

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4159823号

(P4159823)

(45) 発行日 平成20年10月1日 (2008. 10. 1)

(24) 登録日 平成20年7月25日 (2008. 7. 25)

(51) Int. Cl.

F I

C O 2 F 1/32 (2006. 01)

C O 2 F 1/32

B O 1 D 19/00 (2006. 01)

B O 1 D 19/00

F

C O 2 F 1/20 (2006. 01)

B O 1 D 19/00

1 O 1

C O 2 F 1/42 (2006. 01)

C O 2 F 1/20

A

C O 2 F 9/00 (2006. 01)

C O 2 F 1/42

A

請求項の数 5 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-235052 (P2002-235052)  
 (22) 出願日 平成14年8月12日 (2002. 8. 12)  
 (65) 公開番号 特開2003-236535 (P2003-236535A)  
 (43) 公開日 平成15年8月26日 (2003. 8. 26)  
 審査請求日 平成17年8月8日 (2005. 8. 8)  
 (31) 優先権主張番号 特願2001-376689 (P2001-376689)  
 (32) 優先日 平成13年12月11日 (2001. 12. 11)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000245531  
 野村マイクロ・サイエンス株式会社  
 神奈川県厚木市岡田二丁目9番8号  
 (74) 代理人 100077849  
 弁理士 須山 佐一  
 (72) 発明者 天谷 徹  
 神奈川県厚木市岡田2丁目9番8号 野村  
 マイクロ・サイエンス株式会社内  
 (72) 発明者 阿部 俊和  
 神奈川県厚木市岡田2丁目9番8号 野村  
 マイクロ・サイエンス株式会社内  
 (72) 発明者 小島 泉里  
 神奈川県厚木市岡田2丁目9番8号 野村  
 マイクロ・サイエンス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超純水製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

微量の有機質不純物を含む pH が 7 以上の被処理水に、主ピークが 185 nm にある紫外線を照射して前記有機質不純物を有機酸及び / 又は炭酸に分解し、しかる後前記有機酸及び / 又は炭酸を除去する方法において、前記紫外線の照射に先立って前記被処理水の pH を 5 より大きく 6 以下にすることを特徴とする超純水製造方法。

【請求項 2】

前記有機酸を、アニオン交換樹脂装置もしくはアニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂の混合型装置で除去することを特徴とする請求項 1 記載の超純水製造方法。

【請求項 3】

前記炭酸を、脱気装置で除去することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の超純水製造方法。

【請求項 4】

前記被処理水の pH を、断続的又は連続的に酸添加により調整するものであることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載の超純水製造方法。

【請求項 5】

前記被処理水の pH を、前記紫外線照射を行う被処理水、紫外線照射を行った処理水、有機酸及び / 又は炭酸の除去を行った処理水について、有機不純物濃度、導電率、比抵抗及び過酸化水素濃度の少なくとも一つを流路の任意の 1 ヲ所又は複数 ヲ所で測定し、その測定結果に基づいて前記被処理水の pH を酸添加により調整するものであることを特徴と

する請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の超純水製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、液晶や半導体素子のような電子工業製品を製造する工場、原子力発電所、医薬製造工場等で広く利用される超純水の製造装置に係り、特に、被処理水中に微量存在する有機質不純物を効率的に除去する超純水製造方法及び超純水製造装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来から、液晶や半導体素子（LSI）等の製造工程において多量の超純水が用いられているが、近年、半導体素子の洗浄に使用した洗浄廃水をリサイクルして再利用する超純水製造装置のクローズドシステムが用いられるようになってきている。

10

【0003】

このようなクローズドシステムにおいては、半導体製造工程からの洗浄廃水のみならず、超純水の原水として導入する市水、工業用水あるいは井水等を同時に処理することが要求される。

【0004】

半導体プロセスにおける洗浄工程では、イソプロピルアルコールのような有機系溶剤が洗浄廃水に混入するため、大量に発生する洗浄廃水を再利用する場合には、被処理水中にこのような有機質不純物が含まれることになる。また、市水、工業用水あるいは井水等の中には、化学的に安定なトリハロメタンや腐敗した動植物や微生物に起因するフミン酸等の有機質不純物が含まれていることが多い。したがって、超純水の製造プロセスにおいては、これらの有機質不純物（TOC）を除去する必要がある。

20

【0005】

従来から、市水、井水あるいは洗浄廃水から超純水を製造するシステムは、前処理工程、一次純水製造工程と、二次純水製造工程（サブシステムとも呼ばれる）と3つの工程で構成されている。

【0006】

前処理工程では、凝集処理、ろ過処理など、一次純水製造工程では、ろ過処理、逆浸透膜処理、限外濾過処理、イオン交換処理などを組み合わせた処理が行われている。しかし、これらの方法では上述した有機質不純物の完全な除去は困難である。

30

【0007】

このような問題を解決する方法の一つとして、特開平2000-511109公報に開示されている水処理システムが提案されている。

【0008】

この方法では、被処理水から金属陽イオン成分、炭酸成分を除去したのちアルカリ添加によりpHを10以上にまで上昇させて逆浸透膜装置により残存イオン成分が除去される。

【0009】

この方法では、高いpHのため逆浸透膜へのシリカスケールの沈着が防止され、微生物も死滅するため、より純度の高い超純水を得ることができるとともに、水回収率を上げて運転することが可能である。

