

令和元年6月18日現在

機関番号：32665

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14851

研究課題名(和文) 温度相転移材料を作用媒体とするオスモティックヒートエンジンの開発

研究課題名(英文) Development of osmotic heat engine using temperature phase transition materials as working fluid

研究代表者

高橋 智輝 (TAKAHASHI, Tomoki)

日本大学・生産工学部・助教

研究者番号：80535518

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)：現在、国内外において膨大な量の熱が未利用のまま排出されている。この廃熱を電力として回収することが出来れば、エネルギーの安定供給に貢献するものと期待される。オスモティックヒートエンジン(OHE)は、正浸透膜に隔てられた駆動溶液(DS)と供給溶液(FS)間の浸透圧差を利用して発電する浸透圧発電において、熱によりDS及びFSを再生し、循環する閉鎖型システムである。本研究では、LCST型相転移材料を用いたOHEの発電性能を透水モデルによって推算する方法を確立するため、透水モデルによる推算結果と実験結果の比較を行った。また透水モデルを用いた推算により、OHEの発電性能及び要求性能を調査した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

日本国内の発電所や工場における排熱の合計は年間1兆kWhとも言われており、これは日本の年間総発電量とほぼ同じである。さらに、環太平洋火山帯に位置する日本の地熱発電ポテンシャルは53～120の温度域だけでも年間7兆kWh以上の膨大な地熱資源量を誇る。これらの膨大な未利用熱エネルギーから高効率で電力を生み出すことが出来れば、日本のエネルギー安定供給の実現に貢献するものと考えられる。加えて、本研究により開発される高性能なDSは、正浸透膜法を用いた省エネ型水処理技術への応用展開も可能であり、市場規模110兆円(2025年)と言われている水処理産業へ及ぼす経済的波及効果も期待される。

研究成果の概要(英文)：In an industrial field and power plant, most of the low-grade heat are unused, and their thermal energy is huge quantities. Therefore power generation with low-grade heat is necessary. We focused on the osmotic heat engine (OHE). OHE is the pressure retard osmosis which generates power from osmotic pressure difference between solutions combined with thermal regeneration. In this study, LCST-type phase transition materials which is separated into dense phase and dilute phase by heating were used. We established the method to predict power generating performance of OHE and investigated it. We also simulated the power generating performances by changing the various parameters such as membrane characteristics. Consequently, the simulation provided a better knowledge for not only membrane characteristics, but also characteristics of LCST-type materials. Moreover, power generating performance of OHE and binary power generation in case of using same heat source were compared.

研究分野：化学工学

キーワード：オスモティックヒートエンジン 浸透圧発電 温度相転移材料 正浸透膜 駆動溶液

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

現在、国内外において膨大な量の熱が未利用のまま、廃熱として排出されている。この廃熱を電力として回収することが出来れば、エネルギーの安定供給に貢献するものと期待される。廃熱利用の課題としては、その大部分が温度の低いことが挙げられる。低温熱源から発電を行う既存技術として低沸点媒体を用いるバイナリー発電があるが、発電下限温度が 70 °C であり、さらに低い温度の熱から発電を行うには新たな発電方法が必要となる。そこで本研究では、オスモティックヒートエンジン (OHE) に注目した^[1]。OHE の概略を Fig. 1 に示す。OHE とは正浸透 (FO) 膜に隔てられた駆動溶液 (DS) と供給溶液 (FS) 間の浸透圧差を利用して発電する浸透圧発電 (PRO) において、熱により DS 及び FS を再生し、循環する閉鎖型システムである。このプロセスの発電可能温度帯は作用媒体の再生温度によって決定される。一定温度以上に加熱することで濃厚相と希薄相に液-液相転移 (LCST 型相転移) する作用媒体を用いる場合、媒体の相転移温度を制御することで 40 ~ 50 °C の低温熱源からのエネルギー回収も可能となると考えた。これまでに LCST 型相転移材料を作用媒体とする OHE に関する報告は皆無であり、本プロセスに要求される膜性能や相転移材料の特性に関する知見はない。

