



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년12월07일
(11) 등록번호 10-2611749
(24) 등록일자 2023년12월05일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01D 3/06 (2006.01) C02F 1/26 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C01D 3/06 (2013.01)
C02F 1/265 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7012734
- (22) 출원일자(국제) 2018년10월03일
심사청구일자 2021년10월01일
- (85) 번역문제출일자 2020년04월29일
- (65) 공개번호 10-2020-0086272
- (43) 공개일자 2020년07월16일
- (86) 국제출원번호 PCT/NZ2018/050135
- (87) 국제공개번호 WO 2019/070134
국제공개일자 2019년04월11일
- (30) 우선권주장
62/567,545 2017년10월03일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
EP00117870 A1*
US05705074 A
US05346620 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
아쿠아포터스 테크놀로지스 리미티드
뉴질랜드 1010 오클랜드 쇼트랜드 스트리트 88 레벨 27 심슨 그리어슨 씨/-
- (72) 발명자
브리그스 다릴 요셉
뉴질랜드 0629 오클랜드 글렌필드 스테파니 클로즈 13비
프라카쉬 차이트라
뉴질랜드 오클랜드 그래프턴 부르턴 스트리트 16 루나 아파트먼트즈 1이
- (74) 대리인
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 52 항

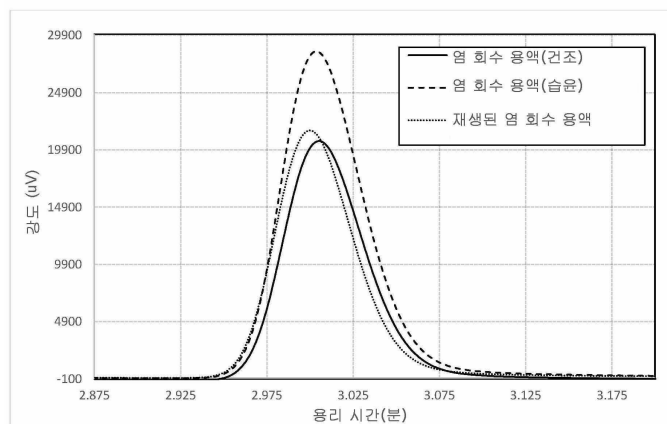
심사관 : 박정경

(54) 발명의 명칭 **염 회수 용액 및 이의 사용 방법**

(57) 요약

본 발명은 염 회수 용액 및 염을 수용액으로부터 분리하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 염 회수 용액 및 물을 회수함으로써 염 또는 염수 용액을 농축시키기 위한 이의 용도에 관한 것이다. 수용액으로부터 염을 회수하기에 적합한 염 회수 용액은 적어도 하나의 3차 아민 함유 화합물; 및 적어도 하나의 에놀화 가능한 카르보닐을 포함한다.

대표도 - 도3



명세서

청구범위

청구항 1

(a) 염 함유 제1 수용액을, 하기 성분을 포함하는 염 회수 용액에 첨가하는 단계:

a) 적어도 하나의 3차 아민 함유 화합물, 및

b) 적어도 하나의 에놀화 가능한 카르보닐

; 및

(b) 염 회수 용액을 통한 통과시 염이 석출되도록 하는 단계를 포함하는, 제1 수용액으로부터 염을 분리하는 방법으로서, 염 함유 제1 수용액은 해수 또는 염수 용액이고,

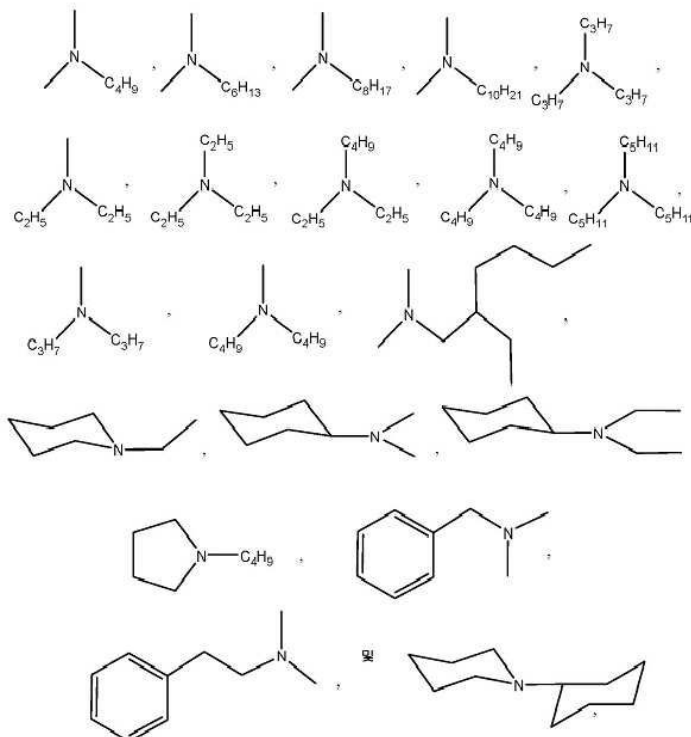
적어도 하나의 3차 아민 함유 화합물은 하기로부터 선택되거나:

(i) 1-에틸피롤리딘, 2-메틸피리딘, N-메틸피페리딘, 및 4-에틸모르폴린, 또는

(ii) $N(C_1-C_4 \text{ 알킬})_3$, 또는

(iii) $N(C_2 \text{ 알킬})_3$

또는 하기로부터 선택되는 것인 방법:



청구항 2

제1항에 있어서, 염 회수 용액 내에 보유된 물을 추가로 방출시키기 위해 염 회수 용액에 첨가제를 첨가하는 추가 단계를 포함하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 첨가제는 시트르산 또는 시트르산 용액인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 염 회수 용액은 추가 분리 공정에 사용하기 위해 재순환되는 것인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 연속 공정인 방법.

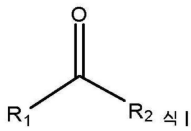
청구항 6

제1항에 있어서, 염 함유 제1 수용액은 소정의 비율로 염 회수 용액에 첨가되는 것인 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 염 회수 용액은

하기 식 I의 적어도 하나의 에놀화 가능한 카르보닐을 포함하고,



여기서,

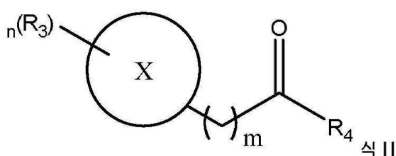
- a) R₁ 및 R₂는 독립적으로 -C₁-C₇ 알킬 또는 -C₃-C₇ 모노시클릭으로부터 선택되거나, 또는
- b) R₁ 또는 R₂ 중 하나는 -O-(C₁-C₇ 알킬)로부터 선택되고 다른 하나는 -C₁-C₇ 알킬로부터 선택되거나, 또는
- c) R₁ 및 R₂는 식 I의 카르보닐과 함께 3-15원 모노시클릭 케톤 또는 3-15원 모노시클릭 헤테로시클릭 케톤을 형성하거나; 또는

여기서,

R₁ 및 R₂는 식 I의 카르보닐과 함께 S, N 또는 O로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 임의로 포함하는 8-15원 방향족계를 형성하는 것인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 염 회수 용액은 하기 식 II의 적어도 하나의 에놀화 가능한 카르보닐을 포함하는 방법:



여기서,

X는 S, N 또는 O로부터 선택된 헤테로원자를 임의로 함유하는 5-8원 방향족 모노시클릭이고;

각각의 R₃은, 존재하는 경우, 독립적으로 할로, 히드록시, -NO₂, C₁-C₇ 알킬, 또는 -O-(C₁-C₇ 알킬)로부터 선택되고;

R₄는 할로, -O-(C₁-C₇ 알킬); 할로, 히드록시, -O-(C₁-C₇ 알킬) 또는 C₃-C₇ 모노시클릭으로 임의로 치환되는 C₁-C₇ 알킬; 또는 할로, 히드록시, C₁-C₇ 알킬 또는 -O-(C₁-C₇ 알킬)로 임의로 치환되는 C₃-C₇ 모노시클릭으로부터 선택되고;

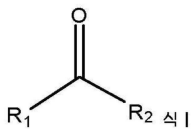
m은 0, 1, 2 또는 3개의 탄소이고, 각각의 탄소는 할로, 히드록시, 할로 또는 히드록시로 임의로 치환되는 C₁-C₇ 알킬; C₁-C₇ 알킬, -O-(C₁-C₇ 알킬) 또는 C₃-C₇ 모노시클릭으로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 임의로 치환되고;

n은 0, 1, 2 또는 3이다.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서, 염 회수 용액은

- (i) 하기 식 I의 하나 초과에 예놀화 가능한 카르보닐의 조합; 또는
 - (ii) 하기 식 I 및 하기 식 II의 하나 초과에 예놀화 가능한 카르보닐의 조합
- 을 포함하는 것인 방법:

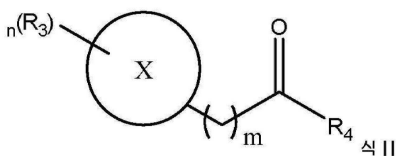


여기서,

- a) R₁ 및 R₂는 독립적으로 -C₁-C₇ 알킬 또는 -C₃-C₇ 모노시클릭으로부터 선택되거나, 또는
- b) R₁ 또는 R₂ 중 하나는 -O-(C₁-C₇ 알킬)로부터 선택되고 다른 하나는 -C₁-C₇ 알킬로부터 선택되거나, 또는
- c) R₁ 및 R₂는 식 I의 카르보닐과 함께 3-15원 모노시클릭 케톤 또는 3-15원 모노시클릭 헤테로시클릭 케톤을 형성하거나; 또는

여기서,

R₁ 및 R₂는 식 I의 카르보닐과 함께 S, N 또는 O로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 임의로 포함하는 8-15원 방향족계를 형성하고,



여기서,

X는 S, N 또는 O로부터 선택된 헤테로원자를 임의로 함유하는 5-8원 방향족 모노시클릭이고;

각각의 R₃은, 존재하는 경우, 독립적으로 할로, 히드록시, -NO₂, C₁-C₇ 알킬, 또는 -O-(C₁-C₇ 알킬)로부터 선택되고;

R₄는 할로, -O-(C₁-C₇ 알킬); 할로, 히드록시, -O-(C₁-C₇ 알킬) 또는 C₃-C₇ 모노시클릭으로 임의로 치환되는 C₁-C₇ 알킬; 또는 할로, 히드록시, C₁-C₇ 알킬 또는 -O-(C₁-C₇ 알킬)로 임의로 치환되는 C₃-C₇ 모노시클릭으로부터 선택되고;

m은 0, 1, 2 또는 3개의 탄소이고, 각각의 탄소는 할로, 히드록시, 할로 또는 히드록시로 임의로 치환되는 C₁-C₇ 알킬; C₁-C₇ 알킬, -O-(C₁-C₇ 알킬) 또는 C₃-C₇ 모노시클릭으로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 임의로 치환되고;

n은 0, 1, 2 또는 3이다.

청구항 10

제7항에 있어서, 식 I의 R₁ 및 R₂는 독립적으로 메틸 및 에틸로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 11

제7항에 있어서, 식 I의 각각의 R₁ 및 R₂는 -할로, -OH, -CN, -NO₂, -C≡CH, -SH, -C₁-C₇ 알킬, -(C₁-C₇ 알킬)-OH, -NH₂, -NH(C₁-C₇ 알킬), -N(C₁-C₇ 알킬)₂, -O(C₁-C₇ 알킬), -C(O)-O(-C₁-C₇ 알킬), -C(O)OH; -C(O)-H, 또는 -C(O)-(C₁-C₇ 알킬)로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 추가 치환되는 것인 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 적어도 하나의 3차 아민 함유 화합물 대 하나 이상의 에놀화 가능한 카르보닐의 몰비가 1 : 99 또는 99 : 1의 비로 존재하는 것인 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 적어도 하나의 3차 아민 함유 화합물 대 하나 이상의 에놀화 가능한 카르보닐의 몰비가 1 : 50 또는 50 : 1의 비로 존재하는 것인 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 적어도 하나의 3차 아민 함유 화합물 대 에놀화 가능한 카르보닐의 몰비가 1 : 10 또는 10 : 1의 비로 존재하는 것인 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 적어도 하나의 3차 아민 함유 화합물 대 하나 이상의 에놀화 가능한 카르보닐의 몰비가 1 : 5 또는 5 : 1의 비로 존재하는 것인 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 적어도 하나의 3차 아민 함유 화합물 대 하나 이상의 에놀화 가능한 카르보닐의 몰비가 1 : 3 또는 3 : 1의 비로 존재하는 것인 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 적어도 하나의 3차 아민 함유 화합물 대 하나 이상의 에놀화 가능한 카르보닐의 몰비가 1 : 2 또는 2 : 1의 비로 존재하는 것인 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 적어도 하나의 3차 아민 함유 화합물 대 하나 이상의 에놀화 가능한 카르보닐의 몰비가 1 : 1의 비로 존재하는 것인 방법.

청구항 19

제1항에 있어서, 비막(non-membrane) 공정인 방법.

청구항 20

제1항에 있어서, 비삼투 공정인 방법.

청구항 21

제1항에 있어서, 비막 및 비삼투 공정인 방법.

청구항 22

제1항에 있어서, 염 함유 제1 수용액을 농축시키는 방법.

청구항 23

제1항에 있어서, 최소 방류 공정인 방법.

청구항 24

제1항에 있어서, 폐수무방류(zero-liquid discharge) 공정인 방법.

청구항 25

제1항에 있어서, 석출된 염이 염 회수 용액과 별개의 수성층의 일부를 형성하는 것인 방법.

청구항 26

(a) 염 함유 제1 수용액을 하기 성분을 포함하는 염 회수 용액에 첨가하는 단계:

- a) 적어도 하나의 3차 아민 함유 화합물, 및
- b) 적어도 하나의 에놀화 가능한 카르보닐

; 및

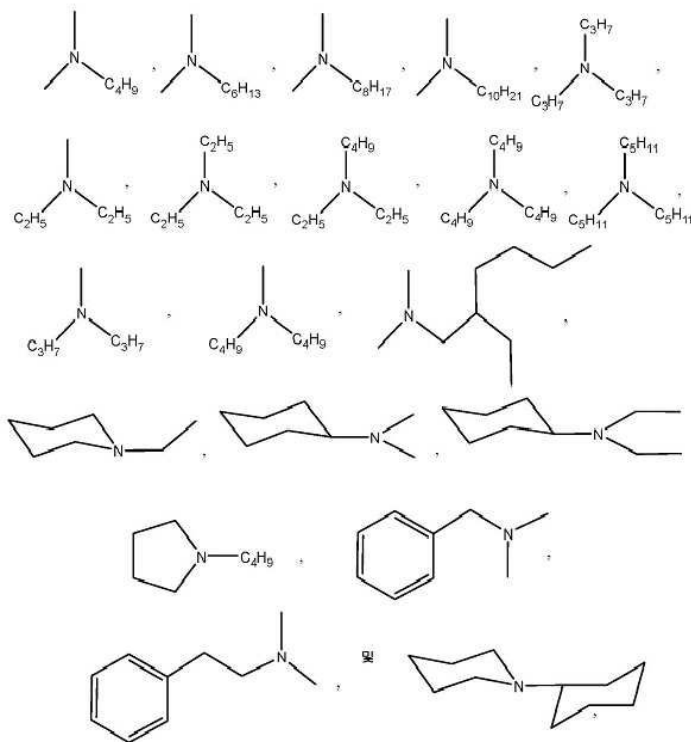
(b) 염 함유 수용액으로부터의 물이 염 회수 용액의 일부가 되도록 하는 단계를 포함하는, 염 함유 제1 수용액을 농축시키는 방법으로서,

염 함유 제1 수용액은 해수 또는 염수 용액이고,

적어도 하나의 3차 아민 함유 화합물은 하기로부터 선택되거나:

- (i) 1-에틸피롤리딘, 2-메틸피리딘, N-메틸피페리딘, 및 4-에틸모르폴린, 또는
- (ii) $N(C_1-C_4 \text{ 알킬})_3$, 또는
- (iii) $N(C_2 \text{ 알킬})_3$

또는 하기로부터 선택되는 것인 방법:



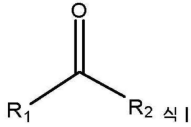
청구항 27

제26항에 있어서, 염 함유 제1 수용액은 소정의 비율로 염 회수 용액에 첨가되는 것인 방법.

