



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101784480 A

(43) 申请公布日 2010.07.21

(21) 申请号 200880103846.0

(22) 申请日 2008.08.18

(30) 优先权数据

60/957,673 2007.08.23 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.02.22

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/073444 2008.08.18

(87) PCT申请的公布数据

W02009/026208 EN 2009.02.26

(71) 申请人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根

(72) 发明人 布鲁斯·胡克 丹·蒂托维迪奥耶奥

弗兰克·凯斯特 苏尼尔·乔杜里

阿尼尔·梅赫塔 让·肖韦尔

克里斯·克里斯坦森

蒂莫西·弗兰克

塞利奥·卢梅·佩雷拉

史蒂夫·格卢克 格伦·洛德

戴维·韦斯特

克里斯廷·伦德斯特伦

安妮特·霍恩 伊斯特万·伦吉尔

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 陈平

(51) Int. Cl.

C01D 3/14 (2006.01)

C02F 1/461 (2006.01)

B01D 9/00 (2006.01)

C02F 3/00 (2006.01)

C02F 1/72 (2006.01)

权利要求书 4 页 说明书 53 页 附图 8 页

(54) 发明名称

盐水纯化

(57) 摘要

提供用于降低盐水的有机物含量的方法和装置,所述方法包括使盐水溶液进行至少两种纯化处理,所述纯化处理选自电化学处理、氯解或其它化学氧化处理、碳吸附、萃取、生物处理和结晶处理;其中纯化的盐水的有机物含量足够低,从而使纯化的盐水能够具有在工业过程中的意义。

1. 一种用于降低盐水的有机物含量的方法,所述方法包括使盐水溶液进行至少两种纯化处理,所述的纯化处理选自电化学处理、氯解或其它化学氧化处理、碳吸附、萃取、生物处理和结晶处理;其中纯化的盐水的有机物含量足够低,从而使所述纯化的盐水能够被再用。

2. 一种用于降低在化学工艺中的盐水的有机污染物的方法,所述方法包括将所述化学工艺中的盐水流进行至少两种纯化处理,所述纯化处理选自电化学处理、氯解或其它化学氧化处理、碳吸附、萃取、生物处理和结晶处理;其中纯化的盐水的有机物含量低得足以反向循环到同一化学工艺或不同化学工艺。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述至少两种纯化处理包括至少一种电化学处理,所述电化学处理包括将含有有机内含物的盐水溶液在足够的时间内并且在足够的电压下进行电化学处理,以降低所述盐水中的有机物含量,从而获得有机物含量降低的盐水。

4. 根据前述权利要求中任何一项所述的方法,其中所述至少两种纯化处理包括至少一种结晶处理,所述结晶处理包括:

(1) 提供盐水水溶液,所述盐水水溶液包含一种或多种无机盐和一种或多种有机化合物;以及

(2) 进行至少一种单元操作以从所述盐水溶液中移除有机化合物,从而获得纯化的盐水溶液;

其中步骤 (1) 中提供的所述盐水水溶液中的所述一种或多种无机盐中的至少约 80 重量%是氯化钠,并且所述至少一种单元操作包括第一再溶解操作,所述第一再溶解操作包括:

(a) 将在所述盐水水溶液中的氯化钠结晶,以形成氯化钠晶体和第一母液;

(b) 将所述氯化钠晶体与所述第一母液分离;

(c) 将分离出的氯化钠晶体再溶解在有机化合物浓度显著低于步骤 (1) 中提供的所述盐水水溶液中的有机化合物浓度的水溶液中以获得第一纯化的盐水溶液;以及

(d) 将来自第一母液的第一母液排放流结晶,以产生被进料返回至所述步骤 (a) 的循环盐流,其中来自此步骤 (c) 的母液排放流具有减少的体积的含有机物的排放。

5. 根据权利要求 4 所述的方法,其中所述至少一种单元操作还包括第二再溶解操作,所述第二再溶解操作包括:

(a) 将第一纯化的盐水溶液中的氯化钠结晶,以形成氯化钠晶体和第二母液;

(b) 分离所述氯化钠晶体和所述第二母液;

(c) 将分离出的氯化钠晶体再溶解在有机化合物浓度显著低于第一纯化的盐水溶液中的有机化合物浓度的水溶液中,以获得第二纯化的盐水溶液,所述第二纯化的盐水溶液的总有机碳 (TOC) 浓度低于所述第一纯化的盐水溶液的 TOC 浓度;以及

(d) 将来自第一母液的第一母液排放流和来自第二母液的第二母液排放流的组合结晶,以产生被进料返回至所述步骤 (a) 的循环盐流,其中来自此步骤 (c) 的母液排放流具有减少的体积的含有机物的排放。

6. 根据前述权利要求中任何一项所述的方法,其中所述至少两种纯化处理包括至少一种生物处理,所述生物处理包括:

(1) 提供盐水水溶液,所述盐水水溶液包含一种或多种无机盐、一种或多种有机化合物以及任选的一种或多种与被包含在所述一种或多种无机盐和所述一种或多种有机化合物

中的微生物养分不同的微生物养分；以及

(2) 进行用于从步骤(1)中提供的所述盐水水溶液中移除有机化合物的至少一种单元操作,以获得第一纯化的盐水溶液,

其中所述盐水水溶液包含至少约 10 重量%的所述一种或多种无机盐,所述一种或多种无机盐的至少约 80 重量%是氯化钠,并且所述至少一种单元操作包括:

(a) 在氧的存在下,将所述盐水水溶液与能够氧化所述有机化合物的活微生物接触;

(b) 任选向所述盐水水溶液中添加生物养分,所述添加生物养分与对于由所述盐水水溶液没有满足的生物养分的微生物需求成正比;以及

(c) 从所述盐水水溶液中分离微生物,以获得所述第一纯化的盐水溶液。

7. 根据权利要求 6 所述的方法,其中所述微生物包括细菌。

8. 根据权利要求 7 所述的方法,其中所述细菌属于弧菌属 (*Vibrio*) 和 / 或盐单胞菌属 (*Halomonas*)。

9. 根据权利要求 7 所述的方法,其中所述细菌包括如下的类:解藻酸弧菌 (*Vibrio alginolyticus*),盐单胞菌 (*Halomonas salina*) 和 / 或 *Halomonas campaniensis*。

10. 根据前述权利要求中任何一项所述的方法,其中所述至少两种纯化处理包括至少一种氯解处理。

11. 根据权利要求 10 所述的方法,其中所述至少一种氯解处理包括:

(a) 将具有高总有机碳含量的盐水副产物流在低于约 125°C 的温度进行氯解,以获得氯解产物流;以及

(b) 用活性炭处理所述氯解产物流,以获得可再循环的盐水流。

12. 根据权利要求 10 所述的方法,其中所述至少一种氯解处理包括:

(a) 通过在约 3.5 至约 11.8 的 pH 和低于约 125°C 的温度,将由甘油制备表氯醇中产生的盐水副产物流与氯气和氢氧化钠混合,而使所述盐水副产物流进行氯解,基于所述盐水副产物流的重量,所述盐水副产物流具有按重量计为至少约 500ppm 的总有机碳含量和约 15 重量%至约 23 重量%的氯化钠含量,其中基于所得氯解产物流的重量计,所述氯解将盐水副产物流的总有机碳含量降低至按重量计低于约 100ppm;

(b) 将氯解产物流的 pH 调节至约 2 至约 3 的 pH,以及

(c) 用酸化的活性炭处理所述氯解产物流,以获得可再循环的盐水流,其中所述氯解产物流用活性炭的处理进一步将所述氯解产物流的总有机碳含量降低至按重量计低于约 10ppm。

13. 根据权利要求 2 所述的方法,其中所述化学工艺是用于制备表氯醇的工艺,并且所述不同化学工艺是氯碱工艺。

14. 根据权利要求 2 所述的方法,其中所述化学工艺是用于将多酚化合物与表氯醇反应以制备环氧树脂的工艺,并且所述不同化学工艺是氯碱工艺。

15. 根据权利要求 14 所述的方法,其中所述化学工艺是由双酚-A 和表氯醇制备液体环氧树脂或固体环氧树脂的工艺。

16. 根据权利要求 14 所述的方法,其中所述化学工艺是由双酚-F 或双酚-F 低聚物与表氯醇制备液体环氧酚醛清漆树脂的工艺。

17. 根据权利要求 2 所述的方法,其中所述化学工艺是由酚和甲醛在盐水的存在下制

备二苯氨基甲烷或聚-二苯氨基甲烷低聚物的工艺。

18. 根据权利要求 13 所述的方法,其中所述化学工艺是由甘油制备表氯醇的工艺。

19. 根据权利要求 3 至 18 中任何一项所述的方法,其中在所述第二再溶解步骤中获得的所述第二纯化的盐水溶液中存在的有机化合物量与氯化钠量的重量比低于步骤(1)中提供的所述盐水水溶液中存在的有机化合物量与氯化钠量的重量比的约百分之一。

20. 根据前述权利要求中任何一项所述的方法,其中所述一种或多种有机化合物包含(a)一种或多种多羟基化的脂族烃化合物、其一种或多种酯和/或其单环氧化物、和/或其二聚体、三聚体和/或低聚物、和/或其卤化和/或胺化的衍生物,(b)一种或多种具有 1 至约 10 个碳原子的有机酸,其一种或多种酯、其一种或多种单环氧化物和/或其一种或多种盐,(c)一种或多种亚烷基双酚化合物和/或一种或多种环氧化物、其二醇和/或氯代醇,和/或(d)苯胺、二苯氨基甲烷和/或苯酚。

21. 根据权利要求 20 所述的方法,其中所述一种或多种多羟基化的脂族烃化合物包括甘油。

22. 根据权利要求 20 所述的方法,其中所述一种或多种有机酸包括甲酸、乙酸、乳酸和/或乙醇酸。

23. 根据权利要求 20 所述的方法,其中所述一种或多种亚烷基双酚化合物包括双酚 A 和/或双酚 F。

24. 根据权利要求 20 至 23 中任何一项所述的方法,其中步骤(1)中提供的所述盐水水溶液通过经由一种或多种氯代醇与氢氧化钠反应将氯代醇环氧化而制备。

25. 根据权利要求 24 所述的方法,其中所述一种或多种氯代醇通过如下过程制备:使包含甘油和/或其一种或多种酯和/或其一种或多种单氯代醇和/或一种或多种酯的液相反应混合物与包含至少一种氯化试剂的至少一种氯化进料流,任选在水、一种或多种催化剂和/或一种或多种重质副产物的存在下,在反应容器中,于氢氯化条件下,进行接触。

26. 根据权利要求 20、23 或 24 中的任何一项所述的方法,其中所述步骤(1)中提供的所述盐水水溶液通过至少一种亚烷基双酚化合物的环氧化而制备。

27. 根据权利要求 20 所述的方法,其中步骤(1)中提供的所述盐水水溶液包括苯胺、二苯氨基甲烷和/或苯酚,并且通过用于催化苯胺与甲醛的反应以制备二苯氨基甲烷(MDA)的氯化氢的氢氧化钠中和而制备。

28. 根据权利要求 27 所述的方法,其中其中将通过氯化氢的氢氧化钠中和产生的所述盐水水溶液进行共沸蒸馏,以在步骤(1)中提供盐水水溶液之前,移除存在于所述盐水水溶液中的至少 50 重量%的苯胺和/或二苯氨基甲烷。

29. 根据权利要求 28 所述的方法,其中在第一再溶解操作之前,在所述步骤(1)中提供的所述盐水水溶液未进行用于移除苯胺和/或二苯氨基甲烷的汽提操作。

30. 根据前述权利要求中任何一项所述的方法,其中在步骤(1)中提供的所述盐水水溶液的总有机碳浓度(TOC)为至少 200ppm。

31. 根据前述权利要求中任何一项所述的方法,其中在步骤(1)中提供的所述盐水水溶液中低于 5 重量%的无机盐是具有碳酸根和/或硫酸根阴离子的盐。

32. 根据前述权利要求中任何一项所述的方法,其中在步骤(2)中获得的纯化的盐水溶液的总有机碳浓度低于约 10ppm。

33. 根据前述权利要求中任何一项所述的方法,其中所述纯化的盐水被引入到电解池的阳极侧,作为用于经由氯碱工艺制备 (a) 氢氧化钠和 (b) 氯气或次氯酸盐的盐水原料的至少一部分。

34. 根据前述权利要求中任何一项所述的方法,其中所述方法是连续方法。

35. 一种用于降低盐水的有机物含量的设备,所述设备包括用于使盐水溶液进行选自电化学处理、氯解或其它化学氧化处理、碳吸附、萃取、生物处理和结晶处理的至少两种纯化处理装置的装置;

其中纯化的盐水的有机物含量足够低,从而使所述纯化的盐水能够被再用。

36. 一种用于降低化学工艺中的盐水的有机污染物的设备,所述设备包括用于将所述化学工艺中的盐水流进行选自电化学处理、氯解或其它化学氧化处理、碳吸附、萃取、生物处理和结晶处理的至少两种纯化处理装置的装置,其中纯化的盐水的有机物含量低得足以反向循环到同一化学工艺或不同化学工艺。

37. 根据权利要求 35 或权利要求 36 所述的设备,其中所述至少两种纯化处理装置包括至少一种电化学处理装置,所述电化学处理包括使含有有机内含物的盐水溶液在足够的时间内并且在足够的电压下进行电化学处理,以降低所述盐水的有机物含量,从而获得有机物含量降低的盐水。

38. 根据前述权利要求中任何一项所述的设备,其中所述至少两种纯化处理装置包括至少一种结晶处理装置,包括:

(1) 用于提供包含一种或多种无机盐和一种或多种有机化合物的盐水水溶液的装置;以及

(2) 至少一种用于从所述盐水溶液中移除有机化合物以获得纯化的盐水溶液的单元操作;

其中装置 (1) 中提供的所述盐水水溶液的所述一种或多种无机盐的至少约 80 重量%是氯化钠,并且所述至少一种单元操作包括第一再溶解操作,所述第一再溶解操作包括:

(a) 用于将所述盐水水溶液中的氯化钠结晶,以形成氯化钠晶体和第一母液的装置;

(b) 用于将所述氯化钠晶体与所述第一母液分离的装置;

(c) 用于将分离出的氯化钠晶体再溶解在有机化合物浓度显著低于装置中 (1) 提供的所述盐水水溶液中的有机化合物浓度的水溶液中以获得第一纯化的盐水溶液的装置;以及

(d) 用于将来自第一母液的第一母液排放流结晶以产生被进料返回至所述装置 (a) 的循环盐流的装置,其中来自此装置 (c) 的所述母液排放流具有减少的体积的含有机物的排放。

39. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述化学氧化处理包括:(1) 在两个阶段中使用过氧化氢和亚铁 (II) 催化剂的芬顿氧化;(2) 活性炭处理,之后用过氧化氢和亚铁 (II) 催化剂的芬顿氧化;或 (3) 用过氧化氢和亚铁 (II) 催化剂的芬顿氧化,之后活性炭处理,从而获得可再循环的盐水流。

40. 根据权利要求 39 所述的方法,其中所述可再循环的盐水流包括低于约 10ppm 的 TOC 含量。

盐水纯化

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请涉及与本文同一天提交的下列申请,这些申请的每一个的公开内容都通过引用将它们整体结合到此:

[0003] 申请号. _____ (律师备案号 66324), 与其本文同一天提交, 名称是“Total Organic Carbon (TOC) Reduction in Brine Via Chlorinolysis”。

[0004] 申请号. _____ (律师备案号 66325), 与本文同一天提交, 名称是“Process and Apparatus for Purification of Industrial Brine”。

[0005] 申请号. _____ ((律师备案号 66326), 与本文同一天提交, 名称是“Process, Adapted Microbes, Composition and Apparatus for Purification of Industrial Brine”。

[0006] 申请号. _____ (律师备案号 66327), 与本文同一天提交, 名称是“Brine Purification”。

技术领域

[0007] 本发明涉及纯化的盐水, 尤其是有机物含量得到降低的盐水, 还更优选是氯酸盐含量得到降低的盐水。本发明还涉及用于获得有机物含量得到降低的盐水的方法和设备, 并且还更优选氯酸盐含量得到降低的方法和设备, 并且可以涉及盐水的矿化。本发明还涉及方法和设备的改进, 其中在所述方法或设备中使用盐水, 以使得在其内包含有机物含量得到降低的盐水, 并且还可以包括在所述方法或设备中使用的盐水中或由所述方法或设备获得的盐水中降低的氯酸盐含量。本发明可用于各种工艺和技术, 比如涉及水、废水和盐水纯化的工艺, 并且特别地, 可用于氯/碱工艺, 以及涉及甘油至表氯醇的转化的工艺。因此, 本发明还涉及用于工业工艺所产生的盐水的纯化的方法和设备。纯化的盐水可以在工业方法中使用, 比如用于盐水至氯气和氢氧化钠或次氯酸钠的电解转化的氯碱工艺。

背景技术

[0008] 在化学工艺中, 有需要获得进入工艺流的最大效用以及使工艺流再循环的能力, 或需要在其它工艺中, 特别是在邻近工艺中使用来自一个工艺的副产物。工艺流的这种使用是环境和经济上期望的。

[0009] 一些化学工艺使用具有高有机物含量如总有机碳 (TOC) 和高氯化钠含量的盐水流。例如, 一些化学工艺产生高达约 20,000ppm (百万分之一) 的 TOC, 其中氯化钠含量高达约 23 重量%。如果 TOC 的浓度可以显著降低, 则存在使盐水流作为其它工艺比如氯/碱工艺或其它电解工艺的原料再循环的可能性。氯化钠的存在可能在从各种盐水副产物流中移除有机化合物方面存在困难, 因为一些移除方法可能引起氯化钠在分离设施中的有害沉积。此外, 氯离子的存在可能导致在化学处理过程中形成不希望的腐蚀性或毒性的氯化有机化合物, 从而破坏有机化合物。

[0010] 盐水流还可能包含各种有机化合物, 其中的一些有机化合物可能难于通过常规技

术比如萃取或碳床处理移除。

[0011] 例如,在表氯醇由甘油制备时,副产物盐水流可能具有高达约 2500ppm 的 TOC,典型地约 1500ppm 的 TOC,以及高达约 23 重量%的氯化钠含量,典型地为约 20 重量%的氯化钠含量。为了甘油到表氯醇工艺的成功执行、相关废物的减少以及经济最佳化,现场环境战略部署中应当集成有盐水的排放。在移除 TOC 之后,氯化钠 (NaCl) 的含量对于直接排放到环境中而言则太高。对于在不显著消耗新鲜水并且没有相应增加废水治理操作的必要容量的情况下有效的生物废水处理而言,NaCl 的浓度也太高。副产物盐水流的主要 TOC 组分是甘油,其它对于盐水的 TOC 有贡献的化合物包括缩水甘油、1,2-二氯代醇或 1,3-二氯代醇、1-氯-2,3-丙二醇、2-氯-1,3-丙二醇、表氯醇、双甘油、三甘油、其它低聚甘油、低聚甘油的氯代醇、乙酸、甲酸、乳酸、乙醇酸以及其它脂族酸。对于这种由邻近的或现场的氯/碱工艺产生的盐水的使用的 TOC 的规定可以仅是 10ppm 以下。然而,TOC 的主要组分是难于通过常规技术比如萃取或碳床处理移除的甘油。

[0012] Quaderer, Jr. 等的美国专利 5,486,627 公开了一种制备环氧化物的方法,该方法是连续的,抑制了氯化副产物的形成,并且消除或基本上减少了废水的排放。该方法包括:(a) 形成低氯化物的次氯酸水溶液;(b) 将低氯化物的次氯酸水溶液与至少一种不饱和有机化合物接触,以形成包含至少一种烯烃氯代醇的有机水溶液产物;(c) 至少使烯烃氯代醇与碱金属氢氧化物水溶液接触,以形成至少含有环氧化物的盐水溶液产物;以及 (d) 从盐水溶液中分离出环氧化物,其中从至少步骤 (b) 的产物回收水,并且将该水循环到步骤 (a),用于形成低氯化物的次氯酸 (HOCl) 水溶液。在这种工艺中,不仅水在步骤 (b) 之后进行内部循环,而且在步骤 (a) 和 (d) 中同时产生浓盐水溶液,该浓盐水溶液可用于其它工艺比如氯和苛性碱的电化学制备。然后,氯和苛性碱进而可以循环返回,用于形成低氯化物的 HOCl 水溶液。根据美国专利 5,486,627,在循环至氯碱电化学池之前,通常优选从盐水中移除所有杂质。据公开,这些杂质典型地包括痕量的有机溶剂以及 HOCl 分解产物,比如氯酸和氯酸离子。用于移除这些杂质的方法可以包括酸化和氯-基氧化或在碳或沸石上的吸收。

[0013] 用于经过氯/碱电化学池之前从盐水中移除杂质的方法公开于 Trent 等的美国专利 5,532,389、Kwon 等的美国专利 4,126,526、Suciu 等的美国专利 4,240,885 以及 Suciu 等的美国专利 4,415,460 中。Trent 等的美国专利 5,532,389 公开了通过氯酸盐与酸接触以将氯酸盐转化成氯,从而将氯酸盐从氯化物盐水中移除。另外地,公开了在含有烯化氧的盐水流中存在的副产物有机化合物如丙二醇通过任意的氧化、萃取或吸收方法被有利地移除。

[0014] Kwon 等的美国专利 4,126,526 公开了经由氯代醇用于电解产生氯和产生氧化烯烃的集成方法,其中氯代醇与来自电解池的阴极隔室的氢氧化钠和氯化钠的水溶液接触,从而产生所述氧化物和盐水。盐水与气态氯接触,以将有机杂质氧化成挥发性的有机片段 (fragment),将这些有机片段从盐水中汽提,之后将盐水再循环到电解池中。

[0015] 在 Suciu 等的两篇专利,即美国专利 4,240,885 和 4,415,460 的方法中,在盐水溶液例如碱金属或碱土金属氯化物溶液特别是盐水中的有机杂质用氯酸离子氧化,以将有机物转化成二氧化碳。然而,该方法使用了以下苛刻反应条件:高于 130 摄氏度 (°C) 的高温从而需要高压设备;低于 5 的低 pH、最优选低于 1 的 pH,以及趋向于形成氯化有机化合物的

氯酸离子。

[0016] 用于纯化被有机杂质污染的盐水的常规方法包括：生物处理；使用氯或次氯酸盐氧化；在各种能够吸收的材料比如活性炭上的吸收；在溶解或悬浮催化剂存在下或在 UV 照射条件下，使用过氧化氢氧化；在溶解或悬浮催化剂的存在下使用气态氧、空气或富氧空气氧化；臭氧与过氧化氢或悬浮催化剂结合的情况下的氧化。含水体系包括废水的电处理是已知的，比如被公开在 Carey 等的美国专利 5,399,247 以及 Martinez-Huitile 等的“用于废物处理的有机物污染的电化学氧化：直接和间接方法 (Electrochemical Oxidation of Organic Pollutants for the Waster Treatment: Direct and Indirect Processes)”，Chem. Soc. Rev., 2006, 35, 1324-1340 中的那些，这些文献的全部内容都通过引用结合在此。然而，这些电处理并不涉及处理污染盐水，以降低其中的污染物，或使用纯化盐水作为工艺流，包括进料和再循环工艺流。

[0017] 盐水通过工业方法产生，即，将含氯原子的化合物与无机碱比如氢氧化钠反应以形成含氯化物盐的盐水水溶液。实例包括：氯代醇与氢氧化钠反应制备表氯醇，通过表氯醇与多酚化合物比如双酚 A 或双酚 F 反应制备环氧树脂，其中碱与表氯醇的氯原子和酚的氢原子反应，以及通过氯化氢与氢氧化钠反应来洗涤工业流出物以从化学流中移除氯化氢，比如在用于制备异氰酸酯的光气化工艺过程中被用于移除氯化氢的氯化氢吸收器中进行。由这些工艺产生的盐水水溶液通常包含一种或多种得到盐水的有机化合物（与工艺相关）。

[0018] 包含氯化钠作为主要盐的盐水水溶液有利于通过称作氯碱工艺的电解工艺制备氯气和氢氧化钠或次氯酸钠。由氯碱工艺产生的氯气、次氯酸盐和氢氧化钠可用于其中需要氯原子和 / 或强碱的很多工业方法中。期望能够在氯碱工艺中使用由工业方法中产生的盐水水溶液，以集成工业化学工艺，由此减少原料获取和副产物处置费用。

[0019] 与在氯碱工艺中使用由工业方法产生的盐水水溶液相关的问题是通常必需将在这种盐水水溶液中的杂质比如有机化合物的存在减小到非常低的浓度，因为氯碱工艺对杂质的容许量低，所述杂质包括有机化合物，和 / 或因为期望由这种氯碱工艺制备高纯度的产物，比如高纯度的氢氧化钠。通常地，在用于工业的氯碱生产中的盐水水溶液中的有机化合物浓度应当低于 50ppm，并且优选应当低于 10ppm 的总有机碳 (TOC)。

[0020] 用于降低盐水水溶液中的有机化合物浓度的已知方法是进行氯解，以将有机化合物氧化为更挥发性的氧化片段和 / 或二氧化碳，这些更挥发性的氧化片段和 / 或二氧化碳可以从盐水水溶液中汽提。氯解通常通过在高温将氯气或次氯酸盐引入到盐水水溶液中而进行。这种方法公开在例如美国专利 4,240,885 中。

[0021] 仅依靠氯解用于移除有机化合物的缺点是：当在氯解之前的初始有机化合物浓度较高时，通常需要显著 (substantial) 量的氯气或次氯酸盐以将有机化合物浓度降低到可接受水平。在这种情况下，纯化工艺消耗了显著部分的由氯碱工艺所产生的氯气或次氯酸盐，由此降低了氯碱工艺所产生的氯气或次氯酸盐对于其它工业方法的可利用性。

[0022] 仅依靠氯解的另一个缺点是：一些类型的化合物比如酸和酸酯通常更难于通过氧化来将它们断裂为充分挥发性的氧化片段以将氧化片段从盐水水溶液中汽提。经由氯解将这种含氧化合物的浓度降低至可接受水平是困难并且昂贵的。

[0023] 仅依靠氯解的另一个缺点是：它需要对从盐水溶液中汽提出的蒸气流进行处理，

以防止氯气、次氯酸盐和任何氯化烃被排放到环境中。

[0024] 因此,仍然存在进一步改善含有有机化合物的盐水水溶液的纯化以使盐水可以被用于氯碱电解的机会。

发明内容

[0025] 本发明提供用于降低具有高浓度氯化钠的盐水流中高总有机碳 (TOC) 含量而氯化钠没有在分离设施中有害沉积的方法,所述盐水流比如是来自由甘油制备表氯醇中的盐水副产物流,所述方法可以在一步工艺中进行。在本发明中避免了在化学处理过程中形成不适宜的腐蚀性或毒性的氯化有机化合物从而破坏有机化合物。可以在不相当显著排出废水或显著消耗新鲜水的情况下,获得低于约 10ppm 的非常低含量 TOC 的可再循环的盐水流。

