

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4805455号
(P4805455)

(45) 発行日 平成23年11月2日(2011.11.2)

(24) 登録日 平成23年8月19日(2011.8.19)

(51) Int.Cl.		F I			
CO2F	1/469	(2006.01)	CO2F	1/46	103
BO1D	61/52	(2006.01)	BO1D	61/52	500
BO1D	61/54	(2006.01)	BO1D	61/54	500

請求項の数 14 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2000-577118 (P2000-577118)	(73) 特許権者	506400214
(86) (22) 出願日	平成11年9月24日 (1999.9.24)		ジーイー ウォーター アンド プロセス
(65) 公表番号	特表2002-527238 (P2002-527238A)		テクノロジーズ カナダ
(43) 公表日	平成14年8月27日 (2002.8.27)		カナダ L5N 5P9 オンタリオ州
(86) 国際出願番号	PCT/CA1999/000882		ミシソーガ メドーヴェールプールバード
(87) 国際公開番号	W02000/023382		2300
(87) 国際公開日	平成12年4月27日 (2000.4.27)	(74) 代理人	100137545
審査請求日	平成18年9月25日 (2006.9.25)		弁理士 荒川 聡志
(31) 優先権主張番号	09/174,248	(74) 代理人	100105588
(32) 優先日	平成10年10月16日 (1998.10.16)		弁理士 小倉 博
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100129779
前置審査			弁理士 黒川 俊久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気脱イオンユニットにおけるスケール発生を防ぐ方法および装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ユニット(10)の一方の末端にアノード(24)と共にアノード室(20)を有し、ユニット(10)の反対側の末端にカソード(26)と共にカソード室(22)を有し、前記アノード室(20)とカソード室(22)の間に濃縮室(18)と交互に配置されイオン交換材が設けられた複数の希釈室(32)を有し、前記希釈室(32)及び濃縮室(18)の各々がアニオン交換膜(30)及びカチオン交換膜(28)により画定されている、水を脱イオンするための電気脱イオンユニット(10)において、スケールが生じるのを阻止する方法であって、当該方法が、

脱イオンすべき供給水を前記希釈室(32)の中を通して精製水流を作るステップと、
前記供給水からイオンを受け取るための水又は水溶液を、スケール発生金属カチオンを取り除く単位操作に通すステップと、

前記供給水からイオンを受け取るための前記水又は水溶液を前記供給水の向きと反対の向きに前記濃縮室(18)の少なくとも一つの中に通すステップと、

水又は水溶液を前記アノード室(20)及びカソード室(22)の中に通すステップと、

前記アノード(24)と前記カソード(26)の間に電圧を印加して、前記供給水の中のイオンを前記濃縮室(18)の中の前記水又は水溶液に移行させるステップと

を含んでおり、前記濃縮室(18)の少なくとも一つが、さらに、当該濃縮室(18)を流れの方向に沿って第一の隔室(119a)と第二の隔室(119b)とに分割するため

10

20

の多孔質の隔壁又はイオン透過膜(120)を備えてなり、前記第一の隔室(119a)は、前記アニオン交換膜(30)及び前記多孔質隔壁又はイオン透過膜(120)により画定され、前記第二の隔室は、前記カチオン交換膜(28)及び前記多孔質隔壁又はイオン透過膜(120)により画定され、前記第一の隔室(119a)内の液と前記第二の隔室(119b)内の液との流体混合が生じないようになっており、イオンは、前記多孔質隔壁又はイオン透過膜(120)を通して、前記第一の隔室(119a)と第二の隔室(119b)の間を移行することができるように構成されていることを特徴とする方法。

【請求項2】

請求項1に記載の方法において、前記供給水からイオンを受け取るための前記水又は水溶液が、前記供給水の向きと反対の向きに前記濃縮室(18)のそれぞれの中に通されることを特徴とする方法。

10

【請求項3】

請求項1に記載の方法において、前記供給水からイオンを受け取るための前記水又は水溶液が、再循環されないことを特徴とする方法。

【請求項4】

請求項2に記載の方法において、前記供給水からイオンを受け取るための前記水又は水溶液が、前記濃縮室(18)に導かれる前に、炭酸カルシウムとして5ppm未満のスケール発生金属イオン濃度を有することを特徴とする方法。

【請求項5】

請求項4に記載の方法において、前記スケール発生金属カチオン濃度が、炭酸カルシウムとして1ppm未満であることを特徴とする方法。

20

【請求項6】

請求項5に記載の方法において、前記スケール発生金属カチオンが、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Fe^{3+} 及び Al^{3+} からなる群から選択されることを特徴とする方法。

【請求項7】

請求項1に記載の方法において、前記単位操作が水軟化ユニット(80)での処理であることを特徴とする方法。

【請求項8】

請求項1に記載の方法において、前記単位操作が逆浸透ユニット(62)での処理であり、前記供給水からイオンを受け取るための前記水又は水溶液が、前記逆浸透ユニット(62)の透析流からの流出分により供給されることを特徴とする方法。

