

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4654644号
(P4654644)

(45) 発行日 平成23年3月23日(2011.3.23)

(24) 登録日 平成23年1月7日(2011.1.7)

(51) Int.Cl.	F 1				
CO2F 5/10	(2006.01)	CO2F 5/10	620D		
CO2F 5/00	(2006.01)	CO2F 5/10	620B		
CO8F 212/14	(2006.01)	CO2F 5/10	620C		
CO8F 220/04	(2006.01)	CO2F 5/10	620F		
CO8F 220/58	(2006.01)	CO2F 5/00	610F		

請求項の数 4 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-276646 (P2004-276646)	(73) 特許権者	000001063 栗田工業株式会社 東京都新宿区西新宿3丁目4番7号
(22) 出願日	平成16年9月24日(2004.9.24)	(74) 代理人	100075351 弁理士 内山 充
(65) 公開番号	特開2006-88036 (P2006-88036A)	(72) 発明者	加藤 知夫 東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田工業株式会社内
(43) 公開日	平成18年4月6日(2006.4.6)	(72) 発明者	西田 育子 東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田工業株式会社内
審査請求日	平成19年6月20日(2007.6.20)	審査官	富永 正史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリカ系汚れの付着防止剤及び付着防止方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(メタ)アクリル酸とイソプレンスルホン酸、ビニルスルホン酸又はスチレンスルホン酸との共重合体を含有するシリカ系汚れの付着防止剤であって、前記共重合体におけるスルホン酸基を有するモノマー単位の組成比が10モル%を超えることを特徴とするシリカ系汚れの付着防止剤。

【請求項 2】

スルホン酸基/カルボキシル基のモル比が0.15~2.0である請求項1記載のシリカ系汚れの付着防止剤。

【請求項 3】

循環水に、請求項1記載のシリカ系汚れの付着防止剤を添加することを特徴とするシリカ系汚れの付着防止方法。

【請求項 4】

スルホン酸基/カルボキシル基のモル比が0.15~2.0である請求項3記載のシリカ系汚れの付着防止方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シリカ系汚れの付着防止剤及び付着防止方法に関する。さらに詳しくは、本

発明は、冷却水系、ボイラ水系、膜処理装置などで発生するシリカ系汚れの付着を効果的に防止することができるシリカ系汚れの付着防止剤及び付着防止方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、シリカ系スケールの防止剤として、アクリル酸、マレイン酸などのカルボキシル基を有する低分子量ポリマー、低分子量のポリアクリルアミド、ホスホン酸、ポリリン酸塩などが知られている。例えば、高シリカ含有水用シリカ系スケール防止剤として、分子量200～10,000のポリ(メタ)アクリルアミドを含むシリカ系スケール防止剤が提案されている(特許文献1)。また、シリカ系スケール及びカルシウム系スケールの付着防止に対して優れた効果を発揮するスケール防止剤として、N-ビニルホルムアミド単位又はN-ビニルアセトアミド単位を50モル%以上有する重合体及びリン化合物を含有するスケール防止剤が提案されている(特許文献2)。さらに、シリカ系スケールの防止効果に特に優れたスケール防止剤として、(ポリ)アルキレンポリアミン又はその誘導体とエチレン性不飽和化合物との反応物を含むスケール防止剤が提案されている(特許文献3)。

10

【0003】

これらの従来のホスホン酸やスケール防止用のポリマーは、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、リン酸亜鉛などの主として熱交換器などの伝熱面に付着する高温スケールを対象としていた。また、従来のシリカ系スケール防止剤も、高温部に付着するマグネシウム含有量の多いシリカ系スケールを対象としていた。

20

【0004】

近年、アルミニウムが関与する低温のシリカ系汚れが問題にされるようになってきた。水源の水質悪化のために、工業用水の除濁に用いる凝集剤に由来するアルミニウムの濃度が高くなる傾向がある。アルミニウムの濃度が高い水を用いると、シリカとアルミニウムを含有したシリカ系汚れが付着することが新たに判明した。また、用水向けの膜処理において、膜の目詰まりを防ぐために前処理として凝集剤による除濁を行うと、かえってシリカ系汚れが膜に付着しやすくなることが分かった。低温のシリカ系汚れは、熱交換器に付着して伝熱阻害を引き起こすのみならず、配管などの非伝熱面にも付着する。例えば、冷却水系の場合、冷却水流量の低下により所定の冷却能力がとれなくなる障害や、冷却塔に付着したシリカ系汚れにより冷却効率が低下する障害や、冷却塔に付着したシリカ系汚れが剥離して熱交換器に詰まるなどの障害を引き起こす。これらの低温部に付着するシリカ系汚れに対して、従来から使用されている水溶性ポリマーなどは、ある程度の付着防止効果を有するが、満足し得る水準ではなかった。

