

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：94136528

※申請日期：94.9.23

※IPC 分類：

C02F 1/40 (2006.01)

C02F 1/76 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

殺菌殺藻的方法

METHOD FOR KILLING MICROBE AND ALGA

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

栗田工業股份有限公司

KURITA WATER INDUSTRIES LTD.

代表人：(中文/英文) 藤野 宏/FUJINO, HIROSHI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本東京都新宿區西新宿三丁目 4 番 7 號

4-7, NISHI-SHINJUKU 3-CHOME, SHINJUKU-KU, TOKYO,

JAPAN

國 籍：(中文/英文) 日本/JP

三、發明人：(共 6 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 米田 裕/YONEDA, YUTAKA

2. 大高 秀夫/OTAKA, HIDEO

3. 田中 浩一/TANAKA, KOUICHI

4. 角田 和彥/TSUNODA, KAZUHIKO

5. 永井 直宏/NAGAI, NAOHIRO

6. 飯村 晶/IIMURA, AKIRA

國 籍：(中文/英文) 1-6. 日本/JP

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2007/09/27；2007-252303

2. 日本；2008/02/21；2008-039924

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是關於一種於冷卻水系統、紙漿製程水系統、集塵水系統、廢氣洗滌水系統、排水處理系統、切削油水系統、噴水系統等各種水系統中添加氧化劑系殺菌殺藻(表示殺菌及/或殺藻)劑及其穩定劑來進行殺菌殺藻處理的殺菌殺藻方法。

【先前技術】

於各種水系統中，會產生由菌類或藻類引起的各種障礙。例如，於開放循環式冷卻水系統中，膠團狀細菌、絲狀細菌、鐵細菌(iron bacteria)、硫細菌(sulfur bacteria)、硝化細菌(nitrifying bacteria)、硫酸鹽還原菌(sulfate-reducing bacteria)等細菌類，水黴菌(saprolegnia)、青黴菌(Penicillium)等真菌類，藍藻、綠藻、矽藻等藻類會增殖，由於沙土等無機物或塵埃等以該些微生物為主體混雜而形成的軟泥狀污染物的附著或堆積，而產生黏泥(slime)或污泥(sludge)。黏泥或污泥不僅會導致熱效率的下降或通水的惡化，而且會引起機器、配管等的局部腐蝕。又，如自冷卻塔飛散出的嗜肺性退伍軍人桿菌(*Legionella pneumophila*)所引起的退伍軍人病(Legionnaires' disease)，有時在水系統中增殖之菌類亦會直接危害人體。

於造紙工程水系統中，各種細菌、真菌、酵母等增殖而形成黏泥，使製品產生破洞(hole)、斑點、孔眼等缺陷，

不僅使製品品質下降，而且導致紙張斷裂而使生產性下降。

先前，為了防止由菌類或藻類引起的此種障礙，而於水系統中添加次氯酸鹽（hypochlorite）等氯系氧化劑。通常，若水中的殘留氯濃度為 $5 \text{ mg Cl}_2/\text{L}$ 或 $5 \text{ mg Cl}_2/\text{L}$ 以上，則可以說是可抑制菌類及藻類的增殖。然而，次氯酸鹽等氯系氧化劑容易因紫外線而促進分解，若將殺菌殺藻劑填充於塑膠容器等中而保管、放置於屋外等，則有效成分氯系氧化劑會由於紫外線而發生分解。又，將殺菌殺藻劑添加於水系統中後，在開放循環式冷卻水系統等中亦難以完全遮蔽冷卻水使其不受光照。另外，水系統的配管或熱交換器的材料等是使用銅或銅合金等，若銅離子溶出，則進一步促進次氯酸鹽等氯系氧化劑分解。

有一種技術揭示如下：為了抑制此種次氯酸鹽等氯系氧化劑的分解，含有次氯酸鹽、苯並三唑（benzotriazole）或甲苯三唑（tolyltriazole）及作為氯的穩定劑的胺基磺酸鹽（Sulfamate），並將 pH 值調整為 13 或 13 以上，藉此使有效氯成分變穩定，將該物質添加至水系統中（例如，參照日本專利第 3832399 號公報）。

若於次氯酸鹽中添加胺基磺酸鹽，則形成 N-單氯胺基磺酸鹽或 N,N-二氯胺基磺酸鹽等穩定化次氯酸鹽（結合氯），使有效氯成分穩定化。

然而，於對象水系統的黏泥較多的情況下，或者在紫外線照射強烈或在高溫條件下，穩定化次氯酸鹽的分解劇烈，因此，即便欲藉由批次計時器（batch timer）或補充

水比例等來控制結合氯劑之注入量，亦難以維持穩定的濃度，而且必須增大穩定劑胺基磺酸鹽的使用量。

如此，於結合氯的消耗量較多的水系統等中，有水系統內的檢測濃度與實際添加量相比下降的傾向。因此，為了確保有效的檢測濃度而增大藥劑的添加量，但由此要花費成本，或者若結合氯劑在水系統內被消耗，則穩定劑會大量殘留。

即，當穩定化次氯酸鹽分解時，次氯酸鹽被消耗，但胺基磺酸鹽殘留於水系統內。結果，若將殘留的胺基磺酸鹽噴射至系統外，則會影響氮成分及化學需氧量（Chemical Oxygen Demand, COD）成分的控制。

另外，亦提出一種於穩定化次氯酸鹽中調配有苯並三唑等的組成物（參照日本專利特開 2006-206608 號公報），對於此種組成物而言，除上述胺基磺酸鹽以外，還將苯並三唑等噴射至系統外，從而更影響氮成分及 COD 成分的控制。

又，迄今為止，在製備穩定化次氯酸鹽溶液並添加於水系統中之情形時，大多是以使次氯酸鹽與胺基磺酸鹽成為等莫耳比的方式，利用管線（line）將次氯酸鹽溶液與胺基磺酸鹽溶液混合而製備穩定化次氯酸鹽溶液。

於此情形時，必須使用能以等莫耳比將兩成分加以管線混合的特殊控制裝置。

【發明內容】

本發明係在如上所述的狀況下研製而成的，其目的在

於提供一種殺菌殺藻的方法，在對象水系統中添加氧化劑系殺菌殺藻劑及其穩定劑而進行殺菌殺藻處理時，控制結合氯的量或穩定劑的量並控制氧化劑系殺菌殺藻劑的添加量，並且有效地活用穩定劑而減少其使用量，藉此可減少來自該穩定劑的氮成分及 COD 成分，並且無需如上所述的特殊的管線混合用控制裝置。

