

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4125523号  
(P4125523)

(45) 発行日 平成20年7月30日 (2008. 7. 30)

(24) 登録日 平成20年5月16日 (2008. 5. 16)

(51) Int. Cl.

F I

**C 2 3 C** 18/16 (2006. 01)  
**B O 1 D** 61/44 (2006. 01)  
**B O 1 D** 61/46 (2006. 01)  
**B O 1 D** 61/58 (2006. 01)  
**C O 2 F** 1/469 (2006. 01)

C 2 3 C 18/16 Z  
 B O 1 D 61/44  
 B O 1 D 61/46 5 0 0  
 B O 1 D 61/58  
 C O 2 F 1/46 1 0 3

請求項の数 12 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2002-54085 (P2002-54085)  
 (22) 出願日 平成14年2月28日 (2002. 2. 28)  
 (65) 公開番号 特開2002-322564 (P2002-322564A)  
 (43) 公開日 平成14年11月8日 (2002. 11. 8)  
 審査請求日 平成17年1月21日 (2005. 1. 21)  
 (31) 優先権主張番号 01105765. 0  
 (32) 優先日 平成13年3月8日 (2001. 3. 8)  
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 501251806  
 エンソー ン インコーポレイテッド  
 アメリカ合衆国 コネチカット州 O 6 5  
 1 6 ウェスト ハイブ ン フロンテー ジ  
 ロード 3 5 0  
 (74) 代理人 100068755  
 弁理士 恩田 博宣  
 (74) 代理人 100105957  
 弁理士 恩田 誠  
 (72) 発明者 ジョン スチュアート ハドリー  
 オランダ国 NL-5 2 1 6 スヘルトヘ  
 ンボス ペッテラーセウエイ 5 9 3

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無電流浴電解質を電気透析によって再生するためのシステム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

無電流浴電解質を電気透析によって再生するためのシステムであって、それぞれ浴電解質を通過させるための第1の希釈液室(12)と第2の希釈液室(22)及び再生電解質を通過させるための第1の濃縮液室(13)と第2の濃縮液室(23)を具備し、かつ陽極(A<sub>n</sub>)及び陰極(K<sub>a1</sub>、K<sub>a2</sub>)と協働する第1の電気透析ユニット(10)と第2の電気透析ユニット(20)とを有しており、第1の電気透析ユニット(10)では希釈液室(12)が濃縮液室(13)から、陰極側では一価陽イオンを選択的に透過させる膜(m<sub>K</sub>)によって分離され、陽極側ではすべての陰イオンを選択的に透過させる膜(A)によって分離されており、第2の電気透析ユニット(20)では希釈液室(22)が濃縮液室(23)から、陰極側では一価陰イオンを選択的に透過させる膜(m<sub>A</sub>)によって分離され、陽極側ではすべての陽イオンを選択的に透過させる膜(K)によって分離されており、さらに第1の電気透析ユニット(10)の希釈液室(12)が第1の管路(313, 314, 34, 341, 342)を介して第2の電気透析ユニット(20)の希釈液室(22)と直列に接続されて浴電解質を順次通過させるようになっており、第1の電気透析ユニット(10)の濃縮液室(13)は第2の管路(413, 414, 42, 421, 422)を介して第2の電気透析ユニット(20)の濃縮液室(23)と直列に接続されて再生電解質を順次通過させるようになっているものにおいて、膜により隣接室と分離されており、第3の管路(51)を介して洗浄電解質が貫流できる、電極(A<sub>n</sub>、K<sub>a1</sub>、K<sub>a2</sub>)に固有の電極室(11, 14, 21, 24)が配置されており、さらに両電気

10

20

透析ユニット（１０，２０）の室に隣接している電極室（１４，２４）内に両電気透析ユニット（１０，２０）のために共同で働く電極（Ａｎ）が配置されていることを特徴とする、無電流浴電解質を電気透析によって再生するためのシステム。

【請求項２】

両電気透析ユニット（１０，２０）に共通に作用する電極が陰極（Ａｎ）であることを特徴とする請求項１に記載のシステム。

【請求項３】

電極室内に、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 及び／又は $\text{Na}_2\text{PO}_3$ の水溶液である洗浄電解質が存在することを特徴とする請求項１又は２に記載のシステム。

【請求項４】

電極室中に存在する洗浄電解質が前記物質を濃度１～３０ｇ／ｌの水溶液として有していることを特徴とする請求項１乃至３のいずれか１項に記載のシステム。

【請求項５】

浴電解質及び／又は再生電解質を少なくとも１つの両電気透析ユニット（１０，２０）の希釈液室（１２，２２）もしくは濃縮液室（１３，２３）に通すために、主供給管路を起点としてこれらの室に平行な管路が接続されていることを特徴とする請求項１乃至４のいずれか１項に記載のシステム。

【請求項６】

浴電解質を電気透析ユニット（１０，２０）の希釈液室（１２，２２）に通すための管路系が循環するように案内されていることを特徴とする請求項１乃至５のいずれか１項に記載のシステム。

