

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年8月20日(20.08.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/122264 A1

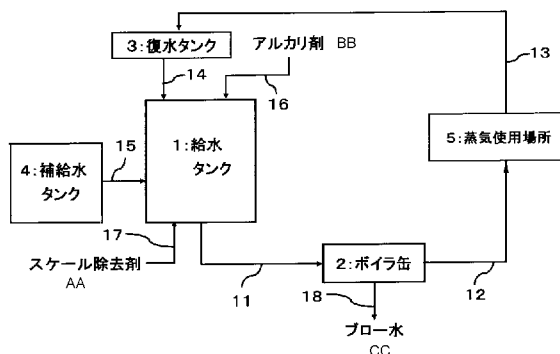
- (51) 国際特許分類:
C02F 5/10 (2006.01) F22B 37/52 (2006.01)
C02F 5/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/052012
- (22) 国際出願日: 2015年1月26日(26.01.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-025459 2014年2月13日(13.02.2014) JP
- (71) 出願人: 栗田工業株式会社(KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) [JP/JP]; 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 酒井 瑞之(SAKAI, Mizuyuki); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP). 志村 幸祐(SHIMURA, Yukimasa); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 重野 剛, 外(SHIGENO, Tsuyoshi et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿二丁目5番10号 日伸ビル9階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: SCALE REMOVAL METHOD AND SCALE REMOVAL AGENT FOR STEAM GENERATING FACILITIES

(54) 発明の名称: 蒸気発生設備のスケール除去方法及びスケール除去剤

[図1]

Fig. 1



- FIG. 1:
4 Makeup water tank
3 Condensate tank
1 Feed water tank
AA Scale removal agent
BB Alkali agent
2 Boiler can
5 Location at which steam is used
CC Blow water

(57) Abstract: Provided are a scale removal method and a scale removal agent, both of which can efficiently remove scales adhered onto the inside of a boiler can or the like without causing the corrosion of a boiler in a steam generating facility even when used in an economically acceptable addition amount, particularly can efficiently remove scales adhered onto the inside of a boiler can even in a steam generating facility that can be operated with feed water containing iron at a high concentration. A scale removal method for removing scales adhered onto the inside of a system of a steam generating facility, wherein a polyacrylic acid having a weight average molecular weight of more than 20,000 and 170,000 or less and/or a salt thereof is added to feed water. When the feed water contains iron, a polymethacrylic acid having a weight average molecular weight of more than 1,000 and 100,000 or less and/or a salt thereof is also added in combination.

(57) 要約: 蒸気発生設備において、ボイラを腐食させることなく、経済的に許容できる添加量でボイラ缶内等に付着したスケールを効率的に除去し、特に高濃度の鉄が含まれる給水で運転される蒸気発生設備においても、ボイラ缶内に付着したスケールを効率的に除去するスケール除去方法及びスケール除去剤が提供される。蒸気発生設備の系内に付着したスケールを除去するスケール除去

方法において、重量平均分子量が20,000を超え170,000以下のポリアクリル酸及び／又はその塩を給水に添加する。給水が鉄を含む場合において、更に重量平均分子量1,000を超え100,000以下のポリメタクリル酸及び／又はその塩を併用添加する。

明 細 書

発明の名称：

蒸気発生設備のスケール除去方法及びスケール除去剤

技術分野

[0001] 本発明は、蒸気発生設備のボイラ缶内等に付着したスケールを効率的に除去するスケール除去方法及びスケール除去剤に関する。

背景技術

[0002] 近年、エネルギーコストを削減するため、系外にブローされる水の量を減らして、高濃度で運転する水系システムが増加している。このような水系システムでは、水中のカルシウム、マグネシウム及びシリカなどのスケール成分も高濃度となるため、これらの成分がスケール化して析出することにより、熱交換器の熱効率の低下や閉塞などを引き起こすことがある。

[0003] ボイラ水系では、ボイラ缶内に持ち込まれたカルシウム、マグネシウム、シリカ及び鉄などのスケール成分は、熱負荷の高い伝熱面でスケール化して付着するため、鋼材の過熱による膨張、湾曲、破裂を引き起こす原因となる。

[0004] 伝熱面へのスケールの付着は、伝熱阻害を引き起こし、ボイラの熱効率の低下を生じさせるため、燃料費の増加にもつながる。このため、ボイラ水系などでは、スケールの付着を防止するために、原水中の硬度成分であるカルシウムやマグネシウムを軟水器によって取り除き、軟水化したものを給水としている。

[0005] ボイラ水中にスケール防止剤を添加することにより、ボイラ缶内に持ち込まれた給水中の微量の硬度成分やシリカなどのスケール成分の系内への付着を抑制するとともに、ブローによってこれらの成分を系外に排出する水処理方法も行われている。

[0006] スケール防止剤とは、水系システムに持ち込まれた硬度成分のスケール化を防止するものである。リン酸三ナトリウムやトリポリリン酸ナトリウムな

どのリン酸塩、ポリアクリル酸ナトリウムなどのポリマーがスケール防止剤として使用されている。

[0007] スケール防止方法を採用した場合でも、給水系統で不測の硬度成分のリークなどが発生し、ボイラ缶内にスケールが付着することがある。この場合はボイラの運転を停止し、ボイラ水を全ブローにより排出した後、スケール溶解除去剤を用いた化学洗浄が行われる。特許文献 1 には、高濃度のエチレンジアミン四酢酸（EDTA）等のキレート剤やスルファミン酸等の有機酸を用いた化学洗浄によるスケール除去方法が記載されている。