청구항 28

제26항에 있어서, 염 회수 용액은

하기 식 I의 적어도 하나의 에놀화 가능한 카르보닐을 포함하는 방법으로서는,



여기서,

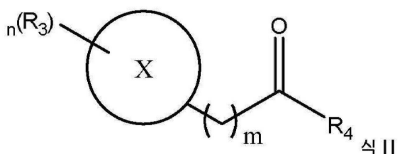
- a) R₁ 및 R₂는 독립적으로 -C₁-C₇ 알킬 또는 -C₃-C₇ 모노시클릭으로부터 선택되거나, 또는
- b) R₁ 또는 R₂ 중 하나는 -O-(C₁-C₇ 알킬)로부터 선택되고 다른 하나는 -C₁-C₇ 알킬로부터 선택되거나, 또는
- c) R₁ 및 R₂는 식 I의 카르보닐과 함께 3-15원 모노시클릭 케톤 또는 3-15원 모노시클릭 헤테로시클릭 케톤을 형성하거나; 또는

여기서,

R₁ 및 R₂는 식 I의 카르보닐과 함께 S, N 또는 O로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 임의로 포함하는 8-15원 방향족계를 형성하는 것인 방법.

청구항 29

제26항에 있어서, 염 회수 용액은 하기 식 II의 적어도 하나의 에놀화 가능한 카르보닐을 포함하는 방법:



여기서,

X는 S, N 또는 O로부터 선택된 헤테로원자를 임의로 함유하는 5-8원 방향족 모노시클릭이고;

각각의 R₃은, 존재하는 경우, 독립적으로 할로, 히드록시, -NO₂, C₁-C₇ 알킬, 또는 -O-(C₁-C₇ 알킬)로부터 선택되고;

R₄는 할로, -O-(C₁-C₇ 알킬); 할로, 히드록시, -O-(C₁-C₇ 알킬) 또는 C₃-C₇ 모노시클릭으로 임의로 치환되는 C₁-C₇ 알킬; 또는 할로, 히드록시, C₁-C₇ 알킬 또는 -O-(C₁-C₇ 알킬)로 임의로 치환되는 C₃-C₇ 모노시클릭으로부터 선택되고;

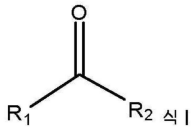
m은 0, 1, 2 또는 3개의 탄소이고, 각각의 탄소는 할로, 히드록시, 할로 또는 히드록시로 임의로 치환되는 C₁-C₇ 알킬; C₁-C₇ 알킬, -O-(C₁-C₇ 알킬) 또는 C₃-C₇ 모노시클릭으로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 임의로 치환되고;

n은 0, 1, 2 또는 3이다.

청구항 30

제28항 또는 제29항에 있어서, 염 회수 용액은

- (i) 하기 식 I의 하나 초과에 에놀화 가능한 카르보닐의 조합; 또는
 - (ii) 하기 식 I 및 하기 식 II의 하나 초과에 에놀화 가능한 카르보닐의 조합
- 을 포함하는 것인 방법:

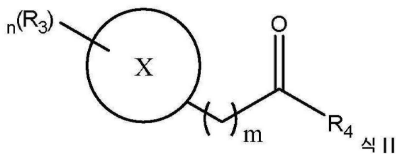


여기서,

- a) R₁ 및 R₂는 독립적으로 -C₁-C₇ 알킬 또는 -C₃-C₇ 모노시클릭으로부터 선택되거나, 또는
- b) R₁ 또는 R₂ 중 하나는 -O-(C₁-C₇ 알킬)로부터 선택되고 다른 하나는 -C₁-C₇ 알킬로부터 선택되거나, 또는
- c) R₁ 및 R₂는 식 I의 카르보닐과 함께 3-15원 모노시클릭 케톤 또는 3-15원 모노시클릭 헤테로시클릭 케톤을 형성하거나; 또는

여기서,

R₁ 및 R₂는 식 I의 카르보닐과 함께 S, N 또는 O로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 임의로 포함하는 8-15원 방향족계를 형성하고,



여기서,

X는 S, N 또는 O로부터 선택된 헤테로원자를 임의로 함유하는 5-8원 방향족 모노시클릭이고;

각각의 R₃은, 존재하는 경우, 독립적으로 할로, 히드록시, -NO₂, C₁-C₇ 알킬, 또는 -O-(C₁-C₇ 알킬)로부터 선택되고;

R₄는 할로, -O-(C₁-C₇ 알킬); 할로, 히드록시, -O-(C₁-C₇ 알킬) 또는 C₃-C₇ 모노시클릭으로 임의로 치환되는 C₁-C₇ 알킬; 또는 할로, 히드록시, C₁-C₇ 알킬 또는 -O-(C₁-C₇ 알킬)로 임의로 치환되는 C₃-C₇ 모노시클릭으로부터 선택되고;

m은 0, 1, 2 또는 3개의 탄소이고, 각각의 탄소는 할로, 히드록시, 할로 또는 히드록시로 임의로 치환되는 C₁-C₇ 알킬; C₁-C₇ 알킬, -O-(C₁-C₇ 알킬) 또는 C₃-C₇ 모노시클릭으로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 임의로 치환되고;

n은 0, 1, 2 또는 3이다.

청구항 31

제28항에 있어서, 식 I의 R₁ 및 R₂는 독립적으로 메틸 및 에틸로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 32

제28항에 있어서, 식 I의 각각의 R₁ 및 R₂는 -할로, -OH, -CN, -NO₂, -C≡CH, -SH, -C₁-C₇ 알킬, -(C₁-C₇ 알킬)-OH, -NH₂, -NH(C₁-C₇ 알킬), -N(C₁-C₇ 알킬)₂, -O(C₁-C₇ 알킬), -C(O)-O-(C₁-C₇ 알킬), -C(O)OH; -C(O)-H, 또는 -C(O)-(C₁-C₇ 알킬)로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 추가 치환되는 것인 방법.

청구항 33

제26항에 있어서, 적어도 하나의 3차 아민 함유 화합물 대 하나 이상의 에놀화 가능한 카르보닐의 몰비가 1 : 99 또는 99 : 1의 비로 존재하는 것인 방법.

청구항 34

제33항에 있어서, 적어도 하나의 3차 아민 함유 화합물 대 하나 이상의 에놀화 가능한 카르보닐의 몰비가 1 : 50 또는 50 : 1의 비로 존재하는 것인 방법.

청구항 35

제34항에 있어서, 적어도 하나의 3차 아민 함유 화합물 대 에놀화 가능한 카르보닐의 몰비가 1 : 10 또는 10 : 1의 비로 존재하는 것인 방법.

청구항 36

제35항에 있어서, 적어도 하나의 3차 아민 함유 화합물 대 하나 이상의 에놀화 가능한 카르보닐의 몰비가 1 : 5 또는 5 : 1의 비로 존재하는 것인 방법.

청구항 37

제36항에 있어서, 적어도 하나의 3차 아민 함유 화합물 대 하나 이상의 에놀화 가능한 카르보닐의 몰비가 1 : 3 또는 3 : 1의 비로 존재하는 것인 방법.

청구항 38

제37항에 있어서, 적어도 하나의 3차 아민 함유 화합물 대 하나 이상의 에놀화 가능한 카르보닐의 몰비가 1 : 2 또는 2 : 1의 비로 존재하는 것인 방법.

청구항 39

제38항에 있어서, 적어도 하나의 3차 아민 함유 화합물 대 하나 이상의 에놀화 가능한 카르보닐의 몰비가 1 : 1의 비로 존재하는 것인 방법.

청구항 40

제26항에 있어서, 비막 공정인 방법.

청구항 41

제26항에 있어서, 비삼투 공정인 방법.

청구항 42

제26항에 있어서, 비막 및 비삼투 공정인 방법.

청구항 43

제26항에 있어서, 제1 수용액을 적어도 20% 농축시키는 방법.

청구항 44

제43항에 있어서, 제1 수용액을 적어도 30% 농축시키는 방법.

청구항 45

제44항에 있어서, 제1 수용액을 적어도 40% 농축시키는 방법.

청구항 46

제45항에 있어서, 제1 수용액을 적어도 50% 농축시키는 방법.

청구항 47

제46항에 있어서, 제1 수용액을 적어도 60% 농축시키는 방법.

청구항 48

제47항에 있어서, 제1 수용액을 적어도 70% 농축시키는 방법.

청구항 49

제48항에 있어서, 제1 수용액을 적어도 80% 농축시키는 방법.

청구항 50

제49항에 있어서, 제1 수용액을 적어도 90% 농축시키는 방법.

청구항 51

제26항에 있어서, 최소 방류 공정인 방법.

청구항 52

제26항에 있어서, 폐수무방류 공정인 방법.

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 염 회수 용액 및 수용액으로부터 염을 분리하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 염 회수 용액 및 이로부터 물을 회수함으로써 염 또는 염수 용액을 농축시키기 위한 이의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 수용액으로부터의 염의 추출은 통상 물의 제거 및 염 결정화를 필요로 하는 고 에너지 및 시간 소모적 공정이다. 2016년에 [Tong et al. American Chemical Society 6846 DOI: 10.1021/acs.est.6b01000 Environ. Sci. Technol. 2016, 50, 6846-6855]에 보고된 바와 같이, 폐수무방류(ZLD)는 야심 찬 폐수 관리 전략으로 플랜트 또는 시설 경계를 이탈하는 염의 액체 폐기물을 제거하고 재사용을 위해 대부분의 물을 회수한다. 그러나, ZLD 달성은 일반적으로 에너지를 많이 사용하고 비용이 많이 드는 특징이 있다. 결과적으로 ZLD는 오랫동안 기술적으로 고려되었지만 경제적으로 실행 가능하지 않으며 제한된 경우에만 적용되어 왔다. 최근, 물 부족 및 수중 환경의 오염이라는 이중 과제에 대한 인식이 높아지면서 ZLD에 대한 글로벌한 관심이 소생되었다. 보다 엄격한 규정, 폐수 처리 비용 증가 및 담수 가치 상승으로 인해 ZLD는 폐수 관리에 유리한 또는 심지어 필요한 옵션이 되게 되었다. ZLD의 글로벌 시장은 북미와 유럽의 선진국부터 중국과 인도 등의 신흥 경제국까지 급속히

퍼져 1억 내지 2억 달러 이상의 연간 투자에 도달할 것으로 예상된다. 초기 ZLD 시스템은 독립형 열 공정에 기반을 두었으며, 여기서 폐수는 통상 염수 농축기에 이어 염수 결정화기 또는 증발 폰드(pond)에서 증발되었다. ZLD 시스템에서 응축된 증류수는 재사용을 위해 수집되는 반면 생성된 고형물은 매립지로 보내지거나 귀중한 염 부산물로 회수된다. 40년 동안 성공적으로 운영되어 왔으며 여전히 건설되고 있는 이러한 시스템에는 상당한 에너지와 자본이 필요하다. 담수화에 널리 적용되는 멤브레인 기반 기술인 역삼투(RO)가 에너지 및 비용 효율성을 향상시키기 위해 ZLD 시스템에 통합되었다. 그러나, RO는 열 증발보다 훨씬 에너지 효율적이지만 염분 범위가 제한된 급수에만 적용할 수 있다. 따라서, 전기 투석(ED), 정삼투(FO) 및 막 증류(MD)와 같은 더 높은 염분 급수를 처리할 수 있는 다른 염 농축 기술이 최근 RO 이후의 폐수를 추가로 농축하기 위한 대안적인 ZLD 기술로서 등장하고 있다. ZLD가 수질 오염을 줄이고 물 공급을 늘리는 것에 상당한 가능성이 있지만 ZLD와 관련된 이점, 에너지 소비 및 자본/운영 비용 간의 균형에 따라 그 실행가능성이 결정된다.

[0003] 본 발명의 목적은 이러한 어려움을 극복하는 해결책을 제공하거나 적어도 유용한 대안을 제공하는 것이다.

발명의 내용

[0004] 제1 양태에서, 본 발명은

[0005] a) 적어도 하나의 3차 아민 함유 화합물, 및

[0006] b) 적어도 하나의 에놀화 가능한 카르보닐

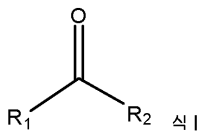
[0007] 을 포함하는, 제1 수용액으로부터 염을 회수하기에 적합한 염 회수 용액을 제공한다.

[0008] 일 실시양태에서, 염 회수 용액은

[0009] a) 적어도 하나의 3차 아민 함유 화합물, 및

[0010] b) 하기 식 I의 적어도 하나의 에놀화 가능한 카르보닐

[0011] 을 포함하고,



[0012]

[0013] 여기서,

[0014] c) R₁ 및 R₂는 독립적으로 -C₁-C₇ 알킬 또는 -C₃-C₇ 모노시클릭으로부터 선택되거나, 또는

[0015] d) R₁ 또는 R₂ 중 하나는 -O-(C₁-C₇ 알킬)로부터 선택되고 다른 하나는 -C₁-C₇ 알킬로부터 선택되거나, 또는

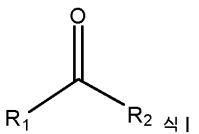
[0016] e) R₁ 및 R₂는 식 I의 카르보닐과 함께 3-15원 모노시클릭 케톤 또는 3-15원 모노시클릭 헤테로시클릭 케톤을 형성한다.

[0017] 일 실시양태에서, 염 회수 용액은

[0018] a) 적어도 하나의 3차 아민 함유 화합물, 및

[0019] b) 하기 식 I의 적어도 하나의 에놀화 가능한 카르보닐

[0020] 을 포함하고,



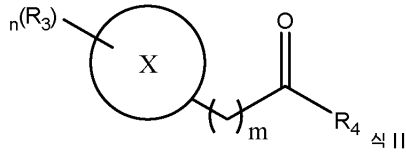
[0021]

[0022] 여기서,

[0023] R₁ 및 R₂는 식 I의 카르보닐과 함께 S, N 또는 O로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 임의로 포함하는 8-

15원 방향족계를 형성한다.

[0024] 다른 실시양태에서, 염 회수 용액은 하기 식 II의 적어도 하나의 에놀화 가능한 카르보닐을 포함한다:



[0025]

[0026] 여기서,

[0027] X는 S, N 또는 O로부터 선택된 헤테로원자를 임의로 함유하는 5-8원 방향족 모노시클릭이고;

[0028] 각각의 R₃은, 존재하는 경우, 독립적으로 할로, 히드록시, -NO₂, C₁-C₇ 알킬, 또는 -O-(C₁-C₇ 알킬)로부터 선택되고;

[0029] R₄는 할로, -O-(C₁-C₇ 알킬); 할로, 히드록시, -O-(C₁-C₇ 알킬) 또는 C₃-C₇ 모노시클릭으로 임의로 치환되는 C₁-C₇ 알킬; 또는 할로, 히드록시, C₁-C₇ 알킬 또는 -O-(C₁-C₇ 알킬)로 임의로 치환되는 C₃-C₇ 모노시클릭으로부터 선택되고;

[0030] m은 0, 1, 2 또는 3개의 탄소이고, 각각의 탄소는 할로, 히드록시, 할로 또는 히드록시로 임의로 치환되는 C₁-C₇ 알킬; C₁-C₇ 알킬, -O-(C₁-C₇ 알킬) 또는 C₃-C₇ 모노시클릭으로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 임의로 치환되고;

[0031] n은 0, 1, 2 또는 3이다.

[0032] 일 실시양태에서, X는 6원 방향족 모노시클릭이다.

[0033] 일 실시양태에서, R₄는 할로, 히드록시, -O-(C₁-C₇ 알킬) 또는 C₃-C₇ 모노시클릭으로 임의로 치환되는 C₁-C₇ 알킬이다.

[0034] 일 실시양태에서, 식 II의 에놀화 가능한 카르보닐은 아세트페논 및 4-페닐-2부탄온으로부터 선택된다.

[0035] 다른 측면에서, 본 발명은

[0036] (a) 염 함유 제1 수용액을 염 회수 용액에 첨가하는 단계; 및

[0037] (b) 염 회수 용액을 통한 통과시 염이 석출되도록 하는 단계

[0038] 를 포함하는, 제1 수용액으로부터 염을 회수하기 위한 방법을 제공한다.

