

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3714679号

(P3714679)

(45) 発行日 平成17年11月9日(2005.11.9)

(24) 登録日 平成17年9月2日(2005.9.2)

(51) Int. Cl.⁷

G 0 1 N 21/49

F I

G O I N 21/49

B

請求項の数 3 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平8-505475	(73) 特許権者	シエル・インターナショナル・リサーチ・ マートスハツペイ・ペー・ヴェー オランダ国、エヌ・エル-2596・ハー ・エル・ザ・ハーグ、カレル・ファン・ビ ユラントラーン・30
(86) (22) 出願日	平成7年7月21日(1995.7.21)	(74) 代理人	弁理士 川口 義雄
(65) 公表番号	特表平10-503589	(74) 代理人	弁理士 中村 至
(43) 公表日	平成10年3月31日(1998.3.31)	(74) 代理人	弁理士 船山 武
(86) 国際出願番号	PCT/EP1995/002937	(74) 代理人	弁理士 伏見 直哉
(87) 国際公開番号	W01996/003645		
(87) 国際公開日	平成8年2月8日(1996.2.8)		
審査請求日	平成14年5月8日(2002.5.8)		
(31) 優先権主張番号	94202147.8		
(32) 優先日	平成6年7月22日(1994.7.22)		
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 第二の流体中に細かく分離した第一の流体の濃度を判定する方法および装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第二の流体中に細かく分離した第一の流体の濃度を判定する方法であって、該方法は、

a) 第二の流体中の第一の流体の第一の粒子サイズ分布を有する分析すべき流体の試料を、混合手段を用いて生成するステップと、

b) 前記試料を第二の流体中の第一の流体の粒子サイズ分布の変化に敏感な光散乱検出器に供給し、前記第一の粒子サイズ分布に対応する、前記検出器中を流れる前記試料の少なくとも一つの第一の光散乱強度信号を測定するステップと、

c) 混合手段の回転速度サイクルを変化させることにより、第二の流体中の第一の流体の前記粒子サイズ分布の少なくとも一つの変化をもたらす、第二の粒子サイズ分布を作り出すステップと、

d) 第二の流体中の第一の流体の第二の粒子サイズ分布に対応する、前記検出器中を流れる前記試料の少なくとも一つの第二の光散乱強度信号を測定するステップと、

e) このようにして得られた第一、第二の光散乱強度信号の変化から、前記第二の流体中に細かく分離した第一の流体の濃度に関する情報を得るステップとを含み、kは定数、例えば2であり、 i_{low} および i_{high} はそれぞれ第一、第二の光散乱信号のうち、混合手段の比較的遅い回転速度サイクルにおいて測定した光散乱強度信号および混合手段の比較的速い回転速度サイクルにおいて測定した光散乱強度信号であるとして、

$$R = k \cdot \frac{i_{\text{low}} - i_{\text{high}}}{i_{\text{low}} + i_{\text{high}}}$$

を使用して光の強度の相対的な低下 R を判定することを特徴とする方法。

【請求項 2】

水中油濃度を判定する請求の範囲第 1 項に記載の方法。

【請求項 3】

測定した光の低下の変化から、分散流体濃度 c を、 $c = R \cdot k$ は較正手順によって得られるとして c = $k \cdot R$ によって計算する請求の範囲第 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

本発明は、第二の流体中に細かく分離した第一の流体の濃度を判定する方法および装置に関する。一般に、第一の流体が第二の流体中に細かく分離している系は分散系、すなわち第一の流体（分散相）が細かく分離した形で第二の流体（分散媒）のまわりを動き回る系と定義される。

当業者に周知のように、分散系はさらに、分散相粒子の直径に応じて、溶液（沈降が起こらず、溶質粒子が分子またはイオンの細分状態にある均一な混合液）、コロイド系（溶質状の粒子が溶媒状の相中に懸濁し、かつ分散相の粒子が、沈降が無視できるほど小さくかつ混合液が濁って見えるほど大きい中間種の混合液）、懸濁液（溶質状の粒子が溶媒状の相と混合した後ですぐに分離安定する明らかに不均一な混合液）に分けられる。

特に、本発明は、水流中に乳化した炭化水素（油）の濃度を検出し、測定する方法に関する。ただし、油は、あるサイズおよび分布を有する液滴の形で水中に存在する。

しかしながら、本発明は、水中の油の濃度の測定に限定されるものではなく、第二の流体中の第一の流体の粒子サイズ分布が変化するならば、第二の流体中に細かく分離した第一の流体の濃度の測定にも正しく適用できることが理解できよう。例は、液体中の液体、液体中の気体、または気体中の液体である。

現在、水中油濃度の連続オンライン測定は、将来の排出物品質基準を満たすためにますます重要になりつつある。

公共の関心および法律上の要件によって明らかになることが多い産業活動の環境への影響に対する懸念から、日常発生する廃棄物および排出物が再評価されるようになった。

これまで、製造水は、処理の後、地表水へ放出するか、または適切な帯水層または生産群系自体に再注入することによって環境へ廃棄されていた。厳しい品質レベルが法定当局によって課せられ、このレベルは、清水系へ排出する場合の最大油濃度 5 mg / l から、公海へ排出される水流の油濃度 40 mg / l までである。現在の傾向からすると、このレベルは当面は下がるであろう。30 mg / l の新しい限界が提案されている。この場合、排出流のオンライン測定、および新しい基準を満たされる必要がある場合、水処理施設のより厳密な / 改善された制御が必要である。

油製造作業から発生した水流中に存在する油を測定する様々な機器が周知である。

油製造作業からの水流は、液滴の形をした分散炭化水素だけでなく、砂、湯アカおよび腐食粒子をも含む。

水流中の油をオンライン監視する市販の機器の重要な制限事項は、油滴と懸濁粒子とを識別する能力が乏しいことである。オンラインモニタの動作は、これらの粒子の影響を受け、したがってこのモニタは信頼できない。この乏しい識別能力は、多くの適用測定技法について、粒子および液滴がかなり類似した測定信号をもたらすことに起因する。

明らかに、液滴のみが測定信号をもたらす、粒子は測定信号に寄与しない測定技法であれば、上記の問題は克服される。

すでに上記に示したように、製造水の品質を測定することは、油製造作業からの排水の環境への影響を小さくし、水質が法律によって定められる要件を満たすかどうかを判定するために重要である。現在、製造水試料は、定期的に、手で収集され、試験所へ輸送され、分析されている。頻繁に使用される分析技法は赤外線分光測定法である。オンライン監視では、製造水品質の無人連続測定が可能である。プラットフォーム人員削減の結果、コ

10

20

30

40

50

スト節約が達成できる。

本発明の目的は、第二の流体中の第一の流体の粒子サイズ分布の変化に基づいて、第二の流体中に細かく分離した前記第一の流体の濃度をオンライン判定し、第二の流体中に存在する前記第一の流体の（低い）濃度の正確な検出および測定を可能にする信頼できる方法および装置を提供することである。ただし、本方法および装置は前記第一の流体の粒子サイズ分布の変化に敏感であり、また第二の流体中に存在する細かく分離した固体または第一の流体でない他の粒子は、第一の流体の濃度測定に影響を及ぼさない。

したがって、本発明は、

a) 第二の流体中の第一の流体の第一の十分に規定された粒子サイズ分布を有する分析すべき流体の試料を生成するステップと、

10

b) 前記試料を第二の流体中の第一の流体の粒子サイズ分布の変化に敏感な検出器に供給し、前記第一の十分に規定された粒子サイズ分布に対応する、前記検出器中を流れる前記試料の少なくとも一つの第一の検出器信号を測定するステップと、

c) 第二の流体中の第一の流体の前記粒子サイズ分布の少なくとも一つの変化をもたらすステップと、

d) 第二の流体中の第一の流体の第二の特定の粒子サイズ分布に対応する、前記検出器中を流れる前記試料の少なくとも一つの第二の検出器信号を測定するステップと、

e) このようにして得られた検出器信号変化から、前記第二の流体中に細かく分離した第一の流体の濃度に関する情報を得るステップとを含む、第二の流体中の細かく分離した第一の流体の濃度を判定する方法を提供する。

20

さらに、本発明は、第二の流体中の第一の流体の十分に規定された粒子サイズ分布を有する分析すべき流体の試料を生成する手段と、前記使用を第二の流体中の第一の流体の粒子サイズ分布の変化に敏感な検出器に供給する手段と、第二の流体中の第一の流体の前記粒子サイズ分布の少なくとも一つの変化をもたらす手段と、それぞれ第二の流体中の第一の流体の前記特定の粒子サイズ分布に対応する、前記検出器中を流れる前記試料の少なくとも二つの検出器信号を測定する手段と、このようにして得られた検出器信号変化から、前記第二の流体中に細かく分離した第一の流体の濃度に関する情報を得る手段とを含む、第二の流体中の細かく分離した第一の流体の濃度を判定する方法を提供する。

本発明の方法のステップc)において、測定の感度を高めるために、第二の流体中の第一の流体の粒子サイズ分布の二つ以上の変化をもたらすことが有利である。

30

次に、本発明について、例として添付の図面を参照して詳細に説明する。

第1図は、本発明の方法の原理を概略的に示す図である。

第2図は、本発明の有利な実施形態を概略的に示す図である。

第1図を参照すると、第一の流体の粒子サイズ分布の制御された変化を使用して第二の流体中の第一の（分散）流体濃度を判定するための本発明の方法のブロック図が示されている。

ブロック1は試料調製システムを示し、ブロック2は粒子サイズ分布の変化に敏感な検出器を含む分析システムを示す。すでに上記に示したように、本発明は、分散流体を形成する粒子のサイズ分布が変化した場合に分散媒の特性が変化することに基づく。

本発明の原理は、第二の流体中の第一の流体の十分に規定された粒子サイズ分布を有する分析すべき流体の試料を生成する調製ステップの延長に基づく。

40

試料調製ステップは、第一の流体の粒子サイズ分布にのみ影響を及ぼし、これも第二の流体中に分散した細かく分離した固体または第一の流体でない他の流体粒子のサイズ分布には影響を及ぼさない。

したがって、検出システムによって測定された信号変化は、第一の（分散）流体の特性の変化によってのみ生じる。したがって、この信号変化は、第一の（分散）流体の濃度に直接関係する。そのような試料調製ステップは、第一の流体の粒子サイズ分布の制御された変化によって実施される。分析すべき流体の試料を調製するのに、異なる混合強度を有するミキサを使用できることが有利である。当業者に周知のように、ミキサロータ直径および回転速度など適切な周知のパラメータを用いて、粒子サイズ分布を判定することができ

50

る。検出器に供給すべき分析すべき流体の試料は、第二の流体中の第一の流体の周知の粒子サイズ分布を有することもあり、有しないことのある。当業者なら、初期のプロセス段階において、粒子サイズ分布がすでに判定されているか、または適切なプロセス条件、例えば炭化水素の使用によって既知であることが理解できよう。粒子サイズ分布が分かっている場合、第二の流体中の第一の流体の十分に規定された粒子サイズ分布を得るために、まず、例えば混合によって試料を調製する必要がある。

分散流体濃度は、以下のステップを使用して判定することができる。

1. 分散流体を形成する粒子のサイズ分布の少なくとも一つの変化をもたらすステップ。
2. 分析システムの少なくとも二つの検出器信号を測定するステップ。
3. 測定した検出器信号変化から分散流体濃度を計算するステップ。

10

本発明の様々な実施形態が可能である。例えば、機械せん断ミキサ、超音波ミキサまたは高圧オリフィスホモジェナイザによって、適切な粒子サイズ分布をつくり出すことができる。さらに、分析システムは、例えば、光学技法、音響技法または液滴計数技法に適用できる。

当業者なら理解できるように、分析システムの検出原理は、超音波散乱測定、(可視)光散乱測定、(可視)光妨害測定から混濁度測定まで様々である。

第2図を参照すると、水中油モニタが本発明の有利な実施形態として概略的に示されている。

水中油システムの場合、油滴によって散乱した光は、液滴直径に敏感である。したがって、光散乱は、液滴サイズ分布の変化を検出するのに適した技法である。

20

本装置は、試料調製システム1および分析システム2を含む。試料調製システム1は、水中の油の異なる液滴サイズ分布をつくり出すのに適した方法で制御できる均一化/混合装置3を含む。油滴は比較的やわらかく、他の粒子は比較的かたいので、制御された変化が可能である。分析システム2は、光源4、試料セル5、検出6および適切な光学系7を含む。矢印Aは流体の流れを示す。

本発明の有利な実施形態では、検出原理は単一の波長における光散乱である。

製造水の試料は、適切な高速ミキサ(例えばロータ直径50mm)に送られる。ミキサは、比較的遅い回転速度(例えば4500~5500rpm)と、比較的速い回転速度(例えば6300~7300rpm)で交互に動作する。一般に、ミキサ速度は毎分変化する。次いで、調製された水は試料セル5に送られる。波長1.3μmの近赤外光線を適切な方法で試料セル5に通す。最大10°以下の角度で透過および散乱した光は、検出器に集められる。近赤外光線は、タングステンフィラメントランプなど適切な光源からの光を狭帯域干渉フィルタに通すことによって生成される。

30

すでに上記に示したように、分散流体(油)濃度は、以下のステップを使用して判定することができる。

1. ホモジェナイザ/ミキサを操作して第一の液滴サイズ分布をつくり出し、これらの液滴によって散乱した光に対応する信号を検出するステップ。このステップにおいて、第一の液滴サイズ分布が既知である場合、ホモジェナイザ/ミキサの操作は不要であることに留意されたい。
2. ホモジェナイザ/ミキサを操作して異なる第二の液滴サイズ分布をつくり出し、これらの液滴によって散乱した光に対応する信号を検出するステップ。
3. ステップ(1)およびステップ(2)からの検出器信号の変化から分散流体(油)濃度を計算するステップ。

40

製造水中に存在する油でない粒子は、観測された信号差に寄与しない背景信号をもたらすだけであるので、濃度測定に影響を及ぼさない。

ステップ(1)およびステップ(2)の分散流体(油)濃度は同じであると仮定する。分散流体(油)濃度の関数として異なる液滴サイズ分布に対応する特性検出器信号変化は、(自明の)散乱理論および液滴サイズ分布情報を使用した計算または単に較正測定から得られる。

1993年9月3日出願、ヨーロッパ特許出願第93306972号に記載の多重波長に

50

基づく水中油モニタを用いて測定を実施できることが有利である。

二つ以上（例えば八つ）の波長を使用した場合、油濃度の確度が改善される利点が得られ、温度効果を補正することができ、また混合特性の可能な変化を補正することができる。次のようにして検出器信号の変化から分散流体（油）濃度を計算することが有利である。比較的遅い回転速度サイクルにおいて測定した信号 i_{low} および比較的速い回転速度サイクルにおいて測定した信号 i_{high} から、信号の差のみを分析する。具体的には、

$$R = k \cdot \frac{i_{low} - i_{high}}{i_{low} + i_{high}} \quad (1)$$

を使用して、光の強度のわずかな相対的な低下 R を判定する。ただし、 k は定数、例えば 10 2 である。

次に、測定した光の低下の変化から、油濃度 c を

$$c = \quad \cdot R \quad (2)$$

によって計算する。

ファクタ は、較正手順において、検出器信号、特に相対的な光の低下 R を油の周知の濃度 c を用いて測定することによって実験的に得られる。

ファクタ は、数値計算によっても得られる。この場合、明確な光学系が必要であり、また二つのミキサ速度に対する液滴のサイズ分布が既知である必要がある。これらのパラメータを用いて、検出器によって測定された光散乱強度を、したがって光散乱理論からファクタ を計算することができる。

式 2 を使用する場合、光散乱強度は分散流体（油）濃度に比例すると仮定する。この仮定は、試料セル中の光路が広すぎない限り問題にならない。

異なるミキサ速度方法の確度は、ミキサ速度の差をより大きくするか、または異なる光学系を使用することによってさらに改善される。

異なるミキサ速度方法は、未知のタイプの粒子が存在する場合に油濃度を判定する有利な技法である。この方法は、粒子のタイプが一般に未知であり、時間および位置の関数として変化する製造水中の油濃度を判定するのに有用である。

以上の説明から、本発明の様々な修正が当業者に明らかになる。そのような修正は下記の請求の範囲の範囲内に入るものとする。

10

20

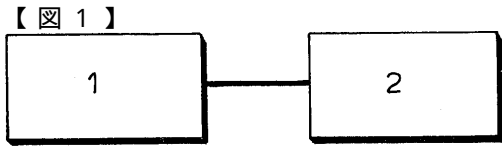


FIG.1

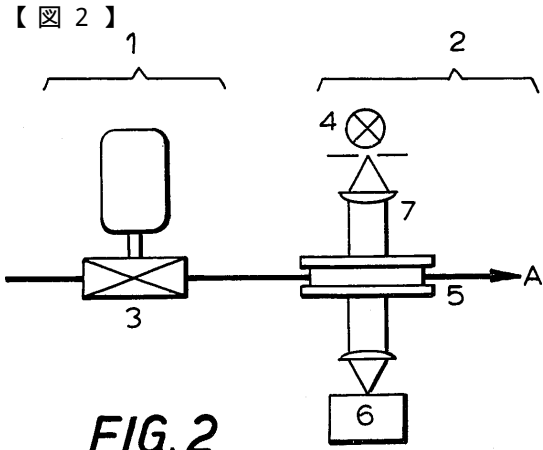


FIG.2

フロントページの続き

- (72)発明者 ファン・デーレン, クリスチアーン・チャーレス・ヨハンネス
オランダ国、エヌ・エル - 2 2 8 8 ・ヘー・デー・レイスウエイク、フオルメルラン・6
- (72)発明者 ホルウエヒ, フイリツプス・アントニウス・マリア
オランダ国、エヌ・エル - 2 2 8 8 ・ヘー・デー・レイスウエイク、フオルメルラン・6
- (72)発明者 ハイザー, ウイレム
オランダ国、エヌ・エル - 2 2 8 8 ・ヘー・デー・レイスウエイク、フオルメルラン・6

審査官 横井 亜矢子

- (56)参考文献 特開昭59 - 1 6 8 3 4 4 (J P , A)
特開昭53 - 0 9 8 8 9 6 (J P , A)
特開昭53 - 0 6 1 3 9 2 (J P , A)
特開昭52 - 0 5 0 2 9 3 (J P , A)
特開昭54 - 0 9 1 2 9 2 (J P , A)
実開昭59 - 1 3 7 5 5 1 (J P , U)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B名)
G01N 21/00 - 21/01
G01N 21/17 - 21/61