

(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2021-181069

(P2021-181069A)

(43) 公開日 令和3年11月25日(2021.11.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 2 F 1/469 (2006.01)	C O 2 F 1/469	4 D 0 0 6
C O 2 F 1/44 (2006.01)	C O 2 F 1/44	D 4 D 0 2 5
B O 1 D 61/48 (2006.01)	C O 2 F 1/44	A 4 D 0 3 7
B O 1 D 61/58 (2006.01)	C O 2 F 1/44	H 4 D 0 6 1
B O 1 D 61/02 (2006.01)	B O 1 D 61/48	
審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 12 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2020-87982 (P2020-87982)
 (22) 出願日 令和2年5月20日 (2020.5.20)

(71) 出願人 000004400
 オルガノ株式会社
 東京都江東区新砂1丁目2番8号
 (74) 代理人 100123788
 弁理士 宮崎 昭夫
 (74) 代理人 100127454
 弁理士 緒方 雅昭
 (72) 発明者 高橋 一重
 東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガ
 ノ株式会社内
 (72) 発明者 須藤 史生
 東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガ
 ノ株式会社内

最終頁に続く

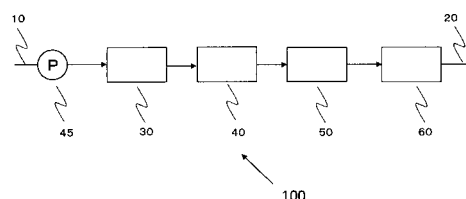
(54) 【発明の名称】 ホウ素除去装置及びホウ素除去方法、並びに、純水製造装置及び純水の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 非処理水からホウ素を効率的に処理する装置および方法並びに純水製造装置および純水の製造方法を提供する。

【解決手段】 被処理水が供給される第1の電気再生式脱イオン装置と、前記第1の電気再生式脱イオン装置で処理された水が供給される紫外線酸化装置と、前記紫外線酸化装置で処理された水が供給される酸化物除去装置と、前記酸化物除去装置で処理された水が供給される第2の電気再生式脱イオン装置と、を有するホウ素除去装置並びに該装置を用いたホウ素の除去方法を用いる。好ましくは、前記酸化物除去装置が白金族金属触媒を備え、前記酸化物除去装置で処理された水の過酸化水素濃度が1ppb未満である。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

被処理水が供給される第 1 の電気再生式脱イオン装置と、
前記第 1 の電気再生式脱イオン装置で処理された水が供給される紫外線酸化装置と、
前記紫外線酸化装置で処理された水が供給される酸化物除去装置と、
前記酸化物除去装置で処理された水が供給される第 2 の電気再生式脱イオン装置と、
を有するホウ素除去装置。

【請求項 2】

前記酸化物除去装置が白金族金属触媒を備える、請求項 1 に記載のホウ素除去装置。

【請求項 3】

前記酸化物除去装置で処理された水の過酸化水素濃度が 1 p p b 未満である、請求項 1
または 2 に記載のホウ素除去装置。

【請求項 4】

被処理水が供給される低圧型逆浸透膜装置と、
前記低圧型逆浸透膜装置からの透過水の p H を調整する p H 調整装置と、
前記 p H 調整装置によって p H 調整された調整水が供給される高圧型逆浸透膜装置と、
前記高圧型逆浸透膜装置からの透過水が供給される第 1 の電気再生式脱イオン装置と、
前記第 1 の電気再生式脱イオン装置で処理された水が供給される紫外線酸化装置と、
前記紫外線酸化装置で処理された水が供給される酸化物除去装置と、
前記酸化物除去装置で処理された水が供給される第 2 の電気再生式脱イオン装置と、
前記第 2 の電気再生式脱イオン装置で処理された水が供給されるカートリッジポリッ
シャーと、
を有する純水製造装置。

【請求項 5】

前記 p H 調整装置によって前記透過水の p H が 5 . 0 ~ 9 . 0 に調整される、請求項 4
に記載の純水製造装置。

【請求項 6】

前記酸化物除去装置が白金族金属触媒を備える、請求項 4 または 5 に記載の純水製造装
置。

【請求項 7】

(a) 被処理水を第 1 の電気再生式脱イオン装置に供給して処理するステップと、
(b) 前記第 1 の電気再生式脱イオン装置からの処理水を紫外線酸化装置に供給して処
理するステップと、
(c) 前記紫外線酸化装置からの処理水を酸化物除去装置に供給して酸化物を除去する
ステップと、
(d) 前記酸化物除去装置からの処理水を第 2 の電気再生式脱イオン装置に供給して処
理するステップと、
を有するホウ素の除去方法。