[0039] 일 실시양태에서, 공정은 폐수무방류 공정이다.

[0040] 공정은 비막(non-membrane) 공정이다.

[0041] 공정은 비삼투(non-osmotic) 공정이다.

[0042] 염 회수 용액은 비막 및 비삼투 공정에 사용하기 위한 것이다.

[0043] 다른 측면에서, 본 발명은

[0044] (a) 염 함유 제1 수용액을 상기 정의된 염 회수 용액에 첨가하는 단계; 및

[0045] (b) 염 함유 수용액으로부터의 물이 염 회수 용액의 일부가 되도록 하는 단계

[0046] 를 포함하는, 염 함유 제1 수용액을 농축시키는 방법을 제공한다.

[0047] 일 실시양태에서, 석출된 염은 염 회수 용액과 구별되는 수성층의 일부를 형성한다.

[0048] 일 실시양태에서, 공정은 비막 공정이다.

[0049] 일 실시양태에서, 공정은 비삼투 공정이다.

[0050] 일 실시양태에서, 공정은 비막 및 비삼투 공정이다.

- [0051] 일 실시양태에서, 공정은 제1 수용액을 적어도 20% 농축시킨다. 다른 실시양태에서, 공정은 제1 수용액을 적어도 30%, 또는 적어도 40%, 또는 적어도 50% 또는 적어도 60%, 또는 적어도 70% 또는 적어도 80% 또는 적어도 90% 농축시킨다.
- [0052] 일 실시양태에서, 공정은 최소 방류 공정이다.
- [0053] 일 실시양태에서, 공정은 폐수무방류 공정이다.
- [0054] 진술한 간단한 요약은 본 발명의 특정 실시양태의 특징 및 기술적 이점을 광범위하게 설명한다. 추가의 기술적 이점은 본 발명의 상세한 설명 및 하기 실시예에서 설명된다.
- [0055] 본 발명의 특징인 것으로 여겨지는 신규한 특징은 임의의 첨부 도면 및 실시예와 관련하여 고려될 때 본 발명의 상세한 설명으로부터 더 잘 이해될 것이다. 그러나, 본원에 제공된 도면 및 실시예는 본 발명을 설명하거나 본 발명의 이해를 돕기위한 것이며, 본 발명의 범위를 제한하려는 것이 아니다.

도면의 간단한 설명

- [0056] 도 1은 본 발명의 염 회수 공정을 개략적으로 도시한 것이다.
- 도 2는 습윤 염 회수 용액으로부터 물 제거에 사용된 첨가제 또는 재생제 용액과 오버레이된 첨가제 또는 재생제 용액의 기체 크로마토그램을 도시한다.
- 도 3은 염수 첨가 전 염 회수 용액, 염수 첨가 후 물이 흡수된 염 회수 용액, 그리고나서 재생된 염 회수 용액의 일련된 오버레이된 기체 크로마토그램을 도시한다.
- 도 4는 삼투압 측정에 대한 NaCl 용액의 보정 곡선을 도시한다.
- 도 5는 다양한 비의 염 회수 용액(TEA : MEK)을 사용한 농축 후 NaCl 용액의 농도의 막대 그래프를 도시한다.
- 도 6은 다양한 비의 염 회수 용액(TEA : MEK)을 사용한 농축 후 NaCl 용액의 삼투압의 그래프를 도시한다.
- 도 7은 다양한 비의 N-에틸피페리딘 : 시클로헥산온 염 회수 용액을 사용한 농축 후 NaCl 용액의 농도의 막대 그래프를 도시한다.
- 도 8은 다양한 비의 염 회수 용액(N-에틸피페리딘 : 시클로헥산온)을 사용한 농축 후 NaCl 용액의 삼투압의 그래프를 도시한다.
- 도 9는 삼투압 측정에 대한 NH₄SO₄ 용액의 보정 곡선을 도시한다.
- 도 10은 다양한 비의 염 회수 용액(TEA : MEK)을 사용한 농축 후 NH₄SO₄ 용액의 농도의 막대 그래프를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0057] 이하의 설명은 다수의 예시적인 구성, 파라미터 등을 제시한다. 그러나, 이러한 설명은 본 발명의 범위를 제한하는 것이 아니라 예시적인 실시양태의 설명으로서 제공됨을 인식해야 한다.
- [0058] **정의**
- [0059] 본원의 각 예에서, 본 발명의 설명, 실시양태 및 실시예에서, "포함하는", "함유하는" 등의 용어는 제한없이 광범위하게 읽혀져야 한다. 따라서, 문맥상 달리 명확하게 요구하지 않는 한, 상세한 설명 및 청구범위 전체에 걸쳐, "포함하다", "포함하는" 등의 단어는 배타적 의미와 반대되는 것으로 포괄적인 의미로 해석되어야 하고, 즉 "포함하지만 이에 제한되지 않는"의 의미이다.
- [0060] 용어 "약" 또는 "대략"은 통상 주어진 값 또는 범위의 20% 이내, 더욱 바람직하게는 10% 이내, 가장 바람직하게는 5% 이내를 의미한다. 대안적으로, 용어 "약"은 바람직하게는 주어진 값의 2배 이내의 로그(즉, 자릿수) 내를 의미한다.
- [0061] 본원에 사용된 용어 "첨가제"는 염 회수 용액 내에 보유된 물을 방출하는 첨가제를 의미한다. 염 회수 용액 내에 결합된 물을 방출하는 것으로 나타난 적합한 첨가제의 비제한적 예는 시트르산 또는 시트르산 용액이다. 명세서 전반에 걸쳐, "재생제"라는 단어는 또한 "첨가제"와 상호교환적으로 사용된다. 이는 첨가제가 염 회수 용액을 재생시키기 때문이다.

- [0062] 본원에 사용된 용어 "최소 방류"는, 최소 유출물 또는 방류물이 남는 염 물 또는 염수 처리 공정을 의미한다.
- [0063] 명세서 전반에 걸쳐 사용된 용어 "염수" 또는 "염수 용액"은 수중 염 농도를 갖는 수용액을 의미한다. 수중 염은 염화나트륨을 포함할 수 있지만, 황산암모늄 등을 포함한 다른 염 용액이 예상된다. 수용액 중 염의 농도는 약 3.5%(전형적인 해수 농도) 내지 식품을 브라이닝하는 데 사용되는 염 물 용액을 포함한 훨씬 더 높은 농도, 예컨대 25%의 범위일 수 있다. 텍스타일 가공, 반도체 산업 또는 석유 및 가스 산업으로부터의 다른 염수 폐수 용액은 본원에 정의된 현재의 염 회수 용액 및 공정과 함께 사용에 적용가능할 수도 있다.
- [0064] 본원에 사용된 용어 폐수무방류는, 명세서 전반에 사용된 바와 같이, 유출물, 또는 방류물이 남지 않는 폐수 처리 공정을 의미한다.
- [0065] 본원에 사용된 용어 " C_1-C_7 알킬"은 완전 포화된 분지형 또는 비분지형 탄화수소 모이어티를 지칭하며, 특정 범위의 1-7개의 탄소의 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다. 바람직하게는, 알킬은 1 내지 7개의 탄소 원자, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 포함한다. C_1-C_7 알킬의 대표예는, 비제한적으로, 메틸, 에틸, n -프로필, 이소-프로필, n -부틸, sec -부틸, 이소-부틸, $tert$ -부틸, n -펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, n -헥실, 3-메틸헥실, 2,2-디메틸펜틸, 2,3-디메틸펜틸, n -헵틸 등을 포함한다. 예를 들면, 용어 C_1-C_4 -알킬은, 비제한적으로, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 이소프로필, $tert$ -부틸 및 이소부틸을 포함한다. 일 실시양태에서, C_1-C_7 알킬 기는 하기 기 중 하나 이상으로 치환될 수 있다: -할로, -OH, -CN, $-NO_2$, $-C\equiv CH$, -SH, $-C_1-C_7$ 알킬, $-(C_1-C_7 \text{ 알킬})-OH$, $-NH_2$, $-NH(C_1-C_7 \text{ 알킬})$, $-N(C_1-C_7 \text{ 알킬})_2$, $-O(C_1-C_7 \text{ 알킬})$, $-C(O)-O(C_1-C_7 \text{ 알킬})$, $-C(O)OH$; $-C(O)-H$, 또는 $-C(O)-(C_1-C_7 \text{ 알킬})$.
- [0066] 본원에 사용된 용어 " C_3-C_7 모노시클릭"은 3원, 4원, 5원, 6원, 또는 7원 포화 또는 불포화된 모노시클릭 고리이다. 대표적인 C_3-C_7 모노시클릭 기는, 비제한적으로, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 페닐, 및 시클로헵틸을 포함한다. 일 실시양태에서, C_3-C_7 모노시클릭 시클로알킬 기는 하기 기 중 하나 이상으로 치환될 수 있다: -할로, -OH, -CN, $-NO_2$, $-C\equiv CH$, -SH, $-C_1-C_7$ 알킬, $-(C_1-C_7 \text{ 알킬})-OH$, $-NH_2$, $-NH(C_1-C_7 \text{ 알킬})$, $-N(C_1-C_7 \text{ 알킬})_2$, $-O(C_1-C_7 \text{ 알킬})$, $-C(O)-O(C_1-C_7 \text{ 알킬})$, $-C(O)OH$; $-C(O)-H$, 또는 $-C(O)-(C_1-C_7 \text{ 알킬})$.
- [0067] 용어 "3원 내지 15원 모노시클릭 케톤"은 3원 내지 15원 비방향족 모노시클릭 고리계 함유 케톤 작용기를 지칭한다. 3원 내지 15원 모노시클릭 케톤의 대표예는, 비제한적으로, 시클로프로판온, 시클로부탄온, 시클로펜탄온, 시클로헥산온, 시클로헵탄온, 시클로옥탄온, 시클로노난온, 시클로데칸온, 시클로운데칸온, 시클로도데칸온, 시클로트리데칸온; 시클로테트라데칸온 및 시클로펜타데칸온을 포함한다.
- [0068] 일 실시양태에서, 3원 내지 15원 모노시클릭 케톤은 하기 기 중 하나 이상으로 치환될 수 있다: -할로, -OH, -CN, $-NO_2$, $-C\equiv CH$, -SH, $-C_1-C_7$ 알킬, $-(C_1-C_7 \text{ 알킬})-OH$, $-NH_2$, $-NH(C_1-C_7 \text{ 알킬})$, $-N(C_1-C_7 \text{ 알킬})_2$, $-O(C_1-C_7 \text{ 알킬})$, $-C(O)-O(C_1-C_7 \text{ 알킬})$, $-C(O)OH$; $-C(O)-H$, 또는 $-C(O)-(C_1-C_7 \text{ 알킬})$.
- [0069] 식 I의 용어 "S, N 또는 O로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 임의로 포함한 8-15원 방향족계"는 할로, 히드록시, 니트로, -SH, $-C_1-C_7$ 알킬 및 $-O(C_1-C_7 \text{ 알킬})$ 로 임의로 치환되는, 나프탈렌온, 플루오렌온, 퀴놀린온 및 인단온 고리계를 포함한다. 식 I의 그러한 화합물의 대표예는, 비제한적으로, 나프탈렌온, 2,2,4-트리클로로-1(2h)-나프탈렌온, 4-메틸-1h-나프탈렌-2-온, 9-플루오렌온, 9-플루오렌온 옥심, 2-니트로-9-플루오렌온, 3-니트로-9-플루오렌온, 4-니트로-9-플루오렌온, 2,6-디니트로-9-플루오렌온, 2,7-디니트로-9-플루오렌온, 2,3,7-트리니트로-9-플루오렌온, 2-플루오로-9-플루오렌온, 1-브로모-9-플루오렌온, 2-브로모-9-플루오렌온, 2,7-디클로로-9-플루오렌온, 2,7-디브로모-9-플루오렌온, 2-히드록시-9-플루오렌온, 4-히드록시-9-플루오렌온, 1-메틸플루오렌-9-온, 4-메틸플루오렌-9-온 11-벤조(a)플루오렌온, 벤조(b)플루오렌온, 1h-벤조(a)플루오렌-1-온, 3,4-디히드로-2(1h)-퀴놀린온, 7-히드록시-3,4-디히드로-2(1h)-퀴놀린온, 6-히드록시-3,4-디히드로-2(1h)-퀴놀린온, 3-부틸-4-히드록시-1-메틸-2(1h)-퀴놀린온, 8-브로모-2,3-디히드로-4(1h)-퀴놀린온, 6-플루오로-4,4-디메틸-3,4-디히드로-2(1h)-퀴놀린온, 8-플루오로-4,4-디메틸-3,4-디히드로-2(1h)-퀴놀린온, 2,6-디메틸-4(1h)-퀴놀린온 및 3-부틸-4-히드록시-1-메틸-2(1h)-퀴놀린온 1-인단온, 5,6-디메톡시-1-인단온, 6-브로모-1-인단온, 6-메톡시-1-인단온, 2-브로모-1-인단온, 4-브로모-1-인단온, 5-브로모-1-인단온, 5-클로로-1-인단온, 6-클로로-1-인단온, 4,7-디메틸-1-인단온, 2-메틸-1-인단온, 4-메틸-1-인단온, 5-플루오로-1-인단온, 6-플루오로-1-인단온, 6-(트리플루오로메틸)-1-인단온, 4-메톡시-1-인단온, 3,5-디메톡시-1-인단온, 4,7-디메톡시-1-인단온, 5-히드록시-1-인단온, 4-히드록시-1-인단온, 7-히드록시-1-인단온, 2-인단온 옥심 및 2,2-디(메틸티오)-1-인단온을 포함한다

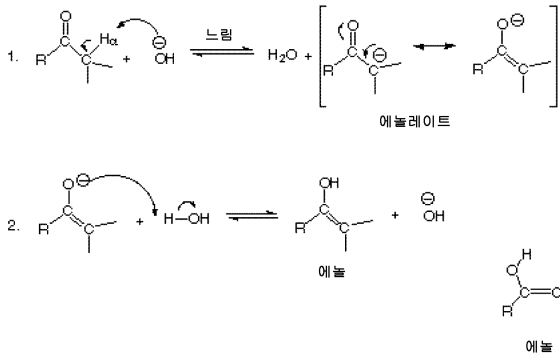
다.

[0070] 용어 "헤테로원자를 임의로 함유하는 5-8원 방향족 모노시클릭"은 비제한적으로 5원 고리, 예컨대 피롤릴, 푸라닐, 티오펜릴; 6원 고리, 예컨대 페닐, 피리디닐, 피라닐, 티피라닐 및 7원 고리, 예컨대 아제피닐, 옥세피닐, 티에피닐을 포함한다.

