

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl⁷

C01B 11/20

C02F 1/76 C11D 3/395

D21C 9/12

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 98800812.2

[43]公开日 2000年11月15日

[11]公开号 CN 1273560A

[22]申请日 1998.7.22 [21]申请号 98800812.2

[74]专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

[30]优先权

代理人 沙 捷 彭益群

[32]1997.8.1 [33]US [31]08/904,375

[86]国际申请 PCT/US98/15133 1998.7.22

[87]国际公布 WO99/06320 英 1999.2.11

[85]进入国家阶段日期 1999.2.11

[71]申请人 纳尔科化学公司

地址 美国伊利诺伊州

[72]发明人 安索尼·W·达尔米尔

威廉姆·F·麦克科伊

权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 一种制备稳定碱金属或碱土金属次溴酸盐的方法及将该次溴酸盐用于水处理以控制微生物污垢的方法

[57]摘要

本发明涉及一种制备稳定碱金属或碱土金属次溴酸盐水溶液的方法，该方法包括步骤：a. 将含有大约5—70%有效卤素（例如氯）的碱金属或碱土金属次氯酸盐水溶液与水溶性溴化物离子源混合；b. 溴化物离子源与碱金属或碱土金属次氯酸盐反应，生成0.5—70%（重量百分比）不稳定碱金属或碱土金属次溴酸盐水溶液；c. 将一定数量的碱金属氨基碘酸盐水溶液加入到不稳定碱金属或碱土金属次溴酸盐溶液中，形成碱金属氨基碘酸盐对碱金属或碱土金属次溴酸盐的摩尔比为0.5—7；然后d. 回收稳定碱金属或碱土金属次溴酸盐水溶液。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种在工业水系统中接触设备表面抗微生物污垢的方法，其中包括将抗微生物有效量的稳定次溴酸钠溶液加入到该水系统中，所述溶液由以下步骤制备：
 - a. 将含有约 5—约 70%有效卤素（例如氯）的碱金属或碱土金属次氯酸盐与水溶性溴化物离子源混合；
 - b. 将该溴化物离子源与该碱金属或碱土金属次氯酸盐反应，生成 0.5—30%（重量百分比）的不稳定碱金属或碱土金属次溴酸盐水溶液；
 - c. 将选自碳酸、氰化氢、羧酸、氨基酸、硫酸、磷酸和硼酸的稳定剂加入到该不稳定碱金属或碱土金属次溴酸盐溶液；
 - d. 回收稳定碱金属或碱土金属次溴酸盐水溶液。
2. 根据权利要求 1 的方法，其中所述工业水系统选自：冷却水系统、甜水系统、气体洗涤器系统和空气清洗器系统。
3. 根据权利要求 2 的方法，其中所述稳定剂选自脲、硫脲、肌酸酐、氰尿酸、烷基乙内酰脲、一乙醇胺或二乙醇胺、有机氨基磺酰、缩二脲、氨基磺酸、有机氨基磺酸盐和蜜胺。
4. 一种碱金属或碱土金属次溴酸盐的稳定水溶液，由以下步骤制备：
 - a. 将含有约 5—约 70%有效卤素（例如氯）的碱金属或碱土金属次氯酸盐与水溶性溴化物离子源混合；
 - b. 将该溴化物离子源与该碱金属或碱土金属次氯酸盐反应，生成 0.5—30%（重量百分比）的不稳定碱金属或碱土金属次溴酸盐水溶液；
 - c. 将选自碳酸、氰化氢、羧酸、氨基酸、硫酸、磷酸和硼酸的稳定剂加入到该不稳定碱金属或碱土金属次溴酸盐溶液；
 - d. 回收稳定碱金属或碱土金属次溴酸盐水溶液。
5. 根据权利要求 4 的方法，其中所述稳定剂选自脲、硫脲、肌酸酐、氰尿酸、烷基乙内酰脲、一乙醇胺或二乙醇胺、有机氨基磺酰、

缩二脲、氨基磺酸、有机氨基磺酸盐和蜜胺。

6. 一种制备碱金属或碱土金属次溴酸盐稳定水溶液的方法，包括：

- a. 将含有约 5—约 70%有效卤素（例如氯）的碱金属或碱土金属次氯酸盐与水溶性溴化物离子源混合；
- b. 将该溴化物离子源与碱金属或碱土金属次氯酸盐反应，生成 0.5—30%（重量百分比）的不稳定碱金属或碱土金属次溴酸盐溶液；
- c. 将选自碳酸、氰化氢、羧酸、氨基酸、硫酸、磷酸和硼酸的稳定剂加入到不稳定碱金属或碱土金属次溴酸盐的溶液；
- d. 回收稳定的碱金属或碱土金属次溴酸盐水溶液。

7. 根据权利要求 6 的方法，其中所述稳定剂选自脲、硫脲、肌酸酐、氰尿酸、烷基乙内酰脲、一乙醇胺或二乙醇胺、有机氨基磺酰、缩二脲、氨基磺酸、有机氨基磺酸盐和蜜胺。

说 明 书

一种制备稳定碱金属或碱土金属次溴酸盐的方法 及将该次溴酸盐用于水处理以控制微生物污垢的方法

本发明涉及制备一种稳定碱金属或碱土金属次溴酸盐的方法，以控制微生物污垢。更具体地说，涉及一种稳定次溴酸钠溶液，它在处理水的过程中无挥发性，具有高游离卤素残留，产生更少的溴酸盐，减少可吸收的有机卤素的产生，并提高了阻垢性。

