

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B01D 61/44 (2006.01)

C02F 1/469 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510056561.4

[45] 授权公告日 2009 年 11 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 100556513C

[22] 申请日 2005.2.22

[21] 申请号 200510056561.4

[30] 优先权

[32] 2004.2.23 [33] US [31] 10/784404

[73] 专利权人 卡夫食品集团公司

地址 美国伊利诺伊州

[72] 发明人 C·P·克劳利 J·P·罗

[56] 参考文献

CN1201710A 1998.12.16

US5814498A 1998.9.29

JP2001286868A 2001.10.16

US4936962A 1990.6.26

审查员 苗小郁

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 段晓玲

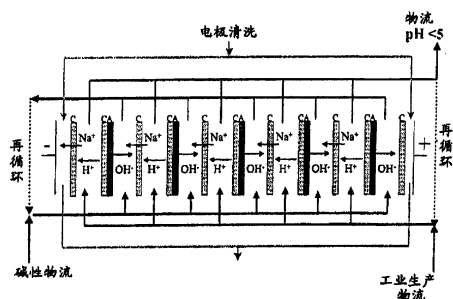
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 5 页

[54] 发明名称

电渗析组合物以及使用电渗析处理水溶液的方法

[57] 摘要

一种电渗析系统用于生产改变了 pH 而无令人厌恶的气味和味道的电渗析组合物。水溶液与膜电渗析系统接触且应用有效量的电势从而使水溶液的 pH 至少改变约 2.0, 并提供总阳离子或阴离子浓度约为 1.0N 或更低的电渗析组合物, 且单个阳离子或阴离子浓度约 0.6N 或更低, 且游离氯含量约 2ppm 或更低。



1. 一种电渗析的方法，包括：

使总阴离子或阳离子浓度为 1.8N 或更低的水溶液与一种膜电渗析系统接触，该膜电渗析系统包括至少一个位于多层阳离子或多层阴离子膜之间的双极膜、阴极和阳极，此时所有膜置于阴极和阳极之间；

应用跨越阳极和阴极的电势一段时间，以有效地使该水溶液的 pH 至少改变 2.0 并提供电渗析组合物，该组合物的总阴离子或总阳离子浓度为 1.0N 或更低，单个阳离子或阴离子浓度为 0.6N 或更低，以及游离氯含量为 2 ppm 或更低。

2. 权利要求 1 的方法，其中膜电渗析系统包括两个阳离子膜之间的双极膜。

3. 权利要求 2 的方法，其中电渗析组合物的总阳离子浓度为 0.5 N 或更低，单个阳离子浓度为 0.3N 或更低，以及 pH 为 5.0 或更低。

4. 权利要求 3 的方法，其中电渗析组合物总阳离子浓度低于 0.1N 且单个阳离子浓度低于 0.04N。

5. 权利要求 1 的方法，其中膜电渗析系统包括两个阴离子膜之间的双极膜。

6. 权利要求 5 的方法，其中电渗析组合物的总阴离子浓度为 0.5N 或更低，单个阴离子浓度为 0.3N 或更低，以及 pH 为 8.0 或更高。

7. 权利要求 6 的方法，其中电渗析组合物总阴离子浓度为 0.1N 或更低且单个阴离子浓度为 0.04N 或更低。

8. 权利要求 1 的方法，其中跨越阳极和阴极提供的电势为每隔室 0.1 至 10 伏。

9. 适于人消费的电渗析组合物，该组合物包括总阳离子浓度为 1.0N 或更低，单个阳离子浓度为 0.6N 或更低，游离氯的含量为 1 ppm 或更低，以及 pH 为 5.0 或更低。

10. 权利要求 9 的电渗析组合物，其中总阳离子浓度为 0.5N 或更低，单个阳离子浓度为 0.3N 或更低。

11. 权利要求 10 的电渗析组合物，其中总阳离子浓度为 0.1N 或更低，单个阳离子浓度为 0.04N 或更低。

12. 适于人消费的电渗析组合物，该组合物包括总阴离子浓度为 1.0N 或更低，单个阴离子浓度为 0.6N 或更低，游离氯的含量为 1 ppm 或更低，以及 pH 为 8.0 或更高。

13. 权利要求 12 的电渗析组合物, 其中总阴离子浓度为 0.5N 或更低, 单个阴离子浓度为 0.3N 或更低。

14. 权利要求 13 的电渗析组合物, 其中总阴离子浓度为 0.1N 或更低, 单个阴离子浓度为 0.04N 或更低。

15. 通过如下方法制备适于人消费的电渗析组合物:

使总阴离子或阳离子浓度为 1.8N 或更低的水溶液与一种膜电渗析系统接触, 该膜电渗析系统包括至少一个位于多层阳离子或多层阴离子膜之间的双极膜, 所有膜置于阴极和阳极之间;

应用跨越阳极和阴极的电势一段时间, 以有效地使该水溶液的 pH 至少改变 2.0 并提供电渗析组合物, 该组合物的总阴离子或总阳离子浓度为 1.0N 或更低, 单个阳离子或阴离子浓度为 0.6N 或更低, 以及游离氯含量为 1 ppm 或更低。

16. 权利要求 15 的电渗析组合物, 其中膜电渗析系统包括一个位于两个阳离子膜之间的双极膜。

17. 权利要求 16 的电渗析组合物, 其中应用跨越阳极和阴极的电势一段时间以有效地提供电渗析组合物, 该组合物的总阳离子浓度为 0.5N 或更低, 单个阳离子浓度为 0.3N 或更低。

18. 权利要求 17 的电渗析组合物, 其中电渗析组合物总阳离子浓度为 0.1N 或更低且单个阳离子浓度为 0.04N 或更低。

19. 权利要求 15 的电渗析组合物, 其中膜电渗析系统包括一个位于两个阴离子膜之间的双极膜。

20. 权利要求 19 的电渗析组合物, 其中应用跨越阳极和阴极的电势一段时间, 以有效地提供电渗析溶液, 该溶液的总阴离子浓度为 0.5N 或更低, 单个阴离子浓度为 0.3N 或更低, 以及 pH 为 8.0 或更高。

21. 权利要求 20 的电渗析组合物, 其中电渗析组合物的总阴离子浓度为 0.1N 或更低且单个阴离子浓度为 0.04N 或更低。

22. 权利要求 15 的电渗析组合物, 其中跨越阳极和阴极提供的电势为每隔壁 0.1 至 10 伏。

电渗析组合物以及使用电渗析处理水溶液的方法

本发明涉及使用电渗析处理水溶液从而提供电渗析组合物的方法。更具体地,水溶液与膜电渗析系统接触,有效地提供理想的感观性质、提高或降低了 pH 和/或减少了阴离子和/或阳离子浓度的电渗析组合物。该电渗析系统在外加的中等电场影响下利用半透的、离子选择性膜的组合物以提供电渗析组合物。

发明背景

食品加工通常需要 pH 调节以获得所需的产品稳定性并用于进一步的加工。在食品中直接加入酸(如 HCl)和碱(如 NaOH)用以调节 pH,包括水,可能不为现行的食品法规所允许,至少不能为某些食品所使用。直接加入食品酸化剂(如乳酸)或碱(如磷酸钠),难免导致这样的酸化或碱化食品的味道显著(通常是负面的)改变。随后的中和可导致不需要的沉淀,这损坏食品的感观性质并使其其它的加工更加困难。

向食品中加入酸或碱的一个可供选择的方法是使用通过电解和/或电渗析生成的组合物。电渗析(ED)用于从一种水溶液向另一种水溶液分离溶解的盐或其它杂质。导致这些溶解的盐或其它杂质分离的原因是在建立于阴极(负电势电极)和阳极(正电势电极)之间外加的直流场的影响下,离子转移穿过半透的、离子选择性膜。该膜对单价或多价离子具有选择性,这取决于是否需要分离单价或多价的阳离子和/或阴离子。该分离过程导致盐或杂质的浓缩液(被称为浓缩液或盐水)和盐或杂质的消耗流(被称为稀释液)。浓缩液和稀释液流入电渗析仪器的溶液室中,其安置在阳极和阴极之间并被可更换的阳离子和阴离子选择性膜分隔。与阳电极和阴极相邻的最外室,具有流动于其间的再循环电极清洗液,以维持阴极和阳电极的清洁。附图 1 中举例说明了一类电渗析仪器的示意图。

附图 1 中所示的电渗析仪器 20 具有一系列可更换的阳离子半透的、离子选择性膜 C 和阴离子半透的、离子选择性膜 A,安置在正直流电电势阳极 22 和负直流电电势阴极 24 之间。阳离子选择性膜 C 和阴离子选择性膜 A 之间形成分隔室。如附图 1 所示,浓缩液和稀释液分别如箭头 26 和 28 所示流过相邻室,从而由离子选择性膜分离浓缩液和稀释液。稀释液可包含盐(如氯化钠(NaCl))

