

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3789619号
(P3789619)

(45) 発行日 平成18年6月28日(2006.6.28)

(24) 登録日 平成18年4月7日(2006.4.7)

(51) Int. Cl.	F I
CO2F 9/00 (2006.01)	CO2F 9/00 5O2F
CO2F 1/20 (2006.01)	CO2F 9/00 5O2J
CO2F 1/42 (2006.01)	CO2F 9/00 5O2R
CO2F 1/44 (2006.01)	CO2F 9/00 5O3B
CO2F 1/58 (2006.01)	CO2F 9/00 5O4B
請求項の数 8 (全 13 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願平9-319898	(73) 特許権者	000004400
(22) 出願日	平成9年11月20日(1997.11.20)		オルガノ株式会社
(65) 公開番号	特開平10-202296		東京都江東区新砂1丁目2番8号
(43) 公開日	平成10年8月4日(1998.8.4)	(74) 代理人	100081282
審査請求日	平成13年11月26日(2001.11.26)		弁理士 中尾 俊輔
(31) 優先権主張番号	特願平8-310414	(74) 代理人	100085084
(32) 優先日	平成8年11月21日(1996.11.21)		弁理士 伊藤 高英
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100115314
			弁理士 大倉 奈緒子
		(74) 代理人	100117190
			弁理士 玉利 房枝
		(74) 代理人	100120385
			弁理士 鈴木 健之
		(74) 代理人	100123858
			弁理士 磯田 志郎
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 超純水製造装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

原水を処理して一次純水を製造する一次純水系と、一次純水を処理して超純水を製造する二次純水系と、二次純水系で製造した超純水を使用場所で使用することによって発生した排水を処理して一次純水系に返送する排水回収系とを備えた超純水製造装置において、
逆浸透膜装置と、被処理水にアルカリ性条件下でオゾンを追加することにより被処理水中に含まれる有機物を酸化分解する有機物酸化装置とを前記排水回収系の純水用排水回収系に設置し、前記逆浸透膜装置の透過水を前記有機物酸化装置で処理して一次純水系に導入するとともに、前記逆浸透膜装置の濃縮水を前記排水回収系の雑用水用排水回収系又は廃水処理系に導入することを特徴とする超純水製造装置。

【請求項 2】

逆浸透膜装置の上流側又は逆浸透膜装置と有機物酸化装置との間にOH形の陰イオン交換樹脂を用いた陰イオン交換装置を設けた請求項1に記載の超純水製造装置。

【請求項 3】

有機物酸化装置の下流側に少なくとも陰イオン交換樹脂を用いたイオン交換装置を設けた請求項1又は2に記載の超純水製造装置。

【請求項 4】

有機物酸化装置の下流側に被処理水中のオゾンを分解するオゾン分解手段を設けた請求項1～3のいずれか1項に記載の超純水製造装置。

【請求項 5】

有機物酸化装置の下流側に脱気装置を設けた請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の超純水製造装置。

【請求項 6】

有機物酸化装置が、気液攪拌混合手段によって被処理水にオゾンを添加するものである請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の超純水製造装置。

【請求項 7】

有機物酸化装置が、被処理水の pH が 9.7 以上のアルカリ性条件下で被処理水にオゾンを添加するものである請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の超純水製造装置。

【請求項 8】

有機物酸化装置が、被処理水に対するオゾン添加量が 3 ～ 40 ppm となるように被処理水にオゾンを添加するものである請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の超純水製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、例えば半導体産業におけるシリコンウエハの洗浄等に用いられる超純水の製造装置に関し、さらに詳述すると、有機物を含む被処理水中の有機物除去を行う経路（排水回収系の純水用排水回収系）における有機物除去の効率化を図った超純水製造装置に関する。なお、本明細書においては、一般には必ずしも明確に定義分けされていない純水、超純水等の語で説明される高純度な水を総称して「超純水」という。

【0002】

【従来の技術】

シリコンウエハの洗浄等に用いられる超純水の製造装置は、一般に、図 7 に示すように、一次純水系 2、二次純水系（サブシステム）4 及び排水回収系の一部をなす純水用排水回収系 6 を備えている。一次純水系 2 は、例えば逆浸透膜装置、真空脱気装置、イオン交換装置などを備えた経路であり、市水、工業用水等の原水中に含まれる懸濁物質及び有機物の一部が前処理系（図示せず）で除去された後、その処理水 8 が一次純水系 2 に供給される。二次純水系 4 は、例えば紫外線酸化装置、カートリッジポリリッシャ、限外濾過膜装置などを備えた経路であり、一次純水系 2 の処理水 3（一次純水）が純水貯槽 10 を経由して二次純水系 4 に供給される。二次純水系 4 で得られた超純水 12 の一部は使用場所 14 に送られて使用され、残部は純水貯槽 10 に循環される。純水用排水回収系 6 は、例えば活性炭濾過装置、イオン交換装置、紫外線酸化装置などを備えた経路であり、使用場所 14 で超純水を使用することにより生じた排水 16 の処理を行う。純水用排水回収系 6 の処理水 18 は、一次純水系 2 に戻されて再利用される。

