(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 695 33 161 T2** 2004.10.14

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 757 586 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **695 33 161.2**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US95/04196**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **95 916 201.7**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 95/029005**
(86) PCT-Anmeldetag: **04.04.1995**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **02.11.1995**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **12.02.1997**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **16.06.2004**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **14.10.2004**

(51) Int Cl.[7]: **B01D 61/44**
B01D 61/46, B01D 61/48, C02F 1/469, B01J 47/08, B01D 61/58

(30) Unionspriorität:
233092 **25.04.1994** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:
Ionics, Inc., Watertown, Mass., US

(74) Vertreter:
Müller, Schupfner & Gauger, 21244 Buchholz

(72) Erfinder:
BATCHELDER, T., Bruce, North Reading, US; ELYANOW, D., Irving, Lexington, US; GOLDSTEIN, L., Arthur, Weston, US; MACDONALD, J., Russell, Wilmington, US; MACRAE, A., Wayne, CH-8708 Mannedorf, CH; SIMS, J., Keith, Wayland, US; ZHANG, Li, Acton, US

(54) Bezeichnung: **VERBESSERUNGEN IN ELEKTRODIALYSE, EINSCHLIESSLICH ELEKTRODIALYSE MIT GEFÜLLTEN ZELLEN (ELEKTRODEIONISIERUNG)**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

1. Gebiet der Erfindung

[0001] Die Erfindung betrifft ein verbessertes Elektrodialyse("ED", einschließlich von "EDR")-Gerät und -Systeme, einschließlich eines verbesserten Gefüllte-Zellen-Elektrodialysegeräts und -Systemen, und verbesserte Verfahren, die solche Geräte und Systeme einsetzen. (die Gefüllte-Zellen-ED ist auch als Elektrodeionisation ("EDI") bekannt. Die Gefüllte-Zellen-EDR ist auch als Umkehrelektrodeionisation ("EDIR")) bekannt).

2. Beschreibung der bisherigen Technik

[0002] EDR-Geräte mit einer Vielzahl von alternierenden Anionen- und Kationen-selektiven Membranen wurden offensichtlich zuerst von K. Meyer und W. Strauss 1940 beschrieben (Helv. Chim. Acta 23 (1940) 795–800). Die Membranen waren wenig Ionenselektiv. Die Entdeckung von Ionenaustauscher("IX")-Membranen (U.S. Re. 24,865), die eine hohe Ionen-Permselektivität, einen geringen elektrischen Widerstand und ausgezeichnete Stabilität aufwiesen, führte schnell zur Erfindung der ED unter Verwendung solcher Membranen (U.S. 2 752 306) und zum Wachstum einer Industrie, die solche Geräte verwendet, beispielsweise zum Entsalzen von Brackwasser, Konzentrieren von Meerwasser und zum Entaschen von Käsemolke. Während der letzten 40 Jahre wurden weltweit etwa 5000 ED-Anlagen errichtet.

[0003] GB-A-776 469, EP-A-0 422 453 und US-A-3 291 713 sind Stand-der-Technik-Dokumente für diese Anmeldung.

[0004] Einschränkungen hinsichtlich der ED umfassen:

A. Grenzstromdichte

[0005] Da die bei der ED verwendeten IX-Membranen gegenüber Ionen des einen oder des anderen Vorzeichens hoch selektiv sind, muss ein nennenswerter Bruchteil der Ionen, die durch die Membranen hindurchgehen, letztere durch Diffusion aus der umgebenden Lösung durch laminare Strömungsschichten an den Grenzflächen zwischen den Membranen erreichen, wobei die Lösungen an Ionen verarmen ("das Diluat oder die Diluatlösungen oder -ströme", wie aus der Technik bekannt). Die maximale Diffusionsgeschwindigkeit tritt auf, wenn die Konzentration an Elektrolyt an solchen Membrangrenzflächen im wesentlichen Null beträgt. Die einer solchen Null-Konzentration entsprechende Stromdichte wird in der Technik als Grenzstromdichte bezeichnet. Zur Erhöhung von letzterer ist die Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit notwendig, beispielsweise durch Verminderung der Dicke der laminaren Strömungsschichten, durch schnelles Vorbeiströmen der umgebenden Lösung an den Membranoberflächen und/oder durch die Verwendung von Turbulenzbeschleunigern. Dennoch liegen praktikable Grenzstromdichten in der Regel im Bereich von 5.000 bis 10.000 A/m^2 für jedes kg-Äquivalent von Salzen pro m^3 Lösung (d. h. 0,5 bis 1 A/cm^2 für jedes g-Äquivalent pro Liter). Ein typisches Brackwasser weist eine Konzentration an Salzen von etwa 0,05 kg-Äq/m^3 (d. h. etwa 0,05 Äq/l oder von etwa 3.000 Teilen auf eine Million ("ppm")) und darum eine Grenzstromdichte im Bereich von etwa 250 bis 500 A/m^2 (0,025 bis 0,05 A/m^2) auf. Zur maximalen Ausnutzung der ED-Geräte ist ein Arbeiten bei den höchstmöglichen Stromdichten wünschenswert. Allerdings wird bei Annäherung an die Grenzstromdichte festgestellt, dass das Wasser an den Grenzflächen zwischen den (herkömmlichen) Ionenaustauscher("AX")-Membranen und den Diluatströmen in Wasserstoffionen und Hydroxidionen dissoziiert ("aufgespalten") wird. Die Wasserstoffionen wandern in die Diluatströme und die Hydroxidionen in die angrenzenden Lösungen, die Anionenangereichert werden (die "Konzentratlösungen, konzentrierten Lösungen, Konzentrierungs- oder Salzlösungen oder -ströme", wie aus der Technik bekannt). Da Brackwasser oft Calciumbicarbonat enthalten kann, besteht darum die Neigung, dass das Calciumbicarbonat an denjenigen Oberflächen der (herkömmlichen) AX-Membranen ausfällt, die mit den Konzentratströmen in Kontakt sind. Dieses Problem wurde durch chemisches oder IX-Weichmachen der zugeführten Wässer oder der Konzentratströme; durch Zugabe von Säure zu den zugeführten Wässern oder den Konzentratströmen (mit oder ohne Decarbonation) oder durch regelmäßige Umkehr der Fließrichtung des elektrischen Stroms und dadurch Änderung der Konzentratströme zu Diluatströmen (und Diluatströme zu Konzentratströmen) behandelt. Siehe U.S. 2 863 813. Von Obigem war das besonders erfolgreiche Verfahren das zuletzt genannte Verfahren, das in der Technik als "Eektrodialyse-Umkehr" ("EDR") bezeichnet wird.

[0006] Die Theorie des Grenzstroms bei der ED zeigt, dass beispielsweise im Falle einer Natriumchloridlö-

sung die Kationenaustauscher("CX")-Membranen ihre Grenzstromdichte bei Werten erreichen sollten, die etwa 2/3 derjenigen der AX-Membranen betragen. Sorgfältige Messungen haben gezeigt, dass etwas Derartiges tatsächlich der Fall ist. Allerdings wird bei Annäherung oder Überschreiten der Grenzstromdichte von "herkömmlichen" CX-Membranen festgestellt, dass das Wasser an den Grenzflächen zwischen solchen CX-Membranen und den Diluatströmen nicht in Hydroxidionen und Wasserstoffionen aufgespalten wird. Der Unterschied im Verhalten von "herkömmlichen" AX- und CX-Membranen bei ihren entsprechenden Grenzströmen wurde in den letzten Jahren als Katalyse von Wasser erklärt, das sich durch die schwach basischen Amine in den AX-Membranen spaltet. AX-Membranen, die nur quaternäre Ammonium-Anionenaustauschergruppen (und keine schwach basischen Gruppen) aufweisen, spalten Wasser bei Erreichen ihres Grenzstroms zunächst nicht nennenswert. Ein solches Verhalten dauert nur einige Stunden an, wonach die Wasseraufspaltung einsetzt und mit der Zeit zunimmt. Es wird festgestellt, dass die AX-Membranen dann einige schwach basische Gruppen enthalten, die aus der Hydrolyse der quaternären Ammoniumgruppen resultieren. Es wird der Schluss gezogen, dass das Aufspalten von Wasser an herkömmlichen AX-Membranen bei oder in der Nähe ihrer Grenzstromdichten ein ungutes Phänomen ist, das für praktische Zwecke unvermeidbar ist.

[0007] Die Existenz eines Grenzstroms bedeutet auch, dass die praktischen Stromdichten in verdünnten Lösungen sehr gering sind. Beispielsweise liegt bei einer Konzentration von Salzen von etwa 0,005 kg-Äq/m^3 (d. h. etwa 0,005 g-Äq/l oder etwa 300 ppm, eine typische Konzentration im Trinkwasser) die Grenzstromdichte im Bereich von etwa 25 bis 50 A/m^2 (0,0025 bis 0,005 A/cm^2), d. h. die Übertragung von Salzen pro Flächen- und Zeiteinheit ist sehr gering (z. B. 50 bis 100 g Salz/h/m^2). Dieses Problem wurde anscheinend zuerst von W. Walters et al. 1955 (Ind. Eng. Chem. 47 (1955) 61–67) gelöst, der die Diluatstrom-Kompartimente in einem ED-Stapel mit einem Gemisch von stark basischen und stark sauren IX-Granulatkörnern füllte. Seit damals wurden zu diesem Thema viele Patentschriften veröffentlicht, unter ihnen U.S. 3 149 061; 3 291 713; 4 632 745; 5 026 465; 5 066 375; 5 120 416; und 5 203 976. Für eine solche Gefüllte-Zellen-ED (d. h. EDI) wurden zwei Betriebsarten identifiziert. Bei der ersten dienen die IX-Granulatkörner als Vergrößerungen der spezifischen Membranoberfläche und erhöhen dadurch die Grenzstromdichte sehr stark. Bei der zweiten Art wird eine Stromdichte angewandt, die auch beim Vorliegen der IX-Granulatkörner sehr viel höher ist als die Grenzstromdichte. Unter diesen Umständen ist die Wasseraufspaltungsgeschwindigkeit sehr hoch, und die IX-Granulatkörner liegen überwiegend in der stark basischen bzw. stark sauren Form vor. Darum wird das Gerät in dieser Weise am besten als kontinuierlich elektrolytisch regenerierter (Mischbett)-Ionenaustauscher beschrieben. (Es kann ein Zwischenmodus identifiziert werden, wobei etwas Wasser aufgespalten wird, die IX-Granulatkörner allerdings nicht vorwiegend in der stark basischen bzw. stark sauren Form vorliegen).

[0008] Die meisten Gefüllte-Zellen-ED (d. h. EDI) arbeiten in beiden Modi, z. B. in der gleichen Zelle (erster Modus in der Nähe des Eingangs zur Zelle, zweiter Modus in der Nähe des Ausgangs); in den Zellen in Fließserie zwischen einem einzigen Paar von Elektroden; oder in getrennten Stapeln in Fließserie (jeder Stapel mit seinem eigenen Paar von Elektroden). Die Gefüllte-Zellen-ED wird als Ersatz für herkömmliche chemisch regenerierte IX-Systeme, z. B. eine stark saure CX-Säule und anschließend eine schwach basische AX-Säule oder, mindestens teilweise, als Ersatz für eine IX-Mischbettsäule verwendet. Bei einem der letzteren Fälle werden die CX- und AX-Granulatkörner chemisch getrennt regeneriert, z. B. mit wässrigen Lösungen von Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure bzw. Natriumhydroxid. Dabei werden keine Niederschläge von Calciumcarbonat, Calciumsulfat und Magnesiumhydroxid erhalten. Die Säulen der feinen Granulatkörner sind wirksame Filter für Kolloidstoffe, die bei der chemischen Regenerierung von den Granulatkörnern abgespült werden. Im Gegensatz dazu tritt im Falle der EDI jedes Calcium, Bicarbonat und/oder Sulfat, das aus dem Diluatstrom entfernt wird, in einer höheren Konzentration in dem Konzentratstrom auf, insbesondere wenn das Erzielen hoher Rückgewinnungen des Diluatstroms gewünscht ist (was in der Regel der Fall ist). Solche höheren Konzentrationen führen im Konzentratstrom oft zu einem Niederschlag. Außerdem ist es unzweckmäßig (obwohl technisch möglich), die IX-Granulatkörner in einem Gefüllte-Zellen-ED-Gerät wieder zu waschen und dadurch sämtliche Kolloidsubstanz, die herausfiltriert worden sein könnte, zu entfernen. Diese Probleme der EDI werden in der Regel durch Vorbehandeln gelöst, beispielsweise:

– regenerierbare Kationenaustauscher zum Weichmachen und anschließende regenerierbare Anionenaustauscher-Absorbentien zur Kolloidentfernung;
– Ultra- oder Mikrofiltration zur Kolloidentfernung, gefolgt von EDR zum Weichmachen und teilweisen Entmineralisieren; oder
– Ultrafiltration oder Mikrofiltration zur Kolloidentfernung, gefolgt von Nanofiltration zum Weichmachen oder Umkehrosmose zum Weichmachen und teilweisen Entmineralisieren.

[0009] Wie vorstehend dargelegt, wird die Gefüllte-Zellen-ED eingesetzt, um eine IX-Mischbettsäule mindestens zum Teil zu ersetzen. Letztere erzeugt allerdings in der Regel Wasser mit einem elektrischen Widerstand von etwa 18 mÄq-Ohm-cm und einer Kieselsäurekonzentration in der Nähe der derzeitigen Nachweisgrenzen.

Eine solche Leistung der Gefüllte-Zellen-ED (EDI) war bis jetzt schwer zu erreichen.

B. Entfernung von wenig ionisierten Substanzen

[0010] Die ED (einschließlich der EDR) wird in vielen Anlagen zum Entaschen von Käsemolke eingesetzt. In der Regel wird die natürliche Molke zuerst auf den Bereich von 20 bis 25 Gew.-% Feststoffe konzentriert. Die Stromdichte (d. h. die Entfernungsrate von Asche pro Flächeneinheit der Membran pro Zeiteinheit) während der ED (oder EDR) einer solchen konzentrierten Molke bleibt hoch, bis etwa 50 bis 60% der Asche entfernt sind. Die verbleibende Asche verhält sich so, als wenn sie wenig ionisiert und vielleicht mit dem Protein in der Molke assoziiert oder komplexiert ist. Ein bedeutender Markt für entaschte Molke erfordert 90% Entaschung oder mehr. Zum Entaschen von 40% Asche auf 10% Asche durch ED (einschließlich EDR) kann eine viel längere Grätekontaktdauer erforderlich sein, als zum Entaschen von 100% auf 40% Asche. Das Problem kann durch die mehr oder weniger kontinuierliche Zugabe von Säure zu der Molke gelöst werden, während von 40% auf 10% Asche entascht wird, wobei die Säure offensichtlich die Asche aus dem Protein frei setzt. Allerdings wird eine solche zugesetzte Säure durch die ED (einschließlich EDR) schnell entfernt, und die Mengen der Säure, die erforderlich sind, sind darum unerwünscht. Das Problem wurde bisher auch durch Entfernen von etwa 60% der Molkenasche durch ED (einschließlich EDR) und Entfernen des größten Teils der verbleibenden 40% durch Ionenaustausch gelöst. Letzterer besteht in der Regel aus einer Säule von stark sauren CX-Granulatkörner und anschließend einer Säule von schwach basischen AX-Granulatkörnern. Zur Regenerierung der IX-Granulatkörner sind beträchtliche Mengen von Säure und Base erforderlich.

[0011] Die vorliegende Erfindung ist wie in den Ansprüchen beansprucht.

[0012] Die Ausführungsformen der Erfindung können:

– die Entfernung von Kieselsäure durch ED, einschließlich von Gefüllte-Zellen-ED (d. h. EDI oder EDIR), verbessern;

– die Probleme des Ausfällens schlecht löslicher Calcium- und Magnesiumverbindungen während der ED, EDR, EDI oder EDIR verbessern;

– ein Gerät und ein Verfahren zum Weichmachen von Wasser bereitstellen, wobei Gerät und Verfahren keine chemische Regenerierung erfordern;

– ein Gerät und ein Verfahren zur wirksameren Entaschung von flüssigen Milchprodukten auf hohe Entaschungsniveaus bereitstellen;

– ein Gerät und ein Verfahren zur wirksameren Entfernung von Nitrat, Nitrit und anderen einwertigen Anionen, bevorzugt gegenüber zweiwertigen Anionen, aus Wasser bereitstellen;

– ein Gerät und ein Verfahren zur wirksameren Entfernung einwertiger Ionen eines Vorzeichens, bevorzugt gegenüber zweiwertigen Ionen des entgegengesetzt geladenen Vorzeichens, aus Wasser oder anderen Flüssigkeiten bereitstellen;

– ein Gerät und ein Verfahren zur wirksameren Entfernung einwertiger Ionen von beiden Vorzeichen, bevorzugt gegenüber zweiwertigen Ionen von beiden Vorzeichen, aus Wasser bereitstellen;

– ein Gerät und ein Verfahren zur wirksameren Herstellung von Hypochlorsäure und/oder alkalischen Hpyochloritlösungen bereitstellen, die eine geringe Konzentration an freiem Chloridion aufweisen.