本發明人等為了達成上述目的而反覆進行了潛心研究，結果發現藉由控制結合氯或穩定劑的量以使水系統中的游離殘留氯濃度處於固定範圍內可達成上述目的。本發明是基於該見解而完成的。

即，本發明是：

1.一種殺菌殺藻的方法，其是在對象水系統中添加氧化劑系殺菌殺藻劑及其穩定劑來進行殺菌殺藻的方法，該殺菌殺藻的方法的特徵在於，使水系統產生游離殘留氯，並控制該水系統的結合氯的量或穩定劑的量。

2.如上述 1 所記載的殺菌殺藻的方法，其中對上述結合氯的量或穩定劑的量所進行的控制是藉由控制上述水系統內的游離殘留氯濃度而進行的。

3.如上述 1 或 2 所記載的殺菌殺藻的方法，其中使上述水系統內的游離殘留氯的濃度為 0.05 mg-Cl/L 或 0.05 mg-Cl/L 以上。

4.如上述 1~3 中任一項所記載的殺菌殺藻的方法，其中上述氧化劑系殺菌殺藻劑是選自由次氯酸、亞氯酸、二氧化氯、次溴酸或該等物質的鹽、二氧化氯以及氯氣所組

成的族群中的至少一種。

5.如上述 1~4 中任一項所記載的殺菌殺藻的方法，其中上述穩定劑為胺基磺酸及/或其鹽。

6.一種殺菌殺藻的方法，其是於對象水系統中添加氧化劑系殺菌殺藻劑及其穩定劑來進行殺菌殺藻的方法，該殺菌殺藻的方法的特徵在於，對上述氧化劑系殺菌殺藻劑的添加量進行控制以使該水系統中的總殘留氯濃度處於固定的範圍內，並且對上述結合氯的量或上述穩定劑的量進行控制以使游離殘留氯濃度處於固定範圍。

7.如上述 6 所記載的殺菌殺藻的方法，其中上述氧化劑系殺菌殺藻劑是選自由次氯酸、亞氯酸、二氧化氯、次溴酸或該些物質的鹽、二氧化氯以及氯氣所組成的族群中的至少一種。

8.如上述 6 或 7 所記載的殺菌殺藻的方法，其中對氧化劑系殺菌殺藻劑的添加量進行控制以使上述總殘留氯濃度處於 0.1 mg-Cl/L~100 mg-Cl/L 的範圍，並且對穩定劑的添加量進行控制以使游離殘留氯濃度為 1 mg-Cl/L 或 1 mg-Cl/L 以下。

9.如上述 6~8 中任一項所記載的殺菌殺藻的方法，其中上述穩定劑為胺基磺酸及/或其鹽。

[發明的效果]

根據本發明，提供一種殺菌殺藻的方法，在對象水系統中添加氧化劑系殺菌殺藻劑及其穩定劑來進行殺菌殺藻處理時，控制結合氯的量或穩定劑的量並控制氧化劑系殺

菌殺藻劑的添加量，且有效地活用穩定劑而減少其使用量，藉此可減少來自穩定劑的氮成分及 COD 成分，並且無需如上所述的特殊的管線混合用控制裝置。

為讓本發明之上述和其他目的、特徵和優點能更明顯易懂，下文特舉較佳實施例，並配合所附圖式，作詳細說明如下。

【實施方式】

以下，就本發明加以說明。另外，以下的說明表示本發明的相關代表例，並不因此而狹義解釋本發明的範圍。

本發明的殺菌殺藻的方法中，藉由使水系統產生游離氯，來控制該水系統中的結合氯的量或穩定劑的量。藉由使水系統中產生游離氯，可與殘留於水系統內的氯的穩定劑結合。藉此可再生結合氯。於本發明中，只要使作為處理對象的被處理水中生成游離氯即可，藉由至少使游離氯以固定濃度或固定濃度以上殘留於水系統內，可高效率地再生為結合氯。

又，本發明的殺菌殺藻的方法是在對象水系統中添加氧化劑系殺菌殺藻劑及其穩定劑來進行殺菌殺藻的方法，並且，對上述氧化劑系殺菌殺藻劑的添加量進行控制以使該水系統中的總殘留氯濃度處於固定範圍內，並且對上述穩定劑的添加量進行控制以使游離殘留氯濃度處於固定範圍內。

本發明的方法中使用的氧化劑系殺菌殺藻劑，可使用先前已知為氧化劑系殺菌殺藻劑的化合物，可列舉次氯酸

或其鹽、亞氯酸或其鹽、氯酸或其鹽、過氯酸或其鹽、氯代異氰尿酸 (chlorinated isocyanurate) 或其鹽、氯氣、二氧化氯等，更具體的鹽可列舉：次氯酸鈉、次氯酸鉀等次氯酸鹼金屬鹽，次氯酸鈣、次氯酸鋇等次氯酸鹼土金屬鹽，亞氯酸鈉、亞氯酸鉀等亞氯酸鹼金屬鹽，亞氯酸鈣、亞氯酸鋇等亞氯酸鹼土金屬鹽，亞氯酸鎳等其他亞氯酸金屬鹽，氯酸銨、氯酸鈉、氯酸鉀等氯酸鹼金屬鹽，氯酸鈣、氯酸鋇等氯酸鹼土金屬鹽等。另外，亦可使用次溴酸鹽來代替次氯酸鹽。

該些氧化劑可單獨使用一種，亦可組合使用兩種或兩種以上。該些氧化劑中，次氯酸鹽操作容易而可較好地使用。

另外，採用次溴酸鹽代替次氯酸鹽、或除次氯酸鹽外還採用次溴酸鹽的情況下，次溴酸鹽的濃度是以氯換算值表示的。

附帶而言，是以次氯酸 (52.5 g/L) = 次溴酸 (97.5 g/L) = 氯 (71 g/L) 而換算的。

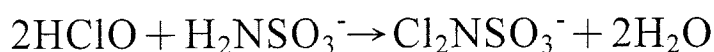
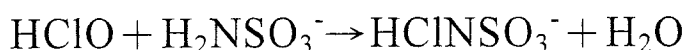
該些次氯酸鹽或次溴酸鹽容易因紫外線促進分解，為了抑制其分解而使有效氯成分穩定化，於本發明中，於對象水系統中添加上述氧化劑系殺菌殺藻劑並且添加其穩定劑。

