

明 細 書

発明の名称： ホウ素含有水の処理方法及び装置

技術分野

[0001] 本発明はホウ素含有水の処理方法及び装置に係り、特に、超純水製造装置の一次純水システムや回収系に好適な、ホウ素含有水を逆浸透膜装置（以下、ＲＯ装置ということがある。）及びイオン交換装置によって処理する方法及び装置に関する。

背景技術

[0002] 超純水製造システムは、一般的に前処理システム、一次純水システム、サブシステム、必要によって回収システムより構成される。前処理システムは、凝集濾過やＭＦ膜（精密濾過膜）、ＵＦ膜（限外濾過膜）等による除濁処理装置、活性炭等による脱塩素処理装置により構成される。

[0003] 一次純水システムは、ＲＯ膜（逆浸透膜）装置、脱気膜装置、イオン交換塔等により構成され、ほとんどのイオン成分やＴＯＣ成分が除去される。

[0004] 回収システムは、半導体洗浄工程などのユースポイントからの排水（使用済みの超純水）を処理するシステムであり、生物処理装置、凝集、浮上又は沈殿、濾過、ＲＯ膜（逆浸透膜）装置やイオン交換塔により構成される。

[0005] サブシステムは、ＵＶ装置（紫外線酸化装置）、非再生型イオン交換装置、ＵＦ装置（限外濾過装置）等により構成され、微量イオンの除去、特に低分子の微量有機物除去、微粒子の除去が行われる。サブシステムで作られた超純水は、ユースポイントに送水され、余剰の超純水はサブシステムの前段のタンクに返送されるのが一般的である。

[0006] このサブシステムにおいては、微量イオンの除去は、イオン交換樹脂が充填された非再生型のイオン交換樹脂塔で行い、年に１～２回程度の頻度でイオン交換樹脂を交換している。しかし、サブシステムにて処理される純水中にホウ素が含まれていると、アニオン交換樹脂のホウ素吸着量は一般のイオンの１／１０００程度と低いため、イオン交換樹脂の寿命は小さくなる（例

えば2週間程度)。このため、一次純水システムや回収システムでホウ素の除去を行う必要がある。

[0007] 水中のホウ素を除去する手法として逆浸透膜分離法（RO法）、イオン交換法（アニオン交換樹脂又はキレート樹脂）が挙げられる。ROは脱塩、有機物除去等水中に含有する不純物を効率良く除去できるが、水中におけるホウ素の解離は僅かであるため、ROによるホウ素除去率は低く、中性域では60～70%程度である。アニオン交換樹脂を用いたイオン交換法の場合、アニオン交換樹脂のホウ素吸着量は一般のイオンの1/1000程度であるため、再生頻度が非常に頻繁になる。そのため、従来、一次純水システムあるいは回収システムでは、アニオン交換樹脂を単床あるいは混床とした再生型のイオン交換塔を複数段設置（例えば、4床5塔+RO式、2床3塔+RO+混床式）し、処理を行っていた。

[0008] キレート樹脂は、アニオン交換樹脂に比べホウ素吸着量が約10倍程度多いものの、再生方法として、酸、アルカリの両薬剤を使用しなければならず、再生が煩雑である。

[0009] ホウ素含有水のpHをアルカリ性になると、ROでのホウ素除去率が向上するところから、特許文献1～3には、ホウ素含有水にアルカリを添加した後、耐アルカリ性RO装置でRO処理し、次いでイオン交換処理するホウ素含有水の処理方法が記載されている。

[0010] しかしながら、ホウ素含有水のpHをアルカリ性になると、RO膜面に硬度スケールが析出し易くなると共に、耐アルカリ性RO膜であっても、アルカリによって徐々に劣化するので、RO膜の交換頻度が高くなる。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特開平11-128921

特許文献2：特開平11-128923

特許文献3：特開平11-188359

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 本発明は、ホウ素含有水を、ROの膜劣化耐性が強い酸性から中性のpHにおいて、RO装置及びイオン交換装置によって効率よくホウ素除去処理することができるホウ素含有水の処理方法及び装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明の要旨は、次の通りである。

