

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
C02F 1/76

(11) 공개번호 특2001-0034832
(43) 공개일자 2001년04월25일

(21) 출원번호	10-2000-7011935	(87) 국제공개번호	WO 1999/55627
(22) 출원일자	2000년10월27일	(87) 국제공개일자	1999년11월04일
번역문제출일자	2000년10월27일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1999/08549		
(86) 국제출원출원일자	1999년04월19일		
(81) 지정국	AP ARIPO특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 시에라리온 가나 감비아 짐바브웨		
	EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자흐스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄		
	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 핀란드 사이프러스		
	OA OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디부아르 카메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고 기네비소		
	국내특허 : 알바니아 아르메니아 오스트리아 오스트레일리아 아제르바이잔 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 벨라루스 캐나다 스위스 중국 쿠바 체코 독일 덴마크 에스토니아 스페인 핀란드 영국 그루지야 헝가리 이스라엘 아이슬란드 일본 케냐 키르기즈 북한 대한민국 카자흐스탄 세인트루시아 스리랑카 라이베리아 레소토 리투아니아 룩셈부르크 라트비아 몰도바 마다가스카르 마케도니아 몽고 말라위 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 슬로베니아 슬로바키아 타지키스탄 투르크메니스탄 터키 트리니다드토바고 우크라이나 우간다 베트남 폴란드 포르투갈 루마니아 러시아 수단 스웨덴 싱가포르 아랍에미리트 남아프리카 그레나다 가나 감비아 크로아티아 인도네시아 인도 시에라리온 유고슬라비아 짐바브웨 우즈베키스탄		
(30) 우선권 주장	09/069,653 1998년04월29일 미국(US)		
(71) 출원인	날코케미칼컴파니 로날드 제이. 알레인		
	미합중국, 일리노이 60563-1198, 네이퍼빌, 완 날코 센터날코케미칼컴파니 지이 엠 브랜논		
	미합중국, 일리노이 60563-1198, 네이퍼빌, 완 날코 센터날코케미칼컴파니 더블유 이 패리		
(72) 발명자	미합중국, 일리노이 60563-1198, 네이퍼빌, 완 날코 센터 양슈농		
	미합중국, 일리노이60565, 네이퍼빌, 워블러드라이브1708		
	맥코이월리암에프.		
(74) 대리인	미합중국, 일리노이60540, 네이퍼빌, 쏘애플드라이브735 강성배		

심사청구 : 없음

(54) 안정한 산화브롬 조성물 및 그 제조방법과 이를 사용한생오염 억제

요약

본 발명은 산업용 급수의 생오염을 억제하는데 유용한, 브롬을 함유하는 안정한 산화 살균제 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 조성물은 1종 이상의 산화 화학물질, 1종 이상의 브롬 공급원 및 1종 이상의 브롬 또는 할로겐 안정화제로부터 제조되는 1종 이상의 안정한 산화브롬 화합물을 함유한다. 본 발명의 조성물은 산업용 급수에 대해서, 제 1 또는 제 2 살균제로서 사용될 수 있는 안정한 산화 브롬 화합물의 혼합물이다.

대표도

도1

명세서

배경기술

본 발명은 산업용 급수의 생오염(biofouling; 생물에 의한 오염) 억제에 사용되는 조성물에 관한 것이다. 특히 본 발명은 안정한 산화브롬 조성물을 제조하는 방법 및 이를 산업용 급수의 생오염 억제에 사용하는 것에 관한 것이다.

오존은 효과적인 살균제로서 알려져 있으며, 다양한 산업용수 시스템에서의 생오염을 억제하기 위해 사용된다. 그러나, 오존은 또한 부식방지제 및 녹 방지제와 같은 다른 수처리 화학물질과도 매우 반응성이 높다. 그 결과, 시스템내에서 잔여 오존 농도를 유지하는 것이 어려우며, 따라서 실질적으로 오존의 살균제로서의 효과가 감소된다.

이러한 오존의 문제점을 해결하기 위한 방법은, 오존과 브롬을 함께 사용하는 것이다. 그 중 한가지 방법은 시스템내에서의 살균제 잔여 농도를 증가시키고, 오존이 다른 수처리 화학물질과 반응하는 것을 줄이기 위해, 오존 활성화 차아브롬산염을 사용하는 것이다. 그러나, 이 경우, OBr^- , $HOBr$ 및 Br_2 와 같은 브롬류가 생성되는데, 이들 모두 불안정하며, 다른 수처리 화학물질과 반응성이 높다.

