

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4641691号
(P4641691)

(45) 発行日 平成23年3月2日(2011.3.2)

(24) 登録日 平成22年12月10日(2010.12.10)

(51) Int.Cl.	F 1
CO2F 1/78 (2006.01)	CO2F 1/78 Z A B
CO2F 1/46 (2006.01)	CO2F 1/46 Z
C25B 1/26 (2006.01)	C25B 1/26 A

請求項の数 5 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2001-504857 (P2001-504857)
(86) (22) 出願日	平成12年6月6日(2000.6.6)
(65) 公表番号	特表2003-502154 (P2003-502154A)
(43) 公表日	平成15年1月21日(2003.1.21)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2000/005166
(87) 國際公開番号	W02000/078682
(87) 國際公開日	平成12年12月28日(2000.12.28)
審査請求日	平成19年6月1日(2007.6.1)
(31) 優先権主張番号	199 27 910.1
(32) 優先日	平成11年6月18日(1999.6.18)
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)

(73) 特許権者	591063187 バイエル アクチエンゲゼルシャフト B a y e r A k t i e n g e s e l l s c h a f t ドイツ連邦共和国レーフエルクーゼン(番 地なし) D - 5 1 3 6 8 L e v e r k u s e n, G e r m a n y
(74) 代理人	100100158 弁理士 鮫島 瞳
(74) 代理人	100068526 弁理士 田村 恭生
(74) 代理人	100132263 弁理士 江間 晴彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水中の有機化合物を分解する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

2 ppmより多いTOCを有し、少なくとも0.1重量%の溶存炭酸または溶存カーボネートを含む水をオゾンにより処理する方法であって、該処理を10 ~ 130 の温度および0.5 ~ 3 バールの絶対圧にて実施し、方法に供給される水のpH値が2 ~ 11であり、処理を1分 ~ 10 時間の時間にわたって実施し、また

前記水が2 ~ 20 重量%の食塩を含有している、ことを特徴とする方法。

【請求項 2】

食塩の電解により塩素を製造する方法であって、2 ppmより多いTOCおよび2 ~ 20 重量%の食塩の含量を有し、少なくとも0.1重量%の溶存炭酸または溶存カーボネートを含む水をオゾンにより処理することにより得られる水溶液の形態で食塩を電解プロセスに供給することを特徴とし、該処理を10 ~ 130 の温度および0.5 ~ 3 バールの絶対圧にて実施し、オゾンによる処理方法に供給される水のpH値が2 ~ 11であり、オゾンによる処理を1分 ~ 10 時間の時間にわたって実施する方法。 10

【請求項 3】

電解を膜プロセスにより実施する、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

本発明に基づいてオゾンによる処理に付される水は相界面法によるポリカーボネートの製造によって生じる廃水である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

本発明に基づいてオゾンによる処理に付される水は相界面法によるビスフェノールAタイプのポリカーボネートの製造によって生じる廃水である、請求項4に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は2ppmより多い(または高い)TOCを有し、更に溶存炭酸(または溶解している炭酸)または溶存カーボネート(または溶解している炭酸塩、dissolved carbonate)を含む水の中の有機化合物をオゾンで処理することにより分解させる方法、および食塩の電解(または塩化ナトリウムの電気分解)により塩素を製造する方法であって、2ppmより多いTOCおよび2~20重量%の濃度の食塩を含有し、更に溶存炭酸または溶存カーボネートを含む水をオゾンで処理することによって得られる水溶液の形態で食塩を電解プロセスに加えることを特徴とする製造方法に関する。 10

【0002】

オゾンを用いて水を処理することにより水中の有機化合物を分解する方法は知られている。

【0003】

国際公開(WO)第9708101号には、触媒の存在下におけるオゾンによる工業廃水(または工業排水もしくは工業廃液)の処理が記載されている。EP-A634465号には、特に芳香族化合物を分解する、オゾンを用いた2段階プロセスの工業廃水の浄化が記載されている。EP-A378994号には、高圧高温でのオゾンによる工業廃水中の芳香族不純物の分解が記載されている。 20

