



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114845552 B

(45) 授权公告日 2025. 05. 27

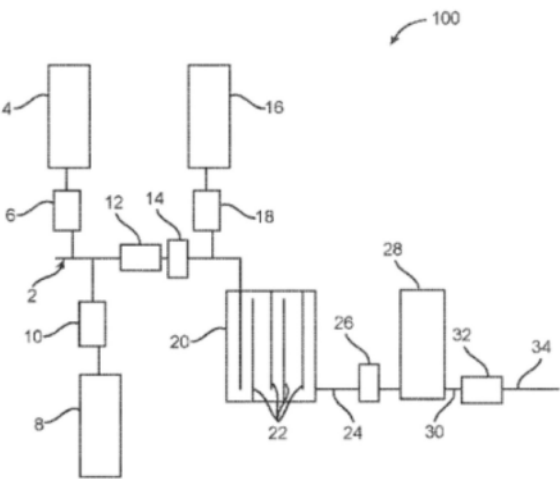
(21) 申请号 202080089623.4	(72) 发明人 A • 博尔
(22) 申请日 2020.11.04	(74) 专利代理机构 广州嘉权专利商标事务所有 限公司 44205
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 114845552 A	专利代理师 黄琳娟
(43) 申请公布日 2022.08.02	(51) Int.Cl. A01N 59/00 (2006.01) C02F 1/76 (2006.01) A01N 25/00 (2006.01)
(30) 优先权数据 62/931,303 2019.11.06 US	(56) 对比文件 US 5516501 A,1996.05.14 WO 2014080847 A1,2014.05.30 CN 109769855 A,2019.05.21 US 4411799 A,1983.10.25
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2022.06.23	审查员 任玉红
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/US2020/058931 2020.11.04	
(87) PCT国际申请的公布数据 W02021/092048 EN 2021.05.14	
(73) 专利权人 迪诺拉美国控股公司 地址 美国俄亥俄州	权利要求书1页 说明书12页 附图7页

(54) 发明名称

具有不同组成的卤素水溶液的受控生产

(57) 摘要

公开了用于具有不同组成的卤素水溶液的受控生产的方法和系统。根据实施方案,通过顺序加入pH调节化学物质、非氯卤化物离子和卤素稳定化合物,来改性次氯酸根离子的水溶液。用于测量由于各种化学反应的影响而改变的溶液的物理和化学性质的传感器连接至控制系统,控制系统进而可以控制一种或多种化学物质的输入。该控制系统促进生产在pH、特定卤素组成、卤素稳定度方面具有所需特性的溶液,并且限制不希望的副产物的产生,例如溴酸根离子。



1. 用于生产具有至少两种不同的卤素物质的混合卤素水溶液的系统,由以下组成:  
用于产生次氯酸盐水溶液的原位装置;  
第一储罐,所述第一储罐被配置为包含卤素水溶液,并且其中所述卤素水溶液不含氯;  
位于第一储罐下游的第一混合罐,其中所述第一混合罐包括阻流结构;和  
用于将次氯酸盐水溶液的流输送至第一混合罐的管道;  
含有次氯酸盐水溶液的第二储罐,其中利用管道将次氯酸盐水溶液从所述第二储罐输送至所述第一混合罐,并且其中所述第二储罐位于所述第一混合罐的上游;  
第三储罐,用于储存pH调节化学物质;  
静态混合器;  
第一传感器组,其中所述第一传感器组结合有一个或多个传感器,用于在次氯酸盐水溶液被管送至所述第一混合罐之前,至少测量次氯酸盐水溶液的pH;  
位于所述第一混合罐下游的第二传感器组,其中所述第二传感器组包括一个或多个传感器,以测量所述混合卤素水溶液的一个或多个参数;所述参数选自由pH、氧化还原电位、UV-Vis吸收曲线及其组合组成的组。
2. 根据权利要求1所述的系统,其中利用管道从原位装置输送次氯酸盐水溶液,并且其中所述原位装置位于所述第一混合罐的上游。
3. 根据权利要求1所述的系统,所述静态混合器用于在次氯酸盐水溶液被管送至所述第一混合罐之前,将次氯酸盐水溶液与pH调节化学物质混合。
4. 根据权利要求1所述的系统,其中所述第一传感器组至少包括pH传感器,以在经pH调节的次氯酸盐水溶液被输送至所述第一混合罐之前,测量经pH调节的次氯酸盐水溶液的pH。
5. 根据权利要求1所述的系统,其中所述阻流结构包括一个或多个挡板,其中所述挡板被配置为促进 (a) 次氯酸盐水溶液或经pH调节的次氯酸盐水溶液和 (b) 不含氯的卤素水溶液的彻底混合,以产生具有至少两种不同的卤素物质的混合卤素水溶液。
6. 根据权利要求5的系统,其中卤素水溶液是含溴流体。
7. 根据权利要求1所述的系统,其中卤素水溶液包括溴和碘。
8. 用于生产具有至少两种不同的卤素物质的混合卤素水溶液的方法,包括:  
将次氯酸盐水溶液的流泵送至第一混合罐;  
将卤素水溶液泵送至第一混合罐,其中所述卤素水溶液不含氯;和  
促进次氯酸盐水溶液和不含氯的卤素水溶液在所述第一混合罐中彻底混合,以产生具有至少两种不同的卤素物质的混合卤素水溶液;  
还包括 (i) 在次氯酸盐水溶液被输送至第一混合罐之前,至少测量次氯酸盐水溶液的pH;和  
(ii) 测量所述混合卤素水溶液的一个或多个参数,其中所述参数选自由pH、氧化还原电位、UV-Vis吸收曲线及其组合组成的组;  
还包括处理所述测量值以控制次氯酸盐水溶液至所述第一混合罐的流速;  
还包括处理所述测量值以控制次氯酸盐水溶液和/或卤素水溶液的泵送速率,从而控制次氯酸盐离子和非氯卤化物离子之间的反应。

## 具有不同组成的卤素水溶液的受控生产

### 技术领域

[0001] 本发明涉及以受控方式生产卤化物水溶液。特别地,本发明涉及以受控方式生产具有至少两种水性卤素物质的不同组成的水溶液。

### 背景技术

[0002] 卤素水溶液在许多水处理过程中用作灭微生物剂,例如饮用水、废水、工业冷却塔用水、灌溉用水以及石油和天然气生产作业用水的消毒。在这些应用中,尽管也经常使用其它的水性卤素物质(例如稳定的溴溶液),但次氯酸根离子的水溶液是最常用的。具有两种或多种水性卤素组分的水溶液是理想的,因为它们在水处理过程中可以具有许多益处,包括改善的、互补的或协同的微生物杀灭性能或可能具有次要益处例如降低腐蚀性和增加卤素稳定性的性能。

### 发明内容

[0003] 本发明的一个或多个实施方案涉及用于具有至少两种水性卤素物质的卤素水溶液的受控生产的方法和系统。根据实施方案,提供了用于控制具有至少两种水性卤素物质的卤素水溶液的生产的系统。该系统包括一个或多个组件,其被配置为提供:初始次氯酸盐溶液、用于控制初始次氯酸盐溶液的pH的化学物质、至少一种额外的卤素离子,并且如果需要,提供至少一种卤素稳定化合物。该系统还包括控制系统,该控制系统具有多个能够监测水溶液的化学和物理性质的传感器、计算机化的控制系统和由所述计算机化的控制系统削弱的各种泵送机构。该系统还包括控制系统,用于优化由至少两种水性卤素物质组成的所需溶液的生产,同时最小化或消除不需要的化学物质的生产。

[0004] 根据另一实施方案,提供了用于控制具有至少两种水性卤素物质的卤素水溶液的生产的方法。该方法包括通过顺序加入pH调节化学物质、卤素离子和卤素稳定化合物,来改性次氯酸根离子的水溶液。用于测量由于各种化学反应的影响而改变的溶液的物理和化学性质的传感器连接至控制系统,控制系统进而可以控制一种或多种化学物质的输入。该控制系统促进生产在pH、特定卤素组成、卤素稳定度方面具有所需特性的溶液,并且限制不希望的副产物(例如溴酸根离子)的产生。

[0005] 根据实施方案,用于生产具有至少两种不同的卤素物质的混合卤素水溶液的系统,包括:(i) 包含不含氯的卤素水溶液的第一储罐;(ii) 一个或多个包含阻流结构的混合罐,其中第一混合罐位于第一储罐的下游;和(iii) 用于将次氯酸盐水溶液的流输送至第一混合罐的管道。阻流结构可以包括一个或多个挡板。卤素水溶液是含溴流体。或者,卤素水溶液包括溴和碘。该系统可以进一步包括用于容纳次氯酸盐水溶液的第二储罐。管道被配置为将次氯酸盐水溶液从第二储罐输送至第一混合罐。第二储罐位于第一混合罐的上游。

[0006] 在另一实施方案中,该系统具有用于产生次氯酸盐水溶液的原位装置。该装置可以包括传统的电解池。管道被配置为从装置输送次氯酸盐水溶液。该装置位于第一混合罐的上游。

