



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년03월14일
(11) 등록번호 10-1838770
(24) 등록일자 2018년03월08일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 47/08 (2006.01) *C02F 1/42* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2013-7015196
(22) 출원일자(국제) 2011년10월27일
심사청구일자 2016년08월29일
(85) 번역문제출일자 2013년06월13일
(65) 공개번호 10-2013-0129976
(43) 공개일자 2013년11월29일
(86) 국제출원번호 PCT/US2011/057968
(87) 국제공개번호 WO 2012/082239
국제공개일자 2012년06월21일
(30) 우선권주장
12/967,628 2010년12월14일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2002538944 A*

(뒷면에 계속)

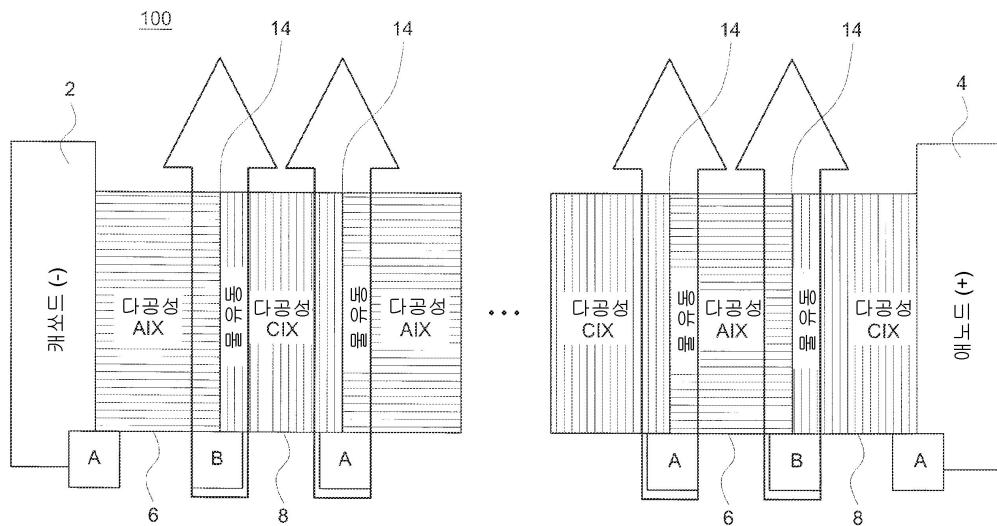
전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 한상현

(54) 발명의 명칭 전기적 재생과 함께 이온 교환 탈이온화를 수행하는 장치

(57) 요약

본원에서는 이온 교환 막이 사용되지 않는 전기 탈이온화 방법 및 장치가 개시된다. 대신, 비드, 섬유 등과 같은 이온 교환 물질이 반대 극성의 전극 사이의 음이온 교환(AIX) 물질과 양이온 교환(CIX) 물질의 교대하는 층에 배치된다. 재생 단계에서는, 전극을 가로질러 전류를 인가하고, 이웃하는 AIX 및 CIX 물질 사이의 계면 구역 중 하나 이상에 따라 물 분할이 이루어진다. 물 분할을 통해 생성되는 H^+ 및 OH^- 이온은 전류에 응답하여 이동하고, 개별적인 AIX 및 CIX의 염 이온을 대체한다. 적층체를 재생 단계 동안 플러시시켜 농축된 염 용액을 제거한다. 탈이온화 단계 동안, 탈이온화를 위해 적층체에 유입물을 공급하면서 전류를 중단시킨다. 유입물은 염 이온은 유입물이 AIX 및 CIX와 접촉할 때 이온 교환을 통해 고갈된다.

