

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5868421号
(P5868421)

(45) 発行日 平成28年2月24日(2016.2.24)

(24) 登録日 平成28年1月15日(2016.1.15)

(51) Int.Cl.

F I

C O 2 F 1/42 (2006.01)
B O 1 J 49/00 (2006.01)C O 2 F 1/42 B
C O 2 F 1/42 A
B O 1 J 49/00 1 1 3
B O 1 J 49/00 1 4 0

請求項の数 9 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2013-544474 (P2013-544474)
 (86) (22) 出願日 平成23年10月27日(2011.10.27)
 (65) 公表番号 特表2013-545612 (P2013-545612A)
 (43) 公表日 平成25年12月26日(2013.12.26)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2011/057968
 (87) 国際公開番号 W02012/082239
 (87) 国際公開日 平成24年6月21日(2012.6.21)
 審査請求日 平成26年10月23日(2014.10.23)
 (31) 優先権主張番号 12/967,628
 (32) 優先日 平成22年12月14日(2010.12.14)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 390041542
 ゼネラル・エレクトリック・カンパニー
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州 1 2 3
 4 5、スケネクタデイ、リバーロード、1
 番
 (74) 代理人 100137545
 弁理士 荒川 聡志
 (74) 代理人 100105588
 弁理士 小倉 博
 (74) 代理人 100129779
 弁理士 黒川 俊久
 (74) 代理人 100113974
 弁理士 田中 拓人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気脱イオン化装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

流入溶液のイオン濃度を低減する方法であって、

脱イオン化段階での操作において、カソードとアノードの間に挟まれた多孔質陰イオン交換材料(AIX)及び陽イオン交換材料(CIX)の無隔膜交互層を含む電気脱イオン化(EDI)スタックであって、各AIX層がCIX層と接触していてそれらの間に1以上の境界領域を画成していて、カソードにAIX層の1つが隣接し、アノードにCIX層の1つが隣接している、電気脱イオン化(EDI)スタックに流入溶液を供給してAIX及びCIXに流入溶液を通過せしめ、AIX及びCIXとのイオン交換によりイオン濃度を低下させる工程と、

脱イオン化された生成物をEDIスタックから収集する工程と、

再生段階での操作において、電極間に電圧を印加するとともに、EDIスタックにAIX及びCIX材料にフラッシュ水を流入液として供給することによって、前記境界領域の少なくとも1つに沿って水を分解して、AIX及びCIX材料に移動してAIX及びCIX材料を再生するH⁺及びOH⁻イオンを生成せしめ、廃液流を流出液として回収する工程と

を含んでいて、前記脱イオン化段階と再生段階とが交互に行われる、方法。

【請求項 2】

前記流入溶液が、Na⁺及びCl⁻イオンが溶解している水である、請求項1記載の方法

。

【請求項 3】

前記 C I X 材料が、 SO_3^{2-} イオンが固定されたビーズを含む、請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】

前記 A I X 材料が、第四アンモニウムイオンが固定されたビーズを含む、請求項 2 又は請求項 3 記載の方法。

【請求項 5】

前記 E D I スタックが、さらに、該スタック内に配置された 1 以上の混合イオン交換材料を含む、請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 6】

流入溶液のイオン濃度を低減するための電気脱イオン化装置であって、当該装置が、カソードとアノードの間に挟まれた多孔質陰イオン交換材料 (A I X) 及び陽イオン性交換材料 (C I X) の無隔膜交互層のスタックを含んでいて、各 A I X 層が C I X 層と接触していてそれらの間に 1 以上の境界領域を画成してしていて、カソードに A I X 層の 1 つが隣接し、アノードに C I X 層の 1 つが隣接しており、前記スタックがイオン交換膜を含んでおらず、当該装置が、A I X 層及び C I X 層でのイオン交換によってイオン濃度を低下させる脱イオン化段階での操作と、前記境界領域の少なくとも 1 つに沿って水を分解して、A I X 及び C I X 材料に移動して A I X 及び C I X 材料を再生する H^+ 及び OH^- イオンを生成せしめる再生段階での操作とが交互に実施できるように構成されている、装置。

10

【請求項 7】

前記 C I X が、 SO_3^{2-} イオンが固定されたビーズを含む、請求項 6 記載の装置。

20

【請求項 8】

前記 A I X が、第四アンモニウムイオンが固定されたビーズを含む、請求項 6 又は請求項 7 記載の装置。

【請求項 9】

さらに、スタック内で A I X と C I X の間に挟まれた 1 以上の混合イオン交換材料を含む、請求項 6 乃至請求項 8 のいずれか 1 項記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明は、流入液の脱イオン化及び関連するイオン交換材料上の活性なイオン交換部位の再生を含む電気脱イオン化機能を果たすように適合した無隔膜 (membraneless) 法及び装置に関する。

