

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3947829号

(P3947829)

(45) 発行日 平成19年7月25日(2007.7.25)

(24) 登録日 平成19年4月27日(2007.4.27)

(51) Int. Cl.

F I

C O 2 F 1/469 (2006.01)

C O 2 F 1/46 1 O 3

B O 1 D 61/48 (2006.01)

B O 1 D 61/48

B O 1 J 47/02 (2006.01)

B O 1 J 47/02 Z

B O 1 J 47/12 (2006.01)

B O 1 J 47/12 B

請求項の数 3 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-66762
 (22) 出願日 平成9年3月19日(1997.3.19)
 (65) 公開番号 特開平10-258289
 (43) 公開日 平成10年9月29日(1998.9.29)
 審査請求日 平成14年12月13日(2002.12.13)

(73) 特許権者 000000044
 旭硝子株式会社
 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
 (72) 発明者 寺田 一郎
 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番
 地 旭硝子株式会社 中央研究所内
 (72) 発明者 梅村 和郎
 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番
 地 旭硝子株式会社 中央研究所内
 (72) 発明者 岩元 純治郎
 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番
 地 旭硝子株式会社 中央研究所内
 (72) 発明者 小松 健
 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番
 地 旭硝子株式会社 中央研究所内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 脱イオン水製造装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

陽極と陰極の間に陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を交互に配列した電気透析槽の脱塩室にイオン交換樹脂粒子を充填した脱イオン水製造装置であって、上記イオン交換樹脂粒子は粒径が異なる複数の均一粒径を有するイオン交換樹脂粒子群の混合物からなり、最大の均一粒径を有するイオン交換樹脂粒子群の粒径が、最小の均一粒径を有するイオン交換樹脂粒子群の粒径の1.5倍以上であり、最大の均一粒径を有するイオン交換樹脂粒子群の粒子の個数が全イオン交換樹脂粒子群の粒子の個数の50%以下であることを特徴とする脱イオン水製造装置。

【請求項2】

最小の均一粒径を有するイオン交換樹脂粒子群の粒径が30～600μmである請求項1記載の脱イオン水製造装置。

【請求項3】

イオン交換樹脂粒子群の混合物が、シート状に成形された多孔質イオン交換体である請求項1又は2記載の脱イオン水製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、脱イオン水製造装置に関する。

【0002】

10

20

【従来の技術】

脱イオン水の製造方法としては、イオン交換樹脂の充填床に被処理水を流し、不純物イオンをイオン交換樹脂に吸着させて除去し脱イオン水を得る方法が一般的である。ここで吸着能力の低下したイオン交換樹脂は、酸やアルカリを用いて再生する方法が採用されている。しかし、この方法においては再生に使用した酸やアルカリの廃液が排出される問題があるため、イオン交換樹脂の再生の必要のない脱イオン水製造方法が望まれている。

【0003】

このような観点から、近年イオン交換樹脂とイオン交換膜を組み合わせた自己再生型電気透析脱イオン水製造方法が注目されている。この方法は、陰イオン交換膜と陽イオン交換膜とを交互に配置した電気透析装置の脱塩室にイオン交換体を充填し、この脱塩室に被処理水を流しながら電圧を印加して電気透析を行うことにより、脱塩室に入れられたイオン交換体の再生を伴いつつ、脱イオン水を製造する方法である。

10

【0004】

この方法に関し、脱塩室の幅と厚さを限定する方法（特開昭61-107906）、被処理水を電気脱イオン装置セルに2パス以上通過させる方法（特開平1-307410）、被処理水が最初に通過する部分に充填するイオン交換樹脂をアニオン交換樹脂にする方法（特開平4-71624）などが検討されている。

【0005】

しかし、これらの方法では、脱塩室に充填するイオン交換樹脂の充填率が制御できないため、イオン交換樹脂の電気抵抗が高いという欠点があった。

20

【0006】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明はイオン交換体とイオン交換膜を組み合わせた自己再生型電気透析法による脱イオン水製造方法において、低い電気抵抗で高純度の脱イオン水を製造する脱イオン水製造装置を提供する。

