

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3685384号
(P3685384)

(45) 発行日 平成17年8月17日(2005.8.17)

(24) 登録日 平成17年6月10日(2005.6.10)

(51) Int. Cl.⁷

F I

CO2F 1/46
CO2F 1/42
CO2F 1/44
CO2F 1/461
CO2F 1/469

CO2F 1/46 Z
CO2F 1/42 A
CO2F 1/44 A
CO2F 1/46 101A
CO2F 1/46 103

請求項の数 3 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-134631 (P2000-134631)
(22) 出願日 平成12年5月8日(2000.5.8)
(65) 公開番号 特開2001-314862 (P2001-314862A)
(43) 公開日 平成13年11月13日(2001.11.13)
審査請求日 平成14年9月2日(2002.9.2)

(73) 特許権者 000001063
栗田工業株式会社
東京都新宿区西新宿3丁目4番7号
(74) 代理人 100075351
弁理士 内山 充
(72) 発明者 木幡 賢二
東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田
工業株式会社内
(72) 発明者 飯村 晶
東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田
工業株式会社内

審査官 富永 正史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スライム防止方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

冷却水中に浸漬した電極に10～40Vの電圧を印加し、水中の塩化物イオンから酸化剤を発生させて該酸化剤を供給するスライム防止方法において、電極への電圧印加の前段において、硬度除去手段に通水することを特徴とするスライム防止方法。

【請求項2】

硬度除去手段が、イオン交換装置、逆浸透膜装置、晶析手段及び電解による硬度除去手段から選択される1種又はそれらの組み合わせからなる請求項1記載のスライム防止方法。

【請求項3】

硬度除去手段が、バイパスラインに設置した電解セルの上流側に設けられ、電解セルに通水する冷却水についてのみ硬度を除去する請求項1又は請求項2記載のスライム防止方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、スライム防止方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、薬剤を添加しなくとも、塩化物イオンの電解により酸化剤を発生させて微生物の増殖を防止し、簡便かつ安全に安定してスライムの付着を防止することができるスライム防止方法に関する。

【0002】

10

20

【従来の技術】

冷却水は、石油化学産業や鉄鋼産業などの種々の産業分野において、間接的又は直接的に被処理物を冷却する目的で、あるいは、ビルの空調、冷暖房、その関連装置などに多量に利用されている。近年は、水資源の不足や有効利用の観点から、冷却水の使用量を削減するために、開放循環冷却水系の高濃縮運転における強制ブロー量の削減など、冷却水の高利用が行われている。このように冷却水を高度に利用した場合には、溶存塩類や栄養源の濃縮などにより、循環冷却水の水質が悪化し、細菌、黴、藻類などの微生物群に、土砂、塵埃などが混ざり合って形成されるスライムが発生しやすくなり、熱交換器における熱効率の低下や通水の悪化を引き起こし、またスライム付着下部において、機器や配管の局部腐食を誘発する。

10

そこで、このようなスライムによる障害を防止するために、種々の抗菌剤、例えば、次亜塩素酸ナトリウムや過酸化水素水などの酸化性抗菌剤などが用いられている。これらの抗菌剤は、薬品タンクに貯留され、薬注ポンプによって冷却水系に一定速度で注入されている。しかし、スライム防止のために抗菌剤を使用すると、ローリー運搬、コンテナ移動、キュービの高所への移動など、運搬に労力を要し、薬剤の取り扱い中に漏洩などを起こして人体に被害を与える危険性があり、薬剤の残量をチェックして定期的に補充する手間がかかるなどの問題がある。このために、水中の塩化物イオンの電解により生ずる残留塩素の利用が試みられている。

例えば、特開昭61-283391号公報には、配管構成を追加したり殺菌装置を設けずとも殺菌をなし得る飲料供給器の飲料水殺菌方法として、水回路に水道水と接触するように一对の電極を配置し、直流電圧を印加することにより電気分解を行って、水道水に含まれる塩素イオンを残留塩素に変換する飲料水殺菌方法が提案されている。しかし、電極に直流電圧を印加して長期間にわたって電気分解を継続すると、次第に電解効率が低下し、印加する電圧を上昇してもスライム防止に十分な酸化剤を発生させることが困難となる。そこで、食塩のような薬剤を添加して塩化物イオン濃度を高めた液を繰り返し電解して残留塩素濃度を高め、冷却水系を殺菌する方法も提案されている。しかし、この方法では食塩水の貯留槽を必要とするなど、装置が複雑になるのみならず、食塩の運搬、補充などに労力を要する点においても、従来の抗菌剤を使用する方法と比較して利点は少ない。

20

このために、より簡便かつ安全に電解によって安定して酸化剤を発生させ、冷却水のスライムを効果的に防止することができるスライム防止方法が求められていた。

30

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、薬剤を添加しなくとも、塩化物イオンの電解により酸化剤を発生させて微生物の増殖を防止し、簡便かつ安全に安定してスライムの付着を防止することができるスライム防止方法を提供することを目的としてなされたものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、長期間にわたって電気分解を継続した場合の電解効率の低下は、電極への硬度成分の付着によるものであり、電気分解の前段において硬度を除去することにより、長期間にわたって安定して酸化剤を発生させ、効果的にスライムを防止し得ることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

40

すなわち、本発明は、

(1) 冷却水中に浸漬した電極に10～40Vの電圧を印加し、水中の塩化物イオンから酸化剤を発生させて該酸化剤を供給するスライム防止方法において、電極への電圧印加の前段において、硬度除去手段に通水することを中心とするスライム防止方法、

(2) 硬度除去手段が、イオン交換装置、逆浸透膜装置、晶析手段及び電解による硬度除去手段から選択される1種又はそれらの組み合わせからなる第1項記載のスライム防止方法、及び、

(3) 硬度除去手段が、バイパスラインに設置した電解セルの上流側に設けられ、電解セ

50

ルに通水する冷却水についてのみ硬度を除去する第1項又は第2項記載のスライム防止方法、

を提供するものである。

【0005】

【発明の実施の形態】

本発明のスライム防止方法は、冷却水中に浸漬した電極に電圧を印加し、水中の塩化物イオンから酸化剤を発生させて該酸化剤を供給するスライム防止方法において、電極への電圧印加の前段において、硬度除去手段に通水するスライム防止方法である。

本発明方法においては、冷却水中に陽極及び陰極からなる一対の電極を浸漬し、これらの電極の端子間に外部電源を用いて電圧を印加する。これにより、陽極の表面において冷却水中の塩化物イオンが酸化され、次亜塩素酸イオンなどの酸化力を有する化学種が発生し、冷却水に次亜塩素酸塩を添加した場合と同様にスライムを防止することができる。

本発明方法に用いる電極の素材に特に制限はないが、陰極としては、例えば、ステンレス鋼、アルミニウム、銀などの電極を用いることができる。また、陽極としては、金属材料に白金族元素の単体又は酸化物を被覆した電極などを用いることができる。白金族元素としては、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム及び白金を挙げることができるが、これらの中で、白金、イリジウム及びルテニウムを特に好適に用いることができる。陽極に白金族元素の単体又は酸化物で被覆した電極を用いることにより、白金族元素の触媒作用によって酸化剤の発生効率を向上することができる。陰極と陽極は、異なる素材とすることができ、あるいは、同一の素材とすることもできる。

本発明方法において、電極に印加する電圧に特に制限はないが、酸化剤の発生効率の点からは10V以上が望ましく、人体に対する安全性を考慮すると、10～40Vであることが好ましい。また、冷却水中の酸化剤の濃度を測定しながら、酸化剤の濃度が所定の値になるように電流の強さを制御することが好ましい。例えば、冷却水の水質の変動が激しい場合などは、酸化剤の濃度の測定値から、自動的に電流の強さを制御するシステムを付加することにより、安定的に冷却水系を維持管理することができる。

【0006】

本発明方法において、電極の設置場所に特に制限はなく、例えば、冷却水系のピットなどに電極を挿入、浸漬することができ、あるいは、冷却水系にバイパスラインを設け、バイパスラインに電極を組み込んだ通水型の電解セル設置し、水中の塩化物イオンから酸化剤を発生させたのち、冷却水系に返送することもできる。

本発明方法において、冷却水から硬度を除去する程度は、電極に通電する電流の強さと電解セル内の冷却水の流速などに応じて適宜選択することができるが、例えば、カルシウム硬度は、系内に循環している冷却水中で0.1mgCaCO₃/L以下とすることが好ましい。冷却水中のカルシウム硬度を0.1mgCaCO₃/L以下とすることにより、電極への炭酸カルシウムの付着を防ぎ、一定の電圧の印加により所定の電流の強さを維持して、安定して酸化剤を発生させることができる。

本発明方法においては、冷却水中に浸漬した電極に電圧を印加する前段において、冷却水を硬度除去手段に通水し、硬度を除去する。硬度除去の工程に特に制限はなく、例えば、冷却水の全量について硬度を除去することができ、あるいは、電解セルに通水する冷却水についてのみ硬度を除去することもできる。冷却水の全量について硬度を除去する場合は、例えば、冷却水系への補給水の硬度を除去することができ、あるいは、冷却水をバイパスラインから取り込んで硬度除去したのち返送することもできる。電解セルに通水する冷却水についてのみ硬度を除去する場合は、例えば、バイパスラインに設置した電解セルの上流側に硬度除去手段を設けることができる。

【0007】

本発明方法において、硬度除去手段に特に制限はないが、イオン交換装置、逆浸透膜装置、晶析手段及び電解による硬度除去手段を好適に用いることができる。イオン交換装置としては、例えば、Na型の強酸性イオン交換樹脂を充填したイオン交換塔などを挙げることができる。逆浸透膜装置としては、例えば、芳香族ポリアミド中空糸を組み込んだ装置

10

20

30

40

50

などを挙げることができるが、ルーズROなど塩化物イオンはリークさせるものの方が、酸化剤の発生効率の点から望ましい。晶析手段としては、例えば、炭酸カルシウムなどの種結晶をカラムに充填し、これに処理対象水を通水する方法などを挙げることができる。電解による硬度除去手段としては、例えば、電気透析装置、活性炭電極を用いた電気脱塩装置、カチオン交換樹脂を充填した電気脱塩装置などを挙げることができる。これらの硬度除去手段は、1種を単独で用いることができ、あるいは、2種以上を組み合わせることもできる。

また、冷却水中の塩化物イオン濃度は、10 mg/L以上、より好ましくは濃縮倍率2～5倍程度とし、塩化物イオン濃度を20～80 mg/Lとする方が、酸化剤の発生効率の点などから望ましい。濃縮倍率が低いと、塩化物イオン濃度以外の塩類濃度も低くなり、電極間の電気抵抗が大となって、より高い印加電圧が必要となる。塩化物イオン濃度が高すぎると、腐食性などの問題が生じる。

図1は、本発明方法の実施の一態様の工程系統図である。冷却塔1への補給水は、全量がカチオン交換樹脂塔2へ通水され、硬度が除去される。冷却塔のピット3に貯留された冷水は、循環ポンプ4により熱交換器5へ送られる。冷水の一部は、バイパスライン6に分水され、ポンプ7により一对の電極を備えた電解セル8に通水され、塩化物イオンから酸化剤が発生する。酸化剤を含有する冷却水は、冷水ラインに返送される。

図2は、本発明方法の実施の他の態様の工程系統図である。冷却塔1のピット3に貯留された冷水は、循環ポンプ4により熱交換器5へ送られる。冷水の一部は、バイパスライン6に分水され、ポンプ7により逆浸透膜装置9へ通水され、水中の硬度が除去されたのち、一对の電極を備えた電解セル8に通水され、塩化物イオンから酸化剤が発生する。酸化剤を含有する冷却水は、冷水ラインに返送される。

本発明方法によれば、冷却水中に浸漬した電極に硬度成分が付着することがないので、塩化物イオンから酸化剤への変換効率が低下することなく、長期間にわたって安定してスライムを防止することができる。本発明方法は、冷却水に酸化剤を添加する方法に比べて、安全かつ経済的であり、広い範囲の水系に適用することができる。本発明においては、薬剤を添加しなくても良いが、必要に応じて、スケール防止剤、防食剤又はアルカリ剤などのpH調整剤を添加することができる。

【0008】

【実施例】

以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなら限定されるものではない。

なお、実施例及び比較例は、図1に示す工程のパイロット規模の熱交換器を有する冷却水系において、スライム防止能力の評価を行った。

この冷却水系は、保有水量が300Lであり、外径が19mmのSUS304のチューブを備えた伝熱面積が0.32m²の熱交換器を備えている。冷却水の流量は1,680L/hであり、そのうちの300L/hを、バイパスラインから、白金を被覆したステンレス鋼電極2個を備えた電解セルに引き込み、直流電圧を印加して次亜塩素酸イオンを発生させつつ、30日間の運転を行った。補給水は、塩化物イオン濃度10mg/L、カルシウム硬度約40mgCaCO₃/Lの水道水を用い、濃縮倍率2倍又は5倍とした。また、冷却水の熱交換器入口温度は30℃、熱交換器出口温度は50℃に保った。

30日間の運転を行ったのち、冷却水のカルシウム硬度と残留塩素濃度を測定した。また、運転開始後20日目から23日目までの3日間、冷水ピットに、75mm×25mm×1.5mmのゴム板3枚を浸漬して、付着成長したスライムを採取し、105℃において恒量になるまで乾燥し、測定された重量の算術平均値からスライム付着速度を求めた。

実施例1

補給水を全量カチオン交換樹脂塔に通水して硬度を除去し、冷却水の濃縮倍率2倍、電解セルの電流3.0Aを維持しつつ、30日間の運転を行った。

電流3.0Aを維持するために必要な電圧は、この期間を通じて21.3Vで一定していた。30日目の冷却水のカルシウム硬度は0.1mgCaCO₃/L以下であり、残留塩素濃度は0

10

20

30

40

50

.5 3 mgCl / Lであった。冷水ピットに浸漬したゴム板に、スライムの付着は認められなかった。

比較例 1

補給水として水道水をそのまま用いた以外は、実施例 1 と同様にして、30 日間の運転を行った。

電解セルの電流 3.0 A を維持するためには、次第に電圧を上昇する必要があり、30 日目には 32.1 V に達した。30 日目の冷却水のカルシウム硬度は 82 mgCaCO₃ / L であり、残留塩素濃度は 0.42 mgCl / L であった。スライム付着速度は、1 mg / dm² / 3 day であった。

比較例 2

補給水として水道水をそのまま用い、電解セルにかかる電圧を 21.0 V に維持したまま、冷却水の濃縮倍率 2 倍で、30 日間の運転を行った。

電解セルの電流は次第に低下し、30 日目には 2.1 A になった。30 日目の冷却水のカルシウム硬度は 84 mgCaCO₃ / L であり、残留塩素濃度は 0.19 mgCl / L であった。スライム付着速度は、7 mg / dm² / 3 day であった。

比較例 3

冷却水の電解セルへの通水を止め、次亜塩素酸ナトリウムを残留塩素濃度が 0.5 mgCl / L になるように添加しつつ、冷却水の濃縮倍率 2 倍で、30 日間の運転を行った。

30 日目の冷却水のカルシウム硬度は 80 mgCaCO₃ / L であり、残留塩素濃度は 0.49 mgCl / L であった。冷水ピットに浸漬したゴム板に、スライムの付着は認められなかった。

比較例 4

冷却水の電解セルへの通水を止め、薬品を添加することなく、冷却水の濃縮倍率 2 倍で、30 日間の運転を行った。

30 日目の冷却水のカルシウム硬度は 82 mgCaCO₃ / L であり、残留塩素濃度は 0.05 mgCl / L であった。スライム付着速度は、23 mg / dm² / 3 day であった。

【0009】

実施例 2

補給水を全量カチオン交換樹脂塔に通水して硬度を除去し、冷却水の濃縮倍率 5 倍、電解セルの電流 5.0 A を維持しつつ、30 日間の運転を行った。

電流 5.0 A を維持するために必要な電圧は、この期間を通じて 12.6 V で一定していた。30 日目の冷却水のカルシウム硬度は 0.1 mgCaCO₃ / L 以下であり、残留塩素濃度は 0.63 mgCl / L であった。冷水ピットに浸漬したゴム板に、スライムの付着は認められなかった。

比較例 5

補給水として水道水をそのまま用いた以外は、実施例 2 と同様にして、30 日間の運転を行った。

電解セルの電流 5.0 A を維持するためには、次第に電圧を上昇する必要があり、30 日目には 28.8 V に達した。30 日目の冷却水のカルシウム硬度は 155 mgCaCO₃ / L であり、残留塩素濃度は 0.50 mgCl / L であった。スライム付着速度は、1 mg / dm² / 3 day であった。

比較例 6

補給水として水道水をそのまま用い、電解セルにかかる電圧を 13.0 V に維持したまま、冷却水の濃縮倍率 5 倍で、30 日間の運転を行った。

電解セルの電流は次第に低下し、30 日目には 2.3 A になった。30 日目の冷却水のカルシウム硬度は 150 mgCaCO₃ / L であり、残留塩素濃度は 0.21 mgCl / L であった。スライム付着速度は、12 mg / dm² / 3 day であった。

比較例 7

冷却水の電解セルへの通水を止め、次亜塩素酸ナトリウムを残留塩素濃度が 0.6 mgCl / L になるように添加しつつ、冷却水の濃縮倍率 5 倍で、30 日間の運転を行った。

30 日目の冷却水のカルシウム硬度は 200 mgCaCO₃ / L であり、残留塩素濃度は 0.62

10

20

30

40

50

mgCl / Lであった。冷水ピットに浸漬したゴム板に、スライムの付着は認められなかった。

比較例 8

冷却水の電解セルへの通水を止め、薬品を添加することなく、冷却水の濃縮倍率 5 倍で、30 日間の運転を行った。

30 日目の冷却水のカルシウム硬度は 145 mgCaCO₃ / L であり、残留塩素濃度は 0.04 mgCl / L であった。スライム付着速度は、30 mg / dm² / 3 day であった。

実施例 1 ~ 2 及び比較例 1 ~ 8 の結果を、第 1 表に示す。

【 0 0 1 0 】

【 表 1 】

第1表

	濃縮倍率 (倍)	電圧 (V)	電流 (A)	薬剤	カルシウム硬度 (mgCaCO ₃ /L)	残留塩素濃度 (mgCl/L)	スライム付着速度 (mg/dm ² /3 day)
実施例1	2	21.3	3.0	-	<0.1	0.53	0
比較例1		32.1	3.0	-	82	0.42	1
比較例2		21.0	2.1	-	84	0.19	7
比較例3		-	-	-	NaClO	0.49	0
比較例4		-	-	-	なし	0.05	23
実施例2	5	12.6	5.0	-	<0.1	0.63	0
比較例5		28.8	5.0	-	155	0.50	1
比較例6		13.0	2.3	-	150	0.21	12
比較例7		-	-	-	NaClO	0.62	0
比較例8		-	-	-	なし	0.04	30

【0011】

第1表に見られるように、補給水をカチオン交換樹脂塔に通水して硬度を除去すると、濃縮倍率2倍の実施例1においても、濃縮倍率5倍の実施例2においても、一定の電圧を印加することにより、所定の電流を通じて塩化物イオンから酸化剤を発生させることができ

、比較例 3 及び比較例 7 の次亜塩素酸ナトリウムを添加した場合と同様に、スライムの付着が防止されている。これに対して、硬度を除去することなく水道水をそのまま補給水として用いると、電流を一定に保つためには比較例 1、比較例 5 のように、次第に電圧を高める必要があり、しかも酸化剤の発生量がやや少なく、スライムもわずかながら付着する。また、硬度を除去することなく水道水をそのまま補給水として用い、一定の電圧を印加しつづけると、比較例 2、比較例 6 のように、電解セルに流れる電流は減少し、酸化剤の発生量が少なくなり、スライムが付着する。

なお、30 日間の運転終了後の電極を観察すると、比較例 1、比較例 2、比較例 5 及び比較例 6 に用いた陰極の表面にスケールの付着が認められた。このスケールを分析すると、炭酸カルシウムを主成分とするものであった。

10

【0012】

【発明の効果】

本発明方法によれば、薬剤を添加しなくとも、塩化物イオンの電解により酸化剤を発生させて微生物の増殖を防止し、簡便かつ安全に安定してスライムの付着を防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】図 1 は、本発明方法の実施の一態様の工程系統図である。

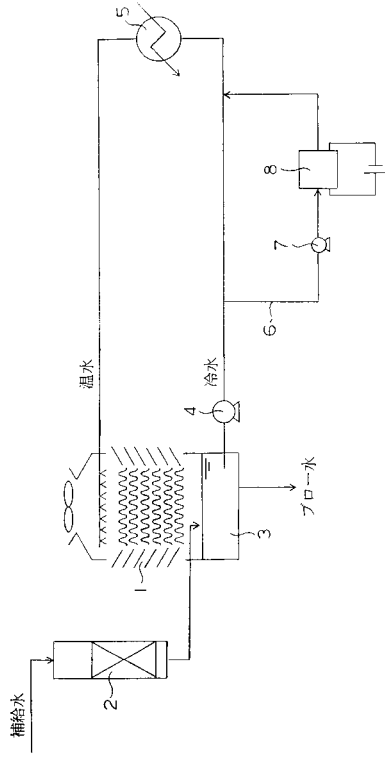
【図 2】図 2 は、本発明方法の実施の他の態様の工程系統図である。

【符号の説明】

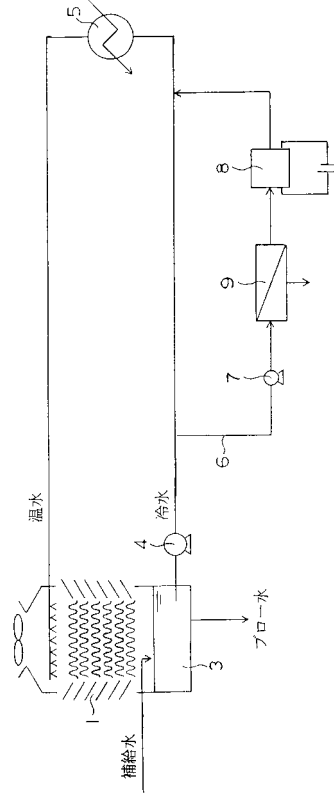
- 1 冷却塔
- 2 カチオン交換樹脂塔
- 3 ピット
- 4 循環ポンプ
- 5 熱交換器
- 6 バイパスライン
- 7 ポンプ
- 8 電解セル
- 9 逆浸透膜装置

20

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷ F I
F 2 8 F 19/01 F 2 8 F 19/00 5 0 1 B

(56) 参考文献 特開平 0 7 - 0 2 4 4 6 8 (J P , A)
特開平 0 8 - 1 7 3 9 7 1 (J P , A)
特開平 0 8 - 2 9 9 9 6 0 (J P , A)
特開平 0 9 - 1 2 2 6 4 7 (J P , A)
特開平 0 7 - 2 9 9 4 5 4 (J P , A)
特開平 1 0 - 0 0 5 7 6 0 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C02F 1/46