(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2014-100706
(P2014-100706A)
(43)公開日　平成26年6月5日(2014.6.5)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C02F 1/42	(2006.01)	C02F	1/42	B	4D025
B01J 41/04	(2006.01)	C02F	1/42	A	
B01J 49/00	(2006.01)	B01J	41/04	A	
		B01J	49/00	G	
		B01J	49/00	B	

審査請求 未請求　請求項の数 16　ＯＬ　外国語出願　（全 16 頁）

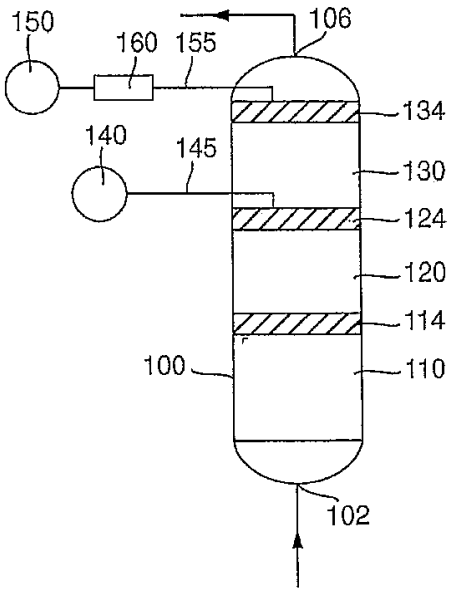
(21)出願番号　特願2013-241332 (P2013-241332)
(22)出願日　平成25年11月21日 (2013.11.21)
(31)優先権主張番号　12193683.5
(32)優先日　平成24年11月21日 (2012.11.21)
(33)優先権主張国　欧州特許庁 (EP)

(71)出願人　513057393
オヴィヴォ　ルクセンブルク　エス．アー．アール．エル．
ルクセンブルク　エル－５３６５　ムンスバッハ　リュー　ガブリエル　リップマン　６　セー
(74)代理人　100092093
弁理士　辻居　幸一
(74)代理人　100082005
弁理士　熊倉　禎男
(74)代理人　100088694
弁理士　弟子丸　健
(74)代理人　100103609
弁理士　井野　砂里

最終頁に続く

(54)【発明の名称】特に超純水を得るための水の処理

(57)【要約】
【課題】水の処理、特に前処理のための、好ましくは超純水を得るためのプロセスを提供する。
【解決手段】脱カチオン化された水流が、少なくとも第１の強塩基性アニオン交換ベッド、及び第１の強塩基性アニオン交換ベッドの下流、特に直接下流に配置された第２の強塩基性アニオン交換ベッドに通される、水を処理するための、特に前処理するためのプロセスが説明される。さらに、このようなプロセスを実行するための水処理システム及び逆流式イオン交換ユニットが説明される。
【選択図】図１ａ



【特許請求の範囲】
【請求項１】
水の処理、特に前処理のための、好ましくは超純水を得るための方法であって、脱カチオン化された水流が、少なくとも第１の強塩基性アニオン交換ベッド、及び前記第１の強塩基性アニオン交換ベッドの下流に、特に直接下流に配置された第２の強塩基性アニオン交換ベッドに通されることを特徴とする方法。
【請求項２】
前記水流は、前記第１の強塩基性アニオン交換ベッド及び前記第２の強塩基性アニオン交換ベッドを通る前に、最初に、前記第１の強塩基性アニオン交換ベッドの上流に配置された弱塩基性アニオン交換ベッドを通ることを特徴とする、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
前記アニオン交換ベッドは、逆流式イオン交換ユニットの形で配置されることを特徴とする、請求項１又は請求項２に記載の方法。
【請求項４】
前記水流のシリカ濃度は、前記第２の強塩基性アニオン交換ベッドの上流で、好ましくは前記方法の動作状態において監視されることを特徴とする、請求項１～請求項３のいずれか１項に記載の方法。
【請求項５】
前記アニオン交換ベッドは、前記シリカ濃度が、所定の閾値、好ましくは２０ｐｐｂの閾値を上回ったときに再生されることを特徴とする、請求項４に記載の方法。
【請求項６】
前記水流のホウ素濃度は、前記第２の強塩基性アニオン交換ベッドの下流で、好ましくは前記方法の動作状態において監視されることを特徴とする、請求項１～請求項５のいずれか１項に記載の方法。
【請求項７】
前記水流のサンプルが、前記第２の強塩基性アニオン交換ベッドの下流の強酸性カチオン交換ベッドに通され、前記強酸性カチオン交換ベッドは、好ましくは、前記第２の強塩基性アニオン交換ベッドとホウ素分析装置との間に配置されることを特徴とする、請求項６に記載の方法。
【請求項８】
前記アニオン交換ベッドは、前記ホウ素濃度が、所定の閾値、好ましくは１００ｐｐｔの閾値を上回ったときに再生されることを特徴とする、請求項６又は請求項７に記載の方法。
【請求項９】
前記アニオン交換ベッドは、逆流方式で連続して再生されることを特徴とする、請求項１～請求項８のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１０】
特に請求項１～請求項９のいずれか１項に記載の方法を実行するための脱カチオン化水処理システムであって、第１の強塩基性アニオン交換ベッドと、前記第１の強塩基性アニオン交換ベッドの下流、特に直接下流に配置された第２の強塩基性アニオン交換ベッドとを含むことを特徴とするシステム。
【請求項１１】
前記システムは、前記第１の強塩基性アニオン交換ベッドの上流、特に直接上流に配置された弱塩基性アニオン交換ベッドをさらに含むことを特徴とする、請求項１０に記載のシステム。
【請求項１２】
前記アニオン交換ベッドは、逆流式イオン交換ユニットの形で配置されることを特徴とする、請求項１０又は請求項１１に記載のシステム。
【請求項１３】
前記システムは、シリカ・サンプリング・ラインを介して、前記第１の強塩基性アニオ

