

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **202390263** (13) **A1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**(43) Дата публикации заявки  
2023.07.21(51) Int. Cl. *C02F 1/26* (2006.01)  
*C02F 103/08* (2006.01)  
*B01D 11/04* (2006.01)  
*C01D 3/06* (2006.01)(22) Дата подачи заявки  
2021.07.09(54) **РАСТВОР ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СОЛИ И СПОСОБЫ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ**

(31) 63/050,402

(72) Изобретатель:

(32) 2020.07.10

**Пракаш Чаитра, Тан Хаймин, Маддох  
Кристал (NZ)**

(33) US

(86) PCT/NZ2021/050105

(74) Представитель:

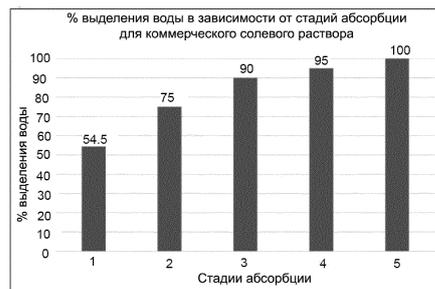
(87) WO 2022/010366 2022.01.13

**Суюндуков М.Ж. (KZ)**

(71) Заявитель:

**АКУАФОРТУС ТЕЧНОЛОГИЕС  
ЛИМИТЕД (NZ)**

(57) Данное изобретение относится к раствору для извлечения соли и способу отделения соли от водного раствора. Данное изобретение также относится к раствору для извлечения соли и его использованию для концентрирования солевого или соляного раствора путем выделения из него воды. Раствор для извлечения соли, содержащий по меньшей мере два компонента, независимо выбранных из любой комбинации целых чисел а), б), в) и г), где а) представляет собой соединение, содержащее линейный, разветвленный или необязательно замещенный циклический C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub>-эфир; б) представляет собой линейный или разветвленный C<sub>3</sub>-C<sub>9</sub>-алкил, замещенный -ОН; в) представляет собой линейный, разветвленный или циклический C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub>-кетон или C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub>-дикетон; и г) представляет собой соединение, содержащее линейный или разветвленный сложный C<sub>3</sub>-C<sub>9</sub>-эфир.

**A1****202390263****202390263****A1**

# РАСТВОР ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СОЛИ И СПОСОБЫ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

## ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

[0001] Данное изобретение относится к раствору для извлечения соли и к способу отделения соли от водного раствора. Данное изобретение также относится к раствору для извлечения соли и его использованию для концентрирования солевого или соляного раствора путем выделения из него воды.

## УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

[0002] Извлечение солей из водного раствора, как правило, является энергоемким и длительным процессом, требующим удаления воды и кристаллизации соли. Как сообщалось в 2016 г. Tong et al. American Chemical Society 6846 DOI: 10.1021/acs.est.6b01000 Environ. Sci. Technol. 2016, 50, 6846–6855, технология нулевого сброса жидкости (ZLD, англ. «zero liquid discharge») представляет собой амбициозную стратегию управления отведением и очисткой сточных вод, которая позволяет устранять любые жидкие отходы, выходящие за пределы заводов или производственных площадок, при этом большую часть воды очищают для повторного использования. Однако достижение ZLD обычно характеризуется интенсивным энергопотреблением и высокими затратами. В результате технологию ZLD долгое время считали технически, но не экономически жизнеспособной, и применяли только в ограниченных случаях. В последние годы все большее осознание двойной проблемы, связанной с нехваткой воды и загрязнением водной среды, возродило глобальный интерес к ZLD. Более жесткие технические нормы, растущие расходы на удаление сточных вод и увеличение стоимости пресной воды приводят к тому, что ZLD становится выгодным или даже необходимым вариантом управления сточными водами. По оценкам, мировой рынок ZLD достигнет ежегодных инвестиций в размере по меньшей мере 100–200 миллионов долларов, быстро распространяясь из развитых стран Северной Америки и Европы в страны с развивающейся экономикой, такие как Китай и Индия. Ранние системы ZLD были основаны на автономных тепловых процессах, где сточные воды обычно выпаривали в концентрате солевых растворов, а затем в кристаллизаторе солевых растворов или в испарительном бассейне. Конденсированную дистиллированную воду в системах ZLD собирают

для повторного использования, в то время как полученные твердые вещества отправляют на свалку или извлекают как ценные солесодержащие побочные продукты. Такие системы, которые успешно эксплуатируют на протяжении 40 лет, и все еще строят, требуют значительных затрат энергии и капитала. Обратный осмос (ОО), мембранная технология, широко применяемая для обессоливания, была внедрена в системы ZLD для повышения энерго- и затратноэффективности. Однако ОО, хотя и является намного более энергоэффективным, чем термическое испарение, можно применять только к питательным водам с ограниченным диапазоном солености. Соответственно, недавно появились другие технологии концентрирования соли, с помощью которых можно обрабатывать питательные воды с более высокой соленостью, такие как электродиализ (ЭД), прямой осмос (ПО) и мембранная дистилляция (МД), как альтернативные ОО технологии ZLD для дополнительного концентрирования сточных вод. Хотя ZLD связана с большими перспективами в отношении уменьшения загрязнения воды и увеличения объема водоснабжения, ее жизнеспособность определяется балансом между преимуществами, связанными с ZLD, потреблением энергии и капитальными/эксплуатационными затратами.

[0003] Целью данного изобретения является обеспечение раствора, позволяющего преодолеть эти трудности, или по меньшей мере обеспечение приемлемой альтернативы.

### СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0004] В первом аспекте в данном изобретении предложен раствор для извлечения соли, подходящий для извлечения соли из солесодержащего водного раствора, при этом раствор для извлечения соли содержит по меньшей мере два или более компонентов, независимо выбранных из любой комбинации целых чисел а), б), в) и г), где:

- а) представляет собой соединение, содержащее линейный, разветвленный или необязательно замещенный циклический C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub> эфир;
- б) представляет собой линейный или разветвленный C<sub>3</sub>-C<sub>9</sub> алкил, замещенный -ОН;
- в) представляет собой линейный, разветвленный или циклический C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub> кетон или C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub> дикетон; и

г) представляет собой соединение, содержащее линейный или разветвленный сложный  $C_3-C_9$  эфир;

При этом по меньшей мере один компонент раствора для извлечения соли является практически несмешивающимся с водным раствором хлорида натрия в концентрации 1 моль при температуре 20 градусов Цельсия или выше и при давлении 1 атмосфера.

[0005] В одном варианте осуществления соединение, содержащее эфир, может представлять собой диэфир или полиэфир.

[0006] В одном варианте осуществления соединение, содержащее  $C_4-C_9$  эфир, выбрано из одного или более из 2-метилтетрагидрофурана, 3-метилтетрагидрофурана, 2-этилтетрагидрофурана, 3-этилтетрагидрофурана, диоксана, 2,2-диметоксипропана, 2-феноксизанола, 1-этоксипропана и  $C_4-C_9$  гликолевого эфира или их комбинаций.

[0007] В одном варианте осуществления прямолинейный или разветвленный  $C_3-C_9$  алкил, замещенный -ОН, выбран из одного или более из 1-бутанола, 2-бутанола и 1-пентанола или их комбинаций.

[0008] В одном варианте осуществления  $C_4-C_9$  гликолевый эфир выбран из одного или более из метилового эфира пропиленгликоля, диметилового эфира дипропиленгликоля (и его изомерных смесей), ацетата метилового эфира дипропиленгликоля, н-пропилового эфира дипропиленгликоля, н-бутилового эфира пропиленгликоля, н-бутилового эфира дипропиленгликоля, н-бутилового эфира трипропиленгликоля, фенолового эфира пропиленгликоля, диацетата пропиленгликоля или их комбинаций.

[0009] В одном варианте осуществления  $C_4-C_9$  кетон или дикетон выбран из одного или более из ацетонилацетона, 2-бутанона или циклогексанона.

[0010] В одном варианте осуществления сложный  $C_3-C_9$  эфир представляет собой этилацетат или метилацетат.

[0011] В одном варианте осуществления раствор для извлечения соли представляет собой комбинацию 2-метилтетрагидрофурана и ацетонилацетона.

