(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2015-183285
(P2015-183285A)
(43)公開日　平成27年10月22日(2015.10.22)

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード（参考）
C23F 11/173 (2006.01)	C23F 11/173	4K062

審査請求 未請求　請求項の数 5　ＯＬ　（全 8 頁）

(21)出願番号　特願2014-63955(P2014-63955)
(22)出願日　平成26年3月26日(2014.3.26)

(71)出願人　000001063
栗田工業株式会社
東京都中野区中野四丁目１０番１号
(74)代理人　100086911
弁理士　重野　剛
(72)発明者　吉野　貴紀
東京都中野区中野四丁目１０番１号　栗田工業株式会社内
(72)発明者　酒村　哲郎
東京都中野区中野四丁目１０番１号　栗田工業株式会社内

Ｆターム(参考)　4K062 AA03　BC08　BC09　BC22　CA05
DA05　FA05　GA01　GA08

(54)【発明の名称】金属の腐食抑制方法

(57)【要約】
【課題】環境汚染問題を惹き起こすことなく、開放循環冷却水系の運転開始時などの低濃縮条件において、過剰にｐＨを上昇させることなく良好な防食効果を維持することができる金属の腐食抑制方法を提供する。
【解決手段】水系の金属の腐食を抑制する方法において、ランジェリア指数が１．５未満又は［SiO_2］×［ＣａＨ］＜２０００（ただし、［SiO_2］は水中のSiO_2濃度（ｍｇ／Ｌ）、［ＣａＨ］は水中の$CaCO_3$としてのカルシウム硬度（ｍｇ／Ｌ））である該水系の水に、マレイン酸及び／又はその水溶性塩から選ばれる１種以上の重合体を３０～１５０ｍｇ／Ｌ添加することを特徴とする金属の腐食抑制方法。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
水系の金属の腐食を抑制する方法において、
ランジェリア指数が１．５未満又は［ＳｉＯ$_2$］×［ＣａＨ］＜２０００（ただし、［ＳｉＯ$_2$］は水中のＳｉＯ$_2$濃度（ｍｇ／Ｌ）、［ＣａＨ］は水中のＣａＣＯ$_3$としてのカルシウム硬度（ｍｇ／Ｌ））である該水系の水に、
マレイン酸及び／又はその水溶性塩から選ばれる１種以上の重合体（以下、「マレイン酸系重合体」と称す。）を３０～１５０ｍｇ／Ｌ添加することを特徴とする金属の腐食抑制方法。
【請求項２】
請求項１において、マレイン酸系重合体の重量平均分子量が５００～２５００であることを特徴とする金属の腐食抑制方法。
【請求項３】
請求項１又は２において、［ＳｉＯ$_2$］×［ＣａＨ］が１０００以下であることを特徴とする金属の腐食抑制方法。
【請求項４】
請求項１ないし３のいずれか１項において、さらにアクリル酸系重合体を水系に添加することを特徴とする金属の腐食抑制方法。
【請求項５】
請求項１ないし４のいずれか１項において、水系は開放循環冷却水系であることを特徴とする金属の腐食抑制方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、金属の腐食抑制方法に係り、特に毒性や閉鎖性水域における富栄養化等の環境汚染問題を発生させることなく、水と接触する金属、特に開放循環冷却水系の金属部材の腐食を効果的に抑制する方法に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
冷却水系に設けられた金属部材、例えば、炭素鋼、銅、又は銅合金製の熱交換器や反応釜、配管は、冷却水と接触することにより腐食を受けることから、一般に、薬剤添加による防食処理が施されている。
【０００３】
例えば、炭素鋼製の熱交換器、反応釜や配管の腐食を抑制するために、従来、オルトリン酸塩、ヘキサメタリン酸塩、ヒドロキシエチリデンジホスホン酸塩、ホスホノブタントリカルボン酸塩などのリン化合物が冷却水に添加されている。また、亜鉛塩や重クロム酸塩のような重金属塩を単独で或いは併用して添加する場合もある。しかし、これらのリン化合物や重金属塩の大量使用、特に重金属塩の大量使用は、水質を汚染し環境に重篤な影響を招く恐れがあるため、その取り扱いや排水処理に多大な注意と費用が必要になる。
【０００４】
このような環境問題を引き起こすことなく金属の腐食を効果的に抑制する方法として、特許文献１には、ランジェリア指数が１．５以上で、かつ［ＳｉＯ$_2$］×［ＣａＨ］≧２０００（ただし、［ＳｉＯ$_2$］は水中のＳｉＯ$_2$濃度（ｍｇ／Ｌ）、［ＣａＨ］は水中のＣａＣＯ$_3$としてのカルシウム硬度（ｍｇ／Ｌ））となるように調整された水系の水に、マレイン酸および／又はその水溶性塩から選ばれる１種以上の重合体と、マレイン酸、無水マレイン酸及びこれらの水溶性塩から選ばれる一種以上と非イオン性モノエチレン系不飽和単量体の１種以上との共重合体とを添加する金属の腐食抑制法が記載されている。しかしながら、この方法で良好な防食効果を得られるのは、比較的冷却水の濃縮倍数が高い場合に限られ、運転開始時の低濃縮条件での防食は期待できない。
【０００５】