40

【0010】

しかしながら、このような超純水製造装置においても、わずかの有機質不純物が除去されないで生成水中に残存することがある。

【0011】

この問題を解消するため、通常、上記水処理システムの後段に紫外線照射装置とイオン交換樹脂装置とを順に配置し、上記システムによる生成水を紫外線照射装置で照射して残存する有機質不純物を有機酸及び/又は炭酸に分解し、分解生成物の有機酸と炭酸をイオン交換樹脂装置で除去している。この処理は、二次純水製造工程にのみ設置される場合もあるが、一次純水製造工程と二次純水製造工程の両方に設置される場合もある。

50

## 【 0 0 1 2 】

しかし、この方法は、一般に紫外線照射装置の効率が悪く、十分な効果を得るためランプ照射量を上げて運転が行われるため消費電力が大きくなり、ランニングコストが高くなるという問題が生じていた。また、原水の水質変動、回収水の回収割合の変化、回収水の水質の変化等の原因によって、末端水質が変動しないようにするため、紫外線照射装置の照射量を上げて運転せざるを得なかった。

## 【 0 0 1 3 】

なお、逆浸透膜装置への供給水のpHを高くすることは、特開平2000-511109公報の水処理システムに限らず、シリカスケールの付着防止のために、他の水処理システムでも一般に行われており、このような高いpHの処理水中に微量残存する有機質不純物の除去では、同様の問題が生じていた。

10

## 【 0 0 1 4 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

上述したように、逆浸透膜装置等で処理された生成水中にごく微量に存在する有機質不純物を紫外線照射とイオン交換樹脂の組合せにより除去する方法において、十分な効果を得るためには照射量を上げる必要があり、その結果、水処理のランニングコストが増加するという問題があった。

## 【 0 0 1 5 】

したがって、本願発明は、pH7以上の被処理水中に存在する有機質不純物を紫外線照射とイオン交換樹脂の組合せにより除去するにあたり、紫外線照射による分解の効率を上げてランニングコストを低減させた超純水製造方法及び超純水製造装置を提供することを目的とする。

20

## 【 0 0 1 6 】

## 【 課題を解決するための手段 】

本発明者は、その原因を究明すべく実験を重ねたところ、紫外線照射による有機質不純物の分解の効率は被処理水のpHに大きく影響されるとの知見を得た。

## 【 0 0 1 7 】

すなわち、この方法では、図1に示すように、ほぼpH7を挟んで除去率が著しく変化し、このため被処理水のpHを低くすることにより有機質不純物の除去率が著しく改善されるのである（但し、図1の実験の条件は、日本フォトサイエンス社製低圧紫外線ランプ使用。ランプ出力は、 $0.23\text{ kW} / (\text{m}^3 / \text{h})$ 。有機質不純物源としてイソプロピルアルコールを用い、イソプロピルアルコールの所定量を超純水に添加した後、NaOHを添加してpHを調整した。）。

30

## 【 0 0 1 8 】

なお、図1以下の図面、およびその説明では、有機質不純物を「TOC」、有機質不純物を分解処理するための紫外線照射装置を「TOC-UV」とそれぞれ略記する。

## 【 0 0 1 9 】

このようなpHによる有機質不純物の除去率の改善は、高pHの被処理水では、紫外線照射により生じたヒドロキシラジカルがヒドロキシイオン( $\text{OH}^-$ )、炭酸イオン( $\text{CO}_3^{2-}$ )、重炭酸イオン( $\text{HCO}_3^-$ )等のラジカルスカベンジャーの反応阻害を受けて有機質不純物の反応速度が低くなっていたのを、pHの低減によりこれらのアニオンの解離が抑制されて反応阻害がなくなったためであると考えられる。

40

## 【 0 0 2 0 】

本発明者は、さらに研究をすすめたところ、上述したラジカルスカベンジャーがもともと存在しない条件下や非常に低い濃度で存在する条件下であってもpHが紫外線照射による有機質不純物の分解の効率に影響を与え、しかも、最適の除去効率はpHが3~6、好ましくは4~6のときに得られることを発見した。

## 【 0 0 2 1 】

図2は、ラジカルスカベンジャーの影響を調査した結果であるが、ラジカルスカベンジャーの非常に低い濃度のときにも、pHが紫外線照射による有機質不純物の分解の効率に影響

50

響を与えることがわかる（但し、図2の実験の条件は、日本フオトサイエンス社製低圧紫外線ランプ使用。ランプ出力は、 $0.39\text{ kW} / (\text{m}^3 / \text{h})$ ）。被処理水として一次純水装置処理水を用い、紫外線照射装置入口にて $\text{NaOH}$ もしくは $\text{HCl}$ を添加して $\text{pH}$ を調整した。）

図3は、ラジカルスカベンジャーの少ない条件で $\text{pH}$ の影響を調べた結果であるが、 $\text{pH}$ が3～6、好ましくは4～6のときに処理水の $\text{TOC}$ が低いことがわかる。（但し、図3の実験は、日本フオトサイエンス社製低圧紫外線ランプ使用し、ランプ出力 $0.39\text{ kW} / (\text{m}^3 / \text{h})$ で行ったものである。また、被処理水として一次純水装置処理水に紫外線照射装置入口で $\text{NaOH}$ もしくは $\text{HCl}$ を添加して $\text{pH}$ を調整したものを使用した。）。

【0022】

10

本発明は、かかる知見に基づいてなされたもので、本発明の超純水製造方法は、微量の有機質不純物を含む $\text{pH}$ が7以上の被処理水に、紫外線を照射して前記有機質不純物を有機酸及び／又は炭酸に分解し、しかる後前記有機酸及び／又は炭酸を除去する方法において、前記紫外線の照射に先立って前記被処理水の $\text{pH}$ を7未満にすることを特徴としている。