[0012] В одном варианте осуществления раствор для извлечения соли представляет собой комбинацию 2-метилтетрагидрофурана и 1-бутанола.

[0013] В одном варианте осуществления раствор для извлечения соли представляет собой комбинацию 2-метилтетрагидрофурана и 1-пентанола.

[0014] В одном варианте осуществления раствор для извлечения соли представляет собой комбинацию этилацетата и 2-бутанола.

[0015] В одном варианте осуществления раствор для извлечения соли представляет собой комбинацию этилацетата и 2-метилтетрагидрофурана.

[0016] В одном варианте осуществления раствор для извлечения соли представляет собой комбинацию этилацетата и 1-бутанола.

[0017] В одном варианте осуществления раствор для извлечения соли представляет собой комбинацию этилацетата и ацетонилацетона.

[0018] В одном варианте осуществления раствор для извлечения соли представляет собой комбинацию метилацетата и 2-бутанола.

[0019] В одном варианте осуществления раствор для извлечения соли представляет собой комбинацию этилацетата и 2-феноксиэтанола.

[0020] В одном варианте осуществления соледержащий водный раствор представляет собой промышленный солевой раствор.

[0021] В другом аспекте в данном изобретении предложен способ извлечения соли из водного раствора, при этом способ включает стадию

- а) добавления соледержащего первого водного раствора в раствор для извлечения соли; и
- б) обеспечения возможности осаждения соли при прохождении через раствор для извлечения соли.

[0022] В одном варианте осуществления способ представляет собой способ с нулевым сбросом жидкости.

[0023] В одном варианте осуществления способ представляет собой противоточный способ.

[0024] В одном варианте осуществления способ представляет собой немембранный способ.

[0025] В одном варианте осуществления способ представляет собой неосмотический способ.

[0026] В другом аспекте в данном изобретении предложен способ концентрирования солесодержащего водного раствора, при этом способ включает стадии:

- а) добавления солесодержащего водного раствора в раствор для извлечения соли, как определено выше; и
- б) обеспечения возможности прохождения воды из солесодержащего водного раствора в раствор для извлечения соли.

[0027] В одном варианте осуществления осажденная соль образует часть водного слоя, отличного от раствора для извлечения соли.

[0028] В одном варианте осуществления способ представляет собой немембранный способ.

[0029] В одном варианте осуществления способ представляет собой неосмотический способ.

[0030] В одном варианте осуществления способ представляет собой немембранный и неосмотический способ.

[0031] В одном варианте осуществления способ позволяет концентрировать первый водный раствор по меньшей мере на 20 %. В других вариантах осуществления способ позволяет концентрировать первый водный раствор по меньшей мере на 30 %, или по меньшей мере на 40 %, или по меньшей мере на 50 %, или по меньшей мере на 60 %, или по меньшей мере на 70 %, или по меньшей мере на 80 %, или по меньшей мере на 90 %.

[0032] В одном варианте осуществления способ представляет собой способ с минимальным сбросом.

[0033] В одном варианте осуществления способ представляет собой способ с нулевым сбросом жидкости.

[0034] В одном варианте осуществления водный раствор представляет собой промышленный солевой раствор.

[0035] В изложенном выше кратком описании изобретения в целом описаны признаки и технические преимущества определенных вариантов осуществления данного изобретения. Дополнительные технические преимущества описаны в подробном описании изобретения и приведенных ниже примерах.

[0036] Новые признаки, которые предположительно являются отличительными для данного изобретения, станут более понятны из подробного описания изобретения, если рассматривать его в сочетании с любыми прилагаемыми графическими материалами и примерами. При этом подразумевается, что приведенные в данном документе графические материалы и примеры помогают проиллюстрировать изобретение или помогают понять изобретение, но не ограничивают объем изобретения.

#### **КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

[0037] На Фиг. 1 приведен график процента извлечения воды для каждого состояния 5-стадийного способа противоточной абсорбции для коммерческого солевого раствора.

[0038] На Фиг. 2 приведена блок-схема способа, представляющая пять стадий абсорбции, когда происходит абсорбция воды из солевого/соляного раствора за 5 стадий.

#### **ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ**

[0039] В нижеприведенном описании изложены многочисленные типовые конфигурации, параметры и т. п. При этом следует понимать, что такое описание не подразумевает ограничения объема данного изобретения, а приведено в качестве описания типовых вариантов осуществления.

#### **ОПРЕДЕЛЕНИЯ**

[0040] В контексте данного документа в каждом случае в описаниях, вариантах осуществления и примерах данного изобретения термины «содержащий», «включающий» и т. д. следует понимать в широком смысле без ограничений. Таким образом, если из контекста очевидно не следует иное, в тексте описания и формулы изобретения слова «содержит», «содержащий» и т. п. следует

понимать во включительном смысле, в отличие от исключительного смысла, то есть в смысле «включая, но не ограничиваясь этим».

[0041] Термин «около» или «приблизительно» обычно означает в пределах 20 %, более предпочтительно в пределах 10 %, и наиболее предпочтительно в пределах 5 % от указанного значения или диапазона. В альтернативном варианте термин «около» означает в пределах  $\log$  (т. е. в пределах порядка величины), предпочтительно в пределах двукратного значения от заданного.

[0042] В контексте данного документа термин «минимальный сброс» означает способ обработки соленой воды или солевого раствора, при котором остается минимальный сток или сброс.

[0043] В контексте данного документа термин «солевой раствор» означает водный раствор с определенной концентрацией соли в воде. Соль в воде может включать хлорид натрия, сульфат алюминия и т. п., при этом предусмотрен широкий диапазон солевых растворов, которые могут содержать любое число из ряда катионов и анионов. Концентрация соли в водном растворе может варьироваться от около 3,5 % (типовая концентрация морской воды) до гораздо более высоких концентраций, таких как 25 %, что может включать солевой водный раствор, используемый для засаливания пищевых продуктов. Другие солесодержащие растворы сточных вод от текстильной, полупроводниковой или нефтегазовой промышленности также могут подходить для применения с предложенным раствором для извлечения соли и способами, определенными в данном документе.

[0044] В контексте данного документа термин «нулевой сброс жидкости» означает способ очистки сточных вод, в котором не остается стока или сброса.

[0045] В контексте данного документа термин «C<sub>3</sub>-C<sub>9</sub> алкил» означает полностью насыщенный разветвленный или неразветвленный углеводородный фрагмент, который может иметь неразветвленную или разветвленную цепь из 3–9 атомов углерода. Предпочтительно, алкил содержит от 3 до 7 атомов углерода или от 3 до 6 атомов углерода. Репрезентативные примеры C<sub>3</sub>-C<sub>9</sub> алкила включают, но не ограничиваются этим, *n*-пропил, *изо*-пропил, *n*-бутил, *втор*-бутил, *изо*-бутил, *трет*-бутил, *n*-пентил, *изо*пентил, неопентил, *n*-гексил, 3-метилгексил, 2,2-диметилпентил, 2,3-диметилпентил, *n*-гептил и т. п.

[0046] В контексте данного документа термин «соединение, содержащее С<sub>4</sub>-С<sub>9</sub> эфир» представляет собой 4-, 5-, 6-, 7-, 8- или 9-членный насыщенный, неразветвленный, разветвленный или циклический эфир. Репрезентативные неразветвленные С<sub>4</sub>-С<sub>9</sub> эфирные группы включают, но не ограничиваются этим, метоксиэтан, 1-метоксипропан, 1-метоксибутан, 1-метоксипентан, 1-метоксигексан, 1-метоксигептан и 1-метоксиоктан, этоксиэтан, 1-этоксипропан, 1-этоксидпропан, 1-этоксидбутан, 1-этоксидпентан, 1-этоксидгексан, 1-этоксидгептан, 1-пропоксипропан, 1-пропоксибутан, 1-пропоксидпентан, 1-пропоксидгексан, 1-бутоксибутан, 1-бутоксидпентан. Репрезентативные разветвленные С<sub>4</sub>-С<sub>9</sub> эфирные группы включают, но не ограничиваются этим: 2-метоксипропан, 2-этоксипропан, 1-изопропоксипропан, 1-изопропоксибутан, 1-изопропоксидпентан, 1-изопропоксидгексан, 2-метокси-2-метилпропан, 2,2-диметоксипропан, 2-этокси-2-метилпропан, 2-метил-2-пропоксипропан, 1-(*трет*-бутокси)бутан, 1-(*трет*-бутокси)пентан, 2-(*трет*-бутокси)-2-метилпропан, 2-изопропокси-2-метилпропан, 2-(*трет*-бутокси)бутан, 1-(*трет*-бутокси)-2,2-диметилпропан. Репрезентативные циклические С<sub>4</sub>-С<sub>9</sub> эфирные группы включают, но не ограничиваются этим: оксетан, тетрагидрофуран, 2-метилтетрагидрофуран, 3-метилтетрагидрофуран, 2-этилтетрагидрофуран, 3-этилтетрагидрофуран, 2-метилтетрагидро-2*H*-пиран, 3-метилтетрагидро-2*H*-пиран, 4-метилтетрагидро-2*H*-пиран, 2,4-диметилтетрагидро-2*H*-пиран, 2-этилтетрагидро-2*H*-пиран, 3-этилтетрагидро-2*H*-пиран, 4-этилтетрагидро-2*H*-пиран, оксепан, оксокан, оксанан, 1,3-диоксолан, диоксан, 1,4-диоксепан, 1,5-диоксокан, 1,5-диоксанан и 2-феноксидэтанол. В одном варианте осуществления соединение, содержащее С<sub>4</sub>-С<sub>9</sub> эфир, может быть замещено одним или более -ОН. В одном варианте осуществления соединение, содержащее С<sub>4</sub>-С<sub>9</sub> эфир, может представлять собой диэфир или полиэфир, такой как 2,2-диметоксипропан.

[0047] Термин «С<sub>4</sub>-С<sub>9</sub>-кетон или дикетон» относится к С<sub>4</sub>-С<sub>9</sub>-членному линейному, разветвленному или циклическому соединению, содержащему одну или две функциональные кетонные группы. Репрезентативные примеры С<sub>4</sub>-С<sub>9</sub>-членного кетона включают, но не ограничиваются этим, бутанон, пентанон, гексанон, циклогексанон, 4-метилциклогексанон, гептанон, 1,2-дикетоны, 2,3-пентандион, октанон, нонанон, гептан-2,6-дион, ацетонилацетон, метилэтилкетон и т. п.

[0048] В контексте данного документа термин «соединение, содержащее C<sub>3</sub>-C<sub>9</sub> эфир» представляет собой 4-, 5-, 6-, 7-, 8- или 9-членный насыщенный, неразветвленный, разветвленный сложный эфир. В контексте данного документа репрезентативные соединения, содержащие сложный C<sub>3</sub>-C<sub>9</sub> эфир, включают, но не ограничиваются этим, метилацетат, этилацетат, пропилацетат, метилпропионат, этилпропионат, пропилпропионат, бутилпропионат, бутилбутират, изопентилацетат, 3,3-диметилбутилацетат, 3,3-диметилбутилпропионат, изопропилпропионат, *трет*-бутилпропионат; этилпропионат, метилпивалат, этилпивалат.

[0049] В контексте данного документа термин «C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub> гликолевый эфир» представляет собой 4-, 5-, 6-, 7-, 8- или 9-членный насыщенный, неразветвленный, разветвленный гликолевый эфир, который включает, без ограничения, метиловый эфир пропиленгликоля, ацетата метилового эфир дипропиленгликоля, диметиловый эфир дипропиленгликоля (и его изомерные смеси), н-пропиловый эфир дипропиленгликоля, н-бутиловый эфир пропиленгликоля, н-бутиловый эфир дипропиленгликоля, н-бутиловый эфир трипропиленгликоля, фениловый эфир пропиленгликоля, диацетат пропиленгликоля.

[0050] В данном изобретении предложен раствор для извлечения соли, подходящий для извлечения соли из водного раствора, такого как промышленный солевой раствор. Предложенный раствор для извлечения соли подходит для солевых растворов, которые являются достаточно кислыми, хотя следует отметить, что описанный в данном документе раствор для извлечения соли можно применять в широком диапазоне pH. Описанный раствор для извлечения соли также подходит для применения с солевыми растворами, которые имеют очень высокие концентрации растворенных солей, приближающиеся к перенасыщенным растворам. Промышленные солевые растворы могут быть очень переменными по природе. Следует понимать, что любой неорганический катион или неорганический анион и их комбинации могут образовывать неорганическую соль, и при этом подразумевается, что это изобретение применимо ко всем таким солям. Предусматривается, что очень широкий диапазон солей можно извлекать из водного раствора с использованием описанного в данном документе раствора для извлечения соли. В качестве неограничивающего примера, типичный промышленный солевой раствор может иметь композицию, такую как приведена ниже, содержащую ряд разных солей:

<b>Соль</b>	<b>Концентрация (г/л)</b>
Сульфат алюминия ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ )	65,8
Хлорид кальция ( $\text{CaCl}_2$ )	2,0
Сульфат кальция ( $\text{CaSO}_4$ )	1,5
Сульфат железа ( $\text{FeSO}_4$ )	25,0
Сульфат магния ( $\text{MgSO}_4$ )	80,0
<i>Всего ОКРВ, г/л</i>	174,3

**[0051]** Восстановление или осаждение соли из промышленного солевого раствора или водного раствора помогает высвободить воду из промышленного солевого раствора или водного раствора и получить воду для последующего выделения воды. Экстракция или выделение воды из сточных водных растворов являются необходимыми, при этом конечная цель состоит в извлечении или экстракции практически всей воды из водной системы для обеспечения минимального сброса жидкости или нулевого сброса жидкости (ZLD). Описанные растворы для извлечения соли действуют посредством экстракции воды из водного раствора, другими словами, вода перемещается из водного раствора в раствор для извлечения соли. За счет этого соль, которая была растворена в водном растворе, а теперь оказалась без своего растворителя (воды), выпадает в осадок. Воду, которая переместилась в раствор для извлечения соли, можно отделять и извлекать из соли. Это обеспечивает жизнеспособный энергосберегающий способ физического отделения соли и воды от солевого раствора.

**[0052]** Раствор для извлечения соли содержит по меньшей мере два компонента, независимо выбранных из любой комбинации целых чисел а), б), в) и г), где:

- а) представляет собой соединение, содержащее линейный, разветвленный или необязательно замещенный циклический  $\text{C}_4\text{-C}_9$  эфир;
- б) представляет собой линейный или разветвленный  $\text{C}_3\text{-C}_9$  алкил, замещенный  $\text{-OH}$ ; и

в) представляет собой линейный или разветвленный  $C_4-C_9$  кетон или  $C_4-C_9$  дикетон; и

г) представляет собой соединение, содержащее линейный или разветвленный сложный  $C_3-C_9$  эфир;

При этом по меньшей мере один компонент раствора для извлечения соли является практически несмешивающимся с водным раствором хлорида натрия в концентрации 1 моль при температуре 20 градусов Цельсия или выше и при давлении 1 атмосфера.