发明背景

次氯酸钠水溶液广泛用于冷却水塔；漂白加工；包括游泳池、水滑梯和其它水游戏的设备、spas 和旋涡流的再造水的处理；消毒剂；洗衣粉和包括在石油工业中应用的工业杀生物剂。然而，NaOCl 的主要缺点是它的不稳定性。在现有技术中，众所周知，有一些用于稳定 NaOCl 的方法。塞尔夫 (Self) 等的文献（美国专利 3,328,294）讲述了用等摩尔比的氨基磺酸稳定化次氯酸盐的连续方法。该方法由拉特基埃威克(Rutkiewic)进行了改进（美国专利 3,767,586），即加入一种有助于控制 pH 值，增加浓缩溶液稳定性的缓冲剂。

溴对水处理较氯有一些优点，如在高 pH 值或者胺环境中具有更优良的性能，并且具有更低的挥发性。然而，氯漂白剂的溴类似物次溴酸钠，在一般贮存条件下不稳定，因此没有商品化。而溴一般是通过一些效率低或者不简便的方法输送给水处理系统。塞尔夫等或拉特基埃威克讲述的现有技术，都没有提到本发明中公开的将周知的不稳定次溴酸钠分子稳定化的方法。同时，本发明改进了拉特基埃威克的现有技术，即在没有缓冲剂的条件下配制一种更稳定的浓缩 NaOBr 溶液。

这样的溴输送方法的一种，是将气态的氯或者 NaOCl 引入处理水流中就地氧化 NaBr。另一种技术用一种含 30—40% 溴的稳定过溴化物 (Br_3^-) 溶液。当过溴化物溶液被注入水系统中时，该过溴化物溶液释放溴化物和溴。生成的溴立刻水解成次溴酸和氢溴酸。或者，可

可以把溴氯化物加入到含水的操作液流中，在那里溴氯化物水解成次溴酸和盐酸。

所有这些溴输送系统均具有其固有的缺点。气态氯、过溴化物和溴氯化物都具有高卤素蒸气压，在处理和贮存时存在安全问题。同时，发现在处理设备中，这些高浓度的卤素溶液通过它们的高蒸气压或者通过在水系统中释放 1 摩尔的氢卤酸产生局部低 pH 值环境，对许多金属表面有腐蚀性。因此，这些方法中没有一种能提供一种接触环境设备（下面将更详细讨论）时能安全并易于处理的稳定溴产品，例如溴酸盐和可吸收有机卤素的产生少，并且具有高游离卤素残余和低挥发性（这将导致气味和蒸气相腐蚀的显著减少）。另外，在一些输送系统中，一部分昂贵的溴化合物由无效副产品被浪费。因此，需要一种安全、方便、经济和稳定的溴水处理产品，并且意义重大。

古德伊那夫 (Goodenough) 等的文献 (美国专利 3,558,503) 讲述了用可与溴发生可逆反应的化合物使溴稳定化。公开的化合物包括：

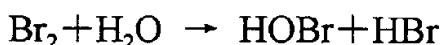
- (1) 水溶性的伯胺和仲胺或者酰胺；和
- (2) 氨基磺酸和其水溶性盐。

然而，根据古德伊那夫等的文献讲述的方法制备的溴溶液在工业冷却水，油田和其它工业用途中的实际使用时不够稳定。

根据古德伊那夫等的文献，氨基磺酸是作为一种游离酸或者它的水溶性盐，例如它的钠、钾或铵盐而使用的。然而，与本发明公开的方法相比，这种制备溴溶液的方法提供了相对较低的稳定性和低的有效卤素浓度。古德伊那夫等人在稳定化以前将元素溴加入到水溶液中。由于在古德伊那夫等人公开的方法中使用了元素溴，这个方法很难完成并且有潜在的危害，因为元素溴是一种雾化的，腐蚀性的有毒液体。

古德伊那夫等的文献提到立刻制备有效溴的浓度为大约 1% (重量百分比)。通过这种方法得到低溴浓度，一部分原因是由于溴在冷水中只溶解 4%。此外，在古德伊那夫等人公开的方法中，溴将被浪费

掉。根据这个过程的反应式如下：



由于产生的 HBr 没有杀生物剂的功能，一半的溴不能增加生物杀伤物 HOBr 的强度。本发明通过一种更安全、更简便和更经济的方法改进了古德伊那夫等的发明。

利用本申请中的发明，通过稳定在制备过程中产生的钠盐 (NaOBr)，能得到更高浓度的有消毒作用的有效卤素，如下面的表 I 所示。如上所述，次溴酸钠是不稳定的，因此没有工业效用。如果提出一种 NaOBr 的稳定化形态，稳定化反应一定是在 NaOBr 产生后迅速发生。

古德伊那夫等人的文献公开的方法不能得到高溴浓度，由于该文献中描述的试剂添加顺序认为对方法的可操作性不重要。因为 NaOBr 是通过下列反应合成的， $\text{NaOCl} + \text{NaBr} \rightarrow \text{NaOBr} + \text{NaCl}$ ，在溴化物氧化前加入稳定剂将不生成 NaOBr。

当用许多卤化杀生物剂处理水时，一些不希望产生的卤化有机物就会作为副产品产生。这些化合物正在导致环境和健康问题的增加。据一般所知，低分子量的卤化有机物比高分子量的卤化有机物更容易生物降解。而低分子量的卤化物可能对水生生物体和哺乳类生物体有更大的毒性。分离这些卤化有机物既成本高，又费时，并且需要使用气相色谱法、高效液相色谱法或者凝胶渗透色谱法。选择可吸收的有机卤素 "AOX" (Absorbable Organic Halogen) 作为测量没有物种形成的卤化有机化合物总量的方法。在欧洲和北美，AOX 用作水或废水的有效监控参数。在美国环境保护机构 ("EPA") 正在密切注视纸浆和造纸工业中排放的 AOX。本发明的一个目的是提供一种稳定的 NaOBr 溶液，它能用于控制微生物污垢并且产生最少的 AOX。与控制 AOX 含量有关的问题正成为最近人们日益关心的环境问题，但在工业中一直没有得到解决。

