(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3640540号
(P3640540)
(45)発行日　平成17年4月20日(2005.4.20)　(24)登録日　平成17年1月28日(2005.1.28)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
C02F 1/50	C02F	1/50	550L
C02F 1/00	C02F	1/50	510E
F28F 19/01	C02F	1/50	520F
	C02F	1/50	520K
	C02F	1/50	531Q

請求項の数 2　(全 7 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平10-273211
(22)出願日　平成10年9月28日(1998.9.28)
(65)公開番号　特開2000-102791(P2000-102791A)
(43)公開日　平成12年4月11日(2000.4.11)
審査請求日　平成14年6月4日(2002.6.4)

(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　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２丁目１０番１５号
(74)代理人　100065248
弁理士　野河　信太郎
(72)発明者　喜嶋　安彦
東京都千代田区丸の内２丁目５番２号　三菱瓦斯化学株式会社内
(72)発明者　押田　豊
東京都千代田区丸の内２丁目５番２号　三菱瓦斯化学株式会社内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】海水冷却水系への過酸化水素の効率的添加方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
海水冷却水系の取水口近傍に過酸化水素または過酸化水素供給化合物を添加して、該海水冷却水系内の導水路やプラント壁面への海生生物の付着を防止するにあたり、予め前記取水口近傍の水面下の海水のＴＯＣ値を測定し、該ＴＯＣ値が７．０ｐｐｍ以下となる水面下の位置に配管を通じて、海水生物の付着防止有効量の過酸化水素または過酸化水素供給化合物を添加することにより、該海水冷却水系中の過酸化水素の分解を抑制して、過酸化水素の海水生物の付着防止効果を持続させることを特徴とする海水冷却水系への過酸化水素の効率的添加方法。
【請求項２】
過酸化水素または過酸化水素供給化合物の添加量が、海水量に対する過酸化水素換算の濃度として０．１～２ｍｇ／Ｌである請求項１記載の過酸化水素の効率的添加方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
この発明は、海水冷却水系への過酸化水素の効率的添加方法に関する。さらに詳しくは、この発明は、海水冷却水系の取水口近傍に過酸化水素または過酸化水素供給化合物を添加して、該海水冷却水系内の導水路やプラント壁面への海生生物の付着を防止する際の過酸化水素の効率的添加方法に関する。
【０００２】

【従来の技術】
近年、海水は工業用冷却水として、発電所、製鉄所、石油化学プラントなどで大量に使用されている。しかし、海水中に生息するムラサキイガイ、フジツボ、コケムシ、ヒドロムシなどの海生生物が海水取水路、配管や導水路、熱交換器や復水器などの内壁に付着し、成長して通水路を狭め、さらに内壁から脱落し、配管や熱交換器の通水を阻害して冷却効率を低下させたり、また局部的な乱流を生じて金属の腐食障害を引き起こすなどの問題が発生している。
【０００３】
このような障害を防止するために、従来、付着した海生生物をロボットや治具により機械的に剥離除去したり、次亜塩素酸ナトリウム、二酸化塩素、塩素ガスなどの塩素発生剤を添加したりする方法などが採用されてきた。
しかしながら、機械的な剥離除去処理は、その処理を海生生物が比較的成長した段階で行うために廃棄物処理量が多くなり、廃棄物の腐敗臭による環境汚染の問題があった。また、剥離除去処理は、その作業に際して対象となる海水冷却水系のプラントの操業を一時停止する必要があった。
【０００４】
一方、塩素発生剤の添加による薬剤処理は、海生生物の付着を防止できたり、幼生（稚貝や幼虫）の段階の海生生物を除去できるため、廃棄物や腐敗臭の問題はない。しかし、塩素発生剤によって海生生物の付着を防止するには海水中の残留塩素濃度を０．１～０．２ｍｇ／Ｌに保つ必要があり、トリハロメタンや芳香族有機塩素化合物類の生成が危惧され、環境上好ましくない。
【０００５】
そこで、安全性の高い薬剤として、過酸化水素や過酸化水素発生剤（過酸化水素供給化合物）を使用する海生生物の付着防止方法が提案され（例えば、特公昭６１－２４３９号公報、特開平６－３４７１９４号公報および特開平８－１５５４６７号公報参照）、実用化されている。
過酸化水素はそれ自体毒性が低く、分解して水と酸素ガスになるので、残留毒や蓄積毒による環境汚染をもたらす心配はない。
【０００６】
また、過酸化水素とジグアニド（ビグアニド）重合物、長鎖アルキル窒素含有化合物、酢酸金属化合物またはカチオン性ポリマーなどとを併用することによって、海生生物の付着防止効力が向上することも提案されている（例えば、特開平５－３８４９０号公報参照）。
【０００７】
しかしながら、添加された過酸化水素や過酸化水素供給化合物が海水中で分解しやすいという問題があった。つまり、海水中の過酸化水素が分解してその濃度が低下すれば、海生生物の付着防止効力が低下してしまう。
過酸化水素の海生生物に対する防除効果は緩和であるため、海生生物、特にムラサキイガイの付着による障害を防止するためには、比較的高濃度で長期間使用する必要がある。したがって、海水使用量の多い海水冷却水系統においては薬剤の使用量がより多くなり、その経済的負担が大きくなるため、過酸化水素の分解を抑制することが望まれていた。
【０００８】
過酸化水素は塩素剤に比べて酸化力が弱く、有機物による分解が少ないとされているが、海水冷却水系に用いられることの多い閉鎖湾内の海水は以前に比べて浄化されているとはいえ、海水中での過酸化水素の分解率は高い。
このような海水中での過酸化水素の分解については、前記の先行技術文献では言及されていない。
【０００９】
【発明が解決しようとする課題】
この発明は、海水冷却水系の取水口近傍に過酸化水素または過酸化水素供給化合物を添加

して、該海水冷却水系内の導水路やプラント壁面への海生生物の付着を防止する際に、該海水冷却水系中の過酸化水素の分解を抑制して、過酸化水素を効率良く利用する方法を提供することを課題とする。

【００１０】

【課題を解決するための手段】

この発明の発明者らは、上記のような現状と認識に鑑み、海水冷却水系への過酸化水素や過酸化水素供給化合物の添加条件を検討した結果、薬剤を添加する位置における水中のＴＯＣ値が、過酸化水素の分解の重要な因子であることを見出し、本発明を完成するに到った。

【００１１】

かくして、この発明によれば、海水冷却水系の取水口近傍に過酸化水素または過酸化水素供給化合物を添加して、該海水冷却水系内の導水路やプラント壁面への海生生物の付着を防止するにあたり、予め前記取水口近傍の水面下の海水のＴＯＣ値を測定し、該ＴＯＣ値が７．０ｐｐｍ以下となる水面下の位置に配管を通じて、海水生物の付着防止有効量の過酸化水素または過酸化水素供給化合物を添加することにより、該海水冷却水系中の過酸化水素の分解を抑制して、過酸化水素の海水生物の付着防止効果を持続させることを特徴とする海水冷却水系への過酸化水素の効率的添加方法が提供される。

【００１２】

【発明の実施の形態】

この発明の方法を実施するためには、まず過酸化水素または過酸化水素供給化合物（以下、「薬剤」と称する）を添加する海水冷却水系の取水口近傍の水面下の海水のＴＯＣ値を測定し、次いで、測定したＴＯＣ値が７．０ｐｐｍ以下、好ましくは６．８ｐｐｍ以下となる水面下の位置に配管を通じて、海水生物の付着防止有効量の薬剤を添加する。

【００１３】

過酸化水素の分解は、ＴＯＣ値や空気などに依存するものと考えられ、上記のＴＯＣ値の規定値以下であれば、添加した過酸化水素の分解を抑制して、過酸化水素を効率良く利用することができる。

【００１４】

ＴＯＣ値は、海水中の全有機炭素量、すなわち海水中の有機汚濁物質を有機物の主構成成分である炭素の量として表示した値であり、燃焼赤外線分析法、ガスクロマトグラフ法、電気伝導度法などの公知の方法により測定することができる。

【００１５】

ＴＯＣ値は、海生生物が生息する海水冷却水系では、海生生物が空気との接触で活性化し、ＴＯＣ値が高くなる場合が多い。また、海水面近傍はエアレーション効果を受けやすく、ＴＯＣ値が高い場合が多い。ここで、「エアレーション」とは、液中に空気を強制的に吹き込み、溶存酸素の増加による物質の酸化、揮発性物質の除去、攪拌などを目的に行う操作を意味する。

【００１６】

したがって、海水面近傍を避けて、ＴＯＣ値が上記の規定値以下になる水面下の位置に薬剤を添加すればよい。具体的には、海水冷却水系の導水路内に薬剤を添加する場合、薬剤を注入する配管の先端を、海面下２メートル以下、好ましくは３メートル以下の位置にするのが好ましい。

また、実質的に空気の非存在下で、つまりできる限り空気が侵入しないようにして薬剤を添加することが好ましい。具体的には、海水で希釈した薬剤を海水冷却水系の導水路内に定量ポンプで圧入するのが好ましい。

【００１７】

海水冷却水系は、例えば、取水系設備、復水器やその他機器などの冷却対象となる設備および放水系設備などからなる。取水系設備は、導水路、海水中の異物を除去するスクリーン、循環水ポンプ（取水ポンプ）および循環水管（取水管）などからなる。この発明の方法では、取水ポンプの取水口近傍に薬剤を添加する。

【００１８】
この発明で用いられる薬剤としては、工業用として市販されている濃度３～６０％の過酸化水素水溶液や過酸化水素を水中で放出しうる過ホウ酸、過炭酸、ペルオキシ硫酸などの無機過酸、過酢酸のような有機過酸もしくはこれらの塩類が挙げられる。これらの薬剤を海水冷却水系に添加するにあたっては、海水や淡水で適宜希釈してもよい。具体的には、希釈用の海水を送水し、その海水中に適量の過酸化水素を注入する方法が挙げられる。
【００１９】
また、薬剤としては、海水を含む用水中で発生させた過酸化水素を用いることもできる。過酸化水素を発生させる方法としては、用水またはアルカリ溶液の電気化学的分解、用水への紫外線や放射線などの高エネルギー線照射あるいは生物代謝〔例えば、Poecillia vellifere （メダカ目カダヤシ科）〕などの方法が挙げられる。
【００２０】
薬剤の添加量は、海水量に対する過酸化水素換算の濃度として０．１～２ｍｇ／Ｌが好ましく、さらに好ましくは、０．１～１．０ｍｇ／Ｌである。
過酸化水素換算の濃度の測定方法としては、過マンガン酸カリウムやヨウ素による滴定法、硫酸チタン、フェノールフタレイン／硫酸銅やアミノアンチピリンを用いる吸光光度法、酸素電極法、発光法等のいずれの方法であってもよい。特に、フェノールフタレイン／硫酸銅やアミノアンチピリンを用いる吸光光度法は微量の定量が高感度で簡単にできるので好ましい。
【００２１】
また、薬剤を注入する配管の先端を導水路の取水口近傍の取水プラント壁面に添わせて注入することにより、壁面付近の過酸化水素換算の濃度が高くなるので、ムラサキイガイ等の二枚貝の導水路の壁面への付着をも効率的に防除することができる。
上記のような条件下でこの発明を用いることにより、過酸化水素の分解を持続的に抑制することができる。
【００２２】
【実施例】
この発明を実施例により以下に説明するが、これらの実施例によりこの発明が限定されるものではない。
【００２３】
実施例１
東京湾内に面した某製鉄所の海水冷却水系の導水路の海面ならびに海面下１ｍ、２ｍ、３ｍおよび５ｍの位置より海水を採取した。採取した海水の一部を分析して、ＴＯＣ値（ｐｐｍ）を求めた。
採取した海水３リットルをビーカーに入れ、海水中の過酸化水素濃度が１．０～１．３ｍｇ／Ｌになるように過酸化水素水（３５％水溶液）を添加し、エアレーションが起こらないようにスターラーで穏やかに攪拌した。攪拌開始直後、１５分後、３０分後および６０分後にビーカーから海水を採取し、海水中の過酸化水素濃度をアミノアンチピリン法を用いた吸光光度法によって測定し、各条件における過酸化水素の消耗率（％、分解率）を求めた。
比較例として、強い攪拌でエアレーションを起こした海水についても同様に試験した。得られた結果を試験条件とともに表１に示す。
【００２４】
【表１】

	採取位置 海面下(m)	TOC(*) (ppm)	エアレーション 有無		経過時間(分) 0	15	30	60
比較例	0	7.22	無	過酸化水素濃度	1.2	0.8	0.8	0.6
				過酸化水素消耗率	0.0	33.3	33.3	50.0
〃	1	7.03	無	過酸化水素濃度	1.3	1.1	0.9	0.7
				過酸化水素消耗率	0.0	15.4	30.8	46.2
実施例	2	6.84	無	過酸化水素濃度	1.1	1.1	1.0	0.9
				過酸化水素消耗率	0.0	0.0	9.1	18.2
〃	3	6.46	無	過酸化水素濃度	1.2	1.2	1.1	1.1
				過酸化水素消耗率	0.0	0.0	8.3	8.3
〃	5	6.08	無	過酸化水素濃度	1.0	1.0	1.0	1.0
				過酸化水素消耗率	0.0	0.0	0.0	0.0
比較例	0	7.22	有	過酸化水素濃度	1.1	0.7	0.2	0.1
				過酸化水素消耗率	0.0	3.6	81.8	90.9
〃	1	7.03	有	過酸化水素濃度	1.2	0.8	0.4	0.3
				過酸化水素消耗率	0.0	33.3	66.7	75.0
〃	2	6.84	有	過酸化水素濃度	1.1	0.7	0.4	0.3
				過酸化水素消耗率	0.0	36.4	63.6	72.7
〃	3	6.46	有	過酸化水素濃度	1.0	0.7	0.5	0.4
				過酸化水素消耗率	0.0	30.0	50.0	60.0
〃	5	6.08	有	過酸化水素濃度	1.3	0.9	0.6	0.4
				過酸化水素消耗率	0.0	30.8	53.8	69.2

表中、過酸化水素濃度は「ｍｇ／Ｌ」で、過酸化水素消耗率は「％」で表される。

ＴＯＣ(*)は全有機炭素量を表す。

【００２５】

実施例２

東京湾内に面した某製鉄所の海水冷却水系の導水路（海水取水量約２万m^3／時間）において、復水器への海水取水口近傍の導水路壁面近くに過酸化水素を添加し、その過酸化水素の消耗率（％）を求めた。

まず、導水路の海面下３ｍ、壁面より５ｃｍの位置へ１０m^3／時間の海水を送水し、この海水に定量ポンプで１時間当たり２０ｋｇの過酸化水素を４時間注入した。導水路の取水海水中の過酸化水素濃度は、約１ｍｇ／Ｌに相当する。

過酸化水素の注入開始から０．５時間後、１．５時間後および２．５時間後に復水器の冷却水側の入口の海水を採取し、海水中の過酸化水素濃度をアミノアンチピリンを用いた吸光光度法によって測定し、過酸化水素の消耗率（％）を求めた。

比較例として、過酸化水素の注入位置を導水路の海面下５～１０ｃｍとした場合について

も同様に試験した。得られた結果を試験条件とともに表２に示す。

【００２６】

【表２】

	注入位置 海面下(m)	注入開始後の 採取時間(hr)	過酸化水素 濃度(mg/L)	過酸化水素 消耗率(%)
実施例	3	0.5	0.85	15
	3	1.5	0.92	8
	3	2.5	0.94	6
比較例	0.1	0.5	0.33	67
	0.1	1.5	0.42	58
	0.1	2.5	0.38	62

【００２７】

実施例２の比較例では、エアレーションを起こした実施例１の比較例と同様に過酸化水素が分解した。これは、海面近傍では大気の巻き込みや接触などによりエアレーションを起こしたのと同様の状態になっていたためと考えられる。

【００２８】

【発明の効果】

この発明の海水冷却水系への過酸化水素の効率的添加方法は、海水冷却水系の取水口近傍に薬剤を添加して、該海水冷却水系内の導水路やプラント壁面への海生生物の付着を防止するにあたり、予め前記取水口近傍の水面下の海水のＴＯＣ値を測定し、該ＴＯＣ値が７．０ｐｐｍ以下となる水面下の位置に配管を通じて、海水生物の付着防止有効量の薬剤を添加することにより、該海水冷却水系中の過酸化水素の分解を抑制して、過酸化水素の海水生物の付着防止効果を持続させることを特徴とする。

したがって、薬剤の添加量を低減することができ、経済的かつ効率的に海生生物の付着による障害を防止することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	FI	
	C02F 1/50	540B
	C02F 1/00	U
	F28F 19/00	501A

(72)発明者　梶原　庄一郎
東京都千代田区丸の内2丁目5番2号　三菱瓦斯化学株式会社内
(72)発明者　西村　国男
大阪市東淀川区東淡路2丁目10番15号　株式会社片山化学工業研究所内
(72)発明者　若尾　芳治
大阪市東淀川区東淡路2丁目10番15号　株式会社片山化学工業研究所内

審査官　小久保　勝伊

(56)参考文献　特開平6－347194（JP，A）
特開昭51－94001（JP，A）
特開昭8－155467（JP，A）
特公昭61－2439（JP，B2）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，DB名)
C02F 1/50、1/72