또한 알려진 방법은 물 오존화 단계에서 제 2 살균제로서 100ppm미만의 양의 안정화된 차아브롬산염을 생성시키는 방법이다. 이 오존화 공정은 pH 약 8.5에서 행해진다. 차아브롬산염을 안정화하기 위해 사용되는 화합물로는 5,5-디메틸히단토인 및 숙시나미드가 있다.

이렇게 하여, 차아브롬산염과 같은 브롬 화합물이 제 2 살균제로서 사용되거나, 브롬의 안정화에 관계없는 현장에서의 사용을 위해 생성되어 왔으며, 지금까지는, 생오염 억제에 사용될 수 있는 안정한 산화브롬 조성물을 제공하는 방법으로 성공적인 유일한 방법이다. 그러므로, 이러한 안정한 산화브롬 조성물이 오존과 함께 사용될 수 있고 효과적인 생오염 억제 시스템이 되도록 고농도의 안정한 산화브롬 조성물을 안정한 방식으로 제조할 수 있는 방법에 대한 필요성이 요구된다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 안정한 산화브롬 화합물, 및 안정한 산화브롬 조성물을 함유하는 살균제 수용액을 제조하는 방법을 제공함으로써 상술한 필요성을 만족시킨다. 본 발명의 방법은 산업용수 시스템의 생오염 억제에 사용하기 위한 안정한 산화브롬 화합물과 안정한 산화브롬 화합물을 함유하는 수용액을 제조하는데 이용될 수 있다.

본 발명의 한 실시예에서, 본 발명의 방법은 수용액내에서 적어도 1종의 안정한 산화브롬 화합물을 제조하는 방법으로서, 알칼리금속 또는 알칼리토금속 브롬화물과 $R-NH_2$, $R-NH-R^1$, $R-SO_2-NH_2$, $R-SO_2-NHR^1$, $R-CO-NH_2$, $R-CO-NH-R^1$ 및 $R-CO-NH-CO-R^1$ (이 식에서, R은 히드록시기, 알킬기 또는 방향족기이며, R^1 은 알킬기 또는 방향족기임)으로 구성된 군 중에서 선택되는 할로겐 안정화제를 함유하는 용액을 제조하는 단계와, 이 용액의 pH를 4 ~ 8로 조절하는 단계와, 이 용액에 산화제를 가하는 단계를 포함한다.

본 발명의 한 실시예에서, 상기 방법은 용액에 산화제를 가한 다음, 이 용액의 온도를 약 $0^\circ C$ ~ 약 $60^\circ C$, 바람직하게는 약 $4^\circ C$ ~ 약 $21^\circ C$ 로 조절하는 단계를 또한 추가적으로 포함한다.

본 발명의 한 실시예에서, 상기 방법은 용액에 산화제를 가한 다음, 이 용액의 pH를 13보다 높은 수준으로 조절하는 단계를 또한 추가적으로 포함한다.

본 발명의 한 실시예에서, 산화제는 오존이다.

본 발명의 한 실시예에서, 알칼리금속 또는 알칼리토금속 브롬화물은 NaBr이다.

본 발명의 한 실시예에서, 용액에 산화제를 가하기 전에 용액의 pH를 약 7로 조절하는 단계를 또한 포함한다.

본 발명의 한 실시예에서, 본 발명의 방법은 안정한 산화브롬 화합물로 산업용 급수를 처리하는 방법으로서, 용기내에서 알칼리금속 또는 알칼리토금속 브롬화물과 $R-NH_2$, $R-NH-R^1$, $R-SO_2-NH_2$, $R-SO_2-NHR^1$, $R-CO-NH_2$, $R-CO-NH-R^1$ 및 $R-CO-NH-CO-R^1$ (이 식에서, R은 히드록시기, 알킬기 또는 방향족기이며, R^1 은 알킬기 또는 방향족기임)으로 구성된 군 중에서 선택되는 할로겐 안정화제를 함유하는 용액을 제조하는 단계와, 이 용액의 pH를 4 ~ 8로 조절하는 단계와, 이 용액에 가스 산화제를 가함으로써 안정한 산화브롬 화합물을 제조하는 단계와, 이렇게 하여 제조된 용액을 생오염 억제를 위해 산업용 급수에 가하는 단계를 포함한다.