そのため、通常運転時には非リン非亜鉛処理を行う冷却水系であっても、低濃縮時には初期処理としてリン化合物および／又は重金属塩を添加する方法を採ることが一般的である。

【０００６】

特許文献１の比較例３には、ランジェリア指数が１．８であり、［ＳｉＯ$_2$］×［ＣａＨ］＝１２００の開放式循環冷却水系にマレイン酸重合体とマレイン酸－イソブチレン共重合体との１：１混合物を２０ｍｇ／Ｌ（マレイン酸重合体としては１０ｍｇ／Ｌ）添加しても局部腐食が多いことが記載されている。また、この特許文献１の比較例４には、ランジェリア指数が０．７であり、［ＳｉＯ$_2$］×［ＣａＨ］＝６０００の開放式循環冷却水系にマレイン酸重合体とマレイン酸－イソブチレン共重合体との１：１混合物を２０ｍｇ／Ｌ（マレイン酸重合体としては１０ｍｇ／Ｌ）添加しても全面腐食傾向となることが記載されている。

【０００７】

特許文献２には、環境問題を引き起こすことなく、かつ濃縮倍数が低い条件で金属の腐食を効果的に抑制する方法として、循環水中のカルシウム硬度が１０～３００ｍｇ－ＣａＣＯ$_3$／Ｌである開放循環冷却水系に、アルカリ金属水酸化物を２０～３００ｍｇ－ＣａＣＯ$_3$／Ｌ添加し、かつ循環水の４０℃におけるリツナー指数を４．０～６．０に維持し、循環水中に有機ホスホン酸、ホスフィノポリカルボン酸、ホスホノカルボン酸、マレイン酸系重合体、アクリル酸系重合体などのスケール防止剤を加える方法が記載されている。しかしながら、低硬度水質にアルカリ金属水酸化物を添加することによってｐＨが上昇するため、亜鉛やアルミニウムなどの両性金属は腐食のリスクが高まる。また、アルカリ金属水酸化物の添加によりｐＨが上昇することで、スケール付着の懸念もある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００８】

【特許文献１】特開２００７－１１９８３５

【特許文献２】特開２００５－２００７２１

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

本発明は、環境汚染問題を惹き起こすことなく、開放循環冷却水系の運転開始時などの低濃縮条件において、過剰にｐＨを上昇させることなく良好な防食効果を維持することができる金属の腐食抑制方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【００１０】

本発明者らは、ランジェリア指数及び［ＳｉＯ$_2$］×［ＣａＨ］値が低い水系であっても、マレイン酸系重合体を添加することにより、優れた防食効果が得られることを見出し、本発明を完成させた。

