

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B1)

(11) 特許番号

特許第5887647号
(P5887647)

(45) 発行日 平成28年3月16日 (2016. 3. 16)

(24) 登録日 平成28年2月26日 (2016. 2. 26)

(51) Int. Cl.

F 1

C O 2 F 1/50 (2006. 01)**C O 2 F 1/72 (2006. 01)****F 2 8 F 19/00 (2006. 01)**

C O 2 F 1/50 5 2 O F

C O 2 F 1/50 5 1 O C

C O 2 F 1/50 5 1 O E

C O 2 F 1/50 5 3 1 M

C O 2 F 1/50 5 3 1 N

請求項の数 4 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-154423 (P2015-154423)
 (22) 出願日 平成27年8月4日 (2015. 8. 4)
 審査請求日 平成27年9月4日 (2015. 9. 4)
 (31) 優先権主張番号 特願2015-91935 (P2015-91935)
 (32) 優先日 平成27年4月28日 (2015. 4. 28)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000004466
 三菱瓦斯化学株式会社
 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
 (73) 特許権者 505112048
 ナルコジャパン合同会社
 東京都新宿区高田馬場一丁目31番18号
 (73) 特許権者 000154727
 株式会社片山化学工業研究所
 大阪府大阪市東淀川区東淡路1丁目6番7号
 (74) 代理人 110000040
 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 海水冷却水の処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

復水器又は熱交換器の冷却水系に用いられる海水冷却水の処理方法であって、

前記冷却水系は、海水冷却水を取水するための取水路と、前記取水路から前記復水器又は前記熱交換器に海水冷却水を送液するためのポンプと、前記ポンプと前記復水器又は前記熱交換器とを接続する配管とを含み、

前記取水路に塩素剤及び海水電解液の少なくとも一方を前記復水器又は前記熱交換器における海水冷却水の残留塩素濃度が 0.01 mg/L 以上 0.15 mg/L 以下となるように添加すること、及び、

前記ポンプ又は前記配管に過酸化水素及び過酸化水素発生剤の少なくとも一方を前記復水器又は前記熱交換器における海水冷却水の過酸化水素濃度が 0.17 mg/L 以上 1.1 mg/L 以下となるように添加することを含み、

前記塩素剤は、塩素ガス、次亜塩素酸カルシウム、次亜塩素酸ナトリウム、塩素化イソシアヌル酸、ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム、ジクロロイソシアヌル酸カリウム、モノクロロイソシアヌル酸ナトリウム、モノクロロイソシアヌル酸カリウム、トリクロロイソシアヌル酸ナトリウム、及びトリクロロイソシアヌル酸カリウムから選択される一種以上である、海水冷却水の処理方法。

【請求項 2】

前記復水器又は熱交換器における海水冷却水の残留塩素濃度及び過酸化水素濃度が所定の範囲内になるようにすることで、前記復水器の真空度の低下又は前記熱交換器の熱貫流

10

20

率低下を抑制する、請求項 1 に記載の海水冷却水の処理方法。

【請求項 3】

放水路における残留塩素濃度を管理基準値濃度未満に制御することを含む、請求項 1 又は 2 に記載の海水冷却水の処理方法。

【請求項 4】

復水器の真空度の低下又は熱交換器の熱貫流率低下を抑制する方法であって、

前記復水器又は前記熱交換器の冷却水系は、海水冷却水を取水するための取水路と、前記取水路から前記復水器又は前記熱交換器に海水冷却水を送液するためのポンプと、前記ポンプと前記復水器又は前記熱交換器とを接続する配管とを含み、

前記取水路に塩素剤及び海水電解液の少なくとも一方を前記復水器又は前記熱交換器における海水冷却水の残留塩素濃度が 0.01 mg/L 以上 0.15 mg/L 以下となるように添加すること、及び、

前記ポンプ又は前記配管に過酸化水素及び過酸化水素発生剤の少なくとも一方を前記復水器又は前記熱交換器における海水冷却水の過酸化水素濃度が 0.17 mg/L 以上 1.1 mg/L 以下となるように添加することを含み、

前記塩素剤は、塩素ガス、次亜塩素酸カルシウム、次亜塩素酸ナトリウム、塩素化イソシアヌル酸、ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム、ジクロロイソシアヌル酸カリウム、モノクロロイソシアヌル酸ナトリウム、モノクロロイソシアヌル酸カリウム、トリクロロイソシアヌル酸ナトリウム、及びトリクロロイソシアヌル酸カリウムから選択される一種以上である、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、海水冷却水の処理方法、及び、復水器の真空度の低下又は熱交換器の熱貫流率低下を抑制する方法に関する。より詳細には、取水路の海生生物やスライムの付着を抑制しつつ、復水器の真空度の低下又は熱交換器の熱貫流率低下を抑制でき、さらに、放水路における残留塩素濃度を所定の管理基準濃度未満に制御できる海水冷却水の処理方法に関する。

【背景技術】

【0002】

冷却水として海水を使用する発電所、製鉄所、石油化学プラントなどは、波浪などを避けるために、内海や湾内に面した所に多く建設されている。内海や湾内において海水を取水すると、海水中に生息するムラサキイガイ、フジツボ、コケムシ、ヒドロ虫などの海生生物やスライム等が、海水取水路、配管や導水路、熱交換器や復水器細管などの通水路に付着する。これらの付着した海生生物等は、成長して通水路を狭め、さらに水路内壁などの付着部から脱落し、配管や熱交換器内の通水を阻害して冷却効率を低下させたりする。また、局部的な乱流や酸素濃淡電池を生じて金属の腐食障害などの様々な問題を引き起こす。