美国 EPA 推测一些动物的致癌性与饮用水中低水平的溴酸盐的存在有关。溴酸盐可以由含溴化物水的臭氧化作用生成，从而给饮用水

工业中带来一些问题。溴酸盐也可以通过次溴酸盐的歧化反应生成。这个反应在碱性环境中以更快的速度发生。因而如果将漂白剂加入到 NaBr 溶液中，高 pH 值环境可能导致不希望的溴酸盐的产生。本发明的一个用途是尚不为人所知的，出人意料的，即是在有利于溴酸盐产生的条件下，通过将次溴酸盐稳定化使溴酸盐的形成显著地减少到最低限。

石油工业经受的生物学问题包括在油田水中局部和广泛的微生物学反应腐蚀。另外，细菌可以阻塞水喷射井的钻孔表面。细菌形成污泥，减小喷射性。用稳定溴水处理是解决这些问题或类似问题的一种简便方法。

本发明的目的是提供一种生产次溴酸钠水溶液方法，这种次溴酸钠水溶液具有相当的抗降解作用和/或抗分解作用，并且比较无腐蚀性和挥发性，还具有改进的氧化作用和杀细菌活性。

本发明的另一个目的是提供一种在改进的细菌污垢控制的同时使 AOX 的产生降至最少的稳定次溴酸钠溶液。从下面对本发明的描述可明显看出，本发明的其它目的和优点。

发明概述

根据本发明的一个实施例，本发明是一种制备稳定碱金属或碱土金属次溴酸盐水溶液的方法。该方法包括以下步骤：

- a. 将含有大约 5—70% 有效卤素（例如氯）的碱金属或碱土金属次氯酸盐水溶液与水溶性溴化物离子源混合；
- b. 将溴化物离子源与碱金属或碱土金属次氯酸盐反应，生成约 0.5—70%（重量百分比）不稳定碱金属或碱土金属次溴酸盐水溶液；
- c. 将一定量的碱金属氨基碘酸盐水溶液加入到不稳定碱金属或碱土金属次溴酸盐溶液中，形成碱金属氨基碘酸盐对碱金属或碱土金属次溴酸盐的摩尔比约为 0.5—7；然后
- d. 回收稳定碱金属或碱土金属次溴酸盐水溶液。

优选实施例的描述

本发明的一个实施例是一种制备稳定碱金属或碱土金属次溴酸盐水溶液的方法。该方法包括以下步骤：

- a. 将含有大约 5—70% 有效卤素（例如氯）的碱金属或碱土金属次氯酸盐水溶液与水溶性溴化物离子源混合；
- b. 将溴化物离子源与碱金属或碱土金属次氯酸盐反应，生成约 0.5—70%（重量百分比）不稳定碱金属或碱土金属次溴酸盐水溶液；
- c. 将一定量的碱金属氨基磺酸盐水溶液加入到不稳定碱金属或碱土金属次溴酸盐溶液中，形成碱金属氨基磺酸盐对碱金属或碱土金属次溴酸盐的摩尔比约为 0.5—7；然后
- d. 回收稳定碱金属或碱土金属次溴酸盐水溶液。

碱金属或碱土金属次氯酸盐选自次氯酸钠、次氯酸钾、次氯酸镁、次氯酸锂和次氯酸钙。所用次氯酸盐的数量随所用次氯酸盐的不同而不同。

溴化物离子源选自溴化钠、溴化钾、溴化锂和氢溴酸。如实例中所示，更优选的实施例中碱金属或碱土金属次氯酸盐是次氯酸钠，溴化物离子源是溴化钠，碱金属或碱土金属次溴酸盐是次溴酸钠。

不稳定碱金属或碱土金属次溴酸盐水溶液可以含有大约 0.5—70%（重量百分比）的碱金属或碱土金属次溴酸盐；更优选的约为 1—30%（重量百分比）的碱金属或碱土金属次溴酸盐；最优选的约为 4—15%（重量百分比）碱金属或碱土金属次溴酸盐。

稳定碱金属或碱土金属次溴酸盐水溶液的 pH 值是约 8—14，更优选的 pH 值是约 11—14。碱金属氨基磺酸盐与次溴酸钠的摩尔比优选为约 0.5—7；更优选为约 0.5—4；最优选为约 0.5—2。

本发明的另一个实施例是由以下步骤制备的碱金属或碱土金属次溴酸盐的稳定水溶液：

- a. 将含有大约 5—70% 有效卤素（例如氯）的碱金属或碱土金属次氯酸盐水溶液与水溶性溴化物离子源混合；
- b. 将溴化物离子源与碱金属或碱土金属次溴酸盐反应，生成约 0.5

- 30% (重量百分比) 不稳定碱金属或碱土金属次溴酸盐水溶液；
- c. 将一定量的碱金属氨基磺酸盐水溶液加入到碱金属或碱土金属次溴酸盐不稳定溶液中，形成碱金属氨基磺酸盐对碱金属或碱土金属次溴酸盐的摩尔比约为 0.5—7；然后
 - d. 回收稳定碱金属或碱土金属次溴酸盐水溶液。

