

(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2014-129978

(P2014-129978A)

(43) 公開日 平成26年7月10日(2014.7.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
F 2 8 F 19/01 (2006.01)	F 2 8 F 19/00 5 0 1 B	4 C 0 5 8
C O 2 F 1/50 (2006.01)	C O 2 F 1/50 5 1 0 A	4 D 0 2 5
C O 2 F 5/08 (2006.01)	C O 2 F 1/50 5 1 0 C	4 D 0 5 0
C O 2 F 1/42 (2006.01)	C O 2 F 1/50 5 2 0 F	
A 6 1 L 2/18 (2006.01)	C O 2 F 1/50 5 2 0 K	

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-288814 (P2012-288814)
 (22) 出願日 平成24年12月28日 (2012.12.28)

(71) 出願人 000157108
 関東天然瓦斯開発株式会社
 千葉県茂原市茂原 6 6 1 番地
 (71) 出願人 504209655
 国立大学法人佐賀大学
 佐賀県佐賀市本庄町 1 番地
 (74) 代理人 100123788
 弁理士 宮崎 昭夫
 (74) 代理人 100106138
 弁理士 石橋 政幸
 (74) 代理人 100127454
 弁理士 緒方 雅昭
 (72) 発明者 海宝 龍夫
 東京都中央区日本橋室町二丁目 1 番 1 号
 関東天然瓦斯開発株式会社内
 最終頁に続く

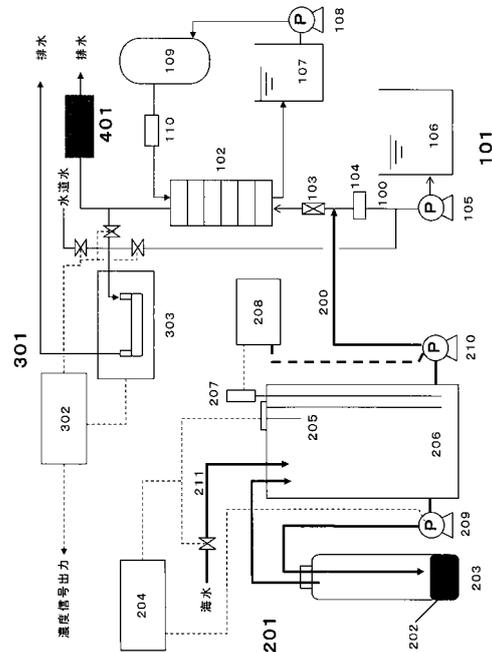
(54) 【発明の名称】 熱交換器の防汚処理方法および防汚処理システム

(57) 【要約】

【課題】 環境への負荷が少なく十分な殺菌効果のある熱交換器の防汚処理方法および防汚処理システムを提供すること。

【解決手段】 熱交換器の表面に供給される熱交換用の水にヨウ素を供給する工程と、該ヨウ素を含む熱交換用の水を熱交換器の表面に接触させて殺菌処理を行う工程と、を有し、塩素化有機物および臭素化有機物を生成しないことを特徴とする熱交換器の防汚処理方法。また、熱交換器の表面に供給する熱交換用の水にヨウ素を供給するヨウ素供給手段を有する熱交換器の防汚処理システム。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱交換器の表面に供給される熱交換用の水にヨウ素を供給する工程と、
該ヨウ素を含む熱交換用の水を熱交換器の表面に接触させて殺菌処理を行う工程と、を有し、
塩素化有機物および臭素化有機物を生成しないことを特徴とする熱交換器の防汚処理方法。

【請求項 2】

熱交換用の水が海水である請求項 1 に記載の防汚処理方法。

【請求項 3】

前記殺菌処理は、時系列においてパルス的に間隔をおいて行われる、請求項 1 または 2 に記載の防汚処理方法。

【請求項 4】

前記殺菌処理の処理時間は、10 秒～60 分である、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の防汚処理方法。

【請求項 5】

前記殺菌処理の間に設けられる間隔は、1 時間～48 時間である、請求項 3 に記載の防汚処理方法。

【請求項 6】

前記殺菌処理は、熱交換器を作動中に同時に行う、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の防汚処理方法。

【請求項 7】

熱交換用の水に供給したヨウ素を回収する工程を有する、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の防汚処理方法。

【請求項 8】

熱交換器を通過する熱交換用の水の流速は、0.2 m / 秒～5.0 m / 秒である、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の防汚処理方法。

【請求項 9】

ヨウ素を含む熱交換用の水による処理温度は、5 ～40 である、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の防汚処理方法。

【請求項 10】

熱交換用の水に含まれるヨウ素の濃度は、0.5 容量 ppm～150 容量 ppm である、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の防汚処理方法。

【請求項 11】

ヨウ素濃度と処理時間との積は 2 容量 ppm・分～2000 容量 ppm・分である、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の防汚処理方法。

【請求項 12】

前記熱交換器に接続される配管内部を防汚処理する請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の防汚処理方法。

【請求項 13】

熱交換器の表面に供給する熱交換用の水にヨウ素を供給するヨウ素供給手段を有する熱交換器の防汚処理システム。

【請求項 14】

ヨウ素供給手段が飽和溶解したヨウ素水を生成するヨウ素水生成手段と該ヨウ素水を前記熱交換用の水に添加する手段とを有する、請求項 13 に記載の熱交換器の防汚処理システム。

【請求項 15】

前記熱交換用の水に含まれるヨウ素の濃度を吸光光度法により検出するヨウ素濃度検出手段を有する、請求項 13 または 14 に記載の熱交換器の防汚処理システム。

【請求項 16】

10

20

30

40

50

前記熱交換用の水に含まれるヨウ素を吸着可能な陰イオン交換樹脂カラムによりヨウ素を回収するヨウ素回収手段を有する、請求項 13 から 15 のいずれか一項に記載の熱交換器の防汚処理システム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はヨウ素を用いた熱交換器の防汚処理方法に関する。

【背景技術】

【0002】

水流を熱交換器の表面を通過させることで熱交換器内部を循環する冷却水などの熱媒体の熱交換を行う熱交換器では、熱交換器表面の汚れや腐食が熱交換の効率に影響を及ぼす。発電設備などの大規模な産業用機器の冷却水の冷却に用いられる熱交換器では、熱交換用の水は大量に必要となるため、海や河川などの自然環境から取得した水を用いることがある。これらの水には細菌、藻類などの微生物が含まれるため、熱交換器の表面にはこれらの微生物が付着して繁殖すると、形成された微生物スライムにさらに微生物の代謝物や汚れが蓄積してスケール量が増大して熱交換の効率が低下する。このような現象を防ぐため、熱交換器の表面の殺菌や洗浄などの防汚処理を行うことが重要となる。微生物を殺菌するため、殺菌効果を有する各種の化合物や単体分子などを混入して処理することは工業的に従来からおこなわれている。

【0003】

例えば、特許文献 1 には、産業装置の冷却水に発生する微生物スライムを防止するために塩素を添加する方法が開示されている。この場合、熱交換器に循環させる水を殺菌処理することでスライム形成を防止する技術であり、主に解放系の循環水ラインに薬剤添加するものであり、海水や河川などの自然環境から取水した水に対して適用する場合は、添加薬剤が大量に必要であったり、添加薬剤あるいは反応によって生成する副生物による有害性が問題となる。例えば、塩素を水に溶解して処理を行うと、水中の有機物質と反応してクロロホルムなどのトリハロメタンが生成するため、環境に有害である。特に大規模な施設に用いる熱交換器では、熱交換用の水が大量に使用されるため、塩素などの殺菌剤や生成するトリハロメタン類が残存する状態で廃棄すると深刻な環境汚染を起こす懸念がある。また、水そのものを殺菌する場合と比較して、熱交換器表面などに付着した微生物を殺菌処理する場合は、より強い殺菌処理を行わなければ、汚れの付着を抑制できない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2002 - 248478

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

水に溶解させて用いても環境負荷が小さく十分な殺菌効果を有する物質としてヨウ素が候補に挙げられる。しかし、大きな規模の熱交換器では、熱交換のために通水させる水量も多く、この系にヨウ素を溶解させて防汚を行うとヨウ素の使用量も多くなる。そのため、実用化するうえで、より効率的で経済的な方法が望まれる。

【0006】

したがって、本発明の目的は、効率的かつ環境的に許容できる熱交換器の防汚処理方法および防汚処理システムを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明にかかる方法は、熱交換器の表面に供給される熱交換用の水にヨウ素を供給する工程と、該ヨウ素を含む熱交換用の水を熱交換器の表面に接触させて殺菌処理を行う工程と、を有し、塩素化有機物および臭素化有機物を生成しないことを特徴とする熱交換器の

10

20

30

40

50

防汚処理方法である。

【0008】

本発明にかかるシステムは、熱交換器の表面に供給する熱交換用の水にヨウ素を供給するヨウ素供給手段を有する熱交換器の防汚処理システムである。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、発電設備のタービン系機器冷却水の冷却に用いるような大きいサイズの熱交換器において、その表面の殺菌を効率的に行うことができる防汚処理方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

10

【0010】

【図1】本発明の熱交換器防汚処理システムの模式図を示す。

【図2】実験区1（処理条件：ヨウ素10mg/l・10分/回・1回/日）における熱通過係数の推移を示すグラフである。

【図3】実験区2（処理条件：ヨウ素15mg/l・20分/回・1回/日）における熱通過係数の推移を示すグラフである。

【図4】実験区3（処理条件：ヨウ素65mg/l・10分/回・1回/日）における熱通過係数の推移を示すグラフである。

【図5】実験区4（処理条件：ヨウ素35mg/l・10分/回・1回/日）における熱通過係数の推移を示すグラフである。

20

【図6】実施例3におけるヨウ素検出器によるヨウ素濃度計測結果を示すグラフである。

【図7】実施例1におけるヨウ素回収システムによるヨウ素回収結果を示すグラフである。

【図8】実施例3におけるヨウ素回収システムによるヨウ素回収結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下に本発明を詳細に説明する。

（熱交換器）

熱交換器は、熱交換の対象となる熱媒体（水やフロンなど）を内部に流通させる経路を有し、外部表面に海水などの熱交換用の水を接触させて熱媒体との熱交換を行うための構造を有する。例えば、各種機器の冷却後に温かくなった冷却水を熱交換器内部に循環させ、熱交換器外部に海水を接触させることにより、冷却水の温度を下げることに用いられる。熱交換器としては、プレート式熱交換器、二重管式熱交換器、多管式熱交換器、渦巻管式熱交換器、タンクコイル式熱交換などの種類が含まれる。

30

【0012】

熱交換器の表面の素材としては、鉄、ステンレス、チタン、亜鉛、錫等の金属およびこれらの合金やカーボン、合成樹脂など特に限定されない。

（熱交換用の水）

熱交換用の水は、熱交換の目的により温熱源、冷熱源のいずれかとなり、海、河川、湖、池などの自然環境から取水した水は微生物を含む可能性が高く熱交換器が汚損しやすいので、処理対象の水として好適である。また、クーリングタワーなど開放系の循環水を熱源として利用する場合においても対象水に微生物が混入する可能性があり、それらも対象水となるが、微生物を含み得る水であれば特に限定されない。

40

（熱交換器の汚損）

熱交換器の汚損は、熱交換器表面に微生物が付着して増殖し、これに微生物の代謝物である糖類やSS成分（浮遊物質）や水中の塵などが複合的に蓄積して熱交換器表面のスケール量が増大することで汚損が進行すると考えられる。