30

【請求項9】

請求項1に記載の方法において、前記供給水からイオンを受け取るための前記水又は水溶液が、前記精製水流からの流出分により供給されることを特徴とする方法。

【請求項10】

請求項8又は請求項9に記載の方法であって、さらに、前記供給水からイオンを受け取るための水又は水溶液に、前記濃縮室(18)の中に通す前に、食塩水を注入するステップを含んでなることを特徴とする方法。

【請求項11】

請求項1に記載の方法において、前記多孔質隔壁が、ポリオレフィン材料で出来たメッシュ又は孔空けシートで構成されていることを特徴とする方法。

40

【請求項12】

請求項1に記載の方法において、前記イオン透過膜が選択透過性であることを特徴とする方法。

【請求項13】

請求項1に記載の方法において、前記イオン透過膜が非選択透過性であることを特徴とする方法。

【請求項14】

請求項13に記載の方法において、前記非選択透過性膜が透析膜であることを特徴とする方法。

50

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、水処理に利用する電気脱イオンシステムまたは逆浸透/電気脱イオン連結システムにおいて、スケールの発生を阻止する方法と装置に関し、より詳しくは、スケール発生金属カチオンが析出することおよびその結果対応のアニオン交換膜の濃縮室側にスケールが発生することを阻止するために、電気脱イオンシステムの内部における液流条件を操作する方法と装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

液体の精製は、多くの産業界で大きな関心を集めている。特に、純水は、半導体チップの製造工程、発電所、石油化学産業などの多数の工業用途、およびその他多くの用途に使用されている。

【0003】

イオン交換樹脂、逆浸透濾過および電気透析の技法は、液体中のイオン濃度を減らすのに利用されてきている。

【0004】

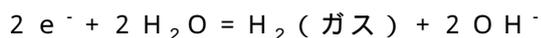
最近、電気脱イオン装置が、液体中のイオン濃度を減らすのにより頻繁に使用されてきている。用語「電気脱イオン」は、液体を精製するためにイオン交換樹脂、イオン交換膜および電気を組み合わせた、液体精製の装置および方法を全般的に意味する。電気脱イオンのモジュールは、カチオン透過性膜とアニオン透過性膜が交互に配置され、それらの間に室を画定している。一つおきの室内にイオン交換樹脂のビーズが入っている。それらの室は、希釈室として知られている。一般にはイオン交換樹脂が入っていない方の室は、濃縮室として知られている。電流を通すことによって、イオンは、希釈室から、イオン交換ビーズとイオン透過膜を通して濃縮室へ移行する。濃縮室を通して流れる液体は、廃棄されまたは一部再循環され、希釈室を通して流れる精製液体は、脱塩液体生成物として回収される。

【0005】

電気脱イオン装置のスケール発生は、膜の効率を低下させかつ電極の表面を汚すので、特に問題である。スケール発生は、電気脱イオン装置の局部的領域、特に典型的にpHが高い領域に起こることが分かっている。そのような領域としては、アニオン交換膜の濃縮室側の表面上の領域があり、ヒドロキシルイオンの流束が希釈室内での再生水分離プロセス (regenerative water splitting process) から生成するためである。高いpHの局部的領域は、典型的にカソードの表面にも存在するが、それは下記のカソード電極反応によって水素ガスが放出されかつヒドロキシルイオンが付随して生成するからである。

【0006】

【化1】



【0007】

これらのpHが高い局部的領域は、その電気脱イオン装置の性能に対して有害なスケールが生成する条件を提供する。一般に、これらのスケールは、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} などの多価金属カチオンが存在するところで生成し、それは、これらカチオンが、局部的にpHが高い条件下で、水酸イオン、酸素イオン、硫酸イオン、磷酸イオンが存在すると水酸化物、酸化物、硫酸塩、磷酸塩として沈殿し、炭酸イオン、炭酸水素イオンまたは二酸化炭素が存在すると炭酸塩として沈殿し、フッ化物イオンが存在するとスピネル類などの混合酸化物、混合した炭酸塩およびフッ化物として沈殿するからである。これら化合物の生成物の溶解度が低いため、および局部的にpHが高いため、濃縮流 (concentrate streams) 中にこれら金属カチオンと対立アニオンの痕跡量でさえも望ましくない沈殿を起こすのに十分である。

【0008】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】

スケール生成を防ぐ従来技術の方法は、典型的には、水軟化剤を加えることにより濃縮室への供給流から多価金属カチオンを除去することに集中している。この方法は、必然的に、システムに化学物質を加えることが必要になり、関連排出流の質を汚す可能性を含み、環境問題を起こす。

【0009】

他の従来技術の方法で、欧州特許出願番号第97118847.9号に開示されている方法は、関連のアニオン交換部材の濃縮室側で特に生じる塩基性条件を中和するために濃縮室供給流に酸を注入することを教えている。この方法は、効果的に実施するには、相当な分量の酸を加えることが必要で、時として現場で補助装置を用いて加える事態が生じる。