【0004】

例えば、ウォーター・リサーチ(Water Res.)第21巻第10号1273~1278頁においてE.Gilbertが説明しているように、一般に、工業的に汚染された廃水でオゾンを使用することは、微生物分解性でない化合物または不十分にしか微生物により分解され得ない化合物から成る不純物を微生物分解性である化合物に変えるのに作用する。このことはオゾンにより処理した後でさえも、水が有機化合物を含み、その後、生物学的な廃水処理等の後の工程において、例えば二酸化炭素および水等の無機化合物等に分解する必要があることを意味している。

【0005】

このことはオゾン・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Ozone Science and Engineering)第12巻1~18頁(1990年)においてタカハシ(Takahashi)によって確証されている。タカハシはフェノールを含む水をオゾンにより処理することはフェノールを分解することになるが、オゾンにより更に分解されない有機分解生成物、例えばシュウ酸、グリオキサールおよびグリオキサル酸等が生成することを報告している。 30

【0006】

水が有機化合物を含む場合、これは有機化合物の形態で存在する或る炭素含量を示す。有機化合物の形態で存在する炭素含量をTOC(「全有機炭素(または全有機体炭素量)」の略語)と呼ぶ。

【0007】

例えばポリカーボネートの製造においては、2ppmより多いTOCを有し、更に溶存炭酸または溶存カーボネートを含む水が知られている。

【0008】

いわゆる相界面法(または界面重合法もしくは界面重縮合法、phase interface process)でポリカーボネートを製造するために、水溶性アルカリ金属塩の形態をしたジヒドロキシジアリールアルカンを、例えば水酸化ナトリウム溶液等の無機塩基の存在下で不均一相にて、ホスゲンと反応させ、かつポリカーボネート生成物が容易に溶解し得る有機溶剤と反応させる。反応の間、水相を有機相中に分配させる。相界面法によってポリカーボネートを合成した後、例えば塩化メチレン等の合成に使用した有機溶剤中にポリカーボネートを、その溶液の形態で分離する。残った水相は有利には揮発性 50

有機不純物、例えば塩化メチレン等の合成に使用した有機溶剤の残物が存在しないようにされ、これは例えば蒸留により実施できる。この場合には、高含量の溶存カーボネート（例えば0.3～1.5重量%）および高含量の溶解食塩（または溶解している食塩）（例えば4～12重量%）を含有する廃水（または排水もしくは廃液）が残ることになる。さらにまた、廃水は例えばフェノール（例えば非置換のフェノール、またはアルキルフェノール、またはアリールフェノール、または例えばビスフェノールA等のビスフェノール）またはアミン（例えばトリエチルアミン、またはエチルピペリジン）等の有機化合物で汚染されている。この過程においては、カーボネートが例えばポリカーボネートの製造プロセスにおける副反応としてホスゲンの加水分解により生じる。

【0009】

10

相界面法によるポリカーボネートの製造によって生じる廃水中に溶解している食塩は、価値のある原材料である。おそらく、相界面法によるポリカーボネートの製造によって生じる廃水中の食塩を利用する実施可能な方法は、未だ説明されていない。

【0010】

ポリカーボネートの相界面法による製造から生じる廃水中の食塩分または食塩のロード（10 a d）を利用する考えられる方法は、電解により、塩素および水酸化ナトリウム溶液の製造に用いることである。しかしながら、この考えられる方法は、相界面法によるポリカーボネートの製造により生じる廃水中の他の成分、特に有機成分が原因でこれまでのところ失敗している。特に、塩素-アルカリ電解（chlor-alkali elec tr o lysis）のための特に有利な膜プロセス（または隔膜法、membrane process）は、出発材料として食塩の純粋な水溶液を必要とする。

