

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY  
INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED PHYSICS  
INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED BIOLOGICAL SCIENCES  
INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED MATHEMATICS

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
28. Dezember 2000 (28.12.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 00/78682 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C02F 1/78

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/05166

(22) Internationales Anmeldedatum:  
6. Juni 2000 (06.06.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 27 910.1 18. Juni 1999 (18.06.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
D-51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHWEMLER,  
Christoph [DE/DE]; Am Kloster 35, D-42799 Leichlin-  
gen (DE). HEUSER, Jürgen [DE/DE]; Minkweg 29a,  
D-47803 Krefeld (DE). KAUTH, Hermann [DE/DE];  
Sattlerdyk 6, D-47803 Krefeld (DE). KORDS, Chris-  
tian [DE/DE]; Am Oberfeld 39, D-47829 Krefeld (DE).  
HORAK, Otto [DE/DE]; Grüner Weg 28a, D-51375 Lev-  
erkusen (DE). GESTERMANN, Fritz [DE/DE]; Berliner  
Strasse 83, D-51377 Leverkusen (DE).

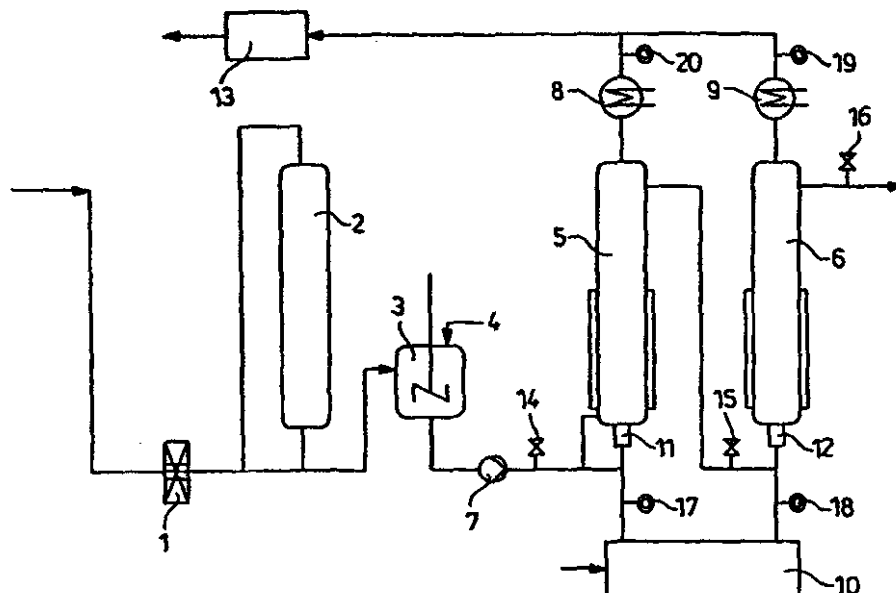
(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-  
SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,  
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD OF DECOMPOSING ORGANIC COMPOUNDS IN WATER

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM ABBAU ORGANISCHER VERBINDUNGEN IN WASSER



(57) Abstract: The invention relates to a method of decomposing organic compounds in water which has a TOC content of more than 2 ppm and a content of carbonic acid and carbonates dissolved therein, by treating the mixture with ozone. The invention further relates to a method of producing chlorine by subjecting sodium chloride to an electrolysis. The inventive method is characterized in that the sodium chloride is used in said electrolysis in the form of an aqueous solution that is obtained by treating water with ozone, said water having a TOC content of more than 2 ppm and a sodium chloride content of 2 to 20 wt.-% and additional carbonic acid and carbonates dissolved therein.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 00/78682 A1

LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,  
NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

