



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 00809148. X

[45] 授权公告日 2005 年 9 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1217864C

[22] 申请日 2000. 6. 6 [21] 申请号 00809148. X

[30] 优先权

[32] 1999. 6. 18 [33] DE [31] 19927910. 1

[86] 国际申请 PCT/EP2000/005166 2000. 6. 6

[87] 国际公布 WO2000/078682 德 2000. 12. 28

[85] 进入国家阶段日期 2001. 12. 18

[71] 专利权人 拜尔公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 C·施维姆勒 J·赫伊泽尔

H·考斯 C·科尔德斯

O·霍拉克 F·格斯特曼

审查员 田金涛

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

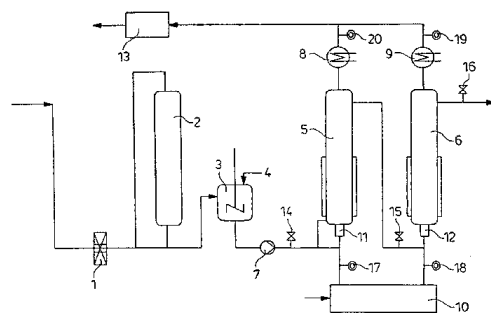
代理人 张元忠 谭明胜

权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图 1 页

[54] 发明名称 用臭氧处理水的方法和用电解食盐
生产氯气的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种通过臭氧处理分解水中有机物的方法, 其中水的 TOC 含量大于 2ppm, 且还含有溶解的碳酸或碳酸酯。本发明进一步还涉及一种通过电解食盐生产氯气的方法, 本发明方法的特征在于用于所述电解过程的食盐溶液, 是通过用臭氧处理 TOC 大于 2ppm, 食盐含量为 2-20wt. %, 且还含有溶解的碳酸或碳酸酯的水而得到的。



1、一种用臭氧处理 TOC 大于 2ppm，且溶解的碳酸或碳酸酯至少为 0.1 重量 % 的水的方法，其特征在于上述处理过程在 10℃ - 130℃ 温度，和 0.5 - 3 巴的绝对压力下进行，且所述用臭氧处理的水的 pH 值为 2 - 11，并且在 1 分钟到 10 小时内对所述水进行处理。

2、如权利要求 1 所述的方法，其中水含有 2 - 20 重量 % 的食盐。

3、如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中用臭氧处理的水是来自用相界面法生产聚碳酸酯过程的废水。

4、如权利要求 3 所述的方法，其中用臭氧处理的水是来自相界面法生产双酚 A 聚碳酸酯过程的废水。

5、如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中用臭氧处理的水的 pH 值小于 7，在用臭氧处理后，pH 值大于 7.5。

6、用电解食盐生产氯气的方法，其特征在于在电解过程中，加入食盐水溶液，该食盐水溶液是通过用臭氧处理 TOC 大于 2ppm，食盐含量为 2 - 20 重量 %，且溶解的碳酸或碳酸酯至少为 0.1 重量 % 的水而得到的，其中上述臭氧处理过程在 10℃ - 130℃ 温度，和 0.5 - 3 巴的绝对压力下进行，且其中用臭氧处理的水的 pH 值为 2 - 11，并且其中臭氧处理在 1 分钟到 10 小时内进行。

7、如权利要求 6 所述的方法，其中用膜法进行电解。

8、如权利要求 6 或 7 所述的方法，其中用臭氧处理的水是来自用相界面法生产聚碳酸酯过程的废水。

9、如权利要求 8 所述的方法，其中用臭氧处理的水是来自相界面法生产双酚 A 聚碳酸酯过程的废水。

10、如权利要求 6 或 7 所述的方法，其中用臭氧处理的水的 pH 值小于 7，在用臭氧处理后，pH 值大于 7.5。

用臭氧处理水的方法和用电解食盐生产氯气的方法

技术领域

5 本发明涉及一种用臭氧分解水中有机物的方法，该水的 TOC 大于 2ppm，且还含有溶解碳酸或碳酸酯，以及一种通过电解食盐生产氯气的方法，其特征在于在电解过程中加入食盐溶液，该食盐溶液是通过用臭氧处理 TOC 大于 2ppm，食盐含量为 2-20 wt. %，且还含有可溶性碳酸或碳酸酯的水而得到的。

