



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0096066
(43) 공개일자 2017년08월23일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A01N 59/00 (2006.01) A01N 25/02 (2006.01)
A01N 59/08 (2006.01) C02F 1/76 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
A01N 59/00 (2013.01)
A01N 25/02 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2017-7022770(분할)</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2014년02월06일
심사청구일자 없음</p> <p>(62) 원출원 특허 10-2016-7024492
원출원일자(국제) 2014년02월06일
심사청구일자 2016년09월05일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2017년08월16일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/IL2014/050130</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2014/122652
국제공개일자 2014년08월14일</p> <p>(30) 우선권주장
61/761,922 2013년02월07일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
에이.와이. 레보레이토리즈 리미티드
이스라엘 텔아비브 6468208 비리 스트리스 8</p> <p>(72) 발명자
바락 아알라
이스라엘 텔아비브 6468208 비리 스트리트 8</p> <p>(74) 대리인
송봉식, 정삼영</p> |
|---|---|

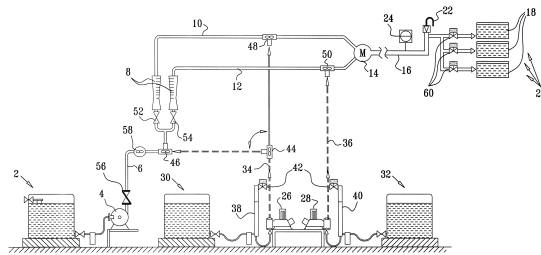
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 **살생물제의 생산을 제어하는 방법**

(57) 요약

차아염소산염 산화제와 암모늄염으로부터 살생물제를 생산하기 위한 방법 및 장치가 제공된다. 상기 방법은 차아염소산염 산화제와 암모늄염 사이의 비율을 최적화하기 위해서 제어 변수를 모니터링하는 것을 포함한다. 제어 변수는 산화-환원 전위, 전도도, 유도도 또는 산소 포화도일 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

A01N 59/08 (2013.01)

C02F 1/76 (2013.01)

C02F 2209/04 (2013.01)

C02F 2209/055 (2013.01)

C02F 2209/06 (2013.01)

C02F 2209/22 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

살생물제의 생산 방법으로서,

차아염소산염 산화제 용액의 스트림과 암모늄염 용액의 스트림을 출발 비율로 혼합 챔버에서 혼합하는 단계;

상기 스트림들 중 하나의 유속은 일정하게 유지하고, 상기 스트림들 중 나머지 하나의 유속은 점진적으로 증가시키거나 감소시키는 단계; 및

상기 살생물제의 변성 없이 달성할 수 있는 상기 살생물제의 수율에 도달한 때를 나타내는 상기 혼합 챔버를 떠나는 스트림에서 제어 변수의 값을 모니터링하는 단계를 포함하고,

상기 제어 변수는 상기 수율에 도달하는 때의 시점에서 최소값을 갖는 가변적인 값을 가지며,

상기 제어 변수는 산화-환원 전위(ORP)이고, 그리고

상기 암모늄염 용액은 상기 차아염소산염 산화제 용액과 혼합되기 전에 적어도 9의 pH를 갖는, 살생물제의 생산 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 차아염소산염 산화제는 차아염소산 나트륨인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 차아염소산염 산화제 용액은 8-18%의 스톡 용액을 사용 직전에 물로 희석하여 제조하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 차아염소산염 산화제 용액은 1,000 내지 20,000ppm의 농도를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 차아염소산염 산화제 용액은 3,500 내지 7,000ppm의 농도를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 암모늄염은 중탄산암모늄, 탄산암모늄, 암모늄 카바메이트, 수산화암모늄, 암모늄 술파메이트, 브롬화암모늄, 염화암모늄 및 황산암모늄으로부터 선택하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 암모늄염은 탄산암모늄 및 암모늄 카바메이트로부터 선택하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 암모늄염 용액은 15-50%의 스톡 용액을 물 또는 상기 차아염소산염 산화제 용액으로 사용 직전에 희석하여 제조하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 암모늄염 용액은 1,000 내지 50,000ppm의 농도를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 상기 암모늄염 용액은 10,000 내지 30,000ppm의 농도를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 상기 암모늄염 용액은 염기를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 상기 염기는 수산화나트륨인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서, 상기 모니터링은 연속적인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제 1 항에 있어서, 상기 모니터링은 상기 혼합 챔버를 떠나는 상기 스트림의 분리된 샘플들에서 제어 변수를 측정하는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

차아염소산염 산화제 용액을 함유하는 저장소;

암모늄염 용액을 함유하는 저장소;

살생물제를 형성하기 위해 상기 차아염소산염 산화제를 상기 암모늄염과 혼합하는 혼합 챔버;

상기 살생물제의 변성 없이 달성할 수 있는 상기 살생물제의 수율에 도달한 때를 나타내는 제어 변수를 모니터링하는 제어 셀; 및

상기 차아염소산염 산화제와 상기 암모늄염 중 하나의 유속은 일정하게 유지하며, 상기 차아염소산염 산화제와 상기 암모늄염 중 나머지 하나의 유속은 점진적으로 증가시키거나 감소시키고,

상기 살생물제의 상기 제어 변수의 값을 모니터링하고, 그리고

상기 살생물제의 변성 없이 달성할 수 있는 상기 살생물제의 수율을 달성하기 위하여 상기 차아염소산염 산화제 또는 상기 암모늄염의 유속을 조정하도록 구성된 제어 유닛;을 포함하며

상기 제어 변수는 상기 수율에 도달하는 때의 시점에서 최소값을 가지는 가변적인 값을 가지며,

상기 제어 변수는 산화-환원 전위(ORP)이고, 그리고

상기 암모늄염 용액은 상기 차아염소산염 산화제 용액과 혼합되기 전에 적어도 9의 pH를 갖는, 살생물제 생산 장치.

청구항 16

제 15 항에 있어서, 상기 차아염소산염 산화제는 차아염소산 나트륨인 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 17

제 15 항에 있어서,

물 공급원; 및

차아염소산염 희석액을 형성하기 위해 상기 차아염소산염 산화제 용액이 상기 물과 혼합되는 도관을 더 포함하며, 상기 도관은 상기 혼합 챔버에 연결된 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 18

제 17 항에 있어서, 암모늄염 희석액을 형성하기 위해 상기 암모늄염 용액이 상기 물 또는 상기 차아염소산염 희석액과 혼합되는 도관을 더 포함하며, 상기 도관은 상기 혼합 챔버에 연결된 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 19

제 15 항에 있어서, 상기 암모늄염은 중탄산암모늄, 탄산암모늄, 암모늄 카바메이트, 수산화암모늄, 암모늄 술파메이트, 브롬화암모늄, 염화암모늄 및 황산암모늄으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 20

제 19 항에 있어서, 상기 암모늄염은 탄산암모늄 및 암모늄 카바메이트로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 21

제 15 항에 있어서, 상기 암모늄염 용액은 염기를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 22

제 21 항에 있어서, 상기 염기는 수산화나트륨인 것을 특징으로 하는 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원의 상호 참조

[0002] "METHOD FOR CONTROLLING THE PRODUCTION OF A BIOCIDES"의 명칭으로 2013년 2월 7일 제출된 미국 가 특허출원 제61/761,922호를 참조하며, 이것의 명세서는 본원에 참고자료로 포함되고, 37 CFR 1.78(a)(4) 및 (5)(i) 하에 우선권이 주장된다.

[0003] "PROCESS AND COMPOSITIONS FOR THE DISINFECTION OF WATERS"의 명칭으로 1992년 6월 1일 제출된 미국 특허출원 제07/892,533호, "METHOD AND APPARATUS FOR TREATING LIQUIDS TO INHIBIT GROWTH OF LIVING ORGANISMS"의 명칭으로 1998년 1월 27일 제출된 미국 특허출원 제08/809,346호, 및 "BIOCIDES AND APPARATUS"의 명칭으로 2006년 7월 14일 제출된 미국 특허출원 제10/586,349호를 참조하며, 이들의 명세서는 본원에 참고자료로 포함된다.

[0004] 기술분야

[0005] 본 발명은 살생물제(biocide)의 생산을 제어하고 최적화하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0006] 살생물제를 제조하고 사용하기 위한 다양한 기술이 주지되어 있다.

발명의 내용

[0007] 본 발명은 살생물제의 생산을 제어하고 최적화하는 방법 및 장치를 제공하기 위한 것이다.

[0008] 본 발명의 바람직한 실시형태에 따라서, 차아염소산염 산화제(oxidant) 용액과 암모늄염 용액을 혼합하는 단계; 및 살생물제의 변성(degradation) 없이 달성할 수 있는 살생물제의 최대 수율에 도달한 때를 나타내는 제어 변수를 모니터링하는 단계를 포함하며, 상기 제어 변수는 pH가 아닌, 살생물제를 생산하는 방법이 제공된다. 바람직하게, 차아염소산염 산화제는 차아염소산 나트륨이다.

[0009] 본 발명의 바람직한 실시형태에 따라서, 차아염소산염 산화제 용액은 약 8-18%의 상업적 스톡 용액을 사용 직전에 물로 희석하여 제조된다. 바람직하게, 차아염소산염 산화제 용액은 약 1,000 내지 약 20,000ppm, 더 바람직하게 약 3000 내지 약 10,000ppm, 가장 바람직하게 약 3,000 내지 약 6,000ppm의 농도를 가진다.

[0010] 본 발명의 바람직한 실시형태에 따라서, 암모늄염은 중탄산암모늄, 탄산암모늄, 암모늄 카바메이트, 수산화암모늄, 암모늄 술파메이트, 브롬화암모늄, 염화암모늄 및 황산암모늄으로부터 선택된다. 바람직하게, 암모늄염은 탄산암모늄, 암모늄 카바메이트, 암모늄 술파메이트, 브롬화암모늄, 염화암모늄 및 황산암모늄으로부터 선택된다. 더 바람직하게, 암모늄염은 탄산암모늄, 암모늄 카바메이트 및 암모늄 술파메이트로부터 선택된다. 가장 바람직하게, 암모늄염은 탄산암모늄 및 암모늄 카바메이트로부터 선택된다.

