

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：97132170

※ 申請日期：97.8.22

※ IPC 分類：C01D 3/14 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

鹽水純化技術

BRINE PURIFICATION

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

陶氏全球科技股份有限公司 / DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.

代表人：(中文/英文)

特瑞根 約翰 B. / TREANGEN, JOHN B.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國密西根州密德蘭市·陶氏中心 2040 號

2040 Dow Center, Midland, Michigan 48674, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國 / U.S.A.

三、發明人：(共 15 人)

姓名：(中文/英文)

1. 霍克 布魯斯 D. / HOOK, BRUCE D.
2. 提托維喬喬 丹 / TIRTOWIDJOJO, DAN
3. 科斯特 法蘭克 / KOESTER, FRANK
4. 喬達瑞 桑尼爾 K. / CHAUDHARY, SUNIL K.
5. 梅塔 阿尼爾 / MEHTA, ANIL
6. 小裘弗 珍 / CHAUVEL, JR., JEAN
7. 克里斯坦森 克里斯多福 P. / CHRISTENSON, CHRISTOPHER P.
8. 法蘭克 堤摩西 C. / FRANK, TIMOTHY C.
9. 裴瑞拉 西利歐 L. / PEREIRA, CELIO LUME
10. 格魯克 史堤 / GLUCK, STEVE
11. 洛德 格倫 / LORD, GLENN
12. 維斯特 大衛 H. / WEST, DAVID H.
13. 朗史東 克利斯汀 / LUNDSTROEM, CHRISTINE
14. 霍恩 安妮特 / HORN, ANNETT
15. 藍由 伊斯文 / LENGYEL, ISTVAN

國籍：(中文/英文)

1. 2. 4. -8. 10. -12. 15. 美國 / U.S.A.

3. 13. 14. 德國 / GERMANY

9. 葡萄牙 / PORTUGAL

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為：。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國、 2007/08/23、 60/957,673

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

交互參照相關申請案

本申請案與下列同日提出申請的各申請案有關，該等

5 申請案之完整揭露內容併入本案中以供參考：

申請案號_____ (代理人檔案編號. 66324)，
同日申請，名稱為「藉由氯解減少鹽水中之總有機碳」。

申請案號_____ (代理人檔案編號. 66325)，
同日申請，名稱為「純化工業用鹽水的方法與裝置」。

10 申請案號_____ (代理人檔案編號. 66326)，
同日申請，名稱為「純化工業用鹽水之方法、適應微生物、
組成及裝置」。

申請案號_____ (代理人檔案編號. 66327)，
同日申請，名稱為「鹽水純化技術」。

15 發明領域

本發明與純化鹽水，特別是具有減少有機物含量、且
更佳者是具有減少氯酸鹽含量的鹽水有關。本發明也與獲
得減少有機物含量、且更佳者是獲得減少氯酸鹽含量之鹽
水的方法和裝置有關，且可與鹽水的無機化有關。本發明
20 也與使用鹽水的方法或裝置的改進有關，使得其中所包含
的鹽水具有減少之有機物含量，且亦可在使用之鹽水或由
其獲得之鹽水中含有減少的氯酸鹽含量。本發明可利用在
許多不同方法和技術中，諸如涉及水、廢水和鹽水純化技
術的方法中，且特別可使用在氯鹼過程中，以及涉及將甘

油轉化為環氧氯丙烷之方法中。因此，本發明也和以工業方法生成之鹽水的純化方法與裝置有關。純化鹽水可被使用於工業方法諸如一將鹽水電解轉化成氯氣和氫氧化鈉或次氯酸的氯鹼過程中。

5 【先前技術】

發明背景

在化學程序中，需要獲得一進料程序流以及再循環流的最大效用，或利用來自其他多個程序中之一程序，特別是附近程序的副產物。此種程序流的利用在環境上及經濟
10 上是符合期望的。

某些化學程序使用一具有高有機物含量，諸如總有機碳(TOC)以及高氯化鈉含量之一鹽水流的化學程序。舉例而言，某些化學程序產生達大約百萬分之20000 (ppm)的
15 TOC，氯化鈉含量以重量計達大約23%。如果TOC濃度能顯著被減少，則有可能將鹽水流再循環作為其他程序，諸如氯鹼過程或其他電解程序之一原料。由於某些除去程序可能造成氯化鈉在分離設備中的有害沈澱，氯化鈉之存在對於從各種不同的鹽水副產物流中將有機化合物除去造成困難。同時，氯化物離子之存在在化學處理期間可能造成不
20 理想的腐蝕或毒性氯化有機化合物形成而破壞有機化合物。

鹽水流也可包含多種有機化合物，其中有一些難以藉由傳統技術諸如萃取或碳床處理除去。

舉例而言，在利用甘油製造環氧氯丙烷中，一副產物

鹽水流可能具有達大約2500 ppm之TOC，典型地大約為1500 ppm和一達約以重量計23%的氯化鈉含量，典型地是以重量計大約20%。為使一甘油製造環氧氯丙烷之方法以及相關之廢物還原反應和經濟最佳化能成功地實行，鹽水的排放應被整合在位點環境策略中。在TOC被除去之後，氯化鈉(NaCl)的水平對於直接排放至環境而言過高。就有效的生物流出物處理而言，若非大量消耗淡水且流出物操作之需要容量對應增加，則NaCl的濃度仍亦過高。副產物鹽水流的主要TOC成分是甘油，以及提供鹽水之TOC的其他成分，包括甘油、1,2-二氯丙醇或1,3-二氯丙醇、1-氯-2,3-丙二醇、2-氯-1,3-丙二醇、環氧氯丙烷、甘油二甘油、甘油甘油三酯、其他的低聚甘油類、低聚甘油類、乙酸、甲酸、乳酸、乙醇酸和其他脂肪族酸的氯醇類。此鹽水由附近或現場氯鹼過程使用的TOC規格可能只有10 ppm或更低。然而，TOC的主要成分是難以藉由傳統技術諸如萃取或碳床處理除去的甘油。

頒予Quaderer, Jr.等人的美國專利第5,486,627號揭露一種製造連續、抑制環氧化物副產物形成、且消除或實質上減少流出物排放的方法。該方法包括：(a)形成一低氯化物次氯酸水溶液；(b)使低氯化物的次氯酸水溶液與至少一未飽和有機化合物接觸以形成一至少包含氯烯醇的水相有機產物；(c)至少使氯烯醇與一水相的鹼金屬氫氧化物接觸形成一至少含有環氧化物的鹽水溶液產物；以及(d)將環氧化物與含鹽溶液隔離；其中水由至少步驟(b)的產物回收且

再循環至步驟(a)以用於形成低氯化物的次氯酸(HOCl)水溶液。此一方法中，水不僅在步驟(b)之後於內部再循環，且(a)與(d)兩步驟中皆產生一濃縮鹽水溶液，可在其他程序諸如電化學產生氯和苛性鈉之程序中使用。該氯與苛性鈉繼而再循環使用於形成低氯化物的HOCl水溶液。依據美國專利第5,486,627號，在再循環至氯鹼電化電池反應槽之前最好由鹽水中除去任何雜質。這些雜質典型地被揭露為包含微量有機溶劑以及HOCl分解產物，諸如氯酸和氯酸離子。一種除去這些雜質的方法可包括酸化及氯基氧化反應或吸

5

10 附在碳或沸石上。

在鹽水通過一氯／鹼技術之前將雜質除去的方法揭露於頒予Trent等人之美國專利第5,532,389號，頒予Kwon等人之美國專利第4,126,526號，頒予Suciu等人之美國專利第4,240,885號。頒予Trent等人之美國專利第5,532,389號揭露藉由氯酸鹽與酸接觸使氯酸鹽轉化成氯將雜質從鹽水清除。此外亦揭露副產物有機化合物，諸如存在於一含有環氧烷之鹽水流中的丙二醇，可藉由任何氧化反應、萃取或

15 吸附過程有利地去除。

頒予Kwon等人之美國專利第4,126,526號揭露一種電解產生氯及藉由氯醇產生一烯氧化物之整合程序，其中氯醇與一氫氧化鈉水溶液以及來自一反應槽之陰極室的氯化鈉接觸而產生氧化物與鹽水。鹽水與氣態氯接觸以使有機雜質氧化成揮發性有機碎片，該有機碎片於再循環至反應槽前由鹽水被除去。

20

在 Suciú 等人的兩件美國專利第 4,240,885 號與第 4,415,460 號中，鹽水溶液中之有機雜質，例如鹼金屬、鹼土金屬氯化物溶液，特別是鹽水，被氯酸離子氧化以將有機物轉化成二氧化碳。但是該程序應用高溫的嚴峻反應條件，溫度高於 130°C，要求高壓設備，一低於 5、最好是低於 1 的低 pH 值，以及易形成氯化有機化合物的氯酸離子。

有機雜質污染之鹽水的習知純化方法包括生物處理；利用氯或次氯酸鹽的氧化反應；吸附於各種不同的具吸附能力材料諸如活性碳上；以過氧化氫在溶解或懸浮之催化劑存在下氧化；以臭氧與過氧化氫或懸浮之催化劑之組合氧化。電處理水溶液系統包含廢水已為習知者，諸如頒予 Carey 等人與 Martinez-Huitl 等人在美國專利第 5,399,247 號中所揭露。「Electrochemical Oxidation of Organic Pollutants for the Waster Treatment: Direct and Indirect Processes」, Chem. Soc. Rev., 2006, 35,1324-1340，全文併入本說明書以供參考。然而，此種電處理並未涉及處理污染之鹽水以減少其內之污染物，或使用純化之鹽水作為程序流，包括供給與再循環流。

鹽水是由含氯原子化合物與一無機鹼諸如氫氧化鈉反應以形成一含有氯化物鹽類之一工業程序所產生的鹽水溶液。實例包括藉由氯醇與氫氧化鈉反應產生環氧氯丙烷，藉由環氧氯丙烷與多酚化合物諸如雙酚 A 或雙酚 F 反應而產生環氧樹脂，且洗滌工業流出物以藉由氯化氫與氫氧化鈉反應自化學流除去氯化氫，如在製造異氰酸的程序中用來

除去氯化氫的氯化氫吸收器。藉由此種程序製造的鹽水溶液中通常含有一種或一種以上有機化合物(與程序有關)而鹽水自其所衍生。

5 包含氯化鈉為主要鹽的鹽水溶液可利用於藉一稱為氯鹼之電解過程產生氯氣和氫氧化鈉或次氯酸鹽中。藉一氯鹼過程產生的氯氣、次氯酸鹽和氫氧化鈉可使用在一些需要氯原子及／或一強鹼的工業方法中以整合數個工業化學程序且藉此減少原料需求與副產物處理費用。

10 與使用藉由氯鹼過程中之工業程序產生之鹽水溶液相關的一個問題是存在此種鹽水溶液中之雜質諸如有機化合物一般必需被減少至一非常低的濃度，因氯鹼過程對於雜質，包括有機化合物的耐量低，及／或由於欲獲得此一氯鹼過程製成的高純度產物，諸如高純度氫氧化鈉。通常使用在工業化氯鹼產生中的鹽水溶液中的有機化合物濃度應
15 低於50 ppm，而且最好應低於10 ppm，總有機碳(TOC)。

一種減少鹽水溶液中之有機化合物濃度的習知方法是實施氯解以將有機化合物氧化成更具揮發性的氧化碎片及／或可從鹽水溶液被除去二氧化碳。氯解通常藉由將氯氣或次氯酸鹽導入一高溫下的鹽水溶液。此一程序例入被
20 揭露在美國專利第4,240,885號。

單獨依賴氯解除去有機化合物的缺點是當在氯解前的初始有機化合物濃度相當高時通常需要大量氯氣或次氯酸鹽才能將有機化合物濃度減少至一可接受的水平。此時純化程序消耗由氯鹼過程所產生之一可觀部分的氯氣或次氯

酸鹽，因而減少由氯鹼過程所生成之氯氣或次氯酸鹽對其他工業程序的可利用性。

單獨依賴氯解的另一缺點是特定類型的化合物諸如酸類及酸酯類通常更難以氧化使其斷裂成充分揮發性的氧化
5 碎片而能從鹽水溶液被除去。藉由氯解減少此種含氧化合物之濃度至一可接受之水是困難且高價的。

單獨依賴氯解的又一缺點是需要處理由鹽水溶液除去的蒸汽流以避免氯氣、次氯酸鹽及任何氯化烴排放進入環境。

10 因此仍然有機會進一步改進含有有機化合物之鹽水溶液的純化以使得鹽水可被使用作氯鹼電解。

【發明內容】

發明概要

本發明提供可減少具高濃度氯化鈉之鹽水流、諸如一
15 來自從甘油產生環氧氯丙烷副產物流的高總有機碳(TOC)含量的方法，該方法在分離設備無有害之氯化鈉沈澱且可在一單一步驟程序中實施。本發明可避免在化學處理期間形成不受歡迎的腐蝕性或有毒氯化有機化合物而破壞有機化合物。一具有低於大約10 ppm的非常低水平TOC的再循環
20 鹽水流可在不需大量排放廢水或消耗淡水之下達成。

本發明提供鹽水純化的有效方法和裝置，尤其是含有高有機物濃度的鹽水程序流。

本發明提供最好是以一步驟減少鹽水有機物含量的方法與裝置，且出乎意料地能以一單一步驟方法達成鹽水中

總有機碳含量減少大約99%以上。

本發明也提供減少有機物含量之鹽水的進一步處理以減少已被處理減少有機物含量之鹽水中的氯酸鹽濃度。

本發明也提供一種減少鹽水中之有機物含量的方法，
5 包括使鹽水接受至少二純化處理，擇自於電化學處理、氯解或其他化學氧化反應處理方法、碳吸附、萃取，生物處理及結晶化處理；其中該純化鹽水的有機物含量充分低而使純化鹽水能再使用。

本發明也提供一種減少一化學程序中之鹽水之有機污
10 染的方法，包括使該化學程序之鹽水流接受至少兩種純化處理，擇自於電化學處理選擇、氯解或其他化學氧化反應處理、碳吸附、萃取、生物處理以及結晶化處理中；其中純化鹽水的有機物含量足夠低而能再循環至同一化學程序或一不同的化學程序。

本發明提供一種藉由電化學氧化反應純化有機化合物
15 污染之鹽水的方法，最好隨同接續之純化鹽水後處理以減少氯酸鹽及／或次氯酸鹽的濃度。因此，本發明的電化學氧化反應能可接隨進一步處理，諸如亞硫酸鹽之處理以減少氯酸鹽的濃度。有機與氯酸鹽含量最好被減少至一適當
20 水平以使得純化之鹽水可被供給到氯鹼反應槽(C/A反應槽)，諸如氯鹼膜反應槽。

本發明提供一種減少鹽水之有機物含量的方法，包括使一包含有機物含量之鹽水溶液在一足夠電流與一足夠電壓之下接受一充分時間的電化學程序，以減少鹽水的有機

物含量而獲得一減少的有機物含量鹽水。

本發明也提供一種減少一化學程序中之鹽水的有機污染的方法，包括使該化學程序中的一鹽水流接受電化學氧化反應以獲得一減少有機物含量的鹽水流。

- 5 鹽水可具有一海水至飽和的氯化鈉濃度，大約1重量百分比(wt%)至飽和，大約5 wt%至飽和，8 wt%至飽和，且可具有從大約15 wt%至大約22 wt%之範圍或大約15 wt%至大約22 wt%。

pH值可為中性至鹼性。

- 10 減少有機物含量鹽水的pH值可被降低，諸如降低至一大約1至大約3，或大約1.5的pH值。

電化學程序的pH值可為大約7至大約10。

減少有機物含量之鹽水的氯酸鹽及／或次氯酸鹽含量可降低。

- 15 氯酸鹽含量可藉添加一鹼金屬亞硫酸鹽而降低，且鹼金屬亞硫酸鹽可包括亞硫酸鈉或亞硫酸氫鈉或二氧化硫。

電化學程序可包括一鈦陽極。

鈦陽極可被硼摻雜的金剛石包覆。

- 20 含有一有機物含量的鹽水溶液包括一化學程序中之程序流。

減少有機物含量的鹽水可被再循環在化學程序中。

減少有機物含量之鹽水可包含一不同化學程序的進料。

本方法可包括甘油轉化為環氧氯丙烷，且減少有機物

含量的鹽水可再循環於甘油轉化成環氧氯丙烷的程序中。

回收鹽水可被處理以減少氯酸鹽含量。

該化學程序可為一氯鹼過程，諸如氯／鹼膜程序。

減少含量的鹽水可為再循環於一化學程序中、進給一
5 不同化學程序，及被儲存的至少一者。

減少含量的鹽水能被處理除去氯酸鹽和次氯酸鹽中的
至少一者。

本發明也提供一純化鹽水的方法：

(1) 提供一種鹽水溶液，其包含一或一種以上的無機
10 鹽、一或一種以上的有機化合物、以及選擇性地一或一種
以上未包含於該一或一種以上無機鹽及該一或一種以上有
機化合物中之微生物養分微生物養分以，以及

(2) 實施至少一單元操作以將有機化合物由被提供於
步驟(1)的鹽水溶液中除去而獲得一第一純化鹽水溶液，其
15 中鹽水溶液含有至少大約10%之一或一種以上無機鹽類，
至少大約80%重量之一或一種以上無機鹽類是氯化鈉，且
該至少一單元操作包括：

(a) 在氧存在下使鹽水溶液與能氧化有機化合物的微
生物接觸，

20 (b) 選擇性地在充氣鹽水溶液中地加入與該充氣鹽水
溶液未滿足之生物養分需求成比例的生物養分以及

(c) 將微生物與鹽水溶液分離以獲得第一純化鹽水溶
液。

被提供於步驟(1)之鹽水溶液可含有至少大約以重量計

15%的無機鹽。

被提供於步驟(1)中的鹽水溶液可含有至少大約以重量計18%的無機鹽。

被提供於步驟(1)的鹽水溶液可具有一大於約500 ppm
5 的總有機碳濃度。

接觸步驟(a)可在大約15°C至大約60°C範圍的溫度被實施。

與鹽水溶液接觸的微生物可藉過濾、篩濾、離心分離、旋流分離及／或重力沈降與鹽水溶液分離。

10 與鹽水溶液接觸的微生物可藉由使鹽水溶液通過一可滲透鹽水溶液之液體成分而不可滲透微生物且的膜使其與鹽水溶液分離。

與鹽水溶液接觸的一相當數量微生物可被固定在一固相載體上，步驟(1)被提供的鹽水溶液能與固定化的微生物
15 接觸，且被接觸的鹽水溶液能與固定化的微生物分離。

固相載體可為一密度大於約1.5 g/cm³之微粒載體。

有機化合物可為具有多數雜原子的碳氫化合物。

有機化合物可為具有一或一個以上官能基，包含羥基、酯、酸、環氧丙基以及胺基，其組合以及其鹽的碳氫
20 化合物。

一或一種以上的有機化合物可包含(a)一或一種以上多羥基脂族碳氫化合物、其酯及／或其單環氧化物、及／或二聚物、三聚物及／或其寡聚物，及／或鹵化及／或其氮化衍生物，(b)一或一種以上具有1至10個碳原子的有機酸、

其酯、其單環氧化物及／或其鹽，(c)一或一種以上的酮醇類，(d)一或一種以上的烯基雙酚化合物及／或環氧化物、二醇及／或其氯醇，及／或(e)苯胺、二苯氨基甲烷、及／或酚。

- 5 該一或一以上之多羥基化脂族碳氫化合物可包含甘油。

一或一種以上有機酸可包含甲酸、乙酸、丙酸、乳酸及／或乙醇酸、且一或一種以上之酮醇類可包含1-羥基-2-丙醇。

- 10 該一或一種以上的烯基雙酚化合物可包含雙酚A及／或雙酚F。

步驟(1)中被提供的鹽水溶液可藉氯醇與氫氧化鈉反應使氯醇環氧化而產生。

- 15 氯醇可藉由使一包括甘油及／或其酯及／或單氯醇及／或其酯之液相反應混合物與至少一種包括至少一氯化劑之氯化進料流、選擇性地在水、一或一種以上催化劑、及／或一或一種以上重副產物存在下於一反應容器內，在氫氯化條件下接觸而產生。

- 20 被提供於步驟(1)中之鹽水溶液可藉由環氧化至少一烯基二酚化合物被產生。

被提供於步驟(1)中之鹽水溶液的一或一種以上有機化合物可包括苯胺及／或二苯氨基甲烷，且可藉由用來催化苯胺與甲醛反應以製造二苯氨基甲烷之氯化氫中和氫氧化鈉而被產生。

在提供步驟(1)中之鹽水溶液前，由氯化氫中和氫氧化鈉產生之鹽水溶液可接受共沸蒸餾以除去鹽水中所存在之至少50%的苯胺及／或二苯氨基甲烷。

- 被提供於步驟(1)中的鹽水溶液不能接受除去苯胺及／
- 5 或二苯氨基甲烷的汽提操作。

步驟(1)中被提供之鹽水溶液總有機化合物濃度(TOC)至少可為大約200 ppm。

步驟(1)中被提供之鹽水溶液的無機鹽以重量計大約低於5%可為鈉碳酸鈉及／或硫酸鈉。

- 10 第一純化鹽水溶液之TOC濃度與提供於步驟(1)中之鹽水溶液的TOC濃度重量比可低於大約1:20。

- 在(c)中被分離的第一純化鹽水溶液可包括剩餘有機化合物且第一純化鹽水溶液之剩餘有機化合物濃度可在一或一個以上隨後的單元操作中被進一步減少以獲得一第二鹽
- 15 水溶液。

一或一個以上的後續單元操作可包含氯解。

一或一個以上的後續單元操作可包含使第一純化鹽水溶液與活性碳接觸。

- 一或一個以上的後續單元操作可包含Fenton氧化反應。
- 20 應。

一或一個以上的後續單元操作可包含電化學氧化。

純化鹽水溶液的總有機碳濃度可低於大約10 ppm。

純化之鹽水溶液可被電解形成氯氣與氫氧化鈉。

鹽水溶液中的微生物停留時間可為在由大約10小時至

大約100小時的範圍中。

一或一種以上有機化合物對微生物的重量百分比可在大約0.1至大約1.5的範圍內。

在步驟(c)中產生的第一純化鹽水可具有一少於大約80
5 ppm的TOC濃度。

微生物可包括細菌。

細菌可屬於弧菌屬及／或鹽單胞菌屬。

細菌可包括溶藻弧菌物種、鹽單胞菌藻物種、及／或
campaniensis 鹽單胞菌藻物種。

10 本發明也提供適於在氧存在下生長之微生物以及一包括一或一種以上有機化合物，該一或一種以上有機化合物以外之微生物生長所需要的一或一種以上養分，以及按重量計至少17%氯化鈉。

本發明也提供一水性組成物，包括一或一種以上有機
15 化合物、一數量在氧存在下浸入該水性組成物的活菌、一或一種以上該一或一種以上有機化合物以外而為微生物生長所需之養分，以及按重量計至少17%氯化鈉。

本發明也提供一包括至少大約以重量計15%之一或一種以上無機鹽類、一或一種以上有機化合物、一數量在氧
20 存在下浸入水性組成物中之活菌，以及一或一種以上有機化合物以外而為微生物生長所需之有機化合物，其中該一或一種以上的無機鹽類包括至少大約以重量計80%的氫氧化鈉。

本發明也提供一種包括具有一平均粒度在約1至約200

μm 範圍內且粒子密度大於約 1.5 g/cm^3 的、被包含微生物和細胞外聚合物物質的生物膜覆蓋的粒子的組成物。

本發明也提供一種獲得可在一包含氯化鈉之鹽水組成物中氧化碳氮化合物之耐鹽性活菌的方法，包括：

5 (1) 提供一種包括活菌、一或一種以上碳氮化合物、氧，一滲透性上可接受濃度之二或二種以上包括氯化鈉的無機鹽，以及選擇性地一或一種以上活菌呼吸、生長及／或增殖所需要之養分，以及

(2) 以一容許至少一些微生物存活且適應氯化鈉濃度
10 變化的速率增加水性組成物的氯化鈉濃度，其中步驟(2)包括增加水性組成物中氯化鈉對其他無機鹽類的重量比。

氯化鈉濃度可依據步驟(2)增加大約至少以重量計10%，且水性組成物之氯化鈉濃度在依據(2)增加氯化鈉濃度後是至少大約以重量計17%。

15 本發明也提供一種包括至少一生物反應器容器的鹽水純化生物反應器，該容器容納耐鹽性活菌，其中該耐鹽性活菌是適於在氧存在下生長的微生物，以及一包括一或一種以上有機化合物、一或一種以上有機化合物以外的一或一種以上微生物生長所需養分，以及至少大約以重量計
20 17%的氯化鈉及／或藉由上述獲得耐鹽性活菌之方法所能得到的微生物。

本發明也提供一種包括一生物反應器容器的鹽水純化生物反應器，該容器容納一包含一或一種以上無機鹽、一或一種以上有機化合物、選擇性之一或一種以上微生物養

分，以及粒度大約在大約1至大約200 μm 範圍內且粒子密度大於約 1.5 g/cm^3 並被包括微生物和細胞外聚合物物質的生物膜覆蓋的粒子的鹽水溶液。

本發明也提供一種純化鹽水的方法，包括：

- 5 (1) 提供一包括一或一種以上無機鹽和一或一種以上有機化合物的鹽水溶液；以及且(2)實施至少一種單元操作以自鹽水溶液除去有機化合物俾獲得一純化鹽水溶液；其中至少大約以重量計80%被提供在步驟(1)中被提供的鹽水溶液是氯化鈉且該至少一單元操作包括一第一再溶操作，
- 10 包含：包含的氯化鈉和這至少一單元操作：

(a) 使鹽水溶液中的氯化鈉結晶化形成氯化鈉結晶和一第一母液；

(b) 由第一母液分離氯化鈉結晶化；

- (c) 將被分離的氯化鈉結晶再溶於一有機化合物濃度
- 15 實質上低於步驟(1)中所被提供之有機化合物濃度的水溶液中以獲得一第一純化鹽水溶液；以及

(d) 從第一母液使一第一母液淨化流結晶化以產生一再循環鹽流，該再循環鹽流被反饋至步驟(a)其中該來自步驟(c)的母液淨化流具有一減少之含有有機物淨化體積。

- 20 步驟(1)被提供的鹽水溶液可至少包含大約以重量計10%之無機鹽。

該至少一單元操作更進一步可包含一第二再溶操作，包含：

(a) 使第一純化鹽水溶液的氯化鈉結晶化形成氯化鈉

結晶及一第二母液；

(b) 將氯化鈉結晶和第二母液分離；

(c) 將被分離的氯化鈉結晶再溶於一有機化合物濃度實質上低於第一純化鹽水溶液中之有機化合物濃度的水溶液中，以獲得一總有機碳(TOC)濃度低於第一純化鹽水溶液中之TOC濃度的第二純化鹽水溶液；以及