【0007】**【課題を解決するための手段】**

本発明は、陽極と陰極の間に陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を交互に配列した電気透析槽の脱塩室にイオン交換樹脂粒子を充填した脱イオン水製造装置であって、上記イオン交換樹脂粒子は粒径が異なる複数の均一粒径を有するイオン交換樹脂粒子群の混合物からなり、最大の均一粒径を有するイオン交換樹脂粒子群の粒径が、最小の均一粒径を有するイオン交換樹脂粒子群の粒径の1.5倍以上であり、最大の均一粒径を有するイオン交換樹脂粒子群の粒子の個数が全イオン交換樹脂粒子群の粒子の個数の50%以下であることを特徴とする脱イオン水製造装置を提供する。

30

【0008】

本発明では、イオン交換樹脂粒子として粒径が異なる均一粒径イオン交換樹脂粒子群の混合物を使用することが特徴である。この方法により脱塩室に充填するイオン交換樹脂粒子の充填率を高くでき、低い電気抵抗で脱イオン水を得ることができる。

【0009】

本発明において、均一粒径イオン交換樹脂粒子とは、粒径分布において平均粒径の $\pm 25\%$ の範囲内に全体の85重量%以上のイオン交換樹脂粒子が含まれるものをいう。

40

【0010】

本発明においては複数の均一粒径を有するイオン交換樹脂粒子群の混合物を使用するが、特には2～3種の上記イオン交換樹脂粒子群の混合物を使用することが好ましい。

【0011】

本発明においては異なる複数の均一粒径を有するイオン交換樹脂粒子群の混合物を使用するが、このとき最大均一粒径を有する均一粒径イオン交換樹脂粒子群の粒径は、最小均一粒径を有する均一粒径イオン交換樹脂粒子群の粒径の1.5倍以上である。上記倍率が1.5倍未満であると、均一粒径イオン交換樹脂群の混合による充填率の上昇の効果が小さくなる。上記倍率が2～5倍である場合はさらに好ましい。

50

【0012】

最小均一粒径を有するイオン交換樹脂粒子群の粒径は $30 \sim 600 \mu\text{m}$ 、特には $150 \sim 400 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。上記平均粒径が $30 \mu\text{m}$ より小さい場合は、イオン交換樹脂粒子間の空隙率が低下し、処理水の流動抵抗が高くなるため、処理水量が減少したり圧力が高くなったりするので好ましくない。また平均粒径が $600 \mu\text{m}$ より大きい場合は、イオン交換樹脂粒子の単位見かけ容積あたりの表面積が低下し、イオン成分の吸着効率が低下するので好ましくない。

【0013】

均一粒径イオン交換樹脂粒子群の混合物の混合比は、最大均一粒径を有するイオン交換樹脂粒子群の粒子の個数が、全イオン交換樹脂粒子群の粒子の個数の 50% 以下であることが好ましい。該樹脂粒子の個数が 50% より多いと充填率上昇の効果が小さくなり好ましくない。 $3 \sim 35\%$ の場合には充填率上昇の効果が大きくなりさらに圧力損失の上昇も小さいので特に好ましい。

10

【0014】

本発明におけるイオン交換樹脂粒子群は、陽イオン交換樹脂粒子どうしの混合物、陰イオン交換樹脂粒子どうしの混合物、陽イオン交換樹脂粒子と陰イオン交換樹脂粒子の混合物のいずれから構成されうる。

【0015】

イオン交換樹脂粒子のイオン交換基としては、陽イオン交換基は強酸であるスルホン酸型が、陰イオン交換基は強塩基である4級アンモニウム塩型又はピリジニウム塩型が、イオン交換性と化学的安定性の観点から好ましい。

20

【0016】

イオン交換樹脂粒子のイオン交換容量は、 $0.5 \sim 7.0$ ミリ当量/g乾燥樹脂が好ましい。イオン交換容量が 0.5 ミリ当量/g乾燥樹脂より低いと脱塩室でのイオンの吸着、脱塩が充分に行われず脱イオン水純度が低下するおそれがあり、また 7.0 ミリ当量/g乾燥樹脂より大きいとイオン交換樹脂の強度が著しく低下するので好ましくない。イオン交換容量が $1.0 \sim 5.0$ ミリ当量/g乾燥樹脂である場合は、脱イオン水純度の高いものが得られ、性能安定性にも優れており特に好ましい。

【0017】

また、これらのイオン交換樹脂粒子を接着剤ポリマーを用いてシート状に成形し、多孔質イオン交換体として使用することも可能である。シート状に成形したイオン交換体は取り扱いやすく充填が容易でイオン交換樹脂粒子どうしの密着性が良好であるので電気抵抗が低くなり本発明に使用するのに好適な充填体である。多孔質イオン交換体の水の透過性は、圧力 $0.35 \text{ kg} / \text{cm}^2$ において $1 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 以上であり、特には $20 \sim 200 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ であることが好ましい。 $1 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ より小さいと処理水量が減少するか、又は運転に高い圧力が必要となるので好ましくない。

30

【0018】

なお、上記水透過性は、互いに平行な二つの底面を有する柱状体（たとえば角柱又は円柱）の試料を作製し、側面から水が漏れ出ないようにして一方の底面から $0.35 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ の圧力で水を導入し、他方の底面から流出する水の量を測定して求める。このとき底面の面積を $A (\text{cm}^2)$ 、柱状体の高さ、すなわち底面間の間隔を $L (\text{cm})$ 、一時間あたりの水の透過量を $W (\text{kg} \cdot \text{h}^{-1})$ としたとき、水透過性は $WL / A (\text{kg} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$ で表される。 A 及び L は任意に定めうるが、 A は $1 \sim 1000 \text{ cm}^2$ 程度、 L は $1 \sim 100 \text{ cm}$ 程度で測定するのが好ましい。

40

【0019】

多孔質イオン交換体の空隙率は、液体の通過に関与する連続した空隙率が 5 容量%以上が好ましい。 5 容量%より小さいと液体の流量が減少し、圧損が大きくなるので好ましくない。空隙率が $10 \sim 40\%$ である場合は、通水性も良好で、脱塩性能も優れ、純度の高い脱イオン水が得られるので特に好ましい。なお、この空隙率は、多孔質シートを脱塩室に収容した際の値である。

50

【0020】

多孔質イオン交換体は、陽イオン交換樹脂粒子単独、陰イオン交換樹脂粒子単独又はそれらの混合物から成形されうる。陽イオン交換樹脂粒子と陰イオン交換樹脂粒子の混合物を用いる場合、それらが均一に混合されたものだけでなく、陽イオン交換樹脂粒子の部分と陰イオン交換樹脂粒子の部分の海島構造のように相分離構造を有するものからも形成されうる。ただし、全体で使用する陽イオン交換樹脂粒子と陰イオン交換樹脂粒子の比率は、総イオン交換容量比で陽イオン交換樹脂粒子 / 陰イオン交換樹脂粒子 = 30 / 70 ~ 80 / 20 であることが好ましい。総イオン交換容量比が上記範囲外であると脱イオン水純度が低下するおそれがあるので好ましくない。

【0021】

多孔質イオン交換体に用いる接着剤ポリマーの重量分率は20%以下であり、特に1~5%であることが好ましい。重量分率が20%より大きいと、イオン交換樹脂粒子表面を接着剤ポリマーが被覆するためイオン成分の吸着性が低下し、また空隙率が低下するため処理する液体の流量が減少し、圧損が大きくなるので好ましくない。

【0022】

接着剤ポリマーとしては、多孔質イオン交換体の製法の観点から熱可塑性ポリマー又は溶媒可溶性ポリマーであることが好ましい。さらに、脱イオン水純度の低下を防ぐためにはイオン交換基を有するポリマーであればより好ましい。

【0023】

具体的には、熱可塑性ポリマーとしては、低密度ポリエチレンや線状低密度ポリエチレン、超高分子量高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体などが例示される。また、溶媒可溶性ポリマーとしては、天然ゴム、ブチルゴム、ポリイソブレン、ポリクロロブレン、スチレン-ブタジエンゴム、ニトリルゴム、塩化ビニル-脂肪酸ビニルエステル共重合体などが例示される。

【0024】

さらに、イオン交換基を有するポリマーとして、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、パーフルオロスルホン酸を含有するポリマー又はそれらの塩を含有するポリマーが挙げられる。また、ポリビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロリドを含有するポリマーが挙げられる。さらに、ポリ(4-ビニルピリジン)、ポリ(2-ビニルピリジン)、ポリ(ジメチルアミノエチルアクリレート)、ポリ(1-ビニルイミダゾール)、ポリ(2-ビニルピラジン)、ポリ(4-ブテニルピリジン)、ポリ(N, N-ジメチルアクリルアミド)、ポリ(N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド)を含有するポリマー及びそれらの4級アンモニウム化合物を含有するポリマーが挙げられる。また、ポリエチレンイミンを含有するポリマーが挙げられる。

【0025】

上記ポリマーのなかで水溶性のものを使用する場合には、接着剤ポリマー溶液に架橋剤を添加し、架橋処理を行った後使用するのが好ましい。

【0026】

本発明の多孔質イオン交換体の製造方法としては、次のような方法が好ましい。すなわち、イオン交換樹脂粒子と結合剤ポリマーを加熱混練した後平板プレスなどの熱成形によりシート状とする方法、結合剤ポリマー溶液をイオン交換樹脂粒子表面に塗布して溶媒を蒸発させ硬化する方法、結合剤ポリマー及び造孔剤とイオン交換樹脂粒子を加熱混合成形後、造孔剤を抽出する方法、造孔剤を分散した結合剤ポリマー溶液をイオン交換樹脂粒子表面に塗布して硬化させた後、造孔剤を抽出する方法などである。

【0027】

接着剤ポリマーを用いてイオン交換樹脂粒子を結合した多孔質シートの厚さは、脱塩室の膜間距離になり、1~300mmが好ましい。厚さが1mmより薄いと脱塩室の水が流れ難く処理水量が低下するおそれがあるので好ましくない。厚さが300mmより厚いと電気抵抗が高くなるおそれがあるので好ましくない。イオン交換樹脂粒子の成形体の厚さが

10

20

30

40

50

3 ~ 50 mmである場合はさらに好ましい。この厚さは、多孔質シートを脱塩室に収容した際の値である。

【0028】

本発明の脱イオン水製造装置は陽極と陰極の間に陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を交互に配列した電気透析槽の脱塩室にイオン交換樹脂粒子を充填して連続的に脱イオン水を製造する装置である。

【0029】

脱イオン水製造方法として具体的には次のようなものが好ましい。すなわち、陽極を備える陽極室と陰極を備える陰極室との間に、複数枚の陽イオン交換膜と陰イオン交換膜とを交互に配列して、陽極側が陰イオン交換膜で区画され陰極側が陽イオン交換膜で区画された脱塩室と、陽極側が陽イオン交換膜で区画され陰極側が陰イオン交換膜で区画された濃縮室とを交互に、2 ~ 300組程度直列に配置し、脱塩室にイオン交換樹脂粒子を充填する。

10

【0030】

脱塩室には被処理水を流し、濃縮室には濃縮された塩類を排出するための水を流しながら、電流を流すことにより脱塩を行い、脱塩室中のイオン交換樹脂粒子の再生を伴いつつ、脱イオン水を製造する。各ユニットセルには、脱塩室において水解離が生じる4 V程度の電圧を印加することが好ましい。

【0031】

【実施例】

20

以下に本発明を実施例（例1、例2）及び比較例（例3）により説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0032】

[例1]

平均粒径が630 μm （粒径分布：平均粒径 $\pm 50 \mu$ 以内に90重量%）であり、イオン交換容量が4.3ミリ当量/g乾燥樹脂であるスルホン酸型陽イオン交換樹脂粒子（ダウケミカル社製品名：ダウエックスマラソンC600）、平均粒径が220 μm （粒径分布：平均粒径 $\pm 50 \mu$ 以内に85重量%）であり、イオン交換容量が4.3ミリ当量/g乾燥樹脂であるスルホン酸型陽イオン交換樹脂粒子（三菱化学社製品名：ダイヤイオンUBK550）、及び平均粒径が575 μm （粒径分布：平均粒径 $\pm 50 \mu$ 以内に90重量%）であり、イオン交換容量が3.9ミリ当量/g乾燥樹脂である4級アンモニウム塩型陰イオン交換樹脂粒子（ダウケミカル社製品名：ダウエックスマラソンA）を乾燥後、それぞれ25/22.5/52.5（乾燥状態での重量比）で混合した。

30

【0033】

また、上記混合物のカチオン交換樹脂粒子とアニオン交換樹脂粒子のイオン交換容量の比は50/50で、各イオン交換樹脂粒子の個数の比率は、ダウエックスマラソンC600/ダイヤイオンUBK550/ダウエックスマラソンA = 4/83/13であった。この混合物の10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の水中の比抵抗の値をセルに入れて測定したところ、電流密度0.005 A/ cm^2 のとき440 $\Omega \cdot \text{cm}$ であった。このとき、イオン交換樹脂粒子の充填率は63容量%であった。

40

【0034】

陽極と陰極の間に陽イオン交換膜（旭硝子社製品名：セレミオンCMT）と陰イオン交換膜（旭硝子社製品名：セレミオンAMP）とを交互に配列して、陽極側が陰イオン交換膜で区画され陰極側が陽イオン交換膜で区画された脱塩室と、陽極側が陽イオン交換膜で区画され陰極側が陰イオン交換膜で区画された濃縮室を交互に5対配置した。上記膜の有効面積は500 cm^2 であった。前記イオン交換樹脂粒子の混合物を幅0.8 cmの上記脱塩室に組み込み、原水として電導度5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の水を用い、ユニットセルあたり4 Vの電圧を印加して脱塩を行ったところ、電導度0.07 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の脱イオン水が安定して得られた。

【0035】

50

〔例 2〕

例 1 と同様のイオン交換樹脂粒子の混合物に、該重合物の全重量に対して線状低密度ポリエチレン（ダウケミカル社製品名：アフィニティ S M - 1 3 0 0）を 3 重量 % 混合し、1 2 0 ~ 1 3 0 で混練した。得られた混練物を平板プレスで 1 3 0 で熱成形し、厚さ 6 mm の多孔質シート状物を得た。この多孔質シート状物の水透過性は圧力 0.35 kg/cm^2 において $130 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 、連続した空隙の空隙率は 2 0 容量 % であった。また、 $10 \mu\text{S/cm}$ の水中の比抵抗の値をセルに入れて測定したところ、電流密度 0.005 A/cm^2 のとき $250 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。このとき、多孔質シート状イオン交換樹脂粒子の充填率は 7 3 容量 % であった。

【0036】

10

この多孔質シート状イオン交換体を、例 1 と同様の電気透析装置の脱塩室に組んで水処理試験を行った。原水として電導度 $5 \mu\text{S/cm}$ の水を用い、ユニットセルあたり 4 V の電圧を印加して脱塩を行ったところ、電導度 $0.07 \mu\text{S/cm}$ の脱イオン水が安定して得られた。

【0037】

〔例 3〕

粒径が $300 \sim 1180 \mu\text{m}$ であり、イオン交換容量が 4.5 ミリ当量 / g 乾燥樹脂であるスルホン酸型陽イオン交換樹脂粒子（三菱化学社製品名：ダイヤイオン S K - 1 B）、及び粒径が $300 \sim 1180 \mu\text{m}$ であり、イオン交換容量が 3.5 ミリ当量 / g 乾燥樹脂である 4 級アンモニウム塩型陰イオン交換樹脂粒子（三菱化学社製品名：ダイヤイオン S A - 1 0 A）を乾燥後、陽イオン交換樹脂粒子 / 陰イオン交換樹脂粒子 = 4 4 / 5 6（乾燥状態での重量比）で混合し、イオン交換容量比が 5 0 / 5 0 の混合物とした。上記混合物の $10 \mu\text{S/cm}$ の水中の比抵抗の値をセルに入れて測定したところ、電流密度 0.005 A/cm^2 のとき $680 \Omega \cdot \text{cm}$ で高い値であった。このとき、イオン交換樹脂粒子の充填率は 5 8 容量 % であった。

20

【0038】

このイオン交換樹脂粒子の混合物を例 1 と同様の電気透析装置の脱塩室に組んで水処理試験を行った。原水として電導度 $5 \mu\text{S/cm}$ の水を用い、ユニットセルあたり 4 V の電圧を印加して脱塩を行ったところ、電導度 $0.15 \mu\text{S/cm}$ の脱イオン水が得られた。

【0039】

30

【発明の効果】

本発明の脱イオン水製造装置により、長期間安定して高純度の脱イオン水を連続的に製造できる。

フロントページの続き

(72)発明者 マーク フィリップ フューネルガード
カナダ国オンタリオ州 グエルフ ローヤルロード29グレッグ ウォーター コンディショニン
グ インコーポレイティド内

審査官 田口 昌浩

(56)参考文献 特開平03-207487(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C02F 1/469

B01D 61/48

B01J 47/02

B01J 47/12