ン交換ベッド、特にその出口に、又は前記第１の強塩基性アニオン交換ベッドの下流に配置されたノズルに接続されたシリカ分析装置をさらに含むことを特徴とする、請求項１０～請求項１２のいずれか１項に記載のシステム。
【請求項１４】
前記システムは、ホウ素サンプリング・ラインを介して、前記第２の強塩基性アニオン交換ベッド、特にその出口に接続されたホウ素分析装置をさらに含むことを特徴とする、請求項１０～請求項１３のいずれか１項に記載のシステム。
【請求項１５】
前記システムは、前記ホウ素分析装置の上流の前記ホウ素サンプリング・ライン内に配置された強酸性カチオン交換ベッドをさらに含むことを特徴とする、請求項１４に記載のシステム。
【請求項１６】
特に請求項１～請求項９のいずれか１項に記載の方法を実行するための、好ましくは水の前処理の際にホウ素を除去するための逆流式イオン交換ユニットであって、第１の強塩基性アニオン交換ベッドと、前記第１の強塩基性アニオン交換ベッドの下流、特に直接下流に配置された第２の強塩基性アニオン交換ベッドとを含み、かつ、前記第１の強塩基性アニオン交換ベッドの上流、特に直接上流に配置された弱塩基性アニオン交換ベッドを随意的に含むことを特徴とするユニット。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、水の処理のための、特に超純水を得るためのプロセスに関する。本発明はさらに、このようなプロセスを実行するための水処理システム及び逆流式イオン交換ユニットに関する。
【背景技術】
【０００２】
水の処理は、現在、特に飲料水を得る分野において、また高純度の処理水の製造においても、絶えず重要度を増している。特に後者の場合、例えば半導体の製造において必要とされる処理水の場合、水の純度に関して、特に高い要求がなされる。例えば、半導体の製造において、特にエッチング・プロセスの後にシリコン・ウェハを洗浄するために、極めて高い純度を有する水が必要である。
【０００３】
要求される高純度の水を製造するための出発点は、例えば、河川水、又は地下水（例えば、井戸水）などの地表水とすることができる。これは、典型的には、前処理セクション、「メイクアップ（ｍａｋｅｕｐ）」セクションと呼ばれるもの、及び「ポリシング（ｐｏｌｉｓｈｉｎｇ）」セクションと呼ばれるものを含む多段階プロセスで浄化される。
【０００４】
前処理は、一般に、特に、粗い粒子及び微細粒子を除去するための１つ又は複数のろ過ステップに加えて、最終的にコロイド物質及び非常に微細なほこりの粒子を除去するための凝集ステップ、吸着ステップ（通常、活性炭）、軟化ステップ、及び／又はイオン交換樹脂及び／又は逆浸透膜を用いた原水の脱塩ステップを含む。その後、このように処理された水は、メイクアップ・セクションにおいて、ガス抜きされ、脱イオン化され、ＵＶで処理される。ポリシングの際に、更なるＵＶ処理を施すことができる。さらに、ポリシングは、一般に、更なる脱イオン化プロセスを含み、少なくとも１つの限外ろ過ステップも含む。
【０００５】
処理される原水は、一般に、無機及び有機成分、又は不純物を含んでおり、処理の際、これらをできる限り除去しなければならない。このような有機成分、無機成分、及び不純物に関して、それぞれ、特に有機的に結合した炭素（「全有機炭素（ｔｏｔａｌ　ｏｒｇａｎｉｃ　ｃａｒｂｏｎ、ＴＯＣ」）、シリカ、及びホウ素と呼ぶ。

【０００６】
ホウ素は、通常、強塩基性アニオン交換体を用いて、ホウ酸として除去することができる。しかしながら、これらの交換体のホウ素に対する親和性は一般に低く、結果として、除去能力が低く（１リットルの強塩基性アニオン交換体当たり１ミリグラムのホウ素）、非常に早期のホウ素破過（ｂｒｅａｋ　ｔｈｒｏｕｇｈ）（溶出）をもたらす。典型的には、強塩基性アニオン交換体が消耗する（ｂｅｃｏｍｅ　ｅｘｈａｕｓｔｅｄ）と、ホウ素は、最初の不純物として破過する。
【０００７】
言い換えれば、例えば、強塩基性アニオン交換体の出口において、シリカの破過及び溶出がそれぞれ検出された場合、通常、ホウ素は既に少なくともかなりの程度まで溶出している。
【０００８】
従って、ホウ素の除去を制御するために、従来のプロセスによれば、強塩基性アニオン交換体の出口の約２０乃至３０ｃｍ上流において、強塩基性アニオン交換体におけるシリカ濃度を測定し、その結果、シリカ測定の下流の短い層に依存して、シリカ前段に置き換えられたホウ素前段を捕捉する。
【０００９】
しかしながら、この手法は、実際のホウ素の制御が可能でない（実験室での測定のためにサンプルを取る以外に）という欠点に悩む。さらに、この従来のプロセスは、給水におけるホウ素濃度が安定し、約５０乃至約１００ｐｐｂ（１０億当たりの部）の範囲を超えない場合にのみ可能である。
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００１０】
従って、本発明の基礎を成す目的は、特により高い供給濃度において、特に、ホウ素の破過の最適化された制御、及びホウ素の漏れの低減にそれぞれ対処する、水を処理するための技術的解決法、特に超純水を製造するためのプロセス（方法）を提供することである。
【課題を解決するための手段】
【００１１】
この目的は、独立請求項１の特徴を有するプロセス、独立請求項１０の特徴を有する水処理システム、及び独立請求項１６の特徴を有する逆流式イオン交換ユニットによって達成される。プロセスの好ましい実施形態は、従属請求項２～請求項９に定められる。水処理システムの好ましい実施形態は、従属請求項１１～請求項１５に定められる。全ての特許請求の範囲の文言は、引用により本説明の内容に組み入れられる。
【００１２】
本発明によるプロセスは、水の処理、特に前処理に役立つ。特に、本プロセスは、超純水を得るのに役立つ。
【００１３】
本プロセスは、好ましくは、超純水を得るための前処理セクションの間、原水からホウ素を除去するのに特に有用である。本発明によるプロセスの助けにより、ホウ素に加えて、更なる不純物、特に、有機酸、二酸化炭素、シリカ、及びそれらの混合物のような弱酸からなる群から選択されるものを除去することができる。
【００１４】
本プロセスにおいて、水流、典型的には、脱カチオン化された水流が、第１の強塩基性アニオン交換ベッド、及び第２の強塩基性アニオン交換ベッドを通される。第２の強塩基性アニオン交換ベッドは、第１の強塩基性アニオン交換ベッドの下流に配置される。
【００１５】
脱カチオン化された水流を供給するために、カチオン交換ベッドを、第１の強塩基性アニオン交換ベッドの上流に、特に、以下でより詳細に説明されるような弱塩基性アニオン