【0023】

本発明の対象となる被処理水は、 $\text{pH}$ が9以上で運転される逆浸透膜装置で処理された水が代表的なものであるが、逆浸透膜装置の処理水以外の、アルカリ性廃液、アニオン交換樹脂の処理水も処理することが可能である。また、中性の水も処理可能である。

【0024】

20

一般的に言えば、本発明で処理対象とする水は、有機質不純物が $1\text{ ppb} \sim 10\text{ ppm}$ 、 $\text{pH}$ が7以上の水である。

【0025】

本発明における紫外線の照射装置としては、低圧水銀ランプ又は中圧水銀ランプが適している。

【0026】

有機酸の除去装置としては、イオン交換樹脂装置、イオンの吸着と再生を連続的に行う電気式イオン交換樹脂装置、逆浸透膜装置等が適している。

【0027】

炭酸除去装置としては、真空脱気装置、微量の不活性ガスをリークさせながら真空脱気を行う装置、アニオン交換樹脂装置等が適している。

30

【0028】

被処理水の $\text{pH}$ を7未満にするには、塩酸、硫酸のような酸を添加したり、H型の強酸性カチオン交換樹脂で処理して、カチオンをイオン交換することにより強酸性カチオン交換樹脂から放出される水素イオンを利用する方法等が挙げられる。

【0029】

本発明の好ましい態様の超純水製造方法は、前記被処理体の $\text{pH}$ を3～6にすることを特徴としている。

【0030】

前述した通り、炭酸イオンのようなラジカルスカベンジャーが存在しない条件下や存在しても非常に低い濃度であっても $\text{pH}$ は紫外線照射による有機質不純物の分解の効率に大きく影響を与え、しかも最適の除去効率は $\text{pH}$ が3～6、好ましくは4～6のときに良好な結果が得られる。この発明は、被処理水にラジカルスカベンジャーが存在しない条件下や存在しても非常に低い濃度の場合にも適用される。

40

【0031】

本発明の好ましい態様の発明は、被処理水の $\text{pH}$ を7未満にする $\text{pH}$ 低減手段と、前記 $\text{pH}$ 低減手段の処理水に紫外線を照射する紫外線照射手段と、前記紫外線照射手段の処理水から有機酸及び／又は炭酸を除去する手段と、を有することを特徴としている。

【0032】

また、本発明の超純水製造装置は、被処理水の $\text{pH}$ を9以上にする $\text{pH}$ 上昇手段と、前

50

記 pH 上昇手段の処理水を処理する逆浸透膜手段と、前記逆浸透膜手段の処理水の pH を 7 未満にする pH 低減手段と、前記 pH 低減手段の処理水に紫外線を照射する紫外線照射手段と、前記紫外線照射手段の処理水から有機酸及び / 又は炭酸を除去する手段と有することを特徴とする。

【 0 0 3 3 】

さらに、本発明の好ましい態様の発明は、 pH 低減手段が、処理水の pH を 3 ~ 6 にするものであることを特徴としている。

【 0 0 3 4 】

本発明の好ましい態様の発明は、 pH 低減手段が、強酸性カチオン交換樹脂装置又は酸添加手段であることを特徴とするものである。

10

【 0 0 3 5 】

本発明の好ましい態様の発明は、有機酸を除去する手段が、アニオン交換樹脂装置もしくはアニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂の混合型装置であることを特徴とするものである。

【 0 0 3 6 】

本発明の好ましい態様の発明は、炭酸を除去する手段が、脱気装置であることを特徴とするものである。

【 0 0 3 7 】

本発明の好ましい態様の発明は、 pH 低減手段が、処理水の pH を断続的又は連続的に 3 ~ 6 にするものであることを特徴としている。

20

【 0 0 3 8 】

本発明の好ましい態様の発明は、前記 pH 低減手段が、水の有機不純物濃度、導電率、比抵抗および過酸化水素濃度の少なくとも一つを測定する測定手段を備え、前記紫外線照射装置によって紫外線照射を行う被処理水、紫外線照射を行った処理水、有機酸及び / 又は炭酸の除去を行った処理水について、有機不純物濃度、導電率、比抵抗および過酸化水素濃度の少なくとも一つを流路の任意の 1 ヲ所又は複数ヶ所で測定し、その測定結果に基づいて前記被処理水の pH を 3 ~ 6 にするべく動作するものであることを特徴としている。

【 0 0 3 9 】

導電率、比抵抗、過酸化水素濃度は、いずれも紫外線照射装置による有機不純物の分解率と密接な関係があるため、これらの測定によって、有機不純物濃度を推定できる。

30

【 0 0 4 0 】

本発明における pH 調整は、常時行なうことも可能であるが、前記のような方法で、断続的に pH 調整することも可能である。酸を添加して常時 pH を調整する場合、酸はイオン交換樹脂装置への負荷になるので、イオン交換樹脂装置のサービスタイムが減少する。一方、断続的に pH 調整をする場合には、イオン交換樹脂装置への負荷を減らすことが可能となり、イオン交換樹脂装置のサービスタイムを短くすることがない。

