



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102821610 A

(43) 申请公布日 2012.12.12

(21) 申请号 201180016638.9

A01N 25/02(2006.01)

(22) 申请日 2011.03.30

A01N 41/02(2006.01)

(30) 优先权数据

2010-083959 2010.03.31 JP

A01N 59/00(2006.01)

A01P 3/00(2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012.09.28

B01D 61/04(2006.01)

B01D 65/02(2006.01)

B01D 65/06(2006.01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2011/058067 2011.03.30

C02F 1/44(2006.01)

C02F 1/50(2006.01)

C02F 1/72(2006.01)

C02F 1/76(2006.01)

(87) PCT申请的公布数据

W02011/125762 JA 2011.10.13

(71) 申请人 栗田工业株式会社

地址 日本东京新宿区西新宿三丁目4番7号

(72) 发明人 平尾孝典 青木哲也

(74) 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理

有限公司 11205

代理人 臧建明

(51) Int. Cl.

A01N 59/08(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图 4 页

(54) 发明名称

结合氯剂、其制造方法及使用方法

(57) 摘要

本发明提出一种制剂的游离氯浓度低且结合氯浓度高，藉此即便以游离氯浓度降低的方式将制剂添加于水系中，亦可提高结合氯浓度的结合氯剂、有效率地制造该结合氯剂的方法、以及利用结合氯剂在游离氯浓度低的状态下进行氯处理的方法。结合氯剂包含水溶液制剂，该水溶液制剂含有包含碱金属氢氧化物的碱、磺胺酸、及氯系氧化剂，其中水溶液制剂中的磺胺酸与氯系氧化剂的含有比例以 C1/N(摩尔比)计为 0.45 ~ 0.6，碱与氯系氧化剂的含有比例以 C1 / 碱金属(摩尔比)计为 0.3 ~ 0.4，并且水溶液制剂中的游离氯浓度为总氯浓度的 2wt% 以下。

1. 一种结合氯剂,其包含水溶液制剂,该水溶液制剂含有包含碱金属氢氧化物的碱、磺胺酸、及氯系氧化剂,该结合氯剂的特征在于:

水溶液制剂中的磺胺酸与氯系氧化剂的含有比例以 C1/N(摩尔比)计为 0.45 ~ 0.6; 碱与氯系氧化剂的含有比例以 C1/ 碱金属(摩尔比)计为 0.3 ~ 0.4; 以及水溶液制剂中的游离氯浓度为总氯浓度的 2wt% 以下。

2. 根据权利要求 1 所述的结合氯剂,其用作逆渗透膜的黏质控制剂。

3. 一种如权利要求 1 或 2 所述的结合氯剂的制造方法,其特征在于:在包含碱金属氢氧化物的碱水溶液中添加磺胺酸而溶解,向所得的磺胺酸 - 碱混合水溶液中添加氯系氧化剂而混合,制备成水溶液制剂。

4. 根据权利要求 3 所述的制造方法,其中所述碱水溶液的水量为 50wt% ~ 65wt%。

5. 一种氯处理方法,其特征在于:将如权利要求 1 所述的结合氯剂以游离氯浓度成为 0.1mg/L 以下的方式添加至水系中,进行氯处理。

6. 一种氯处理方法,其特征在于:将如权利要求 1 所述的结合氯剂以游离氯浓度成为 0.1mg/L 以下的方式添加至逆渗透膜的给水系中,进行氯处理。

结合氯剂、其制造方法及使用方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种可适宜用作逆渗透膜 (Reverse Osmosis Membrane, 以下有称为 RO 膜的情况) 用黏质控制剂 (slime control agent) 的结合氯剂、该结合氯剂的制造及使用方法, 尤其涉及一种游离氯浓度低且结合氯浓度高的结合氯剂、该结合氯剂的有效率的制造方法、及使用该结合氯剂的氯处理方法。

背景技术

[0002] RO 膜由于溶质的阻止率高, 故而通过 RO 膜处理所获得的清澄穿透水具有良好的水质, 因此可有效地再利用于各种用途。但是, 若在被处理水中包含浊质或有机物等污染 RO 膜的污染性物质, 则存在由于该些物质而使逆渗透膜受到污染, 随着处理的继续, RO 膜的穿透通量降低, 或者脱盐率降低等问题。

[0003] 在使用 RO 膜进行水处理的情况, 为了防止如上所述的 RO 膜的污染 (积垢 (fouling)), 提高处理效率, 而实施如下方法: 以 JIS K3802 所定义的积垢指数 (Fouling Index, FI)、或者 ASTMD4189 所定义的污泥密度指数 (Silt Density Index, SDI) 来评价对 RO 膜装置的供给水, 以该值成为既定值以下的方式, 例如 FI 值或 SDI 值成为 3 ~ 4、或者其以下的方式实施前处理 (凝聚处理、固液分离、活性碳处理), 使逆渗透膜供给水清澄至某程度, 藉此避免逆渗透膜装置中的穿透通量的降低或操作压力的上升等阻碍, 而继续稳定运转。