[0026] 本发明提供用于纯化的盐水,尤其是包含高有机浓度的盐水工艺流的有效方法和设备。

[0027] 本发明提供用于降低盐水的有机物含量的方法和设备,优选在一个步骤中进行,并且可以令人惊奇地在一步工艺中实现总有机碳含量降低大于约 99 百分比 (%)。

[0028] 本发明还提供对降低有机物含量的盐水的进一步处理,以降低为降低有机物含量而被处理过的盐水中氯酸盐的浓度。

[0029] 本发明还提供一种降低盐水的有机物含量的方法,所述方法包括使盐水溶液进行至少两种纯化处理,所述纯化处理选自电化学处理、氯解或其它化学氧化处理、碳吸附、萃取、生物处理和结晶处理;其中纯化的盐水的有机物含量足够低,从而使纯化的盐水能够被再用。

[0030] 本发明还提供一种用于减少化学工艺中的盐水的有机污染物的方法,所述方法包括:将化学工艺中的盐水流至少进行至少两种纯化处理,所述纯化处理选自电化学处理、氯解或其它化学氧化处理、碳吸附、萃取、生物处理和结晶处理;其中纯化的盐水的有机物含量低得足以再循环返回至同一化学工艺或不同化学工艺中。

[0031] 本发明提供一种通过电化学氧化纯化被有机化合物污染的盐水的方法,优选对纯化的盐水进行随后后处理以降低盐水中的氯酸盐和 / 或次氯酸盐的浓度。因此,本发明的电化学氧化之后,可以进行进一步处理以降低氯酸盐的浓度,比如采用亚硫酸盐的处理。优选地,有机物和氯酸盐含量被降低至合适的水平,使得纯化的盐水可以进料至氯 / 碱池 (C/A 池),比如氯 / 碱膜池中。

[0032] 本发明提供一种降低盐水的有机物含量的方法,所述方法包括使含有有机内含物的盐水溶液在足够电流和在足够电压下进行足够时间的电化学处理,从而降低盐水中的有机物含量,以获得有机物含量被降低的盐水。

[0033] 本发明还提供一种用于降低化学工艺中的盐水的有机污染物的方法,所述方法包括将化学工艺中的盐水流进行电化学氧化以获得有机物含量被降低的盐水流。

[0034] 盐水的氯化钠浓度可以为海水中的氯化钠浓度至饱和,约 1 重量% (wt%) 至饱和、约 5 重量%至饱和、8 重量%至饱和,并且可以在约 15 重量%至约 22 重量%的范围内,或约 15 重量%至约 22 重量%。

[0035] pH 可以是中性至碱性 pH。

[0036] 有机物含量降低的盐水的 pH 可以被降低,比如降低至约 1 至约 3 或约 1.5 的 pH。

- [0037] 电化学处理的 pH 可以为约 7 至约 10。
- [0038] 有机物含量降低的盐水的氯酸盐和 / 或次氯酸盐含量可以被降低。
- [0039] 氯酸盐含量可以通过添加碱金属亚硫酸盐而被降低, 并且碱金属亚硫酸盐可以包括亚硫酸钠或亚硫酸氢钠或二氧化硫。
- [0040] 电化学处理可以包括钛阳极。
- [0041] 钛阳极可以被覆有硼掺杂的金刚石。
- [0042] 含有有机内含物的盐水溶液包括化学工艺中的流。
- [0043] 有机物含量降低的盐水可以在化学工艺中再循环。
- [0044] 有机物含量降低的盐水可以包括在不同化学工艺中的进料。
- [0045] 所述工艺包括甘油到表氯醇的转化, 并且有机物含量降低的盐水可以在甘油至表氯醇的工艺中再循环。
- [0046] 再循环的盐水可以被处理以降低氯酸盐含量。
- [0047] 化学工艺可以是氯 / 碱工艺, 比如氯 / 碱膜工艺。
- [0048] 含量降低的盐水可以是以下情形中的至少一种: 在化学工艺中再循环、进料至不同的化学工艺以及储存。
- [0049] 含量降低的盐水可以被处理, 以移除氯酸盐和次氯酸盐中的至少一种。
- [0050] 本发明还提供一种用于纯化的盐水的方法, 所述方法包括:
- [0051] (1) 提供盐水水溶液, 所述盐水水溶液包含一种或多种无机盐、一种或多种有机化合物以及任选的一种或多种与在所述一种或多种无机盐和所述一种或多种有机化合物中所包含的微生物养分不同的微生物养分, 以及
- [0052] (2) 进行至少一种用于从步骤 1) 中提供的盐水水溶液移除有机化合物的单元操作, 以获得第一纯化的盐水溶液,
- [0053] 其中所述盐水水溶液包含至少约 10 重量%的一种或多种无机盐, 所述一种或多种无机盐的至少约 80 重量%是氯化钠, 并且所述至少一种单元操作包括:
- [0054] (a) 在氧的存在下, 将所述盐水水溶液与能够氧化有机化合物的活微生物接触,
- [0055] (b) 任选地, 向充气的盐水水溶液中添加生物养分, 所述生物养分与对于由充气的盐水水溶液所没有满足的生物养分的微生物需求成正比, 以及
- [0056] (c) 从所述盐水水溶液中分离微生物, 以获得第一纯化的盐水溶液。
- [0057] 在步骤 (1) 中提供的盐水水溶液可以包含至少约 15 重量%的无机盐。
- [0058] 在步骤 (1) 中提供的盐水水溶液可以包含至少约 18 重量%的无机盐。
- [0059] 在步骤 (1) 中提供的盐水水溶液可以具有大于约 500ppm 的总有机碳浓度。
- [0060] 所述接触步骤 (a) 可以在约 15°C 至约 60°C 的范围内的温度进行。
- [0061] 与所述盐水水溶液接触的微生物可以通过过滤、粗滤 (straining)、离心分离、旋液分离和 / 或重力沉降而与盐水水溶液分离。
- [0062] 与所述盐水水溶液接触的微生物可以通过使盐水水溶液经过对于盐水水溶液的液体组分是可渗透的, 而对于微生物是不可渗透的膜而与盐水水溶液分离。
- [0063] 显著数量的与盐水水溶液接触的微生物可以被固定在固体载体上, 在步骤 (1) 中提供的盐水水溶液可以与被固定的微生物接触, 并且接触的盐水水溶液可以与被固定的微生物分离。

- [0064] 固体载体可以是密度大于约 1.5 克 / 立方厘米 (g/cm^3) 的粒状固体。
- [0065] 有机化合物可以是具有多个杂原子的烃化合物。
- [0066] 有机化合物可以是具有一个或多个官能团的烃化合物,所述官能团包括羟基、酯、酸、缩水甘油基和胺基,它们的组合,以及它们的盐。
- [0067] 所述一种或多种有机化合物可以包括 (a) 一种或多种多羟基化的脂族烃化合物、其一种或多种酯和 / 或其一种或多种单环氧化物、和 / 或其二聚体、三聚体和 / 或低聚物、和 / 或其卤化和 / 或胺化衍生物, (b) 一种或多种具有 1 至 10 个碳原子的有机酸、其一种或多种酯、其一种或多种单环氧化物和 / 或其一种或多种盐, (c) 一种或多种酮醇 (ketols), (d) 一种或多种亚烷基双酚化合物和 / 或其一种或多种环氧化物、二醇和 / 或氯代醇, 和 / 或 (e) 苯胺、二苯氨基甲烷和 / 或苯酚。
- [0068] 一种或多种多羟基化的脂族烃化合物可以包括甘油。
- [0069] 一种或多种有机酸可以包括甲酸、乙酸、丙酸、乳酸和 / 或乙醇酸, 并且一种或多种酮醇可以包括 1- 羟基 -2- 丙酮。
- [0070] 一种或多种亚烷基双酚化合物可以包括双酚 A 和 / 或双酚 F。
- [0071] 在步骤 (1) 中提供的盐水水溶液可以通过一种或多种氯代醇的环氧化而制备, 所述环氧化通过所述氯代醇与氢氧化钠反应而进行。
- [0072] 所述一种或多种氯代醇可以通过包含甘油和 / 或其一种或多种酯和 / 或一种或多种单氯代醇和 / 或其一种或多种酯的液相反应混合物与包含至少一种氯化试剂的至少一种氯化进料流接触而制备, 所述接触任选在水、一种或多种催化剂和 / 或一种或多种重质副产物的存在下, 在反应容器中在氢氯化反应条件下进行。
- [0073] 在步骤 (1) 中提供的盐水水溶液可以通过至少一种亚烷基双酚化合物的环氧化而制备。
- [0074] 在步骤 (1) 中提供的盐水水溶液中的一种或多种有机化合物可以包括苯胺和 / 或二苯氨基甲烷, 并且可以通过氢氧化钠中和被用于催化苯胺与甲醛的反应以制备二苯氨基甲烷的氯化氢而产生。
- [0075] 在提供步骤 (1) 中的盐水水溶液之前, 由氢氧化钠中和氯化氢而产生的盐水水溶液可以进行共沸蒸馏, 以移除在盐水水溶液中存在的至少 50 重量%的苯胺和 / 或二苯氨基甲烷。
- [0076] 在步骤 (1) 中的盐水水溶液可以不进行移除苯胺和 / 或二苯氨基甲烷的汽提操作。
- [0077] 在步骤 (1) 中提供的盐水水溶液中的总有机化合物浓度 (TOC) 可以为至少约 200ppm。
- [0078] 在步骤 (1) 中提供的盐水水溶液中的少于约 5 重量%的无机盐可以是碳酸钠和 / 或硫酸钠。
- [0079] 在第一纯化的盐水水溶液中的 TOC 浓度与在步骤 (1) 中提供的盐水水溶液中 TOC 浓度的重量比可以低于约 1 : 20。
- [0080] 在 (c) 中分离出的第一纯化的盐水水溶液可以包括残留的有机化合物, 并且在第一纯化的盐水水溶液中的残留有机化合物浓度可以在一个或多个随后的单元操作中被进一步降低, 从而获得第二纯化的盐水水溶液。

- [0081] 一种或多种随后的单元操作可以包括氯解。
- [0082] 一种或多种随后的单元操作可以包括第一纯化的盐水水溶液与活性炭接触。
- [0083] 一种或多种随后的单元操作可以包括芬顿 (Fenton) 氧化。
- [0084] 一种或多种随后的单元操作可以包括电 - 氧化。
- [0085] 纯化的盐水水溶液的总有机碳浓度可以低于约 10ppm。
- [0086] 纯化的盐水水溶液可以被电解以形成氯气和氢氧化钠。
- [0087] 微生物在盐水水溶液中的停留时间可以在约 10 小时至约 100 小时的范围内。
- [0088] 一种或多种有机化合物与微生物的重量比可以在约 0.1 至约 1.5 的范围内。
- [0089] 在步骤 (c) 中产生的第一纯化的盐水的 TOC 浓度低于约 80ppm。
- [0090] 微生物可以包括细菌。
- [0091] 所述细菌可以属于弧菌属 (*Vibrio*) 和 / 或盐单胞菌属 (*Halomonas*)。
- [0092] 所述细菌可以包括如下的类: 解藻酸弧菌 (*Vibrio alginolyticus*), 盐单胞菌 (*Halomonas salina*)、和 / 或 *Halomonas campaniensis*。
- [0093] 本发明还提供适合于在氧和盐水溶液的存在下生长的微生物, 所述盐水溶液包含一种或多种有机化合物、一种或多种与用于微生物生长所需要的所述一种或多种有机化合物不同的养分、以及至少 17 重量%的氯化钠。
- [0094] 本发明还提供一种含水组合物, 所述含水组合物包含一种或多种有机化合物、在氧存在下浸渍该含水组合物中的活微生物群、一种或多种与用于微生物的生长所需要的所述一种或多种有机化合物不同的一种或多种养分、以及至少 17 重量%的氯化钠。
- [0095] 本发明还提供一种充气的含水组合物, 该充气的含水组合物包含至少约 15 重量%的一种或多种无机盐、一种或多种有机化合物、在氧存在下浸渍该含水组合物中的活微生物群、以及一种或多种与用于微生物的生长所需要的所述一种或多种有机化合物不同的养分, 其中所述一种或多种无机盐包括至少约 80 重量%的氢氧化钠。
- [0096] 本发明还提供的是一种包含粒子的组合物, 所述粒子的平均粒度在约 1 至约 200 μm 的范围内并且粒子密度大于约 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$, 并且被覆有含有微生物和细胞外聚合物物质的生物膜。
- [0097] 本发明还提供一种用于获得耐盐性活微生物的方法, 该耐盐性活微生物能够氧化在含有氯化钠的含水盐水组合物中的烃化合物, 所述方法包括:
- [0098] (1) 提供一种含水组合物, 所述含水组合物包含活微生物、一种或多种烃化合物、氧、渗透上可接受浓度的两种或多种包括氯化钠在内的无机盐、以及任选地, 一种或多种如活微生物的呼吸、生长和 / 或繁殖所需要的活微生物用养分, 以及
- [0099] (2) 以允许至少一些微生物存活并且适合于氯化钠浓度变化的速率增加含水组合物的氯化钠浓度, 其中步骤 (2) 包括增加含水组合物中的氯化钠与其它无机盐的重量比。
- [0100] 氯化钠浓度可以根据步骤 (2) 提高至少约 10 重量%并且在根据 (2) 提高氯化钠浓度之后的含水组合物中的氯化钠浓度为至少约 17 重量%。
- [0101] 本发明还提供用于盐水纯化的生物反应器, 该生物反应器包括至少一个容纳耐盐性活微生物的生物反应器容器, 其中所述耐盐性活微生物是适合于在氧和盐水溶液的存在下生长的微生物, 所述盐水溶液包含一种或多种有机化合物、一种或多种与微生物生长所需要的一种或多种有机化合物不同的养分、以及至少约 17 重量%的氯化钠和 / 或可通过用

于获得耐盐性活微生物的上述方法获得的微生物。

[0102] 本发明还提供一种用于盐水纯化的生物反应器,所述生物反应器包括容纳包含盐水水溶液的组合物生物反应器的容器,所述盐水水溶液包含一种或多种无机盐、一种或多种有机化合物、任选的一种或多种微生物养分以及粒子,所述粒子的平均粒度在约 1 至约 200 μm 的范围内,并且粒子密度大于约 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$,并且所述粒子被覆有含有微生物和细胞外聚合物物质的生物膜。

[0103] 本发明还提供一种用于纯化盐水的方法,所述方法包括:

[0104] (1) 提供含有一种或多种无机盐和一种或多种有机化合物的盐水水溶液;以及

[0105] (2) 进行至少一种用于从盐水溶液中移除有机化合物以获得纯化的盐水溶液的单元操作;

[0106] 其中在步骤 (1) 中提供的盐水水溶液中的一种或多种无机盐的至少约 80 重量%是氯化钠,并且所述至少一种单元操作包括第一再溶解操作,所述第一再溶解操作包括:

[0107] (a) 将盐水水溶液中的氯化钠结晶以形成氯化钠晶体和第一母液;

[0108] (b) 将氯化钠晶体与第一母液分离;

[0109] (c) 将分离出的氯化钠晶体再溶解在有机化合物浓度显著低于步骤 (1) 中提供的盐水水溶液中的有机化合物浓度的水溶液中,以获得第一纯化的盐水溶液;以及

[0110] (d) 将来自第一母液的第一母液排放流结晶以产生进料返回到步骤 (a) 的再循环盐流,其中来自此步骤 (c) 的母液排放流具有减少的体积的含有机物的排放。

[0111] 在步骤 (1) 中提供的盐水水溶液可以包含至少约 10 重量%的一种或多种无机盐。

[0112] 至少一种单元操作还可以包括第二再溶解操作,所述第二再溶解操作包括:

[0113] (a) 将第一纯化的盐水溶液中的氯化钠结晶以形成氯化钠晶体第二母液;

[0114] (b) 将氯化钠晶体与第二母液分离;

[0115] (c) 将分离出的氯化钠晶体再溶解在有机化合物浓度显著低于第一纯化的盐水溶液中的有机化合物浓度的水溶液中,以获得第二纯化的盐水溶液,所述第二纯化的盐水溶液的总有机碳 (TOC) 浓度低于第一纯化的盐水溶液中的 TOC 浓度;以及

[0116] (d) 将来自第一母液的第一母液排放流和来自第二母液的第二母液排放流的组合进行结晶以产生进料返回到步骤 (a) 的再循环盐流,其中来自此步骤 (c) 的母液排放流具有减少的体积的含有机物的排放。

[0117] 第一再溶解操作可以进一步包括第一再溶解操作的步骤 (b) 和步骤 (c) 之间的洗涤操作,其中在再溶解操作的步骤 (b) 中获得的结晶氯化钠用第一洗涤水溶液洗涤,所述第一洗涤水溶液包含至少约 15 重量%的氯化钠,并且具有的 TOC 浓度显著低于在步骤 (1) 中提供的盐水水溶液中的 TOC 浓度。

[0118] 第一洗涤水溶液可以包括第二纯化的盐水溶液。

[0119] 第二再溶解操作可以进一步包括在第二再溶解操作的步骤 (b) 和步骤 (c) 之间的洗涤操作,其中在再溶解操作的步骤 (b) 中获得的结晶氯化钠用第二洗涤水溶液洗涤,所述第二洗涤水溶液包含至少约 15 重量%的氯化钠,并且具有的 TOC 浓度显著低于在步骤 (1) 中提供的盐水水溶液中的 TOC 浓度。

[0120] 所述方法可以包括在浓缩操作中处理在第一再溶解操作和 / 或任何第二再溶解操作的步骤 (b) 中分离出的母液,所述浓缩操作包括:

- [0121] (a) 将第一母液和 / 或第二母液中的氯化钠结晶以形成氯化钠晶体和第三母液。
- [0122] (b) 将氯化钠晶体与第三母液分离, 并且
- [0123] (c) 将分离出的氯化钠晶体再溶解在有机化合物浓度显著低于在步骤 (1) 中提供的盐水水溶液中的有机化合物浓度的水溶液中, 以获得第三纯化的盐水溶液。
- [0124] 浓度操作可以进一步包括在浓缩操作的步骤 (b) 和步骤 (c) 之间的洗涤操作, 其中在浓缩操作的步骤 (b) 中获得的结晶氯化钠用第三洗涤水溶液洗涤, 所述第三洗涤水溶液包含至少约 15 重量%的氯化钠, 并且具有的总有机碳 (TOC) 浓度显著低于步骤 (1) 中提供的盐水水溶液中的 TOC 浓度。
- [0125] 所述方法可以包括第二再溶解步骤, 并且第三洗涤水溶液可以包含第二纯化的盐水溶液。
- [0126] 第三纯化的盐水溶液可以通过第三盐水溶液与源头的 (sourced) 盐水水溶液组合而再循环到第一再溶解操作, 以形成步骤 (1) 中提供的盐水水溶液。
- [0127] 结晶步骤 (a) 可以经由强制循环蒸发结晶而进行。
- [0128] 在强制循环蒸发结晶过程中蒸发出的水可以被用作至少一个再溶解步骤 (c) 的水溶液的至少一部分。
- [0129] 在强制循环蒸发结晶过程中蒸发出的水可以经由机械蒸气再压缩 (MVR) 而被回收。
- [0130] 在第一再溶解步骤中获得的第一纯化的盐水溶液中存在的有机化合物量与氯化钠量的重量比可以低于步骤 (1) 中提供的盐水水溶液中存在的有机化合物量与氯化钠量的重量比的约十分之一。
- [0131] 在第二再溶解步骤中获得的第二纯化的盐水溶液中存在的有机化合物量与氯化钠量的重量比可以低于步骤 (1) 中提供的盐水水溶液中存在的有机化合物量与氯化钠量的重量比的约百分之一。
- [0132] 步骤 (1) 中提供的盐水水溶液可以包括苯胺、二苯氨基甲烷和 / 或苯酚, 并且通过将用于催化苯胺与甲醛的反应以制备二苯氨基甲烷 (MDA) 的氯化氢的氢氧化钠中和而制备。
- [0133] 在提供步骤 (1) 的盐水水溶液之前, 氯化氢的氢氧化钠中和所产生的盐水水溶液可以进行共沸蒸馏, 以移除盐水水溶液中存在的至少约 50 重量%的苯胺和 / 或二苯氨基甲烷。
- [0134] 在第一再溶解操作之前, 在步骤 (1) 中提供的盐水水溶液可以不进行汽提操作来移除苯胺和 / 或二苯氨基甲烷。
- [0135] 步骤 (1) 中提供的盐水水溶液的总有机碳浓度 (TOC) 可以为至少约 200ppm。
- [0136] 步骤 (1) 中提供的盐水水溶液中低于约 5 重量%的无机盐可以是具有碳酸根和 / 或硫酸根阴离子的盐。
- [0137] 步骤 (2) 中获得的纯化的盐水溶液可以具有低于约 10ppm 的总有机碳浓度。
- [0138] 纯化的盐水可以被引入到电解池的阳极侧作为盐水原料的至少一部分, 用于经由氯碱工艺制备 (a) 氢氧化钠和 (b) 氯气或次氯酸盐。
- [0139] 所述方法可以是连续的方法。
- [0140] 本发明还提供一种用于纯化盐水的设备, 所述设备包括:

- [0141] (1a) 第一强制循环蒸发结晶器；
- [0142] (1b) 第二强制循环蒸发结晶器；
- [0143] (2a) 用于分离固体和液体的第一分离装置；
- [0144] (2b) 用于分离固体和液体的第二分离装置；
- [0145] (3a) 第一稀释容器；和
- [0146] (3b) 第二稀释容器，
- [0147] 其中第一强制循环蒸发结晶器连接至第一分离装置，用于将来自第一强制循环蒸发结晶器的含有含水液体和晶体的浆液流引导至第一分离装置；
- [0148] 第一分离装置连接至第一稀释容器，用于将来自第一分离装置的晶体引导至第一稀释容器；
- [0149] 第一稀释容器连接至含水液体的源，用于再溶解接收自第一分离装置的晶体；
- [0150] 第一稀释容器连接至第二强制循环蒸发结晶器，用于将来自第一稀释容器的包含再溶解晶体的盐水引导至第二强制循环蒸发结晶器；
- [0151] 第二强制循环蒸发结晶器连接至第二分离装置，用于将来自第二强制循环蒸发结晶器含有含水液体和晶体的浆液流引导至第二分离装置；
- [0152] 第二分离装置连接至第二稀释容器，用于将来自第二分离装置的晶体引导至第二稀释容器；
- [0153] 第二稀释容器连接至含水液体的源，用于再溶解接收自第二分离装置的晶体；以及
- [0154] 第二稀释容器连接至第一分离装置，用于来自第二稀释容器的含有再溶解的晶体的盐水引导至第一分离装置，用于洗涤由第一分离装置分离出的晶体。
- [0155] 该设备还可以包括：
- [0156] (1c) 第三强制循环蒸发结晶器；
- [0157] (2c) 第三分离装置，以及
- [0158] (3c) 第三稀释容器，
- [0159] 其中第一分离装置和 / 或第二分离装置连接至第三强制循环蒸发结晶器，用于将来自第一分离装置和 / 或第二分离装置分离出的含水液体引导至第三强制循环蒸发结晶器；
- [0160] 第三强制循环蒸发结晶器连接至第三分离装置，用于将来自第三强制循环蒸发结晶器的含有含水液体和晶体的浆液流引导至用于分离晶体和含水液体的第三分离装置；以及
- [0161] 第三分离装置连接至第三稀释容器，用于
- [0162] 第一强制循环蒸发结晶器，用于将晶体从第三分离装置引导至第三稀释容器；
- [0163] 第三稀释容器连接至含水液体的源，用于再溶解接收自第三分离装置的晶体；以及
- [0164] 第三稀释容器连接至第一强制循环蒸发结晶器，用于将来自第三稀释容器折含有再溶解晶体的盐水引导至第一强制循环蒸发结晶器。
- [0165] 第一分离装置可以连接至第一强制循环蒸发结晶器，用于将来自第一分离装置的至少一些分离出的含水液体引导至第一强制循环蒸发结晶器。

[0166] 第二分离装置可以连接至第二强制循环蒸发结晶器,用于将来自第二分离装置的至少一些分离出的含水液体引导至第二强制循环蒸发结晶器。

[0167] 第三分离装置可以连接至第三强制循环蒸发结晶器,用于将来自第三分离装置的至少一些分离出的含水液体引导至第三强制循环蒸发结晶器。

[0168] 所述设备可以进一步包括第一机械蒸气再压缩装置以及第一热交换器,所述第一热交换器与第一强制循环蒸发结晶器热交换相关,其中第一机械蒸气再压缩装置连接至第一强制循环蒸发结晶器,用于将来自第一强制循环蒸发结晶器的含水蒸汽引导至第一机械蒸气再压缩装置,所述第一机械蒸气再压缩装置连接至第一热交换器,用于将来自第一机械蒸气再压缩装置的压缩含水蒸汽引导至第一热交换器,用于将含水蒸汽冷凝以形成含水液体,而第一热交换器连接至第一稀释容器,用于将来自第一热交换器的冷凝的含水液体引导至第一稀释容器。

[0169] 所述设备可以进一步包含第二机械蒸气再压缩装置以及第二热交换器,该第二热交换器与第二强制循环蒸发结晶器热交换相关,其中第二机械蒸气再压缩装置连接至第二强制循环蒸发结晶器,用于将来自第二强制循环蒸发结晶器的含水蒸汽引导至第二机械蒸气再压缩装置,第二机械蒸气再压缩装置连接至第二热交换器,用于将来自第二机械蒸气再压缩装置的压缩的含水蒸汽引导至第二热交换器,用于将含水蒸汽冷凝以形成含水液体,并且第二热交换器连接至第二稀释容器,用于将来自第二热交换器的冷凝的含水液体引导至第二稀释容器。

[0170] 所述设备可以进一步包括第三机械蒸气再压缩装置和第三热交换器,所述第三热交换器与第三强制循环蒸发结晶器热交换相关,其中第三机械蒸气再压缩装置连接至第三强制循环蒸发结晶器,用于将来自第二强制循环蒸发结晶器的含水蒸汽引导至第二机械蒸气再压缩装置,第二机械蒸气再压缩装置连接至第二热交换器,用于将来自第二机械蒸气再压缩装置的压缩的含水蒸汽引导至第二热交换器,用于将含水蒸汽冷凝以形成含水液体,并且第二热交换器连接至第三稀释容器,用于将来自第三热交换器的冷凝的含水液体引导至第三稀释容器。

[0171] 用于液体或浆液的至少一种连接可以包括至少一个泵,用于在规定引导的方向上对液体或浆液施加压力。

[0172] 每一个分离装置都可以是离心分离机和 / 或旋液分离器。

[0173] 本发明还涉及用于产生纯化的盐水的化学工艺设备,包括适合于将含氯原子的化合物与氢氧化钠反应以制备盐水水溶液的化学反应设备以及盐水纯化设备,其中化学反应设备连接至盐水纯化设备,用于将来自化学反应设备的盐水水溶液引导至盐水纯化设备,并且将化学反应设备连接至氢氧化钠水溶液的源,用于将氢氧化钠水溶液引导至化学反应设备。

