様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

令和　７ 年　 ６ 月　 ４ 日現在

機関番号：１８００１
研究種目：基盤研究(C)（一般）
研究期間：2022～2024
課題番号：２２Ｋ０３９４８

研究課題名（和文）ハイドレート法による海水淡水化と製塩および石膏回収のゼロ・エミッション技術

研究課題名（英文）Hydrate-Based Zero-Emission Process for Seawater Desalination, Salt Production, and Gypsum Recovery

研究代表者
安田　啓太（Yasuda, Keita）

琉球大学・工学部・准教授

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と呼ばれる、水とゲストから構成される氷状の固体化合物の生成反応を利用して、海水淡水化と製塩を同時に行う技術開発を背景に、この過程で生じる硫酸カルシウム（石膏）の回収を目指し、クラスレートハイドレートの生成にともなって析出する石膏の挙動とそれにともなう反応液（濃縮海水）の濃度変化を実験に基づいて明らかにした。ゲストには二酸化炭素およびシクロペンタンを用いた。

研究成果の学術的意義や社会的意義
本研究で背景とした海水淡水化・製塩技術は、逆浸透膜法などで生じる高濃度廃海水を利用して、さらに海水淡水化と製塩を行うことが可能であり、エネルギーやコストの面での効率向上が見込まれるだけでなく、高濃度塩分を含む海水の海洋への排出を回避できる低環境負荷技術である。食塩よりも先に析出する石膏を分離・回収できることを示した本研究は、この技術の実用化に向けたプロセス構築に寄与するものである。

研究成果の概要（英文）：Based on the development of a technology that simultaneously achieves seawater desalination and salt production using the formation reaction of clathrate hydrates, ice-like solid compounds composed of water and guests, this study aims to recover calcium sulfate (gypsum) generated during the process. The precipitation behavior of gypsum during clathrate hydrate formation and the accompanying changes in the composition of the reaction solution (concentrated seawater) were experimentally investigated. Carbon dioxide and cyclopentane were used as guests.

研究分野：熱工学

キーワード：クラスレートハイドレート　シクロペンタン　二酸化炭素　石膏　硫酸カルシウム二水和物　海水淡水化　製塩

※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

持続可能な社会の構築において水資源の確保は最も重要な課題の一つであり、特に SDGs のゴール 6「安全な水とトイレを世界中に」の達成に直結する。地球上に存在する水のうち、約 97.5 %は海水であり、安定的な淡水供給の手段として海水淡水化技術は極めて重要である。これまでに逆浸透膜法（RO）や多段フラッシュ法（MSF）といった淡水化技術が実用化されてきたが、これらの技術は運転時のエネルギー消費が大きく、また高濃度の廃海水を海洋に排出することで周辺の海洋環境に影響を及ぼす可能性がある。そのため、淡水化効率を高めるとともに環境負荷を軽減する新たな技術の開発が求められている。

こうした背景のもと、本研究課題ではクラスレートハイドレート（以下、ハイドレート）を利用したハイドレート法による海水淡水化技術に着目した。ハイドレートとは、図 1 に示すように水分子がつくる籠状構造に、ゲストと呼ばれる低分子の化合物（例: シクロペンタンや二酸化炭素）が低温・高圧な環境で取り込まれることで形成される氷状の固体化合物であり、海水中の塩分はハイドレート構造に取り込まれない。すなわち、海水とゲストを接触させることで、水分子のみがハイドレートとして分離され、残留液は濃縮海水となる。得られたハイドレートを加温・減圧することで分解してゲストを回収し、淡水を得ることができる。