[0004] 循环冷却水系中, 冷却热源的冷却水在冷却塔中被冷却时, 由于一部分的水蒸发, 故而浊质或有机物等污染性物质浓缩。而且, 自外部混入成为黏液的原因的细菌, 另外在冷却塔中生成的黏液 (slime) 剥离而混入, 因此作为黏液对策的杀菌亦成为必要。即, 若即便浊质或有机物等污染性物质被去除, 亦在被处理水中包含细菌, 则细菌在膜面增殖, RO 膜的穿透通量降低, 因此在被处理水中添加杀菌剂来杀菌, 防止由细菌的增殖引起的膜面的污染。

[0005] 杀菌剂在通常的水系中广泛使用氯、次氯酸钠等游离氯剂, 但该些杀菌剂作为氧化剂而使 RO 膜劣化, 使性能降低, 因此专利文献 1 (日本专利特开平 1-104310 号) 中提出有添加游离氯剂进行杀菌后, 添加铵离子而生成氯胺 (chloramine) 的方法, 来作为缓和氧化性的方法。但是, 专利文献 1 中, 关于对包含污染性物质的被处理水中的应用, 对于在哪一阶段以何种方式应用等并未详细揭示。

[0006] 专利文献 2 (日本专利特开 2006-263510 号) 中, 提出有含有包含氯系氧化剂及磺胺酸化合物的结合氯剂的膜分离用黏液防止剂。专利文献 2 中揭示有, 上述结合氯剂在被处理水中以一定比例包含游离氯, 具有与平衡关系类似的关系。而且, 为了获得杀菌效果, 而在被处理水中以检测出游离氯的浓度使用, 实例中是以游离氯浓度为 2mg/L ~ 6mg/L、总氯浓度为 20mg/L ~ 60mg/L 来使用。

[0007] 但是, RO 膜, 尤其是包含聚酰胺 (polyamide)、芳族聚酰胺 (aramide) 系等具有含氨基的高分子膜的 RO 膜存在容易侵入至游离氯中, 脱盐率、去除率等膜分离性能恶化的问

题,重要的是在不含游离氯的状态下进行 RO 膜处理。因此,专利文献 3(日本专利特开平 9-57067 号)中揭示有:以游离氯剂杀菌后,添加亚硫酸氢钠等还原剂来消除杀菌剂,进行 RO 膜处理。专利文献 3 中揭示有:即便添加还原剂来消除杀菌剂,亦仍不充分,故而限定铜的浓度,总之为了防止 RO 膜的劣化,必须在以游离氯剂杀菌后消除游离氯。

[0008] 如上所述,RO 膜,尤其是包含聚酰胺、芳族聚酰胺系等具有含氨基的高分子膜的 RO 膜要求以不含游离氯的水系使用,因此即便以氯剂进行杀菌处理,亦必须在供给至 RO 膜之前去除残留氯;若去除残留氯而供给至 RO 膜,则通过处理继续而在 RO 膜上产生黏液,膜性能降低。为了防止上述情况,例如可以游离氯浓度成为 0.1mg/L 以下的方式添加如上述专利文献 2 所示的结合氯剂,上述方法可在现场制备结合氯剂而添加,但若将预先在工厂等制造的结合氯剂搬送至现场,以游离氯浓度稀释至 0.1mg/L 以下的方式添加,则存在结合氯(总氯)浓度亦降低,黏液防止效果降低的问题。因此,期望游离氯浓度低且结合氯浓度高的结合氯剂。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] [专利文献 1] 日本专利特开平 1-104310 号

[0012] [专利文献 2] 日本专利特开 2006-263510 号

[0013] [专利文献 3] 日本专利特开平 9-57067 号

发明内容

[0014] 所欲解决的课题

[0015] 本发明的课题在于为了解决如上所述的现有问题而提出:制剂的游离氯浓度低且结合氯浓度高,藉此即便以游离氯浓度降低的方式将制剂添加于水系中,亦可提高结合氯浓度的结合氯剂;有效率地制造该结合氯剂的方法;以及利用结合氯剂以游离氯浓度低的状态进行氯处理的方法。

[0016] 用以解决课题的手段

[0017] 本发明为如下的结合氯剂、该结合氯剂的制造方法及氯处理方法。

[0018] (1) 一种结合氯剂,其包含水溶液制剂,该水溶液制剂含有包含碱金属氢氧化物的碱、磺胺酸(sulfamic acid)、及氯系氧化剂,上述结合氯剂的特征在于:

[0019] 水溶液制剂中的磺胺酸与氯系氧化剂的含有比例以 Cl/N(摩尔比)计为 0.45 ~ 0.6;

[0020] 碱与氯系氧化剂的含有比例以 Cl/碱金属(摩尔比)计为 0.3 ~ 0.4;以及

[0021] 水溶液制剂中的游离氯浓度为总氯浓度的 2 重量百分比(wt%)以下。

[0022] (2) 如上述(1)所述的结合氯剂,其用作逆渗透膜的黏质控制剂(slime control agent)。

[0023] (3) 一种上述(1)或(2)所述的结合氯剂的制造方法,其特征在于:在包含碱金属氢氧化物的碱水溶液中添加磺胺酸而溶解,向所得的磺胺酸-碱混合水溶液中添加氯系氧化剂而混合,制备成水溶液制剂。

