(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
2015 年 5 月 14 日(14.05.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/068635 A1

(51) 国際特許分類:
C02F 1/32 (2006.01) *C02F 1/58* (2006.01)
B01J 31/28 (2006.01) *C02F 1/72* (2006.01)
C02F 1/42 (2006.01) *C02F 9/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/078912

(22) 国際出願日: 2014 年 10 月 30 日(30.10.2014)

(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 2013-233125 2013 年 11 月 11 日(11.11.2013) JP

(71) 出願人: 栗田工業株式会社(KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) [JP/JP]; 〒1640001 東京都中野区中野四丁目１０番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 福井　長雄(FUKUI, Takeo); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目１０番１号　栗田工業株式会社内 Tokyo (JP). 宮▲崎▼　洋一(MIYAZAKI, Yoichi); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目１０番１号　栗田工業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 重野　剛(SHIGENO, Tsuyoshi); 〒1600022 東京都新宿区新宿二丁目５番１０号日伸ビル９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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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).

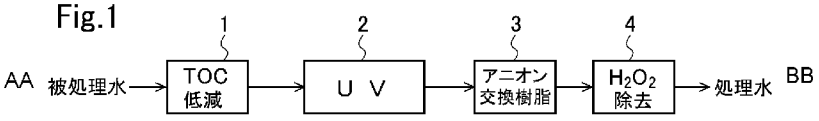
添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: METHOD AND APPARATUS FOR MANUFACTURING PURE WATER

(54) 発明の名称 : 純水の製造方法及び装置

Fig.1



1 TOC reduction
3 Anion exchange resin
4 H202 removal
AA Water to be treated
BB Treated water

(57) **Abstract**: Provided a method and apparatus for manufacturing pure water by causing ultraviolet-oxidized water from an ultraviolet oxidation device to come into contact with a platinum-metal-supporting catalyst resin, wherein degradation of the catalyst resin is prevented and hydrogen peroxide can be subjected to a decomposition treatment stably over a long period of time. A method and apparatus for manufacturing pure water by performing ultraviolet oxidation on to-be-treated water using the ultraviolet oxidation device (2), and then removing the hydrogen peroxide using a hydrogen peroxide removal device (4) in which a platinum catalyst is used, wherein the TOC in the water supplied to the ultraviolet oxidation device (2) is at a level of 5 ppb or less, and an anion exchange resin column (3) is installed in a stage following the ultraviolet oxidation device (2).

(57) 要約: 紫外線酸化装置からの紫外線酸化処理水を白金属金属担持触媒樹脂と接触させて純水を製造する方法及び装置であって、触媒樹脂の劣化を防止し、長期にわたって安定して過酸化水素を分解処理することができる純水製造方法及び装置を提供する。被処理水を紫外線酸化装置２で紫外線酸化処理した後、白金系触媒を用いた過酸化水素除去装置４により過酸化水素除去処理する純水の製造方法及び装置において、該紫外線酸化装置２への給水のＴＯＣを５ｐｐｂ以下とすると共に、紫外線酸化装置２の後段にアニオン交換樹脂塔３を設置する。

WO 2015/068635 A1

明　細　書

発明の名称 ： 純水の製造方法及び装置

技術分野

[0001] 本発明は、純水の製造方法及び装置に係り、特に紫外線酸化装置と過酸化水素除去装置とを用いた純水の製造方法及び装置に関する。なお、本発明において、純水は超純水を包含する。

背景技術

[0002] 半導体・電子材料洗浄用の超純水製造装置は、通常、前処理システム、一次純水システム、サブシステム等から構成されている。各システムはそれぞれ濁質、塩類、ＴＯＣなど様々な不純物を除去する装置で成り立っている。

[0003] 図４は超純水製造装置の一例を示すフロー図である。図示の通り、超純水は、前処理装置１０、一次純水製造装置１１、二次純水製造装置（サブシステム）１２から構成される超純水製造設備で原水（工業用水、市水、井水等）を処理することにより製造される。

[0004] 凝集、加圧浮上（沈殿）、濾過（膜濾過）装置などよりなる前処理装置１０は、原水中の懸濁物質やコロイド物質の除去を行う。また、この過程では高分子系有機物、疎水性有機物などの除去も可能である。

[0005] 逆浸透膜分離装置、脱気装置及びイオン交換装置（混床式又は４床５塔式など）を備える一次純水製造装置１１では、原水中のイオンや有機成分の除去を行う。なお、逆浸透膜分離装置では、塩類を除去すると共に、イオン性、コロイド性のＴＯＣを除去する。イオン交換装置では、塩類を除去すると共にイオン交換樹脂によって吸着又はイオン交換されるＴＯＣ成分の除去を行う。脱気装置では無機系炭素（ＩＣ）、溶存酸素の除去を行う。