30

【特許文献1】特開昭61-107997号公報(第1頁)

【特許文献2】特開平10-323696号公報(第2頁)

【特許文献3】特開平11-290891号公報(第2頁)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、冷却水系、ボイラ水系、膜処理装置などで発生するシリカ系汚れの付着を効果的に防止することができるシリカ系汚れの付着防止剤及び付着防止方法を提供することを目的としてなされたものである。

40

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、(メタ)アクリル酸単位とスルホン酸基を有するモノマー単位とを有する共重合体であって、スルホン酸基を有するモノマー単位の組成比が10モル%を超える共重合体、又は、カルボキシル基とスルホン酸基とを有する共重合体であって、スルホン酸基/カルボキシル基のモル比が0.15～2.0である共重合体を水系に添加することにより、水系におけるシリカ系汚れの付着を効果的に防止し得ることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

50

【 0 0 0 7 】

すなわち、本発明は、

(1) (メタ)アクリル酸とイソブレンスルホン酸、ビニルスルホン酸又はスチレンスルホン酸との共重合体を含有するシリカ系汚れの付着防止剤であって、前記共重合体におけるスルホン酸基を有するモノマー単位の組成比が 1 0 モル%を超えることを特徴とするシリカ系汚れの付着防止剤、

(2) スルホン酸基 / カルボキシル基のモル比が 0 . 1 5 ~ 2 . 0 である (1) 記載のシリカ系汚れの付着防止剤、

(3) 循環水に、 (1) 記載のシリカ系汚れの付着防止剤を添加することを特徴とするシリカ系汚れの付着防止方法、及び、

(4) スルホン酸基 / カルボキシル基のモル比が 0 . 1 5 ~ 2 . 0 である (3) 記載のシリカ系汚れの付着防止方法、
を提供するものである。

10

【 発明の効果 】

【 0 0 0 8 】

本発明のシリカ系汚れの付着防止剤及び付着防止方法によれば、シリカ系の汚れの付着量を大幅に低減し、冷却水系、ボイラ水系、膜処理装置などに障害を生ずることなく、安定して運転することができる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

20

【 0 0 0 9 】

本発明のシリカ系汚れの付着防止剤の第一の態様は、(メタ)アクリル酸単位とスルホン酸基を有するモノマー単位とを有する共重合体を含有するシリカ系汚れの付着防止剤であって、前記共重合体におけるスルホン酸基を有するモノマー単位の組成比が、1 0 モル%を超えるシリカ系汚れの付着防止剤である。スルホン酸基を有するモノマー単位の組成比が 1 0 モル%以下であると、循環水系において、シリカ系汚れの付着を防止する効果が低下するおそれがある。

【 0 0 1 0 】

本発明に用いるスルホン酸基を有するモノマーとしては、例えば、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、2 - メタクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、メタクリル酸 4 - スルホブチル、アリルオキシベンゼンスルホン酸、メタリルオキシベンゼンスルホン酸などや、それらの塩などを挙げることができる。これらの中で、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸を特に好適に用いることができる。

30

【 0 0 1 1 】

本発明のシリカ系汚れの付着防止剤の第二の態様は、カルボキシル基とスルホン酸基とを有する共重合体を含むシリカ系汚れの付着防止剤であって、スルホン酸基 / カルボキシル基のモル比が 0 . 1 5 ~ 2 . 0 であるシリカ系汚れの付着防止剤である。スルホン酸基 / カルボキシル基のモル比が 0 . 1 5 未満であっても、2 . 0 を超えても、循環水系において、シリカ系汚れの付着を防止する効果が低下するおそれがある。

40

【 0 0 1 2 】

本発明に用いるカルボキシル基を有するモノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、アンゲリカ酸、チグリン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、p - ビニル安息香酸、アトロパ酸、桂皮酸などや、それらの塩、それらの無水物などを挙げることができる。

