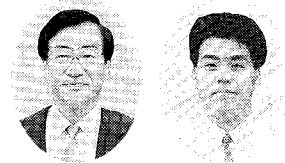


UASB 式嫌気性廃水処理技術の開発

Development of a New UASB System



(環)技術室
小林 俊 男
Toshio Kobayashi
技術開発本部
須田 龍 生
Tatsuo Suda

A new UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) reactor with blast furnace slag as micro-carrier have been developed. The formation of bio-granules has been very difficult in conventional UASB reactor. The formation rate of granules and specific removal rate of TOD were investigated by column test and pilot test. Their results showed that the new UASB system was superior in granule formation and removal efficiency of organic matter.

まえがき

有機物を含有する産業廃水を処理する方法には、微生物による好気性処理と嫌気性処理がある。嫌気性廃水処理は、好気性処理と比較して、曝気を必要とせず、余剰汚泥の発生量も少なく、さらに有機物をメタンガスとして回収できるなど、廃水処理コストを大幅に削減できる効率的な廃水処理方式である。従来、食品工業を中心とした高濃度有機物を含む廃水が対象であったが、近年の技術開発に伴い、適用分野は多くの業種および低濃度分野などにも広がりがつつある。

当社は固定床方式の嫌気性処理システム「商品名：PANBIC、パンピック」を販売し、多数の納入実績を持つ。さらにユーザのニーズに幅広く応えるため、UASB方式の嫌気性廃水処理システムの開発実験を進めてきたので、ここにその結果を紹介する。

1. 処理の原理と装置構造

1.1 UASB方式の原理と特長

第1図に嫌気性リアクターの概略図を示す。従来の懸濁式の嫌気性処理装置では、反応の主體となる微生物をリアクターの中に高濃度に保持することが困難で、高い処理効率を得ることができなかった。固定床方式ではリアクター内にメディアを充填し、それに微生物を付着させることにより高濃度の微生物を保持する。

UASB方式は微生物の自己造粒の性質を利用し、直径1mm程度の造粒化菌体(グラニュール)を形成させ、リアクター内に高濃度微生物の保持を可能とした。およそ30~50g/lの汚泥を保持できるため非常に高い有機物負荷での処理が可能である。リアクターの構造は下部に液流入部

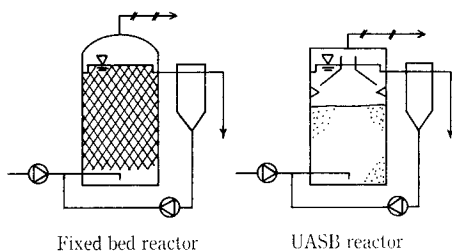
を設け、上向流で液を通水し、汚泥部を膨張させることにより有機物と微生物を効率よく接触させる。上部に気固液分離部(GSS: Gas Solid Separator)が設けられている。発生したガスはガス捕集管により集められ、一方沈澱部でSSの分離が行われる。

1.2 UASB方式の課題

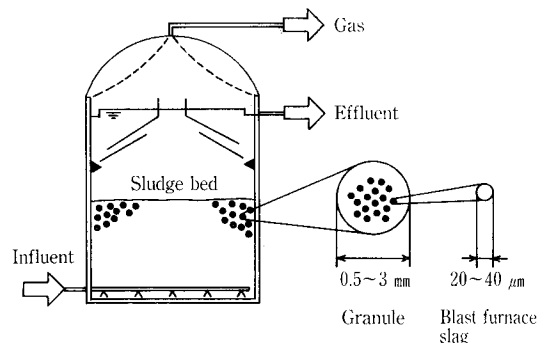
UASB方式の課題は、いかに微生物を短期間で確実に造粒化するかである。廃水の性状あるいは物理的要因により大きく影響を受け、グラニュールが形成されないことが多い。その結果、負荷を上げると、リアクター内の汚泥がGSS部で沈澱分離されずに処理水中に流出し、リアクター内の汚泥量が減少し、正常な機能を発揮できなくなる。

1.3 水砕スラグを用いたUASBリアクターについて

高炉水砕スラグを担体として添加することにより、上記グラニュール形成の課題がかなり改善されるのではないかと考えた。第2図に水砕スラグを用いたUASBリアクターの模式図を示す。直径が0.1mm以上の担体では一つの担体を核としてグラニュールが形成されるが、比重が大きい床を膨張させるために大きなエネルギーを必要とする。本方式では直径0.1mm以下の非常に微細な水砕スラグを用いる。水砕スラグの組成を第1表に示す。水砕スラグは凝集力を持つため、種汚泥と混合した時、多数の水砕スラグが集まり種汚泥と一緒に凝集フロックを形成する。したがってグラニュールの形成は、無添加の場合と比べて廃水の性状や物理的要因に比較的影響を受けずに、短期間で確実に進むと考える。



第1図 嫌気性バイオリアクターの概略図
Fig. 1 Scheme of anaerobic bioreactor.



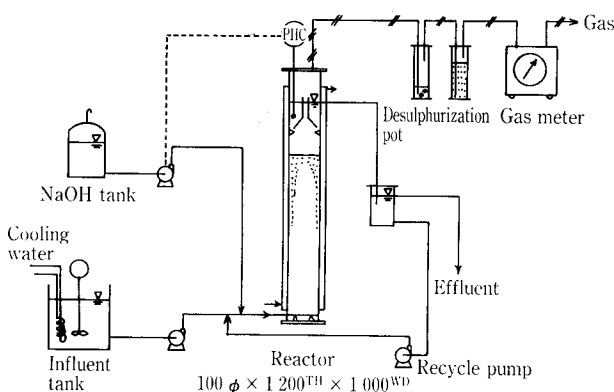
第2図 水砕スラグ式UASBリアクターの概念図
Fig. 2 Scheme of new model UASB bioreactor.