背景技术

10

用臭氧处理水，分解水中的有机物是众所周知的。

WO-9708101 公开了一种在催化剂的情况下，用臭氧处理工业废水的方法。EP-A634465 描述了一种两段式的用臭氧净化工业废水的方法，该方法特别适合分解芳族化合物。EP-A-378994 描述了一种在增加压力和提高温度的状况下，用臭氧分解工业废水中芳族杂质的方法。

例如，如 E. Gilbert 在 Water Res. (水研究) 第 21 卷 (10)，第 1273-1278 页所述，通常用臭氧处理工业污染废水，能使将水中所含的不能生物降解或生物降解很差的杂质转化为可生物降解的组分。这意味着即使用臭氧处理后，水中仍含有有机物，该有机物需要在随后的步骤，例如生物废水纯化中分解为无机化合物如二氧化碳和水。

这一点已经被 Takahashi 在 Ozone Science and Engineering (臭氧科学及工程) 1990 年第 12 卷第 1-18 页所证实。据 Takahashi 披露，用臭氧处理含酚废水，结果会使酚分解，但是臭氧处理不会使生成的有机分解产物，如草酸、乙二醛和乙醛酸进一步分解。

如果水中含有有机物，表明水中含有一定量的有机碳。以有机物形式存在的碳含量用 TOC (“总有机碳”的缩写) 表示。

例如，在聚碳酸酯生产中就产生这种 TOC 大于 2ppm，且还含有碳酸或碳酸酯的水。

用所谓的相界面法生产聚碳酸酯，需在含有无机碱如氢氧化钠溶液，及聚碳酸酯产物易溶的有机溶剂的多相中，使以水溶性碱金属盐类形式的二羟基二芳基烷烃类与光气反应。在反应过程中，水相分布在有机相中。在通过相界面法合成聚碳酸酯后，聚碳酸酯以在合成所

用的有机溶剂，例如二氯甲烷中的溶液形式分离。剩余的水相有利地是不含易挥发性有机杂质，如剩余的合成中所用的有机溶剂（如二氯甲烷），这可通过例如蒸馏实现。由此使得剩余废水中溶解的碳酸酯含量很高（如 0.3-1.5wt.%），且溶解的食盐的含量也很高（如 4-12wt.%）。此外该废水还含有有机污染物，如酚类（如非取代酚或烷基酚类或芳基酚类或双酚类，如双酚 A），或胺类（如三乙胺或乙基哌啶）。这里例如通过光气的水解反应，作为聚碳酸酯生产过程的副反应例如生成碳酸酯。

溶解在相界面法聚碳酸酯生产过程的废水中的食盐是一种有价值的原料。到目前为止，还没有披露这种来自相界面法聚碳酸酯生产过程的废水中食盐的可能利用方法。

一种可能的利用相界面法生产聚碳酸酯过程产生的废水中食盐的方法是，通过电解，用食盐生产氯气和氢氧化钠溶液。然而，由于相界面法聚碳酸酯生产过程的废水中还含有其它组份，尤其是有机组份，所以迄今为止这种可能的方式都没成功。特别是，对氯-碱电解法来说，特别有利的膜法需要纯食盐溶液作为原料。

如果在电解过程中加入食盐溶液，则该水溶液必须含有低的有机杂质；优选地食盐溶液中的 TOC 必须低于 1ppm。即使食盐溶液中的 TOC 低于 1ppm，食盐溶液仍会含有少量的干扰电解过程的有机杂质，这些有机杂质会在膜法中降低该设备重要组件如膜的使用寿命。所有这些特别涉及用于食盐电解的膜法，其中，膜的使用寿命是关系到经济效益的重要因素。

