

發明專利說明書

200538405

(本說明書格式、順序及粗體字、請勿任意更動、※記號部分請勿填寫)

※申請案號：94107049

※申請日期：2005年3月8日

※IPC分類：C02F5/00

一、發明名稱：(中文/英文)

冷卻水處理方法和處理藥劑

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商・栗田工業股份有限公司

代表人：(中文/英文)

藤野宏

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都新宿區西新宿3丁目4番7號

國籍：(中文/英文)

日本/JAPAN

三、發明人：(共3人)

姓名：(中文/英文)

1. 大高秀夫

2. 幸田昌賴

3. 井芹一

國籍：(中文/英文)

1. 日本/JAPAN

2. 日本/JAPAN

3. 日本/JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

日本；2004 年 5 月 25 日；2004-154821

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於同時防止開放式循環冷卻水系統的金屬腐蝕和水垢障礙的處理方法和處理藥劑。

【先前技術】

在開放式循環冷卻水系統中設置的金屬部件，例如碳鋼、銅或銅合金製的換熱器和反應釜、配管，因與冷卻水接觸而受到腐蝕，通常藉由添加藥劑來施行防蝕處理。

例如為了抑制碳鋼製造的換熱器、反應釜和配管的腐蝕，過去對冷卻水添加正磷酸鹽、六偏磷酸鹽、羥基亞乙基二膦酸鹽、膦酸基丁烷三羧酸鹽等的磷化合物。而且有時還單獨添加或者並用鋅鹽或重鉻酸鹽之類重金屬鹽。但是，該等磷化合物或重金屬鹽的大量使用，特別是重金屬鹽的大量使用，由於污染水質，有引起對環境重大影響之慮，所以重視其處理或排水處理且需要很大費用。

另一方面，對於銅和銅合金材料的防蝕，雖然主要使用含氮的吡咯類或磷鋅系藥品，但是一旦將大量添加了含氮的藥品或磷的冷卻水排放到封閉水域中，水域中該等物質的濃度上升，就會因富營養化而形成赤潮等導致環境破壞的問題。

然而，對於不含水垢防止劑，鈣硬度和鎂鹼度高的水系而言，人們知道：碳鋼雖然最初腐蝕，但是一旦受到一定程度的腐蝕就難進一步腐蝕。據認為，這是因為因腐蝕反應

而使金屬表面上氧還原反應活化，產生氫氧離子，金屬表面的 pH 增高，因此碳酸鈣等水垢析出而覆蓋在金屬表面上，所以使氧供給量減少，結果腐蝕反應受到抑制的緣故。

但是，水垢在金屬表面上的附著，雖然能夠抑制腐蝕反應，但是大量水垢的附著，由於換熱器或反應釜等中因傳熱受阻而使效率降低，產生性能不良。而且，在配管系統中因水垢使流體通路變窄，導致幫浦的噴出壓力上升，在顯著的情況下會出現配管堵塞之類的各種障礙。

為防止碳酸鈣的析出，添加膦酸或聚膦酸等磷化合物或順丁烯二酸聚合物是有效的，在開放循環冷卻水系統中添加該等化合物一般能防止碳酸鈣的析出，杜絕水垢水垢的影響（例如參照特開平 9-174092 號公報）。但是，當水系統的水質超過該等化合物對碳酸鈣析出防止性能的界限的情況下，碳酸鈣則迅速結晶，招致水垢障礙。而且使用了磷化合物或鋅鹽的情況下，因磷酸鈣或磷酸鋅鈣的析出同樣產生障礙。因此，該等化合物能夠應用的水質受限制，其濃縮倍數上限也受限制，使用上受到限制。

【發明內容】

本發明目的在於提供一種不會引起上述問題，能夠同時防止開放式循環冷卻水系統中碳鋼和銅、銅合金等金屬製設備、機器的腐蝕和水垢障礙的冷卻水的處理方法和處理藥劑。

本發明的冷卻水的處理方法是在抑制冷卻水系統的金

屬的腐蝕的同時防止水垢障礙的冷卻水的處理方法，其特徵在於向該冷卻水中添加碳酸鈣析出抑制劑和碳酸鈣分散劑，使碳酸鈣微粒在該冷卻水中分散，在該金屬表面上生成防蝕被膜。

