



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년08월01일
(11) 등록번호 10-1884219
(24) 등록일자 2018년07월26일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 3/04 (2006.01) B01J 4/02 (2006.01)
C01B 11/02 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2013-7019345
- (22) 출원일자(국제) 2011년12월22일
심사청구일자 2016년10월20일
- (85) 번역문제출일자 2013년07월22일
- (65) 공개번호 10-2014-0008329
- (43) 공개일자 2014년01월21일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2011/006510
- (87) 국제공개번호 WO 2012/084247
국제공개일자 2012년06월28일
- (30) 우선권주장
10 2010 055 982.2 2010년12월23일 독일(DE)
- (56) 선행기술조사문헌
JP03285801 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
에이.피.에프. 아쿠아 시스템 아게
독일 42117 부퍼탈 프리드리히-에베르트-슈트라세
143 다-이
- (72) 발명자
울만 헬무트
독일 42117 부퍼탈 프리드리히-에베르트-슈트라세
143 다-이
- (74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 8 항

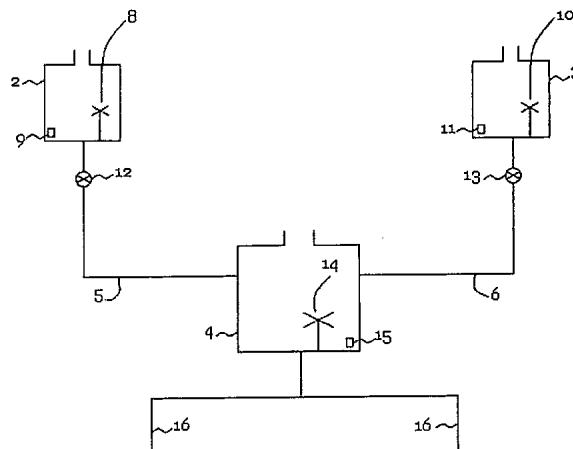
심사관 : 강덕희

(54) 발명의 명칭 **안정한 이산화염소 수용액의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은, 클로라이트를 제공하는 단계, 퍼옥소디설페이트를 제공하는 단계, 및 상기 클로라이트와 퍼옥소디설페이트를 수계에서 클로라이트에 대한 퍼옥소디설페이트, $[S_2O_8^{2-}]/[ClO_2^-]$ 의 몰비가 1 보다 높도록 조합하여, 이산화염소 수용액을 제조하는 단계를 포함하며, 이산화염소 수용액 제조에 추가적인 완충액이 첨가되지 않는, 초순수한, 수성의, 장시간- 및 저장-안정적이며, 따라서, 운반 가능한 이산화염소 용액의 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 이산화염소 용액, 상기 이산화염소 용액의 용도, 및 상기 이산화염소 용액의 제조 장치에 관한 것이다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

0.3 중량% 내지 4.5 중량% 농도의 이산화염소를 함유하는 이산화염소(chlorine dioxide) 수용액의 제조 방법으로서,

(a) 클로라이트(chlorite)를 제공하는 단계,

(b) 퍼옥소디설페이트(peroxodisulphate)를 제공하는 단계,

(c) 상기 클로라이트와 상기 퍼옥소디설페이트를 수계에서 상기 퍼옥소디설페이트 대 상기 클로라이트, $[S_2O_8^{2-}]/[ClO_2^-]$ 의 몰비가 1보다 높도록 조합하여, 이산화염소 수용액을 제조하는 단계를 포함하며,

상기 이산화염소 수용액의 제조에 추가적인 완충액이 첨가되지 않으며, 촉매가 사용되지 않고,

0.3 중량% 내지 4.5 중량% 농도의 이산화염소를 함유하는 이산화염소 수용액은 저장 안정성 및 운반성이 있는 것을 특징으로 하는 이산화염소 수용액의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 퍼옥소디설페이트 대 상기 클로라이트, $[S_2O_8^{2-}]/[ClO_2^-]$ 의 몰비가 2 보다 높은 것을 특징으로 하는 이산화염소 수용액의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 퍼옥소디설페이트 대 상기 클로라이트, $[S_2O_8^{2-}]/[ClO_2^-]$ 의 몰비가 1 내지 2인 것을 특징으로 하는 이산화염소 수용액의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 클로라이트와 상기 퍼옥소디설페이트는 상기 단계 (a) 및 상기 단계 (b)에서 고체 형태로 또는 수용액 형태로 제공되고,

상기 단계 (c)에서,

(c1) 상기 2가지 성분이 고체 형태로 제공되는 경우, 상기 2가지 성분을 조합하기 전에 물에 용해하거나,

(c2) 상기 2가지 성분을 고체 형태로 동시에 또는 순차적으로 수성 용매에 투입하거나,

(c3) 상기 2가지 성분이 수용액 형태로 제공되는 경우, 상기 2가지 용액을 조합하거나, 또는

(c4) 상기 2가지 성분이 수용액으로 제공되며, 동시에 또는 순차적으로 수성 용매에 투입하여, 상기 이산화염소 수용액을 제조하는 것을 특징으로 하는 이산화염소 수용액의 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 퍼옥소디설페이트와 상기 클로라이트는 수용액 형태로 제공되며,

상기 퍼옥소디설페이트 용액의 pH 값은 4 내지 6이고, 상기 클로라이트 용액의 pH 값은 10 내지 12인 것을 특징

으로 하는 이산화염소 수용액의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 퍼옥소디설페이트와 상기 클로라이트의 조합이 0℃ 내지 25℃에서 실시되는 것을 특징으로 하는 이산화염소 수용액의 제조 방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

0.3 중량% 내지 4.5 중량% 농도의 이산화염소를 함유하는 이산화염소 수용액을 이용하여 식수 또는 목욕 용수의 소독 또는 산업용수 및 폐수의 처리를 위한 방법으로서,

상기 이산화 염소 수용액은, 클로라이트를 제공하는 단계, 퍼옥소디설페이트를 제공하는 단계, 및 상기 클로라이트와 상기 퍼옥소디설페이트를 수계에서 상기 퍼옥소디설페이트 대 상기 클로라이트, $[S_2O_8^{2-}]/[ClO_2^-]$ 의 몰비가 1보다 높도록 조합하여 상기 이산화염소 수용액을 제조하는 단계를 포함하는 방법에 의해 얻을 수 있으며, 상기 이산화염소 수용액의 제조를 위해 추가적인 완충액이 첨가되지 않으며, 촉매가 사용되지 않는 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 이산화염소 용액이 식수도관, 공조 장치, 정수 처리 설비, 보일러 또는 풀에서 바이오 필름, 레지오넬라균 또는 다른 세균 제거를 위한 표준 살균제 형태로 또는 영구 살균제 형태로 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 클로라이트(chlorite)를 제공하는 단계, 퍼옥소디설페이트(peroxodisulfate)를 제공하는 단계, 및 상기 클로라이트와 퍼옥소디설페이트를 수계에서 클로라이트에 대한 퍼옥소디설페이트, $[S_2O_8^{2-}]/[ClO_2^-]$ 의 몰비가 1 보다 높도록 조합하여, 이산화염소 수용액을 제조하는 단계를 포함하며, 이때 이산화염소 수용액 제조에 추가적인 완충액이 첨가되지 않는, 초순수한, 수성의, 장시간- 및 저장-안정적이며, 따라서, 운반 가능한 이산화염소 수용액의 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 이산화염소 수용액, 상기 이산화염소 수용액의 용도, 및 상기 이산화염소 수용액을 제조하기 위한 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 이산화염소(ClO_2) 수용액은 이산화염소의 높은 산화력으로 인해, 특히 수처리 기술에서 표백, 소독 및 탈취에 이용된다. 그러나 이산화염소 용액은 일반적으로 취급이 까다로운데, 그 이유는 용액으로부터 가스 상태의 이산화염소가 쉽게 누출되고 농도가 높아지면 폭발하기 때문이다. 따라서 전술한 용도를 위한 이산화염소 용액은 일반적으로 완성된 용액으로 판매되는 것이 아니라, 필요시, 즉 현장에서 즉시 제조하여 사용한다.

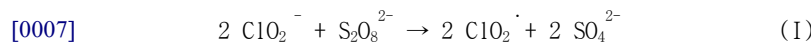
[0003] 이산화염소 수용액을 제조하는 다양한 방법들이 공지되어 있다.

[0004] 이산화염소 수용액은, 예컨대, 아염소산나트륨 용액을 염산 용액과 반응시킴으로써 제조할 수 있다(소위 염산-

클로라이트 방법). 이 방법은, 특히 이산화염소가 이 용액에서 안정적이지 않고 단시간 내에 클로레이트(염소산염, chlorate)와 염화물(chloride)로 분해되기 때문에 문제점을 가진다. 따라서, 이런 방식으로 제조된 용액은 보관할 수 없으며, 즉시 사용하여야 한다.

[0005] 소위 염소-클로라이트 방법에서 아염소산나트륨 용액은 염소 또는 하이포클로라이트와 반응한다. 그러나, 이런 방법은 가스 상태의 염소 및 하이포클로라이트의 취급이 어려운 단점을 갖는다. 또한, 이런 방법에서 상당량의 클로레이트가 바람직하지 않은 부산물로 생성되고, 이런 부산물은 이산화염소의 수율과 용액의 산화력을 감소시킨다.

[0006] 전술한 2가지 방법에 대한 대안으로서, 클로라이트를 퍼옥소디설페이트로 산화시킴으로써 이산화염소 용액을 제조하는 방안이 제안되었다. WO-A-96/33947호에는, 예컨대, 이산화염소 수용액의 제조 방법이 기술되어 있는데, 여기에서 클로라이트는 클로라이트가 실질적으로 완전히 이산화염소로 변환될 때까지, 실온 및 pH 5.5 내지 9.5에서 할로젠-무함유 산화제(halogen-free oxidant)와 반응하게 된다. 바람직하게는 산화제로서 퍼옥소디설페이트가 사용되며, 이 문헌에서 - 기타 선행기술에서와 마찬가지로 - 퍼옥소디설페이트와 클로라이트의 반응은 하기 등식 (I)으로 기술된다:



[0008] 상기 등식에 따르면, 일반적으로, 퍼옥소디설페이트 1 당량을 클로라이트 2 당량을 산화하는 것으로 전체된다. 이에, WO-A-96/33947호는 클로라이트의 산화를 위한 화학량론적 필요량의 1 내지 2배의 양으로 퍼옥소디설페이트를 사용하는 것을 제안하고 있다., 즉 WO-A-96/33947호에는 퍼옥소디설페이트/클로라이트, 즉 $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]/[\text{ClO}_2^-]$ 의 몰비가 0.5 내지 1.0 범위로 기술되어 있다.

[0009] 상용하는 방법은 미국 특허 2,323,593호에도 기술되어 있는데, 이진 발명의 실시예에, 0.57 또는 0.78의 퍼옥소디설페이트/클로라이트 $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]/[\text{ClO}_2^-]$ 의 몰비가 기술되어 있다. 또한, 미국 특허 2,323,593호에는 퍼옥소디설페이트/클로라이트 $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]/[\text{ClO}_2^-]$ 의 몰비가 < 0.5인 것은 바람직하지 않은 것으로 기술되어 있는데, 그 이유는 반응 속도를 떨어뜨리기 때문이다.

[0010] EP-A-1 787 953호에도 클로라이트와 퍼옥소디설페이트의 반응에 의한 이산화염소 용액의 제조 방법이 기술되어 있으며, 피부 또는 경질 표면을 소독하기 위한 이산화염소 용액이 제공된다. 따라서, EP-A-1 787 953은 각각의 사용 위치에서 빠르게 증발하는 이산화염소 수용액(2 내지 300 ppm)의 신속한 제공에 중점을 두고 있다("사용처" 제조). 이를 위해, 사용되는 퍼옥소디설페이트/클로라이트, 즉 $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]/[\text{ClO}_2^-]$ 의 몰비는 2 초과이며, 이 경우 퍼옥소디설페이트 용액과 이산화염소 용액은 완충된다.

[0011] 그러나, 전술한 방법들은 이런 방법의 이용을 어렵게 하는 일련의 단점들을 갖는다.

[0012] 특히 용액의 저장 안정성이 짧아, 최대 수 주로 제한되므로, 숙성된(aged) 용액의 사용은 그 작용 물질 및 분해 산물 측면에서 문제가 된다. 또한, 완성된 용액의 분배는 대개 불가능하다. 따라서, 일반적으로 "사용처"에서의 제조가 권고된다 (예, EP-A-1 787 953 참조). 해당 이산화염소 용액의 제조는 적절한 전-용액(pre-solution)들을 혼합함으로써 이산화염소 용액을 제조해야 하는 사용자에게로 유보된다. 그러나, 변환도 및 부산물의 규정과 관련해서 전문 지식이 필요하다.