【0003】

なお、一般的な超純水製造装置では、使用場所 14 から排出された超純水を使用することにより生じた排水 16 を処理する排水回収系として、適当な処理を施してから一次純水系に戻す前記純水用排水回収系 6 の外に、排水の清浄度に応じて、何ら処理を施すことなく直接一次純水系に戻す経路、適当な処理を施してから雑用水として使用する経路（雑用水用排水回収系）、及び、適当な処理を施してから放流する経路（廃水処理系）を備えている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

半導体産業におけるシリコンウエハ等の洗浄工程では、イソプロピルアルコール、メタノール、アセトン等の有機系洗浄剤が使用されるため、使用場所からの超純水の排水中には微量の有機物が含まれているのが通常であるが、この使用場所からの排水は、市水、工業用水等に比べて不純物の濃度が極めて低い。したがって、超純水製造装置の純水用排水回収系で使用場所からの排水中の有機物濃度をできるだけ低くし、その処理水を一次純水系に戻せば、純度の高い超純水を得る点で非常に有利になる。そのため、純水用排水回収系では、被処理水中から有機物を可能な限り除去することが望まれている。

【0005】

この場合、純水用排水回収系における有機物の除去方法としては、従来、被処理水（排水）に酸化剤であるオゾン又は過酸化水素を添加し、さらにオゾン又は過酸化水素を含有する被処理水に紫外線を照射して有機物を酸化分解する方法が知られている。

【0006】

しかし、この方法においては、有機物の分解速度が遅いため処理時間が長くなり、処理効率が悪いという欠点があった。また、高圧紫外線ランプを使用するため装置が大型化かつ複雑化する上、ランニングコストが増大し、経済的に不利であった。

【0007】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、純水用排水回収系における有機物除去の効率化を図った超純水製造装置を提供することを目的とする。 10

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、有機物を含む被処理水のpHをアルカリ側の特定の範囲に調整するとともに、このアルカリ性の被処理水にオゾンを添加した場合、紫外線照射を行うことなく被処理水中の有機物を効率的に除去できることを知見した。この方法においては、オゾンとアルカリとの反応によって生じるヒドロキシラジカルによって有機物が酸化分解されるものである。

【0009】

本発明者らは、上述した有機物分解方法についてさらに検討を行い、その結果、被処理水にアルカリ性条件下でオゾンを添加して有機物の酸化分解を行う場合、被処理水中にイオン性不純物、特に塩化物イオン、フッ化物イオン等の陰イオン性不純物が含まれていると有機物の酸化分解反応が阻害され、有機物の除去効率が低下すること、これに対し被処理水へのオゾン添加を行う前に被処理水を逆浸透膜装置で処理すると、被処理水中から有機物の酸化分解反応を阻害する陰イオン性不純物が除去される上、被処理水中の有機物がかなり除去されるため、オゾン添加時における有機物の除去効率が向上することを知見した。 20

【0010】

本発明は、上記知見に基づいてなされたもので、原水を処理して一次純水を製造する一次純水系と、一次純水を処理して超純水を製造する二次純水系と、二次純水系で製造した超純水を使用場所で使用することによって発生した排水を処理して一次純水系に返送する排水回収系とを備えた超純水製造装置において、 30

逆浸透膜装置と、被処理水にアルカリ性条件下でオゾンを添加することにより被処理水中に含まれる有機物を酸化分解する有機物酸化装置とを前記排水回収系の純水用排水回収系に設置し、前記逆浸透膜装置の透過水を前記有機物酸化装置で処理して一次純水系に導入するとともに、前記逆浸透膜装置の濃縮水を前記排水回収系の雑用水用排水回収系又は廃水処理系に導入することを特徴とする超純水製造装置を提供する。

【0011】

本発明の超純水装置は、有機物、特に微量の有機物を含む被処理水中の有機物除去を行う経路である排水回収系の純水用排水回収系に、前述した逆浸透膜装置及び有機物酸化装置を設置したものである。この場合、逆浸透膜装置の種類に制限はなく、各種の逆浸透膜装置が使用可能であり、例えばポリアミド系、アラミド系等の合成複合膜を用いた逆浸透膜装置、酢酸セルローズ膜等のセルローズ系膜を用いた逆浸透膜装置などを使用することができるが、有機物の除去性能に優れている点でポリアミド系複合膜を用いた逆浸透膜装置が特に好ましい。また、逆浸透膜装置としては、スパイラル型、中空糸型、管状型等のいかなるタイプのものでもよい。 40

【0012】

また、有機物酸化装置の構成に限定はないが、下記▲1▼～▲3▼の条件の1以上、特に全てを備えたものであることが好ましい。

▲1▼気液攪拌混合手段によって被処理水にオゾンを添加すること。 50

▲ 2 ▼ 被処理水の pH が 9.7 以上のアルカリ性条件下で被処理水にオゾンを追加すること。

▲ 3 ▼ 被処理水に対するオゾン添加量が 3 ~ 40 ppm となるように被処理水にオゾンを追加すること。

【0013】

すなわち、被処理水にオゾンを追加する場合、オゾンは水に対する溶解性が低いため、散気板を用いるバブリングでは水に十分に溶解せず、有機物の酸化分解反応が効率良く行われにくい。気液攪拌混合手段を用いれば被処理水にオゾンを十分に溶解させることができ、有機物の酸化分解反応が効率的に行われる。したがって、有機物酸化装置としては▲ 1 ▼ の条件を備えることが好ましい。