（防汚・殺菌効果を評価する指標の定義）

熱交換器の効率を評価するための指標として熱通過係数が用いられる。熱交換器を循環

50

する熱媒体の入口出口の温度、外部から熱交換するために供給する海水等の外部熱媒体の入口出口の温度を測定して、通水媒体の流量、流速、熱交換器の表面積などから、外部熱媒体から循環熱媒体への熱通過の効率を熱通過係数として捉えるもので主にプレート式熱交換器の効率を評価する指標になっている。熱交換器に外部熱媒体として海水等を使用する場合、継続的な通水により伝熱表面が徐々に汚損して伝熱効率が悪化し熱通過係数が低下するので、この係数の変化を捉えることで、防汚効果を評価することができる。また、防汚効果の結果から熱交換器表面に対する殺菌効果・汚損抑制効果についても併せて評価できる。

(ヨウ素含有水による防汚処理方法)

以下のようにいくつかの態様がある。

10

【0013】

本発明の熱交換器の防汚処理方法は、熱交換器の表面に通水する熱交換用の水にヨウ素を供給する工程と、このヨウ素を含有する熱交換用の水を熱交換器の表面に供給することで殺菌処理を行う工程とを少なくとも有する。熱交換用の水にヨウ素を添加し、ヨウ素が熱交換器表面に接触することで表面に付着した微生物を殺菌し、熱交換器表面の微生物の繁殖を抑え、スケールが生成することを防止するとともに、熱交換用の水の殺菌も同時に行われる。

【0014】

熱交換用の水としては、自然環境から取水した海水、淡水、汽水などを含む。これらの水は、細菌、藻、原生動物等の微生物、有機物、塩類などが含まれる。

20

【0015】

驚くことに、ヨウ素を用いると、熱交換器表面に接触させる時間が短時間で熱交換器表面の殺菌が十分に発揮されるため、熱交換用の水を常時殺菌しながら熱交換器の防汚を行わなくてよいだけでなく、熱交換器の表面の殺菌処理の時間も継続して行わなくてもよい。そのため、大量の水を使用する熱交換器の防汚処理において、使用するヨウ素量を大幅に低減することができる。また、熱交換器による熱交換を通常稼働させながら、防汚処理を行うことができる。この処理は、好ましくは、時系列においてパルス的に間隔をおいて行うことができる。‘パルスの’に間隔をおいて熱交換器の殺菌処理を行う場合の例として、比較的長い時間の一定の間隔をおいて短時間のヨウ素含有水の通水処理を周期的に行う場合を挙げることができる。

30

【0016】

1回のヨウ素による防汚処理の時間は、外部熱媒体の汚れ状態によって異なるので適切な時間に設定する必要があるが、十分に防汚効果が現れる時間でよく、10秒～60分であることが好ましく、より好ましくは、1分～20分である。また、熱交換器表面の殺菌処理の間に設ける間隔は、熱交換器表面への微生物付着後の微生物の増殖速度により適切な間隔を設ける必要があるが、1時間～48時間であることが好ましく、より好ましくは12時間～36時間である。この間隔の条件を下記の処理条件であるヨウ素濃度および処理時間と組み合わせることで好適に防汚処理を行うことができる。例えば、24時間の間隔を設ける場合に下記の処理条件で設定することが好ましい。また、微生物の増殖の程度は環境の温度、水質等の影響で変動するため、上記の間隔時間の条件の範囲で適宜設定することが望ましい。

40

【0017】

防汚処理は、熱交換用の水を通水させながら行ってもよいし、熱交換器がヨウ素に接触した状態で熱交換用の水を滞留させて行ってもよいし、循環経路によりヨウ素を含む熱交換用の水を循環させて行ってもよい。

【0018】

本発明の熱交換器の防汚処理方法は、熱交換用の水に供給したヨウ素を回収する工程を有することができる。

【0019】

また、本発明の防汚処理方法は、熱交換器に接続された配管の内部、さらにはポンプ、

50

バルブ等の装置の内部についても微生物の付着により汚損した配管の内部にヨウ素を接触させることで防汚処理を行うことができる。すなわち、配管の防汚処理方法は、配管の内部に供給される水にヨウ素を供給する工程と、該ヨウ素を含む水を配管内部の表面に接触させて殺菌処理を行う工程と、を有し、塩素化有機物および臭素化有機物を生成しないことを特徴とする配管の防汚処理方法である。

(ヨウ素含有水による防汚処理条件)

防汚処理を行う際の熱交換器を通過する熱交換用の水の流速は、 $0.2 \text{ m/秒} \sim 5.0 \text{ m/秒}$ であることが好ましく、より好ましくは $0.5 \text{ m/秒} \sim 1.5 \text{ m/秒}$ である。

【0020】

この流速域は、熱交換器における熱媒体(冷却水)の熱交換処理(冷却処理)時の流速の範囲にあるので、ヨウ素を含む熱交換用の水による熱交換器の処理は、熱媒体の熱交換の処理中に同時に行うことができる。

ヨウ素を含む熱交換用の水による処理温度は、 $5 \sim 40$ であることが好ましく、より好ましくは $10 \sim 25$ である。

【0021】

熱交換用の水に含まれるヨウ素の濃度は、 $0.5 \text{ 容量 ppm} \sim 150 \text{ 容量 ppm}$ であることが好ましく、より好ましくは $2 \text{ 容量 ppm} \sim 100 \text{ 容量 ppm}$ であり、更に好ましくは $10 \text{ 容量 ppm} \sim 70 \text{ 容量 ppm}$ である。

【0022】

ヨウ素を含む熱交換用の水による処理時間は、 $10 \text{ 秒} \sim 60 \text{ 分}$ であることが好ましく、より好ましくは $1 \text{ 分} \sim 20 \text{ 分}$ である。

【0023】

ヨウ素濃度と処理時間との積は $2 \text{ 容量 ppm} \cdot \text{分} \sim 2000 \text{ 容量 ppm} \cdot \text{分}$ であることが好ましく、より好ましくは $25 \text{ 容量 ppm} \cdot \text{分} \sim 500 \text{ 容量 ppm} \cdot \text{分}$ である。

【0024】

また、同じヨウ素量を使う場合、低濃度で長時間の殺菌処理を行うよりもより高濃度でより短時間で処理した方が殺菌効果の上でより効果的であるため好ましい。

(熱交換器の防汚処理システム)

本発明の熱交換器の防汚処理システムは、熱交換器表面に通水させる熱交換用の水にヨウ素を供給するヨウ素供給手段を有することを特徴とする。その他の装置構成として、熱交換器システム、ヨウ素含有水を調製し供給するためのヨウ素水生成・添加手段、ヨウ素濃度を測定して制御するヨウ素濃度検出手段、およびヨウ素回収手段を備える。図1は、海洋温度差発電等の海水を加熱媒体として循環水を加熱することを想定したものであり、冷凍機109は温熱を吸収する部位に見立てている。循環水を加熱するためのプレート式熱交換器102を有する海水熱交換器システム101に関するヨウ素防汚処理システムの模式図である。海水を冷却媒体として用いる場合は、冷凍機109は加熱装置に置き換えて同様の熱交換を行うシステムとなる。海水熱交換器システム101において、循環水タンク107の循環水は、ポンプ108により冷凍機109に通水した後、熱交換器102の内部に循環され、熱交換器102の表面に通水する海水との熱交換によって加熱され温度は上昇する。熱交換器102に通水させる海水は海水タンク106からポンプ105により海水ライン100を通して供給される。なお、海水および循環水のそれぞれのラインは流量計104および110を有し、流量をモニタリングできる。熱交換器102の表面の防汚処理を行うため、ヨウ素水ライン200が海水ライン100に接続され、ラインミキサー103によりヨウ素水が海水に混入されてヨウ素含有海水が調製される。ヨウ素水を調製するヨウ素水生成・添加システム201は、ヨウ素水生成コントローラ204を用いて水位センサー205と海水給水バルブを連動させ、ヨウ素水タンク206に海水を満水になるまで供給し、ポンプ209で海水をヨウ素202を底部に保有するヨウ素キャニスター203に通水し循環させて、ヨウ素を海水に飽和溶解させる。温度センサー207により飽和溶解させたヨウ素水の温度を測定し、その温度データをヨウ素水添加コントローラ208に送り、温度から飽和溶解度を演算し、適正な添加量になるようにポンプ

10

20

30

40

50

210を制御してヨウ素水ライン200からヨウ素水を海水ラインに混入してヨウ素含有海水を調製する。ヨウ素水添加コントローラ208に備えるタイマーでヨウ素水添加の間隔および処理時間を設定し、一定の条件でヨウ素添加ができる。ヨウ素含有海水のヨウ素濃度は、ヨウ素濃度検出システム301により検出される。ヨウ素濃度検出システム301が備えるヨウ素濃度計(分光光度計)303にヨウ素含有海水を經由させてヨウ素濃度を測定し、測定したヨウ素濃度の値に基づいて、ヨウ素濃度検出コントローラ302により濃度信号を外部出力してヨウ素濃度をモニタリングする。ヨウ素濃度検出コントローラ302とヨウ素水添加コントローラ208は連動し、ヨウ素水が添加されるタイミングに合わせて、ヨウ素濃度検出コントローラ302に送られた信号に基づいてヨウ素濃度計(分光光度計)303への海水、ヨウ素含有海水、水道水ラインのバルブを制御し、ヨウ素濃度計(分光光度計)303のゼロ調整、ヨウ素濃度検出、ライン洗浄を自動で行う。また、処理後のヨウ素含有海水の排水ラインにヨウ素を回収するためのヨウ素回収システム401を設置している。

【0025】

以下に熱交換器の防汚処理方法およびシステム構成をより詳細に説明する。

(ヨウ素水の生成・添加システム)

ヨウ素水生成・添加システムはヨウ素水生成手段およびヨウ素水添加手段を有する。ヨウ素水生成手段は、ヨウ素を充填したキャニスターとヨウ素水タンクから構成され、海水をキャニスターとタンク間を数時間循環させて、海水にヨウ素を飽和溶解させた溶液をヨウ素水タンクに調製する。ヨウ素水タンクに海水を供給する海水ライン211は、熱交換器システム101の海水タンク106に接続して海水を供給してもよく、または熱交換器システムの海水ライン100から分岐させてもよい。ヨウ素の溶解度は温度に依存するため、温度測定によってヨウ素濃度を把握することができる。この飽和ヨウ素溶液を、ヨウ素ライン200を經由して海水ライン100に混入して所定の濃度のヨウ素含有水を調製し、熱交換器に通水して熱交換器表面を殺菌処理する。ヨウ素溶液は連続的に添加するのではなく、例えば1日に1回10分程度の添加を行うことで防汚効果が発現することができる。

(ヨウ素濃度検出手段)

本発明のヨウ素濃度検出手段は、吸光光度法の原理により水に含有されるヨウ素の濃度を測定することに特徴を有する。溶液中のヨウ素はオレンジ色に着色することに着目し、その吸光度を測定し、検量線からヨウ素濃度を算出する。ヨウ素濃度が数mg/Lの低濃度の場合は、測定セル長を100mmにするなど十分な長さにすることで精度よく測定することができる。測定したヨウ素濃度をヨウ素添加手段に連動させて添加濃度を制御することができる。

(ヨウ素回収手段)

ヨウ素含有海水からヨウ素を回収するために、熱交換器を通った後の排水経路にヨウ素回収手段を備える。ヨウ素回収手段としては、例えばヨウ素を吸着する資材に接触させて回収ことができ、その資材として陰イオン交換樹脂充填塔を用いることができる。陰イオン交換樹脂を充填した塔にヨウ素を含有する水を通水してヨウ素成分(I_2 、 I^-)を回収することができる。ヨウ素吸着させたイオン交換樹脂は別工程に移し、溶離再生して再利用する。回収したヨウ素成分は生成してヨウ素にする。海水中では I_2 の一部が I^- に形態変化するため両ヨウ素成分を回収することが好ましい。

(ヨウ素を用いた熱交換器の防汚処理方法の特徴)

ヨウ素の使用量を低減して十分な防汚を行える以外に、ヨウ素を用いた熱交換器の防汚処理方法は、既存の熱交換器の防汚方法と比較して、以下のような有利な点を有する。

(イ)ヨウ素を海水に溶解しても、塩素処理の場合に生じるクロロホルム、ジブロモクロロメタン、プロモジクロロ、プロモホルムなどのトリハロメタンのような有害な塩素化有機物および臭素化有機物を生成しない。さらに、ヨウ素は塩素やオゾンと同等の殺菌効果があるが、酸化力が弱いという特徴がある。例えば、オゾン処理の場合は、塩化物イオン、臭化物イオンが共存していると、それらを酸化してハロゲン酸化物が生成し、溶存有機

物との反応で有害な塩素化有機物および臭素化有機物が生成することになる。一方、ヨウ素は塩化物イオン、臭化物イオンなどのハロゲンイオンを酸化するだけの酸化力がないため、塩素あるいはオゾン酸化処理由来のハロゲン化合物は生成しない。また、発がん性があるとされている臭素酸イオンも生成しない。

(ロ) 処理時間が短く、処理頻度が少ないため、ヨウ素に継続して曝すことによる熱交換器の素材の変化が起こらない。

(ハ) 海水中のヨウ素濃度を吸光度法で測定するため、化学反応による測定と比べて、リアルタイムでこまかなヨウ素濃度の調節ができる。

(ニ) 熱交換器を稼働させながら、防汚処理を行うことができるため、無駄に設備を停止させる必要がない。

(ホ) 塩素、オゾン等の薬剤と比較すると、ヨウ素は酸化力が弱いため、処理水が環境中に排出された場合でも、排出先で強い酸化が起こらないため、水環境に対する刺激が温和である。

(ヘ) 処理水に添加したヨウ素を回収するので、資源を再利用することから環境負荷が少ない。

(ト) 熱交換システムに付随する配管の内部に生じる汚損についても同時に防汚処理を行うことができる。

【実施例】

【0026】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

図1に示す海水熱交換システム(101)、ヨウ素水生成・添加システム(201)、ヨウ素濃度検出システム(301)およびヨウ素回収システム(401)で構成されシステムを用いてヨウ素による熱交換器の防汚処理を行った。

(海水熱交換システムによる熱交換処理)

本実施例に示す海水熱交換システムは、加熱媒体として海水を、また、循環媒体として水を用いた。海から海水を汲み上げ海水タンク(106)に供給し、ポンプ(105)を使って熱交換器(102)に送水した。循環水タンク(107)に水を入れ、これをポンプ(108)で冷却器に導入し、一定温度に冷却したのち、流量計(110)で流量管理しながら、熱交換器(102)に送水し、水を海水で加熱する熱交換を行った。水は循環方式とし、海水はワンウェイ方式とした。熱交換器はプレート式の熱交換器を用い、通液媒体の流量はいずれも50L/分とし、プレート内の線速度は0.2m/minとした。熱交換器への両媒体の出入口に温度計を設置して熱交換器流入前後の温度を測定した。このシステムを2系列用意し、1系列をヨウ素添加による防汚処理区とし、もう一方を無処理区とした。

(ヨウ素水生成・添加システムによるヨウ素水生成・添加による防汚処理)

熱交換器の防汚にはヨウ素水を用い、ヨウ素水生成・添加システムで調製し、一定の条件で海水ラインにヨウ素水を添加することで行った。ヨウ素水タンク(206)に水位センサーを用いて満水になるまで海水を入れ、併設するヨウ素を充填したヨウ素キャニスターにポンプを用いて海水を5時間循環通水して、ヨウ素水タンク内に、ヨウ素を飽和溶解させたヨウ素含有海水を調製した。ヨウ素の海水への溶解度は温度に依存するので、タンク内に設置した温度センサーにより温度を測定して、温度と飽和溶解度の相関関係から、調製した飽和ヨウ素溶液中のヨウ素濃度を算出した。ヨウ素水添加コントローラーにより、ヨウ素水を海水熱交換システムの海水ラインに添加して熱交換器の防汚処理を行った。熱交換器へのヨウ素接触を均質化するために、熱交換器の前段にラインミキサーを設置してライン混合を行った。ヨウ素水の添加条件については、後述する条件により、パルス的な添加により熱交換器の防汚処理を行った。

(ヨウ素濃度検出システムによるヨウ素濃度測定)

熱交換器の海水ラインに添加したヨウ素の濃度は、熱交換器出口ラインから少量の海水をヨウ素濃度検出システムに送水することで確認した。ヨウ素含有海水を分光光度計の原理を備えたヨウ素濃度計のフローセル(光路長さ100mm)に導入し、440nmの吸光

10

20

30

40

50

度を測定することにより、事前に計測した海水溶媒中のヨウ素濃度と吸光度と検量線データを下にヨウ素濃度検出した。海水に添加したヨウ素は、海水が弱アルカリ性であるため、および含有する有機物或いは還元性物質との反応により、添加したヨウ素 (I_2) の一部がヨウ化物イオン (I^-) に形態変化してしまう。そのヨウ素損失割合は海水の組成、汚れ度合いによって異なるので、海水添加後の状態で、一定濃度のヨウ素が含有していることを確認する必要がある。そのため、熱交換器出口ラインにヨウ素濃度検出システムを取り付けヨウ素濃度の管理を行った。

(ヨウ素回収システムによるヨウ素回収)

海水に添加したヨウ素は、上記したように一部がヨウ化物イオン (I^-) に形態変化してしまう。ヨウ素回収においては、それらヨウ素成分を併せて回収する必要があり、本実施例では、イオン交換樹脂による回収を実施例とした。

海水熱交換システムの熱交換器からの海水排出ラインにヨウ素回収システムを取付け海水熱交換器から排出するヨウ素含有海水からヨウ素の回収する実験を行った。

ヨウ素回収システムのヨウ素回収材には強塩基性陰イオン交換樹脂を用いた。200 mm × 1000 mm のアクリル管で作成したカラムに強塩基性陰イオン交換樹脂 23 L を充填し (カラム下部に多孔板および樹脂ネットを装着)、熱交換器からの排出ラインを分岐してイオン交換樹脂カラムに熱交換器排出液を通水できるラインを設け、電磁バルブを設置して通常排水ライン、ヨウ素回収系統ラインの切り替えができる配管とした。防汚のためにヨウ素水を熱交換器の海水ラインに添加するタイミングで電磁弁を切り替えて、ヨウ素含有海水がイオン交換樹脂カラムに通水できるようにした。ヨウ素含有海水がイオン交換樹脂カラムに通水されるタイミングで、カラム入口および出口の海水を採水して臭素酸化滴定法により、全ヨウ素濃度を測定し、DPD法により、ヨウ素 (I_2) の濃度を測定し、ヨウ素回収性能を評価した。

【0027】

(ヨウ素処理条件)

防汚のためのヨウ素の添加条件は、ヨウ素添加した後の海水中のヨウ素濃度、ヨウ素を添加している時間、ヨウ素処理の頻度とし、表1の条件でヨウ素水を添加して約1ヶ月間連続的に熱交換器の防汚実験を行った。各条件での実験では実験を実施する季節により汚損しやすさが異なるため、時期を変えて、また、ヨウ素処理の条件も変えて、いくつかの条件で防汚実験を行った。海水の温度は季節変動し、厳寒期では約10℃、温暖期では約30℃まで変動する。各実験ともに2系列用意した熱交換システムの1系列を使ってヨウ素による防汚効果を確認する実験を行い、もう1系列を無処理区とした。

【0028】

【表1】

表1

区分	試験実施 月日	ヨウ素添加 濃度	ヨウ素添加 時間	ヨウ素添加 頻度
実施例1	4/19~5/21	10mg/l	10min/回	1回/日
比較例1	4/19~5/21	ヨウ素添加せず(無処理)		
実施例2	5/23~6/22	15mg/l	20min/回	1回/日
比較例2	5/23~6/22	ヨウ素添加せず(無処理)		
実施例3	9/30~10/25	65mg/l	10min/回	1回/日
比較例3	9/30~10/25	ヨウ素添加せず(無処理)		
実施例4	10/31~11/30	35mg/l	10min/回	1回/日
比較例4	10/31~11/30	ヨウ素添加せず(無処理)		

【0029】

(防汚効果の評価)

熱交換器に連続通水する海水および循環水の熱交換器への入口および出口の温度を1時間

に1回の頻度で測定して、熱通過係数を算出して熱交換効率の変化を捉えて評価した。また、実験後に熱交換器を分解してプレート上の汚れ付着状況を観察して防汚効果を評価した。

【0030】

(防汚処理結果(i) 熱通過係数)

各処理条件での防汚実験における熱通過係数の推移を図2～5に示す。

【0031】

図2～5に示すとおり、時期を変えて実施した各実験において、ヨウ素を添加しない比較例と比較すると、ヨウ素を添加した実施例では、いずれも熱通過係数の低下が少なく、ヨウ素添加により、熱交換の汚損の抑制効果が確認できた。

10

【0032】

(防汚実験結果(ii) 熱通過係数低下率およびプレートの汚損状態)

【0033】

【表2】

表2

区分	熱通過係数 低下率(1ヶ月)	熱交換器プレートの汚損状態
実施例1	10%	薄く汚れが付着、貝類の付着もある。
比較例1	21%	全体的に薄い汚れが付着、貝類付着も目立つ
実施例2	12%	汚れの付着は少ない、貝類も僅かに付着
比較例2	42%	全体的に汚れが付着、貝類付着も多い
実施例3	2%	ほとんど汚れがない
比較例3	21%	全体的に汚れが付着、貝類付着も目立つ
実施例4	13%	汚れの付着は少ない、貝類付着も目立つ
比較例4	18%	全体的にやや汚れ付着、貝類付着も目立つ

20

30

【0034】

表2に示すとおり、防汚実験終了時の熱通過係数の低下率は、ヨウ素処理を行った実施例においては、いずれも比較例と比較して低い値となり、熱交換器プレートの表面観察においても、汚れ付着が少ないことを確認した。また、熱交換器プレートに接続する配管の内部を観察したところ、実施例と比較例では実施例の方が配管内部の汚損の程度が低くな

40

っており、配管内部の防汚効果も有していることがわかった。海水を熱媒体として用いる場合、季節或いは採水深度により使用する海水の温度が異なり、海水中の微生物、不溶物、溶存有機物量にも差があり、熱交換器の汚れ付着の程度も異なるため、使用する海水の物性・組成に応じて、ヨウ素の添加条件を適宜設定する必要がある。

【0035】

(防汚実験結果(iii) ヨウ素添加時の海水中のヨウ素濃度測定)

実施例3においてヨウ素濃度検出システムで計測したヨウ素水添加時の熱交換器出口におけるヨウ素濃度測定結果の1例を図6に示す。

【0036】

50

実施例 3 では、ヨウ素添加濃度 65 mg/l ・添加時間 10 min で 1 回 / 日の頻度で添加して防汚処理した実験であるが、図 6 に示すようにヨウ素濃度、添加時間が設定条件とほぼ同じ結果となっており、実験期間を通じて各回のヨウ素添加においてほぼ同様の検出結果となっており、このヨウ素濃度検出システムがヨウ素濃度のモニタリングに有効であることが確認できた。

(防汚処理後の海水からのヨウ素回収)

上記実施例 1 および 3 においてヨウ素回収システムで防汚処理後のヨウ素含有海水からヨウ素回収した結果を図 7 および 8 に示す。

海水に添加したヨウ素 (I_2) は一部がヨウ化物イオン (I^-) 等に形態変化してしまうため、図 7 に示すように I_2 濃度が 10 mg/l になるよう海水にヨウ素添加した場合には、トータルヨウ素は約 20 mg/l となる。また、 I_2 濃度を 65 mg/l になるよう海水にヨウ素添加した場合にはトータルヨウ素は $100 \sim 110 \text{ mg/l}$ となる。ヨウ素成分を含有した防汚処理後の海水をイオン交換樹脂カラムに通液すると、それぞれカラム入口のヨウ素濃度が異なるにも関わらず、図 7、8 に示したように、カラム出口では微量のヨウ素が残存するだけとなり、90% 以上の回収率でヨウ素成分を回収できることが確認できた。特にイオン交換樹脂を用いた場合は、ヨウ素 (I_2) のみならず、ヨウ化物イオン (I^-) も同時に回収できるので効果的である。イオン交換樹脂で回収したヨウ素成分は還元剤、塩化ナトリウム溶液などを用いて溶離し、再酸化してスラリーヨウ素を得て精製することでヨウ素 (I_2) に再生できる。

10

【 0 0 3 7 】

20

(海水中での有害生成物の生成有無に関する評価)

海水に薬剤を添加して熱交換器の防汚処理を行う際の環境影響を評価するため、海水にヨウ素を添加した際に生成する、塩素化有機物および臭素化有機物であるトリハロメタン類の生成有無について評価を行った。塩素処理を行った場合を比較例とした。

【 0 0 3 8 】

300 ml 共栓三角フラスコ (内容量 : 342 ml) に海水 200 ml を入れ、この中に I_2 濃度が 635 mg/l のヨウ素・ヨウ化カリウム水溶液 11 ml を添加し、三角フラスコの口元まで海水を満たした。このときの海水へ I_2 の添加濃度は 20 mg/l となる。攪拌子を入れ、ガラス栓をしてスターラーで 1.5 時間攪拌した。攪拌終了後に少量の塩酸を添加して塩酸酸性にしたのち、アスコルビン酸 0.1 g を添加して供試液中の I_2 を還元処理した。この溶液をヘッドスペースガスクロ・質量分析法により分析し、トリハロメタン類 (クロロホルム、ジブromクロロメタン、プロモジクロロメタン、プロモホルム) の生成濃度を測定した。

30

【 0 0 3 9 】

同様の方法で、添加するヨウ素・ヨウ化カリウム水溶液を 54 ml とし、海水への I_2 添加濃度が 100 mg/l となるようにヨウ素添加処理した海水についてもトリハロメタン類の生成濃度を測定した。

【 0 0 4 0 】

比較例として、塩素処理を想定し、有効塩素濃度 $50,000 \text{ mg/l}$ の次亜塩素酸ナトリウム水溶液を用い、上記方法と同様の方法で、次亜塩素酸ナトリウム水溶液の添加量を 0.173 ml とし、海水への有効塩素添加濃度が 20 mg/l となるようにヨウ素添加処理した海水についてもトリハロメタン類の生成濃度を測定した。

40

【 0 0 4 1 】

トリハロメタン類の生成濃度分析結果を表 3 に示す。

【 0 0 4 2 】

【表 3】

(表 3)

サンプル			トリハロメタン類濃度 [mg/l]				
サンプル	薬剤	添加濃度	クロホルム	ジブromoクロメタン	ブromoジクロメタン	ブromoホルム	合計
			CHCl ₃	CHBr ₂ Cl	CHBr ₂ Cl	CHBr ₆	
海水-100I	I ₂	100mg/l	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
海水-20I	I ₂	20mg/l	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
海水-20Cl	Cl ₂	20mg/l	<0.001	0.004	<0.001	0.076	0.08

10

【0043】

ヨウ素添加処理を行った海水においては、トリハロメタン類の生成濃度は0.001mg/l未満であるのに対して、塩素剤を添加した海水では、ジブromoメタンおよびブromoホルムの生成が確認された。海水には臭素イオンが含有しており、塩素剤はその臭素イオンを酸化し臭素酸化物が関与した上記トリハロメタンの生成反応が起こるが、ヨウ素の場合は、臭素イオンを酸化しないので、これらトリハロメタンを生成しないものと思われる。この結果から、海水をヨウ素で処理した場合は有害なトリハロメタンを生成しないので、環境負荷の少ない処理方法であると言える。

20

【産業上の利用可能性】

【0044】

発電設備のタービン機器冷却水システムなどに用いる大規模な熱交換器の防汚処理に用いることができる。

30

【符号の説明】

【0045】

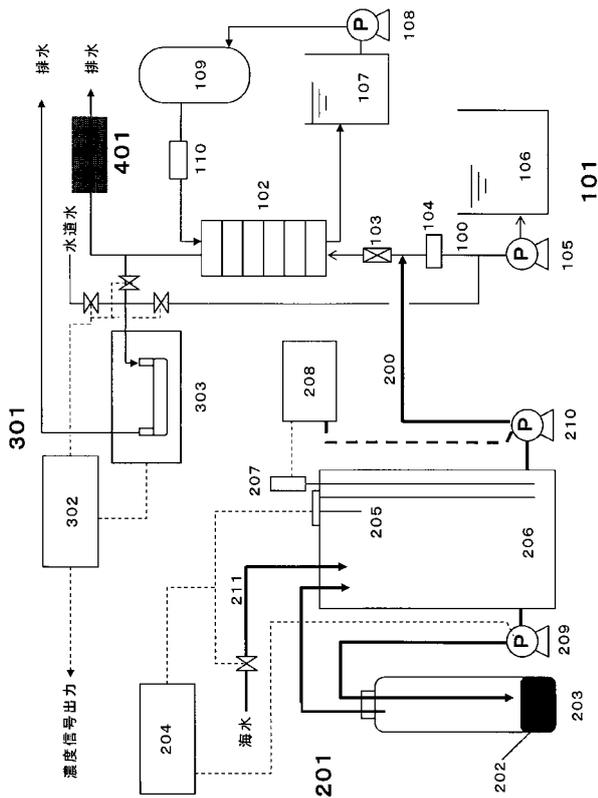
- 100 海水ライン
- 101 海水熱交換システム
- 102 熱交換器
- 103 ラインミキサー
- 104 流量計
- 105 ポンプ
- 106 海水タンク
- 107 循環水タンク
- 108 ポンプ
- 109 冷凍機
- 110 流量計
- 200 ヨウ素水ライン
- 201 ヨウ素水生成・添加システム
- 202 ヨウ素
- 203 ヨウ素キャニスター
- 204 ヨウ素水生成コントローラー
- 205 水位センサー
- 206 ヨウ素水タンク
- 207 温度センサー

40

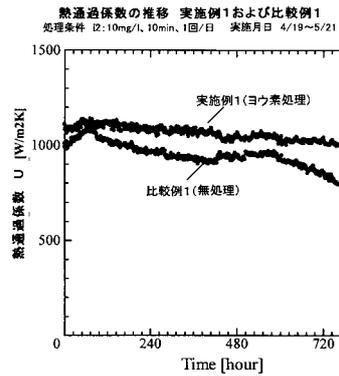
50

- 208 ヨウ素水添加コントローラー
- 209 ポンプ
- 210 ポンプ
- 211 海水ライン
- 301 ヨウ素濃度検出システム
- 302 ヨウ素濃度検出コントローラー
- 303 ヨウ素濃度計（分光光度計）
- 401 ヨウ素回収システム

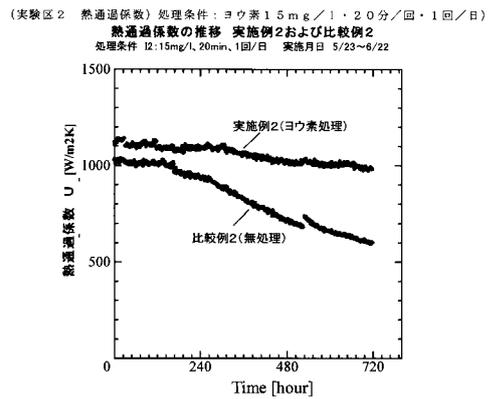
【 図 1 】



【 図 2 】

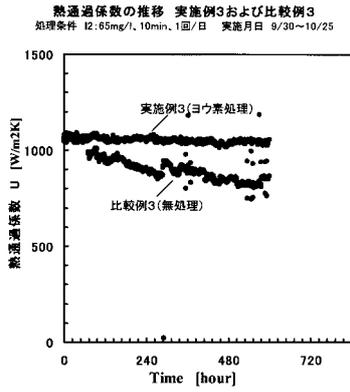


【 図 3 】



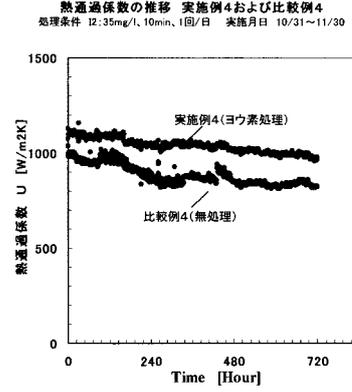
【 図 4 】

(実験区3 熱通過係数) 処理条件: ヨウ素 6.5 mg/l · 1.0 分/回 · 1 回/日



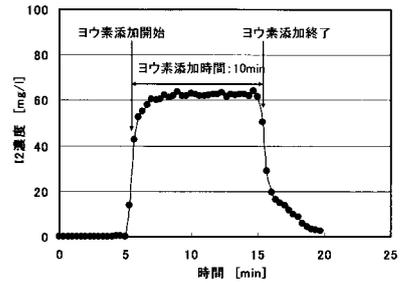
【 図 5 】

(実験区4 熱通過係数) 処理条件: ヨウ素 3.5 mg/l · 1.0 分/回 · 1 回/日



【 図 6 】

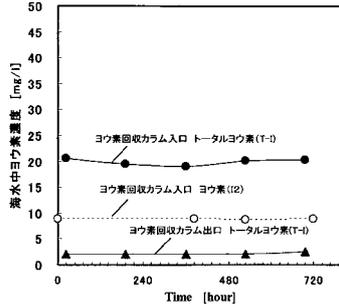
ヨウ素検出器によるヨウ素濃度計測結果
実施例3 I2: 65mg/l · 10min 1回/日 (処理日10月4日)



【 図 7 】

ヨウ素回収システムによるヨウ素含有海水からのヨウ素回収
実施例1

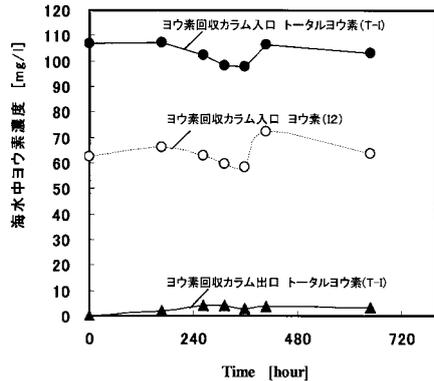
処理条件 I2: 10mg/l, 10min, 1回/日 実施月日 4/19~5/21



【 図 8 】

ヨウ素回収システムによるヨウ素含有海水からのヨウ素回収
実施例3

処理条件 I2: 65mg/l, 1.0min, 1回/日 実施月日 9/30~10/25



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
C 0 2 F	1/76	(2006.01)	C 0 2 F 1/50	5 3 1 L
F 2 8 G	9/00	(2006.01)	C 0 2 F 1/50	5 4 0 B
			C 0 2 F 1/50	5 6 0 D
			C 0 2 F 1/50	5 5 0 C
			C 0 2 F 1/50	5 5 0 L
			C 0 2 F 5/08	B
			C 0 2 F 1/42	E
			A 6 1 L 2/18	
			C 0 2 F 1/76	A
			F 2 8 G 9/00	L

(72)発明者 山口 秀幸
東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 関東天然瓦斯開発株式会社内

(72)発明者 池上 康之
佐賀県佐賀市本庄町1番地 国立大学法人佐賀大学内

(72)発明者 浦田 和也
佐賀県佐賀市本庄町1番地 国立大学法人佐賀大学内

Fターム(参考) 4C058 AA20 AA24 BB07 CC02 DD04 DD05 DD07 JJ07 JJ27
4D025 AA01 AB06 BA14 BA23 BB02 BB07 BB16 BB19 DA08
4D050 AA06 AB06 BB03 BD03 BD06 BD08 CA08