Component	Content (wt%)
CaO	35~45
SiO ₂	39~41
Al ₂ O ₃	12~20
MgO	3~7
S	0.6~1.6
P ₂ O ₅	0.004~0.051
FeO	0.3~1.7

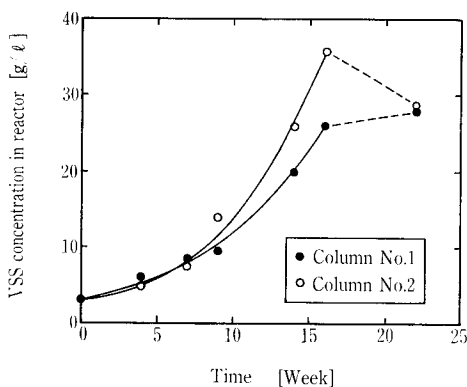
第1表
高炉水砕スラグの組成
Table 1
Composition of blast
furnace slag

Component (mg/ℓ)	Concentration (mg/ℓ)
Glucose	5 000
Peptone	5 000
K ₂ HPO ₄	500
NaOH	1 500
TOD	10 000
TOC	3 300
BOD	7 500

第2表
廃水の組成
Table 2
Composition of
artificial waste water.



第3図 UASB式カラムテスト装置のフロー図
Fig. 3 Flow sheet of UASB column test apparatus.



第4図 カラム内汚泥の増殖経過
Fig. 4 Time course of bio mass in column.
注：16週目以降は汚泥引抜きを行った。

2. グラニューールの形成実験

2.1 実験目的

高炉水砕スラグを用いた UASB リアクターにおけるグラニューール形成についてカラムテストにより調べることを目的とした。

2.2 材料と方法

(1) テスト装置 (第3図参照)

カラム：100 φ × 1000^H 液保有量 = 7.85 ℓ
有効容積 = 6.8 ℓ

(2) 合成廃水

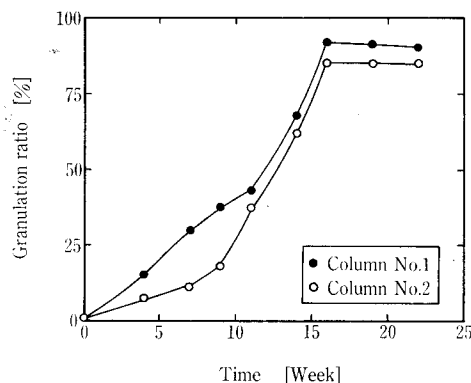
第2表に示す組成の合成廃水を用いた。表では TOD 10 000 mg/ℓ の廃水組成と水質分析結果を示した。TOD 1 000 mg/ℓ の場合は、これを水で10倍希釈して用いた。

(3) 種汚泥

- ・種類：嫌気性汚泥
- ・投入量：3 000 mg/ℓ (リアクター平均濃度として)

(4) 水砕スラグ

- ・初期添加量：100 000 mg/ℓ (リアクター平均濃度と



第5図 汚泥の粒状化の経過
(粒状化率：0.25 mmφ 以上のグラニューールの割合)
Fig. 5 Time course of granulation rate.

して) 容積としてはリアクター容積の約8%に相当する。

(5) 実験条件

- カラム 1：流入水 TOD 濃度 = 1 000 mg/ℓ
- カラム 2： " = 10 000 mg/ℓ

(6) 測定方法

一定期間毎にカラムより汚泥を採取し、VSS 濃度を測定し、汚泥床の高さを補正して有効容積あたりの VSS 濃度を求めた。また採取した汚泥をふるい分けしてグラニューールの形成状態を調べた。直径 0.25 mm 以上の汚泥粒子を便宜的にグラニューールと定義し、全 VSS に対する割合を粒状化率として表した。

2.3 結果および考察

(1) 汚泥の増殖およびグラニューール形成

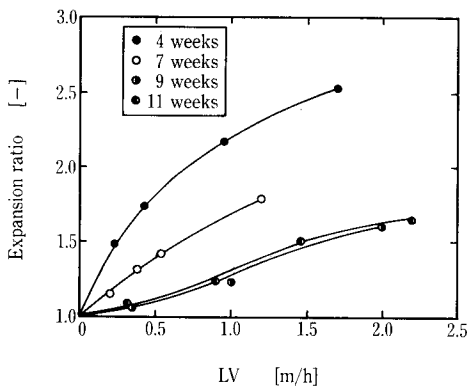
第4図にカラム内の汚泥の増殖経過を示した。汚泥の増殖は汚泥床部分の濃度の増大と床高さの上昇の両方を伴って観察された。汚泥床部分の VSS 濃度は9週目前後で30~50 g/ℓ 程度の濃度に達した。2つのカラムの増殖経過の違いは有機物負荷の違いによるところが大きい。すなわちカラム 2 (流入 TOD = 10 000 mg/ℓ) の方が負荷がやや高かったためである。両カラムとも16週目で VSS 20~36 g/ℓ に達した。それ以後は界面が有効高さの70%となるよう汚泥の引き抜きを行った。

第5図に汚泥の粒状化率の経時変化を示した。粒状化率は実験の経過と共に順調に高くなり、16週目では約90%の汚泥が0.25 mm 以上のグラニューールを形成していた。

グラニューールの形成に影響をおよぼす因子として、次のようなものが考えられる。

- (1) 廃水由来：有機物濃度，含有物組成
- (2) 初期条件：種汚泥濃度，水砕スラグ添加量
- (3) 運転条件：流速，有機物負荷，pH

実験結果では、汚泥の増殖と粒状化率の速度は比例しており、汚泥の増殖がグラニューール形成とかなり関連し



第6図 上向液線流速と床膨張率の関係
(カラムNo. 2)
Fig. 6 Relation of LV and expansion ratio
of bed at column No. 2.

