

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年5月27日(27.05.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/100512 A1

(51) 国際特許分類:

C23F 11/18 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2020/041689

(22) 国際出願日:

2020年11月9日(09.11.2020)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願 2019-209685 2019年11月20日(20.11.2019) JP

(71) 出願人: 栗田工業株式会社 (KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) [JP/JP]; 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 飯泉 太郎 (IIZUMI, Tarou); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目10番1号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 重野 剛, 外 (SHIGENO, Tsuyoshi et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿二丁目5番10号日伸ビル9階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,

EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

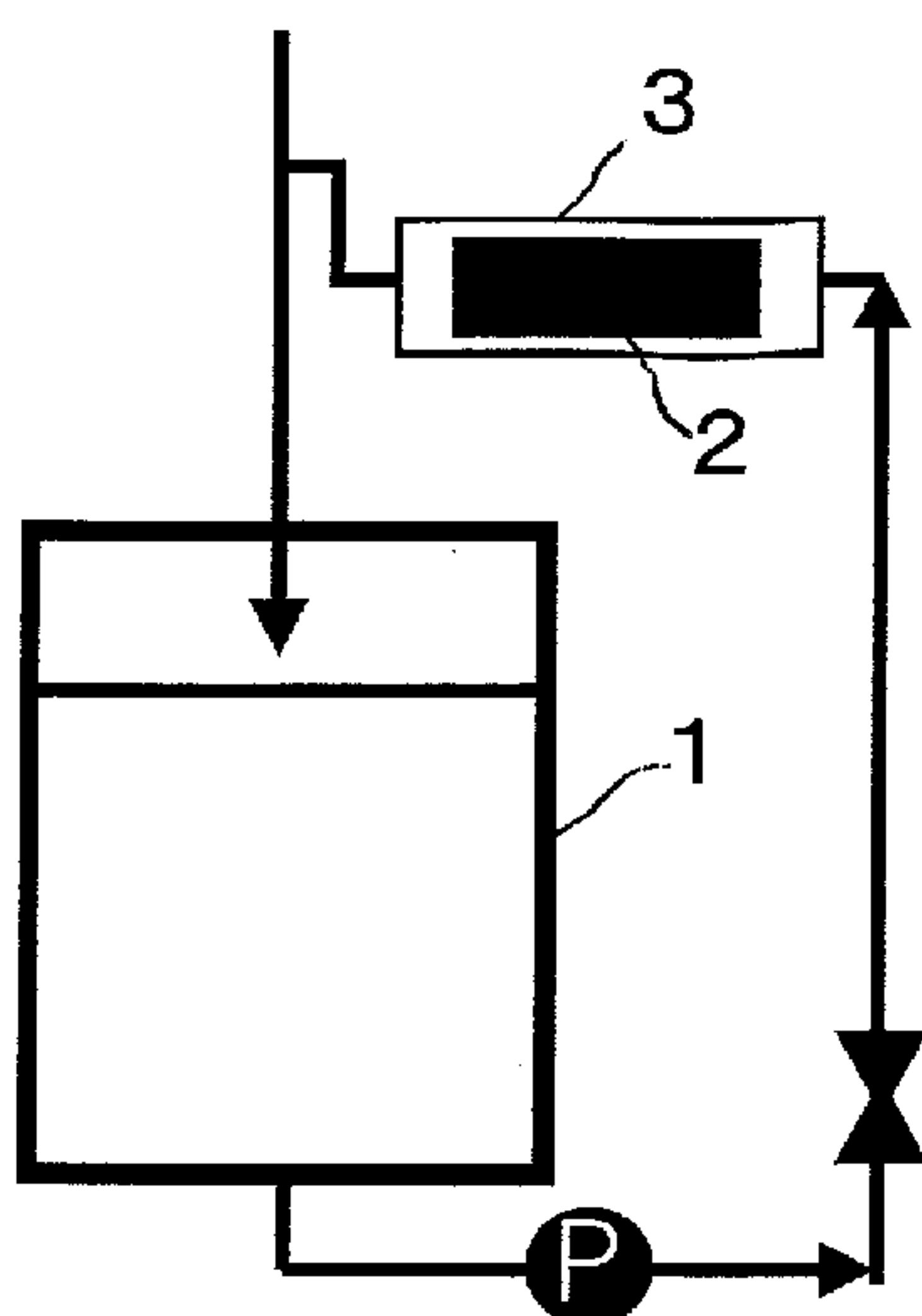
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PREVENTING METAL CORROSION IN WATER SYSTEM AND CHEMICAL AGENT FOR ADDITION TO WATER SYSTEM

(54) 発明の名称: 水系の金属の防食方法及び水系添加用薬剤



(57) Abstract: Provided are: a method for preventing metal corrosion in a water system by using a nitrite-based anticorrosive, said method suppressing the reduction of nitrite ions in a water system, which is caused by nitrite-oxidizing bacteria; and a chemical agent for addition to a water system, said chemical agent being used in the aforementioned method. The method for preventing metal corrosion in a water system involves adding a nitrite-based anticorrosive and a water-soluble tungstic acid compound to a water system where nitrite-oxidizing bacteria are present or the mixing of nitrite-oxidizing bacteria is predicted. The chemical agent for addition to a water system contains a water-soluble tungstic acid compound and suppresses the oxidation of nitrite ions to nitrate ions in a water system.

(57) 要約: 亜硝酸系防食剤を用いる水系の金属の防食方法において、亜硝酸酸化細菌による水系内の亜硝酸イオンの減少を抑制する防食方法、及び、そのための水系添加用薬剤を提供する。亜硝酸酸化細菌が存在する又は亜硝酸酸化細菌の混入が予測される水系に、亜硝酸系防食剤と水溶性タングステン酸化合物とを添加する、水系の金属の防食方法。水溶性タングステン酸化合物を含む、水系における亜硝酸イオンの硝酸イオンへの酸化を抑制する水系添加用薬剤。

WO 2021/100512 A1

明 細 書

発明の名称：水系の金属の防食方法及び水系添加用薬剤

技術分野

[0001] 本発明は、水系の金属の防食方法及び水系添加用薬剤に関する。より詳しくは、亜硝酸系防食剤を用いる水系の金属の防食方法において、亜硝酸酸化細菌による水系内の亜硝酸イオンの減少を抑制する防食方法と、そのための水系添加用薬剤に関する。

背景技術

[0002] 亜硝酸系防食剤は、水系における鉄、銅、アルミニウム、亜鉛等の各種金属の防食剤として利用されるアノード型インヒビターである。亜硝酸系防食剤は、金属を酸化して防食被膜を形成し、金属表面を不動態化することによって、金属に対する強力な腐食抑制効果を発揮することから、広く使用されている。例えば、ビル空調設備や冷暖房施設、あるいは工場や輸送配管など産業分野における水系内の金属部分の腐食を防止又は抑制するために広く使用されている。