Ausführliche Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

1. Ausführungsformen, die Polarisation und Grenzstromdichte betreffen

[0013] 1.1. Wie vorstehend ausgeführt, liegt beim Überschreiten der Grenzstromdichte während der Elektrodialyse (wie gemessen durch das Cowan-Brown-Verfahren (Ind. Eng. Chem. 51, 1445 (1959)) bei herkömmlichen Kationenaustauschermembranen eine sehr geringe "Aufspaltung" von Wasser in Wasserstoff- und Hydroxidionen vor. Bei Annäherung oder Überschreiten der Cowan-Brown-Grenzstromdichte herkömmlicher Anionenaustauschermembranen wird allerdings ein beträchtlicher Bruchteil des angelegten Gleichstroms von den Wasserstoff- und Hydroxidionen getragen, die offensichtlich von der Spaltung des Wassers durch die hohen Potentialgradienten herrühren, die in der Nähe und oberhalb der Cowan-Brown-Grenzstromdichte an den Grenzflächen zwischen Anionenaustauschermembranen und der Flüssigkeit in dem Diluat-Kompartiment existieren. (Die Grenzstromdichte für die Anionenaustauschermembranen ist grob gesagt 50% größer als diejenige für Kationenaustauschermembranen). Wasser, das sich an polarisierten Anionenaustauschermembranen aufspaltet (d. h. an solchen Membranen, die in der Nähe oder oberhalb der Cowan-Brown-Grenzstromdichte arbeiten) bewirkt, dass Wasserstoffionen in die Flüssigkeit in den Diluat-Kompartimenten eines ED-, EDR-, EDI- oder EDIR-Stapels und Hydroxidionen in die Flüssigkeit in den Konzentrat-Kompartimenten übertreten. Da viele Flüssigkeiten, deren Entmineralisierung erwünscht ist, Calcium- und Bicarbonationen enthalten (z. B. Trink-

wasser und Brackwasser), kann der Übertritt von Hydroxidionen in die Konzentrat-Kompartimente zu Niederschlägen von Calciumcarbonat auf und/oder in den Oberflächen herkömmlicher Anionenaustauschermembranen führen, die mit den Konzentratströmen in Kontakt sind.

[0014] Während der letzten Jahre wurde gezeigt, dass der obige Unterschied im Verhalten zwischen herkömmlichen Anionenaustauschermembranen und herkömmlichen Kationenaustauschermembranen offensichtlich auf der Gegenwart von schwach basischen Aminen (d. h. primären, sekundären und/oder tertiären Aminen) beruht, die an das Polymer an den Oberflächen der Anionenaustauschermembranen, die mit der Lösung in den Diluatkompatimenten in Kontakt sind, gebunden sind. Wenn die Anionenaustauschermembranen nur quaternäres Ammonium (und im wesentlichen keine schwach basischen Amine) enthalten, wird festgestellt, dass die Menge an Wasser, die sich in der Nähe oder oberhalb des Cowan-Brown-Grenzstroms aufspaltet, etwa die gleiche ist wie für herkömmliche (Sulfonattyp)-Kationenaustauschermembranen. (Solche Ergebnisse werden mit Wasser erhalten, das frei ist von mittel- und hochmolekularen organischen Anionen, wie sie üblicherweise in natürlichem Wasser und vielen anderen Lösungen gefunden werden). Allerdings wird nach etwa eintägigem Betrieb in der Nähe oder oberhalb der Grenzstromdichte bei handelsüblichen Anionenaustauschermembranen festgestellt, dass die Wasserspaltung wesentlich schneller zunimmt und mehrere Prozent des elektrischen Stroms erreicht. Dann wird festgestellt, dass die Anionenaustauschermembranen schwach basische Amine enthalten, offenbar aufgrund der Zersetzung von quaternären Ammoniumaustauschergruppen durch die hohen Potentialgradienten, die an den Grenzflächen zwischen Anionenaustauschermembranen und den Lösungen in den Diluat-Kompartimenten während der Polarisation existieren. Es wurde auch festgestellt, dass Anionenaustauschermembranen auf der Basis von Kronenethern (chelatisiert mit zweiwertigen Kationen) Wasser ebenfalls nur etwa bis zum gleichen Ausmaß wie herkömmliche ED-Kationenaustauschermembranen aufspalten (wenn das Wasser frei ist von mittel- und hochmolekularen organischen Anionen). In diesem Falle enthalten die Membranen keine quaternären Ammoniumgruppen und keine schwach basischen Amine. Ein fortgesetzter Betrieb in der Nähe oder oberhalb des Grenzstroms führt nicht zu einer Zunahme der Wasserspaltung. Solche Kronenethermembranen sind allerdings technisch unpraktikabel.

[0015] Es wird nun offenbart, dass Anionenaustauschermembranen, die mindestens in den Oberflächen, die die Flüssigkeit in den Diluat-Kompartimenten kontaktieren, nur bestimmte quaternäre Ammonium- (auch "Nitronium" oder "quaternäres Nitronium" genannt) und/oder bestimmte quaternäre Phosphoniumgruppen aufweisen, während eines verlängerten Betriebs mit reinem Wasser bei Strömen in der Nähe oder oberhalb des Cowan-Brown-Grenzstroms eine verminderte Wasserspaltung aufweisen. Solche bestimmten quaternären Ammonium- oder Phosphoniumgruppen sind durch Zersetzung fast ausschließlich in freie (d. h. mobile, nicht gebundene) niedermolekulare Amine und/oder Phosphine und Gruppierungen, die an die Membran gebunden sind, gekennzeichnet, wobei die Gruppierungen weder schwache Basen noch schwache Säuren sind, d. h. in Gruppierungen, die keine Säure- oder Base-Dissoziationskonstante im Bereich von etwa 10^{-3} bis etwa 10^{-11} bei Raumtemperatur aufweisen. Beispiele für solche Membranen sind diejenigen, die in mindestens diesen Oberflächen, die mit der Flüssigkeit in den Diluat-Kompartimenten in Kontakt sind, nur Polyvinylbenzylpyridinium, Polyvinylbenzyltriphenylammonium und/oder Polyvinylbenzyltriphenylphosphonium-Austauschergruppen enthalten. Solche Gruppen sind durch Zersetzung unter Angriff von Lewis-Basen (wie das Hydroxidion) in niedermolekulare, mobile Pyridin-, Triphenylamin- und/oder Triphenylphosphingruppierungen und gebundenen Polyvinylbenzylalkohol gekennzeichnet. Die Säure- oder Base-Dissoziationskonstante von letzterem liegt bei Raumtemperatur außerhalb des Bereichs von etwa 10^{-3} bis etwa 10^{-11}. Die mobilen Zersetzungsprodukte (z. B. Pyridin, Triphenylamin und/oder Triphenylphosphin) diffundieren aus der Membran und/oder werden durch Elektroosmose heraustransportiert. Solche Membranen können beispielsweise hergestellt werden:

(a) durch Umsetzung von Divinylbenzol-Styrol-Copolymer-Gelfolien mit Chlormethylether und einem Friedel-Crafts-Katalysator zum Einbau von Chlormethylgruppen und anschließende Behandlung solcher chlormethylierten Gelfolien mindestens kurz und auf mindestens denjenigen Oberflächen, die die Flüssigkeit in den Diluat-Kompartimenten eines ED-, EDR-, EDI- oder EDIR-Stapels mit Pyridin, Triphenylamin und/oder Triphenylphosphin in Lösung kontaktieren. Die restlichen Chlormethylgruppen in den Folien können mit den gleichen Aminen oder mit Phosphin (insgesamt und verlängerte Exposition gegenüber solchen Aminen oder Phosphinen) oder mit anderen Aminen oder Phosphinen (vorzugsweise tertiären Aminen und/oder Phosphinen), weniger bevorzugt mit Gemischen von tertiären Aminen und/oder Phosphinen mit primären und/oder sekundären Aminen und/oder Phosphinen, umgesetzt werden;

(b) durch Umsetzung einer Divinylbenzol-Vinylbenzylchlorid-Copolymer-Gelfolie mit Pyridin, Triphenylamin und/oder Triphenylphosphin, wie vorstehend diskutiert; oder

(c) durch Umsetzung von Vinylbenzylchlorid (auch "Chlormethylstyrol" genannt), mit Pyridin, Triphenylamin und/oder Triphenylphosphin und anschließendes Copolymerisieren des resultierenden Vinylbenzylammonium- und/oder Vinylbenzylphosphonium-Monomers mit einem Vernetzungsmittel, wie Divinylbenzol.

[0016] Äquivalente für Divinylbenzol-Styrol-Copolymer-Gelfolien; Divinylbenzol-Vinylbenzylchlorid-Gelfolien; und Vinylbenzylchlorid sind aus der Technik gut bekannt. Äquivalente für Pyridin, Triphenylamin und Triphenylphosphin für den vorstehend erläuterten Zweck sind der Fachwelt geläufig und umfassen Picolin, Lutidin, Ethylpyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Chinolin, Isochinolin, Cinnolin, Chinazolin und Chinoxalin.

[0017] Im Gegensatz zu den obigen quaternären Ammonium- und/oder quaternären Phosphoniumaustauschergruppen wird angenommen, dass Polyvinylbenzyltrimethylammoniumgruppen (eine typische Gruppe in handelsüblichen Anionenaustauschermembranen) beim Angriff von Lewis-Basen (wie das Hydroxidion) sowohl zu Trimethylamin als auch Methylalkohol als freie, mobile, niedermolekulare Zersetzungsprodukte und Polyvinylbenzyldimethylamin und Polyvinylbenzylalkohol als gebundene Produkte führen. Es wird ferner angenommen, dass Polyvinylbenzyltrialkylammoniumgruppen (wobei die Alkylgruppen zwei oder mehrere Kohlenstoffatome aufweisen) zusätzlich zu dem Angriff von Lewis-Basen auch einen solvolytischen Angriff erfahren, der zu einem Olefin als freies, mobiles, niedermolekulares Zersetzungsprodukt und Polyvinylbenzyldialkylamin als gebundenes Produkt führt. Beispielsweise ergibt Polyvinylbenzyltriethylammonium durch einen solchen solvolytischen Angriff Ethylen und Polyvinylbenzyldiethylamin.

[0018] 1.2. Für einige Anwendungen der Gefüllte-Zellen-ED ("EDI") oder Gefüllte-Zellen-EDR ("EDIR") ist es wünschenswert, dass Anionenaustauscherkörner verwendet werden, die in reinem Wasser eine verminderte Wasserspaltung aufweisen. Die vorstehend erläuterte Chemie kann von der Fachwelt leicht zur Herstellung solcher Granulatkörner eingesetzt werden.

[0019] 1.3. Vorstehend wurde erwähnt, dass bei einem Betrieb von Anionenaustauschermembranen, die keine schwach basischen Amine enthalten, mit reinem Wasser in der Nähe oder oberhalb des Cowan-Brown-Grenzstroms für solche Membranen die an Wasserspaltung festgestellte Menge derjenigen entspricht, die mit herkömmlichen (Sulfonattyp)-Kationenaustauschermembranen in der Nähe oder oberhalb des Grenzstroms für letztere Membranen festgestellt wird. Allerdings enthält natürliches Wasser (einschließlich Trinkwasser) im allgemeinen mittel oder hoch molekulare organische Anionen (z. B. Humin- und Tanninsäuren) und/oder negativ geladene kolloidale Oxide oder Hydroxide (d. h. unlösliche anorganische schwache Säuren), wobei sich organische Anionen und/oder Kolloide auf den Oberflächen der Anionenaustauschermembranen ansammeln können, die die Flüssigkeit in den Diluat-Kompartimenten des Elektrodialysegeräts kontaktieren. Solche akkumulierten organischen Anionen und Kolloide können auch mit den oben offenbarten verminderten Wasserspaltungs-Anionenaustauschermembranen eine nennenswerte Wasserspaltung bewirken. Die organischen Anionen und Kolloide können durch Filtration, Sorption (z. B. durch sterile Aktivkohle oder Anionenaustauscherharzgranalien vom Fängertyp, wie Amberlite IRA 900, 904, 910, 938 oder 958), Dead-end- oder Durchfluss-Mikrofiltration, Ultrafiltration, Nanofiltration und/oder Umkehrosmose aus dem Wasser entfernt werden. ("Amberlite" ist ein Warenzeichen von Rohm und Haas Co., Philadelphia, PA, U.S.A.). Solche Verfahren können bei der Entfernung von organischen Anionen und Kolloiden hochwirksam sein. Allerdings tragen sie zu den Kosten der Wasserbehandlung bei, sind manchmal nicht vollkommend wirksam und unterliegen Störungen in der Wirksamkeit. Darum wäre es wünschenswert, dass Kationenaustauschermembranen verfügbar sind, die Wasser in der Nähe oder oberhalb ihrer Grenzstromdichten spalten. (Wie vorstehend erwähnt, ist die Grenzstromdichte für eine Kationenaustauschermembran in der Regel im wesentlichen geringer als diejenige für eine Anionenaustauschermembran). Nun wird offenbart, dass die Kationenaustauschermembranen, die in mindestens den Oberflächen, die die Flüssigkeit in den Diluat-Kompartimenten eines ED-, EDR-, EDI- oder EDIR-Geräts kontaktieren, eine überwiegende Menge an stark sauren Kationenaustauschergruppen (z. B. Sulfonsäuregruppen) und eine vergleichsweise geringe Menge an schwach sauren und/oder schwach basischen Gruppen aufweisen, bei Strömen in der Nähe oder oberhalb ihrer Cowan-Brown-Grenzströme eine Wasserspaltung entsprechend der Wasserspaltung aufweisen, die von herkömmlichen Anionenaustauschermembranen in der Nähe oder oberhalb der Grenzströme von letzteren gezeigt wird. Es wurde gefunden, dass die besonders bevorzugten schwach sauren und/oder schwach basischen Gruppen Dissoziationskonstanten von etwa 10^{-7} aufweisen. Allerdings besitzen Gruppen mit Dissoziationskonstanten im Bereich von etwa 10^{-3} bis etwa 10^{-11} mindestens eine gewisse Fähigkeit, Wasser in der Nähe oder oberhalb des Grenzstroms zu spalten. Wünschenswert ist, dass eine vorherrschende Konzentration an stark sauren Gruppen eine hohe Ionenleitfähigkeit und Permselektivität (d. h. Ausschluss niedermolekularer, negativ geladener Ionen) sicher stellt. (Eine hohe Konzentration an stark sauren Gruppen, bezogen auf das Volumen der Membran als Ganzes, ist in der Regel für eine hohe Ionenleitfähigkeit erwünscht, wohingegen eine hohe Konzentration solcher Gruppen, bezogen auf das Gewicht von Wasser in der Membran, in der Regel für eine hohe Permselektivität erwünscht ist). Für eine gegebene Konzentration an schwach sauren und/oder schwach basischen Gruppen in den Diluat-Oberflächenregionen der Membranen und für eine gegebene Dissoziationskonstante solcher Gruppen existiert offenbar eine begrenzte Geschwindigkeit, mit der sich Wasser spalten kann, wenn der Strom über den Grenzstrom erhöht wird. Somit ist für eine gegebene, gewünschte Menge an Wasserspaltung bei Strömen in

der Nähe oder oberhalb des Grenzstroms eine niedrigere Konzentration an schwach sauren und/oder schwach basischen Gruppen erforderlich, wenn solche Gruppen, verglichen mit 10^{-3} oder 10^{-11}, beispielsweise Dissoziationskonstanten von 10^{-7} aufweisen. Handelsübliche Kationenaustauschermembranen neigen dazu, als Grundlage sulfonierte Divinylbenzol-Styrol-Copolymergelfolien; vernetzte Polysulfoethylmethacrylatgelfolien; vernetzte Polyacrylamidomethylpropylsulfonsäuregelfolien; und/oder vernetzte Polystyrolsulfonatgelfolien aufzuweisen. In einem solchen Fall können geeignete schwach saure oder schwach basische Gruppen unter Verwendung von im Handel erhältlichen Vinyl- und verwandten Monomere, wie Acrylsäure (pK etwa 4,3), Itaconsäure, Crotonsäure (pK etwa 4,7), Methacrylsäure (pK etwa 5,7), Tertiärbutylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Vinylpyridin, Methylvinylpyridin, Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylamid, Dimethylaminoneopentylacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylamid, Dimethylaminostyrol, Aminoethylmethacrylat, Aminopropylmethacrylamid, Aminostyrol (d. h. Vinylanilin), Natriumacrylat, Natriummethacrylat, Vinylessigsäure, Vinylbenzoesäure und Vinylbenzylamin, eingearbeitet werden. In der Regel reichen etwa 5 bis etwa 30 Äquivalent-% an schwach sauren und/oder schwach basischen Gruppen (und darum 70 bis 95 Äquivalent-% Sulfonatgruppen) mindestens in denjenigen Oberflächen, die den Diluat-Kompartimenten ausgesetzt sind, aus.

[0020] Bei Verwendung bei Stromdichten bei der Elektrodialyse in der Nähe oder oberhalb des Grenzstroms der herkömmlichen Anionenaustauschermembranen injizieren die obigen wasserspaltenden Kationenaustauschermembranen wesentliche Mengen an Wasserstoffionen in die Konzentrat-Kompartimente des ED-, EDR-, EDI- oder EDIR-Stapels und vermindern dadurch den pH der Flüssigkeit in solchen Kompartimenten wesentlich (und gleichzeitig erhöhen sie den pH in den Diluat-Kompartimenten wesentlich).