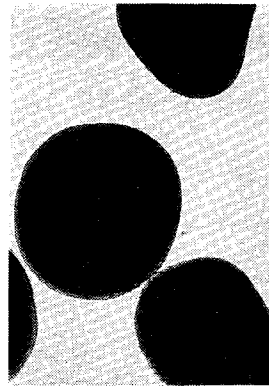


写真1
グラニューールの顕微鏡観察
(×40)
Photo. 1
Microscopic observation of
granules.



写真2
押しつぶしたグラニューール
(×40)
Photo. 2
Crushed granule.

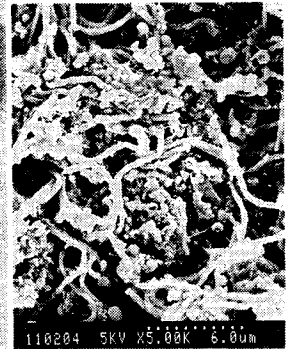


写真3
グラニューールの電子顕微鏡
観察 (×5 000)
Photo. 3
Electromicroscopic
observation of granule.

ていると推察される。

(2) LV と床膨張率

次に液線流速と膨張率との関係を調べ、結果を第6図に示す。ここで膨張率は次式で表される。

$$E = H_r / H_0 \quad (1)$$

ここに、E : 床膨張率 (-)
H_r : 膨張時の床高さ (m)
H₀ : 静止時の床高さ (m)

Eの値が低いと偏流が起こり接触効率が悪くなり、逆にEが1.3以上になると流動化が起こるためグラニューールの摩耗といったことが考えられる。したがって偏流の起こらない程度に床を膨張させる1.1~1.2程度が望ましいと思われる。7週目まではグラニューールの形成がまだ十分でないため、LV0.5 m/hで1.4~1.9前後の高い値を示した。9週目以降では0.5~1.0 m/hで膨張率1.2を示した。

次に汚泥粒子の沈降速度の観点から見ると、粒子レイノルズ数Reはおそらく0~10の間と見込まれるので、沈降速度式はStokesの式が適用できる。

すなわち、

$$Re = (d_p \rho_f u_t) / \mu_f \quad (2)$$

Stokes 式より (Re < 1の時)

$$u_t = g d_p^2 (\rho_p - \rho_f) / 18 \mu_f \quad (3)$$

上記式の各項目を測定することにより終端速度を求めることができる。

ここに、u_t : 粒子終端速度 (m/sec)
g : 重力加速度 (= 9.8) (kg/m·sec)
d_p : 粒子径 (m)
ρ_p : 粒子密度 (kg/m³)
ρ_f : 流体密度 (kg/m³)
μ_f : 流体粘性係数 (kg/m·sec)

(3)式より床膨張に大きな影響を与える因子はd_pとρ_pである。

今、d_p=0.35 mm, ρ_p=1 050, ρ_f=1 005, μ_f=0.001 と仮定してu_tを求めると

$$u_t = 10.8 \text{ m/h}$$

テスト期間中にカラム内汚泥を採取し、シリンダーを用いて沈降速度を測定した。その結果、95%の汚泥が沈降する速度は平均して12 m/hであった。この汚泥の粒径を測定すると、d_p=0.35 mmであった。従って沈降実験の結果とStokes式からの計算値とは良く合致していた。

(3) 汚泥の顕微鏡観察

写真1~3に形成されたグラニューールの顕微鏡写真を示した。グラニューールは真円に近いものから楕円形のものまで見られた。直径は0.5~2 mm前後が多い。内部に水砕スラグが集合あるいは点在しているのが観察される。投入水砕スラグの粒径が0.1 mm以上の場合1個のスラグ粒子が核となってグラニューールを形成するが、0.1 mm以下ではスラグ粒子が集合あるいは分散してグラニューールの中に存在するのが特長である。

3. 反応特性把握実験

3.1 実験目的

UASB 式嫌気性処理システムの反応特性について固定床方式と比較して検討を行う。

3.2 材料と方法

第3図に示すテスト装置を用いた。UASB方式では水砕スラグを担体として添加し約2カ月間馴養したカラムを用いた。固定床法では、同型カラムにプラスチックメディアを充填して馴養した。流入水TOD濃度を1 000, 3 000, 10 000 および30 000 mg/lの4段階に変化させた。

3.3 結果および考察

連続プロセスにおける基本反応式は次式に示す。

$$\nu = \frac{Q_i}{V} \cdot (C_i - C_e) \cdot \frac{1}{X_s} \quad (4)$$

ここに、ν : 反応速度定数 (1/hr)
Q_i : 流入量 (ℓ/d)
V : 槽容積 (ℓ)
C_i : 原水濃度 (mg/ℓ)
C_e : 処理水濃度 (mg/ℓ)
X_s : 槽内汚泥濃度 (mg/ℓ)