【0003】

特に、発電設備の復水器は、蒸気タービンから排出された蒸気を凝縮することでタービン背圧を真空近傍に保ちプラント熱効率を高くする役割と、凝縮した水（復水）を回収してボイラや原子炉に再び送る役割をもっている。そして、細管の内側に冷却海水を、外側に蒸気を配する表面復水器を採用している。この復水器細管に海生生物やスライムが付着し伝熱機能が低下すると、発電効率の低下に直結することからより詳細な管理が必要となる。復水器の機能は発電効率に影響するため、タービン背圧を復水器内の真空度として管理している。

冷却水として海水を使用したことに起因するこのような障害を防止するため、海生生物やスライムの付着防止には薬液注入などが、付着した海生生物やスライムの除去には、スポンジボールなどの連続細管洗浄装置が使用されている。具体的には、薬液注入法として電解塩素などの塩素剤や過酸化水素水溶液などが海水冷却水系の海生生物やスライム対策に

10

20

30

40

50

適応されている。

【0004】

本出願人は、海生生物種に対する選択性、つまり付着防止若しくは抑制の対象とする海生生物種が異なる過酸化水素剤と塩素剤との特徴を活かし、時間的間隔を空けて交互かつ別時に同一箇所にも両者を添加する方法（「間欠添加方法」ともいう）や、過酸化水素と塩素剤とを併用する海生生物の付着抑制方法（「併用添加方法」ともいう）を提案した（特許文献1）。しかし、併用添加方法では過酸化水素剤と塩素剤とを安定に共存させることができず、両薬剤の特徴が十分に活かされていなかった。そこで、本出願人は、工業用海水冷却水系に予め過酸化水素等を加え、特定の過酸化水素濃度となるように分散された海水冷却水に、特定濃度で塩素剤を添加する処理方法（特許文献2）や、結合塩素と過酸化水素との併用による処理方法（特許文献3）を提案した。

10

【0005】

特許文献1は、海水を使用している流路、プラントにおける海生生物の付着を抑制する方法であって、過酸化水素又は過酸化水素発生剤及び塩素又は有効塩素発生剤を使用する海生生物付着抑制方法を開示する。

特許文献2は、工業用海水冷却水系における海生付着生物の付着防止又は成長抑制をする工業用海水冷却水の処理方法であって、工業用海水冷却水系に予め過酸化水素もしくは過酸化水素発生剤を0.01～2mg/Lの濃度になるように分散された海水冷却水に、塩素ガスもしくは有効塩素発生剤をトリハロメタン類の生成を防止しうる濃度又はそれ以下の濃度で添加することを開示する。

20

特許文献3は、海水冷却水系への海生生物の付着を防止すると共に、海水冷却系に存在する金属製配管の腐食を防止する海生生物付着防止方法であって、海水冷却水系の海水に濃度0.1～0.5mg/Lのアンモニウムイオンと、アンモニウムイオン1モルに対して有効塩素又は臭素に換算して0.7～1.2モルの塩素剤又は臭素剤との共存下に、海生生物の付着防止有効量の過酸化水素あるいは過酸化水素供給化合物を添加することを開示する。

非特許文献1は、海生生物付着防止に用いる電解塩素は、注入量が多すぎると放水口における海水中の残留塩素濃度が管理基準値を超えてしまい、逆に、注入量が少なすぎると海生生物の付着防止効果が得られなくなることを開示する。また、非特許文献1は、海生生物付着防止には、電解塩素のほか、過酸化水素が使用できることを開示する。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特公昭61-2439号公報

【特許文献2】特開平8-24870号公報

【特許文献3】特開2003-329389号公報

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】2014年10月20日に恒星社厚生閣から発行された書籍「発電所海水設備の汚損対策ハンドブック」、126頁及び133頁

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

海生生物やスライムの付着防止に電解塩素などの塩素剤を注入する場合、塩素剤の注入量を可能な限り高濃度にする必要があると同時に放水口の残留塩素濃度を検出下限値（例えば、DPD法で0.05mg/L）未満に制御する必要がある。しかしながら、塩素剤の減衰は、海水中のアンモニウム塩、亜硝酸塩、第一鉄イオンなどの還元性無機物質や還元性有機物質、プランクトン類の量によって著しく変化する。そのため、塩素剤を高濃度添加すると放水口の残留塩素濃度が検出下限値を超える場合が生じ得る。一方、放水口での残留塩素濃度を検出下限値未満にすると、防汚対象箇所において塩素剤が防汚有効濃度

50

に達しない場合が生じ得る。塩素剤が防汚有効濃度に達しない場合は海生付着生物やスライムが付着することになり、復水器の真空度が低下し、発電効率の低下に直結したり、熱交換器の熱貫流率が低下したりする。このように塩素剤のみで海水冷却水を処理することは、その管理が困難であった。

【0009】

過酸化水素剤は、安全性が高い半面、その添加量が少なくなると付着生物に対する選択性が現れ、広範な海生生物種の付着を防止若しくは抑制することが困難になる。

【0010】

特許文献1に記載の「間欠添加方法」は、時間的間隔を空けて交互かつ別時に同一箇所
に両者を添加する必要がある、その操作が煩雑になるという欠点がある。「併用添加方法」
では、過酸化水素剤と塩素剤との酸化還元反応により、両薬剤が消費される、つまり両
薬剤の濃度が低下するので、両薬剤又はいずれか一方を大量に添加しなければ十分な効果
が発揮されないという課題がある。

10

【0011】

また、特許文献2に記載の発明は、トリハロメタン類の生成が抑制されるとともに、過
酸化水素の添加量を低減しても、添加箇所以降の区域においても海生生物の付着及び成長
を有効に抑制するという効果を有する（特許文献2、明細書、段落0012参照）。しか
し、取水口等に過酸化水素濃度が1.0mg/Lとなるように予め過酸化水素を添加して
分散させたとしても、復水器に到るまでにヒドロ虫やスライムが大量に付着し、脱落した
ポリブ群体が復水器の細管に付着し細管を狭窄したり、閉塞したりすることが予想された
。

