

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	生活環境において使用するオゾン生成・分解用低圧水銀紫外線ランプの性能評価に関する研究
Title(English)	Studies on the performance evaluation of low pressure mercury ultraviolet lamps for formation and decomposition of ozone in life environment
著者(和文)	渡辺文夫
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第3392号, 授与年月日:2000年1月31日, 学位の種別:論文博士, 審査員:富安 博
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第3392号, Conferred date:2000/1/31, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

博 士 論 文

東 京 工 業 大 学

生活環境において使用するオゾン生成・分解用 低圧水銀紫外線ランプの性能評価に関する研究

Studies on the Performance Evaluation of Low Pressure
Mercury Ultraviolet Lamps for Formation and Decomposition
of Ozone in Life Environment

平 成 1 1 年 6 月 1 6 日

渡 邊 文 夫

*** 目 次 ***

第1章 緒 論	1
1.1 本研究の背景	1
1.1.1 紫外線によるオゾンの生成と分解についての系統的研究の必要性 ...	1
1.1.1(1) オゾンの利用の経緯と現状	1
1.1.1(2) オゾンの毒性と材料劣化およびそれらの防止について	3
1.2 研究の課題と目標	6
1.3 オゾンの生成と分解について	9
1.3.1 オゾンの生成	9
1.3.1(1) 放電による生成	9
1.3.1(2) 光による生成	11
1.3.2 オゾンの分解	12
1.4 引用文献	14
 第2章 種々のランプによるオゾンの生成および	
原料ガス中の酸素・オゾン初濃度のオゾン化への影響	20
2.1 緒 言	20
2.2 オゾン発生装置	21
2.3 種々のランプおよび環状路の各形状でのオゾンの生成	22
2.3.1 ランプと反応管の仕様	23
2.3.2 ランプの放射強度	23
2.3.3 空気流量とランプの表面温度の関係	25
2.3.4 ランプの周辺温度と紫外線(254nm)の放射強度の関係	26
2.3.5 ランプのスペクトル	27
2.3.6 オゾンの生成速度の見積り	27
2.3.7 ガス分析	28
2.3.8 種々の直管形およびU字管形ランプによるオゾン化	29
2.3.9 測定結果と考察	29

2.4 生成に及ぼす酸素濃度またはオゾン初濃度の影響	33
2.4.1 実験装置および実験方法	33
2.4.2 実験結果および考察	34
2.4.2(1) 酸素濃度と生成オゾン濃度の関係	34
2.4.2(2) オゾン初濃度と反応器出口オゾン濃度の関係	35
2.5 分解に及ぼすオゾン初濃度の影響	37
2.5.1 実験装置および実験方法	37
2.5.2 実験結果および考察	38
2.6 結 言	39
2.7 引用文献	41

第3章 オゾンの生成と分解に及ぼす反応器の環状路外径と

ランプの露出長さの影響	43
3.1 緒 言	43
3.2 環状路外径と生成オゾン濃度の関係	43
3.2.1 実験装置および実験方法	44
3.2.2 実験結果および考察	44
3.2.2(1) 各環状路外径での空気または酸素流量と 生成オゾン濃度の関係	44
3.2.2(2) 環状路外径とオゾン生成速度の関係について	45
3.3 露出長さと生成オゾン濃度の関係	47
3.3.1 実験装置および実験方法	47
3.3.2 実験結果および考察	48
3.3.2(1) 各露出長さでの流量と生成オゾン濃度の関係	48
3.3.2(2) 露出長さの変化が生成オゾン濃度に及ぼす影響	48
3.3.2(3) オゾン化におけるランプの最適露出長さについて	49
3.4 環状路外径または露出長さとオゾン分解率の関係	51
3.4.1 実験装置および実験方法	51
3.4.1(1) 実験装置および実験方法	51
3.4.1(2) 低圧水銀ランプの放射強度とスペクトル	52

3.4.1(3) ランプの強度分布	52
3.4.1(4) ガス分析	52
3.4.2 実験結果および考察	52
3.4.2(1) 環状路外径と分解率の関係	52
3.4.2(2) 露出長さと分解率の関係	55
3.5 結 言	57
3.6 引用文献	59
 第4章 二酸化炭素または水のオゾン化への影響	60
4.1 緒 言	60
4.2 生成に及ぼす二酸化炭素の影響	60
4.2.1 実験装置および実験方法	60
4.2.2 実験結果および考察	61
4.3 湿度の影響	62
4.3.1 実験装置および実験方法	63
4.3.2 実験結果および考察	63
4.3.2(1) 相対湿度と生成オゾン濃度の関係	63
4.3.2(2) 相対湿度とオゾン分解における残留オゾン濃度との関係	66
4.3.2(3) 紫外線185nm光のみによるオゾン生成量について	68
4.4 結 言	69
4.5 引用文献	71
 第5章 ジクロロジフルオロメタンのオゾン化への影響	72
5.1 緒 言	72
5.2 ジクロロジフルオロメタンの影響	72
5.2.1 実験装置および実験方法	75
5.2.2 実験結果及び考察	76
5.2.2(1) ジクロロジフルオロメタンに紫外線(185nmおよび254nm)を 照射した場合の塩素の生成	76

5.2.2(2) ジクロロジフルオロメタン気相透過後の紫外線(185nmおよび 254nm)照射によるオゾンの分解	77
5.2.2(3) ジクロロジフルオロメタン含有オゾンに紫外線(185nmおよび 254nm)を照射した場合のオゾンの分解	78
5.3 結 言	79
5.4 引用文献	80
 第6章 温度による影響	82
6.1 結 言	82
6.2 生成に及ぼす温度の影響	84
6.2.1 実験装置および実験方法	84
6.2.2 実験結果および考察	84
6.2.2(1) 反応温度とランプの放射強度の関係	84
6.2.2(2) 反応温度と生成オゾン濃度の関係	85
6.2.2(3) 反応温度とオゾン生成速度の関係	85
6.3 分解に及ぼす温度の影響	85
6.3.1 実験装置および実験方法	85
6.3.2 実験結果および考察	86
6.3.2(1) 反応温度と残留オゾン濃度の関係	86
6.4 結 言	88
6.5 引用文献	90
 第7章 閉鎖系室内におけるオゾンの生成・分解に対する 市販装置の性能評価	91
7.1 結 言	91
7.2 閉鎖系箱内でのオゾンの分解	92
7.2.1 本実験の目的	92
7.2.2 実験方法	92
7.2.3 実験結果および考察	93
7.2.3(1)-(a) ポリエチレンシート張り中箱内でのオゾンの自然分解	93

7.2.3(1)-(b) ポリエチレンシート張り中箱内でのオゾンの光分解	93
7.2.3(2)-(a) ベニヤ板箱内でのオゾンの自然分解	94
7.2.3(2)-(b) ベニヤ板箱内でのオゾンの光分解	95
7.3 小部屋でのオゾンの分解	96
7.3.1 使用機材	97
7.3.2 試験方法	98
7.3.3 結果および考察	98
7.3.3(1)-(a) 異なるオゾン初濃度からの自然分解	98
7.3.3(1)-(b) 異なるオゾン初濃度からの光分解	99
7.3.3(2) 異なるオゾン初濃度からの異なる機種での光分解	99
7.3.3(3) 一定のオゾン初濃度からの異なる灯数の オゾンレスランプでの光分解	99
7.4 大部屋でのオゾンの分解	100
7.4.1 使用機材	100
7.4.2 試験方法	101
7.4.3 結果および考察	101
7.5 小部屋および大部屋でのオゾンの生成	102
7.5.1 小部屋でのオゾンの生成	102
7.5.2 大部屋でのオゾンの生成	103
7.6 閉鎖系室内に供給できるオゾン濃度について	104
7.7 種々のオゾン生成装置の性能の比較	107
7.8 結 言	108
7.9 引用文献	111
 第8章 総 括	 112
8.1 研究内容についての総括	112
8.2 研究の推移と今後の展望	120

第 1 章 結 論

1.1 本研究の背景

近年我国の環境保全の意識の高まりは、科学技術者から一般市民まで広く及ぶ様になった。とくに清潔で快適な住環境保全は、我々個々の生活範囲のみならず、公共施設、公共空間、さらには都市空間にわたって意識されるようになっていく。

さて、住環境においても、空気の浄化の問題は、病院や工場はもとより、美術館からタクシー内に至るまで、我々の身近な問題として意識され、浄化法の研究開発が進められている。このなかでオゾンを利用する浄化法は、水処理やパルプの漂白などの高濃度多量を使用する分野に加えて、手術室の殺菌や食品の加工・保存などの低濃度少量を使用する分野でも次第に増加し、一般化しつつある。この方法の特長は2次公害が少ない点にある。紫外線ランプから発生するオゾンは、その臭気や周辺機器の腐食などから、ランプメーカーでは有害の物質とされていた。したがって、室内の脱臭殺菌を行なおうとする場合のように、小型紫外線ランプにより低濃度少量のオゾンが発生するためのランプの設計基準は無いに等しかった。

そこで、住環境の広さ、湿度、不純物濃度など、諸条件に合わせて適量のオゾンが発生することができるランプの設計指針を得ることが本研究の発端となったのである。

1.1.1 紫外線によるオゾンの生成と分解についての系統的研究の必要性

1.1.1(1) オゾンの利用の経緯と現状

オゾンは極めて強い酸化力を持つこと、特に臭気や着色の原因になる炭素間二重結合を容易に開裂する力を有し、脱色脱臭に有効であること、更に殺菌消毒作用を有することなどから、18世紀末にフランスで水処理に適用されるようになった。その後水処理への利用は着実に増加し、Rice¹⁾の報告によれば、世界の1000箇所以上で利用されるに至った。その半分以上がフランスにあって、オゾンの利用目的は主に一次殺菌であり他は脱臭・脱色、並びに鉄やマンガンの酸化に利用されている。

日本においては浄水場へのオゾンの利用は1932年頃から始まったとされ、1955年頃からそれへの興味関心が一般化されたといわれている。1970年に琵琶湖にカビが大量発生し、関西を中心に飲料水の臭気の対策が問題となり、パイロットプラント規模の実験が行なわれた。この頃が第一次のオゾン利用開発研究の頂点であるといわれている。その後、琵琶湖水系の水の臭気が自然に消滅し、人々の関心が薄れ、水浄化における問題点の根本的な解決策は進展しなかった。

その一方で、水汚染は進行しつつあった。1972年、オランダでライン河川水からトリハロメタンの一種であるクロロホルムが検出され、河川水の塩素処理によるクロロホルムの生成増大が報告された。この後、米国では1979年11月に環境保護庁が飲料水規則を改正し、トリハロメタンの最大汚染濃度を0.10mg/lと定めた。但し、この基準は水道水の水質基準ではないとしている。

日本の厚生省は、1981年3月に水道水中のトリハロメタンの制御目標は、総トリハロメタン（クロロホルム、ジブロモジクロロメタン、ジブロモクロロメタン、ブロモホルムの合計）を年間平均値で0.10mg/l以下として、測定は年4回以上実施することを原則とする旨を各都道府県に通知している。

このように、塩素処理の高濃度化に伴って発生し始めたトリハロメタンを中心とする環境変異原生物質や発ガン性物質による原水の汚染が次第に進行する中で、オゾン処理は汚染物質低減化対策として再度注目を集め、その研究開発の第二の頂点に入った。

このように、オゾンの水処理への応用は浄水工程よりもまず污水处理工程で進展した。松元²⁾の報告によれば、1978年から3年間に売却されたオゾン発生器の数は256基にも達している。

また、上記の上下水道の処理への応用の他に、科学技術の進歩に伴ってオゾンの利用分野と使用量は飛躍的に増大してきた。

オゾンを利用した空気、環境の浄化の分野としては、まずバイオクリーンエアシステムの開発があげられる。これは、医療、薬品、食品、その他と広い産業分野で応用されている。緊急用オゾン使用浄水装置の開発は、大地震や火山の噴火、または洪水などの突発的大災害の発生において、池、河川、貯水池、プール、風呂などの、身近にあるがそのままでは飲料に適さない水を殺菌、消毒、脱臭、脱色して即座に飲料水を提供しようとするものである。また、オゾンを利用した脱臭装置の開発は、都会周辺における食品、医薬品の製造会社や養鶏、養豚業者等と地域住民とのトラブルの解消や、作業員への健康、労働管理上の問題解決への対処である。

オゾンを利用した空気滅菌と室内の表面殺菌分野においては、まずオゾンと放電処理による空気浮遊菌の滅菌法がある。また、オゾンによる室内の表面殺菌法も近年その応用が広く普及しつつある。これは、従来医療器具の滅菌、飼料の滅菌、室内の殺菌などに広く大量に利用されてきたエチレンオキサイドガスがその毒性のために、アメリカにおいてその残留基準が最近極めて厳しいものに改定され、オゾンがその代替物として着目され始めたことにもよる。壁や床、生産装置などの物体表面に付着した細菌は、空中浮遊菌の様にオゾンと放電処理によって滅菌することができないために、オゾンの自然分解によって殺菌しようとする方法である。オゾン

濃度は2～20ppmと比較的低濃度で供給し、2～8分で各種の細菌群に対し99.9%近い殺菌率を示すと言われている³⁾。

オゾンを利用した純水、超純水の製造分野においては、水中の微量不純物の酸化除去と、殺菌や芽胞の滅菌が目的である。医療分野では手術室の手洗水と注射・輸血用水とでは純度が若干異なるが、菌体の死骸自体の混入まで問題にならない場合もある。しかし、電子部品関係用超純水の場合は医療関連のものとは別の意味で超高純度のものが要求される。電子部品関係用超純水の水質については大矢⁴⁾が報告している。

オゾンによる食品殺菌の分野においては、1890年代にオゾンが殺菌効果を持つことが発見されて、まず水道の殺菌に利用され、次第に食品分野への利用が広がっていった。

オゾン療法^{5～10)}が有効と思われる疾患と適用領域についてはいくつかの報告がある。この様に医療関係でのオゾンの利用量はどちらかと言えば低濃度・少量であるので、オゾンの発生法は簡便、小型軽量が要求される。

オゾンの化学工業への大規模な応用としては、紙パルプ製造産業である。パルプ製造におけるオゾン利用の特徴は、パルプの無公害漂白とリグニンの効率の良い分解^{11～21)}による、強度の高い高歩留のパルプの製造である^{22～29)}。

また、近年、紫外線とオゾンを併用する乾式の精密洗浄法(UV-0₃法)が従来の湿式洗浄法では到達が困難であった単分子層レベルの高精密洗浄を可能とした。特にUV-0₃法はプラズマ法などとは異なり、高電圧装置や真空装置等が不要であり、かつ洗浄速度も比較的速い等の利点から応用が急速に伸びている^{30～36)}。

現在一般に使用されているUV-0₃法では、水銀の蒸気圧が約 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ mmHg程度で、ランプ入力450W程度の石英製低圧水銀ランプを用いている。

光洗浄法と原理の良く似た光アッシング(Photo ashing：光灰化法)も最近普及し始めている。微少サンプルの灰化や、ポリエチレン板等の様に接着性の乏しい基板への接着性の向上は、コロナ放電方式からUV-0₃法へ変化しつつある。

さらに、原子核工学の分野では、多くの酸化状態をとるアクチニド^{37, 38)}の原子価調整の際に、亜硝酸や過酸化水素による処理の後にTBPなどにより抽出・分離する。この際、高い原子価への調整{例えばPu(VI), Np(VI), Am(III)→Am(VI)など}の場合³⁹⁾や、UO₂の溶解の場合にもオゾンによる処理⁴⁰⁾は有効である。

1.1.1(2) オゾンの毒性と材料劣化およびそれらの防止について

オゾンはギリシャ語の「臭う」という意味の“OZO”に基づいてOzoneと名付けられたと言われ、その臭気は健康な人は0.01～0.015ppmで感知される。

近年、その化学的特性が解明されてから各分野で利用され始めるとともに、高原

の結核療養所での微量のオゾンを含む空気の呼吸などから始まって、その人体有益説が迷信化され、一時は高濃度のオゾン化空気を吸入する装置まで市販されるに至り、有害性の認識はしばらく遠のいていた。しかし、最近の研究によれば、オゾンの呼吸器に対しての作用は、多面的でかつ極めて有害であることが報告されている。R. S. Yunghansら⁴¹⁾はオゾンに対する人間の許容範囲について報告しており、次いで、同様の報告がE. W. J. Diaper⁴²⁾によってなされているが、これらの数値は(致死領域等で)推定値を多分に含んでいる。

オゾンは濃度0.01~0.015ppmで正常者の嗅覚しきい値とされ、0.1ppmで正常者にとって不快、鼻、咽喉に刺激を感じ(労働衛生的許容濃度)、0.6~0.8ppmで胸痛、咳、呼吸困難がみられ、5~10ppmで肺水腫、脈拍増大、体痛、麻痺、昏睡となり、50ppmでは1時間で生命が危険となり、1000ppm以上では数分間で死亡するといわれている。このため大気中のオゾン濃度について最近ACGIH⁴³⁾では、0.1ppmを天井値(Ceiling Limit:瞬間的にも超えてはならない濃度)として勧告している。

急性毒性としては、空気中のオゾンは呼吸器に対して必然的に、かつ深部まで被害を及ぼすことから、呼吸器の機構と機能に及ぼす影響が考えられる。なお、低濃度の場合でも喘息患者など気道過敏性の高い者にとっては呼吸機能の著しい低下をもたらす。

Hazuchaの報告⁴⁴⁾によれば、オゾン濃度が0.1ppmでは労作の軽重での差が認められず、環境オゾン濃度0.1ppmを天井値として勧告しているACGIHの考え方は喘息患者においてオゾン吸入による気道抵抗の増大が顕著に現れる⁴⁵⁾ことのない範囲と解釈できる。

植物に対する被害も他の酸性ガスよりも著しい⁴⁶⁾。

オゾン発生部周辺の機器の腐蝕も考慮する必要がある。

近年、高分子材料の表面改質などに電子加速器が多用されている。

コロナ放電を利用した電気集塵機や乾式の複写機などもオゾンを発生する。オゾンの発生量は機種やコピー条件により異なるが、複写機の冷却空気排出口で1ppmに達することもある。

従って、小さい部屋に複写機を数台設置した場合にはオゾンは許容濃度(0.1ppm)を上回ることがある。

実用加速器により発生するオゾンやNO_xは、換気により排出しているが、オゾンの排出量は膨大なものとなる。例えば、日本原子力研究所高崎研究所の大出力加速器(3 MeV, 25mA)の場合には、11000Nm³/hで換気したときの最大オゾン濃度は100ppmで、NO_xは50ppmと言われている。

主な金属の中でAl, Zn, Pb等は容易に高濃度のオゾンにより酸化されるが、人間

が出入りする場所の 1 ppm 程度の所では腐蝕は表面付近で進行も遅い。Cu, Ni, Sn 等は比較的抵抗力が大きい。Fe, ステンレス鋼などは表面に皮膜が生じ内部まで酸化が及ばない⁴⁷⁾。

Agは表面に酸化生成物 Ag_2O_2 , Ag_2O_3 および Ag_2O の混合物を生成する⁴⁸⁾。白金属元素およびAuは酸化されない。

プラスチックやゴムなどの高分子化合物のオゾン化による酸化劣化は一般に黄色から褐色に着色し、不透明になったり、脆くなり、時には亀裂が入ったりする。

Rezumovskiiら^{49, 50)}は 20℃, 四塩化炭素中での種々の高分子化合物とオゾンの反応速度について報告している。

二重結合を含むゴムはオゾンと速やかに反応して劣化する。その結果、クラックの発生や機械的強度の低下などが認められる。タイヤ, シート, ベルトなどのゴム製品の劣化は実用上極めて重要な問題となる^{51~56)}。