[0006] 一次純水製造装置１１からの一次純水は、サブシステム１２において、タンク１４からポンプ１５により熱交換器１６に通水され、次いで紫外線（ＵＶ）照射装置（図４では低圧ＵＶ酸化装置）１７、イオン交換装置１８及び限外濾過（ＵＦ）膜分離装置１９で処理されて、超純水が製造される。低圧

ＵＶ酸化装置１７では、ＵＶランプより照射される波長１８５ｎｍのＵＶによりＴＯＣを有機酸、さらにはCO_2まで分解する。分解により生成した有機物及びCO_2は後段のイオン交換装置（通常は混床式イオン交換装置）１８で除去される。ＵＦ膜分離装置１９では微粒子が除去され、イオン交換装置１８から流出するイオン交換樹脂の破片等も除去される。

[0007] このようにして得られた超純水は、配管２０よりユースポイント２１に送給され、余剰の超純水が配管２２よりタンク１４に戻される。

[0008] 紫外線酸化装置１７での紫外線照射による酸化処理により、水中の有機物（ＴＯＣ成分）が分解して有機酸及び炭酸が生じる。この紫外線酸化装置におけるＴＯＣ成分の酸化分解機構は、水を酸化分解してＯＨラジカルを生成させ、このＯＨラジカルによりＴＯＣ成分を酸化分解するものであり、サブシステム１２の紫外線酸化装置１７においても、紫外線照射量は水中のＴＯＣを十分に酸化分解できるような過剰照射とされている。

[0009] このように紫外線照射量が多い場合、水の分解で生成したＯＨラジカルが過剰となるため、余剰のＯＨラジカルが会合することにより過酸化水素が生成する。生成した過酸化水素は、後段の混床式イオン交換装置のイオン交換樹脂と接触すると分解されるが、その際、イオン交換樹脂を劣化させる。また、イオン交換樹脂の分解で新たにイオン交換樹脂由来のＴＯＣ成分が生成し、得られる超純水の水質が低下する。また、混床式イオン交換装置に通水後もなお残留する過酸化水素は、混床式イオン交換装置の後段の脱気装置やＵＦ膜を劣化させる。

[0010] 特開２００７－１８５５８７（特許５１２４９４６）には、超純水中の過酸化水素除去方法として、超純水製造装置の紫外線酸化装置から排出される過酸化水素を含む被処理水を、白金族の金属ナノコロイド粒子をアニオン交換樹脂担体に担持させた過酸化水素分解触媒と接触させて、被処理水中の過酸化水素を１ｐｐｂ以下にまで分解する方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特開２００７－１８５５８７

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 本発明者が種々研究を重ねた結果、特許文献１に従って紫外線酸化装置からの過酸化水素含有水を白金系金属担持触媒と接触させて過酸化水素を除去する場合、過酸化水素含有水中の有機酸濃度が高いときには、該白金系金属担持触媒の過酸化水素分解能力が早期に低下し、処理水に過酸化水素が早期にリークすることが認められた。このように触媒の劣化が早いと、高純度な超純水を製造する場合には触媒の交換頻度が高くなり、超純水製造コストが増大する。

[0013] 本発明は、上記従来の問題点を解決し、紫外線酸化装置からの紫外線酸化処理水を白金系触媒と接触させて純水を製造する方法及び装置において、触媒の劣化を防止（抑制を包含する。）し、長期にわたって安定して過酸化水素を分解処理することができる純水の製造方法及び装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明の純水の製造方法は、被処理水を紫外線酸化装置で紫外線酸化処理した後、白金系触媒を用いた過酸化水素除去装置により過酸化水素除去処理する純水の製造方法において、該紫外線酸化装置への給水のＴＯＣを５ｐｐｂ以下とすることを特徴とする。

[0015] 本発明の純水の製造方法では、前記紫外線酸化装置への給水の無機炭酸イオン濃度が１ｐｐｂ未満であり、該紫外線酸化装置で処理された紫外線酸化処理水の無機炭酸イオン濃度が１ｐｐｂ以上であることが好ましい。

[0016] 本発明の純水の製造方法では、前記紫外線酸化装置からの紫外線酸化処理水をアニオン交換処理した後、前記過酸化水素除去装置により過酸化水素除去処理することが好ましい。

[0017] 本発明の純水の製造装置は、紫外線酸化装置と、その後段に設けられた、白金系触媒を有する過酸化水素除去装置とを備えた純水の製造装置において

、該紫外線酸化装置の給水のＴＯＣを５ｐｐｂ以下とする手段を備えたことを特徴とする。

[0018] 本発明の純水の製造装置は、前記紫外線酸化装置と過酸化水素除去装置との間にアニオン交換手段を備えることが好ましい。

発明の効果

[0019] 紫外線酸化装置での紫外線酸化処理により被処理水中のＴＯＣ成分が酸化分解され、有機酸及び炭酸が生成する。本発明では、紫外線酸化装置への給水中のＴＯＣ濃度を５ｐｐｂ以下、好ましくは３ｐｐｂ以下とすることにより、紫外線酸化装置の流出水中の有機酸濃度が低くなり、紫外線酸化装置の後段に設置された過酸化水素除去用白金系触媒の被毒（劣化）が防止され、この触媒の寿命を長く保つことができる。

[0020] 本発明では、紫外線酸化装置からの流出水をアニオン交換処理して有機酸及び炭酸を除去することが好ましい。このように有機酸を除去することにより、後段に設置された白金系触媒の寿命をさらに長くすることができる。

[0021] 本発明では、紫外線酸化装置への給水の無機炭酸イオン濃度が１ｐｐｂ未満である場合、紫外線酸化装置の流出水中の無機炭酸イオン濃度が１ｐｐｂ以上となるように紫外線酸化処理条件を設定することにより、CO_2にまで分解される有機物の割合が多くなり、この結果過酸化水素の発生量が減少する。これにより白金系触媒の寿命を延長することができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]実施の形態に係る純水製造方法及び装置を示すブロック図である。

[図2]実施例及び比較例の説明図である。

[図3]実施例及び比較例の説明図である。

[図4]超純水製造装置のブロック図である。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明について図１を参照してさらに詳細に説明する。図１の実施の形態では、被処理水を紫外線酸化装置２で処理した後、白金系触媒を有する過酸化水素除去装置４で過酸化水素除去処理する。この被処理水としては

、一次純水製造装置からの一次純水が好適である。一次純水製造装置からの一次純水の水質は、通常

電気比抵抗；１８ＭΩ・ｃｍ以上

（金属イオン濃度：５ｎｇ／Ｌ以下、残留イオン濃度：１０ｎｇ／Ｌ以下）

微粒子数；１ｍＬ中に０．１μｍ以上の微粒子５個以下

である。

[0024] この一次純水などの被処理水中の無機炭酸イオン濃度は１ｐｐｂ未満であることが好ましい。被処理水中の無機炭酸イオン濃度が１ｐｐｂ以上の場合には、脱炭酸塔、アニオン交換装置、真空脱気装置、脱気膜装置などの脱炭酸装置を単独で、あるいは組合せることによって脱炭酸処理して無機炭酸濃度を１ｐｐｂ未満とすることが好ましい。

[0025] 一次純水などの被処理水中のＴＯＣ濃度が５ｐｐｂ以下である場合には、被処理水をそのまま紫外線酸化装置２に供給する。被処理水中のＴＯＣ濃度が５ｐｐｂ超の場合には、ＴＯＣ低減手段１によってＴＯＣ濃度を５ｐｐｂ以下好ましくは３ｐｐｂ以下とする。ＴＯＣ低減手段としてはＵＶ酸化装置、イオン（主にアニオン）交換装置、活性炭等による有機物吸着装置、促進酸化処理装置（ＵＶ酸化＋H_2O_2や過硫酸等の酸化促進剤）などを用いることができるが、中でもＵＶ酸化装置、イオン交換装置が好適である。

[0026] 紫外線酸化装置２での紫外線酸化処理によりＴＯＣ成分は酸化分解され、有機酸及び炭酸が生成すると共に、過酸化水素が生じる。本発明では、紫外線酸化装置２への給水中のＴＯＣ濃度を５ｐｐｂ以下、好ましくは３ｐｐｂ以下とすることにより、紫外線酸化装置２の流出水中の有機酸濃度が低くなり、紫外線酸化装置２の後段に設置された過酸化水素除去用白金系触媒の被毒が防止され、この触媒の寿命を長く保つことができる。

[0027] 本発明では、紫外線酸化装置２への給水の無機炭酸イオン濃度が１ｐｐｂ未満である場合、紫外線酸化装置２の流出水中の無機炭酸イオン濃度が１ｐｐｂ以上となるように紫外線酸化装置２の処理条件（例えば投入電力、通水速度など）を設定することが好ましい。これにより、CO_2にまで分解される

有機物の割合が多くなり、この結果有機酸の生成量が減少する。これにより白金系触媒の寿命を延長することができる。なお、紫外線酸化装置２への給水の無機炭酸イオン濃度を１ｐｐｂ未満にするのは後段処理への負荷を減らすためである。