본 발명의 한 실시예에서, 상기 방법은 안정한 산화브롬 화합물이 산업용 급수에 가해지는 지점의 상류쪽 시스템에 가스 산화제를 가하는 단계를 추가로 포함한다.

본 발명의 한 실시예에서, 본 발명의 방법은 생오염을 억제시키기 위해 산업용 급수를 제 1 살균제와 제 2 살균제로 처리하는 방법으로서, 제 1 용기내에서, 알칼리금속 또는 알칼리토금속 브롬화물과 $R-NH_2$, $R-NH-R^1$, $R-SO_2-NH_2$, $R-SO_2-NHR^1$, $R-CO-NH_2$, $R-CO-NH-R^1$ 및 $R-CO-NH-CO-R^1$ (이 식에서, R은 히드록시기, 알킬기 또는 방향족기이며, R^1 은 알킬기 또는 방향족기임)으로 구성된 군 중에서 선택되는 할로겐 안정화제를 함유하는 용액을 제조하고 이 용액의 pH를 4 ~ 8로 조절하는 단계와; 제 1 용기내의 용액에 가스 산화제를 가하는 단계로서, 이 때 가스 산화제의 적어도 일부는 알칼리금속 또는 알칼리토금속 브롬화물과 반응하여 안정한 산화브롬 화합물을 생성하고, 가스 산화제의 적어도 일부는 알칼리금속 또는 알칼리토금속 브

롬화물 및 할로겐 안정화제와 반응하지 않음으로써 분량의 비반응 가스 산화제를 제공하는 단계와; 이 비반응 가스 산화제를 제 1 살균제로서 산업용 급수에 가하는 단계와; 안정한 산화브롬 화합물을 제 2 살균제로서 산업용 급수에 가하는 단계를 포함한다.

본 발명의 한 실시예에서, 상기 방법은 차아브롬산염 용액을 안정화시킴으로써, 유효 기간을 연장시켜 사용자가 필요한 때에 이 용액을 산업용 급수에 가하는 것이 가능하도록, 상기 용액을 제 2 용기내로 옮긴 다음, 이 용액의 pH를 13보다 높은 수준으로 증가시키는 단계를 추가적으로 포함한다.

본 발명의 한 실시예에서, 본 발명의 방법은 적어도 1종의 안정한 산화브롬 화합물을 제조하는 방법으로서, 알칼리금속 또는 알칼리토금속 브롬화물과 적어도 1종의 술팜산염 및 술팜아미드로 구성된 군 중에서 선택되는 할로겐 안정화제를 함유하는 용액을 제조하는 단계와, 이 용액의 pH를 4 ~ 8로 조절하는 단계와, 이 용액에 오존, 과산화수소 및 과초산으로 구성된 군 중에서 선택되는 산화제를 가하는 단계를 포함한다.

따라서, 본 발명의 특징은 브롬 가스를 발생시키지 않고 안정하고 효과적인 방식으로 안정한 산화브롬 용액을 제조하는 데에 있다.

본 발명의 또 다른 특징은 차아브롬산염을 생성시키는 별도의 단계를 거치지 않고 한정된 수의 단계만으로, 안정한 산화브롬 화합물을 제조하는 것이다.

본 발명의 또 다른 특징은 농축된 형태의 불안정화 브롬을 직접 사용하지 않고 고농도의 안정한 산화브롬 화합물을 제조하는 것이다.

본 발명의 또 다른 특징은 고농도의 브롬산염과 같은 바람직하지 않은 부산물없이 안정한 산화브롬 화합물을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 특징은 본 발명의 방법이 염소를 발생시키지 않으므로, 보다 부식성이 덜한 안정한 산화브롬 화합물을 제공한다는 점이다.

본 발명의 또 다른 특징은 운송시 보다 안정성이 있는 안정한 산화브롬 화합물을 제공한다는 점이다.

본 발명의 또 다른 특징은 브롬산염을 거의 생성시키지 않는다는 점이다.

본 발명의 또 다른 특징은 다른 수처리 화학물질과의 친화성이 보다 높은, 생오염 억제에 사용되는 안정한 산화브롬 화합물을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 특징은 안정한 산화브롬 화합물이 유일한 생오염 억제제로서 사용될 수도 있고, 제 2의 생오염 억제제로서 사용될 수도 있다는 점이다.