[1] ホウ素含有水を高圧型逆浸透膜装置に通水した後、イオン交換装置にて処理することを特徴とするホウ素含有水の処理方法。

[0014] [2] [1]において、前記イオン交換装置が以下のa)～e)いずれかの再生型イオン交換装置を有することを特徴とするホウ素含有水の処理方法。

a) 強塩基性アニオン交換樹脂を充填した単床単塔式の再生型イオン交換装置。

b) 強酸性カチオン交換樹脂が充填されたカチオン交換樹脂塔と、強塩基性アニオン交換樹脂が充填されたアニオン交換樹脂とを直列に接続した2床2塔式の再生型イオン交換装置。

c) 強酸性カチオン交換樹脂と強塩基性アニオン交換樹脂とを、一つのイオン交換樹脂塔内に、それぞれが別々の異なる層となるように配置した2床1塔式の再生型イオン交換装置。

d) 強酸性カチオン交換樹脂と強塩基性アニオン交換樹脂とを均一に混合して同一塔内に充填した混床型の再生型イオン交換装置。

e) 電気再生式脱イオン装置を1段または複数段直列に接続した再生型イオン交換装置。

[0015] [3] [1]又は[2]において、ホウ素含有水を凝集処理及び濾過処理した後、前記高圧型逆浸透膜装置に通水することを特徴とするホウ素含有水の処理方法。

[0016] [4] [1]ないし[3]のいずれかにおいて、前記高圧型逆浸透膜装置

への給水のpHが5～8であることを特徴とするホウ素含有水の処理方法。

[0017] [5] ホウ素含有水が供給される高圧型逆浸透膜装置と、該高圧型逆浸透膜装置の透過水が通水されるイオン交換装置とを備えてなるホウ素含有水の処理装置。

[0018] [6] [5] において、前記イオン交換装置が以下のa)～e)のいずれかの再生型イオン交換装置を有することを特徴とするホウ素含有水の処理装置。

a) 強塩基性アニオン交換樹脂を充填した単床単塔式の再生型イオン交換装置。

b) 強酸性カチオン交換樹脂が充填されたカチオン交換樹脂塔と、強塩基性アニオン交換樹脂が充填されたアニオン交換樹脂とを直列に接続した2床2塔式の再生型イオン交換装置。

c) 強酸性カチオン交換樹脂と強塩基性アニオン交換樹脂とを、一つのイオン交換樹脂塔内に、それぞれが別々の異なる層となるように配置した2床1塔式の再生型イオン交換装置。

d) 強酸性カチオン交換樹脂と強塩基性アニオン交換樹脂とを均一に混合して同一塔内に充填した混床型の再生型イオン交換装置。

e) 電気再生式脱イオン装置を1段または複数段直列に接続した再生型イオン交換装置。

[0019] [7] [5] 又は[6] において、前記高圧型逆浸透膜装置の前段に、凝集処理装置及び濾過装置を設置したことを特徴とするホウ素含有水の処理装置。

発明の効果

[0020] 本発明のホウ素含有水の処理方法及び装置では、ホウ素含有水を処理するためのRO装置として高圧型RO装置を用いる。この高圧型RO装置は、膜面が緻密であり、中性pH域においてもホウ素除去率が高い。この高圧型RO装置流出水中のホウ素濃度が著しく低いレベルとなるため、高圧型RO装置の後段には、再生型イオン交換装置を単段に設置するだけでホウ素濃度が

十分に低下した処理水を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]実施例に係るホウ素含有水の処理方法及び装置のフロー図である。

発明を実施するための形態

[0022] 本発明において処理対象となるホウ素含有水は、河川水、井水、湖沼水等の天然原水であってもよく、半導体製造工程からの回収水やその処理水であってもよい。本発明は、超純水を製造するための原水からホウ素を除去するための方法及び装置として好適であり、この原水としてはホウ素濃度 $10 \sim 100 \mu\text{g/L}$ 特に $20 \sim 50 \mu\text{g/L}$ 程度のものが好適である。

[0023] 本発明では、ホウ素含有水を必要に応じて前処理してから高圧型RO処理する。前処理方法及び装置としては、凝集剤を添加してから濾過する方法及び装置が好適である。凝集剤としてはポリ塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化第二鉄、硫酸第二鉄等の無機凝集剤が好適である。凝集処理後の濾過処理としては、砂濾過、砂とアンスラサイトによる二層濾過など各種濾過器を用いることができる。MF膜などの濾過膜を用いてもよい。

[0024] 本発明では、この原水又はそれを前処理した前処理水を高圧型RO装置にて処理する。この高圧型RO装置への給水は、pHが5～8であり、TDS（全溶解性物質濃度）が 1500 mg/L 以下であることが好ましい。しかし、より高度にホウ素を除去する場合に高圧型RO膜装置への給水のpHを9～11とアルカリ性にすることもできる。