[0053] Был найден ряд комбинаций компонентов, которые являются пригодными как растворы для извлечения соли. Эти комбинации включают, но не ограничиваются этим:

Комбинацию соединения, содержащего замещенный циклический  $C_4-C_9$  эфир, и  $C_4-C_9$  дикетона;

А. Комбинацию соединения, содержащего замещенный циклический  $C_4-C_9$  эфир, и линейного  $C_3-C_9$  алкила, замещенного -ОН;

Б. Комбинацию  $C_3-C_9$  эфира и линейного  $C_3-C_9$  алкила, замещенного -ОН;

В. Комбинацию  $C_3-C_9$  эфира и  $C_4-C_9$  дикетона;

Г. Комбинацию соединения, содержащего замещенный циклический  $C_4-C_9$  эфир, линейного  $C_3-C_9$  алкила, замещенного -ОН; и линейного  $C_3-C_9$  алкила, замещенного -ОН;

Д. Комбинацию соединения, содержащего замещенный циклический  $C_4-C_9$  эфир,  $C_4-C_9$  дикетона и линейного  $C_3-C_9$  алкила, замещенного -ОН;

Е. Комбинацию соединения, содержащего замещенный циклический  $C_4-C_9$  эфир,  $C_4-C_9$  дикетона и  $C_3-C_9$  алкила, замещенного -ОН;

Ж. Комбинацию 2-метилтетрагидрофурана и ацетонилацетона;

- З. Комбинацию 2-метилтетрагидрофурана и 1-бутанола;
- И. Комбинацию 2-метилтетрагидрофурана и 2-бутанола;
- К. Комбинацию 2-метилтетрагидрофурана и 1-пентанола;
- Л. Комбинацию 2-метилтетрагидрофурана и метилэтилкетона;
- М. Комбинацию этилацетата и ацетонилацетона;
- Н. Комбинацию этилацетата и 1-бутанола;
- О. Комбинацию 2-метилтетрагидрофурана, 1-бутанола и ацетонилацетона;
- П. Комбинацию 2-метилтетрагидрофурана, 1-бутанола и 1-пропанола;
- Р. Комбинацию 2-метилтетрагидрофурана, 1-бутанола и 3-метил-1-бутанола;
- С. Комбинацию 2-метилтетрагидрофурана, 1-бутанола и 1,4-бутандиола;
- Т. Комбинацию метилацетата и 2-бутанона;
- У. Комбинацию этилацетата и диметилового эфира ди(пропиленгликоля) (изомерной смеси);
- Ф. Комбинацию этилацетата и 2-феноксиэтанола;
- Х. Комбинацию этилацетата и 2-диметоксипропана;
- Ц. Комбинацию этилацетата и циклогексанона; и
- Ч. Комбинацию 2-метилтетрагидрофурана и метилацетата.

[0054] Определенные выше соединения создают раствор, в который вода может без проблем перемещаться. Молярные соотношения компонентов раствора для извлечения соли могут варьироваться в широком диапазоне, при этом существуют предпочтительные молярные соотношения, которые можно определить для каждой комбинации компонентов. Молярные соотношения могут

варьироваться от 1:99 до 99:1 соответствующей комбинации компонентов. Более предпочтительно молярное соотношение может составлять от около 1:50 до 50:1; или от около 1:30 до 30:1; или от около 1:10 до 10:1; или от около 1:5 до 5:1; или от около 1:3 до 3:1; или от около 1:2 до 2:1, или около 1:1.

[0055] Следует понимать, что возможно оптимизировать комбинации молярного соотношения для конкретной комбинации, а также для конкретного водного раствора. В одном варианте осуществления комбинации молярных соотношений некоторых конкретных комбинаций для простого солевого раствора, содержащего 300 г/литр хлорида натрия, были оптимальными в следующих случаях:

А. Комбинация 2-метилтетрагидрофурана и ацетонилацетона в молярном соотношении от около 1:1 до около 1:10 или молярном соотношении от около 2:1 до около 3:2;

Б. Комбинация 2-метилтетрагидрофурана и 1-бутанола в молярном соотношении от около 1:1 до около 1:10, или от около 3:2 до около 3:7, или от около 2:1 до около 3:2;

В. Комбинация 2-метилтетрагидрофурана и 1-пентанола в молярном соотношении от около 1:1 до около 1:10 или молярном соотношении от около 2:1 до около 3:2,

Г. Комбинация этилацетата и 2-бутанона в молярном соотношении от около 1:1 до около 1:10.

Д. Комбинация этилацетата и 2-метилтетрагидрофурана в молярном соотношении от около 1:1 до около 1:10.

Е. Комбинация этилацетата и 1-бутанола в молярном соотношении от около 1:1 до около 1:10.

Ж. Комбинация этилацетата и ацетонилацетона в молярном соотношении от около 1:1 до около 1:10.

[0056] Оптимизированными молярными соотношениями являются те молярные соотношения, которые обеспечивают самые быстрые и наиболее эффективные прохождение или экстракцию воды из солесодержащего водного раствора в раствор для извлечения соли. Это означает, что цели нулевых сбросов

жидкости легче достичь при оптимизированном молярном соотношении. Соотношение ZLD представляет собой количество раствора для извлечения соли, которое необходимо добавить для экстракции всей воды из исходного водного раствора. Чем ниже соотношение ZLD, тем более эффективной является экстракция воды из солесодержащего водного раствора и тем меньше нужно раствора для извлечения соли. Предпочтительным является соотношение ZLD менее чем около 50. Хотя соотношения ZLD выше 50 также работают, для достижения ZLD понадобятся просто большие объемы раствора для извлечения соли.

[0057] Также следует понимать, что при выборе компонентов для раствора для извлечения соли важно, чтобы наблюдался минимальный или не наблюдался перекрестный перенос соли в раствор для извлечения соли. Целью раствора является отделение соли от воды или солесодержащего водного раствора. Соответственно, наиболее подходящие комбинации также будут определяться как такие, которые демонстрируют минимальный перекрестный перенос соли при выбранных молярных соотношениях. Это будет меняться от раствора для извлечения соли к раствору для извлечения соли.

[0058] В другом аспекте в данном изобретении предложен способ концентрирования солесодержащего водного раствора, при этом способ включает стадии:

(а) добавления солесодержащего водного раствора в раствор для извлечения соли, как определено выше; и

(б) обеспечения возможности прохождения воды из солесодержащего водного раствора в раствор для извлечения соли.

[0059] В одном варианте осуществления способ не предусматривает применение мембраны для обеспечения отделения соли от воды.

[0060] В одном варианте осуществления способ представляет собой неосмотический способ.

[0061] В одном варианте осуществления способ позволяет концентрировать первый водный раствор по меньшей мере на 20 %. В других вариантах осуществления способ позволяет концентрировать первый водный раствор по меньшей мере на 30 %, или по меньшей мере на 40 %, или по меньшей мере на

50 %, или по меньшей мере на 60 %, или по меньшей мере на 70 %, или по меньшей мере на 80 %, или по меньшей мере на 90 %.

**[0062]** В одном варианте осуществления способ представляет собой способ с минимальным сбросом, предпочтительно способ с нулевым сбросом жидкости.

**[0063]** В одном варианте осуществления водный раствор представляет собой промышленный солевой раствор.

**[0064]** В дополнительном варианте осуществления извлечение из раствора для извлечения соли проводят посредством удаления воды, экстрагированной в него. Этот способ можно осуществлять с использованием известных методов удаления воды или высвобождения воды из раствора для извлечения соли. После того как воду удалили из раствора для извлечения соли, ее можно повторно использовать для дополнительно способа разделения. Этот способ можно преобразовывать в непрерывный способ. Этот способ можно применять в большом масштабе. Подходящие способы удаления воды или высвобождения воды из раствора для извлечения соли описаны в PCT/NZ2020/050034, опубликованной как WO/2020/204733, содержание описания которой включено в данный документ посредством ссылки.

**[0065]** Следует понимать, что способ включает дополнительную стадию добавления в раствор для извлечения соли присадки для дополнительного высвобождения воды, удерживаемой в растворе для извлечения соли. В одном варианте осуществления присадка представляет собой лимонную кислоту. В другом варианте осуществления лимонная кислота представляет собой концентрированный раствор лимонной кислоты, содержащий около 200–450 г лимонной кислоты на литр воды. В другом варианте осуществления лимонная кислота представляет собой безводную лимонную кислоту, добавляемую непосредственно в раствор для извлечения соли.

**[0066]** Следует понимать, что молярное соотношение по меньшей мере одного компонента по а) – в) с другим компонентом, независимо выбранным из а) – в), составляет соотношение от около 1:99 до 99:1, и может составлять от около 1:99 до 99:1; или от около 1:50 до 50:1, или от около 1:10 до 10:1, или от около 1:5 до 5:1, или от около 1:3 до около 3:1, или от около 1:2 до около 2:1. В предпочтительном варианте осуществления молярное соотношение составляет около 1:1. Специалист в области химии сможет легко определить наиболее

подходящее молярное соотношение в зависимости от цели, для которой предстоит использовать раствор для извлечения соли.

[0067] В дополнительном варианте осуществления соледержащий водный раствор представляет собой соледержащую воду или солевой раствор.