- [0011] 본 발명의 바람직한 실시형태에 따라서, 암모늄염 용액은 약 15-50%의 상업적 스탁 용액을 물이나 또는 희석된 차아염소산염 산화제의 용액으로 사용 직전에 희석하여 제조된다. 바람직하게, 암모늄염 용액은 약 1,000 내지 약 50,000ppm, 더 바람직하게 약 12,000 내지 약 30,000ppm의 농도를 가진다. 본 발명의 바람직한 실시형태에 따라서, 암모늄염 용액은 염기를 더 포함한다. 바람직하게, 염기는 수산화나트륨이다.
- [0012] 바람직하게, 제어 변수는 산화-환원 전위(ORP: oxidation-reduction potential), 전도도, 유도도(induction), 총 용존 고형분(TDS), 산소 농도 및 산소 포화도로부터 선택된다. 한 실시형태에서, 제어 변수는 ORP이다. 다른 실시형태에서, 제어 변수는 전도도, 유도도 또는 TDS이다. 또 다른 실시형태에서, 제어 변수는 산소 농도 또는 산소 포화도이다.
- [0013] 본 발명의 바람직한 실시형태에 따라서, 본 방법은 암모늄염 용액의 분리된 양을 제공하는 단계; 및 차아염소산염 산화제 용액의 복수의 분리된 양을 혼합 조건에서 암모늄염 용액의 상기 분리된 양에 첨가하는 단계; 및 차아염소산염 산화제 용액의 각 분리된 양의 첨가 후 제어 변수를 측정하는 단계를 포함한다. 또는 달리, 암모늄염 용액의 복수의 분리된 양은 혼합 조건에서 차아염소산염 용액의 분리된 양에 제어 변수를 측정하면서 첨가된다.
- [0014] 본 발명의 다른 바람직한 실시형태에 따라서, 본 방법은 차아염소산염 용액의 스트림을 출발 비율로 혼합 챔버에서 암모늄염 용액의 스트림과 혼합하는 단계; 스트림 중 하나의 유속은 일정하게 유지하고, 스트림 중 나머지 하나의 유속은 점진적으로 증가시키거나 또는 감소시키는 단계; 및 혼합 챔버를 떠나는 스트림에서 제어 변수의 값을 모니터링하는 단계를 포함한다. 한 실시형태에서, 모니터링은 연속적이다. 다른 실시형태에서, 모니터링은 혼합 챔버를 떠나는 스트림의 분리된 샘플들에서 제어 변수를 측정하는 단계를 포함한다.
- [0015] 또한, 본 발명의 다른 바람직한 실시형태에 따라서, 차아염소산염 산화제 용액을 제공하는 단계; 암모늄염 용액을 제공하는 단계; 암모늄염 용액을 차아염소산염 산화제 용액의 일부로 희석해서 암모늄염 희석액을 형성하는 단계; 및 차아염소산염 산화제 용액의 나머지를 암모늄염 희석액과 혼합하는 단계를 포함하는 살생물제를 생산하는 방법이 제공된다. 바람직하게, 차아염소산염 산화제는 차아염소산 나트륨이다.
- [0016] 본 발명의 바람직한 실시형태에 따라서, 차아염소산염 산화제 용액은 약 8-18%의 상업적 스탁 용액을 사용 직전에 물로 희석하여 제조된다. 바람직하게, 차아염소산염 산화제 용액은 약 2,000 내지 약 20,000ppm, 더 바람직하게 약 3000 내지 약 10,000ppm, 가장 바람직하게 약 3,000 내지 약 6,000ppm의 농도를 가진다.
- [0017] 본 발명의 바람직한 실시형태에 따라서, 암모늄염은 중탄산암모늄, 탄산암모늄, 암모늄 카바메이트, 수산화암모늄, 암모늄 술파메이트, 브롬화암모늄, 염화암모늄 및 황산암모늄으로부터 선택된다. 바람직하게, 암모늄염은 탄산암모늄, 암모늄 카바메이트, 암모늄 술파메이트, 브롬화암모늄, 염화암모늄 및 황산암모늄으로부터 선택된다. 더 바람직하게, 암모늄염은 탄산암모늄, 암모늄 카바메이트 및 암모늄 술파메이트로부터 선택된다. 가장 바람직하게, 암모늄염은 탄산암모늄 및 암모늄 카바메이트로부터 선택된다.
- [0018] 본 발명의 바람직한 실시형태에 따라서, 암모늄염 용액은 약 15-50%의 상업적 스탁 용액을 물이나 또는 희석된 차아염소산염 산화제의 용액으로 사용 직전에 희석하여 제조된다. 바람직하게, 암모늄염 용액은 약 1,000 내지 약 50,000ppm, 더 바람직하게 약 12,000 내지 약 30,000ppm의 농도를 가진다.
- [0019] 본 발명의 바람직한 실시형태에 따라서, 암모늄염 용액을 염기를 더 포함한다. 바람직하게, 염기는 수산화나트륨이다. 본 발명의 바람직한 실시형태에 따라서, 암모늄염 용액을 희석하는데 사용된 차아염소산염 산화제 용액의 일부는 차아염소산염 산화제 용액의 약 10% 내지 약 50%이다.
- [0020] 바람직하게, 본 방법은 살생물제의 변성 없이 달성할 수 있는 살생물제의 최대 수율에 도달한 때를 나타내는 제어 변수를 모니터링하는 단계를 더 포함한다. 바람직하게, 상기 제어 변수는 산화-환원 전위(ORP), 전도도, 유도도, TDS, 산소 농도 및 산소 포화도로부터 선택된다. 한 실시형태에서, 제어 변수는 ORP이다. 다른 실시형태에서, 제어 변수는 전도도, 유도도 또는 TDS이다. 또 다른 실시형태에서, 제어 변수는 산소 포화도 또는 산소 농도이다.
- [0021] 본 발명의 바람직한 실시형태에 따라서, 본 방법은 차아염소산염 산화제 용액의 복수의 분리된 양을 혼합 조건에서 암모늄염 희석액에 첨가하는 단계; 및 차아염소산염 산화제 용액의 각 분리된 양의 첨가 후 제어 변수를 측정하는 단계를 포함한다.
- [0022] 본 발명의 다른 바람직한 실시형태에 따라서, 본 방법은 차아염소산염 용액의 스트림을 출발 비율로 혼합 챔버에서 암모늄염 희석액의 스트림과 혼합하는 단계; 스트림 중 하나의 유속은 일정하게 유지하고, 스트림 중 나머

지 하나의 유속은 점진적으로 증가시키거나 또는 감소시키는 단계; 및 혼합 챔버를 떠나는 스트림에서 제어 변수의 값을 모니터링하는 단계를 포함한다. 한 실시형태에서, 모니터링은 연속적이다. 다른 실시형태에서, 모니터링은 혼합 챔버를 떠나는 스트림의 분리된 샘플들에서 제어 변수를 측정하는 단계를 포함한다.

[0023] 또한, 본 발명의 다른 바람직한 실시형태에 따라서, 차아염소산염 산화제 용액을 함유하는 저장소; 암모늄염 용액을 함유하는 저장소; 살생물제를 형성하기 위해서 차아염소산염 산화제와 암모늄염을 혼합하기 위한 혼합 챔버; 및 살생물제의 변성 없이 달성할 수 있는 살생물제의 최대 수율에 도달한 때를 나타내는 살생물제의 제어 변수를 모니터링하기 위한 제어 셀을 포함하며, 상기 제어 변수는 pH가 아닌, 살생물제를 생산하기 위한 장치가 제공된다. 바람직하게, 차아염소산염 산화제는 차아염소산 나트륨이다.

[0024] 본 발명의 바람직한 실시형태에 따라서, 본 장치는 물 공급원; 및 차아염소산염 회석액을 형성하기 위하여 차아염소산염 산화제의 용액이 물과 혼합되는 도관을 더 포함하며, 상기 도관은 혼합 챔버와 연결된다. 바람직하게, 본 장치는 암모늄염 회석액을 형성하기 위하여 암모늄염 용액이 물 또는 차아염소산염 회석액과 혼합되는 도관을 더 포함하며, 상기 도관은 혼합 챔버와 연결된다.

[0025] 바람직하게, 암모늄염은 중탄산암모늄, 탄산암모늄, 암모늄 카바메이트, 수산화암모늄, 암모늄 술폰메이트, 브롬화암모늄, 염화암모늄 및 황산암모늄으로부터 선택된다. 더 바람직하게, 암모늄염은 탄산암모늄, 암모늄 카바메이트, 암모늄 술폰메이트, 브롬화암모늄, 염화암모늄 및 황산암모늄으로부터 선택된다. 본 발명의 바람직한 실시형태에 따라서, 암모늄염 용액은 염기를 더 포함한다. 바람직하게, 염기는 수산화나트륨이다.

[0026] 바람직하게, 제어 변수는 산화-환원 전위(ORP), 전도도, 유도도, TDS, 산소 농도 및 산소 포화도로부터 선택된다. 한 실시형태에서, 제어 변수는 ORP이다. 다른 실시형태에서, 제어 변수는 전도도, 유도도 또는 TDS이다. 또 다른 실시형태에서, 제어 변수는 산소 포화도 또는 산소 농도이다.

[0027] 본 발명의 바람직한 실시형태에 따라서, 본 장치는 차아염소산염 산화제와 암모늄염 중 하나의 유속은 일정하게 유지하며, 차아염소산염 산화제와 암모늄염 중 나머지 하나의 유속은 점진적으로 증가시키거나 또는 감소시키고; 살생물제의 제어 변수의 값을 모니터링하고; 그리고 살생물제의 변성 없이 달성할 수 있는 살생물제의 최대 수율을 달성할 수 있도록 차아염소산염 산화제 또는 암모늄염의 유속을 조정하도록 구성된 제어 유닛을 더 포함한다.

[0028] 또한, 본 발명의 다른 바람직한 실시형태에 따라서, 차아염소산염 산화제 용액을 함유하는 저장소; 암모늄염 용액을 함유하는 저장소; 물 공급원; 차아염소산염 회석액을 형성하기 위하여 차아염소산염 산화제 용액을 물과 혼합하기 위한 도관; 암모늄염 회석액을 형성하기 위하여 암모늄염 용액을 차아염소산염 회석액의 일부와 혼합하기 위한 도관; 및 살생물제를 형성하기 위하여 차아염소산염 회석액의 일부를 암모늄염과 혼합하기 위한 혼합 챔버를 포함하는 살생물제를 생산하기 위한 장치가 제공된다. 바람직하게, 차아염소산염 산화제는 차아염소산 나트륨이다.