如上所述，為了抑制金屬的腐蝕，雖然在金屬部件的表面上形成碳酸鈣防蝕被膜的方法有效，但是要使水中的鈣離子和碳酸離子直接生成該碳酸鈣防蝕被膜，由於其反應速度慢，而且對於充分抑制金屬腐蝕部位的腐蝕而言其濃度不足，所以並不實用。此外，由於向金屬表面供給該等離子取決於在水中的擴散，所以容易受系統內的流速或濃度的影響，穩定而可靠地生成被膜是困難的。

本發明中，藉由使對金屬的腐蝕部位作用的碳酸鈣事先能以能夠分散的微粒形式存在於冷卻水中，對腐蝕部位增加供給量，使碳酸鈣防蝕被膜早期穩定而可靠地生成，另一方面藉由提高其分散性來防止水垢的過度附著，防止水垢的障礙。也就是說，本發明中為了形成和分散該微細的碳酸鈣微粒，組合使用：碳酸鈣析出防止劑，用以防止碳酸鈣析出；以及碳酸鈣分散劑，用以使超過該碳酸鈣析出防止劑析出防止性能限度之水質中所產生的碳酸鈣不會粗大化而使其以一定範圍內的粒度分散。

本發明中，最好是分別在冷卻水中添加 1~100 毫克/升碳酸鈣析出抑制劑和碳酸鈣分散劑，使碳酸鈣微粒以 5~100 毫克/升分散的同時，使冷卻水中溶解的碳酸鈣的飽和指

數達到 1.2~3.5。

作為本發明中使用的碳酸鈣析出抑制劑，最好是從下述(1)膦酸系化合物、下述(2)羧酸聚合物、以及下述(3)羧酸系共聚物中選出的一種或兩種以上物質。

(1)羥基亞乙基二羧酸、2-膦酸基丁烷-1,2,4-三羧酸、胺基三亞甲基膦酸、1-膦酸基丁烷-1,2,3,4-四羧酸和膦酸基反丁烯二酸中至少一種物質，

(2)聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚順丁烯二酸、聚衣康酸、聚丙烯酸鹽、聚甲基丙烯酸鹽、聚順丁烯二酸鹽和聚衣康酸鹽中至少一種物質，

(3)含有 50 莫耳%以上的選自由丙烯酸、甲基丙烯酸、順丁烯二酸、衣康酸及其鹽構成的群中的一種或兩種以上的羧酸成分，以及 5 莫耳%以上的選自由 C4~C10 鏈烯、苯乙烯和二環戊二烯構成的群中的一種或兩種以上的不飽和烴成分的共聚物。

而且本發明中用的碳酸鈣分散劑，最好是從下述(4)羧酸系共聚物 and 下述(5)非離子型聚合物中選出的一種或兩種以上物質：

(4)含有 30 莫耳%以上從丙烯酸、甲基丙烯酸、順丁烯二酸、衣康酸及其等的鹽中選出的一種或兩種以上的羧酸成分，以及 5 莫耳%以上從乙烯基磺酸、烯丙基磺酸、苯乙烯磺酸、異戊二烯磺酸、3-烯丙氧基-2-羥基丙磺酸及其等的鹽中選出的一種或兩種以上含有磺酸基的不飽和烴成分的共聚物，

(5) 聚丙烯醯胺、聚乙烯醇、聚乙二醇、聚丙二醇及乙二醇-丙二醇嵌段共聚物中至少一種物質。

本發明中，為防止金屬腐蝕和產生水垢而利用碳酸鈣微粒，為此例如最好是採用下述方法(i)或(ii)，使碳酸鈣微粒在冷卻水中析出和分散。

(i) 在所述的冷卻水中添加從鈣鹽、碳酸氫鹽、碳酸鹽和鹼金屬氫氧化物中選出的一種或兩種以上物質使其與空氣接觸，使所述的碳酸鈣微粒析出和分散的方法；

(ii) 將所述的冷卻水的水溫上升，來析出和分散所述的碳酸鈣微粒的方法。

本發明的冷卻水的處理藥劑，其含有5~95重量%從上述(1)膦酸系化合物、上述(2)羧酸聚合物和上述(3)羧酸系共聚物中選出的一種或兩種以上碳酸鈣析出抑制劑，以及5~95重量%從上述(4)羧酸系共聚物和上述(5)非離子性聚合物中選出的一種或兩種以上碳酸鈣分散劑，可用於本發明的冷卻水的處理方法中。

採用本發明的冷卻水處理方法和處理藥劑，藉由在冷卻水系統內的金屬表面上，早期穩定地生成不會引起水垢障礙，但是卻能充分發揮防蝕效果的適當厚度的碳酸鈣防蝕被膜，在抑制該金屬腐蝕的同時能夠確實防止水垢的障礙。

【實施方式】

以下詳細說明本發明的冷卻水的處理方法和處理藥劑。

本發明的冷卻水處理方法中，對冷卻水添加碳酸鈣析出抑制劑和碳酸鈣分散劑，使碳酸鈣微粒分散在冷卻水中，使水系統內的金屬表面上生成防蝕被膜。

作為在冷卻水中添加的碳酸鈣析出抑制劑，雖然可以使用過去作為碳酸鈣水垢防止劑用的物質等，但是較佳的，可以舉出從下述（1）膦酸系化合物、下述（2）羧酸聚合物和下述（3）羧酸系共聚物中選出的一種或兩種以上物質。

（1）羥基亞乙基二羧酸、2-膦基丁烷-1,2,4-三羧酸、胺基三亞甲基膦酸、1-膦基丁烷-1,2,3,4-四羧酸和膦基反丁烯二酸中至少一種物質，

（2）聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚順丁烯二酸、聚衣康酸、聚丙烯酸鹽、聚甲基丙烯酸鹽、聚順丁烯二酸鹽和聚衣康酸鹽中至少一種物質。該等羧酸聚合物的分子量以 500～5000 左右為佳。

（3）含有 40 莫耳%以上，最好是 50～90 莫耳%之從丙烯酸、甲基丙烯酸、順丁烯二酸、衣康酸及其等的鹽中選出的一種或兩種以上的羧酸成分，以及 5 莫耳%以上，最好是 10～50 莫耳%之 C4～C10 鏈烯（例如異丁烯、丁烯、異戊二烯等）、苯乙烯和二環戊二烯等不飽和烴成分中選出的一種或兩種以上不飽和烴成分的共聚物。該等羧酸共聚物的分子量以 1000～20000 左右為佳。

作為碳酸鈣分散劑，最好是使用具有如此官能基的物質，該官能基當碳酸鈣被羧基吸附時，能使磺醯基等荷電親水基團和醚類等疏水基團朝著外側取向，防止粒子間接近；

該碳酸鈣分散劑例如可以舉出從下述(4)的羧酸系共聚物
和下述(5)非離子性聚合物中選出的一種或兩種以上物質。

(4) 含有 30 莫耳%以上，最好是 50~90 莫耳%之從
丙烯酸、甲基丙烯酸、順丁烯二酸、衣康酸及其等的鹽中選
出的一種或兩種以上的羧酸成分，以及 5 莫耳%以上，最好
是 10~50 莫耳%之從乙烯基磺酸、烯丙基磺酸、苯乙烯磺
酸、異戊二烯磺酸、3-烯丙氧基-2-羥基丙磺酸及其等的鹽等
中選出的一種或兩種以上含有磺酸基的不飽和烴成分的共
聚物。該等羧酸系共聚物的分子量以 1000~20000 左右為佳。

(5) 聚丙烯醯胺、聚乙醇醇、聚乙二醇、聚丙二醇及
乙二醇-丙二醇嵌段共聚物中至少一種物質。該等非離子型共
聚物的分子量以 5000~100000 左右為佳。

冷卻水中的碳酸鈣析出抑制劑和碳酸鈣分散劑的添加
量，只要其添加量是足以獲得充分效果就可以，雖所使用藥
劑的種類、處理物件冷卻水的水質、以及防蝕物件金屬的種
類而異，但一般分別為 1~100 毫克/升，以 5~50 毫克/升為
佳，碳酸鈣析出抑制劑和碳酸鈣分散劑的總量為 10~100 毫
克/升左右。碳酸鈣析出抑制劑和碳酸鈣分散劑的添加量太少
時，就不能獲得充分的添加效果，而過多則不經濟，而且往
往使碳酸鈣微粒的生成減慢。此外，特別是在磷化合物的情
況下，由於有磷酸鈣的析出問題和排水處理問題而不佳。

本發明中，在冷卻水中被分散的碳酸鈣微粒的必要分
散量，因冷卻防蝕物件金屬的種類、處理物件冷卻水的水質
和水溫而異，一般為 1~1000 毫克/升左右，以 5~100 毫克/

實施例 1～7 和比較例 1～14

利用第 1 圖示意表示的間歇式冷卻水系評價試驗裝置，進行了實施例和比較例中防蝕效果和水垢防止效果的調查試驗。

試驗中使用的工業用水的水質如下表 1 所示。而且所使用的碳酸鈣析出抑制劑和碳酸鈣分散劑如下表 2 所示。

表 1 工業用水的水質

pH	7.4
電導率 (mS/m)	33
M 鹼度 (mg/Las CaCO ₃)	80
總硬度 (mg/Las CaCO ₃)	120
鈣硬度 (mg/Las CaCO ₃)	80
二氧化矽 (mg/L)	25

表 2 碳酸鈣析出抑制劑

A	順丁烯二酸/丙烯酸/苯乙烯共聚物 (莫耳比 60 : 25 : 15, 分子量 10000)
B	順丁烯二酸/異丁烯共聚物 (莫耳比 1 : 1、分子量 14000)
C	聚丙烯酸 (分子量 2000)
D	聚順丁烯二酸 (分子量 600)
E	胺基三亞甲基膦酸
F	羥基亞乙基膦酸
G	2-膦酸基丁烷-1,2,4-三羧酸

碳酸鈣分散劑

a	聚乙烯醇（分子量 20000）
b	聚乙二醇（分子量 12000）
c	丙烯酸/乙烯基磺酸共聚物（莫耳比 75：25、分子量 5000）
d	丙烯酸/烯丙基磺酸共聚物（莫耳比 70：30、分子量 3000）
e	丙烯酸/苯乙烯磺酸共聚物（莫耳比 80：20、分子量 8000）
f	丙烯酸/3-丙磺氧基-2-羥基丙磺酸共聚物（莫耳比 80：20、分子量 3000）
g	丙烯酸/羥基甲基丙烯酸酯/異戊二烯磺酸共聚物（莫耳比 70：10：20、分子量 13000）

第 1 圖的評價試驗裝置中，利用具有幫浦 P1 的循環配管 2 從冷卻塔 1 向換熱器 3 供給循環冷卻水，返水藉由配管 4 返回冷卻塔 1。5 是補給水的導入配管、6 是次氯酸鈉水溶液的導入配管、7 是表 3 所示藥劑的導入配管、8 是流動配管，分別具有幫浦 P2、P3、P4 和 P5。換熱器 3 是設有三根外徑 19 毫米、長 1500 毫米、厚度 2.3 毫米的碳鋼製管的蒸汽加熱管通水換熱器，該管上安裝有圖中未示出的腐蝕計。9 是管路配管，帶有閥門 9a。

該評價試驗裝置的運轉條件如下。

[運轉條件]

保有水量：350 升

循環水量：80 升/分鐘（包括換熱器管路的冷卻塔循環水量）

流動水量：4.5～9.5 升/小時（按濃縮倍數計）

補給水：工業用水

補給水量：24～29 升/小時（按濃縮倍數計）

流速：0.3 米/秒鐘

濃縮倍數：如表 3 所示

換熱器入口水溫：30℃

換熱器出口水溫：50℃（蒸汽加熱）

水溫溫差 Δt ：20℃

次氯酸鈉添加量：連續注入使冷卻水中殘留氯濃度達到 0.3～0.5 毫克/升

藥劑添加量：以表 3 所示添加濃度添加了表 3 所示的藥劑。

上述運轉進行 30 日，用腐蝕計測定了一次/日腐蝕速度（碳鋼）。冷卻水中鈣硬度分析每週進行一次，利用 0.1 微米的米利波阿過濾器 (Millipore filter) 來過濾冷卻水，採用滴定法求出了濾液的鈣硬度。而且篩檢程式捕捉部分的鈣硬度，加入鹽酸煮沸後，用原子吸收法測定。

經過 30 日運轉後，從換熱器中取出試驗管，乾燥後每隔 20 釐米將其切斷，用於評價附著物和腐蝕孔。試驗管的附著物用金屬刷子取下，由其乾燥重量和管面積計算出水垢的附著速度。而且取下附著物後的試驗管利用加入阻蝕劑的鹽酸酸洗後，除去腐蝕生成物。利用深度計測定試驗管表面上孔的深度，求出其最大值。

將濾液的鈣硬度、過濾捕捉部分的鈣硬度、換熱器中

管子的腐蝕速度、腐蝕孔的深度和水垢附著速度示於表 3 之中。其中腐蝕速度、濾液的鈣硬度和過濾捕捉部分的鈣硬度的測定值，分別採用該期間的平均值。

而且在表 3 中還一併記載了由補給水（工業用水）的鈣硬度乘以濃縮倍數的數值，扣除濾液的鈣硬度和過濾捕捉部分的鈣硬度之和的差值，作為水垢化傾向的指標。

此時溶解在冷卻水中的碳酸鈣飽和指數如表 3 所示，而且在冷卻水中分散的粒徑為 0.1~10 微米的碳酸鈣微粒量，由 0.1 微米過濾捕捉部分的鈣硬度計算為 0~30 毫克/升。

表 3

例		冷卻水 水質	碳酸鈣析 出抑制劑		碳酸鈣 分散劑		冷卻水中的鈣 硬 度 (mg/Las CaCO ₃)			冷 卻 水 中 溶 解 的 碳 酸 鈣 的 飽 和 指 數	評價效果		
			種 類	濃 度 (m g /L)	種 類	濃 度 (mg/ L)	0.1 微米 濾液	0.1 微米 過濾 捕捉	水垢 化傾 向*4		腐蝕 速度 (m dd)	腐蝕 孔深 度 (m /月)	水垢附 著速度 (mg/c m ² /月)
實 施 例	1	工 業 用	A	30	a	40	210	30	0	1.44	2.3	0.17	4.7
	2	水 3 倍濃	B	5	b	20	230	10	0	1.57	3.4	0.13	2.8
	3	縮 水	C	10	c	5	230	5	5	1.57	3.9	0.15	3.4
	4	工 業 用	D	20	d	20	300	15	5	1.96	2.7	0.21	9.8
	5	水 4 倍濃	E	6	e	20	315	5	0	2.03	2.3	0.17	3.6
	6	縮 水	F	6	f	15	310	5	5	2.01	1.8	0.16	2.1
	7	工 業 用 水 5 倍濃 縮 水	G	14	g	25	380	15	5	2.31	1.0	0.20	5.5
比 較 例	1	工 業 用	A	80			213	0	27	1.45	16.0	0.38	4.3
	2	水 3 倍濃	B	20			240	0	0	1.63	4.0	0.25	5.2
	3	縮 水	C	20			230	5*1	5	1.60	8.9	0.47	37.6
	4	工 業 用	D	40			310	0	10	2.01	7.2	0.37	38.0 ^{*3}
	5	水 4 倍濃	E	30			316	0	4	2.04	1.8	0.30	24.3 ^{*2}
	6	縮 水	F	20			310	0	10	2.01	1.6	0.28	27.1 ^{*2}
	7	工 業 用 水 5 倍濃 縮 水	G	40			376	0	24	2.30	1.9	0.26	11.7 ^{*3}
	8	工 業 用			a	80	155	0	85	0.99	60.5	0.44	38.0
	9	水 3 倍濃			b	40	160	0	80	1.04	43.2	0.52	27.6
	10	縮 水			c	20	200	0	40	1.37	13.8	0.34	6.0
	11	工 業 用			d	40	250	0	70	1.69	14.6	0.38	4.2
	12	水 4 倍濃			e	30	180	0	140	1.21	28.0	0.42	15.6
	13	縮 水			f	30	250	0	70	1.69	5.9	0.36	1.4
	14	工 業 用 水 5 倍濃 縮 水			g	40	230	0	170	1.57	8.3	0.32	2.3

*1 過濾器捕捉物是聚合物與鈣離子的膠凝物

*2 附著物的主要成分是磷酸鈣

*3 附著物的主要成分是矽酸鎂

*4 補給水（工業用水）的鈣硬度 X 濃縮倍數 — （濾液的鈣硬度 + 過濾捕捉鈣硬度）

表 3 表明採用本發明能夠同時防止冷卻水系統中金

屬的腐蝕和水垢障礙。

【圖式簡單說明】

第 1 圖是表示實施例和比較例中用的間歇式冷卻水系統
評價試驗裝置概要的系統圖。

【主要元件符號說明】

- | | |
|-------|-------------|
| 1 | 冷卻塔 |
| 2 | 循環配管 |
| 3 | 換熱器 |
| 4 | 配管 |
| 5 | 補給水導入配管 |
| 6 | 次氯酸鈉水溶液導入配管 |
| 7 | 藥劑導入配管 |
| 8 | 流動配管 |
| 9 | 管路配管 |
| 9a | 閥門 |
| P1~P5 | 幫浦 |

伍、中文發明摘要：

本發明可同時防止開放式循環冷卻水系統中金屬的腐蝕和水垢的障礙。對冷卻水中添加碳酸鈣析出抑制劑和碳酸鈣分散劑，使碳酸鈣微粒在該冷卻水中分散，使其在該金屬表面上生成防蝕被膜的冷卻水處理方法。藉由使對金屬的腐蝕部位作用的碳酸鈣事先能以能夠分散的微粒形式存在於冷卻水中，對腐蝕部位增加供給量，使碳酸鈣防蝕膜早期穩定而確實地生成，另一方面藉由提高其分散性來防止水垢的過度附著，防止水垢的障礙。為了形成和分散該微細的碳酸鈣微粒，組合使用：碳酸鈣析出防止劑，用以防止碳酸鈣析出；以及碳酸鈣分散劑，用以使超過該碳酸鈣析出防止劑析出防止性能限度之水質中所產生的碳酸鈣不會粗大化而使其以一定範圍內的粒度分散。

陸、英文發明摘要：

拾、申請專利範圍：

1. 一種冷卻水的處理方法，在抑制冷卻水系統的金屬的腐蝕的同時，防止水垢障礙，其特徵在於，

對該冷卻水中添加碳酸鈣析出抑制劑和碳酸鈣分散劑，使碳酸鈣微粒在該冷卻水中分散，以在該金屬表面生成防蝕被膜。

2. 如申請專利範圍第 1 項之冷卻水處理方法，其中分別對該冷卻水中添加 1~100 毫克/升的碳酸鈣析出抑制劑和碳酸鈣分散劑，使該碳酸鈣微粒以 5~100 毫克/升分散的同時，使在該冷卻水中溶解的碳酸鈣的飽和指數為 1.2~3.5。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之冷卻水處理方法，其中該碳酸鈣析出抑制劑係選自由下述 (1) 膦酸系化合物、下述 (2) 羧酸聚合物、以及下述 (3) 羧酸系共聚物組成的群中的一種或兩種以上：

(1) 羥基亞乙基二膦酸、2-膦酸基丁烷-1,2,4-三羧酸、胺基三亞甲基膦酸、1-膦酸基丁烷-1,2,3,4-四羧酸和膦酸基反丁烯二酸中的至少一種，

(2) 聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚順丁烯二酸、聚衣康酸、聚丙烯酸鹽、聚甲基丙烯酸鹽、聚順丁烯二酸鹽和聚衣康酸鹽中的至少一種，

(3) 含有 40 莫耳%以上的選自由丙烯酸、甲基丙烯酸、順丁烯二酸、衣康酸及其等的鹽組成的群中的一種或兩

種以上的羧酸成分，以及 5 莫耳%以上的選自由 C4~C10 的鏈烯、苯乙烯及二環戊二烯組成的群中一種或兩種以上的不飽和烴成分的共聚物。

4. 如申請專利範圍第 1~3 項中任一項之冷卻水處理方法，其中該碳酸鈣分散劑係從下述 (4) 羧酸系共聚物和下述 (5) 非離子性聚合物組成的群中選出的一種或兩種以上，

(4) 含有 30 莫耳%以上之從丙烯酸、甲基丙烯酸、順丁烯二酸、衣康酸及其等的鹽組成的群中選出的一種或兩種以上的羧酸成分，以及 5 莫耳%以上之從乙烯基磺酸、烯丙基磺酸、苯乙烯磺酸、異戊二烯磺酸、3-烯丙氧基-2-羥基丙磺酸及其等的鹽構成的群中選出的一種或兩種以上的含有磺酸基的不飽和烴成分的共聚物，

(5) 聚丙烯醯胺、聚乙烯醇、聚乙二醇、聚丙二醇及乙二醇-丙二醇嵌段共聚物中的至少一種。

5. 如申請專利範圍第 1~4 項中任一項之冷卻水處理方法，其中在該冷卻水中添加從鈣鹽、碳酸氫鹽、碳酸鹽和鹼金屬氫氧化物構成的群中選出的一種或兩種以上的物質，藉由使其與空氣接觸，來析出、分散該碳酸鈣微粒。

6. 如申請專利範圍第 1~5 項中任一項之冷卻水處理方法，其中藉由使該冷卻水的水溫上升，析出、分散該碳酸鈣微粒。

7.一種冷卻水處理劑，其特徵在於，含有 5～95 重量 % 之從下述（1）膦酸系化合物、下述（2）羧酸聚合物以及下述（3）羧酸系共聚物構成的群中選出的一種或兩種以上的碳酸鈣析出抑制劑，以及 5～95 重量 % 之從下述（4）羧酸系共聚物和下述（5）非離子性聚合物構成的群中選出的一種或兩種以上的碳酸鈣分散劑，

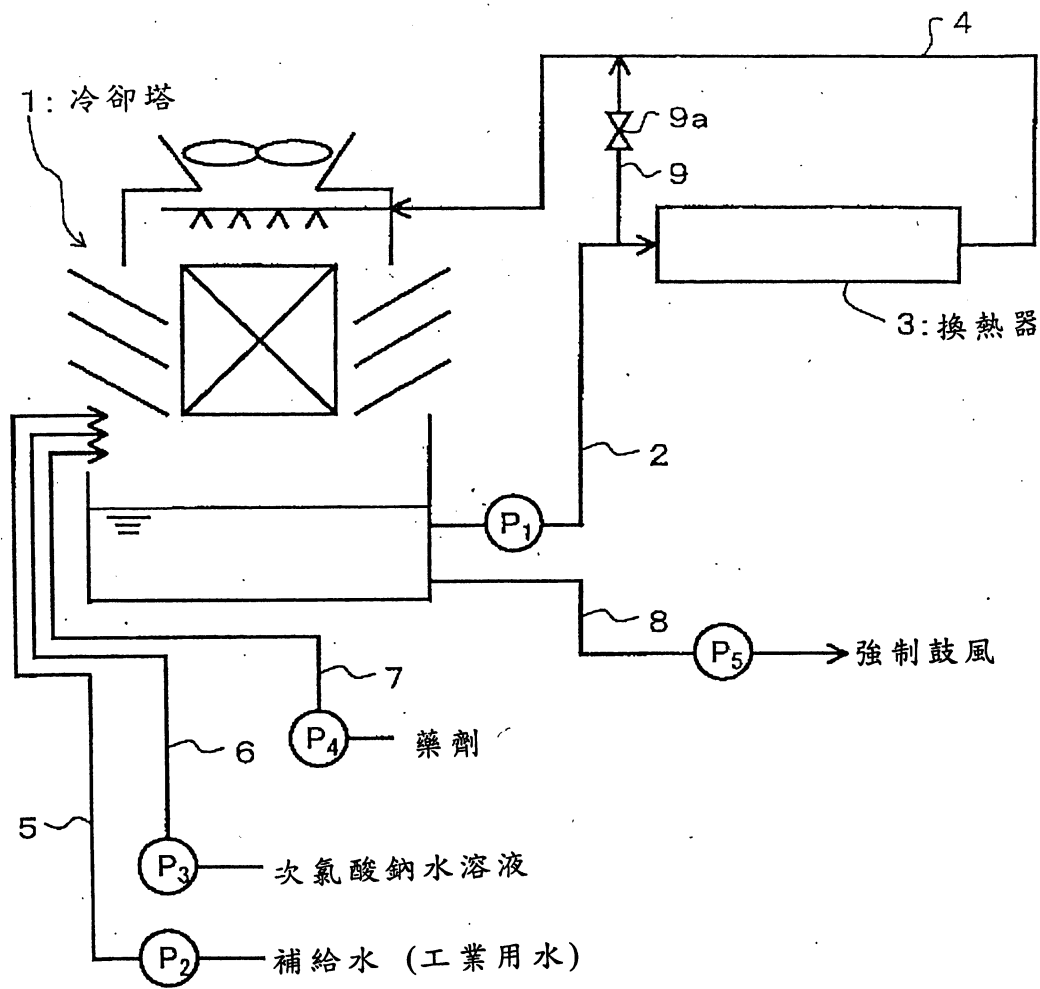
（1）羥基亞乙基二羧酸、2-膦酸基丁烷-1,2,4-三羧酸、胺基三亞甲基膦酸、1-膦酸基丁烷-1,2,3,4-四羧酸、以及膦酸基反丁烯二酸中的至少一種，

（2）聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚順丁烯二酸、聚衣康酸、聚丙烯酸鹽、聚甲基丙烯酸鹽、聚順丁烯二酸鹽、以及聚衣康酸鹽中的至少一種，

（3）含有 40 莫耳 % 以上之從丙烯酸、甲基丙烯酸、順丁烯二酸、衣康酸及其等的鹽組成的群中選出的一種或兩種以上的羧酸成分，5 莫耳 % 以上之從 C₄～C₁₀ 的鏈烯、苯乙烯和二環戊二烯組成的群中選出的一種或兩種以上的不飽和烴成分的共聚物，

（4）含有 30 莫耳 % 以上之從丙烯酸、甲基丙烯酸、順丁烯二酸、衣康酸及其等的鹽組成的群中選出的一種或兩種以上的羧酸成分，5 莫耳 % 以上之從乙烯基磺酸、烯丙基磺酸、苯乙烯磺酸、異戊二烯磺酸、3-烯丙氧基-2-羥基丙磺酸及其等的鹽組成的群中選出的一種或兩種以上的含有磺酸基的不飽和烴成分的共聚物，

(5) 聚丙烯醯胺、聚乙烯醇、聚乙二醇、聚丙二醇及
乙二醇-丙二醇嵌段共聚物中的至少一種。



第 1 圖

柒、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第 1 圖。

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

- 1 冷卻塔
- 2 循環配管
- 3 換熱器
- 4 配管
- 5 補給水導入配管
- 6 次氯酸鈉水溶液導入配管
- 7 藥劑導入配管
- 8 流動配管
- 9 管路配管
- 9a 閥門
- P1~P5 幫浦

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無