[0024] (4) 如上述(3)所述的制造方法,其中上述碱水溶液的水量为 50wt% ~ 65wt%。

[0025] (5) 一种氯处理方法,其特征在于:以游离氯浓度成为 0.1mg/L 以下的方式,将如

上述(1)所述的结合氯剂添加于水系中而进行氯处理。

[0026] (6) 一种氯处理方法,其特征在于:以游离氯浓度成为0.1mg/L以下的方式,将如上述(1)所述的结合氯剂添加于逆渗透膜的给水系中而进行氯处理。

[0027] 本发明中的游离氯、结合氯及总氯揭示于JIS K 0400-33-10:1999中,是利用使用N,N-二乙基-1,4-亚苯基二胺(N,N-diethyl-1,4-phenylenediamine)的DPD法,作为Cl₂的浓度而测定。游离氯是以次氯酸、次氯酸离子或溶存氯的形式存在的氯。结合氯是以氯胺及有机氯胺的形式存在的氯,是虽不包含于上述游离氯中,但利用DPD法测定的氯。总氯是以游离氯、结合氯或者两者的形式存在的氯。

[0028] 结合氯剂是生成上述结合氯的药剂。本发明的结合氯剂包含水溶液制剂,该水溶液制剂含有包含碱金属氢氧化物的碱、磺胺酸、氯系氧化剂。本发明的结合氯剂中,水溶液制剂中的磺胺酸与氯系氧化剂的含有比例以Cl/N(摩尔比)计为0.45~0.6,较佳为0.45~0.55,碱与氯系氧化剂的含有比例以Cl/碱金属(摩尔比)计为0.3~0.4,较佳为0.30~0.36,并且水溶液制剂中的游离氯浓度为总氯浓度的2wt%以下。水溶液制剂较佳为,pH值为13以上,水溶液制剂中的碱与磺胺酸的含有比例以N/碱金属(摩尔比)计为0.5~0.7。上述Cl/N(摩尔比)相当于利用上述JIS K 0400-33-10:1999所测定的氯系氧化剂的Cl₂的摩尔数、与由N构成的磺胺酸的摩尔数的比。另外,N/碱金属(摩尔比)相当于上述磺胺酸的摩尔数、与由碱金属氢氧化物构成的碱的摩尔数的比。

[0029] 本发明中,构成结合氯剂的磺胺酸为R¹R²NSO₃H.....[1]所表示的酰胺硫酸,R¹、R²分别独立地为H、碳数1~6的烃基。如上所述的磺胺酸较佳为R¹、R²分别为H的狭义磺胺酸,但亦可使用N-甲基磺胺酸、N,N-二甲基磺胺酸、N-苯基磺胺酸等。这些磺胺酸可以游离(粉末状)的酸的状态使用,另外亦可为钠盐、钾盐等碱金属盐等盐。

[0030] 本发明中,构成结合氯剂的碱为包含碱金属氢氧化物的碱,可列举氢氧化钠、氢氧化钾盐等。氯系氧化剂可列举次氯酸、亚氯酸、或者其碱金属盐等可溶性盐。较佳为任一者均不含食盐,通过将水溶液制剂中的氯化钠管理为50,000mg/L以下,可防止盐的沉淀,可达成卤化氧化剂的稳定性的提高。

[0031] 上述结合氯剂可通过在包含碱金属氢氧化物的碱水溶液中添加磺胺酸而溶解,向所得的磺胺酸-碱混合水溶液中添加氯系氧化剂而混合,制备成水溶液制剂而制造。碱水溶液较佳为水的量为50wt%~65wt%。碱包含碱金属氢氧化物,此种碱可列举制成上述结合氯剂水溶液时维持可溶性的碱,可列举氢氧化钠、氢氧化钾等。

[0032] 磺胺酸可以盐的形式添加,此情况下可使用的盐可列举制成上述结合氯剂水溶液时具有可溶性的盐,可使用磺胺酸钠、磺胺酸钾、磺胺酸铵等。磺胺酸是以水溶液制剂中的磺胺酸浓度成为上述浓度的方式添加。磺胺酸的添加量较佳为碱与磺胺酸的含有比例以N/碱金属(摩尔比)计为0.5~0.7。磺胺酸可以粉末状态、或者水溶液的状态来添加磺胺酸或其盐。在使用磺胺酸盐的情况,磺胺酸盐中所含的碱金属的量是作为碱而一起算出。在使用水溶液的情况,水溶液中所含的水量是作为上述碱水溶液的水量而一起算出。

[0033] 氯系氧化剂较佳为次氯酸或其盐,较佳为作为有效氯(Cl₂)浓度为5wt%~20wt%、较佳为10wt%~15wt%的水溶液来添加。氯系氧化剂的添加量是以水溶液制剂中的氯系氧化剂浓度作为有效氯(Cl₂)浓度而成为上述浓度的方式,并且磺胺酸与氯系氧化剂的含有比例以Cl/N(摩尔比)计成为上述摩尔比的方式添加。藉此不会产生发泡或氯臭,