[0028] 紫外線酸化装置２からの流出水中の有機酸が触媒を被毒させることを防止するために、紫外線酸化装置２からの流出水をアニオン交換手段３に通水して有機酸を除去するのが好ましい。アニオン交換手段としては、アニオン交換樹脂特に強酸性アニオン交換樹脂が好ましく、アニオン交換樹脂はカチオン交換樹脂と混合した状態で用いられてもよい。なお、アニオン交換処理により有機酸と共に炭酸も除去される。アニオン交換樹脂への通水ＳＶは１０～２００h^{-1}程度が好ましい。

[0029] アニオン交換手段３からの流出水を過酸化水素除去装置４に通水して過酸化水素を除去する。この過酸化水素除去装置４としては、白金系触媒を用いたものを採用する。白金系触媒としては、白金系金属のコロイド粒子、特にナノコロイド粒子を担体に担持させたものが好ましい。

[0030] 白金系金属としては、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム及び白金を挙げることができる。こられの白金族金属は、１種を単独で用いることができ、２種以上を組み合わせて用いることもでき、２種以上の合金として用いることもでき、あるいは、天然に産出される混合物の精製品を単体に分離することなく用いることもできる。これらの中で、白金、パラジウム、白金／パラジウム合金の単独又はこれらの２種以上の混合物は、触媒活性が強いので特に好適に用いることができる。

[0031] 白金系金属のナノコロイド粒子を製造する方法に特に制限はなく、例えば、金属塩還元反応法、燃焼法などを挙げることができる。これらの中で、金属塩還元反応法は、製造が容易であり、安定した品質の金属ナノコロイド粒子を得ることができるので好適に用いることができる。金属塩還元反応法によると、例えば、白金系金属の塩化物、硝酸塩、硫酸塩、金属錯化物などの０．１～０．４ｍｍｏｌ／Ｌ水溶液に、アルコール、クエン酸又はその塩、ギ

酸、アセトン、アセトアルデヒドなどの還元剤を４～２０当量倍添加し、１～３時間煮沸することにより、白金系金属ナノコロイド粒子を製造することができる。また、ポリビニルピロリドン水溶液に、ヘキサクロロ白金酸、ヘキサクロロ白金酸カリウムなどの白金系金属塩を１～２ｍｍｏｌ／Ｌ溶解し、エタノールなどの還元剤を加え、窒素雰囲気下で２～３時間加熱還流することにより、白金系金属のナノコロイド粒子を製造することができる。

[0032] 白金系金属のナノコロイド粒子の平均粒子径は好ましくは１～５０ｎｍであり、より好ましくは１．２～２０ｎｍであり、さらに好ましくは１．４～５ｎｍである。この粒径は電子顕微鏡撮像から得た値である。

[0033] 白金系金属ナノコロイド粒子を担持させる担体としては、例えば、マグネシア、チタニア、アルミナ、シリカ－アルミナ、ジルコニア、活性炭、ゼオライト、ケイソウ土、イオン交換樹脂などを挙げることができる。これらの中で、アニオン交換樹脂を特に好適に用いることができる。白金系金属ナノコロイド粒子は、電気二重層を有し、負に帯電しているので、アニオン交換樹脂に安定に担持されて剥離しにくいものとなる。アニオン交換樹脂に担持された白金系金属ナノコロイド粒子は、過酸化水素の分解除去に対して強い触媒活性を示す。アニオン交換樹脂の交換基は、ＯＨ形であることが好ましい。ＯＨ形アニオン交換樹脂は、樹脂表面がアルカリ性となり、過酸化水素の分解を促進する。

[0034] アニオン交換樹脂への白金系金属ナノコロイド粒子の担持量は、０．０１～０．２重量％であることが好ましく、０．０４～０．１重量％であることがより好ましい。

[0035] 白金系金属ナノコロイド粒子を担体に担持させた過酸化水素分解触媒に対し過酸化水素含有水を接触させることにより、水中の過酸化水素は、$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$の反応により分解される。過酸化水素含有水を過酸化水素分解触媒との接触方法に特に制限はないが、過酸化水素分解触媒を充填した過酸化水素分解装置へ通水することが好ましい。通水方向は、上向流、下向流のいずれでもよいが、触媒が流動しない下向流であることが好ましい。

[0036] 過酸化水素含有水の過酸化水素除去触媒充填層への通水速度は、空間速度ＳＶ１００～２，０００ｈ$^{-1}$であることが好ましく、５００～１，５００ｈ$^{-1}$であることがより好ましい。白金系触媒は、過酸化水素の分解速度が非常に速いので、通水空間速度ＳＶが１００ｈ$^{-1}$以上であっても過酸化水素が十分に分解される。ただし、通水空間速度ＳＶが２，０００ｈ$^{-1}$を超えると、通水の圧力損失が過大になるとともに、過酸化水素の分解除去が不十分となるおそれがある。