従って、残存オゾンは動植物や周辺機器に多大な被害を与えるので、安全管理には十分に留意する必要がある。

以上の様にオゾンは大変有用な面と有害な面を同時に併せ持っており、その生成使用および分解も高濃度・多量の分野から低濃度・少量の分野まで幅広く利用されている。高濃度・多量のオゾンの生成と分解を行なう所では、それに十分対応できる程度の大型, 高性能, 高価な設備や人材を保有して対処しているが、最近では低濃度・少量のオゾンの生成と分解の必要性が各業界から強く求められている。

具体的にまとめると、 1)手術室, 病室, 無菌室など 2)研究室, 事務室, 会議室など 3)ホテル, レストラン, 浴場など 4)食品加工場, 食品保冷库, 地下室など 5)養鶏, 養豚, 養牛馬場など 6)電子部品のオゾン・紫外線洗浄工程など, があげられる。

これらの分野におけるオゾンの必要性の高まりは、従来まで配慮が行き届かなかった小さい空間まで適正なオゾン環境, すなわち良好な衛生環境が要求される様になって来たことを示している。

ここで、1)の分野では極めて高水準の殺菌効率が要求されるが、他の分野はそれほどでもなく、4)の分野では作業・保存・運搬の可能・余裕時間を長く出来ることにより、商品の鮮度保持や人件費の大幅軽減となり、装置購入意欲の増大になったと考えられる。また、5)の分野は、近年急激に発達した無溶媒の超高度洗浄法であり、これはオゾンと強力な紫外線を同時に必要とする方法であり、必然的にオゾン発生用紫外線ランプによらざるを得ない。

また、これらの場所では殺菌後に人畜の立入りの前に残留オゾンを速やかに目的の濃度にまで分解・除去する必要がある。

そして、これらの分野ではオゾンの生成と分解の装置は当然小型、軽量、安価で操作・保守等が簡便であることが要求される。この要望に最適な方法は低圧水銀ランプの紫外線によるオゾンの生成と分解であると思われるが、これに関する断片的な研究報告はあるが、実際に装置を設計するための手掛かりとなる基礎的な数値、たとえばランプを軸とする二重管の環状路に空気やオゾン含有ガスを供給したときのガス流量と生成または残留オゾン濃度の関係や、ランプの長さ・環状路幅・ガス流量・オゾン濃度の相互の関係などを系統的に測定・調査し、報告した研究は見当たらなかった。すなわち、原子・分子レベルの反応速度論などを扱った光化学的・物理化学的論文が殆どであった。

そして、当初は中小のオゾン関連メーカーはユーザーの使用条件に対して試行錯誤的な方法で機器を製作してきた。たとえば、室内に紫外線ランプを数灯点灯してみ、オゾン濃度を測定してからランプ数を増減したり、空気流路中のランプの発光部の長さをシリコンチューブで調節するなどの場当りのやり方であった。

この様に、紫外線ランプのオゾンの生成・分解の具体的な性能の測定・調査の報告が少ない原因は、1970年代までは紫外線ランプはあくまで殺菌ランプや日焼け灯として使用され、石英製紫外線ランプから生成するオゾンはもっぱら邪魔者扱いされてきたことによる。しかし、有用なオゾンを簡便に生成する紫外線ランプを見直し、これを積極的に利用しようという気運が盛んになってきた。

従って、具体的にオゾンの生成・分解の実験装置を作製して一定条件下での測定を行い、得られたデータについて反応工学的処理を行い、吟味してみる必要がある。そして、実用の反応装置を設計製作するに当たり、実測に基づく実験式や線図等を作成・提供することとした。

1.2 研究の課題と目標

近年、各産業界における環境問題に対する関心は極めて高いものとなり、従来は汚染物質をいかに規制内以下に抑えるべきかの対策が主流であったが、最近では現状よりいかに良好な環境を作り出すかという積極的な姿勢が目立ち始めてきた。2次公害の心配が比較的低いと考えられるオゾンを高濃度多量に、または低濃度少量を簡便に利用したいという産業分野が急増し始めた。

オゾンの利用は主に水処理を主とした高濃度で多量を使用する従来の産業分野に加えて、紫外線を併用する光酸化法やオゾン療法などの様に比較的低濃度少量を使用する新分野への応用が開発されつつある。高濃度多量のオゾンを利用する分野では、オゾン生成のコストが重要であり、主に放電方式を中心として生成の理論や装

置設計について詳細な研究と実績が報告されてきた。また一方では、大型・複雑な装置による高い水準での光化学的な研究が進み、原子状酸素についての反応速度の測定も詳細に行なわれる様になった。しかし、低濃度少量のオゾンを生成利用する場合の発生方法と装置は小型軽量で操作およびメンテナンスが簡便であることが優先され、コストについては重要視されることが少なく、従って紫外線ランプの装置によるオゾンの生成についての系統的な実験が行なわれてはいなかった。わずかに A. W. Ewell が 1933 年⁵⁷⁾ と 1942 年⁵⁸⁾ に、L. R. Koller⁵⁹⁾ が 1945 年に報告しているのみである。

一方、浄水場や原子力発電所などで利用された高濃度で多量のオゾンを含む廃ガスの処理については、高性能で大型のオゾン分解装置が設けられ、主に接触法を中心として化学工学的な技法により深く研究され、相当な実績をあげている。しかし、コピー機等の使用により副生するオゾンの処理や、その他の利用後に残留する低濃度少量のオゾン廃ガスの処理については、分解効率の優れている接触法や薬液洗浄法は装置の風圧の損失やメンテナンスの煩雑さから対処が遅れており、特に紫外線によるオゾンの分解方法の研究は進んでおらず、定性的なレベルに停滞している。

このような現状から、紫外線によるオゾンの生成と分解を行なう原点である石英製水銀ランプに関しても、ランプの機能は主に照明や殺菌が主力であり、近年紫外線硬化塗料の反応推進源として若干の研究が行なわれているに過ぎない。

近年、次第に要望が高まりつつある低濃度少量のオゾン環境を簡便に提供するために、紫外線によるオゾンの生成または分解装置の設計・設置の具体的手掛りとなる基礎的数値、すなわち、ランプ直径・ランプ長さ・ガス流路の断面積・ランプ入力・ガス流量などとオゾンの生成・分解濃度との相互の関係を求めるなどの工学的研究の必要性が叫ばれるようになってきた。

そこで、これまでにユーザーやメーカーから要望または質問されてきたことを整理分析してみた。結果はオゾンの生成も分解も含めて次の 2 つに要約できる。

- (I) 「容積 V l の部屋に濃度 a % のオゾンを含む空気が満ちている。毎秒 v l の割合で b % の濃度のオゾンを含む空気で置き換えて行くと t 秒後の部屋の濃度はどうなるか。」

これについて微分方程式を立てて、初期条件 $t = 0$ で $x = 0$ として解くと、次の式が得られる。

$$x = b + (a - b) \exp(-v t / V)$$

ここで、(I) $a < b$ のときはオゾンの供給操作であり、

(II) $a > b$ のときはオゾンの除去操作である。

(2) 「空気流路中でオゾンランプを点灯するとき、空気流量とオゾンの生成及び分解によって決まるオゾン濃度はどうなるか。」

(1), (2)ともに生成・分解オゾン量は紫外線照射量によって定めることが反応の根源をなす。

(1)は閉鎖系での反応ととらえ、予備実験として容積 8 m^3 程のポリエチレン膜の反応室内で、オゾンランプを2昼夜連続点灯して室内を高濃度オゾンで満たそうとした。結果は極めて低い濃度にしかならなかった。その原因はオゾンの自己分解か、器壁の作用によるものかと考えた。

また、密閉された反応室内で自然対流するオゾン含有空気は次第にオゾン濃度が高くなっていき、新たなオゾン化が進行しにくくなり、一定の濃度で安定するのではないかと考えた。

(2)は流通系の反応であるので、予備実験としてオゾンランプをガラス円筒に入れて、環状路に空気を供給して生成オゾン濃度を測定してみた。ガス流量を半分にするとオゾン濃度はほぼ2倍になった。しかし、同じ装置を2台直列に連結した場合は、殆ど濃度上昇はみられなかった。

上記の2つの予備実験から、この研究は従来の経験や常識で簡単に説明できない複雑な反応や、オゾン生成・分解反応を支配する様々な因子があるのではないかと考えた。

一つの部屋やコンテナなどの作業空間、住空間、あるいは保存用空間などを所定の濃度で満たすためのオゾン生成または分解装置を設計するための研究では、従来の文献・報告を参考にし、オゾンの関係する反応や現象を物理化学的に解明していくことが必要である。しかし現状では、分子レベルでの現象解明を目指す立場に立った研究結果を、この様な設計研究に適用することは困難であり、反応工学的研究を重点的に行なう必要がある。

以上のことから、著者は紫外線ランプによるオゾンの生成および分解装置の設計に関する研究を行なうに当たり、与えられた系に対する詳細な測定を念頭におき、色々な要素について簡素化された系で実験を行ない、その結果や現象に対して基本的には物理化学的、反応工学的な解析を行ない、設計に必要な種々の基礎的数値や線図を得ることとした。すなわち、装置に対する供給ガス流量と、これに対して生成または分解されるオゾン量を明らかにすることを基本とした。

この様にして得られる現象論的な結果をまとめ、光化学的、速度論的ならびに反応工学的解析を行なうとともに、必要オゾン濃度を保持し得るランプの設計と操作条件の設定を行い得る工業的手法を案出することを本研究の最終目的とした。

本研究の第1の目標は低濃度・少量のオゾンの生成および分解の装置を設計する

ために、小型の環状二重管により、反応器の形状、共存物質の濃度、反応温度等の要因が及ぼすオゾン化への影響について系統的に具体的数値を得ようとするものであり、次のことを課題とした。

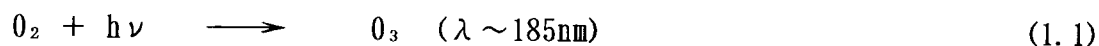
- (1) 紫外線によるオゾンの生成と分解について、反応温度も含めて供給ガス流量と生成または残量オゾン濃度の間に関係式を得て、少なくとも入力 8 W 棒状ランプの二重管についての最適幅、最適露出長さ、および最高オゾン生成流量を明らかにする。このことから他の入力値の棒状ランプおよび U 字形ランプのオゾン生成能力を実測し、装置の設計が容易にできる様にする。
- (2) オゾンの生成と分解において、オゾン初濃度と生成または残留オゾン濃度との関係を明らかにし、一本のランプで対処し得る限界能力を明確にする。
- (3) 水、二酸化炭素、フロン等の共存物の混合下での生成と分解は単なる希釈剤としての作用か、または分解剤としての作用かを明らかにする。また、実際の操業上の許容濃度を明確にする。
- (4) オゾンの分解に及ぼす温度の影響について紫外線を照射した場合とそうでない場合の相違について測定・検討する。

第 2 の目標として研究の後半に加えられることは、数種の市販のオゾン生成・分解装置についての性能の試験・評価を行ない、目的とするオゾン濃度の環境を提供するために必要な装置の台数、有効室容積などを具体的に求めるための関係式や線図を得ることにある。さらに、研究全般を通して新たに見い出される現象に対しては、これまでに得られた結果を参考に解析・考察を行ない、原因の解明を行う。

1.3 オゾンの生成と分解について

ここでは、研究課題に関する基礎的知見であるオゾンの生成反応と分解反応について、従来の基礎研究の成果を概観しておく。

オゾンの実用的発生方法としては、化学反応^{60~66)}、 α 線⁶⁷⁾、陰極線、電気分解^{68~71)}、熱⁷²⁾、光による方法などがある。この中で最も簡便な装置によるものは、紫外線による酸素からのオゾン生成反応の利用である。



この反応を行うためには、当然ながら紫外線ランプを用いることになる。

1.3.1 オゾンの生成

1.3.1(1) 放電による生成

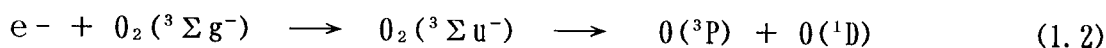
無声放電によるオゾンの生成は 1857 年に Werner von Siemens によって認められたと言われる。その後の研究では、オゾナイザーの材質は石英ガラスよりも普通ガラ

スのときが生成収率が良く⁷³⁾、交流の周波数は50Hzのときよりも1000Hzのときが収率が良く⁷⁴⁾、反応温度は低い程収率は良く、液体空気の温度では酸素の90%をオゾンに変化したとの報告がある⁷⁵⁾。また、水素およびフッ化水素の空気との共存下ではオゾンの収率は減ずるとの報告もある⁷⁶⁾。これらの実験装置の基本構造とオゾン生成のメカニズムは本研究と対比する上で関連がある。

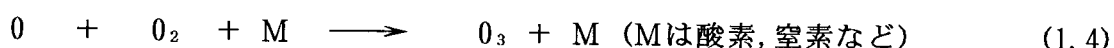
近年のオゾナイザー(Ozonizer)は、原理はジーマンス型と同じであるが、基本構造⁷⁷⁾は2枚の金属電極と1枚以上の固体の誘電体(ガラス、マイカ、セラミックスなど)が存在する間隙に大気圧程度の空気または酸素を流し、これに放電させる「無声放電」方式である。

最近、セラミックオゾナイザーが増田ら^{78, 79)}によって開発実用化されて、急速に利用が高まってきている。これは沿面放電型であり⁸⁰⁾、電極材料(タングステン)と同一の膨張係数を持つセラミックスを用いて沿面放電させている。放電形式は細線上のコロナ放電である。電流の負荷は他のオゾナイザーよりも小さく、材料の強度がガラスよりも優ることから、気体の圧力を高くすることや相当低温での操作も可能であり、(マッチ棒程度の)超小型化も容易であり極めて有利である。

しかし、これら放電型のオゾナイザーは全て本体以外に放電用のトランスが必要なことの他に、生成オゾン中に窒素酸化物(NO_x)を伴うことや、空気の除湿が必要なことなどの二、三の難点も有する。放電によるオゾンの生成は、まず基底状態酸素分子 $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$ に電子が衝突して励起状態酸素分子 $\text{O}_2(^3\Sigma_u^-)$, $\text{O}_2(^3\Sigma_u^+)$ をつくり、各々が解離して三重項酸素原子 $\text{O}(^3\text{P})$ と一重項酸素原子 $\text{O}(^1\text{D})$ 、または2個の三重項酸素原子を生成する。なお各々の解離エネルギーは、8.4eV (193.6kcal/mol) および 6.0 eV(138.3kcal/mol)である。

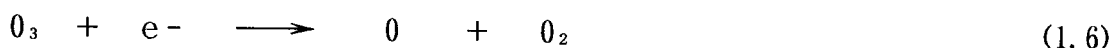


ここで生成した酸素原子は、三体反応によって酸素分子と反応してオゾンを生成する^{81, 82)}。



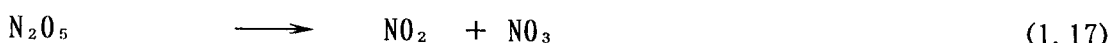
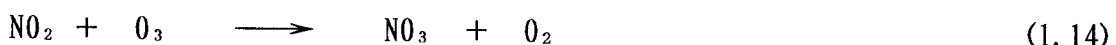
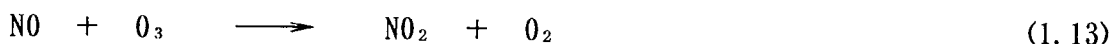
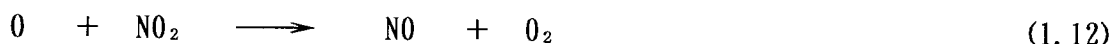
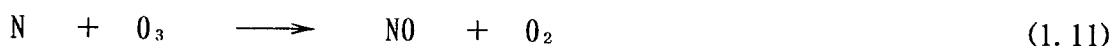
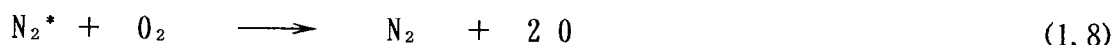
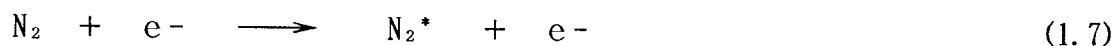
極低濃度のオゾン生成に限定した時の生成効率、純酸素を原料とした時は4.55 kWh/Kg- O_3 、空気を原料とした時には11.90kWh/Kg- O_3 との報告がある⁸²⁾。

生成オゾン濃度が高い時は電子および酸素原子によるオゾンの分解反応も顕著になってきて、オゾンの生成率は低下する。



また、原料気体に空気をを用いる場合は、共存する窒素が同時に励起・解離の後、

窒素酸化物を形成して、これがオゾン分解触媒として働き、オゾン生成率を低下させる^{83~88)}。



窒素分子は7.2eV(166kcal/mol)程度の電子で励起・解離可能と言われ、無声放電の場では電子エネルギーは数十eVであり、上記の反応は容易に進行する^{89~91)}。

無声放電方式によるオゾンの生成の収率に影響を及ぼす因子は色々と考えられるが、原料ガスの組成と放電条件が重要である。原料ガス中の酸素濃度は、その増加によりオゾン生成率を約0.5乗に比例させて向上する。空気から酸素へ変更すると収率は2.2倍まで向上する。これは副生するNOxが連鎖反応でオゾンを分解するなど複雑な競争反応があることなどが報告されている⁹²⁾。

また、原料ガスに水、水素、フロン-12、一酸化炭素、窒素、アルゴン、二酸化炭素、炭化水素等が種々の濃度で共存した場合のオゾン生成量についての報告がある⁸⁹⁾。窒素や一酸化炭素は共存濃度によっては逆にオゾン生成量が向上することもあるが、一般的には共存濃度と共にオゾン生成量は低下している。また、アルゴンや二酸化炭素などの様な不活性ガスの共存は、酸素濃度の減少とみなすことができる。

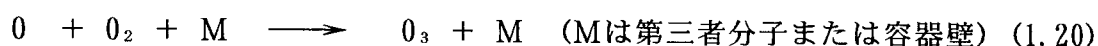
放電条件としては、放電電力密度、放電ギャップ長、電極温度など、オゾンの収率を大きく左右する⁹³⁾。

1.3.1(2) 光による生成

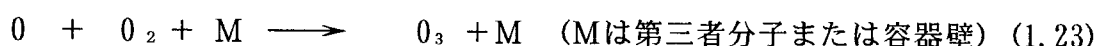
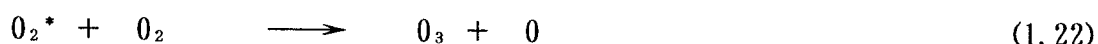
紫外線によってオゾンが生成されることは、1900年にP. Lenardによって発見されたと言われている。光学的生成についての定量的研究は、Warburg⁹⁴⁾、VaughanとNoyesら⁹⁵⁾によって行なわれた。そこで種々の波長での量子収量を求めている。

オゾンの光学的生成の機作としては、酸素分子が紫外光吸収によって解離し、生成した酸素原子と酸素分子とが反応することである。図1.1に、酸素の光吸収ス

ペクトルを示す⁹⁶⁾。酸素の紫外線吸収スペクトルが 175.1nm に収斂極限を有する Schumann-Runge 帯が最大であり、この波長以下の光の吸収により基底状態酸素分子 $O_2(^3\Sigma g^-)$ は基底状態酸素原子 $O(^3P)$ および励起状態酸素原子 $O(^1D)$ に解離する⁹⁷⁾。酸素はまた、242.9nm に収斂する吸収帯を持つことから、酸素分子は基底状態分子 $O_2(^3\Sigma g^-)$ からこの吸収帯に相当する光を吸収して励起状態分子 $O_2(^3\Sigma u^+)$ に移り、2 個の基底状態原子 $O(^3P)$ に解離する⁹⁸⁾。この様にして生成した酸素原子は、(1.4) 式によってオゾンを生ずる。この反応機作は既に言及した放電によるオゾンの生成機作(1.2~1.4 式)と全く同様の内容である。ここで、酸素原子と分子の電子エネルギー準位から上記の反応原理に基づいて量子収量を考察してみると、Warburg⁹⁴⁾ の波長 207nm での実験では、波長(λ) < 242.9nm であるから、この酸素分子の基底状態酸素原子への解離が第一段として起こり、以下の式の様に進み、1 einstein の光子により 3 mol の酸素から 2 mol のオゾンが生成され、量子収量は 2 となる。