碱金属或碱土金属次氯酸盐选自次氯酸钠、次氯酸钾、次氯酸镁、次氯酸锂和次氯酸钙。次溴酸盐用量随所用次氯酸盐的不同而不同。

溴化物离子源选自溴化钠、溴化钾、溴化锂和氢溴酸。如实例中所示，更优选的实施例中碱金属或碱土金属次氯酸盐是次氯酸钠，溴化物离子源是溴化钠，碱金属或碱土金属次溴酸盐是次溴酸钠。

不稳定碱金属或碱土金属次溴酸盐水溶液可以含有大约 0.5—70% (重量百分比) 的碱金属或碱土金属次溴酸盐；更优选的是含约 1—30% (重量百分比) 的碱金属或碱土金属次溴酸盐；最优选的是含约 4—15% (重量百分比) 碱金属或碱土金属次溴酸盐。

稳定碱金属或碱土金属次溴酸盐水溶液的 pH 值是约 8—14，更优选的 pH 值约 11—14。碱金属氨基磺酸盐与次溴酸钠的摩尔比优选为约 0.5—7；更优选的摩尔比约为 0.5—4；最优选的约为 0.5—2。

本发明能用于工业水系统中。这种水系统中含有约 0.05—1000ppm 的碱金属或碱土金属次溴酸盐的稳定化水溶液，优选含量约为 0.05—10ppm，最优选含量约为 0.1—5ppm。

本发明能用于污染衣服的清洗，即将受污染的衣服放入水性溶剂中清洗，如含有洗衣粉或漂白剂的水。稳定碱金属或碱土金属次溴酸盐的水溶液可以用作漂白剂。

本发明也可以用于纤维素材料的制造，即在制造中用氧化剂漂白纤维素纤维。碱金属或碱土金属次溴酸稳定水溶液可以用作氧化剂。

本发明可以用于娱乐设施水系统中微生物污垢的控制，也就是加入氧化剂以控制微生物污垢的产生。碱金属或碱土金属次溴酸盐的稳定水溶液可以用作氧化剂。

本发明可以用于控制与开采油田水接触的设备表面上的微生物污垢的产生。可以将有效量的抗微生物污垢的碱金属或碱土金属次溴酸盐稳定水溶液加入到产生的油田水中。

本发明可以用于水系统中微生物污垢的控制。可以将有效量的抗微生物污垢的稳定碱金属或碱土金属次溴酸盐水溶液加入到水系统中。

本发明的另一个实施例是在工业水系统中，防止与工业水接触设备表面微生物污垢产生的方法。该方法包括在水系统中加入有效量的抗微生物污垢的稳定次溴酸钠溶液。稳定次溴酸钠溶液通过下列步骤制备：

- a. 将含有约 5—30% 的有效卤素（例如氯）的次氯酸钠水溶液与溴化钠混合；
- b. 将溴化钠与次氯酸钠反应，生成 0.5—30%（重量百分比）不稳定次溴酸钠水溶液；
- c. 将一定量的碱金属氨基磺酸盐水溶液加入到不稳定溴酸钠溶液中，得到碱金属氨基磺酸盐与次溴酸钠的摩尔比约为 0.5—7；然后
- d. 回收稳定次溴酸钠水溶液。

工业水系统包括冷却水系统、冷却池、蓄水池、甜水应用、装饰性喷泉、巴氏灭菌器、蒸气冷凝器、流体静力学消毒器和流体静力学蒸馏器、气体涤气系统和空气清洗系统。

本发明的另一个实施例是当有效卤素（例如氯）的含量低于约 5% 时制备碱金属或碱土金属次溴酸盐的稳定水溶液的方法。该方法包括以下步骤：

- a. 将碱金属或碱土金属次溴酸盐的水溶液 [其中有效卤素（例如氯）的含量低于约 5%] 与水溶性溴化物离子源混合；

- b. 将溴化物离子源与碱金属或碱土金属次溴酸盐反应，生成约 0.5—5%（重量百分比）的不稳定的碱金属或碱土金属次溴酸盐水溶液；
- c. 将一定数量的温度至少 50°C 的碱金属氨基磺酸盐水溶液加入到碱金属或碱土金属次溴酸盐不稳定溶液中，得到碱金属氨基磺酸盐与碱金属或碱土金属次溴酸盐摩尔比约为 0.5—7；然后
- d. 回收稳定的碱金属或碱土金属次溴酸盐水溶液。

当有效卤素（例如氯）的含量低于约 5% 时，溶解稳定剂，即碱金属氨基磺酸盐的水的量必定减少。以这个观点，若水的量足够少，则碱金属氨基磺酸盐在水中只有很少的溶解。因此，碱金属氨基磺酸盐水溶液的温度必须保持在约 50°C 以上，以保证碱金属氨基磺酸盐溶液加入到不稳定次溴酸钠水溶液时，该溶液中碱金属氨基磺酸盐的含量。一旦碱金属氨基磺酸盐水溶液与次溴酸钠溶液混合，就不必再担心碱金属氨基磺酸的溶解度。得到的稳定次溴酸钠溶液无须保持 50°C 以上的温度。

碱金属或碱土金属次氯酸盐选自次氯酸钠、次氯酸钾、次氯酸镁、次氯酸锂和次氯酸钙。所用次氯酸盐用数量随所用次氯酸盐的不同而不同。

溴化物离子源选自溴化钠、溴化钾、溴化锂和氢溴酸。如实例中所示，在优选的实施例中。碱金属或碱土金属金属次氯酸盐是次氯酸钠，溴化物离子源是溴化钠，碱金属或碱土金属次溴酸盐是次溴酸钠。