10

【0014】

この場合、気液攪拌混合手段とは、気体と液体とを攪拌しながら混合して、液体中に気体を溶解させる手段をいう。このような手段を用いたオゾン溶解方法としては、例えば、回転翼を備えたポンプの吸引側に被処理水及びオゾンを導入し、回転翼の回転により被処理水とオゾンを攪拌混合し、この攪拌混合により被処理水中にオゾンを溶解せしめ、このオゾンを溶解した被処理水をポンプの吐出側に連結された配管を通して処理系に送液するという方法（オゾン溶解ポンプ）や、上記ポンプに代えてエゼクター等で加圧水流を供給し、この水流の動きで被処理水とオゾンとを攪拌混合し、被処理水中にオゾンを溶解させる方法等がある。また、配管の途中に密閉容器を形成し、この密閉容器の内部に回転翼を備えた攪拌機構を有したラインミキサー用も用いることができる。

20

【0015】

また、図 6 は有機物を含む水（TOC 濃度 2000 ppb）を複数用意し、それぞれにアルカリを加えて種々の異なった pH に調整するとともに、オゾンを 9.6 ppm 添加して、有機物の酸化分解の程度が初期 pH 値によってどのように変わるかをみたものである。グラフの縦軸における TOC はオゾン反応 10 分後の残留 TOC を示す。同図によれば、pH 9.7 以上、特に pH 9.7 ~ 11.0、中でも pH 10.0 ~ 10.5 の範囲で有機物の分解速度が大きいことがわかる。したがって、有機物酸化装置としては▲ 2 ▼ の条件を備えることが好ましい。

【0016】

さらに、被処理水に対するオゾン添加量が 3 ppm 未満では有機物の酸化分解が不十分となり、また 40 ppm を超えて添加しても有機物の酸化分解はそれ以上促進されないばかりか反応に寄与しないオゾンが増えて処理コスト面から望ましくない。したがって、有機物酸化装置としては▲ 3 ▼ の条件を備えることが好ましい。被処理水に対するオゾン添加量のより好ましい範囲は、7 ~ 30 ppm である。

30

【0017】

本発明に用いる有機物酸化装置では、被処理水の pH 調整を行った後に被処理水へのオゾン溶解を行ってもよく、被処理水へのオゾン溶解を行った後に被処理水の pH 調整を行ってもよく、被処理水の pH 調整と被処理水へのオゾン溶解とを同時に行ってもよい。また、被処理水の pH が元々適当な値であるときには、被処理水の pH 調整を行うことなく被処理水へのオゾン溶解を行ってもよい。被処理水にアルカリ性条件下でオゾンを添加すると、被処理水中の有機物の酸化分解反応は直ちに開始するが、被処理水を加熱することにより、有機物の酸化分解速度を速めることができる。

40

【0018】

本発明の超純水製造装置においては、逆浸透膜装置の上流側又は逆浸透膜装置と有機物酸化装置との間に、OH 形の陰イオン交換樹脂を用いた陰イオン交換装置を設けることができる。これにより、有機物酸化装置における有機物の酸化分解反応を阻害する陰イオン性不純物をさらに高度に除去することができ、有機物酸化装置における有機物の除去効率をさらに高めることができる。また、被処理水中にはナトリウムイオン等の陽イオンが含まれており、被処理水を陰イオン交換装置に通すと水酸化ナトリウム等が生成するため、該陰イオン交換装置では出口水がアルカリ性となる。したがって、後段の有機物酸化装置に

50

において、被処理水をアルカリ性にするためのアルカリ剤の添加を不要としたり、添加量を低減したりすることが可能となる。

【0019】

この場合、陰イオン交換装置の陰イオン交換樹脂の種類に限定はなく、弱塩基性陰イオン交換樹脂でも強塩基性陰イオン交換樹脂でも使用できるが、逆浸透膜装置、有機物酸化装置及び陰イオン交換装置を排水回収系の純水用排水回収系に設置するときには、弱塩基性陰イオン交換樹脂が特に好ましい。その理由は、純水用排水回収系に送られる被処理水中には通常フッ酸等の酸が含まれているために被処理水は通常酸性であり、したがってOH形の弱塩基性陰イオン交換樹脂でフッ化物イオン等の陰イオンを十分に除去することができ、しかも弱塩基性陰イオン交換樹脂はイオン交換容量が強塩基性陰イオン交換樹脂より

10

【0021】

本発明の超純水製造装置では、有機物酸化装置の下流側に、少なくとも陰イオン交換樹脂を用いたイオン交換装置を設けることができる。このようにすると、有機物酸化装置で有機物が二酸化炭素まで分解されなかったときでも、有機物酸化装置で有機物がイオン性物質である有機酸にまで分解されていれば、後段のイオン交換装置に用いられている陰イオン交換樹脂で上記イオン性物質が除去されるため、全体として有機物が効率的に除去される。この場合、有機物酸化装置におけるpHやオゾン添加量を調整することにより、意図的に有機物を二酸化炭素まで分解せず、有機酸に分解するようにしてもよい。これにより、アルカリ剤の使用量やオゾン添加量を低減できるため、ランニングコストを低くすること