(d) 使一來自第一母液之第一母液淨化流和一來自第二母液之第二母液淨化流的組合結晶化以產生一反饋至步驟(a)的再循環鹽流，其中該來自此一步驟(c)之母液淨化流有一減少的含有機物淨化體積。

第一再溶操作於步驟(b)與步驟(c)之間可更進一步包含一洗滌操作，其中該於再溶操作之步驟(b)所獲得之結晶氯化鈉以一含有大約以重量計15%的氯化鈉且TOC濃度實質上低於被提供在步驟(1)中之鹽水溶液中的TOC濃度。

第一洗滌水溶液可包含第二純化鹽水溶液。

第二再溶操作可更進一步第二再溶操作之步驟(b)與步驟(c)之間包括一洗滌操作，其中再溶操作之步驟(b)所獲得之結晶氯化鈉以一第二洗滌水溶液洗滌，該第二洗滌水溶液含有以重量計15%之氯化鈉以及實質上較步驟(1)所被提供之鹽水溶液的TOC濃度為低的TOC濃度。

本方法可包含處理第一再溶操作之步驟(b)及／或在一濃縮操作中之任何第二再溶操作中被分離的母液：

(a) 在第一母液及／或第二母液中結晶氯化鈉以形成氯化鈉結晶及一第三母液，

(b) 將氯化鈉結晶與第三母液分離，以及

(c) 將被分離之氯化鈉再溶於一有機化合物濃度實質上低於被提供於步驟(1)中之鹽水之有機化合物濃度的水溶液中以獲得一第三純化鹽水溶液。

5 濃縮操作可更進一步在濃縮操作之步驟(b)與步驟(c)之間包括一洗滌操作，其中由濃縮操作之步驟(b)所獲得之結晶氯化鈉以一第三洗滌水溶液洗滌，該第三洗滌水溶液含有以重量計15%之氯化鈉以及實質上較步驟(1)所被提供之鹽水溶液的TOC濃度為低的總有機碳(TOC)濃度。

10 本方法可包括第二再溶步驟且第三洗滌水溶液可包含第二純化鹽水溶液。

第三純化鹽水溶液能藉由合併第三鹽水溶液和一獲得之鹽水溶液以形成被提供在步驟(1)中的鹽水溶液。

結晶化步驟(a)能藉由強制再循環蒸發結晶被實施。

15 在強制再循環蒸發結晶期間被蒸發的水可利用作為至少一再溶步驟(c)之一部分水溶液。

在強制再循環蒸發結晶期間被蒸發的水能經由機械蒸汽再壓縮(MVR)被回收。

20 有機化合物量與第一再溶步驟所獲得之第一純化鹽水溶液中存在之氯化鈉量的重量比可低於有機化合物量與步驟(1)中被提供之鹽水溶液中存在之氯化鈉量的重量比的十分之一。

有機化合物之含量與第二再溶步驟中所獲得之第二純化鹽水溶液中存在之氯化鈉含量重量比低於有機化合物之

含量與被提供於步驟(1)之鹽水溶液中存在之氯化鈉含量重量比的約百分之一。

在步驟(1)中被提供的鹽水溶液可包含苯胺，二苯氨基甲烷及／或酚且為氫氧化鈉中和用來催化苯胺與甲醛反應
5 以製造二苯氨基甲烷(MDA)的氯化氫而被產生。

由氫氧化鈉中和氯化氫所產生的鹽水溶液可接受共沸蒸餾以在提供鹽水溶液於步驟(1)之前除去鹽水溶液中以重量計至少大約50%的苯胺及／或二苯氨基甲烷。

被提供於步驟(1)中之鹽水溶液在第一再溶操作之前不能接受一氣提操作除去苯胺及／或二苯氨基甲烷。
10

在步驟(1)中被提供之鹽水溶液的總有機碳濃度(TOC)可為至少大約200 ppm。

提供於步驟(1)之鹽水溶液中低於以重量計5%的無機鹽可為具有碳酸鹽及／或硫酸鹽陽離子的鹽。

步驟(2)所獲得之純化鹽水溶液可具有低於大約10 ppm的總有機碳濃度。
15

純化鹽水可被導入一反應槽的陽極側作為經由氯鹼過程製造(a)氫氧化鈉及(b)氯氣或次氯酸鹽的至少一部分鹽水起始材料。

20 此方法可為一連續方法。

本發明也提供一可純化鹽水的一裝置：

(1a) 一第一強制再循環蒸發結晶器；

(1b) 一第二強迫再循環蒸發結晶器；

(2a) 一可將固體與液體分離的第一分離裝置；

(2b) 一可將固體與液體分離的第二分離裝置；

(3a) 一第一稀釋容器；以及

(3b) 一第二稀釋容器，

其中第一強制再循環蒸發結晶器被連接至第一分離裝置以將一包含一水溶液和結晶的漿料流從第一強制再循環蒸發結晶器引導至第一分離裝置；

第一分離裝置被連接至第一稀釋容器以從第一分離裝置將結晶引導至第一稀釋容器；

第一稀釋容器被連接至一水液源以再溶從第一分離裝置接收的結晶；

第一稀釋容器被連接至第二強制再循環蒸發結晶器以將一包含再溶結晶之鹽水從第一稀釋容器引導至第二強制再循環蒸發結晶器；

第二強制再循環蒸發結晶器被連接至第二分離容器以將一包含一水液與結晶的漿料流從第二強制再循環蒸發結晶器引導至第二分離裝置；

第二分離裝置被連接至第二稀釋容器以將結晶從第二稀釋容器再溶由第二分離裝置接收的結晶；

第二稀釋容器被連接至一水液源以再溶由該第二分離裝置接收之結晶；以及

第二稀釋容器被連接至第一分離裝置以將一包含再溶結晶之鹽水從第二稀釋容器引導至第一分離裝置以洗滌被第一分離裝置分離的結晶。

該裝置可進一步包含：

(1c) 一第三強制再循環蒸發結晶器；

(2c) 一第三分離裝置；以及

(3c) 一第三稀釋容器，

其中第一分離裝置及／或第二分離裝置是被連接至第
5 三強制再循環蒸發結晶器以將分離之水液從第一分離裝置
及／或第二分離裝置引導至第三強制再循環蒸發結晶器；

第三強制再循環蒸發結晶器被連接至第三分離裝置以
將一包含一水液與結晶之漿料流從第三強制再循環蒸發結
晶器引導至第三分離裝置將結晶與水液分離；且

10 第三分離裝置被連接至第一強制再循環蒸發結晶器的
第三稀釋容器以將結晶從第三分離裝置引導至第三稀釋容
器；

第三稀釋容器被連接至一水液源以再溶由第三分離裝
置接收之結晶；以及

15 第三稀釋容器被連接至第一強制再循環蒸發結晶器以
將一包括再溶結晶之鹽水從第三稀釋容器引導至第一強制
再循環蒸發結晶器。

第一分離裝置可被連接至第一強制再循環蒸發結晶器
以將至少一些被分離的水溶液由第一分離裝置引導至第一
20 蒸發結晶器。

第二分離裝置可被連接至第二強制再循環蒸發結晶器
以將至少一些被分離之水溶液從第二分離裝置引導至第二
強制再循環蒸發結晶器。

第三分離裝置被連接至第三強制再循環蒸發結晶器以

將至少一些被分離的水溶液從第三分離裝置引導至第三強制再循環蒸發結晶器。

本裝置可更進一步包括一第一機械蒸汽再壓縮裝置及一第一熱交換器與第一強制再循環蒸發結晶器熱交換結合，其中第一機械蒸汽再壓縮裝置被連接至第一強制再循環蒸發結晶器以將水蒸汽從第一強制再循環蒸發結晶器引導至第一機械蒸汽再壓縮裝置，第一機械蒸汽再壓縮裝置被連接至第一熱交換器以將壓縮的水蒸汽從第一機械蒸汽再壓縮裝置引導至第一熱交換器以使水蒸汽凝結形成一水液，且第一熱交換器被連接至第一稀釋容器以將凝結水液從第一熱交換器引導至第一稀釋容器。

本裝置可進一步包含一第二機械蒸汽再壓縮裝置及一第二熱交換器與第二強制再循環蒸發結晶器熱交換結合，其中第二機械蒸汽再壓縮裝置被連接至第二強制再循環蒸發結晶器以將水蒸汽從第二強制再循環蒸發結晶器引導至第二機械蒸汽再壓縮裝置，第二機械蒸汽再壓縮裝置被連接至第二熱交換器以將壓縮水蒸汽從第二機械蒸汽再壓縮裝置引導至第二熱交換器以使水蒸汽凝結形成一水液，且第二熱交換器被連接至第二稀釋容器以將凝結水液從第二熱交換器引導至第二稀釋容器。

本裝置可進一步包含一第三機械蒸汽再壓縮裝置及一第三熱交換器與第三強制再循環蒸發結晶器熱交換結合，其中第三機械蒸汽再壓縮裝置被連接至第三強制再循環蒸發結晶器以將水蒸汽從第二強制再循環蒸發結晶器引導至

第二機械蒸汽再壓縮裝置，第二機械蒸汽再壓縮裝置被連接至第二熱交換器以將壓縮水蒸汽從第二機械蒸汽再壓縮裝置引導至第二熱交換器以使水蒸汽凝結形成一水液，且第二熱交換器被連接至第三稀釋容器以將凝結水液從第三熱交換器引導至第三稀釋容器。

液體或漿料之至少一連結可包括一在指定引導方向對液體或漿料施壓的至少一泵。

每一分離裝置可為一離心機及／或一流體旋風器。

本發明也針對一種產生純化鹽水的化學程序裝置，包括一適合一含有氯原子化合物與氫氧化鈉反應製成一鹽水溶液的裝置及一鹽水純化裝置，其中該化學反應裝置被連接至鹽水純化裝置以將一鹽水溶液從化學反應裝置引導至鹽水純化裝置，且化學反應裝置被連接至一氫氧化鈉水溶液源以將氫氧化鈉水溶液引道至化學反應裝置。

化學反應裝置可適於將氯醇轉化成環氧氯丙烷。

化學程序裝置可進一步包含一適於製造氯醇之氫氯化裝置因為且該氫氯化裝置被連接至化學反應器裝置以將一包含氯醇之程序流從製造氯醇之裝置引導至化學反應器裝置。

化學反應器裝置可為一適合製造環氧樹脂的適當裝置。

化學反應器裝置可為一適合製造亞甲基二苯胺的裝置。

本發明也提供一種產生純化鹽水的化學程序裝置，包

括一適合一含有氯原子化合物與氫氧化鈉反應製成一鹽水溶液的裝置以及一依據本發明的鹽水純化裝置，其中該化學反應裝置被連接至鹽水純化裝置以將一鹽水溶液從化學反應裝置引導至鹽水純化裝置，且化學反應裝置被連接至一氫氧化鈉水溶液源以將氫氧化鈉水溶液引道至化學反應裝置。

一具有高TOC含量自大約200 ppm至大約20000 ppm，最好從大約500 ppm至大約10000 ppm的鹽水副產物在相對溫和的溫度與反應條件下以複數階段減少TOC含量，俾達成一總有機碳含量低於約10 ppm的再循環鹽水流同時避免氯酸鹽和氯化有機化合物形成。低水平TOC甚至可與含有可觀量之難以除去有機化合物諸如甘油的鹽水再循環流一同被獲得。鹽水副產物流的氯化鈉含量以鹽水副產物流的重量為基礎可能從重量之大約15%至重量之大約23%。本發明的方法可被用來實質上減少利用甘油生產環氧氯丙烷時所造成之一鹽水副產物流的TOC含量，以總有機碳之重量為基礎，鹽水副產物流可具有至少大約50%重量的甘油含量，通常是至少大約70%重量。

在本發明的實施例中，於一第一階段處理中，具有高總有機碳含量之鹽水副產物流可在一低於大約125°C、但通常高於大約60°C的溫度，例如由大約85°C到大約110°C、最好由大約90°C至大約100°C之下接受氯解，以獲得一TOC含量低於大約100 ppm的氯解產物流。氯解產物流可在一第二階段處理中以一活性碳處理以獲得一具有低於大約10 ppm

含量之再循環鹽水流。

鹽水副產物流總有機碳(TOC)之氯解可藉由以次氯酸鈉處理或直接漂白達成，或以氯氣、 Cl_2 及就地形成供氯解用之次氯酸鈉的氫氧化鈉處理鹽水副產物流。

- 5 有關氯解，次氯酸鈉與鹽水副產物流中之總有機碳的莫耳比可為次氯酸鈉與鹽水副產物流之有機碳含量的化學計量比的約0.5至5倍。在較佳實施例中，氯解能以一次氯酸鈉與鹽水副產物流中之總有機碳含量的莫耳比超過次氯酸鈉與鹽水副產物流之有機碳含量之化學計量比被實施。
- 10 一較佳之化學計量比過剩可為次氯酸鈉與鹽水副產物流之有機碳含量的莫耳比為次氯酸鈉與鹽水副產物流中之總有機碳含量化學計量比的大約1.1至大約2倍。

- 氯解可在添加或未添加一pH值調整劑的大約3.5至大約11.8 pH值下實施。可應用之pH值調整劑範例是HCl和
- 15 NaOH或其他的無機酸和鹼類。大氣壓或足以避免沸騰的些微提高壓力可在氯解時被利用。氯解之停留時間或反應時間可能至少為大約10分鐘，例如從大約30分鐘至大約60分鐘。

- 在本發明的較佳實施例中，產物流pH值可被調整至一
- 20 大約2至大約3的pH值以質子化氯解產物流中之有機酸俾以活性炭處理，且活性炭是由以鹽酸洗滌活性炭所獲得的酸化活性炭。

在本發明的其他實施例中，一鹽水副產物流一鹽水再循環流、或一氯解產物流可接受：(1)以過氧化氫和鐵(II)

催化劑之二階段Fenton氧化；(2)以過氧化氫和鐵(II)催化劑Fenton氧化之後的一活性碳處理；或(3)在活性碳處理之後之使用一催化劑；以獲得一具有低於大約10 ppm之TOC含量的再循環鹽水流。

5 本發明提供一種減少一鹽水副產物流之總有機碳含量方法：

(a) 使一具有高總有機碳含量的鹽水副產物流在一低於125°C的溫度下接受氯解以獲得一氯解產物流，以及

(b) 以活性碳處理氯解產物以獲得一再循環鹽水流。

10 氯解可包括用次氯酸鈉處理鹽水副產物流。

氯酸鈉與鹽水副產物流中的總有機碳的莫耳比可為次氯酸鈉化學計量比過剩。

氯解可包括以氯氣和氫氧化鈉處理鹽水副產物流以獲得與鹽水副產物流之總有機碳含量反應次氯酸鈉。

15 次氯酸鈉與在鹽水副產物流中之總有機碳的莫耳比可為次氯酸鈉化學計量比過剩。

氯解可在一大約3.5至大約11.8的pH值被實施。

次氯酸鈉與鹽水副產物流中之總有機碳的莫耳比可為次氯酸鈉與鹽水副產物流中之總有機碳含量化學計量比的

20 約0.5至約5倍。

氯解可在一大約85°C至大約110°C的溫度下被實施以獲得氯解產物流。

鹽水副產物流之總有機碳含量可包含以總有機碳含量之重量計至少大約50%的甘油。

鹽水副產物流可在利用甘油生產環氧氯丙烷中被產生。

受氯解作用的鹽水副產物流總有機碳含量可為以重量計至少大約500 ppm，氯解可將鹽水副產物流的總有機碳含量減少至以重量計低於約100 ppm，且以活性碳處理氯解產物流可進一步將氯解產物流的總有機碳含量減少至以重量計低於大約10 ppm而獲得再循環鹽水流。

氯解產物流之pH值可被調整為大約2至大約3以供活性碳處理。

10 再循環鹽水流能被再循環到一氯鹼過程。

氯解可在大約大氣壓下被實施，停留時間大約30分鐘至大約60分鐘，以及溫度大約90°C至大約100°C。

鹽水副產物流的氯化鈉含量以鹽水副產物流的重量計是從大約15%到大約23%。

15 氯解產物流之pH值可被調整至大約2至大約3以使氯解產物流中的有機酸質子化而有助活性碳之處理，且該輔助活性碳可為以鹽酸洗滌活性碳所獲得之酸化活性碳。

本發明也提供減少一種減少一鹽水副產物流之總有機碳含量的方法：

20 (a) 藉由在一pH值大約3.5至約11.8，溫度低於約125°C下摻合鹽水副產物流與氯氣和氫氧化鈉而使用甘油生產環氧氯丙烷之鹽水副產物流氯解，以鹽水副產物流之重量計，該鹽水副產物流的總有機碳含量為重量之大約500 ppm且氯化鈉含量為重量之約15%降低至以生成之氯解產物流

重量計低於大約重量之100 ppm，

(b) 將氯解產物的pH值由大約2調整至大約3，以及

(c) 以酸化活性的以活性碳處理更進一步將氯解產物流的總有機碳含量減至低於大約重量的10 ppm。

- 5 氯解中所使用的氯氣和氫氧化鈉量提供一次氯酸鈉與鹽水副產物流中總有機碳含量莫耳比為次氯酸鈉與鹽水副產物流之有機碳含量化學計量比的大約0.5倍至大約5倍。

氯解可在次氯酸鈉與鹽水副產物流中之總有機碳含量的莫耳比超過次氯酸鈉與鹽水副產物流中之總有機碳含量的化學計量比之下被實施。

10 氯解可在約大氣壓下實施，停留時間約30分鐘至約60分鐘，溫度為大約90°C至大約100°C，且次氯酸鈉與鹽水副產物流中之總有機碳含量的能莫耳比為大約1.1至大約2。

本發明的其他特徵和優點將在隨後的發明詳細說明中被提出，且部分將由詳細說明顯而易見或可從本發明的實施中獲悉。本發明將可藉書面描述及其申請專利範圍中特別指出的組成、產物及方法瞭解且獲得。

在本發明的所有方面，鹽水可選擇性地被使用在一氯鹼廠以產生氫氧化鈉溶液，可能包括用以生產鹽水本身的氫氧化鈉來源。

圖式簡單說明

本發明在隨後的詳細說明中參照圖式中的數字以本發明的例示實施例之非限制性實例被進一步說明，其中：

第1圖繪示本發明一實施例之方塊流程圖，其中電化學

高級氧化反應與選擇性之氯酸鹽清除係繪示成一由氯丙烷至環氧氯丙烷的轉化程序其中被處理的鹽水再循環至一C/A反應槽。

5 第2圖繪示一電化學高級氧化反應之反應槽的一實施例。

第3圖是一繪示本發明之一單一階段蒸發結晶方法一實施例的方法方塊流程圖。

第4圖為一繪示本發明之一二階段蒸發結晶方法實施例的方法方塊流程圖。

10 第5圖概要繪示依據本發明另一實施例之減少一鹽水副產物流總有機碳含量的一方法。

第6圖為繪示一證明依據本發明藉各種不同條件之次氯酸鈉氯解破壞各種不同鹽水流中之甘油之概念的圖表。

15 第7A圖繪示以核磁共振(NMR)監測一鹽水流中之甘油於時間等於0分鐘時被一酸性pH值氯解的破壞。

第7B圖繪示以核磁共振(NMR)監測一鹽水流中之甘油於時間等於20分鐘時被一酸性pH值氯解的破壞。

第8A圖繪示以核磁共振(NMR)監測一鹽水流中之甘油於時間等於0分鐘時被一鹼性pH值氯解的破壞。

20 第8B圖繪示以核磁共振(NMR)監測一鹽水流中之甘油於時間等於60分鐘時被一鹼性pH值氯解的破壞。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

本文中所陳述之詳細內容僅為例示及討論本發明之實

5 施例的目的之用，且提供相信是最有效且最易於瞭解本發明之原則與概念的內
容。有關此點，本文未意圖提出超過基本上瞭解本發明所需之更詳細構造細
節陳述，說明書參照圖式之描述使熟習此技藝者瞭解本發明的數種型式如何
被實施。

除非另有陳述，提及一化合物或成分包括該化合物或成分本身，以及與其他
化合物或成分的混合物，諸如化合物的混合物。

10 除非前後文清楚地有其他規定，本文中所使用的單數型包含複數。

除了另有指示外，在說明書與申請專利範圍中所有表示成份量、反應條件等
之數字皆應理解成在所有情況中皆以「大約」一詞修飾。因此，除非有相反
指示，在以下說明書與附之申請專利範圍中所陳述之數字參數可依藉由本
15 發明尋求之需要性質而變化。絲毫不被視為意圖限制請求項之範圍的均等
應用，每一個數字參數應依據有效位數及通常取整數之慣例解釋。

同時，在本說明書內提到的數字範圍被視為該一範圍內之的所有數字以及
範圍的揭露。舉例而言，如果範圍是從大約1到大約50，應被視為包含例如
20 1, 7, 34, 46.1, 23.7, 或該範圍內的任何其他數值或範圍。

本發明一般而言可不受純化鹽水之用途支配地被應用於鹽水的純化上。

本發明能夠純化鹽水利用至少一種處理方法至少減少

其有機碳含量。該至少一處理方法可包括一多重處理方法的組合，諸如二或二種以上處理方法的組合、三或三種以上處理方法的組合、四或四種以上處理方法的組合，等等。因此，本文中所揭露之處理方法中的任何一種皆可單獨被
5 利用以及以任何組合被用來為任何純化鹽水之用途而純化鹽水。例如，生物處理、化電處理、氣解和結晶化，諸如揭露於本文中者可單獨被利用或以任何組合被利用以提供純化鹽水。

定義

10 在本文中所使用之「微生物」一詞指能夠有氣呼吸和有機降解的微生物。

縮寫「ATCC」指「美國菌種保存中心」。ATCC是在布達佩斯條約下之一國際承認生物寄存機構。

本文中相關於微生物所使用的「固定化」一詞指附著
15 或吸收微生物總數中之一相當大數目、最好是一支配性數目在一實質上固相載體上。微生物固定的實例包括捕獲在一多孔載體、諸如一過濾介質上，且微生物經由一生物膜附著在一固相載體上。

本文中所使用的「生物膜」一詞指在一附著至一實質
20 上之固相載體的胞外聚合物(EPS)基材中的微生物聚集。EPS可由微生物產生及／或由非微生物產生之天然及／或合成聚合物提供或補充。當EPS由微生物產生時，EPS可包含胞外多糖。胞外多糖在將生物膜附著至固相載體上時伴演一重要角色。當卡熱細胞能量的來源濃度減少至細胞活

性必需的最小濃度時，微生物EPS通常增加。

「BOD」一詞指「五天生物需氧量」。

「COD」一詞指「化學需氧量」。

本文中所使用「養分」一詞指提供活菌所需之氮、磷
5 及／或微量元素的物質，包括能夠在鹽水溶液中有機化合物降解的微生物。實例包括酵母萃取物、尿素(N)、磷酸(P)、
Fe、Mn、Se，等等。養分可被包含在鹽水溶液的有機化合物及／或無機鹽成分中及／或可被添加至鹽水溶液中作為
一加添成分。養分最好以一足以提供每100份重量BOD大約
10 5份重量氮與1份重量磷的平均值存在。

當使用在本文中時，下文中縮寫成(「TOC」)的「總有機碳」一詞指一特定組成中的有機化合物濃度，以該組成
中所存在的有機化合物分子中存在之碳原子總重量表示。
換言之，當根據重量百分比或百萬分之份數(ppm)時，TOC
15 排除有機分子中碳以外之原子對有機分子之總重量的貢獻。TOC也排除非存在於有機化合物中的碳原子，諸如二
氧化碳中存在的碳原子。

當使用在本文中時，下文中縮寫成(「MAHC」)的「多羥基-脂族碳氫化合物」一詞指一含有至少二個共價鍵接至
20 兩個個別的鄰位碳原子且無醚連接基團的羥基。他們包含
至少兩個各自具一OH基團的sp³雜化碳橋。MAHCs包括任
何含有包含較高級之鄰接或鄰位重覆單位的碳氫化合物的
鄰二醇(舉例而言，1,2-二醇)或三醇(例如，1,2,3-三醇)。
MAHC的定義舉例而言也包括一或一種以上的1,3-，1,4-，

1,5-及1,6-二醇的官能基。例如，變-二醇，由MAHCs之類別中被排除。

MAHCs含有至少大約2，最好至少大約3，達大約60，最好達大約20，更佳者達大約10，尤佳者達大約4，尤更佳者達大約3個碳原子且除了脂族烴之外可包含芳香族部分、或例如包括鹵化物、硫、磷、氮、氧、矽和硼雜環原子的雜環原子；以及其混合物。MAHCs也可是一聚合物，諸如聚乙烯醇。

「glycerin」、「glycerol」和「glycerine」等名詞對於1,2,3-三羥基丙烷及其酯類可作為同義字使用。

當使用在本文中時，「氣醇」一詞意指含有至少一羥基與共價鍵接至兩個鄰位脂肪族碳原子且的至少一氮原子且無醚連接基團。氣醇可藉由以共價鍵接之氮原子經由氮解取代MAHCs的一或一個以上羥基而獲得。氣醇含有至少2，且最好達至少3，達大約60，最好達20，更佳達10，尤更佳達4，且益為更佳達3，除了脂族烴外，碳原子可包含芳族或例如包括鹵化物、硫、磷、氮、氧、矽和硼雜環原子之雜環原子部份。一包含至少二個羥基的一氣醇亦為一MAHC。

「環氧化物」一詞意指一在一碳-碳鍵上含有至少一氧橋的化合物。通常，碳-碳鍵的碳原子是鄰近的且該化合物可包括碳和氧原子以外的其他原子，例如像氫和鹵素。較佳之環氧化物為環氧乙烷、氧化丙烷、環氧丙醇和環氧氣丙烷，或他們的衍生物。

「TAFFY過程」一詞指一製備環氧樹脂聚合物的普通工業方法，其中雙酚-A和環氧氯丙烷在氫氧化鈉存在下反應。

「LER」代表液態環氧樹脂且指一較低分子量之環氧樹脂，包括其寡聚物，由雙酚-A、環氧氯丙烷和氫氧化鈉反應所形成之一反應副產物。

本文中所使用的「雜原子」指元素週期表中一非碳原子或氫原子的原子。

當在本文中使用时，「液相」一詞指氣相與一固相之間的連續中間相，液相可選擇性地包含一較小量的氣體及／或固態不連續相。液相可包含一或一種以上不能相混合的液相且可含有一或一種以上溶解固體，諸如一或一種以上的酸類、鹼類或鹽類。