可效率良好地制造包含反应性、稳定性、操作性、无氯臭等优异的水溶液制剂的结合氯剂。在此情况下亦较佳为缓缓添加氯系氧化剂而混合。

[0034] 通过以上而制造的本发明的结合氯剂为了进行氯处理而添加于水系中来使用,如上所述,由于制剂的游离氯浓度低且结合氯浓度高,故而即便以游离氯浓度降低的方式将此种制剂添加于水系中,亦可提高结合氯浓度。结合氯剂中的氯在游离氯与结合氯(总氯)间具有平衡关系,一般认为,即便在游离氯浓度低的状态下,作为结合氯而潜在蓄积的氯亦缓缓游离,发挥杀菌作用等作为氯剂的作用。因此,添加有结合氯剂的水系置于杀菌活性的状态下,防止黏液的产生。结合氯剂可以游离氯浓度成为0.1mg/L以下的方式添加于水系中而进行氯处理。在此情况下,总氯浓度可设为1mg/L~50mg/L。

[0035] 本发明的结合氯剂适合于用作RO膜的黏质控制剂。RO膜是通过逆渗透而自被处理水中分离、去除盐类、有机物等溶质的穿透膜,通常用在逆渗透膜处理的膜成为对象。RO膜的材质对聚酰胺系、尤其是耐氯性小的芳香族聚酰胺、聚尿素(polyurea)、聚哌嗪酰胺(polypiperazine amide)等具有含氨基的高分子膜尤其有效,但亦可为乙酸纤维素(cellulose acetate)系、其他的RO膜。另外,RO膜可为构成螺旋型、中空纤维型、管型、平面型等任意结构的模块的膜。

[0036] 本发明中,作为RO膜处理的对象的被处理水可为包含污染性物质的被处理水。此种被处理水在前处理步骤中,可通过游离氯的存在下去除污染性物质而消除对RO膜的污染性,且可通过使游离氯浓度为0.1mg/L以下而防止RO膜的污染、劣化,效率良好地进行RO膜处理。为了使前处理水为上述游离氯浓度,可向前处理水中添加还原剂。本发明中,通过对这种RO膜被处理水,以游离氯浓度成为0.1mg/L以下的方式添加结合氯剂进行氯处理,可进行RO膜的杀黏菌。在此情况下,总氯浓度可设为1mg/L~50mg/L。

[0037] 发明的效果

[0038] 依据本发明,可获得制剂的游离氯浓度低且结合氯浓度高,藉此即便以游离氯浓度降低的方式将制剂添加于水系中,亦可提高结合氯浓度的结合氯剂。

[0039] 依据本发明的结合氯剂的制造方法,可有效率地制造上述结合氯剂。

[0040] 依据本发明的氯处理方法,可利用如上所述的结合氯剂在游离氯浓度低的状态下进行氯处理。在用作RO膜的黏质控制剂的情况下,可防止RO膜等的损伤,进行杀黏菌,可效率良好地进行RO膜处理。

附图说明

[0041] 图1是表示实例1~实例3及比较例1~比较例3中的C1/N(摩尔比)与游离氯浓度的关系的图表。

[0042] 图2是表示实例4的生产水量与差压的变化的图表。

[0043] 图3是表示实例4的脱盐率的变化的图表。

[0044] 图4是表示比较例9的生产水量与差压的变化的图表。

[0045] 图5是表示比较例9的脱盐率的变化的图表。

[0046] 图6是表示比较例10的生产水量与差压的变化的图表。

[0047] 图7是表示比较例10的脱盐率的变化的图表。

具体实施方式

[0048] 以下,对本发明的实例进行说明。各例中,只要无特别表示,则份及%分别表示重量份及重量百分比。

[0049] 实例

[0050] [实例 1 ~ 实例 3] :

[0051] 向各例的表 1 所示的量的纯水中添加氢氧化钠而溶解,进而添加磺胺酸(上述式 [1] 的 R¹、R² 分别为 H 的磺胺酸的粉末)而溶解,然后添加各表所示的量的次氯酸钠水溶液而溶解,制造包含各实例的水溶液制剂的结合氯剂。将所得水溶液制剂的性状、以及游离氯及总氯浓度示于表 1 中。此外,表 1 ~ 表 4 中,氢氧化 Na(Na mol/L)、N(mol/L) 及有效氯(mol/L) 是将溶液的比重设为 1.3 而算出的值。

[0052] 表 1

[0053]

	实例 1	实例 2	实例 3
主成分	结合氯剂	结合氯剂	结合氯剂
纯水(份)	15.5	13.2	8.6
48% 氢氧化 Na(份)	19.5	20.8	23.4
磺胺酸(份)	15.0	16.0	18.0
12% (Cl ₂) 次氯酸 Na(份)	50.0	50.0	50.0
合计(份)	100	100	100
氢氧化 Na(Na mol/L)	3.043	3.246	3.651
N(mol/L)	2.009	2.143	2.411
有效氯(mol/L)	1.099	1.099	1.099
N/Na(摩尔比)	0.66	0.66	0.66
Cl/N(摩尔比)	0.55	0.51	0.46
Cl/Na(摩尔比)	0.36	0.34	0.30
制造时 pH 值	pH 值 > 13	pH 值 > 13	pH 值 > 13
制造时游离氯(mg/L)	< 1000	< 1000	< 1000
制造时总氯(%)	6.9	6.9	6.9

