

油中の水分に対する腐食防止法の研究

Prevention of Corrosion due to Water in Fuel Oil

小材英敏* *Hidetoshi Kozai*平田公二* *Kôji Hirata*

In the oil combustion system of a domestic heater, corrosion is sometimes caused in the part of gear pump due to detached aqueous solution setting on its metal surface. Recently, a dianodic inhibitor (NH inhibitor) containing sodium nitrite and pH buffer reagent has been developed at Hitachi as a countermeasure for this sort of corrosion. The NH inhibitor, 75~100 ppm, has proved highly effective for preventing corrosion of steel and copper dipped in various sorts of water including tap water and brackish water. At the same time, a method has been devised to secure a long-term effect of this corrosion restrainer, in which the NH inhibitor is sealed in a special plastic film envelop and placed on the bottom of the oil tank. Therefore, the inhibitor is permitted to permeate out from the envelop and act on water.

1 緒 言

油燃焼器において、燃料油中に水分が含まれていると燃焼器の燃料油系にさびを発生し、燃焼機能に悪影響を及ぼすことが多い。ことに、ギヤポンプなどを用いて燃料油（おもに灯油）を噴射する方式のものにおいては、ギヤの回転部分にさびが発生すると、その回転機能を阻害し、運転不能におちいることがある。燃料油系へ水分が浸入する主原因は油タンクの留水であり、その原因は、

- (1) 油タンクの雨仕舞の不良
- (2) 昼夜の気温の差による結露
- (3) 給油時に導入される水分

などである。水分浸入による被害は油供給ひん度の多い小容量油タンク、たとえば家庭給湯暖房装置用油タンクなどに多く、留水に対する処置として油タンクの水抜きを定期的に行なうように指導しているが完全を期しにくい。

燃料油に混入した水は、水道水や雨水よりも腐食傾向の大きいことは広く知られているところである⁽¹⁾。この腐食性水に対する抑制方法として、ガソリン輸送管内の結露に対する防錆(せい)剤に使用されている亜硝酸ナトリウムを主成分とし、これにベンゾトリアゾールとpH調整用の無機質緩衝剤を添加した腐食抑制剤（以下、NH防錆剤と略す）を開発した。さらにこの水溶性のNH防錆剤の溶出量を制御して長期間の防食効果を発揮せしめるため、封入用の特殊プラスチックフィルムを選定し、NH防錆剤をこれに密封して油タンクの底部に沈め、タンク底部の凝縮水、あるいは浸入水に接した場合にのみNH防錆剤は、特殊プラスチックフィルムを介して滲(しん)出した亜硝酸ナトリウム含有の水によって金属材料の防錆目的を達成する簡易な方法を実用化することができた。

2 NH防錆剤に関する諸実験と結果

2.1 静止水道水および食塩水試験

亜硝酸ナトリウムが防食剤として開路および閉路の循環水系に有効であったとの報告⁽²⁾はすでに提出されているが、この場合の使用水のpHに関しては、pH 6以下の酸性水では効

果が薄く、pH 9~10の微アルカリ水中が最適条件とされている。通常の雨水および水道水はpH 8.5以下であり、また、これらの水中の塩分⁽³⁾に対して亜硝酸ナトリウムは敏感で、塩素イオンの増加とともに防食効果が小さくなるといわれている。海岸地帯の降雨水は、海塩粒子の影響で塩分が増加しがちであり、また、燃料油と水が長期間接した場合に燃料油からの塩分の移行も確認されている⁽⁴⁾。ところで本研究で問題とする水は、1.において述べたように油タンクに浸入して燃料油と接した腐食性の水が対象となる。したがって、本実験では、pH、Cl⁻に関して亜硝酸ナトリウムの最適使用条件から逸脱した一般の水道水およびこれに食塩の加わった水中での鋼、銅についてのNH防錆剤の効果をまず検討した。

2.1.1 実験方法と結果

表1の実験種別(1)(2)はそれぞれNH防錆剤の鋼、銅系に対する上水道水および食塩水中における試験方法を一括して示したものである。図1および図2は、水道水中における防錆剤の濃度と各金属の防食率および腐食速度の関係を示したものである。図1で明らかなように、NH防錆剤100ppmの添加で防食率は、鋼90%、銅と黄銅は70%、鋳鉄は60%で鋼に対する防食効果が最もすぐれている。また、防錆剤を増加して500ppmの濃度にすれば、いずれの金属も90%以上の防食効果を示した。また、図2に示すように鋼の腐食速度の激減は、NH防錆剤濃度100ppm以上で認められた。図3は、同様に防錆剤100ppmを添加した人工食塩水（0~1,000ppm）における金属の腐食速度の変化を示すものである。鋼と銅のいずれの場合も、NH防錆剤を添加した場合が添加しない場合よりも腐食速度が小さいこと、ならびに塩分の増加は防食効果を減少させることが明らかであるが、防錆剤の100ppm添加によって500ppm程度の塩素イオンを含む希薄食塩水中の鋼は、十分に発錆に耐えることが認められる。

2.2 攪拌(かくはん)状態の油水混合液中での試験

前述のようにギヤポンプを発錆に導く使用環境の腐食液は含水燃料油であり、この中の水分は燃料油中の溶存物質（溶

*日立製作所柳井工場

表1 NH防錆剤の実験種別と実験項目 本報告に用いた各種腐食試験方法の内容および使用した試料について一括し表にまとめた。

Table 1 Content and Item of NH Inhibitor Experiment

項 目	実験種別	(1)静止水道中の試験	(2)食塩水中の試験	(3)油水混合液中の試験	(4)長期水道水中浸せき試験	備 考
試験片寸法と金属材料		25×50×1.5t 銅, 黄銅, 鋼, 鋳鉄	25×50×1.5t 銅, 鋼	25×50×1.5t 銅, 鋼	25×50×1.5t 銅, 鋼	(4)の防食剤は亜硝酸ソーダのみ含有
NH防錆剤濃度 (ppm)		100ppmごと0~1,000ppm までおよび1%	0, 100	0, 100, 200, 500, 1,000	0, 25, 50, 75, 100, 200, 1,000	
腐 食 液		* 岐阜市水道水 200cc	人工塩水 200cc 食塩 0, 100, 200, 300, 400, 500, 1,000(ppm)	ASTM液+灯 油 200cc 200cc ASTM液 { Cl ⁻ 100ppm SO ₄ ⁻ 100 HCO ₃ ⁻ 100	** 柳井市水道水 200cc	
試 験 期 間		40℃×168h	40℃×168h	40℃×168h	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 個月	
試 験 装 置		400ccビーカテスト	400ccビーカテスト	別図 (図4)	400ccビーカテスト	

分 析 値	pH	飽和指数	導電率($\frac{\mu V}{cm}$)	全硬度(ppm)	Mアルカリ度(ppm)	塩素イオン(ppm)	鉄イオン(ppm)	アンモニア(ppm)
* 岐阜市水	6.95	-1.94	86.6	34.4	28	11.8	0.07	痕(こん)跡
** 柳井市水	7.0	-1.75	9.0	27	21	18.5	0.18	痕 跡

