

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年5月24日(24.05.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/092831 A1

(51) 国際特許分類:

C02F 9/12 (2006.01) C02F 1/44 (2006.01)
B01D 61/08 (2006.01) C02F 1/72 (2006.01)
C02F 1/20 (2006.01) C02F 9/02 (2006.01)
C02F 1/32 (2006.01) C02F 9/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/041214

(22) 国際出願日: 2017年11月16日(16.11.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2016-224968 2016年11月18日(18.11.2016) JP

(71) 出願人: オルガノ株式会社 (ORGANO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1368631 東京都江東区新砂1丁目2番8号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 高橋 一重 (TAKAHASHI Kazushige); 〒1368631 東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガノ株式会社内 Tokyo (JP). 菅原広 (SUGAWARA Hiroshi); 〒1368631 東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガノ株式会社内 Tokyo (JP). 須藤 史生 (SUDO Fumio); 〒1368631 東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガノ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外 (MIYAZAKI Teruo et al.); 〒1080014 東京都港区芝5丁目2番24号 田町スクエア3階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: WATER TREATMENT METHOD AND DEVICE

(54) 発明の名称: 水処理方法および装置

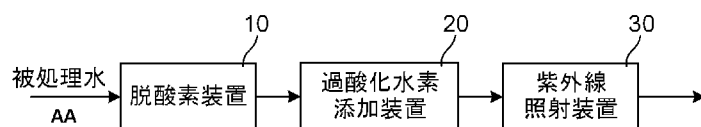


FIG. 1:
10 Deoxygenation device
20 Hydrogen peroxide addition device
30 Ultraviolet irradiation device
AA Water to be treated

(57) Abstract: This water treatment device, which subjects, to decomposition treatment, organic matter included in water to be treated, is provided with: a deoxygenation device which reduces the dissolved oxygen concentration in the water to be treated, in order to improve the organic matter decomposition efficiency, and achieve a high total organic carbon (TOC) removal rate; a hydrogen peroxide addition device which adds hydrogen peroxide to the water to be treated; and an ultraviolet irradiation device which irradiates, with ultraviolet, the water to be treated in which the dissolved oxygen concentration has been reduced, and to which the hydrogen peroxide has been added.

(57) 要約: 被処理水に含まれる有機物を分解処理する水処理装置は、有機物の分解効率を向上させて高いTOC(全有機炭素)除去率を達成するために、被処理水の溶存酸素濃度を低減する脱酸素装置と、被処理水に過酸化水素を添加する過酸化水素添加装置と、溶存酸素濃度が低減され過酸化水素が添加された被処理水に対し紫外線を照射する紫外線照射装置と、を備える。



WO 2018/092831 A1

明 細 書

発明の名称： 水処理方法および装置

技術分野

[0001] 本発明は、処理対象の水である被処理水の中に含まれる有機物を分解処理する水処理方法および装置に関する。

背景技術

[0002] 従来より、半導体装置の製造工程や液晶表示装置の製造工程において使用される洗浄水などとして、有機物、イオン成分、微粒子、細菌などが高度に除去された超純水などの純水が使用されている。特に、半導体装置を含む電子部品を製造する際には、その洗浄工程において多量の純水が使用されており、その水質に対する要求も年々高まっている。電子部品製造の洗浄工程などにおいて使用される純水では、純水中に含まれる有機物がその後の熱処理工程において炭化して絶縁不良などを引き起こすことを防止するため、水質管理項目の一つである全有機炭素（TOC；Total Organic Carbon）濃度を極めて低いレベルとすることが求められている。

[0003] このような純水水質への高度な要求が顕在化するに伴って、近年、純水中に含まれる微量の有機物（TOC成分）を分解し除去する様々な方法の検討がなされている。そのような方法の代表的なものとして、紫外線酸化処理による有機物の分解除去工程が用いられている。

[0004] 一般的には、紫外線酸化処理によって有機物の分解除去を行う場合には、例えばステンレス製の反応槽とその反応槽内に設置された管状の紫外線ランプとを備える紫外線酸化装置を用い、反応槽内に被処理水を導入して被処理水に紫外線を照射する。紫外線ランプとしては、例えば、254nmと185nmの各波長を有する紫外線を発生する低圧紫外線ランプが使用される。被処理水に185nmの波長を含む紫外線が照射されると、被処理水内にヒドロキシルラジカル（ $\cdot\text{OH}$ ）などの酸化種が生成し、この酸化種の酸化力により被処理水中の微量有機物が二酸化炭素や有機酸に分解する。被処理水

に対してこのように紫外線酸化処理を施して得られた処理水は、次に、後段に配置されているイオン交換装置に送られ、二酸化炭素や有機酸が除去される。

[0005] しかしながら、一般的な紫外線酸化装置によるＴＯＣの酸化分解方法では、紫外線ランプを使用するが、紫外線ランプは、非常に高価であるにもかかわらず使用期間の経過とともに紫外線強度が低下するために、例えば１年に１回程度の交換が必要である。したがって、紫外線酸化装置を用いるＴＯＣの酸化分解処理では、紫外線ランプの交換費用の削減およびエネルギー消費量の削減といった、ランニングコストの抑制が課題となっている。

[0006] ＴＯＣの分解効率を上げるため、例えば特許文献１では、低圧紫外線酸化装置を用いて被処理水中のＴＯＣを除去する水処理装置として、低圧紫外線酸化装置の前段に、被処理水中に酸素ガスを添加する溶存酸素濃度調整工程を設けたものが提案されている。低圧紫外線酸化装置は、低圧紫外線ランプを使用した酸化装置である。また特許文献２では、低圧紫外線酸化装置の前段において被処理水に所定量の過酸化水素（ H_2O_2 ）を添加することが提案されている。

[0007] ところで近年、水資源の枯渇と悪化に対応するため、超純水を多用する半導体工場などにおいても節水が強く要望されている。節水を実現するためには一度使用した水を回収して再利用することが効果的であり、水回収率を上げるため、例えば、ユースポイントで使用した後のＴＯＣ濃度の高い排水を処理し、さらには回収して処理するための技術の検討が進められている。このような技術は、一般に、排水処理技術、排水回収処理技術などとも呼ばれる。ＴＯＣ濃度の高い排水を超純水生成の原水として回収し再利用するためには、エネルギーコストをかけずに、かつ末端の超純水水質を悪化させないレベルまでＴＯＣ濃度を低減させることが必要である。ＴＯＣ濃度が高い被処理水を処理する技術として、被処理水に対して過酸化水素やオゾン（ O_3 ）などの酸化剤を添加し、紫外線照射によってＴＯＣを酸化分解する技術がある。この場合、被処理水におけるＴＯＣ濃度は mg/L オーダーであること