或杂质（如酸性氯化镁（ MgCl_2 ）溶液中的氯化钠（ NaCl ）或者氯化钠（ NaCl ）和氯化钾（ KCl ）溶液中的氯化钙（ CaCl_2 ）和氯化镁（ MgCl_2 ））。由于穿过单个室的电势和分离单个室的阳离子和阴离子选择性膜，阳离子（如氢离子（ H^+ ）、钠离子（ Na^+ ）、镁离子（ Mg^{2+} ）、钙离子（ Ca^{2+} ）和钾离子（ K^+ ））和阴离子（如氯离子（ Cl^- ））以及水（水化膜和渗透）趋向于从稀释液转移至浓缩液。一旦浓缩液含有这些阳离子和阴离子，就进行回收并用于商业目的。此外，纯化的或盐-消耗的稀释液也可能具有增加的商业价值。

由于电极处潜在的电化学反应而引发的影响（例如气味）经由选择性膜从工艺物流分离得到的清洗液的处理而最小化。如附图1示意图进一步所示，电极清洗液在与阳极22相邻的最外室30和与阴极24相邻的最外室32中循环。与阴极相接触的水溶液将产生氢气。相似地，与阳极相接触的水溶液将产生氧气。结果，循环通过室32的电极清洗液中的pH水平增加，同时循环通过室30的电极清洗液中的pH水平降低。因为流经室30和32后电极清洗液相混合，电渗析仪器20中所用的电极清洗液pH水平的增加和降低趋向于平衡。由于电渗析单元中存在分离单个室的膜，电极清洗液中的氢气和氧气总是保持分离。

许多当前的ED系统的缺陷在于它们无法处理适当的水溶液以提供具有可接受pH水平和感观性质的ED组合物。此外，工艺物流和电极的直接接触（如在电解时）导致受电化学反应产物的污染。

发明简介

本发明涉及生产具有能改变pH但无令人厌恶的气味和味道的电渗析组合物的电渗析（ED）方法。大多数情况下，电渗析组合物适于直接消费（除了极端的pH如低于2.0）或可作为食品成分用于食品中。该ED方法使用的仪器包括建立于阴极（负电势电极）和阳极（正电势电极）间的外加的中等电场的影响下的半透的、离子选择性膜。该膜和电场可有效地从添加的水溶液中分离溶解的离子而不降低所得电渗析组合物的感观性质。

该ED方法可有效地提高或降低水溶液的pH，且无需加入碱或酸进行pH调节。因为不加入酸和碱，也就不形成不需要的沉淀和盐；因此，就无需从所得产物中除去沉淀或盐。而且，没有通过加入酸或碱而向电渗析组合物中引入令人厌恶的气味和味道。因此，所得电渗析组合物适于许多与食品相关的应用，包括但不限于，直接消费和用于加工的食品中。

所处理的水溶液的类型、ED仪器的设计及其运行参数，可有效地用于提

供电渗析组合物，其为中等的酸或碱但不包括或基本上不含令人厌恶的化合物，如游离氯、次氯酸、氯酸盐和/或臭氧。该 ED 方法包括使用膜电渗析系统接触总阴离子或阳离子浓度低于约 1.8N 的水溶液。该膜系统包括位于多层阳离子或阴离子膜之间的双极膜。当水溶液的 pH 预期增加时，该双极膜优选置于阴离子膜之间；当水溶液的 pH 预期降低时，该双极膜优选置于阳离子膜之间。膜均置于阴极和阳极之间。

可经膜电渗析处理的水溶液包括总阴离子或阳离子浓度为约 1.8N 或更低，优选约 1.0N 或更低。所处理的水溶液应基本上不含微生物和有害杂质。

在本发明的一个方面中，应用跨越阳极和阴极的电势一段时间以有效地提供电渗析溶液，该溶液具有降低的 pH 且总阳离子浓度约为 1.0N 或更低，优选约 0.5N 或更低，最优选约 0.1N 或更低，总阳离子浓度约为 0.5N 或更低，优选约 0.3N 或更低，单个阳离子的浓度约为 0.6N 或更低，优选约 0.3N 或更低，最优选约 0.04N 或更低，以及有效氯或游离氯的含量约为 2 ppm 或更低，优选约 1.0 ppm 或更低。该电渗析组合物的 pH 为 5.0 或更低，优选 pH 约为 1 至约 5。

在本发明的另一个方面中，应用跨越阳极和阴极的电势一段时间以有效地提供电渗析溶液，该溶液具有增加的 pH 且总阴离子浓度约为 1.0N 或更低，优选约 0.5N 或更低，最优选约 0.1N 或更低，单个阴离子的浓度约为 0.6N 或更低，优选约 0.3N 或更低，最优选约 0.04N 或更低，以及游离氯含量约为 2 ppm 或更低，优选约 1.0 ppm 或更低。该电渗析组合物的 pH 为 8.0 或更高，优选 pH 约为 9 至约 13。

在另一方面中，适于人消费的电渗析组合物的制备方法包括使总阴离子或阳离子浓度低于约 1.8N 的水溶液与一种膜电渗析系统接触。该膜系统包括至少一个位于多层阳离子膜或多层阴离子膜之间的双极膜。所有的膜均置于阴极和阳极之间。应用跨越阳极和阴极的电势一段时间，以有效地提供电渗析组合物，该组合物的总阴离子或总阳离子浓度低于 1.0N，单个阳离子或阴离子浓度低于约 0.6N，以及游离氯含量低于 1 ppm。

附图简介

附图 1 是本发明现有技术的结构图。

附图 2 是降低 pH 的膜电渗析系统的一个例子。

附图 3 是增加 pH 的膜电渗析系统的一个例子。

附图 4 是降低 pH 的膜电渗析系统的另一个例子。

附图5是增加pH的膜电渗析系统的另一个例子。

发明详述

本发明的ED方法可有效地提供适于人消费的ED组合物。这里所用“适于人消费”意指不含有害的或未经许可的化学制品以及令人厌恶的气味或味道。

该ED方法可有效地用于提供ED组合物，其中不需要的化合物的水平已降低至无法尝出的程度。例如，该ED组合物含有低于约2 ppm有效氯或游离氯，优选低于约1 ppm，以及不可检测水平的次氯酸、氯酸盐和臭氧。

水溶液 可使用ED方法处理的原料水溶液包括任何富含矿物或离子的水溶液，其来自未污染且未过度氯化（例如游离氯高于约2 ppm）的天然水源如泉水、井水、市政供水和/或人工的富集离子水。用于ED处理的添加的水溶液的总阳离子或总阴离子浓度约为0.0001N至约1.8N，其有效地提供约0.1至约200 mS/cm的起始传导率。这里所用的“总阳离子浓度”或“单个阳离子浓度”意指除氢离子外任何阳离子（如 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ）的浓度。“总阴离子浓度”或“单个阴离子浓度”意指除氢氧根离子外任何阴离子（如 Cl^- 、 F^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} ）的浓度。可使用本领域已知技术测定离子浓度，如对所选定的阳离子使用诱导偶合等离子原子发射光谱法，对所选定的阴离子使用离子色谱法。

在一个重要的方面中，使用ED处理的添加的水溶液的总阳离子或总阴离子浓度可约为0.002N至约1.0N，其有效地提供约0.1至约30 mS/cm的起始传导率。例如，使用ED处理的该水溶液可以包括至少如下之一：

<u>阳离子：</u>	<u>浓度 (N)</u>
钙离子	0-0.2
镁离子	0-0.002
钾离子	0-0.01
钠离子	0-1.7
<u>阴离子：</u>	
碳酸氢根	0-0.07
氯离子	0-1.7
硫酸根	0-0.01

还可包括其它无毒可食用的离子。

膜电渗析 如附图2和2所示，膜电渗析可使用双极膜和阴离子膜或阳离子膜进行。该膜置于阴极和阳极之间并施加电场。该膜形成分离的室且可分别收集流经那些室的物质。包含离子选择性膜的电渗析仪器的一个例子是EUR6（购自Eurodia Industrie, Wissous, France）。适宜的膜可购自Tokuyama（日本）。

双极膜包括连接在一起的阳离子膜和阴离子膜。

根据一方面，水溶液与离子选择性膜接触。水溶液可在批量模式、半连续模式或连续地在离子选择性膜上流动水溶液的模式中进行处理。当使用批量、半连续模式或连续处理时，应用跨越阳极和阴极的电势一段时间以有效地提供具有所需 pH 和离子浓度的电渗析溶液。在批量模式中的处理时间和半连续模式或连续模式中的流速是所用的离子选择性膜的数量和外加的电势的函数。因此，可检测并进一步处理所得的 ED 溶液直至得到所需的 pH 和离子浓度。一般地，跨越阳极和阴极提供每隔间约 0.1 至约 10 伏的电势。

如附图 2 所示，通过与水溶液接触至少一层、优选包括在双极膜两边均为阳离子膜的多层双极膜，可将水溶液的 pH 调节到约 0 至约 7 的 pH 范围。收集从室移至双极膜左侧的物质以备后用。从室移至双极膜右侧的物质可再循环重新穿过膜，或循环至第二膜电渗析足够多次，直至水溶液的 pH 约为 0 至约 7，优选约 1 至约 5。从室移至双极膜左侧的物质可再循环重新穿过膜。从相邻室移至阳极和阴极的物质再循环重新穿过膜。

如附图 3 所示，将水溶液接触至少一层、优选包括双极膜两边均为阴离子膜的多层双极膜，将水溶液的 pH 调节到约 8 至约 14 的范围。收集从室移至双极膜右侧的物质以备后用。从室移至双极膜左侧的物质可再循环重新穿过膜或循环至第二膜电渗析足够多次直至水溶液的 pH 约为 8 至约 14，优选约 9 至约 12。从室移至双极膜右侧的物质可再循环重新穿过膜。从相邻室移至阳极和阴极的物质再循环重新穿过膜。

除了附图 2 和 3 所示的膜构造，膜还可构造为如附图 3 和 4 所示的那样。

电渗析组合物。 使用膜电渗析处理后，pH 改变的电渗析组合物的总阳离子或阴离子浓度低于约 1.0N，单个离子浓度低于约 0.6N 以及游离氯含量低于 2 ppm。在一个优选的实施方案中，该电渗析组合物的总阳离子或阴离子浓度低于约 0.5N，单个阳离子和阴离子浓度低于约 0.3N 以及游离氯含量低于 1 ppm。例如，电渗析组合物可包含至少如下物质。其它无毒可食用的离子也可存在，主要受单个离子的味道影响的限制。

浓度 (N)

阳离子:

钙离子	0-0.1
镁离子	0-0.001

钾离子 0-0.005

钠离子 0-0.9

阴离子:

碳酸氢根 0-0.04

氯离子 0-0.9

硫酸根 0-0.005

使用膜电渗析处理后, 电渗析组合物的 pH 在约 0 至约 14 之间; 对于 ED 后的酸性组合物, 优选约 1 至约 5, 对于 ED 后的碱性组合物, 优选约 9 至约 12。所处理的溶液的游离氯含量低于 1 ppm 且无令人厌恶的味道和/或气味。

以下的实施例举例说明了实施本发明的方法, 并应理解为是例示性的而非对附加的权利要求所定义的本发明范围的限制。

实施例

实施例 1

使用如附图 2 所述装备有阳离子单极-双极-阳离子单极膜构造的 ED 制备酸性含水 ED 组合物。使用 6.1 V/隔室、1000 A/m² 电势处理 8 L ED 前溶液 (如下所述) 67 分钟直至 pH 达到 1.7。添加的 (ED 前) 水溶液和处理过的 (ED 后) 水溶液的离子性质列于下表。

离子浓度 (mM)

<u>ED 前</u>	<u>ED 后</u>	
钙离子	11.97	0.50
镁离子	0.30	<0.01
钾离子	6.93	2.42
钠离子	17.75	0.47
氯离子	17.54	17.54
硫酸根	9.37	9.37
总阳离子	36.95	3.39

ED 前的水的 pH 为 7.79 而 ED 后的水的 pH 为 1.67。该处理过酸性水溶液没有令人厌恶的气味。当使用去离子水稀释至 pH 3.25 时, 所得混合物实际是无味的。

实施例 2

使用如附图 3 所述装备有阴离子单极-双极-阴离子单极膜构造的 ED 制备碱性含水 ED 组合物。使用 6.1 V/隔室 250 A/m² 电势处理 8 L ED 前溶液 (如所下述) 150 分钟直至 pH 达到 10.9。添加的 (ED 前) 水溶液和处理过的 (ED 后)

水溶液的离子性质列于下表。

离子浓度 (mM)

<u>ED 前</u>	<u>ED 后</u>	
钙离子	11.60	11.60
镁离子	4.77	4.77
钾离子	0.05	0.05
钠离子	1.91	1.91
氯离子	1.86	1.78
硫酸根	11.24	11.24
总阳离子	16.76	16.68

ED 前的水的 pH 为 5.37 而 ED 后的水的 pH 为 10.90。

该处理过酸性水溶液没有令人厌恶的气味。

实施例 3

使用如附图 2 所述装备有阳离子单极-双极-阳离子单极膜构造的 ED 制备酸性含水 ED 组合物。使用 6.1 V/隔室、1000 A/m² 电势处理 8 L ED 前溶液（如所下述）90 分钟直至 pH 达到 1.1。添加的（ED 前）水溶液和处理过的（ED 后）水溶液的离子性质列于下表。

离子浓度 (mM)

<u>ED 前</u>	<u>ED 后</u>	
钙离子	1.92	0.02
镁离子	0.95	0.02
钾离子	0.05	0.01
钠离子	114	37.3
氯离子	114	114
硫酸根	1.21	1.21
总阳离子	307	37.35

ED 前的水的 pH 为 7.88 而 ED 后的水的 pH 为 1.1。

该处理过酸性水溶液没有令人厌恶的气味。

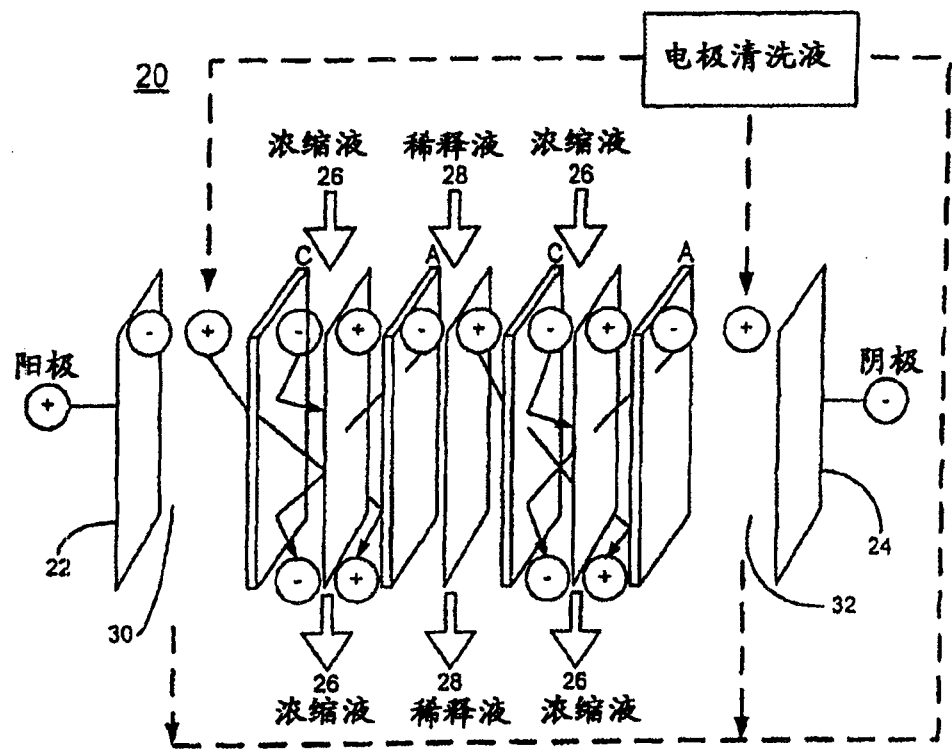


图 1
(现有技术)

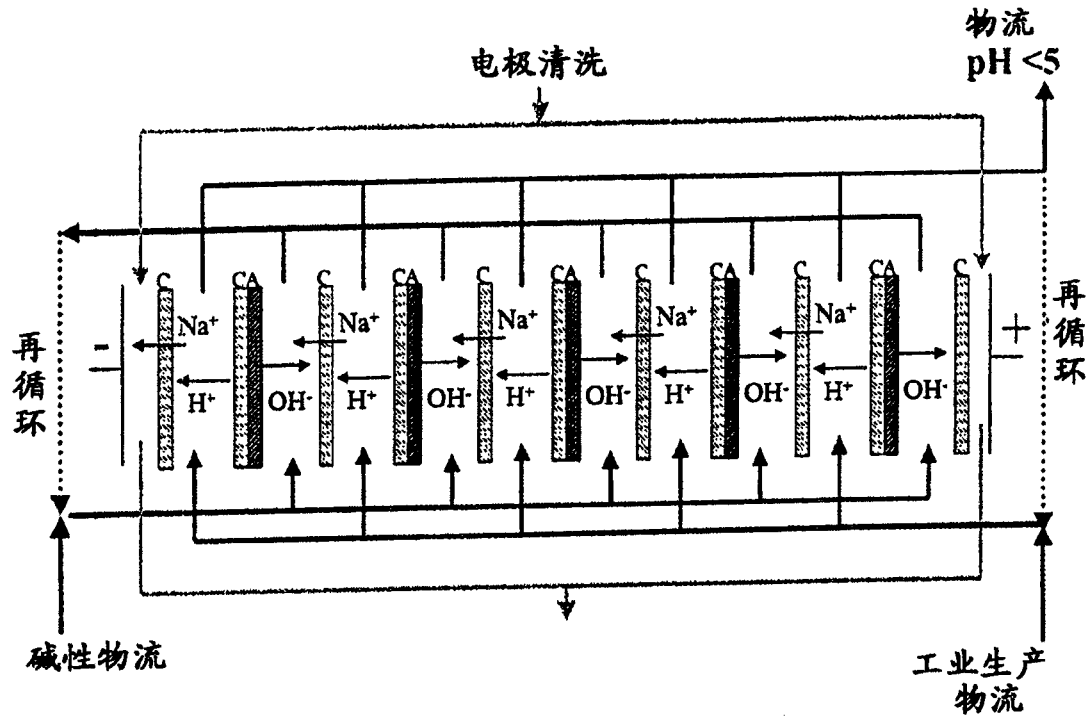


图 2

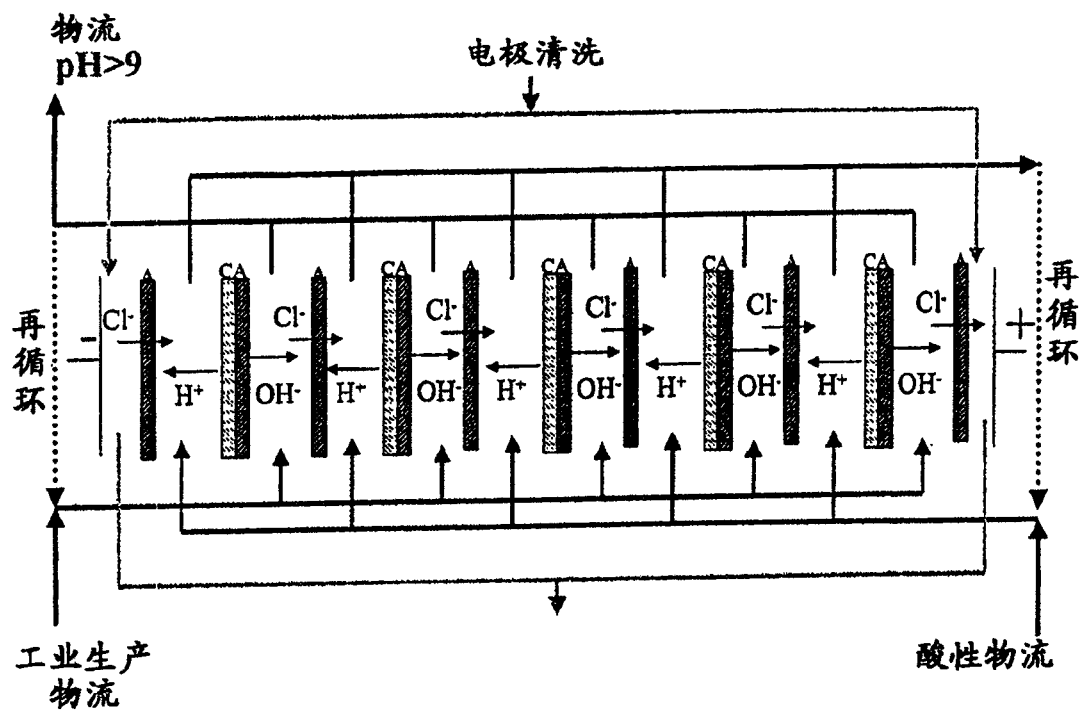


图 3

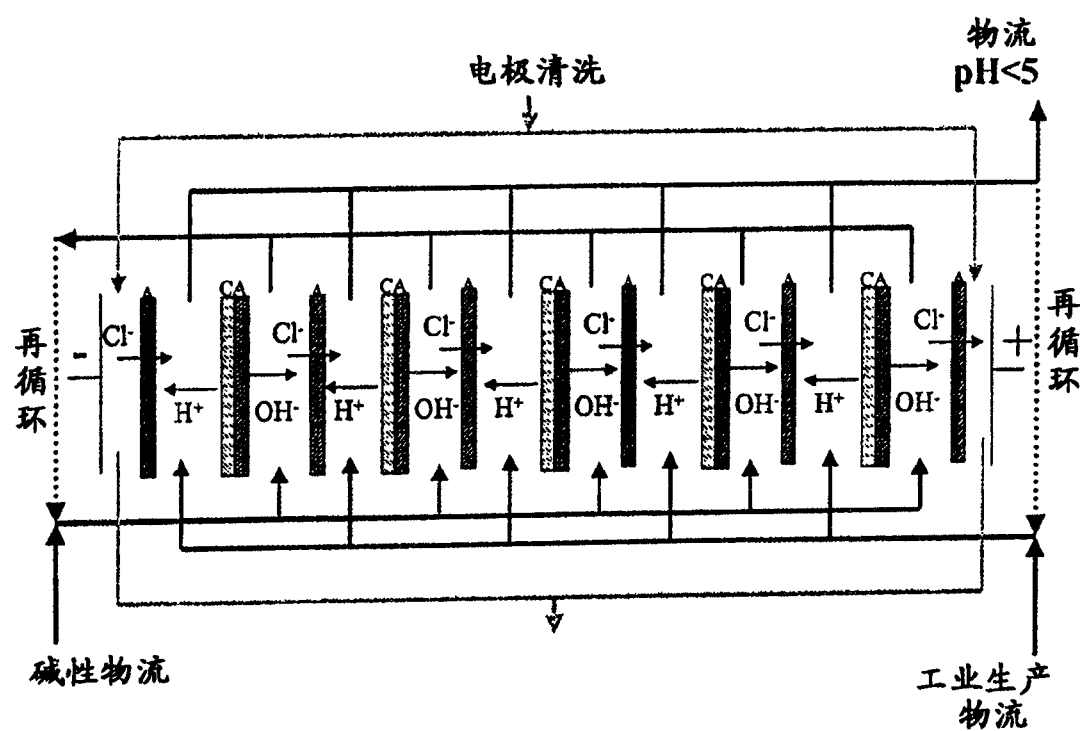


图 4

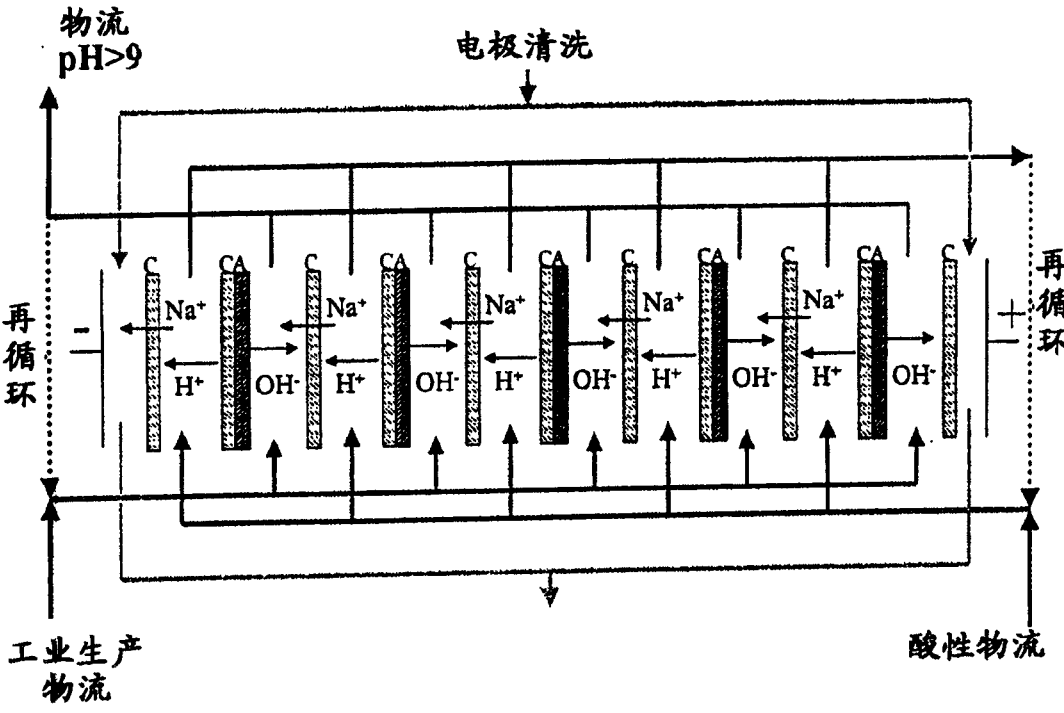


图 5