第7図にTOD負荷と反応速度定数νの関係を示した。

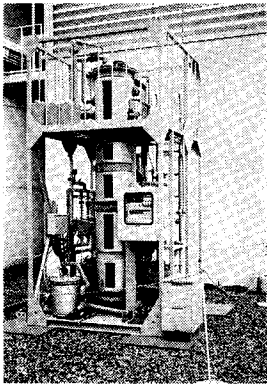
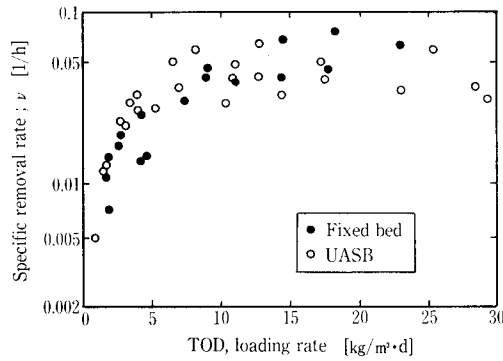
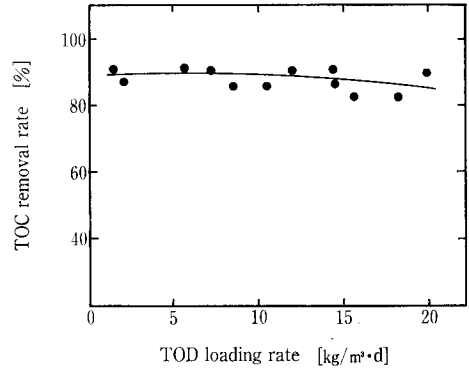


写真4 パイロット試験装置
Photo. 4 Pilot test apparatus.



第7図 TOD負荷と比除去速度νの関係
Fig. 7 Relation of TOD loading rate and Specific removal rate ν.



第8図 現地パイロット試験でのTOD負荷と除去率の関係
Fig. 8 Relation of TOD loading rate and removal rate at pilot test.

第3表 パイロット試験結果の概要
Table 3 Summary of pilot test.

Item			Results
Influent volume (ℓ/d)			2 800
TOD loading rate (kg/m ³ ·d)			18.1
LV (m/h)			0.68
Height of sludge bed (mm)			2 150
VSS in reactor (mg/ℓ)			20 600
Influent	TOD	(mg/ℓ)	3 330
	TOC	(mg/ℓ)	1 560
Effluent	SS	(mg/ℓ)	890
	TOD	(mg/ℓ)	570
	TOC	(mg/ℓ)	280
	SS	(mg/ℓ)	345

νは固定床法、UASB法ともほとんど同じ値を示した。このことは両者ともカラム内に保持されている微生物の活性は同一であることを示す。ただ実際にはUASB法の方が高負荷条件下でも高い除去率を維持することができる。これはUASB法の方がカラム内に保持されている微生物濃度がより高いことに関連すると思われる。

4. 実証試験

4.1 試験目的

カラムテストにより水砕スラグを用いたUASB法はグラニューールの形成および反応効率が非常に優れていることが分かった。そこで大型のテスト機により確認を行うことを目的とした。

4.2 試験方法

(1) 試験装置

写真4にパイロット試験装置の外観写真を示す。

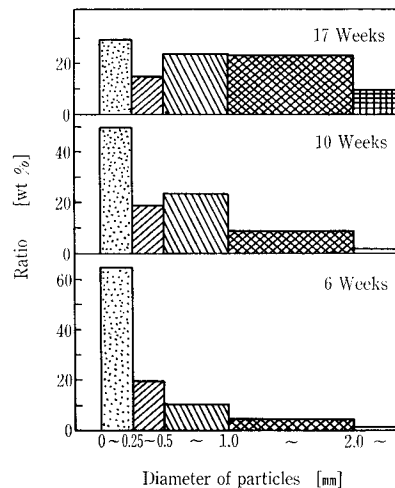
リアクター：500φ×3250^{LH} 有効容積=530ℓ

(2) 供試廃水

食品工場廃水（うどん、豆腐などの製造工程廃水）

4.3 結果および考察

第3表にテスト開始から20週目の試験結果の概要を示した。また第8図にTOD負荷と除去率の関係を示した。原水TOD濃度は約3000 mg/ℓで、一般的な嫌気性処理の中ではやや低い方であるが、TOD負荷が20 kg/m³·dと高くても80%以上の高い除去率を示した。この場合原水の滞留時間はおよそ5時間であり、反応効率が非常に高いことを示す。第9図にリアクター内汚泥の粒径分布を示した。17週目では直径0.25 mm以下の汚泥は約30%、即ち約70%の粒状化率であり、カラムテストの結果とよく一致していた。汚泥の約半分が0.5~2.0 mmのグラニューールで構成



第9図 パイロット試験におけるリアクター内汚泥の粒径分布
Fig. 9 Size distribution of particles in the reactor at pilot test.