20

【0012】

また、特許文献3に記載の発明は、鉄系配管に対する腐食が軽減されるものの、過酸化
水素のみを添加した場合と同様な付着防止効果しか得られない（特許文献3、明細書、段
落0027段落）。

【0013】

このように、これまでの塩素剤の使用や、塩素剤及び過酸化水素を併用しても、特に低
濃度の薬剤の添加では、海水冷却水系の復水器及び熱交換器において、通水による復水器
の真空度の低下や熱交換器の熱貫流率低下の抑制を達成することは困難であった。

【0014】

そこで、本開示は、一又は複数の実施形態において、低濃度の薬剤の添加で海水冷却系
における復水器の真空度の低下又は熱交換器の熱貫流率低下を抑制できる方法を提供する
。

30

【0015】

本開示は、その他の一又は複数の実施形態において、海水冷却系において、低濃度の薬
剤の添加で取水路の海生生物やスライムの付着を抑制しつつ、復水器の真空度の低下又は
熱交換器の熱貫流率低下を抑制でき、さらに、放水路における残留塩素濃度を所定の管理
基準濃度未満に制御できる方法を提供する。

【0016】

本発明の発明者らは、上記課題を解決するためにモデル水路による実験を重ねた結果、
予め電解塩素もしくは有効塩素発生剤が添加分散された工業用海水冷却水に過酸化水素も
しくは過酸化水素発生剤を添加して、復水器や熱交換器を想定した箇所の残留塩素濃度を
0.07mg/L、かつ、過酸化水素濃度を0.35mg/Lとすることにより、復水器
細管や熱交換器細管にオベリア類（ヒドロ虫）や二枚貝等の海生生物やスライムの付着を
有効に防止できることを見出した。また、工業用海水冷却水系の取水口を想定した箇所に
過酸化水素を1mg/Lとなるように添加しても、熱交換器（復水器）入口を想定した箇
所までにオベリア類（ヒドロ虫）やスライムが付着するのに対し、塩素剤を残留塩素とし
て0.05mg/Lとなるように添加した場合には、オベリア類（ヒドロ虫）やスライム
の付着が抑制されることも見出した。さらに、放水口を想定した箇所における残留塩素濃
度が検出下限値未満と検出限界以下の濃度となることも確認した。

40

50

そして、この方法を現場の発電設備の海水冷却水系で実施したところ、取水口設備の水路、取水管から復水器にいたるまで、及び、復水器細管において、ヒドロ虫や二枚貝等の海生生物やスライムの付着が有効に抑制され、復水器の真空度の低下が顕著に抑制され、発電効率が低下しない事実を確認し、さらに放水口における残留塩素濃度が検出下限値未満となることも確認し、本発明を完成させた。

【課題を解決するための手段】

【0017】

本開示は、一又は複数の実施形態において、復水器又は熱交換器の冷却水系に用いられる海水冷却水の処理方法であって、前記冷却水系は、海水冷却水を取水するための取水路と、前記取水路から前記復水器又は前記熱交換器に海水冷却水を送液するためのポンプと、前記ポンプと前記復水器又は前記熱交換器とを接続する配管とを含み、

10

前記取水路に塩素剤及び海水電解液の少なくとも一方を添加すること、及び、

前記ポンプ又は前記配管に過酸化水素及び過酸化水素発生剤の少なくとも一方を添加することを含む、海水冷却水の処理方法に関する。

【0018】

本開示は、さらにその他の一又は複数の実施形態において、復水器の真空度の低下又は熱交換器の熱貫流率低下を抑制する方法であって、前記冷却水系は、海水冷却水を取水するための取水路と、前記取水路から前記復水器又は前記熱交換器に海水冷却水を送液するためのポンプと、前記ポンプと前記復水器又は前記熱交換器とを接続する配管とを含み、

20

前記取水路に塩素剤及び海水電解液の少なくとも一方を添加すること、及び、

前記ポンプ又は前記配管に過酸化水素及び過酸化水素発生剤の少なくとも一方を添加することを含む、復水器の真空度の低下又は熱交換器の熱貫流率低下を抑制する方法に関する。

【発明の効果】

【0019】

本開示の方法によれば、一又は複数の実施形態において、海水冷却系における復水器の真空度の低下又は熱交換器の熱貫流率低下を抑制できる。

【0020】

本開示は、その他の一又は複数の実施形態において、海水冷却系において、塩素剤（海水電解液を含む）や過酸化水素の添加濃度を低減できるとともに、取水路の海生生物やスライムの付着を抑制しつつ、復水器や熱交換器の細管にヒドロ虫や二枚貝等の海生生物やスライムの付着が有効に抑制されるという効果、ならびに、復水器の真空度の低下又は熱交換器の熱貫流率低下を顕著に抑制でき、さらに、放水路における残留塩素濃度を所定の管理基準濃度未満に制御できる。

30

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】図1は、実施例で使用したモデル冷却水系の概略図である。

【図2】図2は、海水冷却水を利用する復水器又は熱交換器の冷却水系の一例の概略図である。

【発明を実施するための形態】

40

【0022】

海水冷却水を利用する復水器又は熱交換器の冷却水系の限定されない一又は複数の実施形態を図1の概略図に示す。海水冷却水系は、海に接続する海水冷却水を取水するための取水路21と、取水路21から復水器10の復水器細管11に海水冷却水を送液するためのポンプ12と、ポンプ12と復水器10とを接続する配管13と、復水器10と放水路22とを接続する配管14とを含む。取水路21には、カーテンウォール31、バースクリーンやロータリースクリーン等のスクリーン32が設置される。

【0023】

取水路21には海水を取り入れる入口である取水口（図示せず）、取水口の後にあってスクリーン設備の前にある取水槽（図示せず）、各種スクリーン設備31及び32を含む

50

。取水路は水路方式であっても配管方式であってもよい。

【 0 0 2 4 】

ポンプ 1 2、及びポンプ 1 2 と復水器 1 0 とを接続する配管 1 3 は、復水器又は熱交換器前のポンプ又は配管に含まれる。

【 0 0 2 5 】

本開示に係る方法において、塩素剤及び／又は海水電解液を海水冷却水系の上流側に添加し、過酸化水素及び／又は過酸化水素発生剤を復水器又は熱交換器の直前に添加することが好ましい。したがって、塩素剤及び／又は海水電解液の添加場所は過酸化水素及び／又は過酸化水素発生剤の添加場所の上流側のいずれかにすることを含む。

【 0 0 2 6 】

本開示は、塩素剤及び／又は海水電解液を海水冷却水系の上流側に添加し、過酸化水素及び／又は過酸化水素発生剤を復水器又は熱交換器の前に添加すると、具体的には、海水冷却水系の取水路に塩素を添加し、海水冷却水系のポンプ又はその下流に過酸化水素を添加すると、これまでの塩素剤の使用や塩素剤と過酸化水素との併用では達成できなかった効果、すなわち、低濃度の薬剤の添加で、取水路から復水器又は熱交換器までを含む通水路全体におけるヒドロ虫や二枚貝等を含む海生生物やスライムの付着を抑制しつつ、復水器の真空度の低下又は熱交換器の熱貫流率低下を抑制し、さらに、放水路における残留塩素濃度を抑制できるという効果が得られる、という知見に基づく。

【 0 0 2 7 】

本開示により、水路における海生生物やスライムの付着が抑制され、復水器の真空度の低下又は熱交換器の熱貫流率低下が抑制され、さらに、放水路における残留塩素濃度が抑制されるメカニズムの詳細は明らかではないが以下のように推定される。過酸化水素には、海生生物やスライムに対する付着防止又は成長抑制の効果があるとともに、残留塩素を分解する作用がある。よって、取水路で塩素を添加し、復水器又は熱交換器に近いポンプ又はその下流で過酸化水素を添加することにより、取水路で海生生物やスライムの付着防止又は成長抑制をするとともに、復水器又は熱交換器において残留塩素と過酸化水素を共存させてより効率的な海生生物やスライムの付着防止と成長抑制効果を発揮させ、その結果、復水器の真空度の低下又は熱交換器の熱貫流率低下を抑制できると考えられる。また、取水路で塩素を添加し、復水器又は熱交換器に近いポンプ又はその下流で過酸化水素を添加することにより、復水器又は熱交換器において残留塩素と過酸化水素を一定時間共存させて残留塩素を分解し、放水路における残留塩素濃度を低減することができる。

本開示は、これらのメカニズムに限定されなくてもよい。

【 0 0 2 8 】

よって、本開示は、一態様において、取水路に塩素剤及び海水電解液の少なくとも一方を添加すること、及び、取水路から復水器又は熱交換器に海水冷却水を送液するためのポンプ又は該ポンプと前記復水器又は前記熱交換器とを接続する配管に過酸化水素及び過酸化水素発生剤の少なくとも一方を添加することを含む、復水器又は熱交換器の冷却水系に用いられる海水冷却水の処理方法、復水器の真空度の低下又は熱交換器の熱貫流率低下を抑制する方法、及び、復水器又は熱交換器の冷却水系の排水における残留塩素濃度の制御方法（以下、これらの全部又は一部を「本開示に係る方法」ということがある。）に関し得る。

【 0 0 2 9 】

[塩素剤及び海水電解液]

本開示に係る方法において、塩素剤及び海水電解液の少なくとも一方は、取水路に添加される。塩素剤又は海水電解液の添加場所は、一又は複数の実施形態において、前記取水路先端部、前記取水路に設けられたバースクリーン若しくはロータリースクリーン等のスクリーン又はその上流側、又は、前記ポンプの上流側が挙げられる。添加場所が取水路の上流であるほど、取水路における海生生物やスライムの付着防止及び／又は成長抑制の効果が発揮される範囲が広がる。すなわち、添加場所の下流から海生生物やスライムの付着防止及び／又は成長抑制の効果が発揮される。

【 0 0 3 0 】

塩素剤としては、限定されない一又は複数の実施形態において、塩素ガス、次亜塩素酸塩（次亜塩素酸カルシウム、次亜塩素酸ナトリウムなど）、塩素化イソシアヌル酸、ジクロロイソシアヌル酸塩（ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム、ジクロロイソシアヌル酸カリウムなど）、モノクロロイソシアヌル酸塩（モノクロロイソシアヌル酸ナトリウム、モノクロロイソシアヌル酸カリウムなど）、及び、トリクロロイソシアヌル酸塩（トリクロロイソシアヌル酸ナトリウム、トリクロロイソシアヌル酸カリウムなど）、並びにこれらの組み合わせが挙げられる。

【 0 0 3 1 】

海水電解液としては、限定されない一又は複数の実施形態において、海水を電気分解することによって次亜塩素酸などの活性塩素種を生成させたものをいう。

10

【 0 0 3 2 】

塩素剤又は海水電解液の添加方法は、限定されない一又は複数の実施形態において、取水路に接続された配管からポンプ等により注入すること、或いは取水路に投入することが挙げられる。添加においては、海水や淡水で適宜希釈してもよい。塩素剤又は海水電解液を海水冷却水中に分散させるため、冷却水系は、分散手段を有してもよい。分散手段としては、一又は複数の実施形態において、拡散器、攪拌装置、取水路又は配管におけるじゃま板が挙げられる。

