



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118339112 A

(43) 申请公布日 2024. 07. 12

(21) 申请号 202280079724.2

(22) 申请日 2022.12.15

(30) 优先权数据

2021-205985 2021.12.20 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.05.31

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/046154 2022.12.15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/120351 JA 2023.06.29

(71) 申请人 栗田工业株式会社

地址 日本东京中野区中野四丁目10番1号

(邮递区号:164-0001)

(72) 发明人 大塚雄太 高桥淳一 早川邦洋

(74) 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205

专利代理师 马爽 臧建明

(51) Int.Cl.

G02F 1/50 (2006.01)

G02F 1/76 (2006.01)

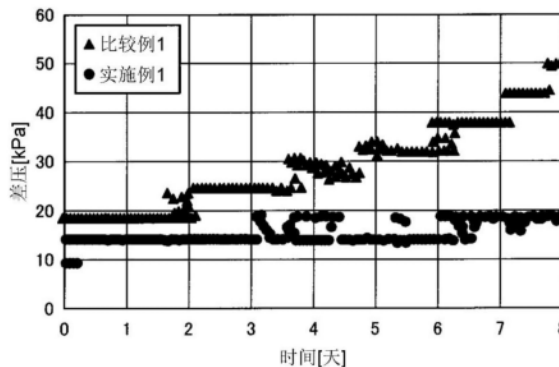
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

水系统的微生物污染抑制方法

(57) 摘要

一种水系统的微生物污染抑制方法,是抑制含有还原剂的水系统中的微生物污染的方法,所述水系统的微生物污染抑制方法的特征在于,将包含氯系氧化剂与氨基磺酸化合物的稳定化氯系氧化剂、和/或包含溴系氧化剂与氨基磺酸化合物的稳定化溴系氧化剂以添加停止时间相对于所述稳定化氯系氧化剂和/或稳定化溴系氧化剂的添加时间的比成为0.1以上的方式间歇地添加至所述水系统中。



1. 一种水系统的微生物污染抑制方法,是抑制含有还原剂的水系统中的微生物污染的方法,所述水系统的微生物污染抑制方法的特征在于,

将包含氯系氧化剂与氨基磺酸化合物的稳定化氯系氧化剂、和/或包含溴系氧化剂与氨基磺酸化合物的稳定化溴系氧化剂以添加停止时间相对于所述稳定化氯系氧化剂和/或稳定化溴系氧化剂的添加时间的比成为0.1以上的方式间歇地添加至所述水系统中。

2. 根据权利要求1所述的水系统的微生物污染抑制方法,其特征在于,所述水系统为反渗透膜供水系统。

3. 根据权利要求1或2所述的水系统的微生物污染抑制方法,其特征在于,所述水系统的还原剂浓度为0.01mg/L-Cl<sub>2</sub>以上。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的水系统的微生物污染抑制方法,其特征在于,所述还原剂为亚硫酸氢钠。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的水系统的微生物污染抑制方法,其特征在于,将所述稳定化氯系氧化剂和/或稳定化溴系氧化剂以添加停止时间相对于所述稳定化氯系氧化剂和/或稳定化溴系氧化剂的添加时间的比成为1.0以上且100以下的方式间歇地添加至所述水系统中。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的水系统的微生物污染抑制方法,其特征在于,所述稳定化氯系氧化剂是相对于所述氯系氧化剂的有效氯1摩尔而言的所述氨基磺酸化合物的比例为0.5摩尔~5.0摩尔的稳定化氯系氧化剂,所述稳定化溴系氧化剂是相对于所述溴系氧化剂的有效氯换算量1摩尔而言的所述氨基磺酸化合物的比例为0.5摩尔~5.0摩尔的稳定化溴系氧化剂。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的水系统的微生物污染抑制方法,其特征在于,所述添加时间下的所述稳定化氯系氧化剂和/或稳定化溴系氧化剂相对于所述水系统的添加量以有效氯换算的添加量计为0.1mg/L-Cl<sub>2</sub>~100mg/L-Cl<sub>2</sub>。