본 발명의 또 다른 특징은 펄프 및 제지 시스템의 생오염 억제 방법에 있어서 개선 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 특징은 식품 가공 시스템의 생오염 억제 방법에 있어서 개선 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 특징은 음료 가공 시스템의 생오염 억제 방법에 있어서 개선 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 특징은 레크리에이션용 물 시스템의 생오염 억제 방법에 있어서 개선 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 특징은 경질 표면을 소독하는 방법에 있어서 개선 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 특징 및 목적은 첨부도면 및 실시예에 의해 보다 상세히 기술될 것이다.

도면의 간단한 설명

도 1은 산업용 급수에 사용되는 안정한 산화브롬 화합물을 제조하기 위한 장치를 도시한 개략도이다.

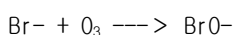
바람직한 실시예

본 발명은 냉각수 시스템 및 기타 다른 산업용수 시스템에 있어서 제 1 또는 제 2 생오염 억제제로서 사용될 수 있는 광범위한 농도의 안정한 산화브롬 화합물을 제조하는 방법 및 그 다수의 조성물을 제공한다. 본 명세서에 기술한 방법에서는 산화제의 일례로서 오존을 사용하였지만, 과산화물, 과초산 및 기타 다른 과산화 화합물도 산화제 또는 제 1 산화제로서 사용될 수 있다는 것을 알아야 할 것이다.

산화제로서 오존을 사용하는 경우, 안정한 산화브롬 화합물은 적절한 pH에서 브롬화 나트륨과 술팜산 나트륨(또는 오존 환경하에서 안정한 기타 다른 1급 또는 2급 아민이나 아미드)의 혼합 용액을 직접 오존화 시킴으로써 제조될 수 있다. 이 조성물의 경우, 오존은 산화제로서, 브롬화염은 브롬 공급원으로서, 술팜산염은 산화 브롬 안정화제로서 작용한다. 오존화 단계 이전의 용액에 있어서, 브롬화물과 술팜산염은 같은 몰농도의 양으로 가해진다. 이 용액의 pH를 가성소다(수산화나트륨)나 산을 가하여 조절한다. 본 발명의 방법에 있어서 적합한 용액 pH는 4 ~ 8이다.

그 반응 메카니즘은 이론에 의해 제한받는 것은 아니나, 다음과 같은 연쇄 화학반응으로 이루어지는 것으로 생각된다.

화학식 1



화학식 2

$\text{BrO}^- + -\text{SO}_3\text{NH}_2 \longrightarrow -\text{SO}_3\text{NHBr}, -\text{SO}_3\text{NHBr}_2$ 및 기타 다른 산화 브롬 화합물

제 1 반응에서 추적가능한 양의 차아브롬산염이 생성되자마자 제 2 반응이 개시된다. 불안정화 차아브롬산염이 안정화 차아브롬산염보다 휘발성이며 매우 부식성이 강하다는 것은 잘 알려진 사실이다. 본 발명에 따르는 방법에서 그 자체적에서 이루어지는 안정화 과정은 화학적인 분해 및 물리적인 증발로 인한 차아브롬산염의 손실을 최소화시켜 준다. 그리고, 분해의 주요 부산물중의 하나가 브롬산염이다. 그러나 본 발명에 따르는 방법은 브롬산염이 거의 검출되지 않는 수준(또는 5.2% 안정화 차아브롬산염 생성물 중 브롬산은 50ppm 미만)이라는 것이 확인되었다.

결과적으로, 종래의 브롬화물 오존 전환과 비교할 때, 안정화제를 가함으로써 오존화 효율이 높아진다. 더우기, 30시간까지의 장시간동안 오존화시킨 후에 안정화제를 가함으로써 브롬 손실을 거의 초래하지 않는다. 또한, 술팜산염이 오존에 의해 분해되지 않는다. 산화 단계에 앞서 pH를 4 ~ 8의 범위로 낮추는 단계가 중요하다. pH값이 8보다 높으면, 생성된 애기가 오존보다 훨씬 반응성이 높고 공격적으로 된다. 그 결과, 8보다 높은 pH값에서는, 오존화과정으로부터 생성된 애기가 술팜산염 및 안정한 산화브롬 화합물과 반응하므로 안정한 산화브롬 화합물이 생성되지 않는다. 다음의 표 1은 오존화 시간과 생성물 농도 및 반응 pH에 따라 달라지는 안정한 산화브롬 화합물의 생성도를 기재하였다. 표 2는 오존화 시간과 안정한 산화브롬의 생성도 사이의 관계를 기재하였다. 표 1로부터, 반응 pH의 값이 8아래로 낮추어질 때까지는, 안정한 산화브롬 화합물이 거의 생성되지 않는다는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 이전까지는 밝혀지지 않은 사실이다.

[표 1]

오존화 시간과 산화 브롬의 그 자체에서의 안정화

오존화 시간 (분)	안정한 산화브롬 생성물의 농도 (Cl로서의 ppm)	용액의 pH
5	7.1	13
15	9.5	---
25s	8.2	---
35	1304	---
45	1318	---
60	3980	7.42
120	12360	5.68
180	13340	5.38

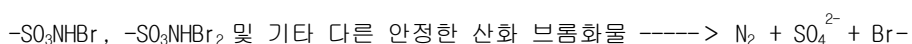
[표 2]

오존화에 의한 안정한 산화브롬 화합물의 생성도

오존화 시간(시간)	생성물 농도(Cl로서의 %)
1	1.703 ^a
2	2.912 ^a
3	3.685 ^a
4	4.845 ^a
6	5.240 ^b
7	5.820 ^b
8	6.124 ^b
9	6.280 ^b
10	6.386 ^b
a = KI-DPD 적정법에 의해 측정된 농도	
b = KI-티오황산염 적정법에 의해 측정된 농도	

오존이 산화제로서 사용되는 경우 낮은 수준(4 ~ 8)의 pH가 생성물 형성에 적합하다 하더라도, 안정한 산화브롬의 열 안정성은 pH가 낮아질수록 감소된다. 따라서, 반응 pH는 높게, 반응 온도는 낮게(바람직하게는 4°C ~ 21°C) 유지하고, 그 다음 반응이 완료된 후에 생성물의 pH를 13보다 높은 수준까지 조절하는 것이 중요하다. 이러한 추가적 단계는, 생성물이 높은 온도 및/또는 낮은 pH에서 다음과 같은 반응에 의해 분해를 일으키는 것으로 생각되는데, 이러한 생성물이 장기간동안 안정성을 가지도록 보장해 준다.

화학식 3



본 발명의 한 실시예에 있어서, 본 발명의 방법은 안정한 산화브롬 화합물을 현장에서 제조하는 직접적인 방법이다. 오존은 이 분야에서 광범위하게 사용되기 때문에, 산화제로서 오존을 사용하였다. 도 1의 11로 나타난 것과 같은 오존발생기 (11)는 여러 응용분야에서 찾아볼 수 있다. 오존은 제 1 살균제로서, 오존발생기 (11)로부터 생성되어 반응기(12)를 거쳐 도관(14)을 통해서 시스템 수류(13)에 공급된다. 반응기 (12)에는 이미 알칼리금속 또는 알칼리토금속 브롬화물과 술팜산염과 같은 할로겐 안정화제를 함유하는 용액이 들어 있으며, 그 pH 값은 4 ~ 8이다. 오존은 리턴 라인(15)을 통해서 반응기(12)로 리사이클링된다. 완전한 전환이 이루어지는데 필요한 오존화 시간은 미리 정해질 수도 있고, 칼라 휠을 이용하여 측정될 수도 있다. 이는 유효 할로겐 농도가 400 ~ 600nm, 바람직하게는 460nm에서의 흡광도와 직선적으로 상관관계가 있기 때문에 가능하다. 그 다음, 반응기(12)로부터 안정한 산화브롬 화합물이 저장 용기(16)로 옮겨지며, 여기서 필요한 때에 밸브(17)를 통해 시스템 수류(13)에 가해질 수 있다.