[0021] 1.4. Im Falle der Gefüllte-Zellen-Elektrodialyse, die im stark polarisierten Modus arbeitet und wobei die Diluat-Kompartimente mit etwa gleichen Äquivalenten von Anionenaustauscher- und Kationenaustauscherkörnern gepackt sind, tritt die erforderliche Wasserspaltung an bipolaren Kreuzungspunkten auf, wobei das Anionenaustauscherharz (Granulatkorn oder Membran) in etwa auf der Anodenseite des Kreuzungspunkts vorhanden ist (und das Kationenaustauscherharz, Granulatkorn oder Membran, offenbar in etwa auf der Kathodenseite des Kreuzungspunktes vorhanden ist). Die Potentialverluste, die bei der Gefüllte-Zellen-Elektrodialyse festgestellt werden, sind anscheinend ein Hinweis darauf, dass in jedem Stromweg nur etwa ein wasserspaltender bipolarer Kreuzungspunkt vorhanden ist. (Der jeweilige Potentialverlust an einem derartigen Kreuzungspunkt beträgt etwa 0,8 V). Anscheinend tritt auch ein Großteil der Wasserspaltung an Kreuzungspunkten zwischen herkömmlichen Anionenaustauschermembranen und herkömmlichen Kationenaustauscherkörner auf. Die Leistung der ED- oder der Gefüllte-Zellen-ED kann "genau abgestimmt" werden, um sich Anwendungen anzupassen, durch die wohl überlegte Auswahl unter:

- herkömmlichen wasserspaltenden Anionenaustauschermembranen;
- erfindungsgemäßen Wasserspaltungs-reduzierten Anionenaustauschermembranen;
- herkömmlichen, wasserspaltungsarmen Kationenaustauschermembranen;
- erfindungsgemäßen Wasserspaltungs-verbesserten Kationenaustauschermembranen;
- herkömmlichen wasserspaltenden Anionenaustauscherkörnern;
- erfindungsgemäßen Wasserspaltungs-reduzierten Anionenaustauscherkörnern;
- herkömmlichen wasserspaltungsarmen Kationenaustauscherkörnern;
- Wasserspaltungs-verbesserten Kationenaustauscherkörnern, die nach der vorstehend besprochenen Chemie hergestellt wurden.

2. Ausführungsformen, die die selektive Entfernung von einwertigen Ionen im Vergleich zu zweiwertigen Ionen mit dem gleichen Ladungsvorzeichen betreffen

[0022] 2.1 Sowohl Anionenaustauscher- als auch Kationenaustauschermembranen, die gegenüber einwertigen Ionen im Vergleich zu zweiwertigen Ionen selektiv sind, werden seit vielen Jahren zur Herstellung von 18 bis 20% unreiner Salzlösung aus Meerwasser verwendet. (Solche Membranen umfassen ASV-Anionenaustauschermembranen, Asahi Glass Co., Tokyo, Japan; A-102-Anionenaustauschermembranen und K-172-Kationenaustauschermembranen, Asahi Chemical Industries, Tokyo, Japan; ACS-Anionenaustauschermembranen und CMS-Kationenaustauschermembranen, Tokuyama Soda Co., Tokyo, Japan). Es wurde gezeigt (z. B. U.S. 5 094 732), dass. diese Membranen auch gegenüber einwertigen Ionen im Vergleich zu zweiwertigen Ionen des gleichen Ladungsvorzeichens in Wasser von weniger als 1.000 ppm insgesamt an gelösten Feststoffen selektiv sind, wenn der verwendete elektrische Gleichstrom ein Bruchteil (z. B. 1/2 oder weniger) des Cowan-Brown-Grenzstroms für die Membran ist. Beispielsweise betrug die verwendete Stromdichte bei der Behandlung eines Wassers mit gelösten Feststoffen von insgesamt etwa 638 ppm nur 18 A/m^2 effektive Fläche (bezogen auf die einseitige Oberfläche einer Membran), etwa 22,5% des Grenzstroms. Solche Stromdichten sind sehr unbrauchbar. (Es ist gut bekannt, dass die Selektivität einer Membran unter verschiedenen Ionen des

gleichen Ladungsvorzeichens in der Nähe des Grenzstroms durch das Verhältnis ihrer Grenzströme bestimmt wird. Beispielsweise beträgt das Verhältnis der Grenzströme der Calciumsalze von Chlorid und Sulfat bei der gleichen Äquivalentkonzentration etwa 1,4).

[0023] Wie vorstehend angemerkt, wurde das Problem der niedrigen Grenzströme bei der Elektrodialyse zuerst von Walters et al. (Ind. Eng. Chem. 47, 61 (1955)) angesprochen, der die Diluat-Zellen eines ED-Geräts mit einem Gemisch von Anionenaustauscherkörnern und Kationenaustauscherkörnern füllte. Es ist nun gut bekannt, dass eine solche Gefüllte-Zellen-ED, bezogen auf die Membranfläche, eine viel höhere Grenzstromdichte als die herkömmliche ED aufweist.

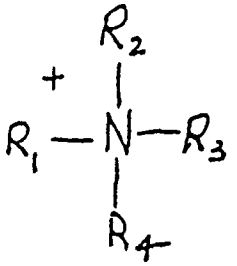
[0024] Es ist ebenfalls gut bekannt, dass Ionenaustauscher-Standardgranulatkörner in verdünnter Lösung gegenüber zweiwertigen Ionen im Vergleich zu einwertigen Ionen des gleichen Ladungsvorzeichens selektiv sind. Daher entfernt ein handelsübliches Gefüllte-Zellen-ED-Gerät (EDI-Gerät), das bei Stromdichten arbeiten, die geringer sind als die Grenzstromdichten für solche Geräte, selektiv zweiwertige Ionen. Wenn beispielsweise das bearbeitete Wasser Calcium- und Sulfationen enthält, dann kann das Ionenprodukt $(Ca^{++})\cdot(SO_4^{=})$ (wobei (Ca^{++}) und $(SO_4^{=})$ die Konzentration der Ionen in gmol pro Liter darstellen) bei hohen Rückgewinnungen von entmineralisiertem Wasser leicht das Löslichkeitsprodukt solcher Ionen überschreiten, was zum Ausfällen von schlecht löslichem Calciumsulfat in den Konzentrat-Kompartimenten in der Regel auf und/oder in der Oberfläche von einer oder der anderen der Membranen führt.

[0025] Nun werden Elektrodialysegerät und -verfahren offenbart, wobei mindestens die Diluat-Kompartimente eines Elektrodialysestapels mit Ionenaustauschergranulatkörnern gepackt sind (gefüllt sind mit), wobei die Granulatkörner insgesamt oder zum Teil Granulatkörner umfassen, die während der Elektrodialyse bei Stromdichten, die im wesentlichen geringer sind als die Grenzstromdichte von solchen gefüllten Diluat-Kompartimenten gegenüber einwertigen Ionen im Vergleich zu zweiwertigen Ionen des gleichen Ladungsvorzeichens selektiv sind. Die Packung (Füllung) kann beispielsweise bestehen aus:

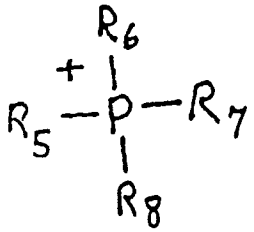
– nur einwertigen Anionenaustauscher-selektiven Granulatkörnern;
einem Gemisch von einwertigen Anionen-selektiven Granulatkörnern und (herkömmlichen) zweiwertigen Kationen-selektiven Granulatkörnern;
– einem Gemisch von einwertigen Anionen-selektiven Granulatkörnern und einwertigen Kationen-selektiven Granulatkörnern;
– einem Gemisch von (herkömmlichen) zweiwertigen Anionen-selektiven Granulatkörnern und einwertigen Kationen-selektiven Granulatkörnern; oder
– nur einwertigen Kationen-selektiven Granulatkörnern.

[0026] Es ist auch offenbart, dass derartige einwertige Ionen-selektive Granulatkörner vorzugsweise durch Veränderung der Oberflächeneigenschaften von herkömmlichen Ionenaustauschergranulatkörnern unter Anwendung von Verfahren hergestellt werden, die von den Verfahrensweisen übernommen werden, die zur Herstellung einwertiger Ionen-selektiver Membranen verwendet werden (beispielsweise U.S. 3 510 417; 3 510 418; 3 647 086; 3 847 772; 3 868 314; und 4 923 611). Solche Verfahrensweisen umfassen die Sorption auf und/oder das Binden an die Oberflächen solcher Granulatkörner von organischen Ionen mit mittlerem Molekulargewicht oder Polyionen mit festgelegten Ladungen gegenüber den festen Ladungen in den Ionenaustauschergranulatkörnern und/oder das Zerstören der Ionenaustauschergruppen in den Oberflächen solcher Granulatkörner.

[0027] Einwertige Anionenaustauscherkörner können auch durch den Einbau bestimmter quaternärer Ammonium- und/oder quaternärer Phosphoniumgruppen mindestens in die Oberflächenregionen solcher Granulatkörner hergestellt werden. Die bevorzugten Gruppen sind:

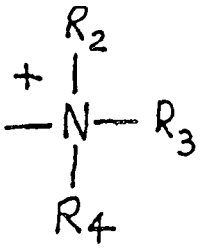


und

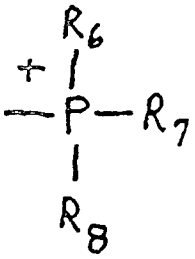


wobei R_1 und R_5 das Polymer-Grundgerüst der Anionenaustauscherkörner oder eine "Haltekette" (z. B. ein Benzyl, eine Benzylphenyl- oder Alkylgruppe) für eine solche Hauptkette darstellen; R_2, R_3, R_4, R_6, R_7 und R_8 Alkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Arylalkylgruppen mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen darstellen. R_2, R_3, R_4, R_6,

R_7 und R_8 sind vorzugsweise Butyl- oder Phenylgruppen, weniger bevorzugt Ethyl-, Propyl- oder Amylgruppen. Eine ausreichende einwertige Anionen-Selektivität in verdünnten Lösungen wird anscheinend nicht erreicht, wenn R_2, R_3, R_4, R_6, R_7 und/oder R_8 Methyl- oder Ethanol(hydroxyethyl) sind, d. h. wenn die Gruppen



und



beispielsweise Trimethylammonium, Methyldiethanolammonium (d. h., Di(hydroxyethyl)methylammonium), Ethyldiethanolammonium, Triethanolammonium, Dimethylethanolammonium, Diethylethanolammonium und Trimethylphosphonium sind. Beliebige zwei oder drei von R_1, R_2, R_3 und R_4 einerseits und von R_5, R_6, R_7 und R_8 andererseits können Glieder der gleichen heterocyclischen Ringstruktur sein, die das N- oder P-Atom der obigen Formeln enthält.

[0028] In den obigen Formeln können R_1 und R_5 beispielsweise eine Acryloxyethyl, Methacryloxyethyl, 2-Hydroxy-3-methacryloxypropyl, Acrylamidopropyl, Methacrylamidopropyl, Acrylamidoneopentyl, Methacrylamidoethyl, Vinylbenzyl, Methylvinylbenzyl, Ethylvinylbenzyl, Vinylphenethyl, Vinylphenyl und/oder Vinylmenaphthylrest sein, die als Teil der Polymerhauptkette der Anionenaustauscherkörner polymerisiert sind.

[0029] Die Anionenaustauscherkörner, wovon mindestens die Oberflächenbereiche eine überwiegende Menge von quaternären Ammonium- und/oder quaternären Phosphoniumgruppen enthalten, wovon jeder Substituent eine Alkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Arylalkylgruppe (die anders ist als Ethanol) ist, die mindestens zwei Kohlenstoffatome enthält, kann beispielsweise aus herkömmlichen granulären Vorläufern hergestellt sein, die aktives Halogen enthalten, z. B. chlormethylierte Divinylbenzol-Styrol-Copolymer-Granulatkörner. Das Quellen solcher Perlen in Quellflüssigkeiten und das Quellen solcher Perlen, die mit Trimethylamin umgesetzt worden sind, in Wasser wird üblicherweise durch Variieren der Menge von Divinylbenzol oder einem anderen vernetzenden Monomer gesteuert, das zur Herstellung der Granulatkörner verwendet wird, wobei es um so mehr quillt, je weniger vernetzendes Monomer vorhanden ist. Um den Zugang in die chlormethylierten Perlen der voluminösen Amine und Phosphine, die zur Herstellung des obigen Typs von einwertigen Anionen-selektiven Granulatkörnern erforderlich sind, zu ermöglichen, ist der Einsatz geringer Mengen an vernetzendem Monomer notwendig. Die resultierenden, quaternisierten Granulatkörner neigen dann zur Zerbrechlichkeit. Es ist darum bevorzugt, solche einwertigen Anionenaustauscherkörner herzustellen aus:

– einem Gemisch von einem nicht polymerisierbaren Diluatmittel und Monomeren mit einem relativ hohem Vernetzungsmonomer-Anteil; oder
– einem Gemisch von Vernetzungsmonomer und polymerisierbaren Monomeren, die bereits die gewünschte quaternäre Ammonium- oder Phosphoniumgruppierung enthalten.

[0030] Weisen die polymerisierbaren Monomere einen relativ hohen Anteil an Vernetzungsmonomeren auf, dann wird der Wassergehalt der fertigen Anionenaustauschergranulatkörner hauptsächlich durch die Menge der oben erwähnten nicht polymerisierbaren Diluatmittel in dem polymerisierbaren Gemisch bestimmt.

[0031] Beispiele (ohne Einschränkung) für polymerisierbare Monomere, die bereits das gewünschte quaternäre Ammonium- und/oder Phosphoniumgruppierung enthalten, umfassen:

– N-(Methacrylamidopropyl)-N,N,N-trialkylammonium- oder -phosphoniumhalogenide;
– N-(Methacrylamidoethyl)-N,N,N-trialkylammonium- oder phosphoniumhalogenide;
– N-(Methacryloxyethyl)-N,N,N-trialkylammonium- oder -phosphoniumhalogenide;
– N-(Vinylbenzyl)-N,N,N-trialkylammonium- oder -phosphoniumhalogenide; und
– N-(Vinylbenzyl)-N,N,N-triphenylammonium- oder -phosphoniumhalogenide;

wobei "Alkyl" jeweils Ethyl, Propyl, Butyl oder Amyl ist. Die Fachwelt wird sofort viele Äquivalente für die obigen Beispiele erkennen.

[0032] 2.2. ED- und/oder EDR-Stapel, in denen mindestens die Diluat-Kompartiment mit einem Gemisch von einwertigen, Anionen-selektiven Granulatkörnern und (herkömmlichen) zweiwertigen, Kationen-selektiven Granulatkörnern gepackt sind, sind zum Weichmachen von Trink- oder Brackwasser, beispielsweise als Teil

eines Wassersystems im Haushalt, geeignet. Da der Konzentratstrom überwiegend Calcium- und Magnesiumsalze von Chlorid und Nitrat enthält, kann der Prozentsatz an Wasser, das als weich gemachtes Wasser zurück gewonnen wird, sehr hoch sein, ohne das Risiko des Ausfällens schlecht löslicher Calcium- und Magnesiumsalze. Solche Stapel werden bei Stromdichten betrieben, die im wesentlichen geringer sind als die Grenzstromdichte. Die Stapel können auch das erste Stadium eines Gefüllte-Zellen-Elektrodialyse-Zweistadien-Entmineralisierungsgeräts sein, wobei das weichgemachte Produkt eines solchen ersten Stadiums die Zufuhr zu dem zweiten Stadium darstellt. Die Diluat-Kompartimente einer solchen Zweistadien-EDI können beispielsweise mit einem Gemisch von (herkömmlichen) zweiwertigen Anionen-selektiven Granulatkörnern und (herkömmlichen) zweiwertigen Kationen-selektiven Granulatkörnern oder mit einem Gemisch von (herkömmlichen) zweiwertigen Anionen-selektiven Granulatkörnern und einwertigen Kationen-selektiven Granulatkörnern gefüllt sein. Da der konzentrierte Strom in einem solchen zweiten Stadium vorwiegend Natrium- und Kaliumsalze von Sulfat und Bicarbonat enthält, kann der Prozentgehalt an Wasser, das als entmineralisiertes Wasser aus einem solchen zweiten Stadium zurück gewonnen wird, ebenfalls sehr hoch sein, ohne das Risiko des Ausfällens schlecht löslicher Salze. Ein solches zweites Stadium wird oft in einem hochpolarisierten Modus betrieben, in welchem Fall die Verwendung einwertiger Kationen-selektiver Granulatkörner nicht und statt dessen die Verwendung von Kationenaustauscherkörnern und Membranen, die eine verbesserte Wasserspaltung in der Nähe und oberhalb ihrer Grenzstromdichte aufweisen, geeignet sein kann.

[0033] Die oben erwähnten ED- und/oder EDR-Stapel, wobei mindestens die Diluat-Kompartimente insgesamt oder teilweise mit einwertigen Anionen-selektiven Granulatkörnern gepackt sind, sind ebenfalls zur Entfernung von Nitrat und Nitrit aus Trink- oder Brackwasser wirksam, wenn sie bei Strömen betrieben werden, die im wesentlichen geringer sind als der Grenzstrom für solche gepackten Kompartimente. (In der Regel wird festgestellt, dass Nitrat etwa doppelt so schnell entfernt wird wie Chlorid). Wenn die gepackten Kompartimente auch einwertige Kationen-selektive Granulatkörner enthalten, kann der Konzentratstrom vorwiegend Natrium- und Kaliumsalze von Chlorid und Nitrat umfassen und kann sehr stark aufkonzentriert werden, d. h. die Rückgewinnung von denitrifiziertem Wasser kann extrem hoch sein.