[0174] 化学反应设备可以适当地将氯代醇转化成表氯醇。

[0175] 化学工艺设备还可以包括适合于制备一种或多种氯代醇的氢氯化反应设备,并且氢氯化反应设备连接至化学反应器设备,用于将来自制备一种或多种氯代醇的设备的含一种或多种氯代醇的流引导至化学反应器设备。

[0176] 化学反应器设备可以是适合于制备一种或多种环氧树脂的设备。

[0177] 化学反应器设备可以是适合于制备二苯氨基甲烷的设备。

[0178] 本发明还提供一种用于制备纯化的盐水的化学工艺设备,该化学工艺设备包括适合于含氯原子的化合物与氢氧化钠反应以制备盐水水溶液的化学反应设备和根据本发明的盐水纯化设备,其中所述化学反应设备连接至盐水纯化设备,用于将来自化学反应设备的盐水水溶液引导至盐水纯化设备,并且化学反应设备连接至氢氧化钠水溶液的源,用于将氢氧化钠水溶液引导至化学反应设备。

[0179] 具有约 200ppm 至约 20,000ppm、优选约 500ppm 至约 10,000ppm 的高 TOC 含量的盐水副产物流的 TOC 含量在较温和的温度和反应条件下的多个阶段得到了降低,从而避免了氯酸盐和氯化有机化合物的形成,同时获得了总有机碳含量低于约 10ppm 的可再循环的盐水流。即使使用包含显著量的难于移除有机化合物比如甘油的盐水循环流,也可以获得低含量的 TOC。基于盐水副产物流的重量,盐水副产物流的氯化钠含量可以为约 15 重量%至约 23 重量%。本发明的方法可以用于显著降低在由甘油制备表氯醇中所产生的盐水副产物流的 TOC 含量,基于总有机碳含量的重量,所述盐水副产物流的甘油含量可以为至少约 50 重量%、通常至少约 70 重量%。

[0180] 在本发明的实施方案中,在第一阶段处理中,具有高总有机碳含量的盐水副产物流可以在低于约 125°C、但是通常高于约 60°C 的温度,例如约 85°C 至约 110°C、优选约 90°C 至约 100°C 的温度进行氯解,以获得 TOC 含量低于约 100ppm 的氯解产物流。氯解产物流可以在第二阶段处理中用活性炭处理,从而获得含量低于约 10ppm 的可再循环的盐水流。

[0181] 盐水副产物流的总有机碳 (TOC) 的氯解可以直接通过用次氯酸钠或漂白剂处理盐水副产物流而实现,或通过用氯气 Cl_2 和氢氧化钠处理盐水副产物流而实现,所述氯气 Cl_2 和氢氧化钠在原位形成氯解用的次氯酸钠。

[0182] 对于氯解,次氯酸钠与在盐水副产物流中的总有机碳的摩尔比可以是次氯酸钠与在盐水副产物流中的总有机碳含量的化学计量比的约 0.5 至约 5 倍。在优选的实施方案中,氯解可以在次氯酸钠与在盐水副产物流中的总有机碳含量的摩尔比为次氯酸钠与在该盐水副产物流中的总有机碳含量的化学计量比过量的情况下进行。优选的化学计量过量可以是次氯酸钠与在盐水副产物流中的总有机碳含量的摩尔比为次氯酸钠与在该盐水副产物流中的总有机碳含量的化学计量比的约 1.1 至约 2 倍的摩尔比。

[0183] 氯解可以在添加或不添加 pH 控制剂或 pH 调节剂的情况下,在约 3.5 至约 11.8 的 pH 进行。可以使用的示例性的 pH 控制剂是 HCl 和 NaOH,或其它无机酸和碱。可以将足以防止沸腾的大气压或稍高的压力用于氯解。用于氯解的停留时间或反应时间可以是至少约 10 分钟,例如约 30 分钟至约 60 分钟。

[0184] 在本发明的优选实施方案中,可以调节氯解产物流的 pH 至约 2 至约 3 的 pH 以将氯解产物流中的有机酸质子化,以进行使用活性炭的处理,并且活性炭是通过用盐酸洗涤活性炭而获得的酸化的活性炭。

[0185] 在本发明的其它实施方案中,盐水副产物流、盐水循环流或氯解产物流可以进行:
(1) 在两个阶段中使用过氧化氢和亚铁 (II) 催化剂的芬顿氧化;(2) 在使用过氧化氢和亚铁 (II) 催化剂的芬顿氧化之后的活性炭处理;或 (3) 活性炭处理之后的使用过氧化氢和亚铁 (II) 催化剂的芬顿氧化;从而获得 TOC 含量低于约 10ppm 的可再循环的盐水流。

[0186] 本发明提供一种用于降低盐水副产物流的总有机碳含量的方法,所述方法包括:

[0187] (a) 将高总有机碳含量的盐水副产物流在低于约 125°C 的温度进行氯解,以获得

氯解产物流,以及

[0188] (b) 使用活性炭处理氯解产物流,以获得可再循环的盐水流。

[0189] 氯解可以包含使用次氯酸钠对盐水副产物流的处理。

[0190] 次氯酸钠与在盐水副产物流中的总有机碳的摩尔比可以是次氯酸钠的化学计量过量。

[0191] 氯解可以包括使用氯气和氢氧化钠对盐水副产物流的处理,以获得用于与盐水副产物流中的总有机碳含量反应的次氯酸钠。

[0192] 次氯酸钠与在盐水副产物流中的总有机碳的摩尔比是次氯酸钠的化学计量过量。

[0193] 氯解可以在约 3.5 至约 11.8 的 pH 下进行。

[0194] 次氯酸钠与在盐水副产物流中的总有机碳的摩尔比可以是次氯酸钠与在盐水副产物流中的总有机碳含量的化学计量比的约 0.5 至约 5 倍。

[0195] 氯解可以在约 85°C 至约 110°C 的温度进行以获得氯解产物流。

[0196] 盐水副产物流中的总有机碳含量包含的甘油的量基于总有机碳含量的重量为至少约 50 重量%。

[0197] 盐水副产物流可以在由甘油制备表氯醇中产生。

[0198] 进行氯解的盐水副产物流的总有机碳含量可以是按重量计至少约 500ppm,氯解将盐水副产物流的总有机碳含量降低至按重量计低于约 100ppm,并且使用活性炭处理氯解产物流还可以将氯解产物流的总有机碳含量降低至按重量计低于约 10ppm,从而获得所述的可再循环的盐水流。

[0199] 氯解产物流的 pH 可以被调节至约 2 至约 3 的 pH,以进行使用活性炭的处理。

[0200] 可再循环的盐水流可以被再循环到氯碱工艺。

[0201] 氯解可以在接近大气压、约 30 分钟至约 60 分钟的停留时间和约 90°C 至约 100°C 的温度进行。

[0202] 基于盐水副产物流的重量,盐水副产物流的氯化钠含量可以是约 15 重量%至约 23 重量%。

[0203] 氯解产物流的 pH 可以被调节至约 2 至约 3 的 pH 以将氯解产物流中的有机酸质子化,以进行使用活性炭的辅助处理,并且所述 (the aid) 活性炭可以通过用盐酸洗涤活性炭获得的酸化的活性炭。

[0204] 本发明还提供一种用于降低盐水副产物流的总有机碳含量的方法,所述方法包括:

[0205] (a) 通过在约 3.5 至约 11.8 的 pH 和低于约 125°C 的温度将由甘油制备表氯醇中产生的盐水副产物流与氯气和氢氧化钠混合,而使所述盐水副产物流进行氯解,基于所述盐水副产物流的重量,所述盐水副产物流具有按重量计为至少约 500ppm 的总有机碳含量和约 15 重量%至约 23 重量%的氯化钠含量,其中基于所得氯解产物流的重量计,所述氯解将盐水副产物流的总有机碳含量降低至按重量计低于约 100ppm,

[0206] (b) 将氯解产物流的 pH 调节至约 2 至约 3 的 pH,以及

[0207] (c) 使用酸化的活性炭处理氯解产物流以获得可再循环的盐水流,其中使用活性炭处理氯解产物流进一步将氯解产物流的总有机碳含量降低至按重量计低于约 10ppm。

[0208] 用于氯解的氯气量和氢氧化钠量可以使得:次氯酸钠与在盐水副产物流中的总有机碳含量反应的化学计量比是次氯酸钠的化学计量过量。

机碳含量和摩尔比为次氯酸钠与在盐水副产物流中的总有机碳含量的化学计量比的约 0.5 至约 5 倍。

[0209] 氯解可以在次氯酸钠与在盐水副产物流中的总有机碳含量的摩尔比为次氯酸钠与在盐水副产物流中的总有机碳含量的化学计量比过量的情况下进行。

[0210] 氯解在大气压附近,约 30 分钟至约 60 分钟的停留时间为,约 90°C 至约 100°C 的温度进行,并且次氯酸钠与在盐水副产物流中的总有机碳含量的摩尔比为约 1.1 至约 2。

[0211] 本发明的其它特征和优点将在本发明下面的描述中描述,并且部分从描述中将变得明显,或可以通过本发明的实施而获悉。本发明将通过特别指出在所写出的说明书和其权利要求书中的组合物、产品和方法而实现和达到。

[0212] 在本发明的所有方面,盐水可以任选地用于氯碱车间以制备氢氧化钠溶液,可以包括用于制备盐水本身的氢氧化钠源。

附图说明

[0213] 本发明将以下面的发明详述进一步描述,发明详述参考根据本发明的示例性实施方案的非限制性实例的附图,其中

[0214] 图 1 示出了本发明的一个实施方案的方块流程图,其中对于其中处理过的盐水被再循环到 C/A 池的甘油至表氯醇转化工艺,示出了电化学深度 (advanced) 氧化和任选的氯酸盐移除。

[0215] 图 2 示出了电化学深度氧化用池的一个实施方案。

[0216] 图 3 是示出本发明的一段蒸发结晶工艺的一个实施方案的工艺方块流程图。

[0217] 图 4 是示出本发明的两段蒸发结晶工艺的一个实施方案的工艺方块流程图。

[0218] 图 5 示意性显示根据本发明的另一个实施方案,用于降低盐水副产物流的总有机碳含量的工艺。

[0219] 图 6 是显示根据本发明,通过在各种条件下使用次氯酸钠的氯解而在各种盐水流中的甘油的概念性破坏的实验的曲线图。

[0220] 图 7A 显示了由核磁共振 (NMR) 监测,由于在酸性 pH、在等于 0 分钟的时间的氯解所致的盐水流中甘油的破坏。

[0221] 图 7B 显示由 NMR 检测,由于在酸性 pH、在等于 20 分钟的时间的氯解所致的盐水流中甘油的破坏。

[0222] 图 8A 显示由 NMR 检测的由于在碱性 pH、在等于 0 分钟的时间的氯解所致的盐水流中甘油的破坏。

[0223] 图 8B 显示由 NMR 检测的由于在碱性 pH、在等于 60 分钟的时间的氯解所致的盐水流中甘油的破坏。

具体实施方式

[0224] 本文所示的细节只是作为实例,并且只是用于说明本发明的实施方案的说明性论述的目的,并且是为了提供被认为是对本发明的原理和概念性方面最有利并且容易的理解描述而出现的。在这点上,并不是试图以比基本理解本发明所必需的情况更详细地显示本发明的结构细节,利用附图进行的描述是使得本领域的技术人员明白可以如何在实践中实

施本发明的若干形式。

[0225] 除非另有说明,否则对化合物或组分的提及包括化合物或组分本身,以及与其它化合物或组分的结合的化合物或组分,比如化合物的混合物。

[0226] 在本文中使用的,单数形式“一个”、“一种”和“所述”包括复数的提及,除非上下文中清楚地另外指出。

[0227] 除了另外指出之外,在说明书和权利要求书中使用的表示成分、反应条件等的所有数字在所有情况下均被认为是用术语“约”修饰。因此,除非有相反的指示,否则在下面的说明书和所附的权利要求中说明的数字参数均是近似值,其可以根据本发明寻求获得的期望性质而变化。丝毫并且没有认为是试图限制等价于权利要求的范围的教导的应用,每一个数值参数应当基于有效数字的数目和一般四舍五入惯例加以解释。

[0228] 此外,在本说明书内的数值范围的描述被认为是在所述范围内的所有数值和范围的公开。例如,如果范围在约 1 至约 50,则认为包括例如 1、7、34、46.1、23.7,或任何在该范围内的其它值或范围。

[0229] 本发明可以被用于盐水的纯化,通常地,独立于纯化的盐水的用途。

[0230] 本发明可以利用至少一种处理方法纯化盐水,以至少降低盐水的有机碳含量。所述至少一种处理方法可以包括多种处理方法的组合,比如两种以上的处理方法的组合、三种以上的处理方法的组合、四种以上的处理方法的组合等。因此,本文公开的处理方法中的任一种都可以被单独使用以及以任意组合使用以纯化盐水,以进行纯化的盐水的任意使用。例如,生物处理、电化学处理、氯解和结晶,比如本文公开的方法,都可以单独使用或以任意组合使用以提供纯化的盐水。

[0231] 定义

[0232] 如本文使用的,术语“微生物”是指能够需氧呼吸和有机物降解的微生物。

[0233] 缩写“ATCC”是指“美国模式培养物保藏所(American Type Culture Collection)”。ATCC 是在布达佩斯条约下的国际公认的生物保藏机构。

[0234] 如本文使用的,关于微生物的术语“固定”是指将微生物的总数中显著数量的、优选大部分的数量粘附或吸附在基本上固体的载体上。微生物固定的实例包括捕获在多孔载体比如过滤器介质中,和微生物经由生物膜粘附到固体载体上。

[0235] 如本文使用的,术语“生物膜”是指微生物在粘附到基本上固体的载体上的细胞外聚合物物质(EPS)的基体中的聚集体。EPS 可以通过微生物产生和/或可以由不是由微生物产生的天然和/或合成的聚合物提供或补充。当 EPS 由微生物产生时, EPS 可以包含一种或多种体外多糖(exopolysaccharide)。一种或多种体外多糖在将生物膜粘附到固体载体方面扮演重要的角色。微生物 EPS 生产通常在热量细胞能量(caloric cell energy)源的浓度降低至细胞活性所需要的最小浓度时增加。

[0236] 术语“BOD”是指“五天生物需氧量”。

[0237] 术语“COD”是指“化学需氧量”。

[0238] 如本文使用的,术语“养分”是指提供活微生物需要的氮、磷和/或微量元素物质,所述活微生物包括能够在盐水水溶液进行有机化合物降解的微生物。实例包括酵母提取物、尿素(N)、磷酸(P)、Fe、Mn、Se 等。养分可以包含在盐水水溶液的有机化合物和/或无机盐组分中,和/或可以作为另外组分添加到盐水水溶液中。养分可以优选以足以按每

100 重量份 BOD 提供平均约 5 重量份氮和约 1 重量份磷的浓度存在。

[0239] 如本文使用的,措辞“总有机碳”,下文中缩写为(“TOC”),是指在给定组合物中有机化合物的浓度,以在所述组合物中存在的有机化合物分子中存在的碳原子的总重量表示。换言之,TOC 不包括:当根据重量%或 ppm(百万分之一)计算有机化合物的浓度时,在有机分子中不同于碳的原子对有机分子的总重量的贡献。TOC 也不包括不存在于有机化合物中的碳原子,比如存在于二氧化碳中的碳原子。

[0240] 如本文使用的,术语“多羟基化的脂族烃化合物”,下文中缩写为(“MAHC”),是指包含与两个分开的连位碳原子共价结合的至少两个羟基并且没有醚连接基团的化合物。它们包含至少 2 个 sp^3 杂化碳,每一个 sp^3 杂化碳均带有 OH 基团。MAHC 包括含有烃的任何连位-二醇(例如,1,2-二醇)或三醇(例如,1,2,3-三醇),所述烃包含高阶的相邻或连位的重复单元。另外,MAHC 的定义也包括例如一个或多个 1,3-、1,4-、1,5- 和 1,6- 二醇官能团。例如,偕二醇不包括在这类的 MAHC 中。

[0241] MAHC 包含至少约 2 个、优选至少约 3 个、不超过约 60 个,优选不超过约 20 个,更优选不超过约 10 个,还更优选不超过约 4 个,并且还更优选不超过约 3 个碳原子,并且除脂族烃之外,还可以包含芳族部分或包括例如卤素、硫、磷、氮、氧、硅和硼杂原子的杂原子;以及它们的混合物。MAHC 还可以是聚合物,比如聚乙烯醇。

[0242] 术语“甘油(glycerin)”、“丙三醇”和“甘油(glycerine)”及其酯,可以用作化合物 1,2,3-三羟基丙烷及其酯的同义词。

[0243] 如本文使用的,术语“氯代醇”是指包含至少 1 个羟基和至少 1 个与两个分离的连位脂族碳原子共价结合的氯原子并且没有醚连接基团的化合物。氯代醇通过经由氯化反应将 MAHC 的一个或多个羟基被共价结合的氯原子取代而获得。氯代醇包含至少 2 个,优选至少 3 个,不超过约 60 个,优选不超过 20 个,更优选不超过 10 个,还更优选不超过 4 个,并且还再优选不超过 3 个碳原子,除包含脂族烃之外,还可以包含芳族部分或包括例如卤素(halide)、硫、磷、氮、氧、硅和硼杂原子的杂原子,以及它们的混合物。包含至少两个羟基的氯代醇也是 MAHC。

[0244] 术语“环氧化物”是指在碳碳键上包含至少一个氧桥的化合物。通常地,碳碳键的碳原子是相邻的,并且化合物可以包含不同于碳和氧原子的其它原子,例如如氢和卤素。优选的环氧化物是环氧乙烷、环氧丙烷、缩水甘油和表氯醇,或它们的衍生物。

[0245] 术语“Taffy 方法”是指用于双酚-A 和表氯醇在氢氧化钠的存在下反应制备固体环氧树脂聚合物的流行工业方法。

[0246] 术语“LER”表示液体环氧树脂,并且指由双酚 A、表氯醇和氢氧化钠反应形成的低分子量环氧树脂,包括其低聚物,其中氯化钠是反应副产物。

[0247] 如本文使用的,术语“杂原子”是指元素周期表中除碳原子或氢原子之外的原子。

[0248] 如本文使用的,措辞“液相”是指介于气相和固相之间的可以任选包含少量的一种或多种气体和/或固体不连续相的连续中间相。液相可以包含一种或多种不混溶的液相,并且可以包含一种或多种溶解的固体,比如一种或多种酸、碱或盐。

[0249] 如本文使用的,措辞“气相”是指可以任选包含少量的一种或多种液体和/或固体不连续相的连续气相(例如,气溶胶)。气相可以是单一气体或混合物,比如两种或更多种气体两种或更多种液体不连续相和/或两种或更多种固体不连续相的混合物。

[0250] 如本文使用的,术语“充气的”是指所提及的液相物质或组合物包含溶解和 / 或分散在所述物质或组合物中的单独的分子氧或与一种或多种其它气体混合的分子氧。所述氧可以以纯气体的形式,与其它其它气体比如氮气混合的气体形式,例如以空气或富氧气体的空气的形式,或经由化学分解,比如通过过氧化氢的引入,被引入到物质或组合物中。例如,氧的引入可以通过将含氧气体注入到所提及的液相物质或组合物中,在液体表面界面上搅动,和 / 或经由氧 - 渗透性膜,来进行。

[0251] 对于本发明中所论述的参数(例如,BOD、TOC等),使用在行业中普遍接受的标准测试方法。

[0252] 盐水水溶液

[0253] 根据本发明处理的盐水水溶液包括一种或多种无机盐和一种或多种有机化合物。

[0254] 一种或多种无机盐可以包含至少约 80、至少约 90、至少约 95、甚至至少约 99 并且还至少约 99.9 的重量%的氯化钠。

[0255] 盐水水溶液可以包含至少约 10、至少约 14、至少约 17、直至饱和、更优选直至约 23 的重量%的一种或多种无机盐。

[0256] 在实施方案中,盐水水溶液可以包含至少约 10、至少约 14、至少约 17、直至饱和、更优选直至约 23 的重量%的氯化钠。

[0257] 盐水可以包括盐溶液,比如氯化钾和 / 或氯化钠盐溶液,并且最通常包括氯化钠盐溶液。盐水可以包括任何盐水溶液,并且可以包括盐浓度低至海水中的盐的浓度并且高至盐在溶液中的饱和的盐水溶液,并且还可以以过饱和的浓度存在。盐水通常包含不超过约 22 重量%的盐浓度,比如氯化钠浓度。例如,盐水可以是包含氯化钠浓度为约 1 重量%至饱和、约 5 重量%至饱和、约 8 重量%至饱和的盐溶液,所述浓度的范围包括约 8 重量%至约 12 重量%,或约 15 重量%至约 22 重量%。

[0258] 盐水水溶液包含含有不同于元素周期表中第 I 族的元素(即,碱金属)的阳离子的每一种无机盐都可以少于约 100、少于约 10 以及少于约 1ppm。这些阳离子的实例包括属于元素周期表第 II 族的元素,比如 Ca、Mg、Sr 和 Ba,过渡元素如 Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn 和 Mo,其它元素如 Al 和 Si,以及 NH_4^+ 。在盐水水溶液中含有不同于元素周期表的第 I 族元素的阳离子的无机盐的总量可以少于约 100、少于约 10 以及少于约 1ppm。

[0259] 盐水水溶液包含含有不同于 Cl^- 的阴离子的每一种无机盐优选可以少于约 100,少于约 10 并且少于约 1ppm。这些阴离子的实例包括 CO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 ClO_4^{2-} 。在盐水水溶液中含有不同于 Cl^- 的阴离子的无机盐的总量优选少于约 100,更优选少于约 10,还更优选少于约 5,并且再更优选少于约 1ppm。

[0260] 所述一种或多种有机化合物可以选自任何已知的有机化合物。有机化合物优选是包含能够 (amenable to) 经由生物氧化而形成挥发性氧化片段和 / 或二氧化碳的部分的化合物。有机化合物可以是包含一个以上如多个碳原子、一个以上如多个氢原子以及任选一个以上比如多个杂原子的烃化合物。所述一个或多个杂原子可以选自 O、N 和卤素如 Cl。

[0261] 有机化合物可以是含有一个或多个官能团的烃化合物。官能团可以包含羟基、酯基、酸基、缩水甘油基和胺基,它们的组合,以及形盐官能团的盐,比如酸基和胺基的盐。

[0262] 有机化合物的数均分子量 MW_n 可以为至少约 40,更优选至少约 60,优选不超过约 500,更优选不超过约 300 克 / 摩尔 (g / 摩尔)。

[0263] 有机化合物的实例包括 (a) 一种或多种多羟基化的脂族烃化合物、其酯和 / 或其单环氧化物, 和 / 或其二聚体、三聚体和 / 或低聚物, 和 / 或其卤化和 / 或胺化衍生物, (b) 一种或多种有机酸, 优选具有 1 至约 10 个碳原子的有机酸、其酯、其单环氧化物和 / 或其盐, (c) 一种或多种酮醇, 比如 1- 羟基 -2- 丙酮 (d) 一种或多种亚烷基双酚化合物和 / 或一种或多种环氧化物、二醇和 / 或其氯代醇, 和 / 或 (e) 苯胺、二苯氨基甲烷和 / 或苯酚。

[0264] 多羟基化的脂族烃化合物可以包括例如 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 ;环己烷二醇 ;1,2- 丁二醇 ;1,2- 环己烷二甲醇 ;1,2,3- 丙三醇 (在本文中也称为 “甘油 (glycerin)”, “甘油 (glycerine)”, 或 “丙三醇 (glycerol)” 并且可与它们交换使用); 以及它们的混合物。在根据本发明处理过的流出物中的 MAHC 可以包括例如 1,2- 乙二醇 ;1,2- 丙二醇 ;1,3- 丙二醇 ; 以及, 1,2,3- 丙三醇 ; 并且最优选 1,2,3- 丙三醇。

[0265] MAHC 的酯的实例包括乙二醇单乙酸酯、丙二醇单乙酸酯、甘油单乙酸酯、甘油单硬脂酸酯、甘油二乙酸酯, 以及它们的混合物。

[0266] MAHC 的单环氧化物的实例包括缩水甘油、二氯丙基缩水甘油醚和表氯醇, 以及它们的混合物。

[0267] 有机酸的实例包括甲酸、乙酸、丙酸、乳酸和乙醇酸, 以及它们的混合物。

[0268] 亚烷基双酚化合物的实例包括双酚 A 和双酚 F, 以及包括这些化合物可能还包含环氧基团的衍生物。

[0269] 有机化合物可以以大于约 100ppm, 大于约 500ppm, 大于约 1,000ppm 并且还大于约 5,000ppm 的总有机碳 (TOC) 浓度存在。

[0270] 一些有机化合物的量列出在下面的表 1 中, 所述量基于盐水水溶液中相应有机化合物的总重量计。

[0271] 表 1

[0272] 有机化合物以 ppm (百万分之一) 计的优选浓度

[0273]

有机化合物	优选的最小值			优选的最大值		
甘油	0	500	2,000	5,000	10,000	50,000
缩水甘油	0	50	200	500	1,000	5,000
羟基-2-丙酮	0	10	40	100	300	1,000
双-醚	0	0.01	0.1	1	5	10
二氯丙基缩水甘油醚	0	0.01	0.1	11	22	33
表氯醇	0	0.01	0.1	1	10	100
双酚 A	0	100	500	5,000	10,000	50,000
双酚 F	0	100	500	5,000	10,000	50,000
双酚 A 的二环氧甘油醚	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
苯酚	0	100	500	5,000	10,000	50,000
甲酸酯	0	1	5	75	400	1000
乙酸酯	0	1	5	75	400	1000
乳酸酯	0	1	5	75	400	1000
乙醇酸酯	0	1	5	75	400	1000

[0274] 盐水水溶液可以是其中包括氢氧化钠的碱与每个分子中含有至少 1 个氯原子的化合物反应以形成一种或多种无机盐的工艺的产品,所述一种或多种无机盐包含至少约 80,更优选至少约 90,还更优选至少约 95,并且还更优选至少约 99,再更优选至少约 99.9,甚至还更优选至少约 99.99 重量%的氯化钠。

[0275] 盐水水溶液可以通过一种或多种氯代醇的经由该氯代醇与氢氧化钠反应的环氧化作用而制备。氯代醇可以通过包含一种或多种多羟基化的脂族烃化合物和 / 或其一种或多种酯的反应混合物与至少一种包含至少一种氯化试剂的氯化进料流,任选在水和一种或多种催化剂的存在下,在氯化条件下的反应容器中接触而制备。多羟基化的脂族烃化合物优选包含甘油。至少约 50 重量%或至少约 70 重量%多羟基化的脂族烃化合物可以是甘油。甘油可以源自油化学品 (oleochemical) 或生物柴油的制备。这些工艺被公开在例如 WO 2006/020234,WO 2005/05147,WO 2006/100318,EP-A-1687248 和 EP-A-1762556 中。上述文献各自的相关公开内容都通过引用结合在此。

[0276] 源自上述的脱氯化氢工艺的盐水通常包含一种或多种多羟基化的脂族烃化合物、其酯和 / 或其单环氧化物,和 / 或其二聚体、三聚体和 / 或低聚物,和 / 或其卤化和 / 或胺

化衍生物。上表 1 规定了可以存在于盐水溶液中的这些化合物的量。

[0277] 盐水水溶液还可以通过至少一种多酚化合物在包含氢氧化钠的碱水溶液存在下的环氧化作用而产生。在一个优选的实施方案中,多酚化合物包括双酚 A,并且盐水优选源自用于制备较高分子量固体环氧树脂的 TAFFY 工艺。在另一个优选实施方案中,多酚化合物包含双酚 A,并且盐水优选源自用于制备较低分子量的液体环氧树脂的工艺。在另一个实施方案中,多酚化合物是双酚 F 和 / 或一种或多种酚醛树脂 A,所述酚醛树脂 A 可作为二酚与醛比如甲醛的反应产物获得,并且所述盐水源自制备液体环氧酚醛清漆树脂 (LEN) 的工艺。环氧化可以通过至少一种多酚与表氯醇在包含氢氧化钠的碱水溶液的存在下反应而进行。表氯醇可以源自用于制备表氯醇的工艺比如本文所述的工艺。

[0278] 源自上述环氧化工艺的盐水通常包含一种或多种多酚化合物,和 / 或一种或多种多酚化合物的缩水甘油醚。上表 1 中规定了可以存在于盐水水溶液中的多酚化合物和环氧化多酚化合物的量。

[0279] 盐水水溶液还可以通过包含氯化试剂和一种或多种有机化合物的气相流出物与包含氢氧化钠的碱水溶液的接触而制备,所述氢氧化钠用于移除气相流出物中的氯化试剂。在一个优选的实施方案中,气相流出物的源是化学反应器。氯化试剂优选是氯化氢。反应混合物优选是液相反应混合物。所述接触可以使用气液接触装置进行。

[0280] 盐水水溶液可以通过将用于催化苯胺与甲醛的反应以制备二苯氨基甲烷 (MDA) 的氯化氢中和而制备,所述二苯氨基甲烷 (MDA) 可用于制备 (聚) 异氰酸酯。MDA 和其它所需的产品的萃取还可以使用苯胺、甲苯和其它合适的溶剂。氯化氢的移除可以通过在前面段落中描述的工艺进行。原源自中和步骤的盐水通常包括苯胺、甲苯 (如果用作溶剂)、二苯氨基甲烷和 / 或苯胺。

[0281] 在提供包含苯胺、甲苯和 / 或二苯氨基甲烷的盐水水溶液之前,所述盐水水溶液可以进行汽提或共沸蒸馏以移除盐水水溶液中所存在的苯胺、甲苯和 / 或二苯氨基甲烷。至少约 50,更优选至少约 80,并且最优选至少约 90 重量%的苯胺、甲苯和 / 或二苯氨基甲烷可以从盐水水溶液中移除,然后将该盐水水溶液提供给本发明的方法中的纯化步骤。提供给本发明的方法的纯化步骤中的盐水水溶液是:在根据本发明的第一再溶解操作之前,优选没有进行移除苯胺、甲苯和 / 或二苯氨基甲烷的汽提单元操作的溶液。

[0282] 上面在表 1 规定了可以在盐水水溶液中存在的苯胺、二苯氨基甲烷和其它化学品的量。

[0283] 本发明提供了简单工艺,其可以被用于比如在 1 个步骤中实现有效率的盐水矿化,从而提供有机物含量得到降低的盐水。因此,本发明提供对盐水的处理,从而允许其中有机物含量已经被降低的盐水被用作工艺进料和 / 或再循环流的用途。例如,如上所论述的,由各种工艺获得的盐水可以包含高浓度的有机组分。例如,在将从甘油至表氯醇转化的工艺中回收的盐水用于氯 / 碱工艺比如使用氯 / 碱阳离子交换膜的氯 / 碱工艺时,盐水不可能包含高浓度的有机物,比如甘油。从甘油至表氯醇 (GTE) 工艺的水解塔底流包含浓度大于约 16 重量%的食盐 (氯化钠)。该流值得再循环到氯 / 碱工艺,比如氯 / 碱膜工艺 (膜 C/A)。通过提供一种用于使污染的盐水没有有机污染物,尤其是基本上没有通常以大于约 0.10 重量% (1000ppm) 的浓度存在的甘油并且没有以低至痕量的浓度存在的其它有机污染物的简单并且有效率的技术。

[0284] 本发明涉及纯化的盐水,特别是有机物含量得到降低的盐水,并且还更优选是氯酸盐含量得到降低的盐水。本发明还涉及用于获得有机物含量得到降低,并且还更优选氯酸盐含量得到降低的方法和设备,并且可以涉及盐水的矿化。本发明还涉及方法和设备的改进,其中在所述方法或设备中使用盐水,从而所述工艺或设备中包含使得在其中使用的盐水或由此获得的盐水中的有机物含量得到降低并且优选氯酸盐含量得到降低的盐水。本发明还可用于各种方法和技术,比如涉及水、废水和盐水纯化的方法,并且特别地可用于氯/碱工艺,以及涉及甘油至表氯醇的转化的工艺。

[0285] 电化学氧化

[0286] 本发明提供一种用于通过电化学氧化以及优选随后的后处理减少盐水中的有机污染物,通常氯化钠浓度为约 5 重量%或更大的工艺。电化学氧化在装配有电极的容器中进行,所述电极是电路的一部分。电极可以由各种材料构成,并且所述工艺可以在添加用于改进工艺效率的物质的情况下进行。电流和电压(tension)以及在处理容器中的保留时间的条件,以及待脱除污染的盐水的温度和 pH,都可以进行调节以实现脱除污染的作用。再另外地,本发明提供一种盐水任选后处理,所述的盐水在必要时已经在电化学处理中被处理从而将氯酸盐含量降低到合适低水平。

[0287] 由电化学深度氧化所致的有机污染物的减少,其中原料(有机物污染的)盐水已经进行了电化学氧化处理,可以导致在处理过的盐水中氯酸盐和/或次氯酸盐的浓度增加。必要时,氯酸盐和/或次氯酸盐可以从已处理过的盐水中移除,尤其是在它们的存在将构成对工艺条件的干扰物和/或对工艺环境有害的情况下。因此,可以将还原剂比如一种或多种碱金属亚硫酸盐如亚硫酸钠添加至已处理过的盐水中,以降低氯酸盐和次氯酸盐的浓度。可以将已处理过的盐水的 pH 降低至约 1 至约 3 比如约 1.5 的 pH,以将次氯酸盐转化成氯,并且氯可以被汽提,比如使用水蒸汽或空气或氮汽提。另外,这些技术的组合可以被用于获得使用还原剂和 pH 降低的组合益处。例如,盐水将被用于隔膜或膜氯/碱工艺的情况下;在氯酸盐是干扰物的情况下,需要移除氯酸盐。而且,在其中盐水应当是酸性的工艺中,酸处理将是有益的。

[0288] 本发明的工艺不同于其它工艺,因为本发明工艺可以在一步电化学处理中减少有机污染物,本发明工艺任选与用于减少(mitigation)氯酸盐和/或次氯酸盐的一步法化学工艺组合。

[0289] 本发明工艺不同于其它备选工艺,因为本发明工艺可以以一步法将有机污染物减少至可接受的低水平,比如例如,以这种方法纯化的盐水可以直接用于各种工艺,比如氯/碱工艺中的进料。由本发明提供的工艺在电能的成本有经济竞争力的情况下是特别适宜的。本发明能够使自动化程度高以及监控程度低。因此,本发明提供各种优点,包括简单、持久性和潜在的较低成本。

[0290] 本发明允许盐水副产物流的总有机碳(TOC)含量降低从而产生总有机碳含量为低于约 10ppm 的盐水流,比如可再循环的盐水流。可以根据本发明处理的盐水循环流可以具有如上所述论述的不同的氯化钠含量,并且基于盐水副产物流的重量计,可以包含约 15 重量%至约 23 重量%的氯化钠,约 200ppm 至约 20,000ppm 或约 500ppm 至约 10,000ppm 或约 500ppm 至约 5,000ppm 的高 TOC 含量,以及约 7 至约 14 或约 8 至约 13 或约 10 至约 12.5 的 pH。

[0291] 基于在本发明中获得的可再循环的盐水流的重量的重量计,含有低于约 10ppm 的 TOC 和约 15 重量%至约 23 重量%的氯化钠含量的纯化或可再循环的盐水流可以被用于各种在现场、本地或现场之外的工艺。这些工艺的实例是氯 / 碱工艺、电化学处理,比如用于制备氯和苛性碱的工艺,用于制备环氧化物的工艺、氯碱膜工艺等。

[0292] 根据本发明处理的盐水副产物流可以是任意的其中在废弃的、再循环的或副产物的流中存在水、氯化钠和 TOC 的流。可以应用于本发明的 TOC 降低工艺的盐水流实例是盐水进料流、或在工艺中产生的盐水流,比如在由甘油制备表氯醇中获得的再循环或副产物盐水流、液体环氧树脂 (LER) 或其它环氧树脂盐水 / 盐再循环流、其它氯代醇盐水循环流、异氰酸酯盐水循环流、海水、来自水纯化流的排出 (reject) 流比如来自反渗透单元的排出流、来自化学工艺的废盐水流、来自氯 / 碱工艺的进料盐水流,并且特别是在对有机物敏感的氯 / 碱工艺中的进料流。即使使用包含显著量的难于被移除的有机化合物比如甘油的盐水循环流,也可以获得低的 TOC 含量。

[0293] 例如,本发明的方法可突出地应用于在由甘油制备表氯醇中产生的盐水副产物流的处理。可以根据本发明处理的来自甘油至表氯醇 (GTE) 工艺的盐水副产物流的平均 TOC 含量可以是至少约 200ppm,通常至少约 500ppm,例如约 1000ppm 至约 2500ppm,并且可以是约 1500ppm。具有基于总有机碳含量的重量,进行本发明的 TOC 减少的 GTE 盐水副产物流可以具有至少约 50 重量%,通常为至少约 70 重量%的甘油含量,并且基于盐水副产物流的重量,可以具有约 15 重量%至约 23 重量%的氯化钠含量。对 GTE 副产物流中的 TOC 有贡献的其它有机化合物包括缩水甘油、丙酮醇、双 - 醚、二氯丙基缩水甘油醚、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、表氯醇、双甘油、三甘油、其它低聚甘油、低聚甘油的氯代醇、乙酸、甲酸、乳酸、乙醇酸和其它脂族酸。

[0294] 用于电化学氧化中的电极可以由允许盐水的有机物含量降低的各种材料构成。优选地,使用被覆有硼掺杂金刚石的钛阳极被用于实现阳极氧化。使用 Ti- 金刚石 -B 阳极,本发明能够获得优异的结果,特别是由于用于 O_2 和 Cl_2 产生 (水和氯化钠电解) 的高的超电势的缘故。这样的电极可商购自 Adamant-CH、Magneto-NL、Condias-D [DIACHEM®]。以这种方式,可以在不产生显著量的 O_2 和 Cl_2 的同时降低盐水的有机碳含量,并且选择性地降低有机物含量。

[0295] 在不希望束缚于任何理论的情况下,在具有可用于有机化合物的氧化的超预期高氧化电势 ~ 2.7V 的电化学氧化中产生 OH 自由基。

[0296] 根据本发明的有机物的氧化可特别用于甘油至表氯醇的转化,其中有机物比如甘油可以被矿化 (并且由此减少) 比如以形成二氧化碳。本发明在处理可用于化学工艺中的盐水中特别有利,因为具有有机物至二氧化碳的高度有效氧化,而没有有害的副反应。即使当减少难于被移除的有机物比如甘油时,也可以实现低的 TOC 含量,同时没有获得有害的副反应。

[0297] 不希望受限于任何理论,根据本发明的化学电氧化是涉及通过从一种物质中移除电子以形成另外的具有更低自由能的物质的氧化的过程。电氧化比涉及试剂的制备和纯化以及试剂的随后使用的化学氧化更简单。在本发明中,试剂在“原位”产生,或氧化直接在电极表面上进行。

[0298] 如图 1 所示,显示本发明的方法的一个实施方案,该方法通常用数字 10 表示。方

法 10 可特别用于在甘油至表氯醇 (GTE) 工艺 11 中的提供工艺水再循环。如图 1 所示,来自 11 处的 GTE 工艺的被污染的工艺水 16 可以被送往通过任选的热交换器 12 以提高或降低被污染工艺水 16 的温度。来自热交换器 12 的被污染工艺水 17 进入到电化学深度氧化池 13(其一个实施方案示出在图 2 中),在此被污染工艺水 17 的有机物含量被减少。降低有机物含量的水 18 从电化学深度氧化室 13 进入到设备 14,用于任选调节 pH 以进行二氧化碳移除和 / 或移除氯酸盐的处理,比如通过添加亚硫酸钠进行。然后,被降低有机物含量 / 降低氯酸盐的水 19 进入到 C/A 池 15,作为在所述工艺中使用的再循环工艺水。来自 C/A 池 15 的盐水流 20 可以被用作对 GTE 工艺 11 的进料流。

[0299] 图 2 示出了根据本发明的示例性的电化学深度氧化池,其整体上由数字 30 表示。电化学反应器 30 包括容纳被处理的盐水溶液 50 的箱体 31。电化学池 30 还装备有阳极 32 和阴极 33,比如但不限于被覆有硼掺杂金刚石的钛。循环泵 34 提供电化学反应器 30 的盐水内容物 50 的搅动。通过电路的电流的调节采用电源 35 实现。在电化学反应器中的温度调节可以采用热交换器 36 获得,热交换器 36 可以位于相对于电化学反应器 30 的任何位置。在图 2 中,热交换器 36 可以例如处于介于管线 37 和 38 之间的电化学池 30 进料流处。加热过的流 38 可以包括例如来自 GTE 工艺的水、NaCl 和有机物。被处理过的盐水产物流 39 可以包含例如水和可以被送往 C/A 工艺的 NaCl。二氧化碳气体流和烃气体流可以分别经由流 40 和 41 离开电化学反应器。

[0300] 电化学反应器 30 的温度可以例如在约室温或高温,如约 20°C 以上,约 30°C 以上,约 40°C 以上,并且可以包括在约 20°C 至 70°C 的范围内的温度。电化学反应器的内容物的 pH 调节可以通过调节进料的 pH 或反应器本体内容物 50 而实现。例如,pH 可以是中性至碱性,非限制性范围是约 7 至约 10。而且,可以调节反应器 30 的内容物 50 的水力停留时间。

[0301] 可以调节停留时间、电势和温度以获得有机物含量的所需降低。电化学氧化可以以恒定电压或恒定电流模式工作。

[0302] 任选地,如上所述,可以向盐水中添加足够量的亚硫酸钠,以将氯酸盐和 / 或次氯酸盐降低至所需含量,比如约 500 毫克 / 升 (mg/L) 至约 50,000mg/L 的浓度。电化学处理过的盐水的任选后处理实现了通常是电化学氧化中共 - 产生的氯酸盐的减少 (mitigation)。

[0303] 此外,如所论述的,还可以是电化学处理过的盐水的任选后处理,以通过酸化,以及汽提如使用水蒸汽或空气或氮气的汽提,进行次氯酸盐的减少。

[0304] 任选的后处理可以在各种温度进行,包括在高温进行,并且优选在高于约 40°C 的温度进行。

[0305] 任选地,降低氯酸盐的推荐方式 (complimentary) 是通过添加碱土金属碳酸盐如碳酸钙来移除硫酸盐,之后移除沉淀出的碱土金属硫酸盐。

[0306] 生物处理

[0307] 微生物:

[0308] 本发明包括在具有高氯化钠浓度的盐水水溶液的存在下,能够使一种或多种上述的有机化合物生物降解的微生物,以及用于分离和适应这些微生物的方法。

[0309] 一种用于获得能够将根据本发明的包含氯化钠的含水盐水组合物中的烃化合物生物氧化的耐盐性活微生物的方法包括:

[0310] (1) 提供含水组合物,该含水组合物包含活微生物、一种或多种烃化合物、氧、渗透

上可接受浓度的两种或更多种包括氯化钠在内的无机盐,以及任选地,一种或多种对于活微生物的呼吸、生长和 / 或繁殖所需要的活微生物用养分;

[0311] (2) 将一种或多种物质引入到步骤 (1) 中提供的含水组合物中,所述一种或多种物质包括烃化合物、氧、两种或更多种包括氯化钠在内的无机盐,以及任选地,水和 / 或一种或多种对于活微生物的呼吸、生长和 / 或繁殖所需要的活微生物用养分;以及

[0312] (3) 以允许至少一些微生物生存并且适应氯化钠浓度变化的速率增加含水组合物的氯化钠浓度,

[0313] 其中步骤 (3) 包括增加氯化钠相对于含水组合物中一种或多种无机盐的总量的重量%。氯化钠基于含水组合物中一种或多种无机盐的总量的重量%优选增加至少约 1,更优选至少 5,还更优选至少约 10,甚至还更优选至少约 15 重量%。

[0314] 选择和 / 或适应微生物的工艺优选至少约 15°C,更优选至少约 30°C,更优选至少约 40°C,优选不超过约 60°C,更优选不超过约 50°C,并且还更优选不超过约 46°C 的温度进行。

[0315] 优选将在步骤 (a) 中接触的盐水水溶液调节和 / 或保持在至少约 6.5,更优选至少约 7,优选不超过约 8.5,更优选不超过约 8 的 pH。

[0316] 在盐水与微生物的接触过程中,盐水优选是相对于活微生物具有流动速率的盐水流。接触优选在具有至少 1 个用于盐水流的进口和至少 1 个用于盐水流的出口的生物反应器容器进行。盐水流的流动速率使得在容器中的水力停留时间优选少于约 100 小时,更优选少于约 24 小时,还更优选少于约 12 小时,并且更优选多于约 6 小时,并且更优选多于约 10 小时。

[0317] 氧可以通过各种方式提供给活微生物。实例包括盐水水溶液的充气,比如通过向盐水水溶液中引入含氧气体如空气,或将含微生物的盐水溶液暴露于含氧气体如空气,比如通过喷射盐水溶液通过含氧气体或使盐水溶液与含氧气体经由气-液接触装置的接触而进行,微生物在固体载体的固定并且反复将固定的微生物从在盐水水溶液中的浸渍传送到含氧气氛比如空气中并且在使该固定的微生物再浸渍在盐水水溶液中;和 / 或将微生物固定在氧可渗透膜上,将含有固定的微生物的氧可渗透膜的表面暴露于待处理的盐水水溶液中,并且将该氧可渗透膜的相反表面暴露于含氧气体如空气。氧以至少足以保持在活微生物中的需氧微生物呼吸的速率提供。

[0318] 氯化钠浓度优选以每 4 个水力停留时间 (four hydraulic residence times) 为不大于约 10,更优选不大于约 6,并且还更优选不大于约 1% 的比率增加。氯化钠浓度可以优选以每 4 个水力停留时间为至少约 0.4% 的比率增加。

[0319] 氯化钠浓度优选根据上述工艺的步骤 (3) 增加,直到含水组合物的氯化钠浓度为至少约 15 重量%,更优选至少约 17 重量%,并且还更优选至少约 19 重量%,并且再还更优选为至少约 20 重量%。在上述工艺的步骤 (1) 中提供的含水组合物优选具有低于约 10 重量%,更优选低于约 6 重量%并且还更优选低于约 4 重量%的氯化钠浓度,并且优选具有至少约 1 重量%,优选至少约 2,并且还更优选至少约 3 重量%的氯化钠浓度。

[0320] 活微生物优选是能够使有机化合物降解的不同微生物的种群。这种种群的一个实例是来自废水处理厂中的活性淤泥中的微生物,特别是用于处理微咸或含盐的废水的微生物。这种种群的另一个实例是从高咸水的天然体中分离出的微生物,比如从死海的或来

自美国犹他州的大盐湖 (GreatSalt Lake) 分离出的微生物。

[0321] 在一个优选的实施方案中,活微生物包括细菌。在一个特别优选的实施方案中,微生物包括属于弧菌属 (*Vibrio*) 和 / 或盐单胞菌属 (*Halomonas*) 的细菌。具体地,微生物包括属于解藻酸弧菌 (*Vibrio alginolyticus*), 盐单胞菌 (*Halomonas salina*) 类和 / 或 *Halomonas campaniensis* 类的细菌。这些微生物可以自然地存在于微生物种群中或可以从这些微生物的培养物获得或接种 (inoculated)。

[0322] 根据上述工艺适应的微生物的一些或全部都可以从由生物保藏机构比如 ATCC 保藏的保藏物培养和 / 或获得。具体地,解藻酸弧菌可以以 ATCC 编号 17749 获得,而盐单胞菌可以以 ATCC 编号 49509 获得。*Halomonas campaniensis* 从意大利南部的坎帕尼亚区 (Campania region of Southern Italy) 附近的矿物池分离,在 Romano 等的 *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* 55 :2236 (2005) 中有表征,并且以 ATCC 编号 BAA-966 和 DSM 编号 15293 注册登记,这通过引用将其全部内容结合在此。

[0323] 本发明的另一个方面是适应于在氧和盐水溶液的存在下生长的微生物,所述盐水溶液包含一种或多种有机化合物、一种或多种对于微生物生长所需要的不同于所述一种或多种有机化合物的养分,以及至少约 17 重量%,优选至少约 18 重量%,更优选至少约 20 重量%,并且还更优选至少约 22 重量%的氯化钠。适应的微生物可以包括一种或多种根据上述工艺适应的上述微生物的微生物和 / 或从生物保藏机构培养和 / 或获得的微生物。

[0324] 本发明的另一个方面是含水组合物,该含水组合物包含一种或多种有机化合物、在氧的存在下浸渍于含水组合物中的活微生物的种群,一种或多种对于微生物生长所需要的不同于所述一种或多种有机化合物的养分,以及至少约 17 重量%,优选至少约 18 重量%,更优选至少约 20 重量%,并且还更优选至少约 22 重量%的氯化钠。活微生物可以包含一种或多种根据上述工艺适应的上述微生物和 / 或从生物保藏机构培养和 / 或获得的微生物。

[0325] 本发明的另一个方面是含水组合物,该含水组合物包含至少约 15 重量%,优选至少约 8 重量%,还更优选至少约 20 重量%,甚至还更优选至少约 22 重量%的一种或多种无机盐、一种或多种有机化合物、在氧的存在下浸渍于含水组合物中的活微生物的种群、以及一种或多种对于微生物生长所需的不同于所述一种或多种有机化合物的养分,其中一种或多种无机盐包含至少约 80 重量%的氢氧化钠。活微生物可以包含一种或多种根据上述工艺适应的上述微生物和 / 或从生物保藏机构培养和 / 或获得的微生物。

[0326] 本发明的另一个方面是包含粒子的组合物,所述粒子的优选平均粒度为至少约 $1\ \mu\text{m}$,更优选至少约 $10\ \mu\text{m}$,还更优选至少约 $60\ \mu\text{m}$,甚至还更优选至少约 $100\ \mu\text{m}$,不超过约 $300\ \mu\text{m}$,更优选不超过约 $200\ \mu\text{m}$,和 / 或,优选密度大于约 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$,更优选至少约 $2\text{g}/\text{cm}^3$,还更优选至少约 $2.4\text{g}/\text{cm}^3$,所述粒子被覆有附着到粒子的表面上的微生物。粒子优选基本上不絮凝并且更优选不絮凝的。微生物优选经由包含微生物和细胞外聚合物物质的生物膜附着于粒子的表面上。微生物可以包含一种或多种根据上述工艺适应的上述微生物和 / 或从生物保藏机构培养和 / 或获得的微生物。

[0327] 本发明提供一种用于经由通过生物化学氧化来生物降解有机化合物而纯化工业上制备的浓盐水水溶液的方法。所述方法产生从盐水水溶液中释放的挥发性氧化产物如二氧化碳。从所述方法中回收的纯化的盐水水溶液可以进行进一步的单元操作和 / 或经由熟

知的氯碱工艺电解以形成氯气和 / 和氢氧化钠或次氯酸盐。

[0328] 用于纯化的盐水的方法包括：

[0329] (1) 提供盐水水溶液，所述盐水水溶液包含一种或多种无机盐、一种或多种有机化合物，以及任选地，一种或多种与包含在一种或多种无机盐和一种或多种有机化合物中的微生物养分不同的微生物养分；以及

[0330] (2) 进行至少一种单元操作以从步骤 (1) 中提供的盐水水溶液移除有机化合物，从而获得第一纯化的盐水溶液；

[0331] 其中所述盐水水溶液包含至少约 10 重量%，更优选至少约 15 重量%，还更优选至少约 18 重量%，再更优选至少约 20 重量%，并且还更优选至少约 22 重量%至不超过饱和，并且优选不超过约 22 重量%的一种或多种无机盐；至少约 80 重量%，更优选至少约 90 重量%，还更优选至少约 95 重量%，再更优选约 98 重量%，还更优选至少约 99 重量%的一种或多种无机盐是氯化钠；所述一种或多种有机化合物包括有机化合物；以及所述至少一种单元操作包括：

[0332] (a) 使盐水水溶液与能够在氧的存在下氧化有机化合物的活微生物接触，

[0333] (b) 任选地，向盐水水溶液中添加生物养分，所述生物养分与对于由盐水水溶液所没有满足的生物养分的微生物需求成正比，以及

[0334] (c) 从盐水水溶液分离微生物，以获得所述第一纯化的盐水溶液。

[0335] 活微生物优选是选自在前面的上述部分中描述的微生物中的一种或多种微生物物种。

[0336] 接触步骤 (a) 优选在至少约 15°C，更优选至少约 30°C，更优选至少约 40°C，至优选不超过约 60°C，更优选不超过约 50°C，并且还更优选不超过约 46°C 的温度进行。

[0337] 步骤 (a) 中接触的盐水水溶液优选被调节至和 / 或保持在至少约 6.5，更优选至少约 7，至优选不超过约 8.5，并且更优选不超过约 8 的 pH。

[0338] 在接触 (a) 过程中，盐水优选是相对于活微生物具有流动速率的盐水流。接触 (a) 优选在具有至少一个用于盐水的进口和至少一个用于盐水的出口的生物反应器容器中进行。盐水的流动速率使得在该容器中的水力停留时间优选少于约 100 小时，更优选少于约 24 小时，还更优选少于约 12 小时，并且优选多于约 6 小时，并且更优选多于约 10 小时。

[0339] 容器可以实际上是多于 1 个的物理容器。为适应待处理盐水的所需流动速率，它可以是串联的两个或多个容器，或并联的两个或多个容器，或这两者的一些组合。

[0340] 氧可以通过各种方式提供给活微生物。实例包括盐水水溶液的充气，比如通过将含氧气体如空气注入到盐水水溶液，或使含微生物的盐水溶液暴露于含氧气体如空气进行，比如通过将盐水溶液喷射通过含氧气体或使盐水溶液经由气液接触装置与含氧气体的接触进行；微生物在固体载体上的固定，并且将固定的微生物反复地从在盐水水溶液中的浸渍传送到含氧的气氛比如空气中，并且将固定的微生物再浸渍在盐水水溶液中；和 / 或将微生物固定在氧可渗透膜上，将含有固定的微生物的氧可渗透膜的表面暴露于待处理的盐水水溶液中，并且将该氧可渗透膜的相反表面暴露于含氧气体如空气中。氧以至少足以保持在活微生物中的需氧微生物呼吸的速率提供。

[0341] 当微生物被分散在生物反应器内时，它们可以通过过滤、粗滤、离心分离、旋液分

离和 / 或重力沉降从盐水水溶液中分离。这些分离工艺中的每一种都优选通过将微生物固定在基本上固体的粒子上而得到促进,所述粒子的优选平均粒度为至少约 $1\ \mu\text{m}$,更优选至少约 $20\ \mu\text{m}$,更优选至少约 $60\ \mu\text{m}$,并且还更优选至少约 $100\ \mu\text{m}$,并且优选不超过约 $300\ \mu\text{m}$,更优选不超过约 $180\ \mu\text{m}$,并且还更优选不超过约 $150\ \mu\text{m}$ 和 / 或粒子密度为至少约 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$,更优选至少约 $2\text{g}/\text{cm}^3$,还更优选至少约 $2.4\text{g}/\text{cm}^3$ 。基本上固体的粒子优选具有不大于约 4,更优选不大于约 3,还更优选不大于约 2,并且还更优选不大于约 1.5 的粒度分布。粒子优选具有粗糙的表面以促进微生物对表面的粘附。出于同样的原因,粒子优选还具有基本上疏水性的表面。

[0342] 合适粒子的一个实例是细砂 (microsand), 比如 ACTISAND™, 一种额定的平均粒度为约 $150\ \mu\text{m}$ 和粒子密度 (比重) 为约 $2.65\text{g}/\text{cm}^3$ 的石英砂, 可获自法国 Saint Maurice-Cedex 的 Veolia Water Solutions & Technologies。

[0343] 微生物通过将它们粘附到粒子的表面上而被固定在粒子的表面上。能够形成生物膜的微生物可以通过活微生物与粒子在温和搅拌以及在适合于支持微生物 BOD 减少 / 消耗同时促进 EPS 生产的条件下接触一定的时间周期而被附着于粒子上, 所述时间周期足以在粒子上产生生物膜, 并且利用微生物集群 (colonize) 该生物膜。不能够在粒子上形成稳定的粘附生物膜的微生物可以通过向微生物与粒子的混合物中添加天然和 / 或合成的粘合聚合物以将微生物粘合到粒子上, 从而被固定在粒子的表面上。合适的天然聚合物的实例是白蛋白。合适的合成聚合物的实例是聚丙烯酰胺, 比如 LT22S 阳离子聚丙烯酰胺, 其可获自瑞士巴塞尔的 Ciba Specialty Chemicals。

[0344] 将微生物固定在具有优选平均粒度的粒子上促进了经由过滤和 / 或粗滤的分离, 因为过滤器介质可以具有比以其它滤出微生物本身所另外需要的尺寸更大的平均孔尺寸, 由此降低了过滤所需要的压力, 以及降低了过滤器介质被细粒堵塞的速率。

[0345] 将微生物固定在具有优选密度的粒子上提供了对粒子的压载 (ballast), 从而促进了经由离心分离、旋液分离和 / 或重力沉降的分离。

[0346] 微生物还可以通过盐水水溶液与允许盐水水溶液流动同时保持微生物相对于盐水水溶液流动的相对静止的装置接触而与处理过的盐水水溶液分离。该装置可以例如是比如通过在过滤器介质上形成包含微生物的生物膜而被固定在过滤器介质上的微生物, 所述过滤器介质具有足以允许盐水水溶液穿过过滤器介质的孔尺寸。该装置还可以是与盐水溶液接触的表面, 比如管的边缘 (bank) 或波状表面, 具有附着到该表面上的微生物, 比如经由生物膜附着于该表面。该装置可以包含在具有多孔性表面的微生物反应器的领域中已知的聚合物载体, 其可以任选含有活性炭。

[0347] 微生物在粒子或过滤器介质上的固定可以在微生物对待处理的盐水水溶液的盐浓度适应之前或之后进行。如果固定是经由生物膜形成, 则在适应之前的生物膜的形成对于促进快速的生物膜形成并且提供对微生物的保护环境是适宜的, 因为该微生物适应于更高的盐浓度。

[0348] 由于在微生物的选择过程中, 微生物种群经由能够适应于包含高浓度的氯化钠的盐水溶液的微生物的选择的适者生存方法而趋于减少, 因此固定优选在接触盐水溶液的微生物的微生物物种密度在氯化钠浓度每增加 0.5 重量% 的情况下保持相对稳定之后进行。

[0349] 微生物可以通过使盐水水溶液经过对盐水水溶液中的液体组分可渗透并且对

微生物不可渗透的膜而与盐水水溶液分离。合适的生物反应器被称作膜生物反应器 (MBR)。适合于这种目的的膜,称作超滤膜和纳米滤膜,通常可商购自各种来源,比如以商标 FILMTEC® 从 Dow Water Solutions (美国密歇根州米德兰的陶氏化学公司 (The Dow Chemical Company, Midland, Michigan, U. S. A.)) 商购,以及以商标 HYPERM™ AE 从 Berghof (Eningen, Germany) 商购。膜优选具有在纳米过滤范围的孔尺寸,并且优选由基于聚(偏二氟乙烯) (PVDF) 的聚合物制备。膜优选具有防污涂层,比如两亲性接枝共聚物聚(偏二氟乙烯)-接枝-聚氧乙烯甲基丙烯酸酯 (PVDF-g-POEM)。

[0350] 由这种进一步的单元操作回收的纯化的盐水可以用于经由常规氯碱工艺制备氯气和氢氧化钠或次氯酸盐,和/或可以再循环作为用于洗涤经由结晶从盐水纯化中回收的结晶盐的盐水洗涤水溶液。

[0351] 每一个工艺步骤都可以以间歇、半间歇或连续方式进行。每一个工艺步骤都优选以连续的方式进行。从提供初始源盐水水溶液至根据本发明纯化的盐水溶液的制备的整个工艺都优选以连续的方式进行。

[0352] 为了从本发明的生物处理工艺中获得任何所需的处理盐水的流出物质量,可以使用进一步的纯化步骤。这些纯化步骤可以包括过滤、吸附以及其它通常使用的物理-化学单元操作。

[0353] 根据本发明的方法和设备都可以优选进行操作,以使得按在本发明的方法中提供的每单位体积的源盐水水溶液计,产生至少约 90 重量%,更优选至少约 95 重量%,并且还更优选至少约 98 重量%的氯化钠量。盐水水溶液优选根据本发明进行处理,以提供至少约 80%,更优选至少约 95%,并且还更优选至少约 99%的氯化钠纯度。

[0354] 在一个优选的实施方案中,在根据本发明的方法处理的盐水水溶液中存在的有机化合物量与氯化钠量的重量比优选少于存在于源盐水水溶液中的有机化合物量与氯化钠量的重量比的约十分之一,更优选少于约百分之一,并且还更优选少于约千分之一。

[0355] 上述方法可以使用根据本发明的设备进行。上述方法优选包括根据本发明的用于盐水纯化的生物反应器。

[0356] 在一个实施方案中,生物反应器包括至少 1 个容纳耐盐性活微生物的生物反应器,其中所述耐盐性活微生物是上述的根据本发明的微生物。

[0357] 在另一个实施方案中,生物反应器包括容纳有包含盐水水溶液的组合物生物反应器容器,所述盐水水溶液包含一种或多种无机盐、一种或多种有机化合物,任选的一种或多种微生物养分,以及在前面部分描述的基本上不絮凝的粒子,所述粒子被覆有附着于所述粒子的表面上的微生物。

[0358] 本发明的另一个方面是用于制备纯化的盐水的化学工艺设备,所述化学工艺设备包括:适合用于含氯原子的化合物与氢氧化钠反应以制备盐水水溶液的化学反应设备,以及根据本发明的盐水纯化设备,其中所述化学反应设备连接至盐水纯化设备和/或工艺,用于将来自化学反应设备的盐水水溶液从引导至盐水纯化设备,以及所述化学反应设备连接至氢氧化钠水溶液的源,用于将氢氧化钠水溶液引导至化学反应设备。化学反应设备可以是适合于制备表氯醇、一种或多种环氧树脂或二苯氨基甲烷的设备。

[0359] 当化学反应设备适合于通过一种或多种氯代醇与氢氧化钠反应(即,经由脱氯化氢)制备表氯醇时,化学工艺设备还可以包括适合用于制备氯代醇的氢氯化反应设备。于

是,优选地将氢氯化反应设备连接至化学反应器设备,用于将来自制备一种或多种氯代醇的设备的包含一种或多种氯代醇的流引导至化学反应器设备。

[0360] 结晶处理

[0361] 如上所述,本发明可以提供一种用于纯化盐水的方法,所述方法包括:

[0362] (1) 提供包含一种或多种无机盐和一种或多种有机化合物的盐水水溶液,以及

[0363] (2) 进行至少一种单元操作,以从盐水溶液中移除有机化合物,从而获得纯化的盐水溶液,

[0364] 其中在步骤(1)中提供的盐水水溶液中的一种或多种无机盐的至少约80重量%是氯化钠,并且所述至少一种单元操作包括第一再溶解操作,所述第一再溶解操作包括:

[0365] (a) 将盐水水溶液中的氯化钠结晶,以形成氯化钠晶体和第一母液,

[0366] (b) 将氯化钠晶体与第一母液分离,和

[0367] (c) 将分离出的氯化钠晶体再溶解在有机化合物浓度显著低于步骤(1)中提供的盐水水溶液中的有机化合物浓度的水溶液中,从而获得第一纯化的盐水溶液。

[0368] 根据本发明的盐水纯化工艺优选包括在第一再溶解操作下游的另外盐水纯化步骤。

[0369] 在一个优选的实施方案中,至少一种单元操作还包括第二再溶解操作,该第二再溶解操作包括:

[0370] (a) 将第一纯化的盐水水溶液中的氯化钠结晶,以形成氯化钠晶体和第二母液,

[0371] (b) 将氯化钠晶体与第二母液分离,和

[0372] (c) 将分离出的氯化钠晶体再溶解在有机化合物浓度显著低于第一纯化的盐水溶液中的有机化合物浓度的水溶液中,从而获得总有机碳(TOC)浓度低于第一纯化的盐水溶液的TOC浓度的第二纯化的盐水溶液。

[0373] 本发明的方法优选包括第二溶解操作,以进一步处理经由第一溶解操作处理过的盐水水溶液。

[0374] 在进一步优选的实施方案中,所述方法包括在浓缩操作中处理第一再溶解操作和/或任何第二再溶解操作的步骤(b)中分离出的母液,所述浓缩操作包括:

[0375] (a) 在第一母液和/或第二母液中的氯化钠结晶,以形成氯化钠晶体和第三母液,

[0376] (b) 将氯化钠晶体与第三母液分离,以及

[0377] (c) 将分离出的氯化钠晶体再溶解在有机化合物浓度显著低于步骤(1)中提供的盐水溶液中的有机化合物浓度的水溶液中,以获得第三纯化的盐水溶液。

[0378] 第三纯化的盐水溶液优选通过第三盐水溶液与来源的盐水水溶液组合而再循环到第一再溶解操作,从而形成步骤(1)中提供的盐水水溶液。

[0379] 第三再溶解操作优选处理来自第一再溶解操作和第二再溶解操作的母液。

[0380] 由第三再溶解操作所产生的第三母液的数量优选为不大于步骤(1)中提供的盐水水溶液的数量约10重量%,更优选不大于约5重量%。

[0381] 自所述方法排放的母液可以进行进一步的单元操作。所述进一步的单元操作可以包括用于降低在残留的母液中的有机化合物的浓度,比如用于转化和/或移除存在于残留的母液中的有机化合物的操作。

[0382] 在一个优选的实施方案中,残留母液可以经由生物氧化工艺进行处理,以将母液

中的有机化合物转化成可以从该母液中分离的更挥发性的氧化片段。

[0383] 在另一个优选的实施方案中,残留母液可以进行氯解,以将母液中的有机化合物氧化成可以从该母液中分离的更挥发性的氧化片段。

[0384] 在再另一个优选的实施方案中,残留母液可以进行碳吸附或萃取到不同的溶剂中,以从母液中移除有机化合物。

[0385] 可以将两种以上的前述转化和 / 或移除操作彼此或与其它已知的单元操作并联或顺序组合,以进一步降低在母液中的有机化合物的浓度。

[0386] 由这些进一步的单元操作回收的纯化的盐水可以被用于经由常规氯碱工艺制备氯气和 / 或次氯酸盐和氢氧化钠,和 / 或可以再循环到根据本发明的方法以作为上述的盐水洗涤水溶液。

[0387] 每一个再溶解操作的步骤 (b) 中分离出的氯化钠晶体优选用盐水洗涤水溶液洗涤,该盐水洗涤水溶液包含至少约 15 重量%,更优选至少约 17 重量%,还更优选至少约 20 重量%,并且还更优选至少约 23 重量%的氯化钠并且具有的总有机碳 (TOC) 显著低于步骤 (1) 中提供的盐水水溶液的 TOC 浓度。在一个优选的实施方案中,盐水洗涤水溶液的 TOC 浓度与步骤 (1) 中提供的盐水水溶液的 TOC 浓度的重量比优选为约 1 : 10,更优选约 1 : 100,并且还更优选约 1 : 1000。盐水洗涤水溶液的 TOC 浓度优选低于约 50ppm 并且更优选低于约 10ppm。盐水洗涤水溶液优选是由根据本发明的方法制备出的纯化的盐水水溶液的一部分。在所述方法的每一个单元操作中使用的盐水洗涤水溶液的量优选低于由所述方法制备的总的纯化的盐水水溶液的约 15 重量%,更优选低于约 10 重量%,并且还更优选低于约 5 重量%。盐水纯化工艺使用的盐水洗涤水溶液的总量优选低于由所述方法制备的总的纯化的盐水水溶液的约 50 重量%,更优选低于约 30 重量%,还更优选低于约 15 重量%。

[0388] 使用盐水洗涤水溶液洗涤在步骤 (b) 中分离出的氯化钠晶体优选与分离步骤 (b) 同时进行。洗涤优选在步骤 (b) 的过程中连续进行。

[0389] 本发明的洗涤的氯化钠晶体包含如此低量的有机化合物,以至于它们可以被进一步加工,以制备用于其它商业或工业用途的盐。

[0390] 在一个优选的实施方案中,分离步骤 (b) 经由对来自上游的结晶操作的氯化钠晶体和盐水水溶液的浆液进行离心和 / 或在旋液分离器中对来自上游结晶操作的氯化钠晶体和盐水水溶液的浆液进行处理而进行。在一个优选的实施方案中,盐水洗涤水溶液被引入到用于在分离操作过程中进行分离操作的离心机和 / 或旋液分离装置中。

[0391] 结晶操作优选经由强制循环蒸发结晶进行。用于进行强制循环蒸发结晶的设备是工业上熟知的。

[0392] 在一个优选的实施方案中,在强制循环蒸发结晶过程中蒸发出的水被用作一个或多个再溶解操作中的再溶解步骤 (c) 的水溶液的至少一部分。在强制循环蒸发结晶过程中蒸发出的水优选经由机械蒸气再压缩 (MVR) 回收。

[0393] 每一个工艺步骤都可以以间歇、半 - 间歇或连续方式进行。每一个工艺步骤优选以连续的方式进行。从提供步骤 (1) 中的盐水水溶液至根据本发明的纯化的盐水溶液的制备的整修工艺优选以连续的模式进行。

[0394] 根据本发明的工艺和设备可以优选操作,以使得按步骤 (1) 中提供的每单位体积

的盐水水溶液计,产生至少约 90 重量%,更优选至少约 95 重量%,并且还更优选至少约 98 重量%量的氯化钠。盐水水溶液优选根据本发明进行处理,以提供纯度为至少约 80%,更优选至少约 95%,并且还更优选至少约 99%的氯化钠。

[0395] 在一个优选的实施方案中,在第一再溶解步骤所获得的第一纯化的盐水溶液中存在的有机化合物量与氯化钠量的重量比优选低于步骤(1)中提供的盐水水溶液中存在的有机化合物量与氯化钠量的重量比的约十分之一,更优选低于约百分之一,并且还更优选低于约千分之一。

[0396] 上述工艺可以使用根据本发明的设备进行。现在,参考一步法蒸发结晶工艺的图 3 以及两步法蒸发结晶工艺的图 4,更详细地描述所述设备。图 3 和图 4 是显示可以使用的示例性设备的主要结构元件和它们相应的进料流的示意图。

[0397] 如图 3 所示,显示了由数字 100 整体表示的一步法蒸发结晶工艺,其包括:第一强制循环蒸发结晶器 110、第一分离装置 120、第一稀释容器 130、第二强制循环蒸发结晶器 140、第二分离装置 150 和第二稀释容器 160。图 3 显示了进料盐水 111 和循环流 125 形成组合流进料 112 被引入到第一强制循环蒸发结晶器 110 中,在此将进料盐水中的水蒸发,从而形成顶含水流 113,同时进料盐水经受搅动,直到进料盐水变为被无机盐过饱和,因而在结晶器 110 中形成盐水和无机盐晶体的浆液。

[0398] 浆液经由第一处理的盐水流 114 引入到第一分离装置 120,以分离固体和液体。第一分离装置 120 将无机盐晶体与液体盐水水溶液分离,以形成离开分离装置 120 的富含无机盐晶体的第一浓无机盐流 121,和离开分离装置 120 的表示浆液残余 121 的第一母液流 122,该第一母液流 122 优选基本上没有无机盐晶体。分离装置 120 优选是离心机或旋液分离器;或本领域技术人员熟知的其它分离装置。分离装置 120 优选进行连续分离。

[0399] 第一母液流 122 的一部分优选作为第一循环流 123 被循环至第一强制循环蒸发结晶器 110,以提供用于在第一结晶器 110 中以及在第一浆液流 114 中悬浮无机盐晶体的另外的水,以将该晶体输送到第一分离装置 120。

[0400] 被第一分离装置 120 分离出的无机盐晶体优选用第一盐水洗涤流 135 洗涤,所述第一盐水洗涤流 135 的无机盐浓度接近或等于饱和,并且其具有的有机化合物浓度显著低于第一母液 122 的有机化合物浓度。第一盐水洗涤 135 将在第一分离装置 120 分离出的无机盐晶体的表面上的残留有机化合物移除,并且将该残留的有机化合物传输到第一母液 122。第一盐水洗涤 135 优选是最终处理的盐水 132 的一部分 133。下面描述第一母液 122 的另一部分 124。

[0401] 离开第一分离装置 120 的第一浓无机盐流 121 的无机盐晶体被引导至第一稀释容器 130,第一稀释容器 130 连接至水源 131,以将无机盐晶体溶解在第一浓无机盐流 121 中,从而形成处理过的盐水溶液 132。水源 131 优选是任选被纯化以移除痕量污染物的新鲜水进料,或纯化的工艺水流。

[0402] 第一含水流 113 具有较低的无机盐浓度和较低的有机化合物浓度。第一稀释容器 130 可以是搅拌槽或仅是导管;或本领域的技术人员熟知的其它容器。第一含水流 113 优选是由第一强制循环蒸发结晶器 110 冷凝的水。含水流 113 优选由机械蒸气再压缩 MVR 产生,从而提高蒸气流体的温度并且压缩后的蒸气流与第一结晶器 110 热交换,以对第一结晶器提供热,同时液化蒸气流。这样,第一结晶器 110、MVR(未显示)和热交换器(未显示)的组

合起着多效蒸发器的作用。在液化的蒸气流中过量的热给下游的蒸发结晶器提供另外的蒸发热。

[0403] 第一母液 122 的一部分 124 和循环流 153 形成组合进料流 126, 所述组合进料流 126 优选被进料到第二强制循环蒸发结晶器 140, 在此水从母液中蒸发, 由此形成顶中含水流 142, 同时母液经历搅动, 直至母液变为被无机盐过饱和, 因而在结晶器 140 中形成浓母液和无机盐晶体的浆液。

[0404] 来自第二结晶器 140 的浆液经由第二处理的母液流 142 被引导至第二分离装置 150, 以进行固体与液体的分离。第二分离装置 150 将无机盐晶体与浓母液分离, 从而形成离开装置 150 的富含无机盐晶体的第二浓无机盐流 151, 以及离开装置 150 的表示浆液残余 142 的第二母液流 152, 所述第二母液流 152 优选基本上没有无机盐晶体。装置 150 优选是离心机或旋液分离器; 或本领域技术人员熟知的其它分离装置。装置 150 优选进行连续分离。

[0405] 第二母液流 152 的一部分 153 优选作为第二循环流 153 循环至第二强制循环蒸发结晶器 140, 以提供用于在第三结晶器 140 中和在第二浆液流 143 中悬浮无机盐晶体的另外的水, 从而将该晶体输送至第二分离装置 150。优选将第二母液流 152 的另一部分 154 排放出工艺。

[0406] 由第二分离装置 150 分离并且存在于该装置 150 中的无机盐晶体优选第二盐水洗涤流 136 洗涤, 所述第二盐水洗涤流 136 具有接近或等于饱和的无机盐浓度, 并且具有基本上比第二母液 152 的有机化合物浓度的小的有机化合物浓度。第二盐水洗涤流 136 移除第二分离装置 150 所分离的无机盐晶体的表面上的残留有机化合物, 并且将残留的有机化合物输送到第二母液 152。第二盐水洗涤流 136 优选是最终处理的盐水 132 的一部分 133。

[0407] 离开第二分离装置 150 的第二浓无机盐流 151 的无机盐晶体在第二稀释容器 160 中再溶解于水中, 以通过在容器 160 中将流 151 与第一含水流 113 的一部分 115 组合而形成第二处理的盐水流 161, 所述第一含水流 113 具有较低的无机盐浓度和较低的有机化合物浓度。将第一含水流 113 的第二部分 116 排放出所述工艺。第二处理的盐水流 161 与循环流 123 组合以形成流 125, 流 125 与流 111 组合, 以形成第一强制循环蒸发结晶器 110 的进料流 112。第二稀释容器 160 可以例如是搅拌罐或仅是导管, 或本领域技术人员熟知的其它容器。

[0408] 第二含水流 141 是由第二结晶器 140 冷凝的水。含水流 141 优选通过蒸气流机械蒸气再压缩 MVR 而产生, 从而将蒸气流温度增加, 并且使压缩的蒸气流与第二结晶器 140 进行热交换, 从而为第二结晶器 140 提供热, 同时将蒸气流液化。以这样的方式, 第二结晶器 140、MVR 和热交换器的组合起到了多效蒸发器的作用。在液化的蒸气流中过量的热为下游的蒸发结晶器提供另外的蒸发热。第二含水流 141 优选通过首先与流 154 组合以形成流 155 而排放出工艺。然后, 流 155 与流 116 组合以形成排放流 156。

[0409] 第二和第一结晶器 140, 110 优选起着串联连接的多效蒸发器的作用。

[0410] 在本发明的工艺中, 在每一个需要能量来获得所需的流动方向和流动速率的流中都安置能够产生相应流的流动的装置, 比如用于液体流的泵和 / 或用于蒸气流 MVR。这些泵和 MVR 都在行业上熟知并且在行业上容易获得的。

[0411] 为了降低用于加热第一和第二结晶器 110 和 140 的能量和资金总额, 图 3 中所示

的第一结晶器 110 优选在低于第二结晶器 140 的操作压力的压力操作。这可以通过在进入第二结晶器 140 的母液流 124 之间产生压力差并且限制第二处理的盐水流 161 流入第一结晶器 110 而实现。通过在顺序为第二结晶器 140 压力 > 第一结晶器 110 压力的依次更低的压力下操作第二和第一结晶器 140, 110, 可以使用被引入到第二结晶器 140 中的蒸发热来蒸发第一结晶器 110 中的水, 原因在于需要依次更低的温度来蒸发相应的第二和第一结晶器中的水, 这归因于在第二和第一结晶器中的蒸气压分别依次更低的缘故。热能的利用得到最佳化, 并且第二和第一结晶器对于昂贵加热元件的需求被最小化或消除。

[0412] 处理的盐水 132 溶液的一部分 133 优选被引导至第一和第二分离装置 120 和 150 中, 以用作第一和第二盐水洗涤流 135 和 136。

[0413] 必要时, 处理的盐水溶液 132 的残留 134 被回收用于进一步的纯化, 或进一步的处理。这种进一步的处理可以涉及将第二处理的盐水溶液引导至电解池, 以经由常规的氯碱工艺转化成氯气或次氯酸盐和氢氧化钠。氢氧化钠和 / 或氯或次氯酸盐可以在其它工业化学工艺中使用, 包括根据本发明的盐水纯化工艺的上游工艺。

[0414] 图 3 所示的工艺的首选流组成下面在表 3 中示出。

[0415] 表 3

[0416] 优选的流组成

[0417]

流	组分	优选的最小值		优选的最大值		单位
111 ⁽¹⁾	TOC	50	1,000	5,000	20,000	ppm
	NaCl	10	17	23	饱和	wt%
124 ⁽¹⁾	TOC	160	1600	8,000	50,000	ppm
	NaCl	10	17	23	饱和	wt%
156 ⁽²⁾	TOC	1,500	8,000	60,000	80,000	ppm
	NaCl	10	17	23	饱和	wt%
134 ⁽³⁾	TOC	0	4	10	50	ppm
	NaCl	10	17	23	饱和	wt%

[0418] 对表 3 的注释: ⁽¹⁾ 盐水; ⁽²⁾ 排放; ⁽³⁾ 处理过的源

[0419] 在根据图 3 的盐水纯化处理过程中对于每一个结晶器盐水流进料的优选操作条件下面被归纳在表 4 中。

[0420] 表 4

[0421] 优选的盐水流操作条件

[0422]

流	参数	优选的最小值		优选的最大值		单位
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

[0423] 对表 4 的注释：⁽¹⁾ 盐水；⁽²⁾ 温度；⁽³⁾ 压力

[0424] 在根据图 3 的盐水纯化处理过程中对于每一个蒸发结晶器的优选操作条件下面被归纳在表 5 中。

[0425] 表 5

[0426] 以 kPa 表示的优选结晶器压力条件

结晶器	优选的最小值		优选的最大值	
110 ⁽¹⁾	40	50	100	200
140 ⁽²⁾	80	90	100	200

[0427] 对表 5 的注释：⁽¹⁾ 第一结晶器；⁽²⁾ 第二结晶器

[0428] 在第二结晶器 140 中的压力优选为比第一结晶器 110 的压力大至少约 5kPa，更优选至少约 10kPa，还更优选至少约 20kPa，并且还更优选至少约 30kPa。

[0429] 如图 4 所示，显示两段蒸发结晶工艺，由数字 200 整体表示，其包括：第一强制循环蒸发结晶器 210、第一分离装置 220、第二强制循环蒸发结晶器 230、第二分离装置 240、第一稀释容器 250、第三强制循环蒸发结晶器 260、第三分离装置 270 和第三稀释容器 280。图 4 显示，进料盐水 211 和循环流 224 形成组合流 212，所述组合流 212 被引入到第一强制循环蒸发结晶器 210 中，在此将水从进料盐水中蒸发，由此形成第一顶上含水流 213，同时进料盐水经历搅动直到进料盐水变为被无机盐过饱和，因而在结晶器 210 中形成盐水和无机盐晶体的浆液。

[0430] 浆液经由第一处理的盐水流 214 被引导至第一分离装置 220，以进行固体和液体的分离。第一分离装置 220 将无机盐晶体与液体盐水水溶液分离，以形成离开装置 220 的富含无机盐晶体的第一浓无机盐流 225，和离开装置 220 的表示浆液残余 214 的第一母液流 221，第一母液流 221 基本上没有无机盐晶体。装置 220 优选是离心机或旋液分离器，或是本领域技术人员所熟知的其它分离装置。装置 220 优选进行连续分离。

[0431] 第一母液流 221 的一部分 222 优选作为第一循环流 222 循环至第一强制循环蒸发结晶器 210，以提供用于在第一结晶器 210 中和在第一浆液流 212 中悬浮无机盐晶体的另外的水，以将该晶体输送至第一分离装置 220。第一母液流 221 的另一部分 223 将在下面描述。

[0432] 由第一分离装置 220 分离并且存在于装置 220 中的无机盐晶体优选第一盐水洗涤流 255 洗涤，该第一盐水洗涤流 255 具有接近或等于饱和的无机盐浓度，并且具有基本上比第一母液 221 的有机化合物浓度小的有机化合物浓度。第一盐水洗涤 255 将由第一分离

装置 220 所分离的无机盐晶体的表面上的残留有机化合物移除,并且将残留的有机化合物传输到第一母液 221。第一盐水洗涤 255 优选是下面描述的最终处理的盐水 252 的一部分 253。

[0434] 离开第一分离装置 220 的第一浓无机盐流 225 的无机盐晶体在第一稀释容器(未显示)中再溶解于水中,以通过流 225 与第一含水流 213 的组合而形成第一处理的盐水流 226,第一含水流 213 具有较低的无机盐浓度和较低的有机化合物浓度。第一稀释容器可以是搅拌罐或仅是导管;或是本领域技术人员熟知的其它容器。第一含水流 213 优选是由第一强制循环蒸发结晶器 210 冷凝的水。含水流 213 优选通过机械蒸气再压缩(MVR)产生以提高蒸气流体的温度,并且是压缩的蒸气流与第一结晶器 210 进行热交换,从而对第一结晶器提供热,同时液化蒸气流。这样,第一结晶器 210、MVR(未显示)和热交换器(未显示)的组合起着多效蒸发器的作用。在液化蒸气流中过量的热为下游的蒸发结晶器提供另外的蒸发热。

[0435] 第一处理的盐水流 226 和循环流 242 形成组合的流 227,所述组合的流 227 进料至第二强制循环蒸发结晶器 230,在此将再次蒸发第一处理的盐水流 227 中的水,从而形成顶上流 231,同时第一处理的盐水经历搅动直至第一处理的盐水变为被无机盐过饱和,因而在结晶器 230 中形成盐水和无机盐晶体的浆液。

[0436] 浆液经由第一处理的盐水流 232 进料至第二分离装置 240,以分离固体和液体。第二分离装置 240 将无机盐晶体与液体盐水水溶液分离,以形成离开装置 240 的富含无机盐晶体的第二浓无机盐流 244,和离开装置 240 的表示浆液残余 232 的第二母液流 241,第二母液流 241 基本上没有无机盐晶体。第二分离装置 240 再次优选是离心机或旋液分离器;或是本领域技术人员熟知的其它分离装置。第二分离装置 240 优选进行连续分离。

[0437] 第二母液流 241 的一部分 242 优选被作为第二循环流 242 循环至第二强制循环蒸发结晶器 230,以提供用于在第二结晶器 230 中和在第二浆液流 232 中悬浮无机盐晶体的另外的水,以将晶体输送至第二分离装置 240。下面描述第二母液流 241 的另一部分 243。

[0438] 由第二分离装置 240 分离并且存在于分离装置 240 中的无机盐晶体优选第二盐水洗涤流 256 洗涤,所述第二盐水洗涤流 256 具有接近或等于饱和的无机盐浓度,并且具有比第二母液 241 的有机化合物浓度显著小的有机化合物浓度。第二盐水洗涤 256 将第二分离装置 240 所分离出的无机盐晶体的表面上的残留有机化合物移除,并且将该残留的有机化合物输送至第二母液 241。第二盐水洗涤 256 优选是下面描述的最终处理的盐水 252 的一部分 253。

[0439] 第一母液 221 的一部分 223 和/或第二母液 241 的一部分 243 被优选进料至第三强制循环蒸发结晶器 260,在此蒸发母液中的水,以形成顶上流 261,同时母液进行搅动直至母液变为被无机盐过饱和,因而在结晶器 260 中形成浓母液和无机盐晶体的浆液。部分 223 和部分 243 可以组合进入一母液流 245 中,之后将它们引入到第三结晶器 260。如图 4 中所示,流 245 可以与循环流 273 组合以形成组合的流进料 246。

[0440] 来自第三结晶器 260 的浆液经由第三处理的母液流 262 引导至第三分离装置 270,以分离固体和液体。第三分离装置 270 将无机盐晶体与浓母液分离,以形成离开装置 270 的富含无机盐晶体的第三浓无机盐流 272,和离开装置 270 的表示浆液残余 262 的第三母液流 271,该第三母液流 271 基本上没有无机盐晶体。装置 270 优选是离心机或旋液分离器;

或是本领域技术人员熟知的其它分离设备。装置 270 优选进行连续分离。

[0441] 第三母液流 271 的一部分 273 优选作为第三循环流 273 循环至第三强制循环蒸发结晶器 270, 以提供用于在第三结晶器 260 中和在第三浆液流 262 中悬浮无机盐晶体的另外的水, 以将晶体输送至第三分离装置 270。第三母液 271 的残留部分 274 可以被排放出工艺。

[0442] 由第三分离装置 270 分离的无机盐晶体优选用第三盐水洗涤流 257 洗涤, 所述第三盐水洗涤流 257 具有接近或等于饱和的无机盐浓度以及具有比第三母液 271 的有机化合物浓度显著小的有机化合物浓度。第三盐水洗涤流 257 将第三分离装置 270 分离的无机盐晶体的表面上的残留有机化合物移除, 并且将残留的有机化合物传输至第三母液 271。第三盐水洗涤流 257 优选是最终处理的盐水 252 的一部分 253。

[0443] 离开第三分离装置 270 的第三浓无机盐流 272 的无机盐晶体在第三稀释容器 280 中被再溶解在水中, 以通过在容器 280 中组合流 272 与第三含水流 261 而形成第三处理的盐水流 281, 所述第三含水流 261 具有较低的无机盐浓度和较低的有机化合物浓度。第三稀释容器 280 可以是例如搅拌罐或仅是导管; 或是本领域技术人员熟知的其它容器。第三含水流 261 优选是从第三结晶器 260 冷凝的水。含水流 261 优选由蒸气流机械蒸汽再压缩 MVR 而产生, 从而提高蒸气流温度并且使压缩的蒸气流与第三结晶器 260 进行热交换, 以对第三结晶器 260 提供热, 同时液化蒸气流。以这样的方式, 第三结晶器 260、MVR (未显示) 和热交换器 (未显示) 的组合起着多效蒸发器的作用。在液化的蒸气流中过量的热给下游的蒸发结晶器提供另外的蒸发热。

[0444] 第三和第一结晶器 260, 210 分别优选起着串联连接的多效蒸发器的作用。

[0445] 在本发明的工艺中, 在每一个需要能量来获得所需流动方向和流动速率的流中, 都安置有能够产生相应流的装置, 如用于液体流的泵和 / 或用于蒸气流 MVR。这些泵和 MVR 都是行业上熟知并且地业上容易获得的。

[0446] 为了分别降低用于加热第一和第二结晶器 210, 230 的能量和资金总额, 图 4 中所示的第一结晶器 210 优选在低于第三结晶器 260 的操作压力的压力下操作, 并且第二结晶器 230 优选在低于第一结晶器 210 的操作压力的压力下操作。这可以通过如下实现: 以流 246 的形式进入第三结晶器 260 的母液流 245 和第二处理的盐水流 262 之间产生大于保持最小流动速率所需的压力差, 限制第三处理的盐水流 281 流入第一结晶器 210 并且限制第一处理的盐水流 226 以流 227 的形式流入第二结晶器 230。通过分别使第三、第一和第二结晶器 260, 210, 230 在顺序为第三结晶器 260 压力 > 第一结晶器 210 压力 > 第二结晶器 230 压力的依次更低的压力下操作, 引入到第三结晶器 260 中的蒸发热可以被用于在第一结晶器 210 和在第二结晶器 230 中蒸发水, 原因在于在相应的第一和第二结晶器中需要依次更低的温度来蒸发水, 这归因于分别在第一和第二结晶器中的蒸气压力依次更低的缘故。热能的利用得到最佳化, 并且第一和第二结晶器对于昂贵加热元件的需求被最小化或消除。

[0447] 第二浓无机盐流 244 被引导至第二稀释容器 250, 第二稀释容器 250 连接至水源 251, 用于将无机盐晶体溶解在第二浓无机盐流 244 中以形成第二处理的盐水溶液 252。水源 251 优选是新鲜的任选被纯化以移除痕量的污染物的水进料, 或纯化的工艺水流。

[0448] 第二处理的盐水溶液 252 的一部分 253 优选被分别引导至第一、第二和第三分离装置 220, 240 和 270, 以分别用作第一、第二和第三盐水洗涤流 255, 256 和 257。

[0449] 必要时,第二处理的盐水溶液 252 的残留 254 被回收进行进一步的纯化,或进一步的处理。这种进一步的处理可以涉及将第二处理的盐水溶液 252 引导至电解池,以经由常规的氯碱工艺转化成氯气或次氯酸盐和氢氧化钠。氢氧化钠和 / 或氯或次氯酸盐可以在其它工业化学工艺中使用,包括根据本发明的盐水纯化工艺的上游工艺。

[0450] 图 4 所示工艺的优选的流组成下面显示在表 6 中。

[0451] 表 6

[0452] 优选的流组成

[0453]

流	组分	优选的最小值		优选的最大值		单位
211 ⁽¹⁾	TOC	50	1,000	5,000	20,000	ppm
	NaCl	10	17	23	饱和	wt%
226 ⁽¹⁾	TOC	10	20	1,000	2,000	ppm
	NaCl	10	17	23	饱和	wt.%
245 ⁽¹⁾	TOC	156	1,560	8,000	50,000	ppm
	NaCl	10	17	23	饱和	wt%
274 ⁽²⁾	TOC	1,560	7,800	62,600	78,000	ppm
	NaCl	10	17	23	饱和	wt%
254 ⁽³⁾	TOC	0	4	10	50	ppm
	NaCl	10	17	23	饱和	wt%

[0454] 对表 6 的注释:(¹) 盐水;(²) 排放;(³) 处理过的源

[0455] 下面,根据图 4 的盐水纯化工艺过程中每一个结晶器盐水流进料的优选操作条件下面被归纳在表 7 中。

[0456] 表 7

[0457] 优选的盐水流操作条件

[0458]

流	参数	优选的最小值		优选的最大值		单位
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

[0459] 对表 7 的注释:(¹) 盐水;(²) 温度;(³) 压力

[0460] 下面,根据图 4 的盐水纯化工艺过程中每一个蒸发结晶器的优选条件下面被归纳在表 8 中。

[0461] 表 8

[0462] 以 kPa 表示的优选的结晶器压力条件

[0463]

结晶器	优选的最小值		优选的最大值	
210 ⁽¹⁾	40	50	100	200
230 ⁽²⁾	10	20	100	200
260 ⁽³⁾	80	90	100	200

[0464] 对表 8 的注释:⁽¹⁾ 第一结晶器;⁽²⁾ 第二结晶器;⁽³⁾ 第三结晶器

[0465] 在第一结晶器 210 中的压力优选比第二结晶器 230 的压力大至少约 5kPa,更优选至少约 10kPa,并且还更优选至少约 20kPa。在第三结晶器 260 的压力优选比第一结晶器 210 的压力大至少约 5kPa,更优选至少约 10kPa,还更优选至少约 20kPa,并且还更优选至少约 30kPa。

[0466] 本发明的另一方面是用于制备纯化的盐水的化学工艺设备,所述化学工艺设备包括:适合于含氯原子的化合物与氢氧化钠反应以制备盐水水溶液的化学反应设备,以及根据本发明的盐水纯化设备,其中化学反应设备连接至盐水纯化设备,以将盐水水溶液从化学反应设备引导至盐水纯化设备,并且所述化学反应设备连接至氢氧化钠水溶液的源,以将氢氧化钠水溶液引导至化学反应设备。化学反应设备可以是适合于制备表氯醇、一种或多种环氧树脂或二苯氨基甲烷的设备。

[0467] 当化学反应设备适合于通过一种或多种氯代醇与氢氧化钠反应(即,经由脱氯化氢)制备表氯醇时,该化学工艺设备可以进一步包括适合于制备氯代醇的氢氯化反应设备。于是,优选将氢氯化反应设备连接至化学反应器设备,用于将包含一种或多种氯代醇的流从用于制备氯代醇的设备引导至化学反应器设备。

[0468] 氯解处理

[0469] 在本发明中使用多个阶段来降低盐水副产物流中的总有机碳(TOC)含量,从而产生总有机碳含量低于约 10ppm 的可再循环的盐水流。使用多个阶段而不是使用单个阶段允许使用较温和的条件以达到非常低的 TOC 含量,同时避免任何不适宜的氯化有机化合物或氯酸盐的明显产生,以及任何氯化钠的明显沉淀。第一阶段通常降低盐水副产物流中的显著部分的 TOC 含量,例如至少约 60 重量%,优选至少约 75 重量%,最优选至少约 85 重量%,而其余的降低量在一个或多个其它阶段中进行。可以根据本发明处理的盐水循环流可以具有基于盐水副产物流重量为约 15 重量%至约 23 重量%的氯化钠含量,具有约 200ppm 至约 20,000ppm、优选约 500ppm 至约 10,000ppm,并且最优选约 500ppm 至约 5,000ppm 的高 TOC 含量,并且具有约 7 至约 14、优选约 8 至约 13,并且最优选约 10 至约 12.5 的 pH。在本发明的优选实施方案中,盐水循环流的 TOC 在第一段被降低至少约 100ppm,然后在第二或最终阶段中被降低至低于约 10ppm。

[0470] 基于在本发明中获得的可再循环的盐水流重量,TOC 低于约 10ppm 并且氯化钠

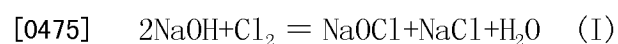
含量为约 15 重量%至约 23 重量%的纯化或可再循环的盐水流可以被用于各种在现场、本地或现场之外的工艺。这些工艺的实例是氯 / 碱工艺、电化学处理,比如用于制备氯和苛性碱的工艺,用于制备环氧化物的工艺、氯碱膜工艺等。

[0471] 根据本发明处理的盐水副产物流可以是在废弃的、循环或副产物流中存在水、氯化钠和 TOC 的任何流。可以应用本发明的 TOC 降低工艺的盐水流实例是在由甘油制备表氯醇中获得的循环或副产物盐水流、液体环氧树脂 (LER) 或其它环氧树脂盐水 / 盐循环流、其它氯代醇盐水循环流和异氰酸酯盐水循环流。即使使用包含显著量的难于移除的有机化合物比如甘油的盐水循环流,也可以获得低含量的 TOC。

[0472] 例如,本发明的方法可突出地应用于在由甘油制备表氯醇中所产生的盐水副产物流的处理。可以根据本发明处理的来自甘油至表氯醇 (GTE) 工艺的盐水副产物流可以具有至少约 200ppm,通常至少约 500ppm,例如约 1000ppm 至约 2500ppm,并且优选不超过约 1500ppm 的平均总有机碳 (TOC) 含量。经历了本发明的 TOC 降低的 GTE 盐水副产物流可以具有基于总有机碳含量的重量为至少约 50 重量%,通常至少约 70 重量%的甘油含量,以及基于盐水副产物流重量为约 15 重量%至约 23 重量%的氯化钠含量。对于 GTE 副产物流中的 TOC 有贡献的其它有机化合物包括缩水甘油、丙酮醇、双-醚、二氯丙基缩水甘油醚、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、表氯醇、双甘油、三甘油、其它低聚甘油、低聚甘油的氯代醇、乙酸、甲酸、乳酸、乙醇酸和其它脂族酸。

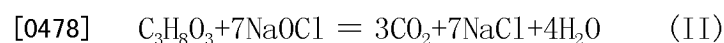
[0473] 可以根据本发明处理的盐水旁路 (bypass) 流的组分、它们的范围和资格以及它们的 pH 显示在表 3 中。

[0474] 盐水旁路流的根据本发明的实施方案降低 TOC 含量的第一阶段处理可以是氯解以获得氯解产物流,所述的氯解产物流进而可以在如图 5 中所示的使用活性炭的第二阶段处理中处理。氯解可以是与氯气和氢氧化钠的反应,或与次氯酸钠的反应,以分解、破坏或移除有机碳化合物。与氯气和氢氧化钠的反应可以在原位产生次氯酸钠,或次氯酸钠或漂白剂可以与盐水副产物流混合或直接添加到该盐水副产物流中以进行氯解。使用氯气和氢氧化钠使盐水旁路流进行氯解优选是使用根据方程 (I) 原位形成的次氯酸钠:



[0476] 采用直接添加次氯酸钠或采用通过添加氯气和氢氧化钠而在原位形成次氯酸钠的氯解可以在低于约 125°C,但通常高于约 60°C,例如约 85°C 至约 110°C,优选约 90°C 至约 100°C 的温度进行,从而获得 TOC 含量低于约 100ppm 的氯解产物流。

[0477] 对于氯解,直接添加或在原位产生的次氯酸钠相对于盐水副产物流中的总有机碳的摩尔比可以为次氯酸钠相对于盐水副产物流中总有机碳含量的化学计量比的约 0.5 至约 5 倍。例如,对于作为 GTE 盐水旁路流中 TOC 的主要组分的甘油,如方程 (II) 中所示,次氯酸钠与 TOC 的甘油组分的化学计量比为约 7 : 1:



[0479] 在优选的实施方案中,氯解可以在次氯酸钠相对于盐水副产物流中的总有机碳含量的摩尔比为次氯酸钠相对于盐水副产物流中总有机碳含量的化学计量比过量的情况下进行。优选的化学计量过量可以是次氯酸钠相对于盐水副产物流中总有机碳含量的化学计量比的约 1.1 至约 2 倍的次氯酸钠与盐水副产物流中总有机碳含量的摩尔比。

[0480] 在通过使用氯气和氢氧化钠对盐水副产物流的处理进行氯解的实施方案中,在氯

解中使用的氯气量和氢氧化钠量足以根据方程式 (I) 产生充足量的次氯酸钠,使得所产生的次氯酸钠相对于盐水副产物流中总有机碳含量的摩尔比为次氯酸钠相对于盐水副产物流中总有机碳含量的化学计量比的约 0.5 至约 5 倍,优选为大于 1 倍,最优选为约 1.1 至约 2 倍。

[0481] 氯解可以在约 3.5 至约 11.8 的 pH 进行,其中优选的酸性 pH 为约 3.5 至约 5.5 的,以及优选的碱或碱性 pH 为约 8.5 至约 11.8。使用较低的酸性 pH 如低于约 3 的 pH,比如约 1 或约 2 的 pH,可以将 TOC 降低至低于约 10。然而,在氯解过程中的这种苛刻的低 pH 趋向于导致有害的氯化碳化合物的产生。氯解可以在添加 pH 控制剂或 pH 调节剂比如 HCl 和 NaOH 或其它无机酸和碱的情况下进行。在 pH 调节剂没有添加用于氯解的实施方案中,反应可以在盐水副产物流的碱性 pH 开始,并且可以允许随着反应的进行而降低在约 3.5 至约 11.8 的 pH 范围内。

[0482] 氯解可以在大气压或足以防止可以引起氯化钠沉淀的水的沸腾和蒸发的稍高压下进行。当反应温度增加至高于盐水副产物流的沸点时,采用更高的压力来防止所述流中存在的水的明显沸腾和蒸发。用于氯解的停留时间或反应时间可以为至少约 10 分钟,例如约 30 分钟至约 60 分钟。

[0483] 来自氯解反应器的氯解产物流可以具有低于约 100ppm 的 TOC 含量,并且可以在使用活性炭的第二阶段处理中处理,以获得 TOC 含量低于约 10ppm 的可再循环的盐水流。使用活性炭的处理可以在低于约 100°C、优选低于约 60°C、最优选在接近室温的温度进行。在本发明的优选实施方案中,可以使用酸和 / 或碱比如氢氧化钠和 / 或盐酸调节氯解产物流的 pH,以进行第二或随后阶段中的处理。例如,优选的是,将氯解产物流的 pH 调节至约 2 至约 3 的 pH,以将氯解产物流中的有机酸质子化,以进行使用活性炭的处理。所使用的活性炭优选是使用盐酸洗涤活性炭获得的酸化的活性炭。

[0484] 在本发明的实施方案中,在使用活性炭的第二阶段处理之前,氯解产物流可以使用过氧化氢处理。可以采用使用过氧化氢的处理来消除或基本上消除在氯解产物流中存在的任何过量的漂白剂或次氯酸钠。

[0485] 如图 5 中示意性显示,显示由数字 300 整体表示的氯解工艺,包括:主氯解反应器 310 以及处理容器,比如活性炭床或塔 330。如图 5 中所示,例如来自甘油制备表氯醇的盐水副产物流 311 (“GTE 盐水”流 311) 具有约 1470ppm 的 TOC 和约 8 至约 9 的 pH,可以与氯气的流 312 和氢氧化钠的流 313 混合以获得 pH 为约 3.5 至约 9 的氯解反应混合物 314。反应混合物 314 被进料至主氯解反应器 310。

[0486] 来自氯解反应器 310 的出口流 315 或氯解产物流 315 可以具有低于约 100ppm 的 TOC。由 TOC 的破坏所产生的二氧化碳、氯化钠和水的反应产物可以存在于氯解产物流 315 中,其中二氧化碳可作为气体被移除和 / 或能够形成弱碳酸。氯解产物流 315 可以与氢氧化钠的流 316 和 / 或盐酸的流 317 混合,从而形成 pH 调节过的产物流 318。氢氧化钠的流 316 和 / 或盐酸的流 317 被用于将 pH 调节或保持在约 2,以用于使用酸化的活性炭的氯解产物流的第二阶段处理。

[0487] 此外,在活性炭塔 330 中的处理之前,氯解 pH 调节过的产物流 318 可以备选地使用经由流 319 的少量的过氧化氢进行处理,从而形成流 320。过氧化氢流 319 可以被用于移除氯解产物流 318 中的任何过量的次氯酸钠。此外,对于经由喷射管线 321 的喷射,可以移

除流 320 中的任何挥发性化合物,形成流 322。对于第二阶段处理,pH 调节过的产物流 322 优选被进料至容纳有酸化的活性炭的活性炭床或塔 330。纯化或可循环的盐水产物流 331 离开活性炭塔 330。来自活性炭塔 330 的纯化或可循环的盐水产物流 331 具有低于约 10ppm 的 TOC。

[0488] 在本发明采用多个阶段来降低盐水副产物流、盐水循环流或氯解产物流的 TOC 的其它实施方案中,所述流可以进行活性炭处理,之后进行使用氢和亚铁(II) 催化剂的芬顿氧化,从而获得 TOC 含量低于约 10ppm 的可再循环的盐水流。

[0489] 例如,来自甘油至表氯醇工艺(GTE) 的水解器底部流可以包含浓度大于约 16 重量%的食盐(氯化钠)。所述流值得循环至氯/碱膜工艺(膜 C/A)。为此目的,其必需没有有机污染物,基本上没有通常以大于约 0.10 重量%(1000ppm) 的浓度存在的甘油,以及没有可以以低至痕量浓度存在的其它有机污染物。

[0490] 根据本发明的一个实施方案,被有机化合物污染的盐水的纯化可以通过有机组分的碳吸附以及随后通过用芬顿氧化工艺的处理减少残留的有机物至合适水平的后处理(抛光(polishing)) 而实现,所述的合适水平使得纯化的盐水可以被进料至膜 C/A 池。吸附可以在几个装配有允许同时吸附和再生的固定碳床的容器中进行。进料可以被调节至约 3 至约 7 的 pH。再生可以使用热水进行,并且如果需要全部再生,有时需要使用有机溶剂。再生物可以被送往生物处理设施或通过蒸馏回收。吸附之后可以是芬顿氧化单元。在过氧化氢和亚铁-II 催化剂被添加到进料之前,进料的 pH 可以被调节至 3,之后混合物进入在高温和高压下操作的反应器中,以确保来自吸附的残留痕量的有机化合物的化学氧化。在离开反应器中,催化剂可以经由 pH 改变所致的沉淀而被移除。沉淀物可以在过滤器单元中进行一些调节之后被移除。

[0491] 根据本发明的另一个实施方案,被有机化合物污染的盐水的纯化可以通过将这些有机化合物萃取到一种或多种不同的溶剂中而实现。

[0492] 吸附与用于减少痕量有机物的一步法化学工艺组合的工艺不需要强的氧化剂来移除有机物,因此是经济的。此外,这两个工艺步骤都容易控制,并且能够使自动化程度高以及监控程度低。。吸附可以设置为温度变化吸附,其允许树脂容易再生。对于芬顿阶段,使用过氧化物的氧化不会污染盐水,因为过氧化物分解成水和氧,并且铁催化剂可以经过简单的沉淀而被移除。处理的特定方式(吸附) 与不确定方式(芬顿氧化) 的组合允许适应进料中的变化(swing), 并且将芬顿氧化的 pH 调节至约 3 支持了所需的反应。

[0493] 在本发明使用多个阶段来降低盐水副产物流、盐水循环流或氯解产物流的 TOC 的其它实施方案中,所述流可以在两个阶段中进行使用过氧化氢和亚铁(II) 催化剂的芬顿氧化。

[0494] 例如,在双或两段芬顿氧化中,被有机化合物污染的盐水的纯化可以通过使用芬顿氧化工艺至合适水平而实现,所述的合适水平使得纯化的盐水可以被进料至氯/碱膜工艺(膜 C/A) 池。可以在两个单独阶段中进行芬顿氧化来自甘油至表氯醇工艺(GTE) 的水解器底部流,所述水解器底部流含有浓度大于约 16 重量%的食盐(氯化钠) 并且含有有机污染物,所述的有机污染物基本上来自可以以通常大于约 0.10 重量%(1000ppm) 的浓度存在的甘油。在双芬顿氧化工艺中,在将过氧化氢和亚铁-II 催化剂添加至进料之前,将盐水副产物进料的 pH 调节至 3,之后混合物进入第一反应器。第一反应器进行盐水副产物进料

中的 TOC 含量的最大部分的破坏。在第一反应器的出口流进入第二反应器之前,添加另外的催化剂和过氧化物。在第二反应器中,残留 TOC 被破坏降低至低于约 10ppm 的水平。两个反应器可都可以在高温和高压下操作,以确保来自 GTE 车间的有机化合物的化学氧化。在离开反应器之后,所述催化剂可以经过改变 pH 所致的沉淀而被移除。沉淀物可以在过滤器单元中进行一些调节之后被移除。

[0495] 本发明的两段芬顿氧化工艺不会因使用强的氧化剂而污染盐水,因为来自该催化剂中的铁可以容易地在过滤器单元中被移除,并且过氧化物分解成水和氧。对芬顿氧化的 pH 调节至约 3 支持了所需的反应,芬顿氧化工艺步骤容易被控制,能够使自动化程度高以及监控程度低。其使用低成本的试剂,并且可以适合于宽范围的操作参数。

[0496] 本文中提及的所有参考文献都通过引用而具体地结合在此。

[0497] 下面的实施例只是用于说明目的,并没有意图限制本发明的范围。

[0498] 实施例 1

[0499] 在本实施例 1 中使用的设施由以下各项构成:0.32 升有效容积的带夹套的玻璃反应器,该玻璃反应器装配有用于附着阳极和阴极的支架;电磁搅拌器;连接至蠕动泵的短管进口件,所述蠕动泵用于从储存容器的进料供给;短管出口件,用于将反应器流出物溢流到收集容器中;以及连接至反应器夹套的进口和出口管件的自动调温器。电极连接至采用 220V 电源工作的整流器的合适极。反应器夹套进一步连接至低温恒温器,调节该低温恒温器以保持反应器内容物的温度恒定在 40°C。

[0500] 反应器填充有原料盐水,该原料盐水具有 18%的氯化钠含量以及对应于 1700mg/l 溶解的有机碳 (DOC) 的有机物含量,其被调节至 10 的 pH。进料储存容器容纳有相同的材料。在开动搅拌器和低温恒温器之后,以 1.8ml/min 的速率开动进料泵,所述的速率对应于在反应器中的约 180 分钟的水力平均停留时间。然后,调节整流器以释放 20A 的 DC 电流。在定期的间隔时间监测电流和电压,后者在伏特计直接连接至电极夹的情况下进行。还检测反应器内容物的温度,使用 pH 显色带 Merck (™) 在定期的时间间隔测量流出物的 pH。在实验持续进行的 10 小时期间,能量输入量 (uptake) 平均为 0.238kWh。流出物中作为 DOC 的有机污染物被测定为 6.3mg/l+/-1mg/l。低于未处理盐水中的检测极限的次氯酸钠浓度增加至 6005mg/l,而在原料盐水中可忽略的氯酸盐浓度被测定为平均增加至 34g/l。通过添加 32%的盐酸水溶液,将 100ml 的收集流出物酸化至 pH 1.5,然后放置在圆底玻璃烧瓶中,该圆底玻璃烧瓶装配有电加热夹套、磁力搅拌器、连接至冷水源的回流冷凝器,以及滴液漏斗。在滴液漏斗中放置 15.4g 亚硫酸钠在 30ml 蒸馏水中的溶液。圆底烧瓶的内容物被加热至 100°C,之后滴液漏斗的内容物被一次全部添加至烧瓶中。将反应混合物在相同温度搅拌 30 分钟,停止加热,并且使烧瓶内容物冷却至环境温度,通过使用电化学检测的离子色谱分析氯酸盐。氯酸盐浓度降低至 100mg/l。

[0501] 实施例 2

[0502] 将 0.32 升的包含 19.8%氯化钠和 1900mg/l DOC 含量的盐水放置在反应器中,并且将约 1000ml 的相同材料放置在进料储存容器中。进行反应,除电流被调节至恒定 10A 之外,其它反应条件同上述实施例 1 所述相同的条件。能量输入量为 0.145kWh,进料速率为 1.3ml/min,相应于在反应器中的 4 小时的平均水力停留时间。如上收集并且分析流出物。DOC 含量为 35mg/l,氯酸盐含量为 5850mg/l,而次氯酸钠含量为 7550mg/l。将 100ml 的这

种材料放置如在前述实验中的圆底烧瓶内,并且通过添加 32% 盐酸酸化至 pH 1.5。内容物被加热至 100°C,并且在此温度下搅拌 60 分钟。然后将样品取出,并且通过利用电位终点识别的碘滴定来分析次氯酸钠。次氯酸钠含量已经降低至低于所述方法的检测极限的水平,所述检测极限为 5mg/l。之后,通过添加 32% 的盐酸水溶液将 pH 调节至 1.0,转移至圆底烧瓶,在搅拌下加热至 100°C,并且一次添加全部的溶解于 5ml 蒸馏水中的 2.65g 亚硫酸钠的溶液。烧瓶内容物在此温度搅拌 30 分钟,之后允许冷却至环境温度,并且最终通过离子色谱分析氯酸盐。氯酸盐含量降低至 100mg/l。

[0503] 实施例 3

[0504] 在本实施例 3 中,根据本发明选择和适应微生物。

[0505] 将 3.5g/ 升的包含解藻酸弧菌、盐盐单胞菌、和 / 或 *Halomonas campaniensis* 类的不同微生物种群被引入到容纳有盐水水溶液的生物反应器容器内,所述盐水水溶液包含 3.5 重量%氯化钠和 500mg/ 升的甘油。盐水水溶液以在 0.1 至 1.5kg 甘油 /kg 微生物 / 天的速率进料,以保持生物反应器出口的 50mg/ 升甘油浓度。提供与在生物反应器中的混合物相当的流出物,以保持生物反应器内的恒定的单位容积。向盐水水流中添加足够的养分以保持生物反应器出口的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度为 10mg/ 升,并且将生物反应器出口的正磷酸盐浓度为 5mg/ 升。氯化钠浓度以约 0.5 重量% /4 水力调节停留时间的速率升高,同时监测微生物健康和调节养分浓度以保持生物反应器出口处的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度在 10mg/ 升,并且在生物反应器出口的正磷酸盐浓度在 5mg/ 升,直至获得适应包含 18.5 重量%氯化钠的盐水溶液的微生物种群。适应的微生物种群包含解藻酸弧菌、盐盐单胞菌、和 / 或 *Halomonas campaniensis* 类。

[0506] 实施例 4

[0507] 本实施例 4 示出了根据本发明的盐水纯化工艺。

[0508] 向实验室需氧生物反应器内引入 17.5 重量%盐水和根据实施例 1 适应的 3g/ 升悬浮微生物的培养物,所述实验室需氧生物反应器具有 ~ 1.7 升的持液量容积,并且保持在 44°C 的温度。将培养物与包含 18 重量%氯化钠和 413ppm TOC 的盐水流以及充足的水一起进料,以将生物反应器保持在 17.5% 盐水。引入盐水的流量被保持在 ~ 170ml/hr。提供与在生物反应器中的混合物相当的流出物,以保持生物反应器内的恒定的单位容积。向盐水水流中添加足够的养分以保持生物反应器出口的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度为 10mg/ 升,并且在生物反应器出口处的正磷酸盐浓度为 5mg/ 升。

[0509] 澄清的流出物的组成,在将微生物从盐水中重力分离之后,是 17.5 重量% NaCl 和 80ppm TOC 的浓度。可以利用进一步的物理 - 化学处理以进一步将流出物的 TOC 浓度降低至低于 10ppm。

[0510] 如前面看到的,本发明能够实现具有非常低 TOC 浓度的含水盐水的回收,同时使需要进一步处理的盐水的量最小化。根据本发明的工艺还使新鲜水的消耗和污染最小化,并且没有引入需要的进一步处理或导致氯气或次氯酸盐产生的净减少的化学药品。

[0511] 实施例 5

[0512] 在本实施例 5 中,经由半 - 间歇结晶工艺,根据本发明进行盐水纯化。

[0513] 使用 9 升的带夹套的圆底玻璃罐构成实验室规模的蒸发结晶器设施,其装配有搅拌器、玻璃引流管 (glass draft-tube)、由热电偶控制的加热套。热油在带夹套的容器内循

环以帮助保持工艺温度在约 95°C。加热套有助于使水沸腾掉以及将盐水溶液浓缩至饱和点所需要的另外的热。

[0514] 将 2.98kg 的包含 29.98 重量% NaCl、3.11 重量%甘油和 66.91 重量%水的合成盐水溶液的初始装料引入到蒸发结晶器的玻璃罐内。盐水溶液在蒸发结晶器中被加热至 110°C 以蒸发溶液中的水。将水蒸气排出,使用冷却水的大气冷凝器冷却至 15°C,冷凝并收集在单独的容器中。

[0515] 将包含 18.77 重量% NaCl、0.51 重量%甘油和 80.72 重量%水的合成盐水进料溶液连续添加至在蒸发结晶器的玻璃罐内的盐水溶液中,以保持水蒸发时的蒸发结晶器中的液位。盐水进料速率基于通过蒸发而移除、冷凝和收集的水在带刻度容器中的测量。紧密监视工艺,以保持高于引流管 1 至 2 英寸的恒定液位。

[0516] 在此过程中,盐水溶液变为被 NaCl 过饱和,并且在溶液中开始形成 NaCl 晶体。继续该工艺,以允许晶体在盐水溶液中生长至可观测的尺寸,因而形成晶体在盐水中的浆液。需要在水冷凝开始之后约 265 分钟运行时间来形成浆液。

[0517] 在运行时间的结束时,盐水进料停止,移除所有的加热,并且容器允许冷却至环境温度。搅拌器保持运行以保持盐浆液处于悬浮。罐的内容物被排空并且真空过滤以将结晶盐与母液分离。每一种分离出的组分的重量都被记录用于质量平衡计算,并且分析所有的组分。

[0518] 质量平衡计算显示:上述工艺蒸发了 3.98kg 的包含 0.0077 重量%甘油的冷凝液,被进料了 5.07kg 盐水,并且产生了 4.07kg 浆液,该浆液由 0.89kg NaCl 晶体和 3.18kg 母液构成。使用轻真空过滤从母液中分离出的晶体包含 95.78 重量% NaCl 和 0.30 重量%甘油。母液包含 31.17 重量% NaCl 和 3.61 重量%甘油。晶体进一步用等重量的不含甘油的纯化的盐水洗涤。这种盐洗涤工艺将洗涤的 NaCl 晶体中的甘油降低至 0.041 重量%。按 20 重量% NaCl 处理的盐水溶液计,甘油浓度为 0.0082 重量%或 32ppm 的总有机碳 (TOC)。

[0519] 实施例 6

[0520] 在根据本发明的本实施例 6 中,除下列不同之外,根据实施例 5 进行半间歇的结晶工艺:

[0521] 不是用不含甘油的纯化的盐水洗涤盐晶体以从晶体中移除残留的杂质,而是将在实施例 5 中收集的未洗涤的盐晶体用纯化水再稀释,并且再用作在第二半 - 间歇结晶工艺中的第二开始盐水溶液,第二半 - 间歇结晶工艺使用与实施例 5 所使用的设备相同的实验室蒸发结晶器设备。第二开始盐水溶液称重为 4.81kg,并且包含 14.80 重量% NaCl、0.038 重量%甘油和 85.33 重量%水。

[0522] 在蒸发结晶器中加热开始盐水溶液至 110°C,以蒸发溶液中的水。将水蒸气排出,使用冷却水大气冷凝器冷却至 15°C,冷凝并且收集在单独容器中。与实施例 5 不同的是,在这种再结晶过程中没有添加盐水进料。

[0523] 在此工艺过程中,盐水溶液变为被 NaCl 过饱和,并且在溶液中开始形成 NaCl 晶体。继续该工艺以允许晶体在盐水溶液中生长至可观测的尺寸,以形成晶体在盐水中的浆液。需要在水冷凝开始之后的约 200 分钟运行时间来形成浆液。

[0524] 在运行时间的结束时,移除加热并且使容器冷却至环境温度。搅拌器保持运行以保持盐浆液处于悬浮。罐的内容物被排空并且真空过滤以将结晶盐和母液分离。每一种分

离出的组分的重量都被记录用于质量平衡计算,并且分析所有的组分。

[0525] 质量平衡计算显示,上述工艺蒸发了 3.49kg 的包含 0.002 重量%甘油的冷凝液,并且产生了 1.32kg 浆液,该浆液由 0.53kg NaCl 晶体和 0.79kg 母液构成。使用微真空过滤从母液中分离出的 NaCl 晶体包含 92.36 重量% NaCl 和 0.031 重量%甘油。母液包含 27.16 重量% NaCl 和 0.21 重量%甘油。

[0526] 从母液过滤出的晶体用等重量的不含甘油的纯化的盐水洗涤。这种盐洗涤工艺将经洗涤的晶体中的甘油降低至 0.0056 重量%。按 20 重量% NaCl 处理过的盐水溶液计,甘油浓度为 0.0011 重量%或 4ppm TOC。

[0527] 实施例 7

[0528] 在根据本发明的此实施例 7 中,经由计算机模型软件,基于实施例 5 和 6 所获得的数据以及由用于连续处理设施模拟的计算机模型所产生的数据,模拟连续的盐水纯化工艺。该工艺模拟基于上述在图 4 中所示的工艺流程图。图 4 中标示的每一个流用的计算机产生数据在下面显示在表 9 中。

[0529] 表 9

[0530] 基于实施例 7 的计算机产生数据

[0531]

流	速率 (kg/小时)	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

流	速率 (kg/小时)	TOC (ppm)	甘油 (wt%)	NaCl (wt%)	水 (wt%)
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

[0532] 对表 9 的注释：⁽¹⁾ 盐水；⁽²⁾ 结晶器底部流；⁽³⁾ 母液；⁽⁴⁾ 循环；⁽⁵⁾ 排放；⁽⁶⁾ 固体；⁽⁷⁾ 顶上流；⁽⁸⁾ 水；⁽⁹⁾ 洗涤盐水；⁽¹⁰⁾ 处理过的源；⁽¹¹⁾ 盐水循环

[0533] 表 10 中提供了在每一个蒸发结晶器中的结晶条件。

[0534] 表 10

[0535] 根据实施例 7 的在每一个结晶器中的结晶条件

[0536]

结晶器	210(第一)	230(第二)	260(第三)
Wt% 固体	21.0	21.7	20.9

结晶器	210(第一)	230(第二)	260(第三)
Wt%液体	79.0	78.3	79.1
循环比	0.93	0.93	0.92

[0537] 来自第一和第二结晶器的母液排放流被组合,并且供给到第三结晶器。第三结晶器用作母液浓缩器,以降低总的盐水排放流,并且使 NaCl 收率损失最小。最后的盐水排放流被浓缩至 39.37% 甘油,以使总的排放率降低至如流 274 所示的盐水进料率的 1 重量%。

[0538] 在此第三结晶器中产生的盐晶体和冷凝液被组合并且足够清洁以反向循环到第一结晶器,如流 281 所示。如流 254 所示,将 NaCl 晶体和冷凝液再循环将 NaCl 回收率提高至 94%,

[0539] 用于根据本实施例 7 的总盐水纯化工艺的数据在下面被总结在表 11 中。

[0540] 表 11

[0541] 根据实施例 7 的用于纯化的净工艺流数据

[0542]

流	速率 (kg/小时)	TOC (ppm)	甘油 (wt%)	NaCl (wt%)
新鲜水进料	0.82	0	0.00	0.00
工艺水再使用	0.87	8	< 0.01	0.00
盐水进料	1.00	1450	0.37	17.70
处理过的盐水	0.94	4	< 0.01	17.28
排放的盐水	0.01	154,161	39.37	17.28

[0543] 尽管此处理需要新鲜水引入,以稀释第二结晶器所产生的晶体,引入量多达如流 251 所显示的盐水进料的 82%,第二结晶器(再结晶步骤)还产生类似量的冷凝液。如流 231 所示,此冷凝物包含足够低的 TOC(8ppm),并且可以被再用作工艺水。因此,总的工艺水需要量被最小化。

[0544] 实施例 8

[0545] 在此根据本发明的实施例 8 中,除了下列不同之外,根据实施例 5 进行半间歇结晶工艺:

[0546] 1. 不是使用如实施例 5 所述的合成盐水溶液,而是使用由表氯醇工艺产生的实际的盐水溶液作为对实验室规模蒸发结晶器设施的初始装料和进料溶液;以及

[0547] 2. 当母液中的总有机碳(TOC)浓度达到约 5000ppm 时,停止结晶工艺。

[0548] 初始装料是 2.25kg 的包含 20.86 重量% NaCl、1220ppm(0.312 重量%甘油当量) TOC 浓度和 78.83 重量%水的实际盐水溶液。盐水溶液在蒸发结晶器中被加热至 110°C,以

蒸发溶液中的水。水蒸气被排空,使用冷却水大气冷凝器冷却至 15°C,冷凝并且收集在单独的容器中。

[0549] 还采用相同的实际的盐水溶液作为进料溶液,并且连续添加至蒸发结晶器的玻璃罐内的盐水溶液中,以保持水被蒸发时蒸发结晶器内的液位。盐水进料速率基于通过蒸发移除、冷凝并且收集在带刻度容器中的水的测量。紧密监视工艺,以保持高于引流管 1 至 2 英寸的恒定液位。

[0550] 在此过程中,盐水溶液变为被 NaCl 过饱和并且在溶液中开始形成 NaCl 晶体。继续该工艺以允许晶体在盐水溶液中生长至可观测的尺寸,因而形成晶体在盐水中的浆液。需要在水冷凝开始之后约 245 分钟运行时间来形成浆液。

[0551] 在运行时间的结束时,盐水进料停止,移除所有的加热,并且容器允许冷却至环境温度。搅拌器保持运行以保持盐浆液处于悬浮。罐的内容物被排空并且真空过滤,以将结晶盐和母液分离。每一种分离出的组分的重量都被记录用于质量平衡计算,并且分析所有的组分。

[0552] 质量平衡计算显示,上述工艺蒸发了 3.09kg 的含有 21ppm TOC 浓度的冷凝液,被进料了 2.56kg 盐水,并且产生了 1.72kg 浆液,该浆液由 0.74kg NaCl 晶体和 0.988kg 母液构成。使用微真空过滤从母液中分离出的晶体包含 93.89 重量% NaCl 和 626ppm TOC 浓度。母液包含 31.57 重量% NaCl 和 5400ppm TOC 浓度。晶体进一步用等重量的不含甘油的纯化的盐水洗涤。这种盐处理工艺将洗涤后的 NaCl 晶体中的甘油降至至 35ppm TOC 浓度。按 20 重量% NaCl 处理的盐水溶液计,TOC 浓度为 7ppm。

[0553] 此实施例显示,当在 NaCl 结晶工艺母液中的 TOC 浓度被保持低,在这种情况下保持约 5400ppm 时,由来自表氯醇工艺的实际盐水溶液的一步法蒸发-结晶工艺可获得 TOC 浓度低于 10ppm 的处理过的盐水。

[0554] 实施例 9

[0555] 上述的实施例 8 显示,当在 NaCl 结晶工艺母液中的 TOC 浓度被保持低,在这种情况下保持约 5400ppm 时,由来自表氯醇工艺的实际盐水溶液的一步法蒸发-结晶工艺可获得 TOC 浓度低于 10ppm 的处理过的盐水。

[0556] 在根据本发明的此实施例 9 中,经由计算机模型软件,基于由实施例 8 获得的数据以及由用于连续工艺设施模拟的计算机模型所产生的数据,模拟连续折盐水纯化工艺。工艺模拟基于上述图 3 中所示的工艺流程图。图 3 中所示的每一个流用的计算机产生的数据在下面示出在表 12 中。

[0557] 表 12

[0558] 基于实施例 8 的计算机产生的数据

[0559]

流	速率 (kg/小时)	TOC (ppm)	甘油当量 (wt%)	NaCl (wt%)	水 (wt%)
111 ⁽¹⁾	1.00	1000	0.26	20.00	79.74

流	速率 (kg/小时)	TOC (ppm)	甘油当量 (wt%)	NaCl (wt%)	水 (wt%)
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	40	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 ⁽¹⁹⁾	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

[0560] 对表 12 的注释：⁽¹⁾ 盐水；⁽²⁾ 结晶器底部流；⁽³⁾ 母液；⁽⁴⁾ 循环；⁽⁵⁾ 排放；⁽⁶⁾ 固体；⁽⁷⁾ 顶上流；⁽⁸⁾ 水；⁽⁹⁾ 洗涤盐水；⁽¹⁰⁾ 处理过的源；⁽¹¹⁾ 盐水循环

[0561] 表 13 中提供了在每一个蒸发结晶器中的结晶条件。

[0562] 表 13

[0563] 根据实施例 8 在每一个结晶器中的结晶条件

[0564]

结晶器	110(第一)	140(第二)
Wt%固体	19.9	20.2
Wt%液体	80.1	79.8
循环比	0.68	0.94

[0565] 来自第一分离装置 120 的母液排放流被进料至第二结晶器 140。第二结晶器用作母液浓缩器,以降低总的盐水排放流并且使 NaCl 收率损失最小。最终的盐水排放流比浓缩至 12.5% 甘油,使得总的排放比率可以降低至如流 154 所示的盐水进料率的 2.5 重量%。

[0566] 通过将第一结晶器 116 获得的冷凝液和从第二结晶器获得的冷凝液混合,而可以将最终的排放盐水流 154 稀释以满足废水稀释规定。

[0567] 如流 161 所示,在这种第二结晶器中产生的盐晶体和冷凝物足够清洁,从而被循环返回至第一结晶器。如流 134 所示,NaCl 晶体和冷凝物的再循环将 NaCl 的回收率提高至 97.5%。

[0568] 根据此实施例 9 的总盐水纯化工艺的数据在下面被总结在表 14 中。

[0569] 表 14

[0570] 根据实施例 9 的用于纯化的净工艺流数据

[0571]

流	速率 (kg/小时)	TOC (ppm)	甘油 (wt%)	NaCl (wt%)
新鲜水进料	0.83	0	0.00	0.00
工艺水再使用 1	0.62	8	< 0.01	0.00
工艺水再使用 2	0.19	150	0.04	0.00
盐水进料	1.00	1000	0.26	20.00
处理过的盐水	0.98	8	< 0.01	17.28
排放的盐水	0.01	154, 161	39.37	17.28

[0572] 尽管此工艺需要新鲜水引入,以稀释第二结晶器所产生的晶体,引入量多达如流 131 所显示的盐水进料的 83%,但是第二结晶器(重结晶步骤)还产生类似量的冷凝液。如流 116 所示,此浓缩物的大部分都包含足够低的 TOC(8ppm),并且可以被再用作工艺水。因

此,总的工艺水需求量被最小化。

[0573] 从前述的实施例 5-9 看出,本发明能够实现具有非常低 TOC 浓度的含水盐水的回收,同时使需要进一步处理的盐水的量最小化。根据本发明的工艺还使新鲜水的消耗和污染最小化,并且不用引入需要进一步处理或导致氯气或次氯酸盐产生的净降低的化学药品。

[0574] 本发明使用实施例 5-9 的上述工艺的优点包括:

[0575] 1. 高的 NaCl 回收,其中多于 90 重量%的盐水进料可以被回收作为 TOC 低于 10ppm 的处理过的盐水;

[0576] 2. 工艺水再利用,其中在该工艺中使用的大部分的新鲜水可以被第二结晶器中所产生的冷凝液代替;以及

[0577] 3. 低盐水排放,其中排放低至盐水进料的 1 重量%。

[0578] 实施例 10

[0579] 在约 3.5 至约 5.5 的低或酸性 pH,以及在约 11.8 至约 8.5 的高或碱性 pH 的氯解条件下,进行破坏来自自由甘油制备表氯醇的盐水副产物流 (GTE 盐水) 中的有机化合物的原理实验室实验的小规模测试 (proof)。原理和动力学研究实验的测试证明在 NMR 管或反应小瓶中使用约 1 至约 2 克的样品进行。被测试的样品是溶解在水中的纯甘油,或总有机碳 (TOC) 含量为约 1470ppm 并且起始 pH 为约 11.8 的 GTE 盐水。GTE 盐水的氯化钠含量为约 23 重量%。合成甘油样品或 GTE 盐水样品与过量的漂白剂一起在约 90°C 至约 100°C 的温度范围内加热,该漂白剂是约 6.5 重量%的次氯酸钠水溶液,并且通过 NMR 检测甘油破坏。测试的样品、氯解反应温度和在假定方程 (II) 的计量化学的情况下的次氯酸钠的计量化学过量,是:

[0580] 1. 在约 90°C,使用约 4- 倍次氯酸钠过量处理的,浓度为约 2,500ppm 的纯甘油,

[0581] 2. 在约 110°C,使用约 2- 倍次氯酸钠过量处理的,浓度为约 5,000ppm 的纯甘油,

[0582] 3. 在约 90°C,使用约 3.3- 倍次氯酸钠过量处理的,起始 TOC 含量为约 1470ppm 的 GTE 盐水,

[0583] 4. 在约 110°C,使用约 3.3- 倍次氯酸钠过量处理的,起始 TOC 含量为约 1470ppm 的 GTE 盐水,以及

[0584] 5. 在约 110°C,使用约 8.2- 倍次氯酸钠过量处理的,起始 TOC 含量为约 1470ppm 的 GTE 盐水。

[0585] 如图 6 中所示,用于上述 5 种测试样品的甘油破坏数据显示,大部分的甘油在各种氯解条件下被破坏,甘油是对于 GTE 盐水中的 TOC 有贡献的主要组分。

[0586] 实施例 11

[0587] 在实施例 10 中原理测试的证明之后,以更大的规模进行实验,并且除了通过 NMR 监测甘油破坏之外,还在酸性或低 pH 条件下的氯解反应中监测总有机碳 (TOC)。进行氯解的盐水副产物流是来自自由甘油制备表氯醇的盐水副产物流 (GTE 盐水),该盐水副产物流具有基于 GTE 盐水的重量计为约 1470ppm 的 TOC 含量和约 23 重量%的氯化钠含量,以及约 9 的 pH。133g 的 GTE 盐水样品与约 66g 的商购漂白剂在烧瓶中混合。商购漂白剂具有约 6.5 重量%的次氯酸钠含量,余量是水。

[0588] 通过使用漂白剂稀释 GTE 盐水,GTE 盐水和漂白剂的混合物中的计算的 TOC 含量为

约 982ppm。在假定所有 TOC 是甘油的计算基础上,在 GTE 盐水样品中的甘油的量是约 5.06 毫摩尔。由漂白剂供给的次氯酸钠的量是约 57.5 毫摩尔的次氯酸钠。次氯酸钠与甘油的摩尔比是约 11.36 (57.5 毫摩尔 / 5.06 毫摩尔 = 11.36)。因此,次氯酸钠相对化学计量过量,或次氯酸钠与在盐水副产物流中的总有机碳(全部按甘油计算)的摩尔比可以是次氯酸钠与在盐水副产物流中根据方程 (II) 的全部按甘油计算的总有机碳含量的化学计量比 (7 : 1) 的约 1.62 倍 (11.36/7 = 1.62)。

