



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102256905 B

(45) 授权公告日 2014. 08. 27

(21) 申请号 200980150659. 2

(22) 申请日 2009. 10. 19

(30) 优先权数据

102008055016. 7 2008. 12. 19 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 06. 16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2009/063637 2009. 10. 19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/069632 DE 2010. 06. 24

(73) 专利权人 因弗拉科有限责任公司

地址 德国马尔

(72) 发明人 J. 杜韦

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 石克虎 林森

(51) Int. Cl.

C01B 11/02 (2006. 01)

C02F 1/76 (2006. 01)

A01N 59/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 5324497 A, 1994. 06. 28, 实施例.

WO 2005/087657 A1, 2005. 09. 22, 实施例.

JP 特开 2008-94662 A, 2008. 04. 24, 说明书
第 [] 段.

审查员 殷晶

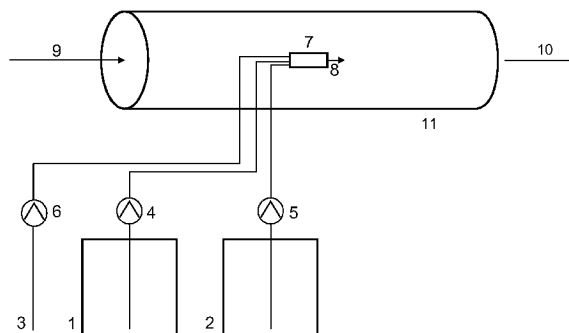
权利要求书2页 说明书9页 附图4页

(54) 发明名称

用二氧化氯处理管道中的水和含水体系的方法

(57) 摘要

用二氧化氯处理管线中的水和含水体系的方法, 其中 ClO_2 产生于其中的反应空间完全被待处理的水 (9) 所包围, 并且该反应空间是活动装置 (14) 的一部分, 其能够引入并重新移出, 而不取决于管线 (11) 中的压力状态。



1. 用二氧化氯 (ClO_2) 处理管道中的水和含水体系的方法, 特征在于:
 - a. 其中产生 ClO_2 的反应空间完全被待处理的体系所包围,
 - b. 包围着所述反应空间的该体系同时是所述待处理的体系,
 - c. 该反应空间是活动装置的部件, 并且该活动装置能够引入到所述的待处理体系位于其中的管道中, 并重新移出, 而不取决于带有该待处理体系的管道的压力状态,
 - d. 在使用该活动装置之后, 该反应空间位于带有所述待处理体系的所述管道中,
 - e. 将在该反应空间中产生的 ClO_2 递送到位于所述管道中的该待处理的体系,
 - f. 所述活动装置能够经由导引通道使用移动装置来引入到管道中, 其中关闭元件位于该导引通道和该管道之间,
 - g. 所述导引通道由圆柱形外管组成和 / 或该活动装置由活塞状管组成。
2. 根据权利要求 1 的方法, 特征在于所述反应空间是反应器。
3. 根据权利要求 2 的方法, 特征在于所述反应器是管状反应器。
4. 根据权利要求 1 或者 2 的方法, 特征在于在该反应空间中产生 ClO_2 的反应时间是 4-60 分钟。
5. 根据权利要求 4 的方法, 特征在于在该反应空间中产生 ClO_2 的反应时间是 4-6 分钟。
6. 根据权利要求 5 的方法, 特征在于在该反应空间中产生 ClO_2 的反应时间是 0.1-1.5 分钟。
7. 根据权利要求 6 的方法, 特征在于在该反应空间中产生 ClO_2 的反应时间是 0.3 分钟 -0.6 分钟。
8. 根据权利要求 1 或者 2 的方法, 特征在于所述二氧化氯是由碱金属亚氯酸盐和盐酸产生的。
9. 根据权利要求 1 或者 2 的方法, 特征在于所述二氧化氯是由亚氯酸钠和盐酸产生的。
10. 根据权利要求 1 或者 2 的方法, 特征在于所述二氧化氯是由 3.5%-40% 的亚氯酸钠水溶液产生的。
11. 根据权利要求 1 或者 2 的方法, 特征在于所述二氧化氯是由浓度 3.5%-42% 的盐酸产生的。
12. 根据权利要求 1 或者 2 的方法, 特征在于所述二氧化氯是由亚氯酸钠和氯产生的。
13. 根据权利要求 1 或者 2 的方法, 特征在于使用稀释水。
14. 根据权利要求 1 或者 2 的方法, 特征在于在不使用稀释水情况下运行。
15. 根据权利要求 1 或者 2 的方法, 特征在于所述反应器是不带有压力控制设备来运行的。
16. 根据权利要求 1 或者 2 的方法, 特征在于所述反应器在反应器出口处以这样的方式具有自由出口, 即, 反应空间中的压力仅仅能够增加到这样的值, 该值是通过周围体系施加到该反应空间上的。
17. 根据权利要求 1 或者 2 的方法, 特征在于将离开所述反应空间出口的二氧化氯溶液以这样的方式进行稀释, 即, 使得待处理的体系在反应空间出口处的更新速率是 $0.1\text{m}^3/\text{h}$ - $20\text{m}^3/\text{h}$ 每克和每小时所产生的二氧化氯。
18. 根据权利要求 17 的方法, 特征在于所述更新速率是 $1\text{m}^3/\text{h}$ - $4\text{m}^3/\text{h}$ 每克和每小时所产生的二氧化氯。

19. 根据权利要求 1 或者 2 的方法,特征在于将在该反应空间中形成的 ClO_2 从该反应空间直接导出到所述待处理的体系中,其中以这样的方式选择起始化学品的浓度,即,使得所形成的二氧化氯在反应器出口处的浓度是大于 3g/l 溶液。

20. 根据权利要求 19 的方法,特征在于所述浓度是大于 26g/l 溶液。

21. 根据权利要求 20 的方法,特征在于所述浓度是大于 80g/l 溶液。

22. 根据权利要求 1 或者 2 的方法,特征在于:

a. 其中产生 ClO_2 的所述反应空间是这样的反应器,其不具有压力控制设备,并且装备有自由出口,而且该反应器被待处理的体系完全包围,

b. 包围该反应空间的体系同时是所述待处理的体系,

e. 将在该反应空间中形成的 ClO_2 从该反应空间直接导出到待处理的体系中,其中以这样的方式选择起始化学品浓度和任选使用的稀释水的组合,即,使得所形成的二氧化氯在反应器出口处的浓度是大于 3g/l 的溶液。

23. 根据权利要求 22 的方法,特征在于:

所述浓度是大于 26g/l 的溶液。

24. 根据权利要求 23 的方法,特征在于:

所述浓度是大于 80g/l 的溶液。

25. 根据权利要求 1 或者 2 的方法,特征在于:

a. 其中产生 ClO_2 的所述反应空间是这样的反应器,其不具有压力控制设备,并且装备有自由出口,而且该反应器被待处理的体系完全包围,

b. 包围该反应空间的体系同时是所述待处理的体系,并且其在该反应空间中的包含二氧化氯的溶液上施加了一定大小的压力,以使得不超过二氧化氯在给定温度的水中的溶解度极限,

e. 将在该反应空间中形成的 ClO_2 从该反应空间直接导出到待处理的体系中,其中以这样的方式选择起始化学品浓度和任选使用的稀释水的组合,即,使得所形成的二氧化氯在反应器出口处的浓度是大于 3g/l 的溶液。

26. 根据权利要求 25 的方法,特征在于:

所述浓度是大于 26g/l 的溶液。

27. 根据权利要求 26 的方法,特征在于:

所述浓度是大于 80g/l 的溶液。

28. 根据权利要求 1 或者 2 的方法,特征在于使用浓缩的起始化学品,并且根据盐酸亚氯酸盐方法 1. 操作,其中盐酸浓度是 33-42%,并且所述亚氯酸钠溶液浓度是 25-40%。

29. 根据权利要求 1 或者 2 的方法,特征在于所述活动装置由活塞状管组成。

30. 根据权利要求 1 或者 2 的方法,特征在于使用钛作为反应器材料,并且反应溶液是以这样的方式供给的,即,当使用盐酸时,它不在不同时存在反应参与物的情况下与该钛表面接触,该反应参与物在这种情况下是氧化剂。

31. 根据权利要求 30 的方法,特征在于所述氧化剂是亚氯酸钠。

32. 根据权利要求 1 或者 2 的方法,特征在于所述反应空间位于待处理的体系的主管道中,而不位于该主管线的旁路管线中,该旁路管线能够通过位于该旁路管线中的供料位置的上游和下游的关闭元件来空间隔开,该供料位置用于将二氧化氯供给到待处理的体系中。

用二氧化氯处理管道中的水和含水体系的方法

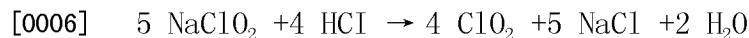
[0001] 本发明涉及一种用二氧化氯 (ClO_2) 来处理管道中的水和含水体系 (下文中称作待处理的体系) 的方法。

[0002] 二氧化氯被用于水处理中和用于处理含水体系, 这归因于它高的杀菌, 灭病毒和灭藻活性。含水体系被用于多种工业方法中, 例如诸如用于食品工业, 酿造方法, 饮料工业和造纸等等中, 作为传输介质, 作为加热和冷却介质和用于清洗目的。含水体系在工业方法中的传输原则上是在管道中进行的。通常, 必须通过使用生物杀灭剂例如诸如二氧化氯来限制这些体系中生物的生长。由于气态二氧化氯 ($c > 300\text{g}/\text{m}^3$) 和二氧化氯溶液 ($c > 26\text{g}/\text{l}$) 的爆炸倾向, 二氧化氯不能以压缩形式或者相对高浓度的溶液形式来存储。由于这些化学性能, 二氧化氯必须在使用地点生产。这是通过在二氧化氯生产系统的特定反应器中, 混合基础化学品来实现的。化学品存储容器, 计量设备以及二氧化氯体系反应器形成了局部连接的设备单元, 其通常设置在人员能够进入的房间内。

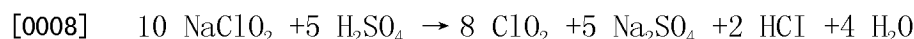
[0003] 合成商业上水处理所用的 ClO_2 的方法有多种, 但是大体上有三种基本的方法。这些方法使用亚氯酸钠 (NaClO_2) 作为起始材料之一。三种方法的基本化学原理在下面进行解释。这些方法中所用的物质称作起始化学品 (Einsatzchemikalien), 或者反应物。

[0004] 1. 使用亚氯酸钠和强酸的方法

[0005] 在第一种方法中, 将强酸与亚氯酸钠一起使用。强酸通常是盐酸或者硫酸。当使用盐酸时, 反应化学计量如下:

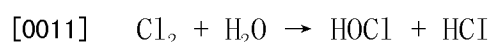


[0007] 另外, 二氧化氯可以根据以下的反应, 使用硫酸来形成:

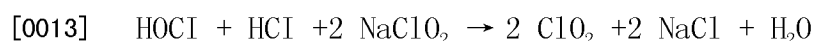


[0009] 2. 由亚氯酸钠和氯开始的方法

[0010] 该方法将氯气与亚氯酸钠一起使用。该反应分两阶段进行, 首先形成盐酸。



[0012] 中间产物次氯酸 (HOCl) 然后与亚氯酸钠反应, 形成二氧化氯 (ClO_2)。



[0014] 这两个等式的化学计量反应是



[0016] 3. 由亚氯酸钠和次氯酸钠开始的方法

[0017] 在该第三种方法中, 将次氯酸钠 (NaOCl) 与亚氯酸钠一起使用:



[0020] 该产生二氧化氯的合成反应通常是在反应器中进行的, 该反应器是通过连续的或者分批的方法来运行的。

[0021] 在生产二氧化氯中必须考虑两种爆炸极限:

[0022] 大于 6g 的 ClO_2/l 的溶液 [与空气接触] 和大于 26g 的 ClO_2/l 的溶液 [水溶液的自发分解]。在通过方法 1-3 进行二氧化氯合成的情况中, 当使用起始化学品时, 其将导

致反应空间达到大于大约 26g 的 $\text{ClO}_2/1$ 溶液的浓度,将稀释水加入到该反应空间中,以使得该浓度低于自发的自发分解的浓度。离开反应空间的二氧化氯溶液(其通常包含 20g 或者更低的 $\text{ClO}_2/1$)用另外的水流稀释到大约小于 3g 的 $\text{ClO}_2/1$ 溶液的浓度。