[0025] 高圧型RO装置は、従来、海水淡水化に用いられている逆浸透膜分離装置であり、従来の超純水製造装置の一次純水システムに用いられている低圧又は超低圧逆浸透膜に比べて膜表面のスキン層が緻密となっている。そのため、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単位操作圧力当たりの膜透過水量は低いもののホウ素除去率が高い。

[0026] この高圧型RO膜装置は、上述の通り、単位操作圧力当たりの膜透過水量は低く、有効圧力が 2.0 MPa 、温度 25°C における純水の透過流束が $0.6 \sim 1.3 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{day}$ で、NaCl除去率は99.5%以上の特性

を有する。有効圧力とは、平均操作圧力から浸透圧差と二次側圧力とを差し引いた膜に働く有効な圧力である。NaCl除去率は、NaCl濃度32000mg/LのNaCl水溶液に対する25℃、有効圧力2.7MPaでの除去率である。

[0027] 本発明では、この高圧型RO装置の透過水をさらにイオン交換処理する。このイオン交換処理には、非再生型イオン交換装置及び／又は再生型イオン交換装置を用いる。本発明では、高圧型RO装置でホウ素の大部分（例えば95%以上）が除去され、このイオン交換処理に供される水のホウ素濃度は、0.5～8μg/L程度であるので、非再生型イオン交換装置と再生型イオン交換装置とのいずれか一方のみを単段で設ければ足りる。ただし、ホウ素及び／又は他のイオン性物質を十分に且つ安定に除去するためには、再生型イオン交換装置又は非再生型イオン交換装置を設置し、その後段に非再生型イオン交換装置を設置することが好ましい。効率的にホウ素及び他のイオン性物質を除去するためには、再生型イオン交換装置を設置し、その後段に非再生型イオン交換装置を設置することがより好ましい。

[0028] 再生型イオン交換装置としては、高圧型RO膜装置からの処理水中に残留するホウ素を除去するため、少なくとも強塩基性アニオン交換樹脂又はホウ素選択性樹脂（例えばホウ素キレート樹脂）が充填されたイオン交換塔か、或いは電気再生式脱イオン交換装置とする必要がある。

[0029] 前記強塩基性アニオン交換樹脂が充填されたイオン交換塔は、ホウ素のみを除去目的とする場合には強塩基性アニオン交換樹脂のみが充填されたアニオン交換樹脂塔を単独で用いた単床単塔式とすることも可能であるが、通常は、カチオン性物質も除去する必要があるため、以下のような、2床2塔式、2床1塔式、又は混床式を採用することが好ましい。

2床2塔式：強酸性カチオン交換樹脂が充填されたカチオン交換樹脂塔と、強塩基性アニオン交換樹脂が充填されたアニオン交換樹脂とを直列に接続して処理する方式。

2床1塔式：強酸性カチオン交換樹脂と強塩基性アニオン交換樹脂とを、一

つのイオン交換樹脂塔内に、それぞれが別々の異なる層となるように配置して処理する方式。

混床式：強酸性カチオン交換樹脂と強塩基性アニオン交換樹脂とを均一に混合して同一塔内に充填して処理する方式。

[0030] 前記電気再生式脱イオン装置は、陽極、陰極の間に複数のアニオン交換膜及びカチオン交換膜を交互に配列して濃縮室と脱塩室とを交互に形成し、脱塩室にアニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂との混合イオン交換樹脂や、イオン交換繊維等のイオン交換体を充填した電気脱イオン装置であってもよく、更に濃縮室にもイオン交換体を充填した電気脱イオン装置であってもよい。

[0031] 本発明で使用する非再生型イオン交換装置は、超純水製造設備で用いられるものが好ましい。非再生型イオン交換装置は、少なくとも強塩基性アニオン交換樹脂またはホウ素選択性樹脂（例えばホウ素キレート樹脂）が充填されたものが好ましく、特に、ホウ素選択性樹脂を一つの塔に充填した単床単塔式、或いは強酸性カチオン交換樹脂と強塩基性アニオン交換樹脂とが混合あるいはそれぞれの樹脂が別々の層を形成するよう充填したものが好ましい。非再生型イオン交換装置は、装置内には再生設備を有していない。したがって、当該非再生型イオン交換装置は、その処理能力が低下した場合、充填されているイオン交換樹脂の再生を行わずに、予め他所で再生された他のイオン交換樹脂と交換して使用される。