10

【0010】**【課題を解決するための手段】**

この発明は、その広い局面として、ユニットの一方の末端にアノード室を有し、ユニットの反対側の末端にカソード室を有し、そしてアノード室とカソード室の間に濃縮室と交互に配置された複数の希釈室を有する、水を脱イオンするための電気脱イオンユニットにおいて、スケールが生じるのを阻止する方法を提供し、その方法は、脱イオンすべき供給水を希釈室の中を通すステップと、供給水からイオンを受け取るための水または水溶液を供給水の向きと反対の向きに濃縮室の少なくとも一つの中を通すステップと、水または水溶液をアノード室およびカソード室の中を通すステップと、アノードとカソードの間に電圧を印加して、供給水の中のイオンを濃縮室の中の水または水溶液に移行させるステップと

20

【0011】

他の局面として、この発明は、ユニットの一方の末端にアノード室を有し、ユニットの反対側の末端にカソード室を有し、そしてアノード室とカソード室の間に濃縮室と交互に配置された複数の希釈室を有し、希釈室のそれぞれおよび濃縮室のそれぞれがアニオン交換膜およびカチオン交換膜によって画定されており、濃縮室のそれぞれが、さらに、濃縮室

を第一および第二の隔室に分割するための多孔質の隔壁つまりイオン透過膜を備えてなり、第一の隔室は、アニオン交換膜および多孔質隔壁またはイオン透過膜により画定され、第二の隔室は、カチオン交換膜および多孔質隔壁またはイオン透過膜により画定され、第一の隔室内の液は、第二の隔室内の液と混じらないようになっており、そしてイオンは、多孔質隔壁またはイオン透過膜を通して、第一および第二の隔室の間を移行することができるように構成された、水を脱イオンするための電気脱イオンユニットを提供する。

30

【0012】

さらに他の局面として、この発明は、ユニットの一方の末端にアノード室を有し、ユニットの反対側の末端にカソード室を有し、そしてアノード室とカソード室の間に濃縮室と交互に配置された複数の希釈室を有し、希釈室のそれぞれおよび濃縮室のそれぞれがアニオン交換膜およびカチオン交換膜によって画定されており、濃縮室のそれぞれが、さらに、濃縮室を第一および第二の隔室に分割するための多孔質の隔壁つまりイオン透過膜を備えてなり、第一の隔室は、アニオン交換膜および多孔質隔壁またはイオン透過膜により画定され、第二の隔室は、カチオン交換膜および多孔質隔壁またはイオン透過膜により画定され、第一の隔室内の液は、第二の隔室内の液と混じらないようになっており、そしてイオンは、多孔質隔壁またはイオン透過膜を通して、第一および第二の隔室の間を移行することができるように構成された、水を脱イオンするための電気脱イオンユニットにおいて、スケールが生じるのを阻止する方法を提供し、その方法は、脱イオンすべき供給水を希釈室の中を通すステップと、供給水からイオンを受け取るための水または水溶液をそれら濃縮室隔室の中を供給水の向きとは反対の向きに通すステップと、水または水溶液をアノ

40

50

ド室およびカソード室の中を通すステップと、アノードとカソードの間に電圧を印加して、供給水の中のイオンを濃縮室隔壁の中の水または水溶液に移行させるステップとを含んでなっている。濃縮室に導かれる前に、水または水溶液は、逆浸透法または水軟化法のような適宜の単位操作によりスケール発生金属カチオンを除去するために処理することができる。あるいは、濃縮室を通して流される水は、電気脱イオンユニットの希釈室の排出からの精製水の流出分でもって、供給することができる。濃縮室へ供給されつつある水または水溶液の中へ塩を注入して、濃縮室内の導電率を高めることができる。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下に、この発明の方法および装置を、添付の図面を参照しながら説明する。概して、この発明は、電気脱イオンユニットを使用して、または直列に連結した電気脱イオンユニットと逆浸透ユニットでもって実施される水の生成プロセスに適用することができる。

10

【0014】

まず、図1および5を参照すると、この発明による電気脱イオンユニット10は、アノード24が設けられたアノード室20と、カソード26が設けられたカソード室22を備えている。複数のカチオン交換膜28とアニオン交換膜30が、アノード室20とカソード室22の間に交互に配置されて、アノード側のアニオン交換膜30とカソード側のカチオン交換膜28によってそれぞれが画定されている希釈室32、およびアノード側のカチオン交換膜28とカソード側のアニオン交換膜30によってそれぞれが画定されている濃縮室18が形成されている。電解質溶液が、それぞれの排出路60および62を有する流

20

【0015】

番号40で示すイオン交換樹脂ビーズなどのイオン交換材が、好ましくは、希釈室32の中に入れられている。これらイオン交換材は、アニオン交換樹脂もしくはカチオン交換樹脂またはそれらの混合物、混床、層、連続/非連続相などで構成され、例えば、国際特許出願第PCT/CA97/00018号に開示されている。なお、この国際特許出願をここに援用する。それら媒体は、イオン交換により不要のイオンを取り除くことによって、水の精製度を高める。さらに、それら媒体は、以下に説明するように、イオンが膜28および30の方へ移動して次いでこれらの膜を通過し易くする。