[0023] 为了使得该现有技术方法能够以在设备安全,二氧化氯产率和时空生产效率方面令人满意的结果来运行,进行了多种技术方法变型等等,

[0024] - 在具有待处理体系的管道上安装和使用计量点,用于添加在该管道外所生产的二氧化氯。

[0025] - 使用稀释的起始化学品:所产生的二氧化氯溶液的浓度分别降低到低于 26g/1 或者 6g/1。

[0026] - 通过使用真空来在反应器中产生减压:将气相中二氧化氯的浓度降低到 $<300\text{g}/\text{m}^3$ 。

[0027] - 产生反应器过压,例如通过在反应器出口使用保压阀来产生:防止由于超过了二氧化氯的溶解度极限而形成气相;提高产率。

[0028] - 使用具有长反应时间的分批方法:当使用稀释的起始化学品时,提高了产率。

[0029] - 在亚氯酸盐/酸方法中使用超化学计量的酸量和在亚氯酸盐/氯方法中使用超化学计量的氯量:提高了产率。

[0030] 虽然使用这些方法,但是在二氧化氯生产系统的错误运行情况中(例如归因于稀释水的损失或者压力控制的失效),仍然会发生二氧化氯的自发分解(爆炸),或者二氧化氯会因为在含有二氧化氯的溶液和环境之间的分隔表面处的泄漏或者破裂,而使得该生产体系周围环境处于危险中。使用稀释的起始化学品(其导致了二氧化氯溶液浓度小于 6g/1,并因此牺牲了二氧化氯体系的相对高的时空生产效率)在错误的运行情况中也不能排除这样的情形,即,由于超过了 0.1ppm 的 MAK 值[最大工作场所浓度]而使得生产体系周围环境处于危险中。为了使得这些危险最小,该生产体系本身,以及在二氧化氯生产体系坐落的场合中都采取了不同的措施,例如对该生产体系复杂的维修工作,包括定期更换反应器,生产体系坐落位置的空间隔离,强制通风和通过连续气体分析来对坐落位置的大气进行空气监控。

[0031] 在生产了含有二氧化氯的溶液之后,根据现有技术,将它们使用升压设备传输到管道中,待处理的体系位于该管道中。这例如是经由位于管道中的连接口来进行的。用于包含二氧化氯的溶液的计量管线(其延伸到具有待处理的体系的管道中)可以仅仅在该管道清理之后进行工作。在这种情况下清理表示对带有所述体系的管道进行减压和清空。添加二氧化氯的位置经常在旁路管线中,该管线中供料位置的上游和下游具有关闭元件。

[0032] 目标因此是设计来更安全和更有效的使用二氧化氯对位于管道中的水和含水体系(下文称作待处理的体系)进行处理。具体地,该目标是在高的时空生产效率的二氧化氯方法中,使得这种类型的处理的潜在危险最小,同时降低安全装置的费用支出。全部必需的加工步骤应当能够这样进行:即,不取决于包含待处理体系的管道的压力状态。

[0033] 应当寻求一种对环境和人更安全的方法,避免 ClO_2 排放到环境中,特别是排放到设备通常在其中运行的空间中。同时,应当能够利用使用浓缩的起始化学品而获得的优点,例如诸如减少了材料运输,更高的反应速率,更高的产率,较低的反应器体积,并且用于对管道中的待处理体系进行二氧化氯处理的必需的组件和维修工作应当能够这样进行,即,

不取决于带有体系的管道的压力状态。

[0034] 本发明涉及一种用二氧化氯处理管道中的水和含水体系的方法,特征在于:

[0035] 1. 其中产生 ClO_2 的反应空间完全被待处理的体系所包围,

[0036] 2. 包围着所述反应空间的该体系同时是待处理的体系,

[0037] 3. 该反应空间是活动装置 (mobile Vorrichtung) 的部件,并且该活动装置能够引入到所述的待处理体系位于其中的管道中,并重新移出,而不取决于带有该待处理体系的管道的压力状态,

[0038] 4. 在使用该活动装置之后,该反应空间位于带有待处理体系的管道中,

[0039] 5. 将在该反应空间中产生的 ClO_2 递送到该待处理的体系,该体系位于所述管道中。

[0040] 令人惊讶地,该目标能通过权利要求和说明书的措施来实现。

[0041] 根据本发明方法必要的是特征 1-5 的组合,该方法能够如下来更安全地工作:避免 ClO_2 逸出到工作空间或者环境中,和消除爆炸式分解这样不利的后果。反应空间是活动装置的部件,该活动装置能够引入管道中并重新移出,而不取决于该管道的压力状态。 ClO_2 产生于其中的反应空间是活动装置的部件,并且在引入到管道中之后完全被水或者含水体系包围,该水或者含水体系同时是待处理的体系。

[0042] 将二氧化氯的形成点改变到人员进入的空间和起始化学品存储位置之外的地方明显地提高了安全性。反应空间的泄漏乃至爆炸实质上通过大体积的待处理的体系而得以压制。反应空间能够引入到待处理的体系流过其中的加压管道中,并且可以重新从该管道除去,而不中断传输,并因此中断在管道中的待处理体系的使用。另外,该反应空间优选处于待处理体系的主管道中,而非连接到该主管线的旁路管线中,其能够通过位于旁路管线中的二氧化氯供料位置的上游和下游的关闭元件而空间隔离,该二氧化氯供料位置用于将二氧化氯供给到待处理的体系中。

[0043] 在下文中将更详细的描述该新方法的优点。

[0044] 二氧化氯可以加入到待处理的体系中,该体系位于管道的任何位置上和处于管道的任何压力状态。反应空间,特别是反应器(其位于管道中)的泄漏可以在流过其壁的待处理体系中简单和安全地进行处理。将二氧化氯,特别是在反应空间泄漏的情况中离开的二氧化氯稀释到非临界浓度,并且传输离开。这同样可以应用到离开反应空间,特别是离开反应器的任何起始化学品。因为可以由浓缩的起始化学品来合成二氧化氯,而无需水稀释,因此能够降低了必需的超化学计量产率而增加的过量的酸和/或氯,并且另外这里还明显地提高了反应速率,反应空间高的比生产效率这样的结果。通过减少反应物在反应空间所需的平均驻留时间,能够使得反应空间的体积最小,作为其结果,例如,将反应空间,特别是反应器安装到待处理体系流过其中的管道中成为可能。

[0045] 另外,从安全方面来说,这里提高了在反应空间合成过程中持久存在的二氧化氯的量与待处理体系的量之间的比例。

[0046] 将二氧化氯的生产点改变到人员进入的空间和起始化学品存储位置之外的地方明显的提高了安全性。反应空间泄漏乃至反应空间爆炸实际上是通过相对于反应空间中所存在的二氧化氯量来说大体积的待处理体系来压制的。优选将二氧化氯添加到待处理体系的位置不位于连接到待处理体系主管线的旁路管线中,而是直接处于主管线中,所述的旁

路管线可以通过位于该旁路管线中的供料位置上游和下游的关闭元件来空间隔开。通过这种手段,安全地防止了将二氧化氯错误地添加到具有有限体积的空间中,并且没有待处理体系的置换(通过关闭元件空间隔开)和所形成的危险。本发明方法的高度灵活性明显地扩展了二氧化氯处理的应用领域,并且除了降低了由于起始化学品而带来的潜在危险之外,二氧化氯同时还降低了用于处理管道中的待处理体系的工业花费。

[0047] 对于本发明方法来说,根据本发明必要的是组合形式的特征 1-5,除了杀生物处理方法的灵活性之外,其还通过避免 ClO_2 逸出到工作空间或者环境中而允许安全工作,并且消除了爆炸式分解的不利后果,甚至使用浓缩的起始化学品时也是如此。