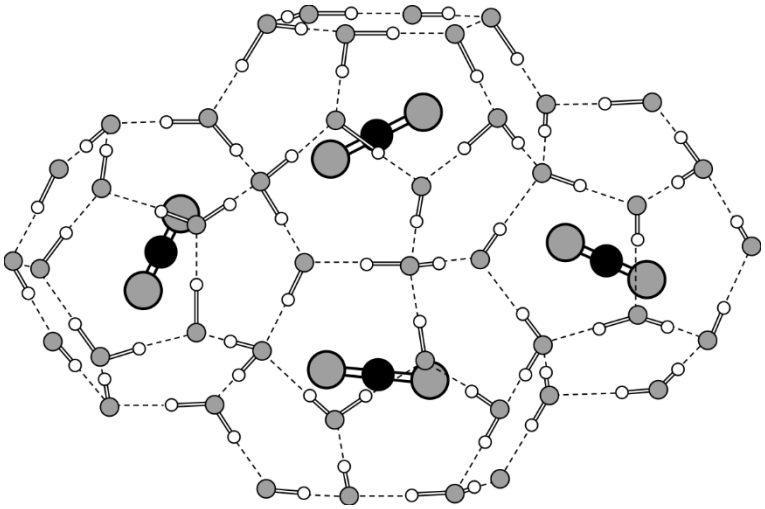

図 1 CO_2 ハイドレートの結晶構造

ハイドレート法は従来の膜分離法とは原理が大きく異なり、環境負荷の低い新技術として世界的に研究が進められている。韓国、シンガポール、フランスなどで実用化に向けた研究が行われていて、近年の水需要の増加やハイドレート物性の理解の進展を背景に、その可能性が改めて注目されている。

さらに、研究代表者らはこれまでに、ハイドレート生成を海水中の塩分濃度が飽和に達するまで継続することで固体塩を析出させ、海水淡水化と同時に製塩を行う新たな技術概念を提唱してきた。このプロセスでは、ゲストの比重に応じて、海水よりも軽いハイドレートは浮上し、塩は沈降することで、相分離が可能である。理論的には採取した海水をすべて淡水と固体塩に変換できるため、排水を伴わない「ゼロ・エミッション技術」であるといえる。また、食塩の付加価値や日本における食塩自給の重要性を踏まえれば、経済性にも優れる。

しかしながら、海水を濃縮し製塩に至るまでの過程では、塩化ナトリウム（食塩）よりも先に硫酸カルシウム二水和物（石膏）が析出し、これが反応容器内に付着してプロセスの連続運転や機器の保守に支障をきたす。加えて、石膏は人体への影響もあり、その適切な分離・除去が不可欠である。したがって、本研究課題では、ハイドレート生成とともに析出する石膏の挙動を明らかにし、効率的な回収方法を確立することが、ゼロ・エミッション型の海水淡水化・製塩技術の確立に不可欠であると位置付けた。

２．研究の目的

本研究課題の目的は、ハイドレート法によって海水淡水化と製塩を同時に実現する過程において、先行して析出する硫酸カルシウム二水和物（石膏）を効率的に分離・回収する手法を構築することとした。特に、クラスレートハイドレートと固体塩の同時晶析に注目し、この過程で生じる複雑な物質移動および熱力学的挙動を解明することで、科学的基盤を明らかにすることを目指した。本研究課題は、既存のハイドレート法に対して、単なる海水淡水化にとどまらず製塩および副生成物である石膏の回収を同時に可能とするという点で、学術的独自性と技術的創造性を有している。特に、海水のように多種の電解質を含む複雑な溶液から、選択的にハイドレートと特定の固体塩を同時に分離・結晶化するプロセスはこれまで十分に検討されてなく、同時晶析という現象自体の基礎的な理解にも貢献する。加えて、硫酸カルシウム二水和物の析出は、実プロセスにおける重大な阻害因子であり、その制御と回収が達成されれば、ハイドレート法による淡水化・製塩技術の実用化に大きく近づく。本研究課題では、石膏とハイドレートの析出挙動を視覚的に観察し、その共晶条件を測定することで、プロセスの制御因子を明らかにした。また、反応残液中のイオン組成の変化をイオンクロマトグラフィーにより定量的に解析し、電解質の

濃度変化と析出挙動との関係を明確にした。本研究によって、ハイドレート法に新たな機能である副生成物回収の概念を加えることで、より高効率・低環境負荷な海水淡水化プロセスの実現に向けた学術的・技術的基盤を確立することが期待される。