また、例えば 170nm の Schumann-Runge 帯の収斂極限以下の波長の光では、(1.19) 式の解離反応によって基底状態酸素原子と励起状態酸素原子とを生ずることが考えられ、これに反して波長 253nm の光では吸収帯の収斂極限以上であることからエネルギー不足のため酸素分子の解離は起こらない。酸素分子は衝突により活性化されて、以下の反応によってオゾンを生ずるものであろうと Noyes⁹⁸⁾ は報告している。



光によるオゾンの生成は、同時にオゾンの光による分解反応(後述する)が並行して起こるため、濃度が 0.0001~0.5 vol% 程度の低濃度オゾンの製造にしか実用されず、総合的なオゾン生成エネルギー効率は 550 kWh/Kg- O_3 と低い⁹⁹⁾。

また、原料空気の湿度もオゾン生成に大きな影響を及ぼすことについて、6 W 低圧水銀ランプでの実験結果が特許の中のデータとして簡単に報告されている¹⁰⁰⁾。

1.3.2 オゾンの分解

オゾンの分解は、古くから種々な方法で行なわれている。(1) 自己分解は、熱による場合¹⁰¹⁾ と水中での分解^{102~104)} がある。(2) 爆発による分解^{105, 106)}、(3) 薬液洗浄法^{107~110)}、(4) 対流圏におけるオキシダント生成の原因といわれる窒素酸化物による分解^{111~113)}、(5) 成層圏でのジクロロジフルオロメタン(フロン 12) による分解(後述)、(6) 活性炭吸着分解法^{114~117)}、(7) 触媒法^{118~126)} などがある。

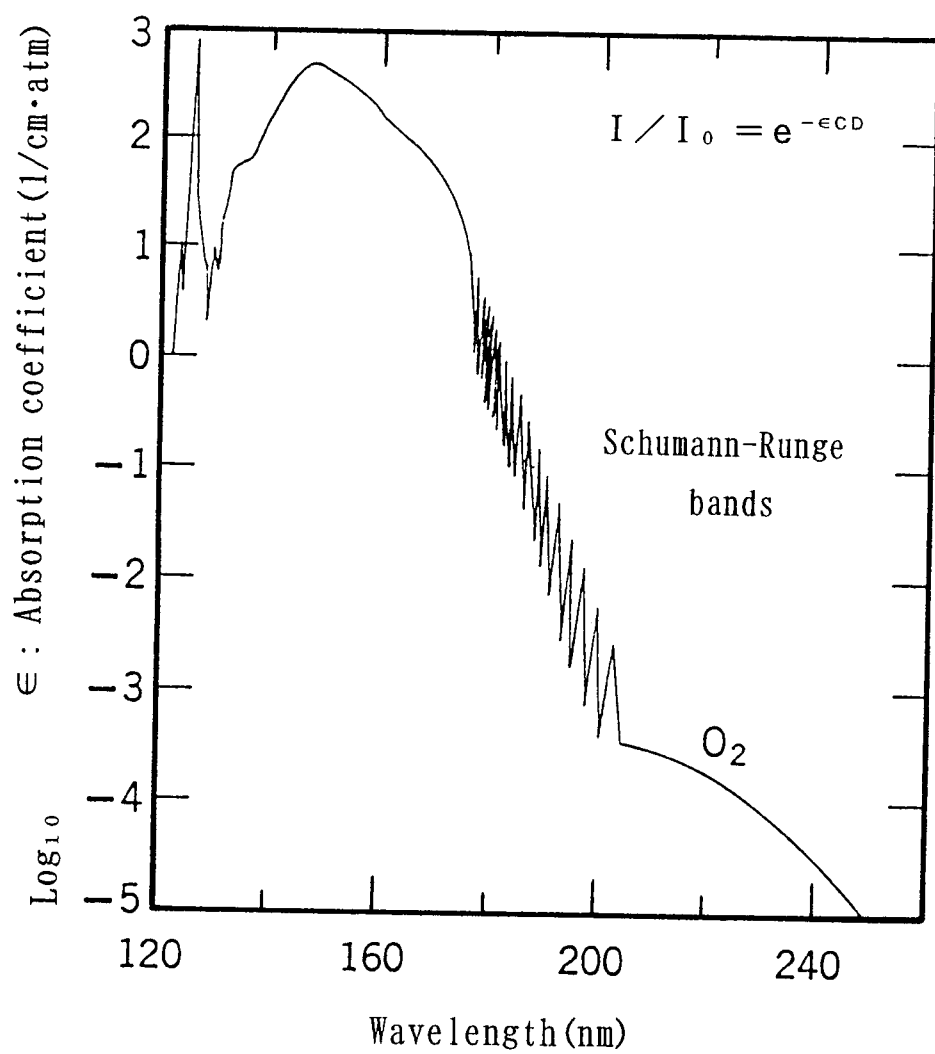


図1.1 酸素の光吸収スペクトル

Fig.1.1 Absorption spectrum of oxygen

上記の他に本研究に直接関係のある方法は、光による分解である。特に紫外線ランプによるオゾンの生成を行っていることから、残余のオゾン分解するには、装置の構造が全く同一の紫外線照射による方法が極めて便利である。

図1.2に、オゾンの光吸収スペクトルを示す¹²⁷⁾。

光によるオゾンの分解反応は次の式による。



従って、結果的には、



光によるオゾンの分解を考える場合、酸素-酸素結合の解離エネルギー¹²⁸⁾を調べる必要がある。



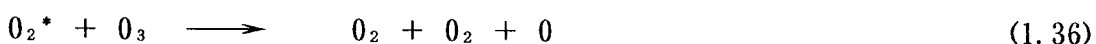
反応式(1.28)において必要とする光のエネルギーを与え得る限界波長を計算することができると報告している¹²⁹⁾。

オゾンは酸素に比べて極めて光分解され易く、可視光端である 700nmの光(40.82 kcal/mol)の照射で十分に分解される。

可視光によるオゾンの分解では量子収量は2以下であり連鎖反応的な性質は示さないが、紫外光による場合の量子収量は6～7程度となり連鎖反応と考えられる。

水蒸気の存在下での紫外光の照射によるオゾン分解の量子収量は130程度の高い値を示すことから、ヒドロキシルラジカル(HO)が連鎖反応に関与していると言われている。

乾燥オゾンの光化学分解については以下の反応機構が提案されている^{130, 131)}。



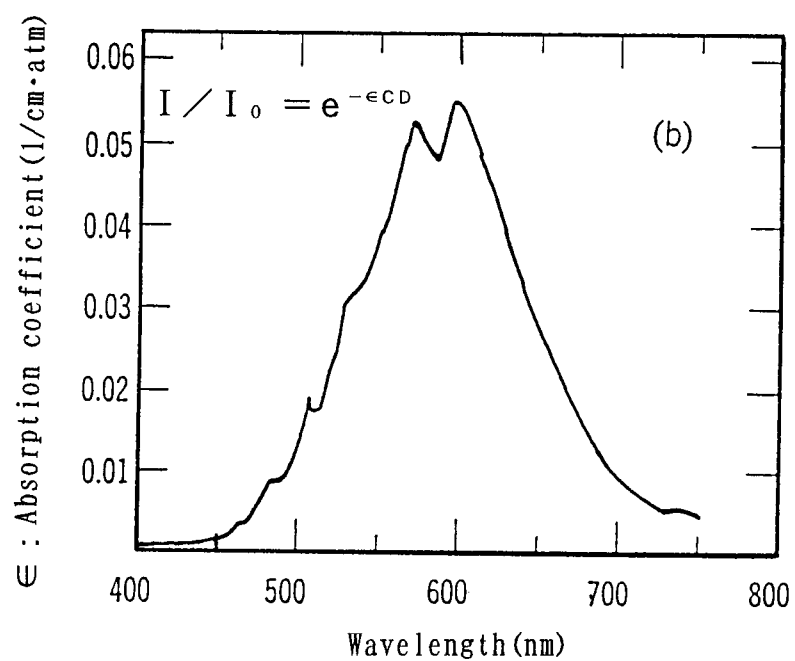
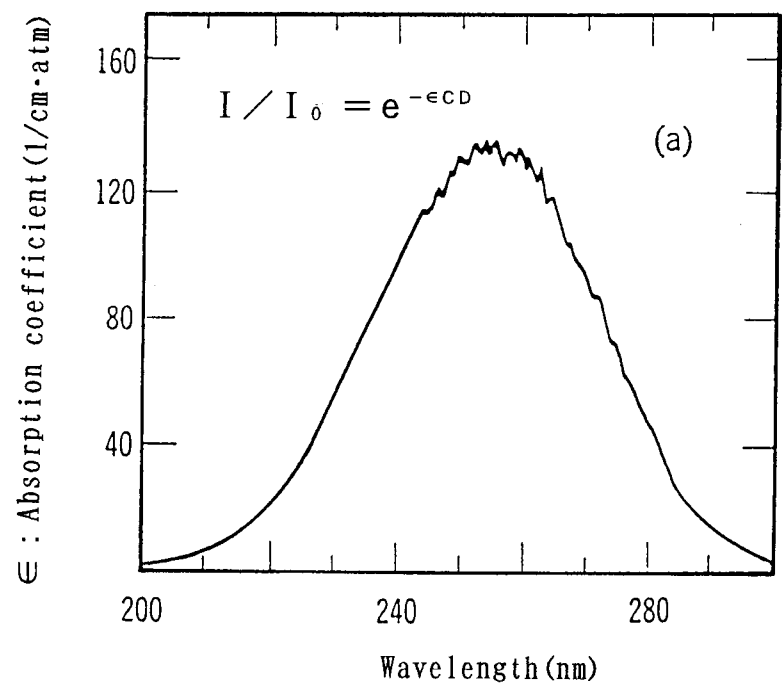


図1.2 オゾンの光吸収スペクトル

Fig.1.2 Absorption spectrum of ozone

ここで、 O_2^* :励起された酸素分子，S:反応器の器壁表面である。なお、酸素原子同士の再結合は，その濃度がオゾンや酸素の濃度に比べて小さいので無視することができる。

以上述べてきた様に，オゾンの光による分解は古い歴史を持ち，かつ光化学的な理論も相当深いものであるが，現実に残存オゾンの分解法としては触媒法などと比べると応用されていることが少ない。しかし，装置の運転，ならびに維持・管理の容易さを考えると，光分解法は，技術的魅力を秘めている。

水分の共存は，オゾンの生成に対して直接影響を与えないが，オゾンの分解反応を助長することから^{13,2)}，生成反応でも原料空気の湿度を考慮する必要がある。

1.4 引用文献

- 1) R. G. Rice, J. A. W. W. A., 2, 44~57 (1981).
- 2) Y. Matsumoto, "Ozone Science and Technology", 3, 219~224 (1981).
- 3) 石井啓夫, 米内伸一, "オゾン利用の新技术", 三秀書房 (1986) p. 156.
- 4) 大矢晴彦, Pharm. Tech. Japan, 46, 47 (1985).
- 5) 神力就子, オゾンの功罪, 化学と工業, 34(9), 690 (1981).
- 6) H. Werkmeister, Subatmospheric O₃/O₂ treatment of therapy-resistant wounds and ulcerations, Proceedings of 7th Ozone World Congress, IOA, Tokyo, (1985) p. 7~13.
- 7) H. Konrad, Ozone therapy against viral diseases-Special interest: herpes and viral hepatitis, Proceedings of 7th Ozone World Congress, IOA, Tokyo, (1985) p. 14~23.
- 8) Z. Fahmy, Ozone therapy in rheumatic diseases, Proceedings of 7th Ozone World Congress, IOA, Tokyo, (1985) p. 38~50.
- 9) R. Türk, Ozone in dental medicine, Proceedings of 7th Ozone World Congress, IOA, Tokyo, (1985) p. 30~36.
- 10) S. Rilling, OzoNachrichten, 4(Heft1/2), 7~17 (1985).
- 11) M. G. Alder and G. R. Hill, J. Am. Chem. Soc., 72, 1884 (1950).
- 12) M. L. Kilpatrick, C. C. Herrick and M. J. Kilpatrick, J. Am. Chem. Soc., 78, 1784 (1956).
- 13) O. L. Forchheimer and H. J. Taube, J. Am. Chem. Soc., 76, 2099 (1953).
- 14) R. P. Selin, Advances in chem. series, 21, 66 (1959).

- 15) G. Pan, C. H. Chen, H. M. Chang and J. S. Gratzl, Ekman-Days 1981, 2, 132 (1981).
- 16) G. H. Hill, J. Am. Chem. Soc., 70, 1306 (1948).
- 17) K. Kratzl, P. Claus and G. Reichel, Tappi., 59(11), 86 (1976).
- 18) H. Kaneko, S. Hosoya, K. Iiyama and J. Nakano, J. Wood Chem. Tech., 3, 399 (1983).
- 19) T. Aoyagi, S. Hosoya and J. Nakano, J. Wood Chem. Tech., 25, 783 (1979).
- 20) H. Taneda, S. Hosoya, J. Nakano and H. M. Chang, ISWPC (3rd) proceedings. Poster., 117 (1985).
- 21) T. Aoyagi, S. Hosoya and J. Nakano, J. Wood Chem. Tech., 25, 783 (1979).
- 22) N. Soteland and V. Loras, Norsk Skogindustri., 28, 165 (1974).
- 23) N. Soteland, Pulp Paper Can., 78, T157 (1977).
- 24) R. P. Kibblewhite, D. Brookes and R. W. Allison, Tappi., 63(4), 133 (1980).
- 25) C. A. Lindholm, Paperi ja Puu, 59(1), 17 (1977); (2), 47 (1977).
- 26) M. Gummerus, Paperi ja Puu, 64(11), 717 (1982).
- 27) R. W. Allison, Appita, 32, 279 (1979).
- 28) N. Soteland, Paperi ja Puu, 64(11), 707 (1982).
- 29) N. Liebergott, PPMC, 73, T214 (1972).
- 30) W. L. Baun, Appl. Surf. Sci., 6, 39 (1980).
- 31) R. R. Sowell et al, J. Vac. Sci. Technol., 11, 474 (1974).
- 32) J. R. Vig et al, IEEE Trans. Parts, Hybrids, and Packing, PHP-12, 365 (1976).
- 33) K. Ozawa et al, Ext. Abst. 15th Conf. Sol. St. Dev. Mat., Tokyo (1983) p. 125.
- 34) H. Norstöm et al, J. Electrochem. Soc., 132, 2285 (1985).
- 35) M. Tabe, Appl. Phys. Lett., 45, 1073 (1984).
- 36) J. R. Vig, J. Vac. Sci. Technol., A3, 1027 (1985).
- 37) R. S. Yunghans and W. A. Munreo, Automation in Anal. Chem., 279 (1965).
- 38) E. W. J. Diaper, "Practical Aspects of Water and Waste Water Treatment by Ozone" in "Ozone in Water and Wastewater Treatment", ed F. L. Evans, Chap. VIII, Ann Arbor Sci., Ann Arbor (1972) p. 176.
- 39) American Conference of Governmental and Industrial Hygienist, "Ozone Documentation Review/revised", CAS (1987) 453.
- 40) M. J. Hazucha, J. Appl. Phys., 62, 1671~1680 (1987).
- 41) Z. W. Kreit, et al., J. Appl. Physiol., 66, 217~222 (1989).

- 42) 通商産業省立地公害局編, “公害防止の技術と法規[大気編]”, 丸善 (1988) p. 25.
- 43) L. Trostad and T. Höverstad, *Trans. Faraday Soc.*, **30**, 1114 (1934).
- 44) F. Jirsa and J. Jellinek, *Z. Anorg. Chem.*, **158**, 61 (1926).
- 45) S. D. Razumovskii and G. E. Zaikov, “Developments in Polymer Stabilization”, Vol. 6, G. Scott ed., *Applied Sci.*, London (1983) p. 239~293.
- 46) S. D. Razumovskii, A. A. Kefeli and G. E. Zaikov, *Europ. Polym. J.*, **7**, 275 (1971).
- 47) R. W. Murray and P. R. Storg, “Chemical Reaction of Polymers”, E. M. Fetts, ed., Wiley, New York (1964) p. 642.
- 48) A. G. Buswell and J. T. Watts, *Trans IRI*, **37**, 175 (1961).
- 49) Yu. S. Zuev and S. I. Pravednikova, *Rubber Chem. Technol.*, **35**, 411 (1962).
- 50) D. C. Edward and E. B. Storey, *Rubber Chem. Technol.*, **28**, 1185 (1955).
- 51) 高野良考, 久留宮弘幸, *ゴム協誌*, **36**, 21 (1963).
- 52) K. M. Davies and D. G. Lloyd, “Developments in Polymer Stabilization”, 4, G. Scott, ed., *Applied Sci.*, London (1981) p. 111.
- 53) A. W. Ewell, *Refrigerating Engineering*, **8**, 68 (1933).
- 54) A. W. Ewell, *J. Appl. Phys.*, **13**, 759 (1942).
- 55) L. R. Koller, *J. Appl. Phys.*, **16**, 816 (1945).
- 56) W. E. Downey, *J. Chem. Soc.*, **1924**, 347.
- 57) 柴田雄次, “無機化学全書Ⅱ (酸素族)-Ⅰ-Ⅰ”, 丸善 (1952).
- 58) E. Bauer and W. Manchot, *Z. Anorg. Chem.*, **133**, 341 (1924).
- 59) E. H. Riesenfeld and E. Wassmuth, *Z. Physik. Chem.*, **A149**, 140 (1930).
- 60) C. F. Rammelsberg, *Ber.*, **11**, 73 (1868).
- 61) A. Kraus and G. Schmidt, *Ber.*, **69**, 805 (1936).
- 62) E. K. Rideal, “Ozone”, **28** (1920).
- 63) S. C. Lind and D. C. Bardwell, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 2751 (1929).
- 68) F. Fischer and K. Massenez, *Z. Anorg. Chem.*, **52**, 202, 229 (1907); **61**, 12, 153 (1909).
- 69) 出口富雄編, “オゾンを中心とした高度浄水処理技術”, 三琇書房(1990) p. 88.
- 70) P. C. Foller and M. L. Goodwin, *The Electrochemical Generation of High Concentration Ozone for Small-scale Applications*, *Ozone*, **6**, 29 (1984).
- 71) S. Stucki, G. Theis, R. Kotz, H. Devantay and H. J. Christen, “In Situ Production of Ozone in Water Using a Membren Electrolyzer”,