【請求項 8】

前記ステップ (c) における酸化物の除去が、白金族金属触媒によって行われる、請求
項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記ステップ (c) において、過酸化水素濃度が 1 p p b 未満となるように酸化物を除
去する、請求項 7 または 8 に記載の方法。

【請求項 10】

(a) 被処理水を低圧型逆浸透膜装置に供給して処理するステップと、
(b) 前記低圧型逆浸透膜装置からの透過水を p H 調整装置に供給して p H を調整する
ステップと、
(c) 前記 p H 調整装置によって p H 調整された調整水を高圧型逆浸透膜装置に供給し
て処理するステップと、

10

20

30

40

50

(d) 前記高圧型逆浸透膜装置からの透過水を第 1 の電気再生式脱イオン装置に供給して処理するステップと、

(e) 前記第 1 の電気再生式脱イオン装置からの処理水を紫外線酸化装置に供給して処理するステップと、

(f) 前記紫外線酸化装置からの処理水を酸化物除去装置に供給して酸化物を除去するステップと、

(g) 前記酸化物除去装置からの処理水を第 2 の電気再生式脱イオン装置に供給して処理するステップと、

(h) 前記第 2 の電気再生式脱イオン装置からの処理水をカートリッジポリッシャーに供給して処理するステップと、

を有する純水の製造方法。

【請求項 11】

前記ステップ (b) において、pH が 5.0 ~ 9.0 に調整される、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記ステップ (f) において、酸化物の除去に用いられる触媒が白金族金属触媒である、請求項 10 または 11 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ホウ素除去装置及びホウ素除去方法、並びに、純水製造装置及び純水の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、半導体装置の製造工程や液晶装置の製造工程における洗浄水等の用途として、有機物、イオン成分、微粒子、細菌等が高度に除去された超純水等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。

例えば、微量の不純物として全有機炭素 (TOC: Total Organic Carbon) やホウ素の低減が求められている。一般的に、TOC 成分は紫外線酸化処理により、ホウ素は逆浸透膜装置やホウ素選択性イオン交換樹脂、電気再生式脱イオン装置で除去されることが知られている。特許文献 1 には、前処理した水を逆浸透膜装置、電気再生式脱イオン装置、紫外線酸化装置、ホウ素樹脂混合イオン交換装置の順で処理して TOC やホウ素が除去された一次純水を製造することが記載されている。また、特許文献 2 には、一次純水システムが、高圧型逆浸透膜分離装置と脱気装置と紫外線酸化装置とイオン交換装置とをこの順で備えること、高圧型逆浸透膜は低圧型又は超低圧型逆浸透膜に比べてホウ素、シリカ及び非荷電性有機物などの弱電解質成分や非荷電性成分の除去率が高いこと、イオン交換装置は電気再生式脱イオン装置を 1 段又は複数段直列に接続した再生型イ

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2016 - 47496 号公報

【特許文献 2】特開 2017 - 127875 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、特許文献 1、2 の方法では、紫外線酸化装置で発生したオゾンや過酸化水素な

10

20

30

40

50

どの酸化剤により、後段のハウ素樹脂や電気再生式脱イオン装置内のイオン交換樹脂が酸化され、劣化してしまうおそれがある。その結果、ハウ素樹脂混合イオン交換装置や電気再生式脱イオン装置のハウ素除去率の低下を招き、ハウ素を極低濃度まで低減することができないという問題もあった。

そこで、本発明の目的は、被処理水中のハウ素濃度を低減する装置及び方法を提供すること、並びにハウ素濃度が低減された純水の製造装置及び製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【０００５】

本発明者らは、複数の電気再生式脱イオン装置と、紫外線酸化装置、酸化物除去装置を適切に組み合わせることにより、ハウ濃度を大きく低減できることを見出した。

すなわち、本発明は、被処理水が供給される第１の電気再生式脱イオン装置と、前記第１の電気再生式脱イオン装置で処理された水が供給される紫外線酸化装置と、前記紫外線酸化装置で処理された水が供給される酸化物除去装置と、前記酸化物除去装置で処理された水が供給される第２の電気再生式脱イオン装置と、を有するハウ素除去装置及び前記装置を用いたハウ素除去方法に関する。

【０００６】

また、本発明は、被処理水が供給される低圧型逆浸透膜装置と、前記低圧型逆浸透膜装置からの透過水のｐＨを調整するｐＨ調整装置と、前記ｐＨ調整装置によってｐＨ調整された調整水が供給される高圧型逆浸透膜装置と、前記高圧型逆浸透膜装置からの透過水が供給される第１の電気再生式脱イオン装置と、前記第１の電気再生式脱イオン装置で処理された水が供給される紫外線酸化装置と、前記紫外線酸化装置で処理された水が供給される酸化物除去装置と、前記酸化物除去装置で処理された水が供給される第２の電気再生式脱イオン装置と、前記第２の電気再生式脱イオン装置で処理された水が供給されるカートリッジポリッシャーと、を有する純水製造装置及び前記装置を用いた純水の製造方法に関する。

【発明の効果】

【０００７】

本発明によれば、ハウ素含有量を大幅に低減できるハウ素除去装置及びハウ素除去方法が提供される。また、高純度の純水を製造することができる純水製造装置及び純水の製造方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【０００８】

【図１】本発明の一実施態様に係るハウ素除去装置の構成を示す概念図である。

【図２】本発明の一実施態様に係る純水製造装置の構成を示す概念図である。

【図３】比較例１に用いた装置の概念図である。

【図４】比較例１における通水時間と触媒塔出口の過酸化水素濃度の関係を示すグラフである。

【図５】比較例１における通水時間と第１の電気再生式脱イオン装置（ＥＤＩ－１）の脱塩室の差圧の関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【０００９】

以下、図面を参照して本発明を説明するが、本発明は図面に記された構成に限定されるものではない。

【００１０】

図１において、本発明に係るハウ素除去装置１００は、被処理水１０が供給される第１の電気再生式脱イオン装置（ＥＤＩ－１）３０と、前記電気再生式脱イオン装置３０で処理された水が供給される紫外線酸化装置４０と、前記紫外線酸化装置４０で処理された水が供給される酸化物除去装置（触媒塔）５０と、前記酸化物除去装置（触媒塔）５０で処理された水が供給される第２の電気再生式脱イオン装置（ＥＤＩ－２）６０と、を備える

。

そして、被処理水 10 は、前記第 1 の電気再生式脱イオン装置 30 によって被処理水中のイオン成分およびホウ素が除去され、次いで、その処理水が前記紫外線酸化装置 40 に供給され、有機物（TOC 成分等）が分解される。前記紫外線酸化装置 40 では、有機物を分解して過酸化水素やオゾン等の酸化性物質を発生させる。この酸化性物質は、後述する第 2 の電気再生式脱イオン装置 60 内のイオン交換樹脂の劣化を引き起こすため、前記紫外線酸化装置 40 で処理された水は、酸化物除去装置（触媒塔）50 で酸化性物質を除去した後に、第 2 の電気再生式脱イオン装置 60 に供給される。

【0011】

本発明に用いられる紫外線酸化装置 40 は、有機物を除去する目的で設置される。そのため、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。なお、サブシステムにおいても紫外線酸化装置を備える場合があるが、例えば超純水の TOC 濃度として $1 \mu\text{g/L}$ 以下が求められるような設備においては、溶存酸素（DO）濃度の比較的高い 1 次純水システムに紫外線酸化装置を設置することにより、全体としてのエネルギーコストを抑えることが可能となる。溶存酸素が存在することにより、紫外線照射により溶存酸素からヒドロキシラジカルや過酸化水素が生成し、TOC 分解効率が向上することが期待できる。

紫外線酸化装置を第 1 の電気再生式脱イオン装置の前段に設置した場合は、紫外線酸化装置で発生したラジカルの重合により生成した酸化性物質である過酸化水素が第 1 の電気再生式脱イオン装置のイオン交換樹脂を劣化させ性能低下を引き起こす可能性があるため、第 1 の電気再生式脱イオン装置の後段に設置する。また第 2 の電気再生式脱イオン装置（EDI-2）の前段に設置することで、サブシステム内のカートリッジポリッシャー（CP）の負荷を低減し、高純度な純水を得ることができる。

【0012】

酸化物除去装置（触媒塔）50 は、酸化性物質分解能を有する触媒が充填されている。これにより、紫外線酸化装置で発生した酸化性物質が触媒により分解されて、後述する第 2 の電気再生式脱イオン装置内のイオン交換樹脂の劣化を防止する。触媒は、溶出物の少ない白金族金属触媒を用いることが好ましい。ここでいう白金族金属とは、ルテニウム（Ru）、ロジウム（Rh）、パラジウム（Pd）、オスミウム（Os）、イリジウム（Ir）、白金（Pt）のことであり、これらの一種類を単独で用いてもよいし、二種類以上を組み合わせて使用してもよい。これら白金族金属のうち、Pt や Pd など好ましく使用することができ、コスト等の観点からは Pd が好ましい。また用いる担体としてはアニオン交換体が望ましい。アニオン交換体は粒状のアニオン交換樹脂であってもよいし、アニオン交換樹脂が一体のものとして成形されたモノリス状有機多孔質アニオン交換体であってもよい。ここで用いることができるモノリス状有機多孔質アニオン交換体は、例えば、特開 2002-306976 号公報、特開 2009-62512 号公報に記載されている。アニオン交換体に白金族金属触媒を担持することにより、高い触媒能力の発揮と、触媒からの溶出物の低減に効果がある。またアニオン交換体は OH 形の強塩基性アニオン交換樹脂にパラジウム（Pd）を担持したものがより好ましい。

【0013】

第 2 の電気再生式脱イオン装置 60 は、紫外線酸化装置 40 で処理しきれなかった有機物及びイオン成分を除去する。

【0014】

次に、本発明に係る純水製造装置について説明する。図 2 において、本発明に係る純水製造装置 200 は、被処理水が供給される低圧型逆浸透膜装置 70 と、前記低圧型逆浸透膜装置 70 からの透過水が供給される pH 調整装置 75 と、前記 pH 調整装置 75 によって pH 調整された調整水がポンプ 45 を介して供給される高圧型逆浸透膜装置 80 と、前記高圧型逆浸透膜装置 80 からの透過水が供給される第 1 の電気再生式脱イオン装置（EDI-1）30 と、前記第 1 の電気再生式脱イオン装置 30 で処理された水を紫外線酸化処理する紫外線酸化装置 40 と、前記紫外線酸化装置 40 で処理された水を処理する触媒

塔 5 0 と、前記触媒塔 5 0 で処理された水が供給される第 2 の電気再生式脱イオン装置 (E D I - 2) 6 0 と、カートリッジポリッシャー (C P) 9 0 と、を備える。

【 0 0 1 5 】

そして、被処理水 1 0 は、前記低圧型逆浸透膜装置 7 0 によって被処理水中のイオン成分および有機物等の懸濁物質が除去され、次いで、その透過水が前記 p H 調整装置 7 5 によって $pH = 5.0 \sim 9.0$ 、好ましくは、 $pH = 5.5 \sim 8.5$ に調整される。その後、前記 p H 調整水が、前記高圧型逆浸透装置 8 0 及び前記第 1 の電気再生式脱イオン装置 (E D I - 1) 3 0 で処理されることによって効率的にホウ素が除去される。その処理水中に残存した全有機炭素 (T O C) 成分は紫外線酸化装置 (U V) 4 0 により有機酸及び二酸化炭素に分解される。一方、紫外線酸化装置 4 0 は、全有機炭素 (T O C) 成分を分

10

20

【 0 0 1 6 】

次に、本発明に用いられる逆浸透膜装置について説明する。逆浸透膜装置は、逆浸透膜や流路材といった部材から構成された逆浸透膜エレメントと、それが一つ以上装填された、一つ以上の圧力容器 (ベッセル) から構成される。膜エレメントが装填されたベッセルに被処理水を圧送することで、有効圧力に見合った量の透過水がベッセルから得られる。また、膜エレメントを透過せず、ベッセル内で濃縮された水は、濃縮水としてベッセルから排出される。逆浸透膜エレメントの形状に特に制限はなく、チューブラー型、スパイラル型、中空系型使用することができる。同一ベッセル内で複数の逆浸透膜エレメントを使用する場合は、各逆浸透膜エレメントは直列に接続される。逆浸透装置で複数本のベッセルを用いる場合、ベッセルは並列もしくは直列に設置することができる。たとえば、圧送された被処理水を、並列に設置された複数本のベッセルに供給し、各ベッセルの透過水および濃縮水を合流させて装置から排出することができる。さらに、各ベッセルから排出された濃縮水を、別のベッセルに供給する、いわゆるクリスマスツリー方式のようなベッセル構成にすることができる。

【 0 0 1 7 】

これら逆浸透膜装置のエレメント構成、ベッセル構成は、求められる透過水質、透過水量、水回収率、フットプリント等によって、適切なものを設計、選定することができる。

30

【 0 0 1 8 】

本発明で用いられる各逆浸透膜装置の水回収率は、各逆浸透膜装置の被処理水と、各逆浸透膜装置で得られる透過水の比率によって算出される。すなわち、各逆浸透膜装置の回収率 = (各逆浸透膜装置により得られる透過水量) / (各逆浸透膜装置に供給される被処理水量) である。水回収率は、被処理水の水質、求められる透過水質、透過水量、水回収率、フットプリント等によって、適切なものを設計、選定することができる。これらに特に制限はないが、低圧型逆浸透装置の回収率は $50 \sim 90\%$ 、好ましくは $65 \sim 85\%$ 、高圧型逆浸透膜装置の回収率は $80 \sim 99\%$ 、好ましくは $85 \sim 95\%$ である。特に、高圧型逆浸透膜の水回収率は、低圧型逆浸透膜処理により不純物濃度が低下していることから、高い値を設定することができる。

40

【 0 0 1 9 】

また、逆浸透膜装置では、一般的な逆浸透膜装置に用いられる薬品 (例えば、還元剤、p H 調整剤、スケール分散剤、殺菌剤等) を用いることができる。

【 0 0 2 0 】

本発明で用いる低圧型逆浸透装置 (B W R O 装置) に使用される膜は、比較的低い圧力で運転が可能である低圧膜、超低圧膜が好適に使用される。

低圧膜、超低圧膜としては、有効圧力 1 MPa 、水温 25 における純水の透過流束が $0.65 \sim 1.8 \text{ m}^3/\text{d}$ 、好ましくは $0.65 \sim 1.0 \text{ m}^3/\text{d}$ のものを使用することができる。

50

【0021】

ここで、透過流束は、透過水量を逆浸透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及び2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、逆浸透膜の1次側における膜供給水の圧力（運転圧力）と濃縮水の圧力（濃縮水出口圧力）の平均値であり、以下の式により表される。

$$\text{平均操作圧} = (\text{運転圧力} + \text{濃縮水出口圧力}) / 2$$

有効圧力1MPa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濃度等から計算することができる。また、1つ又は複数の圧力容器に同一の透過流束である逆浸透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、被処理水の水質、透過水量、膜本数等の情報より、装填された膜の透過流束を計算することができる。

10

【0022】

低圧～超低圧型逆浸透膜としては、例えば、NITTO製ESシリーズ（ES15-D8、ES20-U8）（商品名）、HYDRANAUTICS製ESPAシリーズ（ESPA AB、ESPA2、ESPA2-LD-MAX）（商品名）、CPAシリーズ（CPA5-MAX、CPA7-LD）（商品名）、東レ製TMGシリーズ（TMG20-400、TMG20D-440）（商品名）、TM700シリーズ（TM720-440、TM720D-440）（商品名）、ダウケミカル社製BWシリーズ（BW30HR、BW30XFR-400/34i）、SGシリーズ（SG30LE-440、SG30-400）（商品名）、FORTILIFE CR100（商品名）などが挙げられる。

20

【0023】

本発明で用いる高圧型逆浸透膜装置（SWRO装置）に用いられる「高圧型」の定義としては、およそ、次の性質を示すものを挙げることができる。すなわち、有効圧力1MPa、水温25℃における純水の透過流束が0.2～0.65m/dのものである。高圧型逆浸透膜の有効圧力は、1.5～2.0MPaであることが好ましい。有効圧力を1.5MPa以上にする事で、高圧型逆浸透膜のほう素阻止率を十分に高めることができる。なお、有効圧力を2.0MPa以上にする事で更なるほう素阻止率向上効果が見込めるが、装置の耐久圧力を高める必要があるため、設備費用が増加する場合がある。

30

【0024】

高圧型逆浸透膜としては、例えば、HYDRANAUTICS社製SWCシリーズ（SWC4、SWC5、SWC6）（商品名）、東レ社製TM800シリーズ（TM820V、TM820M）（商品名）、ダウケミカル社製SWシリーズ（SW30HRL E、SW30ULE）（商品名）などが挙げられる。

【0025】

このように、第1の電気再生式脱イオン装置の前段に低圧型逆浸透装置 - 高圧型逆浸透膜装置を備えることで、処理水のほう素濃度をより低減できる。

【0026】

次に、本発明に用いられるEDIについて説明する。EDIは、イオン交換膜にて区画され、イオン交換体が充填された脱塩室と、脱塩室にて脱塩されたイオンを濃縮する濃縮室と、電流を通電するための陽極と陰極を有する装置であり、電流を通電して運転することで、イオン交換体による被処理水の脱イオン化（脱塩）処理と、イオン交換体の再生処理とを同時に行う装置である。EDIに通水された被処理水は、脱塩室に充填されたイオン交換体によって脱塩され、EDI処理水としてEDI外部に排出される。同様に、イオン類が濃縮された濃縮水は、EDI濃縮水として外部に排出される。

40

【0027】

EDIの回収率は、EDIに供給される被処理水量と、得られる処理水量によって算出される。すなわち、EDI回収率 = (EDI処理水流量) / (EDI被処理水量) である

50

。E D I 回収率に特に制限はないが、90～95%であることが好ましい。

【0028】

R O - E D I システムの回収率は、被処理水量と、E D I によって得られる処理水量の比率によって算出される。すなわち、R O - E D I システムの回収率 = E D I 処理水量 / 被処理水量である。本 R O - E D I システムの水回収率に特に制限はないが、80～99%、好ましくは85～95%である。本システムでは高圧型逆浸透装置の濃縮水、E D I 濃縮水を回収しつつ、系内の濃縮がかからないため、高いシステム回収率と水回収率の両方を満足することができる。

【0029】

カートリッジポリッシャー90は、イオン交換体が充填された非再生型のイオン交換装置であり、紫外線酸化装置で生成した有機酸や二酸化炭素を除去する。なお、サブシステムにおいてもカートリッジポリッシャーを備える場合があるが、本願におけるC P 装置を設置することで、サブシステムの紫外線酸化装置への有機酸や二酸化炭素の流入を防ぐことができるため、サブシステムの紫外線酸化装置で分解すべきT O C 濃度が低減でき、エネルギーコストを抑えることが可能となる。またC P 装置へのイオン負荷も低減できるため交換頻度を削減できる。

【0030】

また、高圧型逆浸透膜装置80と第1の電気再生式脱イオン装置30との間に、脱気膜装置（不図示）を設けてもよい。脱気膜装置を備えることにより電気再生式脱イオン装置（E D I）への炭酸負荷が軽減できるため、共存イオンを除去しホウ素除去率を向上させることが期待できる。

また酸化物除去装置への炭酸負荷を軽減でき、強塩基性アニオン交換樹脂のイオン形をO H 形に維持することができるため、長期にわたって酸化性物質の除去能力を維持することが可能となる。

さらに、D O 濃度が大過剰に存在すると紫外線酸化装置に対してはラジカルスカベンジャーとなりT O C 分解効率が低下するため、脱気膜装置の気体側の真空度やスweepガス流量を制御するといったD O 調整機構を設けてもよい。

【0031】

本発明に用いられる被処理水としては、特に制限はないが、工水、地下水、表層水、水道水、海水、海水を逆浸透法または蒸発法等によって脱塩した海水淡水化処理水、下水、下水処理水、各種排水、例えば半導体製造工程で使用された排水、これらの混合水が挙げられる。なお、被処理水成分としては、導電率 $10 \sim 1000 \mu S / cm$ 、T D S = $5 \sim 500 ppm$ 、ホウ素濃度 $10 ppb \sim 10 ppm$ のいずれか一つ以上を満たすことが好ましく、これらを満たさない場合は、凝集沈殿処理、ろ過処理、軟化処理、脱炭酸処理、活性炭処理、等の前処理を行うのが好ましい。

【0032】

本発明で得られる高圧型逆浸透膜装置の処理水の水質としては、導電率 $2 \mu S / cm$ 以下、ナトリウム濃度 $200 ppb$ 以下、あるいはその両方を満たすことが好ましい。R O 透過水（E D I 供給水）のナトリウム濃度が高いと、対となるアニオンもナトリウムとともにR O からリークする。そのため、E D I に充填されているイオン交換樹脂におけるホウ素の選択性が下がり、E D I 処理水のホウ素が十分に低減できなくなる。また、本発明で得られる純水の水質としては、特に制限はないが、比抵抗 $17 M \Omega \cdot cm$ 以上、ホウ素濃度 $50 ppt$ 以下、シリカ濃度 $50 ppt$ 以下、T O C 濃度 $5 ppb$ 以下のものを挙げることができる。

【実施例】

【0033】

以下、実施例を用いて本発明をより詳細に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0034】

（実施例1）

10

20

30

40

50

無機炭素 (IC: Inorganic carbon) 300ppb、イオン状シリカ 14ppb、ホウ素 14ppb、TOC濃度 13ppbの被処理水 100L/h に対し、図 1 に示す装置を用いて、約 2000 時間の通水試験を実施した。第 1 の電気再生式脱イオン装置 (EDI-1) および第 2 の電気再生式脱イオン装置 (EDI-2) はともに EDI-XP (商品名、オルガノ社製) を用い、回収率 90% とした。運転電流値の設定は 5A とした。紫外線化装置は、JPW (日本フォトサイエンス社製) を用いた。酸化物除去装置 (触媒塔) は、円筒容器 (内径 25mm、高さ 600mm) 内に触媒樹脂 200mL (層高約 400mm) 充填したものをを用いた。触媒樹脂は、Pd 担持量が 100mg-Pd/L-R (ゲル形、OH 形: 95% 以上) を用いた。EDI-1、UV 酸化装置、触媒塔、EDI-2 のそれぞれの出口の水質を表 1 に示す。

10

【0035】

ここで、過酸化水素濃度について着目してみると、被処理水および EDI-1 出口において < 1ppb であったものが、UV 酸化装置出口では 25ppb に上昇している。これは、UV 酸化装置によって生成した OH ラジカルの重合や EDI-1 出口において 9ppb あった TOC の分解時に過酸化水素が生成したものと考えられる。その過酸化水素が触媒塔により分解され、触媒塔出口では 1ppb 未満の値になっている。これにより、EDI-2 には、過酸化水素がほとんど流入せず、過酸化水素の影響を受けることなく、ホウ素及び TOC が除去されることを示す。このことは、EDI-1、EDI-2 いずれも脱塩室差圧は通水初期と同じ 0.16MPa であることから裏付けられる。

なお通水前後の触媒のイオン形を分析したところ、通水前の OH 形の割合は > 99% であり、通水後の OH 形の割合は 97% と、大きな差は見られなかった。

20

【0036】

【表 1】

項目	被処理水	EDI-1出口	UV酸化出口	触媒塔出口	EDI-2出口
ホウ素濃度	14ppb	<0.05ppb	<0.05bbp	<0.05ppb	<0.05ppb
シリカ濃度	23ppb	<0.05ppb	<0.05ppb	<0.05ppb	<0.05ppb
H ₂ O ₂ 濃度	<1ppb	<1ppb	25ppb	<1ppb	<1ppb
TOC濃度	13ppb	9ppb	4ppb	-	2ppb
IC濃度	300ppb	<1ppb	3ppb	-	<1ppb
導電率 (μS/cm) 比抵抗 (MΩ・cm)	3 μ S/cm	>17MΩ/cm	-	-	>18MΩ/cm
EDI 脱塩室差圧	-	0.16MPa	-	-	0.16MPa

30

【0037】

40

(比較例 1)

図 3 に示す装置を用いた他は実施例 1 と同様の条件で 5000 分の通水試験を実施した。EDI-1、UV 酸化装置、触媒塔、EDI-2 のそれぞれの出口の水質を表 2 に示す。

EDI-1 の脱塩室差圧は通水初期の 0.16MPa から 0.18MPa に上昇した。また、過酸化水素濃度は EDI-1 入口 (触媒塔出口) で 16ppb、EDI-1 出口で 12ppb となっており、EDI-1 内部で過酸化水素が消費されていることがわかった。すなわち、EDI-1 のイオン交換樹脂が酸化され、劣化する可能性があることが示唆される。

【0038】

50

【表 2】

項目	被処理水	UV酸化出口	触媒塔出口	EDI-1出口	EDI-2出口
ホウ素濃度	14ppb	14ppb	14ppb	—	
シリカ濃度	23ppb	23ppb	23ppb	—	
H ₂ O ₂ 濃度	<1ppb	29ppb	16ppb	12ppb	
TOC濃度	13ppb	4ppb	5ppb	4ppb	
IC濃度	300ppb	—	—	—	
導電率 (μS/cm) 比抵抗 (MΩ・cm)	3 μ S/cm	—	—	—	
EDI脱塩室差圧	—	—	—	0.18MPa	

10

【0039】

また、比較例 1 において、通水時間における触媒塔出口の過酸化水素濃度及び E D I - 1 脱塩室差圧の推移を、それぞれ図 4、図 5 に示す。図 4 からわかるように、通水時間の経過とともに、触媒の過酸化水素除去性能が大きく低下する傾向が見られた。また、図 5 からわかるように、過酸化水素が触媒塔出口にリークし始めた 2 0 0 0 分以降から E D I 脱塩室差圧の上昇傾向が始まり、2 0 0 0 分から 3 5 0 0 分の間に 0 . 0 0 6 M P a の上昇が確認され、さらに、3 5 0 0 分から 5 0 0 0 分の間に 0 . 0 1 4 M P a の上昇が確認された。2 0 0 0 分以降は、差圧が加速度的に上昇しているため、このまま運転を継続しても E D I 装置の耐圧を超えてしまうおそれや、供給水の圧力不足により目的の水量が通水できない状況に至ると考えられ、実際のシステムへの適用が不可能と判断して運転を停止した。

20

通水停止時の触媒のイオン形を分析したところ、通水前の O H 形の割合は > 9 9 % であったのに対して、通水後の O H 形の割合は 8 5 % まで低下していた。すなわち触媒のイオン形が O H 形を維持できなくなり、反応速度が低下し過酸化水素がリークし始めたことが分かる。

30

【0040】

上述のように、本発明のホウ素除去装置においては、複数の E D I と、紫外線酸化装置、酸化物除去装置を適切に組み合わせることにより、2 0 0 0 時間に亘って安定的に、被処理水のホウ素濃度を低減することができる。一方、比較例 1 では、わずか 5 0 0 0 分の運転でもホウ素除去に支障をきたすことがわかった。

【符号の説明】

【0041】

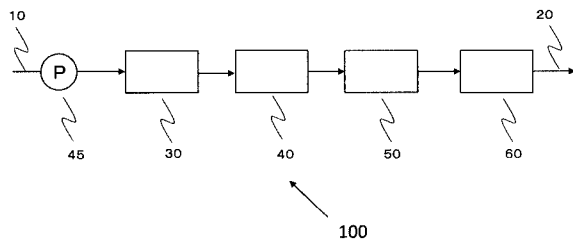
- 1 0 被処理水
- 2 0 処理水
- 3 0 第 1 の電気再生式脱イオン装置 (E D I - 1)
- 4 0 紫外線酸化装置 (U V)
- 4 5 ポンプ
- 5 0 酸化物除去装置 (触媒塔)
- 6 0 第 2 の電気再生式脱イオン装置 (E D I - 2)
- 7 0 低圧型逆浸透膜装置 (B W R O)
- 7 5 p H 調整装置
- 8 0 高圧型逆浸透膜装置 (S W R O)
- 9 0 カートリッジポリッシャー (C P)

40

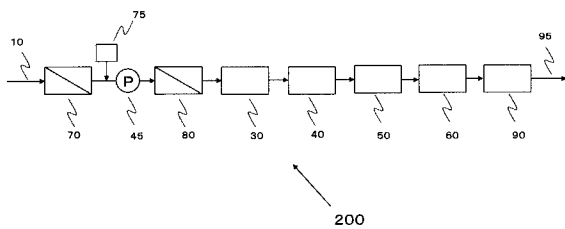
50

9 5 純水
 1 0 0 ホウ素除去装置
 2 0 0 純水製造装置

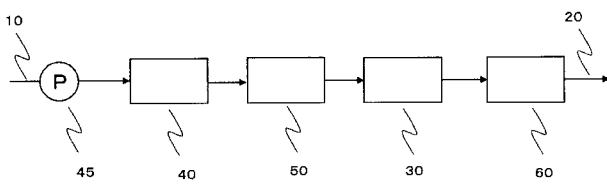
【図 1】



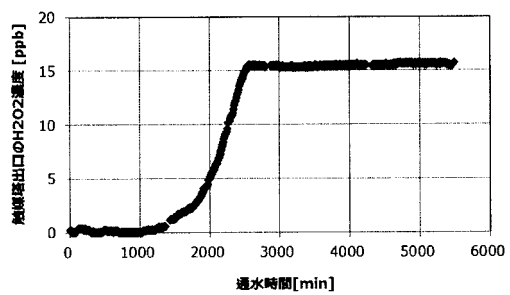
【図 2】



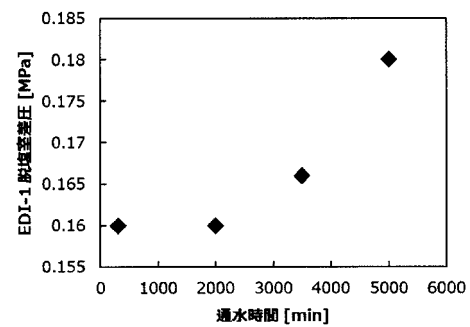
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I		テーマコード (参考)	
C 0 2 F 1/42 (2006.01)	B 0 1 D	61/58		
C 0 2 F 1/32 (2006.01)	B 0 1 D	61/02	5 0 0	
C 0 2 F 9/06 (2006.01)	C 0 2 F	1/42	A	
C 0 2 F 9/12 (2006.01)	C 0 2 F	1/32		
C 0 2 F 9/02 (2006.01)	C 0 2 F	9/06		
	C 0 2 F	9/12		
	C 0 2 F	9/02		

(72)発明者 中村 勇規
東京都江東区新砂 1 丁目 2 番 8 号 オルガノ株式会社内

(72)発明者 柴崎 賢治
東京都江東区新砂 1 丁目 2 番 8 号 オルガノ株式会社内

(72)発明者 佐々木 慶介
東京都江東区新砂 1 丁目 2 番 8 号 オルガノ株式会社内

F ターム(参考) 4D006 GA03 GA05 GA17 HA41 JA30C JA44Z KA01 KA52 KA53 KA55
KA56 KA57 KA72 KB04 KB11 KB30 KE15R MA03 MA12 PA01
PB02 PB03 PB05 PB06 PB08 PB28 PC02
4D025 AB05 AB35 BA24 BB01 DA04 DA05 DA06
4D037 AA02 AA03 AA06 AB02 BA18 CA03 CA04 CA14 CA15
4D061 DA02 DA03 DA04 DA08 DB13 EA09 EB01 EB04 EB13 FA07
FA08 FA12 FA20