【請求項７】

循環管路内に浴電解質のための集合容器（３０）が配置されていることを特徴とする請求項６に記載のシステム。

【請求項８】

浴電解質のための循環中に少なくとも１つの熱交換器が配置されていることを特徴とする請求項６又は７に記載のシステム。

【請求項９】

浴電解質を案内するための管路系が配置されていることを特徴とする請求項６乃至８のいずれか１項に記載のシステム。

【請求項１０】

再生電解質を第１の電気透析ユニット（１０）及び第２の電気透析ユニット（２０）の濃縮液室（１３，２３）に通すための管路系が循環するように案内されていることを特徴とする請求項１乃至９のいずれか１項に記載のシステム。

【請求項１１】

再生電解質を案内するための管路系が集合容器（４０）を有していることを特徴とする請求項１０に記載のシステム。

【請求項１２】

洗浄電解質を電極室（１１，１４，２１，２４）に通すために循環管路が配置されていることを特徴とする請求項１乃至１１のいずれか１項に記載のシステム。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、無電流浴電解質を電気透析によって再生するためのシステムであって、それぞれ浴電解質を通過させるための希釈液室と、再生電解質を通過させるための濃縮液室とを有し、２つの電極、すなわち陽極及び陰極と協働する第１の電気透析ユニットと第２の電気透析ユニットとを有しており、第１の電気透析ユニットでは希釈液室が濃縮液室から陰極側では一価陰イオンを選択的に透過させる膜によって分離され、陽極側ではすべての陽イオンを選択的に透過させる膜によって分離されており、第１の電気透析ユニットの希釈液室は第２の電気透析ユニットの希釈液室と第１の管路を介して浴電解質を順次通過させ

10

20

30

40

50

るために直列に接続されており、第1の電気透析ユニットの濃縮液室は第2の電気透析ユニットの濃縮液室と第2の管路を介して再生電解質を順次通過させるために直列に接続されているものに関する。

【0002】

【従来の技術】

被覆浴中に入れた電極を介して工作物に金属被覆を塗着するために外部電流を投入する電解被覆法と並んで、いわゆる無外部電流被覆法もしくは無電流被覆法（無電解めっき）が知られている。この方法は特に非導電性母材、例えばプラスチック部材の被覆に頻繁に用いられる。このような金属被膜はさまざまな理由から、例えばプラスチック体に塗着される。一方では美観上の理由から金属的な表面が求められ、他方ではこのようにして母材上に塗着された金属の材料性質を利用しようとすることもある。このような性質は、例えば改善された耐食性、使用する材料の電気伝導性であることができる。そのため例えば、プラスチック（例えばエポキシ樹脂）製の基板に無外部電流被覆技術もしくは無電流被覆技術により導電路を設けることが知られている。

10

【0003】

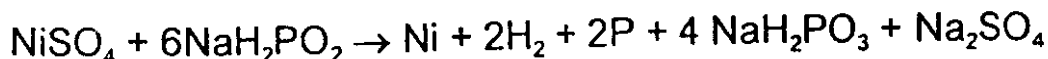
特に頻繁に無電流被覆テクノロジーを用いてニッケル金属が析出される。

このような被覆技術で電解質中に含まれている金属イオンを元素金属に還元するために、反応中にそれ自身酸化する相応の還元剤を電解質に添加しなければならない。この目的のために無電流ニッケル浴の場合は次亜リン酸塩イオンを添加する。次亜リン酸塩イオンは析出浴中に含まれているニッケルイオンをニッケル元素に還元し、それ自身は酸化されて亜オルトリン酸塩イオンとなる。無電流ニッケル浴の場合において展開する反応式は次の通りである。

20

【0004】

【化1】



金属化の進行に伴い電界質から絶えずニッケルイオンが除かれて、ニッケル元素となって被覆すべき表面に沈殿すると同時に、次亜リン酸塩イオンは絶えず酸化されて亜オルトリン酸塩イオンとなる。言い換えれば、電解質中で、一方ではその中に溶解しているニッケルイオンの濃度と電解質中に含まれている次亜リン酸塩イオンの濃度が低下し、他方では電解質中に含まれている亜オルトリン酸塩イオンの濃度が上昇する。これにより電解質は「消費」される。したがって電解質の使用時間が長くなるに連れて、そのような電解質を使用することによって達成される被覆結果の品質は低下する。それゆえ電解質は特定の数の被覆工程のみに使用できる。その後では電解質を交換するか、適当な補助手段によって再生しなければならない。ニッケル析出浴の場合、再生とは少なくとも反応生成物として発生する亜オルトリン酸塩イオンを取り除き、場合によっては互いに消費されたニッケルイオンと消費された次亜リン酸塩イオンを添加することを意味する。

30

【0005】

望ましくないイオンを難溶性化合物中で沈殿させるほか、浴使用時間中に消費された必要なイオンを追加するほかに、無電流析出浴の再生に電気透析法を用いることが知られている。この方法においては、消費された浴電解質と、少なくとも消費された浴電解質から再生のために取り除くべきイオンが、膜で互いに分離された室内で案内される。この場合、再生電解質は浴電解質に供給すべきイオンも含むことができる。電気透析ユニット内にある電極を介して電気透析ユニットに電流を通してイオンの流れを励起する。浴電流が貫流する、いわゆる希釈液室と、再生電解質が貫流する、いわゆる濃縮液室との間に配置された膜の数を適切に選択することにより、イオンを希釈液室内で案内される浴電解質から濃縮液室内で案内される再生電解質に、及びその逆方向に計画的に適切に移行させることが可能となる。

40

【0006】

50

このような電気透析システムの例が、ドイツ特許公報第D E 1 9 8 4 9 2 7 8 C 1号に記載されている。この刊行物で開示されているシステムでは2つの分離された電気透析ユニットが使用され、それぞれ膜によって互いに分離された希釈液室と濃縮液室及び陽極と陰極の電極対を有している。この場合、第1の電気透析ユニットの希釈液室は当該ユニットの濃縮液室から、陰極側では選択的な陽イオン交換膜によって分離され、陽極側では陰イオン交換膜によって分離されている。同様に希釈液室と濃縮液室及び陽極と陰極を有する第2の電気透析ユニットでは、希釈液室は濃縮液室から、陰極側では選択的な陰イオン交換膜によって分離され、陽極側では陰イオン交換膜によって分離されている。浴電解質を再生するために、当該浴電解質は2つの主要な流れに分割されて、第1の電気透析ユニットと第2の電気透析ユニットに平行に通される。同様に再生電解質も部分流に分割されて、第1の電気透析ユニットと第2の電気透析ユニットの濃縮液室に平行に通される。この場合、第1の電気透析ユニットでは浴電解質から亜オルトリン酸塩イオンと次亜リン酸塩イオンが取り除かれる。浴電解質中になおも存在するニッケルイオンは電解質中に留まる。第2の電気透析ユニットの希釈液室において、再生電解質から浴電解質の第2の部分流に次亜リン酸塩イオンが供給される。

10

#### 【0007】

この方法は、1工程当たりの作業効率が低く、所期の再生度を達成するためには、浄化すべき浴電解質を電気透析システム内で数回循環させる必要がある。

従来技術で知られている第2のシステムが欧州特許出願公開第0787829A1号に記載されている。この刊行物で開示された電気透析システムも、それぞれ希釈液室と濃縮液室及び陽極と陰極を有する2つの電気透析ユニットから構成されている。この刊行物に記載されている第1の電気透析ユニットは、上に引用したドイツ特許公報の電気透析ユニットに等しい。ここでも第1の電気透析ユニットの希釈液室は隣接する濃縮液室から、陰極側では一価陽イオン交換膜によって分離され、陽極側では陰イオン交換膜によって分離されている。しかしこの電気透析システムでは、第2の電気透析ユニット内に前記ドイツ特許公報により知られている配置構成とは異なる配置構成が設けられている。ここでは希釈液室は隣接する濃縮液室から、陰極側では陽イオン交換膜によって分離され、陽極側では一価陰イオン交換膜によって分離されている。この刊行物により公知のシステムにおいて、個々の電気透析ユニットを再生電解質も浴電解質も1つの方向に順次貫流する。第1の電気透析ユニットでは浴電解質から次亜リン酸塩イオンと亜オルトリン酸塩イオンが取り除かれる。この場合、第2段階では第2の電気透析ユニット内の浴電解質に次亜リン酸塩イオンが再び供給される。欧州特許出願公開第0787829A1号により公知のこのシステムは、請求項1の前提部に記載した本発明の出発点をなしている。

20

30

#### 【0008】

しかしこの欧州公開公報により公知のシステムは、その構造において非経済的であり、しかもそこで用いられる電気透析ユニットの電極は電解質中に含まれている化学物質の有害な影響に対して十分保護されていないという欠点がある。

#### 【0009】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、従来の電気透析システムを改良して、構造的に廉価であり、電極の使用寿命が長いシステムを提供することである。

40

#### 【0010】

##### 【課題を解決するための手段】

この課題を解決するために本発明では、膜により隣接室と分離されていて、第3の管路を通して洗浄電解質が貫流できる、電極に固有の電極室が配置されており、さらに両電気透析ユニットの室に隣接している電極室内に両電気透析ユニットに対して共同に作用する電極が配置されているようにした。

#### 【0011】

無電流浴電解質を電気透析によって再生するための本発明によるシステムは、相前後して順次貫流する2つの電気透析ユニットが1つの電極を共同で利用し、したがって両電気透

50

析ユニットの構成に対して3つの電極しか使用しないように構成されていることが有利である。この場合、共同利用される電極は、陽極でも陰極でもよい。本発明によるシステムを構成するのに3つの電極しか使用しないことにより、さもなければ必要な第4の電極を節約でき、それによってこのようなシステムの製造コストを低減できる。さらに、個々の電気透析ユニットによって構成されるシステム全体を、コンパクトでスペース節約型に構成できる。第1の透析ユニットの隣接して配置された濃縮液室もしくは希釈液室には、両電気透析ユニットにより共同利用される電極を包含する電極室を中間に接続して、第2の電気透析ユニットの隣接配置された希釈液室と濃縮液室が接続している。この場合、1つの電極透析ユニットに設ける希釈液室もしくは濃縮液室の数は制限されず、個々の使用例で浄化すべき浴電解質の必要な流量に合わせて決定される。決定的なことは、第1の電気透析ユニットの希釈液室を通される浴電解質は、第1の電気透析ユニットを通過した後で、第2の電気透析ユニットの希釈液室を通過することのみである。

10

**【0012】**

濃縮液室もしくは希釈液室から分離されて、固有の洗浄電解質が貫流する電極室を組み入れることにより、電極は浴電解質もしくは再生電解質中に溶解しているイオンから隔離されるので、これらのイオンは電極に対して有害な作用を及ぼし得ない。それに代えて電極室は洗浄電解質で洗浄される。洗浄電解質は、一方では電流が電極室からそれぞれの電気透析ユニットの濃縮液室もしくは希釈液室に流れるようにし、他方では使用する電極の寿命もしくは可使時間を著しく高める。

**【0013】**

20

本発明の有利な構成において、電極室内の洗浄電解質として、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム又はリン酸ナトリウムが提案される。本発明の別の有利な構成により、これらの物質の濃度は1~30 g/lの水溶液である。前記の濃度及び構成の洗浄電解質は良好な導電性を示すが、溶解したイオンの濃度は膜もしくは電極に有害な影響を及ぼすほど高くない。電解質も電解質のポンピングに十分な高い粘性を有している。

**【0014】**

本発明の別の有利な提案に従い、このシステムは浴電解質及び／又は再生電解質を少なくとも1つの両電気透析ユニットの希釈液室もしくは濃縮液室に供給するために、主供給管路を起点として個々の希釈液室もしくは濃縮液室に至る平行な管路を有している。浴電解質及び／又は再生電解質の電解質流は、電気透析ユニットに通すために部分流に分割され、当該ユニットの複数の希釈液室もしくは濃縮液室を通過して平行に案内される。個々の室を通過した後で、部分流は再び集められ、浴電解質と再生電解質とに分けて後続の使用のために、例えば第2の電気透析ユニット又は集合容器に供給される。部分流に分割された電解質流を電気透析ユニットの複数の希釈液室もしくは濃縮液室に平行に通すことにより、より高い流量を達成できる。希釈液室と隣接する濃縮液室との間の効果的なイオン交換能力は、使用する希釈液室もしくは濃縮液室の数により倍加される。

30

**【0015】**

本発明のさらに別の有利な構成に従い、浴電解質を電気透析システムに通すために循環管路が提案される。この場合、再生すべき浴電解質を貯蔵する循環管路内に浴電解質のための集合容器が設けられており、ここから浴電解質が取り出されて電気透析システムで再生され、最後に再び容器に供給される。この場合、容器として、無電流被覆を実施するための被覆浴容器を選択してもよい。このような構成では浴電解質の再生はほぼしつ（in situ）で行われ、被覆浴容器中に存在する浴電解質を常にある分量だけ取り出し再生システムで再生する。こうして再生された分量の浴電解質は再び被覆浴容器に戻され、残留電解質と混合される。浴電解質に課せられる要求に応じて、単位時間当たり電気透析システムを通る浴電解質の容積流によって必要な再生率を制御できる。プロセス中に存在する浴電解質の「純度」に対して高い要求が課せられる場合には、被覆浴容器の容積が等しいとすれば、単位時間当たりより多くの容積流が電気透析システムを流れるように調整する。これに対応して電気透析システムの電気透析ユニットを、より高い流量に対して設計しなければならない。この目的のために電気透析ユニットは、例えば比較的少ない電解質

40

50

流量に必要であるよりも多くの数の希釈液室もしくは濃縮液室を有することができる。

#### 【0016】

無電流金属被覆のための電解質は通常はより高い作業温度で使用されるので、本発明の別の有利な構成では、少なくとも電気透析システムの送り管路において、好ましくは戻り管路においても、熱交換器が設けられている。送り管路、すなわちシステムの第1の電気透析ユニットへの供給管路に設けられた熱交換器によって、冷却媒体、例えば冷却水によって電解質が冷却される。したがって電気透析ユニットの敏感な構成部材、例えば膜は、過度に高温の電解質によって損傷されない。このとき浴運転温度より低い温度の浴電解質は、電気透析システムの戻り管路、すなわち第2の電気透析ユニットからの浴電解質の排出管路に設置された熱交換器によって再び予熱されてから、再び集合容器、特に被覆浴容器に供給される。この場合、システムの送り管路内に設けた熱交換器内で浴電解質を冷却する際に高温になった冷却媒体が、システムの戻り管路で冷えた浴電解質を加熱するために使用されるように、2つの熱交換器を接続配置できる。

10

#### 【0017】

粒子が電気透析ユニット中に進入するのを回避するために、本発明の別の有利な構成では、システムの送り管路、すなわち第1の電気透析ユニットへの供給管路内にフィルターを配置するようになっている。このフィルターは浴電解質中に沈殿するおそれのある粒子を濾過し、電気透析ユニットの個々の室の間の敏感な膜がふさがるのを防止する。このためにフィルターで捕捉される粒子は十分小さくなくならず、したがってフィルターも十分微細にすべきである。この目的のために交差流濾過（マイクロ濾過又はナノ濾過）を使用できる。

20

#### 【0018】

本発明の別の有利な構成に従い、当該システムでは再生電解質の案内のためにも循環が設けられている。本発明のさらに別の有利な構成により、この循環内に好ましくは貯蔵容器が存在し、この貯蔵容器から再生電解質が第1の電気透析ユニットに送られ、また第2の電気透析ユニットから再生電解質がこの貯蔵容器に流入する。集合容器内で再生電解質の組成を監視し、再生電解質を再生の必要性に合わせて調整できる。このようにして浴電解質から副産物として回収される亜オルトリン酸塩イオンを、例えばトラップにより再生電解質から取り除くことができる。最適なpHを調整するために、酸もしくは苛性アルカリ溶液を添加できる。さらに、択一的に消費材料として浴電解質に供給されるニッケルイオン及び次亜リン酸塩イオンをこの箇所で添加してもよい。

30

#### 【0019】

最後に本発明の有利な構成に従い、電極室のための洗浄電解質も循環させることができる。この電解質に対しても好ましくは集合容器を設けることができ、この集合容器から出る電極室のための洗浄電解質は個々の電極室を順次貫流し、最後に再び洗浄電解質に戻される。これらの電極で発生する触媒反応により水が水素と酸素に分解して洗浄電解質から絶えず水が失われるので、この箇所で、すなわち洗浄電解質のための集合容器で、必要に応じて洗浄電解質に水を添加してもよい。このために供給路を設けることができる。

#### 【0020】

##### 【発明の実施の形態】

40

以下に、本発明のその他の特徴及び利点について、唯一の添付図面に示した本発明による無電流ニッケル電解質の電気透析再生システムの実施例を詳細に説明する。

#### 【0021】

図面には無電流浴電解質の電気透析再生システムが示されている。このシステムの中核部分は、2つの電気透析ユニット10及び20である。図面の左側に示されている第1の電気透析ユニット10は、陰極Ka1、陽極An及びこれらの間に配置され膜で互いに分離された室11～14を有している。具体的にはこれらの室は陰極室11、希釈液室12、濃縮液室13及び陽極室14である。陰極室11には陽極側で第1の希釈液室12が接続していて、一価陽イオンを透過させる膜mKによって陽極室11と分離されている。さらに第1の希釈液室12には陽極に向かって濃縮液室13と希釈液室12がそれぞれ交互に

50

接続している。この場合、濃縮液室 1 3 は希釈液室 1 2 からそれぞれ陰極側ではすべての陰イオンを透過させる膜 A により分離され、陽極側では一価陽イオンを透過させる膜 m K によって分離されている。図示の実施例では第 1 の電気透析ユニット 1 0 の希釈液室 1 2 と濃縮液室 1 3 の数はそれぞれ 2 個に制限されている。しかし必要に応じてそのような室をそれぞれ 3 個以上設けてもよい。希釈液室 1 2 と濃縮液室 1 3 の順序は陽極側では陰極室 1 3 で終わり、これに陽極室 1 4 が接続している。最後の濃縮液室 1 3 は、一価陽イオンを選択的に透過させる膜 m K により陽極室 1 4 から分離されている。

#### 【0022】

図面では陽極 A n を起点にして右に向かって第 2 の電気透析ユニット 2 0 が延びている。第 2 の電気透析ユニット 2 0 は第 1 の電気透析ユニット 1 0 と同じ陽極 A n を利用する。さらに第 2 の電気透析ユニット 2 0 は固有の陰極 K a 2 を有している。陽極 A n と陰極 K a 2 との間には、膜によって分離された種々の室がある。これらは陽極を起点として、陽極室 2 4、希釈液室 2 2、濃縮液室 2 3 及び陰極室 2 1 である。第 1 の電気透析ユニット 1 0 の陽極室 1 4 と第 2 の電気透析ユニット 2 0 の陽極室 2 4 とは、一緒になって共通の陽極室 2 4 を形成している。陽極室 2 4 においては陽極 A n が隔壁となることができるが、陽極室の部分室 1 4 と 2 4 とを流動技術的に連通させておいてもよい。希釈液室 2 2 と濃縮液室 2 3 とは互いに隣接し、かつ交互に配置されている。図示の実施例では第 2 の電気透析ユニット 2 0 にそれぞれ 2 個の希釈液室 2 2 と濃縮液室 2 3 が配置されている。しかし、3 個以上の濃縮液室 2 3 及び希釈液室 2 2 を設けることもできる。この場合、希釈液室 2 2 と濃縮液室 2 3 の数は単位時間当たり必要な電気透析システムの通過容積によって決まる。

#### 【0023】

第 2 の電気透析ユニット 2 0 では、陽極室 2 4 が陽イオンを透過させるイオン交換膜 K により隣接する希釈液室 2 2 から分離されている。第 1 の希釈液室 2 2 には濃縮液室 2 3 が接続している。濃縮液室 2 3 は希釈液室 2 2 から、陽極側では一価陰イオンを選択的に透過させるイオン交換膜 m A によって分離され、陰極側ではすべての陽イオンを透過させるイオン交換膜 K によって分離されている。同様に第 2 の電気透析ユニット 2 0 のすべての濃縮液室は、一価陰イオンを選択的に透過させるイオン交換膜 m A によって分離され、陰極側ではすべての陽イオンを透過させるイオン交換膜 K によって分離されている。図面の右側に示した最後の濃縮液室 2 3 には、すべての陽イオンを透過させるイオン交換膜 K で分離されて陰極室 2 1 が接続している。

#### 【0024】

さらに図面には種々の電解質循環が概略的に示されている。貯蔵容器 3 0 には再生すべき浴電解質が入っている。この浴電解質は送り管路 3 1 を通して第 1 の電気透析ユニット 1 0 の希釈液室 1 2 に供給される。この場合、送り管路 3 1 には、電気透析ユニット 1 0 の前段に粒子フィルター 3 2 と熱交換器 3 3 が接続配置されている。場合によって電解質中に含まれている浮遊物質が粒子フィルター 3 2 で濾過されるので、これらの浮遊物質が電気透析ユニット 1 0 及び 2 0 内に包含されている膜の敏感な孔を塞いで、膜が使用不能になることはない。図示の実施例では、 $10\text{ }\mu\text{m}$  より大きい粒径を濾過する粒子フィルター 3 2 が使用されていることが好都合である。粒子フィルター 3 2 には送り管路 3 1 内で熱交換器 3 3 が接続している。送り管路 3 1 は熱交換器 3 3 の後方で個々の分配管路 3 1 1 と 3 1 2 に分岐し、それぞれ第 1 の電気透析ユニット 1 0 の固有の希釈液室 1 2 内に開口している。さらに、希釈液室 1 2 から集管路 3 1 3 及び 3 1 4 が進出して越流管路 3 4 内に開口し、越流管路 3 4 は、第 1 の電気透析ユニット 1 0 の希釈液室 1 2 を第 2 の電気透析ユニット 2 0 の希釈液室 2 2 と接続しているのが分かる。

#### 【0025】

越流管路 3 4 を起点として、分配管路 3 4 1、3 4 2 は第 2 の電気透析ユニット 2 0 の希釈液室 2 2 内に続いている。第 2 の電気透析ユニット 2 0 の希釈液室 2 2 からは再び集管路 3 4 3、3 4 4 が進出して、戻り管路 3 5 内に開口している。最後に戻り管路 3 5 は熱交換器 3 6 を介して再び貯蔵容器 3 0 に戻る。送り管路 3 1、分配管路 3 1 1、3 1 2

10

20

30

40

50

、希釈液室12、集合管路313、314、越流管路34、分配管路341、342、希釈液室22、集合管路343、344及び戻り管路35からなる上述の管路系は、貯蔵容器30と共に再生すべき浴電解質の第1の循環を形成する。

#### 【0026】

以下に、第2の電解質循環について再生電解質のための貯蔵容器40を起点として説明する。貯蔵容器40を起点として、送り管路41が第1の電気透析ユニット10に続いている。送り管路41に接続された分配管路411及び412を介して当該送り管路41は濃縮液室13と接続されている。第1の電気透析ユニット10の濃縮液室13からは集合管路413、414が進出して越流管路42に続いている。越流管路42は第1の電気透析ユニット10の濃縮液室13と第2の電気透析ユニット20の濃縮液室23とを接続している。このために越流管路43には、当該越流管路42と濃縮液室23とを結んでいる送り管路412、422が接続されている。濃縮液室からは集合管路423、424が進出して戻り管路43内に開口している。戻り管路43は最後に貯蔵容器40に戻り、循環を閉じる。

10

#### 【0027】

第3の循環管路は貯蔵容器50を起点としている。この貯蔵容器内には電極室11、14、24及び21のための洗浄電解質が入っている。貯蔵容器50を起点とする環状管路51が示されている。環状管路51は図面では左方向に延びて最初に陰極室11に開口し、次いで陽極室14及び24に開口し、最後に陰極室21に開口した後、貯蔵容器50に戻る。

20

#### 【0028】

所望の流量の達成を図るために、図面には示されていないが、前記3つのすべての循環管路には適当な電解質輸送手段、例えばポンプを配置することができる。そのようなポンプ又はその他の適当な電解質輸送手段の輸送能力を調整するか、又は適当な流量調節器を用いて、装入量を単位時間当たりの容積流量として調節できる。

#### 【0029】

本システムは、貯蔵容器30から出る浴電解質を再生するために次のように作動する。貯蔵容器30は無電流被覆に利用する被覆浴容器であってよく、ここから浴電解質が送り管路31を介して粒子フィルター32及び熱交換器33を通過して第1の電気透析ユニット10の希釈液室12に供給される。このとき冷却管路60を介して熱交換器に冷却水を供給し、浴電解質の温度を運転温度未満に下げる。浴電解質は分配管路311及び312により並行流に分割され、希釈液室12に平行に送られる。同時に貯蔵容器40から送り管路41を介して再生電解質が取り出され、分配管路411と412を介して希釈液室12に隣接する第1の電気透析ユニット10の濃縮液室13に供給される。陽極Anと陰極Ka1との間で運転電圧が印加される。陽極Anと陰極Ka1との間に形成された電界により、両電解質中に含まれたイオンは移動するように励起される。このとき陽イオンは陰極Ka1に向かって動き、陰イオンは陰極Anに向かって動く傾向がある。しかし個々の室の間に配置された膜により、イオンの移動は制限される。なぜならば、単選択的陽イオン交換膜mK及び陰イオン交換膜Aは、すべてのイオンに対して透過性ではないからである。そのため希釈液室12からは一価陽イオンのみが単選択的陽イオン交換膜mKを通過して隣接する濃縮液室13に通過する。このイオンは、例えば図面に示されているように一価ナトリウムイオンである。このようにしてこれらのイオンは浴電解質から抜き取られる。これに対して二価ニッケルイオンは単選択的陽イオン交換膜mKを通過できず、浴電解質中にとどまっている。反対側の希釈液室を仕切っている陰イオン交換膜Aを通過して、すべての陰イオン、それゆえ特に次亜リン酸塩イオンと亜オルトリン酸塩イオンが通過できる。こうしてこれらのイオンは隣接の濃縮液室13に達する。隣接の濃縮液室13からその他のイオンは、一方では単選択的陽イオン交換膜を通過して、他方では陰イオン交換膜Aを通過して希釈液室12に、したがって浴電解質に達しない。こうして第1の電気透析ユニット10において浴電解質から次亜リン酸塩イオンと亜オルトリン酸塩イオン及びナトリウムイオンが抜き出される。これらのイオンは再生電解質中で濃縮される。

30

40

50

## 【0030】

第1の電気透析ユニット10の希釈液室12を通過した後、再生すべき浴電解質は集合管路313及び314によって集められて、越流管路34を通過して第2の電気透析ユニット20の希釈液室22に送られる。浴電解質は分配管路341, 342により部分流に分割されて希釈液室22に送られる。同時に再生電解質も第1の電気透析ユニット10の濃縮液室13から集合管路413, 414、越流管路42及び分配管路421, 422を通過して平行な部分流として第2の電気透析ユニット20の濃縮液室23に送られる。両電気透析ユニット10と20で同時に利用される第2の電気透析ユニット20の陽極Anと陰極Ka2との間にも電位差があり、第2の電気透析ユニット20上の電界を形成させる。第1の電気透析ユニットにおける電界と同様に、この電界も第2の電気透析ユニット内でイオンの移動を引き起こし、陽イオンは陽極に向かって進み、陰イオンは陰極に向かって進む。第2の電気透析ユニット20でも膜は個々のイオンの移動動作を選択する。したがって陰極側で希釈液室22に隣接して配置された濃縮液室23からは両室22, 23の間に配置された選択的陽イオン交換膜mAを通過して一価次亜リン酸塩イオンが進出し、浴電解質中で濃縮される。

10

## 【0031】

これに対して二価亜オルトリン酸塩イオンは選択的陽イオン交換膜mAを通過できず、再生電解質23中に留まる。陽極側で希釈液室に隣接する濃縮液室23から、先に浴電解質から取り除かれたナトリウムイオンが再び浴電解質に供給される。さらに浴電解質（図示しない）には別のイオン、例えばニッケルイオンを消費されたニッケンの補足として供給できる。選択的陽イオン交換膜mAを通過して供給される次亜リン酸塩イオンについても、これらは単に第1の電気透析ユニット10において浴電解質から抜き出されたイオンであってよいが、再生電解質中にすでに含まれていて、再生の過程で浴電解質に供給される次亜リン酸塩イオンであってもよい。択一的に、ニッケル浴中で必要とされるニッケルイオン及び次亜リン酸塩イオンを濃縮するために、そのようなイオンを含んでいる化合物、例えば硫酸ニッケル、次亜リン酸ニッケル又は次亜リン酸ナトリウムを介して直接電解質に添加できる。再生された浴電解質は第2の電気透析ユニットを通過した後、集合管路343, 344を通過して戻り管路35に添加され、熱交換器36を通過して貯蔵容器30に戻される。熱交換器36で浴電解質は再び高温に、好ましくはその運転温度近傍まで加熱される。この目的のために、例えば冷却水管路60内を案内されて、第1の熱交換器33内で電解質を冷却するために使用される冷却水を熱媒体として使用できる。

20

30

## 【0032】

同様に、第2の電気透析ユニットの濃縮液室23から進出する再生電界質は集合管路423, 424を通過して戻り管路43に送られ、最後に貯蔵容器40に送られる。44及び45は、貯蔵容器40内で再生電界質に対する除去44及び添加45が行われ得ることを意味している。このことは例えば除去に関しては、これは再生電界質中で濃縮された副産物の亜オルトリン酸塩イオンであることができ、これは例えば沈殿又は別の仕方で再生電界質から取り除くことができる。さらにこの方法の進行に好都合なpHを7.8に調整する目的で、苛性アルカリ溶液、例えば水酸化ナトリウムを添加できる。

40

## 【0033】

最後に、プロセス全体を通して、貯蔵容器50から洗浄電界質が環状管路51を通過して電極室11, 14, 24及び21に通される。図示の例では洗浄電界質は水溶性硫酸ナトリウムであり、これは一方では電極室を通る電流経路を可能にするが、他方では電極、すなわち陰極Ka1, Ka2及び陽極Anに対して有害な影響を与えない。

## 【0034】

本発明による方法により、無電流浴電界質から簡単かつ効率的に好ましくない反応生成物、例えば亜オルトリン酸塩を取り除くことができ、しかも有用なイオン、例えばニッケルイオンが失われたり、再生された浴電界質の有用性がなんらかの仕方で損なわれたりすることはない。

## 【0035】

50

本発明による構造では、電気透析ユニット10、20は、電極（図示の実施例では陽極An）を共同利用するように構成されていることにより、製造コストが安く、コンパクトな構造の電気透析ユニットが可能となる。最後に洗浄電界質が貫流できる電極室11、14、24、21内に電極Ka1、An、Ka2を配置することにより、等しく高い電気透析度で電極の可使用時間を高めることができる。

#### 【0036】

#### 【発明の効果】

以上、詳述したように、この発明によると、廉価であり、電極の使用寿命が長いという優れた効果を発揮する。

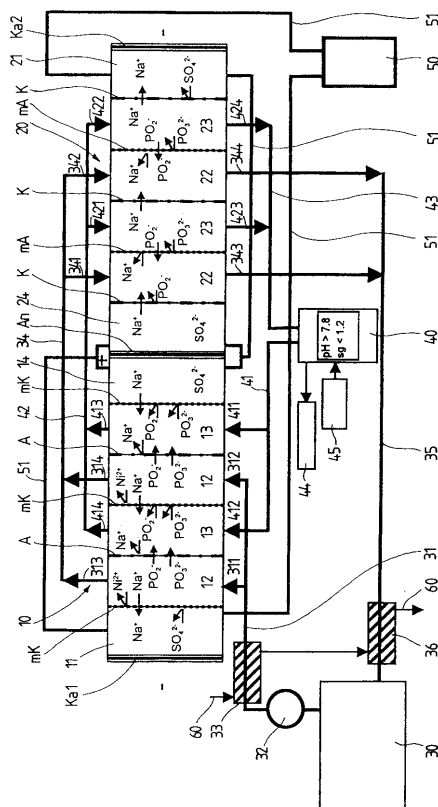
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明による無電流ニッケル電解質の電気透析再生システムの概要図。

#### 【符号の説明】

10…電気透析ユニット、11…陰極室、12…希釈液室、13…濃縮液室、14…陽極室、20…電気透析ユニット、21…陰極室、22…希釈液室、23…濃縮液室、24…陽極室、30…貯蔵容器、31…送り管路、32…粒子フィルター、33…熱交換器、34…越流管路、35…戻り管路、36…熱交換器、311…分配管路、312…分配管路、313…集合管路、314…集合管路、341…分配管路、342…分配管路、343…集合管路、344…集合管路、40…貯蔵容器、41…送り管路、42…越流管路、43…戻り管路、44…除去、45…添加、411…分解管路、412…分配管路、413…集合管路、414…集合管路、421…分配管路、422…分配管路、423…集合管路、424…集合管路、50…貯蔵容器、51…環状管路、60…冷却管路、Ka1…陰極、Ka2…陰極、An…陽極、A…陰イオン交換膜、K…陽イオン交換膜、mA…単選択的陰イオン交換膜、mK…単選択的陽イオン交換膜。

【図1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 ペーター アントン アドリアン ヴェルホーベン  
オランダ国 NL-5261 ベーエル ヴット トレンストラート 7

審査官 瀬良 聡機

(56)参考文献 国際公開第00/023637 (WO, A1)  
特開昭53-132481 (JP, A)  
特開昭64-018408 (JP, A)  
特開昭63-007382 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C23C 18/00-20/08  
B01D 61/44, 61/46, 61/58  
C02F 1/469