【 0 0 1 3 】

本発明において、カルボキシル基を有するモノマー及びスルホン酸基を有するモノマーは、それぞれ 1 種を単独で用いることができ、あるいは、2 種以上を組み合わせ用いることもできる。これらのモノマーを共重合して得られる共重合体の中で、アクリル酸と 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸との共重合体は、シリカ系汚れを防止

50

する効果が大きいので特に好適に用いることができる。

【0014】

本発明に用いるカルボキシル基を有するモノマーとスルホン酸基を有するモノマーとの共重合体の分子量に特に制限はないが、重量平均分子量として1,000~50,000であることが好ましく、3,000~20,000であることがより好ましい。共重合体の重量平均分子量が1,000未満であると、シリカ系汚れの付着防止効果が十分に発現しないおそれがある。共重合体の重量平均分子量が50,000を超えると、共重合体の水溶液の粘度が高くなって、作業性が低下するおそれがある。共重合体の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによりポリエチレンオキシドを標準物質として求めることができる。

10

【0015】

本発明に用いるカルボキシル基を有するモノマーとスルホン酸基を有するモノマーとの共重合体を製造する方法に特に制限はなく、例えば、塊状重合、溶液重合などを挙げることができる。カルボキシル基を有するモノマー、スルホン酸基を有するモノマー及びそれらの共重合体は、いずれも水溶性である場合が多いので、水を溶媒とする水溶液重合を好適に用いることができる。カルボキシル基を有するモノマーとスルホン酸基を有するモノマーとを水に溶解し、雰囲気の不活性ガスで置換し、ペルオキシ二硫酸カリウム、過酸化水素、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩などの水溶性ラジカル重合開始剤を添加して加熱することにより、共重合体の水溶液を得ることができる。水溶液重合によれば、重合条件の選定により共重合体の分子量と分子量分布を容易に制御することができ、得られた共重合体の水溶液は、そのままシリカ系汚れの付着防止剤として使用することができる。

20

【0016】

本発明においては、カルボキシル基を有するモノマー単位とスルホン酸基を有するモノマー単位を有する共重合体として、さらに他のモノマー単位を有する三元以上の共重合体を用いることができる。水溶液重合により共重合体を製造するとき、共重合させる他のモノマーとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリロニトリル、N-ビニルピロリドンなどを挙げることができる。

【0017】

本発明のシリカ系汚れの付着防止方法の第一の態様においては、循環水に、(メタ)アクリル酸単位とスルホン酸基を有するモノマー単位とを有する共重合体であって、前記共重合体におけるスルホン酸基を有するモノマー単位の組成比が10モル%を超える共重合体を添加する。本発明方法においては、該共重合体のスルホン酸基を有するモノマーが、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸であることが好ましい。本発明のシリカ系汚れの付着防止方法の第二の態様においては、循環水に、カルボキシル基とスルホン酸基とを有する共重合体であって、スルホン酸基/カルボキシル基のモル比が0.15~2.0である共重合体を添加する。

30

【0018】

本発明方法において、カルボキシル基とスルホン酸基を有する共重合体を循環水に添加する場所に特に制限はなく、スケール汚れが付着する箇所に直接添加することができ、あるいは、その箇所よりも前段の任意の箇所に添加することができる。例えば、冷却水系においては、熱交換器本体、循環水ピット、冷却塔の配管ラインなどの任意の箇所に直接添加することができ、あるいは、循環水系に補給する補給水にあらかじめ添加しておくこともできる。本発明方法を適用するとき、水質条件や、ボイラ、熱交換器運転条件などに特に制限はなく、通常の水質、ボイラ、熱交換器運転条件などで運転することができる。

40

【0019】

本発明のシリカ系汚れの付着防止剤及び付着防止方法により効果的にシリカ系汚れの付着を防止し得る詳細な作用機構は不明であるが、カルボキシル基を有するモノマー単位とスルホン酸基を有するモノマー単位とを有する共重合体が、アルミニウムを核とするシリカの析出物に吸着し、析出物を水中に分散することによりシリカ系汚れの付着を防止する

