

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G01N 27/416 (2006.01)

C02F 1/00 (2006.01)

C02F 1/50 (2006.01)

G01N 33/18 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00806202.1

[45] 授权公告日 2007 年 4 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1312471C

[22] 申请日 2000.11.30 [21] 申请号 00806202.1

[30] 优先权

[32] 2000. 2. 14 [33] JP [31] 35544/00

[86] 国际申请 PCT/JP2000/008476 2000.11.30

[87] 国际公布 WO2001/059442 日 2001.8.16

[85] 进入国家阶段日期 2001.10.12

[73] 专利权人 栗田工业株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 井芹一 米田裕 高桥邦幸

[56] 参考文献

US 4181882 A 1980.1.1

JP 11 - 28474 A 1999.2.2

US 5895565 A 1999.4.20

CN 1113104 A 1995.12.13

JP 2000 - 28516 A 2000.1.28

JP 11 - 118703 A 1999.4.30

审查员 飞竹玲

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 魏金玺 杨丽琴

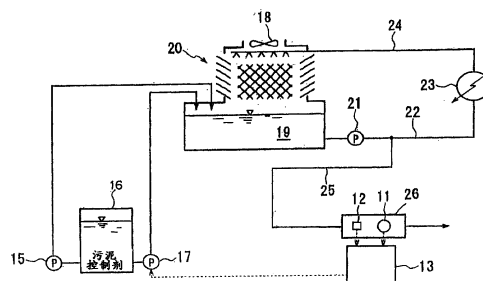
权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 3 页

[54] 发明名称

水系统的水处理方法

[57] 摘要

提供能够利用小场地、廉价的装置联机测定污垢附着倾向监测结果，以结果为基础进行污泥控制强化处理的冷却水系统的水处理方法。根据具有施行了敏化处理的金属材料的监测微生物污垢附着用传感器 11 的电位变化进行水处理。传感器的电位一达到阈值则通过注药泵 15、17 双方注药，该电位一降低到正常值则只用泵 15 进行注药。



1. 一种水系统的水处理方法，为利用传感器监测水系统，基于监测的结果通过水处理手段进行水系统的水处理方法，其特征在于：该传感器是将同一材质的 2 片由经退火的不锈钢或镍合金构成的金属片重合，焊接 1~3 处以形成焊接区和缝隙区而成的，该传感器是施行了敏化处理的、同时具有焊接区和缝隙结构的金属材料的监测微生物污垢附着用传感器，根据该传感器的电位变化进行水处理，其中，当所述金属材料浸渍于水中、表面附着上微生物时，金属片的电位上升。

2. 权利要求 1 所述的水处理方法，其特征在于：水处理手段为将水处理药品添加到水系统的手段。

3. 权利要求 2 所述的水处理方法，其特征在于：水处理药品为含污泥控制剂的药品。

4. 权利要求 1 所述的水处理方法，其特征在于：水处理手段是为了排除微生物障碍的水处理仪器。

5. 权利要求 4 所述的水处理方法，其特征在于：水处理仪器为产生杀菌成分的仪器。

6. 权利要求 1~5 的任何一项所述的水处理方法，其特征在于：上述水系统的温度为 5~50℃。

7. 权利要求 1~5 的任何一项所述的水处理方法，其特征在于：通过加热器加热，传感器的和水接触的表面的温度比水系统的温度高。

8. 权利要求 7 所述的水处理方法，其特征在于：传感器的和水接触的表面的温度通过加热器加热到 5~50℃。

9. 权利要求 2 或 3 所述的水处理方法，其特征在于：传感器的电位达到所规定值以上时，使污泥控制剂的注药量增大。

10. 权利要求 3 所述的水处理方法，其特征在于：传感器的电位达到所规定值以上时，将种类不同的第 2 种污泥控制剂添加到水系统。

## 水系统的水处理方法

### 技术领域

本发明涉及检测出接触冷却水系统和纸浆制造工艺等的水介质的金属配管等的微生物污垢，在其结果的指导下以达到正确的处理状况而进行水处理方法。详细地说，是关于通过监测与水接触的施行了敏化处理的金属制传感器的腐蚀电位变化，迅速而精度好地预知对金属配管等的微生物污垢附着，根据其结果进行水处理的系统的发明。