[0029] 바람직하게, 암모늄염은 중탄산암모늄, 탄산암모늄, 암모늄 카바메이트, 수산화암모늄, 암모늄 술폰메이트, 브롬화암모늄, 염화암모늄 및 황산암모늄으로부터 선택된다. 더 바람직하게, 암모늄염은 탄산암모늄, 암모늄 카바메이트, 암모늄 술폰메이트, 브롬화암모늄, 염화암모늄 및 황산암모늄으로부터 선택된다. 본 발명의 바람직한 실시형태에 따라서, 암모늄염 용액은 염기를 더 포함한다. 바람직하게, 염기는 수산화나트륨이다. 바람직하게, 암모늄염 용액과 혼합된 차아염소산염 회석액의 일부는 차아염소산염 산화제 용액의 약 10% 내지 약 50%이다.

[0030] 본 발명의 바람직한 실시형태에 따라서, 본 장치는 살생물제의 변성 없이 달성할 수 있는 살생물제의 최대 수율에 도달한 때를 나타내는 살생물제의 제어 변수를 모니터링하기 위한 제어 셀을 더 포함한다. 바람직하게, 상기 제어 변수는 산화-환원 전위(ORP), 전도도, 유도도, TDS, 산소 농도 및 산소 포화도로부터 선택된다. 한 실시형태에서, 제어 변수는 ORP이다. 다른 실시형태에서, 제어 변수는 전도도, 유도도 또는 TDS이다. 또 다른 실시형태에서, 제어 변수는 산소 포화도 또는 산소 농도이다.

[0031] 본 발명의 바람직한 실시형태에 따라서, 본 장치는 차아염소산염 회석액과 암모늄염 회석액 중 하나의 유속은 일정하게 유지하며, 차아염소산염 회석액과 암모늄염 회석액 중 나머지 하나의 유속은 점진적으로 증가시키거나 또는 감소시키고; 살생물제의 제어 변수의 값을 모니터링하고; 그리고 살생물제의 변성 없이 달성할 수 있는 살생물제의 최대 수율을 달성할 수 있도록 차아염소산염 회석액 또는 암모늄염 회석액의 유속을 조정하도록 구성된 제어 유닛을 더 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0032] 본 발명은 도면을 함께 참조하여 이후의 상세한 설명으로부터 더 충분히 이해되고 인정될 것이다.
 도 1은 본 발명의 한 실시형태에 따른 장치의 단순화된 도식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 본원에 그 내용이 참고자료로 포함된 공개된 유럽 특허 공보 제0 517 102호에 설명된 대로, 순환하는 물의 생물학적 오염은 조류, 진균, 세균 및 순환하는 물에서 발견되는 다른 단순한 생물 형태에 의해서 야기되는 잘 주지된 문제이다. 이 특허 공보는 하나는 산화제이고 나머지 하나는 암모늄염인 두 성분을 혼합하고, 혼합물을 실질적으로 즉시 처리할 수계에 첨가함으로써 고 염소 요구성 물에서 생물오염을 제어하는 것을 설명한다. 이것은 거기 설명된 대로 활성 살생물성 성분을 생성한다. 산화제와 암모늄염의 많은 수의 예들이 이 특허 공보에 설명된다.

[0034] 그러나 살아있는 유기물의 성장을 억제하기 위하여 액체를 처리하는 이 방법에서 직면한 문제는 농축된 활성 살생물성 성분이 화학적으로 극히 불안정해서 형성하자마자 pH가 급히 떨어지면서 급격히 분해한다는 것이다. 이것은 특히 브롬화암모늄으로부터 유도된 활성 살생물성 성분들에 대해서 그러한테, 이 경우 분해는 HOBr의 바람직하지 않은 형성을 가져온다. 따라서, 종래의 투입 펌프 및 혼합기가 사용되는 경우, 형성된 활성 살생물성 성분은 급격히 분해하여 그것의 효능을 잃는다. 또한, 이러한 농축된 활성 살생물제의 pH 범위는 이론적으로 8.0-12.5이지만, 실제로 pH는 급격한 분해 때문에 절대로 8.0을 초과하지 않는다. 게다가, 암모늄염은 분해 속도를 감소시키기 위해서 과량으로 공급되어야 한다.

[0035] 본원에 그 내용이 참고자료로 포함된 US 5,976,386에는 산화제/아민 공급원의 일정한 비율이 유지될 수 있으며, 이로써 반응 산물을 안정화하고, 변성 산물을 거의 함유하지 않는 재현가능한 산물을 유지하기 위하여 과량의 아민 공급원을 사용할 필요가 없어진 살생물제의 생산 방법 및 장치가 개시된다. 거기 설명된 새로운 방법은 산화제와 아민 공급원의 양자의 효과적인 원위치 희석액을 생성하고, 두 희석액을 동시에 계량하여 도관으로 보내서 정해진 비율에 따라서 거기서 계속 혼합하여 활성 살생물성 성분을 생성하는 것을 포함한다.

[0036] US 5,976,386에 이미 설명된 대로, 살생물제 형성에서 주의 깊은 제어는 필수적이다. 상이한 펌프들은 압력 변화에 상이하게 반응하고, 펌프 공급 속도는 물 유동 압력에 의존하므로, 살생물제 생산 과정은 각 공급 라인에 대해서 분리된 제어를 필요로 하는 다중 공급 지점 시스템을 사용한다. 어떤 현장 과정에서, 최소한의 부산물과 함께 높은 수율로 정확한 산물의 생산을 보장하기 위하여 온라인 제어가 필요하다. 또한, 상기 참조된 특허에 도시된 대로, 암모늄과 차아염소산염의 등물 양이 최적의 성능을 위해서 필요하다. 과량의 차아염소산염은 국소적 과량이어도 다가-염소화된 클로로아민의 생성과 살생물성 산물인 모노클로로아민(MCA)의 변성을 가져와서 NOx 종들과 무기산들을 형성한다. 차아염소산염이 불충분하면 암모늄이 충분히 반응하지 않아서 낮은 살생물제 농도, 화학물질의 과도한 사용, 높은 처리 비용 등을 초래한다. 본원에 그 내용이 참고자료로 포함된 US 7,837,883에 개시된 차아염소산 나트륨 및 암모늄 카바메이트와 같은 살생물제의 제조에 사용된 성분들은 불안정한 화학물질이며, 사용 도중에 시간에 따라 변성한다. 결과적으로, 두 시약의 미리 정해진 일정한 공급 속도에 공급 유닛을 작동시키는 것은 가변적인 산물을 생산할 것이다. 게다가, 수온, 생산된 살생물제의 높은 농도 및 수질과 같은 다른 변수들이 살생물제의 변성을 증대시키고, 1:1 등물 비에 도달하기 전에 살생물제에 변성을 일으킬 수 있다.

[0037] 따라서, 반응을 온라인으로 계속 모니터링하고, 과정에 필요한 변화를 가하여 함으로써 변화하는 조건(예를 들어, 시약 농도, 상이한 공급 지점, 희석 수질의 변화, 희석 수온의 변화 등)에서 등물 농도를 유지하거나, 또는 변성 없이 유지함으로써 시스템을 등물 지점에서 또는 변성 없이 최고 가능한 살생물제 수율의 지점에서 유지하는 것이 필요하다. 반응의 종말점을 한정하는 것도 현장에서 살생물제를 제조하는데 역시 중요하다.

[0038] US 5,976,386에는 암모늄염과 차아염소산 나트륨 사이의 반응의 종말점에 대한 지시제로서 pH의 사용이 개시된다. 암모늄염 용액에 차아염소산염의 첨가는 pH를 증가시킨다. 그러나 등물 지점 후 차아염소산염은 살생물성 MCA를 변성시키기 시작하여 무기산을 형성하고, 이것은 pH를 저하시킨다. 따라서, pH는 종말점의 지시제로서 사용될 수 없다.

[0039] 그러나 pH에 대한 MCA 변성의 효과는 약 10.5 이하의 pH에서만 인지할 수 있다. pH 10.5 이상에서 pH를 인지할 수 있을 만큼 저하시키는데 필요한 산의 양은 너무 높아서, 차아염소산염의 상당한 과량이 pH 변화가 관찰되기 전에 첨가되어야 한다. 따라서, pH는 MCA의 변성에 대한 그것의 감도를 잃어서 높은 pH에서는 종말점의 신뢰할

만한 지시제가 되지 못한다. 암모늄 카바메이트와 같은 일부 암모늄염은 높은 pH 수준이나 높은 알칼리도에서만 안정한데, 이것은 높은 pH에서의 살생물제 생산을 시사하며, 따라서 높은 pH에서 MCA의 생산에 대한 추가의 종말점 지시제가 필요하다.