當在本文中使用时，「蒸汽相」一詞指一可選擇性地包含一較小量的液體及／或固體不連續相的連續氣體相。(例如，氣溶膠)。蒸汽相可為一單一氣體或一混合物，諸如二或二種以上氣體、二或二種以上液體不連續相，及／或二或二種以上固體不連續相的混合物。

當在本文中使用时，「充氣」一詞意指被提到的液相物質或組成含有單獨或與一或一種以上其他溶解及／或分散在該物質其他氣體諸如氮氣摻合之氣體，例如空氣或氧富集之空氣、或經由化學分解，諸如經由過氧化氫之導入。氧之導入可藉由注射含氧氣體至所提到的液相物質或組成、攪動液體表面、及／或例如經由一氧滲透膜導入被實

施。

一般在工業上接受的標準測試方法使用於本發明中所討論之參數(諸如BOD、TOC，等)。

鹽水溶液

5 依根據本發明接受處理的鹽水溶液包括一或一種以上的無機鹽以及一或一種以上有機化合物。

一或一種以上無機鹽可包括至少大約80，至少大約90，至少大約95，甚至至少大約99，以及至少大約以重量計99.9%的氯化鈉。

10 鹽水溶液可包括至少大約10、至少大約14、至少大約17、直到飽和為止，更佳者是以重量計達大約23%的無機鹽。

在實施例中，鹽水溶液可包括至少大約10、至少大約14、至少大約17，直到飽和為止，較佳者為大約以重量計
15 23%的氯化鈉。

鹽水可包括一鹽溶液，諸如一氯化鉀及／或氯化鈉鹽溶液，且最普遍的是包括一氯化鈉鹽溶液。鹽水可包含任何鹽水溶液，且可包含鹽濃度如海水中之鹽濃度般低及鹽飽和於溶液中般高、以及甚至過飽和存在之鹽濃度的鹽溶
20 液。鹽水通常包含的鹽濃度，諸如氯化鈉濃度可達大約22 wt%。舉例而言，鹽水可為一包括大約1 wt%至飽和、大約5 wt%至飽和、大約8 wt%至飽和的濃度，其範圍包括大約8 wt%至大約12 wt%、或大約15 wt%至大約22 wt%的範圍。

鹽水溶液可含有低於大約100、低於大約10、以及低於

大約1 ppm、包含不屬於元素週期表第I族之元素，即鹼金屬之一陽離子的每一種無機鹽。此種陽離子之實例包括屬於元素週期表第II族的元素諸如Ca、Mg、Sr及Ba，過渡元素諸如Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn和Mo，其他元素諸如Al
5 和Si，以及 NH_4^+ 。在鹽水溶液中包含一不屬於元素週期表第I族之元素的無機鹽總量可低於大約100、低於大約10、以及低於大約1 ppm。

鹽水溶液最好可包含低於大約100、低於大約10、及低於大約1 ppm的每一包括一非Cl⁻之陰離子的無機鹽。此種
10 陰離子的實例包括 CO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- ，以及 ClO_4^- 。鹽水溶液中包括非Cl⁻之陽離子的無機鹽總量最好低於大約100、更佳者是低於大約10、尤為更佳者是低於大約5。益且更佳者最好低於大約1 ppm。

一或一種以上有機化合物可擇自於任何習知有機化合物。有機化合物最好是含有經生物氧化順應形成揮發性氧化碎片及／或二氧化碳部分的化合物。有機化合物可為包含一或一個以上，諸如多數個碳原子，一或一個以上，諸如多數個氫原子，且選擇性地有一或一個以上，諸如多數個雜原子的碳氫化合物。雜原子可擇自於O，N，以及鹵素，
20 諸如Cl。

有機化合物可為具有一或一個以上官能基的碳氫化合物。官能基可包含羥基、酯、酸、縮水甘油和胺基，其組合，以及鹽形成之官能基的鹽類，諸如酸和胺基的鹽類。

有機化合物可具有一數平均分子量， MW_n ，至少大約

40，較佳為至少大約60，最好是達大約500，更佳者是達大約300，克／莫爾(g／mole)。

有機化合物的實例包括(a)一或一以上多羥基化—脂族碳氫化合物、其酯類及／或其單環氧化物，及／或其氮化衍生物，(b)一或一種以上最好具有1到大約10個碳原子的有機酸，其酯類，其單環氧化物類及／或其鹽類，(c)一或一種以上的酮醇類，諸如1-羥基-2-丙醇，(d)一或一種以上烯基雙酚化合物及／或環氧化物、二醇類及／或其氯醇類，及／或(e)苯胺、甲苯、二苯氨基甲烷、及／或酚。

多羥基化脂族碳氫化合物可包括，舉例而言，1,2-乙二醇；1,2-丙二醇；1,3-丙二醇；3-氯-1,2-丙二醇；2-氯-1,3-丙二醇；1,4-丁二醇；1,5-戊二醇；環己二醇類；1,2-丁二醇；1,2-環己烷二甲醇；1,2,3-甘油(在本文中可互換地亦稱為「glycerin」、「glycerine」、或「glycero」)；以及其混合物。在依據本發明處理之流出物中的MAHCs可包括，例如，1,2-乙二醇；1,2-丙二醇；1,3-丙二醇；及1,2,3-甘油，以1,2,3-甘油為最佳。

MAHCs之酯類的實例包括乙二醇單醋酸酯、丙二醇單醋酸酯、甘油單醋酸酯、甘油單硬脂酸酯、甘油二乙酸酯，及其混合物。

MAHCs之單環氧化物的實例包括甘油環氧丙醇、二氯丙基縮水甘油醚和環氧氯丙烷，及其混合物。

有機酸的實例包括甲酸、乙酸、丙酸、乳酸和乙醇酸，以及其混合物。

烯基雙酚化合物的實例包括雙酚A和雙酚F、連同這些化合物的衍生物，可能也含有環氧基。

有機化合物可存在於一大於約100ppm、大於約500 ppm、大於約1000 ppm、且甚至於大於約5000 ppm之總有機碳(TOC)濃度。

特定有機化合物的數量在表1中以鹽水溶液中各別有機化合物的總重量為基礎表示。

表1
有機化合物之較佳濃度，以百萬分之一(ppm)計

有機化合物	較佳之極小值			較佳之極大值		
甘油	0	500	2,000	5,000	10,000	50,000
甘油環氧丙醇	0	50	200	500	1,000	5,000
羥基-2-丙醇	0	10	40	100	300	1,000
二醚	0	0.01	0.1	1	5	10
二氯丙基酸水甘油醚	0	0.01	0.1	11	22	33
環氧氣丙烷	0	0.01	0.1	1	10	100
雙酚A	0	100	500	5,000	10,000	50,000
雙酚F	0	100	500	5,000	10,000	50,000
雙酚A之縮水甘油醚	0	100	500	5,000	10,000	50,000
苯胺	0	100	500	5,000	10,000	50,000
二苯氨基甲烷	0	100	500	5,000	10,000	50,000
酚	0	100	500	5,000	10,000	50,000
甲酸鹽	0	1	5	75	400	1000
醋酸鹽	0	1	5	75	400	1000
乳酸鹽	0	1	5	75	400	1000
乙醇酸鹽	0	1	5	75	400	1000

10

鹽水溶液可為一程序產物，其中一包括氫氧化鈉的鹼與包每分子具有至少一氯原子之化合物反應以形成一或一種以上無機鹽類，該無機鹽類包括至少約80、較佳為至少大約90、更佳者最好為至少大約95、及尤更佳者為至少大

約99、益且更佳者為至少99.99%重量之氯化鈉。

鹽水溶液可藉由使氯醇與氫氧化鈉反應將氯醇環氧化被製造。氯醇可藉一包括多羥基化脂族**碳氫**化合物及／或其酯類與至少一包括至少一氯化劑的氯化進料流，選擇性地在水與一或一種以上催化劑存在下，於一反應容器內的氫氯化條件下接觸而產生。多羥基化脂族碳氫化合物最好包含甘油。至少大約重量50%或至少大約重量70%之多羥基化脂族碳氫化合物可為甘油。甘油之來源可為油脂化學品或生物柴油製造。此種程序例如被揭露於 WO 2006/020234、WO2005/05147、WO2006/100318、EP-A-1687248，以及EP-A-1762556。上述文獻之相關揭露內容合併於本文中供參考。

來源為上述脫氯化氫方法之鹽水包括一或一種以上羥基化脂族碳氫化合物、其酯類及／或單環氧化物、及／或二聚物、三聚物及此種化合物可在在於鹽水溶液中的數量詳列在以上的表1中。

鹽水溶液也能在一包括氫氧化鈉的鹼水存在下藉由環氧化至少一多酚化合物而被產生。在一較佳之實施例中，多酚化合物包括雙酚A且鹽水來源最好是一製造較高的分子量固體環氧樹脂的一TAFFY程序。在另一較佳實施例中，多酚化合物包含雙酚A，且鹽水來源最好是一製造較低分子量液體環氧樹脂的程序。在又一實施例中，多酚化合物是雙酚F及／或一或一種以上以一可為二酚類與一醛之反應產物被獲得的甲酚類，諸如甲醛且鹽水來源是一製造

液態酚醛環氧樹脂(LEN)的程序。環氧化可藉由使至少一多
酚與環氧氯丙醇在一包括氫氧化鈉的鹼水中反應而被實
施。環氧氯丙醇之來源可為一製造環氧氯丙醇諸如本文中
敘述者的程序。

- 5 來源為上述環氧化程序的鹽水通常包括一或一種以上
多酚化合物及／或一或一種以上多酚化合物的環氧醚。多
酚化合物和可能存在於鹽水溶液中的環氧化多酚化合物數
量列明在上面的表1中。

10 鹽水溶液也能藉由使包括一氯化劑和一或一種以上有
機化合物的蒸汽相流出物與一包括氫氧化鈉的鹼水接觸以
將氯化劑從從蒸汽相流出物除去被產生。在一較佳實施例
中，蒸汽相流出物之來源是一化學反應器。氯化劑最好是
氯化氫。反應混合最好是一液相反應混合物。接觸可在一
蒸汽-液體接觸裝置中完成。

- 15 鹽水溶液可藉由中和用以催化苯胺與甲醛反應製造二
苯氨基甲烷(MDA)的氯化氫，可供使用在製造(聚)異氰酸鹽
中。苯胺、甲苯和其他的適當溶劑也可被使用於萃取MDA
以及其他需要產物。氯化氫的去除可藉由前段中所描述的
程序實施。來自中和步驟的鹽水通常包含苯胺、甲苯(如果
20 使用作溶劑)，二苯氨基甲烷及／或酚。

包含苯胺、甲苯及／或二苯氨基甲烷的鹽水溶液可接
受汽提或共沸蒸餾俾在提供鹽水溶液前除去鹽水中存在的
苯胺、甲苯及／或二苯氨基甲烷。至少約50、更佳為至少
約80、且最佳為至少約90重量百分比苯胺、甲苯及／或二

苯氨基甲烷可在提供該鹽水至本發明程序中之純化步驟前從鹽水溶液除去。被提供至本發明程序之純化步驟的鹽水溶液為一最好在依據本發明的第一再溶操作前尚未接受一除去苯胺、甲苯及／或二苯氨基甲烷之汽提單元操作的溶液。

5 液。

苯胺、二苯氨基甲烷及可能存在鹽水溶液中的其化學製品數量係指定於表1中。

本發明於提供簡易程序，諸如可被利用於以單一步驟達成有效率之鹽水無機化。因此，本發明可供處理鹽水以容許利用有機物含量已被減少至可被使用為程序進料及／或再循環流的鹽水。舉例而言，如上述討論，由各種不同程序所獲得之鹽水可含有高濃度之有機化合物。例如，在將甘油轉化成環氧氯丙烷以使用在諸如利用一氯鹼陽離子交換膜的氯鹼過程中的再循環鹽水，鹽水不能包含一高濃度有機物，像是甘油。來自甘油轉化成環氧氯丙烷(GTE)程序之水解器底部殘留物流含有以重量計超過約16%濃度的普通鹽(氯化鈉)。此底部殘留物值得再循環至氯鹼過程，諸如一氯鹼膜程序(膜C/A)。本發明可藉由一種使被污染鹽水除去有機污染的簡易而有效技術有效利用此種程序流，該技術實質上除去一以超過大約0.10%重量濃度(1000 ppm)存在之甘油以及其他可能以低至微量濃度存在的有機污染物。

本發明與純化鹽水，特別是具有減少有機物含量，尤更佳者為減少氯酸鹽含量的鹽水有關。本發明也與獲得具

有減少之有機物含量，尤更佳者為減少之氯酸鹽含量的鹽水的方法和裝置有關。本發明也與方法和裝置的改進有關，其中鹽水被使用在方法或裝置中以使其中所使用的鹽水或由其所獲得的鹽水減少之有機物含量、且最好是減少
5 之氯酸鹽含量。本發明可使用在各種不同方法和技術中，諸如涉及水、廢水和鹽水淨化的程序中，且特別可使用在氯鹼過程，以及涉及將甘油轉化為環氧氯丙烷的方法中。

電化學氧化

本發明提供一種藉由電化學氧化，以及最好接著的後
10 處理減少通常具有一大約5 wt%或更高之氯化鈉濃度之鹽水中有機污染的方法。電化學氧化是在一配備屬於部分電路之電極的容器中完成。電極可由各種不同材料構成，且方法可添加改進方法效率的物質被實施。電流與電壓連同在處理容器中的時間，以及欲被清除污染之鹽水的溫度和
15 pH值條件皆被調整以達成消除污染。抑有進者，如果需要，本發明提供已在電化學程序中被處理而減少氯酸鹽含量至一適當低水平的鹽水一種非必需後處理程序。

原料(被有機污染)鹽水已藉由電化學氧化處理時藉由電化學高級氧化處理減少有機污染可導致氯酸鹽及／或次
20 氯酸鹽的濃度增加。如需要，氯酸鹽及／或次氯酸鹽可由處理鹽水中被除去，尤其是在他們的存在將構成程序條件之干擾及／或對程序環境有害的情況下。因此，一還原劑諸如一或一種以上鹼金屬亞硫酸鹽，諸如亞硫酸鈉，可被加至處理鹽水以減少氯酸鹽和次氯酸鹽濃度。處理鹽水的

pH值可被減少至一大約1至大約3，諸如大約1.5的pH值以將次氯酸鹽轉化成氯，且氯可被汽提，諸如以蒸汽、或空氣、或氮汽提。同時，這些技術之一組合可之利用可獲得利用一還原劑和pH減少的結合優勢。舉例而言，當鹽水被使用

5 在一隔膜或膜氯鹼過程中，其中氯酸鹽為一干擾物時需要將氯酸鹽除去。此外，在鹽水應為酸性的程序中酸處理將是有益的。

本發明方法與其他方法不同處在於本發明之方法能以單一步驟電化學程序減少有機污染，選擇性地可與一減輕

10 氯酸鹽及／或次氯酸鹽之單一步驟化學程序結合。

本發明方法與其他替代選擇方法不同在於本發明方法可以單一步驟將有機污染減少至一可接受的低水平，舉例而言，諸如以此一方式純化的鹽水可直接被使用在各種不同程序中，諸如氯鹼過程中之進料。本發明提供之方法特

15 別適用於電能在經濟上具成本競爭力的場合。本發明能使高度自動化與低度管理成為可能。因此，本發明提供包括單純、耐久性和潛在低成本的各種利益。

本發明容許一鹽水副產物流的總有機碳(TOC)含量減少以產生一鹽水流，諸如一總有機碳含量低於大約10 ppm

20 的再循環鹽水流。可依據本發明處理的鹽水再循環流可具有如前文所討論的各種不同氯化鈉含量，且可包括以鹽水副產物流之重量為基礎大約重量15%到大約重量23%的氯化鈉，一高TOC含量是從大約200 ppm至大約20,000 ppm，或從大約500 ppm到大約10000 ppm，或從大約本發明容許

一鹽水副產物流的總有機碳(TOC)含量減少以產生一鹽水流，諸如一總有機碳含量低於大約10 ppm的再循環鹽水流。可依據本發明處理的鹽水再循環流可具有如前文所討論的各種不同氯化鈉含量，且可包括以鹽水副產物流之重量為基礎大約重量15%至大約重量23%之氯化鈉，一高TOC含量自大約200 ppm至大約20,000 ppm，或自大約500 ppm至大約5000 ppm，且一pH值自大約7至大約14，或自大約8至大約13，或自大約10至大約12.5。

以本發明中所獲得之再循環鹽水流重量計，含有一少於以重量計大約10 ppm之TOC及以重量計大約15%至大約23%氯化鈉含量的淨化或再循環鹽水可被使用在多種就地、當地、或非當地程序中。此種程序的實例為氯鹼過程、電化學程序，諸如可供生產氯及苛性鈉、生產環氧化物之程序、一氯鹼膜程序等等。

依據本發明被處理之鹽水副產物流可為任何當水、氯化鈉和TOC存在一廢物流、再循環流或副產物流的程序流。本發明之TOC減少方法可被適用的鹽水流範例是鹽水進料流、或在程序中所產生的鹽水流，諸如一再循環或在利用甘油生產環氧氯丙烷所獲得之副產物鹽水流、一液態環氧樹脂(LER)或其他的環氧樹脂鹽水／鹽再循環流、其他的氯醇鹽水再循環流、一異氰酸鹽鹽水再循環流、海水、水純化流之廢棄流，諸如來自逆滲透單元的廢棄流、氯鹼過程之進給鹽水流，且尤其是在對有機物敏感之氯鹼過程中的進給流。低水平TOC甚至能在含有大量難以除去之有

機化合物諸如甘油之鹽水再循環流被獲得。

舉例而言，本發明的方法極佳地適用在處理利用甘油生產環氧氯丙烷中產生的鹽水副產物流。可依據本發明處理、來自一甘油產生環氧氯丙烷(GTE)程序的鹽水副產物流的平均TOC含量可至少為大約200 ppm，通常是至少大約500 ppm，舉例而言為大約1000 ppm至大約2500 ppm，且可為大約1500 ppm。接受本發明之TOC減少處理的GTE鹽水副產物流可具有以總碳含量之重量為基礎至少大約重量50%的甘油含量，通常至少為大約重量70%，及一以鹽水副產物流之重量計大約從重量15%至大約23%的氯化鈉含量。其他有機化合物在GTE副產物流中所提供之TOC包括環氧丙醇、丙酮醇、二醚、二氯丙基縮水甘油醚、1,3-二氯-2-丙醇、2,3-二氯-1-丙醇、-1-氯-2,3-丙二醇、或2-氯-1,3-丙二醇、環氧氯丙烷、甘油二甘油、甘油甘油三酯、其他低聚甘油甘油類，低聚甘油類之氯醇類、乙酸、甲酸、乳酸、乙醇酸和其他的脂肪族酸類。

在電化學氧化反應中所被利用的電極能以各種不同材料建構以允許鹽水的有機物含量減少。較佳者為包覆硼摻雜金剛石的鈦陽極被使用以達成陽極氧化。使用一鈦-金剛石-硼陽極，本發明有可能得到優良結果，尤因對O₂和Cl₂(水和氯化鈉電解)。此種電極市售自Adamant-CH, Magneto-NL, Condias-D [DIACHEM®]。依此一方式，鹽水的有機碳含量可被降低同時未產生大量的O₂和Cl₂，且在降低有機物含量上具選擇性。

不欲受到任何理論拘束，OH基是在具有異常高的氧化電位~2.7V之電化學反應中產生，可利用在有機化合物之氧化。

依據本發明之有機化合物氧化在甘油轉化成環氧氯丙烷中尤其有用，其中有機物諸如甘油可被無機化(且藉此可被減少)，諸如形成二氧化碳。因有機物高度有效率地氧化成二氧化碳且無有害的副反應，本發明在處理化學程序中可利用的鹽水方面特別有用。即便在減少難除去之有機物諸如甘油時仍能在未獲致有害副反應的同時達成一低TOC含量。

不欲被任何理論拘束，依據本發明的化電氧化為一涉及藉由從一物質除去電子氧化形成具有較低自由能的另一物質。電子氧化比化學氧化單純，後者涉及生產與純化一試劑且接著使用該試劑。在本發明中，試劑是「就地」產生或氧化直接發生在電極表面上。

如第1圖所說明，本發明一程序之一實施例被繪示且大抵上以數字10標示。程序10尤其可用來提供在一甘油轉化成環氧氯丙烷(GTE)之程序11中的程序用水再循環。如圖中所繪示，在第1圖中，得自GTE程序的污染程序用水可經由一選擇性的熱交換器12傳遞以提高或降低污染程序用水16的溫度。得自熱交換器12之污染程序用水17被運送到一電化學高級氧化反應槽13(其一實施例說明於第2圖)其中受污染程序用水17的有機物含量被減少。減有有機物含量之水18從電化學高級氧化反應槽13被運送到裝置14以選擇性地

調整pH值以供移除二氧化碳及／或移除氯酸鹽之處理，諸如藉由添加亞硫酸鈉。減少有機物含量／減少氯酸鹽之水19接著被運送至C／A反應槽15作為被使用在程序中的再循環程序用水。一得自C／A反應槽15的鹽水流20可作為5 GTE程序11的進料流被使用。

第2圖說明依據本發明一例示性的電化學高級氧化反應槽，以數字30概括性標示。電化學反應器30容納一欲被處理之鹽水溶液50之反應槽31含有一欲被處理之鹽水溶液。電化反應槽30也配備有一陽極32和一陰極33，諸如但10 不限制於以硼摻雜之金剛石包覆的鈦。一再循環泵34提供電化學反應器30之鹽水內容物的攪拌。可藉電源35調整電路通過的電流。電化學反應器之溫度可利用一可座落於相對電化學反應器30之任何位置的熱交換器36調整。在第2圖中，熱交換器36例如可在對電化反應槽30的進料流中線3715 和38之間。加熱流38可包括例如水、NaCl及來自一GTE程序的有機物。一處理鹽水產物流39可包括例如可被送到一C／A程序的水和NaCl。一二氧化碳氣流和一氫氣流可分別經由程序流40和41退出電化學反應器。

電化學反應器30的溫度例如可在室溫附近或高溫，諸20 如大約20°或更高，大約30°C或更高，大約40°C或更高，且可包括在大約20°C至70°C範圍中的溫度。電化學反應器內容物的pH值的調整可藉進料或反應器本體內容物的pH值調整達成。舉例而言，pH值可為中性至鹼鹼性，具有一從大約7到大約10之非限制範圍。同時反應器30之內容物50的

水力停留時間可被調整。

停留時間、電位和溫度可被調整以獲得所需要之有機物含量減少。電化學氧化反應可恆定電壓或恆定電流模式下操作。

5 可任由選擇地，如前所述，亞硫酸鈉可以足夠量被加到鹽水中以減少氯酸鹽及／或次氯酸鹽至一需要水平，諸如從每升大約500毫克(毫克／升)至50000毫克／升。電化學處理之鹽水的可任由選擇後處理達成氯酸鹽的降減，氯酸鹽通常是在電化學反應中共同產生。

10 同時，如同以上討論，電化學處理後鹽水亦可有一任由選擇性的後處理，以使次氯酸鹽藉由酸化，以及諸如以蒸汽，或空氣，或氮汽提降減。

可選擇選擇之後處理可在各種不同溫度包括高溫下被實施，且最好在約40°C以上實施。

15 可任由選擇地，對氯酸鹽減少形成補充的是藉由添加鹼土金屬碳酸鹽，諸如碳酸鈣而除去硫酸鹽，接著除去沈澱的鹼土金屬硫酸鹽。

生物處理

微生物：

20 本發明包括可在一具有高化鈉濃度之鹽水溶液存在下生物降解一或一種以上之上述有機化合物的微生物，以及一離析及適應此種微生物的方法。

一種獲得可在一包括氯化鈉之鹽水組合物中依據本發明生物氧化碳氮化合物的耐鹽性活菌的方法，包含：

(1) 提供一水性水性組成物，包括活菌、一或一種以上的碳氫化合物、氧、一滲透性可接受濃度之二或二種以上包含氯化鈉的無機鹽類以及，可任由選擇地，一或一種以上呼吸、生長及／或增殖而需要的活菌營養素；

5 (2) 將一或一種以上包含碳氫化合物、氧、二或二種以上包含氯化鈉的無機鹽類，以及，可任由選擇之水及／或一或一種以上呼吸、生長及／或增殖而需要的活菌營養素導入在步驟(1)中所提供的水性水性組成物；以及

(3) 包括相對在水性水性組成物中之無機鹽總量增加
10 氯化鈉重量百分比。以水性水性組成物中之總有機鹽量為基礎的氯化鈉重量百分比最好增加至少大約1，更佳為至少大約5%，尤佳為至少大約10%，尤更佳為至少大約15%。

選擇及／或適應微生物的方法最好是在一至少大約
15 15°C，更佳為至少大約30°C，再更佳為至少大約40°C，達較佳地是約60°C，更佳為達50°C，且尤更佳者達大約46°C之溫度下被實施。

在步驟(a)被接觸的鹽水溶液最好調整至及／或被維持於一至少大約6.5、較佳為至少大約7、達最好大約8.5、且更佳為達大約8的pH值。

20 鹽水最好是一在鹽水與微生物接觸期間具有一相對活菌之流率。接觸最好在一具有鹽水流的至少一入口和至少一出口的生物反應器中被實施。鹽水流的流率為使反應器內的水力停留最好少於約100小時、較佳者為小於約24小時、更佳為小於約12小時且最好大於約6小時，尤更佳者為

約大於10小時。

- 可藉由各種不同手段向活菌供氧。實例包括鹽水溶液通氣，諸如藉由注入一含氧氣體如空氣至鹽水溶液中，或將含有微生物的鹽水溶液暴露在一含氧氣體諸如空氣中，
- 5 如藉由將鹽水噴灑通過一含氧氣體或使鹽水溶液經一汽液接觸裝置與一含氧氣體接觸；將微生物固定在一固相載體上並重覆地將固定化微生物由鹽水溶液浸沒中運送到一含氧氣氛諸如空氣中且使固定化微生物再浸入鹽水溶液中；
- 10 及／或將微生物固定化在透氧膜上，將具有固定化微生物的透氧膜表面暴露至欲被處理的鹽水溶液，且將透氧膜的反面暴露至一含氧氣體諸如空氣中。氧是以一至少足以使需氧微生物在活菌中維持呼吸的速率被提供。