- J. Electrochem. Soc., **132**, 367 (1985).
- 72) E. Briner and B. Suz, *Helv. Chim. Acta.*, **14**, 594 (1931); **18**, 1468 (1935).
- 73) R. Krishnan, *J. Ind. Inst. Sci.*, **21A**, 467 (1938).
- 74) A. Starke, *Z. Elektrochem.*, **29**, 358 (1923).
- 75) A. C. Byrns, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1088 (1934).
- 76) A. Pincus and A. Juliard, *J. Chim. Phys.*, **24**, 370 (1927).
- 77) 石橋多聞編, “オゾン利用の新技术”, 三琇書房 (1986) p. 32.
- 78) S. Masuda, M. Sato and T. Seki, “Annuaal Conference”, IEEE/IAS (1984) p. 978.
- 79) S. Masuda, K. Akutsu, M. Kuroda, Y. Awatsu and Y. Shibuya, “Annuaal Conference”, IEEE/IAS (1985).
- 80) 田中正明, 八木重典, 田畑則一, 電気学会論文誌A, **98(2)**, 57 (1978).
- 81) U. Kogelschats, Ozone Synthesis in Gas Discharge, 17th International Conference on Phenomena in Ionized Gases (Invited lecture), Dusseldorf (1983).
- 82) 井関昇, 静電気学会誌, **7(3)**, 142 (1983).
- 83) 小駒益弘, 岡崎幸子, 放電研究, **95**, 26 (1983).
- 84) 岡村一, 小駒益弘, 岡崎幸子, 表面処理研究, **2**, 1, (1983).
- 85) S. Okazaki, H. Okamura, M. Kogoma, T. Inomata and T. Moriwaki, Proceedings of 6th Int. Symp. on Plasma Chemistry (IUPAC), **3**, 669 (1983).
- 86) H. Okamura, M. Kogoma, H. Sugimitsu, T. Moriwaki and S. Okazaki, *J. Chem. Phys.*, **81**, 513 (1984).
- 87) H. Okamura, M. Kogoma, T. Moriwaki and S. Okazaki, Proceedings of 7th Int. Symp. on Plasma Chemistry, **2**, 395 (1985).
- 88) 岡村一, 小駒益弘, 岡崎幸子, 電気学会放電研究会資料, ED-85-26 (1985).
- 89) 近藤保, 朽津耕三, 表面処理研究, **2**, 1, (1983).
- 90) A. B. F. Duncan, *J. Chem. Phys.*, **41**, 1692 (1964).
- 91) D. W. Setser, *J. Chem. Phys.*, **67**, 2931 (1977).
- 92) 田中正明, 田畑則一, 静電気学会誌, **7(3)**, 150 (1983).
- 93) W. E. Cromwell and T. C. Manley, “Ozone Chemistry and Technology”, Advances in Chemistry Series No. 21, American Chemical Soc., Washington (1959) p. 305.
- 94) E. Warburg, *Z. Elektrochem.*, **25**, 156 (1920); **27**, 133 (1921).
- 95) W. E. Vaughan and W. A. Noyes, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 559 (1930).
- 96) J. R. McNesby and H. Okabe, “Vacuum Ultraviolet Photochemistry,” Advances

- in Photochemistry, Vol. III, ed. by W. A. Noyes, Jr., G. S. Hammond,
and J. N. Pitts, Jr., Interscience Publishers, a division of John Wiley
& Sons, New York, 1964, p. 157
- 97) G. Herzberg, *Naturwissenschaften*, **20**, 577 (1932).
 - 98) W. A. Noyes, Jr., *Rev. Modern Physics*, **5**, 283 (1933).
 - 99) M. Horvath, L. Bilitzky and J. Huttner, "Ozone", Elsevier, Amsterdam
(1985) p. 196.
 - 100) 特願昭55-66427.
 - 101) E. H. Riesenfeld, *Angew. Chem.*, **42**, 729 (1929).
 - 102) J. Weiss, *Trans. Farad. Soc.*, **31**, 668 (1935).
 - 103) Yu A. A. Alecsandrou, B. I. Tarunin and M. L. Perepletchikov, *Zh. Obshch.
Kim.*, **46**, 3 (1976).
 - 104) 諸岡成治, 池長喜雄, 加藤康夫, 化学工学論文集, **4(4)**, 377 (1964).
 - 105) G. A. Cook, E. Spadinger, A. D. Kiffer, and C. V. Klumpp, *Ind. Eng. Chem.*,
48, 736 (1956).
 - 106) G. M. Platz and C. K. Harsh, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 742 (1956).
 - 107) 岡山勲己, 用水と廃水, **14**, 1580 (1972).
 - 108) 中山繁樹, 前田満雄, 市川幸治, 中山昭, *P P M*, **No. 2**, 27 (1978).
 - 109) 西村勇作, 久保田昌治, 大谷幸男, 下水道協会誌, **20**, No. 225, 54 (1983).
 - 110) 先崎哲夫, 水, **26(5)**, 69 (1984).
 - 111) M. A. A. Clyne, B. A. Thrush and R. P. Wayne, *Trans. Farad. Soc.*, **60**, 359 (1964).
 - 112) P. N. Clough and B. A. Thrush, *Trans. Farad. Soc.*, **63**, 915 (1967).
 - 113) K. H. Becker and V. Schurath, *VDI-Berichte*, **247**, 38 (1975).
 - 114) 高垣虎雄, 松浦敏男, 公害と対策, **12**, 306 (1976).
 - 115) 衛生常設調査委員会, 水道協会誌, **No. 533**, 81 (1979).
 - 116) 水橋清ら, 公害と対策, **17**, 12 (1981).
 - 117) 米内伸一, "オゾン分解技術", 三琇書房 (1990) p. 213.
 - 118) S. C. Lind, "RADIATION CHEMISTRY IN GASES", REINHOLD PUBLISHING CORP.
NEW YORK, (1961).
 - 119) 米内伸一, "オゾン分解技術", 三琇書房 (1990) p. 185.
 - 120) 石橋多聞編, "オゾン利用の新技術", 三琇書房 (1986) p. 377.
 - 121) 荻田堯ら, 第24回大気汚染学会 (1985).
 - 122) 窪川裕, 本多健一, 斉藤泰和, "光触媒", 朝倉書店 (1988)
 - 123) 古海浩, 小野純夫, 伊藤俊和, 平井洋一, 医用衛生紫外線研究会誌, **7**, (2),

42 (1988).

- 124) S. Nishimoto, B. Ohtani, H. Kajiwara and T. Kagiya, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, **79**, 2685 (1983).
- 125) A. R. Gonzales-Elipe and J. Soria, Z. Phys. Chem., Neue Folge, **126**, 251 (1981).
- 126) 石橋多聞編, “オゾン利用の新技术”, 三秀書房 (1986) p. 385.
- 127) E. C. Y. Inn and Y. Tanaka, “Ozone Chemistry and Technology,” Advances in Chemistry, No. 21, American Chemical Society, Applied Publications, **1959**, p. 263.
- 128) 米内伸一, “オゾン分解技術”, 三秀書房 (1990) p. 27.
- 129) H. Taube, Trans. Farad. Soc., **53**, 656 (1957).
- 130) B. Schumacher, Z. Physik. Chem., **17B**, 417 (1932).
- 131) L. J. Heidt, J. Am. Chem. Soc., **57**, 1710 (1935).
- 132) W. D. Machgrath and R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc., **254A**, 317 (1960).

第 2 章 種々のランプによるオゾンの生成 および原料ガス中の酸素・オゾン初 濃度のオゾン化への影響

2.1 緒言

オゾンの生成は専ら放電による方法が主流であり、その生成のエネルギー効率は極めて低いものであると言われている。従って185nmおよび254nmを主力波長とする低圧水銀ランプ、通称紫外線ランプによるオゾンの生成についての詳細な報告は見当たらない。

紫外線照射によるオゾンの生成方法は、他の方法に比べて装置の設計・管理が簡便で、小型軽量化も容易である。

このことから、紫外線ランプによるオゾンの生成と分解の方法は、オゾン利用に関して有望なものと考えられる。

紫外線ランプは直管形のものとU字管その他の形状のものが製造されているが、直管形のものが基本型であり、その需要量も多い。

従って、まず、直管形についてのオゾン生成に対して種々の影響を及ぼすと思われる様々な要因を推定するための基本的な性能について実測してみる必要がある。

直管形の場合、オゾンの生成と分解を行なう反応器は、ランプを軸にして、環状二重管構造にすることがコスト面や、小型軽量化の面から考えて理にかなっていると考えられる。

オゾン発生用の紫外線ランプの主な製造会社は、岩崎電気㈱、ウシオ電機㈱、セン特殊光源㈱、東洋電子興業㈱、ニッポ電気㈱、プリンス電機㈱、三共電気㈱、湯浅電池㈱などである。本研究では主に東洋電子興業株式会社製の直管形ランプとU字管形ランプを用いて空気または酸素についてオゾン化の性能を測定した。

第2節では近年利用されているオゾン生成装置について要約した。また、現在市販のオゾン発生用低圧水銀ランプについてもまとめた。

第3節では、オゾン生成用低圧水銀ランプを軸とする環状二重管によるオゾンの生成について観測した結果を述べる。さらに、これらに関連して、ランプの放射強度と距離の関係、ランプの表面温度と放射強度の関係、および空気流量に対するランプの表面温度分布やランプのスペクトルなどについても測定した。

これらの実測の後、二重管による酸素のオゾン化に影響を与えると思われる諸因子を推定した。

第4節では、空気を原料としてオゾンを生成する場合と、酸素を原料とする場合

の生成率の相違を検討することから始まり、オゾンの濃度を高める場合、一度生成されたオゾン含有空気に再度紫外線を照射してオゾン濃度を高めることができるか否かを明らかにすることを第1目標とし、さらに、供給ガス中の酸素およびオゾン初濃度の変化が紫外線照射によるオゾン生成にどのような影響を及ぼすかを検討する。

第5節ではオゾンの初濃度と分解率との関係を述べる¹⁾。

オゾン初濃度が一定のオゾン含有空気に対して紫外線 254nm光を照射してオゾンを分解する場合、ランプに近い部分のオゾンと遠い所を流れるオゾンは紫外線の被曝量が異なる。しかし、反応ガスが吐出される時には、混合された後の残留オゾン濃度が測定されることになる。

各オゾン初濃度の場合において、顕著な分解が始まるときのガス流量、および高い初濃度の場合での分解がほぼ十分(90~95%)に行なわれるときの流量を把握する。

さらに、オゾン初濃度、ガス流量、および分解率の三者の相互関連を調べて、装置設計の際に便利な実験式を提示することを目標とした。

2.2 オゾン発生装置

オゾン発生方法は前章で述べた様に各種あるが、工業的な意味での発生装置として性能を把握する場合は、生成オゾンの濃度と量の大きさが対象となる。まず放電によるオゾン発生法について見る。オゾン生成のための消費電力(kWh/Kg-O₃)については、1972年当初、補助動力を含めてオゾン1 Kgを製造するために平均 32.5kWhの電力が必要であったものが、最近までの約20年間に18~20kWhへと、約40%もの軽減となっている。また、生成オゾン濃度についても、10g/Nm³から20g/Nm³へと2倍に向上している。この様に大幅な技術革新が着々と進行している。

オゾン発生装置の(最大)限界オゾン濃度は、装置の大小や運転条件によっても異なるが、空気を原料とする場合は一般に40~50g/Nm³とされている。

大型オゾン発生装置の消費電力と生成オゾン濃度の関係を調べた報告²⁾によれば、全消費電力が最低となるときの濃度すなわち最適オゾン濃度は 20g/Nm³となっている。我国の大型酸素オゾン発生機を例にとると、オゾン発生量は120Kg-O₃/h、オゾン濃度は70g/Nm³、酸素流量は857Nm³/h であり、これは1985年に排煙脱硝用として納入されたもので、世界最大規模のものであると言われている^{3, 4)}。

つぎに、紫外線ランプによるオゾン発生方法について述べる。どちらかと言うと中・少の容量の装置が多い。ごく最近、中圧紫外線ランプによるオゾンナイザー(ユニテッドケミカルプロダクツ社: O₃ = 0.4~15 g/hr, 32~320W)などが若干発売されてきている。

低濃度少量のオゾン発生装置として発売されているものでは、東洋電子興業㈱の壁掛形室内脱臭殺菌灯「オゾンクイック」の自然対流形でランプ入力8W、オゾン濃度0.1～0.2ppm、ならびに㈱田村金属製作所の送風形オゾン発生機「スペースくりん」で、ランプ入力45～140W、オゾン濃度7～9ppm、吐出流量は16～60m³/hrの2種のみである。この他にオゾンを必要とする場合は、需要に応じて紫外線ランプのみを単品で販売している。

表2.1に、市販の主なオゾン生成用直管形低圧水銀ランプの性能・仕様を示した。この様にランプ単品の性能・仕様カタログは少なく、むしろ、タンク内へオゾンを供給するといった、用途が特定された装置が多い。

なお、JIS(C7605-1977)には殺菌用低圧水銀放電管として極めて簡単に規格が示されているが、内容は殆ど蛍光ランプ(一般照明用)に準じており、オゾン発生については何ら触れていない。

以上に示した現状から、小型軽量の発生装置について、種々な仕様に沿った紫外線ランプの開発が待たれている。

2.3 種々のランプおよび環状路の各形状でのオゾンの生成

低圧水銀ランプは、室温で真空の石英管にアルゴンガスを約2.5mmHgと水銀粒を0.1～0.5g封入し、放電により紫外線を放射させる。ランプ点灯時の管内温度は20～80℃程度で、その時の水銀の蒸気圧は10⁻³～10⁻²mmHgである。その主力波長は185nmおよび254nmである。

高圧水銀ランプは、水銀蒸気圧が10²～10³mmHgの状態で点灯し、主力波長は365nmであるが、他にも比較的強い輝線スペクトルを与える。

一般に、ランプ内の水銀蒸気圧が高くなると発生スペクトルの主波長は長波長側にずれる。短波長側のスペクトルをカットしたいときは、管材質に微量の不純物を混入することによってフィルター作用を持たせている。^{*}185nm光の放射を取り除いたランプがいわゆるオゾンレスランプであり、主力波長は254nmで、その需要も多い。

1mol光子量当りの光エネルギーは、

$$\begin{aligned} N_A \cdot h \cdot \nu &= 1.196 \times 10^8 / \lambda \quad [\text{J/mol}] \quad (\lambda : \text{nm}) \\ &= 2.858 \times 10^7 / \lambda \quad [\text{cal/mol}] \end{aligned}$$

となる⁵⁾。ここで、 λ 、 ν はそれぞれ光の波長、振動数であり、 h 、 N_A はそれぞれプランク定数、アボガドロ数を示す。185nmでは647[kJ/mol]、同様に254nmでは491[kJ/mol]、365nmでは328[kJ/mol]となる。

表2.1 主な会社のオゾン生成用直管形低圧水銀ランプの仕様
Table 2.1 Specifications of the low pressure mercury lamps
made for formation of ozone by several companies

maker	type	lamp power (W)	lamp current (A)	lamp length (mm)	lamp outer diameter(mm)	intensity of UV ray (254 nm) ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$)		mean half life(hr)
						30 cm from a lamp axis	1 m from a lamp axis	
Toyodenshi kogyo Co. Ltd.	GL-8QS(Z)	8	0.230	135	13	150	17	7000
	GL-10Q(Z)	10	0.220	330	24	300	32	8000
	GL-15Q(Z)	15	0.280	440	24	430	66	8000
	GL-40Q(Z)	40	0.360	500	24	800	125	8000
	GL-80Q(Z)	80	0.750	540	24	1100	230	8000
Nippo denki kogyo Co. Ltd.	SGL-500P(Z)	10	0.14	512	18.5	4000(30 cm from a lamp surface)		4000
	SGL-1000P(Z)	20	0.14	1012	18.5	4000(")		4000
	SGL-18T5(Z)	20	0.42	385	15.0	3500(")		8000
	SGL-36T5(Z)	34	0.43	845	15.0	6000(")		8000
	SGL-500(Z)	28	0.70	560	18.5	8000(")		8000
	SGL-1000(Z)	65	0.80	1055	18.5	9000(")		8000
Sankyo denki kogyo Co. Ltd.	GL-4Z	4	0.162	134.5	15.5	253.7nm	185nm	2000
	GL-15Z	15	0.300	436	25.5	0.5 3.2 (1 m from a lamp surface)	0.005 0.032	4000
Sen tokushukogen Co. Ltd.	UVL-20	20	(no indication)	280	40	40(1 m from a lamp surface)		8000
	SUV-41	40	(")	380	40	90(")		8000
	SUV-110	110	(")	1100	40	240(")		8000

2.3.1 ランプと反応管の仕様

本実験に使用する紫外線発生用石英製低圧水銀ランプの構造とその結線図を、図2.1に示した。また、石英ガラスの光線透過率を図2.2に示した^{6, 7)}。

実験に使用したオゾン生成用紫外線ランプは直管形のもの4種類とU字管形のもの5種類であり、その仕様を図2.3に示した。

図2.3において、直管では D_1 はランプ外径、 L_1 はフィラメント間距離、 L_2 は石英ガラスの露出部分で発光部分である。U字管では D_0 は素管の外径、 D_1 は曲げた状態の直径、 L_2 は発光部長さである。直管はランプ入力8, 10, 15, 40, 80Wの5種類について測定した(各々をA, B, C, D, Eとする。80Wランプは強度測定のみ)。

U字管は、8W, 10Wで L_2 の異なるもの2種、24W, 80Wの5種類について測定した(各々をA, B, C, D, Eとする)。

図2.4に直管およびU字管を挿入するための反応器外套管の仕様を示した。両者とも紫外線を透過しにくいパイレックスガラスを使用した。図中 D_2 は外套管内径、 L_2 は外套管長さ、 L_1 はランプの発光部分に相当する長さである。

2.3.2 ランプの放射強度

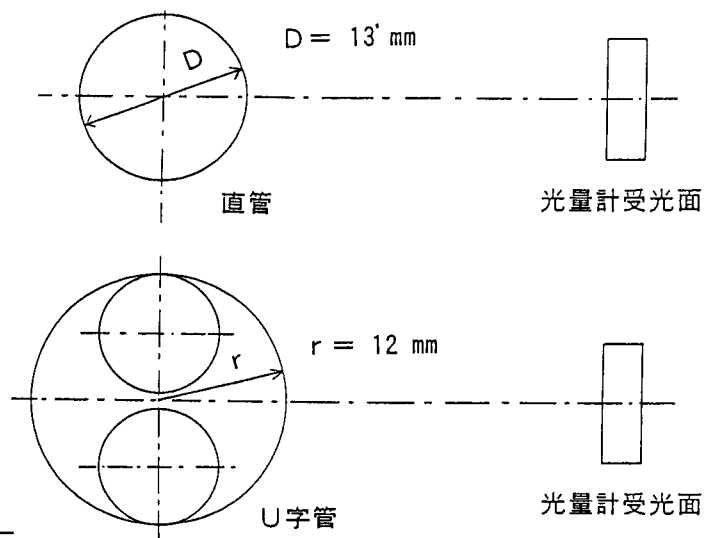
まず、実験に用いるオゾン生成用低圧水銀ランプの、管中心からの距離(cm)と紫外線(254nm)の放射強度($\mu\text{W}/\text{cm}^2$)との関係を測定・検討した。

実験は次の様に行なった。ランプの表面をメタノールで良く拭いた後に、紫外線の反射の少ない黒色机の上に水平に設置し、ランプの管軸に直角な方向に照度計を移動させて行き、ランプの中心からの距離を1.0~200cmの範囲で変化させたときの各点での紫外線放射強度を測定した。U字管の測定では、発光部が二本であることから、ランプ中心から等距離でも見込み角が異なると放射強度が変化するので、発光部が照度計から等距離(2本のランプの軸で作る平面と垂直な方向)になる様に、水平机上面に対し上下に重ねて設置した場合だけを測定した。また、測定条件は以下の様にした。