- [0040] 물을 소독하는 동안 염소 요구량을 모니터링하기 위해서 pH 및 산화-환원 전위(ORP)를 사용하는 것은 주지이다. 예를 들어, 하기를 참조한다:
- [0041] a. Devkota et al., "Variation of Oxidation-Reduction Potential Along the Breakpoint Curves in Low-Ammonia Effluents", *Water Environment Research* 2000, 72(5):610-617;
- [0042] b. Karanfil et al., "Analysis of disinfection difficulties in two municipal water pollution control plants", *Disinfection 98: The Latest Trends in Wastewater Disinfection: Chlorination vs. UV Disinfection*, Proceedings, Baltimore, Apr. 19-22, 1998, 111-122;
- [0043] c. Kim et al., "New process control strategy for wastewater chlorination and dechlorination using ORP/pH", *Water Sci Technol.* 2006; 53(4-5):431-438;
- [0044] d. Kopchynski et al., "Comparisons of on-line ORP and chlorine residual monitoring/control systems for wastewater treatment plant final effluent chlorination", *Conference Proceedings - Water Environment Federation Annual Conference & Exposition, 74th, Atlanta, GA, United States, Oct. 13-17, 2001*, 4275-4295; 및
- [0045] e. Yu, "Feed-forward dose control of wastewater chlorination using on-line pH and ORP titration", *Chemosphere.* 2004 Sep, 56(10):973-980.
- [0046] 비색 분석과 같은 다른 모니터링 방법도 주지이다. 예를 들어, 하기를 참조한다:
- [0047] f. Harp, "Specific Determination of Inorganic Monochloramine in Chlorinated Wastewaters", *Water Environment Research* 2000, 72(6): 706-713;
- [0048] g. Kobylnski et al., "On Line Control Strategies for Disinfection Systems: Success and Failure" *Proceedings of the Water Environment Federation, WEFTEC 2006: Session 81 through Session 94*, pp. 6371-6394; 및
- [0049] h. Pollema, "Monitoring Monochloramine, Total Ammonia, and Free Ammonia in the Chlorination of Treated Wastewater", *Proceedings of the Water Environment Federation, Disinfection 2000*, pp. 168-181.
- [0050] Woodward et al., "Relationships between observed monochloramine decay rates and other physical and chemical parameter in a large scale experimental pipe system", *Proceedings - Water Quality Technology Conference(1996)*, Volume Date 1995, (Pt. 1), 935-949은 급수 시스템 중의 염소 종들의 농도를 모니터링하기 위해서 ORP에 더하여 산소 농도의 사용을 개시한다. US 8,012,758은 미생물 활성을 측정하기 위한 용존 산소의 사용을 개시한다. 살생물제의 변성 없이 얻어질 수 있는 최대 수율로 모노클로로아민 살생물제를 생산하기 위해서 pH 이외의 다른 제어 변수를 사용하는 것에 대해서는 어떤 보고도 드러나지 않았다.
- [0051] 본 발명의 제1 실시형태에 따라서, 차아염소산염 산화제 용액을 암모늄염 용액과 혼합하는 단계 및 살생물제의 변성 없이 살생물제의 최대량을 생산하기 위하여 암모늄염에 대한 차아염소산염의 적절한 비율을 나타낼 수 있는 제어 변수를 모니터링하는 단계를 포함하는 살생물제의 생산 방법이 제공된다.
- [0052] 한 실시형태에서, 살생물제는 배치 과정으로 생산된다. 배치 과정은 혼합하면서 차아염소산염 산화제 용액을 암모늄염 용액에 첨가하는 단계, 암모늄염이 전부 반응된 것, 또는 살생물제가 변성되기 시작한 것을 나타낼 수 있는 제어 변수를 모니터링하는 단계 및 제어 변수가 암모늄염이 전부 반응된 것을 나타낼 때 차아염소산염 용액의 첨가를 중단하는 단계를 포함한다. 이렇게 생산된 살생물제는 즉시 사용될 수 있거나, 또는 추후 사용을 위해서 저장될 수 있다. 저장 동안, 살생물제의 품질을 보장하고, 살생물제가 사용되어야 하는 시점, 또는 그것이 변성할 시점을 결정하기 위해서 제어 변수의 모니터링이 계속될 수 있다.
- [0053] 다른 실시형태에서, 살생물제는 연속 과정으로 생산된다. 연속 과정에서는 차아염소산염 용액과 암모늄염 용액은 혼합기에서 계속 혼합되며, 제어 변수는 혼합기 또는 혼합기로부터 하류에 있는 도관에서 온라인 모니터링되거나, 또는 혼합기로부터 제거된 분리된 샘플들에서 측정된다. 용액들 중 하나의 유속은 일정하게 유지되지만, 나머지 용액의 유속은 변성 없이 가능한 최고 수율로 살생물제를 생산하기 위하여 제어 변수가 유속들의 최적

비율에 도달한 것을 나타낼 때까지 변화된다. 전형적으로, 용액 중 하나의 농도 변화의 결과로서 유속을 조정하기 위한 필요성을 확인하기 위해서 제어 변수의 모니터링이 계속된다. 연속 과정에서 생산된 살생물제는 그것이 생산되는 대로 매체에 적용될 수 있거나, 또는 추후 사용을 위해서 저장될 수 있다.

- [0054] 차아염소산염 산화제는 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속의 차아염소산염 염과 같은 임의의 차아염소산염 산화제일 수 있다. 바람직하게, 차아염소산염 염은 차아염소산 나트륨, 차아염소산 칼륨 또는 차아염소산 칼슘이다. 가장 바람직하게, 차아염소산염 염은 차아염소산 나트륨이다.
- [0055] 차아염소산염 용액은 바람직하게 차아염소산염 회석액을 형성하기 위해서 차아염소산염의 농축된 스톱 용액을 물과 혼합하여 제조된다. 암모늄염 용액은 바람직하게 암모늄염 회석액을 형성하기 위해서 암모늄염의 농축된 스톱 용액을 물 또는 차아염소산염 회석액과 혼합하여 제조된다. 암모늄 스톱 용액이 물로 희석되어 차아염소산염 회석액과 등물인 암모늄염 회석액이 제조된 경우, 살생물제의 최종 농도는 차아염소산염 회석액 농도의 절반이 될 것이다. 한편, 암모늄 스톱 용액이 차아염소산염 회석액으로 희석된 경우, 살생물제의 최종 농도는 차아염소산염 회석액 농도와 동일할 것이다.
- [0056] 차아염소산염 회석액의 농도는 바람직하게 약 1,000 내지 약 20,000ppm이다. 더 바람직하게, 차아염소산염 용액의 농도는 약 3,000 내지 약 10,000ppm이다. 가장 바람직하게, 차아염소산염 용액의 농도는 약 3,500 내지 약 7,000ppm이다. 차아염소산염 용액은 바람직하게 사용 직전에 물로 약 8-18% 상업적 스톱 용액을 희석하여 제조된다. 살생물제가 연속 과정에서 형성되는 경우 차아염소산염 회석액은 바람직하게 그것이 필요할 때 온라인 제조된다.
- [0057] 임의의 암모늄염이 본 발명의 방법에서 사용될 수 있다. 바람직하게, 암모늄염은 중탄산암모늄, 브롬화암모늄, 암모늄 카바메이트, 탄산암모늄, 염화암모늄, 수산화암모늄, 암모늄 술파메이트 및 황산암모늄으로부터 선택된다. 더 바람직하게, 암모늄염은 브롬화암모늄, 암모늄 카바메이트, 탄산암모늄, 염화암모늄, 암모늄 술파메이트 및 황산암모늄으로부터 선택된다. 더욱더 바람직하게, 암모늄염은 암모늄 카바메이트, 탄산암모늄 및 암모늄 술파메이트로부터 선택된다. 가장 바람직하게, 암모늄염은 암모늄 카바메이트이다.
- [0058] 한 실시형태에서, 암모늄염 회석액은 약 1,000 내지 약 50,000ppm, 더 바람직하게 약 12,000 내지 약 30,000ppm의 농도로 암모늄염의 15-50% 스톱 용액을 물에 희석하여 제조된다. 바람직하게, 암모늄염 회석액은 사용 직전에 제조된다. 살생물제가 연속 과정에서 형성되는 경우 암모늄염 회석액은 바람직하게 그것이 필요할 때 온라인 제조된다.
- [0059] 다른 실시형태에서, 암모늄염 회석액은 암모늄염의 스톱 용액을 희석된 차아염소산염 용액의 일부로 희석하여 제조된다. 이 방법은 차아염소산염 용액이 염기성이므로 더 높은 pH를 갖는 암모늄염 회석액을 생성한다. 이것은 높은 pH에서 더 안정한 암모늄 카바메이트와 같은 일부 염에 대해서 유익하다.
- [0060] 일부 실시형태에서, 암모늄염 회석액의 초기의 pH는 바람직하게 적어도 9.0, 더 바람직하게 적어도 10.0, 더욱더 바람직하게 적어도 10.4, 그리고 가장 바람직하게 적어도 10.8이다. 한 바람직한 실시형태에서, 암모늄염 회석액은 수산화나트륨을 포함한다.
- [0061] 제어 변수는 a) 암모늄염이 고갈되었을 때와 모노클로로아민 산물의 변성이 시작될 때만 변하는 고정된 값; 또는 b) 암모늄염이 고갈되고, 모노클로로아민 산물의 변성이 시작되는 지점에서 최대, 최소 또는 변곡점을 갖는 가변적인 값을 갖는 임의의 변수일 수 있다. 예를 들어, 제어 변수의 값은 살생물제가 생산됨에 따라 차아염소산염 대 암모늄염 비율이 증가할 때 점진적으로 증가하지만, 일단 변성이 일어나면 점진적으로 감소하기 시작한다. 살생물제 생산의 종말점에서 그리고 변성이 시작되기 직전에 최대값이 측정된다. 변성이 시작되자마자 즉시 측정된 값은 감소한다. 제어 변수의 절대값이 농도, 수질, 온도 등과 같은 조건에 의존함에도 불구하고 살생물제가 변성을 시작하기 직전에는 상대적 최대값이 측정된다.
- [0062] 제어 변수의 값은 신뢰성 있게 측정하기 용이해야 하며, 반응 조건에 민감해야 한다. 바람직하게, 제어 변수는 산화-환원 전위(ORP), 전도도 및 용존 산소 포화도로부터 선택된다. ORP와 전도도의 양자는 종말점에서 최소에 도달한다. 전도도는 본질적으로 이온 농도의 측정이다. 또한, 유도도 및 총 용존 고형분(TDS)도 이온 농도의 측정이며, 제어 변수로서 전도도 대신 사용될 수 있다. 이온 농도의 임의의 다른 측정도 또한 사용될 수 있다.
- [0063] 산소 포화도는 살생물제의 형성 내내 100%에 근접한다. 일단 종말점에 도달해서 MCA의 변성이 시작되면, 산소 포화되는 변성중인 살생물제가 산소와 반응하여 NOx 종들을 형성함에 따라 떨어지기 시작한다. 포화도의 하락은 서서히 시작하지만 특정 지점에서는 포화도가 0까지 급격히 내려간다. 90% 미만의 산소 포화도는 변성을 나타낸다. 종말점을 결정하기 위해서 산소 포화도가 급격히 떨어지기 시작하는 지점이 사용될 수 있다. 일부 실

시형태에서, ORP, 전도도 및 산소 포화도로부터 선택된 두 가지 이상의 제어 변수가 사용된다. 다른 실시형태에서, ORP, 전도도 및 산소 포화도가 전부 제어 변수로 사용된다. 산소 농도가 또한 제어 변수로 사용될 수 있다. 산소 포화도는 그것이 용액의 온도 변화를 고려하므로 바람직하다.