制造时外观	良好	良好	良好
40°C保管 7 天后 pH 值	pH 值 > 13	pH 值 > 13	pH 值 > 13
同 7 天后游离氯 (mg/L)	930	920	940
同 7 天后总氯 (%)	6.9	6.9	6.9
同 7 天后外观	良好	良好	良好
-5°C保管同 7 天后外观	良好	良好	良好

[0054]

[0055] [比较例 1 ~ 比较例 3] :

[0056] 将在实例 1 ~ 实例 3 中, 改变各成分的组成而同样地进行制造及试验的结果示于表 2 中。此外, 比较例 1 中, 添加苯并三唑 (benzotriazole) 2 份作为其他成分, *1 表示为合计 100 份。

[0057] 表 2

[0058]

	比较例 1	比较例 2	比较例 3
主成分	结合氯剂	结合氯剂	结合氯剂
纯水 (份)	6.7	12.4	6.6
48% 氢氧化 Na(份)	19.3	15.6	18.9
磺胺酸 (份)	12.0	12.0	14.5
12% (Cl ₂) 次氯酸 Na(份)	60.0	60.0	60.0
合计 (份)	100*1	100	100
氢氧化 Na(Na mol/L)	3.012	2.434	2.949
N(mol/L)	1.607	1.607	1.942
有效氯 (mol/L)	1.319	1.319	1.319
N/Na(摩尔比)	0.53	0.66	0.66
Cl/N(摩尔比)	0.82	0.82	0.68
Cl/Na(摩尔比)	0.44	0.54	0.45

制造时 pH 值	pH 值 > 13	pH 值 > 13	pH 值 > 13
制造时游离氯 (mg/L)	6000	6000	2000
制造时总氯 (%)	7.7	7.7	7.7
制造时外观	良好	良好	良好
40°C 保管 7 天后 pH 值	pH 值 > 13	pH 值 > 13	pH 值 > 13
同 7 天后游离氯 (mg/L)	8000		
同 7 天后总氯 (%)	7.1		
同 7 天后外观	良好	良好	良好
-5°C 保管同 7 天后外观	良好	良好	良好

[0059] [比较例 4 ~ 比较例 6] :

[0060] 在实例 1 ~ 实例 3 中, 改变各成分的组成, 同样地进行制造及试验, 结果于在纯水中添加有氢氧化钠的水溶液中未溶解磺胺酸。将结果示于表 3 中。

[0061] 表 3

[0062]

	比较例 4	比较例 5	比较例 6
主成分	结合氯剂	结合氯剂	结合氯剂
纯水 (份)	6.6	4.0	6.7
48% 氢氧化 Na (份)	24.4	26.0	27.3
磺胺酸 (份)	19.0	20.0	21.0
12% (Cl ₂) 次氯酸 Na (份)	50.0	50.0	45.0
合计 (份)	100	100	100
氢氧化 Na (Na mol/L)	3.808	4.057	4.260
N (mol/L)	2.545	2.678	2.812
有效氯 (mol/L)	1.099	1.099	0.989
N/Na (摩尔比)	0.67	0.66	0.66
Cl/N (摩尔比)	0.43	0.41	0.35

C1/Na(摩尔比)	0.29	0.27	0.23
制造时 pH 值	-	-	-
制造时游离氯 (mg/L)	-	-	-
制造时总氯 (%)	-	-	-
制造时外观	有沉淀	有沉淀	有沉淀
40°C 保管 7 天后 pH 值	-	-	-
同 7 天后游离氯 (mg/L)	-	-	-
同 7 天后总氯 (%)	-	-	-
同 7 天后外观	-	-	-
-5°C 保管同 7 天后外观	-	-	-

[0063] [比较例 7 ~ 比较例 8] :

[0064] 在实例 1 ~ 实例 3 中, 改变各成分的组成, 同样地进行制造及试验, 结果在纯水中添加有氢氧化钠的水溶液中未溶解磺胺酸。将结果示于表 4 中。

[0065] 表 4

[0066]

	比较例 7	比较例 8
主成分	结合氯剂	结合氯剂
纯水 (份)	13.6	9.0
48% 氢氧化 Na (份)	23.4	26.0
磺胺酸 (份)	18.0	20.0
12% (Cl ₂) 次氯酸 Na (份)	45.0	45.0
合计 (份)	100	100
氢氧化 Na (Na mol/L)	3.651	4.057
N (mol/L)	2.411	2.678
有效氯 (mol/L)	0.989	0.989
N/Na (摩尔比)	0.66	0.66

Cl/N(摩尔比)	0.41	0.37
Cl/Na(摩尔比)	0.27	0.24
制造时 pH 值	—	—
制造时游离氯 (mg/L)	—	—
制造时总氯 (%)	—	—
制造时外观	有沉淀	有沉淀
40℃保管 7 天后 pH 值	—	—
同 7 天后游离氯 (mg/L)	—	—
同 7 天后总氯 (%)	—	—
同 7 天后外观	—	—
-5℃保管同 7 天后外观	—	—