(1) 周辺温度は $26 \pm 1^\circ\text{C}$

(2) 放射強度安定のため
ランプ点灯後10分間
放置してから測定。

(3) 照度計は東京光学株
製の紫外線照度計
「UVR-254」を使用。



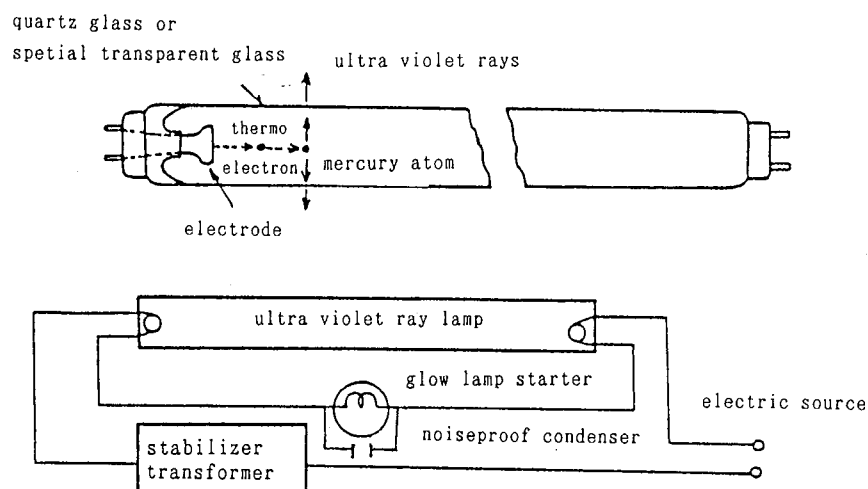


図2.1 紫外線ランプの構造とその結線図

Fig.2.1 Structure and wiring of a ultraviolet lamp

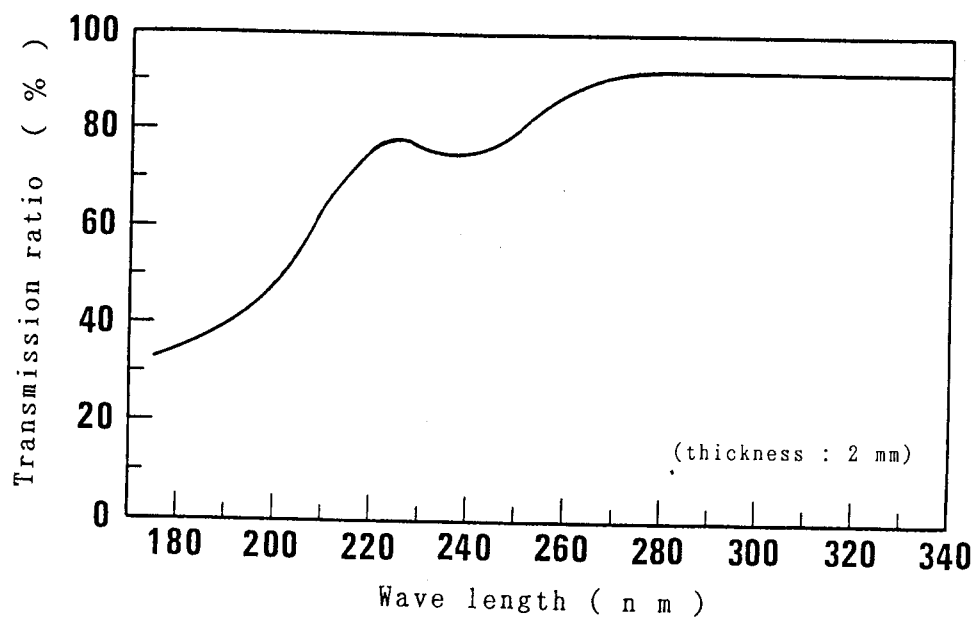
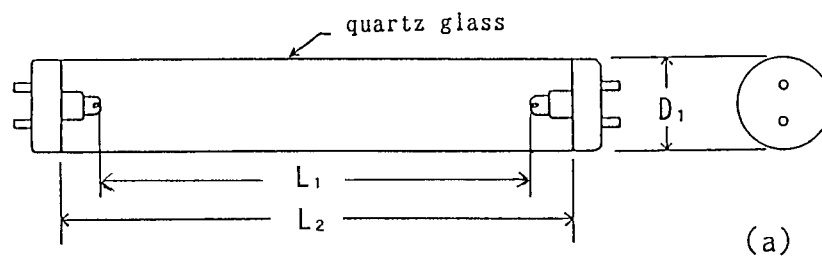
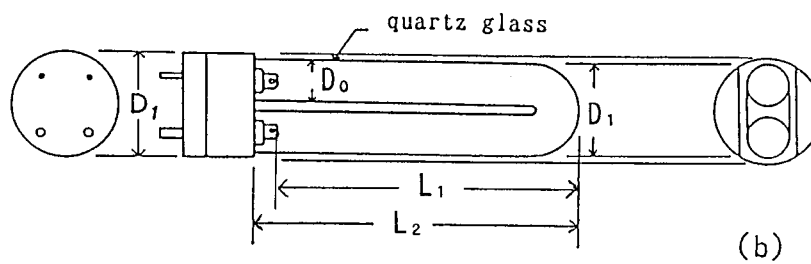


図2.2 石英ガラスの光線透過率 (透明無水石英: 東芝セラミックス社製, T-2030)

Fig.2.2 Light transmission ratio of quartz glass
(transparent quartz unhydride : T-2030 by Toshiba ceramics Co.Ltd.)



lamp	A	B	C	D	E
power (W)	8	10	15	40	80
D_1 (mm)	13	24	24	24	24
L_1 (mm)	110	305	415	475	515
L_2 (mm)	135	330	440	500	540

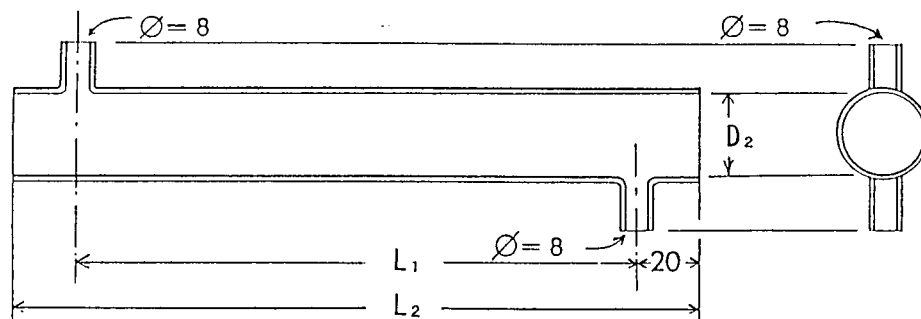


lamp	A	B	C	D	E
power (W)	8	10	10	24	80
L_2 (mm)	43	60	90	180	720
$D_0 = 11.5$, $D_1 = 24$ (mm)					

図2.3 紫外線ランプの仕様 {(a) : 直管形, (b) : U字管形}

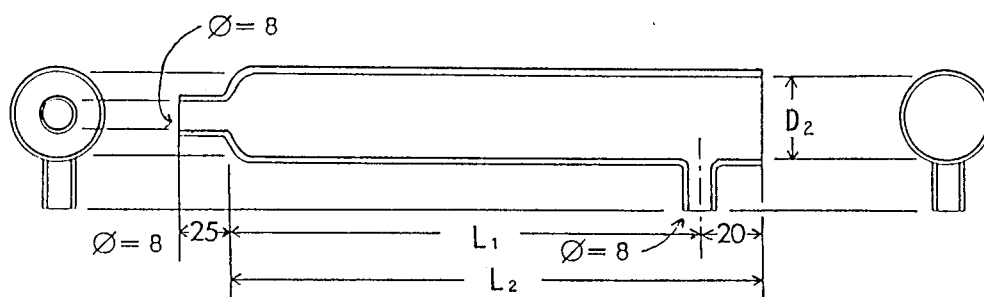
Fig.2.3 Specifications of ultraviolet lamps

{(a) : stick-type, (b) : U-shape-type }



(a)

lamp	A	B	C	D
D_2 (mm)	28	31	31	31
L_1 (mm)	110	305	415	515
L_2 (mm)	155	350	460	520



(b)

lamp	A	B	C	D	E
D_2 (mm)	31	31	31	31	31
L_1 (mm)	53	70	100	190	730
L_2 (mm)	63	80	110	200	750

図2.4 外套管の仕様 { (a) : 直管形, (b) : U字管形 }

Fig.2.4 Specifications of external cylinders

{ (a) : stick-type, (b) : U-shape-type }

(4) ランプ中心から 10cm 以内では、照度計受光面上に、多数のピンホールを開けた光量調節カバー（付属品）を被せて測定。

(5) ランプ表面の測定ではランプと受光面の間に孔開きマスクを使用。

図2.5 に種々の直管形オゾン生成用ランプの紫外線(254nm) の放射強度と距離の関係を示した。

図2.6 に種々のU字管形オゾン生成用ランプのそれを示した。

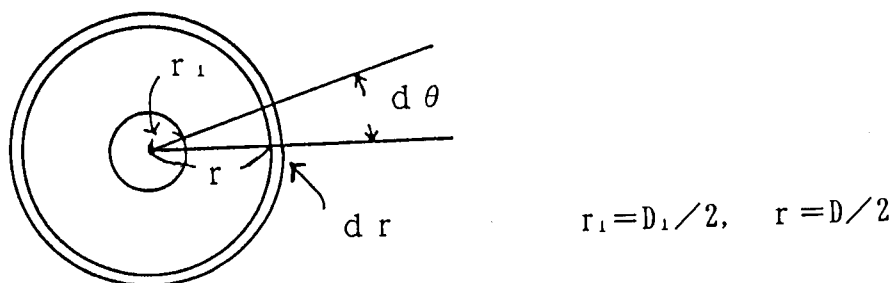
図2.5 および図2.6 より、本実験に用いた2種類のランプの放射強度は、両者とも管中心からの距離が遠い所では距離と放射強度とはグラフ上で直線関係を示すが、距離が約30cm以下ではグラフが放射強度が小さくなる方向に屈折する傾向を示した。

ここで、直管形ランプについて、定性的ではあるが理論的取り扱いを示しておく。

直管ランプの場合、ランプが有限長さ L_1 の円筒拡散面であり、光量計の受光面がランプの直径 D_1 と比較して小さい場合には、形態係数の考え方から D_1 に関係無く、ランプからの距離 S が、 $S \ll L_1$ であれば強度 I は距離 S^{-1} に比例する。

$$I \propto S^{-1} \quad (2.1)$$

これをランプの上から眺めると、次の様に取り扱うことができる。



$$r_1 = D_1/2, \quad r = D/2$$

ランプ円筒の半径 r_0 、中心から r の距離において、見込み角 $d\theta$ 、ランプ長さ方向に dL の距離を考える。この位置における光強度を I 、 $r+dr$ の距離における光強度を $I+dI$ 、 $r d\theta dr dL$ に含まれる光吸収物質の濃度を C とすると、

$$I \cdot r d\theta dL - (I+dI) \cdot (r+dr) d\theta dL = \epsilon C dr \cdot (I r d\theta dL)$$

と表せる。左辺は吸光量を示す。右辺は、吸光量が C 、 dr 、および $r d\theta dr dL$ を通過する全光子束に比例することを表している。 ϵ は定数（吸収係数：absorption coefficient）である。この式は次の様に簡略化される。

$$-I dr - r dI = \epsilon C I r dr$$

$$-r dI = (\epsilon C r + 1) I dr$$

$$\therefore -dI/I = \epsilon C dr + dr/r$$

r_1 から r まで、対応して I_0 (ランプ表面の光強度)から I まで積分すると、

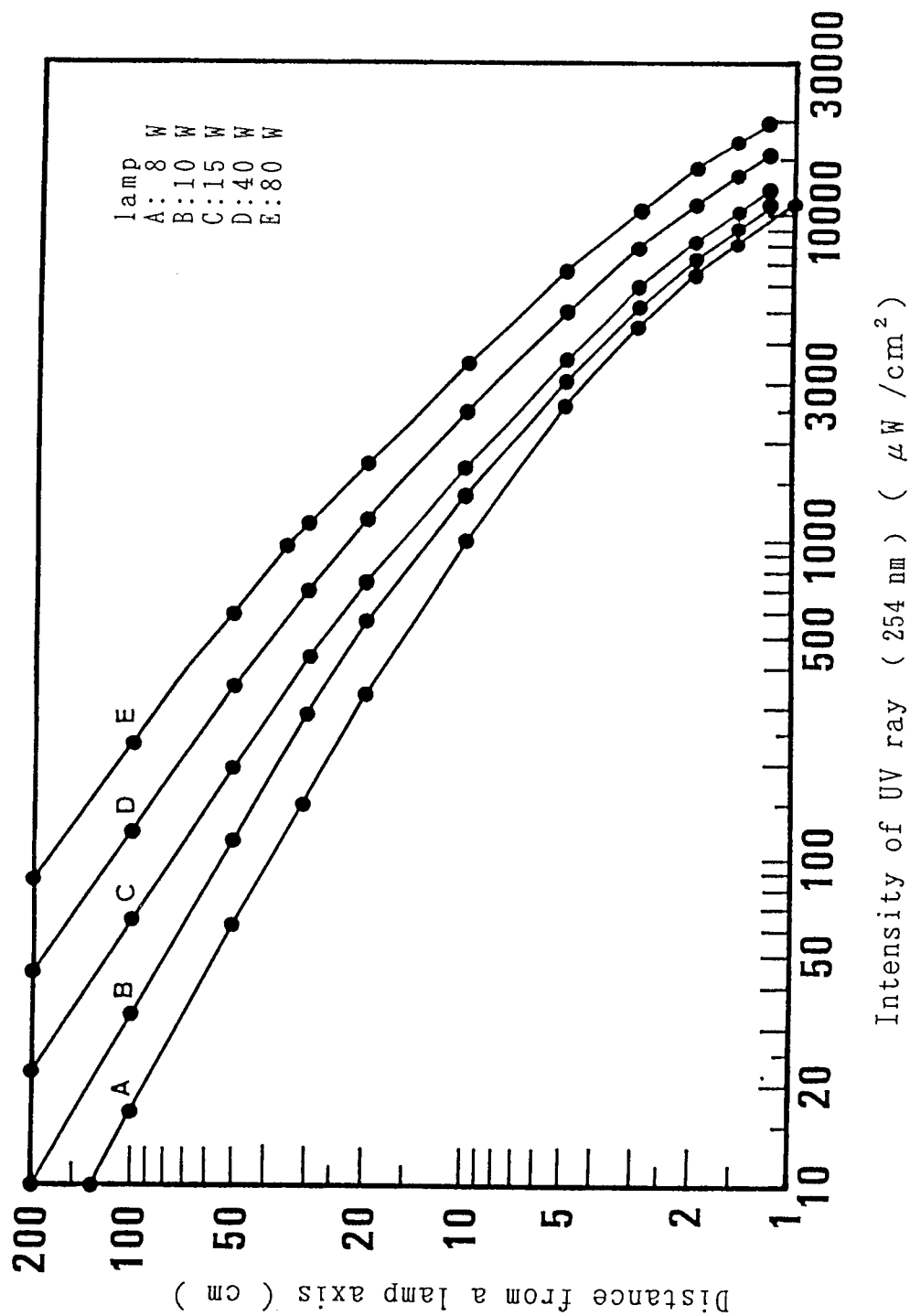


図2.5 各種直管形オゾン生成用ランプの紫外線(254nm)放射強度と距離の関係
Fig.2.5 Relation between the radiation intensity of ultraviolet ray(254nm)
by the stick-type-lamp for ozone formation and distance

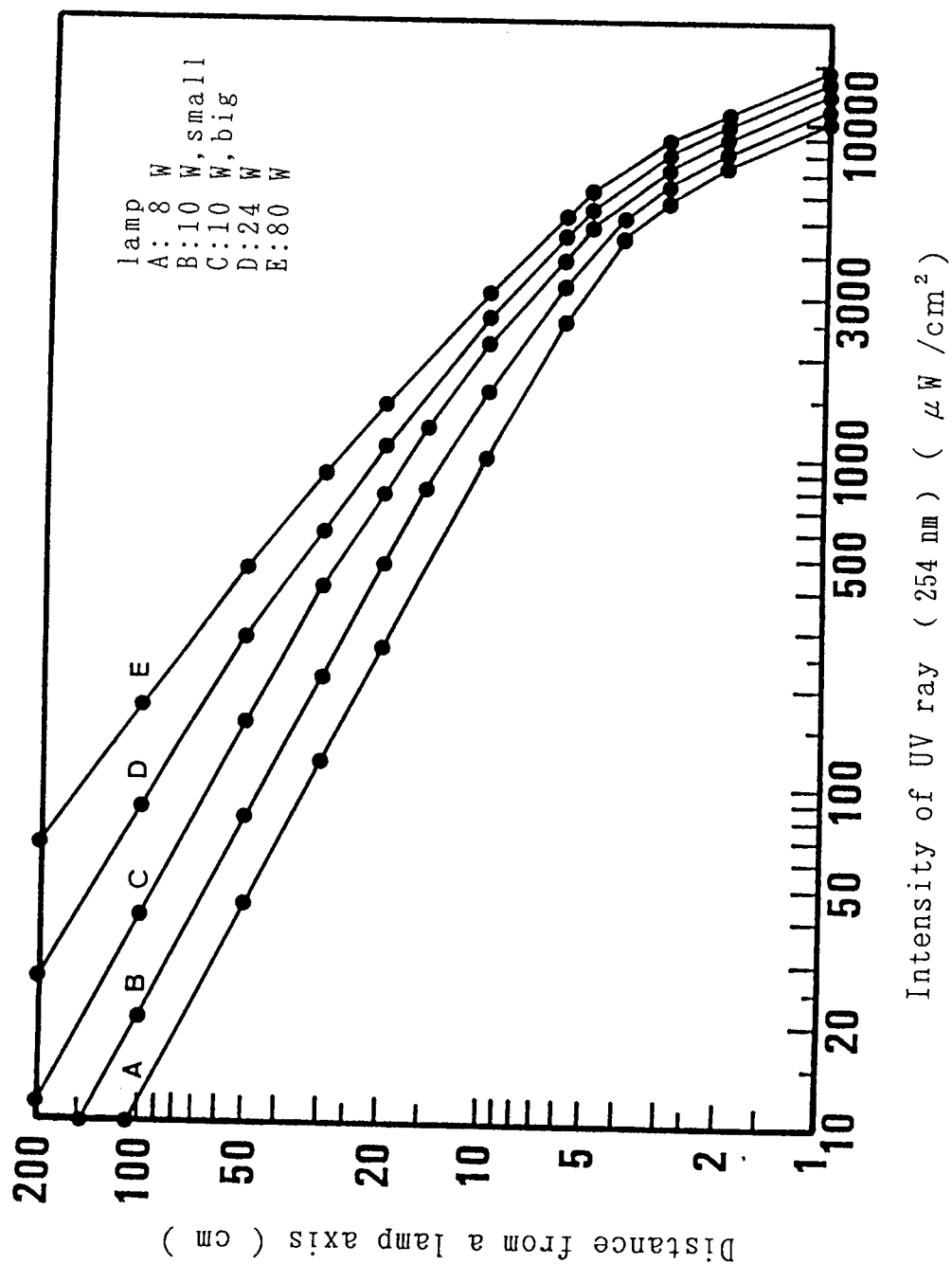


図2.6 各種U字管形オゾン生成用ランプの紫外線(254nm)放射強度と距離の関係
 Fig.2.6 Relation between the radiation intensity of ultraviolet ray (254nm)
 by the U-shape-type-lamp for ozone formation and distance

$$\begin{aligned}
-\ln(I/I_0) &= \epsilon C (r-r_1) + \ln(r/r_0) \\
\therefore I &= I_0 (r_1/r) e^{-\epsilon C (r-r_1)/2} \\
I &= I_0 (D_1/D) e^{-\epsilon C (D-D_1)/2}
\end{aligned} \tag{2.2}$$