[0008] 特許文献 1 のスケール除去方法では、ボイラを一度停止するため生産性が損なわれることと、洗浄コストが別途発生するといった問題がある。

[0009] 特許文献 2 には、ボイラの運転を停止することなくスケールを除去する方法が提案されている。特許文献 2 の方法では、ボイラ缶中に、EDTA、ニトリロ三酢酸（NTA）、ジエチレントリアミン等の特定のキレート剤とポリマレイン酸などの特定の分散剤とを添加し、ボイラを運転しながらスケールを除去する。

[0010] 特許文献 2 のスケール除去方法で用いられるキレート剤は、ボイラの母材である鉄に対してもキレート剤が作用して、腐食が生じる。

[0011] 特許文献 3 には、キレート剤と防食剤を併用する方法が提案されている。特許文献 3 の方法では、キレート剤とアルドン酸又はその塩によって腐食を抑制しつつ、キレート剤によりスケールを除去する。

[0012] 特許文献 3 のスケール除去方法では、キレート剤の添加量に応じて、防食剤の添加が必要となることと、防食剤の薬剤コストが別途発生するといった問題がある。

[0013] 特許文献 4 には、キレート剤を使用することなく硬度スケールを除去する方法が特許文献 4 に提案されている。特許文献 4 の方法では、少なくとも 30 重量%のカルボキシルキレート官能性単位を含み、少なくとも 200 のキレート化価を有し、かつ 500～50,000 の範囲内にある分子量を有する、水溶性アニオン系ビニルポリマー金属イオン封鎖剤と、別の水溶性アニ

オン系ビニルポリマー分散剤との混合物からなる組成物を用いる。硬度と鉄が同時に持ち込まれる場合には、この金属イオン封鎖剤と分散剤を高濃度添加することで硬度スケールの付着を防止したり、付着したスケールの除去効果が得られると特許文献4に記載されている。

[0014] しかし、特許文献4の組成物によりスケールの除去効果を得るには、非常に多くの薬剤添加量を必要とするため経済的な問題がある。また給水中の硬度が低く鉄含有量の多い給水では、運転中にスケールの除去効果が経時的に低下し、十分な除去効果が得られないという問題もある。

[0015] 特許文献1：特開平4－193971号公報

特許文献2：特開2000－154996号公報

特許文献3：特開2011－212591号公報

特許文献4：特開昭63－65999号公報

発明の概要

[0016] 本発明は、このような状況に鑑みてなされたものであり、ボイラを腐食させることなく、経済的に許容できる薬剤添加量でボイラ缶内等に付着したスケールを効率的に除去することができるスケール除去方法及びスケール除去剤を提供することを目的とする。本発明は、高濃度の鉄が含まれる給水で運転される設備においても、ボイラ缶内に付着したスケールを効率的に除去することができるスケール除去方法及びスケール除去剤を提供することを目的とする。

[0017] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、特定の分子量範囲のポリアクリル酸及び／又はその塩を用いることで、少ない添加濃度で系内に付着したスケールを効率的に除去し得ることを見出した。そしてさらに研究した結果、ドレンを回収して給水として再利用している場合や、腐食性が高いエコマイザーに鋼材を使用している場合など、給水中に鉄が高濃度に含まれる場合にも、特定の分子量範囲のポリメタクリル酸及び／又はその塩を併用することでスケールの除去効率を落とすことなく、上記課題を解決することができることを見出した。

[0018] 本発明は以下を要旨とする。

[0019] [1] 蒸気発生設備の系内に付着したスケールを除去するスケール除去方法において、重量平均分子量が20,000を超え170,000以下のポリアクリル酸及び／又はその塩を該蒸気発生設備内の水又は該蒸気発生設備の給水に添加することを特徴とする蒸気発生設備のスケール除去方法。

[0020] [2] [1]において、前記ポリアクリル酸及び／又はその塩を前記蒸気発生設備の蒸気発生部の水中の該ポリアクリル酸及び／又はその塩の濃度が1～1,000mg/Lとなるように添加することを特徴とする蒸気発生設備のスケール除去方法。

[0021] [3] [1]又は[2]において、前記蒸気発生設備の給水が鉄を含み、更に重量平均分子量1,000を超え100,000以下のポリメタクリル酸及び／又はその塩を該蒸気発生設備内の水又は該蒸気発生設備の給水に添加することを特徴とする蒸気発生設備のスケール除去方法。

[0022] [4] [3]において、前記ポリメタクリル酸及び／又はその塩を前記蒸気発生設備の蒸気発生部の水中の該ポリメタクリル酸及び／又はその塩の濃度が1～1,000mg/Lとなるように添加することを特徴とする蒸気発生設備のスケール除去方法。

[0023] [5] [3]又は[4]において、前記蒸気発生設備の蒸気発生部の水中のポリアクリル酸及び／又はその塩とポリメタクリル酸及び／又はその塩との重量濃度比が1:100～100:1となるように、ポリアクリル酸及び／又はその塩とポリメタクリル酸及び／又はその塩を添加することを特徴とする蒸気発生設備のスケール除去方法。

[0024] [6] 蒸気発生設備の系内に付着したスケールを除去するスケール除去剤において、重量平均分子量20,000を超え170,000以下のポリアクリル酸及び／又はその塩と、重量平均分子量1,000を超え100,000以下のポリメタクリル酸及び／又はその塩とを含むことを特徴とする蒸気発生設備のスケール除去剤。

[0025] [7] [6]において、前記ポリアクリル酸及び／又はその塩と、前記ポ

リメタクリル酸及び／又はその塩とを、1：100～100：1の重量比で含むことを特徴とする蒸気発生設備のスケール除去剤。

発明の効果

[0026] 本発明によれば、キレート剤を用いることなく、系内を腐食させることなく、比較的少ない薬剤使用量で蒸気発生設備の運転中に系内に付着したスケールを効率的に除去することができ、また、給水中に高濃度の鉄が存在する場合であっても、高いスケール除去効果を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]本発明を実施するための蒸気発生設備の一実施形態を示す系統図である。

