



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202208281 A

(43)公開日：中華民國 111 (2022) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：110125290

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 07 月 09 日

(51)Int. Cl. : *C02F1/26 (2006.01)* *C02F1/52 (2006.01)*
C02F9/00 (2006.01) *B01D11/04 (2006.01)*
B01D21/00 (2006.01)

(30)優先權：2020/07/10 美國 63/050,402

(71)申請人：紐西蘭商艾克福特士技術有限公司 (紐西蘭) AQUAFORTUS TECHNOLOGIES LIMITED (NZ)

紐西蘭

(72)發明人：普拉克許 薩塔拉 CHAITRA, PRAKASH (IN) ; 唐海明 HAIMING, TANG (CN) ; 克莉絲多 馬多克斯 CRYSTAL, MADDOX (NZ)

(74)代理人：黃志揚

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：35 項 圖式數：2 共 35 頁

(54)名稱

鹽回收溶液及其使用方法

(57)摘要

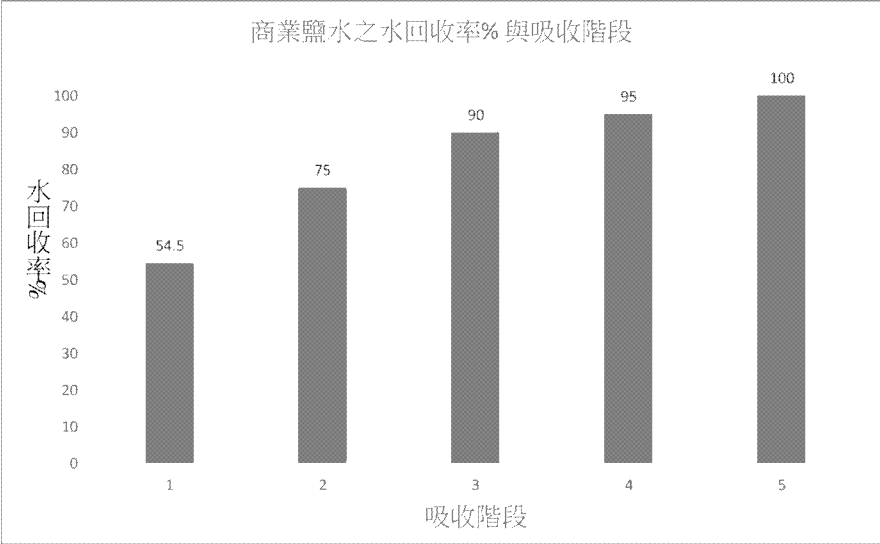
本發明關於一鹽回收溶液及一自水溶液分離出鹽類之方法。本說明書還關於一鹽回收溶液及由其回收水而供濃縮鹽或鹽水溶液之用途。該鹽回收溶液包括至少二或多個組分，其獨立地選自於整數 a)、b)、c)及 d)之任合組合：其為

- a) 一直鏈、具支鏈或任擇取代之環狀含 C₄-C₉ 醚化合物；
- b) 一直鏈或具支鏈 C₃-C₉ 烷基，其經以-OH 取代；
- c) 一直鏈、具支鏈或環狀 C₄-C₉ 酮或 C₄-C₉ 二酮；及
- d) 一直鏈或具支鏈含 C₃-C₉ 酯化合物。

The present invention relates to a salt recovery solution and to a process for separating a salt from an aqueous solution. The present disclosure also relates to a salt recovery solution and to its use to concentrate a salt or brine solution by recovering water therefrom. The salt recovery solution comprising at least two or more components independently selected from any combination of integers a), b), c) and d): where

- a) is a straight, branched or optionally substituted cyclic C₄-C₉ether containing compound;
- b) is a straight chain or branched C₃-C₉alkyl substituted by -OH;
- c) is a straight chain, branched or cyclic C₄-C₉ketone or C₄-C₉diketone; and
- d) is a straight chain or branched C₃-C₉ester containing compound.

指定代表圖：



【圖1】

【發明摘要】

【中文發明名稱】 鹽回收溶液及其使用方法

【英文發明名稱】 A SALT RECOVERY SOLUTION AND PROCESSES OF USE THEREOF

【中文】

本發明關於一鹽回收溶液及一自水溶液分離出鹽類之方法。本說明書還關於一鹽回收溶液及由其回收水而供濃縮鹽或鹽水溶液之用途。該鹽回收溶液包括至少二或多個組分，其獨立地選自於整數a)、b)、c)及d)之任合組合：其為

- a) 一直鏈、具支鏈或任擇取代之環狀含C₄-C₉醚化合物；
- b) 一直鏈或具支鏈C₃-C₉烷基，其經以-OH取代；
- c) 一直鏈、具支鏈或環狀C₄-C₉酮或C₄-C₉二酮；及
- d) 一直鏈或具支鏈含C₃-C₉酯化合物。

【英文】

The present invention relates to a salt recovery solution and to a process for separating a salt from an aqueous solution. The present disclosure also relates to a salt recovery solution and to its use to concentrate a salt or brine solution by recovering water therefrom. The salt recovery solution comprising at least two or more components independently selected from any combination of integers a), b), c) and d): where

- a) is a straight, branched or optionally substituted cyclic C₄-C₉ ether containing compound;
- b) is a straight chain or branched C₃-C₉ alkyl substituted by -OH;
- c) is a straight chain, branched or cyclic C₄-C₉ ketone or C₄-C₉ diketone; and
- d) is a straight chain or branched C₃-C₉ ester containing compound.

【指定代表圖】 圖1



【發明說明書】

【中文發明名稱】 鹽回收溶液及其使用方法

【英文發明名稱】 A SALT RECOVERY SOLUTION AND PROCESSES OF USE THEREOF

【技術領域】

【0001】 本說明書關於一鹽回收溶液及一自水溶液分離出鹽類之方法。本說明書還關於一鹽回收溶液及由其回收水而供濃縮鹽或鹽水溶液之用途。

【先前技術】

【0002】 從一水性溶液萃取出鹽係典型之高能量且耗時之過程，其需要去除水及鹽結晶。如2016年Tong et al. American Chemical Society 6846 DOI: 10.1021/acs.est.6b01000 Environ. Sci. Technol. 2016, 50, 6846–6855之報導，零液體排放(Zero liquid discharge, ZLD)係一富有野心之廢水管理策略，其消除任何由工廠或設施邊界離開之液體廢物，使絕大部分之水被回收再利用。然而達成ZLD之特徵通常為大量使用能量及高成本。結果使得ZLD長期以來一直被認為係技術上可行但在經濟上不可行，且僅能應用在有限情況中。近年更加認知到水資源短缺及水生環境污染之雙重挑戰，使得全球重燃對ZLD之興趣。法規更加嚴格、廢水處理費用增加及淡水價值漸增促使ZLD成為廢水管理之有益甚至必要之選擇。估計ZLD全球市場投資已達到每年至少1至2億美元，從北美及歐洲之已開發國家迅速蔓延到如中國及印度等新興經濟體。早期之ZLD系統係以單獨熱製程為基礎，其中通常係在鹽水濃縮器然後在鹽水結晶器或蒸發池中使廢水蒸發。ZLD系統中之冷凝蒸餾水(condensed distillate water)被收集再利用，而生成之固體被送至垃圾填埋場或被當作有價值之鹽副產物加以回收。已成功運

行40年且仍在建造中之此等系統需要相當多之能源及資金。逆滲透(RO)，一種廣泛應用於海水淡化之以膜為基礎之技術，已被納入ZLD系統以提高能源及成本效益。然而，雖然RO較熱蒸發更節能，其僅適用於有限之鹽度範圍之給水。據此，最近出現可處理更高鹽度給水之其他鹽濃縮技術(例如電透析(electrodialysis, ED)、正滲透(forward osmosis, FO)及膜蒸餾(membrane distillation, MD))作為用超越RO能使廢水更進一步濃縮之替代性ZLD技術。雖然ZLD很有希望能減少水污染並增加供水，但其可行性係取決於與ZLD有關之效益、耗能及資本/運營成本間之平衡。

【0003】本發明之一目標在於提供一種能解決此等困難之方案或至少提供一種有用之替代方案。

【發明內容】

【0004】在第一態樣中，本發明提供適合用於從含鹽之水溶液回收鹽之一鹽回收溶液，該鹽回收溶液包括至少二或多組分，其獨立地選自於整數a)、b)、c)及d)之任何組合：其為

- a) 一直鏈、具支鏈或任擇取代之環狀含C₄-C₉醚化合物；
- b) 一直鏈或具支鏈C₃-C₉烷基，其經以-OH取代；
- c) 一直鏈、具支鏈或環狀C₄-C₉酮或C₄-C₉二酮；及
- d) 一直鏈或具支鏈含C₃-C₉酯化合物。