[0034] 2.3 ED- und/oder EDR-Stapel, in denen mindestens die Diluat-Kompartimente mit einem Gemisch von (herkömmlichen) zweiwertigen Anionen-selektiven Granulatkörnern und einwertigen Kationen-selektiven Granulatkörnern gepackt sind, sind ebenfalls als erstes Stadium eines Gefüllte-Zellen-Elektrodialyse-Zweistadien-Entmineralisierungsgeräts geeignet. Der Konzentratstrom enthält vorwiegend einwertige Kationensalze von zweiwertigen Anionen, und darum kann der Konzentratstrom sehr hoch aufkonzentriert werden. Das Produkt der Diluat-Kompartimente eines solchen ersten Stadiums ist eine geeignete Zufuhr zum zweiten Stadium, das bei sehr hohen Rückgewinnungen arbeitet. Die Diluat-Kompartiment einer solchen Zweistadien-EDI können beispielsweise mit einem Gemisch von (herkömmlichen) zweiwertigen Kationen-selektiven Granulatkörnern oder mit einem Gemisch von einwertigen Anionen-selektiven Granulatkörnern und (herkömmlichen) zweiwertigen Kationenselektiven Granulatkörnern gefüllt sein. Da der konzentrierte Strom in einem solchen zweiten Stadium vorwiegend Calcium- und Magnesiumsalze von Chlorid und Nitrat enthält, ist der Prozentsatz an entmineralisiertem Wasser, das aus einem solchen zweiten Stadium zurück gewonnen werden kann, sehr hoch.

[0035] 2.4. Obwohl ED- und/oder EDR-Stapel, in denen mindestens die Diluat-Kompartiment insgesamt oder teilweise mit einwertigen selektiven Ionenaustauschergranulatkörnern gepackt sind, mit zweiwertigen Ionen-selektiven Membranen zufriedenstellend betrieben werden können, ist es zweckmäßig und bevorzugt, einwertige Ionen-selektive Anionenaustauschermembranen immer dann zu verwenden, wenn einwertige Anionenselektive Granulatkörner verwendet werden, und einwertige Kationenaustauschermembranen immer dann zu verwenden, wenn einwertige Kationen-selektive Granulatkörner verwendet werden.

3. Ausführungsformen die Kurzwegdiffusions-Ionenaustauschergranulatkörner betreffen

[0036] Ionenaustauschergranulatkörner, die tief, allerdings nicht vollständig, und bis zu einer konstanten Tiefe funktionalisiert sind, wurden bereits für chemisch regenerierte Ionenaustauscherprozesse offenbart (W. Fries, Reaktive Polymers (1993), Elsevier Science Publishers, Amsterdam). Nun wird offenbart, dass solche Schalen-Kern-Granulatkörner in Gefüllte-Zellen-ED- und/oder EDR-Geräten und/oder -Verfahren recht brauchbar sind. Im Falle von herkömmlichen Ionenaustauschergranulatkörnern bei der Gefüllte-Zellen-Anwendung wird der elektrische Strom offensichtlich im wesentlichen jeweils von dem Granulatkorn getragen.

[0037] Es ist oft wünschenswert, den Strom auf eine Ionenaustauscherharzschale in dem Granulatkorn zu beschränken. Wenn beispielsweise eine Gefüllte-Zellen-ED- oder -EDR im hochpolarisierten Modus betrieben wird, wird ein großer Teil des durch die Anionenaustauscherkörner hindurchgehenden Stroms von den Hydroxidionen getragen, die durch die Kernregion wandern, und ein großer Teil des Stroms durch die Kationenaus-

tauscherkörner wird durch Wasserstoffionen, die durch die Kernregionen wandern, getragen. Aufgrund von Diffusionseinschränkungen in der Schale können solche Kernströme eine Ineffizienz darstellen.

[0038] Gemäß weiteren Aspekten der Erfindung kann die Schale von solchen Kurzwegdiffusionsganulatkörnern einwertiges Ionen-selektives Ionenaustauscherharz, verbessertes wasserspaltendes Kationenaustauscherharz oder vermindertes wasserspaltendes Anionenaustauscherharz aufweisen. Alternativ können solche Funktionen auf eine dünne Haut auf der äußeren Oberfläche solcher Schalen beschränkt sein.

4. Ausführungsformen, die Verfahren unter Verwendung des Geräteaspekts der Erfindung betreffen

[0039] Die Verwendung der Geräteaspekte der Erfindung zum Weichmachen und Denitrifizieren oder Demineralisieren von Wasser wurde vorstehend in der Diskussion der Geräteausführungsformen offenbart. Zusätzlich wurde gefunden, dass das offenbarte Gerät zum Entaschen geklärter flüssiger Milchprodukte und zum Entfernen von Chlorid aus Lösungen von Chlor in Wasser, um dadurch beispielsweise wirksam Hypochlorsäure, die im wesentlichen frei ist von Chlorwasserstoffsäure, herzustellen, brauchbar ist.

[0040] 4.1 Es ist wünschenswert, flüssige Milchprodukte im wesentlichen zu entaschen. Für diesen Zweck wurden sowohl die herkömmliche Elektrodialyse (einschließlich der Elektrodialyse vom Umkehrtyp) als auch der chemisch regenerierte Ionenaustausch eingesetzt. Wie vorstehend angemerkt, ist die Entfernung von mehr als 60% Asche aus vielen flüssigen Milchprodukten schwierig. Der chemisch regenerierte Ionenaustausch entfernt schnell 90% oder mehr einer solchen Asche, besitzt allerdings den Nachteil, dass eine häufige chemische Regenerierung nötig ist. Letztere allerdings reinigt und sterilisiert die Ionenaustauschergranulatkörner.

[0041] Hier wird nun offenbart, dass die Gefüllte-Zellen-ED- oder die Gefüllte-Zellen-EDR zweckmäßigerweise den chemisch regenerierten Ionenaustausch zur Tiefen-Entaschung von flüssigen Milchprodukten ersetzen kann. Die Durchführbarkeit der Gefüllte-Zellen-ED oder Gefüllte-Zellen-EDR für eine Anwendung ist nach der Literatur über die Deionisierung durch Gefüllte-Zellen-ED oder Gefüllte-Zellen-EDR vollkommen kontraindiziert. In einer solchen Literatur wird sehr oft beschrieben, dass es vor der Verarbeitung durch einen solchen gefüllten Zellapparat der Entfernung sämtlicher Kolloide aus dem Wasser bedarf. Vollkommen unerwartet wurde festgestellt, dass auch flüssige Milchprodukte, die 25% Feststoffe enthalten, zweckmäßigerweise durch Gefüllte-Zellen-ED oder Gefüllte-Zellen-EDR bearbeitet werden können. Die Anmelder haben keine Erklärung für eine solche Feststellung.

[0042] Die Gefüllte-Zellen-ED- und/oder Gefüllte-Zellen-EDR verwendet zweckmäßigerweise verschiedene Geräteaspekte der Erfindung zum Entaschen flüssiger Milchprodukte. So ist es zweckmäßig, einwertige Anionenaustauscherkörner und -membranen in einem ersten Stadium der gefüllten Zellelektrodialyse zu verwenden, um das Volumen des Abfallkonzentratstroms zu minimieren und doch die Ausfällung in letzterem zu vermeiden. Es ist auch zweckmäßig, Kurzwegdiffusions-Austauscherkörner und Wasserspaltungs-verbesserte Kationenaustauschermembranen zu verwenden, wobei letztere die Menge an Säure vermindern, die zur Steuerung des pH des Konzentratstroms erforderlich ist.

[0043] 4.2 Bleiche, einschließlich von Haushaltsbleiche, wird üblicherweise durch die Reaktion:

Cl_2(Gas) + 2NaOH ↔ NaOCl + NaCl + H_2O

hergestellt.

[0044] Das Obige ist eine Gleichgewichtsreaktion, und durch das Vorliegen von NaCl besteht die Neigung zu einer Verschiebung der Reaktion nach links. Außerdem stellt das Vorliegen von NaCl eine zusätzliche Belastung der Umwelt dar. Im Gegensatz dazu ist die Reaktion von Hypochlorsäure und einem kaustischen Material wie folgt:

HOCl + NaOH ↔ NaOCl + H_2O

[0045] Letztere Reaktion verwendet halb soviel kaustisches Material und erzeugt kein Natriumchlorid. Die Reaktion wird nicht nach links verschoben. Hypochlorsäure ist mit Chlorwasser im Gleichgewicht.

Cl_2 + H_2O ↔ HOCl + HCl

[0046] Diese Reaktion kann durch Entfernen der HCl nach rechts verschoben werden. Allerdings bedeutet die eingeschränkte Löslichkeit von Chlor in Wasser beispielsweise, dass bei 20°C und einem Chlorgasdruck von 1 Atmosphäre die Konzentration von HCl nur etwa 1 g/l beträgt. Darum sind hohe Entfernungen von HCl durch herkömmliche ED oder EDR schwierig. Nun wird offenbart, dass solche HCl zweckmäßigerweise durch die Gefüllte-Zellen-ED entfernt werden kann. Die Wasserspaltung ist unerwünscht, da jedes Hydroxid, das die Anionenaustauschermembranen passiert, eine Stromineffizienz darstellt. Darum sind Wasserspaltungs-reduzierte Anionenaustauscherkörner und -membranen vorteilhaft.

Beispiel 1: Herstellung von polarisierbaren CX-Membranen

(a) Ein Gerät nach der U.S. 5 056 996 wird verwendet. Das Substrat ist ein 20 in. breiter, aus Polypropylenstapelfaser gewebter Textilstoff. Eine Lösung wird hergestellt aus:

Ethylenglycoldimethacrylat	168 pounds
1-Methyl-2-pyrrolidinon	340 pounds
80% Divinylbenzol, handelsüblich	147 pounds
2-Sulfoethylmethacrylat	321 pounds
eisartiger Acrylsäure	30 pounds
2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril)	10 pounds

Die resultierende Lösung wird sorgfältig deoxygeniert. Die lineare Geschwindigkeit des Geräts wird eingestellt, so dass sich eine Polymerisationsdauer von etwa 25 min ergibt. Der lösungsimprägnierte Textilstoff wird zwischen Mylar™-Folien vom Typ M (duPont Co., Wilmington, DE, U.S.A.) gelegt. In der Polymerisationszone wird die Temperatur des Verbunds von etwa 70°C am Beginn der Zone auf etwa 100°C am Ende der Zone erhöht. Nach der Polymerisation wird die Mylar-Folie von der kontinuierlichen Membranbahn abgezogen, die anschließend in Längen von jeweils etwa 90 in. geschnitten wird. Die resultierenden Bahnen werden zur Entfernung des 1-Methyl-2-pyrrolidinons und Überführung der Membran in die Natriumform in einer verdünnten, wässrigen Natriumbicarbonatlösung ausgelaugt.

(b) Das Gerät von Beispiel 1(a) gemäß U.S. 5 056 996 wird verwendet. Das Substrat ist ein 20 in. breiter, aus acrylischer Stapelfaser gewebter Textilstoff. Eine Lösung wird hergestellt aus:

2-Methyl-2-[(1-oxo-2-propenyl)amino]-1-propansulfonsäure	48,7 kg
Paramethoxyphenol	11,8 g
1-Methyl-2-pyrrolidinon	61,31
entmineralisiertem Wasser	6,11
Ethylenglycoldimethacrylat	55,41
Methacrylsäure	5,1 kg
Benzoylperoxid	1,78 kg
1,1'-Azo-bis(cyanocyclohexan)	0,90 kg

Die resultierende Lösung wird sorgfältig deoxygeniert. Die lineare Geschwindigkeit des Geräts wird eingestellt, um eine Polymerisationsdauer von etwa 25 min zu ergeben. Der mit der Lösung getränkte Textilstoff wird zwischen Mylar-Folien vom Typ M (wie in Beispiel 1(a)) gelegt. In der Polymerisationszone wird die Temperatur des Verbunds von etwa 70°C am Beginn der Zone auf etwa 100°C am Ende der Zone erhöht. Nach der Polymerisation wird die Mylar-Folie von der kontinuierlichen Membranbahn abgezogen, die anschließend in Längen von etwa 40 in. geschnitten wird. Die resultierenden Bahnen werden zur Entfernung des 1-Methyl-2-pyrrolidinons und Umwandlung der Membran in die Natriumform in verdünnter, wässriger Natriumbicarbonatlösung ausgelaugt.

(c) Das Gerät von Beispiel 1(a) gemäß U.S. 5 056 996 wird verwendet. Das Substrat ist ein 20 in. breiter, aus acrylischer Stapelfaser gewebter Textilstoff. Eine Lösung, die folgendes enthält, wird hergestellt:

Benzyltrimethylammoniumstyrolsulfonat	56,1 kg
Divinylbenzol (80%, handelsüblich)	20 kg
1-Methyl-2-pyrrolidinon	50 kg
entmineralisiertes Wasser	5,6 kg
2-Methyl-5-vinylpyridin	3,5 kg
2-Azo-bis(isobutyronitril)	0,5 kg

Die resultierende Lösung wird sorgfältig deoxygeniert. Die lineare Geschwindigkeit des Geräts wird eingestellt, um eine Polymerisationsdauer von etwa 25 min zu ergeben. Der mit der Lösung getränkte Textilstoff

wird zwischen Mylar-Folien vom Typ M (wie in Beispiel 1(a)) gelegt. In der Polymerisationszone wird die Temperatur des Verbunds von etwa 70°C am Beginn der Zone auf etwa 100°C am Ende der Zone erhöht. Nach der Polymerisation wird die Mylar-Folie von der kontinuierlichen Membranbahn abgezogen, die sodann in Längen von etwa 40 in. geschnitten wird. Die resultierenden Bahnen werden zur Entfernung des 1-Methyl-2-pyrrolidinons und Überführung der Membran in die Natriumform in einer verdünnten, wässrigen Natriumbicarbonatlösung ausgelaugt.

(d) (Vergleich) Die Vorgehensweise von Teil (a) wird wiederholt, mit der Ausnahme, dass die polymerisierbare Tränklösung folgende Zusammensetzung aufweist:

Ethylenglycoldimethacrylat	168 pounds
1-Methyl-2-pyrrolidinon	359 pounds
80% Divinylbenzol, handelsüblich	147 pounds
2-Sulfoethylmethacrylat	401 pounds
2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril)	10,1 pounds

(e) (Vergleich) Die Verfahrensweise von Beispiel 1(b) wird wiederholt, mit der Ausnahme, dass die polymerisierbare Tränklösung die folgende Zusammensetzung aufweist:

2-Methyl-2-[(1-oxo-2-propenyl)amino]-1-propansulfonsäure	60,9 kg
Paramethoxyphenol	12,3 g
1-Methyl-2-pyrrolidinon	6,41
entmineralisiertes Wasser	6,41
Ethylenglycoldimethacrylat	55,41
Benzoylperoxid	1,86 kg
1,1'-Azobis(cyanocyclohexan)	0,94 kg

(f) (Vergleich) Die Verfahrensweise von Beispiel 1(c) wird wiederholt, mit der Ausnahme, dass die polymerisierbare Tränklösung die folgende Zusammensetzung aufweist:

Benzyltrimethylammoniumstyrolsulfonat	66 kg
80% Divinylbenzol, handelsüblich	20 kg
1-Methyl-2-pyrrolidinon	54 kg
entmineralisiertes Wasser	6 kg
2-Azo-bis(isobutyronitril)	0,5 kg

Beispiel 2: Herstellung von einwertigen Anionen-selektiven Ionenaustauscher("IX")-Granulatkörnern

(a) Etwa 3 l entmineralisiertes Wasser werden in einem geschlossenen, gerührten Reaktor vorgelegt. Das Wasser wird mit sauerstofffreiem Stickstoff entlüftet. In dem Wasser werden etwa 6 g Carboxymethylmethylcellulose (CMMC) dispergiert. Etwa 500 ml entlüftetes Diethylbenzol und etwa 5 g 50% Methylethylketonperoxid in Dimethylphthalat werden unter Rühren mit einer Geschwindigkeit zugesetzt, die bestimmt wird, um Tröpfchen der gewünschten Größe, vorzugsweise von etwa 0,5 mm, zu ergeben. Ein Gemisch wird hergestellt, das etwa 330 ml Vinylbenzylchlorid, etwa 170 ml Divinylbenzol (76%, handelsüblich) und etwa 0,5 g Cobalt-2-ethylhexanoat enthält. Letzteres Gemisch wird entlüftet und dem gerührten Reaktor zugesetzt, der sodann auf etwa 30°C erwärmt wird. Das Rühren wird fortgesetzt, bis die Polymerisation im wesentlichen vollständig ist. Die resultierenden Granulatkörner werden aus der Suspension durch Filtration entfernt, durch Hindurchblasen von Luft getrocknet, während von Zeit zu Zeit gemischt wird. Die trockenen Granulatkörner, die immer noch durch das Ethylbenzol gequollen sind, werden gesiebt, wobei die Fraktion zurückbleibt, die ein U.S.-Standardsieb Nr. 30 passiert, jedoch von Sieb Nr. 40 zurückgehalten wird. Die zurückgehaltene Fraktion wird zur Entfernung und zum Ersatz des Diethylbenzols mit Methanol und von jeglichen niedermolekularen Polymeren und nicht umgesetzten Monomeren gespült. Die Granulatkörner sind vom Geltyp.