交換ベッドの上流、好ましくは、同じく以下でより詳細に説明されるような逆流式イオン交換ユニットの上流に、配置することができる。

【００１６】

本発明は、第１の強塩基性アニオン交換ベッドの下流に更に別の強塩基性アニオン交換ベッドを追加することにより、水流からのより良好なホウ素の除去がもたらされるという知見に基づく。有利なことに、更に別の（第２の）強塩基性アニオン交換体は、第１の強塩基性アニオン交換ベッドの出口における置き換えられたホウ素前段を捕捉する。この点に関して、有利なことに、特にそのホウ素前段を除去するように、更に別の強塩基性アニオン交換ベッドを設計することができる。

【００１７】

ホウ素に加えて、有利なことに、第２の強塩基性アニオン交換ベッドは（第１の強塩基性アニオン交換ベッドのように）、有機酸、二酸化炭素、シリカ等のような弱酸の漏れを除去するのに役立つことができる。

【００１８】

本発明により用いられる「強塩基性アニオン交換ベッド」という用語は、無負荷状態で、アニオンを交換することができるカチオン基を有する樹脂を含む交換ベッドに関する。好適な樹脂は、典型的には、ポリスチレン樹脂又はポリスチレンベースの樹脂であり、好ましくは、無負荷状態で、対イオンとして水酸化物イオンと対をつくる第四級アンモニウム基を有する。第四級アンモニウム基は、例えば、メチル、エチル、プロピル等の残基などの、１つ、２つ、３つ、又は４つの有機残基を有することができる。ホウ素の除去に用いられる第四級アンモニウム基は、好ましくは、３つのメチル残基（基）を有し、従って、トリメチルアンモニウム基と呼ばれる。樹脂を有するトリメチルアンモニウム基は、Ｉ型の強塩基性アニオン交換体として知られる。

【００１９】

本発明に従って用いられる「脱カチオン化された水流」という用語は、Mg^{2+}、Ca^{2+}などの（H^+イオン以外の）カチオンが、H^+イオンに（少なくとも広範に）置換された水流に関する。

【００２０】

本発明に従って用いられる「ホウ素」という用語は、元素のホウ素だけでなく、ホウ酸（H_2BO_3）、ホウ酸水素（HBO_3^-）、及びホウ酸塩（BO_3^{2-}）も包含することができる。

【００２１】

さらに、本発明に従って用いられる「下流」及び「上流」という用語は、処理される水の流れの方向に関して定められる。

【００２２】

さらに、本発明に従って用いられる「入口」及び「出口」という用語もまた、処理される水の流れの方向に関して用いられる。

【００２３】

遊離鉱酸及び有機酸を経済的に除去するために、水流を、最初に、第１の強塩基性アニオン交換ベッドの上流、特に直接上流に配置された弱塩基性アニオン交換ベッドに通すことが好ましい。言い換えれば、これは、水流を、（少なくとも）弱塩基性アニオン交換ベッド、弱塩基性アニオン交換ベッドの下流に配置された第１の強塩基性アニオン交換ベッド、及び第１の強塩基性アニオン交換ベッドの下流に配置された第２の強塩基性アニオン交換ベッドに通す、本発明の好ましい実施形態を反映する。本発明に従って用いられる「弱塩基性アニオン交換ベッド」という用語は、無負荷状態で、真の水酸化物形態を有さない、第三級アミノ基のような遊離塩基官能基を有する樹脂、典型的には、ポリスチレン樹脂又はポリスチレンベースの樹脂を含む交換ベッドに関する。これらは、酸性条件下でのみイオン化し、従って、そのアニオンだけでなく、完全な鉱酸に結合する。

【００２４】

以下において、第１の強塩基性アニオン交換ベッド、第２の強塩基性アニオン交換ベッ

ド１３０、及び、特に先の説明で詳述されたような、随意的に設けられた弱塩基性アニオン交換ベッドは、「アニオン交換ベッド」と呼ばれる。

【００２５】

好ましい実施形態において、アニオン交換ベッドは、直列に接続される。

【００２６】

好ましくは、第２の強塩基性アニオン交換ベッドは、第１の強塩基性アニオン交換ベッドの直接下流に配置される。さらに、第１の強塩基性アニオン交換ベッドは、特に先の説明で詳述されたような、随意的に設けられた弱塩基性アニオン交換ベッドの直接下流に配置することができる。

【００２７】

本発明によると、「直接下流」及び「直接上流」という語句は、１つ又は複数の随意的に設けられる不活性樹脂を除いて、交換ベッドの間に更に別の処理ユニット（ろ過ユニット、凝集ユニット、ガス抜きユニット、脱イオン化ユニット、逆浸透ユニット等などの）が配置されていないことを意味する。

【００２８】

一般に、アニオン交換ベッドは、典型的には、別個のチャンバ、即ち、第１の強塩基性アニオン交換チャンバ、第２の強塩基性アニオン交換チャンバ、及び随意的に設けられた弱塩基性アニオン交換チャンバを有する単一の柱として構成された、単一のアニオン交換ユニットとして構成することができる。

【００２９】

しかしながら、特に好ましい実施形態によれば、アニオン交換ベッド、即ち、第１の強塩基性アニオン交換ベッド、第２の強塩基性アニオン交換ベッド、及び特に上述したような、随意的に設けられた弱塩基性アニオン交換ベッドは、逆流式イオン交換ユニットを形成するように配置される又は組み合わされる。これは、逆流式イオン交換ユニットが、第２の強塩基性アニオン交換ベッド、第１の強塩基性アニオン交換ベッド、及び随意的に設けられた弱塩基性アニオン交換ベッドの順序（シーケンス）で好都合に、逆流モードでの連続したアニオン交換ベッドの再生（循環再生）を容易にするので、特に有利である。このようにして、極めて高度な第２の強塩基性アニオン交換ベッドの再生、及び、少なくとも中程度の第１の強塩基性アニオン交換ベッドの再生が達成可能である。さらに、アニオン交換ベッド、特に、第２の強塩基性アニオン交換ベッドを再生するために、非常に少量の付加的な再生溶液しか必要としない。