不稳定碱金属或碱土金属次溴酸盐水溶液可以含有约 0.5—70%（重量百分比）的碱金属或碱土金属次溴酸盐；更优选的是含约 1—30%（重量百分比）的碱金属或碱土金属次溴酸盐；最优选的是约 4—15%（重量百分比）碱金属或碱土金属次溴酸盐。

稳定化的碱金属或碱土金属次溴酸盐水溶液的 pH 值是约 8—14，更优选的是 pH 值约 11—14。碱金属磺酸盐与次溴酸钠的摩尔比为约 0.5—7，优选的摩尔比为约 0.5—4，最优选的摩尔比为约 0.5—2。

本发明的另一个实施例是通过下述步骤制备的碱金属或碱土金属次溴酸盐稳定的水溶液：

- a. 将碱金属或碱土金属次氯酸盐的水溶液〔其中有效卤素（例如氯）的含量低于约 5%〕与水溶性溴化物离子源混合；
- b. 将溴化物离子源与碱金属或碱土金属次氯酸盐反应，生成约 0.5—5%（重量百分比）的不稳定碱金属或碱土金属次溴酸盐水溶液；
- c. 将一定量的温度至少为 50°C 的碱金属氨基磺酸盐水溶液加入到不稳定碱金属或碱土金属次溴酸盐水溶液中，得到碱金属氨基磺酸盐与碱金属或碱土金属次溴酸盐摩尔比为约 0.5—7；然后
- d. 回收稳定的碱金属或碱土金属次溴酸盐水溶液。

如上文所讨论的，当有效卤素（例如氯）的含量低于约 5% 时，溶解稳定剂，即碱金属氨基磺酸盐的水的量必定减少。这时，由于水的含量低，以至只有很少量的碱金属氨基磺酸盐溶解于水。因此，碱金属氨基磺酸盐水溶液的温度必须保持在 50°C 以上，以确保在碱金属氨基磺酸盐溶液被加入到不稳定次溴酸钠水溶液中时，溶液中溶解的碱金属氨基磺酸盐的含量。碱金属氨基磺酸盐水溶液一旦与次溴酸钠溶液混合后，就不必再担心溶解度，得到的稳定的次溴酸钠水溶液无须保持 50°C 以上的温度。

碱金属或碱土金属次溴酸盐选自次氯酸钠、次氯酸钾、次氯酸镁、次氯酸锂和次氯酸钙。所用次氯酸盐用量随所用次氯酸盐的不同而不同。

溴化物离子源选自溴化钠、溴化钾、溴化锂和氢溴酸。如实例中所示，在优选的实施例中碱金属或碱土金属次氯酸盐是次氯酸钠，溴化物离子源是溴化钠，碱金属或碱土金属次溴酸盐是次溴酸钠。

不稳定的碱金属或碱土金属次溴酸盐水溶液可以含有约 0.5—70%（重量百分比）的碱金属或碱土金属次溴酸盐；更优选的含约 1—30%（重量百分比）的碱金属或碱土金属次溴酸盐；最优选的含约 4—15%（重量百分比）碱金属或碱土金属次溴酸盐。

稳定化的碱金属或碱土金属次溴酸盐水溶液的 pH 值是约为 8—14，更优选的是 pH 值约 11—14。碱金属磺酸盐与次溴酸钠的摩尔比优选为约 0.5—7；更优选约 0.5—4；最优选为约 0.5—2。

根据本发明的另一个实施例，本发明是一种在工业水系统中，防止与水接触设备表面微生物污垢产生的方法。该方法包括向水系统中加入抗微生物有效量的稳定次溴酸钠溶液。该稳定次溴酸钠溶液由以下步骤制备：

- a. 将次氯酸钠的水溶液〔其中有效卤素（例如氯）的含量低于约 5 %〕与溴化钠混合；
- b. 将溴化钠与次氯酸钠反应，生成 0.5—5%（重量百分比）的不稳定次溴酸钠水溶液；
- c. 将一定量的温度至少为 50°C 以上的碱金属氨基磺酸盐水溶液加入到不稳定次溴酸钠溶液中，得到碱金属氨基磺酸盐与次溴酸钠的摩尔比约为 0.5—7；然后
- d. 回收稳定次溴酸钠水溶液。

如以上所讨论的，当如氯的有效卤素的含量低于约 5% 时，水的量，即溶解稳定剂碱金属氨基磺酸盐的水的量必定减少。此时，由于水的量减少，至使水中只溶解了少量的碱金属氨基磺酸盐。因此，碱金属氨基磺酸盐水溶液的温度必须保持在至少 50°C 以上，以确保在碱金属氨基磺酸盐溶液被加入到不稳定次溴酸钠水溶液中时，溶液中溶解的碱金属氨基磺酸盐的含量。一旦与次溴酸钠溶液混合后，就不必再担心溶解度，得到的稳定的次溴酸钠溶液无须保持 50°C 以上的温度。

本申请的另一个实施例提供了一种作为代替含水碱金属氨基磺酸盐使用的稳定剂。计划的稳定剂可以选自：碳酸、氰化氢、羧酸、氨基酸、硫酸、磷酸和硼酸的酰胺衍生物。更具体地说，优选的稳定剂选自脲、硫脲、肌酸酐、氰尿酸、烷基乙内酰脲、一或二乙醇胺、有机氨基酰胺、缩二脲、氨基磺酸、有机氨基磺酸盐和蜜胺。所有稳定剂是 NH 或 NH₂ 基团与一个吸电子官能团如 C=O、S=O、P=O 或 B=O 相邻的化合物。