[0589] GTE 盐水和漂白剂的混合物与盐酸 (HCl) 在烧瓶中混合,以将反应混合物的 pH 调节至约 3.5 至约 5.5。反应混合物在约 100°C 的温度、在大气压于烧瓶中混合并加热 20 分钟。在反应过程中,约 3.5 至约 5 的反应混合物 pH 通过按需要添加用于 pH 调节的 HCl 或氢氧化钠 (NaOH) 来保持。使用 NMR 监测采用氯解实现的甘油破坏。反应混合物被冷却降低至接近室温,并且 TOC 被测量为约 55ppm。在氯解开始时 (时间 = 0) 的 NMR 光谱显示在图 7A 中,并且氯解之后 (时间 = 60 分钟) 的 NMR 光谱显示在图 7B 中。如图 7A 和 7B 所示, NMR- 光谱显示,氯解导致了非常显著的甘油破坏,并且没有产生任何新的有机化合物的峰。

[0590] 冷却的反应混合物与盐酸混合以调节氯解反应产物的 pH 至约 2,以进行采用酸化的活性炭的处理。在 50ml 试管中放置约 15g 酸化的活性炭,并且使用 pH 为约 2 的盐酸调节以移除任何杂质。然后,将氯解反应产物添加到试管中,并且使用 TOC 分析仪分析流出物中的 TOC。如由 TOC 分析仪测量的,酸化的活性炭将氯解反应产物的 TOC 从约 55ppm 降低至低于 10ppm。

[0591] 实施例 12

[0592] 在实施例 10 中原理测试的证明之后,以更大的规模进行实验,并且除了通过 NMR 监测甘油破坏之外,还监测在碱性或高 pH 条件下的氯解反应中的总有机碳 (TOC)。进行氯解的盐水副产物流是来自由甘油制备表氯醇的盐水副产物流 (GTE 盐水),该盐水副产物流具有基于 GTE 盐水的重量计为约 1470ppm 的 TOC 含量和约 23 重量%的氯化钠含量,以及约 11.8 的 pH。将 133g 的 GTE 盐水样品与约 56g 的商购漂白剂在烧瓶中混合。商购漂白剂具有约 6.5 重量%的次氯酸钠含量,余量是水。

[0593] 通过使用漂白剂稀释 GTE 盐水, GTE 盐水和漂白剂的混合物中的计算的 TOC 含量为约 1040ppm。在假定所有 TOC 是甘油的计算基础上,在 GTE 盐水样品中的甘油的量是约 5.139 毫摩尔。由漂白剂供给的次氯酸钠的量是约 48.772 毫摩尔的次氯酸钠。次氯酸钠与甘油的摩尔比是约 9.49 (48.772 毫摩尔 / 5.139 毫摩尔 = 9.49)。因此,次氯酸钠相对化学计量过量,或次氯酸钠与盐水副产物流中总有机碳(全部按甘油计算)的摩尔比可以是根据方程 (II) 的次氯酸钠与盐水副产物流中全部按甘油计算的总有机碳含量的化学计量比 (7 : 1) 的约 1.35 倍 (9.49/7 = 1.35)。

[0594] GTE 盐水和漂白剂的混合物不与任何用于调节或保持反应混合物的 pH 的 pH 控制剂比如盐酸或氢氧化钠 (NaOH) 混合。允许初始的 pH 随着反应的进行而降低。反应混合物在约 100°C 的温度、在大气压于烧瓶中混合并加热 20 分钟。在反应过程中,反应混合物的 pH 降低至约 8.8 至约 8.5。使用 NMR 监测采用氯解实现的甘油破坏。反应混合物被冷却降低至接近室温,并且 TOC 被测量为约 82ppm。在氯解开始时 (时间 = 0) 的 NMR 光谱显示在图 8A 中,并且氯解之后 (时间 = 60 分钟) 的 NMR 光谱显示在图 8B 中。如图 8A 和 8B 所示,

NMR 光谱显示,氯解导致了非常显著的甘油破坏,并且没有产生任何新的有机化合物的峰。

[0595] 冷却的反应混合物与盐酸混合以调节氯解反应产物的 pH 至约 2,以进行采用酸化的活性炭的处理。在 50ml 试管中放置约 15g 酸化的活性炭,并且使用 pH 为约 2 的盐酸调节以移除任何杂质。然后,将氯解反应产物添加到试管中,并且使用 TOC 分析仪分析流出物中的 TOC。如由 TOC 分析仪测量的,酸化的活性炭将氯解反应产物的 TOC 从约 82ppm 降低至低于 10ppm。

[0596] 注意,前述实施例只是为了说明目的而提供,并且绝不认为是限制本发明的范围。尽管本发明已经参考示例性实施方案进行了描述,但是应当理解本文中已经使用的词语是描述和说明性的词语,而不是限制的词语。在当前所述以及修改后的后附权利要求的范围之内,可以在不背离本发明在其方面的范围和精神的情况下进行变化。尽管本发明已经参考特别的方式、材料和实施方案进行了描述,但是本发明意图不是限制为本文所公开的特定情况,而是本发明扩展到所有功能等同的结构、方法和用途,比如在后附权利要求的范围内的那些。

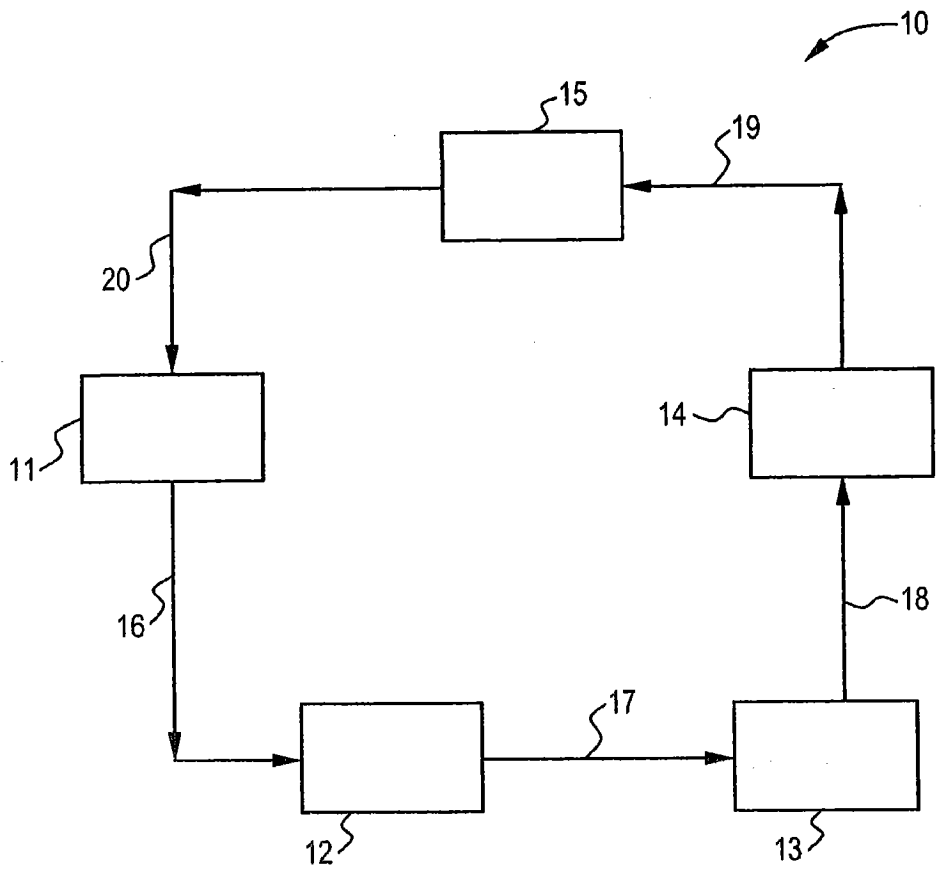


图 1

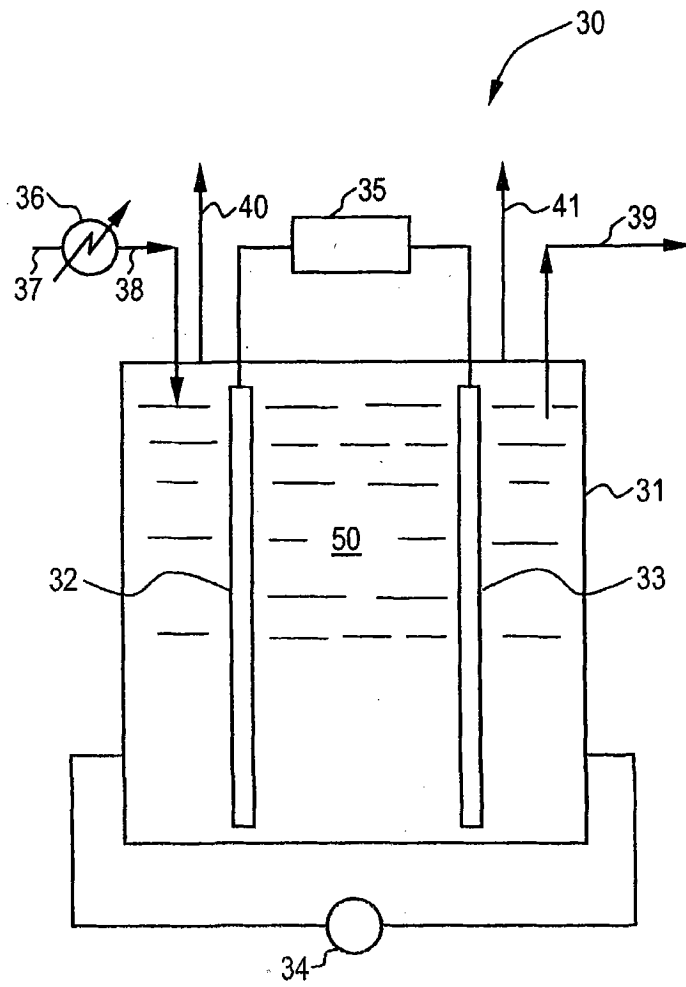


图 2

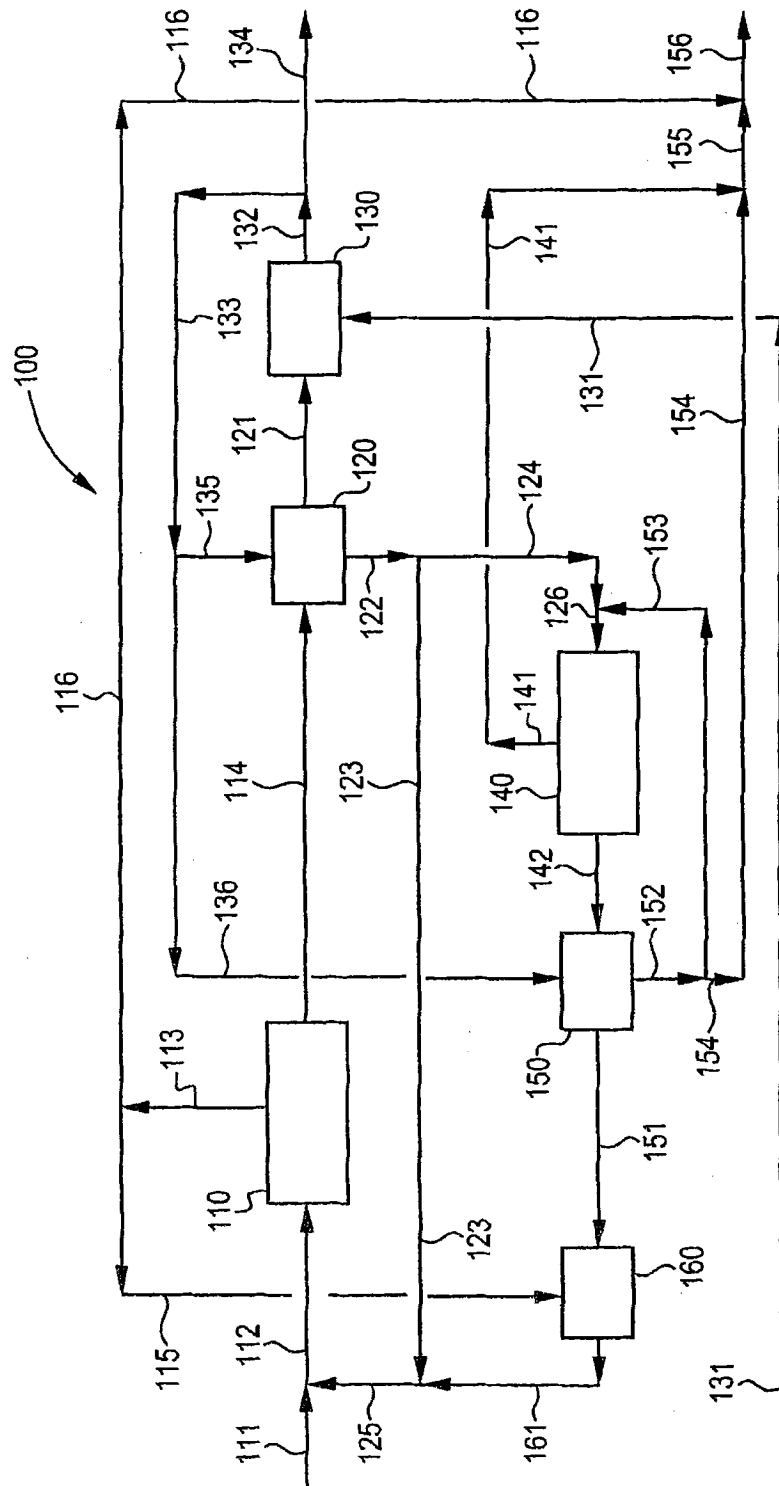


图 3

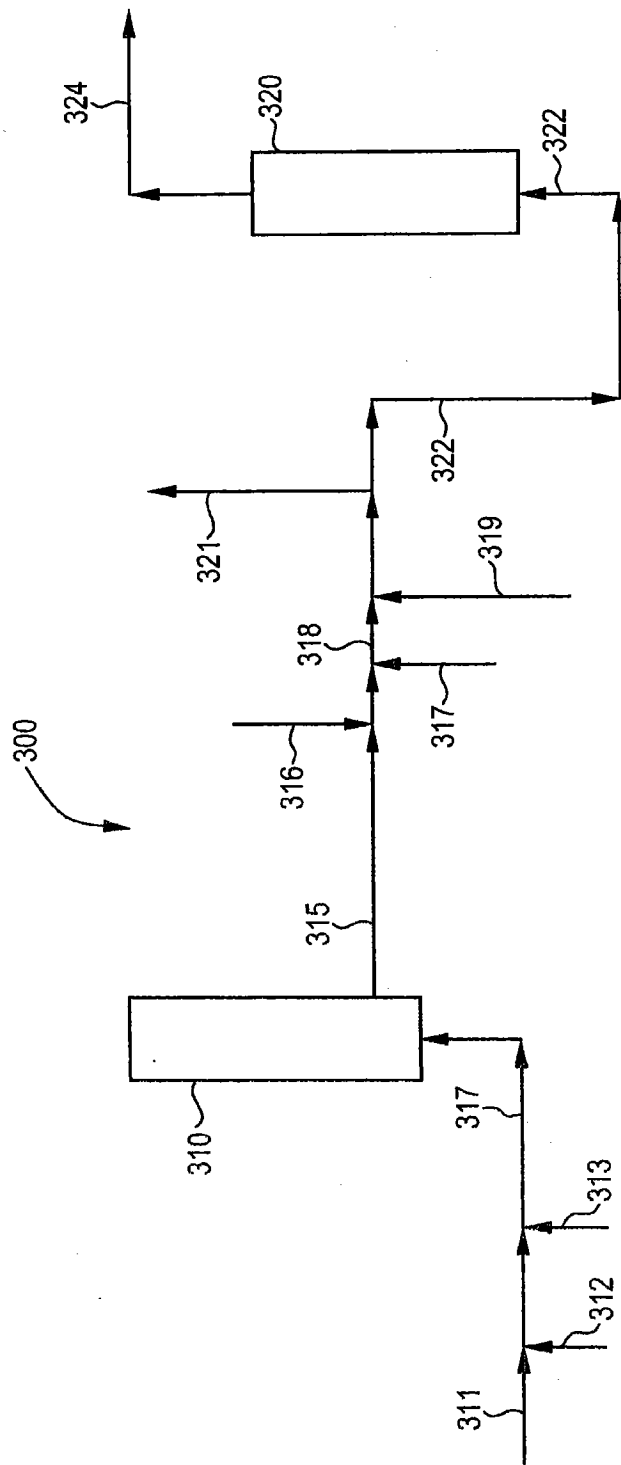


图 5

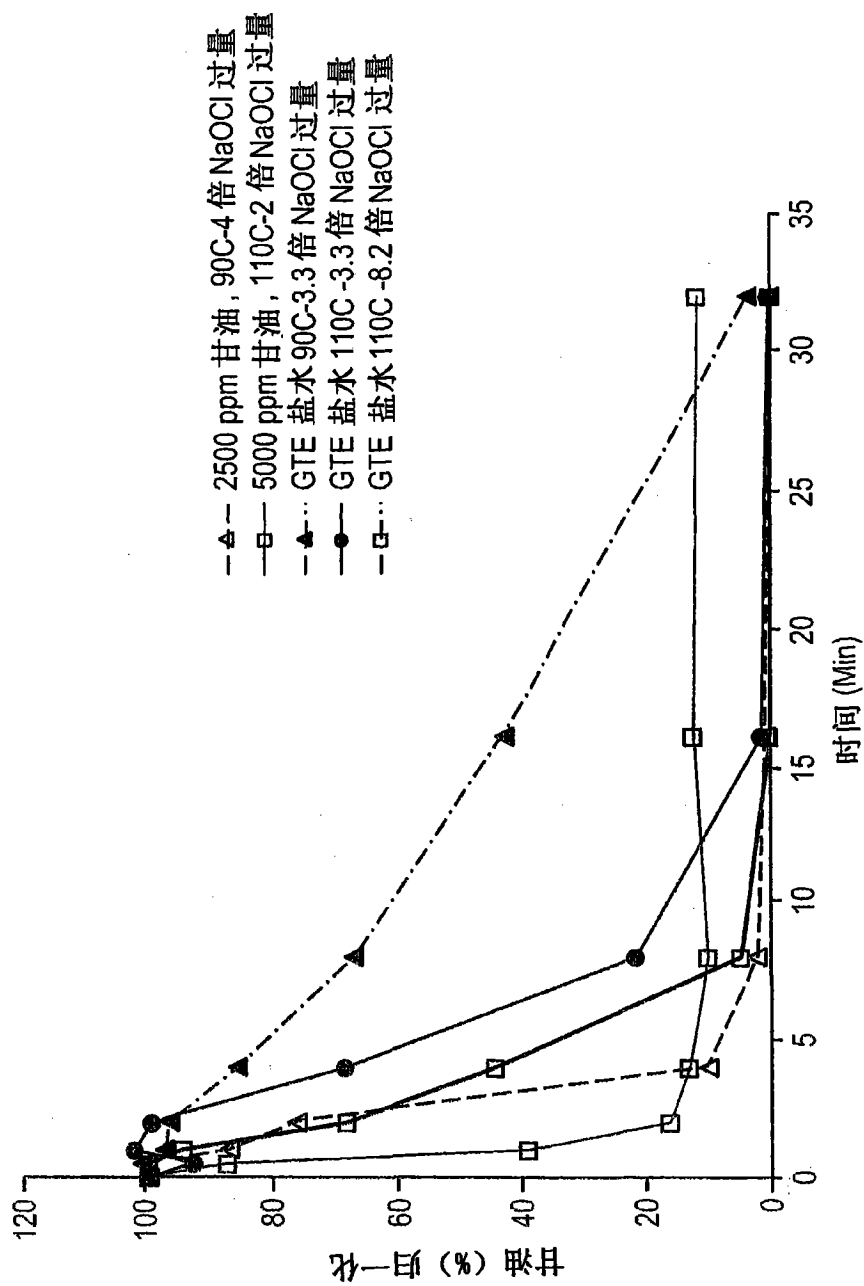


图 6

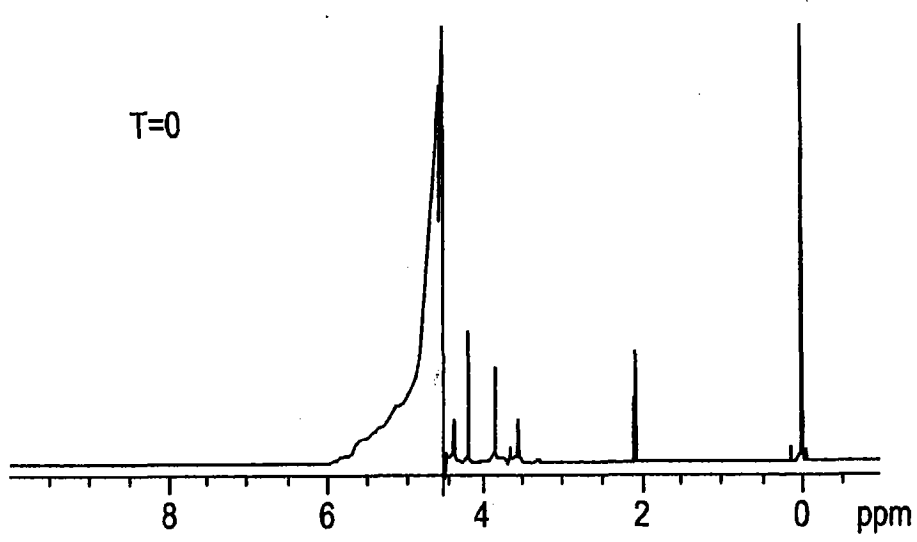


图 7A

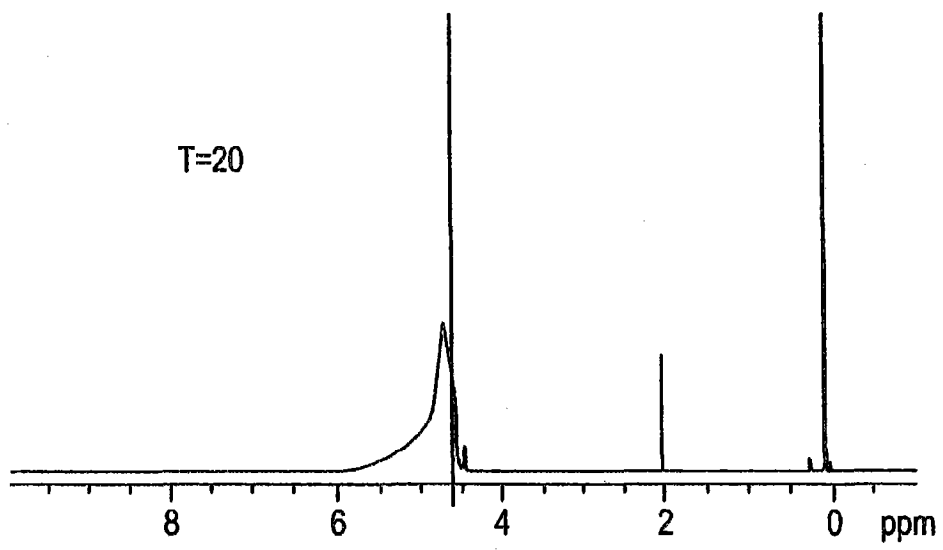


图 7B

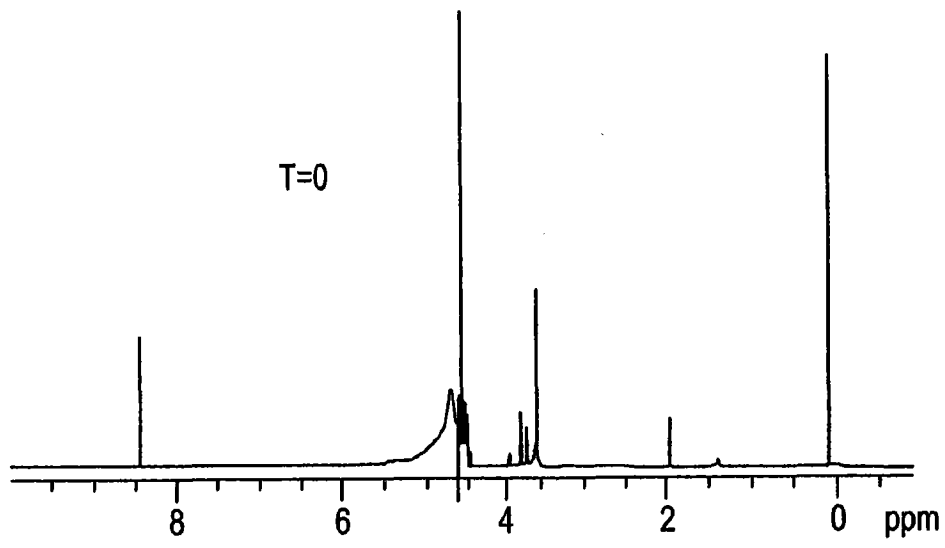


图 8A

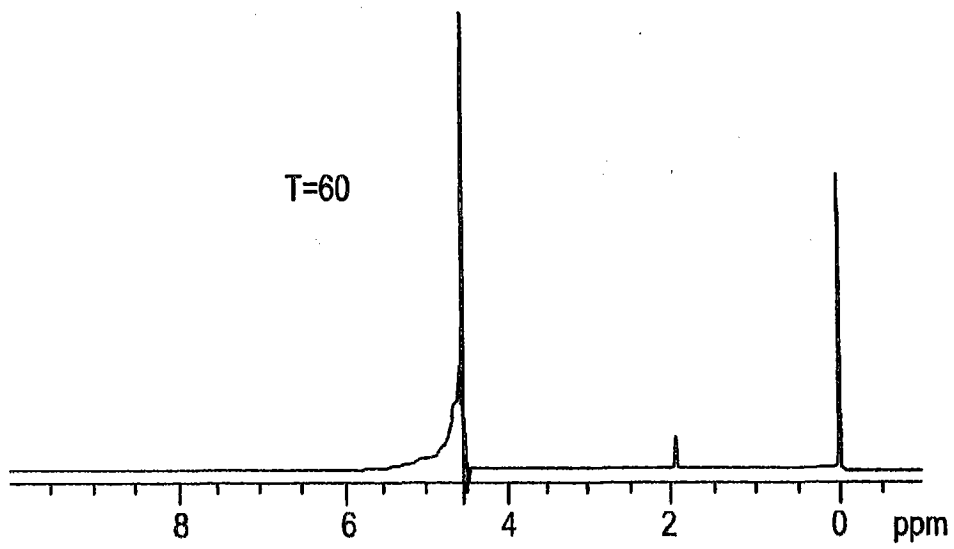


图 8B