【 0 0 4 1 】

次に本発明の超純水製造装置を構成する各装置について説明する。

本発明に使用される逆浸透装置は、逆浸透膜として例えば酢酸セルロース、脂肪族ポリアミド系あるいは芳香族ポリアミド系またはこれらの複合系からなる各種有機高分子膜あるいはセラミック膜等が使用でき、低圧または中圧逆浸透膜のいずれも適用可能であるが、特にこれらに限定はされない。また、膜モジュールの形式としては、中空系型モジュール、管状型モジュール、スパイラル型モジュールあるいは平膜型モジュールが適用できるが、特にこれらに限定はされない。逆浸透装置へは、pH 7 付近で通水される場合もあるが、逆浸透装置内での沈殿物の析出を確実に防止し、長期にわたる処理能力の維持を可能とするために、pH 9 以上が有効とされ、ファウリング防止の目的で生菌を殺菌する場合には、10 以上、場合によっては 11 以上とされる。逆浸透装置へ供給する被処理水の pH 上昇手段としては、通常、アニオン交換装置に予め被処理水を通水する手段、水酸化ナトリウムあるいはアンモニア水等のアルカリを添加する手段、あるいはこれらの方法を併用

40

50

する手段が採られる。逆浸透装置は、被処理水の T O C 濃度に応じて 2 段以上とされる。例えば、T O C 濃度が 0 . 5 p p m ~ 3 p p m の場合には、逆浸透装置を 2 段に設けることが好ましい。

#### 【 0 0 4 2 】

紫外線照射手段に供給する被処理水の p H を 7 未満に低減させる p H 低減手段としては、カチオン交換装置に予め被処理水を通水する手段、塩酸あるいは硫酸等の酸を添加する手段、あるいはこれらの手段を併用した手段があるが、特にこれらに限定はされない。

#### 【 0 0 4 3 】

本発明に使用される紫外線照射装置としては、主ピークがほぼ 1 8 5 n m にある紫外線を照射可能な低圧あるいは中圧水銀ランプのような紫外線照射装置が用いられる。この紫外線の有機質不純物に対する反応は、有機質不純物の紫外線による直接分解と、ほぼ 1 8 5 n m の紫外線により水から発生したヒドロキシラジカルが酸化剤として有機質不純物に作用し有機質不純物が酸化分解される間接分解とからなっている。

#### 【 0 0 4 4 】

本発明のイオン交換装置としては、被処理水中の二酸化炭素、有機酸あるいは他のイオン成分を除去するための強塩基性アニオン交換樹脂を充填した再生型または非再生型の単床式イオン交換装置あるいは強塩基性アニオン交換樹脂およびカチオン交換樹脂を充填した再生型または非再生型の混床式イオン交換装置のいずれでもよく、これに用いるイオン交換樹脂としては、新品もしくはそれに類する破碎が無く、イオン交換性能が高く、また溶出のないものが望ましい。

#### 【 0 0 4 5 】

本発明に使用される脱気装置としては、常圧脱気装置又は真空脱気装置が用いられる。常圧脱気装置としては、テラレットやラシヒリング等の充填材を充填した充填層の上部より被処理水を供給し、底部より大気を導入する常圧脱気装置を用いることができるが、特に限定されるものではない。本発明において、真空脱気装置は、真空度 3 5 トール以下において不活性ガスを被処理水の体積基準にして 0 . 0 0 1 ~ 1 . 0 、好ましくは 0 . 0 1 ~ 0 . 0 5 の体積流量比で送入しながら真空脱気する不活性ガス添加式真空脱気装置の使用が望ましいが、特に限定されるものではない。不活性ガスとしては、アルゴンガス等の使用も可能であるが、窒素ガスの使用がより好ましい。

#### 【 0 0 4 6 】

なお、本発明の装置は単独でも使用されるが、例えば一次純水システム、二次純水システム等の他のシステムの一部としても使用することができる。

#### 【 0 0 4 7 】

#### 【 発明の実施の形態 】

以下に、図面を参照しながら本発明の実施例について詳細に説明する。なお、本発明は、本実施例に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で、各種の用途に適用することが可能である。

#### 【 0 0 4 8 】

#### （実施例 1）

図 4 は、本発明の超純水製造装置の一実施例を示した図である。

同図に示すように、この装置は、アルカリ添加装置 1、逆浸透膜装置 ( R O ) ( 日東電工 ( 株 )、N T R - 7 5 9 ・ U P ) 2、強酸性カチオン交換樹脂装置 3、紫外線照射装置 ( U V ) ( 低圧紫外線ランプ ( 日本フォトサイエンス ( 株 )、A U V - 8 0 0 0 T O C、照射量 0 . 2 5 k W / ( m<sup>3</sup> / h )、ピーク波長 2 5 4 n m、1 8 5 n m ) 4、混床式イオン交換樹脂装置 ( M B ) ・ ( アニオン交換樹脂：強塩基性アニオン交換樹脂デュオライト A - 1 1 3 p l u s ( ローム & ハース社 ) 3 3 リットル、カチオン交換樹脂：強酸性カチオン交換樹脂デュオライト C - 2 0 ( ローム & ハース社 ) 2 3 リットル、これらを予め再生して H 型と O H 型に変換した後に混合充填したもの、イオン交換容量： 0 . 9 当量 / リットル - Resin ) 5 から構成されている。