【背景技術】

【0002】

電気脱イオン化 (E D I) は、イオン輸送に影響を与えるために電氣的に活性な媒体及び電気ポテンシャルを用いる、イオン化された又はイオン化可能な化学種を液体から除去するプロセスである。多くの E D I プロセスにおいて、イオン伝導性膜及び印加される電流を使用する。給水中の陽イオン及び陰イオンがイオン交換樹脂又は膜内の水素及びヒドロキシルイオンと交換され、脱塩された給水が生成する。

40

【0003】

水素及びヒドロキシルイオンは交換部位を再生するために必要であり、これらは H^+ 及び OH^- イオンを生成する電氣的に推進される水分解過程により E D I プロセス中に連続的に再生される。このプロセスで利用されるイオン伝導性膜は半透過性の陰イオン及び陽イオン性のイオン交換膜であり、電極間にスタックとして積み重ねられて提供され、膜間の空間が流体流コンパートメントを作り出すように構成されている。陰イオン膜は負に荷電したイオン (陰イオン) のみが透過できるようにし、一方陽イオン膜は正に荷電したイオン (陽イオン) のみが透過できるようにする。このスタックを通して反対の極性の電極に向かって移動するイオンはある一定の「濃縮」コンパートメントに捕捉され、一方流入供給液は塩をもたらずイオンが除かれたいわゆる希釈コンパートメントで精製される。イ

50

オンが低減し精製された生成物はこれらの希釈コンパートメントから収集のためのヘッダーなどへ取り出される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】国際公開第2008/130579号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

これらのEDIデバイスは高価なイオン交換膜又は炭素電極の使用に依存している。従って、当技術分野では、意図された脱イオン化機能を果たすことができ、イオン交換ビーズのような安上がりの材料を使用するデバイスに対するニーズがある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

一実施形態では、本発明は、2つの操作ステップを含む電気化学的脱イオン化デバイス及び方法に関する。第1のステップ又は段階はイオン交換樹脂上の活性部位の再生を含む。この段階においては、フラッシング液が流入液として供給され、同時に電流がデバイスを通ずる。第2又は脱イオン化段階においては、電流を遮断又は逆転させ、再生されたイオン交換樹脂は、水がデバイスを通るときにその水を脱イオン化する。これら2つのステップは交互に起こり、再生ステップ及び脱イオン化ステップが周期的に行われる。

【0007】

本発明の1つの態様によると、流入溶液中のイオン濃度を低減する方法が提供される。本方法の一部として、その脱イオン化段階において、流入液が無隔膜電気脱イオン化(EDI)スタックに供給される。このスタックは多孔質陰イオン交換材料(AIX)と陽イオン交換材料(CIX)の交互層のアレイからなる。一実施形態では、AIX及びCIX材料はサンドイッチ様の構造に配置され、接触したAIX層とCIX層の間に1以上の境界領域が存在する。流入液がAIX及びCIXアレイを通して通過し、それにより流入液のイオン濃度がAIX及びCIX材料の活性部位とのイオン交換によって低減する。脱イオン化された生成物はEDIスタックから収集される。

【0008】

本方法の再生段階においては、電極間に電圧が印加され、EDIスタックの無隔膜サンドイッチアレイを横切ってフラッシング溶液が流入液として供給され、AIX及びCIX材料を通ずる。水の分解は境界領域の少なくとも1つに沿って起こり、結果として水素 H^+ 及び OH^- イオンが生成し、これらのイオンはAIX及びCIX材料に移動しこれらの材料を補充する。この再生段階の結果廃液流がスタックからの流出液として回収される。

【0009】

本発明の別の態様によると、精製される流入液はナトリウム及び塩素イオンが溶解している水である。幾つかの代表的な実施形態では、CIX材料は SO_3^{2-} イオンが固定されているビーズからなり、他の実施形態では、AIX材料は第四アンモニウムイオンが固定されているビーズからなる。

【0010】

他の実施形態では、EDIスタックは、さらに、AIX及びCIX材料層の間に挟まれた1以上の混合イオン交換材料を含む。

【0011】

装置の観点から、EDI装置は、対向するカソードとアノードとの間に挟まれたAIX及びCIX材料の交互層の無隔膜スタックを含む。交互層のスタックはAIXとCIXとの間に1以上の境界領域を画成する。本発明に従うEDIスタックは、電極に面し得る膜を除いてイオン交換膜を欠いている。