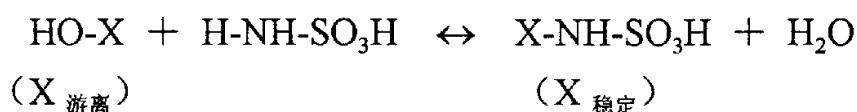
本发明较现有技术有一些不同点，包括在制备过程中加成的特殊顺序。因此，制备的稳定的次溴酸钠溶液具有改进的稳定性，无挥发性，减少溴酸盐和 AOX 的形成，改进了微生物污垢的控制，并且增加了冷却水中游离卤素残余。

与古德伊那夫等公开的稳定溴以及表 I 中不稳定溴酸钠相比，稳定次溴酸盐溶液的稳定性显著提高了。由于本发明稳定次溴酸钠的稳定性有惊人的提高，很明显，制备过程中加成顺序是关键。

表 1
较现有技术增加的稳定性
有效卤素的损失%

有效卤素的损失%					
	4天后	14天后	21天后	34天后	84天后
古德伊那夫等	21	23	--	--	-- /
稳定次溴酸钠	0	0	0	1	1
不稳定次溴酸钠	--	74	79	84	93

人们已提出通过氨基磺酸稳定卤素杀生物剂的化学机制如下：



当 X 是 Cl 时，该反应适用于氯的稳定化。

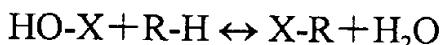
当 X 是 Br 时，该反应适用于溴的稳定化。

稳定的程度用 $X_{\text{稳定}}$ 与 $X_{\text{游离}}$ 的浓度比来解释。稳定溴的 $X_{\text{游离}}$ 浓度是可测的，而稳定氯的 $X_{\text{游离}}$ 浓度是不可测的。因此得出结论：稳定氯中的氯是完全稳定化的，而稳定溴中的溴则存在游离和稳定化两种形式。这是稳定化 NaOBr 较稳定化 NaOCl 有更好的抗微生物性能的部分原因，实例 3 中将详细说明。

尤其在欧洲，可吸收的有机卤素（AOX）是一种重要的环境参数。

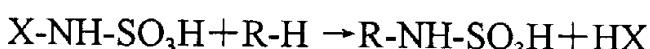
AOX 可以从某些卤代化合物与有机物反应生成。通过将 NaOBr 稳定化，使 AOX 含量最小，是本发明的一个意想不到的效果。

途径 A：由 HOX 形成 AOX



其中 R-H 可以是冷却水中的有机杂质或者生物高分子，测量 X-R 作为 AOX。

途径 B：



这个稳定化卤素反应不产生途径 A 中的 X-R (AOX)。当使用游离氯 (HOCl) 或游离溴 (HOBr) 时，AOX 将由途径 A 描述的机制形成。

当稳定氯用作杀生物剂时，只有途径 B 是可能的，因为系统中没有游离的 HOCl 存在。因此，使用这种产品，没有或者很少有 AOX 形成（见下面的表 II）。

当使用稳定溴时，有游离的溴和稳定的溴同时存在。因此，途径 A 和途径 B 两者均发生并导致一些 AOX 形成。然而，AOX 的量远低于当所有卤素处于游离溴 (HOBr) 的状态时 AOX 的量。

很明显，提出的上述机制可解释由于使用稳定卤素杀生物剂而引起的原因。当氨、胺或酰胺被用作稳定剂时，该机制应可应用于其它稳定卤素产品中。

为了通过使用稳定的卤素杀生物剂减少 AOX 形成，最好选择强稳定剂，以便途径 B 能起主导作用。然而，非常稳定的卤代化合物的缺点通常是氧化能的降低，在大多数情况下，氧化能与杀虫效力有直接关系。实验已证明稳定溴较稳定氯作为杀生物剂有更高的效力。因此，为了减少 AOX 形成，同时要保持化合物的杀虫效力，需要选择合适的稳定剂。

下面的例子用来说明本发明的优选实施例和本发明的用途，但不限

制本发明，除非所附权利要求有其它说明。

例 1:

用主要加成顺序制备稳定次溴酸钠

为了证明稳定化的 NaOBr 的持久性，将次氯酸钠溶液与溴化钠混合形成 NaOBr，然后如下面所述用氨基磺酸钠稳定化。将次氯酸钠溶液稀释于任意的水中。用 DPD-FAS 方法滴定该稀释的溶液。测得原始溶液中的有效氯含量为 15%。42.4 克净 NaOCl 溶液加入到 20.5 克 45%NaBr 溶液中。这个反应生成不稳定的 NaOBr。用 9.6 克氨基磺酸，14 克水和 13.2 克 50% 的氢氧化钠配制成稳定化溶液。然后边搅拌边将稳定化溶液加入 NaOBr 中。在这个方法中，添加顺序是关键，这是与古德伊那夫等人的文献的不同之处。例如，如果稳定剂先于 NaBr 加入到 NaOCl 中，溴化物就不会被氧化成次溴酸盐。而且用上述方法制备的溴溶液较现有技术能得到更稳定的氧化物种。古德伊那夫等人的文献中说明的稳定化的溴溶液显示，其卤素活性从最初 1% 的浓度降低到 14 天后的 0.77%，活性成分损失 23%。本发明讲述的稳定化步骤改善了现有技术，如八十四天后活性成分只降低了 1%（见上表 I）。用蒸馏水取代氨基磺酸以类似方法制备的不稳定 NaOBr 溶液在相同时间内有效卤素损失 94%。

例 2:

