

## CO<sub>2</sub> 誘起相転移を示すアミン水溶液を作用媒体とする 閉鎖型浸透圧発電システムの発電ポテンシャル試算

日大生産工(院) ○夏堀 龍聖 日大生産工 高橋 智輝, 保科 貴亮

### 1. 研究背景と目的

近年、二酸化炭素を回収・利用・貯留する CCUS 技術に対する関心が高まっており、代表的な分離回収技術の一つであるアミン吸収法は更なる改善が求められている。アミン吸収法は火力発電所等で利用されている一方で、アミン水溶液の加熱再生に大きなエネルギーが必要であることが課題である<sup>1)</sup>。これまでのエネルギーの削減方法は、アミンの改良やエーテル添加による相分離の利用などの提案、エネルギーの回収としてバイナリー発電が挙げられるが、本研究では CO<sub>2</sub> を吸収したアミン水溶液が高浸透圧になることを利用したオスモティックヒートエンジン (OHE) (閉鎖型浸透圧発電) に注目した。

OHE とは、溶液間の浸透圧差により生じる水透過流束から水力発電を行う浸透圧発電において、溶液間の濃度差を熱エネルギーにより再生するシステムである<sup>2)</sup>。ここで、温度相転移する溶液を作用媒体とすることで、熱により相分離した濃厚相を DS に、希薄相を FS に用いることができ、閉鎖型システムが構築される。さらに、作用媒体に CO<sub>2</sub> 吸収能を持たせることにより、CO<sub>2</sub> を吸収した溶液の飛躍的な浸透圧増加が期待できる。以上のシステム概略を図1にまとめた。

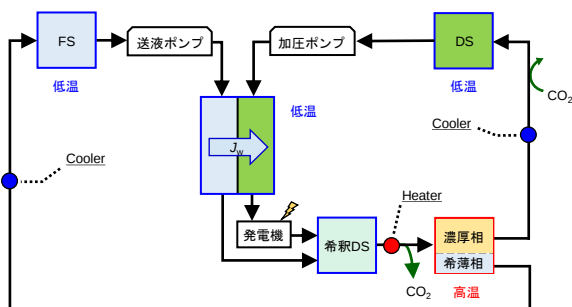


図1. CO<sub>2</sub> 誘起温度相転移を利用する OHE

本システムは、熱エネルギーを電力に変換するシステムであり、CO<sub>2</sub> 放散に伴う熱エネルギーを電力として回収することが可能である。

### 2. 膜の内部濃度分極 (ICP) を考慮した透水モデル

FO 法での水透過流束  $J_w^{FO}$  は (1) 式に示した ICP モデル式によって推算できることが知られているため<sup>3)</sup>、(1) 式を用いた水透過流束  $J_w^{FO}$  の推算を行った。

$$J_w^{FO} = \frac{D}{S} \ln \left( \frac{B + A\pi_{DS} - J_w^{FO}}{A\pi_{FS} + B} \right) \quad (1)$$

$A$  値は水透過係数、 $B$  値は溶質透過係数、 $S$  値は構造パラメータ (実効膜厚)、 $D$  は溶質の拡散係数、 $\pi_{DS}$  および  $\pi_{FS}$  はそれぞれ DS および FS の浸透圧である。膜の固有パラメータである  $A$  値と  $B$  値は RO 法による透水試験によって得られ、 $S$  値は FO 法による透水試験によって得る。また、溶液パラメータである  $\pi_{DS}$  と  $\pi_{FS}$  は浸透圧測定によって得る。

### 3. 作用媒体の二酸化炭素吸収実験および蒸気圧降下法による浸透圧測定

作用媒体に、温度相転移性および CO<sub>2</sub> 吸収能力を有する N,N-Dimethylcyclohexylamine (DMCHA) を採用した。DMCHA 水溶液に CO<sub>2</sub> を吸収させる際は 150 分以上 CO<sub>2</sub> を通気し、直ちに水分活性測定に用いた。 $\pi_{DS}$ 、 $\pi_{FS}$  は水分活性測定装置 (AquaLab TDL, メータージャパン(株)) で DMCHA 水溶液の水分活性  $a_w$  ( $\pm 0.005$ ) を測定し、(2) 式および (3) 式で求めた。

$$m_{osm} = \frac{1 - a_w}{M_{H_2O}} \quad (2)$$

$$\pi = m_{osm} RT \quad (3)$$

$m_{osm}$  は質量オスモル濃度、 $a_w$  は水分活性、 $M_{H_2O}$  は水の分子量、 $\pi$  は溶液の浸透圧、 $R$  は気体定数、 $T$  は温度である。

### 4. 駆動溶液の出力密度推算

OHE システムの発電効率は一般的に (4) 式で示される出力密度  $PD$  で評価されるため<sup>4)</sup>、(4) 式による評価を行った。

$\Delta\pi$  は DS と FS の浸透圧差、 $\Delta P$  は DS 側と

$$PD = A(\Delta\pi - \Delta P)\Delta P \quad (4)$$

FS 側の印加圧力差である。OHE システムの運転条件により、取り出しが可能な出力密度は変化する。(4) 式で表現される出力密度は駆動溶液の持つ発電ポテンシャルであり、そのすべてが取り出せることを意味するものではないため、運転条件を綿密に調整することが必要である。

## 5. 膜パラメータ (A 値, B 値, S 値) の決定

### 5.1 逆浸透試験 (Reverse osmosis test)

日東電工(株)から購入した ESPA2 (RO 膜) を用いた逆浸透試験により,  $A$  値,  $B$  値を求めた. 水透過流束は純水透過試験および塩水透過試験ともに電子天秤で測定することで求めた. 得られた水透過流束から(5)式および(6)式を用いて  $A$  値,  $B$  値を求め, 表1にまとめた.

$$J_w = A(\Delta\pi - \Delta P) \quad (5)$$

$$J_s = B(C_m - C_p) \quad (6)$$

$J_s$  は塩透過流束,  $C_m$  は膜面濃度,  $C_p$  は透過液側のバルク濃度である.