されていた。顕微鏡観察でも水砕スラグはグラニューールの中に取り込まれていた。

以上の実験を通じ、水砕スラグを用いたUASBシステムは、実廃水でもグラニューールの形成が進み、高濃度汚泥の保持により高負荷での処理が可能であることを確認することができた。

むすび

水砕スラグを担体として用いることにより、従来UASB法の大きな課題であったグラニューールの形成が比較的容易に行われることを実験結果を合わせて紹介した。今後各種廃水に対する添加の必要性の有無などにつき検討を深める予定をしている。

近年の嫌気性処理技術の開発は非常にめざましく、適用分野も非常に拡大し、処理システムも多様化しつつある。当社は固定床方式のPANBICシステムで多くの実績を持ち、各方面より高い評価をえている。今後固定床方式とUASB方式の両者の特性をさらに把握し、多方面のニーズに対して最適の処理システムを提供して行く考えである。

参考文献

1. 須藤隆一編：微生物固定化法による排水処理，産業用水調査会
2. A. Hougetsu, H. Chihuku: J. Ferment. Bioeng., 67 (1990)
3. 小林俊男ら：環境技術，20 (1991)

GOLDEP 製超純水製造装置

Ultrapure Water Treatment System Made of Passivated Stainless Steel (GOLDEP)



(環)技術室
牛 越 健 一
Kenichi Ushikoshi
杉 沢 政 宣
Masanori Sugisawa

Owing to highly aggressive property of ultrapure water, development of a new material having low leach-out has long been awaited for ultrapure water treatment systems. The stainless steel which is specially passivated at a high temperature in an oxidative atmosphere after electropolishing is the most prospective material for this purpose, because it produces a low leach-out level compared to any other existing materials such as stainless steel without passivation, PFA, PVDF or PEEK.

Shinko Pantec developed this electropolishing plus passivation technology, named GOLDEP, and constructed an ultrapure water treatment system using GOLDEP-processed materials in Tohoku University.

The paper covers a specification for GOLDEP and a brief operation results of the systems. The improved performance of the system includes resistivity of more than $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$, TOC, silica, total residue below 1ppb respectively, particle count 1 or less per 1 ml in $0.07 \mu\text{m}$ and 0.5 ppb dissolved oxygen etc. Also covered is the operating data on a special heating deaerator made of GOLDEP stainless steel which realized a lower oxygen level than 0.5ppb.

まえがき

半導体製造技術は目覚ましい進展を続けており、大きな拡がりを持つ技術として各方面の関連技術の進歩が求められている。半導体製造に用いられる超純水製造技術も同様である。超純水は限りなく理論純水に近い純水を得るための技術と共に、洗浄など、超純水の使用する目的に超純水を適合させるといった面からも各種の研究が始められている。

これらの超純水に対する諸要求は、純度の向上という目的において、水処理プロセス内の単位操作の性能向上や適切なシステム構成の検討と共に、構成材料のクリーン化が必要不可欠なものとなってきている。わけでも超純水は激しい抽出力を持つ溶媒であり、溶出が少なく、二次汚染を生成させない構成材料を得ることは長い間のテーマであった。また超純水の洗浄性の向上などの目的に対しては各種の方法が検討されているが、超純水を加温したり、オゾンを応用することも有望な方法として注目されている。このような場合当然超純水装置の構成材料はこれらの条件に耐えることのできる必要がある。

今まで、超純水用の構成材料としては、PVC、PVDF、PEEKなどの有機系の材料が検討開発され市場に供されてきているが、低溶出性、耐熱性、耐オゾン性などにおいて完全に満足されているものとは言い難い。GOLDEP 処

理材とは、オーステナイト系ステンレス鋼を電解研磨処理後、酸化雰囲気化において熱処理し、強制的に強固な不動態酸化膜を付加したものである。GOLDEP 処理材は、機械的強度、耐熱性、低膨張率、加工容易性といったステンレス固有の特長のうえに、既存の有機系素材に比べてきわめて溶出が少なく、超純水装置の構成材料として非常に優れた特質を有している。ここに GOLDEP について記述すると共に、GOLDEP 材を使用して製作された、東北大学ミニスーパークリーンルーム向超純水装置と運転結果について報告する。

1. GOLDEP

ステンレス鋼を電解研磨した面は、機械研磨処理面に比べて非常に平坦な面を持っており、実表面積が小さい。

第1表¹⁾に各表面処理における実表面積の比を示す。

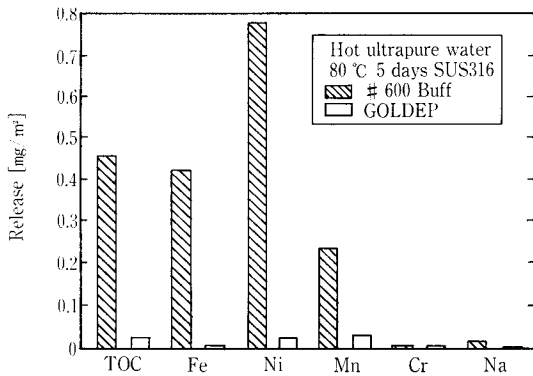
電解研磨したステンレス鋼表面は、それ自身数十Åの不動態膜を持っている。GOLDEP 処理は、電解研磨後、酸化雰囲気下において400~500°Cに加熱し、さらに厚く強固な不動態膜を生成させたもので、不動態膜厚は100~200Åで、非晶質の金属酸化膜により形成されており²⁾、干渉光による美しい黄金色を呈している。

GOLDEP 処理材は超純水に対し、溶出がきわめて少ない。第1図³⁾ SUS 316 ステンレス鋼を機械研磨処理した場合と、GOLDEP 処理した場合の溶出データを示す。また第2表⁴⁾に GOLDEP 処理したステンレス鋼と、PFA、PVDF、PEEK といった有機系の素材の超純水に対する溶出量の差のデータを示す。これらからわかるように、GOLDEP 処理材は、機械研磨 SUS 材、有機材に比べて TOC のみならず金属に関しても溶出が著しく低いことがわかる。

第2図⁵⁾に GOLDEP 処理材ををオージェ電子分光分析法(AES)により分析したデータを示す。図中実線は SUS 316鋼を電解研磨し、450°Cで不動態化処理した GOLD-

第1表 表面処理法と粗度因子
Table 1 Comparison between surface finishing method vs roughness factor¹⁾

Material	Surface finishing method	Roughness factor
SUS	Acid pickling	4.10
SUS	Emery polishing	3.06
SUS	Electropolishing	1.12
Glass	—	1.04



第1図 温超純水への溶出テスト
Fig. 1 Leach out test in hot ultrapure water³⁾

第2表 GOLDEP と合成樹脂の溶出比較
Table 2 Comparison on leach out between GOLDEP vs. synthetic materials⁴⁾

Item	Unit mg/m ²			
	GOLDEP	PFA	PVDF	PEEK
TOC	0.025	4.8	17	3.5
Na	0.0007			0.15
K	0.003			0.07
Ca	0.012			0.113
Cl	0.0013			0.11

Conditions: 80 °C, Ultrapure water, 5days
Data for PFA, PVDF, PEEK: Proc. 9th. International Symp. contamination control, Los Angeles, Sept. 1988
Selection of plastic piping material for ultrapure water by Koichi Yabe etc. (converted to for 5 days)

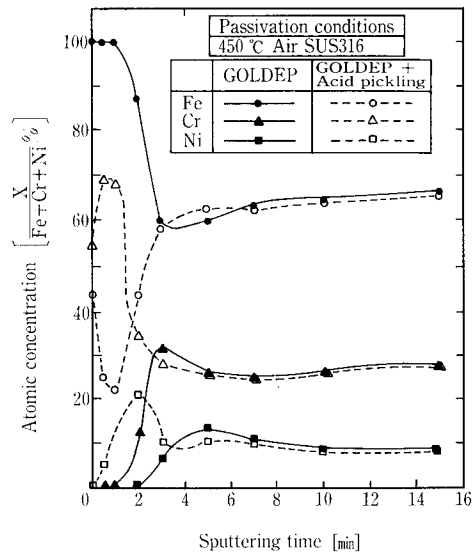
EP 材の表面における原子組成を示す。図より明らかなように不動態化表面は、ほとんど鉄を主成分とする不動態膜よりなり、その下にクロムを主成分とする不動態膜があることがわかる。酸化不動態処理ステンレス鋼をガス系、真空系に使用する場合には放出ガス、放出水分を減少させることが最大のテーマであるが、超純水に応用する場合には、まず耐食性、低溶出性といったことが最重要な問題となる。そこで当社は、この GOLDEP 処理材の表面を酸処理し、下のクロムを主体とする不動態膜を露出させることにより、耐食性を大幅に向上させる技術を開発している⁶⁾。図中破線は、酸により表面を処理したものの分析データで、表層はクロムを主成分とする不動態膜となっていることを示している。

第3図⁷⁾に各種の表面処理を行った SUS 鋼を 50 °C の弱酸に浸漬し溶出加速試験を行ったデータを示す。図から明らかなように、機械研磨材に比べて電解研磨材が溶出が少なく、さらに GOLDEP 材は減少し、GOLDEP 処理後酸処理を行ったものは著しく溶出が減少していることが分かる。

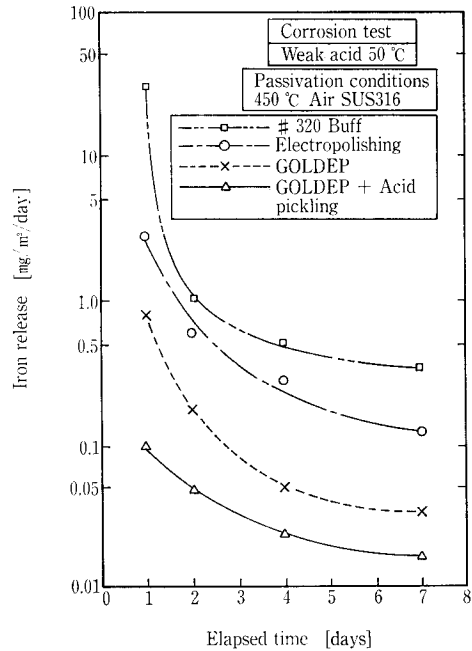
このようにして、GOLDEP 処理ステンレス鋼は、ステンレス鋼本来の持つ、機械的強度、加工性、非帯電性、耐熱性、低膨張率性といった特長の上に、超低溶出性という特質が加わることにより、超純水装置用素材として最も適したものである。

2. GOLDEP 製超純水装置

主要部をすべて GOLDEP 処理材で製作した超純水装置



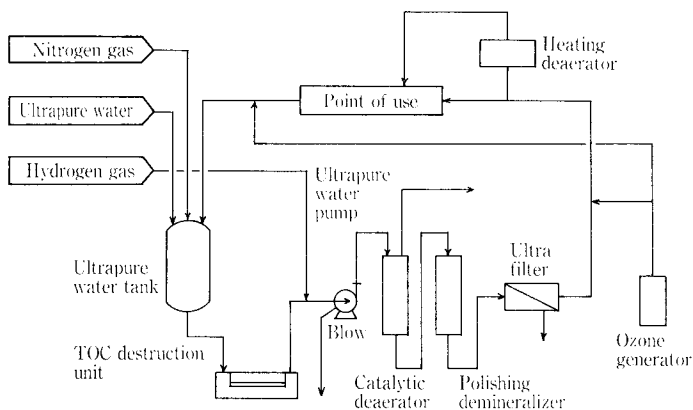
第2図 GOLDEP および GOLDEP+酸処理不動態膜組成分布
Fig. 2 Composition profile of oxide film on GOLDEP and GOLDEP+Acid pickling⁵⁾