を得る。

いま，吸光物質がないとすると， $\epsilon = 0$ (または $C = 0$) であるので，

$$I = I_0 (D_1/D) \tag{2.3}$$

を得る。すなわち，光強度は距離に単純に反比例する。

ここで，反応領域の厚さが薄い ($(D-D_1)/D_1 \ll 1$) 場合には平行平板一次元の近似が成り立つ。この様に仮定するとランプ表面から厚さ δ cm の反応領域で吸収されるエネルギー I は， $I = I_0 \{1 - 2E_3(\epsilon C \delta)\}$ (2.4)

により求められる。その後， $S \gg L_1$ になると， I は S^{-2} に比例する。

以上を総合すると，ランプ表面からの距離 S における放射強度 I は，

$$I = (\text{const.}) \times S^{-n} \tag{2.5}$$

と表され， S の増大と共に n は 1 から 2 まで変化すると言える。

図2.5 のランプ近傍では S^{-n} のべき数 n が 1 未満になっているので，光量計受光面の大きさなどの影響が表れていると考えられる。

本研究で重要なのはランプ近傍の放射強度であるが，図2.5 の結果では過小評価する恐れがあるので， $S = 1$ mにおける全球面の放射エネルギーを積分してランプ表面からの全放射エネルギーを求め，これがランプ表面から一様に放射されていると考える。ランプAについて， $S \gg L_1$ と考えられる距離 $S = 1$ mでの放射エネルギーの角度方向分布を測定して，図2.5.1 に示した。同図から，放射エネルギーの角度方向分布は $\sin \theta$ にほぼ比例しているのでランプは拡散面であると考えることができる。

半径 1 mの球面に角度方向分布 $\sin \theta$ を考慮した全放射エネルギーは

$$\pi^2 \times r^2 \times I_{100} = \pi^2 \times 100^2 \times 17.0 = 1.678 \text{ W}$$

これが直径 $D = 1.3$ cm，長さ $L = 13.5$ cm のランプ表面を通過すると考えると

$$1.678 \text{ W} = \pi \times D \times L \times I_0 \quad \therefore I_0 = 3.04 \times 10^4 \text{ } \mu\text{W}$$

を得る。

I_0 の値はランプ中心から 0.75 cmでの計算値であるが，図2.5の 1 cmでの値の 11000 からの延長値と比較しても相当に大きく補正されている。以降のランプ能力の考察では， I_0 は上記の補正值を採用することとする。

2.3.3 空気流量とランプの表面温度の関係

ランプの表面温度分布を知るために，図2.7 の様に枝付きパイレックスガラス外

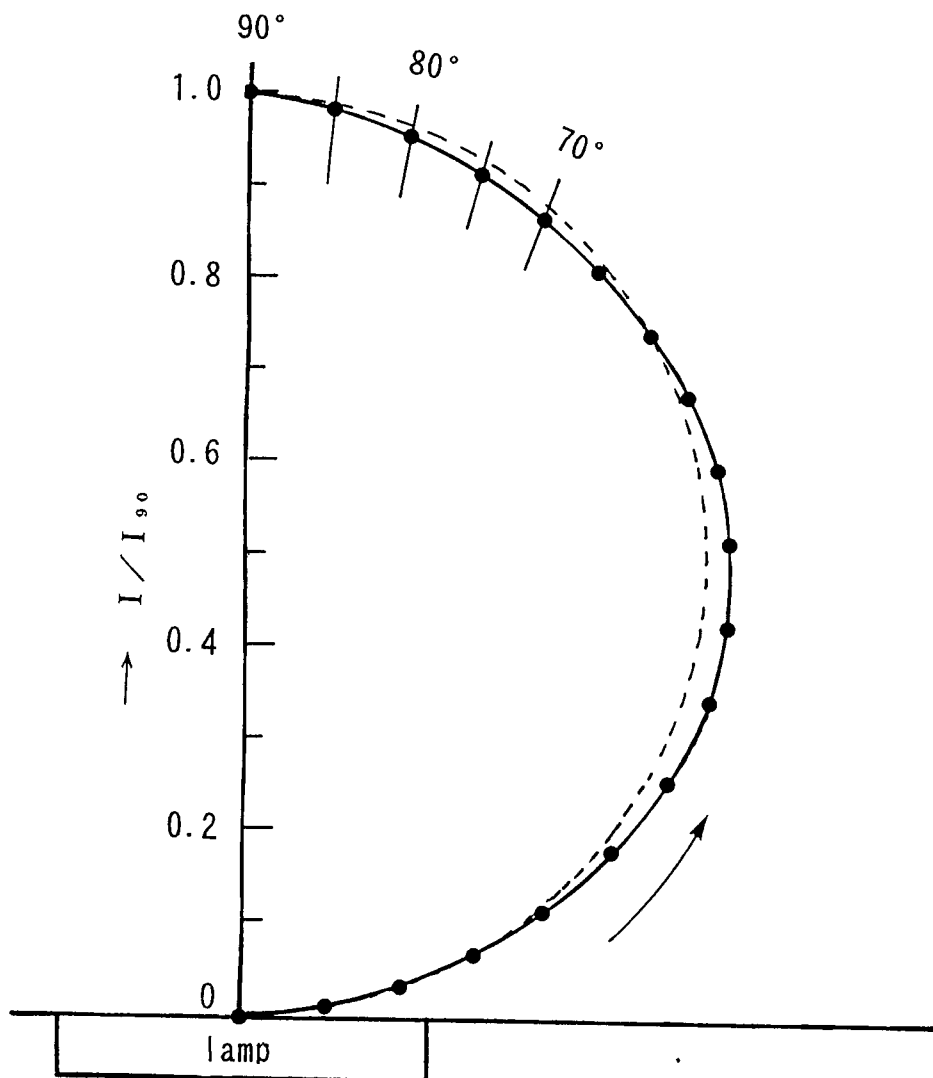


図2.5.1 直管形オゾンランプの放射エネルギーの角度方向分布
 Fig.2.5.1 Angle direction distribution of radiation
 energy from a stick-type ozone lamp

套管中に紫外線ランプを内管として収納し、二重管の環状路に空気を流し、ランプを点灯して各部位の温度を測定した。

この場合、ランプ表面はフィラメントからの加熱と送入空気による冷却によって温度が決定される。空気(温度 27℃, 相対湿度60%)を0.1~20 l/minで送り、直管の15Wオゾン分解用ランプ(オゾンレスランプ)を点灯した時のランプ表面温度を測定するために図2.7 の様に熱電対(クロメル・アルメル)を5点セットした。この方法では、空気は管軸に対して並流となるが、参考のために紫外線ランプを外套管から引抜き、自然対流下の状態での温度分布も測定した。また、比較のために、市販の蛍光ランプについても同様に測定し、その結果を図2.8 に示した。

図2.8 より、空気流量が少ない場合はランプ全体が高温となり、空気流量が多くなると冷却されることが明確に認められた。なお、いずれの場合においても、ランプ両端のフィラメント付近は、他の部分に比べ高い温度を示していた。

流量が10 l/min以下では発光部の中央部の大部分が50~65℃であった。自然対流下では空気は管軸に対して十字流となり、フィラメントによる加熱が少なく、ランプは比較的低温であった。蛍光ランプは紫外線ランプの管の内面に蛍光物質を塗布して可視光線を放射させているので、塗料によって熱が内部にこもり、高い温度を示すものと考えられる。

図中①~⑨の並流の場合、温度分布が左右対称にはならない原因は空気入口側でフィラメントにより空気が予熱される結果、空気出口側が高い温度になると言える。

2.3.4 ランプの周辺温度と紫外線(254nm)の放射強度の関係

紫外線ランプは管周辺温度が変化すると紫外線放射強度も変化する。その関係を測定するために、図2.9の様に、入力15W直管の紫外線ランプを中心にして、外側に紫外線254nm光を透過する石英ガラス製の外套管を設けた二重管を作製した。二重管の環状路に温度調節した水を流し、紫外線照度計(トプコンUVR-254)をランプ中央部に密着固定して水温が2~90℃までの範囲における紫外線(254nm)の放射強度を測定した。測定結果を図2.10に示した。水温が2℃近くの低い温度では紫外線放射強度は弱く、28℃から33℃にかけて極大値を示し、その後次第に弱まり、80℃あたりから再び強くなる傾向を示した。30℃付近の値を100%として、他は相対的に示した。ここで、30℃付近において強度が極大値を示す理由としては、ランプ全体のエネルギー効率、100℃よりもやや高い温度がピークになっており、ここに水銀の蒸気圧と温度の関係による紫外線254nmの波長のピークの20℃付近の値が加わり、結果的に30℃近辺をピークとする独特のカーブを示すものと言われている⁸⁾。

図2.10から、紫外線ランプの周辺温度が25~35℃の範囲であれば、ランプの放射

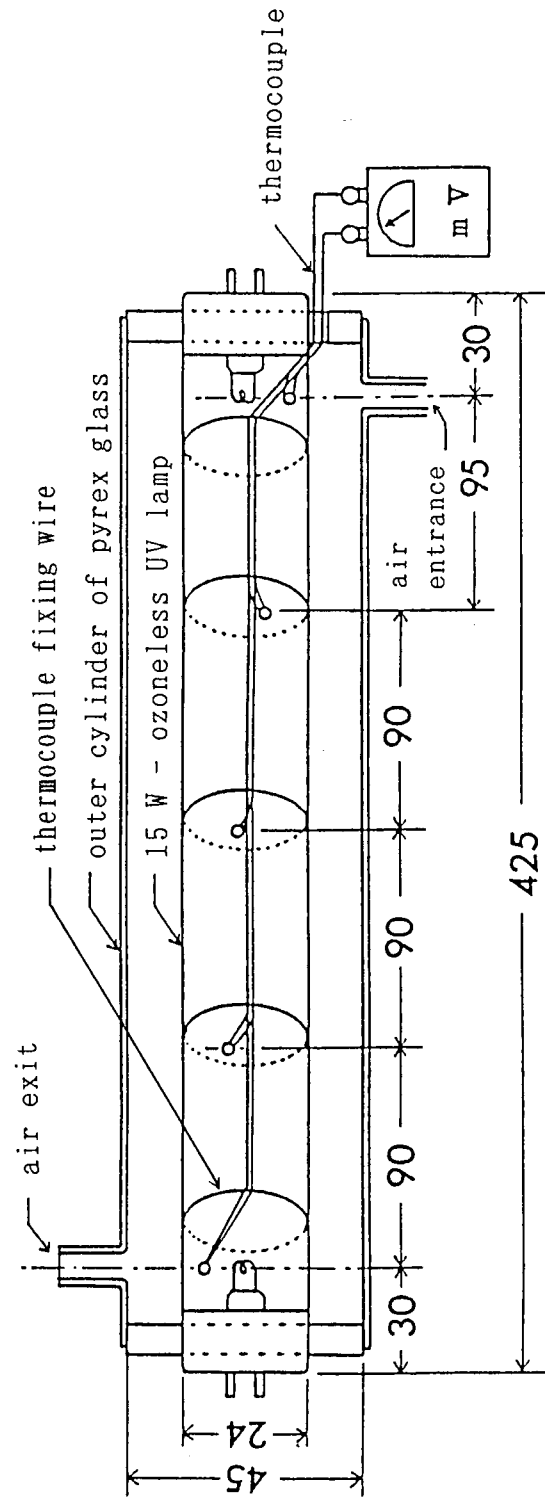


図2.7 空気流量に対するランプの表面温度測定装置

Fig.2.7 Equipment to measure the change in the surface temperature on a lamp at various air flow rates

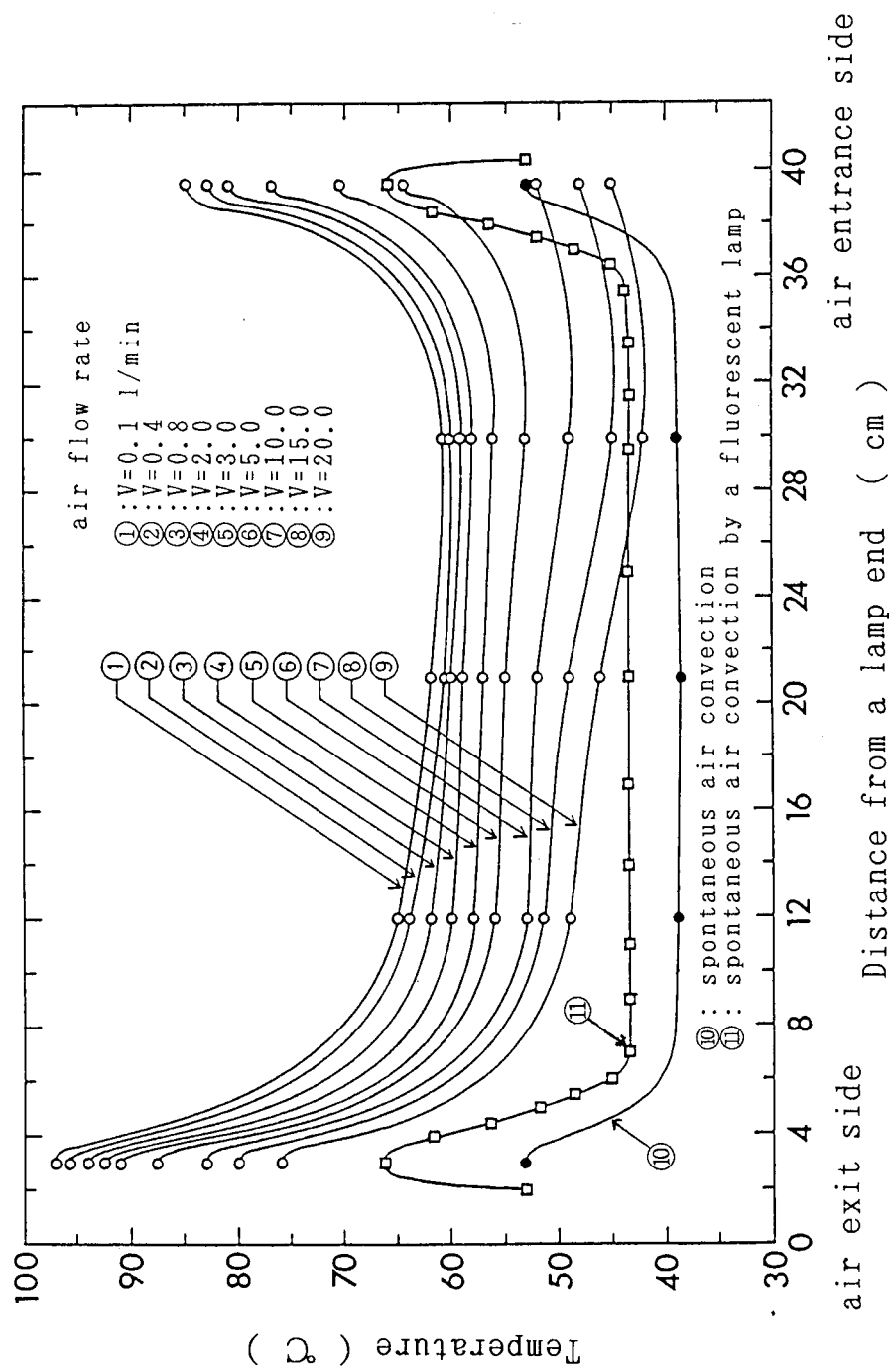


図2.8 空気流量に対するランプの表面温度分布
 Fig.2.8 Distribution map of surface temperatures
 at various air flow rates

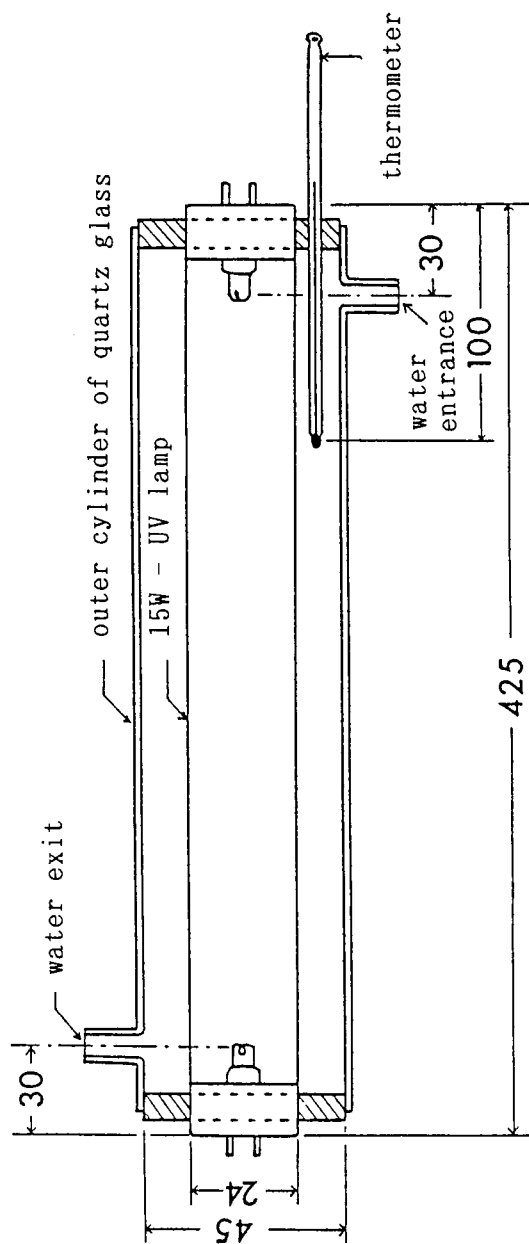


図2.9 紫外線ランプの周辺温度に対する放射強度の測定装置 (単位: mm)

Fig.2.9 Equipment to measure the change in the radiation intensity at various temperatures around a lamp (unit:mm)

強度(254nmの紫外線を含む)の最大値に近い強度を得られることが確認できる。このことと図2.8のデータから、二重管で空気または酸素をオゾン化する場合、反応器の寸法が図2.9の様であれば、それぞれの流量でのランプの紫外線の強度を推定できることが分かる。

2.3.5 ランプのスペクトル

実験に使用した一般石英ガラス製の直管およびU字管の低圧水銀ランプ(オゾン生成用紫外線ランプ)の放射スペクトルを測定した。測定は浜松ホトニクス株式会社製の分光器「MC-20」と光電子増倍管「R-166」とを用いて、室温25℃で窒素気流中で行なった。その結果を、図2.11に示した。

オゾンの分解に有効な波長 $\lambda = 254\text{nm}$ の放射強度を100%とすると、オゾンの生成に有効な波長185nmの放射強度は、これに対して4.5%となった。この値は、波長による感度等の補正を行っていないので、波長254nmの紫外線と波長185nmの紫外線の各々の放射強度の絶対値の比較ではない。なお、 $\lambda = 185\text{nm}$ と $\lambda = 254\text{nm}$ の強度の相対比はガラス材料の厚さによって変化するが、同一肉厚のランプでは各波長の発生比は一定と見なした。ちなみに、ランプ外径 $D_1 = 13\text{mm}$ では、肉厚 $d = 1.0\text{mm}$ 、 $D_1 = 23\text{mm}$ では $d = 1.2\text{mm}$ である。

2.3.6 オゾンの生成速度の見積り

まず、ランプから放射される光子数を見積る。直管形ランプAについて見ると、図2.3よりランプの半径 $r_0 = 6.5\text{mm}$ 、長さ $L_2 = 135\text{mm}$ であり。ここで、ランプ表面の放射強度 I_0 は2.3.2で補正した値の $30400(\mu\text{W}/\text{cm}^2)$ を用いる。また、この距離付近で放射強度は距離におよそ反比例していることから、次式(再掲)が成立すると考えて良いであろう。

$$I = I_0(D_1/D) \quad (2.6)$$

従って、 r の距離の全放射光量は、 $\pi D L_2 I = \pi D_1 L_2 I_0$ であり、ランプの全放射光量に等しい。

$$\pi D_1 L_2 I_0 \simeq 3.14 \times 2.0 \times 13.5 \times 30400 \times 10^{-6} \text{W} = 1.68 \text{ J/sec}$$

254nm光は、491 kJ/molすなわち $8.16 \times 10^{-19} \text{ J/quantum}$ である。従って、全放射光量は、約 $2.06 \times 10^{18} \text{ quanta/sec}$ である。これは $1.24 \times 10^{20} \text{ quanta/min}$ に相当する。

ところで、図2.11の結果は、オゾン生成に有効な185nm光の強度が、254nm光に比べてかなり小さいことを示している。光電子増倍管は光子数に比例した出力が得られるが、波長による感度が同じだと仮定すれば、ランプからの185nm光の放射光子数は254nm光の4.5%であると考えることができる。従って、185nm光の全放射光量は

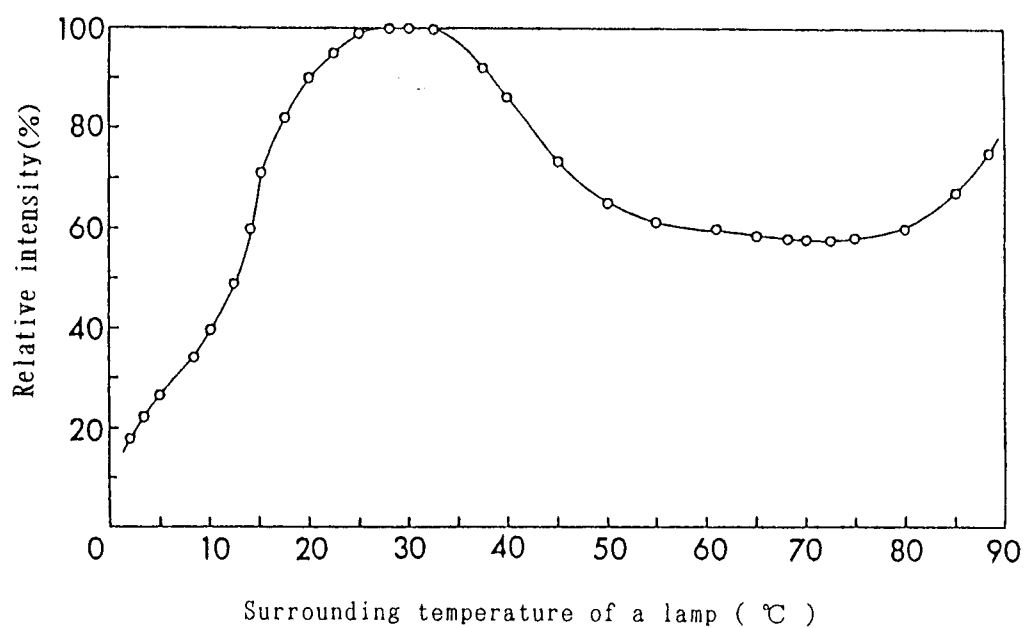


図2.10 紫外線ランプの周辺温度と放射強度の関係

Fig.2.10 Relation between the temperature around a lamp and radiation intensity

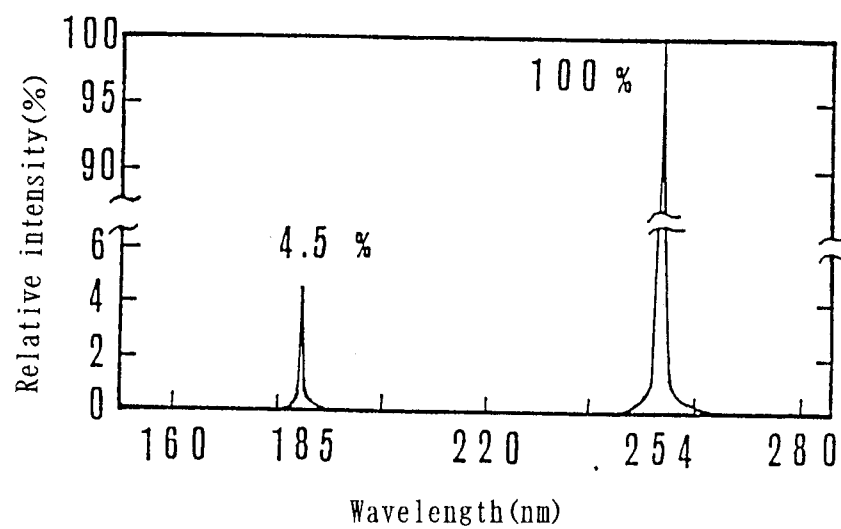


図2.11 低圧水銀ランプの発光スペクトル

Fig.2.11 Emission spectrum of a low pressure mercury vapor lamp

$1.24 \times 10^{20} \times 0.045 = 5.58 \times 10^{18}$ quanta/minである。

これには、光電子増倍管の窓板材の光透過率の差の補正が必要である。

仮に、図2.2に示された材料が使われていると考え、185nmと254nmにおける光透過率の比は約2.2である。従って、光電子増倍管への入射光は、この値を乗じて $5.58 \times 10^{18} \times 2.2 = 1.23 \times 10^{19}$ quanta/minとなる。これを表2.2に示した。

次にオゾン発生量の上限值、すなわち吸収された光が全てオゾン生成に寄与するとしたときの値を見積る。 $\lambda = 185\text{nm}$ 光が酸素に吸収されることにより、量子収率2でオゾンが生成すると考えると、オゾン発生速度の上限值 $r_{\max}$ は、酸素による光子吸収速度の2倍に相当する。

そこで、185nm光の酸素による吸収を見積らねばならない。そのためには、次式(再掲)を用いる。

$$\begin{aligned} I &= I_0 \cdot (D_1/D) \cdot e^{-\epsilon C (D-D_1)/2} \\ &= I_0 \cdot (D_1/D) \cdot 10^{-\epsilon C (D-D_1)/2} \end{aligned}$$

(吸光係数 extinction coefficient: $\epsilon = \epsilon/2.303$)

直管形ランプA(径 $D_1=1.3\text{cm}$)に 外套管(径 $D_2=2.8\text{cm}$, 長さ $L_2=15.5\text{cm}$)を付けて、内側に1気圧の空気または酸素ガスを満たすとして。

全吸光強度 I_a は、

$$\begin{aligned} I_a &= \pi D_1 L_2 I_0 - \pi D_2 L_2 I \\ &= \pi D_1 L_2 I_0 (1 - 10^{-\epsilon C (D_2-D_1)/2}) \end{aligned} \quad (2.7)$$

である。吸光率は(吸収された185nm光) / (全放射185nm光)であり、

$$\{ \pi D_1 L_2 I_0 (1 - 10^{-\epsilon C (D_2-D_1)/2}) \} / (\pi D_1 L_2 I_0) = (1 - 10^{-\epsilon C (D_2-D_1)/2}) = f$$

(吸光度)で示されるので百分率で示すと結局 $f \times 100$ である。

酸素の185nmにおける吸光係数 ϵ は、図1.1から $\log_{10} \epsilon \cong -0.7 \quad \therefore \epsilon \cong 0.2/\text{cm} \cdot \text{atm}$ と見積る。すなわち $\epsilon = 0.0868$ として、空気($C=0.21\text{atm}$)および純酸素ガス($C=1.00\text{atm}$)について求める。 $r_{\max} [\text{molec/min}] = \alpha \times f \times \phi_p$ として、これを反応器内の分子数で割って[ppm/min]を求め、表2.3の様な計算結果を得る。

表2.3に示された値のうち最も重要な推論は、185nm光の透過率が空気にしる酸素ガスにしる比較的大きいことである。 D_2 対 f を求めると次のようになる。

D_2 (cm)	1.3	2.8	3.5	10	15	18	20	30	40	50	80
f_{O_2} (%)	0	13.9	19.7	58.1	74.6	81.1	84.6	94.3	97.9	99.2	99.9
f_{air} (%)	0	3.1	4.5	16.7	25.0	29.6	32.5	45.2	55.6	64.0	80.8

放射光を80%以上吸収させるには、 D_2 を酸素ガスでは18cm, 空気では80cm以上に必要がある。

表 2.2 直管形ランプAの各波長での全放射光量の見積り

Table 2.2 Total light quantity of each wavelength
radiated by the straight lamp A

直管形ランプA	$\lambda = 254 \text{ nm}$	$\lambda = 185 \text{ nm}$
全放射光量	$\beta = 1.24 \times 10^{20} \text{ quanta/min}$	$\alpha = 1.23 \times 10^{19} \text{ quanta/min}$

表 2.3 直管形ランプAに関する吸光率(%)と最大オゾン生成速度 $r_{\max}$ (molec/min)の見積り

Table 2.3 Absorption ratio(%) and maximum ozone formation velocity
 $r_{\max}$ (molec/min) about the straight lamp A

185nm光: $\pi D_1 L_2 I_0 = 1.23 \times 10^{19} \text{ quanta/min}$, $\varepsilon = 0.2/2.203 = 0.0868 \text{ l/cm} \cdot \text{atm}$		
$D_2 = 2.8 \text{ cm}$, $D_1 = 1.3 \text{ cm}$, $L_1 = 13.5 \text{ cm}$, $L_2 = 15.5 \text{ cm}$		
気体	空 気	酸素ガス
吸光率($f \times 100$)	3.1 %	13.9 %
平均自由行程	23.8 cm	5.0 cm
$r_{\max}$	$7.63 \times 10^{17} \text{ molec/min}$	$3.42 \times 10^{18} \text{ molec/min}$
	$\times 4.17 \times 10^2 \text{ ppm/min}$	$\times 1.87 \times 10^3 \text{ ppm/min}$
$D_2 = 3.5 \text{ cm}$, $D_1 = 1.3 \text{ cm}$, $L_1 = 13.5 \text{ cm}$, $L_2 = 15.5 \text{ cm}$		
吸光率($f \times 100$)	4.5 %	19.7 %

※外套管とランプの間隙 $(\pi D_2^2 - \pi D_1^2) \times L_2 / 4$ (0.075 l) 1 atm, 25℃の理想気体の分子数 1.83×10^{21} 分子をもとに計算した。

2.3.7 ガス分析

ガス中のオゾンの定量は、中性緩衝ヨウ化カリウム法⁹⁾で行なった。オゾン含有空気を1%の中性ヨウ化カリウム吸収液 (NaH_2PO_4 13.6g/l, Na_2HPO_4 14.2g/l, KI 10.0g/l)に通し、生成するヨウ素を0.1Mチオ硫酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 24.8g/l)で滴定した。この分析値に基づいてガス検知管(北沢産業kk製:ガステック)を標定して、実際の測定は検知管で行なった。

なお、湿式定量分析において、0.1M水酸化ナトリウム溶液による試料ガスの洗浄の前後で分析値が変らなかったことから、試料ガス中にはオゾン以外の酸化性物質(オキシダント NO_x 等)の混入は無いものと判断した。

2.3.8 種々の直管形およびU字管形ランプによるオゾン化

環状二重管の環状路に空気または酸素を流し、各々の流量に対する石英製紫外線ランプによる生成オゾン濃度について測定した。

反応装置は、図2.3で示した石英製の直管またはU字管状の各種寸法のオゾン生成用紫外線ランプを、図2.4で示した枝付きパイレックスガラス製外套管の中心軸部に挿入し、図2.9の様な円環状二重管構造にした。外套管の寸法は図2.4の表中に示した。予め一定の流量に保った空気または酸素を反応装置の一方から供給し、環状路内で紫外線照射により生成したオゾンの濃度を、他方の開口部において測定した。

2.3.9 測定結果と考察

図2.12に種々の直管形紫外線ランプ(入力8, 10, 15, 40W)の空気流量 V l/minと生成オゾン濃度 C ppmの関係を示した。横軸に V 、縦軸に C をそれぞれ対数目盛でとった。供給空気は温度26℃、相対湿度60%で、流量0.1~20 l/minの範囲について測定した。図において、各ランプとも空気流量を20 l/minから次第に少なくして行くと、生成オゾン濃度は反比例的に増大して行くが、流量が0.5~0.2 l/minあたりのところで最高に達し、その後は低下する傾向が見られる。

反応器に送入するガスを酸素ボンベから直結した水分を殆ど含んでいない純酸素に替えて同様の測定をした。

図2.13に各種直管形紫外線ランプの酸素流量と生成オゾン濃度の関係を示した。

ランプと外套管の間隙体積0.075 lをもとに、空気または酸素ガスの流量 V から求めた滞留時間 $\tau = 0.075/V$ を求め、2.3.6で見積ったオゾン生成速度の上限値 $r_{\max}$ から、外套管出口のオゾン濃度上限値 $C_{\max} = r_{\max} \times \tau$ の値を、点線(A')として図2.12および図2.13にそれぞれ示した。当然ながら $C_{\max}$ はガス流量に逆比例する。両図から、実際のオゾン生成挙動の特徴を次に記す。

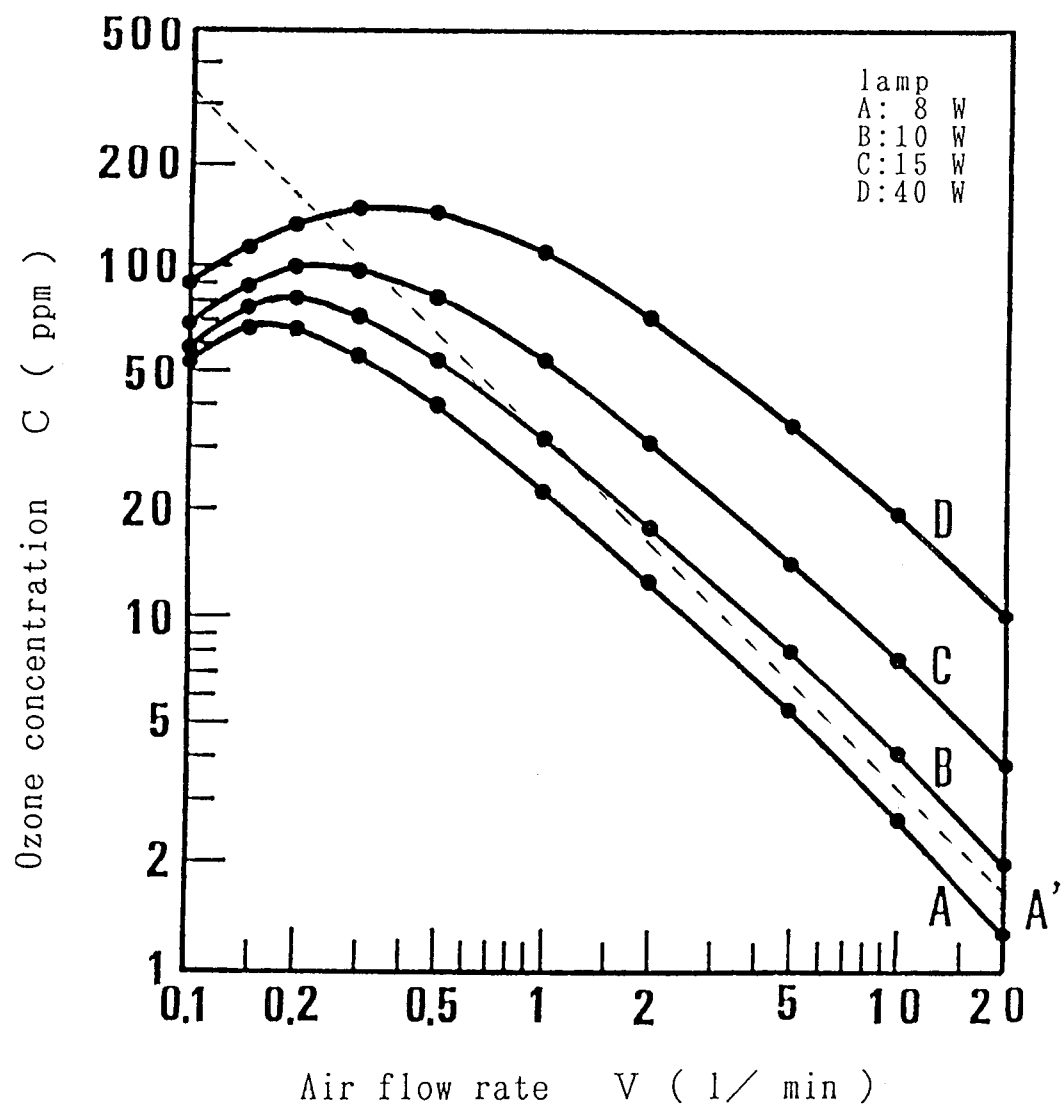


図2.12 種々の直管形紫外線ランプの空気流量と生成オゾン濃度の関係
 Fig.2.12 Relation between air flow rate and produced ozone concentration using several stick-type-lamps

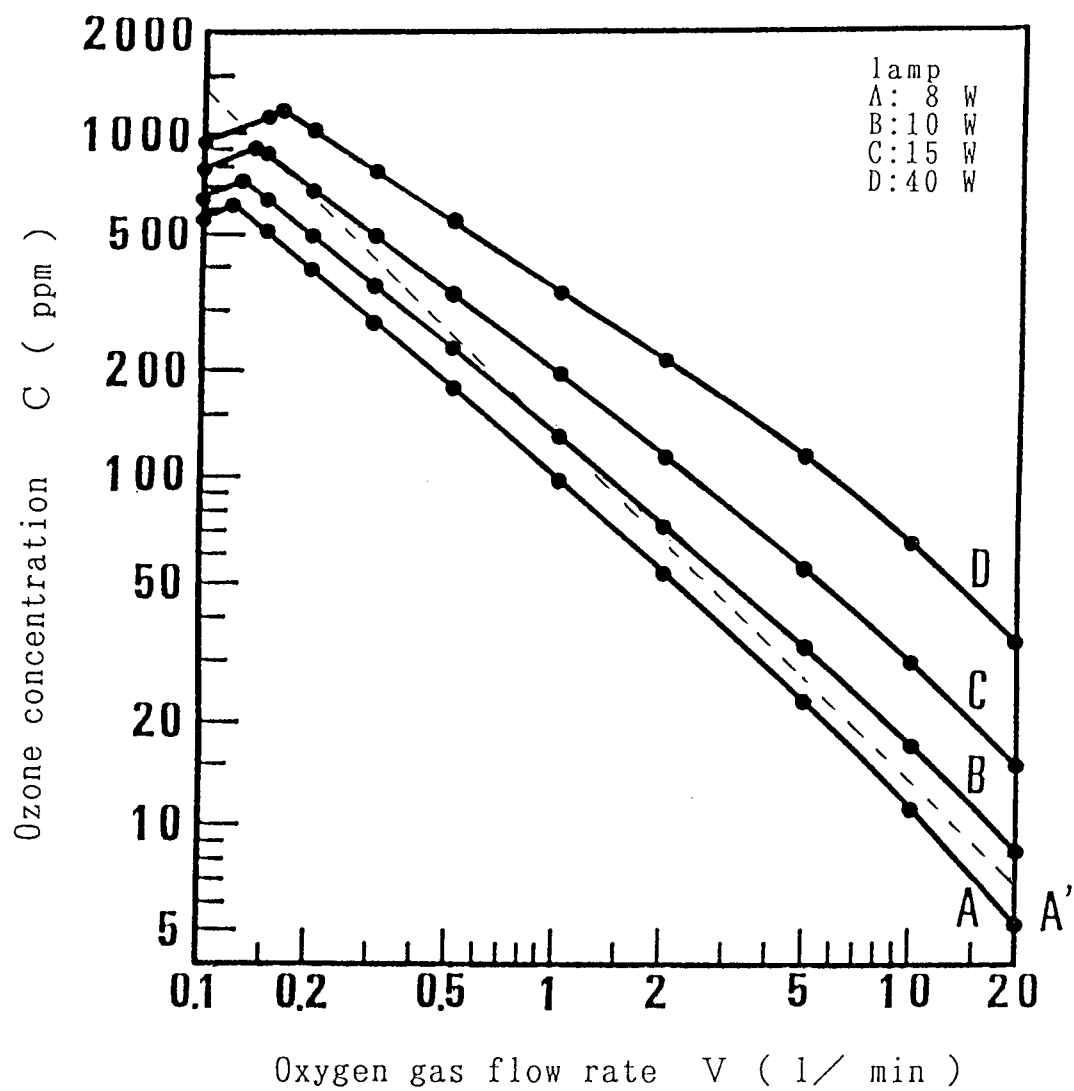


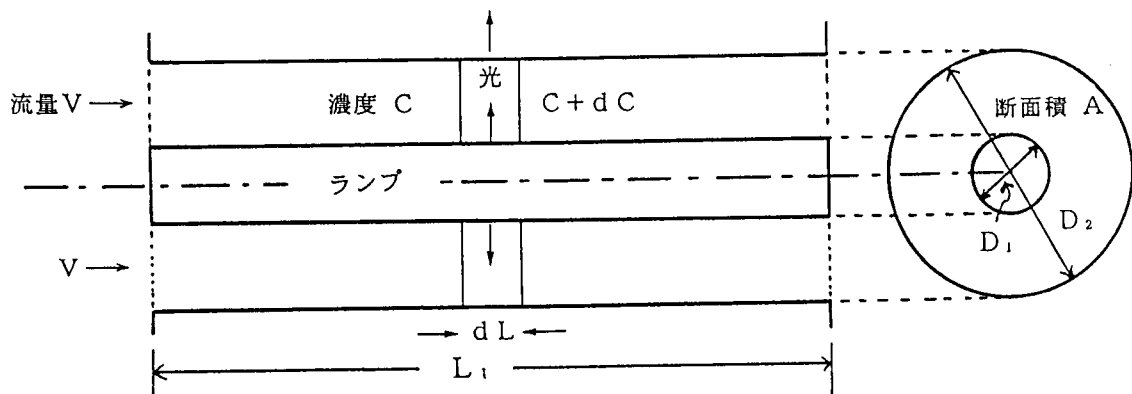
図2.13 種々の直管形紫外線ランプの酸素流量と生成オゾン濃度の関係

Fig.2.13 Relation between oxygen flow rate and produced ozone concentration using several stick-type-lamps

