



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2016-0054493  
 (43) 공개일자 2016년05월16일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 B01J 47/04 (2006.01) B01J 43/00 (2006.01)  
 B01J 47/02 (2006.01) C01B 15/013 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
 B01J 47/04 (2013.01)  
 B01J 43/00 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7007153
- (22) 출원일자(국제) 2014년11월14일  
 심사청구일자 2016년04월12일
- (85) 번역문제출일자 2016년03월17일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2014/080208
- (87) 국제공개번호 WO 2015/098348  
 국제공개일자 2015년07월02일
- (30) 우선권주장  
 JP-P-2013-269171 2013년12월26일 일본(JP)  
 (뒷면에 계속)

- (71) 출원인  
 오르가노 코포레이션  
 일본국 도쿄도 고토구 신스나 1초메 2반 8고
- (72) 발명자  
 타카하시 카즈시게  
 일본국 도쿄도 고토구 신스나 1초메 2반 8고 오르  
 가노 코포레이션 내  
 이토 미와  
 일본국 도쿄도 고토구 신스나 1초메 2반 8고 오르  
 가노 코포레이션 내
- (74) 대리인  
 특허법인아주

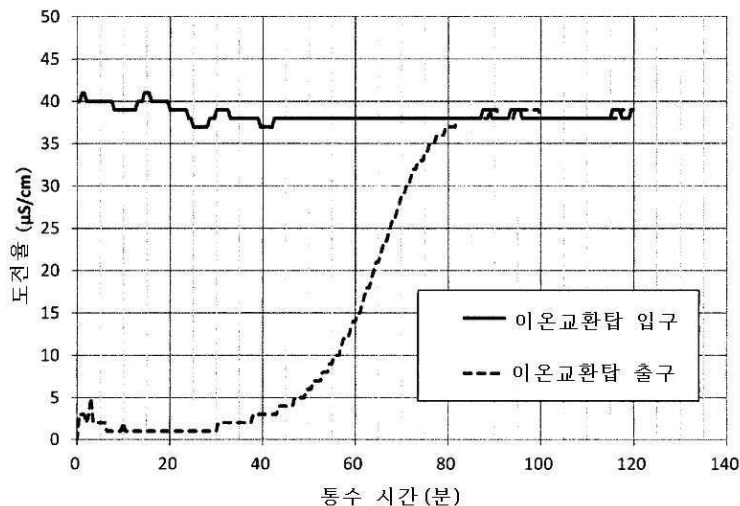
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 음이온 교환체, 음이온 교환체와 양이온 교환체의 혼합물, 음이온 교환체와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상, 그들의 제조 방법, 및 과산화수소의 정제 방법

**(57) 요약**

음이온 교환체(B)와 양이온 교환체의 혼합물에, 순수 또는 초순수에 탄산 가스를 용해시켜서 얻어지는 이산화탄소 용해수를 접촉시킴으로써, 상기 음이온 교환체(B)를, 중탄산 이온형 또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형을 가진 음이온 교환체(A)로 변환시켜서, 상기 음이온 교환체(A)와 상기 양이온 교환체의 혼합물을 얻는 음이온 교환체 변환 공정(1)을 포함하는 것을 특징으로 하는 음이온 교환체와 양이온 교환체의 혼합물의 제조 방법. 본 발명에 따르면, 음이온 교환체와 양이온 교환체의 혼합물 중의 음이온 교환체를, 혼합물의 상태인 채로, 중탄산 이온형 또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형으로 변환시킬 수 있다.

**대표도 - 도2**



(52) CPC특허분류

*B01J 47/02* (2013.01)

*C01B 15/0135* (2013.01)

(30) 우선권주장

JP-P-2013-269172 2013년12월26일 일본(JP)

JP-P-2013-269173 2013년12월26일 일본(JP)

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

음이온 교환체(A)와 양이온 교환체의 혼합물로서,

상기 음이온 교환체(A)가, 중탄산 이온형(-HCO<sub>3</sub>)을 가진 음이온 교환체, 또는 중탄산 이온형(-HCO<sub>3</sub>)과 탄산 이온형(-CO<sub>3</sub>)을 가진 음이온 교환체인 것을 특징으로 하는 음이온 교환체와 양이온 교환체의 혼합물.

**청구항 2**

음이온 교환체(B)와 양이온 교환체의 혼합물에, 순수 또는 초순수에 탄산 가스를 용해시켜서 얻어지는 이산화탄소 용해수를 접촉시킴으로써, 상기 음이온 교환체(B)를, 중탄산 이온형 또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형을 가진 음이온 교환체(A)로 변환시켜서, 상기 음이온 교환체(A)와 상기 양이온 교환체의 혼합물을 얻는 음이온 교환체 변환 공정(1)을 행하여 얻어진 것을 특징으로 하는 음이온 교환체와 양이온 교환체의 혼합물.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 음이온 교환체(A)가, 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 교환 용량의 합계에 대한 중탄산 이온형의 교환 용량의 비율이 70당량% 이상인 음이온 교환체인 것을 특징으로 하는 음이온 교환체와 양이온 교환체의 혼합물.

**청구항 4**

이온 교환탑에 충전되어 있는 음이온 교환체(A)와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상(mixed bed)으로서,

상기 음이온 교환체(A)가, 중탄산 이온형(-HCO<sub>3</sub>)을 가진 음이온 교환체, 또는 중탄산 이온형(-HCO<sub>3</sub>)과 탄산 이온형(-CO<sub>3</sub>)을 가진 음이온 교환체인 것을 특징으로 하는 음이온 교환체와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상.

**청구항 5**

제4항에 있어서, 상기 음이온 교환체(A)가, 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 교환 용량의 합계에 대한 중탄산 이온형의 교환 용량의 비율이 70당량% 이상인 음이온 교환체인 것을 특징으로 하는 음이온 교환체와 양이온 교환체의 혼합상.

**청구항 6**

음이온 교환체(B)와 양이온 교환체의 혼합물에, 순수 또는 초순수에 탄산 가스를 용해시켜서 얻어지는 이산화탄소 용해수를 접촉시킴으로써, 상기 음이온 교환체(B)를, 중탄산 이온형 또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형을 가진 음이온 교환체(A)로 변환시켜서, 상기 음이온 교환체(A)와 상기 양이온 교환체의 혼합물을 얻는 음이온 교환체 변환 공정(1)을 포함하는 것을 특징으로 하는 음이온 교환체와 양이온 교환체의 혼합물의 제조 방법.

**청구항 7**

제6항에 있어서, 상기 음이온 교환체(A)가, 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 교환 용량의 합계에 대한 중탄산 이온형의 교환 용량의 비율이 70당량% 이상인 음이온 교환체인 것을 특징으로 하는 음이온 교환체와 양이온 교환체의 혼합물의 제조 방법.

**청구항 8**

제6항 또는 제7항에 있어서, 상기 음이온 교환체 변환 공정(1)에 있어서, 상기 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체의 혼합물에 접촉시키기 전의 이산화탄소 용해수의 도전율에 대한 상기 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체의 혼합물에 접촉시킨 후의 이산화탄소 용해수의 도전율의 비율((접촉 후의 도전율/접촉 전의 도전율)×100)이, 90% 이상이 될 때까지, 상기 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체의 혼합물에 상기 이산화탄소 용해수를 접촉시키

는 것을 특징으로 하는 음이온 교환체와 양이온 교환체의 혼합물의 제조 방법.

**청구항 9**

이온 교환탑에 충전되어 있는 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상에, 순수 또는 초순수에 탄산 가스를 용해시켜서 얻어지는 이산화탄소 용해수를 접촉시킴으로써, 상기 음이온 교환체(B)를, 중탄산 이온형 또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형을 가진 음이온 교환체(A)로 변환시켜서, 상기 음이온 교환체(A)와 상기 양이온 교환체로 이루어진 혼합상을 얻는 음이온 교환체 변환 공정(2)를 포함하는 것을 특징으로 하는 음이온 교환체와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상의 제조 방법.

**청구항 10**

제9항에 있어서, 상기 음이온 교환체(A)가, 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 교환 용량의 합계에 대한 중탄산 이온형의 교환 용량의 비율이 70당량% 이상인 음이온 교환체인 것을 특징으로 하는 음이온 교환체와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상의 제조 방법.

**청구항 11**

제9항 또는 제10항에 있어서, 상기 음이온 교환체 변환 공정(2)에 있어서, 상기 이온 교환탑의 입구의 이산화탄소 용해수의 도전율에 대한 상기 이온 교환탑의 출구의 이산화탄소 용해수의 도전율의 비율((출구 도전율/입구 도전율)×100)이, 90% 이상이 될 때까지, 상기 이온 교환탑에 상기 이산화탄소 용해수의 공급을 행하는 것을 특징으로 하는 음이온 교환체와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상의 제조 방법.

**청구항 12**

이온 교환탑에 충전되어 있는 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상에, 순수 또는 초순수에 탄산 가스를 용해시켜서 얻어지는 이산화탄소 용해수를 접촉시킴으로써, 상기 음이온 교환체(B)를, 중탄산 이온형 또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형을 가진 음이온 교환체(A)로 변환시켜서, 상기 음이온 교환체(A)와 상기 양이온 교환체로 이루어진 혼합상을 얻는 음이온 교환체 변환 공정(2)와,  
상기 이온 교환탑에, 조질의 과산화수소수를 공급하여, 상기 음이온 교환체(A)와 상기 양이온 교환체로 이루어진 혼합상에 상기 조질의 과산화수소수를 접촉시킴으로써, 정제 과산화수소수를 얻는 과산화수소수 정제 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 과산화수소수의 정제 방법.

**청구항 13**

제12항에 있어서, 상기 음이온 교환체 변환 공정(2)에 있어서, 상기 이온 교환탑의 입구의 이산화탄소 용해수의 도전율에 대한 상기 이온 교환탑의 출구의 이산화탄소 용해수의 도전율의 비율((출구 도전율/입구 도전율)×100)이, 90% 이상이 될 때까지, 상기 이온 교환탑에 상기 이산화탄소 용해수의 공급을 행하는 것을 특징으로 하는 과산화수소수의 정제 방법.

**청구항 14**

중탄산 이온형(-HCO<sub>3</sub>)을 가진 음이온 교환체, 또는 중탄산 이온형(-HCO<sub>3</sub>)과 탄산 이온형(-CO<sub>3</sub>)을 가진 음이온 교환체인 것을 특징으로 하는 음이온 교환체.

**청구항 15**

OH형 음이온 교환체에, 순수 또는 초순수에 탄산 가스를 용해시켜서 얻어지는 이산화탄소 용해수를 접촉시켜서 얻어지는 음이온 교환체.

**청구항 16**

제14항 또는 제15항에 있어서, 상기 음이온 교환체 중, 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 교환 용량의 합계에 대한 중탄산 이온형의 교환 용량의 비율이 70당량% 이상인 것을 특징으로 하는 음이온 교환체.

**청구항 17**

음이온 교환체(B)에, 순수 또는 초순수에 탄산 가스를 용해시켜서 얻어지는 이산화탄소 용해수를 접촉시킴으로

써, 상기 음이온 교환체(B)를, 중탄산 이온형 또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형을 가진 음이온 교환체(A)로 변환시켜서, 상기 음이온 교환체(A)를 얻는 음이온 교환체 변환 공정(3)을 포함하는 것을 특징으로 하는 음이온 교환체의 제조 방법.

**청구항 18**

제17항에 있어서, 상기 음이온 교환체(A)가, 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 교환 용량의 합계에 대한 중탄산 이온형의 교환 용량의 비율이 70당량% 이상인 것을 특징으로 하는 음이온 교환체의 제조 방법.

**청구항 19**

제17항 또는 제18항에 있어서, 상기 음이온 교환체 변환 공정(3)에 있어서, 상기 음이온 교환체(B)에 접촉시키기 전의 이산화탄소 용해수의 도전율에 대한 상기 음이온 교환체(B)에 접촉시킨 후의 이산화탄소 용해수의 도전율의 비율((접촉 후의 도전율/접촉 전의 도전율)×100)이, 90% 이상이 될 때까지, 상기 음이온 교환체(B)에 상기 이산화탄소 용해수를 접촉시키는 것을 특징으로 하는 음이온 교환체의 제조 방법.

**청구항 20**

이온 교환탑에 충전되어 있는 음이온 교환체(B)에, 순수 또는 초순수에 탄산 가스를 용해시켜서 얻어지는 이산화탄소 용해수를 접촉시킴으로써, 상기 음이온 교환체(B)를, 중탄산 이온형 또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형을 가진 음이온 교환체(A)로 변환하는 음이온 교환체 변환 공정(4)와,

상기 이온 교환탑에, 조질의 과산화수소수를 공급하여, 상기 음이온 교환체(A)에 상기 조질의 과산화수소수를 접촉시킴으로써, 정제 과산화수소수를 얻는 과산화수소수 정제 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 과산화수소수의 정제 방법.

**청구항 21**

제20항에 있어서, 상기 음이온 교환체 변환 공정(4)와 상기 과산화수소수 정제 공정을, 교대로 반복하는 것을 특징으로 하는 과산화수소수의 정제 방법.

**청구항 22**

제20항 또는 제21항에 있어서, 상기 음이온 교환체 변환 공정(4)에 있어서, 상기 이온 교환탑의 입구의 이산화탄소 용해수의 도전율에 대한 상기 이온 교환탑의 출구의 이산화탄소 용해수의 도전율의 비율((출구 도전율/입구 도전율)×100)이, 90% 이상이 될 때까지, 상기 이온 교환탑에 상기 이산화탄소 용해수의 공급을 행하는 것을 특징으로 하는 과산화수소수의 정제 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 음이온 교환체, 음이온 교환체와 양이온 교환체의 혼합물, 음이온 교환체와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상(mixed bed) 및 그들의 제조 방법, 그리고 과산화수소수의 정제 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 과산화수소수는, 종이나 펄프의 표백이나, 공업용 산화제, 배수 처리용, 반도체의 제조 공정에 있어서의 세정제로서, 폭넓은 분야에서 이용되고 있다. 그 중에서도, 반도체 제조 공정에 있어서의 습식 세정의 분야에 있어서, 입자상 오염을 제거하는 암모니아-과산화수소수(RCA:SC-1) 세정이나, 금속오염을 이온화시켜 제거하는 염산-과산화수소수(RCA:SC-2) 세정 등에 있어서, 과산화수소수는 다량으로 이용되고 있다.

[0003] 이러한 오염의 제거를 행하기 위한 초순수 및 시약에는, 고순도화가 요구되고 있고, 과산화수소수에 있어서도, 각종 불순물을 최대한 저감시킨 품질이 요구되고 있다. 특히, 철, 알루미늄, 나트륨, 칼슘, 마그네슘 등의 금속 성분이 존재하면, 반도체의 수율을 저하시키는 원인이 되는 것이 지적되어 있다.

[0004] 과산화수소수 중의 불순물을 저감시키는 방법으로서, 이온교환 수지를 이용한 방법이나, 역침투막을 이용한 방법이 제안되어 있다. 이온교환 수지를 이용할 경우, 음이온 교환 수지를 OH형의 상태로 이용하면, 과산화수소수의 분해 반응이 진행되어 발열이 생기거나, 산소 가스가 발생하므로, 위험해서 안전한 운전을 할 수 없는 점으

로부터, 미리 탄산 이온형이나 중탄산 이온형으로 조정한 후에, 이용되고 있다.

- [0005] 특허문헌 1에는, 혼상형 이온교환 수지 + 흡착제 장치 + 혼상형 이온교환 수지를 이용함으로써, 과산화수소수 중의 메탈 농도가 0.1ppb 이하, 또한, 전체 유기탄소의 농도가 10ppm 이하인 고순도의 과산화수소수가 얻어지는 것이 기재되어 있다.
- [0006] 특허문헌 2에는, 수소형 양이온 교환 수지 + 불소 이온형 이온교환 수지 + 탄산 이온형 또는 탄산수소 이온형 음이온 교환 수지 + 수소형 양이온 교환 수지의 순서로 접촉시킴으로써, 과산화수소수를 고순도로 정제할 수 있는 것이 기재되어 있다.
- [0007] 특허문헌 3에는, 이온교환 수지를 미리 각 금속 성분 농도가 0.1중량ppb 이하인 고순도 광산수용액과 접촉시키고, 또한 각 금속 성분 농도가 0.1중량ppb 이하인 초순수와 접촉시킴으로써, 고순도의 과산화수소수가 얻어지는 것이 기재되어 있다.
- [0008] 특허문헌 4에는, 조질의 과산화수소수를 탄산 암모늄을 이용해서 탄산형으로 한 음이온 교환 수지 또는 중탄산 암모늄을 이용해서 중탄산형으로 한 음이온 교환 수지와 접촉시키는 방법이 기재되어 있다.
- [0009] 특허문헌 5에는, 폴리아마이드계 또는 폴리비닐알코올계의 복합막으로부터 이루어진 역침투막을 이용하는 정제 과산화수소수의 제조 방법이 기재되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0010] (특허문헌 0001) JP 3715371 B
- (특허문헌 0002) JP 4056695 B
- (특허문헌 0003) JP 3171058 B
- (특허문헌 0004) JP 3608211 B
- (특허문헌 0005) JP 2011-68533 A

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0011] 특허문헌 1 내지 3에서는, 음이온 교환 수지를 중탄산 이온형을 가진 음이온 교환 수지로 할 경우, 탄산염 또는 탄산수소염 수용액이 일반적으로 이용되고 있다. 그러나, 음이온 교환 수지와 양이온 교환 수지의 혼합물이나, 음이온 교환 수지와 양이온 교환 수지로 이루어진 혼합상인 경우에는, 양이온 교환 수지가 존재하므로, 음이온 교환 수지를 중탄산 이온형을 가진 음이온 교환 수지로 하기 위하여, 탄산염 또는 탄산수소염 수용액을 이용할 수 없다. 양이온 교환 수지의 양이온이, 탄산염 또는 탄산수소염 양이온으로 교환되어 버리기 때문이다.
- [0012] 특허문헌 4에서는, 음이온 교환 수지를 탄산 이온형 또는 중탄산 이온형으로 하는데 탄산 암모늄 또는 중탄산 암모늄을 이용하고 있지만, 상기와 마찬가지로, 음이온 교환 수지와 양이온 교환 수지의 혼합물이나, 음이온 교환 수지와 양이온 교환 수지로 이루어진 혼합상인 경우에는, 양이온 교환 수지의 양이온이 암모늄 이온으로 교환되어 버린다. 또한, 미리 음이온 교환 수지만을 수지탑에 충전하여 탄산형 또는 중탄산형으로 하고, 계속해서 양이온 교환 수지와 혼합하는 것에서는, 작업성이 나쁘고, 또한, 작업 시 불순물이 오염될 가능성이 있다.
- [0013] 또한, 특허문헌 1 내지 3에서는, 음이온 교환 수지를 탄산 이온형 또는 중탄산 이온형으로 할 경우에, 염 농도는 5 내지 15중량%로 매우 고농도의 탄산염 또는 탄산수소염 수용액이 이용되는 것이 일반적이기 때문에, 과산화수소수 중의 불순물을 제거하여 고농도로 정제했음에도 불구하고, 고농도의 염을 포함하는 수용액을 이온 교환체에 접촉시키므로, 재생 후 충분히 수세를 행해도 과산화수소수와 접촉시킴으로써 나트륨 등의 이온이 수지로부터 용출되게 된다. 또한, 수세에 사용하는 순수 또는 초순수도 다량 필요로 된다.
- [0014] 특허문헌 5에서는, 역침투막을 이용한 방법이 제안되어 있지만, 고농도의 과산화수소수에 상시 접촉시킴으로써, 막이 열화되고, 저지율이 저하된다는 문제가 있다.