於本發明的方法中，上述氧化劑系殺菌殺藻劑的穩定劑，可自先前已知為氧化劑系殺菌殺藻劑的穩定劑的公知化合物中適當地選擇使用任意的化合物。更具體的穩定劑

可列舉：胺基磺酸及/或其鹽、唑系化合物、脲 (urea)、硫脲 (thiourea)、肌酸酐 (creatinine)、三聚氰酸 (cyanuric acid)、烷基乙內醯脲 (alkyl hydantoin)、單乙醇胺或二乙醇胺、有機磺醯胺 (organic sulfonamide)、縮二脲 (biuret)、有機胺基磺酸及三聚氰胺 (melamine) 等。該些穩定劑中，較好的是使用作為次氯酸鹽或次溴酸鹽的穩定劑有效的胺基磺酸及/或其鹽。胺基磺酸鹽並無特別限制，例如可列舉胺基磺酸鈉、胺基磺酸鉀、胺基磺酸鈣、胺基磺酸鋁、胺基磺酸鋇、胺基磺酸鐵、胺基磺酸鋅等，該些胺基磺酸鹽中，自水溶性及經濟性的觀點考慮，較好的是胺基磺酸鈉。

於本發明中，該些胺基磺酸或其鹽可單獨使用一種，亦可組合使用兩種或兩種以上。

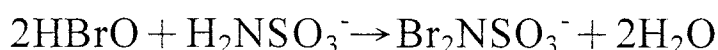
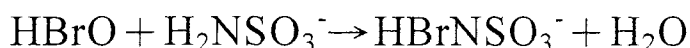
例如，次氯酸離子與胺基磺酸如下式般進行反應，形成 N-單氯胺基磺酸離子或 N,N-二氯胺基磺酸離子，使氯系氧化劑的有效成分穩定化而產生結合氯。



以同樣的方式獲得的結合氯的例子可列舉：氯胺-T (chloroamine-T, N-氯-4-甲基苯磺醯胺的鈉鹽)、氯胺-B (N-氯-苯磺醯胺的鈉鹽)、N-氯-對硝基苯磺醯胺的鈉鹽、三氯三聚氰胺、單氯三聚氰胺的鈉鹽或鉀鹽、或者二氯三聚氰胺的鈉鹽或鉀鹽、三氯異氰尿酸酯、單氯異氰尿酸的鈉鹽或鉀鹽、或者二氯異氰尿酸的鈉鹽或鉀鹽、單氯乙內醯脲或 1,3-二氯乙內醯脲或其 5,5-烷基衍生物等。

單氯胺基磺酸離子或二氯胺基磺酸離子，與游離的氯離子相比殺菌效果較弱。

另一方面，次溴酸離子與胺基磺酸如下式般進行反應，形成 N-單溴胺基磺酸離子或 N,N-二溴胺基磺酸離子，使溴系氧化劑的有效成分變穩定。



單溴胺基磺酸離子或二溴胺基磺酸離子具有與游離的溴離子大致相同的殺菌效果。

本發明的殺菌殺藻的方法藉由使水系統中產生游離氯，而對該水系統中的結合氯的量或穩定劑的量進行控制。藉由使水系統中產生游離氯，可如上所述與殘留於水系統內的氯的穩定劑結合。藉此可使結合氯再生。如此，本發明的殺菌殺藻的方法具有如下特徵：於使氯系氧化劑與胺基磺酸化合物、或包含氯系氧化劑與胺基磺酸化合物的氯胺基磺酸系結合氯劑等共存於被處理水的情況下，即便是遍及酸性區域至鹼性區域的廣泛的 pH 值範圍，被處理水中的游離氯濃度亦不會大幅變化。

使水系統中生成游離氯的方法並無限定，只要可在水系統中生成游離氯即可。例如可列舉如上所述的將氯系或溴系藥劑添加至水系統中的方法，不限定於該方法，可列舉利用食鹽水或氯化鉀水溶液等的電解反應而產生次氯酸離子的方法等。

游離氯可根據殘留於水系統內的氯的穩定劑的濃度而

生成。殘留的氯穩定劑與游離氯結合而成為結合氯，剩餘部分被檢測為游離氯。藉由將該游離氯的濃度控制在一定範圍內，可效率良好地實現結合氯的再生。

較好的是，結合氯量的控制較理想的是根據水系統內的游離氯濃度而進行。於穩定劑可殘留的水系統內，自外部生成游離氯，另外持續地監控該游離氯濃度，由此可即時檢測出剩餘的游離氯。藉此可即時控制結合氯量或穩定劑量，可有效地防止結合氯或穩定劑的過剩注入。

另外，亦可視需要另外設置控制機構，該控制機構能測定水系統的游離氯濃度，根據其測定值來調節水系統內的游離氯量。藉此可持續地進行水系統的水質管理。該控制機構並無特別限定，例如可藉由根據所測定的氯濃度來進行藥劑注入等而控制游離氯量。

測定水系統內的游離氯濃度的方法並無限定，例如可列舉：極譜法（polarography）、分光光度法（absorptiometry）、利用 N,N-二乙基苯二胺（DPD，N,N-diethylphenylenediamine）法來測定氯濃度的方法；或測定水系統內的氧化還原電位（Oxidation-reduction Potential，ORPRP），並根據該氧化還原電位來推測游離氯濃度的方法等。

本發明亦包括如下方法：對上述氧化劑系殺菌殺藻劑的添加量進行控制以使對象水系統中的總殘留氯濃度處於固定範圍內，並且對上述結合氯的量或穩定劑的量進行控制以使游離殘留氯濃度處於固定範圍內。

具體而言，使用氯濃度測定裝置，對氧化劑系殺菌殺藻劑的添加量進行控制以使對象水系統中的總殘留氯濃度處於較好的是 0.1 mg-Cl/L $\sim$ 100 mg-Cl/L、更好的是 1 mg-Cl/L $\sim$ 100 mg-Cl/L 的範圍，並且進行控制以使游離殘留氯濃度為較好的是 1 mg-Cl/L 或 1 mg-Cl/L 以下、更好的是 0.5 mg-Cl/L 或 0.5 mg-Cl/L 以下、進一步更好的是 0.3 mg-Cl/L 或 0.3 mg-Cl/L 以下，藉此進行殺菌殺藻處理。