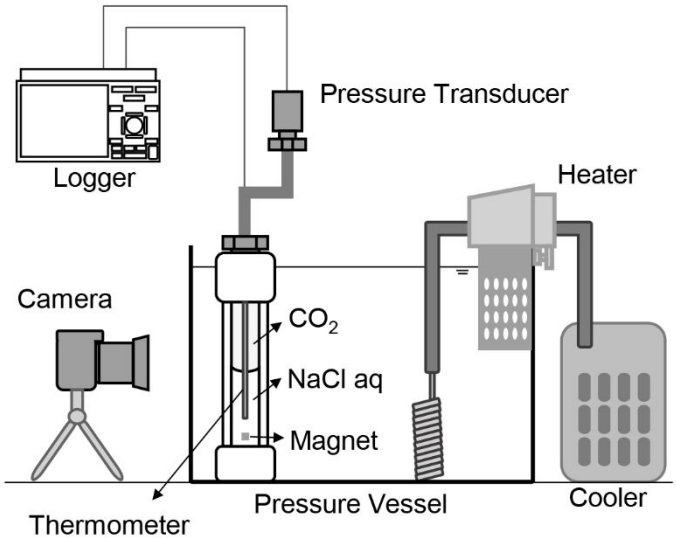

図 2 実験装置の概要

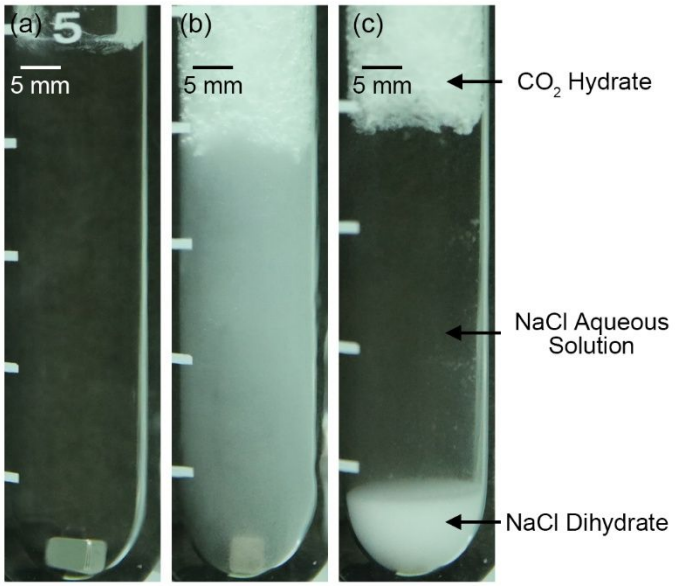

図 3 CO_2 ハイドレートと食塩の同時晶析実験
(a) ハイドレート生成・食塩析出前
(b) ハイドレート生成・食塩析出直後
(c) 一定時間経過後の反応容器

3．研究の方法

本研究では、ハイドレート法による海水淡水化・製塩技術の基盤構築を目的として、以下の 4 つのアプローチに基づき実験を実施した。

第一に、CO_2 およびシクロペンタンをゲストとするハイドレート生成実験を通じて、淡水と固体塩（NaCl）の同時生成が可能であることを明らかにした。この際、ゲストと海水を密閉系で接触させ、ハイドレートが生成し始めた後も反応を継続させることで、海水中の塩濃度が飽和に達し、$NaCl \cdot 2H_2O$ が析出する現象を誘導した。反応中の視覚的観察と粉末 X 線回折（PXRD）による相同定を行い、浮上するハイドレートと沈降する固体塩が反応系中で明確に分離されることを確認した。

第二に、ハイドレートの生成条件を高精度に把握するため、シクロペンタンおよび CO_2 を用いた系において、塩化ナトリウムを含む水溶液との四相平衡条件（液相、ハイドレート、ゲスト気相、固体塩）を測定した。特に、シクロペンタン系では大気圧下および真空条件下の平衡温度を比較し、大気成分の混入が平衡条件に与える影響も明らかにした。一方、CO_2 + シクロペンタン混合系（ダブルハイドレート）においては、単独系よりも安定な構造を形成することを実証し、エネルギー要求の低減につながる可能性が示された。

第三に、生成物の完全分離・回収を目指して、CO_2 ハイドレートと $NaCl \cdot 2H_2O$ が同時に析出する臨界条件、すなわち共融条件（eutectic condition）の測定を行った。温度、圧力、NaCl 濃度を独立変数として制御し、4 相および 5 相平衡に対応する実験データを取得し、ゼロ液体排出（ZLD）プロセス設計に資する基礎データとして整理した。