[0068] Следует понимать, что соледержащий водный раствор может требовать необязательной стадии предварительной обработки перед воздействием на него раствора для извлечения соли. Для такой предварительной обработки может потребоваться, например, стадия фильтрации для удаления любых нерастворимых твердых веществ или глин.

### **ПРИМЕРЫ**

[0069] Примеры, описанные в данном документе, приведены для иллюстрации конкретных вариантов осуществления изобретения и никоим образом не подразумевают ограничения изобретения. Специалисты в данной области техники могут использовать описание и идеи, представленные в данном документе, для создания других вариантов осуществления и вариаций без излишних экспериментов. Все такие варианты осуществления и вариации считаются частью этого изобретения.

#### **Примеры — Получение и тестирование ряда растворов для извлечения соли**

[0070] Все растворы для извлечения соли создавали, используя два компонента — компонент А и компонент Б. В случае каждого типа раствора для извлечения соли компонент А и компонент Б варьировали в соответствии с молярными соотношениями. Полученный в результате раствор смешивали с соледержащим водным раствором (солевым раствором). Определяли соотношение, при котором происходило полное осаждение соли, т. е. были удовлетворены условия нулевого сброса жидкости (ZLD).

[0071] В качестве водного раствора использовали стандартный солевой раствор. Его получали путем растворения хлорида натрия (NaCl) в воде в концентрации 300000 м. д.

[0072] Соединениями, используемыми при составлении раствора для извлечения соли, были: 2-метилтетрагидрофуран (MeТГФ), 1-бутанол, 2,5-гександион (ацетонилацетон), 1-пентанол, этилацетат и 2-бутанон.

[0073] Используемая аппаратура: после добавления солевого раствора в раствор для извлечения соли образцы смешивали на вортексной мешалке в течение 30 секунд. После проверки тщательного смешивания эти образцы центрифугировали при 4000 об/мин в течение 1 минуты для того, чтобы осаждаемые соли осели на дно пробирок с образцами.

В следующей таблице приведены разные соединения, используемые при получении растворов для извлечения соли:

Таблица 1: Разные примеры композиций раствора для извлечения соли:

№ примера	Компонент А	Компонент Б
1	MeТГФ	Ацетонилацетон
2	MeТГФ	1-бутанол
3	MeТГФ	1-пентанол
4	Этилацетат	2-бутанон
5	Этилацетат	MeТГФ
6	Этилацетат	1-бутанол
7	Этилацетат	Ацетонилацетон

### Пример 1: MeТГФ и ацетонилацетон

[0074] Раствор для извлечения соли получали, используя MeТГФ и ацетонилацетон. Эти индивидуальные компоненты комбинировали при разных молярных соотношениях и определяли соотношение ZLD для солевого раствора NaCl (300000 м. д.), что показано ниже в таблице 2.

Таблица 2:

Молярное соотношение	Молярное соотношение ацетонилацетона	Объем MeТГФ, мл	Объем ацетонилацетона, мл	Объем раствора для извлечения	Добавляемый солевой	Соотношение ZLD

MeTГ Ф				я соли, мл	й раство р, мл	
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

### Пример 2: MeTГФ и 1-бутанол

[0075] Раствор для извлечения соли получали, используя MeTГФ и 1-бутанол. Эти индивидуальные компоненты комбинировали при разных молярных соотношениях и определяли соотношение ZLD для солевого раствора NaCl (300000 м. д.), что показано ниже в таблице 3:

Таблица 3

Молярное соотношен ие MeTГФ	Молярное соотношен ие 1- бутанола	Объем MeTГ Ф, мл	Объем 1- бутанол а, мл	Объем раствора для извлечен ия соли, мл	Добавляем ый солевой раствор, мл	Соотношение ZLD
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

### Пример 3: MeTГФ и 1-пентанол

[0076] Раствор для извлечения соли получали, используя MeTГФ и 1-пентанол. Эти индивидуальные компоненты комбинировали при разных молярных соотношениях и определяли соотношение ZLD для солевого раствора NaCl (300000 м. д.), что показано ниже в таблице 4.

Таблица 4

Молярное соотношение MeTГФ	Молярное соотношение 1-пентанола	Объем MeTГФ, мл	Объем 1-пентанола, мл	Объем раствора для извлечения соли, мл	Добавляемый солевой раствор, мл	Соотношение ZLD
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

### Пример 4: Этилацетат и 2-бутанон

[0077] Раствор для извлечения соли получали, используя этилацетат и 2-бутанон. Эти индивидуальные компоненты комбинировали при разных молярных

соотношениях и определяли соотношение ZLD для солевого раствора NaCl (300000 м. д.), что показано ниже в таблице 5.

Таблица 5:

Молярное соотношение этилацетата	Молярное соотношение 2-бутанона	Объем этилацетата, мл	Объем 2-бутанола, мл	Объем раствора для извлечения соли, мл	Добавляемый солевой раствор, мл	Соотношение ZLD
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

#### Пример 5: Этилацетат и MeTГФ

[0078] Раствор для извлечения соли получали, используя этилацетат и MeTГФ. Эти индивидуальные компоненты комбинировали при разных молярных соотношениях и определяли соотношение ZLD для солевого раствора NaCl (300000 м. д.), что показано в таблице 6.

Таблица 6:

Молярное соотношение этилацетата	Молярное соотношение MeTГФ	Объем этилацетата, мл	Объем MeTГФ, мл	Объем раствора для извлечения соли, мл	Добавляемый солевой раствор, мл	Соотношение ZLD
----------------------------------	----------------------------	-----------------------	-----------------	--	---------------------------------	-----------------

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

### Пример 6: Этилацетат и 1-бутанол

[0079] Раствор для извлечения соли получали, используя этилацетат и 1-бутанол. Эти индивидуальные компоненты комбинировали при разных молярных соотношениях и определяли соотношение ZLD для солевого раствора NaCl (300000 м. д.), что показано в таблице 7.

Таблица 7:

Молярное соотношение этилацетата	Молярное соотношение 1-бутанола	Объем этилацетата, мл	Объем 1-бутанола, мл	Объем раствора для извлечения соли, мл	Добавляемый солевой раствор, мл	Соотношение ZLD
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
------	------	------	------	-------	------	--------

### Пример 7: Этилацетат и ацетонилацетон

[0080] Раствор для извлечения соли получали, используя этилацетат и ацетонилацетон. Эти индивидуальные компоненты комбинировали при разных молярных соотношениях и определяли соотношение ZLD для солевого раствора NaCl (300000 м. д.), что показано в таблице 8.

Таблица 8:

Молярное соотношение этилацетата	Молярное соотношение ацетонилацетона	Объем этилацетата, мл	Объем ацетонилацетона, мл	Объем раствора для извлечения соли, мл	Добавляемый солевой раствор, мл	Соотношение ZLD
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

### Пример 8: Метилацетат и 2-бутанон

[0081] Раствор для извлечения соли получали, используя метилацетат и 2-бутанон. Эти индивидуальные компоненты комбинировали при разных молярных соотношениях и определяли соотношение ZLD для солевого раствора NaCl (300000 м. д.), что показано в таблице 9.

Таблица 9:

Молярное соотношение метилацетата	Молярное соотношение 2-бутанона	Объем метилацетата, мл	Объем 2-бутанона, мл	Объем раствора для извлечения соли, мл	Добавляемый солевой раствор, мл	Соотношение ZLD
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

**Пример 9: Этилацетат и диметиловый эфир ди(пропиленгликоля), смесь изомеров**

[0082] Раствор для извлечения соли получали, используя этилацетат и диметиловый эфир ди(пропиленгликоля), смесь изомеров. Эти индивидуальные компоненты комбинировали при разных молярных соотношениях и определяли соотношение ZLD для солевого раствора NaCl (300000 м. д.), что показано в таблице 10.

Таблица 10:

Молярное соотношение этилацетата	Молярное соотношение диметилового эфира ди(пропиленгликоля), смеси изомеров	Объем этилацетата, мл	Объем диметилового эфира ди(пропиленгликоля), смеси изомеров, мл	Объем раствора для извлечения соли, мл	Добавляемый солевой раствор, мл	Соотношение ZLD
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

### Пример 10: Этилацетат и 2-феноксиэтанол

[0083] Раствор для извлечения соли получали, используя этилацетат и 2-феноксиэтанол. Эти индивидуальные компоненты комбинировали при разных молярных соотношениях и определяли соотношение ZLD для солевого раствора NaCl (300000 м. д.), что показано в таблице 11.

