



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102725236 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 10

(21) 申请号 201080016113. 0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 04. 12

C02F 5/02 (2006. 01)

(30) 优先权数据

61/168, 501 2009. 04. 10 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 10. 10

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/030759 2010. 04. 12

(87) PCT申请的公布数据

W02010/118425 EN 2010. 10. 14

(71) 申请人 纯净源公司

地址 美国加利福尼亚州圣卡洛斯市工业路  
1509 (94070)

(72) 发明人 尤金·梯也尔

(74) 专利代理机构 广州三环专利代理有限公司  
44202

代理人 郝传鑫

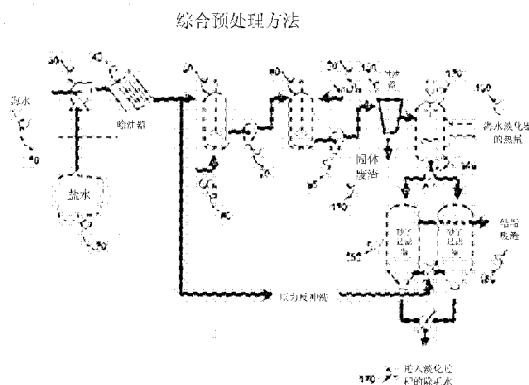
权利要求书 3 页 说明书 24 页 附图 3 页

(54) 发明名称

一种水溶液净化处理中减少结垢的方法及系统

(57) 摘要

一种从自来水、被污染的水溶液、海水和盐水中去除碳氢化合物和形成结垢的化合物的方法，比如生产排出水，包括通过二氧化碳喷射加入碳酸根离子，或加入二价阳离子，通过将 pH 值调整到 10.2 左右而沉淀钙碳酸盐和镁碳酸盐，从而永久地封存大气二氧化碳，然后依次除去所述沉淀物，用于销售或处理。



1. 一种从水溶液中除去结垢化合物的方法,包括:  
加入足以在碱性 pH 值条件下引起第一结垢化合物沉淀的化学量的至少一种离子到所述溶液中;  
调整所述溶液的 pH 值到碱性 pH 值,从而沉淀出第一结垢化合物;  
从所述溶液中除去第一结垢化合物;  
加热所述溶液到足够引起从所述溶液中沉淀出第二结垢化合物的温度;及  
从所述溶液中除去第二结垢化合物。
2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述离子选自由碳酸根离子和二价阳离子组成的群组。
3. 如权利要求 2 所述的方法,其特征在于,所述碳酸根离子是  $\text{HCO}_3^-$ 。
4. 如权利要求 2 所述的方法,其特征在于,所述二价阳离子选自由  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  组成的群组。
5. 如权利要求 4 所述的方法,其特征在于,所述化学量为足以将所述第一结垢化合物中选自由钡、镉、钴、铁、铅、锰、镍、锶、锌组成的群组的二价阳离子替代为所述二价阳离子。
6. 如权利要求 4 所述的方法,其特征在于,所述化学量为足以将所述第一结垢化合物中选自由铝和钆组成的群组的三价阳离子替代为所述二价阳离子。
7. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述加入至少一种离子包括使用二氧化碳气体喷射水溶液。
8. 如权利要求 7 所述的方法,其特征在于,所述二氧化碳是大气二氧化碳。
9. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述加入至少一种离子包括加入一种选自由碳酸氢钠、碳酸氢钾和碳酸氢铵组成的群组的可溶性碳酸氢根离子到所述溶液。
10. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述加入至少一种离子包括加入一种选自由  $\text{CaO}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  和  $\text{MgO}$  组成的群组的化合物到所述溶液。
11. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述碱性 pH 值大于或等于 9.2。
12. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述第一结垢化合物选自由碳酸钙和碳酸镁组成的群组。
13. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,调整所述溶液的 pH 值包括加入一种选自由  $\text{CaO}$  和  $\text{NaOH}$  组成的群组的化合物到所述溶液。
14. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,除去所述第一结垢化合物至少包括以下一种方法:过滤、沉淀或离心。
15. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述温度在  $100^\circ\text{C}$  到  $120^\circ\text{C}$  之间。
16. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,来自发电厂或类似工业过程的废热被用来加热所述溶液。
17. 如权利要求 15 所述的方法,其特征在于,保持所述温度的时间在 5 分钟到 10 分钟之间。
18. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述第二结垢化合物包括硫酸盐化合物。
19. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,除去所述第二结垢化合物至少包括以下一种方法:过滤、沉淀或离心。
20. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,加热所述溶液还包括将所述溶液与蒸汽

接触,从而从所述溶液中将挥发性有机成分、气体和不挥发性有机化合物去除到低于 10ppm 的水平。

21. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,还包括:在加入至少一种离子之前,先除去水溶液中的污染物。

22. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述污染物选自自由固体颗粒和碳氢化合物液滴组成的群组。

23. 如权利要求 21 所述的方法,其特征在于,所述水溶液选自自由自来水、受污染水溶液、海水及受碳氢化合物污染的盐水组成的群组。

24. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于还包括在除去第二结垢化合物之后,给水溶液除气,所述除气用于从水溶液中除去碳氢化合物。

25. 一种获取结垢化合物的方法,包括:

提供一种水溶液;

实施如权利要求 1 所述的方法;

回收第一结垢化合物;和

回收第二结垢化合物。

26. 如权利要求 25 所述的方法,其特征在于,所述第一和第二结垢化合物选自自由表 1 所列化合物组成的群组。

27. 一种封存大气二氧化碳的方法,包括:

提供一种含有至少一种能够形成二氧化碳封存化合物的、以碳酸根离子形式存在的离子的水溶液;

加入足以在碱性 pH 值下引起二氧化碳封存化合物沉淀的化学量的碳酸根离子到所述溶液中;

将溶液的 pH 值调整到碱性 pH 值,从而沉淀出所述二氧化碳封存化合物;及

从所述溶液中除去二氧化碳封存化合物;

其中加入碳酸根离子包括加入大气二氧化碳到所述溶液,所述大气二氧化碳被封存于二氧化碳封存化合物中。

28. 如权利要求 27 所述的方法,其特征在于,所述水溶液选自自由受污染的水溶液、海水及被碳氢化合物污染的盐水组成的群组。

29. 如权利要求 27 所述的方法,其特征在于,所述碱性 pH 值大于或等于 9.2。

30. 如权利要求 27 所述的方法,其特征在于,所述二氧化碳封存化合物选自自由碳酸钙或碳酸镁组成的群组。

31. 如权利要求 27 所述的方法,其特征在于,除去所述二氧化碳封存化合物至少包括以下一种方法:过滤、沉淀或离心。

32. 一种除去水溶液中结垢化合物的设备,其特征在于,包括:

水溶液入口;

二氧化碳气体源;

与所述入口和所述二氧化碳气体源流体连通的第一罐体;

pH 值提高剂源;

与所述 pH 值提高剂源和所述第一罐体流体连通的第二罐体;

与所述第二罐体流体连通的过滤器,用于从所述第二罐体中的溶液中分离出第一结垢化合物;

与所述过滤器流体连通的压力容器,用于将所述压力容器中的溶液加热到 100℃到 120℃之间的一个温度;及

与所述压力容器流体连通的过滤器,用于从所述压力容器中的液体中分离出第二结垢化合物。

33. 如权利要求 32 所述的设备,其特征在于还包括与所述入口和第一罐体流体连通的除油器,用于从所述溶液中除去一种选自由固体颗粒和碳氢化合物液滴组成的群组的污染物。

34. 如权利要求 32 所述的设备,其特征在于还包括在所述压力容器的下游并与之流体连通的除气器,用于从所述溶液中除去碳氢化合物。

35. 一种在二氧化碳封存化合物中封存大气二氧化碳的设备,其特征在于,包括:  
包含至少一种能够形成二氧化碳封存化合物的、以碳酸根离子存在的离子的水溶液入口;

大气二氧化碳气体源;

与所述入口和所述二氧化碳气体源流体连通的第一罐体;

pH 值提高剂源;

与所述 pH 值提高剂源和所述第一罐体流体连通的第二罐体;

与所述第二罐体流体连通的过滤器,用于从所述第二罐体中的溶液中分离出二氧化碳封存化合物。

36. 如权利要求 35 所述的设备,其特征在于,所述设备另外包括与所述入口和第一罐体流体连通的除油器,用于从所述溶液中除去一种选自由固体颗粒和碳氢化合物液滴组成的群组的污染物。

## 一种水溶液净化处理中减少结垢的方法及系统

### 技术领域

[0001] 本发明涉及水净化领域,本发明实施例尤其涉及一种去除几乎所有的碳氢化合物和被污染的水和盐水溶液形成结垢的离子的方法和系统,比如海水和生产排出水,在一个自动化的过程中,这个过程需要最少的清洁或者用户干预,当处理海水或高盐度盐水时,将大气二氧化碳永久封存。

### 背景技术

[0002] 随着传统水资源变得越来越稀缺,市区饮用水输水系统不断地老化,水井和水库的用水量不断增大以及生理盐水的污染,水净化技术迅速成为了现代生活的一个重要方面。然而,阻碍水净化技术发展的,往往是碳氢化合物、形成结垢和随后的热交换器或膜中的结垢。另外,家用电器如热水器和洗衣机在使用硬水时同样受到结垢的影响,工业生产过程中接触热水溶液时也会面临这个问题。在海水淡化厂和石油天然气开采作业处理生产排出水中结垢的问题尤为重要。需要一个去除水溶液中碳氢化合物和形成结垢的离子的方法。