20

【0022】

本発明の超純水製造装置では、有機物酸化装置の下流側に、被処理水中のオゾン分解するオゾン分解手段を設けることができる。これにより、有機物酸化装置の処理水中に残存するオゾンが後段のイオン交換装置等に悪影響を及ぼすことを防止できる。オゾン分解手段としては、例えば、被処理水を活性炭に通水してオゾンを還元分解する手段、被処理水に還元剤を注入してオゾンを還元分解する手段等が挙げられる。なお、オゾン分解手段は、有機物酸化装置の直後に設置することが、オゾンが後段の装置に悪影響を及ぼすことを

30

【0023】

また、本発明の超純水製造装置では、有機物酸化装置の下流側に、脱気装置を設けることができる。脱気装置は、本来被処理水中の溶存酸素を除去する装置であるが、溶存酸素が被処理水中から除去される際に被処理水中に存在する揮発性の有機物も一部除去される。したがって、有機物酸化装置の下流側に脱気装置を設けることにより、有機物濃度がさらに低減した処理水を得ることができる。脱気装置としては、例えば、真空脱気装置、膜脱気装置等を用いることができる。膜脱気装置とは、気体透過膜で仕切られた一方の室に被処理水を流すとともに、他方の室を減圧することにより、被処理水中に含まれるガスを気体透過膜を通して他方の室に移行させて除去する装置である。

40

【0024】

さらに、本発明の超純水製造装置では、逆浸透膜装置の上流側に前処理用の活性炭濾過装置を設けたり、有機物酸化装置の下流側にさらに逆浸透膜装置（第2の逆浸透膜装置）を設けたりすることができる。上記第2の逆浸透膜装置を設けた場合には、処理水中の有機物濃度をより低減させることができる。

【0025】

本発明の超純水製造装置は、逆浸透膜装置及び有機物酸化装置を排水回収系の純水用排水回収系に設置し、逆浸透膜装置の透過水を有機物酸化装置で処理して一次純水系に導入するとともに、逆浸透膜装置の濃縮水を前記排水回収系の雑用水用排水回収系又は廃水処理系に導入するものである。また、廃水処理系を設けず、使用場所からの超純水の排水を

50

放流することなく超純水の原水又は雑用水として再利用するようにしたクローズドシステムの超純水製造装置では、上記と同様に逆浸透膜装置及び有機物酸化装置を純水用排水回収系に設置するとともに、逆浸透膜装置の濃縮水を雑用水用排水回収系に導入することができる。上記のようにすると、純水用排水回収系において被処理水中から有機物を高度に除去することができるため、その処理水を再利用することにより純度の高い超純水を得ることができるとともに、逆浸透膜装置の濃縮水の有効利用あるいは適切な処理を図ることができる。

【0026】

【発明の実施の形態】

図1は本発明に係る超純水製造装置の一実施形態例を示す一部省略フロー図である。図1の装置において、22は前処理系、24は一次純水系、26は純水用排水回収系を示す。前処理系22には、凝集濾過装置(F)及び活性炭濾過装置(CF)が設置されている。一次純水系24には、上流側から下流側にかけて活性炭濾過装置(CF)28、2床3塔式純水製造装置(2B3T)30、混床式純水製造装置(MBP)32、真空脱気塔(VD)34及び逆浸透膜装置(RO)36が順次設置されている。回収系26には、上流側から下流側にかけて活性炭濾過装置(CF)38、OH形の弱塩基性陰イオン交換樹脂を用いた陰イオン交換装置(WA)40、逆浸透膜装置(RO)42、有機物酸化装置44が順次設置されている。

【0027】

本装置において、前処理系22及び純水用排水回収系26の処理水は、タンク46に貯留された後、一次純水系24に導入される。一次純水系24の処理水は二次純水系(図示せず)に送られ、二次純水系で製造された超純水は使用場所(図示せず)に供給される。使用場所で超純水を使用することにより生じた排水は、純水用排水回収系26で処理された後、タンク46に送られて超純水製造装置の原水の一部として再利用される。

【0028】

なお、本例の超純水製造装置において、一次純水系24の活性炭濾過装置28は前述した有機物酸化装置の下流側のオゾン分解手段に該当し、2床3塔式純水製造装置30及び混床式純水製造装置32は前述した有機物酸化装置の下流側のイオン交換装置に該当し、真空脱気塔34は前述した有機物酸化装置の下流側の脱気装置に該当し、逆浸透膜装置36は前述した第2の逆浸透膜装置に該当する。ただし、これらのオゾン分解手段、イオン交換装置、脱気装置、第2の逆浸透膜装置は、純水用排水回収系26に別途設けてもよく、これにより一次純水系24の装置の負荷を低くすることができる。