[0071] 용어 "3원 내지 15원 모노시클릭 헤테로시클릭 케톤"은 (i) 고리 탄소 원자 중 1개가 N, O 또는 S 원자로 치환되는 3원 또는 4원 비방향족 모노시클릭 시클로알킬; 또는 (ii) 고리 탄소 원자 중 1-4개가 독립적으로 N, O 또는 S 원자로 치환되는 5원 내지 15원 비방향족 모노시클릭 시클로알킬을 지칭한다. 하나의 N, O 또는 S 원자를 갖는 3원 내지 15원 모노시클릭 헤테로시클릭 케톤의 대표예는, 비제한적으로, 옥시란-2-온, 티이란-2-온, 옥세탄-2-온, 옥세탄-3-온, 아제티딘-3-온, 티에탄-2-온, 티에탄-3-온, 디히드로푸란-2(3H)-온, 디히드로푸란-3(2H)-온, 피롤리딘-3-온, 디히드로티오펜-3(2H)-온, 디히드로티오펜-2(3H)-온, 테트라히드로-2H-피란-2-온, 디히드로-2H-피란-3(4H)-온, 디히드로-2H-피란-4(3H)-온, 피페리딘-3-온, 피페리딘-4-온, 테트라히드로-2H-티오피란-2-온, 디히드로-2H-티오피란-3(4H)-온, 디히드로-2H-티오피란-4(3H)-온, 옥세판-2-온, 옥세판-3-온, 옥세판-4-온, 티에판-2-온, 티에판-3-온, 티에판-4-온, 아제판-3-온, 아제판-4-온, 옥소칸-2-온, 옥소칸-3-온, 옥소칸-4-온, 옥소칸-5-온, 티오칸-2-온, 티오칸-3-온, 티오칸-4-온, 티오칸-5-온, 아조칸-3-온, 아조칸-4-온, 아조칸-5-온, 아조난-3-온, 아조난-4-온, 아조난-5-온, 옥소난-2-온, 옥소난-3-온, 옥소난-4-온, 옥소난-5-온, 티오난-2-온, 티오난-3-온, 티오난-4-온, 티오난-5-온, 옥사시클로운데칸-2-온, 옥사시클로운데칸-3-온, 옥사시클로운데칸-4-온, 옥사시클로운데칸-5-온, 옥사시클로운데칸-6-온, 아자시클로운데칸-3-온, 아자시클로운데칸-4-온, 아자시클로운데칸-5-온, 아자시클로운데칸-6-온, 티아시클로운데칸-2-온, 티아시클로운데칸-3-온, 티아시클로운데칸-4-온, 티아시클로운데칸-5-온, 티아시클로운데칸-6-온, 옥사시클로도데칸-2-온, 옥사시클로도데칸-3-온, 옥사시클로도데칸-4-온, 옥사시클로도데칸-5-온, 옥사시클로도데칸-6-온, 옥사시클로도데칸-7-온, 아자시클로도데칸-3-온, 아자시클로도데칸-4-온, 아자시클로도데칸-5-온, 아자시클로도데칸-6-온, 아자시클로도데칸-7-온, 티아시클로도데칸-2-온, 티아시클로도데칸-3-온, 티아시클로도데칸-4-온, 티아시클로도데칸-5-온, 티아시클로도데칸-6-온, 티아시클로도데칸-7-온, 옥사시클로트리데칸-2-온, 옥사시클로트리데칸-3-온, 옥사시클로트리데칸-4-온, 옥사시클로트리데칸-5-온, 옥사시클로트리데칸-6-온, 옥사시클로트리데칸-7-온, 아자시클로트리데칸-3-온, 아자시클로트리데칸-4-온, 아자시클로트리데칸-5-온, 아자시클로트리데칸-6-온, 아자시클로트리데칸-7-온, 티아시클로트리데칸-2-온, 티아시클로트리데칸-3-온, 티아시클로트리데칸-4-온, 티아시클로트리데칸-5-온, 티아시클로트리데칸-6-온, 티아시클로트리데칸-7-온, 옥사시클로테트라데칸-2-온, 옥사시클로테트라데칸-3-온, 옥사시클로테트라데칸-4-온, 옥사시클로테트라데칸-5-온, 옥사시클로테트라데칸-6-온, 옥사시클로테트라데칸-7-온, 옥사시클로테트라데칸-8-온, 아자시클로테트라데칸-3-온, 아자시클로테트라데칸-4-온, 아자시클로테트라데칸-5-온, 아자시클로테트라데칸-6-온, 아자시클로테트라데칸-7-온, 아자시클로테트라데칸-8-온, 티아시클로테트라데칸-2-온, 티아시클로테트라데칸-3-온, 티아시클로테트라데칸-4-온, 티아시클로테트라데칸-5-온, 티아시클로테트라데칸-6-온, 티아시클로테트라데칸-7-온, 티아시클로테트라데칸-8-온, 옥사시클로펜타데칸-2-온, 옥사시클로펜타데칸-3-온, 옥사시클로펜타데칸-4-온, 옥사시클로펜타데칸-5-온, 옥사시클로펜타데칸-6-온, 옥사시클로펜타데칸-7-온, 옥사시클로펜타데칸-8-온, 아자시클로펜타데칸-3-온, 아자시클로펜타데칸-4-온, 아자시클로펜타데칸-5-온, 아자시클로펜타데칸-6-온, 아자시클로펜타데칸-7-온, 아자시클로펜타데칸-8-온, 티아시클로펜타데칸-2-온, 티아시클로펜타데칸-3-온, 티아시클로펜타데칸-4-온, 티아시클로펜타데칸-5-온, 티아시클로펜타데칸-6-온, 티아시클로펜타데칸-7-온, 티아시클로펜타데칸-8-온을 포함한다. 일 실시양태에서, 3원 내지 15원 모노시클릭 헤테로시클릭 케톤 기는 하기 기 중 하나 이상으로 치환될 수 있다: -할로, -OH, -CN, -NO₂, -C≡CH, -SH, -C₁-C₆ 저급 알킬, -(C₁-C₇ 알킬)-OH, -NH₂, -NH(C₁-C₇ 알킬), -N(C₁-C₇ 알킬)₂, -O(C₁-C₇ 알킬), -C(O)-O(C₁-C₇ 알킬), -C(O)OH; -C(O)-H, 또는 -C(O)-(C₁-C₇ 알킬). 의심의 소지를 없애기 위해, 3-5원 모노시클릭 헤테로시클릭 케톤은 케톤 에놀화 가능한 카르보닐 기가 시클릭 구조에서 N 원자에 인접한 임의의 아마이드 기를 포함하지 않는다.

[0072] 본원에 사용된 용어 "할로"는 -F, -Cl, -Br 또는 -I를 지칭한다.

[0073] 용어 "에놀화 가능한 카르보닐"은 하나 이상의 카르보닐 작용기를 갖는 화합물을 의미하고, 여기서 카르보닐 작용기 중 적어도 하나는 염기에 의해 제거될 수 있는 알파 수소(H_α)를 가져서 하기 반응식에 나타낸 바와 같이 에놀레이트 및 이후 에놀을 형성한다.



[0074]

[0075]

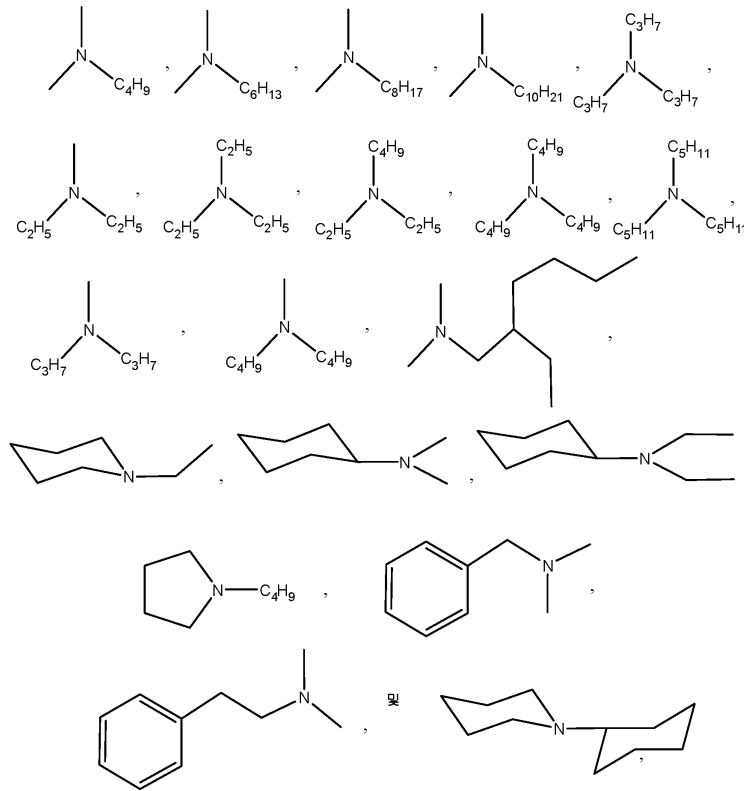
본 명세서에 사용된 용어 에놀화 가능한 카르보닐은 알데히드 작용기를 단독으로 갖는 화합물, 카르복실산 작용기를 단독으로 갖는 화합물, 아마이드 작용기를 단독으로 갖는 화합물, 아실 할라이드 작용기를 단독으로 갖는 화합물 또는 아세틸아세톤을 포함하지 않는 것으로 이해된다. 본 발명의 에놀화 가능한 카르보닐은 비제한적으로 명세서에 예시되고 식 I 및 II로 정의된 것을 포함하고, 비제한적으로 또한 하기 에놀화 가능한 카르보닐을 포함한다: 1-아세트나프톤, 2-아세트나프톤, 4-메틸-1-아세트나프톤, 1'-히드록시-2'-아세트나프톤, 2'-히드록시-1'-아세트나프톤, 2-메톡시-1-아세트나프톤, 4-플루오로-1-아세트나프톤; 2-아세틸페난트렌, 3-아세틸페난트렌, 4-아세틸페난트렌, 9-아세틸페난트렌, 6-브로모-9-아세틸페난트렌, 9-플루오로-10-아세틸페난트렌, 9-플루오렌온, 9-플루오렌온 옥심, 2-니트로-9-플루오렌온, 3-니트로-9-플루오렌온, 4-니트로-9-플루오렌온, 2,6-디니트로-9-플루오렌온, 2,7-디니트로-9-플루오렌온, 2,3,7-트리니트로-9-플루오렌온, 2-플루오로-9-플루오렌온, 1-브로모-9-플루오렌온, 2-브로모-9-플루오렌온, 2,7-디클로로-9-플루오렌온, 2,7-디브로모-9-플루오렌온, 2-히드록시-9-플루오렌온, 4-히드록시-9-플루오렌온; 1-메틸플루오렌-9-온; 4-메틸플루오렌-9-온; 3,4-디히드로-2(1H)-퀴놀린온, 7-히드록시-3,4-디히드로-2(1H)-퀴놀린온, 6-히드록시-3,4-디히드로-2(1H)-퀴놀린온, 8-브로모-2,3-디히드로-4(1H)-퀴놀린온, 3-부틸-4-히드록시-1-메틸-2(1H)-퀴놀린온, 6-플루오로-4,4-디메틸-3,4-디히드로-2(1H)-퀴놀린온, 8-플루오로-4,4-디메틸-3,4-디히드로-2(1H)-퀴놀린온, 2,6-디메틸-4(1H)-퀴놀린온, 3-부틸-4-히드록시-1-메틸-2(1H)-퀴놀린온, 1-인단온, 5,6-디메톡시-1-인단온, 6-브로모-1-인단온, 6-메톡시-1-인단온, 2-브로모-1-인단온, 4-브로모-1-인단온, 5-브로모-1-인단온, 5-클로로-1-인단온, 6-클로로-1-인단온, 4,7-디메틸-1-인단온, 2-메틸-1-인단온, 4-메틸-1-인단온, 5-플루오로-1-인단온, 6-플루오로-1-인단온, 6-(트리플루오로메틸)-1-인단온, 4-메톡시-1-인단온, 3,5-디메톡시-1-인단온, 4,7-디메톡시-1-인단온, 5-히드록시-1-인단온, 4-히드록시-1-인단온, 7-히드록시-1-인단온, 2-인단온 옥심, 2,2-디(메틸티오)-1-인단온, (2,4-디메톡시페닐)아세톤, 3,5-디메톡시아세토페논, 4-(4-메톡시페닐)-2-부탄온, 3-메톡시페닐아세톤, 4-메톡시아세토페논, 4-메톡시-2-페닐아세토페논, 2,5-디메틸페닐아세톤, 3,4,5-트리메톡시페닐아세톤, 4-히드록시-3-페닐부탄-2-온, 3-히드록시-4-페닐부탄-2-온, 3-히드록시-3-페닐부탄-2-온, 4-히드록시-4-페닐부탄-2-온, 1-히드록시-3-페닐부탄-2-온, 3-히드록시-1-페닐부탄-2-온, 3-히드록시-1,3-디페닐부탄-2-온, 4-히드록시페닐아세톤, 3,4-디히드록시페닐아세톤, 4-니트로페닐아세톤, 아세토페논, 4-메틸 아세토페논, 벤질아세톤, 3-메틸페닐아세톤, 4-메틸페닐아세톤, 4-에틸페닐아세톤, 1-페닐부탄-2-온, 3-페닐부탄-2-온, 4-페닐부탄-2-온, 1-브로모-4-페닐부탄-2-온, 3-메틸-1-페닐부탄-2-온, 3-메틸-4-페닐부탄-2-온, 에틸 페닐 케톤, 부틸 페닐 케톤, 시클로프로필 페닐 케톤, 시클로펜틸 페닐 케톤, 시클로부틸 페닐 케톤, 시클로헥실 페닐 케톤, 2-페닐시클로펜탄온, 3-페닐시클로펜탄온, 2-페닐시클로헥산온, 3-페닐시클로헥산온, 2-페닐시클로헥탄온, 3-페닐시클로헥탄온, 4-클로로페닐 아세톤, 4-클로로-2-페닐아세토페논, 2,6-디클로로페닐아세톤, 3-클로로페닐아세톤, 2,6-디플루오로페닐아세톤, 1-브로모-1-페닐부탄-2-온, 3-브로모-4-페닐부탄-2-온, 1-브로모-4-페닐부탄-2-온, 3-클로로-4-페닐부탄-2-온, 2-아세틸티오펜, 시클로프로필-2-티에닐 케톤, 2-아세틸푸란, 2-푸릴 메틸 케톤, 1-아세틸피롤, 2-아세틸피롤, 4-메틸-2-페닐아세토페논, 1,3-디페닐아세톤, 4,4-디페닐부탄-2-온, 벤조페논, 4-나프틸 페닐 케톤, 2-벤조일피리딘, 3-벤조일피리딘, 4-벤조일피리딘, 2-(4-클로로벤조일) 피리딘, 2-벤조일티오펜, 2-벤조일피롤, 디(3-티오페닐) 메탄온, 3-페닐-1-(2-티에닐)-2-프로펜-1-온, 및 피페로닐 아세톤.

[0076]

용어 "3차 아민 함유 화합물"은 바람직하게는 적어도 하나의 3차 아민 기를 갖는 화합물을 의미하지만, 상기 화합물은 하나 초과와 3차 아민 기를 가질 수 있거나 나아가 3차 아민 함유 화합물의 혼합물일 수 있음을 이해하여야 한다. 바람직하게는 3차 아민 함유 화합물은 염기, 예컨대 루이스 염기이다. 염기가 루이스 염기인 경우, 루이스 부가물은 에놀화 가능한 카르보닐로 형성될 수 있는 것으로 예상된다. 일 실시양태에서, 3차 아민 함유

화합물은 표준 대기압 하에서 섭씨 20도 이상의 물과 비혼화성인 것이 바람직하다. 상기 용액은 하나 초과 3차 아민 함유 화합물의 조합을 포함할 수 있다. 3차 아민 함유 화합물은 지방족, 공액, 비대칭 또는 시클릭 또는 이의 조합일 수 있다.

[0077] 적합한 3차 아민 함유 화합물의 예는 하기를 포함한다:



[0078]

[0079] 일 실시양태에서, 3차 아민 함유 화합물은 1-에틸피롤리딘, 2-메틸피리딘, N-메틸피페리딘 및 4-에틸모르폴린으로부터 선택된다.

[0080] 일 실시양태에서, 3차 아민 함유 화합물은 -N(C₁-C₇ 알킬)₃으로부터 선택된다. 다른 실시양태에서, 3차 아민 함유 화합물은 -N(C₁-C₄ 알킬)₃으로부터 선택된다. 추가 실시양태에서, 3차 아민 함유 화합물은 -N(C₂ 알킬)₃(트리에틸아민)이다.

[0081] 상기 열거된 3차 아민 함유 화합물은 산업적 규모로 생산하기에 충분히 단순하다는 것을 이해할 것이다.

[0082] 본 발명은

[0083] a) 적어도 하나의 3차 아민 함유 화합물, 및

[0084] b) 적어도 하나의 에놀화 가능한 카르보닐

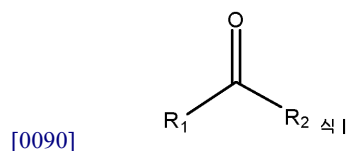
[0085] 을 포함하는, 제1 수용액으로부터 염을 회수하기에 적합한 염 회수 용액에 관한 것이다.

[0086] 일 실시양태에서, 염 회수 용액은

[0087] a) 적어도 하나의 3차 아민 함유 화합물, 및

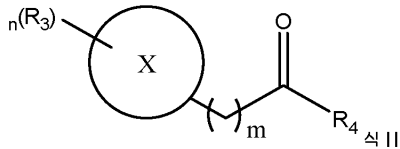
[0088] b) 하기 식 I의 적어도 하나의 에놀화 가능한 카르보닐

[0089] 을 포함하고,



- [0091] 상기 식에서,
- [0092] c) R₁ 및 R₂는 독립적으로 -C₁-C₇ 알킬 또는 -C₃-C₇ 모노시클릭으로부터 선택되거나, 또는
- [0093] d) R₁ 또는 R₂ 중 하나는 -O-(C₁-C₇ 알킬)로부터 선택되고 다른 하나는 -C₁-C₇ 알킬로부터 선택되거나, 또는
- [0094] e) R₁ 및 R₂는 식 I의 카르보닐과 함께 3-15원 모노시클릭 케톤 또는 3-15원 모노시클릭 헤테로시클릭 케톤을 형성한다.