が想定されており、また、もともと各種の不純物を多く含んでいる被処理水を対象としていることから、例えば開放系の反応容器を使用して紫外線照射を行っている。そして、紫外線源としては、254nmの波長を発生する低圧紫外線ランプもしくは高圧紫外線ランプが一般に使用されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2011-167633号公報

特許文献2：特開2011-218248号公報

特許文献3：特開平5-305297号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 被処理水中のTOC成分を分解除去するために、一般に紫外線を照射してTOC成分を酸化させる処理が行われるが、被処理水中のTOCをどれだけ除去できたかという観点で検討すると、これまでの技術は必ずしも最適化されているとは言えない。特に、特許文献2に示されるように過酸化水素を添加した上で紫外線酸化処理を行う場合については、過酸化水素の添加量あるいは濃度以外の要因がTOC除去率に与える影響について、十分な検討がなされてきたとは言えない。そのため、被処理水でのTOC除去率を高めるようとするときに、過度に紫外線照射量を大きくすることとなって、必要電力量が大きくなり、エネルギーコストが上昇し、また装置規模も大きくなるという課題がある。

[0010] 本発明の目的は、装置の小型化が可能であって、エネルギーコストを含むランニングコストを抑えることができ、有機物の分解効率を向上させることができる水処理方法および装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、過酸化水素を添加して紫外線照射を行うことによって被処理水中の有機物の分解処理を行う場合に、被処理水中の溶存酸素濃度がTO

C除去率に大きな影響を及ぼすことを見出し、本発明を完成させた。すなわち、本発明の水処理方法は、被処理水の溶存酸素濃度を低減する脱酸素段階と、被処理水に過酸化水素を添加する過酸化水素添加段階と、溶存酸素濃度が低減されかつ過酸化水素が添加された被処理水に対し紫外線を照射する紫外線照射段階と、を有する。

[0012] 本発明の水処理装置は、被処理水に含まれる有機物を分解処理する水処理装置であって、被処理水の溶存酸素濃度を低減する脱酸素装置と、前記被処理水に過酸化水素を添加する過酸化水素添加装置と、溶存酸素濃度が低減され過酸化水素が添加された被処理水に対し紫外線を照射する紫外線照射装置と、を有する。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、被処理水中の有機物の分解効率が向上して高いTOC除去率を達成することができ、それにより装置の小型化とランニングコストの低減とを実現することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明に基づく水処理装置の基本的な構成を示す図である。

[図2]水処理装置の別の構成例を示す図である。

[図3]水処理装置の別の構成例を示す図である。

[図4]水処理装置の別の構成例を示す図である。

[図5]水処理装置の別の構成例を示す図である。

[図6]本発明に基づく水処理装置の適用例を示す図である。

[図7]実施例および比較例で用いた装置の構成を示す図である。

発明を実施するための形態

[0015] 次に、本発明の好ましい実施の形態について、図面を参照して説明する。

[0016] 図1は、本発明に基づく水処理装置の基本的な構成を示している。図1に示す水処理装置は、被処理水に含まれる有機物を分解処理する水処理装置であり、被処理水が供給されて被処理水の溶存酸素(DO; Dissolved oxygen)濃度を低減する脱酸素装置10と、脱酸素装置10の出口に接続され、被

処理水に過酸化水素 (H_2O_2) を添加する過酸化水素添加装置 20 と、過酸化水素添加装置 20 の出口に接続され、溶存酸素濃度が低減されて過酸化水素が添加された被処理水に対し紫外線を照射する紫外線照射装置 30 と、を備えている。紫外線照射装置 30 としては、185 nm 以下の波長を含む紫外線を照射して紫外線酸化処理を行う紫外線酸化装置を用いることが好ましい。図 1 に示す水処理装置では、紫外線照射装置 30 からの出口水が、この水処理装置によって処理されて外部に供給される水ということになる。

[0017] H_2O_2 を添加して紫外線照射処理を行う従来の水処理装置では、紫外線照射処理のための紫外線照射装置として、波長 254 nm の紫外線を発する殺菌ランプや高圧水銀ランプが一般的に使用されている。また上述した特許文献 2 に記載されたシステムは、循環精製処理により超純水を製造するシステムであって、波長 185 nm の成分を含む紫外線を発生する低圧紫外線酸化装置を使用し、被処理水に H_2O_2 を加えて紫外線酸化処理を行うものである。波長 185 nm の紫外線は一般に低圧水銀ランプによって発生するが、低圧水銀ランプは、同時に波長 254 nm の紫外線も発生する。その割合は、強度比でおよそ 1 : 9 であり、波長 254 nm の成分の方が強度が大きい。波長 185 nm の紫外線は低強度ではあるものの有機物を直接分解することができるという利点を有する。一方、波長 254 nm の紫外線は、 H_2O_2 と反応してヒドロキシルラジカル ($\cdot\text{OH}$) を生成することで有機物を分解する。本発明に基づく水処理装置において用いられる紫外線照射装置には、紫外線源として、例えば、波長 185 nm と波長 254 nm の両方の紫外線を発生する水銀ランプが用いられるが、それ以外の紫外線源、例えば、紫外線 LED (発光ダイオード) を用いることも可能である。

[0018] 脱酸素装置 10 としては、水に溶存する酸素 (O_2) を除去できるものであれば任意のものを用いることができるが、例えば、真空脱気装置、膜脱気装置および窒素脱気装置のいずれかを用いることができる。真空脱気装置、膜脱気装置および窒素脱気装置は、水中の溶存酸素濃度を低減すると同時に揮発性有機物や炭酸などを気相中に除去し、これらの水中の濃度を低減するこ

とができる点で好ましい。その他の脱酸素装置として、水素 (H_2) を添加した上でパラジウム (Pd) 触媒によって酸素を水素と反応させて水とすることにより酸素を除去するものを用いることもできる。