[0048] ClO_2 产生于其中的反应空间被待处理的体系完全包围,并且包围反应空间的该待处理的体系同时是打算进行处理的体系。

[0049] 使用反应器作为反应空间是优选的。

[0050] 根据方法步骤 3 和 4,反应空间是活动装置的部件,其优选由活塞状管组成,反应空间位于其中,并且其中该活动装置具有反应空间出口和供料管线,用于反应物和任选的稀释水。将该活动装置(优选活塞状管,具有反应空间)引导和移动到引导通道(优选圆柱形外管)中,该外管是通过从具有待处理体系的管道的关闭元件来关闭的,该外管连接到具有待处理体系的管道上。在活动装置(优选活塞状管,其具有伸入到引导通道,优选伸入到圆柱形外管中的反应空间)引入后,可以打开关闭元件,并且该活动装置(优选该活塞状管,具有反应空间)能够引入到具有待处理体系的管道中。优选地,将用于供给反应物和任选的稀释水的供料管线从上面导入到活动装置和反应空间中。同样,例如下面的结构是可能的:在其中,供料管线是从反应空间(优选反应器)外面导入到该反应空间的入口,例如诸如从侧面或者从底部导入。

[0051] 在方法步骤 5 中,可以将所形成的 ClO_2 递送到待处理的体系中,而无需从直接来自 ClO_2 在其中形成的反应空间的转向或者其他另外的管线,这是因为该出口直接位于反应空间(优选反应器)的端部,并且因此同样被待处理的体系所包围。优选地,该反应空间位于待处理体系的主管线中,而非连接到该主管线的旁路管线中,其能够通过位于旁路管线位置的上游和下游关闭元件而空间隔开,该旁路管线用于将二氧化氯供给到待处理的体系。这种措施是所述方法优选的变化。

[0052] 在反应空间出口,优选在反应器出口的待处理体系的更新速率受到待处理体系的质量流量和管道几何比例的影响。如果反应空间出口位于例如反应空间的待处理体系的流出侧,则形成减压,产生了旋涡,该旋涡加速了二氧化氯在待处理的体系中所产生的分布。

[0053] 该反应空间(优选反应器)优选是不带有压力控制设备来运行的。经由反应空间(优选反应器)端部的自由出口,确保了反应空间中的压力仅仅能够升高到这样的值,该值是通过周围的待处理体系施加到反应空间上的。

[0054] 在反应空间(优选反应器)中所形成的二氧化氯的浓度可以与周围的待处理体系的压力和温度一起以这样的方式进行设定,即,不超过二氧化氯在该待处理体系中的溶解度极限。结果,能够防止由于二氧化氯气相的形成而产生的 2 相体系。

[0055] 用于管道中的该反应器的压力比会例如通过整合到该管道中的关闭元件来影响。此外,位于该管道中的接头会改变待处理体系的流动紊流,由此改变添加的二氧化氯在该待处理体系中的分布。

[0056] 如果在反应空间（优选反应器）出口处的待处理体系是以相应的速率来更新的，则离开该反应空间（优选反应器）的二氧化氯溶液的浓度会突然变化到 mg 范围。

[0057] 原则上，可以使用在反应空间中生产 ClO_2 的全部化学方法，特别是在开始时所述的方法 1-3，或者从氯酸盐起始。

[0058] 在本发明中优选给出的是盐酸-亚氯酸盐方法 (1)。在该方法中，起始化学品（反应物）碱金属亚氯酸盐，优选亚氯酸钠，可以以 3.5%-40% 的水溶液存在。该酸优选是浓度 3.5%-42% 的盐酸。

[0059] 在本发明特别优选的实施方案中，使用浓缩的起始化学品和盐酸亚氯酸盐方法 (1)。盐酸的浓度因此是大约 33-42%，亚氯酸钠溶液浓度是大约 25-40%。在进入反应空间（优选反应器）之前或者处于其中时，该起始化学品不稀释。

[0060] 如上所述，该起始化学品（反应物），特别是酸和亚氯酸盐，是分别作为水溶液，通过该溶液固有的压力或者使用泵来送入到反应空间中的，并且开始反应。

[0061] 在该优选的方法中，反应物是作为浓缩溶液使用的，并且无需使用稀释水，并因此将反应空间末端，优选反应器出口处或者出口管线处的二氧化氯浓度设定为大于 80g/l 溶液。可选择的，可以使用稀释水，来将反应空间末端，优选反应器出口处，或者出口管线处的二氧化氯浓度设定为大于 3g/l 溶液，优选大于 26g/l 溶液，和特别优选大于 80g/l 溶液。

[0062] 用于进行本发明方法的装置基本上包含合适的装置和设备。该装置典型地包括一个或多个用于起始化学品（反应物）的槽子，特别是酸存储槽和亚氯酸盐存储槽，其中将酸的水溶液存储在酸存储槽中，将亚氯酸根离子的碱金属盐溶液存储在亚氯酸盐存储槽中。提供了这样的设备，其不仅能够将合适的组分供给到存储槽中，还能够取走溶液。优选地，这些设备包括泵和供料管线，其足以确保起始化学品（反应物）的流量，特别是酸的水溶液和亚氯酸根离子的碱金属盐溶液的流量，以及稀释水量。本领域技术人员能够容易地确定相关的存储槽，供料管线和泵的合适尺寸，来达到所需的反应物溶液的供料流量（即，例如酸的水溶液，亚氯酸根离子的碱金属盐溶液）。

[0063] 优选地，该装置具有这样的实施方案，即，具有用于两种起始化学品（反应物）的至少两个泵，但是特别地，一个泵用于亚氯酸根离子的碱金属盐溶液，另一个用于酸的水溶液。

[0064] 该装置进一步包含这样的设备，该设备用于混合起始化学品（反应物）的溶液，特别是包含亚氯酸根离子的碱金属盐的溶液和酸的水溶液，目的是提供起始化学品（反应物）的含水反应溶液。可以使用任何的充分混合上述溶液的设备，包括常规的三通管或者其他连接元件（其将两个流或者三个流合并来形成一个流），节流管和 / 或搅拌容器。然后可以在混入到反应空间之后供给该含水反应溶液。优选地，将这两种反应物和任选使用的稀释水在反应空间中混合。混合操作可以例如通过设备例如挡板，注射器或者填充来引入，其保证了最佳的混合。

[0065] 作为反应空间，可以使用任何的反应器（其能够在起始化学品（反应物）之间，特别是酸的水溶液和亚氯酸根离子的碱金属盐之间引发反应），简单的槽子，质量流或者栓塞流反应器和管状反应器。管状反应器是特别优选的。通常，二氧化氯生产装置仅仅由一个管状反应器组成，但是该装置的生产输出量可以通过平行排列的多个反应器来提高，例如来形成管束。该反应器不仅可以是温控的，而且还可以由良好导热性材料组成，来将反应释