Таблица 11:

Молярное соотношение этилацетата	Молярное соотношение 2-феноксиэтанола	Объем этилацетата, мл	Объем 2-феноксиэтанола, мл	Объем раствора для извлечения соли, мл	Добавляемый солевой раствор, мл	Соотношение ZLD
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

**Пример 11: Этилацетат и 2-диметоксипропан**

[0084] Раствор для извлечения соли получали, используя этилацетат и 2-диметоксипропан. Эти индивидуальные компоненты комбинировали при разных молярных соотношениях и определяли соотношение ZLD для солевого раствора NaCl (300000 м. д.), что показано в таблице 12.

Таблица 12:

Молярное соотношение этилацетата	Молярное соотношение 2-диметоксипропана	Объем этилацетата, мл	Объем 2-диметоксипропана, мл	Объем раствора для извлечения соли, мл	Добавляемый солевой раствор, мл	Соотношение ZLD
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

**Пример 12: Этилацетат и циклогексанон**

[0085] Раствор для извлечения соли получали, используя этилацетат и циклогексанон. Эти индивидуальные компоненты комбинировали при разных молярных соотношениях и определяли соотношение ZLD для солевого раствора NaCl (300000 м. д.), что показано в таблице 13.

Таблица 13:

Молярное соотношение этилацетата	Молярное соотношение 2-диметоксипропана	Объем этилацетата, мл	Объем циклогексана, мл	Объем раствора для извлечения соли, мл	Добавляемый солевой раствор, мл	Соотношение ZLD
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

### Пример 13: MeTГФ и метилацетат

[0086] Раствор для извлечения соли получали, используя MeTГФ и метилацетат. Эти индивидуальные компоненты комбинировали при разных молярных соотношениях и определяли соотношение ZLD для солевого раствора NaCl (300000 м. д.), что показано в таблице 14.

Таблица 14:

Молярное соотношение MeTГФ	Молярное соотношение метилацетата	Объем MeTГФ, мл	Объем метилацетата, мл	Объем раствора для извлечения соли, мл	Добавляемый солевой раствор, мл	Соотношение ZLD
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] Результаты по этим растворам для извлечения соли показывают, что можно получить очень эффективные растворы для извлечения соли с низкими соотношениями ZLD для эффективного отделения соли от воды в солевом растворе. Эти результаты демонстрируют потенциальную применимость этих растворов для извлечения соли для обеспечения ZLD с промышленными соевыми растворами с более низкими энергетическими требованиями. С учетом того, что многие соотношения ZLD были ниже 50, а многие — ниже 30, эти результаты являются многообещающими. Хотя соотношения ZLD в примере 5 выше 50, следует понимать, что в отношении компонентов примера 5 можно провести изменения так, чтобы добавление дополнительного компонента давало тернарную систему, что может существенно изменить потенциал ZLD.

#### **Пример 14: Модификация раствора для извлечения соли в тернарную систему**

В примерах 1–7 выше растворы для извлечения соли составляли так, чтобы они содержали два компонента (бинарная система). В следующих примерах добавляли дополнительный компонент, чтобы определить эффект тернарной системы на соотношения ZLD и способность к абсорбции воды получаемых в результате растворов для извлечения соли.

[0088] Тернарные растворы для извлечения соли смешивали со стандартным водным раствором NaCl в концентрации 300000 м. д. Определяли соотношение, при котором происходило полное осаждение соли, т. е. были удовлетворены условия нулевого сброса жидкости (ZLD).

[0089] Некоторые из комбинаций (как бинарные, так и тернарные системы) также исследовали с синтетическим коммерческим образцом солевого раствора, чья композиция близка композиции потока отходов горного производства.

[0090] Получали следующие тернарные растворы для извлечения соли, как показано в таблице 15. Раствор для извлечения соли состоял из трех соединений — соединения А, соединения Б и соединения В. В этом примере соединением А был MeTГФ, а соединением Б был 1-бутанол. Дополнительным используемым соединением В был ацетонилацетон, 1-пропанол, 1-пентанол, 3-метил-1-бутанол и 1,4-бутандиол. В следующей таблице приведены разные соединения, выбранные в качестве части композиции раствора для извлечения соли:

Таблица 15:

Соединение А	Соединение Б	Соединение В
MeTГФ	1-бутанол	Ацетонилацетон
MeTГФ	1-бутанол	1-пропанол
MeTГФ	1-бутанол	1-пентанол
MeTГФ	1-бутанол	3-метил-1-бутанол
MeTГФ	1-бутанол	1,4-бутандиол

[0091] Молярное соотношение соединения В варьировалось от 0,1 до 0,3, при этом определяли его эффект на способность абсорбировать воду раствора для извлечения соли. Соотношение ZLD тернарного раствора для извлечения соли определяли для стандартного солевого раствора NaCl в концентрации 300000 м. д.

[0092] Получали образец солевого раствора путем растворения хлорида натрия (NaCl) в деионизированной воде в концентрации 300000 м. д.

[0093] 5 мл раствора для извлечения соли набирали в пробирки для центрифугирования. Образец солевого раствора добавляли с шагом 100 мкл и определяли соотношение ZLD. В нижеприведенной таблице 16 приведены различные мольные соотношения соединений в растворе для извлечения соли и его соотношение ZLD для стандартного солевого раствора NaCl:

Таблица 16:

Соединение А	Соединение Б	Соединение В	Мольное соотношение соединения А: Соединение Б: Соединение В	Объем раствора для извлечения соли, мл	Добавляемый солевой раствор, мл	Соотношение ZLD для солевого раствора NaCl (300000 м. д.)
MeTГФ	1-бутанол	Ацетонилацетон	0,5: 0,4: 0,1	5	0,35	14,3
MeTГФ	1-бутанол	Ацетонилацетон	0,5: 0,3: 0,2	5	0,36	13,9
MeTГФ	1-бутанол	Ацетонилацетон	0,5: 0,2: 0,3	5	0,4	12,5
MeTГФ	1-бутанол	1-пропанол	0,5: 0,4: 0,1	5	0,4	16,7
MeTГФ	1-бутанол	1-пропанол	0,5: 0,3: 0,2	5	0,45	16,7
MeTГФ	1-бутанол	1-пропанол	0,5: 0,2: 0,3	5	0,47	25,0
MeTГФ	1-бутанол	1-пентанол	0,5: 0,4: 0,1	5	0,3	16,7
MeTГФ	1-бутанол	1-пентанол	0,5: 0,3: 0,2	5	0,3	16,7
MeTГФ	1-бутанол	1-пентанол	0,5: 0,2: 0,3	5	0,2	25,0
MeTГФ	1-бутанол	3-метил-1-бутанол	0,5: 0,4: 0,1	5	0,3	16,7
MeTГФ	1-бутанол	3-метил-1-бутанол	0,5: 0,3: 0,2	5	0,3	16,7
MeTГФ	1-бутанол	3-метил-1-бутанол	0,5: 0,2: 0,3	5	0,25	20,0

MeTГФ	1-бутанол	1,4-бутандиол	0,5: 0,4: 0,1	5	0,4	12,5
MeTГФ	1-бутанол	1,4-бутандиол	0,5: 0,3: 0,2	5	0,4	12,5
MeTГФ	1-бутанол	1,4-бутандиол	0,5: 0,2: 0,3	5	1	5,0

[0094] Из таблицы 16 можно видеть, что соотношение ZLD может достаточно сильно меняться при добавлении третьего компонента по сравнению с соотношением ZLD, наблюдаемым для двухкомпонентной системы MeTГФ и 1-бутанола при молярном соотношении 0,5:0,5 с ZLD 15 (смотрите таблицу 3 из примера 2 выше). Тернарная система MeTГФ, 1-бутанола и 1,4-бутандиола при молярных соотношениях 0,5:0,2:0,3, соответственно, обеспечивала соотношение ZLD 5, что является очень многообещающим.