- 氯化鈉濃度最好以一每四水力停留期不大於約10%，更佳者不大於約6%，尤更佳者不大於約1%的速率增加。
- 15 氯化鈉濃度最好以一每四水力停留期至少約0.4%的速率增加。

- 氯化鈉濃度最好依據上述方法步驟(3)增加直到水性介質組成在上面根據對方法的步驟最好被增加直至水性介質組成的氯化鈉濃度以重量計至少大約15、較佳為至少大約
- 20 17、且尤佳為至少大約19，尤更佳者至少大約20%。上述方法於步驟(1)中所提供的水性介質組成以重量計具有低於大約10的氯化鈉濃度、較佳為至少低於低於大約6、且更佳為低於大約4%，以及以重量計氯化鈉濃度至少為大約1、較佳為至少大約2、且更佳為至少大約3%。

活菌最好是一不同族群能有機化合物生物降解的微生物。此一族群之實例是來自一廢水處理場活性污泥之微生物，特別是用來處理微鹼或有鹽分廢水的微生物。此一族群的另一實例來自含高度鹽分的天然水體，諸如死海或美國猶他州的大鹽湖。

在一較佳實施例中，活菌包含細菌。在一特別的較佳實施例中，微生物包含屬於弧菌屬細菌及／或鹽單胞菌之菌屬。尤其，微生物包含屬於溶藻弧菌，鹽單胞菌及／或 *Halomonas campaniensis*。此種微生物可能天然存在於微生物族群中或可由此種微生物之培養獲得或接種。

依據上述方法適配的一些或所有微生物可由一生物寄存機構，諸如由ATCC所維護的一寄存微生物培養及／或取得。尤其，溶藻弧菌可由ATCC編號17749獲得，且鹽單胞菌可由ATCC編號49509獲得。*Halomonas campaniensis*已從南義大利之Campania區域附近的一礦物池被分離，特徵記載於：Romano等人, *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* 55:2236 (2005)，且登記為ATCC No. BAA-966及DSM No. 15293，該文獻全部被合併在本文中。

本發明的另一方面是適應在氧存在下生長之微生物與一包含一或一種以上有機化合物，一或一種以上除該一或一種以上有機化合物外的微生物生長所需養分，以及至少為大約17%，較佳為至少大約18%，更佳為至少大約20%，及尤更佳為大約22%重量氯化鈉的鹽水溶液。適應的微生物可包含依據上述方法適應之微生物，及／或培養及／或

獲自一生物寄存機之微生物中之一或一種以上微生物。

本發明的又一方面是一水性介質組成，包含一或一種以上有機化合物，一在氧存在下浸入水性介質組成的活菌族群，一或一種以上除該一或一種以上有機化合物外的微生物生長所需養分，以及至少為大約17%，較佳至少為大約18%，更佳為至少大約20%，及尤更佳為大約22%重量的氯化鈉。活菌可包含依據上述方法適應之微生物，及／或培養及／或獲自一生物寄存機之微生物中之一或一種以上微生物。

10 本發明的再一方面是一水性組成物，包含至少大約15%，較佳為至少1%(至)大約8%，尤佳為至少大約20%，及尤更佳為至少大約22%重量之一或一種以上無機鹽類，一或一種以上無機鹽，一或一種以上有機化合物，一在氧存在下浸沒於水相組成物中的活菌族群，以及一或一種以上除該一或一種有機化合物外的微生物生長所需養分，其中該一或一種以上無機鹽包含至少大約重量80%的氫氧化鈉。活菌可包含依據上述方法適應之微生物，及／或培養及／或獲自一生物寄存機之微生物中之一或一種以上微生物。

20 本發明的另一方面是一包含粒子的組成物，該粒子較佳之平均粒度至少大約1，更佳為至少大約10，尤佳最好至少大約60，且尤更佳為最好至少大約100，達大約300、且更佳達大約200 μm ，且／或該粒子為一較佳之密度大於大約1.5，更佳至少大約2，尤佳為至少大約2.4 g/cm^3 之佈滿

黏附在粒子表面之微生物的粒子。粒子最好實質上為非絮凝且更佳為不被絮凝。微生物最好經由包含微生物和細胞外聚合物物質之生物膜黏附至粒子表面。微生物可包含一或一種以上依據上述方法適應的微生物及／或由一生物寄存機構培養及／或取得的微生物。

本發明提供一種經生物化學氧化降解有機化合物而純化濃縮之工業生產鹽水溶液的方法。該方法產生諸如二氧化碳之揮發性氧化產物而從鹽水溶液中被釋放。由該方法被回收之純化鹽水溶液可接受進一步的單元操作及／或電解而藉由眾所週知的氯鹼過程形成氯氣及／或氫氧化鈉或次氯酸鹽。

純化鹽水的方法包含：

(1) 提供一種包含一或一種以上無機鹽，一或一種以上有機化合物，以及選擇性之一或一種以上除該一或一種以上的無機鹽和一或一種以上有機化合物以外的微生物養分；以及

(2) 實施至少一單元操作以將被提供於步驟(1)中之鹽水溶液的有機化合物除去俾獲得一第一純化鹽水溶液；

其中該鹽水溶液包含至少大約10，更佳為至少大約15，尤佳為至少大約18，尤更佳為至少大約20，益佳者為至少大約22重量百分比達至飽和，且最好達大約22重量百分比之一或一種以上無機鹽；該一或一種以上無機鹽的至少大約80，更佳為至少大約90，尤佳為至少大約95，尤更佳為大約98，益更佳為至少大約99重量百分比是氯化

鈉；該一或一種以上的有機化合物包括有機化合物；且該至少一單元操作包含：

(a) 使鹽水溶液與可在氧存在下氧化有機化合物的微生物接觸，

5 (b) 選擇性地將生物養分與鹽水溶液未滿足之微生物需求生物養分成比例地添加至鹽水溶液，以及

(c) 將微生物與鹽水溶液分離以獲得第一純化鹽水溶液。

活菌最好擇自於以上段落中記載之一或一種以上微生物品種中。

接觸步驟(a)最好在一至少大約 15°C ，更佳至少大約 30°C ，尤更佳至少大約 40°C ，最高達最好大約 60°C ，更佳為最高達大約 50°C ，且尤復更佳為最高達大約 46°C 的溫度下實施。

15 在步驟(a)被接觸的鹽水溶液最好調整至及／或被維持於一至少大約6.5、較佳為至少大約7、達最好大約8.5、且更佳為達大約8的pH值。

鹽水在接觸(a)期間最好具有一相對活菌之流率。接觸(a)最好在一具有鹽水流之至少一入口和至少一出口的生物反應器中被實施。鹽水流之流率為使反應器內的水力停留最好小於約100小時、較佳者為小於約24小時、更佳為小於約12小時且最好大於約6小時，尤更佳者為約大於10小時。

反應器可能實際上多於一個反應器。可能有兩個或兩個以上串聯、或兩個或兩個以上並聯的反應器俾能配合欲

處理之鹽水的流率。

可藉由各種不同手段向活菌供氧。實例包括鹽水溶液通氣，諸如藉由注入一含氧氣體如空氣至鹽水溶液中，或將含有微生物的鹽水溶液暴露在一含氧氣體諸如空氣中，

5 如藉由將鹽水噴灑通過一含氧氣體或使鹽水溶液經一汽液接觸裝置與一含氧氣體接觸；將微生物固定在一固相載體上且重覆地將固定化微生物由鹽水溶液浸沒中運送到一含氧氣氛諸如空氣中並使固定化微生物再浸入鹽水溶液中；

10 及／或將微生物固定化在透氧膜上，將具有固定化微生物的透氧膜表面暴露至欲被處理的鹽水溶液，且將透氧膜的反面暴露至一含氧氣體諸如空氣中。氧以一至少足以使需氧微生物在活菌中維持呼吸的速率被提供。

當微生物被分散在生物反應器內時，他們可藉由過濾、篩濾、離心分離、流體旋風器分離及／或重力沈降由

15 鹽水溶液被分離。這些分離方法的每一者最好藉由將微生物固定在本質上為固體的粒子上，粒子的平均粒度為至少大約1，較佳至少大約20，更佳至少大約60，且尤更佳至少大約100, μm 且較佳達大約300，更佳達大約180，且尤更佳達大約150, μm 及／或粒子密度至少大約1.5，較佳至少大約

20 2，尤更佳最好至少大約2.4, g/cm^3 。實質上堅硬粒子的粒度分布最好不大於約4，較佳為不大於約3，尤佳為不大於約2，尤更佳為不大於約1.5。粒子最好有一粗糙表面以促進微生物黏附至表面。基於相同理由粒子最好亦具有一實質上疏水性表面。

一適當粒子的實例是粉砂，諸如ACTISAND™，一標稱平均粒度大約150 μm及一粒子密度(比重)大約2.65 g/cm³的石英砂，由Veolia Water Solutions & Technologies of Saint Maurice-Cedex, France提供。

- 5 微生物藉由附著在粒子表面被固定在其表面。能夠形成生物膜的微生物可藉由使活菌接觸粒子而黏附至粒子，該等粒子是在溫和攪動下且條件適合支持微生物BOD減少／消耗同時促進EPS產生持續一足以在粒子上逐漸產生生物膜的時間且以微生物建立生物膜群落。無法在粒子上形成穩定黏附生物膜的微生物可藉由添加一天然及／或合成黏性聚合物至該等微生物與粒子的一混合物中而使微生物黏附至粒子上。一適當之天然聚合物實例是白蛋白。一適當之合成聚合物實例是一聚丙烯醯胺，諸如由瑞士巴塞爾之Ciba Specialty Chemicals所供應的LT22S陽離子聚丙烯醯胺。
- 10
- 15

由於過濾介質可能具有比濾除微生物所需之尺寸為大的平均孔徑，且因而減少過濾壓力及過濾介質被微細粒子阻塞的速率，故將微生物固定在有一較佳平均粒度的粒子上有助於藉由過濾與篩濾分離。

- 20 將微生物固定在具有一較佳密度的粒子上可對粒子提供穩定性以加速離心分離，流體旋風器分離，及／或重力沉降。

微生物亦可藉由使鹽水溶液與一允使鹽水溶液流動同時維持相對鹽水溶液之流動微生物相對地靜止的裝置接觸

而分離。舉例而言，該裝置可能是微生物被固定在一孔徑足以使鹽水溶液通過的過濾介質上，諸如藉由形成一包括微生物在過濾介質上的生物膜。該裝置也可為一與鹽水接觸的表面，諸如一與像一管排或波紋狀表面，微生物諸如藉一生物膜黏附至該表面上。該裝置可包括生物反應器領域已為人知悉的具有一多孔表面的聚合物載體，其可選擇地包含活性碳。

微生物固定在粒子上或過濾介質上可在使微生物適應鹽水溶液之鹽濃度之前或之後實施。如果固定化是藉由生物膜形成、則可能希望生物膜在適應之前形成以促使快速生物膜形成且當微生物被適應較高鹽濃度時提供一微生物保護環境。

由於微生物總數在通過擬合檢驗生存率以選擇能夠適應含有高濃度氯化鈉鹽水溶液的微生物選擇期間易減少，固定化最好在每0.5重量百分比氯化鈉濃度增加時與鹽水溶液接觸之微生物的微生物多樣性保持相對穩定後被實施。

微生物可藉由鹽水溶液通過一可滲透鹽水溶液之液體成分但不能滲透微生物的膜與鹽水溶液分離，適當的生物反應器通稱膜生物反應器(MBR)。適合此一用途之膜，已知為超濾及奈米濾膜，市場上有多種不同來源，諸如Dow Water Solutions (The Dow Chemical Company, Midland, Michigan, U.S.A.)，商標名稱為FILMTEC®以及Berghof (Eningen, Germany)，商標名稱HYPERM™ AE。膜最好具

有一奈米濾範圍內的孔徑且最好是以由聚(偏氟乙烯)(PVDF)為基礎的聚合物製成。膜最好有一防污塗層，諸如兩親接枝共聚物聚(偏氟乙烯)-接枝-聚氧乙烯丙烯酸甲酯(PVDF-g-POEM)。

- 5 由此種進一步單元操作被回收的純化鹽水可被利用來藉一習知氯鹼過程製造氯氣和氫氧化鈉或次氯酸鹽及／或可以一鹽水洗滌溶液再循環以供洗滌從鹽水純化藉由結晶回收的結晶鹽。

每一方法步驟可採分批、半分批或連續的模式進行。

- 10 每一方法步驟最好是以一連續模式被實施。依據本發明由提供初始鹽水溶液來源到產生純化鹽水溶液的總程序最好是以一連續模式實施。

為要達成由本發明之生物處理程序所得之處理鹽水的任何需要流出物品質，進一步的純化步驟可被使用。這些

15 更進一步的純化步驟可包括過濾、吸附和其他普遍被使用的物理-化學單元操作。

- 依據本發明的方法和裝置最好可被操作以產生被提供於本發明方法中之來源鹽水溶液每單位體積氯化鈉重量百分比的至少大約90%，更佳為至少大約95%，且尤更佳為至少
- 20 少大約99%。鹽水溶液依據本發明最好被處理而提供一至少大約80，更佳為至少大約95，且尤更佳為至少大約99百分比的氯化鈉純度。

在一較佳之實施例中，有機化合物之含量與依據本發明之方法處理之鹽水溶液中所存在之氯化鈉含量重量比最

好低於有機化合物之含量與存在於來源鹽水溶液中之氯化鈉含量重量比的十分之一，最好是低於百分之一，且更佳者是低於約千分之一。

上述方法可使用一依據本發明的裝置被實施。上述方法最好包括一依據本發明之鹽水純化的生物反應器。

在一實施例中，生物反應器包括至少一含有耐鹽性活菌之生物反應器，其中該耐鹽性活菌是依據如上文記載之本發明微生物。

在另一實施例中，生物反應器包括一含有一組成物的生物反應器容器，該組成物包含一包括有一或一種以上無機鹽、一或一種以上有機化合物、選擇性之一或一種以上微生物養分，以及如在前段中記載之該實質上非絮凝、佈滿黏附在粒子表面之微生物之粒子的一鹽水溶液。

本發明的另一方面是一產生純化鹽水的化學程序裝置，包含一適於使一含氯原子化合物與氫氧化鈉反應以製造一鹽水溶液的化學反應裝置，以及一依據本發明的鹽水純化裝置，其中該化學反應裝置被連接至鹽水純化裝置及／或自該化學反應裝置將一鹽水溶液引導至鹽水純化裝置的程序，且該化學反應裝置被連接至一氫氧化鈉水溶液源以將該氫氧化鈉溶液引導至化學反應裝置。化學反應裝置可為一適合製造環氧氯丙烷、環氧樹脂或二氨基二苯甲烷的裝置。

當化學反應裝置適於藉由氯醇與氫氧化鈉反應(即，經由脫氯化氫)製造環氧氯丙烷時，化學程序裝置可更進一步

包含一適於製造氯醇之氫氯化反應裝置。該氫氯化反應裝置最好被連接至化學反應器裝置以將一包含氯醇的程序流從該裝置引導至化學反應器裝置。

結晶化處理

5 如前文所指出，本發明可提供一種純化鹽水的方法，包括：

(1) 提供一包含一或一種以上無機鹽和一或一種以上有機化合物的鹽水溶液及(2)實施至少一單元操作以將有機化合物從鹽水溶液中除去而獲得一純化鹽水溶液，其中步
10 驟(1)中所被提供之鹽水溶液的一或一種以上無機鹽的至少大約80%是氯化鈉，且該至少一單元操作包括一第一再溶操作，包含：

(a) 使鹽水溶液中之氯化鈉結晶化形成氯化鈉結晶與第一母液，

15 (b) 分離氯化鈉結晶和第一母液，以及

(c) 將分離之氯化鈉結晶再溶於一有機化合物濃度實質上低於步驟(1)所被提供之鹽水溶液中之有機化合物濃度的水溶液中以獲得一第一純化鹽水溶液。

依據本發明之鹽水純化方法最好包括第一再溶操作下
20 游之進一步鹽水純化步驟。

在一較佳之實施例中，此至少一單元操作更進一步包括一第二再溶操作，包含：

(a) 使第一純化鹽水溶液中的氯化鈉結晶化形成氯化鈉結晶與第二母液，

(b) 將該氯化鈉結晶與第二母液分離，及

(c) 將分離之氯化鈉結晶再溶於一有機化合物濃度實質上低於第一純化鹽水中之有機化合物濃度的水溶液中，以獲得一總有機碳(TOC)濃度低於第一純化鹽水溶液之

5 TOC濃度的第二純化鹽水溶液。本發明的方法最好包括一第二再溶操作以進一步處理經由第一再溶操作處理的鹽水溶液。

在更進一步的較佳實施例中，本方法包含處理在第一再溶操作之步驟(b)及／或一濃縮操作中的任何第二再溶操作中被分離的母液：

10

(a) 使第一母液及／或第二母液中之氯化鈉結晶化形成氯化鈉結晶與一第三母液，

(b) 將氯化鈉結晶與第三母液分離，及

(c) 將分離之氯化鈉結晶再溶於一有機化合物濃度實質上低於步驟(1)所被提供之鹽水溶液中之有機化合物濃度的水溶液中以獲得一第三純化鹽水溶液。

15

第三純化鹽水溶液最好藉由將第三鹽水溶液與一源頭之鹽水溶液結合以形成被提供於步驟(1)的鹽水溶液。

第三溶解操作最好處理來自第一再溶操作與第二再溶操作之母液。

20

由第三再溶操作所產生之第三母液量最好不大於被提供於步驟(1)中之鹽水溶液量以重量計之大約10%，更佳為不大於大約5%。

由本方法清洗的母液可接受進一步的單元操作。該進

一步單元操作可包括減少剩餘母液中之有機化合物濃度的操作，諸如轉化及／或除去剩餘母液中所存在的有機化合物。

5 在一較佳之實施例中，剩餘母液可經由一生物氧化方法處理以將有母液中之有機化合物轉化成可與母液分離之更易揮發氧化碎片。

在另一較佳之實施例中，剩餘的母液可接受氯解以氧化母液中的有機化合物使其成為更具揮發性而能與母液分離的氧化碎片。

10 在又一較佳之實施例中，剩餘的母液可被接受碳吸附或者萃取至一不同的溶劑中以自母液中除去有機化合物。

二或二種以上之前述轉化及／或去除操作可互相結合或與其他習知單元操作平行或相繼地結合以進一步減少母液中之有機化合物濃度。

15 由此種進一步單元操作再循環之純化鹽水可用來藉一習知的氯鹼過程製造氯氣及／或次氯酸鹽和氫氧化鈉及／或如前文描述地以一鹽水洗滌溶液被再循環至依據本發明的方法中。

20 在每一再溶操作之步驟(b)中被分離的氯化鈉結晶最好以一含有至少大約15%，較佳為含有至少大約17%，更佳為含有至少大約20%，且尤更佳為含至少大約重量23%重量百分比之氯化鈉，且TOC濃度實質上低於被提供於步驟(1)之鹽水溶液的TOC濃度。在一較佳之實施例中，鹽水洗滌溶液之TOC濃度與提供於步驟(1)之鹽水溶液的TOC濃度重量

比最好是大約1:10，更佳為大約1:100，且尤更佳為大約1:1000。鹽水洗滌溶液的TOC濃度最好低於大約50，且較佳為低於大約10 ppm。鹽水洗滌溶液最好是藉由依據本發明之方法產生之純化鹽水溶液的一部分。使用在本方法每一單元操作中的鹽水洗滌溶液量是由此方法所產生之總純化鹽水溶液重量的大約15以下，較佳為10以下，且尤更佳為大約5以下，鹽水純化方法中所使用的鹽水洗滌溶液最好小於本方法所產生之總純化鹽水溶液以重量計之大約50，較佳為小於大約15，。

10 以鹽水洗滌溶液洗滌在步驟(b)中被分離的氯化鈉結晶最好與分離步驟(b)同時被實施。洗滌最好在步驟(b)期間持續地被實施。

本發明的精製氯化鈉結晶含有的有機化合物量低故可被更進一步處理製成供其他商業或工業用途的鹽類。

15 在一較佳之實施例中，分離步驟(b)經由離心來自一上游結晶化操作之氯化鈉結晶和鹽水溶液的漿料及／或處理來自一流體旋風器中之上游結晶化操作的氯化鈉結晶與鹽水溶液漿料而被實施。在一較佳實施中，鹽水洗滌溶液被導入分離操作期間被利用來實施分離操作之離心機及／或
20 流體旋風器裝置。

結晶化操作最好經由強制再循環蒸發結晶化被實施。實施強制再循環蒸發結晶化的裝置在產業上是眾所週知的。

在一較佳之實施例中，在強制再循環蒸發結晶化期間

被蒸發的水在一或一個以上再溶操作中的再溶步驟(c)被使用作為至少一部分的水溶液。在強制再循環蒸發結晶化期間被蒸發的水最好經由機械蒸汽再壓縮(MVR)再循環。

每一方法步驟可以一分批、半分批或連續模式實施。

- 5 每一方法步驟最好是以一連續模式實施。依據本發明由在步驟(1)中提供鹽水溶液到產生純化鹽水的總方法中最好以一連續模式被實施。

依據本發明之方法和裝置最好可被操作產生在步驟(1)中被提供之鹽水溶液每單位體積氯化鈉以重量百分比計之量的至少約90%，更佳者為約95%，尤佳者為至少約98%。
10 鹽水溶液最好依據本發明處理以提供至少大約80%，更佳者至少大約95%，以及甚至最好至少約99%。

在一較佳實施例中，在第一再溶步驟中所得之第一純化鹽水溶液中有機化合物數量與氯化鈉數量之重量比最好小於步驟(1)中所被提供之鹽水溶液中所存在之有機化合物數量與氯化鈉數量重量比的大約十分之一，更佳為小於大約百分之一，且尤更佳為小於大約千分之一。
15

上述方法可利用一依據本發明之裝置實施。該裝置現將參照第3圖更詳細說明一單一階段蒸發結晶化程序且參照第4圖更詳細說明一二階段蒸發結晶化程序。第3圖和第4圖為說明可被使用之例示裝置及其各別進料流之主要特徵的概要圖。
20

如第3圖所示，一單一階段的蒸發結晶化程序，概括性以數字100標示，繪示成包含第一強制再循環蒸發結晶器

110、一第一分離裝置120、一第一稀釋容器130、一第二強迫再循環蒸發結晶器140、一第二分離裝置150，及一第二稀釋容器160。第3圖繪示形成一結合流進料112之一進料鹽水111和一再循環流125被導入一第一強制再循環蒸發結晶器110，水在蒸發器中進料鹽水被蒸發形成一塔頂物流113同時進料鹽水接受攪動直到進料鹽水以無機鹽類超飽和為止，因此一鹽水與無機鹽結晶之漿料在結晶器中被形成。

漿料經由一第一處理鹽水流114被引導至一第一分離裝置120將固體與液體分離。第一分離裝置120使無機鹽結晶與鹽水溶液分離而形成一富含無機鹽結晶的第一濃縮無機鹽水流121離開裝置120，以及一代表漿料121之剩餘部分、最好實質上不含無機鹽結晶的第一母液流122離開裝置120。此裝置120最好是一離心機或流體旋風器；或其他熟習本技藝者已知的分離裝置。裝置120最好執行連續分離。

一部分的第一母液流122最好被再循環至第一強制再循環蒸發結晶器110當做一第一再循環流123以提供額外的水使無機鹽結晶在第一結晶器110與第一漿料流114中懸浮而運送結晶到第一分離裝置120。

由第一分離裝置120分離的無機鹽結晶最好以一第一鹽水洗滌流135洗滌，該第一鹽水洗滌流135之無機鹽濃度接近或等於飽和且有機化合物濃實質上低於第一母液122之有機化合物濃度，第一鹽洗135除去由第一分離裝置120分離之無機鹽結晶表面上的殘餘有機化合物且將此殘餘有機化合物轉運至第一母液122。第一鹽洗135最好是最終處

理鹽水132的一部分133。第一母液122的另一部分124在下文中描述。

離開第一分離裝置120之第一濃縮無機鹽水流121的無機鹽結晶被引導至一連接一水源131的第一稀釋容器130以
5 溶解在第一濃縮無機鹽流121中的無機鹽結晶以形成處理鹽水溶液132。水源131最好是一選擇性地純化去除微量污染物的淡水進料、或一純化程序水流。

一第一水溶液流113具有一相對上低無機鹽濃度與一相對上低有機化合物濃度。第一稀釋容器130可為一攪動槽
10 或僅為一導管；或熟習此技藝者周知的其他容器。第一水溶液流113最好由第一強制再循環蒸發結晶器110冷凝。水溶液流113最好是以機械蒸汽再壓縮MVR產生以增加蒸汽流的溫度且使壓縮蒸汽流與第一結晶器110熱交換以向第一結晶器供熱並同時液化蒸汽流。依此一方式，第一結晶
15 器110、MVR(未示於圖中)及熱交換器(未示於圖中)作用為一多效蒸發器。液化蒸汽流中之過熱對下游蒸發結晶器提供額外之蒸發熱。

形成一結合進料流126的第一母液122之一部分124與一再循環流153最好進給至一第二強制再循環蒸發結晶器
20 140，水於該結晶器中由母液被蒸發形成一塔頂物流142同時母液受到攪動直至母液成為超飽和無機鹽類為止，因此一濃縮母液與無機鹽結晶之漿料在結晶器140中被形成。

來自第二結晶器140的漿料經由一第二處理母液流142被引導至一第二分離裝置150以將固體與液體分離。第二分

離裝置150將無機鹽結晶與濃縮母液分離形成一富含無機鹽結晶的第二濃縮無機鹽流151離開裝置150，及一代表漿料142的剩餘物、最好實質上不含無機鹽結晶的第二母液流152離開裝置150。該裝置150最好是一離心機或流體旋風器；或其他廣為熟習此技藝人士所知的分離裝置。裝置150最好執行連續分離。

第二母液流152之一部分153最好以一第二再循環流153被再循環至第二強制再循環蒸發結晶器140以提供額外之水以懸浮第三結晶器140與第二漿料流143中的無機鹽結晶以運送結晶至第二分離裝置150。第二母液流152之另一部分154最好由程序中被清洗出。