20

【0011】

食塩を水溶液の形態で電解プロセスに加える場合には、その水溶液は低濃度の有機不純物を含んでいる必要があり、好ましくは食塩溶液のTOCは1 ppm未満である必要がある。食塩溶液のTOCが1 ppm未満の場合でも、食塩溶液がわずかに有機不純物を依然として含んでいることもあり、有機不純物はプラント（または設備）の重要な構成要素、例えば膜プロセスの場合において膜（または隔膜）の有効寿命（または可使時間もしくは耐用年数）を減少させることによって、電解プロセスを妨げる。膜プロセスにおいて有効寿命が経済効率を決定する重要なファクター（または因子）である場合には、これは全て特に食塩電解の膜プロセスに当てはまる。

30

【0012】

ポリカーボネートの製造から生じたものでない、溶存カーボネートまたは溶存炭酸を含むことを特徴とする他の廃水も、当然知られている。

【0013】

カーボネートはフリーラジカルスキャベンジャー（または遊離基掃去剤、free-radical scavenger）として作用し、それによりラジカル中間工程を介した有機化合物の分解を阻害するので、オゾンで処理することにより有機化合物を水から除去することは、水中の溶存カーボネートまたは溶存炭酸により妨げられることが現在知られている。このことはウォーター・リサーチ（Wat. Res.）第10巻377頁以下（1976年）にてHoigneおよびBaderによって報告されており、またウォーター・リサーチ（Wat. Res.）第21巻895～900頁（1987年）にてGur o 1およびWatistasによって報告されている。

40

【0014】

有機化合物を含み、更に溶存カーボネートまたは溶存炭酸を含む水に関しては、結果的に、アルカリ性（または塩基性）のpH範囲でのオゾンによる処理が炭酸イオンによって妨げられる状況が生じる。尤も、先行技術の報告によれば、酸性のpH範囲でのオゾンによる処理は、有機化合物が完全に分解しないという結果をもたらし、例えばシュウ酸等の化合物が生成および残存する。それゆえ双方の場合において、オゾン処理による有機化合物の完全な分解、従ってTOCから例えば二酸化炭素および水等の無機分解生成物への完全な分解は、先行技術では不可能である。

50

【0015】

従って、本発明の課題は溶存炭酸または溶存カーボネートを含む水中の有機化合物の含量を減少させる方法を提供することである。

【0016】

また、水が溶解食塩を含んでいる場合には、本発明の課題は、水中に溶解している食塩を電解プロセスによる塩素の製造に用いることができるよう、溶存炭酸または溶存カーボネートを含む水中の有機化合物の含量を少ない量に減少させる方法を提供することである。

【0017】

本発明の課題は 2 ppm よりも多い TOC を有し、少なくとも 0.01 重量 % の溶存炭酸または溶存カーボネートを含む水をオゾンにより処理する方法であって、その処理を 10 ~ 130 の温度および 0.5 ~ 3 バールの絶対圧（絶対圧力）にて実施し、方法に供給される水が 2 ~ 11 の pH 値を有し、処理を 1 分 ~ 10 時間の間にわたって実施することを特徴とする方法によって達成される。

【0018】

また、本発明に従って処理された水が溶解食塩を含む場合には、その水を食塩電解による塩素および水酸化ナトリウム溶液の製造に用いることができることも判った。特に、周知の膜プロセスにより塩素を製造することができる。この場合、プロセスは依然極めて低い濃度で存在し得る不純物によって妨げられることはなく、特に、食塩を完全な純水に溶解させて得られた食塩溶液を用いる場合と比較して、膜の有効寿命が減少しない。

【0019】

オゾンを用いて水を処理する本発明の方法は特に経済的であり、技術的に高価でなく、非汚染的である。過度に高い圧力を必要としない。触媒を必要としない。紫外線照射を必要としない。例えば、過酸化水素等の追加の化学薬品を必要としない。しかしながら、当然、これらの処置を付加的に実施することもできる。