第3図 表面処理法による鉄溶出量の差
Fig. 3 Comparison of iron release by several surface treatment methods⁷⁾

を1990年6月、当社は東北大学ミニスーパークリーンルームに納入した。

第4図に本装置のフローシートを示す。本装置は既設の超純水装置より超純水を受け入れ処理する。原超純水は、まず、窒素パージされ水位制御された超純水槽に受け入れられ、初めに低圧紫外線ランプを用いたTOC分解装置に入り微量有機成分が分解除去される。次の超純水ポンプにより加圧送水されるが、超純水ポンプは軸受部からの発塵による汚染を防止するために軸受部より少量のブローを行う超純水用に開発された特殊ポンプを用いている。次にパラジウムをアニオン交換樹脂に付加した触媒を用いて酸素



第4図 GOLDEP 製超純水装置フローシート
 Fig. 4 Flow diagram of ultrapure water treatment system made of GOLDEP

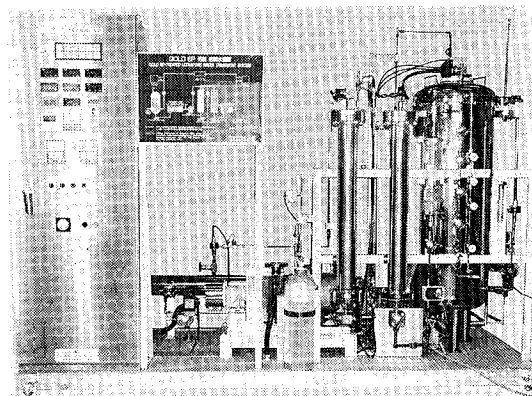
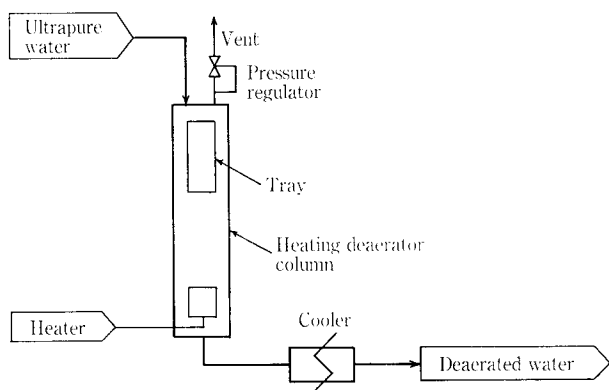
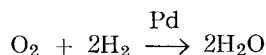


写真1 GOLDEP 製超純水装置
 Photo. 1 Ultrapure water treatment system made of GOLDEP



第5図 GOLDEP 製加熱脱気器フローシート
 Fig. 5 Flow diagram of heating deaerator made of GOLDEP

脱気を行う触媒脱気塔に送られる。この触媒脱気塔において、ポンプサクシオン側に注入した水素ガスと溶存酸素とが次式による反応を常温で行うことにより脱気が行われる。



また本触媒脱気塔の触媒のベースはI型アニオン交換樹脂であるためTOC分触装置により発生する有機酸や炭酸ガスを吸着するアニオンポリシヤの役割も兼ねている。さらに超純水は、精製された混床型イオン交換塔によりポリシングされ、残存するイオンが除去される。ファイナルフィルタとしては、外圧中空系型限外濾過器が用いられている。こうして処理された超純水はループ配管によりユースポイントに送られ、一部は超純水槽にリターンする。ループ系には、オゾン注入装置と、究極の脱気水を得るためと加温超純水を作るために加熱脱気器が設置されている。第5図に加熱脱気器のフローを、写真1に超純水装置の写真を示す。

これら装置の接液部は、イオン交換、限外濾過といった現在金属で対応できないものを除き、塔槽類、ポンプ類、酸管、弁類などすべてGOLDEP処理材が用いられ、オールメタル仕様である。第3表に装置の構成材の一覧表を示す。また本装置に用いられている計器は超純水用として特に配慮され、水位計として超音波式、流量計として熱線

第3表 構成材料表
 Table 3 Material of component

Component	Material
Ultrapure water tank	JIS SUS316L/GOLDEP
Column of catalytic deaerator and polishing demineralizer	- ditto -
Ultrapure water pump	- ditto -
Piping	- ditto -
Valves (Valve body)	- ditto -
TOC destruction unit	- ditto -
Gasket	Nickel
Diaphragm of valve	Nickel alloy
Ion exchange resin	Styrene-DVB
Catalytic resin	Styrene-DVB/Pd
Ultra filter	Polysulfone

第4表 超純水水質
 Table 4 Analysis of treated ultrapure water

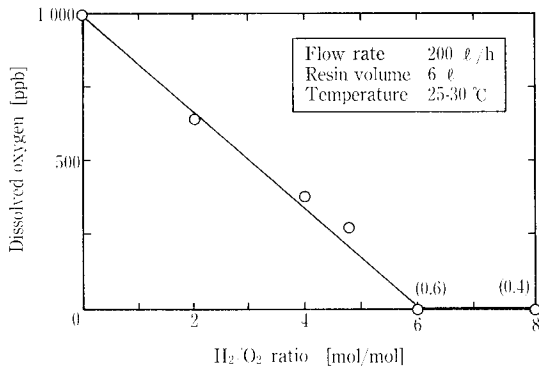
Item	Unit	Value
Resistivity	MΩ-cm	18.25
TOC	ppb	<1.0
Dissolved oxygen	ppb	<0.5
Particulate (>0.07 μm)	n/mℓ	<1.0
Silica	ppb	<1.0
Total residue	ppb	<1.0