- [0064] 이제 도 1을 참조하면, 이것은 본 발명의 실시형태에 따른 살생물제 생산 장치의 단순화된 도식도이다.
- [0065] 도 1에 도시된 대로, 물은 공급원(2)(저장소일 수 있다)으로부터 펌프(4)에 의해서 수관(6)을 거쳐 평행 유량계(8)를 통해서 분지 라인(10 및 12)의 상응하는 쌍에 공급되며, 분지 라인은 혼합기(14)에 연결되고, 혼합기에서 공통 출구관(16)이 장소(20)에 있는 매체(18)까지 이어진다. 출구관(16)에는 사이펀 비이커(22)가 장착될 수 있고, 또한 출구관(16)의 출구 가까이에서 pH, ORP, 전도도 및 산소 포화도와 같은 살생물제의 제어 변수를 모니터링하기 위한 제어 셀(24)이 장착될 수 있다. 공급원(2)으로부터의 물은 기술적인 제지공장 담수, 화학적으로 처리된 물, 연수, 탈이온수 및 재생 과정의 물일 수 있다.
- [0066] 펌프(26 및 28)는, 예를 들어 박동식 펌프, 연동식 펌프, 벤투리 펌프 또는 본 분야에 주지된 이들의 등가물일 수 있으며, 농축된 차아염소산염과 농축된 암모늄염을 각각 저장소(30 및 32)로부터 각각 라인(34 및 36)으로 각각 펌프한다. 저장소(30 및 32) 사이에 측정 튜브(38 및 40) 및 밸브(42)가 있다.
- [0067] 라인(34)은 차아염소산염의 유동을 정선(46)을 통해서 수관(6)으로, 또는 정선(48)을 통해서 분지 라인(10)으로 보내기 위한 정선(44)을 함유한다. 암모늄염은 정선(50)을 통해서 분지 라인(12)에 공급된다. 이런 정선 피스들은, 예를 들어 간단한 T-커넥터일 수 있거나, 또는 이들은 함께 합쳐진 용액들의 혼합을 촉진하도록 설계된 직렬 정류 혼합기일 수 있다.
- [0068] 라인(34)으로부터의 차아염소산염 용액이 수관(6)을 향할 때 희석된 차아염소산이 양쪽 분지 라인(10 및 12)에 공급되며, 그 결과는 암모늄염 용액이 희석된 차아염소산염으로 희석되는 것이다. 라인(34)으로부터의 차아염소산염 용액이 분지 라인(10)에 직접 공급될 때 암모늄염 용액은 물로 희석된다. 저장소(30 및 32)에 있는 성분들의 농도, 이들 성분들이 라인(34 및 36)으로 각각 펌프되는 속도 및 라인(10 및 12)을 통한 물의 유속에 따라서, 차아염소산염 산화제와 질소-함유 화합물 또는 그것의 염이 원하는 비율로 희석되고 혼합될 수 있다.
- [0069] 이와 같이, 반응 산물, 즉 차아염소산염과 질소-함유 화합물 또는 그것의 염의 반응에 의해서 생산된 살생물제는 살생물제의 형성 후 단시간 내에 출구관(16)으로부터 매체(18)에 직접 적용될 수 있다. 본 발명의 다른 실시형태에서(도시되지 않음), 혼합기(14)는 삽입 챔버 또는 정선 피스로 대체되며, 이 경우 희석액들은 이들이 출구관(16)을 통해 유동함에 따라 혼합되어 반응함으로써 출구관(16)을 통해 유동하는 유체가 매체(18)에 도입되는 시간까지 살생물제가 생산되었다. 본 발명의 이런 다른 실시형태에서, 혼합기(14)보다는 오히려 출구관(16)이 혼합 챔버로서 기능한다. 따라서, 제어 변수는 혼합 즉시 측정된다.
- [0070] 혼합기(14)가 이용되는지 아닌지의 여부와 관계없이 출구관(16)을 통한 유동은 살생물제가 매체(18)로 도입되기 전 분해될 시간이 없을 만큼 충분히 빨라야 한다. 출구관(16)의 길이는 바람직한 혼합 시간을 달성하기 위하여 조정될 수 있다. 본 발명의 일부 실시형태에서, 살생물제를 형성하기 위하여 희석된 차아염소산염과 희석된 암모늄염이 서로 혼합되는 때부터 살생물제가 제어 셀(24)에 도달하는 때까지의 시간은 30초 이하, 예를 들어 12-24초이다. 다른 실시형태에서, 상기 시간은 30-90초, 예를 들어 45-70초이다. 다른 실시형태에서, 상기 시간은 90초 내지 3분이다. 살생물제가 수 분 이상 안정한 본 발명의 또 다른 실시형태에서, 살생물제는 매체(18)에 적용하기 전에 저장될 수 있다(예를 들어, 도시되지 않지만 저장소에).
- [0071] 전술한 밸브 및 펌프의 제어는 제어 시스템(도시되지 않음)에 의해서 수행될 수 있다. 분지 라인(10 및 12)은 각각 그것을 통한 물의 유속을 제어하기 위한 제어 밸브(52 및 54)를 포함한다. 제어 시스템은 전기 밸브(56)를 통한 공급원(2)으로부터 물의 공급을 제어하고 모니터링할 수 있다. 수관(6)은 추가의 제어 장치, 예를 들어 유속 또는 유동 체적을 나타내는 유량계(58)를 포함할 수 있다. 상이한 장소(20)에 있는 매체(18)로의 살생물제의 유동은 밸브(60)에 의해서 제어될 수 있다.
- [0072] 본 장치는 또한 제어 시스템에 피드백을 제공할 수 있는 알람 또는 다른 신호화 장치와 함께 구성될 수 있다. 출구관(16)에서 제어 셀(24)은 제어 시스템에 피드백을 제공할 수 있으며, 이로써 그것에 반응하여 살생물제 생산의 제어를 보장할 수 있다. 예시된 시스템은 살생물제가 출구관(16)을 통해서 처리할 매체(18)로 공급되는 시간의 길이뿐만 아니라 살생물제의 이러한 공급 사이의 시간 간격을 고정하도록 미리 설정가능한 타이머(도시되지 않음)를 더 포함할 수 있다. 제어 시스템은 또한 혼합기(14)의 작동을 제어하도록 작동될 수 있다.
- [0073] 실시예

[0074] 실시예 1

[0075] 100g 탄산암모늄과 50g 수산화나트륨을 400g 물에 용해하여 탄산암모늄 용액을 형성했다. 결과의 18% w/w 용액은 1.094g/ml의 밀도를 가졌다. 차아염소산 나트륨의 농축 용액을 5,000ppm의 농도로 희석했다. 탄산암모늄 용액(9.00mol 탄산염) 4.2ml를 30ml 희석된 차아염소산염과 혼합하고, 결과의 용액을 희석된 차아염소산염으로 적정했다. 용액의 ORP, 전도도 및 pH를 적정 동안 내내 모니터링했다. 이후, 농축 암모늄염 용액을 차아염소산염 용액에 희석하는 것을 포함하는 과정은 "신규 방법"이라고 언급될 것이다.

[0076] 탄산암모늄의 각 몰은 2개의 암모늄 이온을 가지므로 반응의 예상된 종말점은 차아염소산염/탄산염 비율이 2일 때이다. ORP는 1.80의 비에서 최소값에 도달했고, 전도도는 1.72의 비율에서 최소값에 도달했다. 한편, pH 최대값은 종말점을 한참 지나서 2.58의 비율이 될 때까지도 도달하지 않았다. 따라서, ORP와 전도도는 높은 pH에서 종말점 지시제로 사용될 수 있지만, 이런 조건에서 pH는 적합한 지시제가 아니다.

[0077] 100g 탄산암모늄을 400g 물에 용해하여 탄산암모늄 용액을 형성했다. 결과의 20% w/w 용액은 1.137g/ml의 밀도를 가졌다. 차아염소산 나트륨의 농축 용액을 7,900ppm의 농도로 희석했다. 탄산암모늄 용액(3.32mol 탄산염) 1.4ml를 50ml 물에 희석하고, 결과의 용액을 희석된 차아염소산염으로 적정했다. 용액의 ORP, 전도도 및 pH를 적정 동안 내내 모니터링했다. 이후, 농축 암모늄염 용액을 물에 희석하는 것을 포함하는 과정은 "예전 방법"이라고 언급될 것이다.

[0078] ORP 최소값은 차아염소산염 대 탄산염 비율이 1.34일 때 관찰되었다. 차아염소산염/탄산염 비율이 2.01일 때 pH 11.73에서 pH 최대값이 관찰되었다. 전도도 최소값은 관찰되지 않았다. 이것으로부터 ORP는 암모늄염 스톡 용액을 물에 희석하여 암모늄염 희석액이 제조된 경우에도 지시제로서 사용될 수 있고, 전도도 최소값은 검출되지 않았으므로 전도도는 이런 조건에서 유효 제어 변수가 아니라는 것을 알 수 있다.

[0079] 실시예 2 - 암모늄 카바메이트 - 신규 방법

[0080] 암모늄 카바메이트와 탄산암모늄은 pH-의존성 평형 상태로 존재하며, 더 높은 pH가 암모늄 카바메이트에 유리하다. 암모늄 카바메이트는 몰당 하나의 암모늄 이온을 가지고, 탄산암모늄은 몰당 2개의 암모늄 이온을 가지므로, 암모늄 카바메이트 또는 탄산암모늄 용액과 완전히 반응하는데 필요한 차아염소산염의 양은 이들 두 화합물 사이에 형성된 혼합물에 의존한다.

[0081] 물에 20g 암모늄 카바메이트를 용해하고 수산화나트륨의 양을 변화시킴으로써 암모늄 카바메이트의 20% 스톡 용액을 형성했다. 5.5ml 암모늄 카바메이트 스톡 용액을 3,200ppm 또는 5,000ppm 차아염소산 나트륨으로 희석하고, 결과의 용액을 나머지 차아염소산염으로 적정했다. 용액의 ORP, 전도도 및 pH를 적정 동안 내내 모니터링했다. 표 1은 다양한 시험을 위한 반응 조건 및 관찰된 최대 pH와 최소 ORP 및 전도도를 나타낸다.