대 표 도

(56) 선행기술조사문현

JP2006159064 A*

JP08150326 A

JP10071338 A

KR1020090014366 A

KR1020090071559 A

US20100108521 A1

US20100126867 A1

US20110042214 A1

WO2006062176 A1

WO2008130579 A1

WO2009051612 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

명세서

청구범위

청구항 1

유입 용액중의 이온 농도를 감소시키는 방법으로서,

탈이온화 조작 단계에서, 캐쏘드와 애노드 사이에 끼인 다공성 음이온 교환 물질(AIX) 및 양이온 교환 물질(CIX)의 교대하는 층을 포함하고, AIX의 각 층이 각각 하나의 CIX 층과 접촉하여 이들 사이에 계면 구역을 한정함에 따라 교대하는 층이 복수의 계면 구역을 형성하고, 캐쏘드가 하나의 AIX 층 바로 옆에 인접하고 애노드가 하나의 CIX 층 바로 옆에 인접한 AIX 및 CIX의 무-막(membraneless) 전기 탈이온화(EDI) 적층체에 상기 유입 용액을 공급하고, 상기 AIX 및 CIX 상으로 상기 유입 용액을 통과시킴으로써, 상기 AIX 및 CIX와의 이온 교환을 통해 이온 농도를 감소시키고;

상기 EDI 적층체로부터 탈이온화된 생성물을 수거하고;

재생 조작 단계에서, 상기 캐쏘드 및 애노드를 가로질러 전압을 부과하고, 상기 EDI 적층체에 상기 AIX 및 CIX 물질을 가로질러 플러시 물(flush water)을 유입물로서 공급하고, 이로써 상기 계면 구역중 적어도 하나를 따라 물 분할이 일어나, 상기 AIX 및 CIX 물질로 이동되어 상기 AIX 및 CIX 물질을 새로 보충하는 H^+ 및 OH^- 이온을 생성시키고, 페스트립을 유출물로서 회수함

을 포함하는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 유입물이, 내부에 용해된 Na^+ 및 Cl^- 이온을 갖는 물인, 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 CIX 물질이, 내부에 고정된 SO_3^{2-} 이온을 갖는 비드를 포함하는, 방법.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

상기 AIX 물질이, 내부에 고정된 4급 암모늄 이온을 갖는 비드를 포함하는, 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 EDI 적층체가, AIX와 CIX 사이에 끼인 하나 이상의 혼합된 이온 교환 물질을 추가로 포함하는, 방법.

청구항 6

캐쏘드와 애노드 사이에 끼인 음이온 교환 물질(AIX)과 양이온 교환 물질(CIX)의 교대하는 층의 적층체를 포함하는 전기 탈이온화 장치로서, AIX의 각 층이 각각 하나의 CIX 층과 접촉하여 이들 사이에 계면 구역을 한정함에 따라 교대하는 층이 복수의 계면 구역을 형성하고, 캐쏘드가 하나의 AIX 층 바로 옆에 인접하고 애노드가 하나의 CIX 층 바로 옆에 인접하며, 상기 적층체가 이온 교환 막을 갖지 않는, 전기 탈이온화 장치.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 CIX가, 내부에 고정된 SO_3^{2-} 이온을 갖는 비드를 포함하는, 전기 탈이온화 장치.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 AIX가, 내부에 고정된 4급 암모늄 이온을 갖는 비드를 포함하는, 전기 탈이온화 장치.

청구항 9

제 6 항에 있어서,

상기 장치가, 상기 적층체 내에 AIX와 CIX 사이에 끼인 하나 이상의 혼합된 이온 교환 물질을 추가로 포함하는, 전기 탈이온화 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유입물의 탈이온화 및 관련된 이온 교환 물질 상의 활성 이온 교환 부위의 재생을 비롯한 전기 탈이온화 기능을 수행하는데 적합화된 무-막(membraneless) 방법 및 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전기 탈이온화(EDI)는 전기적 활성 매질 및 전위를 사용하여 액체로부터 이온화된 물질 및 이온화 가능한 물질을 제거함으로써 이온 수송에 영향을 주는 방법이다. 다수의 EDI 공정에서는, 이온 전도 막 및 부과되는 전류를 이용한다. 공급수 중의 양이온 및 음이온은 이온 교환 수지 또는 막의 수소 및 하이드록실 이온과 교환되어 탈염된 공급수를 생성시킨다.

[0003] 교환 부위를 재생시키는데 수소 및 하이드록실 이온이 필요하며, 이들은 전기에 의해 구동되는 물 분할 공정(이에 의해 H^+ 및 OH^- 이온이 발생됨)에 의해 EDI 공정에서 연속적으로 재생된다. 공정에 사용되는 이온 전도 막은 반투과성 음이온 및 양이온 이온 교환 막이고, 전극 사이의 적층체로 제공되며, 막 사이의 공간은 유체 유동 구획을 생성시키도록 구성된다. 음이온 막은 음으로 하전된 이온(음이온)만 투과시키는 반면, 양이온 막은 양으로 하전된 이온(양이온)만 투과시킨다. 반대 극성의 전극을 향해 적층체를 통해 이동하는 이온은 특정 "농축" 구획에 포획되는 반면, 유입 공급물은 소위 희석 구획(이로부터 염 부과 이온이 제거됨)에서 정제된다. 이온이 감소된 정제된 생성물은 수거를 위해 이들 희석 구획으로부터 헤더(header) 등으로 보내진다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 이들 EDI 장치는 값비싼 이온 교환 막 또는 탄소 전극의 사용에 의존한다. 따라서, 당해 기술 분야에서는 이온 교환 비드 같은 덜 비싼 물질을 사용하는, 의도되는 탈이온화 기능을 수행할 수 있는 장치가 요구되고 있다.

과제의 해결 수단

[0005] 하나의 실시양태에서, 본 발명은 두 조작 단계를 포함하는 전기 화학적 탈이온화 장치 및 방법에 관한 것이다. 제 1 단계 또는 국면은 이온 교환 수지 상의 활성 부위의 재생을 포함한다. 이 단계에서는, 장치를 통해 전류를 통과시킨면서 플러싱(fushing) 액체를 유입물로서 공급한다. 제 2 또는 탈이온화 단계에서는, 전류를 끄거나 역전시키고, 물이 장치를 통해 통과할 때 재생된 이온 교환 수지가 물을 탈이온화시킨다. 이들 두 단계는 시간적으로 교대하여, 재생 단계와 탈이온 단계 사이에서 순환된다.

[0006] 본 발명의 한 양태에 따라, 유입 용액중 이온 농도를 감소시키기 위한 방법이 제공된다. 방법의 일부로서, 또한 그의 탈이온화 단계에서는, 유입물을 무-막 전기 탈이온화(EDI) 적층체로 공급한다. 적층체는 다공성 음이

온 교환 물질(AIX)과 양이온 교환 물질(CIX)의 교대하는 층의 어레이를 포함한다. 하나의 실시양태에서, AIX 및 CIX 물질은 샌드위치 같은 구조로 배치되며, 연속적인 AIX 층과 CIX 층 사이에 하나 이상의 계면 구역이 존재한다. 유입물은 AIX 및 CIX 어레이 상을 통과하고, 이에 의해 AIX 및 CIX 물질의 활성 부위와의 이온 교환을 통해 유입물의 이온 농도가 감소된다. 탈이온화된 생성물은 EDI 적층체로부터 수거된다.

[0007] 공정의 재생 단계에서는, 전극을 가로질러 전압을 부과하고, 플러싱 용액을 EDI 적층체의 무-막 샌드위치 어레이를 가로질러 유입물로서 제공하여 AIX 및 CIX 물질을 횡단시킨다. 물 분할이 계면 구역중 적어도 하나를 따라 이루어져, AIX 및 CIX 물질로 이동하여 새로 보충하는 수소 H^+ 및 OH^- 이온을 생성시킨다. 페스트립을 이 재생 단계의 결과로서 적층체로부터 유출물로서 회수한다.

[0008] 본 발명의 다른 양태에 따라, 정제되어야 하는 유입물은 그에 용해된 나트륨 이온 및 클로라이드 이온을 갖는 물이다. 예시적인 특정 실시양태에서, CIX 물질은 고정된 SO_3^{2-} 이온을 갖는 비드를 포함하고, 다른 실시양태에서 AIX 물질은 고정된 4급 암모늄 이온을 갖는 비드를 포함한다.

[0009] 다른 실시양태에서, EDI 적층체는 AIX 물질 층과 CIX 물질 층 사이에 끼인 하나 이상의 혼합된 이온 교환 물질을 추가로 포함한다.

[0010] 장치 사시도로부터, EDI 장치는 대향하는 캐쏘드와 애노드 사이에 끼인 AIX 물질과 CIX 물질의 교대하는 층의 무-막 적층체를 포함한다. 교대하는 층의 적층체는 AIX와 CIX 사이에 하나 이상의 계면 구역을 한정한다. 본 발명에 따른 EDI 적층체는 전극에 접할 수 있는 막을 제외한 임의의 이온 교환 막을 갖지 않는다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 본 발명에 따른 하나의 무-막 EDI 적층체의 개략적인 도식이다.

도 2는 본 발명에 따른 다른 무-막 EDI 적층체의 개략적인 도식이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 먼저 도 1을 참조하면, 무-막 전기 탈이온화(EDI) 적층체 구조를 포함하는 본 발명의 예시적인 제 1 실시양태가 도시되어 있다. 도시된 바와 같이, EDI 적층체(100)는 대향하는 캐쏘드(2)와 애노드(4)를 포함하고, 전극 사이의 공간은 다공성 음이온 이온 교환 물질(6) 및 다공성 양이온 이온 교환 물질(8)의 교대하는 연속 층으로 완전히 구성된다. 도시된 바와 같이, 이러한 교대하는 샌드위치 구조에 의해 복수개의 계면 AIX 및 CIX 구역(14)이 형성된다.

[0013] 전극(2, 4)은 내식성 금속, 예컨대 티탄, 니오브, 스테인레스 강 등과 같은 통상적인 물질로 구성될 수 있으며, 몇몇 예에서는 이들 물질에 백금 같은 귀금속의 외부 코팅이 제공될 수 있다. 도시된 실시양태에서, 캐쏘드(2)는 스테인레스 강으로 구성되고, 애노드(4)는 IrO_2 로 코팅된 Ti로 이루어진다.

[0014] 적층체 구조의 교대하는 연속적인 층은 전극 사이의 전체 거리에 걸쳐 있고, 샌드위치 같은 어레이를 한정한다. 이온 교환 물질(6, 8)에 대해서는, 이들은 막 형태 외의 임의의 형태일 수 있다. 이온 교환 비드가 바람직하지만, 전문가는 이들 물질이 막 형태를 제외한 섬유, 과립 또는 다른 이온 흡착성 형태로도 존재할 수 있음을 알 것이다.

[0015] 예시적인 음이온 이온 교환 수지(AIX)는 트라이메틸벤질 암모늄을 비롯한 트라이메틸암모늄 기 같은 4급 아미노기의 포함에 기초한 강염기 유형 및 1급, 2급 및/또는 3급 아민에 기초한 약염기성 기(예컨대, 폴리에틸렌아민)를 포함한다. 이들 음이온 교환 수지는 시판되고 있다. 당 업계에 공지되어 있는 바와 같이, 이들 물질은 구조체의 고정된 이온 부분 상의 Cl^- 같은 대이온의 이온 교환을 위해 제공된다.

[0016] 예시적인 양이온 이온 교환(CIX) 물질은 소듐 폴리스타이렌 살론에이트 또는 폴리AMPS(아크릴아미도프로페인살론에이트) 같은 살론산기 또는 카복실산기 같은 약산성 기에 기초한 것을 포함할 수 있다. 이들 양이온 교환 수지는 모두 널리 공지되어 있고 시판중이다. 당 업계에 공지되어 있는 바와 같이, 이들 물질은 구조체의 고정된 이온 부분 상의 Na^+ 같은 대이온의 이온 교환을 위해 제공된다.

[0017] 도 2는 혼합 상 이온 교환(MBIX) 층(10)이 음이온 이온 교환 물질의 층(6)과 양이온 이온 교환 물질의 층(8) 사

이에 끼워져서 포함되는 다른 실시양태를 도시한다. 혼합 상의 포함은 두 유형의 이온 교환 물질 사이의 접촉 표면적을 증가시켜 후에 언급되는 바와 같이 재생 단계 동안 전극을 가로질러 인가되어야 할 필요가 있는 전압의 적절한 감소를 용이하게 하는 역할을 한다. MBIX 층은 바람직하게는 약 0.177 내지 5.67:1의 AIX:CIX 비의 AIX 물질과 CIX 물질의 혼합물을 포함한다.

[0018] 조작시, 도 1을 참조하면, 예를 들어 유입 스트림이 화살표로 표시된 방향으로, 적층체의 바닥에 공급되는 적재 조작 단계가 기재되어 있다. 여기에서는 유입 스트림이 바닥으로부터 상부까지 관통하면서 교대하는 음이온 이온 교환 물질과 양이온 교환 물질의 샌드위치 어레이의 전체 표면적을 가로질러 공급되고, 유출 페스트림으로서 나감에 주목하는 것이 중요하다. 이 적재 또는 재생 단계 동안, 직류, 예컨대 5암페어가 캐쏘드로부터 애노드로 어셈블리를 통해 흐르고, 유입 스트림은 예컨대 약 100리터/시간으로 공급될 수 있다. 이 적재 또는 재생 단계 동안 일컬어지는 유입 공급물 또는 플러시 공급물은 예를 들어 $2\text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$ 의 전도율을 가질 수 있다. 전기장은 물이, 이온 교환 물질을 통해 반대 극성을 갖는 전극을 향해 이동하는 성분 이온 H^+ 및 OH^- 로 분할되도록 한다. 즉, H^+ 이온은 캐쏘드를 향해 이동하고, 음으로 하전된 OH^- 는 애노드를 향해 이동한다. 이 물 분할은 도 1에서 "A"로 표시된 AIX/CIX 계면 구역에서 일어난다. H^+ 및 OH^- 이온은 이들의 개별적인 IX 수지 중으로 이동하고, 염 이온을 대체하며, 실제로 IX 물질을 재생시킨다. IX 수지에 보유되는 염 이온은 또한 이 전기장(1)에서 이동하여 중국에는 제 2 AIX/CIX 계면에 도달하고, 이 지점에서 용액 중으로 방출된다. 이 농축된 용액은, 새로 생성된 IX 수지를 오염시키지 않도록 하기 위하여, 도 1과 관련하여 적층체의 상부로부터 유출물 또는 폐기물로서 제거되고, 이 유출물은 예상되는 바와 같이 예컨대 $800\text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$ 정도로 매우 전도성일 수 있다. 유입물 또는 플러시 공급물은 궁극적으로 감소된 전도율 또는 정상 상태 전도율을 나타내는 페스트림 유출물이 생성되는 시간동안 유지될 수 있다. IX 수지가 부분적으로 또는 완전히 재생되면, 적층체의 전력을 중단시켜 적층체가 그의 탈이온화 단계로 작동될 수 있도록 한다.

[0019] 탈이온화 단계 동안, 탈이온화되어야 하는 염수 같은 유입물은 도 1에서 화살표로 표시되는 바와 같이 IX 물질의 어레이를 가로질러 공급된다. 유입 공급물중의 양이온 및 음이온은 IX 비드 등에 충돌하고, IX 물질 중으로 흡착되며, IX 물질은 유입 스트림이 적층체를 통해 이동할 때(도 1과 관련하여 상향으로) 유입 스트림 중으로 H^+ 및 OH^- 를 방출한다(이들은 재결합하여 물을 형성함). 정제된 생성물은 적층체의 상부로부터 제거된다.

[0020] 예로서, 탈이온화 조작 단계 동안, 공급물은 $25\text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$ 로 측정되는 바와 같이 약한 염수일 수 있다(역삼투압 생성물 물과 유사함). 유입물은 예컨대 1100리터/시간으로 공급될 수 있다. 상기 언급된 바와 같이, 하나의 실시양태에서는 통상적인 탈이온화 단계 동안 전극을 가로질러 전압을 인가하지 않는다. IX 비드 등의 재생된 상은 종래의 IX 공정을 통해 염 부과 이온을 제거한다. 탈이온화는 IX 상이 소진될 때까지 이루어진다. 약 $1000\text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$ 이하를 갖는 물을 본 발명에 따라 탈이온화시킬 수 있음에 주목하다.

[0021] 전문가는 전도율 센서를 이용하여 예컨대 재생 또는 탈이온화 사이클중 하나 또는 둘 다 동안 유출물의 전도율을 측정할 수 있음을 용이하게 알 것이다. 예를 들어, 센서는 제어기와 작동가능하게 연결되어 전극을 가로지르는 전기장의 인가를 개시 또는 종결할 수 있거나, 또는 탈이온화 공정 동안 정제되어야 하는 유입 공급물 유형, 즉 재생 플러시 또는 물을 제어할 수 있다. 예를 들어, 재생 단계 동안, 유출물 전도율을 측정할 수 있고, 이 측정치가 미리 설정된 값 미만인 경우, 재생을 종결한 다음 탈이온화 단계 동안의 정제를 위해 유입수를 공급한다. 또한, 탈이온화 단계 동안, 생성물 전도율을 측정할 수 있고, 이 측정치가 미리 선택된 값을 초과할 때, 유입 공급물을 재생 플러시 공급물로 변화시키는 동시에 전극을 가로지르는 전위를 상응하게 인가한다.

[0022] 또한, 도 1에 도시된 유동 방향과는 대조적으로, 다공성 전극이 사용되는 경우, 유체 유동은 도 1에 도시된 유체 유동 방향에 수직으로 전극을 통해 이루어질 수 있음을 알아야 한다. 또한, 재생 단계 및 탈이온화 단계에 대해 반대되는 유동 방향을 제공하는 것이 유리할 수 있다.

[0023] 도 2는 비드, 섬유 등과 같은 이온 교환 물질(10)의 혼합 상이 양이온 이온 교환 물질의 층 사이에 끼인 다른 실시양태를 도시한다. 이 실시양태의 작동 원리는 도 1과 관련하여 상기 기재된 것과 실질적으로 동일하다. 재생 사이클 동안, 계면 구역(14)의 일부를 따라 물 분할이 이루어지고, 계면 구역(14)의 다른 일부에 염 부과 이온이 포획 및 농축된다.

[0024] 상기에서 간략하게 나타낸 바와 같이, 탈이온화 단계 동안, 재생 극성과 반대되는 극성의 전기장을 인가함으로써 탈염화 공정을 향상시킬 수 있다. 이를 위한 전류 또는 전압은 재생 단계에 요구되는 것의 일부인 것으로 생각된다.

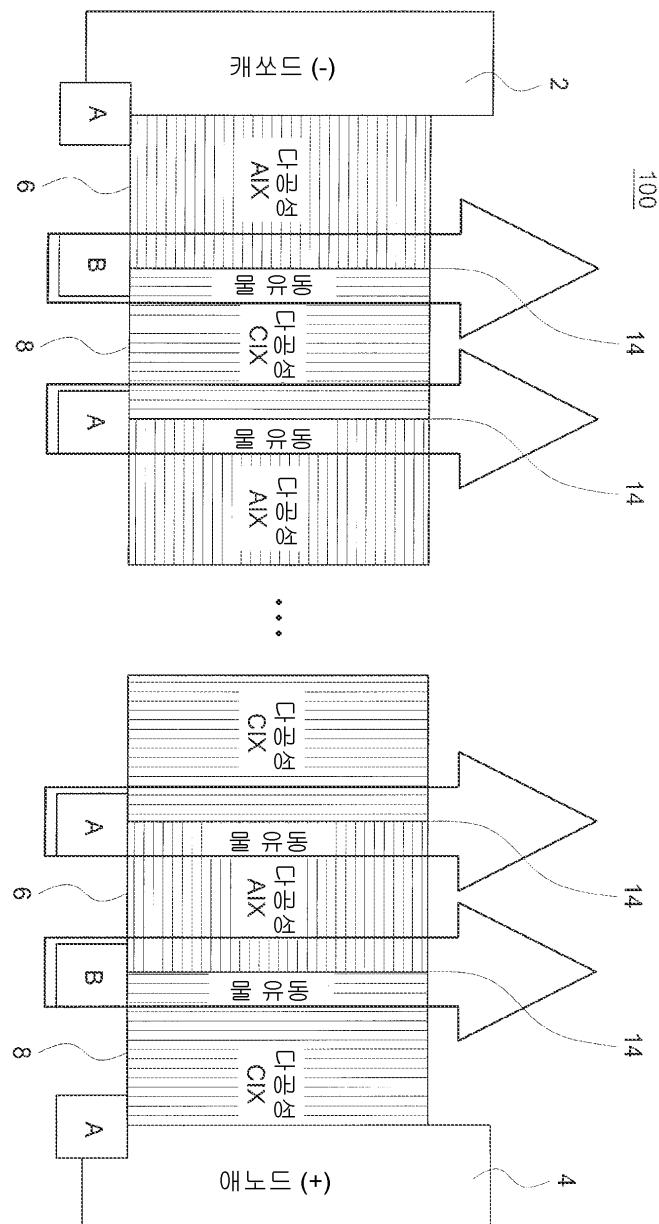
[0025] 전문가는, 재생 동안 기체가 적층체 전체에 들어가지 못하도록 방지하기 위하여, 이온 교환 같은 막, 얇은 UF 막 등과 같은 수 투과성 막, 또는 매우 빈 틈이 없는 메쉬 막을 전극중 하나 또는 둘 다에 인접하게 그러나 이 격시켜 위치시킬 수 있음을 알 수 있다. 예를 들어, 도 1을 참조하면, 캐쏘드(2) 다음의 AIX 물질(6)과 캐쏘드 사이에 막을 제공할 수 있다. 또한, 막은 애노드(4)에 인접한 CIX 층과 애노드 사이에 위치할 수도 있다. 구 "무-막 탈이온화" 또는 적층체가 이온 교환 막을 갖지 않는다는 사실에 대한 언급 또는 상응하는 용어는 막이 전극중 하나 또는 둘 다와 접할 수 있는 상기 구상된 구조를 배제하지는 않는다. 그러나, 이들 구는 AIX, CIX 및 MBIX 물질의 어레이가 어레이의 인접한 AIX, CIX 또는 MBIX 부재 사이의 임의의 계면에 위치하는 막을 포함하지 않음을 나타낸다.

[0026] 당 업자는 본 발명의 영역으로부터 벗어나지 않으면서 상기 방법 및 장치에서 다른 변화 및 변형을 만들 수 있고, 상기 상세한 설명에 포함된 모든 내용을 예로서 해석하고 한정하는 의미로 해석하지 않고자 힘을 알 것이다.

[0027] 바람직한 실시양태 면에서 본 발명을 기재하였으나, 본원에 첨부된 특허청구범위는 본원의 원리에 속하는 모든 다른 실시양태를 포함하고자 한다.

도면

도면1



도면2

