

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7350784号

(P7350784)

(45)発行日 令和5年9月26日(2023.9.26)

(24)登録日 令和5年9月15日(2023.9.15)

(51)国際特許分類

F I

C 0 2 F 1/50 (2023.01)

C 0 2 F 1/50 5 5 0 L

C 0 2 F 1/76 (2023.01)

C 0 2 F 1/50 5 1 0 A

C 0 2 F 1/50 5 2 0 B

C 0 2 F 1/50 5 2 0 K

C 0 2 F 1/50 5 3 1 L

請求項の数 15 (全22頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2020-565815(P2020-565815)

(86)(22)出願日 令和1年6月3日(2019.6.3)

(65)公表番号 特表2021-526450(P2021-526450
A)

(43)公表日 令和3年10月7日(2021.10.7)

(86)国際出願番号 PCT/IL2019/050631

(87)国際公開番号 WO2019/239401

(87)国際公開日 令和1年12月19日(2019.12.19)

審査請求日 令和4年5月31日(2022.5.31)

(31)優先権主張番号 62/684,305

(32)優先日 平成30年6月13日(2018.6.13)

(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(73)特許権者 515217085

エー・ワイ・ラボラトリーズ リミテッド

イスラエル国 6 4 6 8 2 0 8 テル ア

ビブ、ベエリ ストリート 8

(74)代理人 100114775

弁理士 高岡 亮一

(74)代理人 100121511

弁理士 小田 直

(74)代理人 100202751

弁理士 岩堀 明代

(74)代理人 100208580

弁理士 三好 玲奈

(74)代理人 100191086

弁理士 高橋 香元

(72)発明者 バラク , アヤラ

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 酸素センサを使用して殺生物剤で処理されたプロセス水を監視するためのシステムおよび方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸化性殺生物剤をプロセス水に供給し、かつ前記プロセス水を前記殺生物剤の潜在的な分解について監視し、それにより、そのような分解の結果として、活性ハロゲン化合物を形成するためのシステムであって、

前記殺生物剤を殺生物剤入口で前記プロセス水に供給するための殺生物剤供給導管と、

前記殺生物剤入口の下流に溶存酸素センサを含む分解検出モジュールと、を備え、

前記プロセス水が前記殺生物剤入口から前記溶存酸素センサに流れる時間が30分以下であるように、前記溶存酸素センサが前記プロセス水の流れの中に位置付けられる、システム。

【請求項 2】

前記供給と同期して前記酸化性殺生物剤を製造するための殺生物剤製造システムをさらに含み、前記殺生物剤製造システムが、次亜塩素酸塩酸化剤とアンモニウム塩とを混合することによって前記酸化性殺生物剤を製造する、請求項1に記載のシステム。

【請求項 3】

前記溶存酸素センサが、発光ベースの溶存酸素センサである、請求項1～2のいずれか一項に記載のシステム。

【請求項 4】

前記溶存酸素センサの測定値を記録するコントローラをさらに備え、前記コントローラが、前記溶存酸素センサの測定値に基づいて警告を表示するためのディスプレイを含み、

および／または、前記コントローラが、遠隔地に警告を送信するための機能を含む、請求項 1 ～ 2 のいずれか一項に記載のシステム。

【請求項 5】

前記コントローラが、バックグラウンドモードで動作するとき、溶存酸素レベルのベースライン値を生成し、前記溶存酸素レベルが事前設定された閾値を超えて前記ベースライン値から逸脱した場合に、前記コントローラが警告を発する、請求項 4 に記載のシステム。

【請求項 6】

前記コントローラが、供給モードで動作するとき、前記殺生物剤の供給中または前記殺生物剤の供給直後の延長された測定期間中に前記溶存酸素レベルの低下がある場合に警告を発する、請求項 4 に記載のシステム。

【請求項 7】

前記コントローラが、前記供給と同期して前記酸化性殺生物剤を製造するための殺生物剤製造システムと通信しており、前記コントローラが、前記殺生物剤製造システムを制御する機能を有する、請求項 4 に記載のシステム。

【請求項 8】

前記活性ハロゲン化合物が、 HOCl 、 HOBr 、 NHCl_2 、および NH_2Br からなる群から選択される、請求項 1 ～ 2 のいずれか一項に記載のシステム。

【請求項 9】

酸化性殺生物剤をプロセス水に供給するプロセスにおいて、前記殺生物剤の潜在的な分解を監視し、それにより、そのような分解の結果として、活性ハロゲン化合物を形成するための方法であって、

殺生物剤入口から下流の前記プロセス水の流れの中に溶存酸素センサを提供することと、前記プロセス水中の溶存酸素のレベルを定期的に測定するために、前記溶存酸素センサを採用することと、を含み、

前記プロセス水が前記殺生物剤入口から前記溶存酸素センサに流れる時間が 30 分以下である、方法。

【請求項 10】

前記酸化性殺生物剤を前記プロセス水に供給することと同期して前記酸化性殺生物剤を製造することをさらに含み、前記製造することが、次亜塩素酸塩酸化剤とアンモニウム塩とを混合することによって前記酸化性殺生物剤を製造することを含む、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記溶存酸素センサが、発光ベースの溶存酸素センサである、請求項 9 ～ 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

前記溶存酸素のレベルをコントローラに通信することをさらに含み、前記コントローラが、前記溶存酸素センサの測定値に基づいて警告を表示するためのディスプレイを含み、および／または、前記コントローラが、遠隔地に警告を送信するための機能を含む、請求項 9 ～ 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

前記コントローラが、バックグラウンドモードで動作するとき、前記溶存酸素レベルのベースライン値を生成し、前記コントローラが、前記溶存酸素レベルが事前設定された閾値を超えて前記ベースライン値から逸脱した場合に警告を発し、および／または、

前記コントローラが、供給モードで動作するとき、前記供給中または前記供給後の延長された測定期間中に前記溶存酸素レベルの低下がある場合に警告を発する、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

前記コントローラが、前記供給と同期して前記酸化性殺生物剤を製造するための殺生物剤製造システムと通信しており、前記コントローラが、前記殺生物剤製造システムを制御する機能を有する、請求項 12 に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 15】

前記活性ハロゲン化合物が、 HOCl 、 HOBr 、 NHCl_2 、および NH_2Br からなる群から選択される、請求項 9 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

2018年6月13日に出願され、SYSTEM AND METHOD FOR MONITORING PROCESS WATER TREATED WITH A BIOCIDES USING AN OXYGEN SENSORと題された米国仮特許出願第62 / 684,305号が参照され、その開示は、参照により本明細書に組み込まれ、その優先順位は、37 CFR 1.78(a)(4)および(5)(i)に従って本明細書に主張される。

10

【0002】

1992年6月1日に出願され、PROCESS AND COMPOSITIONS FOR THE DISINFECTION OF WATERSと題された米国仮特許出願第07/892,533号、1998年1月27日に出願され、METHOD AND APPARATUS FOR TREATING LIQUIDS TO INHIBIT GROWTH OF LIVING ORGANISMSと題された米国仮特許出願第08 / 809,346号、2006年7月14日に出願され、BIOCIDES AND APPARATUSと題された米国仮特許出願第10/586,349号、および2015年8月1日に出願され、METHOD FOR CONTROLLING THE PRODUCTION OF A BIOCIDESと題された米国仮特許出願第14/765,335号が参照され、それらの開示は、参照により本明細書に組み込まれる。

20

【0003】

本発明は、酸素センサを使用して殺生物剤で処理されたプロセス水を監視するためのシステムおよび方法に関する。

【背景技術】

【0004】

プロセス水を監視するための様々な技術が既知である。

30

【発明の概要】

【0005】

本発明は、殺生物剤によって処理されているプロセス水を監視するためのシステムおよび方法を提供しようとする。

【0006】

したがって、本発明の好ましい実施形態によれば、酸化性殺生物剤をプロセス水に供給し、かつ殺生物剤の潜在的な分解についてプロセス水を監視し、それにより、そのような分解の結果として、活性ハロゲン化合物を形成するためのシステムであって、殺生物剤入口でプロセス水に殺生物剤を供給するための殺生物剤供給導管と、殺生物剤入口の下流に溶存酸素センサを含む分解検出モジュールと、を含む、システムが提供される。

40

【0007】

本発明の好ましい実施形態によれば、プロセス水は、冷却塔中にある。本発明の代替の好ましい実施形態によれば、プロセス水は、製紙工場中にある。製紙工場中のプロセス水は、好ましくはデンプンを含む。本発明のさらに好ましい実施形態によれば、プロセス水は、糖製造施設中にある。

【0008】

本発明の好ましい実施形態によれば、システムは、供給と同期して酸化性殺生物剤を製造するための殺生物剤製造システムをさらに含む。好ましくは、殺生物剤製造システムは、次亜塩素酸塩酸化剤とアンモニウム塩とを混合することによって酸化性殺生物剤を製造する。好ましい実施形態では、アンモニウム塩は、カルバミン酸アンモニウム、炭酸アン

50

モニウム、重炭酸アンモニウム、臭化アンモニウム、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、スルファミン酸アンモニウム、および水酸化アンモニウムから選択される。好ましくは、アンモニウム塩は、カルバミン酸アンモニウム、臭化アンモニウム、および硫酸アンモニウムから選択される。

【0009】

本発明の好ましい実施形態によれば、溶存酸素センサは、発光ベースの溶存酸素センサである。好ましくは、システムは、溶存酸素センサの測定値を記録するコントローラをさらに含む。本発明の好ましい実施形態によれば、コントローラは、溶存酸素センサの測定値に基づいて警告を表示するためのディスプレイを含む。好ましくは、コントローラは、遠隔地に警告を送信するための機能を含む。

10

【0010】

本発明の好ましい実施形態によれば、コントローラは、バックグラウンドモードで動作するとき、溶存酸素レベルのベースライン値を生成する。好ましくは、溶存酸素レベルが事前設定された閾値を超えてベースライン値から逸脱した場合、コントローラは、警告を発する。本発明の好ましい実施形態によれば、コントローラは、供給モードで動作するとき、殺生物剤の供給中または殺生物剤の供給直後の延長された測定期間中に溶存酸素レベルの低下がある場合に警告を発する。好ましくは、延長された測定期間は、30分、20分、または10分である。

【0011】

本発明の好ましい実施形態によれば、コントローラは、供給と同期して酸化性殺生物剤を製造するための殺生物剤製造システムと通信している。好ましくは、コントローラは、殺生物剤製造システムを制御する機能を有する。

20

【0012】

本発明の好ましい実施形態によれば、プロセス水が殺生物剤入口から溶存酸素センサに流れる時間は、30分以下、好ましくは20分以下、より好ましくは10分以下である。本発明の好ましい実施形態によれば、活性ハロゲン化合物は、 HOCl 、 HOBr 、 NHCl_2 、および NH_2Br からなる群から選択される。好ましくは、溶存酸素センサは、プロセス水の流れの中に位置する。

【0013】

本発明の別の好ましい実施形態によれば、酸化性殺生物剤をプロセス水に供給するプロセスにおいて、殺生物剤の潜在的な分解を監視し、それにより、そのような分解の結果として活性ハロゲン化合物を形成するための方法であって、殺生物剤入口から下流のプロセス水中に溶存酸素センサを提供することと、プロセス水中の溶存酸素レベルを定期的に測定することと、を含む、方法も提供される。

30

【0014】

本発明の好ましい実施形態によれば、プロセス水は、冷却塔中にある。本発明のさらに好ましい実施形態によれば、プロセス水は、製紙工場中にある。好ましくは、製紙工場中のプロセス水は、デンプンを含む。本発明の代替の好ましい実施形態によれば、プロセス水は、糖製造施設中にある。

【0015】

40

本発明の好ましい実施形態によれば、この方法は、酸化性殺生物剤をプロセス水に供給することと同期して酸化性殺生物剤を製造することをさらに含む。好ましくは、製造することは、次亜塩素酸塩酸化剤とアンモニウム塩とを混合することによって酸化性殺生物剤を製造することを含む。本発明の好ましい実施形態によれば、アンモニウム塩は、カルバミン酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム、臭化アンモニウム、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、スルファミン酸アンモニウム、および水酸化アンモニウムから選択される。好ましくは、アンモニウム塩は、カルバミン酸アンモニウム、臭化アンモニウム、および硫酸アンモニウムから選択される。

【0016】

本発明の好ましい実施形態によれば、溶存酸素センサは、発光ベースの溶存酸素センサ

50

である。好ましくは、この方法は、溶存酸素のレベルをコントローラに通信することをさらに含む。本発明の好ましい実施形態によれば、コントローラは、溶存酸素センサの測定値に基づいて警告を表示するためのディスプレイを含む。好ましくは、コントローラは、遠隔地に警告を送信するための機能を含む。

【0017】

本発明の好ましい実施形態によれば、コントローラは、バックグラウンドモードで動作するとき、溶存酸素レベルのベースライン値を生成する。好ましくは、溶存酸素レベルが事前設定された閾値を超えてベースライン値から逸脱した場合、コントローラは、警告を発する。本発明の好ましい実施形態によれば、コントローラは、供給モードで動作するとき、供給中または供給後の延長された測定期間中に溶存酸素レベルの低下がある場合に警告を発する。好ましくは、延長された測定期間は、30分、20分、または10分である。

10

【0018】

本発明の好ましい実施形態によれば、コントローラは、供給することと同期して酸化性殺生物剤を製造するための殺生物剤製造システムと通信している。好ましくは、コントローラは、殺生物剤製造システムを制御する機能を有する。

【0019】

本発明の好ましい実施形態によれば、プロセス水が殺生物剤入口から溶存酸素センサに流れる時間は、30分以下、好ましくは20分以下、最も好ましくは10分以下である。本発明の好ましい実施形態によれば、活性ハロゲン化合物は、 HOCl 、 HOBr 、 NHCl_2 、および NH_2Br からなる群から選択される。好ましくは、溶存酸素センサは、プロセス水の流れの中に位置する。

20

【図面の簡単な説明】

【0020】

本発明は、以下の詳細な説明を図面と併せることでより完全に理解され、認識されるであろう。

【0021】

【図1】本発明の一実施形態によるシステムの簡略図である。

【図2】本発明の別の実施形態によるシステムの簡略図である。

【図3】プロセス水中の溶存酸素レベルおよび鋼の腐食速度を時間の関数として示すグラフである。

30

【図4】プロセス水中の溶存酸素レベルおよび酸化還元電位を時間の関数として示すグラフである。

【図5】プロセス水中の溶存酸素レベルおよび銅の腐食速度を時間の関数として示すグラフである。

【図6】プロセス水中の溶存酸素レベルおよび総塩素レベルを時間の関数として示すグラフである。

【図7】プロセス水中の溶存酸素レベルおよび鋼の腐食速度を時間の関数として示すグラフである。

【図8】プロセス水中の溶存酸素レベルおよび酸化還元電位を時間の関数として示すグラフである。

40

【図9】プロセス水中の総塩素レベルおよびバクテリア数を時間の関数として示すグラフである。

【図10】プロセス水中の溶存酸素レベルおよびバクテリア数を時間の関数として示すグラフである。

【図11】プロセス水中の溶存酸素レベルおよび総塩素レベルを時間の関数として示すグラフである。

【図12】プロセス水中の溶存酸素レベルおよびpHを時間の関数として示すグラフである。

【図13】プロセス水中の溶存酸レベルおよび総塩素レベルを時間の関数として示すグラフである。

50

【図 1 4】プロセス水中の溶存酸レベルおよび総塩素レベルを時間の関数として示すグラフである。

【図 1 5】プロセス水中の溶存酸レベルおよび総塩素レベルを時間の関数として示すグラフである。

【図 1 6】プロセス水中の総塩素レベルおよび酸化還元電位を時間の関数として示すグラフである。

【図 1 7】プロセス水中の総塩素レベルおよび銅の腐食速度を時間の関数として示すグラフである。

【図 1 8】プロセス水中の溶存酸素レベルおよび銅の腐食速度を時間の関数として示すグラフである。

10

【図 1 9】プロセス水中の溶存酸素レベルを時間の関数として示すグラフである。

【図 2 0】プロセス水中の溶存酸素およびアデノシン三リン酸 (A T P) のレベルを時間の関数として示すグラフである。

【図 2 1】プロセス水中の A T P レベルを p H の関数として示すグラフである。

【図 2 2】プロセス水中の p H を溶存酸素レベルの関数として示すグラフである。

【図 2 3】プロセス水中の溶存酸素レベルを時間の関数として示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 2 】

公開された欧州特許公開第 0 5 1 7 1 0 2 号に記載されているように、その内容は、参照により本明細書に組み込まれ、循環水の生物付着は、循環水中に見られる藻類、真菌、細菌、および他の単純な生物によって引き起こされる周知の問題である。その特許公開は、一方が酸化剤であり、もう一方がアンモニウム塩である 2 つの構成成分を混合し、その混合物を処理される水系に実質的に直ちに添加することによって、高塩素需要水中の生物汚染を制御することを記載している。これは、そこに記載されているように、活性殺生物性成分を製造する。酸化剤およびアンモニウム塩の多数の例がその特許公開に記載されている。

20

【 0 0 2 3 】

しかしながら、液体を処理して生物の成長を阻害する方法で遭遇する問題は、濃縮された活性殺生物成分が化学的に非常に不安定であり、形成時に迅速に分解し、その結果、p H が急速に低下することである。これは、制御することなく製造された活性殺生物性成分に特に当てはまる。したがって、従来の投与ポンプおよびミキサーが制御なしで使用される場合、形成された活性殺生物性成分は、迅速に分解し、その効力を失う。また、そのような濃縮された活性殺生物剤の p H 範囲は、理論的には 1 0 ~ 1 2 . 5 であるが、実際の p H は低く、分解が速いため不安定になることがよくある。臭化アンモニウムに由来する殺生物剤は、特に不安定であり、したがって分解しやすい。

30

【 0 0 2 4 】

U S 5 , 9 7 6 , 3 8 6 では、その内容物が参照により本明細書に組み込まれ、反応生成物を安定化し、かつ分解生成物をほとんど含有しない再現性のある生成物を維持するために、酸化剤 / アミン源の一定の比率を維持することを可能にし、それにより、過剰なアミン源を使用する必要性を回避することを可能にする殺生物剤を製造するための方法および装置が開示される。本明細書に記載の新規な方法は、酸化剤およびアミン源の両方の効率的なインサイチュ希釈物を製造することと、2 つの希釈物を導管に同期して計量して、所定の比率に従ってその中で連続的に混合して活性殺生物性成分を製造することと、を含む。

40

【 0 0 2 5 】

U S 5 , 9 7 6 , 3 8 6 にすでに記載されているように、殺生物剤形成の注意深い制御が必要である。殺生物剤製造プロセスは、複数の供給ポイントシステムを使用し、これは、ポンプが異なれば圧力変化に対する応答も異なり、かつポンプの供給速度が水流の圧力に依存するため、供給ラインごとに個別の制御を必要とする。任意の現場プロセスに関しては、適正な生成物を高収率で、かつ最小限の副生成物で確実に製造するために、オンラ

50

イン制御が必要である。さらに、上記の参照特許に示されるように、最適な性能のためには、等モル量のアンモニウムおよび次亜塩素酸塩が必要である。過剰な次亜塩素酸塩は、局所的に過剰であっても、多塩素化クロラミンの製造および殺生物性生成物のモノクロラミン（MCA）の分解を引き起こす。次亜塩素酸が不十分な場合、アンモニウムは、完全に反応せず、殺生物剤濃度の低下、化学物質の過剰使用、処理コストの上昇、有効性の低下などを引き起こす。内容が参照により本明細書に組み込まれるUS 7,837,883に開示された次亜塩素酸ナトリウムおよびカルバミン酸アンモニウムなどの殺生物剤を作製するのに使用される構成成分は、不安定な化学物質であり、使用中に時間とともに分解する。

【0026】

10

アンモニウム塩の供給と酸化剤の供給との間の正しい比率を確実にするための既知の方法が存在する。US 5,976,386では、アンモニウム塩と次亜塩素酸ナトリウムとの間の反応の終点の指標としてのpHの使用が開示されている。次亜塩素酸塩をアンモニウム塩溶液に添加すると、pHが上昇する。しかしながら、等モル点後、次亜塩素酸塩は、殺生物性MCAを分解し始め、無機酸を形成し、これはpHを低下させる。したがって、pHは、終点の指標として使用することができる。内容が参照により本明細書に組み込まれるUS 9,801,384は、アンモニウム塩と次亜塩素酸ナトリウムとの間の理想的な比率を示すためのパラメータとしての酸化還元電位（ORP）、導電率、誘導、および酸素飽和度の使用を開示している。

【0027】

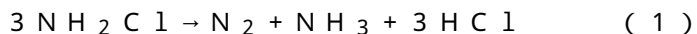
20

場合によっては、殺生物剤が供給ユニットによって最適に製造されたとしても、プロセス水の温度、製造された殺生物剤の高い局所濃度、プロセス水のpH、および他の水質パラメータなどの他のパラメータは、殺生物剤がプロセス水と混合されるとその分解を誘導する可能性があり、潜在的に不要な消毒副生成物の製造およびプロセス化学物質の消費をもたらす。

【0028】

次亜塩素酸塩およびアンモニウム塩に由来するものなどのモノクロラミン（MCA）は、本質的に不安定であることが既知である（例えば、Vikesland et al., 「Effect of Natural Organic Matter on Monochloramine Decomposition: Pathway Elucidation through the Use of Mass and Redox Balances」, Environmental Science and Technology 1998, 32(10): 1409-1416; および Ozekin et al., 「Modeling the Decomposition of Disinfecting Residuals of Chloramine」, Water Disinfection and Natural Organic Matter, ACS Symposium Series 1996, pp. 115-125を参照のこと）。純水中でのMCAの分解は、一般に以下の式（1）で記載される：

30



【0029】

40

この分解の速度は、とりわけ、Cl/Nの初期モル比、pH、温度、およびMCAの濃度に依存する。有機物の存在下で、モノクロラミンは、有機物と反応して良性の生成物を形成することができる。

【0030】

しかしながら、いくつかの条件下では、モノクロラミンは、分解して次亜塩素酸（HOCl）およびジクロラミン（NHCl₂）などの活性ハロゲン化合物を形成する可能性があり、臭化アンモニウムを使用する場合などの臭化物の存在下では、MCA、モノブロマミン（NH₂Br）、および次亜臭素酸（HOBr）を形成する。NHCl₂およびNH₂Brはまた、上位に置換された化合物NCl₃、NHBr₂、およびNBr₃を形成することができる。これらの活性ハロゲンは、MCAよりも化学的安定性が低く、分解がはるか

50

に速く、かつ反応性があるかに高い。M C Aの分解に由来する活性ハロゲンは、望ましくない消毒副生成物の製造につながる可能性がある。ハロゲン化消毒副生成物は、その潜在的な毒性のために特定の危険を提示する。最もよく知られているハロゲン化副生成物は、クロロホルム、プロモホルム、ならびに塩素化および臭素化有機酸であるが、ハロゲン化副生成物は、水の有機物含有量に依存し、それらのほとんどは、解明されていない。

【 0 0 3 1 】

消毒副生成物の分析には、時間のかかる実験手順が必要である。本発明者らの以前の特許および出願では、本発明者らは、M C A単独の製造を確実にし、かつプロセス水に供給される殺生物剤ストック溶液中の分解および分解中間体の存在を回避するために、プロセスの継続的な制御を維持するために必要な特別な注意を説明した。塩素の需要が高い水にM C Aを供給すると、需要が非常に低い水中でM C Aを使用する場合に比べて、M C Aの安定性が低下し、したがって、M C Aの安定性を最大化し、回避可能な急速な分解を減らすことが重要である。プロセス水中でのM C Aの安定性が高いと、その殺生物効率が高まり、化学物質の使用量が減り、消毒副生成物の製造も減る。

10

【 0 0 3 2 】

プロセス水の監視は、処理効率の評価における不可欠なステップである。水質の監視における人々の役割は、不可欠であるが、オンライン監視は、人間による監視を実現するための不可欠なツールである。オンラインで監視するパラメータの数を最小限に抑えることは、オンライン監視装置の取り扱いおよびコストを削減し、実行可能性を高めるために重要である。オンライン監視により、問題への迅速な応答に不可欠なフィードバック制御が可能になる。急速な劣化状態のオンライン識別、およびこの劣化を低減するためのフィードバック措置は、処理の最適化および環境保護にとって重要である。

20

【 0 0 3 3 】

U S 8 , 0 1 2 , 7 5 8 は、酸素消費率を使用して微生物学的活性を測定するための装置を開示している。プロセス水からサンプルが採取され、サンプリング時および一定時間後に溶存酸素濃度が測定される。酸素濃度の低下は、微生物学的活性を示している。U S 9 , 9 7 0 , 9 1 9 は、酸素濃度および/またはr Hを測定する同様の装置を開示している。これらの装置でのサンプリング時間は、0 . 5 ~ 2 時間である。同様の方法が、Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1 9 9 9) , Method 2 7 1 0 Bに開示されている。他のシステムは、On - Line Systems Aid Cooling System Chemistry Control (Schaefer and Pilsits , Industrial Waterworld 2 0 0 3) およびCristian i and Perboni , 「Antifouling strategies and corrosion control in cooling circuits」, Bioelectrochemistry 2 0 1 4 , 9 7 : 1 2 0 - 1 2 6 に開示されているような一連の電気化学プローブを使用して腐食および生物付着を監視する完全な監視戦略を伴う。

30

【 0 0 3 4 】

上記のシステムのいずれも、殺生物剤の分解を検出することを開示していない。必要なのは、殺生物剤の分解に関連する場合があるプロセス水中の障害を迅速に特定し、かつ修正措置をとるか、または修正措置を自動的にとるようにリアルタイムでオペレータに警告できる単純な、好ましくはオンライン測定を伴うシステムである。酸素は、工業用水で発生する多くの異なるプロセスに関与している。例えば、酸素は、微生物活性および腐食プロセスによって消費される。冷却が効率的である場合、オープン冷却塔中での水の冷却中に酸素が水に吸収され、水が空気と接触している場合は、プロセス水に酸素が吸収される。

40

【 0 0 3 5 】

酸化性殺生物剤、強酸化剤、または弱酸化剤の供給中にプロセス水中の溶存酸素を測定すると、多くの場合、溶存酸素が急速に減少することが明らかになった。殺生物剤の供給の結果としての溶存酸素レベルの減少は、殺生物剤の分解を示している。したがって、溶

50

存酸素は、殺生物剤の分解および消毒副生成物の潜在的な製造をリアルタイムで監視するためのパラメータとして機能することができる。

【0036】

本発明の第1の実施形態によれば、殺生物剤の潜在的な分解について殺生物剤で処理されるプロセス水を監視するためのシステムが提供される。このシステムは、プロセス水に殺生物剤を供給するための殺生物剤供給システム、溶存酸素センサ、および任意選択で1つ以上の追加のセンサを備える。

【0037】

プロセス水は、プロセス水を循環させているか、または一度プロセス水を通過させている任意のシステムにあり得る。一実施形態では、プロセス水は、冷却システムの一部であり得る。代替の実施形態では、プロセス水は、製紙施設の一部であり得る。この実施形態では、プロセス水は、好ましくはデンプンを含む。さらなる実施形態では、プロセス水は、砂糖の製造またはデンプンの処理などのための食品加工施設の一部であり得る。なおさらなる実施形態では、プロセス水は、鉱業または石油掘削施設の一部であり得る。さらに別の実施形態では、プロセス水は、淡水または廃水を消毒するためのシステムの一部であり得る。

【0038】

殺生物剤供給システムは、殺生物剤をプロセス水に供給する任意のシステムであり得る。一実施形態では、殺生物剤供給システムは、オフサイトで製造された殺生物剤をプロセス水にポンプで送るポンプを備える。代替的に、US 5,976,386、US 7,837,883、およびUS 9,801,384に開示された供給システムなどの殺生物剤供給システムは、2つの反応物を混合して現場で殺生物剤を製造し、殺生物剤をプロセス水に同期的に供給するための殺生物剤製造システムを備え得る。殺生物剤供給システムは、殺生物剤をプロセス水に連続的または断続的に供給し得る。

【0039】

殺生物剤は、任意の好適な殺生物剤であり得る。例えば、殺生物剤は、二酸化塩素 (ClO_2)、次亜塩素酸 (HOCl)、次亜臭素酸 (HOBr)、または次亜塩素酸酸化剤とアンモニウム塩との混合から誘導されるクロラミンなどの無機殺生物剤であり得る。好ましい実施形態では、アンモニウム塩は、カルバミン酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム、臭化アンモニウム、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、スルファミン酸アンモニウム、および水酸化アンモニウム (アンモニア水) から選択される。より好ましくは、アンモニウム塩は、カルバミン酸アンモニウム、臭化アンモニウム、および硫酸アンモニウムから選択される。一実施形態では、アンモニウム塩は、カルバミン酸アンモニウムである。別の実施形態では、アンモニウム塩は、臭化アンモニウムである。さらなる実施形態では、アンモニウム塩は、硫酸アンモニウムである。殺生物剤はまた、グルタルアルデヒド、メチルイソチアゾロン、メチルクロロイソチアゾリノン、およびベンズイソチアゾリノンを含むイソチアゾリノン誘導体、2-ブロモ-2-ニトロプロパン-1,3-ジオール (プロノポール)、2,2-ジブロモ-2-シアノアセトアミド (DBNPA)、または第四級アンモニウム塩などの有機殺生物剤であり得る。

【0040】

溶存酸素センサは、利用可能な任意の溶存酸素センサであり得る。好ましくは、溶存酸素センサは、発光ベースの溶存酸素センサであり、酸素の存在が、励起された色素の発光をクエンチする。例えば、溶存酸素センサは、SC200コントローラを備えたLD O I I s c 電極などのHach Company (Loveland, CO, USA)製の発光溶存酸素センサであり得る。

【0041】

1つ以上の追加のセンサは、温度センサ、pHセンサ、酸化還元電位 (ORP) センサ、導電率センサ、誘導導電率センサ、銅および異なるタイプの鋼などの特定の金属用の腐食監視センサ、バイオフィルム監視装置、化学汚染装置、濁度監視装置、ならびに遊離塩素および総塩素などの残留殺生物剤を測定するためのオンライン機器を含むことができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 2 】

溶存酸素センサは、プロセス水中に配置される。溶存酸素センサは、プロセス水中の任意の好適な場所に配置することができる。好ましくは、溶存酸素センサは、殺生物剤供給点から下流の場所およびその場所の近くに配置されるが、殺生物剤をバルクプロセス水と混合することを可能にするのに十分な距離に配置される。殺生物剤供給点から酸素センサまでのプロセス水の平均流動時間は、好ましくは30分以下、より好ましくは20分以下、さらにより好ましくは10分以下である。殺生物剤供給点から酸素センサまでのプロセス水の平均流動時間は、1分未満、1～10分、1～5分、5～10分、10～15分、15～20分、20～25分、または25～30分であり得る。例えば、冷却水中では、溶存酸素センサを熱交換器の出口またはその近くに配置することができる。製紙工場では、酸素センサは、殺生物剤が供給されるチェストの出口またはその近くに配置することができる。また、アルミニウム塩または湿潤強度剤などの低pH添加剤が供給されるチェストに配置することもできる。

10

【 0 0 4 3 】

溶存酸素センサは、2つの異なるモードで動作する。バックグラウンドモードでは、溶存酸素センサは、規則的な間隔で溶存酸素飽和度を測定する。測定間の時間は、4分～60分、好ましくは10分～30分の範囲である。測定値は、コントローラによって記録される。コントローラは、センサの不可欠な部分であってもよく、またはセンサと通信するコンピュータまたは携帯通信装置などの外部装置上に位置してもよい。コントローラはまた、殺生物剤供給ユニット中に位置してもよく、またはそれと通信していてもよい。

20

【 0 0 4 4 】

コントローラは、酸素飽和度のベースライン値を確立する。バックグラウンドモードでは、ベースライン値は、0.1%～100%以上、好ましくは5%～100%の範囲であり得る。溶存酸素レベルは、ppm (mg/L) または飽和%で測定することができる。測定値がベースライン値と事前設定された閾値を超えて異なる場合、コントローラは、警告を発する。閾値は、0.1～50%の変化、好ましくは0.5%～50%、より好ましくは1～10%の変化であり得る。警告は、オペレータが見たディスプレイ装置に表示されてもよく、またはインターネットもしくは電話などを介してリモートの受信者に送信されてもよい。

【 0 0 4 5 】

コントローラによって発せられた警告は、プロセス水における故障を示している。微生物は、酸素を消費するため、酸素飽和度の減少または増加は、微生物汚染の変化を示すことができる。酸素飽和度の低下は、酸素を消費するプロセスである金属の腐食を示すこともできる。酸素飽和度の低下は、亜硫酸塩および硫化物などの還元剤がプロセス水に導入されたことを示すこともできる。酸素飽和度の増加は、微生物制御の改善または過酸化水素などの酸化剤のプロセス水への導入を示すこともできる。警告は、調査および対処する必要のあるプロセス水において障害があることを一般的に示している。

30

【 0 0 4 6 】

溶存酸素センサに隣接する供給ポイントで殺生物剤がプロセス水に供給されようとする、溶存酸素センサと通信しているコントローラが警告を受け、溶存酸素センサがバックグラウンドモードから供給モードに切り替わる。供給モードは、殺生物剤供給の10分前、殺生物剤供給の5分前、または殺生物剤供給の2分前などの殺生物剤供給前に始められてもよい。供給モードでは、溶存酸素センサは、バックグラウンドモード中よりも高い周波数で動作する。典型的には、溶存酸素レベルは、2～15分ごとに供給モードで測定される。例えば、溶存酸素レベルは、2分ごと、5分ごと、10分ごと、または15分ごとに測定される。殺生物剤の供給が停止した後、供給モードは、延長された測定期間の間継続してもよい。延長された測定期間は、30分、20分、または10分などの最大約30分であり得る。

40

【 0 0 4 7 】

殺生物剤の供給中およびその後の短期間の間、溶存酸素レベルは、安定するか、または

50

わずかに増加すると予想される。しかしながら、殺生物剤が分解してより強力な酸化中間体を形成している場合、または強力な酸化剤が供給されて消毒副生成物が形成される可能性が高くなる場合、殺生物剤の供給中に溶存酸素レベルが低下する。したがって、殺生物剤の供給中の溶存酸素の減少は、問題の明確な兆候であり、供給中または延長された測定期間中に溶存酸素レベルが低下した場合、コントローラは、警告を発する。

【 0 0 4 8 】

殺生物剤の供給中の殺生物剤の供給点に近い溶存酸素の低下は、殺生物剤の分解によって引き起こされる可能性がある。分解は、適切に製造されなかった殺生物剤、または殺生物剤の分解を促進するプロセス水における局所条件によって生じる場合がある。プロセス水中の殺生物剤の分解は、望ましくない消毒副生成物の製造の可能性を示している。

10

【 0 0 4 9 】

溶存酸素の低下および/または殺生物剤の分解の正確な原因は、すぐには分からないが、その原因は、過剰量の酸化性殺生物剤に関連している可能性がある。したがって、問題の正確な根源を調査している間にプロセス水への損傷を減らすための第1の対策は、酸化剤の供給速度を下げることである。一実施形態では、強力な酸化剤などの酸化剤の供給速度を下げることは、殺生物剤の全供給速度を下げることを含む。これは、コントローラから警告を受信したオペレータによって実行され得る。代替的に、コントローラは、殺生物剤の供給を制御し、殺生物剤の供給速度を自動的に下げ得る。

【 0 0 5 0 】

代替の実施形態では、殺生物剤が次亜塩素酸塩酸化剤およびアンモニウム塩から生成されるモノクロアミンである場合、酸化剤の供給速度を下げることは、次亜塩素酸塩のみの供給速度を下げるか、またはアンモニウム塩の供給速度を上げることを含み得る。次亜塩素酸塩の供給速度とアンモニウムの供給速度との比率を内部制御することのない殺生物剤供給システムでは、供給速度を変化させることは、オペレータによる供給速度の手動変化を含み得る。代替的に、コントローラは、殺生物剤供給物の供給速度およびその比率も制御し得る。いくつかの実施形態では、殺生物剤供給システムは、次亜塩素酸塩の供給速度とアンモニウムの供給速度との比率の内部制御を含む。例えば、内部制御は、US 5, 976, 386またはUS 9, 801, 384に記載されているような制御パラメータを使用し得る。本発明のシステムは、殺生物剤製造システムの内部制御に取って代わり、2つの供給速度間の比率を制御することができる。

20

30

【 0 0 5 1 】

上記のように殺生物剤の供給後の期間の後、コントローラは、溶存酸素センサの動作モードをバックグラウンドモードに変化させる。

【 0 0 5 2 】

図1は、本発明の一実施形態によるシステム10の簡略図である。システム10は、プロセス水入口14、殺生物剤供給ライン16、混合装置(図示せず)、およびプロセス水出口18を有するチェスト12またはタンクを含む。殺生物剤供給ライン16は、殺生物剤製造システム20から殺生物剤を供給する。代替の実施形態(図示せず)では、システム10は、殺生物剤製造システムを含まず、むしろ殺生物剤がオフサイトで製造され、ポンプを介してチェスト12に供給される。チェスト12では、殺生物剤がプロセス水と混合される。チェストが示されているが、混合は、パイプなどの別の流体含有要素でも起こり得る。

40

【 0 0 5 3 】

プロセス水出口18は、チェスト12に循環して戻される副流22を含む。酸素センサ24は、副流22に配置される。酸素センサ24は、局所コントローラ26と通信している。局所コントローラ26は、データおよび/または命令28を殺生物剤製造システム20のコントローラに送信する送信機を含み得る。指示28は、殺生物剤の供給速度を増加または減少させるための指示を含み得る。次亜塩素酸塩酸化剤をアンモニウム塩と混合することによって殺生物剤が製造される実施形態では、指示28は、酸化剤とアンモニウム塩との間の比率を変化させるための指示を含み得る。

50

【 0 0 5 4 】

図 2 は、本発明の別の実施形態によるシステム 3 0 の簡略図である。システム 3 0 は、冷水入口（図示せず）、殺生物剤供給ライン 1 6、および温水出口 3 4 を有する冷却塔 3 2 を含む。殺生物剤供給ライン 1 6 は、殺生物剤製造システム 2 0 から冷却塔 3 2 に入る冷水に殺生物剤を供給する。代替の実施形態（図示せず）では、システム 3 0 は、殺生物剤製造システムを含まず、むしろ殺生物剤がオフサイトで製造され、ポンプを介して冷却塔 3 2 に供給される。

【 0 0 5 5 】

温水出口 3 4 は、酸素センサ 2 4 を含有する副流 3 6 を有する。酸素センサ 2 4 は、局所コントローラ 2 6 と通信している。局所コントローラ 2 6 は、データおよび / または命令 2 8 を殺生物剤製造システム 2 0 に送信する送信機を含み得る。指示 2 8 は、殺生物剤の供給速度を増加または減少させるための指示を含み得る。次亜塩素酸塩酸化剤をアンモニウム塩と混合することによって殺生物剤が製造される実施形態では、指示 2 8 は、次亜塩素酸塩とアンモニウム塩との間の比率を変化させるための指示を含み得る。

10

【 0 0 5 6 】

図 1 および図 2 は、1 つの殺生物剤入口および 1 つの溶存酸素センサを備えたシステムを示しているが、本発明のシステムは、複数の溶存酸素センサを含み得、各 1 つが複数の殺生物剤入口のうちの 1 つに近接して、かつそれらの下流にある。各溶存酸素センサは、コントローラと通信しており、対応する殺生物剤の供給は、本明細書に記載されるように溶存酸素センサの測定に基づいて制御される。

20

【 0 0 5 7 】

本発明の一態様によれば、殺生物剤の潜在的な分解について殺生物剤で処理されたプロセス水の状態を監視するための方法であって、プロセス水中の溶存酸素センサを提供することと、プロセス水中の溶存酸素レベルを定期的に測定することと、を含む、方法も提供される。この方法はまた、溶存酸素のレベルをコントローラに通信し、溶存酸素のレベルが期待値から逸脱した場合にコントローラによって警告を発することを含み得る。

【 0 0 5 8 】

この方法のプロセス水、殺生物剤、および溶存酸素センサは、本発明のシステムに関して上記の通りである。溶存酸素レベルを定期的に測定することは、2 分ごと ~ 6 0 分ごとに溶存酸素レベルを測定することを含み得る。

30

【 0 0 5 9 】

溶存酸素のレベルが期待値から逸脱した場合にコントローラによって警告を発することは、2 つのモードで行われる。バックグラウンドモードでは、溶存酸素センサは、殺生物剤が供給されていないときにプロセス水を監視する。このモードでは、溶存酸素は、4 ~ 6 0 分ごと、好ましくは 1 0 ~ 3 0 分ごとに測定される。コントローラは、酸素飽和度のベースライン値を確立する。バックグラウンドモードでは、ベースライン値は、0 . 1 % ~ 1 0 0 % 以上、好ましくは 0 . 5 % ~ 1 0 0 の範囲であり得る。測定値がベースライン値と事前設定された閾値を超えて異なる場合、コントローラは、警告を発する。閾値は、0 . 1 ~ 5 0 % の変化、好ましくは 0 . 5 % ~ 5 0 %、より好ましくは 1 ~ 1 0 % の変化であり得る。警告は、オペレータが見たディスプレイ装置に表示されてもよく、またはインターネットもしくは電話などを介してリモートの受信者に送信されてもよい。警告は、調査および対処する必要のあるプロセス水において障害があることを一般的に示している。

40

【 0 0 6 0 】

殺生物剤がプロセス水に供給されようとしているとき、コントローラは、警告を受け、溶存酸素センサをバックグラウンドモードから供給モードに切り替える。供給モードでは、溶存酸素レベルは、2 ~ 1 5 分ごとに測定される。例えば、溶存酸素レベルは、2 分ごと、5 分ごと、1 0 分ごと、または 1 5 分ごとに測定される。プロセス水への殺生物剤の供給中、酸素消費微生物の減少により溶存酸素の増加が予想される。したがって、供給モードでは、溶存酸素における増加による警告をコントローラは、鳴らさない。しかしながら、供給中の溶存酸素における減少は、問題の明確な兆候であり、供給中に溶存酸素レベ

50

ルが低下する場合、コントローラは、警告を発する。供給モードは、殺生物剤の供給の前、例えば殺生物剤の供給の最大 10 分前に始まり、殺生物剤の供給後、例えば殺生物剤の供給が停止した後最大 30 分まで延長された測定期間の間、継続し得る。

【実施例】

【0061】

実施例 1

冷却塔は、鋼の腐食速度を測定するために精巧な電気化学装置によって監視される。並行して、単純な酸素電極を設置した。図 3 は、鋼の腐食速度が低下すると溶存酸素濃度が増加し、鋼の腐食速度が増加すると溶存酸素濃度が減少することを示している。

【0062】

ORP 電極も設置し、結果を溶存酸素の結果と一緒に図 4 に示す。ORP は、サンプリング期間を通じて安定した値を維持し、腐食が起きていることを示すことができなかったことが分かる。一方、溶存酸素の測定値は、冷却システムにおける腐食を反映した。これは、溶存酸素が腐食の可能性の指標として使用できることを示す。

【0063】

実施例 2

冷却塔中の冷却水は、強力な酸化性殺生物剤である次亜臭素酸および銅腐食防止剤であるトリルトリアゾールで処理した。ORP の測定値は高く、これは強力な酸化剤の存在を示している。銅の腐食速度は、前の実施例のように精巧な電気化学装置を使用して測定した。酸素センサも追加し、その結果を図 5 に示す。

【0064】

結果は、強力な酸化剤が腐食防止剤と反応し、強力な酸化剤がシステムに供給されると、腐食防止剤が、強力な酸化剤と反応するときに消費されるため、腐食が増加することを示している。強力な酸化剤との反応は、酸素を消費し、溶存酸素は、腐食防止剤の消費と並行して減少する。冷却水が冷却塔を通過する酸素で飽和すると、酸素レベルは、再び上昇する。強力な酸化剤が再び供給され、腐食防止剤と反応すると、酸素は、再び低下する。強力な酸化剤と有機腐食防止剤との間のこの反応は、消毒副生成物の製造をもたらす。この実施例は、溶存酸素電極がこの反応を検出し、生成物による消毒の潜在的な製造の指標として機能できることを示している。

【0065】

実施例 3

冷却水は、カルバミン酸アンモニウムおよび次亜塩素酸ナトリウムから生成されるモノクロアミン殺生物剤で処理する。殺生物剤を断続的に投与したときに、残留モノクロアミン（総塩素として）および溶存酸素を測定した。図 6 は、溶存酸素における安定した増加によって示される効果的な微生物制御を示している。殺生物剤は、酸素を消費する微生物を制御するのに十分であり、冷却水中に存在する有機物質を分解しない、またはそれと反応しない。鋼の腐食速度を測定したところ、図 7 に示すように溶存酸素が増加するにつれて着実に減少することが示された。これは、溶存酸素が腐食防止の指標として機能することを示している。

【0066】

実施例 4

冷却塔からの冷却水を次亜塩素酸ナトリウムと混合された強酸化性殺生物剤である臭化ナトリウムで処理した。プラントによって開始された濃度サイクルにおける増加により、 $1600 \sim 2300 \mu S/cm$ への導電率の着実な増加が認められた。導電率の増加に伴い、冷却水中に存在する任意の化学物質の濃度も並行して増加し、微生物の生存数が増加すると予想される。溶存酸素および ORP センサの両方を使用して水を監視した。溶存酸素は、微生物による酸素消費量の増加により低下すると予想され、ORP も、微生物によって製造される還元化合物の濃度の増加により低下すると予想される。図 8 に見られるように、溶存酸素の減少は、ORP の減少のかなり前に観察された。したがって、溶存酸素は、ORP よりも微生物活性の増加を示す感度の高いマーカーである。殺生物剤の供給中

10

20

30

40

50

に発生しない溶存酸素の減少を検出するコントローラは、殺生物剤の供給速度を上げて微生物活性の増加を補うことにより、問題に対応することができる。

【 0 0 6 7 】

実施例 5

臭化アンモニウムと次亜塩素酸ナトリウムとを現場で混合することによって製造される殺生物剤である臭素活性化クロラミン (B A C) を、抄紙機のミキシングチェストに供給して上質紙を製造した。 B A C を 1 8 0 分ごとに 1 5 分間供給した。溶存酸素、 p H、および残留総塩素 (N , N - ジエチル - p - フェニレンジアミン (D P D) を使用して測定) は、 B A C 供給中および供給オフ中にミキシングチェスト (M C) およびヘッドボックス (H B) で測定した。プロセス水がミキシングチェストからヘッドボックスに流れる平均時間は、 5 分未満である。有酸素生菌数 (M B) は、ヘッドボックスサンプルで測定した。測定は、サンプルが採取されるとすぐに、現場で手動によって実施した。

10

【 0 0 6 8 】

予想される結果は、 M C 中の残留総塩素が供給中に着実に上昇し、供給が停止した後約 5 分間維持されることである。図 9 に示すように、 M C に 1 0 分間供給した後、 H B は、いくつかの残留物を示し、 M C 中の残留総塩素が 6 . 6 p p m の場合、残留物は、 5 分間の供給オフで最大 5 . 6 p p m に増加する。 H B で残留物が測定されるとすぐに、生菌数は、大幅に減少し、検出限界を下回ったままで、 9 0 分の供給オフ後に増加を開始する。 M C および H B の両方で、測定された最大の残留物は、 1 5 分間持続しない。

【 0 0 6 9 】

20

図 1 0 は、 M C からの残留総塩素が最初に H B に到達した 1 0 分後に、 H B 中の酸素が増加し、生菌数の大幅な減少が見られることを示している。しかしながら、酸素がさらに増加する、または少なくとも同じレベルで留まるという予想に反して、酸素は、生存数の増加と並行して溶存酸素が増加を開始する供給から 6 0 分が経過するまで、次の 5 0 分間継続的に低下する。生存数がさらに増えると、酸素が低下を開始する。

【 0 0 7 0 】

図 1 1 は、 M C および H B の両方で、供給中に残留総塩素および溶存酸素の両方が減少し始めたことを示している。これは、殺生物剤の分解を示す。残留総塩素をオンラインで測定することは可能であるが、残留塩素の変動は、自然であり、必ずしも殺生物剤の分解に関連しているわけではないため、残留塩素単独では、同じ情報は得られない。

30

【 0 0 7 1 】

図 1 2 は、酸素が減少し、殺生物剤が分解する一方で、 M C の p H が低下していることを示している。溶存酸素の分解および低下は、 H B の p H が低いため、 H B でより顕著になる。 p H が低いと、 B A C の分解が促進され、分解によって p H が低下し、溶存酸素における減少が増加する。酸素は、残留 Cl_2 が低すぎても副反応も示さないときに上昇を開始する (0 . 6 5 p p m)。殺生物剤の供給中に手動またはオンラインで溶存酸素を監視することは、供給中の分解による殺生物剤の損失を検出する簡単な方法である。殺生物剤の製造不良による、または殺生物剤の供給時にプロセス水で発生する、 B A C 分解を促進する特定の条件による溶存酸素の低下は、溶存酸素のバックグラウンドレベルが微生物汚染のために低い場合であっても、またはプロセス水が効果的に制御されている場合であっても観察可能である。

40

【 0 0 7 2 】

個別の機会に、プロセス水を一晩放置して、微生物の増殖および溶存酸素レベルの低下を可能にした。これらの低レベルの溶存酸素でも、残留塩素が多い場合の溶存酸素の低下が観察され、図 1 3 に示す。

【 0 0 7 3 】

実施例 6

カルバミン酸アンモニウムと次亜塩素酸ナトリウムとを現場で混合することによって製造される殺生物剤である N A C によって、冷却塔の水を処理した。 N A C を 6 0 分ごとに 4 分間冷却水に供給した。溶存酸素を冷却塔流域でオンラインで測定して、残留総塩素も

50

オンラインの総塩素測定器で測定した。初期の溶存酸素レベルは高く、問題がないことを示していた。溶存酸素は低下し、殺生物剤の供給中に溶存酸素が最小になり、残留総塩素が安定している間に溶存酸素がわずかに増加して安定し、次のNACの供給中に残留総塩素が増加する間に溶存酸素がさらに減少した。結果を図14に示す。

【0074】

残留塩素が最も高いときの溶存酸素の低下は、殺生物剤の製造に欠陥があるか、またはプロセス水と混合したときの殺生物剤の分解を示しており、問題を解決するための措置がとられていない場合に継続することができる。同時に吸着性有機ハロゲン(AOX)分析を実施し、AOXが通常の期待値である0.014ppmではなく0.18ppmであったことを確認した。これらの発見は、次亜塩素酸ナトリウムとカルバミン酸アンモニウムとのバランスが取れていないことに起因する、殺生物剤の供給中の溶存酸素の低下と、モノクロアミン単独の製造ではなく、クロアミンの混合物の製造とを相関させる。とるべき是正措置は、次亜塩素酸塩の供給速度とカルバミン酸アンモニウムの供給速度との比率を下げることである。

【0075】

実施例7

カルバミン酸アンモニウムと次亜塩素酸ナトリウムとを現場で混合することによって製造される殺生物剤であるNACによって、冷却塔の水を処理した。残留総塩素および溶存酸素を監視した。図15に示すように、残留総塩素が増加するたびに溶存酸素の減少が観察され、殺生物剤の製造に欠陥があることを示した。欠陥を調査したところ、カルバミン酸アンモニウムの容器がほとんど空で、冷却水に供給されていたのが主に次亜塩素酸ナトリウムであったことが明らかとなった。次亜塩素酸ナトリウムは、酸素を消費すると迅速に分解する強力な酸化剤である。高濃度の次亜塩素酸ナトリウムは、ポリ塩化アミンおよび他の望ましくない消毒副生成物を作製する。図16に示すように、ORP測定により、システムに供給されているのが強力な酸化剤であったことが確認された。

【0076】

冷却塔は、銅腐食防止剤としてトリルトリアゾールを冷却水に添加することにより、銅の腐食から保護される。腐食防止剤は、モノクロアミンとは反応しないが、次亜塩素酸ナトリウムなどの強力な酸化剤と反応し、銅の腐食防止を低減する。図17に示すように、銅の腐食を測定したところ、銅の腐食速度は、残留塩素と相関していることが見出された。図18は、腐食が増加するにつれて溶存酸素が減少し、その逆も同様であることを示している。これは、溶存酸素が腐食の指標になり得るだけでなく、その消毒副生成物が製造される可能性のある殺生物剤の供給不良の指標になり得ることを実証する。

【0077】

実施例8

再生繊維を使用した抄紙機のプロセス水中に酸素電極を設置した。抄紙機は、その殺生物剤としてNACを使用し、その機械に沿ったいくつかの供給ポイントで供給が断続的であった。電極は、溶存酸素を2ヶ月間継続して測定した。並行して、オペレータは、平日に1日1回プロセス水パラメータを測定し、プロセス水の様々なポイントをサンプリングした。サンプルは、殺生物剤の供給中および殺生物剤の供給時間外のランダムな時間に採取した。監視したパラメータは、pH、ORP、導電率、ATP、残留塩素、および溶存酸素であった。溶存酸素のラボ測定値は、機器の標準手順に基づいた：電極をサンプル中に配置し、酸素の消費が終了して残留溶存酸素(%)の読み取り値が安定するまで、酸素の散逸を追跡した。オンライン酸素電極は、毎分溶存酸素%を測定し、この実施例で提示されたデータは、同じ供給ラインへのNACの供給中に収集されたデータポイントに限定した。

【0078】

2つのサンプリングポイントでのオンライン酸素測定値およびラボ測定値の1日平均を図19に提示する。ラボ測定値を、WWB：ホワイトウォーターボトム、マシンNAC供給ポイントのうちの1つ、オンライン電極に最も近い供給ポイント、およびCWT：浄水

10

20

30

40

50

塔、酸素電極に近い次の大きな水チェストで取得した。図 19 は、オンライン電極が 80 % ~ 120 % まで一貫して高い値の O_2 % を測定したことを明確に示しているが、1 日の平均酸素飽和度の結果には明らかな違いがあった。ラボサンプルでは、一部のサンプルでより高い残留溶存酸素を示したが、通常、溶存酸素のレベルは、非常に低かった。図 20 は、アデノシン三リン酸 (ATP) の測定結果を提示する。ATP は、バクテリアによって製造され、バクテリア活性を示す。値は、ほとんど高く、これは、紙プロセス水の汚染が高いことを示した。継続的に測定され、かつ電極が安定した読み取り値を得ることを可能にしないオンライン酸素の結果は、はるかに高い値を示し、したがって、先行技術によっても裏付けられているように、オンライン電極読み取り値の日平均の結果を使用して、オンラインプロセスの水微生物汚染を監視することはできないことが示された。

10

【0079】

図 21 は、ラボサンプルにおける ATP と pH との明確な相関関係を示している。デンプンが分解されるとプロセス水中のバクテリアが酸を製造するため、この相関関係は、驚くべきことではない。製造される酸の量は、微生物活性の量に関連する。図 22 の結果は、プロセス水のラボでテストされた pH 値と溶存酸素のオンラインの 1 日平均値との間に明確な相関関係があることを示している。この発見は、オンライン酸素電極の平均結果をプロセス水中の生物学的活性と直接相関させることができず、オンラインで測定された実際の値が微生物消費による酸素の実際の減衰を反映していない場合でも、平均溶存酸素値を使用して、プロセス水中の微生物汚染レベルを評価することができることを示している。

20

【0080】

図 23 は、24 時間の期間の 1 つの供給ポイントへの NAC 供給中のオンライン酸素電極の実際の読み取り値を示している。オンラインの酸素測定値は、着実に減少し、制御の喪失および微生物の増殖の増加を明確に実証する。これは、継続的なオンライン監視がプロセス水中の生物的制御の喪失を検出するのに効果的であることを示している。そのようなオンラインデータは、さらなる劣化を防止するための自動修正措置に使用できる。

【0081】

本発明が、上で特に示され、説明されたものに限定されないことが当業者には理解されよう。むしろ、本発明の範囲は、上記の様々な特徴の組み合わせおよび副組み合わせの両方、ならびに前述の説明を読んだときに当業者に起こり、先行技術にはないそれらの修正を含む。

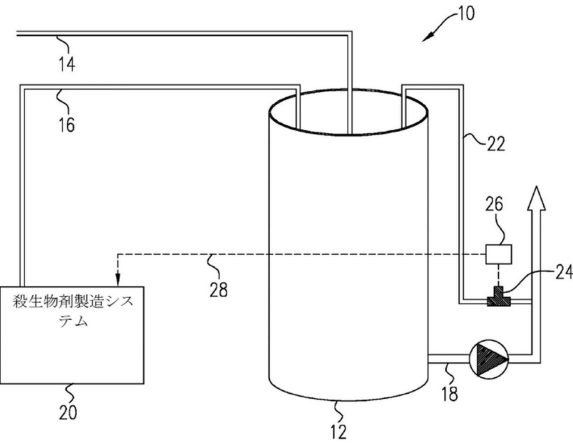
30

40

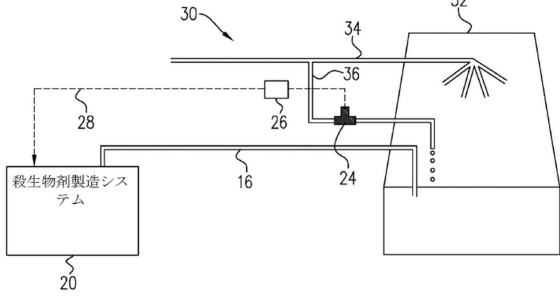
50

【図面】

【図 1】

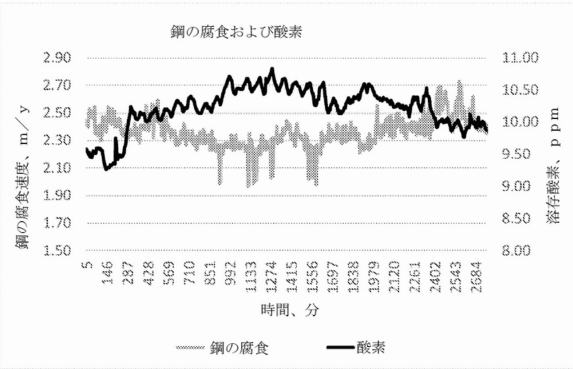


【図 2】

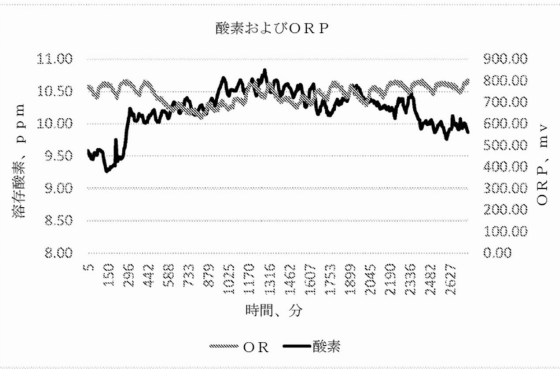


10

【図 3】



【図 4】



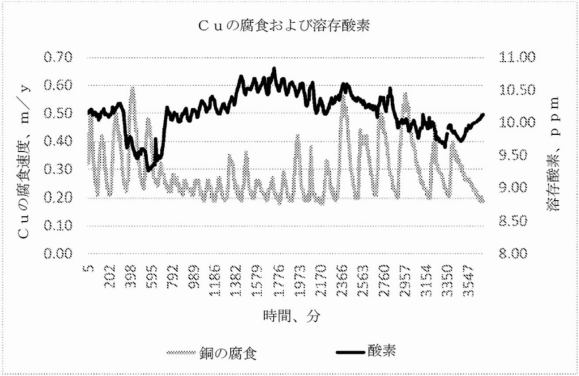
20

30

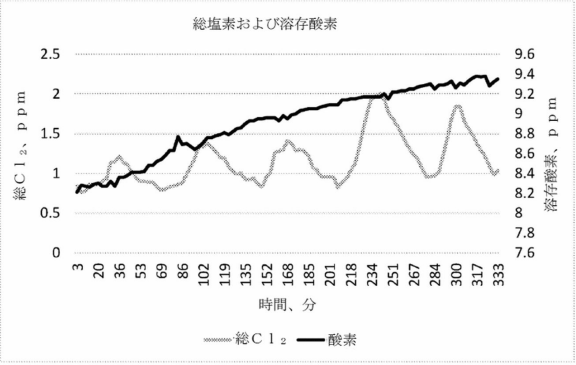
40

50

【図 5】

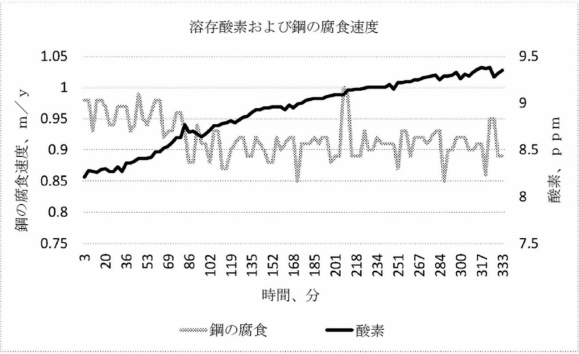


【図 6】

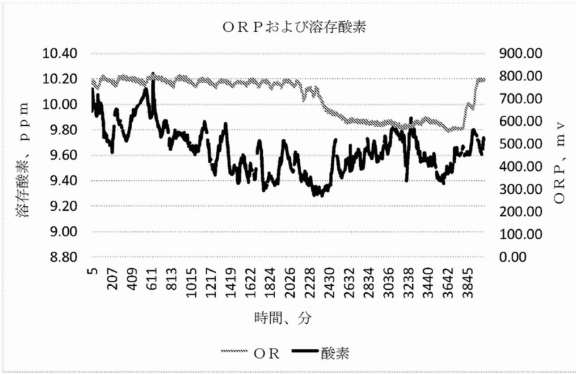


10

【図 7】

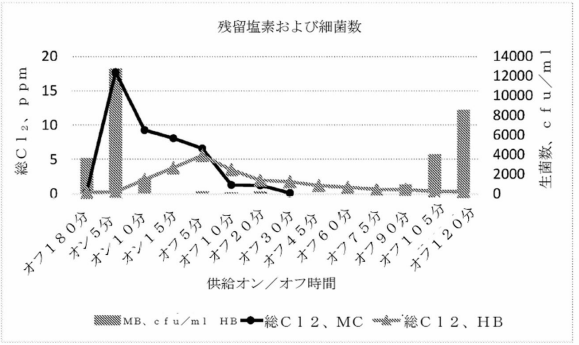


【図 8】

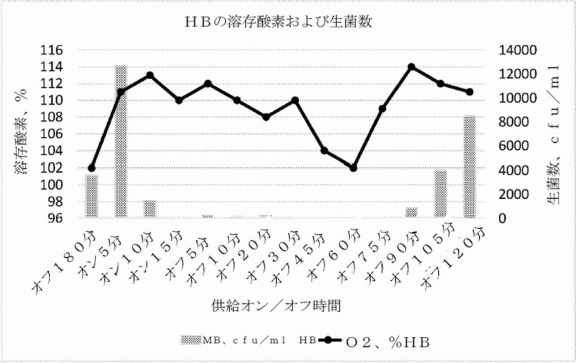


20

【図 9】



【図 10】

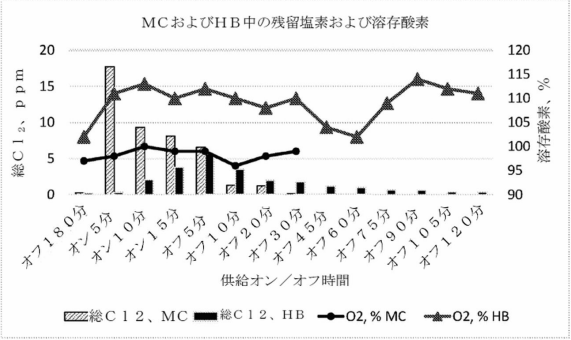


30

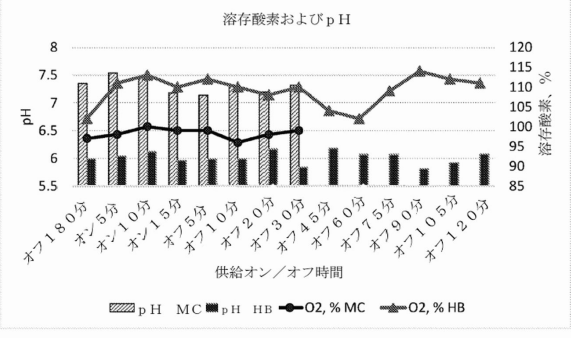
40

50

【図 1 1】

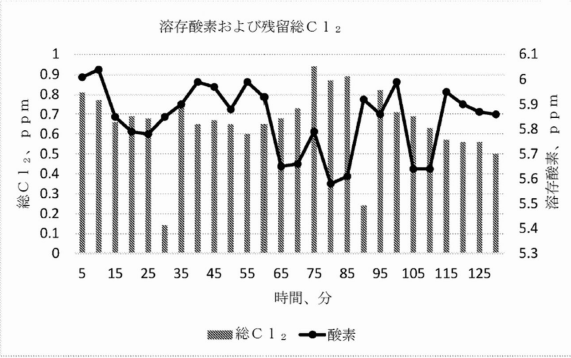


【図 1 2】

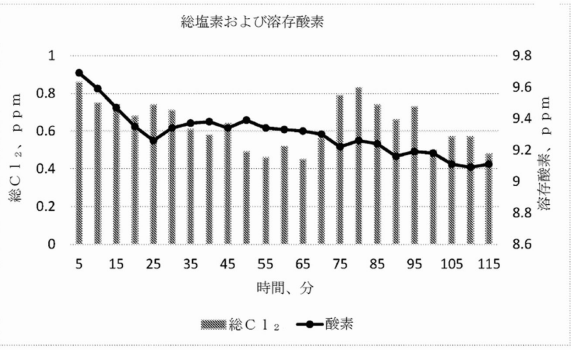


10

【図 1 3】

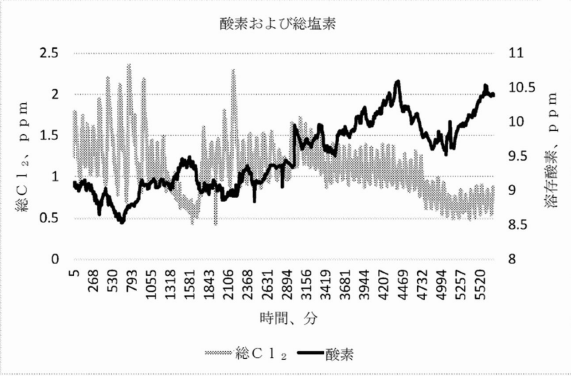


【図 1 4】

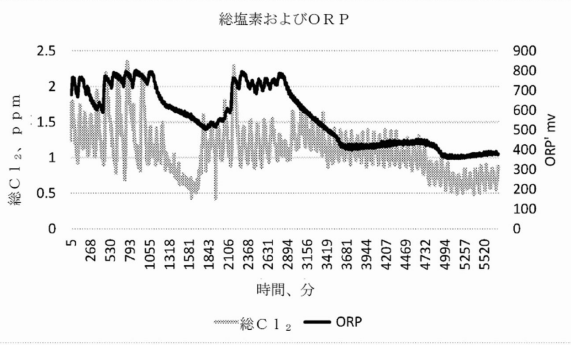


20

【図 1 5】



【図 1 6】

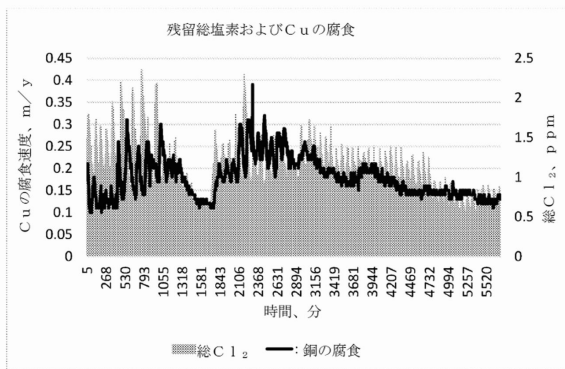


30

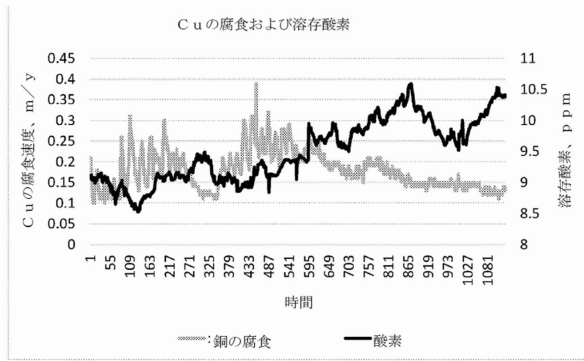
40

50

【図 17】

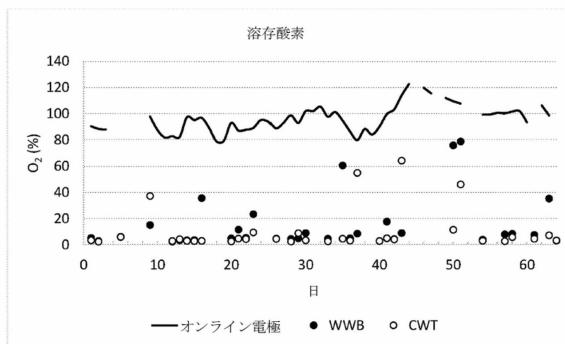


【図 18】

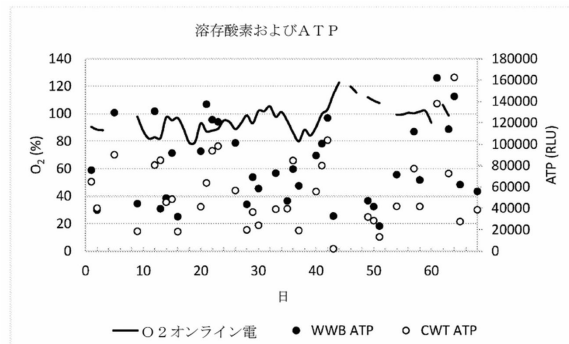


10

【図 19】

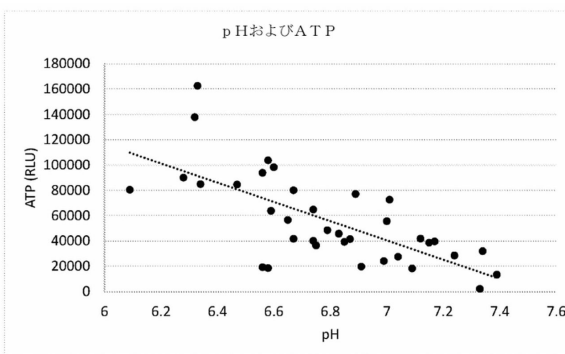


【図 20】

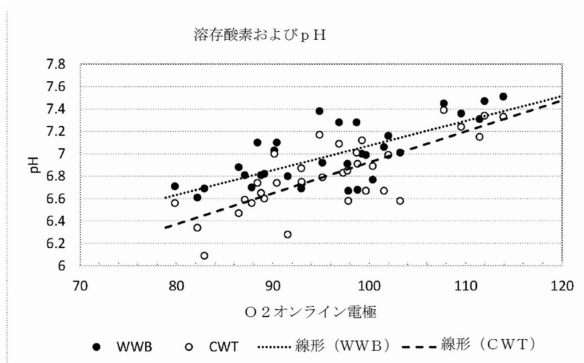


20

【図 21】



【図 22】

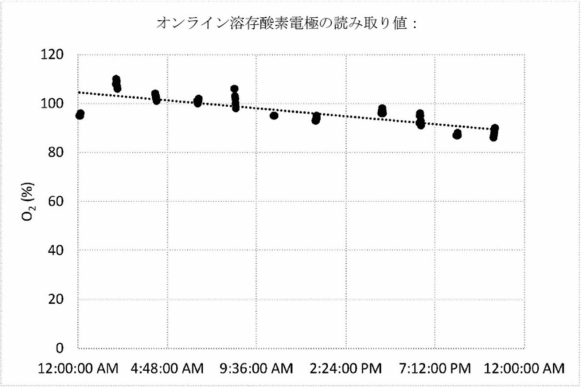


30

40

50

【図 23】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

	F I		
	C 0 2 F	1/50	5 3 1 M
	C 0 2 F	1/50	5 3 1 P
	C 0 2 F	1/50	5 4 0 B
	C 0 2 F	1/50	5 5 0 D
	C 0 2 F	1/76	A

イスラエル国, 6 4 6 8 2 0 8 テル アビブ, 8 ビエリ ストリート

審査官 目代 博茂

(56)参考文献

特表 2 0 1 6 - 5 1 4 0 3 4 (J P , A)

特表 2 0 1 0 - 5 1 8 8 2 3 (J P , A)

特表平 1 0 - 5 0 6 8 3 5 (J P , A)

特開 2 0 0 8 - 2 6 4 6 7 8 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

C 0 2 F 1 / 7 0 - 1 / 7 8

C 0 2 F 1 / 5 0