[0003] 水的硬度一般定义为钙、镁离子,及其他在水中的二价离子的总浓度,并通常表示为每百万份水中这些离子的含量或者等价于碳酸钙的含量。水溶解了大气二氧化碳产生了碳酸根,由此形成了钙和镁的碳酸盐等结垢。加热之后,钙和镁的碳酸盐的溶解度迅速变小,沉淀成为结垢。现实中,水溶液中析出的结垢包括任何化合物。因此,铁磷酸盐或硫酸钙(石膏)也会形成结垢。表格 1 列出的化合物在水中的低溶解度,因此能够形成结垢。这里的低溶解度由溶度积定义,也就是说,特定化学品的阳离子和阴离子浓度的乘积;反之,溶解度通常表示为摩尔每升(mol/l)。

[0004] 表 1——各种化合物的溶度积(Solubility Products)

化合物	化学式	Ksp (25℃)
氢氧化铝	Al(OH) <sub>3</sub>	3*10 <sup>-34</sup>
磷酸铝	AlPO <sub>4</sub>	9.84*10 <sup>-21</sup>
溴酸钡	Ba(BrO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.43*10 <sup>-4</sup>
碳酸钡	BaCO <sub>3</sub>	2.58*10 <sup>-9</sup>
铬酸钡	BaCrO <sub>4</sub>	1.17*10 <sup>-10</sup>
氟化钡	BaF <sub>2</sub>	1.84*10 <sup>-7</sup>
八水氢氧化钡	Ba(OH) <sub>2</sub> *8H <sub>2</sub> O	2.55*10 <sup>-4</sup>
[0005] 碘酸钡	Ba(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4.01*10 <sup>-9</sup>
一水碘酸钡	Ba(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *H <sub>2</sub> O	1.67*10 <sup>-9</sup>
钼酸钡	BaMoO <sub>4</sub>	3.54*10 <sup>-8</sup>
硝酸钡	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4.64*10 <sup>-3</sup>
硒酸钡	BaSeO <sub>4</sub>	3.40*10 <sup>-8</sup>
硫酸钡	BaSO <sub>4</sub>	1.08*10 <sup>-10</sup>
亚硫酸钡	BaSO <sub>3</sub>	5.0*10 <sup>-10</sup>
氢氧化铍	Be(OH) <sub>2</sub>	6.92*10 <sup>-22</sup>
砷酸铋	BiAsO <sub>4</sub>	4.43*10 <sup>-10</sup>
[0006] 碘化铋	BiI	7.71*10 <sup>-19</sup>

砷酸镉	$\text{Cd}_3(\text{AsO}_4)_2$	$2.2 \times 10^{-33}$
碳酸镉	$\text{CdCO}_3$	$1.0 \times 10^{-12}$
氟化镉	$\text{CdF}_2$	$6.44 \times 10^{-3}$
氢氧化镉	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$7.2 \times 10^{-15}$
碘酸镉	$\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$	$2.5 \times 10^{-8}$
三水草酸镉	$\text{CdC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$1.42 \times 10^{-8}$
磷酸镉	$\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$	$2.53 \times 10^{-33}$
硫化镉	$\text{CdS}$	$1 \times 10^{-27}$
高氯酸铯	$\text{CsClO}_4$	$3.95 \times 10^{-3}$
高碘酸铯	$\text{CsIO}_4$	$5.16 \times 10^{-6}$
碳酸钙 (方解石)	$\text{CaCO}_3$	$3.36 \times 10^{-9}$
碳酸钙 (文石)	$\text{CaCO}_3$	$6.0 \times 10^{-9}$
氟化钙	$\text{CaF}_2$	$3.45 \times 10^{-11}$
氢氧化钙	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$5.02 \times 10^{-6}$
碘酸钙	$\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$	$6.47 \times 10^{-6}$
六水碘酸钙	$\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$7.10 \times 10^{-7}$
钼酸钙	$\text{CaMoO}_4$	$1.46 \times 10^{-8}$
一水草酸钙	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$2.32 \times 10^{-9}$
磷酸钙	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$2.07 \times 10^{-33}$
硫酸钙	$\text{CaSO}_4$	$4.93 \times 10^{-5}$
二水硫酸钙	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$3.14 \times 10^{-5}$
半水硫酸钙	$\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	$3.1 \times 10^{-7}$

[0007]

砷酸钴 (II)	$\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$	$6.80 \times 10^{-29}$
碳酸钴 (II)	$\text{CoCO}_3$	$1.0 \times 10^{-10}$
氢氧化钴 (II) (蓝色)	$\text{Co}(\text{OH})_2$	$5.92 \times 10^{-15}$
二水碘酸钴 (II)	$\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$1.21 \times 10^{-2}$
磷酸钴	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	$2.05 \times 10^{-35}$
硫化钴 (II) ( $\alpha$ )	$\text{CoS}$	$5 \times 10^{-22}$
硫化钴 (II) ( $\beta$ )	$\text{CoS}$	$3 \times 10^{-26}$
溴化亚铜 (I)	$\text{CuBr}$	$6.27 \times 10^{-9}$
氯化亚铜 (I)	$\text{CuCl}$	$1.72 \times 10^{-7}$
氰化亚铜 (I)	$\text{CuCN}$	$3.47 \times 10^{-20}$
氧化亚铜 (I)	$\text{Cu}_2\text{O}$	$2 \times 10^{-15}$
碘化亚铜 (I)	$\text{CuI}$	$1.27 \times 10^{-12}$
硫氰酸亚铜 (I)	$\text{CuSCN}$	$1.77 \times 10^{-13}$
砷酸铜 (II)	$\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$	$7.95 \times 10^{-36}$
氢氧化铜 (II)	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$4.8 \times 10^{-20}$
一水碘酸铜 (II)	$\text{Cu}(\text{IO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$6.94 \times 10^{-8}$
草酸铜 (II)	$\text{CuC}_2\text{O}_4$	$4.43 \times 10^{-10}$
磷酸铜 (II)	$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$	$1.40 \times 10^{-37}$
硫化铜 (II)	$\text{CuS}$	$8 \times 10^{-37}$
氢氧化铕 (III)	$\text{Eu}(\text{OH})_3$	$9.38 \times 10^{-27}$
氢氧化镓 (III)	$\text{Ga}(\text{OH})_3$	$7.28 \times 10^{-36}$
碳酸亚铁 (II)	$\text{FeCO}_3$	$3.13 \times 10^{-11}$

[0008]



氟化亚铁 (II)	$\text{FeF}_2$	$2.36 \times 10^{-6}$
氢氧化亚铁 (II)	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$4.87 \times 10^{-17}$
硫化亚铁 (II)	$\text{FeS}$	$8 \times 10^{-19}$
氢氧化铁 (III)	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$2.79 \times 10^{-39}$
二水磷酸铁 (III)	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$9.91 \times 10^{-16}$
碘酸镧	$\text{La}(\text{IO}_3)_3$	$7.50 \times 10^{-12}$
二溴化铅 (II)	$\text{PbBr}_2$	$6.60 \times 10^{-6}$
碳酸铅 (II)	$\text{PbCO}_3$	$7.40 \times 10^{-14}$
氯化铅 (II)	$\text{PbCl}_2$	$1.70 \times 10^{-5}$
铬酸铅 (II)	$\text{PbCrO}_4$	$3 \times 10^{-13}$
二氟化铅 (II)	$\text{PbF}_2$	$3.3 \times 10^{-8}$
氢氧化铅 (II)	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$1.43 \times 10^{-20}$
碘酸铅 (II)	$\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$	$3.69 \times 10^{-13}$
二碘化铅 (II)	$\text{PbI}_2$	$9.8 \times 10^{-9}$
草酸铅 (II)	$\text{PbC}_2\text{O}_4$	$8.5 \times 10^{-9}$
硒酸铅 (II)	$\text{PbSeO}_4$	$1.37 \times 10^{-7}$
硫酸铅 (II)	$\text{PbSO}_4$	$2.53 \times 10^{-8}$
硫化铅 (II)	$\text{PbS}$	$3 \times 10^{-28}$
碳酸锂	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	$8.15 \times 10^{-4}$
氟化锂	$\text{LiF}$	$1.84 \times 10^{-3}$
磷酸锂	$\text{Li}_3\text{PO}_4$	$2.37 \times 10^{-4}$
磷酸铵镁	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4$	$3 \times 10^{-13}$

[0009]

碳酸镁	$\text{MgCO}_3$	$6.82 \times 10^{-6}$
三水碳酸镁	$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$2.38 \times 10^{-6}$
五水碳酸镁	$\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$3.79 \times 10^{-6}$
氟化镁	$\text{MgF}_2$	$5.16 \times 10^{-11}$
氢氧化镁	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$5.61 \times 10^{-12}$
二水草酸镁	$\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$4.83 \times 10^{-6}$
磷酸镁	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	$1.04 \times 10^{-24}$
碳酸锰 (II)	$\text{MnCO}_3$	$2.24 \times 10^{-11}$
碘酸锰 (II)	$\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$	$4.37 \times 10^{-7}$
氢氧化锰 (II)	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$2 \times 10^{-13}$
二水草酸锰 (II)	$\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$1.70 \times 10^{-7}$
硫化锰 (II) (粉红色)	$\text{MnS}$	$3 \times 10^{-11}$
硫化锰(II) (绿色)	$\text{MnS}$	$3 \times 10^{-14}$
溴化汞 (I)	$\text{Hg}_2\text{Br}_2$	$6.40 \times 10^{-23}$
碳酸汞	$\text{Hg}_2\text{CO}_3$	$3.6 \times 10^{-17}$
氯化汞(I)	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$	$1.43 \times 10^{-18}$
氟化汞 (I)	$\text{Hg}_2\text{F}_2$	$3.10 \times 10^{-6}$
碘化汞 (I)	$\text{Hg}_2\text{I}_2$	$5.2 \times 10^{-29}$
草酸汞 (I)	$\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$1.75 \times 10^{-13}$
硫酸汞 (I)	$\text{Hg}_2\text{SO}_4$	$6.5 \times 10^{-7}$
硫氰化汞 (I)	$\text{Hg}_2(\text{SCN})_2$	$3.2 \times 10^{-20}$
溴化汞 (II)	$\text{HgBr}_2$	$6.2 \times 10^{-20}$

[0010]

氧化汞 (II)	HgO	$3.6*10^{-26}$
碘化汞 (II)	HgI <sub>2</sub>	$2.9*10^{-29}$
硫化汞 (II) (黑色)	HgS	$2*10^{-53}$
硫化汞 (II) (红色)	HgS	$2*10^{-54}$
碳酸钕	Nd <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	$1.08*10^{-33}$
碳酸镍 (II)	NiCO <sub>3</sub>	$1.42*10^{-7}$
氢氧化镍 (II)	Ni(OH) <sub>2</sub>	$5.48*10^{-16}$
碘酸镍 (II)	Ni(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$4.7*10^{-5}$
磷酸镍 (II)	Ni <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$4.74*10^{-32}$
硫化镍(II)	NiS	$4*10^{-20}$
硫化镍(β)	NiS	$1.3*10^{-25}$
硫氰化钯 (II)	Pd(SCN) <sub>2</sub>	$4.39*10^{-23}$
氯铂酸钾	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	$7.48*10^{-6}$
高氯酸钾	KClO <sub>4</sub>	$1.05*10^{-2}$
高碘酸钾	KIO <sub>4</sub>	$3.71*10^{-4}$
氢氧化镨	Pr(OH) <sub>3</sub>	$3.39*10^{-24}$
碘酸镭	Ra(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$1.16*10^{-9}$
硫酸镭	RaSO <sub>4</sub>	$3.66*10^{-11}$
高氯酸铷	RuClO <sub>4</sub>	$3.00*10^{-3}$
氟化钪	ScF <sub>3</sub>	$5.81*10^{-24}$
氢氧化钪	Sc(OH) <sub>3</sub>	$2.22*10^{-31}$
乙酸银 (I)	AgCH <sub>3</sub> COO	$1.94*10^{-3}$

[0011]

砷酸银 (I)	$\text{Ag}_3\text{AsO}_4$	$1.03 \times 10^{-22}$
溴酸银 (I)	$\text{AgBrO}_3$	$5.38 \times 10^{-5}$
溴化银 (I)	$\text{AgBr}$	$5.35 \times 10^{-13}$
碳酸银 (I)	$\text{Ag}_2\text{CO}_3$	$8.46 \times 10^{-12}$
氯化银 (I)	$\text{AgCl}$	$1.77 \times 10^{-10}$
铬酸银 (I)	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$	$1.12 \times 10^{-12}$
氰化银 (I)	$\text{AgCN}$	$5.97 \times 10^{-17}$
碘酸银 (I)	$\text{AgIO}_3$	$3.17 \times 10^{-8}$
碘化银 (I)	$\text{AgI}$	$8.52 \times 10^{-17}$
草酸银 (I)	$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$5.40 \times 10^{-12}$
磷酸银 (I)	$\text{Ag}_3\text{PO}_4$	$8.89 \times 10^{-17}$
硫酸银 (I)	$\text{Ag}_2\text{SO}_4$	$1.20 \times 10^{-5}$
亚硫酸银 (I)	$\text{Ag}_2\text{SO}_3$	$1.50 \times 10^{-14}$
硫化银 (I)	$\text{Ag}_2\text{S}$	$8 \times 10^{-51}$
硫氰化银 (I)	$\text{AgSCN}$	$1.03 \times 10^{-12}$
砷酸锶	$\text{Sr}_3(\text{AsO}_4)$	$4.29 \times 10^{-19}$
碳酸锶	$\text{SrCO}_3$	$5.60 \times 10^{-10}$
氟化锶	$\text{SrF}_2$	$4.33 \times 10^{-9}$
碘酸锶	$\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$	$1.14 \times 10^{-7}$
一水碘酸锶	$\text{Sr}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$3.77 \times 10^{-7}$
六水碘酸锶	$\text{Sr}(\text{IO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$4.55 \times 10^{-7}$
草酸锶	$\text{SrC}_2\text{O}_4$	$5 \times 10^{-8}$

[0012]

硫酸铯	$\text{SrSO}_4$	$3.44 \times 10^{-7}$
溴酸铯	$\text{TlBrO}_3$	$1.10 \times 10^{-4}$
溴化铯(I)	$\text{TlBr}$	$3.71 \times 10^{-6}$
氯化铯(I)	$\text{TlCl}$	$1.86 \times 10^{-4}$
铬酸铯(I)	$\text{Tl}_2\text{CrO}_4$	$8.67 \times 10^{-13}$
氢氧化铯(I)	$\text{Tl}(\text{OH})_3$	$1.68 \times 10^{-44}$
碘酸铯(I)	$\text{TlIO}_3$	$3.12 \times 10^{-6}$
碘化铯(I)	$\text{TlI}$	$5.54 \times 10^{-8}$
氰化铯(I)	$\text{TlSCN}$	$1.57 \times 10^{-4}$
硫化铯(I)	$\text{Tl}_2\text{S}$	$6 \times 10^{-22}$
氢氧化锡 (II)	$\text{Sn}(\text{OH})_2$	$5.45 \times 10^{-27}$
碳酸钇	$\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3$	$1.03 \times 10^{-31}$
氟化钇	$\text{YF}_3$	$8.62 \times 10^{-21}$
氢氧化钇	$\text{Y}(\text{OH})_3$	$1.00 \times 10^{-22}$
碘酸钇	$\text{Y}(\text{IO}_3)_3$	$1.12 \times 10^{-10}$
砷酸锌	$\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2$	$2.8 \times 10^{-28}$
碳酸锌	$\text{ZnCO}_3$	$1.46 \times 10^{-10}$
一水碳酸锌	$\text{ZnCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$5.42 \times 10^{-11}$
氟化锌	$\text{ZnF}_2$	$3.04 \times 10^{-2}$
氢氧化锌	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$3 \times 10^{-17}$
二水碘酸锌	$\text{Zn}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$4.1 \times 10^{-6}$
二水草酸锌	$\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$1.38 \times 10^{-9}$

[0013]

硒化锌	ZnSe	$3.6 \times 10^{-26}$
一水硒化锌	ZnSe*H <sub>2</sub> O	$1.59 \times 10^{-7}$
硫化锌( $\alpha$ )	ZnS	$2 \times 10^{-25}$
硫化锌( $\beta$ )	ZnS	$3 \times 10^{-23}$

[0014] 传统的除垢技术包括化学和电磁方法。化学方法利用调整 pH 值、磷酸盐化学封存、沸石及类似的或者离子交换,又或者这些方法的结合。通常,化学方法通过降低 pH 值和利用化学封存防止结垢的形成,但是它们并不是百分之百的有效。电磁方法依赖于电磁激发钙或镁的碳酸盐生成,从而形成晶体形式且不附在壁上。例如,电磁激发有利于沉淀生成文石而不是方解石,前者是一种更柔软,更不易贴在壁上的碳酸钙。然而,电磁方法只在相对短的距离和时间内有效。需要一种永久除去受污染水溶液、海水、生产水中的结垢的进一步处理。

[0015] 碳氢化合物污染是水性体系中的另一个严重的问题,尤其是当这些碳氢化合物的浓度超过在水中或单独石油的溶解度时作为独立液滴或独立液相,如通常情况下的生产排出水——来自于汽和油提取操作。通常情况下,石油作为一种独立液相通过一系列利用密度差得机器设备分离油,比如 API 分离器、旋流器、浮选机等等,但是它们对碳氢化合物的存留依然影响不大。因此,即使经过机械处理,生产排出水仍含有令人反感的氢氧化合物且不能饮用。需要一种能永久地降低水性体系中碳氢化合物的污染水平的方法。

[0016] 此外,自工业革命以来,工业活动的增多导致二氧化碳气体在大气中的水平剧增,并且人们普遍认为二氧化碳的增加导致了全球变暖。人们提出了许多封存二氧化碳的方法,如深井注射,但这些方法不能保证永久封存这样的温室气体。需要一种能够合算的、永久的方法,且该方法包含的化学产品不易分解且便于运输和存储。

## 发明内容

[0017] 本发明实施例提供了一种永久去除水溶液中碳氢化合物和硬水成分的改进方法,通过机械手段去除独立石油污染物的一个综合过程,使这些离子以不溶性碳酸盐的形式沉淀然后加热再沉淀其他离子。因为硬水成分按位置的不同而不同,本发明的沉淀步骤首先加入一定量的碳酸氢盐或二价阳离子,比如钙或镁,形成不溶性的钙或镁的碳酸盐。通过喷射二氧化碳气体的水溶液或直接以碳酸氢钠或其他可溶性碳酸氢化学品等形式加入碳酸氢根离子。在可替代的实施方案中,加入氢氧根离子(以 NaOH 的形式)与镁离子发生相似的反应生成氢氧化镁。通过石灰或碱性化合物等方式加入钙或镁离子。在这个过程中沉淀的第二步,调整水溶液的 pH 值约为 9.2 或更高,最好是 10.2 到 10.5 或更高的范围,更有利于碳酸盐沉淀。第三步,去除或过滤以上步骤所产生的沉淀。第四步,将水溶液加热到 120°C,保持 5 到 10 分钟,促进不溶性硫酸盐或类似物的沉淀。第五步,沉淀或过滤高温形成的沉淀物。最后,通过汽提(steam stripping)去除水溶液中剩余的碳氢化合物。

[0018] 本发明实施例提供了一种去除自来水、被污染水溶液、海水和盐水中形成结垢的化合物的方法,包括首先通过二氧化碳气体喷射加入碳酸根离子或加入一定量二价阳离子如钙镁离子,然后调整 pH 值到 10.2 或更高,沉淀或过滤这些钙碳酸盐和镁碳酸盐,从而永

久封存大气二氧化碳,第二个是热处理步骤,将水溶液的温度提高到 100℃到 120℃的范围持续 5 分钟到 10 分钟,从而促进不溶性硫酸盐及类似物进一步沉淀,然后通过过滤或沉淀去除这些水垢。

[0019] 在另一方面,加入替代钙镁离子的二价阳离子,如钡、镉、钴、铁、铅、锰、镍、锶或锌等,形成溶解度低的碳酸盐。

[0020] 在另一方面,加入替代钙镁离子的三价阳离子,如铝或钽,形成溶解度低的碳酸盐或氢氧化物。

[0021] 在另一方面,加入可溶性碳酸氢根离子替代二氧化碳喷射方法,如钠、钾或碳酸氢铵。

[0022] 在另一方面,除了沉淀或过滤方法析出碳酸盐及结垢外,采用其他方法,如离心方法。

[0023] 在另一方面,利用废热和热管的热量加热提高水溶液的温度。

[0024] 在另一方面,通过对挥发性有机成分、气体和不挥发性有机成分除气,同时去除高温结垢,如不溶性硫酸盐和碳酸盐,达到 10ppm 的水平。

[0025] 在另一方面,在传统的海水淡化系统实现对大气二氧化碳的永久封存,如多级闪蒸 (MSF),多效蒸馏 (MED) 设备,蒸汽压缩 (VC) 的海水淡化系统。

[0026] 在另一方面,传统的海水淡化系统永久去除结垢盐。

[0027] 在另一方面,去除石油和天然气开采作业的生产排出水中的不良碳氢化合物和结垢。

[0028] 在另一方面,在居民用水净化系统中,去除自来水、市政用水和井水含有令人反感的硬水成分,如钙或镁。

[0029] 在另一方面,热管提供回收除垢和除去碳氢化合物操作中的热量。

[0030] 在另一方面,有价值的盐类结垢可以回收。

[0031] 在另一方面,结垢化合物沉淀物为非粘性,易过滤,并能最终除去。

[0032] 在另一方面,利用现有电厂的废热,并永久封存这些电厂产生的二氧化碳。

[0033] 在另一方面,在进一步处理之前,从海水和生产水中除去氧气和溶解空气,以减少腐蚀和维修问题。

[0034] 在另一方面,结垢化合物依次沉淀和去除,所以他们就能够加以利用和在下游工业生产过程中重新利用。

[0035] 本发明实施例进一步提供一种从水溶液中除去结垢化合物的方法,包括:加入足以在碱性 pH 值条件下引起第一结垢化合物沉淀的化学量的至少一种离子到所述溶液中;调整所述溶液的 pH 值到碱性 pH 值,从而沉淀出第一结垢化合物;从所述溶液中除去第一结垢化合物;加热所述溶液到足够引起从所述溶液中沉淀出第二结垢化合物的温度;及从所述溶液中除去第二结垢化合物。

[0036] 在另一方面,所述离子选自由碳酸根离子和二价阳离子组成的群组。可选择地,碳酸根离子为碳酸氢根离子。在另一方面,二价阳离子选自由钙离子和镁离子组成的群组。

[0037] 在另一方面,所述化学量为足以将所述第一结垢化合物中选自由钡、镉、钴、铁、铅、锰、镍、锶、锌组成的群组的二价阳离子替代为所述二价阳离子。

[0038] 在另一方面,所述化学量为足以将所述第一结垢化合物中选自由铝和钽组成的群

组的三价阳离子替代为所述二价阳离子。

[0039] 在另一方面,所述加入至少一种离子包括使用二氧化碳气体喷射水溶液。

[0040] 在另一方面,二氧化碳是大气二氧化碳。

[0041] 在另一方面,所述加入至少一种离子包括加入一种选自由碳酸氢钠、碳酸氢钾和碳酸氢铵组成的群组的可溶性碳酸氢根离子到所述溶液。

[0042] 在另一方面,所述加入至少一种离子包括加入一种选自由  $\text{CaO}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  和  $\text{MgO}$  组成的群组的化合物到所述溶液。

[0043] 在另一方面,碱性 pH 值大约为 9.2 或更高。

[0044] 在另一方面,所述第一结垢化合物选自由碳酸钙和碳酸镁组成的群组。

[0045] 在另一方面,调整所述溶液的 pH 值包括加入一种选自由  $\text{CaO}$  和  $\text{NaOH}$  组成的群组的化合物到所述溶液。

[0046] 在另一方面,除去所述第一结垢化合物至少包括以下一种方法:过滤、沉淀或离心。

[0047] 在另一方面,加热温度范围大概为  $100^\circ\text{C}$  到  $120^\circ\text{C}$ 。

[0048] 在另一方面,发电厂及类似的工业过程利用废热完成对溶液的加热。

[0049] 在另一方面,加热温度范围的维持时间为 5 分钟到 10 分钟左右。

[0050] 在另一方面,第二结垢化合物包括硫酸盐化合物。

[0051] 在另一方面,除去第二结垢化合物的方法至少包括以下一种:过滤、沉淀和离心。

[0052] 在另一方面,加热溶液另外包括将溶液与蒸汽接触,对溶液中挥发性有机成分(挥发性有机化合物)、气体和不挥发性有机化合物进行除气,达到 10ppm 以下水平。

[0053] 在另一方面,在加入至少一种离子之前,先除去水溶液中的污染物。

[0054] 在另一方面,所述污染物选自由固体颗粒和碳氢化合物液滴组成的群组。

[0055] 在另一方面,所述水溶液选自由自来水、受污染水溶液、海水及受碳氢化合物污染的盐水组成的群组。

[0056] 在另一方面,在除去第二结垢化合物之后,给水溶液除气,所述除气用于从水溶液中除去碳氢化合物。

[0057] 本发明实施例进一步提供一种获取结垢化合物的方法,包括:提供水溶液;加入足以在碱性 pH 值下能够引起第一结垢化合物沉淀的化学量的至少一种离子到所述溶液;调整溶液的 pH 值到碱性 pH 值,从而沉淀出第一结垢化合物;从所述溶液中去掉第一结垢化合物,加热所述溶液到足够引起从所述溶液中沉淀出第二结垢化合物的温度;及从所述溶液中除去第二结垢化合物;回收第一结垢化合物;回收第二结垢化合物。

[0058] 在另一方面,第一和第二结垢化合物选自由如表 1 所列化合物组成的群组。

[0059] 本发明实施例进一步提供了一种封存大气二氧化碳的方法,包括:提供一种含有至少一种能够形成二氧化碳封存化合物的、以碳酸根离子形式存在的离子的水溶液;加入足以在碱性 pH 值下引起二氧化碳封存化合物沉淀的化学量的碳酸根离子到所述溶液中;将溶液的 pH 值调整到碱性 pH 值,从而沉淀出所述二氧化碳封存化合物;及从所述溶液中除去二氧化碳封存化合物;其中加入碳酸根离子包括加入大气二氧化碳到所述溶液,所述大气二氧化碳被封存于二氧化碳封存化合物中。

[0060] 在另一方面,所述水溶液选自由受污染的水溶液、海水及被碳氢化合物污染的盐



水组成的群组。

[0061] 在另一方面,碱性 pH 值约 9.2 或更高。

[0062] 在另一方面,所述二氧化碳封存化合物选自由碳酸钙和碳酸镁组成的群组。

[0063] 在另一方面,除去所述二氧化碳封存化合物至少包括以下一种方法:过滤、沉淀或离心。

[0064] 加热所述溶液还包括将所述溶液与蒸汽接触,从而从所述溶液中将挥发性有机成分、气体和不挥发性有机化合物去除到低于 10ppm 的水平。

[0065] 本发明的另一个实施例提供一种除去水溶液中结垢化合物的设备,其特征在于,包括:水溶液入口;二氧化碳气体源;与所述入口和所述二氧化碳气体源流体连通的第一罐体;pH 值提高剂源;与所述 pH 值提高剂源和所述第一罐体流体连通的第二罐体;与所述第二罐体流体连通的过滤器,用于从所述第二罐体中的溶液中分离出第一结垢化合物;与所述过滤器流体连通的压力容器,用于将所述压力容器中的溶液加热到 100°C 到 120°C 之间的一个温度;及与所述压力容器流体连通的过滤器,用于从所述压力容器中的液体中分离出第二结垢化合物。

[0066] 在另一方面,设备另外还包括与所述入口和第一罐体流体连通的除油器,用于从所述溶液中除去一种选自固体颗粒和碳氢化合物液滴组成的群组的污染物。

[0067] 在另一方面,设备另外还包括在所述压力容器的下游并与之流体连通的除气器,用于从所述溶液中除去碳氢化合物。

[0068] 本发明实施例进一步提供了一种在二氧化碳封存化合物中封存大气二氧化碳的设备,包括:包含至少一种能够形成二氧化碳封存化合物的、以碳酸根离子存在的离子的水溶液入口;大气二氧化碳气体源;与所述入口和所述二氧化碳气体源流体连通的第一罐体;pH 值提高剂源;与所述 pH 值提高剂源和所述第一罐体流体连通的第二罐体;与所述第二罐体流体连通的过滤器,用于从所述第二罐体中的溶液中分离出二氧化碳封存化合物。

[0069] 所述设备另外包括与所述入口和第一罐体流体连通的除油器,用于从所述溶液中除去一种选自固体颗粒和碳氢化合物液滴组成的群组的污染物。

## 附图说明

[0070] 图 1 是一个用于执行综合预处理方法的设备示意图。

[0071] 图 2 是一个除油器的示意图。

[0072] 图 3 是表示 pH 值与水溶液中碳酸、碳酸氢根离子及碳酸离子浓度关系的图表。

[0073] 图 4 是除气器或沉淀器的示意图。

[0074] 图 5 是应用到居民生活用水净化系统的除垢方法的说明图。

## 具体实施方式

[0075] 本发明在这里揭示的实施例在某些情况下以示例形式或参考一个或多个附图。但是,任何一个具体实施例仅仅作为例子说明,而不能表示本发明的全部范围。

[0076] 根据发明的实施例,下面的讨论提到受污染水溶液的除垢和预处理方法的结构特点。参考标号如图 1-5 所标示。

[0077] 含有碳氢化合物和其他污染物的海水 (10) 或盐水 (20) (saline aquifer water)

通过泵 (30) 输送到预处理系统。受污染的入口水在除油器 (40) 中进行第一次处理除去固体颗粒 (42), 如沙子和其他固体废弃物, 以及可见的油滴 (44), 从而提供一种几乎无可见油的水性产品。所述除油器 (40) 利用密度差进行操作。输入的受污染水 (41) 通过放大的孔进入所述除油器 (40) 而大大减小流速, 从而使固体颗粒 (42) 离开悬浮液, 该悬浮液通过固体废物管 (43) 流出除油器。一旦固体颗粒除去, 受污染水溶液流进几个倾斜沉降通道 (49), 在这里流量 (47) 变成层流和足够慢使油滴 (44) 和 (45) 凝聚和升高直到流出除油器的顶部 (46), 脱油溶液从除油器的底部 (48) 流出。

[0078] 接着, 脱油的海水或受污染的盐水开始除垢。所述除垢方法的基本原则是促进形成结垢的化合物生成不溶性碳酸盐沉淀物。为此, 可以考虑碳酸 ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ )、碳酸氢根离子 ( $\text{HCO}_3^-$ )、碳酸根离子 ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) 活度系数作为 pH 值函数, 如图 3 所示。当 pH 值低于 6.0, 主要是碳酸; 当 pH 值在 6.0 和 10.0 之间, 以碳酸根离子为主; 当 pH 值在 10.3 以上时, 以碳酸根离子为主。所述方法供一定量的二氧化碳, 从而使得 pH 值调整到 9.2 以上, 最好是 10.2 以上时, 受污染水溶液中的二价阳离子特别是钙离子和镁离子将会以不溶性碳酸盐的形式沉淀。

[0079] 绝大部分盐水包括海水, 含有的钙离子和镁离子超过碳酸氢根离子。因此, 大部分盐水需要额外的碳酸根离子形成结垢沉淀, 最实用的提供碳酸根离子的方法是以二氧化碳溶于水变成碳酸氢根离子; 通过碱性 pH 值的调整, 立即按照它们的溶解度形成钙或镁的沉淀。大气二氧化碳的使用提供了一种永久封存该有害温室气体的方法。

[0080] 然而, 一些盐水中含有过多的碳酸氢根离子, 特别是那些与油气田中的生产水含有的天然碱。在出现碳酸氢根离子出现过剩的情况下, 可以利用氧化钙调整盐水的组成, 这可以提供二价离子和提高 pH 值到碱性范围。

[0081] 回到图 1-5, 一旦进入的受污染水已经脱油, 便进入一个搅拌槽或静态混合器 (50), 在那里喷射的二氧化碳 (60) 提供一定量的碳酸根离子从而导致钙离子和镁离子的初步沉淀成不溶性碳酸盐。碳酸溶液通过泵注入到另一个搅拌槽或静态混合器 (80) 中, 在反应器中利用 pH 值增加剂氧化钙, 氢氧化钠 (但最好使用氢氧化钠) 调整 pH 值。经调整达到碱性边缘, 但最好 pH 值达到 10.2 以上, 盐水或受污染水溶液将会迅速形成不溶性碳酸盐之类的沉淀 (110), 然后再通过带、碟或桶过滤器 (100), 或逆流倾析管 (counter-current decantation vessel), 或增稠剂过滤或沉淀。

[0082] 经过调整 pH 值初步沉淀结垢和通过沉淀或过滤除去这些结垢, 干净的水溶液进入反应器 (120), 这里将通过加热产生第二结垢化合物沉淀。外部热源 (130), 可以来自发电厂或工业厂房热管的废蒸汽的热量, 加热反应器的温度到  $120^\circ\text{C}$ , 这需要一个压力温度下热反应器进行反应。在这些条件下, 某些不溶性硫酸盐, 如硫酸钙 (石膏), 会因为它们的溶解度显著降低而沉淀。

[0083] 关于热管传输热凝汽热量到入口水的讨论在美国专利申请号: 12/090, 248, 题为能源效率-蒸馏系统, 2008 年 4 月 14 日申请, 以及美国临时专利申请, 申请号: 60/727, 106, 题为: 能源效率的蒸馏系统, 2005 年 10 月 14 日申请, 这两者都可以给予完整的参考。

[0084] 本发明另一可替代的实施例, 沉淀的第二步骤通过双步骤完成, 包括蒸汽气提除气。如图 4 所示, 部分去除结垢的液体 (125) 进入蒸馏板塔 (distillation tray column), 它通过一系列的塔板级联 (121)。废热源 (130), 如发电厂的废水进入蒸馏罐体 (120) 的

底部气泡处,并逆流通过每一层塔板,从而分离挥发性有机化合物成分(VOCs),同时加热到120°C,从而降低溶解度形成不溶性盐的沉淀,如某些硫酸盐。每一层塔板的液面通过下水管道保持,水溶液从上层塔板到下层塔板。因为它通过除气釜上升,蒸汽逐渐吸收有机污染物,包括非挥发性污染物,并最终离开蒸馏釜的顶部(126),因此蒸汽可以冷却和丢弃。包括热沉淀的除气水溶液离开蒸馏釜的底部(127)。

[0085] 进一步,本发明的替代实施例,在水溶液加热并除去第二结垢化合物沉淀后,除气过程类似于上述过程作为最后的步骤。这最后的除气操作,除去任何余留的碳氢化合物,特别水溶液受到碳氢化合物严重污染的时候,比如石油生产得到的水溶液。

[0086] 接下来,通过机械过滤器或增稠剂过滤或沉淀这个过程的水中的结垢,在优选的实施例中,这些水溶液通过机械驱动阀(140)的操作进入双砂过滤器(150),交替过滤和冲洗步骤。结垢残渣从顶部(160)过滤得到后,根据结垢的成分,可以出售或丢弃。除去结垢和去油的水溶液(170)从底部离开,可以后续处理,如海水淡化。

[0087] 示例性的海水去垢系统

[0088] 海水化学成分大概表示如下面的表2所示,属于典型的开放性海洋,但海水成分因地理和气候等因素有着显著差异。

[0089] 表2——盐度为3.5%的海水详细成分

[0090]

成分	at.weight	ppm	成分	at.weight	ppm
氢 H <sub>2</sub> O	1.00797	110,000	钼 Mo	0.09594	0.01
氧 H <sub>2</sub> O	15.9994	883,000	钌 Ru	101.07	0.0000007
钠 NaCl	22.9898	10,800	铑 Rh	102.905	.
氯 NaCl	35.453	19,400	钯 Pd	106.4	.
镁 Mg	24.312	1,290	银 Ag	107.870	0.00028
硫 S	32.064	904	镉 Cd	112.4	0.00011

[0091]

钾 K	39.102	392	铟 In	114.82	
钙 Ca	10.08	411	锡 Sn	118.69	0.00081
溴 Br	79.909	67.3	锑 Sb	121.75	0.00033
氦 He	4.0026	0.0000072	碲 Te	127.6	
锂 Li	6.939	0.170	碘 I	166.904	0.064
铍 Be	9.0133	0.0000006	氙 Xe	131.30	0.000047
硼 B	10.811	4.450	铯 Cs	132.905	0.0003
碳 C	12.011	28.0	钡 Ba	137.34	0.021
氮离子	14.007	15.5	镧 La	138.91	0.0000029
氟 F	18.998	13	铈 Ce	140.12	0.0000012
氖 Ne	20.183	0.00012	镨 Pr	140.907	0.00000064
铝 Al	26.982	0.001	钕 Nd	144.24	0.0000028
硅 Si	28.086	2.9	钐 Sm	150.35	0.00000045
磷 P	30.974	0.088	铕 Eu	151.96	0.0000013
氩 Ar	39.948	0.450	钆 Gd	157.25	0.0000007
钪 Sc	44.956	<0.000004	铽 Tb	158.924	0.00000014
钛 Ti	47.90	0.001	镝 Dy	162.50	0.00000091
钒 V	50.942	0.0019	铥 Ho	164.930	0.00000022
铬 Cr	51.996	0.0002	铒 Er	167.26	0.00000087
锰 Mn	54.938	0.0004	铥 Tm	168.934	0.00000017
铁 Fe	55.847	0.0034	镱 Yb	173.04	0.00000082
钴 Co	58.933	0.00039	镥 Lu	174.97	0.00000015

[0092]

镍 Ni	58.71	0.0066	铪 Hf	178.49	<0.000008
铜 Cu	63.54	0.0009	钽 Ta	180.948	<0.0000025
锌 Zn	65.37	0.005	钨 W	183.85	<0.000001
镓 Ga	69.72	0.00003	铼 Re	186.2	0.0000084
锗 Ge	72.59	0.00006	锇 Os	190.2	
砷 As	74,922	0.0026	铱 Ir	192.2	
硒 Se	78.96	0.0009	铂 Pt	195.09	
氪 Kr	83.80	0.00021	金 Au	196.967	0.000011
铷 Rb	85.47	0.120	汞 Hg	200.59	0.00015
锶 Sr	87.62	8.1	铊 Tl	204.37	
钇 Y	88.905	0.000013	铅 Pb	207.19	0.00003
锆 Zr	91.22	0.000026	铋 Bi	208.980	0.00002
铌 Nb	92.906	0.000015	钍 Th	232.04	0.0000004
铀 U	238.03	0.0033	钷 Pu	(244)	

[0093] 注意 :ppm = 百万分率 = 毫克 / 升 = 0.001 克 / 千克

[0094] 因此第一项任务是研究盐类的最低溶解度常数,将我们的研究范围限定在海水中最丰富的元素中。它们是 :

[0095] 表 3 钙的化合物

[0096]

		溶解度
碳酸钙 (方解石)	CaCO <sub>3</sub>	3.36* 10 <sup>-9</sup>
碳酸钙(文石)	CaCO <sub>3</sub>	6.0* 10 <sup>-9</sup>
氟化钙	CaF <sub>2</sub>	3.45* 10 <sup>-11</sup>

[0097]

氢氧化钙	$\text{Ca(OH)}_2$	$5.02 \times 10^{-6}$
亚碘酸钙	$\text{Ca(IO}_3)_2$	$6.47 \times 10^{-6}$
六水亚碘酸钙	$\text{Ca(IO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$7.10 \times 10^{-7}$
钼酸钙	$\text{CaMoO}$	$1.46 \times 10^{-8}$
一水草酸钙	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$2.32 \times 10^{-9}$
磷酸钙	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$2.07 \times 10^{-33}$
硫酸钙	$\text{CaSO}_4$	$4.93 \times 10^{-5}$
二水硫酸钙	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$3.14 \times 10^{-5}$
半水硫酸钙	$\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	$3.1 \times 10^{-7}$

[0098] 海水中钙离子浓度平均为 416ppm 或 10.4mmol/l, 而碳酸氢根离子是 145ppm 或 2.34mmol/l。由于碳酸氢根离子加热容易分解成碳酸盐, 方解石结垢是第一结垢化合物。硫酸钙(石膏)的溶解度是方解石的 10000 倍, 因此即使硫酸根离子的浓度达到 2701ppm, 或 28.1mmol/l, 也会在之后沉淀。磷的浓度是 0.088ppm, 因此潜在的磷酸根离子的浓度小到可以忽略不计。

[0099] 表 4 镁化合物

[0100]

		溶度积 $K_{sp}$
磷酸铵镁	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4$	$3 \times 10^{-13}$
碳酸镁	$\text{MgCO}_3$	$6.82 \times 10^{-6}$
三水碳酸镁	$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$2.38 \times 10^{-6}$
五水碳酸镁	$\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$3.79 \times 10^{-6}$
氟化镁	$\text{MgF}_2$	$5.16 \times 10^{-11}$
氢氧化镁	$\text{Mg(OH)}_2$	$5.61 \times 10^{-12}$
[0101]		
二水草酸镁	$\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$4.83 \times 10^{-6}$
磷酸镁	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	$1.04 \times 10^{-24}$

[0102] 海水中镁的含量比钙大三倍, 为 1290ppm (53.3mmol/l), 但碳酸镁的溶解度比碳酸钙 1000 倍, 所以当钙离子所剩无几的时候镁开始沉淀。氟离子不够数量引起大量结垢的

产生,类似前面提到的磷酸盐。同样,如下面的表 5-7 所示,虽然结垢化合物是已知结合钾、铁、铝等,但在海水中如此低的浓度它们不沉淀,或在水溶液中即使浓度很高(例如钾),它们的溶解度很高也不沉淀。

[0103] 表 5 钾化合物

[0104]

		Ksp
氯铂酸钾	$K_2PtCl_6$	$7.48 \times 10^{-6}$
高氯酸钾	$KClO_4$	$1.05 \times 10^{-2}$
高碘酸钾	$KIO_4$	$3.71 \times 10^{-4}$

[0105] 表 6 铁化合物

[0106]

		Ksp
碳酸亚铁(II)	$FeCO_3$	$3.13 \times 10^{-11}$
氟化亚铁(II)	$FeF_2$	$2.36 \times 10^{-6}$
氢氧化亚铁(II)	$Fe(OH)_2$	$4.87 \times 10^{-17}$
硫化亚铁(II)	$FeS$	$8 \times 10^{-19}$
氢氧化铁(III)	$Fe(OH)_3$	$2.79 \times 10^{-39}$
二水磷酸铁(III)	$FePO_4 \cdot 2H_2O$	$9.91 \times 10^{-16}$

[0107] 表 7 铝化合物

[0108]

Ksp

[0109] 氢氧化铝  $Al(OH)_3$   $3 \times 10^{-34}$

[0110] 磷酸铝  $AlPO_4$   $9.84 \times 10^{-21}$

[0111] 目前披露的方法和系统是用来净化海水和比海水盐度更高的水溶液。结果表明净化设备的在结垢方面的开发得到了显著的改良。

[0112] 具体实施例 1

[0113] 除气器中除去非挥发性或挥发性有机物

[0114] 目前披露的方法和系统是用来净化商业观察到的一定数量的非挥发性和挥发性水溶液,包括甲基丁基醚(MTBE)。结果表明,与传统方法比较,污染物的数量得到显著减少。

[0115] 具体实施例 2

[0116] 表示居民用水净化系统中的除垢

[0117] 在另一个可替代实施例中,本发明方法可以用来软化来自市政系统的硬水,含有高水平的钙或镁盐的井水。

[0118] 关于居民用水净化系统更多的信息,可以参考美国专利申请号:11/994,832,题

为：水净化系统，申请于 2008 年 1 月 4 日；11/444,911，题为：全自动水质处理控制系统，申请于 2006 年 5 月 31 日；11/444,912，题为：自我清洁水处理设备的改善，申请于 2006 年 5 月 31 日；11/255,083，题为：水净化系统，申请于 2005 年 10 月 19 日，美国专利号 7678235，纳入作为全部参考。

[0119] 参考图 4，自来水或井水通过减压器 (200) 进入居民用水净化系统，以确保有水不断流入净化系统。一罐 (201) 含有氢氧化钠 (碱液 NaOH) 和碳酸氢钠 (小苏打 NaHCO<sub>3</sub>)，向计量器 (202) 提供了预测这些化学品的计量达到 300ppm，钙或镁离子形成碳酸盐沉淀，而且同时将 pH 值提高到 10.2。这些化学品在自来水管 (203) 溶解，离开减压器 (200)，并导致软结垢沉淀。

[0120] 0085 处理了部分结垢的水溶液通过塑料管 (205) 流进锅炉 (204)，这里水溶液通过锅炉的水进行预热，并通过垂直管 (206) 离开，连接沉淀釜 (207) 的上部。其他结垢通过预热处理沉淀，这使溶液的温度升高而导致难溶性盐的溶解度变小，从而形成结垢沉淀。锅炉中进水的预热导致塑料管变形，因此防止了结垢粘附在预热管的表面。

[0121] 热沉淀结垢加上釜 (207) 中先前调整 pH 值导致的结垢沉淀，定期在釜底 (208) 去除。然后，脱结垢水进入除气器 (209)，在那里挥发性有机成分和不挥发性有机化合物将会通过逆流蒸汽分离，在上述专利申请中有所描述。

[0122] 具体实施例 3

[0123] 废水成分处理中的去除结垢

[0124] 一种从化肥处理设备中取得的水溶液，利用上述方式除去结垢化合物，作为预处理水溶液进入水净化分离设备进行最终的净化，在这里形成的结垢难以想象，设备的进水量是 6 加仑每天 (GPD)；这种实验性质的设备测试工业情况需要 2000 立方米每天 (528401.6GPD)。废水组分的相关元素和离子如下表 8 所示。

[0125] 表 8——废水组分

[0126]

水质分析	ppm (mg/l)
钡	0
钙	500
镁	300

[0127]





平衡。

[0134] 表 10——物料平衡

[0135] 滤渣湿度 = 20%

[0136]

预处理物料平衡	m <sup>3</sup> /d	GPD
进水	2000	528401.6
滤渣中盐水丧失数量	0.89	236.44
污水流量(产品)	1999.11	528165.15

[0137] 表 11 表示沉淀产品的近似组分。表 11 列出的数字商业化结垢处理过程是在实验性结垢处理过程的基础上的。

[0138] 表 11——沉淀组成

[0139] 54.46%的沉淀是  $\text{CaCO}_3 = 2.50\text{mt/d}$ , 或  $2.75\text{ton/d}$

[0140] 45.36%的沉淀是  $\text{Mg}(\text{OH})_2 = 2.08\text{mt/d}$ , 或  $2.29\text{ton/d}$

[0141] 0.18%的沉淀是  $\text{FeCO}_3 = 0.01\text{mt/d}$ , 或  $0.01\text{ton/d}$

[0142] 0.00%的沉淀是  $\text{SrCO}_3 = 0.00\text{mt/d}$ , 或  $0.00\text{ton/d}$

[0143] 总沉淀是  $5.05\text{ton/d}$

[0144] 从表 11 可以看出绝大多数沉淀由碳酸钙或氢氧化镁组成,大量的钙和镁在这个过程中被除去。表 12 表示废水中相关的元素和化合物的和出水产品的数量。

[0145] 表 12——处理前后的水溶液组分

[0146] 预处理水分析

[0147]

	进水, ppm	出水, ppm
钡	0	0.00
钙	500	5.64
镁	300	4.01
铁 (III)	2	0.00
碳酸氢盐	0	0
硫酸	800	800
磷酸盐	0	0
二氧化硅	50	50
锶	0	0.00
可溶性盐类		
钠	700	700
钾	30	30
砷	0	0
氟化物	2	2
氯化物	1000	1000
硝酸	10	10
TDS-计算	3394	2601.655
TDS-实际	35,000	26829.09

[0148] 表 12 所示的结果显示的生成结垢化合物的元素,如钙和镁的水平通过上述的处理过程减少高达大约 99%。另外,铁的含量降低到检测不到的水平。此外,水溶液中溶解的固体总量减少超过 20%。

[0149] 具体实施例 4

[0150] 海水处理过程中的除垢

[0151] 目前披露的处理过程是应用在高水平 TDS 和高硬度水,测试处理这样输入水溶液的能力。在进入净化设备之前,水经过所披露的方法预处理,如美国专利第 7,678,235 号

文件中所描述的。在下文将做更详细的讨论,海水经过预处理后再进入净化系统没有形成结垢。

[0152] 下面的这些化合物加入到新鲜海水中,形成本例的输入水溶液。7克/升  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  加入产生  $\text{Ca}^{2+}$  浓度为 7.1kppm。再加入 29克/升  $\text{NaCl}$ ,所产生的水样的 TDS 为 66kppm。

[0153] 在室温下,通过加入大约 12克/升  $\text{NaHCO}_3$ ,必要时加入氢氧化钠增加溶液 pH 值大于 10.5,形成第一次沉淀。第一次在室温下形成碳酸盐化合物碳酸钙和碳酸镁沉淀。过滤水溶液除去这些沉淀结垢。

[0154] 第二次沉淀在高温下进行。具体说来,过滤后的水溶液加热到  $120^\circ\text{C}$ ,经过 10 到 15 分钟。因此,硫酸盐主要是硫酸钙和硫酸镁沉淀。冷却水,然后过滤掉沉淀。经过过滤的水溶液在微波炉中煮沸样品再次检查。没有观察到沉淀,经过过滤的水的 TDS 大约为 66kppm。

[0155] 根据美国专利 7678235,过滤水作为净化设备的进水。收集该设备的产出水,计算产出水的 TDS。当进水的 TDS 是 66kppm 时,产出水的 TDS 小于 10kppm。在锅炉中没有观察到明显的结垢。

[0156] 在一些实施例中除垢水和盐溶液的系统,包括一些实施例所揭示的,结合其他系统和设备进一步提供有益的功能。例如,该系统可以与任何其他美国专利披露的方法和设备结合,申请号:60/676870,题为:太阳能定位装置,2005年5月2日提交;美国临时专利申请:60/697104,题为:可视水流量指示装置,2005年7月6日申请;美国临时专利申请:60/697106,题为:修正饮用水的矿物含量装置,2005年7月6日申请;美国临时专利申请:60/697107,题为:改进气旋除雾器,2005年7月6日申请;PCT申请:US2004/039993,2004年12月1日申请;PCT申请:US2004/039991,2004年12月1日提交;PCT申请:US2006/040103,2006年10月13日提交;美国专利申请:12/281,608,2008年9月3日申请;PCT申请号US2008/03744,2008年3月21日提交;美国临时专利申请:60/526,580,2003年12月2日申请;上述这些申请均纳入参考范围。

[0157] 这些方法和设备本领域的技术人员将会理解并能获得这样的目的和优点,同样包括其他种类的优点和好处。通过实施例及优选例描述本发明的方法、程序和设备不作为发明范围被限制。在本发明精神内的其他改变和应用视为在本发明披露的范围内。

[0158] 如果没有超出本发明所披露的范围和精神做出的不同的替换和改变,视为显而易见的。

[0159] 那些本领域的技术人员认识到发明的不同层面和实施例可以独立和结合起来实施,因此组合所揭示的独立实施例在本发明的范围内。

[0160] 本文所引用的任何专利和出版物都应视为是以明确的和独立的方式被引用的。

[0161] 本发明可以在缺少任何没有在这里特别揭示的元件、限制的情况下实施。这里应用的术语及表达用于描述而非限定,并且这样术语及表达的使用并不意味着对于所展示或描述的等同特征的排除。应当认识到在本发明揭示的范围内不同的变化是可能的。因此,应当理解为,虽然本发明已经被特别通过优选实施例及选择的特征所揭示,本领域技术人员在这个概念下的变化或更改,仍属于本发明的保护范围。

综合预处理方法

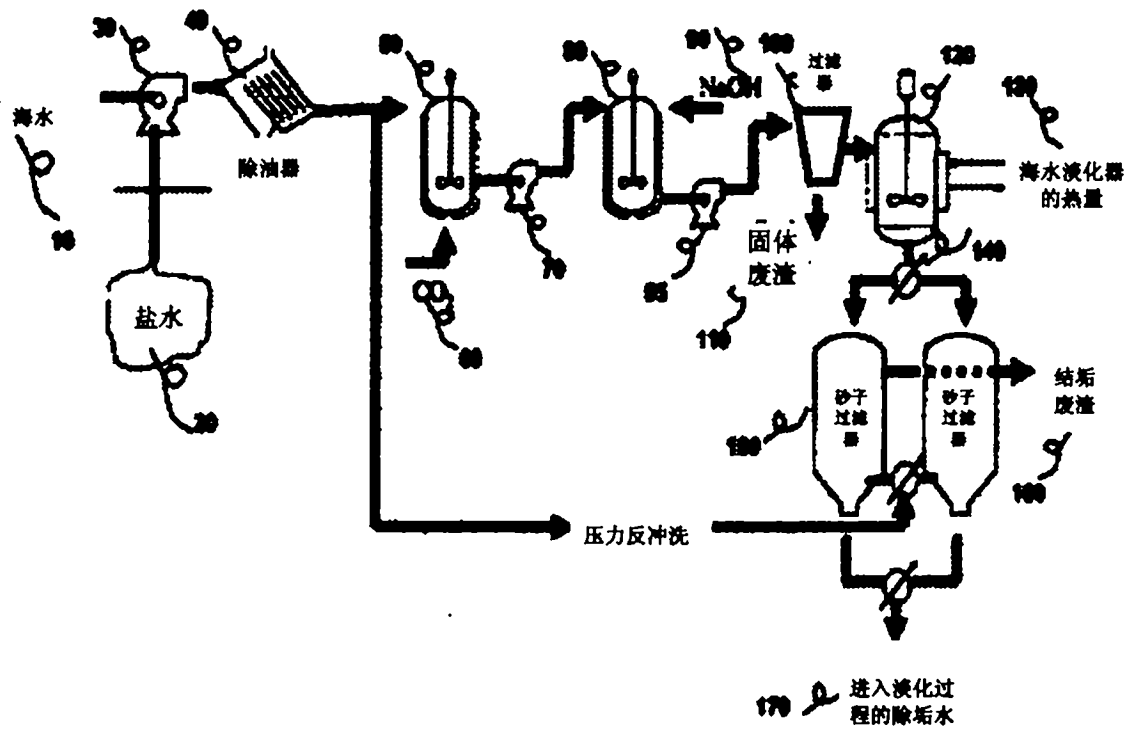


图 1

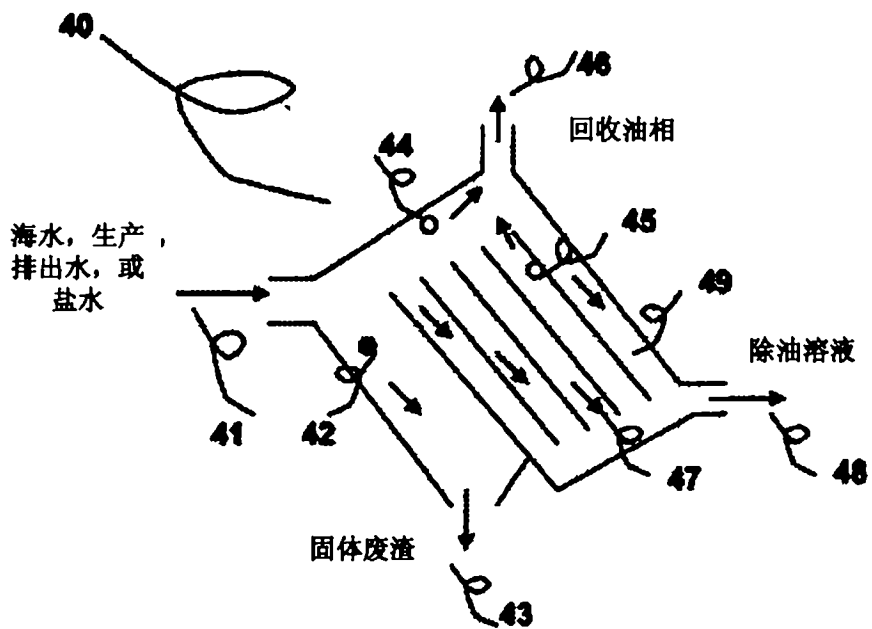


图 2

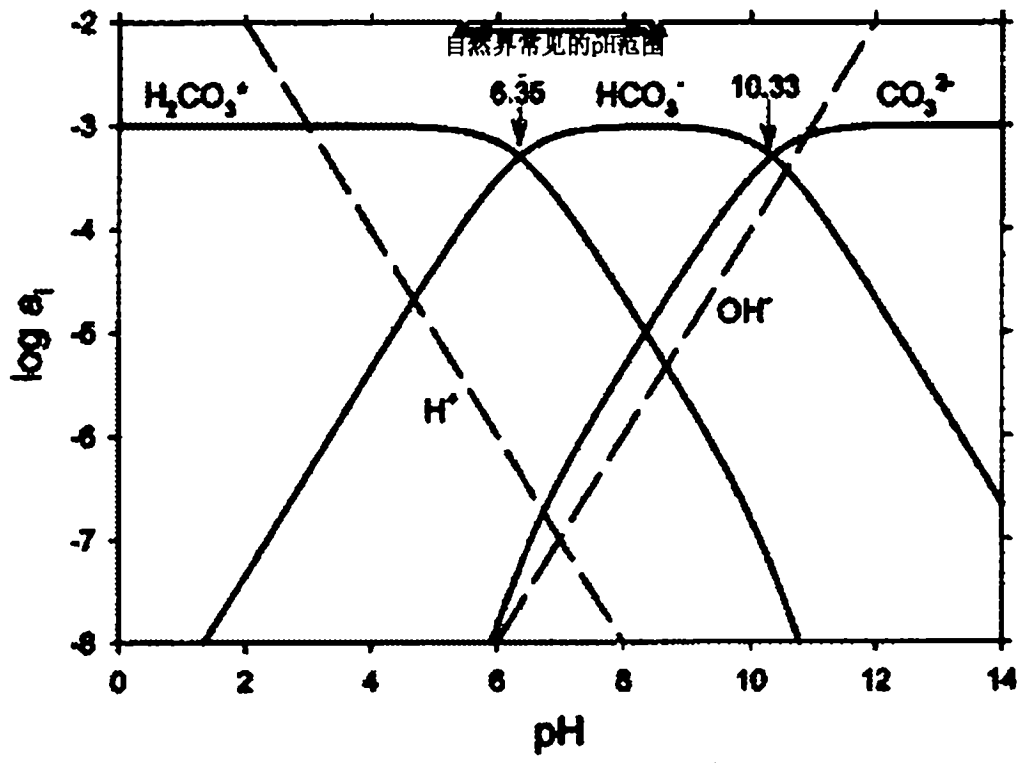


图 3

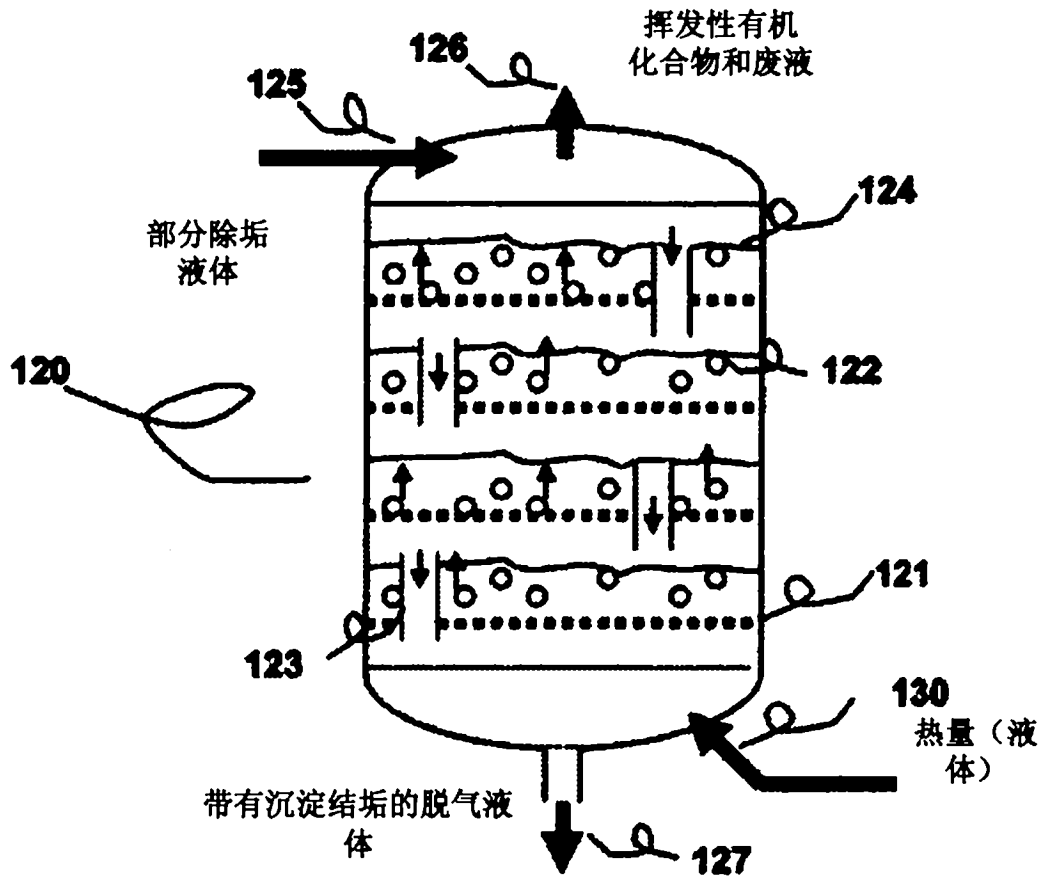


图 4

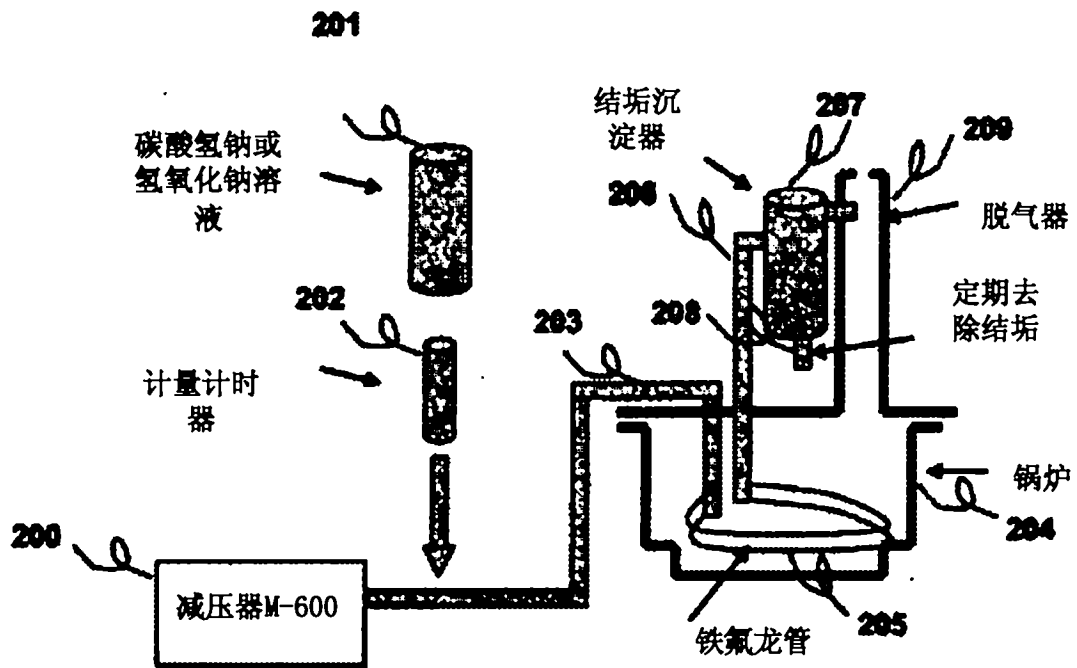


图 5