【0020】

本発明の方法は、水中の TOC を 1 ppm 未満に減少させることを可能とする。

【0021】

更に、本発明に従ってオゾンにより処理された水は非常に純粋であり、更なる浄化を必要とすることなく地上水（または地表水）に直接導入することができる。2 ppm より多い TOC および更に溶存炭酸または溶存カーボネートを有する水を加工（work up）および処理する実利的（または経済的）であって且つ環境保護の点で好ましい実施可能な方法が提供される。

【0022】

本発明によれば、オゾンにより処理される前の水の TOC は 2 ppm より多く、好ましくは 5 ppm より多く、特に好ましくは 10 ppm より多い。

【0023】

本発明においては、シマツ（Shimadzu）の TOC 500 装置を用いて、水試料中の無機炭素含量（TIC）の測定値、および無機または有機炭素含量（TC）の測定値から、DIN（ドイツ工業規格）38409-H3 に従って TOC を決定する。一定流量の、二酸化炭素を含んでいない高度に純粋な空気をキャリアーガスとして用いる。TC 測定では、分析する所定量の試料を TC 燃焼管に注入し、TC 触媒上にて 680 で燃焼させる。生成する二酸化炭素を冷却および乾燥させた後、赤外線分析器で検出する。TIC 測定では、試料をリン酸を用いて酸性化させ、生成する二酸化炭素を試料から追い出し（または取り出し）、上記のように検出する。その後、測定した TIC および TC 値から TOC を次の通りに計算する：

$$TOC = TC - TIC$$

【0024】

本発明によれば、炭酸（または CO_3^{2-} ）として算出される水中の炭酸含量またはカーボネート含量は少なくとも 0.1 重量 % である。これは少なくとも 0.3 重量 % であるこ

10

20

30

40

50

とが好ましく、少なくとも 1 . 0 重量 % であることが特に好ましい。

【 0 0 2 5 】

本発明のオゾンによる処理は 1 0 ~ 1 3 0 、好ましくは 2 0 ~ 1 0 0 、特に好ましくは 6 0 ~ 9 0 の温度にて行う。

【 0 0 2 6 】

本発明のオゾンによる処理は 0 . 5 ~ 3 バール、好ましくは 1 ~ 2 バール、特に好ましくは 1 . 2 ~ 1 . 8 バールの絶対圧にて行う。

【 0 0 2 7 】

本発明のオゾンによる処理方法に供給される水は 2 ~ 1 1 の pH 値、好ましくは 3 ~ 1 1 の pH 値、特に好ましくは 5 ~ 9 の pH 値、最も特に好ましくは 5 . 5 ~ 7 の pH 値を有する。pH 値は 2 0 で測定される。 10

【 0 0 2 8 】

本発明の特に好ましい態様は、オゾンによる処理方法に供給される水の pH が、7 未満であって、オゾンにより水を処理した後、pH 値が 7 . 5 より高くなるような値を有することを確実にすることにより供される。オゾンによる処理中の酸性域から塩基性域へのこの pH 値のシフトは、水中の T O C を特に効率的に分解する。酸性域から塩基性域へのこの pH 値のシフトを達成するために、水のカーボネート含量、およびオゾンを用いた水の処理中に pH 値を変える可能性がある他の物質の含量に応じて、オゾンによる処理方法に供給される水の pH 値を調節する必要がある。 20

【 0 0 2 9 】

本発明のオゾンによる処理は 1 分 ~ 1 0 時間、好ましくは 6 分 ~ 2 時間、特に好ましくは 1 0 分 ~ 6 0 分間にわたって実施する。

【 0 0 3 0 】

本発明に従ってオゾンによる処理に付される水が溶解食塩を含む場合、本発明の好ましい態様は、水のオゾン処理後、塩素を製造する電解工程に後者を送る方法である。この場合、膜プロセス（または隔膜法）によって電解を実施することが好ましい。本発明に従ってオゾンによる処理に付される水は、例えば 2 ~ 2 0 重量 % の食塩を含む。それは 4 ~ 1 2 重量 % の食塩を含むことが好ましい。

【 0 0 3 1 】

塩素を食塩の電解により製造することは、例えばウルマン工業化学百科辞典 (U l l m a n n ' s E n c y c l o p e d i a o f I n d u s t r i a l C h e m i s t r y) 第 5 版 A 6 卷 4 0 1 ~ 4 7 7 頁 (1 9 8 6 年) に記載されている。特にその 4 3 7 ~ 4 5 0 頁に特に有利な膜プロセスが記載されている。 30

【 0 0 3 2 】

ポリカーボネートの製造によって生じる廃水中の食塩を電解により利用するための前提条件は、廃水中に含まれる有機物を分解して約 1 p p m 未満の値にすることである。これは、特に有利な膜プロセスを塩素 - アルカリ電解に使用する場合に特に当てはまる。

【 0 0 3 3 】

本発明に従ってオゾンによる処理に付される水は、好ましくは相界面法によってポリカーボネートを製造することにより生じる廃水であり、特に好ましくはビスフェノール A のポリカーボネート（またはビスフェノール A タイプのポリカーボネート）を相界面法によって製造することにより生じる廃水が好ましい。 40

【 0 0 3 4 】

オゾン処理方法に供給される水の温度を、例えば熱交換器により所要値に調節できる。

【 0 0 3 5 】

オゾン処理方法に供給される水の pH 値は、例えば塩酸等の酸、または例えば水酸化ナトリウム溶液等のアルカリ液（または灰汁）を加えることにより、所要値に調節できる。

【 0 0 3 6 】

最適な反応を達成するために、水およびオゾン発生装置で製造されるオゾンを共にできる限り強く（または激しく）混合しなければならない。これについては、任意の形態のガス 50

分配、例えば超音波、ガラス・フリット (glass fr i t) または常套のインジェクターの使用が原則として可能である。

【0037】

オゾンによる廃水の酸化は、好ましくは連続運転プロセス（または連続的に運転される方法）で、1の反応塔が他の反応塔の後に接続されているいくつかの反応塔（または反応カラム）を用いて実施される。TOCの分解をできる限り定量的に達成するために、新たに製造したオゾンのサブストリームを第一塔の次の塔に直接送ることが好ましい。

【0038】

本発明の好ましい態様は、オゾンによる処理のための少なくとも2つの反応塔、特に3つの反応塔を用い、この過程で、各塔において1:1（第1塔の体積流量：第2塔の体積流量）または1:1:1~5:1または5:1:1の配分の間でオゾンの分配を変えることにより提供される。反応塔中のオゾンの分配は第1塔（または第1塔群）において80%、および最後の塔において20%であることが好ましい。

【0039】

水中で生じ得るTOCのピーク・ローディング（またはピーク含量、peak load i n g）を、例えばオゾンによる処理のためのプラントの上流に接続された吸着塔（または吸着カラム）によって吸着することができ、通常の運転条件下では十分に調節されてオゾン処理プロセスに送ることができる。ローディング・ピーク（または含量のピーク、load i n g peak）が生じる場合にのみ吸着塔を運転することが好ましい。

【0040】

吸着塔を次の通り構成することが好ましい。吸着塔のジャケットを水で冷却する。それにより、運転温度（または作業温度もしくは操作温度）を15℃にする。フェノールおよびビスフェノールを十分に吸着し、また、pHに応じて再度フェノールおよびビスフェノールを脱着する吸着剤で吸着塔を満たす。吸着剤は、例えばスチレンおよびジビニルベンゼンをベースにした微孔質で官能基を有さない親水性の超架橋コポリマー（hypercrosslinked）または活性炭等であることが好ましい。

【0041】

本発明の方法は、例えば相界面法によるポリカーボネートの製造により生じる廃水の処理を可能にする。その後、電解による塩素の製造のために、その浄化した廃水を、その中に含まれる食塩を利用するためには用いることができる。この場合、水を電解にかける前に、例えば4~12重量%になり得る水中の食塩濃度を固体の食塩を加えることによって20~30重量%、好ましくは25重量%の濃度に増加させることが有利である。塩素と一酸化炭素とを反応させてホスゲンを生成させた後、および例えばビスフェノラート溶液を調製するために水酸化ナトリウム溶液を用いた後に、電解中に製造された塩素および水酸化ナトリウム溶液を、相界面法によるポリカーボネートの製造プロセスに再び送ることができる。

【0042】

水のTOC汚染物を構成する有機化合物は任意の有機化合物であってよい。これらには脂肪族化合物および芳香族化合物の双方が含まれ得る。化合物は全ての種類のヘテロ原子を含んでもよい。ポリカーボネートの製造により生じる廃水を処理する場合では、有機化合物は実質的にフェノール（例えば、非置換フェノールまたはアルキルフェノールまたはアリールフェノール、または例えばビスフェノールA等のビスフェノール）およびアミン（例えば、トリエチルアミン、エチルピペリジン）から成る。

【0043】

本発明の方法に用いるオゾンは、既知の方法によって、例えば空気から又は酸素から製造する。この過程においては、空気中または酸素中に、例えば気体1立方メートル当たり40~150gのオゾンを含む、それ自体利用可能なオゾンの混合物が生成される。より高濃度のオゾンを特別な濃縮プロセス（または吸着プロセスもしくは脱着プロセス）（または濃縮法（吸着法もしくは脱着法））により製造できる。

【0044】

10

20

30

40

50

例えば、オゾンによる水処理用のプラントからの排ガス（廃ガス）中に存在する未使用的オゾンを残留オゾンのアニヒレーター（または消滅装置、annihilator）にて熱的にまたは触媒的に分解させることができる。

【0045】

本発明の他の好ましい態様は、オゾンによる処理の前、オゾンによる処理の間、またはオゾンによる処理の後に過酸化水素処理を更に実施することによって提供される。過酸化水素による処理は、オゾンによる処理と同時に実施することが好ましい。

【0046】

本発明の他の好ましい態様は、オゾンによる処理の前、オゾンによる処理の間、またはオゾンによる処理の後に紫外線照射による処理を更に実施することによって提供される。紫外線照射による処理は、オゾンによる処理と同時に実施することが好ましい。

10

【0047】

本発明の他の好ましい態様は、オゾンによる処理の前、オゾンによる処理の間、またはオゾンによる処理の後に過酸化水素および紫外線照射による処理を更に実施することによって提供される。過酸化水素による処理および紫外線照射による処理をオゾンによる処理と同時に実施することが好ましい。

【0048】

次に、好ましい態様を示す図面（図1）を用いて本発明を説明する。

【0049】

熱交換器1により水を所要の温度にする。TOC含量が著しく高い場合のみ、水を吸着塔2に通す。これには適当なバルブが備わっている。TOC含量が低い場合にはTOCを再度脱着させるために、水を吸着剤に同様に通すことができる。pH値を調節するために、適当に加熱された水を攪拌タンク3で塩酸4と混合する。その後、塔5および6にてオゾンによる処理を行う。水中のオゾン-酸素混合物は潜在的に高い腐食性を有するので、両方の塔をチタンで作ることが好ましい。ポンプ7を介して水を送入する。塔は加熱することができ、塔は排水管により相互に接続されている。熱交換器8および9はガスの流れによって運ばれ（ストリップされ）たかもしれない水を再凝縮するように作用する。オゾンはオゾン発生装置10にて酸素から製造し、ノズル11および12を介して各々の塔の入口にて廃水に加える。未使用のオゾンを残留オゾンのアニヒレーター13中にて、好ましくは250～300の温度で、熱的にアニヒレート（または消滅、annihilate）させる。

20

【0050】

実験の分析のために、3つのサンプリング点、14（ブランクテスト）、15（第1塔の下流）および16（第2塔の下流）が設けられている。オゾン濃度を、オゾン発生装置の下流、および熱交換器8および9の下流で測定点17、18、19、および20にて測定する。尚、上述した本発明は、次の態様をも包含することに留意されたい。

第1の態様：2ppmより多いTOCを有し、少なくとも0.1重量%の溶存炭酸または溶存カーボネートを含む水をオゾンにより処理する方法であって、該処理を10～130の温度および0.5～3バールの絶対圧にて実施し、方法に供給される水のpH値が2～11であり、処理を1分～10時間の時間にわたって実施することを特徴とする方法。

30

第2の態様：第1の態様において、水が2～20重量%の食塩を含有することを特徴とする方法。

40

第3の態様：食塩の電解により塩素を製造する方法であって、2ppmより多いTOCおよび2～20重量%の食塩の含量を有し、少なくとも0.1重量%の溶存炭酸または溶存カーボネートを含む水をオゾンにより処理することにより得られる水溶液の形態で食塩を電解プロセスに供給することを特徴とし、該処理を10～130の温度および0.5～3バールの絶対圧にて実施し、オゾンによる処理方法に供給される水のpH値が2～11であり、オゾンによる処理を1分～10時間の時間にわたって実施する方法。

第4の態様：上記第3の態様において、電解を膜プロセスにより実施することを特徴と

50

する方法。

第5の態様：上記第1～第4の態様のいずれかにおいて、本発明に基づいてオゾンによる処理に付される水が相界面法によるポリカーボネートの製造によって生じる廃水であることを特徴とする方法。

第6の態様：上記第5の態様において、本発明に基づいてオゾンによる処理に付される水が相界面法によるビスフェノールAタイプのポリカーボネートの製造によって生じる廃水であることを特徴とする方法。

第7の態様：上記第1～6の態様のいずれかにおいて、オゾンによる処理方法に供給される水のpHは7未満の値であり、オゾンによる水の処理の後、pH値が7.5より高いことを特徴とする方法。

10

【0051】

次に、実施例により本発明を示す。

【0052】

図1に示すパイロットプラントにおいて、相界面法によるビスフェノールAのホモポリカーボネートの製造により生じる廃水を、種々の温度および種々のpH値にて種々の量のオゾンを用いて処理した。正確な実験条件および結果を表1(本発明の実施例)および表2(比較の例)に示す。

【0053】

方法に供給される水は、4～12重量%の食塩および0.3～1.5重量%のカーボネートを含んでいた。水のTOC値を表に示す。TOCは実質的にフェノールおよびビスフェノールAから生じていた。

20

【0054】

TOCを約1ppmの値にまで減少させるために、7未満の初期pH値および6.0～9.0の温度の設定が特に有利であることが、実験より証明されている。反応の間、7より高いpH値が塔1にて設定され、そして約8のpH値が塔2の後ろで得られる。このようなpH値の変化は、中和の間に廃水中に含まれるCO₂が、ある程度だけ漏出し得ること、および第1塔においてのみ漏出することに起因しており、その結果、関連するpH値の上昇が起こることになる。このことはオゾンの攻撃による酸化からヒドロキシル基の攻撃による酸化に変化する反応機構の変化によって成し遂げられる。オゾンによる攻撃は、フェノールの分解、およびその後にヒドロキシル基によって分解される分解生成物の生成を招く。

30

【0055】

【表1】

表1 (本発明の実施例)

廃水	オゾン含有ガスの塔1への オゾン含有ガスの塔2への フィード	オゾン含有ガス中のオゾン濃度 mg/m ³	14における TOC mg/l	15における TOC mg/l	16における TOC mg/l	14における pH	15における pH	16における pH	塔1の温度/ 塔2の温度 °C
1/h	1/h								
100	350	100	102	7.5	2.5	1.7	7.2	8.2	8.5
100	350	100	100	5	2.3	1.3	7.1	8.2	8.5
100	280	100	110	4.9	1.8	0.8	6.9	8.1	8.5
100	350	90	103	6.6	3.2	1.2	7	7.8	8.4
100	350	90	102	8.5	1.8	1.1	7	8.3	8.5
100	350	100	99.4	6.6	1.7	0.7	6.7	7.8	8.4
100	350	100	96	9.7	2	0.7	6.8	7.7	8.3
100	500	100	103	13.5	4.3	1.4	6.4	7.7	8.2
100	310	70	111	7.1	1.2	0.6	6.7	7.8	8.3
100	350	90	103	8.3	1.7	0.6	6.6	7.9	8.3
100	350	100	101	7	3.4	2.4	6.1	6.8	5.7
100	350	100	100	5.5	0.9	<0.5	6.3	6.9	6
100	350	100	101	8.2	1.9	0.6	6.4	6.9	6.1
100	350	100	102	5.4	1.2	0.9	4.6	6	6.3
100	350	100	99.4	4	1.4	0.6	6	6.4	6.4
									55/59

【0056】
【表2】

表1 (続き)

廃水	オゾン含有ガスの倍1へのブイード	オゾン含有ガスの倍2へのブイード	オゾン含有ガス中のオゾン濃度	14におけるTOC	15におけるTOC	16におけるTOC	14におけるpH	15におけるpH	16におけるpH	倍1の温度/倍2の温度
l/h	l/h	g/m ³	mg/l	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

【0057】

【表3】

表2
(比較例:オゾン処理前の水のpH値(12)、オゾン処理前の水の温度(60°C))

廃水	オゾン含有ガスの塔1 へのフィード	オゾン含有ガスの塔2 へのフィード	オゾン含有ガス中のオ ゾン濃度 g/m ³	14における TOC mg/l	15における TOC mg/l	16における TOC mg/l
l/h	l/h	l/h	mg/l	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

【図1】

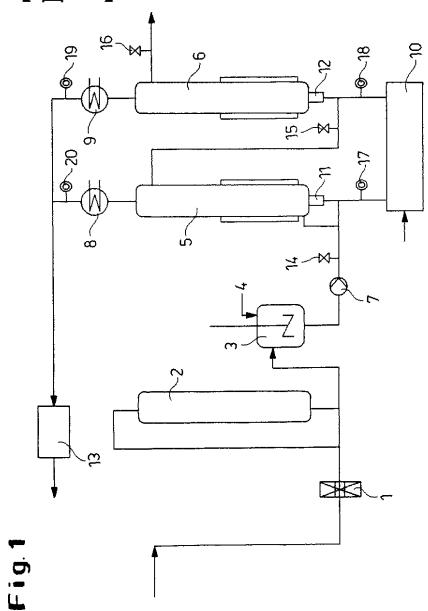


Fig.1

フロントページの続き

(74)代理人 100062144
弁理士 青山 葉
(74)代理人 100107180
弁理士 玄番 佐奈恵
(72)発明者 クリストフ・シュヴェムラー
アメリカ合衆国77573テキサス州リーグ・シティ、クロスブルック・コート2220番
(72)発明者 ユルゲン・ホイザー
ドイツ連邦共和国デー-47803クレーフェルト、ミンクヴェーク29アー番
(72)発明者 ヘルマン・カウト
ドイツ連邦共和国デー-47803クレーフェルト、ザットラーデュク6番
(72)発明者 クリストイアン・コルツ
ドイツ連邦共和国デー-47829クレーフェルト、アム・オーバーフェルト39番
(72)発明者 オットー・ホラック
ドイツ連邦共和国デー-51375レーフエルクーゼン、グリューナー・ヴェーク28アー番
(72)発明者 フリット・ゲスターマン
ドイツ連邦共和国デー-51377レーフエルクーゼン、ベルリナー・シュトラーセ83番

審査官 伊藤 紀史

(56)参考文献 特表2003-514666(JP,A)
特開2003-117571(JP,A)
特開平03-217294(JP,A)
特開平11-285693(JP,A)
特開平07-324127(JP,A)
特開平11-347536(JP,A)
特表2000-501143(JP,A)
特表2002-508451(JP,A)
特表2001-516333(JP,A)
欧州特許出願公開第0541114(EP,A2)
特開2001-121163(JP,A)
特表2002-518162(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C02F 1/78
C02F 1/46
C25B 1/26