[0003] しかし、水系には、亜硝酸イオンを硝酸イオンに酸化する際のエネルギーを用いて生育する、亜硝酸酸化細菌と呼ばれる種々の独立栄養細菌が存在している可能性がある。また、亜硝酸酸化細菌は、大気中から混入する可能性もある。

亜硝酸酸化細菌は、約5～50℃の温度条件下、酸素が存在する水系において増殖することが知られている。

亜硝酸塩等の亜硝酸系防食剤で防食処理を実施している水系において、亜硝酸酸化細菌が増殖すると、水系内の亜硝酸イオンが硝酸イオンに酸化されて消費されることで減少し、防食効果が損なわれる。

[0004] このため、水系における亜硝酸酸化細菌の増殖を抑制し、亜硝酸イオンの消費及び減少を抑制する方法として、系内に種々の抗菌剤を添加する方法が提案されている。

特許文献 1 には、亜硝酸系防食剤とともに、アルキルジメチルベンジルアンモニウムクロライドを水系内に添加する方法が開示されている。

特許文献 2 には、亜硝酸酸化細菌用の抗菌剤として、ニトロソヒドロキシルアミン又はその塩を水系内に存在させる方法が開示されている。

また、次亜塩素酸ナトリウムや 5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン（C I-M I T）等の抗菌剤を水系内に添加する方法も考えられる。

[0005] 一方、水系における亜硝酸酸化細菌の増殖を抑制し、亜硝酸イオンの消費及び減少を抑制する方法において、抗菌剤を用いない方法も提案されている。

特許文献 3 には、水温 5 ～ 5 0℃の亜硝酸酸化細菌の増殖環境において、系内の空気を窒素で置換するとともに窒素を水系に溶解させて溶存酸素を除去する方法が開示されている。

特許文献 4 には、系内に滅菌灯を設ける方法が開示されている。

また、特許文献 5 にあるように、系内の水中への酸素の溶解を制限し溶存酸素濃度を低減するため、気液接触面を酸素溶解遮蔽体で覆う方法が考えられる。

[0006] 亜硝酸酸化細菌に対する抗菌剤を添加する方法は、各種金属に対する腐食防止、安全性、ヒトへの健康、環境対応、災害時等における生活用水転用等の観点から、抗菌剤の使用が好ましくない場合には採用することができない。また、採用した場合においても、抗菌剤は時間とともに分解し効果が減衰していくため、予期せずに亜硝酸酸化細菌が増殖し、亜硝酸イオンが消費されて防食効果が発揮されなくなることがある。これを防ぐためには、定期的に抗菌剤の添加を繰り返す必要があるが、この場合には、そのための労力とコストを要する。

このように、抗菌剤の添加によって、亜硝酸酸化細菌による水系内の亜硝酸イオンの減少を抑制することは困難である。

[0007] 系内における酸素と亜硝酸酸化細菌との接触を防止する方法では、系内の

酸素の除去や系内の遮蔽を完全に行うことは困難であり、微量の酸素が系内に混入することを防止することはできないため、緩慢ながら水系内の亜硝酸イオンの消費による減少を抑制することはできない。さらには、気液の接触面積が大きい水槽を有するなど酸素の除去や遮蔽が困難な水系や、開放式冷却塔を有するなど外気との接触機会が大きい水系では、この方法は適用が難しい。

[0008] 以上の状況から、従来、亜硝酸酸化細菌の存在が確認されていたり、亜硝酸酸化細菌の混入が予測されていたりする水系では、亜硝酸系防食剤の使用を避けることが多かった。

[0009] 特許文献1：特公昭49-27019号公報

特許文献2：特開昭55-89202号公報

特許文献3：特開昭60-187683号公報

特許文献4：特開昭58-92999号公報

特許文献5：特開2000-319953号公報

発明の概要

[0010] 本発明は、亜硝酸系防食剤を用いる水系の金属の防食方法において、亜硝酸酸化細菌による水系内の亜硝酸イオンの減少を抑制する防食方法を提供することを目的とする。

また、本発明は、亜硝酸系防食剤を用いて水系の金属を防食するに当たり、水系内の亜硝酸イオンの減少を抑制することができる水系添加用薬剤を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者は、亜硝酸系防食剤と水溶性タングステン酸化合物とを併用することにより、上記目的が達成されることを見出し、本発明を完成した。

水溶性タングステン酸化合物は、水系における防食剤として用いられている。しかしながら、水溶性タングステン酸化合物が、水系、特に、亜硝酸酸化細菌が存在する又は亜硝酸酸化細菌の混入が予測される水系において、亜硝酸イオンの硝酸イオンへの酸化を抑制する薬剤として有用であることは、

これまで知られていなかった。

[0012] 本発明は、以下を要旨とする。

[0013] [1] 亜硝酸酸化細菌が存在する又は亜硝酸酸化細菌の混入が予測される水系に、亜硝酸系防食剤と水溶性タングステン酸化合物とを添加する、水系の金属の防食方法。

[0014] [2] 前記水系における亜硝酸酸化細菌由来 16S rDNA の濃度が、 $1.0 \times 10^2 \text{ copies/mL}$ 以上である、[1] に記載の水系の金属の防食方法。

[0015] [3] 前記水系における亜硝酸イオン濃度が、 10 mg-N/L 以上である、[1] 又は [2] に記載の水系の金属の防食方法。

[0016] [4] 前記水溶性タングステン酸化合物を、前記水系におけるタングステン酸イオン濃度が 0.1 mg-W/L 以上となるように添加する、[1] ～ [3] のいずれかに記載の水系の金属の防食方法。

[0017] [5] 前記水系が、冷却水系である、[1] ～ [4] のいずれかに記載の水系の金属の防食方法。

[0018] [6] 前記水系が、密閉冷却水系である、[1] ～ [4] のいずれかに記載の水系の金属の防食方法。

[0019] [7] 前記水系が、開放冷却水系である、[1] ～ [4] のいずれかに記載の水系の金属の防食方法。

[0020] [8] 前記水系が冷却水設備運転停止後の保管中の冷却水系である、[1] ～ [4] のいずれかに記載の水系の金属の防食方法。

[0021] [9] 前記水系のモリブデン濃度に対し、重量比で 300 倍以上のタングステン濃度に相当する量の前記水溶性タングステン酸化合物を添加する、[1] ～ [8] のいずれかに記載の水系の金属の防食方法。

[0022] [10] 水系における亜硝酸イオンの硝酸イオンへの酸化を抑制する水系添加用薬剤であって、水溶性タングステン酸化合物を含む、水系添加用薬剤。

発明の効果

[0023] 本発明により、亜硝酸系防食剤を用いる水系の金属の防食方法において、亜硝酸酸化細菌による水系内の亜硝酸イオンの減少を抑制することができ、亜硝酸系防食剤による防食効果を長期に亘り、安定に維持することができる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]実施例で用いた循環通水試験装置を示す系統図である。

[図2]実施例5における試験開始70日目のテストピースの写真である。

発明を実施するための形態

[0025] 以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

[0026] [水系の金属の防食方法]

本発明の水系の金属の防食方法が適用（以下、「本発明の対象水系」と称す場合がある。）される水系は、亜硝酸酸化細菌が存在する又は亜硝酸酸化細菌の混入が予測される水系である。

亜硝酸酸化細菌としては、特に限定されないが、例えば、ニトロバクター、ニトロスピラ、ニトロコッカス等の種々の菌種の1種以上が挙げられる。

[0027] 本発明の対象水系は、既に亜硝酸酸化細菌が含まれている、又は、今後亜硝酸酸化細菌が含まれる可能性のある水系である。

例えば、下記（1）～（3）の水系が挙げられる。

（1）水系内に亜硝酸酸化細菌が含まれており、亜硝酸イオンの低減や硝酸イオンの増大が観察される水系

（2）水系内に亜硝酸酸化細菌が含まれており、今後、亜硝酸イオンの低減や硝酸イオンの増大が予測される水系

（3）水系内に亜硝酸酸化細菌が含まれていないものの、今後、水系と接触している外気等から、亜硝酸酸化細菌が水系内に混入するおそれがある水系

[0028] 水系内の亜硝酸酸化細菌の存在の有無は、例えば、MPN法、抗体法、定量PCR法等によって定性的及び定量的に確認できる。

水系内の亜硝酸酸化細菌の存在量としては、例えば、定量PCR法における16S rDNA濃度で 1.0×10^2 copies/mL以上、 1.0×1

0^3 copies/mL 以上、又は $1.0 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^5 \text{ copies/mL}$ であってよい。

[0029] 水系における亜硝酸イオンの低減や硝酸イオンの増大は、周知の化学分析手法等により確認をすることができる。

[0030] 本発明の対象水系は、密閉循環冷却水系、半密閉循環水系及び開放循環冷却水系のいずれでもよい。これらの水系としては、例えば、冷暖房施設、空調施設、プラント、エンジン等における密閉又は半密閉循環水系や、冷却塔を備えた開放循環水系であって、蓄熱冷温水系や冷却水系が挙げられる。本発明の対象水系は、好ましくは冷却水系であり、より好ましくは密閉冷却水系である。

[0031] 本発明の対象水系のpHは特に限定されないが、例えばpH 5.5～9.5（弱酸性～弱アルカリ性）、好ましくはpH 6.5～8.5（ほぼ中性～弱アルカリ性）である。

本発明の対象水系の温度は55℃以下、好ましくは0～50℃、特に好ましくは10～40℃、さらに好ましくは20～30℃である。なお、亜硝酸酸化細菌は、55℃を超える温度、特に60℃以上では、熱により死滅してしまう。

[0032] 本発明の対象水系は、高濃縮水系、低濃縮水系、濃縮されていない水系のいずれでもよい。例えば、濃縮度2倍以上の高濃縮水系ではない水系であって、濃縮度2倍未満、好ましくは濃縮度1.9倍以下の低濃縮水系や濃縮されていない水系が挙げられるが、特に限定されない。

[0033] 亜硝酸系防食剤が防食効果を発揮するには、水中の亜硝酸イオン濃度を常に有効濃度に維持しておく必要がある。従って、本発明の対象水系は、経済的には系内の水を排出（ブロー）する必要がない系、あるいは排出量が少ない系が望ましい。ただし、本発明の対象水系はこのような水系に限定されない。

[0034] 本発明の対象水系は、循環稼動中の冷却水系であっても、休止あるいは保管中の冷却水系であってもよい。例えば、冷却水設備運転停止後の保管中の

冷却水系であってもよい。

[0035] 本発明の対象水系は、分散剤を含む水系であってもよく、含まない水系であってもよい。

[0036] 防食対象となる金属としては、例えば、鉄（炭素鋼）、ステンレス鋼、銅、銅合金、亜鉛、アルミニウム、アルミニウム合金等から選ばれる1種以上の金属が挙げられる。好ましくは、炭素鋼、銅、銅合金、亜鉛から選ばれる1種以上の金属である。これらの金属は、水系の配管、熱交換器、冷凍機、空気調和機、タンク等の材料として使用されている。

[0037] 亜硝酸系防食剤としては、水溶性の亜硝酸化合物を含むものであれば特に限定されない。例えば、亜硝酸アルカリ金属塩、亜硝酸アンモニウム等の水溶性の亜硝酸塩や亜硝酸から選ばれる1種以上が挙げられる。好ましくは、亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウム、及び亜硝酸アンモニウムから選ばれる1種以上の亜硝酸塩である。

[0038] 亜硝酸系防食剤は、例えば、本発明の対象水系における亜硝酸イオン濃度が通常 10 mg-N/L 以上、好ましくは $20 \sim 500 \text{ mg-N/L}$ 、より好ましくは $50 \sim 200 \text{ mg-N/L}$ 、さらに好ましくは $100 \sim 200 \text{ mg-N/L}$ となる量添加される。

[0039] 亜硝酸系防食剤は、水系における亜硝酸イオン濃度を必要な濃度に調整するために、任意の時点で添加することができる。亜硝酸系防食剤の添加時期としては、例えば下記（1）～（6）のいずれか1つ以上が挙げられる。

（1）水系の構築時（始動時）

（2）定常運転開始時

（3）点検時

（4）亜硝酸イオン濃度の測定結果に基づき定められた時

（5）前回投入時から一定期間経過した時

（6）水系の運転停止後の保管時

[0040] 水溶性タングステン酸化合物としては、水系に添加された際にタングステン酸イオンを発生し得るタングステン酸化合物を含むものであれば特に限定

されない。例えば、タングステン酸アルカリ金属塩、タングステン酸アンモニウム及びこれらの水和物等から選ばれる１種以上が挙げられる。好ましくは、タングステン酸リチウム、タングステン酸ナトリウム、タングステン酸カリウム、タングステン酸アンモニウム及びこれらの水和物から選ばれる１種以上である。

[0041] 本発明において、水溶性タングステン酸化合物は、亜硝酸系防食剤を用いる水系に、亜硝酸酸化細菌による亜硝酸イオンの硝酸イオンへの酸化を抑制するために添加される。

[0042] 水溶性タングステン酸化合物は、任意の時に、単独で又はほかの成分とともに水系に添加できる。水溶性タングステン酸化合物の添加時期としては、例えば、下記（１）～（９）のいずれか１つ以上が挙げられる。

