

学位論文 博士（工学）

オゾンハイドレート連続生成技術の開発

2021 年度

慶應義塾大学大学院理工学研究科

初谷 智美

## 目次

<b>第1章 序論</b> .....	1
1.1 クラスレートハイドレート .....	1
1.1.1 研究の歴史 .....	1
1.1.2 結晶構造 .....	1
1.1.3 相平衡と溶解度 .....	5
1.1.4 結晶成長と核生成 .....	6
1.1.5 自己保存性 .....	7
1.1.6 工業的利用 .....	7
1.2 O <sub>3</sub> ハイドレート .....	8
1.2.1 O <sub>3</sub> の性質 .....	8
1.2.2 O <sub>3</sub> の工業的利用 .....	9
1.2.3 O <sub>3</sub> の貯蔵技術 .....	10
1.2.4 ハイドレートによる O <sub>3</sub> の貯蔵技術 .....	10
1.3 研究目的 .....	11
<b>第2章 装置の設計・製作</b> .....	12
2.1 ハイドレート生成部 .....	12
2.2 ハイドレート分離器 .....	13
2.3 ハイドレート生成プロセス .....	18
2.3.1 生成プロセス計算概念 .....	18
2.3.2 物質収支計算 .....	20
2.3.3 熱収支計算 .....	21
2.4 ハイドレート生成装置の機器構成・仕様 .....	22
<b>第3章 CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>ハイドレート連続生成試験</b> .....	27
3.1 目的 .....	27
3.2 試験方法・条件 .....	27

3.3	試験結果 .....	27
3.3.1	CO <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> ハイドレート生成確認 .....	27
3.3.2	ハイドレート閉塞原因の確認 .....	29
3.4	まとめ .....	32
<b>第4章</b>	<b>O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> ハイドレート連続生成試験及び貯蔵試験 .....</b>	<b>33</b>
4.1	目的 .....	33
4.2	O <sub>3</sub> 発生器, O <sub>3</sub> 分解装置 単体試験 .....	33
4.2.1	試験方法 .....	33
4.2.2	試験結果 .....	35
4.2.3	まとめ .....	43
4.3	O <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> 加圧試験 .....	44
4.4	O <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> ハイドレート連続生成試験 試験方法 .....	45
4.4.1	生成試験方法 .....	45
4.4.2	ハイドレート中の O <sub>3</sub> 濃度分析方法 (ヨウ素滴定法) .....	46
4.4.3	ハイドレート中の O <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> ガス含有率の分析方法 .....	49
4.4.4	ハイドレートの X 線回折分析方法 .....	49
4.4.5	ハイドレートの貯蔵試験方法 .....	50
4.5	O <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> ハイドレート連続生成試験 試験結果 .....	52
4.5.1	O <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> ハイドレート生成試験 (初期試験) 結果 .....	52
4.5.2	O <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> ハイドレートの閉塞と低 O <sub>3</sub> 濃度の原因分析 (FTA 解析) .....	52
4.5.3	ハイドレート連続生成の安定化, O <sub>3</sub> 高濃度化に対するパラメータ評価 .....	59
4.5.4	ハイドレート生成装置のスパージャー位置変更 .....	69
4.5.5	ハイドレート連続生成の安定化, O <sub>3</sub> 高濃度化の更なる最適化試験 .....	70
4.5.6	O <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> ハイドレート生成の誘導時間を削減する方法 .....	76
4.5.7	O <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> ハイドレート生成時の総括熱伝達係数の測定 .....	78
4.5.8	O <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> ハイドレートの貯蔵試験結果 .....	79

4.5.9	まとめ	86
<b>第5章</b>	<b>O<sub>3</sub>+O<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>ハイドレートによる悪臭物質の脱臭性能評価</b>	<b>87</b>
5.1	目的	87
5.2	試験方法	87
5.3	試験結果	89
5.4	まとめ	91
<b>第6章</b>	<b>結論</b>	<b>92</b>
	謝辞	96
	参考文献	98

## 図目次

### 第1章

図 1-1 水，ゲスト物質の二成分系における  $P$ - $T$  線図

図 1-2 溶解度-温度曲線の模式図

### 第2章

図 2-1 各固液分離方式の装置イメージ

図 2-2 ハイドレート分離器 解析条件 (TYPE-I~IV)

図 2-3 ハイドレート分離器 各 TYPE の流体解析結果

図 2-4  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレート生成計算概念図

図 2-5 ハイドレート生成装置フロー図

図 2-6 ハイドレート生成装置 外観写真 (正面)

図 2-7 ハイドレート生成装置 外観写真 (真上より)

図 2-8 ハイドレート分離器

図 2-9 サンプルング容器

### 第3章

図 3-1  $CO_2$  ハイドレート生成時のサイトグラスからの目視観察

図 3-2  $CO_2 + O_2$  ハイドレート生成時のサイトグラスからの目視観察

図 3-3  $CO_2 + O_2$  ハイドレート生成試験 温度，流量の経時変化

図 3-4  $CO_2 + O_2$  ハイドレート生成 各機器の圧力損失経時変化 (気液ミキサー有無)

図 3-5  $CO_2 + O_2$  ハイドレート生成 各機器の圧力損失経時変化 (循環水流量影響)

## 第4章

図 4-1 O<sub>3</sub> 発生器 単体試験フロー

図 4-2 O<sub>3</sub> 分解装置（改良品） 単体試験フロー

図 4-3 O<sub>3</sub> 発生器単体試験装置写真

図 4-4 ガス供給圧力, 放電出力に対する O<sub>3</sub> 発生器出口側 O<sub>3</sub> 濃度 (ガス流量: 1.7 L/min)

図 4-5 ガス供給圧力, 放電出力に対する O<sub>3</sub> 発生器出口側 O<sub>3</sub> 濃度 (ガス流量: 5.0 L/min)

図 4-6 ガス供給圧力, 放電出力に対する O<sub>3</sub> 発生器出口側 O<sub>3</sub> 濃度 (ガス流量: 8.7 L/min)

図 4-7 ガス供給流量に対する O<sub>3</sub> 発生器出口側 O<sub>3</sub> 濃度

図 4-8 ガス供給圧力, 放電出力に対する O<sub>3</sub> 分解装置出口側 O<sub>3</sub> 濃度 (ガス流量: 1.7 L/min)

図 4-9 ガス供給圧力, 放電出力に対する O<sub>3</sub> 分解装置出口側 O<sub>3</sub> 濃度 (ガス流量: 5.0 L/min)

図 4-10 ガス供給圧力, 放電出力に対する O<sub>3</sub> 分解装置出口側 O<sub>3</sub> 濃度 (ガス流量: 8.7 L/min)

図 4-11 改良品による O<sub>3</sub> 分解装置 性能確認試験 装置写真

図 4-12 N<sub>2</sub> ガスを増量したケースでの O<sub>3</sub> 分解装置出口側 O<sub>3</sub> 濃度

図 4-13 加圧装置フロー

図 4-14 ヨウ素滴定法

図 4-15 ハイドレート貯蔵容器

図 4-16 ハイドレート貯蔵容器保管用冷凍庫

図 4-17 タイベック梱包の貯蔵試験用ハイドレート

図 4-18 O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> ハイドレート生成試験 トレンド

図 4-19 機器間の差圧 経時変化

図 4-20  $(\Delta P_n / u_n^{7/4}) / (\Delta P_0 / u_0^{7/4})$  の経時変化

図 4-21 FTA 解析 (ハイドレート連続生成の安定化)

図 4-22 FTA 解析 (ハイドレート中 O<sub>3</sub> 高濃度化)

図 4-23 循環水流量半減時間に対する要因効果図

図 4-24 O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> ハイドレート生成速度に対する要因効果図

- 図 4-25 ハイドレート中の  $O_3$  質量/ $O_3 + O_2 + CO_2$  質量に対する要因効果図
- 図 4-26  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレート (ハイドレート中  $O_3$  濃度 0.26 mass%)
- 図 4-27  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートの X 線回折結果(ハイドレート中  $O_3$  濃度 0.26 mass%)
- 図 4-28  $(\Delta P_n / u_n^{7/4}) / (\Delta P_0 / u_0^{7/4})$  の経時変化 (スパージャー位置変更後)
- 図 4-29 循環水流量減少率に対する要因効果図
- 図 4-30 ハイドレート中の  $O_3$  質量/ $O_3 + O_2 + CO_2$  質量に対する要因効果図②
- 図 4-31  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレート (ハイドレート中  $O_3$  濃度 0.41 mass%)
- 図 4-32  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートの X 線回折結果(ハイドレート中  $O_3$  濃度 0.41 mass%)
- 図 4-33 ハイドレート生成の誘導時間に対する供給ガス中の  $CO_2$  ガス体積比率の影響
- 図 4-34  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートの貯蔵試験 (213 K, 248 K, 258 K)
- 図 4-35  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレート短期間貯蔵試験の目視観察 (263 K)
- 図 4-36  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレート短期間貯蔵試験の目視観察 (268 K)
- 図 4-37  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレート短期間貯蔵試験 (263 K, 268 K)
- 図 4-38  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートの X 線回折結果 (サンプル No.2)
- 図 4-39  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートの X 線回折結果 (サンプル No.3)
- 図 4-40  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートの X 線回折結果 (サンプル No.5)
- 図 4-41  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートの X 線回折結果 (サンプル No.6)
- 図 4-42  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートの X 線回折結果 (サンプル No.7)
- 図 4-43  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートの X 線回折結果 (サンプル No.8)

## 第 5 章

- 図 5-1 腐敗臭脱臭 (分解) 評価装置
- 図 5-2  $O_3$  濃度の経時変化 (DMDS, 0.5 h,  $O_3$  分解触媒有)

## 表目次

### 第1章

表 1-1 ハイドレートの結晶構造（構造I, 構造II, 構造H）

表 1-2 キャビティの自由直径に対するゲスト物質の Van der Waals 直径の比

### 第2章

表 2-1 ハイドレート生成方式の比較

表 2-2 各固液分離方式の特徴

表 2-3 ハイドレート分離器 計算条件

表 2-4  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレート生成 各種定義及び計算式

表 2-5 ハイドレート生成工程における熱量計算式

表 2-6 ハイドレート生成装置 主要機器の仕様

### 第3章

表 3-1  $CO_2$ ,  $CO_2 + O_2$  ハイドレート 生成試験条件

### 第4章

表 4-1  $O_3$  発生器,  $O_3$  分解装置 単体試験条件

表 4-2  $O_3$  発生器,  $O_3$  分解装置 単体試験 分析項目

表 4-3  $O_3$  発生器,  $O_3$  分解装置 単体試験結果 生データ

表 4-4 改良品による  $O_3$  分解装置 性能確認試験 結果まとめ

表 4-5 X線回折分析サンプル

表 4-6 ハイドレート貯蔵試験条件

表 4-7 ハイドレート貯蔵試験 分析項目

表 4-8 試験条件及び分析項目（短期間・高温側貯蔵試験）



- 表 4-9 パラメータ選定のための影響度評価
- 表 4-10 L9 直交表①
- 表 4-11 L9 直交表試験①結果
- 表 4-12 再現性試験結果
- 表 4-13 比較試験条件
- 表 4-14 比較試験 推定値／実験値
- 表 4-15 流量半減時間に対する循環水温度の影響（再試験）
- 表 4-16 圧力，ガスモル比，運転方法変更試験
- 表 4-17 ハイドレート中  $O_3$  濃度及び  $O_3 + O_2 + CO_2$  質量
- 表 4-18 L9 直交表②
- 表 4-19 L9 直交表試験② 結果
- 表 4-20 誘導時間中の循環水への  $CO_2$  ガス溶解量の実測値と理論値の比較
- 表 4-21 L9 直交表試験② 総括熱伝達係数 ( $U$ ) まとめ
- 表 4-22 各サンプルの氷/ハイドレート比率，ハイドレート中  $O_3 + O_2 + CO_2$  質量

## 第 5 章

- 表 5-1 脱臭試験条件
- 表 5-2 腐敗臭脱臭（分解）試験結果

# 第1章 序論

## 1.1 クラスレートハイドレート

### 1.1.1 研究の歴史

クラスレート水和物はクラスレートハイドレートとも称され、水分子が水素結合によって作るかご状構造の内部に、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 等の別の分子が包み込まれてできる結晶のことである。水分子はホスト分子と呼ばれ、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 等の別の分子はゲスト分子（以下、ゲスト物質）と呼ばれている。クラスレートハイドレート（以下、ハイドレート）の研究は、1810年に Humphry Davy が  $\text{Cl}_2$  ハイドレートを発見したことから始まっている [1]。1888年には、Villard が  $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8$  をゲスト物質とするハイドレートを発見している。産業界とハイドレートの関わりでは、1934年に天然ガスパイプラインの閉塞はハイドレートが原因で起こっているということが Hammerschmidt より指摘された [2]。ここから産業界からハイドレートに関する関心は高まり、現在に至るまで天然ガスパイプラインの閉塞防止に関する技術はもちろんのこと、ハイドレートの結晶成長ダイナミクス、ガスの貯蔵・輸送技術、蓄熱技術、ガスの分離技術、海水淡水化など、ハイドレートを利用した様々な研究が進められている [3-17]。

### 1.1.2 結晶構造

ハイドレートの結晶構造は、表 1-1 に示すように構造I (structure I)、構造II (structure II)、構造 H (structure H) の3種類がある。構造I, IIは1950年代初頭に構造が同定されていたが、構造 H は1987年に発見されている。各構造は、水分子の水素結合の基本構造により構成され、かご状構造そのものやその内部の空間は総称してキャビティーと呼ばれている。構造Iでは五角形の12面体 ( $5^{12}$ )、五角形の12面体と六角形2面から成る14面体 ( $5^{12}6^2$ ) の2種類、構造IIは五角形の12面体 ( $5^{12}$ ) と五角形の12面体と六角形4面から成る16面体 ( $5^{12}6^4$ ) の2種類、構造 H は五角形の12面体 ( $5^{12}$ ) と五角形の12面体と六角形8面から成る20面体 ( $5^{12}6^8$ )、四角形3面と五角形6面、六角形3面から成る12面体 ( $4^35^66^3$ ) の3種類キャビティーがある [18]。

ゲスト物質がこれら5種類のキャビティーのどこに入るかについては、表 1-2 に示すように、キャビティーの自由直径に対するゲスト物質の Van der Waals 直径の比によって決まる。分子が大きすぎればキャビティーには入れず、小さすぎても入った分子が安定化しない。Sloan らによると、キャビティーの自由直径に対するゲスト物質の Van der

Waals 直径の比が 0.78 以上のとき、ゲスト物質がキャビティを十分に安定にすることができ、この比が 1.0 を数 % 超えるとゲスト物質がキャビティに入ることができないとしている [19]. 例えば、Ar, Kr, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> のハイドレートの場合、これらの分子は 5<sup>12</sup>6<sup>2</sup> や 5<sup>12</sup>6<sup>4</sup> のキャビティには、それぞれキャビティの自由直径に対するゲスト物質の Van der Waals 直径の比が 0.60 - 0.65, 0.66 - 0.73 となり、いずれのキャビティに対しても 0.78 以下となっているが、5<sup>12</sup> のキャビティに対しては大半が 0.78 より大きく 1.0 を超えない値のため、5<sup>12</sup> のキャビティでは安定化する。そのため、単位構造中で 5<sup>12</sup> のキャビティの占める割合が多い構造 II が選択されると考えられている。一方、構造 I のハイドレートが選択されるものとして、CH<sub>4</sub> や Xe などがある。構造 H は、構造 I と構造 II が単一のゲスト物質によっても生成するのに対して、CH<sub>4</sub>, Xe, Kr などの Van der Waals 直径の小さい分子と、C<sub>7</sub>H<sub>14</sub> のような直径の大きな分子が共存しているときのみ形成されるという特徴がある。

構造 I, 構造 II, 構造 H 以外に、セミクラスレートハイドレートというものが存在する。セミクラスレートハイドレートは、ハイドレートのかご状構造を構成する水分子の一部を電離したイオン性物質が置換して構成されるもので、代表的なものとして、Tetra-n-butylammonium Bromide (TBAB) によるセミクラスレートハイドレートなどが挙げられ、蓄冷技術への適用が進められている [20].

ハイドレートの組成は、ハイドレートを形成する水分子の数とゲスト物質の数の比である水和数で表現される。表 1-1 に示すように、構造 I は、5<sup>12</sup> のキャビティが 2 個、5<sup>12</sup>6<sup>2</sup> のキャビティが 6 個、水分子 46 個で構成されている。例えば、構造 I の CH<sub>4</sub> ハイドレートの水和数の下限を算出すると、CH<sub>4</sub> 分子は 5<sup>12</sup>, 5<sup>12</sup>6<sup>2</sup> のいずれのキャビティにも入ることが知られているため、全てのキャビティが CH<sub>4</sub> 分子によって占有されると仮定すると、水和数の下限は 46 ÷ 8 = 5.75 となる。しかし、多くの場合、ハイドレートのキャビティに全てのゲスト物質が入ることは無いため、ゲスト物質がキャビティを占有する割合をゲージ占有率として表している。ゲージ占有率が分かると、水和数を算出することができる。

ゲスト物質が 1 種類の場合、水和数とゲージ占有率の関係は下記の式で表すことができる [21].

$$n = \frac{N}{\sum_i v_i \theta_i} \quad (1-1)$$

ここで、 $n$  は水和数、 $v$  は単位構造中におけるキャビティの数、 $\theta$  はゲージ占有率、 $N$  は単位構造中における水分子の数、添え字  $i$  はキャビティの種類を表している。

ハイドレートの結晶構造，格子定数，ゲージ占有率が分かれば，下記の式によって密度を算出することができる [21].

$$\rho_h = \frac{NM_w + M_g \sum_i v_i \theta_i}{AV} = \frac{N(M_w + M_g/n)}{AV} \quad (1-2)$$

ここで， $A$  はアボガドロ数， $V$  は単位構造の体積， $M_w, M_g$  はそれぞれ水とゲスト物質の分子量である.

表 1-1 ハイドレートの結晶構造 (構造I, 構造II, 構造 H)

結晶構造	構造I	構造II	構造 H
キャビティーの種類	$5^{12}$	$5^{12}$	$5^{12}$
	$5^{12}6^2$	$5^{12}6^4$	$5^{12}6^8$
			$4^35^66^3$
単位構造中の	2	16	3
キャビティーの数	6	8	2
			1
キャビティーの内径 / nm	~0.51	~0.50	~0.50
	~0.58	~0.66	~0.53
			~0.86
単位構造の形状	立方体	立方体	六角柱
格子定数 / nm	~1.2	~1.7	$a \approx 1.2$
			$c \approx 1.0$
単位構造中の水分子数	46	136	34

表 1-2 キャビティの自由直径に対するゲスト物質の Van der Waals 直径の比

ゲスト物質 (原子・分子)	分子径／キャビティ径			
	構造 I		構造 II	
	$5^{12}$	$5^{12}6^2$	$5^{12}$	$5^{12}6^4$
Ne	0.60	0.52	0.61	0.46
Ar	0.77	0.66	<b>0.78</b>	<b>0.60</b>
Kr	0.81	0.69	<b>0.82</b>	<b>0.62</b>
N <sub>2</sub>	0.83	0.71	<b>0.84</b>	<b>0.63</b>
O <sub>2</sub>	0.85	0.73	<b>0.86</b>	<b>0.65</b>
CH <sub>4</sub>	<b>0.86</b>	<b>0.74</b>	0.89	0.68
Xe	<b>0.91</b>	<b>0.78</b>	0.93	0.71
CO <sub>2</sub>	1.0	<b>0.87</b>	1.0	0.79
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.1	<b>0.94</b>	1.1	0.85
C-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1.1	<b>1.0</b>	1.1	<b>0.88</b>
CF <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	1.2	1.1	1.2	<b>0.92</b>
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1.2	1.1	1.2	<b>0.96</b>
<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1.2	1.1	1.2	<b>0.99</b>
<i>N</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1.4	1.2	1.4	1.1

### 1.1.3 相平衡と溶解度

ハイドレート生成系の相平衡は、系の圧力と温度で表される  $p$ - $T$  線図、系の圧力と系全体についてのゲスト物質のモル分率で表される  $p$ - $x$  線図で示される。図 1-1 に水とゲスト物質の二成分系における相平衡状態を表した  $p$ - $T$  線図を示す。一方で、Gibbs の相律は、系を構成する相の数を  $P$ 、成分の数を  $C$  とすると、示強変数でありその系の自由度である  $f$  は、以下の式で表される [22].

$$f = C - P + 2 \quad (1-3)$$

二成分系において、ハイドレート相、水の液相、ゲスト物質の気相（あるいは液相）の三相が平衡状態で共存する温度・圧力条件を考えると、1-3 式より系の自由度  $f = 1$  となり、 $p$ - $T$  線図上では、三相平衡状態では、1 本の線として表され、図 1-1 に示すように  $I+H+V_g, L_w+H+V_g, L_w+H+L_g$  の 3 本の線がこれに当たる。

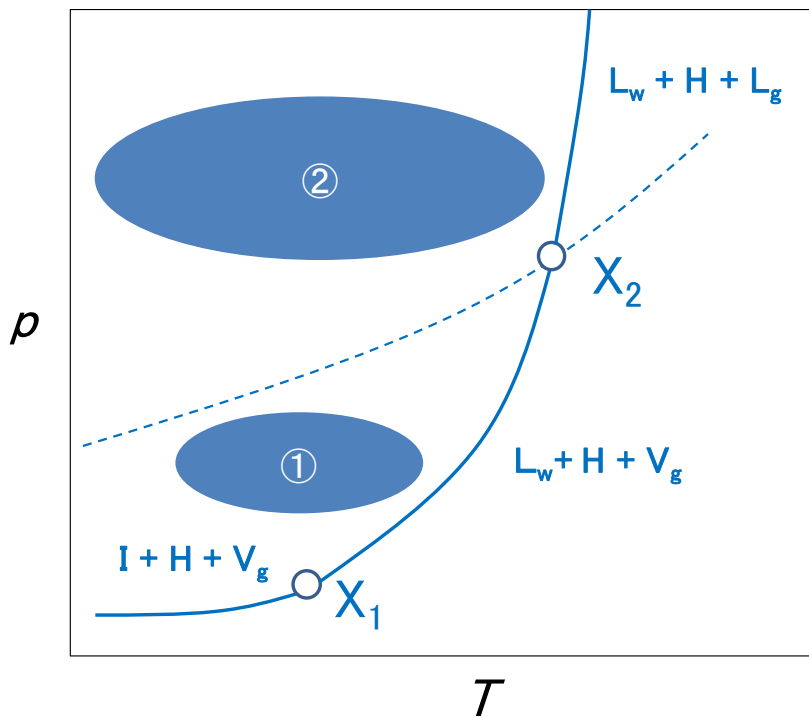


図 1-1 水、ゲスト物質の二成分系における  $p$ - $T$  線図

$I$ : 氷,  $H$ : ハイドレート,  $V_g$ : 気体のゲスト物質 (気相),

$L_w$ : 液体の水 (液相),  $L_g$ : 液体のゲスト物質 (液相)

$X_1$ :  $I+L_w+H+V_g$  (四相平衡条件)  $X_2$ :  $L_w+H+V_g+L_g$  (四相平衡条件)

①  $H+V_g$ , ②  $H+L_g$

温度一定の時、気体の分圧が大きいほど水への気体の溶解度は大きくなる。また、気体の溶解度は温度が高くなるほど小さくなる。溶解度の小さい気体では、溶解度は気体の分圧に比例し、この関係をヘンリーの法則と呼ぶ。溶解度  $C$ 、圧力  $p$ 、比例定数（ヘンリー定数）を  $H$  とすると、下記の式で表される [23].

$$C = Hp \quad (1-4)$$

一方で、熱力学的に安定な平衡状態下でのゲスト物質の水への溶解度の温度依存性は、ハイドレート、ゲスト物質（液相または気相）、水の三相平衡温度  $T_{eq}$  を境に逆転することが知られている。図 1-2 にその模式図を示す [21].

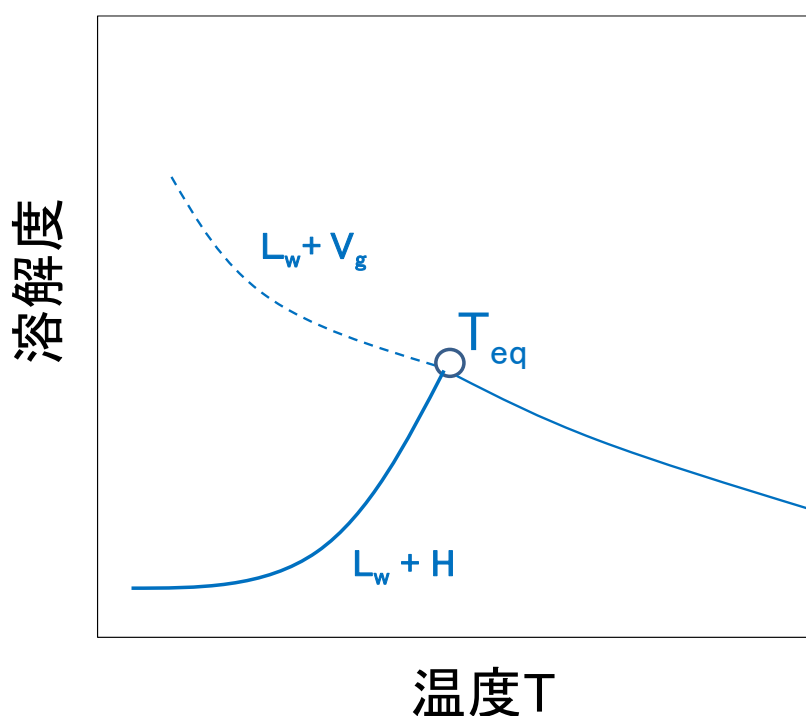


図 1-2 溶解度-温度曲線の模式図

#### 1.1.4 結晶成長と核生成

水にガスが溶解し誘導時間を経て、水和物が凝集、離脱を繰り返しながら徐々に大きなクラスターとなり核として安定的に存在できる大きさ（臨界核）となると、核生成が始まると言われている。誘導時間とは、熱力学的な生成条件が整ってから実際に核生成が生起するまでの時間を指しており、系が準安定状態・過冷却状態にある時間である。一般に核生成は確率的な現象と言われているが、核が生成されれば結晶成長が始まりハイドレートが生成していく。結晶成長は物質移動過程、カインティック過程、生成熱除

去過程の3つの律速過程に依存して起こる [24]. また, 結晶成長の駆動力の指標としてハイドレートの平衡温度 ( $T_{eq}$ ) と実験系の温度 ( $T_{ex}$ ) との差をサブクール度 (以下,  $\Delta T_{sub}$ ) と定義し,  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  のハイドレートの結晶モルフォロジーを評価すると, 結晶径は  $\Delta T_{sub}$  に依存し  $\Delta T_{sub}$  が大きくなるほど, 結晶成長速度が大きく結晶径は小さくなることが報告されている [25].

#### 1.1.5 自己保存性

ハイドレートが氷点下温度で分解されると, 分解によって生じた氷の形成によってハイドレートの分解が抑制されることが知られている. この現象はハイドレートの自己保存効果と呼ばれ, 特定温度領域で  $\text{CH}_4$  ハイドレートの分解速度が極端に遅くなるという報告もされている. また, ハイドレートの自己保存はゲスト物質のガス種に依存し, 例えば  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  ハイドレートなどは, 自己保存性を示すハイドレートであるという報告もある [26, 27].

#### 1.1.6 工業的利用

天然ガスの輸送・貯蔵システムとして, 三井造船や JFE エンジニアリングなどがハイドレートを利用した研究開発を行っている. 三井造船では, 処理量  $25 \text{ kg/h}$  の天然ガスハイドレートの連続生成プラントを用い, 生成工程における主要な制御パラメータの評価や混合ガスを用いた試験を行っている. 天然ガスハイドレートの結晶成長の研究, ペレット化の製造試験, ペレット輸送・貯蔵後に利用するサイトでの再ガス化の研究も進められている [28]. さらに, 天然ガス以外のハイドレートの新たな適用可能性として, 石炭ガス化複合発電 (IGCC) 設備との組合せにより  $\text{CO}_2$  分離回収プロセスにハイドレートを適用する研究を行っている. シミュレーションにより  $\text{CO}_2$  分離回収の所要エネルギーを算出し, 連続試験において 80%以上の  $\text{CO}_2$  回収が可能であることや所要エネルギーから  $\text{CO}_2$  分離コストを試算し, このプロセスが低コストで実施できる可能性があることを報告している [29]. JFE エンジニアリングは, 臭化テトラ n-ブチルアンモニウム (TBAB) を用いたセミクラスハイドレートを冷熱媒体とした空調システムの開発を行っている. 従来の冷水空調システムと比較し, 輸送動力の大幅な削減により省エネルギーが期待できること, 設備費の削減や既設配管での輸送熱量の増大が可能であることを報告している [30].



## 1.2 O<sub>3</sub>ハイドレート

### 1.2.1 O<sub>3</sub>の性質

オゾン（以下、O<sub>3</sub>）は、3つの酸素分子から構成され、二等辺三角形上に酸素が結合した構造を持つ。液体では黒青色、固体は暗紫色を呈し、水の他には四塩化炭素、酢酸、特に液体窒素によく溶解する性質を有する。赤外から紫外域まで広範囲にわたり吸収特性を持つ [31]。O<sub>3</sub>溶液に 254 nm の紫外線を照射すると O<sub>3</sub>が分解し、OH ラジカル（以下、・OH）が生成することが知られている。O<sub>3</sub>はフッ素、・OH に次いで、極めて強い酸化力を持っているが [32-34]、自己分解して O<sub>2</sub>に変化する性質を持っているため、残留毒性が無く環境に優しい物質としても知られている [35-40]。O<sub>3</sub>の自己分解反応は複雑で、・OHをはじめ多くのラジカルがその反応に関与していることが示されている。溶存 O<sub>3</sub>の自己分解反応では、反応開始に OH<sup>-</sup>が関与しているため、pH が高い方が分解速度は速いとされている。また、分解速度定数は pH 条件に加えて、温度が高いほど増大する [41]。

O<sub>3</sub>の水への溶解は混合攪拌系による気液間の物質移動であり、二重境界膜により説明される。O<sub>3</sub>の水への溶解速度は次式で表される [42]。

$$R_s = K_L a \cdot (C^* - C) \quad (1-5)$$

ここで、 $K_L$ は総括 O<sub>3</sub>移動係数 (cm / sec)、 $a$ は O<sub>3</sub>溶解槽単位容積当たりの気液界面の面積（気泡の表面積）(cm<sup>2</sup> / cm<sup>3</sup>)、 $C^*$ は飽和溶存 O<sub>3</sub>濃度 (mg / l)、 $C$ は溶存 O<sub>3</sub>濃度 (mg / l) である。O<sub>3</sub>の  $K_L$ の測定値は、0.02 - 0.04 cm / sec 程度と報告されている [42]。

O<sub>3</sub>は残留毒性が無く環境に優しい物質であるが、日本産業衛生学会が空気中の O<sub>3</sub>濃度 (ppm) と生体への影響について示しているデータがある。ヒトは、0.01 - 0.02 ppm 程度で O<sub>3</sub>の臭気を感じ、0.1 ppm 程度から鼻や喉が刺激される。50 ppm となると1時間で生命の危険、1000 ppm 以上になると数分で死亡するとされており、高濃度 O<sub>3</sub>ガスの取り扱いには十分注意が必要である。また、O<sub>3</sub>の材料への耐食性についても考慮する必要がある。金属の耐 O<sub>3</sub>材料としては、ステンレス鋼 SUS304、SUS316 が広く使用されており、発生する O<sub>3</sub>、排 O<sub>3</sub>や O<sub>3</sub>水にも使用可能となっている。樹脂の耐 O<sub>3</sub>材料は、フッ素樹脂（四フッ化エチレン樹脂 (PTFE)、硬質塩化ビニル (PVC) など）が挙げられ、PTFE は発生する O<sub>3</sub>、排 O<sub>3</sub>や O<sub>3</sub>水にも使用可能となっている。ゴムの耐 O<sub>3</sub>材料は、エチレンプロピレンゴム (EPDM)、クロロスルホン化ポリエチレン (CSM) などが挙げられ、EPDM や CSM は発生する O<sub>3</sub>、排 O<sub>3</sub>や O<sub>3</sub>水にも使用可能となっている [42]。

### 1.2.2 O<sub>3</sub>の工業的利用

1973年に尼崎市の神崎浄水場の異臭味除去を目的にO<sub>3</sub>処理設備が導入された。その後、全国レベルでO<sub>3</sub>処理施設が導入され、現在では約60箇所でO<sub>3</sub>処理施設が稼働している。O<sub>3</sub>処理施設への主な導入目的は、異臭味とトリハロメタンの低減化である。1980年には福岡市中部水処理センターの再生水処理施設に導入され、現在54箇所でO<sub>3</sub>処理施設が稼働している。下水処理への導入目的は消毒・脱臭などであり、活性汚泥法などの生物処理プロセスの後段に付加的にO<sub>3</sub>処理プロセスを適用し、放流及び再生水利用するのが主であり、特に再生水利用の目的が多い[42]。また、O<sub>3</sub>処理に促進酸化手段を付加し、より酸化力を高めた促進酸化法(Advanced Oxidation Process: AOP)が注目されている。過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)、紫外線照射などによってO<sub>3</sub>より強い酸化力を有する・OH生成させることで効率的に対象物質を酸化分解するものである[43, 44]。

食品工場では、殺菌や脱臭等の目的でO<sub>3</sub>が用いられている。食品工場で空中浮遊細菌・落下細菌に主に用いられている環境殺菌剤には、エタノールや次亜塩素酸ナトリウム、過酸化水素の他にO<sub>3</sub>がある。他の殺菌剤と比較して残留毒性が無く環境に優しいという点に加えて、耐性菌を作らないという点で優れている[45, 46]。この利点を生かして、食品や食品原材料をO<sub>3</sub>で殺菌するという研究も実施されている。穀類、穀粉、豆類及び香辛料などにO<sub>3</sub>処理を行い、殺菌効率や貯蔵中の微生物数の変化などを評価している。また、鮮魚及び水産加工食品、野菜及び果実にO<sub>3</sub>処理を行い、保存性が向上するかを評価する研究も行われている[47, 48]。

半導体製造業においても、酸化膜CVD(Chemical Vapor Deposition)、ALD(Atomic Layer Deposition)、有機物除去(アッシング、基板洗浄、レジスト除去)、表面改質にO<sub>3</sub>ガスが適用されている[49, 50]。酸化膜CVDでは、O<sub>3</sub>ガスを用いる成膜方法により従来法より低温下で処理できることやパーティクルの発生が少ないなどの特徴が挙げられる。その他にも世界各国でこれまで約23のパルプ工場がO<sub>3</sub>漂白を導入している事例や、工場や発電所、半導体関連の冷却系統における水管路内壁や熱交換器表面に微生物が付着することを防止するためにO<sub>3</sub>を使用するケースもある。

さらに、O-157などの細菌やインフルエンザなどのウイルスにもO<sub>3</sub>を使用し、殺菌効果、ウイルスの不活化の評価を行う研究も実施されている[51, 52]。

### 1.2.3 O<sub>3</sub>の貯蔵技術

O<sub>3</sub>貯蔵技術として、O<sub>3</sub>を液体状態で貯蔵する液化法、O<sub>3</sub>を有機溶媒などに溶かして液体状態で貯蔵する溶解法、O<sub>3</sub>含有ガスを圧縮ガスとして貯蔵する圧縮法、O<sub>3</sub>を吸着剤に吸着させて貯蔵する吸着法などがある [42].

液化法は、高濃度のO<sub>3</sub>ガスを作れるため高効率にO<sub>3</sub>を利用できるというメリットがある一方で、高濃度O<sub>3</sub>の連鎖分解により爆発する危険性があるというデメリットもある。溶解法は、フルオロカーボンなどの有機溶媒に溶解させるが、近年のフロン規制などにより実用化の面では可能性の低い貯蔵法となっている。吸着法は、O<sub>3</sub>を低温に冷却した吸着剤（アルミナゲル、シリカゲル、ゼオライトなど）に吸着させて貯蔵する方法である。吸着の際にO<sub>2</sub>も吸着されるため高濃度のO<sub>3</sub>を貯蔵するのは難しいというデメリットもあるが、シリカゲルが最もO<sub>3</sub>の単位重量当たりの吸着量が大きくO<sub>3</sub>の連鎖分解が抑制できることから安全かつ長期間貯蔵できるため、4つの貯蔵法の中で最も実用的なO<sub>3</sub>貯蔵方法と考えられている [53].

### 1.2.4 ハイドレートによるO<sub>3</sub>の貯蔵技術

1.2.3に記載のO<sub>3</sub>貯蔵方法に加えて、O<sub>3</sub>をハイドレート化する研究が行われている。1964年にMcTurkとWallerがO<sub>3</sub>のハイドレート化を提案したことが始まりとなっている [54]. O<sub>3</sub>をハイドレート化して貯蔵すると、O<sub>3</sub>水やO<sub>3</sub>氷として貯蔵する場合と比較し、O<sub>3</sub>の質量分率は100-1000倍と高い [55, 56]. また、ハイドレート化することでO<sub>3</sub>同士が接触することは無く、O<sub>3</sub>の分解を抑制できる。これらの利点により、O<sub>3</sub>ハイドレートは高濃度で長期保存・運搬して使用する貯蔵媒体として期待されている。

正岡らが報告しているように、O<sub>3</sub>とO<sub>2</sub>をゲスト物質とする場合、O<sub>3</sub>ハイドレートの生成条件は13 MPa, 248 Kと高圧、低温での生成となる [57]. 高温・低圧側に生成条件を緩和するため、NakajimaらはO<sub>3</sub>とO<sub>2</sub>に加え、「ヘルプゲスト」としてCO<sub>2</sub>を混合してハイドレート生成することが効果的であると示した。彼らは3.0 MPa, 272 KでO<sub>3</sub>濃度0.9 mass%のハイドレートを生成し、248 Kで20日間貯蔵できることを報告している [58]. Shishidoらはハイドレート中O<sub>3</sub>濃度を高濃度化するため、気相のO<sub>3</sub>濃度を高めることで、O<sub>3</sub>濃度が最大2.15 mass%のハイドレートの生成に成功している [59].

### 1.3 研究目的

これまで  $O_3$  ハイドレート（以下、 $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレート）生成や貯蔵技術について様々な研究が進められてきたが、 $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートはラボスケールのバッチ方式で生成されてきた。 $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートを工業利用するためには、例えば 2 系統でバッチ方式の装置を交互運転して連続生成する方法もあるが、装置のインシヤルコストがかかり運転効率も下がるため、新たな大量生成技術の確立が不可欠である。本研究では、 $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートの連続生成装置を新規設計し、設計した装置を用いて  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレート連続生成技術の実験的評価を行った。

第 2 章では、 $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレート生成プロセスの物質・熱収支を計算した。この結果からハイドレート生成方式や機器の設計・構成を決定した。

第 3 章では、設計した装置を用いて  $CO_2$ 、 $CO_2 + O_2$  ハイドレートが生成可能であるかを確認し、課題や改善点の抽出を行った。

第 4 章では、第 3 章で得られた知見を元に、 $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートが生成可能であるか、また連続生成の安定化及びハイドレート中  $O_3$  濃度の高濃度化に寄与するパラメータを実験的に評価した。 $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートを様々な温度で貯蔵し、長期・短期貯蔵性を確認した。さらに、 $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレート生成にかかる誘導時間を削減可能か試験評価し、 $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレート連続生成装置の設計パラメータの 1 つである総括熱伝達係数の測定を行った。

第 5 章では、 $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートを用いて、代表的な悪臭物質である DMDS（二硫化メチル）、メチルアミン、イソブタノールの脱臭性能評価を行った。

第 6 章では、これまでの章で議論した  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートの連続生成から長期貯蔵、脱臭効果の試験結果を踏まえて、工業的な利用拡大を目的としたこの研究の有用性について総括した。

## 第2章 装置の設計・製作

### 2.1 ハイドレート生成部

ラボスケールのバッチ方式での $O_3 + O_2 + CO_2$ ハイドレートの生成は、ガスを供給し、容器内に設置した攪拌翼で混合して生成する攪拌方式で行われている [58, 59]. ハイドレート生成方法は、攪拌方式の他にガスを微細な気泡にして水中に吹き込んで生成する微細気泡流方式、スプレーした水とガスを接触させて生成するスプレー方式がある [60]. 文献調査の結果、特にハイドレートの生成効率の高いと考えられる微細気泡流方式と攪拌方式について比較した結果を表 2-1 に示す. 表 2-1 に示す結果から、生成物の時間当たりの収量が最も多く、今後装置をスケールアップした際にハイドレート生成中に $O_3$ が減衰しにくく、イニシャル・ランニングコストが抑えられる可能性の高い微細気泡流方式で $O_3 + O_2 + CO_2$ ハイドレートの連続生成装置を設計することとした.

表 2-1 ハイドレート生成方式の比較

項目	バッチ方式		連続方式
	攪拌方式 (先行研究)	微細気泡流方式*	
1. 生成の確実性	◎ $O_3$ ハイドレート	○ $C_3H_8$ ハイドレート	○ $CH_4$ ハイドレート
2. 生成物の時間当たりの収量	△ 20 g/1batch (約 8 h)	○ 攪拌方式の 5 倍	◎ バッチ方式より増
3. 生成物のハイドレート化率	○ 100% (スケールアップで温度・ガス分布に課題)	○ 100% (スケールアップで温度・ガス分布に課題)	○ 100%の可能性有
4. 生成物の $O_3$ 減衰率	△ $O_3$ 減衰の可能性有 (スケールアップで温度分布に課題)	△ $O_3$ 減衰の可能性有 (スケールアップで温度分布に課題)	○ バッチ方式より低い可能性
5. 反応器での閉塞	○ 無し	○ 無し	△ バッチ式より可能性有
6. コスト	○ 連続方式の 2-3 倍 (攪拌動力, イニシャルコスト等)	○ 連続方式より増 (イニシャルコスト)	◎ 攪拌動力不要. イニシャルコストはバッチ式より低い.

※微細気泡流方式はスタティックミキサー (気液ミキサー) を使用した場合

## 2.2 ハイドレート分離器

$O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートは  $O_3 + O_2 + CO_2$  ガスと水により高圧・低温の条件で生成するが、その中にはハイドレート、ハイドレートにならなかった水、未反応のガスが混在する。これら 3 成分を分離する必要があるため、固液分離方法について調査を行った。

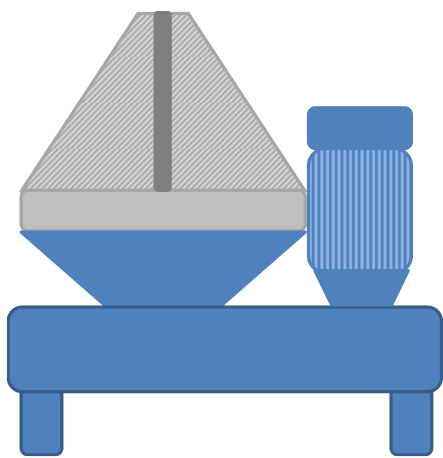
一般的な固液分離方法として、主にデラバル方式、スクリュージェカンタ方式、サイクロン方式の 3 種類の方式があることが分かった。また、既存のサイクロン方式をベースに今回新たな方式を考案した。今回考案した方式では、ハイドレートを含む水を円柱型分離器の下方から接線方向に供給し、旋回流を発生させて水とハイドレートを密度差で分離させる。未反応ガスは上部から排出し、分離器内を上昇する間にガスと水が接触することにより、分離器内でもハイドレートが生成できる方式とした。

表 2-2 に各方式の特徴を、図 2-1 に各方式における装置イメージを示す。

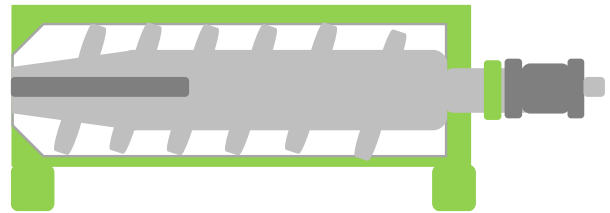
表 2-2 より、デラバル方式、スクリュージェカンタ方式は他 2 つの方式と比較して、動力がかかり、容器を回転させて分離する方法や固形分を物理的に押出して排出する方法により、熱発生やせん断力でハイドレートが分解する可能性があることが考えられる。一方、今回考案した方式は、サイクロン方式と比較し、未反応ガスを利用してハイドレートを分離器内でも生成して収量を増やせる可能性があると考えた。

表 2-2 各固液分離方式の特徴

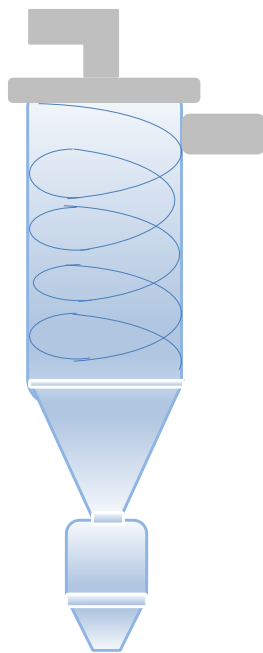
方式	分離方法	固形分排出	動力	せん断応力	熱発生	未反応ガス利用
① デラバル (自動排出型・ノズル型, 手洗い型の 3 種類)	遠心力 (比重差)	方式により異なるが、自動排出型では間欠的に排出 (液は連続的に排出可能)	○	○	△ (冷却は可能)	×
② スクリューデカンタ		スクリュージェによる 押出	○	○	△	×
③ サイクロン	遠心力 (比重差) + 旋回流	底部に沈降させて 排出	×	×	×	×
④ 今回考案			×	×	×	○



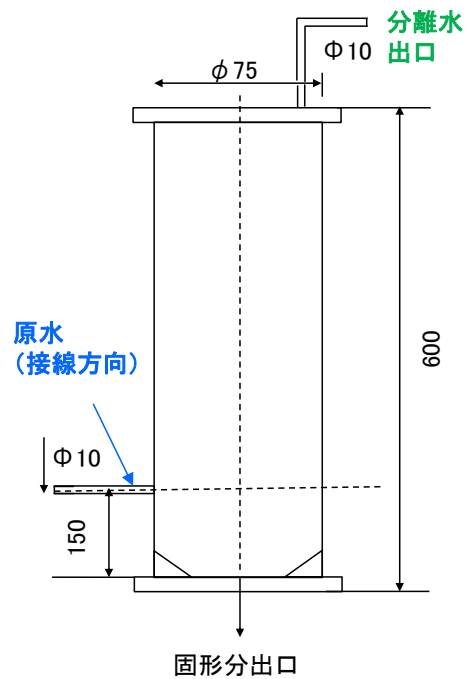
(a) デラバル方式



(b) スクリューデカンタ方式



(c) サイクロン方式



(d) 今回考案した方式

図 2-1 各固液分離方式の装置イメージ

以上より、今回考案した方式を選定し、ハイドレートと水を供給する角度と入口径、分離した水を排出する位置を変えて、流体解析 (CFD) により最適な分離条件を検証した。

表 2-3 に計算条件を、図 2-2 に 4 条件 (TYPE-I~IV) を示す。ただし、本解析ではハイドレート流量とハイドレート粒径は仮定値とし、計算は 300 s の非定常計算とした。

表 2-3 ハイドレート分離器 計算条件

項目	条件
水流量	0.0287 kg/s
圧力	2.0 MPa
ハイドレート流量	0.00287 kg/s (水流量の 10%)
ハイドレート/水密度比	1.133
ハイドレート粒径	100 $\mu\text{m}$

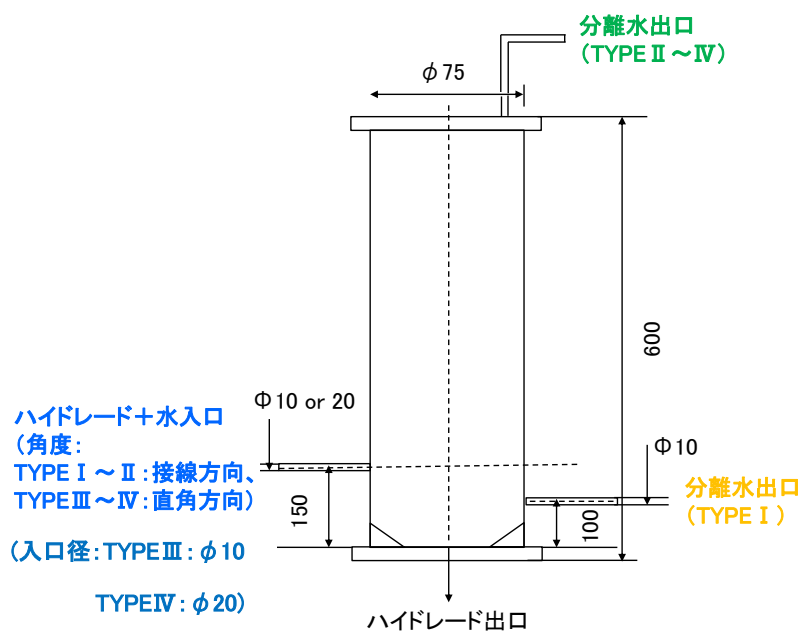


図 2-2 ハイドレート分離器 解析条件 (TYPE-I~IV)



図 2-3 に結果を示す。解析結果は下記の 4 項目を示している。

- ① 5 秒ごとの分離水出口（以下，出口）及び底部からのハイドレート排出量（流入量に対する比）
- ② 水流線
- ③ ハイドレート流線
- ④ 300 s時点におけるハイドレート分布

4 条件（TYPE-I～IV）の解析の結果を比較した結果を以下に示す。

- ① TYPE-Iは出口よりハイドレートが一部流出する。TYPE-II～IVは流出しない。
- ② 底面からのハイドレート流出量の平均値はTYPE-IIが最も多いが，時間的な分布のバラツキが大きい。
- ③ TYPE-IIIはTYPE-IIより底面からのハイドレート流出量の時間的な分布のバラツキは小さいが，底面からのハイドレート排出量の平均値はTYPE-IIより少ない。
- ④ TYPE-I～TYPE-IIIではハイドレートは内壁に貼りついたようになる。
- ⑤ TYPE-IVは他のケースに比べ底面からのハイドレート流出量が少ない。

以上より，今回計算した 4 条件では TYPE-IIが最適と考えられる。ただし，今回の解析では底面はハイドレートのみが流出するものとしている。実際は一定時間ごとに底面のバルブを開閉し，底部に溜まったハイドレートを水とともに排出することになるため，試験で連続的にハイドレートを排出する場合は出口との圧力のバランスに注意する必要がある。

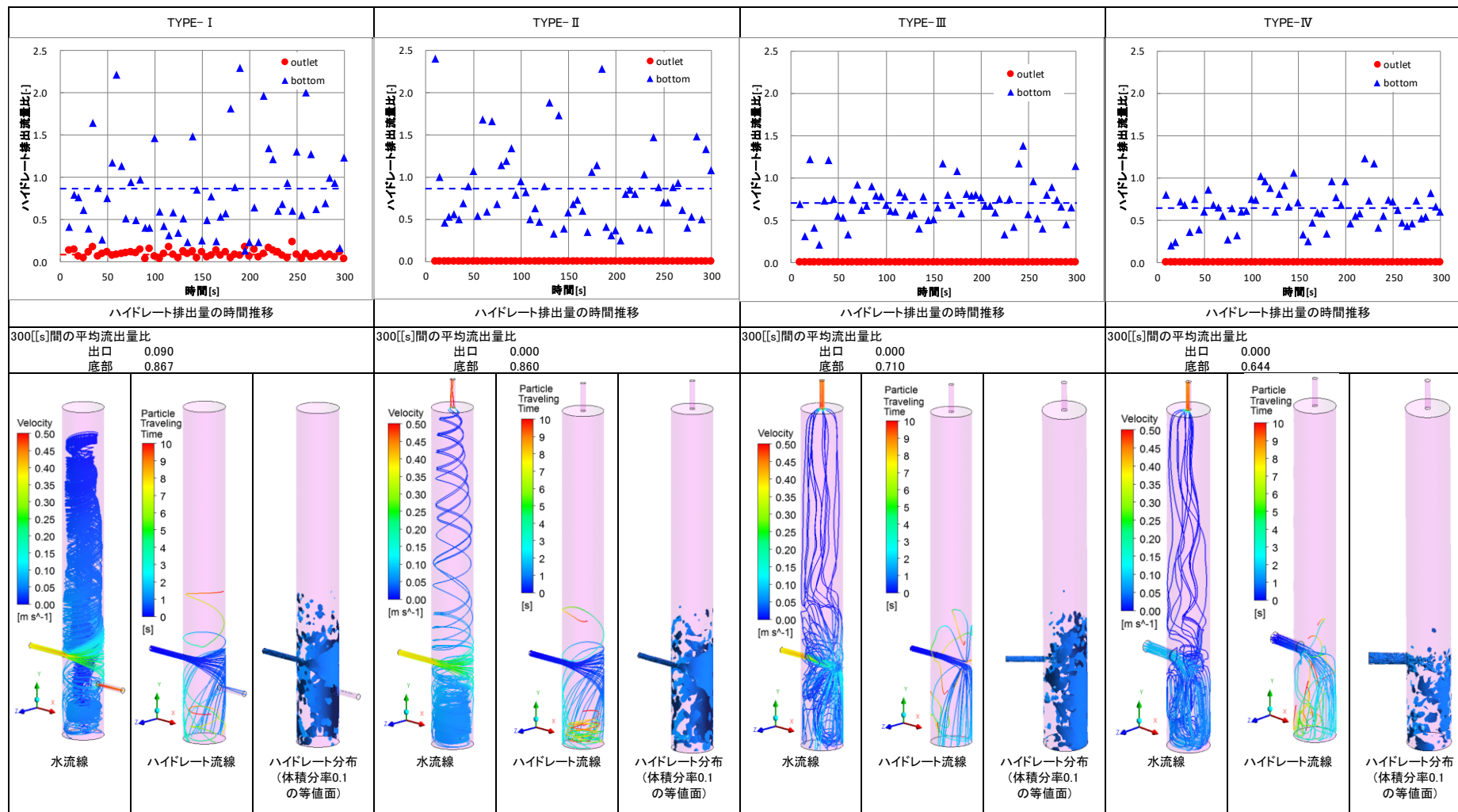


図 2-3 ハイドレート分離器 各 TYPE の流体解析結果

## 2.3 ハイドレート生成プロセス

### 2.3.1 生成プロセス計算概念

図 2-4 に  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートの計算概念図を示す。

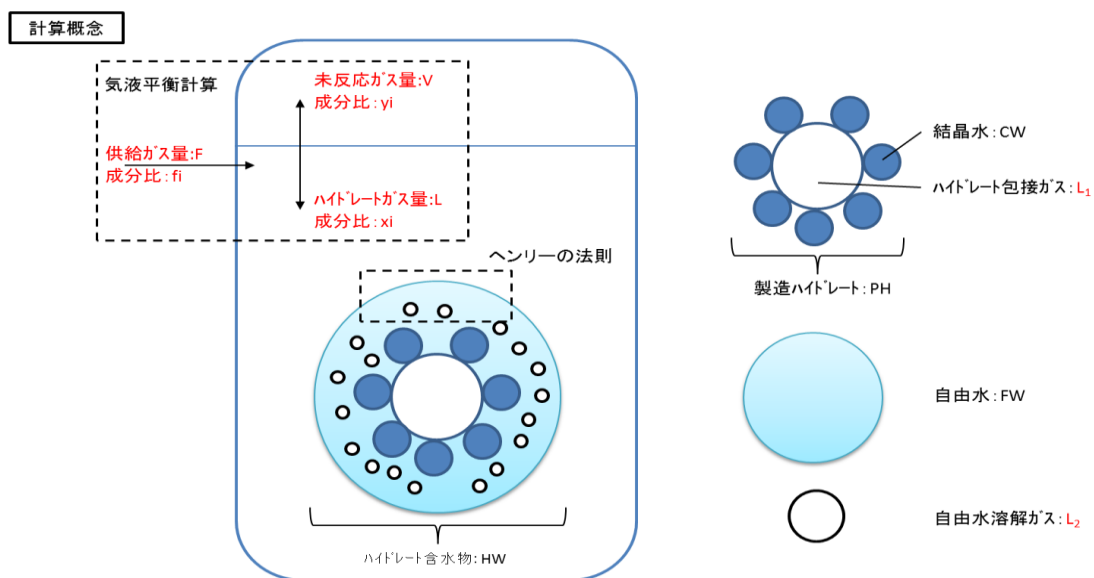


図 2-4  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレート生成計算概念図

$O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートは、下記のプロセスを経て生成する。

- ① 供給ガス ( $O_3$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ) 成分が水へ溶解する。ただし、生成系内の水量は供給ガスと比較して無限量あると仮定する (水への溶解度は無視できるとする。)
- ② ハイドレート化する水 (以下、結晶水) がガス分子を包蔵し、ハイドレートを生成する。
- ③ ハイドレートの周囲をハイドレート化しなかった水 (以下、自由水) が覆い、その自由水にハイドレートに包蔵されなかったガスが溶解する。

また、各種定義及び計算式を表 2-4 に示す。

表 2-4 O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> ハイドレート生成 各種定義及び計算式

	記号	補足	気液平衡計算式	式 No.
供給ガス量	$F$		全体収支 $F = V + L = V + L1 + L2$	1
供給ガス成分	$f_i$	$i$ は成分を示す	成分収支 $F \cdot f_i = V \cdot y_i + L \cdot x_i$	2
未反応ガス量	$V$		気液平衡式 $K_i = y_i / x_i$	3
未反応ガス成分	$y_i$	$i$ は成分を示す	誘導式 $x_i = f_i / (m + (1-m) \cdot K_i)$	4
ハイドレートガス量	$L$			
ハイドレートガス成分	$x_i$	$i$ は成分を示す		
気液平衡定数	$K_i$	$i$ は成分を示す		
ハイドレート含水物	$HW$		定義式	
結晶水	$CW$		ハイドレート 含水物 $HW = L_1 + L_2 + FW + CW$	5
自由水	$FW$		ハイドレート ガス量 $L = L_1 + L_2$	6
ハイドレート包蔵ガス	$L1$		生成ハイドレート 量 $PH = L_1 + CW$	7
自由水溶解ガス	$L2$			
全圧	$P$		ヘンリーの法則 $p_i = y_i \cdot P = H \cdot x_i$	8
分圧	$p_i$	$i$ は成分を示す		
ヘンリー定数	$H$		ヘンリー定数 実験式 $H = H_o \cdot \exp(A \cdot (1 - T_o/T) + B \cdot \ln(T/T_o) + C \cdot (T/T_o - 1))$	9
			※ $A, B, C$ は定数	
自由水への溶解ガス成分	$x_i$	$i$ は成分を示す		
水中の溶解ガス量	$y_i$	$i$ は成分を示す		

### 2.3.2 物質収支計算

生成ハイドレート量 ( $PH$ ) から供給ガス量 ( $F$ ) を算出するための物質収支計算の方法を示す。生成ハイドレート量 ( $PH$ ) を設定し、以下の手順で計算を行う。

#### STEP1 : 平衡定数 $K_{CO_2}$ の文献値との比較

- ① 所定温度，圧力条件下におけるラボスケールのバッチ方式の  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートの文献値 [59, 61] の  $x_i$ ,  $y_i$  値から，表 2-4 の No.3 式より各成分の平衡定数  $K_i$  を計算する。
- ② ①と同じ温度，圧力下における  $CO_2$  ハイドレートの平衡定数（以下  $K_{CO_2}$ ）の文献値 [62] と①で算出した  $K_{CO_2}$  値を比較する。
- ③ ①で算出した  $K_{CO_2}$  値と②の  $K_{CO_2}$  値に近い条件での  $O_3$  の平衡定数 ( $K_{O_3}$ )， $O_2$  の平衡定数 ( $K_{O_2}$ ) を以降の計算で用いる。

#### STEP2 : 物質ベースで供給ガス成分の気液平衡計算

- ① 供給ガス量  $F$  [kmol / h]，ハイドレートガス量  $L$  [kmol / h]，供給ガス 3 成分の割合 [mol%] を仮定する。
- ② 表 2-4 の No.4 式を用いて  $x_i$  を計算する。
- ③ 3 成分の  $x_i$  値の合計が 1 になるよう，ハイドレートガス量  $L$  を変数として計算する。
- ④ 表 2-4 の No.3 式より  $y_i$  を計算する。

#### STEP3 : 生成ハイドレート量 ( $PH$ ) からハイドレート包蔵ガス量 ( $L_1$ ) を算出

結晶水 ( $CW$ ) とハイドレート包蔵ガス ( $L_1$ ) の比率を設定する。

#### STEP4 : 水に溶解しているガス成分の自由水への溶解ガス量 ( $L_2$ ) を計算

- ① 自由水量 ( $FW$ ) を計算するため，生成ハイドレート量 ( $PH$ ) を設定する。
- ② 表 2-4 の No.9 式を用いて供給ガス 3 成分のヘンリー定数 ( $H$ ) を算出する。
- ③ 水中の溶解ガス比率 ( $y_i'$ ) を仮定し，各成分の自由水への溶解ガス比率 ( $x_i'$ ) を計算する。
- ④  $FW \cdot x_i'$  より溶解ガス量を算出する。

**STEP5** : ハイドレートガス量 ( $L$ ) から供給ガス量 ( $F$ ) を計算

- ① STEP3, 4 より, 表 2-4 の No.6 式からハイドレートガス量 ( $L$ ) を求める.
- ② STEP2 の計算で得られた比率から  $F$  および  $V$  を求める.

### 2.3.3 熱収支計算

ハイドレート生成プロセスでは, 供給成分 (ガス, 水) の冷却熱, 自由水へ供給ガス成分が溶解する際に発生する溶解熱, ハイドレートが生成する際に発生する生成熱の 3 種類がある. 各熱量の計算方法を表 2-5 に示す.

表 2-5 ハイドレート生成工程における熱量計算式

工程	熱量 ( $Q / \text{kcal} \cdot \text{hr}^{-1}$ ) 計算式
① 供給成分 (ガス, 水) の冷却	$Q = m \cdot c \cdot \Delta T$ $m : \text{質量} / \text{kg} \cdot \text{hr}^{-1}, c : \text{比熱} / \text{kcal} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1},$ $\Delta T : \text{対数平均温度差} / \text{K}$
② 自由水への供給ガス成分溶解熱	$Q = Q' \cdot L_2$ $Q' : \text{単位 mol 当たりの水溶解熱} / \text{kcal} \cdot \text{kmol}^{-1}$ $L_2 : \text{自由水への溶解ガス量} / \text{kmol} \cdot \text{hr}^{-1}$
③ ハイドレート生成熱	$Q = Q'' \cdot PH$ $Q'' : \text{ハイドレート生成熱量} / \text{kcal} \cdot \text{kg}^{-1}$ $PH : \text{製造ハイドレート量} / \text{kg} \cdot \text{hr}^{-1}$

#### ① 供給成分 (ガス, 水) の冷却熱

供給ガスは 100 %CO<sub>2</sub> ガスとして, CO<sub>2</sub> ガスの比熱 (0.858 kJ / (kg·K)) と水の比熱 (4.186 kJ / (kg·K)) を用いて計算する. 各流量は物質収支計算で得られた値を使用する. 供給成分の入口・出口温度を設定し, 熱量を計算する. 今回, 供給ガスの入口温度を 288.15 K, 出口温度を 275.15 K として算出する.

## ② 自由水への供給ガス成分溶解熱

各成分の溶解熱量と物質収支計算で算出した自由水への溶解ガス量 ( $L_2$ ) の乗算で算出する。

## ③ ハイドレート生成熱

$\text{CO}_2$  ハイドレートの生成熱 (502 kJ/kg) を用いて、生成ハイドレート量 ( $PH$ ) の乗算で算出する。今回、生成ハイドレート量を 2 kg/h として算出する。

上記の計算方法で熱量を算出したところ、1320 kJ/h となった。循環水ポンプの入熱が 2010 kJ/h のため、約 3500 kJ/h の総熱量を冷却可能な冷凍機を選定した。

## 2.4 ハイドレート生成装置の機器構成・仕様

ハイドレート生成装置の設計圧力を 3.5 MPaG とし、一部は高圧ガス製造設備、特定設備として設計を行った。装置フロー図を図 2-5 に示す (各機器の図面、装置全体の P & ID は本論文へ掲載しない)。また、表 2-6 に主要機器の仕様を、図 2-6、2-7 に装置の外観写真を、図 2-8、2-9 にハイドレート分離器、サンプリング容器の外観写真を示す。

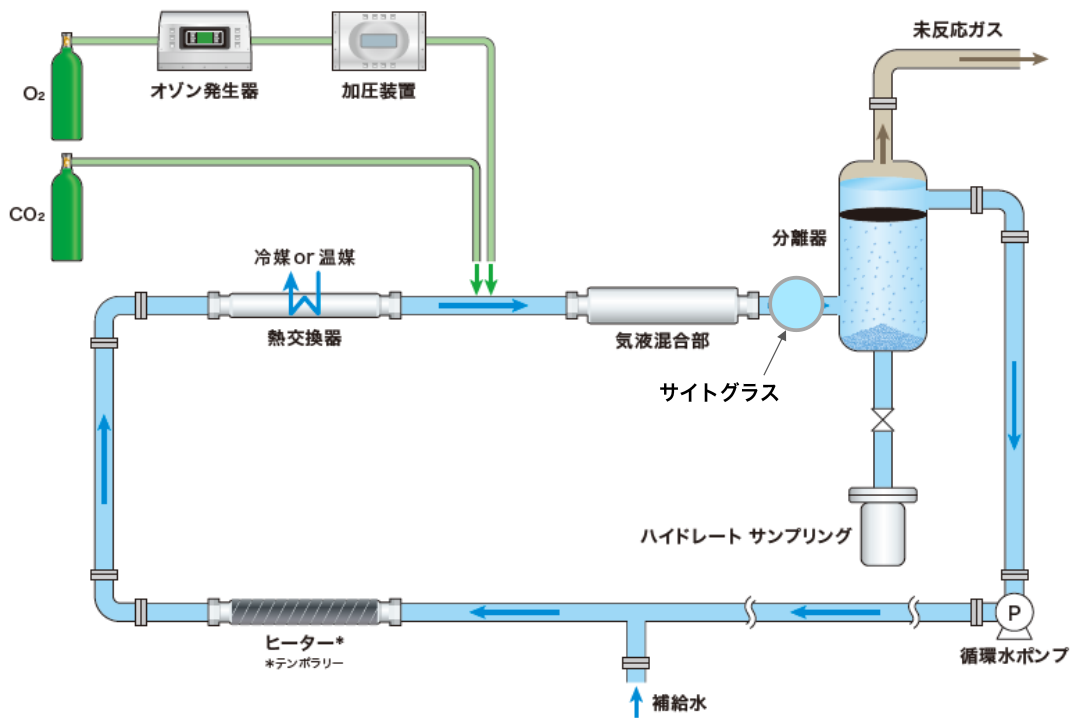


図 2-5 ハイドレート生成装置フロー図

表 2-6 ハイドレート生成装置 主要機器の仕様

機器	仕様
O <sub>3</sub> 発生器	型式：GRC-27（住友精密工業株式会社）
気液ミキサー	型式：N-60（株式会社ノリタケカンパニーリミテド）
O <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> ガス加圧装置	シリンダー2本
	直径：106 mm
	高さ：960 mm
冷凍設備	冷凍機冷凍能力：7200 kJ/h（263 K）
循環水冷却器	二重管熱交換器
ハイドレート分離器	直径：100 mm
	高さ：740 mm
サンプリング容器	容量：0.98 L
	直径：83 mm
	高さ：260 mm
循環水ポンプ	方式：マグネット
	流量：11 L/min
	全揚程：10 m
補給水ポンプ	方式：プランジヤ
	流量：30 L/min（最大）



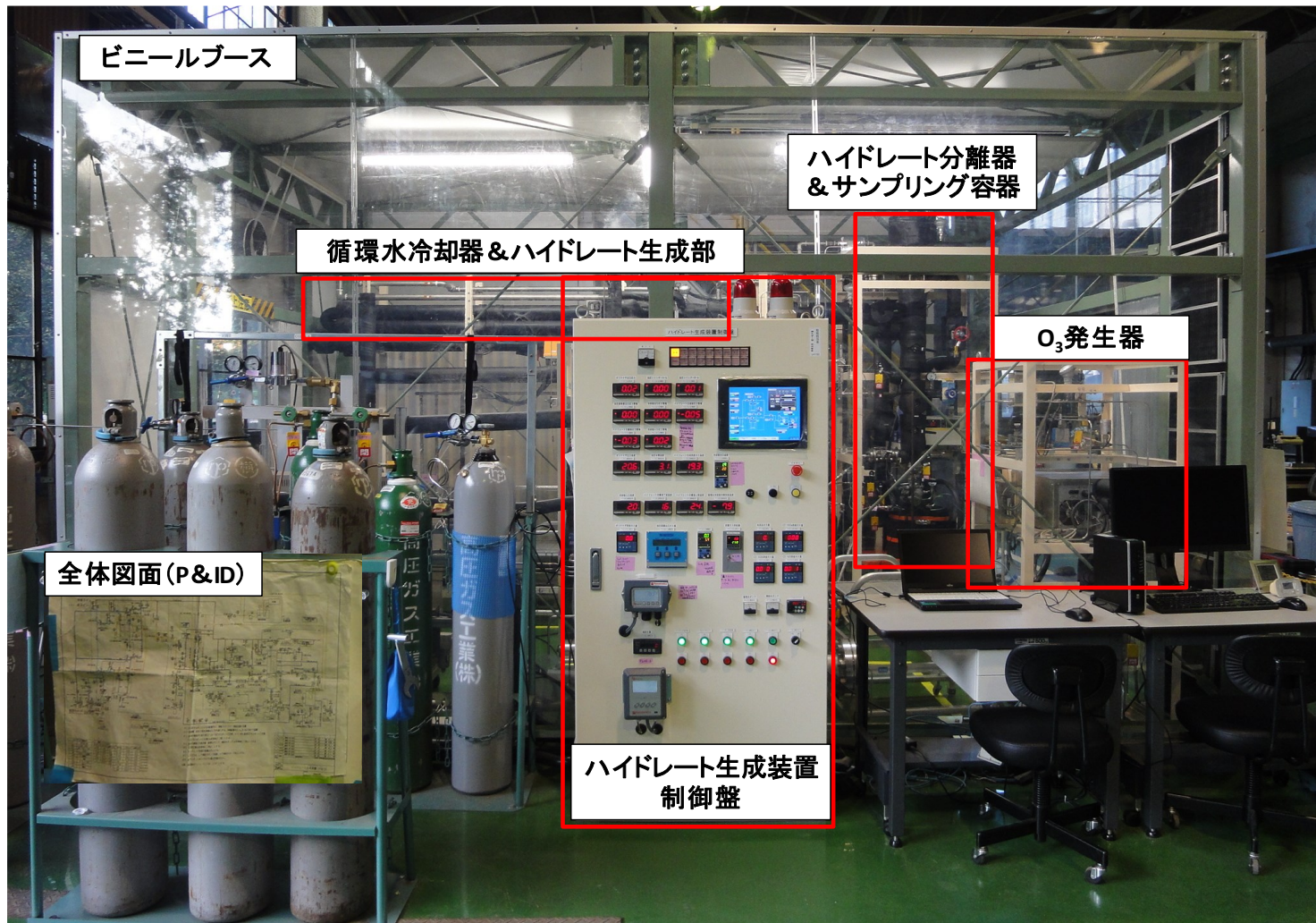


図 2-6 ハイドレート生成装置 外観写真 (正面)