[0095] Синтетический солевой раствор, который имитирует коммерческие солевые растворы с низким pH из потока отходов горного производства, получали, используя сульфат алюминия ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ), хлорид кальция ( $\text{CaCl}_2$ ), сульфат кальция ( $\text{CaSO}_4$ ), сульфат железа ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) и сульфат магния ( $\text{MgSO}_4$ ). Композиция синтетического коммерческого солевого раствора содержала в основном сульфатные соли с pH 1,74. Композиция была такой, как приведена в таблице 17.

Таблица 17: Композиция синтетического коммерческого солевого раствора

Соль	Концентрация (г/л)
Сульфат алюминия ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ )	65,8
Хлорид кальция ( $\text{CaCl}_2$ )	2,0
Сульфат кальция ( $\text{CaSO}_4$ )	1,5
Сульфат железа ( $\text{FeSO}_4$ )	25,0
Сульфат магния ( $\text{MgSO}_4$ )	80,0
<i>Всего ОКРВ, г/л</i>	174,3

[0096] Некоторые из бинарных и тернарных систем, исследованных выше, тестировали в сравнении с синтетическим коммерческим солевым раствором.

Солевой раствор добавляли в раствор для извлечения соли с шагом 100 мкл до объемов, приведенных ниже в таблице 18, до точки, когда солевой раствор проходил через раствор для извлечения соли и образовывал «тяжелый слой солевого раствора» под раствором для извлечения соли. Тяжелый солевой раствор представляет собой просто солевой раствор, обедненный в отношении воды. Образцы смешивали на вортексной мешалке в течение 30 секунд. После проверки тщательного смешивания образцы центрифугировали в течение 1 минуты для того, чтобы осаждаемые соли осели на дно пробирок с образцами. Соотношения ZLD определяли путем расчета соотношения между объемом раствора для извлечения соли (мл), деленного на добавленный солевой раствор (мл). Результаты приведены в таблице 18.

Таблица 18: Разные вариации комбинаций раствора для извлечения соли

Соединение А	Соединение Б	Соединение В	Мольное соотношение соединения А: Соединение Б: Соединение В	Объем раствора для извлечения соли, мл	Добавляемый солевой раствор, мл	Соотношение ZLD
MeTГФ	Ацетонилацетон	-	1:2	10	1,50	6,67
MeTГФ	1-бутанол	-	1:2	10	0,85	11,76
MeTГФ	Этилацетат	-	1:2	10	0,15	66,67
Этилацетат	1-бутанол	-	1:2	10	0,85	11,76
MeTГФ	1-бутанол	Ацетонилацетон	0,5: 0,3: 0,2	5	0,40	12,50
MeTГФ	1-бутанол	1-пропанол	0,5: 0,3: 0,2	5	0,40	12,50
MeTГФ	1-бутанол	1-пентанол	0,5: 0,3: 0,2	5	0,30	16,67

MeTГФ	1-бутанол	3-метил-1-бутанол	0,5: 0,3: 0,2	5	0,30	16,67
MeTГФ	1-бутанол	1,4-бутандиол	0,5: 0,3: 0,2	5	0,90	5,56
Метилацетат	2-бутанон	-	3:2	10	0,50	20
Этилацетат	Диметиловый эфир ди(пропиленгликоля), смесь изомеров	-	3:2	10	0,20	50
Этилацетат	2-феноксиэтанол	-	1:2	10	0,50	20
Этилацетат	2-диметоксипропан	-	3:2	10	0,167	60
Этилацетат	Циклогексанон	-	2:1	10	0,33	30
MeTГФ	Метилацетат	-	3:2	10	0,33	30

[0097] По результатам в таблице можно видеть, что при использовании синтетического коммерческого солевого раствора наблюдали широкий диапазон соотношений ZLD. Все соотношения ZLD являются очень многообещающими за исключением комбинации этилацетата и MeTГФ и комбинации этилацетата и 2,2-диметоксипропана. Однако предполагается, что может быть возможным дополнительное усовершенствование системы этилацетата и MeTГФ и этилацетата и 2,2-диметоксипропана посредством их преобразования в тернарные системы, что может привести к более низкому соотношению ZLD для аналогичных синтетических солевых растворов. Следует понимать, что в зависимости от применения и предполагаемых результатов может быть применимым и пригодным некоторый диапазон комбинаций. Например, предусмотрено, что для некоторых применения могут также подходить кватернарные комбинации.

С учетом Фиг. 1 следует понимать, что также можно использовать разные способы противоточной абсорбции. На Фиг. 1 показан 5-стадийный способ противоточной абсорбции для достижения полной кристаллизации, при этом соотношение раствора для извлечения соли было подтверждено на уровне 40:1 в каскадной конфигурации для уменьшения количества необходимого раствора для извлечения (абсорбции) соли. Раствор для извлечения соли представлял собой этилацетат в бутаноле. Солевой раствор представлял собой коммерческий солевой раствор, содержащий ряд хлоридов и сульфатов, с рН менее 2 и плотностью 1,13 г/мл после фильтрации через 0,45 мкм мембрану.

На Фиг. 1 показано выделение воды на каждой из разных стадий абсорбции. На пятой стадии достигается полная кристаллизация. При применении пяти стадий абсорбции соотношение ZLD было определено как 40:1, что существенно ниже, чем соотношение ZLD для одностадийной абсорбции (700:1). Соотношение 40:1 было получено в процессе многих испытаний для оптимизации соотношения раствора для извлечения соли для пяти стадий противоточной абсорбции. Соотношение ZLD было наименьшим соотношением, при котором солевой раствор достигал полной кристаллизации.

На Фиг. 2 проиллюстрирована блок-схема процесса, которая показывает, как может быть осуществлен 5-стадийный способ противоточной абсорбции. Содержимое бака с соевым или соляным раствором поступает на стадию 1 абсорбции, и после того, как вода абсорбируется из солевого раствора в раствор для извлечения соли, солевой раствор затем поступает на стадию 2 для выделения дополнительного количества воды из обедненного в отношении воды солевого раствора. Этот цикл повторяют до выделения всей воды из солевого раствора. Как показано на Фиг. 1, 5 стадий выделения или абсорбции воды были необходимы для обеспечения ZLD.

Данное изобретение и варианты его осуществления были подробно описаны выше. При этом подразумевается, что объем данного изобретения не ограничен конкретными вариантами осуществления любых процессов, способов получения, композициями веществ, соединениями, средствами, способами и/или стадиями, описанными в данном документе. В отношении описанного материала можно осуществлять различные модификации, замены и вариации без отступления от сущности и/или существенных признаков данного изобретения. Соответственно, на основании описания для специалистов в данной области техники будет очевидно,

что такие модификации, замены и/или вариации, выполняющие по существу такую же функцию или обеспечивающие достижение по существу такого же результата, как и описанные в данном документе варианты осуществления, можно использовать в соответствии с такими родственными вариантами осуществления данного изобретения. Таким образом, подразумевается, что объем нижеприведенной формулы изобретения охватывает все модификации, замены и вариации в отношении комбинаций, наборов, соединений, средств, способов и/или стадий, описанных в данном документе.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Раствор для извлечения соли, подходящий для извлечения соли из соледержащего водного раствора, при этом раствор для извлечения соли содержит по меньшей мере два или более компонентов, независимо выбранных из любой комбинации целых чисел а), б), в) и г): где

а) представляет собой соединение, содержащее линейный, разветвленный или необязательно замещенный циклический  $C_4-C_9$  эфир;

б) представляет собой линейный или разветвленный  $C_3-C_9$  алкил, замещенный  $-OH$ ;

в) представляет собой линейный, разветвленный или циклический  $C_4-C_9$  кетон или  $C_4-C_9$  дикетон; и

г) представляет собой соединение, содержащее линейный или разветвленный сложный  $C_3-C_9$  эфир;

при этом по меньшей мере один компонент раствора для извлечения соли является практически несмешивающимся с водным раствором хлорида натрия в концентрации 1 моль при температуре 20 градусов Цельсия или выше и при давлении 1 атмосфера.

2. Раствор для извлечения соли по п. 1, отличающийся тем, что соединение, содержащее эфир, представляет собой диэфир или полиэфир.

3. Раствор для извлечения соли по п. 1 или п. 2, отличающийся тем, что соединение, содержащее  $C_4-C_9$  эфир, выбрано из одного или более из 2-метилтетрагидрофурана, 3-метилтетрагидрофурана, 2-этилтетрагидрофурана, 3-этилтетрагидрофурана, диоксана, 1-этоксипропана и  $C_4-C_9$  гликолевого эфира или их комбинаций.

4. Раствор для извлечения соли по любому из пп. 1–3, отличающийся тем, что прямолинейный или разветвленный  $C_3-C_9$  алкил, замещенный  $-OH$ , выбран из одного или более из 1-бутанола, 2-бутанола и 1-пентанола или их комбинаций.

5. Раствор для извлечения соли по любому из пп. 1–4, отличающийся тем, что  $C_4-C_9$  гликолевый эфир выбран из одного или более из метилового эфира пропиленгликоля, ацетата метилового эфира

дипропиленгликоля, н-пропилового эфира дипропиленгликоля, н-бутилового эфира пропиленгликоля, н-бутилового эфира дипропиленгликоля, н-бутилового эфира трипропиленгликоля, фенилового эфира пропиленгликоля, диацетата пропиленгликоля или их комбинаций.

6. Раствор для извлечения соли по любому из пп. 1–5, отличающийся тем, что  $C_4$ - $C_9$  кетон или дикетон выбран из одного или более из ацетонилацетона, 2-бутанона или циклогексанона.

7. Раствор для извлечения соли по любому из пп. 1–6, отличающийся тем, что сложный  $C_3$ - $C_9$  эфир представляет собой метилацетат или этилацетат.

8. Раствор для извлечения соли по п. 1, отличающийся тем, что представляет собой комбинацию 2-метилтетрагидрофурана и ацетонилацетона.

9. Раствор для извлечения соли по п. 1, отличающийся тем, что представляет собой комбинацию 2-метилтетрагидрофурана и 1-бутанола.

10. Раствор для извлечения соли по п. 1, отличающийся тем, что представляет собой комбинацию 2-метилтетрагидрофурана и 1-пентанола.

11. Раствор для извлечения соли по п. 1, отличающийся тем, что представляет собой комбинацию этилацетата и 2-бутанона.

12. Раствор для извлечения соли по п. 1, отличающийся тем, что представляет собой комбинацию этилацетата и 2-метилтетрагидрофурана.

13. Раствор для извлечения соли по п. 1, отличающийся тем, что представляет собой комбинацию этилацетата и 1-бутанола.

14. Раствор для извлечения соли по п. 1, отличающийся тем, что представляет собой комбинацию этилацетата и ацетонилацетона.

15. Раствор для извлечения соли по любому из пп. 1–14, отличающийся тем, что солесодержащий водный раствор представляет собой промышленный солевой раствор.

16. Способ извлечения соли из водного раствора, включающий стадию добавления солесодержащего первого водного раствора в раствор для извлечения соли по любому из пп. 1–15; и обеспечения возможности осаждения соли при прохождении через раствор для извлечения соли.

17. Способ по п. 16, отличающийся тем, что представляет собой способ с нулевым сбросом жидкости.

18. Способ по п. 16 или п. 17, отличающийся тем, что представляет собой противоточный способ.

19. Способ по любому из пп. 16–18, отличающийся тем, что представляет собой немембранный способ.

20. Способ по любому из пп. 16–18, отличающийся тем, что представляет собой неосмотический способ.

21. Способ концентрирования солесодержащего водного раствора, причем способ включает стадии:

(а) добавления солесодержащего водного раствора в раствор для извлечения соли по любому из пп. 1–15; и

(б) обеспечения возможности прохождения воды из солесодержащего водного раствора в раствор для извлечения соли.

22. Способ по п. 21, отличающийся тем, что представляет собой немембранный способ.

23. Способ по п. 21 или п. 22, отличающийся тем, что представляет собой неосмотический способ.

24. Способ по п. 21, отличающийся тем, что представляет собой немембранный и неосмотический способ.

25. Способ по любому из пп. 21–24, отличающийся тем, что обеспечивает концентрирование первого водного раствора по меньшей мере на 20 %.

26. Способ по любому из пп. 21–25, отличающийся тем, что обеспечивает концентрирование первого водного раствора по меньшей мере на 30 %.

27. Способ по любому из пп. 21–26, отличающийся тем, что обеспечивает концентрирование первого водного раствора по меньшей мере на 40 %.

28. Способ по любому из пп. 21–27, отличающийся тем, что обеспечивает концентрирование первого водного раствора по меньшей мере на 50 %.

29. Способ по любому из пп. 21–28, отличающийся тем, что обеспечивает концентрирование первого водного раствора по меньшей мере на 60 %.

30. Способ по любому из пп. 21–29, отличающийся тем, что обеспечивает концентрирование первого водного раствора по меньшей мере на 70 %.

31. Способ по любому из пп. 21–30, отличающийся тем, что обеспечивает концентрирование первого водного раствора по меньшей мере на 80 %.

32. Способ по любому из пп. 21–31, отличающийся тем, что обеспечивает концентрирование первого водного раствора по меньшей мере на 90 %.

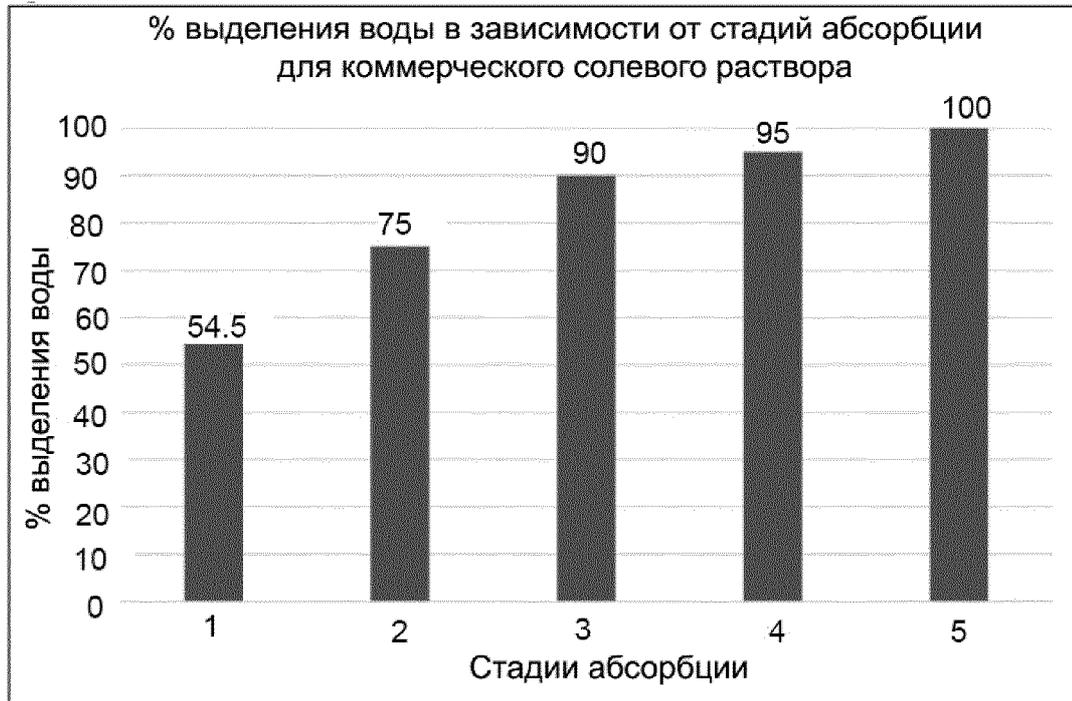
33. Способ по любому из пп. 21–32, отличающийся тем, что представляет собой способ с минимальным сбросом жидкости.

34. Способ по любому из пп. 21–33, отличающийся тем, что представляет собой способ с нулевым сбросом жидкости.

35. Способ по любому из пп. 21–34, отличающийся тем, что водный раствор представляет собой промышленный солевой раствор.

а)

Фиг. 1



Фиг. 2