(b) Eine Lösung wird hergestellt, die pro Liter folgendes enthält:

Divinylbenzol (56% handelsüblich)	388 ml
Styrol	136 ml
Diethylbenzol	475 ml
Benzoylperoxid	2,2 g

1 Liter der Lösung wird in einem geschlossenen, gerührten Reaktor, der 3 l entmineralisiertes Wasser und 6 g Carboxymethylmethylcellulose (CMMC) enthält, vorgelegt. Das Rühren wird eingestellt, um Tröpfchen der gewünschten Größe, vorzugsweise von etwa 0,5 mm, zu ergeben. Die Suspension wird sorgfältig mit sauerstofffreiem Stickstoff entlüftet und anschließend auf 80°C erwärmt (wobei das Rühren ausreicht, um die Tröpfchengröße aufrecht zu erhalten). Wenn die Polymerisation im wesentlichen vollständig ist, wird der Reaktor auf Raumtemperatur abgekühlt und die Granulatkörner, die sich ergeben haben, werden durch Filtration gewonnen, durch Hindurchsaugen von Luft getrocknet, während von Zeit zu Zeit gemischt wird. Die trockenen, immer noch durch das Ethylbenzol gequollenen Granulatkörner werden gesiebt, wobei die Fraktion zurückgehalten wird, die ein U.S.-Standardsieb Nr. 30 passiert, allerdings von einem Sieb Nr. 40 zurückgehalten wird. Die zurückgehaltene Fraktion wird zur Entfernung und zum Ersatz des Diethylbenzols und niedermolekularen Polymeren und nicht-umgesetzten Monomeren mit Methylenchlorid gespült. Die resultierenden Granulatkörner werden in einem geschlossenen Reaktor vorgelegt und etwa ein Dreifaches ihres Volumens an Monochlormethylmethylether, der etwa 10 Gew.-% wasserfreies Eisen(III)-chlorid enthält, wird dem Reaktor zugesetzt. Der Inhalt des geschlossenen Reaktors wird vorsichtig gerührt. Nach mehreren Stunden (z. B. über Nacht) werden die Granulatkörner und der restliche Ether abgetrennt und die Granulatkörner mit Methylendichlorid und sodann mit Methanol gespült. (Monochlormethylmethylether kann Bis(chlormethyl)ether, ein anerkanntes Lungenkarzinogen, enthalten. Sämtliche obigen Verfahrensweisen werden darum unter Bedingungen durchgeführt, die ein Entweichen von Dämpfen von Monochlormethylmethylether in die Umgebung verhindern. Monochlormethylmethylether-Abfall wird sofort durch aus der Technik gut bekannte Verfahren zerstört). Die Granulatkörner sind vom Geltyp.

(c) Beispiel 2(b) wird wiederholt, mit der Ausnahme, dass die Chlormethylierungsreaktion gestoppt wird (durch Abschrecken mit Methanol), wenn die Reaktion bis etwa zur Hälfte des Radius der Perlen fortgeschritten ist. Die genaue Zeit wird durch eine Test an kleinen Chargen von Perlen bestimmt, die mit Methanol gestoppt und sodann mit einer Lösung von Trimethylamin in Methanol umgesetzt werden. Einige Perlen einer jeden Testcharge werden gespalten, mit einem anionischen Farbstoff angefärbt und unter einem Mikroskop auf die Eindringtiefe untersucht. Die Granulatkörner sind vom Geltyp.

(d) Perlen nach den Beispielen 2(a), (b) und (c) werden mit etwa einem fünffachen Überschuss der folgenden Amine und Phosphine einzeln in Methanollösung umgesetzt:

Trimethylamin
Triethylamin
Tributylamin
Trimethylphosphin
Tripropylphosphin
Tributylphosphin.

Die Quaternisierungsreaktion wird etwa 1 Woche bei Raumtemperatur ablaufen gelassen, wonach die Perlen gewonnen und mit Methanol und anschließend mit Wasser gespült werden. Die Granulatkörner sind vom Geltyp.

(e) Die Perlen der Beispiele 2(a), (b) und (c) werden getrocknet, und sodann wird zur Zerstörung der Chlormethylgruppen auf den Oberflächen der Perlen eine dünne Schicht für mehrere Stunden mit ultraviolettem Licht bestrahlt, wobei die Schicht häufig gemischt wird. Sodann werden die Perlen mit einem fünffachen Überschuss an Trimethylamin in Methanol umgesetzt. Die genaue Intensität und Dauer einer solchen Bestrahlung werden durch Vorversuche ermittelt, wobei kleine Proben von bestrahlten Perlen mit Methanol gespült und anschließend bei 30°C für mehrere Stunden mit einem etwa fünffachen Überschuss von Trimethylamin in Methanol unter zeitweisem Rühren umgesetzt werden. Die so quaternisierte Probe wird mit Wasser gespült, und einige Perlen von jeder Probe werden gespalten, mit einem anionischen Farbstoff angefärbt und die gespaltene Oberfläche unter einem Mikroskop beobachtet. Die bevorzugte Tiefe der Zerstörung liegt im Bereich von etwa 1 bis etwa 2 µm.

Alternativ werden die genaue Intensität und Dauer der Bestrahlung durch Vorversuche bestimmt, wobei die bestrahlten Perlen mit Methanol gespült und anschließend bei 30°C für mehrere Stunden mit einem etwa fünffachen Überschuss an Trimethylamin in Methanol unter zeitweisem Rühren umgesetzt werden. Die so quaternisierte Probe wird mit Wasser gespült und bei geringen Anpolarisationen nach den Beispielen 9, 10 oder 11, nachstehend, auf einwertige/zweiwertige Anionenselektivität getestet.

(f) Perlen, die nach den Beispielen 2(a), (b) und (c) hergestellt werden, werden mehrere Stunden mit einem etwa fünffachen Überschuss an Trimethylamin in Methanol bei 30°C umgesetzt. Die Perlen werden gewonnen, mit Wasser gespült und sodann in etwa dem Fünffachen ihres Volumens einer Lösung, die etwa 1% niedermolekulares Natriumpolystyrolsulfonat enthält, 3 h gerührt. Die Perlen werden durch Filtrieren über ein Sieb gewonnen.

Beispiel 3: Herstellung von einwertigen Kationen-selektiven Ionenaustauschergranulatkörnern

(a) Amberlite IR 120 Geltyp-Perlen (Rohm und Haas Co., Philadelphia, PA) mit einem mittleren Durchmesser von etwa 0,05 cm werden in etwa dem Fünffachen ihres Volumens einer Lösung, die etwa 1% niedermolekulares Polyvinylpyridin enthält, 3 h gerührt. Die Perlen werden durch Filtration über ein Sieb gewonnen.
(b) Amberlite IR 120 Geltyp-Perlen mit einem mittleren Durchmesser von etwa 0,05 cm werden in etwa dem Fünffachen ihres Volumens einer Lösung, die etwa 1% niedermolekulares Polyethylenimin enthält, 3 h gerührt. Die Perlen werden durch Filtration über ein Sieb gewonnen.
(c) Die nach den Beispielen 2(a), (b) und (c) hergestellten Perlen werden getrocknet, und sodann wird eine dünne Schicht mehrere Stunden mit ultraviolettem Licht bestrahlt, wie in Beispiel 2(e) beschrieben, um die Chlormethylgruppen auf den Oberflächen der Perlen zu zerstören. Sodann werden die resultierenden Perlen zum Einbau von Sulfoniumgruppen mit einem fünffachen Überschuss an Dimethylsulfid in Methanol und anschließend mit wässrigem Natriumbisulfit unter Ersatz der Sulfoniumgruppen durch Sulfonsäuregruppen umgesetzt.

Beispiel 4: Herstellung von AX-Membranen mit geringer Wasserspaltung in reinem Wasser

(a) Vergleich: Ein Gerät nach U.S. 5 056 996 wird verwendet. Das Substrat ist ein 20 in. breiter, aus acrylischer Stapelfaser gewebter Textilstoff. Etwa 150 kg Lösung werden hergestellt, die folgendes enthalten:

Vinylbenzyltrimethylammoniumchlorid	66,5 kg
Divinylbenzol (76% handelsüblich)	15,4 kg
1,2-Propylenglycol	67,3 kg
2-Azo-bis(isobutyronitril)	0,5 kg

[0047] Die Lösung wird sorgfältig deoxygeniert. Die lineare Geschwindigkeit des Geräts wird eingestellt, um eine Polymerisationsdauer von etwa 25 min zu ergeben. Der mit der Lösung getränkte Textilstoff wird zwischen Mylar-Folien vom Typ M gelegt. In der Polymerisationszone wird die Temperatur des Verbunds von etwa 70°C am Beginn der Zone auf etwa 100°C am Ende der Zone erhöht. Nach der Polymerisation wird die Mylar-Folie von der kontinuierlichen Membranbahn abgezogen, die anschließend in Längen von etwa 40 in. geschnitten wird. Die resultierenden Bahnen werden zur Entfernung des Propylenglycols in Wasser ausgelaugt.

[0048] Ein Elektrodialysegerät wird unter Verwendung der obigen Anionenaustauschermembranen und CR61AZL-Kationenaustauschermembranen, die von Ionics, Inc.; Watertown, MA 02172, USA, erhältlich sind, zusammengebaut. Eine wässrige Lösung von etwa 0,05 N Natriumchlorid wird sowohl durch die Diluat- als auch durch die Konzentrat-Kompartimente bei etwa 12 cm/s bei Raumtemperatur zirkuliert. Die Natriumchloridlösung wird aus analysenreinem Natriumchlorid und ultrareinem Wasser hergestellt. Es wird darauf geachtet, dass die Verunreinigung der Lösung mit organischen Substanzen und Schwermetalloxiden und -hydroxiden verhindert wird. Es wird festgestellt, dass die kritische Cowan-Brown-Grenzstromdichte etwa 2,4 mA/cm^2 beträgt. Nach mehrtägigem kontinuierlichem Betrieb bei einer solchen kritischen Stromdichte wird festgestellt, dass im Bereich von etwa 100 bis etwa 110% dieses kritischen Stroms etwa 10% des Stroms, der durch die Anionenaustauschermembran hindurch geht, von Hydroxidionen getragen werden.

[0049] Eine Anionenaustauschermembran-Probe, hergestellt wie oben, wird etwa 1 Monat in 1 N Natriumhydroxidlösung bei Raumtemperatur gealtert. Durch anschließende Säure-Base-Titration wird festgestellt, dass die Konzentration an schwach basischen Aminen mit Ionisationskonstanten im Bereich von etwa 10^{-3} bis 10^{-11} etwa 0,1 Milligranunäquivalente pro g von trockenem Harz in der Membran beträgt. Im Falle dieser Anionenaustauschermembran ist eine der Abgangsgruppen beim Abbau mit einer Lewis-Base Methanol, und die zurückgehaltene, gebundene Gruppierung ist Polyvinylbenzyldimethylamin mit einer Ionisationskonstante (bestimmt durch Säure-Base-Titration mit einer pH-Elektrode) von etwa 10^{-4}.
(b) Eine Lösung, die folgendes enthält, wird hergestellt:

Vinylbenzylpyridiniumchlorid	72,8 kg
Divinylbenzol (76% handelsüblich)	15,4 kg
1,2-Propylenglycol	67,3 kg
2-Azobis(isobutyronitril)	0,5 kg

[0050] Die Anionenaustauschermembranen werden aus einer solchen Lösung durch die gleiche Vorgehensweise wie in Teil (a) dieses Beispiels hergestellt. Ein ED-Gerät wird unter Verwendung der Anionenaustauschermembranen aus diesem Teil (b) und CR61AZL-Kationenaustauschermembranen zusammengebaut. Wie

in Teil (a) dieses Beispiels wird eine wässrige Lösung von etwa 0,05 N Natriumchlorid bei etwa 12 cm/s bei Raumtemperatur sowohl durch die Diluat- als auch Konzentrat-Kompartimente zirkuliert. Die Natriumchloridlösung wird aus analysenreinem Natriumchlorid und ultrareinem Wasser hergestellt. Es wird darauf geachtet, dass die Verunreinigung der Lösung mit organischen Substanzen und Schwermetalloxiden und -hydroxiden verhindert wird. Es wird festgestellt, dass die kritische Cowan-Brown-Grenzstromdichte etwa 2,4 mA/cm^2 beträgt. Nach mehrtägigem kontinuierlichem Betrieb bei einer solchen kritischen Stromdichte wird festgestellt, dass im Bereich von etwa 100 bis etwa 110% dieses kritischen Stroms etwa 1% des Stroms, der durch die Anionenaustauschermembran hindurch geht, von Hydroxidionen getragen werden.

[0051] Eine Probe einer nach diesem Teil (b) hergestellten Anionenaustauschermembran wird für einen Monat in 1 N Natriumhydroxidlösung bei Raumtemperatur gealtert. Durch anschließende Säure-Base-Titration wird festgestellt, dass die Konzentration an schwach basischen Gruppierungen mit Ionisationskonstanten im Bereich von etwa 10^{-3} bis etwa 10^{-11} unmessbar niedrig ist. Im Falle dieser Anionenaustauschermembran ist beim Abbau durch eine Lewis-Base die einzige Abgangsgruppe Pyridin, und die zurückgehaltene, gebundene Gruppierung ist Polyvinylbenzylalkohol, die keine Ionisationskonstante im Bereich von etwa 10^{-3} bis 10^{-11} aufweist.

[0052] Gleiche Ergebnisse werden erhalten, wenn Vinylbenzylpyridiniumchlorid insgesamt oder teilweise durch Vinylbenzylchlorid-Quaternisierungsprodukte von Picolin, Lutidin, Ethylpyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Chinolin, Isochinolin, Cinnolin, Quinazolin, Quinoxalin, Triphenylamin oder Triphenylphosphin ersetzt wird.

Beispiel 5: Verwendung von wasserspaltenden CX-Membranen und/oder AX-Membranen mit reduzierter Wasserspaltung

(a) Vergleich: Ein ED-Stapel wird unter Verwendung der nach Beispiel 1(d) hergestellten Vergleichsmembranen als CX-Membranen und der nach Beispiel 4(a) hergestellten Vergleichsmembranen als AX-Membranen zusammengebaut. Dem Stapel wird über ein Bett von Amberlite IRA 904 in der Chloridform eine 0,03 N Lösung von Natriumchlorid zugeführt. (Amberlite IRA 904 ist ein makroretikuläres, organisches, stark basisches Anionenaustauscher-Fängerharz. "Amberlite" ist ein Warenname der Firma Rohm-Haas Co., Philadelphia, PA, U.S.A.). Eine Cowan-Brown-Auftragung des Stapelwiderstands gegen den reziproken Strom zeigt, dass die CX-Membranen bei etwa 18 MA/cm^2 polarisieren. Bei etwa 27 MA/cm^2 polarisieren die AX-Membranen. Der Stapel wird etwa 1 Woche bei etwa 30 MA/cm^2 betrieben. Die Cowan-Brown-Auftragung wird wiederholt, und es wird festgestellt, dass die CX-Membranen immer noch bei etwa 18 MA/cm^2 polarisieren. Sorgfältige Messungen bei dieser Stromdichte zeigen keine nennenswerte Änderung in den pH-Werten der Diluat- und Konzentrat-Ströme. Es wird gefunden, dass die AX-Membranen immer noch bei etwa 27 MA/cm^2 polarisieren, bei welchem Strom der Konzentratstrom alkalisch und der Diluatstrom sauer wird.

Gleiche Ergebnisse werden erhalten, wenn die CX-Vergleichsmembranen von Beispiel 1(c) durch die CX-Vergleichsmembranen von Beispiel 1(e) oder 1(f) ersetzt werden.

(b) Die CX-Membranen von Teil (a) dieses Beispiels werden mit CX-Membranen nach Beispiel 1(a) ersetzt. Mit der gleichen Zufuhrlösung wie in Teil (a) dieses Beispiels und mit der gleichen Vorbehandlung mit Anionenaustauscher-Fängerharzkörnern wird der Stapel etwa 1 Woche bei etwa 30 MA/cm^2 betrieben. Dann zeigt eine Cowan-Brown-Auftragung, dass die CX-Membranen bei etwa 18 MA/cm^2 polarisieren, der Konzentratstrom allerdings deutlich sauer und der Diluatstrom deutlich alkalisch wird. Die AX-Membranen polarisieren (wie in Teil (a) dieses Beispiels) bei etwa 27 MA/cm^2, allerdings wird aufgrund der Wasserspaltung durch die CX-Membranen der Konzentratstrom nicht deutlich alkalisch und der Diluatstrom nicht deutlich sauer.

(c) Die AX-Membranen von Teil (b) dieses Beispiels werden durch die AX-Membranen nach Beispiel 4(b) ersetzt. Mit der gleichen Zufuhrlösung wie in Teil (a) dieses Beispiels und der gleichen Vorbehandlung mit Anionenaustauscher-Fängerharzgranulatkörnern wird der Stapel etwa 1 Woche bei etwa 30 MA/cm^2 betrieben. Dann zeigt eine Cowan-Brown-Auftragung, dass die CX-Membranen bei etwa 18 MA/cm^2 polarisieren, bei welcher Stromdichte der Konzentratstrom deutlich sauer und der Diluatstrom deutlich alkalisch wird. Die AX-Membranen polarisieren (wie in Teil (a) und (b) dieses Beispiels) bei etwa 27 mA/cm^2, allerdings bleibt der Konzentratstrom aufgrund der verminderten Wasserspaltung durch die AX-Membran (wobei das Wasser im wesentlichen frei ist von Foulingsubstanzen) deutlich sauer und der Diluatstrom deutlich alkalisch.

[0053] Gleiche Ergebnisse werden erhalten, wenn die Anionenaustauscher-Fängerharzkörner durch Dead-end- oder Durchfluss-Ultrafiltration ("UF") oder Dead-end- oder Durchfluss-Nanofiltration ("NF") ersetzt werden. (Im Falle der Durchfluss-NF wird die Konzentration an Natriumchlorid in der Lösung, die verarbeitet

wird, etwas vermindert, und es wird gefunden, dass die kritische Stromdichte zu etwa einem gleichen Anteil abnimmt).

Beispiel 6: Entaschen von Molke

[0054] Ein Gefüllte-Zellen-Elektrodialyse(Elektrodeionisation "EDI")-Stapel wird zusammengebaut, der 25 Zellenpaare enthält, wobei jede Membran eine tatsächliche Fläche von etwa 5 ft^2 und eine effektive Fläche von etwa 3,15 ft^2 aufweist. Die Diluat-Kompartimente werden mit gleichen Äquivalenten von gleich großen Sulfonsäuretyp-Kationenaustauscherkörnern und gleich großen quaternären Ammoniumtyp-Anionenaustauscherkörnern unter Anwendung der Verfahrensweisen der U.S.-Patentschriften 5 066 375; 5 120 416 und 5 203 976 befüllt. Der Stapel wird zuerst mit etwa 1% wässriger Natriumchloridlösung bei einer Temperatur im Bereich von etwa 30 bis 40°C betrieben. Bei einem angelegten Gleichstrompotential von etwa 2 V/Zellenpaar beträgt der Strom etwa 100 A, und es besteht kein Anzeichen für eine Polarisation. Die Einlass- und Auslassdruck-Differenziale werden zur Minimierung der Streuaustritte zwischen Diluat- und Konzentrat-Kompartimenten innerhalb von etwa ±5 in. Wasser kontrolliert.

[0055] Anschließend wird der Stapel mit Cheddarkäse-Süßmolke, die pasteurisiert, auf etwa 25% Feststoffe konzentriert und geklärt wurde, diskontinuierlich betrieben. Jede Charge beträgt etwa 100 Gallonen. Das Molkekonzentrat besitzt eine elektrische Leitfähigkeit von etwa 16.000 µ-Siemens/cm und einen pH von etwa 6,1. Jede Charge wird rezirkuliert, bis die Auslassmolke aus dem Stapel eine Leitfähigkeit von etwa 500 µ-Siemens/cm aufweist, an welchem Punkt der pH etwa 4,6 beträgt. Acht Chargen von jeweils etwa 100 Gallonen werden gefahren. Die gemittelte Chargendauer beträgt etwa 3,5 h. Die Anfangsspannung wird auf etwa 2,4 bis 3,2 V/Zellenpaar eingestellt und wird schrittweise bis etwa 4,4 V/Zellenpaar erhöht. Unerwarteterweise besteht kein Anzeichen für ein schwerwiegendes Fouling der gefüllten Zellen durch die rezirkulierende Molke. Es wird festgestellt, dass Calcium und andere zweiwertige Ionen unter Verwendung der gefüllten Zelle/ED ("EDI") als durch Standard-ED (d. h. ohne Ionenaustauschergranulatkornfüllung in den Diluat-Kompartimenten des ED-Stapels) mit wesentlich schnellerer Geschwindigkeit entfernt werden. Es wird festgestellt, dass durch Gefüllte-Zellen-ED bei etwa 80% Asche-Entfernung insgesamt ein Calciumspiegel von etwa 150 mg/100 g Molke-Trockenfeststoff erreicht wird, wohingegen mit Standard-ED etwa 90% Asche-Entfernung insgesamt erforderlich ist, um einen solchen Calciumspiegel zu erreichen. Es wird ebenfalls festgestellt, dass die Produktionsgeschwindigkeit für die Gefüllte-Zellen-ED wesentlich höher ist als für die Standard-ED. Auf der Grundlage einer 90%-igen Entaschung beträgt die gemittelte Produktionsgeschwindigkeit für die obigen acht Durchläufe etwa 11 pounds zugeführter Feststoff/h/Zellenpaar, wohingegen unter Verwendung eines ED-Standardstapels mit den gleichen Membranengrößen und im wesentlichen dem gleichen geklärten Cheddarkäse-Süßmolkekonzentrat die Produktionsgeschwindigkeit etwa 6 bis 7,5 pounds zugeführte Feststoffe/h/Zellenpaar beträgt. Auf der Grundlage der Entfernung von Calcium bis auf 150 mg/100 g Molketrockenfeststoff wird festgestellt, dass die Produktionsgeschwindigkeit für die Gefüllte-Zellen-ED etwa 12,5 pounds zugeführter Feststoff/h/Zellenpaar beträgt, im Vergleich zu etwa 6 bis 7,5 pounds/h/Zellenpaar für die Standard-ED. Zusätzlich wird festgestellt, dass bei etwa 90% Entaschung der Strom an dem Gefillte-Zellen-ED-Stapel etwa 26 A bei etwa 4,4 V/Zellenpaar beträgt, wohingegen der Strom mit einem Standard-ED-Stapel unter Verwendung gleich großer Membranen mit dem gleichen Ausmaß von Entaschung nur etwa 12 bis 15 A, ebenfalls bei etwa 4,4 V/Zellenpaar, beträgt.

[0056] Nach jedem der oben erwähnten acht Cargen-Durchgängen wird der Gefüllte-Zellen-Stapel durch sequenzielles Rezirkulieren mit warmem Wasser, warmem, verdünntem, kaustischem Material, warmem Wasser, warmer verdünnter Chlorwasserstoffsäure, warmem Wasser und entweder verdünnter Kaliumchloridlösung oder zurückgehaltener Leerung aus den Konzentratzellen des ED-Stapels gereinigt.

[0057] Es wird ferner als zweckmäßig befunden, die ersten 40 bis 60% der Asche aus der durch Standard-ED oder Standard-ED vom Umkehrtyp konzentrierten Molke zu entfernen, d. h. EDR (d. h. in beiden Fällen ohne Ionenaustauschergranulatkörner in den Diluat-Kompartimenten des ED-Stapels) und das Entaschen durch Gefüllte-Zellen-ED oder Gefüllte-Zellen-EDR auf bis zu 80 bis 90% Ascheentfernung zu vervollständigen.

[0058] Es wird außerdem festgestellt, dass es zweckmäßig ist, einen ersten Teil der Asche durch Standard-ED- oder Standard-EDR aus dem Molke-Konzentrat zu entfernen, einen zweiten Teil durch Gefüllte-Zellen-ED oder Gefüllte-Zellen-EDR und einen letzten Teil durch chemisch regenerierten Standard-Ionenaustausch, z. B. durch Zusammenbringen der Molke, die mit Gefüllte-Zellen-ED oder Gefüllte-Zellen-EDR behandelt worden ist, zuerst mit Sulfonsäuretyp-Kationenaustauscherkörnern in der Säureform und anschließend mit schwach basischen Anionenaustauscherkörnern in der freien Baseform, wie allgemein beispielsweise in der U.S.-Patentschrift 4 138 501 beschrieben, zu entfernen.

[0059] Es wird festgestellt, dass die Gefüllte-Zellen-ED ("EDI") oder die Gefüllte-Zellen-EDR ("EDIR"), d. h. die ED vom Umkehrtyp, wobei sowohl die Diluat- als auch Konzentrat-Kompartimente mit Ionenaustauschergranulatkörnern gefüllt sind, zweckmäßigerweise auf andere flüssige Milchprodukte angewandt werden können, beispielsweise natürliche (d. h. nicht konzentrierte) Süßmolke; Vollmilch; fettfreie Milch; natürliche oder konzentrierte Sauermolke, einschließlich Hüttenkäsemolke; das Permeat aus der Ultrafiltration von Vollmilch, fettfreier Milch, Süß- oder Sauermolke; das Permeat der Ultrafiltration von solchen flüssigen Molkereiprodukten, wobei das Permeat konzentriert worden ist, z. B. durch Umkehrosmose, Eindampfen oder Einfrieren; und das Retentat der Ultrafiltration, Nanofiltration oder der Umkehrosmose von flüssigen Milchprodukten.

Beispiel 7: Verbesserungen in der Kieselsäureentfernung durch Gefüllte-Zellen-ED- oder Gefüllte-Zellen-EDR durch eingeschränkte pH-Einstellung in der Zufuhr zu dem Gefüllte-Zellen-Stapel

(a) Vergleich Ein 150-Zellenpaar-ED-Stapel wird zusammengebaut. Die Membranen besitzen eine tatsächliche Fläche von etwa 4.645 cm^2 und eine effektive Fläche von etwa 2930 cm^2. Die Dicke der Diluat-Kompartimente beträgt etwa 0,32 cm und die der Konzentrat-Kompartimente etwa 0,076 cm. Die Durchflusslänge in jedem Kompartiment beträgt etwa 83,8 cm. Die Konzentrat-Kompartimente enthalten ein expandiertes Kunststoffsieb. Die Diluat-Kompartimente werden durch die Verfahren der U.S.-Patentschriften 5 066 375; 5 120 416 und 5 203 976 mit einem Gemisch von etwa 1 Volumenteil Dowex Marathon C-Kationenaustauscherkörnern und etwa 1,6 Teilen Dowex Marathon A2-Anionenaustauscherkörnern gefüllt. ("Dowex" und "Marathon" sind Handelsnamen der Firma Dow Chemical Co., Midland, MI, von der die Ionenaustauschergranulatkörner erhältlich sind). Der Stapel wird zur Entmineralisierung des Permeats aus einem Umkehrosmosegerät verwendet. Ein solches Permeat besitzt einen pH von etwa 4,56, einen Kieselsäuregehalt von etwa 190 Teilen/Billion, eine elektrische Leitfähigkeit von etwa 3,4 µ-Siemens/cm und eine Temperatur von etwa 19°C. Das Permeat wird dem obigen Gefüllte-Zellen-ED-Stapel mit einer Geschwindigkeit von etwa 50 Gallonen/min zugeführt, wovon etwa 95% aus den Diluat-Kompartimenten des Stapels und der Rest aus den Konzentrat- und Elektrodenkompartimenten gewonnen werden. Das Zufuhr- und Auslassdruckdifferential wird auf einen möglichst geringen Streuaustritt zwischen Diluat- und Konzentrat-Kompartimenten eingestellt. Der Fluss durch die Konzentrat-Kompartimente wird auf der Grundlage einer Zufuhr und Ausblutung rezirkuliert. An den Stapel wird ein Gleichstrompotential von etwa 791 V (etwa 5,3 V/Zellenpaar) angelegt. Es wird festgestellt, dass der Auslauf aus den Diluat-Kompartimenten im Gleichgewicht eine elektrische Leitfähigkeit von etwa 0,082 µ-Siemens/cm (d. h. etwa 98% Verminderung) und einen Kieselsäuregehalt von etwa 10 Gewichtsteilen/Billion (d. h. etwa 95% Verminderung) aufweist. Der Trennfaktor für Kieselsäure beträgt im Vergleich mit der Leitfähigkeit etwa 0,79, d. h. Kieselsäure wurde mit einer Rate entfernt, von der etwa 79% der Rate die entfernte Leitfähigkeit darstellen. Die Kieselsäureentfernung wird als unzureichend bewertet.

(b) Das Umkehrosmose-Permeat wird mit wässrigem Natriumhydroxid auf einen pH von etwa 9,01, eingestellt, an welchem Punkt es eine Temperatur von etwa 19°C, eine Leitfähigkeit von etwa 3,2 µ-Siemens/cm und einen Kieselsäuregehalt von etwa 217 Teilen/Billionen aufweist. Der Fluss durch den Stapel ist wie vorstehend beschrieben. An den Stapel wird ein Gleichstrompotential von etwa 788 V (5,3 V/Zellenpaar) angelegt. Im Gleichgewicht besitzt der Auslauf aus dem Diluat-Kompartimenten eine Leitfähigkeit von etwa 0,069 µ-Siemens/cm (etwa 98% Verminderung, d. h. im wesentlichen die gleiche wie für den ersten Teil dieses Beispiels) und einen Kieselsäuregehalt von etwa 3,3 Teilen/1 Billion (etwa 98% Verminderung). Der Trennfaktor für Kieselsäure im Vergleich zur Leitfähigkeit beträgt etwa 1,09. Die Kieselsäureentfernung wird als ausreichend bewertet, allerdings ist es vollkommen unerwartet, dass:

– die erste Ionisationskonstante von Kieselsäure bei Raumtemperatur etwa 2×10^{-10} (pK, etwa 9,7) beträgt, darum werden bei einem pH von etwa 9,01 nur etwa 17% der Kieselsäure ionisiert.

– Die U.S.-Patentschrift 4 298 442 ein Verfahren zur Entfernung von Kieselsäure aus der Lösung durch Standard-ED offenbart, wobei die Lösung auf einem pH von mindestens 9,5 eingestellt wird. Beispiel 1 davon zeigt, dass mit einem Zufuhr-pH von 8,7 nur 8% Kieselsäure in zwei Stufen der ED entfernt wurden. Wenn der pH der Zufuhr zu jedem Stadium auf etwa 10 eingestellt wurde, wurde der Kieselsäure-Gesamtausschluss auf etwa 57% erhöht. (Bei pH 10 ist monomere lösliche Kieselsäure zu etwa 2/3 ionisiert).

(c) Vergleich Der oben erwähnte Stapel wird weiterhin zur Entmineralisierung eines Permeats aus einem Umkehrosmosegerät verwendet, wobei das Permeat einen pH von etwa 4,32, eine elektrische Leitfähigkeit von etwa 3,2 µ-Siemens/cm, einen Kieselsäuregehalt von etwa 238 Teilen/Billion und eine Temperatur von etwa 19°C aufweist. An den Stapel wird ein Gleichstrompotential von etwa 789 V (5,3 V/Zellenpaar) angelegt. Es wird festgestellt, dass der Auslauf aus den Diluat-Kompartimenten im Gleichgewichtszustand eine elektrische Leitfähigkeit von etwa 0,080 µ-Siemens/cm (d. h. eine Verminderung von etwa 98%) und einen Kieselsäuregehalt von etwa 32,5 Teilen/Billion (d. h. etwa 86% Verminderung) aufweist. Der Trennfaktor für Kieselsäure im Vergleich zur Leitfähigkeit beträgt etwa 0,54.

(d) Das Umkehrosmose-Permeat wird mit kaustischem Material auf einem pH von etwa 9,02 eingestellt, an

welchem Punkt es eine Temperatur von etwa 22°C, eine elektrische Leitfähigkeit von etwa 4,0 µ-Siemens/cm und einen Kieselsäuregehalt von etwa 275 Teilen/Billion aufweist. Ein Gleichstrompotential von etwa 777 V (5,2 V/Zellenpaar) wird angelegt. Im Gleichgewichtszustand wird festgestellt, dass der Auslauf aus den Diluat-Kompartimenten eine elektrische Leitfähigkeit von etwa 0,069 µ-Siemens/cm (eine Verminderung von etwa 98%) und einen Kieselsäuregehalt von etwa 8,4 Teilen/Billion (eine Verminderung von etwa 97%) aufweist. Der Trennfaktor für Kieselsäure im Vergleich zur Leitfähigkeit beträgt etwa 0,86.

[0060] Die Ergebnisse entsprechen denjenigen, die in Teil (b) und (d) dieses Beispiels erreicht wurden, wenn die Zufuhr zu dem Gefüllte-Zellen-ED-Stapel oder -Stapeln auf einen pH von etwa 9 eingestellt wird, wobei alles oder ein Teil der Zufuhr über ein Bett von Anionenaustauscherkörnern in der freien Base- oder Hydroxidform, z. B. Amberlite IRA 68, 400, 410, 458, 900, 910 und 958 und ähnlichen Anionenaustauscherkörnern, geleitet wird.

Beispiel 8: Verbesserungen in der Kieselsäureentfernung durch Gefüllte-Zellen-ED- oder Gefüllte-Zellen-EDR-Stapel durch Kontrolle der Leitfähigkeit des Konzentratstroms in solchen Stapeln

(a) Vergleich Zwei 150 Zellenpaarstapel werden zusammengebaut. Die Membranen besitzen eine tatsächliche Fläche von etwa 4645 cm^2 und eine effektive Fläche von etwa 2930 cm^2. Die Dicke der Diluat-Kompartimente beträgt etwa 0,32 cm und der Konzentrat-Kompartimente etwa 0,076 cm. Der Durchfluss in jedem Kompartiment beträgt etwa 83,8 cm. Die Konzentrat-Kompartimente enthalten ein expandiertes Kunststoffsieb. Die Diluat-Kompartimente werden durch die Verfahren der U.S.-Patentschriften 5 066 375; 5 120 416 und 5 203 976 mit einem Gemisch von etwa 1 Volumenteil Dowex Marathon C-Kationenaustauscherkörnern und etwa 1,5 Teilen Dowex Monosphere 550A-Anionenaustauscherkörnern gefüllt. ("Dowex", "Marathon" und "Monosphere" sind Warennamen der Firma Dow Chemical Co., Midland, MI, U.S.A.) Die Stapel werden weiterhin zur Entmineralisierung des Permeats aus dem Umkehrosmosegerät verwendet. Ein solches Permeat besitzt einen gemittelten pH-Wert von etwa 6,1, eine gemittelte elektrische Leitfähigkeit von etwa 0,99 µ-Siemens/cm und einen gemittelten Kieselsäuregehalt von etwa 929 Teilen/Billion. Das Permeat wird den obigen Gefüllte-Zellen-ED-Stapeln mit einer kombinierten Geschwindigkeit von etwa 100 Gallonen/min zugeführt. Etwa 95% werden aus den Diluat-Kompartimenten der Stapel der Rest aus den Konzentrat- und Elektrodenkompartimenten gewonnen. Das Zufuhr- und Auslassdruckdifferential wird zur Minimierung der Streuaustritte zwischen Diluat- und Konzentrat-Kompartimenten eingestellt. Der Fluss durch die Konzentrat-Kompartimente wird auf der Basis eines Zuführens und Ausblutens rezirkuliert und besitzt eine gemittelte Leitfähigkeit von etwa 7,5 µ-Siemens/cm. An jeden Stapel wird ein gemitteltes Gleichstrompotential von etwa 605 V (4,0 V/Zellenpaar) angelegt. Der kombinierte gemittelte Strom zu den beiden Stapeln beträgt parallel etwa 0,94 A. Es wird festgestellt, dass der Auslauf aus den Diluat-Kompartimenten eine gemittelte Leitfähigkeit von etwa 0,068 µ-Siemens (d. h. eine Verminderung um 93%) und einen gemittelten Kieselsäuregehalt von etwa 58 Teilen/Billion (d. h. eine Verminderung von etwa 94%) aufweist. Der Trennfaktor für Kieselsäure im Vergleich zur Leitfähigkeit beträgt etwa 1,04.
(b) Bei einem zweiten Test mit den beiden Stapeln von Teil (a) dieses Beispiels wird dem rezirkulierenden Salzlösungs-(Konzentrat)strom Natriumchloridlösung mit einer Geschwindigkeit zugesetzt, derart, dass die gemittelte Leitfähigkeit der Zufuhr zu den Konzentrat-Kompartimenten etwa 279 µ-Siemens/cm beträgt. Die gemittelte Leitfähigkeit der Zufuhr zu den gefüllten Diluat-Kompartimenten beträgt etwa 1,85 µ-Siemens/cm, der emittelte pH beträgt etwa 5,6 und der Kieselsäuregehalt etwa 801 Teile/Billion. Das gemittelte Gleichstrompotential beträgt etwa 592 V (d. h. etwa 3,9 V/Zellenpaar) und der gemittelte kombinierte Strom zu den beiden parallelen Stapeln beträgt etwa 6,9 A. Der Auslauf aus den gefüllten Diluatzellen der ED-Stapel weist eine gemittelte Leitfähigkeit von etwa 0,113 µ-Siemens/cm (eine Verminderung um etwa 94%) und einen Kieselsäuregehalt von etwa 28 Teilen/Billion (eine Verminderung um etwa 97%) auf. Der Trennfaktor für Kieselsäure im Vergleich zur Leitfähigkeit beträgt etwa 120.
(c) Im dritten Test mit den beiden Stapeln von Teil (a) dieses Beispiels wird der Salzlösungsstrom (ohne Salzzusatz) mit einer solchen Geschwindigkeit rezirkuliert, dass die gemittelte Leitfähigkeit der Zufuhr zu den Konzentrat-Kompartimenten etwa 11,3 µ-Siemens/cm beträgt. Die gemittelte Leitfähigkeit der Zufuhr zu den gefüllten Diluat-Kompartimenten beträgt etwa 1,48 µ-Siemens/cm, der gemittelte pH beträgt etwa 5,9 und der Kieselsäuregehalt etwa 573 Teile/Billion. Ein Bemitteltes Gleichstrompotential von etwa 605 V wird an die Stapel angelegt (etwa 4,0 V/Zellenpaar), was zu einem Bemittelten, kombinierten Strom zu den beiden Stapeln parallel von etwa 1,13 A führt. Der Auslauf aus den gefüllten Diluatzellen der Stapel weist eine gemittelte Leitfähigkeit von etwa 0,085 µ-Siemens/cm (d. h. eine Verminderung von etwa 94%) und einen Kieselsäuregehalt von etwa 84,5 Teilen/Billion (eine Verminderung von etwa 84%) auf. Der Trennfaktor für Kieselsäure im Vergleich zur Leitfähigkeit beträgt etwa 0,67.

[0061] In Teil (a) und (c) dieses Beispiels werden etwa 6% bzw. 16% der Kieselsäure nicht entfernt, wohinge-

gen in Teil (b) nur etwa 3% der Kieselsäure nicht entfernt werden. Es wird leicht berechnet, dass in Teil (a) und (c) dieses Beispiels die Konzentratströme etwa 87% bzw. 81% des elektrischen Widerstands der Stapel darstellen, wohingegen in Teil (b) die Konzentratströme nur etwa 15% des elektrischen Widerstands des Stapels darstellen. Es wird festgestellt, dass, immer bei Verwendung der Gefüllte-Zellen-ED (d. h. EDI) zur Erzeugung eines entmineralisierten Produkts (Diluat) mit einer Leitfähigkeit von etwa 10 µ-Siemens/cm oder weniger aus einer Zufuhr, die Kieselsäure enthält, eine verbesserte Kieselsäureentfernung dann erhalten wird, wenn die Leitfähigkeit des rezirkulierenden Konzentrats kontrolliert wird, so dass der elektrische Widerstand der Konzentrat-Kompartimente nicht mehr als etwa 50% des elektrischen Widerstands des Gefüllte-Zellen-ED- oder EDR-Stapels, vorzugsweise nicht mehr als etwa 20%, besonders bevorzugt nicht mehr als etwa 10% beträgt. Es wird allgemein festgestellt, dass für die oben erwähnte Aufgabe kein wesentlicher Vorteil darin besteht, die Leitfähigkeit des rezirkulierenden Konzentratstroms zu kontrollieren, so dass der elektrische Widerstand der Konzentrat-Kompartimente weniger als etwa 10% des elektrischen Widerstands eines Gefüllte-Zellen-ED- oder EDR-Stapels darstellt. Es wird vermutet, dass dies auf der erhöhten Rückdiffusion von Elektrolyt aus dem Konzentratstrom in den Diluatstrom beruhen kann, immer wenn der elektrische Widerstand des Konzentratstroms weniger als etwa 10% des elektrischen Widerstands des gefüllten Zellenstapels beträgt und/oder zu unvermeidbaren Streuaustritten zwischen den Zellen führt. In diesem Beispiel wurde die Leitfähigkeit des Konzentratstroms durch Zugabe von Natriumchloridlösung kontrolliert. Es wird festgestellt, dass jede beliebige geeignete Elektrolytquelle verwendet werden kann. Beispielsweise kann eine Entmineralisierungsstrasse zur Herstellung von ultrareinem Wasser unter anderem aus Weichmachen von Kationenaustauscherwasser, Abfangen von organischen Anionenaustauschern und EDI (Gefüllte-Zellen-ED) oder EDIR (Gefüllte-Zellen-ED von Umkehrtyp) in Serie bestehen. Die Kationen- und Anionenaustauscher können mit Natriumchloridsalzlösung regeneriert und die verbrauchte Salzlösung als Elektrolytquelle verwendet werden. Alternativ kann eine solche Strasse Durchflussultrafiltration ("UF") oder Mikrofiltration ("MF"), Umkehrosmose ("RO"), EDI oder EDIR und Mischbettionenaustauscherdeionisation ("MBIX") in Serie umfassen, in welchem Fall ein Teil des Permeats aus der OF oder MF, ein Teil des Retentats aus der RO, ein Teil des Regenerats aus der MBIX (z. B. die verbrauchte Säure oder das verbrauchte Säure-und-Basengemisch) als Elektrolyt-Quelle verwendet werden. In einer Entmineralisierungsstrasse können der EDI oder EDIR eine ED oder EDR voran gehen, und ein Teil des Konzentratstroms aus letzteren Verfahren kann als Elektrolytquelle verwendet werden.

Beispiel 9: Wasser-Weichmachen und Denitrifizierung mit gefüllter Zellen-ED oder gefüllter Zellen-EDR unter Verwendung von einwertigen Anionenselektiven Anionenaustauscherkörnern und zweiwertigen Kationenselektiven Kationenaustauscherkörnern.

(a) Vergleich Ein Elektrodialysestapel wird unter Verwendung von zweiwertigen Anionen-selektiven AMV-Anionenaustauschermembranen und zweiwertigen Kationenselektiven CMV-Kationenaustauschermembranen, beide erhältlich von der Firma Asahi Glass Co., Tokyo, Japan, zusammengebaut. Die Diluat-Kompartimente des Stapels werden mit gleichen Äquivalenten von Amberlite IR 120-Geltyp-Kationenaustauscherkörnern und Amberlite IRA 400-Geltyp-Anionenaustauscherkörnern gefüllt. Ein synthetisches Wasser mit pro Liter etwa 48 mg Calciumchlorid, 183 mg Natriumsulfat und 127 mg Calciumnitrat wird hergestellt. Ein solches Wasser wird mit einer Geschwindigkeit über die gefüllten Diluat-Kompartimente des Stapels gegeben, um eine Kontaktzeit von etwa 3,75 min zu ergeben. Ein getrennter Teil eines solchen Wassers wird durch die Konzentrat-Kompartimente des Stapels rezirkuliert. Der elektrische Gleichstrom, der an dem Stapel angelegt wird, beträgt etwa 25% des Grenzstroms für die gefüllten Diluat-Kompartimente. Es wird festgestellt, dass vorzugsweise die zweiwertigen Anionen und zweiwertigen Kationen im Vergleich zu einwertigen Anionen bzw. einwertigen Kationen aus dem Diluatstrom entfernt werden.

[0062] Ähnliche Ergebnisse werden erhalten, wenn die AMV-Membranen durch andere zweiwertige Anionen-selektive Membranen, z. B. A-201-Membranen (Asahi Chemical Industry Co., Tokyo, Japan) oder AM-1-Membranen (Tokuyama Soda Co., Tokyo, Japan) ersetzt werden; die CMV-Membranen durch andere zweiwertige Kationenselektive Membranen, z. B. K-101-Membranen (Asahi Chemical Industry Co.) oder CM-1-Membranen (Tokuyama Soda Co., Tokyo, Japan), ersetzt werden; Amberlite 120 durch andere zweiwertige Kationen-selektive Granulatkörner, z. B. Dowex 50 (Dow Chemical Co., Midland, MI, U.S.A.) oder Lewatit S-100 (Bayer A.G., Leverkusen, B.R.D.), ersetzt wird; und/oder Amberlite IRA 400 durch andere zweiwertige Anionenselektive Granulatkörnern, z. B. Dowex 1 oder Lewatit M-500, ersetzt wird.

[0063] Obiges Verfahren und Gerät sind zu Denitrifizierung nicht wirksam, da zweiwertige Anionen gegenüber Nitrat bevorzugt entfernt werden, und sind für das Wasser-Weichmachen nicht zufriedenstellend, da ein hoher Anteil des Elektrolyts in dem rezirkulierenden Konzentratstrom leicht lösliches Calciumsulfat ist und somit eine hohe Rückgewinnung von weichem Wasser einschränken.

(b) Ein Elektrodialysestapel wird zusammengebaut, entsprechend demjenigen von Teil (a) dieses Beispiels, mit der Ausnahme, dass die Anionenaustauschermembranen einwertige Anionen-selektive ASV (Asahi Glass Co.) sind und die Anionenaustauscherkörner einwertige Anionen-selektive Benzyltributylammonium-Anionenaustauschergruppen aufweisen und gemäß Beispiel 2(b) und 2(d) hergestellt werden. Das synthetische Wasser von Teil (a) dieses Beispiels wird mit einer Geschwindigkeit über die gefüllten Diluat-Kompartimente des Stapels gegeben, um eine Kontaktzeit von etwa 3,75 min zu ergeben. Ein getrennter Teil eines solchen Wassers wird durch die Konzentrat-Kompartimente rezirkuliert. Der an die Stapel angelegte elektrische Gleichstrom beträgt etwa 25% des Grenzstroms für die gefüllten Diluat-Kompartimente. Es wird festgestellt, dass aus dem Diluatstrom vorzugsweise einwertige Anionen und zweiwertige Kationen im Vergleich zu zweiwertigen Anionen bzw. einwertigen Kationen entfernt werden.

[0064] Das obige Verfahren und Gerät denitrifiziert wirksam, da Nitrat gegenüber Sulfat bevorzugt entfernt wird. (Es wird festgestellt, dass Chlorid weniger bevorzugt als Nitrat entfernt wird). Das Verfahren und Gerät sind für das Weichmachen von Wasser zufriedenstellend, da der rezirkulierende Konzentratstrom wesentlich weniger Sulfat enthält als es in einem solchen Strom in Teil (a) dieses Beispiels gefunden wird. Darum kann eine hohe Rückgewinnung von weichem Wasser erhalten werden.

[0065] Ähnliche Ergebnisse werden erhalten, wenn die ASV-Membranen durch andere einwertige Anionen-selektive Membranen, z. B. AMP- oder AAV-Membranen (Asahi Glass Co., Tokyo, Japan), A-102-Membranen (Asahi Chemical Industry Co.) oder ACS-Membranen (Tokuyama Soda Co.), ersetzt werden; und die Anionenaustauscherkörner durch einwertige Anionen-selektive Granulatkörner, die gemäß Beispiel 2(a) (oder 2(b) oder 2(c)) und 2(d) hergestellt werden, in denen die stark basischen Anionenaustauschergruppen mindestens in den äußeren Bereichen der Granulatkörner nicht Elemente der Gruppe sind, die besteht aus Trimethylammonium, Methyldiethanolammonium, Ethyldiethanolammonium, Triethanolammonium, Dimethylethanolammonium, Diethylethanolammonium und Trimethylphosphonium, ersetzt werden; oder die Anionenaustauschergranulatkörner durch einwertige Anionenselektive Granulatkörnern, die gemäß Beispiel 2(e) oder 2(f) hergestellt werden, ersetzt werden.

Beispiel 10: Wasser-Denitrifizierung mit gefüllter Zellen-ED oder gefüllter Zellen- EDR unter Verwendung von Anionenaustauscher- und Kationenaustauscherkörnern die jeweils gegenüber einwertigen Ionen selektiv sind

[0066] Ein Elektrodialysestapel wird unter Verwendung von A-102-Anionenaustauschermembranen (Asahi Chemical Industry, Tokyo, Japan) und CMS-Kationenaustauschermembranen (Tokuyama Soda Co., Tokyo, Japan) zusammengebaut. Die Diluat-Kompartimente des Stapels werden mit gleichen Äquivalenten von Kationenaustauscherkörnern, hergestellt gemäß Beispiel 3(b), und Anionenaustauscherkörnern, hergestellt gemäß Beispiel 2(f), gefüllt. Ein synthetisches Wasser wird mit etwa 48 mg Calciumchlorid, 183 mg Natriumsulfat und 127 mg Calciumnitrat pro Liter hergestellt. Ein solches Wasser wird mit einer Geschwindigkeit über die gefüllten Diluat-Kompartimente des Stapels geschickt, um eine Kontaktzeit von etwa 3,75 min zu ergeben. Ein getrennter Teil eines solchen Wassers wird durch die Konzentrat-Kompartimente des Stapels rezirkuliert. Der elektrische Gleichstrom, der an den Stapel angelegt wird, beträgt etwa 25% des Grenzstroms für die gefüllten Diluat-Kompartimente. Es wird festgestellt, dass einwertige Anionen und einwertige Kationen im Vergleich zu zweiwertigen Anionen bzw. zweiwertigen Kationen bevorzugt aus dem Diluatstrom entfernt werden.

[0067] Das obige Verfahren und Gerät sind besonders zur Denitrifizierung von Wasser wirksam, da der rezirkulierende Konzentratstrom eine relativ niedrige Konzentration an zweiwertigen Anionen und zweiwertigen Kationen enthält und darum ohne das Risiko des Ausfallens schlecht löslicher Salze hochkonzentriert werden kann. Ähnliche Ergebnisse werden erhalten, wenn die einwertigen Ionen-selektiven Membranen und Granulatkörner durch andere einwertige Ionen-selektive Membranen und Granulatkörnern ersetzt werden.

Beispiel 11: Verbessertes Verfahren und Gerät zur Herstellung von ultrareinem Wasser

(a) Ein erster Elektrodialysestapel wird unter Verwendung von A-102-Anionenaustauschermembranen und CMV-Kationenaustauschermembranen zusammengebaut. Die Diluat-Kompartimente werden mit gleichen Äquivalenten von Amberlite IR 120-Geltyp-Kationenaustauscherkörnern und Anionenaustauscherkörnern, hergestellt gemäß Beispiel 2(e) hiervon, gefüllt. Ein synthetisches Wasser mit etwa 48 mg Calciumchlorid, 183 mg Natriumsulfat und 127 mg Calciumnitrat pro Liter wird hergestellt. Ein solches Wasser wird mit einer Geschwindigkeit über die gefüllten Diluat-Kompartimente des Stapels gegeben, um mehr als 90% Entfernung von Calcium aus einem solchen Wasser zu ergeben. Der an den Stapel angelegte elektrische Gleichstrom beträgt etwa 25% des Grenzstroms für die gefüllten Diluat-Kompartimente. Das Ionenprodukt (Ca^{++}) ($SO_4^{=}$) in dem Konzentratstrom bleibt auch bei sehr hohen Rückgewinnungen an weichem Wasser hinrei-

chend unterhalb der Löslichkeitsproduktkonstante von Calciumsulfat. Die Ausblutung aus den Konzentrat-Kompartimenten wird als Abfall entsorgt.

[0068] Das weich gemachte Produkt der gefüllten Diluat-Kompartimente des ersten Stapels wird einem zweiten Elektrodialysestapel zugeführt, der unter Verwendung von AMV-Anionenaustauschermembranen und CMV-Kationenaustauschermembranen (Asahi Glass Co.) zusammengebaut wurde. Die Diluat-Kompartimente des Stapels sind mit gleichen Äquivalenten von Dowex Marathon C-Kationenaustauscher- und Dowex Marathon A2-Anionenaustauscherkörnern gefüllt. Der an einen solchen Stapel angelegte Gleichstrom wird eingestellt, so dass die gefüllten Diluat-Kompartimente in einem hoch polarisierten Regime betrieben werden. Die Konzentrat-Kompartimente werden auf der Grundlage von Zufuhr und Ausblutung betrieben. Da der Elektrolyt in dem Auslauf aus den Diluat-Kompartimenten des oben erwähnten ersten (Gefüllte-Zellen)-Elektrodialysestapels hauptsächlich Natriumsulfat ist, wird festgestellt, dass das Ionenprodukt (Ca^{++}) $(SO_4^{=})$ in dem Konzentratstrom im zweiten Stapel auch bei sehr hohen Rückgewinnungen an entmineralisiertem Wasser hinreichend unterhalb des Löslichkeitsprodukts von Calciumsulfat bleibt. Die Ausblutung aus dem rezirkulierenden Konzentratstrom wird als Abfall entsorgt. Es wird festgestellt, dass der Auslauf aus den gefüllten Diluat-Kompartimenten des zweiten Stapels stark entmineralisiert ist.

(c) Ein dritter Elektrodialysestapel wird unter Verwendung von AMV-Anionenaustauschermembranen und CMS-Kationenaustauschermembranen zusammengebaut. Die Diluat-Kompartimente werden mit gleichen Äquivalenten von Kationenaustauscherkörnern, hergestellt nach Beispiel 3(a), und von Amberlite IRA 400 gefüllt. Das synthetische Wasser von Teil (a) dieses Beispiels wird über die gefüllten Diluat-Kompartimenten eines solchen dritten Stapels in einer Geschwindigkeit gegeben, um mehr als 90% Sulfat-Entfernung aus einem solchen Wasser zu ergeben. Der elektrische Gleichstrom, der an den Stapel angelegt wird, beträgt etwa 25% des Grenzstroms für die gefüllten Diluat-Kompartimente. Das Ionenprodukt (Ca^{++}) $(SO_4^{=})$ in dem Konzentratstrom bleibt auch bei sehr hohen desulfatierten Wasser-Rückgewinnungen hinreichend unterhalb der Löslichkeitsproduktkonstante von Calciumsulfat. Die Ausblutung aus den Konzentrat-Kompartimenten wird als Abfall entsorgt.

[0069] Das desulfatierte Produkt der gefüllten Diluat-Kompartimente dieses dritten Stapels wird (anstelle des weichgemachten Produkts der gefüllten Diluat-Kompartimente des ersten Stapels von Teil (a) dieses Beispiels) als Zufuhr zu dem zweiten Stapel von Teil (a) verwendet. Ein solcher zweiter Stapel wird auf die gleiche Weise wie in Teil (a) betrieben. Da der Elektrolyt in dem Auslauf aus dem oben erwähnten dritten (Gefüllte-Zellen)-ED-Stapel hauptsächlich Calciumnitrat und -chlorid ist, wird festgestellt, dass das Ionenprodukt (Ca^{++}) $(SO_4^{=})$ in dem Konzentratstrom des zweiten Stapels auch bei sehr hohen Rückgewinnungen an entmineralisiertem Wasser hinreichend unterhalb des Löslichkeitsprodukts von Calciumsulfat bleibt. Die Ausblutungen aus dem rezirkulierenden Konzentratstrom werden als Abfall entsorgt. In diesem Fall wird auch festgestellt, dass der Auslauf aus den gefüllten Diluat-Kompartimenten des zweiten Stapels sehr stark entmineralisiert ist.

Beispiel 12: Herstellung von Hypochlorsäure aus Chlor und Wasser durch Gefüllte-Zellen-ED oder Gefüllte-Zellen-EDR

[0070] Ein Elektrodialysestapel wird unter Verwendung von AAV-Anionenaustauschermembranen (Asahi Glass Co., Tokyo, Japan, wobei die Membranen im Vergleich zu "Standard"-Elektrodialyseanionenaustauschermembranen eine geringe Transportzahl für Wasserstoffionen in Chlorwasserstoffsäurelösungen besitzen) und NAFION 324-Kationenaustauschermembranen (duPont Co., Wilmington, DE, U.S.A., wobei die Membranen im Vergleich zu "Standard"-Elektrodialysekationenaustauschermembranen eine geringe Transportzahl für Chloridionen in Chlorwasserstoffsäurelösungen aufweisen) zusammengebaut. Die dichte Haut der 324 Membranen zeigt in Richtung der Konzentrat-Kompartimente. Die Diluat-Kompartimente des Stapels werden mit den gleichen Volumina von Amberlite IRA-458-Geltyp-Anionenaustauscherkörnern und makroporösen Amberlite IR-200-Kationenaustauscherkörnern gefüllt. Chlorgas wird bei 0°C durch das Wasser hindurchgeblasen, bis das Wasser trübe wird, ein Anzeichen dafür, dass das Wasser mit Chlor gesättigt ist und Chlorhydrat beginnt auszufallen. Das resultierende Chlorwasser wird durch die (gefüllten) Diluat-Kompartimente des obigen ED-Stapels rezirkuliert und der Auslauf kontinuierlich mit Chlorgas bis zum Trübungspunkt resaturiert. Durch die Konzentrat-Kompartimente des Stapels wird verdünnte Chlorwasserstoffsäure rezirkuliert. An den Stapel wird ein Gleichstrompotential von etwa 4 V/Zellenpaar angelegt. Der Vorgang wird gestoppt, wenn die verfügbare Chlorkonzentration in dem rezirkulierenden Diluatstrom etwa 5,5 Gew.-% beträgt. Der Diluatstrom wird gewonnen, und es wird durch Analyse (Can. J. of Chem. 30, 879 (1952)) festgestellt, dass er ein sehr niedriges Niveau an freien Chloridionen aufweist. Der gewonnene Diluatstrom wird mit 32% Natriumhydroxid auf einen pH von etwa 10,5 eingestellt, während die Temperatur des Gemisches von verfügbarem Chlor und kaustischem Material bei einer Temperatur von weniger als etwa 30°C gehalten wird. Der Konzentratstrom wird

gewonnen, auf etwa 80°C erwärmt und von dem Chlor mit Luft abgezogen, wobei das gewonnene Chlor in eisgekühltem Wasser absorbiert wird. Der gewonnene Konzentratstrom wird zur Ansäuerung der zugeführten reinen Salzlösung zu den Anodenkompartimenten einer Membrantyp-Chloralkalizelle oder zur Ansäuerung des Anolytauslaufs aus einer solchen Zelle als geeignet befunden.

[0071] Gleiche Ergebnisse werden erhalten, wenn die NAFION-Membranen durch HSV-Wasserstoffionen-selektive Kationenaustauschermembranen (Asahi Glass Co., Tokyo, Japan) ersetzt werden.

[0072] Obgleich die Prinzipien der Erfindung nun in den erläuternden Ausführungsformen deutlich gemacht wurden, wird der Fachwelt sofort klar, dass viele Modifikationen an Struktur, Anordnung, Anteilen, Elementen, Materialien und Komponenten vorgenommen werden können, die bei der Praxis der Erfindung verwendet werden und besonders für spezielle Umgebungen und Betriebsanforderungen geeignet sind, und in den Umfang der vorliegenden Erfindung, wie sie in den Ansprüchen beansprucht ist, übernommen werden können.

Patentansprüche

1. Gerät zum Entmineralisieren von wässriger Flüssigkeit, umfassend:
(a) einen oder mehrere Elektrodialysestapel, wobei der eine oder die mehreren Stapel ein oder mehrere Diluat-Kompartimente und ein oder mehrere Konzentrat-Kompartimente umfassen, wobei mindestens die Diluat-Kompartimente mindestens teilweise mit Ionenaustauschermaterial gefüllt sind;
(b) Mittel zur Beförderung von wässriger Flüssigkeit mindestens zu den Diluat-Kompartimenten;
(c) Mittel zur Beförderung von wässriger Flüssigkeit zu den Konzentrat-Kompartimenten des einen oder der mehreren Stapel; und
(d) Mittel zur Regulierung der Leitfähigkeit der Konzentrat-Kompartimente auf einen Wert, derart dass der kombinierte elektrische Widerstand der Konzentrat-Kompartimente nicht mehr als 50% des elektrischen Widerstands des einen oder der mehreren Stapel beträgt.

2. Gerät nach Anspruch 1, wobei der Wert so ist, dass der kombinierte elektrische Widerstand solcher Konzentrat-Kompartimente im Bereich von 50% bis 10% des elektrischen Widerstands des einen oder der mehreren Stapel liegt.

3. Gerät nach Anspruch 1, wobei das Gerät außerdem ein oder mehrere Umkehrosmosemodule, die Permeat mit einer Leitfähigkeit von weniger als 10 µS/cm erzeugen, umfasst und das Permeat den Diluat-Kompartimenten bereitgestellt wird.

4. Gerät nach Anspruch 3, wobei das eine oder die mehreren Umkehrosmosemodule Permeat mit einem pH von weniger als 9 erzeugen und der pH des Permeats vor dem Eintreten in die Diluat-Kompartimente auf weniger als 9,5 erhöht wird.

5. Gerät nach Anspruch 4, wobei mindestens die Diluat-Kompartimente des einen oder der mehreren Elektrodialysestapel gleichmäßig bemessene Anionenaustauscherkörner und gleichmäßig bemessene Kationenaustauscherkörner enthalten, wobei das Gerät außerdem Mittel zum Anlegen von Gleichstrom jeweils an den einen oder die mehreren Stapel umfasst, wobei der Strom an jedem Stapel den Grenzstrom der Diluat-Kompartimente jeweils in dem einen oder den mehreren Stapeln übersteigt.

6. Gerät nach Anspruch 1, wobei mindestens die Diluat-Kompartimente des einen oder der mehreren Elektrodialysestapel Anionenaustauscherkörner und Kationenaustauscherkörner enthalten, wobei die Anionenaustauscherkörner oder die Kationenaustauscherkörner oder beide der Anionenaustauscherkörner und Kationenaustauscherkörner insgesamt oder teilweise Kurzwegdiffusions-Austauscherkörner umfassen; wobei der pH eines ersten Teils der wässrigen Flüssigkeit vor Eintritt in die Diluat-Kompartimente auf weniger als 9,5 erhöht wird; und wobei ein zweiter Teil der Flüssigkeit in die Konzentrat-Kompartimente eintritt.

7. Verfahren zum Entfernen von Siliciumdioxid und anderen Mineralien aus wässriger Flüssigkeit, wobei die Flüssigkeit Siliciumdioxid und die anderen Materialien enthält und eine Leitfähigkeit von weniger als 10 µS/cm aufweist, wobei das Verfahren die Schritte umfasst:
(1) Fliessen lassen von mindestens einem Teil der wässrigen Flüssigkeit durch Diluier-Kompartimente von einem oder mehreren reversen oder nicht reversen Elektrodialysestapeln, wobei die Elektrodialysestapel ein oder mehrere Diluier-Kompartimente und ein oder mehrere Konzentrier-Kompartimente umfassen, wobei die Diluier-Kompartimente gleichmäßig bemessene Anionenaustauscherkörner und gleichmäßig bemessene Kationenaustauscherkörner enthalten;

(2) Fliessen lassen der wässrigen Flüssigkeit durch die Konzentrier-Kompartimente der Stapel;
(3) Fliessen lassen von Gleichstrom, der den Cowan-Brown-Grenzstrom der Stapel übersteigt, durch die Stapel;
(4) Regulierung der Leitfähigkeit der Konzentrat-Kompartimente auf einen Wert, derart, dass der kombinierte elektrische Widerstand der Konzentrat-Kompartimente nicht mehr als 50% des elektrischen Widerstands der Stapel beträt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei das Verfahren außerdem die Schritte des pH-Erhöhens von mindestens einem Teil der Flüssigkeit auf weniger als 9,5 vor dem Fliessen lassen der pH-erhöhten Flüssigkeit mindestens durch Diluier-Kompartimente eines Elektrodialysestapels umfasst.

9. Verfahren zum mindestens teilweisen Entmineralisieren von Wasser, umfassend die Schritte:
(1) Fliessen lassen des Wassers durch erste Diluier-Kompartimente eines Elektrodialysestapels, wobei der Elektrodialysestapel ein oder mehrere erste Diluier-Kompartimente, ein oder mehrere erste Konzentrier-Kompartimente, ein oder mehrere zweite Diluier-Kompartimente und ein oder mehrere zweite Konzentrier-Kompartimente umfasst, wobei die ersten Diluier-Kompartimente auf ihrer Kathodenseite von den ersten Konzentrat-Kompartimenten durch Kationenaustauschermembranen, die hinsichtlich einwertiger Kationen für zweiwertige Kationen selektiv sind, und auf ihrer Anodenseite durch Anionaustauschermembranen, die hinsichtlich zweiwertiger Anionen für einwertige Anionen selektiv sind, von den ersten Konzentrier-Kompartimenten getrennt sind, wobei die ersten Diluier-Kompartimente ein Gemisch von Anionenaustauscherkörnern und Kationenaustauscherkörnern enthalten;
(2) Fliessen lassen von Wasser durch die ersten Konzentrier-Kompartimente und gegebenenfalls Recyceln von mindestens einem Teil des Auslaufs aus den ersten Konzentrier-Kompartimenten durch die ersten Konzentrier-Kompartimente;
(3) Fliessen lassen von Gleichstrom durch die ersten Diluier-Kompartimente und die ersten Konzentrier-Kompartimente;
(4) Fliessen lassen des Auslaufs aus den ersten Diluier-Kompartimenten durch zweite Diluier-Kompartimente eines Elektrodialysestapel, wobei die Kompartimente auf ihrer Kathodenseite von den zweiten Konzentrier-Kompartimenten durch Kationenaustauschermembranen und auf ihrer Anodenseite von den zweiten Konzentrier-Kompartimenten durch Anionenaustauschermembranen getrennt sind, wobei die zweiten Diluier-Kompartimente Ionenaustauscherkörner enthalten;
(5) Fliessen lassen von Wasser durch die zweiten Konzentrier-Kompartimente und gegebenenfalls Recyceln von mindestens einem Teil des Auslaufs aus den zweiten Konzentrier-Kompartimenten durch die zweiten Konzentrier-Kompartimente;
(6) Fliessen lassen von Gleichstrom durch die zweiten Diluier-Kompartimente und die zweiten Konzentrier-Kompartimente; und
(7) Gewinnen von mindestens teilweise demineralisiertem Wasser aus den zweiten Diluier-Kompartimenten.

10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die ersten Diluier-Kompartimente ein Gemisch von Anionenaustauscherkörnern, die hinsichtlich einwertiger Anionen für zweiwertige Anionen selektiv sind, und Kationenaustauscherkörnern, die hinsichtlich zweiwertiger Kationen für einwertige Kationen selektiv sind, enthalten.

11. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die ersten Diluier-Kompartimente ein Gemisch von Anionenaustauscherkörnern, die hinsichtlich zweiwertiger Anionen für einwertige Anionen selektiv sind, und Kationenaustauscherkörnern, die hinsichtlich einwertiger Kationen für zweiwertige Kationen selektiv sind, enthalten.

12. Verfahren nach Anspruch 9, wobei der Gleichstrom, der durch die zweiten Diluier-Kompartimente und die zweiten Konzentrier-Kompartimente fließt, den Grenzstrom für die zweiten Diluier-Kompartimente übersteigt.

13. Verfahren nach Anspruch 9, wobei mindestens ein Teil des Auslaufs aus den ersten Konzentrier-Kompartimenten durch die ersten Konzentrier-Kompartimente recycelt und der Rest des Auslaufs als Abfall entsorgt wird und wobei mindestens ein Teil des Auslaufs aus den zweiten Konzentrier-Kompartimenten durch die zweiten Konzentrier-Kompartimente recycelt und der Rest des Auslaufs als Abfall entsorgt wird.

14. Gerät oder Verfahren nach einem der Ansprüche 1–13, wobei der Strom durch Bereitstellen von Salz für das Fluid in den Konzentrat-Kompartimenten reguliert wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen