## 科学研究費助成事業

研究成果報告書

機関番号: 18001 研究種目: 若手研究(B) 研究期間: 2017~2018 課題番号: 17K14604 研究課題名(和文)クラスレートハイドレート法による海水淡水化技術の開発 研究課題名(英文)Development of Desalination Technology by Formation of Clathrate Hydrates 研究代表者 安田 啓太 (YASUDA, Keita) 琉球大学・工学部・助教 研究者番号:60760163 交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文):クラスレートハイドレート(以下ハイドレート)による海水淡水化技術の開発を目指して実験的研究を行った。ハイドレートは水とゲストと呼ばれる物質からなる固体化合物である。二酸化炭素を ゲストとし、ハイドレート生成条件に対応する相平衡条件の測定および生成過程の観察を行った。その結果、二 酸化炭素が他のゲストに比べてエネルギーコストを低減することが示唆され、塩分によりハイドレート生成過程 に変化が生じることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義 本研究では成果として、塩分を加えた場合のクラスレートハイドレート生成系の相平衡条件ならびに液体の水と 気体の二酸化炭素からクラスレートハイドレートが生成する際に塩分の及ぼす影響が明らかになった。これらの 成果はクラスレートハイドレート生成の物理化学の理解を深めると、もに、ワラスレートハイドレート法による 海水淡水化技術の構築に向けた基礎的情報でかつ根幹をなすもので、技術開発のあらゆる場面で利用され続けるものと期待される。

研究成果の概要(英文): The experimental study was performed to develop the desalination technology utilizing clathrate hydrates. Clathrate hydrates are solid compounds composed of water and so-called guest materials. The phase equilibrium conditions corresponding to the formation conditions of clathrate hydrates were measured in the system of water and carbon dioxide. The visual observation of the formation process of carbon dioxide hydrates was also performed. It was suggested that carbon dioxide could reduce energy cost for desalination and salts vary the formation process of clathrate hydrates.

研究分野: 熱工学

キーワード: 海水淡水化 クラスレートハイドレート 熱工学 結晶工学 二酸化炭素

様 式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19(共通)1.研究開始当初の背景

地球上の水分のうちおよそ 97%は海水、2%は氷床や氷河であり、淡水の占める割合はわず か0.5%である<sup>1</sup>。人類はこのうち表層付近にあるわずかな量を飲料水や産業用水、農業用水と して利用してきた。しかしながら、近年、著しい人口増加、気候変動、産業活動の発展に伴っ て世界的に深刻な水不足に陥っている。この課題を解決するために様々な海水淡水化技術が検 討され開発されてきた。現在確立された手法として多段フラッシュ法<sup>2</sup>や逆浸透法<sup>3</sup>などがある。 一方でより効率の良い技術の開発が進められていて、その候補の一つにクラスレートハイドレ ート(以下ハイドレート)を用いたハイドレート法<sup>45</sup>がある。ハイドレート法は 1990年代に 実用化が検討され、一度は多段フラッシュ法や逆浸透法に効率の面で劣ると結論づけられた<sup>6</sup>。 しかし、その後の海水淡水化技術以外のハイドレート関連技術の進展に伴いハイドレートとい う物質への理解が進み、2010年代に入り各所でハイドレート法による海水淡水化を見直す動き が出てきている<sup>45</sup>。

ハイドレートは、水分子が水素結合によって作る籠状構造の内部に他の物質の分子(ゲスト 分子)が取り込まれてできる氷状の固体化合物である。ハイドレートは系の温度・圧力条件が相 平衡温度・圧力条件よりも低温・高圧であるときのみ生成する。ハイドレートが生成・分解す る条件や安定に存在することのできる条件は熱力学的な相平衡条件と対応関係がある。そのた めハイドレート法による海水淡水化技術を進展させる上で、ハイドレートの相平衡条件を把握 することは不可欠である。海水を用いてハイドレートを生成すると海水中の水のみがハイドレ ートに取り込まれ、塩分はハイドレートに取り込まれない。こうして生成されたハイドレート を分解することによって淡水を得ることができる。その一方でハイドレート生成過程において 残っている海水の塩分濃度が上昇していく。相平衡条件は塩分濃度に依存するため、塩分濃度 の変化に伴い相平衡条件も変化する。したがって遷移していく塩分濃度に対応した情報が必要 である。

また、ハイドレート法の実用化にあたっては、ハイドレートが海水と共存する条件下でどの ように生成するかを明らかにすることが重要である。そうした情報をもとに反応器の設計やハ イドレート生成を行う条件が決定されるためである。

このように、ハイドレート法の効率を正確に評価し、その実現可能性を探るためには、海水 淡水化技術に対応した系の熱物性である相平衡条件や動特性であるハイドレート生成過程の様 子を明らかにすることが重要である。

2. 研究の目的

本研究では「1.研究開始当初の背景」に記述した学術的背景を鑑みて、ハイドレート法に よる海水淡水化技術の実現可能性を探るため、熱物性と動特性の双方を明白にすることを目的 として実験的研究を行った。

3. 研究の方法

実験は相平衡条件の測定と生成過程の観察実験を並行して行った。ハイドレート法による海 水淡水化ではハイドレート生成が容易であり、なおかつ得られる淡水の飲料水としての安全性 が高いため二酸化炭素が有力なゲスト物質の1つである<sup>45</sup>。そのため、いずれ実験も、ゲスト 物質には二酸化炭素を用いた。相平衡条件の測定では、当初予定していた海水を模擬した塩化 ナトリウム水溶液を用いた実験が予定よりも順調に進んだため、期間の後半では実海水の組成 を再現した合成標準海水を用いた実験も行った。生成過程の観察実験は塩分のハイドレート生 成に及ぼす影響を探るために純水および塩化ナトリウム水溶液を用いて実験を行った。

実験では二酸化炭素、塩化ナトリウム、合成標準海水の塩成分はメーカーから供給されたものをそのまま使用した。また、純水は水道水をもとに実験室で逆浸透純水製造装置を用いて精製し、使用した。相平衡条件の測定は、塩化ナトリウム水溶液系において塩分質量分率 $w_{NaCl} = 0.035-0.105$ 、合成標準海水系では塩分質量分率 $w_{ss} = 0.035-0.104$ において行った。合成標準海水は一般的な海水の組成をもと用意した。また、生成過程の観察実験では純水および $w_{NaCl} = 0.200$ の塩化ナトリウム水溶液を用いた。塩分質量分率の不確かさはu(w) = 0.001、拡張係数k = 1と見積もられる。いずれの実験も、ハイドレート法による海水淡水化技術でハイドレート生成時の温度条件として想定される 260 K-280 K の温度域で測定を行った。

相平衡条件を測定するために用いた実験装置の主要部はステンレス鋼製の容器で構成され、 200 cm<sup>3</sup>の内容積をもつ。実験装置内の空気は真空ポンプを用いて取り除き、ゲストとなる二酸 化炭素はガスボンベから供給する。実験装置には容器内の攪拌を行うための電磁攪拌機が取り 付けられている。電磁攪拌機は外付けのモーターによって回転させる。実験装置の温度は温度 調整された液槽に浸すことによって管理を行う。液槽内は質量分率  $w_{eg} = 0.5$ のエチレングリコ ール水溶液で満たされ、投げ込み式クーラーとヒーターによって温度が調整されている。容器 内の温度を測定するために容器内には白金測温抵抗体(Class A、アズワン株式会社製、測定不 確かさ U(T) = 0.1 K,拡張係数 k = 2)が取り付けられている。本研究で用いた白金測温抵抗体 は株式会社佐藤計量器製作所にて校正されたサーミスタ測温体(JCSS 校正証明書番号;認校 151148)によって校正を行った。容器内の圧力はひずみゲージ式圧力変換器(PHB-A-5MP、株 式会社共和電業製、測定不確かさ U(p) = 0.011 MPa、拡張係数 k = 2)によって測定することが できる。白金測温抵抗体とひずみゲージ式圧力変換器によって測定された温度と圧力はそれぞ れロガーに表示・記録される。

本研究では相平衡条件の測定方法として定容積法<sup>7</sup>を用いた。定容積法はバッチ状態の系の 内部で温度調節によりハイドレートを生成・分解させ相平衡条件を決定する方法である。系の 状態は温度・圧力の履歴によって判断する。はじめに、測定する系の相平衡条件について既に知 られているデータを用いたり予備実験を通じて概算し、その高温・低圧側、ハイドレートが不安 定な領域に初期条件を設定する。その後、系をバッチ状態にして冷却する。系の温度が相平衡 条件よりも十分に低温になるとハイドレートの生成が起こる。ハイドレートが生成すると気相 のガスが取り込まれることによる圧力の低下が見られる。ハイドレートの生成は相平衡条件に 近い圧力になるまで続くので、温度を一定に保ち系を定常化させる。その後、段階的に温度を 上昇させ、各温度条件で定常状態を達成させる。すると、はじめのうちはハイドレートの分解 に伴う大幅な圧力の上昇がみられる。ハイドレートがすべて分解すると系の圧力上昇は気液平 衡の変化にともなうわずかなものになる。このような操作を経て、ハイドレートが少量だけ存 在する時の温度・圧力条件を相平衡条件として決定する。

ハイドレート生成過程の観察実験は主要部がガラス製の圧力容器を用いて行った。圧力容器の内容積は 10 cm<sup>3</sup> である。圧力容器内部にあらかじめネオジウム磁石が入れられていて、外部から別のネオジウム磁石を操作することで内部を攪拌することができる。実験でははじめに大気圧下で純水もしくは塩化ナトリウム水溶液を容器に 3 cm<sup>3</sup>程度供給した。その後、相平衡条件の測定実験と同様に、真空ポンプを用いた脱圧、ガスボンベから供給される二酸化炭素による加圧を行い、所定の圧力条件に設定した。圧力容器は、投込みクーラーとヒーターにより温度制御されたアクリル製のエチレングリコール水溶液槽に浸すことで温度調節を行う。エチレングリコールの質量分率は weg = 0.5 である。圧力容器近傍に設置された白金測温抵抗体(Class A、アズワン株式会社製、測定不確かさ U(T) = 0.1 K, 拡張係数 k = 2)によって実験温度を測定することができる。容器内部の圧力はひずみゲージ式圧力変換器(PG-100KU、株式会社共和電業製、測定不確かさ U(p) = 0.021 MPa、拡張係数 k = 2)によって測定する。実験は圧力 p = 1.0 MPa-2.0 MPa で、平衡温度よりも 3 K-5 K 低温となる条件で行った。平衡温度の推定には本研究で得られた相平衡条件のデータを使用した。所定の温度・圧力に達したのちに、ネオジウム磁石を用いて内部を攪拌することでハイドレート生成を促した。その際のハイドレート生成過程および生成したハイドレートを液槽外部より CMOS カメラによって撮影した。

4. 研究成果

図1より、塩化ナトリ ウム水溶液/合成標準海 水の塩分質量分率が高 くなるにしたがって相 平衡条件は低温・高圧側 に遷移していることが 読み取れる。塩化ナトリ ウム水溶液系/合成標準 海水系の質量分率によ る相平衡条件の変化を 定量的に評価するため に本研究で測定したデ ータおよび Adisasmito et al.<sup>15</sup> ( $w_{NaCl} = 0$ : 純水) によるデータについて、 Clausius-Clapeyron の式 (式1)を変形して得ら れた式 2 を用いてフィ ッティングを行った。



図 1 塩化ナトリウム水溶液/合成標準海水と共存する二酸化 炭素ハイドレート生成系の相平衡条件。本研究: ●,  $w_{NaCl} =$ 0.0350、 ▲,  $w_{NaCl} = 0.0700$ 、 ◆,  $w_{NaCl} = 0.1000$ 、 ■,  $w_{NaCl} = 0.1050$ 、 ●,  $w_{ss} = 0.0350$ 、 ▲,  $w_{ss} = 0.0700$ 、 ■,  $w_{ss} = 0.1035$ 。文献データ: □,  $w_{NaCl} = 0^{15}$ 、 \*,  $w_{NaCl} = 0.02^8$ 、 +,  $w_{NaCl} = 0.04^8$ 、 ●,  $w_{NaCl} =$ 0.02<sup>9</sup>、 ▲,  $w_{NaCl} = 0.05^9$ 、 ■,  $w_{NaCl} = 0.10^9$ 、 ◆,  $w_{NaCl} = 0.15^9$ 、 ○,  $w_{NaCl} = 0.0300 - 0.0302^{10}$ 、 △,  $w_{NaCl} = 0.0500^{10}$ 、 ○,  $w_{NaCl} =$ 0.100-0.102<sup>10</sup>、 ◇,  $w_{NaCl} = 0.1500^{10}$ 、 ×,  $w_{NaCl} = 0.051^{11}$ 、 ●,  $w_{NaCl} =$ 0.100<sup>12</sup>、 ▲,  $w_{NaCl} = 0.1000^{12}$ 、 ◇,  $w_{NaCl} = 0.055^{13}$ 、 □,  $w_{NaCl} =$ 0.100<sup>14</sup>、実線,  $w_{NaCl} = 0.035^{16}$ 、破線,  $w_{NaCl} = 0.070^{16}$ 、 一点鎖線,  $w_{NaCl} = 0.105^{16}$ 。

表 1 Clausius–Clapeyron の式に基づくフィッティングパラメーター:  $\ln (p/MPa) = a (T^{-1}/K^{-1}) + b$ 

WNaCl	а	b	$R^2$	文献	
0	$-9.345 \times 10^{3}$	34.41	0.9990	Adisasmito et al. <sup>15</sup>	
0.035	$-9.802 \times 10^{3}$	36.24	0.9997	本研究	
0.070	$-1.017 \times 10^{4}$	37.77	0.9974	本研究	
0.105	$-9.418 \times 10^{3}$	35.29	0.9995	本研究	
W <sub>ss</sub>	а	b	$R^2$	文献	
0.035	$-9.446 \times 10^{3}$	34.99	0.9995	本研究	
0.070	$-1.015 \times 10^{4}$	37.67	0.9972	本研究	
0.104	$-9.497 \times 10^{3}$	35.53	0.9994	本研究	
	d 1	A 11			

$$\frac{\mathrm{d}\,\mathrm{ln}p}{\mathrm{d}\,\mathrm{l/T}} = -\,\frac{\Delta H}{zR}\tag{1}$$

## $\ln (p/\text{MPa}) = a (T^{-1}/\text{K}^{-1}) + b$ (2)

ここで $\Delta H$  はゲスト1 mol あたりの生成・分解熱、z は圧縮係数、R は気体定数を表す。a および b は無次元のフィッティングパラメーターである。塩化ナトリウム水溶液系/合成標準海水系 および純水系における決定したパラメーターa、b および決定係数  $R^2$  を表 1 に示す。フィッティングによって得られた経験式に測定した圧力範囲に収まる代表的な圧力 (p = 2.0 MPa、p = 2.5 MPa) をそれぞれ代入し、純水系と各質量分率による平衡温度差、すなわち凝固点降下度を比較した。その結果、 $w_{NaCl} = 0.105$  において p = 2.0 MPa、2.5 MPa ともに 5.0 K の温度 差であった。また  $w_{ss} = 0.104$  において p = 2.0 MPa、2.5 MPa ともに 4.6 K の温度差であった。同様に他の濃度でも凝固点降下度は平衡圧力にあまり依存しなかった。これらの結果 から純水と塩化ナトリウム水溶液系/合成標準海水系の凝固点降下度は圧力にあまり依存していないといえる。

二酸化炭素を用いたハイドレート法による海水淡水化技術を評価するために、塩化ナトリウム水溶液系における氷と二酸化炭素ハイドレート、シクロペンタンハイドレートの凝固点降下度とを比較した。本研究の結果と Haghighi et al.<sup>17</sup>が報告している w<sub>NaCl</sub> = 0.01–0.18 の範囲で測定された氷の凝固点降下度、Sakemoto et al.<sup>18</sup> と Kishimoto et al.<sup>19</sup>が報告しているシクロペンタン をゲスト物質としたハイドレートの凝固点降下度を図2に示す。図2よりハイドレートの凝固 点降下度は氷よりも小さいことがわかった。これは氷よりもハイドレートの方がよりマイルド な条件で運用が可能であるということを示す。また二酸化炭素ハイドレートの凝固点降下度は 高濃度領域においてシクロペンタンハイドレートの凝固点降下度よりも小さくなる傾向が見ら れた。

ハイドレート生成過程 の観察実験のうち、p=2.0 MPa、平衡温度 T<sub>eq</sub>と実験 温度  $T_{exp}$ の差 $\Delta T_{sub} = 3.0 \text{ K}$ で行った際の観察画像を 図3に示す。図3aは純水 系で、図 3b は塩化ナトリ ウム水溶液系 (w<sub>NaCl</sub> = 0.200) にて撮影した画像 である。いずれの系におい ても、画像上部では気相、 画面下部では液相とハイ ドレートが混在している。 ハイドレート生成に伴い、 気相側では圧力容器内壁 を覆うようにハイドレー トが生成し、液相側では気 泡を覆うようにハイドレ ートが生成した。それに加 えて、液相側では気体と接 していないハイドレート も生成していることが確 認できる。これらはいずれ もネオジウム磁石による 撹拌の効果で生成したも のである。図 3a に示す純 水系では、液相側において、



図 2 純水系と塩化ナトリウム水溶液系の平衡温度差。□:二酸 化炭素ハイドレート生成系、本研究 (*p* = 2.0 MPa)。○:二酸化 炭素ハイドレート生成系、本研究 (*p* = 2.5 MPa)。×:氷の凝固 点降下<sup>17</sup>。△:シクロペンタンハイドレート生成系<sup>18,19</sup>。



図3 生成した二酸化炭素ハイドレート。(a) 純水系、p = 2.0 MPa、 $T_{exp} = 274.2$  K、 $T_{eq} = 277.2$  K、 $\Delta T_{sub} = 3.0$  K。(b) 塩化ナトリウム水溶液系、 $w_{NaCl} = 0.200$ 、p = 2.0 MPa、 $T_{exp} = 262.3$  K、 $T_{eq} = 265.3$  K、 $\Delta T_{sub} = 3.0$  K。

気体と接触していないハイドレートは圧力容器下部に沈む様子が見られた。これは二酸化炭素 ハイドレートの密度<sup>20</sup>が1140 kg/m<sup>3</sup>(173 K にて測定)と純水の密度よりも大きいためである と考えられる。一方で、塩化ナトリウム水溶液系では気体と接していないハイドレートは沈ま ずに液相上部に浮遊していた。この要因として、液相が塩化ナトリウム水溶液であったために その密度が大きくなっていたことが挙げられる。供給した塩化ナトリウム水溶液濃度が質量分 率 w<sub>NaCl</sub> = 0.200 と高かったうえに、ハイドレート中には塩化ナトリウムは取り込まれないため、 ハイドレート生成に伴い、液相においてさらに塩分が高濃度化していたと想定される。このよ うに、本研究では純水系では沈殿していたハイドレートが塩化ナトリウム水溶液系では浮遊し ている様子が観察された。ハイドレート法による海水淡水化では生成したハイドレートを反応 容器から取り出してから分解させる必要がある。その際、ハイドレートが沈殿しているか浮遊 しているかによって取り出すための機構が異なる。そのため、海水淡水化の運転条件において ハイドレートが沈殿するか浮遊するかを見極めることが重要である。特に、本研究で観測した ように高塩分濃度になったときに現象に変化がみられる系においては注意を要すると考えられ る。

〈引用文献〉

- ① A.D. Khawaji, I.K. Kutubkhanah, J.-M. Wie, Desalination, Vol. 221, 2008, pp. 47–69
- <sup>(2)</sup> H.T. El-Dessouky, H.M. Ettouney, Y. Al-Roumi, Chem. Eng. J., Vol. 73, 1999, pp. 173–190
- ③ K.P. Lee, T.C. Arnot, D. Mattia, J. Membr. Sci., Vol. 370, 2011, pp. 1–22
- (4) K.C. Kang, P. Linga, K. Park, S. Choi, J.D. Lee, Desalination, Vol. 353, 2014, pp. 84–90
- 5 S. Han, W. Kim, Y. Lee, B. Jun, Y. Kwon, Desalination, Vol. 395, 2016, pp. 8–16
- ⑥ R.A. McCormack, G.A. Niblock, U.S. Bureau of Reclamation Water Treatment Technology Program Report, No. 59, 2000
- ⑦ A. Danesh, B. Tohidi, W. Burgass, A.C. Todd, Trans. IChemE., Vol. 72-A, 1994, pp. 197–200
- 8 D. Sun, J. Ripmeester, P. Englezos, J. Chem. Eng. Data, Vol. 61, 2016, pp. 4061–4067
- ④ A.Z. Guembaroski, M.A.M. Neto, D. Bertoldi, R.E.M. Morales, A.K. Sum, J. Chem. Eng. Data, Vol. 62, 2017, pp. 3445–3451
- D. Dholabhai, N. Kalogerakis, P.R. Bishnoi, J. Chem. Eng. Data, Vol. 38, 1993, pp. 650–654
- (1) A.H. Mohammadi, W. Afzal, D. Richon, J. Chem. Thermodyn., Vol. 40, 2008, pp. 1693–1697
- 12 K.M. Sabil, G. Witcamp, C.J. Peters, Fluid Phase Equilib., Vol. 284, 2009, pp. 38–43
- (3) S.D. Larson, Dissertation, University of Illinois, 1955
- (1) B. Tohidi, A. Danesh, A.C. Todd, R.W. Burgass, Chem. Eng. Sci., Vol. 19, 1997, pp. 3257–3263
- (b) S. Adisasmito, R.J. Frank III., E.D. Sloan Jr., J. Chem. Eng. Data, Vol. 36, 1991, pp. 68–71
- (6) CSMGem, a Program Package Accompanying the Following Book: E.D. Sloan Jr., C.A. Koh, Clathrate hydrates of Natural Gases, 3rd ed., CRC Press, Boca Raton, FL., 2008
- (Î) H. Haghighi, A. Chapoy, B. Tohidi, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 47, 2008, pp. 3983–3989
- 18 R. Sakemoto, H. Sakamoto, K. Shiraiwa, R. Ohmura, T. Uchida, Cryst. Growth Des., Vol. 10, 2010, pp. 1296–1300
- 19 M. Kishimoto, S. Iijima, R. Ohmura, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 51, 2012, pp. 5224–5229
- W. K.A. Udachin, C.I. Ratcliffe, J.A. Ripmeester, J. Phys. Chem. B, Vol. 105, 2001, pp. 4200–4204

5. 主な発表論文等

- 〔雑誌論文〕(計1件)
- ① Rihito Nakane, Eito Gima, Ryo Ohmura, Izuru Senaha, <u>Keita Yasuda</u>, Phase Equilibrium Condition Measurements in Carbon Dioxide Hydrate Forming System Coexisting with Sodium Chloride Aqueous Solutions, The Journal of Chemical Thermodynamics, 査読有, Vol. 130, 2019, pp.

192–197 DOI: 10.1016/j.jct.2018.10.008

〔学会発表〕(計1件)

① Rihito Nakane, Eito Gima, Ryo Ohmura, Izuru Senaha, <u>Keita Yasuda</u>, Oral Presentation: Phase Equilibrium Condition Measurements in Carbon Dioxide Hydrate Forming System Coexisting with Sodium Chloride Aqueous Solutions, 4th International Congress on Water, Waste and Energy Management, 査読有, Madrid, Spain, July 18–20, 2018, abstract No. 069

〔図書〕(計0件) なし 〔産業財産権〕 ○出願状況(計0件) なし 名称: 発明者: 権利者: 種類: 番号: 出願年: 国内外の別: ○取得状況(計0件) なし 名称: 発明者: 権利者: 種類: 番号: 取得年: 国内外の別: [その他] ホームページ等 なし 6. 研究組織 記載事項なし (1)研究分担者 研究分担者氏名: ローマ字氏名: 所属研究機関名: 部局名: 職名: 研究者番号(8桁): (2)研究協力者

研究協力者氏名: ローマ字氏名: