

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102933507 A

(43) 申请公布日 2013. 02. 13

(21) 申请号 201180029438. 7

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 06. 15

C02F 9/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

B01D 61/02 (2006. 01)

12/815711 2010. 06. 15 US

B01D 61/04 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 12. 14

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2011/040412 2011. 06. 15

(87) PCT申请的公布数据

W02011/159743 EN 2011. 12. 22

(71) 申请人 通用电气公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 L. 莫尔 I. 埃尔亚诺夫 G. 雷迪斯

G. 基亚帕 N. 沃拉

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 林毅斌 林森

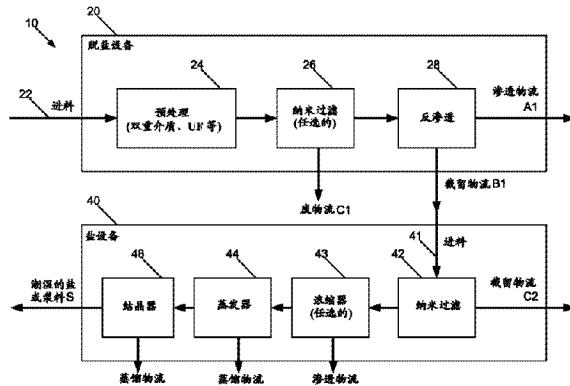
权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 2 页

(54) 发明名称

海水脱盐设备和高纯度盐的生产

(57) 摘要

本发明公开了一种用于生产高纯度的盐或浆料产品的整体脱盐和盐设备。来自脱盐设备的截留物流用作盐设备的进料流。将盐设备进料流过滤以有效除去硫酸根,这防止在盐设备装置中结垢。该过滤也可降低进料的钙、镁、碳酸氢盐或其它成分的水平,这也可防止在盐设备装置中结垢。所述盐设备生产高纯度盐产品,而不使用化学纯化。



1. 一种盐水脱盐和盐设备,所述设备包含 :

脱盐设备,所述脱盐设备具有进料流和截留物流 ;

盐设备,所述盐设备包含 :

进料流,所述脱盐设备截留物流形成所述盐设备进料流的至少一部分 ;

过滤器,以从所述盐设备进料流选择性除去结垢物类,以产生经过滤的盐设备进料流 ;

和

用于将所述经过滤的盐设备进料流加工成为高纯度的潮湿的盐或浆料的装置。

2. 权利要求 1 的盐水脱盐和盐设备,其中所述过滤器从所述盐设备进料流除去至少约 99% 的硫酸根,并且通过所述盐设备进料流中至少约 50% 的氯根。

3. 权利要求 2 的盐水脱盐和盐设备,其中所述过滤器从所述盐设备进料流除去至少约 99. 9% 的硫酸根。

4. 权利要求 3 的盐水脱盐和盐设备,其中所述过滤器从所述盐设备进料流除去至少约 90% 的钙和至少约 95% 的镁。

5. 权利要求 4 的盐水脱盐和盐设备,其中所述过滤器从所述盐设备进料流除去至少约 95% 的钙和至少约 98% 的镁。

6. 权利要求 5 的盐水脱盐和盐设备,其中所述过滤器为纳米过滤部分。

7. 权利要求 6 的盐水脱盐和盐设备,其中所述纳米过滤部分为双极纳米过滤系统;其中所述纳米过滤部分平均每级截留小于约 30% 的氯根、大于约 90% 的硫酸根、大于约 68% 的钙和大于约 77% 的镁。

8. 权利要求 7 的盐水脱盐和盐设备,其中所述用于将所述经过滤的进料流加工成为潮湿的盐或浆料的装置包含 :

蒸发器部分和结晶器部分 ;

所述蒸发器部分适于从所述纳米过滤部分接收渗透物 ;

所述结晶器部分适于从所述蒸发器部分接收浓缩物。

9. 权利要求 8 的盐水脱盐和盐设备,其中所述盐设备可包括位于所述纳米过滤部分和所述蒸发器部分之间的任选的浓缩器部分。

10. 权利要求 9 的盐水脱盐和盐设备,其中所述浓缩器部分为反渗透部分。

11. 权利要求 8 的盐水脱盐和盐设备,其中所述脱盐设备还包含 :

预处理部分,和反渗透部分 ;

所述脱盐设备进料流适于通过所述预处理部分并进入所述反渗透部分 ;

所述反渗透部分接收所述脱盐设备进料流并产生渗透物流和截留物流,所述截留物流适于进料至所述脱盐设备截留物流。

12. 权利要求 8 的盐水脱盐和盐设备,其中所述脱盐设备还包含 :

预处理部分、纳米过滤部分和反渗透部分 ;

所述脱盐设备进料流适于通过所述预处理部分并引到所述纳米过滤部分中 ;

所述纳米过滤部分产生渗透物流和截留物流,所述纳米过滤部分渗透物流被引到所述反渗透部分中 ;

所述反渗透部分产生渗透物流和截留物流,所述反渗透截留物流限定所述脱盐设备截留物流。

13. 一种生产盐的方法,所述方法包括 :

将盐水脱盐设备截留物流引到盐设备进料流中;

选择性过滤所述盐设备进料流以除去结垢物类;和

将所述经过滤的进料流加工成为高纯度的潮湿的盐或浆料。

14. 权利要求 13 的方法,其中所述选择性过滤从所述盐设备进料流除去至少约 99% 的硫酸根。

15. 权利要求 14 的方法,其中所述选择性过滤从所述盐设备进料流除去至少约 99. 9% 的硫酸根。

16. 权利要求 15 的方法,其中所述选择性过滤从所述盐设备进料流除去至少约 90% 的钙和至少约 95% 的镁。

17. 权利要求 16 的方法,其中所述选择性过滤从所述盐设备进料流除去至少约 95% 的钙和至少约 98% 的镁。

18. 权利要求 17 的方法,其中使用纳米过滤部分来选择性过滤所述设备进料流,所述纳米过滤部分可在降低的 pH 下操作,以增强钙和镁去除。

19. 权利要求 18 的方法,其中所述纳米过滤部分为双极纳米过滤系统。

20. 权利要求 19 的方法,其中通过以下将所述经过滤的进料流加工成为潮湿的盐或浆料:

蒸发器部分和结晶器部分;

所述蒸发器部分从所述过滤器接收所述经过滤的进料流;和

所述结晶器部分从所述蒸发器部分接收所述经过滤的进料流。

海水脱盐设备和高纯度盐的生产

[0001] 发明背景。

发明领域

[0002] 本发明主要涉及脱盐、盐生产和水生产。具体地，本发明涉及将盐水脱盐截留物 (reject) 流转化为纯盐的方法，其中该脱盐方法可经由热方法或经由膜方法。

[0003] 相关技术的描述

如在 2008 年 12 月 30 日提交的美国专利申请 12/345,856 (该申请通过引用结合到本文中) 中所述的，数世纪以来，通常通过使用露天蒸发泻湖或热浓缩装置和方法，通过蒸发浓缩海水或另一种天然存在的盐水而生产食盐。许多现代的工业过程需要充分高纯度的盐，例如实质不含不期望的化学或味道成分的氯化钠盐。这种高纯度盐可由一些天然地质层组开采，并且还可通过浓缩和处理步骤除去存在于起始溶液中的主要的不需要的杂质而得自其它咸水。

[0004] 当不能得到新鲜的水时，在历史上已由天然的咸水或微咸水生产适于饮用的高品质水或纯水，开始时通过热方法例如冷冻或蒸馏，更近来，通过膜方法例如反渗透或膜蒸气渗透，和 / 或通过混合式膜 / 热方法。当由含盐的进料起始时，所有这些水生产方法仅回收或纯化存在于进料中的一部分水，并且通常生产比初始进料流实质上更浓缩的废盐水。

[0005] 一个问题在于，海水和其它天然咸水含有许多溶质和杂质，因此，如果期望高品质盐，则纯水生产过程的富含盐的侧流，即，反渗透水处理的浓缩的截留物或蒸馏过程的残余物，包括限制通量或处理速率和 / 或水侧的回收率二者的其它固体，必须在盐水侧上除去。这些溶解的固体可能为腐蚀性的，并且在盐设备蒸发器和结晶器中结垢。当前，在盐水侧上引入化学品以防止或降低结垢。这些化学品昂贵并且降低盐纯度。

[0006] 因此，需要非化学纯化溶液以降低或防止在盐设备中结垢。

[0007] 发明概述

本发明涉及盐水脱盐和盐设备。所述脱盐设备具有进料流和截留物流。所述脱盐设备截留物流用作盐设备进料流。过滤器从所述盐设备进料流选择性除去结垢物类。另外的装置将已过滤的盐设备进料加工成为高纯度潮湿的盐或浆料。

[0008] 附图简述

由本文的说明书和权利要求书以及附图，可以理解本发明的这些和其它方面，附图显示结构细节和说明性实施方案，其中：

图 1 示意性说明根据本发明的一个实施方案用于整体生产盐和出水的系统；和

图 2 为显示对于一个代表性设备计算的在盐设备进料和相应的过滤器渗透物流中成分的代表性浓度的水质表。

[0009] 发明详述

本文在整个说明书和权利要求中使用的近似语言，可用于修饰任何可容许变化而不导致其相关的基本功能改变的数量表示。因此，被一个或多个术语例如“约”修饰的值不局限于指定的精确值。在至少一些情况下，近似语言可相应于测量该值的仪器的精度。范围限度

可组合和 / 或互换，并且除非上下文或语言说明另外的情况，否则这些范围被指定并包括本文陈述的所有子范围。除了在操作实施例中或当另外说明时，否则在说明书和权利要求中使用的涉及成分的量、反应条件等的所有数字或表述应理解为在所有情况下被术语“约”修饰。

[0010] “任选”或“任选地”是指随后描述的事件或情况可能发生或者可能不发生，或者随后指定的材料可能存在或者可能不存在，并且该描述包括事件或情况发生或者材料存在的情况，以及事件或情况不发生或者材料不存在的情况。

[0011] 本文使用的术语“包含”、“包括”、“具有”或它们的任何其它变体旨在涵盖非排他的内含物。例如，包括要素列表的过程、方法、制品或设备不必仅局限于那些要素，而是可包括该过程、方法、制品或设备未明确列出的或固有的其它要素。

[0012] 除非上下文明确指出另外的情况，否则单数形式“一”、“一个”和“该”包括复数对象。

[0013] 本发明公开了一种用于生产纯水和盐或浆料产品二者整体设备，可行地有效提供具有高纯度的盐，同时降低或防止在盐设备中的蒸发器和结晶器中结垢，而不使用化学纯化。

[0014] 在图 1 中公开了包含脱盐设备 20 和盐设备 40 的联合脱盐和盐设备 10。在该实施方案中，脱盐设备 20 包含海水或微咸水进料 22、纯水渗透物流 A1、截留物流 B1 和任选的废物流 C1。脱盐设备进一步包含预处理部分 24、任选的纳米过滤 (NF) 部分 26 和反渗透 (RO) 部分 28。

[0015] 在操作中，进料 22 通过预处理部分 24，随后前进至任选的 NF 部分 26。NF 部分 26 产生废物流 C1，并将进料流 22 引到 RO 部分 28 中。RO 部分 28 产生纯水渗透物流 A1 和截留物流 B1。截留物流 B1 变为盐设备进料流 41。在其中 NF 部分 26 不存在的一些实施方案中，进料 22 从预处理部分 24 通到 RO 部分 28 中。

[0016] 预处理部分 24 为已知的类型（例如，粗筛、介质过滤器、絮凝和澄清、超滤、双重介质和 / 或其它预处理过程），并且除去悬浮的固体和实质部分的有机物质。

[0017] 脱盐设备 20 可为具有截留物流 B1 的任何标准盐水反渗透 (SWRO) 脱盐设备或任何标准热多效蒸馏 (MED) 脱盐设备或任何标准热多级闪蒸 (MSF) 脱盐设备，其使取自盐水来源（例如海洋、大海或有咸味的水体）的水脱盐。