放的热传递到周围的待处理的体系。制作反应器的材料是由这样的材料组成,该材料对于各自的反应溶液表现出良好的稳定性。在生产浓度大于 28g/l 的二氧化氯溶液中,反应材料是例如钛,合金 31,玻璃或者化学材料,例如聚合物,例如诸如 PVDF 或者 PTFE。当钛用作反应器材料时,将反应溶液以这样的方式供给,即,当使用盐酸时,其不在不同同时存在反应残余物的情况下与钛表面接触,其在这种情况下是氧化剂(例如亚氯酸钠)。这种方法防止了钛腐蚀,因为在氧化性条件下,盐酸的引发腐蚀性能被消除。这种状态可以例如如下来实现:通过将盐酸经由塑料管线供给到反应器的中间(处于距离钛表面最大可能的距离上),并使得氧化性反应参与物位于接近盐酸供料点之处。通过任何期望的机构(其能够除去反应器的水溶液)来将 ClO_2 从反应器导走。优选地,该反应是连续进行的,并且将 ClO_2 连续的从反应器中除去。在它离开反应器后,将 ClO_2 直接计量到待处理的体系中。

[0066] 本发明优选使用管状反应器。通常该管状反应器的管是以这样的方式构造的,即,它具有足够的长度,来确保在该反应器中足够的驻留时间,目的是在考虑反应溶液的流量,它的反应物浓度和反应溶液的温度时,使得所述组分能够充分反应。一种特别优选的反应器(其可以用于产生合适的原位含水二氧化氯发生器)是包含一个或多个盘管的管状反应器。本领域技术人员能够改变该反应器的尺寸和形状,来作为待生产的含水二氧化氯的量,反应物的流量和浓度,含水反应溶液的 pH, ClO_2 的 pH 和反应器温度的函数。本领域技术人员同样能够适当的改变反应器的温度。

[0067] 反应空间中的反应时间可以变化。随着反应空间中反应物浓度的升高,最佳的驻留时间降低。如果生产二氧化氯浓度为 20g/l 的溶液,则中值反应器驻留时间是大约 60 分钟-4 分钟,优选大约 4-6 分钟,目的是实现大约 85% 的产率。如果根据特别优选的实施方案,将二氧化氯浓度升高到大于 80g/l,则中值反应器驻留时间是大约 0.1 分钟-1.5 分钟,优选 0.3-0.6 分钟,特别优选大约 0.4 分钟,来实现 95% 的产率。当反应物使用浓缩溶液,不使用稀释水,并且所必需的化学计量过剩的酸或者氯最小时,能够实现最小的中值驻留时间。如果在本发明的方法中,将反应器设计成某些生产速率例如 10 kg/h,则令人惊讶的,这能够将二氧化氯的生产量提高大于三倍。虽然在相对大的生产速率的情况中,这种高灵活性的生产速率伴随着转化率的降低(10kg/h=95%产率;30kg/h=80%产率),但是特别是对于这样的应用来说,产生了相当大的优点,其相当大的提高了常规所需的临时的和低频次的二氧化氯结果等级。

[0068] 离开反应空间出口的二氧化氯溶液是以这样的方式稀释的,即,在反应空间出口处,待处理体系的更新速率是大约 $0.1\text{m}^3/\text{h}$ - $20\text{m}^3/\text{h}$,基于每小时所生产的二氧化氯的克数,优选 $1\text{m}^3/\text{h}$ - $4\text{m}^3/\text{h}$,基于每小时所生产的二氧化氯的克数。

[0069] 本发明的方法可以例如使用图 1 和图 2a 和 2b 所示的装置来进行。

[0070] 图 1 表示了用于进行所述方法的大致结构,具有在管道中的反应空间,而没有活动装置,并且不限于某些起始化学品(反应物)或者实施方案。具有规定数目的装置因此通常相应的能够以它们的功能,用于全部的具有不同可能的起始化学品(反应物)的方法,并且易于为本领域技术人员所认可。

[0071] 在图 1 中,用二氧化氯来处理管道中的水和含水体系的装置的组成为两个槽子,用于起始化学品(反应物),特别是具有输送泵 4 的亚氯酸盐存储槽 1 和具有输送泵 5 的酸存储槽 2。水泵 6 经由水接头 3 来供给。全部三个输送泵经由单个管线连接到反应空间

(优选反应器)7 的底部侧。在该反应空间(优选反应器)中,这里布置着现有技术的设备,其确保了反应空间中所供给的组分的快速完全混合。通过改变反应物溶液的浓度含量或者稀释水的用量,而将所形成的二氧化氯溶液的浓度设定为大于 3g/l,优选大于 26g/l,特别优选大于 80g/l。但是,优选的变化是使得反应物在反应空间中反应,而不用水稀释(关闭稀释水输送泵 6)。

[0072] 在反应空间(优选反应器)7 的顶部相对端,这里布置着反应空间出口 8。

[0073] 图 2a(维修状态)和图 2b(运行状态)给出了本发明方法所用的一种优选的装置。在这种情况下,本发明必要的是反应空间(优选反应器)位于活动装置 14(优选活塞装置 14)中,并且其中该活动装置具有反应空间出口和用于反应物和任选的稀释水的供料管线,并且可以通过移动装置(Bewegungsvorrichtung)16(优选螺杆)滑动和移动到引导通道 13(优选圆柱形外管 13)中。在这种情况下,将关闭元件 12 关闭,因此待处理的体系不能渗入到引导通道 13 的内部。在活动装置 14 已经使用移动装置 16(图 2a,维修状态)引入到该引导通道 13 之后,关闭元件 12 可以打开,并且没有待处理的体系能够离开该引导通道 13。借助移动装置 16,现在活动装置 14 和因此位于其中的反应空间(优选反应器)能够引入到带有所述体系的管道 11 中(图 2b,运行状态)。引导通道 13 和活动装置 14 之间的表面是以这样的方式来设计的,即,它对于待处理的体系 9 是非渗透性的。所用的密封系统是引导通道 13,活动装置 14 中的任一部件,或者它们存在于两种部件二者中。原则上,合适的是全部的密封变体,其防止了待处理的体系 9 从管道 11 经由引导通道 13 逸出到开放空间中。经由供料管线 15,反应物被传输到反应空间(优选反应器)中。将供料管线 15 送入到反应空间(优选反应器)的通道是以这样的方式构造的,即,甚至在相对高的压力时,提供了对于这些通道的密封。