[0095] 다른 실시양태에서, 염 회수 용액은 하기 식 II의 적어도 하나의 에놀화 가능한 카르보닐을 포함한다:



- [0096]
- [0097] 상기 식에서,
- [0098] X는 S, N 또는 O로부터 선택된 헤테로원자를 임의로 함유하는 5-8원 방향족 모노시클릭이고;
- [0099] 각각의 R₃은, 존재하는 경우, 독립적으로 할로, 히드록시, -NO₂, C₁-C₇ 알킬, 또는 -O-(C₁-C₇ 알킬)로부터 선택되고;
- [0100] R₄는 할로, -O-(C₁-C₇ 알킬); 할로, 히드록시, -O-(C₁-C₇ 알킬) 또는 C₃-C₇ 모노시클릭으로 임의로 치환되는 C₁-C₇ 알킬; 또는 할로, 히드록시, C₁-C₇ 알킬 또는 -O-(C₁-C₇ 알킬)로 임의로 치환되는 C₃-C₇ 모노시클릭으로부터 선택되고;
- [0101] m은 0, 1, 2 또는 3개의 탄소이고, 각각의 탄소는 할로, 히드록시, 할로 또는 히드록시로 임의로 치환되는 C₁-C₇ 알킬; C₁-C₇ 알킬, -O-(C₁-C₇ 알킬) 또는 C₃-C₇ 모노시클릭으로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 임의로 치환되고;
- [0102] n은 0, 1, 2 또는 3이다.
- [0103] 다른 측면에서, 본 발명은
- [0104] (a) 염 함유 제1 수용액을 염 회수 용액에 첨가하는 단계; 및
- [0105] (b) 염 회수 용액을 통해 통과시 염이 석출되도록 하는 단계
- [0106] 를 포함하는, 제1 수용액으로부터 염을 회수하기 위한 방법을 제공한다.
- [0107] 공정은 비막 공정이다.
- [0108] 공정은 비삼투 공정이다.
- [0109] 염 회수 용액은 비막 및 비삼투 공정에 사용하기 위한 것이다.
- [0110] 일 실시양태에서, 공정은 최소 폐수 방류 공정이다.
- [0111] 일 실시양태에서, 공정은 폐수무방류 공정이다.
- [0112] 추가 실시양태에서, 공정은 염 회수 용액 내에 보유된 물을 추가로 방출시키기 위해 염 회수 용액에 첨가제를 첨가하는 추가 단계를 포함한다. 일 실시양태에서, 첨가제는 시트르산이다. 일 실시양태에서, 시트르산은 물 1 리터 당 약 200-450 g의 시트르산을 포함하는 시트르산 농축액이다. 다른 실시양태에서, 시트르산은 염 회수 용액에 직접 첨가된 무수 시트르산이다.
- [0113] 추가 실시양태에서, 염 회수 용액이 회수된다. 추가 실시양태에서, 염 회수 용액은 추가 분리 공정에 사용하기 위해 재순환된다. 추가 실시양태에서, 공정은 연속 공정이다.
- [0114] 3차 아민 함유 화합물 대 에놀화 가능한 카르보닐의 몰비는 광범위하게 다양할 수 있고 약 1:99 또는 99:1; 또는 약 1:50 또는 50:1 또는 약 1:10 또는 10:1 또는 약 1:5 또는 5:1 또는 약 1:3 또는 약 3:1 또는 약 1:2 또는

는 약 2:1일 수 있다는 것을 알 것이다. 바람직한 실시양태에서, 몰비는 약 1:1이다. 화학 당업자는 염 회수 용액을 사용하는 목적에 따라 가장 적합한 몰비를 일상적으로 결정할 수 있다.

[0115] 추가 실시양태에서, 제1 수용액은 염 물 또는 염수 용액이다.

[0116] 실시예

[0117] 본원에 기술된 실시예는 본 발명의 특정 실시양태를 설명하기 위해 제공되며 어떠한 방식으로든 본 발명을 제한하려는 것은 아니다. 당업자는 과도한 실험없이 다른 실시양태 및 변형을 생성하기 위해 본원의 개시 및 교시를 이용할 수 있다. 이러한 모든 실시양태 및 변형은 본 발명의 일부인 것으로 간주된다.

[0118] 실시예 1

[0119] 제1 실시예에서 그리고 도 1과 관련하여, 0.5 : 1 몰비의 트리에틸아민(TEA) 및 메틸에틸케톤(MEK)을 사용하여 염 회수 용액을 제조하였다. 포화된 염화나트륨 염 용액을 염 회수 용액에 도입하였다(도 1의 단계 1 참조). 몇 방울의 포화된 염 용액을 첨가한 후, 염 결정이 물에서 분리되어 바닥에 즉시 석출되는 것으로 관찰되었다(도 1의 단계 2 참조). 물은 바이알의 바닥에서 염 석출물과 수성층을 형성하였다. 수성층과 함께 염 회수 용액을 경사분리하고 이후 염을 건조시켰다. 이는 액체 방류 없이 염 회수 용액을 사용한 포화된 염 용액으로부터의 염 회수를 입증하였다. 또한, 바이알의 바닥에 별도의 물 층이 형성되었음에도 불구하고, 염 회수 용액에 의해 흡수된 소량의 물이 존재하였다는 것으로 인식되었다. 따라서, 약산인 시트르산을 염 회수 용액으로부터 물을 탈착시키는 것을 돕기 위해 첨가제로서 사용하였다. 이 단계(도 1의 단계 3 참조)는 염 회수 용액으로부터 모든 물을 탈착시키고 추가 분리 단계에 또는 연속 분리 공정에 사용하기 위해 물로부터 염을 분리시키는 염 회수 용액의 용량을 복원하는 시스템을 복구하는 데 필요하였다. 단지 5 방울의 포화된 시트르산을 첨가시, 얇은 층의 물이 바이알의 바닥에서 명백해진 것이 관찰되었다. 추가로, 시트르산은 염 회수 용액 상에 유지되기 보다는 수성상으로 세척되었다는 것이 확립되었다. 따라서, 물은 시트르산 용액을 사용하여 염 회수 용액으로부터 추출되었다. 마지막 단계(도 1에는 도시되지 않음)는 재순환된 염 회수 용액의 석출 능력이 회복되었는지 여부를 확인하는 것이었다. 염 회수 용액은 염 용액으로부터 분리된 후, 염 회수 용액을 재사용하여 염 회수 용액에 적하된 추가의 포화된 염 용액이 염 석출을 유발할 수 있는지 여부를 확인하도록 재시험되었다. 재순환된 염 회수 용액은 염 회수 용액에 도입된 제2의 포화된 염 용액으로부터 다시 효과적으로 염을 분리할 수 있는 것이 밝혀졌다. 염은 염 회수 용액을 통해 통과된 후 시험 바이알의 바닥에 다시 석출되었다. 유사한 수성/석출물 층이 바이알에서 비수성 염 회수 용액 층 아래에 형성되었다.

[0120] 실시예 2 - 50,000 및 100,000 ppm NaCl 염수 용액으로부터의 염 회수

[0121] 0.5 : 1 몰비의 트리에틸아민(TEA) 및 메틸에틸케톤(MEK)을 사용하여 염 회수 용액을 제조하였다. 2종의 염수 용액을 제조하였다. 한 염수 용액은 리터 당 50 g 농도의 염화나트륨(50,000 ppm NaCl)을 포함하였고 다른 하나의 염수 용액은 리터 당 100 g 농도의 염화나트륨(100,000 ppm NaCl)을 포함하였다. 염수 용액을 각기 10 mL의 염 회수 용액에 도입하였다. 염이 즉시 석출되는 것이 관찰되었다. 얇은 수성상이 바이알의 바닥에서 관찰되자마자 염수 용액을 염 회수 용액에 첨가하는 것을 중단하였다. 이것은 염 회수 용액의 최대 흡수 용량에 도달한 것을 가리켰다. 수성층이 발달하기 시작하면 첨가된 염수 용액의 부피를 기록하였다.

[0122] 50,000 ppm NaCl 염수 용액의 결과는 하기 표 1에 나타낸다.

표 1

표 1: 50,000 ppm NaCl 용액 샘플 - 최대 흡수 용량 실험

염 회수 용액의 부피 (V1)(mL)	완전 흡수를 위해 첨가된 염수 용액의 부피 (mL)	과량의 염수 부피 (대략)(mL)
10	0.25	0.0000
10	0.30	0.0000
10	0.35	0.0000
10	0.40	0.0050

[0123]

- [0124] 표 1로부터, 염 회수 용액과 완전 물 흡수를 위한 50,000 ppm NaCl 염수 용액의 비는 대략 29:1이었다.
- [0125] 100,000 ppm NaCl 염수 용액의 결과는 하기 표 2에 나타낸다.

표 2

표 2: 100,000 ppm NaCl 용액 샘플 - 최대 흡수 용량 시험

건조 염 회수 용액의 부피 (V1)(mL)	완전 흡수를 위해 첨가된 염수의 부피 (mL)	과량의 염수 부피 (대략)(mL)
10	0.25	0.0000
10	0.35	0.0000
10	0.45	0.0000
10	0.50	0.0010

- [0126]
- [0127] 표 2로부터, 염 회수 용액과 완전 물 흡수를 위한 100,000 ppm NaCl 용액의 비는 대략 22:1이었다.
- [0128] 대규모 공정의 경우, 물의 총 흡수를 보장하고 염수 캐리오버(carry-over)를 피하기 위해 염 회수 용액 대 염수 용액의 더 높은 비로 공정을 운영하는 것을 권장한다.
- [0129] 입력 염 농도를 측정하였고, 50,000 ppm NaCl 용액 및 100,000 ppm NaCl 용액 모두에서 각각 0.2 mL, 0.5 mL 및 1 mL 함유하는 샘플의 건조 중량을 기록하였다. 입력 염 결과는 (표 3)에 나타내고 염 회수율(%) 결과는 하기 표 4에 나타낸다.
- [0130] 산출 염 농도는 또한 하기와 같이 결정되었다.
- [0131] - 0.20 mL 및 0.40 mL의 염수를 10 mL의 염 회수 용액에 첨가하였다.
- [0132] - 염수로부터의 물은 염 회수 용액에 의해 흡수되고 염은 석출되었다.
- [0133] - 석출된 염은 밤새 유리 바이알의 바닥에 가라앉게 된다.
- [0134] - (염수로부터 물을 흡수한) 희석된 염 회수 용액을 깨끗한 바이알로 여과시켰다.
- [0135] - 염의 건조 중량(산출값)을 측정하고 150°C에서 작동하는 블록 히터에서 완전히 건조되면 기록하였다(표 3).
- [0136] - 염 회수율(%)은 하기 공식에 의해 결정되었다:

[0137]
$$\frac{\text{염의 건조 중량 (산출값)}}{\text{염의 건조 중량 (입력값)}} \times 100$$

[0138] **결과**

표 3

표 3: 초기 염 농도의 건조 중량

염수 용액	염수 용액의 부피(mL)	염의 건조 중량 입력값(평균)(mg)
50 000 ppm NaCl 용액	0.20	10.00
	0.50	25.00
	1.00	50.00
100 000 ppm NaCl 용액	0.20	20.00
	0.50	50.00
	1.00	100.00

- [0139]

표 4

표 4: 염 회수 재료의 염 회수율(%)

염수 용액	염 회수 용액의 부피 (mL)	첨가된 염수 용액의 부피 (mL)	석출된 염의 건조 중량*(산출량) (평균)(mg)	염 회수율(%) = 염의 건조 중량 산출량 / 염의 건조 중량 입력량 x 100
50 000 ppm NaCl 용액	10.0000	0.2000	0.0112	112.0000
50 000 ppm NaCl 용액	15.0000	0.4000	0.0209	104.5000
50 000 ppm NaCl 용액	10.0000	0.2000	0.0107	107.0000
100 000 ppm NaCl 용액	10.0000	0.2000	0.0243	121.5000
100 000 ppm NaCl 용액	10.0000	0.2000	0.0206	103.0000
100 000 ppm NaCl 용액	10.0000	0.4000	0.0507	126.7500

* 건조 중량은 각 2회 시험 세트의 평균값이다.

[0140]

[0141]

염 회수율: 상기 결과로부터, 첨가된 염수의 부피가 염 회수 용액의 최대 흡수 용량 미만일 때 염수 용액으로부터 대략 100%의 염 및 물의 회수를 달성할 수 있음을 알 수 있다. 염 회수율의 편차는 소규모 실험에서 피할 수 없는 오류로 인한 것일 수 있다.

[0142]

염 회수 용액의 최대 흡수 용량에서, 염 회수율(%)의 감소는 여과 공정 동안 최적이지 아닌 결정화 및 질량 손실로 인한 것일 수 있다. 과량의 염수가 발생하면, 작은 부피 및 실험 오류로 인해 계산이 어려워진다.

[0143]

염 제거 백분율

[0144]

염 제거 백분율은 염수 용액으로부터 염 회수 용액에 의해 물만이 흡수되고 염 회수 용액이 염수로부터 실질적으로 모든 염을 제거한 것을 나타내는 것으로 추정되었다. 순수한 물, 순수 염수 용액 및 농축된 염 회수 용액의 전도도를 측정하였다. 10 mL의 농축된 염 회수 용액에 대해, 상이한 부피의 염수 용액을 첨가하고 희석된 염 회수 용액(농축된 염 회수 용액 + 흡수된 물)의 전도도를 측정하였다(표 5).

[0145]

염수 용액 및 건조 농축된 염 회수 용액의 전도도를 비교하였다.

[0146]

염 제거율(%)을 하기 공식에 의해 계산하였다:

$$\frac{\text{염수 용액의 전도도} \left(\frac{\mu\text{S}}{\text{cm}}\right) - \text{흡수된 물을 포함한 염 회수 용액의 전도도} \left(\frac{\mu\text{S}}{\text{cm}}\right)}{\text{염수 용액의 전도도} \left(\frac{\mu\text{S}}{\text{cm}}\right)} \times 100$$

[0147]

순수한 물의 전도도(μS/cm) = 0.0

[0148]

농축된 염 회수 용액의 전도도(μS/cm) = 0.4

[0149]

[0150]

증류수를 포함한 농축된 염 회수 용액의 전도도(μS/cm) = 37.0

표 5

표 5: 흡수된 물과 함께 염 회수 용액의 전도도 측정 및 염 제거율(%) 계산

50 000 ppm NaCl 용액의 전도도 ($\mu S/cm$)	흡수된 물을 포함한 염 회수 재료의 전도도 ($\mu S/cm$)	염 제거율(%)
78,600	9.1	99.99
	8.2	99.99
	6.1	99.99
100 000 ppm NaCl 용액의 전도도 ($\mu S/cm$)	흡수된 물을 포함한 염 회수 재료의 전도도 ($\mu S/cm$)	염 제거율(%)
148,600	10.8	99.99
	11.6	99.99
	9.6	99.99

[0151]

[0152] 99 초과인 염 제거율(%)은 염수 용액으로부터 염이 완전히 석출되고 염 회수 용액으로 돌아간 잔류 염이 없다는 사실을 나타낸다.

[0153] 본 발명자들은 염수 용액으로부터 흡수된 물에 염이 없다고 결론내릴 수 있는데, 그 이유는 염수로부터 흡수된 물을 포함한 염 회수 용액의 전도도 측정은 증류수를 포함한 염 회수 용액의 전도도와 동일하기 때문이다.

[0154] 상기 실시예로부터 본 발명자들은 염수에 대한 염 회수 용액의 부피비가 25 초과일 때 50,000 ppm NaCl 용액과 100,000 ppm NaCl 용액으로부터 모든 물을 흡수할 수 있다고 결론내릴 수 있다. 대규모 공정의 경우 포화된 염수 용액의 형성을 피하고 모든 물을 흡수하여 100% 염 회수율을 얻으려면 더 높은 비로 운영하는 것을 권장한다.