[0018] 盐设备 40 包含进料流 41、蒸馏物流 A2、截留物流 C2 和潮湿的盐或浆料 S。盐设备 40 进一步包含 NF 部分 42、任选的浓缩器部分 43、蒸发器部分 44 和结晶器部分 48。在一些实施方案中，任选的浓缩器部分 43 为 RO 部分。

[0019] 在操作中，进料 41 通过 NF 部分 42，并作为渗透物离开，随后前进至任选的浓缩器部分 43。NF 部分 42 也产生废物流 C2，并且任选的浓缩器部分 43 产生渗透物流 A3。在作为浓缩物离开任选的浓缩器部分 43 之后，进料 41 前进至蒸发器部分 44，并作为浓缩物离开，随后进入结晶器部分 48。蒸发器部分 44 也产生蒸馏物流 A2。进料 41 作为潮湿的盐或浆料 S 离开结晶器部分 48。在其中浓缩器部分 43 不存在的一些实施方案中，进料 41 从 NF 部分 42 直接通到蒸发器部分 44 中。

[0020] 在图 1 中，NF 部分 42 从进料 41 选择性除去结垢物类。这种结垢物类可包括硬性离子（例如，钙和镁）和硫酸根（例如，天然的二价和多价硫离子）。NF 部分 42 实现硫酸根

的充分降低,除去二价离子,同时至少稍微选择性地通过一价物质。NF 部分 42 在相对低的进料压力下操作,并优选包括若干阶段,使得沿着进料 41 传递的 NF 部分 42 渗透物占进料体积的约 70% 至约 80% 或更多,实现高水回收率。该 NF 部分 42 渗透物形成中间渗透物流,其构成的进料 41 实质不含结垢硫酸根,相对贫二价离子,并且富含一价盐(主要为 NaCl),其中总溶解固体(TDS)为进料 TDS 的约 2/3。优选 NF 部分 42 包含双极(2-pass)纳米过滤系统。NF 部分 42 采用与在美国专利申请 12/345,856 中的 NF 部分 26 类似的方式构造和操作,该专利申请在上文通过引用结合。

[0021] 在一个实施方案中,NF 部分 42 截留(reject)具有多于一个负电荷的阴离子,取决于形状和尺寸截留阳离子,截留分子量大于 200–300 道尔顿的有机物。孔径为约 0.0009–0.0085 微米左右。另外,NF 部分 42 一般的操作压力为约 70–400psig,其中最大操作压力为约 600psig。NF 部分 42 的最大压降为跨元件 12psi 和每壳体 50psi。NF 部分 42 的一般操作通量为约 8–20GFD。

[0022] 此外,在一些实施方案中,NF 部分 42 可在降低的 pH 下操作,优选在小于 7.0 的 pH 下,以增强钙和镁去除。另外,在一些实施方案中,NF 部分 42 平均每级(pass)截留小于约 30% 的氯根、大于约 90% 的硫酸根、大于约 68% 的钙和大于约 77% 的镁。

[0023] 因此,在本发明的一方面,NF 部分 42 消除了对用以防止在 NF 部分 42 下游的装置(例如任选的基于膜的浓缩器 43、蒸发器 44 和结晶器 48)中结垢的单独的化学纯化阶段的需要。此外,通过以超过 99% 的纯度结晶,NF 部分 42 使得盐能连续回收,这满足用于氯碱(chlor-alkali)、苏打灰生产或其它使用者应用的预期纯度标准(例如,NaCl 纯度水平和不存在关键的污染物)。

[0024] 此外 NF 部分 42 使得任选的浓缩器部分 43 能以高回收率作用于 NF 部分 42 渗透物上而不结垢且不使用抗结垢剂来生产纯出水和充分浓缩的截留物流。

[0025] 任选的 RO 部分 43 可为海水 RO、微咸水 RO 或其它 RO 系统。NF 部分 42 使得 RO 部分 43 能以高回收率作用于 NF 部分 42 渗透物上而不结垢且无需抗结垢剂来生产纯出水和充分浓缩的截留物流。通过举例说明,双极 NF 部分 42 可以约 70%–约 80% 回收率操作,并且 RO 部分 43 可包括第三阶段高压力盐水回收阶段,以约 70% 至约 80% 或更高的回收率作用于该 NF 渗透物上,给出在盐设备 40 中从约 50% 至约 70% 或更多的总回收率。

[0026] 此外,RO 部分 43 截留物流的浓缩可通过热方法或其它蒸发器部分 44。蒸发器部分 44 也可包括浓缩器,例如蒸发盐水浓缩器,优选例如降膜蒸发器的单元,并且可使用蒸气再压缩机单元操作,用于增强的能量效率和增大的水回收率。机械蒸气压缩单元可用于增强蒸发效率,同时在该部分中回收另外的水。在一个实施方案中,蒸发器部分 44 为产生另外的纯水或蒸馏物 A2 同时进一步浓缩进料 41 的机械蒸气压缩机。通过举例说明,存在于通向浓缩/盐生产阶段的 RO 部分截留物流 B1 中的约 70% 至约 90% 或更多的水可回收作为另外的水。

[0027] 在结晶器部分 48 中,高纯度盐产品结晶,并且源于蒸馏物 A4 的另外的纯水产生。高纯度盐可作为潮湿的盐或作为盐浆料从蒸发器/离心机回路提取,其中流温度可容易地使用例如机械蒸气再压缩控制,以提供过饱和盐溶液和优化氯化钠结晶。结晶器部分 48 可通过引晶驱动,使得产出盐从沉淀和离心回路有效和连续地取出,并且,通过允许从回路小的周期性泄料(blowdown)以保持剩余的不想要的物类(例如钾)在结晶器部分 48 中低于

饱和和低于可能损害结晶或产品品质的水平,可增强结晶和产品的纯度二者。对此,低于约 1% 的初始盐水进料体积或 3% 的结晶器体积的清洗 (purge) 就足够,导致从生产高度纯化的 NaCl 产品中几乎零 - 液体排放 (ZLD) 的过程。

[0028] 替代地说明,在脱盐设备 20 中,进料 22 向下游通到预处理部分 24,其从进料 22 除去悬浮的固体和实质部分的有机物质。进料 22 随后向下游行进至任选的 NF 部分 26 中。进料 22 作为渗透物离开 NF 部分 26,并且浓缩物作为废物流 C1 离开 NF 部分 26。RO 部分 28 位于 NF 部分 26 的下游,并且从位于上游的 NF 部分 26 接收进料 22。渗透物作为渗透物流 A1 离开 RO 部分 28,并且浓缩物作为截留物流 B1 离开 RO 部分 28。在下游,截留物流 B1 离开脱盐设备 20,变为盐设备进料 41,并进入盐设备 40。

[0029] 在进入盐设备 40 后,进料 41 向下游行进至 NF 部分 42 中。进料 41 作为渗透物离开 NF 部分 42,并且浓缩物作为截留物流 C2 离开 NF 部分 42。任选的浓缩器部分 43 位于 NF 部分 42 的下游,并且从 NF 部分 42 接收进料 41。渗透物作为渗透物流 A3 离开浓缩器部分 43,并且浓缩物作为进料 41 离开,并且向下游行进至蒸发器部分 44。蒸发器部分 44 从位于上游的浓缩器部分 43 接收进料 41。蒸发器部分 44 从进料 41 除去水,并将进料 41 向下游送至结晶器部分 48。通过蒸发器部分 44 从进料 41 除去的水形成蒸馏物流 A2。结晶器部分 48 从位于上游的蒸发器部分 44 接收进料 41。结晶器部分 48 从进料 41 除去水并且向下游输出潮湿的盐或浆料 S。通过结晶器部分 48 从进料 41 除去的水形成蒸馏物流 A4。预期一些实施方案可包括位于结晶器部分 48 下游的干燥器,以接收潮湿的盐或浆料 S 和生产干燥的盐。

[0030] 转向图 2,其显示图 1 的盐设备 40 的一些代表性操作条件, NF 部分 42 有效除去硫酸根,并且可大大降低进料 41 的钙、镁、碳酸氢根或其它成分的水平。图 2 显示在进料 41 和 NF 部分 42 渗透物流中主要的溶解物类的浓度。通过 NF 部分 42 从进料 41 除去至少约 99% 的硫酸根、约 90% 的钙和约 95% 的镁。优选地,NF 部分 42 除去至少约 99.9% 的硫酸根、约 95% 的钙和约 98% 的镁。此外,NF 部分 42 通过进料 41 中的至少约 50% 的氯根。优选地,NF 部分 42 通过进料 41 中的至少约 70% 的氯根。NF 膜可为这样的膜,例如,但不限于,由 The Dow Chemical Company (Midland, Michigan) 和 GE Osmonics (Minnetonka, Minnesota) 通常销售的用于硫酸根去除的膜;得自 the Dow Chemical Company (Midland, Michigan) Filmtec line 的 SWNF 膜;得自 GE Osmonics (Minnetonka, Minnesota) 的 DK 系列或 SeaSoft 膜;和得自 Toray (Poway, California) 的海水 NF 膜。GE Osmonics 膜可具有特别高的硫酸根截留率,该截留率相对独立于进料浓度。这使得能使用两个或多个阶段的 NF 以实现高回收率。

[0031] 有利地,在 NF 部分 42 中去除实质部分的钙和镁大大降低在盐设备的常规纯化阶段中所需的化学品的数量。计算显示,对于生产 106,000 m³ 的纯水 / 天或 854,000 吨盐 / 年的脱盐设备,化学品节省是显著的。不使用 NF 部分 42,除去二价离子以 (a) 避免在结晶器中结垢和 (b) 保持自结晶器的清洗 (以下进一步讨论) 的 NaOH 和 Na₂CO₃ 的量最小限度为 329,411 吨 NaOH/ 年消耗量和 92,927 吨 Na₂CO₃/ 年消耗量。如本文描述的使用 NF 部分 42 处理的流计算的相应的数字为 0 吨 NaOH/ 年消耗量和 0 吨 Na₂CO₃/ 年消耗量,因此增加的化学品节省为 329,411 吨 NaOH/ 年和 92,927 吨 Na₂CO₃/ 年。在 NaOH 的价格为 \$0.10/kg 和 Na₂CO₃ 的价格为 \$0.25/kg 时,这转化为每年对 NaOH 节省 \$32,940,000 和对 Na₂CO₃ 节省

\$23,230,000。除了直接的化学品节省以外,通过使纯化步骤处理通常较低水平的二价杂质安排,通到结晶器的流得到可靠处理,大大降低结垢倾向,并且使用较小的体积、不太频繁的清洗操作,同时确保剩余的杂质不会达到影响结晶或损害盐产品纯度的浓度。

[0032] 虽然已结合以上描述的具体实施方案描述了本发明,但是显然许多改变、组合、修改和变体对于本领域技术人员来说是显而易见的。因此,以上描述的本发明的优选的实施方案仅旨在为说明性,而不是限制性含义。在不偏离本发明的精神和范围的情况下,可以作出各种改变。因此,本发明的技术范围不仅包括以上描述的那些实施方案,而且包括落入所附权利要求的范围内的所有实施方案。

[0033] 书面描述使用实施例来公开本发明,包括最佳方式,并且使本领域技术人员能够实践本发明,包括制备和使用任何装置或系统和进行任何结合的方法。本发明可取得专利的范围由权利要求限定,并且可包括本领域技术人员想到的其它实例。这些其它实例如果具有与权利要求的字面语言没有不同的结构要素,或者如果包括与权利要求的字面语言具有非实质差异的等同结构要素,则旨在处于权利要求的范围内。

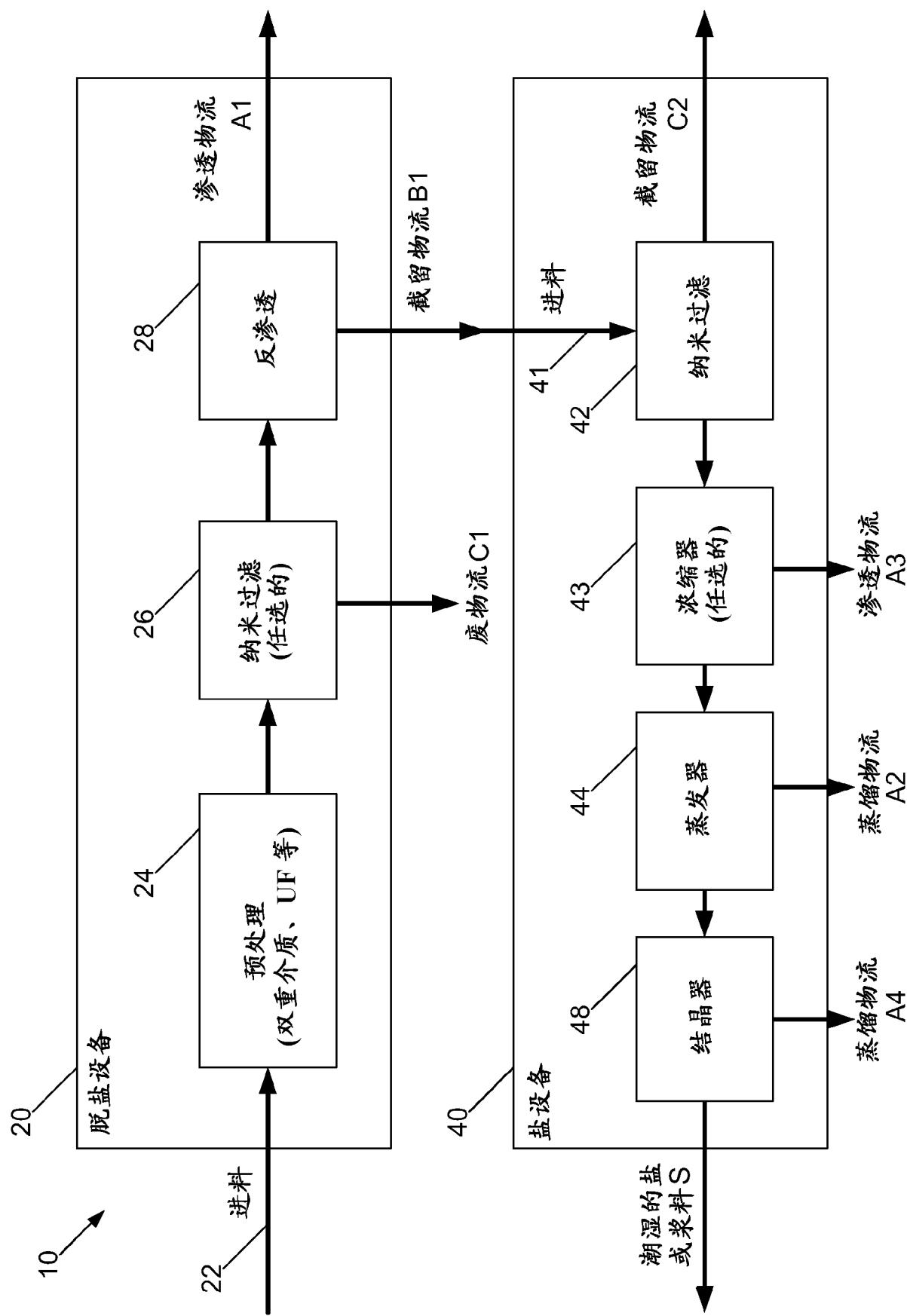


图 1

无化学纯化的整体脱盐和盐设备设计

	脱盐设备 截留物	NF 渗透物	NF 截留物	在脱盐截留物 和 NF 膜之间 的%降低
因素 温度, °C	31 mg/l	32 mg/l	32 mg/l	
Ca	879	84	951	90%
Mg	2451	62	1737	97%
Na	20871	17890	34041	14%
K	793	680	1294	14%
Sr	12	1	13	90%
Li	0	0	0	0%
Ba	0	0	0	98%
Cl	37595	28597	58537	24%
HCO ₃	292	29	498	90%
SO ₄	5207	1	478	99.99%
Br	0	0	0	0%
NO ₃	33	31	43	6%
F	2	2	3	14%
PO ₄	0	0	0	0%
I	0	0	0	0%
硼	8	8	8	0%
SiO ₂	20	20	20	0%
CO ₂	3	3	3	0%
NaCl	53084	45502	86583	14%
TDS	68162	47404	97623	30%

图 2