## 水系统的微生物污染抑制方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种水系统的微生物污染抑制方法。本发明的水系统的微生物污染抑制方法例如应用于反渗透(reverse osmosis,RO)膜供水系统,有效用作抑制系统内的粘液而防止反渗透膜的污垢的方法。

### 背景技术

[0002] 在海水淡水化工厂或排水回收工厂中,广泛使用可有效率地去除电解质或中低分子的有机成分的RO膜装置。在包含RO膜装置的水处理装置中,通常在RO膜装置的前段设置有压力过滤装置、重力过滤装置、凝聚沉淀处理装置、加压悬浮过滤装置、浸渍膜装置、膜式预处理装置等预处理装置。被处理水通过这些预处理装置加以预处理之后,供给至RO膜装置而进行RO膜分离处理。

[0003] 在此种水处理装置中,被处理水中包含的微生物在装置配管内或膜面增殖而形成粘液,有时会引发由系统内的微生物繁殖引起的臭气产生、RO膜的透过水量降低等故障。

[0004] 为了防止由微生物引起的污染,一般是向被处理水中持续或间歇地添加杀菌剂,对被处理水或装置内进行杀菌的同时进行处理的方法。作为杀菌剂,就廉价且操作也比较容易而言,可使用次氯酸钠等氯系氧化剂。但是,由于RO膜一般是聚酰胺系高分子膜那样的不具有耐氯性的膜,因此若添加氯系氧化剂,则会遭受由源于氯系氧化剂的游离氯引起的氧化劣化,去除率会降低。

[0005] 因此,在水处理装置的上游侧添加氯系氧化剂,在RO膜装置的入口侧添加亚硫酸氢钠(sodium bisulfite,SBS)等还原剂来还原去除残留的游离氯,在添加所述还原剂后,为了抑制自还原剂的添加点至RO膜装置的入口的配管或RO膜面上的微生物污染,已知添加氯胺或氯代氨基磺酸钠等稳定化氯系氧化剂或稳定化溴系氧化剂、或异噻唑啉酮系化合物等抑制微生物增殖的粘液控制剂(专利文献1~专利文献3)。

[0006] 其中,稳定化氯系氧化剂或稳定化溴系氧化剂由于可抑制微生物污染而被广泛使用。但是,对于稳定化氯系氧化剂或稳定化溴系氧化剂,有容易显现其抑制效果的水系统及难以显现其抑制效果的水系统。

[0007] 已知:为了切实防止膜劣化,用以在RO膜的前段将游离氯还原而一般添加的还原剂即亚硫酸氢钠(SBS)通常过量添加(非专利文献1)。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本专利特开平1-104310号公报

[0011] 专利文献2:日本专利特开平1-135506号公报

[0012] 专利文献3:日本专利特开2006-263510号公报

[0013] 非专利文献

[0014] 非专利文献1:水净化“FilmTec™反渗透膜技术手册”表格No.45-D01504-en,第7版,2021年2月[网际网络]<<https://www.dupont.com/content/dam/dupont/amer/us/en/>

water-solutions/public/documents/en/45-D01504-en.pdf#page64>69页

## 发明内容

[0015] 发明所要解决的问题

[0016] 本发明的课题在于提供一种水系统的微生物污染抑制方法,其在添加有亚硫酸氢钠等还原剂且包含残留还原剂的水系统中,可稳定且有效果地获得由添加包含氯系氧化剂与氨基磺酸化合物的稳定化氯系氧化剂、和/或包含溴系氧化剂与氨基磺酸化合物的稳定化溴系氧化剂带来的微生物污染的抑制效果。