- [0015] 특허문헌 4에서는, 상기 문제를 해결하기 위하여, 탄산 암모늄 또는 중탄산 암모늄을 이용하고 있지만, 어느 쪽의 약품에 있어서도, 불순물인 금속류 등의 명확한 규격값이 정해져 있지 않고, 또한, 일부의 금속종에서 규격값이 있었다고 해도, 그 농도가 높다는 문제점이 있다. 또, 폐액이 배출되므로, 그 처리도 필요해진다.
- [0016] 그리고, 과산화수소수 이외에도, 음이온 교환 수지를 이용해서 각종 기능수의 정제가 행해지고 있다. 또한, 음이온 교환 수지는, 다양한 용도에 사용 가능하기 때문에, 종래에 없는 신규한 음이온 교환체나, 종래에 없는 신규한 음이온 교환체와 양이온 교환체의 혼합물 또는 혼합상이 잠재적으로 요구되고 있다.
- [0017] 따라서, 본 발명은, 음이온 교환체와 양이온 교환체의 혼합물, 또는 음이온 교환체와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상 중의 음이온 교환체를, 혼합물 또는 혼합상의 상태인 채로, 중탄산 이온형 또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형을 가진 음이온 교환체로 변환시킬 수 있는 음이온 교환체와 양이온 교환체의 혼합물의 제조 방법, 그리고 음이온 교환체와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상의 제조 방법을 제공하는 것에 있다.
- [0018] 또, 본 발명은, 과산화수소수 및 기타 음이온 교환체를 이용해서 정제되는 물, 수용액 또는 유기 용매의 정제 성능이 높은 음이온 교환체, 그러한 음이온 교환체와 양이온 교환체와의 혼합물 또는 혼합상, 그리고 그들의 제조 방법을 제공하는 것에 있다.
- [0019] 또한, 본 발명은, 효율적인 과산화수소수의 정제 방법을 제공하는 것에 있다.

**과제의 해결 수단**

- [0020] 이러한 상기 과제는 이하의 본 발명에 의해서 해결된다. 즉,
- [0021] (1) 음이온 교환체(A)와 양이온 교환체의 혼합물로서,
- [0022] 상기 음이온 교환체(A)가, 중탄산 이온형(-HCO<sub>3</sub>)을 가진 음이온 교환체, 또는 중탄산 이온형(-HCO<sub>3</sub>)과 탄산 이온형(-CO<sub>3</sub>)을 가진 음이온 교환체인 것을 특징으로 하는 음이온 교환체와 양이온 교환체의 혼합물.
- [0023] (2) 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체의 혼합물에, 순수 또는 초순수에 탄산 가스를 용해시켜서 얻어지는 이산화탄소 용해수를 접촉시킴으로써, 상기 음이온 교환체(B)를, 중탄산 이온형 또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형을 가진 음이온 교환체(A)로 변환시켜서, 상기 음이온 교환체(A)와 상기 양이온 교환체의 혼합물을 얻는 음이온 교환체 변환 공정(1)을 행하여 얻어진 것을 특징으로 하는 음이온 교환체와 양이온 교환체의 혼합물.
- [0024] (3) 상기 음이온 교환체(A)가, 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 교환 용량의 합계에 대한 중탄산 이온형의 교환 용량의 비율이 70당량% 이상인 음이온 교환체인 것을 특징으로 하는 (1) 또는 (2) 중 어느 한쪽의 음이온 교환체와 양이온 교환체의 혼합물.
- [0025] (4) 이온 교환탑에 충전되어 있는 음이온 교환체(A)와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상으로서,
- [0026] 상기 음이온 교환체(A)가, 중탄산 이온형(-HCO<sub>3</sub>)을 가진 음이온 교환체, 또는 중탄산 이온형(-HCO<sub>3</sub>)과 탄산 이온형(-CO<sub>3</sub>)을 가진 음이온 교환체인 것을 특징으로 하는 음이온 교환체와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상.
- [0027] (5) 상기 음이온 교환체(A)가, 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 교환 용량의 합계에 대한 중탄산 이온형의 교환 용량의 비율이 70당량% 이상인 음이온 교환체인 것을 특징으로 하는 (4)의 음이온 교환체와 양이온 교환체의 혼합상.
- [0028] (6) 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체의 혼합물에, 순수 또는 초순수에 탄산 가스를 용해시켜서 얻어지는 이산화탄소 용해수를 접촉시킴으로써, 상기 음이온 교환체(B)를, 중탄산 이온형 또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형을 가진 음이온 교환체(A)로 변환시켜서, 상기 음이온 교환체(A)와 상기 양이온 교환체의 혼합물을 얻는 음이온 교환체 변환 공정(1)을 포함하는 것을 특징으로 하는 음이온 교환체와 양이온 교환체의 혼합물의 제조 방법.
- [0029] (7) 상기 음이온 교환체(A)가, 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 교환 용량의 합계에 대한 중탄산 이온형의 교환 용량의 비율이 70당량% 이상인 음이온 교환체인 것을 특징으로 하는 (6)의 음이온 교환체와 양이온 교환체의 혼합물의 제조 방법.
- [0030] (8) 상기 음이온 교환체 변환 공정(1)에 있어서, 상기 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체의 혼합물에 접촉시키기 전의 이산화탄소 용해수의 도전율에 대한 상기 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체의 혼합물에 접촉시킨 후의 이산화탄소 용해수의 도전율의 비율((접촉 후의 도전율/접촉 전의 도전율)×100)이, 90% 이상이 될 때까지, 상



기 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체의 혼합물에 상기 이산화탄소 용해수를 접촉시키는 것을 특징으로 하는 (6) 또는 (7)의 음이온 교환체와 양이온 교환체의 혼합물의 제조 방법.

- [0031] (9) 이온 교환탑에 충전되어 있는 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상에, 순수 또는 초순수에 탄산 가스를 용해시켜서 얻어지는 이산화탄소 용해수를 접촉시킴으로써, 상기 음이온 교환체(B)를, 중탄산 이온형 또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형을 가진 음이온 교환체(A)로 변환시켜서, 상기 음이온 교환체(A)와 상기 양이온 교환체로 이루어진 혼합상을 얻는 음이온 교환체 변환 공정(2)를 포함하는 것을 특징으로 하는 음이온 교환체와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상의 제조 방법.
- [0032] (10) 상기 음이온 교환체(A)가, 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 교환 용량의 합계에 대한 중탄산 이온형의 교환 용량의 비율이 70당량% 이상인 음이온 교환체인 것을 특징으로 하는 (9)의 음이온 교환체와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상의 제조 방법.
- [0033] (11) 상기 음이온 교환체 변환 공정(2)에 있어서, 상기 이온 교환탑의 입구의 이산화탄소 용해수의 도전율에 대한 상기 이온 교환탑의 출구의 이산화탄소 용해수의 도전율의 비율( $(\text{출구 도전율}/\text{입구 도전율}) \times 100$ )이, 90% 이상이 될 때까지, 상기 이온 교환탑에 상기 이산화탄소 용해수의 공급을 행하는 것을 특징으로 하는 (9) 또는 (10)의 음이온 교환체와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상의 제조 방법.
- [0034] (12) 이온 교환탑에 충전되어 있는 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상에, 순수 또는 초순수에 탄산 가스를 용해시켜서 얻어지는 이산화탄소 용해수를 접촉시킴으로써, 상기 음이온 교환체(B)를, 중탄산 이온형 또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형을 가진 음이온 교환체(A)로 변환시켜서, 상기 음이온 교환체(A)와 상기 양이온 교환체로 이루어진 혼합상을 얻는 음이온 교환체 변환 공정(2)와,
- [0035] 상기 이온 교환탑에, 조질의 과산화수소수를 공급하여, 상기 음이온 교환체(A)와 상기 양이온 교환체로 이루어진 혼합상에 상기 조질의 과산화수소수를 접촉시킴으로써, 정제 과산화수소수를 얻는 과산화수소수 정제 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 과산화수소수의 정제 방법.
- [0036] (13) 상기 음이온 교환체 변환 공정(2)에 있어서, 상기 이온 교환탑의 입구의 이산화탄소 용해수의 도전율에 대한 상기 이온 교환탑의 출구의 이산화탄소 용해수의 도전율의 비율( $(\text{출구 도전율}/\text{입구 도전율}) \times 100$ )이, 90% 이상이 될 때까지, 상기 이온 교환탑에 상기 이산화탄소 용해수의 공급을 행하는 것을 특징으로 하는 (12)의 과산화수소수의 정제 방법.
- [0037] (14) 중탄산 이온형( $\text{-HCO}_3$ )을 가진 음이온 교환체, 또는 중탄산 이온형( $\text{-HCO}_3$ )과 탄산 이온형( $\text{-CO}_3$ )을 가진 음이온 교환체인 것을 특징으로 하는 음이온 교환체.
- [0038] (15) A형 음이온 교환체에, 순수 또는 초순수에 탄산 가스를 용해시켜서 얻어지는 이산화탄소 용해수를 접촉시켜서 얻어지는 음이온 교환체.
- [0039] (16) 상기 음이온 교환체 중, 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 교환 용량의 합계에 대한 중탄산 이온형의 교환 용량의 비율이 70당량% 이상인 것을 특징으로 하는 (14) 또는 (15)의 음이온 교환체.
- [0040] (17) 음이온 교환체(B)에, 순수 또는 초순수에 탄산 가스를 용해시켜서 얻어지는 이산화탄소 용해수를 접촉시킴으로써, 상기 음이온 교환체(B)를, 중탄산 이온형 또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형을 가진 음이온 교환체(A)로 변환시켜서, 상기 음이온 교환체(A)를 얻는 음이온 교환체 변환 공정(3)을 포함하는 것을 특징으로 하는 음이온 교환체의 제조 방법.
- [0041] (18) 상기 음이온 교환체(A)가, 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 교환 용량의 합계에 대한 중탄산 이온형의 교환 용량의 비율이 70당량% 이상인 것을 특징으로 하는 (17)의 음이온 교환체의 제조 방법.
- [0042] (19) 상기 음이온 교환체 변환 공정(3)에 있어서, 상기 음이온 교환체(B)에 접촉시키기 전의 이산화탄소 용해수의 도전율에 대한 상기 음이온 교환체(B)에 접촉시킨 후의 이산화탄소 용해수의 도전율의 비율( $(\text{접촉 후의 도전율}/\text{접촉 전의 도전율}) \times 100$ )이, 90% 이상이 될 때까지, 상기 음이온 교환체(B)에 상기 이산화탄소 용해수를 접촉시키는 것을 특징으로 하는 (17) 또는 (18)의 음이온 교환체의 제조 방법.
- [0043] (20) 이온 교환탑에 충전되어 있는 음이온 교환체(B)에, 순수 또는 초순수에 탄산 가스를 용해시켜서 얻어지는 이산화탄소 용해수를 접촉시킴으로써, 상기 음이온 교환체(B)를, 중탄산 이온형 또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형을 가진 음이온 교환체(A)로 변환하는 음이온 교환체 변환 공정(4)와,
- [0044] 상기 이온 교환탑에, 조질의 과산화수소수를 공급하여, 상기 음이온 교환체(A)에 상기 조질의 과산화수소수를



접촉시킴으로써, 정제 과산화수소수를 얻는 과산화수소수 정제 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 과산화수소수의 정제 방법.

[0045] (21) 상기 음이온 교환체 변환 공정(4)와 상기 과산화수소수 정제 공정을, 교대로 반복하는 것을 특징으로 하는 (20)의 과산화수소수의 정제 방법.

[0046] (22) 상기 음이온 교환체 변환 공정(4)에 있어서, 상기 이온 교환탑의 입구의 이산화탄소 용해수의 도전율에 대한 상기 이온 교환탑의 출구의 이산화탄소 용해수의 도전율의 비율((출구 도전율/입구 도전율)×100)이, 90% 이상이 될 때까지, 상기 이온 교환탑에 상기 이산화탄소 용해수의 공급을 행하는 것을 특징으로 하는 (20) 또는 (21)의 과산화수소수의 정제 방법.

**발명의 효과**

[0047] 본 발명에 따르면, 음이온 교환체와 양이온 교환체의 혼합물, 또는 음이온 교환체와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상 중의 음이온 교환체를, 혼합물 또는 혼합상의 상태인 채로, 중탄산 이온형 또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형을 가진 음이온 교환체로 변환시킬 수 있는 음이온 교환체와 양이온 교환체의 혼합물의 제조 방법, 그리고 음이온 교환체와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0048] 또, 본 발명은, 과산화수소수 및 기타 음이온 교환체를 이용해서 정제되는 물, 수용액 또는 유기 용매의 정제 성능이 높은 음이온 교환체, 그러한 음이온 교환체와 양이온 교환체의 혼합물 또는 혼합상, 그리고 그들의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0049] 또한, 본 발명에 따르면, 효율적인 과산화수소수의 정제 방법을 제공할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0050] 도 1은 실시예의 흐름도;

도 2는 실시예에 있어서의 탑입구 및 탑출구의 이산화탄소 용해수의 도전율의 변화를 나타내는 그래프;

도 3은 실시예 및 비교예의 아세트산 제거의 경시 변화를 나타내는 그래프.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0051] 본 발명의 음이온 교환체와 양이온 교환체의 혼합물은, 음이온 교환체(A)와 양이온 교환체의 혼합물로서,

[0052] 상기 음이온 교환체(A)가, 중탄산 이온형(-HCO<sub>3</sub>)을 가진 음이온 교환체, 또는 중탄산 이온형(-HCO<sub>3</sub>)과 탄산 이온형(-CO<sub>3</sub>)을 가진 음이온 교환체인 것을 특징으로 하는 음이온 교환체와 양이온 교환체의 혼합물이다.

[0053] 또, 본 발명의 음이온 교환체와 양이온 교환체의 혼합상은, 이온 교환탑에 충전되어 있는 음이온 교환체(A)와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상으로서,

[0054] 상기 음이온 교환체(A)가, 중탄산 이온형(-HCO<sub>3</sub>)을 가진 음이온 교환체, 또는 중탄산 이온형(-HCO<sub>3</sub>)과 탄산 이온형(-CO<sub>3</sub>)을 가진 음이온 교환체인 것을 특징으로 하는 음이온 교환체와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상이다.

[0055] 본 발명의 음이온 교환체와 양이온 교환체의 혼합물 또는 본 발명의 음이온 교환체와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상에 따른 음이온 교환체(A)는, 중탄산 이온형(-HCO<sub>3</sub>)을 가진 음이온 교환체, 또는 중탄산 이온형(-HCO<sub>3</sub>)과 탄산 이온형(-CO<sub>3</sub>)을 가진 음이온 교환체, 즉, 상대 음이온이 중탄산 이온(-HCO<sub>3</sub> 이온)인 음이온 교환기를 가진 음이온 교환체, 또는 상대 음이온이 중탄산 이온(-HCO<sub>3</sub> 이온)인 음이온 교환기와 상대 음이온이 탄산 이온(-CO<sub>3</sub> 이온)인 음이온 교환기를 가진 음이온 교환체이다. 음이온 교환체(A)는, 기체(基體)가 수지이고, 그 수지에 음이온 교환기가 도입되어 있는 음이온 교환체이며, 스타이렌계의 겔형 또는 MR형의 음이온 교환 수지, 유기 다공질 음이온 교환체이다. 또, 본 명세서 중에서는, 중탄산 이온형(R-HCO<sub>3</sub>), 탄산 이온형(R-CO<sub>3</sub>)으로 표기를 하고 있지만, 실제의 사용 상황에 있어서는, 중탄산 이온형은 R-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>로, 탄산 이온형은 R-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>로 해리되고 있다.