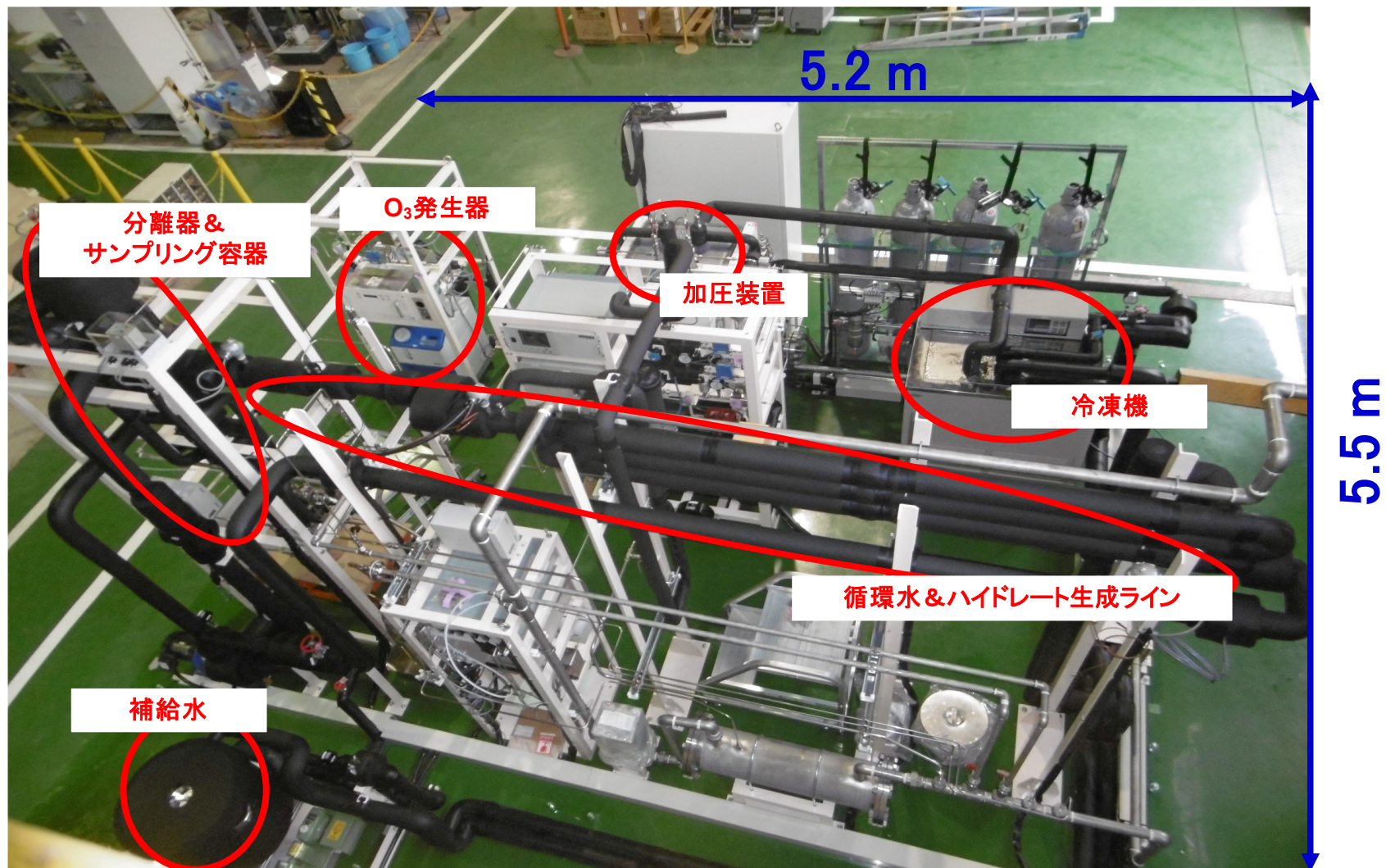


図 2-7 ハイドレート生成装置 外観写真 (真上より)

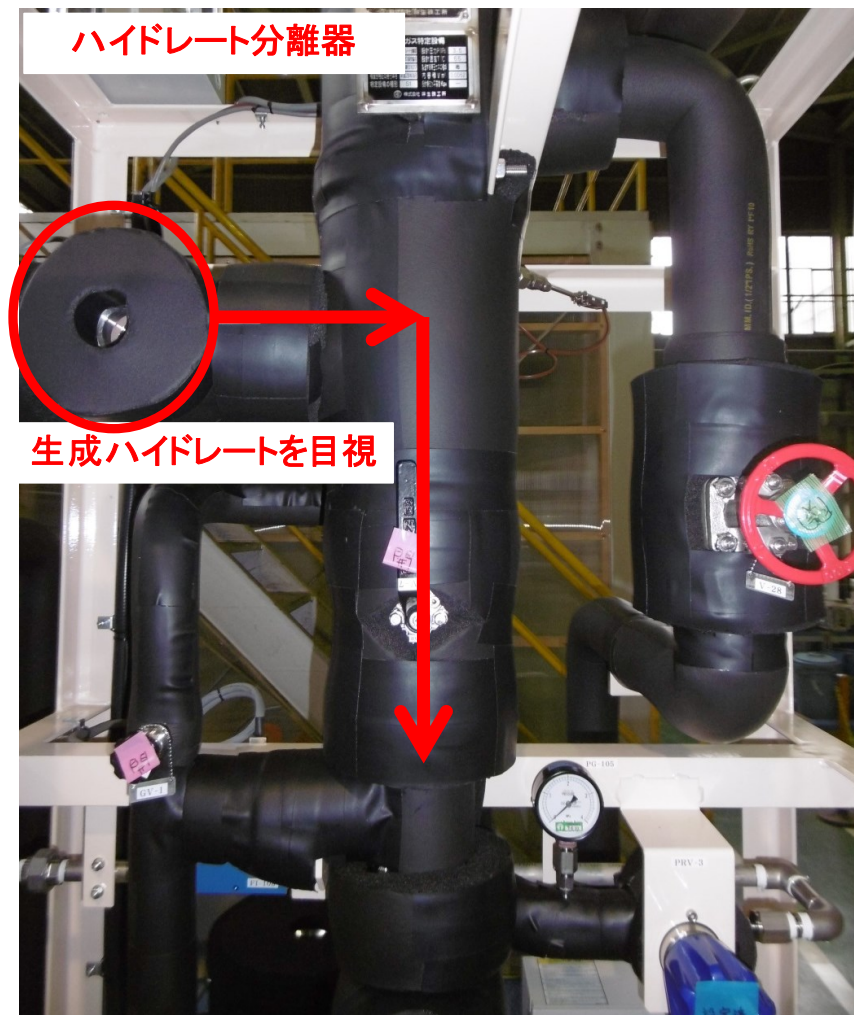


図 2-8 ハイドレート分離器



図 2-9 サンプリング容器

## 第3章 CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>ハイドレート連続生成試験

### 3.1 目的

第2章で設計した装置を用いて、CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>ハイドレートが生成可能かどうか試験確認し、さらに課題や改善点の抽出を行うことを目的とする。

### 3.2 試験方法・条件

CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>ハイドレート生成試験の条件を表3-1に示す。CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>ハイドレート生成確認は、サイトグラスの目視観察で行う。

表 3-1 CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>ハイドレート 生成試験条件

CO <sub>2</sub> ガス 供給流量 /L・min <sup>-1</sup>	O <sub>2</sub> ガス 供給流量 /L・min <sup>-1</sup>	CO <sub>2</sub> : O <sub>2</sub> ガスモル分率 / —	液流量 /L・min <sup>-1</sup>	ハイドレート 排出量 /kg・min <sup>-1</sup>	圧力 /MPa	循環水温度 /K	スパージャー 孔径 /μm
5	—	—	4.5			275.15	
10	4.3	0.7:0.3	9	0.08*	2.2	274.35	10
			17				

※ 3分間の積算量で0.25 kgを排出できるか確認

### 3.3 試験結果

#### 3.3.1 CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>ハイドレート生成確認

図3-1に示すように、サイトグラスの目視観察より、循環水が白濁することによりCO<sub>2</sub>ハイドレートの生成を確認することができた。また、ハイドレート分離器の底部に取り付けたサンプリング容器に生成したCO<sub>2</sub>ハイドレートをサンプリングする操作を行った。バルブを微開にして、0.08 kg/min (3分間で計0.25 kg)で抜き出すことができたが、CO<sub>2</sub>ハイドレートより水が多くサンプリングされてしまう傾向が考えられた。

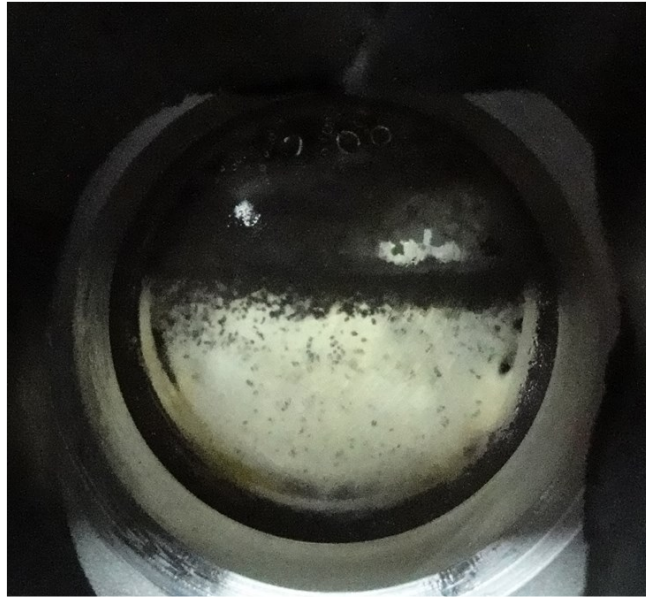


図 3-1 CO<sub>2</sub>ハイドレート生成時のサイトグラスからの目視観察

次に、CO<sub>2</sub>ハイドレートと同様に CO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>ハイドレートの生成試験を行った。CO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>ハイドレート生成も、図 3-2 のサイトグラスの目視観察から循環水の白濁により確認できた。図 3-3 に示すように、30 分は連続して装置を運転できたが、循環水温度が設定値に制御されず、徐々に循環水温度が上昇していった。そこで循環水冷却器の冷媒温度を 264.2 K から 261.2 K まで下げたところ、循環水流量がゼロとなり、系内の圧力上昇が見られたため、運転を停止した。

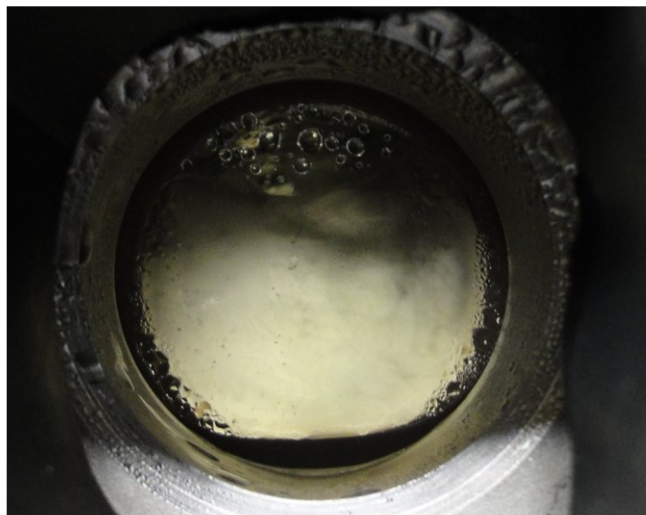


図 3-2 CO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>ハイドレート生成時のサイトグラスからの目視観察

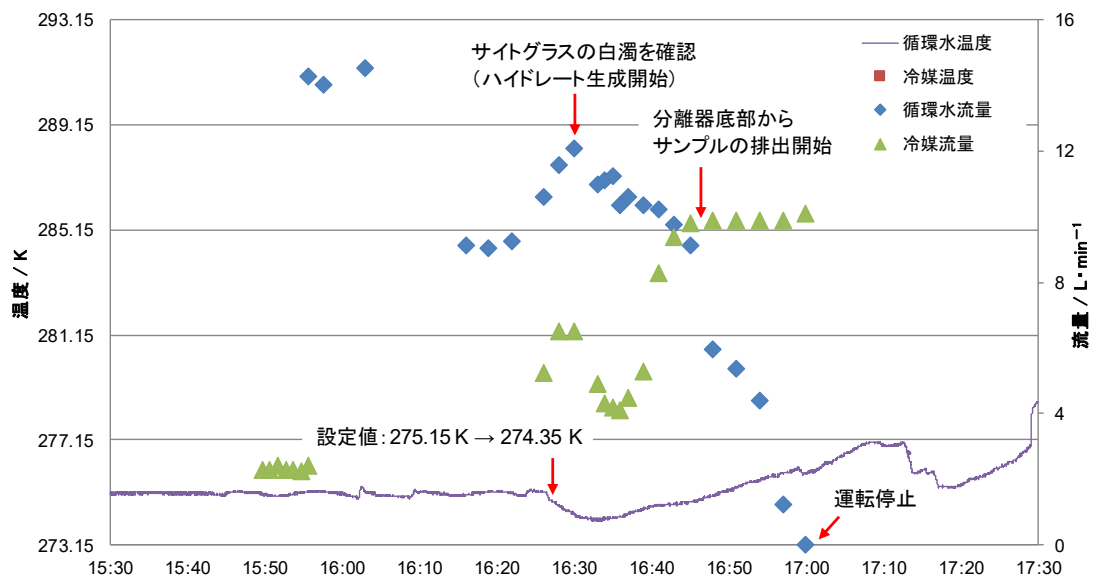


図 3-3 CO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> ハイドレート生成試験 温度，流量の経時変化

また，循環水流量を超音波のトランジット式で測定していたが，CO<sub>2</sub>，CO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> ハイドレートが生成を開始すると循環水流量は不検出となった．超音波のトランジット式では，液中の超音波信号の上流と下流方向の走行時間の差を測定することで流量を測定するが，大量の固体や泡を含むと阻害されてしまい，正確に測定できないことが分かった．そこで，ハイドレートのようなスラリーを含む水を測定する方法として，超音波信号が固体や気泡表面を反射することで周波数の変動によって流量を測定する超音波のドップラー式が有効であることが分かり，その方式で測定可能であることを試験確認できた．今後は，ハイドレート生成前の循環水流量を超音波のトランジット式で測定し，ハイドレート生成後は超音波のドップラー式で測定することとした．

### 3.3.2 ハイドレート閉塞原因の確認

CO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> ハイドレート生成試験では，30 分連続運転することはできたが，その後循環水流量が減少していく傾向が見られた．そこで，CO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> ハイドレート生成に気液ミキサーを使用しない場合（以下，気液ミキサー無）と使用する場合（以下，気液ミキサー有）の条件と，循環水流量を変化させた条件の時に装置の運転時間に影響が出るかを確認する試験を行った．

図 3-4 に気液ミキサー無，有の場合の各機器の圧力損失の経時変化を示す．図 3-4 に示すように，気液ミキサー有の場合と比べて，気液ミキサー無の場合は，ハイドレ

ート分離器での圧損が大きくなることが分かった。気液ミキサー無とすることで、ハイドレート分離器内で $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ ハイドレートが大量に生成して閉塞してしまった可能性が考えられる。この結果から、閉塞防止の観点からも初期設計通り気液ミキサー有でハイドレートを生成することとした。

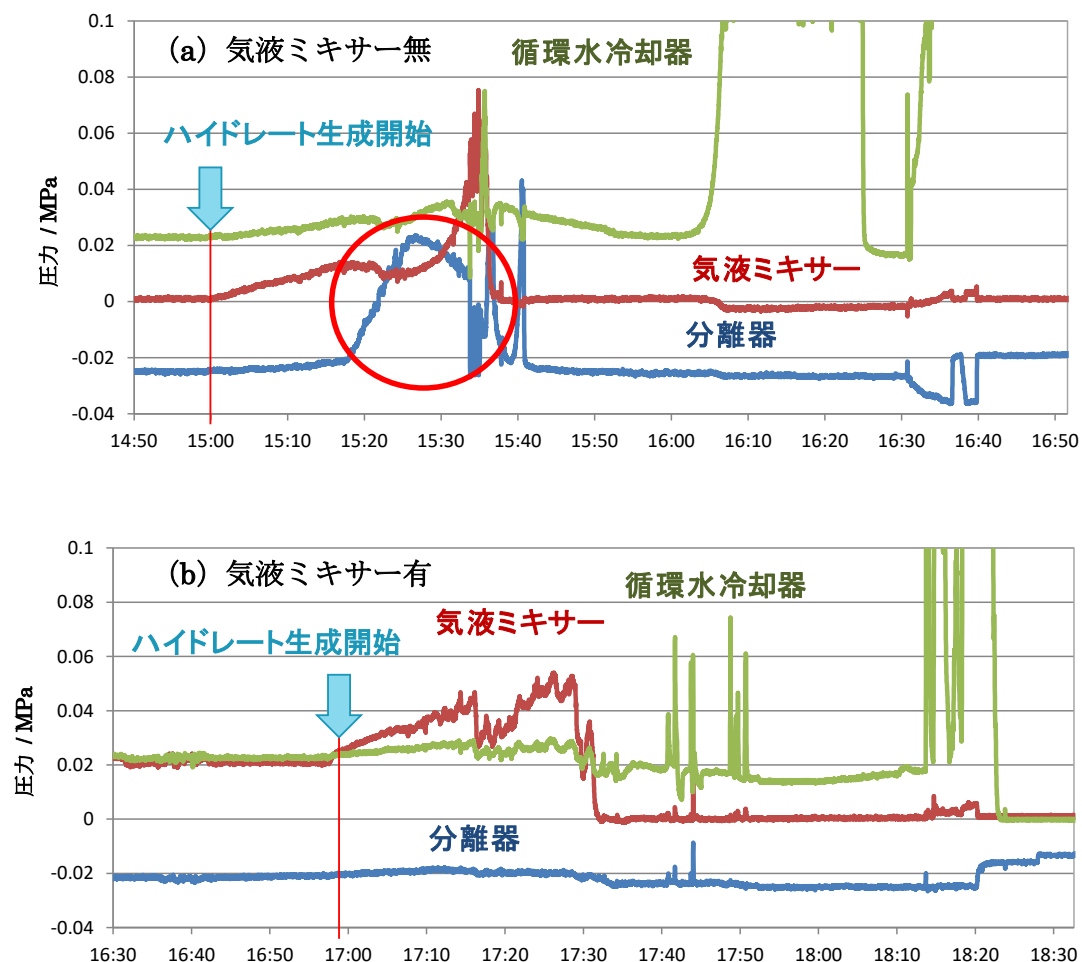
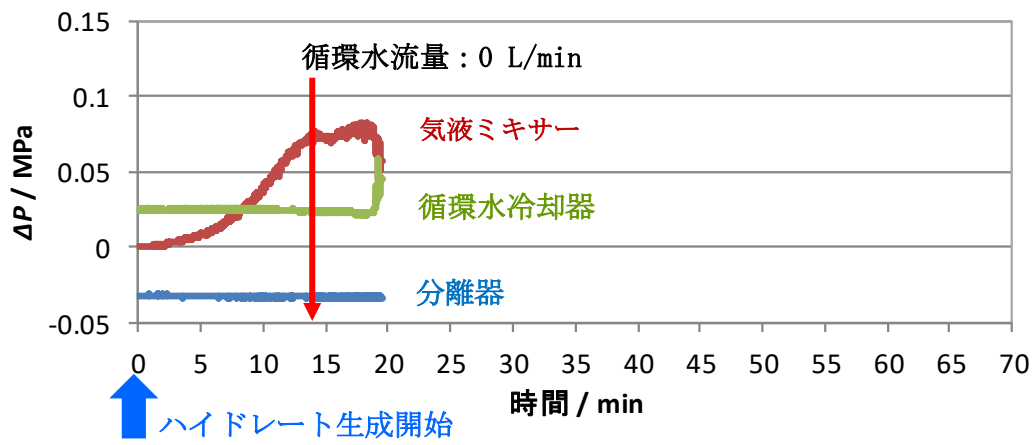


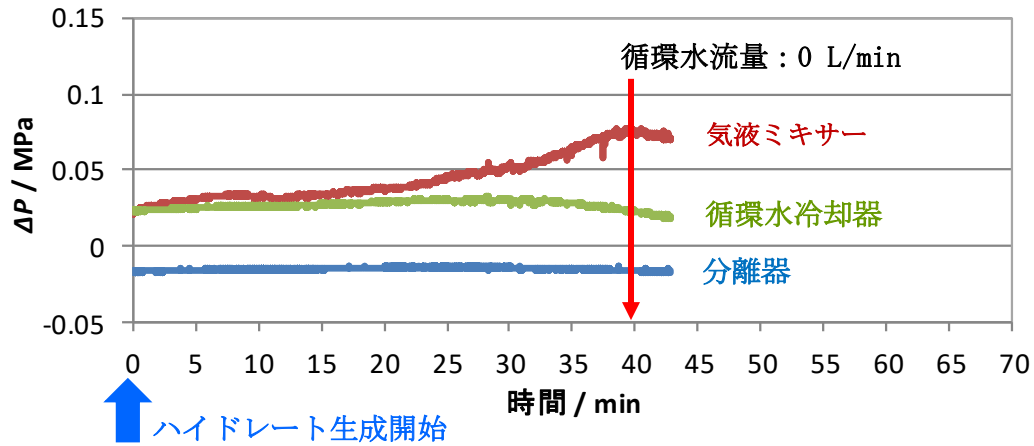
図 3-4  $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ ハイドレート生成 各機器の圧力損失経時変化（気液ミキサー有無）

図 3-5 に循環水流量を 3 条件変えた場合の各機器の圧力損失の経時変化を示す。循環水流量が 4.7 L/min, 9.3 L/min の時、連続運転可能な時間はそれぞれ 14 分、40 分であった。いずれの条件においても気液ミキサーで圧力損失が上昇する傾向が見られた。一方、循環水流量が 16.6 L/min の時、1 時間以上流量が減少せずに連続運転することができた。

(a) 循環水流量 4.7 L/min



(b) 循環水流量 9.3 L/min



(c) 循環水流量 16.6 L/min

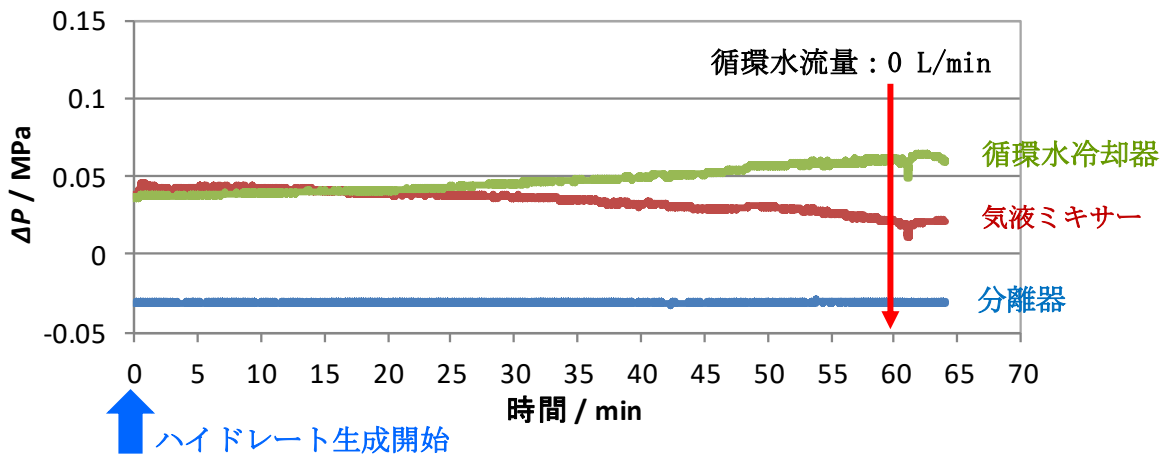


図 3-5 CO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> ハイドレート生成 各機器の圧力損失経時変化 (循環水流量影響)



### 3.4 まとめ

- 1) 設計したハイドレート生成装置で、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ ハイドレートが生成可能であることが分かった。ハイドレート生成開始は、サイトグラスの目視観察で循環水の白濁によって確認できることが分かった。
- 2) ハイドレートのサンプリングを試みたが、うまくハイドレートが回収できていないことが分かり、サンプリング方法の見直しが必要あることが分かった。
- 3)  $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ ハイドレート生成試験で30分の連続運転ができたが、系内がハイドレートにより閉塞してしまうことが分かった。そこで、気液ミキサー無、気液ミキサー有の場合を比較したところ、気液ミキサー有の方がハイドレートによる装置内の閉塞を抑えられることが分かった。
- 4)  $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ ハイドレート生成試験で、循環水流量を増加させることで、ハイドレートによる装置内の閉塞を抑えられ、連続運転時間を増やせることが分かった。
- 5) ハイドレート生成前後で、固体や気泡の影響により、循環水流量を測定する流量計の方式を変える必要があることが分かった。ハイドレート生成開始前の流量は超音波のトランジット式、ハイドレート生成開始後の流量は超音波のドップラー式を使用することとした。

## 第4章 O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>ハイドレート連続生成試験及び貯蔵試験

### 4.1 目的

O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>ハイドレートが連続生成可能であることを確認し、連続生成の安定化とハイドレート中のO<sub>3</sub>濃度の高濃度化に寄与するパラメータを実験的に評価し、さらにO<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>ハイドレートの長期貯蔵性を評価することを目的とする。

### 4.2 O<sub>3</sub>発生器, O<sub>3</sub>分解装置 単体試験

#### 4.2.1 試験方法

O<sub>3</sub>発生器(型式:GRC-RG27,住友精密工業(株)), O<sub>3</sub>分解装置(住友精密工業(株))の単体試験により各機器の性能を評価し、O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>ハイドレートの運転条件を決定する。

O<sub>3</sub>発生器, O<sub>3</sub>分解装置の単体試験フローをそれぞれ図4-1, 図4-2に示す。本試験では安全面に考慮し、O<sub>3</sub>ガス漏洩防止の観点で装置全体をドラフト内に設置した。表4-1に試験条件を、表4-2に分析項目を示す。

O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>ハイドレート生成試験の標準条件では、O<sub>2</sub>ガス流量は8.7 L/min, 系内圧力2.2 MPa, O<sub>3</sub>発生器へのガス供給圧力は0.25 MPaで行う。そのため、本試験は最大流量8.7 L/min, 最大圧力を0.25 MPaとして運転を行った。O<sub>2</sub>ガス流量, ガス供給圧力, 放電出力の3つをパラメータとし、生成するO<sub>3</sub>濃度に与える影響を確認した。また、O<sub>3</sub>分解装置は装置出口のO<sub>3</sub>濃度を測定することで性能を評価した。

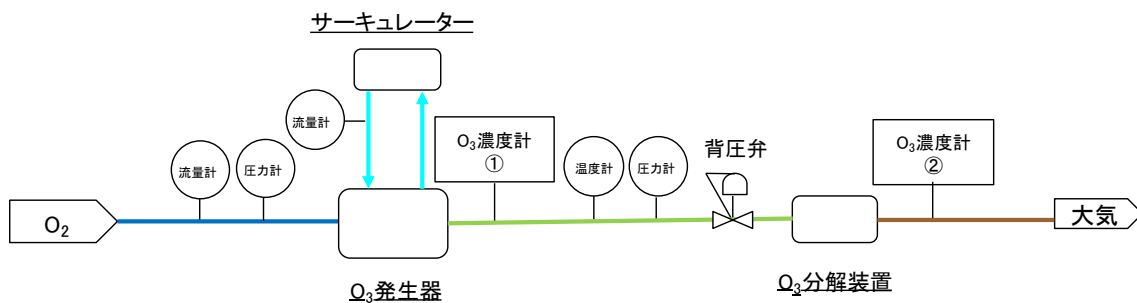


図4-1 O<sub>3</sub>発生器 単体試験フロー

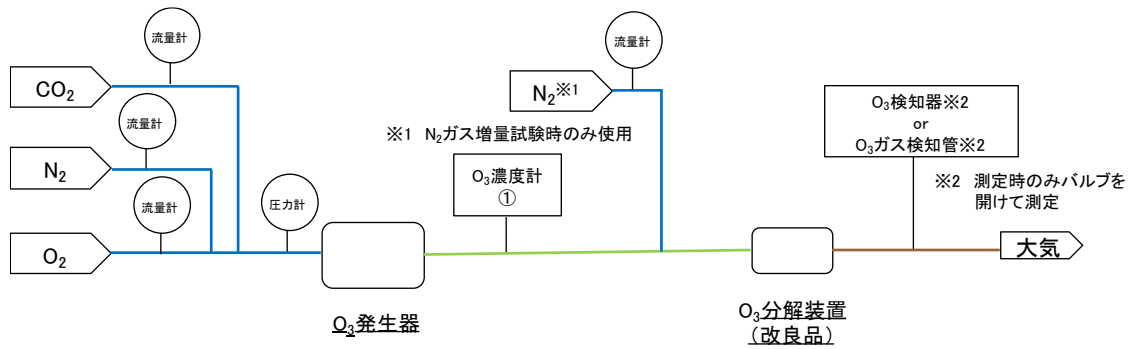


図 4-2 O<sub>3</sub> 分解装置（改良品） 単体試験フロー

表 4-1 O<sub>3</sub> 発生器， O<sub>3</sub> 分解装置 単体試験条件

	O <sub>3</sub> 濃度 / g·(Nm <sup>3</sup> ) <sup>-1</sup>	O <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> ガス流量 / L·min <sup>-1</sup>	CO <sub>2</sub> ガス流量 / L·min <sup>-1</sup>	N <sub>2</sub> ガス流量 / mL·min <sup>-1</sup>	圧力 / MPaG
Run1	86	8	15.2	8	
Run2	250	8.6	0	8.6	
Run3	28	0.5	3.9	0.5	
Run4	86	8	15.2	30 - 210 L·min <sup>-1</sup>	0.2
Run5 (Run2 と同条件で再確認)	250	8.6	0	0	

表 4-2 O<sub>3</sub> 発生器， O<sub>3</sub> 分解装置 単体試験 分析項目

No.	分析項目	分析方法
1	O <sub>3</sub> 発生器入口圧力	圧力計で測定
2	O <sub>3</sub> 発生器出口圧力	O <sub>3</sub> 濃度計内蔵の圧力計で測定
3	O <sub>3</sub> 発生器出口温度	O <sub>3</sub> 濃度計内蔵の温度計で測定
4	O <sub>3</sub> 発生器出口 O <sub>3</sub> 濃度	O <sub>3</sub> 濃度計①
5	O <sub>3</sub> 分解装置出口 O <sub>3</sub> 濃度	O <sub>3</sub> 濃度計② / O <sub>3</sub> 検知器 / O <sub>3</sub> ガス検知管

以下に試験手順を示す。

- ① 試験実施前に、装置の耐圧気密試験を試験条件以上の圧力である 0.3 MPaG で実施し、気密確認を行う。
- ② O<sub>2</sub> ガスを試験条件の圧力、流量で供給する。
- ③ O<sub>3</sub> 濃度計①は 20 分、O<sub>3</sub> 濃度計②は 10 分暖機運転を実施する。
- ④ サーキュレーターの冷却水を温度 293 K、10 L / min で O<sub>3</sub> 発生器に供給する。
- ⑤ O<sub>3</sub> 発生器の放電を開始する。
- ⑥ 各種分析を行う。
- ⑦ O<sub>3</sub> 発生器の放電を停止する。
- ⑧ O<sub>2</sub> ガスで装置内を 10 分以上パージ後、サーキュレーター、O<sub>3</sub> 濃度計①、②を停止する。

#### 4.2.2 試験結果

図 4-3 に試験装置写真を、表 4-3 に試験結果の生データを示す。

各 O<sub>2</sub> ガス流量におけるガス供給圧力、放電出力に対する O<sub>3</sub> 発生器出口側の O<sub>3</sub> 濃度を図 4-4～4-6 に示す。また、図 4-7 に O<sub>2</sub> ガス流量に対する O<sub>3</sub> 発生器出口側 O<sub>3</sub> 濃度、図 4-8～4-10 に圧力、放電出力に対する O<sub>3</sub> 分解装置出口側 O<sub>3</sub> 濃度を示す。

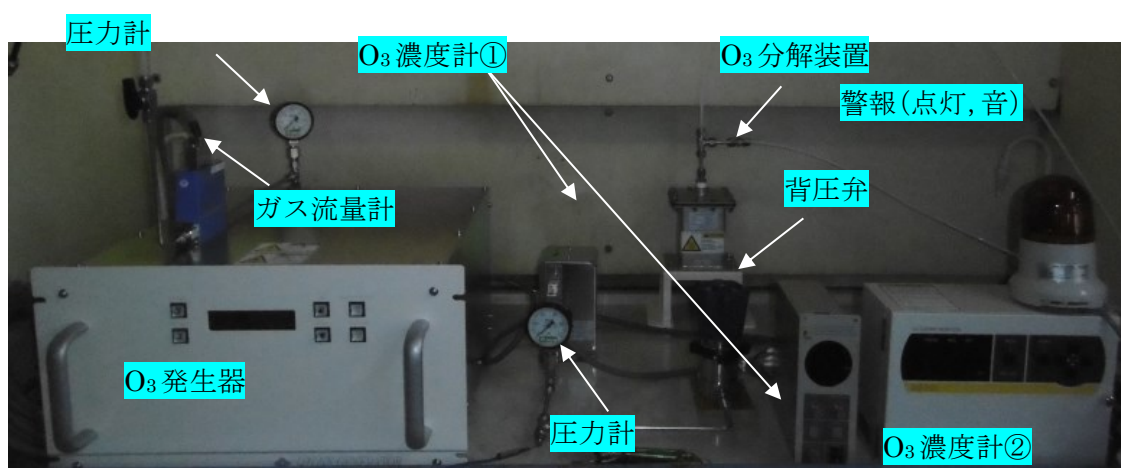


図 4-3 O<sub>3</sub> 発生器単体試験 装置写真

表 4-3 O<sub>3</sub> 発生器, O<sub>3</sub> 分解装置 単体試験結果 生データ

試験条件			圧力		出口 温度	O <sub>3</sub> 濃度	
O <sub>2</sub> 流量 / L·min <sup>-1</sup>	圧力 / MPaG	放電出力 / %	入口 / MPaG	出口 / MPaG	/ K	生成後 / g·(Nm <sup>3</sup> ) <sup>-1</sup>	分解後 / ppm
1.7	0.25	20	0.25	0.25	289.25	83	0.00
1.7	0.25	30	0.25	0.25	290.05	211	0.01
1.7	0.25	40	0.25	0.25	290.65	257	0.01
1.7	0.2	20	0.20	0.20	291.25	200	0.01
1.7	0.2	30	0.20	0.20	291.55	262	0.01
1.7	0.15	15	0.15	0.15	291.95	229	0.00
5	0.25	20	0.25	0.25	293.05	76	0.01
5	0.25	30	0.25	0.25	293.55	134	0.01
5	0.25	40	0.25	0.25	293.85	180	0.02
5	0.25	50	0.25	0.25	293.95	216	0.02
5	0.2	20	0.20	0.20	294.15	124	0.00
5	0.2	30	0.20	0.20	294.15	175	0.01
5	0.2	40	0.20	0.20	294.15	215	0.01
5	0.15	20	0.15	0.15	294.35	160	0.01
5	0.15	30	0.15	0.15	294.35	201	0.01
8.7	0.25	20	0.25	0.25	289.45	25	0.18
8.7	0.25	40	0.25	0.25	290.35	123	0.50
8.7	0.25	60	0.25	0.25	291.05	191	0.33
8.7	0.25	70	0.25	0.25	291.65	210	0.26
8.7	0.2	20	0.20	0.20	291.85	86	0.18
8.7	0.2	40	0.20	0.20	292.05	157	0.24
8.7	0.2	60	0.20	0.20	292.05	204	0.20
8.7	0.15	20	0.15	0.15	291.95	111	0.16
8.7	0.15	40	0.15	0.15	292.15	168	0.18
8.7	0.15	60	0.15	0.15	292.85	209	0.14