発明を実施するための形態

[0028] 以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

[0029] [蒸気発生設備のスケール除去方法]

本発明の蒸気発生設備のスケール除去方法では、蒸気発生設備において、ボイラ缶即ち蒸気発生部等の系内に付着したスケールを、重量平均分子量が20,000を超え170,000以下のポリアクリル酸及び／又はその塩（以下、「ポリアクリル酸（塩）」と称す。）を該蒸気発生設備内の水又は該蒸気発生設備の給水に添加する。蒸気発生設備の給水が鉄を含む場合には、好ましくは重量平均分子量1,000を超え100,000以下のポリメタクリル酸及び／又はその塩（以下、「ポリメタクリル酸（塩）」と称す。）を併用添加する。

[0030] 図1は、本発明を実施するための蒸気発生設備の一実施形態を示す系統図であり、1は給水タンク、2はボイラ缶（蒸気発生部）、3は復水タンク、4は補給水タンク、5は蒸気使用場所である。給水タンク1内の給水は、給水ライン11よりボイラ缶2に送給される。ボイラ缶2で発生した蒸気は蒸気ライン12より蒸気使用場所5に送給され、復水は循環ライン13、復水タンク3及び復水ライン14を経て給水タンク1に循環される。

[0031] 給水タンク1には、補給水タンク4内の補給水が補給水ライン15より補

給されると共に、アルカリ剤添加ライン 16 よりアルカリ剤が添加され、また、スケール除去剤ライン 17 よりスケール除去剤が添加される。ボイラ缶 2 からはブローライン 18 よりブロー水が排出される。

[0032] 図 1 においては、ポリアクリル酸（塩）、或いはポリメタクリル酸（塩）及びポリメタクリル酸（塩）を含むスケール除去剤が、給水タンク 1 の給水に添加される。スケール除去剤は補給水タンク 4 に添加されてもよく、復水タンク 3 や、各水系の移送ラインに添加されてもよく、これらの 2 以上の箇所に添加されてもよい。ポリアクリル酸（塩）とポリメタクリル酸（塩）を併用する場合、これらは別々の箇所に添加されてもよく、同一の箇所に添加されてもよい。同一の箇所に添加される場合、ポリアクリル酸（塩）とポリメタクリル酸（塩）を予め混合して添加してもよく、別々に添加してもよい。後述の他の任意成分についても同様である。

[0033] 図 1 は循環式の蒸気発生設備を示しているが、本発明は、循環式に限らず、貫流式、その他の蒸気発生設備にも適用することができる。

[0034] 蒸気発生設備の給水としては、原水を逆浸透膜で処理したもの、原水を軟化処理したもの、原水をイオン交換処理したもの等を用いることができる。

[0035] 蒸気発生設備の運転条件には特に制限はないが、運転圧力は望ましくは 0.2～4 MPa、さらに望ましくは 0.2～3 MPa であるのがよい。0.2 MPa より低いと十分なスケール除去効果が得られない。圧力が 4 MPa よりも高いと、ポリアクリル酸（塩）、ポリメタクリル酸（塩）等のポリマーが熱分解の影響を受け、スケール除去効果が低下する。

[0036] 以下に、本発明の蒸気発生設備のスケール除去方法において、スケール除去成分として用いられるポリアクリル酸（塩）、ポリメタクリル酸（塩）と併用されるポリメタクリル酸（塩）、更にこれらの薬剤と併用し得る他の任意添加成分について説明する。

[0037] <ポリアクリル酸（塩）>

ポリアクリル酸は特に限定されず、後述する重量平均分子量の条件を満たすものを用いることが可能である。ポリアクリル酸塩としては、前記ポリア

クリル酸のナトリウム塩、カリウム塩等が挙げられる。ポリアクリル酸塩は、ポリアクリル酸とともに、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩等を添加することにより生成させることができる。

[0038] 本発明で用いるポリアクリル酸の重量平均分子量は20,000を超え170,000以下であり、好ましくは50,000を超え120,000以下である。

[0039] ポリアクリル酸の重量平均分子量が20,000未満では、十分なスケール除去効果を得ることができない。ポリアクリル酸の重量平均分子量が170,000を超えてもスケール除去効果が低下する。

[0040] ポリアクリル酸塩は、ポリアクリル酸塩のベースとなるポリアクリル酸の重量平均分子量が上記条件を満たしていればよい。

[0041] ポリアクリル酸（塩）の添加量は、蒸気発生設備の蒸気発生部の水、即ち、ボイラ水中での濃度が1～1,000mg/L特に10～500mg/Lとなるような量とすることが好ましい。

[0042] ポリアクリル酸（塩）のボイラ水中での濃度が上記下限以上であることにより、スケール除去効果を発揮しやすく、上記上限以下とすることにより、CODの上昇による排水処理の煩雑さを防止しつつ、費用対効果を良好にすることができる。

[0043] 従って、ポリアクリル酸（塩）は当該蒸気発生設備の濃縮倍率に応じて、ボイラ水中の濃度が上記範囲となるように各箇所の水に添加される。

[0044] ポリアクリル酸（塩）は脱イオン水を用いて、0.1～30重量%、特に0.5～10重量%濃度の水溶液として添加することが好ましい。

[0045] <ポリメタクリル酸（塩）>

蒸気発生設備の給水中に鉄が含まれる場合、上記のポリアクリル酸（塩）と共にポリメタクリル酸（塩）を併用することが好ましい。

[0046] 給水中の鉄は、通常、水酸化鉄や酸化鉄等の水不溶性のものは給水中に懸濁状態で存在しており、水溶性のものは水中に溶解して解離し、鉄イオンと

して存在している。

- [0047] 懸濁しているものも溶解しているものも含め、特に給水中に鉄が0.3 mg/Lを超えて含まれる場合、例えば0.4～5.0 mg/Lの高濃度で含まれる場合には、ポリアクリル酸（塩）と共にポリメタクリル酸（塩）を併用することが好ましい。
- [0048] ポリメタクリル酸は特に限定されず、好ましくは以下の重量平均分子量の条件を満たすものが用いられる。ポリメタクリル酸塩としては、前記ポリメタクリル酸のナトリウム塩、カリウム塩等が挙げられる。ポリメタクリル酸塩は、ポリメタクリル酸とともに、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩等を添加することにより生成させることができる。
- [0049] 本発明で用いるポリメタクリル酸の重量平均分子量は好ましくは1,000以上100,000以下であり、より好ましくは5,000以上60,000以下である。
- [0050] ポリメタクリル酸の重量平均分子量が1,000未満では、十分な鉄スケール防止効果を得ることができない場合があり、ポリメタクリル酸の重量平均分子量が100,000を超えると効果が低下する。
- [0051] ポリメタクリル酸塩は、ポリメタクリル酸塩のベースとなるポリメタクリル酸の重量平均分子量が上記条件を満たしていればよい。
- [0052] ポリメタクリル酸（塩）の添加量は、蒸気発生設備の蒸気発生部の水、即ち、ボイラ水中での濃度が1～1,000 mg/L、特に10～500 mg/Lとなるような量とすることが好ましい。
- [0053] ポリメタクリル酸（塩）のボイラ水中での濃度が上記下限以上であることにより、鉄スケール防止効果を発揮し、また、ポリアクリル酸（塩）によるスケール除去効果を維持しやすくすることができる。上記上限以下とすることにより、CODの上昇による排水処理の煩雑さを防止しつつ、費用対効果を良好とすることができる。
- [0054] 従って、ポリメタクリル酸（塩）は、当該蒸気発生設備の濃縮倍率に応じ

て、ボイラ水中の濃度が上記範囲となるように各箇所の水に添加される。

[0055] ポリアクリル酸（塩）とポリメタクリル酸（塩）との併用による相乗的なスケール除去効果を十分に得るために、ポリアクリル酸（塩）とポリメタクリル酸（塩）とは、ボイラ水中の濃度がポリアクリル酸（塩）：ポリメタクリル酸（塩）＝１：１００～１００：１、とりわけ１：５０～１０：１の重量比となるように添加することが好ましい。

[0056] ポリメタクリル酸（塩）は、脱イオン水を用いて調製された０．１～３０重量％、特に０．５～２０重量％濃度の水溶液として添加されることが好ましい。

[0057] ＜任意添加成分＞

本発明においては、本発明の目的が損なわれない範囲で、必要に応じて、蒸気発生設備の系内の何れかの箇所で、各種の添加成分、例えば、ｐＨ調整剤、脱酸素剤、防食剤、スケール分散剤等を有効量添加することができる。これらの添加成分は１種単独で又は２種以上を組み合わせる用いることができる。

[0058] ボイラ水のｐＨは、１１．０以上とすることが好ましく、ボイラ缶内や蒸気発生設備系内の腐食防止の観点から１２．０以下とすることが好ましい。ボイラ水のｐＨを１１．０以上に調整する方法としては、アルカリ剤を添加する方法と、ブロー量及び／又は給水量を調整して濃縮倍率を調整する方法等が挙げられる。このうち、ｐＨの調整のし易さの観点から、アルカリ剤を添加する方法が好適である。

[0059] ｐＨ調整のためのアルカリ剤としては、例えばアルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属リン酸塩、中和性アミン等が挙げられる。

[0060] アルカリ金属水酸化物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等が挙げられ、アルカリ金属炭酸塩としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等が挙げられ、アルカリ金属リン酸塩としては、リン酸三ナトリウム、リン酸水素ナトリウム等が挙げられる。

[0061] 中和性アミンとしては、モノエタノールアミン、シクロヘキシルアミン、

モルホリン、ジエチルエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、３－メトキシプロピルアミン、２－アミノ－２－メチル－１－プロパノール等が挙げられる。

[0062] アルカリ剤の中でも中和性アミンは、蒸気復水系へ移行するため、高濃度に添加すると蒸気や復水に臭気が生じたり、蒸気復水系のpHが上昇しすぎてしまい系内に銅系材質があると腐食を引き起こす可能性がある。このため、アルカリ剤としては、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属リン酸塩が好ましく、経済性の観点から、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム等がより好ましい。

[0063] 上記アルカリ剤は、１種単独で又は２種以上を組み合わせる用いることができる。

[0064] アルカリ剤についても、スケール除去剤と同様、補給水又は給水に添加することが好ましい。蒸気発生設備が循環式の場合、復水に添加してもよい。

[0065] 適量のアルカリ剤を供給するために、本発明に係る蒸気発生設備は、ボイラ缶の上流側及び／又は下流側に、pH測定手段を有することが好ましい。

[0066] 脱酸素剤としては、ヒドラジン、カルボヒドラジド、ジエチルヒドロキシルアミン等の各種ヒドロキシルアミン、１－アミノピロリジンや１－アミノ－４－メチルピペラジン等のN－アミノ複素環化合物、ハイドロキノン、加水分解型や縮合型の各種タンニン(酸)及びその塩、エリソルビン酸やアスコルビン酸及びその塩、グルコン酸やアルファグルコヘプトン酸等のアルドン酸及びその塩、グルコース等の糖類（単糖類、多糖類）、亜硫酸やメタ重亜硫酸等の亜硫酸系物質及びその塩などが挙げられる。これらは１種単独で又は２種以上を組み合わせる用いてもよい。