#### 【 0 0 4 9 】

この装置を用いて、 $10\text{ m}^3/\text{hr}$ の流量で、 $\text{TOC}$ （イソプロピルアルコール）濃度  $850\text{ ppb}$ の原水にアルカリ注入装置 1 によりアルカリを添加して  $\text{pH}$ を  $11.5$ にして逆浸透膜装置 2 で処理し、処理水を強酸性カチオン交換樹脂装置 3 で処理した。この処理水の  $\text{pH}$ は、 $6.5$ であった。この処理水を紫外線照射装置 4 で処理し、次いで混床式イオン交換樹脂装置 5 で処理して  $\text{TOC}$ 濃度  $35\text{ ppb}$ の超純水を得た。

上記装置の各部での  $\text{TOC}$ 濃度及び  $\text{pH}$ 値を表 1 に示す。

【0050】

（実施例 2）

図 5 は、本発明の超純水製造装置の一実施例を示した図であり、実施例 1 の強酸性カチオン交換樹脂装置 3 に代えて酸注入装置 6 を用いた点を除いて実施例 1 の超純水製造装置と同一構成とされている。

【0051】

この装置を用いて、実施例 1 と同一の条件で、 $\text{TOC}$ 濃度  $850\text{ ppb}$ の原水を処理して  $\text{TOC}$ 濃度  $38\text{ ppb}$ の超純水を得た。

上記装置の各部での  $\text{TOC}$ 濃度及び  $\text{pH}$ 値を表 1 に示す。

【0052】

（比較例 1）

図 6 は、比較例の超純水製造装置を示した図であり、逆浸透膜装置 2 の処理水をそのまま紫外線照射装置 4 に供給している点を除いて実施例 1 の超純水製造装置と同一構成とされている。

【0053】

この装置を用いて、実施例 1 と同一の条件で、 $\text{TOC}$ 濃度  $850\text{ ppb}$ の原水を処理したところ、処理水の  $\text{TOC}$ 濃度は  $63\text{ ppb}$ であった。 $10\text{ m}^3/\text{hr}$ の流量で、 $\text{TOC}$ 濃度  $850\text{ ppb}$ の原水にアルカリ添加装置 1 によりアルカリを添加して  $\text{pH}$ を  $11.5$ にして逆浸透膜装置 2 で処理し、処理水を強酸性カチオン交換樹脂装置 3 で処理した。この処理水の  $\text{pH}$ は、 $9.3$ であった。この処理水を紫外線照射装置 4 で処理し、次いで混床式イオン交換樹脂装置 5 で処理して  $\text{TOC}$ 濃度  $63\text{ ppb}$ の超純水を得た。

【0054】

【表 1】

	RO出口 TOC (ppb)	RO出口 pH	UV入口 pH	UV入口 導電率 ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	MB出口 TOC (ppb)
実施例 1	86	9.3	6.5	2.2	35
実施例 2	84	9.2	5.6	40	38
比較例 1	85	9.5	9.3	34	63

【0055】

（実施例 3）

図 7 は、本発明の超純水製造装置の一実施例を示した図である。

同図に示すように、この装置は、前処理装置 11、逆浸透膜装置（RO）（日東電工（株）、NTR-759・UP）12、強酸性カチオン交換樹脂装置（CE）13、紫外線照射装置（UV）（低圧紫外線ランプ（日本フोटサイエンス（株）、AUV-8000TOC、照射量  $0.25\text{ kW}/(\text{m}^3/\text{h})$ 、ピーク波長  $254\text{ nm}$ 、 $185\text{ nm}$ ）14、混床式イオン交換樹脂装置（MB）・（アニオン交換樹脂：強塩基性アニオン交換樹脂デュオライト A-113 plus（ローム&ハース社）33 リットル、カチオン交換樹脂：強酸性カチオン交換樹脂デュオライト C-20（ローム&ハース社）23 リットル、これらを予め再生して H 型と OH 型に変換した後に混合充填したもの、イオン交換容量： $0.9$  当量/リットル - Resin）15 から構成されている。

## 【 0 0 5 6 】

この装置を用いて、 $10\text{ m}^3 / \text{hr}$ の流量で、通水した結果を表2に示す。また、連続的に運転した結果を図8に示す。

## 【 0 0 5 7 】

(実施例4)

図9は、実施例3の強酸性カチオン交換樹脂装置に代えて酸添加装置16を用いた点を除いて実施例3の超純水製造装置と同一構成とされている。この装置を用いて、 $10\text{ m}^3 / \text{hr}$ の流量で、通水した結果を表2に示す。

## 【 0 0 5 8 】

(実施例5)

図10は、被処理水として一次純水装置17の出口水を用いた例である。一次純水装置17中に真空脱気装置(図示せず)が設置されているため、被処理水として炭酸イオン等のラジカルスカベンジャーが少ないものを用いた実施例となっている。

同図に示すように、この装置では、一次純水装置17の出口水が、強酸性カチオン交換樹脂装置14、紫外線照射装置(UV)(低圧紫外線ランプ(日本フォトサイエンス(株)、AUV-8000TOC、照射量 $0.23\text{ kW} / (\text{m}^3 / \text{h})$ 、ピーク波長 $254\text{ nm}$ 、 $185\text{ nm}$ )15、混床式イオン交換樹脂装置(MB)・(アニオン交換樹脂:強塩基性アニオン交換樹脂デュオライトA-113plus(ローム&ハース社)33リットル、カチオン交換樹脂:強酸性カチオン交換樹脂デュオライトC-20(ローム&ハース社)23リットル、これらを予め再生してH型とOH型に変換した後に混合充填したもの、イオン交換容量: $0.9$ 当量/リットル-Resin)15で順に処理される。

この装置を用いて、 $10\text{ m}^3 / \text{hr}$ の流量で、通水した結果を表2に示す。

## 【 0 0 5 9 】

(実施例6)