当然，众所周知还有其它不是聚碳酸酯生产过程产生的废水，其特征是它们含有溶解的碳酸酯或碳酸。

已经知道溶解在水中的碳酸酯或碳酸之所以妨碍废水的臭氧处理，阻止从废水中除去有机化合物，是因为碳酸酯作为游离基清除剂，通过游离基的中间步骤，阻止有机化合物的分解。这一点在 Hoigne 和 Bader 的 Wat.Res.（水研究）1976 年第 10 卷第 377 页以下，以及 Gurol 和 Watistas 的 Wat.Res.（水研究）1987 年第 21 卷第 895-900 页已经有报道。

对于含有有机物以及溶解的碳酸酯或碳酸的水来说，还会因此出现这样一种状况，在碱性 pH 值范围内，碳酸根离子会妨碍水的臭氧

处理。然而，在酸性 pH 值范围内，根据现有技术的报道，臭氧处理不会使有机化合物完全分解，而会形成如乙二酸的化合物，并使其暂留。因此，在这两种情况下，根据已有技术，用臭氧处理废水，使有机物完全分解，并因此使 TOC 分解成无机分解产物如二氧化碳和水都是不可能的。

发明内容

因此，本发明的目的是提供一种降低水中有机物含量的方法，该水含有溶解的碳酸或碳酸酯。

如果水中含有溶解的食盐，则本发明的目的还在于提供这样一种方法，将含有溶解的碳酸或碳酸酯的水中的有机物，降低到水中的溶解的食盐能用于电解法生产氯气的程度。

通过用臭氧处理 TOC 大于 2ppm，溶解的碳酸或碳酸酯至少为 0.01wt. % 的水能实现本发明的目的，其特征在于上述处理过程在 10℃ - 130℃ 温度，和 0.5 - 3 巴的绝对压力下进行，用于该方法水的 pH 值为 2 - 11，并且在 1 分钟到 10 小时内对水进行处理。

另外，已经发现用本发明方法处理后的水，如果水中含有溶解食盐，则该水可用于通过电解食盐，生产氯气和氢氧化钠溶液。特别是，通过众所周知的膜法生产氯气。这里该方法不会受可能出现的杂质干扰，即使杂质浓度很低也是如此；特别是，与采用将食盐溶解在纯水得到的食盐溶液相比，膜的使用寿命是相同的。

本发明的臭氧处理法特别经济，在技术上花费也不高，且没有污染。另外无需过高的压力。也不需要使用催化剂。并且无需紫外光照射。也不需要其他化学试剂如过氧化氢。当然，也可以附加地采用这些措施。

本发明方法可使水中的 TOC 降低到小于 1ppm。

此外，根据本发明的方法，用臭氧处理后的水非常纯净，无需进一步净化就可以直接排入表面水域。因此本发明还提供了一种经济可行且又环保的方法，并且还能处理并净化 TOC 大于 2ppm，且还含有溶解的碳酸或碳酸酯的水。

根据本发明，在用臭氧处理之前，水中 TOC 浓度要大于 2ppm，优选地大于 5ppm，更优选地大于 10ppm。

在本发明中，采用 Shimadzu 出品的 TOC 500，根据 DIN 38 409 - H3，通过测量水样的无机碳含量 (TIC)，和无机或有机碳含量 (TC)

确定 TOC。用恒速流动的不含二氧化碳的高纯空气作为载气。为了测量 TC，将一定量的待分析样品注入 TC 燃烧管中，并在 680℃ 的温度下，在 TC 催化剂上进行燃烧。冷却和干燥后，用远红外分析仪测量生成的二氧化碳。测量 TIC 时，用磷酸对样品进行酸化，并从样品中排出生成的二氧化碳，然后如上所述进行测量。于是从上述 TIC 和 TC 的测量结果，通过下式计算出 TOC：

$$\text{TOC} = \text{TC} - \text{TIC}$$

根据本发明，水中碳酸或碳酸酯含量，以碳酸酯 (CO_3^{2-}) 计至少为 0.1wt. %。优选地至少为 0.3wt. %，更优选地至少为 1.0wt. %。