另外，相對於上述氧化劑系殺菌殺藻劑的添加量，較好的是穩定劑的添加量通常控制在 0.5 倍莫耳量 $\sim$ 2.0 倍莫耳量的範圍內。

另一方面，適宜的水系統內的結合氯濃度較好的是下限值為 0.1 mg-Cl/L、上限值為 50 mg-Cl/L。

此種殺菌殺藻處理將水系統的 pH 值控制在 3.0 $\sim$ 10.0 的範圍、較好的是 6.0 $\sim$ 9.0 的範圍內而進行較有利。

另外，後文中將對上述總殘留氯濃度及游離殘留氯濃度的具體測定方法加以詳述。

為了強化殺菌殺藻力，較好的是使總殘留氯濃度增加，而此時若游離殘留氯濃度增加，則會成為穩定劑不足的狀態，故藉由提高穩定劑濃度而使游離殘留氯濃度下降。此種控制可自動進行，亦可手動進行。

又，亦可利用線上（online）總殘留氯濃度分析計來控制氧化劑殺菌殺藻劑的添加量，並且利用線上游離殘留氯濃度分析計來控制穩定劑的添加量。

可應用本發明的殺菌殺藻方法的水系統並無特別限

制，例如可列舉冷卻水系統、紙漿製程水系統、集塵水系統、廢氣洗滌水系統、排水處理水系統、切削油水系統以及噴水系統等。

藉由在該些水系統中應用本發明的殺菌殺藻方法，即便於受到日光照射的環境下或將銅或銅合金材料用於配管、熱交換器等的水系統中，亦可維持高的殘留氯濃度，從而可進行對象水系統的有效殺菌殺藻處理，並且可有效地活用穩定劑而減少其使用量，藉此可減少來自該穩定劑的氮成分及 COD 成分。

實施例

接著，利用實施例對本發明加以更詳細說明，但本發明不受這些實施例的任何限定。

以下揭示的實施例 1～實施例 3 中，游離殘留氯濃度及總殘留氯濃度是按照以下所示的方法而測定的。

(1) 游離殘留氯濃度

(a) DPD 試劑的製作

製作包含 N,N-二乙基-苯二胺硫酸鹽 1.0 g 與無水硫酸鈉 24 g 之混合物的 DPD (N,N-二乙基-對苯二胺) 試劑。

(b) 磷酸緩衝液 (pH 值=6.5) 的製備

於 0.2 mol/L 的磷酸二氫鉀 100 mL 中添加 0.2 mol/L 的氫氧化鈉溶液 35.4 mL，於其中溶解反式-1,2-環己二胺四乙酸單水合物 0.13 g，製備磷酸緩衝液 (pH 值=6.5)。

(c) 游離殘留氯濃度的測定

於 50 mL 的附有栓塞之容器中取用磷酸緩衝液 2.5

mL，於其中添加 PDP 試劑 0.5 g，繼而添加檢驗用水使總量為 50 mL，進行混和。接著，於吸收單元中取用適量的混和的溶液，使用光電分光光度計測定波長 510 nm~555 nm 附近的吸光度，根據預先製作的校準曲線來求出游離殘留氯濃度。

(2) 總殘留氯濃度

於上述 (1)(c) 所獲得的混和溶液 50 mL 中添加碘化鉀約 0.5 g 並加以溶解，靜置約 3 分鐘後，以與上述 (1)(c) 同樣的方式，使用光電分光光度計測定波長 510 nm~555nm 附近的吸光度，根據預先製作的校準曲線來求出總殘留氯濃度。

實施例 1

次氯酸鹽的穩定化

於模擬冷卻水 (M 鹼度為 250 mg-Cl/L，鈣硬度為 250 mg-Cl/L，鎂硬度為 125 mg-Cl/L) 1 L 中，於 30°C 下，以添加次氯酸鈉以使其濃度成為 0.014 mmol/L (總殘留氯濃度為 1 mg-Cl/L)。於其中追加胺基磺酸鈉，以使其為次氯酸鈉的有效成分的 1 倍莫耳當量、2 倍莫耳當量、5 倍莫耳當量。

其結果可確認，藉由使相對於次氯酸鹽的有效成分為等莫耳或等莫耳以上的胺基磺酸鹽進行反應，於約 24 小時後可將游離殘留氯濃度穩定為低水平(level)。

將結果顯示於第 1 表並且顯示於圖 1 中。另外，於表及圖中，T-Cl₂ 為總殘留氯濃度，F-Cl₂ 為游離殘留氯濃度，

NT 為穩定化次氯酸鹽濃度 ($[T-Cl_2] - [F-Cl_2]$)。

第 1 表 - 1

總殘留氯 = 1 mg/L，胺基磺酸/氯莫耳比 = 1				
時間 (hr)	T-Cl ₂ (mg/L)	F-Cl ₂ (mg/L)	NT (mg/L)	pH 值
0	1.17	0.94	0.23	8.76
0.7	1.04	0.78	0.26	8.78
1.3	1.02	0.65	0.37	8.77
2.4	0.93	0.41	0.52	8.81
4.4	0.92	0.31	0.61	8.79
19.7	0.81	0.19	0.62	9.05
24.1	0.79	0.17	0.62	8.80
47.5	0.73	0.10	0.63	8.82

第 1 表 - 2

總殘留氯 = 1 mg/L，胺基磺酸/氯莫耳比 = 2				
時間 (hr)	T-Cl ₂ (mg/L)	F-Cl ₂ (mg/L)	NT (mg/L)	pH 值
0	1.00	0.93	0.07	8.76
0.7	1.05	0.67	0.38	8.81
1.3	0.97	0.46	0.51	8.83
2.4	0.97	0.36	0.61	8.82
4.5	0.93	0.22	0.71	8.88
19.6	0.89	0.12	0.77	8.96
24.0	0.89	0.10	0.79	8.81
47.6	0.86	0.05	0.81	8.85

第 1 表 - 3

總殘留氯 = 1 mg/L，胺基磺酸/氯莫耳比 = 5				
時間 (hr)	T-Cl ₂ (mg/L)	F-Cl ₂ (mg/L)	NT (mg/L)	pH 值
0	1.06	0.90	0.16	8.77
0.7	1.01	0.40	0.61	8.80
1.3	1.00	0.38	0.62	8.80
2.6	0.99	0.22	0.77	8.81
4.6	0.98	0.19	0.79	8.81
19.5	0.95	0.04	0.91	8.99
23.9	0.95	0.05	0.90	8.80
47.7	0.93	0.02	0.91	8.84