由第二分離裝置150分離且存在於裝置150中的無機鹽結晶最好以一無機鹽濃度接近或等於飽和濃度及一無機化合物濃度實質上低於第二母液152之有機化合物濃度的第二鹽水洗滌流136清洗。第二鹽洗136除去藉第二分離裝置150分離之無機鹽結晶表面上的殘餘有機化合物且將殘餘有機化合物轉運至第二母液152。第二鹽洗136最好是最後處理鹽水132的一部分133。

離開第二分離裝置150之第二濃縮無機鹽流151的無機鹽結晶在一第二稀釋容器160中被再溶於水中，藉由在容器160中使程序流151與具有一相對低無機鹽濃度與一相對低有機化合物濃度的第一水溶液流113的一部分115結合而形成一第二處理鹽水流161。第一水溶液流113之一第二部分116由此程序被淨化。第二處理鹽水流161與再循環流123結

合以形成程序流125，此程序流125與程序流111結合而形成第一強制再循環蒸發結晶器110之進料流112。第二稀釋容器160例如可為一攪動槽或僅是一導管，或熟習此技藝者周知的其他容器。

- 5 一第二水溶液流141為冷凝自第二結晶器140之水。該水溶液流141最好由機械蒸汽再壓縮MVR水蒸汽流產生以增加蒸汽流的溫度且使壓縮蒸汽流與第二結晶器140熱交換以對第二結晶器140供熱並同時液化蒸汽流。依此，第二結晶器140、MVR(未示於圖中)以及熱交換器之組合作用成一多效蒸發器。液化蒸汽流之過熱提供額外的蒸發熱至下游蒸發結晶器。第二水溶液流141最好藉由先與程序流154結合形成程序流155由本方法淨化。然後程序流155與程序流116結合形成淨化流156。

- 15 第二與第一結晶器140，110最好以串聯之多效蒸發器作用。

在本發明的方法中，能產生各別程序流流動的裝置，諸如液流泵及／或蒸汽流之MVRs係被提供於需要能量以獲得所需之流動方向與流速的各程序流中。此種泵及MVRs廣為人知且產業上易取得。

- 20 為減少加熱第一和第二結晶器110與140的能量與資本投資，在第3圖中所示之第一結晶器110最好在一低於第二結晶器140之操作壓力的壓力下操作。此可藉由在進入第二結晶器140的母液流124之間造成一壓差以及限制第二處理鹽水流160流入第一結晶器110被達成。藉由第二結晶器140

之壓力 > 第一結晶器 110 之壓力的依序較低壓力操作第二與第一結晶器 140, 110, 由於蒸發各別第二和第一結晶器中之水需要依序較低的溫度, 故被導入第二結晶器 140 中的蒸發熱可用來蒸發第一結晶器 110 中的水, 此係因二與第一

5 結晶器中各別的蒸汽壓依序較低。熱能利用被最適化且第二和第一結晶器對於昂貴加熱元件的需求亦減至最小或消除。

處理鹽水 132 的部分 133 最好被引導至第一和第二分離裝置 120 和 150 以使用作第一與第二鹽水洗滌流 135 和 136。

若需要, 處理鹽水溶液 132 的剩餘部分 134 被再循環以

10 進一步純化或進一步處理。此進一步處理可包含導引第二鹽水溶液至一電解槽以經由一習知的氯鹼過程轉化成氯氣或氯酸鹽與氫氧化鈉。氫氧化鈉及 / 或氯或次氯酸鈉可應用在其他工業化學程序中, 包括依據本發明之鹽水純化方法的上游程序。

15 第 3 圖中繪示之方法的較佳程序流組成被提列在以下的表 3 中。

表 3
較佳之程序流成分

程序流	成分	較佳之最小值		較佳之最大值		單位
111 ⁽¹⁾	TOC	50	1,000	5,000	20,000	ppm
	NaCl	10	17	23	飽和	wt%
124 ⁽¹⁾	TOC	160	1600	8,000	50,000	ppm
	NaCl	10	17	23	飽和	wt%
156 ⁽²⁾	TOC	1,500	8,000	60,000	80,000	ppm
	NaCl	10	17	23	飽和	wt%
134 ⁽³⁾	TOC	0	4	10	50	ppm
	NaCl	10	17	23	飽和	wt%

表 3 註: (1) 鹽水; (2) 淨化; (3) 處理來源

依據第3圖的鹽水純化方法期間較佳之操作條件摘要於表4。

表4
較佳之鹽水流操作條件

程序流	參數	較佳之最小值		較佳之最大值		單位
111 ⁽¹⁾	T ²⁾	10	25	60	100	°C
	P ³⁾	50	300	500	800	kPa
124 ⁽¹⁾	T ²⁾	10	25	60	100	°C
	P ³⁾	50	300	500	800	kPa

5 表4註: (1)鹽水; (2)溫度; (3)壓力

在依據第3圖之鹽水純化程序期間每一蒸發結晶器中的較佳條件摘要如表5。

表5
較佳之結晶器壓力的kPa條件

結晶器	較佳之最小值		較佳之最大值	
110 ⁽¹⁾	40	50	100	200
140 ⁽²⁾	80	90	100	200

10 表5註: ⁽¹⁾第一結晶器; ⁽²⁾第二結晶器

第二結晶器140中之壓力比第一結晶器110中之壓力最好至少高大約5，更佳為至少大約10，尤佳為至少約20，尤更佳為至少大約30,kPa。

如第4圖所示，一二階段的蒸發結晶化方法，概括性標
15 示為200，在圖中包括一第一強制再循環蒸發結晶器210，
一第一分離裝置220，第二強制再循環蒸發結晶器230，一
第二分離裝置240，一第一稀釋容器250，一第三強制再循
環蒸發結晶器260，一第三分離裝置270以及一第三稀釋容

器280。第4圖繪示一進料鹽水211和一再循環流224形成一被導入第一強制再循環蒸發結晶器210的結合程序流212，水在第一強制再循環蒸發結晶器210由進料鹽水蒸發形成一第一頂部水流213同時進料鹽水接受攪拌直到進料鹽水變成無機鹽類過飽和為止，因此一鹽水的漿料與無機鹽結晶在結晶器210中被形成。

漿料經由一第一處理鹽水流214被引導至一第一分離裝置220以將固體與液體分離。第一分離裝置220將無機鹽結晶與鹽水溶液分離形成富含無機鹽結晶的第一濃縮無機鹽流225離開裝置220，及一代表漿料214的剩餘物、最好實質上不含無機鹽的第一母液離開裝置220。該裝置220最好是一離心機或流體旋風器；或其他廣為熟習此技藝人士所知的分離裝置。裝置220最好執行連續分離。

第一母液流221之一部分222最好再循環至第一強制再循環蒸發結晶器210作為一第一再循環流222提供額外之水以在第一結晶器210與第一漿料流212中懸浮無機鹽結晶將結晶運送到第一分離裝置220。第一母液流221的另一部分223於下文中作說明。

由第一分離裝置220分離且存在於裝置220中的無機鹽結晶最好以一無機鹽濃度接近或等於飽和濃度及一無機化合物濃度實質上低於第一母液221之有機化合物濃度的第一鹽水洗滌流255清洗。第一鹽洗255除去藉第一分離裝置220分離之無機鹽結晶表面上的殘餘有機化合物且將殘餘有機化合物轉運至第一母液221。第一鹽洗255最好是下文

所述最後處理鹽水252的一部分253。

離開第一分離裝置220的無機鹽結晶在一未示於圖中的第一稀釋容器中被再溶於水，藉由結合程序流225與一具有相對低無機鹽濃度和一相對低有機化合物濃度的第一水溶液流以形成一第一處理鹽水流226。第一稀釋容器可為一攪動槽或僅為一導管；或為熟習此技藝者所知的其他容器。第一水溶液流213最好是由第一強制再循環蒸發結晶器210冷凝。水溶液流213最好藉由機械蒸汽再壓縮(MVR)產生以增加蒸汽流溫度以及壓縮蒸汽流與第一結晶器210之熱加換以供熱至第一結晶器且同時液化蒸汽流。如此，第一結晶器210、MVR(未示於圖中)以及熱交換器(未示於圖中)組合作用成一多效蒸發器。液化蒸汽流中之過熱提供額外的蒸發熱給下游蒸發結晶器。

形成一結合流227的第一處理鹽水流226與再循環流242被進給一第二強制再循環蒸發結晶器230，於該處水再度由第一處理鹽水被蒸發形成塔頂物流231同時第一處理鹽水受到攪動直至第一處理鹽水成為飽和無機鹽類為止，使得一鹽水與無機鹽結晶之漿料在結晶器230中被形成。

漿料經由一第二處理鹽水流232被引導至一第二分離裝置240以將固體與液體分離。第二分離裝置240分開無機鹽結晶與鹽水溶液以形成一富含無機鹽結晶的第二濃縮無機鹽流244離開裝置240以及一代表漿料232的剩餘部分、最好實質上不含無機鹽結晶之第二母液流241離開裝置240。第二分離裝置240再度最好為一離心機或流體旋風器；或其

他熟習此技藝者周知的分離裝置。第二分離裝置240最好執行連續分離。

第二母液流241之一部分242最好以一第二再循環流242再循環至第二強制再循環蒸發結晶器230以提供額外之水供懸浮第二結晶器230與第二漿料流232中的無機鹽結晶以運送該結晶至第二分離裝置240。第二母液流241之另一部分243將在下文中說明。

由第二分離裝置240分離且存在裝置240中的無機鹽結晶最好以一無機鹽濃度接近或等於飽和濃度且一無機化合物濃度實質上低於第二母液241之有機化合物濃度第二鹽水洗滌流256洗滌。第二鹽洗256除去藉由第二分離裝置240分離之無機鹽結晶表面上的殘餘有機化合物，且將殘餘有機化合物轉運至第二母液241。第二鹽洗256最好是下文敘述之最後處理鹽水252的一部分253。

第一母液221之一部分223及／或第二母液241之一部分243最好進給至一第三強制再循環蒸發結晶器260，於該處水從母液中被蒸發形成一塔頂物流261同時母液接受攪動直到母液成為無機鹽超飽和為止，以此一濃縮母液與無機鹽結晶之漿料在結晶器260中被形成。該部分223及部分243可在被導入至第三結晶器260之前被結合成一母液流245。母液流245可與一再循環流273結合形成一如第4圖中所示的結合流進料246。

來自第三結晶器260的漿料經由一第三處理母液流262被引導至一第三分離裝置270以將固體與液體分離。第三分

離裝置270將無機鹽結晶與濃縮母液分離而形成一富含無機鹽結晶的第三濃縮無機鹽水流272離開裝置270，及一代表漿料262的剩餘物、最好實質上不含無機鹽結晶的第三母液流271離開裝置270。該裝置270最好是一離心機或流體旋風器；或其他廣為熟習此技藝人士所知的分離裝置。裝置270最好執行連續分離。

第三母液流271之一部分273最好以一第三再循環流273再循環至第三強制再循環蒸發結晶器270以提供額外之水供懸浮第三結晶器260與第三漿料流262中的無機鹽結晶俾運送結晶至第三分離裝置270。第三母液流271之剩餘部分274可由程序中被清洗出。

由第三分離裝置270分離的無機鹽結晶最好以一無機鹽濃度接近或等於飽和濃度且一無機化合物濃度實質上低於第三母液271之有機化合物濃度的第三鹽水洗滌流257清洗。第三鹽洗257除去藉由第三分離裝置270分離之無機鹽結晶表面上的殘餘有機化合物，且將殘餘有機化合物轉運至第三母液271。第三鹽洗257最好是最後處理鹽水252的一部分253。

離開裝置270之第三濃縮無機鹽流272的無機鹽結晶在一第三稀釋容器280中被再溶於水中以藉由在容器280中將程序流272與一具有相對低無機鹽濃度及一相對低無機鹽濃度之第三水性流261合併形成一第三處理鹽水流281。第三稀釋容器280例如可為一攪拌槽或僅是一導管，或熟習此技藝者周知的其他容器。第三水性流261最好是由第三結晶

器260冷凝之水。水性流261最好藉由機械蒸汽再壓縮MVR產生以增加蒸汽流溫度以及壓縮蒸汽流與第三結晶器260之熱加換以供熱給第三結晶器260且同時液化蒸汽流。如此，第三結晶器260、MVR(未示於圖中)以及熱交換器(未示於圖中)組合作用成一多效蒸發器。

第三和第一結晶器260，210最好分別以串聯的多效蒸發器作用。

在本發明的方法中，能產生各別程序流流動的裝置諸如液流之泵及／或蒸汽流之MVRs係被提供於需要能量以獲得所需之流動方向與流速的各程序流中。此種泵及MVRs廣為人知且產業上易取得。

為減少加熱第一和第二結晶器210與230各別的能量與資本投資，在第4圖中所示之第一結晶器210最好在一低於第三結晶器260之操作壓力的壓力下操作且第二結晶器230最好在一低於第一結晶器210之操作壓力下操作。此可藉由程序流246中進入第三結晶器260的母液流245與第二處理鹽水流262之間造成一大於維持最低流率所需要之壓差，限制第三處理鹽水流281流入第一結晶器110以及限制第一處理鹽水流流入程序流227中之第二結晶器230而被達成。藉由以第三結晶器260之壓力 $>$ 第一結晶器210之壓力 $>$ 第二結晶器230壓力之順序的依序較低壓力操作第三、第一與第二結晶器260，210，230。由於需要依序較低的溫度蒸發各別第一和第二結晶器中之水，故被導入第三結晶器260中的蒸發熱可用來蒸發第一結晶器210及第二結晶器230中之

水，此係因在第一和第二結晶器中分別有相繼較低的蒸汽壓。熱能利用被最適化且第二和第一結晶器對於昂貴加熱元件的需求亦減至最小或消除。

第二濃縮無機鹽流244被引導至一與一水源251連接的第二稀釋容器250以將第二濃縮無機鹽流244中的無機鹽結晶溶解形成一第二處理鹽水溶液252。水源251最好是一選擇性地被純化以除去微量污染物的淡水。

第二處理鹽水溶液252的一部分253最好被分別導引至第一、第二和第三分離裝置220、240和270以分別使用作為第一、第二和第三鹽水洗滌流255、256和257。

若需要，接受處理的第二處理鹽水溶液252的剩餘部分254被再循環以作進一步的純化，或進一步處理。此一進一步處理可包含將第二處理鹽水溶液252引導至一反應槽以經由一習知之氯-鹼過程轉化成氯氣或次氯酸鹽和氫氧化鈉。依據本發明氫氧化鈉及／或氯或次氯酸鹽可被利用在其他工業化學程序，包括鹽水純化方法上游的程序。

第4圖中說明之方法的較佳程序流成分陳示於下表6。

表6
較佳之程序流成分

程序流	成分	較佳之最小值		較佳之最大值		單位
211 ⁽¹⁾	TOC	50	1,000	5,000	20,000	ppm
	NaCl	10	17	23	飽和	wt%
226 ⁽¹⁾	TOC	10	20	1,000	2,000	ppm
	NaCl	10	17	23	飽和	Wt.%
245 ⁽¹⁾	TOC	156	1,560	8,000	50,000	ppm
	NaCl	10	17	23	飽和	wt%
274 ⁽²⁾	TOC	1,560	7,800	62,600	78,000	ppm
	NaCl	10	17	23	飽和	wt%
254 ⁽³⁾	TOC	0	4	10	50	ppm
	NaCl	10	17	23	飽和	wt%

表6註: (1)鹽水; (2)淨化; (3)處理來源

在依據第4圖之純化方法期間每一結晶器鹽水流進料之操作條件

5 摘述於下表7中。

表7
較佳之鹽水流操作條件

程序流	參數	較佳之最小值		較佳之最大值		單位
211 ⁽¹⁾	T (2)	10	25	60	100	°C
	P (3)	50	300	500	800	kPa
226 ⁽¹⁾	T (2)	10	25	60	100	°C
	P (3)	50	300	500	800	kPa
245 ⁽¹⁾	T (2)	10	25	60	100	°C
	P (3)	50	300	500	800	kPa

表7 註: (1)鹽水; (2)溫度; (3)壓力

在依據第4圖之純化方法期間的每一蒸發結晶器的條件摘

10 述於下表8中。

表8

kPa表示之較佳之結晶器壓力條件

結晶器	較佳之最小值		較佳之最大值	
	210 ⁽¹⁾	40	50	100
230 ⁽²⁾	10	20	100	200
260 ⁽³⁾	80	90	100	200

表8註：(1)第一結晶器；(2)第二結晶器；(3)第三結晶器

第一結晶器210中的壓力最好比第二結晶器230之壓力至少高大約5，更佳最好至少高大約10，且尤更佳最好至少高大約20 kPa。第三結晶器260中的壓力最好比第一結晶器210中之壓力高至少大約5，更佳為高至少大約10，且尤佳為至少高大約20，及尤更佳為至少大約高30 kPa。

本發明的另一方面是一產生純化鹽水的化學程序裝置，包含一適於使一含氯原子化合物與氫氧化鈉反應以製造一鹽水溶液之化學反應裝置以及一依據本發明的鹽水純化裝置，其中該化學反應裝置被連接至鹽水純化裝置以將一鹽水溶液由化學反應裝置引導至鹽水純化裝置，且該化學反應裝置被連接至一氫氧化鈉水溶液源以引導該氫氧化鈉溶液至化學反應裝置。化學反應裝置可為一適合製造環氧氯丙烷、環氧樹脂或二氯基二苯甲烷的裝置。

當化學反應裝置適合藉由氯醇與氫氧化鈉反應(即，經由脫氯化氫)製造環氧氯丙烷時，化學程序裝置可進一步包括一適於用來製造氯醇的氫氯化反應裝置。該氫氯化反應裝置最好被連接至化學反應器裝置以將一包含氯醇之程序流導引至化學反應器裝置。

氯解處理

複數階段在本發明中被使用來減少一鹽水副產物流的總有機碳(TOC)含量，產生一總有機碳含量低於大約10 ppm的再循環鹽水流。使用多階段而非單一階段允許使用相對溫和的條件達成一非常低的TOC含量同時避免不受歡迎的氯化有機化合物或氯酸鹽大量產生，以及氯化鈉的大量沈澱。第一階段通常減少一可觀部分，例如以鹽水副產物流的TOC含量重量計至少大約60%重量，較佳為至少大約75%重量，最佳者是至少大約85%重量，餘數的減少是以一或一個以上增加階段完成。可依據本發明被處理之鹽水再循環流以鹽水副產物流的重量計可具有大約15%重量至大約23%重量的氯化鈉含量，一從大約200 ppm至大約20000 ppm，較佳為從大約500 ppm到大約10000 ppm，且更佳為從大約500 ppm到大約5000 ppm的高TOC含量，且pH值為大約7至大約14，較佳為大約8到大約13，並最佳為大約10到大約12.5。在本發明的較佳實施例中，鹽水再循環流的TOC在第一階段被減少至低於大約100 ppm，然後在第二或最終階段中被減少至低於大約10 ppm。

包含一TOC小於約10 ppm且以本發明所獲得之再循環鹽水流的重量為基礎氯化鈉含量大約15%重量至大約23%重量的純化或再循環鹽水流可在多種不同之就地、當地、或非當地程序中被使用。此種程序的範例為氯鹼過程、電化過程，諸如生產氯和苛性鈉、生產環氧化物者，一氯鹼膜程序及同類。

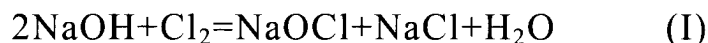
依據本發明處理之鹽水副產物流可為水、氯化鈉和 TOC 存在一廢棄物、再循環、或副產物流中的任何程序流。可應用本發明之 TOC 減少方法的鹽水流範例為甘油生產環氧氯丙烷的再循環流或副產物流、一液態環氧樹脂(LER) 5 或其他環氧樹脂鹽水／鹽再循環流、其他氯醇鹽水再循環流，及一異氰酸鹽鹽水再循環流。甚至於在含有大量難以除去之有機化合物諸如甘油的鹽水再循環流中亦可獲得低 TOC 水平。

舉例而言，本發明的方法極佳地適用在處理利用甘油 10 生產環氧氯丙烷中產生的鹽水副產物流。可依據本發明處理、來自一甘油產生環氧氯丙烷(GTE)程序的鹽水副產物流的平均總有機碳(TOC)含量可至少為大約 200 ppm，通常是至少大約 500 ppm，舉例而言為大約 1000 ppm 至大約 2500 ppm，且最好大約達 1500 ppm。接受本發明之 TOC 減少處理 15 的 GTE 鹽水副產物流可具有以總碳含量之重量為基礎至少大約重量 50% 的甘油含量，通常至少為大約重量 70%，及一以鹽水副產物流之重量計大約從重量 15% 至大約 23% 的氯化鈉含量。其他有機化合物在 GTE 副產物流中所提供之 TOC 包括環氧丙醇、丙酮醇、二醚、二氯丙基縮水甘油醚、 20 1,3-二氯-2-丙醇、2,3-二氯-1-丙醇、-1-氯-2,3-丙二醇、或 2-氯-1,3-丙二醇、環氧氯丙烷、甘油二甘油、甘油甘油三酯、其他低聚甘油甘油類，低聚甘油類之氯醇類、乙酸、甲酸、乳酸、乙醇酸和其他的脂肪族酸類。

可依據本發明處理之鹽水旁流之成分、成分範圍及定

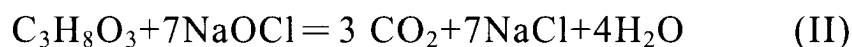
量以及他們的pH值列示於表3。

一鹽水旁流依據本發明之實施例減少TOC含量的第一階段處理可為氯解獲得一氯解產物流，該氯解產物流依次可如第5圖所示於一第二階段以活性碳處理。氯解可為一氯氣和氫氧化鈉參與的反應，或一次氯酸鈉參與之反應以便分解、破壞，或除去有機碳化合物。氯氣和氫氧化鈉參與的反應可就地產生次氯酸鈉，或次氯酸鈉或漂白劑可與鹽水副產物流摻合或直接被加入鹽水副產物流以供氯解。使鹽水旁流接受用氯氣和氫氧化鈉的氯解最好是次氯酸鈉依據反應式(I)被就地形成：



直接加入次氯酸鈉或藉加入氯氣和氫氧化鈉就地形成次氯酸鈉的氯解可在一低於125°C、但高於約60°C，例如從大約85°C到大約110°C，較佳為大約90°C到大約100°C的溫度被實施，獲得一TOC含量低於約100ppm的氯解產物流。

關於氯解，直接加入或就地產生的次氯酸鈉與鹽水副產物流中之總有機碳的莫耳比可為次氯酸鈉的與鹽水副產物流有機碳含量化學計量比之大約0.5至大約5倍。例如，當甘油是一GTE鹽水副產物流中的TOC一主要成分時，次氯酸鈉與甘油成的化學計量比如反應方程式所示大約是7:1：



在較佳之實施例中，氯解可在一次氯酸鈉與鹽水副產物流之總有機碳含量莫耳比對次氯酸鈉與鹽水副產物流之

總有機碳含量化學計量比過剩下被實施。一較佳之化學計量比過剩可為次氯酸鈉與鹽水副產物流的莫耳比約是次氯酸鈉與鹽水副產物流之有機碳含量化學計量比的約1.1至約2倍。

- 5 在氯解是藉由以氯氣與氫氧化鈉處理一鹽水副產物流被實施的實施例中，在氯解中使用的氯氣量和氫氧化鈉量足夠依方程式(I)產生足量次氯酸鈉以使次氯酸鈉對鹽水副產物流中之總有機碳含量的莫耳比是次氯酸鈉對鹽水副產物流之有機碳含量化學計量比之約0.5至約5倍，最好大於1
- 10 倍，最佳是約1.1至約2倍。

氯解可在一大約3.5至大約11.8之pH值被實施，一較佳之酸性pH值為大約3.5至大約5.5，且一較佳之鹼或鹼性pH值是大約8.5至大約11.8。使用一較佳的酸性pH值，諸如一低於大約3之pH值，如大約1或大約2可將TOC降低為低於大

15 約10。然而，此一嚴酷、低pH值之氯解易產生有害氯化碳化合物。氯解可能在添加或不添加一pH控制劑或pH調整劑諸如HCl及NaOH或其他無機酸類和鹼類下實施。在未添加一pH調整劑的實施例中反應在鹽水副產物流之一鹼性pH值下開始且可被允許隨著反應進行降低於大約3.5至大約

20 11.8範圍內。

氯解可在大氣壓或在充分避免水沸騰與蒸發而因而引起氯化鈉沈澱的升高壓力下實施。因反應溫度被增加至高於鹽水副產物流的沸點，故使用較高壓力以防止程序流中存在之水的實質上沸騰和蒸發。氯解的停留時間或反應時

間可為至少大約10分鐘，例如從大約30分鐘至大約60分鐘。

來自氯解反應器的氯解產物流可具有一低於大約100 ppm的TOC含量且可於一第二階段利用活性碳處理獲得一TOC含量低於大約10 ppm的再循環鹽水流。利用活性碳處理可在一低於大約100°C，最好低於60°C，更佳者於大約室溫實施。在本發明的較佳實施例中，氯解產物流的pH值可使用一酸及／或一鹼諸如氫氧化鈉及／或鹽酸調整以供第二或接續階段處理。例如，最好將氯解產物流的pH值調整到大約2至大約3使氯解產物流中的有機酸類質子化俾供使用活性碳處理。所使用的活性碳最好是一由鹽酸洗滌活性碳所獲得之酸化活性碳。

在發明的實施例中，氯解產物流在第二階段以活性碳處理之前可先以過氧化氫處理。過氧化氫處理可被使用來消除或實質上減少存在於氯解產物流中之過量漂白劑或次氯酸鈉。

如同第5圖中概要繪示，概括標示數字300之氯解程序包括一主氯解反應器310和一處理容器，諸如一活性碳床或柱330。如第5圖所示，一例如來自從甘油生產環氧氯丙烷（「GTE鹽水」流311），具有一大約1470 ppm之TOC和一大約8至大約9之pH值的鹽水副產物流311可與一氯氣流312及一氫氧化鈉流313摻合以獲得一pH值大約3.5至大約9的氯解反應混合物314。此反應混合物314被進給至主氯解反應器310。

氯解反應器310之出口流315、或氯解產物流315可具有

低於大約100 ppm的TOC。由TOC破壞產生之二氧化碳、氯化鈉和水反應產物可存在於氯解產物流315中，二氧化碳能以一氣體及／或能夠形成一弱碳酸的氣體被除去。氯解產物流315可與一氫氧化鈉流316及／或一鹽酸317混合形成一pH值調整產物流318。氫氧化鈉流316及／或一鹽酸流317被用來調整或維持一大約2之pH值以供第二階段以酸化活性碳處理氯解產物流。

