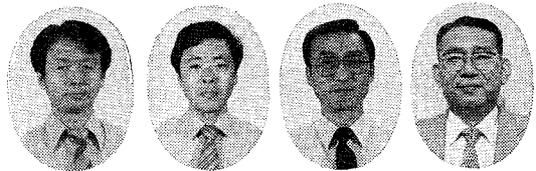


超純水製造プロセスならびに脱塩プロセスにおける膜装置の保守とトラブルシューティング

Maintenance and Troubleshooting Regarding Membrane Unit for Water Purification and Desalination

The membrane process adopting reverse osmosis and/or ultra filtration membrane has long been, although its molecular level separation is not as widely done as ion exchange resin, indispensable in deionizing and purifying processes of water. The reports on membrane theory and its engineering, and various manuals are fully available, however, there is still room for further study to keep the performance of membrane units stable for a long period. This literature illustrates two examples of such troubleshootings accumulated in our history of ultra filtration and reverse osmosis process.



神鋼ファウドラ(株)技術部技術課
牛越 健一
Kenichi Ushikoshi
神鋼ファウドラ(株)企画室
土居 孝芳
Takayoshi Doi
神鋼ファウドラ環境管理株式会社
成瀬 俊雄
Toshio Naruse
神鋼ファウドラ・ケミカル株式会社
光上 義道
Yoshimichi Mitsukami

まえがき

水の精製手段として限外濾過膜と逆浸透膜は、イオン交換樹脂ほどではないが、実用化されて以来相当の歴史を有し、特に超純水製造あるいは海水淡水化などのプロセスにおける要素技術として欠かすことができない。膜プロセスの理論ならびにエンジニアリングに関しては、すでに多くの成書と報文があり、膜メーカーからも各種のマニュアルが公開されている。^{1),2)}

しかしながら、これらの膜をその目的にそって長期間、常に安定して使用することに関し、いまだトラブルを発生させる要因に関し、問題点皆無とは言いがたいと思われる。

以下にわれわれが過去に遭遇したトラブル例とその解決プロセスを報告する。何らかのご参考になれば幸甚である。

1. 膜使用プロセス

超純水関係では一次純水装置に逆浸透膜（以下RO膜という）が、二次純水装置には主として限外濾過膜（以下UF膜という）と一部RO膜が使用されている。また超純水の回収処理プロセスにはROとUF膜の両方が使用される。海水ならびにかん水からボイラ給水を得る場合にはRO膜を使用する。これらのフローシートを第1～3図に示す。

2. 前処理と運転条件

RO膜、UF膜共に、その膜の特性に合致した前処理無くしては、長期にわたり安定した運転を維持することは困難である。第1表に超純水水質管理基準一覧表を示す。第1表における SEMI: Attainable レベルの要求を常時満足させることは、現状の技術において、装置的にも分析化学的にも容易でない。このような要求水質を満足させる一助として、膜の前プロセスとしての前処理と運転条件は極めて重要である。工学的に重要なそれらのポイントは次のとおりである。

2.1 UF膜

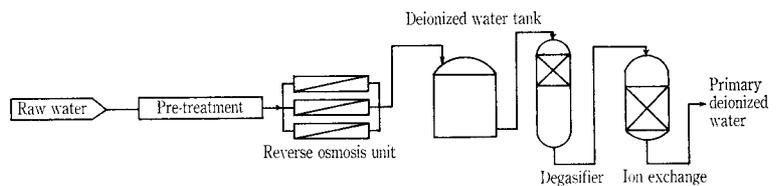
- (1) UF膜にて処理される純水はRO膜にて処理された水であること。

- (2) 0.2 μm の精密フィルターを閉塞させるような物質を含まない水であること。
- (3) 0.1~0.2 μm 以下の物質であっても、電気化学的、あるいは界面化学的にUF膜と極めて親和力の強い物質を含んでいないこと。

2.2 RO膜

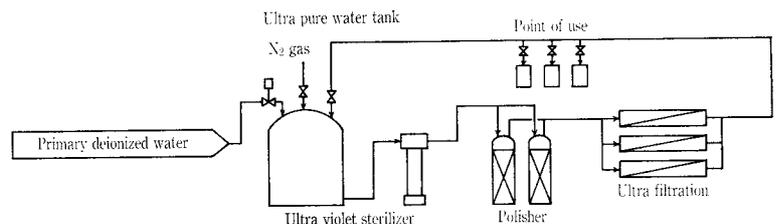
以下の要求項目は一次純水、二次純水回収系、あるいは海水/かん水脱塩プロセスにおける要求である。