[0067] 将上述实例 1～实例 3 及比较例 1～比较例 3 中的游离氯浓度 / 磺胺酸 (摩尔比) 即 Cl/N(摩尔比) 与游离氯浓度的关系示于图 1 中。此外, 比较例 1～比较例 3 的游离氯浓度是将总氯浓度与实例 1～实例 3 同样地换算为 6.9% 而得的值。

[0068] 根据上述结果可知, 具备本发明条件的实例 1～实例 3 的水溶液制剂中的游离氯为 1000mg/L 以下, 成为总氯浓度的 2wt% 以下。比较例 1～比较例 3 中, 水溶液制剂中的游离氯高于 1000mg/L, 成为比总氯浓度的 2wt% 以下高。关于总氯浓度, 可知实例 1～实例 3 低于比较例 1～比较例 3, 但并非如游离氯的差那样大幅的降低。另外可知, 比较例 4～比较例 8 中, 生成沉淀物, 无法制造水溶液制剂。

[0069] [实例 4] :

[0070] 向自冷却塔中取出的冷却水中添加结合氯剂, 进行凝集处理、过滤分离、活性碳处理, 获得总氯浓度为 5mg/L、游离氯浓度为 0.5mg/L 的前处理水。向该前处理水中以亚硫酸氢钠成为 15mg/L 的方式添加 10wt% 亚硫酸氢钠水溶液, 使前处理水中所含的总氯浓度及游离氯浓度为零, 制成被处理水。向该被处理水中以总氯浓度成为 1.2mg/L、游离氯浓度成为 0.05mg/L 的方式添加上述实例 2 中获得的结合氯剂。将该被处理水以泵加压至 1.5Mpa, 供给至 RO 膜处理装置的浓缩液室中进行 RO 膜处理。RO 膜处理装置是使用将芳香族聚酰胺系 RO 膜的 4 英寸螺旋型 RO 膜组件 (日东电工 (股) 制造, ES20-D4) 填充于 1 个容器中的装置。

[0071] 以上述条件进行 3 个月的连续运转, 其间 RO 膜未劣化, RO 膜的差压未增大, 未产生黏液故障。将此间的生产水量与差压的变化示于图 2 中, 将脱盐率的变化示于图 3 中, 自运转开始起差压未增大, 穿透水量未降低, 因此可确认未产生由黏液引起的闭塞阻碍。另外, 由于自运转开始起脱盐率未降低, 因此可确认未在 RO 膜上附着污垢或者 RO 膜未劣化引起

生产水的水质降低。

[0072] [比较例 9] :

[0073] 在实例 4 中,在向 RO 膜供给的前处理水中进而添加氯剂,使总氯浓度为 13mg/L、游离氯浓度为 0.2mg/L 而供给,将此时的生产水量与差压的变化示于图 4 中,将脱盐率的变化示于图 5 中,确认到 RO 膜的性能降低。

[0074] [比较例 10] :

[0075] 在实例 4 中,作为未在前处理步骤中的被处理水中添加氯剂,使游离氯浓度为 0.0mg/L 时的处理结果,将生产水量与差压的变化示于图 6 中,将脱盐率的变化示于图 7 中,确认到由黏液生成引起的通量降低。

[0076] 产业上的可利用性

[0077] 本发明可用于逆渗透膜用的黏质控制剂、用作其他氯处理剂的结合氯剂、及其制造方法,以及作为该结合氯剂的使用方法的氯处理方法、尤其是用以进行逆渗透膜用的杀黏菌的氯处理方法等。