[0056] 본 발명의 음이온 교환체와 양이온 교환체의 혼합물 또는 본 발명의 음이온 교환체와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상에 따른 음이온 교환체(A) 중, 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 교환 용량의 합계에 대한 중탄산 이온형의 교환 용량의 비율((중탄산형 음이온 교환기의 당량수)/(중탄산형의 음이온 교환기의 당량수 + 탄산형 음이온

교환기의 당량수) $\times 100$ )은, 바람직하게는 70당량% 이상, 특히 바람직하게는 75당량% 이상, 보다 바람직하게는 80당량% 이상이다. 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 합계에 대한 중탄산 이온형의 교환 용량의 비율이 상기 범위에 있는 것에 의해, 과산화수소수 및 기타 음이온 교환체를 이용해서 정제되는 물, 수용액 또는 유기 용매의 정제 성능이 높아지는 점에서 바람직하다.

[0057] 본 발명의 음이온 교환체와 양이온 교환체의 혼합물 또는 본 발명의 음이온 교환체와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상에 따른 음이온 교환체(A)는, 정제에 악영향을 미치지 않는 정도이면, 중탄산 이온형 및 탄산 이온형 이외의 이온형을 갖고 있어도 되고, 음이온 교환체의 총 교환 용량에 대한 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 교환 용량의 합계의 비율( $((\text{중탄산형의 음이온 교환기의 당량수} + \text{탄산형 음이온 교환기의 당량수}) / \text{총 음이온 교환기의 당량수}) \times 100$ )이, 50당량% 이상인 것이 바람직하고, 60당량% 이상인 것이 특히 바람직하며, 70당량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 80당량% 이상인 것이 더욱 바람직하며, 95당량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 99당량% 이상인 것이 더욱 바람직하며, 100당량%인 것이 더욱 바람직하다. 총 교환 용량에 대한 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 교환 용량의 합계의 비율이 상기 범위에 있는 것에 의해, 과산화수소수 및 기타 음이온 교환체를 이용해서 정제되는 물, 수용액 또는 유기 용매의 정제 성능이 높아지는 점에서, 바람직하다.

[0058] 본 발명의 음이온 교환체와 양이온 교환체의 혼합물 또는 본 발명의 음이온 교환체와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상에 따른 음이온 교환체(A)가 중탄산 이온형 및 탄산 이온형 이외의 이온형을 가질 경우, 그러한 이온형으로서, Cl형, OH형 등을 들 수 있다. 또, 음이온 교환체(A) 중의 OH형의 존재량이 지나치게 많으면, 과산화수소수를 정제할 때에, 과산화수소의 분해 반응이 진행되기 쉬워지므로, 음이온 교환체(A)가 과산화수소의 정제용으로 이용되는 경우에는, 음이온 교환체(A) 중, 총 교환 용량에 대한 OH형의 교환 용량의 비율은, 바람직하게는 1당량% 이하, 특히 바람직하게는 0.1당량% 이하, 보다 바람직하게는 0당량%이다.

[0059] 본 발명의 음이온 교환체와 양이온 교환체의 혼합물 또는 본 발명의 음이온 교환체와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상에 따른 음이온 교환체(A)에 있어서, 음이온 교환기가 도입되어 있는 수지로서는, 스타이렌-다이비닐벤젠 공중합체가 바람직하다.

[0060] 본 발명의 음이온 교환체와 양이온 교환체의 혼합물 또는 본 발명의 음이온 교환체와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상에 따른 음이온 교환체(A)로서는, 4급 암모늄기를 작용기로서 갖고, 그 암모늄기의 질소원자에 결합하는 기가 알킬기만의 강염기성 I형, 4급 암모늄기를 작용기로서 갖고, 그 암모늄기의 질소원자에 결합하는 기가 알킬기 및 알칸올기인 강염기성 II형, 제1 내지 제3아미노기를 작용기로서 가진 약염기성을 들 수 있고, 이들 중, 강염기성 I형 음이온 교환체가 바람직하다.

[0061] 본 발명의 음이온 교환체와 양이온 교환체의 혼합물 또는 본 발명의 음이온 교환체와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상에 따른 음이온 교환체(A)가 입상의 음이온 교환 수지일 경우에는, 음이온 교환 수지의 평균 입경은, 바람직하게는 0.2 내지 1.0mm, 특히 바람직하게는 0.4 내지 0.8mm이다. 또한, 본 발명의 음이온 교환체와 양이온 교환체의 혼합물 또는 본 발명의 음이온 교환체와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상에 따른 음이온 교환체(A)가 유기 다공질 음이온 교환체일 경우에는, 유기 다공질 음이온 교환체의 구조는, 다수의 기포 형상의 매크로포어 끼리가 겹치고, 이 겹치는 부분이 개구로 되어 있는 연통 구멍이, 수지로 이루어진 골격 중에 형성되어 있는 구조, 즉, 연속 매크로포어 구조이다.

[0062] 본 발명의 음이온 교환체와 양이온 교환체의 혼합물 및 본 발명의 음이온 교환체와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상에 따른 양이온 교환체는, 기체가 수지이고, 그 수지에 양이온 교환기가 도입되어 있는 양이온 교환체이며, 스타이렌계의 겔형 또는 MR형의 양이온 교환 수지, 유기 다공질 이온 교환체이다. 양이온 교환체에 있어서, 양이온 교환기가 도입되어 있는 수지로서는, 스타이렌-다이비닐벤젠 공중합체가 바람직하다.

[0063] 본 발명의 음이온 교환체와 양이온 교환체의 혼합물 및 본 발명의 음이온 교환체와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상에 따른 양이온 교환체에 있어서, 수지에 도입되어 있는 양이온 교환기로서는, 설펜산기를 들 수 있다.

[0064] 본 발명의 음이온 교환체와 양이온 교환체의 혼합물 및 본 발명의 음이온 교환체와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상에 따른 양이온 교환체가 입상의 양이온 교환 수지인 경우, 양이온 교환 수지의 평균 입경은, 바람직하게는 0.2 내지 1.0mm, 특히 바람직하게는 0.4 내지 0.8mm이다. 또, 본 발명의 음이온 교환체와 양이온 교환체의 혼합물 및 본 발명의 음이온 교환체와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상에 따른 양이온 교환체가 유기 다공질 양이온 교환체인 경우, 유기 다공질 음이온 교환체의 구조는, 다수의 기포 형상의 매크로포어끼리가 겹치고, 이 겹치는 부분이 개구로 되어 있는 연통 구멍이, 수지로 이루어진 골격 중에 형성되어 있는 구조, 즉, 연속 매크로포어 구조이다.

- [0065] 본 발명의 음이온 교환체와 양이온 교환체의 혼합물에 있어서, 음이온 교환체(A)와 양이온 교환체의 혼합물은, 입상의 음이온 교환 수지(A)와 입상의 양이온 교환 수지가 서로 섞인 것을 가리킨다.
- [0066] 본 발명의 음이온 교환체와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상에 있어서, 음이온 교환체(A)와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상에는, (i) 입상의 음이온 교환 수지(A)와 입상의 양이온 교환 수지가 서로 섞인 혼합물로 1개의 상(bed)이 형성되어 있는 것, 즉, 혼상과, (ii) 입상의 음이온 교환 수지(A), 유기 다공질 음이온 교환체(A) 등의 음이온 교환체(A)로 형성되어 있는 층과, 입상의 양이온 교환 수지, 유기 다공질 양이온 교환체 등의 양이온 교환체로 형성되어 있는 층으로 이루어진 것, 즉, 음이온 교환체(A)층과 양이온 교환체층으로 이루어진 복층상이 있다.
- [0067] 본 발명의 음이온 교환체와 양이온 교환체의 혼합물의 제조 방법은, 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체의 혼합물에, 순수 또는 초순수에 탄산 가스를 용해시켜서 얻어지는 이산화탄소 용해수를 접촉시킴으로써, 상기 음이온 교환체(B)를, 중탄산 이온형 또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형을 가진 음이온 교환체(A)로 변환시켜서, 상기 음이온 교환체(A)와 상기 양이온 교환체의 혼합물을 얻는 음이온 교환체 변환 공정(1)을 포함하는 것을 특징으로 하는 음이온 교환체와 양이온 교환체의 혼합물의 제조 방법이다.
- [0068] 또, 본 발명의 음이온 교환체와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상의 제조 방법은, 이온 교환탑에 충전되어 있는 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상에, 순수 또는 초순수에 탄산 가스를 용해시켜서 얻어지는 이산화탄소 용해수를 접촉시킴으로써, 상기 음이온 교환체(B)를, 중탄산 이온형 또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형을 가진 음이온 교환체(A)로 변환시켜서, 상기 음이온 교환체(A)와 상기 양이온 교환체로 이루어진 혼합상을 얻는 음이온 교환체 변환 공정(2)을 포함하는 것을 특징으로 하는 음이온 교환체와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상의 제조 방법이다.
- [0069] 본 발명의 음이온 교환체와 양이온 교환체의 혼합물의 제조 방법과, 본 발명의 음이온 교환체와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상의 제조 방법에서는, 이산화탄소 용해수를 접촉시키는 것이, 전자는, 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체의 혼합물인 것에 대해서, 후자는, 이온 교환탑에 충전되어 있는 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상인 점에서 다르지만, 양이온 교환체가 음이온 교환체(B)와 함께 존재하고 있는 상태에서, 음이온 교환체(B)에 이산화탄소 용해수를 접촉시켜서, 음이온 교환체(B)를, 중탄산 이온형 또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형을 가진 음이온 교환체(A)로 변환하는 점은 마찬가지이다.
- [0070] 음이온 교환체 변환 공정(1)은, 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체의 혼합물에, 이산화탄소 용해수를 접촉시킴으로써, 혼합물 중의 음이온 교환체(B)를 중탄산 이온형 또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형을 가진 음이온 교환체(A)로 변환시키는 공정이다. 또한, 음이온 교환체 변환 공정(2)는, 이온 교환탑에 충전되어 있는 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상에, 이산화탄소 용해수를 접촉시킴으로써, 혼합상 중의 음이온 교환체(B)를 음이온 교환체(A)로 변환시키는 공정이다. 또, 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체의 혼합물은, 입상의 음이온 교환 수지(B)와 입상의 양이온 교환 수지가 서로 섞인 것을 가리킨다. 또한, 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상에는, (i) 입상의 음이온 교환 수지(B)와 입상의 양이온 교환 수지가 서로 섞인 혼합물로 1개의 상이 형성되어 있는 것, 즉, 혼상과, (ii) 입상의 음이온 교환 수지(B), 유기 다공질 음이온 교환체(B) 등의 음이온 교환체(B)로 형성되어 있는 층과, 입상의 양이온 교환 수지, 유기 다공질 양이온 교환체 등의 양이온 교환체로 형성되어 있는 층으로 이루어진 것, 즉, 음이온 교환체(B)층과 양이온 교환체층으로 이루어진 복층상이 있다.
- [0071] 음이온 교환체 변환 공정(1) 또는 음이온 교환체 변환 공정(2)에 따른 음이온 교환체(B)는, 중탄산 이온형 또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형을 가진 음이온 교환체(A)로 변환되기 전의 음이온 교환체이다. 조질의 과산화수소수의 정제를 강염기성의 음이온 교환체인 OH 이온형 음이온 교환체(음이온 교환기의 상대 음이온이 OH 이온인 음이온 교환체)를 이용해서 행하면, OH 이온형 음이온 교환체와의 접촉 중에 과산화수소수의 분해가 일어나버린다. 또, 조질의 과산화수소수의 정제를 Cl 이온형 음이온 교환체(음이온 교환기의 상대 음이온이 Cl 이온인 음이온 교환체)를 이용해서 행하려고 해도, 대상 이온과의 이온 교환반응에 의해 처리액 중에 Cl 이온이 유출되므로, 정제를 행할 수 없다. 그 때문에, 본 발명의 음이온 교환체와 양이온 교환체의 혼합물의 제조 방법 또는 본 발명의 음이온 교환체와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상의 제조 방법에서는, 음이온 교환체를, 중탄산 이온형 또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형을 가진 음이온 교환체(A)로 변환시킨다.
- [0072] 그리고, 음이온 교환체 변환 공정(1)에서는, OH 이온형, Cl 이온형 등의 음이온 교환체, 즉, 중탄산 이온형 또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형을 가진 음이온 교환체(A)로의 변환 전의 음이온 교환체(음이온 교환체(B))와 양이온 교환체의 혼합물에, 이산화탄소 용해수를 접촉시켜서, 혼합물 중의 음이온 교환체(B)를, 중탄산 이온형

또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형을 가진 음이온 교환체(A)로 변환시킨다. 또, 중탄산 이온형 또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형을 가진 음이온 교환체(A)와 양이온 교환체의 혼합물을 이용해서, 피처리수(과산화수소수 또는 그 밖의 음이온 교환체와 양이온 교환체의 혼합물을 이용해서 정제되는 물 또는 수용액)의 정제를 계속하면, 혼합물 중의 음이온 교환체(A)의 중탄산 이온이, 피처리수 중의 불순물 음이온으로 교환된다. 그 때문에, 어느 정도, 피처리수의 정제를 계속한 후에는, 불순물 음이온으로 이온 교환된 음이온 교환체를, 중탄산 이온형 또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형을 가진 음이온 교환체(A)로 재생할 수도 있다. 본 발명에 있어서는, 이러한, 최초의 피처리수의 정제를 행하기 전에, 중탄산 이온형 또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형을 가진 음이온 교환체(A)를 얻기 위하여 행하는 음이온 교환체 변환 공정(1)에 있어서, 음이온 교환체(A)로 변환되기 전의 음이온 교환체와, 어느 정도, 과산화수소수 등의 피처리수의 정제를 행하는 것에 의해, 피처리수 중의 불순물 이온으로 이온 교환되고, 재차, 음이온 교환체 변환 공정(1)에 제공되는 음이온 교환체의 양쪽을, 중탄산 이온형 또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형을 가진 음이온 교환체(A)로의 변환 전의 음이온 교환체(B)로 한다.

[0073] 또, 음이온 교환체 변환 공정(2)에서는, 이온 교환탑에 충전되어 있고, OH 이온형, Cl 이온형 등의 음이온 교환체, 즉, 중탄산 이온형 또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형을 가진 음이온 교환체(A)로의 변환 전의 음이온 교환체(음이온 교환체(B))와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상에, 이산화탄소 용해수를 접촉시켜서, 혼합상 중의 음이온 교환체(B)를, 중탄산 이온형 또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형을 가진 음이온 교환체(A)로 변환시킨다. 또, 중탄산 이온형 또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형을 가진 음이온 교환체(A)와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상을 이용해서, 피처리수(과산화수소수 또는 그 밖의 음이온 교환체와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상을 이용해서 정제되는 물 또는 수용액)의 정제를 계속하면, 혼합상 중의 음이온 교환체(A)의 중탄산 이온이, 피처리수 중의 불순물 음이온으로 교환된다. 그 때문에, 어느 정도, 피처리수의 정제를 계속한 후에는, 불순물 음이온으로 이온 교환된 음이온 교환체를, 중탄산 이온형 또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형을 가진 음이온 교환체(A)로 재생할 필요가 있다. 본 발명에 있어서는, 이러한, 최초의 피처리수의 정제를 행하기 전에, 중탄산 이온형 또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형을 가진 음이온 교환체(A)를 얻기 위하여 행하는 음이온 교환체 변환 공정(2)에 있어서, 음이온 교환체(A)로 변환되기 전의 음이온 교환체와, 어느 정도, 과산화수소수 등의 피처리수의 정제를 행하는 것에 의해, 피처리수 중의 불순물 이온으로 이온 교환되고, 재차, 음이온 교환체 변환 공정(2)에 제공되는 음이온 교환체의 양쪽을, 중탄산 이온형 또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형을 가진 음이온 교환체(A)로의 변환 전의 음이온 교환체(B)로 한다.

[0074] 음이온 교환체 변환 공정(1) 또는 음이온 교환체 변환 공정(2)에 따른 음이온 교환체(A)는, 중탄산 이온형(-HCO<sub>3</sub>)을 가진 음이온 교환체이거나, 또는 중탄산 이온형(-HCO<sub>3</sub>)과 탄산 이온형(-CO<sub>3</sub>)을 가진 음이온 교환체이다. 음이온 교환체(A)의 총 교환 용량에 대한 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 교환 용량의 합계의 비율은, 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 50당량% 이상, 특히 바람직하게는 60당량% 이상, 보다 특히 바람직하게는 70당량% 이상, 더욱 바람직하게는 80당량% 이상, 더욱 바람직하게는 95당량% 이상, 더욱 바람직하게는 99당량% 이상, 더욱 바람직하게는 100당량%이며, 음이온 교환체(A)의 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 교환 용량의 합계에 대한 중탄산 이온형의 교환 용량의 비율은, 바람직하게는 70당량% 이상, 특히 바람직하게는 75당량% 이상, 보다 바람직하게는 80당량% 이상이다.

[0075] 음이온 교환체 변환 공정(1) 또는 음이온 교환체 변환 공정(2)에 따른 음이온 교환체(B)는, 기체가 수지이고, 그 수지에 음이온 교환기가 도입되어 있는 음이온 교환체이며, 스타이렌계의 겔형 또는 MR형의 음이온 교환 수지, 유기 다공질 음이온 교환체이다. 음이온 교환체(B)에 있어서, 음이온 교환기가 도입되어 있는 수지로서는, 스타이렌-다이비닐벤젠 공중합체가 바람직하다.

[0076] 음이온 교환체 변환 공정(1) 또는 음이온 교환체 변환 공정(2)에 따른 음이온 교환체(B)로서는, 4급 암모늄기를 작용기로서 갖고, 그 암모늄기의 질소원자에 결합하는 기가 알킬기만의 강염기성 I형, 4급 암모늄기를 작용기로서 갖고, 그 암모늄기의 질소원자에 결합하는 기가 알킬기 및 알칸올기인 강염기성 II형, 제1 내지 제3아미노기를 작용기로서 가진 약염기성을 들 수 있고, 이들 중, 강염기성 I형 음이온 교환체가 바람직하다. 또한, 음이온 교환체 변환 공정(1) 또는 음이온 교환체 변환 공정(2)에 따른 음이온 교환체(B)로서는, OH형이 바람직하다.

[0077] 음이온 교환체 변환 공정(1) 또는 음이온 교환체 변환 공정(2)에 따른 음이온 교환체(B)가 입상의 음이온 교환 수지인 경우에는, 음이온 교환 수지의 평균 입경은, 바람직하게는 0.2 내지 1.0mm, 특히 바람직하게는 0.4 내지 0.8mm이다. 음이온 교환체 변환 공정(1) 또는 음이온 교환체 변환 공정(2)에 따른 음이온 교환 수지(B)가 유기 다공질 음이온 교환체인 경우, 유기 다공질 음이온 교환체의 구조는, 다수의 기포 형상의 매크로포어끼리가 겹치고, 이 겹치는 부분이 개구로 되어 있는 연통 구멍이, 수지로 이루어진 골격 중에 형성되어 있는 구조, 즉,



연속 매크로포어 구조이다.

- [0078] 음이온 교환체 변환 공정(1) 또는 음이온 교환체 변환 공정(2)에 따른 양이온 교환체는, 기체가 수지고, 그 수지에 양이온 교환기가 도입되어 있는 양이온 교환체이며, 스타이렌계의 겔형 또는 MR형의 양이온 교환체이다. 양이온 교환체에 있어서, 양이온 교환기가 도입되어 있는 수지로서는, 스타이렌-다이비닐벤젠 공중합체가 바람직하다.
- [0079] 음이온 교환체 변환 공정(1) 또는 음이온 교환체 변환 공정(2)에 따른 양이온 교환체에 있어서, 수지에 도입되어 있는 양이온 교환기로서는, 설펜산기를 들 수 있다.
- [0080] 음이온 교환체 변환 공정(1) 또는 음이온 교환체 변환 공정(2)에 따른 양이온 교환체가 입상의 양이온 교환 수지인 경우에는, 양이온 교환 수지의 평균 입경은, 바람직하게는 0.2 내지 1.0mm, 특히 바람직하게는 0.4 내지 0.8mm이다. 음이온 교환체 변환 공정(1) 또는 음이온 교환체 변환 공정(2)에 따른 양이온 교환 수지가 유기 다공질 양이온 교환체인 경우, 유기 다공질 양이온 교환체의 구조는, 다수의 기포 형상의 매크로포어끼리가 겹치고, 이 겹치는 부분이 개구로 되어 있는 연통 구멍이, 수지로 이루어진 골격 중에 형성되어 있는 구조, 즉, 연속 매크로포어 구조이다.
- [0081] 음이온 교환체 변환 공정(1) 또는 음이온 교환체 변환 공정(2)에 따른 이산화탄소 용해수는, 순수 또는 초순수에 탄산 가스를 용해시켜서 얻어진 것이다. 순수 또는 초순수는, 원수에서 이온 및 비이온성 물질을 제거하는 순수 제조 장치 또는 초순수 제조장치에 의해 원수를 처리해서 얻어지는 순수 또는 초순수이며, 저항율 1.0MΩ·cm 이상의 순수, 바람직하게는 저항율 10MΩ·cm 이상의 초순수, 특히 바람직하게는 저항율 18MΩ·cm 이상의 초순수가 적합하다.
- [0082] 음이온 교환체 변환 공정(1) 또는 음이온 교환체 변환 공정(2)에 따른 이산화탄소 용해수 중의 탄산 가스 농도는, 순수 또는 초순수 중에 탄산 가스를 용해시킬 수 있는 농도이면 되지만, 바람직하게는 1 내지 2000 mg/ℓ, 특히 바람직하게는 20 내지 2000 mg/ℓ이다. 이산화탄소의 용해 농도가 높을수록, 단시간에서의 처리가 가능해지고, 사용수량도 저감시킬 수 있다.
- [0083] 이산화탄소 용해수를 얻는 방법, 즉, 순수 또는 초순수에 탄산 가스를 용해시키는 방법으로서, 특별히 제한되지 않고, 전자부품 부재료의 세정 용도용으로 이용되고 있는 기능수의 제조 방법을 들 수 있다. 예를 들면, 중공사막을 이용해서 탄산 가스를 용해시키는 방법, 배관 내에 직접 탄산 가스를 버블링하는 방법, 탄산 가스를 주입 후에 스테틱 믹서 등의 분산 수단을 이용해서 용해시키는 방법, 가스 용해조에 초순수를 공급하는 펌프의 상류측에 탄산 가스를 공급하고, 펌프 내의 교반에 의해서 용해시키는 방법 등을 들 수 있다. 이산화탄소를 포화 농도까지 효율적으로 용해시키기 위하여, 중공사막을 이용해서 탄산 가스를 용해시키는 것이 바람직하다. 탄산 가스의 공급을 위하여, 가스 분배를 사용할 경우, 가스 공급 배관 중에, 0.5μm 이하의 미립자를 제거하기 위한 미립자 제거 필터를 설치하는 것이 바람직하고, 0.2μm 이하의 미립자를 제거하기 위한 미립자 제거 필터를 설치하는 것이 특히 바람직하다.
- [0084] 이산화탄소 용해수의 조제에 있어서, 순수 또는 초순수에 용해시키는 탄산 가스의 공급량은, 가스용 매스 플로 컨트롤러에 의해 제어된다. 또한, 이산화탄소 농도는, 도전율계를 이용함으로써, 연속적으로 감시된다.
- [0085] 음이온 교환체 변환 공정(1) 또는 음이온 교환체 변환 공정(2)에서, 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체의 혼합물 또는 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상에, 이산화탄소 용해수를 접촉시킬 때의 온도는, 저온이면 어느 정도 이산화탄소의 용해도가 높아지므로 바람직하다. 단지, 에너지 소비의 관점에서, 바람직하게는 5 내지 40℃, 특히 바람직하게는 10 내지 30℃이다. 또, 음이온 교환체 변환 공정(2)에서, 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상이 충전되어 있는 이온 교환탑에, 이산화탄소 용해수를 통수시킬 경우에는, 원 패스로 이온 교환탑에 이산화탄소 용해수를 공급해도 되지만, 순수 또는 초순수의 사용량을 저감시키기 위하여, 순환용의 탱크 및 펌프를 이온 교환탑의 후단에 설치하고, 사용 후의 물을 재차 이산화탄소 용해수의 조제용의 원수로서 순환 이용할 수 있다. 또한, 사용하는 물을 순환시켜서 이용할 경우에는, 도전율계의 값을 피드백하여, 탄산 가스 공급량을 제어함으로써, 탄산 가스 공급량을 삭감할 수 있다.
- [0086] 그리고, 음이온 교환체 변환 공정(1)을 행함으로써, 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체의 혼합물 중의 음이온 교환체(B)의 상대 음이온의 전부 또는 일부가 중탄산 이온(-HCO<sub>3</sub>) 또는 탄산 이온(-CO<sub>3</sub>)으로 교환되어서, 중탄산 이온형 또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형을 가진 음이온 교환체(A)로 변환된다. 또, 음이온 교환체 변환 공정(2)를 행함으로써, 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상 중의 음이온 교환체(B)의 상대 음이온

의 전부 또는 일부가 중탄산 이온( $\text{-HCO}_3$ ) 또는 탄산 이온( $\text{-CO}_3$ )으로 교환되어서, 중탄산 이온형 또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형을 가진 음이온 교환체(A)로 변환된다.

[0087] 음이온 교환체 변환 공정(1) 또는 음이온 교환체 변환 공정(2)에 따른 음이온 교환체(A)는, 중탄산 이온형( $\text{-HCO}_3$ )을 가진 음이온 교환체이거나, 또는 중탄산 이온형( $\text{-HCO}_3$ )과 탄산 이온형( $\text{-CO}_3$ )을 가진 음이온 교환체, 즉, 상대 음이온이 중탄산 이온( $\text{-HCO}_3$  이온)인 음이온 교환기를 가진 음이온 교환체, 또는 상대 음이온이 중탄산 이온( $\text{-HCO}_3$  이온)인 음이온 교환기와 상대 음이온이 탄산 이온( $\text{-CO}_3$  이온)인 음이온 교환기를 가진 음이온 교환체이다. 또, 본 명세서 중에서는, 중탄산 이온형( $\text{R-HCO}_3$ ), 탄산 이온형( $\text{R-CO}_3$ )으로 표기를 하고 있지만, 실제의 사용 상황에 있어서는, 중탄산 이온형은  $\text{R-HCO}_3^-$ 로, 탄산 이온형은  $\text{R-CO}_3^{2-}$ 로 해리되고 있다.

[0088] 그리고, 음이온 교환체 변환 공정(1) 또는 음이온 교환체 변환 공정(2)에 따른 음이온 교환체(A) 중, 음이온 교환체의 총 교환 용량에 대한 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 교환 용량의 합계의 비율은, 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 50당량% 이상, 특히 바람직하게는 60당량% 이상, 보다 바람직하게는 70당량% 이상, 더욱 바람직하게는 80당량% 이상, 더욱 바람직하게는 95당량% 이상, 더욱 바람직하게는 99당량% 이상, 더욱 바람직하게는 100당량%이다. 즉, 음이온 교환체 변환 공정(1) 또는 음이온 교환체 변환 공정(2)에서는, 음이온 교환체(A)의 총 교환 용량에 대한 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 교환 용량의 합계의 비율이, 바람직하게는 50당량% 이상, 특히 바람직하게는 60당량% 이상, 보다 바람직하게는 70당량% 이상, 더욱 바람직하게는 80당량% 이상, 더욱 바람직하게는 95당량% 이상, 더욱 바람직하게는 99당량% 이상, 더욱 바람직하게는 100당량%가 될 때까지, 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체의 혼합물 또는 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상에, 순수 또는 초순수에 탄산 가스를 용해시켜서 얻어지는 이산화탄소 용해수를 접촉시킨다.

[0089] 음이온 교환체 변환 공정(1) 또는 음이온 교환체 변환 공정(2)에 따른 음이온 교환체(A) 중, 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 교환 용량의 합계에 대한 중탄산 이온형의 교환 용량의 비율은, 바람직하게는 70당량% 이상, 특히 바람직하게는 75당량% 이상, 보다 바람직하게는 80당량% 이상이다. 중탄산 이온형은, 탄산 이온형보다 선택 계수가 낮기 때문에, 특히 선택성이 낮은 음이온이나, 저농도의 이온 교환 부하에 대한 처리 성능의 향상에 있어서 효과가 있고, 음이온 교환체 중의 중탄산 이온형의 비율이 많을수록, 과산화수소수 및 그 밖의 피처리수의 정제 성능이 높아진다. 즉, 음이온 교환체(A) 중의 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 교환 용량의 합계에 대한 중탄산 이온형의 교환 용량의 비율이 상기 범위에 있는 것에 의해, 과산화수소수 또는 그 밖의 피처리수의 정제 성능이 높아지는 점에서 바람직하다.

[0090] 음이온 교환체 변환 공정(1)에서는, 예를 들면, 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체의 혼합물을, 이산화탄소 용해수의 공급관과 배출관이 부설되어 있는 용기 내에 넣고, 용기 내에 이산화탄소 용해수를 공급하면서, 용기 내의 물을 용기 밖으로 배출하는 것 등에 의해, 연속적으로, 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체의 혼합물에, 이산화탄소 용해수를 접촉시킬 수 있지만, 이 경우에 있어서, 이산화탄소 용해수의 공급관과 배출관의 각각에 도전 유체를 설치하는 등에 의해, 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체의 혼합물에 접촉시키기 전후의 이산화탄소 용해수의 도전율을 측정하고, 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체의 혼합물에 접촉시키기 전의 이산화탄소 용해수의 도전율에 대한 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체의 혼합물에 접촉시킨 후의 이산화탄소 용해수의 도전율의 비율((접촉 후의 도전율/접촉 전의 도전율) $\times 100$ )이, 90% 이상이 될 때까지, 바람직하게는 95% 이상이 될 때까지, 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체의 혼합물에 이산화탄소 용해수를 접촉시킨다. 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체의 혼합물에의 접촉 전후의 이산화탄소 용해수의 도전율의 비의 변화를 구하면서, 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체의 혼합물에 이산화탄소 용해수를 접촉시킴으로써, 음이온 교환체 변환 공정(1)의 종료 시점을 파악하기 쉬워진다. 음이온 교환체 변환 공정(1)에서는, 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체의 혼합물에의 이산화탄소 용해수의 접촉을 개시하고 나서 잠시 동안은, 음이온 교환체(B)의 중탄산 이온형 또는 탄산 이온형으로의 이온 교환에, 이산화탄소 용해수 중의 이산화탄소(이산화탄소가 물에 용해되어 생성되는 중탄산 이온 또는 탄산 이온)의 대부분이 소비되므로, 이산화탄소 용해수 중의 중탄산 이온 또는 탄산 이온의 농도가 매우 낮아진다. 그 때문에, 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체의 혼합물에의 이산화탄소 용해수의 접촉을 개시하고 나서 잠시 동안은, 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체의 혼합물에 접촉 후의 이산화탄소 용해수의 도전율은 매우 낮다. 그 후, 중탄산 이온형 또는 탄산 이온형으로의 이온 교환을 계속하고, 음이온 교환체 중에, 중탄산 이온형 또는 탄산 이온형으로 이온 교환된 음이온 교환기가 많아지게 되면, 중탄산 이온형 또는 탄산 이온형으로의 이온 교환을 위하여 소비되는 이산화탄소의 양이 서서히 줄어든다. 그 때문에, 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체의 혼합물에 접촉 후의 이산화탄소 용해수 중의 중탄산 이온 또는 탄산 이온의 농도가 서서히 높아지므로, 음



이온 교환체(B)와 양이온 교환체의 혼합물에 접촉 후의 이산화탄소 용해수의 도전율은 서서히 높아져 간다. 그리고, 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체의 혼합물에 접촉시키기 전의 이산화탄소 용해수의 도전율에 대한 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체의 혼합물에 접촉시킨 후의 이산화탄소 용해수의 도전율의 비율((접촉 후의 도전율/접촉 전의 도전율)×100)이 상기 범위가 된 시점에서, 음이온 교환체(B) 중의 음이온 교환기의 대부분이 중탄산 이온형 또는 탄산 이온형으로 변환되었다고, 즉, 음이온 교환 수지(A)가 얻어졌다고 판단할 수 있다. 본 발명에 있어서는, 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체의 혼합물에 대하여 어느 정도의 시간 동안 이산화탄소 용해수를 접촉시킨 후에, 거의 변동이 없어지고, 거의 일정하게 되었을 때의 도전율을, 음이온 교환 수지변환 공정에 있어서의 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체의 혼합물에 접촉시키기 전의 이산화탄소 용해수의 도전율로 한다.

[0091] 음이온 교환체 변환 공정(2)에서는, 이온 교환탑의 입구와 출구의 각각에 도전율계를 설치하고, 이온 교환탑의 입구의 이산화탄소 용해수의 도전율에 대한 이온 교환탑의 출구의 이산화탄소 용해수의 도전율의 비율((출구 도전율/입구 도전율)×100)이, 90% 이상이 될 때까지, 바람직하게는 95% 이상이 될 때까지, 이온 교환탑에 이산화탄소 용해수의 공급을 행할 수 있다. 이온 교환탑의 입구와 출구의 이산화탄소 용해수의 도전율의 비의 변화를 구하면서, 이온 교환탑에 이산화탄소 용해수를 공급하는 것에 의해, 음이온 교환체 변환 공정(2)의 종료 시점을 파악하기 쉬워진다. 음이온 교환체 변환 공정(2)에서는, 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상에의 이산화탄소 용해수의 접촉을 개시하고 나서 잠시 동안은, 음이온 교환체(B)의 중탄산 이온형 또는 탄산 이온형으로의 이온 교환에, 이산화탄소 용해수 중의 이산화탄소(이산화탄소가 물에 용해되어 생성되는 중탄산 이온 또는 탄산 이온)의 대부분이 소비되므로, 이산화탄소 용해수 중의 중탄산 이온 또는 탄산 이온의 농도가 매우 낮아진다. 그 때문에, 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상에의 이산화탄소 용해수의 접촉을 개시하고 나서 잠시 동안은, 이온 교환탑의 출구의 이산화탄소 용해수의 도전율은 매우 낮다. 그 후, 중탄산 이온형 또는 탄산 이온형으로의 이온 교환을 계속하여, 음이온 교환체 중에, 중탄산 이온형 또는 탄산 이온형으로 이온 교환된 음이온 교환기가 많아지게 되면, 중탄산 이온형 또는 탄산 이온형으로의 이온 교환을 위하여 소비되는 이산화탄소의 양이 서서히 줄어든다. 그 때문에, 이온 교환탑의 출구의 이산화탄소 용해수 중의 중탄산 이온 또는 탄산 이온의 농도가 서서히 높아지게 되므로, 이온 교환탑의 출구의 이산화탄소 용해수의 도전율은 서서히 높아지게 된다. 그리고, 이온 교환탑의 입구의 이산화탄소 용해수의 도전율에 대한 이온 교환탑의 출구의 이산화탄소 용해수의 도전율의 비율((출구 도전율/입구 도전율)×100)이 상기 범위가 된 시점에서, 음이온 교환체(B)중의 음이온 교환기의 대부분이 중탄산 이온형 또는 탄산 이온형으로 변환되었다고, 즉, 음이온 교환 수지(A)가 얻어졌다고 판단할 수 있다. 본 발명에 있어서는, 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상에 대하여 어느 정도의 시간 동안 이산화탄소 용해수를 접촉시킨 후에, 거의 변동이 없어지고, 거의 일정하게 되었을 때의 도전율을, 음이온 교환 수지변환 공정에 있어서의 이온 교환탑의 입구의 도전율로 한다.