[0017] 解决问题的技术手段

[0018] 本发明者发现,通过间歇添加稳定化氯系氧化剂和/或稳定化溴系氧化剂,可解决所述课题。

[0019] 本发明将以下设为主旨。

[0020] [1]一种水系统的微生物污染抑制方法,是抑制含有还原剂的水系统中的微生物污染的方法,所述水系统的微生物污染抑制方法的特征在于,将包含氯系氧化剂与氨基磺酸化合物的稳定化氯系氧化剂、和/或包含溴系氧化剂与氨基磺酸化合物的稳定化溴系氧化剂以添加停止时间相对于所述稳定化氯系氧化剂和/或稳定化溴系氧化剂的添加时间的比成为0.1以上的方式间歇地添加至所述水系统中。

[0021] [2]根据[1]所述的水系统的微生物污染抑制方法,其特征在于,所述水系统为反渗透膜供水系统。

[0022] [3]根据[1]或[2]所述的水系统的微生物污染抑制方法,其特征在于,所述水系统的还原剂浓度为0.01mg/L-Cl<sub>2</sub>以上。

[0023] [4]根据[1]至[3]中任一项所述的水系统的微生物污染抑制方法,其特征在于,所述还原剂为亚硫酸氢钠。

[0024] [5]根据[1]至[4]中任一项所述的水系统的微生物污染抑制方法,其特征在于,将所述稳定化氯系氧化剂和/或稳定化溴系氧化剂以添加停止时间相对于所述稳定化氯系氧化剂和/或稳定化溴系氧化剂的添加时间的比成为1.0以上且100以下的方式间歇地添加至所述水系统中。

[0025] [6]根据[1]至[5]中任一项所述的水系统的微生物污染抑制方法,其特征在于,所述稳定化氯系氧化剂是相对于所述氯系氧化剂的有效氯1摩尔而言的所述氨基磺酸化合物的比例为0.5摩尔~5.0摩尔的稳定化氯系氧化剂,所述稳定化溴系氧化剂是相对于所述溴系氧化剂的有效氯换算量1摩尔而言的所述氨基磺酸化合物的比例为0.5摩尔~5.0摩尔的稳定化溴系氧化剂。

[0026] [7]根据[1]至[6]中任一项所述的水系统的微生物污染抑制方法,其特征在于,所述添加时间下的所述稳定化氯系氧化剂和/或稳定化溴系氧化剂相对于所述水系统的添加量以有效氯换算的添加量计为0.1mg/L-Cl<sub>2</sub>~100mg/L-Cl<sub>2</sub>。

[0027] 发明的效果

[0028] 通过本发明,在添加有亚硫酸氢钠等还原剂且包含残留还原剂的水系统中,通过添加稳定化氯系氧化剂和/或稳定化溴系氧化剂,可稳定且有效果地抑制微生物污染。

## 附图说明

[0029] [图1]图1是表示实施例1及比较例1的结果的图表。

[0030] [图2]图2是表示本发明的氧化剂(稳定化氯系氧化剂和/或稳定化溴系氧化剂)的间歇添加引起的氧化剂浓度与还原剂浓度的关系、和连续添加的情况的差别的说明图。

## 具体实施方式

[0031] 以下,对本发明的水系统的微生物污染抑制方法的实施方式进行详细说明。

[0032] 本发明的实施方式的水系统的微生物污染抑制方法的特征在于:在抑制含有还原剂的水系统中的微生物污染的方法中,将包含溴系氧化剂和/或氯系氧化剂与氨基磺酸化合物的稳定化氯系氧化剂和/或稳定化溴系氧化剂以添加停止时间相对于所述稳定化氯系氧化剂和/或稳定化溴系氧化剂的添加时间的比成为0.1以上的方式间歇地添加至所述水系统中。

[0033] <机制>

[0034] 本发明者为了解决现有技术的课题而进行了研究,结果得知,如以下那样,水系统中包含的还原剂对稳定化氯系氧化剂或稳定化溴系氧化剂的微生物污染抑制效果产生影响。

[0035] 水中的亚硫酸氢钠(SBS)等还原剂也将在后段添加的稳定化氯系氧化剂及稳定化溴系氧化剂还原。通过所述反应,包含氯系氧化剂与氨基磺酸化合物的稳定化氯系氧化剂、和/或包含溴系氧化剂与氨基磺酸化合物的稳定化溴系氧化剂会释放氨基磺酸。在所述反应中,残留还原剂浓度越高,相对于系统内的有效氯而言的氨基磺酸的比率越高。若氨基磺酸的比率变高,则就平衡关系而言,作为成分的反应性会下降。