図11は、実施例4の超純水製造装置と同一構成の装置において、混床式イオン交換樹脂装置15の後段にTOC測定装置(Anatel A1000XP)17を配設し、このTOC濃度が $3\text{ ppb}$ を越えた時にのみ酸添加するように設定した。この装置を用いて、 $10\text{ m}^3 / \text{hr}$ の流量で通水した。連続的に運転した結果を図12に示す。

## 【 0 0 6 0 】

(比較例2)

図13は、比較例2の超純水製造装置を示した図であり、逆浸透膜装置1の処理水をそのまま紫外線照射装置14に供給している点及び紫外線照射装置14の照射量が $0.4\text{ kW} / (\text{m}^3 / \text{h})$ である点を除いて実施例3の超純水製造装置と同一構成とされている。この装置を用いて、 $10\text{ m}^3 / \text{hr}$ の流量で、通水した結果を表2に示す。また、連続的に運転した結果を図14に示す。

## 【 0 0 6 1 】

(比較例3)

図15は、比較例3の超純水製造装置を示した図であり、紫外線照射装置14の照射量が、 $0.4\text{ kW} / (\text{m}^3 / \text{h})$ である点及び一次純水をそのまま紫外線照射装置14に供給している点を除いて実施例5と同一構成とされている。通水した結果は表3に示す。

## 【 0 0 6 2 】

【表2】

10

20

30

40



	U V 照射量 $\text{kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$	TOC- UV入口 pH	TOC- UV入口 炭 酸 ppb	TOC- UV入口 TOC ppb	MB出口 TOC ppb
実施例 3	0. 2 3	5. 4	5 2	8. 5	1. 4
実施例 4	0. 2 3	5. 0	4 8	8. 2	1. 3
比較例 2	0. 4	7. 2	5 5	8. 1	2. 8

10

【 0 0 6 3 】

【 表 3 】

	U V 照射量 $\text{kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$	TOC- UV入口 pH	TOC- UV入口 炭 酸 ppb	TOC- UV入口 TOC ppb	MB出口 TOC ppb
実施例 5	0. 2 3	5. 8	0. 0 2	2. 8	0. 4 6
比較例 3	0. 4	7	0. 0 2	2. 9	0. 7 7

20

【 0 0 6 4 】

表 2、表 3 において、それぞれ実施例の方が紫外線照射装置の照射量が低いにもかかわらず、MB 出口 TOC が低く、TOC 除去効率が高いことがわかる。したがって、照射量が 42% 低減することができたことがわかる。

【 0 0 6 5 】

表 2 は、炭酸濃度が高く、ラジカルスカベンジャーが多い時の結果である。また、表 3 は、炭酸濃度が低く、ラジカルスカベンジャーが少ない時の結果である。共に、紫外線照射装置の入口水の pH が低い実施例の方が TOC 除去効率が向上していることがわかる。

30

【 0 0 6 6 】

図 8、図 1 4 を比較すると、比較例 2 では、処理水の TOC 濃度が設定した基準値 3 ppb を越えることがあるが、実施例 3 では、そのようなことは無い。また、図 1 2、図 1 4 を比較すると、実施例 6 では、基準値を越えた時点で酸を添加することにより、MB 出口水 TOC が基準値を大幅に越えることはないことがわかる。いずれの実施例も比較例より照射量が低く、これらの方法で、処理水の TOC を低くし、かつ照射量を低下できることがわかる。

【 0 0 6 7 】

【 発明の効果 】

40

本発明によれば、紫外線照射装置への供給水の pH を 7 以下とすることにより、紫外線照射装置の分解効率を高めることができる。これによって、電力消費量を低減させて運用コストを安くすることが可能となる。特に、紫外線照射装置への供給水の pH を 5 以下とすることにより、紫外線照射装置の分解効率を高めることができる。これによって、電力消費量を 40% 削減することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 本発明の効果を示すグラフ。

【 図 2 】 本発明の効果を示すグラフ。

【 図 3 】 本発明の効果を示すグラフ。

【 図 4 】 本発明の実施例 1 のシステム構成を示すブロック図。

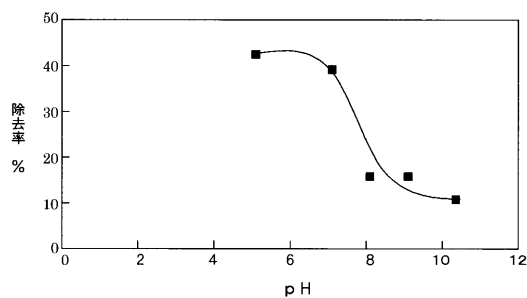
50

- 【図 5】 本発明の実施例 2 のシステム構成を示すブロック図。  
 【図 6】 比較例 1 のシステム構成を示すブロック図。  
 【図 7】 本発明の実施例 3 のシステム構成を示すブロック図。  
 【図 8】 本発明の実施例 3 の結果を示すグラフ。  
 【図 9】 本発明の実施例 4 のシステム構成を示すブロック図。  
 【図 10】 本発明の実施例 5 のシステム構成を示すブロック図。  
 【図 11】 本発明の実施例 6 のシステム構成を示すブロック図。  
 【図 12】 本発明の実施例 6 の結果を示すグラフ。  
 【図 13】 本発明の比較例 2 のシステム構成を示すブロック図。  
 【図 14】 本発明の比較例 2 の結果を示すグラフ。  
 【図 15】 本発明の比較例 3 のシステム構成を示すブロック図。  
 【符号の説明】