【００３０】

更に別の実施形態において、不活性樹脂層が、特に本説明で詳述されるような、随意的に設けられた弱塩基性アニオン交換ベッドと第１の強塩基性アニオン交換ベッドとの間に配置される。好ましくは、樹脂層は、弱塩基性アニオン交換ベッドの出口に直接配置される。このようにして、第１の強塩基性アニオン交換ベッドの入口が弱塩基性アニオン交換ベッドのために用いられる樹脂で塞がれることを回避することができる。

【００３１】

更に別の実施形態において、不活性樹脂層が第１の強塩基性アニオン交換ベッドと第２の強塩基性アニオン交換ベッドとの間に配置される。好ましくは、樹脂層は、第１の強塩基性アニオン交換ベッドの出口に直接配置される。このようにして、第２の強塩基性アニオン交換ベッドの入口が第１の強塩基性アニオン交換ベッドのために用いられる樹脂で塞がれることを回避することができる。不活性樹脂層は、特にホウ素濃度以外の不純物濃度に関して試験された水をサンプリングするための出口として働くことができるノズルをさらに含むことができる。以下でより詳細に説明されるように、ノズルは、シリカ濃度に関して試験された水をサンプリングするための出口として働くことが好ましい。

【００３２】

更に別の実施形態において、不活性樹脂層を、第２の強塩基性アニオン交換ベッドと、特に本説明に詳述されたような、逆流式イオン交換ユニットの出口との間に配置することができる。好ましくは、樹脂層は、第２の強塩基性アニオン交換ベッドの出口に直接配置

される。このようにして、逆流式イオン交換ユニットの出口が、第２の強塩基性アニオン交換ベッドの樹脂で塞がれることを回避することができる。さらに、樹脂層は、図１ｂに示されるような下向流再生プロセスの間に、再生溶液をより均一に分散させるのに寄与する。

【００３３】

本発明に従って用いられる「不活性樹脂層」という用語は、典型的には、アニオン交換ベッドのために用いられる樹脂よりも大きいサイズのビードにより特徴付けられる（アニオン交換プロセスのための官能基をもたない）樹脂の層に関する。例えば、不活性樹脂は、ポリプロピレンベースの樹脂から作製することができる。

【００３４】

有利な実施形態において、特にプロセスの動作状態において（プロセスを中断することなく）、第２の強塩基性アニオン交換ベッドの上流の水流内で、ホウ素以外の不純物の濃度が監視される。

【００３５】

好ましくは、特にプロセスの動作状態において、第２の強塩基性アニオン交換ベッドの上流の水流内で、シリカ濃度が監視される。

【００３６】

より好ましくは、シリカの監視は、第１の強塩基性アニオン交換ベッドからのシリカの破過及び溶出をそれぞれ測定することによって実施される。

【００３７】

シリカ濃度は、典型的には、シリカ分析装置を用いて監視される。

【００３８】

好ましくは、シリカ濃度は、オンライン式シリカ分析装置を用いて監視される。好適なオンライン式シリカ分析装置は、当業者には十分に周知である。このような分析装置は、典型的には、モリブデン酸塩反応性の溶解シリカを測定するためのヘテロポリ青法に基づく。当業者は、この方法に十分に精通している。従って、これについての更なるコメントは控える。

【００３９】

好都合に、シリカ分析装置は、シリカ・サンプリング・ラインを介して、第１の強塩基性アニオン交換ベッド、特に第１の強塩基性アニオン交換ベッドの出口、又は第１の強塩基性アニオン交換ベッドの下流のノズルに接続される。ノズルは、好ましくは、第１の強塩基性アニオン交換ベッドと第２の強塩基性アニオン交換ベッドとの間に配置される。より好ましくは、ノズルは、第１の強塩基性アニオン交換ベッドと第２の強塩基性アニオン交換ベッドとの間に配置された不活性樹脂層内に設置することができる（図１に示されるような原理の場合）。

【００４０】

好ましくは、シリカ濃度、特にシリカの破過が、所定の閾値を上回ると、処理プロセスが中断され、アニオン交換ベッドが再生される。有利なことに、このことにより、第２の強塩基性アニオン交換ベッドの高度の再生が保持され、その結果、シリカ、ＴＯＣなどによる第２の強塩基性アニオン交換ベッドの消耗を回避する。従って、第２の強塩基性アニオン交換ベッドは、基本的に、ホウ素除去のために利用可能なままである。それにもかかわらず、シリカ濃度を監視することにより達成される第２の強塩基性アニオン交換ベッドの高度の再生により、付加的に、第１の強塩基性アニオン交換ベッドから残留シリカ及び／又はＴＯＣ漏れを捕捉することが可能になる。全体的に、この段落で説明される実施形態は、第２の強塩基性アニオン交換ベッドからのホウ素の破過のリスク、従って、処理セクション、特に後のメイクアップ・セクション及び／又はポリシング・セクションにおける消耗のリスクの著しい低減に寄与する。

【００４１】

より好ましくは、アニオン交換ベッドは、第１の強塩基性アニオン交換ベッドの出口において、シリカ濃度が所定の閾値、典型的には、約２０ｐｐｂ（１０億当たりの部）の閾

値のような非常に低い閾値を上回ると、再生される。
【００４２】
更に別の好都合な実施形態によれば、好ましくはプロセスの動作状態において、第２の強塩基性アニオン交換ベッドの下流の水流内で、ホウ素濃度が監視される。
【００４３】
より具体的には、ホウ素濃度は、第２の強塩基性アニオン交換ベッドからのホウ素の破過及び溶出をそれぞれ測定することにより、監視することができる。
【００４４】
ホウ素濃度は、典型的には、ホウ素分析装置を用いて監視される。
【００４５】
好ましくは、ホウ素濃度は、オンライン式ホウ素分析装置を用いて監視される。好適なホウ素分析装置は、当業者には十分に周知である。こうした分析装置は、分析装置内で、ホウ素は錯体を形成し、それが処理された水の比抵抗を低減させるという動作原理に基づく。測定された２つの比抵抗（錯体の形成のある及び錯体の形成のない）は、サンプリングされた水中のホウ素濃度に関する情報を与える。
【００４６】
ホウ素濃度を監視するために、水流のサンプルを、ホウ素サンプリング・ラインを介して、ホウ素分析装置に、好ましくは、先の説明に説明されたような逆流式イオン交換ユニットの下に移送することが好ましい。
【００４７】
プロセスの動作状態における（オンライン）ホウ素濃度の監視を容易にするために、水サンプルの比抵抗を約１５ＭΟｈｍｃｍより上に増大させる（それぞれ、導電率を０．０６７μＳ／ｃｍより下に低減させる）ことは、有利となり得る。
【００４８】
その目的のために、水流のサンプルを、第２の強塩基性アニオン交換ベッドの下流、特に、先の説明で説明されたような逆流式イオン交換ユニットの下流で、強酸性カチオン交換ベッドに通すことは、特に有利となり得る。好都合に、強酸性カチオン交換ベッドは、ホウ素分析装置の上流に配置される。本発明による「強酸性カチオン交換ベッド」という用語は、無負荷状態で、硫酸基のような強酸性基を有する樹脂、典型的には、ポリスチレン樹脂又はポリスチレンベースの樹脂を含む交換ベッドに関する。
【００４９】
強酸性カチオン交換ベッドは、有利なことに、ホウ素サンプリング・ラインにおけるナトリウムカチオン濃度を低減させ、それにより、水流の比抵抗を上げる（導電性を下げる）ことを可能にする。好ましくは、強酸性カチオン交換ベッドは、ナトリウムカチオン濃度を１ｐｐｂ（１０億当たりの部）より下に下げることを容易にする。強酸性カチオン交換ベッドは、典型的には、柱、好ましくは一方向樹脂で充填することができる小型の柱又はカートリッジとして構成される。
【００５０】
有利なことに、ホウ素濃度が、所定の閾値、好ましくは、１００ｐｐｔ（１兆当たりの部）の閾値を上回ると、処理プロセスは中断され、アニオン交換ベッドは再生される。従って、例えば、約５０乃至１００ｐｐｂ（１０億当たりの部）の範囲を超える濃度といった、供給水流におけるホウ素濃度の大きい変動でさえも、成功裡に緩和することができ、それにより、後の処理セクション、好ましくは、ホウ素による、後のメイクアップ・セクション及び／又はポリシング・セクションの消耗が回避される。
【００５１】
既に概説したように、アニオン交換ベッドは、好ましくは、逆流方式で再生される。典型的には、これは、「上向流の消耗（ｕｐｆｌｏｗ　ｅｘｈａｕｓｔｉｏｎ）／下向流の再生（ｄｏｗｎｆｌｏｗ　ｒｅｇｅｎｅｒａｔｉｏｎ）」（図１ａ及び図１ｂに示されるような）と呼ばれる動作手法内で、又は、「下向流消耗／上向流再生」（図２ａ及び図２ｂに示されるような）と呼ばれる動作手法内で、達成することができる。

【００５２】
より具体的には、アニオン交換ベッドは、好ましくは、第２の強塩基性アニオン交換ベッド、第１の強塩基性アニオン交換ベッド、及び、特に先の説明に示されたような、随意的に設けられた弱塩基性アニオン交換ベッドの順序（シーケンス）で、再生される。そうすることによって、極めて高度な第２の強塩基性アニオン交換ベッドの再生、及び、少なくとも中程度の第１の強塩基性アニオン交換ベッドの再生が達成可能である。
【００５３】
アニオン交換ベッドを再生するために、アルカリ溶液、特に温かいアルカリ溶液、好ましくは、３５℃から４０℃までの範囲にわたる温度を有する溶液を用いることができる。好ましくは、アルカリ溶液は、水酸化ナトリウム溶液又は水酸化カリウム溶液であり、好ましくは水酸化ナトリウム溶液である。
【００５４】
一般に、第１の強塩基性アニオン交換ベッド及び第２の強塩基性アニオン交換ベッドは、同じ樹脂から作製することができる。
【００５５】
しかしながら、好ましい実施形態によれば、第１の強塩基性アニオン交換ベッド及び第２の強塩基性アニオン交換ベッドは、異なる樹脂から作製される。例えば、第１の強塩基性アニオン交換ベッドは、従来のゲルタイプの樹脂（表面孔径は、典型的には１ｎｍの範囲）から作製することができ、一方、第２の強塩基性アニオン交換ベッドは、マクロ多孔性樹脂（表面孔径は、典型的には１００ｎｍの範囲）から作製することができる。再生段階中に、大きい有機分子がより大きい孔を通ってより良好に溶出するため、このようなマクロ多孔性樹脂は、典型的には、従来のゲル状樹脂よりも、有機物のより良好な除去（吸着相互作用による）を可能にする。言い換えれば、水流から、ホウ素に加えて有機物を除去するように、第２の強塩基性アニオン交換ベッドを特別に設計することができる。
【００５６】
好ましくは、先の説明に示された水流の処理は、冒頭に既に説明される水処理プロセス全体、即ち、前処理セクション、メイクアップ・セクション、及びポリシング・セクションを含む多段階プロセスの中の処理セクションを表す。この連鎖の中で、先の説明において説明された水流の処理は、好ましくは、前処理セクションを表す、又は少なくともその一部を形成する。
【００５７】
好ましくは、本発明によるプロセスにより処理された水は、１００ｐｐｔ（１兆当たりの部）を下回るホウ素濃度により定められる。
【００５８】
本発明によるプロセスの更なる特徴及び利点については、以下の説明の全体を参照する。
【００５９】
本発明はさらに、特に、本発明によるプロセスを実行するための、水処理システム、典型的には脱カチオン化水処理システムに関する。本システムは、第１の強塩基性アニオン交換ベッドと、第１の強塩基性アニオン交換ベッドの下流、特に直接下流に配置された第２の強塩基性アニオン交換ベッドとを含む。
【００６０】
好都合な実施形態において、システムは、第１の強塩基性アニオン交換ベッドの上流、特に直接上流に配置された弱塩基性アニオン交換ベッドを付加的に含む。
【００６１】
好ましくは、以下に「アニオン交換ベッド」と呼ばれる、第１の強塩基性アニオン交換ベッド、第２の強塩基性アニオン交換ベッド、及び特に上述されるような、随意的に設けられた弱塩基性アニオン交換ベッドが、直列に配置される。
【００６２】
より好ましくは、アニオン交換ベッドは、逆流式イオン交換ユニットを形成するように

組み合わされる。
【００６３】
本システムは、シリカ分析装置をさらに含むことができる。シリカ分析装置は、好ましくは、第２の強塩基性アニオン交換ベッドの上流に配置される。好都合に、シリカ分析装置は、シリカ・サンプリング・ラインを介して、第１の強塩基性アニオン交換ベッドの出口、又は第１の強塩基性アニオン交換ベッドの下流のノズルに接続される。
【００６４】
本システムは、ホウ素分析装置をさらに含むことができる。ホウ素分析装置は、好ましくは、第２の強塩基性アニオン交換ベッドの下流に配置される。好ましくは、ホウ素分析装置は、ホウ素サンプリング・ラインを介して、第２の強塩基性アニオン交換ベッドの出口、特に上述されたような、逆流式イオン交換ユニットの出口に接続される。
【００６５】
さらに、本システムは、好ましくはホウ素分析装置の上流のホウ素サンプリング・ライン内に配置された強酸性カチオン交換ベッドを含むことができる。
【００６６】
さらに、本システムは、少なくとも１つのろ過ユニット、特に限外ろ過ユニット、凝集ユニット、殺菌ユニット、軟化ユニット、脱塩ユニット、ガス抜きユニット、脱イオン化ユニット、ＵＶ処理ユニット、逆浸透ユニット、更に別のアニオン及び／又はカチオン交換ベッドなどを含むことができる。
【００６７】
更なる特徴及び利点に関して、本発明によるプロセスに関する先の説明を明示的に参照する。
【００６８】
さらに、本発明は、逆流式イオン交換ユニットに関する。逆流式イオン交換ユニットは、特に本発明によるプロセスを実行するのに役立つ。ユニットは、特に超純水を得るための前処理セクションの間に、水からホウ素を除去するのに特に有用である。
【００６９】
逆流式イオン交換ユニットは、第１の強塩基性アニオン交換ベッドと、第１の強塩基性アニオン交換ベッドの下流、特に直接下流に配置された第２の強塩基性アニオン交換ベッドとを含む。
【００７０】
好都合な実施形態において、逆流式イオン交換ユニットは、第１の強塩基性アニオン交換ベッドの上流、特に直接上流に配置された弱塩基性アニオン交換ベッドを付加的に含む。
【００７１】
更なる特徴及び利点に関して、本発明によるプロセスに関する先の説明を明示的に参照する。
【００７２】
本発明の他の特徴は、従属請求項と組み合わせた、好ましい実施形態の以下の説明からもたらされる。この場合、個々の特徴は、いずれの場合にも別個に、又は、本発明の実施形態において互いに組み合わされた複数のものとして実装することができる。特定の実施形態は、説明及び本発明のより良好な理解だけに役立つものであり、決して限定と解するべきではない。
【図面の簡単な説明】
【００７３】
【図１ａ】上向流消耗における、本発明によるプロセスの実施形態のフローチャートを概略的に示す。
【図１ｂ】下向流再生における、本発明によるプロセスの実施形態のフローチャートを概略的に示す。
【図２ａ】下向流消耗における、本発明によるプロセスの代替的な実施形態のフローチャ

ートを概略的に示す。
【図２ｂ】上向流再生における、本発明によるプロセスの代替的な実施形態のフローチャートを概略的に示す。
【発明を実施するための形態】
【００７４】
図１ａ及び図１ｂは、上向流消耗（処理される水の流れの方向に関して）及び下向流再生（適用される再生溶液の方向に関して）に従う本発明によるプロセスを示す。
【００７５】
図２ａ及び図２ｂは、下向流消耗（処理される水の流れの方向に関して）及び上向流再生（適用される再生溶液の方向に関して）に従う本発明によるプロセスを示す。
【００７６】
特にそれ以外の明示的な指示がない限り、以下の説明は、図１に示されるプロセス、並びに図２に示されるプロセスを指す。
【００７７】
処理、特に前処理のために、水、典型的には脱カチオン化された水が、弱塩基性アニオン交換ベッド１１０、第１の強塩基性アニオン交換ベッド１２０、及び第２の強塩基性アニオン交換ベッド１３０を含む、逆流式イオン交換ユニット１００の入口１０２に通される。
【００７８】
逆流式イオン交換ユニット１００内では、アニオン交換ベッド１１０、１２０、１３０が直列に接続され、弱塩基性アニオン交換ベッド１１０は、第１の強塩基性アニオン交換ベッド１２０の上流に直接配置され、第１の強塩基性アニオン交換ベッド１２０は、第２の強塩基性アニオン交換ベッド１３０の上流に直接配置される。
【００７９】
従って、処理される水は、弱塩基性アニオン交換ベッド１１０、第１の強塩基性アニオン交換ベッド１２０、及び第２の強塩基性アニオン交換ベッド１３０の順序でアニオン交換ベッドを通過する（矢印で示されるように）。
【００８０】
弱塩基性アニオン交換ベッド１１０を通過する際、水から、主として鉱酸及び有機物が取り除かれる。
【００８１】
第１の強塩基性アニオン交換ベッド１２０を通過する際、水から、主として、シリカ及び二酸化炭素が取り除かれる。第１の強塩基性アニオン交換ベッド１２０に用いられる樹脂によって、その交換ベッドにより、さらにＴＯＣを除去することができる。
【００８２】
ホウ素は、典型的には、強塩基性アニオン交換ベッドを破過する最初の不純物（又は、最初の不純物のうちの少なくとも１つ）であるので、第２の強塩基性アニオン交換ベッド１３０を通過するとき、水から、主としてホウ素が取り除かれる。第２の強塩基性アニオン交換ベッド１３０に用いられる樹脂によって、その交換ベッドにより、さらにＴＯＣを除去することができる。
【００８３】
図１に示されるようなプロセス原理の場合、弱塩基性アニオン交換ベッド１１０と第１の強塩基性アニオン交換ベッド１２０との間に、特にベッド１１０の出口に、不活性樹脂層１１４を配置することができる。さらに、第１の強塩基性アニオン交換ベッド１２０と第２の強塩基性アニオン交換ベッド１３０との間に、特にベッド１２０の出口に、不活性樹脂層１２４を配置することができる。さらに、第２の強塩基性アニオン交換ベッド１３０と逆流式イオン交換ユニット１００の出口１０６との間に、特にベッド１３０の出口に、不活性樹脂層１３４を配置することができる。有利なことに、樹脂層１３４は、出口１０６が第２の強塩基性アニオン交換ベッド１３０の樹脂材料で塞がれるのを防止する。さらに、樹脂層１３４は、図１ｂに示されるような下向流再生プロセスの間、アニオン交換

ベッド１３０、１２０、１１０内での、水酸化ナトリウム溶液のような再生溶液のより均質な分散を容易にする。

【００８４】

図２に示されるようなプロセス原理の場合、逆流式イオン交換ユニット１００の入口１０２と弱塩基性アニオン交換ベッド１１０との間に、特にベッド１１０の入口に、不活性樹脂層１１４を配置して、逆流式イオン交換ユニット１００内で処理される水のより均質な分散を容易にすることができる。この不活性樹脂層１１４はまた、上向流再生の際に、ベッド１１０の上部ノズルが樹脂ビード又は樹脂微粒子で塞がれることも防止する。さらに、弱塩基性アニオン交換ベッド１１０と第１の強塩基性アニオン交換ベッド１２０との間に、特にベッド１２０の入口に、不活性樹脂層１２４を配置して、逆流式イオン交換ユニット１００内で処理される水のより均質な分散を容易にすることができる。この樹脂層１２４はまた、上向流再生プロセスの際、ベッド１２０の上部ノズルが樹脂ビード又は樹脂微粒子で塞がれることも防止する。さらに、第１の強塩基性アニオン交換ベッド１２０と第２の強塩基性アニオン交換ベッド１３０との間に、特にベッド１３０の入口に、不活性樹脂層１３４を配置して、逆流式イオン交換ユニット１００内で処理される水のより均質な分散を容易にすることもできる。この樹脂層１３４はまた、図２ｂに示されるような上向流再生の際、ベッド１３０の上部ノズルが樹脂ビード又は樹脂微粒子で塞がれることも防止する。

【００８５】

逆流式イオン交換ユニット１００の出口１０６を出ていく水は、好ましくは、１００ｐｐｔ（１兆当たりの部）を下回るホウ素濃度を有し、メイクアップ・セクション及び／又はポリシング・セクションのような後の処理セクションを通ることができる。

【００８６】

特に、逆流式イオン交換ユニット１００を出ていく水を、ガス抜きユニット、脱イオン化ユニット、ＵＶ処理ユニット、限外ろ過ユニット、逆浸透ユニットのような更に別の処理ユニットに通すことは、本発明の範囲内であり得る。

【００８７】

第１の強塩基性アニオン交換ベッド１２０、特にその出口は、好ましくは、シリカ・サンプリング・ライン１４５を介して、シリコン分析装置１４０（好ましくは、溶解シリカ分析装置）に接続される。

【００８８】

第１の強塩基性アニオン交換ベッド１２０が消耗し、測定されたシリカ濃度が所定の濃度、好ましくは２０ｐｐｂ（１０億当たりの部）の濃度を超えると、処理ユニットが中断され、図１ｂ及び図２ｂに示されるように（及び矢印で示されるように）、アニオン交換ベッド１３０、１２０、１１０が、逆流方式で、即ち、第２の強塩基性アニオン交換ベッド１３０、第１の強塩基性アニオン交換ベッド１２０、及び弱塩基性アニオン交換ベッド１１０の順序で連続して再生される（循環再生（ｔｈｏｒｏｕｇｈｆａｒｅ　ｒｅｇｅｎｅｒａｔｉｏｎ））。

【００８９】

アニオン交換ベッド１３０、１２０、１１０の再生のために、逆流式イオン交換ユニット１００には、典型的には、出口１０６を介して、再生溶液、好ましくは温かい水酸化ナトリウム溶液が供給される。

【００９０】

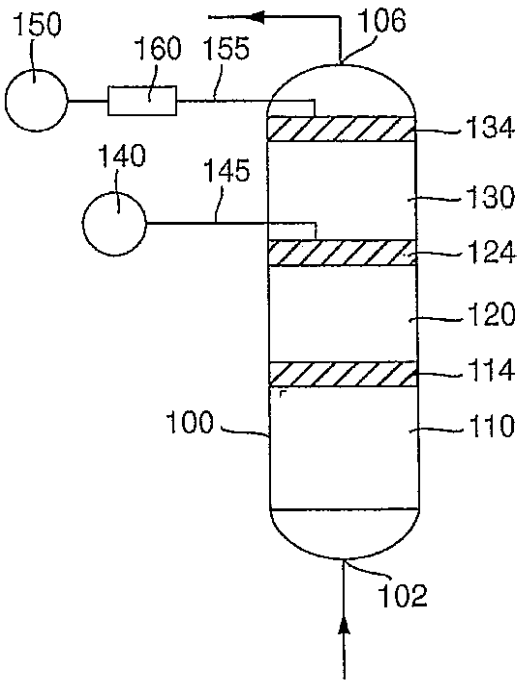
さらに、第２の強塩基性アニオン交換ベッド１３０の出口は、好ましくは、ホウ素サンプリング・ライン１５５を介して、ホウ素分析装置１５０に接続される。

【００９１】

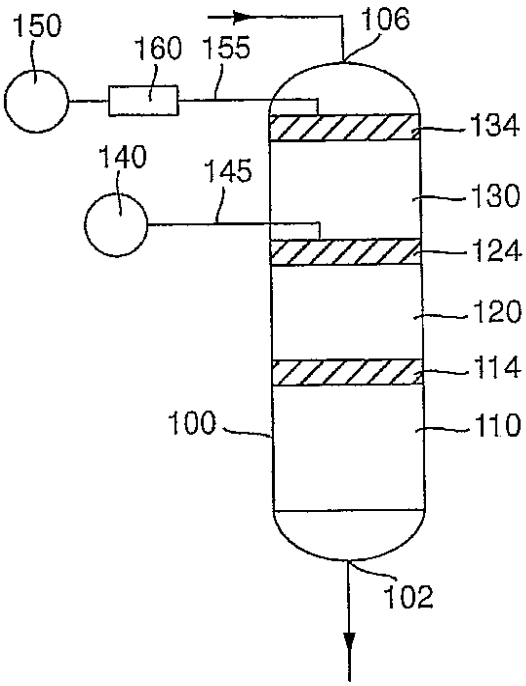
処理プロセスの動作状態においてホウ素濃度を監視することができる場合、ホウ素分析装置１５０は、１５Ｍｏｈｍ．ｃｍを上回るサンプル水の比抵抗を必要とし得る。この目的のために、ホウ素分析装置１５０と第２の強塩基性アニオン交換ベッド１３０の出口との間に、典型的には小さい柱として構成される強酸性カチオン交換ベッド１６０を配置す

ることができる。
【００９２】
強酸性カチオン交換ベッド１６０は、陽子（H^+－イオン）を交換することにより、第２の強塩基性アニオン交換ベッド１３０を出るナトリウムカチオンに対して比抵抗を増大させる。
【００９３】
第２の強塩基性アニオン交換ベッド１３０が消耗し、第２の強塩基性アニオン交換ベッド１３０からのホウ素のそれぞれの破過及び溶出が、所定の濃度、好ましくは１００ｐｐｔ（１兆当たりの部）の濃度を超えると、同じく処理ユニットが中断され、図１ｂ及び図２ｂに示されるように（及び矢印で示されるように）、アニオン交換ベッド１３０、１２０、１１０もまた、逆流方式で連続して再生される。
【００９４】
要約すれば、第１の強塩基性アニオン交換ベッドの更に別の強塩基性アニオン交換ベッドを（その直接下流に）配置することにより、ホウ素の漏れの著しい低減を達成することができ、この更に別の強塩基性アニオン交換ベッドは、主として、不純物前段、特にシリカ前段に置き換えられたホウ素を除去するために設けられる。
【００９５】
ホウ素の漏れをさらに最小にするために、更に別の強塩基性アニオン交換ベッドの上流のシリカ濃度、及び／又は、更に別の強塩基性アニオン交換ベッドの下流のホウ素濃度を監視することができ、シリカ及び／又はホウ素の濃度が、好ましくは本説明に開示された所定の閾値を超えた場合、アニオン交換ベッドを、逆流方式で連続して再生することができる。そうすることによって、更に別の強塩基性アニオン交換ベッドは、主としてホウ素が装填され、かつ、同時に高度に再生された状態に保持される。
【符号の説明】
【００９６】
１００：逆流式イオン交換ユニット
１０２：入口
１０６：出口
１１０：弱塩基性アニオン交換ベッド
１１４、１２４、１３４：不活性樹脂層
１２０：第１の強塩基性アニオン交換ベッド
１３０：第２の強塩基性アニオン交換ベッド
１４０：シリカ分析装置
１４５：シリカ・サンプリング・ライン
１５０：ホウ素分析装置
１５５：ホウ素サンプリング・ライン
１６０：強酸性カチオン交換ベッド

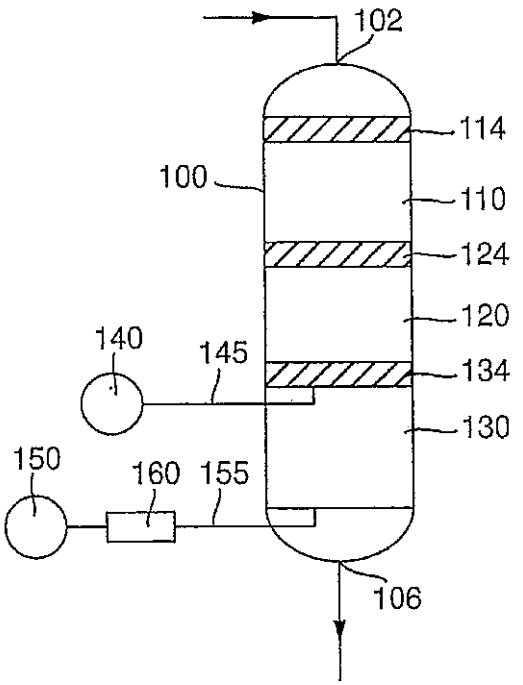
【図１ａ】



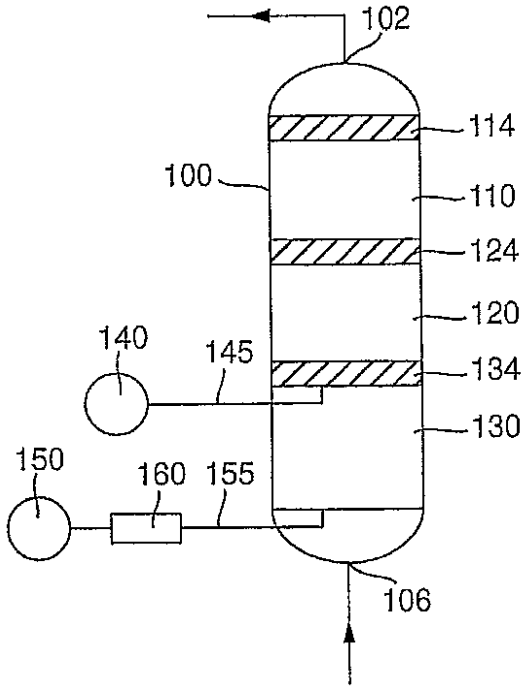
【図１ｂ】



【図２ａ】



【図２ｂ】



フロントページの続き

(74)代理人 100095898
弁理士 松下 満
(74)代理人 100098475
弁理士 倉澤 伊知郎
(74)代理人 100159846
弁理士 藤木 尚
(72)発明者 ドミニク ジャンスビッテル
フランス エフ－６８７３０ ミシェルバッハールーバ リュ ドゥ ジュラ ７

Ｆターム(参考) 4D025 AA04 AB05 AB17 AB35 BA08 BA14 BA15 BB03 BB07 CA01
CA05 CA10

【外国語明細書】
2014100706000001.pdf