【 0 0 3 3 】

塩素剤又は海水電解液の添加量は、一又は複数の実施形態において、海生生物やスライムの付着防止及び／又は成長抑制の観点から、取水される海水の塩素要求量を超える量である。塩素剤又は海水電解液の添加濃度は、一又は複数の実施形態において、復水器又は熱交換器における残留塩素濃度を参照して適宜調節されうる。復水器又は熱交換器における残留塩素濃度としては、一又は複数の実施形態において、所定の管理基準値が挙げられる。復水器又は熱交換器における残留塩素濃度としては、一又は複数の実施形態において、放水路における残留塩素低減の観点から、 0.2 mg/L 未満、 0.15 mg/L 以下、 0.1 mg/L 以下、又は、 0.08 mg/L 以下が挙げられる。復水器又は熱交換器における残留塩素濃度としては、一又は複数の実施形態において、海生生物やスライムの付着防止及び／又は成長抑制の効果を発揮する観点から、復水器又は熱交換器における残留塩素濃度としては、 0.01 mg/L 以上、 0.02 mg/L 以上、又は、 0.05 mg/L 以上が挙げられる。復水器又は熱交換器における残留塩素濃度は、一又は複数の実施形態において、 0.01 mg/L 以上 0.15 mg/L 以下、又は 0.01 mg/L 以上 0.1 mg/L 以下、又は 0.02 mg/L 以上 0.08 mg/L 以下が挙げられる。

20

30

【 0 0 3 4 】

塩素剤又は海水電解液の1日あたりの添加時間は、30分以上が好ましく24時間添加してもよい。より好ましい添加時間は、1～24時間である。添加は、連続添加でもよく、間欠添加でもよい。

【 0 0 3 5 】

本開示において、復水器又は熱交換器における残留塩素濃度とは、一又は複数の実施形態において、復水器又は熱交換器の入口、中、又は出口のいずれかから得られる冷却水における残留塩素濃度をいう。本開示において、残留塩素 1 mg とは塩素 1 mg と同じ酸化当量に相当する量をいう。残留塩素濃度は、実施例に記載した方法で測定できる。

40

【 0 0 3 6 】

[過酸化水素及び過酸化水素発生剤]

本開示に係る方法において、過酸化水素及び過酸化水素発生剤の少なくとも一方は、取水路から復水器若しくは熱交換器に海水冷却水を送液するためのポンプ、又は、該ポンプと前記復水器又は前記熱交換器とを接続する配管に添加される。過酸化水素又は過酸化水素発生剤の添加場所は、一又は複数の実施形態において、海水冷却系の前記ポンプ又はその下流であって、復水器又は熱交換器の上流側の配管である。過酸化水素又は過酸化水素発生剤の添加場所は、一又は複数の実施形態において、復水器又は熱交換器の汚れ防止及

50

び復水器の真空度低下又は熱交換器の熱貫流率低下の抑制の観点から、好ましくは、より復水器又は熱交換器に近い配管である。

【 0 0 3 7 】

過酸化水素としては、限定されない一又は複数の実施形態において、過酸化水素水溶液の形態があげられる。

【 0 0 3 8 】

過酸化水素発生剤としては、水等の液中で過酸化水素を発生するものが挙げられ、一又は複数の実施形態において、過炭酸ナトリウム、過炭酸カリウム等の可溶性過炭酸塩、過ホウ酸ナトリウムや過ホウ酸カリウム等の可溶性過ホウ酸塩等の各種の可溶性ペルオクソ酸塩、尿素 / 過酸化水素付加物、メタケイ酸塩 / 過酸化水素付加物、過酸化ナトリウム等が挙げられる。

【 0 0 3 9 】

過酸化水素又は過酸化水素発生剤の添加方法は、限定されない一又は複数の実施形態において、配管に接続された配管からポンプ等により送液することにより行うことが挙げられる。添加においては、海水や淡水で適宜希釈してもよい。

【 0 0 4 0 】

過酸化水素又は過酸化水素発生剤の添加濃度は、一又は複数の実施形態において、復水器又は熱交換器における過酸化水素濃度を参照して適宜調節されうる。復水器又は熱交換器における過酸化水素濃度としては、一又は複数の実施形態において、塩素剤との酸化還元反応を急激に進ませない観点から、 2 mg / L 以下、 1.5 mg / L 以下、 1.2 mg / L 以下、又は、 0.8 mg / L 以下が挙げられる。復水器又は熱交換器における過酸化水素濃度としては、一又は複数の実施形態において、海生生物やスライムの付着防止及び / 又は成長抑制の効果を発揮する観点から、 0.1 mg / L 以上、 0.17 mg / L 以上、又は、 0.3 mg / L 以上が挙げられる。復水器又は熱交換器における過酸化水素濃度としては、一又は複数の実施形態において、 0.1 mg / L 以上 2 mg / L 以下、 0.17 mg / L 以上 1.2 mg / L 以下、 0.17 mg / L 以上 1.1 mg / L 以下、 0.17 mg / L 以上 0.8 mg / L 以下、又は、 0.3 mg / L 以上 0.8 mg / L 以下が挙げられる。過酸化水素濃度は、実施例に記載した方法で測定できる。

過酸化水素又は過酸化水素発生剤の1日当たりの添加時間は、塩素剤又は海水電解液の添加時間と同様である。

本開示において、復水器又は熱交換器における過酸化水素濃度とは、一又は複数の実施形態において、復水器又は熱交換器の入口、中、又は出口のいずれかから得られる冷却水における過酸化水素濃度をいう。

【 0 0 4 1 】

本開示は、以下の、一又は複数の実施形態に關しうる；

[1] 復水器又は熱交換器の冷却水系に用いられる海水冷却水の処理方法であって、

前記冷却水系は、海水冷却水を取水するための取水路と、前記取水路から前記復水器又は前記熱交換器に海水冷却水を送液するためのポンプと、前記ポンプと前記復水器又は前記熱交換器とを接続する配管とを含み、前記取水路に塩素剤及び海水電解液の少なくとも一方を添加すること、及び、前記ポンプ又は前記配管に過酸化水素及び過酸化水素発生剤の少なくとも一方を添加することを含む、海水冷却水の処理方法。