[0092] 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체의 혼합물 또는 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상에, 연속적으로 이산화탄소 용해수를 접촉시켜서, 음이온 교환체(B)를 음이온 교환체(A)로 변환시킬 경우에, 음이온 교환체 중에 존재하는 전체 음이온 교환기 중, 중탄산 이온형 또는 탄산 이온형으로 변환되는 음이온 교환기의 수가 많을수록 성능이 높아진다. 그 때문에, 음이온 교환체(B)를 음이온 교환체(A)로 변환시킬 경우에, 음이온 교환체 중의 음이온 교환기의 총 교환 용량에 대한 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 교환 용량의 합계의 비율이, 바람직하게는 80당량% 이상이 될 때까지, 특히 바람직하게는 95당량% 이상이 될 때까지, 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체의 혼합물 또는 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상에, 이산화탄소 용해수를 접촉시키는 것이 바람직하다.

[0093] 이산화탄소 용해수에의 접촉 전의 음이온 교환체 중의 전체 음이온 교환기 중, 중탄산 이온형 또는 탄산 이온형이 아닌 음이온 교환기의 교환 용량은, 접촉 전에 음이온 교환체의 분석을 하면 구해진다. 그리고, 공급된 이산화탄소의 모두가 이온 교환에 사용되면, 「이산화탄소 용해수 중의 이산화탄소농도(당량/l)×공간속도(SV)(1/(1-음이온 교환체)×통액시간(h))」의 식(식(1))로 계산되는 양(당량/l-음이온 교환체)이, 음이온 교환체 중의 전체 음이온 교환기 중, 중탄산 이온형 또는 탄산 이온형이 아닌 음이온 교환기의 교환 용량(당량/l-음이온 교환체)이 될 때까지, 이산화탄소 용해수를 음이온 교환체에 공급하면, 음이온 교환기의 총 교환 용량에 대한 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 교환 용량의 합계의 비율이 100당량%인 음이온 교환체가 얻어진다. 그러나, 실제로는, 공급한 이산화탄소가 충분히 용해되지 않고, 규정 농도에 도달하지 않을 경우나, 이온 교환 평형에 의해 일부의 이산화탄소 용해수가 누출되는 등의 이유로, 공급된 이산화탄소의 모두가 이온 교환에 사용되는 일은 없고, 반드시, 이온 교환에 이용되지 않고 배출되는 이산화탄소가 존재한다. 그 때문에, 음이온 교환체 변환 공정(1) 또는 음이온 교환체 변환 공정(2)에 있어서, 음이온 교환체 중의 음이온 교환기의 총 교환 용량에 대한 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 교환 용량의 합계의 비율이, 80당량% 이상, 바람직하게는 95당량% 이상이 되도록

록 하기 위해서는, 이산화탄소 용해수의 공급량을, 상기식 (1)로 계산되는 값이 중탄산 이온형 또는 탄산 이온형이 아닌 음이온 교환기의 교환 용량이 될 때의 이산화탄소 용해수의 공급량보다 과잉으로 할 필요가 있다.

[0094] 그런데, 음이온 교환체 변환 공정(1) 또는 음이온 교환체 변환 공정(2)를 한창 행하고 있을 때에, 음이온 교환체를 취출해서, 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 양의 분석을 하는 바와 같은 일이 가능하지 않으므로, 이산화탄소 용해수의 공급량에 의한 관리만으로는, 어느 정도로, 과잉량의 이산화탄소 용해수를 공급하면, 정확히, 음이온 교환체 중의 음이온 교환기의 총 교환 용량에 대한 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 교환 용량의 합계의 비율이, 80당량% 이상, 바람직하게는 95당량% 이상이 될지를 판단할 수 없다. 이러한 점으로부터, 실제로 음이온 교환기의 변환을 행할 때에는, 확실하게 음이온 교환기의 변환이 행해지도록, 상당히 과잉의 이산화탄소 용해수를 공급하지 않으면 안되고, 과다한 분량만큼, 이산화탄소 용해수가 쓸데 없어진다.

[0095] 그래서, 전술한 바와 같이, 음이온 교환체에의 이산화탄소 용해수의 접촉 전후의 도전율을 측정하여, 접촉 전에 대한 접촉 후의 이산화탄소 용해수의 도전율의 비율을 구하고, 그 도전율의 비율의 추이를 관찰해서, 90% 이상이 될 때까지, 바람직하게는 95% 이상이 될 때까지, 이산화탄소 용해수를 공급하면, 음이온 교환체 중의 음이온 교환기의 총 교환 용량에 대한 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 교환 용량의 합계의 비율이 80당량% 이상, 바람직하게는 95당량% 이상이 되는 시점을 파악할 수 있고, 또한, 과다하지 않은 양의 이산화탄소 용해수의 공급량으로, 음이온 교환체 중의 음이온 교환기의 총 교환 용량에 대한 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 교환 용량의 합계의 비율을, 80당량% 이상, 바람직하게는 95당량% 이상으로 할 수 있어, 이산화탄소 용해수가 쓸데 없어지는 것을 방지할 수 있다.

[0096] 이와 같이 해서, 본 발명의 음이온 교환체와 양이온 교환체의 혼합물의 제조 방법에서는, 음이온 교환체 변환 공정(1)을 행함으로써, 음이온 교환체(A)와 양이온 교환체의 혼합물을 얻고, 또한, 본 발명의 음이온 교환체와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상의 제조 방법에서는, 음이온 교환체 변환 공정(2)를 행함으로써, 음이온 교환체(A)와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상을 얻는다. 그리고, 본 발명의 음이온 교환체와 양이온 교환체의 혼합물의 제조 방법 또는 본 발명의 음이온 교환체와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상의 제조 방법에서는, 음이온 교환체(B) 중의 음이온 교환기를 중탄산 이온형 또는 탄산 이온형으로 변환시키는데에, 탄산염 또는 탄산수소염 수용액을 이용하지 않고, 이산화탄소 용해수를 이용하므로, 음이온 교환체와 함께 존재하고 있는 양이온 교환체의 양이온 교환기의 양이온이, 탄산염 또는 탄산수소염 양이온으로 교환되는 일이 없다.

[0097] 본 발명의 음이온 교환체와 양이온 교환체의 혼합물은, 음이온 교환체 변환 공정(1)을 행함으로써 얻어진, 음이온 교환체(A)와 양이온 교환체의 혼합물이다. 또한, 본 발명의 음이온 교환체와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상은, 음이온 교환체 변환 공정(2)를 행함으로써 얻어진, 음이온 교환체(A)와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상이다.

[0098] 본 발명의 제1 형태의 과산화수소수의 정제 방법은, 이온 교환탑에 충전되어 있는 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상에, 순수 또는 초순수에 탄산 가스를 용해시켜서 얻어지는 이산화탄소 용해수를 접촉 시킴으로써, 상기 음이온 교환체(B)를, 중탄산 이온형 또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형을 가진 음이온 교환체(A)로 변환시켜서, 상기 음이온 교환체(A)와 상기 양이온 교환체로 이루어진 혼합상을 얻는 음이온 교환체 변환 공정(2)와,

[0099] 상기 이온 교환탑에, 조질의 과산화수소수를 공급하여, 상기 음이온 교환체(A)와 상기 양이온 교환체로 이루어진 혼합상에 상기 조질의 과산화수소수를 접촉시킴으로써, 정제 과산화수소수를 얻는 과산화수소수 정제 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 과산화수소수의 정제 방법이다.

[0100] 즉, 본 발명의 제1 형태의 과산화수소수의 정제 방법에서는, 양이온 교환체가 음이온 교환체(B)와 함께 존재하고 있는 상태에서, 음이온 교환체(B)에 이산화탄소 용해수를 접촉시켜서, 음이온 교환체(B)를, 중탄산 이온형 또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형을 가진 음이온 교환체(A)로 변환하는 음이온 교환체 변환 공정을 행하고, 이어서, 이온 교환탑에 조질의 과산화수소수를 공급하여, 조질의 과산화수소수의 정제를 행한다.

[0101] 본 발명의 제1 형태의 과산화수소수의 정제 방법에 따른 음이온 교환체 변환 공정(2)는, 본 발명의 음이온 교환체와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상의 제조 방법에 따른 음이온 교환체 변환 공정(2)와 마찬가지로이다. 따라서, 본 발명의 제1 형태의 과산화수소수의 정제 방법에 따른 음이온 교환체(B), 음이온 교환체(A), 양이온 교환체, 순수, 초순수, 탄산 가스, 이산화탄소 용해수, 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상, 음이온 교환체(A)와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상은, 본 발명의 음이온 교환체와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상의 제조 방법에 따른 음이온 교환체(B), 음이온 교환체(A), 양이온 교환체, 순수, 초순수, 탄산 가스, 이산

화탄소 용해수, 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상, 음이온 교환체(A)와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상과 마찬가지로이다.

- [0102] 본 발명의 제1 형태의 과산화수소수의 정제 방법에서는, 우선, 음이온 교환체 변환 공정(2)를 행한다. 음이온 교환체 변환 공정(2)는, 이온 교환탑에 충전되어 있는 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상에, 이산화탄소 용해수를 접촉시킴으로써, 이온 교환탑에 충전되어 있는 혼합상 중의 음이온 교환체(B)를 음이온 교환체(A)로 변환시키는 공정이다.
- [0103] 본 발명의 제1 형태의 과산화수소수의 정제 방법에서는, 음이온 교환체 변환 공정(2)에 이어서, 과산화수소수 정제 공정을 행한다. 과산화수소수 정제 공정은, 음이온 교환체(A)와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상이 충전되어 있는 이온 교환탑에, 조질의 과산화수소수를 공급해서, 음이온 교환체(A)와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상에 조질의 과산화수소수를 접촉시킴으로써, 정제 과산화수소수를 얻는 공정이다.
- [0104] 과산화수소수 정제 공정에서, 음이온 교환체(A)와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상에, 조질의 과산화수소수를 접촉시킬 때의 온도는, 바람직하게는 -10 내지 25℃, 특히 바람직하게는 -5 내지 10℃이다. 또한, 과산화수소수 정제 공정에서, 이온 교환탑에 공급하는 조질의 과산화수소수의 공간속도(SV)는, 바람직하게는 1 내지 30h<sup>-1</sup>, 특히 바람직하게는 1 내지 15h<sup>-1</sup>이다.
- [0105] 이와 같이 해서, 본 발명의 제1 형태의 과산화수소수의 정제 방법에서는, 조질의 과산화수소수의 정제를 행한다.
- [0106] 또, 본 발명의 제1 형태의 과산화수소수의 정제 방법에 따른 과산화수소수 정제 공정을 계속함으로써, 음이온 교환체(A)의 상대 음이온인 중탄산 이온의 다수가, 조질의 과산화수소수 중의 불순물 음이온으로 교환되었을 때에는, 재차, 음이온 교환체 변환 공정(2)를 행하여, 이온 교환탑에 충전되어 있는 음이온 교환체와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상 중의 음이온 교환체(음이온 교환체(B))를 음이온 교환체(A)로 변환시키고, 이어서, 과산화수소수 정제 공정을 행할 수도 있다. 즉, 본 발명의 제1 형태의 과산화수소수의 정제 방법에서는, 음이온 교환체 변환 공정(2)와 과산화수소수 정제 공정을, 교대로 반복할 수 있다.
- [0107] 또, 본 발명의 제1 형태의 과산화수소수의 정제 방법에서는, 음이온 교환체 변환 공정(2)에 있어서, 음이온 교환체(A) 중, 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 교환 용량의 합계에 대한 중탄산 이온형의 교환 용량의 비율은, 바람직하게는 70당량% 이상, 특히 바람직하게는 75당량% 이상, 보다 바람직하게는 80당량% 이상이다. 또한, 본 발명의 제1 형태의 과산화수소수의 정제 방법에서는, 음이온 교환체 변환 공정(2)에 있어서, 음이온 교환체(A)의 총 교환 용량에 대한 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 교환 용량의 합계의 비율이, 바람직하게는 50당량% 이상, 특히 바람직하게는 60당량% 이상, 보다 바람직하게는 70당량% 이상, 더욱 바람직하게는 80당량% 이상, 더욱 바람직하게는 95당량% 이상, 더욱 바람직하게는 99당량% 이상, 더욱 바람직하게는 100당량%가 될 때까지, 음이온 교환체(B)와 양이온 교환체로 이루어진 혼합상에, 순수 또는 초순수에 탄산 가스를 용해시켜서 얻어지는 이산화탄소 용해수를 접촉시킨다.
- [0108] 또한, 본 발명의 제1 형태의 과산화수소수의 정제 방법에서는, 음이온 교환체 변환 공정(2)에 있어서, 이온 교환탑의 입구와 출구의 각각에 도전울계를 설치하해서, 이온 교환탑의 입구의 이산화탄소 용해수의 도전율에 대한 이온 교환탑의 출구의 이산화탄소 용해수의 도전율의 비율((출구 도전율/입구 도전율)×100)이, 90% 이상이 될 때까지, 바람직하게는 95% 이상이 될 때까지, 이온 교환탑에 이산화탄소 용해수의 공급을 행할 수 있다.
- [0109] 그리고, 전술한 바와 같이, 음이온 교환체에의 이산화탄소 용해수의 접촉 전후의 도전율을 측정하여, 접촉 전에 대한 접촉 후의 이산화탄소 용해수의 도전율의 비율을 구하고, 그 도전율의 비율의 추이를 관찰해서, 90% 이상이 될 때까지, 바람직하게는 95% 이상이 될 때까지, 이산화탄소 용해수를 공급하면, 음이온 교환체 중의 음이온 교환기의 총 교환 용량에 대한 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 교환 용량의 합계의 비율이 80당량% 이상, 바람직하게는 95당량% 이상이 되는 시점을 파악할 수 있고, 또한, 과다하지 않은 양의 이산화탄소 용해수의 공급량으로, 음이온 교환체 중의 음이온 교환기의 총 교환 용량에 대한 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 교환 용량의 합계의 비율을, 80당량% 이상, 바람직하게는 95당량% 이상으로 할 수 있고, 이산화탄소 용해수가 쓸데 없어지는 것을 방지할 수 있다.
- [0110] 본 발명의 음이온 교환체는, 중탄산 이온형(-HCO<sub>3</sub>)을 가진 음이온 교환체, 또는 중탄산 이온형(-HCO<sub>3</sub>)과 탄산 이온형(-CO<sub>3</sub>)을 가진 음이온 교환체인 것을 특징으로 하는 음이온 교환체이다. 즉, 본 발명의 음이온 교환체는, 전술한 본 발명의 음이온 교환체와 양이온 교환체의 혼합물 또는 본 발명의 음이온 교환체와 양이온 교환체로

이루어진 혼합상에 따른 음이온 교환체(A)와 마찬가지로이다. 이하, 본 발명의 음이온 교환체를, 음이온 교환체(A)라고도 기재한다.

- [0111] 본 발명의 음이온 교환체(음이온 교환체(A))는, 중탄산 이온형(-HCO<sub>3</sub>)을 가진 음이온 교환체, 또는 중탄산 이온형(-HCO<sub>3</sub>)과 탄산 이온형(-CO<sub>3</sub>)을 가진 음이온 교환체, 즉, 상대 음이온이 중탄산 이온(-HCO<sub>3</sub> 이온)인 음이온 교환기를 가진 음이온 교환체, 또는 상대 음이온이 중탄산 이온(-HCO<sub>3</sub> 이온)인 음이온 교환기와 상대 음이온이 탄산 이온(-CO<sub>3</sub> 이온)인 음이온 교환기를 가진 음이온 교환체이다. 음이온 교환체(A)는, 기체가 수지이고, 그 수지에 음이온 교환기가 도입되어 있는 음이온 교환체이며, 스타이렌계의 겔형 또는 MR형의 음이온 교환 수지, 유기 다공질 음이온 교환체이다. 또, 본 명세서 중에서는, 중탄산 이온형(R-HCO<sub>3</sub>), 탄산 이온형(R-CO<sub>3</sub>)으로 표기하고 있지만, 실제의 사용 상황에 있어서는, 중탄산 이온형은 R-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>로, 탄산 이온형은 R-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>로 해리되고 있다.
- [0112] 본 발명의 음이온 교환체(음이온 교환체(A)) 중, 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 교환 용량의 합계에 대한 중탄산 이온형의 교환 용량의 비율은, 바람직하게는 70당량% 이상, 특히 바람직하게는 75당량% 이상, 보다 바람직하게는 80당량% 이상이다. 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 합계에 대한 중탄산 이온형의 교환 용량의 비율이 상기 범위에 있는 것에 의해, 과산화수소수 및 기타 음이온 교환체를 이용해서 정제되는 물, 수용액 또는 유기 용매의 정제 성능이 높아지는 점에서 바람직하다.
- [0113] 본 발명의 음이온 교환체(음이온 교환체(A))는, 정제에 악영향을 끼치지 않는 정도이면, 중탄산 이온형 및 탄산 이온형 이외의 이온형을 갖고 있어도 되고, 음이온 교환체 중의 음이온 교환기의 총 교환 용량에 대한 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 교환 용량의 합계의 비율이, 50당량% 이상인 것이 바람직하고, 60당량% 이상인 것이 특히 바람직하며, 70당량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 80당량% 이상인 것이 더욱 바람직하며, 95당량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 99당량% 이상인 것이 더욱 바람직하며, 100당량%인 것이 더욱 바람직하다. 총 교환 용량에 대한 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 교환 용량의 합계의 비율이 상기 범위에 있는 것에 의해, 과산화수소수 및 기타 음이온 교환체를 이용해서 정제되는 물, 수용액 또는 유기 용매의 정제 성능이 높아지는 점에서, 바람직하다.
- [0114] 본 발명의 음이온 교환체(음이온 교환체(A))가 중탄산 이온형 및 탄산 이온형 이외의 이온형을 가질 경우, 그러한 이온형으로서, Cl형, OH형 등을 들 수 있다. 또, 음이온 교환체(A) 중의 OH형의 존재량이 지나치게 많으면, 과산화수소수를 정제할 때에, 과산화수소의 분해 반응이 진행하기 쉬워지므로, 음이온 교환체(A)가 과산화수소의 정제용으로 이용될 경우에는, 음이온 교환체(A) 중, 총 교환 용량에 대한 OH형의 교환 용량의 비율은, 바람직하게는 1당량% 이하, 특히 바람직하게는 0.1당량% 이하, 보다 바람직하게는 0당량%이다.
- [0115] 본 발명의 음이온 교환체(음이온 교환체(A))에 있어서, 음이온 교환기가 도입되어 있는 수지로서는, 스타이렌-다이비닐벤젠 공중합체가 바람직하다.
- [0116] 본 발명의 음이온 교환체(음이온 교환체(A))로서는, 4급 암모늄기를 작용기로서 갖고, 그 암모늄기의 질소원자에 결합하는 기가 알킬기만의 강염기성 I형, 4급 암모늄기를 작용기로서 갖고, 그 암모늄기의 질소원자에 결합하는 기가 알킬기 및 알칸올기인 강염기성 II형, 제1 내지 제3아미노기를 작용기로서 가진 약염기성을 들 수 있고, 이들 중, 강염기성 I형 음이온 교환체가 바람직하다.
- [0117] 본 발명의 음이온 교환체(음이온 교환체(A))가 입상의 음이온 교환 수지일 경우에는, 음이온 교환 수지의 평균 입경은, 바람직하게는 0.2 내지 1.0mm, 특히 바람직하게는 0.4 내지 0.8mm이다. 또, 본 발명의 음이온 교환체(음이온 교환체(A))가 유기 다공질 음이온 교환체일 경우에는, 유기 다공질 음이온 교환체의 구조는, 다수의 기포 형상의 매크로포어끼리가 겹치고, 이 겹치는 부분이 개구로 되어 있는 연통 구멍이, 수지로 이루어진 골격 중에 형성되어 있는 구조, 즉, 연속 매크로포어 구조이다.
- [0118] 본 발명의 음이온 교환체의 제조 방법은, 음이온 교환체(B)에, 순수 또는 초순수에 탄산 가스를 용해시켜서 얻어지는 이산화탄소 용해수를 접촉시킴으로써, 상기 음이온 교환체(B)를, 중탄산 이온형 또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형을 가진 음이온 교환체(A)로 변환시켜서, 상기 음이온 교환체(A)를 얻는 음이온 교환체 변환 공정(3)을 포함하는 것을 특징으로 하는 음이온 교환체의 제조 방법이다.
- [0119] 본 발명의 음이온 교환체의 제조 방법에 따른 음이온 교환체 변환 공정(3)은, 음이온 교환체(B)에, 이산화탄소 용해수를 접촉시킴으로써, 음이온 교환체(B)를 중탄산 이온형 또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형을 가진 음이온



교환체(A)로 변환시키는 공정이다.

[0120] 음이온 교환체 변환 공정(3)에 따른 음이온 교환체(B)는, 중탄산 이온형 또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형을 가진 음이온 교환체(A)로 변환되기 전의 음이온 교환체이다. 조질의 과산화수소수의 정제를 강염기성의 음이온 교환체인 OH 이온형 음이온 교환체(음이온 교환기의 상대 음이온이 OH 이온인 음이온 교환체)를 이용해서 행하면, OH 이온형 음이온 교환체와의 접촉 중에 과산화수소의 분해가 일어나버린다. 또, 조질의 과산화수소수의 정제를 CI 이온형 음이온 교환체(음이온 교환기의 상대 음이온이 CI 이온인 음이온 교환체)를 이용해서 행하려고 해도, 대상 이온과의 이온 교환반응에 의해 처리액 중에 CI 이온이 유출되므로, 정제를 행할 수 없다. 그 때문에, 본 발명의 음이온 교환체의 제조 방법에서는, 음이온 교환체를, 중탄산 이온형 또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형을 가진 음이온 교환체(A)로 변환시킨다.

[0121] 그리고, 음이온 교환체 변환 공정(3)에서는, OH 이온형, CI 이온형 등의 음이온 교환체, 바람직하게는 OH형의 음이온 교환체, 즉, 중탄산 이온형 또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형을 가진 음이온 교환체(A)로의 변환 전의 음이온 교환체(음이온 교환체(B))에, 이산화탄소 용해수를 접촉시켜서, 음이온 교환체(B)를, 중탄산 이온형 또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형을 가진 음이온 교환체(A)로 변환시킨다. 또한, 중탄산 이온형 또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형을 가진 음이온 교환체(A)를 이용해서, 피처리수(과산화수소수 또는 그 밖의 음이온 교환체를 이용해서 정제되는 물 또는 수용액)의 정제를 계속하면, 음이온 교환체(A)의 중탄산 이온이, 피처리수 중의 불순물 음이온으로 교환된다. 그 때문에, 어느 정도, 피처리수의 정제를 계속한 후에는, 불순물 음이온으로 이온 교환된 음이온 교환체를, 중탄산 이온형 또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형을 가진 음이온 교환체(A)로 재생할 수도 있다. 본 발명에 있어서는, 이러한, 최초의 피처리수의 정제를 행하기 전에, 중탄산 이온형 또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형을 가진 음이온 교환체(A)를 얻기 위하여 행하는 음이온 교환체 변환 공정(3)에 있어서, 음이온 교환체(A)로 변환되기 전의 음이온 교환체와, 어느 정도, 과산화수소수 등의 피처리수의 정제를 행하는 것에 의해, 피처리수 중의 불순물 이온으로 이온 교환되고, 재차, 음이온 교환체 변환 공정(3)에 제공되는 음이온 교환체의 양쪽을, 중탄산 이온형 또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형을 가진 음이온 교환체(A)로의 변환 전의 음이온 교환체(B)로 한다.

[0122] 음이온 교환체 변환 공정(3)에 따른 음이온 교환체(A), 즉, 음이온 교환체 변환 공정(3)을 행하여 얻어지는 음이온 교환체는, 중탄산 이온형(-HCO<sub>3</sub>)을 가진 음이온 교환체이거나, 또는 중탄산 이온형(-HCO<sub>3</sub>)과 탄산 이온형(-CO<sub>3</sub>)을 가진 음이온 교환체이다. 음이온 교환체(A)의 음이온 교환기의 총 교환 용량에 대한 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 교환 용량의 합계의 비율은, 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 50당량% 이상, 특히 바람직하게는 60당량% 이상, 보다 바람직하게는 70당량% 이상, 더욱 바람직하게는 80당량% 이상, 더욱 바람직하게는 95당량% 이상, 더욱 바람직하게는 99당량% 이상, 더욱 바람직하게는 100당량%이며, 음이온 교환체(A)의 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 교환 용량의 합계에 대한 중탄산 이온형의 교환 용량의 비율은, 바람직하게는 70당량% 이상, 특히 바람직하게는 75당량% 이상, 보다 바람직하게는 80당량% 이상인 음이온 교환체이다.

[0123] 음이온 교환체 변환 공정(3)에 따른 음이온 교환체(B)체는, 기체가 수지이고, 그 수지에 음이온 교환기가 도입되어 있는 음이온 교환체이며, 스타이렌계의 겔형 또는 MR형의 음이온 교환 수지, 유기 다공질 음이온 교환체이다. 음이온 교환체(B)에 있어서, 음이온 교환기가 도입되어 있는 수지로서는, 스타이렌-다이비닐벤젠 공중합체가 바람직하다.

[0124] 음이온 교환체 변환 공정(3)에 따른 음이온 교환체(B)로서는, 4급 암모늄기를 작용기로서 갖고, 그 암모늄기의 질소원자에 결합하는 기가 알킬기만의 강염기성 I형, 4급 암모늄기를 작용기로서 갖고, 그 암모늄기의 질소원자에 결합하는 기가 알킬기 및 알칸올기인 강염기성 II형, 제1 내지 제3아미노기를 작용기로서 가진 약염기성을 들 수 있고, 이들 중, 강염기성 I형 음이온 교환체가 바람직하다. 음이온 교환체 변환 공정(3)에 따른 음이온 교환체(B)는, OH형이 바람직하다.

[0125] 음이온 교환체 변환 공정(3)에 따른 음이온 교환체(B)가 입상의 음이온 교환 수지인 경우에는, 음이온 교환 수지의 평균 입경은, 바람직하게는 0.2 내지 1.0mm, 특히 바람직하게는 0.4 내지 0.8mm이다. 음이온 교환체 변환 공정(3)에 따른 음이온 교환 수지(B)가 유기 다공질 음이온 교환체인 경우, 유기 다공질 음이온 교환체의 구조는, 다수의 기포 형상의 매크로포어끼리가 겹치고, 이 겹치는 부분이 개구로 되어 있는 연통 구멍이, 수지로 이루어진 골격 중에 형성되어 있는 구조, 즉, 연속 매크로포어 구조이다.

[0126] 음이온 교환체 변환 공정(3)에 따른 이산화탄소 용해수는, 순수 또는 초순수에 탄산 가스를 용해시켜서 얻어진 것이다. 순수 또는 초순수는, 원수로부터 이온 및 비이온성 물질을 제거하는 순수 제조 장치 또는 초순수 제조

장치에 의해 원수를 처리해서 얻어지는 순수 또는 초순수이며, 저항율 1.0MΩ·cm 이상의 순수, 바람직하게는 저항율 10MΩ·cm 이상의 초순수, 특히 바람직하게는 저항율 18MΩ·cm 이상의 초순수가 적합하다.

- [0127] 음이온 교환체 변환 공정(3)에 따른 이산화탄소 용해수 중의 탄산 가스 농도는, 순수 또는 초순수 중에 탄산 가스를 용해시킬 수 있는 농도이면 되지만, 바람직하게는 1 내지 2000 mg/l, 특히 바람직하게는 20 내지 2000 mg/l이다. 이산화탄소의 용해 농도가 높을수록, 단시간에서의 처리가 가능해지고, 사용 수량도 저감시킬 수 있다.
- [0128] 이산화탄소 용해수를 얻는 방법, 즉, 순수 또는 초순수에 탄산 가스를 용해시키는 방법으로서, 특별히 제한되지 않고, 전자부품 부재류의 세정 용도용으로 이용되고 있는 기능수의 제조 방법을 들 수 있다. 예를 들면, 중공사막을 이용해서 탄산 가스를 용해시키는 방법, 배관 내에 직접 탄산 가스를 버블링하는 방법, 탄산 가스를 주입 후에 스테틱 믹서 등의 분산 수단을 이용해서 용해시키는 방법, 가스 용해조에 초순수를 공급하는 펌프의 상류측에 탄산 가스를 공급해서, 펌프 내의 교반에 의해 용해시키는 방법 등을 들 수 있다. 이산화탄소를 포화 농도까지 효율적으로 용해시키기 위해서, 중공사막을 이용해서 탄산 가스를 용해시키는 것이 바람직하다. 탄산 가스의 공급을 위하여, 가스 볼베를 사용할 경우, 가스 공급 배관 중에, 0.5μm 이하의 미립자를 제거하기 위한 미립자 제거 필터를 설치하는 것이 바람직하고, 0.2μm 이하의 미립자를 제거하기 위한 미립자 제거 필터를 설치하는 것이 특히 바람직하다.
- [0129] 이산화탄소 용해수의 조제에 있어서, 순수 또는 초순수에 용해시키는 탄산 가스의 공급량은, 가스용 매스 플로 컨트롤러에 의해 제어된다. 또한, 이산화탄소농도는, 도전율계를 이용하는 것에 의해, 연속적으로 감시된다.
- [0130] 음이온 교환체 변환 공정(3)에 있어서, 음이온 교환체(B)에 이산화탄소 용해수를 접촉시키는 방법으로서, 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 음이온 교환체(B)를 이산화탄소 용해수에 투입해서 교반하는 방법, 음이온 교환체(B)를, 이산화탄소 용해수의 공급관 및 배출관이 부설된 접촉용의 용기에 넣고, 그 용기 내에 이산화탄소 용해수를 공급하면서, 용기 내의 물을 용기 밖으로 배출하는 방법, 이온 교환탑에 충전하고, 그 이온 교환탑에 이산화탄소 용해수를 공급하는 방법 등을 들 수 있다. 음이온 교환체 변환 공정(3)에 있어서, 음이온 교환체(B)에, 이산화탄소 용해수를 접촉시킬 때의 온도는, 저온이면 어느 정도 이산화탄소의 용해도가 높아지므로 바람직하다. 단지, 에너지 소비의 관점에서, 바람직하게는 5 내지 40℃, 특히 바람직하게는 10 내지 30℃이다. 또, 음이온 교환체 변환 공정(3)에서, 음이온 교환체(B)가 충전되어 있는 이온 교환탑에, 이산화탄소 용해수를 통수시킬 경우에는, 원 패스로 이온 교환탑에 이산화탄소 용해수를 공급해도 되지만, 순수 또는 초순수의 사용량을 저감시키기 위하여, 순환용의 탱크 및 펌프를 이온 교환탑의 후단에 설치하고, 사용 후의 물을 재차 이산화탄소 용해수의 조제용의 원수로서 순환시켜서 이용할 수 있다. 또한, 사용하는 물을 순환시켜서 이용할 경우에는, 도전율계의 값을 피드백하고, 탄산 가스 공급량을 제어함으로써, 탄산 가스 공급량을 삭감할 수 있다.
- [0131] 그리고, 음이온 교환체 변환 공정(3)을 행함으로써, 음이온 교환체(B)의 상대 음이온의 전부 또는 일부가 중탄산 이온(-HCO<sub>3</sub>) 또는 탄산 이온(-CO<sub>3</sub>)로 교환되어서, 중탄산 이온형 또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형을 가진 음이온 교환체(A)로 변환된다.
- [0132] 음이온 교환체 변환 공정(3)에 따른 음이온 교환체(A)는, 중탄산 이온형(-HCO<sub>3</sub>)을 가진 음이온 교환체이거나, 또는 중탄산 이온형(-HCO<sub>3</sub>)과 탄산 이온형(-CO<sub>3</sub>)을 가진 음이온 교환체, 즉, 상대 음이온이 중탄산 이온(-HCO<sub>3</sub> 이온)인 음이온 교환기를 가진 음이온 교환체, 또는 상대 음이온이 중탄산 이온(-HCO<sub>3</sub> 이온)인 음이온 교환기와 상대 음이온이 탄산 이온(-CO<sub>3</sub> 이온)인 음이온 교환기를 가진 음이온 교환체이다. 또, 본 명세서 중에서는, 중탄산 이온형(R-HCO<sub>3</sub>), 탄산 이온형(R-CO<sub>3</sub>)으로 표기를 하고 있지만, 실제의 사용 상황에 있어서는, 중탄산 이온형은 R-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>로, 탄산 이온형은 R-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>로 해리되고 있다.
- [0133] 그리고, 음이온 교환체 변환 공정(3)에 따른 음이온 교환체(A) 중, 음이온 교환기의 총 교환 용량에 대한 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 교환 용량의 합계의 비율은, 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 50당량% 이상, 특히 바람직하게는 60당량% 이상, 보다 바람직하게는 70당량% 이상, 더욱 바람직하게는 80당량% 이상, 더욱 바람직하게는 95당량% 이상, 더욱 바람직하게는 99당량% 이상, 더욱 바람직하게는 100당량%이다. 즉, 음이온 교환체 변환 공정(3)에서는, 음이온 교환체(A) 중의 음이온 교환기의 총 교환 용량에 대한 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 교환 용량의 합계의 비율이, 바람직하게는 50당량% 이상, 특히 바람직하게는 60당량% 이상, 보다 바람직하게는 70당량% 이상, 더욱 바람직하게는 80당량% 이상, 더욱 바람직하게는 95당량% 이상, 더욱 바람직하게는 99당량% 이상, 더욱 바람직하게는 100당량%가 될 때까지, 음이온 교환체(B)에, 순수 또는 초순수에 탄산 가스를



용해시켜서 얻어지는 이산화탄소 용해수를 접촉시킨다.

[0134] 음이온 교환체 변환 공정(3)에 따른 음이온 교환체(A) 중, 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 교환 용량의 합계에 대한 중탄산 이온형의 교환 용량의 비율이, 바람직하게는 70당량% 이상, 특히 바람직하게는 75당량% 이상, 보다 바람직하게는 80당량% 이상이다. 중탄산 이온형은, 탄산 이온형보다 선택 계수가 낮기 때문에, 특히 선택성이 낮은 음이온이나, 저농도의 이온 교환 부하에 대한 처리 성능의 향상에 있어서 효과가 있어, 음이온 교환체 중의 중탄산 이온형의 비율이 많을수록, 과산화수소수 및 그 밖의 피처리수의 정제 성능이 높아진다. 즉, 음이온 교환체(A) 중의 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 합계에 대한 중탄산 이온형의 교환 용량의 비율이 상기 범위에 있는 것에 의해, 과산화수소수 또는 그 밖의 피처리수의 정제 성능이 높아지는 점에서 바람직하다.