[0036] 但是,通过进行稳定化氯系氧化剂和/或稳定化溴系氧化剂的间歇添加,如图2所示,在间歇添加的添加时间与停止时间中,在添加时间中,与相同的氧化剂使用量的连续添加相比,可减小相对于总氯浓度而言的亚硫酸氢钠等还原剂引起的减少成分的比率。因此,反应性不易下降,且与相同的氧化剂使用量的连续添加相比,也可减小间歇添加的添加时间及停止时间整体内的亚硫酸氢钠等还原剂引起的稳定化氯系氧化剂和/或稳定化溴系氧化剂的累计量。结果,可有效地发挥防止微生物污染的效果。

[0037] <包含还原剂的水系统>

[0038] 本发明中的处理对象水系统只要是包含还原剂的水系统即可,并无特别限制,如所述那样,本发明可有效应用于如下水系统、即RO膜供水系统:在包含RO膜装置的水处理装置中,在前段添加氯系氧化剂后,为了防止RO膜的氧化劣化,由于相对于氯系氧化剂而过度地添加亚硫酸氢钠(SBS)等还原剂导致还原剂残留(包含还原剂),且为了抑制之后的配管与RO膜的微生物污染而添加稳定化氯系氧化剂和/或稳定化溴系氧化剂。

[0039] 作为水系统中包含的还原剂,代表性的是亚硫酸氢钠(SBS),但也可为其他硫代硫酸钠等。

[0040] 就有效获得本发明的效果的方面而言,优选为包含所述残留还原剂的水系统中的还原剂浓度为 $0.01\text{mg/L-Cl}_2$ 以上,所述浓度更优选为 $0.1\text{mg/L-Cl}_2$ 以上。另一方面,若还原剂浓度过度高,则在后段添加的稳定化氯系氧化剂和/或稳定化溴系氧化剂相应地被还原,所需添加量变高,导致处理成本增加。因此,处理对象水系统的还原剂浓度优选为 $5\text{mg/L-Cl}_2$

以下,特别优选为2mg/L-Cl<sub>2</sub>以下。此外,在本发明中还原剂浓度记载为游离氯换算后的浓度,即所述浓度的还原剂可还原的游离氯的浓度(mg/L-Cl<sub>2</sub>)。

[0041] 处理对象水系统的pH并无特别限制,只要为2~12的范围即可。

[0042] <稳定化氯系氧化剂/稳定化溴系氧化剂>

[0043] 本发明中使用的稳定化氯系氧化剂包含氯系氧化剂与氨基磺酸化合物。

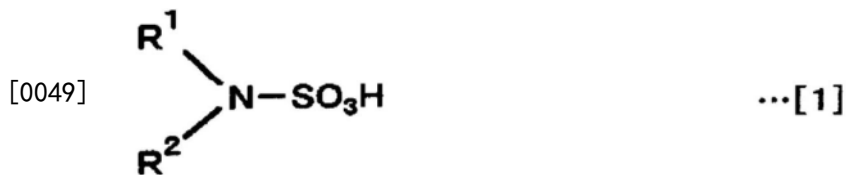
[0044] 本发明中使用的稳定化溴系氧化剂包含溴系氧化剂与氨基磺酸化合物。

[0045] 稳定化氯系氧化剂中使用的氯系氧化剂并无特别限制,例如可列举:氯气、二氧化氯、次氯酸或其盐、亚氯酸或其盐、氯酸或其盐、过氯酸或其盐、氯化异三聚氰酸或其盐等。这些中,作为盐形物质的具体例,可列举:次氯酸钠、次氯酸钾等次氯酸碱金属盐;次氯酸钙、次氯酸钡等次氯酸碱土金属盐;亚氯酸钠、亚氯酸钾等亚氯酸碱金属盐;亚氯酸钡等亚氯酸碱土金属盐;亚氯酸镍等其他亚氯酸金属盐;氯酸铵;氯酸钠、氯酸钾等氯酸碱金属盐;氯酸钙、氯酸钡等氯酸碱土金属盐等。这些氯系氧化剂可单独使用一种,也可将两种以上组合而使用。这些中,次氯酸盐由于容易操作,因此可优选地使用。

[0046] 本发明中使用的溴系氧化剂并无特别限制,例如可列举液溴、氯化溴、溴酸或其盐、次溴酸或其盐等。这些溴系氧化剂可单独使用一种,也可将两种以上组合而使用。

[0047] 作为氨基磺酸化合物,可列举下述通式[1]所表示的化合物或其盐。

[0048] [化1]



[0050] 在通式[1]中,R<sup>1</sup>及R<sup>2</sup>各自独立地为氢原子或碳数1~8的烃基。

[0051] 作为此种氨基磺酸化合物,例如除可列举R<sup>1</sup>与R<sup>2</sup>均为氢原子的氨基磺酸以外,也可列举N-甲基氨基磺酸、N,N-二甲基氨基磺酸、N-苯基氨基磺酸等。本发明中使用的氨基磺酸化合物中,作为所述化合物的盐,例如可列举:钠盐、钾盐等碱金属盐;钙盐、锶盐、钡盐等碱土金属盐;锰盐、铜盐、锌盐、铁盐、钴盐、镍盐等其他金属盐;铵盐;及胍盐等,具体而言,可列举:氨基磺酸钠、氨基磺酸钾、氨基磺酸钙、氨基磺酸锶、氨基磺酸钡、氨基磺酸铁、氨基磺酸锌等。氨基磺酸及这些的氨基磺酸盐也可单独使用一种,也可将两种以上组合而使用。

[0052] 将次氯酸盐等氯系氧化剂和/或溴系氧化剂与氨基磺酸盐等氨基磺酸化合物混合时,这些进行结合,形成氯代氨基磺酸盐而稳定化,不会产生如现有的氯胺那样由pH引起的解离性的差、由此引起的游离氯和/或游离溴浓度的变动,能够在水中保持稳定的游离氯和/或游离溴浓度。

[0053] 一般而言,作为氯系氧化剂和/或溴系氧化剂与氨基磺酸化合物的比例,优选为相对于换算成氯系氧化剂和/或溴系氧化剂的有效氯的有效氯量的1摩尔,将氨基磺酸化合物设为0.5摩尔~5.0摩尔,更优选为设为1.0摩尔~2.5摩尔。若氨基磺酸比率超过所述上限,则无法充分获得本发明的微生物污染抑制效果。若氨基磺酸比率未满足1摩尔,则在制造时会发生氨基磺酸的分解。

[0054] 氯系氧化剂和/或溴系氧化剂与氨基磺酸化合物可以混合水溶液的形式添加,也可分别添加。

[0055] 本发明的稳定化氯系氧化剂和/或稳定化溴系氧化剂也可在不损害其效果的范围内,含有氯系氧化剂和/或溴系氧化剂与氨基磺酸化合物以外的其他成分。作为其他成分,可列举碱剂、唑类、阴离子性聚合物、膦酸类等。

[0056] 碱剂用于使稳定化氯系氧化剂和/或稳定化溴系氧化剂中的氯系氧化剂和/或溴系氧化剂稳定化。作为碱剂,通常可使用氢氧化钠、氢氧化钾等。

[0057] <稳定化氯系氧化剂和/或稳定化溴系氧化剂的添加量、添加形态>

[0058] 在间歇添加稳定化氯系氧化剂和/或稳定化溴系氧化剂的本发明中,通过添加停止时间相对于添加时间的比(添加停止时间/添加时间)成为0.1以上的间歇添加将所述氨基磺酸比率优选为1.0摩尔~2.5摩尔左右的稳定化氯系氧化剂和/或稳定化溴系氧化剂添加至水系统中。

[0059] 若所述添加停止时间/添加时间比未满足0.1,则无法获得由进行间歇添加而带来的微生物污染抑制效果的提高效果。添加停止时间/添加时间比只要为0.1以上即可,但就微生物污染抑制效果的观点而言,添加停止时间/添加时间比优选为1.0以上。另一方面,若添加停止时间/添加时间比过大,则有在停止时间中微生物污染发展的风险,因此添加停止时间/添加时间比优选为100以下,特别优选为50以下。

[0060] 关于进行稳定化氯系氧化剂和/或稳定化溴系氧化剂的间歇添加的本发明的稳定化氯系氧化剂和/或稳定化溴系氧化剂添加期间中的稳定化氯系氧化剂和/或稳定化溴系氧化剂添加量,也根据添加停止时间/添加时间比或原水的微生物污染负荷而不同,但优选为相对于处理对象水系统、例如RO供水,作为有效氯换算的添加量而设为0.1mg/L-Cl<sub>2</sub>以上、特别是0.5mg/L-Cl<sub>2</sub>以上,且为100mg/L-Cl<sub>2</sub>以下、特别是50mg/L-Cl<sub>2</sub>以下。若稳定化氯系氧化剂和/或稳定化溴系氧化剂的添加量为所述范围内,则可在抑制化学品成本的基础上获得良好的微生物污染抑制效果。

[0061] [实施例]

[0062] 以下列举实施例、比较例及试验例来示出本发明的效果。

[0063] 以下使用的化学品1的调配组成如下述表1那样。

[0064] [表1]

		化学品 1
[0065]	水	残留成分
	48 质量%氢氧化钠	12~24
	氨基磺酸	18.0
	12 质量%次氯酸钠 (以有效氯计为12%)	50.0
	总量 (100 质量%)	100
H <sub>3</sub> NSO <sub>3</sub> /Cl <sub>2</sub> 摩尔比		2.2

[0066] [实施例1、比较例1]

[0067] 进行了调查由稳定化氯系氧化剂的间歇添加带来的微生物污染的抑制效果的实验。微生物污染抑制效果是使用非专利文献1中的膜污垢仿真器,基于差压(流路中的压力损耗)上升的程度进行评价。

[0068] 在原水(被处理水)中添加基质,促进微生物带来的生物污垢效果。具体而言,在原水中作为基质以如下方式添加:以C计柠檬酸:1.2mg/L、以N计氯化铵:0.6mg/L、以P计磷酸二氢钠:0.2mg/L,将所得的物质设为被处理水。

[0069] 原水的pH为7~8.5。

[0070] 关于稳定化氯系氧化剂(化学品1),在实施例1中将1小时的添加(添加量为3.0mg/L-Cl<sub>2</sub>)与5小时的添加停止设为重复操作。在比较例1中,以持续添加量成为0.6mg/L-Cl<sub>2</sub>的方式添加至原水中。另外,自通水第1.5天开始,使用在所述被处理水中以被处理水中的还原剂浓度成为0.1mg/L-Cl<sub>2</sub>的方式进一步添加亚硫酸氢钠(SBS)而成的物质。

[0071] 将结果示于图1。

[0072] 根据图1可知,尽管实施例1的化学品1的总添加量较比较例1少,但在实施例1中可有效抑制差压上升。

[0073] 示出:在亚硫酸氢钠残存的系统中,通过间歇添加稳定化氯系氧化剂,可有效抑制微生物污染。

[0074] 虽然使用特定的形态对本发明进行详细说明,但对所属技术领域中具有通常知识者而言明确的是,能够在不背离本发明的意图与范围的情况下作出各种变更。

[0075] 本申请基于2021年12月20日提出申请的日本专利申请2021-205985,通过引用而援引其全文。

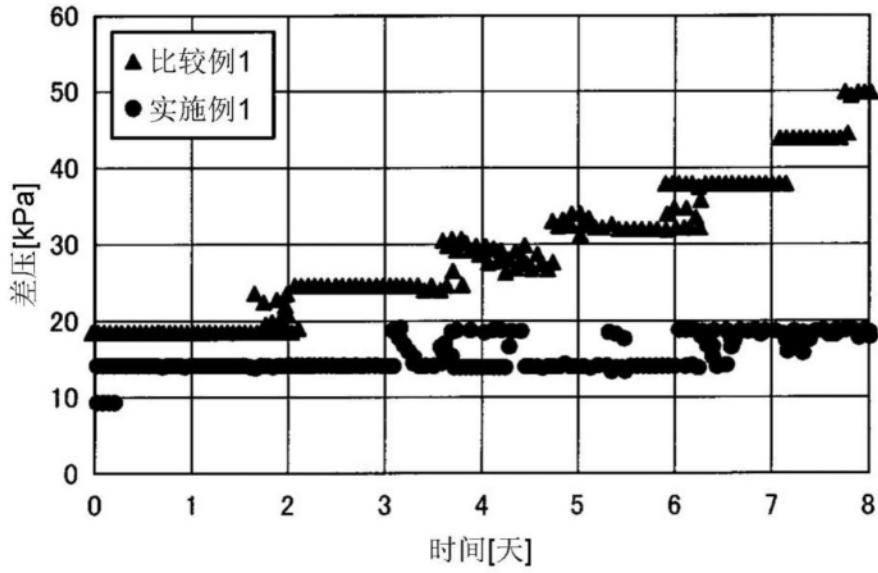


图1

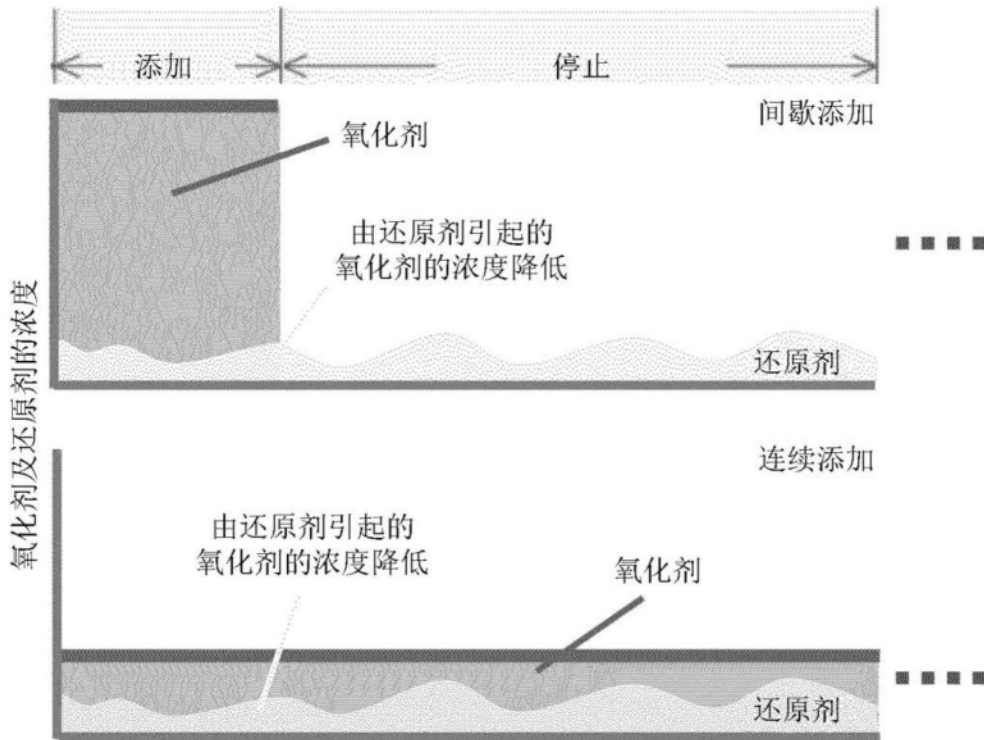


图2