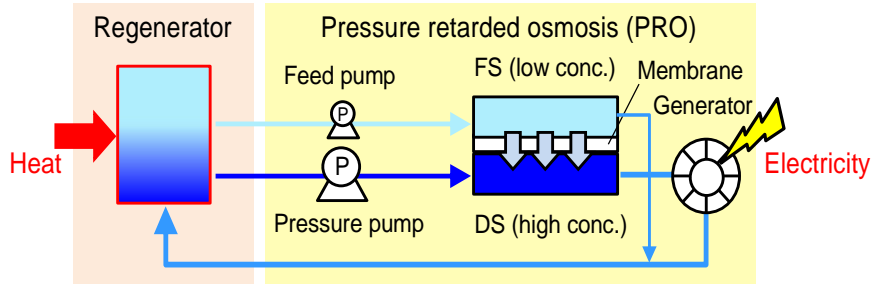


Fig. 1 Schematic of OHE

2. 研究の目的

本研究では、LCST 型相転移材料を用いた OHE の発電性能を透水モデルによって推算する方法を確立するため、透水モデルによる推算結果と実験結果の比較を行った。また透水モデルを用いた推算により、OHE の発電性能及び要求性能を調査した。

3. 研究の方法

FO 膜として、三酢酸セルロース製の平膜 (CTA-NW, HTI 社) を使い、活性層が DS に接する設定で試験を行った。溶質として、非 LCST 型相転移物質であるポリエチレングリコール (以下 PEG400) 及び LCST 型相転移材料であるポリプロピレングリコール 400 (以下 PPG400) を用いた。DS は各溶質の高濃度水溶液、FS は低濃度水溶液を用いた。DS および FS を所定流量、圧力となるよう FO 膜モジュールに供給することにより透水試験を開始し、FS の質量変化を電子天秤で測定することにより水透過流束を求めた。水透過流束の経時変化を内挿することによって 0 分における初期水流速を求めた。一方、FO 膜の支持層内部で生じる内部濃度分極 (ICP) を考慮した透水モデルから求められる Eq. (1), (2) を用いて水透過流束 J_w の理論値を推算し、実験値との比較を行った。

$$c_{FS,m} = \frac{(J_w c_{FS,b} + B c_{DS,m}) \exp\left(J_w \frac{S}{D}\right) - B c_{DS,m}}{B \left[\exp\left(J_w \frac{S}{D}\right) - 1 \right] + J_w} \quad (1)$$

$$J_w = A \left(c_{DS,b} RT \left(\frac{1}{M} + A_2 c_{DS,b} + A_3 c_{DS,b}^2 \right) - c_{FS,m} RT \left(\frac{1}{M} + A_2 c_{FS,m} + A_3 c_{FS,m}^2 \right) - \Delta P_{DS-FS} \right) \quad (2)$$

c [g/L] は DS 及び FS の質量濃度、 A [L/(m²·h·bar)], B [L/(m²·h)] は FO 膜の純水及び溶質透過係数、 S は構造パラメータ [μm]、 D は溶質の拡散係数 [μL·m⁻¹·h⁻¹] である。なお溶液物性であるビリアル係数 A_2 [mol·L/g²]、 A_3 [mol·L²/g³] は蒸気圧法オズモメーターを用いて測定した浸透圧に基づき決定した。さらに、分割計算によるモジュール内濃縮及び希釈を考慮した中空糸膜用透水モデルを用いて、PPG400 水溶液の各再生温度で得られる濃厚相と希薄相の濃度差をもとに、膜面積当たりの発電量である出力密度を推算した。さらに、同じ低温熱源があるとして、既存の低温熱利用技術であるバイナリー発電と OHE の発電性能を比較した。

4. 研究成果

実験的に求めた初期水透過流束および ICP モデルから推算した水透過流束を Fig. 2 に示す。実験値とモデルによる推算値がおおよそ一致したことより、ICP モデルは塩水-塩水系の水透過流束計算に利用できることが示された。Fig. 2 より、FS に溶質を含んでいる場合は、DS 濃度が増加しても水透過流束はほとんど変化せず、FS 濃度を減少させることで大きく変化していることがわかる。OHE では FS が半透膜の支持層に接していることから、ICP の影響が支配的であるため、水透過流束が FS 濃度に大きく依存したと考えられる。次に、PPG400 の各分離温度に

おける濃厚相と希薄相の濃度を考慮して、出力密度を試算した結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3 より再生温度が増加するにつれ、出力密度は増加することがわかった。これは再生温度が増加するにつれ、希薄相濃度が低くなり、ICP の影響が小さくなったためである。PPG400 を用いた場合、80 °C では最大出力密度が 3.25 W/m² となった。より低い温度での発電性能を高めるべく、中空糸膜の膜性能が発電性能に与える影響を評価し、Fig. 4 として示した。この結果、活性層の性能である純水透過係数 A を 10 倍まで増加させても、出力密度はほとんど増加しないことが明らかになった。一方、支持層における見かけの厚みを表す構造パラメータ S を五分の一にしたところ、発電性能が 3 倍にまで増加した。これより、OHE の発電性能を向上させるには半透膜の活性層より支持層を改良することが必要であることが明らかになった。また、バイナリー発電^[2]との比較を行ったところ、PPG400 を用いた OHE はバイナリー発電よりも発電性能が低くなった。これは PPG400 の相分離後の浸透圧差が低いこと、及び相分離温度が高いために系内の溶液量が少なくなったことが原因だと考えられる。そこで、実在する高い相分離性能を示す相転移材料の濃厚相と希薄相の濃度を用い、相分離温度を変化させて、バイナリー発電との比較を行った。相転移温度を 40 °C 程度まで下げて比較した結果、バイナリー発電で発電できる熱源温度 (70 °C 以上) ではバイナリー発電が高い発電量を示すが、50 °C 付近の熱源においても OHE は発電できる可能性が示された。これより、LCST 型相転移材料を用いた OHE を実用化させるには相分離後の浸透圧差が高いだけでなく、相分離温度が低い LCST 型相転移材料が必要であることが明らかになった。

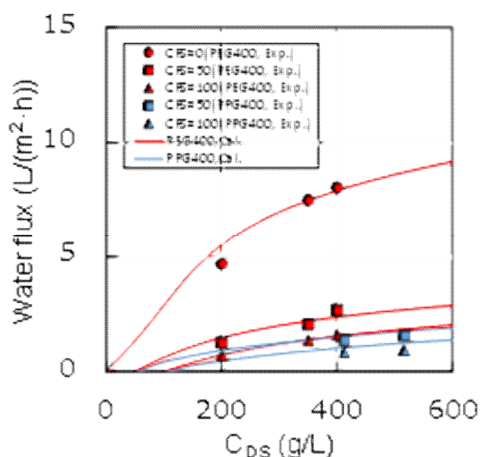


Fig. 2 Result of FO test

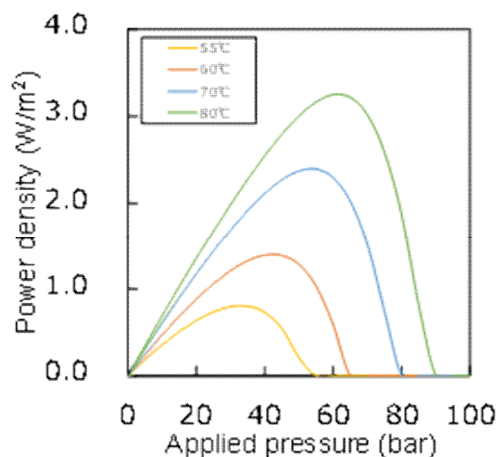


Fig. 3 Prediction of power density

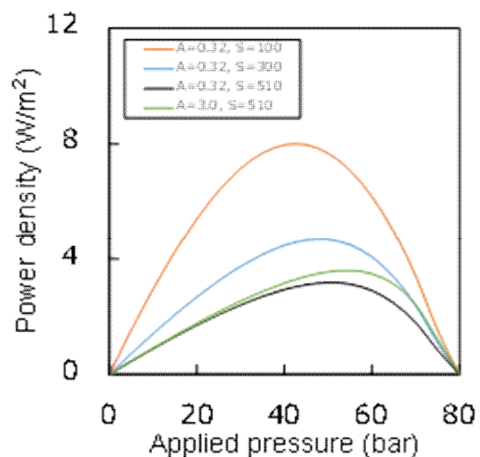


Fig. 4 The effect of water permeability and structural parameter

< 引用文献 >

- K. L. Hickenbottom, J. Vanneste, and T. Y. Cath, *J. Memb. Sci.*, vol. 504, pp. 162–175, 2016.
 A. Saito, Y. Sasaki, K. Kimbara, and M. Sudou, ” *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, vol. 42, 76–82, 2016.

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

- E. Kamio, A. Takenaka, T. Takahashi, H. Matsuyama, Fundamental investigation of osmolality, thermo-responsive phase diagram, and waterdrawing ability of ionic-liquid-based draw solution for

forward osmosis membrane process, *Journal of Membrane Science*, 査読有, 570-571, 2019, pp.93-102, DOI: 10.1016/j.memsci.2018.10.004

A. Inada, K. Yumiya, T. Takahashi, K. Kumagai, Y. Hashizume, H. Matsuyama, Development of thermoresponsive star oligomers with a glycerol backbone as the draw solute in forward osmosis process, *Journal of Membrane Science*, 査読有, 574, 2019, pp.147-153, DOI: 10.1016/j.memsci.2018.12.067

Y. Sun, L. Cheng, T. Shintani, Y. Tanaka, T. Takahashi, T. Itai, S. Wang, L.F. Fang, H. Matsuyama, Development of High-flux and Robust Reinforced Aliphatic Polyketone Thin-film Composite Membranes for Osmotic Power Generation: The Role of Reinforcing Materials, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 査読有, 57(40), 2018, 13528-13538, DOI: 10.1021/acs.iecr.8b03392

T. Takahashi, M. Yasukawa, and H. Matsuyama, Fundamental Study on Pressure-retarded Osmosis Using Ultrafiltration Membranes and Polymer Draw Solution, *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, 査読有, 71(6), 2017, pp.346-347, DOI:なし

[学会発表](計16件)

稲田飛鳥, 高橋智輝, 熊谷和夫, 松山秀人, 温度応答性モルフォリン誘導体の相分離性評価と正浸透法への応用, 化学工学会第84年会, 2019年

高橋智輝, 西森塩穂美, 浜田豊三, 松山秀人, 正浸透法利用を指向した温度/二酸化炭素二重応答性デンドリマーの開発, 第28回日本MRS年次大会, 2018年

稲田飛鳥, 栗栖宏樹, 神尾英治, 高橋智輝, 松山秀人, 正浸透法における駆動溶液に用いる最適な温度応答性イオン液体の創製と評価, 膜シンポジウム2018, 2018年

栗栖宏樹, 高橋智輝, 吉岡朋久, 松山秀人, 正浸透膜法の駆動溶液に用いる温度応答性イオン液体の会合挙動に関する検討, 第5回海水・生活・化学連携シンポジウム, 2018年

高橋智輝, 西森塩穂美, 浜田豊三, 松山秀人, 温度/二酸化炭素二重応答性デンドリマーの開発と正浸透膜法への応用, 第5回海水・生活・化学連携シンポジウム, 2018年

栗栖宏樹, 高橋智輝, 吉岡朋久, 神尾英治, 稲田飛鳥, 松山秀人, 正浸透膜プロセスに用いる温度相転移物質の会合挙動が浸透圧に及ぼす影響, 化学工学会第50回秋季大会, 2018年

弓矢健一郎, 稲田飛鳥, 高橋智輝, 橋爪陽子, 松山秀人, 温度応答性ポリグリセロール誘導体を用いた駆動溶液の開発, 化学工学会第50回秋季大会, 2018年

A. Inada, S. Nishimori, T. Takahashi, T. Hamada, H. Matsuyama, Development and evaluation of thermal/CO₂ dual responsive dendrimers as draw solute for forward osmosis, the 11th conference of the Aseanian Membrane Society (AMS11), 2018年

Y. Sun, L. Cheng, T. Shintani, Y. Tanaka, T. Takahashi, T. Itai, S. Wang, L. Fang, H. Matsuyama, Development of novel fabric reinforced aliphatic polyketone-based thin-film composite membranes for osmotic power generation, the 11th conference of the Aseanian Membrane Society (AMS11), 2018年

T. Shintani, Y. Nakagawa, T. Takahashi, K. Nakagawa, H. Matsuyama, T. Yoshioka, Development of polyamide thin-film composite membrane using novel porous support for organic solvent treatment, the 11th conference of the Aseanian Membrane Society (AMS11), 2018年

弓矢健一郎, 稲田飛鳥, 高橋智輝, 橋爪陽子, 松山秀人, 正浸透プロセスに向けたグリセロール骨格を有する温度応答性ドロー溶質の開発, 第7回JACI/GSCシンポジウム, 2018年

高橋智輝, 西森塩穂美, 浜田豊三, 松山秀人, 温度/二酸化炭素応答性を示すデンドリマー型正浸透駆動溶質の分子設計および機能制御, 日本海水学会第69年会, 2018年

弓矢健一郎, 稲田飛鳥, 高橋智輝, 橋爪陽子, 松山秀人, 駆動溶液に用いる温度応答性を付与した多分岐ポリマーの開発, 日本膜学会第40年会, 2018年

板井拓也, 高橋智輝, 松山秀人, LCST型相転移材料を作用媒体とするオスモティックヒートエンジンの発電ポテンシャル評価, 化学工学会第83年会, 2018年

板井拓也, 高橋智輝, 松山秀人, 三成分系温度相転移を利用した閉鎖型浸透圧発電, 膜シンポジウム2017, 2017年

板井拓也, 高橋智輝, 松山秀人, 閉鎖型浸透圧発電の連続運転に向けた基礎的検討, 化学工学会第49回秋季大会, 2017年

6. 研究組織

なし

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、研究者個人に帰属されます。