

令和 5 年 5 月 27 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14576

研究課題名（和文）ウルトラファインバブルを用いた地熱熱水に伴う腐食・スケール抑制

研究課題名（英文）Nanobubbles as inhibitors of corrosion and scaling in geothermal fluid

研究代表者

喜岡 新 (KIOKA, Arata)

九州大学・工学研究院・助教

研究者番号：80864040

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、主に室内・屋外実験によって、環境に優しく低コストで導入可能であるウルトラファインバブル(UFB)が、地熱流体による腐食や炭酸カルシウムスケール付着を抑制できるかどうかを理解することを目的とした。本研究によって、(A)空気UFBは炭酸カルシウム結晶の成長を抑制し、結晶成長抑制率はUFB数密度によって変わる、(B)空気UFBは、低pH高温流体中やインピンジメントアタックなど腐食にとって非常に過酷な環境下であっても、腐食を軽減できる、(C)UFBは固体材料の表面粗さに応じて水の流れの摩擦と潤滑作用の両方に働き、この作用はUFB数密度によって変わる、などの新しい知見を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

地熱発電は再生可能エネルギーとして注目されており、国内での地熱発電所の多くが九州地方に集中しているが、発電所施設の金属配管等での腐食や炭酸カルシウム・シリカなどのスケール付着が大きな問題となっている。腐食やスケール抑制を目指した添加薬剤や配管材料導入に関する研究は進んでいるが、環境やコスト的な面から有効な手段は未確立のままであった。本研究成果は、地熱分野やウルトラファインバブル関連分野において全く新しい研究結果であり、今後の地熱分野やウルトラファインバブル関連分野に重要な知見をもたらした。

研究成果の概要（英文）：This study aimed to understand whether ultrafine bubbles (nanobubbles), presenting a low-cost and environmentally friendly additive, can inhibit the corrosion and calcium carbonate scale deposition caused by geothermal fluids, mainly through laboratory and on-site experiments. This study found (A) air ultrafine bubbles can inhibit calcium carbonate crystal growth, and the inhibition effectiveness of crystal growth depends on the bubble number density, (B) air ultrafine bubbles can reduce corrosion in considerably corrosive environments, such as in low pH high-temperature fluids and jet impingement, and (C) air ultrafine bubbles can reduce both friction and lubrication of water flow depending on the surface roughness of solid materials.

研究分野：地球資源工学およびエネルギー学

キーワード：ウルトラファインバブル ナノバブル 腐食 スケール グリーンインヒビター 炭酸カルシウム トライボロジー

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

金属材料の腐食や配管設備でのスケール付着は重大な産業事故の要因になり得るため、腐食やスケール付着の対策は我々の社会・産業基盤の安定的な維持において肝要である。加えて経済的損失も膨大で、例えば腐食関連のコストは少なくとも年間数千億米ドルと試算されているほか、スケール問題に関連したコストは地熱発電分野に限定しても年間数百億米ドルにのぼると言われている。そのため、腐食およびスケール付着の有効的な抑制法の確立が求められてきた。さらに現在では、その対策についても高抑制率かつ環境負荷に最大限配慮したグリーンな方策が求められており、近年では植物抽出物など天然の材料を用いた腐食抑制材の開発も進められている。しかし、これまで提案されてきた腐食・スケール抑制材のほとんどは、コスト面や環境面で課題があるほか、圧力、温度、時間条件の制約が多いことが知られている。

2. 研究の目的

本研究では、環境に優しく低コストである超微小気泡のウルトラファインバブルが、地熱流体による腐食やスケール付着を抑制できるかどうかを理解することを目的とした。本課題では、主に室内実験・屋外試験によって「1. ウルトラファインバブル添加による腐食抑制」「2. ウルトラファインバブル添加による炭酸カルシウムスケール・シリカスケール付着抑制」という2つのサブ課題に取り組んだ。これらのサブ課題を通して、地熱流体が流れる配管表面での界面物理・化学的側面において、ウルトラファインバブルが「どのように」「どのくらい」寄与しているのかという問いに対して明快な回答を与えることを目指した。

3. 研究の方法

(A) 腐食抑制：今回は一般的な配管材である低炭素鋼における高温酸性熱水と噴流ジェット下の鋼材における腐食抑制を目的として、空気ウルトラファインバブル添加による防食効果を検証する室内・屋外実験を行った。どちらの実験においても、一定時間ごとに試験片を取り出しSEM観察と質量変化測定を行った。

(B) スケール抑制：今回はウルトラファインバブル添加によるスケール抑制の基礎実験として、空気ウルトラファインバブルがスケール物質の結晶成長を抑制するかどうかをバッチ試験によって検証した。本実験では大きさ1~10 μm の範囲内でのカルサイト結晶成長を対象とし、結晶成長はステンレス鋼試験片を用いて20 $^{\circ}\text{C}$ と88 $^{\circ}\text{C}$ の温度条件下で観察した。ウルトラファインバブル添加溶液への水浸後定められた時間経過後に試験片を取り出しSEM画像取得と画像解析を行った。本実験で用いたウルトラファインバブルの平均径は80~90 nmである。

(C) トライボロジー制御：上記AおよびBでは腐食やスケールの反応に直接関与する部分でのウルトラファインバブル添加の影響を見ている。本実験では、配管を流れる液体にウルトラファインバブルが添加されることによって流体流れの摩擦軽減が実現できるかどうかを検証するために、水が流れる円筒セル内にガラスビーズを配列または充填し、円筒セル出入口の差圧ならびに流量を測定した。

4. 研究成果

(A) 腐食抑制

酸性熱水における防食試験では、SEM観察の結果、空気ウルトラファインバブル添加熱水での金属表面の方が侵食度合いが少ないことが分かった。また、空気ウルトラファインバブル添加による腐食抑制率は質量ベースで20~50%に到達した。さらに、ウルトラファインバブル添加による抑制効果は実験期間の7日間全体で基本的に確認され、ウルトラファインバブルの抑制材としての長寿命性も示唆された。噴流ジェット下での防食試験においても空気ウルトラファインバブルによる高い腐食有効性を確認することができた。ウルトラファインバブル添加による腐食抑制メカニズムの一つとして、ウルトラファインバブルが金属表面を被覆することによって腐食流体との反応を低減させるバブルマットレス効果が考えられる(Fig. 1)。ウルトラファインバブル気泡数密度を大きくすると、この効果は増大することが期待される。今回の実験では、従来用いられている薬剤で確認されているような高い腐食抑制率を実現できなかったが、本実験は酸性・高温・流れ有・長時間という実験条件で実施しており、実際の腐食環境での空気ウルトラファインバブルの実用性を示唆する結果であるといえる。

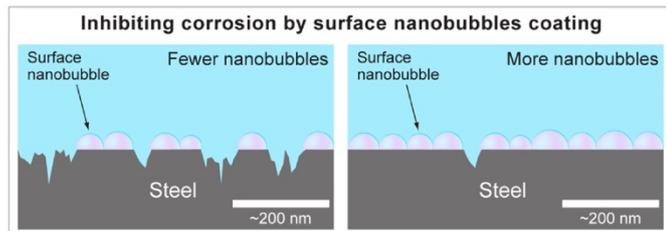


Fig. 1 ウルトラファインバブル添加による腐食抑制メカニズムモデル

(B) スケール抑制

20°Cの場合は、ウルトラファインバブル添加によって結晶成長速度換算で最大 53%抑制したことがわかった。さらに、添加するウルトラファインバブル個数によって抑制率が異なり、一般的にウルトラファインバブル個数が多いほど抑制率が高くなった(Fig. 2)。ウルトラファインバブル添加による結晶成長抑制メカニズムとして、ウルトラファインバブルがカルサイト結晶テラス部分に被覆することによる「不純物効果」と同等な効果をもたらしたか、ウルトラファインバブルが Ca^{2+} イオンを選択的に吸着することで結晶成長面での Ca^{2+} と CO_3^{2-} イオンの結合機会を減少させたことが考えられる。また、これらの効果だけでなく、ウルトラファインバブルが結晶表面での界面張力の変化やサーマルバッファとして寄与したことも示唆される。以上より、炭酸カルシウムスケール抑制においてウルトラファインバブルはグリーンインヒビターになり得ることが期待される。シリカスケール抑制においても同様にウルトラファインバブル

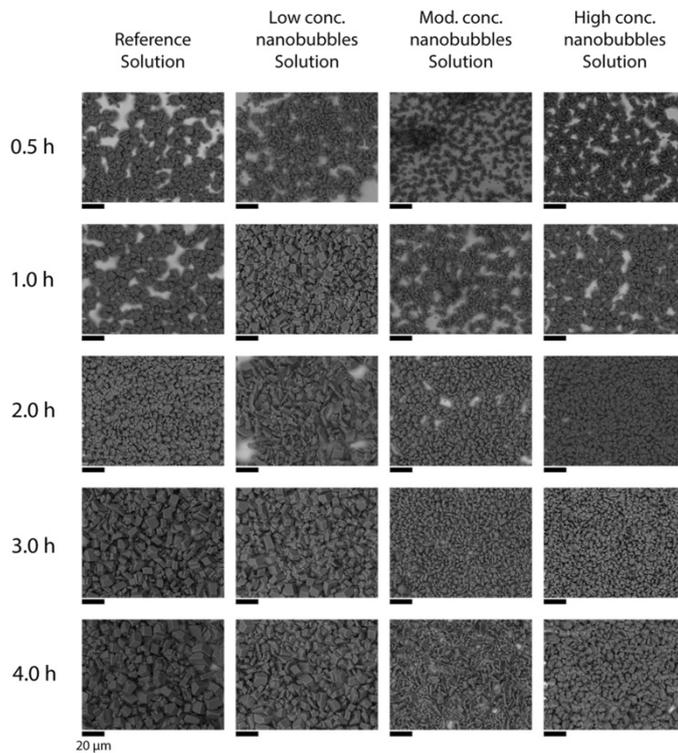


Fig. 2 ウルトラファインバブル無添加時と気泡個数密度が異なるウルトラファインバブル添加時の結晶成長

は有効であることが期待され、単純なシリカ成長や固体表面への付着だけでなくシリカ重合においても何らかの影響を及ぼす可能性が考えられる。実際に、予察的な現場試験によって、ウルトラファインバブル添加によるシリカスケール付着量の軽減を確認できた。

(C) トライボロジー制御

円筒セル内に流れる水に空気ウルトラファインバブルを連続添加すると、差圧が徐々に減少した(Fig. 3)。差圧と流量値を用いてダルシー摩擦損失係数比を算出すると、ウルトラファインバブル添加によって摩擦損失係数比が小さくなり、ウルトラファインバブルが配管表面での流体抵抗低減をもたらすことが分かった。さらに、ビーズの個数や素材を変えることによって、摩擦損失係数比の減少量が大きくなることや、反対に摩擦が促進されることも確認した。よって、固体表面の状態によって、ウルトラファインバブルは潤滑と摩擦作用の両方に働き、固体材料に応じてトライボロジー制御材として利用できることが示唆された。腐食やスケール付着は固体表面での摩擦も要素の一つであり、ウルトラファインバブルがトライボロジーの点からも腐食・スケール抑制に寄与することが示唆された。

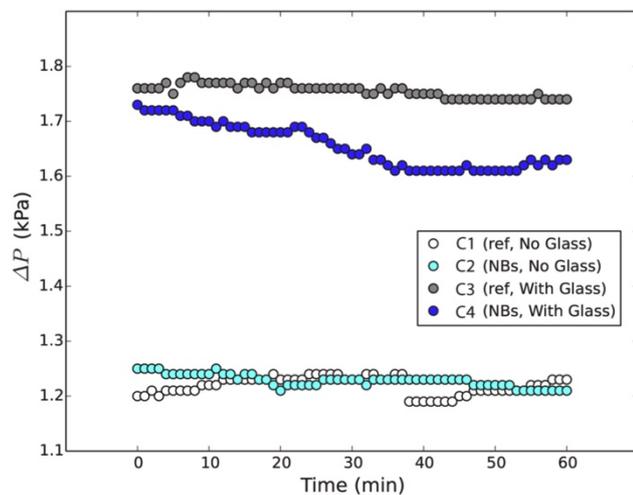


Fig. 3 ウルトラファインバブル無添加時とウルトラファインバブル添加時の差圧の変化

研究成果のまとめ：

現場試験および室内実験によって、腐食・スケール抑制およびトライボロジー制御におけるウルトラファインバブルの有効性を検証した。従来の抑制材よりも抑制率は低いが、ウルトラファインバブル利用は低コストおよびグリーンであるだけでなく様々な腐食・スケール環境でも有効であり、ウルトラファインバブルは新たなグリーンインヒビターとなり得ることが示唆された。本研究で確認されたウルトラファインバブル添加による抑制効果が、添加するウルトラファインバブルのガス種、気泡径、気泡個数密度などや、腐食・スケール付着の物理・化学的環境によってどのように変わるかどうかを検証する必要がある、これらが今後の課題になることが明らかになった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Tagomori Ken, Kioka Arata, Nakagawa Masami, Ueda Akira, Sato Kenji, Yonezu Kotaro, Anzai Satoshi	4. 巻 648
2. 論文標題 Air nanobubbles retard calcite crystal growth	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects	6. 最初と最後の頁 129319 ~ 129319
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.colsurfa.2022.129319	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Nakagawa Masami, Kioka Arata, Tagomori Ken	4. 巻 165
2. 論文標題 Nanobubbles as friction modifier	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Tribology International	6. 最初と最後の頁 107333 ~ 107333
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.triboint.2021.107333	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Kioka Arata, Nakagawa Masami	4. 巻 149
2. 論文標題 Theoretical and experimental perspectives in utilizing nanobubbles as inhibitors of corrosion and scale in geothermal power plant	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Renewable and Sustainable Energy Reviews	6. 最初と最後の頁 111373 ~ 111373
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.rser.2021.111373	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 2件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 岸本嵩生
2. 発表標題 ナノバブルによる固液界面トライボロジー現象制御
3. 学会等名 日本混相流学会混相流シンポジウム2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 喜岡新
2. 発表標題 腐食・スケールのグリーンインヒビターとしてのナノバブル技術
3. 学会等名 日本混相流学会混相流シンポジウム2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 喜岡新
2. 発表標題 ウルトラファインバブルを用いた結晶成長・金属腐食・トライボロジー制御
3. 学会等名 2022年度 物質科学研究討論会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Arata Kioka
2. 発表標題 Discrete Mechanics -- From granular media, bubbles to social- and earth-science
3. 学会等名 NTU Singapore（招待講演）
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
米国	コロラド鉱山大学			
米国	Colorado School of Mines			