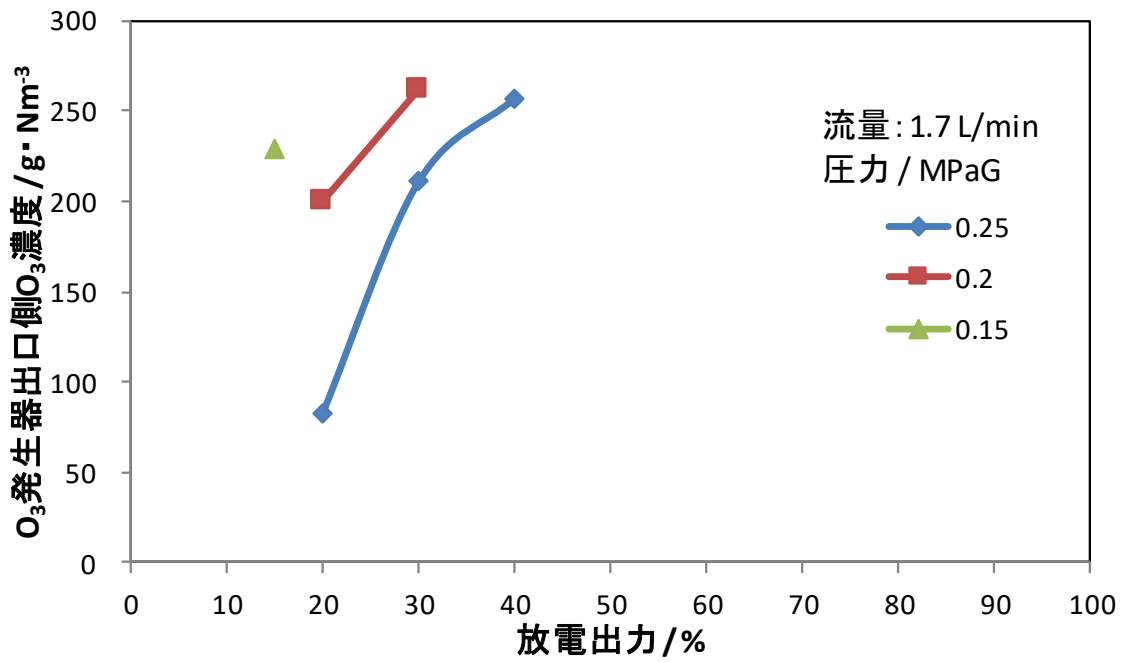


図 4-4 ガス供給圧力, 放電出力に対する O<sub>3</sub> 発生器出口側 O<sub>3</sub> 濃度 (ガス流量: 1.7 L / min)

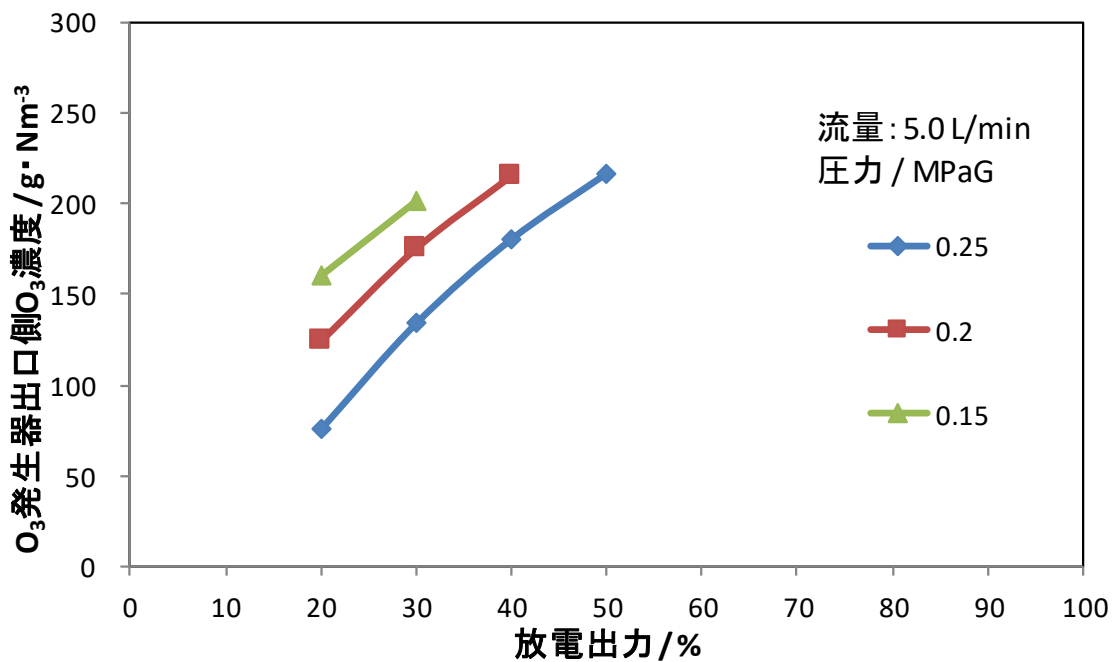
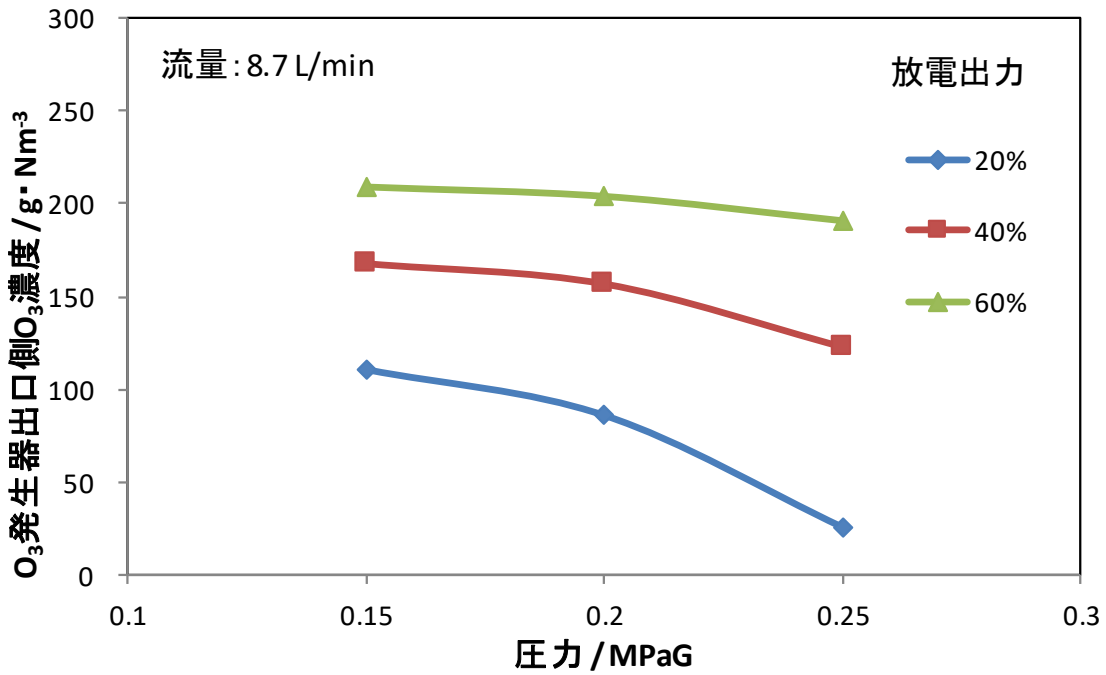
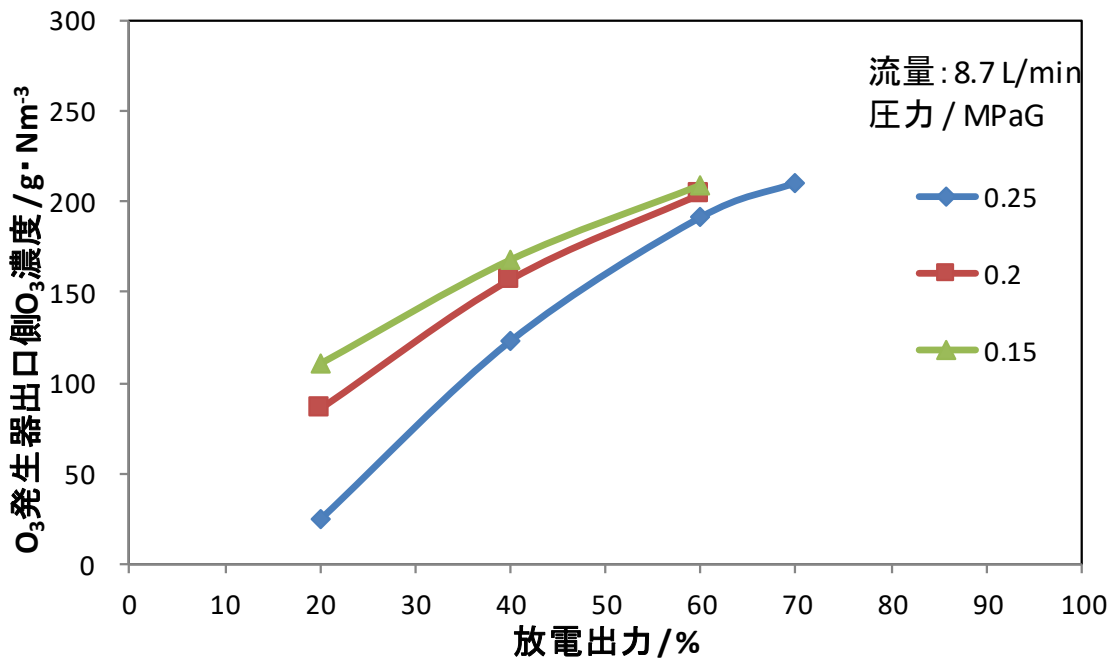


図 4-5 ガス供給圧力, 放電出力に対する O<sub>3</sub> 発生器出口側 O<sub>3</sub> 濃度 (ガス流量: 5.0 L / min)



(a) ガス供給圧力に対する O<sub>3</sub> 発生器出口側 O<sub>3</sub> 濃度



(b) 放電出力に対する O<sub>3</sub> 発生器出口側 O<sub>3</sub> 濃度

図 4-6 ガス供給圧力, 放電出力に対する O<sub>3</sub> 発生器出口側 O<sub>3</sub> 濃度 (ガス流量: 8.7 L / min)

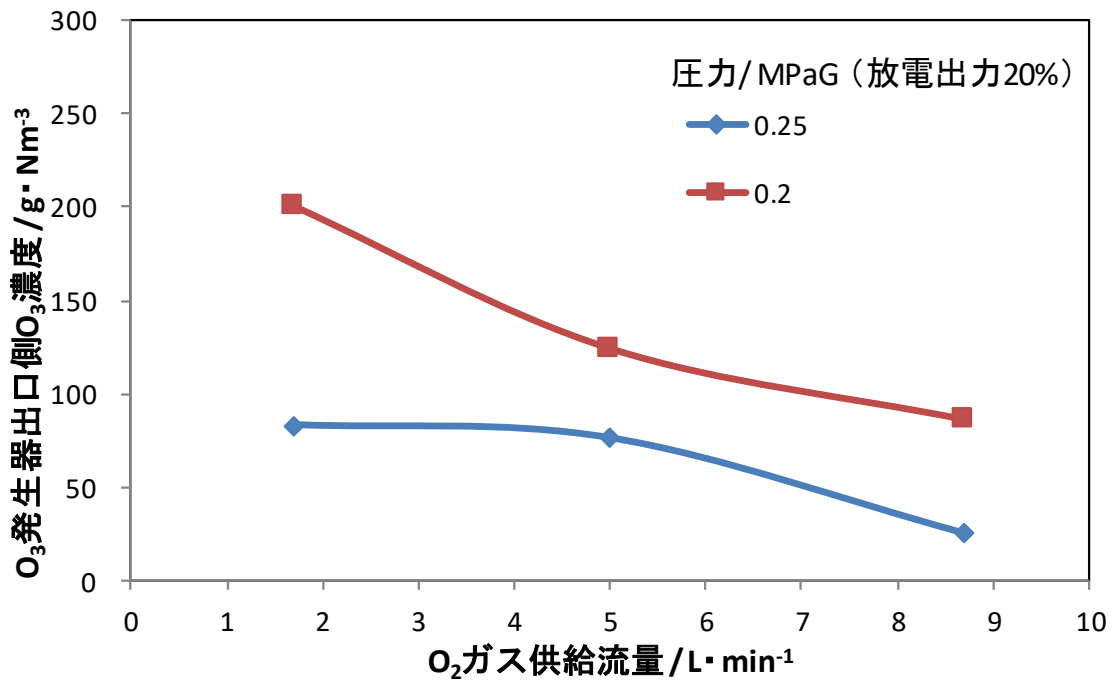


図 4-7 ガス供給流量に対する O<sub>3</sub> 発生器出口側 O<sub>3</sub> 濃度

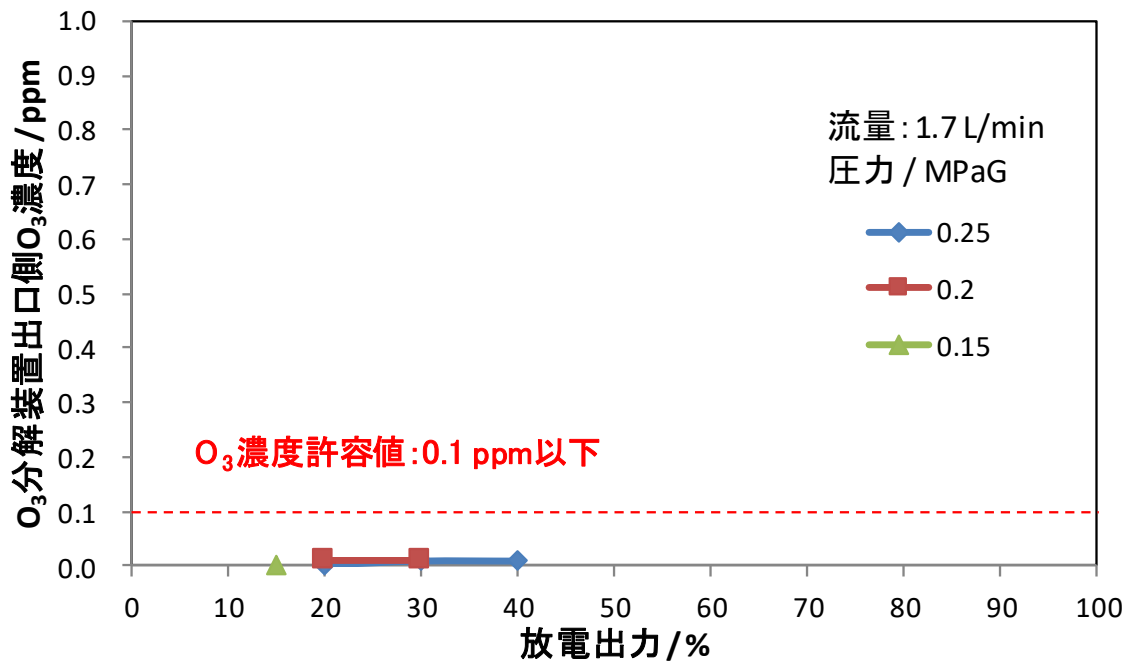


図 4-8 ガス供給圧力, 放電出力に対する O<sub>3</sub> 分解装置出口側 O<sub>3</sub> 濃度 (ガス流量: 1.7 L / min)



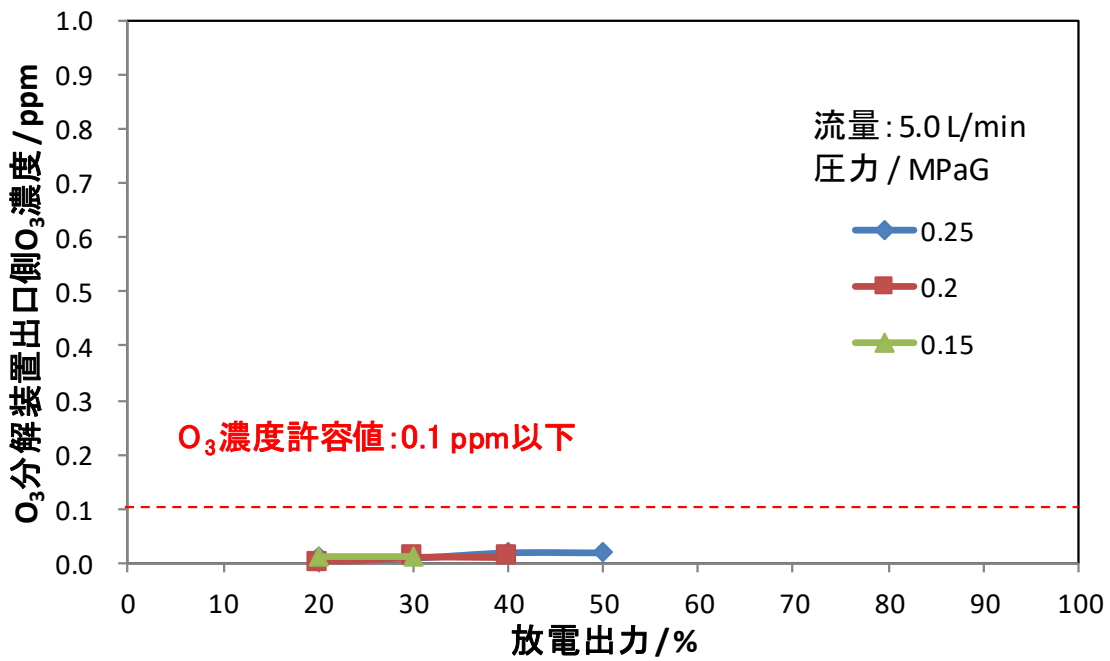


図 4-9 ガス供給圧力, 放電出力に対する O<sub>3</sub> 分解装置出口側 O<sub>3</sub> 濃度 (ガス流量: 5.0 L/min)

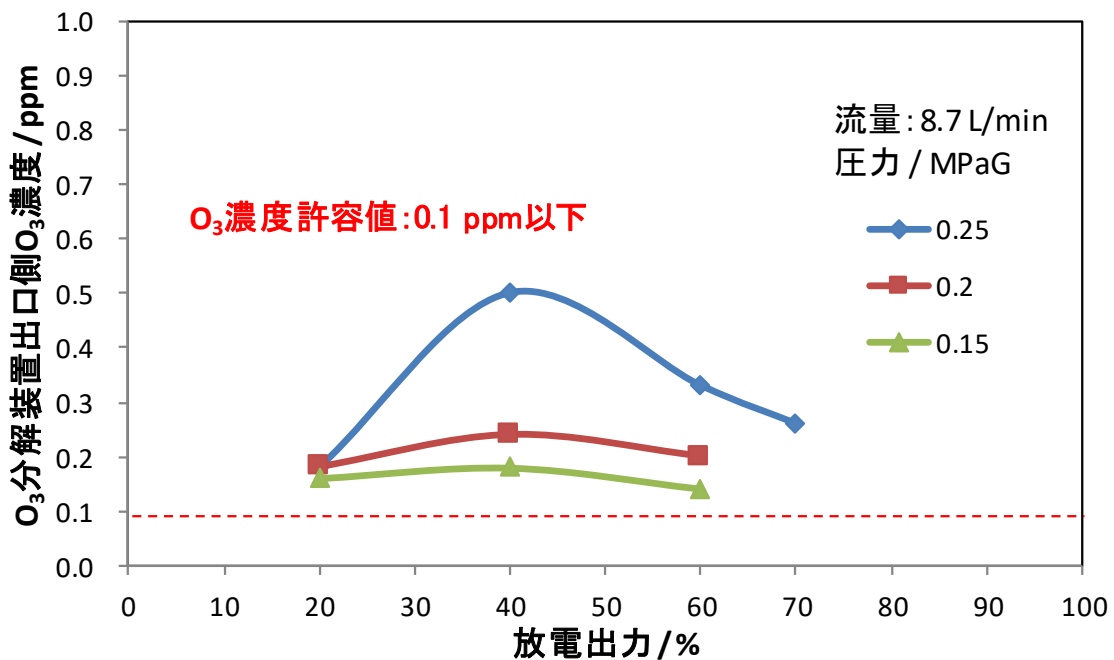


図 4-10 ガス供給圧力, 放電出力に対する O<sub>3</sub> 分解装置出口側 O<sub>3</sub> 濃度 (ガス流量: 8.7 L/min)

本試験では、 $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレート連続生成試験の試験条件であるガス流量 8.7 L/min, 高压側でのデータを優先的に取得した。低压側 (0.15 MPaG), 低流量側 (1.7 L/min) はデータ数が少ないため、参考データとする。

図 4-4~4-6 (a) に示す  $O_3$  発生器の性能確認試験では、各ガス流量条件において、放電出力の増加に伴い  $O_3$  発生器出口側の  $O_3$  濃度が増加している。また、図 4-6 (b), 図 4-7 に示すようにガス供給圧力の増加、 $O_2$  ガス流量の増加に伴い  $O_3$  濃度が減少する傾向を確認できた。この結果は、 $O_3$  発生器メーカーが提示している性能予想曲線 (放電出力は 100%) と同様の傾向であった。

図 4-4 に示すようにガス流量 1.7 L/min では直線性が低い、図 4-5, 4-6 (a) に示すようにガス流量 5.0 L/min, 8.7 L/min では直線性も良く、本試験データからガス流量を一定とした場合の放電出力に対する  $O_3$  濃度を予測することが可能である。 $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレート連続生成試験では、 $O_3$  濃度 9.6% (200 g/Nm<sup>3</sup>) で試験を行う。これらの試験結果から、 $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレート連続生成試験の標準条件である圧力 0.25 MPaG,  $O_2$  ガス流量 8.7 L/min に対し、 $O_3$  発生器の放電出力を 64% に設定すれば良いことが分かった。

一方、 $O_3$  分解装置の性能確認試験では、図 4-8~4-10 に示すように  $O_2$  ガス流量 8.7 L/min で、 $O_3$  分解装置の出口  $O_3$  濃度が 0.1 ppm 以上となった。また、図 4-10 で圧力 0.25 MPaG, 放電出力 40% の条件で出口  $O_3$  濃度が最も高くなった。試験は圧力の高い方から実施しており、 $O_3$  から  $O_2$  へ分解する発熱反応により  $O_3$  分解装置内の温度が上昇した可能性がある。これにより、圧力の低い条件では、装置内の温度上昇に伴い、 $O_3$  が分解しやすくなり、圧力の高い条件よりも出口  $O_3$  濃度が低下した可能性が考えられる。

以上の結果から、 $O_3$  分解装置の出口  $O_3$  濃度は 0.1 ppm 以下で 500 時間使用できる条件で設計していたが、条件を満たしていないことが分かった。 $O_3$  濃度計に  $O_2$  ガスのみを供給した場合は、0 - 0.03 ppm を示したため、 $O_3$  濃度計の検量線のズレや故障は考えにくい。 $O_3$  分解装置が性能を満たさない原因として、不純物 (水分等)、系内温度、 $O_3$  分解触媒量の不足などが考えられるが、まずは  $O_3$  分解触媒量を増やした改良品で再試験を行った。

改良品による  $O_3$  分解試験の装置写真を図 4-11 に示す。表 4-4 に試験結果を示す。図 4-12 には、 $N_2$  ガスを増加した際の出口  $O_3$  濃度の変化を示す。 $N_2$  ガスは  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレート連続生成試験中は使用しないが、装置内をパージする際に使用するため、

合わせて試験データを取得した。O<sub>3</sub>分解装置の出口 O<sub>3</sub>濃度は、O<sub>3</sub>検知器と O<sub>3</sub>ガス検知管の2種類で測定したため、それぞれ①、②として結果を記載した。

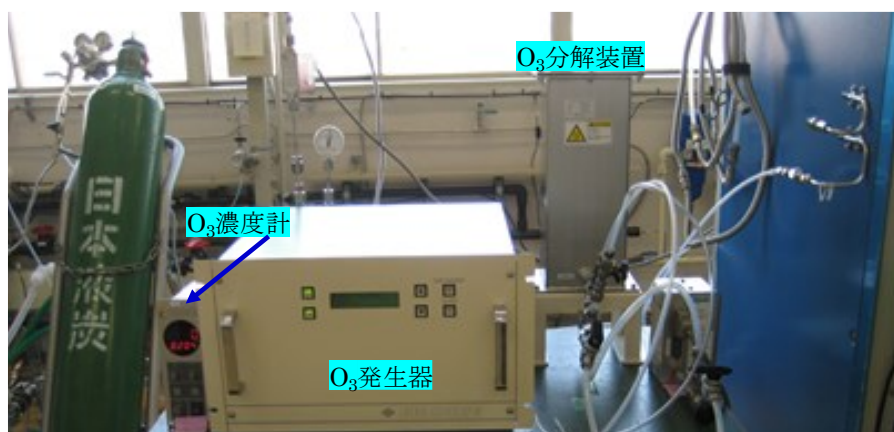


図 4-11 改良品による O<sub>3</sub>分解装置 性能確認試験 装置写真

表 4-4 改良品による O<sub>3</sub>分解装置 性能確認試験 結果まとめ

	O <sub>3</sub> 発生器 出口濃度 / g·(Nm <sup>3</sup> ) <sup>-1</sup>	O <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> ガス流量 / L·min <sup>-1</sup>	CO <sub>2</sub> ガス流量 / L·min <sup>-1</sup>	N <sub>2</sub> ガス流量 / L·min <sup>-1</sup>	O <sub>3</sub> 発生器 入口圧力 / MPaG	O <sub>3</sub> 発生器 出口圧力 / MPaG	O <sub>3</sub> 分解装置 出口濃度 / ppm
Run1	86	8	15.2	8 mL·min <sup>-1</sup>	0.21	0.197	①0.011 ②ND*
Run2	250	8.6	0	— (未記録)	0.21	0.197	①0.026 ②ND*
Run3	28 - 30	0.5 - 0.6	3.9	0.5	0.20	0.197	①0.009 ②ND*
Run4	84 - 89	8	15.2	30 - 210	0.20 - 0.239	0.189 - 0.224	①0.010 - 0.011
Run5	250	8.7	0	8.7 mL·min <sup>-1</sup>	0.21	0.193	①0.020 ②ND*

※O<sub>3</sub>濃度が測定最低レンジ 0.025 ppm 以下を ND と記載.

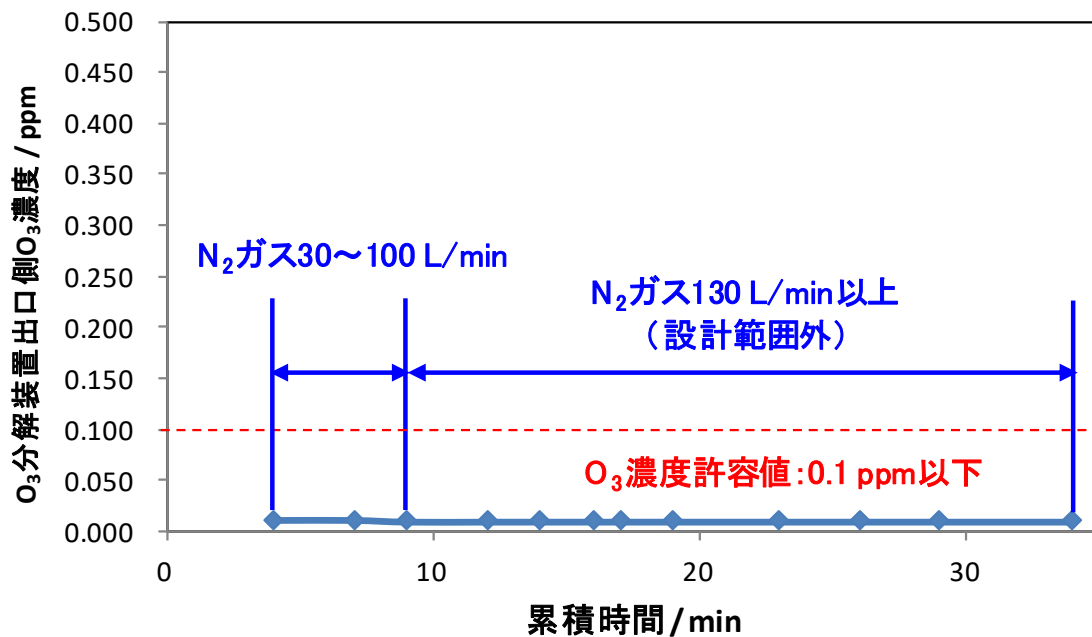


図 4-12 N<sub>2</sub> ガスを増量したケースでの O<sub>3</sub> 分解装置出口側 O<sub>3</sub> 濃度

表 4-4 より，Run1～Run3 において，触媒量を増加させたことにより，O<sub>3</sub> 分解装置の出口 O<sub>3</sub> 濃度が 0.1 ppm 以下となることを確認できた．Run4 では，N<sub>2</sub> ガスを 30 - 210 L/min まで増加させる試験を実施した．図 4-12 に示すように，N<sub>2</sub> ガスが 30 - 100 L/min の範囲では，累積時間 9 min の試験で O<sub>3</sub> 濃度は 0.1 ppm 以下，設計範囲外の 130 - 210 L/min の流量においても，累積時間 25 min の試験で O<sub>3</sub> 濃度は 0.1 ppm 以下を示した．

改良前の O<sub>3</sub> 分解装置について，触媒，充填材を含めて特異な変質や水分混入の形跡は見られず，触媒の充填状態も偏りなども無く問題がなかった．触媒量を増やしたことで出口 O<sub>3</sub> 濃度が 0.1 ppm 以下を満たすことができたため，触媒量の不足が原因であることを確認できた．

#### 4.2.3 まとめ

- 1) O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> ハイドレート連続生成試験の標準条件に対する O<sub>3</sub> 発生器の放電出力を確認することができた．
- 2) 触媒量を増量した O<sub>3</sub> 分解装置の改良品において，O<sub>3</sub> 出口濃度 0.1 ppm 以下を満たすことを確認できた．

- 3) 単体試験では、 $O_3$  発生器と  $O_3$  濃度計の距離が近かったため、フィードバック制御を行わずローカルモードで運転を行った。 $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレート連続生成試験では、フィードバック制御が正常に作動するかを確認する必要がある。
- 4)  $O_3$  分解装置は水分の影響を受けやすいため、 $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレート連続生成試験を行う際は、 $O_3$  分解装置の前段にドレン配管を設置するなどの工夫が必要である。

### 4.3 $O_3 + O_2$ 加圧試験

$O_3$  発生器は耐圧が低いため、 $O_3 + O_2$  ガスを試験圧力に設定できず、 $O_3$  発生器出口以降で  $O_3 + O_2$  ガスを昇圧する必要がある。 $O_3 + O_2$  加圧装置は、ラボスケールのバッチ方式で使用していた  $O_3 + O_2$  加圧装置をスケールアップしたものを製作し、本試験で使用する事とした。図 4-13 に示すように、加圧装置は  $N_2$  ガスとシリンダー内の水により  $O_3 + O_2$  ガスを昇圧している。この方式では、①断熱圧縮によるシリンダー内の温度上昇、②加圧による  $O_3$ ,  $O_2$  分子の衝突、③加圧装置シリンダー内の水への  $O_3 + O_2$  溶解による  $O_3$  ガスの減少が懸念される。

①の対策として、 $O_3 + O_2$  加圧装置のシリンダーを冷媒（エチレングリコール溶液）の入った浴槽に浸して 275-276 K 程度になるようにした。②、③は切り分けられないが、 $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレート連続生成試験にて加圧装置の入口・出口の  $O_3$  ガス濃度を測定し、 $O_3$  ガス分解率を算出した。その結果、加圧条件 2.1 - 2.7 MPaG の範囲では  $O_3$  ガス分解率は約 20 %であることが分かった。

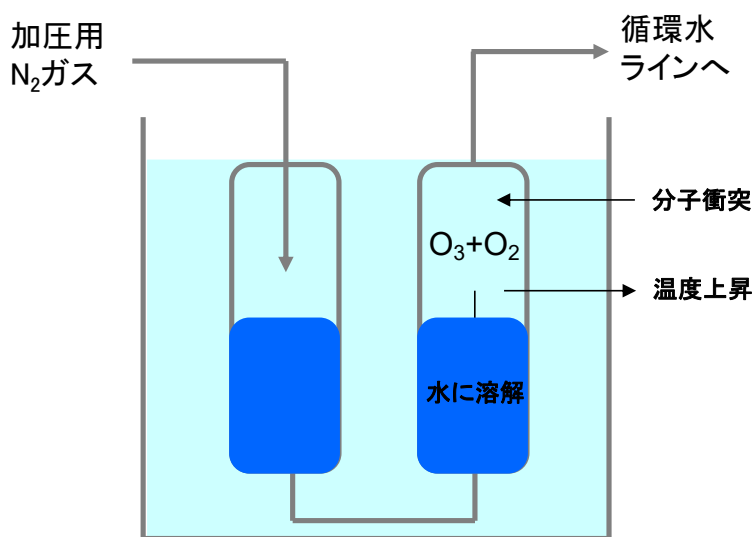


図 4-13 加圧装置フロー

#### 4.4 $O_3 + O_2 + CO_2$ ハイドレート連続生成試験 試験方法

##### 4.4.1 生成試験方法

$O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレート生成試験の簡単な操作手順を以下に示す（詳細な運転要領書については、本論文への掲載を割愛する）。

- ① 循環水冷却器の内側配管，ハイドレート分離器内部，循環水が流れる配管をイオン交換水（型式：S-5，日本錬水株式会社）で満たす。
- ② 循環水流量計（トランジット式・ドップラー式）を起動し，試験条件の流量に設定する。
- ③ 循環水流量安定後，循環水冷却器の外側配管へエチレングリコール溶液（冷媒）を供給し，試験条件の循環水温度まで冷却する。
- ④ 循環水温度安定後， $O_2$  ガス（99.9 vol %）を供給し， $O_3$  発生器を起動して  $O_3 + O_2$  ガスを発生させる。
- ⑤  $O_3 + O_2$  ガスを加圧装置に供給し，2.5 - 3.0 MPa に昇圧する。
- ⑥ 加圧した  $O_3 + O_2$  ガスに  $CO_2$  ガス（99.5 vol %）を配管内で混合し， $O_3 + O_2 + CO_2$  の混合ガスを循環水へ連続的に供給し，循環水ラインを 2.2 - 2.7 MPa の圧力に保持する。
- ⑦ サンプルング容器に  $O_3 + O_2 + CO_2$  の混合ガスを供給し，循環水ラインと同等の圧力に保持し，サンプルング容器を 263 K 程度のエチレングリコール溶液の浴槽に浸す。
- ⑧  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートの生成開始は，目視観察により循環水ラインに設置のサイトグラスから循環水の白濁で確認する。
- ⑨ 各試験条件において，ハイドレート化しなかった水を含む  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートのサンプルをハイドレート分離器底部のバルブを全開にして配管内に重力沈降で落とし，サンプルング容器に 200-300 g 程度採取する。
- ⑩ サンプルング容器を取外し，243 K 程度のエチレングリコール水溶液の浴槽で約 1 時間冷却する。