[0013] 또한, 선행기술에 공지된 방법들은, 조절된 변환을 위해 실온보다 높은 온도를, 또는 대안으로서 긴 반응 시간을 필요로 한다. 또한, 체계적으로 변동하는, 고도의 온도-의존적인 반응 시간과 수율, 및 그로 인해 수득되는 여러가지 순도는 현행 방법의 또 다른 문제점들이다. 또한, 대부분 다양한 완충제 및 반응 가속화제(은 및 구리염, 카로산) 첨가에 의한 pH 값의 안정화를 필요로 하며, 이는 사용될 이산화염소 용액의 순도를 더욱 낮춘다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명의 과제는, 저장 안정성이 우수하며, 따라서 반드시 현장에서 제조하지 않고, 완성된 용액으로 판매가능 이산화염소 용액을 제공하는 것이다. 또한, 본 발명의 과제는 엄격하지 않은 반응 조건에서 간단하게 안정적인 이산화염소 용액의 제조를 가능하게 하는 상기 이산화염소 용액의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0015] 상기 과제는 특허청구범위에서 특정화된 실시예들을 통해 해결된다.
- [0016] 특히, 이산화염소 수용액의 제조 방법은,
- [0017] (a) 클로라이트를 제공하는 단계,
- [0018] (b) 과옥소디설페이트를 제공하는 단계,
- [0019] (c) 클로라이트와 과옥소디설페이트를, 수계에서, 과옥소디설페이트 대 클로라이트, 즉 $[S_2O_8^{2-}]/[ClO_2^-]$ 의 몰비가 1 보다 높도록 조합하여, 이산화염소 수용액을 제조하는 단계를 포함하며,
- [0020] 상기 이산화염소 수용액의 제조에 추가적인 완충액이 첨가되지 않는다.
- [0021] 단계 (a)와 (b)는 모든 임의의 순서로 실시될 수 있다.
- [0022] 본 발명에 따른 방법의 단계 (a)에서는 클로라이트(ClO_2^-)이 제공된다. 클로라이트는 본 발명에 따라 아염소산 $HClO_2$ 의 형태로 또는 적절한 염으로서 사용될 수 있다. 바람직하게는, 아염소산리튬, 아염소산나트륨 및 아염소산칼륨과 같은 아염소산알칼리 금속, 아염소산마그네슘 및 아염소산칼슘과 같은 아염소산알칼리 토금속, 아염소산암모늄(NH_4ClO_2)과 같은 아염소산암모늄, 예컨대 아염소산테트라메틸암모늄, 아염소산테트라에틸암모늄, 아염소산테트라부틸암모늄과 같은 아염소산테트라알킬암모늄 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 특히 바람직하게는, 클로라이트는 아염소산나트륨, 아염소산칼륨 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0023] 클로라이트는 고체로서 또는 용액 형태로, 특히 수용액 형태로 사용될 수 있다. 바람직하게는, 클로라이트는 가능한 순수한 형태로 사용되는데, 그 이유는 불순물이 일반적으로 클로라이트가 과옥소디설페이트와 반응하여 이산화염소를 형성하는 데 방해가 될 수 있으며, 수득되는 이산화염소의 안정성을 낮출 수 있기 때문이다. 그렇지만, 예컨대 시중에서 구입할 수 있는, 아염소산나트륨 외에 최대 약 25 중량%, 바람직하게는 최대 약 20 중량%, 특히 바람직하게는, 최대 약 10 중량%로 염화나트륨을 포함할 수 있는 고체 아염소산나트륨도 사용될 수 있는데, 그 이유는 염화나트륨이 이산화염소의 형성 반응에 방해가 되지 않으며, 이산화염소의 안정성을 저하시키지도 않기 때문이다. 본 발명에 따른 방법의 바람직한 실시예에서 클로라이트는 고체 형태로, 예컨대 성형체(formling), 타블렛, 캡슐 또는 펠렛으로서 제공된다.
- [0024] 본 발명에 따른 방법의 단계 (b)에서 과옥소디설페이트($S_2O_8^{2-}$)가 제공된다. 과옥소디설페이트는 본 발명에 따라 과옥소이황산 $H_2S_2O_8$ 의 형태로 또는 적절한 염으로서 사용될 수 있다. 바람직하게는, 특히 리튬 과옥소디설페이트, 소듐 과옥소디설페이트 및 포타슘 과옥소디설페이트와 같은 알칼리 금속 과옥소디설페이트, 특히 마그네슘 과옥소디설페이트 및 칼슘 과옥소디설페이트와 같은 알칼리 토금속 과옥소디설페이트, 특히 암모늄 과옥소디설페이트($(NH_4)_2S_2O_8$)와 같은 암모늄 과옥소디설페이트, 예컨대 테트라메틸암모늄 과옥소디설페이트, 테트라에틸암모늄 과옥소디설페이트 및 테트라부틸암모늄 과옥소디설페이트 같은 테트라알킬암모늄 과옥소디설페이트, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된다. 특히 바람직하게는, 과옥소디설페이트는 소듐 과옥소디설페이트, 칼륨 과옥소디설페이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된다.
- [0025] 과옥소디설페이트는 고체로 또는 용액 형태로, 특히 수용액 형태로 사용될 수 있다. 바람직하게는, 과옥소디설페이트는 가능한 한 순수한 형태로 사용되는데, 그 이유는 불순물이 일반적으로 클로라이트와 과옥소디설페이트와의 반응에 따른 이산화염소 형성에 방해가 될 수 있으며, 수득되는 이산화염소의 안정성을 낮출 수 있기 때문이다. 본 발명에 따른 방법의 바람직한 실시예에서, 과옥소디설페이트는 고체 형태로, 예컨대 성형체, 타블렛, 캡슐 또는 펠렛으로서 제공된다.
- [0026] 또한, 클로라이트 및 과옥소디설페이트는 함께, 예컨대 바이너리 2상 고체 혼합물로서, 또는 2가지 성분이 별도로 포함되며 지연 분해되는 성형체, 타블렛, 캡슐 또는 펠렛으로서 제공될 수도 있다.
- [0027] 클로라이트 및/또는 과옥소디설페이트가 용액 형태로 제공되면, 이는 바람직하게는, 수용액 형태로 이루어진다. 임의의 적합한 물, 예컨대 수돗물이 용매로서 사용될 수 있다. 그러나 바람직하게는, 탈이온수 또는 증류수가 사용된다. 그러나, 수용액은 다른 적절한 공용매(co-solvent), 예컨대 할로젠화 또는 비할로젠화 유기 용매를

포함할 수도 있다. 바람직한 실시예에서, 다른 용매는 반응에 대해 적절한 비활성 수성 용매로서, 바람직하게는, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소-프로판올, 부탄올 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된다. 물과 혼합될 수 있는 용매를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 다른 용매는 예컨대 최대 80 부피%로, 바람직하게는, 최대 50 부피%로, 특히 바람직하게는, 최대 10 부피%로, 가장 바람직하게는 최대 5 부피%의 양으로 사용될 수 있다.

- [0028] 본 발명에 따른 방법의 단계 (c)는 클로라이트와 퍼옥소디설페이트를 수계에서 조합하여 이산화염소 수용액을 제조하는 단계를 포함한다. 이러한 조합은 당해 기술 분야에 잘 알려져 있는 임의의 적절한 방법에 의해 이루어질 수 있다. 바람직하게는, 2가지 성분들의 조합은 혼합하면서 이루어진다. 혼합은 당해 기술 분야에 공지된 임의의 적절한 방법에 의해 이루어질 수 있다. 공업적인 규모에서, 예컨대, 혼합은 교반기에서 이루어질 수 있다. 바람직하게는, 조합은 2가지 성분들이 실질적으로 더 이상 고체를 포함하지 않는 균질한 용액을 형성하도록 수행된다. 혼합 장치를 이용한 혼합은 클로라이트와 퍼옥소디설페이트의 이산화염소으로의 반응을 가속화하는 장점을 제공한다.
- [0029] 본 발명에 따른 방법의 바람직한 실시예에서, 클로라이트와 퍼옥소디설페이트는 단계 (a) 및 (b)에서 고체 형태로 또는 수용액 형태로 제공되며, 단계 (c)에서,
- [0030] (c1) 2가지 성분 모두 고체 형태로 제공되는 경우, 2가지 성분들은 조합하기 전에 물에 용해시키거나, 또는
- [0031] (c2) 2가지 성분을 고체 형태로 동시에 또는 순차적으로 수성 용매에 투입하거나, 또는
- [0032] (c3) 2가지 성분 모두 수용액 형태로 제공되는 경우, 2가지 용액을 조합하거나, 또는
- [0033] (c4) 2가지 성분을 수용액으로 제공하고, 동시에 또는 순차적으로 수성 용매에 투입하여, 이산화염소 수용액을 제조한다.
- [0034] 바람직하게는, 단계 (c1)에서의 조합은, 2가지 성분이 고체 형태로 제공되는 경우, 2가지 성분을 함께, 동시에 또는 순차적으로 물에 용해하여 이루어진다. 클로라이트와 퍼옥소디설페이트가, 예컨대, 이원 고체 혼합물 또는 성형체로서 제공되는 경우에, 상기 고체 혼합물 또는 성형체는 물에 쉽게 용해한 후 수득되는 2가지 용액을 본 발명에 따른 몰비로 실질적으로 동시에 또는 순차적으로 조합할 수 있다.
- [0035] 단계 (c2)에서 2가지 성분들은, 바람직하게는, 고체 형태로 순차적으로 수성 용매에 투입된다. 특히, 이런 경우에 먼저 퍼옥소디설페이트 수용액을 제공한 후 클로라이드를 고체 형태 또는 수용액으로서 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0036] 단계 (c3)에서, 바람직하게는, 본 발명에 따른 몰비로 2가지 용액을 동시에 조합한다. 그러나, 먼저 퍼옥소디설페이트를 포함하는 수용액을 제공한 후에 클로라이트 용액을 첨가할 수도 있다.
- [0037] 단계 (c4)에서, 2가지 성분은, 바람직하게는, 수용액으로 제공되고, 순차적으로 수성 용매에 투입된다. 이런 경우에 첨가 순서는 중요하지 않으며, 먼저 퍼옥소디설페이트 수용액 또는 클로라이트 수용액을 제공한 후, 각각 다른 용액을 첨가할 수 있다.
- [0038] 바람직한 방법은 단계 (c3)에 따른 방법으로, 이 경우 2가지 성분을 먼저 별도로 수성 용매에 용해한 후, 2가지 용액을 조합 및 혼합한다.
- [0039] 수성 용매, 특히 바람직하게는, 소정량의 탈이온수 또는 증류수를 제공한 후에, 2가지 성분의 수용액을 제조하기 위해 그 중에서 소정의 양을 분리하여 용액들을 제조한 다음 수성 용매에 첨가하는 것이 특히 바람직하다.
- [0040] 단계 (c1) 내지 (c4)의 모든 경우에, 수용액은 해당 클로라이트염의 포화 농도까지 임의의 적절한 농도로 클로라이트를 포함할 수 있다. 이 경우 각각의 포화 농도는 고정된 값이 아니라, 예컨대 사용 온도와 실제 클로라이트염의 성질에 의존한다. 아염소산나트륨은 예컨대 20 °C에서 대략 64.5 중량%의 포화 농도를 갖는다. 그러나, 수용액의 클로라이트 농도를 대략 5 중량%, 바람직하게는 2 중량%, 그리고 특히 1 중량%를 넘지 않도록 조절하는 것이 바람직하다. 수용액의 퍼옥소디설페이트 농도는 포화 농도까지일 수 있다. 각각의 포화 농도는 정해진 값이 아니라, 예컨대 사용 온도와 실제 퍼옥소디설페이트 염의 성질에 의존한다. 소듐 퍼옥소디설페이트는 예컨대 20 °C에서 대략 54.5 중량%의 포화 농도를 갖는다.
- [0041] 본 발명에 따른 이산화염소 용액의 제조에 사용되는 물은 각각의 적절한 물, 예컨대 수돗물일 수 있다. 그러나, 바람직하게는, 탈이온수 또는 증류수가 사용되는데, 그 이유는 불순물을 거의 함유하지 않아, 이산화염소를 형성하는 클로라이트와 퍼옥소디설페이트의 개선된 반응 및 이로 인해 수득되는 이산화염소의 안정성 증가와 관련

해서 바람직하기 때문이다. 또한, 전술한 바람직한 양으로 전술한 공용매들 중 하나가 사용될 수도 있다.

[0042] 클로라이트와 퍼옥소디설페이트의 조합 후에 이산화염소가 형성된다. 이런 반응은 수계에서 실행되기 때문에, 형성된 이산화염소는 수용액의 형태로 존재한다.

[0043] 수용액으로 이산화염소를 제조한 후에, 물과 혼합 불가능한 용매, 예컨대 유기 용매, 특히 디클로로메탄, 클로로포름 및/또는 테트라클로로메탄이 첨가되고, 이산화염소는 유기 상으로 이행될 수 있다. 이로써 유기 용매에서 안정한 이산화염소 용액이 수득된다.

[0044] 놀랍게도, 이런 변환시 전술한 등식 (1)과 달리 퍼옥소디설페이트 대 클로라이트의 본 발명에 따른 몰비가 1보다 높게 유지되는 경우에, 퍼옥소디설페이트 1 당량과 클로라이트 1 당량과 반응하여 안정한 이산화염소 용액을 형성하는 것으로 밝혀졌다. 이론과 무관하게, 이런 반응시 황산수소 라디칼이 형성되고, 상기 라디칼은 형성된 이산화염소에 대해 안정화 효과를 발휘하는 것으로 여겨진다. 이런 반응은 하기 등식 (2)로 설명된다:



[0046] 상기 등식에 따르면, $\text{HS}_2\text{O}_8^{2-}$ 은 자가 촉매적으로 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 로 형성된다. 클로라이트 1 당량과 퍼옥소디설페이트 1 당량이 반응하여 이산화염소 라디칼 $\text{ClO}_2 \cdot$ 외에 황산수소 라디칼 $\text{HSO}_4 \cdot$ 가 형성된다. 이 2개의 라디칼은 라디칼 쌍 $[\text{ClO}_2 \cdot \text{HSO}_4 \cdot]$ 으로 합성되어 서로 결합하여 안정화된다. 이런 합성은 단지 예를 든 것이다. 또한, 이 라디칼 쌍은 $[\text{ClO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HSO}_4 \cdot]$ 의 형태로 물과 결합을 형성하는 것이 고려될 수도 있다. 황산수소 라디칼 자체는 지금까지 안정적이지 않은 것으로 간주되었다.

[0047] 또한, 이론과 무관하게, 라디칼 복합체 $[\text{ClO}_2 \cdot * \text{HSO}_4 \cdot]$ 의 안정화는 하기 관찰에 근거할 수 있는 것으로 여겨진다.

[0048] 1) 이산화염소 용액은 황산수소 라디칼의 양성자로 인해 산성 pH 값(바람직하게는, 2.5 내지 3의 pH 범위)을 갖는다. 이로 인해 각각의 이산화염소 라디칼은 약산성 상태이고, 이는 이산화염소 라디칼의 안정화를 촉진하는 것으로 여겨진다.

[0049] 2) 황산수소 라디칼과 결합함으로써 수화물 생성이 증가할 수 있고, 이는 용해도를 높일 수 있다. 또한, 이런 결합에 의해 라디칼의 증기압이 감소할 수 있다.

[0050] 3) 결합에 의해 클로라이트로 이산화염소의 회귀도 감소한다.

[0051] 4) 조합체(associate) 형태의 2개의 라디칼의 비하전된 특성으로 인해 역삼투 분리막(RO), 나노 여과막 등과 같은 기타 염 불투과성 막을 통한 이동성 또는 투과성과 관련해서 어떠한 영향도 미치지 않는 것으로 여겨진다.

[0052] 5) 또한, 황산수소 라디칼이 물과 반응하여 모노과황산수소 또는 황산수소 또는 황산염이 될 수 있는 것으로 여겨진다. 변환시 이산화염소는 반응하여 클로라이트 또는 클로레이트를 형성한다. 따라서 라디칼 복합체 $[\text{ClO}_2 \cdot * \text{HSO}_4 \cdot]$ 는 분해되어 안전하게 분해 생성물을 형성한다. 산화 반응시 라디칼 복합체는 환경과 무관한 양이온 염화물과 황산염을 형성한다. 그와 달리 중래의, 즉 안정화되지 않은 이산화염소 용액은 분해시 염소와 산소가 형성되어 폭발할 수 있다.

[0053] 6) 이산화염소 라디칼 농도는 라디칼 쌍 형성에 결정적인 변수이다.

[0054] 전술한 라디칼 쌍 조합체 형성은 실험 연구에 의해, 상기 라디칼 쌍 조합체 전체가 증류되고 따라서 기상으로 이행될 수 있고, 막 투과성이라는 사실이 입증되었다. 또한, 라디칼 쌍 조합체 $[\text{ClO}_2 \cdot * \text{HSO}_4 \cdot]$ 는 이산화염소 라디칼과 다른 변형된 물리적 특성, 예컨대 변형된 증기압 및 변형된 용해도를 갖는다. 황산수소 라디칼의 산화 전위는 전체적으로 추가 전자 당량을 포함하는 산화 전위로서 이용되고, 따라서 산화 전위 손실이 발생하지 않는다. 이는 광도 측정과 적정에 의해 입증되었다. 총 전자 당량 6이 제공되는데, 전자 당량 5는 염화물로서 이산화염소가 환원하는 데 이용되고, 전자 당량 1은 황산염으로서 황산수소 라디칼이 환원하는 데 이용된다. 연구를 통해 수중에서 먼저 이산화염소 라디칼이 반응한 후에야 황산수소 라디칼이 반응하는 것이 밝혀졌다.

- [0055] 전술한 정보들과 관련해서 본 발명에 따른 방법은 선행기술에 공지된 방법과 달리, 이산화염소를 형성하는 클로라이트와 퍼옥소디설페이트의 변환을 위한 다른 화학량론이 전제되는 것을 특징으로 한다.
- [0056] 따라서, 본 발명에 따른 방법의 단계 (c)에서 클로라이트와 퍼옥소디설페이트는 1 보다 높은 퍼옥소디설페이트 대 클로라이트, $[S_2O_8^{2-}]/[ClO_2^-]$ 의 몰비로 사용된다. 1 당량의 클로라이트가 퍼옥소디설페이트의 몰 과량과 반응하는 한편, 종래의 방법에서는 일반적으로 클로라이트 1 당량에 대략 퍼옥소디설페이트 0.5 당량만이 사용되었다.
- [0057] 본 발명의 바람직한 실시예에서 출발 물질은 1 내지 2의 퍼옥소디설페이트 대 클로라이트의 몰비($1 < [S_2O_8^{2-}]/[ClO_2^-] < 2$)로 사용된다. 클로라이트에 대해 약간 과량의 퍼옥소디설페이트만이 사용되고, 이로 인해 클로라이트의 완전한 변환시 이산화염소 용액 내에 1 당량보다 더 적은 미변환 퍼옥소디설페이트가 존재한다. 용액 중에 이산화염소의 안정성은 다른 성분들이 존재함으로써 일반적으로 감소하기 때문에(단지 소량의 퍼옥소디설페이트에 의해서도), 전술한 1 내지 2의 몰비에 의해 개선된 안정성을 갖는 이산화염소 용액이 수득된다.
- [0058] 본 발명의 다른 바람직한 실시예에서 출발 물질은 2 초과, 특히 바람직하게는, 4 초과, 더 바람직하게는 10 초과 퍼옥소디설페이트 대 클로라이트의 몰비로 사용된다. 또한, 최대 약 100의 퍼옥소디설페이트 대 클로라이트의 비가 사용될 수도 있다. 이런 실시예에서 클로라이트에 대해서 과량의 퍼옥소디설페이트가 사용되므로, 사용된 클로라이트는 신속하고 또는 완전하게 이산화염소로 변환될 수 있다.
- [0059] 본 발명에 따른 몰비를 유지함으로써 반응은 가속화되어 거의 정량으로 진행된다. 특히 바람직하게는, 본 발명에 따른 방법에서, 사용된 클로라이트의 양에 대해 대략 80% 이상, 특히 90% 이상, 특히 바람직하게는, 95% 이상의 수율이 달성된다. 본 발명에 따른 반응 조건에서 부반응도 관찰되지 않는다.
- [0060] 또한, 이산화염소로 클로라이트와 퍼옥소디설페이트의 효과적인 변환을 위해 완충액을 첨가하여 반응 용액을 특정 pH 값으로 조절할 필요가 없는 것이 확인되었다. 오히려, 완충액을 첨가함으로써 수용액에 다른 불순물이 도입되고, 상기 불순물은 이산화염소로 반응 속도 및 용액 중 이산화염소의 안정성을 떨어뜨리는 것을 알 수 있었다. 그러므로, 본 발명에 따라 이산화염소 수용액을 제조하기 위해 완충액이 첨가되지 않는다. 즉, 수득된 용액은 완충액을 포함하지 않는다. 예컨대 반응 중에 황산수소/설페이트-완충액은 변환시 형성된 설페이트로 형성될 수 있다.
- [0061] 이산화염소의 안정화를 위해 일반적으로 사용되는 완충액은 적어도 하나의 약산과 그것의 짝염기로 이루어진 혼합 물질이다. 수중에서 대략 -2 내지 12의 pKa 값을 갖는 산이 본 발명과 관련해서 약산으로서 간주된다. 완충액을 첨가함으로써 수용액의 pH 값은 pH 범위 내에서 실질적으로 일정하게 유지된다. 따라서 각각의 완충계는 강산의 첨가 시 pH 값이 현저하게 변하지 않는 pH 범위를 갖는다. 강산은 수용액 중에 완전히 분해되어 존재하는 산이다.
- [0062] 특히, 본 발명에 있어, 완충제는 아세테이트 완충액, 인산 완충액, 보레이트 완충액, 시트레이트 완충액 및 탄산염 완충액으로 이루어진 군에서 선택되지 않는다. 특히 본 발명에 따라 하이드로카보네이트 또는 카보네이트는 사용되지 않는다.
- [0063] 특히, 바람직하게는, 단계 (a)에서 제공된 이산화염소 수용액에 용액을 9 내지 12의 pH 범위에서 완충하는 완충액이 첨가되지 않는다. 또한, 바람직하게는, 단계 (b)에서 제공된 퍼옥소디설페이트 수용액에 3 내지 9의 pH 범위에서 용액을 완충화하는 완충액이 첨가되지 않는다.
- [0064] 본 발명의 바람직한 실시예에서, 클로라이트 용액이 퍼옥소디설페이트 용액과 조합됨으로써 이산화염소 용액이 제조된다. 바람직하게는, 퍼옥소디설페이트 용액은 대략 4 내지 대략 8의 pH 값을 갖는 농도로 사용된다. 바람직한 실시예에서 퍼옥소디설페이트 용액의 pH 값은 대략 4 내지 대략 6이고, 다른 바람직한 실시예에서 pH 값은 대략 6 내지 대략 8이다. 또한, 클로라이트 용액은 바람직하게, pH 값이 대략 10 내지 대략 12가 되는 농도로 사용된다. 특히 바람직하게는, 퍼옥소디설페이트 용액의 pH 값은 대략 5이고, 클로라이트 용액의 pH 값은 대략 11이다.
- [0065] 전술한 클로라이트와 퍼옥소디설페이트 수용액들이 서로 조합되는 경우에, 용액의 pH 값은 이산화염소를 형성하는 클로라이트와 퍼옥소디설페이트의 반응 중에 바람직하게는, 대략 2.5 내지 대략 4의 pH 값으로 조절되고, 즉 수용액의 pH 값은 이산화염소를 형성하는 클로라이트와 퍼옥소디설페이트의 반응의 완료율이 증가할수록 대략 2

내지 대략 4로 안정화된다. pH 값이 대략 2.5 내지 대략 3으로 조절되는 경우에 특히 바람직하다. 더 바람직하게는, 반응 동안 조합된 용액의 pH 값이 약 2.5의 값으로 안정화되는 양과 농도로 클로라이트와 퍼옥소디설페이트가 사용된다.

- [0066] 수득된 이산화염소 용액의 제조 후에 상기 용액에 완충액, 바람직하게는, 대략 2 내지 4의 pH 값에서 완충화하는 완충액이 첨가될 수 있다.
- [0067] 본 발명에 따른 방법은 각각의 적절한 온도에서 실시될 수 있다. 대략 0℃ 내지 대략 25℃의 비교적 낮은 온도에서 클로라이트와 퍼옥소디설페이트의 변환이 실시되는 경우에 바람직하다. 그와 달리 종래의 방법에서는 이산화염소를 형성하는 클로라이트와 퍼옥소디설페이트의 반응을 가속화하기 위해, 일반적으로 25℃ 이상의 더 높은 온도를 필요로 한다. 본 발명의 바람직한 실시예에서 대략 0℃ 내지 대략 25℃에서, 특히 바람직하게는, 대략 2℃ 내지 대략 20℃에서 퍼옥소디설페이트와 클로라이트의 조합이 실시된다. 더 바람직하게는, 조합 단계 (c)는 대략 5℃ 내지 대략 15℃의 온도에서 실시된다. 더 높은 온도에서(즉 대략 25℃보다 높은) 바람직하지 않은 부산물을 발생시키는 부반응이 나타날 수 있음이 밝혀졌다. 부산물의 형성은 바람직하지 않은데, 그 이유는 상기 부산물은 본 발명에 따른 이산화염소 용액의 안정성을 감소시키기 때문이다.
- [0068] 또한, 클로라이트 성분이 퍼옥소디설페이트 성분과 조합되는 동안뿐만 아니라, 이산화염소를 형성하는 클로라이트와 퍼옥소디설페이트의 변환이 완료될 때까지 상기 온도 범위가 유지되는 것이 바람직하다. 또한, 바람직하게는, 사용되는 수용액은 조합 전에 적절한 온도로 설정된 후에 이산화염소를 형성하는 변환이 실질적으로 완료될 때까지 상기 온도 범위에서 유지된다. 사용되는 용액의 온도 외에도 조합 동안 그리고 반응이 완료될 때까지 적절한 바람직한 범위로 주변의 온도를 조절하는 것이 바람직하다. 이는 예컨대 냉장고, 저온 저장고 또는 냉각 용기에서 이루어질 수 있다. 본 발명에 따른 방법의 특히 바람직한 실시예에서 클로라이트 용액과 퍼옥소디설페이트 용액은 대략 5℃ 내지 대략 15℃의 온도에서 냉각 하에 조합되고, 이어서 상기 온도 범위에서 이산화염소로 변환이 완료될 때까지 반응한다.
- [0069] 다른 바람직한 실시예에서 본 발명에 따른 방법에 의해 수득된 이산화염소 용액은 변환의 완료 후에도 상기 온도 범위에서 유지되고 또는 저장된다. 순수 이산화염소는 1013 mbar에서 11℃의 비등점을 갖는다. 따라서, 바람직하게는, 본 발명에 따른 방법에 의해 수득된 이산화염소 수용액은 대략 11℃보다 낮은 온도에서, 특히 대략 0℃ 내지 대략 11℃의 온도에서 저장된다.
- [0070] 클로라이트와 퍼옥소디설페이트의 조합이 대략 0℃ 내지 대략 25℃, 바람직하게는, 대략 0℃ 내지 대략 11℃의 바람직한 온도 범위에서 실시되는 경우에, 부반응 및 바람직하지 않은 부산물, 예컨대 염소, 하이포클로라이트 및 클로레이트의 발생이 이산화염소의 형성 중에 실질적으로 방지될 수 있다. 따라서 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 이산화염소 용액은 불순물을 거의 포함하지 않고, 이는 본 발명에 따른 이산화염소 용액의 안정성을 더 높인다.
- [0071] 바람직하게는, 본 발명에 따른 방법은 광을 차단한 상태에서 실시된다. UV-복사 또는 태양광이 있을 때 부산물이 형성될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 부산물의 형성은 바람직하지 않은데, 그 이유는 부산물 또는 불순물은 본 발명에 따른 이산화염소 용액을 불안정하게 만들기 때문이다. 반응 혼합물 내에 부산물이 적을수록, 수득된 용액은 더욱 장시간 안정적이다.
- [0072] 본 발명에 따른 방법의 단계 (c)에서 클로라이트와 퍼옥소디설페이트가 조합됨으로써 상기 2가지 성분들 사이에 반응이 이루어지고, 이산화염소가 형성된다(상기 등식(2) 참조). 본 발명에 따른 방법에 의해 약 72시간 내에 이산화염소로 클로라이트의 거의 정량 변환(즉 95% 이상 변환)이 달성될 수 있다. 바람직하게는, 이미 48시간 후, 특히 바람직하게는, 24시간 후에 거의 정량 변환이 달성된다. 특히 0.3 내지 0.6 중량% 용액의 경우에 48시간 후, 바람직하게는, 24시간 후에 거의 정량 변환이 달성된다. 더 고도로 농축된 용액의 경우에(예컨대 1중량% 이상의 농도의 경우에) 정량 변환이 달성될 때까지의 반응 시간은 수 분으로, 바람직하게는, 30분 또는 30분 미만, 특히 바람직하게는, 15분 또는 15분 미만으로 감소할 수 있다. 온도 및 퍼옥소디설페이트-클로라이트 비가 일정할 때, 클로라이트 농도가 높을수록 변환은 더 신속해진다. 클로라이트와 퍼옥소디설페이트의 농도가 일정할 때, 온도가 높을수록 변환은 더 신속하게 이루어진다. 또한, 온도가 일정할 때 퍼옥소디설페이트 대 클로라이트의 비가 높아짐으로써 변환은 더 신속하게 이루어진다.
- [0073] 이와 달리 선행기술(예컨대 WO-A-96/33947)에서 더 고도로 농축된 이산화염소 용액을 제조하기 위해 정량 변환까지 대략 12일의 반응 시간이 기술되었다.
- [0074] 바람직하게는, 본 발명에 따른 방법은 단계 (c) 후에, 클로라이트가 실질적으로 완전히(즉, 사용된 클로라이트

의 95% 이상) 이산화염소로 변환될 때까지 클로라이트와 퍼옥소디설페이트를 반응시키는 단계를 포함한다. 특히 바람직한 실시예에서 본 발명에 따른 방법은 단계 (c) 후에, 적어도 12시간, 바람직하게는, 적어도 24시간, 더 바람직하게는 적어도 36시간의 지속 시간 동안 클로라이트를 퍼옥소디설페이트와 반응시키는 단계를 포함한다. 특히 바람직한 다른 실시예에서 본 발명에 따른 방법은 단계 (c) 후에, 12 내지 48시간 및 바람직하게는, 24 내지 36 시간의 지속 시간 동안 클로라이트를 퍼옥소디설페이트와 반응시키는 다른 단계를 포함한다.

[0075] 본 발명에 따른 방법에 의해 이산화염소 용액은 각각의 소정의 또는 적절한 농도로 제조될 수 있다. 바람직하게는, 본 발명에 따른 방법에 의해 최대 약 2 중량%, 바람직하게는, 최대 약 1 중량%의 이산화염소 수용액이 제조된다. 수중에서 이산화염소의 제한된 용해도로 인해 더 고도로 농축된 이산화염소 용액의 수득은 더 어렵지만, 구현될 수도 있다. 본 발명에 따른 이산화염소 용액을 제조하기 위해 더 높은 농도의 클로라이트의 사용시, 특히 해당 클로라이트염의 포화 용해도 범위의 클로라이트 농도의 사용시, 최대 약 4.5 중량%의 농도를 갖는 이산화염소 수용액이 제조될 수 있다. 약 4.5 중량%의 값은 5°C 및 상압에서, 수중에서 이산화염소의 실질적으로 검출된 평균 포화 한계이다. 압력 증가 시 자동적으로 물에 유리 이산화염소 상이 생성될 수 있다. 이런 혼합물은 일반적으로 이산화염소와 물의 전체 양에 대해서 대략 4.5 중량% 이상 내지 대략 12 중량%의 이산화염소를 포함한다. 물에서 이산화염소의 용해도는 요컨대, 이산화염소의 용해도를 떨어뜨리는, 물에 용해된 불순물에 의해 결정적으로 영향을 받는다. 즉, 용액이 더 적은 불순물을 포함할수록, 물에서 이산화염소의 용해도는 더 높아진다. 본 발명에 따른 방법에 의해 더 적은 불순물을 포함하는 이산화염소 용액이 수득되기 때문에, 본 발명에 따른 용액 중의 이산화염소의 용해도는 종래의 이산화염소 용액보다 높다.

[0076] 또한, 본 발명에 따른 이산화염소 용액은 최대 약 12 중량%, 바람직하게는 최대 약 2 중량%로 이산화염소의 농도가 비교적 높은 경우에도 양호하게 취급될 수 있고, 자연 분해에 의한 폭발성도 나타나지 않는다. 그러나, 안전을 위해 만일의 경우에 대비해서 본 발명에 따른 방법에 의해 바람직하게는, 최대 약 2.5 중량%, 특히 바람직하게는, 최대 약 1중량%, 그리고 특히 최대 약 0.6 중량%의 이산화염소 농도를 갖는 이산화염소 용액이 제조된다. 이와 달리 선행기술에는, 이산화염소 용액이 더 희석되어 제공될수록, 이산화염소 용액은 더욱 안정적이라고 기술되어 있다. 따라서 선행기술에는 적어도 0.3 중량%를 넘지 않는 농도가 제안된다. 본 발명에 따른 방법에 의해서는 물론, 더 저농도로 농축된 이산화염소 용액을 제조하는 것도 가능하고, 이런 경우에 바람직하다. 이는, 예컨대 먼저 본 발명에 따른 방법에 의해 바람직하게는, 대략 0.5 내지 대략 4.5 중량%의 농도를 갖는 더 고도로 농축된 이산화염소 용액이 제조된 후에 상기 용액이 소정의 농도로, 예컨대 대략 0.003 내지 대략 1 중량%로 희석됨으로써 이루어질 수 있다.

[0077] 따라서, 바람직하게는, 본 발명과 관련하여 대략 0.003 중량% 내지 대략 4.5 중량%, 바람직하게는, 대략 0.03 중량% 내지 대략 2.5 중량%, 더 바람직하게는 대략 0.1 중량% 내지 1 중량%, 특히 바람직하게는, 대략 0.3 중량% 이상 내지 대략 0.6 중량%, 그리고 특히 대략 0.5 중량% 내지 대략 0.6 중량%의 이산화염소 농도를 갖는 용액이 제조된다. 대략 0.3 중량% 이상 내지 대략 0.6 중량%의 이산화염소 농도를 갖는 해당 용액이 특히 바람직한데, 그 이유는 상기 용액은 종래의 이산화염소 용액보다 훨씬 더 농축되어 있고, 저장 안정적으로 양호하게 취급될 수 있기 때문이다. 적절한 농도는 실질적으로 계획된 용도에 의존하고, 당업자에 의해 적절하게 선택될 수 있다. 덜 농축된 용액은 -전술한 바와 같이- 간단히 더 고도로 농축된 이산화염소 용액으로부터 적절히 희석하여 수득될 수 있다.

[0078] 본 발명에 따른 방법에 의해 이산화염소는 연속 흐름 방식으로 또는 회분식으로 일괄 방식으로 제조될 수 있다. 본 발명에 따른 방법이 흐름 방식으로 실행되는 경우에, 특히 바람직하게는, 클로라이트와 퍼옥소디설페이트는 수용액 형태로 제공될 수 있다.

[0079] 본 발명의 다른 바람직한 실시예에서, 단계 (c)에서 조합 후에 수득된 용액으로 용액의 저장 및/또는 이송가능한 컨테이너에 충전된다. 용액이 컨테이너에 충전될 때, 이산화염소로의 변환은 아직 종료되지 않아도 된다. 즉, 이산화염소를 형성하는 클로라이트와 퍼옥소디설페이트의 반응은 용액의 보관 또는 운반을 위해 제공된 컨테이너에 용액을 옮겨 담은 후에 완료될 수도 있다. 따라서 클로라이트와 퍼옥소디설페이트를 반응시키는 선택적인 추가 단계 전 또는 후에 옮겨 붓는 단계가 실행될 수 있다. 다른 바람직한 실시예에서, 용액의 저장 또는 운반을 위해 제공된 컨테이너에서 단계 (c)의 조합이 이루어진다. 이런 변형에는, 완성된 이산화염소 용액을 다시 옮겨 붓지 않아도 되기 때문에 특히 바람직하다. 적절한 컨테이너는 하기에서 설명된다.

[0080] 이산화염소 용액을 제조하는 본 발명에 따른 방법 및 그로부터 수득될 수 있는 이산화염소 용액은 선행기술과 달리 여러 장점들을 갖는다. 즉, 본 발명에 따른 방법은 매우 완화된 반응 조건(특히 낮은 온도)에서 2가지 성분만을 이용해서 이산화염소 용액의 제조를 가능하게 한다. 또한, 적은 장치 비용만을 필요로 하는데, 그 이유

는 예컨대 반응 혼합물은 가열할 필요가 없기 때문이다. 또한, 본 발명에 따른 방법에 의해 비교적 짧은 반응 시간에 염소 성분이 거의 정량 변환될 수 있고, 이때 활성제 또는 촉매제(대개 중금속염)를 첨가하거나 규정된 완충제를 사용하지 않아도 된다.

[0081] 간단하고 완전한 변환으로 인해 수득되는 용액은 다른 성분 또는 불순물(예컨대 미변환 출발 물질, 바람직하지 않은 부산물, 완충액, 활성제 또는 촉매제)을 포함하는 것이 아니라, 거의 이산화염소만을 포함한다. 놀랍게도, 이산화염소 용액은 불순물을 포함하지 않음으로써, 이산화염소 용액의 안정성이 현저히 개선되는 것으로 밝혀졌다. 따라서 이산화염소 용액의 순도가 높아질수록, 이산화염소 용액의 안정성은 더 높아지고, 이산화염소 용액의 분해 특성은 더 감소하는 것으로 확인되었다. 이로써, 이산화염소가 가능한 한 적은 양의 화학약품을 사용하여 제조되는 경우에, 이산화염소 용액의 안정성이 증가하고, 이는 본 발명에 따른 방법에 의해 가능해진다. 첨가제는 확실히 용액의 불안정화를 야기하는 것으로 밝혀졌다.

[0082] 본 발명에 따른 이산화염소 용액에서 매우 선택적인 변환으로 인해 있다 해도 극소량으로만 하이포클로라이트, 염소 및 클로레이트가 불순물로서 존재한다. 따라서 상기 성분들의 임의의 산화환원 반응에 의해 이산화염소의 분해 위험은 현저히 감소한다. 이로 인해 발명에 따른 이산화염소 용액은 영구적으로, 특히 적어도 1년 동안 저장 가능하고, 이때 이산화염소의 언급할 만한 분해는 관찰되지 않는다. 따라서, 본 발명에 따른 이산화염소 용액에 안정화제를 첨가할 필요도 없다.

[0083] 이산화염소 용액의 높은 순도를 보장하기 위해, 본 발명에 따른 방법에서 이산화염소 용액의 제조 시 완충액이 사용되지 않는다. 따라서, 바람직한 실시예에서 본 발명에 따른 방법은 클로라이트 성분과 피옥소디실페이트 성분의 사용에 제한되고, 이 경우 활성제, 촉매제 및 안정화제로 이루어진 군에서 선택된 다른 성분들은 이산화염소 용액의 제조에 이용되지 않고, 즉 출발 물질 또는 수득되는 이산화염소 용액에 첨가되지 않는다. 활성제는 예컨대 라디칼 개시제일 수 있다. 특히 바람직한 실시예에서, 본 발명에 따른 방법에서 어떠한 촉매제도 사용되지 않는다. 촉매제는 특히 예컨대 은-, 망간-, 구리- 및 철염과 같은 전이금속 염 또는 알칼리- 및 알칼리토 할로젠화물일 수 있다. 특히 알칼리- 및 알칼리토 브롬화물 및 -요오드화물의 첨가는 바람직하지 않은 것으로 입증되었는데, 그 이유는 이들은 브롬과 요오드 형성에 의해 이산화염소의 분해를 일으키기 때문이다. 안정화제는 예컨대 EDTA-염일 수 있다. 다른 바람직한 실시예에서, 본 발명에 따른 방법에서 예컨대 솔비톨, 전분, 폴리에틸렌 글리콜, 나트륨 벤조에이트 또는 방향제와 같은 보조제도 사용되지 않는다. 본 발명에 따른 방법의 특히 바람직한 실시예에서, 또한 상기 방법은 클로라이트 성분과 피옥소디실페이트 성분의 이용에 제한되고, 이 경우, 이산화염소 용액의 제조를 위해 다른 성분들은 사용되지 않는다.

[0084] 그와 달리, 선행기술에는 이산화염소의 높은 농도만이 분해를 가속화하고, 안정성을 높이기 위해, 완충액 첨가제 또는 안정화제를 필요로 한다고 기술되어 있다. 이제 이런 견해는 반박될 수 있다.

[0085] 이런 안정성의 증가로 본 발명에 따른 이산화염소 용액은 영구적으로 저장될 수 있을 뿐만 아니라, 운반 가능한 해결책도 제공한다. 선행기술과 달리, 본 발명에 따른 방법에 의해 더 이상 이산화염소 용액을 계획한 사용 직전에 현장에서 제조하지 않아도 된다. 오히려 이산화염소 용액은 대량으로 제조될 수도 있고, 병에 옮겨 담은 후에 계획된 사용 장소로 운반될 수 있다.

[0086] 또한, 본 발명에 따른 방법은 어떠한 규모로든, 즉 mg 내지 수천 m³에 이르기까지 대량으로 문제없이 안전하게 이용될 수 있다.

[0087] 본 발명에 따른 제조 방법의 종료 후에 용액은 바로 사용 준비 상태가 되고, 예컨대 흡수 깔럼, 탈염, 다른 용액과 혼합 등에 의한 추가 처리는 불필요하다.

[0088] 또한, 본 발명은 전술한 방법에 의해 제조되는 이산화염소 수용액에 관한 것이다.

[0089] 또한, 본 발명은 대략 0.1 중량% 내지 대략 12 중량%, 바람직하게는, 대략 0.3 중량% 내지 대략 4.5 중량% 양으로 이산화염소를 포함하는 이산화염소 수용액에 관한 것으로, 이 경우 수용액의 pH 값은 대략 2 내지 4이고, 용액은 완충액을 포함하지 않는다. 특히 바람직한 실시예에서 수용액은 대략 0.3 내지 대략 1 중량%의 양으로 이산화염소를 포함하고, 이 경우 용액의 pH 값은 대략 2 내지 대략 4이고, 용액은 완충액을 포함하지 않는다. 더 바람직하게는, 이산화염소 용액은 대략 0.3 이상 내지 대략 0.6 중량%의 농도의 이산화염소를 포함한다. 본 발명에 따른 용액은 종래의 이산화염소 용액보다 훨씬 더 농축되고 그럼에도 저장 안정적이고 양호하게 취급될 수 있기 때문에 특히 바람직하다.

[0090] 또한, 본 발명은 라디칼 쌍-조합체 형태로 황산수소 라디칼과 함께 이산화염소를 포함하는 이산화염소 수용액에 관한 것으로, 이 경우 용액은 완충액을 포함하지 않는다. 바람직한 실시예에서 본 발명에 따른 상기 이산화염소

용액은 활성제, 촉매제 및 안정화제로 이루어진 군에서 선택된 다른 성분들을 포함하지 않는다.

- [0091] 이런 이산화염소 용액은 농도가 높은 경우에 안정성 증가 및 그에 따라 연장되는 저장 가능성과 운반 가능성의 전술한 장점들을 갖는다.
- [0092] 본 발명에 따른 이산화염소 용액은 약산성의 pH 값에 따라 저부식성이고, 또한 종래의 이산화염소 용액과 달리 용액의 보호를 위해 용액에 추가로 포함된 황산수소 라디칼(전술한 등식 (2) 참조) 또는 그로 인한 파생물에 의해 추가의 산화 전위를 갖는다.
- [0093] 본 발명에 따른 이산화염소 용액은 영구적으로, 적어도 1년간 저장 가능하거나 또는 취급 가능하고, 즉 상기 기간 내에 이산화염소의 언급할 만한 분해는 관찰되지 않는다. 바람직하게는, 본 발명에 따른 이산화염소 용액은 제한 없이 보관 가능하다. 본 발명에 따른 이산화염소 용액의 저장 안정성을 높이기 위해, 상기 용액은 바람직하게는, 0℃ 내지 대략 25℃, 특히 바람직하게는, 대략 2℃ 내지 대략 20℃, 매우 바람직하게는 5℃ 내지 대략 15℃의 온도에서, 바람직하게는 냉장 보관된다.
- [0094] 또한, 본 발명에 따른 이산화염소 용액은 광을 차단한 상태로 보관되는 것이 바람직하다. 놀랍게도 수용액의 이산화염소는 UV-복사 또는 태양광에 대해 기상에서보다 훨씬 안정적임이 밝혀졌기 때문에, 바람직한 실시예에 따라 용액이 보관되는 컨테이너 내에서 용액 위에 있는 기상에 의해 용액은 광 입사에 대해 충분히 차단될 수 있다. 또한, 예컨대 광비투과성 필름 또는 광비투과성 컨테이너 또는 광비투과성 통이 사용될 수 있다.
- [0095] 본 발명에 따른 이산화염소 수용액은 물 중에 이산화염소의 함유액이고, 이 경우 이산화염소는 가수분해되지 않는다. 용액의 증기압은 헨리(Henry)의 법칙을 따르고, 즉 분압의 합은 전압이다. 이산화염소의 증기압은 온도에 의존하고, 온도가 높아질수록 증가한다. 순수, 비수계 이산화염소는 1013 mbar에서 11℃의 비등점을 갖는다. 물 중에 이산화염소는 매우 높은 농도로 용해되고, 물과 반응하지 않는다. 주변 온도가 높아질수록 용해도는 낮아지고, 이산화염소는 이상 기체처럼 기상에서 증가 특성을 갖고, 이 경우 주변 온도가 비등점에 근사해질수록 또는 상기 온도에 미달되더라도, 이산화염소는 점차로 이산화염소 수용액 위에 기상으로 존재하게 된다.
- [0096] 그러나 여러 이유에서 본 발명에 따른 이산화염소 용액의 증기압을 가능한 한 낮게 유지하는 것이 바람직하다. 즉, 이산화염소의 높은 증기압은 이산화염소의 일부를 용액으로부터 누출시키고, 이로 인해 사용 가능한 이산화염소의 농도가 감소한다. 특히, 본 발명에 따른 이산화염소 용액을 위한 저장 컨테이너가 예컨대 환기되거나 또는 개방된 경우에, 이산화염소의 상당한 손실을 야기할 수 있다. 이로 인해 이산화염소는 점차로 용액으로부터 기상으로 이행될 수 있고, 컨테이너로부터 누출될 수 있다. 또한, 이산화염소는 용해된 형태에서보다 기상에서 UV-복사 및 태양광에 대해 덜 안정적일 수 있다. 따라서 기상의 이산화염소 양이 증가함에 따라 분해 반응이 증가할 수 있고, 이는 본 발명에 따른 용액에서 이산화염소의 농도와 순도를 감소시킨다. 따라서 기상의 이산화염소는 폭발성으로 인해 훨씬 위험하고 까다롭게 취급되어야 한다.
- [0097] 따라서, 본 발명에 따른 이산화염소 수용액을 11℃의 비등 온도 이하에서, 특히 0℃ 보다 큰 내지 11℃의 온도에서, 특히 바람직하게는, 5℃ 내지 11℃의 온도에서 저장하는 것이 바람직하다.
- [0098] 이산화염소의 증기압의 감소와 관련해서 과압의 이용도 바람직하다. 예컨대 본 발명에 따른 이산화염소 용액에 경우에 따라서 질소 또는 이와 유사한 불활성 가스 하에서, 대략 0.01 내지 대략 10 bar, 바람직하게는, 대략 0.1 내지 대략 1 bar의 과압이 가해질 수 있고, 이로써 이산화염소의 증기압은 더욱 감소한다. 비등점 이상의 온도에서 과압도 유사한 결과가 나타난다. 따라서, 기상의 이산화염소 양을 줄이기 위해, 용액에 동시에 적절한 과압이 가해지는 경우에, 본 발명에 따른 용액은 40℃까지의 온도에서도 저장될 수 있다.
- [0099] 본 발명에 따라, 본 발명에 따른 및 종래의 이산화염소 용액은 바람직하게는, 컨테이너에서 압축 저장될 수 있다. 압력은 바람직하게는, 0.01 내지 대략 10 bar, 바람직하게는, 대략 0.1 내지 대략 1 bar이다.
- [0100] 본 발명에 따른 이산화염소 용액의 특히 바람직한 실시예에서 상기 용액은 0℃보다 큰 내지 대략 15℃의 온도와 동시에 대략 0.1 bar 내지 대략 1 bar의 압력이 가해져 저장될 수 있다.
- [0101] 본 발명의 다른 바람직한 실시예에서 이산화염소 용액은 불활성 가스 분위기 하에서도 보관될 수 있다.
- [0102] 적절한 컨테이너로서 예컨대 종래의 플라스틱 또는 금속 용기, 스냅 캡 보틀, 드럼, 유리병 및 이와 유사한 것이 고려된다. 재료와 관련해서, 상기 재료가 이산화염소에 대해 불활성이고 가능한 한 내식성인 경우 제한이 없다. 바람직하게는, 유리, 금속 또는 플라스틱, 특히 HDPE, LDPE, PVC, PTFE 또는 혼합 폴리머로 이루어진 컨테이너가 사용된다. 본 발명의 바람직한 실시예에서 용액의 혼합, 운반 및/또는 저장을 위해 제공된 컨테이너는 광

비투과성이다.

- [0103] 본 발명에 따른 이산화염소 용액의 보관을 위한 컨테이너와 관련해서, 다시 헨리의 법칙이 고려되고, 상기 법칙은 기상 및 액체의 이산화염소의 용해도의 온도 의존적 특성을 평형화에 따라 설명한다. 특히 충전 레벨이 낮을 때, 예컨대 본 발명에 따른 이산화염소 용액의 일부를 소모한 후에, 컨테이너 내에 액체보다 더 많은 기상의 이산화염소를 단지 산술적으로 파악할 수 있다. 이로써 일반적으로 이산화염소 용액 내 활성 물질의 주요 손실도 설명된다. 저장 용기 내의 비밀봉성은 평형을 위해 지속적으로 재조정이 이루어지게 하고, 활성 물질의 전체적인 손실을 야기한다. 평형화 속도는 표면을 표준으로 하고, 이 경우 액체로부터 기상으로 이산화염소의 이행은 용액의 표면 및 특히 그 위의 자유 기체 공간에 의존한다. 그 밖의 경우에는 폐쇄된 컨테이너의 표면이 예컨대 다소 촘촘하게 그 위에 배치된 플로트에 의해 커버되면, 기상에서 액체로 이산화염소의 평형화 속도는 현저히 감소한다. 따라서 본 발명에 따른 용액의 저장 및/또는 운반을 위해 제공된 컨테이너는 바람직하게는, 플로트를 포함한다. 이로 인해, 충전 레벨이 낮을 때에도 이산화염소의 증기압을 낮게 유지하고 잔류 충전이 확실하게 이용될 수 있는 한, 이산화염소 용액의 표면은 감소할 수 있다.
- [0104] 본 발명에 따른 이산화염소 용액의 pH 값은 실시예에서 대략 2 내지 대략 4, 바람직하게는, 대략 2.5 내지 3이다. 이런 pH 값은 본 발명에 따른 용액의 안정성과 관련해서 특히 바람직하다. 그와 달리, 종래의 이산화염소 용액은 일반적으로 4보다 큰 pH 값을 갖고, 이 경우 상기 pH 값은 적절한 완충계에 의해 달성된다. 본 발명의 실시예에 따라 상기 이산화염소 용액은 완충액을 포함하지 않는다. 바람직한 실시예에서 본 발명에 따른 이런 이산화염소 용액은 활성제, 촉매제 및 안정화제로 이루어진 군에서 선택된 다른 성분들을 포함하지 않는다.
- [0105] 본 발명에 따른 이산화염소 용액의 다른 실시예에서 상기 용액은 이산화염소 외에 적어도 하나의 다른 라디칼을 포함한다. 바람직하게는, 본 발명에 따른 상기 이산화염소 용액은 전술한 방법에 의해 제조된다. 등식(2)에 따라, 클로라이트 1당량이 퍼옥소디설페이트 1당량과 반응함으로써 전술한 바와 같이, 이산화염소 1당량 외에 황산수소 라디칼 1 당량이 형성될 수도 있다. 따라서 본 발명에 따라 다른 라디칼은 바람직하게는, 황산수소 라디칼 또는 상기 라디칼의 파생물이고, 상기 파생물은 황산수소 라디칼과 반응에 의해 얻어진다.
- [0106] 용액 내에 존재하는 다른 라디칼로 인해 본 발명에 따른 상기 이산화염소 용액은 다른 강 산화제를 포함하고, 따라서 추가 산화 작용을 하고, 상기 산화 작용에 의해 자동 촉매 분해가 억제되거나 또는 감소한다. 이로 인해 본 발명에 따른 상기 이산화염소 용액은 종래의 이산화염소 용액에 비해 바람직하다.
- [0107] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 이산화염소 용액 외에 별도의 설파이트-, 디설파이트-, 티오설파이트-, 설파이드- 또는 아질산 용액을 포함하는 키트에 관한 것이다. 바람직하게는, 설파이트 용액은 아황산나트륨 용액이다. 대안으로서 고체 설파이트가 사용될 수도 있다. 본 발명에 따른 이산화염소 용액은 충분한 양의 아황산을 첨가함으로써 간단하고 확실하게 단시간에 폐기될 수 있다. 본 발명에 따른 이산화염소 용액에 아황산나트륨 수용액을 첨가하여 수상 및 기상에 포함된 이산화염소를 즉시 폐기한다. 본 발명에 따른 키트의 사용에 의해 이산화염소의 운반, 취급 및 폐기가 간단해지고, 본 발명에 따른 이산화염소 용액의 안전한 취급이 가능해진다. 또한, 폐기 키트는 하기에 규정된 소독 기능을 갖는 더 높은 농도로 이산화염소를 포함하는 용액의 이용을 가능하게 한다. 이산화염소의 폐기는, 무독성 염화물 및 설파이트 사용시에는 무독성 황산염만이 형성되는 추가 장점을 제공한다.
- [0108] 또한, 본 발명은 소독제, 산화제 또는 표백제 및/또는 탈취제로서 전술한 이산화염소 수용액의 용도에 관한 것이다. 본 발명에 따른 이산화염소 용액은 예컨대 공기, 토양 및 물, 예컨대 식수, 목욕 용수, 폐수, 용수 등의 소독을 위해 약품, 필터에 또는 바이오필름에 의해 사용될 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 이산화염소 용액은 예컨대 종이 제조, 식료품 제조 등의 다양한 기술 공정에서, 즉 폐기물 및 하수 슬러지 처리 시 산화제 또는 표백제로서 또는 세제로 사용될 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 이산화염소 용액은 산업 공정, 가정 등에서 상하수도에서처럼 예컨대 약취 제거 시 탈취제로서 고체, 현탁액 및 세제로 사용될 수 있다. 전술한 용도들이 전부 아니다. 본 발명에 따른 이산화염소 용액은 소독, 산화 및 탈취 작용이 유용한 모든 분야에서 이용될 수 있다.
- [0109] 또한, 본 발명에 따른 이산화염소 용액은 상기 용액으로부터 이산화염소를 예컨대 에테르, 탄화수소 등과 같은 유기 용매로 추출하여 유기 용매로 정량 변환하는 데 사용될 수 있다. 따라서 이산화염소는 적절한 유기 용매에 제한된 다른 반응을 위해 이용될 수 있다. 따라서 물에 의해 방해가 되거나 또는 비생산적인(예컨대 습도 등으로 인한 부식성 때문에) 작업 영역에서 사용될 수 있다.
- [0110] 또한, 본 발명은 식수 또는 목욕 용수의 소독을 위한 또는 산업용수 및 폐수의 처리를 위한 이산화염소 수용액

의 용도에 관한 것으로, 이 경우 클로라이트를 제공하는 단계, 퍼옥소디설페이트를 제공하는 단계, 및 단계에서 클로라이트와 퍼옥소디설페이트를 퍼옥소디설페이트 대 클로라이트, $[S_2O_8^{2-}]/[ClO_2^-]$ 의 몰비가 1보다 높게 조합하여, 이산화염소 수용액을 제조하는 단계를 포함하는 방법에 의해 이산화염소 용액을 얻을 수 있다.

- [0111] 또한, 본 발명은 식수 및 목욕 용수의 소독, 산업용수 및 폐수 처리 또는 바이오필름의 효과적인 억제를 위한 이산화염소 수용액의 용도에 관한 것으로, 이 경우 용액은 라디칼 쌍-조합체 형태의 황산수소 라디칼과 함께 이산화염소를 포함한다.
- [0112] 하기에서 다시 본 발명에 따른 이산화염소 용액 또는 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 이산화염소 용액의 특히 바람직한 용도가 제시된다. 본 발명에 따른 이산화염소 용액은 기술 공정에 이용될 수 있다.
- [0113] 예를 든 기술 공정은 의료 분야도 포함되며, 예컨대 담수 설비(RO-plant)와 같은 분리막 시스템의 비파괴 위생 처리(살균)를 포함한다. 즉, 모든 종류의 공정 재료에서 선대 제거; 예컨대 차량, 선박, 비행기의 침착물 제거; 생산 공정에서 약취 제거; 폐수의 살균에 의한 산업 폐수 처리; 물리-화학적 탈수 및 폐기물 재활용; 폐수에서 작동하는 시스템의 부식 방지; 래커, 모든 코팅류, 플라스틱, 목재, 금속, 세라믹, 스톤의 표면 보호; 장시간 작용하는 항균; 표면 및 공간(기상)의 오염 제거; 공기 오염 방지; 예컨대 구강 청결제로서 미용 또는 치료 용도, 사마귀(wart) 치료, 진드기 피부염 제거, 특정 세포 파괴, 외용 및 내용 또는 병원균에 대응을 위해; 오물 정화 설비 이후의 폐수(AOP) 내 폐기물(약품, X선 조영제, 산화 생성물, 시안화물 등)의 산화; 기체 생성물(H_2S , NO , NO_2 및 유기 물질)의 산화; 및 예컨대 의과 용품의 저온 살균 등이다. 본 발명에 따른 이산화염소 용액은 산화 중금속 처리에도 사용될 수 있다.
- [0114] 또한, 본 발명에 따른 이산화염소 용액은 식수 처리, 예컨대 상수도에서 영구적인 식수 소독, 수도관 내의 바이오 필름 분해를 위해 표준 살균제 형태로 또는 영구 살균제 형태로 사용될 수 있다. 또한 이산화염소 용액은 폭우, 갑작스러운 오염 발생(예컨대 지하수, 표층수 또는 폐수에 의한 식수 탱크의 박테리아 오염 후에 그리고 탄저, 콜레라 등의 병원균 제거를 위해) 또는 자연 재해 후에 식수의 비상 염소화 또는 소독을 위해 사용될 수 있으므로, 소독된 식수가 제공되고, 양호하지 않은 품질의 표층수로부터 식수 공급도 정상화될 수 있다. 또한, 이산화염소 용액은 건물(예컨대 병원, 양로원, 관청 건물, 오피스 빌딩, 주거 건물), 수영장, 차량(예컨대 자동차, 열차, 선박, 비행기)에서 온수 및 냉수 라인, 공조 장치, 수질 정화 장치, 보일러 또는 풀(pool)의 목욕 용수의 폐수 처리 시스템에서 사용될 수 있으므로, 이로 인해 특히 레지오넬라균 및 다른 세균 및 바이오 필름이 제거될 수 있고 또는 바이오 필름의 형성이 억제될 수 있다. 바람직하게는, 본 발명에 따른 이산화염소 용액은 식수도관, 공조 장치, 수질 정화 장치, 보일러 또는 풀에서 바이오 필름, 레지오넬라균 또는 다른 세균을 제거하기 위해 표준 살균제 형태로 또는 영구 살균제 형태로 사용될 수 있다.
- [0115] 상기 영역에서 다른 적절한 용도는 비상 소독, 지하 및 지상 탱크의 소독, 밸브 및 파이프 소독, 파이프 절단 후의 소독, 재오염 후의 비상 소독, 바이오 필름 제거 및 바이오 필름 방지, 의약품 폐기물의 폐수 처리 및 다 저항성 세균의 제거이다.
- [0116] 공조 장치와 냉각 타워에서는 열 교환기와 파이프로부터 바이오 필름을 제거하기 위해, 예컨대 레지오넬라균 같은 세균을 제거하기 위해, 표준 살균, 영구 살균 또는 부식 방지를 위해 본 발명에 따른 이산화염소 용액이 사용될 수 있다.
- [0117] 식료품 생산 시 본 발명에 따른 이산화염소 용액은 제조용수 및 세정수의 수질 정화를 위해, 제조 공정에서 위생을 유지하기 위해, 운송 차량의 살균을 위해, 가축 사육을 위해, 감염원의 제거, 억제 및 예방을 위해 그리고 도축 영역에서 예컨대 가공, 포장 또는 세정 중에 위생을 유지하기 위해 사용될 수 있다.
- [0118] 과일, 열매 및 종자에서 본 발명에 따른 이산화염소 용액은 성장 단계 동안, 수확 중에 및 후에, 위생을 유지하기 위해, 가공시 위생을 유지하기 위해, 포장 중에 유효 기간을 연장하기 위해, 종자의 보관 위생을 유지하기 위해, 종자의 발아를 저지하기 위해, 지속적인 효과의 소독 또는 살균을 위해 사용될 수 있다.
- [0119] 철도 차량, 비행기 또는 선박에서 본 발명에 따른 이산화염소 용액은 위생 시설, 즉 공조 장치의 위생을 유지하기 위해, 예컨대 레일 영역의 표지판 등에서 오래된 생태 초목류 제거를 위해, 선박의 소독을 위해, 폐수 처리를 위해, 중수, 녹조수, 폐수 처리를 위해, 트림 워터(trim water)의 살균을 위해 그리고 해수로부터 식수를 얻기 위해 사용될 수 있다.
- [0120] 특히 바람직하게는, 본 발명에 따른 이산화염소 용액은 예컨대 하수도를 포함하여 폐수에 안내되는 시스템에서 탈취를 위해 이용될 수 있다. 또한, 상기 용액은 폐수에 안내되는 시스템에서 부식 방지 수단으로서

이용되는데, 그 이유는 침전 과정을 지속적으로 중단시키기 때문이다. 이 용액을 이용한 바이오 필름 제거는 래커, 모든 코팅류, 플라스틱, 목재, 금속, 세라믹, 석재의 표면 보호 수단으로서 매우 양호하게 이용될 수 있다. 사용된 용액은 특히 지속적으로 장시간 작용한다. 장시간 작용한 결과 표면으로부터 바이오 필름의 완전히 제거된다. 또한, 용액은 표면 및 공간(기상)의 소독을 위해, 공기의 오염 방지를 위해서도 사용될 수 있다. 이산화염소 용액은 분리학의 영구 세정, 소독 및 살균을 위해 이용될 수 있다. 안정적인 라디칼은 나아가 의료 용도에 서, 예컨대 구강 청결제로서, 사마귀 치료, 진드기 피부염 제거, 특정 세포 파괴, 나아가 외부 소독 및 병원균의 박멸을 위해 전반적으로 이용할 수 있다.

[0121] 또한, 본 발명은 전술한 이산화염소 용액의 제조 장치에 관한 것이다. 본 발명에 따른 이산화염소 용액의 제조를 위한 상기 장치는, 이산화염소 용액의 본 발명에 따른 제조 방법이 산업적 규모에서 실시될 수 있을 뿐만 아니라, 작은 규모에서도 이용될 수 있다는 사실에 기초한다. 따라서, 예컨대 1가구 또는 다가구 주택에도 예컨대 식수 및 목욕 용수의 소독에 필요한 양의 이산화염소를 계속해서 공급하기 위해, 본 발명에 따른 방법을 실시하기 위한 적절한 장치가 제공될 수 있다.

[0122] 이와 관련하여 본 발명에 따른 이산화염소 용액을 제조하기 위한 본 발명에 따른 장치(1)는,

[0123] (a) 하나 이상의 클로라이트 성분용 저장 컨테이너(2),

[0124] (b) 하나 이상의 퍼옥소디설페이트 성분용 저장 컨테이너(3),

[0125] (c) 클로라이트 성분의 공급 라인(5)을 통해 하나 이상의 클로라이트 성분용 저장 컨테이너(2)에 연결되거나 또는 연결될 수 있고, 퍼옥소디설페이트 성분의 공급 라인(6)을 통해 하나 이상의 퍼옥소디설페이트 성분용 저장 컨테이너(3)에 연결되거나 또는 연결될 수 있는 적어도 하나의 혼합 컨테이너(4),

[0126] (d) 하나 이상의 이산화염소 용액용 공급 라인(16)을 통해 혼합 컨테이너(4)에 연결되거나 또는 연결될 수 있는 하나 이상의 이산화염소 용액용 저장 컨테이너(7), 및

[0127] (e) 하나 이상의 이산화염소 용액용 저장 컨테이너(7)에 장착된 주입 장치(dosing device) (18)를 포함한다.

[0128] 본 발명에 따른 장치의 과제, 특징 및 장점들의 이해를 돕기 위해, 본 발명에 따른 장치는 하기에서 바람직한 실시예의 첨부된 도면을 참고로 예컨대 설명된다. 도면에 도시된 실시예는 바람직한 특징들만으로 도시되지만, 상기 특징들만이 필수적인 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[0129] 도 1은 이산화염소 용액을 제조하기 위한 본 발명에 따른 장치의 바람직한 실시예를 도시한 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0130] 장치(1)는 클로라이트 성분을 위한 저장 컨테이너(2)를 포함한다. 상기 저장 컨테이너(2)는 예컨대 고체 형태로 및 수용액으로 클로라이트 성분을 저장할 수 있도록 형성된다. 본 발명에 따른 장치의 바람직한 실시예에서 저장 컨테이너(2)는 혼합- 또는 교반 장치(8)를 포함할 수 있고, 따라서 저장 컨테이너(2)에서 물에 고체 클로라이트가 용해됨으로써 수성 클로라이트 성분이 형성될 수 있고, 이 경우 이런 용해는 혼합- 또는 교반 장치(8)에 의해 간단해진다. 다른 바람직한 실시예에서, 저장 컨테이너(2)는 하나 이상의 측정 셀(9)을 포함하고, 상기 측정 셀은 저장 컨테이너(2) 내의 클로라이트의 양 또는 농도를 결정하도록 구성된다. 이는 예컨대 전도성, pH 값, 리독스(산화환원, redox) 값에 적합한 측정 셀, 암페로메트릭(amperometric) 측정 셀 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0131] 또한, 장치(1)는 퍼옥소디설페이트 성분을 위한 저장 컨테이너(3)를 포함한다. 상기 저장 컨테이너(3)는, 예컨대 퍼옥소디설페이트 성분을 고체 형태로 및 수용액으로 저장할 수 있도록 형성된다. 본 발명에 따른 장치의 바람직한 실시예에서 저장 컨테이너(3)는 혼합- 또는 교반 장치(10)를 포함할 수 있고, 따라서 저장 컨테이너(3)에서 물 중에 고체 퍼옥소디설페이트가 용해됨으로써 수성 퍼옥소디설페이트 성분이 형성될 수 있고, 이 경우 이런 용해는 혼합- 또는 교반 장치(10)에 의해 간단해진다. 다른 바람직한 실시예에서 저장 컨테이너(3)는 하나 이상의 측정 셀(11)을 포함하고, 상기 측정 셀은 저장 컨테이너(3) 내의 퍼옥소디설페이트의 양 또는 농도를 결정하는데 적합하다. 이는 예컨대 전도성, pH 값, 리독스 값에 적합한 측정 셀, 암페로메트릭(amperometric) 측정 셀 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0132] 또한, 장치(1)는 혼합 컨테이너(4)를 포함하고, 상기 혼합 컨테이너는 클로라이트 성분의 공급 라인(5)을 통해

하나 이상의 클로라이트 성분용 저장 컨테이너(2)에 연결되거나 또는 연결될 수 있고, 퍼옥소디설페이트 성분의 공급 라인(6)을 통해 하나 이상의 퍼옥소디설페이트 성분용 저장 컨테이너(3)에 연결되거나 또는 연결될 수 있다. 공급 라인들(5, 6)은, 클로라이트 성분 또는 퍼옥소디설페이트 성분이 저장 컨테이너(2, 3)로부터 혼합 컨테이너(4)에 공급되도록 구성된다. 바람직한 실시예에서 공급 라인들(5, 6)은 주입 장치(12, 13)를 포함하고, 상기 주입 장치는 공급될 클로라이트 또는 퍼옥소디설페이트의 양을 조절하고 클로라이트 또는 퍼옥소디설페이트의 공급은 완전히 중단하도록 구성된다. 특히 바람직한 실시예에서 공급 라인들(5, 6)은 퍼옥소디설페이트와 클로라이트 $[S_2O_8^{2-}]/[ClO_2^-]$ 의 비가 1보다 높도록 공급될 클로라이트 및 퍼옥소디설페이트의 양을 조절하여 혼합 컨테이너(4)에 제공하도록 구성된 주입 장치(12, 13)를 포함한다.

[0133] 혼합 컨테이너(4)는 바람직하게는, 혼합- 또는 교반 장치(14)를 포함하고, 상기 장치는 제공된 클로라이트 성분 및 퍼옥소디설페이트 성분을 서로 혼합하도록 구성된다. 또한, 혼합 컨테이너(4)는 바람직하게는, 하나 이상의 측정 셀(15)을 포함하고, 상기 측정 셀은 혼합 컨테이너(4) 내에서 이산화염소 및/또는 클로라이트와 퍼옥소디설페이트의 양 또는 농도를 결정하도록 구성된다. 해당 측정 셀(15)에 의해, 클로라이트와 퍼옥소디설페이트가 이산화염소로 변환하는 과정을 추적할 수 있다. 또한, 혼합 컨테이너(4)는 바람직하게, 상기 탱크에 물이 공급될 수 있도록 구성된다. 이는, 2가지 성분이 고체 형태로 혼합 컨테이너(4)에 공급되는 경우에 특히 중요하다.

[0134] 또한, 본 발명에 따른 장치(1)는 이산화염소 용액을 위한 하나 이상의 저장 컨테이너(7)를 포함한다. 바람직한 실시예에서 본 발명에 따른 장치(1)는 이산화염소 용액을 위한 적어도 2개의 저장 컨테이너(7a, 7b)를 포함한다. 적어도 하나의 저장 컨테이너(4)는 적어도 하나의 공급 라인(16)을 통해 혼합 컨테이너(4)에 연결되거나 또는 연결될 수 있다. 적어도 하나의 저장 컨테이너(7)는, 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 이산화염소 용액을 구체적인 용도를 위해 필요할 때까지 저장하도록 구성된다. 본 발명에 따른 장치의 바람직한 실시예에서, 적어도 하나의 저장 컨테이너(4)에는 압력 조절 장치(17)가 제공되고, 상기 장치는 적어도 하나의 저장 컨테이너(7) 내의 압력을 측정하고 적어도 하나의 저장 컨테이너(7)에 압력을 제공하도록 구성된다. 이는 이산화염소 용액의 증기압의 감소와 관련해서 바람직하다. 특히 바람직한 실시예에서, 적어도 하나의 저장 컨테이너(7)는 플로트(20)도 포함하고, 상기 플로트는 저장 컨테이너(7) 내에서 이산화염소 용액의 표면을 커버하도록 구성된다. 이는 특히 저장 컨테이너(7)의 충전 레벨이 낮은 경우에 이산화염소 용액의 증기압의 감소와 관련해서 바람직하다.

[0135] 또한, 본 발명에 따른 장치(1)는 주입 장치(18)를 포함하고, 상기 주입 장치는 하나 이상의 이산화염소 용액용 저장 컨테이너(7)에 설치된다. 상기 주입 장치(18)는 적어도 하나의 저장 컨테이너(7)로부터 이산화염소 용액을 덜어내는 것을 조절하도록 구성된다. 주입 장치(18)는 예컨대 주입 펌프일 수 있다. 장치(1)가 이산화염소 용액을 위한 적어도 2개의 저장 컨테이너(7a, 7b)를 포함하는 경우에, 주입 장치(18)는, 저장 컨테이너(7a) 또는 저장 컨테이너(7b)로부터 이산화염소 용액을 덜어낼 수 있도록 구성되는 것이 바람직하다. 또한, 저장 컨테이너(7)는 바람직하게는, 하나 이상의 측정 셀(19)을 포함하고, 상기 측정 셀은 저장 컨테이너(7) 내에서 이산화염소 및/또는 클로라이트와 퍼옥소디설페이트의 양 또는 농도를 결정하도록 구성된다. 이로 인해, 이산화염소 용액 내의 이산화염소의 농도와 순도는 언제든지 결정될 수 있다.

[0136] 본 발명에 따른 장치에 의해, 이산화염소 용액은 가변적인 양으로 제조되고 준비될 수 있다. 또한, 적어도 2개의 저장 컨테이너(7a, 7b)에 저장함으로써 완성된 이산화염소 용액을 계속해서 덜어낼 수 있다. 따라서 예컨대 저장 컨테이너(7a)로부터 용액을 덜어내는 동안 저장 컨테이너(7b)는 다시 채워질 수 있고 그 반대로도 가능하다.

[0137] 바람직한 실시예에서 본 발명에 따른 장치는 숙성 컨테이너를 포함하고, 상기 숙성 컨테이너는 혼합 컨테이너(4)와 저장 컨테이너(7) 사이에 배치된다. 상기 숙성 컨테이너는 바람직하게는, 클로라이트와 퍼옥소디설페이트의 변환이 완료되어 이산화염소를 형성할 때까지 혼합 컨테이너(4)에서 조합된 용액을 수용하여 포함하고 있도록 구성된다. 특히 바람직한 실시예에서 숙성 컨테이너도 압력 조절 장치를 포함한다.

[0138] 또한, 본 발명에 따른 장치는 바람직하게는, 자동화 프로세스 제어 유닛을 포함하고, 상기 제어 유닛은 예컨대 측정 셀(9, 11, 15, 19), 압력 조절 장치(17) 및 주입 장치(12, 13)에 연결되거나 또는 연결될 수 있다. 상기 자동화 프로세스 제어 유닛에 의해 예컨대 제조된 이산화염소 용액의 양과 농도는 공급될 클로라이트와 퍼옥소디설페이트 양을 제어하여 조절될 수 있다.

[0139] 다른 바람직한 실시예에서 본 발명에 따른 장치(1)는, 이산화염소 용액의 제조와 저장이 광을 차단한 상태에서 이루어지도록 구성된다. 이는 예컨대 컨테이너와 공급 라인이 광비투과성으로 형성됨으로써 이루어질 수 있다.

그러나, 장치(1)는 광비투과성 함 또는 박스 내에 배치될 수도 있다.

- [0140] 다른 바람직한 실시예에서 본 발명에 따른 장치(1)는 온도 조절될 수 있다. 특히 바람직하게는, 장치(1)는, 특히 2개의 출발 생성물들의 혼합 및 완성된 이산화염소 용액이 대략 0℃ 내지 대략 25℃의 온도에서 저장될 수 있도록 구성된다. 이는 예컨대 적절한 냉각 장치들에 의해 이루어질 수 있고, 상기 냉각 장치들은 각각 혼합-또는 저장 컨테이너를 냉각한다. 그러나, 전체 장치(1)가 하나의 냉각 장치 내에 배치될 수도 있다.
- [0141] 다른 바람직한 실시예에서 본 발명에 따른 장치(1)는, 이산화염소 용액이 계속해서 연속 흐름 방식으로 제조될 수 있도록 설계된다. 다른 바람직한 실시예에서 본 발명에 따른 장치(1)는, 이산화염소 용액이 회분식으로 일괄 방식으로 제조될 수 있도록 구성된다.
- [0142] 바람직한 실시예에서 본 발명에 따른 장치는 1가구 또는 다가구 주택에서 소형 설비로서 이용하도록 구성된다. 이는 예컨대, 식수 또는 목욕 용수의 소독에 필요한 이산화염소의 양을 계속해서 또는 필요 시 회분식으로 제공 하는데 바람직하다. 다른 바람직한 실시예에서 이산화염소 용액을 제조하기 위한 본 발명에 따른 장치는 운반이 가능하도록 하우스링 내에 설치된다. 하우스링은 운반에 적합한 모든 하우스링일 수 있고, 예컨대 금속 또는 플라스틱 하우스링일 수 있다. 바람직하게는, 운반 가능한 장치는 500 kg보다 작음, 특히 바람직하게는, 100 kg보다 작은 중량을 갖는 장치이다. 따라서 본 발명에 따른 장치는 운반이 가능하므로, 본 발명에 따른 방법은 이산화염소 용액의 사용 장소에서 이용될 수 있다. 이는 예컨대 1가구 또는 다가구 주택의 소형 설비 형태일 수 있다.
- [0143] 다른 바람직한 실시예에서 본 발명에 따른 장치는 예컨대 공업 설비로서, 예컨대 탱크 설비로서 사용하기 위해 구성된다. 이는 예컨대 본 발명에 따른 이산화염소 용액을 대량으로 제조하고, 경우에 따라서 소형 컨테이너에 옮겨 부어 판매하거나 또는 운송하는데 바람직하다. 이는, 본 발명에 따른 이산화염소 용액을 현장에서 제조하지 않아도 되는 장점을 제공한다.
- [0144] 또한, 본 발명은 적어도 하나의 이산화염소 라디칼 및 황산수소 라디칼을 포함하는 라디칼 쌍 조합체에 관한 것이다. 바람직하게는, 상기 라디칼 쌍 조합체는 적어도 하나의 다른 물 분자 및 경우에 따라서 다른 라디칼 화학종을 포함한다. 이런 다른 라디칼 화학종은 예컨대 OH^\cdot , $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 또는 ClO^\cdot 와 같은 적절한 라디칼 중간체일 수 있고, 상기 중간체는 이산화염소 또는 황산수소 라디칼로부터 형성된다. 바람직한 실시예에서 본 발명에 따른 라디칼 쌍 조합체는 안정적이고, 즉 적어도 1시간 동안 저장 안정적이다. 특히 바람직한 실시예에서 하루, 더 바람직하게는 1년 동안 저장 안정적이다. 다른 바람직한 실시예에서 본 발명에 따른 라디칼 쌍 조합체는 완충액이 없는 상태에서 존재한다.
- [0145] 본 발명은 실시예를 참고로 설명된다.
- [0146] 실시예
- [0147] 분석론:
- [0148] 본 발명에 따른 이산화염소 용액 중에 이산화염소의 농도는 다양한 측정 방법에 의해 결정될 수 있다. 특히 이산화염소의 농도는 전류 측정, 광 측정, 설파이트 용액을 이용한 이산화염소 용액의 적정에 의해 요오드 적정 또는 이온 크로마토그래피에 의해 결정될 수 있다.
- [0149] 분석 방법들은 독일가스식음료전문가 협회(DVGW)의 보고서 W224(201년 2월), 18ff 페이지에 DIN 38408-5을 참고로 상세히 설명되어 있다.
- [0150] 하기 실시예들에서 특히 이산화염소 농도를 결정하기 위한 광도법 및 다른 성분들, 예컨대 클로라이트, 클로레이트, 퍼클로레이트, 하이포클로라이트 및 이산화염소의 결정을 위한 이온크로마토그래피가 이용되었다.
- [0151] 광도법에서 람베르트 비어 법칙(Lambert-Beer law)이 제한 없이 적용된다. 광도법으로 이산화염소 농도를 결정하기 위해 360 nm 파장에서 측정된다. 물 흡수 계수는 $1100+/-50[1/\text{mol}\cdot\text{cm}]$ 이다.
- [0152] 이온 크로마토그래피에 의해 클로라이트, 클로레이트, 과클로레이트, 하이포클로라이트 및 이산화염소와 같은 성분들이 조합과 관련해서 측정된다. 조건은 선행기술에 공지되어 있고, 예컨대 Petra Huebenbecker의 논문(2010년, 본): "적용 조건에서 선상의 부유 해군 부대의 식수 처리시 살균 부산물의 생성 연구"에 기술되어 있다.
- [0153] 실시예 1:60 리터의 대략 0.6% 이산화염소 수용액의 제조
- [0154] 60 리터 드럼통에 탈이온수 56.530g을 달아 담는다. 별도의 용기에서 공업용 24.5%의 아염소산나트륨 용액

1970g 과 나트륨퍼옥소설페이트(99%) 1,500g을 쥌다. 퍼옥시드와 클로라이트를 각각 드럼통의 충분한 양의 물 중에 용해한다. 아염소산나트륨 용액이라고 기재한 후에, 소듐 퍼옥소디설페이트 용액을 붓고, 12℃에서 24 내지 48 시간 그대로 둔다. 아염소산나트륨 사용에 대한 이산화염소의 수율은 88 내지 98%이다.

[0155] 실시예 2: 0.2 리터 스냅 리드 병 50개의 대략 0.6% 이산화염소 용액의 제조

[0156] 10 리터 들통에서 탈이온수 9.65 리터를 쥌다. 별도로 분말 형태의 80%의 아염소산나트륨 100g(20% 염화나트륨 포함)과 나트륨퍼옥소설페이트(99%) 250g을 각각 쥌다. 2개의 고체는 들통의 충분한 양의 물 중에 각각 별도로 용해한다. 아염소산나트륨 용액을 들통의 남은 물에 붓고, 짧게 교반하면서 퍼옥시드용액과 혼합한다.

[0157] 완성된 혼합물을 병에 옮겨 붓고 폐쇄한 후에 2-3일 5℃ 내지 10℃에서 냉장고에 저장한다. 아염소산나트륨 사용에 대한 이산화염소의 수율은 85 내지 99%이다.

[0158] 실시예 3: 1 리터의 0.3% 이산화염소 용액의 제조

[0159] 아염소산나트륨(80%) 500 mg을 탈이온수 500 ml 중에 용해하고, 탈이온수 497 ml 중의 소듐 퍼옥소디설페이트 2500 mg 용액과 혼합한다. 병을 폐쇄하고 냉장고에서 24시간 동안 그대로 둔다. 아염소산나트륨 사용에 대한 수율은 > 85%이다.

[0160] 실시예 4: 1 리터의 0.6% 이산화염소 용액의 제조

[0161] 아염소산나트륨(80%) 10.00g을 탈이온수 100 ml 중에 용해한다. 소듐 퍼옥소디설페이트(99%) 105.00g을 탈이온수 100 ml 중에 용해한다. 2가지 용액을 탈이온수 685 ml에 붓는다. 병을 폐쇄하고 냉장고에서 3시간 그대로 둔다. 아염소산나트륨 사용에 대한 수율은 > 95%이다.

[0162] 실시예 5: 1 리터의 0.6% 이산화염소 용액의 제조

[0163] 아염소산나트륨(80%) 10.00g을 탈이온수 40 ml에 용해한다. 소듐 퍼옥소디설페이트(99%) 330g을 탈이온수 620 ml 중에 용해한다. 병을 폐쇄하고 냉장고에서 30분간 그대로 둔다. 아염소산나트륨 사용에 대한 수율은 > 98%이다.

[0164] 실시예 1 내지 5에서 제조된 모든 이산화염소 용액은 저장 안정적이고, 즉 1년 후에 이산화염소의 언급할 만한 분해(> 5%)가 관찰되지 않음이 확인되었다. 또한, 용액은 반응 혼합물 내에 부산물이 적을수록 안정적이라는 것이 입증되었다.

[0165] 완성된 생성물은 라디칼 쌍 조합체로서 분리막 투과성이고, 상기 라디칼 쌍 조합체는 변경된 물리적 특성을 갖는 것이(증기압, 용해도 등) 밝혀졌다.

[0166] 0.6 % 이산화염소 용액의 증기압에 대해 하기 값들이 결정된다:

표 1

온도 [℃]	실제 가스 농도 [g/C10 ₂ /m ³]	계산된 C10 ₂ 농도 [mbar]	수증기를 포함하는 전체압 [mbar]
10	96	33	5
20	114	41	67
30	147	54	140
40	171	65	185
50	209	82	301

[0168] 간행물(DVGW W224/1986 5 페이지)에 따라 100 mbar의 C10₂ 농도(= 10 Vol.%, 300g C10₂ /m³)부터 용액의 폭발성으로 인해 주의가 요구된다.

[0169] 그와 달리, 본 발명에 따른 용액은 양호하게 취급될 수 있고, 자연 분해 또는 폭발성이 나타나지 않는 것으로 밝혀졌다. 50 ℃의 높은 온도에서도 생성물은 천천히 반응하여 클로레이트를 형성하고, 80 내지 90℃의 온도에서는 신속하게 반응한다. 용액은 어떤 시점에도 불연성이다. 이는 4.5 중량%까지의 이산화염소 농도로 시험되었다. 2.5 중량% 이상의 농도를 갖는 이산화염소 용액이 제조되는 경우에, 이는 반응 용기 내의 압력을 상승시키고, 상기 압력은 이상 기체의 법칙에 따라 대략적으로 계산될 수 있다. 4.5 중량% 이상의 농도에서 이산화염소는 유성 액체로서 침전된다.

[0170] 0.01 내지 4.5%의 이산화염소 작용물질 농도를 갖는 용액을 연소중인 물체/불과 접촉시키는 경우에, 상기 물체는 4.5% ClO₂ 용액에서 소화된다. 그러나, 이 경우 기상은 분해된다. < 1% ClO₂의 용액의 경우에 기상의 반응은 감지할 수 없다.

부호의 설명

- [0171] 1 본 발명에 따른 이산화염소 용액의 제조 장치
- 2 클로라이트 성분을 위한 저장 컨테이너
- 3 퍼옥소디설페이트 성분을 위한 저장 컨테이너
- 4 혼합 컨테이너
- 5 클로라이트 성분의 공급 라인
- 6 퍼옥소디설페이트 성분의 공급 라인
- 7,7a,7b 이산화염소 용액을 위한 저장 컨테이너
- 8 혼합 또는 교반 장치
- 9 클로라이트 성분을 위한 저장 컨테이너 내의 측정 셀
- 10 혼합 또는 교반 장치
- 11 퍼옥소디설페이트 성분을 위한 저장 컨테이너 내의 측정 셀
- 12 클로라이트 성분을 위한 주입 장치
- 13 퍼옥소디설페이트 성분을 위한 주입 장치
- 14 혼합 컨테이너 내의 혼합 또는 교반 장치
- 15 혼합 컨테이너 내의 측정 셀
- 16 하나 이상의 이산화염소 용액용 저장 컨테이너에 대한 공급 라인
- 17 압력 조절 장치
- 18 주입 장치
- 19 측정 셀
- 20 플로트

도면

도면1