- (1) RO供給水の濁質、鉄、マンガン濃度レベルが水道水レベルであり懸濁固形物含有量の指標であるファウリングインデックス (FI値)³⁾が3~4のレベルであること。
- (2) RO供給水のpHは加水分解を起こさぬ範囲で、その膜の物性において濃縮側で炭酸カルシウムスケールを発生させないレベルに維持されていること。
- (3) ブロー濃縮水の溶解度積において硫酸カルシウムスケールを発生させない回収率が維持されていること。



第1図 一次純水装置フローシートの一例

Fig. 1 Typical flow diagram of primary deionization system



第2図 二次純水装置フローシートの一例

Fig. 2 Typical flow diagram of polishing system

あるいは分散剤によりスケール析出が防がれていること。

- (4) 濃縮ブロー水中のシリカ濃度が大幅に溶解度を越えない回収率で維持されていること。
- (5) 規定の濃縮水ブロー流量が維持されていること。
- (6) 供給水水温に大きい変動がないこと。
- (7) 運転圧力に大きな変動がないこと。
- (8) RO供給水中の残留塩素濃度がそのRO膜に適した濃度に維持されていること。
- (9) RO供給水中に油分などに類似した有機物を許容濃度以上含んでいないこと。

3. 保守

2章の前処理と運転条件が十分に維持されており、かつ定期的洗浄が確実に実行されておれば、UFおよびRO膜の寿命は数年の使用に耐える。UF/RO膜の洗浄薬品に関しては、各膜メーカーから薬品の処方せんが公開されている。しかし、あらゆる汚染、あるいはスケールに有効な特効薬はない。最近では保守・管理を容易にするため膜装置には接点付差圧計を、また脱塩用RO装置には、脱塩率計を設置して膜の状況を管理する場合が少なくない。2章にて述べた前処理と運転条件が維持されていたにもかかわらず、

- (1) 規定の透過水量を維持するために運転圧力が異常に上昇した場合
- (2) 脱塩用RO装置において脱塩率が異常に低下した場合
- (3) 端末UFにおいて微粒子のリーク量が増大した場合
- (4) バクテリア数が増大した場合

などには、薬品による洗浄を行うが、それによっても回復が不可能な場合には、モジュールの部分的、または全数の交換となる。

4. トラブルシューティング

以上に述べたように、適切な運転と保守がなされ、3年前後以上使用された後に、新品と交換された場合には、その膜は天寿を全うしたと言えよう。

一般に膜トラブルは1年以内に起こる。一般的トラブルに関しては、膜メーカーからもその原因と対策について、トラブルシューティング一覧表が公開されている。

その一例を第2表に示す。本報では以下に常識的な対応では解決不可能であった膜トラブルの事例とその解決結果について報告する。

第1表 超純水管理基準一覧表

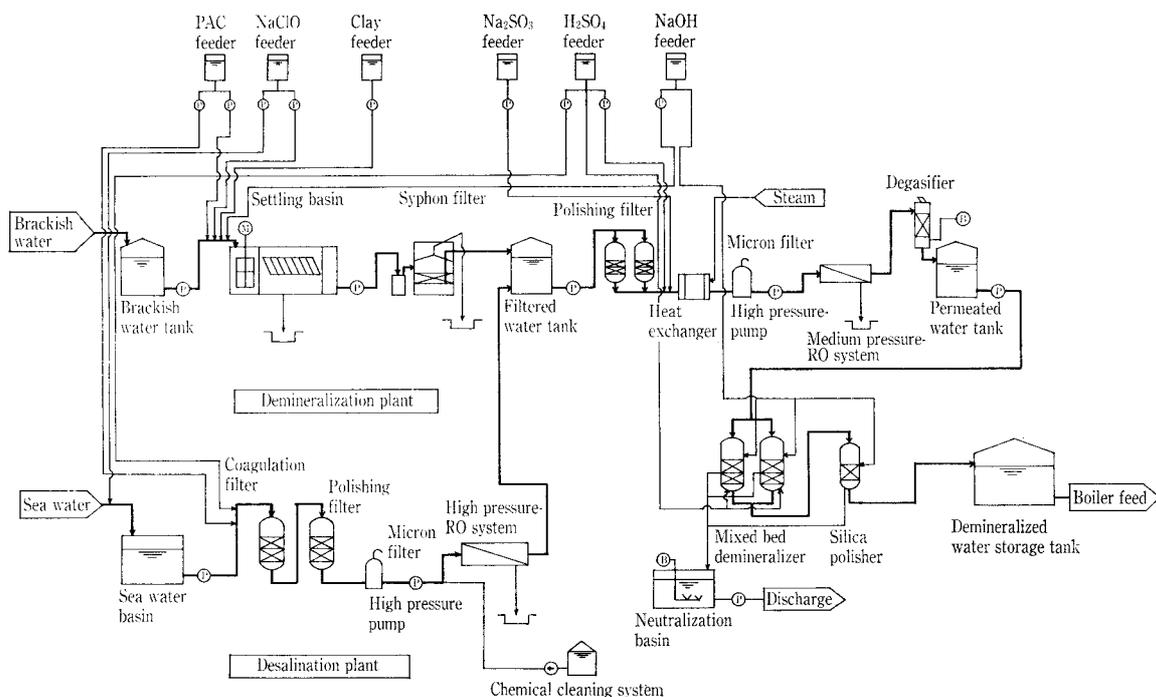
Table 1 Ultra pure water quality for semiconductor processing

Parameters	Country & grade	Standard in Japanese Industry		SEMI**		ASTM*** Type E-1
		For 1M DRAM	4M DRAM*	Attainable	Acceptable	
Resistivity (MΩ·cm/25°C)		> 17.5	> 18	18.3	17.9	18 (90% of time, 17 min.)
TOC (ppb)		< 50	< 30	20	50	< 50
Particle (pcs/ml)		< 10	< 30	0.5	1	< 2
Particle size (μm)		(0.2)	(0.1)	(-)	(-)	(1.0)
Live bacteria (CFU/100ml)		< 1	< 0.5	0	6	< 1/ml
Total silica (SiO ₂ ; ppb)		< 5	< 3	3	5	< 5
Dissolved oxygen (O, ppm)		< 0.1	< 0.05	—	—	—
Sodium (Na, ppb)		< 1	< 0.1	0.05	0.2	< 1
Potassium (K, ppb)		< 1	< 0.1	0.1	0.3	< 2
Copper (Cu, ppb)		< 1	< 1	0.002	0.1	< 1
Zinc (Zn, ppb)		< 1	< 1	0.02	0.1	< 5
Iron (Fe, ppb)		< 1	< 1	0.02	0.1	—
Chromium (Cr, ppb)		< 1	< 0.1	0.02	0.1	—
Manganese (Mn, ppb)		< 1	< 0.5	0.05	0.5	—
Chloride (Cl, ppb)		< 1	< 1	0.05	0.2	< 2
Residue (ppm)		—	—	0.1	0.3	< 10

* Requirement of the Industry for 4M DRAM production, 1986.

** SEMI (Semiconductor Equipment and Materials Institute) suggested guidelines, 1986.

*** Proposed ASTM standard specification for electronics grade water type E-1, 1983.



第3図 海水かん水脱塩によるボイラ給水処理装置フローシートの一例
Fig. 3

第 2 表 逆浸透装置のトラブルと対策
Table 2 Troubleshooting for RO unit

Causes	Phenomena			Check points	Counter-measure	
	Flux	Rejection	Pressure drop			
Temperature	High	↗	↘	—	Seasonal change, pump efficiency	Pressure adjust, cool'g
	Low	↘	—	—	Seasonal change, heater	Pressure adjust, heating
Pressure	High	↗	↗	—	Pump, valve	Pressure adjust
	Low	↘	↘	—	Pump, valve, filter	— " —
Brine flow rate	Big	—	—	↗	Feed flow rate, press control valve	Flow adjust't
	Small	↘	↘	↘	Feed flow rate, press control valve, press drop	— " —
pH	High & low	↗	↘	—	pH control	pH control
Salt concentration	High	↘	↘	—	Feed water	Pressure cont'l
	Low	↗	↗	—	— " —	— " —
Insoluble matters (Scaling)		↘	↘	↗	Feed water quality, recovery ratio, pH	Pressure cont'l
Residual Cl ₂ (Long time)	High	↗	↘	—	Chlorinator, membran degradation	Cl ₂ conc. adjust
	Null	↘	↘	—	Biological attack chlorinator	Chemical clean'g, Cl ₂ con. adjust

Note. ↗ : Increase ↘ ↗ ↘ : Main phenomenon
↘ : Decrease — : Negligible

4.1 UF膜の事例

1) トラブル現象

既設の超純水プロセス(第1, 2図参照)のグレードアップのため, 非再生ポリシャの後に既設のファイナルフィルターをUF装置に置き換えるためのテストを行ったところ, 約1週間でテスト用UF膜の運転が不能になるほど圧力損失の上昇があった。これに対し第3表に示すような各種の薬品洗浄を実施したが, 十分な効果が得られなかった。なお, この間の供給超純水水質分析例を第4表に示す。サンプリングをテスト用分岐管から行ったため, 分析結果にはややばらつきがあるが, 超純水としてグレードはそれほど低くなくUF供給水として特に問題が見出だせる水質ではない。

2) 原因の究明

分析化学的アプローチは困難であるので, 小型ラボ用UFモジュールを用い, シュミレーション的にフィールドテストを行うこととした。

UF膜を二次純水に用いる場合, ゲル層濃度分極モデルは適用されず, 次の基礎式が適用される。

$$J = A \cdot \Delta P$$

ここに

J : 透過流束 (フラックス)

第 3 表 UFモジュール薬品洗浄結果一覧表
Table 3 Cleaning results of contaminated UF with various kinds of reagent and conditions

UF module	Procedure	Flux : New UF/cleaned UF (cm ² /cm ² ·atm·25 °C)	% of recovered flux. Comparing to new UF before/after clean.
x	5 % H ₂ O ₂ 1000 mg/ℓ 5 % H ₂ O ₂ pH 8 → NaClO → pH 8 1 h circ. 1 h circ. 24 h dip.	6.689 × 10 ⁻³ / 6.35 × 10 ⁻³	73 / 95
x	5 % H ₂ O ₂ pH 9 / 1 h circ.	6.66 × 10 ⁻³ / 4.86 × 10 ⁻³	61 / 73
x	1000 mg/ℓ 5 % H ₂ O ₂ 5 % H ₂ O ₂ NaClO → pH 8 → pH 8 3 h circ. 1 h circ. 24 h dip.	6.78 × 10 ⁻³ / 5.76 × 10 ⁻³	43 / 85
x	10 % hydroxylamine-HCl 24 h dip. → 1 h circ.	5.49 × 10 ⁻³ / 4.56 × 10 ⁻³	52 / 83
x	2 % EDTA 24 h dip. → 1 h circ.	6.19 × 10 ⁻³ / 4.71 × 10 ⁻³	47 / 76
x	10 % NaCl / pH = 9 24 h dip. → 1 h circ.	5.78 × 10 ⁻³ / 5.61 × 10 ⁻³	49 / 97
x	5 % NaCl / pH = 9 24 h dip. → heating 40 °C 30 min. circ.	6.45 × 10 ⁻³ / 5.35 × 10 ⁻³	53 / 83 Ditto
x	100 % ethanol / 24 h dip.	6.00 × 10 ⁻³ / 3.30 × 10 ⁻³	52 / 55
z	4 % NaOH 0.5 % HCl 20 h dip. → 10 min. circ.	8.33 × 10 ⁻³ / 6.00 × 10 ⁻³	41 / 72

Note: circ.: circulation of cleaning solution through UF
dip.: dipping of UF in cleaning solution

A : 透過係数

ΔP : 差圧

前式は超純水の場合, 時間が経過しフラックスが減少しても成立する。以下のテストは J = 一定 とするための差圧 ΔP を平均操作圧力 \bar{P} として次式で定義し, この値の変動からトラブル原因を究明した。

$$\bar{P} = (P_i + P_o) / 2 - P_p$$

ここに,

P_i : モジュール入口圧力

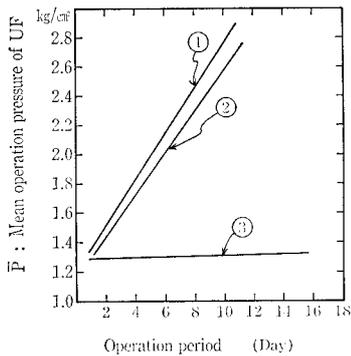
P_o : 濃縮水圧力

P_p : 透過水圧力

第4図に一次～二次純水間の3点においてラボUFモジュールにより前述の \bar{P} の経時変化を調べた結果を示す。第4図に示す一次純水RO出口では \bar{P} の上昇はほとんどなく, それ以降では \bar{P} が通水経過時間とともに急上昇している。この事実より装置からの不純物溶出が予想されたので,

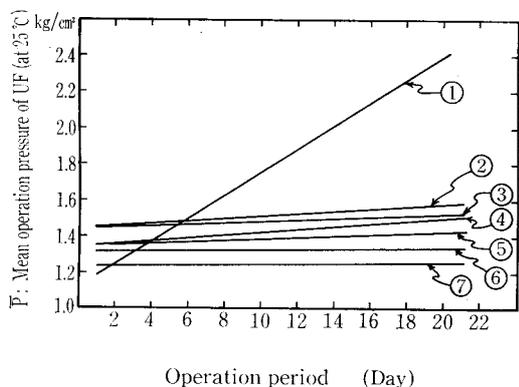
第 4 表 水質分析表
Table 4 Water analysis

Sampling point	Resistivity MΩ·cm·25 °C	Particle 0.2 μ > : pcs/ml	Live bacteria CFU / ml	TOC mg / ℓ
Test No.41 supply water outlet of pure wr. tank	17.9	2.1 × 10 ²	4	0.3
Ditto	18.2	2.7 × 10 ²	10	—
"No.1 outlet of RO	0.058	8.0 × 10 ²	0	2.4
"No.21 outlet at vacuum deaerator	—	5.5 × 10 ²	1	—
No.31 outlet of MB	16.0	3.4 × 10 ²	16	—
"No.51-55 outlet at polisher	18.2	1.0 × 10 ²	1	0.3
"No.65 x UF permeate	—	2.7 × 10	2	0.5
"No.83 y UF permeate	—	4.1 × 10	1	0.6
"No.91 z UF permeate	—	2.9 × 10	1	0.4
Raw water (City water)	180 μ S/cm	4.6 × 10 ⁴	1	6.6



第4図
UF 供給水採取点と
UF 平均操作圧力の
関係
Fig. 4
Relation of required
UF operation
pressure vs. various
test point of UF

- ① RO permeate→Outlet of vacuum deaerator→Test UF
- ② RO permeate→Outlet→Outlet of mixed bed type ion exchanger→Test UF
- ③ RO permeate→Test UF (Blank)



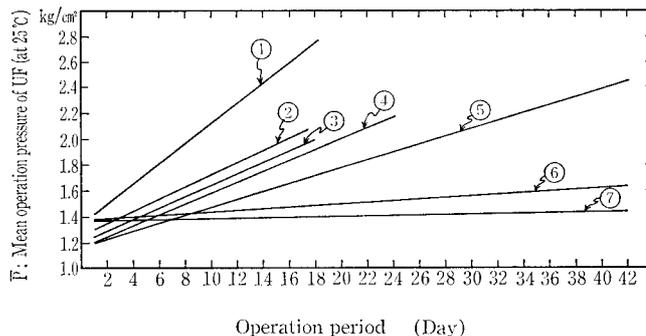
Note: The mean operation pressure of UF to keep constant flux is different at start point in each case. The cause depends on the property of each UF module.