實施例 2

由污垢成分消耗的穩定化次氯酸鹽的再生方法

於模擬冷卻水 (M 鹼度為 250 mg-Cl/L，鈣硬度為 250 mg-Cl/L，鎂硬度為 125 mg-Cl/L) 1 L 中，於 30°C 下添加次氯酸鈉以使其濃度成為 0.0705 mmol/L (有效氯濃度為 5 mg-Cl/L)，並且添加胺基磺酸鈉以使其濃度成為 0.3525 mmol/L (相對於有效氯濃度為 5 倍莫耳當量)。於其中追加自實冷卻水系統(real cooling water system)中提取的污垢成分，將濁度調整為 100。由污垢成分消耗有效氯成分。起初為 5 mg-Cl/L 的總殘留氯濃度在約 3 天後下降至 1.5 mg-Cl/L。此時，以添加次氯酸鈉以使其濃度為 5 mg-Cl/L 作為有效成分，結果總殘留氯濃度上升至 6.5 mg-Cl/L。游離殘留氯濃度幾乎未檢測出。即，可再生穩定化次氯酸鹽。其後，再次由污垢成分消耗有效氯成分，總殘留氯濃度有

下降傾向。

將結果顯示於圖 2 中。

雖然有效氯成分（次氯酸鹽）由污垢成分所消耗，但胺基磺酸鹽殘存於系統內。若於該狀態下添加次氯酸鹽，則該次氯酸鹽與殘存於系統內的胺基磺酸鹽反應，再次生成穩定化次氯酸鹽。

由此，在實際系統中可利用以下方法進行管理。當穩定化次氯酸鹽的有效成分濃度（總殘留氯濃度）已下降之情形時，藉由追加次氯酸鹽而維持固定的有效成分濃度（總殘留氯濃度）。若次氯酸鹽相對於胺基磺酸鹽為過剩追加的狀態，則可檢測出游離殘留氯濃度。此時，藉由追加胺基磺酸鹽可降低游離殘留氯濃度，且可再生穩定化次氯酸鹽。

實施例 3

胺基磺酸鹽與次氯酸鹽的反應性

於模擬冷卻水（M 鹼度為 250 mg-Cl/L，鈣硬度為 250 mg-Cl/L，鎂硬度為 125 mg-Cl/L）1 L 中，於 30°C 下添加次氯酸鈉以使其濃度成為 0.084 mmol/L（總殘留氯濃度為 6 mg-Cl/L）。於其中追加胺基磺酸鈉以使其為次氯酸鈉的有效成分的 0.83 倍莫耳當量、1.7 倍莫耳當量、4.2 倍莫耳當量，觀察 T-Cl₂ 及 F-Cl₂ 的經時變化。將其結果顯示於第 2 表中，並且顯示於圖 3 中。

其結果可確認，藉由使相對於次氯酸鹽的有效成分為等莫耳或等莫耳以上的胺基磺酸鹽進行反應，可於 22 小時後生成穩定化氯，而使游離殘留氯濃度為低水平。又，由

第 1 表與第 2 表的比較可知，藉由使總殘留氯濃度自 1 mg-Cl/L 上升至 6 mg-Cl/L，可加快穩定氯的生成速度。

第 2 表—1

總殘留氯=6 mg/L，胺基磺酸/氯莫耳比=0.83				
時間 (hr)	T-Cl ₂ (mg/L)	F-Cl ₂ (mg/L)	NT (mg/L)	pH 值
0	5.96	4.84	1.12	8.92
1.0	6.20	3.80	2.40	8.83
2.0	6.16	3.08	3.08	8.83
3.0	6.32	2.36	3.96	8.81
21.6	6.44	1.19	5.25	8.85
29.4	5.80	1.14	4.66	8.84

第 2 表—2

總殘留氯=6 mg/L，胺基磺酸/氯莫耳比=1.7				
時間 (hr)	T-Cl ₂ (mg/L)	F-Cl ₂ (mg/L)	NT (mg/L)	pH 值
0	6.04	5.28	0.76	8.95
1.2	5.72	1.64	4.08	8.88
2.2	6.12	1.92	4.20	8.82
3.2	5.96	0.92	5.04	8.68
21.8	6.28	0.37	5.91	8.87

第 2 表—3

總殘留氯=6 mg/L，胺基磺酸/氯莫耳比=4.2				
時間 (hr)	T-Cl ₂ (mg/L)	F-Cl ₂ (mg/L)	NT (mg/L)	pH 值
0	6.04	5.04	1.00	8.88
1.3	6.00	1.12	4.88	8.83
2.3	6.04	0.52	5.52	8.89
3.3	6.00	0.12	5.88	8.88
21.9	6.44	0.09	6.35	8.86

實施例 4

使用圖 4 所示的裝置進行驗證。圖 4 是實施例 4 中使用的開放循環冷卻水系統的系統圖。於該開放循環冷卻水系統中，自冷卻塔 1 經由冷卻水配管去路 2 及泵 P 而供給至熱交換器 3，還歸水(return water)是經由冷卻水配管迴路 4 而回到冷卻塔 1。冷卻塔 1 的製冷規模為 400 RT，保有水量為 30 m³，以 5 倍的濃縮倍率進行運轉。冷卻塔 1 具備風扇 F，蓄有空調用冷卻水 W。空調用冷卻水 W 的游離氯濃度是由感應器 S 測定，並由游離氯控制部 5 及結合氯控制部 6 加以控制。游離氯控制部 5 具備藥劑注入槽 51 及藥劑注入口 52。結合氯控制部 6 具備藥劑注入槽 61 及藥劑注入口 62。根據由使用 ORP 電極的感應器 S 所測定的游離氯濃度，來控制游離氯或結合氯的量。

游離氯的控制是藉由注入次氯酸鹽而進行的。而結合氯的控制是使用氯胺基磺酸進行的。

水系統內的氯胺基磺酸是以相對於冷卻水噴射水量為 15 mg-Cl/L 的比例而添加的。水系統內的游離氯是使用感

應器 S 進行藥劑注入量的管理以達到 0.5 mg-Cl/L。另外，結合氯的濃度是利用 DPD 法測定的(根據結合氯濃度＝總殘留氯濃度－游離氯濃度的關係求出)。

剝離的黏泥藉由依賴於濃縮的噴射而自然排出，並不實施清掃等特殊的除去處理。以此種方式連續運轉，測定水系統內的結合氯劑濃度及游離氯濃度的經時變化。將其結果顯示於第 3 表。

比較例 1

僅進行添加以使水系統內的氯胺基磺酸相對於冷卻水噴射水量為 15 mg-Cl/L 的比例，而不控制游離氯濃度。其他方面是以與實施例相同的條件連續運轉。將其結果顯示於第 3 表中。

第 3 表

期間 (天)	實施例 4		比較例 1	
	結合氯 (mg/L)	游離氯 (mg/L)	結合氯 (mg/L)	游離氯 (mg/L)
1	7	0.5	3	0.0
2	8	0.6	4	0.0
8	14	0.4	3	0.1
14	11	0.5	2	0.0
20	13	0.5	4	0.1