#### 4.4.2 ハイドレート中の O<sub>3</sub> 濃度分析方法（ヨウ素滴定法）

以下に分析手順を、図 4-14 にヨウ素滴定時の写真を示す。

- ① ヨウ化カリウム 50 g をメスフラスコで水に溶解させて 1 L の溶液とし、褐色の保存容器に入れて冷蔵庫で保存する。沸騰した水 100 ml にでんぷん 1.0 g を溶かす。
- ② ビュレットを 0.01 mol/l チオ硫酸ナトリウム水溶液で共洗いする。
- ③ 2 MPa 程度あったサンプリング容器内を脱圧して大気圧にし、氷を含む O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> ハイドレート（以下、O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> ハイドレート）をアイスピックで粉砕する。
- ④ 密閉可能なフラスコ内に入った 150 ml のヨウ化カリウム水溶液に、粉砕した O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> ハイドレートの一部を投入して密閉する。これを 3 検体用意する。
- ⑤ ハイドレート投入前と投入後のフラスコの質量差を採取したハイドレートの質量とするため、前後の質量を電子秤量（型式：GX-600，株式会社 A&D）で秤量する。
- ⑥ 投入したハイドレートがすべて溶けるまで密閉したフラスコをよく振る。
- ⑦ フラスコに 0.18 mol/l の硫酸を 0.6 ml 加え、溶液の pH を 3.8 にする。
- ⑧ フラスコを撹拌子で撹拌しながらビュレットでチオ硫酸ナトリウム水溶液を滴下する。
- ⑨ ヨウ素の黄色が薄くなったらでんぷん溶液を加え、ヨウ素でんぷん反応の赤紫色が消えるまでチオ硫酸ナトリウム水溶液を滴下する。
- ⑩ チオ硫酸ナトリウム水溶液の滴下量からハイドレート中に取り込まれた O<sub>3</sub> 濃度を求める際に以下の式を使用する。

$$C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3,0} \cdot V_1}{V_2} \quad (4-1)$$

$$m_{\text{O}_3} = C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot M_{\text{O}_3} \quad (4-2)$$

$$w_{\text{O}_3} = \frac{m_{\text{O}_3}}{m_{\text{Hyd}}} \quad (4-3)$$

$C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ : チオ硫酸ナトリウム水溶液の希釈後の濃度

$C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3,0}$ : チオ硫酸ナトリウム水溶液の希釈前の濃度

$V_1$ : チオ硫酸ナトリウム水溶液の原液の量

$V_2$ : チオ硫酸ナトリウム水溶液の希釈後の量

$m_{O_3}$ : ハイドレート中の  $O_3$  の質量

$V_{Na_2S_2O_3}$ : 滴下したチオ硫酸ナトリウムの量

$M_{O_3}$ :  $O_3$  の分子量

$w_{O_3}$ :  $O_3$  の質量分率

$m_{Hyd}$ : ハイドレートの質量

各々の測定不確かさは以下の式で表されるガウスの誤差伝播則によって合成される。

$$u_c = \sqrt{\sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 \delta x_i^2} \quad (4-4)$$

(4-1), (4-2), (4-3)式を(4-4)式にそれぞれ代入すると合成不確かさは以下のように導かれる。

$$\delta C_{Na_2S_2O_3} = \sqrt{\left(\frac{\delta C_{Na_2S_2O_3} \cdot V_1}{V_2}\right)^2 + \left(\frac{C_{Na_2S_2O_3} \cdot \delta V_1}{V_2}\right)^2 + \left(-\frac{C_{Na_2S_2O_3} \cdot V_1}{V_2^2} \delta V_2\right)^2} \quad (4-5)$$

$$\delta m_{O_3} =$$

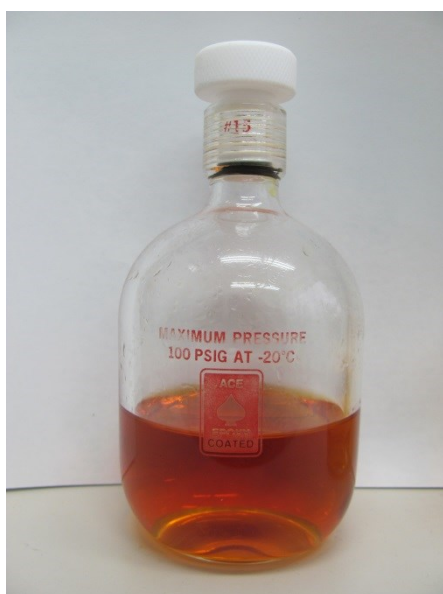
$$\sqrt{(\delta C_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3} \cdot M_{O_3})^2 + (C_{Na_2S_2O_3} \cdot \delta V_{Na_2S_2O_3} \cdot M_{O_3})^2 + (C_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3} \cdot \delta M_{O_3})^2} \quad (4-6)$$

$$\delta w_{O_3} = \sqrt{\left(\frac{1}{m_{Hyd}} \cdot \delta m_{O_3}\right)^2 + \left(-\frac{m_{O_3}}{m_{Hyd}^2} \cdot \delta m_{Hyd}\right)^2} \quad (4-7)$$

本実験では拡張係数  $k$  を 2 とし、95%以内の拡張不確かさとして表した。

① 上記の式で 3 検体の  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレート中の  $O_3$  濃度の平均値を算出する。





(a) ヨウ化カリウム水溶液と  $O_3$  との反応 (b) チオ硫酸ナトリウム水溶液で溶液の色が変化



(c) ヨウ素でんぷん反応

(d) 溶液が無色透明になった時点で滴定を終了

図 4-14 ヨウ素滴定法

#### 4.4.3 ハイドレート中の $O_3 + O_2 + CO_2$ ガス含有率の分析方法

- ① 粉砕した  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートを 3 つの容器に 3 検体分採取する。
- ② サンプル質量を電子秤量（型式：GX-600，株式会社 A&D）で測定し，室温または温浴でハイドレートを溶解させ，容器の蓋を開けてガスを排出する。
- ③ ガスを抜いた後の容器の質量を電子天秤で測定する．サンプルを再び凍結し，溶解させる．②～③の操作を 3 回繰り返す。
- ④ ハイドレート溶解前と溶解後の質量の差分（3 回測定した合計）をハイドレート中の  $O_3 + O_2 + CO_2$  ガス質量とする。

#### 4.4.4 ハイドレートの X 線回折分析方法

- ①  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレート（以下，サンプル）を窒素雰囲気中，100 K 未満の温度で X 線回折の分析用に細かく粉砕する。
- ② 銅製の試料ホルダーに上からサンプルを載せ，装填されたサンプルを，平行ビームアラインメントで Ultima III 回折システム（株式会社リガク）によって生成された CuK $\alpha$  放射線に露光する。
- ③ 各サンプルの測定は 123 K で 0.02 の刻み幅で  $\theta / 2\theta$  スキャンモードで行い，サンプルの格子定数の分析は RIETAN-2000 プログラムを用いた全パターンフィッティング法によって行う [63]。

表 4-5 に X 線回折により分析する貯蔵後の試験サンプルを示す。

表 4-5 X 線回折分析サンプル

サンプル No.	貯蔵温度 / K	ハイドレート中の $O_3$ ガス濃度 / mass%	ハイドレート中の $O_3 + O_2 + CO_2$ 質量 / mass%
1	248	0.18 (21 日貯蔵後)	5.38 (21 日貯蔵後)
2	248	0.18 (4 ヶ月貯蔵後)	2.31 (4 ヶ月貯蔵後)
3	248	0.25 (2 ヶ月貯蔵後)	3.02 (2 ヶ月貯蔵後)
4	213	0.19 (5 ヶ月貯蔵後)	2.02 (5 ヶ月貯蔵後)
5	213	0.37 (3 ヶ月貯蔵後)	3.94 (3 ヶ月貯蔵後)
6	213	0.25 (2 ヶ月貯蔵後)	3.01 (2 ヶ月貯蔵後)
7	213	0.17 (2 ヶ月貯蔵後)	2.81 (2 ヶ月貯蔵後)
8	213	0.29 (2 ヶ月貯蔵後)	3.49 (2 ヶ月貯蔵後)

#### 4.4.5 ハイドレートの貯蔵試験方法

図 4-15 に示す貯蔵容器（1.8 L ステンレス容器）に粉碎した  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートを入れ，図 4-16 に示す冷凍庫で大気圧，低温下で長期貯蔵試験を行った．表 4-6 に試験条件を，表 4-7 に分析項目を示す．

加えて，高温での短期貯蔵試験も行った．表 4-8 に試験条件と分析項目を，図 4-17 にタイベックで梱包して貯蔵したハイドレートを示す．



図 4-15 ハイドレート貯蔵容器

図 4-16 ハイドレート貯蔵容器保管用冷凍庫

表 4-6 ハイドレート貯蔵試験条件

試験項目	試験条件
貯蔵方法	冷凍庫（日本フリーザー株式会社，型式 D-201HC，型式 NF-75SF3K），1.8 L ステンレス容器
貯蔵温度	213 K，248 K，258 K
貯蔵圧力	大気圧
サンプル量	250 g 程度
貯蔵期間	6 ヶ月

表 4-7 ハイドレート貯蔵試験 分析項目

分析項目	分析方法	分析頻度
ハイドレート中の O <sub>3</sub> 濃度	4.4.2 に記載の方法	1 日後, 7 日後,
ハイドレート中の O <sub>3</sub> +O <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub> 質量	4.4.3 に記載の方法	それ以降は 1 ヶ月ごと

表 4-8 試験条件及び分析項目（短期間・高温側貯蔵試験）

項目	条件
貯蔵方法	冷凍機付インキュベーター（パナソニックヘルスケア株式会社 型式 MIR-154）， タイベック（ガスを通気し，液体を通しにくい包装シート）
貯蔵温度	263 K, 268 K
貯蔵圧力	大気圧
サンプル量	数 g 程度
貯蔵期間	3 日間
分析項目	ハイドレート中の O <sub>3</sub> 濃度
分析頻度	3 h ごと（6 h 後まで）



図 4-17 タイベック梱包の貯蔵試験用ハイドレート

## 4.5 O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> ハイドレート連続生成試験 試験結果

### 4.5.1 O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> ハイドレート生成試験（初期試験）結果

図 4-18 に O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> ハイドレート生成時のトレンドの代表例を示す。O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> ガスは連続的に供給しているため、装置内の圧力変動は少ない。O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> ハイドレート生成が開始すると、サイトグラスからの目視観察により循環水が白濁し、ハイドレートの生成熱で一時的に循環水温度が上昇する傾向が見られた。この結果から、設計した装置で O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> ハイドレートが生成できることを確認できた。一方で、装置の運転時間 30 分以内で循環水流量が初期の約 35% 減少する傾向が見られた。また、サンプリングしたハイドレート中の O<sub>3</sub> 濃度は、0.027 mass%（3 検体の平均値、その中の最小値は 0.018 mass%）とラボスケールのバッチ方式で生成したサンプルに比べて 1/100 程度の O<sub>3</sub> 濃度であった [59]。

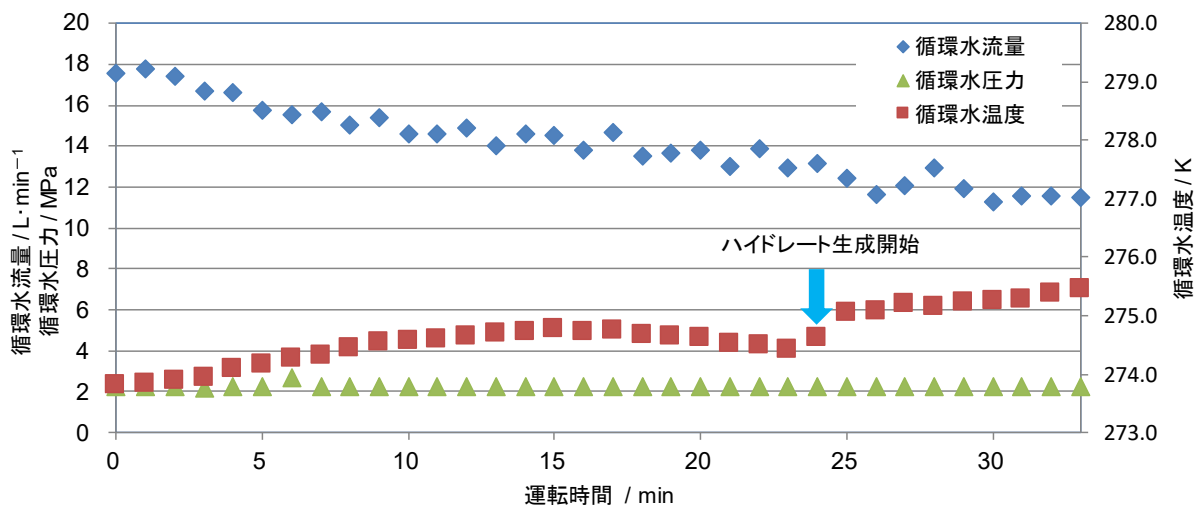


図 4-18 O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> ハイドレート生成試験 トレンド

### 4.5.2 O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> ハイドレートの閉塞と低 O<sub>3</sub> 濃度の原因分析（FTA 解析）

4.5.1 の結果より、ハイドレートにより装置内が閉塞して、装置の運転時間が短くなってしまったことが考えられた。図 4-19 に閉塞時の機器間の差圧の経時変化を示す。

図 4-19 より、O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> ハイドレートが生成開始してから初期の圧力損失  $\Delta P$  は、どの機器間でも同様に上昇傾向となっている。そこで、O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> ハイドレート生成初期から閉塞が始まっているのか、ある時点から閉塞が始まったのかを検証した。

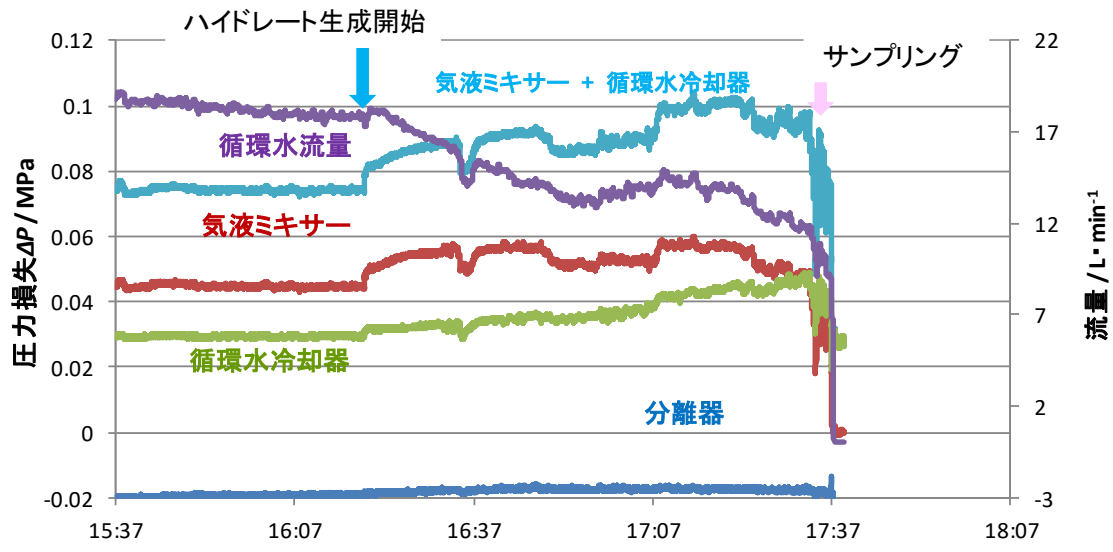


図 4-19 機器間の差圧 経時変化

圧力損失（以下、 $\Delta P$ ）は、以下の Darcy-Weisbach の式（4-8）で表される。

$$\Delta P = \lambda \times (\rho u^2 / 2) \times (L / D) \dots \dots \dots (4-8)$$

$\Delta P$ ：摩擦による流れのエネルギー損失 [Pa]  $\lambda$ ：管摩擦係数 [-]  $\rho$ ：密度 [ $\text{kg} / \text{m}^3$ ]

$u$ ：管内の平均流速[m / s]  $L$ ：管の長さ[m]  $D$ ：管の内径[m]

管摩擦係数  $\lambda$  は、ブラジウスの式 ( $2000 < Re < 10^5$ ) (4-9) で表される。

$$\lambda = 0.3164 / Re^{-1/4} \dots \dots \dots (4-9)$$

(4-8)、(4-9) 式より、 $\Delta P$  は (4-10) 式で表される。

$$\Delta P = 0.1582 \times (\mu^{1/4} \times \rho^{3/4} \times u^{7/4} \times L) / D^{5/4} \dots \dots \dots (4-10)$$

粘度  $\mu$  以外は係数  $K$  とおき、 $\Delta P$  と  $u$  の比を (4-11) 式で表す。

$$\Delta P / u^{7/4} = K \mu^{1/4} \dots \dots \dots (4-11)$$

$$K = 0.6328 \times (\rho^{3/4} \times L) / D^{5/4}$$

$\text{O}_3 + \text{O}_2 + \text{CO}_2$  ハイドレート生成開始を  $\Delta P_0 / u_0^{7/4}$  とし、 $\Delta P_0 / u_0^{7/4}$  と各時間の  $\Delta P_n / u_n^{7/4}$  との比率の経時変化を図 4-20 に示す。

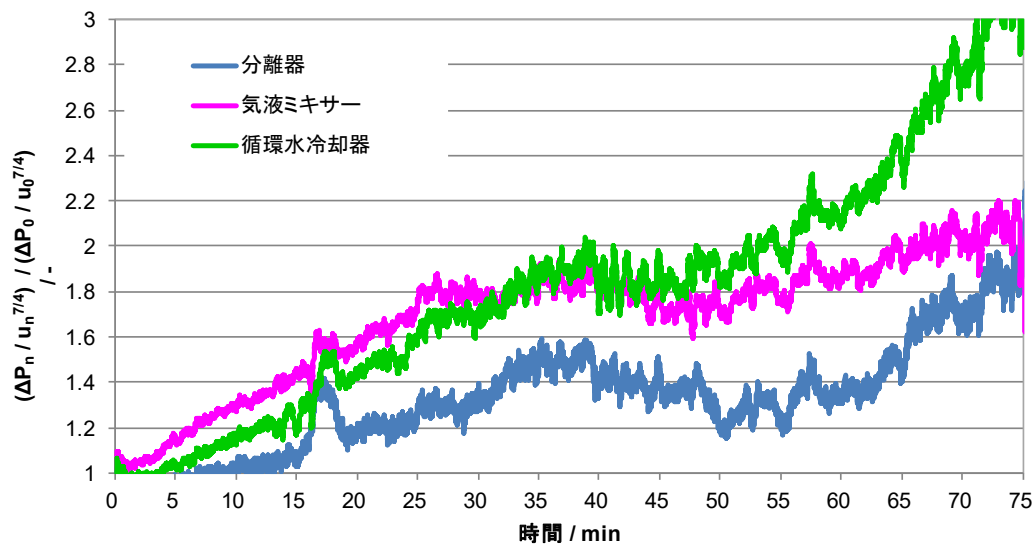


図 4-20  $(\Delta P_n / u_n^{7/4}) / (\Delta P_0 / u_0^{7/4})$  の経時変化

図 4-20 より，生成初期（生成開始から 1 時間）は  $(\Delta P_n / u_n^{7/4}) / (\Delta P_0 / u_0^{7/4})$  の傾きが各機器で変わらないことから，粘度変化がどの機器にも同様に影響を与えていることが分かる．

装置内のハイドレート濃度は，下記 (4-12) 式で表される．

ハイドレート濃度 [mass %]

$$= \text{平均ハイドレート生成速度 [kg/h]} \times \text{運転時間 [h]} / \text{装置内液量 [kg]} \cdots \cdots (4-12)$$

図 4-20 の試験におけるハイドレート平均生成速度は 1.3 kg/h，装置内液量 9 kg から (4-12) 式より，1 時間後のハイドレート濃度は約 14 mass%であることが分かった．ハイドレート濃度が約 14 mass%の時の液の粘度は水の 2.3 倍となる [64]．

一方， $Re$  数は下記の (4-13) 式で表される．

$$Re = D u \rho / \mu \cdots \cdots (4-13)$$

$D$  : 管の内径 [m]     $\rho$  : 密度 [kg/m<sup>3</sup>]     $u$  : 管内の平均流速 [m/s]

$\mu$  : 粘度 [Pa·s]

ハイドレート生成開始前は循環水の  $Re$  数が約 12000 の乱流領域であったが，配管の内径が変わらないと仮定した場合，(4-13) 式より粘度が 2.3 倍になった時点から  $Re$

は臨界域の 2000 - 4000 と低下する。これにより、循環水の流れが悪くなりハイドレートが装置内で滞留することで閉塞が促進されたと考える。図 4-20 より、ハイドレート生成後期は循環水冷却器の  $(\Delta P_n / u_n^{7/4}) / (\Delta P_0 / u_0^{7/4})$  の値が他と比較して高くなった。この結果から、最終的には循環水冷却器でハイドレートが詰まって閉塞することが分かった。

これらの結果を踏まえて、ハイドレート連続生成の安定化（ハイドレートによる閉塞回避）とハイドレート中 O<sub>3</sub> 高濃度化に対し FTA 解析によるパラメータの影響度評価を行った。

ハイドレート連続生成の安定化（ハイドレートによる閉塞回避）、ハイドレート中 O<sub>3</sub> 高濃度化に対する FTA 解析の結果をそれぞれ図 4-21, 図 4-22 に示す。



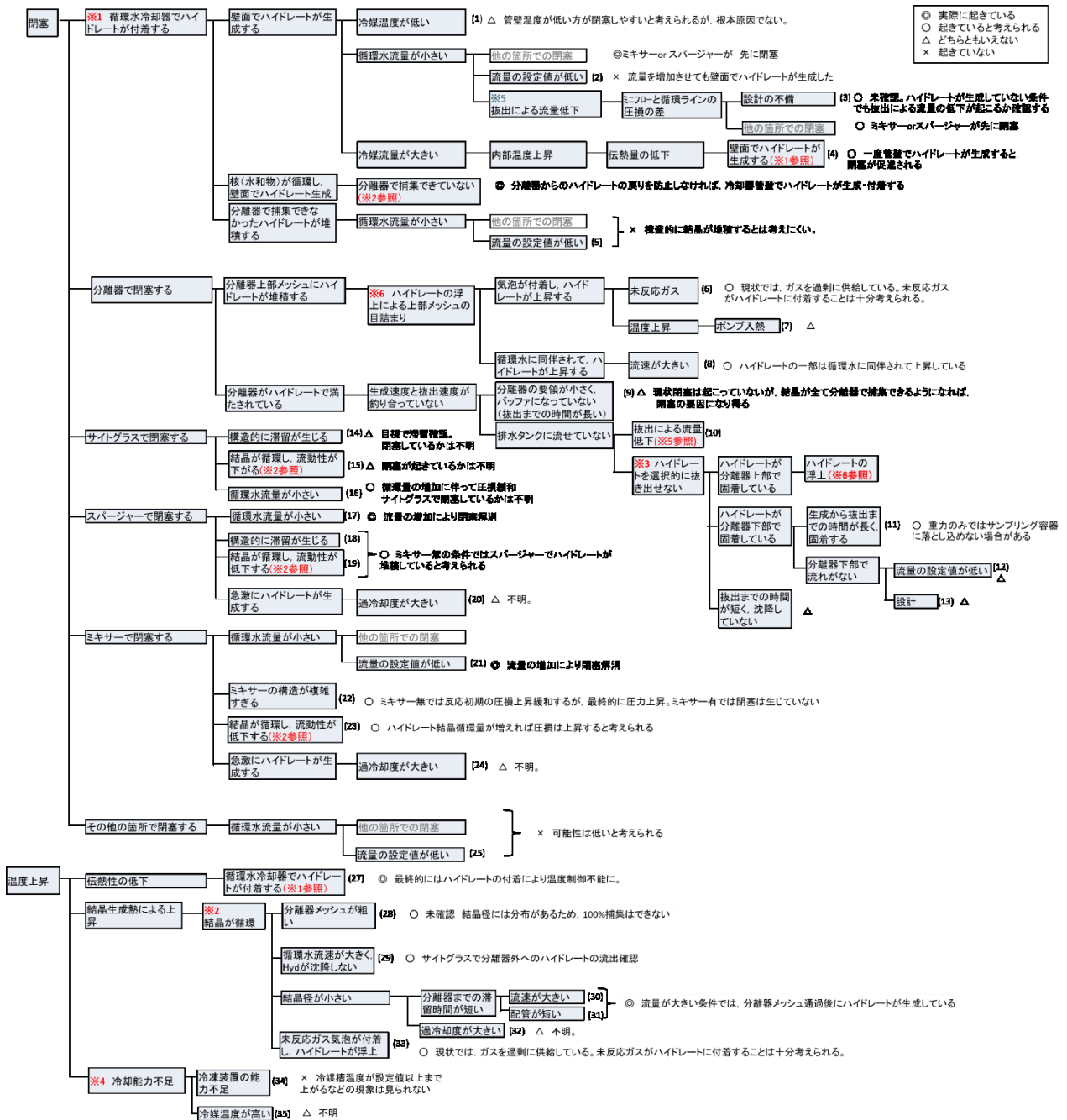


図 4-21 FTA 解析 (ハイドレイト連続生成の安定化)

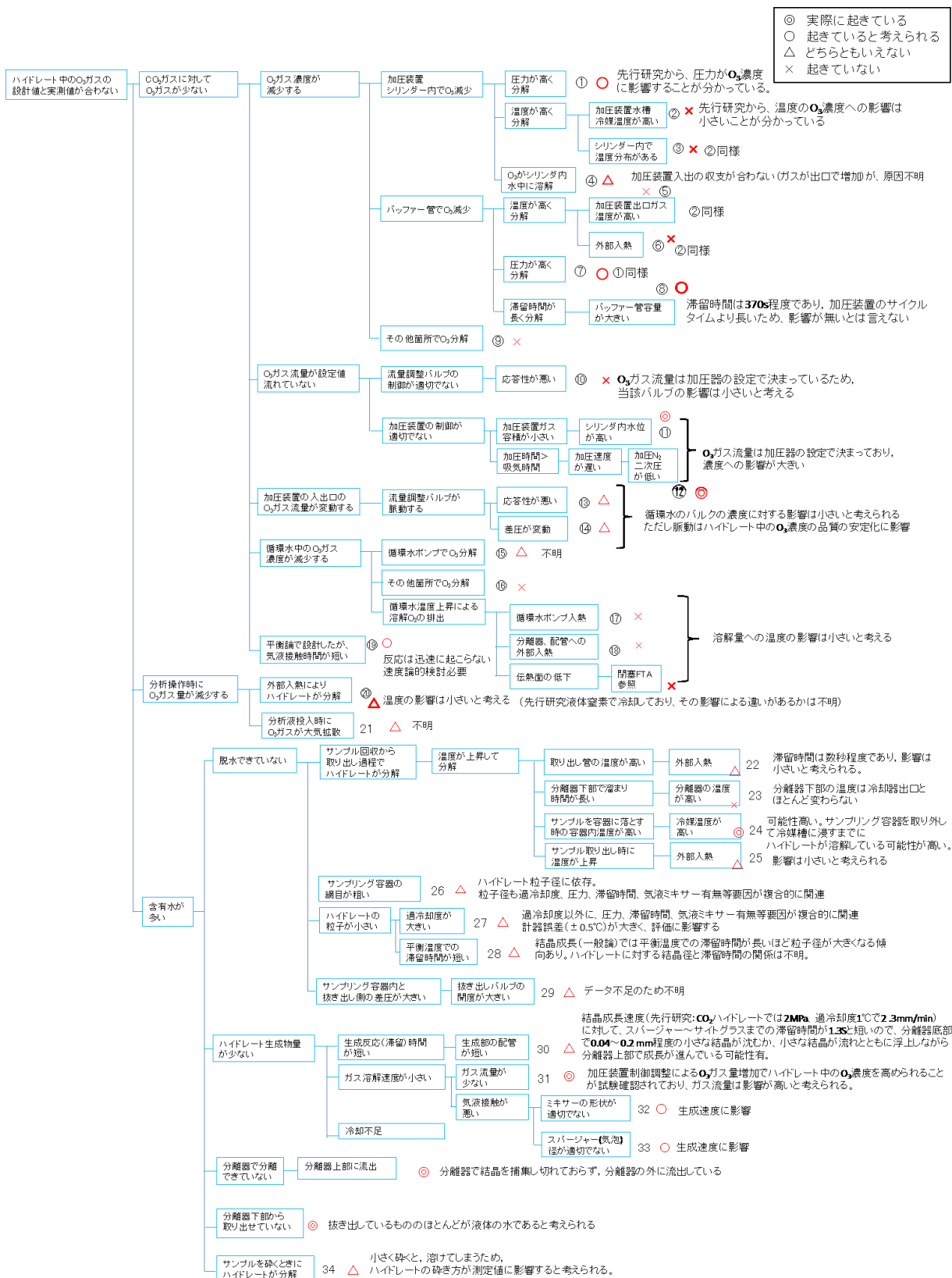


図 4-22 FTA 解析 (ハイドレート中 O<sub>2</sub> 高濃度化)

FTA 解析で抽出したパラメータの影響度を◎ (3), ○ (2), △ (1), × (0) とし、各パラメータに対する影響度の合計値を算出した結果を表 4-9 に示す。

表 4-9 パラメータ選定のための影響度評価

項目	影響度
循環水流量	39
ガス流量	15
気液ミキサー構造	14
冷媒温度	4
循環水温度	7
ハイドレートサンプリングまでの時間	2
スパージャー孔径	2
分離器内部のメッシュ	12
圧力	6

表 4-9 よりガス流量、循環水流量、循環水温度の 3 つのパラメータを選定した。影響度の高かった気液ミキサーの構造、分離器内に設置されているメッシュについては、高圧ガス設備下での組み替え試験は煩雑であることから今回の試験では検証の対象から除外した。

一方、圧力損失と流速の比の分析により、ハイドレートにより最終的には循環水冷却器で閉塞することが分かっている。循環水冷却器に分離器で分離しきれなかった循環水中のハイドレートに戻さないことにより、閉塞を回避できるのではないかと考えた。そこで、循環水中に含まれるハイドレートを分解させるために、分離器と循環水冷却器の間に設置されている配管をヒーターで加熱するという項目を加え、計 4 つのパラメータを選定した。

#### 4.5.3 ハイドレート連続生成の安定化, O<sub>3</sub>高濃度化に対するパラメータ評価

4.5.2 でハイドレート連続生成の安定化, O<sub>3</sub>高濃度化に影響度の高い4つのパラメータを選定し, これらパラメータを用いて評価試験を行うこととした. 4つのパラメータを評価する場合に, 多元配置法(総当たり)の試験では81通りの試験が必要となる. そこで, 本試験では品質工学手法(タグチメソッド)を用いることとした. 品質工学手法では, パラメータ数に応じて決まった試験条件の組合せの法則が存在し, 一度に多くの因子を効率的に評価するときに用いる実験の配列表である直交表を用いる [65, 66]. 本試験では, 4パラメータで3水準のL9直交表を用いて評価することとした [67-71]. 表4-10にL9直交表①の試験条件と固定条件を示す.