即ち、本発明の金属の腐食抑制方法は、水系の金属の腐食を抑制する方法において、ランジェリア指数が１．５未満又は［ＳｉＯ$_2$］×［ＣａＨ］＜２０００（ただし、［ＳｉＯ$_2$］は水中のＳｉＯ$_2$濃度（ｍｇ／Ｌ）、［ＣａＨ］は水中のＣａＣＯ$_3$としてのカルシウム硬度（ｍｇ／Ｌ））である該水系の水に、マレイン酸及び／又はその水溶性塩から選ばれる１種以上の重合体（以下、「マレイン酸系重合体Ａ」と称す。）を３０～１５０ｍｇ／Ｌ添加することを特徴とするものである。

【００１１】

本発明では、マレイン酸系重合体の重量平均分子量が５００～２５００であることが好ましい。

【発明の効果】

【００１２】

本発明の金属の腐食抑制方法によれば、ランジェリア指数＜１．５又は［ＳｉＯ$_2$］×

［ＣａＨ］＜２０００の水系であっても、リン系化合物や重金属塩を使用することなく、従って、環境汚染問題を惹き起こすことなく、水系の金属の腐食を効果的に防止あるいは抑制することが可能となり、冷却水系等の安定運転に寄与することができる。

【００１３】

本発明の作用効果は、マレイン酸および／又はその水溶性塩から選ばれる１種以上の重合体が金属表面に吸着され防食皮膜が形成されることにより奏されると考えられる。マレイン酸および／又はその水溶性塩から選ばれる１種以上の重合体は、水中のカルシウムイオンと結合し不溶化物を形成しやすいことが知られており、不溶化物を形成すると十分な防食効果は得られなくなると考えられるが、カルシウム硬度が低い条件においては不溶化物が形成されにくいため高い防食効果が得られると考えられる。

【００１４】

一般に、開放循環冷却水系において、運転時間の経過に伴って水の濃縮度が高くなると、水中に含まれるカルシウムイオンや重炭酸イオンの濃度が増加し、$CaCO_3$皮膜の生成により腐食が抑制されることはよく知られている。この水系の$CaCO_3$析出傾向を示す尺度として、ランジェリアの飽和指数が提案されている。これは、カルシウム濃度、Ｍアルカリ度、全溶解固形物及び水温、ｐＨから、その水の$CaCO_3$析出傾向を一つの目安として示すものである。このランジェリア指数が１．５以上であると、$CaCO_3$皮膜が付着する傾向が大きくなるため、水の防食性も大きくなる。また、水系に含有されるシリカも防食上極めて重要な役割を果す。特許文献１は、ランジェリア指数が１．５以上かつ［SiO_2］×［ＣａＨ］≧２０００の水系にマレイン酸重合体を添加して防食効果を得るものである。これに対し、本発明は、ランジェリア指数が１．５未満であるか［SiO_2］×［ＣａＨ］が２０００未満である開放循環冷却水系の運転開始時における低濃縮水質においても十分な防食効果を得るものである。

【発明を実施するための形態】

【００１５】

以下に本発明の金属の腐食抑制方法の実施の形態を詳細に説明する。

【００１６】

［マレイン酸系重合体］

マレイン酸系重合体は、マレイン酸及び／又はマレイン酸の水溶性塩の重合体である。マレイン酸の水溶性塩としては、マレイン酸ナトリウム、マレイン酸カリウム、マレイン酸アンモニウム等が挙げられる。マレイン酸系重合体の重量平均分子量は、５００～２５００程度、特に８００～１５００程度であることが好ましい。

【００１７】

マレイン酸系重合体の添加量（水系中での保持濃度）は、固形分量として、３０～１５０ｍｇ／Ｌ好ましくは３０～１００ｍｇ／Ｌである。なお、マレイン酸系重合体の添加量が１５０ｍｇ／Ｌ超であると、ゲル化するおそれがある。マレイン酸重合体は、連続的に又は間欠的に添加するのが望ましい。

【００１８】

［他の添加剤］

本発明では、水系にマレイン酸系重合体のみを添加してもよく、マレイン酸系重合体と共にアクリル酸系重合体を添加してもよい。アクリル酸系重合体を併用することにより、ケイ酸マグネシウムスケールを抑制したり、鉄錆の分散効果などを得ることができる。アクリル酸系重合体としては、アクリル酸と、２－アクリルアシド－２－メチルプロパンスルホン酸との共重合体が挙げられる。その分子量は５０００～５００００程度、特に１００００～３００００程度であることが好ましい。アクリル酸系重合体を併用する場合、その添加量は５～５０ｍｇ／Ｌ程度が好ましい。