- ① RO permeate→Mixed bed type ion exchange with gel type ion exchange resin [Strongly acidic cation exchange resin + Strongly basic anion exchange resin (II)]→Test UF
- ② Permeate→High quality natural rubber test piece→ UF
- ③ RO permeate→Synthetic rubber test piece→Test UF
- ④ RO permeate→Natural rubber test piece→Test UF
- ⑤ RO permeate→Viton test piece→Test UF
- ⑥ RO permeate→Epoxy coating test piece→Test UF
- ⑦ RO permeate→Test UF (Blank)

第6図 塔槽類ライニング材がUFに与える影響

Fig. 6 Effect to UF operation by extracted substance into pure water from lining materials which were used on the inner face of the towers

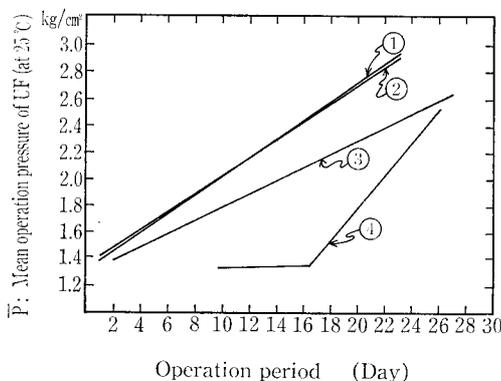
第5, 6図に示すように, イオン交換樹脂ならびに塔槽類ライニング材からの溶出物がUFに与える影響を調べた。その結果, いずれも \bar{P} を上昇させる傾向があることが判明した。この溶出物の物性を確かめるため, 二次純水装置入口において, この不純物の吸着テストを行った結果を第7図に示す。この物質は活性炭には吸着されないがモレキュラーシーブには少量ながら吸着されることが判る。以上のデータおよび他のバックデータから, この物質はイオン交換樹脂あるいはライニング材から超純水により溶出され, 当該UFと極めて電気化学的に親和性が強く, 化学的には除去が困難な物質であると判断した。



- ① RO permeate→Mixed bed type ion exchange with gel type ion exchange resin [Strongly acidic cation exchange resin + Strongly basic anion exchange resin (II)]→Test UF
- ② RO permeate→Mixed bed type ion exchange with gel type ion exchange resin [Strongly acidic cation exchange resin + Strongly basic anion exchange resin (I)]→Test UF
- ③ RO permeate→Mixed bed type ion exchange with macro porous resin [Strongly acidic cation ion exchange resin + Strongly basic anion exchange resin (I)]→Test UF
- ④ RO permeate→Gel type regenerated strongly basic anion exchange resin (I) for nuclear use→Test UF
- ⑤ RO permeate→Mixed bed type ion exchange with macro porous resin [Strongly acidic cation exchange resin + Strongly basic anion exchange resin (II)]→Test UF
- ⑥ RO permeate→Another test sample combination which is equivalent to #①
- ⑦ RO permeate→Test UF (Blank)

第5図 イオン交換樹脂がUFに与える影響

Fig. 5 Effect to UF operation by extracted substance into pure water from ion exchange resin



- ① Primary deionized water→Flake lining test piece→Test UF
- ② Primary deionized water→Test UF
- ③ Primary deionized water→Activated carbon filter→Test UF
- ④ Primary deionized water→Molecular sieve→Test UF

第7図 一次純水出口における吸着材テスト

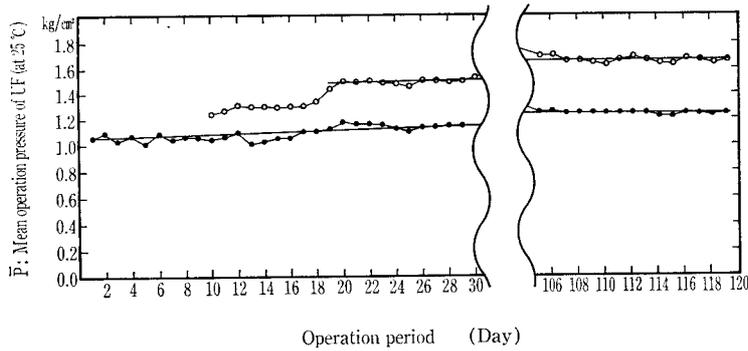
Fig. 7 Effect of absorbable materials at outlet of primary deionized water supply system

3) 対策

以上の調査結果より, UF膜を, その表面チャージが異なるものに変更し, 爾來数年, 問題なく本装置として運転を継続している。変更したUFの長期テスト結果を第8図に示す。

