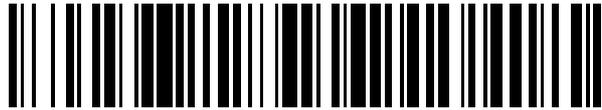


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 794 553**

51 Int. Cl.:

G01N 33/18 (2006.01)

G01N 27/38 (2006.01)

B08B 5/02 (2006.01)

B08B 3/02 (2006.01)

G01N 27/416 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.01.2016 PCT/US2016/012949**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.07.2016 WO16115069**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.01.2016 E 16737692 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2020 EP 3245501**

54 Título: **Aparato, sistema y método para mantener la precisión de un sensor**

30 Prioridad:

12.01.2015 US 201514594589

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

18.11.2020

73 Titular/es:

ECOLAB USA INC. (100.0%)

1 Ecolab Place

St. Paul, MN 55102, US

72 Inventor/es:

XIONG, KUN;

DAVIS, BRANDON M. y

VON DRASEK, WILLIAM A.

74 Agente/Representante:

SÁNCHEZ SILVA, Jesús Eladio

ES 2 794 553 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Aparato, sistema y método para mantener la precisión de un sensor

5 Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

Esta solicitud reivindica prioridad a la Solicitud de Patente de EE. UU. No. de Serie 14/594,589 presentada el 12 de enero de 2015.

10 Antecedentes

Muchos sistemas de agua industrial requieren un tratamiento químico exacto para cualquiera o una combinación de lo siguiente: mantener una transferencia de energía superior, reducir los desechos, proteger los activos y mejorar la calidad del producto. El tratamiento químico exacto se puede administrar a un sistema de agua industrial mediante el monitoreo de variables características de un sistema de agua industrial, la conductividad, el pH, el potencial de oxidación-reducción, la concentración de microorganismos, la alcalinidad y la dureza.

Los cambios medidos en cualquiera de estas variables pueden proporcionar información para controlar las operaciones del proceso. Por ejemplo, un aumento medido en la conductividad del agua de enfriamiento que circula en una operación de una torre de enfriamiento puede desencadenar un vaciado de la operación seguida de la adición de agua de reposición, de manera que se reduce la conductividad del agua de enfriamiento. Mantener una medición precisa y exacta de las variables características de un sistema de agua industrial, particularmente en un sistema de agua de enfriamiento, es clave para su tratamiento y operación eficientes.

Para los sistemas de agua industrial, más particularmente los sistemas de agua de enfriamiento, las operaciones de tratamiento abordan generalmente tres problemas: 1) Inhibición del sarro causado por la deposición de minerales, *por ejemplo*, el carbonato de calcio y/o el silicato de magnesio; 2) Inhibición de las incrustaciones causadas por la deposición de depósitos suspendidos causados, *por ejemplo*, por la corrosión; y 3) Inhibición de la contaminación microbiana causada, *por ejemplo*, por bacterias, algas y/u hongos. Cualquiera de estas condiciones puede hacer que se formen depósitos en las superficies mojadas, particularmente en las superficies que se utilizan para la medición de un parámetro del sistema de agua industrial. La deposición de cualquiera de estos en una superficie de medición es especialmente preocupante, ya que la deposición puede introducir errores de medición (imprecisión, inexactitud o ambos) causados, *por ejemplo*, por un tiempo de respuesta de medición retrasado, variación de la medición (*por ejemplo*, compensación que cambia) o inestabilidad de la medición.

Se encuentran disponibles varios dispositivos y métodos de limpieza de sondas con sensores. Por ejemplo, existen técnicas de limpieza ultrasónica para sistemas de líquidos que comprenden gases disueltos. Se han implementado sistemas de limpieza mecánica en algunas aplicaciones. También se han usado chorros de aire, chorros de agua y tratamientos químicos fuera de línea.

Los documentos US4307741 y US2013/191064 describen sistemas relacionados que comprenden un sensor de calidad del agua y métodos para limpiar dichos sensores. El documento US 2002/108911 describe un monitoreo de incrustaciones para el control de muestras de agua mediante el uso de la limpieza de uno de dos sensores y la comparación de las señales.

45 Resumen

Se proporcionan métodos para mantener la precisión en la medición de un parámetro de un sistema de agua industrial de acuerdo con la reivindicación independiente 1. El método de acuerdo con la invención comprende poner en contacto una corriente de agua industrial a una presión de la corriente de agua industrial con al menos una de una superficie mojada de un sensor de pH y una superficie mojada de un sensor de potencial de oxidación-reducción. Se mide el pH y/o el potencial de oxidación-reducción de la corriente de agua industrial. Una solución de limpieza que comprende cloruro de hidrógeno y urea se pone en contacto con al menos una de las superficies mojadas durante un primer período de tiempo y a una concentración suficiente para limpiar la al menos una de las superficies mojadas. La corriente de agua industrial se vuelve a poner en contacto con la al menos una de las superficies mojadas limpias a la presión de la corriente de agua industrial durante un segundo período de tiempo, de manera que se mide el pH y/o el potencial de oxidación-reducción de la corriente de agua industrial mediante el uso de los sensores de pH y/o de potencial de oxidación-reducción limpios. Se crea una curva de recuperación que está relacionada con el pH medido y/o el potencial de oxidación-reducción medido mediante el uso de los sensores de pH y/o de potencial de oxidación-reducción limpios. Se repiten las etapas mencionadas anteriormente. Se comparan las respectivas curvas de recuperación. Si la comparación de las respectivas curvas de recuperación demuestra una degradación del sensor aceptable, el respectivo sensor puede permanecer en servicio. Sin embargo, si el respectivo sensor demuestra una degradación inaceptable del sensor, el respectivo sensor se elimina del servicio.

65 En otro aspecto más, el método comprende poner en contacto una corriente de agua industrial a una presión de la corriente de agua industrial con al menos una de una superficie mojada de un sensor de pH y una superficie mojada de un sensor

de potencial de oxidación-reducción. Se pone en contacto una solución de limpieza con al menos una de la superficie mojada del sensor de pH y la superficie mojada del sensor de potencial de oxidación-reducción. La corriente de agua industrial se vuelve a poner en contacto con al menos una de la superficie mojada del sensor de pH y la superficie mojada del sensor de potencial de oxidación-reducción a la presión de la corriente de agua industrial. Se introduce una corriente gaseosa en la corriente de agua industrial a una presión de la corriente gaseosa de aproximadamente 10 psi a aproximadamente 100 psi mayor que la presión de la corriente de agua industrial y después del inicio de volver a ponerla en contacto.

También se proporciona un método de mantenimiento de la precisión en la medición de una pluralidad de parámetros del agua industrial en un sistema de agua industrial. El método comprende poner en contacto una corriente de agua industrial a una presión de la corriente de agua industrial con una pluralidad de superficies utilizadas para medir una pluralidad de parámetros con una pluralidad de sensores. Un primer subconjunto de las superficies está aislado de la corriente de agua industrial, mientras que un segundo subconjunto de las superficies mantiene contacto con la corriente de agua industrial. Al menos una superficie del primer subconjunto se limpia mientras que el segundo subconjunto mantiene contacto con la corriente de agua industrial. Se restablece el contacto de la corriente de agua industrial con el primer subconjunto de superficies. El primer subconjunto de superficies comprende al menos una de una superficie mojada de un medio de transferencia de luz, una superficie mojada de un sensor de pH y una superficie mojada de un sensor de potencial de oxidación-reducción. El segundo subconjunto de superficies comprende al menos una de una superficie mojada de un sensor de detección de corrosión y una superficie mojada de un sensor de conductividad.

Breve descripción de las diversas vistas de los dibujos

La Figura 1a ilustra una vista en perspectiva de un aparato que se puede usar para llevar a cabo los métodos de la presente descripción;

la Figura 1b ilustra una vista en sección de un aparato que se puede usar para llevar a cabo los métodos de la presente descripción;

la Figura 1c ilustra una modalidad de un sensor óptico que se puede usar para llevar a cabo los métodos de la presente descripción;

la Figura 1d ilustra una modalidad de un aparato que se puede usar para llevar a cabo los métodos de la presente descripción;

la Figura 1e ilustra una vista en planta de una modalidad de un sistema que se puede usar para llevar a cabo los métodos de la presente descripción;

la Figura 2 ilustra una vista en planta de una modalidad de un sistema que se puede usar para llevar a cabo los métodos de la presente descripción;

la Figura 3 ilustra una vista en planta de una modalidad de un sistema que se puede usar para llevar a cabo los métodos de la presente descripción;

la Figura 4 ilustra la medición del potencial de oxidación-reducción mediante la utilización de dos sondas con sensores de oxidación-reducción después de la limpieza química y de exponerlas a una única corriente de agua industrial;

la Figura 5 ilustra la medición del pH mediante la utilización de una sonda con sensor de pH después de la limpieza química y de exponerla a una corriente de agua industrial;

la Figura 6 ilustra la medición del potencial de oxidación-reducción mediante la utilización de dos sondas con sensores de oxidación-reducción después de la limpieza química y de exponerlas a una única corriente de agua industrial, en donde una de las dos sondas está expuesta, además, a una corriente gaseosa posterior a la limpieza química;

la Figura 7 ilustra una vista en planta de una modalidad de un sistema que se puede usar para llevar a cabo los métodos de la presente descripción;

la Figura 8 es un gráfico de resultados relacionados con el Ejemplo 1 en la presente descripción;

la Figura 9 es un gráfico de resultados relacionados con el Ejemplo 2 en la presente descripción; y

la Figura 10 es un gráfico de resultados relacionados con el tratamiento con una solución de limpieza a base de ácido mineral del Ejemplo 3 en la presente descripción.

la Figura 11 es un gráfico de resultados relacionados con el tratamiento con una solución de limpieza a base de sal de urea del Ejemplo 3 en la presente descripción.

Descripción detallada

Si bien las modalidades que abarcan los conceptos inventivos generales pueden tomar diversas formas, se muestra en los dibujos y a continuación se describirán diversas modalidades ilustrativas y preferidas con la comprensión de que la presente descripción se debe considerar una ejemplificación y no se pretende limitar a modalidades específicas.

Generalmente, se proporcionan métodos para mantener la precisión en la medición de un parámetro del agua industrial, la cual puede ser agua de enfriamiento. "Agua de enfriamiento" se refiere a una sustancia líquida que comprende agua que se circula a través de un sistema de uno o más conductos y equipos de intercambio de calor, de manera que se transfiere la energía térmica de una sustancia a otra. Se dice que la sustancia que pierde calor se enfría, y la que recibe calor se conoce como refrigerante.

Un objetivo general de realizar los métodos descritos en la presente descripción es mantener la precisión en las mediciones llevadas a cabo en el monitoreo y, opcionalmente, controlar los sistemas de agua industrial al evitar la deposición en una superficie crítica para llevar a cabo dichas mediciones. Otro objetivo general de realizar los métodos descritos en la presente descripción es eliminar la deposición de las superficies críticas para llevar a cabo dichas mediciones, de manera que se restaura la precisión que se pudo perder debido a la deposición. La deposición se puede deber al sarro, las incrustaciones, el crecimiento microbiológico o sus combinaciones.

Un objetivo más específico de realizar los métodos descritos en la presente descripción es evitar la deposición en al menos una de una superficie mojada de un sensor de pH, una superficie mojada de un sensor de potencial de oxidación-reducción y una superficie mojada de un medio de transferencia de luz que se usan en un sistema de agua industrial, de manera que se mantiene un nivel aceptable de precisión en las mediciones realizadas a partir del(de los) sensor(es) utilizado(s). Otro objetivo más específico de realizar los métodos descritos en la presente descripción es eliminar la deposición sobre al menos una de una superficie mojada de un sensor de pH, una superficie mojada de un sensor de potencial de oxidación-reducción y una superficie mojada de un medio de transferencia de luz que se usan en un sistema de agua industrial, restaurando así un nivel de precisión que puede haberse perdido debido a la deposición.

En lo que respecta a esta descripción, a menos que se indique de cualquier otra manera, "agua industrial" se refiere a una sustancia líquida o de estado mixto que comprende un líquido, en donde el líquido comprende agua, y en donde el líquido o la sustancia de estado mixto se usa para un propósito industrial. A modo de ejemplo, una lista no exhaustiva de fines industriales incluye los siguientes: calentamiento, enfriamiento, fabricación (*por ejemplo*, fabricación de papel), refinación, procesamiento químico, extracción de petróleo crudo, extracción de gas natural y similares. El "agua de enfriamiento" es una modalidad ilustrativa del "agua industrial".

En lo que respecta a esta descripción, a menos que se indique de cualquier otra manera, "continuo(continuamente)" describe llevar a cabo una acción durante un período de tiempo prolongado sin interrupción. Un "período de tiempo prolongado" ilustrativo es de 24 horas.

En lo que respecta a esta descripción, a menos que se indique de cualquier otra manera, "sensor de pH" se refiere a un sensor tipo electrodo que se utiliza para medir el pH de un líquido, que puede incluir o no un dispositivo de entrada dedicado, un dispositivo de salida dedicado o un dispositivo de entrada-salida dedicado. Una modalidad ilustrativa de un sensor de pH es el Part No. 400-C0060.88, disponible de Nalco, de la compañía Ecolab, 1601 West Diehl Road, Naperville, IL 60563 (<http://ecatalog.nalco.com/pH-Meters-Water-proof-C739.aspx>). Ciertos sensores de pH pueden medir parámetros además del pH.

En lo que respecta a esta descripción, a menos que se indique de cualquier otra manera, "sensor de potencial de oxidación-reducción" se refiere a un sensor tipo electrodo que se utiliza para medir el potencial de oxidación-reducción ("ORP") de un líquido, que puede incluir o no un dispositivo de entrada dedicado, un dispositivo de salida dedicado o un dispositivo entrada-salida dedicado. Una modalidad ilustrativa de un sensor de potencial de oxidación-reducción es el Part No. 400-P1342.88, disponible de Nalco, de la compañía Ecolab, 1601 West Diehl Road, Naperville, IL 60563 (<http://ecatalog.nalco.com/ORP-Pocket-Meter-Waterproof-C732.aspx>). Ciertos sensores de potencial de oxidación-reducción pueden medir parámetros además del potencial de oxidación-reducción. Ejemplos de otros sensores, como los sensores de conductividad y controladores de corrosión, también están disponibles de Nalco, de la compañía Ecolab, 1601 West Diehl Road, Naperville, IL 60563 (el catálogo de equipos en línea de Nalco se puede encontrar en el siguiente url: <http://ecatalog.nalco.com/Default.aspx>).