此外，在活性碳柱330處理前，氯解pH值調整過之產物流318可選擇地經程序流319以一最低量的過氧化氫處理而形成程序流320。過氧化氫流319可被用來除去氯解產物流318。同時，任何揮發性的化合物可由程序流320除去經一噴灑線321噴灑，形成程序流322。關於第二階段處理，pH值調整過的產物流322最好被進給至一包含酸化活性碳的活性碳床或柱330內。一純化或再循環鹽水流331由活性碳柱330排出。來自活性碳柱330的純化或再循環鹽水產物流331可具有一低於大約10 ppm的TOC。

在本發明的其他實施例中，當使用複數階段減少一鹽水副產物流、一鹽水再循環流、或一氯解產物流的TOC時，程序流可接受一活性碳處理，接著以一藉氫與鐵(II)催化劑的Fenton氧化而獲得一TOC含量小於大約10 ppm的再循環鹽水流。

例如，來自一從甘油轉化至環氧氯丙烷程序(GTE)的水解器底部殘留物可能含有以重量計濃度超過約16%的普通鹽(氯化鈉)。程序流值得再循環至一氯／鹼膜程序(C/A

膜)。基於此一目的，它必需沒有有機污染，實質上來自以重量計存在濃度通常超過大約0.10% (1000 ppm)之甘油以及其他以低至微量濃度存在的有機污染物。

依據本發明的一實施例，被有機化合物污染的鹽水純化可藉由碳吸附有機成分及接續之後處理(精鍊)以一Fenton氧化將剩餘的有機物降減至一適當水平而被達成，使得純化海水可進給至C/A膜。吸附在數個配備有固定碳床的容器中被實施以容使吸的pH值。再生可以熱水實施，且若時常需要總再生則以一有機溶劑再生。再生物可被送到生物處理設備或被蒸餾再循環。吸附可接隨一Fenton氧化單元。在混合物進入一在提高溫度和壓力下操作的反應器前，進料的pH值可在過氧化氫和鐵-II催化劑被加入進料以前調整至3以確保吸附剩餘之微量有機化合物化學氧化。在離開反應器之後，由於pH值改變，催化劑可經由沈澱被除去。沈澱可在一過濾器單元的某些調整之後被除去。

依據本發明的另一實施例，被有機化合物污染之鹽水的純化可藉由將這些有機化合物萃取至一不同溶劑或數種溶劑內的達成。

在吸附與一降減微量有機物之單一步驟化學程序組合時不需要強氧化劑除去有機物因此很經濟。同時，兩者的方法步驟容易控制且使高度自動化與低度監督成為可能。吸附可被安排成一容使樹脂容易再生的變溫吸附。有關Fenton階段，以過氧化物氧化不會使鹽水不純，因其分解成水和氧且鐵催化劑可藉由簡易沈澱被除去。一特定處理

方式(吸附)與一種非特定處理方式(Fenton氧化)的組合容許適應進料的變化，且Fenton氧化調整至一大約3之pH值支持所需要的反應。

在本發明的其他實施例中，當利用多數階段減少一鹽水副產物流、一鹽水再循環流、或一氯解產物流的TOC時，該程序流可接受一利用過氧化氫和鐵(II)催化劑的二階段Fenton氧化。

例如，在一雙或二階段Fenton氧化中，被有機化合物污染之鹽水可藉使用一Fenton氧化方法達成一適宜水平的純化以使該純化鹽水可進給至氯／鹼膜方法(C/A膜)反應槽。來自一甘油生產環氧氯丙烷方法(GTE)之水解器底部殘餘物含有濃度超過約重量16%之普通鹽(氯化鈉)及有機污染，實質上來自於以通常濃度超過大約重量0.10% (1000 ppm)存在之甘油，該水解器底部殘餘物可接受二個別階段的Fenton氧化。於雙重Fenton氧化方法中，鹽水副產物進料的pH值在過氧化氫和鐵-II於混合物進入第一反應器之前被加入進料前被調整至3加供給之前。第一反應器完成鹽水副產物進料之TOC含量的最大部份破壞。在第一反應器的出口流進入第二反應器前加入另外的催化劑和過氧化物。在第二反應器中剩餘的TOC被破壞下降至一低於大約10 ppm的水平。二反應器可在提高溫度及壓力下操作以確保來自GTE設備的有機化合物化學氧化。在離開反應器後，催化劑可藉由pH值改變而被沈澱去除。沈澱物可在一過濾單元中作某些調整後被除去。

本發明之二階段Fenton氧化程序藉由利用強氧化劑由於來自催化劑的鐵可在一過濾器中容易地被除去且過氧化物分解成水和氧，故不會使鹽水摻雜。Fenton氧化調整至一大約3之pH值有利於所需要的反應，Fenton氧化程序步驟
5 很容易控制，使一高度自動化與低度監督能實現。該程序使用低成本反應物且可應用至大範圍的操作參數。

所有在本文中提及之參考資料皆明確地併入本文中供參考。

下述實例僅供說明之用而未意圖限制本發明的範圍。

10 實例1

使用於此實例1的設備由一0.32公升有效容積配備有一附接陽極和陰極之之座夾；一磁力攪拌器；一連接至一蠕動泵以從一儲藏容器供應原料的短管入口件；一使反應器廢液溢流至一收集容器的短管出口件；以及一被連接至
15 反應器夾套之入口與出口管件的恆溫器所組成。電極被連接至一以220 v電源運轉之整流器的適當極。反應器夾套進一步被連接至一被調整成維持反應器內容物在恆溫40°C下的低溫恆溫器。

反應器被填充一氯化鈉含量18%且有機物含量相當於
20 1700毫克／公升溶解有機碳(DOC)的原料鹽水，調整至一pH值10。進料貯存容器容納相同的原料。在起動攪拌器與低溫恆溫器之後，給水泵對應於反應器內約180分鐘水力平均停留時間以一1.8毫升／分鐘的速率被起動。接著整流器被調整成供給一20A的DC電流。電流與電壓以固定間隔被

監測，後者以一直接連接至電極夾具的電壓計監測。反應器內容物的溫度也被監測；流出物的pH值使用pH color stripes Merck (™)以固定間隔監測。在實驗的10小時期間平均能量攝取是0.238 kWh。流出物被DOC有機污染經發現為

5 6.3毫克／公升+/-1毫克／公升。在未經處理的鹽水中低於偵檢極限的次氯酸鈉濃度已被增加到6005毫克／公升，且在原料鹽水中可忽略的氯酸鹽濃度被發現平均增加至34克／公升。100毫升被收集的流出物藉由添加32%鹽酸水溶液酸化至pH值1.5且接著置放在一配備有一電熱夾套、一磁性

10 攪拌器、一連接至的一冷水供給的回流冷凝器，及一點滴漏斗的圓形底玻璃燒瓶中。一15.4克亞硫酸鈉之蒸餾水溶液被置放在點滴漏斗內。圓形底部燒瓶的內容物被加熱至100°C且其後點滴漏斗之內容物被一次全部加入燒瓶。反應混合物在同一溫度下被攪拌30分鐘，加熱停止且容使燒瓶

15 內容物冷卻至周圍溫度並藉由離子層析法以電化學檢測分析氯酸鹽。氯酸鹽濃度已減少至100毫克／公升。

實例2

含有19.8%氯化鈉和1900毫克／公升DOC之0.31公升鹽水被置放於反應器中且大約1000毫升相同材料被置放於

20 進料貯存容器中。反應在其他方面是在與實例1中記載的相同條件下被實施。能量攝取是0.145 kWh，供給速率對應於反應器中4小時平均水力停留時間為1.3毫升／分鐘。流出物如前述被收集且被分析。DOC含量是35毫克／公升，氯酸鹽含量是5850毫克／公升，且次氯酸鈉含量是7550毫克

／公升。100毫升的此一材料如同前一實驗中地被置放在一圓形底玻璃燒瓶中且藉由添加32%鹽酸被酸化至pH值1.5。內容物被加熱至100°C且在此一溫度下攪拌60分鐘。接著取回一樣本並藉由碘滴定利用電位滴定終點識別分析次氯酸鈉。次氯酸鈉含量已減少至一低於此方法偵檢極限，5毫克／公升的水平。其後藉由加入32%的鹽酸水溶液而將被pH值重新調整至1.0，移轉至圓形底燒瓶中，在攪拌下加熱且將2.65克亞硫酸鈉溶解在5毫升蒸餾水中的溶液一次全部加入。燒瓶內容物在此一溫度下被攪動30分鐘，其後容許其冷卻至周圍溫度且最後藉離子層析法分析氯酸鹽。氯酸鹽含量已減少至100毫克／公升。

實例3

在此一實例3中，微生物依據本發明被選擇及適應。

3.5克／公升之不同微生物族群，包括品種溶藻弧菌、鹽單胞菌、及／或Halomonas campaniensis被導入一容納一含有3.5 wt%氯化鈉和500毫克／公升甘油之鹽水溶液的生物反應器容器內。鹽水溶液以一每日每公斤微生物 0.1至1.5公斤範圍內甘油之一速率被供給以便在生物反應器出口維持一50毫克／公升之甘油濃度。生物反應器中內之混合物的一類似流出物被提供用來在生物反應器內維持一恆定單位體積。充份之養分被加到鹽水溶液流以在生物反應器出口維持10毫克／公升之NH₄-N濃度。氯化鈉濃度以大約每4次水力停留0.5 wt%之速率升高，同時監測微生物健康並調整養分濃度以在生物反應器出口維持10 毫克／公

升的NH₄-N濃度，直至一適應含有18.5 wt%氯化鈉之鹽水溶液的微生物族群被獲得為止。被適應的微生物族群包含品種溶藻弧菌、鹽單胞菌、及／或Halomonas campaniensis。

實例4

5 此實例4說明依據本發明的鹽水純化方法。

一具有17.5 wt%鹽水和3 g／公升依據實施例被適應之懸浮微生物培養物被導入一實驗室好氧生物反應器內，此好氧生物反應器具有一～1.7公升之液體停留量體積且維持在-44°C溫度下。培養物被供給一包含8 wt%氯化鈉，與
10 一413 ppm TOC濃度，以及一足夠之水以維持生物反應器為17.5%鹽水的鹽水流。進料鹽水的流率維持在～170毫升／小時。生物反應器中之混合物的一類似流出物被提供以使生物反應器內維持一恆定的單位體積。充份的養分被加到鹽水流以將反應器出口之NH₄-N濃度維持在10毫克／公升
15 且生物反應器出口之正磷酸鹽濃度維持在5毫克／公升。

在將微生物自鹽水重力分離後，澄清流出物的成分是17.5 wt% NaCl及80 ppm之TOC濃度。可利用進一步的物理-化學處理將流出之TOC濃度更進一步降低至10 ppm以下。

可從前文中瞭解，本發明能夠得一具有非常低的TOC
20 濃度的鹽水溶液再循環同時將需要進一步處理的鹽水量減至最少。依據本發明之方法也將淡水的消耗和污染減到最少且未導入需要進一步處理的化學品或產生氯氣或次氯酸鹽之淨減少。

實例5

在此實例5中，鹽水純化經由一半分批之結晶程序實施。

實驗室型蒸發結晶器設備配置利用一9公升夾套圓底玻璃釜、配備有一攪拌器、一玻璃流通管、由一熱電偶控制的加熱包。熱油被再循環在夾套容器內以幫助維持程序溫度在大約95°C。加熱包提供水蒸發損耗及鹽水溶液濃縮至飽和點所需要的額外熱。

一包含29.98%重量百分比NaCl，3.11%重量百分比甘油，以及66.91%重量百分比水的2.98公斤合成鹽水溶液初始進料被導入蒸發結晶器的玻璃釜中。鹽水溶液在蒸發結晶器中被加熱至110°C以蒸發溶液中的水。水蒸汽被排出，以冷凍水大氣冷凝器冷卻至15°C，冷凝且被收集於一分離容器中。

一包含18.77%重量百分比NaCl、0.51%重量百分比甘油，以及80.72%重量百分比水的合成鹽水進料溶液被連續加入至蒸發結晶器之玻璃釜中以在水蒸發下維持維持蒸發結晶器液面。鹽水供給速率是以水因蒸發、冷凝及被收集在一有刻度容器中被除去的測定為基礎。此方法被嚴密監視以維持在流通管上方一至二英吋的恆定水平。

此一方法期間，鹽水溶液變為NaCl過飽且NaCl結晶開始在溶液中形成。此方法被繼續以令結晶成長至一可在鹽水溶液可觀察到的尺寸，使得一結晶的漿料被形成。在水冷凝開始後需要約265分鐘運轉時間以形成漿料。

在運轉時間結束時，鹽水進料停止，所有加熱被除去，

且容使容器冷卻至周圍溫度。攪拌器維持運轉以使鹽漿料維持懸浮狀態。釜之內容物被清空且被真空過濾以使結晶鹽與母液分離。每一分離成份的重量被記錄以供質量守恆計算且所有成分被分析。

5 質量守恆計算證明上述方法蒸發 3.98 公斤含有 0.0077% 重量百分比之甘油的冷凝液，被進給 5.07 公斤鹽水，且產生 4.07 公斤漿料，其係由 0.89 公斤 NaCl 結晶和 3.18 公斤母液所組成。使用輕微真空過濾由母液分離的結晶包含重量 95.78% 的 NaCl 和重量 0.30% 的甘油。母液包含重量
10 31.17% 的 NaCl 和重量 3.61% 的甘油。結晶進一步以等量之不含甘油純化鹽水清洗。此鹽洗程序將已清洗之 NaCl 結晶中的甘油減少至 0.041 重量百分比。以 20% 重量之 NaCl 處理的鹽水溶液而言，甘油濃度是總有機碳 (TOC) 重量的 0.0082% 或 32 ppm。

15 實例 6

在此一依據本發明的實例 6 中，一半連續的結晶程序除下述之外依據實例 5 被實施：

在實例 5 中未洗滌之鹽結晶以純水重新稀釋並在一使用與實例 5 中相同之實驗室蒸發結晶器設備的第二半分批
20 結晶程序中重新使用為一第二啟動鹽水溶液，而非以不包含甘油的純化鹽水洗滌鹽結晶以自結晶除去剩餘的雜質。第二啟動鹽水溶液稱重 4.81 公斤且含有以重量計 14.80% 之 NaCl、0.038% 甘油、以及 85.33% 之水。

啟動鹽水溶液在蒸發結晶器中被加熱至 110°C 以將水

由溶液中蒸發。水蒸汽被排出，以一冷凍大氣冷凝器冷卻至15°C，在一單獨的容器中被冷凝及收集。與實例5不同地，在再結晶程序中未加入鹽水進料。

在此一方法期間，鹽水溶液變為 NaCl過飽和，且NaCl
5 結晶開始在溶液中形成。此方法被繼續以令結晶成長至一可在鹽水溶液可觀察到的尺寸，使得一結晶的漿料被形成。在水冷凝開始後需要約200分鐘運轉時間以形成漿料。

在運轉時間結束時，加熱被除去且容使容器冷卻至周圍溫度。攪拌器維持運轉以維持鹽漿料呈懸浮狀態。釜之
10 內容物被清空且被真空過濾使結晶鹽與母液分離。每一分離成份的重量被記錄以供質量守恆計算且所有成分被分析。

質量守恆計算證明上述方法蒸發3.98公斤含有0.002%重量百分比之甘油的冷凝液且產生1.32公斤漿料，其係由
15 0.53公斤NaCl結晶和0.79公斤母液所組成。使用輕微真空過濾從母液分離的NaCl結晶包含重量92.36%的NaCl和重量0.031%的甘油。母液包含重量27.16%的NaCl和重量0.21%的甘油。

從液過濾的結晶用等重量不包含甘油純化鹽水清洗。
20 此一鹽洗方法將被清洗之結晶中的甘油減少至0.0056%重量。以重量20%的NaCl處理鹽水溶液而言，甘油濃度是重量0.0011%或4 ppm TOC。

實例7

在依據本發明之此一實例7中，一連續鹽水純化方法藉

由電腦模擬軟體由從實例5和6所獲得之資料為基礎被模擬且藉由電腦模型所產生的資料可供模擬連續處理設備。方法模擬是以第4圖所示之程序流程圖為基礎。第4圖中所指示的每一程序流的電腦產生資料被提供在表9中。

5

表9

根據實例7之電腦產生資料

程序流	速率 (公斤/小時)	TOC (ppm)	甘油 (wt%)	NaCl (wt%)	水 (wt%)
211 ⁽¹⁾	1.00	1450	0.37	17.70	81.93
214 ⁽²⁾	0.96	20440	5.22	42.37	52.41
221 ⁽³⁾	0.79	24722	6.32	26.70	66.98
222 ⁽⁴⁾	0.74	24722	6.32	26.70	66.98
223 ⁽⁵⁾	0.06	22150	5.66	26.89	67.45
225 ⁽⁶⁾	0.21	200	0.05	97.00	2.95
213 ⁽⁷⁾	0.90	50	0.01	0.00	99.99
226 ⁽¹⁾	0.99	79	0.02	19.03	80.95
232 ⁽²⁾	0.93	1165	0.30	44.31	55.40
241 ⁽³⁾	0.76	1417	0.36	28.40	71.24
242 ⁽⁴⁾	0.71	1417	0.36	28.40	71.24
243 ⁽⁵⁾	0.05	1417	0.36	28.40	71.24
244 ⁽⁶⁾	0.21	22	0.01	97.00	2.99
231 ⁽⁷⁾	0.89	8	0.00	0.00	100.00
251 ⁽⁸⁾	0.84	0	0.00	0.00	100.00
255 ⁽⁹⁾	0.04	3.26	0.00	20.00	80.00
256 ⁽⁹⁾	0.04	3.25	0.00	20.00	80.00
253 ⁽¹⁰⁾	0.96	4	0.00	20.00	80.00
245 ⁽¹⁾	0.11	11686	2.99	27.65	69.40
262 ⁽²⁾	0.14		32.83	34.42	32.70
271 ⁽³⁾	0.12		39.74	17.18	43.09
273 ⁽⁴⁾	0.11		39.74	17.18	43.09
272 ⁽⁶⁾	0.03	178	0.05	97.00	2.95
261 ⁽⁷⁾	0.08	50	0.01	0.00	99.99
281 ⁽¹¹⁾	0.11	87	0.01	28.00	71.97
274 ⁽⁵⁾	0.01		39.74	17.18	43.09

表9註：⁽¹⁾鹽水；⁽²⁾結晶器底部殘留物；⁽³⁾母液；⁽⁴⁾再循環；⁽⁵⁾淨化；⁽⁶⁾固體；⁽⁷⁾塔頂物流；⁽⁸⁾水；⁽⁹⁾清洗鹽水；⁽¹⁰⁾處理源；⁽¹¹⁾鹽水再循環

每一蒸發結晶器的結晶條件被提供於表10。

表10

依據實例7之每一結晶器的結晶條件

結晶器	210 (第一)	230 (第二)	260 (第三)
固體Wt%	21.0	21.7	20.9
液體Wt%	79.0	78.3	79.1
再循環比	0.93	0.93	0.92

第一和第二結晶器的母液淨化流被合併且進給至第三
5 結晶器。第三結晶器使為作為一母液濃縮器以減少整體鹽
水淨化流且將NaCl產量損失減到最少。最後鹽水淨化流被
濃縮至39.37%甘油，以使得整體淨化率可減少至如程序流
274所示之鹽水進給率的重量1%。

在此一第三結晶器中產生的鹽結晶和濃縮液被合併且
10 充分清潔以再循環至以程序流281繪示的第一結晶器。再循
環NaCl結晶和濃縮液將程序流254中之NaCl再循環增加至
94%。

資料為依據本實施例的整體鹽水純化方法資料摘述於
下列的表11中

15

表11

依據實例7之純化的淨淨程序流資料

程序流	速率 (公斤/小時)	TOC (ppm)	甘油 (wt%)	NaCl (wt%)
淡水供給	0.82	0	0.00	0.00
程序用水再利用	0.87	8	< 0.01	0.00
鹽水進料	1.00	1450	0.37	17.70
處理後鹽水	0.94	4	< 0.01	17.28
淨化之鹽水	0.01	154,161	39.37	17.28

雖然此一方法需要淡水引入以稀釋第二結晶器所產生之結晶達程序流251之鹽水進料的82%，一相似量之濃縮液亦藉由第二結晶器產生(再結晶步驟)。此一濃縮液含有足夠低的TOC(8ppm)，如程序流231所示，且可再使用作為程序
5 用水。整體程序用水需求因此被減至最少。

實例8

在此一依據本發明的實例8中，一半分批結晶方法除了下述例外依據實例5被實施：

1. 一由環氧氯丙烷方法產生的實際鹽水溶液、而非被
10 如實例 5中所描述的合成鹽水溶液被使用作為一初加料且進給溶液至實驗室規模之蒸發結晶器設備；以及

2. 當母液中的總有機碳(TOC)濃度到達大約5000 ppm時停止結晶程序。

一最初加料實際含有2.25公斤含有重量20.86% NaCl
15 的、1220 ppm (重量0.312%之甘油當量)TOC濃度和78.83重量百分比水。鹽水溶液在蒸發結晶器中被加熱至110°C以蒸發溶液的水。水汽被排出，以一冷凍水大氣冷凝器冷卻至15°C、冷凝且被收集在一分離容器中。

相同的實際鹽水溶液也被使用作進料溶液且被連續地
20 加入蒸發結晶器的玻璃釜以在水被蒸發時維持蒸發結晶器的液面水平。鹽水進給速率是以水因蒸發去除、冷凝及收集在一刻度容器中的測定為基礎。方法被嚴密監看以維持流通管上方1至2英吋的恆定水平。

在此一方法期間，鹽水溶液變為NaCl過飽和，且NaCl

結晶開始在溶液中形成。此方法被繼續以使結晶成長至一在鹽水溶液可觀察到的尺寸，以使得一結晶的漿料被形成。在水冷凝開始後需要約245分鐘運轉時間以形成漿料。

- 在運轉時間結束時，鹽水進料停止，所有加熱被除去，
- 5 且使容器冷卻至周圍溫度。攪拌器繼續運轉以維持鹽漿料呈懸浮狀態。釜之內容物被清空且被真空過濾使結晶鹽與母液分離。每一分離成份的重量被記錄以供質量守恆計算且所有成分被分析。

質量守恆計算證明上述方法蒸發含有21 ppm TOC濃度的3.09公斤濃縮液，被進給2.56公斤鹽水，且產生1.72公斤漿料，其係由0.74公斤NaCl結晶和0.988公斤母液所組成。使用輕微真空過濾由母液分離的結晶包含重量93.89%的NaCl和626 ppm TOC濃度。母液含有重量31.57%的NaCl和5400 ppm TOC濃度。結晶進一步以等重之不含甘油純化鹽

15 水清洗。此鹽洗程序將已清洗NaCl結晶中的甘油減低至35 ppm TOC濃度。以20%重量之NaCl處理的鹽水溶液而言，TOC濃度是7 ppm。

此一實例顯示，當NaCl結晶程序母液中之TOC濃度保持約5400 ppm的低濃度，則低於10 ppm的已處理鹽水可由

20 一來自環氧氣丙烷程序之實際鹽水溶液的單一步驟蒸發結晶獲得。

實例9

上述實例8顯示，TOC濃度低於10 ppm的處理鹽水可在NaCl結晶過程母液維持大約5400ppm之低TOC濃度時獲自

環氧氣丙烷程序之一實際鹽水溶液的單一階段蒸發—結晶過程。

在此一依據本發明的實例9中，經由電腦模擬軟體以從實例8獲得之資料以及由電腦模型產生用來模擬連續處理設備的資料為基礎模擬一連續鹽水純化方法。方法模擬是以第3圖中所示之程序流程圖為基礎。在第3圖中指出的每一程序流的電腦產生資料陳示於下面的表12中。

表12
根據實例8的電腦產生數據

程序流	速率 (公斤/小時)	TOC (ppm)	甘油等 價物 (wt%)	NaCl (wt%)	水 (wt%)
111 ⁽¹⁾	1.00	1000	0.26	20.00	79.74
114 ⁽²⁾	1.01	3109	0.79	42.63	56.57
122 ⁽³⁾	0.84	3708	0.95	28.23	70.82
123 ⁽⁴⁾	0.57	3708	0.95	28.23	70.82
124 ⁽¹⁾	0.27	3708	0.95	28.23	70.82
121 ⁽⁶⁾	0.21	4040	0.01	97.00	2.99
113 ⁽⁷⁾	0.81	8	0.00	0.00	100.00
131 ⁽⁸⁾	0.83	0	0.00	0.00	100.00
135 ⁽⁹⁾	0.04	8	0.00	20.00	80.00
136 ⁽⁹⁾	0.02	8	0.00	20.00	80.00
134 ⁽¹⁰⁾	0.98	8	0.00	20.00	80.00
115 ⁽⁷⁾	0.19	8	0.00	0	100.00
142 ⁽²⁾	0.36	40547	10.36	40.35	49.28
152 ⁽³⁾	0.30	48730	12.45	24.95	62.60
153 ⁽⁴⁾	0.28	48730	12.45	24.95	62.60
151 ⁽⁶⁾	0.08	178	0.05	97.00	2.95
141 ⁽⁷⁾	0.19	150	0.04	0.00	99.96
116 ⁽⁷⁾	0.62	8	0.00	0.00	100.00
161 ⁽¹¹⁾	0.24	57	0.02	28.03	72.05
156 ⁽⁵⁾	0.83	1197	0.31	0.59	99.10
154 ⁽⁵⁾	0.02	48730	12.45	24.95	62.60

10 表12註：(1)鹽水；(2)結晶器底部殘留物；(3)母液；(4)再循環；(5)淨化；(6)固體；(7)塔頂物流；(8)水；(9)清洗鹽水；(10)處理來源；(11)鹽水再循環

每一蒸發結晶器中之結晶條件在表13中被提供。

表13
依據實例8在每一結晶器中的結晶條件

結晶器	110 (第一)	140 (第二)
固體重量%	19.9	20.2
液體重量%	80.1	79.8
再循環比	0.68	0.94

5 來自第一分離器120的母液淨化流被供給至第二結晶器140。第二結晶器使用作為一母液濃縮器以減少整體的鹽水淨化流且將NaCl產量損失減至最少。最後鹽水淨化流被濃縮到12.5%甘油，以使整體淨化率可被減少到鹽水進給率之2.5%重量，如程序流154所示。