[0155] 실시예 2의 결과로부터, 첨가된 염수의 부피가 염 회수 용액의 최대 용량 미만일 때 회수 백분율이 100%에 가깝다는 것을 알 수 있다. 수화물 형성, 실험 및 기계 오류와 같은 요소를 고려해야 한다.

[0156] 전도도 결과에 기초하여, 염수 용액 둘 다에서 평균 염 제거율 99.99가 관찰되었으며, 이는 염수 용액으로부터 염을 완전히 석출시킨 것을 의미한다.

[0157] 염 회수 용액은 전통적인 처리 시스템과 달리 열 효율적인 방식으로 공급 용액의 부피를 최소화함으로써 거의 100% 염 및 물 회수율을 달성할 수 있다. 실험실 규모 결과는 흡수 공정 동안 염 회수 용액으로 돌아가는 염이 없고 흡수된 물의 순도가 상대적으로 높다는 것을 나타낸다.

[0158] 실시예 3 - 산업 운영으로부터의 염수 용액의 염 회수율

[0159] 산업 운영으로부터의 염수 용액(염수 샘플 1, 2 및 3)을 하기 표 6에 표로 나타낸 바와 같은 조성으로 수득하였다.

표 6

표 6 - 염수 샘플 조성

검체	염수 샘플 1	염수 샘플 2	염수 샘플 3
	농도 (mg/L)	농도 (mg/L)	농도 (mg/L)
알칼리성, CaCO ₃ 으로서 중탄산염	293	100	376
염화물	1950	126000	34600
황화물	5950	910	ND
바륨	0.012	6.21	240
칼슘	501	14500	1790
마그네슘	359	2110	180
망간	0.011	8	4
칼륨	3.62	1010	142
나트륨	3100	47500	19000
스트론튬	6.93	1270	209
붕소	30.7	ND	25
철	ND	ND	181
총 용해된 고체	12300	215000	55400

[0160]

[0161]

샘플 1, 샘플 2 및 샘플 3의 조성을 갖는 염수를 각각 개별적으로, 구체적으로 1 : 2 물비의 트리에틸아민(TEA) 및 메틸에틸케톤(MEK)을 사용하여 상기 정의된 바와 같은 염 회수 용액 10 mL에 천천히 첨가하였다. 염수로부터의 물이 염 회수 용액에 의해 흡수되고 염이 석출되기 시작했다. 진탕 후 바이알의 바닥에서 개별 상의 기포가 관찰될 때까지 각 염수 용액의 첨가를 계속하였다. 이들 개별 상의 기포는 물을 포함하는데, 이는 더 이상 염 회수 용액에 의해 흡수되지 않으며, 이는 염 회수 용액의 최대 흡수 용량에 도달했음을 나타낸다. 각 샘플에 대해 수성층이 형성되기 시작한 부피(5회 반복)를 기록하고 그 결과를 하기 표 7에 나타내었다.

표 7

표 7

샘플 수	건조 염 회수 용액의 부피(V1) (mL)	최대 흡수를 위해 첨가된 염수 샘플 1의 부피(mL)	최대 흡수를 위해 첨가된 염수 샘플 2의 부피(mL)	최대 흡수를 위해 첨가된 염수 샘플 3의 부피(mL)
	1.1	10	0.75	0.20
1.2	10	0.78	0.15	0.38
1.3	10	0.8	0.12	0.36
1.4	10	0.85	0.13	0.41
1.5	10	0.85	0.13	0.42
평균	-	0.81	0.15	0.38
표준 편차	-	0.04	0.03	0.03

[0162]

[0163]

표 7로부터, 3개의 염수 샘플 사이에 상당히 큰 변화가 흡수 용량 측면에서 존재함을 알 수 있다. 염수 샘플 1은 0.81 mL(+/- 0.04)에서 가장 높은 용량을 가지며 염수 샘플 2는 0.15 mL(+/- 0.03)에서 가장 낮은 용량을 가졌다. 이것은 각각의 상업적 염수 샘플의 상이한 염 조성 및 농도를 반영하며 염 회수 처리 전에 염수의 조성이 무엇인지 아는 것의 중요성을 나타낸다. 10 mL의 염 회수 용액에 대한 평균 최대 흡수 용량이 충족되면, 염 회수 용액은 회석되고 물을 흡수하여 염을 효과적으로 석출시킬 수 없게 된다. 대규모 공정의 경우, 물의 총 흡수를 보장하고 염수 캐리오버를 피하기 위해 염수 용액에 비해 더 높은 비의 염 회수 용액을 이용하는 것이 바람직하다는 것을 이해해야 한다.

[0164] **염 회수 용액의 염 및 물 회수 용량**

[0165] 염 및 물 회수 용량을 계산할 때 완전 물 흡수를 보장하기 위해, 하기 실험에서 최대 염수 흡수 용량의 80-85%가 사용되었다. 이는 염 회수 용액(1 : 2 몰비의 트리에틸아민(TEA) 및 메틸에틸케톤(MEK))에 첨가된 염수 샘플의 양이 염수 캐리오버 없이 물의 완전 흡착을 보장하기 위해 충분히 최대 흡수 농도 하에 있도록 보장하였다.

[0166] 사전 계량된 바이알에서 20 mL의 염 회수 용액에 첨가된 염수의 양은 다음과 같이 최대 물 흡수량보다 약간 아래로 조정되었다:

[0167] o 염수 샘플 1 : 1.4 mL

[0168] o 염수 샘플 2 : 0.24 mL

[0169] o 염수 샘플 3 : 0.65 mL

[0170] 염수 및 염 회수 용액을 혼합하여 염을 석출시켰다. 고체 염의 완전한 분리를 보장하기 위해 샘플을 20분 동안 정치하였다.

[0171] 5 mL 시린지를 사용하여 현재의 습윤 염 회수 용액을 깨끗한 바이알에 경사분리함으로써 새로운 바이알에 염의 염을 옮기지 않고 석출된 염으로부터 습윤 염 회수 용액을 조심스럽게 분리하였다(대략 17 mL, 각 개별 사례에서 실제 양 측정).

[0172] 남은 염 슬러리를 110°C에서 1시간 동안 가열하여 남은 염 회수 재료를 제거하였다. 건조된 염을 냉각시킨 후 칭량하였다. 깨끗한 바이알의 중량을 차감하여 회수된 염의 중량을 획득하였다. 그 결과는 하기 표 8에 표로 나타내었다.

표 8

표 8: 염 회수 실험으로부터의 원시 데이터.

염수 샘플	바이알 순수 중량(g)	염수 (mL)	건조 후 바이알 중량(g)	수집된 염 (g)	염 기대값(g)	염 회수율(%)
염수 샘플 1	15.1620	1.4	15.2188	0.0568	0.05025	113
	15.0258	1.4	15.0859	0.0601	0.05025	120
	15.0369	1.4	15.0957	0.0588	0.05025	117
염수 샘플 2	15.1319	0.24	15.1886	0.0567	0.0578	98
	15.0513	0.24	15.1101	0.0588	0.0578	102
	14.9817	0.24	15.0396	0.0579	0.0578	100
염수 샘플 3	15.146	0.65	15.1929	0.0469	0.0475	99
	13.5146	0.65	13.572	0.0574	0.0475	121
	13.2655	0.65	13.3221	0.0566	0.0475	119

[0173]

[0174] 염 회수 백분율은 하기 공식에 의해 결정되었다.

$$\frac{\text{염의 건조 중량 (산출값)}}{\text{염의 건조 중량 (입력값)}} \times 100$$

[0175]

[0176] 상기 표 8은 회수된 염의 백분율을 계산하기 위해 수집된 원시 데이터를 상세히 설명한다. "염 기대값"은 110°C의 열 블록에서 각 샘플에 첨가된 것과 동일한 양의 원료 염수를 증발시킴으로써 계산되었다. 이는 각 염수 샘플에 얼마나 많은 염이 있는지 측정하고 이 초기 염수의 몇 퍼센트가 수집되었는지 계산할 수 있도록 했다(표 9 참조).

표 9

표 9: '염 기대값' 컬럼에 대한 염수의 건조 중량 계산.

염수	건조중량	평균
염수 샘플 1	0.0482	0.0505 (+/-0.0023)
	0.0523	
	0.0483	
	0.0534	
염수 샘플 2	0.0576	0.0559 (+/-0.0019)
	0.0581	
	0.054	
	0.0539	
염수 샘플 3	0.043	0.0446 (+/-0.0043)
	0.052	
	0.0414	
	0.0419	

[0177]

[0178]

경사분리된 습윤 염 회수 재료를 하기 방법을 사용하여 재생성 물질/재생제(0.3-0.5 mL)를 사용하여 재생시켰다. 시트르산(412 g/L) 또는 무수 시트르산의 농축된 용액인 재생성 물질을 이전 단계로부터의 회석된/습윤 염 회수 용액에 첨가하여 염 회수 용액에 의해 흡수된 물을 분리하였다. 기체 크로마토그래피 데이터는 일부 염 회수 용액이 재생제에 용해되는 것을 나타낸 것으로 밝혀졌다. 도 2를 참조하면, 새로운 재생제의 기체 크로마토그램은 2.8분에서 작은 피크 및 3.0분에서 약간 후행의 더 큰 피크를 나타내는 것을 알 수 있다. 이 더 큰 피크는 재생제의 용매로서 사용되는 물이다. 테일은 물 분자와 결합한 재생제 재료에 의해 야기되는 것으로 간주된다. 4.1분의 후행 피크는 염 회수 용액의 특성이 높으며 일부 염 회수 용액이 재생제로 침출되었음을 분명히 나타낸다. 이 피크의 후행 형상과 첫 번째 피크의 오버랩으로 인해 재생제와 교차된 염 회수 용액의 양을 정확하게 정량화할 수는 없지만 복수의 샘플의 반정량 분석은 염 회수 용액의 최대 약 15%가 재생제와 교차되었음을 시사한다. 이러한 교차를 최소화하기 위해, 사용되는 재생제의 양은 가능한 한 적게 선택된다. 공정으로부터 회수된 물의 양을 결정하기 위해, 공지된 부피의 재생제가 회석된 염 회수 용액에 첨가되었다. 재생제는 회석된 염 회수 용액으로부터 물을 제거하여 농축된 염 회수 용액을 남겼다.

[0179]

재생성 물질과 농축된 염 회수 용액 사이의 밀도 차이로 인해, 농축된 염 회수 용액(현재 비수성 또는 건조)은 위로 올라가고, 이제 회석된 재생성 물질은 바이알의 바닥으로 가라앉는다. 바닥 수성층을 측정 실린더로 조심스럽게 분리하고 회수된 부피를 하기 표 10에 기록하였다. 수성층의 부피를 하기 공식을 사용하여 측정하였다.

[0180]

$$\text{회수된 물의 부피}(mL) = \text{수성층의 부피}(mL) - \text{재생제의 부피}(mL)$$

[0181]

물 회수율(%)은 하기 공식에 의해 계산되었다(표 10):

[0182]

$$\frac{\text{회수된 물의 부피}}{\text{첨가된 염수의 부피}} \times 100$$

표 10

표 10: 염 회수 용액의 물 회수율(%) (모든 값은 2회 시험으로부터의 평균값임.) 중량측정 데이터 및 분석

염수	염 회수 용액 (mL)	염수 (mL)	재생제 (mL)	수집된 물 (mL)	물 회수율(%)	수집된 염 (g)	염 회수율(%)
염수 샘플 1	20	1.40	0.35	1.05	95	0.0568	113
	20	1.40	0.35	1.01	91	0.0601	120
	20	1.40	0.35	1.01	91	0.0588	117
염수 샘플 2	20	0.24	0.35	0.20	107	0.0567	98
	20	0.24	0.50	0.18	95	0.0588	102
	20	0.24	0.35	0.18	96	0.0579	100
염수 샘플 3	20	0.65	0.50	0.56	102	0.0469	99
	20	0.65	0.30	0.53	104	0.0574	121
	20	0.65	0.30	0.53	104	0.0566	119

[0183]

[0184]

하기 표 11은 시험된 각 염수에 대한 3개의 샘플에 대한 평균 물 및 염 회수율을 나타낸다. 대부분의 염 회수율은 100%를 넘는다. 이것은 아마도 염수의 염과 염 회수 용액 사이의 어떤 상호작용을 나타내며, 이는 염 회수 용액과 결합하여 염이 생성되므로 증발만으로 물을 제거할 때에 비해 중량이 증가한다.

표 11

표 11: 물 및 염 회수 백분율(3개 샘플의 평균)

염수	물 회수율(%)	염 회수율(%)
염수 샘플 1	93	117
염수 샘플 2	99	100
염수 샘플 3	103	113

[0185]

[0186]

상기 결과로부터, 첨가된 염수의 부피가 염 회수 용액의 최대 흡수 용량 미만일 때에도 염수 용액으로부터 100% 염 및 물 회수율을 달성할 수 있음을 알 수 있다. 염 회수율에서 나타나는 편차는 염의 수화 및 이러한 소규모 실험으로 인한 피할 수 없는 오차에 기인할 수 있음을 이해해야 한다.

[0187]

위에 제시된 중량측정 데이터를 지지하기 위해, 기체 크로마토그램 트레이스의 예가 도 3에 도시되어 있다. 도 3은 물 피크에 초점을 맞춘 염수 샘플 1의 기체 크로마토그래피 예를 도시한다. 흑색(실선) 트레이스는 염수 샘플을 첨가하기 전의 염 회수 용액이다. 두 번째 트레이스(긴 파선)는 염수 샘플이 첨가된 후의 물 함량을 나타내며 강도가 명확하게 증가한 것을 나타낸다. 세 번째 트레이스(점선)는 물을 방출하거나 염 회수 용액을 건조시키기 위해 재생제를 사용한 후의 물 함량을 나타내며, 염수 샘플 첨가 전에 물 함량이 거의 동일하게 회복되었음을 분명히 나타낸다. 이는 염 회수 용액이 재생되어 재사용할 준비가 되었음을 나타낸다.

[0188]

모든 GC 데이터는 SUPELCO WATERCOL 1910 컬럼이 장착된 SHIMADZU Nexis 2030 기체 크로마토그래피에서 수집되었다. GC 파라미터는 아래와 같이 설정되었다.

[0189]

파라미터 설정

[0190]

주입 부피 1.0 μ L

[0191]

주입 온도 250 $^{\circ}$ C

[0192]

주입 모드 분할

[0193]

분할 비 100.0

- [0194] 캐리어 기체 He
- [0195] 캐리어 기체 압력 53.1 kPa
- [0196] 컬럼 흐름 0.93 mL/분
- [0197] 라이너 속도 22.0 cm/s
- [0198] 컬럼 길이 30.0 m
- [0199] 컬럼 내경 0.32
- [0200] 컬럼 방법 등용매
- [0201] 컬럼 온도 163.0°C
- [0202] 총 시간 9분
- [0203] 검출기 TCD
- [0204] TCD 샘플 속도 40 ms
- [0205] TCD 전류 70 mA
- [0206] 메이크업 기체 He
- [0207] 메이크업 유량 8.0 mL/분
- [0208] TCD 온도 200°C

[0209] 하기 표 12는, 물을 흡수시키는 데 사용한 후 염 회수 용액에서 (GC에 의해 측정된) 염수의 물의 양 및 재생된 후 염 회수 용액에 남은 염수의 물의 양을 나타낸다. 이는 재생제가 염 회수 용액으로부터 물을 제거하는 데 얼마나 효과적인지의 척도를 제공한다. 표 12에서 알 수 있는 바와 같이, 재생 후 염 회수 용액에 남아있는 물의 양은 매우 적다. 이는 시트르산 재생제가 염 회수 용액으로부터 대부분의 염수의 물을 제거하는 데 매우 효과적임을 나타낸다.

표 12

표 12: GC 데이터로부터 계산된, 염 회수 용액에 의해 흡수된 물 및 재생 후 염 회수 용액에 남은 물.