10 本发明臭氧处理法在 10℃ - 130℃ 的温度下进行，优选地在 20℃ - 100℃，更优选地在 60℃ - 90℃ 下进行。

本发明臭氧处理法在 0.5 - 3 巴的绝对压力下进行，优选地在 1 - 2 巴的绝对压力，更优选地在 1.2 - 1.8 巴的绝对压力下进行。

15 本发明臭氧处理法进水的 pH 值在 2 - 11 范围内，优选地在 3 - 11，更优选地在 5 - 9 范围内，而最优选的 pH 值是 5.5 - 7。上述 pH 值是在 20℃ 下测得的。

20 本发明的一个特别优选的实施方式是，臭氧处理法进水的 pH 值小于 7，在用臭氧处理后，pH 值大于 7.5。在臭氧处理过程中，pH 值从酸性范围至碱性范围的这种变化，致使这种方法特别有效地分解水中的 TOC。为了实现 pH 值从酸性范围至碱性范围的这种变化，要根据水中的碳酸酯含量，以及在臭氧处理过程中存在的可能改变 pH 值的其他物质的含量，必须调节臭氧处理法进水的 pH 值。

本发明的臭氧处理法在 1 分钟至 10 小时内进行，优选地在 6 分钟 - 2 小时内，更优选地在 10 - 60 分钟内进行。

25 如果本发明臭氧处理法的进水中含有溶解盐，则本发明的一个特别优选实施方式是，在用臭氧对水处理后，对水进行电解处理，以便生产氯气。这里，优选地用膜法进行电解处理。例如，本发明臭氧处理法的进水含有 2 - 20wt. % 的食盐。优选地含有 4 - 12wt. % 的食盐。

30 例如在 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Ullmann 工业百科全书) 1986 年，第 5 版，第 A6 卷，第 401 - 477 页，已经描述了通过电解食盐生产氯气的方法。特别是，在其第 437 - 450 页还描述了有利的膜法。

通过电解，利用聚碳酸酯生产的废水中食盐的先决条件是，将废水中所含的有机物分解到小于大约 1ppm。这样便特别适合于采用特别有利的膜法进行氯-碱电解。

5 优选地本发明臭氧处理法的进水是来自相界面法生产聚碳酸酯过程的废水，特别优选地是来自相界面法生产双酚 A 聚碳酸酯过程的废水。

例如，通过热交换器将臭氧处理法进水的温度调节到需要的温度值。

10 例如，通过加入酸如盐酸，或碱液如氢氧化钠溶液，将臭氧处理法进水的 pH 值调节到所需的 pH 值。

为了实现最佳反应，应当使水和臭氧发生器产生的臭氧尽可能剧烈混合。为此，原则上可采用各种任何形式的气体分配方式，如采用超声波、玻璃料或传统注入器。

15 优选地采用连续运行的方法对废水进行臭氧氧化，并且优选地几个反应柱依次串联连接。为了实现 TOC 的尽可能定量的分解，优选地将一部分新生成的臭氧直接注入第一柱后的柱中。

本发明的优选实施方式采用至少两个反应柱，特别是采用三个反应柱进行臭氧处理，在处理过程中，臭氧的分配在每个柱 1:1 或 1:1:1 (第一柱的体积流速:第二柱的体积流速)到 5:1 或 5:1:1 之间改变。
20 优选地反应柱中的臭氧分配在第一柱(多个柱)中占 80%，在最后一个反应柱中占 20%。

例如，可通过与臭氧处理装置上游相连的吸附柱，吸附水中可能出现的最大(Spitzen)TOC 负荷，在正常运行条件下，最大负荷以良好调节的方式通过臭氧处理装置。优选地吸附柱只在出现最大负荷时才运行。
25

优选地吸附柱的结构如下。吸附柱在外套中用水冷却。由此调节到 15℃ 的运行温度。吸附柱装填有吸附剂，该吸附剂吸附酚和双酚良好并且取决于 pH 值，例如并优选地还用基于苯乙烯和二乙烯基苯的微孔性、无官能、亲水、超交联共聚物作吸附剂，对酚和双酚进行
30 解吸。