En lo que respecta a esta descripción, a menos que se indique de cualquier otra manera, un "período de tiempo" (por ejemplo, un "primer período de tiempo"), cuando se hace referencia a poner en contacto una solución de limpieza con una superficie mojada de un sensor (por ejemplo, el sensor de pH, el sensor de potencial de oxidación-reducción, etc.), se refiere, por ejemplo, a un período de tiempo suficiente para eliminar al menos una porción de, o sustancialmente toda, la obstrucción que se puede encontrar en la superficie mojada del sensor en contacto con la solución de limpieza, a una concentración particular de la solución de limpieza. Los rangos ilustrativos de períodos de tiempo para poner en contacto la superficie mojada del sensor con una solución de limpieza incluyen, pero no se limitan a, de aproximadamente 1 segundo, o de aproximadamente 10 segundos, o de aproximadamente 30 segundos, o de aproximadamente 1 minuto, a aproximadamente 2 minutos, o aproximadamente 3 minutos, o aproximadamente 5 minutos, o aproximadamente 10

minutos, o aproximadamente 30 minutos, o aproximadamente 1 hora, que incluye de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 5 minutos, y que incluye de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 10 minutos, y que incluye de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 1 hora. El período de tiempo suficiente para limpiar una superficie mojada mediante el uso de los métodos de la presente descripción puede variar en dependencia de factores que incluyen, *entre otros*, las especies químicas de la solución de limpieza, la concentración de la solución de limpieza, la temperatura, la presión, la velocidad de flujo, la turbulencia, y similares.

En lo que respecta a esta descripción, a menos que se indique lo contrario, "controlador" se refiere a un dispositivo electrónico que tiene componentes como un procesador, un dispositivo de memoria, un medio de almacenamiento digital, un tubo de rayos catódicos, una pantalla de cristal líquido, una pantalla de plasma, una pantalla táctil u otro monitor, y/u otros componentes. Los controladores incluyen, por ejemplo, una interfaz interactiva que guía a un usuario, proporcionan indicaciones al usuario o proporcionan información al usuario con relación a cualquier porción del método de la invención. Dicha información puede incluir, por ejemplo, la construcción de modelos de calibración, la recopilación de datos de uno o más parámetros, las ubicaciones de medición, la gestión de los conjuntos de datos resultantes, etc.

Cuando se utiliza, el controlador se opera preferentemente para la integración y/o comunicación con uno o más circuitos integrados, programas, instrucciones o algoritmos ejecutables por ordenador, uno o más dispositivos cableados, dispositivos inalámbricos y/o uno o más dispositivos mecánicos, como los gestores de líquidos, los brazos hidráulicos, los servos u otros dispositivos de aplicación específica. Además, el controlador es operable para integrar retroalimentación, control anticipado, o bucle(s) predictivo(s) resultantes de, *entre otros*, los parámetros medidos mediante la práctica del(los) método(s) de la presente descripción. Algunas o todas las funciones del sistema del controlador pueden estar en una ubicación central, como un servidor de red, para la comunicación a través de una red de área local, una red de área amplia, una red inalámbrica, extranet, Internet, enlace de microondas, enlace infrarrojo y similares, y cualquier combinación de dichos enlaces u otros enlaces adecuados. Además, se pueden incluir otros componentes como un acondicionador de señal o un controlador del sistema para facilitar la transmisión de la señal y el procesamiento de la señal de los algoritmos.

A modo de ejemplo, el controlador es operable para implementar el método de la invención de una manera semiautomatizada o totalmente automatizada. En otra modalidad el controlador es operable para implementar el método de forma manual o semimanual. Ejemplos de las variaciones antes mencionadas de la invención se proporcionan en la presente descripción en referencia a las Figuras.

Los dispositivos capaces de detectar o controlar señales colorimétricas, refractométricas, espectrofotométricas, luminométricas y/o fluorométricas son de particular utilidad para la presente invención. Tal equipo de captura de datos está preferentemente en comunicación con el controlador y, de acuerdo con modalidades alternativas, puede tener funciones avanzadas (que incluyen cualquier parte de los algoritmos de control descritos en la presente descripción) impartidas por el controlador.

La transmisión de datos de cualquiera de los parámetros o señales medidas a un usuario, bombas de químicos, alarmas u otros componentes del sistema se realiza mediante el uso de cualquier dispositivo adecuado, como una red cableada o inalámbrica, cable, línea de abonado digital, Internet, etc. Cualquier estándar(es) de interfaz adecuado, como una interfaz Ethernet, interfaz inalámbrica (*por ejemplo*, IEEE 802.11a/b/g/n, 802.16, Bluetooth, óptica, infrarrojo, otra radiofrecuencia, cualquier otro método de transmisión de datos inalámbrico adecuado y cualquier combinación de lo anterior), bus serial universal, red telefónica, similares y combinaciones de tales interfaces/conexiones se pueden usar. Como se usa en la presente descripción, el término "red" abarca todos estos métodos de transmisión de datos. Cualquiera de los componentes, dispositivos, sensores, etc., descritos en la presente descripción se pueden conectar entre sí y/o al controlador mediante el uso de la interfaz o conexión descrita anteriormente u otra adecuada. En una modalidad la información (que se refiere colectivamente a todas las entradas o salidas generadas por el método de la invención) se recibe del sistema y se archiva. En otra modalidad dicha información se procesa de acuerdo con un horario o cronograma. En una modalidad adicional dicha información se procesa en tiempo real. Dicha recepción en tiempo real también puede incluir, por ejemplo, "transmisión continua de datos" a través de una red informática.

En lo que respecta a esta descripción, a menos que se indique de cualquier otra manera, "esquema de control" se refiere a proporcionar una salida desde un controlador con base en la entrada al controlador como se define en la presente descripción.

Las Figuras 1a y 1b ilustran una modalidad de un aparato que se puede usar para llevar a cabo al menos una porción de uno o más de los métodos inventivos descritos en la presente descripción. En ciertas modalidades, el aparato 100 se puede usar como un sistema de medición de agua industrial para medir y para mantener la precisión de las mediciones de al menos un parámetro de agua industrial usado en un sistema de agua industrial. La Figura 1a muestra una vista en perspectiva del aparato 100, mientras que la Figura 1b muestra una vista en sección más detallada del aparato 100. Como se muestra, el aparato 100 comprende el cuerpo 102 que es capaz de soportar dos sensores, el sensor de pH 110a y el sensor de potencial de oxidación-reducción 110b. Como se muestra en las figuras, los sensores 110a, 110b se pueden soportar dentro de la primera abertura para sensor 112a y la segunda abertura para sensor 112b formadas en el cuerpo 102.

Además, la Figura 1c ilustra una modalidad que no está de acuerdo con la invención de un sensor óptico 110x, *por ejemplo*, una modalidad de un fluorómetro. En la modalidad de la Figura 1c, el sensor óptico 110x se puede montar operativamente en lugar de al menos uno del sensor de pH 110a y el sensor de potencial de oxidación-reducción 110b, con el uso, *por ejemplo*, del aparato 100. El sensor óptico 110x puede utilizar una ventana óptica o una superficie reflectante como su superficie mojada 1110x, como se describe en la presente descripción. Como es el caso con el sensor de pH 110a y el sensor de potencial de oxidación-reducción 110b, un experto en la técnica reconocerá que el aparato 100 proporciona simplemente una modalidad de un aparato que se puede utilizar para llevar a cabo los métodos descritos en la presente descripción, o porciones de este, y que la presente solicitud no se debe limitar al aparato 100. El término "ventana óptica" se usa para referirse a una barrera que permite la observación óptica de una sustancia en un proceso. La observación óptica se puede realizar de manera visual o electrónica. La observación óptica se refiere a cualquier forma de observación basada en la luz. Los ejemplos de observación óptica incluyen, pero no se limitan a, la fluorometría, la absorción, la espectrofotometría, la digitalización y cualquiera de sus combinaciones.

Con referencia nuevamente a la Figura 1a, el cuerpo 102 del aparato 100 incluye la porción frontal 101, la porción posterior 103, la porción de entrada 105, la porción de salida 107, la porción superior 109 y la porción inferior 111. En algunas modalidades los canales de sujetadores 113 se forman a través del cuerpo 102 entre la porción frontal 101 y la porción posterior 103 para alojar sujetadores, por ejemplo, pernos o tornillos. La primera y la segunda abertura para sensor 112a, 112b se forman en la porción superior 109 del cuerpo 102. Como se muestra en la Figura 1b, las aberturas para sensor 112a, 112b incluyen, cada una, una porción de agujero 114a, 114b y una porción de avellanado 116a, 116b, aunque se contemplan modalidades sin un avellanado. Se contempla en la presente descripción que los tamaños de las aberturas para sensor 112a, 112b y las partes asociadas puedan dimensionar para aceptar cualquier sensor que sea conveniente para una aplicación de control dada.

Con referencia a la Figura 1b, el agujero de flujo de líquido 117 se forma a través del cuerpo 102, sustancialmente entre la porción de entrada 105 y la porción de salida 107. Aunque la modalidad ilustrada en la Figura 1b muestra el agujero de flujo de líquido 117 como sustancialmente perpendicular a la primera y la segunda abertura para sensor 112a, 112b, se contemplan otras relaciones entre los agujeros. El agujero de flujo de líquido 117 comprende una porción de ingreso 119 adyacente a la porción de entrada 105 del cuerpo 102, una porción disminuida 120 y una porción de egreso 121 adyacente a la porción de salida 107 del cuerpo 102. En algunas modalidades la porción de ingreso 119 y la porción de egreso 121 pueden tener un diámetro mayor que la porción disminuida 122. La corriente de líquido 120a entra en la porción de ingreso 119 del agujero de flujo de líquido 117 a través del orificio de ingreso 118 formado en la porción de entrada 105. Una vez que la corriente de líquido 120a ha entrado en la porción de ingreso 119, la corriente de líquido se disminuye opcionalmente en la abertura 121 y fluye a través de la porción disminuida 122. La corriente de líquido 120a luego pasa a través de una abertura de egreso 124, a través de la porción de egreso 121 del agujero de flujo de líquido 117, y fuera del cuerpo 102 a través de un orificio de egreso 126 formado en la porción de salida 107. Es evidente que la corriente de líquido 120a, que en la modalidad ilustrada se convierte en la corriente de líquido que fluye a través de la porción disminuida 122 del agujero de flujo de líquido 117, puede comprender agua industrial de un sistema de agua industrial, un líquido de limpieza, un líquido separado que contiene agua o sus combinaciones.

Como se muestra en la Figura 1b, las porciones de agujero 114a, 114b de las aberturas para sensor 112a, 112b, se comunican de manera fluida con la porción disminuida 120 del agujero de flujo de líquido 117. El primer y el segundo hueco para sensor 115a, 115b se forman en la intersección entre las respectivas primera y segunda abertura para sensor 112a, 112b y el agujero de flujo de líquido 117. En ciertas modalidades las superficies 1110a, 1110b de los sensores 110a, 110b están dispuestas en los huecos para sensor 115a, 115b. Como resultado, la corriente de líquido 120a que fluye a través del cuerpo 102 contacta con el sensor de pH 110a y el sensor de potencial de oxidación-reducción 110b en sus superficies 1110a y 1110b.

Con referencia continua a la Figura 1b, el agujero de flujo de gas 128 se forma en el cuerpo 102 sustancialmente paralelo al agujero de flujo de líquido 117 para permitir el flujo de una corriente gaseosa 130 en el cuerpo para su introducción en el agujero de flujo de líquido, sustancialmente opuesto a las aberturas para sensor 112a y 112b. El orificio de flujo de gas 128 tiene una porción de ingreso de gas 129 adyacente a la porción de salida 107 y una porción de gas disminuida 131. En la modalidad mostrada en la Figura 1b el primer y el segundo canal de chorro 132a, 132b están formados en el cuerpo 102 y proporcionan comunicación fluida entre la porción de gas disminuida 131 del agujero de flujo de gas 128 y el agujero de flujo de líquido 117. El primer canal de chorro 132a termina en la porción disminuida 122 del agujero de flujo de líquido 117 en un primer hueco encastrado 2110a, y el segundo canal de chorro 132b termina en la porción disminuida del agujero de flujo de líquido en un segundo hueco encastrado 2110b. El primer hueco encastrado 2110a se abre en la porción disminuida 122 sustancialmente opuesto a la primera abertura para sensor 112a, y el segundo canal de chorro 132b se abre en la porción disminuida sustancialmente opuesto a la segunda abertura para sensor 112b. Aunque la modalidad ilustrada en la Figura 1b incluye dos canales de chorro 132a, 132b correspondientes a dos aberturas para sensor 112a, 112b, se contempla que se pueden ramificar diferentes cantidades de canales de chorro desde el agujero de flujo de gas 128 en dependencia de la cantidad de sensores usados en un aparato dado, o la cantidad de sensores que un usuario desea limpiar mediante la introducción de una corriente gaseosa.