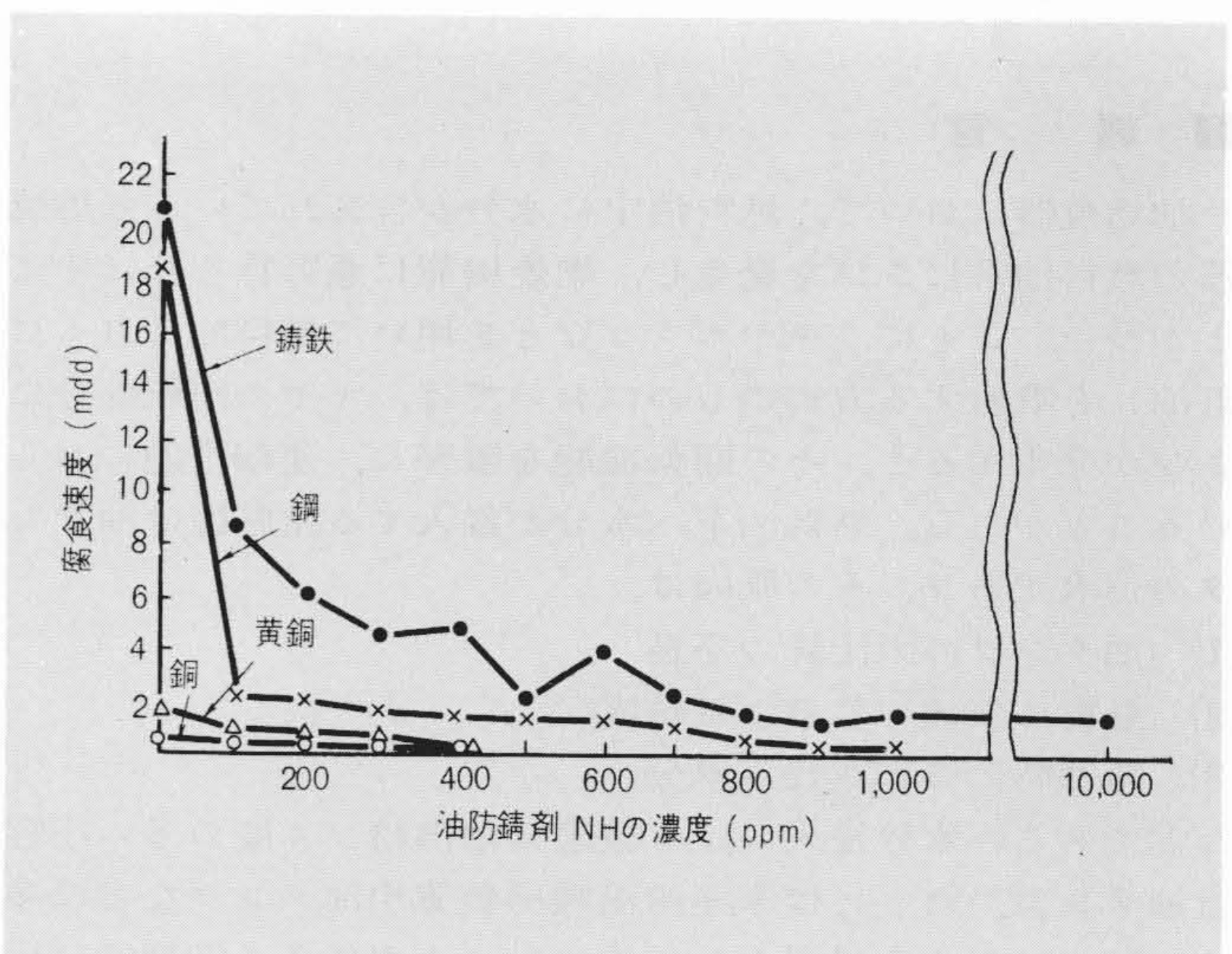
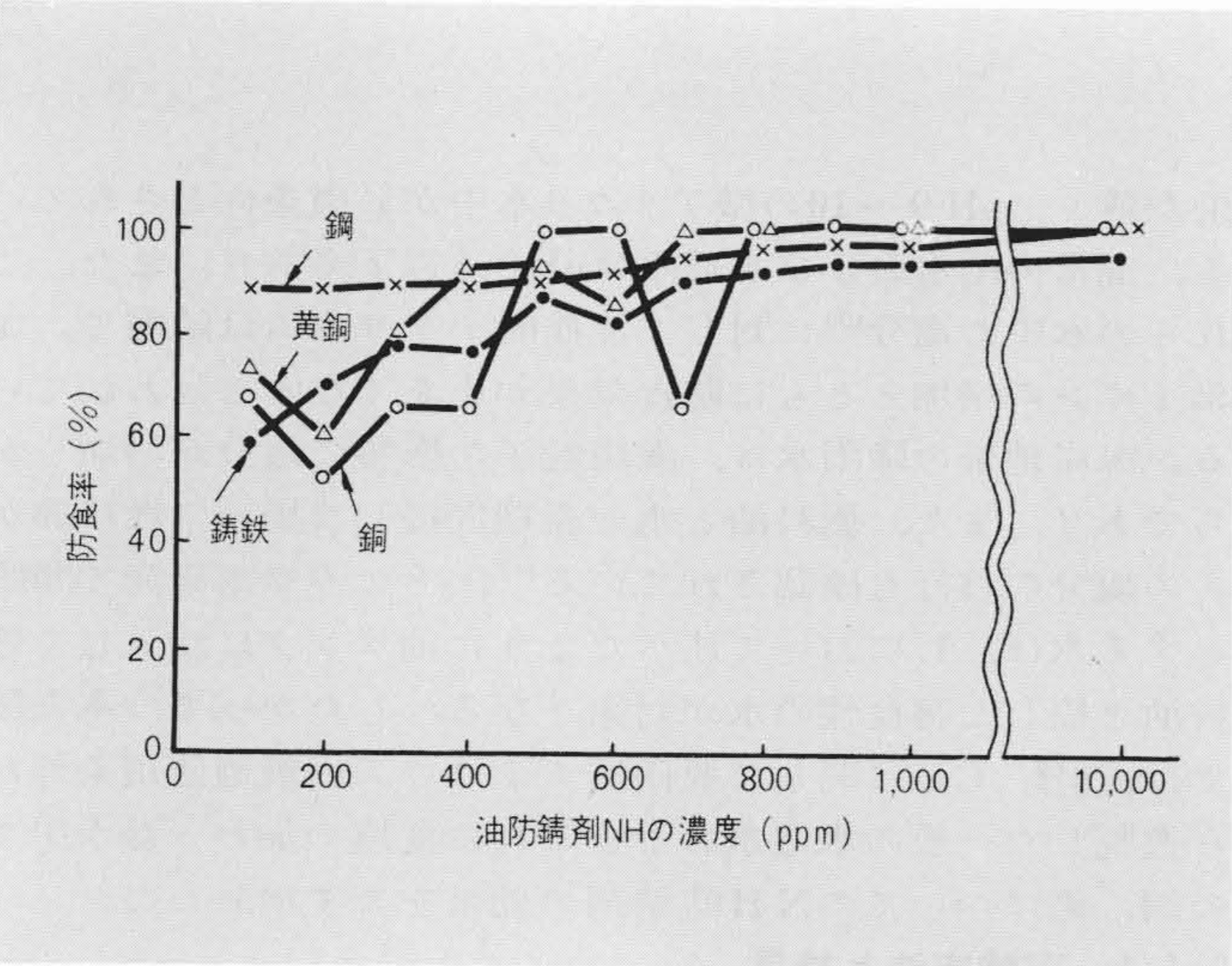


図1 水道水中におけるNH防錆剤の濃度と腐食率 岐阜市水(常温)中の鋼系および銅系の試料に対してNH防錆剤を0~10,000ppmまで添加した場合の防錆剤濃度と防食率 $\left(\frac{\text{防食剤添加なしの腐食量} - \text{防食剤添加後の腐食量}}{\text{防食剤添加なしの腐食量}} \times 100 \right)$ の関係を示す。

図2 水道水中におけるNH防錆剤の濃度と腐食速度 岐阜市水(常温)中の鋼系および銅系の試料に対してNH防錆剤を0~10,000ppmまで添加した場合の防錆剤の濃度と腐食速度(mdd: mg/dm²/day)の関係を示す。
Fig. 2 Concentration of NH Inhibitor and Corrosion Velocity in Tap Water

存酸素、塩分、硫酸塩など)の移行成分を含むため、淡水よりも腐食性が大いとい推定される。これらの状況を考慮して、水に腐食液(ASTM液)を添加するとともに空気を吹き込んで攪拌状態にした油水混合液中での鋼、銅に対するNH防錆剤の効果を調査した。

2.2.1 実験方法と結果

実験に供した油水混合液の量比およびこの水に腐食性を与えるために添加したASTM液の組成は、表1の実験種別(3)に示すとおりである。また、本実験に用いた装置の概略図は、図4に示すとおりである。

これらの実験の結果は、次のように要約される。

(1) 油水混合液中の油分中での鋼、銅の腐食速度は、1の淡水のそれに比較すればきわめて小さいが、さらに100~200ppmの防錆剤の添加によって腐食速度は著しく低下する(図5(a))。

(2) 灯油と水の接触界面における鋼、銅の腐食は、灯油中のそれに比較すればきわめて大きい、100~200ppm以上の防錆剤の添加によってかなりの減少が期待される(図5(b))。次に、油水混合液中の水部分での腐食は、この水がASTM液組成のSO₄⁻、Cl⁻、HCO₃⁻を含むため水道水の場合より大きくなるが、同様にNH防錆剤の100~200ppm以上の添加で顕著な腐食速度の低下が認められた(図5(c))。

2.3 長期間の水道水浸せき試験

以上の諸実験により、水中での鋼、銅系に対する亜硝酸ナトリウムの防錆能力を発揮するためには、前述の短期試験(14日間)の結果、少なくとも最低濃度として100ppm付近にあることが判明したが、実用にあたっては約1年程度の防錆能力を維持する必要がある、このため水道水中における約1年間の長期浸せき実験を実施することにした。すなわち、油タンクから燃焼バーナに至るまでに油タンク、配管およびギ

