(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[5]
C02F 5/12
C02F 1/64

(45) 공고일자 1990년07월30일
(11) 공고번호 90-005508

(21) 출원번호 특1987-0000053
(22) 출원일자 1987년01월07일
(65) 공개번호 특1987-0007065
(43) 공개일자 1987년08월14일

(30) 우선권주장 4806 1986년01월13일 일본(JP)
(71) 출원인 구리다 고오교오 가부시기가이샤 다까오까 기요시
일본국 도오교오도 신주꾸구 니시신주꾸 3쪼오메 4방 7고

(72) 발명자 고바야시 겐지
일본국 가나가와껭 요꼬하마시 쓰루미꾸 바바 6-13-20
가네꼬 이찌로
일본국 도오교오도 마찌다시 쓰루가와 6-8-12-201
고바야시 마사히로
일본국 도꾸시마껭 도꾸시마시 가와우찌쬬 에노기제 364 반지노 1
나까노 신지
일본국 도꾸시마껭 도꾸시마시 가와우찌쬬 가가스노 463-10

(74) 대리인 최재철

심사관 : 정훈 (책자공보 제1969호)

(54) 보일러 용수의 철분산제

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

보일러 용수의 철분산제

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 보일러 용수중의 철을 제거하기 위한 방식성 분산제(防蝕性分散劑)에 관한 것이다. 보일러 설비에 있어, 보일러 공급용수중의 철 성분은 용존 산소에 의해 산화되어 산화철로 바뀐다. 이 산화철이 보일러 설비의 내벽면에 퇴적할 경우, 부식, 열전도장애, 폭발사고 그밖의 장애가 일어나는 것은 잘알려진 사실이다. 20㎏/㎠ 이하의 저압하에 가동하는 보일러 공급용수는 통상 원수(原水)이거나 연수(軟水)이다. 원수 또는 연수는 일반적으로 철을 함유하므로 이 철성분은 저압보일러 설비중에서 산화하여 Fe_2O_3 형태로 보일러 설비의 내벽면에 퇴적하게 된다. 이를 방자하기 위하여 보일러 용수에 폴리아크릴레이트를 분산제로서 첨가하고 산화철을 제거하는 것이 통상적으로 강구되어 왔다. 이는 분산제를 보일러 용수에 사용하지 않을 경우 수중에 분산되는 상태가 되지 않고 보일러관 내벽에 퇴적하는 것을 막기 위함이다.

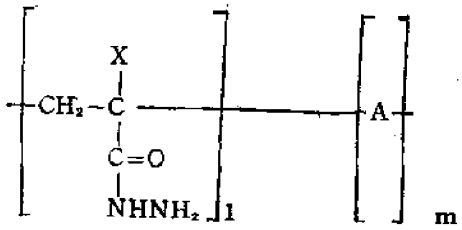
그런데 20㎏/㎠ 이상의 압력하에 가동하는 보일러 설비에서는 보일러에 미치는 열적부담이 매우 높아서 보일러 용수중에 함유된 불순물로 인한 영향이 매우 크다. 따라서 보일러 용수로는 탈염 처리한 물은 사용하지 않으면 안된다. 즉 보일러 용수는 사용전 가능한 철성분을 제거하는 방책이 강구되며, 응축수도 보일러 용수로 도입하기전에 철성분을 제거하는 처리를 충분히 하지 않으면 안되는 것이다. 그러나 위와같은 방책을 강구함에도 불구하고 보일러 용수로부터 철성분을 완전히 제거하여 보일러관내의 퇴적현상을 방지하는 것을 불가능하다.

퇴적물의 80 내지 90%는 Fe_3O_4 형태의 산화철임이 밝혀졌다. 따라서 보일러 용수로는 통상적으로 탈염처리한 물을 사용하고 수년마다 한 번씩 산세척을 하고 있다.

상술한 바와같이 원수 또는 연수를 사용하는 보일러에 있어서는 보일러 용수중의 철성분을 분산시키기 위해 통상 폴리아크릴레이트를 분산제로 사용하고 있다. 폴리아크릴레이트의 분산효과는 어느정도 실용성이 있으나 만족할만한 것은 못된다. 더우기 탈염수를 용수로 하는 보일러에 있어서는 폴리아크릴레이트를 사용하는 경우에도 분산효과가 약 1 내지 30% 떨어진다. 이는 퇴적현상이 Fe_3O_4 형태로 이루어지기 때문이다. 또 폴리아크릴레이트의 첨가는 보일러 용수의 pH를 표준치(참조 ; JIS B8223) 이상으로 올리기 때문에 이롭지 못하다.

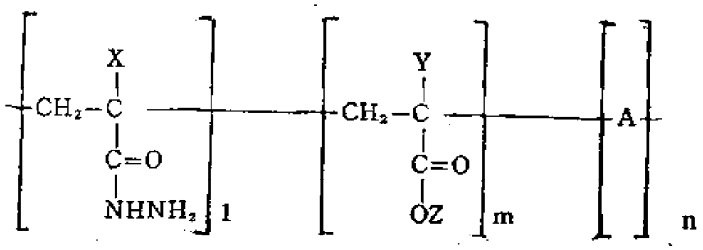
일본특허공보 제6154/1986호에는 보일러 용수 처리제로서 하기 반복단위를 갖는 수용성 고분자화합

물을 개시하고 있다.



위에서 X는 수소원자 또는 메틸기이고, A는 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 아크릴에스테르 또는 메타크릴에스테르이며, l 및 m은 반복단위의 몰 %를 나타내는데, l는 10 내지 100이고 m은 0 내지 90이다.

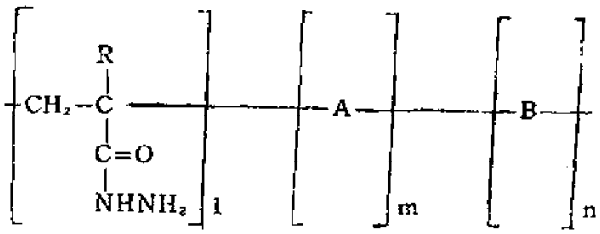
일본특허공보 제6154/1986호는 상기 수용성 고분자 화합물이 보일러 용수중에서 우수한 산소제거작용과 스케일 방지작용을 나타낸다고 밝히고 있으나, 보일러관내의 철산화물 퇴적방지 또는 억제에 대하여는 전혀 시사하고 있지 않다. 유사하게 일본특허공개공보 제94482/1979호도 스케일 방지제로서 하기 반복단위를 갖는 터폴리머를 공개하고 있지만, 보일러관내의 철산화물 퇴적방지나 억제에 대하여는 아무런 시사가 없다.



위에서 X 및 Y는 각각 수소원자 또는 메틸기이고, Z는 수소원자, 나트륨, 칼륨, 암모늄, 히드라지움 또는 유기암모늄이고, A는 아크릴아미드, 아크릴에스테르 또는 메타크릴에스테르이고, l, m 및 n은 $5 \leq l < 90$, $5 \leq m < 90$, $l+m+n=100$ 관계하의 반복단위 몰 %를 나타낸다. 본 발명은, 보일러 용수중에 불가피하게 용존하는 철이 산화철형태로 퇴적하는 것을 방지하는 새로운 철분산제에 관한 것이다.

본 발명의 철분산제는, 원수 또는 연수를 보일러 용수로 사용하는 보일러관벽에 산화철이 퇴적하는 것을 방지하고 통상의 폴리아크릴레이트와 같거나 그 이상의 효과를 나타낼 뿐 아니라 제염처리수를 사용하는 보일러 설비에 있어서도 우수한 분산효과를 나타내며 보일러 용수의 pH를 떨어뜨리지 않는다.

본 발명의 철분산제는 아래 일반식(1)의 반복단위를 갖는 아크릴공중합체 또는 터폴리머와, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트의 호모폴리머 또는 공중합체의 혼합물로 이루어져 있다.



(1)

위의 일반식에서, R은 수소원자 또는 메틸기이고, A는 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 아크릴에스테르 또는 메타크릴에스테르이고, B는 아크릴산, 아크릴레이트, 메타크릴산, 메타크릴레이트 또는 반복단위 A와 공중합될 수 있는 단량체이며, l, m 및 n은 $10 \leq l \leq 70$, $10 \leq m \leq 70$, $10 \leq m \leq 90$, $n \leq 50$ 및 $l+m+n=100$의 관계를 갖는 반복단위의 몰 %를 나타낸다.

일반식(1)로 표시되는 본 발명 분산제의 제1성분은, 필수반복단위로 (a) 아크릴 또는 메타크릴 하이드라지드와 (b) 아크릴아미드나 메타크릴아미드 또는 알킬에스테르를 가지며, 임의의 반복단위로 아크릴산, 아크릴레이트, 메타크릴산, 메타크릴레이트 또는 반복단위 A와 공중합될 수 있는 단량체를 갖는 고분자 화합물이다. 필수반복단위가 될수있는 아크릴 또는 메타크릴 알킬에스테르는 메틸에스테르, 에틸에스테르 또는 부틸에스테르등이다. 임의의 반복단위 될수있는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트는 나트륨염, 아민염, 아크릴산의 암모늄염 또는 메타크릴산의 유사물이다. 반복단위 A와 공중합될 수 있는 단량체로는 예컨대 염화비닐, 아세트산비닐, 부타디엔, 스티렌, 아크릴로니트릴 따위를 들 수 있다.

일반식(1)로 표시되는 고분자화합물을 구성하는 성분을 몰 %로 나타낼 경우, 아크릴 또는 메타크릴 하이드라지드로 구성되는 반복단위는 10 내지 70몰 %이고, 반복단위 A는 10 내지 90몰 %이다. 고분자 화합물(1)이 임의의 반복단위 B를 함유할 경우, 그 양은 50몰 %이하이다.

본 발명의 철분산제가 철분산 작용뿐아니라 산소 소거능력도 동시에 발휘할 것을 기대할 경우, 각 반복단위의 몰 %는 상기 범위에 있는 것이 바람직하다. 그런데 각 반복단위의 몰 %가 상기 범위에

속하는 경우, 고분자 화합물(1)은 블록공중합체, 교체공중합체 또는 렌덤 공중합체이다. 고분자 화합물(1)의 고유점도는 0.03(g/dℓ) 또는 그 이상이다. 용매는 1N 질산나트륨 용액을 사용하고 30℃에서 측정한다.

본 발명의 고분자 화합물(1)은 화학적 방법으로 제조할 수 있다. 그 대표적 제법은 폴리아크릴아미드 또는 폴리아크릴레이트에 반응하는 히드라진 하이드레이트 용액을 만들고, 아미드 그룹 또는 에스테르 결합을 히도라지노 그룹으로 치환하는 것이다.

이 방법에 사용되는 출발물질은 폴리메타크릴아미드 또는 폴리메타크릴레이트이고, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 아크릴에스테르 및 메타크릴 에스테르로 이루어진 그룹으로부터 선택된 임의의 2종 이상의 단량체로 구성된 공중합체도 사용할 수 있다. 또 출발물질로 사용되는 중합체 또는 공중합체는 반복단위 B를 함유하는 경우도 있다.

본 발명 철분산제의 제2성분은 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트의 호모폴리머 또는 공중합체이다. 아크릴레이트는 예컨대 나트륨아크릴레이트 또는 암모늄아크릴레이트이고 메타크릴레이트는 나트륨메타크릴레이트 또는 암모늄메타크릴레이트를 들수 있다.

상기 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트와 공중합할 수 있는 성분으로는 아크릴아미드, 하이드록시에틸 메타크릴레이트, 3-알릴옥시-2-하이드록시프로판설포네이트, 3-알릴옥시-1, 2-디하이드록시프로판설포네이트등을 들수 있다. 고분자물질 즉 제2성분은, 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트로 이루어진 반복단위 50몰 %이상을 함유하고, 그 분자량은 300 내지 100,000 바람직하기로는 500 내지 40,000이다. 제1성분에 대한 제2성분의 혼합비는 9 : 1 내지 1 : 9, 바람직하기로는 7 : 3 내지 3 : 7(중량비)이다.

고분자화합물(1), 즉 제1성분의 $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}NHNH_2$ 부위는 물에서 가수분해되어 히드라진을 생성한다. 상기 부위는 히드라진이 분리되어 카르복실기로 전환되므로 pH를 떨어뜨릴 우려가 있다. 그러나 이러한 염려를 할 필요가 없다. 제1성분과 함께 공존하는 제2성분의 작용으로 pH가 안전하게 조절되기 때문이다. 제2성분인 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트의 호모폴리머 또는 공중합체가 수중에서 열분해되어 탈카르복실화하여 알카리를 생성하므로서 pH 저하가 조절된다.

본 발명의 철분산제를 효율적인 양, 즉 0.01 내지 10㎎/ℓ가량 보일러 용수에 첨가하므로서 보일러 용수중에 함유된 철성분이 산화철로서 퇴적하는 것을 효과적으로 방지할 수 있다.

본 발명의 철분산제는 중간압력 또는 고압하여 가동하는 순수공급 보일러에서 철분산제를 통상 사용하지 않았을 경우 특히 현저한 효과를 발휘한다. 본 발명의 철분산제는 산화철의 퇴적을 방지하는데 탁월한 효능을 발휘하는 반면 보일러 용수의 pH를 알맞게 조절하여 주기 때문이다. 한편 본 발명의 분산제는 스케일 방지제같은 다른 보일러 용수처리제와 함께 병용할 수도 있다.

[실시예]

본 발명 분산제와 통상의 철분산제를 40㎏/㎠ 압력하에 120㎥/hr의 속도로 공급하는 순수 보일러 용수에 사용하여 그 효능을 대비한다. 첫번째 시험으로 0.5g/ℓ의 히드라진 및 4.6㎎/ℓ의 나트륨폴리아크릴레이트를 보일러 용수(탈염수)중에 혼합한다. 보일러를 3일간 가동한후 보일러 순환용수를 검사한다.

두번째 시험으로, 아크릴하이드라지드로 구성된 반복단위 60몰 %를 가지며 아크릴아미드로 구성된 반복단위 40몰 %를 가지는 공중합체 화합물 2중량부와 나트륨 폴리아크릴레이트 1중량부로 이루어진 본 발명의 분산제를 4.6㎎/ℓ비율로 혼합한 공급용수를 주입한다.

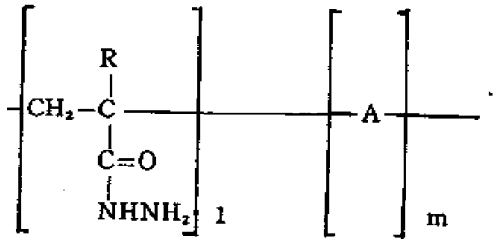
상기한 방법과 동일하게 보일러를 3일간 가동하고 보일러 순환용수를 검사한다. 시험결과는 첫번째 시험 보일러(순환) 용수의 철 농도는 100으로 할때, 본 발명의 철분산제를 사용한 두번째 시험에서의 철농도는 160이다. 한편, 보일러 용수와 증기응축수중의 용존산소량을 측정하고 각각 0.0㎍/ℓ임을 확인한다. 이 결과는 통상의 산소스케빈져, 히드라진으로서 산소제거능력에 있어서도 본 발명의 철분산제가 탁월한 효과가 있음을 보이는 것이다.

더우기 보일러 용수의 pH에 있어서, 첫번째 시험 보일러 용수의 pH가 10.2 내지 10.6으로 조절목적범위인 9.5 내지 10.2를 벗어나고 있는 반면에, 본 발명의 철분산제를 사용한 두번째 시험으로 보일러 용수의 pH는 알맞게도 10.0 내지 10.2이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

일반식(Ⅰ)의 반복단위를 갖는 아크릴 공중합체와 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트의 호모폴리머 또는 공중합체, 9 : 1 내지 1 : 9중량비로 조성된 보일러 용수의 철분산제.



(I)

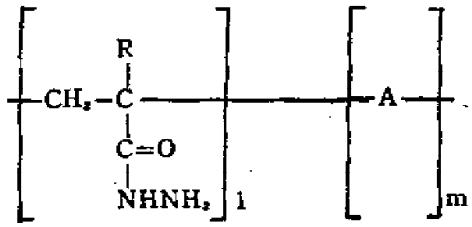
위의 일반식에서, R은 수소원자 또는 메틸기이고, A는 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드, 1 및 m은 $10 \leq l \leq 70$, $30 \leq m \leq 90$, 및 l+m+n=100의 관계를 갖는 반복단위의 몰 %를 나타낸다.

청구항 2

제1항에 있어서, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트의 호모폴리머 또는 공중합체가 300 내지 100,000의 분자량을 가지며 아크릴레이트, 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트와 메타크릴레이트로 이루어지는 반복단위 50몰 %이상을 함유하는 철분산제.

청구항 3

일반식(Ⅰ)로 표시되는 고분자 화합물 및 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트의 호모폴리머 또는 공중합체로 이루어지는 보일러 용수 철분산제를 0.01 내지 10㎎/ℓ의 양으로 보일러 공급용수에 첨가하여 보일러 용수중의 철성분을 분산처리하는 방법.



(I)

위의 일반식에서, R은 수소원자 또는 메틸기이고, A는 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드, 1 및 m은 $10 \leq l \leq 70$, $30 \leq m \leq 90$, 및 l+m=100의 관계를 갖는 반복단위의 몰 %를 나타낸다.