由第 3 表可知，實施例 4 與比較例 1 相比可維持較高的結合氯濃度。尤其是結合氯濃度隨著運轉天數變長而上升，由結合氯濃度的變化暗示結合氯在水系統內中再生。其結果表示實施例中可維持接近於結合氯劑的添加濃度的

檢測濃度。另一方面，於比較例 1 中，在整個運轉期間中顯示出低的結合氯濃度。可認為比較例 1 中由於水系統內並未生成游離氯，故結合氯並未再生。

由以上內容表示，根據本發明可實現結合氯劑的濃度管理及所消耗的結合氯的再生，從而可發揮穩定的殺菌殺藻效果。

[產業上的可利用性]

本發明的氧化劑系殺菌殺藻方法是一種藉由使次氯酸鹽等與胺基磺酸鹽並無過量或不足而有效率地反應，可生成穩定化次氯酸鹽的技術，可廣泛地利用於必需殺菌殺藻處理的冷卻水系統等各種水系統中。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何本發明所屬技術領域中具有通常知識者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作些許之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【圖式簡單說明】

圖 1 是表示實施例 1 中的殘留氯濃度與時間的關係的圖表。

圖 2 是表示實施例 2 中的殘留氯濃度與時間的關係的圖表。

圖 3 是表示實施例 3 中的殘留氯濃度與時間的關係的圖表。

圖 4 是表示實施例 4 中使用的開放循環冷卻水系統的

系統圖。

【主要元件符號說明】

- 1：冷卻塔
- 2：冷卻水配管去路
- 3：熱交換器
- 4：冷卻水配管迴路
- 5：游離氯控制部
- 6：結合氯控制部
- 51、61：藥劑注入槽
- 52、62：藥劑注入口
- F：風扇
- S：感應器
- W：空調用冷卻水

五、中文發明摘要：

一種殺菌殺藻的方法，其是於對象水系統中添加氧化劑系殺菌殺藻劑及其穩定劑來進行殺菌殺藻的方法，並且使水系統中產生游離殘留氯，並對該水系統中的結合氯的量或穩定劑的量進行控制。以及一種殺菌殺藻的方法，其是於對象水系統中添加氧化劑系殺菌殺藻劑及其穩定劑來進行殺菌殺藻的方法，並且控制對上述氧化劑系殺菌殺藻劑的添加量進行控制以使該水系統中的總殘留氯濃度處於固定範圍內，且控制對上述結合氯的量或上述穩定劑的量進行控制以使游離殘留氯濃度處於固定範圍。本發明的目的在於提供一這種殺菌殺藻的方法的目的在於，可減少來自該穩定劑的氮成分及 COD 成分，並且無需如上所述的特殊的管線混合用控制裝置。

六、英文發明摘要：

A method for killing microbe and alga is a method to kill microbe and alga by adding an oxidizing agent type microbicide and algicidal and a stabilizer thereof in objective water system, and it can make the water system forming free residual chlorine and control a number of combined chlorine and a number of the stabilizer in the water system. Moreover, a method for killing microbe and alga is a method to kill microbe and alga by adding an oxidizing agent type microbicide and algicidal and a stabilizer thereof in objective water system, and it can control an additional number of the oxidizing agent type microbicide and algicidal to let total concentration of residual chlorine being in a fixed range in the water system and control the number of combined chlorine or a number of the stabilizer to let a concentration of free residual chlorine being in another fixed range. The object of providing the method for killing microbe and alga is to reduce nitrogen constituent and COD constituent from the stabilizer without use of specific line-mixed control apparatus.

十、申請專利範圍：

1.一種殺菌殺藻的方法，其是於對象水系統中添加氧化劑系殺菌殺藻劑及其穩定劑來進行殺菌殺藻的方法，該殺菌殺藻的方法的特徵在於：

使該水系統產生游離殘留氯，並對該水系統的結合氯的量或穩定劑的量進行控制。

2.如申請專利範圍第 1 項所述之殺菌殺藻的方法，其中對結合氯的量或穩定劑的量所進行的控制是藉由控制該水系統內的該游離殘留氯的濃度而進行的。

3.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之殺菌殺藻的方法，其中使該水系統內的該游離殘留氯的濃度為 0.05 mg-Cl/L 或 0.05 mg-Cl/L 以上。

4.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之殺菌殺藻的方法，其中該氧化劑系殺菌殺藻劑是選自由次氯酸、亞氯酸、次溴酸或該些物質的鹽、二氧化氯以及氯氣所組成的族群中的至少一種。

5.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之殺菌殺藻的方法，其中該穩定劑為胺基磺酸及/或其鹽。

6.一種殺菌殺藻的方法，其是於對象水系統中添加氧化劑系殺菌殺藻劑及其穩定劑來進行殺菌殺藻的方法，該殺菌殺藻的方法的特徵在於：

對該氧化劑系殺菌殺藻劑的添加量進行控制，以使該水系統中的總殘留氯濃度處於固定的範圍內，並且對結合氯的量或該穩定劑的量進行控制，以使游離殘留氯濃度處

於固定範圍。

7.如申請專利範圍第 6 項所述之殺菌殺藻的方法，其中該氧化劑系殺菌殺藻劑是選自由次氯酸、亞氯酸、次溴酸或該些物質的鹽、二氧化氯以及氯氣所組成的族群中的至少一種。

8.如申請專利範圍第 6 項或第 7 項所述之殺菌殺藻的方法，其中對該氧化劑系殺菌殺藻劑的添加量進行控制以使該總殘留氯濃度處於 0.1 mg-Cl/L~100 mg-Cl/L 的範圍，並且對該穩定劑的添加量進行控制以使該游離殘留氯濃度為 1 mg-Cl/L 或 1 mg-Cl/L 以下。