[0037] アニオン交換樹脂に担持された白金系金属ナノコロイド粒子は、比表面積が大きいので、過酸化水素分解の反応速度が非常に速く、通水空間速度を高くすることができる。触媒の量に比べて通水量が多いために、使用する過酸化水素分解触媒量が少なくて済み、処理コストを低減することができる。また、白金系金属ナノコロイド粒子がアニオン交換樹脂に担持された触媒の場合であっても、過酸化水素は白金系金属ナノコロイド粒子と接触して速やかに分解するので、アニオン交換樹脂に作用することがない。そのため、アニオン交換樹脂が過酸化水素に侵されて有機体炭素（ＴＯＣ）が溶出するおそれもない。

[0038] 過酸化水素分解触媒と接触した処理水中に含まれる過酸化水素の濃度は５ｐｐｂ（重量比）以下であることが好ましく、１ｐｐｂ（重量比）以下であることがより好ましい。超純水に含まれる過酸化水素の濃度が５ｐｐｂ（重量比）以下であれば、半導体、液晶などの部品に悪影響を与えることなく、超純水を用いて洗浄などの処理をすることができる。

[0039] 図４の超純水製造装置に本発明を適用する場合には、低圧ＵＶ酸化装置１７と混床式イオン交換装置１８との間にアニオン交換樹脂塔と、過酸化水素除去装置とをこの順に直列に設置するのが好ましい。

実施例

[0040] ［実験例１～３］

超純水にＩＰＡ（イソプロピルアルコール）を添加した合成一次純水を図２のフローに従って処理した。

[0041] 即ち、超純水にＩＰＡをタンク及びポンプよりなるＩＰＡ添加装置５によって定量ライン注入し、ＴＯＣ濃度３，５又は１０ｐｐｂのＩＰＡ含有合成一次純水を調製し、低圧紫外線酸化装置７（出力０．６ｋＷ、ＵＶ波長１８５ｎｍ）に１０Ｌ／ｍｉｎにて通水した。低圧紫外線酸化装置７の流出水を強酸性アニオン交換樹脂塔８にＳＶ＝１００h^{-1}にて通水し、さらにＰｔ担持アニオン交換樹脂（日本板硝子（株）製。Ｐｔナノコロイドの平均粒径１０ｎｍ）を充填したＰｔ触媒塔９にＳＶ＝１０００h^{-1}にて通水した。低圧紫外線酸化装置７の流出水中の過酸化水素濃度の経時変化を表１に示し、Ｐｔ触媒塔９からの処理水中の過酸化水素濃度の経時変化を表２に示す。

[0042] ［実験例４～６］

図３の通り、アニオン交換樹脂塔８を省略し、低圧紫外線酸化装置７からの流出水をそのままＰｔ触媒塔９に通水するようにしたこと以外は実験例１～３と全く同様にして処理を行った。Ｐｔ触媒塔９からの処理水中の過酸化水素濃度の経時変化を表３に示す。

[0043] [表1]

UV処理水中のH_2O_2濃度(ppb)

実験例 No.	給水TOC (ppb)	経過日数(Day)					
		1	5	10	15	30	45
1	10	25	26	26	25	26	25
2	5	25	26	26	25	26	25
3	3	25	26	26	25	26	25

[0044]

[表2]

Pt触媒塔流出水中のH_2O_2濃度(ppb)

実験例 No.	給水TOC (ppb)	経過日数(Day)					
		1	5	10	15	30	45
1	10	<1	<1	<1	<1	<1	<1
2	5	<1	<1	<1	<1	<1	<1
3	3	<1	<1	<1	<1	<1	<1

(触媒接触前アニオン交換処理あり)

[0045] [表3]

Pt触媒塔流出水中のH_2O_2濃度(ppb)

実験例 No.	給水TOC (ppb)	経過日数(Day)					
		1	5	10	15	30	45
4	10	<1	<1	<1	5	10	13
5	5	<1	<1	<1	<1	<1	2
6	3	<1	<1	<1	<1	<1	<1

(触媒接触前アニオン交換処理なし)

[0046] 表１の通り、低圧紫外線酸化装置７への給水中のＴＯＣ濃度が３，５，１０ｐｐｂのいずれの場合も、低圧紫外線酸化装置７の流出水中の過酸化水素濃度は同一であった。

[0047] 表２の通り、低圧紫外線酸化装置７の流出水をアニオン交換樹脂と接触させた後、Ｐｔ触媒塔９に通水するようにした図２のフローでは、低圧紫外線酸化装置７の入口ＴＯＣ＝１０ｐｐｂでも過酸化水素分解能は長期にわたって高く維持される。

[0048] 表３の通り、紫外線酸化装置流出水をそのままＰｔ触媒塔９に通水する図３のフローでは、紫外線酸化装置入口ＴＯＣ＝１０ｐｐｂの場合、通水１５日後にはすでに過酸化水素分解能が低下している。この結果から、処理水過酸化水素濃度＜１ｐｐｂが必要な場合、実機で使用するＳＶが１／１０であ

ることを考えても、２～３カ月に１度過酸化水素分解触媒を交換することが必要になってくる。ＴＯＣ≦５ｐｐｂの超純水を製造する場合であれば、過酸化水素分解触媒を交換することなく、実機で１年以上の性能確保ができる。

[0049] これらの結果から、紫外線酸化装置によるＴＯＣ分解物が白金系触媒の過酸化水素分解能を低下させるが、紫外線酸化装置の給水のＴＯＣを５ｐｐｂ以下とし、また好ましくは過酸化水素分解触媒装置の前段でアニオン交換樹脂によりＴＯＣ分解物を除去することにより、白金系過酸化水素分解触媒の交換頻度が著しく減少することが認められた。

[0050] ［実験例７～１０］

実験例５及び６において、低圧紫外線酸化装置７の流出水（ＵＶ処理水）の無機炭酸イオン濃度が表４のようになるよう、低圧紫外線酸化装置７の紫外線照射量を変化させて処理した場合の結果を、実験例５及び６の結果とともにあわせて示す。

[0051] [表4]

実験例	給水TOC(ppb)	無機炭酸イオン濃度(ppb)		HCO_3にまで分解される給水中のTOCの割合(%)	Pt触媒塔流出水中のH_2O_2濃度(ppb)					
		給水	UV処理水		経過日数(Day)					
					1	5	10	15	30	45
5	5	<1	1	20	<1	<1	<1	<1	<1	2
6	3	<1	2	67	<1	<1	<1	<1	<1	<1
7	5	<1	2	40	<1	<1	<1	<1	<1	<1
8	5	<1	<1	<20	<1	<1	<1	<1	<1	5
9	3	<1	1	33	<1	<1	<1	<1	<1	<1
10	3	<1	<1	<33	<1	<1	<1	<1	<1	3

[0052] 表４の通り、低圧紫外線酸化装置７の流出水（ＵＶ処理水）中の無機炭酸イオン濃度が高いほど、過酸化水素分解触媒の寿命が長くなり、１ｐｐｂ以上、特に２ｐｐｂ以上であれば、通水４５日経過した後も過酸化水素は検出されないことがわかる。

[0053] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

本出願は、２０１３年１１月１１日付で出願された日本特許出願２０１３－２３３１２５に基づいており、その全体が引用により援用される。

符号の説明

[0054] １　ＴＯＣ低減手段

２　紫外線酸化装置

３　アニオン交換手段

４　過酸化水素除去装置

７　低圧紫外線酸化装置

請求の範囲

[請求項1] 被処理水を紫外線酸化装置で紫外線酸化処理した後、白金系触媒を用いた過酸化水素除去装置により過酸化水素除去処理する純水の製造方法において、該紫外線酸化装置への給水のＴＯＣを５ｐｐｂ以下とすることを特徴とする純水の製造方法。

[請求項2] 請求項１に記載の純水の製造方法において、前記紫外線酸化装置への給水の無機炭酸イオン濃度が１ｐｐｂ未満であり、該紫外線酸化装置で処理された紫外線酸化処理水の無機炭酸イオン濃度が１ｐｐｂ以上であることを特徴とする純水の製造方法。

[請求項3] 請求項１又は２に記載の純水の製造方法において、前記紫外線酸化装置からの紫外線酸化処理水をアニオン交換処理した後、前記過酸化水素除去装置により過酸化水素除去処理することを特徴とする純水の製造方法。

[請求項4] 請求項１ないし３のいずれか１項に記載の純水の製造方法において、前記白金系触媒は、白金系金属のコロイド粒子をアニオン交換樹脂に担持させたものであることを特徴とする純水の製造方法。

[請求項5] 請求項１ないし４のいずれか１項の純水の製造方法において、前記被処理水を、ＵＶ酸化装置、イオン交換装置、活性炭による有機物吸着装置、又は促進酸化処理装置で処理することにより、ＴＯＣ５ｐｐｂ以下とすることを特徴とする純水の製造方法。

[請求項6] 請求項１ないし５のいずれか１項の純水の製造方法において、前記過酸化水素除去処理された水の過酸化水素濃度が５ｐｐｂ以下であることを特徴とする純水の製造方法。

[請求項7] 紫外線酸化装置と、その後段に設けられた、白金系触媒を有する過酸化水素除去装置とを備えた純水の製造装置において、該紫外線酸化装置の給水のＴＯＣを５ｐｐｂ以下とする手段を備えたことを特徴とする純水の製造装置。

[請求項8] 請求項７に記載の純水の製造装置において、前記紫外線酸化装置と

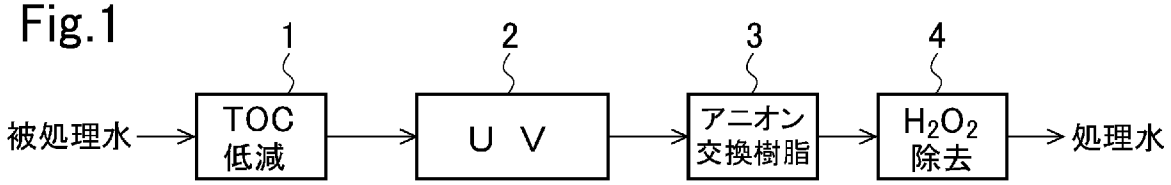
過酸化水素除去装置との間にアニオン交換手段を設けたことを特徴とする純水の製造装置。

[請求項9] 請求項７又は８の純水の製造装置において、前記ＴＯＣを５ｐｐｂ以下とする手段が、ＵＶ酸化装置、イオン交換装置、活性炭による有機物吸着装置、又は促進酸化処理装置であることを特徴とする純水の製造装置。

[請求項10] 請求項６ないし９のいずれか１項において、前処理システム、一次純水システム及びサブシステムを含む超純水製造装置のサブシステムに適用されることを特徴とする純水の製造装置。

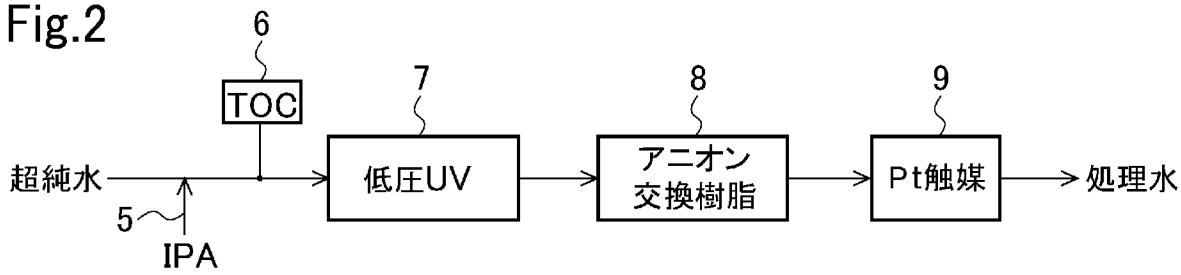
[図1]

Fig.1



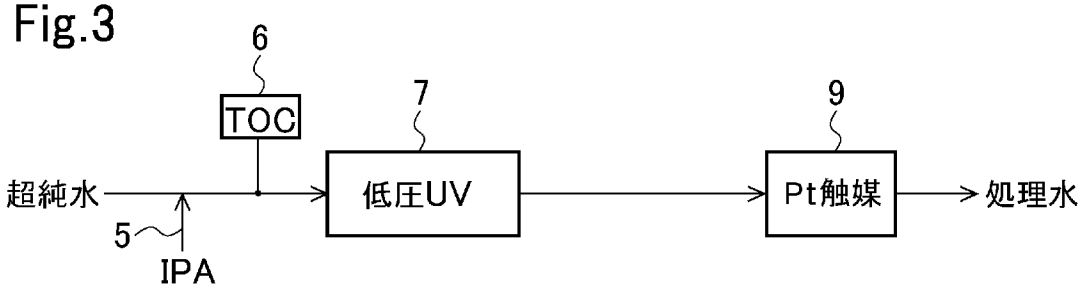
[図2]

Fig.2



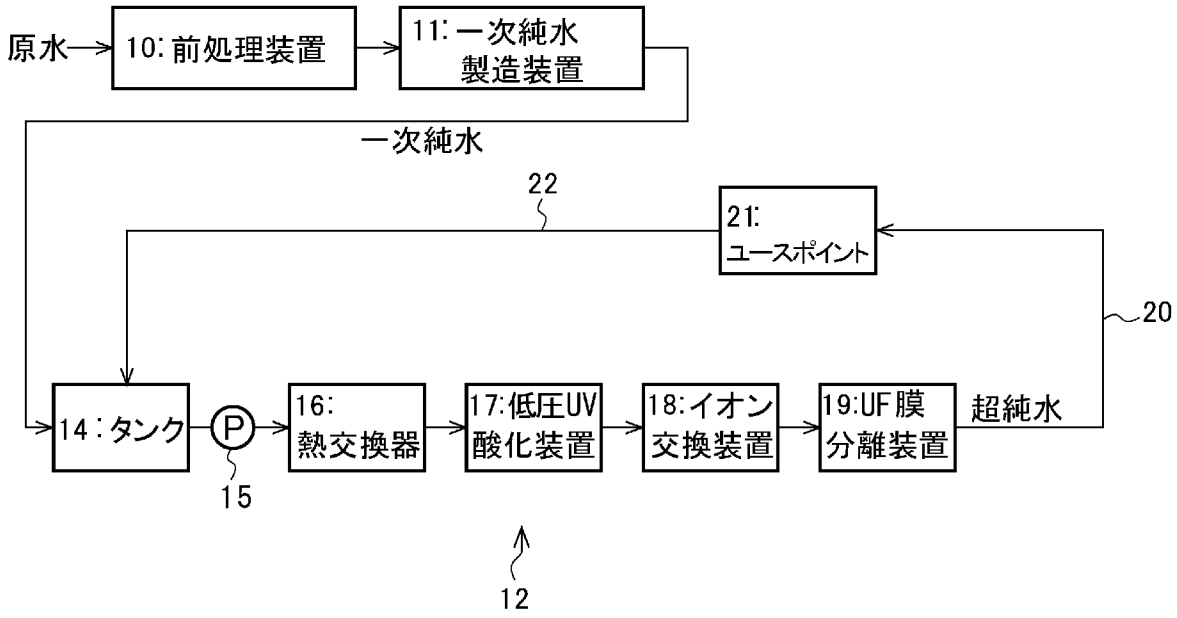
[図3]

Fig.3



[図4]

Fig.4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/078912

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C02F1/32(2006.01)i, *B01J31/28*(2006.01)i, *C02F1/42*(2006.01)i, *C02F1/58*(2006.01)i, *C02F1/72*(2006.01)i, *C02F9/00*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C02F1/00-1/78

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015

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.
X Y	JP 2007-185587 A (Kurita Water Industries Ltd.), 26 July 2007 (26.07.2007), claims; paragraphs [0018] to [0025]; example 1; fig. 2 & CN 101374769 A & KR 10-2008-0083351 A & TW 00I392654 B & US 2009/0127201 A1 & WO 2007/081054 A1	1-2,4-7,9-10 3,8
Y	JP 5-138162 A (Nippon Rensui Co., Ltd.), 01 June 1993 (01.06.1993), claims; paragraphs [0010] to [0012]; fig. 1 (Family: none)	3,8

☒ 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
"T" 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	Date of mailing of the international search report
06 January 2015 (06.01.15)	13 January 2015 (13.01.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/078912

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 2007-125519 A (Kurita Water Industries Ltd.), 24 May 2007 (24.05.2007), claims; paragraph [0026]; fig. 1 (Family: none)	3,8
A	JP 2002-159979 A (Sumitomo Heavy Industries, Ltd.), 04 June 2002 (04.06.2002), claims; paragraphs [0025] to [0026] (Family: none)	1-10
A	JP 2002-345400 A (Daikin Industries, Ltd.), 03 December 2002 (03.12.2002), claims; paragraphs [0014] to [0020]; fig. 3 (Family: none)	1-10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０７８９１２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C02F1/32(2006.01)i, B01J31/28(2006.01)i, C02F1/42(2006.01)i, C02F1/58(2006.01)i, C02F1/72(2006.01)i, C02F9/00(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.　C02F1/00-1/78

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	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５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
X Y	JP 2007-185587 A (栗田工業株式会社) 2007.07.26, 特許請求の範囲, 段落 0018-0025, 実施例 1, 図 2 & CN 101374769 A & KR 10-2008-0083351 A & TW 00I392654 B & US 2009/0127201 A1 & WO 2007/081054 A1	1-2, 4-7, 9-10 3, 8

☑　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	国際調査報告の発送日
０６．０１．２０１５	１３．０１．２０１５

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｑ　９６３０
目代　博茂
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４６８

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 5-138162 A（日本錬水株式会社）1993.06.01, 特許請求の範囲,段落 0010-0012,図 1（ファミリーなし）	3,8
Y	JP 2007-125519 A（栗田工業株式会社）2007.05.24, 特許請求の範囲,段落 0026,図 1（ファミリーなし）	3,8
A	JP 2002-159979 A（住友重機械工業株式会社）2002.06.04, 特許請求の範囲,段落 0025-0026（ファミリーなし）	1-10
A	JP 2002-345400 A（ダイキン工業株式会社）2002.12.03, 特許請求の範囲,段落 0014-0020,図 3（ファミリーなし）	1-10