其中該鹽回收溶液之至少一組分在攝氏20度以上及一大氣壓下與1莫耳濃度之氯化鈉水溶液實質上不混溶。

【0005】在一具體實施例中該含醚化合物可為二醚或聚醚。

【0006】在一具體實施例中該含C₄-C₉醚化合物係選自於以下一或多者：2-甲基四氫呋喃(2-methyltetrahydrofuran)、3-甲基四氫呋喃

(3-methyltetrahydrofuran)、2-乙基四氫呋喃(2-ethyltetrahydrofuran)、3-乙基四氫呋喃(3-ethyltetrahydrofuran)、二噁烷(dioxane)、2,2-二甲氧丙烷(2,2-dimethoxy propane)、2-苯氧基乙醇(2-phenoxyethanol)、1-乙氧丙烷(1-ethoxypropane)及一C₄-C₉ 乙二醇醚(C₄-C₉ glycol ether)或其組合。

【0007】在一具體實施例中該經以-OH取代之直鏈或具分支C₃-C₉烷基係選自於以下一或多者：1-丁醇，2-丁醇及1-戊醇或其組合。

【0008】在一具體實施例中該C₄-C₉乙二醇醚係選自於以下一或多者：丙二醇甲醚(propylene glycol methyl ether)、二丙二醇二甲醚(dipropyleneglycol dimethyl ether)(及其異構體混合物)、二丙二醇甲醚乙酸酯(dipropyleneglycol methyl ethyl acetate)、二丙二醇正丙醚(dipropylene glycol n-propyl ether)、丙二醇正丁醚(propylene glycol n-butyl ether)、二丙二醇正丁醚(dipropylene glycol n-butyl ether)、三丙二醇正丁醚(tripropylene glycol n-butyl ether)、丙二醇苯基醚(propylene glycol phenyl ether)、丙二醇二乙酸酯(propylene glycol diacetate)或其組合。

【0009】在一具體實施例中該C₄-C₉酮或二酮係選自於以下一或多者：丙酮基丙酮，2-丁酮或環己酮。

【0010】在一具體實施例中該C₃-C₉酯係乙酸乙酯或乙酸甲酯。

【0011】在一具體實施例中該鹽回收溶液係2-甲基四氫呋喃及丙酮基丙酮之組合。

【0012】在一具體實施例中該鹽回收溶液係2-甲基四氫呋喃及1-丁醇之組合。

【0013】在一具體實施例中該鹽回收溶液係2-甲基四氫呋喃及1-戊醇之組合。

【0014】在一具體實施例中該鹽回收溶液係乙酸乙酯及2-丁酮之組合。

【0015】在一具體實施例中該鹽回收溶液係乙酸乙酯及2-甲基四氫呋喃之組合。

【0016】在一具體實施例中該鹽回收溶液係乙酸乙酯及1-丁醇之組合。

【0017】在一具體實施例中該鹽回收溶液係乙酸乙酯及丙酮基丙酮之組合。

【0018】在一具體實施例中該鹽回收溶液係乙酸甲酯及2-丁酮之組合。

【0019】在一具體實施例中該鹽回收溶液係乙酸乙酯及2-苯氧基乙醇之組合。

【0020】在一具體實施例中該含鹽水溶液係一工業鹽水。

【0021】在另一態樣中，本發明提供一種從水溶液回收鹽之方法，該方法包括以下步驟：

(a) 將該含鹽之第一水溶液加入至一鹽回收溶液中；及

(b) 使該鹽在通過該鹽回收溶液時沉澱。

【0022】在一具體實施例中該方法係一零液體排放過程。

【0023】在一具體實施例中該方法係一逆流(counter current)方法。

【0024】在一具體實施例中該方法係一無膜(non-membrane)方法。

【0025】在一具體實施例中該方法係一非滲透(non-osmotic)方法。

【0026】在另一態樣中，本發明提供一種用於濃縮含鹽水溶液之方法，該方法包括以下步驟：

(a) 將該含鹽水溶液加入至如上所述之一鹽回收溶液中；及

(b) 使來自該含鹽水溶液之水進入該鹽回收溶液。

【0027】在一具體實施例中該沉澱鹽類形成與該鹽回收溶液不同之水層之一部分。

【0028】在一具體實施例中該方法係一無膜方法。

【0029】在一具體實施例中該方法係一非滲透方法。

【0030】在一具體實施例中該方法係一無膜及非滲透方法。

【0031】在一具體實施例中該方法濃縮該第一水溶液至少20%。在其他具體實施例中該方法濃縮該第一水溶液至少30%、或至少40%、或至少50%、或至少60%、或至少70%、或至少80%、或至少90%。

【0032】在一具體實施例中該方法係一最少排放方法。

【0033】在一具體實施例中該方法係一零液體排放方法。

【0034】在一具體實施例中該水溶液係一工業鹽水。

【0035】前文摘要概敘廣泛地描述本發明某些具體實施例之特徵及技術優點。將在本發明詳細描述及隨後實施例中描述其他技術優點。

【0036】當結合任一附圖及實施例加以考慮時，從本發明詳細描述中將可更好地理解被認為係本發明特徵所在之新穎特徵。然而，本文提供之圖式及實施例旨在幫助說明本發明或幫助發展對本發明之理解，而非旨在限制本發明之範圍。

【圖式簡單說明】

【0037】圖1顯示商購鹽水5階段逆流吸收方法各狀態之水回收百分比示意圖。

【0038】圖2顯示提供五個吸收階段之流程圖，其中分成5階段從鹽水/鹽溶液中吸收水。

【實施方式】

【0039】以下描述內容闡述了許多例示性配置、參數等。然而應認識到，如此描述內容並非旨在限制本發明範圍而係提供作為例示性具體實施例之描述。

[定義]

【0040】本文每一例中，在本發明之描述內容、具體實施例及實施例中之術語“包括(comprising)”、“包含(including)”等應不受限制而被廣泛地理解。因此，除非上下文有明確要求，否則在整個說明書及專利申請範圍中該語詞“包括(comprise)”、“包括(comprising)”等應以包容性意義而非排他性意義來解釋，即“包括但不限於”之意義。

【0041】術語“約(about)”或“大約(approximately)”通常表示在給定數值或範圍之20%內，較佳在10%內，最佳在5%內。或者，術語“約(about)”表示在對數(即一數量級)內，較佳為給定數值之兩倍之內。

【0042】本文使用之術語“最低排放”意指留下最少外溢水(effluent)或排放水(discharge)之鹽水(salt water)或鹽水(brine)處理方法。

【0043】整篇說明書使用之術語“鹽水(brine)”或“鹽水溶液(brine solution)”意指一水溶液，其具有溶於水中之鹽濃度。水中之鹽可包括氯化鈉、硫酸鋁等，但可設想到範圍廣泛之鹽溶液，其可包括任意數量之陽離子及陰離子。該水溶液中之鹽濃度範圍可由約3.5%(典型海水濃度)至更高濃度，諸如25%，其包括用於鹽漬食品之鹽水溶液。來自紡織加工、半導體工業或石油、礦業及天然氣工業之其他鹽水廢水溶液也適用於本文所定義之現行鹽回收溶液及方法。

【0044】本文使用以及於整篇說明書中使用之術語“零液體排放”意指廢水(wastewater)處理過程中沒有留下外溢水(effluent)或排放水(discharge)。

【0045】本文使用之術語“C₃-C₉烷基”係指一完全飽和具支鏈或不具支鏈之烴部分(moiety)，其可為一直鏈或一具支鏈之3-9個碳原子特定範圍。較佳地該烷基包括3至7個碳原子，或3至6個碳原子。C₃-C₉烷基之代表性實施例包括但不限於：正丙基(*n*-propyl)、異丙基(*iso*-propyl)、正丁基(*n*-butyl)、二級丁基(*sec*-butyl)、異丁基(*iso*-butyl)、三級丁基(*tert*-butyl)、正戊基(*n*-pentyl)、異戊基(*isopentyl*)、

新戊基(neopentyl)、正己基(*n*-hexyl)、3-甲基己基(3-methylhexyl)、2,2-二甲基戊基(2,2-dimethylpentyl)、2,3-二甲基戊基(2,3-dimethylpentyl)、正庚基(*n*-heptyl)等。

【0046】本文所使用之術語“含C₄-C₉醚化合物”係一4-、5-、6-、7-、8-或9-員飽和、不具支鏈、具支鏈或環狀醚。具代表性之不具支鏈C₄-C₉醚基團包括但不限於：甲氧基乙烷(methoxyethane)、1-甲氧基丙烷(1-methoxypropane)、1-甲氧基丁烷(1-methoxybutane)、1-甲氧基戊烷(1-methoxypentane)、1-甲氧基己烷(1-methoxyhexane)、1-甲氧基庚烷(1-methoxyheptane)及1-甲氧基辛烷(1-methoxyoctane)、乙氧基乙烷(ethoxyethane)、1-乙氧基丙烷(1-ethoxypropane)、1-乙氧基丁烷(1-ethoxybutane)、1-乙氧基戊烷(1-ethoxypentane)、1-乙氧基己烷(1-ethoxyhexane)、1-乙氧基庚烷(1-ethoxyheptane)、1-丙氧基丙烷(1-propoxypropane)、1-丙氧基丁烷(1-propoxybutane)、1-丙氧基戊烷(1-propoxypentane)、1-丙氧基己烷(1-propoxyhexane)、1-丁氧基丁烷(1-butoxybutane)、1-丁氧基戊烷(1-butoxypentane)。具代表性之具支鏈C₄-C₉醚基團包括但不限於：2-甲氧基丙烷(2-methoxypropane)、2-乙氧基丙烷(2-ethoxypropane)、1-異丙氧基丙烷(1-isopropoxypropane)、1-異丙氧基丁烷(1-isopropoxybutane)、1-異丙氧基戊烷(1-isopropoxypentane)、1-異丙氧基己烷(1-isopropoxyhexane)、2-甲氧基-2-甲基丙烷(2-methoxy-2-methylpropane)、2,2-二甲氧丙烷(2,2-dimethoxypropane)、2-乙氧基-2-甲基丙烷(2-ethoxy-2-methylpropane)、2-甲基-2-丙氧基丙烷(2-methyl-2-propoxypropane)、1-(三級-丁氧基)丁烷(1-(*tert*-butoxy)butane)、1-(三級-丁氧基)戊烷(1-(*tert*-butoxy)pentane)、2-(三級-丁氧基)-2-甲基丙烷(2-(*tert*-butoxy)-2-methylpropane)、2-異丙氧基-2-甲基丙烷(2-isopropoxy-2-methylpropane)、2-(三級-丁氧基)丁烷(2-(*tert*-butoxy)butane)、1-(三級-丁氧基)-2,2-二甲基丙烷(1-(*tert*-butoxy)-2,2-dimethylpropane)。具代表性

之環狀 C₄-C₉ 醚基團包括但不限於：氧雜環丁烷(oxetane)，四氫呋喃(tetrahydrofuran)，2-甲基四氫呋喃(2-methyltetrahydrofuran)，3-甲基四氫呋喃(3-methyltetrahydrofuran)，2-乙基四氫呋喃(2-ethyltetrahydrofuran)，3-乙基四氫呋喃(3-ethyltetrahydrofuran)，2-甲基四氫-2*H*-吡喃(2-methyltetrahydro-2*H*-pyran)，3-甲基四氫-2*H*-吡喃(3-methyltetrahydro-2*H*-pyran)，4-甲基四氫-2*H*-吡喃(4-methyltetrahydro-2*H*-pyran)，2,4-二甲基四氫-2*H*-吡喃(2,4-dimethyltetrahydro-2*H*-pyran)，2-乙基四氫-2*H*-吡喃(2-ethyltetrahydro-2*H*-pyran)，3-乙基四氫-2*H*-吡喃(3-ethyltetrahydro-2*H*-pyran)，4-乙基四氫-2*H*-吡喃(4-ethyltetrahydro-2*H*-pyran)，氧雜環庚烷(oxepane)，氧雜環辛烷(oxocane)，氧雜環壬烷(oxanane)，1,3-二氧雜環戊烷(1,3 dioxolane)，二噁烷(dioxane)，1,4-氧雜環庚烷(1,4-dioxepane)，1,5-二氧雜環辛烷(1,5-dioxocane)，1,5-二氧雜環壬烷(1,5-dioxanane)及2-苯氧基乙醇(2-phenoxyethanol)。在一具體實施例中，該含C₄-C₉醚化合物可經以一或多個-OH 取代。在一具體實施例中該含C₄-C₉醚化合物可為二醚(diether)或聚醚(polyether)，諸如2,2-二甲氧丙烷(2,2-dimethoxy propane)。

【0047】術語“C₄-至C₉-酮或二酮”係指一C₄-至C₉-員直鏈、具支鏈或環狀化合物，其含有一或二個酮官能基團。C₄-至C₉-員酮之代表性實施例包括但不限於：丁酮(butanone)、戊酮(pentanone)、己酮(hexanone)、環己酮(cyclohexanone)、4-甲基環己酮(4-methylcyclohexanone)、庚酮(heptanone)、1,2-二酮(1,2-diketones)、2,3-戊二酮(2,3-pentandione)、辛酮(octanone)、壬酮(nonanone)、庚烷-2,6-二酮(heptane-2,6-dione)、丙酮基丙酮(acetonylacetone)及甲基乙基酮(methylethylketone)等。

【0048】本文所使用之術語“含C₄-C₉酯化合物”係一4-、5-、6-、7-、8-或9-員飽和、不具支鏈、具支鏈之酯。本文所使用之具代表性之含C₄-C₉酯化合物包

括但不限於：乙酸甲酯(methyl acetate)、乙酸乙酯(ethyl acetate)、乙酸丙酯(propylacetate)、丙酸甲酯(methyl propionate)、丙酸乙酯(ethyl propionate)、丙酸丙酯(propyl propionate)、丙酸丁酯(butyl propionate)、丁酸丁酯(butyl butyrate)、乙酸異戊酯(isopentyl acetate)、3,3-二甲基乙酸丁酯(3,3-dimethylbutyl acetate)、3,3-二甲基丙酸丁酯(3,3-dimethylbutyl propionate)、丙酸異丙酯(isopropyl propionate)、丙酸叔丁酯(*tert*-butyl propionate)、叔戊酸甲酯(methyl pivalate)、叔戊酸乙酯(ethyl pivalate)。

【0049】本文所使用之術語“C₄-C₉二醇醚”係一4-、5-、6-、7-、8-或9-員飽和、不具支鏈、具支鏈或包括但不受限之以下乙二醇醚：丙二醇甲醚(propylene glycol methyl ether)、二丙二醇甲基乙基乙酸酯(dipropylene glycol methyl ethyl acetate)、二丙二醇二甲醚(dipropyleneglycol dimethyl ether) (及其異構體混合物)、二丙二醇正丙醚(dipropylene glycol n-propyl ether)、丙二醇正丁醚(propylene glycol n-butyl ether)、二丙二醇正丁醚(dipropylene glycol n-butyl ether)、三丙二醇正丁醚(tripropylene glycol n-butyl ether)、丙二醇苯基醚(propylene glycol phenyl ether)、丙二醇二乙酸酯(propylene glycol diacetate)。

【0050】本說明書提供一種適合用於從水溶液回收鹽類之鹽回收溶液，例如一工業鹽水。所揭露之鹽回收溶液適合用於酸性很強之鹽水，但應當理解該所述鹽回收溶液可用於寬廣之pH範圍。該所述鹽回收溶液還適用於具非常高溶解度之鹽且傾向於過飽和溶液之鹽水。工業鹽水本質上變化很大。應當理解，任何無機陽離子或無機陰離子及其組合可產生無機鹽，且預期本說明書適用於所有此類鹽。可以設想使用本文所述之鹽回收溶液可從水溶液中回收範圍很廣之鹽類。作為非限制性實例，典型之工業鹽水可能具有如下之組成，其包括多種不同之鹽類：

鹽	濃度(g/L)
---	---------

硫酸鋁($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)	65.8
氯化鈣(CaCl_2)	2.0
硫酸鈣 (CaSO_4)	1.5
硫酸鐵 (FeSO_4)	25.0
硫酸鎂 (MgSO_4)	80.0
總 <i>TDS</i> , g/L	174.3

【0051】從工業鹽水或水溶液回收或沉澱出鹽幫助釋出該鹽水或水溶液之水並且放出水供用於隨後之水分回收。希望從廢水溶液中提取或回收水，最終目標係從含水系統中回收或提取實質上所有水分，以實現最小液體排放或零液體排放(zero liquid discharge，ZLD)。所述該鹽回收溶液藉由從水溶液中提取水來起作用，換言之，水從該水溶液移到該鹽回收溶液中。在此過程中，溶解在該水溶液中並失去其溶劑（水）之鹽會析出。移到該鹽回收溶液中之水可從該鹽中分離回收。此導致從該鹽水溶液中物理分離出鹽及水之可行節能過程。

【0052】該鹽回收溶液包括至少二或多個組分，其獨立地選自於整數a)、b)、c)及d)之任何組合：其為

- a) 一直鏈、具支鏈或任擇取代之環狀含C₄-C₉醚化合物；
- b) 一直鏈或具支鏈C₃-C₉烷基，其經以-OH取代；
- c) 一直鏈、具支鏈或環狀C₄-C₉酮或C₄-C₉二酮；及
- d) 一直鏈或具支鏈含C₃-C₉酯化合物。

其中該鹽回收溶液之至少一組分在攝氏20度以上及一大氣壓下與1莫耳濃度之氯化鈉水溶液實質上不混溶。

【0053】已發現許多組分之組合適合作為鹽回收溶液。此等組合包括但不限於：

一經取代之環狀含C₄-C₉醚化合物及一C₄-C₉二酮之組合；

- A. 經取代之環狀含C₄-C₉醚化合物及經以-OH取代之一直鏈C₃-C₉烷基之組合；
- B. 一C₃-C₉酯及經以-OH取代之一直鏈C₃-C₉烷基之組合；
- C. 一C₃-C₉酯及一C₄-C₉二酮之組合；
- D. 一經取代之環狀含C₄-C₉醚化合物、經以-OH取代之一直鏈C₃-C₉烷基；及經以-OH取代之一直鏈C₃-C₉烷基之組合；
- E. 一經取代之環狀含C₄-C₉醚化合物、一C₄-C₉二酮及經以-OH取代之一直鏈C₃-C₉烷基之組合；
- F. 一經取代之環狀含C₄-C₉醚化合物、一C₄-C₉二酮及經以-OH取代之一C₃-C₉烷基之組合；
- G. 2-甲基四氫呋喃及丙酮基丙酮之組合；
- H. 2-甲基四氫呋喃及1-丁醇之組合；
- I. 2-甲基四氫呋喃及2-丁醇之組合；
- J. 2-甲基四氫呋喃及1-戊醇之組合；
- K. 2-甲基四氫呋喃及甲基乙基酮之組合；
- L. 乙酸乙酯及丙酮基丙酮之組合；
- M. 乙酸乙酯及1-丁醇之組合；
- N. 2-甲基四氫呋喃, 1-丁醇及丙酮基丙酮之組合；
- O. 2-甲基四氫呋喃; 1-丁醇及1-丙醇之組合；
- P. 2-甲基四氫呋喃, 1-丁醇及3-甲基-1-丁醇之組合；
- Q. 2-甲基四氫呋喃; 1-丁醇及1,4-丁二醇之組合；
- R. 乙酸甲酯及2-丁酮之組合；
- S. 乙酸乙酯及二(丙二醇)二甲醚(di(propylene glycol) dimethyl ether)(異構體混合物)之組合；

- T. 乙酸乙酯及2-苯氧基乙醇之組合；
- U. 乙酸乙酯及2-二甲氧丙烷之組合；
- V. 乙酸乙酯及環己酮之組合；及
- W. 2-甲基四氫呋喃及乙酸甲酯之組合。

【0054】如上定義之組分產生一種溶液，水可以容易地轉移到其中。該鹽回收溶液各組分之莫耳比可以有很大變化，但是對於每一組分之組合可確定較佳之莫耳比。各組分之組合之莫耳比可以在1:99或99:1之間變化。更佳地，該莫耳比可在約1:50或50:1之間；或約1:30或30:1之間；或約1:10或10:1之間；或約1:5或5:1之間；或約1:3或3:1之間；或約1:2或2:1或約1:1。

【0055】應當理解，可以最佳化該特定組合以及一特定水溶液之莫耳比組合。在一具體實施例中，對於包含 300 g/L 氯化鈉之單純鹽溶液，發現某些特定組合之莫耳比組合最佳化如下：

- A. 2-甲基四氫呋喃及丙酮基丙酮之莫耳比約為1:1至約1:10，或莫耳比約為2:1至約3:2之組合；
- B. 2-甲基四氫呋喃及1-丁醇之莫耳比約為1:1至約1:10或約3:2至約3:7或約2:1至約3:2之組合；
- C. 2-甲基四氫呋喃及1-戊醇之莫耳比約為1:1至約1:10或莫耳比約為2:1至約3:2之組合，
- D. 乙酸乙酯及2-丁酮之莫耳比約為1:1至約1:10之組合。
- E. 乙酸乙酯及2-甲基四氫呋喃之莫耳比約為1:1至約1:10之組合。
- F. 乙酸乙酯及1-丁醇之莫耳比約為1:1至約1:10之組合。
- G. 乙酸乙酯及丙酮基丙酮之莫耳比約為1:1至約1:10之組合。

【0056】該最佳化之莫耳比，係將導致水從該含鹽水溶液中最快最有效地通過或提取到該鹽回收溶液中之莫耳比。此意味著可以藉由一最佳化之莫耳比

更輕鬆地實現零液體排放目標。該ZLD比例係從原始水溶液中提取所有水所需添加之鹽回收溶液之量。ZLD比例越低，從該含鹽水溶液中提取水之效率越高，所需之鹽回收溶液就越少。較佳為小於約50之ZLD比例。雖然高於50之ZLD比例也有效，但需要更多之鹽回收溶液才能實現ZLD。

【0057】還應理解，選擇用於該鹽回收溶液之組分時在該鹽回收溶液中看到最少甚或無鹽交換(crossover)極為重要。該溶液之目的係將鹽與該含鹽水溶液中之水分離。因此，最理想之組合也將藉由該等在選定莫耳比表現出最少鹽交換之組合來確定。此將因不同之鹽回收溶液而異。

【0058】在另一態樣中，本發明提供一種濃縮一含鹽水溶液之方法，該方法包括以下步驟：

- a) 將如上所定義之該含鹽水溶液加入至一鹽回收溶液中；及
- b) 使該含鹽水溶液中之水進入該鹽回收溶液。

【0059】在一具體實施例中該方法不需要膜來實現將鹽和水分離。

【0060】在一具體實施例中該方法係一非滲透方法。

【0061】在一具體實施例中該方法濃縮該第一水溶液至少20%。在其他具體實施例中，該方法濃縮該第一水溶液至少30%，或至少40%，或至少50%，或至少60%，或至少70%或至少80%或至少90%。

【0062】在一具體實施例中該方法係一最少排放方法，較佳為一零液體排放方法。

【0063】在一具體實施例中該水溶液係工業鹽水。

【0064】在一其他具體實施例中，該鹽回收溶液係藉由除去提取到其中之水來回收。該方法可以使用已知技術從該鹽回收溶液中除去水或釋放水來完成。一旦該鹽回收溶液中之水被除去，其就可以循環用於進一步之分離過程。該方法可以轉化為連續方法。該方法可被大規模利用。從該鹽回收溶液中除去

水或釋放水之合適方法描述於PCT/NZ2020/050034，公開號WO/2020/204733，該說明書之內容藉由引用併入本文中。

【0065】應當理解，該方法還可以包括將一添加劑加入該鹽回收溶液中以進一步釋出該鹽回收溶液內之水分之步驟。在一具體實施例中，該添加劑為檸檬酸。在一具體實施例中，該檸檬酸係一濃縮檸檬酸溶液，其在每公升水中含有約 200-450 克檸檬酸。在另一具體實施例中，該檸檬酸係被直接加入該鹽回收溶液中之無水檸檬酸。

【0066】應當理解，a)至c)之至少一組分與獨立地選自a)至c)之另一組分之莫耳比以約1:99或99:1之比例存在，其可能在約1:99或 99:1間；或約1:50或50:1間或約1:10或10:1間或約1:5或5:1間或約1:3或約3:1間或約1:2或約2:1間。在一較佳具體實施例中該莫耳比為約1:1。化學技術人員可以根據該鹽回收溶液之使用目的例行地確定最合適之莫耳比。

【0067】在其他較佳具體實施例中該含鹽水溶液為鹽水(salt water)或鹽水溶液(brine solution)。

【0068】應當理解，含鹽水溶液在暴露於該鹽回收溶液前可能需要一個可擇之預處理步驟。例如，如此之預處理可能需要一過濾步驟以去除任何未溶解之固體或黏粒(clays)。

[實施例]

【0069】本文描述之實施例係為說明本發明之特定具體實施例之目的而提供，並非旨在以任何方式限制本發明。普通技術人員可以利用本文之揭露內容及教示來產生其他實施例及變體而無需過度實驗。所有此等實施例及變體都被認為屬於本發明之一部分。

[實施例 – 製備及測試一系列鹽回收溶液]

【0070】該鹽回收溶液均使用二種組分– 組分A及組分B製成。對於每一類型之鹽回收溶液，組分A及組分B係根據莫耳比大小而有不同。所得溶液與含鹽水溶液(brine)混合。確定完全鹽沉澱之比例，即零液體排放(ZLD)之條件。

【0071】使用標準鹽溶液作為水溶液。其將氯化鈉(NaCl)溶解在水中來製備，濃度為300 000 ppm。

【0072】用於配製鹽回收溶液之化合物為：2-甲基四氫呋喃 (MeTHF)、1-丁醇、2,5-己二酮(丙酮基丙酮)、1-戊醇、乙酸乙酯及2-丁酮。

【0073】使用裝置：將該鹽水溶液(brine solution)加入該鹽回收溶液後，將該樣品在渦旋混合器中混合 30 秒。確保充分混合後，將此等樣品以 4000 rpm 離心 1 分鐘，使沉澱之鹽沉澱在樣品管底部。

下表顯示用於製備該鹽回收溶液之不同化合物：

表1：鹽回收溶液組成不同實施例：

實施例 No.	組分 A	組分 B
1	MeTHF	丙酮基丙酮
2	MeTHF	1-丁醇
3	MeTHF	1-戊醇
4	乙酸乙酯	2-丁酮
5	乙酸乙酯	MeTHF
6	乙酸乙酯	1-丁醇
7	乙酸乙酯	丙酮基丙酮

實施例1：MeTHF及丙酮基丙酮

【0074】使用MeTHF及丙酮基丙酮製備該鹽回收溶液。以不同莫耳比組合此等單獨組分，確定其NaCl鹽水溶液(300 000 ppm)之ZLD比例如下表2所示。

表2:

MeTHF 莫耳比	丙酮基丙酮 莫耳比	MeTHF 體積(mL)	丙酮基丙酮 體積(mL)	鹽回收溶液 體積(mL)	加入之鹽 水(mL)	ZLD 比 例
0.10	0.90	0.87	9.13	10.00	1.30	7.69
0.20	0.80	1.77	8.23	10.00	1.10	9.09
0.33	0.67	3.01	6.99	10.00	0.85	11.70
0.40	0.60	3.64	6.36	10.00	0.80	12.50
0.50	0.50	4.62	5.38	10.00	0.70	14.29
0.60	0.40	5.63	4.37	10.00	0.60	16.67
0.67	0.33	6.32	3.68	10.00	0.50	20.00
0.75	0.25	7.21	2.79	10.00	0.35	28.57
0.85	0.15	8.30	1.70	10.00	0.30	33.33
0.95	0.05	9.42	0.58	10.00	0.20	50.00

實施例2：MeTHF及1-丁醇

【0075】使用MeTHF及1-丁醇製備該鹽回收溶液。以不同莫耳比組合此等單獨組分，確定其NaCl鹽水溶液(300 000 ppm)之ZLD比例如下表3所示。

表3

MeTHF 莫 耳比	1-丁醇 莫耳比	MeTHF 體 積(mL)	1-丁醇 體積(mL)	鹽回收溶液 體積(mL)	加入之鹽水 (mL)	ZLD 比例
0.10	0.90	3.20	26.00	13.00	1.00	13.00
0.20	0.80	5.00	18.30	11.00	1.00	11.00
0.30	0.70	7.50	16.01	12.00	1.00	12.00
0.40	0.60	10.00	13.72	12.00	1.00	12.00
0.50	0.50	12.50	11.43	12.00	0.80	15.00
0.60	0.40	15.00	9.14	12.00	0.80	15.00
0.70	0.30	17.50	6.85	15.00	0.80	18.75
0.80	0.20	20.00	4.58	17.00	0.20	85.00
0.90	0.10	22.50	2.27	17.50	0.20	87.50

實施例3：MeTHF及1-戊醇

【0076】使用MeTHF及1-戊醇製備該鹽回收溶液。以不同莫耳比組合此等單獨組分，確定其NaCl鹽水溶液(300 000 ppm)之ZLD比例如下表4所示。

表4

MeTHF 莫耳比	1-戊醇 莫耳比	MeTHF 體積(mL)	1-戊醇 體積(mL)	鹽回收溶液 體積(mL)	加入之鹽水 (mL)	ZLD 比例
0.10	0.90	0.93	9.07	10.00	0.50	20.00
0.20	0.80	1.88	8.12	10.00	0.50	20.00
0.33	0.67	3.17	6.83	10.00	0.50	20.00
0.40	0.60	3.82	6.18	10.00	0.50	20.00
0.50	0.50	4.81	5.19	10.00	0.50	20.00
0.60	0.40	5.82	4.18	10.00	0.40	25.00
0.67	0.33	6.50	3.50	10.00	0.40	25.00
0.75	0.25	7.36	2.64	10.00	0.40	25.00
0.85	0.15	8.40	1.60	10.00	0.30	33.33
0.95	0.05	9.46	0.54	10.00	0.20	50.00

實施例4：乙酸乙酯及2-丁酮

【0077】使用乙酸乙酯及2-丁酮製備該鹽回收溶液。以不同莫耳比組合此等單獨組分，確定其NaCl鹽水溶液(300 000 ppm)之ZLD比例如下表5所示。

表5:

乙酸乙酯 莫耳比	2-丁酮 莫耳比	乙酸乙酯 體積(mL)	2-丁酮 體積(mL)	鹽回收溶液 體積(mL)	加入之鹽水 (mL)	ZLD 比例
0.10	0.90	1.10	8.90	10.00	0.30	33.33
0.20	0.80	2.10	7.90	10.00	0.30	33.33
0.33	0.67	3.50	6.50	10.00	0.25	40.00
0.40	0.60	4.15	5.85	10.00	0.20	50.00
0.50	0.50	5.15	4.85	10.00	0.10	100.00
0.60	0.40	6.14	3.86	10.00	0.09	111.11
0.67	0.33	6.80	3.20	10.00	0.09	117.65
0.75	0.25	7.61	2.39	10.00	0.08	125.00

0.85	0.15	8.58	1.42	10.00	0.08	125.00
0.95	0.05	9.53	0.47	10.00	0.08	125.00

實施例5：乙酸乙酯及MeTHF

【0078】使用乙酸乙酯及MeTHF製備該鹽回收溶液。以不同莫耳比組合此等單獨組分，確定其NaCl鹽水溶液(300 000 ppm)之ZLD比例如下表6所示。

表6：

乙酸乙酯 莫耳比	MeTHF 莫耳比	乙酸乙酯 體積(mL)	MeTHF 體 積(mL)	鹽回收溶液 體積(mL)	加入之鹽水 (mL)	ZLD 比例
0.10	0.90	0.97	9.03	10.00	0.10	100.00
0.20	0.80	1.95	8.05	10.00	0.09	111.11
0.33	0.67	3.26	6.74	10.00	0.09	111.11
0.40	0.60	3.92	6.08	10.00	0.09	117.65
0.50	0.50	4.92	5.08	10.00	0.08	125.00
0.60	0.40	5.92	4.08	10.00	0.07	142.86
0.67	0.33	6.60	3.40	10.00	0.07	153.85
0.75	0.25	7.44	2.56	10.00	0.07	153.85
0.85	0.15	8.46	1.54	10.00	0.06	181.82
0.95	0.05	9.48	0.52	10.00	0.05	200.00

實施例6：乙酸乙酯及1-丁醇

【0079】使用乙酸乙酯及1-丁醇製備該鹽回收溶液。以不同莫耳比組合此等單獨組分，確定其NaCl鹽水溶液(300 000 ppm)之ZLD比例如下表7所示。

表7:

乙酸乙酯 莫耳比	1-丁醇莫 耳比	乙酸乙酯 體積(mL)	1-丁醇 體積(mL)	鹽回收溶液 體積(mL)	加入之鹽 水(mL)	ZLD 比例
0.10	0.90	1.06	8.94	10.00	0.75	13.33
0.20	0.80	2.11	7.89	10.00	0.70	14.29
0.33	0.67	3.48	6.52	10.00	0.45	22.22
0.40	0.60	4.15	5.85	10.00	0.45	22.22
0.50	0.50	5.16	4.84	10.00	0.50	20.00

0.60	0.40	6.16	3.84	10.00	0.38	26.32
0.67	0.33	6.81	3.19	10.00	0.35	28.57
0.75	0.25	7.62	2.38	10.00	0.25	40.00
0.85	0.15	8.58	1.42	10.00	0.20	50.00
0.95	0.05	9.53	0.47	10.00	0.10	100.00

實施例7: 乙酸乙酯及丙酮基丙酮

【0080】使用乙酸乙酯及丙酮基丙酮製備該鹽回收溶液。以不同莫耳比組合此等單獨組分，確定其NaCl鹽水溶液(300 000 ppm)之ZLD比例如下表8所示。

表8:

乙酸乙酯 莫耳比	丙酮基丙酮 莫耳比	乙酸乙酯 體積(mL)	丙酮基丙酮 體積(mL)	鹽回收溶液 體積(mL)	加入之鹽水 (mL)	ZLD 比例
0.10	0.90	0.85	9.15	10.00	1.10	9.09
0.20	0.80	1.72	8.28	10.00	1.10	9.09
0.33	0.67	2.94	7.06	10.00	0.75	13.33
0.40	0.60	3.57	6.43	10.00	0.70	14.29
0.50	0.50	4.54	5.46	10.00	0.50	20.00
0.67	0.33	6.25	3.75	10.00	0.35	28.57
0.75	0.25	7.14	2.86	10.00	0.30	33.33
0.85	0.15	8.25	1.75	10.00	0.25	40.00
0.95	0.05	9.41	0.59	10.00	0.20	50.00

實施例8：乙酸甲酯及2-丁酮

【0081】使用乙酸甲酯及2-丁酮製備該鹽回收溶液。以不同莫耳比組合此等單獨組分，確定其NaCl鹽水溶液(300 000 ppm)之ZLD比例如下表9所示。

表9:

乙酸甲酯 莫耳比	2-丁酮 莫耳比	乙酸甲酯 體積(mL)	2-丁酮 體積(mL)	鹽回收溶液 體積(mL)	加入之鹽水 (mL)	ZLD 比例
0.10	0.90	0.90	9.10	10.00	0.33	30.00
0.20	0.80	1.82	8.18	10.00	0.33	30.00