### 现有技术

水系统的障碍之一可例举污泥障碍。这是以水中的微生物为原因而产生的障碍，除了引起热交换器中的传热效率降低、配管的通水不良等障碍之外，还成为配管等的腐蚀的原因。为了防止这样的障碍，进行污泥控制处理、向水系中添加杀菌剂等。并且，根据情况为了除掉附着的污泥，通过添加剥离剂进行剥离处理（鹿岛建设株式会社、栗田工业株式会社合编：配管防蚀手册（1987年日本工业出版））。

作为监测水系统的微生物污垢附着的方法，有定期地测定浸渍于水系统的橡胶板的污垢附着量的方法。从污垢附着所致的管内的差压变化监测附着倾向的方法通过 NACE 标准 RP0189-89，“冷却水的推荐标准联机检测实践”，国际 NACE，休斯顿市，USA（1996）（NACE Standard RP0189-89，“Standard Recommended Practice On-Line Monitoring of Cooling Waters”，NACE International, Houston, USA（1996））公布了。

在自然海水中，一附着微生物则不锈钢显示出异常高的自然电位（R. Johnsen 著的“腐蚀”（“corrosion”），41, 296, 1985）。即使在冷却水系统中也可看到同样的现象（平野等：第 38 次腐蚀与防腐研讨会，1991）。

测定自然电位进行监测的方法记载于特开平 6-201637 号、特许 2794772 号上。基于自然电位的测定结果，进行注药控制的方法记载于特开平 10-142219 号及特开 2000-9674 号上。

在以前的污泥控制处理方法中，使用将根据处理水系统选择的污

泥控制剂和药物一起按所规定的浓度添加，或者用所规定范围的测出浓度进行管理的方法。同时，出于对环境的考虑和药物操作时的危险性回避、操作性改善等的要求，利用仪器的污泥控制处理也被进行。通过这些方法可维持良好的处理情况没有什么问题，但由于补给水质的恶化等各种各样的外在因素导致在以前的药物处理浓度或药物测出浓度水平下处理效果为不充分的情况时，在系统内产生微生物污垢附着，引起各种各样的障碍。

为了防止这种障碍，监测污垢附着情况掌握水系统的污垢情况，根据需要有时进行污泥控制处理的强化。希望平时掌握污垢附着倾向，在污垢附着的危险被看到的初期阶段，采取所说的强化处理的对策。现状是，在适当的时期实施的监测结果的指导下，采取所说的人工强化处理对策的手段。

希望有一个以通过联机得到的监测结果为基础，自动地控制注药处理的系统。但通过上述的橡胶板来监测的方法不能够联机监测。

上述的根据管内的差压来监测的方法进行联机仪器测量是可能的，但由于管内的污垢的附着方式即污垢是均等地附着，还是斑驳地附着的不同，作为差压变化得到的结果有时大大地不同。又，因为需要差压计等高价格的零件和差压测定用的管需要某种程度的长度，所以设置监测仪器需要开阔的空间，对设置在各冷却水系统中成为障碍。因为差压测定用管内的流速需要在一定条件下测定，所以通过定流量阀等调整流量通水，但阀堵塞异物等，流量发生一点点地变化就经常对差压测定结果产生大的影响。

在以前的监测自然电位的方法中，使用平板状试样，但这种平板状试样的金属表面结构是均一的，有敏感性低的问题。

这样，监测微生物污垢附着情况，控制注药处理或仪器处理的方法为了在各水系统中进行设置所以有很多的课题。

由于污泥控制处理不充分，系统内附着大量的污垢时，可以实施剥离处理。平时不实施监测时，有时不能掌握系统内的污垢附着情况，从本来应该实施剥离处理的定时开始，相当晚地实施处理的情况也能有。象这样的情形，直到实施剥离处理的期间，水系统继续受到污垢附着引起的恶劣影响。

也有通过定时器控制每隔一定的时期强制性地实施剥离处理的

情况。这时，产生污垢附着所致的恶劣影响的可能性减少，但没有污垢附着却添加剥离剂的可能性也有。这浪费药物，且从降低处理成本、给予环境的影响等方面考虑也希望在必要的时候实施必要的处理。