[0074] 优选地,供料管线 15 从顶部导入到活动装置 14 和反应空间中。同样,例如这样的结构是可能的,在其中反应物的供料管线是从反应空间(优选反应器)的外部导入的,来进入该反应空间中,例如诸如从侧部或者从底部导入。具有反应空间(优选反应器)的移动设备 14 也可以以这样的方式进行构造,即,它排列在另外的外管中。全部这样的程序是可能的,该程序防止了待处理的体系从管道 11 中逸出,同时能够将反应空间引入到该管道中。优选地,该反应空间(优选反应器)是密闭空间,在其中该反应空间出口位于反应物供料管线 15 的相对端。优选地,反应空间出口是通过在反应空间壁中钻孔来形成的,并且活动装置 14 是以这样的方式位于管道 11 中的,即,反应空间出口位于顶部。

[0075] 所形成的二氧化氯可以经由反应空间出口递送到待处理的体系 11。优选地,该二氧化氯处理的体系 10 离开该管道部分,在该部分中,二氧化氯溶液被加入到待处理的体系 9 中。通过改变反应空间出口(孔的尺寸,类型和数目),反应空间出口到待处理体系的流动方向的位置,以及通过将反应空间出口布置在相对于管道 11 的开口直径不同的位置上,能够在管道 11 中设定所产生的二氧化氯在待处理的体系 9 中的不同分布模式。

[0076] 在全部的情况中,优选的变化是最大程度地减少反应空间(优选反应器)的体积。通过使用浓缩的反应物,在这种优选的变化中,二氧化氯溶液在反应空间出口 8 处的浓度被设定到大于 80g/l。

[0077] 引导通道 13 优选安装到带有所述体系的管道 11 的 12 点钟或者 6 点钟的位置。不管引导通道 13 的安装位置如何,反应空间(优选反应器)应当优选以这样的方式排列,即,

它位于反应空间出口之下。优点是气态组分能够离开该反应空间。

[0078] 该优选的变化包含使得反应物在反应空间中反应,而不用水稀释(关闭稀释水输送泵 6)。在这种情况下,所形成的溶液在反应空间出口 8 处的二氧化氯浓度可以增加到大 于 9g/l,优选大于 26g/l,和特别优选大于 80g/l,基于每升。在这种优选的变化中,有利的是最大程度地减少反应器的体积。通常,不需要另外的设备来达到待处理的体系 9 在反应空间出口 8 处的更新速率,目的是在进入到待处理的体系 9 之后,将二氧化氯溶液的浓度从 优选大于 80g/L 快速改变到 mg 范围。同样,通常不难通过这样的方式来设定管道 11 中的 待处理的体系 9 的压力,即,不超过二氧化氯在反应空间(优选反应器)7 中(如图 3 所示) 的水溶液中的溶解极限。

[0079] 图 2a 和 2b 表示了用于进行本发明方法的大致结构,没有局限于规定的实施方案 或者起始化学品(反应物)。具有规定数目的装置因此以它们的功能而通常相应的用于全 部的具有不同可能的起始化学品(反应物)的方法中,并且易于为本领域技术人员所理解。

[0080] 图 1,图 2a 和图 2b 的附图标记:

[0081] 1 亚氯酸盐存储槽

[0082] 2 酸存储槽

[0083] 3 水接头

[0084] 4 亚氯酸盐输送泵

[0085] 5 酸输送泵

[0086] 6 稀释水输送泵

[0087] 7 反应空间(反应器)

[0088] 8 反应空间出口(反应器出口)

[0089] 9 待处理的体系

[0090] 10 处理过的体系

[0091] 11 管道

[0092] 12 关闭元件

[0093] 13 引导通道

[0094] 14 活动装置

[0095] 15 反应物供料管线

[0096] 16 移动装置

[0097] 图 3 表示了二氧化氯在水溶液中的溶解极限,其是压力和温度的函数,作为示例, 给出的二氧化氯浓度是 70g/l 和 80g/l。

[0098] 本发明的方法将通过下文的实施例来描述,而不限于此:

[0099] 实施例 1

[0100] 使用图 2a 和 2b 中所示的装置。在关闭元件 12 打开的情况下,活动装置 14(具有 包含在其中的反应器 7)位于所述体系流过其中的管道 11 中,并由此处于运行状态中。管 道 11 的直径是 600mm,管道 11 中的待处理的体系 9 是以 1000m³/h 的质量流量经由管道 11 供给到该处理装置中的表面水。管道 11 中的压力是 6.2 bar。经由供料管线 15 每小时将 5.9L 的 25% 浓度的亚氯酸钠溶液和 5.3L 的 32% 浓度的盐酸溶液供给到该反应器中。该 反应器的自由体积是 0.075L,反应混合物在反应空间中的驻留时间是 0.4 分钟。每小时将

11. 1L 的二氧化氯溶液（含量为 92g/L）经由反应空间出口 8 递送到待处理的体系 9（表面水），体系 9 在反应器 7 周围流动。这对应与所计算的 1mg/l 的二氧化氯浓度。在酸过量 300% 时，二氧化氯以产率 95% 产生。在待处理的体系 9（表面水）中的二氧化氯的含量在水处理设备入口处被降低到 0. 2mg/l 的浓度，该水处理设备入口距离二氧化氯计量位置大约是 1 km。