표 1

물비율 NaOH:카바메이트	초기 pH	차아염소산염 농도	차아염소산염:카바메이트 비율		
			ORP 최소값에서	전도도 최소값에서	pH 최대값에서
0	9.24	3200	2.01	1.60	2.08
0.5	9.74	3200	1.39	1.27	2.03
1	10.24	3200	0.96	0.90	1.92
1.5	12.34	3200			
2	12.42	3200			
0.5	12.07	5000	1.45	1.27	2.17
0.75	11.95	5000	1.17	0.99	1.89
0.9	11.87	5000	0.89	0.71	1.70
1.0	11.80	5000	0.62	0.53	1.41
1.1	11.80	5000	0.53	0.53	1.41
1.25	11.74	5000			1.24

[0082]

[0083] 표 1의 결과로부터 반응을 완료하는데 필요한 차아염소산염의 양은 pH의 증가에 따라 감소한다는 것을 알 수 있다. 이것은 pH가 증가함에 따라 평형이 카바메이트로 이동하고 이용할 수 있는 암모늄이 적어지기 때문이라고 예상된다. 이상적인 수산화물:카바메이트 비율은 0.75인 것으로 판명되었다. 이 비율에서 최소 ORP와 전도도의 양자는 약 1의 차아염소산염:카바메이트 비율에서 발생한다. 모든 시험에서 pH 최대값은 최소 ORP 및 전도

도를 한참 지나서 발생한다는 것을 알 수 있으며, 이로써 이런 조건에서 pH는 유효 제어 변수가 아닌 것으로 나타난다.

[0084] 실시예 3 - 탄산암모늄 - 신규 방법

[0085] 물에 20g 탄산암모늄을 용해하고 수산화나트륨의 양을 변화시킴으로써 탄산암모늄의 20% 스톡 용액을 형성했다. 5.5ml 탄산암모늄 스톡 용액을 5,000ppm 차아염소산 나트륨으로 희석하고, 결과의 용액을 나머지 차아염소산염으로 적정했다. 용액의 ORP, 전도도 및 pH를 적정 동안 내내 모니터링했다. 표 2는 다양한 시험을 위한 반응 조건 및 관찰된 최대 pH와 최소 ORP 및 전도도를 나타낸다.

표 2

물비 NaOH:탄산염	초기 pH	차아염소산염 농도	차아염소산염:탄산염 비율		
			ORP 최소값에서	전도도 최소값에서	pH 최대값에서
0	8.97	5000	1.96	2.07	2.19
0.6	9.35	5000	1.75	1.75	2.19
0.9	9.79	5000	1.53	1.42	2.08
1.1	10.05	5000	1.19	1.08	1.94
1.2	10.12	5000	1.06	0.96	1.92
1.3	10.30	5000	0.86	0.86	1.82
1.4	10.52	5000	0.74	0.84	1.69
1.8	11.97	5000	0.41		2.19

[0086]

[0087] 표 2의 결과로부터 반응을 완료하는데 필요한 차아염소산염의 양은 pH의 증가에 따라 감소한다는 것을 알 수 있다. 이것은 pH가 증가함에 따라 평형이 카바메이트로 이동하고 이용할 수 있는 암모늄이 적어지기 때문이라고 예상된다. 이상적인 수산화물:탄산염 비율은 1.1-1.2인 것으로 판명되었다. 이 비율에서 최소 ORP와 전도도의 양자는 약 1의 차아염소산염:탄산염 비율에서 발생한다. 모든 시험에서 pH 최대값은 최소 ORP 및 전도도를 한참 지나서 발생한다는 것을 알 수 있으며, 이로써 이런 조건에서 pH는 유효 제어 변수가 아닌 것으로 나타난다.

[0088] 또한, 이런 이상적인 수산화물 비율은 카바메이트에 대해서보다 탄산염에 대해 더 높다고 예상된다. 차아염소산염:탄산염/카바메이트의 1:1 비는 모든 종들이 카바메이트로 전환되었을 때 관찰된다. 카바메이트에서 시작할 때보다 탄산염에서 시작할 때 이것을 위해서 더 많은 수산화물이 필요하다. 양쪽 경우 아주 높은 pH 조건에서는 ORP 및 전도도 최소값이 관찰되지 않았다. 아주 높은 pH에서 다른 암모늄염과의 반응도 동일한 경향을 나타냈으며, 이는 아주 높은 pH에서는 살생물제의 생산이 덜 효과적임을 시사한다.

[0089] 실시예 4 - 황산암모늄 - 신규 방법

[0090] 72ml 물에 28g 황산암모늄을 용해하여 황산암모늄의 28% 스톡 용액을 형성했다. 0.45ml 황산암모늄 스톡 용액과 0.25ml 33% NaOH 용액을 4,000ppm 차아염소산 나트륨 용액 30ml에 희석하고, 결과의 용액을 나머지 차아염소산염으로 적정했다. 용액의 ORP, 전도도, pH 및 산소 포화도를 적정 동안 내내 모니터링했다.

[0091] 차아염소산염/황산염 비율이 0.78일 때 ORP 최소값이 관찰되었다. 이 비율에서 산소 포화도는 90% 이하로 떨어졌다. pH 최대값이나 전도도 최소값은 관찰되지 않았다. 또한, 산소 포화도가 제어 변수로 사용될 수 있다는 것을 알 수 있다. 또한, 반응의 종말점을 더 확인하기 위해서 두 가지 제어 변수가 함께 사용될 수 있다는 것도 알 수 있다.

[0092] 상이한 조건에서 수행된 추가의 시험들은 정확한 반응 조건이 선택되었을 때 다양한 제어 변수들이 사용될 수 있다는 것을 나타낸다. 희석된 황산염 용액의 초기의 pH는 수산화나트륨을 첨가하여 조정한다. 반응 조건 및 결과가 표 3에 요약된다.

표 3

차아염소산염 농도	최소 pH	차아염소산염 대 카바메이트 몰비율		
		ORP 최소값에서	전도도 최소값에서	O ₂ 포화도 하락시
3290 ppm	9.96	0.56	0.52	0.52
4380 ppm	12.11	0.63	0.63	0.63
5480 ppm	10.61	0.63	0.55	0.55
3290 ppm	9.88	0.52	0.47	0.57

[0093]

[0094]

실시예 5 - 염화암모늄 - 신규 방법

[0095]

77g 물에 23g 탄산암모늄을 용해하여 염화암모늄의 23% 스톡 용액을 형성했다. 0.43ml 염화암모늄 스톡 용액과 0.25ml 33% NaOH 용액을 4,000ppm 차아염소산 나트륨 용액 30ml에 희석하고, 결과의 용액을 나머지 차아염소산 염으로 적정했다. 용액의 ORP, 전도도, pH 및 산소 포화도를 적정 동안 내내 모니터링했다.

[0096]

차아염소산염/염화물 비율이 0.64일 때 ORP 최소값이 관찰되었다. 이 비율에서 산소 포화도는 90% 이하로 떨어졌다. pH 최대값이나 전도도 최소값은 관찰되지 않았다. 몇 개 제어 변수의 조합을 사용하여 반응의 종말점이 하나 이상의 제어 변수에 의해서 결정될 수 있다는 것이 확인된다는 것을 알 수 있다.

[0097]

차아염소산염 농도와 출발 pH의 효과를 결정하기 위해서 추가의 시험들을 수행했다. 희석된 염화암모늄 용액의 pH는 수산화나트륨을 첨가하여 조정했다. 시험 동안 ORP, 전도도 및 산소 포화도를 측정했다. 시험 조건 및 결과가 표 4에 요약된다.

표 4

차아염소산염 농도	최소 pH	차아염소산염 대 카바메이트 몰비율		
		ORP 최소값에서	전도도 최소값에서	O ₂ 포화도 하락시
3290 ppm	8.91	1.12	1.00	1.1
3290 ppm	10.43	1.32		1.25
5480 ppm	8.99	1.08	0.92	0.92
5480 ppm	11.81	0.58	0.67	0.58

[0098]

[0099]

이런 결과는 아주 높은 알칼리도에서 살생물제는 훨씬 급격히 변성하며, 변성된 살생물제 없이 1:1 몰 비를 생산하는 것은 실질적으로 불가능하다는 것을 나타낸다.

[0100]

실시예 6 - 암모늄 술포메이트 - 신규 방법

[0101]

200g 물에 50g 암모늄 술포메이트를 용해하여 암모늄 술포메이트의 20% 스톡 용액을 형성했다. 5.0ml 암모늄 술포메이트 스톡 용액을 5,800ppm 차아염소산 나트륨 용액 30ml에 희석하고, 결과의 용액을 나머지 차아염소산 염으로 적정했다. 용액의 ORP, 전도도 및 pH를 적정 동안 내내 모니터링했다.

[0102]

차아염소산염/술포메이트 비율이 0.94일 때 전도도 최소값이 관찰되었다. 차아염소산염/술포메이트 비율이 1.20일 때 ORP 최소값이 관찰되었다. 차아염소산염/술포메이트 비율이 1.41일 때 pH 최대값이 관찰되었다. ORP와 전도도 측정값 사이의 차이는 ORP 전극의 더 긴 반응 시간으로 인한 것일 수 있다.

[0103]

추가의 시험에서, 10g NaOH를 술포메이트 스톡 용액에 첨가했다. 이 경우, 전도도와 ORP의 양자는 차아염소산염/술포메이트 비율이 0.94일 때 최소값을 가졌고, pH 최대값은 차아염소산염/술포메이트 비율이 1.95일 때만 발생했다. pH 최대값에서 지연은 NaOH의 첨가로 인해 pH가 더 높아졌고, 이로써 시스템이 MCA의 변성에 의해서 야기된 pH 변화에 덜 민감해졌기 때문이라고 예상된다.