表4-10 L9直交表①

Run No.	ガス流量 / L・min <sup>-1</sup>	循環水流量 / L・min <sup>-1</sup>	配管加熱量 / kW	循環水温度 / K
1	21	4.5	0	273.6
2	21	9	0.5	273.8
3	21	17	1	274.0
4	10	4.5	0.5	274.0
5	10	9	1	273.6
6	10	17	0	273.8
7	30	4.5	1	273.8
8	30	9	0	274.0
9	30	17	0.5	273.6

#### 固定条件

圧力: 2.1-2.2 MPa    スパージャー孔径: 10 μm    気液ミキサー: 有

供給ガスモル比 O<sub>3</sub>+O<sub>2</sub>: CO<sub>2</sub> = 7:3-4:6

O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub>加圧装置入口 O<sub>3</sub>濃度: 208 g/Nm<sup>3</sup>    冷媒入口温度: 262 K

ハイドレートサンプリング: 循環水流量が1/2になった時

循環水流量半減時間、 $O_3 + O_2 + CO_2$ ハイドレート生成速度、ハイドレート中の $O_3 + O_2 + CO_2$ 質量に対する $O_3$ 質量の比への影響を4パラメータに対する要因効果図で整理した結果を図4-23～図4-25に示す。

図4-23では、循環水流量半減時間をハイドレート連続生成の安定化の指標とし、試験結果から4つのパラメータの影響度を評価した。ガス流量が増加するにつれて、循環水流量半減時間（以下、連続運転時間）が短くなる傾向が見られた。 $O_3 + O_2 + CO_2$ ハイドレート生成量が増加し、循環水ラインの配管が詰まり易くなったためと考えられる。循環水流量が増えると、連続運転時間は長くなる傾向となり、循環水ラインの配管内壁へ $O_3 + O_2 + CO_2$ ハイドレートが付着しにくくなったためと考える。

一方、配管への入熱量が増加すると、連続運転時間が短くなる傾向となった。入熱によって溶解した $O_3 + O_2 + CO_2$ ハイドレートからガス放出され、循環水冷却器に戻って $O_3 + O_2 + CO_2$ ハイドレートが再形成して循環水冷却器の内壁に付着し閉塞した可能性が考えられる。

循環水温度については、その傾向を正しく評価することができなかった。循環水温度が低い場合はハイドレートの生成速度が上がって配管が詰まる傾向となるが、一方で $O_3 + O_2 + CO_2$ ハイドレートの結晶径は小さくなる。 $O_3 + O_2 + CO_2$ ハイドレートの結晶径は小さくなるほど流れやすくなるため、 $O_3 + O_2 + CO_2$ ハイドレートの生成量増加と $O_3 + O_2 + CO_2$ ハイドレート結晶の流れやすさの間にはトレードオフがあり、このような傾向になったと考えられる。

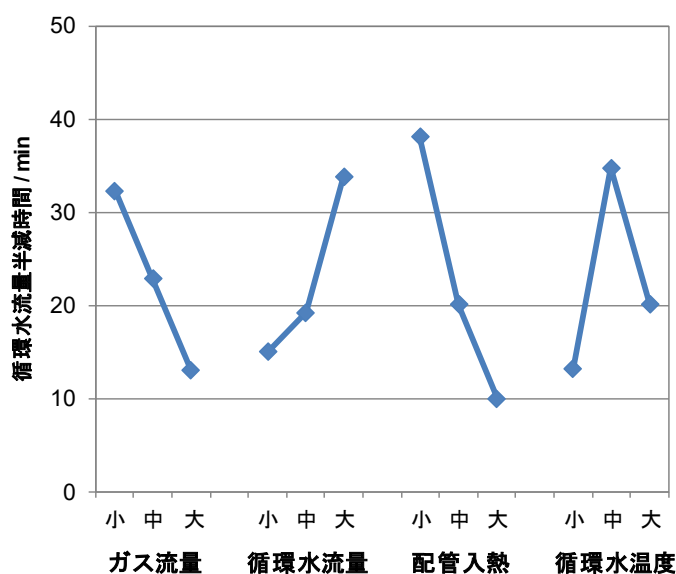


図4-23 循環水流量半減時間に対する要因効果図

図 4-24 より、ガス流量と循環水流量が大きく、循環水温度が低い場合、 $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートの生成速度（生成量）は増加する傾向が見られた。循環水流量が大きいと除熱量が増え、生成熱に伴う循環水の温度上昇を抑えることができ、循環水温度が低いほど平衡温度との差がドライビングフォースとなって生成速度が増加すると考えられる。

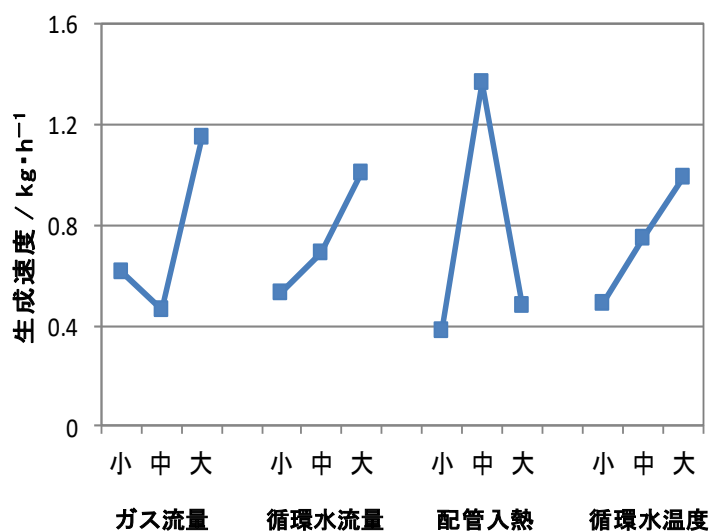


図 4-24  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレート生成速度に対する要因効果図

図 4-25 では、ハイドレート中の  $O_3 + O_2 + CO_2$  質量に対する  $O_3$  質量の比を指標とし、試験結果から 4 つのパラメータの影響度を評価した。ガス流量が減少するにつれて、ハイドレート中の  $O_3 + O_2 + CO_2$  質量に対する  $O_3$  質量の比が高くなる傾向が見られた。ガス流量が大きいと、循環水での滞留時間は減少するため、ハイドレート中の  $O_3$  濃度が低くなったと考えられる。循環水温度については 4 つのパラメータの影響度を正しく評価することができなかったが、循環水流量の増減はハイドレート中の  $O_3$  濃度に影響を与えないことが分かった。

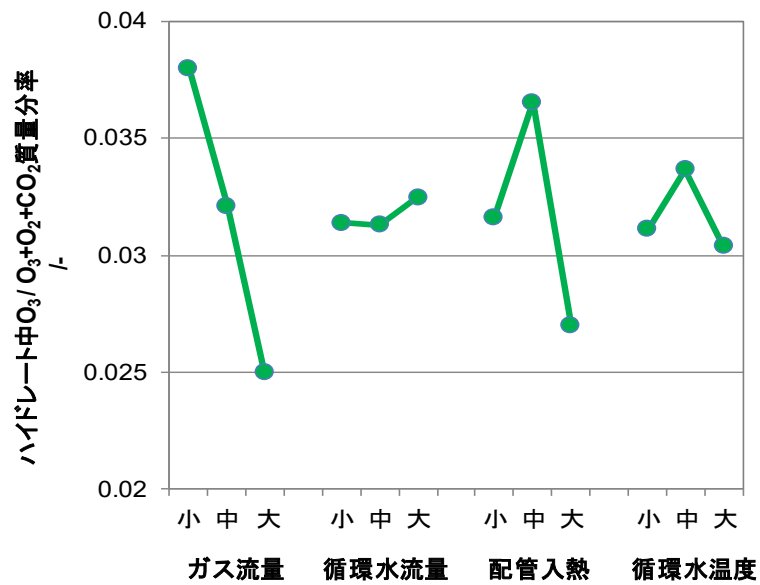


図 4-25 ハイドレート中の O<sub>3</sub> 質量 / O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> 質量に対する要因効果図

表 4-11 に L9 直交表試験の結果まとめを示す。表 4-11 の結果から、L9 直交表試験の最適条件として、循環水流量半減時間が長く、ハイドレート中の O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> 質量に対する O<sub>3</sub> 質量の比が高い条件 6 を選定した。この時のハイドレート中 O<sub>3</sub> 濃度は 0.15 mass% であった。

表 4-11 L9 直交表試験①結果

Run No.	流量半減時間 / min	ハイドレート中 O <sub>3</sub> 濃度 / mass%	O <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> 質量 / mass%	ハイドレート中の O <sub>3</sub> 質量 / O <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> 質量 / -	O <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> ハイドレート生成速度 / kg·h <sup>-1</sup>
1	28	0.14	4.61	0.030	0.14
2	29	0.12	3.12	0.038	1.05
3	12	0.07	2.54	0.028	0.21
4	12	0.08	1.91	0.042	0.77
5	14	0.07	2.22	0.032	0.54
6	71	0.15	3.69	0.041	0.52
7	5	0.06	2.74	0.022	0.68
8	15	0.07	2.93	0.024	0.48
9	19	0.08	2.73	0.029	2.29

最適条件（条件 6）の再現性試験を実施し、その結果を表 4-12 に示す。再現性試験より、循環水流量半減時間は再現したが、O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> ハイドレート生成速度、ハイドレート中の O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> 質量に対する O<sub>3</sub> 質量の比は循環水流量半減時間に比べると再現性が低かった。O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> ハイドレート生成速度については、最適条件は再現性試験に比べ、分離器出口の保圧弁のガス排出変動幅が大きかったことで圧力変動が大きくなり、生成速度に差が生じてしまったと考えられる。ハイドレート中の O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> 質量に対する O<sub>3</sub> 質量の比については、O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> ガスは加圧装置出口の流量制御が難しく変動が生じてしまうため、供給ガス中の O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> のモル比が最適条件の方が再現性試験に比べて低かったことが原因と考えられる。



表 4-12 再現性試験結果

条件	流量半減 時間 / min	O <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> ハイドレート 生成速度 / kg·h <sup>-1</sup>	ハイドレート中の O <sub>3</sub> 質量/ O <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> 質量 / -
最適条件 (条件 6)	71	0.52	0.041
再現性試験	73	1.24	0.053
再現性試験と最適条件の差	2	0.72	0.012

L9 直交表試験では、最適条件に対して、循環水流量半減時間や O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> 生成速度の評価指標に対して、中間値と推定される条件で比較試験を行う。比較試験の条件は、L9 直交表試験の要因効果図から標準的な条件で、最適条件と比較し利得が小さくなりすぎないように選定した。表 4-13 に比較試験条件を、表 4-14 に要因効果図から予想される推測値、試験結果（実験値）を示す。表 4-14 より、循環水流量半減時間は推定値と実験値の利得に差が無く、再現性が良い事が分かった。O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> 生成速度、ハイドレート中の O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> 質量に対する O<sub>3</sub> 質量の比については推定値と実験値の利得に乖離が見られた。再現性試験と同様に、圧力変動や供給ガス中の O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> のモル比の変動の影響が乖離の原因となった可能性が考えられる。

表 4-13 比較試験条件

条件	ガス流量 / L·min <sup>-1</sup>	循環水流量 / L·min <sup>-1</sup>	配管加熱量 / kW	循環水温度 / K
最適条件 (条件 6)	10	17	0	273.8
比較試験	20.7	9	0	273.6

表 4-14 比較試験 推定値／実験値

条件	流量半減時間		O <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> ハイドレート 生成速度		ハイドレート中の O <sub>3</sub> 質量／ O <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> 質量	
	/ min		/ kg・h <sup>-1</sup>		/-	
	推定値	実験値	推定値	実験値	推定値	実験値
最適条件 (条件 6)	71	71	0.52	0.52	0.041	0.041
比較試験	32	33	0.30	1.29	0.030	0.042
利得	39	38	0.22	-0.77	0.011	-0.001

図 4-23 では循環水温度は傾向を正しく評価することができなかったが、最適条件から循環水温度を 273.8 K から 274.0 K に変更して、図 4-23 と同じ傾向が見られるか比較する試験を実施した。表 4-15 に推定値と実験値を示す。

表 4-15 流量半減時間に対する循環水温度の影響（再試験）

条件	流量半減時間	
	推定値	実験値
273.8 K (最適条件 (条件 6))	71	71
274.0 K	49	48
利得	22	23

表 4-15 の結果より、循環水温度の推定値と実験値の利得に差が無く、要因効果図で循環水温度が「高」と「中」の再現性は取れていることが分かった。

L9 試験の最適条件からさらにハイドレート中の  $O_3$  濃度を高めるため、圧力と供給ガス中の  $O_3 + O_2$  モル比を増加する試験を実施することとした。さらに、循環水冷却器に付着するハイドレートを溶解するプロセス（以下、閉塞復旧操作）を運転中に追加して運転時間を延ばすことで、総ハイドレート生成量を増やして分離器内の  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレート濃度を高める操作を行った。

閉塞復旧操作の手順を以下に示す。

- ①  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレート生成確認から 30 - 70 min 後に、 $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートサンプリング（1回目）を行う。
- ② 循環水流量が 50 - 65%程度まで低下した後に、循環水冷却器への冷媒供給及び循環水ラインへの  $CO_2$  ガス供給を停止する。
- ③ 循環水冷却器に温媒を供給し、循環水温度を 279-282 K まで上げる。
- ④  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレート（白濁）を完全に消失させ、循環水流量を初期流量まで戻す。
- ⑤  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレート生成停止時間は 30 min 程度とし、再び冷媒供給及び  $CO_2$  ガス供給を行い、 $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートを再生成させる。
- ⑥  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートの再生成を確認し、循環水流量がゼロになる前に  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートサンプリング（2回目）を行う。

$O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートは、加熱によって完全に溶解した後も、ガス供給と冷却を再開することで再生成可能であることが分かった。 $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレート溶解により循環水中に放出されたガスは、排ガスとして分離器から排出されることを確認している。これにより、 $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートを再生成しても、循環水冷却器内で放出されたガスによりハイドレートが局所的に生成して閉塞を促進することは無いことが分かった。表 4-16 に圧力、ガスモル比、運転方法を変更した試験結果を、表 4-17 にハイドレート中  $O_3$  濃度及び  $O_3 + O_2 + CO_2$  質量の分析結果を示す。

表 4-16 圧力, ガスモル比, 運転方法変更試験

条件	圧力 / MPa	O <sub>3</sub> +O <sub>2</sub> : CO <sub>2</sub> ガスモル比 / -	総運転時間 / h	ハイドレート中 O <sub>3</sub> 濃度 / mass%
最適条件 (条件 6)	2.2	0.39 : 0.61	1.5	0.15
圧力, ガスモル比, 運転方法 変更試験①	2.7	0.53 : 0.47	2.0	0.26
圧力, ガスモル比, 運転方法 変更試験②	2.7	0.67 : 0.33	3.2	0.27

表 4-16 に示すように, 閉塞復旧操作を実施し, 圧力を 2.2 MPa から 2.7 MPa に変更し, O<sub>3</sub>+O<sub>2</sub> ガスモル比を 5 - 7 まで高めた. その結果, 総運転時間 (温媒供給及び冷媒停止時間を除く) 2 時間で O<sub>3</sub> 濃度 0.26 mass% のハイドレートが得られ, L9 直交表試験実施前のハイドレート中 O<sub>3</sub> 濃度 0.018-0.027 mass% と比べて O<sub>3</sub> 濃度を 10 - 14 倍高めることができた. また, 表 4-17 に示すように閉塞復旧操作を実施した場合でも, ハイドレート中の O<sub>3</sub>+O<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub> 質量に対する O<sub>3</sub> 質量の比は大幅に変わらないことが分かった.

本試験ではハイドレート分離器底部のバルブを全開し, 重力沈降でサンプリングを行った. その結果, 1 回の試験で約 250 g, 1 日 2 回試験を実施すれば 1 日あたり約 500 g の O<sub>3</sub>+O<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub> ハイドレートをサンプリングできることが分かった.

図 4-26 に O<sub>3</sub> 濃度 0.26 mass% のハイドレートを示す. O<sub>3</sub> を含むことにより, 青白い結晶となっていることを確認できた [59, 72].

表 4-17 ハイドレート中 O<sub>3</sub> 濃度及び O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> 質量

Run No.		ハイドレート中	ハイドレート中	ハイドレート中 O <sub>3</sub> 質量 /
		O <sub>3</sub> 濃度 / mass%	O <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> 質量 / mass%	O <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> 質量 / -
1	サンプル (1 回目)	0.09	2.71	0.033
	サンプル (再生成後)	0.14	4.79	0.029
2	サンプル (1 回目)	0.18	2.61	0.069
	サンプル (再生成後)	0.26	4.66	0.059
3	サンプル (1 回目)	0.1	1.7	0.059
	サンプル (再生成後)	0.27	4.7	0.057

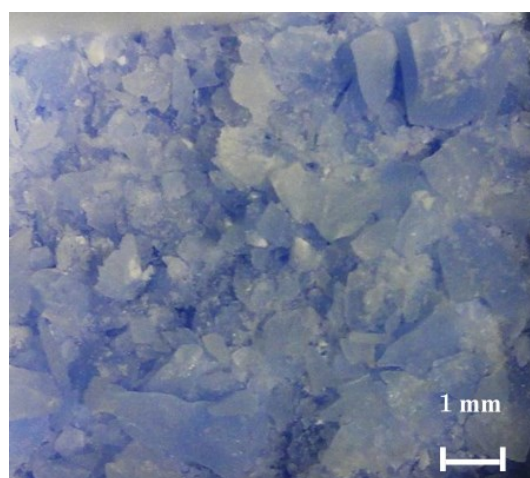


図 4-26 O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> ハイドレート (ハイドレート中 O<sub>3</sub> 濃度 0.26 mass%)

X 線回折により，得られたサンプル中にハイドレートが含まれているか検証した [73]. 図 4-27 にサンプルの PXRD パターンを示す. このパターンは，サンプルが 11.852 (1) Å の格子定数を有する構造 I のハイドレートと，六方晶氷との混合物であることを示している. ハイドレートと氷のピーク位置 (緑縦線) との比較から，サンプル中にハイドレートが含まれていることを確認した. また，サンプル中のハイドレートの質量は 12 mass %であった.

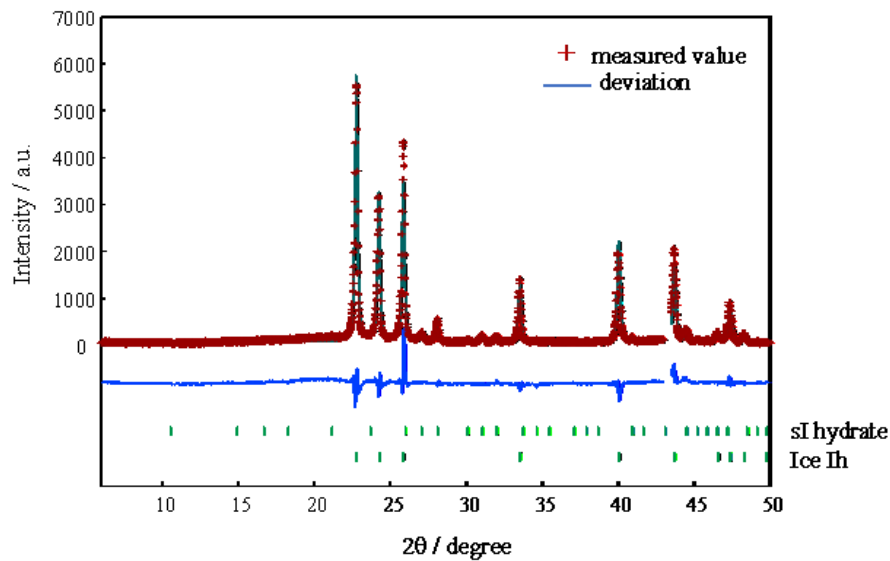


図 4-27  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートの X 線回折結果 (ハイドレート中  $O_3$  濃度 0.26 mass%)

本研究における  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートの格子定数は、ラボスケールのバッチ方式で得られている  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートの結果とよく一致していた [74].

#### 4.5.4 ハイドレート生成装置のスパージャー位置変更

$CH_4$  ハイドレートを連続生成する研究では、循環水冷却器の前に気液ミキサーを設置してガスを供給している [60]. そこで本試験では、気液ミキサーの前に設置しているガスのスパージャーのみを循環水冷却器の前に変更することで、 $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートによる閉塞やハイドレート中の  $O_3$  濃度に影響があるか試験確認を行った.

図 4-28 に  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレート生成時の  $(\Delta P_n / u_n^{7/4}) / (\Delta P_0 / u_0^{7/4})$  を示す.

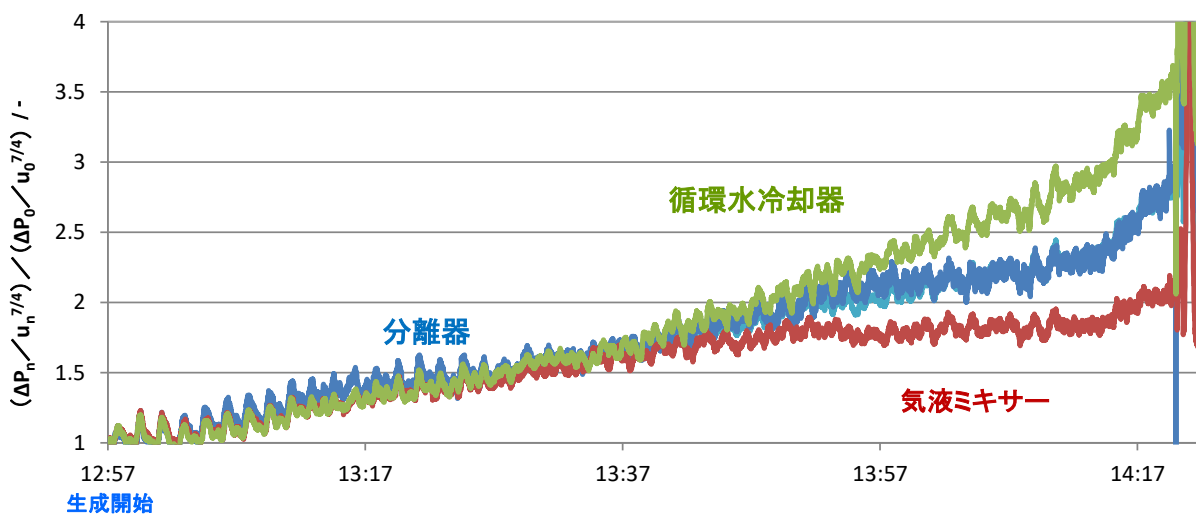


図 4-28  $(\Delta P_n / u_n^{7/4}) / (\Delta P_0 / u_0^{7/4})$  の経時変化 (スパージャー位置変更後)

スパージャーの位置を変える前と比較して、 $(\Delta P_n / u_n^{7/4}) / (\Delta P_0 / u_0^{7/4})$  の値が最終的に循環水冷却器で最も高くなる傾向は変わらなかった。また、 $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレート生成開始から 70 分後の  $(\Delta P_n / u_n^{7/4}) / (\Delta P_0 / u_0^{7/4})$  の値も同程度となり、スパージャー位置を変更しても  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートによる閉塞の抑制には効果がないことが分かった。

ハイドレート中  $O_3$  濃度については、スパージャー位置変更前はハイドレート中  $O_3$  濃度が 0.22 mass% に対し (供給ガス中の  $O_3 + O_2$  のモル比 : 0.7), スパージャー位置変更後はハイドレート中  $O_3$  濃度が 0.24 mass% (供給ガス中の  $O_3 + O_2$  のモル比 : 0.55) となった。スパージャー位置変更後の供給ガス中の  $O_3 + O_2$  のモル比が変更前より低かったため正確な比較はできなかったが、ハイドレート中  $O_3$  濃度が大幅に増加する傾向はみられなかった。

#### 4.5.5 ハイドレート連続生成の安定化、 $O_3$ 高濃度化の更なる最適化試験

4.5.3 では、総運転時間 2 時間でハイドレート中  $O_3$  濃度 0.26 mass% のハイドレートを生成可能なことが明らかとなった。一方で、閉塞復旧操作を実施しないと運転時間を延ばすことは難しいことが分かった。

これまでの試験結果により、最終的には循環水冷却器で閉塞することが分かっており、循環水冷却器の内壁にハイドレートが付着することが要因ではないかと考えた。

この要因には、①循環水冷却器の内壁とハイドレートの接触頻度、②循環水冷却器の内壁温度、③循環水冷却器の内壁とハイドレートの接触時間、④循環水冷却器内のガスの有無の4つが関係しているのではないかと考える。そこで、ハイドレート濃度（運転時間）、冷媒温度、循環水流量、循環水冷却器の入口・出口ガス流量体積比率の4つをパラメータとして、L9直交表試験でハイドレートによる閉塞の影響度を評価した。合わせて、4パラメータのハイドレート中O<sub>3</sub>濃度への影響度についても評価を行った。

L9直交表の試験条件を表4-18に示す。

表4-18 L9直交表②

Run No.	生成開始からの 運転時間 <sup>※1</sup> / min	冷媒温度 / K	循環水流量 / L・min <sup>-1</sup>	O <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> ガスの
				循環水冷却器 入口：出口体積比率 /-
1	20	268.5	21	0:1
2	20	266.5	13	0.5:0.5
3	20	264.5	7	0.9:0.1
4	40	268.5	13	0.9:0.1
5	40	266.5	7	0:1
6	40	264.5	21	0.5:0.5
7	60	268.5	7	0.5:0.5
8	60	266.5	21	0.9:0.1
9	60	264.5	13	0:1

※1 循環水中のハイドレート濃度 5, 10, 15 mass%を想定し、ハイドレート生成開始からの連続運転時間をパラメータとする。

#### 固定条件

圧力：2.6 - 2.7 MPa スパージャー孔径：10 μm 気液ミキサー：有

供給ガスモル比： O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> : CO<sub>2</sub> = 0.5 - 0.6 : 0.6 - 0.4, 総ガス流量：7 - 8 L/min

O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> 加圧装置入口 O<sub>3</sub> 濃度：208 g/Nm<sup>3</sup>



表 4-19 に L9 直交表試験の結果のまとめを示す。

表 4-19 L9 直交表試験② 結果

Run No.	循環水流量 減少率※ / %	ハイドレート中 O <sub>3</sub> 濃度 / mass%	ハイドレート中 O <sub>3</sub> +O <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub> 質量 / mass%	ハイドレート中 O <sub>3</sub> 質量/ O <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> 質量 / -
1	5.1	0.256	2.93	0.087
2	-3.3	0.212	3.25	0.065
3	23.2	0.250	2.91	0.086
4	13.1	0.230	2.57	0.089
5	32.8	0.132	2.67	0.049
6	17.5	0.347	4.46	0.078
7	100.0	0.194	2.45	0.079
8	15.1	0.212	2.99	0.071
9	26.0	0.229	3.22	0.071

※ハイドレート生成開始からサンプリングまでの循環水流量の差の割合

また、循環水流量減少率、ハイドレート中 O<sub>3</sub> 質量/O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> 質量への影響を、L9 試験の 4 因子に対する要因効果図で整理した結果を図 4-29、図 4-30 に示す。

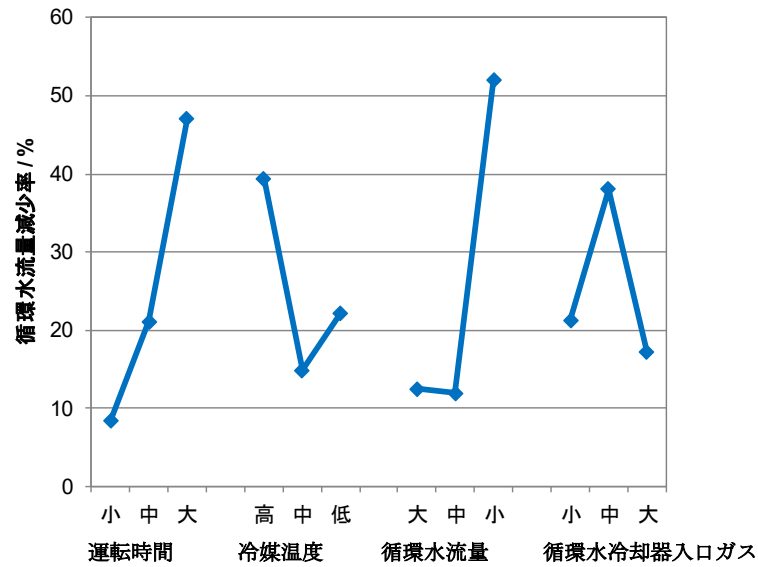


図 4-29 循環水流量減少率に対する要因効果図

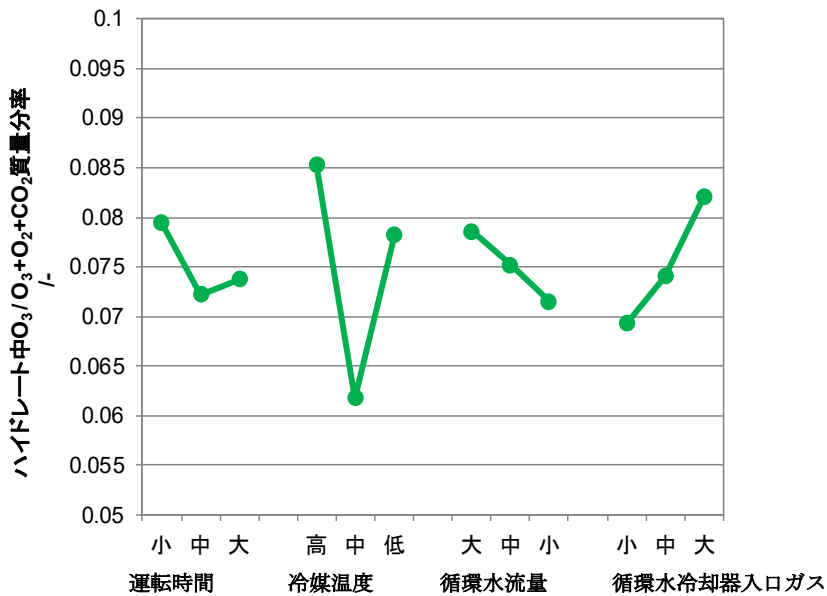


図4-30 ハイドレート中のO<sub>3</sub>質量/O<sub>3</sub>+O<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>質量に対する要因効果図②

循環水流量半減率をハイドレート連続生成の安定化の指標とし、試験結果から4つのパラメータの影響度を評価した。図4-29より、循環水流量が増えると、連続運転時間は長くなるという傾向は、L9直交表試験①の結果と同様の結果だった。冷媒温度が下がると、連続運転時間は長くなるという傾向が見られた。ハイドレートの結晶成長の研究では、実験温度とハイドレートの相平衡温度の差である過冷却度が増加すると結晶径は小

さくることが報告されている [25]. 循環水冷却器の冷媒温度が低いほど、内壁と循環水の温度差が増加し、これが過冷却度の増加となり、結晶径の小さいハイドレートが生成される. 結晶径の小さいハイドレートは循環水冷却器の内壁に付着や堆積をせずに、循環水の水 flow で流されてしまうため、ハイドレートによる閉塞が起きにくかった可能性が考えられる.

ハイドレート中の  $O_3 + O_2 + CO_2$  質量に対する  $O_3$  質量の比を指標とし、試験結果から4つのパラメータの影響度を評価した. 図4-30より、循環水流量が高いほど、また循環水冷却器の入口へのガス供給量が多いほど、ハイドレート中の  $O_3 + O_2 + CO_2$  質量に対する  $O_3$  質量の比が高くなる傾向が見られた. ハイドレートに包蔵されているガスはほとんどが  $CO_2$  だが、循環水冷却器に戻る循環水ラインの気相の  $O_3$  は循環水ポンプを通過し、温度上昇などにより  $O_2$  に自己分解するため、循環水ラインの気相は  $CO_2$  と  $O_2$  で構成されていると考えられる. これにより、循環水冷却器の入口にガスを供給することで気相の  $O_3$  濃度が増加し、ハイドレート中の  $O_3$  濃度が増加したと考えられる.

L9 直交表試験の結果を踏まえ、試験範囲の中で最適な条件を選定した. 運転時間 60 分、冷媒温度 264.5 K、循環水流量 21 L/min、 $O_3 + O_2 + CO_2$  ガスの循環水冷却器の入口：出口体積比率 = 0.9 : 0.1 を最適条件（条件 10）とし、確認試験を行った. その結果、循環水流量減少率は 15 %、ハイドレート中  $O_3$  濃度は 0.34 mass%、ハイドレート中  $O_3$  質量 /  $O_3 + O_2 + CO_2$  質量は 0.089 となり、循環水流量減少率が低く、ハイドレート中の  $O_3$  濃度が高かった.

条件 10 の試験結果から循環水冷却器の入口からガスを供給した方が、循環水流量半減率も低く、ハイドレート中の  $O_3$  濃度が高くなるのではないかと考えた. そこで、運転時間、冷媒温度、循環水流量の条件は変えず、循環水冷却器の入口のみにガスを供給する条件（条件 11）で試験を実施した. その結果、循環水流量減少率は 21 %、ハイドレート中  $O_3$  濃度は 0.41 mass%、ハイドレート中  $O_3$  質量 /  $O_3 + O_2 + CO_2$  質量は 0.096 となった. 循環水流量減少率の若干の増加は見られたが、閉塞復旧操作を実施することなく、ハイドレート中  $O_3$  濃度を前回の L9 直交表試験で得られた値から 1.6 倍増加させることができた. 条件 11 と同じ試験を 3 回実施し、その内 2 回の試験で、ハイドレート中の  $O_3$  濃度は 0.41 mass% となり、再現性を確認することができた.

図 4-31 に  $O_3$  濃度 0.41 mass% のハイドレートを示す.

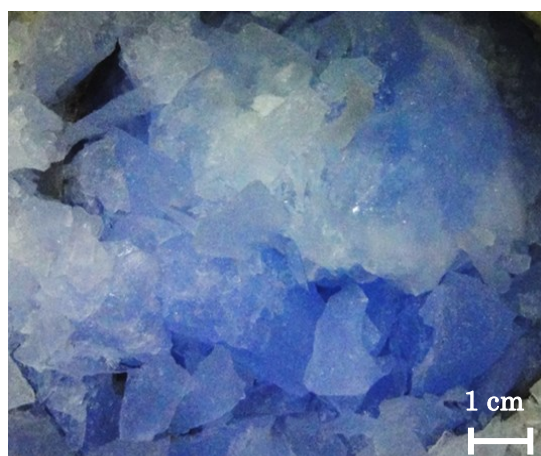


図 4-31  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレート (ハイドレート中  $O_3$  濃度 0.41 mass%)

4.5.3 の試験結果と同様に,  $O_3$  を含むことにより, 青白い結晶となっていることを確認できた. また, 今回も得られたサンプル中にハイドレートが含まれているか検証した. 図 4-32 にサンプルの PXRD パターンを示す. 4.5.3 の解析結果と同様に, サンプルが 11.852 (1) Å の格子定数を有する構造 I のハイドレートと, 六方晶氷との混合物であることが示され, サンプル中にハイドレートが含まれていることを確認することができた. この時のサンプル中のハイドレートの質量は 15 mass % であった.