本发明的方法提供了一种能够处理例如相界面法聚碳酸酯生产的废水的方法。净化后废水所含的食盐能用于电解生产氯气。在对水

进行电解处理之前,最好增加水中的食盐浓度,例如通过加入固体食盐,将浓度从 4-12wt. % 提高到 20-30wt. %, 优选地提高到 25wt. %。在氯气与一氧化碳反应生成光气,以及例如用氢氧化钠溶液用于制备双酚盐溶液之后,电解过程产生的氯气和氢氧化钠溶液能再次用于相界面法生产聚碳酸酯的生产过程。

污染水的 TOC 可包括任何有机化合物。这些化合物既包括脂族化合物又包括芳族化合物。该化合物还可以含有任何杂原子。对于生产聚碳酸酯产生的废水,有机物基本由酚类(例如,如非取代酚或烷基酚类或芳基酚类或双酚类,如双酚 A)和胺类(如三乙胺或乙基哌啶)组成。

本发明方法所用的臭氧是通过众所周知的方法,例如用空气或氧气制成的。在制备过程中,会生成臭氧与空气或与氧气的混合物,例如,该混合物含有 40-150 克臭氧/立方米气体,这样的混合物可原样使用。通过特定的浓缩方法(吸收法或解析法),可生产浓度更高的臭氧。

可在剩余臭氧消除器中,通过热解或催化使未使用的臭氧,例如含在臭氧法废水处理装置排出的废气中的臭氧分解。

本发明的其它优选实施方式还包括,在臭氧处理之前、处理过程中或者处理之后,用过氧化氢进行附加处理。优选地过氧化氢的处理与臭氧处理同时进行。

本发明的其它优选实施方式还包括,在臭氧处理之前、处理过程中或者处理之后,用紫外线照射进行附加处理。优选地紫外线照射与臭氧处理同时进行。

本发明的其它优选实施方式还包括,在臭氧处理之前、处理过程中或者处理之后,用过氧化氢和紫外线照射进行附加处理。优选地过氧化氢处理和紫外线照射与臭氧处理同时进行。

下面用优选实施方式的附图 1 详细描述本发明的内容。

借助于换热器 1 将水温调至需要的温度。只有当 TOC 含量异常高时,才使水流过吸附柱 2。为此设置了合适的阀门。当 TOC 含量低时,为了再次解吸 TOC,水同样也要使水穿过吸附剂。在搅拌槽 3 中,将适当加热后的水与盐酸 4 混合,以便调节 pH 值。然后在柱 5 和 6 中对水进行臭氧处理。由于水中的臭氧-氧气混合物具有很高的腐蚀

性,因此两个柱最好用钛制成。借助于泵 7 输送水。可对柱进行加热,并且通过溢流使其相互连接。用换热器 8 和 9 对可能的气体夹带的水进行再冷凝。在臭氧发生器 10 中用氧气制备臭氧,随后借助于每个柱的喷嘴 11 和 12,在柱的入口处将臭氧加到废水中。在剩余臭氧消除器 13 中,优选地在 250℃ - 300℃ 的温度下,对未使用的臭氧进行热消除。

为了对实验结果进行分析,共设置了三个取样点 14 (空白实验)、15 (第一柱下游) 和 16 (第二柱下游),抽取处理后的废水。在臭氧发生器下游以及换热器 8 和 9 下游的监测点 17、18、19 和 20、测量臭氧浓度。

具体实施方式

下面通过实施例描述本发明的内容。

在图 1 所示的实验装置中,在不同的温度和不同的 pH 值条件下,用不同量的臭氧处理相界面法生产双酚 A 均聚碳酸酯产生的废水。精确的实验条件和实验结果如表 1 (本发明的实施例) 和表 2 (对比实施例) 所示。

本法的进水中含有 4 - 12wt. % 食盐和 0.3 - 1.5wt. % 的碳酸酯。水中的 TOC 含量如表所示。TOC 基本上来源于酚和双酚 A。

实验证实,为了将 TOC 含量分解至大约 1ppm,最好使初始 pH 值小于 7,且水温在 60 - 90℃ 之间。在反应过程中,柱 1 中水的 pH 值大于 7,而在柱 2 之后,水的 pH 值大约为 8。pH 值的这种变化,是由于在中和过程中废水所含的 CO₂ 仅能溢出到某种程度,而且只在第一柱中溢出,由此使 pH 值相应地升高。这同时还伴随着反应机理从臭氧氧化向羟基基团氧化的转化。臭氧氧化致使酚类分解和分解产物的生成,然后分解产物再被羟基基团分解。

表1 (本发明的实施例)

废水	向柱1提 供的含臭 氧气体的 量	向柱2提 供的含臭 氧气体的 量	含臭氧气 体中的臭 氧浓度	在14点 的TOC	在15点 的TOC	在16点 的TOC	在14点 的pH	在15点 的pH	在16点 的pH	柱1的温度/ 柱2的温度
l/h	l/h	l/h	g/m ³	mg/l	mg/l	mg/l				°C
100	350	100	102	7.5	2.5	1.7	7.2	8.2	8.5	80/76
100	350	100	100	5	2.3	1.3	7.1	8.2	8.5	80/75
100	280	100	110	4.9	1.8	0.8	6.9	8.1	8.5	81/77
100	350	90	103	6.6	3.2	1.2	7	7.8	8.4	82/77
100	350	90	102	8.5	1.8	1.1	7	8.3	8.5	81/77
100	350	100	99.4	6.6	1.7	0.7	6.7	7.8	8.4	84/79
100	350	100	96	9.7	2	0.7	6.8	7.7	8.3	83/79
100	500	100	103	13.5	4.3	1.4	6.4	7.7	8.2	93/80
100	310	70	111	7.1	1.2	0.6	6.7	7.8	8.3	82/79
100	350	90	103	8.3	1.7	0.6	6.6	7.9	8.3	82/80
100	350	100	101	7	3.4	2.4	6.1	6.8	5.7	73/71
100	350	100	100	5.5	0.9	<0.5	6.3	6.9	6	74/71
100	350	100	101	8.2	1.9	0.6	6.4	6.9	6.1	74/70
100	350	100	102	5.4	1.2	0.9	4.6	6	6.3	95/76
100	350	100	99.4	4	1.4	0.6	6	6.4	6.4	55/59

表1 (续表)

废水	向柱1提 供的含臭 氧气体的 量	向柱2提 供的含臭 氧气体的 量	含臭氧气 体中的臭 氧浓度	在14点 的TOC	在15点 的TOC	在16点 的TOC	在14点 的pH	在15点 的pH	在16点 的pH	柱1的温度/ 柱2的温度
l/h	l/h	l/h	g/m ³	mg/l	mg/l	mg/l				°C
100	350	100	101	5.7	1.1	<0.5	6	7.2	8.1	80/82
100	350	100	101	2.1	1	<0.5	6.1	6.9	7.9	70/76
100	350	100	105	11.3	5.2	1.2	6.3	6.9	7.8	71/74
100	350	100	99.6	5.4	2.2	1.4	6.3	7	7.9	73/76
100	350	100	100	9.8	1.6	0.9	6.3	6.7	6.8	73/77
100	350	100	102	3.1	2.5	0.5	5.6	6	6.4	73/65
100	350	100	99.4	11.3	1.8	0.7	6.1	6.5	7	91/91
100	350	100	127	10.7	1.5	<0.5	6.3	7.3	7.4	90/91
100	350	100	111	11.1	1.9	0.7	6.1	7	8.4	91/93
100	350	100	100	6.6	1.4	0.9	6.4	7.8	8.5	91/93
100	350	100	108	9.1	1.2	<0.5	6.4	7.8	8.5	90/91
100	350	100	102	10.6	1.5	<0.5	6.4	7.4	8.5	90/92

表2

(比较实施例；臭氧处理前水的pH值：12，臭氧处理前的水温：60℃))

废水	向柱1提供的 含臭氧气体 的量	向柱2提供的 含臭氧气体 的量	含臭氧气体中 的臭氧浓度	在14,点的TOC	在15点的TOC	在16点的TOC
l/h	l/h	l/h	g/m ³	mg/l	mg/l	mg/l
400	400	100	100	12.4	9.3	8.7
500	600	100	100	11.5	10	8.7
500	350	100	140	21.5	17.8	11.1
500	350	100	100	9.5	8.7	6.4
700	500	100	100	25.6	22.7	23.5
700	700	100	100	27.9	19.9	18.1