0.33	0.67	3.07	6.93	10.00	0.33	30.00
0.40	0.60	3.72	6.28	10.00	0.33	30.00
0.50	0.50	4.70	5.30	10.00	0.33	30.00
0.60	0.40	5.71	4.29	10.00	0.33	30.00
0.67	0.33	6.40	3.60	10.00	0.33	30.00
0.75	0.25	7.27	2.73	10.00	0.33	30.00
0.85	0.15	8.34	1.66	10.00	0.33	30.00
0.95	0.05	9.44	0.56	10.00	0.33	30.00

實施例9: 乙酸乙酯及二(丙二醇)二甲醚(異構體混合物)

【0082】使用乙酸乙酯及二(丙二醇)二甲醚(異構體混合物)製備該鹽回收溶液。以不同莫耳比組合此等單獨組分，確定其NaCl鹽水溶液(300 000 ppm)之ZLD比例如下表10所示。

表10:

乙酸乙酯 莫耳比	二(丙二醇)二甲醚 (異構體混合物) 莫耳比	乙酸乙酯 體積(mL)	二(丙二醇)二甲醚 (異構體混合物) 體積(mL)	鹽回收 溶液體 積(mL)	加入之 鹽水 (mL)	ZLD 比例
0.10	0.90	0.57	9.43	10.00	0.20	50.00
0.20	0.80	1.20	8.80	10.00	0.20	50.00
0.33	0.67	2.14	7.86	10.00	0.20	50.00
0.40	0.60	2.66	7.34	10.00	0.20	50.00
0.50	0.50	3.52	6.48	10.00	0.20	50.00
0.60	0.40	4.49	5.51	10.00	0.20	50.00
0.67	0.33	5.21	4.79	10.00	0.20	50.00
0.75	0.25	6.20	3.80	10.00	0.10	100.00
0.85	0.15	7.55	2.45	10.00	0.10	100.00
0.95	0.05	9.12	0.88	10.00	0.10	100.00

實施例10：乙酸乙酯及2-苯氧基乙醇

【0083】使用乙酸乙酯及2-苯氧基乙醇製備該鹽回收溶液。以不同莫耳比組合此等單獨組分，確定其NaCl鹽水溶液(300 000 ppm)之ZLD比例如下表11所示。

表11:

乙酸乙酯 莫耳比	2-苯氧基乙醇 莫耳比	乙酸乙酯 體積(mL)	2-苯氧基乙醇 體積(mL)	鹽回收溶液 體積(mL)	加入之 鹽水(mL)	ZLD 比例
0.10	0.90	0.74	9.26	10.00	0.67	15.00
0.20	0.80	1.53	8.47	10.00	0.67	15.00
0.33	0.67	2.65	7.35	10.00	0.67	15.00
0.40	0.60	3.25	6.75	10.00	0.50	20.00
0.50	0.50	4.19	5.81	10.00	0.50	20.00
0.60	0.40	5.20	4.80	10.00	0.50	20.00
0.67	0.33	5.91	4.09	10.00	0.33	30.00
0.75	0.25	6.84	3.16	10.00	0.33	30.00
0.85	0.15	8.03	1.97	10.00	0.20	50.00
0.95	0.05	9.32	0.68	10.00	0.20	50.00

實施例11：乙酸乙酯及2-二甲氧丙烷

【0084】使用乙酸乙酯及2-二甲氧丙烷製備該鹽回收溶液。以不同莫耳比組合此等單獨組分，確定其NaCl鹽水溶液(300 000 ppm)之ZLD比例如下表12所示。

表12：

乙酸乙酯 莫耳比	2-二甲氧丙烷 莫耳比	乙酸乙酯 體積(mL)	2-二甲氧丙烷 體積(mL)	鹽回收溶液 體積(mL)	加入之 鹽水(mL)	ZLD 比例
0.10	0.90	0.81	9.19	10.00	0.03	300.00
0.20	0.80	1.66	8.34	10.00	0.10	100.00
0.33	0.67	2.85	7.15	10.00	0.10	100.00
0.40	0.60	3.47	6.53	10.00	0.10	100.00
0.50	0.50	4.44	5.56	10.00	0.10	100.00
0.60	0.40	5.45	4.55	10.00	0.10	100.00

0.67	0.33	6.15	3.85	10.00	0.10	100.00
0.75	0.25	7.05	2.95	10.00	0.10	100.00
0.85	0.15	8.19	1.81	10.00	0.10	100.00
0.95	0.05	9.38	0.62	10.00	0.10	100.00

實施例12：乙酸乙酯及環己酮

【0085】使用乙酸乙酯及環己酮製備該鹽回收溶液。以不同莫耳比組合此等單獨組分，確定其NaCl鹽水溶液(300 000 ppm)之ZLD比例如下表13所示。

表13:

乙酸乙酯 莫耳比	環己酮莫耳比	乙酸乙酯 體積(mL)	環己酮 體積(mL)	鹽回收溶液 體積(mL)	加入之 鹽水(mL)	ZLD 比例
0.10	0.90	0.95	9.05	10.00	0.20	50.00
0.20	0.80	1.91	8.09	10.00	0.20	50.00
0.33	0.67	3.21	6.79	10.00	0.20	50.00
0.40	0.60	3.86	6.14	10.00	0.20	50.00
0.50	0.50	4.85	5.15	10.00	0.20	50.00
0.60	0.40	5.86	4.14	10.00	0.20	50.00
0.67	0.33	6.54	3.46	10.00	0.20	50.00
0.75	0.25	7.39	2.61	10.00	0.10	100.00
0.85	0.15	8.42	1.58	10.00	0.10	100.00
0.95	0.05	9.47	0.53	10.00	0.10	100.00

實施例13：MeTHF及乙酸甲酯

【0086】使用MeTHF及乙酸甲酯製備該鹽回收溶液。以不同莫耳比組合此等單獨組分，確定其NaCl鹽水溶液(300 000 ppm)之ZLD比例如下表14所示。

表14：

MeTHF 莫 耳比	乙酸甲酯 莫耳比	MeTHF 體 積(mL)	乙酸甲酯 體積(mL)	鹽回收溶液 體積(mL)	加入之 鹽水(mL)	ZLD 比例
0.10	0.90	1.24	8.76	10.00	0.20	50.00

0.20	0.80	2.41	7.59	10.00	0.20	50.00
0.33	0.67	3.88	6.12	10.00	0.20	50.00
0.40	0.60	4.58	5.42	10.00	0.20	50.00
0.50	0.50	5.59	4.41	10.00	0.20	50.00
0.60	0.40	6.56	3.44	10.00	0.20	50.00
0.67	0.33	7.17	2.83	10.00	0.20	50.00
0.75	0.25	7.92	2.08	10.00	0.20	50.00
0.85	0.15	8.78	1.22	10.00	0.20	50.00
0.95	0.05	9.60	0.40	10.00	0.20	50.00

【0087】此等鹽回收溶液之結果表明，可以得到非常有效之低ZLD比例之鹽回收溶液，以有效地將鹽與鹽水溶液中之水分離。此等結果證明此等鹽回收溶液用較低能量需求之工業鹽水實現ZLD之潛力及適用性。此等結果有希望以顯示為多個低於50、多個低於30之ZLD比例。雖然實施例 5 之ZLD比例大於 50，但應當理解可以對實施例5之組成部分進行更改，例如增其他組分以產生一個三元系統，其可能會顯著改變ZLD潛力。

實施例14：將該鹽回收溶液改造成三元系統

在上述實施例1至7中，該鹽回收溶液被配置為包括二種組分(二元系統)。以下實施例中，增加一個額外之組分，以觀察一個三元系統對ZLD比例及所得之鹽回收溶液之吸水能力之影響。

【0088】將三元鹽回收溶液與由NaCl製成之標準水溶液以300 000 ppm之濃度混合。確定完全鹽沉澱之比例，即零液體排放(ZLD)條件。

【0089】一些組合(二元及三元系統)也針對合成之商購鹽水樣品進行測試，該樣品成分與採礦廢物流(mining waste stream)成分緊密匹配。

【0090】如表15所述製備以下三元鹽回收溶液。該鹽回收溶液由三種化合物-化合物A、化合物B及化合物C組成。在此實施例中，化合物A為MeTHF而化

化合物B為1-丁醇。使用之額外化合物C係丙酮基丙酮、1-丙醇、1-戊醇、3-甲基-1-丁醇及1,4-丁二醇。下表顯示選擇作為該鹽回收溶液組成部分之不同化合物：

表15：

化合物 A	化合物 B	化合物 C
MeTHF	1-丁醇	丙酮基丙酮
MeTHF	1-丁醇	1-丙醇
MeTHF	1-丁醇	1-戊醇
MeTHF	1-丁醇	3-甲基-1-丁醇
MeTHF	1-丁醇	1,4-丁二醇

【0091】 化合物C莫耳比在0.1至0.3之間變化，並確定其對該鹽回收溶液之吸水能力影響。測定濃度300 000 ppm之標準NaCl鹽水之三元鹽回收溶液之ZLD比例。

【0092】 製備去離子水中包括濃度300 000 ppm氯化鈉(NaCl)之鹽水樣品。

【0093】 將5mL該鹽回收溶液放入離心管中。以100uL之增量加入鹽水樣品，並確定ZLD比例。下表16為該鹽回收溶液中該化合物之莫耳比及其對標準NaCl鹽水中之ZLD比例：

表16：

化合物 A	化合物 B	化合物 C	化合物 A: 化合物 B: 化合物 C 之 莫耳比	鹽回收 溶液體 積(mL)	加入之 鹽水 (mL)	NaCl 鹽水 (300 000 ppm)之 ZLD 比例
MeTHF	1-丁醇	丙酮基丙酮	0.5: 0.4: 0.1	5	0.35	14.3
MeTHF	1-丁醇	丙酮基丙酮	0.5: 0.3: 0.2	5	0.36	13.9
MeTHF	1-丁醇	丙酮基丙酮	0.5: 0.2: 0.3	5	0.4	12.5
MeTHF	1-丁醇	1-丙醇	0.5: 0.4: 0.1	5	0.4	16.7

MeTHF	1-丁醇	1-丙醇	0.5: 0.3: 0.2	5	0.45	16.7
MeTHF	1-丁醇	1-丙醇	0.5: 0.2: 0.3	5	0.47	25.0
MeTHF	1-丁醇	1-戊醇	0.5: 0.4: 0.1	5	0.3	16.7
MeTHF	1-丁醇	1-戊醇	0.5: 0.3: 0.2	5	0.3	16.7
MeTHF	1-丁醇	1-戊醇	0.5: 0.2: 0.3	5	0.2	25.0
MeTHF	1-丁醇	3-甲基-1-丁醇	0.5: 0.4: 0.1	5	0.3	16.7
MeTHF	1-丁醇	3-甲基-1-丁醇	0.5: 0.3: 0.2	5	0.3	16.7
MeTHF	1-丁醇	3-甲基-1-丁醇	0.5: 0.2: 0.3	5	0.25	20.0
MeTHF	1-丁醇	1,4-丁二醇	0.5: 0.4: 0.1	5	0.4	12.5
MeTHF	1-丁醇	1,4-丁二醇	0.5: 0.3: 0.2	5	0.4	12.5
MeTHF	1-丁醇	1,4-丁二醇	0.5: 0.2: 0.3	5	1	5.0

【0094】從表16中可以看出，當與二組分系統MeTHF及1-丁醇(0.5:0.5莫耳比，ZLD為15)觀察到之ZLD比例相比時，從表 16 可以看出加入第三個組分後ZLD比例會發生相當顯著之變化(見上表3實施例2)。莫耳比分別為0.5:0.2:0.3之MeTHF、1-丁醇及1,4-丁二醇三元系統提供ZLD比例5，其似乎非常有希望。

【0095】使用硫酸鋁硫酸鋁($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$)、氯化鈣(CaCl_2)、硫酸鈣(CaSO_4)、硫酸鐵($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)及硫酸鎂(MgSO_4)製備模擬來自採礦廢物流之低pH商業鹽水之合成鹽水溶液。合成商業鹽水之組成主要為硫酸鹽類，pH值為1.74。組成如表 17 所示。

表17：合成鹽水之組成

鹽	濃度(g/L)
硫酸鋁($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)	65.8
氯化鈣(CaCl_2)	2.0
硫酸鈣(CaSO_4)	1.5
硫酸鐵(FeSO_4)	25.0
硫酸鎂(MgSO_4)	80.0
總 TDS, g/L	174.3

【0096】以上試驗之某些二元及三元系統係針對合成商業鹽水進行測試。

將該鹽水溶液以100μl增量加入到該鹽回收溶液中至下表18所示體積，直到該鹽水溶液通過該鹽回收溶液並在該鹽回收溶液下形成“重鹽水層(heavy brine layer)”。重鹽水僅為缺水之鹽水溶液。在渦旋混合器中混合該樣品30秒。確保充分混合後，將該樣品離心1分鐘，使沉澱之鹽沉澱在該樣品管底部。藉由計算鹽回收溶液體積(ml)除以加入之鹽水(ml)之比例來確定ZLD比例。結果如表18所示。

表18：不同之鹽回收溶液組合變化

化合物 A	化合物 B	化合物 C	化合物 A: 化合物 B: 化合物 C 之莫耳比	鹽回收溶液體積 (mL)	加入之鹽水 (mL)	ZLD 比例
MeTHF	丙酮基丙酮	-	1:2	10	1.50	6.67
MeTHF	1-丁醇	-	1:2	10	0.85	11.76
MeTHF	乙酸乙酯	-	1:2	10	0.15	66.67
乙酸乙酯	1-丁醇	-	1:2	10	0.85	11.76
MeTHF	1-丁醇	丙酮基丙酮	0.5: 0.3: 0.2	5	0.40	12.50
MeTHF	1-丁醇	1-丙醇	0.5: 0.3: 0.2	5	0.40	12.50
MeTHF	1-丁醇	1-戊醇	0.5: 0.3: 0.2	5	0.30	16.67
MeTHF	1-丁醇	3-甲基-1-丁醇	0.5: 0.3: 0.2	5	0.30	16.67
MeTHF	1-丁醇	1,4-丁二醇	0.5: 0.3: 0.2	5	0.90	5.56
乙酸甲酯	2-丁酮	-	3:2	10	0.50	20
乙酸乙酯	二(丙二醇)二甲醚 (異構體混合物)	-	3:2	10	0.20	50
乙酸乙酯	2-苯氧基乙醇	-	1:2	10	0.50	20
乙酸乙酯	2,2-二甲氧丙烷	-	3:2	10	0.167	60
乙酸乙酯	環己酮	-	2:1	10	0.33	30
MeTHF	乙酸甲酯	-	3:2	10	0.33	30

【0097】從表中結果可以看出，用合成之商業鹽水觀察到大範圍之ZLD比例。該等ZLD比例都很有希望，除了乙酸乙酯及MeTHF之組合，還有乙酸乙酯及2,2-二甲氧丙烷之組合。然而，預計轉為三元系統可能可以進一步精煉乙酸乙酯與MeTHF系統以及乙酸乙酯與2,2-二甲氧丙烷，其可能導致對相似之合成鹽水

有更低之ZLD比例。應當理解，根據應用及欲實現之結果可能會有一系列組合有用且合適。例如，可以設想四元組合也可能適用於某些應用。

【0098】參考圖1，可理解能使用不同之逆流吸收方法。圖1為達到完全結晶之5階段之階段逆流吸收方法，確定鹽回收溶液與鹽水之比例為40:1採用級聯配置，以減少所需之鹽回收溶液(吸收)量。該鹽回收溶液為乙酸乙酯至丁醇。該鹽水係具有一系列氯化物及硫酸化物，經0.45 μm 膜過濾後pH值小於2且密度為1.13g/ml之商業鹽水。

【0099】圖1顯示每一個不同之吸收階段之水回收率。第五階段實現完全結晶。藉由五階段吸收，確定ZLD比例為40:1，明顯低於單一階段吸收之ZLD比例(700:1)。對於五階段逆流吸收，經過多次試驗最佳化該鹽回收溶液比例而得到40:1之比例。ZLD比例係該鹽水達到完全結晶之最低比例。

【0100】參考圖2之流程圖，其顯示如何建立5階段逆流吸收方法。該鹽水或鹽槽進入吸收階段1，一旦水從該鹽水被吸收到該鹽回收溶液中，該鹽水就進入吸收階段2，從現已脫水之鹽水中進一步回收更多水。重複此循環直到所有水都從鹽水中回收。如圖1所示，實現ZLD需要5階段之水回收或吸收。

【0101】已詳述本發明及其具體實施例。然而，本發明範圍並未受限於說明書中描述特定實施例之任何製程、製造、物質組成、化合物、手段、方法及/或步驟。在不悖離本發明精神及/或基本特徵之情況下，可以對所揭露之材料進行各種修改、替換及變化。因此，本領域普通技術人員將容易地從本說明書中理解到，根據本發明此類相關之具體實施例，可以利用後續修改、替換及/或變化來執行與本文所述具體實施例表現實質上相同之功能或實現實質上相同之結果。因此，以下之請求項旨在將本文所揭露之組合、套組、化合物、手段、方法及/或步驟之修改、替換及變化涵蓋在其範圍內。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種適用於從含鹽水溶液中回收鹽之鹽回收溶液，該鹽回收溶液包括至少二或多個組分，其獨立地選自於整數a)、b)、c)及d)之任意組合；其為

- a) 一直鏈、具支鏈或任擇取代之環狀含 C₄-C₉ 醚化合物；
- b) 一直鏈或具支鏈 C₃-C₉ 烷基，其經以-OH 取代；
- c) 一直鏈、具支鏈或環狀 C₄-C₉ 酮或 C₄-C₉ 二酮；及
- d) 一直鏈或具支鏈含 C₃-C₉ 酯化合物；

其中該鹽回收溶液之至少一組分在攝氏20度以上及一大氣壓下與1莫耳濃度之氯化鈉水溶液實質上不混溶。

【請求項2】 如請求項1所述之鹽回收溶液，其中該含C₄-C₉醚化合物係二醚或聚醚。

【請求項3】 如請求項1或2所述之鹽回收溶液，其中該含C₄-C₉醚化合物係選自於以下一或多者：2-甲基四氫呋喃(2-methyltetrahydrofuran)、3-甲基四氫呋喃(3-methyltetrahydrofuran)、2-乙基四氫呋喃(2-ethyltetrahydrofuran)、3-乙基四氫呋喃(3-ethyltetrahydrofuran)、二噁烷(dioxane)、1-乙氧丙烷(1-ethoxypropane)及一C₄-C₉ 乙二醇醚(C₄-C₉ glycol ether)或其組合。

【請求項4】 如請求項1至3中任一項所述之鹽回收溶液，其中該經以-OH取代之直鏈或具分支 C₃-C₉ 烷基係選自於以下一或多者：1-丁醇，2-丁醇，及1-戊醇或其組合。

【請求項5】 如請求項1至4中任一項所述之鹽回收溶液，其中該C₄-C₉ 乙二醇醚係選自於以下一或多者：丙二醇甲醚(propylene glycol methyl ether)、二丙二醇甲醚乙酸酯(dipropyleneglycol methyl ethyl acetate)、二丙二醇正丙醚(dipropylene glycol n-propyl ether)、丙二醇正丁醚(propylene glycol n-butyl

ether)、二丙二醇正丁醚(dipropylene glycol n-butyl ether)、三丙二醇正丁醚(tripropylene glycol n-butyl ether)、丙二醇苯基醚(propylene glycol phenyl ether)、丙二醇二乙酸酯(propylene glycol diacetate)或其組合。

【請求項6】如請求項1至5中任一項所述之鹽回收溶液，其中該C₄-C₉酮或二酮係選自於以下一或多者：丙酮基丙酮(acetonylacetone)，2-丁酮，或環己酮。

【請求項7】如請求項1至6中任一項所述之鹽回收溶液，其中該C₃-C₉酯為乙酸甲酯或乙酸乙酯。

【請求項8】如請求項1所述之鹽回收溶液，其中該鹽回收溶液係2-甲基四氫呋喃及丙酮基丙酮之組合。

【請求項9】如請求項1所述之鹽回收溶液，其中該鹽回收溶液係2-甲基四氫呋喃及1-丁醇之組合。

【請求項10】如請求項1所述之鹽回收溶液，其中該鹽回收溶液係2-甲基四氫呋喃及1-戊醇之組合。

【請求項11】如請求項1所述之鹽回收溶液，其中該鹽回收溶液係乙酸乙酯及2-丁酮之組合。

【請求項12】如請求項1所述之鹽回收溶液，其中該鹽回收溶液係乙酸乙酯及2-甲基四氫呋喃之組合。

【請求項13】如請求項1所述之鹽回收溶液，其中鹽回收溶液係乙酸乙酯及1-丁醇之組合。

【請求項14】如請求項1所述之鹽回收溶液，其中該鹽回收溶液係乙酸乙酯及丙酮基丙酮之組合。

【請求項15】如請求項1至14中任一項所述之鹽回收溶液，其中該含鹽水溶液係工業鹽水。

【請求項16】 一種從水溶液回收一鹽之方法，該方法包括以下步驟：將一含鹽第一水溶液加入如請求項1至15中任一項所定義之鹽回收溶液；及使該鹽在通過該鹽回收溶液時沉澱。

【請求項17】 如請求項16所述之方法，其中該方法係一零液體排放方法。

【請求項18】 如請求項16或17所述之方法，其中該方法係一逆流(counter current)方法。

【請求項19】 如請求項16至18中任一項所述之方法，其中該方法係一無膜(non-membrane)方法。

【請求項20】 如請求項16至18中任一項所述之方法，其中該方法係一非滲透(non-osmotic)方法。

【請求項21】 一種濃縮一含鹽水溶液之方法，該方法包括以下步驟：

(a) 將該含鹽水溶液加入如請求項1至15中任一項所定義之鹽回收溶液；及

(b) 使該含鹽水溶液中之水進入該鹽回收溶液。

【請求項22】 如請求項21所述之方法，該方法係一無膜方法。

【請求項23】 如請求項21或22所述之方法，該方法係一非滲透方法。

【請求項24】 如請求項21所述之方法，該方法係一無膜及一非滲透方法。

【請求項25】 如請求項21至24中任一項所述之方法，其中該方法濃縮該第一水溶液至少20%。

【請求項26】 如請求項21至25中任一項所述之方法，其中該方法濃縮該第一水溶液至少30%。

【請求項27】 如請求項21至26中任一項所述之方法，其中該方法濃縮該第一水溶液至少40%。

【請求項28】 如請求項21至27中任一項所述之方法，其中該方法濃縮該第一水溶液至少50%。

【請求項29】 如請求項21至28中任一項所述之方法，其中該方法濃縮該第一水溶液至少60%。

【請求項30】 如請求項21至29中任一項所述之方法，其中該方法濃縮該第一水溶液至少70%。

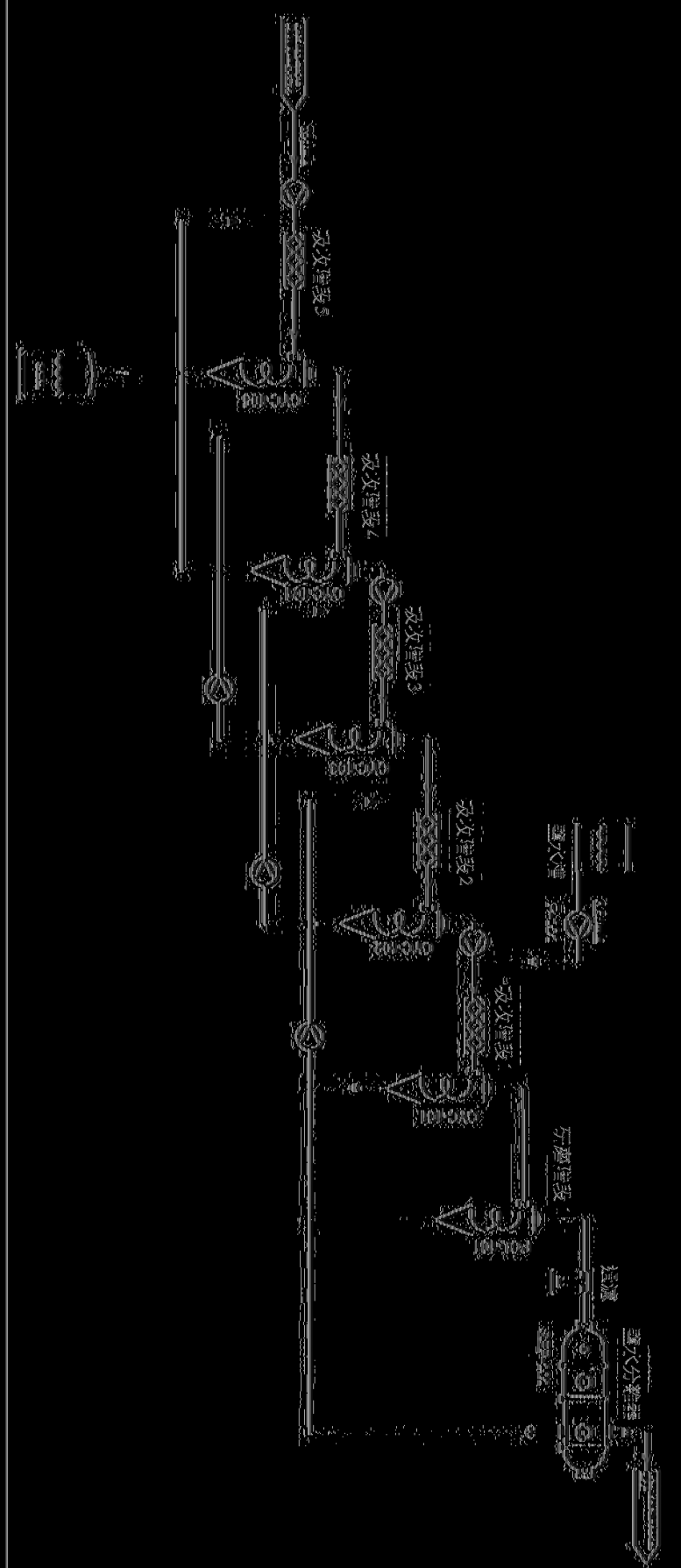
【請求項31】 如請求項21至30中任一項所述之方法，其中該方法濃縮該第一水溶液至少80%。

【請求項32】 如請求項21至31中任一項所述之方法，其中該方法濃縮該第一水溶液至少90%。

【請求項33】 如請求項21至32中任一項所述之方法，其中該方法係一最少排放方法。

【請求項34】 如請求項21至33中任一項所述之方法，其中該方法係一零液體排放方法。

【請求項35】 如請求項21至34中任一項所述之方法，其中該水溶液為工業鹽水。


$$|(\mathbb{H}^2)|$$