[2] 前記復水器又は前記熱交換器における海水冷却水の残留塩素濃度を 0.2 mg / L 未満とし、該海水冷却水の過酸化水素濃度を 0.1 mg / L 以上 2 mg / L 以下とすることを含む、[1] に記載の海水冷却水の処理方法。

[3] 前記復水器又は熱交換器における残留塩素濃度及び過酸化水素濃度が所定の範囲内になるようにすることで、前記復水器の真空度の低下又は前記熱交換器の熱貫流率低下を抑制する、[1] 又は [2] に記載の海水冷却水の処理方法。

[4] 復水器の真空度の低下又は熱交換器の熱貫流率低下を抑制する方法であって、前記復水器又は前記熱交換器の冷却水系は、海水冷却水を取水するための取水路と、前記取水路から前記復水器又は前記熱交換器に海水冷却水を送液するためのポンプと、前記ポン

プと前記復水器又は前記熱交換器とを接続する配管とを含み、前記取水路に塩素剤及び海水電解液の少なくとも一方を添加すること、及び、前記ポンプ又は前記配管に過酸化水素及び過酸化水素発生剤の少なくとも一方を添加することを含む、方法。

【0042】

以下、実施例を用いて本開示をさらに説明する。ただし、本開示は以下の実施例に限定して解釈されない。

【実施例】

【0043】

〔モデル水路を用いた評価試験〕

太平洋に面した和歌山県沿岸の某所に、図1に示す水路試験装置を設け、試験を行った。水路試験装置の各水路内には、図1に示すように、付着生物調査用にアクリル製のカラム（内径64mm×長さ300mm×厚さ2mm、表面積：602.88cm²、半円状に半割しその片方の内面に目合5mm、糸径1mmのビニロン網を張りつけたものを再度円柱状にしたもの）を取り付けた。分岐部から水路の末端（図1における海水採取箇所）までの長さは6mであり、分岐部から1m及び3mの位置に1番目のカラム及び2番目のカラムをそれぞれ設置し、第一薬剤添加箇所及び第二薬剤添加箇所は、それぞれ分岐部から0.5m及び2.5mの位置とした。1番目のカラムは、第二薬剤の添加箇所前の取水路や送水配管を想定したものであり、2番目のカラムは、復水器や熱交換器を想定したものである。

【0044】

水中ポンプを用いて揚水した海水を、分岐させた各水路に流量1.0m³/hで一過式に通水した（約84日間）。薬剤の添加は、1日あたり20時間連続して行い、以下に示す薬剤を図1に示す第一薬剤添加箇所及び第二薬剤添加箇所からそれぞれ添加した。第一薬剤添加箇所及び第二薬剤添加箇所における薬剤添加は同時に開始した。通水開始から約84日後にカラムを回収し、下記の評価を行った。また、薬剤添加中に二番目の付着生物調査用カラムの出口から海水を採取し、採取した海水を2分間攪拌した後、残留塩素濃度の測定を行い排水の残留塩素濃度とした。それらの結果を下記表1に示す。

【0045】

（実施例1）

第一薬剤として次亜塩素酸ナトリウム、第二薬剤として過酸化水素を使用した。次亜塩素酸ナトリウム（第一薬剤）は、次亜塩素酸ナトリウム水溶液（有効塩素として12%含有）を適宜希釈し、1番目のカラム中の海水の残留塩素濃度が表1に示す1番目のカラムの残留塩素濃度となるように、図1に示す第一薬剤添加箇所（1番目の付着生物調査用カラムの手前）から定量ポンプを用いて水路に添加した。過酸化水素（第二薬剤）は、35%過酸化水素溶液を適宜希釈し、2番目のカラム中の海水の過酸化水素濃度が表1に示す2番目のカラムの過酸化水素濃度になるように、図1に示す第二薬剤添加箇所（2番目の付着生物調査用カラムの手前）から定量ポンプを用いて水路に添加した。なお、表1における薬剤濃度は、1番目カラム及び2番目カラムから採取した海水の薬剤濃度である。薬剤濃度の測定は、後述する方法で行った。

【0046】

（実施例2～8）

表1に示す残留塩素濃度及び過酸化水素濃度となるように、次亜塩素酸ナトリウム及び過酸化水素を添加した以外は、実施例1と同様に行った。

【0047】

（比較例1）

第一薬剤として次亜塩素酸ナトリウムを使用し、第二薬剤は使用しなかった。次亜塩素酸ナトリウムは、次亜塩素酸ナトリウム水溶液（有効塩素として12%含有）を適宜希釈し、1番目のカラム中の海水の残留塩素濃度が表1に示す残留塩素濃度となるように、第一薬剤添加箇所から定量ポンプを用いてそれぞれ水路に添加した。

【0048】

(比較例 2 ~ 5)

表 1 に示す残留塩素濃度となるように、次亜塩素酸ナトリウムを添加した以外は、比較例 1 と同様に行った。

【 0 0 4 9 】

(比較例 6)

第一薬剤として過酸化水素を使用し、第二薬剤は使用しなかった。過酸化水素は、過酸化水素は、35%過酸化水素溶液を適宜希釈し、1 番目のカラム中の海水の過酸化水素が表 1 に示す過酸化水素濃度になるように、第一薬剤添加箇所から定量ポンプを用いて水路に添加した。

【 0 0 5 0 】

10

(比較例 7)

第二薬剤として次亜塩素酸ナトリウムを使用した以外は、比較例 6 と同様にして行った。次亜塩素酸ナトリウムは、次亜塩素酸ナトリウム水溶液(有効塩素として 12%含有)を適宜希釈し、2 番目のカラム中の海水の残留塩素濃度が表 1 に示す残留塩素濃度となるように、第二薬剤添加箇所から定量ポンプを用いてそれぞれ水路に添加した。

【 0 0 5 1 】

(ブランク)

第一薬剤及び第二薬剤のいずれの添加箇所においても薬剤を添加しなかった(無薬注)

。

【 0 0 5 2 】

20

[評価]

(イガイ類の付着数及びオベリア類の被覆率の計測)

回収したカラムからイガイ類の付着数(個数)及びオベリア類の被覆率(%)の計測を行った。イガイ類の付着数(個数)は、それぞれカラム目視観察により計数した。オベリア類の被覆率(%)は、通水終了後のカラムに 5 mm 目合いのネットを押し当て、被覆面と非被覆面の目数を計数し、カラムの表面積 602.88 cm^2 を 100% として被覆率を算出した。

【 0 0 5 3 】

(残留塩素濃度の測定)

DPD 法残留塩素計(笠原理化工業株式会社製、型式:DP-3F)を用いて、DPD 試薬発色による吸光光度法によって計測を行い、得られた全残留塩素濃度を残留塩素濃度とした。なお、検出下限値(0.05 mg/L)未満については、表示される数値を記録した。

30

【 0 0 5 4 】

(過酸化水素濃度の測定)

多項目水質計(株式会社共立理化学研究所社製、型式:ラムダ 9000)を用いて、酵素法により測定した。

【 0 0 5 5 】

【表 1】

(表1)	薬剤濃度				生物付着評価				排水の 残留塩素 濃度 (mg/L)
	1番目カラム		2番目カラム		1番目カラム (第一薬剤添加後: 取水路及び送水配管を 想定した評価)		2番目カラム (第二薬剤添加後: 復水器を想定した評価)		
	残留塩素 (mg/L)	過酸化 水素 (mg/L)	残留塩素 (mg/L)	過酸化 水素 (mg/L)	オペリア類 被覆率 (%)	イガイ類 付着数 (個)	オペリア類 被覆率 (%)	イガイ類 付着数 (個)	
実施例1	0.05	－	0.02	0.175	2	3	2	0	0.01
実施例2	0.05	－	0.02	0.35	2	3	2	0	0.01
実施例3	0.05	－	0.02	0.525	2	3	2	0	0.01
実施例4	0.05	－	0.02	0.7	2	3	2	0	0.01
実施例5	0.1	－	0.07	0.175	2	0	2	0	0.02
実施例6	0.1	－	0.07	0.35	2	0	2	0	0.02
実施例7	0.1	－	0.07	0.525	2	0	2	0	0.02
実施例8	0.1	－	0.07	0.7	2	0	2	0	0.02
比較例1	0.02	－	0.02	－	8	15	8	15	0.02
比較例2	0.05	－	0.05	－	2	3	2	3	0.05
比較例3	0.07	－	0.07	－	2	0	2	0	0.07
比較例4	0.1	－	0.1	－	2	0	2	0	0.1
比較例5	0.2	－	0.2	－	1	0	1	0	0.2
比較例6	－	1	－	1	10	0	10	0	0
比較例7	－	0.7	0.07	0.7	17.5	0	2	0	0.02
ブランク	－	－	－	－	82.5	70	82.5	70	0

【 0 0 5 6 】

表 1 に示すように、第一薬剤として次亜塩素酸ナトリウム、第二薬剤として過酸化水素を使用した実施例 1 ～ 8 では、処理後の海水における残留塩素濃度が検出限界値（0.05 mg/L）未満であっても、2 番目の付着生物調査用カラムのオペリア類の被覆率を 2 % 以下、イガイ類の付着数を 0 個にまで低減できた。

【 0 0 5 7 】

また、実施例 5 ～ 8 では、第一薬剤添加箇所における残留塩素濃度が高濃度の場合であっても、第二薬剤として過酸化水素を併用することにより、処理後の海水における残留塩素濃度を検出限界値未満とすることができ、また、1 番目の付着生物調査用カラムにおいても、2 番目の付着生物調査用カラムと同様にオペリア類の被覆率及びイガイ類の付着数を低減できた。

【 0 0 5 8 】

したがって、実施例 1 ～ 8 の方法によれば、過酸化水素を添加する前の取水路及び配管等並びに熱交換器又は復水器への海生生物の付着を十分に抑制できることから、熱交換器又は復水器の熱貫流率の低下を抑制でき、その機能を十分に維持できると考えられる。

【 0 0 5 9 】

これに対し、第二薬剤として過酸化水素を使用しない比較例 1 では、処理後の海水における残留塩素濃度は検出限界値未満であったものの、1 番目及び 2 番目のカラムのオペリア類の被覆率がそれぞれ 8 %、イガイ類の付着数がそれぞれ 15 個となり、熱交換器又は復水器の熱貫流率の低下が予想される。また、第二薬剤として過酸化水素を使用せず、また第一薬剤添加箇所における残留塩素濃度が 0.05 mg/L 以上である比較例 2 ～ 5 は、1 番目及び 2 番目のカラムにおけるオペリア類被覆率及びイガイ類の付着個数の低減が

確認できたものの、処理後の海水における残留塩素濃度が検出限界値を超えるという問題があった。さらに、比較例 2 については、2 番目のカラムにおけるイガイ類の付着個数が 3 個であり、熱交換器又は復水器の熱貫流率の低下が予想される。第一薬剤として過酸化水素を使用した比較例 6 は、1 番目及び 2 番目のカラムのオペリア類の被覆率がともに 10 % となり、熱交換器又は復水器の熱貫流率の低下が予想される。第一薬剤として過酸化水素、第二薬剤として次亜塩素酸ナトリウムを使用した比較例 7 は、1 番目のカラムのオペリア類被覆率が 17.5 % と増加したことから、取水抵抗が増して取水量が少なくなることが予想され、また脱落した群体が熱交換器又は復水器の細管に付着して細管を狭窄したり閉塞することにより、熱貫流率が低下し、その結果復水器の真空度が低下することが予想される。

10

【0060】

〔実機の発電所における試験〕

取水口先端部において海水に電解塩素を添加し、海生生物等による汚損の防止を行っていた某発電所において、取水口先端部における電解塩素の添加に加え、復水器入口付近に過酸化水素水溶液を添加することにより、海生生物等による汚損防止処理を行った。電解塩素は復水器出口の残留塩素濃度が 0.1 mg/L になるように添加し、過酸化水素は復水器の過酸化水素濃度が 1.05 mg/L になるように添加した。薬剤の添加は一日 3 時間連続して行い、それを 4 か月間行った。復水器出口の残留塩素濃度は 0.05 ~ 0.12 mg/L、平均 0.078 mg/L であり、海水の放水口における残留塩素濃度は検出下限値未満であった。

20

【0061】

その結果、前年同時期と比較して復水器（熱交換器）の熱貫流率が上昇し、復水器細管の清浄度が最大 10 % 改善された。清浄度は、（汚れた熱交換器の熱貫流率）/（汚れない熱交換器の熱交換率）で計算される。また、復水器の真空度が改善され（平均で約 670 mmHg から約 680 mmHg）、タービン負荷を下げることなく運転を行なうことができたためタービン出力が低下することもないかった。

【符号の説明】

【0062】

- 10 復水器
- 11 復水器細管
- 12 ポンプ
- 13 送水配管
- 14 放水配管
- 21 取水路
- 22 放水路
- 31 カーテンウォール
- 32 スクリーン

30

【要約】

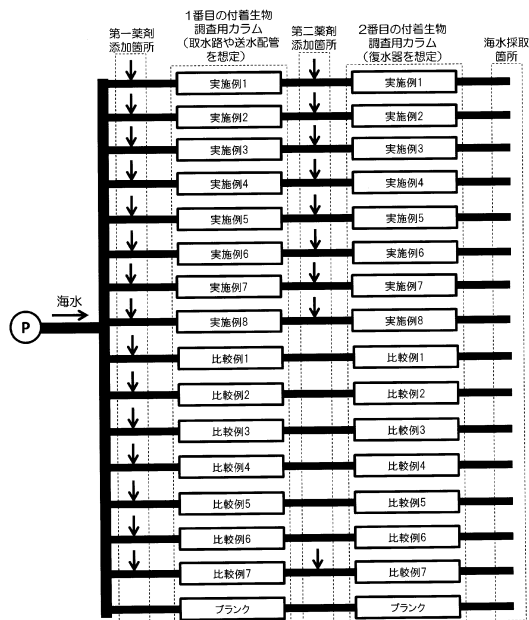
【課題】 海水冷却系において復水器の真空度の低下又は熱交換器の熱貫流率低下を抑制できる方法の提供。

40

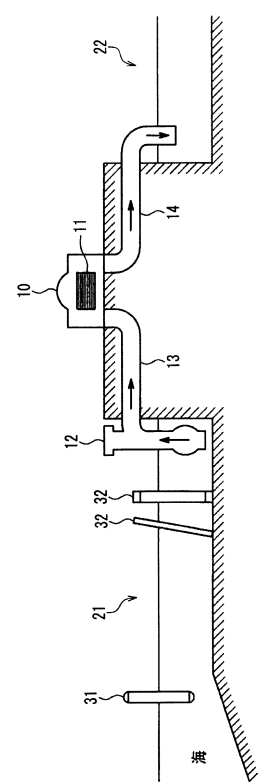
【解決手段】 海水冷却水を取水するための取水路と、前記取水路から復水器又は熱交換器に海水冷却水を送液するためのポンプと、前記ポンプと前記復水器又は前記熱交換器とを接続する配管とを含む冷却水系において、前記取水路に塩素剤及び海水電解液の少なくとも一方を添加すること、及び、前記ポンプ又は前記配管に過酸化水素及び過酸化水素発生剤の少なくとも一方を添加することを含む、復水器又は熱交換器の冷却水系に用いられる海水冷却水の処理方法。

【選択図】 なし

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I		
	C 0 2 F	1/50	5 3 1 P
	C 0 2 F	1/50	5 3 1 Q
	C 0 2 F	1/50	5 5 0 B
	C 0 2 F	1/50	5 5 0 C
	C 0 2 F	1/50	5 5 0 D
	C 0 2 F	1/50	5 5 0 L
	C 0 2 F	1/72	Z
	C 0 2 F	1/50	5 3 2 C
	C 0 2 F	1/50	5 3 2 D
	C 0 2 F	1/50	5 3 2 H
	C 0 2 F	1/50	5 4 0 B
	F 2 8 F	19/00	5 0 1 B

(72)発明者 勝本 暁
大阪府大阪市東淀川区東淡路1丁目6番7号 片山ナルコ株式会社内

(72)発明者 太田 文清
大阪府大阪市東淀川区東淡路1丁目6番7号 株式会社片山化学工業研究所内

(72)発明者 市川 精一
大阪府大阪市東淀川区東淡路1丁目6番7号 片山ナルコ株式会社内

審査官 金 公彦

(56)参考文献 特開2015-058405(JP,A)
特開2011-237089(JP,A)
特開2000-070954(JP,A)
特開2005-144212(JP,A)
特開昭54-161592(JP,A)
特開2014-206312(JP,A)
特開2003-329389(JP,A)
特開平03-043512(JP,A)
特開平10-009774(JP,A)
特開昭61-076708(JP,A)
国際公開第2001/064589(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 2 F 1 / 4 6 - 1 / 5 0
G 2 1 D 1 / 0 0
F 0 1 K 9 / 0 0
E 0 2 B 1 / 0 0
F 2 8 F 1 9 / 0 0
F 2 8 B 9 / 0 4
DWPI (Thomson Innovation)