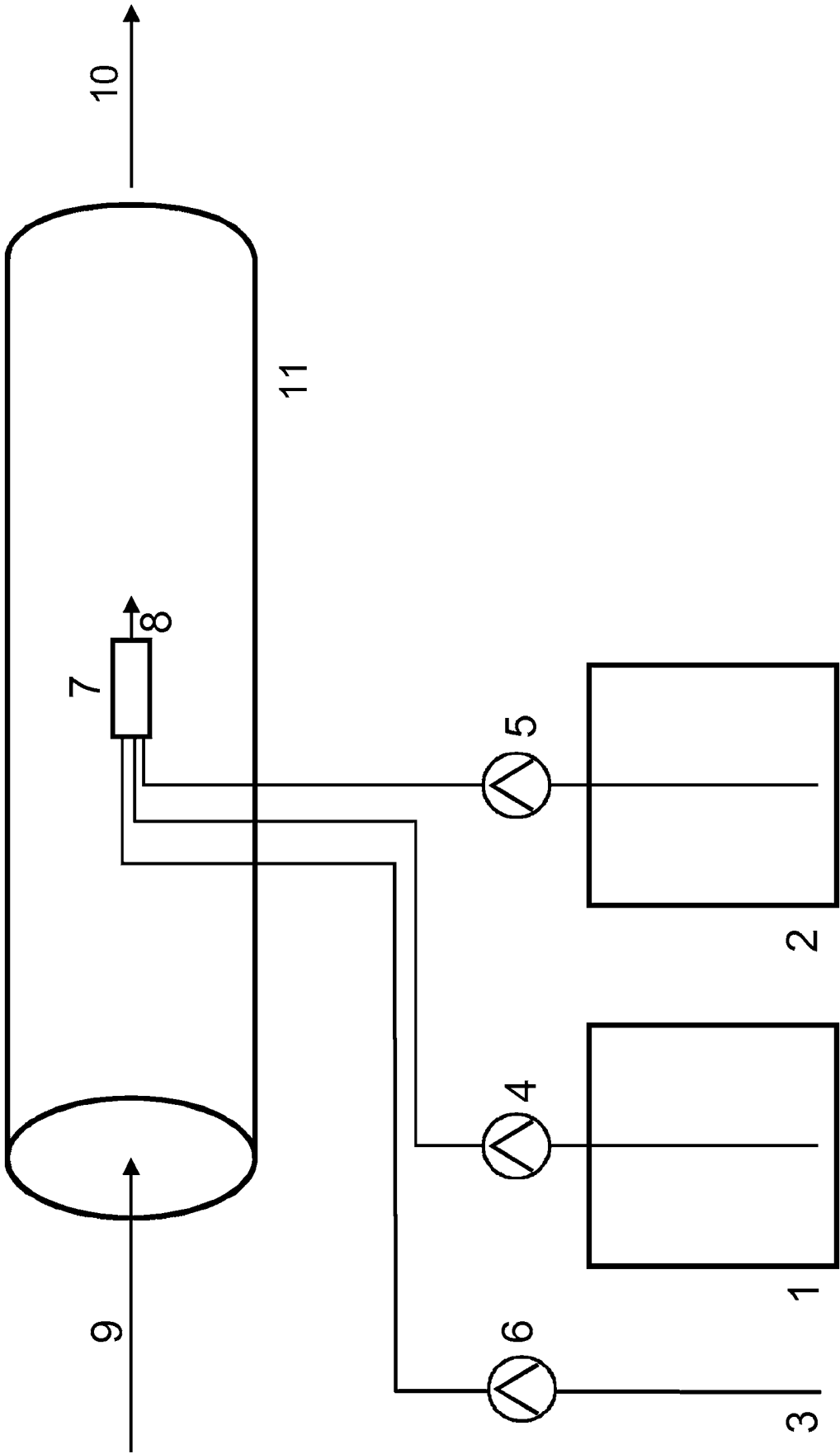


图 1

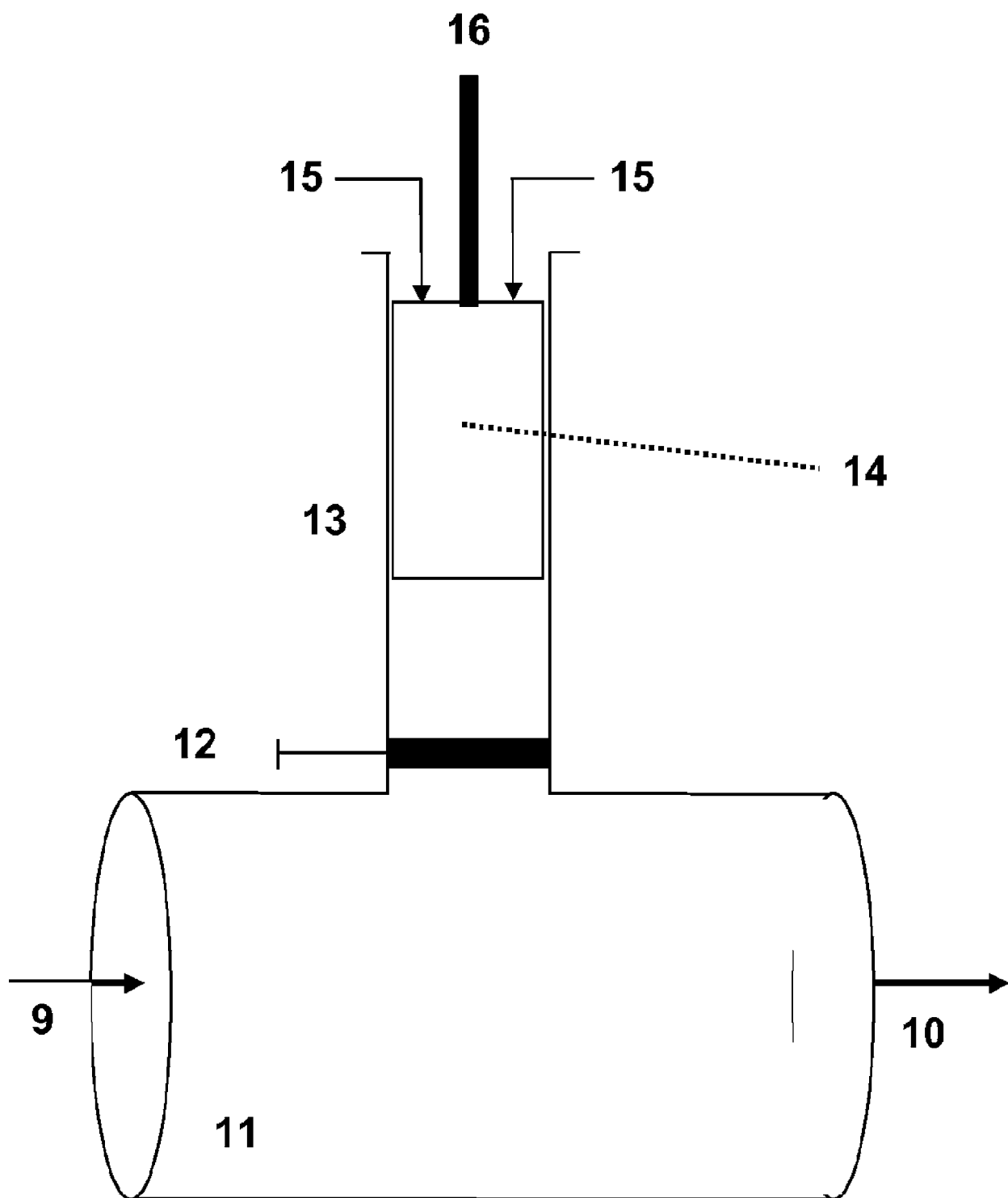


图 2a

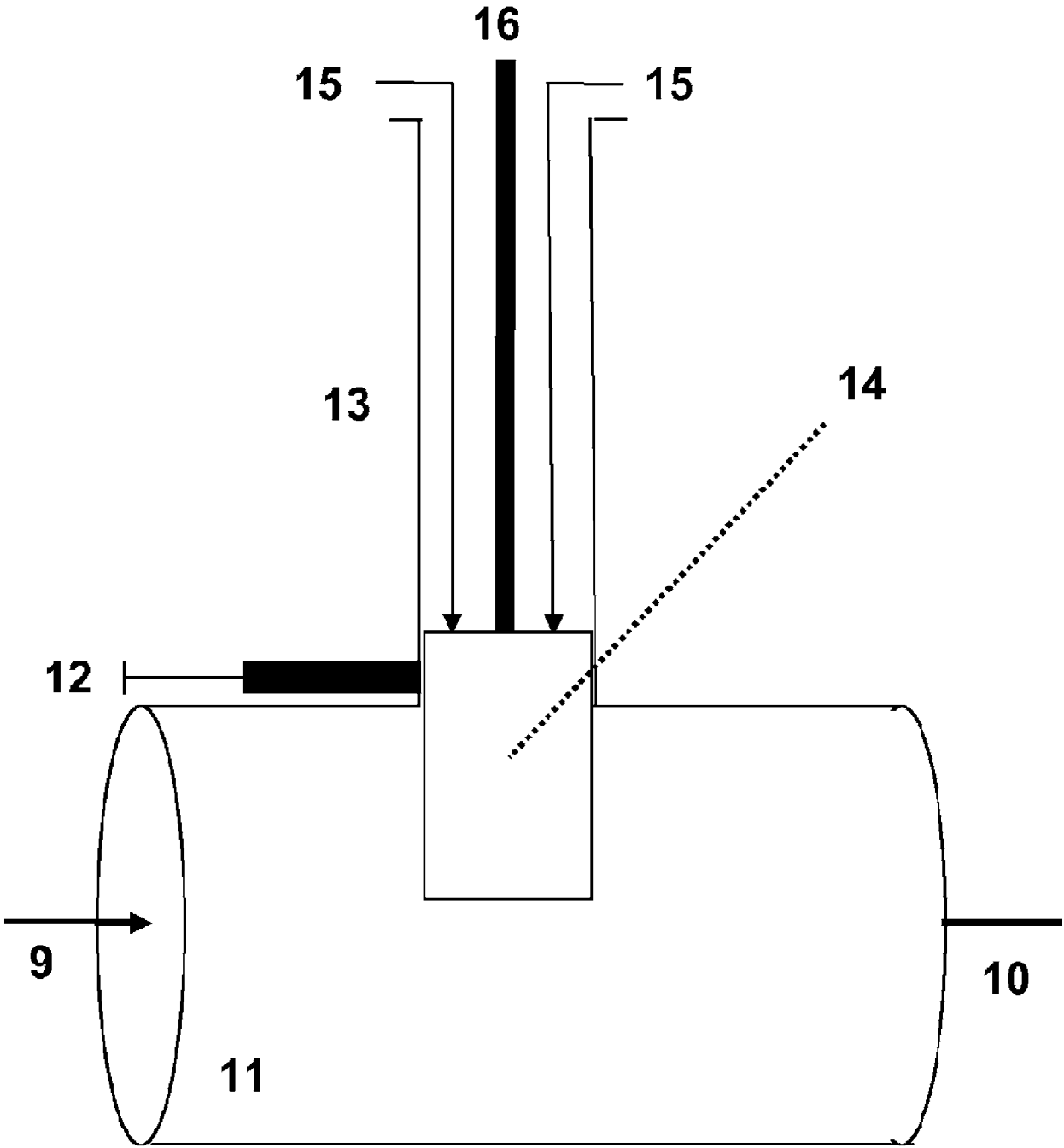


图 2b

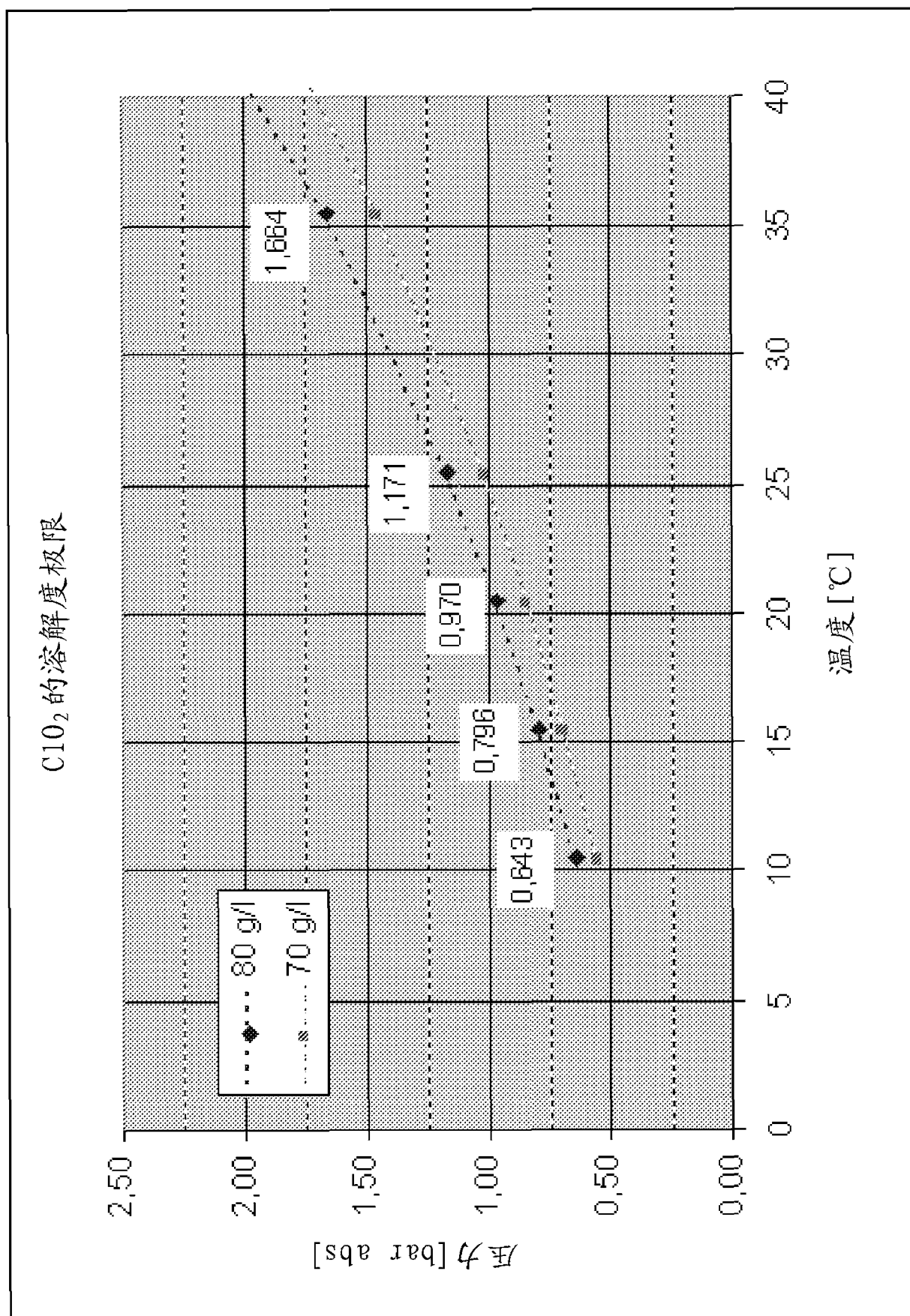


图 3