式、圧力計としてフラッシュ型半導体圧力センサーが用いられている。

本装置の処理水々質はインライン水質モニターにより測定されている。第4表に処理水々質を示す。表より超純水々質は各項目共に測定計器の下限またはそれ以下の値を得ている。第5表に超純水装置のユースポイントで分析したICP-MS法による金属分析値を示す。ほとんどの項目が分析限界以下であり、GOLDEP製超純水装置・配管より問題となるような金属の溶出は全くないことを示している。

第6図に触媒脱気装置における溶存酸素除去のデータを示す。適切な量の水素ガス注入により溶存酸素を0.5ppb以下まで除去できていることを示している。

第6表に入口溶存酸素が2~5ppbにおける加熱脱気器の処理水溶存酸素のデータを示す。溶存酸素は計器の検出限界をはるかに下回っておりほとんど検出されないことを示している。



第6図 触媒脱気器における H₂/O₂ 比と溶存酸素量の関係
 Fig. 6 Relationship between H₂/O₂ ratio and dissolved oxygen in catalytic deaerator

第6表 加熱脱気器処理水溶存酸素
 Table 6 Dissolved oxygen at outlet of heating deaerator

Item	Unit	Value
Dissolved oxygen	ppb	<0.5*

* Indication of instrument 0.02ppb

3. まとめ

酸化不動態処理ステンレス鋼を用いた超純水装置が実稼動に入り次のようなことが明らかになった。

- (1) 超純水々質として比抵抗 18.25 MΩ·cm, TOC 1 ppb 以下, 微粒子 (0.07 μm) 1ヶ/cc 以下, シリカ 1 ppb 以下, 全蒸発残留物 1 ppb 以下, 溶存酸素 0.5 ppb 以下の水質を得ることができた。
- (2) GOLDEP 処理ステンレス鋼からは問題となる金属の溶出はなく超純水用材料として非常に優れていることが確認された。
- (3) GOLDEP 処理後酸処理により表層の鉄を主体とする不動態膜を除去し, クロムを主体とする強固な不動態膜を露出させることにより, 耐食性を飛躍的に向上させることができ, 超純水用として最適なものとする事ができた。
- (4) GOLDEP 処理ステンレス鋼はステンレス鋼の持つ本来の機械的強度, 耐熱性, 耐オゾン性, 低膨張率, 加工性, 非帯電性といった特長の他に, 超低溶出性という特長が加わり超純水装置用材料として今後広い範囲での応用が可能となった。
- (5) イオン交換樹脂, 限外濾過器に関しては, 現在相当に良い水質が得られているものの, 素材を含めて今後の

第5表 超純水分析値

Table 5 Analysis of ultrapure water

Sampling date : NOV. 22, 1990

Analysis method : ICP-MS

		Unit : ppt	
Item		Detection limit	Point of use
Lithium	(Li)	0.06	N. D
Sodium	(Na)	1.3	N. D
Beryllium	(Be)	0.03	N. D
Magnesium	(Mg)	0.06	0.1
Calcium	(Ca)	0.8	1.3
Strontium	(Sr)	0.03	N. D
Barium	(Ba)	0.06	N. D
Titanium	(Ti)	0.6	N. D
Zirconium	(Zr)	0.06	N. D
Vanadium	(V)	0.06	N. D
Niobium	(Nb)	0.06	N. D
Tantalum	(Ta)	0.06	N. D
Chromium	(Cr)	1.3	1.6
Molybdenum	(Mo)	0.1	N. D
Manganese	(Mn)	0.1	N. D
Iron	(Fe)	1.3	N. D
Cobalt	(Co)	0.03	0.9
Nickel	(Ni)	0.6	1.6
Copper	(Cu)	0.03	0.1
Silver	(Ag)	0.1	N. D
Zinc	(Zn)	0.1	N. D
Cadmium	(Cd)	0.1	N. D
Aluminum	(Al)	0.1	0.4
Gallium	(Ga)	0.03	N. D
Thallium	(Tl)	0.1	N. D
Germanium	(Ge)	0.1	N. D
Tin	(Sn)	0.1	0.3
Lead	(Pb)	0.3	N. D
Antimony	(Sb)	0.1	N. D
Bismuth	(Bi)	0.06	N. D

Analyzed by Hashimoto Chemical Co., Ltd.

検討が期待される。

最後に本技術の展開と超純水装置の製作に関し, 限りないご支援とご指導をいただいた, 東北大学大見教授と終始ご協力下さった同研究室員の方々に深甚の謝意を表します。

〔参考文献〕

- 1) 金丸競, 服部浩彦: 接着 (理論と応用, 改訂増補版), 抜粋, 高分子学会, 丸善, p. 124 (1965)
- 2) 泊里治夫, 寺田誠, 那須進, 大見忠弘, 杉山和彦, 仲原善行: 半導体製造ガス供給システム用高性能クリーンパイプの開発, R & D 神戸製鋼技報, 39 [4] p. 57-60 (1989)
- 3) 宝月章彦, 牛越健一: 超低溶出型超純水加熱装置の開発と不純物の溶出防止策, 造水技術, 16 [1] p. 31-32 Jan. (1990)
- 4) 宝月章彦, 牛越健一: 超純水システム, 電子材料 (別冊) p. 118-124 Nov. (1989)
- 5) 山添勝巳: 神鋼パンテック R & D レポート, (1985)
- 6) 日本特許第1575416号, 米国特許第4, 776, 897号
- 7) 山添勝巳: 神鋼パンテック R & D レポート (1985)