4.2 RO膜の事例

1) トラブル現象

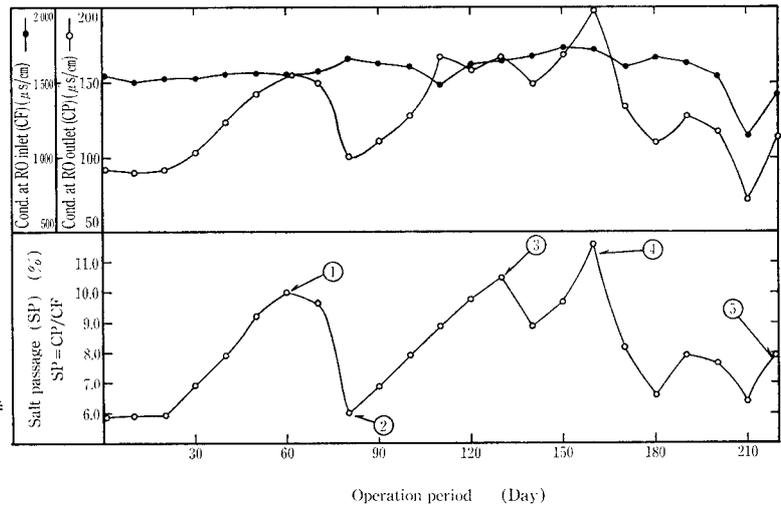


第8図 Z社UFモジュール長期テスト
Fig. 8 Long run test result of a certain

- ① RO modules were exchanged partially.
- ② All RO modules were exchanged.
- ③ Sterilization with formalin.
- ④ Test for super sonic effect.
- ⑤ Chemical test by feeding Na_2SO_3

第9図 脱塩用RO装置における処理水塩濃度の経時変化

Fig. 9 Change of salt passage (%) vs. operation period of RO system for desalination



第3図に示したボイラ給水用かん水脱塩RO装置において運転開始後、数十日を経過すると、次第に塩透過率が上昇し、透過水量も増大した。当該装置は中圧アセテート膜であるが、あたかも一種の低圧RO膜に変化することがとき現象を呈した。その様相を第9図に示す。

2) 原因の究明

次のような諸テストをフィールドとラボで行った。すなわち、テスト項目の内、(1),(8),(10)はフィールドにて実施し、他は、ROモジュールをラボに持ち帰り分析を行った。

テスト項目

- (1) フォルマリンによる殺菌
- (2) フーリエ赤外吸収
- (3) 粘度測定
- (4) 位相差顕微鏡
- (5) SEM
- (6) X線マイクロアナライザ
- (7) メチレンブルー染色テスト
- (8) 還元剤処理
- (9) ガスリークテスト
- (10) 超音波対策テスト

結果としてはRO膜スキン層表面にわずかながら損傷がみられたが、具体的な因果関係は不透明であった。このためFTA法 (Fault Tree Analysis) に準じて、故障原因の分析を行い、また他の事例も踏まえて、重複塩素処理に

よる酸化性劣化と判定した。FTA法の手法に関しては、紙面の都合上、割愛するが詳細は成書⁴⁾を参照されたい。本装置に供給されるかん水は飲料水として、極めて長距離を輸送されており計2回塩素処理をされている。しかし本プラント受入点における残留塩素は分析上ゼロである。

3) 対策

還元剤である亜硫酸ソーダをRO供給水に注入して供給水を酸化性雰囲気から還元性雰囲気に変更した。ただし滅菌のため間欠的に、すなわち適当に数時間0.2~0.4 ppmの塩素注入を行うこととした。さらに膜性能回復のため、膜機能回復薬による膜処理を1~2カ月に一度行い、以来3年以上問題なく運転を継続している。

むすび

膜プロセスは、概して順調に運転される場合が多いが、まれに一見常識的に理解し難い奇妙なトラブルに遭遇することがある。膜分離が分子レベルでの界面反応であるので、膜物性と接触物質との適合性、反応性等が微妙に相互影響するものと予想され、経験工学的要素の重要性を無視できないと考えられる。

〔参考文献〕

- 1) 木村ら：化学工学, 51, 561 (1987)
- 2) 大矢晴彦監修：「純水・超純水製造法」, 幸書房, 東京, 1985.
- 3) 古賀滋人, 牛越健一：造水技術4, 40 (1978)
- 4) 塩見弘：「故障解析と診断」, 日科技連, 東京, 1982.