### 发明的公开

本发明的目的在于，提供迅速而精度良好地预知对金属配管等的微生物污垢附着，并根据其结果进行水处理的方法。

本发明的水系统的水处理方法利用具有实施了敏化处理的金属材料监测微生物污垢附着用传感器。根据由该金属材料构成的传感器的电位变化进行水处理。

### 附图的简单说明

图1是表示实施例1中的各试样的微生物污垢敏感性评价结果的图。

图2是可适用有关实施例2的方法的冷却水系统的概略性系统图。

图3是表示实施有关实施例2的方法时的腐蚀电位的时效变化的图。

### 发明的优选方案

检测出微生物的污垢的监测用传感器具有被敏化处理了的金属材料。作为敏化处理的方法以用电炉退火等敏化热处理的方法为好，但并不限于于此。作为施行了敏化热处理的金属材料，使用具有焊接区和缝隙区的结构的带缝隙焊接试验片也是可能的，据此灵敏度高的微生物污垢附着检测成为可能。

在传感器上使用的金属材料采用敏化的不锈钢、镍合金等较为合适，但并不限于于此。

作为传感器使用带缝隙焊接金属片时，该带缝隙焊接试验片例如可将同一材质的2片金属片通过搭接焊而接合，作成具有焊接区和缝隙区的结构。通过焊接接合的2片金属片如果是同一材质则对形状等没有限制。

焊接包括点焊，但并不限于于此。希望不使用在焊接时产生飞溅之类的试验片。接合2片金属片时的焊接部位数以1~3处为宜。

希望焊接区以外的金属表面积比焊接区的面积宽阔。焊接后的焊

接区周围的后处理（消除应力等）进行不进行都可。通过焊接接合的2片金属片间的缝隙希望作成缝隙开口处的开口宽度跟缝隙的进深长度比，为10分之1以下。

用于传感器的施行了敏化处理的金属材料（以下有时称为“传感器用金属材料”）上连接被覆导线，通过该导线进行电位的测定。该金属材料和被覆导线之间可以用螺旋夹连接安装了压接端子的被覆导线，也可以通过软钎焊连接，也可以通过其他手法连接。

水系统的水温如果是生物的可能生育的温度范围，则用于传感器的施行了敏化处理的金属材料不需要特别加热，但水温为微生物难生育的低温时，为了微生物在传感器表面容易生育，可以给传感器用金属材料贴上平板状发热体加热。传感器的和水接触的表面的温度以5~50℃为宜，最好是10~40℃。

如果金属材料是上述的带缝隙的焊接金属片，则平板状发热体贴到焊接了的2片金属片中面积宽阔的金属片外表面为好。在2片金属片的面积相同时，贴到哪个片上都可以。

为了将贴在传感器用金属材料上的平板状发热体和传感器用金属材料之间电绝缘。平板状发热体外面可以用绝缘性树脂等涂覆。

通过平板状发热体加热带缝隙的焊接金属片等的传感器用金属材料时，浸渍在水中时的传热面温度需要达到微生物可能生育的温度，希望传热面温度为10~50℃。为此希望在平板状发热体上安装温度调整机构。作为温度调整机构可使用利用了液体膨胀恒温器、双金属恒温器、热电偶温度传感器的控制机构。平板状发热体可用具有电阻随温度变化而急剧变化的所谓正特性性质的电阻组合物（PCT热源）构成。由正特性电阻组合物（PCT热源）构成的平板状发热体不需要外部温度传感器，耗电少，即使发生故障也不过热。

平板状发热体最好具有与其所贴的传感器用金属材料表面的尺寸、形状对应的尺寸、形状。

在传感器用金属材料上通过粘结剂、两面胶带等贴敷平板状发热体。粘结剂应该是通过平板状发热体的加热不劣化的。

在传感器上使用的施行了敏化处理的金属材料其供监测的金属片表面以外的金属部分不和监测水接触为宜。所以，除掉带缝隙的焊接金属片表面的被监测部分的部分（电位测定用被覆导线和金属片的