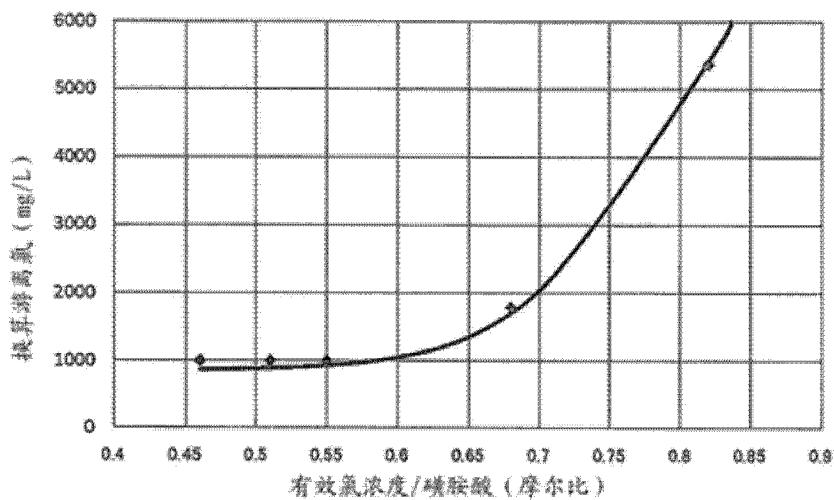


图 1

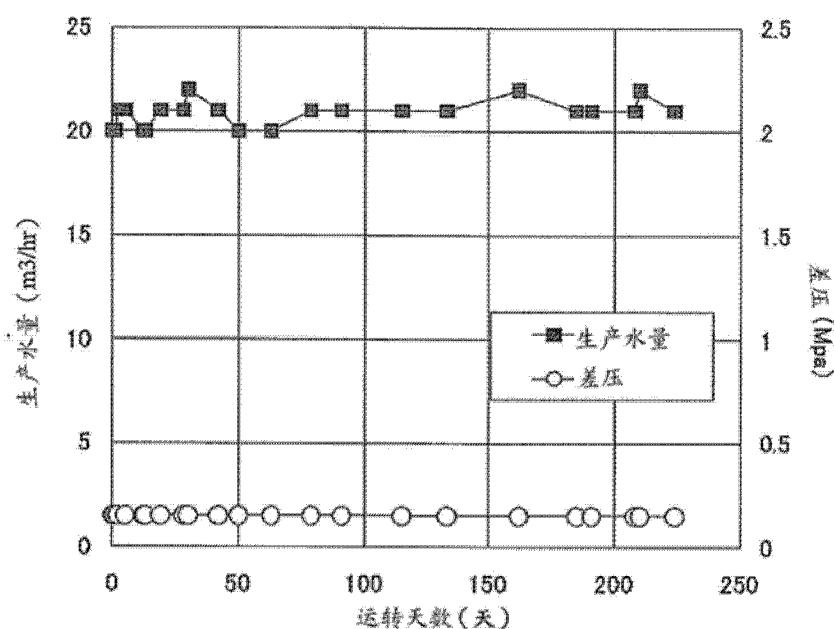


图 2

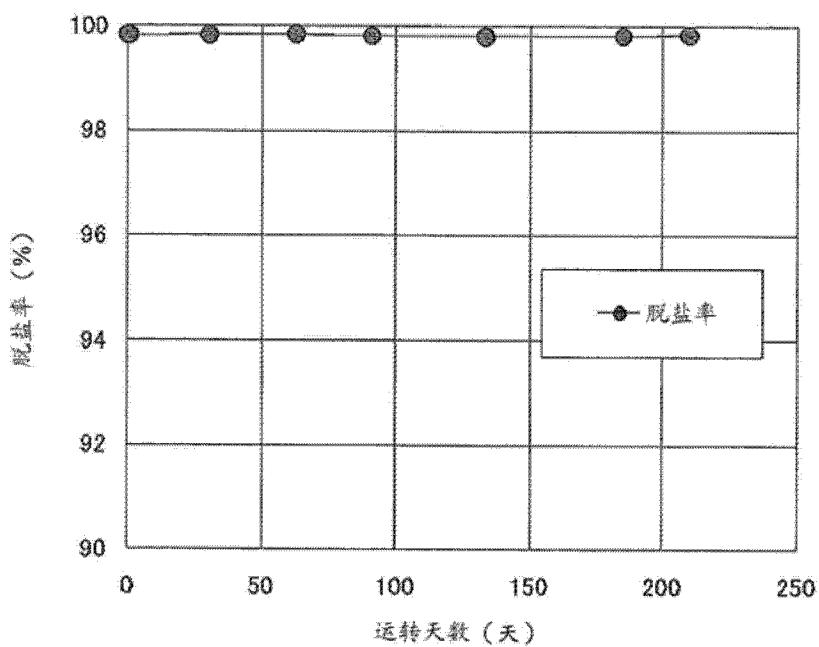


图 3

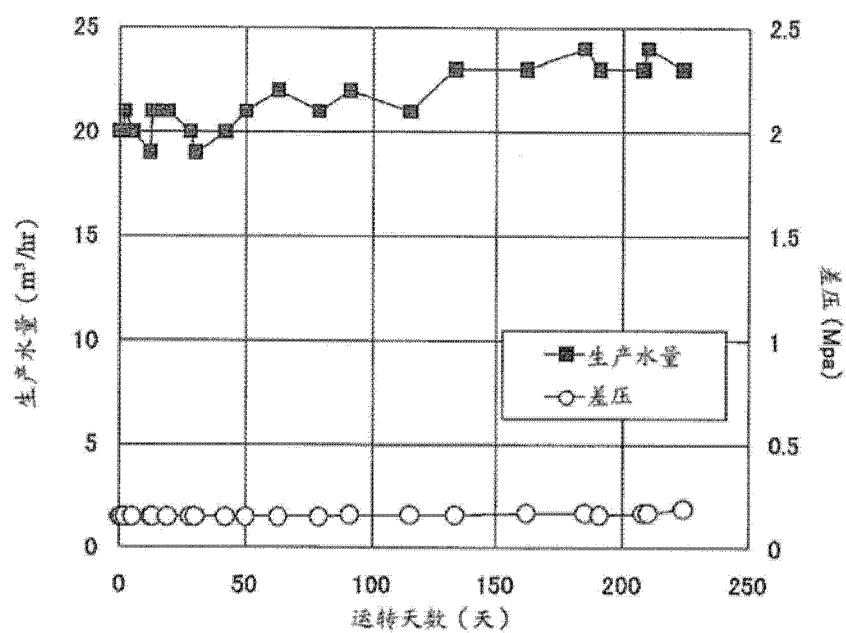


