プロセス系での水中の有機物挙動を解明し、それを基に除去能力向上策を検討した。

1) TOC に基づく有機物除去挙動 Fig. 5 に、一次純水プロセス系で有機物除去機能を有する活性炭吸着 (AC) 塔と逆浸透 (RO) 装置の出入口 TOC の変化を示す。

その結果、基本運転では、AC の TOC 除去率は 13% と RO (98%) に比べ低いが、最終的に得られる RO2 出口の純水の TOC は、活性炭バイパス (ABP) 運転に比べ、約 1/3 に低減できる。また RO の前に AC 吸着したほうが、

Fig. 4 TOC removal rate for UV vs. concentration

Fig. 5 Change of water quality; TOC value in pure water process line

RO の TOC 除去率が (RO1 は 97% から 98% へ、RO2 では 16% から 23% へ) 向上する。これは RO で除去しにくい有機物が活性炭で除去されたため、RO の TOC 除去率が向上したものと推測される。

以上の考察より、水中の有機物の種類 (TOC 成分) と性質 (除去性) を把握し、それらに合う処理手段 (AC, RO) に改良、又は組み合わせることが、有機物除去能力の向上には重要と考えられる。

2) TOC 除去特性のモデル化 そこで水中の TOC 成分を各要素 (AC, RO) での除去性の違いにより分類し、その含有量を推定し、各要素の処理で各成分がどのように増減するかを把握するため、各要素 (AC, RO) の TOC 成分の除去特性のモデル化を行った。

RO の TOC 除去特性は、有機物の種類や濃度の他に、RO 膜の材質や製造方法 (製造メーカー) によって異なる。そこで主要膜メーカーの技術資料を基に、各種有機物の除去率を分子量で整理した結果を Fig. 6 に示す。この除去率は、有機物濃度が 1000 ppm オーダーと高く、この値をそのまま ppb オーダーの超純水を対象にした除去率に適用できない。しかし、除去率が分子量 50 以下では

Fig. 6 TOC removal rate for RO vs. molecular weight of organics

極端に低下し、大きくなるに従い（高分子ほど）増加する定性的傾向は、ROの除去原理を考慮すると、超純水レベルでも同様と考えられる。

そこで、Fig. 6の考察と低濃度は低除去率が低下することを考慮して、超純水レベル（1～100 ppb 程度）でのROのTOC成分毎の除去率を検討した。すなわち、Fig. 7のごとくTOC成分を、分子量により5つに分割し（A成分：30以下、B成分：30～50、C成分：50～200、D成分：200～1000、E成分：1000以上）、各成分の除去率をモデル化した（A成分：0%、B成分：40%、C成分：70%、D成分：97%、E成分：100%）。

活性炭（AC）のTOC除去特性についての、一貫した定量的検討はなく、低分子（低級アルコール、アミノ酸、糖類）は吸着されにくく³⁾、分子量400付近は除去可能だが1200付近は除去されにくい¹⁴⁾等の定性的見解があるのみである。そこで、これらの知見を基に、活性炭の各TOC成分の除去率をFig. 7のようにモデル化した（C成分：90%、D成分：30%、他：0%）。

3) 各TOC成分量の処理工程での変化の推算 Fig. 7の各要素のTOC除去率のモデルとFig. 5のTOC値の実験結果を基に、各成分の初期TOC値を C_A, C_B, C_C, C_D, C_E として、以下のように方程式をたてた。

市水のTOC濃度（840 ppb）より、

$$C_A + C_B + C_C + C_D + C_E = 840 \quad (1)$$

基本運転のAC出口TOC濃度（732 ppb）より、

$$C_A + C_B + (1-0.9) \cdot C_C + (1-0.3) \cdot C_D + C_E = 732 \quad (2)$$

基本運転のRO1出口のTOC濃度（11.5 ppb）とEq.(2)より

$$C_A + (1-0.4) \cdot C_B + (1-0.7) \cdot (1-0.9) \cdot C_C + (1-0.97) \cdot (1-0.3) \cdot C_D + (1-1) \cdot C_E = 11.5 \quad (3)$$

ACバイパス（ABP）運転のRO1出口TOC濃度（29.3 ppb）

Fig. 7 TOC removal model for RO and AC

より

$$C_A + (1-0.4) \cdot C_B + (1-0.7) \cdot C_C + (1-0.97) \cdot$$

$$C_D + (1-1) \cdot C_E = 29.3 \quad (4)$$

基本運転のRO2出口のTOC濃度（8.9 ppb）とEq.(3)より

$$C_A + (1-0.4)^2 \cdot C_B + (1-0.7) \cdot (1-0.7 \cdot x) \cdot (1-0.9) \cdot$$

$$C_C + (1-0.97) \cdot (1-0.97 \cdot x) \cdot (1-0.3) \cdot C_D = 8.9 \quad (5)$$

ABP運転のRO2出口TOC濃度（24.6 ppb）とEq.(4)より

$$C_A + (1-0.4)^2 \cdot C_B + (1-0.7) \cdot (1-0.7 \cdot y) \cdot$$

$$C_C + (1-0.97) \cdot (1-0.97 \cdot y) \cdot C_D = 24.6 \quad (6)$$

ここでROのTOC除去率はTOC濃度に影響されると考えられるが、低分子のB成分の除去能力は低いので濃度の影響を無視し、C,D成分については、濃度影響の程度を等しいとして、その影響係数を濃度により x, y とした。

次に影響係数を求めるために、Fig. 8に膜製造メーカーの技術資料をもとに作成した超純水レベルのROとTOC除去率と濃度の関係を示す。TOC濃度が低いほど除去率が低下する傾向を示すが、その絶対値は有機物（TOC）の種類で異なるため、そのまま使うことはできない。そこで除去率に対するTOC濃度の影響の程度（影響係数の比）は一定と仮定して、各濃度での除去率の比から影響係数の比を求めた。つまりRO2段の入り口TOC濃度が、基本運転では11.5 ppb、ABP運転では29.3 ppbより、Fig. 8から除去率は28%、37%が得られる。従って影響係数の比： y/x は除去率の比に等しいとおいて、下式が得られる。

$$y/x = 37/28 = 1.32 \quad (7)$$

Eq.(1)からEq.(7)の連立方程式（未知数：7、式：7）を解くと下の値が得られる。

$$C_A = 1 \text{ ppb}, C_B = 8 \text{ ppb}, C_C = 60 \text{ ppb}, C_D = 180 \text{ ppb},$$

$$C_E = 591 \text{ ppb} \quad (8)$$

$$x = 0.110, y = 0.145$$

以上の計算より、5つに分割されたTOC成分の挙動は、Fig. 9のように表現できる。市水には、分子量の大きいTOC成分ほど多く含まれており、多い順にE成分、D成

Fig.8 TOC removal rate for RO vs. concentration

分, C成分になる. また処理後の純水中には分子量30~1000程度のB, C, D成分が多く, ABP運転ではC,D成分が多く残るため, 基本運転よりTOC濃度が高い.

以上より一次純水プロセス系では, RO処理のみでは, 分子量50~1000程度のC, D成分の有機物が多く残留し, それらを除去できる活性炭吸着が, 純水のTOC低減に大きく貢献している. また純水中に残るTOCの内, A, B成分(低分子量)はその後の超純水プロセス系のUV酸化装置で除去可能だが, C, D成分の除去は期待できない. 従って一次純水プロセス系での活性炭によるC, D成分の除去が重要であり, その除去能力の増大が, 最終的に得られる超純水の水質向上に大きく貢献できると推測される.

2.3 有機物除去性能の向上策

これまで活性炭吸着は, 上水, 下水, 産業廃水処理等に広く用いられており, 分子量が小さい非極性の飽和結合型の有機物の除去に優れていると言われている¹⁾. 現在の超純水製造装置での活性炭吸着の役割は市水の残留塩素等の低分子量物質の除去が主と考えられてきた.

しかし本研究の2.2節のごとく, TOC除去率は低くても, ROで除去しにくいC, D成分の除去に効果があることがわかり, そのC, D成分の除去率を上げるためには, 以下の方策が有効である.

1) C, D成分の除去率を上げるために, 活性炭³⁾のTransitional-pore(細孔半径20~1000Å)を多くして, 比較的分子量の大きい有機物(C, D成分)を除去できるように活性炭を改良する.

2) 有機物の内, 超純水プロセス系のUV酸化装置で除去しにくい不飽和炭素結合(>C≡C<または>C=C<)を持つ有機物を吸着³⁾するために, シリカ, アルミナ吸着剤を併用する.

以上の方策により, 1)一次純水プロセス系で得られる純水のTOC濃度を下げると同時に, 2)難酸化性物質(C,

Fig.9 Change of organic impurities of pure water process line

D成分)の除去により超純水プロセス系でのUV酸化能力を増大できるので, 超純水の水質向上が可能になると考えられる.

3. 高性能超純水製造システムの提案

3.1 高性能化のポイント

第2章の考察より, 超純水製造システムの性能を向上させるには, (1)一次純水プロセス系では活性炭吸着による有機物除去能力の増大が, (2)超純水プロセス系では除去と溶出を考慮したオンライン水質モニタリングによる最適運転制御が重要なことを明らかにした.

下記に高性能化のための具体的ポイントをまとめた.

(1) 一次純水プロセス系

ROとUVで除去しにくいTOC成分を, 下記の吸着技術で補い, TOC除去能力を向上させる.

- Transitional-pore(細孔半径20~1000Å)の多い活性炭を開発し, TOC除去能力を向上させる.
- シリカ, アルミナ吸着剤を併用して, UV酸化しにくい不飽和結合有機物を選択除去する.

(2) 超純水プロセス系

各工程での除去と溶出状況をオンラインで検出して最適運転(不純物ミニマム)を行い, 高純度の超純水を安定にユースポイントへ供給する. すなわち, オンライン計測したTOCやTS値を基に, 各要素の出口濃度が最小になるように除去と溶出を考慮して流量制御を行い, 含有不純物のミニマム化による水質向上と, 各要素のランプ, 樹脂, 膜等の高寿命化を図る.

3.2 高性能超純水製造システム

上記ポイントを基に提案した高性能超純水製造システムをFig.10に示す. 一次純水プロセス系では, 現状の活性炭吸着塔を(a)市販活性炭(AC)による残留塩素等の

Fig.10 Schematic diagram of high performance water purification system for LSI process line

除去, (b) Transitional-pore の多い高性能活性炭(Tr.) によるTOC(C,D)成分の除去, (c) シリカ, アルミナ系吸着剤(Si)による難UV酸化性TOC成分の除去からなる複合吸着塔にしたことが特徴である。

超純水プロセス系では, (a) TOC計とTS計で水質をオンライン計測して両値の変化で各要素の除去量と溶出量を監視し, (b) それを基に, 制御ユニットから各バイパスの制御弁へ信号を送って弁の開度調節を行い, 各要素の流量(処理量, 処理時間)を適正制御して常に超純水中の不純物が最低になるように運転することが特徴である。

以上のシステムにすることにより, 高純度の超純水をより安価に且つ安定して供給できる超純水製造装置が実現できるものと考えられる。

結 言

超純水製造装置の高性能化を目的に, 各プロセスでの不純物除去挙動を実験検討し, 以下の結論を得た。

1) 超純水プロセス系のTS, TOC成分の挙動を把握し, 要素機器からの溶出が多いことを明確にした。

2) 一次純水プロセス系のTOC成分の挙動を把握し, 性能向上等を提案した。

a) 活性炭吸着(AC)により, 後工程の逆浸透(RO)のTOC除去率が向上する。

b) ACにより, ROで除去しにくいTOC成分(分子量50~1000程度と推定)が除去され, 純水のTOCが低減したことが, 各要素(AC, RO)の除去モデルを用いた試算より推定できた。

c) 有機物除去性能を増大するために, Transitional-pore(細孔半径20~1000Å)の多い活性炭とシリカ, アルミナ系吸着剤の併用法を提案した。

3) 上記を基に, 複合吸着処理と, TOC, TSモニタリングによる流量制御を特徴とする高性能超純水製造システムを提案した。

Nomenclature

- C_i = quantity of total organic carbon for component i [ppb]
 M = molecular weight [-]
 TOC = total organic carbon [ppb]
 TS = total solid [ppb]
 x = coefficient of high concentration zone for 1st stage reverse osmosis (RO) [-]
 y = coefficient of low concentration zone for 2nd stage reverse osmosis (RO) [-]
 Z = TOC removal rate [%]

Literature cited

- 1) Eguchi, Y.: *Kagaku Kojyo*, 13, 46-51 (1969)
- 2) Kikuchi, T.: *Kogyo Yousui*, 356, 34-42 (1988)
- 3) Kitagawa, M. et al.: "Ktyuseitan Kogyo", p.267-269, p.353-354, Jyukagakukogyo Tyusinsha (1974)
- 4) Koike, K.: *Kogyo Yousui*, 356, 16-23 (1988)
- 5) Koseki, Y. et al.: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 14, 431-437 (1988)
- 6) Koseki, Y. et al.: *bid.*, 18, 576-583 (1992)
- 7) Murozumi, M. et al.: *Kankyo Gijyutu*, 14, 347-352 (1985)
- 8) Ron Iscoff: *Semiconductor International*, Feb., p.74-82 (1986)
- 9) Sakamoto, S.: *Kogyo Yousui*, 356, 6-15 (1988)
- 10) Sato, H. et al.: *Hitachi Hyoron*, 72, 201-206 (1990)
- 11) Tahara, O. et al.: *Kogyo Yousui*, 356, 43-48 (1988)
- 12) Takashima, S.: *Kankyo Gijyutu*, 14, 340-346 (1985)
- 13) Working Group: *Kagaku Kogaku*, 51, 348-363 (1987)
- 14) Zuckerman, M.M. and A.H. Molot: *J. WPCF*, 42, Part 1, 435-440 (1970)

Proposal of a High-Performance Water Purification System Based on Organic Removal Characteristic

Yasuo Koseki

Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd., Hitachi 319-12

Nobuko Hashimoto and Kazuhiko Takino

Hitachi Plant Engineering and Construction Co. Ltd., Matsudo 271

Toshihiko Kaneko and Syunji Honma

Hitachi Machinery and Engineering, Ltd., Yokosuka 237

Key Words : Ultrapure Water, Total Organic Carbon, Water Purification, Impurity

To improve the performance of a water purification system (WPS), water quality was measured using TOC (total organic carbon) and the removal rate of each treatment apparatus comprising the pure water process (PWP) line of WPS was evaluated.

The activated carbon (AC) adsorption tower had a lower TOC removal rate (13 %), but was useful for improving the TOC removal rate for reverse osmosis (RO).

From data analysis using TOC removal model of each apparatus with molecular weight (MW), it was thought that the AC tower was good for removing TOC components (MW : 50~1000) that were difficult to remove for RO.

Based on impurities removal analysis of both PWP line and ultrapure water process (UWP) line, a high-performance water purification system with a hybrid adsorption tower and a water quality control system using TOC and TS (total solid) monitor was proposed.