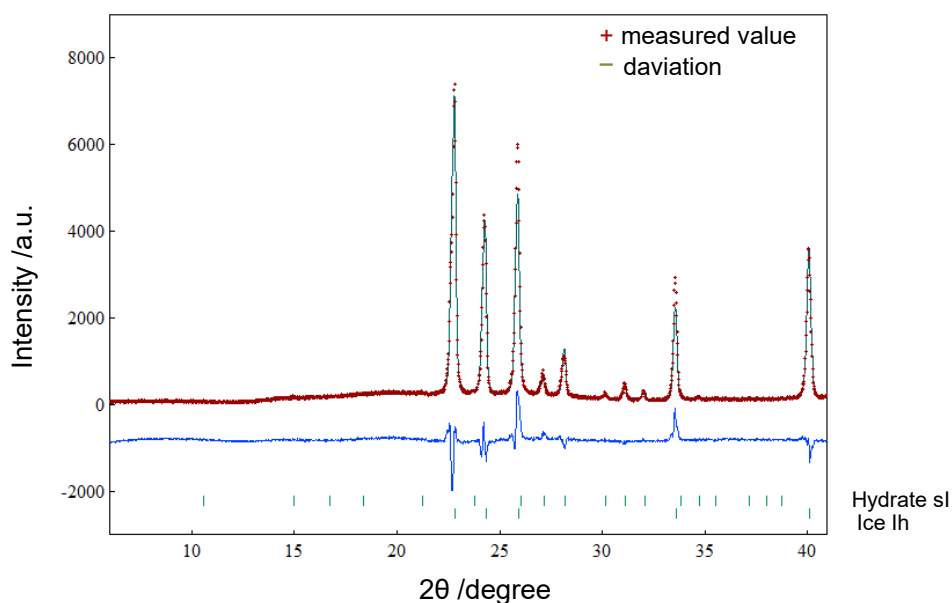


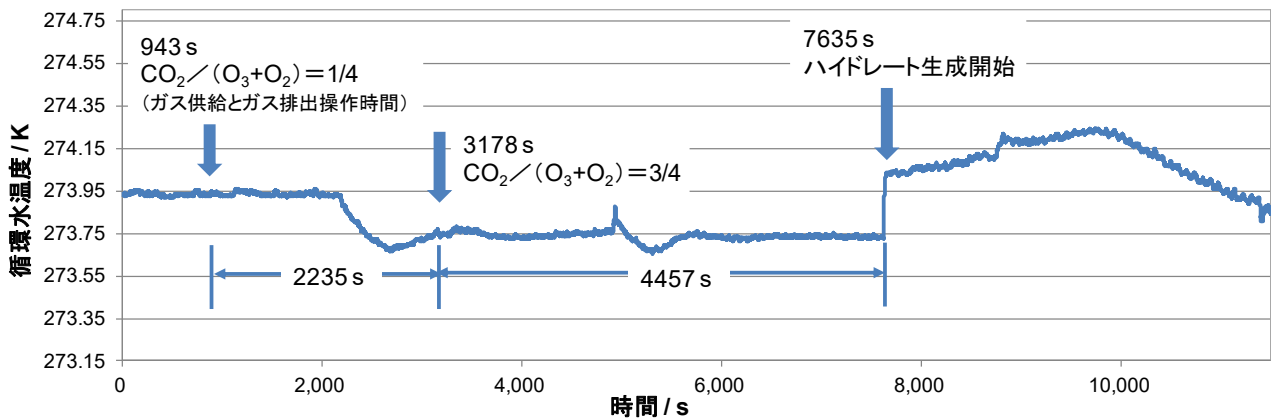
図 4-32  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートの X 線回折結果 (ハイドレート中  $O_3$  濃度 0.41 mass%)

#### 4.5.6 $O_3 + O_2 + CO_2$ ハイドレート生成の誘導時間を削減する方法

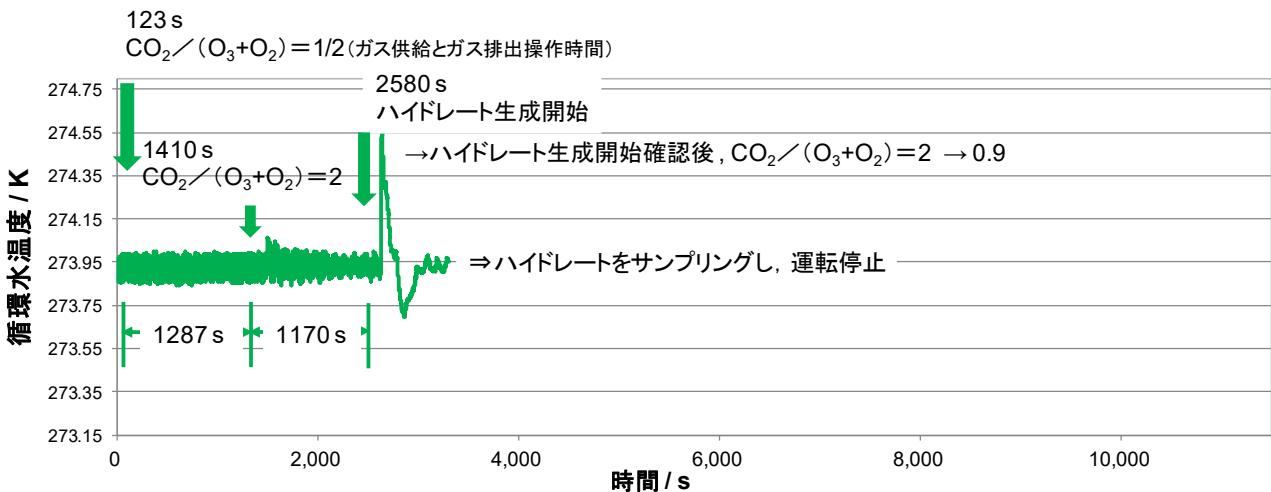
これまでの試験で、新規設計した装置で  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートを連続生成することができ、連続生成の安定化やハイドレート中の  $O_3$  濃度を増加させるパラメータを見出すことができた。しかし、 $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレート連続生成において、 $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレート生成の誘導時間が長いという課題も挙げられた。実際に、ハイドレート生成の誘導時間は、装置の運転開始からハイドレート生成開始までの約 2/3 の時間を占めている。ここでは、 $O_3 + O_2 + CO_2$  ガスを供給してからハイドレートが生成開始するまでの時間を誘導時間と定義する。そこで、本研究では  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートの生成に  $CO_2$  をヘルプゲストとしていることに着目し、 $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートが生成開始するまでの時間、供給ガス中の  $CO_2$  ガスの体積比率を増加させることで、誘導時間を減少させることができないか試験評価を行った。図 4-33 に、供給ガス中の  $CO_2$  ガス体積比率が低い条件と高い条件の代表的な結果を示す。 $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレート生成開始は、循環水温度の一時的な上昇と循環水の白濁により判断しており、図 4-33 では横軸に循環水温度を取って誘導時間を比較した。

図 4-33 に示すように、 $CO_2$  ガスの体積比率が低い条件の誘導時間は 4457 s、 $CO_2$  ガスの体積比率が高い条件の誘導時間は 1170 s 後であった。 $CO_2$  ガスの体積比率が高い条件は、 $CO_2$  ガスの体積比率が低い条件の 2-2.9 倍の  $CO_2$  ガスを供給しているが、 $CO_2$  ガスの体積比率が低い条件では 5 回同様の試験を実施し、誘導時間の平均値は 4740 s、 $CO_2$  ガスの体積比率が高い条件では 8 回同様の試験を実施し、誘導時間の平均値は 1200 s であった。

以上の結果より、 $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートが生成開始するまでの時間、供給ガス中の  $CO_2$  ガスの体積比率を 2-2.9 倍とすることで、誘導時間を 1/4 まで削減できることが分かった。



(a) 供給ガス中の CO<sub>2</sub> ガスの体積比率が低い条件



(b) 供給ガス中の CO<sub>2</sub> ガスの体積比率が高い条件

図 4-33 ハイドレート生成の誘導時間に対する供給ガス中の CO<sub>2</sub> ガス体積比率の影響

供給ガス中の CO<sub>2</sub> ガスの体積比率が低い条件と高い条件において、サンプリングしたハイドレート中 O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> 質量に対する O<sub>3</sub> 質量の比を比較したところ、それぞれ 0.038, 0.043 であった。約 12% の誤差があるが、CO<sub>2</sub> ガスの体積比率が高い条件の方が、ハイドレート中 O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> 質量に対する O<sub>3</sub> 質量の比が高い結果となっており、CO<sub>2</sub> ガスの体積比率を O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> ハイドレート生成の誘導時間に増加させてもハイドレート中の O<sub>3</sub> 濃度に影響しないことが分かった。また、表 4-20 に示すように、O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> ハイドレート生成の誘導時間中に循環水へ溶解する CO<sub>2</sub> ガス量の実測値

と理論値との比較を行った。理論値はヘンリーの法則に従い、循環水温度と CO<sub>2</sub> ガスの分圧から算出した [75]。

表 4-20 誘導時間中の循環水への CO<sub>2</sub> ガス溶解量の実測値と理論値の比較

Run No.	CO <sub>2</sub> ガス溶解量 (実測値)	CO <sub>2</sub> ガス溶解量 (理論値)
	/ g	/ g
4 (表 4-18 より)	271	274
6 (表 4-18 より)	257	278
9 (表 4-18 より)	301	353
10	264	269

O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> ハイドレート生成までの誘導時間中の循環水への CO<sub>2</sub> ガス溶解量の実測値と理論値との誤差の最大値は 14 %であったが、表 4-20 の結果から、ハイドレート生成の誘導時間は循環水の CO<sub>2</sub> ガスの飽和溶解度と関係している可能性が示唆される。

#### 4.5.7 O<sub>3</sub>+O<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub> ハイドレート生成時の総括熱伝達係数の測定

O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> ハイドレート生成は、循環水冷却器で循環水を冷却しながら連続生成している。表 4-21 に、L9 直交表試験②の試験結果を用いて、装置をスケールアップする際の設計パラメータの 1 つである総括熱伝達係数 ( $U$ ) を循環水冷却器の冷媒の入出の温度差の熱収支から算出した結果を示す。

総括熱伝達係数は、下記 (4-14) 式に従い、算出した [76]。

$$U=Q/\Delta T_m/A \cdots \cdots \cdots (4-14)$$

$U$  : 総括熱伝達係数 [J / m<sup>2</sup> · s · K],  $A$  : 伝熱面積 [m<sup>2</sup>],

$Q$  : 伝熱量 [J/s],  $\Delta T_m$  : 高温・低温流体の入出口の対数平均温度差 [K]

表 4-21 L9 直交表試験② 総括熱伝達係数 ( $U$ ) まとめ

Run No.	総括熱伝達係数 ( $U$ )	圧力損失 ( $\Delta P$ ) *
	/ $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$	/ MPa
1	678.6	0.031
2	433.4	0.012
3	423.6	-0.001
4	610.3	0.010
5	409.8	0.013
6	398.5	0.023
7	549.3	0.006
8	462.6	0.026
9	415.7	0.016

※循環水冷却器入口と出口の圧力差

以上より、 $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレート生成時の総括熱伝達係数は、 $400 - 680 W / m^2 / K$  であることが分かった。また、圧力損失  $\Delta P$  は最大  $0.03 MPa$  程度であった。熱交換器の総括熱伝達係数の代表的な値は、流体が水と水の場合の管状熱交換器では  $850 - 1700 W / m^2 / K$  である [76]。よって、今回実験より得られた総括熱伝達係数の値は、これらの値と比較しても妥当な結果と言えるのではないかと考える。

#### 4.5.8 $O_3 + O_2 + CO_2$ ハイドレートの貯蔵試験結果

これまでにラボスケールのバッチ方式で生成した  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートに対して 20 - 30 日間の貯蔵試験を行い、 $248 K$  で 20 日間貯蔵可能であることが報告されている [74]。本研究では、連続生成装置で生成した  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートに対して、工業的な利用を見据えて様々な温度で 6 ヶ月間の長期貯蔵性を評価した。図 4-34 に  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレート (氷を含む) の 6 ヶ月間の長期貯蔵試験を大気圧下で  $213 K$ ,  $248 K$ ,  $258 K$  で実施した結果を示す。



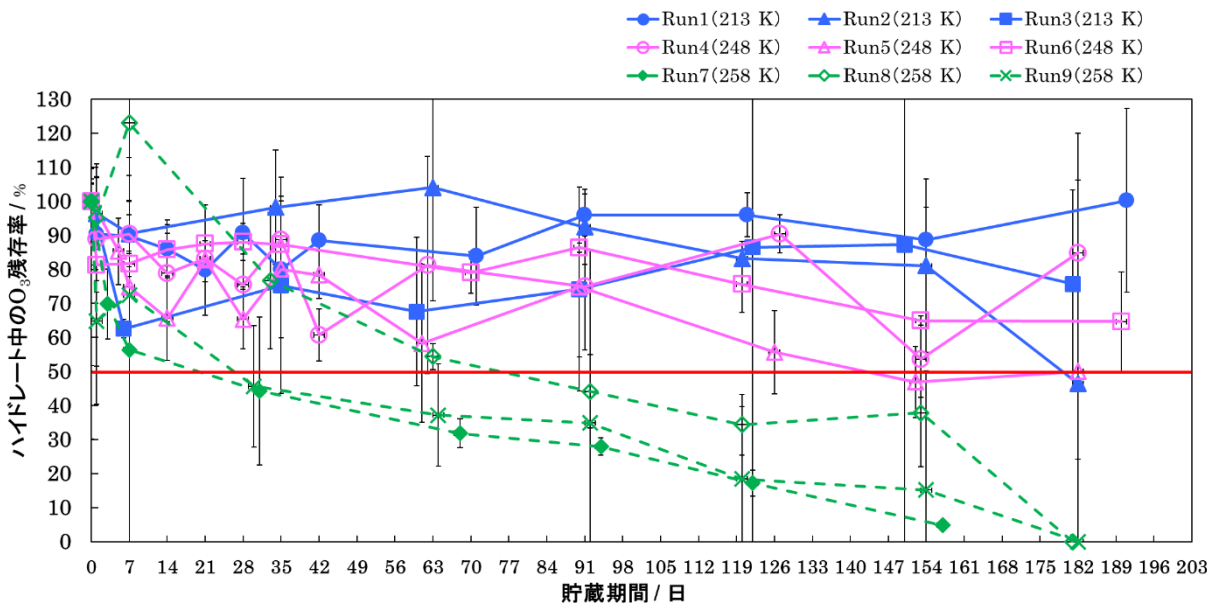


図 4-34  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートの貯蔵試験 (213 K, 248 K, 258 K)

図 4-34 の結果から、258 K では  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレート中の  $O_3$  残存率 50%以上で 0.6 - 2.6 ヶ月、248 K では 4.8 - 6 ヶ月、213 K では 6 ヶ月貯蔵可能であることを確認できた。図 4-34 で  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレート中の  $O_3$  残存率が時折変動する傾向が示されているが、これらの保存特性は先行研究で報告されているものと同等の結果であった [74]。また、本研究と先行研究では  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートサンプル中の氷の質量はそれぞれ 88 mass%、70 mass%であり、両サンプル共に氷の比率が高い。氷は  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレート中の  $O_3$  濃度の減少を抑制する効果を持っている可能性が考えられる [26, 27]。

低温での長期貯蔵性の評価に加えて、263 K、268 K の高温での短期貯蔵性の評価も行った。この試験では、 $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートはタイベックで包装し、タイベックをビニールパウチに入れて二重包装とした。

図 4-35 に 263 K、図 4-36 に 268 K での  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレート短期貯蔵試験の目視観察 (写真) の結果を示す。

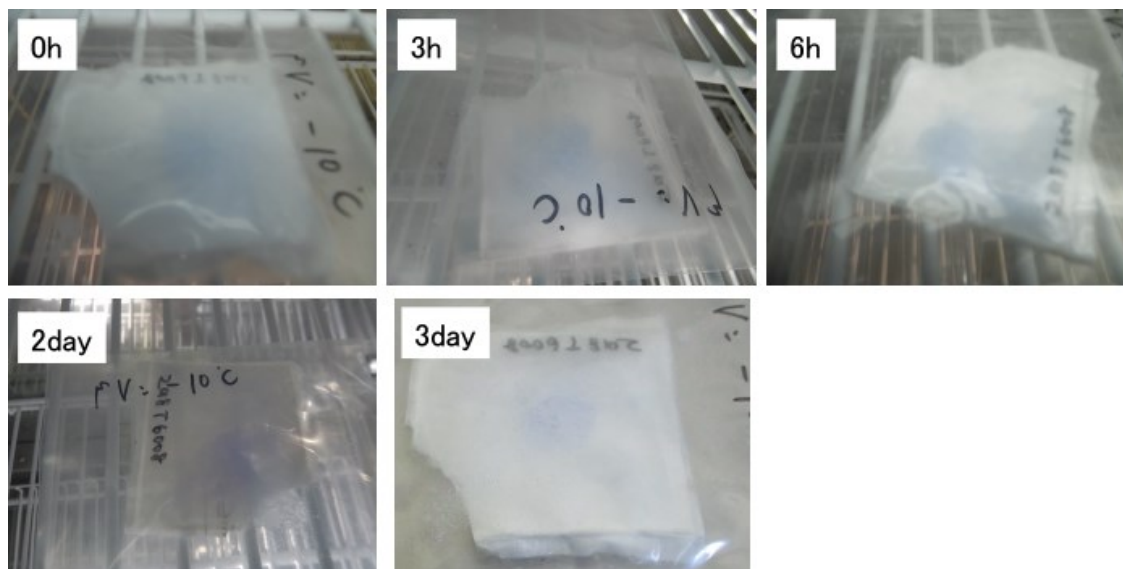


図 4-35  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレート短期間貯蔵試験の目視観察 (263 K)

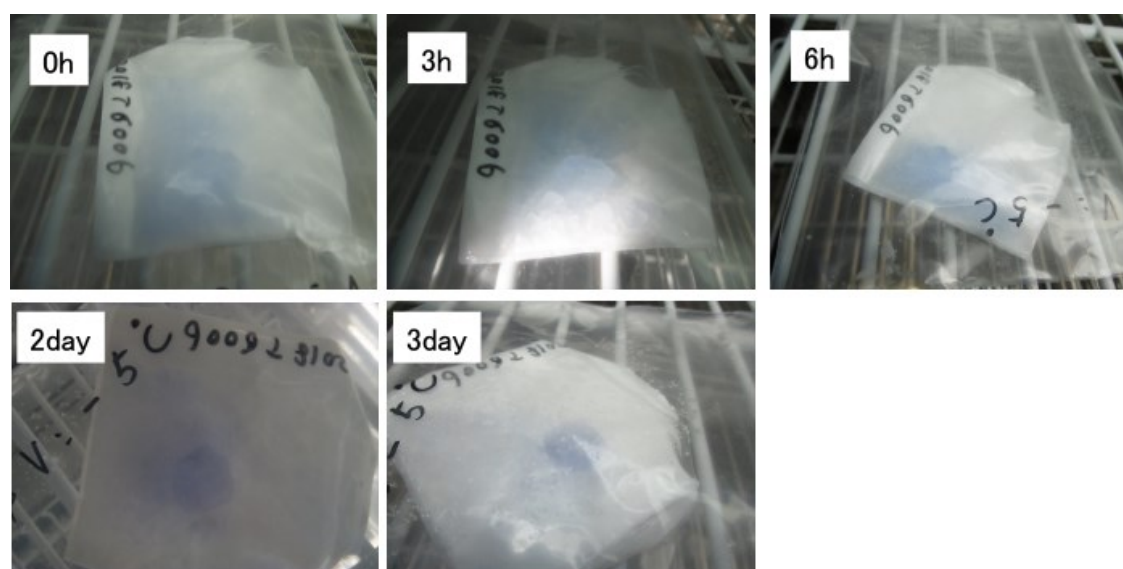


図 4-36  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレート短期間貯蔵試験の目視観察 (268 K)

263 K では、ビニールパウチにうっすらと水滴が見られ、268 K ではビニールパウチに細かい水滴は見られたが、いずれの条件においても、目視観察では3日間の貯蔵で顕著な  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートの溶解は見られなかった。

図 4-37 に 0 h, 3 h, 6 h の 263 K, 268 K における  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレート中の  $O_3$  残存率を示す。ハイドレート中の  $O_3$  残存率はほとんど減少せず、263 K, 268 K の比較的溫度条件が高い環境下においても、短時間であれば  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートを貯蔵可能であることが分かった。

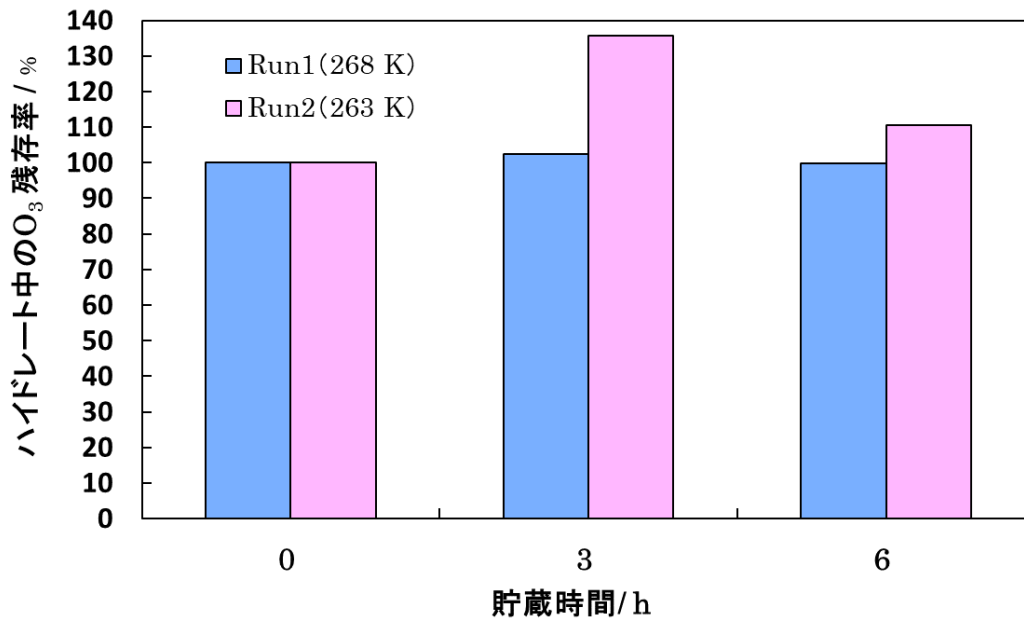


図 4-37 O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> ハイドレート 短期間貯蔵試験 (263K, 268K)

さらに、4.4.4 の表 4-5 に示した各サンプル (貯蔵後の O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> ハイドレート) の X 線回折分析の結果を図 4-38~図 4-43 示す. 表 4-23 に各サンプルの氷とハイドレートの比率, ハイドレート中の O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> 質量を示す.

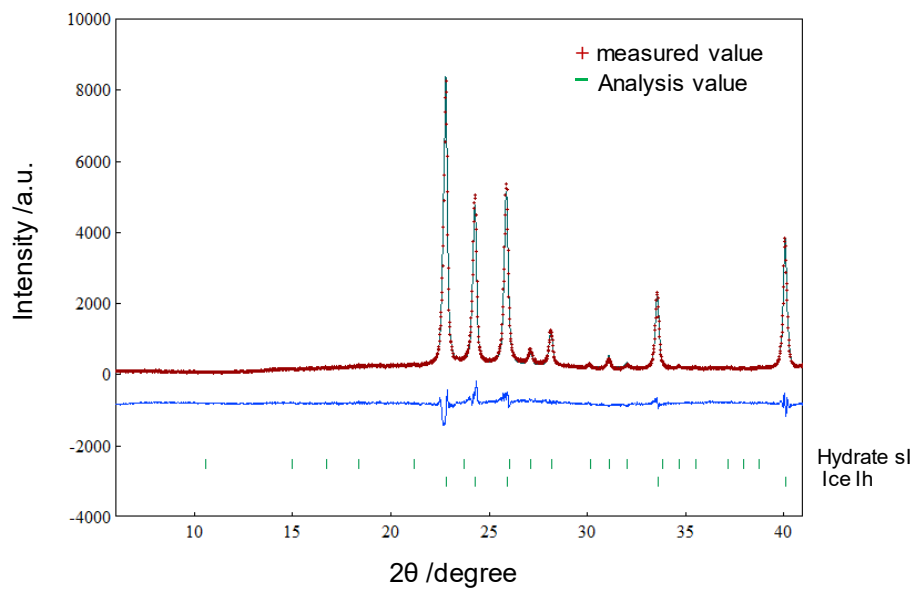


図 4-38 O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> ハイドレートの X 線回折結果 (サンプル No.2)

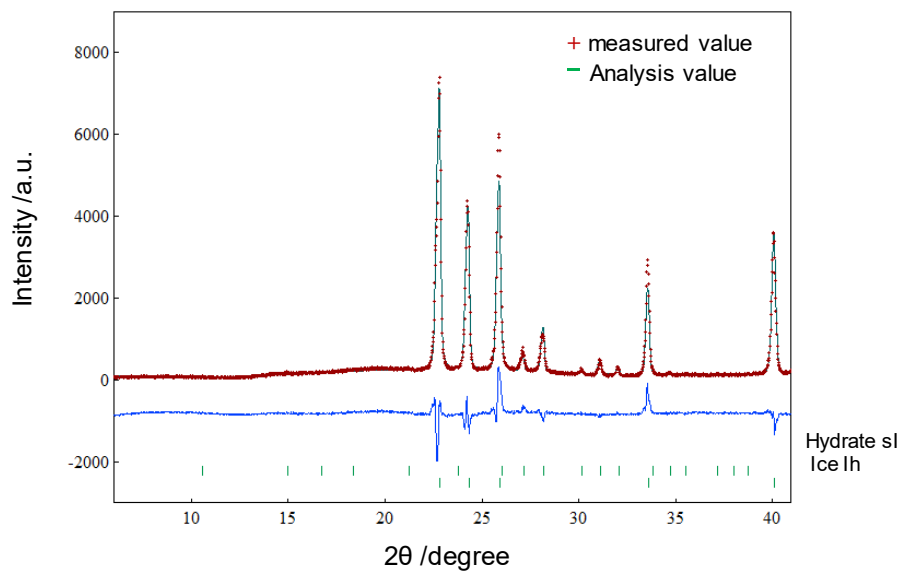


図 4-39  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレート の X 線回折結果 (サンプル No.3)

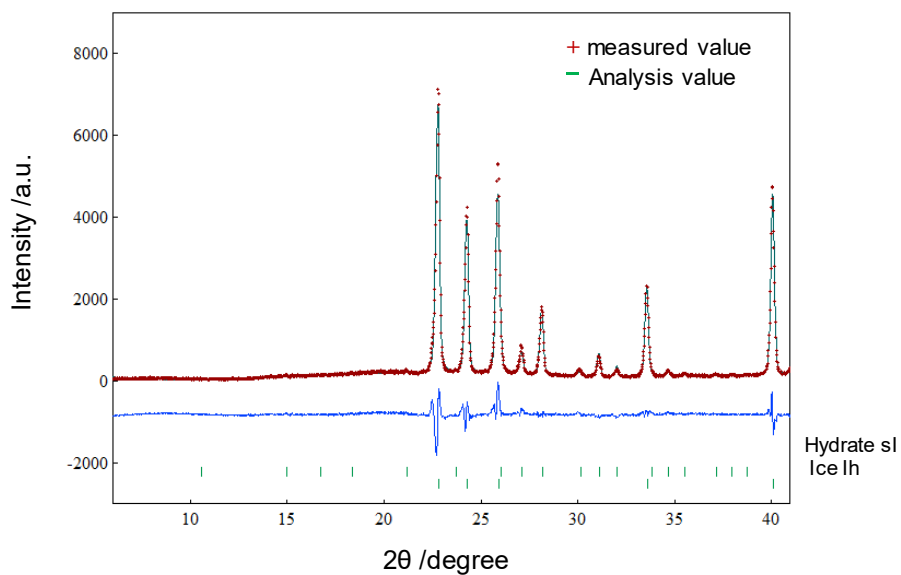


図 4-40  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレート の X 線回折結果 (サンプル No.5)

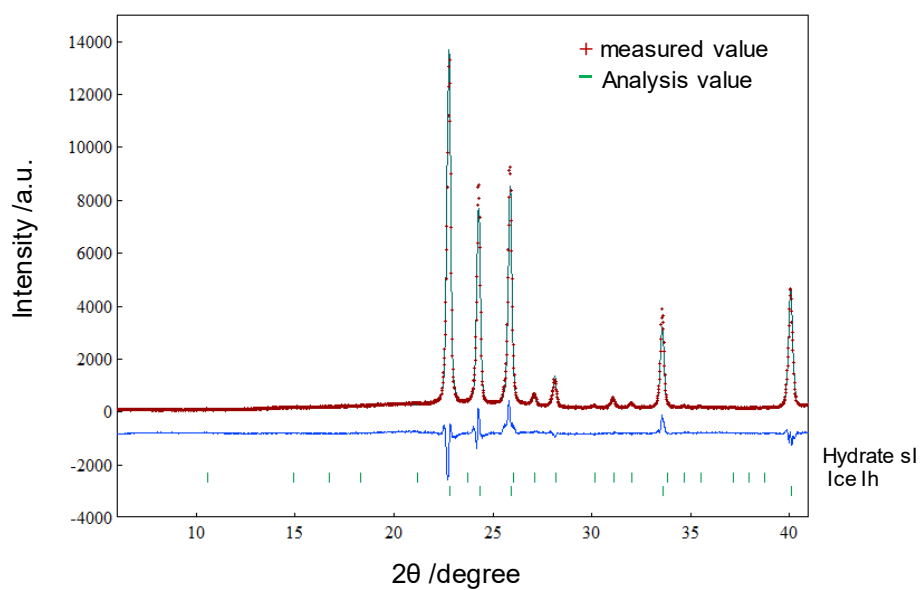


図 4-41  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートの X 線回折結果 (サンプル No.6)

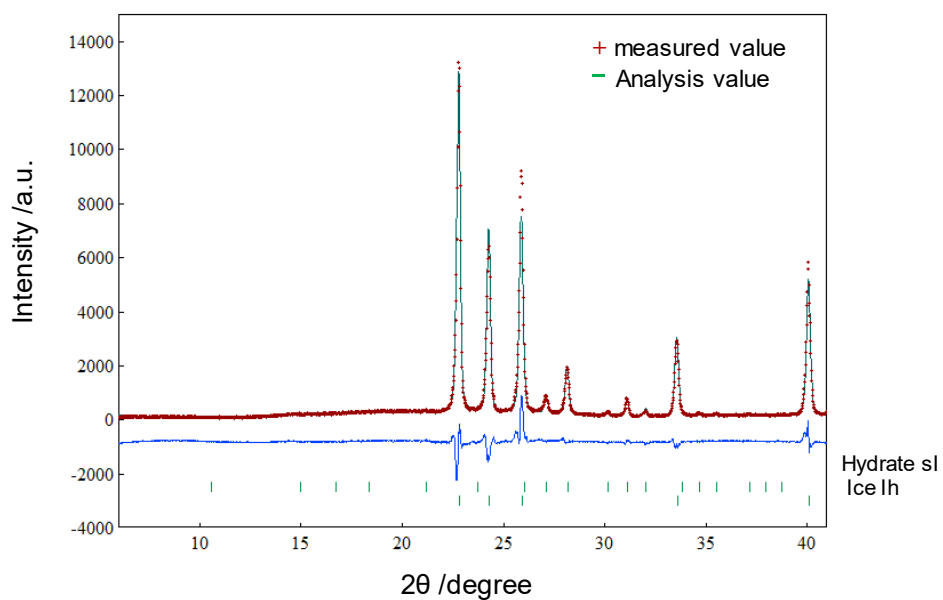


図 4-42  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートの X 線回折結果 (サンプル No.7)

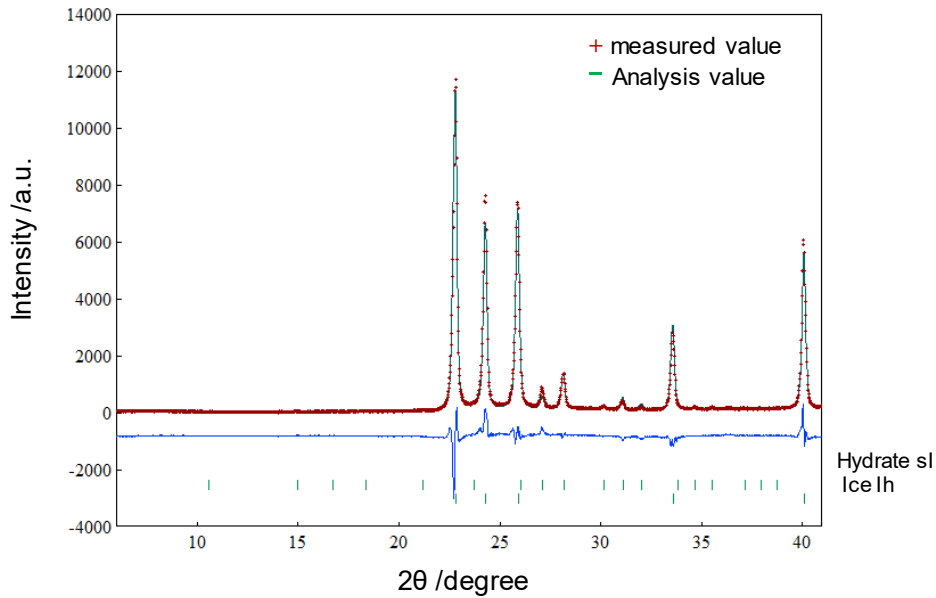


図 4-43  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートの X 線回折結果 (サンプル No.8)

表 4-22 各サンプルの氷/ハイドレート比率, ハイドレート中の  $O_3 + O_2 + CO_2$  質量

サンプル No.	格子定数 / Å	質量比 / % Ice / hydrate	ハイドレート中 $O_3 + O_2 + CO_2$ 質量 / mass%
2	11.838	87 / 13	4.4
3	11.839	76 / 24	7.3
5	11.835	85 / 15	5.1
6	11.845	92 / 8	2.7
7	11.842	85 / 15	5.1
8	11.841	88 / 12	4.1

図 4-38～図 4-43 に示すように, どのサンプルにおいても, サンプル中の  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートは 8 - 24 mass% であり, ハイドレート中に  $O_3$  が残存していることに加えて, 貯蔵後のサンプル中にハイドレートが残っていることも確認できた.

#### 4.5.9 まとめ

- 1) 設計したハイドレート生成装置で、 $O_3 + O_2 + CO_2$ ハイドレートが連続生成可能であることが分かった。ハイドレート生成開始は、サイトグラスでの目視観察の循環水の白濁に加えて、循環水温度の一時的な上昇により確認することができた。
- 2) ハイドレート分離器から重力沈降でサンプリングを行い、1回の試験で約 250 g、1日2回試験を実施すれば1日あたり約 500 g の  $O_3 + O_2 + CO_2$ ハイドレートをサンプリングできることが分かった。
- 3)  $O_3 + O_2 + CO_2$ ハイドレートの連続生成の安定化とハイドレート中の  $O_3$  濃度の高濃度化に影響を与えるパラメータを実験的に評価した。その結果、循環水流量が増加するほど連続運転時間が長くなる傾向となることが分かった。また、循環水冷却器入口からガスを供給することによって、ハイドレート中の  $O_3$  濃度を高められることが分かり、ハイドレート中の  $O_3$  濃度 0.41 mass%のハイドレートを得ることができた。また、X線回折から、サンプル中にハイドレートが 15 mass%含まれていることを確認できた。
- 4)  $O_3 + O_2 + CO_2$ ハイドレートが生成開始するまでの時間、供給ガス中の  $CO_2$  ガスの体積比率を 2-2.9 倍とすることで、誘導時間を 1/4 まで削減できることが分かり、ハイドレートの生成開始が  $CO_2$  ガスの飽和溶解度と関係している可能性が示唆された。また、この方法で  $O_3 + O_2 + CO_2$ ハイドレート生成しても、ハイドレート中の  $O_3$  濃度に影響を与えないことも分かった。
- 5)  $O_3 + O_2 + CO_2$ ハイドレート生成時の総括熱伝達係数は、 $400 - 680 \text{ W/m}^2/\text{K}$  であることが分かった。管状熱交換器の流体が水と水の場合の代表的な総括熱伝達係数の値と比較して、本試験で得られた総括熱伝達係数の値は妥当な結果であると考えられた。
- 6)  $O_3 + O_2 + CO_2$ ハイドレートの長期貯蔵試験を行い、213 K、248 Kにおいて、ハイドレート中の  $O_3$  残存率 50%以上で、6ヶ月貯蔵可能であることを確認できた。268 Kの高温の短期間貯蔵試験では、ハイドレート中の  $O_3$  残存率を低下させることなく6時間貯蔵できることが分かった。

## 第5章 O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>ハイドレートによる悪臭物質の脱臭性能評価

### 5.1 目的

O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>ハイドレートの工業的な適用先の1つとして、腐敗臭の脱臭が挙げられる。腐敗臭として、DMDS（二硫化メチル）、メチルアミン、イソブタノールが代表的な物質であることが分かった [77, 78].

本研究では、DMDS（二硫化メチル）、メチルアミン、イソブタノールに対して、O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>ハイドレートから発生するO<sub>3</sub>ガスにより脱臭（分解）が可能であるか試験評価することを目的とする。

### 5.2 試験方法

表 5-1 に O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>ハイドレートによる脱臭試験の条件を示す。

表 5-1 脱臭試験条件

項目	内容
腐敗臭対象物質	DMDS（二硫化メチル）、メチルアミン、イソブタノール
初期臭気強度*	DMDS : 5, メチルアミン : 5, イソブタノール : 4
脱臭空間容積	200 L
O <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> ハイドレート 投入量	200 L 空間中腐敗臭濃度 (ppm) に対して、空間中 O <sub>3</sub> 発生濃度最大値 (ppm) の 2 - 3 倍
O <sub>3</sub> ハイドレート処理時間	0.5 h, 2 - 3 h, 20 h
ハイドレート中 O <sub>3</sub> 濃度	0.26 - 0.27 mass%
O <sub>3</sub> 分解触媒	有, 無
腐敗臭濃度測定	ガス検知管（株式会社ガステック製）
O <sub>3</sub> 濃度測定	O <sub>3</sub> 濃度計（荏原実業株式会社, 型式 : PG-620MA）
O <sub>3</sub> 濃度測定（簡易）	O <sub>3</sub> インジケータ（株式会社 IHI 物流産業システム）



※ 臭気強度

0. 無臭 1. やっと感知できる臭い 2. 何の臭いであるかがわかる弱い臭い  
3. 楽に感知できる臭い 4. 強い臭い 5. 強烈な臭い

試験手順を下記に示す.