第四に、海水に含まれる他の電解質、特に $CaSO_4$（二水和物）の析出挙動に着目し、シクロペンタンハイドレート生成と同時に生じる $CaSO_4$ の挙動を系統的に観察・定量した。実験では、$CaSO_4$ 単独系および $CaSO_4$ + NaCl 混合系を模擬海水として用い、水からハイドレートへの転換率と $CaSO_4$ の除去率との関係を明確化した。また、得られた結果に基づき、RO 法、ハイドレート法、$CaSO_4$ 除去工程を統合したプロセスの概念設計を提示した。

これらの実験はすべて、図 2 に示すような一定体積の反応容器を用いたバッチ等容系にて実施され、温度・圧力のリアルタイムモニタリングと再現性の高い試料調製（NaCl および $CaSO_4$ 水溶液の精密濃度設定）により、定量的な評価が可能となった。反応生成物の相同定には PXRD を用い、残液中のイオン濃度はイオンクロマトグラフィーにより測定した。

4．研究成果

本研究では、クラスレートハイドレート法による海水淡水化・製塩技術における重要な物質移動・相平衡挙動を明らかにし、技術実装に向けた以下の重要な成果を得た。

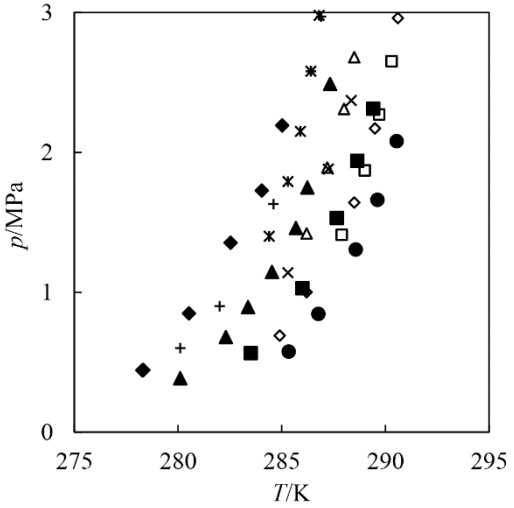

図 4 シクロペンタン+ CO_2 ダブルハイドレート生成系の相平衡条件
●: 純水との共存下
■: 質量分率 0.035 の NaCl 水溶液共存下
▲: 質量分率 0.070 の NaCl 水溶液共存下
◆: 質量分率 0.105 の NaCl 水溶液共存下

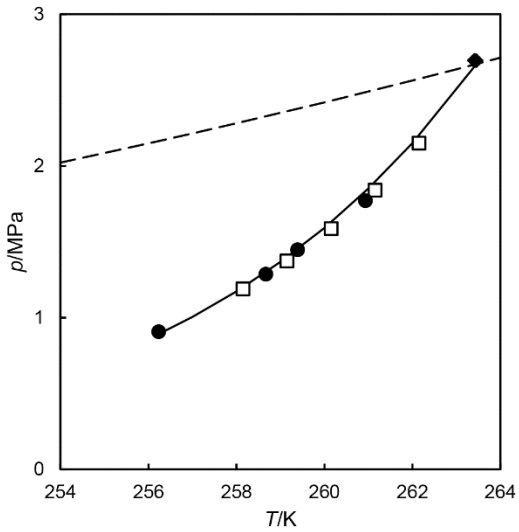

図 5 CO_2 ハイドレートと食塩の共晶条件

第一に、CO_2 ハイドレートを用いた実験により、淡水と食塩（NaCl・$2H_2O$）の同時生成が可能であることを初めて視覚的および定量的に実証した①。特に、図 3 に示すように生成したハイドレートが浮上し、食塩が沈降することで、海水中に含まれる水分子と電解質を完全に分離する“比重分離”が可能であることを確認した。この分離メカニズムは、従来の膜分離法や蒸留法には見られないものであり、反応系の簡素化とメンテナンス性の向上に貢献する。

第二に、シクロペンタン、CO_2、さらに両者の混合系における平衡条件の網羅的なデータを取得し、それぞれのゲストにおける相安定性と操作条件の違いを明らかにした②。特に、図 4 に相平衡条件を示すダブルハイドレート系では単独系に比べて形成圧力が大幅に低下し、エネルギー的に有利であることが示された。これは商用化を見据えた低圧運転の実現に直結する重要な知見である。

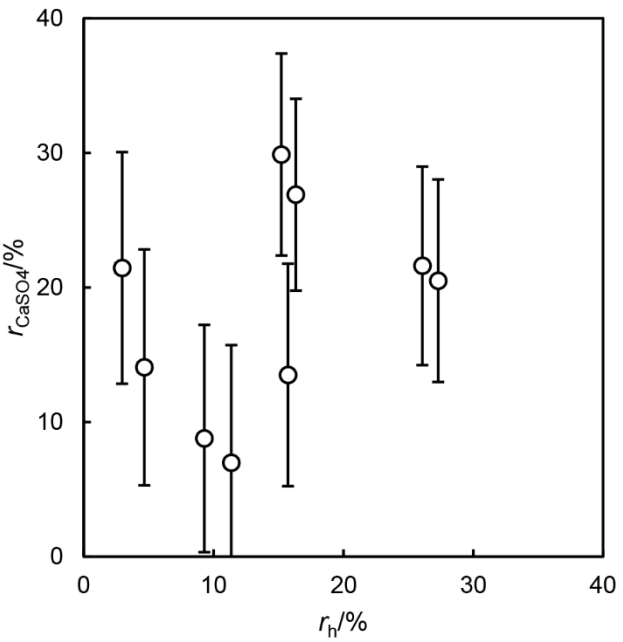

図 6 シクロペンタンハイドレート生成による硫酸カルシウムの回収
r_h: 水のハイドレート転換率
r_{CaSO4}: 水溶液からの硫酸カルシウム除去率

第三に、CO_2 ハイドレートと NaCl・$2H_2O$ が共存する 4 相および 5 相平衡条件、すなわち共晶条件を明確に定量化した③ことは、ZLD システムのプロセス設計に直接的に寄与する。図 5 に示す測定により得られた温度（256.2 K–263.5 K）、圧力（0.91 MPa–2.70 MPa）、NaCl 質量分率（0.235–0.242）のデータは、実際の運転条件下での生成物挙動の予測に資する基盤情報となる。

第四に、これまでほとんど研究されてこなかった $CaSO_4$ の析出について、シクロペンタンハイドレートとの共晶現象を初めて実験的に示し、共融温度 280.1 K および $CaSO_4$ 質量分率 0.002 を特定した④。また、図 6 に示すように水からハイドレートへの転換率 14 %で $CaSO_4$ の除去率 18 %が得られるなど、析出制御と分離効率の関係性を定量的に把握した。この知見は、図 7 に示す RO 後の高濃度廃海水に対して、スケール形成物質である $CaSO_4$ を抑制しつつ追加の淡水と塩を回収する「ハイブリッド ZLD 技術」の構築に資する。

以上の成果は、ハイドレート法を従来の淡水化技術の代替ではなく、補完的・発展的に統合できる可能性を示唆するものである。特に、海水資源の全量活用（全成分回収）という観点から、