[0019] 水中の溶存酸素濃度は、大気圧下で飽和したときに $7 \sim 8 \text{ mg/L}$ 程度である。溶存酸素濃度が低い超純水であっても、大気に曝されると直ちに酸素が溶け込み、溶存酸素濃度が上昇する。したがって、一般に、各種の工程から排出される排水中の溶存酸素濃度は 1 mg/L を超え、多くの場合、大気圧下での飽和量に近い値となる。本発明者らの知見によれば、溶存酸素濃度が 1 mg/L を超えると、 H_2O_2 を添加して紫外線酸化処理を行っても、必ずしも TOC 除去率の向上が見られない。そこで本発明に基づく水処理装置では、脱酸素装置 10 の出口水の溶存酸素濃度が 1 mg/L 以下となるようにすることが好ましい。溶存酸素は紫外線を吸収するため、溶存酸素濃度が高い場合には、本来は有機物の分解反応に利用されるはずの紫外線量が減少し、有機物分解が進行しにくくなる。その一方で、溶存酸素をある程度除去することにより、紫外線が吸収されることの影響を少なくすることができる。その結果、紫外線が効率的に有機物と反応して TOC 除去率が向上する。また、紫外線と H_2O_2 が効率的に反応し、ヒドロキシルラジカルが生成することで、ヒドロキシルラジカルが有機物と反応して TOC 除去率が向上する。したがって、脱酸素装置 10 の出口水の溶存酸素濃度を 1 mg/L 以下とすることによって、目安としては、大気圧下での飽和量の $1/10$ 以下とすることによって、本発明の効果がより顕著に発揮されることとなる。極低濃度、例えば $\mu\text{g/L}$ まで溶存酸素を低減してもよいが、 $\mu\text{g/L}$ のオーダーまで高度に脱酸素処理を行ったとしても、得られる TOC 除去性能に大きな差異は生じない。脱酸素処理に要するコストと TOC 除去率とからなる費用対効果を考慮すると、脱酸素装置 10 の出口水の溶存酸素濃度を 0.05 mg/L 以上 1 mg/L 以下とすることが好ましい。より好ましくは 0.05 mg/L 以上 0.5 mg/L 以下とし、さらに好ましくは 0.05 mg/L 以上 0.1 mg/L とする。

[0020] 図2は、本発明に基づく水処理装置の別の構成例を示している。図1に示した水処理装置は、紫外線酸化処理によって被処理水中のTOC成分を分解しTOCを除去するものであるが、被処理水中のTOC濃度が高い場合には、紫外線酸化処理の負荷が大きくなりすぎるので、紫外線酸化処理を行う前に、具体的には H_2O_2 を添加する前に、被処理水のTOCを低減することが好ましい。図2に示した水処理装置は、図1に示す水処理装置において、紫外線酸化処理を行う紫外線照射装置30として、波長185nmの成分を含む紫外線を発生する紫外線酸化装置31を使用し、脱酸素装置10の前段に逆浸透装置15を設けたものである。被処理水はまず逆浸透装置15に供給されてそこでTOCが低減され、その後、脱酸素装置10に供給される。その結果、図2に示される水処理装置では、紫外線酸化装置31におけるTOC除去の負荷が軽減される。逆浸透装置15として、逆浸透膜が多段に設置された多段処理装置を用いることが好ましい。多段に設けられた逆浸透膜を用いることにより、さらにTOCを排除して、紫外線酸化処理の負荷を低減することができる。

[0021] 逆浸透装置15に設けられる逆浸透膜としては、TOC除去能力が高い、例えば海水の淡水化などの用いられるような高阻止率の逆浸透膜を用いることが好ましい。具体的には、有効圧力1MPaあたりの透過流束が $0.5\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ 以下であることを特徴するものである。本発明に基づく水処理装置において使用することができる逆浸透膜としては、例えば、Hydranautics社によるSWCシリーズの膜、東レ社によるTM800シリーズの膜、DOW社によるSW30シリーズの膜、栗田工業社によるHR-R0シリーズの膜などが挙げられる。より具体的には、逆浸透膜として、Hydranautics社製のSWC5MAX ($0.32\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{d}$)、Hydranautics社製のSWC6MAX ($0.43\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{d}$)、DOW社製のSW30ULE ($0.39\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{d}$)、DOW社製のSW30HRL ($0.25\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{d}$)、東レ社製のTM820V ($0.32\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{d}$)、東レ社製のTM820K ($0.20\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{d}$)、栗田工業社製の

HR-RO (0.36 m³/m²/d) などを用いることができる。ここでかっこ書きにした数値は、その逆浸透膜における有効圧力1 MPaあたりの透過流束である。

[0022] なお、透過流束は、透過水量を膜面積で割ったものである。「有効圧力」とは、JIS K3802:2015「膜用語」に記載の、平均操作圧から浸透圧差および二次側圧を差し引いた、膜に働く有効な圧である。なお、平均操作圧は、膜の一次側における膜供給水の圧力すなわち運転圧力と濃縮水の圧力すなわち濃縮水出口圧力との平均値であって、以下の式により表される。

[0023] 平均操作圧 = (運転圧力 + 濃縮水出口圧力) / 2

有効圧力1 MPaあたりの透過流束は、膜メーカーのカatalogに記載の情報、例えば、透過水量、膜面積、評価時の回収率、NaCl濃度などから計算することができる。また、1つまたは複数の圧力容器に同一の透過流束である膜が複数本装填されている場合、圧力容器の平均操作圧/2次側圧力、原水水質、透過水量、膜本数などの情報より、装填された膜の透過流束を計算することができる。

[0024] 逆浸透膜の膜形状としては、特に限定されるものではなく、例えば、環状型、平膜型、スパイラル型、中空糸型などが挙げられ、スパイラル型については、4インチ型、8インチ型、16インチ型などのいずれであってもよい。

[0025] 図2に示した水処理装置では、脱酸素装置10の前段に逆浸透装置15を設けているが、紫外線酸化処理の負荷を低減するための逆浸透装置15の位置は、過酸化水素添加装置20の入口側であればいずれであってもよい。したがって、図3に示すように、脱酸素装置10と逆浸透装置15の位置を入れ替え、被処理水がまず脱酸素装置10に供給され、脱酸素装置10の出口水が逆浸透装置15を経て過酸化水素添加装置20に供給されるようにしてもよい。

[0026] 本発明においては、紫外線照射装置の出口側に、紫外線酸化処理での分解

生成物や被処理水に由来するイオン性不純物を除去するためのイオン交換装置を設けるようにしてもよい。図4に示す水処理装置では、図2に示す水処理装置に対し、さらに、紫外線酸化装置31の出口水が供給されるイオン交換装置35が設けられている。イオン交換装置35からの出口水が、この水処理装置で処理されて外部に供給される水ということになる。

[0027] 被処理水に含まれる有機物には、紫外線酸化処理を受ける前の段階からイオン性である物質も含まれるが、 H_2O_2 を添加して行う紫外線酸化処理によって、各種の有機酸や炭酸などのイオン性物質が生成する。イオン交換装置35は、これらのイオン性物質を除去する。イオン交換装置35は、例えば、イオン交換樹脂が充填されたイオン交換塔で構成される。紫外線酸化装置31の出口水におけるイオン性不純物の濃度が大きい場合には、再生型のイオン交換装置を用いることが好ましい。紫外線酸化処理による反応生成物である有機酸や炭酸は水中では陰イオンの形態をとるので、イオン交換装置35に用いられるイオン交換樹脂は、少なくとも陰イオン交換樹脂である。有機酸や炭酸は弱酸であるため、これらを確実に除去するために、陰イオン交換樹脂として強塩基性陰イオン交換樹脂を用いることが好ましい。さらに、イオン交換樹脂として、陰イオン交換樹脂と陽イオン交換樹脂との混合樹脂を用いたり、イオン交換塔として、混合樹脂が充填された混床式イオン交換塔を用いることによって、高純度の処理水を得ることができる。

[0028] ところで、紫外線酸化装置31の出口水に含まれる過剰な H_2O_2 は、イオン交換装置35内のイオン交換樹脂を酸化劣化させるおそれがある。そのため、イオン交換装置35の前段で H_2O_2 を除去することが好ましい。図5に示す水処理装置は、図4に示す水処理装置において、紫外線酸化装置31とイオン交換装置35との間に、水中の H_2O_2 を分解する過酸化水素分解装置37を設けたものである。紫外線酸化装置31の出口水は、過酸化水素分解装置37を通して過酸化水素が除去され、その後、イオン交換装置35に供給される。過酸化水素分解装置35は、例えば、活性炭が充填された分解塔である。低コストで効果的に H_2O_2 を分解できるものとして、活性炭を用いることが

好ましい。あるいは、過酸化水素分解装置 37 において、パラジウム (Pd) 触媒を用いて H_2O_2 を分解するようにすることもできる。

[0029] 以上、本発明に基づく水処理装置に種々の構成例を説明したが、これらの水処理装置は、例えば、TOC 濃度が 0.1 mg/L 以上であり、溶存酸素濃度が 1 mg/L を超える被処理水中の有機物を分解処理するために用いることができる。本発明によれば、後述する実施例から明らかになるように、 mg/L のオーダーで TOC を含む被処理水を高い TOC 除去率で処理することができる。また本発明に基づく水処理装置において、紫外線照射装置 30 あるいは紫外線酸化装置 31 の出口水における溶存酸素濃度は、例えば、 0.1 mg/L 以下である。

[0030] 本発明において被処理水は、例えば、工程排水に由来するものである。本発明の水処理方法は、工程排水、特に半導体製造工程など超純水を使用する工程から排出される排水を回収して処理するために用いられる。本発明の水処理方法によって処理された水は、超純水を生成するための原水として用いることができる。したがって、本発明の水処理方法は、超純水を使用する工程からの排水を回収して処理し、循環再利用のために超純水を生成するために使用することができる。

[0031] 図 6 は、本発明に基づく水処理装置の応用例を示している。本発明に基づく水処理装置 81 は、超純水を使用する工程である超純水使用プロセス 83 から回収した回収水を被処理水とし、これを処理して有機物を低減した回収水を生成する。超純水使用プロセス 83 で使用する超純水は、一次純水が供給される超純水製造装置 82 によって製造されるが、水処理装置 81 からの有機物を低減した回収水は、一次純水と混合されて超純水製造装置 82 に供給される。図 6 に示すシステムでは、水処理装置 81 を介して超純水の回収再利用が実現しており、超純水使用プロセス 83 で消費されて回収できなかった超純水の分だけ一次純水を超純水製造装置 82 に供給すればよいので、大幅な節水を実現することができる。

[0032] なお、半導体製造工程に用いられる超純水ではそこに含まれる溶存酸素濃

度の上限値として例えば $5\text{ }\mu\text{g/L}$ といった値が設定されていることがある。これに対して、超純水の製造に用いられた回収水では、一般に脱酸素処理を行っていないので、溶存酸素が含まれている。本発明の水処理方法では脱酸素処理を行っており、この水処理方法によって得られる処理水での溶存酸素濃度を上述のように 0.1 mg/L 以下とすることができるから、本発明の水処理方法からの処理水を一次純水に混合することによって、全体として、超純水製造における溶存酸素低減のための処理の負荷も低減することができる。

実施例

[0033] 次に、実施例および比較例に基づいて、本発明をさらに詳しく説明する。

[0034] [実施例 1、比較例 1]

図 7 に示す構成の装置を組み立てた。この装置は、純水に対して膜脱気による脱酸素処理を行ったのちに、イソプロピルアルコール ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$; IPA) を添加し、さらに H_2O_2 を添加し、IPA と H_2O_2 が添加された水に対して紫外線酸化処理を行うようにしたものである。ここで用いる純水の水質は、抵抗率が $1\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上、TOC が $3\text{ }\mu\text{g/L}$ 以下、溶存酸素濃度が 7.8 mg/L 、 H_2O_2 濃度が $1\text{ }\mu\text{g/L}$ 以下であった。この装置は、IPA を有機物 (TOC 成分) として含む純水を被処理水として、この被処理水に含まれる有機物を分解処理する装置であり、IPA を添加する前の膜脱気による脱酸素処理は被処理水の溶存酸素濃度を低減するための処理であると言える。膜脱気によっては水中の IPA は一般に除去されないことを考えれば、図 7 に示す装置により、IPA を含む被処理水を脱酸素処理に供給して脱酸素処理を行い、その後 H_2O_2 を添加して紫外線酸化処理を行う場合と同じ結果が得られることになる。

[0035] 図 7 に示す装置において、純水は脱酸素装置である膜脱気モジュール 11 に供給される。膜脱気モジュール 11 としてはセルガード製「リキセル G 284」を用い、膜脱気モジュール 11 の気相側をポンプ 12 で減圧にして、溶存酸素濃度が所定濃度となるように脱気処理を施した。膜脱気モジュール

1 1 を通過して溶存酸素濃度を低減した水に対し、貯槽 5 1 およびポンプ 5 2 を介して所定量の IPA を TOC 成分として添加した。これにより、溶存酸素濃度が低減された被処理水が生成したことになる。さらにこの被処理水に対し、貯槽 2 1 およびポンプ 2 2 を介し、所定量の H_2O_2 を添加した。 H_2O_2 を添加された被処理水の一部を分岐して、その溶存酸素濃度および TOC 濃度をそれぞれ溶存酸素計 (DO 計) 5 6 および TOC 計 5 7 でオンライン測定した。DO 計 5 6 としては TOA エレクトロニクス社製 DO-30A を用い、TOC 計 5 7 としてはシーバース社製の SIEVERS 900 型 TOC 計を用いた。DO 計 5 6 での溶存酸素濃度は、膜脱気モジュール 1 1 の出口水における溶存酸素濃度となる。TOC 計 5 7 での TOC 測定値 TOC0 は、被処理水の TOC 濃度となる。

[0036] H_2O_2 が添加された被処理水のうち分岐しなかった方の水を紫外線酸化装置 3 1 に供給した。紫外線酸化装置 3 1 としては日本フォトサイエンス社製 JPW-2 を使用し、紫外線酸化装置 3 1 内には、紫外線ランプとして、波長 254 nm の光と波長 185 nm の光の両方を発生する低圧紫外線ランプを 4 本配置した。ここで使用した低圧紫外線ランプは、日本フォトサイエンス社製の 165 W の紫外線ランプ AZ-9000W である。紫外線酸化装置 3 1 の出口水の一部を分岐し、イオン交換装置 3 5 に通水し、イオン交換装置 3 5 からの出口水すなわちこの水処理装置における処理水の TOC 濃度 TOC1 を TOC 計 5 8 によって測定した。TOC 計 5 8 としては、シーバース社製の SIEVERS 900 型 TOC 計を用いた。

[0037] イオン交換装置 3 5 としては、混床式イオン交換装置を用いた。混床式イオン交換装置は、アクリル樹脂製の円筒容器 (内径 25 mm、高さ 1000 mm) を有し、この容器内に混床のイオン交換樹脂 (EG-5A : オルガノ社製) を 300 mL 充填したものである。このとき、イオン交換樹脂層の高さは約 600 mm となった。

[0038] この水処理装置における TOC 除去率を以下の計算式により定義する :

$$\text{TOC 除去率 (\%)} = ((\text{TOC0} - \text{TOC1}) / \text{TOC0}) \times 100$$

上述のように、TOCOは、被処理水のTOC濃度、すなわちTOC計57で測定されたTOC濃度であり、TOC1は、イオン交換装置35からの処理水のTOC濃度、すなわちTOC計58によって測定されたTOC濃度である。

[0039] 膜脱気モジュール11によって紫外線酸化装置31の入口の溶存酸素濃度を $50\mu\text{g/L}$ となるように調整し、IPAの添加量を調整して被処理水のTOC濃度、すなわち紫外線酸化装置31の入口でのTOC濃度が $500\mu\text{g/L}$ であるようにした、この状態で、 H_2O_2 の添加量を 0mg/L （比較例1-1）、 2.5mg/L （実施例1-1）、 5.0mg/L （実施例1-2）、 10.0mg/L （実施例1-3）に調整して、それぞれの場合についてTOC除去率を測定した。結果を表1に示す。なお紫外線酸化装置31への供給水量は 800L/時間 であった。

[0040] 実施例1-1～1-3と比較例1-1とから、 H_2O_2 を添加することでTOC除去率が向上する結果が得られた。

[0041] またこれとは別に、膜脱気モジュール11をバイパスすることにより溶存酸素濃度が 7.8mg/L となるように調整し、 H_2O_2 の添加量を 0mg/L として、TOC除去率を測定した（比較例1-2）。比較例1-2の結果も表1に示す。比較例1-2でのTOC除去率が82%であったことから、被処理水中の溶存酸素濃度を低減し、かつ H_2O_2 が添加された被処理水に紫外線を照射することで、TOC除去率が向上することが分かった。

[0042] [表1]

	被処理水TOC濃度 ($\mu\text{g/L}$)	溶存酸素濃度 ($\mu\text{g/L}$)	H_2O_2 添加量 (mg/L)	TOC除去率 (%)
比較例1-1	500	50	0	67
実施例1-1	500	50	2.5	92
実施例1-2	500	50	5.0	90
実施例1-3	500	50	10.0	82
比較例1-2	500	7800	0	82

[0043] [実施例2、比較例2]

被処理水のＴＯＣ濃度、すなわち紫外線酸化装置３１の入口でのＴＯＣ濃度を１０００μｇ／Ｌとしたこと以外は実施例１－１～１－３、比較例１－１と同条件で実験を行い、これらをそれぞれ実施例２－１～２－３、比較例２－１とした。結果を表２に示す。これらからも、被処理水中の溶存酸素濃度を低減し、 H_2O_2 を添加することでＴＯＣ除去率が向上する結果が得られた。

[0044] またこれとは別に、膜脱気モジュール１１をバイパスすることにより溶存酸素濃度が７．８ｍｇ／Ｌとなるように調整し、 H_2O_2 の添加量を０ｍｇ／Ｌ（比較例２－２）、２．５ｍｇ／Ｌ（比較例２－３）として、ＴＯＣ除去率を測定した。これらの結果も表２に示す。比較例２－２，２－３におけるＴＯＣ除去率はいずれも７１％であり、溶存酸素濃度を低減させないで H_2O_2 を添加しても紫外線酸化処理におけるＴＯＣ除去率が向上しないことが分かった。