图 4

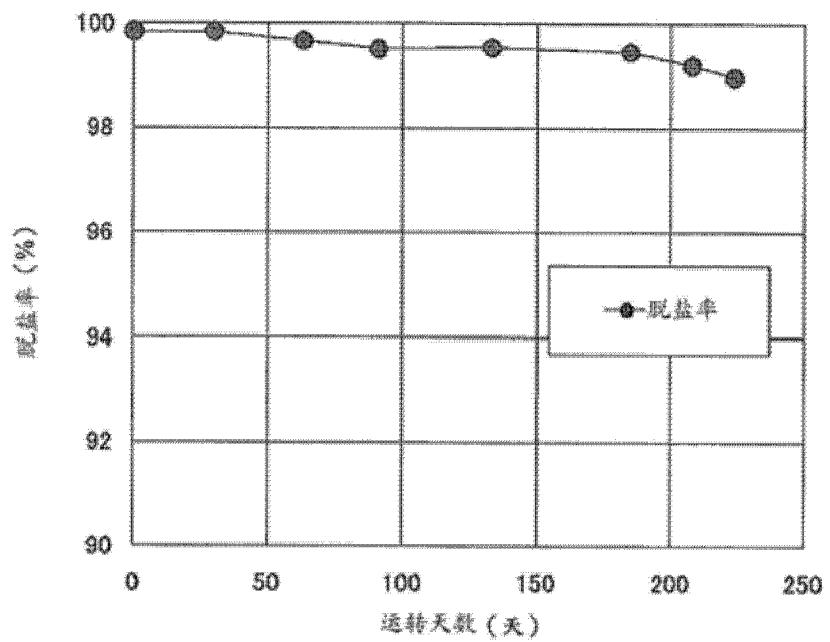


图 5

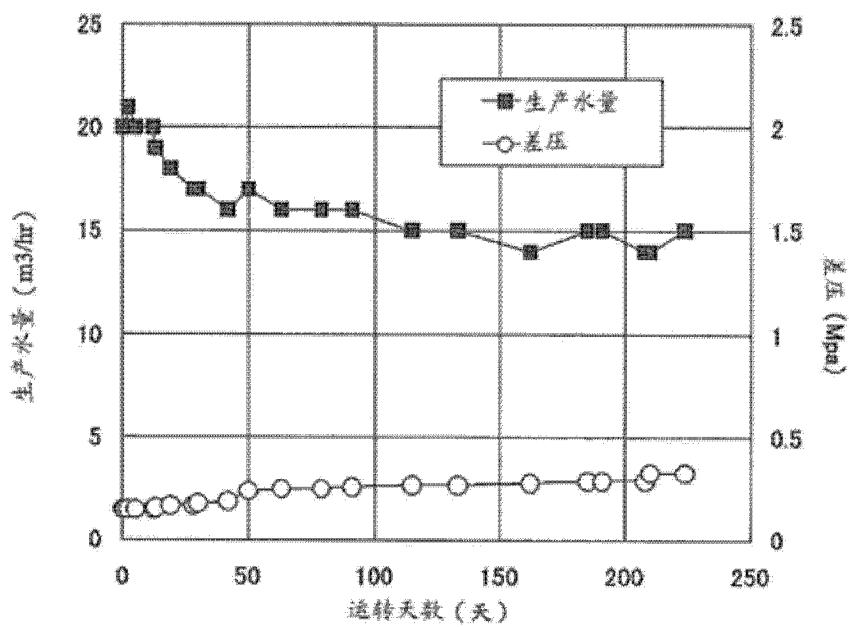


图 6

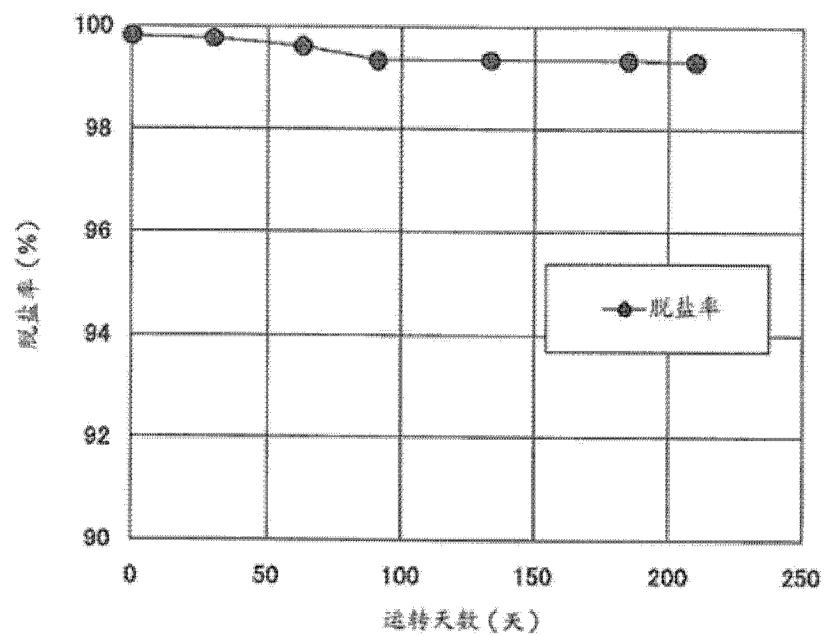


图 7