- （１）水系の構築時（始動時）
- （２）水系の定常運転開始時
- （３）水系の点検時
- （４）水系の亜硝酸イオン濃度の測定結果に基づき添加時期として算出された時
- （５）前回投入時から一定期間経過した時
- （６）水系の運転停止後の保管時
- （７）水系の亜硝酸イオン濃度の測定結果に基づいて添加時期として定められた時
- （８）水系の亜硝酸イオン濃度を調整するために亜硝酸系防食剤を添加する時
- （９）任意の定量法に基づく水系の亜硝酸酸化細菌の１６ＳｒＤＮＡ濃度が所定の値になった時

[0043] 水溶性タングステン酸化合物は、例えば、本発明の対象水系におけるタングステン酸イオン濃度が通常０．１ｍｇ－Ｗ／Ｌ以上、好ましくは０．１～５００ｍｇ－Ｗ／Ｌ、より好ましくは０．１～２００ｍｇ－Ｗ／Ｌ、さらに好ましくは０．５～１００ｍｇ－Ｗ／Ｌ、特に好ましくは１．０～５０ｍｇ

—W/L、最も好ましくは5～20mg—W/Lとなる量添加される。

[0044] また、水系に存在するタングステン酸イオン以外の各種イオンの種類及びその量により水溶性タングステン酸化合物の添加量を調整することができる。一例として、水系に微量のモリブデン又はモリブデン酸が含まれている場合、水溶性タングステン酸化合物は、例えば、水系におけるタングステン酸イオン濃度が0.1mg—W/L以上となる量であって、さらに、水系のモリブデン濃度に対してタングステン濃度が重量比で300倍以上となる量、好ましくは500倍以上、より好ましくは500～20000倍、さらに好ましくは700～15000倍となる量添加される。

[0045] モリブデン濃度に基づく水溶性タングステン酸化合物の添加量制御は以下の理由による。

亜硝酸酸化細菌が保持する亜硝酸酸化酵素系はモリブデンを活性中心とする酵素を含むことから、モリブデンは亜硝酸酸化細菌の生育に必要な微量栄養素である。タングステンはモリブデンのアナログとして当該酵素系を阻害するものと考えられることから、タングステンとモリブデンの比率を考慮する必要がある。

[0046] 水系の亜硝酸イオン濃度に対するタングステン酸イオン濃度の割合としては、タングステン酸イオン濃度(mg—W/L)／亜硝酸イオン濃度(mg—N/L)として、例えば、1／5000～500／100、好ましくは1／2000～400／100、より好ましくは1／400～200／100、さらに好ましくは1／200～100／100、特に好ましくは1／40～40／100となる量である。

[0047] 本発明において、亜硝酸系防食剤と、水溶性タングステン酸化合物とは、同時に水系に添加してもよく、別々に添加してもよい。亜硝酸系防食剤の添加に際しては、一度に全部を添加してもよく一部を段階的に添加してもよい。水溶性タングステン酸化合物の添加に際しても、同様にすることができる。さらに、亜硝酸系防食剤と水溶性タングステン酸化合物の添加順は、特に限定されない。両成分の適量を交互に添加するようにしてもよい。

[0048] 本発明の対象水系は、亜硝酸系防食剤（亜硝酸イオン）及び水溶性タングステン酸化合物（タングステン酸イオン）以外に、必要に応じて公知の添加剤を添加することができる。このような添加剤としては、例えば、分散剤、抗菌剤、スケール防止剤、pH調整剤等が挙げられる。このような添加剤は、亜硝酸系防食剤（亜硝酸イオン）及び水溶性タングステン酸化合物（タングステン酸イオン）と同時あるいは処理後に添加してもよく、亜硝酸系防食剤（亜硝酸イオン）及び水溶性タングステン酸化合物（タングステン酸イオン）の処理を始める前にあらかじめ添加しておいてもよい。

[0049] [水系添加用薬剤]

本発明の水系添加用薬剤は、本発明の水系の金属の防食方法に用いられるものである。

ここで、水溶性タングステン酸化合物及び水系は、それぞれ上記「水系の金属の防食方法」において記載した水溶性タングステン酸化合物及び水系と同様のものである。

[0050] 本発明の水系添加用薬剤には、上記「水系の金属の防食方法」において記載した亜硝酸系防食剤、分散剤、抗菌剤、スケール防止剤、pH調整剤等の成分が含まれていてもよい。それらの成分の配合量は、本発明の対象水系における亜硝酸イオン濃度、モリブデン濃度等により適宜調整することができる。

また、本発明の水系添加用薬剤を水系に添加する時期等については、上記「水系の金属の防食方法」において記載した亜硝酸系防食剤や水溶性タングステン酸化合物の添加時期とすることができる。

実施例

[0051] 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限定されるものではない。

[0052] [実施例 1]

亜硝酸系防食剤による水処理を行っている密閉冷却水系である東京都内の空調蓄熱冷却水系より水を採取した。本水中のニトロバクター属細菌由来 1

6 S r D N A の濃度を定量 P C R 法によって調べたところ、 1.2×10^4 c o p i e s / m L

であり、気液接触部より溶解する酸素を利用した亜硝酸イオンの硝酸イオンへの酸化が常に観察されていた。

[0053] 採取した水を 5 m L ずつ試験管にとり、タングステン酸ナトリウム・二水和物を終濃度 $0 \sim 100$ m g - W / L となるように加え、 25°C 、 200 r p m の好気条件で振とうを行い、14 日間の亜硝酸イオン濃度を調べた。亜硝酸イオン濃度は共立理化学研究所製「デジタルパックテスト高濃度亜硝酸試薬」を用いて比色定量した。実験は、各タングステン酸ナトリウム濃度について 2 系行い、2 系の平均値を算出し結果とした。

[0054] 結果を表 1 に示す。

タングステン酸ナトリウム・二水和物無添加系では、好気条件で酸素供給を積極的に行うことにより亜硝酸イオンの顕著な消費が観察された。一方、終濃度が 1 m g - W / L 以上となる量のタングステン酸ナトリウム・二水和物を添加した系では、亜硝酸イオンの消費が抑制されることがわかった。終濃度が 5 m g - W / L 以上の系では亜硝酸イオンの消費をほぼ完全に抑制することが可能であった。

[0055] [表1]

		タングステン酸ナトリウム・二水和物 添加量 (終濃度 (mg-W/L))					
		0	1	5	20	50	100
亜硝酸イオン濃度 (mg-N/L)	0 日後	61.8	61.8	61.8	61.8	61.8	61.8
	3 日後	26.7	60.3	61.8	59.4	61.0	61.4
	5 日後	1.3	53.0	59.3	59.6	60.2	59.7
	7 日後	1.3	51.4	63.3	61.4	60.7	63.3
	14 日後	0.9	28.6	57.7	66.6	65.6	65.0

[0056] [実施例 2]

亜硝酸系防食剤による水処理を行っている密閉冷却水系である東京都内の空調蓄熱冷却水系より採取した水を 1 L ずつ、3 個のビーカーにとり、それぞれに食塩を終濃度 100 m g - C l / L となるように加えた。水中の亜硝酸イオン濃度は、 71.2 m g - N / L であった。

3個のビーカーのうち、「タングステン添加系」のビーカーには終濃度5 mg-W/Lとなるようにタングステン酸ナトリウム・二水和物を添加した。「モリブデン添加系」には終濃度5 mg-Mo/Lとなるようにモリブデン酸ナトリウム・二水和物を加えた。残り1個のビーカーは「無添加系」として、これらを添加しなかった。

[0057] 炭素鋼テストピースを水中に浸かるように各々のビーカーに浸漬させた後、スターラーマグネットによる300 rpmの攪拌を行い、20℃にて反応を進め、32日間の亜硝酸イオン濃度を共立理化学研究所製「デジタルパックテスト高濃度亜硝酸試薬」を用いて比色定量した。

結果を表2に示す。

「無添加系」ならびに「モリブデン添加系」の亜硝酸イオン濃度は11日後には検出限界（1.0 mg-N/L未満）となったが、「タングステン添加系」では32日後においても58.9 mg-N/Lを維持していた。

反応開始32日後のテストピースを観察すると、「タングステン添加系」では赤錆は全く観察されなかったのに対し、「無添加系」と「モリブデン添加系」では局所的に赤錆が観察された。

[0058] [表2]

		無添加系	タングステン添加系	モリブデン添加系
亜硝酸イオン 濃度 (mg-N/L)	0日後	71.2	71.2	71.2
	4日後	26.8	65.3	28.2
	11日後	1.0未満	64.1	1.0未満
	17日後	1.0未満	61.2	1.0未満
	21日後	1.0未満	63.0	1.0未満
	28日後	1.0未満	54.5	1.0未満
	32日後	1.0未満	58.9	1.0未満

[0059] また、反応開始32日後の水中の鉄イオン濃度を共立理化学研究所製「パックテスト鉄」で簡易定量した。

結果を表3に示す。

「タングステン添加系」では0.2 mg/Lと反応開始時の濃度と差はなかったのに対し、「無添加系」と「モリブデン添加系」では5.0 mg-Fe/Lであった。

[0060] [表3]

	テストピースの錆	水中の鉄イオン濃度 (mg-Fe/L)
無添加系	有り	5.0
タングステン添加系	無し	0.2
モリブデン添加系	有り	5.0

[0061] 以上の結果より、「無添加系」及び「モリブデン添加系」では亜硝酸イオンが消費され防食効果が低減した結果、炭素鋼の腐食がおこり鉄イオンの溶出が認められたのに対し、「タングステン添加系」では亜硝酸イオンによる防食効果が保たれ、鉄イオンの溶出が抑えられたことがわかった。これより、タングステンとモリブデンは同族元素であるにもかかわらず、タングステン酸ナトリウム・二水和物では亜硝酸系防食剤による防食を維持できるが、モリブデン酸ナトリウム・二水和物では、亜硝酸系防食剤による防食効果が損なわれ、腐食とそれに伴う鉄イオンの溶出を抑制できないことがわかった。

[0062] [実施例3]

亜硝酸系防食剤による水処理を行っている密閉冷却水系である東京都内の空調蓄熱冷却水系より採取した水を5 mLずつ試験管にとり、タングステン酸ナトリウム・二水和物を終濃度10 mg-W/Lとなるように加えた。さらに、モリブデン酸ナトリウム・二水和物を0～300 μg-Mo/Lとなるように加え、25℃、200 rpmの条件で振とうを行い、19日後までの亜硝酸イオン濃度を調べた。亜硝酸イオン濃度は共立理化学研究所製「デジタルパックテスト高濃度亜硝酸試薬」を用いて比色定量した。また、タングステン酸ナトリウム・二水和物もモリブデン酸ナトリウム・二水和物も加

えない場合についても、19日後までの亜硝酸イオン濃度を調べた。

[0063] 結果を表4に示す。

30 $\mu\text{g-Mo/L}$ 以上のモリブデン酸ナトリウム・二水和物が添加されると、タングステン酸ナトリウム・二水和物による亜硝酸イオン消費抑制効果が低下する現象が観察された。

実施例3においては、タングステン酸ナトリウム・二水和物による亜硝酸イオン消費抑制効果を維持するために、モリブデン酸ナトリウム・二水和物の添加量を、終濃度が少なくとも10 $\mu\text{g/L}$ 以下となる量にすると特に効果的であることがわかった。水中のモリブデン酸の濃度に対して、金属重量比で1000倍以上の濃度のタングステン酸が特に好ましいと考えられる。

[0064] [表4]

タングステン酸ナトリウム・二水和物 添加量 (終濃度 (mg-W/L))		0	10	10	10	10	10	10	10
モリブデン酸ナトリウム・二水和物 添加量 (終濃度 ($\mu\text{g-Mo/L}$))		0	0	1	3	10	30	100	300
亜硝酸イオン 濃度 (mg-N/L)	0日後	81.3	81.3	81.3	81.3	81.3	81.3	81.3	81.3
	4日後	45.8	75.4	73.1	74.6	74.0	72.2	62.0	45.8
	12日後	8.6	83.6	80.3	79.5	79.1	65.7	40.6	16.3
	19日後	0.8	77.1	78.1	75.6	73.9	48.8	13.5	4.6

[0065] [参考例1]

栃木県野木町脱塩素町水を1Lずつ、3個のビーカーにとり、それぞれに食塩を100 mg-Cl/L となるように加えた。

3個のビーカーのうち、「亜硝酸添加系」のビーカーには終濃度80 mg-N/L となるように亜硝酸ナトリウムを添加した。「タングステン添加系」には終濃度5 mg-W/L となるようにタングステン酸ナトリウム・二水和物を添加した。「亜硝酸+タングステン添加系」には終濃度80 mg-N/L となるように亜硝酸ナトリウムを添加すると共に、終濃度5 mg-W/L となるようにタングステン酸ナトリウム・二水和物を添加した。

予め秤量した炭素鋼テストピースを各々のビーカーの水中に浸かるように浸漬させた後、スターラーマグネットで300 rpm の攪拌を伴いながら、

20℃にて11日間の反応を行い、反応終了後のテストピースの重量変化から腐食速度（mdd）を求めた。なお、野木町水中のニトロバクター属細菌由来16SrDNAの濃度を定量PCR法によって調べたが、検出限界以下（ $1.0 \times 10^2 \text{ copies/mL}$ 未満）であった。

[0066] 結果を、表5に示す。

亜硝酸ナトリウムを含む「亜硝酸添加系」及び「亜硝酸＋タングステン添加系」は、mdd（11day）がいずれも0.2で優れた防食効果を示すのに対し、「タングステン添加系」は、mdd（11day）が46.7で防食効果が劣ることがわかった。

これより、20℃の亜硝酸酸化細菌を含まない水系では、水溶性タングステン酸化合物（タングステン酸ナトリウム・二水和物）は、金属に対する防食効果が確認できないことがわかった。

[0067] [表5]

添加物	mdd (11day)
無添加	84.0
亜硝酸添加系	0.2
タングステン添加系	46.7
亜硝酸＋タングステン添加系	0.2

[0068] [実施例4]

冷却設備の冬季運転休止に伴う冷却水系の保管防食処理を亜硝酸系防食剤とイソチアゾリン系抗菌剤を用いて実施している、愛知県内の開放冷却水系より水を採取した。

採取した水を100mLずつ2個の培養用フラスコにとり、一方の培養用フラスコにのみタングステン酸ナトリウム・二水和物を終濃度5mg-W/Lとなるように加えた。双方の培養用フラスコを、26℃、80rpmの好気条件で振とうし、48日間の亜硝酸イオン濃度を調べた。水の蒸発分は、定期的に純水を足して補正した。亜硝酸イオン濃度は共立理化学研究所製「

デジタルパックテスト高濃度亜硝酸試薬」を用いて比色定量した。

[0069] 結果を表6に示す。

タングステン酸ナトリウム・二水和物無添加系では、試験開始24日目まで亜硝酸イオン濃度は安定であったが、34日目以降、亜硝酸イオンの急速な消耗が確認された。一方、終濃度5mg-N/Lのタングステン酸ナトリウム・二水和物を添加した系では、亜硝酸イオンの消耗をほぼ完全に抑制することが可能であった。イソチアゾリン系抗菌剤の有効期間はおよそ一か月程度であり、抗菌活性の失効によって無添加系では水中の亜硝酸酸化細菌が亜硝酸酸化活性を取り戻して亜硝酸イオンを酸化したが、タングステン添加系では抗菌活性の失効ののちも亜硝酸酸化細菌の活性を抑制し続けたものとみられる。

[0070] [表6]

		無添加系	タングステン 添加系
亜硝酸イオン 濃度 (mg-N/L)	0日後	78.1	78.1
	6日後	77.8	79.2
	12日後	78.4	79.9
	18日後	78.6	78.8
	24日後	79.8	80.7
	34日後	2.7	81.3
	40日後	1.9	83.1
	48日後	1.0未満	79.6

[0071] [実施例5]

図1に示す循環通水試験装置を用いて通水試験を行った。

この循環通水試験装置は、循環水タンク（保水量50L）1内の水が、ポンプPにより、内部に鉄（SPCC）テストピース（50mm×10mm×1mm）2を装着した透明アクリルカラム（直径20mm）3に循環通水されるように構成されている。

この循環通水試験装置を2機用い、それぞれ、活性炭により脱塩素処理した栃木県野木町水50Lを循環水タンク1に満たした。一方の循環通水試験装置には、タングステン酸ナトリウム・二水和物を終濃度5mg-W/Lとなるように添加した（添加系）。双方の循環通水試験装置に亜硝酸ナトリウムを終濃度300mg/Lとなるように添加し、さらに種菌としてBOD測定用活性汚泥を0.05mLずつ加えて試験水を調製した後、テストピース2を装着した透明アクリルカラム3に対して循環水タンク1内の試験水を流速0.3m/sとなるように循環通水した。

曝気や機械攪拌は行わず、空気を巻き込んだ循環水戻り水を介した混合によって循環水タンク1内の通気と攪拌を行った。水温は28℃に設定し、pHは成り行きで7.7～8.1の範囲内で推移した。通水開始時のモリブデン濃度は10μg-Mo/L未満未満であった。

[0072] 70日間通水後の水質分析結果を表7に示す。

水質分析はJIS K0102に従って実施した。

タングステン酸ナトリウム・二水和物を添加していない対象系では、試験開始29日目には亜硝酸イオン濃度の低下が観察され、55日目にはほぼ検出されなくなった。亜硝酸イオンは全て硝酸イオンに酸化されていた。

一方、添加系では、亜硝酸イオン濃度、タングステン酸濃度ともに70日目においても安定であった。

[0073]

[表7]

経過日数	対照系				添加系			
	イオン濃度 (mg/L)		norB遺伝子数 (copies/mL)	イオン濃度 (mg/L)		norB遺伝子数 (copies/mL)	タンダステン濃度 (mg/L)	
	亜硝酸イオン	硝酸イオン	アンモニウムイオン	亜硝酸イオン	硝酸イオン	アンモニウムイオン		
0	228	<26	<0.1	228	<26	<0.1	20以下	5.2
29	108	143	<0.1	203	<26	<0.1		4.9
55	<1.0	269	<0.1	185	<26	<0.1	20以下	5.1
70	<1.0	277	<0.1	188	<26	<0.1		5.0

[0074] 対照系では試験開始35日目頃よりテストピース刻印部に赤錆が発生し、その後広範囲に広がった。70日目のテストピースの写真を図2に示す。添

加系では赤錆は全く観察されなかった。テストピースの重量を測定した結果、表 8 に示す様に対照系のテストピースには著しい腐食が確認された。

[0075] [表8]

	テストピース重量 (g)	
	対照系	添加系
開始時	5.4865	5.7303
70日後	3.9074	5.7295
減量	1.5791	0.0008

[0076] *n o r B* 遺伝子（亜硝酸酸化還元酵素遺伝子）を指標とした定量 P C R 分析の結果、対照系では 5 5 日目に *n o r B* 遺伝子数の有意な増加が見られたが、添加系では同遺伝子は検出限界以下であった。

[0077] 以上の試験結果より、対照系では亜硝酸酸化細菌が増殖し、系内の亜硝酸イオン濃度が低下することにより防食効果がなくなり鉄の腐食が発生した。一方、添加系では亜硝酸酸化細菌の増殖が抑制され、系内の亜硝酸イオン濃度が維持されるため防食効果も安定して発揮されることが示された。

[0078] [参考例 2]

図 1 に示す循環通水試験装置を用い、活性炭を用いて脱塩素処理した栃木県野木町水 5 0 L を循環水タンク 1 に満たし、タングステン酸ナトリウム・二水和物を終濃度 5 m g - W / L となるように添加し、さらに種菌として B O D 測定用活性汚泥を 0 . 0 5 m L 加えた後、テストピース 2 を装着した透明アクリルカラム 3 に流束 0 . 3 m / s で循環通水した。曝気や機械攪拌は行わず、空気を巻き込んだ循環水戻り水を介した混合によって槽内の通気と攪拌を行った。水温は 2 8 ℃ に設定し、p H は成り行きで 7 . 7 ~ 8 . 1 の範囲内で推移した。通水開始時のモリブデン濃度は 1 0 n g - M o / L 未満であった。

[0079] その結果、通水開始 7 日後にはテストピース刻印部に赤錆の発生が観察された。

以上の結果より、終濃度 5 m g - W / L のタングステン酸ナトリウム・二水和物では、鉄に対して十分な防食効果を示さないことがわかった。

[0080] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

本出願は、2019年11月20日付で出願された日本特許出願2019-209685に基づいており、その全体が引用により援用される。

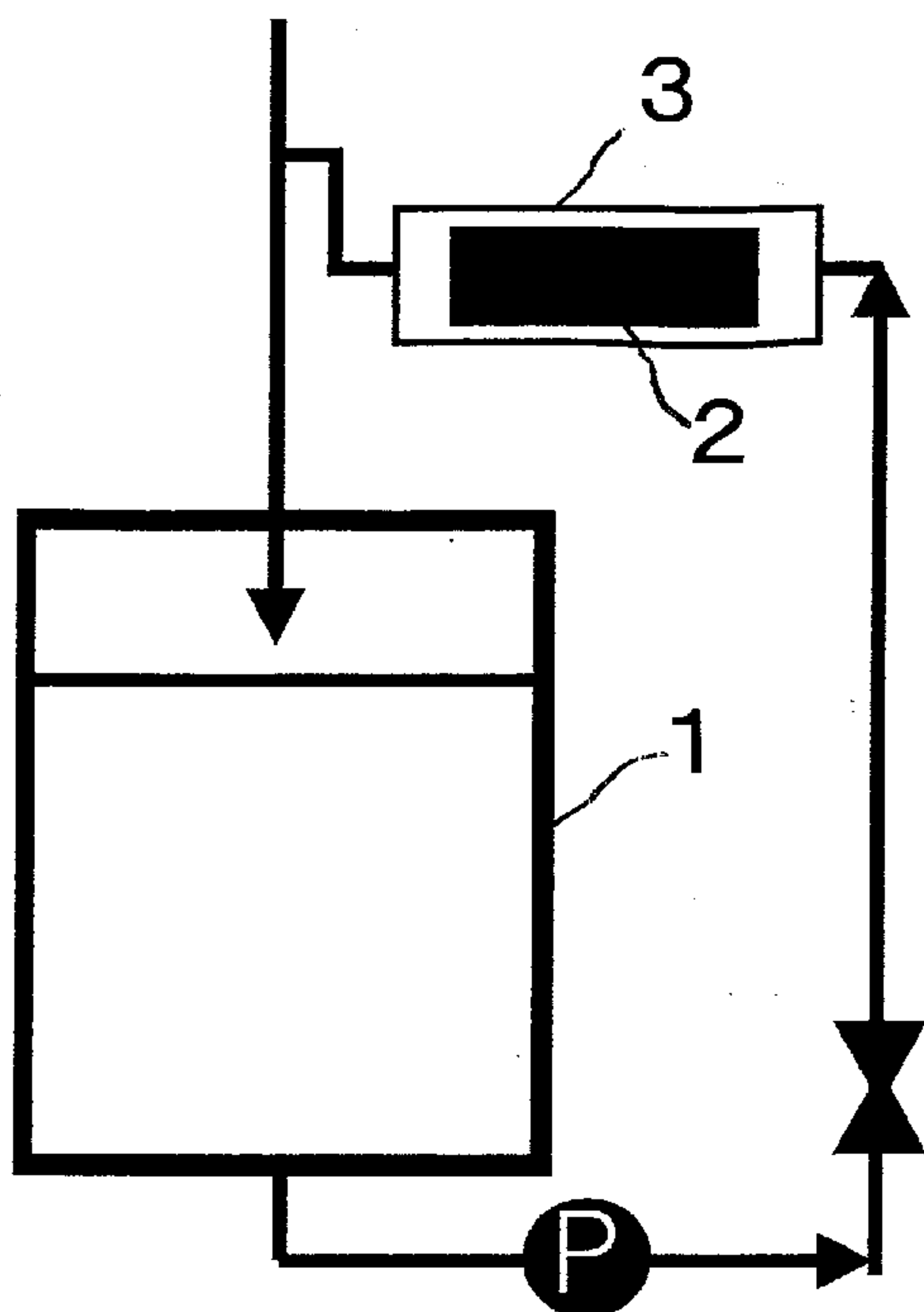
符号の説明

- [0081]
- 1 循環水タンク
 - 2 テストピース
 - 3 透明アクリルカラム

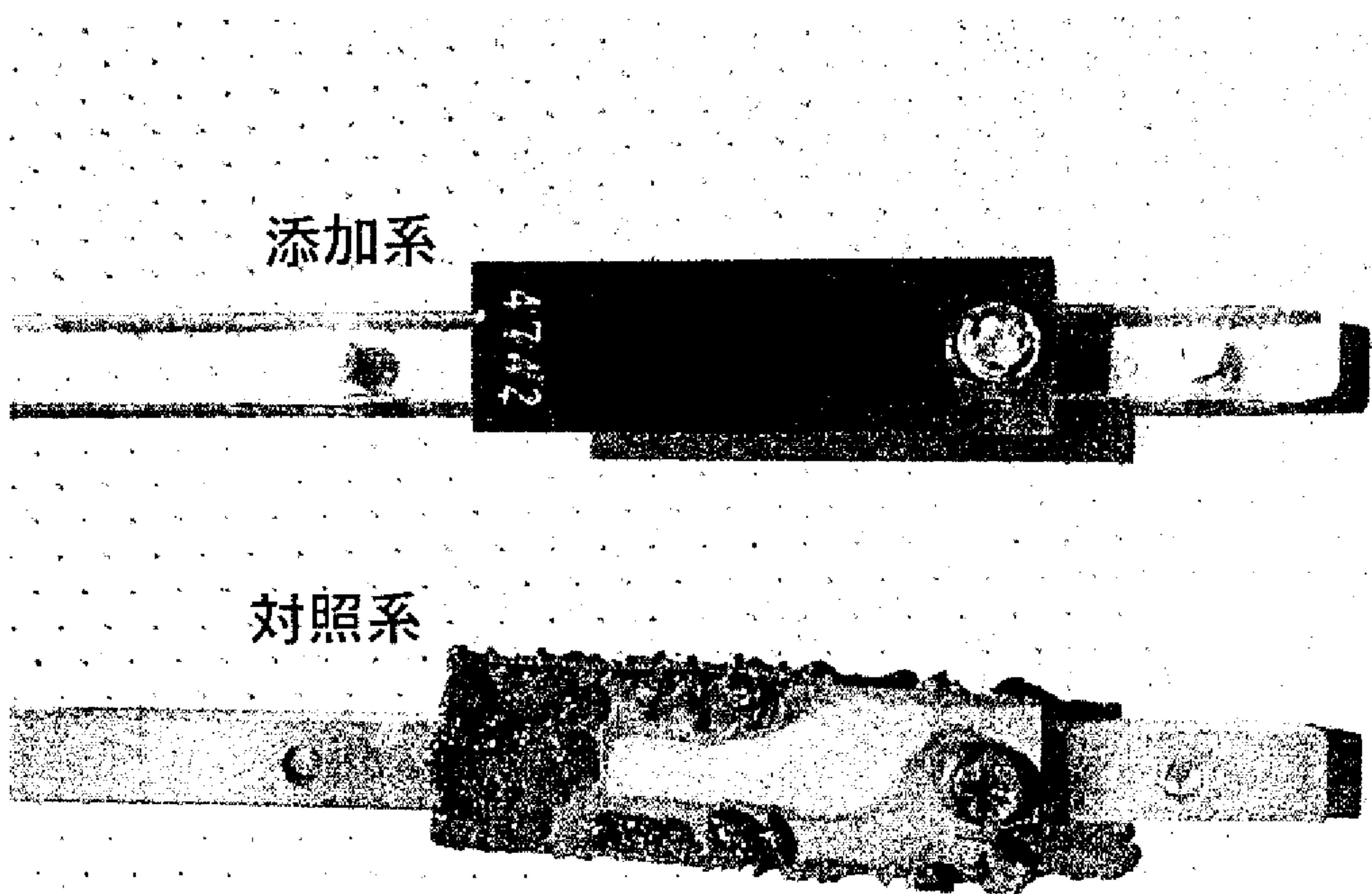
請求の範囲

- [請求項1] 亜硝酸酸化細菌が存在する又は亜硝酸酸化細菌の混入が予測される水系に、亜硝酸系防食剤と水溶性タングステン酸化合物とを添加する、水系の金属の防食方法。
- [請求項2] 前記水系における亜硝酸酸化細菌由来 16S rDNA の濃度が、 $1.0 \times 10^2 \text{ copies/mL}$ 以上である、請求項1に記載の水系の金属の防食方法。
- [請求項3] 前記水系における亜硝酸イオン濃度が、 10 mg-N/L 以上である、請求項1又は2に記載の水系の金属の防食方法。
- [請求項4] 前記水溶性タングステン酸化合物を、前記水系におけるタングステン酸イオン濃度が 0.1 mg-W/L 以上となるように添加する、請求項1～3のいずれかに記載の水系の金属の防食方法。
- [請求項5] 前記水系が、冷却水系である、請求項1～4のいずれかに記載の水系の金属の防食方法。
- [請求項6] 前記水系が、密閉冷却水系である、請求項1～4のいずれかに記載の水系の金属の防食方法。
- [請求項7] 前記水系が、開放冷却水系である、請求項1～4のいずれかに記載の水系の金属の防食方法。
- [請求項8] 前記水系が冷却水設備運転停止後の保管中の冷却水系である、請求項1～4のいずれかに記載の水系の金属の防食方法。
- [請求項9] 前記水系のモリブデン濃度に対し、重量比で300倍以上のタングステン濃度に相当する量の前記水溶性タングステン酸化合物を添加する、請求項1～8のいずれかに記載の水系の金属の防食方法。
- [請求項10] 水系における亜硝酸イオンの硝酸イオンへの酸化を抑制する水系添加用薬剤であって、水溶性タングステン酸化合物を含む、水系添加用薬剤。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/041689

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23F 11/18 (2006.01) i

FI: C23F11/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23F11/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021

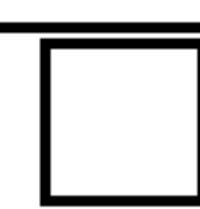
Registered utility model specifications of Japan 1996-2021

Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 52-078640 A (KATAYAMA CHEMICAL, INC.) 02 July	1-10
Y	1977 (1977-07-02) pp. 1-4	1-10
X	WO 2014/119788 A1 (KURITA WATER INDUSTRIES LTD.)	1-10
Y	07 August 2014 (2014-08-07) paragraphs [0001]- [0031], claims, fig. 1	1-10
Y	JP 10-195681 A (SHOWA INDUSTRIES CO., LTD.) 28 July 1998 (1998-07-28) claims, paragraphs [0001]- [0008], [0012]-[0043]	1-10
Y	JP 2013-245389 A (KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) 09 December 2013 (2013-12-09) claims, paragraphs [0001]-[0005], [0012]-[0057]	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 January 2021 (06.01.2021)

Date of mailing of the international search report

19 January 2021 (19.01.2021)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/041689

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 52-078640 A	02 Jul. 1977	(Family: none)	
WO 2014/119788 A1	07 Aug. 2014	(Family: none)	
JP 10-195681 A	28 Jul. 1998	(Family: none)	
JP 2013-245389 A	09 Dec. 2013	CN 103451659 A	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2020/041689
A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C23F 11/18(2006.01)i FI: C23F11/18		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C23F11/18 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2021年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2021年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2021年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 52-078640 A（株式会社片山化学工業研究所）02.07.1977（1977 - 07 - 02） 第1-4頁	1-10
Y		1-10
X	WO 2014/119788 A1（栗田工業株式会社）07.08.2014（2014 - 08 - 07） 段落0001-0031，請求の範囲，図1	1-10
Y		1-10
Y	JP 10-195681 A（ショーワ株式会社）28.07.1998（1998 - 07 - 28） 特許請求の範囲，段落0001-0008，0012-0043	1-10
Y	JP 2013-245389 A（栗田工業株式会社）09.12.2013（2013 - 12 - 09） 特許請求の範囲，段落0001-0005，0012-0057	1-10
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献		“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献
国際調査を完了した日 06.01.2021	国際調査報告の発送日 19.01.2021	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 柵屋 健太郎 4E 3635 電話番号 03-3581-1101 内線 3425	

国際出願番号
PCT/JP2020/041689

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	52-078640	A	02.07.1977	(ファミリーなし)			
WO	2014/119788	A1	07.08.2014	(ファミリーなし)			
JP	10-195681	A	28.07.1998	(ファミリーなし)			
JP	2013-245389	A	09.12.2013	CN	103451659	A	