[0045] [表２]

	被処理水ＴＯＣ濃度（μｇ／Ｌ）	溶存酸素濃度（μｇ／Ｌ）	H_2O_2 添加量（ｍｇ／Ｌ）	ＴＯＣ除去率（％）
比較例２－１	１０００	５０	０	４４
実施例２－１	１０００	５０	２．５	７１
実施例２－２	１０００	５０	５．０	８４
実施例２－３	１０００	５０	１０．０	８５
比較例２－２	１０００	７８００	０	７１
比較例２－３	１０００	７８００	２．５	７１

[0046] [実施例３、比較例３]

紫外線酸化装置３１の入口での溶存酸素濃度を５００μｇ／Ｌ、 H_2O_2 添加量を０ｍｇ／Ｌ（比較例３－１）、１．５ｍｇ／Ｌ（実施例３－１）、２．５ｍｇ／Ｌ（実施例３－２）、５．０ｍｇ／Ｌ（実施例３－３）とした以外は、実施例１－１と同様の条件で実験を行った。結果を表３に示す。

[0047]

[表3]

	被処理水TOC 濃度 ($\mu\text{g/L}$)	溶存酸素濃度 ($\mu\text{g/L}$)	H ₂ O ₂ 添加量 (mg/L)	TOC 除去率 (%)
比較例3-1	500	500	0	75
実施例3-1	500	500	1.5	87
実施例3-2	500	500	2.5	93
実施例3-3	500	500	5.0	84

[0048] [実施例4、比較例4]

紫外線酸化装置31の入口での溶存酸素濃度を1000 $\mu\text{g/L}$ 、H₂O₂添加量を0 mg/L (比較例4-1)、1.5 mg/L (実施例4-1)、2.0 mg/L (実施例4-2)、2.5 mg/L (実施例4-3)とした以外は、実施例1-1と同様の条件で実験を行った。結果を表4に示す。

[0049] [表4]

	被処理水TOC 濃度 ($\mu\text{g/L}$)	溶存酸素濃度 ($\mu\text{g/L}$)	H ₂ O ₂ 添加量 (mg/L)	TOC 除去率 (%)
比較例4-1	500	1000	0	83
実施例4-1	500	1000	1.5	88
実施例4-2	500	1000	2.0	88
実施例4-3	500	1000	2.5	84

[0050] [実施例5、比較例5]

膜脱気モジュール11によって紫外線酸化装置31の入口の溶存酸素濃度を50 $\mu\text{g/L}$ および1000 $\mu\text{g/L}$ となるように調整し、IPAの添加量を調整して被処理水のTOC濃度、すなわち紫外線酸化装置31の入口でのTOC濃度が100 $\mu\text{g/L}$ となるようにした。この状態で、H₂O₂の添加量を0 mg/L (比較例5-1、比較例5-2)、0.2 mg/L (実施例5-1)、0.05 mg/L (実施例5-2)に調整して、それぞれの場合についてTOC除去率を測定した。紫外線酸化装置31への供給水量は2000 L/時間であった。なおそれ以外については実施例1-1と同様の条件で実験を行った。結果を表5に示す。

[0051] またこれとは別に、膜脱気モジュール11をバイパスすることにより溶存

酸素濃度が7.8 mg/Lとなるように調整し、H₂O₂の添加量を0 mg/L（比較例5-3）としてTOC除去率を測定した。これらの結果も表5に示す。

[0052] [表5]

	被処理水TOC 濃度 (μg/L)	溶存酸素濃度 (μg/L)	H ₂ O ₂ 添加量 (mg/L)	TOC 除去率 (%)
比較例5-1	100	50	0	76
実施例5-1	100	50	0.2	82
比較例5-2	100	1000	0	75
実施例5-2	100	1000	0.05	77
比較例5-3	100	7800	0	72

符号の説明

- [0053]
- 10 脱酸素装置
 - 15 逆浸透装置
 - 20 過酸化水素添加装置
 - 30 紫外線照射装置
 - 31 紫外線酸化装置

請求の範囲

- [請求項1] 被処理水に含まれる有機物を分解処理する水処理方法であって、
前記被処理水の溶存酸素濃度を低減する脱酸素段階と、
前記被処理水に過酸化水素を添加する過酸化水素添加段階と、
溶存酸素濃度が低減されかつ過酸化水素が添加された被処理水に対し紫外線を照射する紫外線照射段階と、
を有する水処理方法。
- [請求項2] 前記紫外線照射段階において、185nm以下の波長を含む紫外線を照射する、請求項1に記載の水処理方法。
- [請求項3] 前記過酸化水素添加段階の前に、前記被処理水に含まれる有機物を逆浸透処理によって低減する段階をさらに有する、請求項1または2に記載の水処理方法。
- [請求項4] 前記逆浸透処理で用いる逆浸透膜は、有効圧力1MPaあたりの透過流束が0.5m³/m²/d以下である、請求項3に記載の水処理方法。
- [請求項5] 前記水処理方法による処理が行われる前の前記被処理水は、全有機炭素濃度が0.1mg/L以上であり、溶存酸素濃度が1mg/Lを超える、請求項1乃至4のいずれか1項に記載の水処理方法。
- [請求項6] 前記脱酸素段階の出口水の溶存酸素濃度が1mg/L以下である請求項1乃至5のいずれか1項に記載の水処理方法。
- [請求項7] 前記被処理水が工程排水に由来する、請求項1乃至6のいずれか1項に記載の水処理方法。
- [請求項8] 前記工程排水は超純水を使用する工程からの排出される水であり、前記水処理方法により処理された水が、前記工程で使用する超純水を生成するための原水として用いられる、請求項7に記載の水処理方法。
- [請求項9] 被処理水に含まれる有機物を分解処理する水処理装置であって、
前記被処理水の溶存酸素濃度を低減する脱酸素装置と、

前記被処理水に過酸化水素を添加する過酸化水素添加装置と、
溶存酸素濃度が低減され過酸化水素が添加された前記被処理水に対し紫外線を照射する紫外線照射装置と、
を有する水処理装置。

