

令和 3 年 6 月 21 日現在

機関番号：18001

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K14911

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/製塩ハイブリッドシステムの開発

研究課題名（英文）Development of seawater desalination and salt manufacture dual functional system using 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）：水とゲストの反応で生成する固体であるクラスレートハイドレートを利用して海水淡水化と製塩を同時に行う技術開発のため、クラスレートハイドレートと固体塩が同時に析出する共晶現象を視覚的に観察し、また共晶現象が起こる条件を実験的に測定した。ゲストには反応時に液体であるシクロペンタンと気体である二酸化炭素を利用し、それぞれの系で特徴的な現象を明らかにした。これらの実験を通じて、上記技術が実現可能性を持つことを示し、実際の運転条件についても考察した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

クラスレートハイドレートと固体塩の共晶現象について、これまでに学術論文で数件の報告があったものの、その詳細については十分な報告がされてこなかった。本研究では視覚的な観察と共晶条件の測定により上記共晶現象を具体的に明らかにした。本研究で明らかになった現象を利用することで海水淡水化と製塩を同時にかつ低エネルギー消費で行うことができる技術の開発が可能と考える。水と食塩、どちらも生活に不可欠な物質の製造を効率よく行うことが期待される。

研究成果の概要（英文）：The simultaneous eutectic crystallization of clathrate hydrates, solid compounds composed of water and guest, and solid inorganic salt was implemented to demonstrate a possible dual functional technology for seawater desalination and salt manufacture. The crystallization was visually observed. Also, the eutectic conditions were experimentally determined. Cyclopentane was used as liquid guest when it reacts with water while carbon dioxide was used as gaseous guest. The characteristic phenomenon in both the systems were clarified individually. It was shown that the above-mentioned dual functional system was feasible based on the experiments. In addition, the actual operating conditions for the technology were investigated.

研究分野：熱工学

キーワード：海水淡水化 製塩 クラスレートハイドレート シクロペンタン 二酸化炭素 塩化ナトリウム 共晶

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 地球規模での人口増大や工業の発展にともない飲用や工業用、農業に必要な水の量は世界的に増加し続けている。一方で地球上の利用可能な水資源は限られていて、97.5%がそのままでは上記用途に利用できない海水である。そのため、これまでに海水を淡水化する技術として浸透膜を利用した逆浸透膜法や熱エネルギーを利用した多段フラッシュ法および多重効用法が開発されてきた¹。これらの技術は成熟していて信頼性のある淡水源として利用されている。一方で、より高効率・低コストで海水淡水化を行う手法の開発は続けられている。クラスレートハイドレートをを用いた方法はその一つとして特にこの10年間積極的に研究開発されてきた²。

(2) クラスレートハイドレート(以下ハイドレート)は水とゲストから構成される氷状の固体化合物である。ゲストは多くの場合疎水性の液体や気体であり、メタンや二酸化炭素がその代表的な物質である。ハイドレートは海水中の塩分を結晶構造中に取り込まないため、海水とゲストを反応させてハイドレート生成し、それを分解後にゲストと分離すると淡水が得られる。ハイドレートをを用いた海水淡水化はこのようにして行われる。

(3) 海水とゲストの反応でハイドレートを生成すると、残る海水中の塩分濃度は上昇する。これを塩分の飽和濃度にいたるまで続けると固体塩が析出すると考えられる。このようにして海水淡水化のためのハイドレート生成と食塩としての固体塩の析出を同時に行うことは効率が高く、また海水淡水化を行ったあとの排水を少なくできると想定される。

(4) ハイドレートの密度はゲストの種類に依存して変化する。たとえばシクロペンタンをゲストとするシクロペンタンハイドレートの密度³は 974.30 kg/m^3 であるのに対し、二酸化炭素をゲストとする二酸化炭素ハイドレートの密度⁴は 1140 kg/m^3 である。そのため、シクロペンタンハイドレートは純水に浮くのに対して二酸化炭素ハイドレートは純水に沈む。塩分が析出するまで高濃度化した海水を想定して飽和濃度に近い質量分率 0.248 の塩化ナトリウム(以下 NaCl)水溶液を考えると、その密度⁵は 1178 kg/m^3 である。すなわち、シクロペンタンハイドレートと二酸化炭素ハイドレートはともに高濃度海水に浮くと考えられる。一方で、析出する固体 NaCl の密度⁶は 2168 kg/m^3 、低温条件で析出する固体 NaCl 二水和物の密度⁶は 1630 kg/m^3 であり、これらは高濃度海水に沈む。そのため海水淡水化と製塩を同時に行うために生成したハイドレートと固体塩は、高濃度海水との密度差によって分離が容易であると想定される。

2. 研究の目的

(1) 本研究ではハイドレートをを用いた海水淡水化技術の効率向上のために海水淡水化と同時に製塩を行う技術を開発することを目的とした。ハイドレート生成のゲストにシクロペンタンと二酸化炭素の双方をそれぞれ使用した2つの系で海水を模擬した NaCl 水溶液を使用して実験的にハイドレート生成/NaCl 二水和物析出を行い、本研究で提唱する技術の実現可能性を図った。

(2) 具体的にはシクロペンタンハイドレート生成系と二酸化炭素ハイドレート生成系のそれぞれでハイドレート生成/NaCl 二水和物析出を行った際の反応容器内を視覚的に観察するとともに、ハイドレートと NaCl 二水和物の共晶条件を測定した。

3. 研究の方法

(1) シクロペンタンハイドレート生成系でハイドレート生成/塩析出のために使用した実験系の概略を図1に示す。実験は投げ込みクーラーとヒーターにより温度調整可能なエチレングリコール水溶液槽で行った。液槽内には NaCl 水溶液とシクロペンタンをあらかじめ供給した試験管を設置し、その内部で生成/析出するハイドレートと NaCl 二水和物の様子を液槽の外部からカメラによって撮影した。試験管近傍の温度は温度計にて測定した。二酸化炭素ハイドレート生成系では反応容器内部を二酸化炭素で加圧するため、試験管の代わりにガラス製の圧力容器を使用した。その他の実験系の構成は図1に示すシクロペンタンハイドレート生成系と同様である。

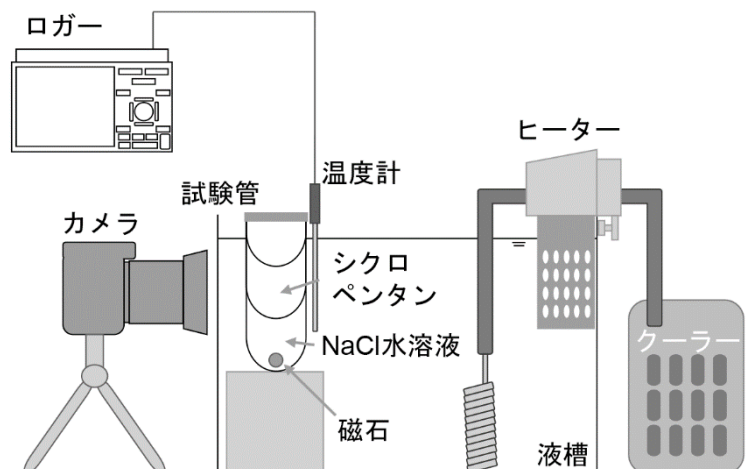


図1. 実験装置概略

(2) 実験はシクロペンタンハイドレート生成系と二酸化炭

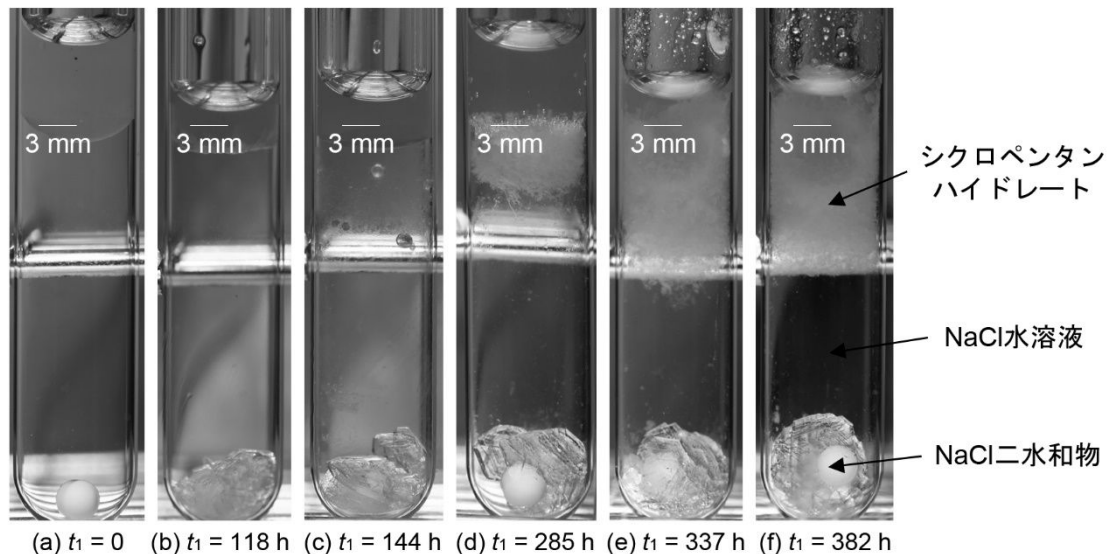


図2. シクロペンタンハイドレート生成およびNaCl二水和物析出

素ハイドレート生成系の双方について以下の手順で行った。はじめに反応容器内部におけるハイドレート生成と NaCl 二水和物析出を促進するために反応容器にあらかじめ供給したネオジウム磁石を液槽の外部から別の磁石を利用して攪拌した。十分な量のハイドレート/NaCl 二水和物が生成/析出したことを確認したのちに攪拌をやめ、ハイドレートと NaCl 水溶液、NaCl 二水和物が密度差によって分離されることを確かめた。

(3) 系の温度を上昇させると、供給した物質の量の関係でハイドレートの分解が NaCl 二水和物の溶解よりも先に起こる。共晶条件は系の温度を上昇させハイドレートが分解する条件を見極めることによって決定した。

4. 研究成果

(1) 図2にシクロペンタンハイドレート生成系でハイドレート生成/NaCl 二水和物析出を行った際に観察された画像を時間経過とともに示す。図中で時刻 t_1 は実験開始からの経過時間を示す。実験は NaCl 質量分率 $w_{\text{NaCl}} = 0.26$ の溶液を用いて温度 $T_{\text{exp}} = 253 \text{ K}$ の条件にて大気圧下で進めた。図 2a に示す $t_1 = 0$ では NaCl 水溶液と液体シクロペンタンの 2 相が存在するだけであった。それから NaCl 二水和物の析出が起こったのちに、図 2b に示すように液液界面を覆うように生成するシクロペンタンハイドレートが確認された。このようにシクロペンタンハイドレート生成と NaCl 二水和物の析出を確認したのちに試験管内部を攪拌して双方の生成/析出を促進すると、図 2c から図 2f に示すように結晶の量の増加がみられた。図に示すように、生成したシクロペンタンハイドレートと析出した NaCl 二水和物は NaCl 水溶液を境に分離されていた。すなわち、これらの結晶は分離が容易であり、本研究で提唱している海水淡水化と製塩を同時に行う技術の実現可能性が示された。

(2) シクロペンタンハイドレート生成系について本研究で決定した共晶温度・濃度条件を図 3 に示す。共晶条件は海水淡水化/製塩技術の運転条件を決定するために重要な情報である。図 3 には NaCl の溶解度曲線⁷、シクロペンタンハイドレート生成系の相平衡条件⁸⁻¹²、

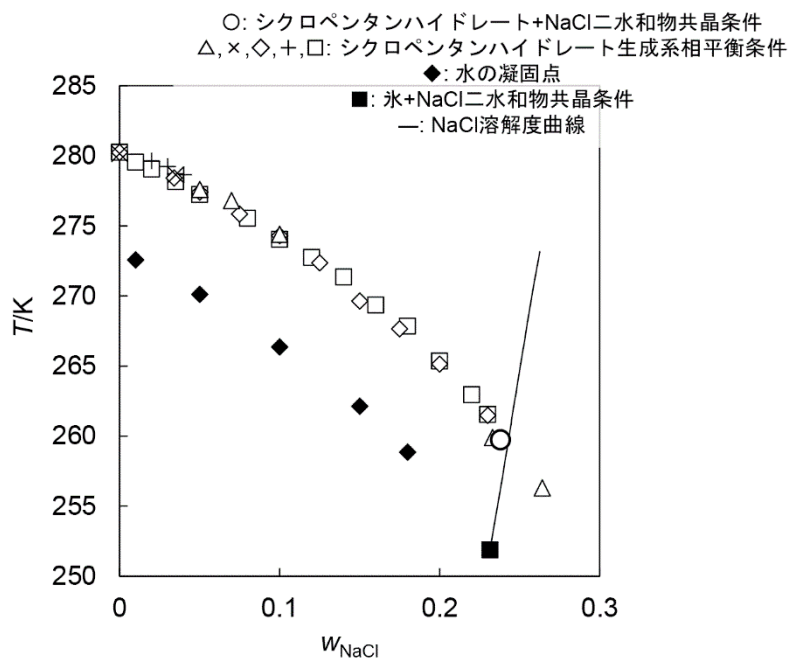


図3. シクロペンタン+水+NaCl系相図

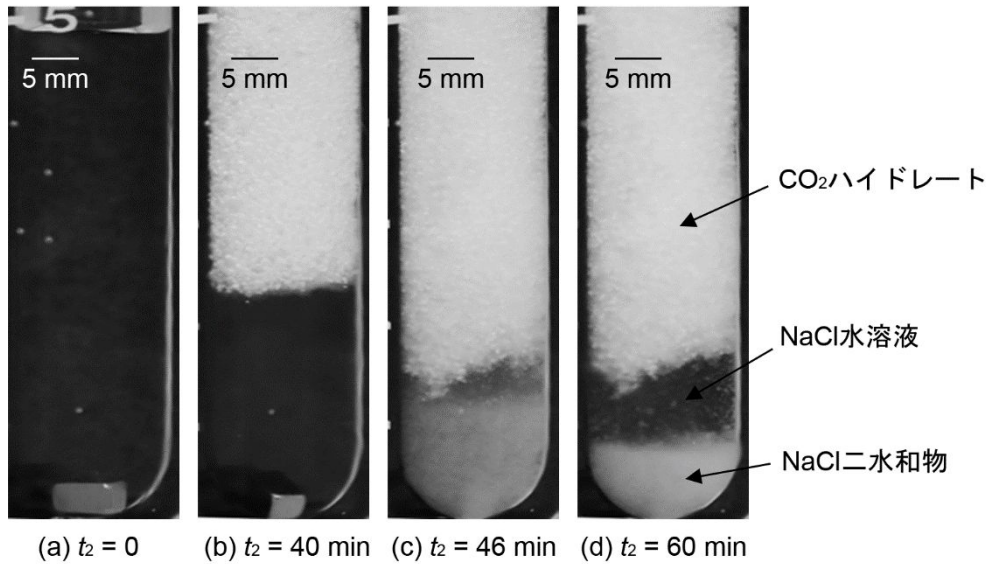


図4. 二酸化炭素ハイドレート生成およびNaCl二水和物析出

水の凝固点^{7,13}もあわせて示している。共晶条件は期待された通り、NaClの溶解度曲線とシクロペンタンハイドレート生成系の相平衡条件の交点付近にあった。前者はNaCl水溶液+NaCl二水和物の2相平衡条件、後者はNaCl水溶液+シクロペンタンハイドレート+シクロペンタンの3相平衡条件に対応し、共晶条件はNaCl水溶液+シクロペンタンハイドレート+NaCl二水和物+シクロペンタンの4相平衡条件と言い換えることができる。

(3) 図4に二酸化炭素ハイドレート生成系でハイドレート生成/NaCl二水和物析出を行い、反応容器内の様子を撮影した画像を示す。図中で時刻 t_2 は攪拌を開始してから経過時間を示す。実験は水溶液のNaCl質量分率 $w_{\text{NaCl}} = 0.25$ 、温度 $T_{\text{exp}} = 257 \text{ K}$ 、圧力 $p_{\text{exp}} \sim 2.0 \text{ MPa}$ の条件下で行った。実験圧力はハイドレート生成による気体二酸化炭素の消費で実験開始から実験終了までにおよそ 0.2 MPa 低下していた。シクロペンタンハイドレート生成系とは異なり、攪拌を開始するまでにハイドレートやNaCl二水和物の結晶は確認されなかった。これは、実験条件の違いが影響してハイドレートやNaCl二水和物の核生成が起こりにくかったためであると考えられる。容器内を攪拌すると、図4bに示すように二酸化炭素ハイドレートが生成した。その後再度攪拌すると、図4cに示すようにNaCl水溶液が白濁した。これはNaCl二水和物の析出によるものであると考えられる。それから14 min経過すると図4dに示すように二酸化炭素ハイドレートが浮上しNaCl二水和物が沈殿した。このように、NaCl水溶液との密度差の小さい二酸化炭素ハイドレートが生成する系でも密度差によってハイドレートとNaCl水溶液、NaCl二水和物が分離されることが分かった。そのため、海水淡水化と製塩を同時に行う技術は二酸化炭素ハイドレート生成系でも実現可能であることが示された。

○: NaCl水溶液+二酸化炭素ハイドレート+NaCl二水和物+気体二酸化炭素4相平衡条件
□: NaCl水溶液+二酸化炭素ハイドレート+NaCl二水和物+気体二酸化炭素+液体二酸化炭素5相平衡条件

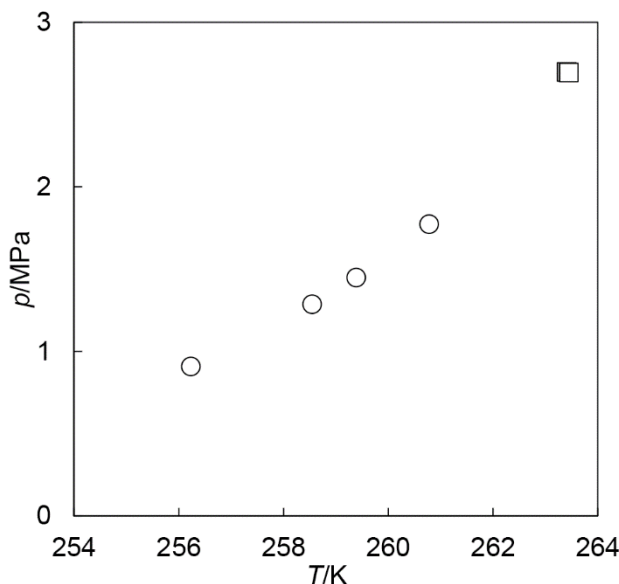


図5. 二酸化炭素+水+NaCl系相図

(4) 二酸化炭素ハイドレート生成系で決定した共晶温度・圧力条件を図5にプロットする。大気圧下でハイドレート生成が起こるシクロペンタンハイドレート生成系とは違い、二酸化炭素ハイドレート生成系では共晶温度が圧力に応じて変化し、圧力上昇にともない共晶温度の上昇がみられた。共晶濃度 w_{eu} も測定し、条件によって変化するもののおおむね NaCl 質量分率 $w_{eu} \sim 0.24$ であった。図中で丸のプロットは NaCl 水溶液+二酸化炭素ハイドレート+NaCl 二水和物+気体二酸化炭素の 4 相平衡条件、四角のプロットは NaCl 水溶液+二酸化炭素ハイドレート+NaCl 二水和物+気体二酸化炭素+液体二酸化炭素の 5 相平衡条件でありいずれも共晶条件である。後者の 5 相平衡条件よりも高圧な条件では液体二酸化炭素が出現し、それ以上圧力を上昇させても共晶温度の上昇はわずかになる。そのため、5 相平衡条件が達成される温度が実用上の上限温度であるといえる。

(5) これまでに示してきたように、シクロペンタンハイドレート生成系と二酸化炭素ハイドレート生成系の双方で密度差によるハイドレートと NaCl 二水和物の分離が可能であることが示された。また、ハイドレートと NaCl 二水和物が生成/析出する共晶条件も明らかになった。このようにハイドレートと他の物質が同時に結晶化する現象はこれまでに学術論文での報告がなく、ハイドレートの関わる物理化学の進展のための学術的意義が高いと考える。また、本研究で対象とする海水淡水化と製塩を同時に行う技術は効率の向上のみならず、海水淡水化で生じる排水を有効活用してゼロエミッションを達成可能であることから、SDGs の達成にも寄与するものであるといえる。

<引用文献>

- A. D. Khawaji, I. K. Kutubkhanah, J. Wie, *Advances in seawater desalination technologies, Desalination*, 221, 2008, 47–69
- P. Babu, A. Nambiar, T. He, I. A. Karimi, J. D. Lee, P. Englezos, P. Linga, A review of clathrate hydrate based desalination to strengthen energy–water nexus, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 6, 2018, 8093–8107
- S. Takeya, S. Alavi, S. Hashimoto, K. Yasuda, Y. Yamauchi, R. Ohmura, Distortion of the large cages encapsulating cyclic molecules and empty small cages of structure II clathrate hydrates, *J. Phys. Chem. C*, 122, 2018, 18134–18141
- K. A. Udachin, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, Structure, composition, and thermal expansion of CO₂ hydrate from single crystal x-ray diffraction measurements, *J. Phys. Chem. B*, 105, 2001, 4200–4204
- P. S. Z. Rogers, K. S. Pitzer, Volumetric properties of aqueous sodium chloride solutions, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 11, 1982, 15–81
- L. H. Adams, R. E. Gibson, The melting curve of sodium chloride dihydrate. An experimental study of an incongruent melting at pressures up to twelve thousand atmospheres, *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 1930, 4252–4264
- R. Cohen-Adad, J. W. Lorimer (Eds.), *Alkali metal and ammonium chlorides in water and heavy water (binary systems)*, Solubility Data Series, 47, Pergamon Press, Oxford, 1991, 64–209
- M. Kishimoto, S. Iijima, R. Ohmura, Crystal growth of clathrate hydrate at the interface between seawater and hydrophobic-guest liquid: effect of elevated salt concentration, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51, 2012, 5224–5229
- R. Sakemoto, H. Sakamoto, K. Shiraiwa, R. Ohmura, T. Uchida, Clathrate hydrate crystal growth at the seawater/hydrophobic-guest-liquid interface, *Cryst. Growth Des.*, 10, 2010, 1296–1300
- G. Zyliftari, J. W. Lee, J. F. Morris, Salt effects on thermodynamic and rheological properties of hydrate forming emulsions, *Chem. Eng. Sci.*, 95, 2013, 148–160
- H. Delroisse, J. Torré, C. Dicharry, Effect of a hydrophilic cationic surfactant on cyclopentane hydrate crystal growth at the water/cyclopentane interface, *Cryst. Growth Des.*, 17, 2017, 5098–5107
- S. Ho-Van, B. Bouillot, J. Douzet, S. M. Babakhani, J. M. Herri, Experimental measurement and thermodynamic modeling of cyclopentane hydrates with NaCl, KCl, CaCl₂, or NaCl–KCl present, *AIChE J.*, 64, 2018, 2207–2218
- H. Haghghi, A. Chapoy, B. Tohidi, Freezing point depression of electrolyte solutions: experimental measurements and modeling using the cubic-plus-association equation of state, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 2008, 3983–3989

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 海水淡水化装置	発明者 安田啓太、津金佳汰 ほか7名	権利者 国立大学法人琉球大学ほか2機関
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-043439	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 海水淡水化装置	発明者 安田啓太、宜保あかり ほか7名	権利者 国立大学法人琉球大学ほか2機関
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-043440	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
---------	---------