[0104]

실시예 7 - 브롬화암모늄 - 예전 방법

[0105]

1.6ml 35% 브롬화암모늄 스톡을 100ml 물에 희석하여 브롬화암모늄 5,000ppm 용액을 형성했다. 12% 차아염소산 나트륨 스톡을 물에 희석하여 3,000ppm(시험 1), 4,000ppm(시험 2) 및 5,000ppm(시험 3)의 농도로 용액들을 형성했다. 50ml 브롬화암모늄 용액을 각각의 차아염소산염 희석액으로 적정했다. 또한, 33% NaOH 용액을 0.25ml

함유하는 50ml 브롬화암모늄을 4,000ppm 차아염소산염으로 적정했다(시험 4). 용액의 pH, ORP, 전도도 및 산소 포화도를 적정 동안 내내 모니터링했다. 결과를 표 5에 나타낸다.

표 5

시험	초기 pH	차아염소산염 대 카바메이트 물비율		
		ORP 최소값에서	전도도 최소값에서	O ₂ 포화도 하락시
1	6.47	1.36	0.74	0.74
2	6.59	1.07		0.82
3	6.00	1.13		0.82
4	9.46	0.82		0.82

[0106]

[0107] 살생물제가 생산됨에 따라 pH는 서서히 증가하며, 변성이 현저해졌을 때 급격히 감소한다. 네 시험 모두에서 pH 최대값에 대해 좁은 지점보다는 오히려 넓은 범위가 관찰되었고, 특히 시험 4에서는 출발 pH가 NaOH의 첨가로 인해 높았다. 최대값은 등물 지점이지만, pH의 급격한 감소가 가장 검출하기 용이하다. 차아염소산염 농도가 높을 때는 과량의 NaOH가 회피된다면 이 지점이 검출하기 용이하게 된다. 이로부터 좋은 검출 방법을 갖는 것으로는 충분하지 않다는 것을 볼 수 있다. 차아염소산염 농도와 같은 살생물제를 생산하기 위한 조건들이 또한 제어되어야 한다.

[0108]

ORP 최소값은 모든 시험에서 나타났으며, 이는 ORP가 검출 및 제어 방법으로서 보편적임을 의미한다. ORP 최소값은 분명한 좁은 지점보다는 오히려 넓은 범위를 형성할 수 있다. 살생물제의 변성으로 인한 ORP의 급격한 증가가 검출하기 더 용이할지라도 제어 지점을 떨어뜨려 ORP를 저하시킨다. 넓은 최소값은 살생물제를 생산하기 위한 반응 조건이 이상적이지 않음을 시사한다. 살생물제는 생산되는 대로 변성하며, 다른 조건은 살생물제를 효과적으로 생산할 수 있도록 선택되어야 한다.

[0109]

전도도 최소값은 3,000ppm 차아염소산염을 사용할 때만 관찰되었다. 전도도 최소값을 확인하기 위하여 전도도를 추가하는 차아염소산염이 첨가되었을 때도 전도도의 감소가 관찰되어야 한다. 차아염소산염이 대규모 단계에서 첨가된다면, 차아염소산염의 부가된 전도도는 전도도 최소값을 가릴 것이며, 이것은 반응 조건에 전도도를 사용하는 것을 불가능하게 한다. 이와 같이, 전도도는 ORP 또는 pH보다는 제어 변수로서 덜 보편적이지만, 적절히 적용된다면 더 유용한 도구일 수 있다.

[0110]

살생물제의 변성은 산소 포화도의 감소를 가져온다. 변성은 산소를 소비하므로 변성을 모니터링하는 이 방법은 가장 민감하며, 반응 조건에 가장 적게 의존한다. 모든 시험은 산소 포화도의 하락을 나타냈는데, 처음에는 서서히 이후에는 급격히 0으로 떨어졌다. 과량의 NaOH는 변성을 지연시키지만 그것을 중단시키지는 않는다. 변성은 동일한 값에서 시작하거나, 또는 심지어 약간 더 빨리 시작하지만 그것은 더 느린 속도로 진행된다.

[0111]

현장 실험

[0112]

현장 실험을 위한 일반적인 방법은 다음과 같았다: 연수의 공급을 제공한다. 물 공급은 공급하는 물에 어떤 시약이 첨가되기 전에 2개의 스트림으로 분할될 수 있거나(예전 방법), 또는 농축 차아염소산 나트륨이 공급하는 물과 혼합되어 희석된 차아염소산염을 형성하고, 이것이 2개의 스트림으로 나뉜다. 암모늄염이 전체 차아염소산염 부피의 10-50%를 함유하는 차아염소산염 스트림 중 하나에 첨가되고, 양쪽 스트림은 혼합 챔버에서 혼합된다(신규 방법).

[0113]

제어 요소는 제어 셀에 위치될 수 있다. 이 셀은 혼합 후 12-24초에 도달하는 짧은 관에서 혼합 챔버 바로 뒤에, 또는 혼합 후 40-76초에 도달하는 긴 관에서 더 먼 지점에 위치될 수 있다. pH, ORP, 전도도 및 산소 포화도의 측정은 제어 셀에서 일어난다. 제어 셀에서의 모니터링 결과에 더하여, 유사한 값들이 또한 살생물제의 생산 후 약 5분에 공급 유닛의 출구에서 수동으로 측정된다.

[0114]

살생물제를 제조하는 과정 동안, 시약의 공급 속도 중 하나는 고정되고, 나머지 시약의 공급 속도는 변화된다. 차아염소산염이나 암모늄염 중 어느 것이 고정될 수 있다. 가변적인 공급 속도는 최저 공급 속도에서 시작할 수 있고, 과량의 화학물질이 첨가될 때까지 점진적으로 증가하거나(이후 "상승"), 또는 그것은 예상된 반응 종말점을 넘어서는 최고 공급 속도에서 시작할 수 있고, 예상된 반응 종말점 이하의 낮은 공급 속도까지 점진적으로 감소한다(이후 "하락"). 아래 실시예들은 규정된 반응 조건을 변화시킨 시험들의 결과를 나타낸다.

[0115] 실시예 8 - 예전 방법과 신규 방법의 비교

[0116] 예전 방법: 38.71/h의 10% 차아염소산 나트륨 용액을 물 4001/h와 혼합하고, 반응 챔버에 공급했다. 9% NaOH를 포함하는 18% 암모늄 카바메이트 용액 45.31/h를 물 3501/h와 혼합하고 반응 챔버에 공급했다. 카바메이트 유속을 19.31/h까지 점진적으로 감소시켰다. ORP, 전도도 및 pH를 반응 챔버에서 온라인 모니터링했고, ORP 및 전도도를 반응 챔버를 빠져나온 샘플을 수동으로 측정하여 확인했다.

[0117] 최소 전도도는 0.58의 차아염소산염/카바메이트 비율에 상응하는 36.01/h의 카바메이트 유속에서 관찰되었다. 최소 ORP는 0.65의 차아염소산염/카바메이트 비율에 상응하는 31.91/h의 카바메이트 유속에서 관찰되었다. pH 최대값은 관찰되지 않았다.

[0118] 신규 방법: 다른 연구에서 10% 차아염소산 나트륨 용액을 7501/h 물과 혼합했다. 결과의 유동 중 4001/h를 혼합 챔버에 공급하고, 나머지를 사용하여 18% 암모늄 카바메이트 용액을 희석했다. 차아염소산염 용액으로 이와 같이 희석된 카바메이트 용액도 혼합 챔버에 공급했다. 18% 카바메이트 용액의 유속을 이전 연구에서와 같이 변화시켰다. 이 경우, 최소 전도도는 0.74의 차아염소산염/카바메이트 비율에 상응하는 28.31/h의 카바메이트 유속에서 관찰되었고, 최소 ORP는 0.82의 차아염소산염/카바메이트 비율에 상응하는 25.21/h의 카바메이트 유속에서 관찰되었다. 또한, 이 경우 pH 최대값은 관찰되지 않았다.

[0119] 이들 시험의 비교로부터, 암모늄염이 물에 희석된 예전 방법에서는 신규 방법에서보다 낮은 차아염소산염/카바메이트 비율에서 제어 변수가 반응의 종점을 나타낸다는 것을 알 수 있다. 이것은 예전 방법에서는 일부 살생 물체가 종말점에 도달하기 전에 변성하기 시작한다는 것을 시사한다. 게다가, 신규 방법을 사용했을 때는 온라인 전도도 측정값과 수동 전도도 측정값 사이에 상관성이 관찰되었고, 예전 방법을 사용했을 때는 전도도 측정값이 불안정했다. 신규 방법은 이 경우 더 우수한 것으로 보인다.

[0120] 탄산암모늄이 암모늄염으로 사용되었을 때 결과는 다소 상이했다. 최소 전도도는 어느 방법을 사용하든 관찰되지 않았고, 양 방법을 사용하여 동일한 ORP 최소값이 관찰되었다. 따라서, 탄산암모늄의 경우 두 방법 사이에 차이는 없었다.

[0121] 실시예 9 - 공급 속도 변화

[0122] 시험들 중 일부에서는 암모늄 카바메이트 공급 속도는 일정하고 차아염소산염 공급 속도가 꾸준히 증가했고(상승), 다른 시험들에서는 차아염소산염 공급 속도가 일정하게 유지되고 암모늄 카바메이트의 속도는 꾸준히 증가하거나(상승) 또는 감소했던(하락) 것을 제외하고 실시예 8에 설명된 일반적인 신규 방법에 따라서 몇 가지 시험들을 수행했다. 차아염소산염 농도는 6,000ppm이었다. 표 6은 각 시험의 기본 조건 및 결과를 요약한다. 암모늄 카바메이트를 희석하는데 사용된 전체 물 유동의 퍼센트는 암모늄에 대한 유동 %로서 주어진다.