10 最後淨化鹽水流154可藉混合來自第一結晶器116的接入濃縮液及來自第二結晶器的濃縮液稀釋以符合流出物排放規格。

在此一第二結晶器中產生的鹽結晶和濃縮液乾淨程度足以被再循環至如程序流 161所示之第一結晶器。再循環
15 NaCl結晶和濃縮液增加NaCl再循環至如程序流134所示之97.5%。

依據此一實例9的整體鹽水純化方法的資料被摘記於下面的表14。

表 14
依據實例 9 之純化淨程序流資料

程序流	速率 (公斤/小時)	TOC (ppm)	甘油 (wt%)	NaCl (wt%)
淡水供給	0.83	0	0.00	0.00
程序用水再利用 1	0.62	8	<0.01	0.00
程序用水再利用 2	0.19	150	0.04	0.00
鹽水進料	1.00	1000	0.26	20.00
處理過的鹽水	0.98	8	<0.01	17.28
淨化鹽水	0.01	154,161	39.37	17.28

雖然本方法稀釋第二結晶器所產生結晶所需之淡水引
 5 入的為程序流 131 所示鹽水進料的 83% 之多，如程序流 116
 所示，一相仿量之濃縮液也由第二結晶器(再結晶步驟)產
 生。如程序流 116 所示，此一濃縮液大部分含有足夠低的
 TOC (8 ppm)，且可被再利用為程序用水。因此可減少整體
 程序用水需求。

10 由前述實例 5-9 可看見，本發明能獲得一具有極低
 TOC 濃度的鹽水溶液再循環同時將需要進一步處理的鹽水
 量減至最少。依據本發明的方法也將淡水消耗與污染減到
 最少且不導入需要進一步處理的化學品或造成氯氣或次氯
 酸鹽產生之一淨減少。

15 利用上述方法的實例 5-9 的本發明優點包括：

1. 高 NaCl 回收，其中超過重量 90% 的鹽水進料能以
 TOC 低於 10ppm 的處理鹽水被回收；

2. 程序用水再利用，其中在程序中所使用的大部份淡
 水可被在第二結晶器中產生的濃縮液取代；以及

3. 低鹽水淨化，僅淨化低達鹽水進料之重量的1%。

實例10

來自甘油生產環氧氯丙烷的鹽水副產物流(GTE 鹽水)中之有機化合物破壞的概念實驗室試驗小規模檢驗在低或
5 酸性pH值約3.5至約5.5且在高或鹼性pH值約3.5至約5.5氣解條件下被實施。概念檢驗以及動力學研究之證明在一NMR管或反應瓶中使用約1至2克樣本被實施。被測試的樣本是溶解在水中的純丙三醇或一具有大約1470 ppm及一大約11.8之起始pH值的總有機碳(TOC)含量的GTE鹽水。GTE
10 鹽水的氯化鈉含量是重量的大約23%。合成甘油樣本或GTE鹽水樣本與過量的漂白劑，該漂白劑是一大約6.5%重量次氯酸鈉水溶液，在大約90°C到大約100°C範圍內之溫度下一同被加熱，且甘油破壞被NMR監測。被測試之樣本、氣解反應溫度、且次氯酸鈉化學計量比過量，假設反應式(II)的
15 化學計量是：

1. 濃度大約2500 ppm之純甘油，在大約90°C下以大約4倍過量的次氯酸鈉處理，
2. 濃度大約5000 ppm之純甘油，在大約110°C下以大約2倍過量的次氯酸鈉處理，
- 20 3. 具有一起始TOC含量大約1470 ppm的GTE鹽水，以一大約3.3倍過量的次氯酸鈉在大約90°C處理，
4. 具有一起始TOC含量大約1470 ppm的GTE鹽水，以一大約3.3倍過量的次氯酸鈉在大約110°C處理，以及
5. 具有一起始TOC含量大約1470 ppm的GTE鹽水，以

一大約8.2倍過量的次氯酸鈉在大約110°C處理。

如第6圖所示，上述經測試之五個樣本的甘油破壞資料指出提供GTE鹽水中TOC之主要成分的甘油多數會在各種不同氯解條件下被破壞。

5 實例11

在實例10的概念證明示範之後，實驗被大規模實施且除了以NMR監測甘油破壞外，總有機碳(TOC)也在酸性或低pH值條件下之氯解反應中被監測。接受氯解的鹽水副產物流是來自以甘油(GTE 鹽水)生產環氧氯丙烷的鹽水副產物流，以GTE 鹽水重量為基礎具有一大約1470 ppm的TOC含量、一大約重量23%的氯化鈉含量、以及pH值大約是9。GTE鹽水之一133克樣本與大約66克商用漂白劑被混合。商用漂白劑以重量計具有大約6.5%的次氯酸鈉含量，餘量為水。

15 關於以漂白劑稀釋GTE鹽水，GTE鹽水之混合物的計算TOC含量是大約982 ppm。在一計算基礎上，假定所有的TOC是甘油，甘油在GTE鹽水樣本中的量是大約5.06毫莫耳。由漂白劑供應的次氯酸鈉量是大約57.5毫莫耳。次氯酸鈉與甘油的莫耳比是大約11.36(57.5毫莫耳/5.06毫莫耳
20 = 11.36)。因此，超過化學計量的過剩次氯酸鈉、或次氯酸鈉與鹽水副產物流中之總有機碳的莫耳比(以所有甘油計算)可為次氯酸鈉與依據方程式(II)以鹽水副產物之所有甘油計算之總有機碳含量的化學計量比(7:1)之大約1.62倍(11.36/7 = 1.62)。

GTE鹽水和漂白劑的混合物與鹽酸(HCl)在燒瓶中摻合以將反應混合物的pH值調整至大約3.5至大約5.5。反應混合被混合且在燒瓶中於大氣壓下在一約100°C的溫度下加熱約20分鐘。在反應期間一大約3.5至大約5的反應混合物pH

5 值是藉由依pH調整之需要添加HCl或氫氧化鈉(NaOH)而被維持。甘油所達成之破壞與氯解一起利用NMR監測。反應混合物被冷卻至大約室溫，且TOC被測量為大約55 ppm。在氯解開始時(時間=0)的NMR光譜示於第7A圖，且在氯解之後(時間=60分鐘)的NMR光譜示於造成非常可觀的甘油

10 破壞，且無任何新機化合物的峰值。

冷卻之反應混合與鹽酸摻合以將氯解反應產物之pH值調整至大約2以使用酸化活性碳處理。大約15克之酸化活性碳被置放在一50毫升滴定管中，且以具有一大約2之pH的鹽酸調整以除去任何雜質。氯解反應產物接著被加到滴定管，

15 且流出物之TOC利用TOC分析器分析。酸化之活性碳將氯解反應產物當以TOC分析器測量時的TOC從大約55 ppm降至低於10 ppm。

實例12

在示範實例10中之概念證明後進行，大規模實驗，且

20 除了以NMR監測甘油破壞外，也在一鹼性或高pH值條件下之氯解反應中監測總有機碳(TOC)。接受氯解的鹽水副產物流是來自以甘油(GTE鹽水)生產環氧氯丙烷的鹽水副產物流，以GTE鹽水的重量為基礎具有一大約1470 ppm的TOC含量、一大約重量23%的氯化鈉含量，且pH值大約是11.8。

GTE 鹽水之一 133 克樣本與大約 56 克的商用漂白劑被混合。商用漂白劑以重量計具有大約 6.5% 的次氯酸鈉含量，餘量為水。

在以漂白劑稀釋 GTE 鹽水時，GTE 鹽水與漂白劑的之
5 混合物的計算 TOC 含量是大約 1040 ppm。根據一計算基礎，假設所有的 TOC 是甘油，在 GTE 鹽水樣本中的甘油量是大約 5.139 毫莫耳。由漂白劑供應的次氯酸鈉量是大約 48.772 毫莫耳次氯酸鈉。次氯酸鈉與甘油的莫耳比是大約 9.49 ($48.772 \text{ 毫莫耳} / 5.139 \text{ 毫莫耳} = 9.49$)。因此，在化學計
10 量上次氯酸鈉過量，或在鹽水副產品中的次氯酸鈉與總有機碳(以所有的甘油計算)莫耳比可為次氯酸鈉與總有機碳之化學計量比率(7:1)的 1.35 倍(依據鹽水副產物流之方程式 (II) 以所有甘油計算 ($9.49/7 = 1.35$))。

GTE 鹽水與漂白劑的混合物未摻合任何 pH 值控制劑諸
15 如鹽酸(HCl)或氫氧化鈉(NaOH)以調整或維持反應混合物的 pH 值。最初的 pH 值允許隨反應進行下降。反應混合物在燒瓶中被混合且在大約 100°C 溫度之大氣壓下被加熱 20 分鐘。在反應期間，反應混合物 pH 值降低到大約 8.8 至大約 8.5。隨同氯解達成之甘油破壞使用 NMR 監測。反應混合物
20 被冷卻至大約室溫，且 TOC 被測量是大約 82 ppm。在氯解開始(時間 = 0)時的 NMR 光譜示於第 8A 圖，且在氯解之後(時間 = 60 分鐘)的 NMR 光譜示於第 8B 圖。如第 8A 與 8B 圖所示，NMR 光譜指示氯解造成甘油非常可觀的破壞且未有任何新有機化合物峰值。

被冷卻的反應混合物與鹽酸混合以將氯解產物的pH值調整至大約2俾以酸化活性碳處理。大約15克之酸化活性碳被置放在一50毫升滴定管中，且以pH值大約2的鹽酸調整以除去任何雜質。接著將氯解反應產物加到滴定管，且流物

5 利用一TOC分析器分析TOC。酸化活性碳將氯解反應產物之TOC由TOC分析器測量從大約82 ppm減少到低於10 ppm。

可注意到前述的實例僅係為說明用途而提供，且絲毫不被解釋成本發明的限制。雖然本發明已參照範例實施例

10 描述，惟可瞭解本說明書中所使用的文字是描述與說明性文字而非限制性文字。在不脫離本發明各方面之範圍與精神下，所附請求項範圍可依目前之陳述及修正後之陳述做成變化。雖然本發明在說明書中參照特定裝置、材料以及實施例被描述，本發明並未意圖受限於本說明書所揭露的

15 詳細內容；本發明延伸至所有功能上相等的構造、方法及用途，諸如在所附請求項之範圍內者。

【圖式簡單說明】

第1圖繪示本發明一實施例之方塊流程圖，其中電化學高級氧化反應與選擇性之氯酸鹽清除係繪示成一由氯丙烷

20 至環氧氯丙烷的轉化程序其中被處理的鹽水再循環至一C/A反應槽。

第2圖繪示一電化學高級氧化反應之反應槽的一實施例。

第3圖是一繪示本發明之一單一階段蒸發結晶方法一

實施例的方法方塊流程圖。

第4圖為一繪示本發明之一二階段蒸發結晶方法實施例的方法方塊流程圖。

第5圖概要繪示依據本發明另一實施例之減少一鹽水副產物流總有機碳含量的一方法。

第6圖為繪示一證明依據本發明藉各種不同條件之次氯酸鈉氯解破壞各種不同鹽水流中之甘油之概念的圖表。

第7A圖繪示以核磁共振(NMR)監測一鹽水流中之甘油於時間等於0分鐘時被一酸性pH值氯解的破壞。

10 第7B圖繪示以核磁共振(NMR)監測一鹽水流中之甘油於時間等於20分鐘時被一酸性pH值氯解的破壞。

第8A圖繪示以核磁共振(NMR)監測一鹽水流中之甘油於時間等於0分鐘時被一鹼性pH值氯解的破壞。

15 第8B圖繪示以核磁共振(NMR)監測一鹽水流中之甘油於時間等於60分鐘時被一鹼性pH值氯解的破壞。

【主要元件符號說明】

10...程序	18...水
11...程序	19...減少有機物含量／減少氯
12...熱交換器	酸鹽之水
13...高級氧化反應槽	20...鹽水流
14...裝置	30...電化學反應槽
15...C/A反應槽	31...反應槽
16...污染程序用水	32...陽極
17...污染程序用水	33...陰極

- 34...再循環泵
- 35...電源
- 36...熱交換器
- 37...進料流中線
- 38...加熱流
- 39...處理鹽水產物流
- 40...程序流
- 40...第二強迫再循環蒸發結晶器
- 41...程序流
- 50...內容物
- 110...第一結晶器
- 111...進料鹽水
- 112...結合流進料
- 113...塔頂物流
- 114...第一處理鹽水流
- 115...一部分
- 116...第二部分
- 116...程序流
- 116...第一結晶器
- 120...第一分離裝置
- 120...第一分離器
- 121...第一濃縮無機鹽水流
- 122...第一母液流
- 123...第一再循環流
- 125...再循環流
- 126...結合進料流
- 130...第一稀釋容器
- 131...水源
- 131...程序流
- 132...最終處理鹽水
- 133...一部分
- 134...剩餘部分
- 135...第一鹽水洗滌流
- 136...第二鹽水洗滌流
- 140...第二結晶器
- 141...第二水溶液流
- 142...塔頂物流
- 143...第二漿料流
- 150...第二分離裝置
- 151...第二濃縮無機鹽流
- 152...第二母液
- 153...第二再循環流
- 154...程序流
- 155...程序流
- 156...淨化流
- 160...第二稀釋容器
- 161...第二處理鹽水流
- 161...程序流

- 200...二階段蒸發結晶方法
- 210...第一強制再循環蒸發結晶器
- 211...進料鹽水
- 212...組合程序流
- 213...第一頂部水流
- 214...第一處理鹽水流
- 220...第一分離裝置
- 221...第一母液流
- 222...第一再循環流
- 223...另一部分
- 224...再循環流
- 225...第一濃縮無機鹽流
- 226...第一處理鹽水流
- 227...結合流
- 230...第二強制再循環蒸發結晶器
- 230...結晶器
- 231...塔頂物流
- 232...第二處理鹽水流
- 240...第二分離裝置
- 241...第二母液流
- 242...再循環流
- 243...另一部分
- 244...第二濃縮無機鹽流
- 245...母液流
- 246...結合流進料
- 250...第一稀釋容器
- 251...水源
- 252...最後處理鹽水
- 253...一部分
- 254...剩餘部分
- 255...第一鹽水洗滌流
- 256...第二鹽洗流
- 257...第三鹽洗
- 260...第三強制再循環蒸發結晶器
- 261...塔頂物流
- 262...第三處理母液流
- 270...第三分離裝置
- 271...第三母液流
- 272...第三濃縮無機鹽水流
- 273...再循環流
- 274...剩餘部分
- 280...第三稀釋容器
- 281...第三處理鹽水流
- 300...氣解程序
- 310...主氣解反應器

311...鹽水副產物流	318...產物流
312...氯氣流	319...程序流
313...氫氧化鈉流	320...程序流
314...反應混合物	321...噴灑線
315...出口流	322...程序流
316...氫氧化鈉流	330...活性碳床或柱
317...鹽酸	331...再循環鹽水流

五、中文發明摘要：

用於減少可利用在工業方法中之鹽水的有機物含量的方法和裝置。

六、英文發明摘要：

Processes and apparatus for reducing organic content of brine which is useful in industrial processes.

十、申請專利範圍：

1. 一種減少鹽水之有機物含量(organic content)的方法，包括使一鹽水溶液接受擇自於電化學處理、氯解或其他化學氧化處理、碳吸附、萃取、生物處理及結晶處理中的至少兩種純化處理，其中經純化鹽水之有機物含量足夠低而能使該經純化鹽水再利用。
5
2. 一種減少在一化學程序中之鹽水有機物污染的方法，包括使該化學程序的一鹽水流接受擇自於電化學處理、氯解或其他化學氧化處理、碳吸附、萃取、生物處理及結晶處理中的至少兩種純化處理，其中經純化鹽水之有機物含量足夠低而能被再循環至同一化學程序或一不同之化學程序。
10
3. 依據申請專利範圍第1或2項之方法，其中該至少二純化處理包括至少一電化學處理，包含使一含有有機物的鹽水溶液接受一電化學程序足夠的時間並在一足夠電壓下以減少鹽水的有機物含量而獲得一減少有機物含量的鹽水。
15
4. 依據前述申請專利範圍中任一項之方法，其中該至少二純化處理包括至少一結晶處理，包含：
20
 - (1) 提供一包含一或一種以上無機鹽和一或一種以上有機化合物的一鹽水溶液；以及
 - (2) 實施至少一單元操作以自鹽水溶液中除去有機化合物而獲得一純化鹽水溶液；其中被提供於步驟(1)中之鹽水溶液的該一或一種

以上無機鹽類的至少大約80%重量百分比是氯化鈉且該至少一單元操作包括一第一再溶操作，包含：

(a) 使鹽水溶液中之氯化鈉結晶形成氯化鈉結晶

(b) 將氯化鈉結晶與第一母液分離；

5 (c) 將被分離的氯化鈉結晶再溶於一有機化合物濃度實質上低於在步驟(1)中被提供之鹽水溶液有機化合物濃度的水溶液中以獲得一第一純化鹽水溶液；以及

(d) 使來自該第一母液之第一母液淨化流結晶以產生一被反饋至步驟(a)的再循環鹽流，其中該來自此步驟

10 (c)的母液淨化流具有一減少的含有機物淨化容積。

5. 依據申請專利範圍第4項之方法，其中該至少一單元操作進一步包括一第二再溶操作，包含：

(a) 使第一純化鹽水溶液中的氯化鈉結晶而形成氯化鈉結晶和第二母液；

15 (b) 將氯化鈉結晶與第二母液分離；

(c) 使分離的氯化鈉結晶再溶於一有機化合物濃度實質上低於第一純化鹽水溶液的水溶液中，以獲得一總有機碳(TOC)濃度低於第一純化鹽水溶液之TOC濃度的第二純化鹽水溶液；以及

20 (d) 使來自一第一母液之第一母液淨化流和一來自第二母液之第二母液淨化流的組合結晶化以產生一反饋至步驟(a)的再循環鹽流，其中來自此步驟(c)之母液淨化流有一減少之含有機物淨化體積。

6. 依據前述申請專利範圍任一項之方法，其中該至少二純

化處理包括至少一生物處理，包含：

(1) 提供一鹽水溶液，該鹽水溶液包含一或一種以上無機鹽、一或一種以上有機化合物、以及選擇性的一或一種以上未包含在該一或一種以上無機鹽和一或一種以上有機化合物中之微生物養分的微生物養分；以及

5

(2) 實施至少一單元操作將有機化合物從被提供於步驟(1)中之鹽水溶液中除去以獲得一第一純化鹽水溶液，其中該鹽水溶液含有至少重量10%之該一或一種以上無機鹽，至少重量80%之該一或一種以上無機鹽是氯化鈉，且該至少一單位操作包含：

10

(a) 使鹽水溶液在氧存在下與能氧化有機化合物之活菌接觸；

(b) 選擇性地將未由該鹽水溶液滿足之微生物需求生物養分成比例的生物養分加入該鹽水溶液；以及

15

(c) 使微生物與鹽水溶液分離以獲得第一純化鹽水溶液。

7. 依據申請專利範圍第6項之方法，其中該微生物包含細菌。

20

8. 依據申請專利範圍第7項之方法，其中該細菌屬於種弧菌屬細菌及／或鹽單胞菌。

9. 依據申請專利範圍第7項之方法，其中該細菌包含品種溶藻弧菌，鹽單胞菌、及／或*Halomonas campaniensis*。

10. 依據前述申請專利範圍任一項之方法，其中該至少二純化處理包括至少一氯解處理。

11. 依據申請專利範圍第10項之方法，其中該至少一氯解處理包含：

(a) 使一具有一高總有機碳含量之鹽水副產物流在一於大約125°C的溫度下接受氯解以得到一氯解產物流；以及

(b) 以活性碳處理氯解產物流獲得一再循環鹽水流。

12. 依據申請專利範圍第10項之方法，其中該至少一氯解處理包含：

(a) 使一利用甘油生產環氧氯丙烷中所產生之鹽水副產物流接受氯解，將該鹽水副產物流與氯氣和氫氧化鈉在一大約3.5至大約11.8之pH值及一低於約125°C的溫度下混合，以鹽水副產物流的重量為基礎，該鹽水副產物流具有一以重量計至少約500 ppm的總有機碳含量及一以重量計大約15%至23%的氯化鈉含量；其中以所生成的氯解產物流重量為基礎，該氯解使鹽水副產物流的總有機碳含量減少至低於以重量計大約100 ppm；

(b) 調整氯解產物流的pH值至大約2至大約3；以及

(c) 以酸化活性碳處理氯解產物流獲得一循環鹽水流，其中以該活性碳處理氯解產物流進一步將氯解產物流的總碳含量減少至以重量計大約10 ppm。

13. 依據申請專利範圍第2項之方法，其中該化學程序是一製造環氧氯丙烷之程序且該不同的化學程序是一氯-鹼過程。

14. 依據申請專利範圍第2項之方法，其中該化學程序是一使一多酚化合物與環氧氯丙烷反應以製造一環氧樹脂的程序且該不同之化學程序是一氯-鹼過程。
- 5 15. 依據申請專利範圍第14項之方法，其中該化學程序是一利用雙酚-A與環氧氯丙烷製造液態環氧樹脂或固態環氧樹脂的一方法。
16. 依據申請專利範圍第14項之方法，其中該化學程序是一利用雙酚-F或雙酚-F寡聚物及環氧氯丙烷製造一液態環氧酚醛樹脂的程序。
- 10 17. 依據申請專利範圍第2項之方法，其中該化學程序是一在一鹽酸存在下利用酚與甲醛製造二氨基二苯甲烷或聚二氨基二苯甲烷的程序。
18. 依據申請專利範圍第13項之方法，其中該化學程序是一利用甘油製造環氧氯丙烷的程序。
- 15 19. 依據申請專利範圍第3至18項中任一項之方法，其中由第二再溶步驟所獲得之第二純化鹽水溶液中存在之有機化合物量與氯化鈉量的重量比小於步驟(1)被提供之鹽水溶液中存在之有機化合物量與氯化鈉量之重量比的大約一百分之一。
- 20 20. 依據前述申請專利範圍任一項之方法，其中該一或一種以上有機化合物包含一或者一種以上多羥基化-脂族碳氫化合物、其酯類及／或其單環氧化物，及／或其二聚物、三聚物及／或寡聚物，及／或其鹵化及／或氫化衍生物，(b)一或一種上具有1-10個碳原子的有機酸類、其

酯類、其單環氧化物及／或鹽，(c)一或一種以上烯基雙
酚化合物及／或環氧化物、其二醇及／或氯醇，及／或
(d)苯胺、二苯氨基甲烷、及／或酚。

- 5 21. 依據申請專利範圍第20項之方法，其中該一或一種以上
多羥基化-脂族碳氫化合物包含甘油。
22. 依據申請專利範圍第20項之方法，其中該一或一種以上
有機酸包含甲酸、乙酸、乳酸以及／或乙醇酸。
23. 依據申請專利範圍第20項之方法，其中該一或一種以上
烯基雙酚化合物包括雙酚A及／或雙酚F。
- 10 24. 依據申請專利範圍第20至23項中任一項之方法，其中步
驟(1)被提供的鹽水溶液是藉由使氯醇與氫氧化鈉反應
將氯醇環氧化而被產生。
- 15 25. 依據申請專利範圍第24項之方法，其中該氯醇是藉由使
包含甘油與其酯及／或單氯丙二醇及／或其酯之一水
相反應混合物選擇性地在水、一或一種以上催化劑、及
／或一或一種以上重副產品存在下與一包含至少一氯
化劑的氯化進料流在一反應容器中於氫氯化條件下接
觸而產生。
- 20 26. 依據申請專利範圍第20，23或24中任一項之方法，其中
在步驟(1)被提供的鹽水溶液是藉由環氧化至少一種烯
基雙酚化合物被產生。
27. 依據申請專利範圍第20項之方法，其中在步驟(1)被提供
的鹽水溶液包含苯胺，二苯氨基甲烷及／或酚且係藉由
氫氧化鈉中和用來催化苯胺與甲醛反應製造二苯氨基

甲烷(MDA)的氯化氫被產生。

28. 依據申請專利範圍第27項之方法，其中該由氫氧化鈉中和氯化氫產生的鹽水溶液接受共沸蒸餾以除去存在於步驟(1)被提供之鹽水溶液中的至少50%重量苯胺及／或二苯氨基甲烷。
29. 依據申請專利範圍第28項之方法，其中步驟(1)被提供的鹽水溶液於第一再溶操作前尚未接受一除去苯胺及／或二苯氨基甲烷之汽提操作。
30. 依據申請專利範圍任一項之方法，其中在步驟(1)被提供的鹽水溶液總有機碳濃度(TOC)至少是大約200 ppm。
31. 依據前前述申請專利範圍任一項之方法，其中步驟(1)被提供之鹽水溶液的無機鹽低於大約5重量百分比是具有碳酸鹽以及／或硫酸鹽陰離子之鹽。
32. 依據前述申請專利範圍任一項之方法，其中在步驟(2)被獲得的純化鹽水溶液具有一低於大約10 ppm的總有機碳濃度。
33. 依據前述申請專利範圍任一項之方法，其中該純化鹽水是以至少一部分之鹽水起始原料被導入一電解的陽極側以經由氯-鹼過程製造(a)氫氧化鈉及(b)氯氣或次氯酸鹽。
34. 依據前述申請專利範圍任一項之方法，其中該程序是一連續程序。
35. 一種減少鹽水之有機物含量的裝置，包含一使一鹽水溶液接受至少兩種純化處理手段之構件，該純化處理手段

擇自於電化學處理、氯解或其他化學氧化處理、碳吸附、萃取、生物處理及結晶化處理，其中經純化鹽水的有機物含量充分低以使該經純化鹽水可再利用。

- 5 36. 一種減少在一化學程序中之鹽水的有機污染的裝置，包含一使該化學程序之一鹽水流接受至少二純化處理手段之構件，該純化處理手段擇自於電化學處理、氯解或其他化學氧化處理、碳吸附、萃取、生物處理及結晶化處理，其中經純化鹽水的有機物含量充分低以便再循環回到同一化學程序或一不同之化學程序。
- 10 37. 依據申請專利範圍第35或36項之裝置，其中該至少二純化處理手段包含至少一電化學處理，該電化學處理包括一將含有一有機物含量的鹽水溶液在足夠電壓下接受一足夠時間之電化學過程的手段，藉以減少鹽水之有機物含量以獲得一減少有機物含量鹽水。
- 15 38. 依據前述申請專利範圍任一項之裝置，其中該至少二純化處理手段包括至少一結晶化處理手段，包含：
- (1) 一提供一包含一或一種以上無機鹽和一或一種以上有機化合物之鹽水溶液的手段；以及
- (2) 至少一單元操作以由該鹽水溶液除去有機化合物；其中被提供於手段(1)之鹽水溶液的至少大約80%重量之該一或一種以上無機鹽是氯化鈉且該至少一單元操作包括一第一再溶操作，包含：
- 20 (a) 一使該鹽水溶液中之氯化鈉結晶化形成氯化鈉結晶及一第一母液的手段；