### 5.2 正浸透試験 (Forward osmosis test)

ESPA2を用いた正浸透試験により  $S$  値を求めた. DS側に所定濃度の塩水, FS側に純水を用いた正浸透試験を行い, 得られた水透過流束と逆浸透試験で求めた  $A$  値と  $B$  値を用いて(1)式でフィッティングすることで  $S$  値を求めた. 求めた  $S$  値は表1にまとめた. 逆浸透試験によって得られた  $A$  値および  $B$  値による水透過流束の推算が行えた. また, 正浸透試験によって得られた  $S$  値は一般的な FO 膜よりも高いが, ESPA2はRO膜であり, RO膜由来の機械的耐久性の高さとトレードオフの関係性で膜の緻密さを表現する  $S$  値が高い結果は妥当である.

## 6. DMCHA水溶液の浸透圧

$\text{CO}_2$  吸収前の DMCHA 水溶液と  $\text{CO}_2$  吸収後の DMCHA 水溶液の水分活性を測定し, 得られた水分活性を(2)式および(3)式によって浸透圧に変換した. 得られた浸透圧を図2に示した.  $\text{CO}_2$  吸収前の DMCHA 水溶液の相状態は DMCHA 濃度が 1.60~70.0 wt% までは二相を示したのに対し,  $\text{CO}_2$  吸収後は DMCHA 濃度が 5.38~69.8 wt% まで一相系を示した. また,  $\text{CO}_2$  吸収前後で飛躍的な浸透圧上昇が確認されたことから, DMCHA 水溶液が本研究で提案する OHE システムに適した特性を有していることがわかった.

## 7. DMCHA水溶液の出力密度

$\text{CO}_2$  吸収前後の DMCHA 水溶液 60.0 wt% での浸透圧差と, 逆浸透試験で求めた  $A$  値を用いて, (4)式から DMCHA 水溶液の出力密度を求めた. また, 福岡海水淡水化センター「まみずピア」では塩水を 1.2 mol/L の NaCl 水溶液, 淡水としてイオン交換水を用いた PRO 発電の実証試験が行われている<sup>5)</sup>. そのため, 1.2 mol/L の NaCl 水溶液での出力密度と DMCHA 水溶液 60.0 wt% の出力密度を比較するため, 図3に示した. 図3から DMCHA 水溶液 60.0 wt% は非常に高い出力密度を有していることがわかった.

表1. ESPA2の膜パラメータ

| $A$   | $B$     | $S$  |
|-------|---------|------|
| 2.482 | 0.03080 | 5400 |

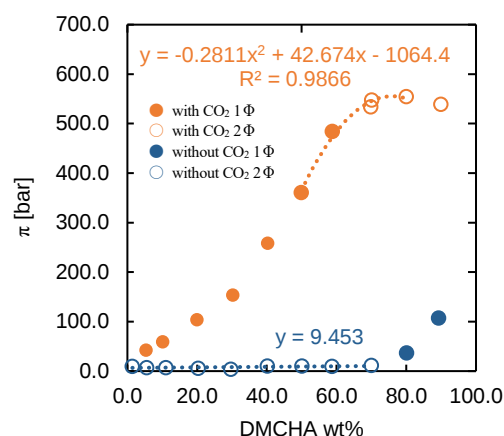


図2. DMCHA 水溶液の諸濃度における浸透圧

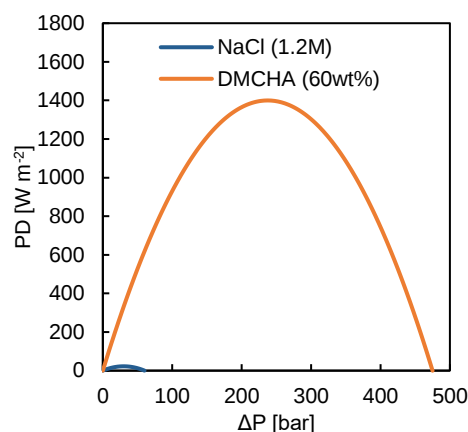


図3. DMCHA 水溶液 60.0 wt% と NaCl 1.2 mol/L の出力密度

## 8. 結言

我々は  $\text{CO}_2$  誘起相転移を示すアミン水溶液を作用媒体とする閉鎖型浸透圧発電の基礎的検討を行った. 逆浸透試験および正浸透試験から ESPA2 の膜パラメータの決定を行い,  $\text{CO}_2$  吸収前後の DMCHA 水溶液の浸透圧を測定することで, DMCHA 水溶液の出力密度を推算した. その結果, DMCHA 水溶液は  $\text{CO}_2$  誘起相転移を利用する本研究で提案した OHE システムにおいて高い発電ポテンシャルを示すことが明らかとなった.

## 参考文献

- 1) T. Mimura *et al.*, *Kagaku kogaku Ronbunshu*, **27**, 335-378 (2001).
- 2) Y. Zhong *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, **51**, 9403-9409 (2017).
- 3) J. R. Mccutcheon *et al.*, *AIChE J.*, **53**, 1736-1744 (2007).
- 4) A. Achilli. *et al.*, *J. Membr.*, **343** 42-52 (2009).
- 5) A. Tanioka *et al.*, *J. Membr.*, **40**, 67-72 (2015).