[0007] 该系统可以进一步包括含有pH调节化学物质的可选的第三储罐。

[0008] 静态混合器被配置为在次氯酸盐水溶液被管送至第一混合罐之前,将次氯酸盐水溶液与pH调节化学物质混合。

[0009] 该系统可以包括第一传感器组。第一组传感器流体连接至静态混合器。第一传感器组包括一个或多个传感器,用于在次氯酸盐水溶液被管送至第一混合罐之前,至少测量次氯酸盐水溶液的pH或经pH调节的次氯酸盐水溶液的pH。

[0010] 在第一混合罐中,挡板被配置为促进(a)次氯酸盐水溶液或经pH调节的次氯酸盐水溶液和(b)不含氯的卤素水溶液的彻底混合,以产生具有至少两种不同的卤素物质的混合卤素水溶液。

[0011] 该系统还包括位于第一混合罐下游的第二传感器组。第二传感器组包括一个或多个传感器,以测量混合卤素水溶液的一个或多个参数。这些参数可选自由pH、氧化还原电位(ORP)、UV-Vis吸收曲线及其组合组成的组。

[0012] 该系统还包括第四储罐。第四储罐流体连接至第二传感器组。第四储罐被配置为包含卤素稳定化合物。

[0013] 管送是指将混合的卤素水溶液和卤素稳定化合物输送至第二混合罐中。第二混合罐包括一个或多个挡板。挡板被配置为促进(a)混合卤素水溶液和(b)卤素稳定化合物的彻底混合,以产生具有至少两种不同的卤素物质的稳定的混合卤素水溶液。

[0014] 第五储罐位于第二混合罐的下游。稳定的混合卤素水溶液被输送至第五储罐。

[0015] 根据另一实施方案,用于生产具有至少两种不同的卤素物质的混合卤素水溶液的方法包括:将次氯酸盐水溶液的流泵送至第一混合罐;将卤素水溶液泵送至第一混合罐,其中卤素水溶液不含氯;和促进次氯酸盐水溶液和不含氯的卤素水溶液在第一混合罐中彻底混合,以产生具有至少两种不同的卤素物质的混合卤素水溶液。

[0016] 该方法还包括:(i)在次氯酸盐水溶液被输送至第一混合罐之前,至少测量次氯酸盐水溶液的pH;和(ii)测量混合卤素水溶液的一个或多个参数,其中参数选自由pH、氧化还原电位(ORP)、UV-Vis吸收曲线及其组合组成的组。

[0017] 处理测量值以控制次氯酸盐水溶液至第一混合罐的流速。该测量值还可用于控制次氯酸盐水溶液和/或卤素水溶液的泵送速率,以控制第一混合罐中次氯酸盐离子和非氯卤化物离子之间的反应。

[0018] 结合附图,本发明的目的、优点和新颖特征以及进一步的应用范围将在下面的详细描述中部分地阐述,并且对于本领域的技术人员来说,在研究了下面的内容之后,部分将变得显而易见,或者可以通过本发明的实践而获知。本发明的目的和优点可以通过以下描述中特别指出的手段和组合来实现和获得。

## 附图说明

[0019] 并入说明书并构成说明书一部分的附图示出了本发明的几个实施方案,并与说明书一起用于解释本发明的原理。附图仅仅是为了说明本发明的优选实施方案,而不应被解释为限制本发明。在附图中:

[0020] 图1示出了用于生产混合卤素水溶液的系统的实施方案。

[0021] 图2示出了用于生产稳定的混合卤素水溶液的系统的实施方案。

[0022] 图3示出了使用通过电解系统产生的次氯酸钠作为初始卤素源来生产混合卤素水溶液的系统的实施方案。

[0023] 图4示出了使用通过电解系统产生的次氯酸钠作为初始卤素源来生产稳定的混合卤素水溶液的系统的实施方案。

[0024] 图5示出了UV传感器系统的实施方案。

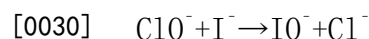
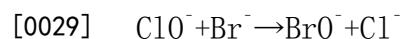
[0025] 图6示出了用于生产稳定的混合卤素水溶液的系统的实施方案,该系统使用电解工艺来电解经pH调节的混合卤化物盐水,以生产水性游离卤素的混合物,该混合物然后与卤素稳定化合物反应。

[0026] 图7是显示如实施例2中所述制备的卤素水溶液的紫外-可见吸收光谱的图。

## 具体实施方式

[0027] 本发明的实施方案以及本发明的实践旨在生产具有至少两种或多种不同水性卤素物质的水溶液,两种或多种水性卤素物质之间具有任何所需的比例。在本发明的范围内,术语“水性卤素物质”包括溶解的卤素(分子氯、分子溴和分子碘)、次卤酸(次氯酸、次溴酸和次碘酸)、次卤酸离子(次氯酸盐、次溴酸盐和次碘酸盐)和卤胺物质(具有至少一个氮原子的任何化学物质化合物,其中氮原子包含至少一个与至少一个卤素原子连接的化学键)。

[0028] 次氯酸根离子对溴离子和碘离子的氧化在本领域中是众所周知的,并且根据以下方程式进行:



[0031] 如上所示,次氯酸根离子( $\text{ClO}^-$ )氧化溴离子( $\text{Br}^-$ )产生次溴酸根离子( $\text{BrO}^-$ ),或者氧化碘离子( $\text{I}^-$ )产生次碘酸根离子( $\text{IO}^-$ ),在两种情况下,次氯酸根离子都被还原成氯离子( $\text{Cl}^-$ )。

[0032] 实际上,水性卤素,尤其是水性溴和碘,是通过将水性卤素与卤素稳定化合物结合来稳定的。如本文所用,术语“卤素稳定化合物”包括含有至少一个氮原子并且包括至少一个氮氢键的有机或无机胺化合物。当水性卤素和卤素稳定化合物结合时,水性卤素与卤素稳定化合物反应,将氮-氢键转化为氮-卤素键,有效地产生N-卤胺化合物。卤素稳定化合物可以包括但不限于氨基磺酸、氨基磺酸盐、乙内酰脲、5,5-二甲基乙内酰脲、牛磺酸和氰尿酸。

[0033] 在本发明的实践中,初始次氯酸根离子、额外的卤素离子和卤素稳定化合物之间的反应已经显示出影响溶液的物理和化学性质,例如溶液pH、氧化还原电位(ORP)和溶液在紫外和可见波长范围(这里波长范围在200和800nm之间)的吸收曲线(UV-Vis吸收光谱)的变化。根据一个或多个实施方案,可以测量这些变化(例如,使用传感器)以提供用于控制整个工艺以及由该工艺产生的溶液的机制。这对于优化利用工艺中使用的所有化学物质和避免任何不希望的化学物质(例如溴酸根离子( $\text{BrO}_3^-$ ))的不需要的产生都是理想的。

[0034] 图1示出了用于混合卤素水溶液的受控生产的系统100的示意图。淡水通过管道2管送至系统100。如本文所用,术语“管道”是指用于输送流体和溶液的管子或管线。罐4包含次氯酸盐水溶液,其通过泵6的作用注入管道2。优选地,包含在罐4中的次氯酸盐水溶液是电化学产生的,并且稀释流中的次氯酸盐离子的浓度为约3,000mg/L或更低。在一个实施方

案中,包含在罐4中的次氯酸盐水溶液可以包括次氯酸钠。然而,应当理解,本文可以使用主要包含至少一种含次氯酸盐的化合物的任何溶液。

[0035] 在一个实施方案中,可以在这个阶段调节溶液的pH。例如,罐8可以包含具有至少一种溶解在水中的pH调节化学物质的溶液,该溶液可以通过泵10的作用与管道2中的次氯酸盐水溶液结合。根据实施方案,包含在罐8中的溶液可以包括溶解在水中的氢氧化钠。然而,应当理解,可以使用能够将含次氯酸根离子的溶液的pH调节至所需pH的任何pH调节化学物质。在一个或多个实施方案中,pH调节化学物质可以将次氯酸盐溶液的pH调节至10-12之间。在另一实施方案中,可以将次氯酸盐溶液的pH调节至10.5-11.5之间。

[0036] 然后,所得的稀释的次氯酸盐溶液穿过静态混合器12,在其中完全混合。然后管送通过第一传感器组14。根据实施方案,传感器组14被配置为至少测量稀释的次氯酸盐溶液的pH。然而,应当理解,传感器组14可以被配置为测量其它溶液参数。

[0037] 罐16包含具有至少一种卤化物离子的卤化物水溶液。卤化物水溶液通过泵18的作用注入管道2。根据实施方案,包含在罐16中的卤化物水溶液可以是溶解在水中的溴化钠或碘化钠。然而,应当理解,可以使用这两种化合物的组合或包含具有至少溴化物或碘化物离子成分的至少一种化合物的任何溶液,包括但不限于溴化季铵和碘化季铵化合物。

[0038] 合并的卤素溶液可以管送至混合罐20中。在一个或多个实施方案中,混合罐20可以包括阻流结构。在一个实施方案中,阻流结构是一系列挡板22。挡板22可以由材料构成,例如聚氯乙烯或与系统中产生的合并的卤素溶液相容的任何其它合适的材料。挡板22被设计成阻止合并的卤素溶液流过罐20,以提供所需的混合时间。在一个或多个实施方案中,挡板22可以包括能够阻止或减缓合并的卤素溶液通过罐的流动的板或其它传统结构,使得流出罐20的溶液被彻底混合。该混合时间是理想的,以允许完成来自罐4的次氯酸盐离子与来自罐16的至少一种卤化物离子之间发生的化学反应。混合时间可以在1分钟至10分钟之间。

[0039] 然后,完全反应/混合的溶液沿着管道24流出罐20,在那里,它经过第二传感器组26并进入罐28。根据实施方案,第二传感器组26可被配置为至少测量稀释的混合卤素溶液的pH、ORP或UV-Vis吸收曲线。然而,第二传感器组26可以被配置为测量其它溶液参数。混合的卤素溶液通过泵32的作用沿着管道30被输送离开罐28并进入管道34。管道34可以被配置为将混合卤素溶液输送至应用点(未示出)。本领域技术人员可以理解,应用点可以根据水处理工艺的具体情况而变化。在一个或多个实施方案中,它可以包括冷却塔池、游泳池再循环管线等。

[0040] 混合卤素溶液的组成可以通过控制来自罐4的次氯酸盐离子、来自罐8的pH调节化学物质和来自罐16的至少一种卤素离子之间发生的化学反应来调节。第一传感器组14和第二传感器组26可以连接至控制系统(未示出)。该控制系统可以控制一个或多个特征,包括:(i) 进入管道2的水的流速;以及(ii) 泵6、10和18的泵速。控制流速有效地控制了添加至系统100中的化学物质的相对量,从而可以添加正确量的溴化钠来产生所需组成的溶液。该控制系统可以促进具有特定相对浓度的水性卤素物质的混合卤素水溶液的生产。

[0041] 或者,在另一实施方案中,可以将非氯卤化物离子和卤素稳定化合物同时引入至含有次氯酸钠的流中。例如,罐16可以包含具有至少一种非氯卤化物离子以及至少一种卤素稳定化合物的溶液,非氯卤化物离子以及卤素稳定化合物被注入至管道2中存在的次氯酸钠流中。将至少一种非氯卤化物离子和至少一种卤素稳定化合物同时加入至次氯酸盐流

中可具有工艺益处,例如简化所需混合卤素溶液的生产。例如,根据一个或多个实施方案,合并的非氯化物卤化物溶液和卤素稳定剂的注射只需要控制一次注射,而不是必须独立控制两次输入。此外,通过用一种耗材代替两种耗材,这可以简化本发明实施过程中的物流,并且还可以降低成本。

[0042] 上文关于图1讨论的许多细节适用于图2-4所示的其它实施方案。例如,在图2-4中,相同的数字用于指代相同的元件并执行相同的功能。因此,为了简洁起见,下面的描述将集中在图1中讨论的本实施方案与下面参照图2-4讨论的本发明概念的实施方案之间的差异。

[0043] 图2示出了系统200的替代实施方案,该系统200被配置为生产水性卤素的稳定混合物。如图1所示,完全混合的合并卤素溶液通过管道24管送,并穿过第二传感器组26。罐66包含至少一种卤素稳定化合物的水溶液,该水溶液通过泵68的作用被注入管道24。至少一种卤素稳定化合物的水溶液可以包括溶解在水中的氨基磺酸钠。然而,根据本发明的一个或多个实施方案,可以使用任何其它卤素稳定化合物,包括但不限于氨基磺酸、氨基磺酸钾、牛磺酸、甘氨酸、乙内酰脲、5,5-二甲基乙内酰脲、氰尿酸或其任意组合。混合的卤素水溶液和卤素稳定化合物的合并溶液然后进入第二混合罐70。第二混合罐70包含一系列挡板72(类似于混合罐22)。挡板72被配置为调节通过罐70的合并溶液的流动,以提供所需的混合时间量。该混合时间是理想的,以允许完成混合的卤素水溶液与从罐66引入的卤素稳定化合物之间发生的化学反应。

[0044] 然后,完全反应/混合的溶液沿着管道74流出罐70,在管道74处,溶液经过第三传感器组76。根据实施方案,第三传感器组76可被配置为至少测量稀释的次氯酸盐溶液的pH、ORP或UV-Vis吸收曲线。然而,第三传感器组76也可以被配置为测量其它溶液参数。然后,稳定的溶液进入罐78,在罐78中,溶液可以在泵82的作用下沿着管道80排出至管道84,从管道84被输送至应用点(未示出)。

[0045] 来自第一、第二和第三传感器组14、26和76的遥测可以连接至控制系统。控制系统可以控制:(i) 流入管道2的水流;以及(ii) 泵6、10、18、68和82的泵速率。因此,系统200被配置为最佳地控制发生在来自罐4的次氯酸盐离子、来自罐8的pH调节化学物质、来自罐16的至少一种卤化物离子和罐66中的至少一种卤素稳定化合物之间的化学反应。该控制系统促进混合水性卤素的稳定溶液的生产,该溶液具有水性卤素物质的特定相对浓度和所述水性卤素物质的稳定度。控制流速有效地控制了添加至系统200中的化学物质的相对量,从而可以添加正确量的次氯酸盐离子、溴化钠和氨基磺酸(或其它卤素稳定剂)来产生所需组成的稳定溶液。也就是说,通过改变合并的次氯酸盐、溴化物(或非氯卤化物)和氨基磺酸(或其它卤素稳定剂)的量来自动和实时调节溶液的组成,使得最终产物/溶液在被输送至应用点之前具有所需的FAC含量和游离的可用溴FAB含量。

[0046] 图3示出了用于生产混合卤素溶液的系统300的另一实施方案,其中电解池或电解系统可用于提供次氯酸根离子。如图所示,系统300包括用于产生次氯酸盐离子流的现场/原位电解系统/次氯酸盐产生系统90。与图1中描述的实施方案不同,图3中描述的实施方案300可用于使用电解系统90直接生产稳定的次氯酸盐溶液。系统300涉及电解盐水溶液,该盐水溶液具有至少一种含氯化物的盐,优选氯化钠,和至少一种卤素稳定化合物,优选氨基磺酸。当这种盐水被电解时,产生稳定的卤素溶液,然后该卤素溶液可以进一步与引入电解

系统90下游的溶液中的溴离子或碘离子反应。

[0047] 根据实施方案,次氯酸根离子浓度为约3,000mg/L或小于3,000mg/L。其余的元件和工艺如图1中所述,因此,为了简洁起见,此处不再重复。

[0048] 或者,该实施方案可用于同时将非氯卤化物离子和卤素稳定化合物引入至包含次氯酸钠的流中。例如,罐16可以包含含有至少一种非氯卤化物离子以及至少一种卤素稳定化合物的溶液,然后将其注入由电解系统90产生的次氯酸钠溶液中。向次氯酸盐流中同时添加至少一种非氯卤化物离子和至少一种卤素稳定化合物可具有工艺益处,例如简化所需混合卤素溶液的生产。

[0049] 图4示出了用于生产稳定的混合卤素溶液的系统400的实施方案,其中现场电解系统可用于提供次氯酸根离子。在该实施方案中,原位次氯酸盐发生系统90产生水性次氯酸盐离子流,优选次氯酸盐离子浓度为约3,000mg/L或小于3,000mg/L。如系统400所示,现场次氯酸盐发生系统90包括任何传统电化学电池,其被配置为通过电解具有至少一种含卤化物盐的水性盐来产生包含至少一种次氯酸盐物质的氧化剂溶液。在该工艺中使用的含卤化物盐是氯化钠,尽管可以使用任何含有至少一种氯离子组分的盐。其余的工艺和元件如图2中所述,因此,为了简洁起见,这里不再重复。

[0050] 在本发明的一个或多个实施方案中,具有内部挡板的混合罐旨在提供卤素水溶液的完全混合,和为任何所需的化学反应的发生提供足够的时间。对于熟悉本领域的任何人来说,显而易见的是,其它等价的物理结构,例如混合回路或线内混合器,可以用于与本文描述的挡板相同的目的。

[0051] 在本发明的一个或多个实施方案中,传感器组提供用于控制工艺的所有方面的遥测,以确保实现所需的结果。例如,这种所需的结果可以是产生具有至少两种卤素物质的水溶液,这些卤素物质有或没有化学稳定化。在一个或多个实施方案中,本文描述的传感器组的遥测被自动传输至控制系统。控制系统监测和分析溶液的一个或多个特性,以调节溶液的组成,例如溴与氯的比率和/或稳定卤素与游离卤素的比率。这些特征可以包括但不限于水溶液的pH、温度、氧化剂浓度、氧化/还原电位 (ORP) 和紫外吸收曲线。控制系统可以被配置为通过调节功能方面来自动和实时地调节溶液的组成,所述功能方面为例如: (i) 流速;和/或 (ii) 工艺中使用的各种化学物质的注入速率,例如,改变次氯酸根离子、溴化物(或其它非氯卤化物) 离子和氨基磺酸(或其它卤素稳定剂) 的合并量。控制这些方面可以确保最终产物/溶液在被输送至应用点之前具有所需的游离有效氯 (FAC) 含量和游离有效溴 (FAB) 含量。因此,传感器组提供的遥测可用于直接或间接提供有关溶液组成的信息,包括存在的卤素物质以及稳定程度。

[0052] 例如,传感器可用于测量在一个或多个实施方案中产生的卤素水溶液的UV-Vis吸收曲线。由于不同的水性卤素物质具有不同的UV-Vis吸收曲线,来自该传感器的遥测可用于确定溶液中存在的水性卤素和稳定的水性卤素的相对浓度。例如,如图7所示,两个峰的相对强度可用于确定产物溶液中溴和氯的量。传感器测量产物溶液的吸收曲线,并将其传输至控制系统。控制系统可以包括处理器和存储器。处理器被配置为处理加载在存储器中的软件,以将吸收曲线与所需的产物溶液的组成的预定数据相关联。在一个或多个实施方案中,测得的pH或ORP可以与所需产物溶液的组成的预定数据相关联。然后,控制系统可以使用该数据来注入更多或更少的溴化物,例如,这取决于最终产物溶液中需要多少溴。



[0053] 可以使用一个或多个实施方案测量的水性卤素和稳定的水性卤素物质包括溶解的分子氯、溶解的分子溴、溶解的分子碘、次氯酸、次溴酸、次碘酸、次氯酸根离子、次溴酸根离子、次碘酸根离子、N-氯氨基磺酸盐、N-溴氨基磺酸盐、N-碘氨基磺酸盐、N-氯氨基磺酸、N-溴氨基磺酸、N-碘氨基磺酸、N-氯牛磺酸、N-溴牛磺酸、N-碘牛磺酸、N,N-二氯牛磺酸、N,N-二溴牛磺酸、N,N-二碘牛磺酸、N-溴-N-氯牛磺酸、N-溴-N-碘牛磺酸、N-氯-N-碘牛磺酸、1-氯-5,5-二甲基乙内酰脲、1-溴-5,5-二甲基乙内酰脲、1-碘-5,5-二甲基乙内酰脲、1,3-二氯-5,5-二甲基乙内酰脲、1,3-二溴-5,5-二甲基乙内酰脲、1,3-二碘-5,5-二甲基乙内酰脲、1-氯-3-溴-5,5-二甲基乙内酰脲、1-氯-3-碘-5,5-二甲基乙内酰脲、1-溴-3-氯-5,5-二甲基乙内酰脲、1-溴-3-碘-5,5-二甲基乙内酰脲、1-碘-3-氯-5,5-二甲基乙内酰脲、1-碘-3-溴-5,5-二甲基乙内酰脲或其组合。

[0054] 图5示出了本发明的另一实施方案。该实施方案公开了用于稀释最终产物流的工艺,以便能够使用UV-Vis光谱来表征混合的卤素溶液的组成。如图所示,管道180输送待分析的溶液的全部/主要流量。阀182被配置为转移小的侧流,其流量优选小于或等于管道180中总流量的1%。在一个或多个实施方案中,其流量约为总流量的约0.1%至约1%。主流的这个侧流沿着管道184被运送至分析器186中进行分析。稀释水沿着管道188输送,在管道188中,稀释水与容纳在罐190中的pH调节化学物质(例如氢氧化钠)合并。溶液的pH值对水性卤素的吸收光谱有影响。因此,控制溶液的pH以确保稀释溶液的pH不会降低至干扰待分析的溶液的光谱曲线测量的程度。在一个或多个实施方案中,pH可以超过10,优选超过11。在进入分析器186之前,通过泵192的作用,将稀释溶液注入管道188。添加pH调节化学物质以确保稀释水的pH值与待分析溶液的pH值相匹配。在分析器186内,来自管道184和188的流量被合并,使得包含在稀释溶液内的总氧化剂的浓度在50和250mg/L之间。合并的液体流然后通过紫外传感器,该紫外传感器被配置为测量溶液在200至800nm范围内的吸光度。然后,合并的液体流沿着管道194离开分析器186,进入阀196,在阀196中,溶液与来自管线180的总的原始液体流合并。

[0055] 在一个或多个实施方案中使用的控制系统被配置为进一步防止各种化学反应的不希望的副产物的形成。例如,已知在一些反应条件下,次氯酸根离子和溴化物离子之间的反应会导致溴酸根离子( $\text{BrO}_3^-$ )的产生,特别是当该反应在pH值小于10下进行。因此,本实施方案中使用的传感器组的一个功能是确保在引入额外的卤化物离子之前,次氯酸根离子溶液的pH被调节至大于10。

[0056] 图6示出了系统600的实施方案,其具有电解工艺以产生具有混合游离卤素的溶液,然后通过添加卤素稳定化合物来稳定该具有混合游离卤素的溶液。在该实施方案中,管道201用于通过泵方式(未示出)将水输送至系统600。罐202包含具有溶解在水中的至少一种含卤离子盐的溶液。根据实施方案,溶解在水中的至少一种含卤离子盐是氯化钠。然而,应当理解,任何含卤离子盐都可以潜在地用于该实施方案或其它实施方案中。泵204用于将包含在罐202中的溶液输送至管道201。

[0057] 罐206包含由第二种含卤离子盐组成的溶液,其中卤离子不同于罐202中的溶解在水中的盐中的卤离子。根据实施方案,溶解在罐206中的水中的第二种含卤离子盐是溴化钠,根据该实施方案,然而也可以使用任何含卤离子的盐,该卤离子不同于溶解在罐202中的水中的盐中的卤离子。泵208用于将包含在罐206中的溶液输送至管道200。

[0058] 在一个实施方案中,可以在这个阶段调节溶液的pH值。例如,罐210包含具有至少一种溶解在水中的pH调节化学物质的溶液。根据实施方案,溶解在罐210中的水中的pH调节化学物质是氢氧化钠。然而,应当理解,根据该实施方案,可以使用任何能够调节水溶液pH的化学物质。泵212用于将包含在罐210内的溶液转移至管道201。然后,合并的溶液通过线内静态混合器214,经过传感器组216,并进入电解系统218。

[0059] 根据实施方案,传感器组216被配置为至少测量稀释的次氯酸盐溶液的pH。然而,传感器组216可以被配置为测量其它溶液参数。传感器组216可以确保包含在管道200中的混合卤化物盐水处于所需的pH,并且来自传感器组216的遥测被发送至控制系统(未示出),该控制系统被配置为使用泵212改变从罐210注入至管线200中的pH值调节化学物质的量。

[0060] 电解系统218包括电解池(未示出),该电解池可以电解混合的卤离子盐水,以产生具有混合水性卤素的溶液。该溶液沿着管道220流出电解系统218,并经过第二传感器组220。根据实施方案,传感器组220被配置为至少测量稀释的次氯酸盐溶液的pH、ORP或UV-Vis吸收曲线。然而,传感器组220可以配置为测量其它溶液参数。

[0061] 罐224包含具有至少一种溶解在水中的卤素稳定化合物的溶液。根据实施方案,罐202中的溶解在水中的至少一种卤素稳定化合物是氨基磺酸,然而也可以使用任何卤素稳定化合物或其混合物。可以使用泵226将包含在罐224中的溶液转移至管道220。合并的溶液然后进入包含一系列挡板230的混合罐228。挡板230被配置为调节溶液通过罐的流动,以提供所需的混合时间量。该混合时间是理想的,以允许完成混合的卤素水溶液与从罐224引入的卤素稳定化合物之间发生的化学反应。

[0062] 然后,完全反应的溶液流出罐228,在那里,溶液经过第三传感器组232。根据实施方案,传感器组232被配置为至少测量稀释的次氯酸盐溶液的pH、ORP或UV-Vis吸收曲线。然而,传感器组232也可以被配置为测量其它溶液参数。

[0063] 由传感器组232提供的遥测优选用于测量溶液的性质,以确保已经实现形成所需的稳定的卤素溶液。来自传感器组232的遥测还被本文未具体示出的控制系统用来控制该系统的各个方面,例如包含在罐224中的卤素稳定化合物溶液的流速和注射速率,以确保获得稳定的卤素溶液。然后溶液进入罐234,在罐234中,溶液通过泵238的作用沿着管线236排出至管线240,在管线240中溶液被输送至应用点。

#### [0064] 实施例

[0065] 下面提供了各种实施例。这些实施例中的数据提供了测量的和监测的溶液特性之间的相关性,例如ORP和pH与溶液的溴和氯以及稳定的卤素和不稳定的卤素的组成。

#### [0066] 实施例1

[0067] 通过电解氯化钠盐水,使用现场次氯酸盐生成系统制备次氯酸钠溶液,得到游离有效氯(FAC)浓度为3450mg/L、pH为8.94、氧化还原电位(ORP)为813mV的溶液。制备这种溶液的四个200ml样本,并与0.1、0.2、0.4和2.0g溴化钠反应,产生一系列混合的卤素溶液。测量每种溶液的pH、ORP、FAC含量和游离有效溴(FAB)含量,并记录在下表中。

[0068] 表1

[0069]

反应中使用的 溴化钠(g)	混合卤素溶 液 pH	混合卤素溶液 ORP (mV)	混合卤素溶液 FAC 含量 (mg/L)	混合卤素溶液 FAB 含量 (mg/L)
0.1	9.13	799	3250	150
0.2	9.31	793	3050	325
0.4	9.41	793	2900	825
2.0	9.67	790	1875	2175

[0070] 实施例2

[0071] 通过电解氯化钠盐水,使用现场生成系统制备次氯酸钠溶液。电解后,通过加入氢氧化钠将溶液的pH调节至11.16,得到FAC浓度为3375mg/L和ORP为427mV的溶液。制备这种溶液的四个200mL样本,并与0.098、0.2、0.398和1.98g溴化钠反应,产生一系列混合的卤素溶液。测量每种溶液的pH、ORP、FAC含量和FAB含量,并记录在下表中。用去离子水将初始次氯酸钠溶液以及产物溶液稀释至FAC浓度为95-105mg/L,然后记录所得溶液的紫外-可见(UV-Vis)吸收光谱。图7给出了显示这些光谱在225至450nm波长范围内变化的曲线图。

[0072] 表2

[0073]

反应中使用的 溴化钠(g)	混合卤素溶 液 pH	混合卤素溶液 ORP (mV)	混合卤素溶液 FAC 含量 (mg/L)	混合卤素溶液 FAB 含量 (mg/L)
0.098	11.12	558	3325	125
0.2	11.17	596	3000	200

[0074]

0.398	11.16	625	2700	525
1.98	11.11	647	2175	1400

[0075] 实施例3

[0076] 通过电解制备了FAC浓度为3800mg/L的氯水溶液。测得该溶液的ORP值为795mV,pH为9.04。制备这种溶液的三个200mL样本,并与0.3、1.3和2.6g氨基磺酸钠反应,产生氨基磺酸稳定的卤素溶液。测量每种溶液的pH、ORP、FAC含量、FAB含量和总氯(TC)含量,并记录在下表中。

[0077] 表3

[0078]

反应中使用的 钠+++氨 基磺酸 (g)	混合卤 素溶液 pH 值	混合卤素 溶液 ORP (mV)	混合卤素溶 液 FAC 含量 (mg/L)	混合卤素溶液 FAB 含量 (mg/L)	混合卤素溶 液 TC 含量 (mg/L)
0.3	11.37	611	2400	0	3825
1.3	11.01	529	50	0	3900
2.6	10.94	483	0	0	3825

[0079] 实施例4

[0080] 通过将0.76g溴化钠加入至700mL通过电解制备的FAC浓度为3800mg/L的氯水溶液中,制备由水性氯和水性溴组成的混合卤素水溶液。测得该溶液的ORP值为796mV,pH为9.26。制备这种溶液的三个200mL样本,并与0.3、1.3和2.6g氨基磺酸钠反应,产生氨基磺酸稳定的卤素溶液。测量每种溶液的pH、ORP、FAC含量、FAB含量和总氯(TC)含量,并记录在下

表中。

[0081] 表4

[0082]	反应中使用的氨基磺酸钠 (g)	混合卤素溶液 pH 值	混合卤素溶液 ORP (mV)	混合卤素溶液 FAC 含量 (mg/L)	混合卤素溶液 FAB 含量 (mg/L)	混合卤素溶液 TC 含量 (mg/L)
	0.3	11.31	617	2475	950	3825
	1.3	11.05	544	525	450	3775
	2.6	10.98	509	275	425	3675

[0083] 实施例5

[0084] 通过将7.6g溴化钠加入至700mL通过电解制备的FAC浓度为3800mg/L的氯水溶液中,制备由水性氯和水性溴组成的混合卤素水溶液。测得该溶液的ORP值为786mV,pH为9.68。制备这种溶液的三个200mL样本,并与0.3、1.3和2.6g氨基磺酸钠反应,产生氨基磺酸稳定的卤素溶液。测量每种溶液的pH、ORP、FAC含量、FAB含量和总氯(TC)含量,并记录在下表中。

[0085] 表5

[0086]	反应中使用的氨基磺酸钠 (g)	混合卤素溶液 pH 值	混合卤素溶液 ORP (mV)	混合卤素溶液 FAC 含量 (mg/L)	混合卤素溶液 FAB 含量 (mg/L)	混合卤素溶液 TC 含量 (mg/L)
	0.3	11.19	616	2450	1425	3525
	1.3	11.09	561	2650	2540	3700
	2.6	10.98	533	2725	2575	3725

[0087] 实施例6

[0088] 通过电解制备FAC浓度为3600mg/L的氯水溶液,pH调节至10.98,所得溶液的ORP值为585mV。制备这种溶液的三个200mL样本,并与0.25、1.3和2.5g氨基磺酸钠反应,产生氨基磺酸稳定的卤素溶液。测量每种溶液的pH、ORP、FAC含量、FAB含量和总氯(TC)含量,并记录在下表中。

[0089] 表6

[0090]	反应中使用的氨基磺酸钠 (g)	混合卤素溶液 pH	混合卤素溶液 ORP (mV)	混合卤素溶液 FAC 含量 (mg/L)	混合卤素溶液 FAB 含量 (mg/L)	混合卤素溶液 TC 含量 (mg/L)
	0.25	11.29	601	2125	0	3700
	1.3	11.09	489	0	0	3750
	2.5	11.06	459	0	0	3725

[0091] 实施例7

[0092] 通过将0.72g溴化钠加入至700mL通过电解制备的FAC浓度为3600mg/L的氯水溶液中,制备由水性氯和水性溴组成的混合卤素水溶液。允许次氯酸盐和溴化物之间的反应进行至完全,然后将混合卤素溶液的pH调节至10.85。该溶液的ORP值为649mV。制备这种溶液的三个200mL样本,并与0.25、1.3和2.5g氨基磺酸钠反应,产生氨基磺酸稳定的卤素溶液。测量每种溶液的pH、ORP、FAC含量、FAB含量和总氯(TC)含量,并记录在下表中。

[0093] 表7

[0094]

反应中使用的 氨基磺酸钠 (g)	混合卤 素溶液 pH	混合卤素溶 液 ORP (mV)	混合卤素溶液 FAC 含量 (mg/L)	混合卤素溶液 FAB 含量 (mg/L)	混合卤素溶液 TC 含量 (mg/L)
0.25	11.26	606	2100	475	3600
1.3	11.10	522	600	575	3750
2.5	11.08	486	425	550	3750

[0095] 实施例8

[0096] 通过将7.2g溴化钠加入至700mL通过电解制备的FAC浓度为3600mg/L的氯水溶液中,制备由水性氯和水性溴组成的混合卤素水溶液。允许次氯酸盐和溴化物之间的反应进行至完全,然后将混合卤素溶液的pH调节至10.83。该溶液的ORP值为657mV。制备这种溶液的三个200mL样本,并与0.25、1.3和2.5g氨基磺酸钠反应,产生氨基磺酸稳定的卤素溶液。测量每种溶液的pH、ORP、FAC含量、FAB含量和总氯(TC)含量,并记录在下表中。

[0097] 表8

[0098]

反应中使用的 氨基磺酸钠 (g)	混合卤 素溶液 pH	混合卤素溶 液 ORP (mV)	混合卤素溶液 FAC 含量 (mg/L)	混合卤素溶液 FAB 含量 (mg/L)	混合卤素溶液 TC 含量 (mg/L)
0.25	11.19	607	2525	1600	3125
1.3	11.11	549	2575	1900	3475
2.5	11.05	514	2675	2300	3600

[0099] 实施例9

[0100] 通过电解含有浓度为50g/L氨基磺酸的饱和氯化钠盐水,制备由次氯酸钠和N-氯代氨基磺酸类物质组成的混合卤素水溶液。混合卤素溶液的pH为11.15,TC浓度为2475mg/L。制备这种溶液的四个200mL样本,并与0.101、0.205、0.410和2.043g溴化钠反应,生成一系列混合卤素溶液。测量每种溶液的pH、FAC含量和FAB含量,并记录在下表中。

[0101] 表9

[0102]

反应中使用的 溴化钠 (g)	混合卤素溶 液 pH	混合卤素溶液 FAC 含量 (mg/L)	混合卤素溶液 FAB 含量 (mg/L)	混合卤素溶液 TC 含量 (mg/L)
0.101	11.13	1400	250	3500
0.205	11.12	1100	450	3250
0.410	11.09	1825	800	3225
2.043	10.96	2450	1472	3075

[0103] 实施例10

[0104] 通过电解含有浓度为100g/L氨基磺酸的饱和氯化钠盐水,制备由次氯酸钠和N-氯代氨基磺酸物质组成的混合卤素水溶液。发现混合卤素溶液的pH值为11.03,TC浓度为3725mg/L。制备这种溶液的四个200mL样本,并与0.116、0.235、0.469和2.337g溴化钠反应,生成一系列混合卤素溶液。测量每种溶液的pH、FAC含量和FAB含量,并记录在下表中。

[0105] 表10

[0106]

反应中使用的 溴化钠 (g)	混合卤素溶 液 pH	混合卤素溶液 FAC 含量 (mg/L)	混合卤素溶液 FAB 含量 (mg/L)	混合卤素溶液 TC 含量 (mg/L)
0.116	10.17	475	250	3225
0.235	10.88	675	525	3350
0.469	10.85	1200	825	3350
2.337	1.016	2275	1925	3200

[0107] 实施例11

[0108] 通过电解制备FAC浓度为3625mg/L的氯水溶液。测得该溶液的ORP值为804mV, pH值为8.96。制备这种溶液的九个200mL样本,并在加入至最初的氯水溶液中之前,使溶解在20mL水中的溴化钠和氨基磺酸钠反应。测量每种溶液的pH、ORP、FAC含量、FAB含量和总氯(TC)含量,并记录在下表中。

[0109] 表11

[0110]

反应中使用的 氨基磺酸 钠 (g)	反应中使用的 溴化钠 (g)	混合卤 素溶液 pH	混合卤 素溶液 ORP (mV)	混合卤素 溶液 FAC 含量 (mg/L)	混合卤素 溶液 FAB 含量 (mg/L)	混合卤素 溶液 TC 含 量 (mg/L)
0.2	0.25	11.24	628	1975	675	3325
0.2	1.3	10.94	515	0	0	3550
0.4	0.25	11.26	617	1625	925	3250
0.4	1.3	11.06	543	225	150	3625
2.1	0.25	11.11	618	2000	1575	3075
2.1	1.3	10.92	534	525	300	3475

[0111] 因此,本发明非常适合于实现所提到的以及其中固有的目的和优点。前面的描述并不旨在限制本发明,在不脱离本发明的范围的情况下,可以根据不同的方面或实施方案来使用本发明。行为、步骤、化学物质、装置、组件、元件等的讨论被包括在本说明书中,仅仅是为了提供本发明的背景。没有暗示或表示任何或所有这些内容构成了现有技术基础的一部分或者是与本发明相关的领域中的公知常识。

[0112] 此外,可以改变或修改以上公开的特定说明性实施方案,并且所有这些变化都被认为在本发明的范围和精神内。虽然系统和方法是按照“包括(comprising)”、“含有(containing)”或“包含(including)”各种设备/组件或步骤来描述的,但是应当理解,系统和方法也可以由“基本上由…组成”或“由…组成”来描述各种组件和步骤。每当公开具有下限和上限的数值范围时,落入该范围内的任何数字和任何包括的范围都是具体公开的。特别地,本文公开的每个数值范围(形式为“从大约a至大约b”,或者等价地,“从近似a至b”)应理解为阐述了更宽数值范围内包含的每个数值和范围。如果在本说明书、权利要求书和一个或多个专利或可能通过引用并入本文的其它文献中的词或术语的用法有任何冲突,则应该采用与本说明书一致的定义。

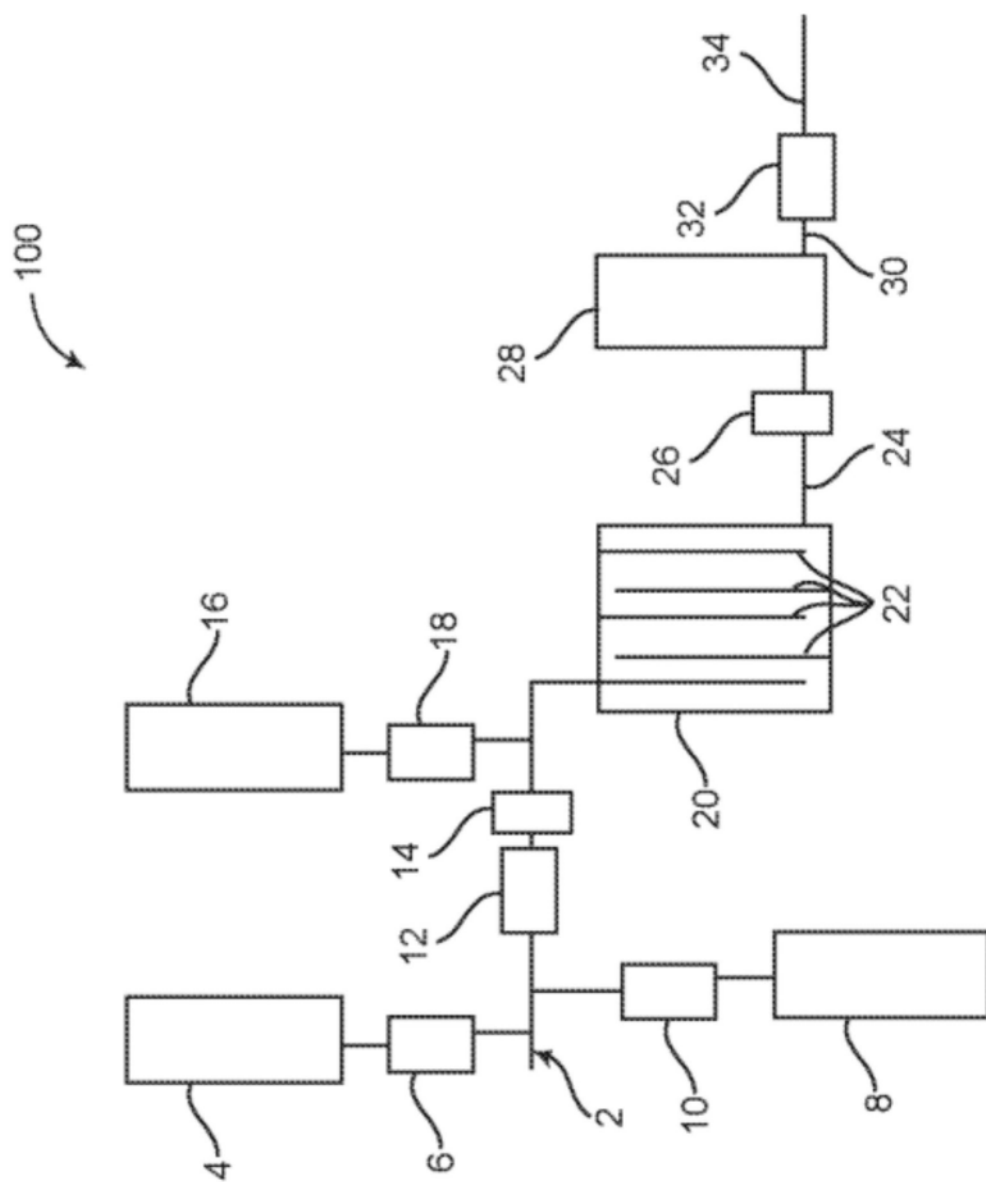


图1

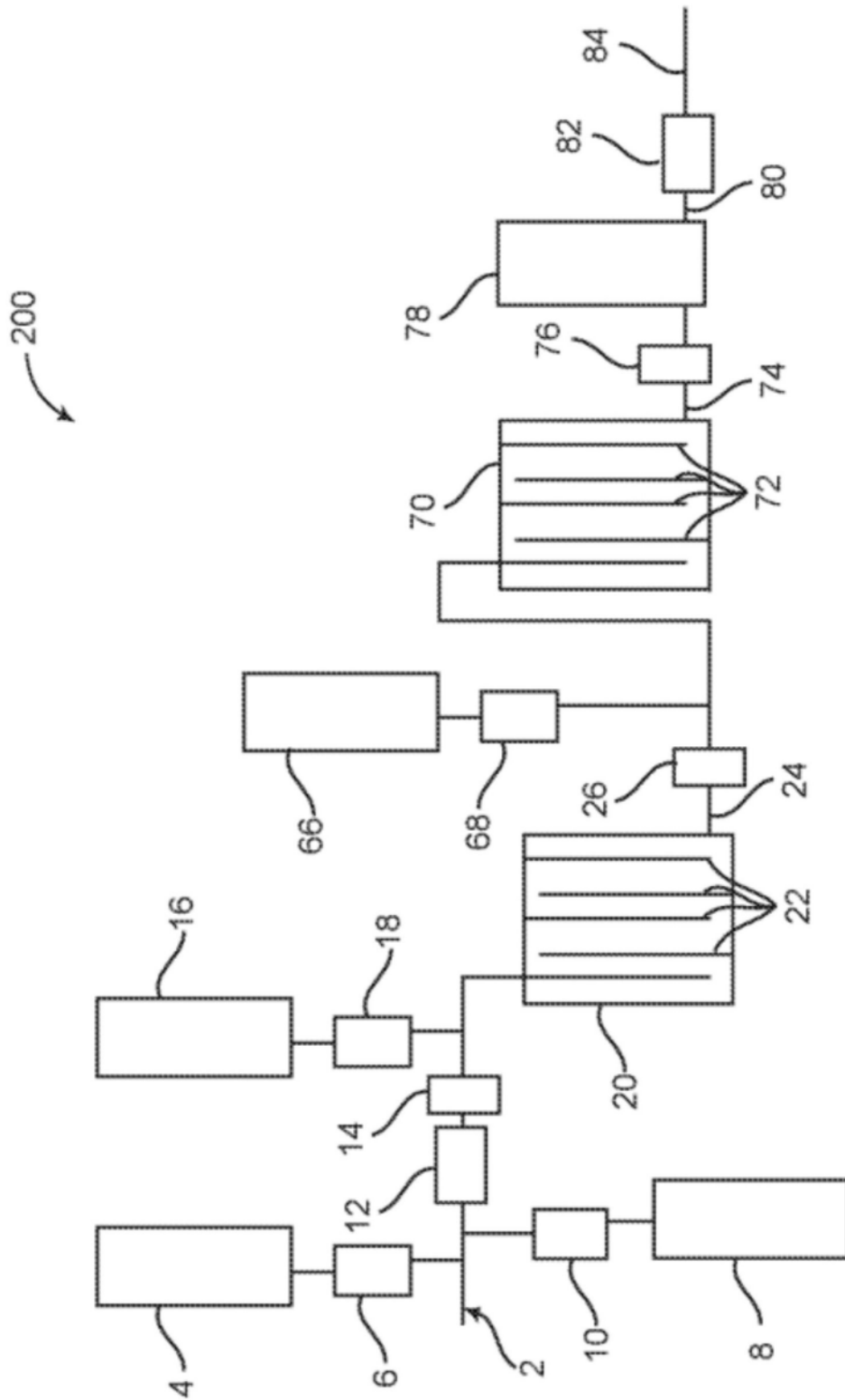


图2



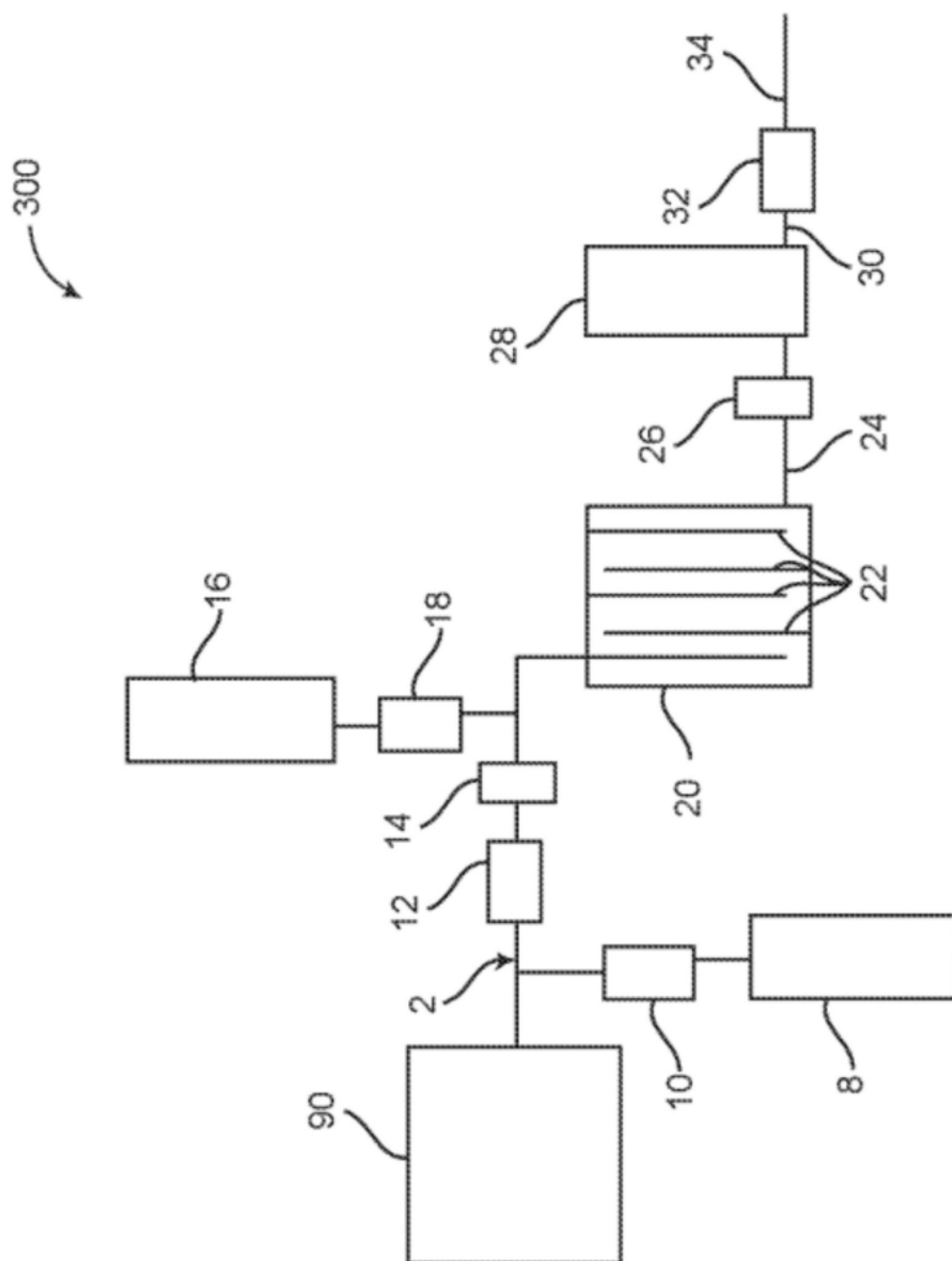


图3

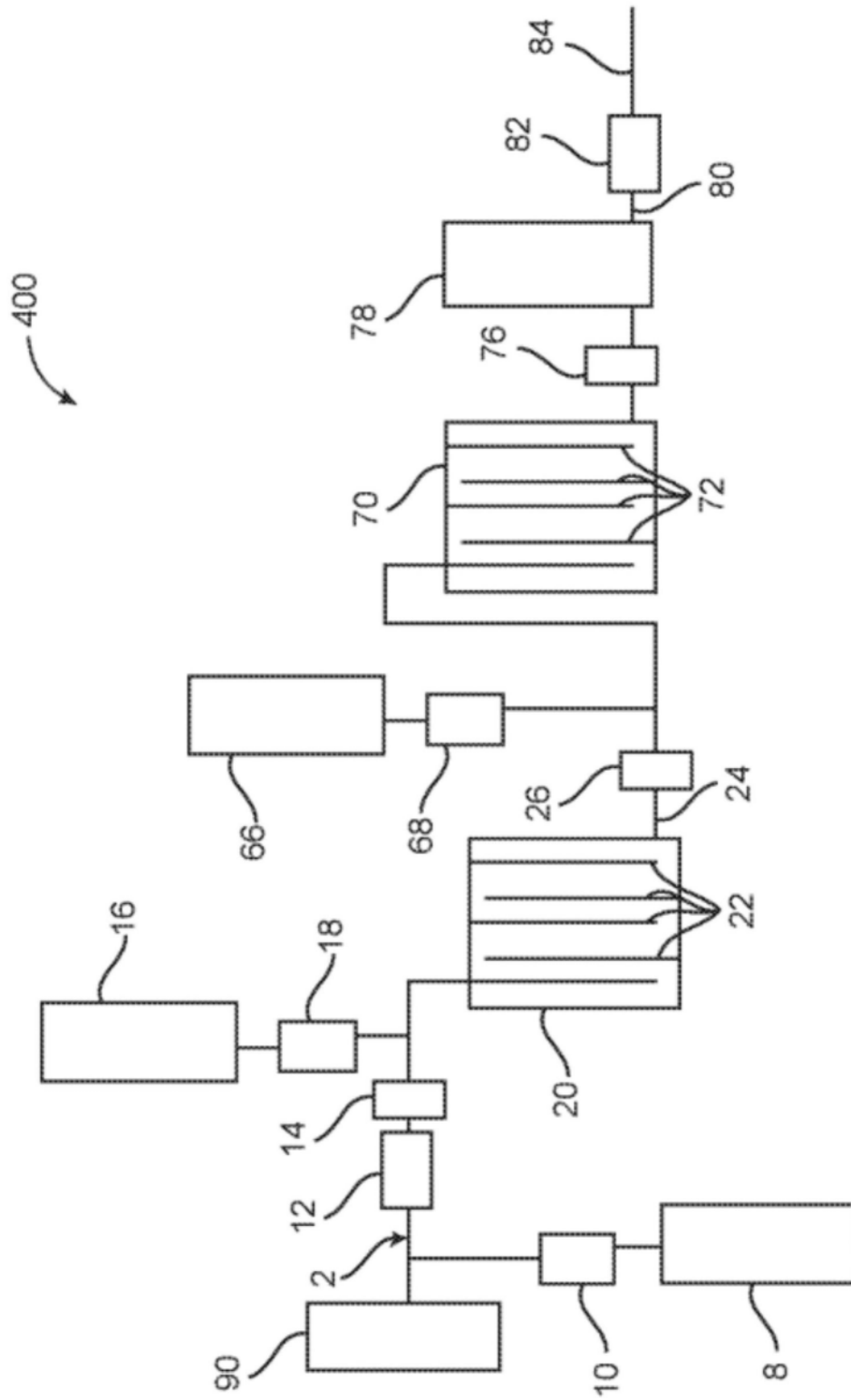


图4

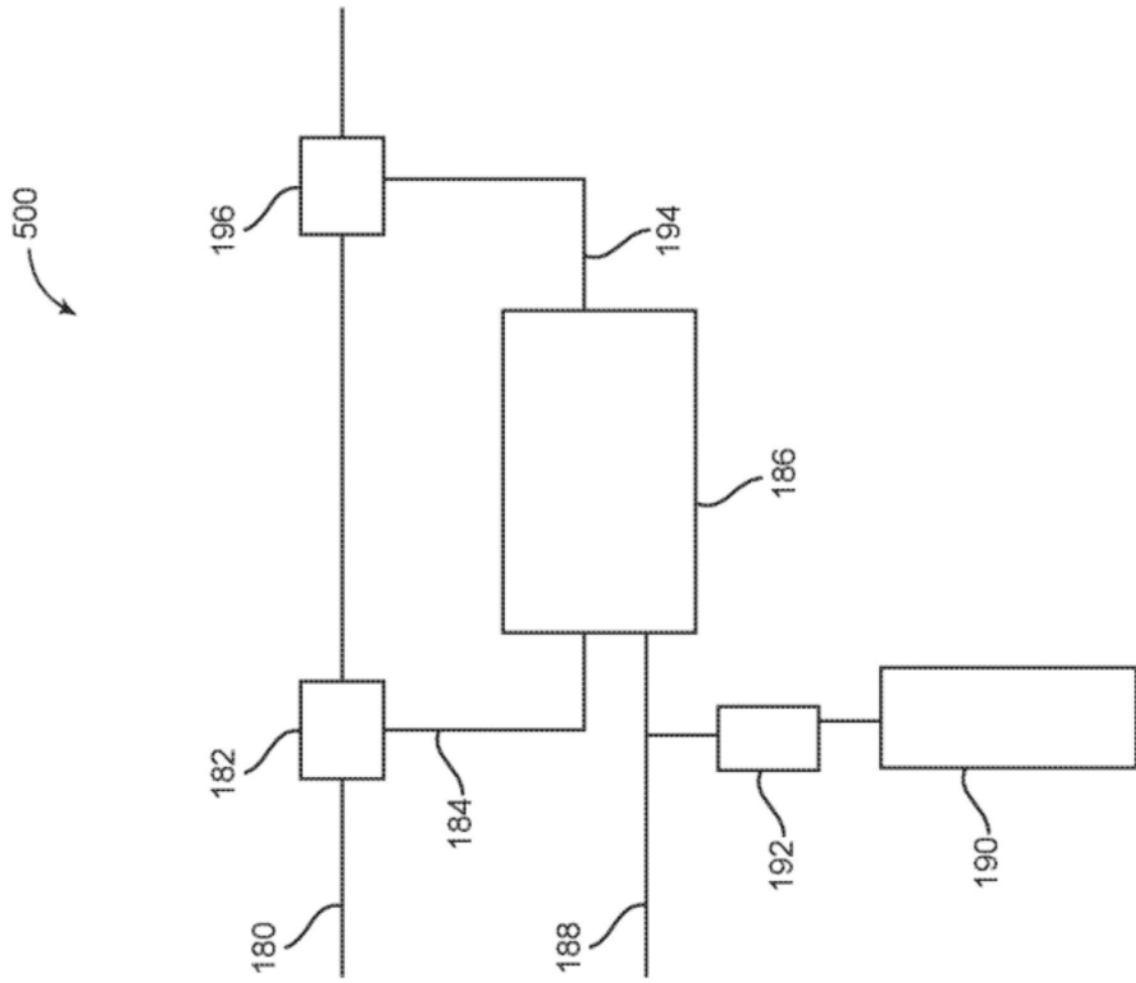


图5

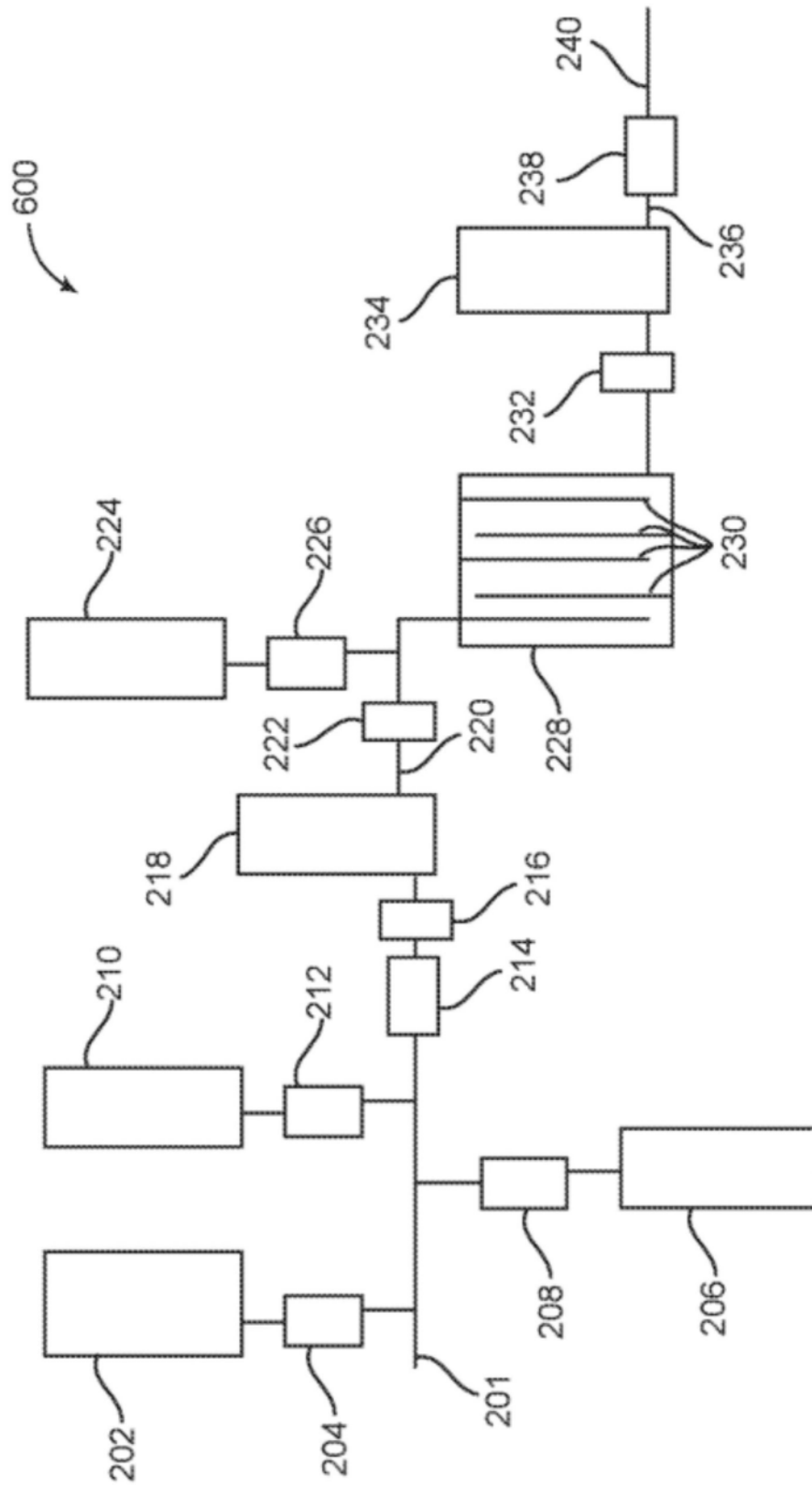


图6

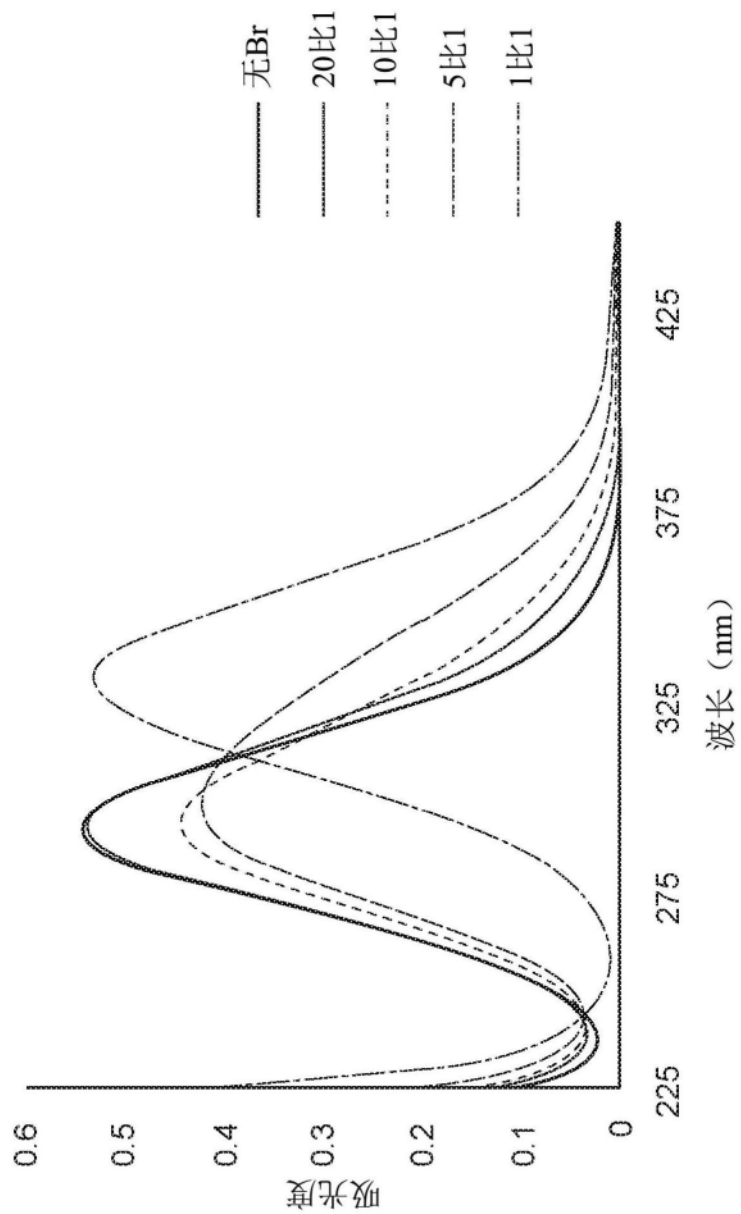


图7