30

【0016】

番号40で示すイオン交換樹脂ビーズなどのイオン交換材が、好ましくは、希釈室32の中に入れられている。これらイオン交換材は、アニオン交換樹脂もしくはカチオン交換樹脂またはそれらの混合物、混床、層、連続/非連続相などで構成され、例えば、国際特許出願第PCT/CA97/00018号に開示されている。なお、この国際特許出願をここに援用する。それら媒体は、イオン交換により不要のイオンを取り除くことによって、水の精製度を高める。さらに、それら媒体は、以下に説明するように、イオンが膜28および30の方へ移動して次いでこれらの膜を通過し易くする。

処理すべき水は、供給流42から希釈室32内に導入される。同様に、水または水溶液が、供給流44から濃縮室18内に導入される。供給流44は、それぞれアノード室20およびカソード室22へ水または水溶液を供給するために、液流36および38も供給する。予め定められた電圧を二つの電極に印加すると、希釈室32内のアニオンはアニオン交換膜30を透過して濃縮室18内に入り、他方、希釈室32内の流れのカチオンはカチオン交換膜28を透過して濃縮室18内に入る。アニオンとカチオンの上記移行は、希釈室32内に存在するイオン交換材40によってさらに容易になる。この点については、希釈室32内のカチオンは、印加された電圧によって駆動されて、イオン交換のメカニズムを使って、カチオン交換樹脂の中を通過して移動し、結果的に、カチオン交換樹脂と直接接触しているカチオン交換膜28の中を通過する。同様に、希釈室32内のアニオンは、イオン交換のメカニズムを使って、アニオン交換樹脂の中を通過して移動し、結果的に、アニオン交換樹脂と直接接触しているアニオン交換膜30の中を通過する。供給流44から濃縮室18の中に導入された水溶液または水、およびこれらの室に続いて移行してくるア

40

50

ニオンとカチオンの種は、集められ、次いで排出流 48 から濃縮溶液として取り除かれ、他方、精製水流は、希釈室 32 から排出流 50 として排出される。

【0017】

カソード室 22 内のカソード 26 とアノード室 20 内のアノード 24 の間を流れる電流によって、水はイオン化して水素イオンとヒドロキシルイオンになる。ヒドロキシルイオンは、アニオン交換膜 30 を通過して移動し、アニオン交換膜 30 の濃縮室側の表面 52 上で局部的に濃縮される。このため、アニオン交換膜 30 のこの表面 52 の近くに pH が高い局部領域が形成されて、スケールの発生が促進される。

【0018】

アニオン交換膜 30 の表面 52 上にスケールが形成されるのを防ぐために、濃縮室 18 内の水または水溶液は、希釈室 32 内で精製されつつある水に対して反対の向き、つまり向流をなす具合に流れる。希釈室 32 内処理されつつある水から除去されイオン交換材 40 上に吸着されるべき Mg^{2+} などのスケール形成金属イオンの熱力学的傾向 (thermodynamic tendency) は、 Na^+ など他の受動カチオンのよりも大きい。結果として、 Mg^{2+} などのスケール形成金属イオンは、希釈室 32 の供給側の近くに位置するイオン交換材によって取り除かれる傾向にあり、したがって、関連するカチオン交換樹脂 28 の方へ向かい、そこを通過して、濃縮室 18 の排出側に近い濃縮室 18 の水または水溶液の中へと移行する。アニオン交換膜 30 の濃縮室 18 側にスケール形成を生じさせるために、そのようなスケール形成金属カチオンは、それらアニオン交換膜 30 の濃縮室側の表面 52 へうまく移送されなければならない。そのような移送がうまくいくかは、流動距離の大きさに係っており、したがって、濃縮室 18 内にスケール形成金属カチオンが存在する滞留時間に、そしてアニオン交換膜 30 の濃縮室側表面 52 への金属カチオンの移送をそこに生じさせる稼働中の移送現象 (operative transport phenomena) に係っている。スケール形成金属カチオンは、濃縮室 18 内で濃縮室 18 の排出側の近くに存在する傾向があるので、濃縮室 18 内におけるそのようなスケール形成金属カチオンの流動距離および滞留時間は、比較的短く、それによりスケール形成のリスクを軽減している。最も注目すべきことは、それら流動距離および滞留時間は、濃縮室 18 内の水溶液または水が希釈室 32 内の水と同じ向きに、または同時に流れる場合よりも遙かに短い。

【0019】

図 2 に示すこの発明の実施態様においては、供給流 44 は、排出流 50 からの流出分 (分流) を含んでいる。そのような供給流 44 は、スケール形成金属カチオンが比較的少なく、したがって、アニオン交換膜 30 の濃縮室側表面 52 上にスケールが形成されるのに都合のよい条件に寄与しない。排出流 50 は、電気脱イオンユニット 10 による精製水を含んでいるので、排出流 50 の溶解塩の濃度は、実質上ゼロである。そのような水は、処理されないままだと、電気脱イオンユニット 10 の中を通る電流に対して、高い抵抗を呈する。したがって、この問題を緩和するために、供給流 44 の中へ食塩水を注入して、濃縮室 18 内の水の導電率を高めるのが望ましい。これには、定量ポンプ 47 を用いて供給流 44 の中へ貯蔵容器 45 から塩化ナトリウムまたは塩化カリウムなどの不活性塩の溶液を注入することも含まれる。例としては、 100 g/L 塩化ナトリウムの定量注入により、濃縮室供給流 44 に $50 \sim 500\text{ mg/L}$ の塩化ナトリウムを添加することができる。