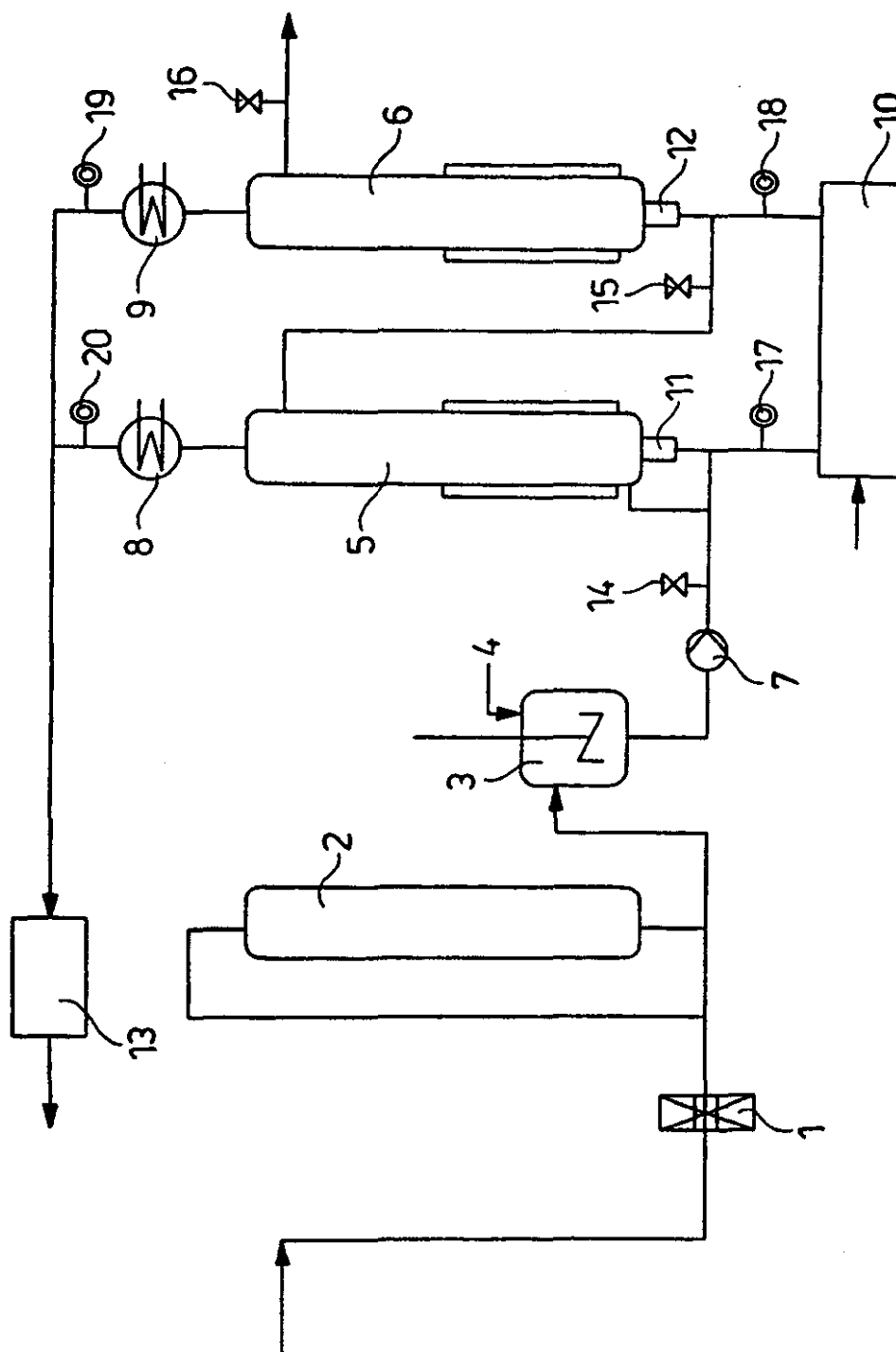
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Abbau organischer Verbindungen in Wasser, das einen TOC von mehr als 2 ppm aufweist und daneben gelöste Kohlensäure oder Carbonate enthält, durch die Behandlung mit Ozon und ein Verfahren zur Herstellung von Chlor durch Elektrolyse von Kochsalz, dadurch gekennzeichnet, dass das Kochsalz dem Elektrolyseverfahren in Form einer wässrigen Lösung zugeführt wird, die erhalten wird durch Behandlung von Wasser, das einen TOC von mehr als 2 ppm und einen Kochsalzgehalt von 2 bis 20 Gew.-% aufweist und daneben gelöste Kohlensäure oder Carbonate enthält, mit Ozon.

- 1 / 1 -

Fig.1



**Verfahren zum Abbau organischer Verbindungen in Wasser**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Abbau organischer Verbindungen in Wasser, das einen TOC von mehr als 2 ppm aufweist und daneben gelöste Kohlensäure oder Carbonate enthält, durch die Behandlung mit Ozon und ein  
5 Verfahren zur Herstellung von Chlor durch Elektrolyse von Kochsalz, dadurch gekennzeichnet, dass das Kochsalz dem Elektrolyseverfahren in Form einer wässrigen Lösung zugeführt wird, die erhalten wird durch Behandlung von Wasser, das einen TOC von mehr als 2 ppm und einen Kochsalzgehalt von 2 bis 20 Gew.-%  
10 aufweist und daneben gelöste Kohlensäure oder Carbonate enthält, mit Ozon.

Verfahren zum Abbau organischer Verbindungen in Wasser durch die Behandlung des Wassers mit Ozon sind bekannt.

15 WO 9708101 beschreibt die Behandlung industrieller Abwässer mit Ozon in Gegenwart eines Katalysators. EP-A 634465 beschreibt die Reinigung industrieller Abwässer mit Ozon in einem Zweistufenverfahren, wobei insbesondere aromatische Verbindungen abgebaut werden. EP-A 378994 beschreibt den Abbau aromatischer Verunreinigungen in industriellen Abwässern durch Ozon bei erhöhtem Druck und  
20 erhöhter Temperatur.

Wie z. B. E. Gilbert in Water Res., Band 21 (10), Seite 1273-1278 beschreibt, dient der Einsatz von Ozon bei industriell verschmutzten Abwässern im allgemeinen der Umwandlung von Verunreinigungen aus bakteriell nicht oder nur schlecht abbaubaren Verbindungen in bakteriell abbaubare Bestandteile. Dies bedeutet, dass auch  
25 nach der Behandlung mit Ozon organische Verbindungen im Wasser vorhanden sind, die dann in weiteren Schritten, z. B. einer biologischen Abwasserreinigung zu anorganischen Verbindungen wie z. B. Kohlendioxid und Wasser abgebaut werden müssen.

Dies bestätigt Takahashi in Ozone Science and Engineering, Band 12, 1990, Seite 1 bis 18. Takahashi beschreibt, dass die Behandlung von Wasser, das Phenol enthält, mit Ozon zwar zum Abbau des Phenols führt. Dass jedoch organische Abbauprodukte wie z. B. Oxalsäure, Glyoxal und Glyoxalsäure entstehen, die durch Ozon nicht weiter abgebaut werden.

Falls Wasser organische Verbindungen enthält, bedeutet dies einen bestimmten Gehalt an Kohlenstoff, der in Form von organischen Verbindungen vorliegt. Der Gehalt an Kohlenstoff, der in Form von organischen Verbindungen vorliegt, wird als TOC (Abkürzung von „Total Organic Carbon“) bezeichnet.

Wasser, das einen TOC von mehr als 2 ppm aufweist und daneben gelöste Kohlensäure oder Carbonate enthält, ist z.B. aus der Polycarbonatherstellung bekannt.

Zur Herstellung von Polycarbonaten nach dem sogenannten Phasengrenzflächenverfahren werden Dihydroxydiarylalkane in Form ihrer in Wasser gelösten Alkalisalze mit Phosgen in heterogener Phase in Gegenwart von anorganischen Basen wie z.B. Natronlauge und einem organischen Lösungsmittel, in dem das Produkt Polycarbonat gut löslich ist, umgesetzt. Während der Reaktion ist die wässrige Phase in der organischen Phase verteilt. Nach der Synthese des Polycarbonates nach dem Phasengrenzflächenverfahren wird das Polycarbonat in Form seiner Lösung in dem bei der Synthese verwendeten organischen Lösungsmittel, beispielsweise Methylenchlorid, abgetrennt. Die verbleibende wässrige Phase wird vorteilhafterweise von leichtflüchtigen organischen Verunreinigungen, wie z. B. Reste des bei der Synthese verwendeten organischen Lösungsmittel, beispielsweise Methylenchlorid, befreit, was z. B. durch Destillation geschehen kann. Es verbleibt dann ein Abwasser mit einem hohen Gehalt an gelösten Carbonaten (beispielsweise 0,3 bis 1,5 Gew.-%) und mit einem hohen Gehalt an gelöstem Kochsalz (beispielsweise 4 bis 12 Gew.-%). Ausserdem ist das Abwasser mit organischen Verbindungen belastet wie z. B. mit Phenolen (z.B. unsubstituiertes Phenol oder Alkylphenole oder Arylphenole oder Bisphenole wie z. B. Bisphenol A) oder Aminen (z.B. Triethylamin oder Ethyl-

piperidin). Die Carbonate entstehen dabei z. B. durch die Hydrolyse des Phosgens als Nebenreaktion der Polycarbonatherstellung.

5 Das im Abwasser der Polycarbonatherstellung nach dem Phasengrenzflächenverfahren gelöste Kochsalz stellt einen wertvollen Rohstoff dar. Eine Möglichkeit zur Verwertung des Kochsalzes im Abwasser der Polycarbonatherstellung nach dem Phasengrenzflächenverfahren wurde bisher noch nicht beschrieben.

10 Eine denkbare Verwertung der Kochsalzfracht im Abwasser der Polycarbonatherstellung nach dem Phasengrenzflächenverfahren ist die Nutzung des Kochsalzes zur Herstellung von Chlor und Natronlauge durch Elektrolyse. Diese Möglichkeit scheiterte aber bislang an den anderen Bestandteilen, insbesondere den organischen Bestandteilen des Abwassers der Polycarbonatherstellung nach dem Phasengrenzflächenverfahren. Insbesondere das besonders vorteilhafte Membranverfahren der  
15 Chloralkalielektrolyse erfordert reine wässrige Kochsalzlösungen als Ausgangsstoff.

Falls das Kochsalz dem Elektrolyseverfahren in Form einer wässrigen Lösung zugeführt wird, muss diese wässrige Lösung einen geringen Gehalt organischer Verunreinigungen enthalten, vorzugsweise muss der TOC der Kochsalzlösung  
20 kleiner als 1 ppm sein. Selbst wenn der TOC der Kochsalzlösung kleiner als 1 ppm ist, können noch organische Verunreinigungen in geringem Ausmaß in der Kochsalzlösung vorhanden sein, die das Elektrolyseverfahren beeinträchtigen, z. B. indem die Standzeiten wesentlicher Anlagekomponenten, wie z.B. der Membranen im Falle des Membranverfahrens, herabgesetzt werden. All dies gilt insbesondere für das  
25 Membranverfahren zur Kochsalzelektrolyse, bei dem die Standzeit der Membranen ein wesentlicher, die Wirtschaftlichkeit bestimmender, Faktor ist.

Natürlich sind auch andere Abwässer als diejenigen aus der Polycarbonatherstellung bekannt, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie gelöste Carbonate oder  
30 Kohlensäure enthalten.

Es ist nun bekannt, dass im Wasser gelöste Carbonate oder Kohlensäure die Entfernung der organischen Verbindungen aus dem Wasser durch die Behandlung mit Ozon behindern, weil Carbonat als Radikalfänger wirkt und damit den Abbau organischer Verbindungen über radikalische Zwischenstufen behindert. Dies  
5 berichten Hoigne und Bader in Wat. Res., Band 10, 1976, Seite 377 ff. und Gurol und Watistas in Wat. Res., Band 21, 1987, Seite 895 bis 900.

Für Wasser, das organische Verbindungen und zudem gelöste Carbonate oder Kohlensäure enthält, ergibt sich damit die Situation, dass die Behandlung mit Ozon  
10 im alkalischen pH-Bereich durch die Carbonationen behindert wird. Im sauren pH-Bereich führt die Behandlung mit Ozon jedoch gemäß den Aussagen des Standes der Technik nicht zum vollständigen Abbau der organischen Verbindungen sondern dazu, dass Verbindungen wie z. B. Oxalsäure bestehen bleiben. In beiden Fällen ist damit ein vollständiger Abbau der organischen Verbindungen und damit das TOC zu  
15 anorganischen Abbauprodukten wie z. B. Kohlendioxid und Wasser durch Behandlung mit Ozon gemäß dem Stand der Technik nicht möglich.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Reduktion des Gehaltes an organischen Verbindungen in Wasser, das gelöste  
20 Kohlensäure oder Carbonate enthält, zur Verfügung zu stellen.

Für den Fall, dass das Wasser gelöstes Kochsalz enthält, liegt der vorliegenden Erfindung außerdem die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Reduktion des Gehaltes an organischen Verbindungen in dem Wasser, das gelöste Kohlensäure oder  
25 Carbonate enthält, auf ein so geringes Maß zur Verfügung zu stellen, dass das im Wasser gelöste Kochsalz zur Herstellung von Chlor nach elektrolytischen Verfahren dienen kann.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Behandlung von  
30 Wasser, das einen TOC von mehr als 2 ppm aufweist und mindestens 0,01 Gew.-% gelöste Kohlensäure oder Carbonate enthält, mit Ozon, dadurch gekennzeichnet, dass

die Behandlung bei einer Temperatur von 10 bis 130 °C und bei einem absoluten Druck von 0,5 bis 3 bar durchgeführt wird und dass das Wasser, das dem Verfahren zugeführt wird, einen pH-Wert von 2 bis 11 aufweist und dass die Behandlung über einen Zeitraum von 1 Minute bis zu 10 Stunden erfolgt.

5

Es wurde außerdem gefunden, dass das erfindungsgemäß behandelte Wasser, falls es gelöstes Kochsalz enthält, der Herstellung von Chlor und Natronlauge durch Elektrolyse des Kochsalzes dienen kann. Insbesondere kann die Herstellung des Chlors nach dem bekannten Membranverfahren erfolgen. Dabei wird das Verfahren nicht durch gegebenenfalls in sehr geringer Konzentration noch vorhandene Verunreinigungen beeinträchtigt, insbesondere ist die Standzeit der Membranen im Vergleich zur Verwendung von Kochsalzlösungen gleich, die durch Auflösung von Kochsalz in völlig reinem Wasser gewonnen werden.

10

15

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Behandlung von Wasser mit Ozon ist besonders wirtschaftlich, verfahrenstechnisch nicht aufwendig und umweltfreundlich. Es ist kein hoher Überdruck erforderlich. Es ist kein Katalysator erforderlich. Es ist keine UV-Bestrahlung erforderlich. Es sind keine weiteren Chemikalien, wie z. B. Wasserstoffperoxid, erforderlich. Selbstverständlich können diese Maßnahmen jedoch zusätzlich durchgeführt werden.

20

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt die Reduktion des TOC im Wasser auf unter 1 ppm.

25

Das erfindungsgemäß mit Ozon behandelte Wasser ist außerdem so rein, dass es direkt in Oberflächengewässer eingeleitet werden kann, ohne dass eine weitere Reinigung erforderlich wäre. Damit ist eine wirtschaftliche und ökologisch günstige Möglichkeit der Aufarbeitung und Entsorgung von Wasser, das einen TOC von mehr als 2 ppm aufweist und daneben gelöste Kohlensäure oder Carbonate enthält, gegeben.

30



Erfindungsgemäß beträgt der TOC des Wassers vor der Behandlung mit Ozon mehr als 2 ppm, bevorzugt mehr als 5 ppm, besonders bevorzugt mehr als 10 ppm.

Die Ermittlung des TOC erfolgt erfindungsgemäß in Anlehnung an DIN 38 409 - H 3 mit dem Gerät TOC 500 der Firma Shimadzu über eine Messung des Gehaltes an anorganischem Kohlenstoff (TIC) und des Gehaltes an anorganischem oder organischem Kohlenstoff (TC) der Wasserprobe. Ein konstanter Strom hochreiner, kohlendioxidfreier Luft dient dabei als Trägergas. Zur TC-Messung wird eine definierte Menge der zu analysierenden Probe in die TC-Verbrennungsröhre injiziert und dort bei 680°C an einem TC-Katalysator verbrannt. Das entstandene Kohlendioxid wird nach Abkühlung und Trocknung in einem Infrarot-Analysator detektiert. Zur TIC-Messung wird die Probe mit Phosphorsäure angesäuert und das entstandene Kohlendioxid wird aus der Probe ausgetrieben und wie oben detektiert. Der TOC berechnet sich dann aus den gemessenen TIC- und TC-Werten wie folgt:

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

Erfindungsgemäß beträgt der Gehalt an Kohlensäure oder Carbonaten im Wasser mindestens 0,1 Gew.-% berechnet als Carbonat ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Bevorzugt beträgt er mindestens 0,3 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 1,0 Gew.-%.

Die erfindungsgemäße Behandlung mit Ozon findet bei einer Temperatur von 10 bis 130 °C, bevorzugt bei 20 bis 100 °C, besonders bevorzugt bei 60-90 °C statt.

Die erfindungsgemäße Behandlung mit Ozon findet bei einem absoluten Druck von 0,5 bis 3 bar, bevorzugt von 1 bis 2 bar, besonders bevorzugt bei 1,2 bis 1,8 bar statt.

Das Wasser, das dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Behandlung mit Ozon zugeführt wird, hat einen pH-Wert von 2 bis 11, bevorzugt hat es einen pH-Wert von 3 bis 11, besonders bevorzugt hat es einen pH-Wert von 5 bis 9, ganz besonders bevorzugt hat es einen pH-Wert von 5,5 bis 7. Der pH-Wert wird bei 20°C gemessen.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist dadurch gegeben, dass der pH-Wert des Wassers, das dem Verfahren zur Behandlung mit Ozon zugeführt wird, kleiner als 7 ist und einen solchen Wert hat, dass er nach der Behandlung des Wassers mit Ozon einen Wert über 7,5 hat. Dieser Wechsel des pH-Wertes vom sauren in den basischen Bereich im Verlauf der Behandlung mit Ozon führt zu einem besonders effektiven Abbau des TOC im Wasser. Um diesen Wechsel des pH-Wertes vom sauren in den basischen Bereich zu erreichen, muss in Abhängigkeit des Carbonatgehaltes des Wassers und des gegebenenfalls vorhandenen Gehaltes an anderen Substanzen, die im Verlauf der Behandlung des Wassers mit Ozon zu einer pH-Wert-Änderung-führen, der pH-Wert des Wassers, das dem Verfahren zur Behandlung mit Ozon zugeführt wird, eingestellt werden.

Die erfindungsgemäße Behandlung mit Ozon erfolgt über einen Zeitraum von 1 Minute bis zu 10 Stunden, bevorzugt von 6 Minuten bis 2 Stunden, besonders bevorzugt von 10 Minuten bis 60 Minuten.

Für den Fall, dass das Wasser, das der erfindungsgemäßen Behandlung mit Ozon unterzogen wird, gelöstes Kochsalz enthält, ist eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ein Verfahren, bei dem nach der Ozonbehandlung des Wassers dieses anschließend der Elektrolyse zur Herstellung von Chlor zugeführt wird. Dabei wird die Elektrolyse bevorzugt nach dem Membranverfahren durchgeführt. Das Wasser, das der erfindungsgemäßen Behandlung mit Ozon unterzogen wird enthält beispielsweise 2 bis 20 Gew.-% Kochsalz. Bevorzugt enthält es 4 bis 12 Gew.-% Kochsalz.

Die Herstellung von Chlor durch Elektrolyse von Kochsalz ist beispielsweise beschrieben in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Band A 6. 5. Auflage 1986, Seite 401 bis 477. Insbesondere wird hier auch das besonders vorteilhafte Membranverfahren auf den Seiten 437 bis 450 beschrieben.

Voraussetzung für die Verwertung des Kochsalzes im Abwasser der Polycarbonatherstellung durch Elektrolyse ist der Abbau der im Abwasser enthaltenen Organika auf Werte unter ca. 1 ppm. Dies gilt insbesondere, wenn das besonders vorteilhafte Membranverfahren zur Chloralkalielektrolyse eingesetzt werden soll.

5

Bevorzugt ist das Wasser, das der erfindungsgemäßen Behandlung mit Ozon unterzogen wird, das Abwasser der Polycarbonatherstellung nach dem Phasengrenzflächenverfahren, besonders bevorzugt handelt es sich dabei um Abwasser aus der Herstellung von Bisphenol-A-Polycarbonat nach dem Phasengrenzflächenverfahren.

10

Die Temperatur des Wassers, das der Behandlung mit Ozon zugeführt wird, kann beispielsweise mit Hilfe eines Wärmetauschers auf den gewünschten Wert eingestellt werden.

15

Der pH-Wert des Wassers, das der Behandlung mit Ozon zugeführt wird, kann beispielsweise durch Zugabe einer Säure wie z.B. Salzsäure oder einer Lauge wie z. B. Natronlauge auf den gewünschten Wert eingestellt werden.

20

Die Durchmischung des Wassers mit dem im Ozongenerator erzeugten Ozon sollte zur optimalen Reaktionsführung möglichst intensiv erfolgen. Hierzu ist prinzipiell jede beliebige Form der Gasverteilung möglich, wie z.B. die Verwendung von Ultraschall, Glasfritten oder üblichen Injektoren.

25

Die Oxidation des Abwassers mit Ozon erfolgt bevorzugt in einem kontinuierlich geführten Prozess, wobei bevorzugt mehrere Reaktionskolonnen hintereinander geschaltet werden. Für einen möglichst quantitativen Abbau des TOC wird bevorzugt ein Teilstrom des frisch hergestellten Ozons direkt auf die der ersten Kolonne folgenden Kolonnen geleitet.

30

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist dadurch gegeben, dass mindestens zwei, insbesondere drei Reaktionskolonnen zur Behandlung mit Ozon einge-

5 setzt werden und dass dabei die Ozonverteilung variiert zwischen einer Verteilung von 1:1 bzw. 1:1:1 (Volumenstrom 1. Kolonne : Volumenstrom 2. Kolonne) je Kolonne bis hin zu 5:1 bzw 5:1:1. Dabei beträgt die Ozonverteilung auf die Reaktionskolonnen bevorzugt 80% auf die erste(n) Kolonne(n) und 20% auf die letzte Kolonne.

10 Möglicherweise auftretende Spitzenbelastungen des TOC im Wasser lassen sich beispielsweise durch eine Adsorberkolonne, die der Anlage zur Behandlung mit Ozon vorgeschaltet ist, adsorbieren und bei normalem Betriebszustand geregelt der Behandlung mit Ozon zuführen. Die Adsorberkolonne wird bevorzugt nur bei Belastungsspitzen mitbetrieben.

15 Die Adsorberkolonne ist bevorzugt wie folgt aufgebaut. Die Adsorberkolonne wird im Mantel durch Wasser gekühlt. Dadurch wird eine Betriebstemperatur von 15°C eingestellt. Die Adsorberkolonne ist befüllt mit Adsorbentien, die Phenol und Bisphenol gut adsorbieren und pH-abhängig auch wieder desorbieren wie beispielhaft und vorzugsweise einem mikroporösen, nicht funktionalisierten, hydrophilen, hypervernetzten Copolymerisat auf Basis von Styrol und Divinylbenzol oder Aktivkohle als Adsorber.

20 Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können beispielsweise die Abwässer der Herstellung von Polycarbonat nach dem Phasengrenzflächenverfahren behandelt werden. Das gereinigte Abwasser kann dann zur Verwertung des im Wasser enthaltenen Kochsalzes zur Herstellung von Chlor durch Elektrolyse verwendet werden. 25 Dabei ist es vorteilhaft, die Konzentration des Salzes im Wasser, die beispielsweise 4 bis 12 Gew.-% betragen kann, durch Zugabe von festem Kochsalz auf eine Konzentration von 20 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 25 Gew.-%, zu erhöhen, bevor das Wasser der Elektrolyse zugeführt wird. Das bei der Elektrolyse erzeugte Chlor und die Natronlauge können dem Verfahren zur Herstellung von Polycarbonat nach dem 30 Phasengrenzflächenverfahren wieder zugeführt werden, nachdem das Chlor mit

Kohlenmonoxid zu Phosgen umgesetzt wurde und die Natronlauge beispielsweise zur Herstellung von Bisphenolatlösungen eingesetzt wurde.

Bei den organischen Verbindungen, die die TOC-Belastung des Wasser ausmachen, kann es sich um beliebige organische Verbindungen handeln. Es können dies sowohl aliphatische als auch aromatische Verbindungen sein. Die Verbindungen können beliebige Heteroatome enthalten. Im Falle der Behandlung von Abwässern aus der Polycarbonatproduktion bestehen die organischen Verbindungen im wesentlichen aus Phenolen (z.B. unsubstituiertes Phenol oder Alkylphenole oder Arylphenole oder Bisphenole wie z. B. Bisphenol A) und Aminen (z.B. Triethylamin, Ethylpiperidin).

Das im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Ozon wird nach bekannten Verfahren beispielsweise aus Luft oder aus Sauerstoff hergestellt. Dabei entstehen Gemische von Ozon in Luft bzw. in Sauerstoff, die beispielsweise 40 bis 150 g Ozon pro Kubikmeter Gas enthalten und die als solche eingesetzt werden können. Höhere Konzentrationen an Ozon lassen sich durch spezielle Anreicherungsverfahren (Adsorptionsverfahren oder Desorptionsverfahren) erzeugen.

Nicht verbrauchtes Ozon, das z. B. im Abgas der Anlage zur Behandlung des Wassers mit Ozon enthalten ist, kann in einem Restozonvernichter thermisch oder katalytisch zersetzt werden.

Weitere bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ergeben sich dadurch, dass vor, während oder nach der Behandlung mit Ozon zusätzlich eine Behandlung mit Wasserstoffperoxid erfolgt. Bevorzugt erfolgt die Behandlung mit Wasserstoffperoxid gleichzeitig mit der Behandlung mit Ozon.

Weitere bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ergeben sich dadurch, dass vor, während oder nach der Behandlung mit Ozon zusätzlich eine Behandlung durch UV-Strahlung erfolgt. Bevorzugt erfolgt die Behandlung mit UV-Strahlung gleichzeitig mit der Behandlung mit Ozon.

Weitere bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ergeben sich dadurch, dass vor, während oder nach der Behandlung mit Ozon zusätzlich eine Behandlung mit Wasserstoffperoxid und mit UV-Strahlung erfolgt. Bevorzugt erfolgt die Behandlung mit Wasserstoffperoxid und mit UV-Strahlung gleichzeitig mit der Behandlung mit Ozon.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand einer eine bevorzugte Ausführungsform darstellenden Zeichnung (Fig. 1) erläutert.

Das Wasser wird durch den Wärmetauscher 1 auf die gewünschte Temperatur gebracht. Die Adsorberkolonne 2 wird nur dann durchströmt, wenn der TOC-Gehalt außergewöhnlich hoch ist. Hierzu sind entsprechende Ventile vorhanden. Bei niedrigem TOC-Gehalt kann dann der Adsorber ebenfalls durchströmt werden, um den TOC wieder zu desorbieren. Das entsprechend temperierte Wasser wird zur Einstellung des pH-Wertes im Rührkessel 3 mit Salzsäure 4 vermischt. Die Behandlung mit Ozon erfolgt danach in den Kolonnen 5 und 6. Aufgrund des hohen Korrosionspotentials des Ozon-Sauerstoff-Gemisches in Wasser bestehen beide Kolonnen bevorzugt aus Titan. Das Wasser wird durch die Pumpe 7 gefördert. Die Kolonnen sind temperierbar und sind per Überlauf miteinander verbunden. Die Wärmetauscher 8 und 9 dienen dazu, möglicherweise mit dem Gasstrom mitgerissenes (abgestripptes) Wasser wieder zu kondensieren. Das Ozon wird im Ozongenerator 10 aus Sauerstoff erzeugt und dem Abwasser über je eine Düse 11 und 12 am Eingang der Kolonnen beigemischt. Nicht verbrauchtes Ozon wird im Restozonvernichter 13 thermisch, bevorzugt bei 250 bis 300°C, vernichtet.

Zur analytischen Überprüfung der Versuche wurden drei Probenahmestellen 14 (Nullprobe), 15 (nach der ersten Kolonne) und 16 (nach der zweiten Kolonne) zur Entnahme des behandelten Abwassers installiert. Die Ozonkonzentration wird nach dem Ozongenerator und nach den Wärmetauschern 8 und 9 durch die Meßstellen 17, 18, 19 und 20 bestimmt.

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen  
PCT/EP 00/05166

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C02F1/78

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C02F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 196 40 452 A (PETER SIEGFRIED ET AL) 2. Oktober 1997 (1997-10-02) Ansprüche 1-12	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. September 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04/10/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fouquier, J-P

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

**PCT/EP 00/05166**

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19640452 A	02-10-1997	KEINE	



[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C02F 1/78

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00809148.X

[43] 公开日 2002 年 7 月 3 日

[11] 公开号 CN 1356963A

[22] 申请日 2000.6.6 [21] 申请号 00809148.X

[30] 优先权

[32] 1999.6.18 [33] DE [31] 19927910.1

[86] 国际申请 PCT/EP00/05166 2000.6.6

[87] 国际公布 W000/78682 德 2000.12.28

[85] 进入国家阶段日期 2001.12.18

[71] 申请人 拜尔公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 C·施维姆勒 J·赫伊泽尔 H·考斯

C·科尔德斯 O·霍拉克

F·格斯特曼

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

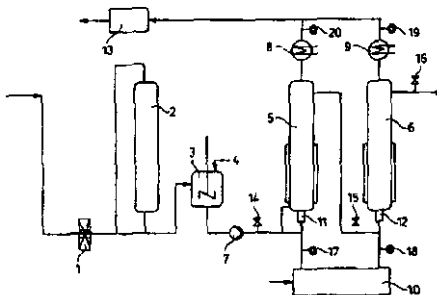
代理人 张元忠 谭明胜

权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 分解水中有机物的方法

[57] 摘要

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



ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

## 权 利 要 求 书

- 1、一种用臭氧处理 TOC 大于 2ppm, 且溶解的碳酸或碳酸酯至少为 0.1wt. % 的水的方法, 其特征在于上述处理过程在 10℃ - 130℃ 温度, 和 0.5 - 3 巴的绝对压力下进行, 且进水的 pH 值为 2 - 11, 并且  
5 在 1 分钟到 10 小时内对水进行处理。
- 2、如权利要求 1 所述的方法, 其中水含有 2 - 20wt. % 的食盐。
- 3、用电解食盐生产氯气的方法, 其特征在于在电解过程中, 加入食盐水溶液, 该食盐溶液是通过用臭氧处理 TOC 大于 2ppm, 食盐含量为 2 - 20 wt. %, 且溶解的碳酸或碳酸酯至少为 0.1wt. % 的水而  
10 得到的, 其中上述臭氧处理过程在 10℃ - 130℃ 温度, 和 0.5 - 3 巴的绝对压力下进行, 且其中臭氧处理的进水的 pH 值为 2 - 11, 并且其中臭氧处理在 1 分钟到 10 小时内进行。
- 4、如权利要求 3 所述的方法, 其中用膜法进行电解。
- 5、如权利要求 1 - 4 任一权利要求所述的方法, 其中本发明臭氧  
15 处理法所处理的水是来自用相界面法生产聚碳酸酯过程的废水。
- 6、如权利要求 5 所述的方法, 其中本发明臭氧处理法所处理的水是来自相界面法生产双酚 A 聚碳酸酯过程的废水。
- 7、如权利要求 1 - 6 任一权利要求所述的方法, 其中臭氧处理法进水的 pH 值小于 7, 在用臭氧处理后, pH 值大于 7.5。

## 说明书

## 分解水中有机物的方法

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

用臭氧处理水，分解水中的有机物是众所周知的。

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

本发明方法可使水中的 TOC 降低到小于 1ppm。

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

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

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

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

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

根据本发明，水中碳酸或碳酸酯含量，以碳酸酯 ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) 计至少为 0.1wt. %。优选地至少为 0.3wt. %，更优选地至少为 1.0wt. %。

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

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

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

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

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

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

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

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

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

例如，通过热交换器将臭氧处理法进水的温度调节到需要的温度值。

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

下面用优选实施方式的附图 1 详细描述本发明的内容。

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



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

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

下面通过实施例描述本发明的内容。

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

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

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

表1 (本发明的实施例)

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

表1 (续表)

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

表2

(比较实施例; 臭氧处理前水的pH值: 12, 臭氧处理前的水温: 60℃)

废水	向柱1提供的 含臭氧气体 的量	向柱2提供的 含臭氧气体 的量	含臭氧气体中 的臭氧浓度	在14点的TOC	在15点的TOC	在16点的TOC
l/h	l/h	l/h	g/m <sup>3</sup>	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

说明书附图

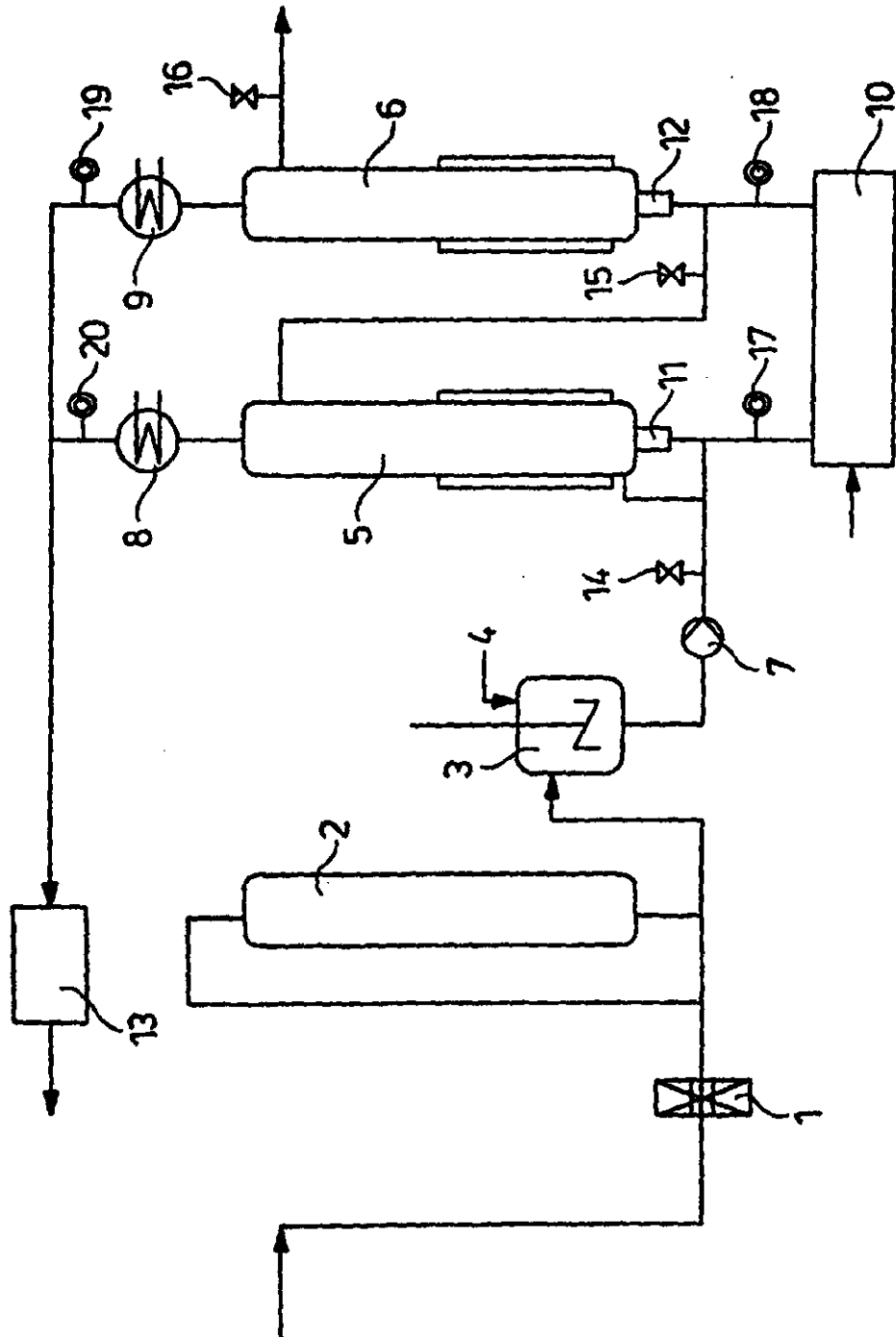


图 1