표 6

암모늄에 대한 유동%	변화	상승/하락	최소 ORP 에서 차아염소산염:카바메이트	최소 전도도에서 차아염소산염:카바메이트
46.6	암모늄	상승	0.66	0.66
46.6	암모늄	하락	0.62	0.57
33.3	암모늄	상승	0.70	0.59
33.3	암모늄	하락	0.62	0.56
20	암모늄	상승	0.70	0.66
35	차아염소산염	상승	1.16	
50	차아염소산염	상승	1.20	
80	차아염소산염	상승	1.33	

[0123]

[0124] 표 6의 결과는 최소 ORP의 값에 차이는 있지만 최소 ORP가 다음의 선택사항을 전부 사용하여 검출될 수 있다는 것을 보여주는데, 선택사항은 암모늄 카바메이트 공급 속도를 고정된 채로 유지하고 차아염소산염 공급 속도를 점진적으로 증가시키는 것, 또는 차아염소산염 공급 속도를 고정된 채로 유지하고 암모늄 카바메이트 공급 속도

를 증가시키거나 감소시키는 것이다. 암모늄 카바메이트의 고정된 공급과 차아염소산염의 가변적인 공급에서 수행된 시험은 차아염소산염:카바메이트의 몰 비율이 1을 초과할 때 더 높은 ORP 최소값을 나타내며, 이는 일부 암모늄 카바메이트가 이 과정 동안 탄산암모늄으로 전환된 것을 시사한다.

[0125] 최소 전도도는 시험이 차아염소산염의 고정된 공급 속도와 암모늄 카바메이트의 가변적인 공급 속도에서 수행되었을 때 분명히 나타났다. 카바메이트 공급의 증가 또는 감소 사이에 유의한 차이는 없었다. 시험이 암모늄 카바메이트의 고정된 공급 속도와 차아염소산염의 가변적인 공급 속도에서 수행되었을 때 최소 전도도는 검출되지 않았다. 암모늄 카바메이트에 차아염소산염의 첨가로 인한 전도도의 증가는 종말점에서 전도도 최소값을 가리는 것 같다. 그렇지만 종말점은 차아염소산염 공급이 매우 서서히 증가되는 경우 관찰될 수 있다.

[0126] 실시예 10 - 유동 분할 변화

[0127] 암모늄 카바메이트를 회석하는데 사용된 전체 물 유동의 퍼센트가 각 시험에서 상이했던 것을 제외하고 실시예 8에 설명된 일반적인 신규 방법에 따라서 몇 가지 시험들을 수행했다. 표 7은 각 시험의 기본 조건 및 결과를 요약한다.

표 7

암모늄에 대한 유동%	최소 ORP 에서 차아염소산염:카바메이트	최소 전도도에서 차아염소산염:카바메이트
46.6	0.82	0.73
10	0.82	0.82
46.6	0.62	0.57
33.3	0.62	0.56

[0128]

[0129] 표 7에 제시된 결과는 ORP 및 전도도의 측정값이 동일할 때 암모늄염을 회석하는데 물의 전체 부피의 10%를 사용하여 최상의 결과가 측정된 것을 나타낸다.

[0130] 실시예 11 - 홀딩 시간의 변화

[0131] 혼합 챔버를 떠날 때부터 제어 셀에 도착할 때까지의 체류 시간이 각 시험에서 상이했던 것을 제외하고 실시예 8에 설명된 일반적인 신규 방법에 따라서 몇 가지 시험들을 수행했다. 상이한 체류 시간은 상이한 유속과 길거나 짧은 관을 사용하여 달성되었다. 표 8은 각 시험의 기본 조건 및 결과를 요약한다.

[0132] 온라인 및 수동 전도도 최소값은 대부분의 시험에서 유사하다. 온라인과 수동 ORP 판독값 사이의 차이는 전도도의 차이보다 훨씬 크다. 이것은 전극 안정화에 시간이 걸리는 ORP의 한 가지 단점을 강조한다. 따라서, 온라인 판독값은 수동 판독값 만큼 정확하지 않을 수 있다. 최단 접촉 시간에서 높은 ORP 값은 이 지점에서 반응이 아직 완료되지 않은 것을 입증할 수 있다.

표 8

관	체류 시간 (초)	최소 ORP 에서 차아염소산염:카바메이트		최소 전도도에서 차아염소산염:카바메이트	
		온라인	수동	온라인	수동
짧은 관	16	0.68	0.75	0.75	0.75
긴 관	50	0.67	0.75	0.61	0.67
긴 관	50	0.70	0.77	0.85	0.77
짧은 관	12	0.77	0.77	0.99	0.77
짧은 관	16	0.68	0.75	0.75	0.75
긴 관	50	0.62	0.65	0.57	0.59
짧은 관	16	0.70	0.77	0.70	0.70
짧은 관	12	0.70	0.77	0.99	0.99
긴 관	40	0.76	0.76	0.76	0.69

[0133]

[0134]

ORP 값은 체류 시간에 상당히 의존하지만, 몰 비율은 낮은 가변성을 나타내는데, 이 비율은 체류 시간이 증가함에 따라 아주 약간 감소한다. 이것은 체류 시간이 매우 유용하다는 것을 나타내며, 체류 시간이 긴 것이 체류 시간이 짧은 것보다 좋다.

[0135]

실시예 12 - 차아염소산염 농도의 변화

[0136]

7% 차아염소산 나트륨 용액의 양을 변화시켜서 800l/h 물과 혼합했다. 결과의 유동 400l/h를 혼합 챔버에 공급하고, 나머지를 사용하여 18% 암모늄 카바메이트 용액을 희석했다. 차아염소산염 용액으로 이와 같이 희석된 카바메이트 용액도 혼합 챔버에 공급했다. 암모늄 펌프의 스트로크를 변화시켜서 카바메이트의 유속을 변화시켰다. pH, ORP 및 전도도를 온라인 측정했다. 전도도는 2개의 상이한 전극, 표준 전도도 전극 및 유도 전극을 사용하여 측정했다.

[0137]

상기 설명된 과정을 세 가지 상이한 차아염소산염 농도인 3,700ppm(시험 1), 4,400ppm(시험 2) 및 4,800ppm(시험 3)에 대해 반복했다. 모든 시험에서 pH 최대값은 관찰되지 않았다. 시험 1에서, ORP 또는 전도도 최소값은 관찰되지 않았다.

[0138]

시험 2에서, 17.31/h의 카바메이트 유속과 1.17의 차아염소산염 대 카바메이트 비율에 상응하는 50%의 펌프 스트로크에서 ORP 최소값이 발생했다. 양 전도도 전극은 55%의 펌프 스트로크에서 최소값을 나타냈는데, 이것은 19.61/h의 카바메이트 유속과 1.03의 차아염소산염 대 카바메이트 비율에 상응한다. 시험 3에서, 19.61/h의 카바메이트 유속과 1.14의 차아염소산염 대 카바메이트 비율에 상응하는 55%의 펌프 스트로크에서 ORP 최소값이 발생했다. 양 전도도 전극은 60%의 펌프 스트로크에서 최소값을 나타냈는데, 이것은 22.01/h의 카바메이트 유속과 1.02의 차아염소산염 대 카바메이트 비율에 상응한다.

[0139]

암모늄 카바메이트가 물에 첨가되면 ORP가 증가한다. 암모늄 카바메이트가 차아염소산염에 첨가되고 살생물제가 생산된 경우, 차아염소산염이 고갈될 때까지 ORP가 감소하며, 이 지점에서는 더 이상 살생물제가 생산되지 않고, ORP는 다시 상승하기 시작한다. 이 실시예에 설명된 대로 살생물제가 생산되고, 차아염소산 농도가 낮은 경우, ORP 경향은 물에 암모늄 카바메이트를 첨가한 것과 유사하고, 최소 ORP는 검출되지 않는다. 차아염소산염 농도가 증가하고 더 많은 살생물제가 생산되면 예상된 ORP 최소값이 드러날 것이다.

[0140]

전도도는 ORP와 유사한 경향을 따른다. 차아염소산염의 농도가 낮고, 아주 소량의 살생물제가 생산된 경우, 살생물제의 생산으로 인한 전도도의 감소는 암모늄 카바메이트의 첨가로 인한 전도도의 증가에 의해서 가려진다. 따라서, 최소값이 관찰되지 않는다. 이 최소값은 차아염소산염의 농도를 증가시키므로써 야기될 수 있다. 게다가, 이 최소값은 차아염소산염 농도를 고정된 채로 유지하고, 암모늄 농도를 변화시키므로써 더 용이하게 검출된다.

[0141]

추가 세트의 시험들에서, 차아염소산염의 농도는 각 시험에서 동일했지만, 차아염소산염의 고정된 유속은 각 시험에서 상이했다. 암모늄 카바메이트의 유속은 이상적인 비율을 찾기 위해서 각 시험에서 변화되었다. 결과

가 표 9에 요약된다. 시스템에 차아염소산염이 너무 적으면 ORP 또는 전도도 최소값에 의해서 한정되는 등물 지점이 가려지는 것이 역시 보인다.

표 9

차아염소산염 유속(l/h)	차아염소산염 대 카바메이트 몰비율		
	ORP 최소값에서	전도도 최소값에서	유도도 최소값에서
45.6			
54	1.17	1.03	1.02
60	1.14	1.03	1.02

[0142]

[0143]

이런 시험들은 많은 요인이 모노클로로아민 살생물제를 생산하는 효능에 영향을 미친다는 것을 입증한다. 온도, 화학물질의 첨가 및 혼합 기간, 초기의 알칼리도, 암모늄염의 품질 및 그것의 가정된 농도의 정확도, 차아염소산염의 품질 및 희석 및 살생물제의 생산 동안 일어난 품질 변화가 모두 변성 없는 살생물제의 효과적인 생산에 기여할 수 있다. 가변적인 조건에서 변성 없이 최적의 수율로 살생물제를 생산하기 위하여 제어가 필요하다.

[0144]

산화-환원 전위, 전도도 또는 유도도 또는 TDS에 의해서 측정된 이온 농도, 및 산소 포화도가 살생물제 생산을 제어하기 위해서 사용될 수 있다. 상기 시험의 결과를 보면 때로 ORP 최소값이 없거나, 전도도 최소값이 없거나, 또는 이들 양자가 빠져 있는 것이 보인다. 반응 조건, 가장 중요하게는 시약들의 상대적 농도를 변화시킴으로써 최소값이 보일 수 있거나, 또는 이들이 사라질 수 있다.

[0145]

본 발명이 상기 특별히 제시되고 설명된 것에 제한되지 않는다는 것이 당업자에게 인정될 것이다. 오히려 본 발명의 범위는 상기 설명된 다양한 특징들의 조합과 하위조합의 양자는 물론 전술한 설명을 읽었을 때 당업자에게 일어날 수 있는 선행기술에 있는 것이 아닌 이들의 변형을 포함한다.

도면

도면1