【0020】

図 3 に示すこの発明の実施態様では、電気脱イオンユニット 10 が逆浸透ユニット 62 と直列に作動して水を精製する。処理されるべき水は、供給流 64 によって、逆浸透ユニット 62 に供給され、そこで、供給された水は、当該技術分野でよく知られているように、膜 70 により透析流 66 と濃縮流 (retentate stream) 68 に分離される。透析流 66 は、供給流 42 に接続されて、電気脱イオンユニット 10 でさらに処理され、他方、濃縮流 68 の方は、ドレインに排出されるか、または冷却塔など他の用途に使用される。透析流 66 から流出分流が取り出され、供給流 44 に接続されて、液体の水を濃縮室 18、アノード室 20 およびカソード室 22 に供給する。

【0021】

10

20

30

40

50

逆浸透ユニット62における予備処理により、透析流66および、したがって、供給流44は、十分に低いスケール形成金属カチオン濃度を含んでおり、濃縮室18内におけるスケール形成に対する寄与が実質上なくなる。好ましくは、供給流44内のスケール形成金属カチオンの濃度は、炭酸カルシウムとして5ppm未満であり、より好ましくは、炭酸カルシウムとして1ppm未満である。しかしながら、これらの同じ理由によって、供給流44は低い塩濃度を含有するであろうから、その結果として、電気脱イオンユニット10の濃縮室18内で使うためには十分に導電性でないであろう。したがって、この問題を緩和するために、図2に示した実施態様についてと同じ具合に、濃縮室18、アノード室20およびカソード室22内の水の導電率を高めるために、供給流44の中に食塩水を注入することが望ましいであろう。

10

【0022】

図4に示された実施態様では、図3の実施態様におけるような逆浸透ユニット62で処理される代わりに、供給流44は、逆浸透ユニット供給流64から分流されて次いで好ましくないスケール形成金属カチオンを除くために軟化ユニット80で軟化された水を含んでもよい。供給流64からの分流は、セパレータ65による上流での予備処理を行ってもよい。その場合、予備処理手段は、機械的な濾過、分級、または活性炭吸着を含む。供給流64から分流された水は、供給流82により軟化ユニット80の中へ供給される。軟化は、通常、イオン交換によって達成される。この点で、軟化ユニット80は、ナトリウムの形で強酸カチオン交換樹脂を含有する圧力容器を有するナトリウムサイクル軟化器で構成することができる。軟化ユニット80への供給流82内のスケール形成金属カチオンは、カチオン交換樹脂によって取り除かれ、それに付随してナトリウムイオンが解放される。その結果、軟化ユニット80からの排出流84は、スケール形成金属カチオンが全くなくなる。使い切った場合は、強酸カチオン交換樹脂は、塩化ナトリウムブラインを使って再生される。類似のイオン交換軟化器で、塩化カリウムまたは無機酸のような他の再生化学物質や、弱酸カチオン交換樹脂のような他のタイプのイオン交換樹脂を採用してもよい。

20

【0023】

軟化ユニット80からの排出流84は、供給流44に接続して、水性液体を濃縮室18、アノード室20およびカソード室22に供給してもよい。排出流84内の溶解塩濃度は、十分に高く、濃縮室18、アノード室20およびカソード室22内の水性液体の導電率を高める目的で、追加の塩を注入することは、典型的に不必要である。

30

【0024】

図6および7は、この発明のさらなる実施態様を示し、電気脱イオンユニット100は濃縮室118を有しており、濃縮室118は、多孔質の隔壁つまりイオン透過膜（以後「セパレータ」）120によって第一および第二の隔室119aおよび119bに分割されている。多孔質隔壁は、ポリオレフィン材料でできたメッシュまたは孔空けシートで構成することができるし、またはフェルトまたは不織布で構成することができる。望ましい市販の多孔質膜隔壁は、MF（商標）膜1147027番、MF（商標）膜1147028番、もしくはMF（商標）膜1147029番であり、いずれもアメリカ合衆国ミネソタ州ミネトンのOsmonicsで製造されており、またはCelgard（商標）3401 Microporous Flat Sheet Membrane、もしくはCelgard（商標）3501 Microporous Flat Sheet Membraneであり、いずれもアメリカ合衆国ノースカロライナ州シャーロット、サウスレークドライブ13800所在のHoechst Celanese Corporationで製造されている。イオン透過膜は、選択透過性であってもよいし、非選択透過性であってもよい。非選択透過性膜は、透析膜、正および負の両方の固定イオングループ（fixed ionic groups）を有する膜を含み、それらの例としては、スルホン酸塩類イオン、第4アミン類イオンおよびカルボン酸塩類イオンを含む。望ましい市販の選択透過性膜としては、SELEMION AME（商標）およびSELEMION CME（商標）があり、何れも日本の旭ガラス社で製造されている。