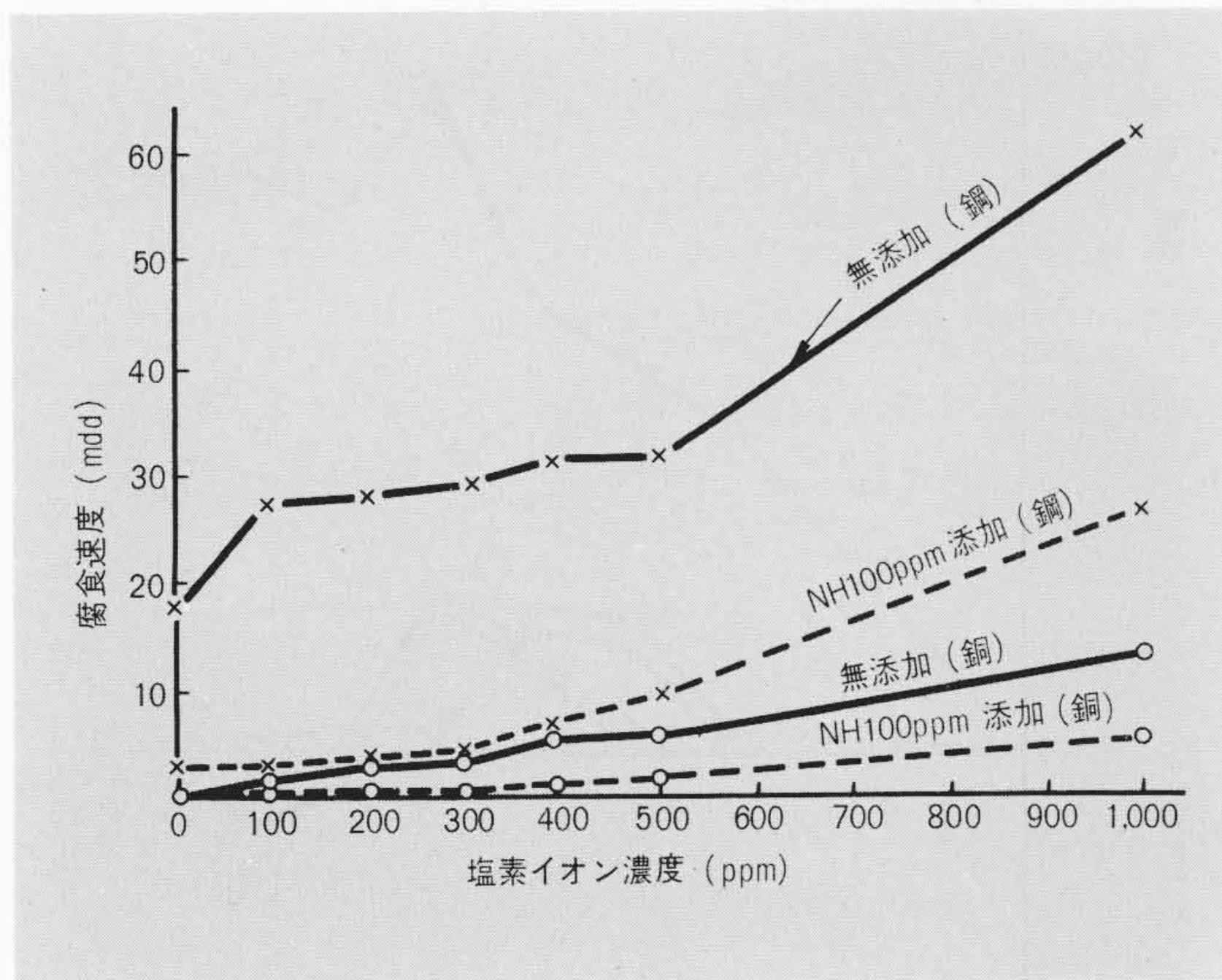


図3 塩素イオン濃度とNH防錆剤の効果との関係 NH防錆剤1,000ppmを添加した人工食塩水0~1,000ppmにおける食塩水濃度と鋼と銅の腐食速度の関係を示す。

Fig. 3 Relation between Cl^- Concentration and Effect of NH Inhibitor

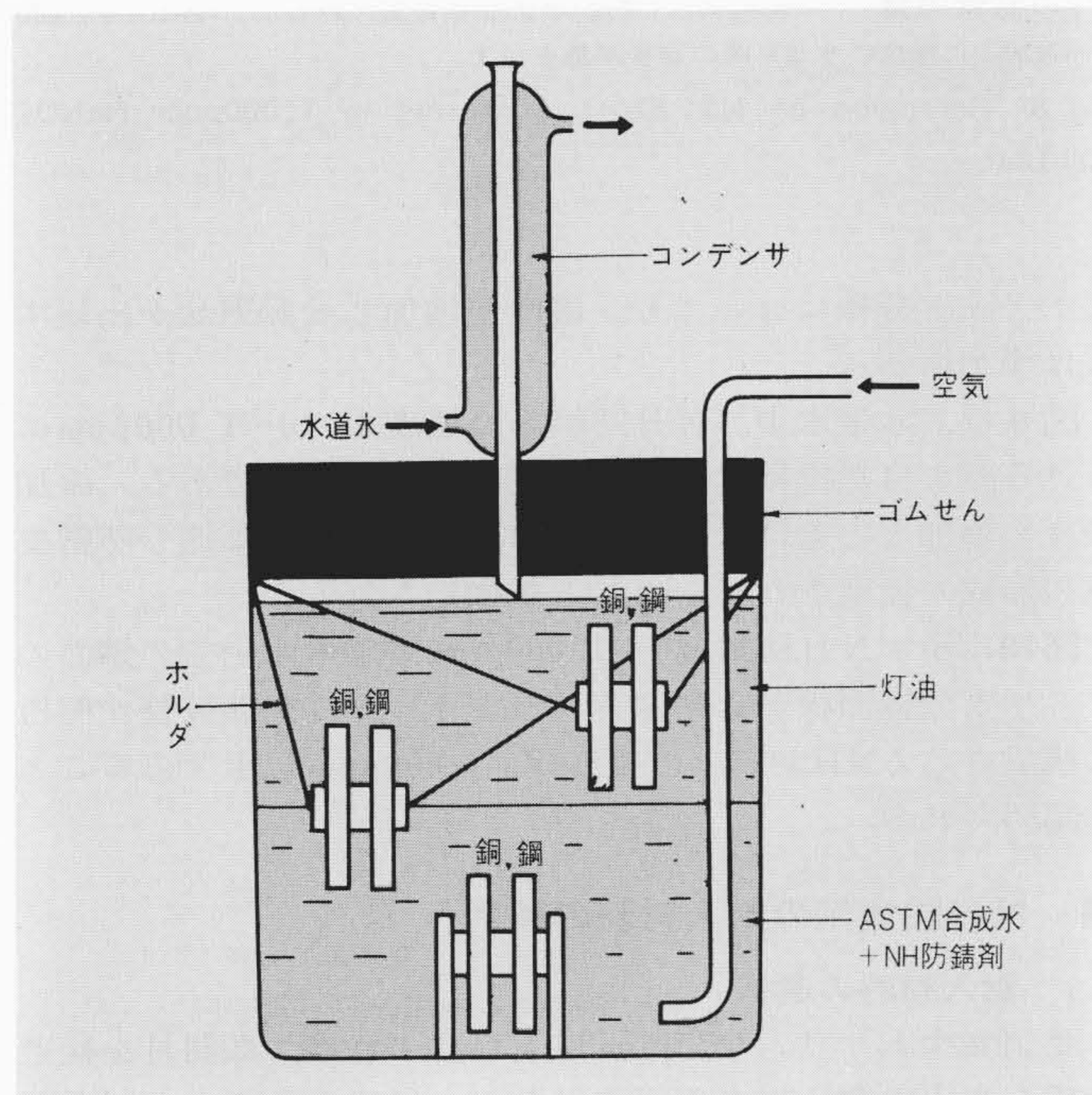


図4 腐食試験装置 空気吹込みによる攪拌状態の油水混合液中での鋼と銅の腐食試験に用いた装置の概略図を示す。

Fig. 4 Corrosion Test Apparatus

ヤポンプがあり、その構成材料として、それぞれ鋼、銅、黄銅、はんだ（現在未使用）が使用されている。したがって、これらの金属が水に接した際のNH防錆剤の防食力を調査することにした。

2.3.1 実験方法と実験結果

鋼、銅を水道水中に7ヶ月間浸せきした場合の試料の大きさと添加亜硝酸ナトリウムの量は表1の実験種別(4)に示すとおりである。ただし、この場合は亜硝酸ナトリウムのみを添加して、ベンゾトリアゾールとpH緩衝剤の添加を故意に省略した。

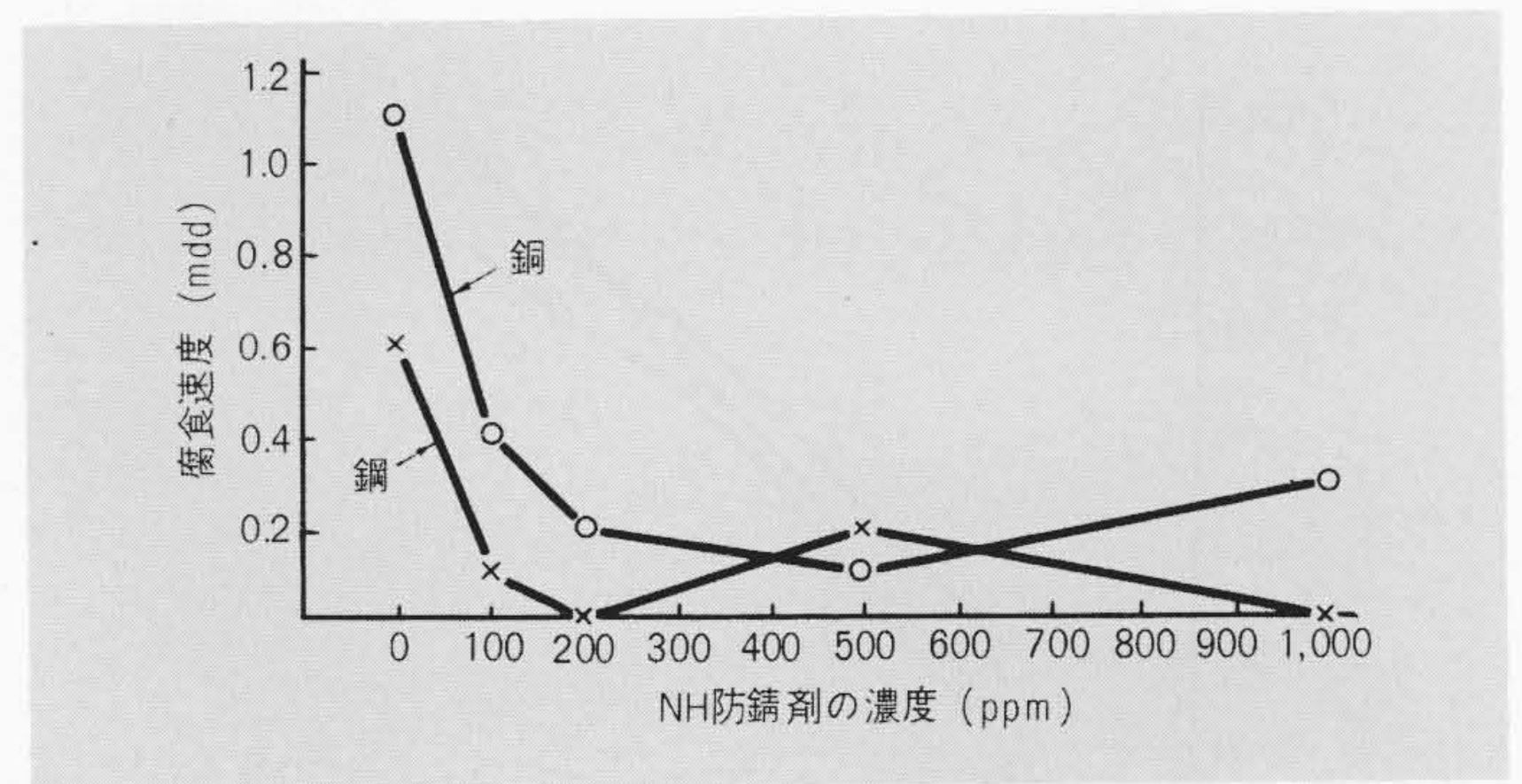


図5 (a) 灯油中の腐食 油水混合液の油分中における鋼、銅に対してNH防錆剤を0~1,000ppmまで添加した場合の防錆剤濃度と腐食速度の関係を示す。

Fig. 5 (a) Corrosion Velocity in Kerosene Oil Alone

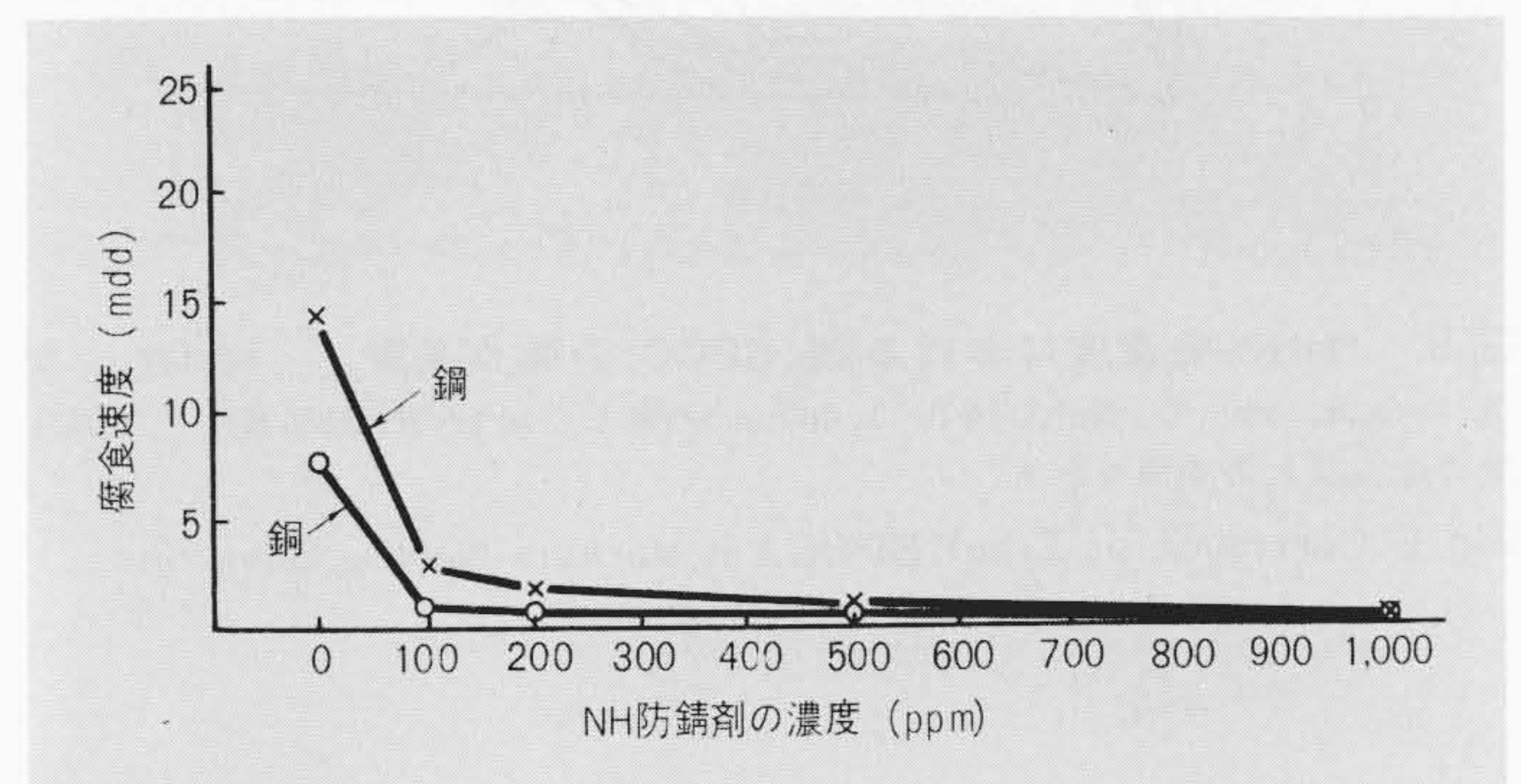


図5 (b) 灯油と水の接触部の腐食 油水混合液中の灯油と水の接触界面における鋼、銅に対して、NH防錆剤を0~1,000ppmまで添加した場合の防錆剤濃度と腐食速度の関係を示す。

Fig. 5 (b) Corrosion Velocity at Water-line Part

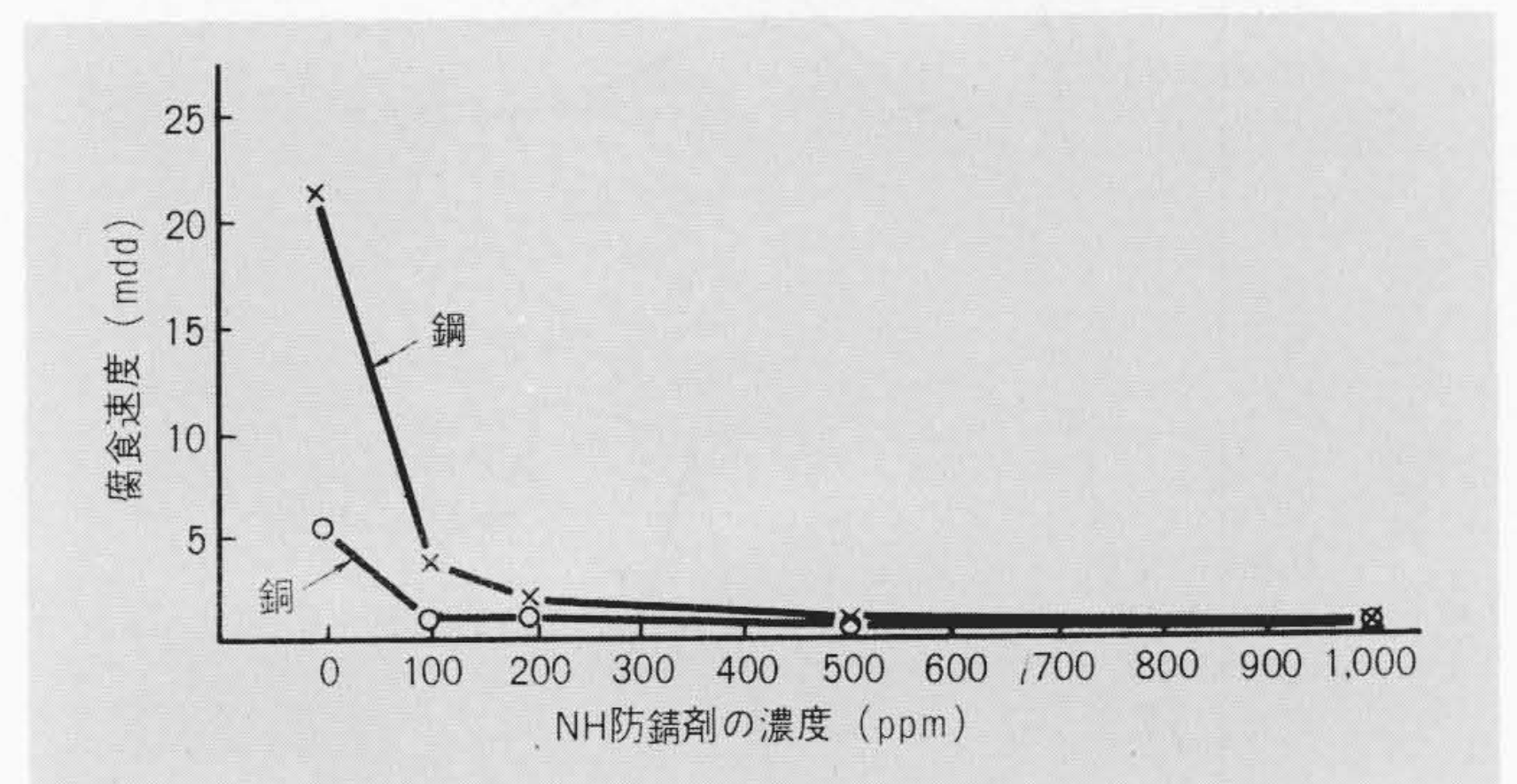


図5 (c) 水中(ASTM液)の腐食 油水混合液のASTM液中における鋼、銅に対して、NH防錆剤を0~1,000ppmまで添加した場合の防錆剤濃度と腐食速度の関係を示す。

Fig. 5 (c) Corrosion Velocity in Water (ASTM Solution)

図6および図7はそれぞれ0~1,000ppmの亜硝酸ナトリウムを単独添加した場合の軟鋼の水に対する7ヶ月間の腐食量の変化を示したものである。25~50ppm以下の防錆剤の添加では、1~2ヶ月間に発錆するが、75ppm以上の濃度において、7ヶ月間以上経過してもほとんど発錆なく、実験当初と全く同様な金属光沢を有するに至った。

図8は、各非鉄金属に対して亜硝酸ナトリウムを1,000ppm添加した場合の腐食量を示すもので、この結果から、はんだに対しては亜硝酸ナトリウムの防食効果は期待できないことが判明した。

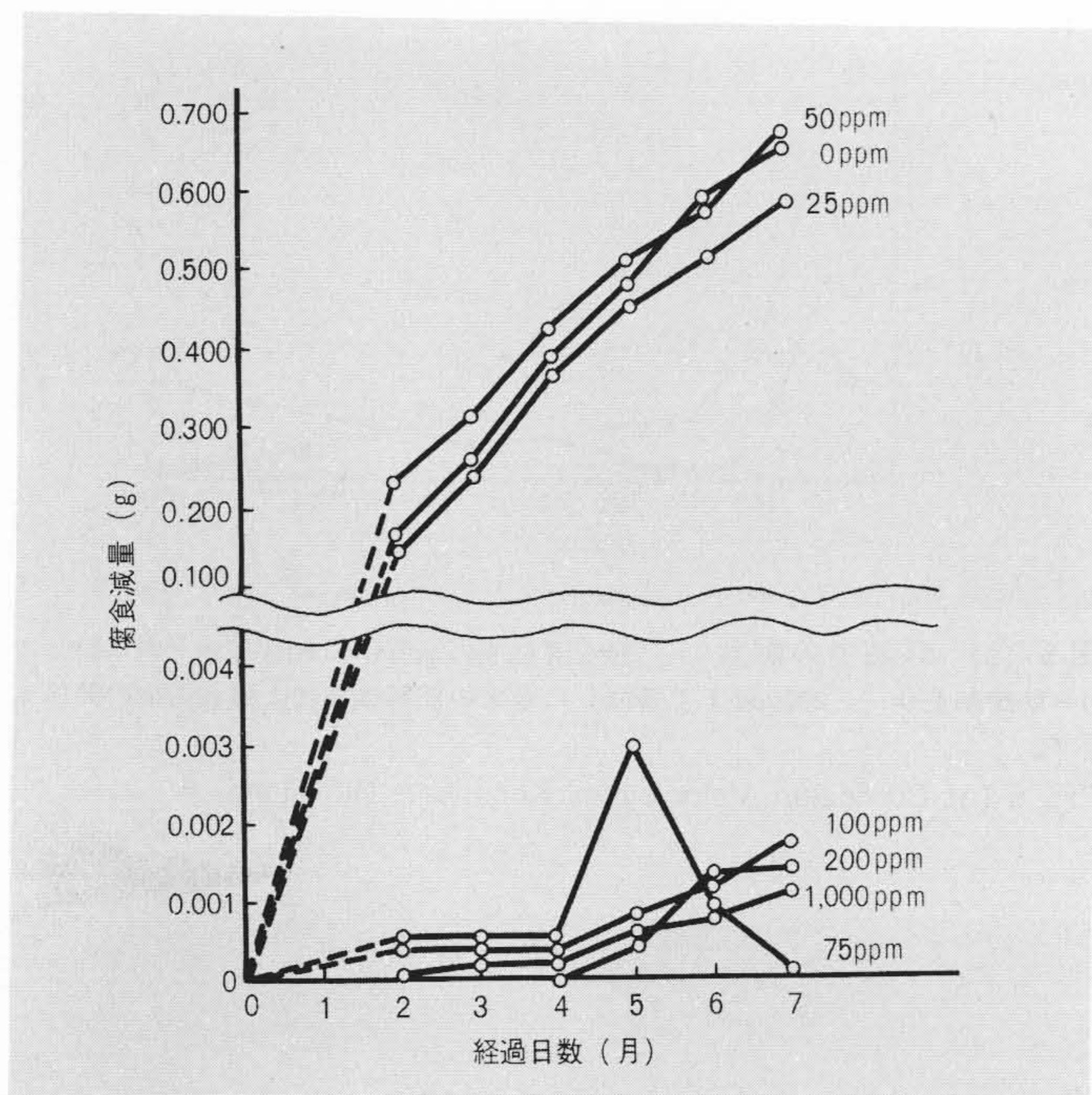


図6 NaNO_2 各濃度における鋼(SPCC)の腐食減量 柳井市水(常温)中の鋼に対して、 NaNO_2 を0~1,000ppm添加した場合の NaNO_2 濃度と7ヶ月間の腐食量との関係を示す。

Fig. 6 Corrosion of Steel(SPCC) in Various NaNO_2 Solutions

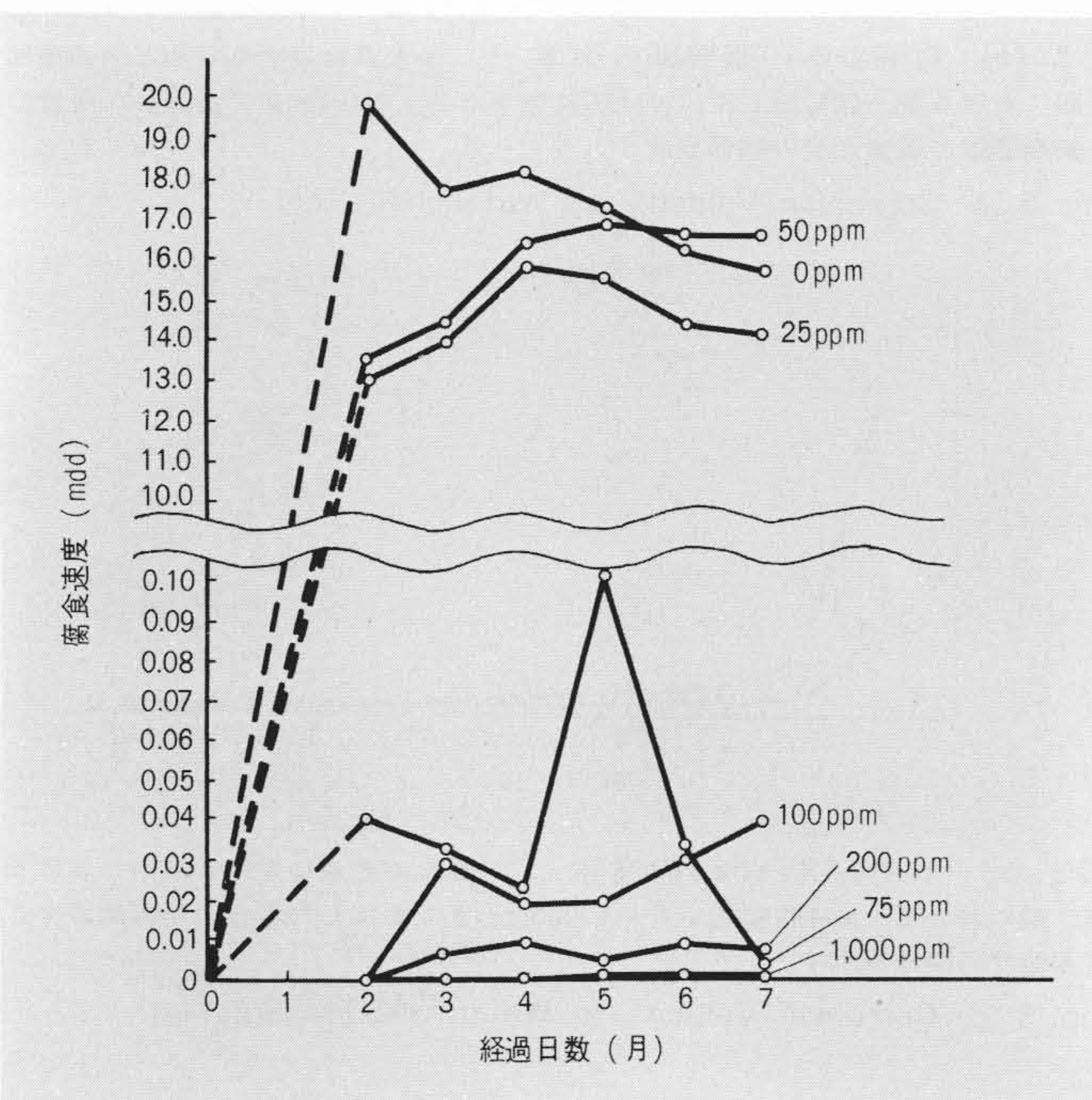


図7 NaNO_2 各濃度における鋼(SPCC)の腐食 柳井市水(常温)中の鋼に対して、 NaNO_2 を0~1,000ppm添加した場合の NaNO_2 濃度と7ヶ月間の腐食速度の関係を示す。

Fig. 7 Corrosion of Steel(SPCC) in Various NaNO_2 Solutions

2.4 NH防錆剤の電気化学的挙動

亜硝酸ナトリウムを主成分とするNH防錆剤の電気化学的性質は、陽極抑制形かつ受動態化剤である。このため、中性の水溶液中においては、鋼の表面に不溶性の $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3^{(5)}$ の保護皮膜が形成されるが、これは防錆剤の濃度の増加とともにその自然電極電位の経時変化が貴電位方向に分極するととも

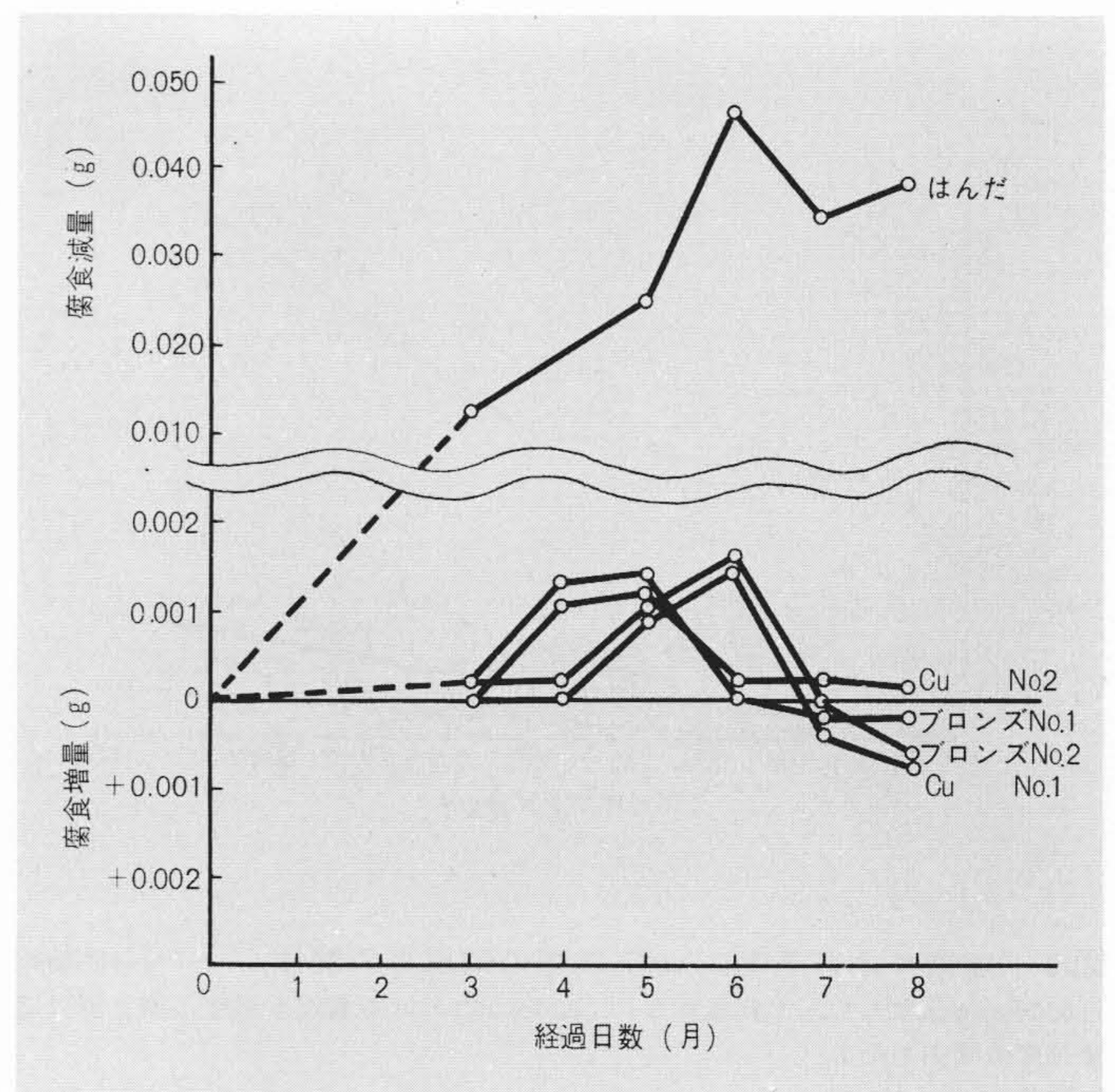


図8 NaNO_2 1,000ppm濃度における非鉄金属(ブロンズ, 銅, はんだ)の腐食減量 柳井市水(常温)中の非鉄金属に対して、 NaNO_2 を1,000ppm添加した場合の8ヶ月間の腐食減量を示す。

Fig. 8 Corrosion of Non-Ferrous Metals in 1,000ppm NaNO_2 Solution

にアノード分極においても、濃度が増加し受動態域が出現するはずである。

図9は、水道水中のNH防錆剤の濃度が、0~1,000ppmにおける鋼の自然電極電位の経時変化を示すものである。添加濃度の増加とともに水中の鋼面は、速く高電位に達し防錆皮膜の形成が促進されていることが推定される。

図10に示すNH防錆剤0~1,000ppm添加の水中での鋼面のアノード分極曲線から判定されるように、受動態被膜が明白に構成されるNH防錆剤の濃度は、1,000ppm以上であることが認められる。

3 NH防錆剤の封入材料の検討

3.1 封入材料の選択

亜硝酸ナトリウムが75ppm以上存在すれば、数ヶ月を経過しても水中の鋼に対する防錆効果が十分であることが判明したが、実用化にあたって亜硝酸ナトリウムを封入し長期にわたってその濃度以上に保つ機構が必要であり、第一に考案したのがコルク栓(せん)特有の通水性を利用した容器である。しかし、コスト面や実用化面に難点が多いため、封入材としてプラスチックフィルムの透湿性を利用することにした。周知のようにプラスチックフィルムは、それぞれ特有の透湿性をもっているが、表2に示す実験結果から予測されるように封入後の亜硝酸ナトリウム75ppm以上の溶出可能なフィルムは、特殊プラスチックフィルムA(特許出願中につき正式名省略し、以下、フィルムAと略す)以外にないことがわかる。フィルムAは、ヒートシール性もあり製袋作業も簡単である。フィルムAの特性を調査し、次の諸点が明らかになった。

(1) 油に対する浸透性の有無

もし、フィルムAが灯油浸透性をもつなら、水分の浸透を妨げるため防錆効果に著しく支障を生ずる。そこで、亜硝酸ナトリウムを封入したフィルムA袋を灯油中に長期間

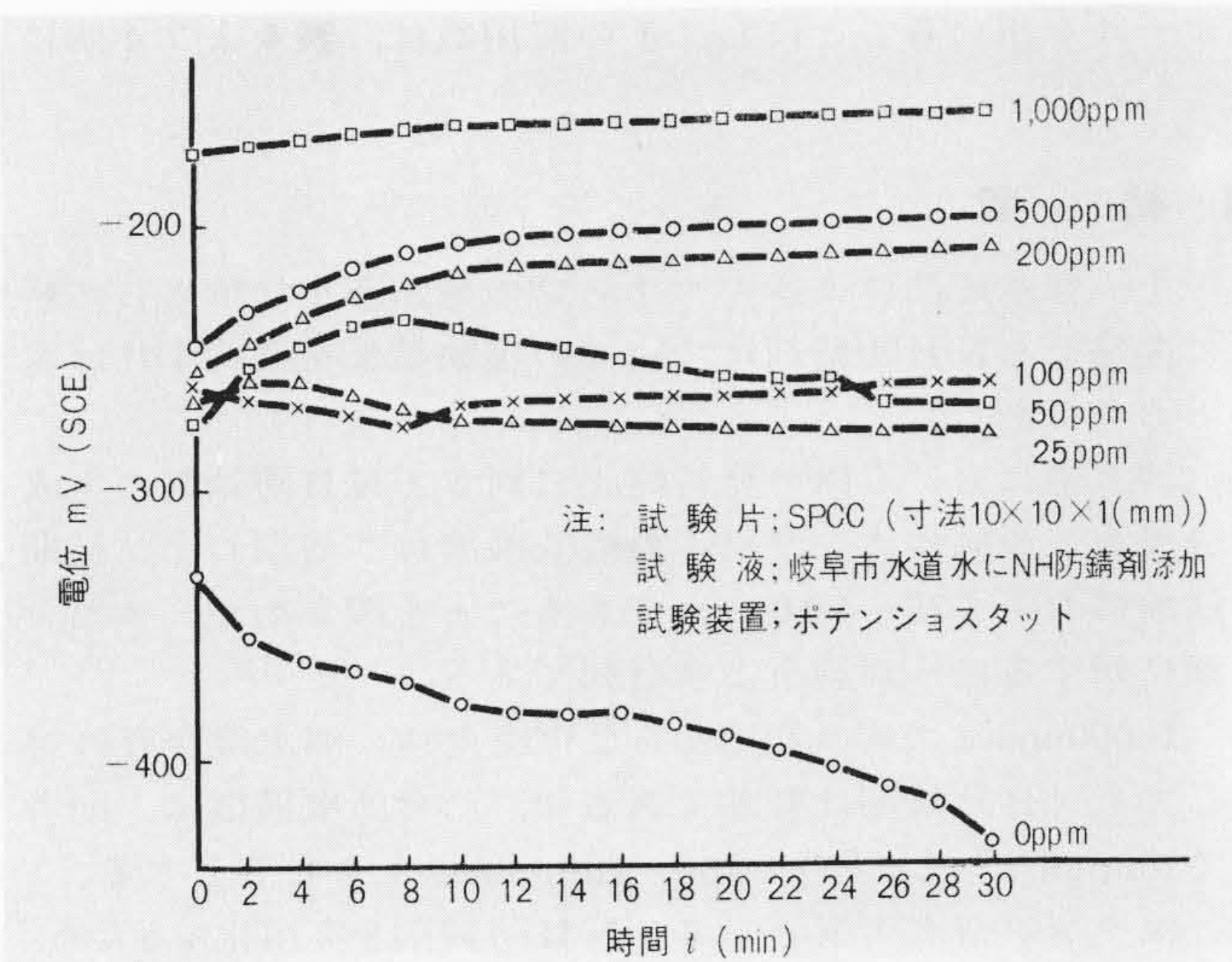


図9 NH防錆剤添加水中での鋼の自然電極電位変化 岐阜市水(常温)中の鋼に対して、NH防錆剤を0～1,000ppmまで添加した場合の鋼の自然電極電位(SCE: Standard Calomel Electrode)の経時変化を示す。
Fig. 9 Natural Electrode Potential for Steel in NH Inhibitor Containing Water

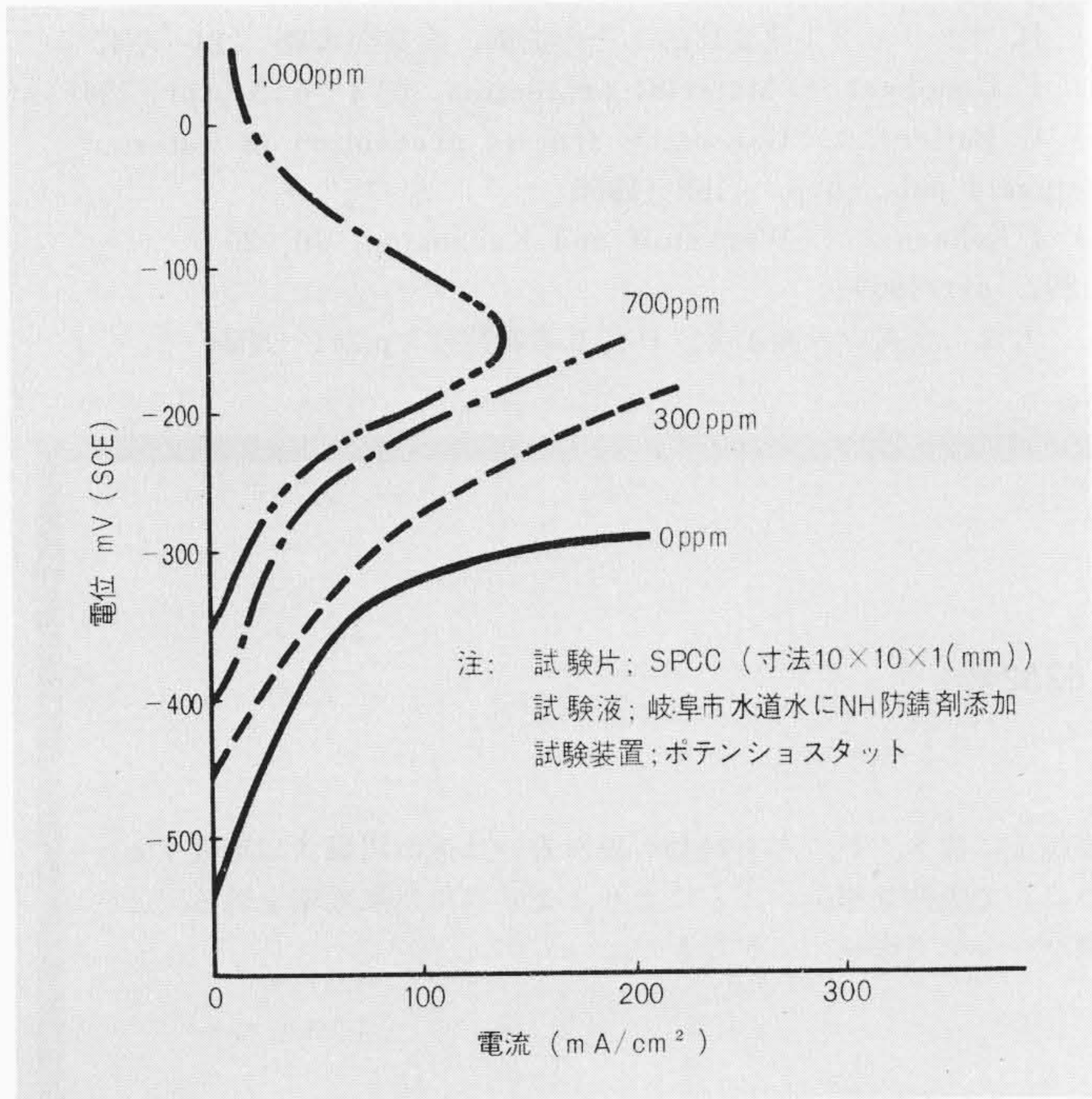


図10 NH防錆剤添加水中の鋼(SPCC)のアノード分極曲線 岐阜市水(常温)中の鋼に対して、NH防錆剤を0～1,000ppmまで添加した場合の鋼面のアノード分極曲線の変化を示す。
Fig. 10 Anodic Polarization of Steel (SPCC) in NH Inhibitor Containing Water

浸せきし、灯油の浸透状態を観察した結果、長期間にわたりフィルムA袋内への油浸透は、全く認められなかった。

(2) 灯油中の少量水分に対する浸透性の有無

灯油中の少量水分がフィルムA袋内に浸透するか否か検討するため、あらかじめピペットで灯油中に水滴を数滴滴下し、この含水油中に亜硝酸ナトリウムを封入したフィルムA袋を浸せきした結果、水滴がフィルムA袋に接すると、この袋内部に水分は浸透し、亜硝酸ナトリウムを加湿することが判明した。すなわち、少量水分であればこれを吸着して油中の水分の除去による防錆効果が期待でき、多量水

表2 各種プラスチックフィルム封入NaNO₂の溶出試験結果
各種プラスチックフィルムを通じて外部の水中に溶出したNaNO₂の濃度を示す。
Table 2 Dissolution Tests of NH Inhibitor Enveloped with Various Plastic Films

プラスチックフィルム材	塩化ビニル	ポリエチレン	ポリプロピレン	特殊プラスチックフィルムA
NaNO ₂ 溶出量 (ppm)	0.09以下	0.09以下	0.09以下	11.6300

表3 水中における封入フィルム袋内外のNaNO₂濃度 特殊プラスチックフィルムに封入されたNaNO₂がくり返しの浸入水に溶出した濃度とそのときのフィルム袋内部の濃度を測定したものである。
Table 3 Sodium Nitrite Concentration Outside and Inside of Enveloped NH Inhibitor in Tap Water

回数	区分	1回め	2回め	3回め	備考
1	内	11.63%	11.63%	11.63%	NaNO ₂
	外	11.63	11.63	11.63	25g/200ml
2	内	3.40	3.50	3.50	回数1で取り出したものを新しい水200ml中に投入。
	外	3.40	3.50	3.50	
3	内	1.20	1.20	1.20	回数2で取り出したものを新しい水200ml中に投入。
	外	1.20	1.20	1.20	
4	内	0.42	0.42	0.42	回数3で取り出したものを新しい水200ml中に投入。
	外	0.42	0.42	0.42	

分であれば浸透効果により袋より再溶出した亜硝酸ナトリウム液が防錆効果を発揮する。

(3) 新しい混入水に対する防錆効果の有無

亜硝酸ナトリウムの溶出により、すでに防錆効果のある留水が油とともに燃焼室に送られた後、再び新しい水が油タンク内に混入した場合、これに対して封入亜硝酸ナトリウムの濃度がいかに変化するかを検討した結果、表3に示すようになんどくり返しても袋内外の濃度はただちに平衡値に達した。すなわち、フィルムAを通じて水を吸収し、封入されている亜硝酸ナトリウムを溶解した後、再び袋外に溶出する動作をくり返し、数時間内に袋内外の溶液濃度を均一にすることがわかった。さらに、前述の袋を灯油中に再浸せきした場合の袋内溶液は、外部に溶出することなく一定の量にとどまっていることが判明した。したがって、新しい水が再び袋に接すると、袋内部に浸透し、高濃度の残留亜硝酸ナトリウム溶液と混合して防錆効果のある溶液となって袋外に溶出する。この動作は、袋内外の溶液濃度が均一になるまで続けられる。このように亜硝酸ナトリウム濃度が新しい水によって防錆効果の有効濃度である75ppm以下に希釈されるまでは、新しい水がくり返し混入されてもフィルムA袋の溶出機構に支障はないといえる。

以上3項の調査より、フィルムAを用いた封入袋を使用することにより、所期の目的を達成できた。

3.2 製品化への検討

3.2.1 封入薬剤の検討

亜硝酸ナトリウムの防錆効力は、溶液のpHにより左右される。そこで、pH緩衝剤を追加封入することを試みた。選択条件としては、溶出機構のうえから亜硝酸ナトリウムと同程度の溶解性を有し、防錆効果のあるものが要求される。このた

め、pH緩衝剤として無機質緩衝剤（特許出願中につき、正式名称は略）を選択した。さらに銅や黄銅への防錆効果を増すため、すでにその効果が知られているベンゾトリアゾールをあわせ用いた。

3.2.2 おもりの選定

防錆剤を封入したフィルムA袋を留水部となる灯油タンク底部に固定させるためフィルムA袋内におもりを封入することにし、各方面より検討した結果、防錆効果発揮の有無を判別する防食インジケータとしても使用できる鋼球ベアリングボールを選択した（本件特許出願中）。しかし、おもりに匹敵するベアリングボール1個を使用すると1個所に重量がかかり、袋の底シールが破損するため、1個3.5gの鋼球ベアリン

表4 おもりの数と浮沈の関係 NH防錆剤を油タンク底部に設置するためのおもりの数と浮沈の関係を示す。

Table 4 Relation between Floating and Number of Weights

条件 おもりの数	投入直後		24時間後	
	水中	灯油中	水中	灯油中
1 (個)	沈む	沈む	浮く	浮く
2	"	"	"	"
3	"	"	"	沈む
4	"	"	沈む	"
5	"	"	"	"
6	"	"	"	"
7	"	"	"	"

グボールを用いることにし、その使用数は、表4より4個に決定した。

4 結 言

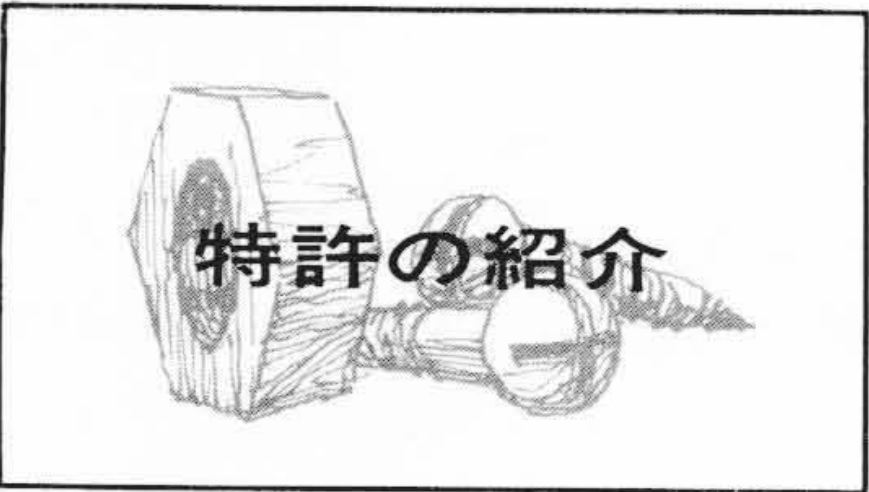
以上、含水灯油によるギャポンの発錆防止対策として新規に開発したNH防錆剤についての実験結果を要約すれば次のとおりである。

- (1) 淡水中における鋼の発錆防止に対するNH防錆剤の主成分である亜硝酸ナトリウムの最低濃度は、短期および長期試験において75~100ppmであることを確かめた。また、鋼に対するほうが銅系より有利である。
- (2) 1,000ppmまでの食塩水ならびに腐食性の油水混合液に対してもNH防錆剤は有効であるが、防食所要濃度は、前者で100ppm以上、後者で100~200ppm以上を必要とする。
- (3) 油タンク留水対策として、NH防錆剤を実用化するため、封入用の特殊プラスチックフィルムAを選択し、油タンクにおける防食効果の長期耐久性を図った。

NH防錆剤の開発研究を実施するにあたり、多大の技術的協力をいただいた正和工業株式会社の水谷常務取締役および村山主任の両氏に対し感謝する。

参考文献

(1) H. コーリック：腐食反応とその制御，産業図書(株) 224 (昭43-3)
(2) F. Conobyほか：Material protection, 6, 4 p.55 (apr.-1967)
(3) G. Butlerほか：Corrosion and its prevention in waters, Reinhold pub. corp. p.165 (1966)
(4) I. Kohnenほか：Werkstoff und Korrosion, 10, 20 p.892 (okt-1969)
(5) 大谷：金属の表面工学，日刊工業新聞社 p.241 (昭34)



横流れ送風機

原田文雄

特許 第585967号 (特公昭43-6252号)

一般に横流れ送風機の効率、ランキン渦流および圧縮気体の漏れなどに影響される。

本発明は、上記の点にかんがみ、流体通路を形成するケーシングの構造に改良を加え、ランキン渦流の影響による通風量の減少を防止するとともに圧縮気体の漏れを防止することによって送風効率の向上を図ったものである。

すなわち、従来機においては、ランキン渦流の発生するE部の回転子とケーシングとの間げきは、円周上同一ではなく吸込側に向かって先細状に形成されており、そのためにE部に近い吐出し気体の一部がこの間げきに流入して合流し、さらに大きな渦流を誘起することにより有効流通路を減少せしめ、効率の低下を招いていたが、本発明は図1に示すように回転子とケーシングの間げきをできるだけ小さく、しかも同一間隔に形成したので従来機のような欠点はなくなった。また、吸込口後縁①を吐出し

口前縁②と軸心を結ぶ延長線上に置き、かつその角度を約40度くらいにして吸込効率を高めるとともに吐出し側ケーシング形状

を対数らせんあるいは近似円弧状に形成することにより、より高い送風効率を得ることができた。

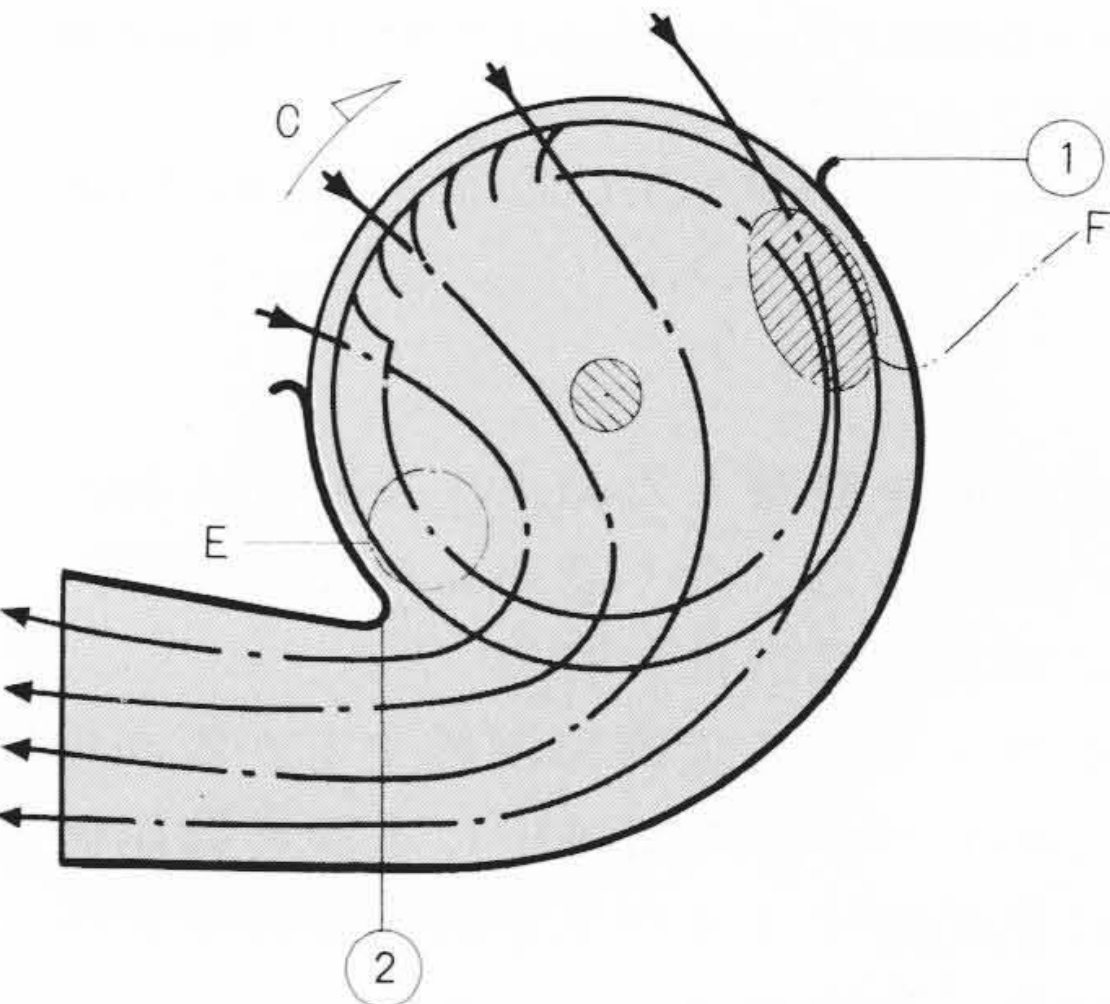


図1