

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3575260号

(P3575260)

(45) 発行日 平成16年10月13日(2004.10.13)

(24) 登録日 平成16年7月16日(2004.7.16)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C O 2 F 1/44

C O 2 F 1/44 J

B O 1 D 61/48

B O 1 D 61/48

C O 2 F 1/469

C O 2 F 1/58 H

C O 2 F 1/58

C O 2 F 1/46 1 O 3

請求項の数 2 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-360117
 (22) 出願日 平成9年12月26日(1997.12.26)
 (65) 公開番号 特開平11-188359
 (43) 公開日 平成11年7月13日(1999.7.13)
 審査請求日 平成13年3月26日(2001.3.26)

(73) 特許権者 000001063
 栗田工業株式会社
 東京都新宿区西新宿3丁目4番7号
 (74) 代理人 100075351
 弁理士 内山 充
 (72) 発明者 佐藤 伸
 東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田
 工業株式会社内

審査官 真々田 忠博

(56) 参考文献 特表2000-511109(JP, A)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 純水製造装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) ホウ素含有水にアルカリを添加してpHを9.2以上に調整するアルカリ添加装置、
 (B) pHの調整されたホウ素含有水が通水される耐アルカリ性逆浸透膜装置及び(C) pH
 9.2以上を有する耐アルカリ性逆浸透膜装置の透過水が通水される電気脱イオン装置を
 有することを特徴とする純水製造装置。

【請求項2】

(D) ホウ素含有水が通水される逆浸透膜装置、(E) 逆浸透膜装置の透過水にアルカリ
 を添加してpHを9.2以上に調整するアルカリ添加装置、(F) pHの調整された逆浸透膜
 装置の透過水が通水される電気脱イオン装置を有することを特徴とする純水製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、純水製造装置に関する。さらに詳しくは、本発明は、半導体製造などの電子産
 業分野、あるいはその関連分野などで用いられる、ホウ素濃度を大幅に低減した純水又は
 超純水の製造に適した純水製造装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

ホウ素を含有する原水を処理して純水又は超純水を製造する装置として、アルカリ添加に
 よりpHを10以上にしたのち、耐アルカリ性逆浸透膜装置に通水する純水製造装置が知

られている。また、第47回全国水道研究会発表会(平成8年5月、発表番号4-98)では、逆浸透膜装置を利用したホウ素低減システムにおいて、水のpHを10以上とすることによりホウ素排除率が高くなることが報告されている。しかし、アルカリ性のホウ素含有水を逆浸透膜装置に通水すると、カルシウムなどの硬度成分が析出して膜閉塞を生じ、造水量が低下するという問題がある。

ホウ素を含有する原水の処理に、電気脱イオン装置の利用が検討されている。電気脱イオン装置は、2つの側面がそれぞれ陽イオン交換膜と陰イオン交換膜からなり、その間にイオン交換樹脂又はイオン交換繊維を充填した希釈室に、電位差を与えて、通水することにより、陽イオンを陽イオン交換膜を通過させ、陰イオンを陰イオン交換膜を通過させて除去するものであり、従来の混床式脱イオン装置と同等以上の水質の処理水を得ることができ、

10

電気脱イオン装置は、薬品再生が不要であり、コンパクトである点に特徴があり、近年大容量の電気脱イオン装置が開発されている。しかし、ホウ素含有水の処理に電気脱イオン装置を用いると、ホウ素の除去率は70%程度にしか達せず、ホウ素の除去を目的とする純水製造装置においては、水質的に不十分であった。

このため、電気脱イオン装置で処理した水を、さらに非再生型イオン交換装置などを用いて後処理する必要があったが、水中に残存するホウ素のために非再生型イオン交換装置の寿命が著しく短くなり、その交換頻度が非常に大きくなるために、著しく不経済となってしまうという問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

20

本発明は、半導体製造などの電子産業分野、あるいはその関連分野などで用いられる、ホウ素濃度を低減した純水の製造において、電気脱イオン装置におけるホウ素除去率を飛躍的に高めることができる純水製造装置を提供することを目的としてなされたものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、逆浸透膜装置と電気脱イオン装置を有する純水製造装置にpH調整用のアルカリ添加装置を設け、逆浸透膜装置への供給水又は電気脱イオン装置への供給水のpHを9.2以上に調整することにより、電気脱イオン装置におけるホウ素の除去率を飛躍的に高め得ることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

30

すなわち、本発明は、

(1)(A)ホウ素含有水にアルカリを添加してpHを9.2以上に調整するアルカリ添加装置、(B)pHの調整されたホウ素含有水が通水される耐アルカリ性逆浸透膜装置及び(C)pH9.2以上を有する耐アルカリ性逆浸透膜装置の透過水が通水される電気脱イオン装置を有することを特徴とする純水製造装置、及び、

(2)(D)ホウ素含有水が通水される逆浸透膜装置、(E)逆浸透膜装置の透過水にアルカリを添加してpHを9.2以上に調整するアルカリ添加装置、(F)pHの調整された逆浸透膜装置の透過水が通水される電気脱イオン装置を有することを特徴とする純水製造装置、

を提供するものである。

40

【0005】

【発明の実施の形態】

図1(a)は、本発明の純水製造装置の一態様の工程系統図である。本態様の純水製造装置は、(A)ホウ素含有水にアルカリを添加してpHを9.2以上に調整するアルカリ添加装置1、(B)pHの調整されたホウ素含有水が通水される耐アルカリ性逆浸透膜装置2及び(C)耐アルカリ性逆浸透膜装置の透過水が通水される電気脱イオン装置3を有する。本態様の純水製造装置の場合は、耐アルカリ性逆浸透膜装置の前後で高pHとするためカルシウムスケールなどが生じ易いので、アルカリ添加装置の前段に、強酸性イオン交換樹脂を含むイオン交換装置4と膜脱気装置5を設けて、原水中のカルシウムイオンと炭酸を十分に除去し、逆浸透膜面における炭酸カルシウムスケールの発生を防止することが

50

好ましい。また、電気脱イオン装置の後段に非再生型イオン交換装置 6 を設けて、電気脱イオン装置で除去しきれなかった微量の不純物を除去することができる。

本態様の純水製造装置における (A) アルカリ添加装置には特に制限はなく、例えば、水酸化ナトリウムなどのアルカリ水溶液を添加する装置や、強塩基性イオン交換樹脂を含むイオン交換装置、あるいはその両方を設置することができる。アルカリ水溶液を添加する装置としては、例えば、攪拌機つきの pH 調整槽を設けたり、通水ラインにアルカリ水溶液注入口を設け、その下流側にスタチックミキサーなどを設置することなどができる。アルカリ添加装置は、ホウ素含有水にアルカリを添加して、pH をホウ酸の $pK_a 9.2$ (25) 以上、より好ましくは pH を 10 以上に調整し得るものである。図 1 (a) に示す態様の装置においては、耐アルカリ性逆浸透膜装置の入口に pH センサー 7 を設け、制御器 8 を通じて信号を薬注ポンプ 9 に送り、アルカリ貯槽 10 からのアルカリ注入量を制御する。

10

ホウ酸の酸解離指数 pK_a は 25 において 9.2 であるので、ホウ素含有水にアルカリを添加して pH を 9.2 以上、好ましくは 10 以上にすると、水中のホウ酸は下式のようにイオン化され、逆浸透膜装置及び電気脱イオン装置におけるホウ素の除去率が著しく高くなるものと考えられる。



【0006】

本態様の純水製造装置における (B) 耐アルカリ性逆浸透膜装置は、長期的に pH 10 以上、より好ましくは pH 11 以上の水と接しても劣化を生じないものであることが好ましい。この場合、通水される水の pH よりも、逆浸透膜装置の濃縮水の方がさらに pH が高くなるので、濃縮水の pH を考慮して耐アルカリ性逆浸透膜を選択することが好ましい。このような耐アルカリ性逆浸透膜としては、例えば、pH 11 まで長期耐久性があるものとして市販されている FILMTEC type FT30 などや、pH 10 まで長期耐久性があるものとして市販されている日東電工 (株) 製の ES20、ES10、NTR759 や、東レ (株) 製の SU700 などのポリアミド系の逆浸透膜などを挙げる事ができる。

20

本態様の純水製造装置における (C) 電気脱イオン装置には特に制限はなく、公知の電気脱イオン装置を使用することができる。電気脱イオン装置は、薬品再生が不要であり、小型で大容量を有するために、経済的にホウ素含有水を処理して純水を製造することができる。

30

本態様の純水製造装置においては、逆浸透膜装置への供給水に水酸化ナトリウムなどを添加してアルカリ性とすることにより、逆浸透膜装置の透過水すなわち電気脱イオン装置への供給水も、水酸化ナトリウムなどを主成分として含有してアルカリ性となるので、水酸化ナトリウムなどのアルカリを有効に利用することができる。電気脱イオン装置に、通常に通水条件である中性のホウ素含有水を通水した場合には、ホウ素の除去率は 70% 程度であるが、本発明者は、電気脱イオン装置への供給水の pH をアルカリ条件にすることにより、ホウ素除去率を高めることができることを見いだしたものである。

本態様の純水製造装置によれば、耐アルカリ性逆浸透膜装置において、原水であるホウ素含有水中のホウ素の 95% 以上を除去し、さらに、逆浸透膜装置の透過水を電気脱イオン装置に通水することにより、原水であるホウ素含有水中のホウ素の 99% 以上を除去することができる。

40

【0007】

図 1 (b) は、本発明の純水製造装置の他の態様の工程系統図である。本態様の純水製造装置は、(D) ホウ素含有水が通水される逆浸透膜装置 11、(E) 逆浸透膜装置の透過水にアルカリを添加して pH を 9.2 以上に調整するアルカリ添加装置 12、(F) pH の調整された逆浸透膜装置の透過水が通水される電気脱イオン装置 13 を有する。本態様の純水製造装置によれば、電気脱イオン装置の前段に逆浸透膜装置が設けられているので、カルシウムイオンなどが除去される。従って、その透過水を高 pH としても、電気脱イオン装置でのスケール生成が防止できる。また、逆浸透膜装置の前段に、強酸性イオン交換樹脂を含むイ

50

オン交換装置 14 と膜脱気装置 15 を設けて、原水中のカルシウムイオンと炭酸を除去し、逆浸透膜装置における炭酸カルシウムスケールの発生を防止することが好ましいが、逆浸透膜装置の前段で高pHとしないので、カルシウムスケールによる膜の障害は生じにくい。従って、イオン交換装置と膜脱気装置による前処理は省略してもよい。また、電気脱イオン装置の後段に非再生型イオン交換装置 16 を設けて、電気脱イオン装置で除去しきれなかった微量の不純物を除去することができる。

本態様の純水製造装置における(D)逆浸透膜には特に制限はなく、例えば、酢酸セルロース系逆浸透膜、ポリアミド系逆浸透膜、ポリエチレンイミン系逆浸透膜、ポリエチレンオキシド系逆浸透膜などを挙げることができる。本態様の純水製造装置においては、逆浸透膜装置へ通水する水のpHを中性に近い7.5程度とするので、逆浸透膜装置におけるホウ素の除去率は高くないが、耐アルカリ性逆浸透膜でなく通常の逆浸透膜を使用することができる。

10

本態様の純水製造装置における(E)アルカリ添加装置には特に制限はなく、例えば、水酸化ナトリウムなどのアルカリ水溶液を添加する装置や、強塩基性イオン交換樹脂を含むイオン交換装置、あるいはその両方を設置することができる。アルカリ水溶液を添加する装置としては、例えば、攪拌機つきのpH調整槽を設けたり、通水ラインにアルカリ水溶液注入口を設け、その下流側にスタチックミキサーなどを設置することなどができる。アルカリ添加装置は、ホウ素含有水にアルカリを添加して、pHをホウ酸の $pK_{a9.2}$ (25)以上、より好ましくはpHを10以上に調整し得るものである。図1(b)に示す態様の装置においては、電気脱イオン装置の入口にpHセンサー17を設け、制御器18を通じて信号を薬注ポンプ19に送り、アルカリ貯槽20からのアルカリ注入量を制御する。

20

本態様の純水製造装置における(F)電気脱イオン装置には特に制限はなく、公知の電気脱イオン装置を使用することができる。電気脱イオン装置は、薬品再生が不要であり、小型で大容量を有するために、経済的にホウ素含有水を処理して純水を製造することができる。

本態様の純水製造装置によれば、逆浸透膜装置におけるホウ素の除去率は40%程度であるが、逆浸透膜装置の透過水のpHを9.2以上に調整して、さらに電気脱イオン装置に通水することにより、原水であるホウ素含有水中のホウ素の95%以上を除去することができる。

本発明の純水製造装置によれば、電気脱イオン装置において、水中のホウ素を低濃度まで除去し、後段の非再生型イオン交換装置の負荷を軽減して、その寿命を延長することができる。また、耐アルカリ性逆浸透膜装置を用い、その前段にpHを調整するためのアルカリ添加装置を設ける態様においては、逆浸透膜装置への供給水をアルカリ性にするにより、逆浸透膜装置の透過水すなわち電気脱イオン装置への供給水も同時にアルカリ性とすることができ、アルカリを有効に利用するとともに、高いホウ素除去率を達成することができる。

30

【0008】

【実施例】

以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

40

実施例 1

図1(a)に示す純水製造装置を用いて、純水の製造を行った。

水道水を2トン/hrの速度でH型強酸性イオン交換樹脂塔に通水したのち、気相側を減圧にした膜脱気装置に通水して、水中の炭酸を除去した。次に、炭酸を除去した水に水酸化ナトリウム水溶液を添加してpHを10.0に調整し、耐アルカリ性逆浸透膜[FILMTEC type FT30]装置に通水した。耐アルカリ性逆浸透膜装置入口の水のホウ素濃度は30ppbであり、耐アルカリ性逆浸透膜装置出口の水のホウ素濃度は1ppbであった。

耐アルカリ性逆浸透膜装置の透過水は、次いで電気脱イオン装置に通水した。電気脱イオン装置入口の水のpHは9.5であり、電気脱イオン装置出口の水のホウ素濃度は0.1

50

ppbであった。電気脱イオン装置から流出する水は、さらに非再生型イオン交換装置に通水して純水1.8トン/hrを得た。

実施例2

図1(b)に示す純水製造装置を用いて、純水の製造を行った。

水道水を2トン/hrの速度でH型強酸性イオン交換樹脂塔に通水したのち、気相側を減圧にした膜脱気装置に通水して、水中の炭酸を除去した。次に、炭酸を除去した水に水酸化ナトリウム水溶液を添加してpHを7.5に調整し、逆浸透膜〔日東電工(株)、ES20〕装置に通水した。逆浸透膜装置入口の水のホウ素濃度は30ppbであり、逆浸透膜装置出口の水のホウ素濃度は18ppbであった。

さらに、逆浸透膜装置の透過水に水酸化ナトリウム水溶液を添加してpHを10.0に調整し、電気脱イオン装置に通水した。電気脱イオン装置出口の水のホウ素濃度は、0.9ppbであった。電気脱イオン装置から流出する水は、さらに非再生型イオン交換装置に通水して純水1.8トン/hrを得た。

比較例1

逆浸透膜装置の透過水への水酸化ナトリウム水溶液の添加によるpH調整を行わないこと以外は、実施例2と同じ操作を繰り返した。

電気脱イオン装置入口の水のホウ素濃度は18ppbであり、pHは7.2であった。また、電気脱イオン装置出口の水のホウ素濃度は5.8ppbであった。

実施例1～2及び比較例1の結果を、第1表に示す。

【0009】

【表1】

10

20

第1表

	逆浸透膜装置 入口ホウ素濃度 (ppb)	逆浸透膜装置 出口ホウ素濃度 (ppb)	電気脱イオン装置 入口pH	電気脱イオン装置 出口ホウ素濃度 (ppb)	ホウ素除去率 (%)
実施例1	30	1	9.5	0.1	99.7
実施例2	30	18	10.0	0.9	97.0
比較例1	30	18	7.2	5.8	80.7

【0010】

第1表に見られるように、逆浸透膜装置入口の水に対する電気脱イオン装置出口の水のホウ素除去率は、耐アルカリ性逆浸透膜装置入口で水のpHを10.0に調整した実施例1では99.7%、電気脱イオン装置入口で水のpHを10.0に調整した実施例2では97.0%であるのに対して、水のpHを10.0に調整しなかった比較例1では80.7%にとどまっている。この結果から、水にアルカリを添加してpHを9.2以上に調整するアルカリ添加装置を備えた本発明の純水製造装置により、ホウ素除去率の高い純水が得られることが分かる。特に、耐アルカリ性逆浸透膜装置を用い、アルカリ添加装置を逆浸透膜装置の前段に設けた純水製造装置において、非常に高いホウ素除去率が達成されてい

10

20

30

40

50

る。

【 0 0 1 1 】

【 発明の効果 】

本発明の純水製造装置によれば、電気脱イオン装置において、水中のホウ素を低濃度まで除去し、後段の非再生型イオン交換装置の負荷を軽減し、その寿命を延ばすことができる。また、耐アルカリ性逆浸透膜装置を用い、その前段にpHを調整するためのアルカリ添加装置を設けて、逆浸透膜装置への供給水をアルカリ性により、逆浸透膜装置の透過水すなわち電気脱イオン装置への供給水も同時にアルカリ性とすることができ、アルカリを有効に利用するとともに、高いホウ素除去率を達成することができる。

【 図面の簡単な説明 】

10

【 図 1 】 図 1 は、本発明の純水製造装置の工程系統図である。

【 符号の説明 】

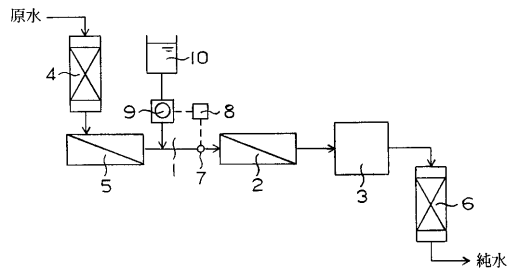
- 1 アルカリ添加装置
- 2 耐アルカリ性逆浸透膜装置
- 3 電気脱イオン装置
- 4 強酸性イオン交換樹脂を含むイオン交換装置
- 5 膜脱気装置
- 6 非再生型イオン交換装置
- 7 pHセンサー
- 8 制御器
- 9 薬注ポンプ
- 10 アルカリ貯槽
- 11 逆浸透膜装置
- 12 アルカリ添加装置
- 13 電気脱イオン装置
- 14 強酸性イオン交換樹脂を含むイオン交換装置
- 15 膜脱気装置
- 16 非再生型イオン交換装置
- 17 pHセンサー
- 18 制御器
- 19 薬注ポンプ
- 20 アルカリ貯槽

20

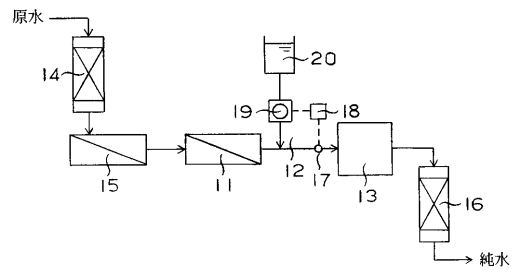
30

【 図 1 】

(a)



(b)



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C02F 1/44

B01D 61/48