- ① 図 5-1 に示す腐敗臭脱臭評価装置をセットする. 200 L 容器内にはあらかじめ, デジタル・アナログの温湿度計, ビニールカバー付の O<sub>3</sub> 分解触媒をセットする.
- ② 200 L 容器側面には, 腐敗臭濃度測定用のポートを設置する.
- ③ O<sub>3</sub> インジケーターは, 容器中央部の壁面に 3 箇所 (上, 中, 下) 設置する.
- ④ 200 L 容器の側面にガス循環用チューブを接続し, チューブの入出を O<sub>3</sub> 濃度計の入出と接続する.
- ⑤ 循環用チューブの O<sub>3</sub> 濃度計入口側に, O<sub>3</sub> ガス検知管測定用ポートを設置し, 出口側に 1 L の O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> ハイドレート投入容器を接続する.
- ⑥ 空気を吸引し, O<sub>3</sub> 濃度計のゼロ点補正を行う.
- ⑦ ガラス製の皿に, 腐敗臭の対象物質 (液体) (以降, 臭気物質) を秤量器で秤量し, 200 L 容器の中央に設置, 扉を閉める (以降, 試験終了まで扉は開放しない). O<sub>3</sub> 濃度計での O<sub>3</sub> 濃度の測定を開始する.
- ⑧ 200 L 容器の内側側面に設置されているファンを回し, 10 分間臭気物質が揮発するまで放置する.
- ⑨ 1 L の容器に秤量器で秤量した所定量のハイドレートを投入する.
- ⑩ 試験条件の O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> ハイドレート処理時間まで脱臭を行う.
- ⑪ 処理終了後, 200L 容器内の O<sub>3</sub> 濃度が 0.1 ppm 以下になったことを O<sub>3</sub> ガス検知管で確認する.
- ⑫ 処理時間 30 min の条件では, 200 L 容器の外側に設置されているグローブ (手袋) を使用して O<sub>3</sub> 分解触媒のビニールカバーを 200 L 容器の扉を開けない状態で取外し, O<sub>3</sub> 分解触媒を稼働させる.
- ⑬ 臭気物質濃度をガス検知管で測定する.

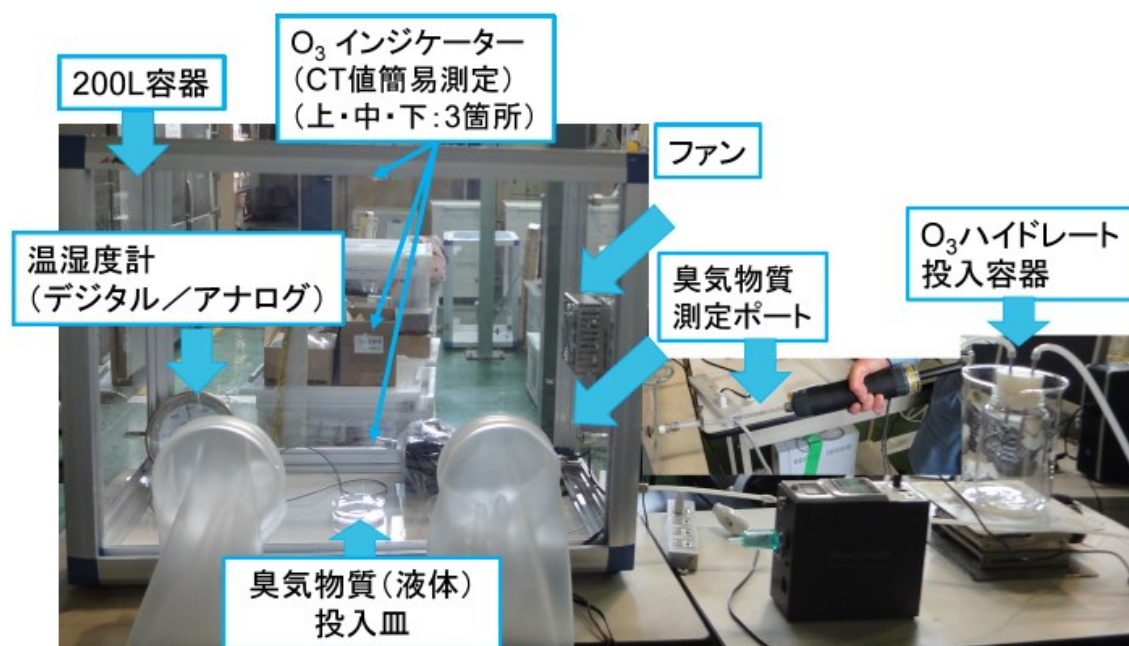


図 5-1 腐敗臭脱臭（分解）評価装置

### 5.3 試験結果

図 5-2 に試験結果の一例として、DMDS の 0.5 h、 $O_3$  分解触媒有の条件における  $O_3$  濃度の経時変化を示す。図 5-2 に示すように、 $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレート投入後、 $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートが徐々に溶解し、 $O_3$  ガスが発生する事で  $O_3$  濃度が上昇していき、5 min 後には  $O_3$  濃度はピークに達した。その後、DMDS との反応により  $O_3$  濃度が徐々に下がっていった。30 min 後に  $O_3$  分解触媒装置を起動させ、 $O_3$  分解触媒装置起動から 10 min 後には、 $O_3$  ガス検知管での測定により容器を開放できる安全基準の 0.1 ppm 以下となった。

表 5-2 に、各臭気物質の試験結果を示す。除去率は DMDS で 70 - 80 %、メチルアミンで 90 - 93 %、イソブタノールは 94 %であった。臭気強度は、DMDS で 0.5 - 0.8、メチルアミンで 1 - 1.2、イソブタノールは 1 低下する結果となった。

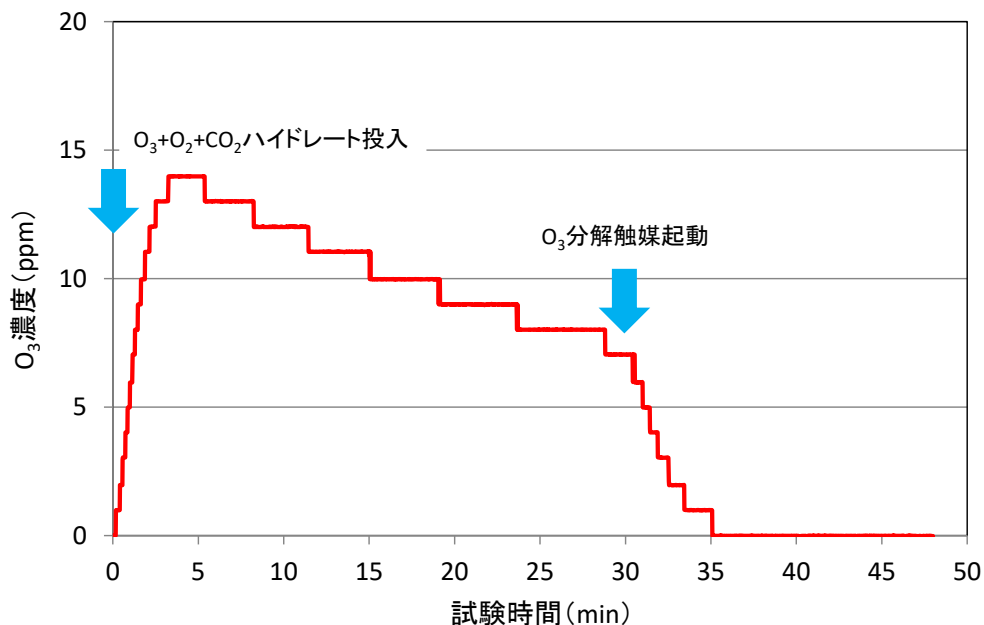


図 5-2 O<sub>3</sub> 濃度の経時変化 (DMDS, 0.5h, O<sub>3</sub> 分解触媒有)

表 5-2 腐敗臭脱臭 (分解) 試験結果

臭気物質名	処理時間 /h	O <sub>3</sub> 分解 触媒	CT 値 <sup>※1</sup> / ppm・min (※2)	臭気物質濃度 / ppm		除去率 <sup>※3</sup> / %	臭気強度 <sup>※4</sup> / -	
				O <sub>3</sub> ハイドレート			O <sub>3</sub> ハイドレート	
				処理前	処理後		処理前	処理後
DMDS	0.5	有	319 (750)	10	3	70	5.5	5.0
	2	無	196 (600)	5.4	1.2	77.8	5.2	4.5
	21	無	1476 (2500)	6	1.2	80	5.3	4.5
メチルアミン	0.5	有	260 (650)	3	0.2	93.3	4.6	3.4
	2	無	332 (700)	2	0.2	90	4.4	3.4
イソブタノール	0.5	有	3313 (2500)	70	4	94.3	4	3
	3	無	3965 (6000)	70	4	94.3	4	3
	17	無	18938 (20000 以上)	70	4	94.3	4	3

※1 O<sub>3</sub> 濃度計の測定値から算出, CT 値 = O<sub>3</sub> 濃度 [ppm] × 時間 [min]

※2 O<sub>3</sub>インジケータの値

※3 除去率 = (臭気物質濃度 (処理前) - 臭気物質濃度 (処理後)) / (臭気物質濃度 (処理前)) × 100

※4 臭気強度は臭気物質濃度と臭気物質強度の相関式 [79]から算出し、官能試験の判定ではない。

一方、どの物質においても、処理時間を延ばしても除去率（臭気強度）の優位な差は見られなかった。必要な CT 値は、各物質の初期臭気強度に対して、DMDS で 200 - 300 ppm・min、メチルアミンで約 300 ppm・min、イソブタノールで 3000 - 4000 ppm・min であることが分かった。また、処理時間については、30 min の O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> ハイドレートでの処理 + O<sub>3</sub> 分解触媒処理 10 min の計 40 min にて臭気物質の処理が可能であることを確認できた。

以上の結果から、今回腐敗臭として選定した 3 物質は、O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> ハイドレートにて脱臭（分解）が可能であることが分かり、各腐敗臭における臭気強度を 0.5 - 1 程度低減するための必要な CT 値を把握することができた。

本試験では、単一成分における評価を行ったが、実際に腐敗臭が発生する現場では、複数の物質が混合した状態で存在している。今後の課題として、腐敗臭となる物質が複数混在し、空間容積も大きい実際の現場で実証試験を行うことにより、必要な CT 値、O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> ハイドレート量や処理時間を把握し、経済性や実現性を確認する必要があると考える。

#### 5.4 まとめ

1) O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> ハイドレートを用いた脱臭試験において、悪臭物質の除去率は DMDS で 70 - 80 %、メチルアミンで 90 - 93%、イソブタノールは 94 %であった。また、臭気強度は、DMDS で 0.5 - 0.8、メチルアミンで 1 - 1.2、イソブタノールは 1 低下する結果となった。

2) 必要な O<sub>3</sub> の CT 値は、各物質の初期臭気強度に対して、DMDS で 200 - 300 ppm・min、メチルアミンで約 300 ppm・min、イソブタノールで 3000 - 4000 ppm・min であることが分かり、処理時間は O<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> ハイドレートでの処理 + O<sub>3</sub> 分解触媒処理 10 min の計 40 min 必要なことが分かった。

## 第6章 結論

本論文では、 $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートの連続生成技術の開発を目的として、 $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートの連続生成装置の設計から連続生成の安定化やハイドレート中の  $O_3$  濃度の高濃度化に寄与するパラメータの実験的評価を行った。さらに、 $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートの貯蔵性能評価、 $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレート生成の誘導時間の削減や総括熱伝達係数のデータ取得、悪臭物質の脱臭性能評価を行った。

以下に本研究で得られた結果の総括を記載する。

- 1)  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートの連続生成装置の設計で、ハイドレート生成効率の高いと考えられる微細気泡流方式を選定した。ハイドレート分離器について、CFD 解析結果よりハイドレート溶液を分離器の接線方向に供給し、旋回流を発生させて水とハイドレートを密度差で分離させる方式を採用した。ハイドレート生成の物質・熱収支計算を行い、 $O_3$  発生器、循環水冷却器、冷凍機、循環水ポンプ等の仕様を決定し、ハイドレート生成試験の標準条件を決定した。また、装置運転の安全対策も行った上で連続生成装置を製作した。
- 2)  $CO_2$ 、 $CO_2 + O_2$  ハイドレートの連続生成試験を実施し、設計した装置にてハイドレートが生成可能であること、またハイドレート生成開始を循環水の白濁により確認することができた。一方、ハイドレートを一定量サンプリングするための方法の改善が必要であること、30分程度運転後にハイドレートにより装置内が閉塞して連続運転ができなくなることが明らかとなった。
- 3)  $O_3$  発生器の単体試験を行い、ハイドレート生成試験の標準条件では、 $O_2$  ガス供給流量 8.7 L/min に対して、放電出力 64%を目安として設定すれば良いことが確認できた。また、 $O_3 + O_2$  ガス加圧装置の  $O_3$  ガス分解率を評価し、加圧条件 2.1 MPaG - 2.7 MPaG の範囲では  $O_3$  ガス分解率は約 20%であることが分かった。
- 4)  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートの連続生成試験を実施し、設計した装置にてハイドレート生成可能であること、またハイドレート生成開始を循環水の白濁と一時的な循環水の温度上昇により確認することができた。 $CO_2 + O_2$  ハイドレート同様に、ハイドレートにより装置内が閉塞してしまうことが分かり、圧力損失と流速の比を指標として評価を行ったところ、最終的には循環水冷却器で閉塞することが分かった。
- 5) FTA 解析を行い、連続生成の安定化（ハイドレートによる閉塞回避）とハイドレート中の  $O_3$  濃度の高濃度化に寄与する 4 つのパラメータ、循環水流量、循環水温

度、ガス流量、ハイドレート分離器から循環水冷却器までの配管の加熱量を選定した。この4つのパラメータに対して、品質工学手法を用いた直交表（L9）試験により評価を行った。

循環水流量半減時間を連続生成の安定化の指標とし、試験結果から4つのパラメータへの影響度を評価した。ガス流量を増加させると連続運転時間は短くなるという傾向となった。ハイドレート生成速度が高くなり、ハイドレート生成量が増えて閉塞を促進すると考えられる。循環水流量が増えると、連続運転時間が長くなるという傾向が見られた。 $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレートの系内デットスペースへの堆積、配管壁面へ付着がしにくくなるのが理由となる。また、配管への加熱量が増えると、連続運転時間は短くなるという傾向となった。ハイドレートが溶解し、ガスが放出されることで、循環水冷却器でハイドレートが再生成し、循環水冷却器にハイドレートが付着し、連続運転時間が短くなったと考えられる。一方、循環水温度については、パラメータの傾向を正しく評価することができなかった。循環水温度が大きいと、ハイドレート生成速度が高くなり配管が詰まり易くなる。一方、ハイドレート粒子径は小さくなるため、ハイドレート粒子は小さいほど流れやすく、ハイドレート生成量とハイドレート粒子の流れやすさがトレードオフとなり、循環水温度の中間値を境に、連続運転時間に及ぼす影響が逆転した可能性が考えられる。

ハイドレート中の  $O_3 + O_2 + CO_2$  質量に対する  $O_3$  質量の比を指標とし、同様にパラメータを評価した。ガス流量が減少すると、ハイドレート中の  $O_3 + O_2 + CO_2$  ガス質量に対する  $O_3$  ガス質量の比は高くなるという傾向となった。ガス流量が増加すると、循環水中でのガス滞留時間が短くなるためと考えられる。また、循環水流量の増減はハイドレート中の  $O_3 + O_2 + CO_2$  質量に対する  $O_3$  質量の比に影響を与えないことが分かった。

L9 試験の結果から、循環水流量半減時間が長く、ハイドレート中の  $O_3 + O_2 + CO_2$  質量に対する  $O_3$  質量の比が高い条件、最適条件を選定し、その時の循環水流量半減時間は 71 min、ハイドレート中の  $O_3$  濃度は 0.15 mass% であった。

- 6) 最適条件をベースとして、さらなるハイドレート中の  $O_3$  濃度の高濃度化を行うため、圧力 2.2 MPa から 2.7 MPa に増加し、 $O_3 + O_2$  ガスと  $CO_2$  ガスのモル比を変えて試験を実施した。この時、閉塞復旧操作（循環水冷却器に付着するハイドレートを溶解するプロセス）も組合せて実施したところ、総運転時間 2 h（ハイドレート溶解中及び冷媒供給停止時間除く）で、 $O_3$  濃度 0.26 mass% のハイドレートが得ら

れた。目視観察でもサンプリングしたハイドレート（以下、サンプル）は  $O_3$  を含むことにより、青白い結晶となっていることを確認できた。

このサンプルの X 線回折を実施したところ、構造 I のハイドレートと六方晶氷との混合物であることが確認でき、サンプル中にはハイドレートが含まれ、サンプル中のハイドレートの質量は 12 mass % であることが分かった。

- 7)  $O_3 + O_2 + CO_2$  試験の更なる最適化を行うため、系内のハイドレート濃度（運転時間）、冷媒温度、循環水流速、循環水冷却器入口・出口ガス流量体積比率をパラメータとし、閉塞影響及びハイドレート中の  $O_3$  高濃度化に影響するパラメータ評価を直交表（L9）試験により行った。結果、循環水流量が高く、冷媒温度が低いほど閉塞を抑えられることが分かった。また、循環水流量が高く、循環水冷却器の入口に供給されるガス流量が増加するほど、ハイドレート中の  $O_3$  濃度が増加する傾向が見られた。循環水冷却器入口では、気相ガスは循環水ポンプや冷却されていない配管を通ることで  $O_3$  が  $O_2$  に分解されやすい。循環水入口にガスを供給することで、気相の  $O_3$  ガス濃度が高まり、循環水冷却器内で  $O_3$  濃度の高いハイドレートが生成されたと考えられる。

以上の結果から、運転時間を 60 分とし、冷媒温度 264.5 K、循環水流量 21 L/min、 $O_3 + O_2 + CO_2$  ガスの循環水冷却器の入口：出口体積比率 = 0.9 : 0.1 を最適条件として試験を行ったところ、循環水流量減少率は 15% で、ハイドレート中の  $O_3$  濃度が 0.34 mass% のハイドレートが得られた。

最適条件をベースとして、循環水冷却器入口のみにガスを供給する条件で試験を実施したところ、循環水流量減少率は 21% で、ハイドレート中の  $O_3$  濃度が 0.41 mass% のハイドレートが得られた。このサンプルの X 線回折を実施し、サンプル中のハイドレートの質量は 15 mass % であることが分かった。

- 8)  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレート生成の誘導時間を削減する方法では、 $CO_2$  ガスの供給ガス中の体積比率を  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレート生成条件より増加させることで、誘導時間を減少させることができないか試験評価を行った。 $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレート生成条件の 2-2.9 倍の  $CO_2$  ガスを供給した条件でハイドレート生成を実施した結果、ハイドレート生成までの誘導時間を 1/4 まで削減でき、これは  $CO_2$  ガスの飽和溶解度と関係している可能性が示唆された。合わせて、この方法で生成しても、ハイドレート中の  $O_3$  濃度に影響を与えないことも分かった。
- 9)  $O_3 + O_2 + CO_2$  ハイドレート生成時の総括熱伝達係数の測定では、循環水冷却器の伝熱量から算出したところ、ハイドレート生成時の総括熱伝達係数は、400-680 W /

$\text{m}^2/\text{K}$ であることが分かった。この時の圧力損失  $\Delta P$  は、最大  $0.03 \text{ MPa}$  程度であった。管状熱交換器の流体が水と水の場合の代表的な総括熱伝達係数の値 ( $850\text{-}1700 \text{ W}/\text{m}^2/\text{K}$ ) と比較して、今回実験より得られた総括熱伝達係数の値は、妥当な結果であると考えられた。

- 10) 長期貯蔵試験の結果、 $213 \text{ K}$ 、 $248 \text{ K}$  において、ハイドレート中の  $\text{O}_3$  残存率  $50\%$  以上で、6ヶ月貯蔵可能であることを確認できた。 $268 \text{ K}$  の高温短期間貯蔵試験では、ハイドレート中の  $\text{O}_3$  残存率を低下させることなく、6時間貯蔵できることが分かった。
- 11)  $\text{O}_3 + \text{O}_2 + \text{CO}_2$  ハイドレートをを用いた脱臭評価試験を行い、腐敗臭として選定した DMDS、メチルアミン、イソブタノールは、 $\text{O}_3 + \text{O}_2 + \text{CO}_2$  ハイドレートにて脱臭(分解)が可能であることが分かった。各物質の初期臭気強度に対して必要な  $\text{O}_3$  の CT 値は、DMDS で  $200 - 300 \text{ ppm} \cdot \text{min}$ 、メチルアミンで約  $300 \text{ ppm} \cdot \text{min}$ 、イソブタノールで  $3000 - 4000 \text{ ppm} \cdot \text{min}$  であることが分かり、処理時間は  $\text{O}_3 + \text{O}_2 + \text{CO}_2$  ハイドレートでの処理 +  $\text{O}_3$  分解触媒処理  $10 \text{ min}$  の計  $40 \text{ min}$  必要なことが分かった。本試験では、単一成分についての評価を行ったが、今後より現場の条件に近い条件、例えば複数成分が混合した場合での評価を行うことが必要であると考えられる。

本研究では、 $\text{O}_3 + \text{O}_2 + \text{CO}_2$  ハイドレートの工業的な利用拡大を目的とし、 $\text{O}_3 + \text{O}_2 + \text{CO}_2$  ハイドレートの連続生成装置を開発した。ハイドレート中の  $\text{O}_3$  濃度が  $0.41 \text{ mass}\%$  のハイドレートを1日の生成量として最大  $500 \text{ g}$  程度得ることが可能となった。本研究の成果により、 $\text{O}_3 + \text{O}_2 + \text{CO}_2$  ハイドレートの連続生成から、使用場所までの運搬、使用期間に応じた長期貯蔵が可能となり、脱臭や殺菌を対象として、今後  $\text{O}_3 + \text{O}_2 + \text{CO}_2$  ハイドレートの工業的な利用拡大が期待される。



## 謝辞

本研究は、著者が慶應義塾大学大学院理工学研究科の後期博士課程在学中に、慶應義塾大学理工学部大村亮教授のご指導のもと実施しました。

本研究の遂行から本論文の執筆にあたり、大変お世話になりました指導教員及び主査の大村亮教授に深く感謝を申し上げます。オゾンハイドレートの共同研究を実施させていただく中で、大村教授に後期博士課程に進学して研究室で勉強させていただきたいと申し入れた際に快く受け入れていただき、人生の中でこのような貴重な機会を与えてくださったことを深く感謝をしております。また、仕事をしながらの研究活動という中で、研究室に所属して6年間にわたり、大村教授には色々な面でご配慮いただき、最後まで丁寧なご指導をいただきました。博士課程に進学し、ハイドレートの研究に対して一から学ぶことになりましたが、ハイドレートの基本的な知識から、装置設計やハイドレート生成試験まで様々な知見とご指導をいただき、ハイドレートの技術的な多くの知見を学ばせていただきました。また、研究成果を論文に纏め上げることの重要性についてご教授いただき、論文の執筆を通じて私自身大きく成長できたと思っております。今後の人生の中で、大村教授のご指導のもと得られた経験や研究に取り組む姿勢を大切にしながら、より良い研究を行っていただける研究者となれるよう精進していきたいと思っております。

論文の執筆と審査にあたり、副査を引き受けていただきご指導をいただきました堀田篤教授、藤岡沙都子専任講師、志田敬介准教授に感謝を申し上げます。堀田教授には、審査でこの研究の意義や装置の設計思想についてのアドバイスをいただき、本論文執筆に対して丁寧なご指導と激励をいただきました。藤岡専任講師には、ご相談に伺った際に親身に対応していただき、審査でハイドレートの流体解析についての的確なご指摘・ご質問をいただき、本論文をより良くするための細やかなアドバイスをいただきました。志田准教授には、工業利用の観点でオゾンハイドレートの適用先、FTA解析や品質工学を活用した試験データについての的確なご指摘・ご質問をいただきました。

ハイドレート結晶構造の解析を実施いただき大変お世話になりました産業技術総合研究所の竹谷敏様に感謝を申し上げます。産業技術総合研究所にも何度か訪問させていただき、ハイドレートの結晶に関する知見や解析結果、ハイドレート生成試験結果についても議論とご助言をいただきました。また、投稿論文の執筆や研究を進めるにあたり悩んでいた際にも温かくご指導いただきました。

本研究を進めるにあたり、装置設計やオゾンハイドレート生成・貯蔵試験にご支援いただいた私が所属する会社の関係者である西塚さん、戸村さん、斉田さん、秋吉さん、中村亮さん、西さん、小島さん、中山さん、櫻井さん、中村至高さん、北山さん、木嶋さんに深く感謝を申し上げます。また、ハイドレート分離器の CFD 解析を実施いただいた山口さん、脱臭試験にご支援いただいた高橋さん、中野さんにも感謝を申し上げます。仕事をしながらの研究活動に理解を示し、研究に関するアドバイス及び支援をし続けてくれた会社の上司の上野さんにも深く感謝いたします。また、博士課程に進学し大村研究室で研究活動をする機会を与えてくださり、在学中も常に応援や支援をし続けてくださいました博士課程進学当時の会社の上司である久保田さんには言葉では表しきれないほど深く感謝をしております。

大村研究室に所属した6年間の中で、研究を進める中で研究室の様々なメンバーと交流して議論させていただき、助言やフォローをいただきました。歴代の研究室のメンバーの中で特にお世話になった森さん、山内さん、長島さん、渡辺さん、柴田さん、小澤さん、小寺さん、清川さんに深く感謝を申し上げます。また、本論文執筆と審査にあたり、大村研究室で博士課程を卒業された産業技術総合研究所の室町様、琉球大学の安田助教にもご助言と激励をいただきました。皆様のおかげで最後まで研究活動が続けられたと思っております。今後の皆様の益々のご活躍をお祈りしたいと思います。

最後に、博士課程に進学することを喜んでくれ、在学中も常に応援し続けてくれた両親や妹、祖父母に感謝いたします。また、博士課程在学中に私生活面での強力なサポートと応援をし続けてくれて、支えてくれた夫に深く感謝したいと思います。ありがとうございました。

## 参考文献

- [1] H. Davy, *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* **1811**, 101: 1-35.
- [2] E. G. Hammerschmidt, *Ind. Eng. Chem.* **1934**, 26: 851-855.
- [3] H. D. Nagashima, S. Alavi, R. Ohmura, *J. Ind. Eng. Chem.* **2017**, 54: 332–340.
- [4] Y. H. Jeon, N. J. Kim, W. G. Chun, S. H. Lim, C. B. Kim, B. K. Hur, *J. Ind. Eng. Chem.* **2006**, 12(5): 733–738.
- [5] T. Kodama, R. Ohmura, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2014**, 89 (12): 1982-1986.
- [6] N. Xie, C. Tan, S. Yang, Z. Liu, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, 7(1): 1502-1511.
- [7] A. Hassanpouryouzband, J. H. Yang B. Tohidi, E. Chuvilin, V. Istomin, B. Bukhanov, A. Cheremisin, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, 6(5): 5732-5736.
- [8] P. Di Profio, V. Canale, N. D’Alessandro, R. Germani, A. DiCrescenzo, A. Fontana, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, 5(2): 1990-1997.
- [9] J. Lim, W. Choi, J. Mok, Y. Seo, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, 6 (4): 5627-5635.
- [10] J. Lim, J. W. Choi, J. Mok, Y. Seo, *Chem. Eng. J.* **2019**, 369: 686-693.
- [11] S. Horii, R. Ohmura, *Applied Energy*, **2018**: 22578-84.
- [12] H. Kiyokawa, S. Horii, S. Alavi, R. Ohmura, *Fuel*, **2020**, 278: 118330.
- [13] Z. R. Chong, T. He, P. Babu, J. N. Zheng, P. Linga, *Desalination*, **2019**, 463: 69-80.
- [14] Y.N. Lv, S. S. Wang, C. Y. Sun, J. Gong, G. J.Chen, *Desalination*, **2017**, 413 : 217-222.
- [15] K. Inkong, H. P. Veluswamy, P. Rangsunvigit, S. Kulprathipanja, P. Linga, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, 58(49): 22178-22192.
- [16] L. Shi, J. Ding, D. Liang, *Energy*, **2019**, 180: 978-988.
- [17] D. Kyung, W. Lee, *Int. J. Greenh. Gas. Control.* **2018**, 76: 32-38.
- [18] E.D Sloan, C.A. Koh, *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 3rd Ed., CRC Press, **2007**.
- [19] E.D Sloan, F. Fleyfel, *AIChE. J.* **1990**, 37: 1281-1292.
- [20] M. Nakajima, R. Ohmura, Y. H. Mori, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **2008**, 47: 8933-8939.

- [21] R. Ohmura, Y. H. Mori, *Therm. Sci. Eng.* **1999**, 7: 35-59
- [22] 大江 修造 分離のための相平衡の理論と計算 講談社, **2012**
- [23] 化学工学編修委員会 基礎シリーズ 化学工学入門, 実教出版, **2008**
- [24] 上羽牧夫, 結晶成長のしくみを探る-その物理的基礎-, 共立出版, **2015**
- [25] H. Ueno, H. Akiba, S. Akatsu, R. Ohmura, *New J. Chem.* **2015**, 39, :8254-8262.
- [26] S. Takeya, W. Shimada, Y. Kamata, T. Ebinuma, T. Uchida, J. Nagao, H. Narita, *J. Phys. Chem. A*, **2001**, 105(42): 9756-9759.
- [27] S. Takeya, J. A. Ripmeester, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47(7), :1276-1279.
- [28] 松尾 和芳, 岩崎 徹, 加藤 裕一, 八巻 俊男, 高橋 信次, 大屋 信貴, 小川 賢二, 三井造船技報, **2005**, 184 : 38-45.
- [29] 宮川 満, 松尾 和芳, 櫻井 聡一郎, 酒井 正和, 三井造船技報, **2011**, 203 : 31-36.
- [30] 生越 英雅, 高雄 信吾, JFE 技報, **2004**, 3 : 1-5.
- [31] L. Andrews, R. C. Spiker, *J. Phys. Chem-US.* **1972**, 76(22): 3208-3213.
- [32] M. Sanchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, CA. Zaror, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2002**, 77(2): 148-154.
- [33] S. Bok, G. H. Lim, B. Lim, *J. Ind. Eng. Chem.* **2017**, 46: 31-34.
- [34] L. Onnby, E. Salhi, G. Mckay, F. L. Rosario-Ortiz, U. von Gunten, *Water Res.* **2018**, 144: 64-75.
- [35] J. Liu, *J. Ind. Eng. Chem.* **2018**, 65: 31-34.
- [36] J. Rivas, F. J. Beltran, O. Gimeno, *Chem. Eng. Technol.* **2000**, 23(2):177-181.
- [37] M. M. Hassan, C. J. Hawkyard, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2002**, 77(7): 834-841.
- [38] M. A. Danby, D. M. Lundin, B. Subramaniam, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, 6(1): 71-76.
- [39] M. B. Figueiredo, P. J. Deuss, R. H. Venderbosch, H. J. Heeres, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, 7(5): 4755-4765.
- [40] J. B Masurier, F. Foucher, G. Dayma, P. Dagaut, *Appl Energy.* **2015**, 160: 566-580.
- [41] N. Takahashi, O. Katsuki, *J. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, 4: 486-493.

- [42] 津野 洋, オゾンハンドブック[改訂版], 日本オゾン協会オゾンハンドブック改訂委員会, **2016**
- [43] Y. Kato, T. Takubo, I. Kim, H. Tanaka, *Environ. Sanit. Eng. Res.* **2007**, 21(3): 31-32.
- [44] 土井 和之, 月刊下水道, **2009**, 32(14) : 59-61.
- [45] 内藤 茂三, 増補 食品とオゾンの科学-微生物的原因とその制御, 建帛社, **2018**
- [46] T. Iwamura, K. Nagano, T. Nogami, N. Matsuki, N. Kosaka, H. Shintani, M. Katoh, *Biocontrol. Sci.* **2013**, 18(1): 9-20.
- [47] 西村 朋子, 吉岡 武也, 尾崎 誠, 千田 透, 奥山 純一, 北海道立工業技術センター研究報告, **2012**, 12: 43-46.
- [48] M. V. Shynkaryk, T. Pyatkovskyy, H. M. Mohamed, A. E. Yousef, S. K. Sastry, *J. Food Prot.* **2015**, 78 (12), 2108–2116.
- [49] K. Kaneko, M. Kitajima, S. Fujita, *Mrs. Adv.* **2017**, 2(5): 301-307.
- [50] A. Kurokawa, *J. Vac. Soc. Jpn.* **2013**, 56(8): 307-314.
- [51] M. V. Shynkaryk, T. I. Pyatkovskyy, A. E. Yousef, S. K. Sastry, *J. Food. Eng.* **2016**, 191: 10-18.
- [52] K. Nakamuro, H. Nakada, K. Ichikawa, N. Kosaka, K. Yamazaki, *J. Antibact. Antifung. Agents.* **2021**, 40(8): 485-491.
- [53] A. Murai, N. Tahara, T. Nakajima, *Ozone-Sci. Eng.* **2006**, 28(3): 149-153.
- [54] G. McTurk, J. G. Waller, *Nature.* **1964**, 202(493): 1107.
- [55] H. Inaba; Patent Publication, 2004-330050, **2004**
- [56] K. Yoshimura, T. Akiyama, Y. Hirofuji, S. Koyama, *Trans. Jpn. Soc. Ref. Air. Cond. Eng.* **2007**, 24(1): 35-42.
- [57] T. Masaoka, A. Yamamoto, K. Motoi, Jpn. Patent Publication 2007-210881, **2007**
- [58] T. Nakajima, T. Kudo, R. Ohmura, S. Takeya, H. Y. Mori, *PLoS One.* 7(11): e48563, **2012**:1-6.
- [59] K. Shishido, S. Muromachi, R. Nakamura, S. Takeya, R. Ohmura, *New J. Chem.* **2014**, 38(7): 3160–3165.
- [60] 井田 博之, 幸田 和郎, JFE 技報, **2004**, 6 : 76-80.

- [61] S. Muromachi, R. Ohmura, H. Y. Mori, *J. Chem. Thermodynamics*, **2012**, 49: 1-6.
- [62] D.B. Carson, D. L. Katz, *Trans.* **1942**, 146: 150-157.
- [63] F. Izumi, K. Momma, *Solid State Phenom.* **2007**, 130, 15–20.
- [64] V. Andersson, J. S. Gudmundsson, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **2000**, 912: 322-329.
- [65] G. Taguchi, *J. Japan Soc. of Precis. Eng.* **1985**, 51(7): 1354-1359.
- [66] H. Kawagishi, K. Kudo, *Trans. JSME*, **2007**, 73: 288–295.
- [67] J. Zhou, D. Wu, D. Guo, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2010**, 85 (10), 1402–1406.
- [68] X. Wang, H. Hou, Y. Li, Y. Wang, C. Hao, C. Ge, *J. Ind. Eng. Chem.* **2016**, 41, 82–90.
- [69] R. Torkaman, M. Soltanieh, H. Kazemian, *Chem. Eng. Technol.* **2010**, 33 (6), 902–910.
- [70] C. Lin, X. Yan, G. Wei, C. Ke, S. Shen, J. Zhang, **2019**, *Appl. Energy*, 253:113496.
- [71] A. Farahbakhsh, M. Taghizadeh, B. Yakhchali, K. Movagharnejad, *Chem. Eng. Technol.* **2011**, 34(11): 1807-1812.
- [72] P. K. Raghuprasad, *Phys. Essays*, **2017**, 30 (1), 116–119.
- [73] S. Takeya, K. A. Udachin, I. L. Moudrakovski, R. Susilo, J. A. Ripmeester, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (2), 524–531.
- [74] T. Nakajima, S. Akatsu, R. Ohmura, S. Takeya, Y. H. Mori, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50 (44), 10340–10343.
- [75] E. Wilhelm, R. Battino, R. J. Wilcock, *Chem. Rev.* **1977**, 77(2): 219-262.
- [76] F.P. Incropera, D. P. Dewitt, T. L. Bergman, A. S. Lavine, *Fun, Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, 6th ed., John Wiley & Sons, Inc., the United States of America, **2007**
- [77] M. A. Lqbal, K. D. Nizio, M. Ueland, S. L. Forbes, *Trends. Analyt. Chem.* **2017**, 91: 112-124.
- [78] C. Martin, F. Verheggen, *Forensic Chem.* **2018**, 10: 27-36.
- [79] 石黒 辰吉： 臭気対策の基礎と実際，オーム社，**1997**