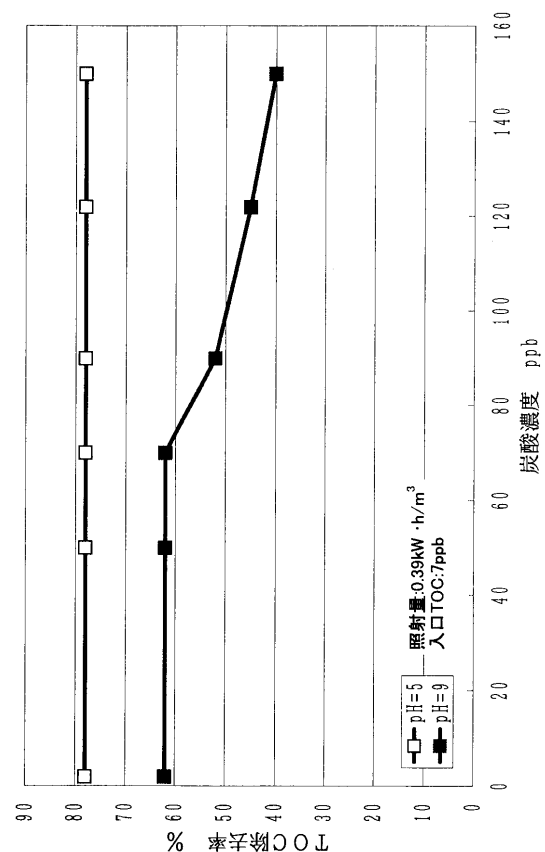
1 ……アルカリ添加装置、2, 12 ……逆浸透膜装置、3, 13 ……強酸性カチオン交換樹脂装置、4, 14 ……紫外線照射装置、5, 15 ……混床式イオン交換樹脂装置、6, 16 ……酸添加装置、11 ……前処理装置、17 ……一次純水装置。