连接部位等)最好用绝缘性的树脂例如硅树脂等被覆。

根据本发明人的研讨,由浸渍于水系统的施行了敏化处理的金属材料构成传感器的电位在系统内部处于微生物的污垢附着倾向时上升。该现象在未施行敏化处理的同种的金属片中也能看到,但在反应的灵敏度上施行了敏化处理时的明显地好。特别是同时具有焊接区和缝隙结构的进行了敏化处理的金属材料对于微生物的敏感性显著地高,可灵敏度极好地检测出微生物污垢附着,使适当的污泥控制处理成为可能。

在传感器接触到适当进行着污泥控制处理的水系统的水时,传感器的电位推移大体一定的值。在污泥控制处理进行得不适当时,传感器的电位为上升的倾向。在能看到这样的电位上升倾向时,为了更充分地进行污泥控制处理而自动地进行控制。例如,在传感器的电位超过某个阈值时强化污泥控制处理,或者发出剥离处理信号使排除微生物障碍的仪器工作。

作为排除微生物障碍的仪器可例举通过膜的微生物去除、通过UV的杀菌、使臭氧、氯、次氯酸、过氧化氢、二氧化氯、自由基类活性氧等杀菌成分产生的仪器等。

阈值可根据将传感器浸渍于某水系统时,即在没有任何污垢的影响时传感器显示的电位合适地选定。一般的冷却水系统的情况设定在100~300mVvs. Ag/AgCl/sat. KCl 的范围为宜。

为了强化污泥控制处理最好是增加通常使用的药物的添加量或者和通常使用的药物一起追加性地添加与其不同的第2种药物。为了增加通常使用的药物的使用量,在连续注入通常的污泥控制剂时,可增加恒定的注药泵的注药量,通常的注药泵继续依旧注药,此外可以再设置一台强化处理时用的注药泵进行注药。注药量的增加部分可以连续注入也可以间歇注入。平时,污泥控制剂间歇添加时,可以通过提高添加频率或者增加一次的添加量来增大注药量。

追加性地添加与通常使用的污泥控制处理剂不同的第2种药物时,最好是设置第2种药物的注药泵,根据传感器的信号控制泵。添加第2种药物可以连续注入也可以间歇注入。注药处理和排除微生物障碍的仪器处理可只实施其中的一个,也可双方都实施。

污泥控制处理的强化继续进行到传感器的电位信号恢复到没有

污垢影响的水平（正常电位值）。正常电位值可根据水系统的不同适当设定。

作为剥离处理的方法，设置剥离处理用的泵分批添加所规定量的剥离剂。剥离处理通常只进行1次。

传感器的电位在强化处理开始后或剥离处理实施后经过一定的期间未恢复到正常的电位值时，发出异常信号为宜。

出现异常信号时，确认传感器是否异常的同时，由水质分析的结果和其他的监测方法综合地判断水系统的污垢情况，没有错误，是污垢的情况严重时，进行进一步的剥离处理，同时需要采取根本性的对策。

作为污泥控制处理，使用氯等氧化剂时，由于传感器的电位根据氧化剂浓度的不同而变化，所以有时给污垢附着倾向的监测带来障碍。但是，本发明通过使用自动测定系统内的氧化剂浓度，进行与其结果对应的注药控制之类的系统，下工夫将系统内的氧化剂浓度保持一定，也可能适用于作为污泥控制处理剂使用氯之类的氧化剂的水系统。

为了强化污泥控制处理，使用氧化剂是可能的，但由于氧化剂浓度过高造成传感器的电位有受影响的可能性，也担心系统内的材质腐蚀。如果可能的话，则希望使用非氧化剂类的药物。即使在通过仪器排除微生物障碍时，就使氧化性成分产生的物质而言，希望进行控制以使氧化剂浓度不变高。

传感器的电位测定方法及使注药泵和排除微生物障碍的水处理仪器工作的控制方法如果是能够通过上述的信号检测进行处理控制的方法，则没有特别限制，可例举计算机控制法等。传感器的电位计测量频率也没有特别限制，但希望1天进行6次以上。

希望传感器定期地更换。更换频率没有限制，但1年更换1次为好。另外，在测出异常信号时希望更换。

传感器设置个数没有限制。考虑传感器的精度，可设置复数个。这时，象用于本发明的施行了敏化处理的金属材料构成的传感器和未施行敏化处理的传感器那样，通过使用复数个敏感性不同的传感器，能够实施进一步对应于处理情况的强化处理。在此，敏感性高的传感器能看到电位上升后，敏感性稍低的传感器的电位上升发生时，通过