(b) 一可供分離該氯化鈉與第一母液的手段；

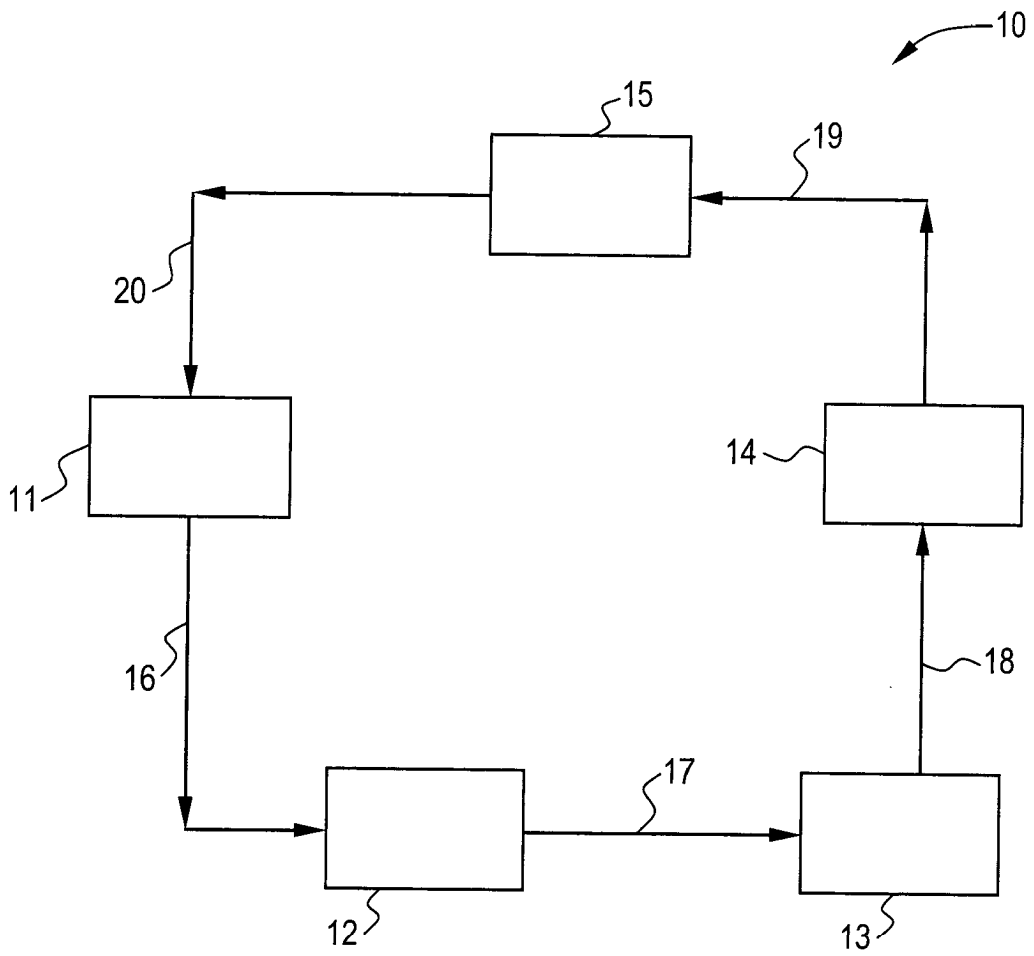
(c) 一使該分離之氯化鈉再溶於水溶液中之手段，
該水溶液之有機化合物濃度實質上低於手段(1)中所被
提供之鹽水溶液的有機化合物濃度以獲得一第一純化
5 鹽水溶液；以及

(d) 一結晶化一得自第一母液之一第一母液淨化流
俾產生一可反饋至手段(a)的再循環鹽流的手段，其中該
得自手段(c)之母液淨化流有一減少之含有機物淨化體
積。

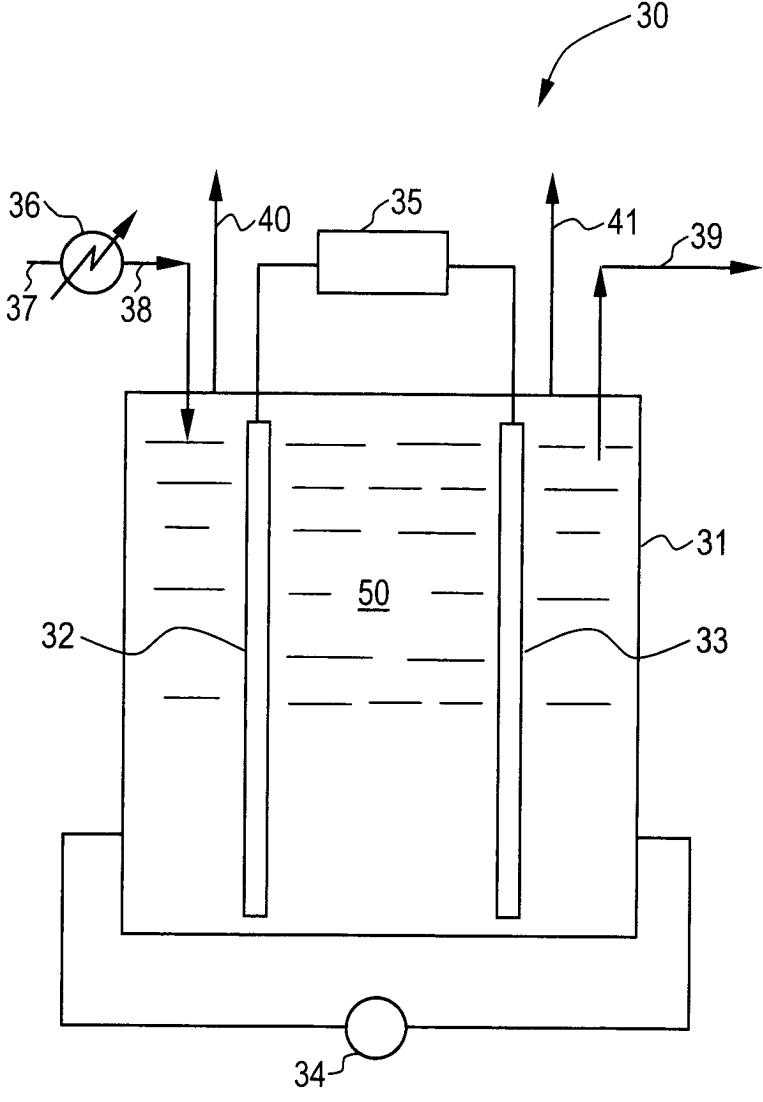
10 39. 依據申請專利範圍第1或2項之方法，其中該化學氧化處
理包含：(1)一利用過氧化氫和鐵(II)催化劑的二階段
Fenton氧化反應；(2)利用過氧化氫和鐵(II)催化劑之
Fenton氧化反應之後的一活性碳處理；或(3)一利用過氧
化氫和鐵(II)催化劑之Fenton氧化反應接隨一活性碳處
15 理以獲一再循環鹽水流。

40. 依據申請專利範圍第39項之方法，其中該再循環鹽水流
含有一小於大約10 ppm的TOC含量。

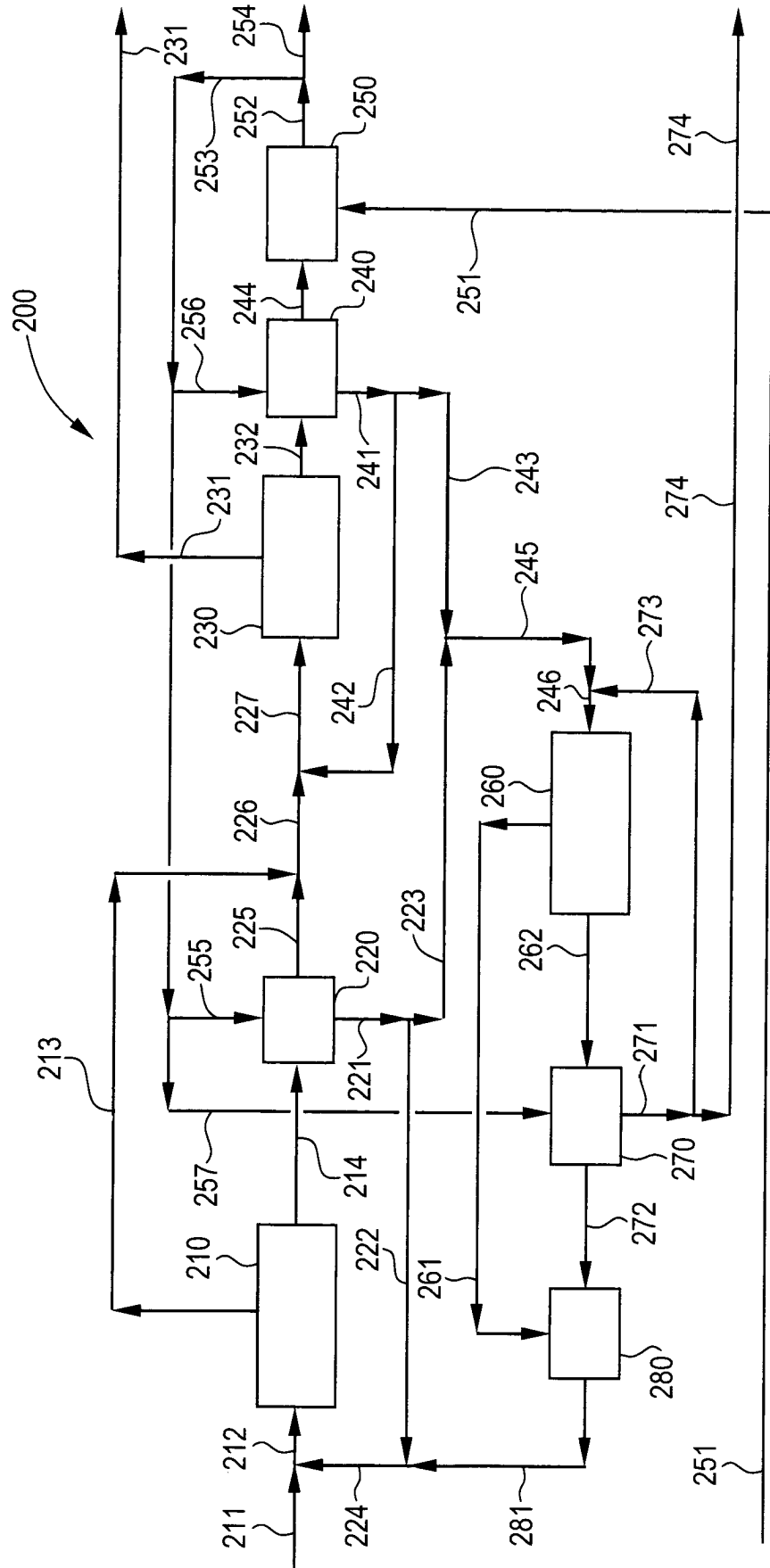
第 1 圖



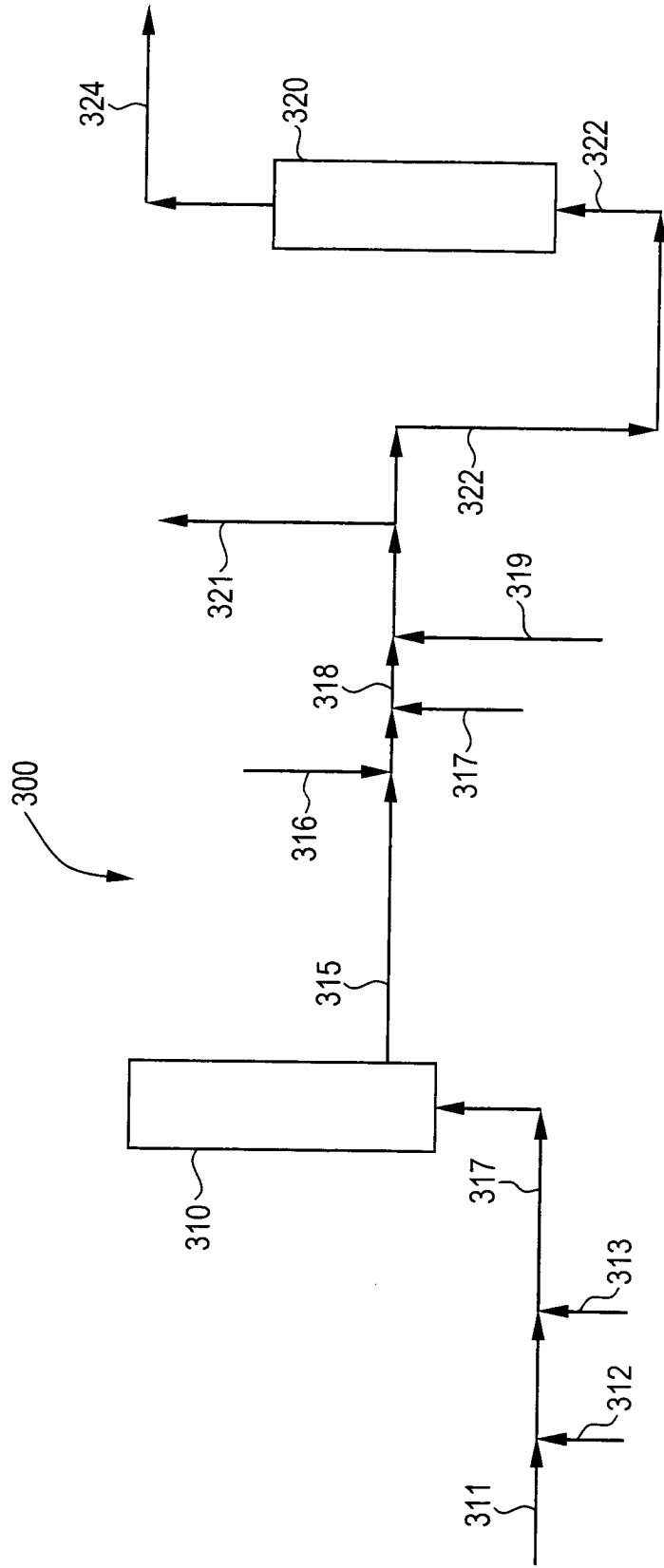
第 2 圖



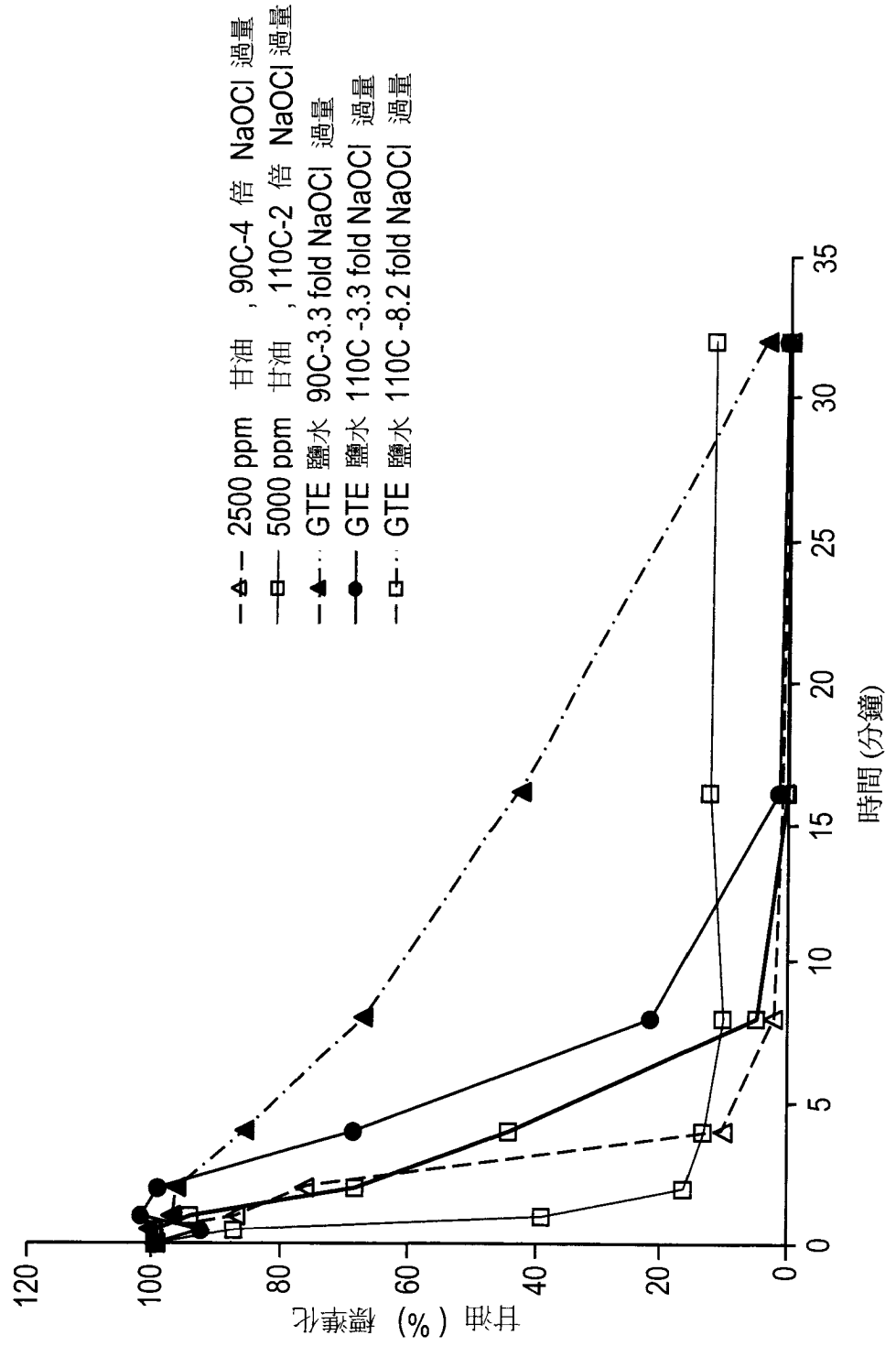
第4圖



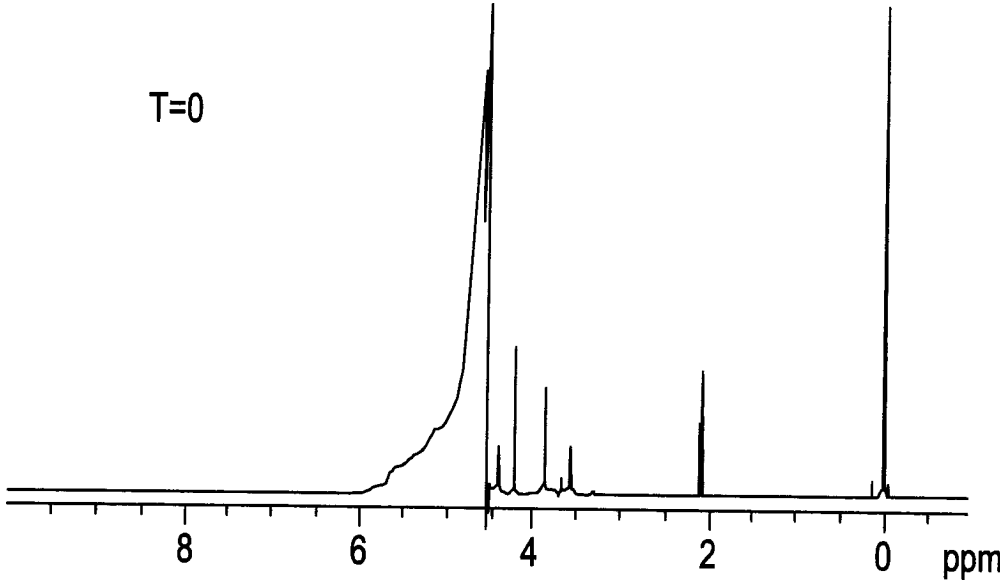
第 5 圖



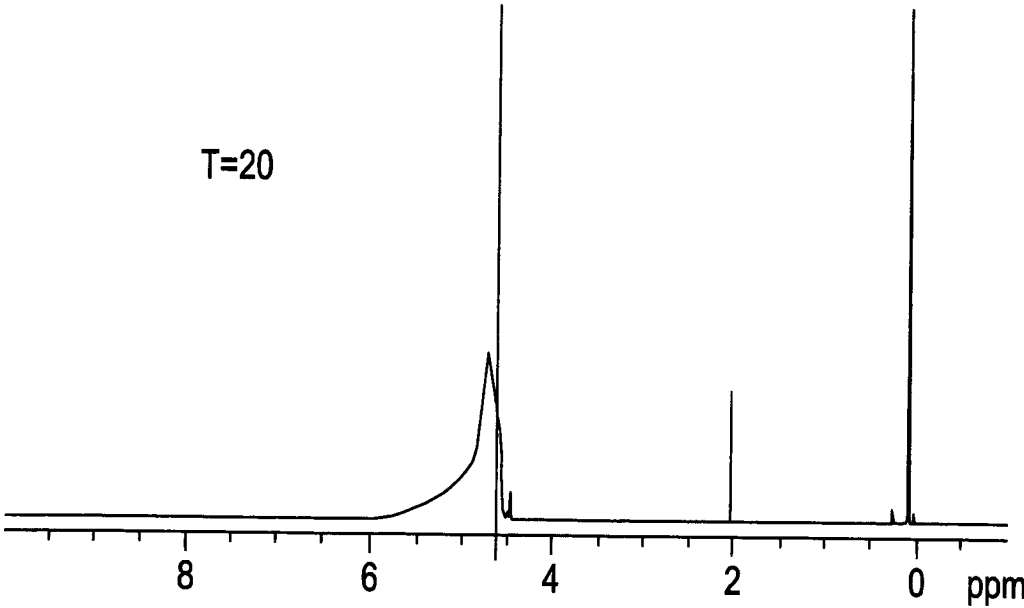
第6圖



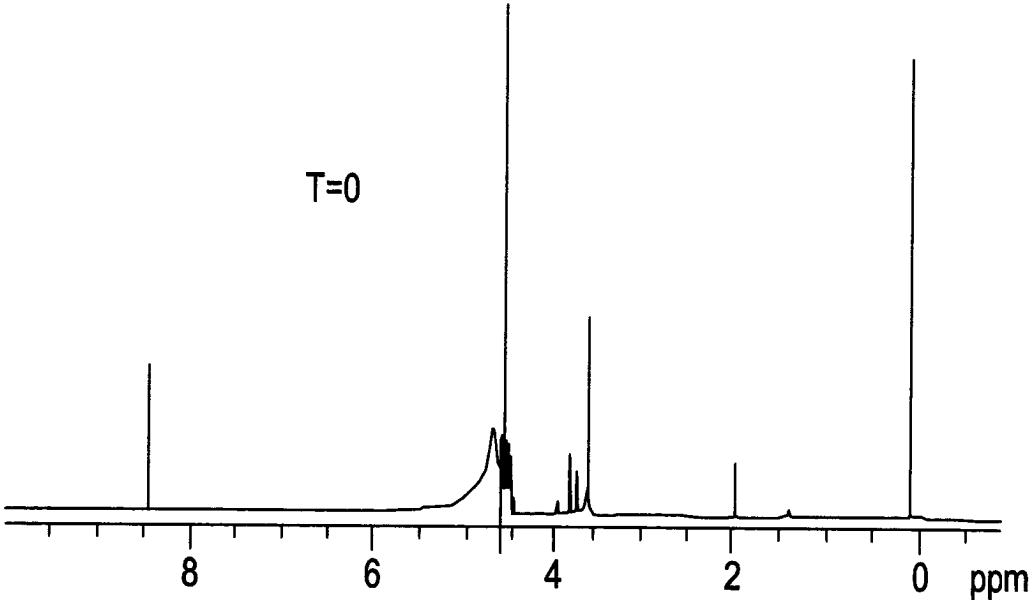
第 7A 圖



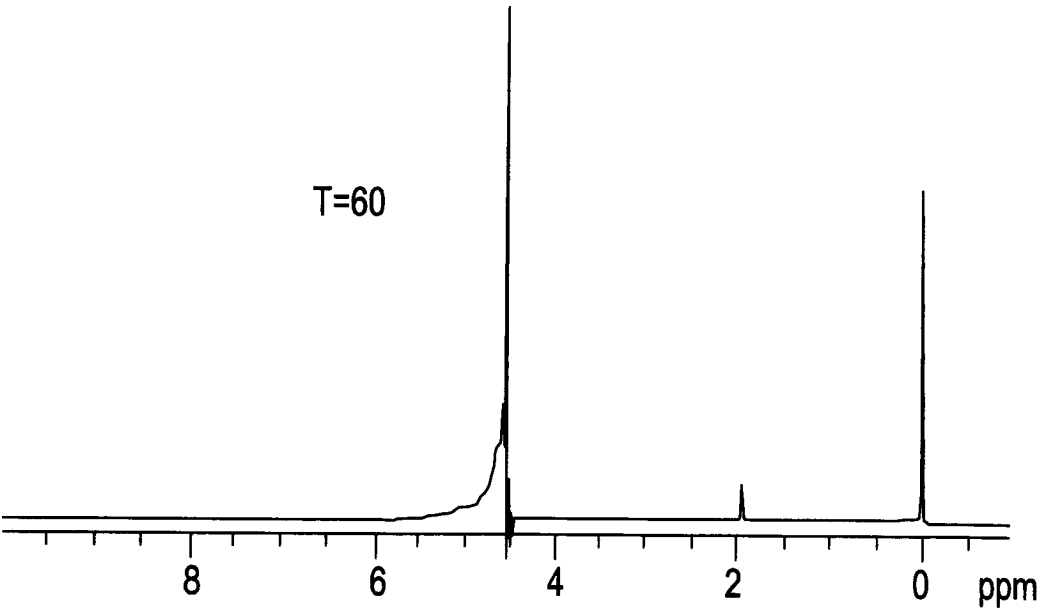
第 7B 圖



第 8A 圖



第 8B 圖



七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10...程序

11...程序

12...熱交換器

13...高級氧化反應槽

14...裝置

15...C/A反應槽

16...污染程序用水

17...污染程序用水

18...水

19...減少有機物含量／減少氯酸鹽之水

20...鹽水流

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：