【００１９】

マレイン酸重合体とアクリル酸系重合体とを併用する場合、個別に添加しても良く、予め混合したものを添加しても良い。個別に添加する場合、これらを同一箇所で添加しても異なる箇所で添加しても良い。

【００２０】
なお、本発明においては、他の腐食抑制剤、スケール抑制剤、分散剤、スライムコントロール剤、剥離剤、消泡剤などを併用しても良く、濾過器などの各種水処理機器との併用も可能である。例えば、水系内に銅材質を含む場合には、ベンゾトリアゾールやトリルトリアゾールなどのアゾール類誘導体を併用すれば、銅材質に対する防食性能を向上させることができる。
【００２１】
［処理対象水系］
本発明においては、処理対象水系は、ランジェリア指数が１．５未満であるか、又は［SiO_2］×［ＣａＨ］が２０００未満特に１０００未満である。処理対象水のランジェリア指数及び／又は［SiO_2］×［ＣａＨ］が小さく、水中の$CaCO_3$及び／又はシリカ濃度が低い水系であっても、マレイン酸系重合体を３０ｍｇ／Ｌ以上添加することにより、$CaCO_3$、シリカを巻き込んで、金属表面に良好な防食皮膜が形成され、優れた防食抑制効果が得られる。
【００２２】
水系のシリカ濃度は１～１５０ｍｇ／Ｌ特に１０～１００ｍｇ／Ｌ程度が好ましい。１５０ｍｇ／Ｌ超ではシリカスケールが発生するおそれがある。［ＣａＨ］は１０～５００ｍｇ／Ｌ特に２０～２００ｍｇ／Ｌ程度が好ましい。Ｍアルカリ度は１０～５００ｍｇ／Ｌ$asCaCO_3$が好ましくｐＨは７～９が好ましい。
【００２３】
このような水系としては、冷却水系が挙げられ、例えば、開放循環式冷却水系等が挙げられる。より具体的には、開放式循環冷却水系の運転開始時（初期処理時）や、定常運転時に熱負荷が小さくなるなどして冷却水を高濃度に維持できない時等が挙げられる。開放式循環冷却水系では、冷却塔のピットにマレイン酸系重合体を添加するのが好ましい。
【実施例】
【００２４】
以下に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。
【００２５】
実施例１～５、比較例１～４
＜防食剤（ポリマー）＞
以下の実施例及び比較例では、防食剤として、マレイン酸重合体、マレイン酸／イソブチレン共重合体（モノマー比５０：５０）、アクリル酸重合体、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（ＡＭＰＳ）共重合体（モノマー比８０：２０）、アクリル酸／２－ヒドロキシエチルメタアクリレート（ＨＥＭＡ）共重合体（モノマー比８５：１５）を用いた。各重合体又は共重合体の重量平均分子量を表２に示す。
＜試験方法＞
純水に炭酸水素ナトリウム水溶液、ケイ酸ナトリウム水溶液、ポリマー水溶液、硫酸マグネシウム水溶液、塩化ナトリウム水溶液、塩化カルシウム水溶液を添加後、少量の水酸化ナトリウム水溶液と硫酸水溶液でｐＨを調整し試験水Ａ～Ｄとした。表１に各試験水の水質を示す。
【００２６】
各防食剤（ポリマー）を表２に示す濃度となるようにした上記試験水１Ｌをビーカーにとり、３０℃に保ち、撹拌子を用いて１５０ｒｐｍで試験水を撹拌し、テストピース（炭素鋼、縦５０ｍｍ、横１．５ｍｍ、厚さ１ｍｍ）を浸漬した。７２時間後に、テストピースを取り出し、腐食速度を測定し、以下の評価基準で評価し、結果を表２に示した。
○：２０ｍｄｄ未満
×：２０ｍｄｄ以上
７２時間後に、テストピースを引き上げ、インヒビター入り塩酸で酸洗浄し、風乾燥後、重量を測定した。試験前後の重量の差から、腐食速度（ｍｇ／ｄｍ^2／ｄａｙ）を算出

した。

【００２７】

【表１】

項目		試験水A	試験水B	試験水C	試験水D
pH	−	7.5	7.7	8.4	8.7
Mアルカリ度	mg/L as $CaCO_3$	40	50	150	250
カルシウム硬度	mg/L as $CaCO_3$	40	40	120	200
マグネシウム硬度	mg/L as $CaCO_3$	20	20	60	100
シリカ	mg/L as SiO_2	20	20	60	100
[CaH]×[SiO_2]	−	800	800	7200	20000
ランジェリア指数	−		−0.6	1.0	1.8
リズナー指数	−		8.9	6.3	5.1

【００２８】

【表２】

	ポリマー			腐食速度			
	モノマー成分	重量平均分子量	濃度 (mg-Solid/L)	試験水A (S・C=800)	試験水B (S・C=800)	試験水C (S・C=7200)	試験水D (S・C=20000)
実施例1	マレイン酸	1000	100	○	○	○	○
実施例2	マレイン酸	1500	100	○	○	○	○
実施例3（混合品）①:②=6:4	①マレイン酸	1000	60	○	○	○	○
	②アクリル酸/AMPS	11000	40				
比較例1	マレイン酸/イソブチレン	20000	100	×	×	○	○
比較例2	アクリル酸	8000	100	×	×	×	×
比較例3	エポキシコハク酸	1500	100	×	×	○	○
比較例4	アクリル酸/AMPS	11000	100	×	×	○	○
比較例5	アクリル酸/HEMA	3000	100	×	×	×	○
実施例4	マレイン酸	1000	30	○	○	○	○
実施例5	マレイン酸	1000	50	○	○	○	○
実施例6（混合品）	マレイン酸	1000	30	○	○	○	○
	アクリル酸/AMPS	11000	20				
比較例6	マレイン酸	1000	5	×	×	×	×
比較例7	マレイン酸	1000	10	×	×	×	×
比較例8	マレイン酸	1000	15	×	×	×	○
比較例9（混合品）	マレイン酸	1000	6	×	×	×	○
	アクリル酸/AMPS	11000	4				

AMPS:2－アクリルアミド－2－メチルプロパンスルホン酸

HEMA:2－ヒドロキシエチルメタアクリレート

S・Clは$[SiO_2]\cdot[CaH]$を表す。

○:腐食速度20mdd未満、×:腐食速度20mdd以上

【００２９】

＜考察＞

１）ポリマーを１００ｍｇ／Ｌ添加した実施例１～３と比較例１～５とを対比すると、マレイン酸重合体を用いた場合には、目視観察において腐食が見られなかった（実施例１、２）のに対し、その他のポリマーを用いた場合においては腐食が見られた（比較例１～５

）
２）マレイン酸重合体と、腐食抑制効果のないポリマーとを併用した場合であっても、腐食の発生を抑えることができた（実施例３）。
３）試験水Ｂ，Ｃにおいて、マレイン酸重合体の濃度が３０ｍｇ／Ｌ未満の場合は、十分な防食効果が得られなかった（比較例６～９）。
４）試験水Ｂ，Ｃにおいて、マレイン酸重合体の濃度が３０ｍｇ／Ｌ以上の場合は、十分な防食効果が得られた（実施例４～６）。
５）試験水Ｂ，Ｃにおいて、マレイン酸および／又はその水溶性塩から選ばれる１種以上の重合体の濃度が３０ｍｇ／Ｌ以上であれば、その他のポリマーが添加されていても防食機能を阻害されることはなかった（実施例６）。
６）比較例８，９のポリマーでも試験水Ｄのように硬度成分が多い試験水の場合には腐食が抑制されるが、他の試験水Ａ～Ｃでは、腐食は抑制されない。

【００３０】

以上の実施例及び比較例より、本発明によると開放循環冷却水系の運転開始時などの低濃縮条件において、過剰にｐＨを上昇させることなく良好な金属の防食効果を維持することができることが認められた。