[0032] ホウ素選択性樹脂の単床単塔式の非再生型イオン交換装置を用いた場合には、他のイオン性物質を除去するために、その後段に強酸性カチオン交換樹脂と強塩基性アニオン交換樹脂とが混合あるいはそれぞれの樹脂が別々の層を形成するよう充填した非再生式イオン交換塔を設けることが好ましい。

[0033] 強酸性カチオン交換樹脂と強塩基性アニオン交換樹脂とが混合あるいはそれぞれの樹脂が別々の層を形成するよう充填した非再生式イオン交換塔で処理する場合には、その前段に、紫外線酸化装置を設けることで有機物質も除去することが可能となる。

- [0034] RO装置の透過水は、RO装置への給水がpH5～8程度である場合には、RO装置でアルカリ成分が除去されることにより弱酸性pHとなる。そのため、高圧型RO装置透過水を膜脱気装置や真空脱気装置などにより脱気して脱炭酸処理を行ってからイオン交換装置で処理してもよい。本発明では、前処理後の水に酸を添加して脱気してから高圧型RO処理してもよい。
- [0035] 本発明では、上記高圧型RO装置の透過水を別のRO装置で処理してから、或いは、別のRO膜装置の透過水を上記高圧型RO装置で処理してから、前記イオン交換装置で処理するようにしても良い。別のRO装置としては、高圧型RO装置であってもよく、従来の一次純水システムに用いられてきた低圧又は超低圧型逆浸透膜装置であってもよい。
- [0036] 本発明では、上記高圧型RO装置（以下、第1高圧型RO装置ということがある。）の濃縮水を別途設置された第2の高圧型RO装置によって処理し、この第2高圧型RO装置透過水を前記第1高圧型RO装置の給水に戻すことにより、水回収率を高くしてもよい。
- [0037] 本発明のホウ素含有水の処理方法および装置は、超純水製造システムの一次純水システムや回収システムに適用すること好ましい。したがって、本発明のホウ素含有水の処理方法および装置で処理されたホウ素含有水は、UV装置（紫外線酸化装置）、非再生型イオン交換装置、UF装置（限外濾過装置）等により構成されたサブシステムで処理されることが好ましい。

実施例

[0038] [実施例1]

ホウ素濃度 $100\mu\text{g/L}$ 、TDS 500mg/L 、pH6.5、導電率 32mS/m の工業用水を図1のフローに従って処理を行った。まず、この工業用水を前処理装置1にて凝集処理及び濾過処理して膜処理した。凝集処理の凝集剤としてはポリ塩化アルミニウムを 10mg/L 添加した。濾過には砂・アンスラサイト2層濾過器を用いた。前処理水のpHは6であった。

- [0039] この前処理水を高圧型RO装置2（日東電工（株）製SWC4Max、有効圧 2.0MPa 、温度 25°C における純水透過流束 $0.78\text{m}^3/\text{m}^2/\text{d}$

ay ; 有効圧 2.0 MPa、温度 25℃、NaCl 濃度 32000 mg/L における NaCl 除去率 99.8%) にて回収率 75% にて処理した。さらに、この高圧型 RO 装置透過水をアニオン交換樹脂 (ダウケミカル社製 Monosphere 550A (H)) を充填した再生型アニオン交換樹脂塔 3 に SV30 で通水し、さらにその後非再生型脱イオン装置 4 に SV50 で通水した。通水開始から 24 Hr 経過した時点での各工程における水中のハウ素濃度の測定結果を表 1 に示す。表 1 では、非再生型脱イオン装置 4 の処理水を「非再生型処理水」と略記してある。

[0040] [比較例 1]

高圧型 RO 装置の代りに、超低压 RO 膜 (日東電工株式会社製 ES-20) を備えた超低压型 RO 装置を用いたこと以外は実施例 1 と同様の処理を行った。各工程における水中のハウ素濃度の測定結果を表 1 に示す。

[0041] [比較例 2]

実施例 1 と同一の原水を同一条件にて前処理した後、第 1 カチオン交換樹脂塔に SV30 にて通水した。この第 1 カチオン交換樹脂塔流出水 (pH 2) を膜脱気装置で脱炭酸処理し、次いで第 1 アニオン交換樹脂塔に SV30 にて通水し、次いで第 2 カチオン交換樹脂塔に SV100 にて通水し、次いで第 2 アニオン交換樹脂塔に SV100 にて通水し、その後、非再生型アニオン交換樹脂塔に SV50 にて通水した。各工程における水中のハウ素濃度の測定結果を表 1 に示す。

[0042]

[表1]