9.如申請專利範圍第 6 項或第 7 項所述之殺菌殺藻的方法，其中該穩定劑為胺基磺酸及/或其鹽。

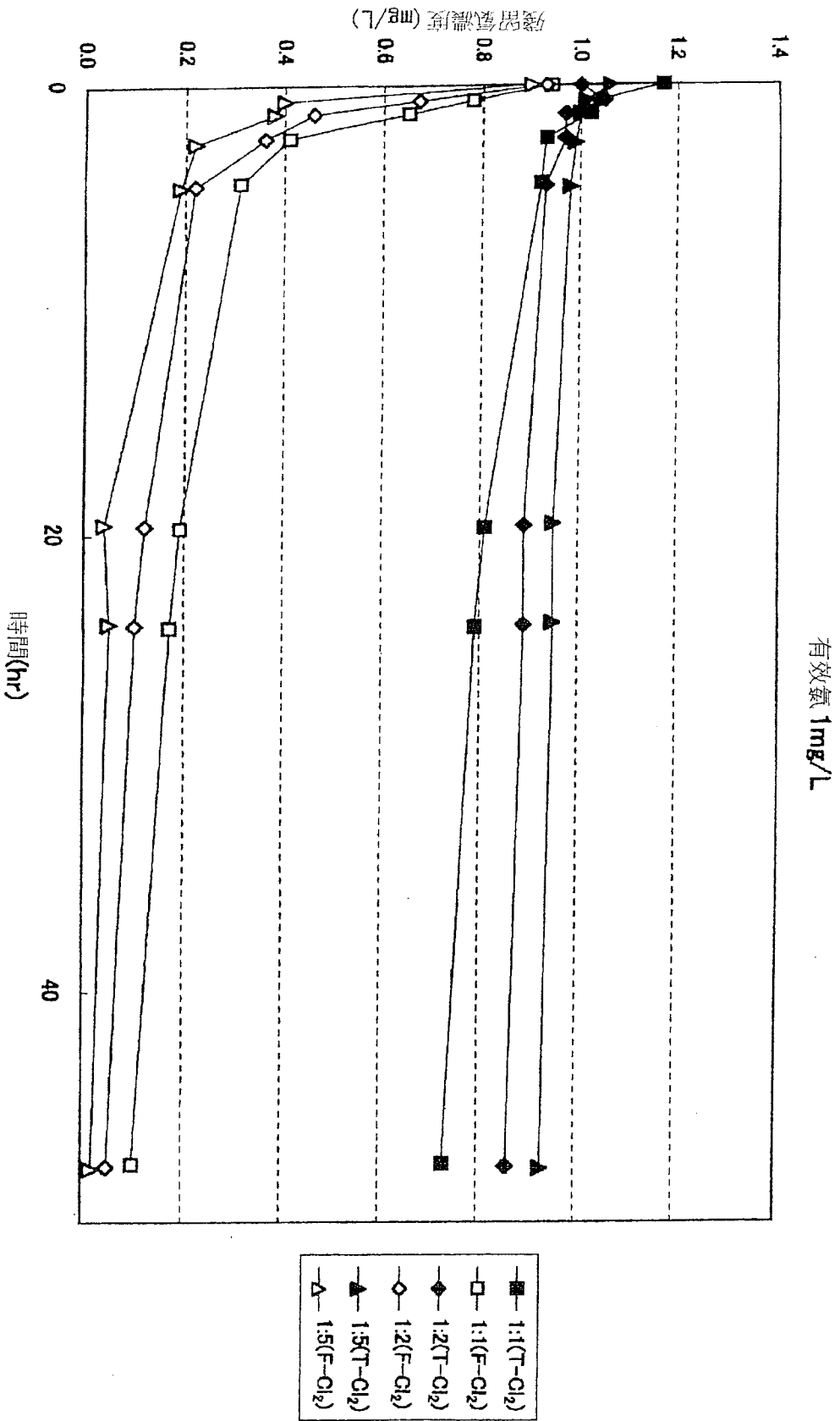


圖 1

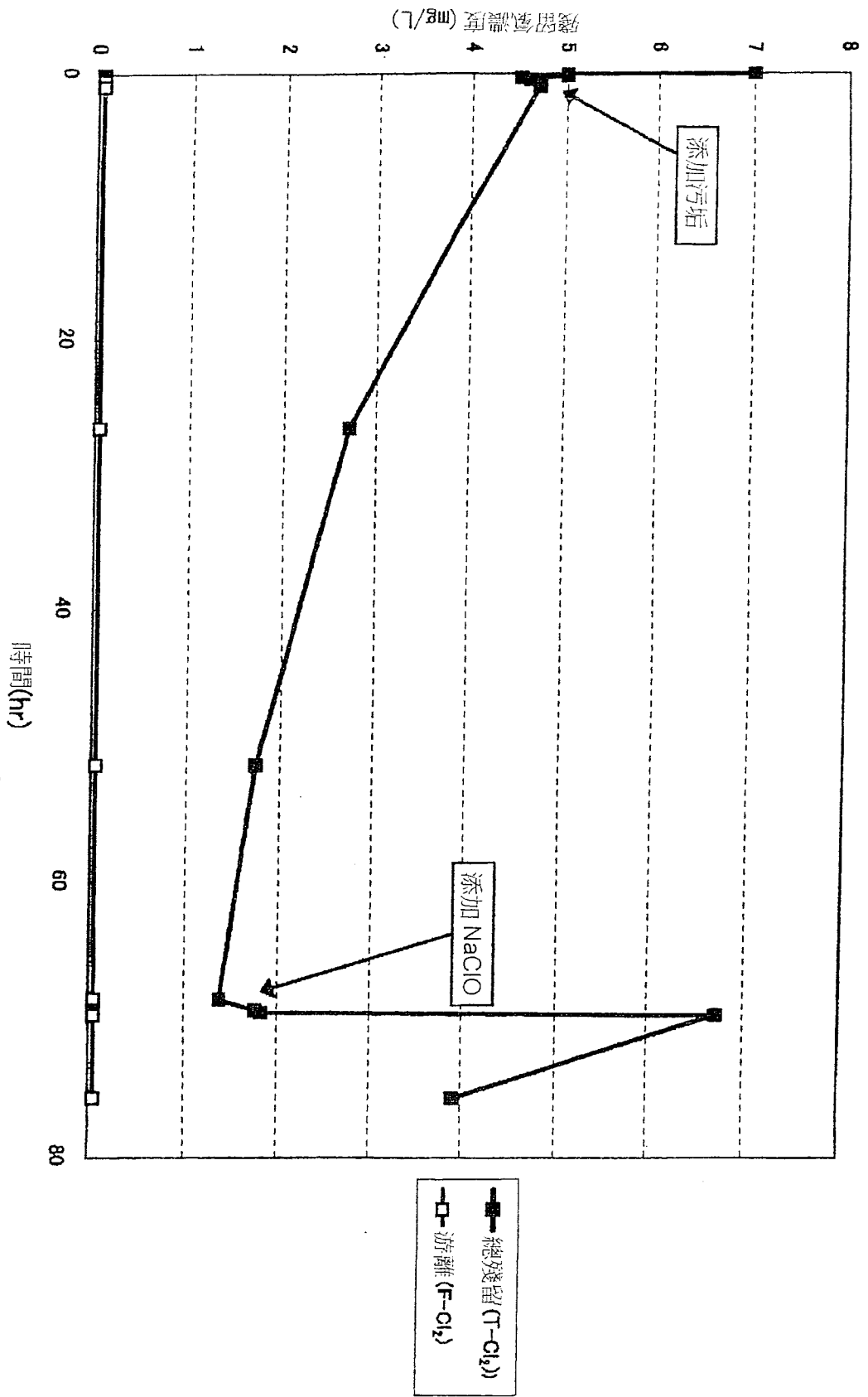


圖 2

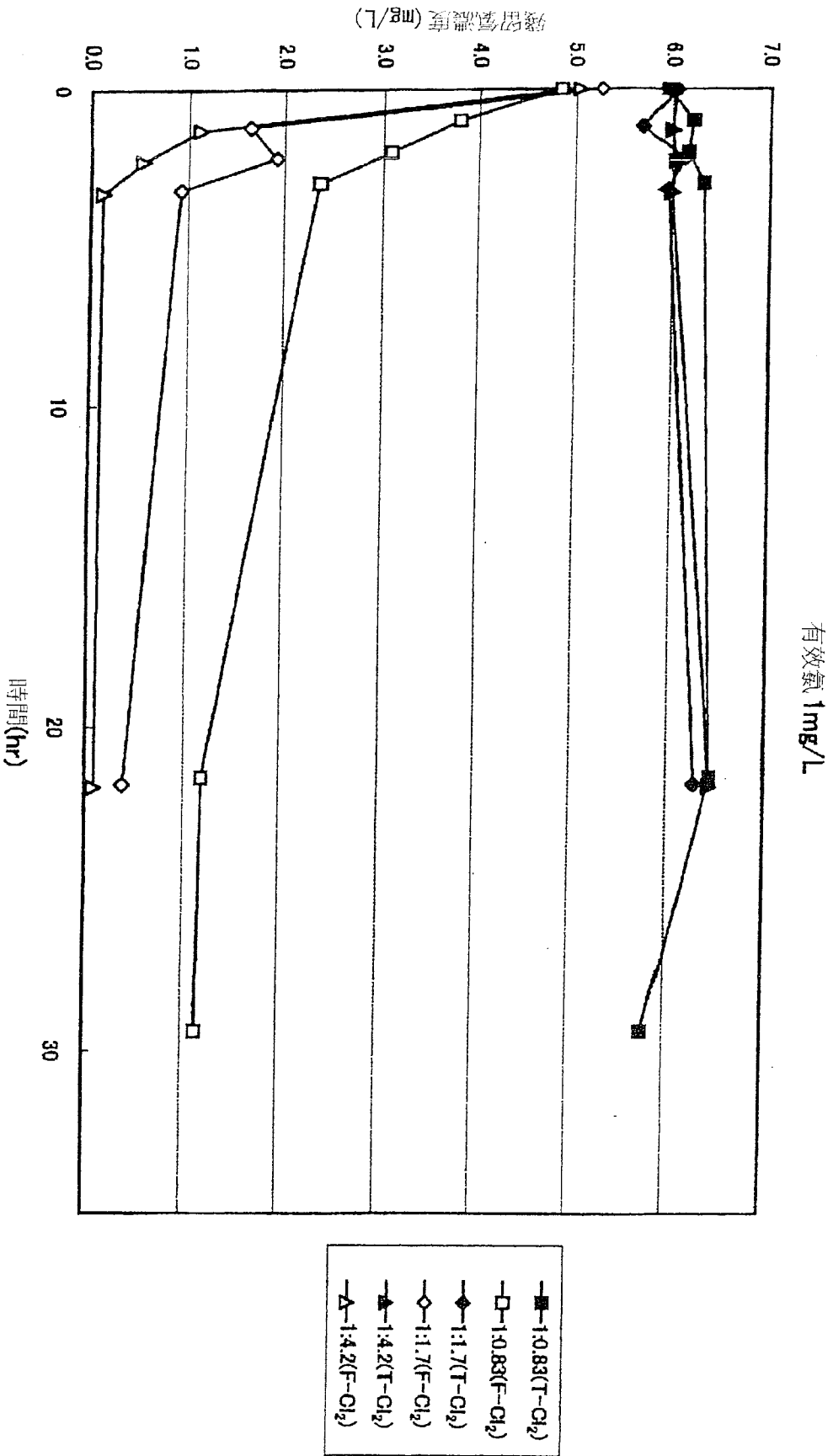


圖 3

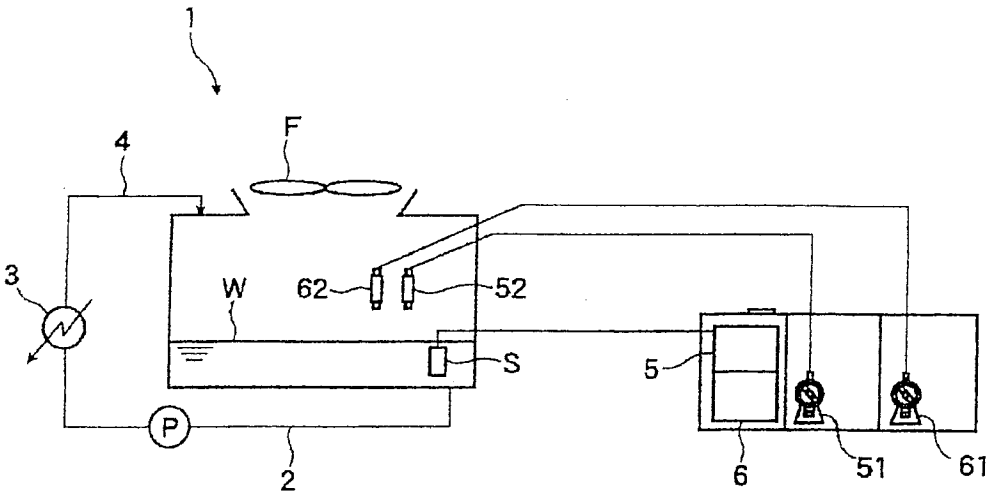


圖 4

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖(4)。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- 1：冷卻塔
- 2：冷卻水配管去路
- 3：熱交換器
- 4：冷卻水配管迴路
- 5：游離氯控制部
- 6：結合氯控制部
- 51、61：藥劑注入槽
- 52、62：藥劑注入口
- F：風扇
- S：感應器
- W：空調用冷卻水

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。