염수 샘플	습윤 염 회수 용액			건조 염 회수 용액		
	GC 피크 위치	GC 피크 면적	염 회수 용액에 의해 흡수된 물 (mL)	GC 피크 위치	GC 피크 면적	재생 후 염 회수 용액 중 물
1	3.005	128022	1.10	3.001	99323	0.27
	3.006	127162	1.08	3.006	93709	0.20
2	3.001	97534	0.55	3.004	100351	0.35
	3.003	72778	0.18	3.004	69319	-0.08
3	3.004	100270	0.61	3.000	72322	0.05
	3.005	102327	0.65	3.000	68313	0.05

[0210]

[0211] **실시예 4 - 염 회수 용액 변형**

[0212] 다양한 염 회수 용액을 다양한 특정 물비의 아민(들) 및 케톤(들)으로 제조하였다(하기 표 13 내지 17 참조). 각각의 염 회수 용액에 대해, 염수 300,000 ppm NaCl을 선택된 염 회수 용액 5 mL에 천천히 첨가하였다. 염수를 첨가할 때, 염수로부터의 물은 염 회수 용액에 의해 흡수되었고 염수 내의 염은 석출되었다. 진탕 후 바이알의 바닥에 별도의 상이 형성되기 시작하자마자 염수의 첨가를 중단하였다. 별도의 상의 존재는 염 회수 용액의 최

대 흡수 용량에 도달했음을 나타낸다. 이 시점에서 염 회수 용액에 첨가된 염수의 부피가 기록된다.

[0213] 하기 표 13 내지 17에서 시험된 다양한 염 회수 용액으로부터의 염 및 물 회수율을 상기 실시예 2 및 3에서 시험된 염수 샘플에 대해 상기 기재된 바와 같이 계산하였다. 이 실시예에서 사용된 첨가제/재생제는 농축된 시트르산 용액 0.3 ml였다.

[0214] 하기 표, 즉 표 13은 2-부탄온과 상이한 아민을 함유하는 상이한 염 회수 용액의 물 회수율 및 염 회수율과 함께 염 회수 용액의 최대 흡수 용량을 요약한다. 300,000 ppm NaCl 용액을 하기 표 13에 요약된 염 회수 용액의 각 조합에 통과시켰다. 이 표에 열거된 염 및 물 회수율 결과는 일회성 시험을 기록한다.

표 13

표 13

아민	케톤	아민 : 케톤의 비	5 mL의 염 회수 용액 당 흡수 용량 (mL)	물 회수율 (부피%)	염 회수율 (%)
TEA	2-부탄온	0.5:1	0.55	91	113
트리프로필아민	2-부탄온	0.5:1	0.15	433	45
디메틸벤질아민	2-부탄온	0.5:1	0.2	325	128
1-에틸피페리딘	2-부탄온	0.5:1	0.4	143	91
1-에틸피롤리딘	2-부탄온	0.5:1	0.6	83	91
2-에틸피리딘	2-부탄온	0.5:1	0.55	45	119
4-에틸모르폴린	2-부탄온	0.5:1	0.6	83	108

• TEA = 트리에틸아민

[0215]

[0216] 하기 표 14는 상이한 케톤과 조합된 트리에틸아민을 함유하는 상이한 염 회수 용액의 물 회수율 및 염 회수율과 함께 염 회수 용액의 최대 흡수 용량을 요약한다. 300,000 ppm NaCl 용액을 하기 표 14에 요약된 염 회수 용액의 각 조합에 통과시켰다. 이 표에 열거된 염 및 물 회수율 결과는 일회성 시험을 기록한다.

표 14

표 14:

아민	케톤	비	5 mL의 염 회수 용액 당 흡수 용량 (mL)	물 회수율 (부피%)	염 회수율 (%)
TEA	부탄온	0.5:1	0.6	92	94
TEA	펜탄-3-온	0.5:1	0.15	167	110
TEA	펜탄-2-온	0.5:1	0.15	133	136
TEA	시클로펜탄온	0.5:1	0.3	100	117
TEA	시클로헥산온	0.5:1	0.25	120	109
TEA	아세트페논	0.5:1	0.15	233	109
TEA	4-페닐-2-부탄온	0.5:1	0.15	200	108

• TEA = 트리에틸아민

[0217]

[0218] 하기 표 15는 시클로헥산온과 조합된 최대 3개의 상이한 아민을 함유하는 상이한 염 회수 용액의 물 회수율 및 염 회수율과 함께 염 회수 용액의 최대 흡수 용량을 요약한다. 300,000 ppm NaCl 용액을 하기 표 15에 요약된

염 회수 용액의 각 조합에 통과시켰다. 이 표에 열거된 염 및 물 회수율 결과는 일회성 시험을 기록한다.

표 15

아민 1	아민 2	아민 3	케톤	아민 1 : 아민 2 : 아민 3 : 케톤의 비	5 mL의 염 회수 용액 당 흡수 용량(mL)	물 회수율 (부피%)	염 회수율 (%)
TEA	N-MP*	4-EM	CH	0.3: 0.1: 0.1: 1	0.4	75	101
TEA	N-MP	4-EM	CH	0.3: 0.1: 0.1: 1	0.4	110	108
TEA,	N-MP	-	CH	0.3: 0.2: 1	0.35	86	109
TEA,	N-MP	-	CH	0.3: 0.2: 1	0.35	133	99
TEA,	-	4-EM	CH	0.3: 0.2: 1	0.4	88	106
-	N-MP	4-EM	CH	0.3: 0.2: 1	0.5	80	107

- TEA = 트리에틸아민
- N-MP = N-메틸피페리딘
- 4-EM = 4-에틸모르폴린
- CH = 시클로헥산온

[0219]

[0220]

하기 표 16은 최대 2개의 상이한 케톤과 조합된 최대 2개의 상이한 아민을 함유하는 상이한 염 회수 용액의 물 회수율 및 염 회수율과 함께 염 회수 용액의 최대 흡수 용량을 요약한다. 300,000 ppm NaCl 용액을 하기 표 16에 요약된 염 회수 용액의 각 조합에 통과시켰다. 이 표에 열거된 염 및 물 회수율 결과는 일회성 시험을 기록한다.

표 16

아민 1	아민 2	케톤 1	케톤 2	아민 1 : 아민 2 : 케톤 1 : 케톤 2의 비	5 mL의 염 회수 용액 당 흡수 용량 (mL)	물 회수율 (부피%)	염 회수율 (%)
TEA	4-EM	4-MCH	2-B	0.3: 0.2: 0.5: 0.5	0.3	117	113
TEA,	-	4-MCH	2-B	0.5: 0.5: 0.5	0.3	100	107
-	4-EM	4-MCH	2-B	0.5: 0.5: 0.5	0.55	100	118
TEA	N-MP	4-MCH	2-B	0.3: 0.2: 0.5: 0.5	0.3	117	106
-	N-MP	4-MCH	2-B	0.5: 0.5: 0.5	0.4	120	110
N-MP	4-EM	4-MCH	2-B	0.2: 0.3: 0.5: 0.5	0.45	107	112

- N-MP = N-메틸피페리딘
- 4-EM = 4-에틸모르폴린
- 4-MCH = 4-메틸시클로헥산온
- 2-B = 2-부탄온

[0221]

[0222]

하기 표 17은 최대 3개의 상이한 케톤과 조합된 최대 3개의 상이한 아민을 함유하는 상이한 염 회수 용액의 물 회수율 및 염 회수율과 함께 염 회수 용액의 최대 흡수 용량을 요약한다. 300,000 ppm NaCl 용액을 하기 표 16에 요약된 염 회수 용액의 각 조합에 통과시켰다. 이 표에 열거된 염 및 물 회수율 결과는 일회성 시험을 기록

한다.

표 17

표 17

A1	A2	A3	K1	K2	K3	아민 1 : 아민 2 : 아민 3 : 케톤 1 : 케톤 2 : 케톤 3 의 비	5 mL의 염 회수 용액 당 흡수 용량 (mL)	물 회수율 (%)	염 회수율 (%)
TEA	N-MP	4-EM	4-MCH	2-B	CH	0.3: 0.1: 0.1: 0.4 : 0.3: 0.3	0.35	88	107
TEA	-	-	4-MCH	2-B	CH	0.5: 0.4: 0.3: 0.3	0.25	120	114
-	N-MP	-	4-MCH	2-B	CH	0.5: 0.4: 0.3: 0.3	0.35	71	109
-	-	4-EM	4-MCH	2-B	CH	0.5: 0.4: 0.3: 0.3	0.4	110	109
TEA	N-MP	-	4-MCH	2-B	CH	0.3: 0.2: 0.4: 0.3: 0.3	0.25	100	115
	N-MP	4-EM	4-MCH	2-B	CH	0.3: 0.2: 0.4: 0.3: 0.3	0.35	86	110
TEA	-	4-EM	4-MCH	2-B	CH	0.3: 0.2: 0.4: 0.3: 0.3	0.3	100	113

- TEA = 트리메틸아민
- N-MP = N-메틸피페리딘
- 4-EM = 4-에틸모르폴린
- 4-MCH = 4-메틸시클로헥산온
- CH = 시클로헥산온
- 2-B = 2-부탄온

[0223]

[0224]

표 13 내지 17에 나타난 결과로부터, 다양한 아민 및 케톤의 조합이 염 회수 용액으로서 성공적으로 사용될 수 있음을 이해해야 한다.

[0225]

실시예 5 - 염 회수 용액 및 물 회수 방법에 의한 염수 농도에서의 이의 용도

[0226]

초기 5% NaCl 용액(w/w)을 제조하고, 초기 용액으로부터 5, 2.5, 1.25 및 0.625%의 연속 희석액을 제조하였다. 이들 희석액의 삼투압을 측정하고, 도 4에 도시된 바와 같이 보정 곡선을 플롯팅하였다. 도 4에 도시된 바와 같이, 보정 플롯으로부터 추세선 방정식 및 R2 값을 결정하였다. 방정식은 하기 기술된 바와 같이 염 회수 용액을 사용하여 염수 용액을 농축시킨 후 NaCl의 미지 농도를 계산하기 위해 사용되었다.

[0227]

0.5 : 1 몰비의 트리에틸아민(TEA) 및 메틸에틸케톤(MEK), N-에틸피페리딘 및 시클로헥산온을 사용하여 염 회수 용액을 제조하였다.

[0228]

1 mL의 5% NaCl 염수 용액(상기 제조된 초기 NaCl 용액)을 1 : 1에서 1 : 20으로 가변하는 비율(부피 기준)로 염 회수 용액에 첨가 하였다. 이들 샘플은 2개의 층으로 분리되었다. 상부 층은 염 회수 용액이고 하부 층은 농축된 염수였다. 수성층의 염 농도는 염 회수 용액의 다양한 비에 따라 증가하였다. 농축된 염수 층을 분리하고, 삼투압계를 사용하여 NaCl 농도를 측정하였다. TEA : MEK 염 회수 용액에 대한 결과는 하기 표 18에 표로 나타내었으며 도 5 및 6에 도시되어 있다.

표 18

표 18: 염 회수 용액(TEA : MEK)을 사용하여 농축시킨 후 NaCl 염수의 농도.

염수 : 염 회수 용액의 비	삼투압(mOsm/kg)	중량% NaCl
1: 1	2690	9
1: 5	3740	12
1: 10	5570	18
1: 15	6430	21
1: 20	13430	43

[0229]

[0230] N-에틸피페리딘 : 시클로헥산은 염 회수 용액에 대한 결과는 하기 표 19에 표로 나타내었으며 도 7 및 8에 도시되어 있다.

표 19

표 19: 염 회수 용액(N-에틸피페리딘 : 시클로헥산은)을 사용하여 농축시킨 후 NaCl 염수의 농도.

염수:염 회수 용액의 비	삼투압(mOsm/kg)	중량% NaCl
1: 1	2350	7
1: 5	3150	10
1: 10	3870	12
1: 15	6120	20
1: 20	12870	41

[0231]

[0232] 표 18 및 19 그리고 도 4-8에 나타난 결과는 원래의 5% NaCl 용액이 2개의 상이한 염 회수 용액에 의해 농축된 정도를 나타낸다. 본질적으로 초기 5% NaCl 용액으로부터 물이 회수되었고, 물은 염 회수 용액으로 이동되어 초기 5% NaCl 용액의 농도를 효과적으로 유도하였다.

[0233] **실시예 6 - 염 회수 용액 및 물 회수 방법에 의한 염수 농도에서의 이의 용도**

[0234] 5% NaCl 용액을 20%(w/w) 황산암모늄(NH₄SO₄) 용액으로 대체한 것을 제외하고는 실시예 5에 기술된 실험을 반복하였다.

[0235] 초기 20% NH₄SO₄ 용액(w/w)을 제조하고 초기 용액으로부터 4개의 표준 샘플을 제조하였다. 이들 샘플의 삼투압을 측정하고, 도 9에 도시된 바와 같이 보정 곡선을 플롯팅하였다. 도 9에 도시된 바와 같이, 보정 플롯으로부터 추세선 방정식 및 R2 값을 결정하였다. 방정식은 하기 기술된 바와 같이 염 회수 용액을 사용하여 염수 용액을 농축시킨 후 NH₄SO₄의 미지 농도를 계산하기 위해 사용되었다.

[0236] 트리에틸아민(TEA) 및 메틸에틸케톤(MEK)을 사용하여 염 회수 용액을 제조하였다.

[0237] 1 mL의 20% NH₄SO₄ 염수 용액(상기에서 제조된 초기 20% NH₄SO₄ 용액)을 1 : 5에서 1 : 30으로 가변하는 비율(부피 기준)로 염 회수 용액에 첨가하였다. 이들 샘플은 2개의 층으로 분리되었다. 상부 층은 염 회수 용액이고 하부 층은 농축된 염수였다. 수성층의 염 농도는 염 회수 용액의 다양한 비에 따라 증가하였다. 농축된 염수 층을 분리하고, 삼투압계를 사용하여 20% NH₄SO₄ 농도를 측정하였다. TEA : MEK 염 회수 용액에 대한 결과는 하기 표 20에 표로 나타내었으며 도 10에 도시되어 있다.

표 20

표 20: 염 회수 용액(TEA:MEK)을 사용하여 농축시킨 후 NH₄SO₄ 염수의 농도.

염수:염 회수 용액의 비	삼투압(mOsm/kg)	중량% NH ₄ SO ₄
1: 5	5266.96	31.42
1: 10	5753.01	34.35
1: 15	6011.97	35.91
1: 20	6304.80	37.67
1: 35	6478.10	38.71

[0238]

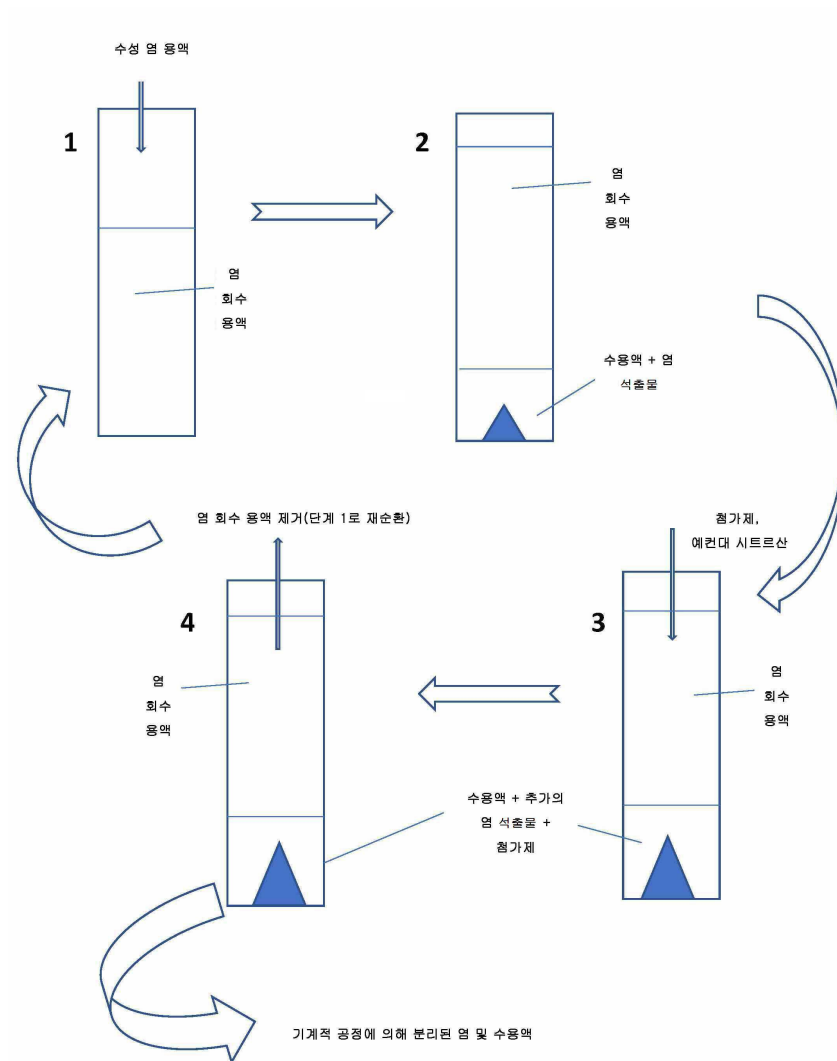
[0239] 도 10 및 표 20에 나타난 결과는 염 회수 용액(TEA : MEK)이 염 용액을 보다 높은 최종 농도로 농축할 수 있음을 나타낸다. 본질적으로 초기 NH₄SO₄ 용액으로부터 물이 회수되었고, 물은 염 회수 용액으로 이동되어 초기 NH₄SO₄ 용액의 농도를 효과적으로 유도하였다.