実施例1	高压型 RO処理水	再生型イオン 交換処理水	非再生型 処理水
	5 μ g/L	<1ng/L	<1ng/L

比較例1	超低压 RO処理水	再生型イオン 交換処理水	非再生型 処理水
	60 μ g/L	3 μ g/L	<1ng/L

比較例2	第1カチオン 交換樹脂塔 処理水	第1アニオン 交換樹脂塔 処理水	第2カチオン 交換樹脂塔 処理水	第2アニオン 交換樹脂塔 処理水	非再生型 処理水
	100 μ g/L	5 μ g/L	5 μ g/L	<1ng/L	<1ng/L

[0043] 表1の通り、高压型RO装置を用いた実施例1ではRO透過水のホウ素濃度は5 μ g/Lと低くなっており、再生型アニオン交換樹脂塔処理水のホウ素濃度が1 ng/L以下と十分に低くなっている。高压型RO装置の代りに超低压RO装置（日東電工（株）ES-20、有効圧2.0 MPa、温度25℃における純水透過流束1 m³/m²/day；有効圧0.75 MPa、温度25℃、NaCl濃度500 mg/LにおけるNaCl除去率99.7%）を用いた比較例1ではRO装置透過水のホウ素濃度が60 μ g/Lと高く、再生型アニオン交換樹脂塔処理水のホウ素濃度は3 μ g/Lと高い値となっている。

[0044] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

本出願は、2013年7月22日付で出願された日本特許出願2013-151701に基づいており、その全体が引用により援用される。

請求の範囲

- [請求項1] ホウ素含有水を高圧型逆浸透膜装置に通水する工程と、
 その後、イオン交換装置にて処理する工程
 を有するホウ素含有水の処理方法。
- [請求項2] 請求項1において、前記イオン交換装置が以下のa)～e)いずれ
 かの再生型イオン交換装置を有することを特徴とするホウ素含有水の
 処理方法。
- a) 強塩基性アニオン交換樹脂を充填した単床単塔式の再生型イオ
 ン交換装置。
- b) 強酸性カチオン交換樹脂が充填されたカチオン交換樹脂塔と、
 強塩基性アニオン交換樹脂が充填されたアニオン交換樹脂とを直列に
 接続した2床2塔式の再生型イオン交換装置。
- c) 強酸性カチオン交換樹脂と強塩基性アニオン交換樹脂とを、一
 つのイオン交換樹脂塔内に、それぞれが別々の異なる層となるように
 配置した2床1塔式の再生型イオン交換装置。
- d) 強酸性カチオン交換樹脂と強塩基性アニオン交換樹脂とを均一
 に混合して同一塔内に充填した混床型の再生型イオン交換装置。
- e) 電気再生式脱イオン装置を1段または複数段直列に接続した再
 生型イオン交換装置。
- [請求項3] 請求項1において、ホウ素含有水を凝集処理及び濾過処理した後、
 前記高圧型逆浸透膜装置に通水することを特徴とするホウ素含有水の
 処理方法。
- [請求項4] 請求項1ないし3のいずれか1項において、前記高圧型逆浸透膜装
 置への給水のpHが5～8であることを特徴とするホウ素含有水の処
 理方法。
- [請求項5] ホウ素含有水が供給される高圧型逆浸透膜装置と、
 該高圧型逆浸透膜装置の透過水が通水されるイオン交換装置と
 を有するホウ素含有水の処理装置。

[請求項6] 請求項5において、前記イオン交換装置が以下のa)～e)のいずれかの再生型イオン交換装置を有することを特徴とするホウ素含有水の処理装置。

a) 強塩基性アニオン交換樹脂を充填した単床単塔式の再生型イオン交換装置。

b) 強酸性カチオン交換樹脂が充填されたカチオン交換樹脂塔と、強塩基性アニオン交換樹脂が充填されたアニオン交換樹脂とを直列に接続した2床2塔式の再生型イオン交換装置。

c) 強酸性カチオン交換樹脂と強塩基性アニオン交換樹脂とを、一つのイオン交換樹脂塔内に、それぞれが別々の異なる層となるように配置した2床1塔式の再生型イオン交換装置。

d) 強酸性カチオン交換樹脂と強塩基性アニオン交換樹脂とを均一に混合して同一塔内に充填した混床型の再生型イオン交換装置。

e) 電気再生式脱イオン装置を1段または複数段直列に接続した再生型イオン交換装置。

[請求項7] 請求項5又は6において、前記高圧型逆浸透膜装置の前段に、凝集処理装置及び濾過装置を設置したことを特徴とするホウ素含有水の処理装置。