[0067] 防食剤としては、コハク酸やクエン酸、リンゴ酸等の多価カルボン酸、オキシカルボン酸及びその塩などが挙げられる。これらは１種単独で又は２種以上を組み合わせる用いてもよい。

[0068] [蒸気発生設備のスケール除去剤]

本発明の蒸気発生設備のスケール除去剤は、重量平均分子量20,000

を超え 170,000 以下、好ましくは 50,000 を超え 120,000 以下のポリアクリル酸（塩）と、重量平均分子量 1,000 を超え 100,000 以下、好ましくは 5,000 を超え 60,000 以下のポリメタクリル酸（塩）とを含むことを特徴とするものであり、好ましくはポリアクリル酸（塩）とポリメタクリル酸（塩）とをポリアクリル酸（塩）：ポリメタクリル酸（塩）＝1：100～100：1、より好ましくは 1：50～10：1 の重量比で含むものである。

[0069] 本発明のスケール除去剤は、本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じて前述の pH 調整剤、脱酸素剤、防食剤、スケール分散剤等の各種の水処理剤成分を含んでいてもよい。

[0070] 本発明のスケール除去剤は、ポリアクリル酸（塩）及びポリメタクリル酸（塩）が一剤化されたものであってよく、これらが別々に供給されるものであってもよい。

[0071] 前述の如く、ポリアクリル酸（塩）は通常脱イオン水に溶解して 0.1～30 重量%、特に 0.5～15 重量%濃度の水溶液として使用される。また、ポリメタクリル酸（塩）は通常脱イオン水に溶解して、0.1～30 重量%、特に 0.5～20 重量%濃度の水溶液として使用される。

実施例

[0072] 以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

[0073] 以下の実施例及び比較例において、給水として用いた合成水の調製において、Ca 硬度としては CaCl_2 を、Mg 硬度としては MgCl_2 を、シリカには Na_2SiO_3 を、Fe には FeCl_2 を用いた。

[0074] [試験例 I：実施例 I-1～6、比較例 I-1～3]

以下の試験装置及び給水を用い、以下の条件で以下のスケール除去試験を行い、ポリアクリル酸とポリマレイン酸のスケール除去効果の評価を行った。

[0075] <試験装置>

ステンレス製テストボイラ（保有水量 5 L）

[0076] <給水>

合成水 A : Ca 硬度 20 mg CaCO₃/L、Mg 硬度 10 mg CaCO₃/L、シリカ濃度 15 mg/L、炭酸ナトリウム濃度 30 mg/L の合成水

合成水 B : シリカ濃度 15 mg/L、表 1 に記載の重量平均分子量のポリ
アクリル酸又はポリマレイン酸濃度 10 mg/L、炭酸ナトリウム濃度 32
mg/L の合成水

[0077] <試験条件>

給水温度 : 40℃

運転圧力 : 2.0 MPa

給水量 : 10 L/h

濃縮倍率 : 10 倍

ボイラ水 pH : 11.4

[0078] <スケール除去試験>

伝熱チューブ（鋼材製、表面積 200 cm² × 3 本）を秤量して記録した後、ステンレス製テストボイラに挿入した。

[0079] ブローラインに直径 20 mm、60 メッシュのストレーナを設置した。

[0080] このステンレス製テストボイラに、合成水 A を給水しながら圧力 2.0 MPa、蒸発量 9.0 L/h、ブロー量 1.0 L/h、濃縮倍率 10 倍となるように調整し、24 時間運転した。運転後にスケールが付着した伝熱チューブを取り出して秤量し、スケール付着量を算出した。その後、伝熱チューブを再度ステンレス製テストボイラに挿入し、合成水 B で同じ運転条件で 3 日間運転し、スケール除去工程を行った。

[0081] スケール除去運転後に同様に伝熱チューブを取り出して秤量し、スケール付着量を算出し、スケール除去工程前後のスケール付着量からスケール除去率を算出した。

[0082] 試験終了後のストレーナを観察し、ストレーナを閉塞させる恐れのある付着物の有無を確認した。

[0083] 結果を表 1 に示す。

[0084] [表1]

	スケール除去剤 ※		スケール除去率 (%)	ストレーナの付着物
	種類	重量平均分子量		
比較例 I - 1	PAA	4,000	21	無
比較例 I - 2	PMA	21,000	35	有
比較例 I - 3	PMA	55,000	40	有
実施例 I - 1	PAA	21,000	42	無
実施例 I - 2	PAA	52,000	65	無
実施例 I - 3	PAA	75,000	71	無
実施例 I - 4	PAA	100,000	61	無
実施例 I - 5	PAA	120,000	54	無
実施例 I - 6	PAA	170,000	45	無

※PAA:ポリアクリル酸
PMA:ポリマレイン酸

[0085] <考察>

表 1 より、ポリアクリル酸の重量平均分子量が 20,000 以下ではスケール除去率は低く、20,000 を超え 170,000 以下でスケール除去率が高くなり、特に 50,000 を超え 120,000 以下でスケール除去効果が高いことが分かる。

[0086] これに対して、ポリマレイン酸は、ある程度のスケール除去効果は認められたが、ブローストレーナにどろっとした付着物が認められ、ストレーナの大部分が覆われていて閉塞寸前の状況であった。これは硬度成分とポリマレイン酸が反応して生成したゲル化物によるものと推定された。

[0087] [試験例II：実施例II-1～6、比較例II-1～11]

以下の試験装置及び給水を用い、以下の条件で以下のスケール除去試験を行い、ポリアクリル酸の重量平均分子量とポリメタクリル酸の併用がスケール除去効果に与える影響を評価した。

[0088] <試験装置>

ステンレス製テストボイラ（保有水量 5 L）

[0089] <給水>

合成水 C : Ca 硬度 40 mg CaCO₃/L、Mg 硬度 20 mg CaCO₃/L、シリカ濃度 30 mg/L、炭酸ナトリウム濃度 30 mg/L、Fe 濃度 1 mg/L の合成水

合成水 D : シリカ濃度 30 mg/L、薬剤 1 として表 2 に記載の重量平均分子量のポリアクリル酸濃度 5 mg/L、薬剤 2 として表 2 に示すものを濃度 5 mg/L、Fe 濃度 1 mg/L、炭酸ナトリウム濃度 32 mg/L の合成水（ただし、比較例 II-1 では、薬剤 1 と薬剤 2 を添加せず、比較例 II-2 ~ 8 では薬剤 2 を添加せず。）

[0090] <試験条件>

給水温度 : 40 °C

運転圧力 : 0.7 MPa

給水量 : 13 L/h

濃縮倍率 : 10 倍

ボイラ水 pH : 11.5

[0091] <スケール除去試験>

伝熱チューブ（鋼材製、表面積 200 cm² × 3 本）を秤量して記録した後、ステンレス製テストボイラに挿入した。

[0092] このステンレス製テストボイラに、合成水 C を給水しながら圧力 0.7 MPa、蒸発量 11.7 L/h、ブロー量 1.3 L/h、濃縮倍率 10 倍となるように調整し、21 時間運転した。運転後にスケールが付着した伝熱チューブを取り出して秤量し、スケール付着量を算出した。その後、伝熱チューブを再度ステンレス製テストボイラに挿入し、合成水 D で同じ運転条件で試験し、スケール除去工程を行った。運転後に同様に伝熱チューブを取り出して秤量し、スケール付着量を算出し、スケール除去工程前後のスケール付着量からスケール除去量を算出した。スケール除去量は、3 日ごとに伝熱チューブを取り出して秤量し、再び挿入することにより評価し、合計 9 日間のス

ケール除去工程を行い、9日間のスケール除去工程後のスケール除去率（スケール除去工程開始時に付着していたスケールに対して9日間で除去できた合計のスケールの割合）を算出した。

[0093] 結果を表2に示す。

[0094] [表2]

	スケール除去剤 ※						スケール除去量(mg)			スケール除去率 (%)
	薬剤1			薬剤2						
	種類	重量平均分子量	薬剤濃度 (mg/L-給水)	種類	重量平均分子量	薬剤濃度 (mg/L-給水)	0-3日間	3-6日間	6-9日間	
比較例Ⅱ-1	ブランク	—	—	—	—	—	20	10	10	2.7
比較例Ⅱ-2	PAA	4,000	5	—	—	—	178	156	134	31.2
比較例Ⅱ-3	PAA	21,000	5	—	—	—	272	255	220	49.8
比較例Ⅱ-4	PAA	52,000	5	—	—	—	355	321	299	65.0
比較例Ⅱ-5	PAA	75,000	5	—	—	—	361	337	315	67.5
比較例Ⅱ-6	PAA	100,000	5	—	—	—	298	271	250	54.6
比較例Ⅱ-7	PAA	120,000	5	—	—	—	280	259	233	51.5
比較例Ⅱ-8	PAA	170,000	5	—	—	—	248	220	197	44.3
比較例Ⅱ-9	PAA	4,000	5	AA/AMPS	10,000	5	189	160	142	32.7
比較例Ⅱ-10	PAA	4,000	5	AA/HAPS	10,000	5	178	160	131	31.3
比較例Ⅱ-11	PAA	4,000	5	PMAA	10,000	5	216	231	221	44.5
実施例Ⅱ-1	PAA	21,000	5	PMAA	10,000	5	374	380	378	75.5
実施例Ⅱ-2	PAA	52,000	5	PMAA	10,000	5	475	479	498	96.8
実施例Ⅱ-3	PAA	75,000	5	PMAA	10,000	5	488	499	511	99.9
実施例Ⅱ-4	PAA	100,000	5	PMAA	10,000	5	412	422	424	83.9
実施例Ⅱ-5	PAA	120,000	5	PMAA	10,000	5	405	409	407	81.4
実施例Ⅱ-6	PAA	170,000	5	PMAA	10,000	5	375	378	388	76.1

※PAA:ポリアクリル酸

PMAA:ポリメタクリル酸

AA:アクリル酸

AMPS:2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸

HAPS:3-アリロキシ-2-ヒドロキシ-1-プロパンスルホン酸

AA/AMPS及びAA/HAPSは何れも80/20(重量比)の混合物である。

[0095] <考察>

表 2 より、以下のことが分かる。

[0096] 比較例II-2～II-8では、経過日数と共にスケール除去量が低下していく。これは既に付着したスケールの上にさらに鉄スケールが付着し、ポリアクリル酸単独処理では、スケール除去効果が一定に維持されないためである。

[0097] 比較例II-11は2種類のポリマーを併用しているが、除去効果は低い。比較例II-9, II-10でも同様に除去効果は低い。

[0098] これに対して、実施例II-1～II-6では、日数が経過しても一定の速度でスケールが除去されている。これは、ポリメタクリル酸を併用することで、鉄スケール付着を防止しながら、重量平均分子量が高いポリアクリル酸によるスケール除去効果が一定に保たれるためである。

[0099] [試験例III：実施例III-1～6、比較例III-1～4]

試験例IIにおいて、テストボイラの缶内に鋼材製のテストピース（SPCC、 $15 \times 50 \times 10$ mm、#400研磨）を設置し、表3に示す薬剤を表3に示すボイラ缶内濃度となるように含む合成水を試験例IIと同様の条件で給水して腐食性の確認試験を行った。ボイラ缶内のpHは11.3に調整した。

[0100] 試験後にテストピースを取り出して脱錆処理し、下記計算式（1）により腐食速度を求めた。

腐食速度（mdd）＝テストピースの腐食減量（mg）／

（テストピースの表面積（ dm^2 ）×試験期間（day））…（1）

[0101] 結果を表3に示す。

[0102]

[表3]

	スケール除去剤 ※						pH	腐食速度 (mdd)
	薬剤1			薬剤2				
	種類	重量平均 分子量	薬剤濃度 (mg/L)	種類	重量平均 分子量	薬剤濃度 (mg/L)		
実施例Ⅲ-1	PAA	21,000	250	PMAA	10,000	250	11.3	21
実施例Ⅲ-2	PAA	52,000	250	PMAA	10,000	250	11.3	16
実施例Ⅲ-3	PAA	75,000	250	PMAA	10,000	250	11.3	17
実施例Ⅲ-4	PAA	100,000	250	PMAA	10,000	250	11.3	18
実施例Ⅲ-5	PAA	120,000	250	PMAA	10,000	250	11.3	18
実施例Ⅲ-6	PAA	170,000	250	PMAA	10,000	250	11.3	20
比較例Ⅲ-1	EDTA	—	250	PMA	20,000	250	11.3	195
比較例Ⅲ-2	EDTA	—	500	—	—	—	11.3	325
比較例Ⅲ-3	NTA	—	500	—	—	—	11.3	274
比較例Ⅲ-4	EDTA	—	250	—	—	—	11.3	182

※PAA:ポリアクリル酸
PMAA:ポリメタクリル酸
PMA:ポリマレイン酸
EDTA:エチレンジアミン四酢酸
NTA:ニトリロ三酢酸

[0103] 表3の結果から、ポリアクリル酸とポリメタクリル酸を併用した処理は、EDTAやNTAのようなキレート剤を用いた処理より、腐食速度が格段に遅く、腐食抑制効果があることが分かる。

[0104] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

本出願は、2014年2月13日付で出願された日本特許出願2014-025459に基づいており、その全体が引用により援用される。

請求の範囲

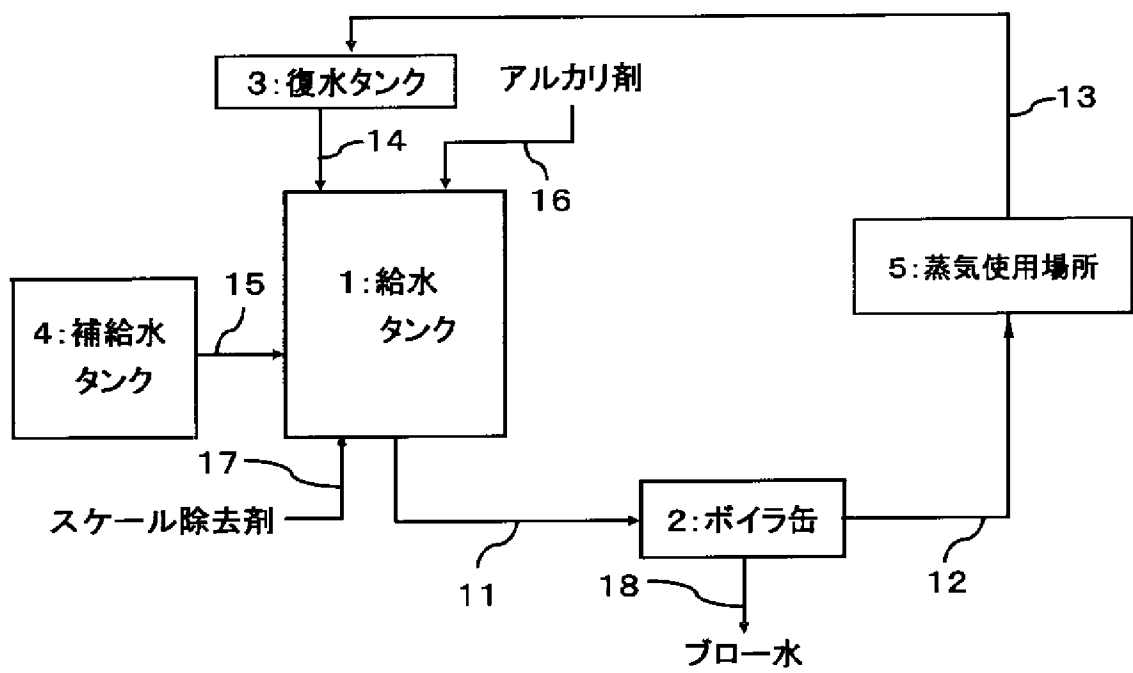
- [請求項1] 蒸気発生設備の系内に付着したスケールを除去するスケール除去方法において、
- 重量平均分子量が20,000を超え170,000以下のポリアクリル酸及び／又はその塩を該蒸気発生設備内の水又は該蒸気発生設備の給水に添加することを特徴とする蒸気発生設備のスケール除去方法。
- [請求項2] 請求項1において、前記ポリアクリル酸及び／又はその塩を前記蒸気発生設備の蒸気発生部の水中の該ポリアクリル酸及び／又はその塩の濃度が1～1,000mg/Lとなるように添加することを特徴とする蒸気発生設備のスケール除去方法。
- [請求項3] 請求項1又は2において、前記蒸気発生設備の給水が鉄を含み、更に重量平均分子量1,000を超え100,000以下のポリメタクリル酸及び／又はその塩を該蒸気発生設備内の水又は該蒸気発生設備の給水に添加することを特徴とする蒸気発生設備のスケール除去方法。
- [請求項4] 請求項3において、前記ポリメタクリル酸及び／又はその塩を前記蒸気発生設備の蒸気発生部の水中の該ポリメタクリル酸及び／又はその塩の濃度が1～1,000mg/Lとなるように添加することを特徴とする蒸気発生設備のスケール除去方法。
- [請求項5] 請求項3又は4において、前記蒸気発生設備の蒸気発生部の水中のポリアクリル酸及び／又はその塩とポリメタクリル酸及び／又はその塩との重量濃度比が1:100～100:1となるように、ポリアクリル酸及び／又はその塩とポリメタクリル酸及び／又はその塩を添加することを特徴とする蒸気発生設備のスケール除去方法。
- [請求項6] 蒸気発生設備の系内に付着したスケールを除去するスケール除去剤において、重量平均分子量20,000を超え170,000以下のポリアクリル酸及び／又はその塩と、重量平均分子量1,000を超

え 100,000 以下のポリメタクリル酸及び／又はその塩とを含むことを特徴とする蒸気発生設備のスケール除去剤。

[請求項7] 請求項6において、前記ポリアクリル酸及び／又はその塩と、前記ポリメタクリル酸及び／又はその塩とを、1 : 100 ~ 100 : 1 の重量比で含むことを特徴とする蒸気発生設備のスケール除去剤。

[図1]

Fig. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/052012

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F5/10(2006.01)i, C02F5/00(2006.01)i, F22B37/52(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C02F5/10, C02F5/00, F22B37/52

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-172816 A (Kurita Water Industries Ltd.), 12 August 2010 (12.08.2010), entire text (Family: none)	1, 2
X A	JP 59-189998 A (Chemed Corp.), 27 October 1984 (27.10.1984), entire text; all drawings & EP 121631 A2 & DE 3377642 D & MX 159979 A & AU 2221483 A & ES 528538 A & CA 1201962 A & ZA 8303917 D & AU 563415 B	1, 2 3-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 March 2015 (25.03.15)

Date of mailing of the international search report
07 April 2015 (07.04.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/052012

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-154996 A (Miura Co., Ltd.), 06 June 2000 (06.06.2000), entire text; all drawings & CN 1252388 A & CA 2280586 A1	1,2
X	WO 2013/140913 A1 (Kurita Water Industries Ltd.), 26 September 2013 (26.09.2013), entire text; all drawings (Family: none)	1,2
X	WO 2013/058115 A1 (Kurita Water Industries Ltd.), 25 April 2013 (25.04.2013), entire text; all drawings (Family: none)	1,2
X	JP 2013-22535 A (Kurita Water Industries Ltd.), 04 February 2013 (04.02.2013), entire text; all drawings (Family: none)	1,2
X	JP 2008-6369 A (Kurita Water Industries Ltd.), 17 January 2008 (17.01.2008), entire text; all drawings (Family: none)	1,2
X	WO 2005/116296 A1 (Kurita Water Industries Ltd.), 08 December 2005 (08.12.2005), entire text; all drawings & CN 1702047 A & TWB 00I305765 & MY 146543 A	1,2
X	JP 63-65999 A (Nalco Chemical Co.), 24 March 1988 (24.03.1988), entire text; all drawings & US 4457847 A & US 4551853 A & US 4545920 A & GB 2110659 A & DE 3240780 A & FR 2515631 A	1,2
P,X	WO 2014/162992 A1 (Kurita Water Industries Ltd.), 09 October 2014 (09.10.2014), entire text; all drawings (Family: none)	1,2

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C02F5/10(2006.01)i, C02F5/00(2006.01)i, F22B37/52(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C02F5/10, C02F5/00, F22B37/52

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2010-172816 A（栗田工業株式会社）2010.08.12, 全文（ファミリーなし）	1, 2
X A	JP 59-189998 A（ケメッド・コーポレーション）1984.10.27, 全文、 全図 & EP 121631 A2 & DE 3377642 D & MX 159979 A & AU 2221483 A & ES 528538 A & CA 1201962 A & ZA 8303917 D & AU 563415 B	1, 2 3 - 7
X	JP 2000-154996 A（三浦工業株式会社）2000.06.06, 全文、全図 & CN 1252388 A & CA 2280586 A1	1, 2

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 5 . 0 3 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 4 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

富永 正史

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 1

4 D

8 6 1 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	W0 2013/140913 A1 (栗田工業株式会社) 2013. 09. 26, 全文、全図 (ファミリーなし)	1, 2
X	W0 2013/058115 A1 (栗田工業株式会社) 2013. 04. 25, 全文、全図 (ファミリーなし)	1, 2
X	JP 2013-22535 A (栗田工業株式会社) 2013. 02. 04, 全文、全図 (ファミリーなし)	1, 2
X	JP 2008-6369 A (栗田工業株式会社) 2008. 01. 17, 全文、全図 (ファミリーなし)	1, 2
X	W0 2005/116296 A1 (栗田工業株式会社) 2005. 12. 08, 全文、全図 & CN 1702047 A & TWB 00I305765 & MY 146543 A	1, 2
X	JP 63-65999 A (ナルコ ケミカル カンパニー) 1988. 03. 24, 全文、全図 & US 4457847 A & US 4551853 A & US 4545920 A & GB 2110659 A & DE 3240780 A & FR 2515631 A	1, 2
P, X	W0 2014/162992 A1 (栗田工業株式会社) 2014. 10. 09, 全文、全図 (ファミリーなし)	1, 2