40

【0025】

供給ライン44により第一の隔室119aおよび第二の隔室119bのそれぞれに導入さ

50

れた水溶液または水、並びに次いでこれら隔室に移行するアニオンおよびカチオンは、集められて、濃縮溶液として排出流48から取り除かれる。他のあらゆる点で、電気脱イオンユニット100は、図5に示した電気脱イオンユニット10と同じである。

【0026】

第一の隔室119aは、アニオン交換膜30とセパレータ120で画定され、第二の隔室119bはカチオン交換膜28とセパレータ120で画定されている。セパレータ120は、第一の隔室119a内の液体が第二の隔室内の液体と混ざるのを防いでいるが、溶解しているイオンが印加されている電界の影響下で第一の隔室119aと第二の隔室119bの間を移動するのを許容している。

【0027】

【実施例】

以下の非限定的な実施例を参照しながら、この発明をさらに詳細に説明する。

【0028】

実施例1

電気脱イオンデバイス(有効面積 507 cm^2 [幅(=希釈および濃縮室スペーサの幅)13cm、長さ(=希釈および濃縮室スペーサの長さ)39cm×30セル対])を、複数の希釈室と複数の濃縮室を交互に有するフィルタプレス型電気脱イオンスタックで構成した。これらの室のそれぞれは、カチオン交換膜(強酸タイプの不均一膜、厚さ0.05cm、イオン交換能力 4.5 meq/g 乾燥樹脂)およびアニオン交換膜(強塩基タイプの不均一膜、厚さ0.05cm、イオン交換能力 3.5 meq/g 乾燥樹脂)で巻いて、希釈室スペーサフレーム(ポリプロピレン製)および濃縮室フレーム(ポリオレフィン製)によって配置し固定した。脱塩室の厚さは、0.8cmであった。濃縮室の開口領域は、2層の0.56mm厚のポリプロピレン溶融メッシュ、1層(中心層)の0.18mm厚の多孔質膜(アメリカ合衆国ミネソタ州ミネトカのOsmonics社のMF膜114027番)および2層の0.56mm厚のポリプロピレン溶融メッシュからなる順次層配置構造でできていた。中心層は、セパレータ膜として機能し、濃縮室内での対流混合を制限する役目をした。

【0029】

希釈室には、カチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂を詰めた。それぞれの樹脂は、イオン交換樹脂と乾燥状態のバインダの混合物からなるシート様製品の形態をしていた。上記の二つのイオン交換樹脂は、スルホン酸タイプのカチオン交換樹脂(Mitsubishi Chemical Corporation製のDiaion SK-1B(商標))および第4アンモニウム塩アニオン交換樹脂(Mitsubishi Chemical Corporation製のDiaion SA-10A(商標))で、アニオン対カチオンの体積比(乾燥)が54:46のものであった。

【0030】

この電気脱イオンデバイスを使用して、以下の要領で試験した。精製すべき供給水を、 CaCO_3 (0.67ppmのCa、0.33ppmのMg)として1ppmの硬度、 SiO_2 として0.5ppmの反応性シリカ、および13.5ppmの塩化ナトリウムをもって用意した。精製すべき水を、電気脱イオンデバイスの希釈室の中を下流方向に12.5USgpmの流量で通した。低硬度の水を、塩化ナトリウムの低硬度溶液の注入により800~1800マイクロジーメンズ/cmに導電率を高めて、濃縮室および電極室の中を上流方向(向流)に1.0~1.1USgpmの流量で通して、ドレインへ排出した。濃縮室供給流および電極室供給流は、希釈室からの出力流の圧より5~10psig下の圧で導入した。電気脱イオンデバイスの中を通る直流電流は、最大出力電圧600ボルトの容量の整流器を使用して4.3アンペアに設定した。運転中、スタックの電圧および精製水の抵抗率をモニタして、有害なスケールの発生(電圧の上昇、精製水の抵抗率の減少)を監視した。実験の開始では、最大印加電圧600ボルトで3.2アンペアの電流が流れたが、電圧の方は470ボルトに下がったのに、この電流は4.3アンペアの設定値へと増加し、実験の間(386時間の運転)中、そのレベルに留まった。精製水は、実験の間中、17.3メガオームcmを超える抵抗率値を維持した。一定の電圧と終始一貫した精

10

20

30

40

50

製水の高い抵抗率は、有意な程度のスケールが存在しないことを示している。

【0031】

実施例 2

下記の点を除き、上記の実施例 1 と同じ要領で比較実験を行った。

a) 濃縮室の開口領域は、1 層の 0.56 mm 厚のポリプロピレン溶融メッシュ、1 層 (中心層) の 1.0 mm 厚のポリプロピレン溶融メッシュおよび 1 層の 0.56 mm 厚のポリプロピレン溶融メッシュからなる順次層配置構造でできていた。中心のメッシュ層が開いていることにより、濃縮室内での対流混合を許容した。

b) 希釈室への供給は、上流に向け、濃縮流および電極流に対して同じ流れ向きであった。

c) 濃縮流は、電気脱イオンデバイスへ部分的に再循環し、濃縮ループへの補給水は処理されるべき水 (硬質成分を含む) からなっていた。

【0032】

初めの数時間は、稼働電圧 600 ボルトの直流で目標の運転電流 4.3 アンペアを流し (濃縮供給導電率は 800 マイクロジーメンズ/cm)、次いで実験の間 (300 時間) に渡って電流を安定に 2 アンペア (最大直流電圧は 600 ボルト) に減らした。精製水の抵抗率は、初期値が 17.5 メグオーム cm であったが、220 時間の運転の後は 16 メグオーム cm に減少し、300 時間の運転の後は 2 メグオーム cm 未満に減少した。これらの電流 (電圧は、直流 600 ボルトで一定) および精製水の抵抗率の減少は、アニオン膜の濃縮室側にスケールが形成されたことに典型的である。

【0033】

上記の実施例 1 および実施例 2 に示されるように、この発明のプロセスおよび装置に従って説明した電気脱イオンデバイス (反対向きの流れ、濃縮室内のセパレータ膜、濃縮室への低硬度水の供給、濃縮出力の不再循環) を運転することにより、精製すべき水の中に硬質成分が存在してもスケールが蓄積することなく、電気脱イオンデバイスを稼働させることができる。

【0034】

この発明は、数多くの重要な利点を提供する。希釈室および濃縮室内に反対向きの流れを作ることにより、濃縮室内へ移行するスケール形成金属カチオンは、流れ距離が短くなり、そのため濃縮室内の滞留時間がより短くなる。このことは、特に希釈室への供給水中のスケール形成金属カチオンの大部分が希釈室の入り口端近くで取り除かれ、その次にカチオン交換膜を通過して移動し、そして濃縮室の排出端近くで濃縮室に入るという事実によることである。そうすることによって、流れ距離の大きさ、したがってアニオン交換膜の表面へのスケール形成金属カチオンの移動に利用される時間が減じられ、そのような表面でのスケール形成が緩和される。アニオン交換膜の濃縮室側表面へ金属カチオンが運ばれるのを妨げるための他の手段として、多孔質隔壁またはイオン透過膜で濃縮室を第一および第二の隔壁に分離して、アニオン交換膜の近くの液体がカチオン交換膜の近くの液体と混じるのを防ぎつつ、上記の隔壁または膜を通してイオンの移動を許容することができる。この点で、隔壁または膜が、カチオン交換膜近傍の室からアニオン交換膜近傍の室へスケール形成金属カチオンが運ばれる速度を、それら移動の対流的要素を実質上なくすことにより、効果的に減少させる。

【0035】

もちろん、付属の請求の範囲で定義される発明の範囲および限界から逸脱することなく、ここに説明した実施態様に変更がなされ得ることを理解しておくべきである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 この発明の第一の実施態様の模式的流れ図である。

【図 2】 この発明の第二の実施態様の模式的流れ図である。

【図 3】 この発明の第三の実施態様の模式的流れ図である。

【図 4】 この発明の第四の実施態様の模式的流れ図である。

【図 5】 図 1、2、3、4 何れにも使用される電気脱イオンユニットの詳細な模式図で

10

20

30

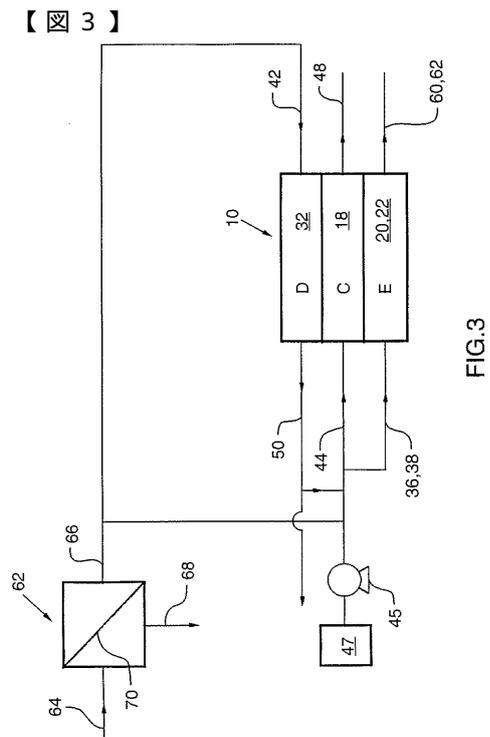
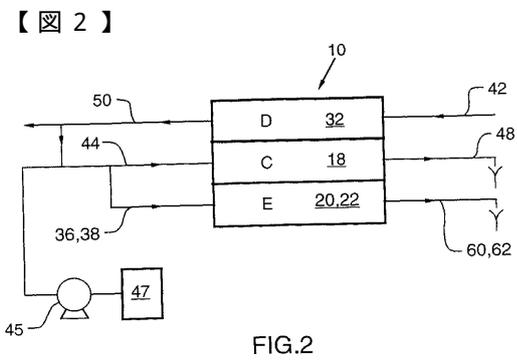
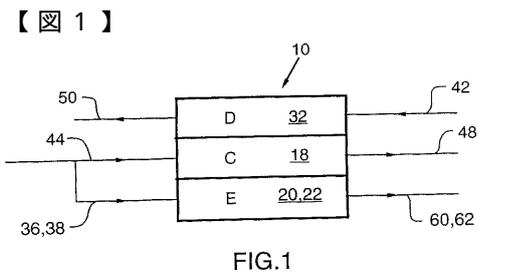
40

50

ある。

【図6】 この発明の第五の実施態様の模式的流れ図である。

【図7】 図6の電気脱イオンユニットの断面の詳細な模式図である。



【 図 4 】

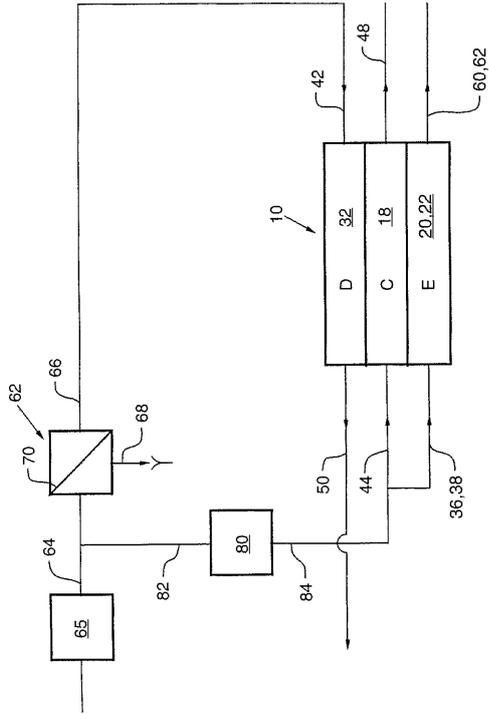
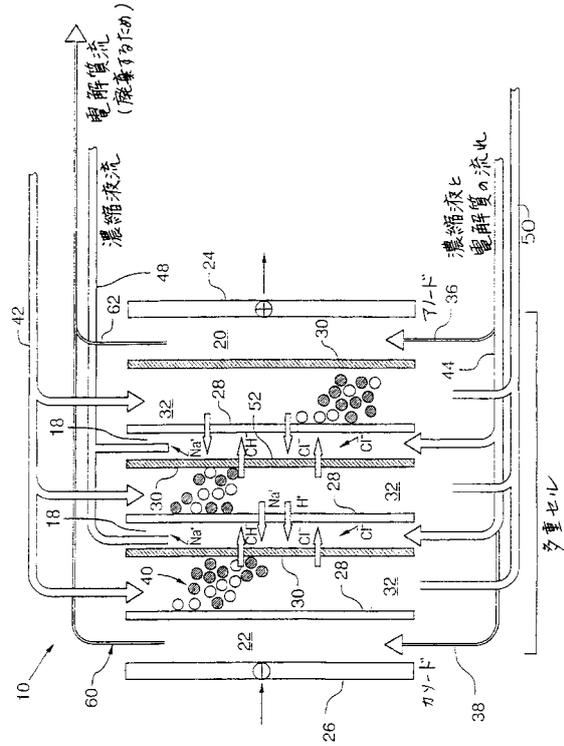


FIG.4

【 図 5 】



【 図 6 】

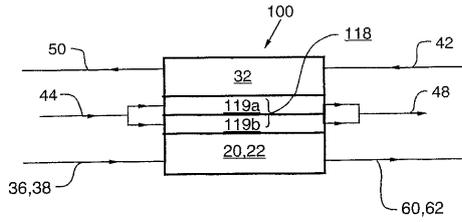


FIG.6

【 図 7 】

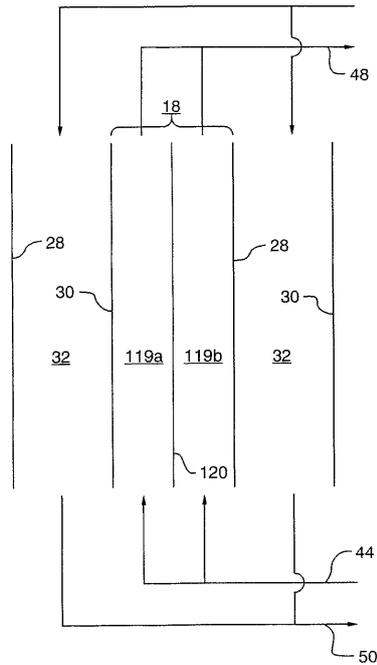


FIG.7

フロントページの続き

- (72)発明者 テシエ, デイビッド, フロリアン
カナダ N1H 6R5 オンタリオ州 グェルフ ウィロウロード 510-244
- (72)発明者 グレッグ, ロバート
カナダ L0P 1B0 オンタリオ州 キャンベルビル ボーランドクレセント 250
- (72)発明者 バーバー, ジョン, エイチ
カナダ N1M 3N8 オンタリオ州 フォーガス ハイランドロード 380

審査官 赤樫 祐樹

- (56)参考文献 特開平08-150393(JP,A)
特開平09-290271(JP,A)
特表平10-512804(JP,A)
特開平05-185094(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C02F 1/46
B01D 61/42
B01D 61/52-61/54