실시예 1

한 예로서, 안정한 산화브롬 화합물은 다음과 같이 제조되었다. 즉, 250ml의 농금있는 실린더 속에서, 50% 수성 NaOH 14.4g, 술팜산 17.47g, 45% 수성 브롬화 나트륨 41.4g 및 물 26.99g을 넣고 혼합하였다. 이 용액의 pH는 약 7.00이었다. 이 실린더의 바닥으로 연장되어 있는 프리트 글라스(fritted glass)를 통해 오존 기체를 버블링시킴으로써 오존화를 행하였다. 오존발생기로는 PCI 오존발생기(Model GL-1, 최대오존 방출량: 454g/일)를 사용하였으며, 실린더로 들어가는 기류의 약 반이 되는 75% 방출량으로 작동시켰다. 오존화가 시작된지 7시간 후에, 용액의 pH는 5.6으로 측정되었다. 그 다음, 이 용액에 수산화나트륨을 서서히 가함으로써, pH가 13.3으로 되게 하였다. 이 용액의 최종 부피는 약 60ml였다. 요오드화 칼륨-티오황산염 적정법에 의해 측정된 유효 할로겐 농도는 Br₂로서 12.85%였다.

실시예 2

또 다른 예로서, 안정한 산화브롬 화합물은 다음과 같이 제조되었다. 즉, 250ml의 농금있는 실린더 속에서, 50% 수성 NaOH 7.24g, 술팜산 8.75g, 45% 수성 브롬화 나트륨 20.68g 및 물 63.31g을 혼합하였다. 이 용액에 수산화 나트륨 용액을 방울방울 가하여 pH가 7이 되도록 조절하였다. 15% 방출량으로 작동되는 PCI 오존발생기를 사용하여, 이 실린더의 바닥으로 연장되어 있는 프리트 글라스를 통해 오존 기체를 버블링시킴으로써 오존화를 행하였다. 오존화가 시작된지 10시간 후에, 요오드화 칼륨-티오황산염 적정법에 의해 용액의 총 잔여 할로겐 농도를 측정하였더니, Br₂로서 14.38%였다. 이는 브롬화물의 98%이상이 전환되었으며, 총 작동시간에 대한 오존화 효율이 28.5%로 계산되었다. 표 2는 오존화 시간이 길어짐에 따라 생성물의 농도가 증가한다는 것을 보여준다.

실시예 3

또 다른 예에서는, 도 1에 도시한 장치를 이용하였으며, 100,000갤런의 냉각수 시스템에 대해 1814g/일의 오존발생기를 사용하였다. 오존발생기로부터 발생된 오존을 디퓨저(도면에는 도시되어 있지 않음)를 통해 반응기의 바닥으로 주입시켰다. 5리터의 반응기(12)는 NaBr 398g, 술팜산 440g, 50% 수성 NaOH 302g, 물 2리터의 혼합물로 채워져 있다. 이 혼합물의 pH를 NaOH나 HCl을 사용하여, 7로 조절하였다. 반응안된 오존은 반응기(12)의 상단부에 모일 것이고, 이는 제 1 살균제로서 시스템 수류(13)에 가해졌다. 오존화가 계속되는 24시간 동안, 오존화 효율은 10%였고 브롬 전환은 100% 이루어졌으며, 268g(Cl₂로서)의 안정한 산화 브롬화물이 반응기 (12)안에 생성되었다. 이렇게 하여 생성된 생성물은 그 다음, 반응기(12)에서 바로, 아니면 저장 용기(16)를 경유해서 냉각수 시스템 수류(13)에 가해진다. 이렇게 생성된 안정한 산화브롬 화합물은 냉각수 시스템에서 제 2 살균제로서 작용을 하기 위해 유효한 양의 할로겐(유효 염소로서 0.1 ~ 0.7ppm)을 제공한다. 안정한 산화브롬 화합물을 계속적으로 가하고자 한다면, 제 2 반응기(16)를 오존화에 사용할 수 있다. 이 때, 제 1 반응기로부터 생성되는 생성물은 밸브(18)를 통해 시스템 수류(13)에 가해진다.

본 발명의 방법은 펄프 및 제지 시스템, 식품 가공 시스템, 음료 가공 시스템, 레크리에이션용 물 시스템의 생오염 억제 방법에 있어서 개선 방법을 제공하는 것이며, 경질 표면을 소독하는 방법으로서 사용될 수 있다. 식품 가공에는 여러가지 가공 단계를 거친 식품을 운송하는데 사용되는 수성 매체에 본 발명을 가하는 것과 또한 가공 장비 및 폐수를 살균시키는 것도 포함한다. 그러나, 본 발명은 이에 국한되는 것은 아니다.

본 명세서에 기술한 바람직한 실시예에 여러가지 변경 및 수정이 가해질 수 있다는 것이 당업자에게는 명백할 것이다. 이러한 변경 및 수정은 본 발명의 취지 및 범위를 벗어나지 않는 한도내에서 가능할 것이다. 그러므로, 이러한 변경 및 취지는 첨부된 특허 청구의 범위내에 포함되는 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

적어도 1종의 안정한 산화브롬 화합물을 제조하는 방법에 있어서,

알칼리금속 또는 알칼리토금속 브롬화물과 R-NH₂, R-NH-R¹, R-SO₂-NH₂, R-SO₂-NHR¹, R-CO-NH₂, R-CO-NH-R¹ 및 R-CO-NH-CO-R¹(이 식에서, R은 히드록시기, 알킬기 또는 방향족기이며, R¹은 알킬기 또는 방향족기임)으로 구성된 군 중에서 선택되는 할로겐 안정화제를 함유하는 용액을 제조하는 단계와,

이 용액의 pH를 4 ~ 8로 조절하는 단계와,

이 용액에 산화제를 가하는 단계를 포함하는 것은 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 산화제는 오존, 과초산, 과산화수소 및 산화 브롬 화합물로 구성된 군 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 알칼리금속 또는 알칼리토금속 브롬화물은 NaBr 인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 산화제를 가하는 단계에 앞서, 상기 용액의 온도를 약 0℃ ~ 약 60℃ 로 조절하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 산화제를 가하는 단계후에, 상기 용액의 pH를 13보다 높은 수준으로 조절하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 할로겐 안정화제는 술폰산염인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 용액의 pH 조절 단계는 pH를 약 7정도의 수준으로 조절하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

산업용 급수를 안정한 산화브롬 화합물로 처리하는 방법에 있어서,

반응용기 내에서, 알칼리금속 또는 알칼리토금속 브롬화물과 $R-NH_2$, $R-NH-R^1$, $R-SO_2-NH_2$, $R-SO_2-NHR^1$, $R-CO-NH_2$, $R-CO-NH-R^1$ 및 $R-CO-NH-CO-R^1$ (이 식에서, R은 히드록시기, 알킬기 또는 방향족기이며, R^1 은 알킬기 또는 방향족기임)으로 구성된 군 중에서 선택되는 할로겐 안정화제를 함유하는 용액을 제조하는 단계와,

이 용액의 pH를 4 ~ 8로 조절하는 단계와,

이 용액에 가스 산화제를 가함으로써 안정한 산화브롬 화합물을 제조하는 단계와,

이 용액을 산업용 급수에 가하는 단계를 포함하는 것은 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 알칼리금속 또는 알칼리토금속 브롬화물은 NaBr 인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 할로겐 안정화제는 술폰산염인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제 8 항에 있어서,

상기 용액의 pH 조절 단계는 pH를 약 7정도의 수준으로 조절하는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제 8 항에 있어서,

상기 가스 산화제를 가하는 단계에 앞서, 상기 용액의 온도를 약 0℃ ~ 약 60℃ 로 조절하는 단계를 또한 추가적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제 8 항에 있어서,

상기 안정한 산화브롬 화합물이 산업용 급수에 가해지는 지점의 상류쪽 시스템에 상기 가스 산화제를 가하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제 8 항에 있어서,

상기 가스 산화제를 가하는 단계후에, 상기 용액의 pH를 13보다 높은 수준으로 조절하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

산업용 급수를 제 1 살균제와 제 2 살균제로 처리하는 방법에 있어서,

제 1 용기내에서, 알칼리금속 또는 알칼리토금속 브롬화물과 $R-NH_2$, $R-NH-R^1$, $R-SO_2-NH_2$, $R-SO_2-NHR^1$, $R-CO-NH_2$, $R-CO-NH-R^1$ 및 $R-CO-NH-CO-R^1$ (이 식에서, R은 히드록시기, 알킬기 또는 방향족기이며, R^1 은 알킬기 또는 방향족기임)으로 구성된 군 중에서 선택되는 할로겐 안정화제를 함유하는 용액을 제조하고 이 용액의 pH를 약 4 ~ 약 8로 조절하는 단계와,

상기 제 1 용기내의 용액에 가스 산화제를 가하는 단계로서, 이 때 가스 산화제의 적어도 일부는 알칼리 금속 또는 알칼리토금속 브롬화물과 반응하여 안정한 산화브롬 화합물을 생성시키고, 가스 산화제의 적어도 일부는 알칼리금속 또는 알칼리토금속 브롬화물 및 할로겐 안정화제와 반응하지 않음으로써 분량의 비 반응 가스 산화제를 제공하는 단계와,

상기 비반응 가스 산화제를 제 1 살균제로서 산업용 급수에 가하는 단계와,

상기 안정한 산화브롬 화합물을 제 2 살균제로서 산업용 급수에 가하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 알칼리금속 또는 알칼리토금속 브롬화물은 NaBr인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

제 15 항에 있어서,

상기 가스 산화제는 오존인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 18

제 15 항에 있어서,

상기 제 1 용기는 약 0℃ ~ 약 60℃의 온도에서 유지되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 19

제 15 항에 있어서,

상기 용액의 pH는 약 7정도의 수준으로 유지되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 20

제 15 항에 있어서,

상기 할로겐 안정화제는 술폰산염인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 21

제 15 항에 있어서,

상기 산업용 급수에 상기 비반응 가스 산화제를 가하는 단계 이후, 상기 안정한 산화 브롬 용액을 가하는 단계 이전에, 상기 용액의 pH를 13보다 높은 수준으로 조절하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 22

제 15 항에 있어서,

상기 산업용 급수에 상기 비반응 가스 산화제를 가하는 단계 이후, 상기 안정한 산화 브롬 용액을 가하는 단계 이전에, 상기 용액을 제 2 용기로 옮기는 단계와, 이 용액의 pH를 13보다 높은 수준으로 조절하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 23

적어도 1종의 안정한 산화브롬 화합물을 제조하는 방법에 있어서,

알칼리금속 또는 알칼리토금속 브롬화물과 적어도 1종의 술폰산염 및 술폰아미드로 구성된 군 중에서 선택되는 할로겐 안정화제를 함유하는 용액을 제조하는 단계와,

이 용액의 pH를 4 ~ 8로 조절하는 단계와,

이 용액에 오존, 과산화수소 및 과초산으로 구성된 군 중에서 선택되는 산화제를 가하는 단계와,

이 용액의 pH를 13보다 높은 수준으로 조절하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 24

알칼리금속 또는 알칼리토금속 브롬화물과 $R-NH_2$, $R-NH-R^1$, $R-SO_2-NH_2$, $R-SO_2-NHR^1$, $R-CO-NH_2$, $R-CO-NH-R^1$ 및 $R-CO-NH-CO-R^1$ (이 식에서, R은 히드록시기, 알킬기 또는 방향족기이며, R^1 은 알킬기 또는 방향족기임)으로 구성된 군 중에서 선택되는 할로겐 안정화제를 함유하는 용액을 제조하는 단계와,

이 용액의 pH를 4 ~ 8로 조절하는 단계와,

이 용액에 산화제를 가하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조되는 안정한 산화브롬 화합물.

청구항 25

산화제를 가하여 생오염을 억제시키는 산업용 급수의 생오염 억제 방법에 있어서,

산화제로서 제 24 항 기재의 안정한 산화브롬 화합물을 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 26

산화제를 가하여 생오염을 억제시키는 펄프 및 제지 시스템의 생오염 억제 방법에 있어서,

산화제로서 제 24 항 기재의 안정한 산화브롬 화합물을 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 27

산화제를 가하여 생오염을 억제시키는 식품 가공 시스템의 생오염 억제 방법에 있어서,

산화제로서 제 24 항 기재의 안정한 산화브롬 화합물을 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 28

산화제를 가하여 생오염을 억제시키는 음료 가공 시스템의 생오염 억제 방법에 있어서,

산화제로서 제 24 항 기재의 안정한 산화브롬 화합물을 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 29

산화제를 가하여 생오염을 억제시키는 레크리에이션용 물 시스템의 생오염 억제 방법에 있어서,

산화제로서 제 24 항 기재의 안정한 산화브롬 화합물을 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 30

산화제를 가하여 경질 표면을 소독하는 경질 표면의 소독방법에 있어서,

산화제로서 제 24 항 기재의 안정한 산화브롬 화합물을 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

도면

도면1