[請求項10] 前記紫外線照射装置は、 185 nm 以下の波長を含む紫外線を照射する紫外線酸化装置である、請求項9に記載の水処理装置。

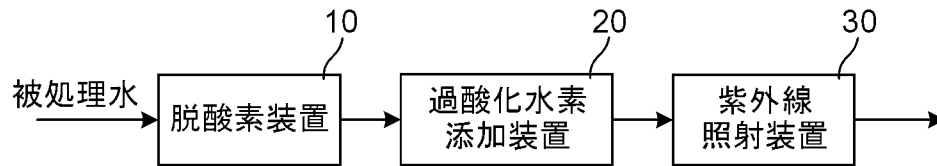
[請求項11] 逆浸透膜を有し前記被処理水に含まれる有機物を低減する逆浸透装置を前記過酸化水素添加装置の入口側に備える、請求項9または10に記載の水処理装置。

[請求項12] 前記逆浸透膜は、有効圧力 1 MPa あたりの透過流束が $0.5\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{d}$ 以下である、請求項11に記載の水処理装置。

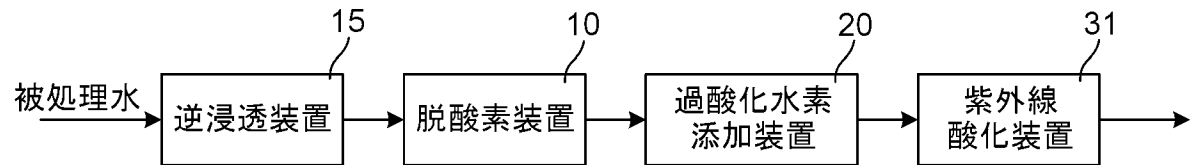
[請求項13] 前記水処理装置に供給される前記被処理水は、全有機炭素濃度が 0.1 mg/L 以上であり、溶存酸素濃度が 1 mg/L を超える請求項9乃至12のいずれか1項に記載の水処理装置。

[請求項14] 前記脱酸素装置の出口水の溶存酸素濃度が 1 mg/L 以下である請求項9乃至13のいずれか1項に記載の水処理装置。

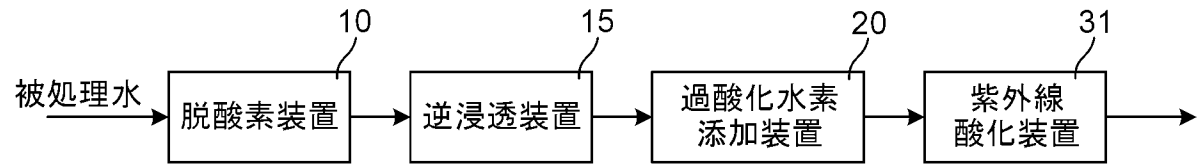
[図1]



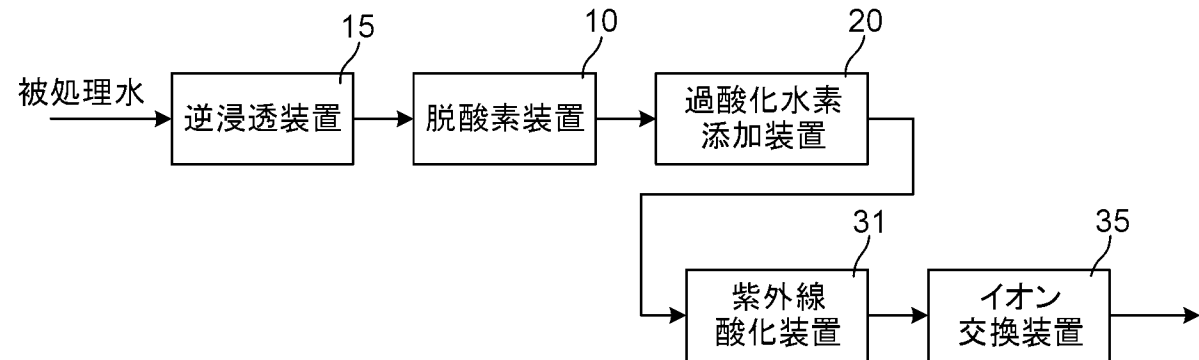
[図2]



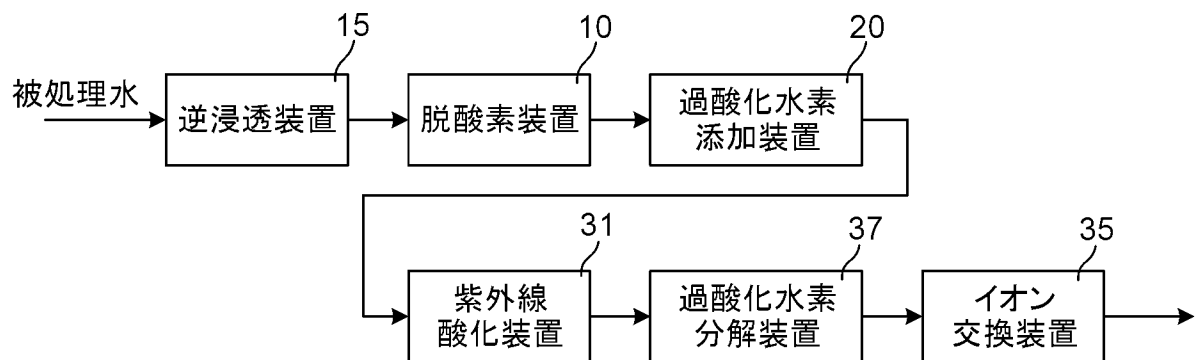
[図3]



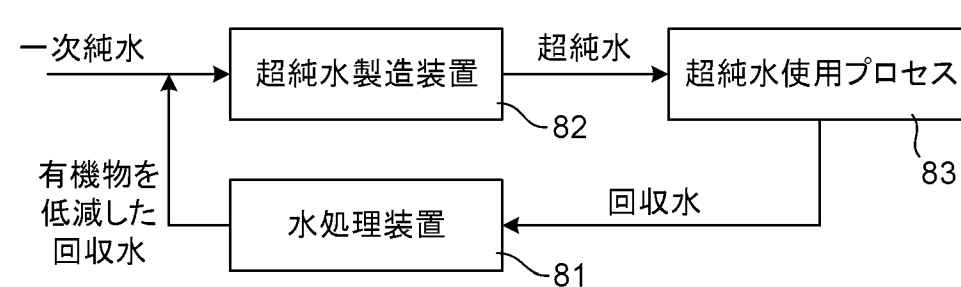
[図4]