50

と推測される。

【実施例】

【0020】

以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

なお、実施例及び比較例においては、図1に示す5連式模擬冷却水系装置を使用して評価を行った。川崎市工業用水5.5tを採取し、攪拌翼を供えた補給水タンク1に500Lずつ分取し、ポリマー固形分濃度が4mg/Lになるように添加した。採取した川崎市工業用水のイオン状シリカは、27mgSiO₂/Lであった。また、スライムコントロールのために、次亜塩素酸ナトリウムをCl₂として2mg/Lとなるように1日1回添加した。補給水タンクから、給水ポンプ2により保有水量10Lの循環水ピット3に補給水を送った。循環水ピットに備えられた水位センサーと電気伝導率センサーにより、濃縮倍率5倍に管理した。循環水ピットから循環ポンプ4により循環水を5L/minで送り出し、恒温水槽5内の銅管を通して加熱し、冷却塔6に導いた。冷却塔における蒸発水量は約25L/日であり、冷却塔における冷却温度は約2℃であった。恒温水槽から冷却塔への配管の途中に、内径14mm、長さ100mmのSUS304製の評価チューブ7を取り付け、試験開始前の評価チューブの重量と14日間運転後の評価チューブの重量の差から、汚れの付着量を求めた。

10

【0021】

参考例1

20

アクリル酸と2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸とのモル比66:34の共重合体(重量平均分子量10,000)を用いて試験を行った。汚れ付着量は、0.3mgであった。

参考例2

アクリル酸と2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸とのモル比81:19の共重合体(重量平均分子量10,000)を用いて試験を行った。汚れ付着量は、0.9mgであった。

実施例3

アクリル酸とイソプレンスルホン酸とのモル比80:20の共重合体(重量平均分子量7,500)を用いて試験を行った。汚れ付着量は、6.7mgであった。

30

実施例4

アクリル酸とビニルスルホン酸とのモル比63:37の共重合体(重量平均分子量7,000)を用いて試験を行った。汚れ付着量は、6.1mgであった。

実施例5

マレイン酸とスチレンスルホン酸とのモル比25:75の共重合体(重量平均分子量4,500)を用いて試験を行った。汚れ付着量は、4.2mgであった。

【0022】

比較例1

アクリル酸ナトリウムの単独重合体(重量平均分子量3,500)を用いて試験を行った。汚れ付着量は、27.4mgであった。

40

この汚れについて、組成分析を行った。酸不溶解分53.5重量%(うちシリカ45.5重量%)、Al₂O₃12.4重量%、強熱減量23.0重量%であった。

比較例2

アクリル酸ナトリウムと3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸とのモル比91:9の共重合体(重量平均分子量3,000)を用いて試験を行った。汚れ付着量は、18.4mgであった。

比較例3

アクリル酸と2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸とのモル比92:8の共重合体(重量平均分子量14,000)を用いて試験を行った。汚れ付着量は、16.

50

2 mgであった。

比較例 4

マレイン酸の単独重合体（重量平均分子量 550）を用いて試験を行った。汚れ付着量は、31.6 mgであった。

比較例 5

マレイン酸と2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸とのモル比80：20の共重合体（重量平均分子量2,000）を用いて試験を行った。汚れ付着量は、28.9 mgであった。

比較例 6

マレイン酸とイソブチレンとのモル比1：1の共重合体（重量平均分子量14,500）を用いて試験を行った。汚れ付着量は、23.5 mgであった。 10

参考例 1、2、実施例 3～5 及び比較例 1～6 のスルホン酸基を有するモノマーの組成比、スルホン酸基 / カルボキシル基及び汚れ付着量を、第1表に示す。

【0023】

【表 1】

第 1 表

	モノマー	スルホン酸基を有するモノマーの組成比 (モル%)	スルホン酸基/カルボキシル基 (モル比)	汚付着量 (mg)
参考例 1	アクリル酸/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸	34	0.515	0.3
参考例 2	アクリル酸/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸	19	0.235	0.9
実施例 3	アクリル酸/イソプレンスルホン酸	20	0.250	6.7
実施例 4	アクリル酸/ビニルスルホン酸	37	0.587	6.1
実施例 5	マレイン酸/スチレンスルホン酸	75	1.50	4.2
比較例 1	アクリル酸ナトリウム	0	0	27.4
比較例 2	アクリル酸ナトリウム/3-アロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸	9	0.099	18.4
比較例 3	アクリル酸/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸	8	0.087	16.2
比較例 4	マレイン酸	0	0	31.6
比較例 5	マレイン酸/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸	20	0.125	28.9
比較例 6	マレイン酸/イソブチレン	0	0	23.5

【0024】

第 1 表に見られるように、アクリル酸とスルホン酸基を有するモノマーとの共重合体であって、スルホン酸基を有するモノマーの組成比が 19 ~ 37 モル%である共重合体を循

環水に添加した参考例 1、2 及び実施例 3 ~ 4では、シリカ系汚れの付着量が少なく、特にアクリル酸と 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸との共重合体を添加した参考例 1 ~ 2 では、汚れの付着量が非常に少ない。また、カルボキシル基とスルホン酸基とを有する共重合体であって、スルホン酸基 / カルボキシル基のモル比が 0.250 ~ 1.50 である共重合体を循環水に添加した参考例 1、2 及び実施例 3 ~ 5では、シリカ系汚れの付着量が少ない。

これに対して、カルボキシル基のみを有し、スルホン酸基を有しない単独重合体又は共重合体を循環水に添加した比較例 1、比較例 4、比較例 6 では、シリカ系汚れの付着量が多く、アクリル酸又はそのナトリウム塩とスルホン酸基を有するモノマーとの共重合体であっても、スルホン酸基を有するモノマーの組成比 8 ~ 9 モル%であり、スルホン酸基 / カルボキシル基のモル比が 0.087 ~ 0.099 である共重合体を添加した比較例 2、比較例 3 では、汚れの付着量が多い。また、スルホン酸基を有するモノマーの組成比が 20 モル%であってもマレイン酸との共重合体であり、スルホン酸基 / カルボキシル基のモル比が 0.125 である共重合体を添加した比較例 5 でも、汚れの付着量が多い。

【産業上の利用可能性】

【0025】

本発明のシリカ系汚れの付着防止剤及び付着防止方法によれば、(メタ)アクリル酸単位とスルホン酸基を有するモノマー単位とを有する共重合体であって、スルホン酸基を有するモノマー単位の組成比が 10 モル%を超える共重合体、又は、カルボキシル基とスルホン酸基を有する共重合体であって、スルホン酸基 / カルボキシル基のモル比が 0.15 ~ 2.0 である共重合体を水系に添加することにより、シリカ系の汚れの付着を効果的に防止し、冷却水系、ボイラ水系、膜処理装置などに障害を生ずることなく、安定して運転することができる。本発明のシリカ系汚れの付着防止剤及び防止方法は、地熱発電所の還元井などで発生するシリカ系汚れの付着防止に適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図 1】実施例及び比較例で使用した模擬冷却水系装置の工程系統図である。

【符号の説明】

【0027】

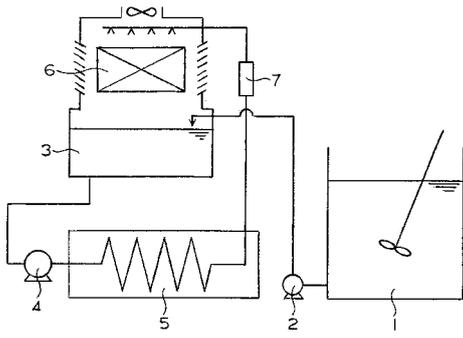
- 1 補給水タンク
- 2 給水ポンプ
- 3 循環水ピット
- 4 循環ポンプ
- 5 恒温水槽
- 6 冷却塔
- 7 評価チューブ

10

20

30

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 F 228/02 (2006.01) C 0 2 F 5/00 6 2 0 C
F 2 8 F 19/01 (2006.01) C 0 8 F 212/14
C 0 8 F 220/04
C 0 8 F 220/58
C 0 8 F 228/02
F 2 8 F 19/00 5 0 1 A

(56)参考文献 特開平04 - 022499 (JP, A)
特許第3055815 (JP, B2)
特開2004 - 068080 (JP, A)
特開2002 - 294273 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 2 F 5 / 0 0 - 5 / 1 4
C 0 8 F 2 1 2 / 1 4
C 0 8 F 2 2 0 / 0 4
C 0 8 F 2 2 0 / 5 8
C 0 8 F 2 2 8 / 0 2
F 2 8 F 1 9 / 0 1