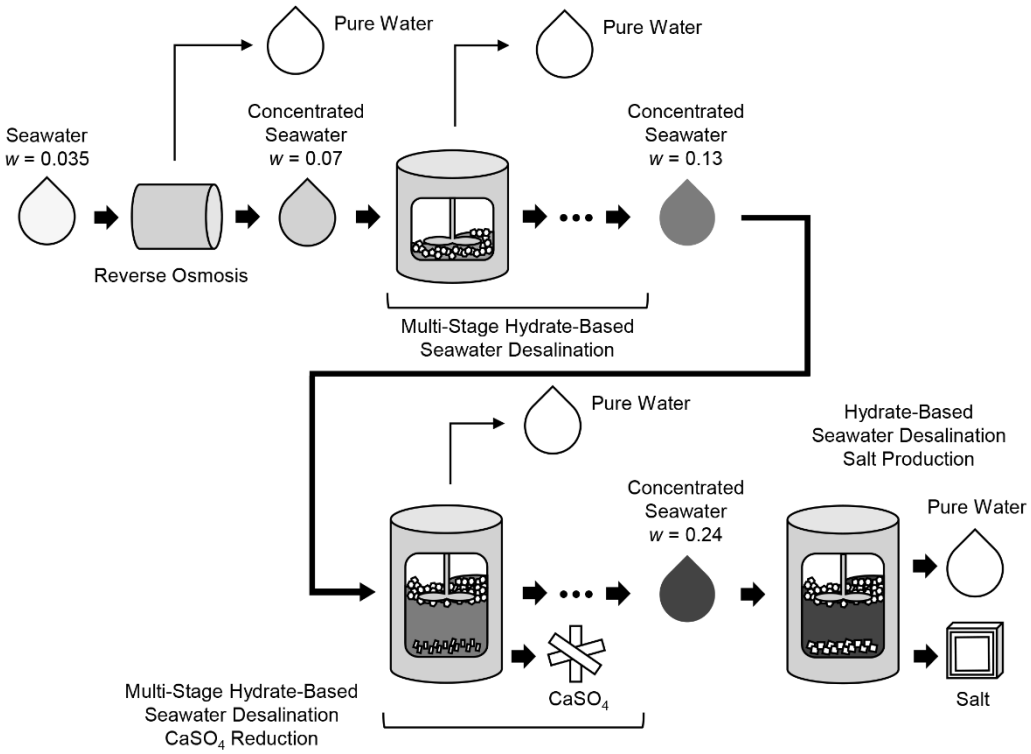

図 7 ハイドレートを利用した海水淡水化・石膏回収・製塩のプロセス

廃棄物を出さない持続可能な淡水化技術としての位置付けが明確となった。今後は、実験室スケールで得られたこれらの知見をもとに、パイロットスケールへの展開および連続運転系の開発が期待される。

＜引用文献＞

① Akari Gibo, Seiya Nakao, Sayaka Shiraishi, Satoshi Takeya, Shigeo Tomura, Ryo Ohmura, Keita Yasuda. Development of Dual Functional Methodology for Seawater Desalination and Salt Manufacture by Carbon Dioxide Hydrate Formation. Desalination, Vol. 539, 2022, 115937. https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.115937

② Kouki Mekaru, Takuto Miyagi, Ayaka Mishima, Isami Uehara, Ryo Ohmura, Keita Yasuda. Phase Equilibrium Conditions in Carbon Dioxide + Cyclopentane Double Clathrate Hydrate Forming System Coexisting with Sodium Chloride Aqueous Solution. Journal of Chemical Thermodynamics, Vol. 189, 2024, 107185. https://doi.org/10.1016/j.jct.2023.107185

③ Akari Gibo, Seiya Nakao, Ryo Ohmura, Keita Yasuda. Eutectic Conditions of Carbon Dioxide Clathrate Hydrate and Sodium Chloride: Implications for Zero Liquid Discharge Seawater Desalination. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 147, 2025, 512–521. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2024.12.041

④ Mion Orita, Yuta Agatsuma, Koki Mekaru, Yukari Sukegawa, Rinnosuke Tamaki, Ryo Ohmura, Keita Yasuda. Oral Presentation: Precipitation of Calcium Sulfate Dihydrate during Clathrate-Hydrate-Based Seawater Desalination/Salt Manufacturing Process. 10th International Conference on Gas Hydrates, Singapore, July 9–14, 2023, Abstract ID 110.

５．主な発表論文等

〔雑誌論文〕　計4件（うち査読付論文　4件／うち国際共著　0件／うちオープンアクセス　0件）

１．著者名 Mekaru Kouki、Miyagi Takuto、Mishima Ayaka、Uehara Isami、Ohmura Ryo、Yasuda Keita	４．巻 189
２．論文標題 Phase equilibrium conditions in carbon dioxide + cyclopentane double clathrate hydrate forming system coexisting with sodium chloride aqueous solution	５．発行年 2024年
３．雑誌名 The Journal of Chemical Thermodynamics	６．最初と最後の頁 107185～107185
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jct.2023.107185	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 －

１．著者名 Gibo Akari、Nakao Seiya、Shiraishi Sayaka、Takeya Satoshi、Tomura Shigeo、Ohmura Ryo、Yasuda Keita	４．巻 539
２．論文標題 Development of dual functional methodology for seawater desalination and salt manufacture by carbon dioxide hydrate formation	５．発行年 2022年
３．雑誌名 Desalination	６．最初と最後の頁 115937～115937
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.desal.2022.115937	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 －

１．著者名 Kamochi Keitatsu、Tripathi Ayushman、Taoka Masanao、Ohmura Ryo、Yasuda Keita	４．巻 175
２．論文標題 Phase equilibrium conditions in cyclopentane hydrate forming systems coexisting with sodium chloride aqueous solution under atmospheric pressure and vacuum condition	５．発行年 2022年
３．雑誌名 The Journal of Chemical Thermodynamics	６．最初と最後の頁 106886～106886
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jct.2022.106886	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 －

１．著者名 Gibo Akari、Nakao Seiya、Ohmura Ryo、Yasuda Keita	４．巻 147
２．論文標題 Eutectic conditions of carbon dioxide clathrate hydrate and sodium Chloride: Implications for zero liquid discharge seawater desalination	５．発行年 2025年
３．雑誌名 Journal of Industrial and Engineering Chemistry	６．最初と最後の頁 512～521
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jiec.2024.12.041	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 －

〔学会発表〕　計7件（うち招待講演　0件／うち国際学会　7件）

1．発表者名
Mion Orita, Yuta Agatsuma, Koki Mekaru, Yukari Sukegawa, Rinnosuke Tamaki, Ryo Ohmura, Keita Yasuda

2．発表標題
Precipitation of Calcium Sulfate Dihydrate during Clathrate-Hydrate-Based Seawater Desalination/Salt Manufacturing Process

3．学会等名
10th International Conference on Gas Hydrates（国際学会）

4．発表年
2023年

1．発表者名
Toshikazu Sasaki, Keitatsu Kamochi, Ayushman Tripathi, Masanao Taoka, Ryo Ohmura, Keita Yasuda

2．発表標題
Phase Equilibrium Conditions in Cyclopentane Clathrate Hydrate Forming Systems Coexisting with Sodium Chloride Aqueous Solutions

3．学会等名
The 12th International Conference on Separation Science and Technology（国際学会）

4．発表年
2023年

1．発表者名
Hideya Suzuki, Akari Gibo, Seiya Nakao, Ryo Ohmura, Keita Yasuda

2．発表標題
Eutectic Conditions of Carbon Dioxide Clathrate Hydrate and Sodium Chloride Dihydrate for Desalination and Salt Production

3．学会等名
The 12th International Conference on Separation Science and Technology（国際学会）

4．発表年
2023年

1．発表者名
Shun Tsunekawa, Akari Gibo, Toshiyuki Tanaka, Sayaka Shiraishi, Ryo Ohmura, Keita Yasuda

2．発表標題
Relative Density of Carbon Dioxide Clathrate Hydrate and Sodium Chloride Aqueous Solution: Implications for Desalination Processes

3．学会等名
The 12th International Conference on Separation Science and Technology（国際学会）

4．発表年
2023年

１．発表者名
Hideya Suzuki, Kouki Mekaru, Takuto Miyagi, Ayaka Mishima, Isami Uehara, Keita Yasuda

２．発表標題
Phase Equilibrium Conditions in Carbon Dioxide + Cyclopentane Double Clathrate Hydrate Forming System for Development of Seawater Desalination Technology

３．学会等名
2024 6th International Conference on Resources and Environmental Research（国際学会）

４．発表年
2024年

１．発表者名
Shun Tsunekawa, Suzuna Yamaguchi, Kazuma Ishikawa, Ayushman Tripathi, Keita Yasuda

２．発表標題
Interfacial Tension Measurements in Carbon Dioxide and Seawater System: An Implication for Clathrate Hydrate-Based Seawater Desalination

３．学会等名
2024 6th International Conference on Resources and Environmental Research（国際学会）

４．発表年
2024年

１．発表者名
Toshikazu Sasaki, Kouki Mekaru, Toru Kubonaka, Shosei Morizumi, Keita Yasuda

２．発表標題
Phase Equilibrium Condition Measurements for Dual-Functional Technology of Clathrate Hydrate-Based Seawater Desalination and Carbon Capture

３．学会等名
2024 6th International Conference on Resources and Environmental Research（国際学会）

４．発表年
2024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