[0135] 음이온 교환체 변환 공정(3)에서는, 음이온 교환체(B)를, 이산화탄소 용해수의 공급관과 배출관이 부설되어 있는 용기 내에 넣고, 용기 내에 이산화탄소 용해수를 공급하면서, 용기 내의 물을 용기 밖으로 배출하는 것이나, 이온 교환탑에 음이온 교환체(B)를 충전하고, 이온 교환탑에 이산화탄소 용해수를 공급하면서, 이온 교환탑 내의 물을 탑 밖으로 배출하는 것 등에 의해, 연속적으로, 음이온 교환체(B)에, 이산화탄소 용해수를 접촉시킬 수 있지만, 이 경우에 있어서, 음이온 교환체(B)에 접촉시키기 전과 접촉시킨 후의 이산화탄소 용해수의 도전율을 측정하고, 음이온 교환체(B)에 접촉시키기 전의 이산화탄소 용해수의 도전율에 대한 음이온 교환체(B)에 접촉시킨 후의 이산화탄소 용해수의 도전율의 비율((접촉 후의 도전율/접촉 전의 도전율)×100)이, 90% 이상이 될 때까지, 바람직하게는 95% 이상이 될 때까지, 음이온 교환체(B)에 이산화탄소 용해수를 접촉시킨다. 음이온 교환체(B)에의 접촉 전후의 이산화탄소 용해수의 도전율의 비교의 변화를 구하면서, 음이온 교환체(B)에 이산화탄소 용해수를 접촉시킴으로써, 음이온 교환체 변환 공정(3)의 종료 시점을 파악하기 쉬워진다. 음이온 교환체 변환 공정(3)에서는, 음이온 교환체(B)에의 이산화탄소 용해수의 접촉을 개시하고 나서 잠시 동안은, 음이온 교환 수지(B)의 중탄산 이온형 또는 탄산 이온형으로의 이온 교환에, 이산화탄소 용해수 중의 이산화탄소(이산화탄소가 물에 용해되어 생성되는 중탄산 이온 또는 탄산 이온)의 대부분이 소비되므로, 이산화탄소 용해수 중의 중탄산 이온 또는 탄산 이온의 농도가 매우 낮아진다. 그 때문에, 음이온 교환체(B)에의 이산화탄소 용해수의 접촉을 개시하고 나서 잠시 동안은, 음이온 교환체(B)에 접촉 후의 이산화탄소 용해수의 도전율은 매우 낮다. 그 후, 중탄산 이온형 또는 탄산 이온형으로의 이온 교환을 계속하고, 음이온 교환 수지 중에, 중탄산 이온형 또는 탄산 이온형으로 이온 교환된 음이온 교환기가 많아지게 되면, 중탄산 이온형 또는 탄산 이온형으로의 이온 교환 때문에 소비되는 이산화탄소의 양이 서서히 줄어든다. 그 때문에, 음이온 교환체(B)에 접촉 후의 이산화탄소 용해수 중의 중탄산 이온 또는 탄산 이온의 농도가 서서히 높아지므로, 음이온 교환체(B)에 접촉 후의 이산화탄소 용해수의 도전율은 서서히 높아지게 된다. 그리고, 음이온 교환체(B)에 접촉시키기 전의 이산화탄소 용해수의 도전율에 대한 음이온 교환체(B)에 접촉시킨 후의 이산화탄소 용해수의 도전율의 비율((접촉 후의 도전율/접촉 전의 도전율)×100)이 상기 범위가 된 시점에서, 음이온 교환체(B)중의 음이온 교환기의 대부분이 중탄산 이온형 또는 탄산 이온형으로 변환되었다고, 즉, 음이온 교환 수지(A)가 얻어졌다고 판단할 수 있다. 본 발명에 있어서는, 음이온 교환체(B)에 대하여 어느 정도의 시간 동안 이산화탄소 용해수를 접촉시킨 후에, 거의 변동이 없어지고, 거의 일정하게 되었을 때의 도전율을, 음이온 교환 수지변환 공정(3)에 있어서의 음이온 교환체(B)에 접촉시키기 전의 이산화탄소 용해수의 도전율로 한다.

[0136] 음이온 교환체(B)에, 연속적으로 이산화탄소 용해수를 접촉시켜서, 음이온 교환체(B)를 음이온 교환체(A)로 변환시킬 경우에, 음이온 교환체 변환 공정(1) 또는 음이온 교환체 변환 공정(2)와 마찬가지로, 음이온 교환체 중에 존재하는 전체 음이온 교환기 중, 중탄산 이온형 또는 탄산 이온형으로 변환되는 음이온 교환기의 수가 많을수록 성능이 높아지므로, 음이온 교환체(B)를 음이온 교환체(A)로 변환시킬 경우에, 음이온 교환체 중의 음이온 교환기의 총 교환 용량에 대한 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 합계의 교환 용량의 비율이, 바람직하게는 80당량% 이상, 특히 바람직하게는 95당량% 이상이 될 때까지, 음이온 교환체(B)에, 이산화탄소 용해수를 접촉시키는 것이 바람직하다.

[0137] 전술한 바와 같이, 이산화탄소 용해수에의 접촉 전의 음이온 교환체 중의 전체 음이온 교환기 중, 중탄산 이온형 또는 탄산 이온형이 아닌 음이온 교환기의 교환 용량은, 접촉 전에 음이온 교환체의 분석을 하면 구해진다. 그리고, 공급된 이산화탄소의 모두가 이온 교환에 사용되면, 「이산화탄소 용해수 중의 이산화탄소농도(당량/l)×공간속도(SV)(1/l-음이온 교환체)×통액시간(h)」의 식(식 (1))로 계산되는 양(당량/l-음이온 교환체)이, 음이온 교환체 중의 전체 음이온 교환기 중, 중탄산 이온형 또는 탄산 이온형이 아닌 음이온 교환기의 교환 용량(당량/l-음이온 교환체)이 될 때까지, 이산화탄소 용해수를 음이온 교환체에 공급하면, 음이온 교환기의 총 교환 용량에 대한 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 교환 용량의 합계의 비율이 100당량%인 음이온 교환체가 얻어진다. 그러나, 실제로는, 공급한 이산화탄소가 충분히 용해되지 않고, 규정의 농도에 도달하지 않을 경우나,

이온 교환평형에 의해 일부의 이산화탄소 용해수가 누출되는 등의 이유로, 공급된 이산화탄소의 모두가 이온 교환에 사용되는 일은 없고, 반드시, 이온 교환에 이용되지 않고 배출되는 이산화탄소가 존재한다. 그 때문에, 음이온 교환체 변환 공정(3)에 있어서, 음이온 교환체 중의 음이온 교환기의 총 교환 용량에 대한 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 교환 용량의 합계의 비율이, 80당량% 이상, 바람직하게는 95당량% 이상이 되도록 하기 위해서는, 이산화탄소 용해수의 공급량을, 상기 식 (1)로 계산되는 값이 중탄산 이온형 또는 탄산 이온형이 아닌 음이온 교환기의 교환 용량이 될 때의 이산화탄소 용해수의 공급량보다 과잉으로 할 필요가 있다.

[0138] 그런데, 음이온 교환체 변환 공정(3)을 한참 행하고 있는 중에, 음이온 교환체를 취출하여, 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 양의 분석을 하는 바와 같은 일이 가능하지 않으므로, 이산화탄소 용해수의 공급량에 의한 관리만으로는, 어느 정도로, 과잉량의 이산화탄소 용해수를 공급하면, 정확히, 음이온 교환체 중의 음이온 교환기의 총 교환 용량에 대한 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 교환 용량의 합계의 비율이, 80당량% 이상, 바람직하게는 95당량% 이상이 될지를 판단할 수 없다. 이러한 점으로부터, 실제로 음이온 교환기의 변환을 행할 때에는, 확실하게 음이온 교환기의 변환이 행해지도록, 상당히 과잉의 이산화탄소 용해수를 공급하지 않으면 안되고, 과다한 분량만큼, 이산화탄소 용해수가 쓸데 없어진다.

[0139] 그래서, 전술한 바와 같이, 음이온 교환체에의 이산화탄소 용해수의 접촉 전후의 도전율을 측정하여, 접촉 전에 대한 접촉 후의 이산화탄소 용해수의 도전율의 비율을 구하고, 그 도전율의 비율의 추이를 관찰해서, 90% 이상이 될 때까지, 바람직하게는 95% 이상이 될 때까지, 이산화탄소 용해수를 공급하면, 음이온 교환체 중의 음이온 교환기의 총 교환 용량에 대한 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 교환 용량의 합계의 비율이 80당량% 이상, 바람직하게는 95당량% 이상이 되는 시점을 파악할 수 있고, 또한, 과다하지 않은 양의 이산화탄소 용해수의 공급량으로, 음이온 교환체 중의 음이온 교환기의 총 교환 용량에 대한 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 교환 용량의 합계의 비율을, 80당량% 이상, 바람직하게는 95당량% 이상으로 할 수 있어, 이산화탄소 용해수가 쓸데 없어지는 것을 방지할 수 있다.

[0140] 본 발명의 제2 형태의 과산화수소수의 정제 방법은, 이온 교환탑에 충전되어 있는 음이온 교환체(B)에, 순수 또는 초순수에 탄산 가스를 용해시켜서 얻어지는 이산화탄소 용해수를 접촉시킴으로써, 상기 음이온 교환체(B)를, 중탄산 이온형 또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형을 가진 음이온 교환체(A)로 변환시켜서, 상기 음이온 교환체(A)를 얻는 음이온 교환체 변환 공정(4)와,

[0141] 상기 이온 교환탑에, 조질의 과산화수소수를 공급하여, 상기 음이온 교환체(A)에 상기 조질의 과산화수소수를 접촉시킴으로써, 정제 과산화수소수를 얻는 과산화수소수 정제 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 과산화수소수의 정제 방법이다.

[0142] 본 발명의 제2 형태의 과산화수소수의 정제 방법에 따른 음이온 교환체 변환 공정(4)의 음이온 교환체(B), 음이온 교환체(A), 순수, 초순수, 탄산 가스, 이산화탄소 용해수는, 본 발명의 음이온 교환체의 제조 방법에 따른 음이온 교환체 변환 공정(3)의 음이온 교환체(B), 음이온 교환체(A), 순수, 초순수, 탄산 가스, 이산화탄소 용해수와 마찬가지로이다.

[0143] 본 발명의 제2 형태의 과산화수소수의 정제 방법에서는, 우선, 음이온 교환체 변환 공정(4)를 행한다. 음이온 교환체 변환 공정(4)는, 이온 교환탑에 충전되어 있는 음이온 교환체(B)에, 이산화탄소 용해수를 접촉시킴으로써, 이온 교환탑에 충전되어 있는 음이온 교환체(B)를 음이온 교환체(A)로 변환시키는 공정이다. 음이온 교환체 변환 공정(4)는, 음이온 변환 공정(3)의 음이온 교환체(B)에의 이산화탄소 용해수의 접촉 방법 중, 이온 교환탑에 음이온 교환체(B)를 충전하고, 음이온 교환체(B)가 충전되어 있는 이온 교환탑에, 이산화탄소 용해수를 공급하는 것에 의해, 음이온 교환체(B)에의 이산화탄소 용해수의 접촉을 행하는 방법이다.

[0144] 본 발명의 제2 형태의 과산화수소수의 정제 방법에서는, 음이온 교환체 변환 공정(4)에 이어서, 과산화수소수 정제 공정을 행한다. 과산화수소수 정제 공정은, 음이온 교환체(A)가 충전되어 있는 이온 교환탑에, 조질의 과산화수소수를 공급하여, 음이온 교환체(A)에 조질의 과산화수소수를 접촉시킴으로써, 정제 과산화수소수를 얻는 공정이다.

[0145] 과산화수소수 정제 공정에서, 음이온 교환체(A)에, 조질의 과산화수소수를 접촉시킬 때의 온도는, 바람직하게는 -10 내지 25℃, 특히 바람직하게는 -5 내지 10℃이다. 또한, 과산화수소수 정제 공정에서, 이온 교환탑에 공급하는 조질의 과산화수소수의 공간속도(SV)는, 바람직하게는 1 내지 30h<sup>-1</sup>, 특히 바람직하게는 1 내지 15h<sup>-1</sup>이다.

[0146] 이와 같이 해서, 본 발명의 제2 형태의 과산화수소수의 정제 방법에서는, 조질의 과산화수소수의 정제를

행한다.

- [0147] 또, 본 발명의 제2 형태의 과산화수소수의 정제 방법에 따른 과산화수소수 정제 공정을 계속하는 것에 의해, 음이온 교환체(A)의 상대 음이온인 중탄산 이온의 다수가, 조절의 과산화수소수 중의 불순물 음이온으로 교환되었을 때에는, 재차, 음이온 교환체 변환 공정(4)를 행하여, 이온 교환탑에 충전되어 있는 음이온 교환체(음이온 교환체(B))를 음이온 교환체(A)로 변환시키고, 이어서, 과산화수소수 정제 공정을 행할 수도 있다. 즉, 본 발명의 과산화수소수의 정제 방법에서는, 음이온 교환체 변환 공정(4)와 과산화수소수 정제 공정을, 교대로 반복할 수 있다.
- [0148] 또한, 본 발명의 제2 형태의 과산화수소수의 정제 방법에서는, 음이온 교환체 변환 공정(4)에 있어서, 음이온 교환체(A) 중, 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 교환 용량의 합계에 대한 중탄산 이온형의 교환 용량의 비율은, 바람직하게는 70당량% 이상, 특히 바람직하게는 75당량% 이상, 보다 바람직하게는 80당량% 이상이다. 또, 본 발명의 제2 형태의 과산화수소수의 정제 방법에서는, 음이온 교환체 변환 공정(4)에 있어서, 음이온 교환체(A)의 음이온 교환기의 총 교환 용량에 대한 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 교환 용량의 합계의 비율이, 바람직하게는 50당량% 이상, 특히 바람직하게는 60당량% 이상, 보다 바람직하게는 70당량% 이상, 더욱 바람직하게는 80당량% 이상, 더욱 바람직하게는 95당량% 이상, 더욱 바람직하게는 99당량% 이상, 더욱 바람직하게는 100당량%가 될 때까지, 음이온 교환체(B)에, 순수 또는 초순수에 탄산 가스를 용해시켜서 얻어지는 이산화탄소 용해수를 접촉시킨다.
- [0149] 또, 본 발명의 제2 형태의 과산화수소수의 정제 방법에서는, 음이온 교환체 변환 공정(4)에 있어서, 이온 교환탑의 입구와 출구의 각각에 도전울계를 설치하고, 이온 교환탑의 입구의 이산화탄소 용해수의 도전율에 대한 이온 교환탑의 출구의 이산화탄소 용해수의 도전율의 비율( $(\text{출구 도전율}/\text{입구 도전율}) \times 100$ )이, 90% 이상이 될 때까지, 바람직하게는 95% 이상이 될 때까지, 이온 교환탑에 이산화탄소 용해수의 공급을 행할 수 있다.
- [0150] 그리고, 전술한 바와 같이, 음이온 교환체에의 이산화탄소 용해수의 접촉 전후의 도전율을 측정하여, 접촉 전에 대한 접촉 후의 이산화탄소 용해수의 도전율의 비율을 구하고, 그 도전율의 비율의 추이를 관찰해서, 90% 이상이 될 때까지, 바람직하게는 95% 이상이 될 때까지, 이산화탄소 용해수를 공급하면, 음이온 교환체 중의 음이온 교환기의 총 교환 용량에 대한 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 교환 용량의 합계의 비율이 80당량% 이상, 바람직하게는 95당량% 이상이 되는 시점을 파악할 수 있고, 또한, 과다하지 않은 양의 이산화탄소 용해수의 공급량으로, 음이온 교환체 중의 음이온 교환기의 총 교환 용량에 대한 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 교환 용량의 합계의 비율을, 80당량% 이상, 바람직하게는 95당량% 이상으로 할 수 있어, 이산화탄소 용해수가 쓸데 없어지는 것을 방지할 수 있다.
- [0151] 본 발명에서는, 음이온 교환체 변환 공정으로, 음이온 교환체(B)의 상대 음이온을, 중탄산 이온으로 교환하기 위하여, 이산화탄소가 용해되어 있는 이산화탄소 용해수를 이용하고 있다. 이 이산화탄소 용해수는 약산성이기 때문에, 이산화탄소 용해수 중에는 1가의 중탄산 이온의 비율이 많다. 그 때문에, 음이온 교환체 변환 공정에서는, 중탄산 이온형의 비율이 매우 높은 음이온 교환체, 즉, 음이온 교환체(A) 중의 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 합계에 대한 중탄산 이온형의 교환 용량의 비율이, 70당량% 이상, 바람직하게는 75당량% 이상, 특히 바람직하게는 80당량% 이상인 음이온 교환체가 얻어진다.
- [0152] 한편, 종래법에서는, 음이온 교환체의 상대 음이온의 교환에, 탄산수소염 수용액이 이용되고 있었지만, 탄산수소염 수용액은 약 알칼리성이기 때문에, 탄산수소염 수용액 중에는 2가의 탄산 이온의 비율이 많아진다. 그 때문에, 종래법에서는, 중탄산 이온형의 비율이 그다지 높지 않았다.
- [0153] 그리고, 중탄산 이온형은, 탄산 이온형에 비해서, 이온 교환하기 쉬우므로, 중탄산 이온형의 비율이 많은 음이온 교환체는, 중탄산 이온형의 비율이 낮은 음이온 교환체에 비해서, 과산화수소수 또는 그 밖의 피처리수의 정제 성능이 높고, 특히 선택성이 낮은 음이온이나, 저농도의 이온 교환 부하에 대한 처리 성능의 향상에 있어서 효과가 기대된다. 그렇다면, 본 발명에서는, 음이온 교환체 변환 공정을 행하는 것에 의해, 중탄산 이온형 및 탄산 이온형의 교환 용량의 합계에 대하여, 70당량% 이상, 바람직하게는 75당량% 이상, 특히 바람직하게는 80당량% 이상으로, 중탄산 이온형의 비율이 대단히 높은 음이온 교환체(A)가 얻어지므로, 피처리수(과산화수소수 또는 그 밖의 음이온 교환체나 음이온 교환체와 양이온 교환체의 혼합물 또는 혼합상을 이용해서 정제되는 물, 수용액 또는 유기 용매)의 정제 성능이 높은, 특히 선택성이 낮은 음이온이나, 저농도의 이온 교환 부하에 대한 처리 성능이 높은 음이온 교환체가 얻어진다.
- [0154] 이러한 점으로부터, 다음의 음이온 교환체 변환 공정을 행할 때까지 처리할 수 있는 피처리수의 양을 많게 할

수 있다. 따라서, 본 발명의 과산화수소수의 정제 방법에 있어서, 음이온 교환체 변환 공정과 과산화수소수 정제 공정을 반복할 경우, 음이온 교환체 변환 공정을 행하는 빈도를 적게 할 수 있으므로, 효율적으로 과산화수소수의 정제를 행할 수 있다.

[0155] 또, 본 발명의 과산화수소수의 정제 방법에서는, 조질의 과산화수소수의 정제에 이용하는 음이온 교환체(A)를, 이산화탄소 용해수를 이용해서 조제하고 있다. 이산화탄소 용해수에는, 중탄산 암모늄과 같은 염은 용해되어 있지 않으므로, 종래의 중탄산 암모늄 수용액을 이용하는 방법과 같이, 음이온 교환체를 중탄산 이온형으로 변환한 후에, 암모늄 이온을 제거하는 세정은 필요없다. 즉, 본 발명의 과산화수소수의 정제 방법에서는, 음이온 교환체 변환 공정을 행한 후, 음이온 교환체(A)의 세정을 행하는 일 없이, 신속하게, 과산화수소수 정제 공정을 행할 수 있다. 따라서, 본 발명의 과산화수소수의 정제 방법은, 효율적으로, 과산화수소수의 정제를 행할 수 있다.

[0156] 실시예

[0157] 이하, 본 발명을 실시예에 의거해서 상세히 설명한다. 단, 본 발명은, 이하의 실시예로 제한되는 것은 아니다.

[0158] (실시예 1)

[0159] 도 1에 나타난 바와 같이, 내경 16mm, 높이 30cm의 PFA(테트라플루오로에틸렌과 퍼플루오로알킬비닐에터의 공중합체)제 이온 교환탑에, 하부에 PFA 메시를 부착하고, 탑 내에 강염기성 음이온 교환체(OH형)와 강산성 양이온 교환체(H형)의 혼상인 ESP-1(비율 1:1 혼상, 오르가노사 제품)을 50ml 충전하였다. 다음에, 초순수와, 가스용매스 플로를 이용해서 탄산 가스를, 가스 용해용 증공사막에 공급하고, 탄산 가스를 초순수에 용해시켜서, 이산화탄소 용해수를 얻었다. 다음에, 얻어진 이산화탄소 용해수를, PFA제 이온 교환탑 내에 공급하고, ESP-1충전층에 통액시켰다. 그때, PFA제 이온 교환탑에서의 통액유속을 1.5 l/시간으로 하고, 탑입구의 도전율이 38 μS/cm가 되도록, 가스 용해용 증공사막에의 탄산 가스의 공급량을 조절하였다. 그리고, 출구의 도전율이 탑입구의 도전율과 동등(38 μS/cm)하게 될 때까지, 이산화탄소 용해수의 통액을 계속해서(약 90분간), 음이온 교환체와 양이온 교환체로 이루어진 혼상 A를 얻었다. 그때의 탑입구의 이산화탄소 용해수의 도전율과 탑출구의 이산화탄소 용해수의 도전율의 변화를, 도 2에 나타낸다. 또, 도 2에서는, 탑에의 이산화탄소 용해수의 공급을 개시하고 나서 잠시 동안은, 탑입구의 이산화탄소수의 도전율이 상하로 약간 변동하고 있었지만, 공급 개시 후 45분 정도 경과 후에는, 38 μS/cm로 일정하게 되었다.

[0160] 다음에, PFA제 이온 교환탑 내에 초순수를 10분간 공급하고, 배출수를 샘플링하였다. 배출수 중의 암모늄 이온의 함유량을 측정할 바, 암모늄 이온은 0.1 mg/l 미만으로 검출 하한 미만이었다.

[0161] 다음에, 음이온 교환체와 양이온 교환체로 이루어진 혼상 A 중의 음이온 교환체의 탄산형 또는 중탄산형으로의 이온 변환율(%)을 구하기 위하여, 질산나트륨 수용액을 충전층에 통액시키고, 얻어진 처리액을 수산화나트륨(지시약: 페놀프탈레인 및 메틸레드 혼합 지시약)을 이용해서, 중화 적정을 행하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

[0162] 또한, 도 2에 있어서의 탑입구의 이산화탄소 용해수의 도전율 및 탑출구의 이산화탄소 용해수의 도전율과, 음이온 교환 수지의 중탄산 이온형 또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형으로의 변환율과의 관계를 구한 바, 탑출구의 이산화탄소 용해수의 도전율이 34 μS/cm로 된 시점에서는, 탑입구의 이산화탄소 용해수의 도전율은 38 μS/cm, 탑입구의 도전율에 대한 탑출구의 도전율의 비율은 90%, 음이온 교환 수지의 중탄산 이온형 또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형으로의 변환율은 99.3%이며, 탑출구의 이산화탄소 용해수의 도전율이 36 μS/cm로 된 시점에서는, 탑입구의 이산화탄소 용해수의 도전율은 38 μS/cm, 탑입구의 도전율에 대한 탑출구의 도전율의 비율은 95%, 음이온 교환 수지의 중탄산 이온형 또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형으로의 변환율은 99.9%이었다. 또, 음이온 교환 수지의 중탄산 이온형 또는 중탄산 이온형과 탄산 이온형으로의 변환율은, 이하와 같이 구하였다. 우선, 탑입구 및 탑출구의 도전율의 차로부터, 음이온 교환 수지에 대한 단위시간당의 이산화탄소의 부하량을 구하고, 그것을 통수 시간분 적산함으로써, 이산화탄소의 부하량을 구하였다. 다음에, 탑입구와 탑출구의 도전율이 같은 값으로 된 시점의 이산화탄소의 총부하량을 구하고, (이산화탄소의 부하량/이산화탄소의 총부하량)×100(%)에 의해 구하였다.

[0163] (비교예 1)

[0164] 내경 16mm, 높이 30cm인 PFA제 이온 교환탑에, 하부에 PFA 메시를 부착하고, 탑 내에 I형 강염기성 음이온 교환체인 ESG4002(OH형, 오르가노사 제품)를 50ml 충전하였다. 다음에, 초순수에 중탄산 암모늄을 용해시켜서, 5% 중탄산 암모늄 수용액을 얻었다. 다음에, 얻어진 중탄산 암모늄 수용액을, 통액유속 0.25 l/시간으로 PFA제 이



온 교환탑 내에 공급하고, ESG4002층에 3시간 통액시켜서, 음이온 교환체 a를 얻었다.

[0165] 다음에, 실시예 1과 마찬가지로 방법으로, 음이온 교환체 a의 탄산형 또는 중탄산형으로의 이온 변환율(%)을 구하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

[0166] (비교예 2)

[0167] 중탄산 암모늄 수용액의 농도를 5%로 하는 것 대신에 0.8%로 하는 것, 그리고 통액유속 0.25 l/시간으로 3시간 통액시키는 것 대신에 통액유속 0.50 l/시간으로 6시간 통액시키는 것 이외에는, 비교예 1과 마찬가지로 방법으로 행하여, 음이온 교환체 b를 얻었다.

[0168] 이어서, PFA제 이온 교환탑 내에 초순수를 5분간 공급하고, 배출수를 샘플링하였다. 배출수 중의 암모늄 이온 농도를 측정한 바, 암모늄 이온 농도는 770 mg/l 였다. 또한, 마찬가지로 초순수를 10분간 공급했을 때의 배출수 중의 암모늄 이온 농도를 측정한 바, 6.6 mg/l 였다.

[0169] 다음에, 실시예 1과 마찬가지로 방법으로, 음이온 교환체 b의 탄산형 또는 중탄산형으로의 이온 변환율(%)을 구하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

**표 1**

	실시예 1	비교예 1	비교예 2
R-OH형(당량%)	<0.1	<0.1	<0.1
R-CO <sub>3</sub> 형(당량%)	18.0	32.2	31.8
R-HCO <sub>3</sub> 형(당량%)	82.0	67.8	68.2

[0170]

[0171] (실시예 2)

[0172] <과산화수소수의 정제시험>

[0173] 실시예 1에서 얻어진 음이온 교환체와 양이온 교환체로 이루어진 혼상 A를 이용해서, 과산화수소수의 정제시험을 행하였다. 정제 대상 시료로서, 금속류를 10ppb 함유하는 35중량% 과산화수소수를 이용해서, 해당 과산화수소수를 혼상 A에, 하향류로, 5℃, 0.5 l/시간으로, 4시간 통액시켰다. 충전탑 하부로부터 유출되는 과산화수소수를 포집하여, 금속류의 함유량을 ICP-MS법으로 분석하였다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

	이온교환탑 출구 농도 (ppb)
Li	<0.01
Na	<0.01
Mg	<0.01
Al	<0.01
K	<0.01
Ca	<0.02
Cr	<0.01
Mn	<0.01
Fe	<0.01
Co	<0.01
Ni	<0.01
Cu	<0.01
Zn	<0.01
Cd	<0.01
Pb	<0.01

[0174]

[0175] (실시예 3)

[0176] 도 1에 나타난 바와 같이, 내경 16mm, 높이 30cm인 PFA(테트라플루오로에틸렌과 퍼플루오로알킬비닐에터의 공중합체)제 이온 교환탑에, 하부에 PFA 메시를 부착하고, 탑 내에 I형 강염기성 음이온 교환 수지인 ESG4002(OH형, 오르가노사 제품)를 50ml 충전하였다. 이어서, 초순수와, 가스용 매스 플로를 이용해서 탄산 가스를, 가스 용해용 중공사막에 공급하고, 탄산 가스를 초순수에 용해시켜서, 이산화탄소 용해수를 얻었다. 다음에, 얻어진 이산화탄소 용해수를, PFA제 이온 교환탑 내에 공급하고, ESG4002 충전층에 통액시켰다. 그때, PFA제 이온 교환탑에서의 통액유속을 3.0 l/시간으로 하고, 탑입구의 도전율이 38 μS/cm가 되도록, 가스 용해용 중공사막에서의 탄산 가스의 공급량을 조절하였다. 그리고, 출구의 도전율이 탑입구의 도전율과 동등(38 μS/cm)하게 될 때까지, 이산화탄소 용해수의 통액을 계속하여(약 90분간), 음이온 교환 수지 A를 얻었다.

[0177] 다음에, 음이온 교환 수지 A의 탄산형 또는 중탄산형으로의 이온 변환율(%)을 구하기 위하여, 질산나트륨 수용액을 충전층에 통액시키고, 얻어진 처리액을 수산화나트륨(지시약: 페놀프탈레인 및 메틸레드 혼합 지시약)을 이용해서, 중화 적정을 행하였다. 그 결과를 표 3에 나타낸다.



표 3

	실시예 3
R-OH형 (당량%)	<0.1
R-CO <sub>3</sub> 형 (당량%)	19.8
R-HCO <sub>3</sub> 형 (당량%)	80.2

[0178]

[0179]

(실시예 4)

[0180]

실시예 3과 마찬가지로의 조건에서 조정한 음이온 교환 수지 A에 통액 펌프를 이용해서 1.5 ℓ/시간으로 아세트산 수용액을 통액시키고, 그때의 아세트산 제거 성능을 확인하였다. 입구 및 출구의 아세트산 농도는, TOC계(GE사 제: Sievers 900)를 이용해서 측정하였다. 또, 입구 TOC 농도는 24.9ppm으로 일정하게 하였다. 그 결과를 도 3에 나타낸다.

[0181]

(비교예 3)

[0182]

비교예 1와 마찬가지로의 조건에서 조정한 음이온 교환 수지 A를 이용한 것을 제외하고, 실시예 4와 마찬가지로의 조건에서 아세트산 제거 성능을 확인하였다. 그 결과를 도 3에 나타낸다.

[0183]

실시예 4와 비교해서, 아세트산이 브레이크될 때까지의 시간이 짧고, 처리 성능이 낮은 결과로 되었다.

[0184]

(실시예 5)

[0185]

<과산화수소수의 정제시험>

[0186]

실시예 3에서 얻어진 음이온 교환 수지 A를 이용해서, 과산화수소수의 정제시험을 행하였다. 정제 대상 시료로서, 과산화수소수 중에서 음이온 형태의 금속으로서 존재하는 Cr, Fe를 10ppb 함유하는 35중량% 과산화수소수를 이용해서, 해당 과산화수소수를 상기 음이온 교환 수지에, 하향류로, 5℃, 0.5 ℓ/시간으로, 4시간 통액시켰다. 충전탑 하부로부터 유출되는 과산화수소수를 포집하여, Cr, Fe의 함유량을 ICP-MS법으로 분석하였다. 그 결과, Cr, Fe 모두 출구 농도가 0.01ppb 미만인 것을 확인하였다.

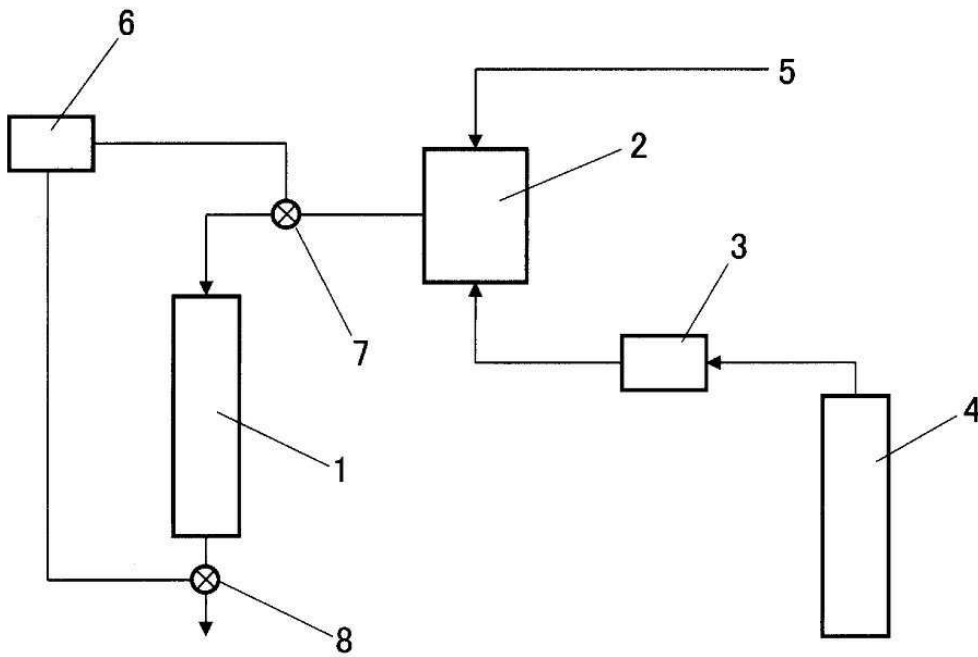
**부호의 설명**

[0187]

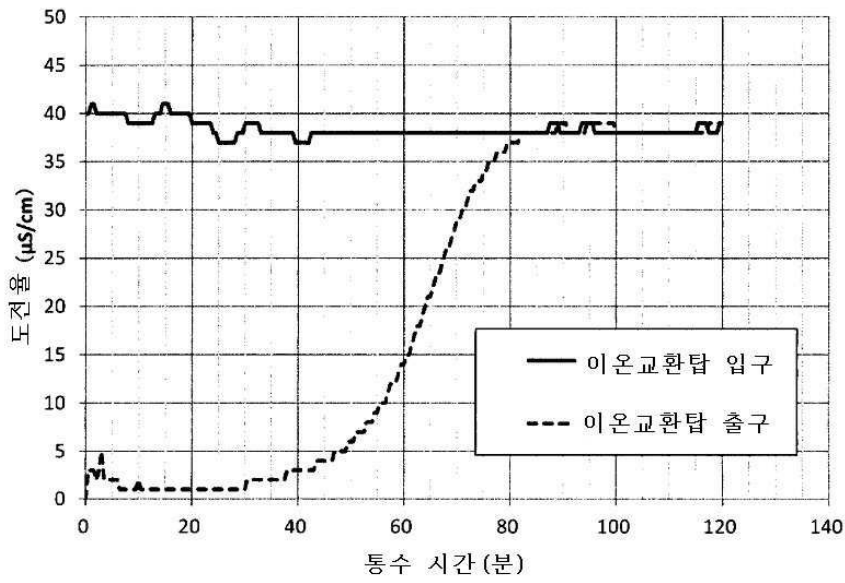
- 1: PFA제 이온 교환탑 2: 가스 용해용 중공사막
- 3: 가스용 매스 플로 4: 탄산 가스 bombe
- 5: 초순수 6: 도전율계
- 7, 8: 밸브

도면

도면1



도면2



도면3