进一步实施强化处理能够实现。

#### 实施例 1

将利用于微生物污垢检测的传感器的微生物污垢敏感性评价结果示于图 1。

测定在添加了含从现场采集的污泥的污垢成分的水温 30℃ 的循环冷却水中浸渍下面 3 种试样时的电位变化进行试验，试样为：(a) SUS304 制的试样；(b) 在 650℃ 敏化处理 24 小时的 SUS304 制的试样；(c) 点焊 SUS304 制的大小 2 个试样，使其具有焊接区、缝隙结构，并在 650℃ 敏化处理 24 小时的试样

由图 1 可知，(c) 的试样从刚一浸渍后的电位开始显示出最早上升的倾向。随后，(b) 的试样显示了上升倾向。(a) 的试样在这次试验期间从刚一浸渍后的电位开始几乎没有变化。

该结果表示施行了敏化处理的金属材料、进一步具有焊接区、缝隙结构的金属材料对于微生物污垢的敏感性高。

再者，能够确认在未向水系统中添加污垢成分时，(a) ~ (c) 中的任何一个试样均电位稳定地推移。

#### 实施例 2

使用实施例 1 的 (c) 的试样，在模拟实际仪器冷却水系统的实验装置中进行金属（在此为 SUS304）腐蚀监测，基于它实施水处理。

水系统按图 2 所示。具有冷却风扇 18 及槽 19 的冷却塔 20 内的水通过送水泵 21 及送水配管 22 送向热交换器 23，通过返回管 24 向冷却塔 20 循环。采水用的配管 25 从这个送水配管分出，所采集的水温 30℃ 的水通到试验管 26 内后，向冷却塔 20 或者配管 22, 24 返回。

在这个试验管 26 上，和传感器 11 一起设置参照电极 (AgCl/sat. KCl 电极) 12，该传感器 11 及参照电极 12 的信号输入到仪器测量控制仪器 13。对于仪器测量控制仪器 13，以参照电极 12 为基准测量传感器 11 的电位。来自于这个测量控制仪器 13 的控制信号给予注药泵 17。

容器 16 内的污泥控制剂通过注药泵 15、17 注入槽 19。

传感器 11 在未检测出污垢附着倾向时只从通常注药用的泵 15 进行注药。传感器 11 一检测出污垢附着倾向，则由泵 15 及泵 17 双方进行注药，污泥控制处理被强化。

图3是表示在该注药处理中停止通常注药泵15,并定期地添加含从实际冷却水系统采集的污泥的污垢成分时的传感器11测出的电位的时效变化的图。在第11天电位超过了设定阈值(上)=0.20V,自动地从泵17进行有机类污泥控制剂的注入。其结果大约经过1天电位降低到设定阈值(下)=0.17V,所以自动地停止泵17的注药。

#### 产业上的利用可能性

本发明的系统是通过传感器精度好地检测出微生物污垢的影响,通过控制注药处理或者仪器处理进行适当的污泥控制处理,良好地维持水系统的处理情况的系统。

在本发明的方法中,能够通过小场地、廉价的装置联机测定污垢附着倾向监测结果,在该结果的指导下进行污泥控制强化处理。通过捕捉初期阶段的污垢的影响而进行处理则能够将系统内的障碍防患于未然。又,由于在必要时,只进行必要的强化处理,所以药物不会浪费,对环境的影响也可能抑制到最小限度。由于仪器处理也根据需要工作,所以在电力方面和维护方面都经济。

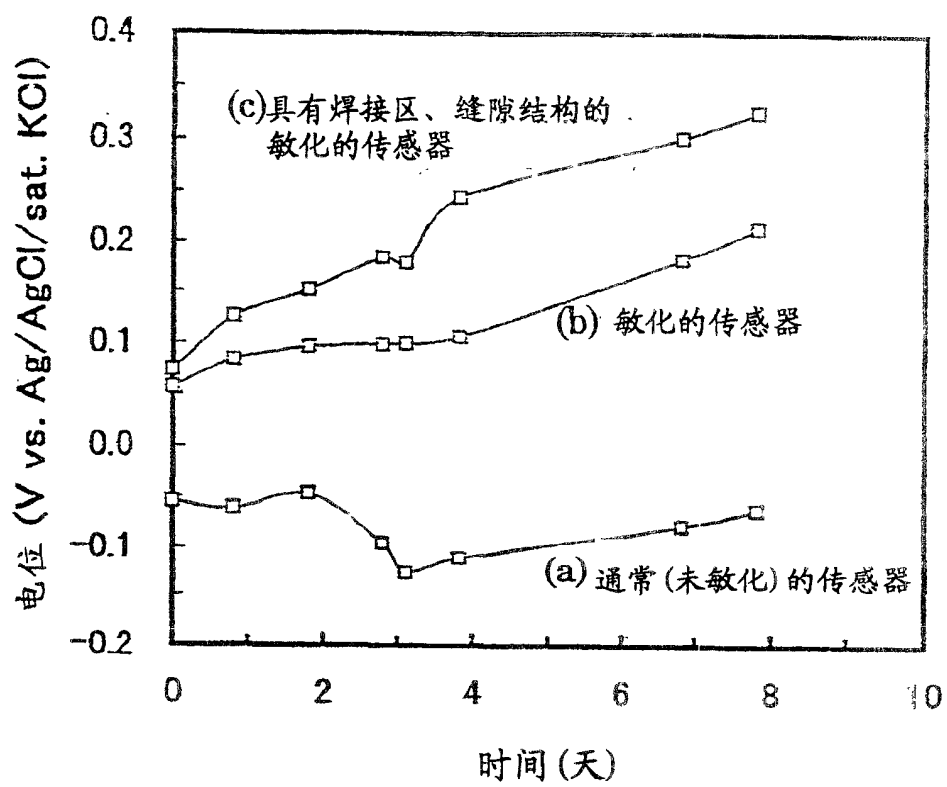


图 1

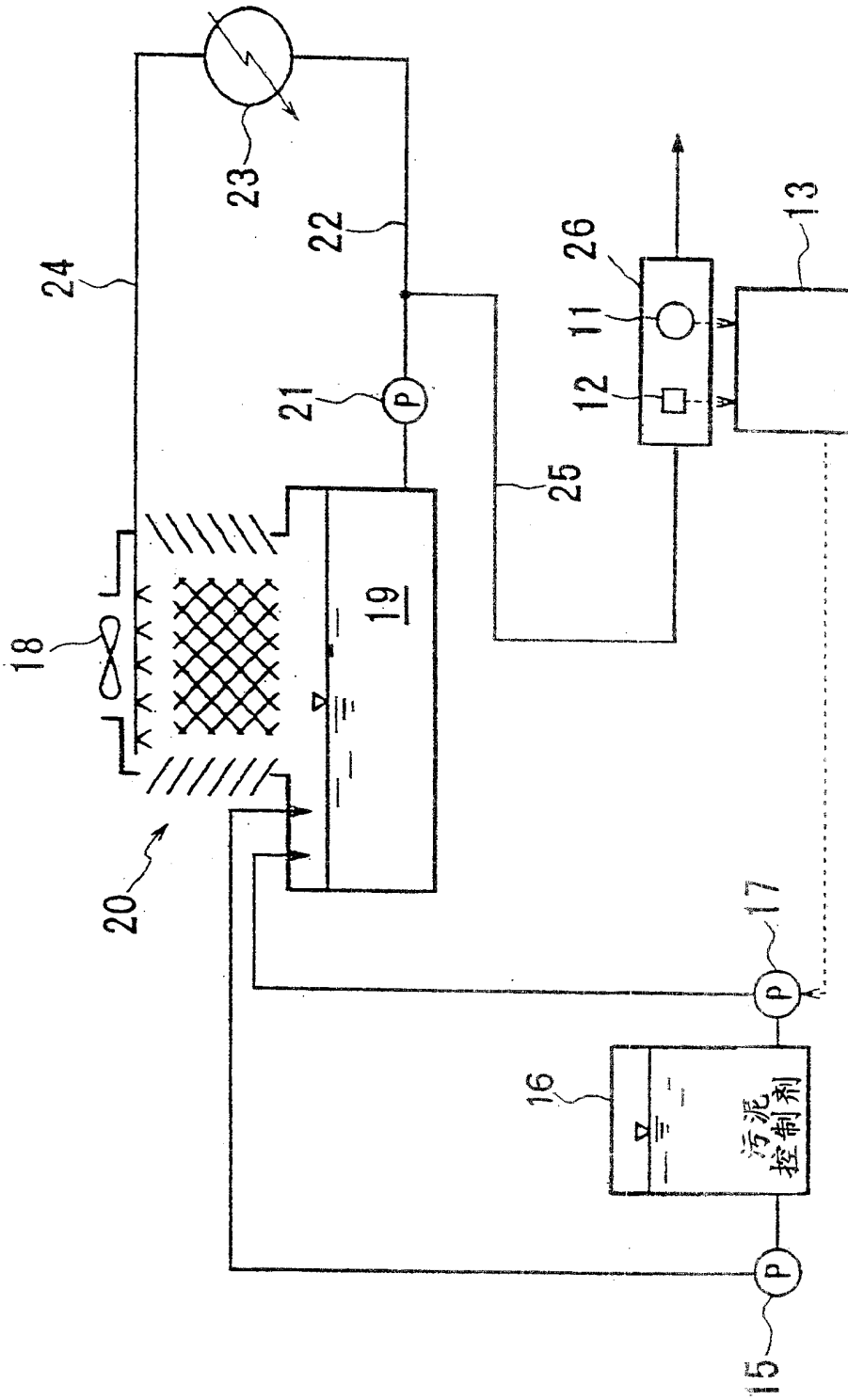


图 2

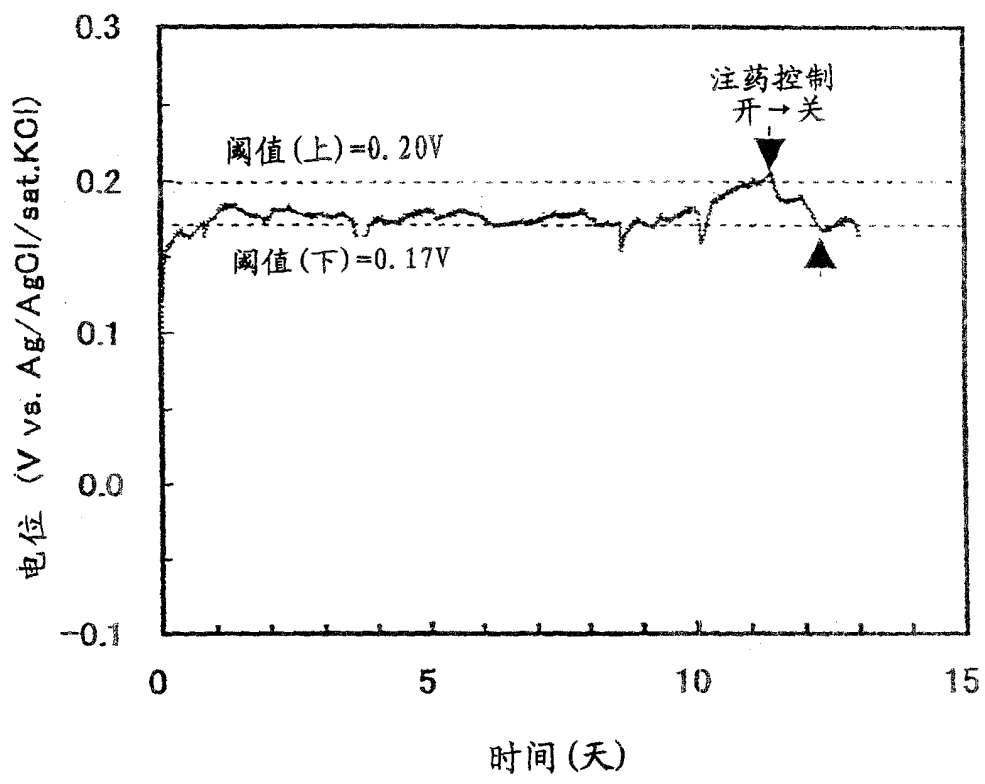


图 3