在稳定化卤素溶液中形成更少的 AOX

AOX 是化合物的属类名，包括所有的含卤素的有机分子。某些欧洲国家已建立了冷却水系统 AOX 排放的限度。为在冷却水中稳定和不稳定的次溴酸钠作用过程中模拟 AOX 生成，在 L-液体培养基中隔夜培养冷却水中经常发现的混合细菌并通过离心过滤得到细胞。用合成冷却水（90ppm 钙，50ppm 镁，110ppm "M" 碱度，pH 值 8.0—8.2）清洗细胞沉淀两次以除去残留的有机介质。然后将细胞悬浮于等体积的冷却水中。一个加盖的黑色瓶子作为反应器。将合成冷却水加入到瓶子中，接着加入经过清洗的细菌备料，得到大约每毫升 10^7 个细胞 (10^7 细胞/毫升)。将稳定 NaOBr 或不稳定 NaOBr 以 1、2、3 或 4ppm 全部卤素（例如氯）的最终浓度加入到细菌悬浮体中。使瓶子

的顶部空间最小，以避免有卤化有机物的蒸发损失，并且搅拌溶液 24 小时以模拟一般的冷却系统。AOX 分析前，立刻用浓硝酸将试样酸化至 pH2.0。根据美国 EPA 9020 方法来用 Mitsubishi TOX-10 分析仪测量试样中 AOX 浓度。用超纯净水制备所有试剂和标准溶液以防止任何杂质。每种处理形成的 AOX 量列于下面的表 II。使用稳定 NaOBr 处理的冷却水较用相同卤素浓度的不稳定 NaOBr 处理的冷却水生成更少 AOX。用线性回归对两组数据进行处理，得到的稳定和不稳定 NaOBr 的一次性拟合(Linear-fit)，方程式如下：

$$\text{稳定 NaOBr: } \text{AOX (ppb)} = 23.3 \times \text{剂量 (ppm)}$$

$$\text{不稳定 NaOBr: } \text{AOX (ppb)} = 53.9 \times \text{剂量 (ppm)}$$

实验也表明 NaOCl 的稳定化减少了用 2 ppm 总残余量配制的在冷却水中的 AOX 的产生（见表 II）。

表 II
在稳定卤素溶液中的生成的 AOX (ppb)

剂 量 全部卤素 (例如氯) 的 ppm	从特定的卤素源生成的 AOX (ppb)			
	稳定的 NaOBr	不稳定的 NaOBr	稳定的 NaOCl	不稳定的 NaOCl
1	29	56		
2	52	124	13	118
3	68	174		
4	91	197		

例 3:

稳定次溴酸钠的抗菌活性

将新制备的稳定和不稳定次溴酸钠溶液稀释，然后再加入到冷却水中以获得 1ppm 游离卤素残余(例如氯)。用例 1 中描述的稳定 NaOBr 的相同方法（只是用蒸馏水直接取代 NaBr）稳定化次氯酸钠。将稳定和不稳定的次氯酸钠稀释，然后以 1ppm 游离卤素残余（例如氯）的最终浓度加入到冷却水中。记录达到 1ppm 游离卤素残余（例如氯）所需的溶液体积数。接着黑暗贮存 6 天和 21 天，配制稳定和不稳定

次石盐钠溶液的相同稀释溶液，然后将 1ppm 游离卤素残余（例如氯）最初所需的体积加入到含大约 10^6 假单胞菌属铜绿菌（*Pseudomonas aeruginosa*）细胞/每毫升的冷却水中。10 分钟和 30 分钟抽取等分试样加入到含卤素中和剂（0.05% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ）的冷却水稀释空白中，然后对胰冻葡萄糖琼脂抽取物计数。稳定 NaOBr 在贮存后保持抗菌活性，而不稳定的 NaOBr 却失去了抗假单胞菌属铜绿菌（*Pseudomonas aeruginosa*）效力（见下表 III）。随着贮存时间的增加，这个差别更加显著。这种效果很可能是由于不稳定次溴酸盐离子歧化反应成非杀生物物质溴化物和溴酸盐造成的。令人意想不到的是：以稳定 NaOBr 相同的方法稳定化的 NaOCl ，在实验条件下，杀菌效果相对较差（见表 III）。

表 III
6 天和 21 天后稳定和不稳定的次石盐溶液的抗菌活性
在整个实验中加入为获得 1ppm 游离卤素最初所需要的等体积溶液

	杀死的细菌 (%)			
	贮存 6 天		贮存 21 天	
	接触时间 (分)		接触时间 (分)	
	10	30	10	30
稳定的 NaOBr	99.9	100	99.8	100
不稳定的 NaOBr	99.8	99.7	0.4	6.1
稳定的 NaOCl	0	0	0	21.0
不稳定的 NaOCl	100	100	100	100

例 4：

次溴酸钠稳定化后抑制溴酸盐形成

已知在碱性条件下次石盐离子歧化成 halate 和卤化物。Halate 离子是不希望有的降解剂，被怀疑是致癌物，政府正考虑控制它。在高 pH 值环境中， NaBr 与 NaOCl 反应能产生大量的溴酸盐。令人意想不到的是 NaOBr 与氨基磺酸钠的稳定化反应，显著减少了溴酸盐的形成

(见下表IV)。按例 1 讲述的方法制备稳定和不稳定次溴酸钠溶液。在课题研究期间, 这些溶液在室温下贮存于暗室。用八个月的稳定与不稳定 NaOBr 的旧试样测量溴酸盐, 两者都保持 pH 值 14, 即适合溴酸盐生成的条件。用装有 AG9—SC/AS9—SC 柱和导电检测器的 Dionex4000 系列勾配离子色谱法系统测量试样中溴酸盐浓度。根据由 EPA 最新研究的在臭氧消毒饮用水中溴酸盐的分析方法操作色谱分析仪。使用由 Interlake Water System 反电离系统净化的水制备所有试样和标准溶液以防止杂质污染。

表IV

贮存 8 个月的稳定和不稳定的 NaOBr 溶液中溴酸盐的形成		
溴酸盐百分数	稳定的 NaOBr	不稳定的 NaOBr
	0.004	2.700

如上所述, 这些溶液的 pH 值高, 适合于溴酸盐的形成。然而, 在大部分工业应用中, 含有大量 NaOH 的 NaOCl 一般在加入溴化物之前就用系统水稀释。该稀释系统的 pH 值比上述配制的净 NaOCl/NaBr 制剂的 pH 值低, 理论上最大限度减少了溴酸盐的形成。用 DPD-FAS 方法滴定用蒸馏水稀释 (1:100) 的 NaOCl 试样中的有效氯。45% 溴化钠溶液以 $1\text{Cl}_2:1\text{Br}^-$ 的摩尔比加入到稀释 NaOCl 中生成 NaOBr。这个反应持续 30 分钟。然后将适量的稀释 NaOBr 溶液加入到由 DPD-FAS 方法确定的全部有效卤素 (例如 Cl_2) 含量为 1, 2, 3, 和 4ppm 的冷却水中 (pH8.3)。类似地, 用蒸馏水配制稳定次溴酸钠稀释溶液 (1:100)。将稀释的稳定 NaOBr 加入到冷却水中 (pH8.3), 其中冷却水中由 DPD-FAS 方法确定的全部有效卤素 (例如 Cl_2) 含量为 1, 2, 3, 和 4ppm。然后按上述方法进行溴酸盐分析。所有用稳定和不稳定稀释 NaOBr 以一般使用浓度配制的冷却水试样中没有发现溴酸盐。这些结果表明溴酸盐不仅构成稳定次溴酸钠制剂的安全系数, 而且也构成 NaBr 与稀释 NaOCl 的工业上就地氧化反应的安全系数。

例 5:

与其它稳定卤素化合物相比, 稳定 NaOBr 的使用增加了再循环冷却

水系统中游离残余百分数

用于工业水处理的一些商品化稳定氯产品的主要缺点是输入水系统中的游离氯残余百分含量低。这是由于稳定剂，通常是含氮化合物，与氯之间的化学键的强度造成的。氯胺，即化合氯的杀微生物效力较游离氯弱。然而，溴胺被认为具有与游离溴相似的抗微生物效力。因此，当使用氯产品时，游离态的总有效卤素应具有高百分含量。相反，当使用稳定 NaOBr 时，这个现象并不重要。商用加热、通风和空调（"HVAC"）冷却系统是先用稳定 NaOCl、溴氯烷基乙内酰脲，最后用稳定 NaOBr 连续处理。在用稳定 NaOCl 处理的系统中，游离氯的百分含量相对于总有效卤素百分含量低（见下表 V）。在不同的稳定化系统中，用烷基乙内酰脲较用溴和氯测得更低的游离卤素百分含量（见下表 V）。然而当系统中加入稳定 NaOBr 时，测得相对于全部残余的游离有效卤素百分含量迅速增加（见下表 V）。这些现象表明较相同数量的稳定 NaOCl，只要更少量的稳定 NaOBr 就能得到游离有效卤素残余。

表 V

在再循环冷却水系统中游离残余氧化剂占全部残余氧化剂的百分比

在系统中的天数	游离氧化剂占全部 残余氧化剂的平均百 分比	使用的杀生物剂
36	13	稳定的 NaOCl
45	9	卤代乙内酰脲
53	53	稳定的 NaOBr

例 6:

次溴酸钠的稳定化减小挥发性

若杀生物剂是高挥发性的，它的性能可能会受到不利影响。例如，杀生物剂可能在冷却塔或空气清洗器的高通风条件下急骤馏掉。这将降低冷却水中杀生物剂的浓度，浪费该产品。卤素挥发性还导致敏感设备表面的蒸气-相腐蚀。另外由于“游泳池”芳香，卤素挥发性可能导致工人不舒服。因此，需要具有低挥发性的高效氧化杀生物剂。

将 NaOCl, NaOBr 或稳定 NaOBr 的浓溶液加入烧杯中。从 NaOCl 和 NaOBr 溶液中测得卤素蒸气。稳定 NaOBr 中没有气味。这是对现有产品的改善，使产品贮存区域卤素气味降低至最小。

由于上述原因，漂白剂 — NaOCl 在空气清洗器中不常用。一旦达到控制微生物的有效剂量，卤素气味可能到处弥漫以至于处理区的工人不能安心地操作。稳定 NaOBr 的低挥发性克服了这个缺点。为了调查稳定 NaOBr 的挥发性，将稳定次溴酸钠以高使用浓度加入到纺织厂的两个空气清洗器中。然后监测整个工厂的空气。用外装有卤素测量管的 Sensidyne 空气监测装置即时地测量空气中的卤素。测得下限值是 50ppb，该值低于由 OSHA 建立的溴的门槛极限值—短期暴露极限值 (Threshold Limit Value-Short Term Exposure Limit)。另外为了测量长时间范围的卤素蒸气，在整个纺织厂放入卤素计量器。投入高剂量的稳定 NaOBr 后，所有检测系统均没有检测出空气中出任何卤素的存在。在空气清洗器车间或回流空气中都没有卤素气味。在稳定 NaOBr 加入前后分别对细菌群计数。加入稳定 NaOBr 后细菌群减少一个数量级以上。这个实例证明了稳定次溴酸钠在控制细菌群方面的效用，而且不增加系统区域的卤素气味。

本发明方法的组合、操作和排列可以变化，但并不脱离以下权利要求所定义的本发明的构思和范围。