【0029】

本例の超純水製造装置では、使用場所からの排水は、純水用排水回収系26及び一次純水系24において下記のように処理される。まず活性炭濾過装置38で前処理が行われ、逆浸透膜を劣化させる過酸化水素等が除去された後、陰イオン交換装置40に通水され、ここでOH形の弱塩基性陰イオン交換樹脂によって陰イオン性不純物が除去されるとともに、出口水がアルカリ性になる。次に、逆浸透膜装置42で有機物の一部及び陰イオン性不純物が除去された後、有機物酸化装置44に導入され、ここで有機物の酸化分解が行われる。

【0030】

有機物酸化装置44は、具体的には図2に示す構造を有している。すなわち、図2において50は純水用排水回収系26の被処理水が流れるラインであり、このライン50にはアルカリ注入装置52及びオゾン供給装置54が連結されている。アルカリ注入装置52の注入管56とライン50との連結部58のやや後方にはpH測定部(図示せず)が設置されており、このpH測定部によって被処理水のpHを測定し、その測定結果を電気信号としてアルカリ注入装置52に出力し、それに基づき被処理水へのアルカリ注入量を自動的に制御するようになっている。

【0031】

オゾン供給装置54としては、オゾン発生機構を備えたオゾン発生装置や、オゾン発生装

10

20

30

40

50

置で製造されたオゾン含有ガスを充填したオゾンタンクが使用される。オゾン供給装置 54 の供給管 60 には気液攪拌混合装置 62 (例えばラインミキサーやオゾン溶解ポンプ) が連結されているとともに、この気液攪拌混合装置 62 はライン 50 に連結されている。また、気液攪拌混合装置 62 の出口側におけるライン 50 の所定長さ部分が、有機物の酸化分解反応が行われる反応管部 66 として構成されている。

【0032】

本例の有機物酸化装置 44 では、まず、ライン 50 を流れる被処理水にアルカリ注入装置 52 よりアルカリが注入されて被処理水の pH が 9.7 以上、好ましくは 9.7 ~ 11.0 に調整される。次いで、被処理水にオゾン供給装置 54 よりオゾンが供給され、気液攪拌混合装置 62 によってオゾンと被処理水とが攪拌混合され、オゾンの大部分が被処理水中に溶解する。ここで、被処理水中へのオゾン添加量は 3 ~ 40 ppm、好ましくは 7 ~ 30 ppm に調整される。被処理水中では、反応管部 66 において速やかに有機物の酸化分解反応が進行する。酸化分解反応の終了により得られた処理水は、タンク 46 を経て前処理系 22 の処理水と一緒に一次純水系 24 に供給される。

【0033】

一次純水系 24 では、被処理水はまず活性炭濾過装置 28 に通水され、ここで被処理水中の溶存オゾンの分解が行われた後、有機物酸化装置 44 で二酸化炭素までは分解されなかったイオン性物質 (有機酸) が 2 床 3 塔式純水製造装置 30 及び混床式純水製造装置 32 に用いられている陰イオン交換樹脂で除去される。次に、真空脱気塔 34 で溶存酸素の除去及び微量の有機物の除去が行われ、さらに逆浸透膜装置 36 で残存する不純物の除去が行われる。なお、有機物酸化装置 44 の処理水中にアセトンが残存し、これが純水製造装置 30、32 を通過した場合でも、このアセトンは揮発性であるので真空脱気塔 34 で除去することができる。

【0034】

図 3 ~ 図 5 は、それぞれ本発明に係る超純水製造装置の一実施形態例を示すフロー図である。図 3 ~ 図 5 の装置の超純水製造系は、活性炭濾過装置 (CF)、2 床 3 塔式純水製造装置 (2B3T)、混床式純水製造装置 (MBP)、真空脱気塔 (VD) 及び逆浸透膜装置 (RO) を備えた一次純水系と、タンク (TK)、紫外線殺菌装置 (UV_{st})、混床式カートリッジポリリッシャ (CP) 及び限外濾過膜装置 (UF) を備えた二次純水系とから構成されている。

【0035】

また、図 3 ~ 図 5 の装置では、使用場所で超純水を使用することにより生じた排水を処理する排水回収系として、排水の清浄度に応じて、何ら処理を施すことなく直接一次純水系に戻す経路▲1▼、適当な処理を施してから一次純水系に戻す経路▲2▼ (純水用排水回収系)、適当な処理を施してから雑用水としてユーティリティ設備に供給する経路▲3▼ (雑用水用排水回収系)、及び、適当な処理を施してから放流する経路▲4▼ (廃水処理系) を備えている。なお、使用場所から排出された超純水の排水を前記経路▲1▼ ~ ▲4▼ に分別する基準は例えば表 1 の通りであり、その分別は分別機構 (1) ~ (3) によって行われる。

【0036】

【表 1】

経路	導電率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	TOC 濃度 (ppm)
①	< 10	< 0.1
②	< 100	< 0.5
③	< 2000	< 5
④	> 2000	> 5

10

20

30

40

50

【0037】

図3及び図4の装置では、純水用排水回収系に、上流側から下流側にかけて活性炭濾過装置（CF）、OH形の弱塩基性陰イオン交換樹脂を用いた陰イオン交換装置（WA）、逆浸透膜装置（RO）、有機物酸化装置を順次設置してある。図3及び図4の装置の純水用排水回収系における排水の処理は図1の装置と同様であるため、説明を省略する。また、図3の装置では純水用排水回収系の逆浸透膜装置の濃縮水を廃水処理系に導入し、図4の装置では同濃縮水を雑用水用排水回収系に導入するようにしてある。逆浸透膜装置の濃縮水の清浄度が比較的高いときには該濃縮水を図4の装置のように雑用水用排水回収系に導入して再利用し、逆浸透膜装置の濃縮水の清浄度が比較的低いときには該濃縮水を図3の装置のように廃水処理系で処理してから放流すればよい。図5の装置は、図3の装置において陰イオン交換装置（WA）を省いたものである。

10

【0039】

【実施例】

実施例

活性炭濾過装置（CF）、陰イオン交換装置（WA）、第1の逆浸透膜装置（RO）、有機物酸化装置、活性炭濾過装置（CF）、2床3塔式純水製造装置（2B3T）、混床式純水製造装置（MBP）、真空脱気塔（VD）及び第2の逆浸透膜装置（RO）をこの順に接続してなる装置に超純水を使用することにより生じた排水を流して該排水の処理を行った。前記排水としては表2に示したTOC濃度のものを用いた。この場合、有機物酸化装置44においては、アルカリ注入装置52から被処理水に水酸化ナトリウムを添加して被処理水のpHを表2に示した値に調整した後、気液攪拌混合装置62によって被処理水に対するオゾン添加量が表2に示した値となるように被処理水にオゾンを添加した。

20

【0040】

なお、気液攪拌混合装置62としてはオゾン溶解ポンプを用いた。また、陰イオン交換装置（WA）の陰イオン交換樹脂としては弱塩基性陰イオン交換樹脂であるアンバーライト（登録商標、以下同じ）IRA-94SのOH形のものを用い、第1及び第2の逆浸透膜装置（RO）の逆浸透膜としては日東電工社製ポリアミド系複合膜ES-10を用い、2床3塔式純水製造装置（2B3T）の陽イオン交換樹脂としては強酸性陽イオン交換樹脂であるアンバーライトIR-124のH形、陰イオン交換樹脂としては強塩基性陰イオン交換樹脂であるアンバーライトIRA-402BLのOH形を用い、混床式純水製造装置（MBP）のイオン交換樹脂としてはH形の強酸性陽イオン交換樹脂とOH形の強塩基性陰イオン交換樹脂とを混合してなるアンバーライトESG4を用いた。真空脱気装置（VD）は真空度2.2 Torrで運転した。各装置出口水のTOC濃度の測定結果を表2に示す。

30

【0042】

比較例

実施例1で用いた装置の純水用排水回収系から陰イオン交換装置及び第1の逆浸透膜装置を除いた以外は実施例1で用いたのと同じ装置を用いて、実施例1と同様にして超純水を使用することにより生じた排水の処理を行った。結果を表2に示す。

【0043】

40

【表2】

	実 施 例							比較例
	試験 N O .							
	1	2	3	4	5	6	7	
排水の TOC 濃度 (ppb)	1014	1982	505	521	515	498	502	501
被処理水の p H	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3	9.0	9.0	10.3
被処理水へのお'ン添加量 (ppm)	21.0	21.0	21.0	15.0	5.0	21.0	5.0	21.0
TOC 濃度 (ppb)								
WA 出口水	1001	1951	490	504	500	482	486	—
第 1 の RO 出口水	205	399	103	110	109	99	100	—
有機物酸化装置出口水	101	192	39	55	79	72	91	390
2 B 3 T 出口水	31	42	12	18	48	44	78	92
M B P 出口水	22	32	10	15	44	40	75	84
V D 出口水	13	22	8	11	38	35	70	71
第 2 の RO 出口水	6	11	3	6	21	20	38	51
評 価	○	○	○	○	△	△	△	×

10

【0044】

表 2 より、有機物を含有する被処理水を逆浸透膜装置で処理した後、逆浸透膜装置の透過水に有機物酸化装置においてアルカリ性条件下でオゾンを添加した場合、有機物酸化装置及び後段のイオン交換装置における TOC 除去効率が向上することが確認された。ただし、有機物酸化装置での処理時に被処理水のオゾン濃度や p H が低い場合（試験 N O . 5 ～ 7）は、有機物酸化装置及び後段のイオン交換装置における TOC 除去効率が低下していた。後段のイオン交換装置における TOC 除去効率が低下したのは、有機物酸化装置での有機物の酸化が十分でなく、イオン性物質になっていないためであると考えられる。

20

【0045】

【発明の効果】

請求項 1 の発明によれば、逆浸透膜装置において被処理水中から有機物酸化装置での有機物の酸化分解反応を阻害する陰イオン性不純物が除去される上、被処理水中の有機物がかなり除去されるため、有機物酸化装置における有機物の除去効率が向上する。また、逆浸透膜装置で被処理水中の有機物がかなり除去されるため、有機物酸化装置でのオゾン使用量の低減、オゾン発生装置の小型化を図ることができ、しかもそれほど高 p H でなくても有機物を酸化分解できるようになるので、被処理水に添加するアルカリ剤の消費量を減らすことができる。

30

【0046】

請求項 1 の発明によれば、排水回収系の純水用排水回収系において被処理水中から有機物を高度に除去することができるため、その処理水を再利用することにより純度の高い超純水を得ることができるとともに、逆浸透膜装置の濃縮水の有効利用あるいは適切な処理を図ることができる。

【0047】

請求項 2 の発明によれば、有機物酸化装置における有機物の酸化分解反応を阻害する陰イオン性不純物をさらに高度に除去することができ、有機物酸化装置における有機物の除去効率をさらに高めることができるとともに、陰イオン交換装置の出口水がアルカリ性となるので、被処理水をアルカリ性にするためのアルカリ剤の添加を不要としたり、添加量を低減したりすることが可能となる。

40

【0049】

請求項 3 の発明によれば、有機物酸化装置で有機物が二酸化炭素まで分解されなかったときでも、有機物酸化装置で有機物が有機酸等のイオン性物質にまで分解されていれば、後段のイオン交換装置で上記イオン性物質が除去されるため、全体として有機物が効率的に除去される。

50

【0050】

請求項4の発明によれば、有機物酸化装置の処理水中に残存する溶存オゾンが後段の装置、例えばイオン交換装置のイオン交換樹脂等に悪影響を及ぼすことを防止できる。

【0051】

請求項5の発明によれば、脱気装置で溶存ガスが被処理水中から除去される際に被処理水中に存在する揮発性の有機物も除去されるので、有機物濃度がさらに低減した処理水を得ることができる。

【0052】

請求項6～8の発明によれば、有機物酸化装置における有機物の酸化分解を効率的に行うことができる。

10

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る超純水製造装置の一実施形態例を示す一部省略フロー図である。

【図2】図1に示した超純水製造装置の有機物酸化装置を示すフロー図である。

【図3】本発明に係る超純水製造装置の一実施形態例を示すフロー図である。

【図4】本発明に係る超純水製造装置の一実施形態例を示すフロー図である。

【図5】本発明に係る超純水製造装置の一実施形態例を示すフロー図である。

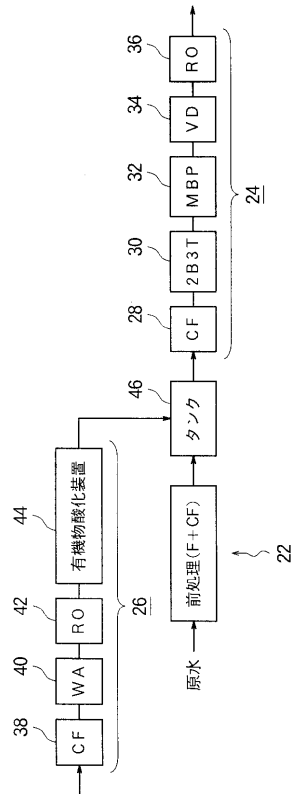
【図6】被処理水のpHと有機物の酸化分解速度との関係を示すグラフである。

【図7】従来の超純水製造装置の一例を示すフロー図である。

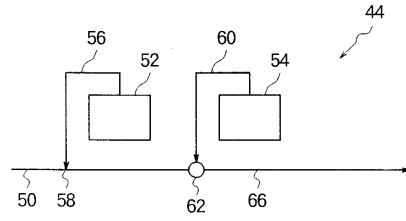
【符号の説明】

22	前処理系	20
24	一次純水系	
26	純水用排水回収系	
28	活性炭濾過装置	
30	2床3塔式純水製造装置	
32	混床式純水製造装置	
34	真空脱気塔	
36	逆浸透膜装置	
38	活性炭濾過装置	
40	陰イオン交換装置	
42	逆浸透膜装置	30
44	有機物酸化装置	

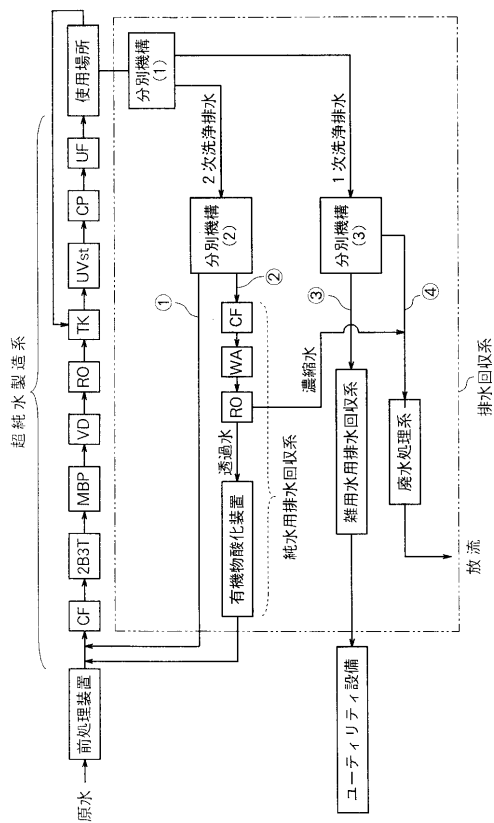
【図 1】



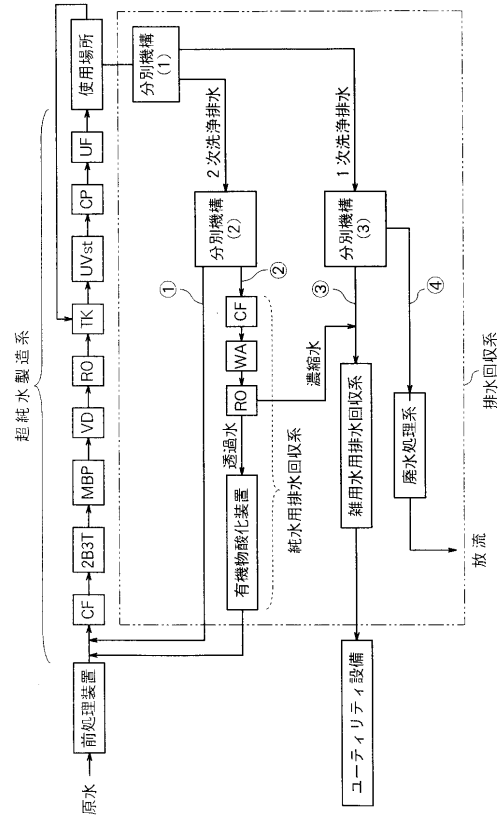
【図 2】



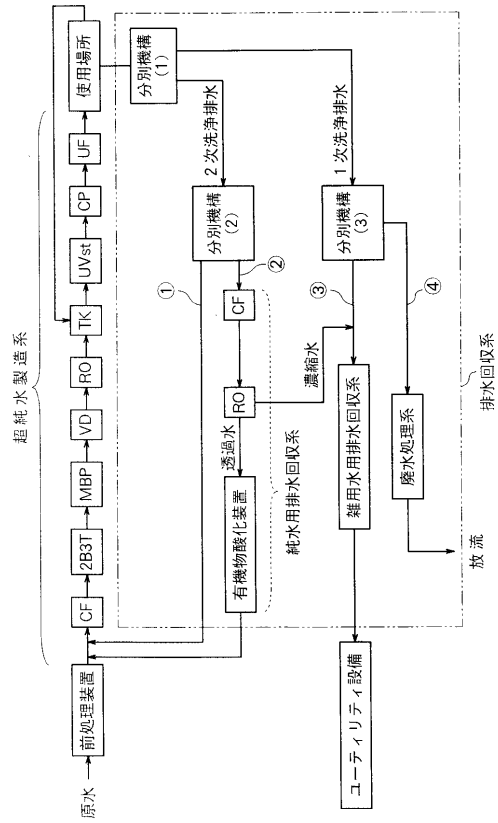
【図 3】



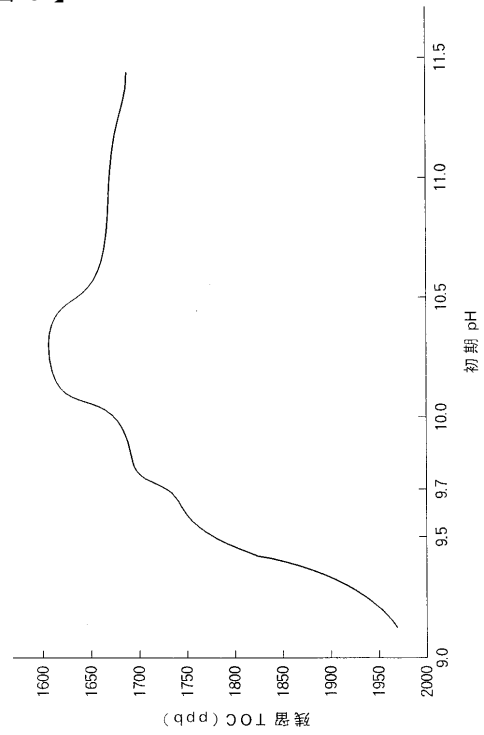
【図 4】



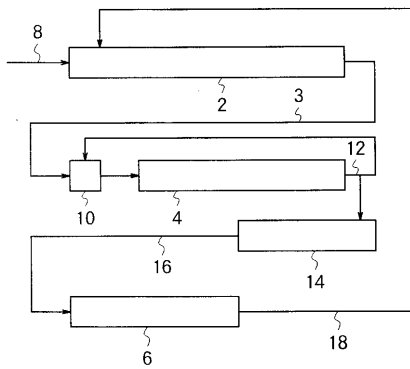
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
C 0 2 F 1/78 (2006.01) C 0 2 F 1/20 A
C 0 2 F 1/42 A
C 0 2 F 1/44 J
C 0 2 F 1/58 H
C 0 2 F 1/78
- (74)代理人 100095326
弁理士 畑中 芳実
- (74)代理人 100095821
弁理士 大澤 斌
- (72)発明者 日高 真生
埼玉県戸田市川岸1丁目4番9号 オルガノ株式会社総合研究所内
- (72)発明者 田中 順
埼玉県戸田市川岸1丁目4番9号 オルガノ株式会社総合研究所内
- 審査官 富永 正史
- (56)参考文献 特開平05-169061 (JP, A)
特開平08-071547 (JP, A)
- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C02F 1/00-9/00