



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101896433 A

(43) 申请公布日 2010. 11. 24

(21) 申请号 200880121050. 8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008. 10. 17

C02F 1/48 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C02F 1/46 (2006. 01)

11/956561 2007. 12. 14 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 06. 11

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/080302 2008. 10. 17

(87) PCT申请的公布数据

W02009/079085 EN 2009. 06. 25

(71) 申请人 通用电气公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 T·阿索肯 S·乔克什

Y·蒙塔塞尔 D·M·波利佐蒂

Y·塔亚利亚

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 徐晶 林毅斌

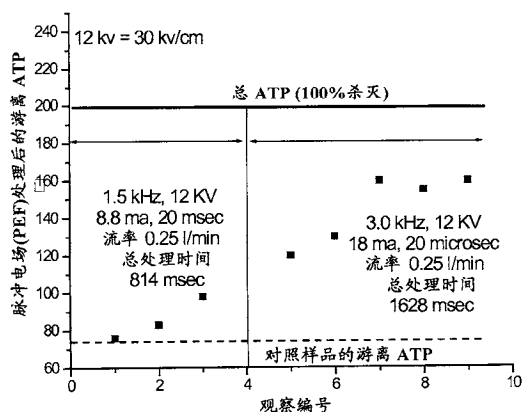
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

用电场减少生物垢的方法

(57) 摘要

一种通过在给水或其他液体进入膜或过程装置如传热装置之前破坏或钝化所述给水或其他液体的微生物内容而减少或防止生物垢的方法。所述方法包括使用放电和/或电场来破坏导致表面生物垢的微生物。通过破坏所述水的微生物内容,微生物将不再能在所述过程装置上或内产生限制性的生物膜。



1. 一种减少工业过程中装置表面上的生物垢的方法,所述方法包括预处理供给所述过程的液体,做法是在进入所述过程装置之前使所述液体经受强电场以破坏微生物物质。
2. 权利要求1的方法,其中所述强电场由使用脉冲电场的高电压方法构成。
3. 权利要求1的方法,其中所述电场由高电压短脉冲构成。
4. 权利要求1的方法,其中所施加的电场强度为约10到约80KV/cm。
5. 权利要求4的方法,其中所述电场强度为约25到约60KV/cm。
6. 权利要求3的方法,其中所述脉冲由方波构成。
7. 权利要求6的方法,其中所述方波的持续时间为约 10^{-4} 到约 10^{19} 秒,优选约 10^{-6} 到约 10^{-9} 秒。
8. 一种防止工业水系统中的生物垢的方法,所述方法包括预处理所述水,做法是在进入过程装置之前使其经受使用脉冲电场的高电压方法。
9. 权利要求8的方法,其中所述电场强度为约10到约80KV/cm。
10. 权利要求1的方法,所述方法还包括在所述高电压方法之后但进入所述过程装置之前向所述水中加入杀生物剂、消毒剂或其组合。
11. 权利要求1的方法,其中所述水系统包含膜、传热装置或其组合。
12. 权利要求8的方法,所述方法还包括在所述高电压方法之后但进入所述过程装置之前向所述水中加入杀生物剂、消毒剂或其组合。
13. 权利要求8的方法,其中所述水系统包含膜、传热装置或其组合。
14. 一种减少工业水系统中的生物垢的方法,所述方法包括预处理所述水,做法是使所述水经受由微秒或亚微秒脉冲构成的放电。
15. 权利要求14的方法,所述方法还包括在所述水中引入空气或气泡。
16. 权利要求14的方法,其中一个或多个电极尖端可位于空气/水界面处或水柱表面处。
17. 权利要求16的方法,其中电极表面可覆盖以电介质或绝缘材料以便仅小部分电极尖端暴露于水。
18. 权利要求15的方法,其中所述空气或气泡通过所述电极的尖端注入。
19. 一种防止工业水系统中的生物垢的方法,所述方法包括预处理所述水,做法是使所述水经受由微秒脉冲构成的放电。
20. 权利要求14的方法,其中应用所述方法以加强杀生物剂的活性,所述方法还包括在所述放电方法之后但进入过程装置之前向水中加入杀生物剂、消毒剂或其组合。
21. 权利要求14的方法,其中所述水系统包含膜、传热装置或其组合。
22. 权利要求14的方法,其中所述工业水系统具有特征性停留或过渡时间且所述方法可在所述特征性停留或过渡时间内有效钝化或晕眩活生物物质。

用电场减少生物垢的方法

[0001] 发明背景

发明领域

[0002] 本发明涉及一种解决与表面微生物垢相关问题的方法。在这点上,特别关心的是膜和传热表面的微生物垢。

[0003] 相关技术描述

[0004] 许多行业如化学、食品饮料、药物、电子及电力行业中常需要洁净的水。通常,这些行业中的应用需要处理水源以去除污染物。水处理的各种技术和化学已为人们所熟知,包括单独或与常规化学澄清组合地蒸馏、过滤、离子交换、反渗透、光氧化和臭氧化。在很多情况下,含若干溶解固体、有机部分和微生物活性组分的给水将通过水处理系统或装置如换热器并因此产生污染状况而损害所述系统或装置的效率。

[0005] 常使用膜来去除过程给水中所含的污染物。所关心的膜包括微滤、纳滤、超滤和反渗透膜。作为过滤操作的自然结果出现的一个问题是膜表面的污染。污染物质可分解为有机(即腐殖质、脂肪、油和油脂)、无机(即粘土、淤泥、碳酸钙和磷酸钙)和微生物几个大类。最后一类污染物(即微生物)是本发明的方法将应用于的那些。

[0006] 常使用化学品来防止污染物在膜内的沉积。例如使用阻垢剂来减少无机污染。但阻垢剂对微生物垢几乎没有或没有作用。为控制微生物垢,常使用杀生物剂。但是,虽然杀生物剂将杀灭微生物,但一些微生物仍将在膜内存在,可能以被杀灭有机物的残余物为食物来源且其存在将成为流动阻力并因此阻碍膜系统的高效运行。膜上形成的所得生物膜可为生物生长提供保护性的小生境的事实将使情况加剧。需使用化学品来去除或清洁微生物污染物膜的标准处理可能不利地影响膜的使用寿命。

[0007] 确实,生物膜的存在不仅构成流体流动阻力,而且在当沉积在装置如传热装置(如工业冷却塔中使用的换热器)的表面上时,生物膜还构成传热阻力。如在膜的情况下一样,称为杀生物剂的化学品可用来缓解这个问题,但这些化学品价格昂贵且具有环境危害性。此外,保留的死亡的微生物物质也将妨碍传热效率。因此需要减少装置如工业水处理中传热表面上的生物垢。例如在冷却塔中,传热装置表面上积聚的生物质的影响与积聚在膜上的相似。在一种情况下,结果是流体流动受限,而在另一种情况下,结果是传热流动受限。任一情况下均需要一种防止微生物进入装置、生长并繁殖进已形成的生物膜中的方法。本发明的方法通过在微生物物质可与内膜和/或传热表面相互作用前减轻微生物物质的影响而解决这个问题。

[0008] 发明概述

[0009] 已发现一种通过使用放电和/或电场破坏导致表面生物垢的微生物而防止生物垢的方法。特别地,所述方法提倡在经历其他方法如膜滤或循环经换热器之前破坏给水或其他液体流的微生物内容。通过破坏水的微生物内容或使水的微生物内容变性,微生物(microbiology)将不再能在所述过程装置上或内产生限制性的生物膜。

[0010] 特别地,在本发明的一个实施方案中,给水用能产生大约为约 10 到约 80Kv/cm 的

能破坏给水中所含微生物细胞的强电场的设备处理。所述系统通过电场效应将细胞穿孔使水基本无菌并有效去除活的或具有持续生存能力的微生物物质。

[0011] 本发明的另一实施方案涉及一种包括反复并快速的电容性放电的方法。所述电容性放电的作用是以和先前所述大致相同的方式杀灭生物垢。

[0012] 再一实施方案提供了任一上述实施方案与化学处理的组合。通过使微生物细胞经受电场外加化学处理,可能降低致死场强和 / 或降低化学剂的比率和 / 或缩短总的处理时间而得到无微生物污染物的给水。

[0013] 又一实施方案涉及通过组合能在称为 Trichel 脉冲的电晕放电或 UV 光的影响下生成自由基的化学品来减少微生物物质和 / 或顽固性有机部分。在电晕放电情况下,产生电晕所需的电场强度随与电源相连的丝的直径而异。通常,对于直径仅数毫米的丝,电晕放电可在 25Kv 的电位和仅几个毫安下启动。在其中丝为空心导管的情况下,可引入(经由泵)化学品,所述化学品沿空心导管的长度向下行进并在离开所述管时经受空心导管开口处由于化学品所离开的点处的大曲率半径而发生的 Trichel 脉冲所产生的电离辐射。化学品指电离时生成许多自由基的液体或气体,所述自由基可然后用来清除微生物物质和 / 或顽固性有机材料。在一个实施方案中,可使用这样的丝的栅格以便在流通管或其他装置中给予良好的截面积覆盖率从而可优化电晕放电的有益效果。电晕放电的极性不一定重要,但使用电源相对于地为负的电晕的好处是一个副产物为臭氧。臭氧是已知的消毒剂并易于生成对预期目的可能有价值的自由基种类。

[0014] 上面对电晕放电的描述同样适用于 UV 辐射。在这种情况下,书籍化学品行进通过或环绕 UV 光纤或一些其他装置,所述 UV 光纤或一些其他装置将有效传送 UV 辐射至可与化学品相互作用而在流水中产生自由基(例如经由光化学反应)的位置,所述自由基然后能与微生物物质和 / 或顽固性有机部分相互作用。

[0015] 在任一情况下,最终是经由电或 UV 或其他能量设备自否则将不生成这类自由基的有机部分生成自由基源并使这些自由基与水中不希望有的组分相互作用。自由基的短寿命性质使其对此目的而言是理想的。

[0016] 体现本发明的新颖性的各种特征将在附随并构成本公开的一部分的权利要求书中具体指出。当然可对本发明的各种组成部分加以改变和取代。本发明也涵盖所述要素及使用其的方法中的子组合和子系统。

[0017] 附图简述

[0018] 现在看附图,这些附图是示例性而非限制性的,其中相似的元件采用相似的标号,且为使示意清楚起见,并非所有标号均在每一附图中重复标识。

[0019] 图 1 示意了使用 ATP 作为有效性量度的典型试验组。

[0020] 图 2 示意了其中使用平板计数来验证效力的图 1 试验组。

[0021] 发明详述

[0022] 这里在整个说明书和权利要求书中用到的近似语言可适于修饰任何可容许改变而不导致与其相关的基本功能的改变的定量化表示。因此,被术语如“约”所修饰的值不限于所指定的精确值。在至少一些情况下,近似语言可对应测定该值的仪器精度。范围界限可组合和 / 或互换,这样的范围可被确定并包括其中包括的所有子范围,上下文或语言另有指出除外。除实施例或另有指出之处外,说明书和权利要求书中使用的关于成分的量、

反应条件等的所有数或表达均应理解为在所有情况下均受术语“约”的修饰。

[0023] 本文中用到的术语“包含”、“包括”、“具有”、“有”、“含有”或其任何其他变型意在指非排他性包括。例如,包含一系列要素的方法 (process)、方法 (method)、制品或装置不一定局限于仅这些要素,而是可包括未明确列出或这类方法、方法、制品或装置所固有的其他要素。

[0024] 本发明涉及一种防止或最大限度地减少工业过程装置如膜和冷却塔装置的生物垢的方法。给水或其他液体的微生物内容经受高电场或快速电容性放电,高电场或快速电容性放电中的任何一种单独地或与将破坏细胞的化学品组合地使用并因此使所述过程装置几乎没有或没有生物垢。

[0025] 在本发明的一个实施方案中,使用脉冲电场的高电压方法在水或其他液体进入过程装置之前被应用于所述水或其他液体。脉冲电场通过使用一系列高电压短脉冲而工作,产生使细胞壁穿孔的高电场。“穿孔”指电场足够高而可导致电穿孔,打开通道,从而有效地将生物体的内部暴露于破坏性场和 / 或周围介质中。通过损坏或破坏细胞壁,水的微生物内容将被破坏而不再有任何导致过程装置的生物垢的存活微生物物质存在。具体而言,不受特定工作机理的束缚,申请人认为所述电处理将杀灭生物体和 / 或使其许多生物物质变性。根据本发明的主要方面,电场的施加在水进入装置或膜之前进行,以致电场的施加可视为预处理方法。

[0026] 针对预期目的使用的电场的优选场强为约 10 到约 80KV/cm 之间,优选约 25-60KV/cm。脉冲可具有任何形状并可基于特定应用所需功率的多少来选择。在一个应用中,可以方波施加的脉冲的持续时间将为约 10^{-4} 到约 10^{-9} 秒之间,约 10^{-6} 秒为最佳持续时间。脉冲率如脉冲重复频率应基于待处理的水的流率来选择,以便没有哪部分水是未经脉冲电路处理的。通常,这样的脉冲率约为约 2 到约 5KHz,优选脉冲率为 3KHz。

[0027] 在又一实施方案中,使用本领域中所称的“闪电放电”可能获得与上面所述基本相同的微生物钝化。在此实施方案中,电容性放电被引导通过待处理的水。通过“闪电放电区”的水得到消毒。此实施方案的基本要素包括使用微秒脉冲放电并因此生成氧化性自由基、冲击波和 UV。为进一步提高该技术的效力,可向水中引入空气或气泡。气泡实质上将在放电时引起气穴现象,沿主要放电路径引起增强氧化性自由基和 UV 辐射的局部温度和冲击波。脉冲的上升时间可从微秒到数毫秒变化,具体取决于待处理的水的流量及微生物垢水平。在运行中,此实施方案可由如下之一者或多者构成:(i) 一个或两个电极尖端可位于空气 / 水界面处或水柱表面处;(ii) 电极表面可覆盖以电介质或绝缘材料以保持仅小部分尖端暴露于水,从而提供高电流密度或高场梯度区以启动放电;(iii) 通过引入空气或气泡或其他能与电容性放电相互作用而产生氧化性自由基的化学品来增加这类自由基的量(其中空气或气泡也可降低水的体积电导率,从而使充电电路可获得较高的击穿电压而不在放电开始、气穴现象和随后的自由基形成前发生泄漏);和 / 或 (iv) 通过高电压电极或接地电极或二者的尖端注入空气和 / 或化学品。该技术的又一改进是使用磁场来限制放电而消除所谓的“树枝 (treeing)”放电,以便电流通路遵循致密的空间填充束如致密的柱状束。

[0028] 在闪电放电过程中的脉冲形状及能量消耗中起着重要作用的一个因素是液体介质的电导率。例如,电导率的范围可从去离子水的 13-15 μ S/cm 到自来水的 1.2-1.5mS/cm。

较高的电导率可在很大程度上影响处理方法的效力。该过程可分为击穿前区和击穿后区。击穿前区过程中发生的电流的幅值高度依赖于液体的电导率。可为击穿后电流的 60 倍那么高的击穿前电流对处理方法及因此使得效率最大化没有任何贡献,因此应减到最小。击穿前电流可通过限制介质的电导率或通过改变放电特性来限制以便击穿在峰后即刻发生,从而使击穿前电流无关紧要。例如,允许基本垂直的上升边如微秒或纳秒上升时间的驱动电路可无论水的电导率如何均达到击穿电压,或水的电导率可通过提供微泡以干扰击穿前漏电路径而降低。

[0029] 施加到水介质的脉冲数也影响电导率和水温。随着施加的“冲击 (shot)”或脉冲数增加,容器中的电导率增高。此因素可归因于放电过程中电极表面上的一些金属气化并然后以离子形式溶解在水中的事实,或可归因于为下一次放电形成最小阻力路径的部分离子化区或路径的形成。

[0030] 需考虑的另一因素是间隙距离对方法的影响。增大间隙电压将增大为获得所需高电压击穿条件而所需施加的电压的幅值。增大所述电压也将增大脉冲所传输的能量的量,原因简单地在于在充电至更高电压的过程中将有更多能量贮存在电容器中的事实。

[0031] 在一个供选的实施方法中,可以亚致命 (sub lethal) 强度使用上面描述的脉冲电场和“闪电放电”方法二者以致微生物钝化足够长的时间而可穿行通过过程装置而不形成菌落和产生生物膜。此作用可描述为“晕眩 (stun)”作用,因为微生物及其代谢或酶过程明显被打断、变性或晕眩至少一定时间。确实,此方法可通过加入亚致命剂量的化学品来增强。此实施方法中利用了当微生物细胞因电场效应而被穿孔时受到如此侵袭的细胞将对较低的通常亚致死剂量的化学试剂更加敏感的事实。这些试剂的引入可进一步钝化和 / 或杀灭水中所含的微生物。可以这种方式使用的示例性化学试剂包括但不限于本领域技术人员通常熟知的杀生物剂和 / 或消毒剂或氧化剂。例如,消毒剂可包括氯、过氧化氢、高锰酸钾及其组合。杀生物剂或消毒剂可在脉冲释放之前或之后存在。

[0032] 根据本发明的方法可用在多种系统中,包括但不限于水系统和食品及饮料加工。其特别是适用于含膜的那些系统中以便防止所述膜、微滤膜、纳滤膜和反渗透膜的生物垢。所述方法可应用于的水系统的实例有但不限于敞开式循环冷却水系统、制浆造纸系统、输水管线、闭式冷却系统、反渗透系统、空气洗涤器系统、喷淋水系统、直流式水系统、贮烃系统、输烃管线、金属加工流体系统和矿物加工水系统。本方法的成本和效用在某些情况下可能特别有利,例如 UPW 厂的精处理回路,其中水的低电导率和生物物质的低含量允许相当直接的电施加和高度有效的处理效率。

[0033] 虽然结合优选实施方法对本发明进行了描述,但本发明所属领域技术人员可对对这些实施方法作各种改变或替代而不偏离本发明的技术范围。因此,本发明的技术范围不仅涵盖上述那些实施方法而且涵盖落在附随的权利要求范围内的所有那些。

实施例

[0034] 下面为本发明中所述脉冲功率系统的效率的实施例。

[0035] 为试验本发明的方法的效率,使用 ATP (三磷酸腺苷) 完成一系列试验。进行两个 ATP 试验。在第一个中,在使样品经受脉冲电场 (PEF) 室 (cell) 前和后进行“游离 (free)”或“本底 (background)”ATP 测定。这样可测得受 PEF 室影响后“游离”ATP 的增加。第二

ATP 试验进行的目的是测定样品中“总的”ATP。通过比较 PEF 处理后的 ATP 值与全杀灭 (total entitlement) 值,可推导出 PEF 处理所获得的全杀灭的分数。当总的和游离的 ATP 测定值相等时,则样品中所有细胞均已溶解。

[0036] 在有些情况下,获得了平板计数数据,但经由 ATP 和平板计数所获得的结果间常存在差异。差异的原因不清楚,但可能与“瞬态效应”和“全杀灭 (total kill)”之间的关系有关(尤其是当场强低于最佳值时)。具体而言,瞬态效应可经由损伤钝化微生物(很像使人暂时不能动弹的泰瑟枪使人钝化),但在长期孵育(即平板计数两天)下,生物体可复原或再生(同样像泰瑟枪一样,在钝化期后,效应逐渐消失)。因此可观察到 ATP 值的变化与平板计数结果“不一致”。

[0037] 图 1 中示出了使用 ATP 作为有效性量度的典型试验组。在这种情况下,场强为 30kV/cm,脉冲频率从 1.5kHz 变到 3.0kHz,脉冲宽度为 20 微秒,总处理时间从 814 微秒变到 1628 微秒。

[0038] 基于 ATP 数据,在指定条件下 PEF 处理增加游离的 ATP。图 1 中还示出了处理时间的重要性。在 30kV/cm 处,游离的 ATP 值在 814 微秒的处理时间下较低。但通过将重复频率从 1.5kHz 增至 3.0kHz 而将处理时间从 814 微秒增至 1628 微秒,样品中“游离”ATP 的水平相对于全杀灭线(entitlement line)(代表 100%杀灭)有显著增加。本试验中未达到全杀灭线,因为电场强度没有高到足以将所有细胞穿孔(微生物的初始载量约为 10^6 cfu/ml)。

[0039] 如图 2 中所示,重复该方法,但这次使用指示剩余存活生物体的浓度的平板计数来验证效率。

[0040] 在这种情况下,因与装置相关的问题,使用 25kV/cm 的场强。如前所述,未达到全杀灭,但平板计数数据是有利的(例如对照样品平板计数为 1,390,000 菌落形成单位/ml)。经处理样品(即用 PEF 单元操作)的菌落形成单位数/ml 减至约 207,000(菌落形成单位/ml 减少约 85%)。虽然此平板计数数据与上面报道的 ATP 检测结果相当相符,但注意到存在这里未报道的其他实验,其中 ATP 数据会表明有杀灭或某些瞬时效应,但平板计数数据未能验证该效应。这可能是由于平板计数数据是长期(2 天)指标而几乎不捕获瞬时效应的事实。但数据表明如果存在瞬时的晕眩效应,则这样的处理对于处理停留时间较短的单元如 RO 型或亚微孔隙尺寸的错流过滤器中的给水将非常有效。

[0041] 进行最终试验组以经由平板计数验证,至少 35kV/cm 的场强将杀灭生物体。该试验的结果表明,在此场强下,平板计数值从 10^5 CFU/ml 减至 10^2 CFU/ml。

[0042] 在经由闪电放电消毒的情况下,用 10kV、1.2 微秒的脉冲处理 100ml 含假单胞菌属和硫还原菌的水。使用的能量约为 1.3J/ml。经处理水样的定性分析表明 1 个脉冲后无可检测到的细菌。

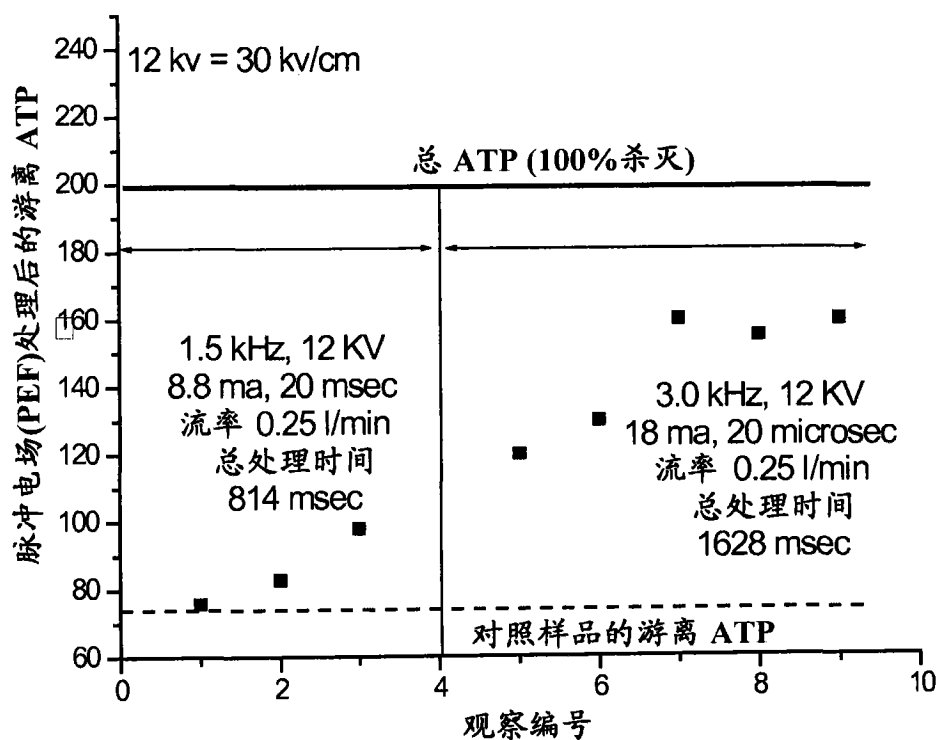


图 1

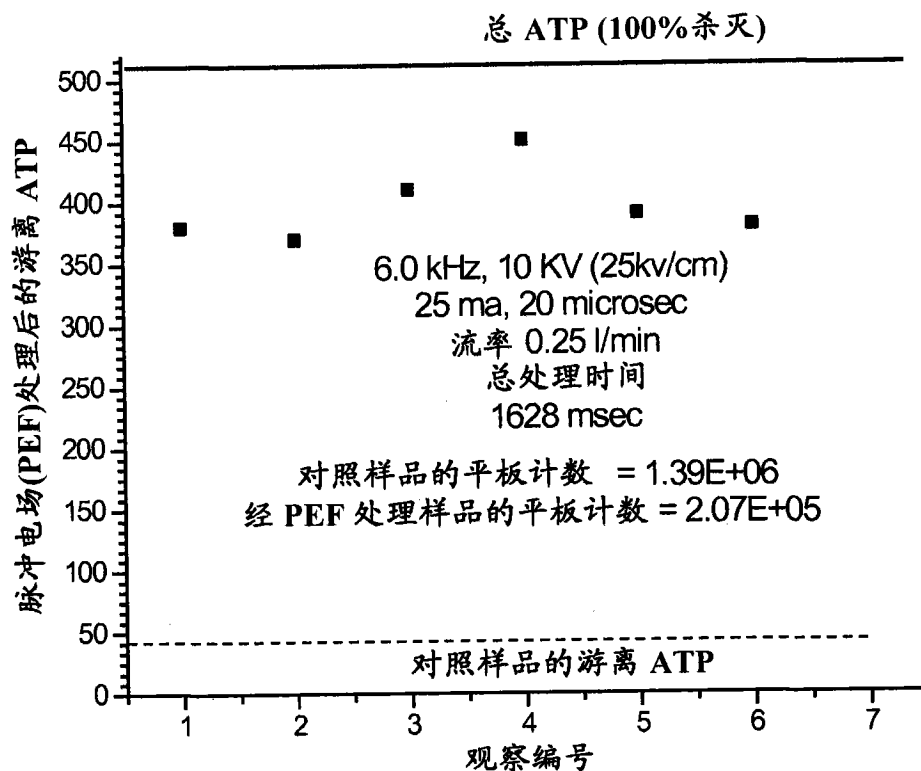


图 2