10

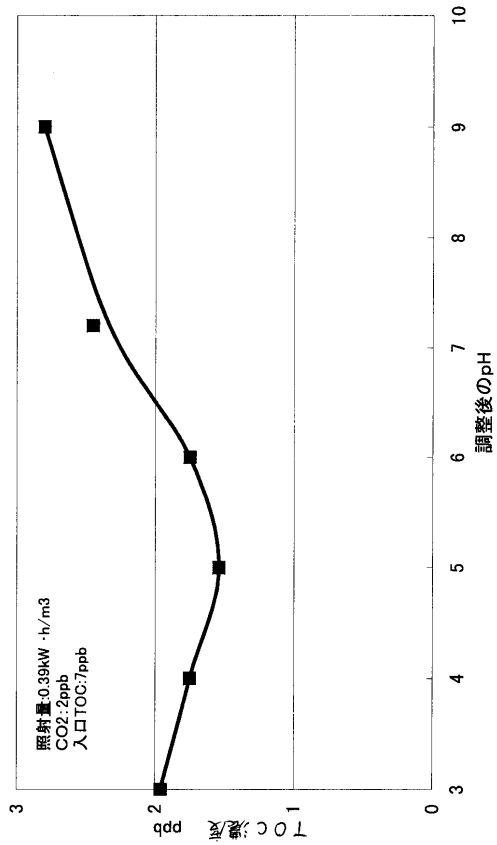
【図 1】



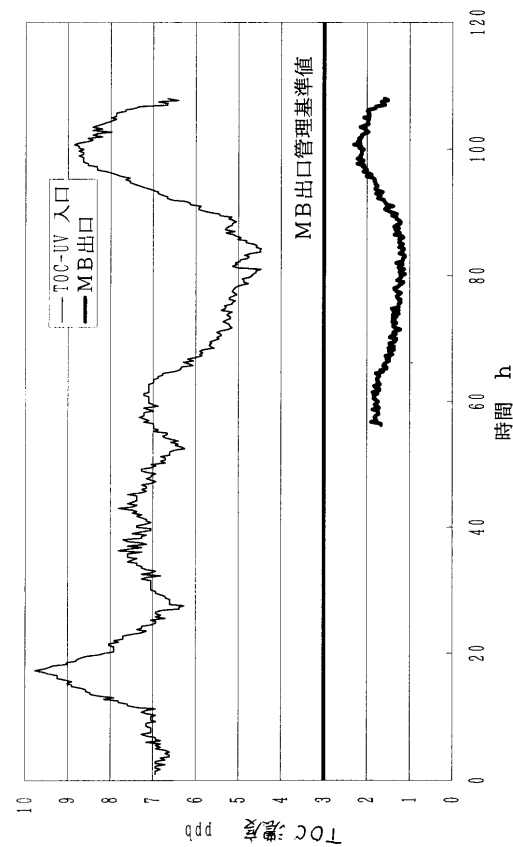
【図 2】



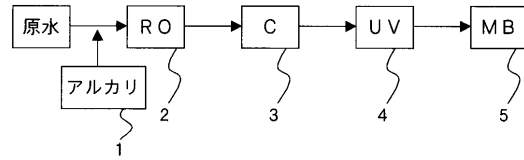
【図 3】



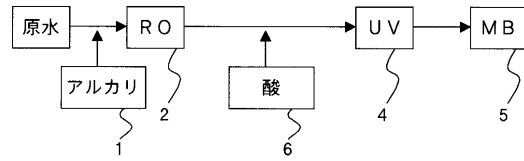
【図 8】



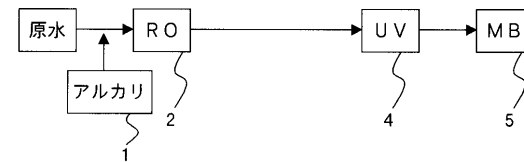
【図 4】



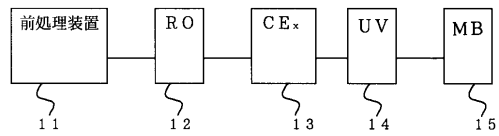
【図 5】



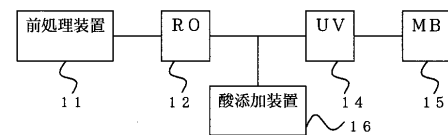
【図 6】



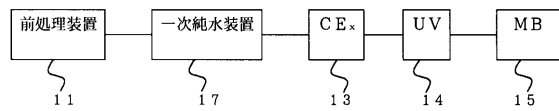
【図 7】



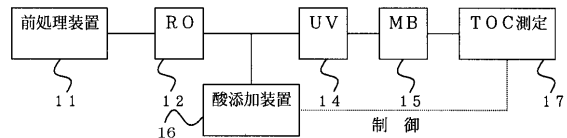
【図 9】



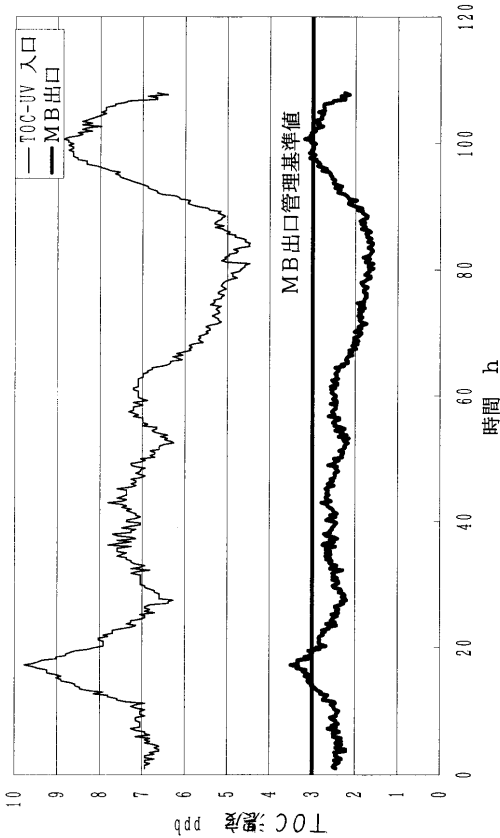
【図 10】



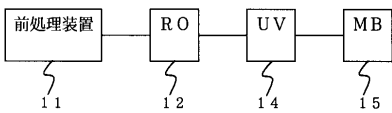
【図 11】



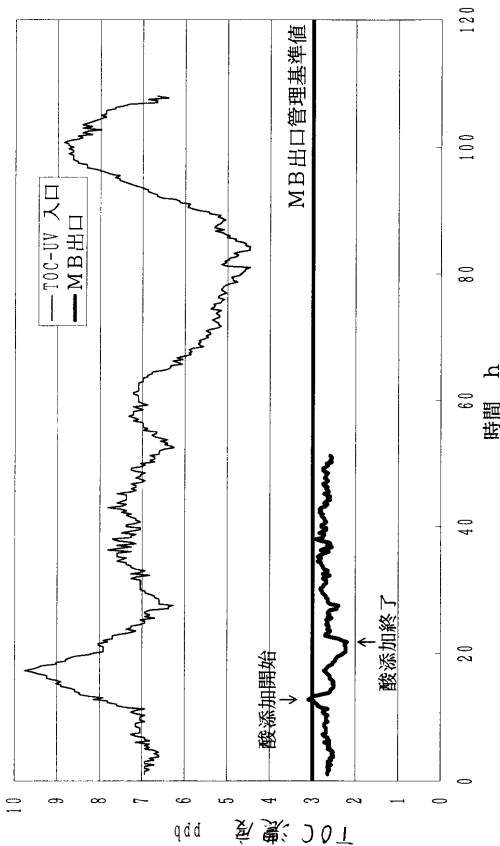
【図 1 2】



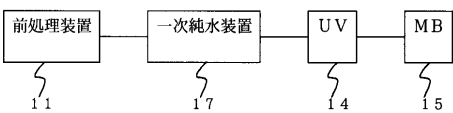
【図 1 3】



【図 1 4】



【図 1 5】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

C 0 2 F	9/00	5 0 2 J
C 0 2 F	9/00	5 0 2 N
C 0 2 F	9/00	5 0 2 Z
C 0 2 F	9/00	5 0 3 B
C 0 2 F	9/00	5 0 4 B
C 0 2 F	9/00	5 0 4 C
C 0 2 F	9/00	5 0 4 D

審査官 齊藤 光子

(56)参考文献 特開平 0 9 - 2 5 3 6 3 8 ( J P , A )  
特開平 0 9 - 2 9 4 9 7 7 ( J P , A )  
特開平 0 9 - 0 2 9 2 4 5 ( J P , A )  
特開平 0 9 - 0 3 8 6 6 9 ( J P , A )  
特開平 0 5 - 3 0 5 2 9 7 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C02F1/30-32  
C02F1/20  
C02F1/42  
C02F9/00