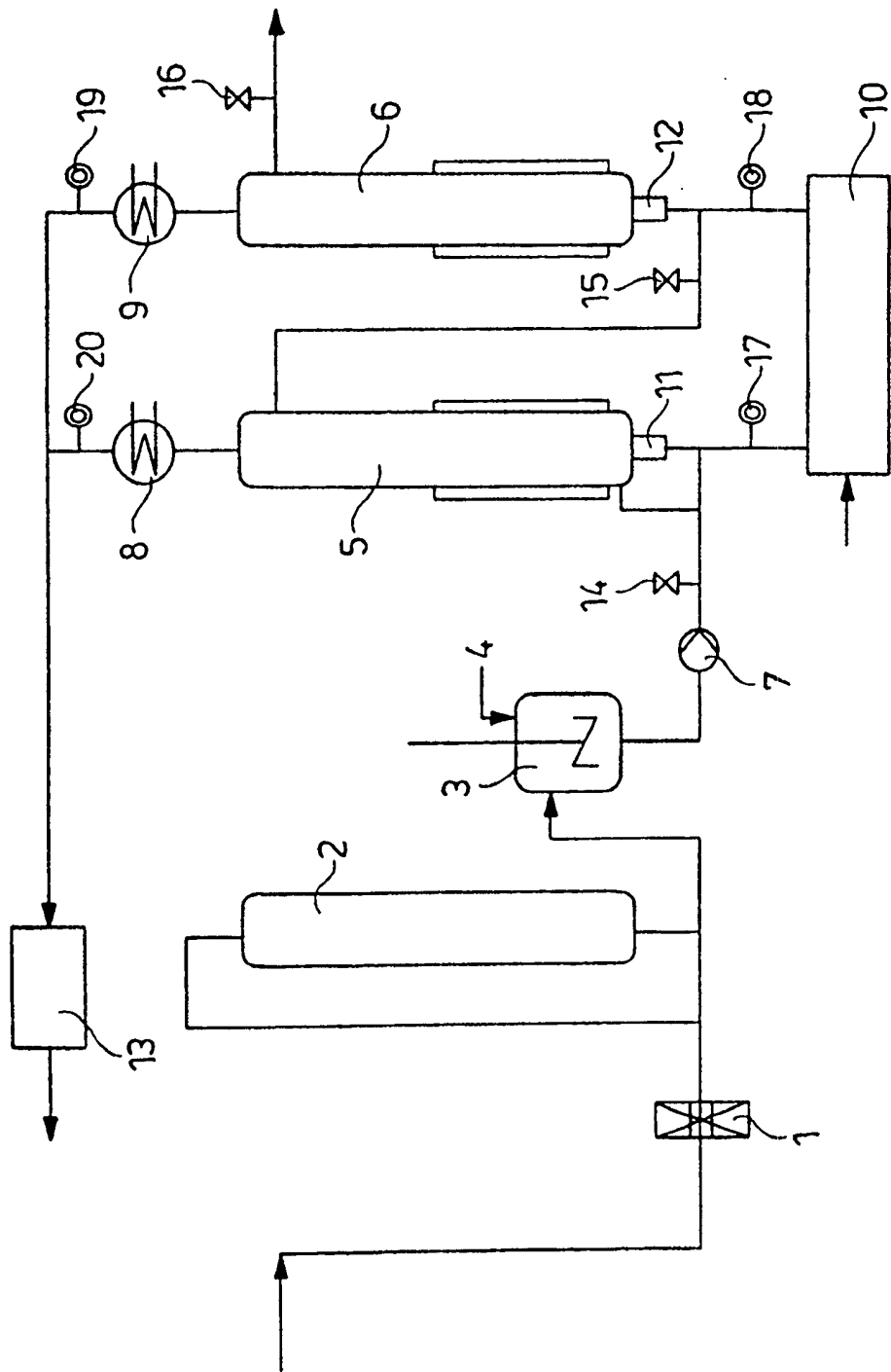


图 1