[0240]

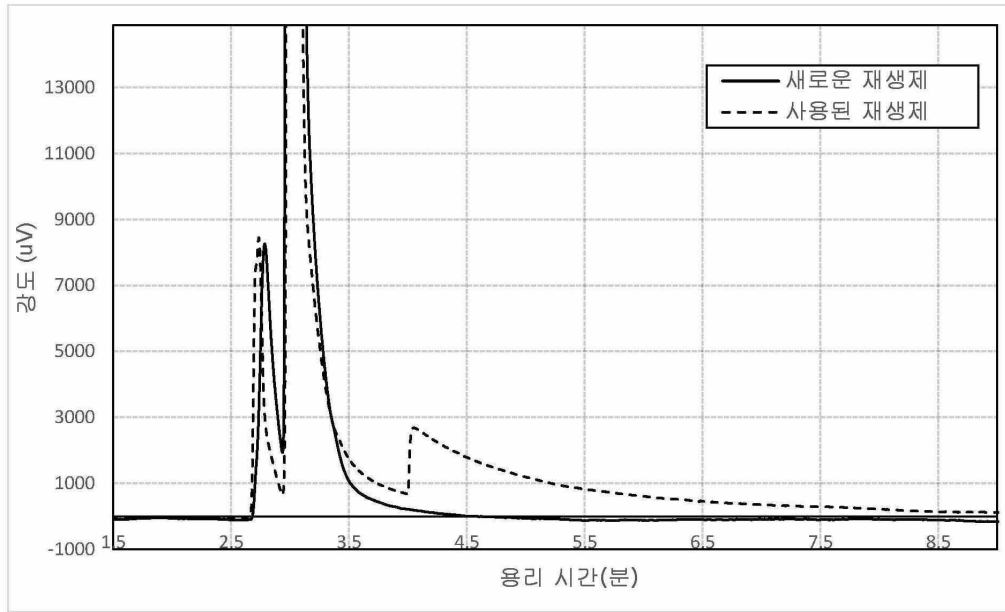
본 발명 및 그 실시양태가 상세히 설명되었다. 그러나, 본 발명의 범위는 명세서에 기술된 임의의 공정, 제조, 물질의 조성, 화합물, 수단, 방법 및/또는 단계의 특정 실시양태로 제한되는 것으로 의도되지 않는다. 본 발명의 사상 및/또는 본질적인 특성으로부터 벗어나지 않으면서 개시된 재료에 대해 다양한 변형, 대체 및 변경이 이루어질 수 있다. 따라서, 당업자는 본원에 기술된 실시양태와 실질적으로 동일한 기능을 수행하거나 실질적으로 동일한 결과를 달성하는 이후의 수정, 대체 및/또는 변형이 본 발명의 이러한 관련 실시양태에 따라 이용될 수 있음을 본 발명으로부터 쉽게 이해할 것이다. 따라서, 하기 청구범위는 이의 범위 내에 본원에 개시된 조합, 키트, 화합물, 수단, 방법 및/또는 단계에 대한 변형, 대체 및 변경을 포함하도록 의도된다.

도면

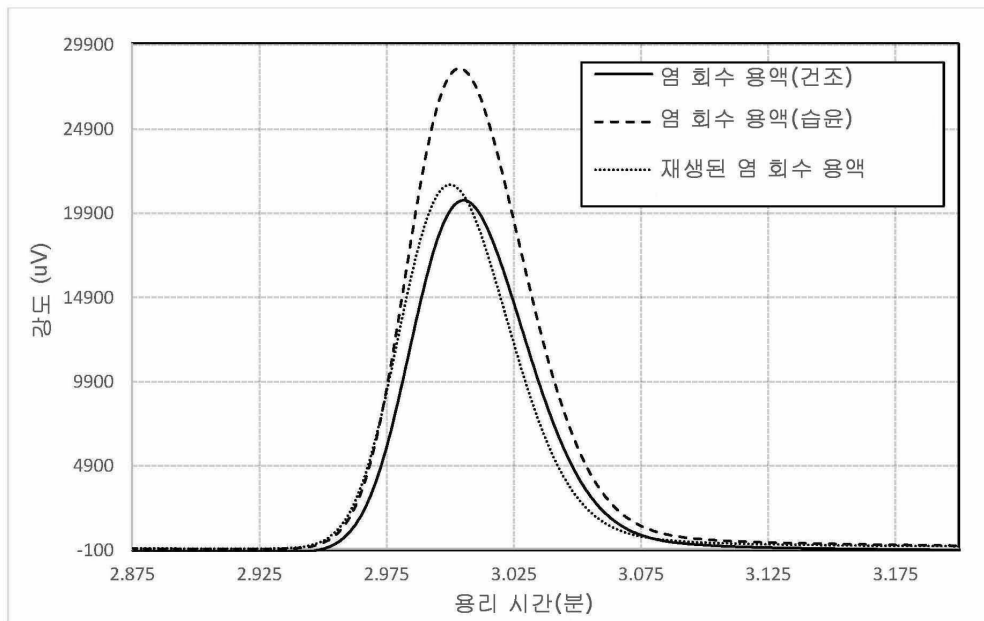
도면1



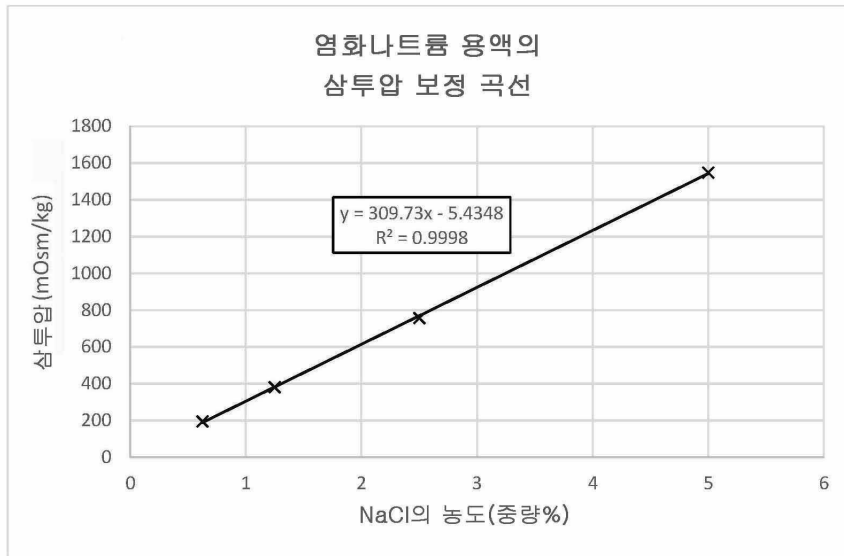
도면2



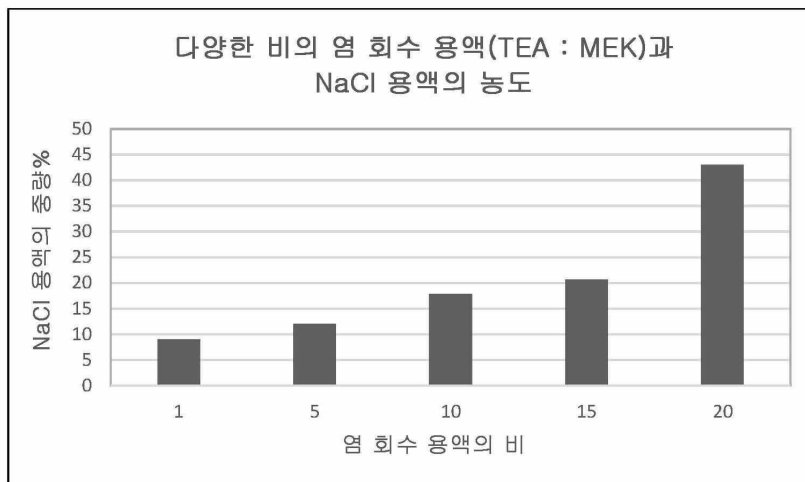
도면3



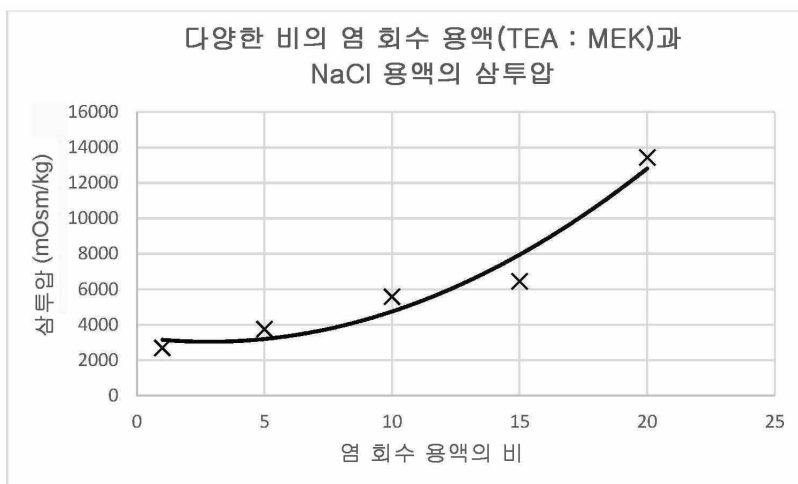
도면4



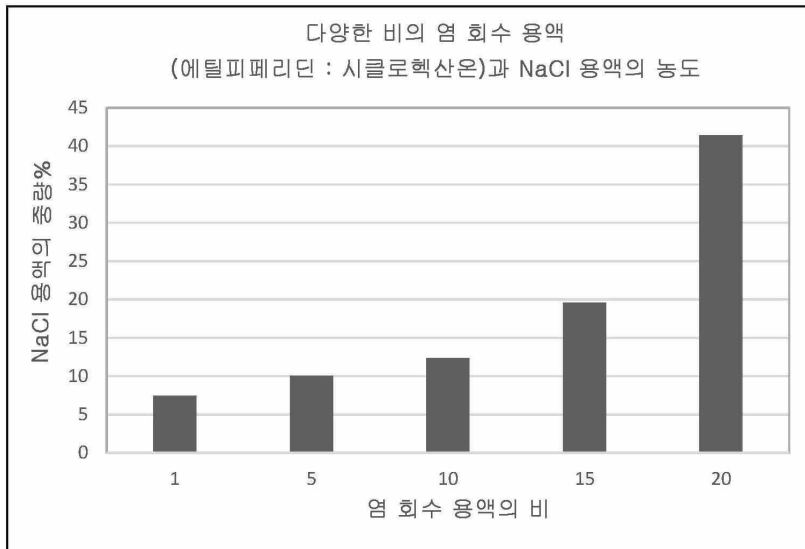
도면5



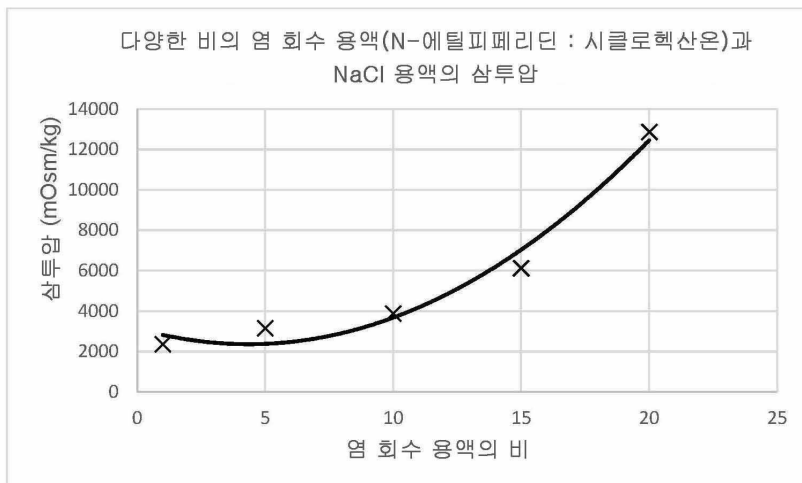
도면6



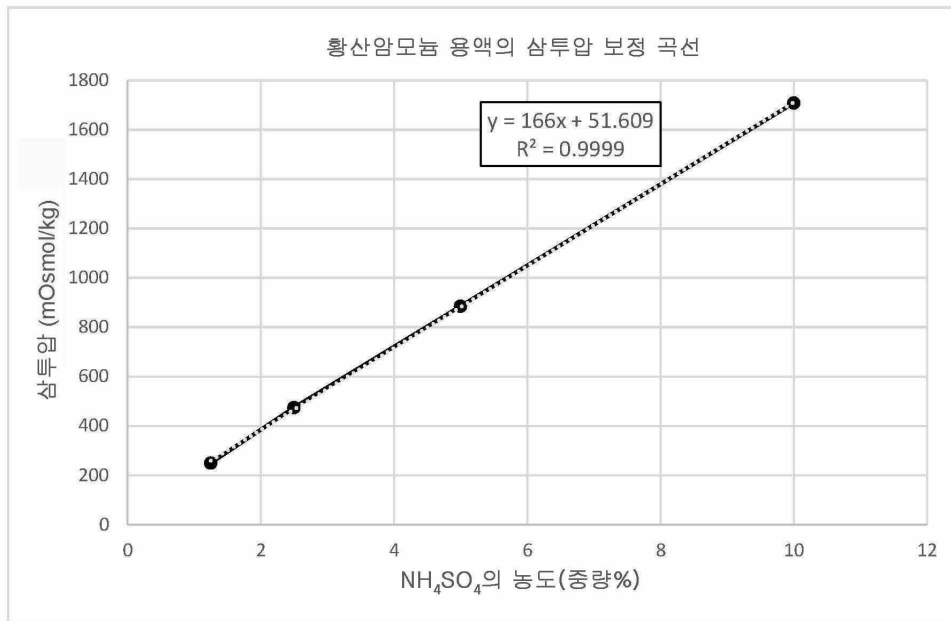
도면7



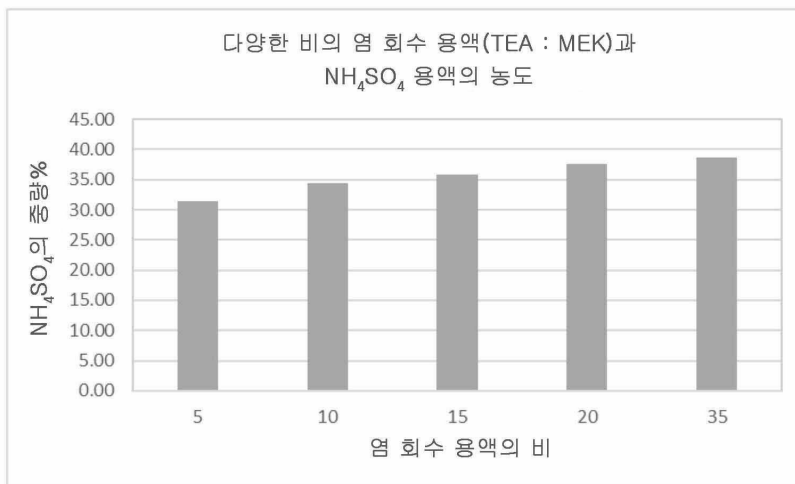
도면8



도면9



도면10



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 49

【변경전】

제48항에 있어서, 제1 수용액을 적어도 80% 농축시키는 방법.

【변경후】

제48항에 있어서, 제1 수용액을 적어도 80% 농축시키는 방법.