

一次，二次処理用樹脂 「Duolite[®] Sumikaion[®]」シリーズ

小野 徳仁（おの・なるひと）

住化ケムテックス(株) イオン交換樹脂グループ 部長

はじめに

イオン交換樹脂は各種製造（化学工業，食品工業，半導体，電力，医薬品など）で使用される純水を供給するために使用されます。

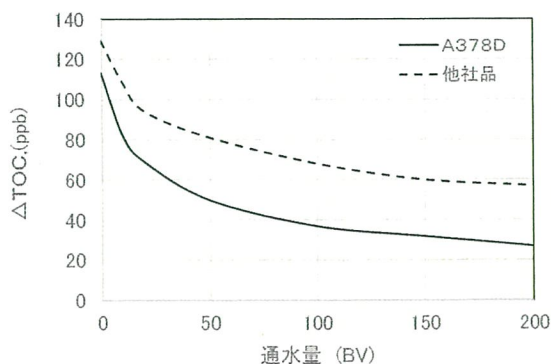
工業製品の高品質化に伴い，使用される純水も高純度が求められます。半導体などに用いられる超純水を得るためには，一次処理と二次処理が必要になります。一次処理ではイオン交換樹脂を用い効率よく陽イオン，陰イオンの大半を除去し，可能な限りTOCを低減することが求められます。二次処理では，ごく微量残っているイオン，微粒子，TOCの低減のため，イオン交換樹脂（ポリリッシャー），UFフィルター，UV装置などを用います。

水を効率よく超純水にするためには，一次処理でできる限りイオンを除去するため，2床3塔，4床5塔などの装置でイオンを粗取りし，ミックスベッド塔でほぼイオンを除去します。

2床3塔，4床5塔などの装置においては，塔内で強，弱酸性陽イオン交換樹脂，または強，弱塩基性陰イオン交換樹脂をそれぞれ複床にすることにより，イオンの除去性を高めることも可能になります。さらにミックスベッド塔を設置することにより，純度は向上します。

二次処理で使用される活性ミックスベッド樹脂（ポリリッシャー）は非常に高価であり，しかも，一度使用した二次処理用の活性ミックスベッド（ポリリッシャー）は再生しても二次処理用として再使用できません。高価な二次処理用活性ミックスベッド（ポリリッシャー）の寿命を延長するためには，一次処理をより高度化する必要があります。

今回，一次処理用樹脂，処理技術および二次処理



《条件》 樹脂量：300ml (FB型) 流速：SV=25
カラム径：25mmφ 温度：25℃

図1 樹脂からの溶出△TOC

用樹脂を紹介します。

1. 一次処理用樹脂

一般的な一次処理用樹脂の代表的なグレードを表1に示します。グレード名の後ろにLFもしくはTRと付けられているグレードは均一粒径となっており，その均一係数は1.2以下になります。均一粒径樹脂は，圧力損失が低下し，再生効率が上昇する利点があります。

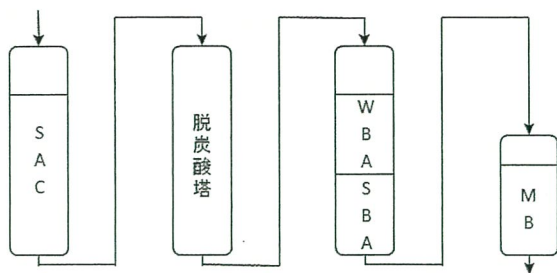
弱塩基性陰イオン交換樹脂であるデュオライトA378Dは図1に示すように溶出TOCを低減しており，二次処理でのTOC負荷を極力低減させることができます。また，強塩基性陰イオン交換樹脂との複床が可能になります。

2. 一次処理技術

イオン交換樹脂による一次処理フローを図2に示します。陰イオン交換樹脂塔を強塩基性と弱塩基性

表1 一次処理用樹脂（一般工業用グレード）

	カチオン樹脂	中間樹脂	アニオン樹脂Ⅰ型	アニオン樹脂Ⅱ型	アニオン樹脂
	デュオライト C20LF	スミカイオン S8TR	デュオライト A113LF	デュオライト A116	デュオライト A378D
構造:	ステレン系ゲル型	アクリル系樹脂	ステレン系ゲル型	ステレン系ゲル型	ステレン系MP型
官能基:	スルホン酸基	無官能	4級アモニウム基Ⅰ型	4級アモニウム基Ⅱ型	3級アミン
外観:	黄褐色、透明、球状	白色、球状	淡黄色、透明、球状	淡黄色、透明、球状	淡黄色、不透明、球状
販売時の型:	Na型	—	Cl型	Cl型	FB型
総交換容量:	2.0eq/L以上 (Na型)	—	1.3eq/L以上 (Cl型)	1.3eq/L以上 (Cl型)	1.3eq/L以上 (FB型)
真比重:	約1.28 (Na型)	約1.15	約1.07 (Cl型)	約1.11 (Cl型)	約1.05 (FB型)
含水率:	44~48% (Na型)	約5%	49~55% (Cl型)	45~51% (Cl型)	57~63% (FB型)
見掛け密度:	約820g/L (Na型)	約730g/L	約670g/L (Cl型)	約660g/L (Cl型)	約650g/L (FB型)
粒度範囲:	0.5~0.8mm	0.4~0.8mm	0.4~0.8mm	0.3~1.2mm	0.3~1.0mm
均一係数:	1.2以下	1.2以下	1.2以下	1.6以下	1.6以下
体積変化:	+10%以下 (Na-H型)	—	約+20% (Cl ⇒ OH型)	約+25% (Cl ⇒ OH型)	約+10% (FB ⇒ Cl型)
最高使用温度:	120℃以下 (Na型)	70℃以下	60℃以下 (Cl型)	75℃以下 (Cl型)	60℃以下 (Cl型)



《略語》

SAC：強酸性陽イオン交換樹脂

WBA：弱塩基性陰イオン交換樹脂

SBA：強塩基性陰イオン交換樹脂

MB：ミックスベッド樹脂

図2 一次処理フロー図

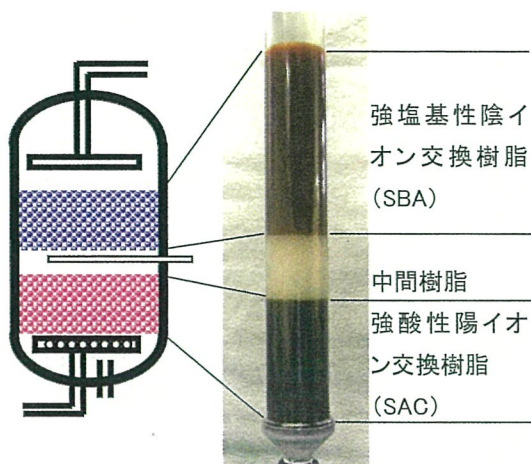


図3 トリオベッド方式樹脂塔略図と樹脂分離写真

の複床式にすることにより、装置がコンパクトになり、再生剤量と廃水量が低減できます。

陽イオン交換樹脂塔においても複床式は可能ですが、日本の水は硬度成分が少なく、強酸性陽イオン交換樹脂の再生効率は高いため、日本国内ではあまりメリットはありません。

また、後段にミックスベッド塔（MB）を採用することにより高純度の純水を得ることが可能になります。さらに、このミックスベッド塔（MB）をミックスベッド方式からトリオベッド方式に変更することにより、より高純度の純水を得ることが期待できます。トリオベッド方式に変更するために既存のミックスベッド塔を改造する必要はありません。

トリオベッド方式の略図と写真を図3に示します。ミックスベッド塔に中間樹脂（スミカイオン S8TR）を加え、中間コレクター周辺を中間樹脂で覆うだけで、強酸性陽イオン交換樹脂と強塩基性陰イオン交換樹脂が直接触れることはなく再生することが可能になります。

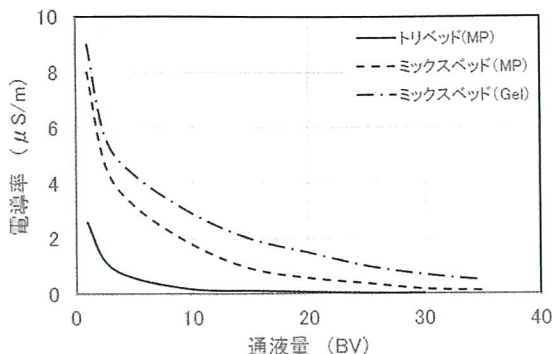
ミックスベッド方式では、高純度の純水を得るために中間コレクターの位置と樹脂界面位置（強酸性陽イオン交換樹脂と強塩基性陰イオン交換樹脂の界

面位置）を正確に合わせる必要があります。この位置がずれると樹脂の逆再生が発生するため、純度立ち上がりが遅くなり、到達純度が低下します。

一方、トリオベッド方式は中間樹脂が存在するため、正確な位置合わせを必要とせず、界面位置が少々ずれても純度低下し難い構造になります。樹脂界面と中間コレクターの位置がずれる要因としては、①樹脂入れ替え時の位置確認不足、②樹脂再生時の樹脂破碎による樹脂の減少、③装置不具合による逆洗時の片流れ、樹脂分離不足などが考えられます。

トリオベッド方式は、上記のような位置ずれが発生しても中間樹脂が存在するため、逆再生が極力抑えられ、図4に示すように早い純度立ち上がり和高い到達純度を実現し、運転管理を容易にします。

図4のMP樹脂で採水した純水中に含まれる代表的なイオン成分（ナトリウム、塩素）を表2に示します。トリオベッド方式はミックスベッド方式に比べ純水中に含まれるイオン成分を10から100分の1に低減することができます。トリオベッドにすることにより二次処理での負荷が極力低減されと考え



《条件》

トリオベッド : SAC 4000L / 中間樹脂 1000L / SBA 4000L
 ミックスベッド : SAC 4500L / — / SBA 4500L
 再生レベル : SAC 42g-塩酸 / L SBA 92g-苛性ソーダ / L
 通液速度 : SV=18 供給水 : 2 B3T 処理水

図4 トリオベッドとミックスベッド方式の純度比較

表2 純水中に含まれるイオン濃度

	トリオベッド	ミックスベッド
ナトリウムイオン	0.01-0.25ppb	0.2-1.0ppb
塩素イオン	0.02-0.3ppb	1-2ppb

表3 トリオベッド用マクロポーラス型樹脂

	カチオン樹脂	中間樹脂	アニオン樹脂
構造:	デュオライト C26CH	スミカイオン S8TR	デュオライト A161JCL
機能基:	スルホン酸基	無官能	4級アンモニウム基 I 型
外観:	灰褐色、不透明、球状	白色、球状	淡黄色、不透明、球状
販売時の型:	H型	—	C型
総交換容量:	1.7eq/L以上 (H型)	—	1.0eq/L以上 (C型)
真比重:	約1.26 (Na型)	約1.15	約1.10 (C型)
含水率:	47~54% (Na型)	約5%	56~65% (C型)
見掛け密度:	約750g/L (H型)	約730g/L	約680g/L (C型)
粒度範囲:	0.3~1.2mm	0.4~0.8mm	0.3~1.2mm
均一係数:	1.6以下	1.2以下	1.6以下
体積変化:	約+6% (Na⇒H型)	—	約+25% (Cl⇒C型)
最高使用温度:	150℃以下 (Na型)	70℃以下	90℃以下 (C型)

られます。

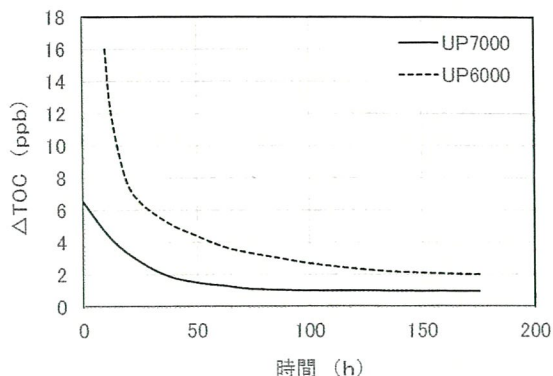
トリオベッド方式に使用される樹脂はゲル型 (Gel)、マクロポーラス型 (MP) とともに適応可能になります。より高純度を求める場合はマクロポーラス型 (表3) が適しており、処理水量を多くしたい場合はゲル型 (表1) を推奨します。

3. 二次処理技術 (ポリリッシャー)

半導体など電子部品製造に用いられる超純水は、許容金属イオン濃度が ppt レベル以下、TOC は数 ppb、微粒子は限りなくゼロです。

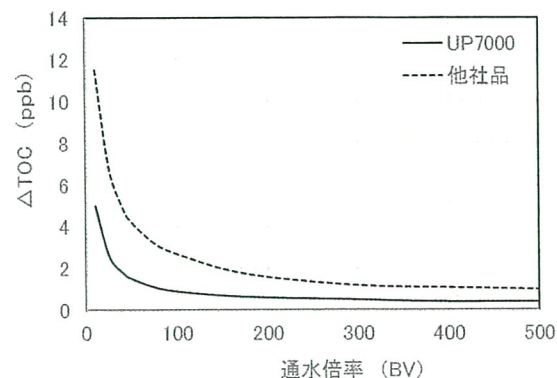
水の一次処理だけでは超純水としては不十分なため、一般的には二次処理として、UF 膜、UV 照射、ポリリッシャー処理などをおこないます。

二次処理用ポリリッシャーとして高級グレード



《条件》 樹脂量: 300ml 流速: SV=20
 カラム径: 25mmφ 温度: 25℃

図5 UP7000 と UP6000 の溶出 TOC 比較



《条件》 樹脂量: 300ml 流速: SV=40
 カラム径: 25mmφ 温度: 25℃

図6 UP7000 と他社品の溶出 TOC 比較

Duolite UP7000 と汎用グレード Duolite UP6000 の溶出 TOC を図5に示します。一般工業グレードの溶出 TOC は数十から数百 ppb レベルですが、超純水グレード (UP7000, UP6000) の溶出 TOC は非常に低いレベルで管理されます。

他社品との溶出 TOC の比較を図6に示します。他社品の溶出 TOC は、1ppb を切るのに 500BV 必要ですが、UP7000 は、100BV で 1ppb を切り、500BV では 0.5ppb に低減しており、優れた性能を示します。

超純水では、イオン交換樹脂から流出する微細な微粒子が問題になります。UP7000 と他社品の流出微粒子量を表4に示します。UP7000 は 80BV で約 20 個、320BV では数個レベルになり、他社品と比較すると非常に少ない微粒子量になります。微粒子の低減は、後段の UF フィルターへの負荷を低減させます。さらには半導体製造において超純水中の微粒子が減少すれば、ピンホール欠陥などの不良発生率も低減します。

表4 UP7000 と他社品の流出微粒子比較

通液倍率 (BV)	UP7000 個/ml	他社品 個/ml
0	2208	7232
80	18	3778
160	19	1454
320	3	747
400	0	523
560	2	418
720	2	395
800	0	352
880	0	358

《条件》 樹脂量：300ml 流速：SV=40
 カラム径：25mmφ 温度：25℃
 微粒子：> 0.05μm

Duolite UP6000,UP7000 は、半導体製造会社、半導体製造用化学品会社、液晶パネル製造会社、研究用機器製造会社、小規模コージェネレーション（家庭用含む）に採用されており、工場実機から研究用途まで幅広い超純水製造装置で使用されています。

おわりに

製品中のイオン種や不純物を限り無くゼロにすることにより、新しい世界、新しい用途が生まれないだろうか。製品の差別化や高性能化の一つとして製品中の微量不純物、イオン種の除去技術を皆さんと考え、新しい製品を世界に提供します。

[問合せ]

住化ケムテックス(株)

染料・化成品事業部

イオン交換樹脂 G

TEL：06-6466-5144 (大阪)

03-6837-9063 (東京)

トピックス

旭化成

非加熱・非加圧で液体を高度濃縮できる新規の膜システムを開発

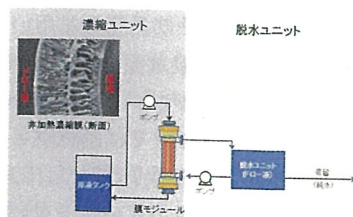
旭化成は、液体を非加熱・非加圧で脱水し、成分を高濃度に濃縮することに適した、独自の膜システムを開発した。

食品・飲料や医薬成分の濃縮は、香気・風味・その他有効成分の成分割合を高められ、輸送・保管コストの低減もできることから関心が高まっている。しかし、従来の濃縮技術である、蒸留法や逆浸透膜法では、加熱や加圧が必要であり、あるいは原理的に高度濃縮することが難しい液体が多いことが、有効成分等の品質を保持したまま高度濃縮

をするうえで課題であった。

同社は、これまでウイルス除去膜や水処理膜などの膜サプライヤーとして蓄積してきた独自の膜技術を活かし、従来技術の課題であった「熱や圧力に弱い成分を含む液体の高度濃縮」に適した新規膜システムの開発を進めてきた。本システムは、逆浸透膜法を使う場合に比べて濃縮率が3倍程度に高められる。例えば、コーヒー液の濃縮では、10倍濃縮後においても液中の香気成分を元の状態を保つことが可能であり、固

形成分存在下でも運転が可能なことを確認した。



システム概要図