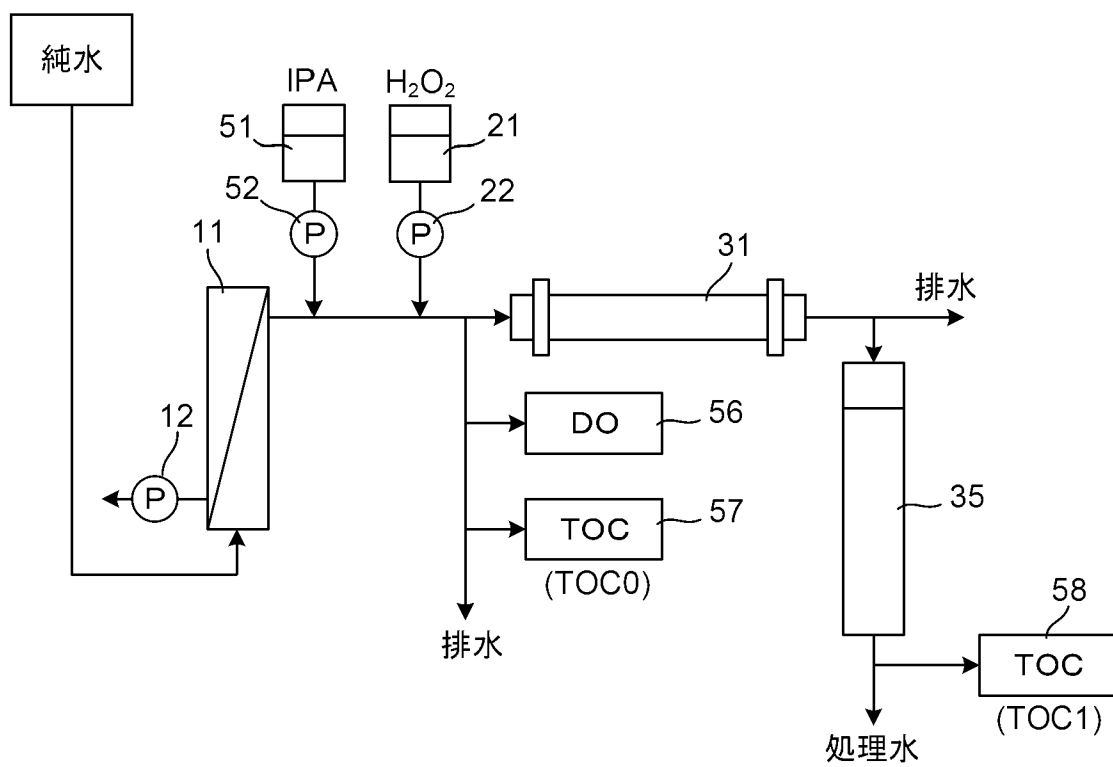
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/041214

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C02F9/12 (2006.01) i, B01D61/08 (2006.01) i, C02F1/20 (2006.01) i,
C02F1/32 (2006.01) i, C02F1/44 (2006.01) i, C02F1/72 (2006.01) i,
C02F9/02 (2006.01) i, C02F9/08 (2006.01) i

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C02F9/12, B01D61/08, C02F1/20, C02F1/32, C02F1/44, C02F1/72,
C02F9/02, C02F9/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2016-117001 A (KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) 30 June 2016, claims 1-2, 4, paragraphs [0022], [0024]-[0030], [0037], [0043] & US 2017/0327396 A1, paragraphs [0038], [0040]-[0045], [0060], [0065], claims 1-2, 4 & WO 2016/098891 A1 & TW 201630653 A & CN 107001075 A & KR 10-2017-0097036 A	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

04 January 2018 (04.01.2018)

Date of mailing of the international search report

16 January 2018 (16.01.2018)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/041214

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-266097 A (KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) 24 September 2003, claim 1, paragraphs [0027]-[0028], [0039], fig. 1 (Family: none)	1-14
Y	JP 2014-168743 A (NOMURA MICRO SCIENCE CO., LTD.) 18 September 2014, claim 1, paragraphs [0024], [0069], [0073], fig. 2 (Family: none)	1-14
A	JP 11-244853 A (KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) 14 September 1999, entire text (Family: none)	1-14
A	JP 10-174804 A (NOMURA MICRO SCIENCE CO., LTD.) 30 June 1998, entire text (Family: none)	1-14
A	JP 11-226569 A (ORGANO CORP.) 24 August 1999, entire text (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C02F9/12(2006.01)i, B01D61/08(2006.01)i, C02F1/20(2006.01)i, C02F1/32(2006.01)i,
C02F1/44(2006.01)i, C02F1/72(2006.01)i, C02F9/02(2006.01)i, C02F9/08(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C02F9/12, B01D61/08, C02F1/20, C02F1/32, C02F1/44, C02F1/72, C02F9/02, C02F9/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2016-117001 A (栗田工業株式会社) 2016.06.30, [請求項 1] - [請求項 2]、[請求項 4]、[0022]、 [0024] - [0030]、[0037]、[0043] & US 2017/0327396 A1, [0038], [0040] - [0045], [0060], [0065], 請求項 1-2, 4 & WO 2016/098891 A1 & TW 201630653 A & CN 107001075 A & KR 10-2017-0097036 A	1-14

☑ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04.01.2018

国際調査報告の発送日

16.01.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岡田 三恵

4 D

3 7 6 8

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2003-266097 A (栗田工業株式会社) 2003.09.24, [請求項 1]、[0027]－[0028]、[0039]、[図 1] (ファミリーなし)	1-14
Y	JP 2014-168743 A (野村マイクロ・サイエンス株式会社) 2014.09.18, [請求項 1]、[0024]、[0069]、[0073]、[図 2] (ファミリーなし)	1-14
A	JP 11-244853 A (栗田工業株式会社) 1999.09.14, 全文 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 10-174804 A (野村マイクロ・サイエンス株式会社) 1998.06.30, 全文 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 11-226569 A (オルガノ株式会社) 1999.08.24, 全文 (ファミリーなし)	1-14