Como se muestra en la Figura 1b, la corriente gaseosa 130 se introduce en la porción de ingreso de gas 129 del agujero de flujo de gas 128 en un orificio de ingreso de gas 133 formado en la porción de salida 107 del cuerpo 102. Luego, la corriente gaseosa 130 pasa a través de una abertura de gas 134 dentro de la porción de gas disminuida 131 del agujero

de flujo de gas 128. Luego, la corriente gaseosa 130 se divide ya sea en el primer o el segundo canal de chorro 132a, 132b y se expone a través de los respectivos primer y segundo hueco encastrado 2110a, 2110b en la porción disminuida 122 de la corriente de líquido 120, de manera que se crea una corriente gaseosa y de líquido 150. Para la modalidad ilustrada en la Figura 1b, la corriente gaseosa 130 se introduce en una dirección perpendicular a la corriente de líquido 120, en este caso, la porción disminuida 122. Como se ilustra, la corriente gaseosa 130 se introduce a través de dos huecos encastrados 2110a y 2110b, correspondientes a cada una de las superficies 1110a y 1110b del sensor de pH 110a y el sensor de potencial de oxidación-reducción 110b. Aunque opcionales, los huecos encastrados 2110a y 2110b de la modalidad ilustrada en la Figura 1b son cónicos para proporcionar distribución a través de las superficies mojadas 1110a y 1110b del sensor de pH 110a y el sensor de potencial de oxidación-reducción 110b. En otras modalidades, como la modalidad mostrada en la Figura 1d, los canales de chorro 132a, 132b terminan en la porción disminuida 122 en la primera y la segunda boquilla 3110a, 3110b. En tales modalidades la corriente gaseosa 130 entra en la porción disminuida 117 a través de las boquillas 3110a, 3110b que no están encastradas. Como resultado, la corriente gaseosa 130 se mezcla con la corriente de líquido 120 como un chorro más directo que cuando se usan los huecos encastrados 2110a, 2110b. En algunas modalidades los huecos de la primera y la segunda boquilla 3110a, 3110b tienen un diámetro sustancialmente menor que los respectivos primer y segundo canal de chorro 132a, 132b. Como es evidente por la modalidad ilustrada en la Figura 1b, la corriente gaseosa 130 se puede configurar para suministrar operativamente una sustancia gaseosa a una única superficie, una pluralidad de sustancias gaseosas a una pluralidad de superficies, una única sustancia gaseosa a una pluralidad de superficies, o como el usuario lo considere conveniente, mediante el uso de válvulas, conductos, accesorios y similares.

En ciertas modalidades la corriente de líquido comprende, o puede consistir en o consistir esencialmente en agua. En una modalidad preferida la corriente de líquido es una corriente de agua industrial de un proceso de agua industrial. En otras modalidades la corriente de líquido puede ser un producto químico de limpieza líquido. En algunas modalidades la superficie se aísla, como se describe en la presente descripción, y la corriente gaseosa y de líquido combinada se pone en contacto con la superficie. En algunas modalidades la corriente de líquido contacta la superficie durante el aislamiento mediante la circulación (*por ejemplo*, recirculación), donde la corriente de líquido puede comprender agua industrial del proceso de agua industrial.

En ciertas modalidades una corriente de líquido se pone en contacto con una superficie utilizada para medir un parámetro con un sensor. La superficie se puede conectar al sensor en forma de una superficie mojada del propio sensor, *es decir*, un componente control del sensor. La superficie puede ser una superficie mojada de un medio de transferencia de luz.

En ciertas modalidades la corriente de líquido se pone en contacto con una probeta de corrosión, la cual se retira y se observa para evaluar la corrosión general y local. Cuando está presente, la probeta de corrosión se expone a la corriente de líquido generalmente siguiendo un protocolo estandarizado, *por ejemplo*, un estándar ASTM. La probeta se puede retirar de la corriente de líquido para medir, *por ejemplo*, la pérdida de peso o la profundidad de la picadura, cuando está presente.

En ciertas modalidades la corriente gaseosa se introduce en la corriente de líquido, la cual puede ser una corriente de agua industrial, a una presión del gas de aproximadamente 10 psi a aproximadamente 100 psi mayor que la presión de la corriente de líquido. El término "corriente gaseosa" se refiere al flujo de una sustancia en fase gaseosa. Una modalidad ilustrativa de una corriente gaseosa es una corriente de aire comprimido. La presión de la corriente gaseosa puede ser al menos aproximadamente 10 psi mayor que la presión de la corriente de líquido, o aproximadamente 20 psi mayor que la presión de la corriente de líquido, y hasta aproximadamente 100 psi mayor que la presión de la corriente de líquido, o hasta aproximadamente 80 psi mayor que la presión de la corriente de líquido, o hasta aproximadamente 60 psi mayor que la presión de la corriente de líquido, o hasta aproximadamente 40 psi mayor que la presión de la corriente de líquido. En una modalidad preferida la corriente gaseosa se introduce en la corriente de líquido a una presión de gas de aproximadamente 20 psi a aproximadamente 40 psi mayor que la presión de la corriente de líquido.

En ciertas modalidades la superficie está ubicada en una porción disminuida de la corriente de líquido, la cual puede ser una corriente de agua industrial. En una modalidad preferida la superficie ubicada en una porción disminuida de la corriente de líquido es al menos una de una superficie mojada de un sensor de pH y una superficie mojada de un sensor de potencial de oxidación-reducción. El flujo de la corriente de líquido se disminuye justo aguas arriba de la superficie, y luego se introduce una corriente gaseosa en la porción disminuida para crear una corriente gaseosa y de líquido combinada, la cual, por lo tanto, se pone en contacto con la superficie. Se ha demostrado que la disminución de la corriente de líquido proporciona resultados particularmente beneficiosos cuando se usa en combinación con la introducción de la corriente gaseosa a una presión de la corriente gaseosa de aproximadamente 10 psi a aproximadamente 100 psi mayor que la presión de la corriente de líquido. La evidencia de los resultados beneficiosos mencionados anteriormente se demuestra, *por ejemplo*, en los ejemplos proporcionados en la presente descripción.

En ciertas modalidades la corriente gaseosa se introduce en la corriente de líquido hacia la superficie utilizada en la medición de un parámetro del agua industrial en el sistema de agua industrial. En ciertas modalidades la corriente gaseosa se introduce en la corriente de líquido en una dirección perpendicular al flujo de la corriente de líquido. En ciertas modalidades la corriente gaseosa se introduce en la corriente de líquido en un ángulo que varía de aproximadamente 645 grados desde una dirección perpendicular al flujo de la corriente de líquido. En ciertas modalidades la corriente gaseosa se introduce en la corriente de líquido en una ubicación aguas arriba de la superficie utilizada en la medición de un

parámetro del agua industrial. En ciertas modalidades la corriente gaseosa se introduce en la dirección del flujo de la corriente de líquido. En ciertas modalidades la corriente gaseosa se introduce en la corriente de líquido de manera que la corriente de líquido que fluye a través de la superficie utilizada en la medición de un parámetro del agua industrial en el sistema de agua industrial no se ve obstaculizada por un recipiente de suministro de corriente gaseosa. Por ejemplo, como se ilustra en la Figura 1b, la corriente gaseosa 130 se suministra a la corriente de líquido 120 sin colocar equipo de entrega, o equipo de ningún tipo, en el flujo de la corriente de líquido 120.

La corriente gaseosa de las modalidades descritas en la presente descripción puede comprender una cualquiera o más de varias sustancias gaseosas. La corriente gaseosa puede comprender sustancias gaseosas que varían de alcalinas a inertes a ácidas. En ciertas modalidades la corriente gaseosa comprende una sustancia gaseosa seleccionada del grupo que consiste en aire, nitrógeno, oxígeno, un gas ácido, un gas alcalino (*por ejemplo*, amoníaco gaseoso) y sus combinaciones, con la salvedad de que el gas ácido y el gas alcalino no se combinan.

El término "gas ácido" se refiere a una sustancia gaseosa que, si se combina con (*por ejemplo*, disuelto en) agua, hace que el agua sea ácida. Las modalidades ilustrativas de gases ácidos incluyen ciertos gases que contienen carbono, gases que contienen azufre, gases que contienen nitrógeno y gases que contienen cloro. Una modalidad ilustrativa de un gas ácido que contiene carbono es el dióxido de carbono. Una modalidad ilustrativa de un gas ácido que contiene azufre es el dióxido de azufre. Una modalidad ilustrativa de un gas ácido que contiene nitrógeno es el dióxido de nitrógeno. Una modalidad ilustrativa de un gas ácido que contiene cloro es el cloro.

Los gases ácidos que se pueden utilizar para practicar los métodos de la invención incluyen, pero no se limitan a, un gas ácido que contiene carbono, un gas ácido que contiene azufre, un gas ácido que contiene nitrógeno, un gas ácido que contiene cloro y sus combinaciones. Una modalidad de un gas ácido que contiene carbono es el dióxido de carbono. Una modalidad de un gas ácido que contiene azufre es el dióxido de azufre. Una modalidad de un gas ácido que contiene nitrógeno es el dióxido de nitrógeno y sus precursores. Una modalidad de un gas ácido que contiene cloro incluye el cloro.

Sin ánimos de estar limitados por una teoría, se cree que la introducción de una corriente gaseosa en la corriente de líquido transfiere energía mecánica a la superficie utilizada para medir un parámetro, de manera que se tiende a eliminar o inhibir físicamente (en lugar de químicamente) la deposición. Si la corriente gaseosa tiende a ser ácida, se cree que la eliminación o inhibición de la deposición se lleva a cabo a través de la acción física y química asociada con la introducción del gas ácido, lo que se cree que también es válido para una corriente gaseosa alcalina.

En ciertas modalidades los gránulos de dióxido de carbono se introducen con la corriente gaseosa en la corriente de líquido, la cual puede ser una corriente de agua industrial. La frase "gránulos de dióxido de carbono" se refiere a gránulos sólidos que comprenden dióxido de carbono y posiblemente otras sustancias. Los gránulos de dióxido de carbono de la presente descripción están disponibles en Allteq Industries, Inc., 355 Lindbergh Ave., Livermore, California, y en Kyodo International, Inc., 9-10-9 Miyazaki, Miyamae-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa-ken, 216-0033, Japón. Los gránulos pueden ser generalmente esféricos. En ciertas modalidades, los gránulos tienen un diámetro de aproximadamente 0,1 μm a aproximadamente 0,3 mm, que incluye de aproximadamente 0,1 μm , o aproximadamente 1 μm , o de aproximadamente 10 μm , a aproximadamente 0,1 mm, o a aproximadamente 0,2 mm, o a aproximadamente 0,3 mm.

Como se muestra en la Figura 1d, la corriente gaseosa 130, la cual incluiría los gránulos de dióxido de carbono, se puede alimentar neumáticamente a la corriente de líquido a través de las boquillas 3110a y/o 3110b, las cuales reemplazan los huecos encastrados 2110a y/o 2110b cuando se implementan. Los gránulos se pueden introducir en la corriente gaseosa junto con cualquiera de las sustancias gaseosas descritas en la presente descripción. Los gases preferidos para utilizar en el suministro de los gránulos de dióxido de carbono incluyen, *por ejemplo*, al menos uno de aire y dióxido de carbono gaseoso.

La Figura 1e ilustra una modalidad que no está de acuerdo con la invención de un sistema que se puede utilizar para realizar la introducción de los gránulos de dióxido de carbono en la(s) corriente(s) gaseosa(s) 130, *por ejemplo*, a través de la corriente 185. Un experto en la materia reconocerá que la corriente 185 se debe configurar para proporcionar una alimentación efectiva de los gránulos de dióxido de carbono, de manera que la corriente gaseosa combinada 130 resultante proporcione un contacto adecuado con cualquiera o todas las superficies 1110.

Los métodos de la presente descripción contemplan cualquier superficie crítica para la medición de uno o más parámetros de agua industrial utilizada en un sistema de agua industrial. La frase "agua industrial utilizada en un sistema de agua industrial" está destinada a incluir agua industrial que es, ha sido o será usada en un sistema de agua industrial. Como se usa comúnmente, el término "corriente" denota flujo de fluido, generalmente a través de un conducto (*por ejemplo*, una tubería).

Como se discute en la presente descripción, de acuerdo con la invención, la corriente de líquido comprende una solución de limpieza. La Figura 3 muestra una modalidad de un sistema que incorpora aspectos de las modalidades ilustradas en las Figuras 1a, 1b y 2 y, además, comprende un sistema para administrar una solución de limpieza en las porciones mojadas del sistema. Un experto en la materia reconocerá que las modalidades de las Figuras 1c y 1e, aunque se omiten de la Figura 3, se pueden implementar en la modalidad de la Figura 3. Además, el experto en la técnica reconocerá que

la Figura 3 muestra una modalidad del primer subconjunto de sensores aislado como se describe en el método que utiliza una pluralidad de parámetros, que se describen adicionalmente en la presente descripción.

5 En la modalidad de la Figura 3, se suministra una solución de limpieza a las superficies mojadas 1110a, 1110b y 1210, del sensor de pH 110a, el sensor de potencial de oxidación-reducción 110b y la celda de flujo 210, a través de un tanque de suministro de la solución de limpieza 301 y una bomba de la solución de limpieza 302. Un experto en la materia reconocerá que el tanque de suministro de la solución de limpieza 301 y la bomba de la solución de limpieza 302 son solamente modalidades ilustrativas de aparatos que se pueden utilizar para proporcionar una solución de limpieza a las superficies mojadas 1110a, 1110b y 1210.

10 En ciertas modalidades la solución de limpieza es una solución de limpieza acuosa que comprende cloruro de hidrógeno y urea. En algunas modalidades la solución de limpieza comprende agua, cloruro de hidrógeno y urea y un ingrediente seleccionado del grupo que consiste en: un ácido mineral, un ácido orgánico, un peroxiácido, un detergente, un emulsionante y sus combinaciones. Un experto en la técnica reconocerá que ciertas especies químicas se ajustarán a la descripción de más de uno de los ingredientes mencionados anteriormente. Los ácidos minerales ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido bórico. Los ácidos orgánicos ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, ácido carboxílico, ácido acético, ácido peracético, ácido cítrico y ácido oxálico. En algunas modalidades la solución de limpieza comprende agua, cloruro de hidrógeno y urea y un ingrediente seleccionado del grupo que consiste en: ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, un peroxiácido, un detergente, un emulsionante y sus combinaciones. De acuerdo con la invención, la solución de limpieza acuosa comprende agua y cloruro de hidrógeno y urea.

25 En ciertas modalidades, la solución de limpieza acuosa (*es decir*, una solución de limpieza que comprende agua) tiene una concentración de sólidos de aproximadamente 1 por ciento en peso de sólidos a aproximadamente 99 por ciento en peso de sólidos, que incluye de aproximadamente 1 por ciento en peso de sólidos, o aproximadamente 10 por ciento en peso de sólidos, o de aproximadamente 20 por ciento en peso de sólidos, o de aproximadamente 30 por ciento en peso de sólidos, a aproximadamente 40 por ciento en peso de sólidos, o a aproximadamente 60 por ciento en peso de sólidos, o a aproximadamente 90 por ciento en peso de sólidos, o a aproximadamente 99 por ciento en peso de sólidos. La frase "por ciento en peso de sólidos" se usa para indicar el por ciento en peso de la solución de limpieza acuosa que está compuesta por uno o más ingredientes distintos del agua. En una modalidad preferida la solución de limpieza acuosa comprende agua y cloruro de hidrógeno y urea, en donde el cloruro de hidrógeno y urea está presente en la solución de limpieza acuosa a una concentración de aproximadamente 10 por ciento en peso a aproximadamente 90 por ciento en peso, que incluye de aproximadamente 10 por ciento en peso, o de aproximadamente 20 por ciento en peso, o de aproximadamente 30 por ciento en peso, a aproximadamente 60 por ciento en peso, o a aproximadamente 80 por ciento en peso, o a aproximadamente 90 por ciento en peso.

Las modalidades ilustrativas de peroxiácidos incluyen, pero no se limitan a, ácido peracético, ácido peroxitanoico y sus combinaciones.

40 Las modalidades ilustrativas de detergentes incluyen, pero no se limitan a, dietilenglicol, estearato de polioxietileno, cloruro de tridodecilmetilamonio, dodecilsulfato de sodio, dihexadecilfosfato, octilfenilpolietilenglicol (*por ejemplo*, composiciones de CAS No. 9002-93-1), y sus combinaciones.

Una modalidad ilustrativa de un emulsionante incluye, pero no se limita a, xilenosulfonato de sodio.

45 En una modalidad particularmente preferida, el método limpia químicamente al menos una de una superficie mojada de un sensor de pH y una superficie mojada de un sensor de potencial de oxidación-reducción mediante el uso de cloruro de hidrógeno y urea acuoso, y la capacidad de respuesta del sensor de pH y/o del sensor de potencial de oxidación-reducción utilizados se monitorea mediante la comparación de datos históricos recopilados durante los ciclos de limpieza química anteriores. En general, a medida que los sensores de pH y de potencial de oxidación-reducción envejecen, se produce un proceso de descomposición en sus respectivos componentes de control, de manera que se cambia la composición química de las membranas utilizadas en cada uno. La vida útil promedio de un sensor de pH o de potencial de oxidación-reducción depende de la aplicación y puede variar desde unas pocas semanas hasta más de un año. Al suponer que el sistema de agua industrial está en operación durante un período de tiempo prolongado, será necesario reemplazar el sensor de pH y/o el sensor de potencial de oxidación-reducción.

50 El proceso de descomposición da como resultado el engrosamiento de una capa de gel hidratado que constituye el componente de control de un sensor de pH y un sensor de potencial de oxidación-reducción. El engrosamiento de la capa de gel hidratado provoca un cambio menos dinámico en la capa de gel hidratado, lo que puede conducir a una medición imprecisa de los respectivos parámetros. El daño o la degradación de la capa de gel hidratado puede ocurrir debido a numerosas fuentes, como, *por ejemplo*, la exposición a productos químicos altamente ácidos o alcalinos, la limpieza mecánica, las altas temperaturas, la deposición, etc. Como resultado, el tiempo de respuesta para la sonda se vuelve más lento y la calibración se debe hacer con más frecuencia que para sensores menos utilizados.

65 La medición de los tiempos de respuesta de los sensores de pH y los sensores de potencial de oxidación-reducción generalmente se ha limitado a la recopilación de datos durante los procedimientos de calibración, lo cual implica retirar

los sensores y colocarlos en una solución estándar conocida. Mediante el uso del método de limpieza química de la presente descripción, el tiempo de respuesta se puede comparar con los datos recopilados previamente para evaluar la degradación del sensor. En las modalidades que utilizan múltiples sensores del mismo tipo, una comparación con los sensores redundantes expuestos a la misma corriente del proceso y solución de limpieza también puede proporcionar información relacionada con los tiempos de respuesta de cada sensor. Una respuesta lenta o medición desplazada de un sensor en comparación con otro sería una indicación de degradación.

En una modalidad preferida el método utiliza la limpieza química con cloruro de hidrógeno y urea acuoso y, además, comprende aislar un primer subconjunto de superficies de una corriente de agua industrial, en donde el primer subconjunto de superficies comprende una superficie mojada de un sensor de pH y una superficie mojada de un sensor de potencial de oxidación-reducción. El primer subconjunto de superficies se limpia al ponerlo en contacto con una solución de limpieza acuosa de cloruro de hidrógeno y urea durante un período de tiempo suficiente para devolver el sensor de pH y el sensor de potencial de oxidación-reducción a un nivel aceptable, lo cual se puede determinar en función de, *por ejemplo*, una calibración previa y/o mediciones tomadas después del restablecimiento del contacto de la corriente de líquido con la superficie utilizada en la medición. La señal de pH disminuye y la señal de potencial de oxidación-reducción aumenta porque el cloruro de hidrógeno y urea es tanto un ácido como un oxidante.

La solución de limpieza se puede poner en contacto con las superficies mojadas del subconjunto aislado, el cual puede incluir un medio de transferencia de luz. En una modalidad la solución química puede fluir a través del subconjunto aislado durante aproximadamente 3 minutos a una velocidad de aproximadamente 3 galones por día. En ciertas modalidades, una vez llena, la solución de limpieza se pone en contacto con las superficies mojadas sin fluir durante un período de tiempo. En otras modalidades la solución de limpieza se lava inmediatamente de las superficies mojadas tras una limpieza aceptable, lo cual se puede hacer mediante el uso de agua industrial del sistema de agua industrial.

Cuando se reinicia el flujo de agua industrial, las señales de pH y de potencial de oxidación-reducción regresan a las condiciones del agua industrial después de una disminución exponencial doble para los sensores de potencial de oxidación-reducción y un crecimiento para los sensores de pH. Los parámetros de tiempo característicos calculados a partir del análisis exponencial doble dan una idea de la descomposición, o la falta de ella, en el sensor de potencial de oxidación-reducción y/o el sensor de pH. Al seguir históricamente los parámetros seleccionados a lo largo del tiempo, el sensor de potencial de oxidación-reducción (y un sensor de pH correspondiente, si se utiliza) se puede monitorear o reemplazar según sea necesario. En ciertas modalidades de las modalidades ilustrativas, el sensor de potencial de oxidación-reducción se reemplaza periódicamente, por ejemplo, cada 4-8 meses. En ciertas modalidades de las modalidades ilustrativas, el sensor de pH se reemplaza periódicamente, por ejemplo, cada 4-8 meses.

Cuando se usa, un sensor de pH puede mostrar signos de variación esporádica de la medición o un tiempo de respuesta lento durante la calibración, cualquiera de los dos sugiere que puede estar ocurriendo deposición en la superficie mojada del sensor de pH. Cualquiera de estos fenómenos puede provocar que el sensor de pH afectado falle en la calibración.

Los datos que muestran el comportamiento dinámico de un sensor de potencial de oxidación-reducción después de la exposición al cloruro de hidrógeno y urea acuoso se muestran en la Tabla 1. Las características ilustrativas del comportamiento de la señal del sensor de potencial de oxidación-reducción se identifican en la Tabla 1. El tiempo de respuesta después de exponer el sensor de potencial de oxidación-reducción al agua industrial de un sistema de agua industrial muestra un modelo de dos fases característico para tener en cuenta el comportamiento de respuesta rápida y lenta dado por la Fórmula 1:

$$ORP(t) = Ae^{-\tau_f t} + Be^{-\tau_s t} + \text{Compensación} \quad (1)$$

en donde A es constante para el término de respuesta rápida, τ_f es la constante de tiempo rápido, B es constante para el término de respuesta lenta, τ_s es la constante de tiempo lento, y la Compensación es la señal del sensor de potencial de oxidación-reducción aproximada justo antes de que el sensor se ponga en contacto con el cloruro de hidrógeno y urea acuoso (un ejemplo de una solución de limpieza). Después de exponer el sensor de potencial de oxidación-reducción al cloruro de hidrógeno y urea acuoso, la respuesta del sensor aumenta debido a la oxidación causada por el cloruro de hidrógeno y urea acuoso. En el tiempo $t = 0$ después de que la corriente de agua industrial se comienza a poner en contacto con la superficie limpia, la suma de las constantes A, B y la Compensación es igual al nivel de señal del sensor. El nivel de señal tiende a disminuir siguiendo la suma de los términos en la Fórmula 1, en donde los parámetros críticos asociados con el comportamiento de respuesta del sensor son las constantes de tiempo τ_f y τ_s . El recíproco de las constantes de tiempo permite la estimación del tiempo de disminución para alcanzar la Compensación. En particular, un aumento en el valor de $1/\tau_s$ para un sensor indica que la respuesta del sensor se está degradando.

En otro aspecto, el método comprende poner en contacto una corriente de agua industrial a una presión de la corriente de agua industrial con al menos una de una superficie mojada de un sensor de pH y una superficie mojada de un sensor de potencial de oxidación-reducción. Se mide el pH y/o el potencial de oxidación-reducción de la corriente de agua industrial. Una solución de limpieza que comprende cloruro de hidrógeno y urea se pone en contacto con al menos una de las superficies mojadas durante un primer período de tiempo y a una concentración suficiente para limpiar la al menos una de las superficies mojadas. La corriente de agua industrial se vuelve a poner en contacto con la al menos una de las superficies mojadas limpias a la presión de la corriente de agua industrial durante un segundo período de tiempo, de

manera que se mide el pH y/o el potencial de oxidación-reducción de la corriente de agua industrial mediante el uso de los sensores de pH y/o de potencial de oxidación-reducción limpios. Se crea una curva de recuperación que está relacionada con el pH medido y/o el potencial de oxidación-reducción medido mediante el uso de los sensores de pH y/o de potencial de oxidación-reducción limpios. Se repiten las etapas mencionadas anteriormente. Se comparan las respectivas curvas de recuperación (e idealmente se superpondrían entre sí). Si la comparación de las respectivas curvas de recuperación demuestra una degradación del sensor aceptable, el respectivo sensor puede permanecer en servicio. Sin embargo, si el respectivo sensor demuestra una degradación inaceptable del sensor, el respectivo sensor se elimina del servicio.

Por ejemplo, la Figura 4 ilustra las curvas de recuperación relacionadas con dos sensores diferentes y permite la comparación de la respuesta del sensor de potencial de oxidación-reducción para una sonda con sensor envejecida (más de 4 meses de servicio) y una nueva sonda con sensor expuesta a la misma agua y a una etapa de limpieza con un cloruro de hidrógeno y urea. La etapa de limpieza implicó la exposición de la superficie de control de la sonda con sensor al cloruro de hidrógeno y urea durante 3 minutos a una velocidad de 10 galones por día y a una concentración de 60 por ciento en peso de sólidos, seguida de 2 minutos de flujo de agua industrial a 2 galones por minuto. La Figura 4 muestra la respuesta de la señal normalizada de cada sonda con sensor al final del proceso de limpieza. De la Figura 4, el tiempo de respuesta para el sensor antiguo es más largo en comparación con el nuevo. El análisis cuantitativo del tiempo de respuesta del sensor se obtiene mediante el ajuste de los datos a la Fórmula 1 para determinar las constantes de tiempo rápido y lento. Los parámetros para la Fórmula 1 se pueden calcular y almacenar para el seguimiento histórico, lo cual se ha realizado en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1. Parámetros de tiempo de respuesta ilustrativos para un sensor de potencial de oxidación-reducción que utiliza un modelo de dos fases.

Tiempo de contacto (min)	Δ Pico (mV)	FWHM (min)	1/ τ _f (min)	1/ τ _s (min)	A (mV)	B (mV)	Compensación (mV)
0	145	13	10,1	10,1	113,7	20,7	402,4
47	75	16	8,3	180,5	68,8	60,2	378,6
274	105	20	8,0	28,3	38,9	43,2	413,7
385	97	19	13,9	64,5	77,7	25,8	412,6
1467	126	14	7,8	94,5	102,7	34,6	393,3
1721	126	17	10,0	88,9	102,3	34,9	396,5
1952	122	20	9,8	117,2	88,8	39,0	400,3

La relación matemática de la Fórmula 1 también se puede aplicar para modelar la capacidad de respuesta de un sensor de pH, de acuerdo con la Fórmula 2 que se muestra a continuación.

$$1/pH(t) = Ae^{-\tau_f t} + Be^{-\tau_s t} + \text{Compensación} \quad (2)$$

Como se puede ver en la Fórmula 2, la señal del sensor de pH sigue una respuesta de crecimiento ya que la exposición al cloruro de hidrógeno y urea causa una disminución en el pH, seguido de un aumento cuando se expone al flujo de agua industrial. Una curva de respuesta del sensor de pH típica resultante de un proceso de limpieza con cloruro de hidrógeno y urea como se describió anteriormente se muestra en la Figura 5. Las constantes de tiempo de una sonda con sensor de pH se determinan de la manera descrita para la sonda con sensor de potencial de oxidación-reducción, excepto por tener en cuenta que la respuesta del sensor de pH es el recíproco.

En ciertas modalidades la degradación inaceptable del sensor se determina mediante una desviación en el pH y/o el potencial de oxidación-reducción medidos de al menos aproximadamente el 5 % en un punto en el tiempo equivalente posterior a volver a poner en contacto el sensor con la corriente de agua industrial. En ciertas modalidades la degradación inaceptable del sensor se determina por una desviación en el pH y/o el potencial de oxidación-reducción medidos de al menos aproximadamente el 10 % en un punto en el tiempo equivalente posterior a volver a poner en contacto el sensor con la corriente de agua industrial. En ciertas modalidades el punto en el tiempo equivalente posterior a volver a poner en contacto la corriente de agua industrial es un punto en el tiempo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 120 minutos posterior a volver a poner en contacto la corriente de agua industrial. En ciertas modalidades el punto en el tiempo equivalente posterior a volver a poner en contacto la corriente de agua industrial es un punto en el tiempo de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 60 minutos posterior a volver a poner en contacto la corriente de agua industrial. Por ejemplo, en la Figura 4, una comparación del potencial de oxidación-reducción medido en puntos en el tiempo 50 minutos posterior a volver a poner en contacto (por ejemplo, las curvas se han normalizado) muestra que la "Sonda [ORP] Nueva" mide un potencial de oxidación-reducción de aproximadamente 0,1, mientras que la "Sonda [ORP] Envejecida", la cual ha estado en servicio durante aproximadamente 4 meses, mide un potencial de oxidación-reducción de aproximadamente 0,4, que es 400 % más alto que el medido por la "Sonda [ORP] Nueva". Al comparar las curvas a lo largo del experimento, la "Sonda [ORP] Envejecida" nunca se recupera completamente y ya no proporciona una medición

precisa del potencial de oxidación-reducción. Si bien se puede implementar fácilmente una comparación de punto en el tiempo, cualquier comparación similar de la desviación de las curvas de recuperación del pH y/o el potencial de oxidación-reducción medidos entre un único sensor de pH o de potencial de oxidación-reducción, o comparaciones entre una pluralidad de sensores de cualquier tipo único se contempla por el método inventivo.

5

Ejemplo 1 que no está de acuerdo con la invención

10

15

Este ejemplo demuestra el efecto de la limpieza con la corriente gaseosa de un sensor de potencial de oxidación-reducción. Se instalaron dos sensores de potencial de oxidación-reducción idénticos en un sistema de agua de enfriamiento. El sistema de agua de enfriamiento mantenía una corriente de agua de enfriamiento que tenía un pH de 6,5 a 7,6, una conductividad de aproximadamente 1500 a aproximadamente 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, un potencial de oxidación-reducción de aproximadamente 275 a aproximadamente 325 mV, una temperatura de 19 a 25 °C, velocidad de la corriente de líquido lineal de aproximadamente 0,68 a aproximadamente 1,13 metros por segundo, y una presión del agua de enfriamiento de aproximadamente 1 bar (aproximadamente 14,5 psi). La superficie mojada del sensor A no se trató, mientras que la superficie mojada del sensor B se trató como se describió en la presente descripción con una corriente gaseosa de aire comprimido que tiene una presión de aproximadamente 3 bares (aproximadamente 43,5 psi), durante 60 segundos por cuatro horas.

20

Con referencia a la Figura 8, durante la duración del experimento, el Sensor A tendió a variar de su medición base de aproximadamente 325 mV, mientras que el Sensor B mantuvo una medición base razonablemente estable. Al final del período de prueba, la salida del sensor A había disminuido aproximadamente 125 mV.

Ejemplo 2 que no está de acuerdo con la invención

25

30

Este ejemplo demuestra el efecto de la limpieza química de un sensor de potencial de oxidación-reducción usado en un sistema de agua industrial, el cual en este ejemplo era un sistema de agua de enfriamiento. Se instalaron dos sensores de potencial de oxidación-reducción idénticos en un sistema de agua de enfriamiento piloto. El sensor C se instaló a través de una T, mientras que el sensor D se instaló a través de un bloque de sensor como se ilustra en las Figuras 1a y 1b. El sistema de agua de enfriamiento piloto mantuvo una corriente de agua de enfriamiento que tenía un pH de 8,6 a 8,9, una conductividad de aproximadamente 3000 a aproximadamente 8500 $\mu\text{S}/\text{cm}$, un potencial de oxidación-reducción de aproximadamente 250 a aproximadamente 450 mV, una temperatura de 34 a 44 °C, una velocidad de la corriente de líquido lineal de aproximadamente

35

Ejemplo

40

45

50

Este ejemplo demuestra el efecto de la limpieza química de un medio de transferencia de luz usado en un sistema de agua industrial, el cual en este ejemplo era un sistema de agua de enfriamiento. Se trató químicamente una superficie mojada de una celda de flujo de un fluorómetro utilizada en el sistema de agua de enfriamiento en una planta de acero. Se ensayaron dos períodos de tratamiento que tenían diferentes químicas de tratamiento: una que usa un limpiador acuoso a base de ácido mineral que comprende agua, ácido fosfórico y ácido nítrico (*por ejemplo*, limpiador ácido TR5500, que comprende de aproximadamente 30 a aproximadamente 60 por ciento en peso de ácido fosfórico, de aproximadamente 10 a aproximadamente 30 por ciento en peso de ácido nítrico, el resto de agua y trazas de impurezas, disponible de Nalco, de la Compañía Ecolab, 1601 West Diehl Road, Naperville, IL 60563), y una segunda que usa un limpiador a base de sal de urea acuoso, para este ejemplo, un limpiador de cloruro de hidrógeno y urea acuoso (*por ejemplo*, el limpiador DC14, que comprende de aproximadamente 30 a aproximadamente 60 por ciento en peso de cloruro de hidrógeno y urea, el resto de agua y trazas de impurezas, disponible de Nalco, de la Compañía Ecolab, 1601 West Diehl Road, Naperville, IL 60563). Para cada uno de los dos ensayos, se pasó una corriente de líquido a través de la superficie mojada de la celda de flujo, con la corriente de líquido con un pH de 7,3 a 9,0, una conductividad de aproximadamente 580 a aproximadamente 1570 $\mu\text{S}/\text{cm}$, un potencial de oxidación-reducción de aproximadamente 200 a aproximadamente 760 mV, una temperatura de 15 a 30 °C, una velocidad de la corriente de líquido lineal de aproximadamente 0,6 a aproximadamente 1,03 metros por segundo, y una presión de la corriente de líquido de aproximadamente 1 bar (aproximadamente 14,5 psi). El flujo de la corriente de líquido, cuando estaba presente, era de 1 a 2 galones por minuto.

55

Durante tres minutos por día, se detuvo la corriente de líquido a través de la superficie mojada de la celda de flujo, y se bombeó el respectivo tratamiento químico a través de la superficie mojada de la celda de flujo a una velocidad de 10 galones por día (es decir, 26,3 mL/min). Después de los tres minutos, se detuvo el tratamiento químico y la corriente de líquido se reanudó a través de la superficie mojada de la celda de flujo.

60

Como se muestra en la Figura 10, la incrustación en la celda se mantuvo a menos de aproximadamente el 30 % durante aproximadamente 25 días en el desafiante sistema de elevada incrustación del presente ejemplo mediante un limpiador ácido que comprende ácidos fosfórico y nítrico.

65

Como se muestra en la Figura 11, la incrustación en la celda se mantuvo a menos de aproximadamente el 15 % durante aproximadamente 35 días en el desafiante sistema de elevada incrustación del presente ejemplo mediante un limpiador a base de urea que comprende cloruro de hidrógeno y urea.

REIVINDICACIONES

1. Un método para mantener la precisión en la medición de un parámetro de agua industrial utilizado en un sistema de agua industrial, el método que comprende:
 - (a) poner en contacto una corriente de agua industrial (120) a una presión de la corriente de agua industrial con al menos una de una superficie mojada (1110a) de un sensor de pH (110a) y una superficie mojada (1110b) de un sensor de potencial de oxidación-reducción (110b);
 - (b) medir el pH y/o el potencial de oxidación-reducción de la corriente de agua industrial (120);
 - (c) poner en contacto al menos una de las superficies mojadas (1110a, 1110b) con una solución de limpieza que comprende cloruro de hidrógeno y urea durante un primer período de tiempo y a una concentración suficiente para limpiar la al menos una de las superficies mojadas (1110a, 1110b);
 - (d) volver a poner en contacto la corriente de agua industrial (120) a la presión de la corriente de agua industrial con la al menos una de las superficies mojadas (1110a, 1110b) limpias durante un segundo período de tiempo, de manera que se mida el pH y/o el potencial de oxidación-reducción de la corriente de agua industrial (120) mediante el uso de sensores de pH y/o de potencial de oxidación-reducción (110a, 110b) limpios,
 - (e) crear una curva de recuperación relacionada con el pH medido y/o el potencial de oxidación-reducción medido mediante el uso de los sensores de pH y/o de potencial de oxidación-reducción (110a, 110b) limpios;
 - (f) repetir las etapas de la (a) a la (e);
 - (g) comparar las respectivas curvas de recuperación creadas a través de la etapa (e);
 - (h) si la comparación de las curvas de recuperación respectivas demuestra una degradación aceptable del sensor, continuar la medición del pH y/o el potencial de oxidación-reducción de la corriente de agua industrial (120) con el sensor de pH (110a) y/o el sensor de potencial de oxidación-reducción (110b); y
 - (i) si la comparación de las curvas de recuperación demuestra una degradación inaceptable del sensor, eliminar del servicio el sensor de pH (110a) y/o el sensor de potencial de oxidación-reducción (110b) que demuestra la degradación inaceptable del sensor.
2. El método de la reivindicación 1, en donde la degradación inaceptable del sensor se determina mediante una desviación en el pH y/o el potencial de oxidación-reducción medido de al menos aproximadamente 5 % en un punto en el tiempo equivalente posterior a volver a poner en contacto la corriente de agua industrial (120).
3. El método de la reivindicación 2, en donde el punto en el tiempo equivalente posterior a volver a poner en contacto la corriente de agua industrial (120) es un punto en el tiempo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 120 minutos posterior a volver a poner en contacto la corriente de agua industrial (120).
4. El método de la reivindicación 2, en donde el punto en el tiempo equivalente posterior a volver a poner en contacto la corriente de agua industrial (120) es un punto en el tiempo de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 60 minutos posterior a volver a poner en contacto la corriente de agua industrial (120).
5. El método de la reivindicación 1, en donde la degradación inaceptable del sensor se determina mediante una desviación en el pH y/o el potencial de oxidación-reducción medidos de al menos aproximadamente el 10 % en un punto en el tiempo equivalente posterior a volver a poner en contacto la corriente de agua industrial (120).
6. El método de la reivindicación 1, en donde el sistema de agua industrial se selecciona de un sistema de agua de enfriamiento, un sistema de agua de calentamiento, un sistema de fabricación de papel, un sistema de refinación, un sistema de procesamiento químico, un sistema de extracción de petróleo crudo y un sistema de extracción de gas natural.
7. El método de la reivindicación 1, en donde el sistema de agua industrial es un sistema de agua de enfriamiento.
8. El método de la reivindicación 1, que comprende además, durante la etapa (a), introducir una corriente gaseosa (130) en la corriente de agua industrial (120) a una presión de la corriente gaseosa de aproximadamente 10 psi a aproximadamente 100 psi mayor que la presión de la corriente de agua industrial, lo que provoca que la corriente de agua industrial y gaseosa combinada se ponga en contacto con al menos una de la superficie mojada (1110a) del sensor de pH (110a) y la superficie mojada (1110b) del sensor de potencial de oxidación-reducción (110b).
9. El método de la reivindicación 8, en donde la corriente gaseosa (130) se introduce en la corriente de agua industrial (120) a una presión de la corriente gaseosa de 137,9 kPa a 344,7 kPa (de 20 a 50 psi) mayor que la presión de la corriente de agua industrial.
10. El método de la reivindicación 8 o 9, en donde la corriente gaseosa (130) se introduce en una dirección perpendicular desde la corriente de agua industrial (120).
11. El método de cualquiera de las reivindicaciones de la 8 a la 10, en donde la corriente gaseosa (130) comprende una sustancia gaseosa seleccionada del grupo que consiste en: aire, nitrógeno, oxígeno, un gas ácido y sus combinaciones.

- 5
- 10
12. El método de cualquiera de las reivindicaciones de la 8 a la 11, en donde la corriente gaseosa (130) comprende un gas ácido seleccionado del grupo que consiste en: un gas ácido que contiene carbono, un gas ácido que contiene azufre, un gas ácido que contiene nitrógeno, un gas ácido que contiene cloro y sus combinaciones.
 13. El método de cualquiera de las reivindicaciones de la 8 a la 12, en donde se introducen gránulos de dióxido de carbono con la corriente gaseosa (130) en la corriente de agua industrial (120).
 14. El método de cualquiera de las reivindicaciones de la 8 a la 13, en donde la corriente gaseosa (130) se introduce intermitentemente en la corriente de agua industrial (120).
 15. El método de cualquiera de las reivindicaciones de la 1 a la 14, en donde al menos una de las superficies mojadas

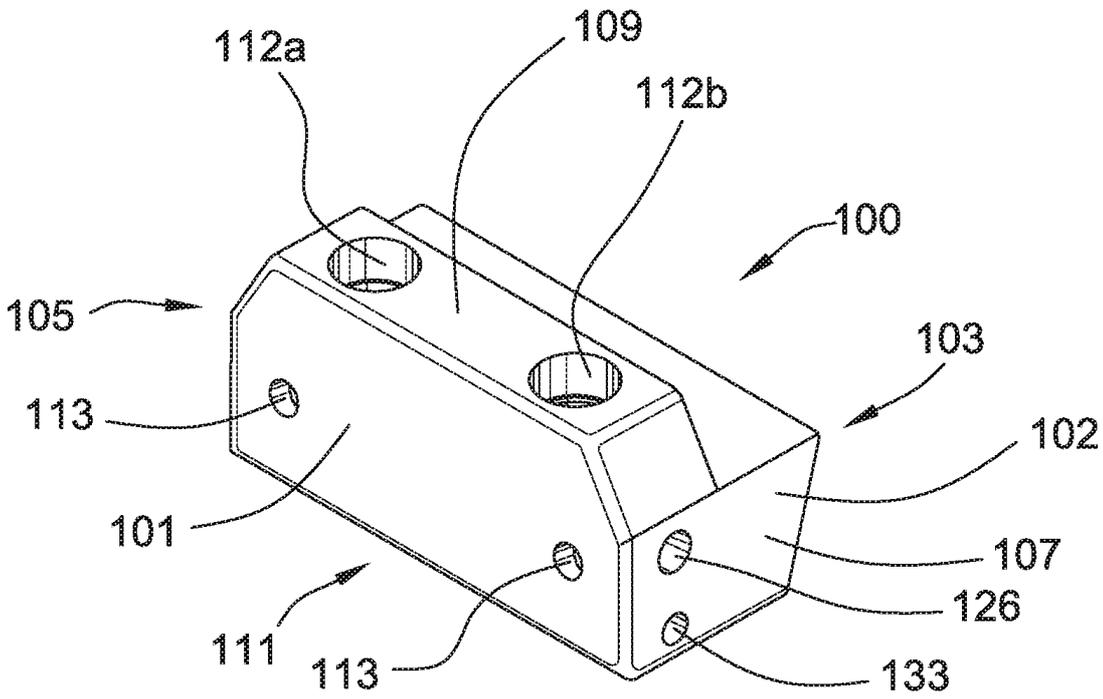


Figura 1a

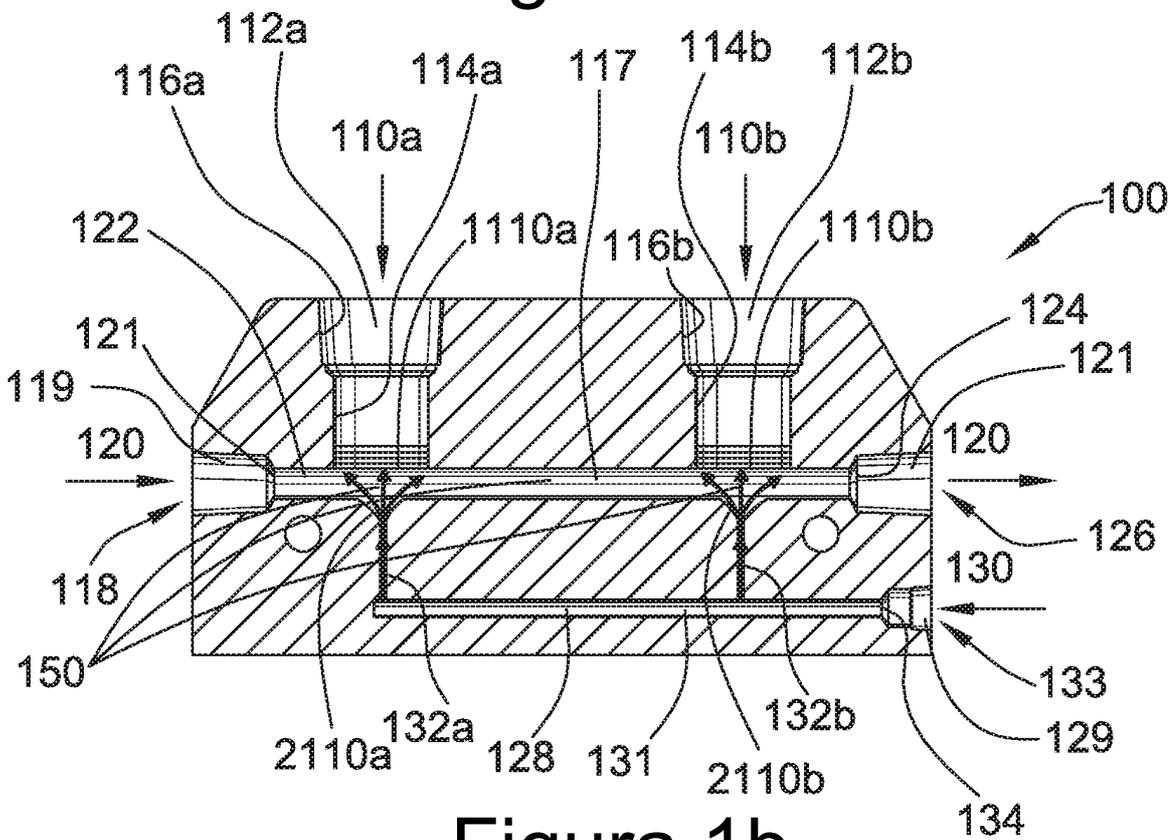
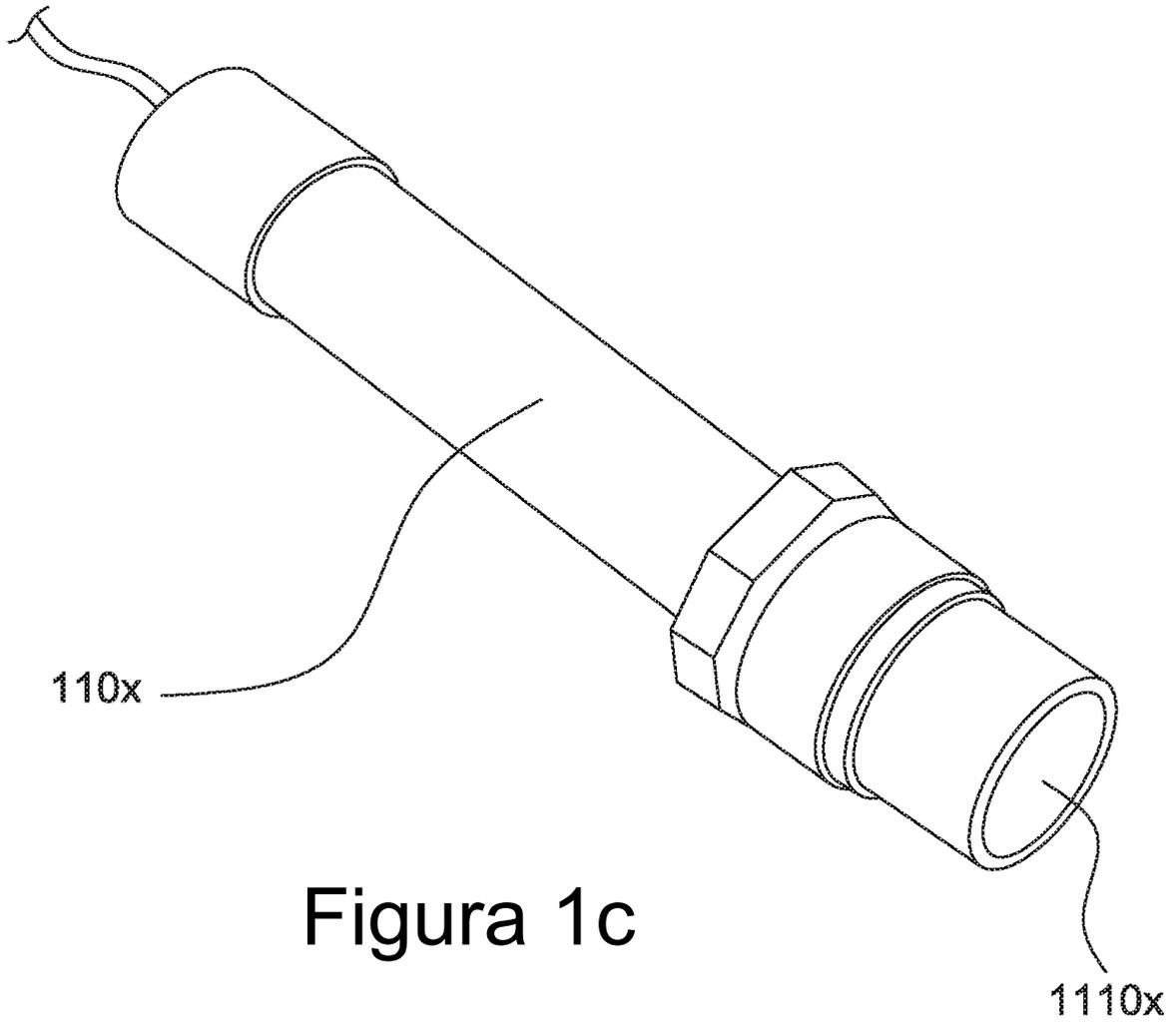
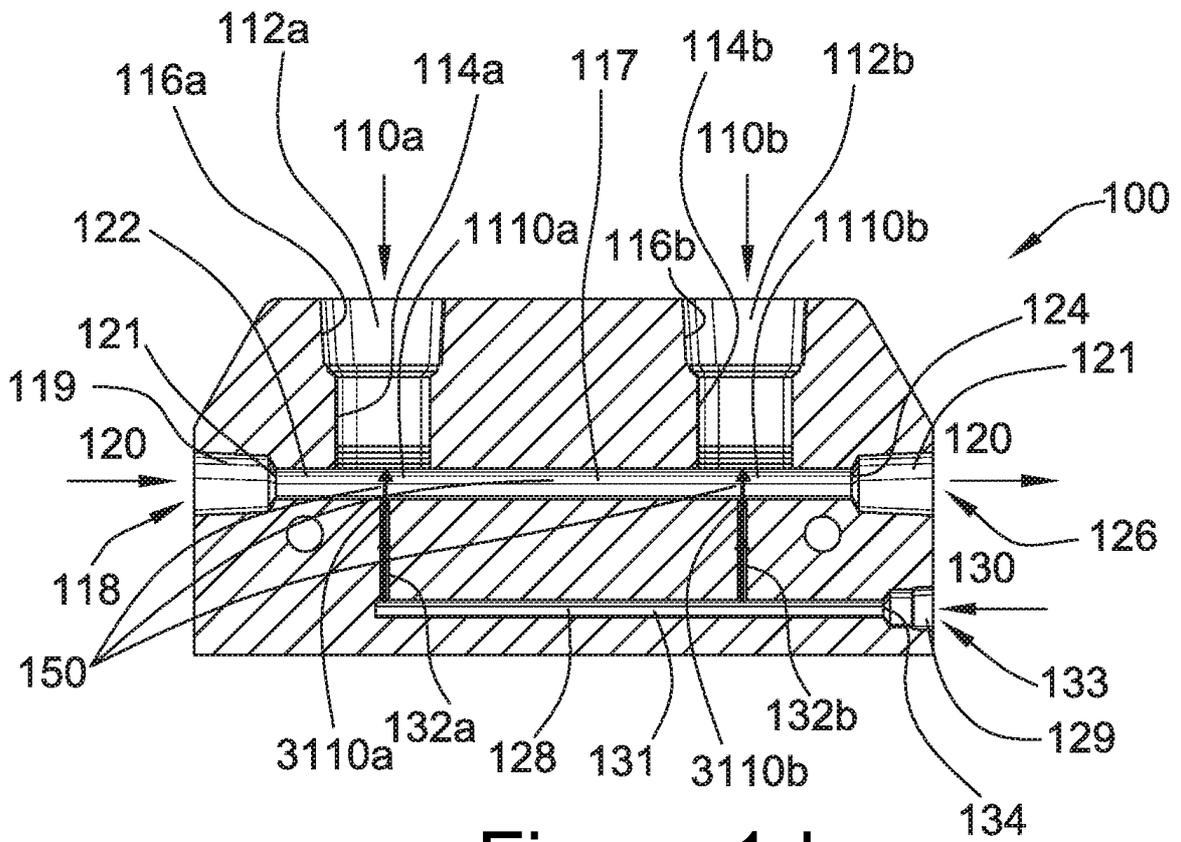


Figura 1b





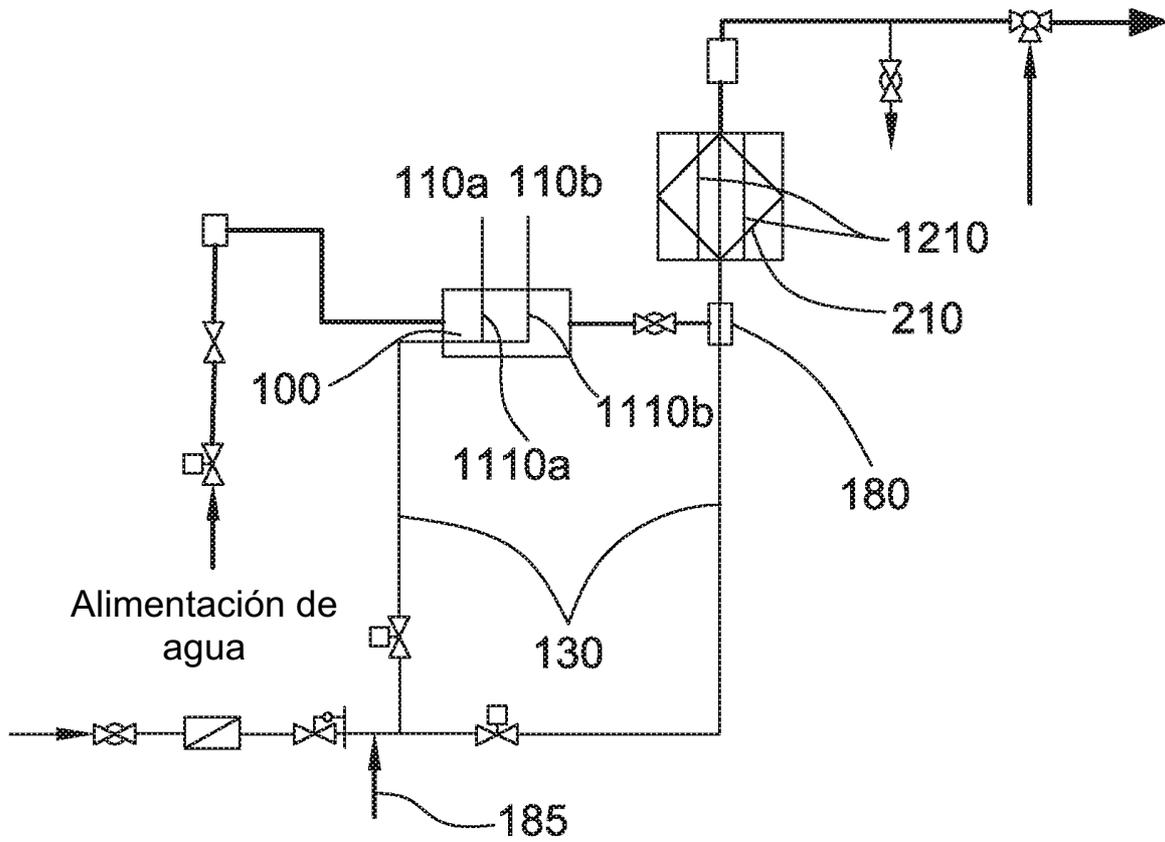


Figura 1e

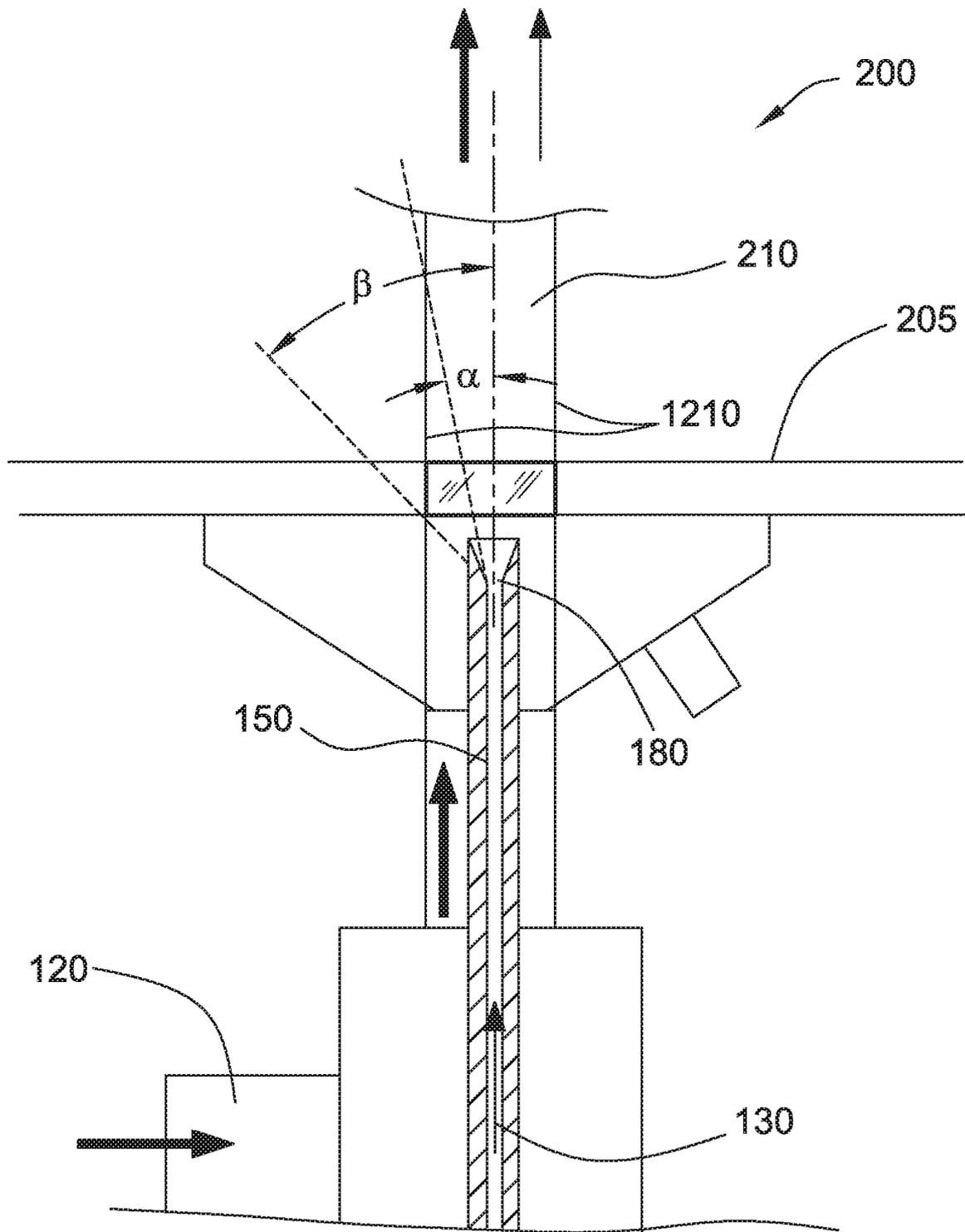


Figura 2

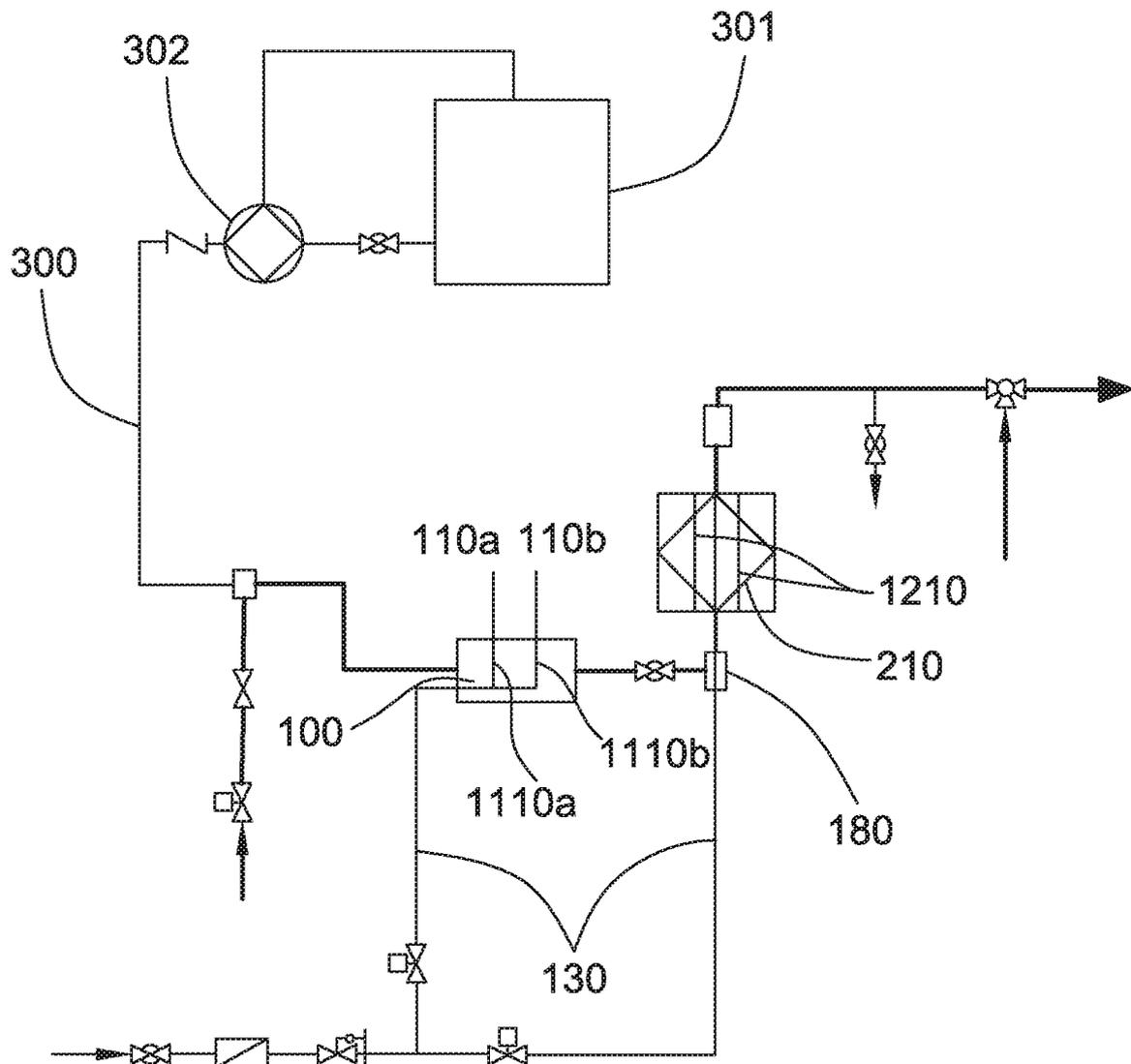


Figura 3

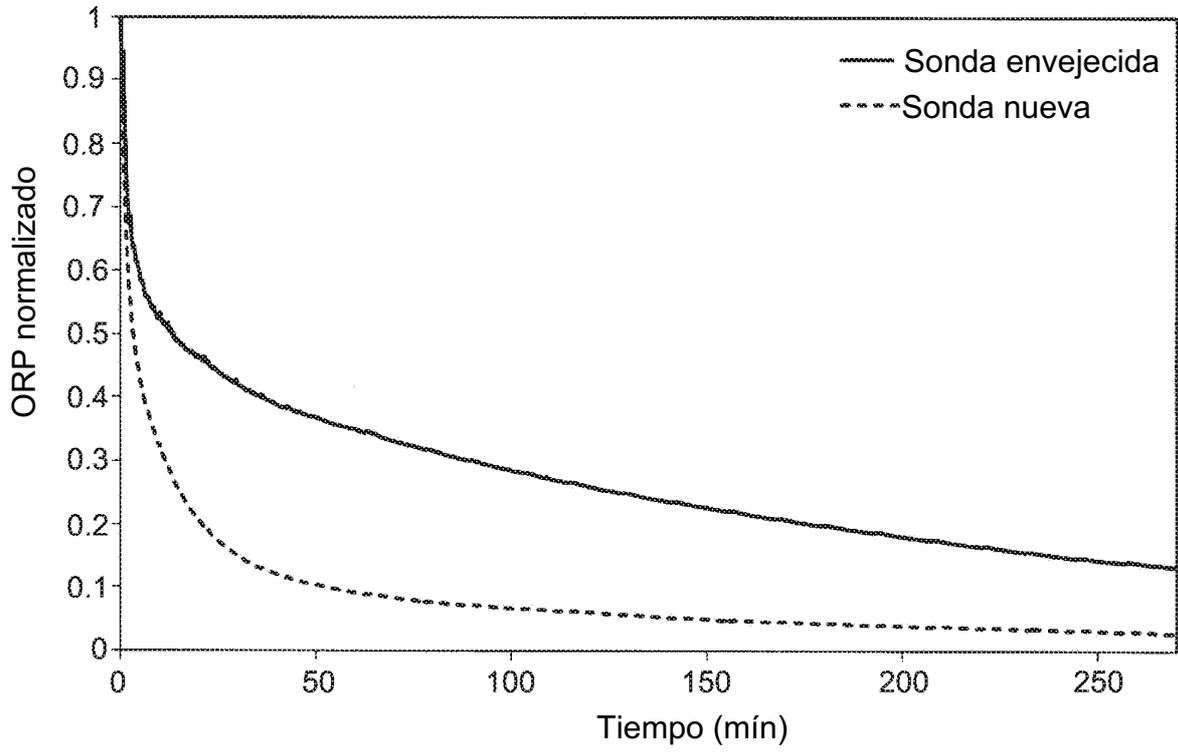


Figura 4

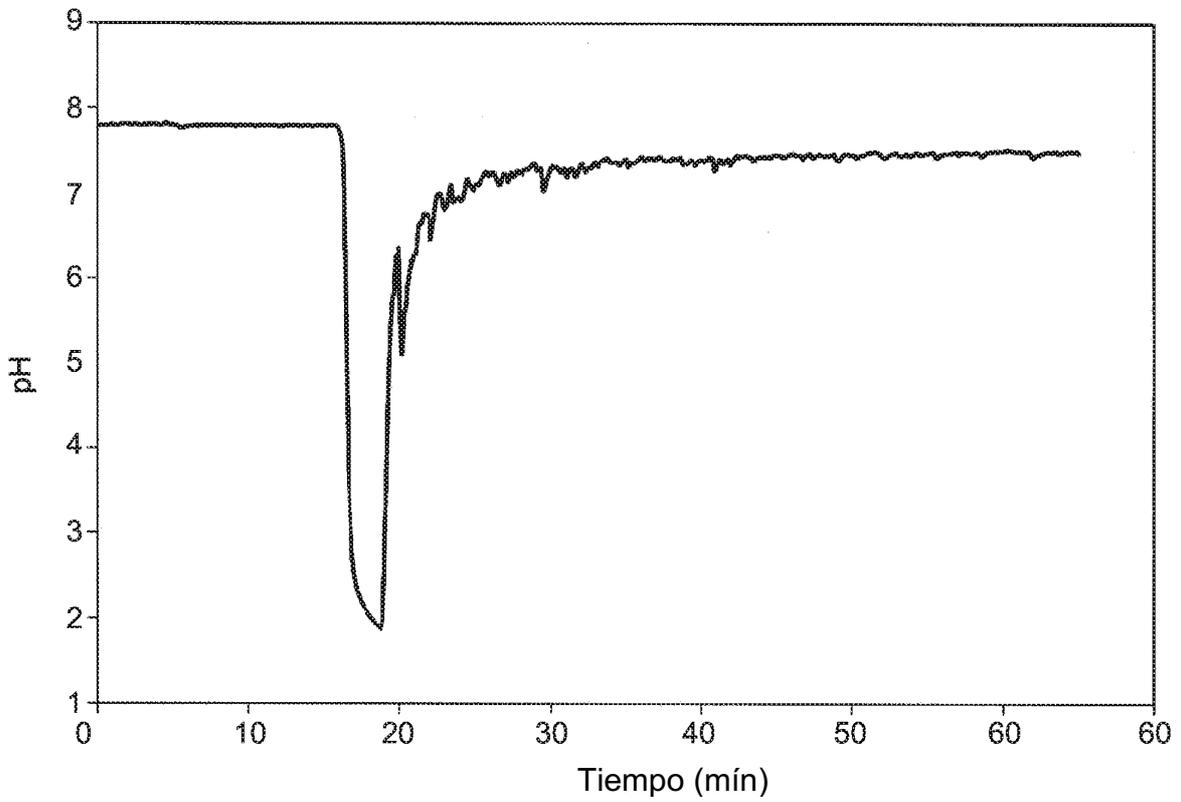


Figura 5

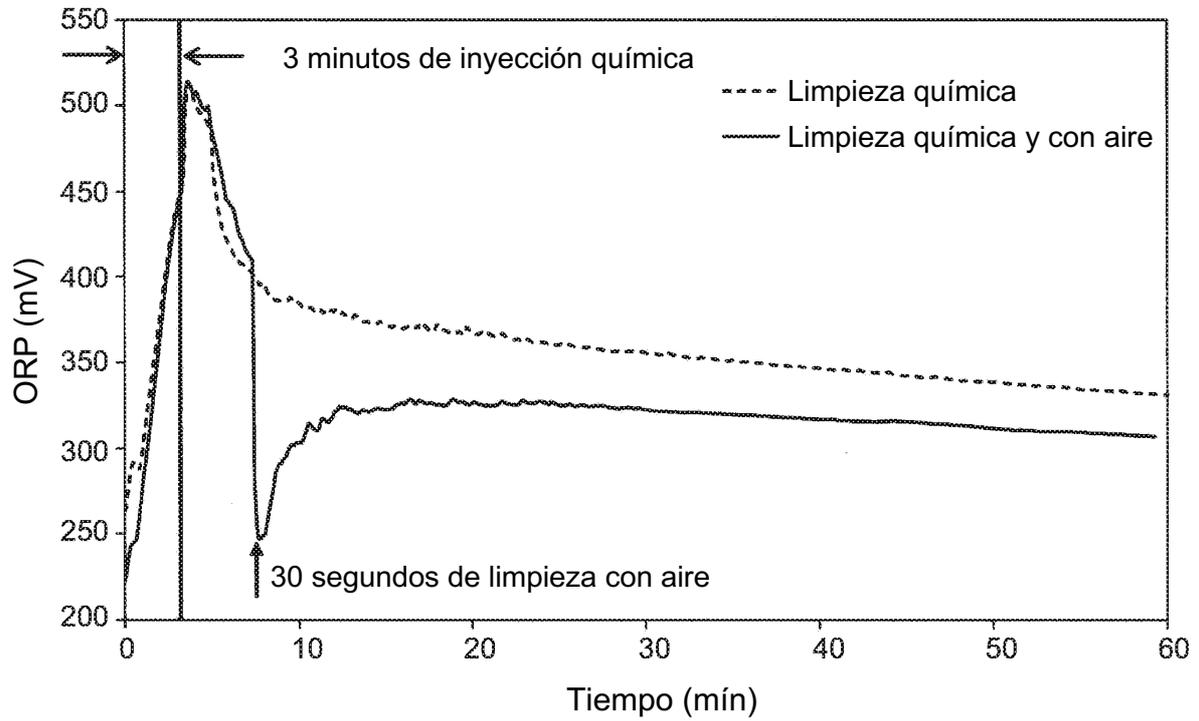


Figura 6

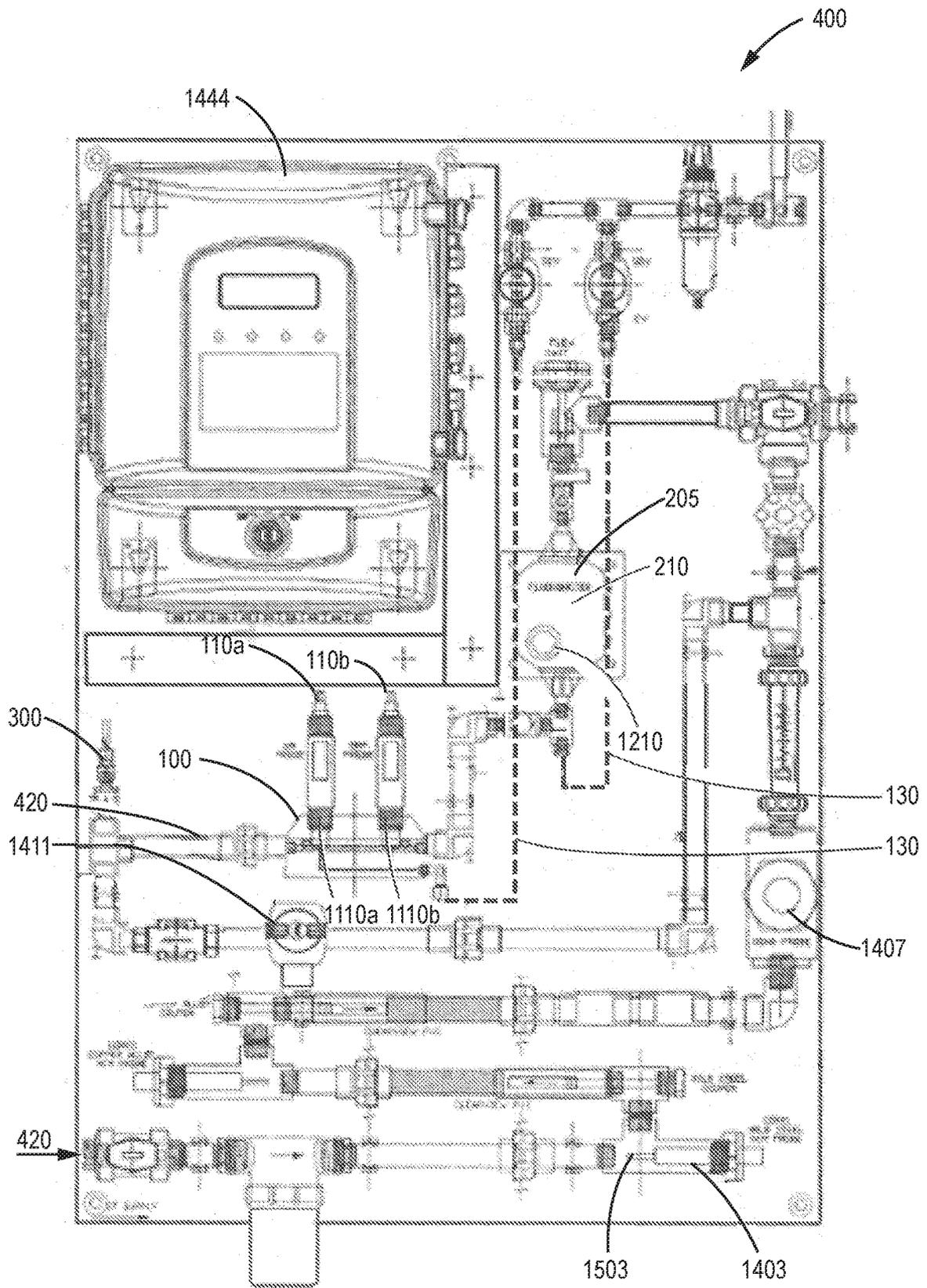


Figura 7

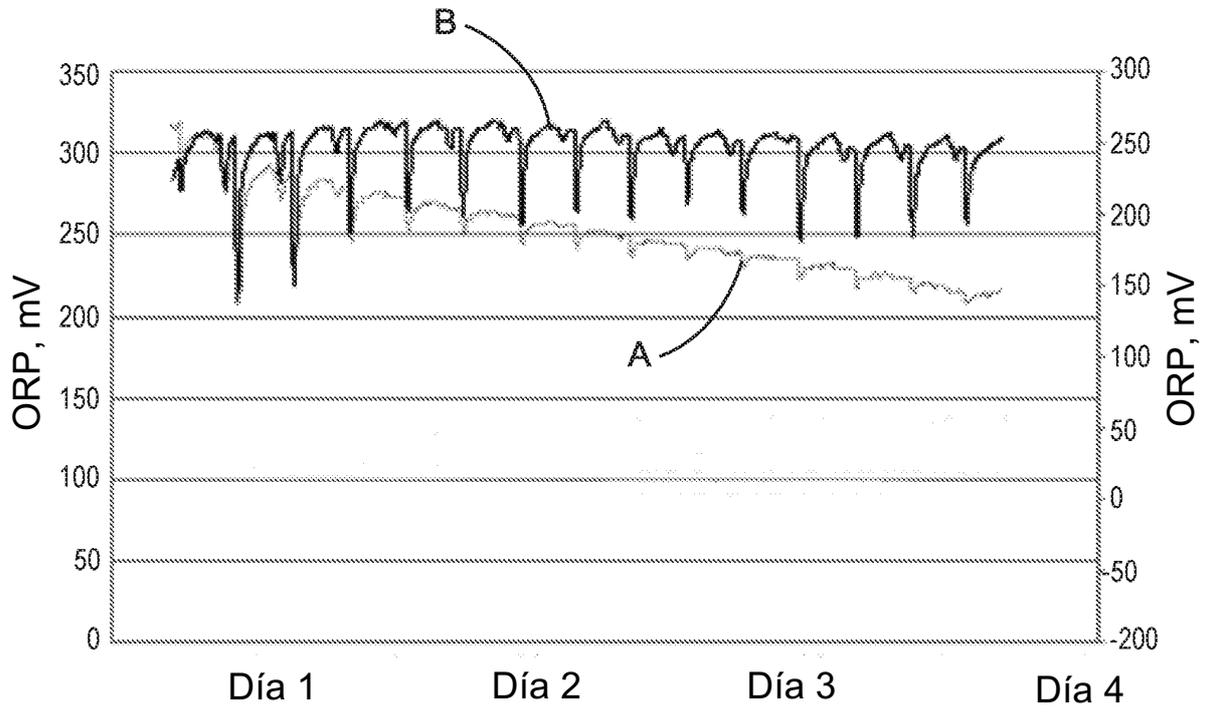


Figura 8

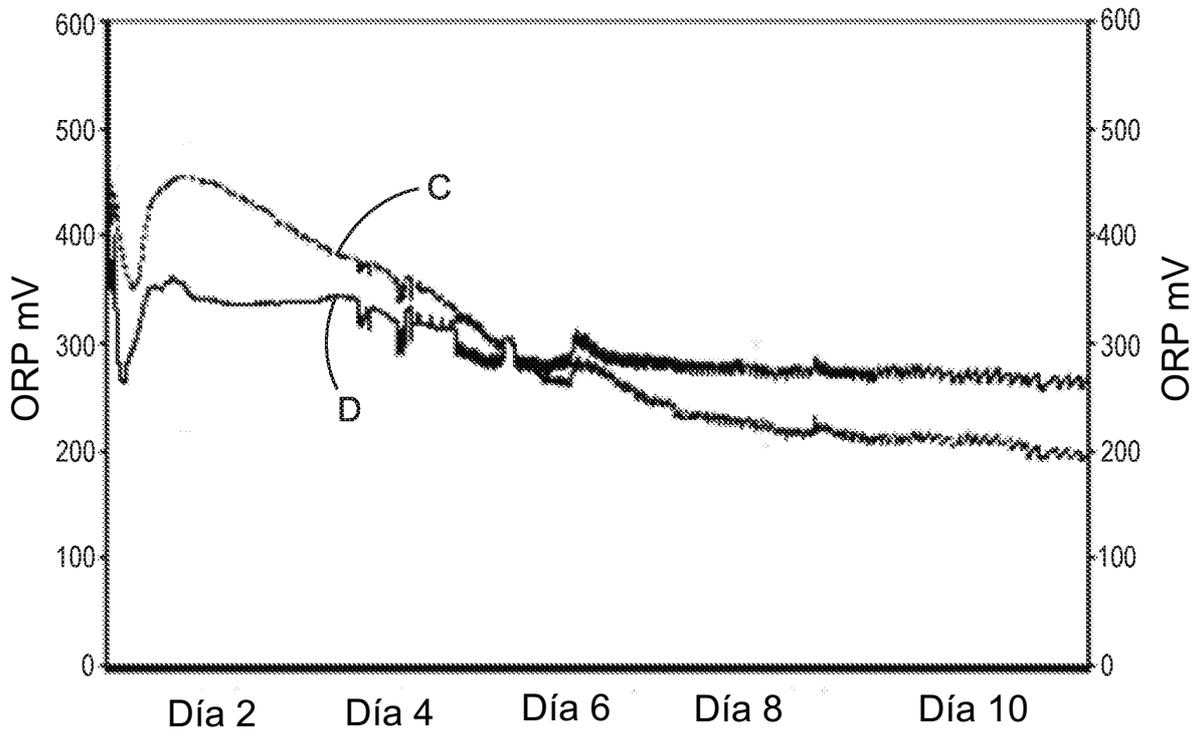


Figura 9

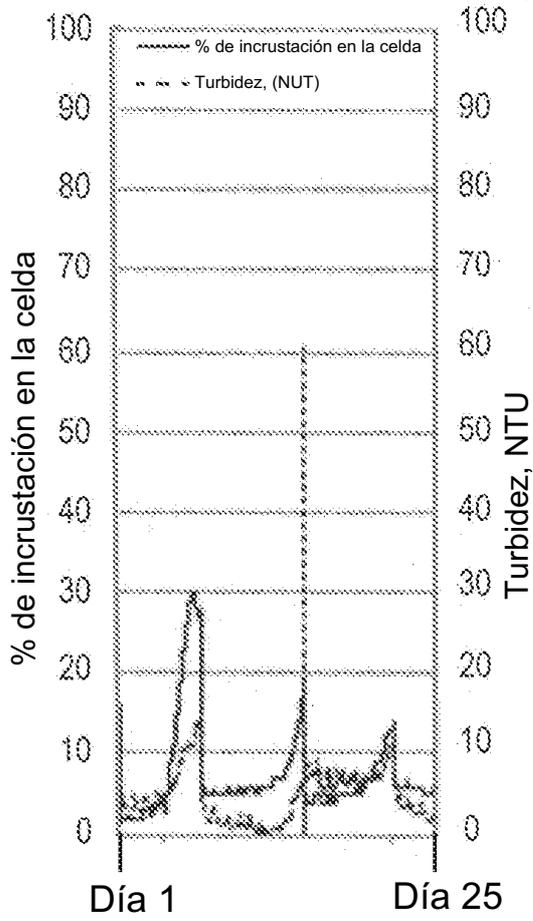


Figura 10

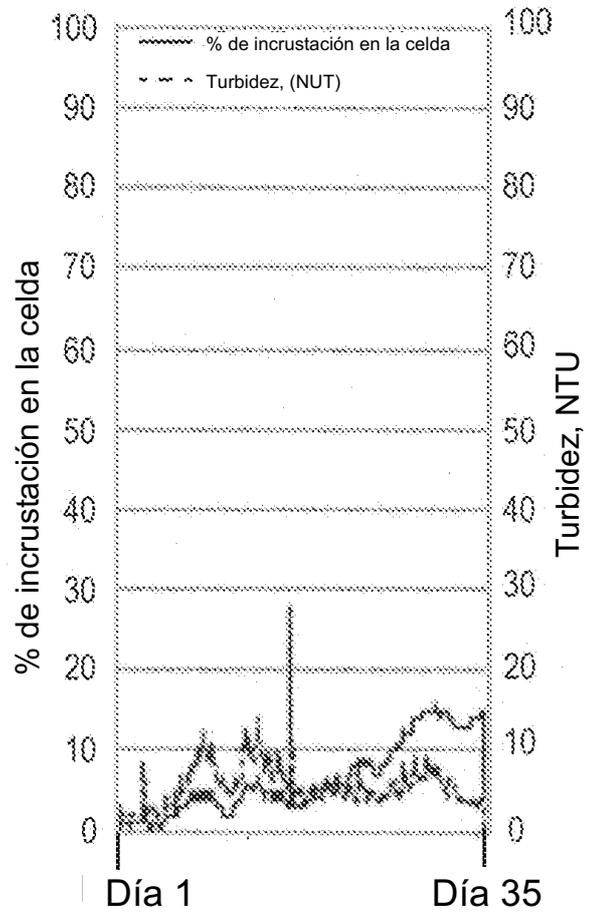


Figura 11