【図面の簡単な説明】

【0012】

10

20

30

40

50

【図 1】図 1 は、本発明による無隔膜 E D I スタックの概略図である。

【図 2】図 2 は、本発明による別の無隔膜 E D I スタックの概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

まず図 1 を参照すると、無隔膜電気脱イオン化 (E D I) スタック構成からなる本発明の第 1 の代表的な実施形態が示されている。図に示されているように、E D I スタック 100 は対向するカソード 2 と電極 4 を含み、これら電極間の空間は全体が多孔質陰イオン交換材料 6 と多孔質陽イオン交換材料 8 とが交互に接触してなる層から構成される。図に示すように、この交互サンドイッチ構造により複数の A I X / C I X 境界領域 14 が形成される。

10

【0014】

電極 2、4 は慣用の材料、例えばチタン、ニオブ、ステンレス、等のような耐食性金属から構成され得、幾つかの場合においてこれらの材料は白金のような貴金属の外側コーティングを具備し得る。図示した実施形態では、カソード 2 はステンレスから構成され、アノード 4 は IrO_2 で被覆された Ti で構成される。

【0015】

このスタック構造の交互接触層は電極間の間隔全体に及んでおり、サンドイッチ様のアレイを画成する。イオン交換材料 6、8 は、膜形態以外のいかなる形態であってもよい。イオン交換ビーズが好ましいが、当業者には分かるようにこれらの材料は膜形態を除いて繊維、顆粒又はその他のイオン吸収性形態でも存在し得る。

20

【0016】

代表的な陰イオン交換樹脂 (A I X) には、トリメチルベンジルアンモニウムを始めとするトリメチルアンモニウム基のような第四アミノ基を含むことによる強塩基性型、及びポリエチレンアミンのような第一、第二、及び / 又は第三アミンに基づく弱塩基性基のものがある。これらの陰イオン交換樹脂は市販されている。当技術分野では公知のように、これらの材料は構造の固定されたイオン部分において Cl^- のような対イオンのイオン交換を提供する。

【0017】

代表的な陽イオン交換 (C I X) 材料としては、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム又はポリ A M P S (アクリルアミドプロパンスルホネート) のようなスルホン酸基又はカルボン酸基のような弱酸性の基に基づくものが挙げられる。これらの陽イオン交換樹脂は全て周知であり市販されている。当技術分野で公知のように、これらの材料は構造の固定されたイオン部分において Na^+ のような対イオンのイオン交換を提供する。

30

【0018】

図 2 は、混合床イオン交換 (M B I X) 層 10 が陰イオン交換材料 6 と陽イオン交換材料 8 の層間に挟まれて含まれている別の実施形態を示す。混合床を含めると、2 つの型のイオン交換材料間の接触表面積を増大させて、以下で言及するように再生段階中に電極を横切ってかける必要がある電圧の適当な低下を促進するのに役立つ。M B I X 層は、好ましくは、A I X 及び C I X 材料を約 0 . 177 ~ 5 . 67 : 1 の A I X : C I X 比で混合してなる。

40

【0019】

実施の際、図 1 に関連して、例えば流入液流が矢印で示される方向でスタックの底部に供給される、操作の装入段階について説明する。ここで、流入液流は、陰イオン交換及び陽イオン交換材料の交互サンドイッチアレイの全表面を横切って底部から頂部に向かって供給され流出廃液流として出て行くことに留意することが重要である。この装入又は再生段階の間、直流 (例えば 5 アンペア) をアセンブリを通してカソードからアノードに通電し、流入液流を例えば約 100 リットル / 時で供給し得る。供給流入液 (この装入又は再生段階ではフラッシュ供給液ともいわれる。) は、例えば $2 \mu\text{S} / \text{cm}$ の導電率を有し得る。この電場により、水が成分イオンの H^+ と OH^- に分解され、これらのイオンはイオン交換材料を通して反対の極性を有する電極に向かって移動する。すなわち、 H^+ イオンは

50

カソードに向かって移動し、負に荷電した OH^- はアノードに向かって移動する。この水分解は図1に「A」として示したAIX/CIX境界領域で起こる。 H^+ 及び OH^- イオンはそれぞれのIX樹脂中に移動し、塩イオンと置き換わり、事実上IX材料を再生する。IX樹脂に保持されていた塩イオンもまた電場1内を移動し、最終的に第2のAIX/CIX境界に到達し、この点で溶液中に放出される。この濃縮された溶液は、新たに生成したIX樹脂を汚染しないように図1のスタックの頂部から流出液又は廃液として取り出され、この流出液は予想通り例えば $800\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 程度の極めて伝導性であり得る。流入液又はフラッシュ供給液は一時維持され、最終的に減少した又は定常状態の導電率を示す廃液流出液になり得る。IX樹脂が部分的又は完全に再生されたら、スタックにかかる電力を切ることができ、従ってその後スタックをその脱イオン化段階で作動させることができる。

10

【0020】

脱イオン化段階の間、脱イオン化される塩水のような流入液が図1に矢印で示されているようにIX材料のアレイを横切って供給される。供給流入液中の陽イオンと陰イオンはIXビーズなどに突き当たり、IX材料中に吸着され、IX材料は H^+ と OH^- を放出し、流入液流がスタックを通過して（図1に関して上方に）進むときに H^+ と OH^- が再結合して水を形成する。精製された生成物はスタックの頂部から除去される。

【0021】

一例として、操作の脱イオン化段階の間、供給液は $25\ \mu\text{S}/\text{cm}$ と測定されるような多少塩水であり得る。（逆浸透生成水と類似）。流入液は例えば1100リットル/時で供給され得る。上述したように、一実施形態では、通常の脱イオン化段階の間は、電極を横切る電圧をかけない。IXビーズなどの再生された床は塩をもたらずイオンを従来のIXプロセスにより除去する。脱イオン化はIX床が使い尽くされるまで起こるのであろう。約 $1000\ \mu\text{S}/\text{cm}$ までの水を本発明に従って脱イオン化することができるのが認められる。

20

【0022】

当業者には容易に分かるように、導電率センサーを用いて、例えば、再生又は脱イオン化サイクルのいずれか又は両方で流出液の導電率を測定し得る。例えば、センサーを制御器と有効につないで、電極を横切る電気の供給を開始又は終了したり又は供給流入液の型、すなわち、再生フラッシュ又は脱イオン化プロセス中に精製される水を調節したりすることができよう。例えば、再生段階の間流出液の導電率を測定することができ、この測定値が所定の値未満になったとき再生を終了し、次いで脱イオン化段階では精製のための流入水を供給する。加えて、脱イオン化段階の間生成物の導電率を測定することができ、この測定値が所定の値を超えたとき、供給流入液を再生フラッシュ供給液に変えると共に電極を横切って適した量の電気ポテンシャルを加えることができよう。

30

【0023】

また、図1に示した流れ方向とは対照的に、多孔質電極を使用すれば、図1に示した流体の流れ方向と垂直に電極を通して流体を流すことができることに留意されたい。加えて、再生段階と脱イオン化段階に対して反対の流れ方向とするのが有益であることがあろう。

40

【0024】

図2は、ビーズ、繊維、等のようなイオン交換材料10の混合床が陽イオン交換材料の層間に挟まれている別の実施形態を示す。この実施形態の操作の原理は図1に関連して上記したものと実質的に同じである。再生サイクル中、水分割は境界領域14の幾つかに沿って起こり、塩をもたらずイオンは他の境界領域14で捕捉され濃縮される。

【0025】

上に簡単に述べたように、脱イオン化段階の間、再生時の極性とは反対の極性の電場を印加することにより脱塩プロセスを増強することが可能であり得る。このための電流又は電圧は再生段階に必要とされるうちのある一部であらうと考えられる。

【0026】

50

当業者には理解されるように、再生の間スタック本体内にガスが入るのを防ぐために、イオン交換体のような膜、薄いUF膜などのような水透過性膜又は非常に細かいメッシュ膜を電極の一方又は両方に隣接して、しかしそれから離して配置してもよい。例えば、図1に関連して、カソード2の隣のAIX材料6とカソードとの間に膜を設けることができる。また、アノード4に隣接するCIX層とアノードとの間に膜を配置することができる。「無隔膜脱イオン化」という用語或いはスタックがイオン交換膜を欠く旨又は同様の記載は、電極の一方又は両方に面して膜を配置し得る上記のような構造を排除するものではない。しかしながら、これらの用語は、AIX、CIX、及びMBIX材料のアレイがアレイの隣接するAIX、CIX又はMBIX部材間のいずれかの境界に配置された膜を含んでいないことを意味している。

10

【0027】

当業者には了解されるように、上記方法及び装置において、本発明の範囲から逸脱することなく、その他の変更及び修正をなし得、上記に含まれるあらゆる事項は例示と解すべきであって、限定する意味に解してはならないものである。

【0028】

好ましい実施形態に関して本発明を説明して来たが、後記特許請求の範囲は本発明の思想の範囲内に入る他の全ての実施形態を包含するものである。

【図1】

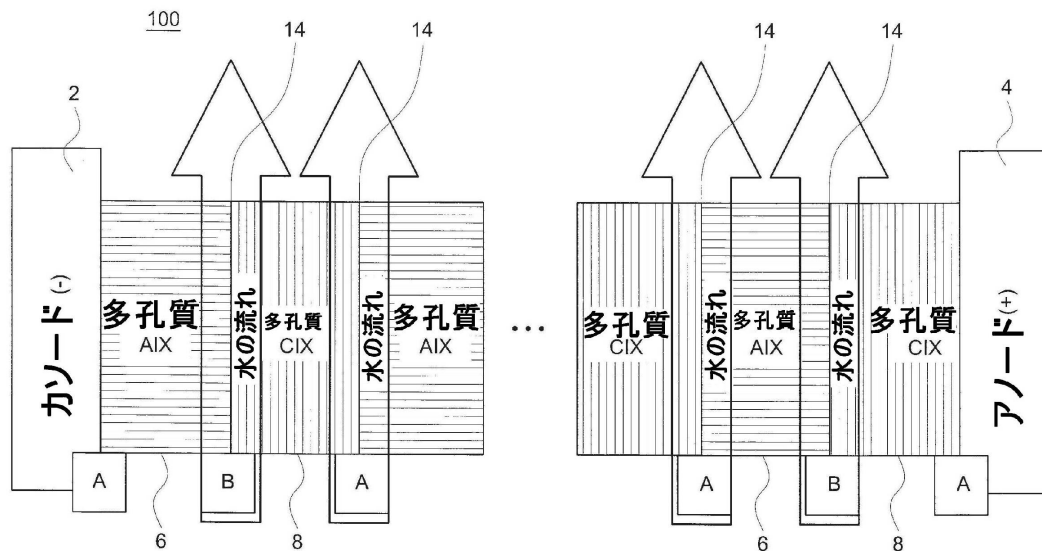


FIG. 1

【図 2】

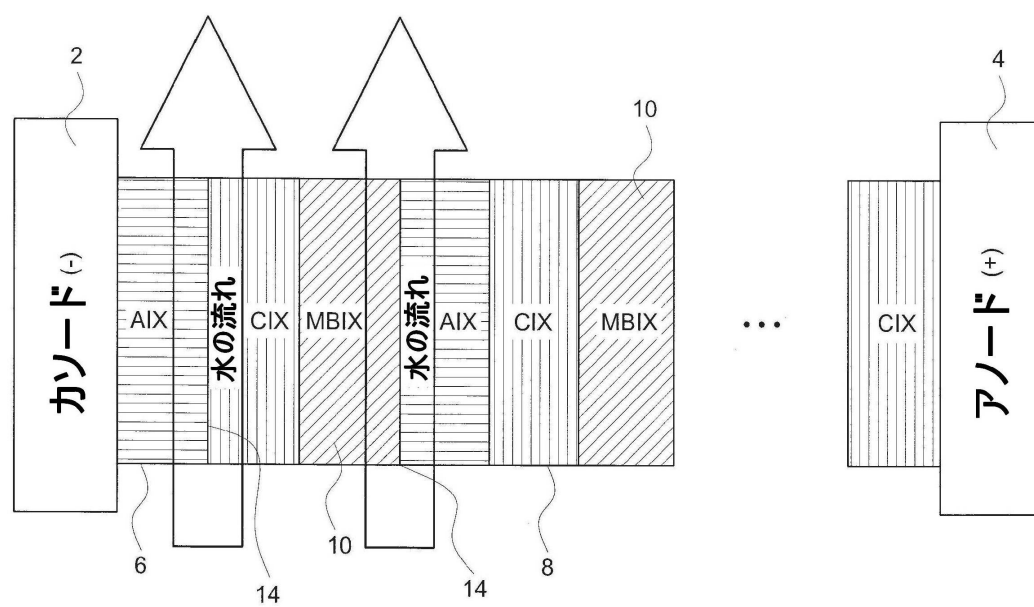


FIG. 2

フロントページの続き

(72)発明者 バーバー, ジョン・エイチ

カナダ、オンタリオ州・エヌ1エイチ 1ジー2、ゲルフ、29・ロイヤル・ロード、29番、ジ
ーイー・ウォーター・アンド・プロセス・テクノロジーズ

審査官 関根 崇

(56)参考文献 特表2002-538944(JP, A)

特開平05-192657(JP, A)

特表2001-524029(JP, A)

国際公開第2009/051612(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C02F 1/42

B01J 47/00-49/02