- (1) オゾン濃度は、流量の多い所では、およそ流量に逆比例に近い。
 (2) ランプAについて、オゾン濃度は推算値より小さい。
 (3) ランプAについて、流量が少なくなるとオゾン濃度は増大するが、その程度は小さくなり、極大値を経て減少に至る。この傾向は他のランプにも共通している。

このような傾向は、生成したオゾンは、高い濃度ほど、ならびに反応域（ランプと外套管の間隙）に長く滞在するほど分解されるためと思われる。

ここでオゾンの生成と分解を考慮して、環状流路通過に伴うオゾン生成量を、次のモデルで取り扱ってみる。



光はランプの軸に垂直に放射され、(2.7)式と同様の式によって表される吸光量があるとする。オゾン生成、およびオゾン分解にそれぞれ異なる波長の光が利用されるとする。量子収率はオゾン生成につき Φ_p 、オゾン分解について Φ_d を仮定する。

いま、ランプ軸に垂直な環状帯（幅 dL ）の中でオゾンの濃度は管径方向について均一であり、全体で dC (atm)だけ増加すると考える。

ランプのオゾン生成に有効な光の強度を I_o 、オゾン分解に有効な光の強度を I_o' とする。いま、それぞれ波長は185nmおよび254nmと考えよう。また、酸素濃度を C_o とする。酸素の185nmにおける吸光係数を ϵ 、オゾンの254nmの吸光係数を ϵ' とする。アボガドロ数を N_A 、気体定数 R 、温度 T とする。

$$\begin{aligned} (N_A/RT) \cdot dC \cdot A dL / 1000 &= \{ \Phi_p I_o \pi D_1 dL (1 - 10^{-\epsilon C_o (D_2 - D_1) / 2}) \} && \text{：生成速度} \\ &- \Phi_d I_o' \pi D_1 dL (1 - 10^{-\epsilon' C (D_2 - D_1) / 2}) \} && \text{：分解速度} \\ &\times A dL / 1000 V && \text{：反応時間} \end{aligned}$$

$$\left(\begin{array}{l} C : \text{atm}, \quad R : \text{l} \cdot \text{atm} / \text{mol} \cdot \text{K}, \quad T : \text{K}, \quad N_A : \text{molec} / \text{mol}, \\ A : \text{cm}^2, \quad L : \text{cm}, \quad I_o, I_o' : \text{quanta} / \text{cm}^2 \cdot \text{min}, \quad D_1, D_2 : \text{cm}, \\ \epsilon, \epsilon' : \text{l} / \text{cm} \cdot \text{atm}, \quad V : \text{l} / \text{min} \end{array} \right)$$

$$(N_A/RT) \cdot dC / \{ \phi_p I_0 \pi D_1 (1 - 10^{-\epsilon C \cdot (D_2 - D_1)/2}) - \phi_d I_0' \pi D_1 (1 - 10^{-\epsilon' C (D_2 - D_1)/2}) \} = dL/V \quad (2.8)$$

C : 0 → C, L : 0 → L₂ で積分

$$(N_A/RT) \int_0^C dC / \{ \phi_p I_0 \pi D_1 L_2 (1 - 10^{-\epsilon C \cdot (D_2 - D_1)/2}) - \phi_d I_0' \pi D_1 L_2 (1 - 10^{-\epsilon' C (D_2 - D_1)/2}) \} = 1/V$$

$I_0 \pi D_1 L_2$: オゾン生成に有効な光(185nm)の全光束 $\alpha (=1.23 \times 10^{19} \text{ quanta/min})$

$I_0' \pi D_1 L_2$: オゾン分解に有効な光(254nm)の全光束 $\beta (=1.24 \times 10^{20} \text{ quanta/min})$

$1 - 10^{-\epsilon C \cdot (D_2 - D_1)/2} \equiv f$: 吸光度

$1 - 10^{-\epsilon' C (D_2 - D_1)/2} = 1 - e^{-2.303 \epsilon' C (D_2 - D_1)/2} \equiv 1 - e^{-\gamma C}$

$2.303 \epsilon' (D_2 - D_1)/2 \equiv \gamma$

とすると,

$$(N_A/RT) \int_0^C dC / \{ \phi_p \alpha f - \phi_d \beta (1 - e^{-\gamma C}) \} = 1/V$$

$$(N_A/RT) \cdot (1/\phi_d \beta) \int_0^C dC / (e^{-\gamma C} - B) = 1/V \quad (2.9)$$

$$\{ (\phi_d \beta - \phi_p \alpha f) / \phi_d \beta \equiv B < 1 \}$$

積分して次式を得る。

$$(N_A/RT) \cdot (1/\phi_d \beta B \gamma) \cdot \{ \ln \{ (1 - B) / (e^{-\gamma C} - B) \} - \gamma C \} = 1/V \quad (2.10)$$

C が十分小さいところでは $e^{-\gamma C} \approx 1 - \gamma C$ として、次の近似式を得る。

$$(N_A/RT) \cdot (C / \phi_p \alpha f) = 1/V \quad (2.11)$$

この式は、実験結果図2.12および図2.13におけるVの大きい範囲の傾向を示しており、図中に示した直線A'である($\phi_p = 2$ として)。

(2.9)式または(2.10)式より,

$$dC/dV = -(1/V^2) (RT/N_A) \phi_d \beta (e^{-\gamma C} - B) \quad (2.12)$$

を得る。この式は、 $e^{-\gamma C} = B$ において、Cが最大値 C_m を持つことを示す。このとき、(2.10)式から $C \rightarrow C_m$ で $V \rightarrow 0$ となることが判る。

即ち、Vが小さくなってもオゾン濃度は C_m を越えない漸近値である。この結論は図2.12および図2.13の結果と矛盾する。

この矛盾の原因はモデル設定にある。モデルでは、管径方向のオゾン濃度は均一と考えた。この仮定は、暗に環状路における気体の流れも均一であること、オゾンの気相中および反応壁面での自己分解を無視していること。対象とする反応は気相

中（光学的に薄い体積中）で進行するので放射光強度は体積中への侵入方向に依存しない訳だが，反応に寄与する強度と光量計で測定された強度の関係を検討していない。したがって，図2.12および図2.13の少流量域における流量減少に伴う濃度減少の傾向は，実際のオゾン生成における様々な要因が絡んで起こるものであると考えられる。

ちなみに， C_m 値を見積もってみる。

$$e^{-\gamma C_m} = B, \quad \gamma = 2.303 \varepsilon' (D_2 - D_1)/2$$

$$C_m = -\log B / \{ \varepsilon' (D_2 - D_1)/2 \}$$

図1.2から，254nmにおいて，オゾンの吸光係数 ε' は $\{\varepsilon$ は図1.2(a)より約130} 130/2.301=56.4/cm $\cdot$ atmである。また，(2.9)式より，

$$B = (\Phi_d \beta - \Phi_p \alpha f) / \Phi_d \beta = 1 - (\Phi_p / \Phi_d) (\alpha / \beta) \cdot f$$

である。 $\Phi_d = 6$ ， $\Phi_p = 2$ ， $\alpha = 1.23 \times 10^{19}$ quanta/min， $f = 0.031$ (空気：表2.3)， $\beta = 1.24 \times 10^{20}$ quanta/minを仮定すると， $D_2 = 2.8$ cm， $D_1 = 1.3$ cmを用いて，

$$B = 1 - 1.025 \times 10^{-3}$$

$$\log B \approx -4.47 \times 10^{-3}$$

$$\therefore C_m \approx 1.05 \times 10^{-4} \text{ atm}$$

を得る。1気圧の空気が流れていると考えて，約105 ppmである。ここで，図2.12の曲線Aの最大値は70ppmであり妥当な値である。しかし， $(\Phi_p / \Phi_d) (\alpha / \beta) \cdot f$ が変化すると， C_m も大幅に変化する。本研究では，特に Φ_p と Φ_d を詳細に規定していない。この様に C_m の値は，反応条件により大きく変化することを考えると，これまで考察してきたモデルは，大胆ではあるが，大局を誤っていないものであると言えよう。以後の章では，オゾン生成ならびにオゾン分解について，所定の成績を得るためのランプ設計指針を具体的に確立することとする。

ここで，本章における予備的結果をまとめておく。

図2.12と図2.13とを比較，すなわち供給ガスが空気と酸素の場合の比較から，次のことが考察される。

(a) 供給ガスが空気から水分を含まない酸素に替ったことにより，グラフは直線に近付いている。これは，オゾン生成障害が減少したものと考えられる。水分の存在がオゾンの生成または分解反応にどのような影響を及ぼすかは，オゾン化装置の設計には重要な因子となるので，後の章で詳細に実測し吟味する。

(b) 流量が多いときの生成オゾン濃度は，酸素ガスの場合と空気の場合の比が吸光率の比4.3 (表2.3) に近い値になっている。

図2.14には，種々のU字管形紫外線ランプの空気流量と生成オゾン濃度の関係について示した。横軸に空気(湿度60%，温度26℃)の流量V l/minを，縦軸に生成オ

ゾン濃度 C ppmを各々対数目盛でプロットした。

全体的な傾向は図2. 12と同様であるが，最高生成オゾン濃度を示すときの流量 V が，直管のときよりも多いところで出現している。(0.3～0.5 l/min)

なお，ランプBとランプCはランプ入力は同じく10Wであるが，ランプの露出部分の長さがそれぞれ90mmと120mmとなっている。

図2. 15には，種々のU字管形紫外線ランプの酸素流量と生成オゾン濃度の関係について示した。横軸に酸素流量 V l/min，縦軸に生成オゾン濃度 C ppmを，それぞれ対数目盛で示した。この結果は，図2. 14の直管の場合と類似の傾向を示している。

以上の結果と考察から，紫外線ランプを中心に据えた環状二重管によるオゾンの生成または分解反応について詳細なデータを得るために次のことを測定することが必要であると考えられる。

オゾンの生成について：

- ① ランプの露出長さおよび環状路幅と生成オゾン濃度の関係
- ② 反応温度とオゾンの生成率の関係
- ③ 酸素濃度，オゾン初濃度，およびその他の共存物とオゾン生成率の関係

オゾンの分解について：

- ④ ランプの露出長さおよび環状路幅とオゾン分解率の関係
- ⑤ 反応温度とオゾンの分解率の関係
- ⑥ オゾン初濃度，その他の共存物とオゾン分解率の関係

2.4 生成に及ぼす酸素濃度またはオゾン初濃度の影響¹⁰⁾

2.4.1 実験装置および実験方法

本実験では，供給ガス中の酸素濃度を6通り(20, 30, 40, 60, 80, 100%)，オゾン初濃度を7通り(0, 8.8, 17, 36, 56, 66, 82 ppm)にそれぞれ変化させた場合に，原料ガス中の酸素またはオゾン初濃度が，オゾン生成に及ぼす影響を測定した。

なお，供給ガス中の酸素濃度は流量比から決定した。

供給ガス流量 V は，各濃度について 0.025～10 l/minの範囲で実験を行なった。また，供給ガスの温度，湿度は生成オゾン濃度に影響を与えるので，これらは一定(26℃, 3%)に保った。

図2. 16に実験装置の全体図を示した。酸素の影響を調べる実験では，エアポンプおよび酸素ガスボンベで発生したガスを混合させたあと乾燥し，温度・湿度，および流量 V l/minを測定した後に第二反応器に供給する。反応器内に供給された混合ガスは低圧水銀ランプの紫外線照射によりオゾン化し，第二検出部にオゾン含有ガス

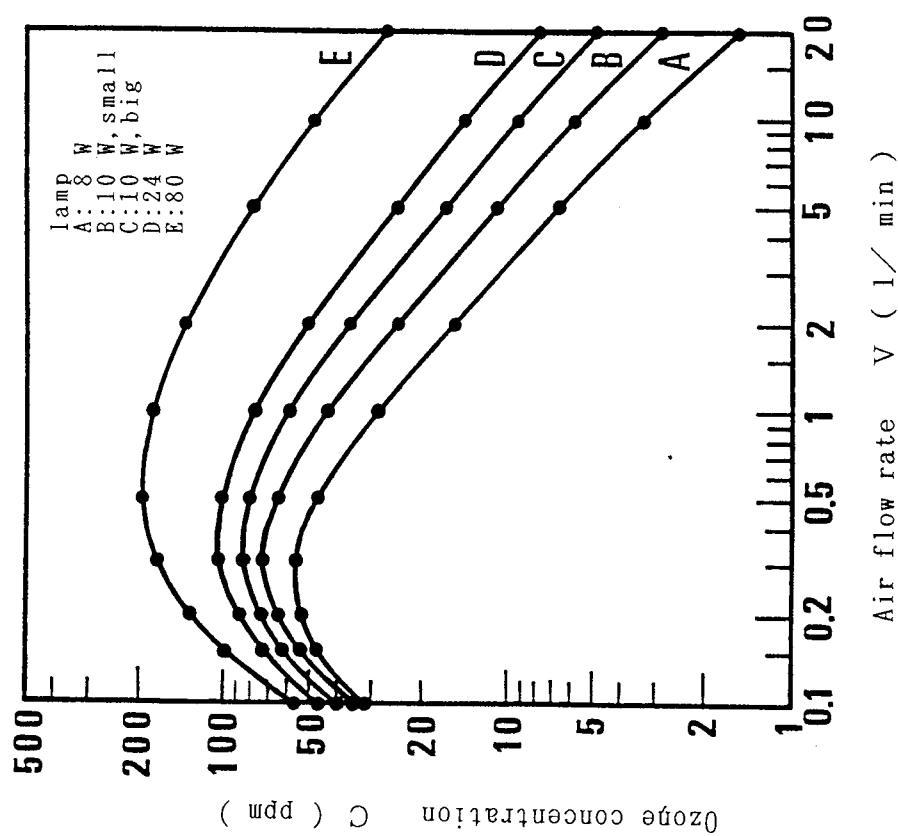


図2.14 種々のU字管形紫外線ランプの空気流量と生成オゾン濃度の関係
Fig.2.14 Relation between air flow rate and produced ozone concentration using several U-shape-type-lamps

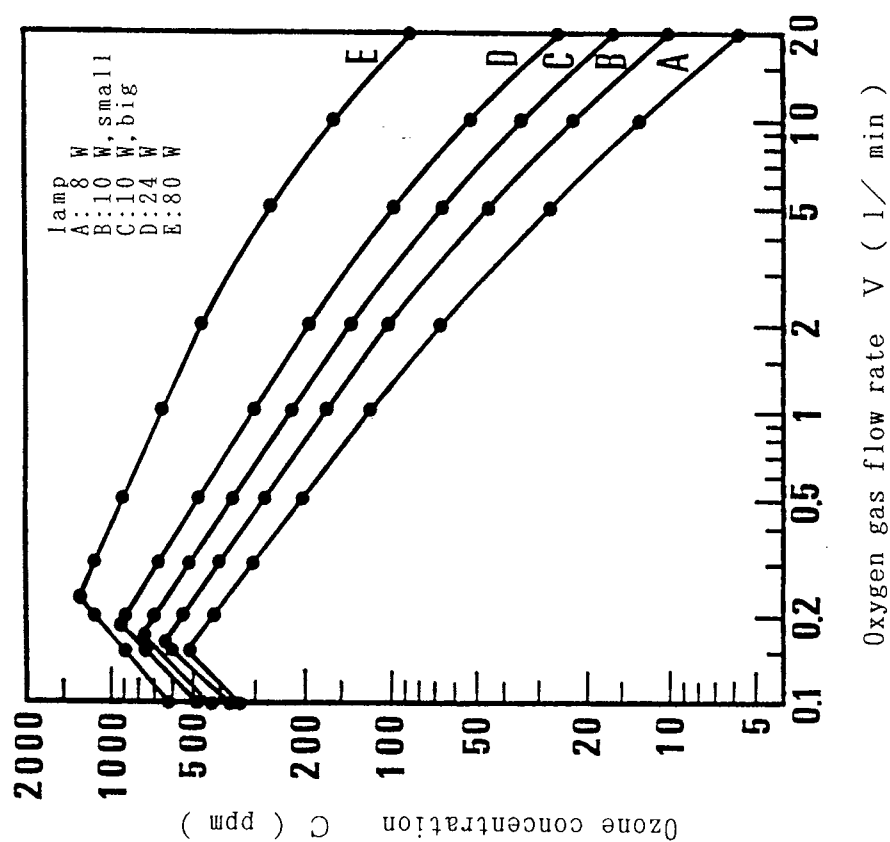


図2.15 種々のU字管形紫外線ランプの酸素流量と生成オゾン濃度の関係
Fig.2.15 Relation between oxygen flow rate and produced ozone concentration using several U-shape-type-lamps

として送り出される。これを試料ガス吸引ポンプで採取して生成オゾン濃度を測定する。この実験では、コック 1 により第一反応器をバイパスする。また、コック 2 により第二反応器への供給ガス流量を調節する。

オゾン初濃度の影響を調べる実験では、エアポンプで発生した空気を乾燥し、コック 1 により第一反応器に対する供給ガス流量を調整して第一検出部におけるオゾン初濃度を目的の値に保ち、コック 2 により第二反応器へ所定流量を供給し、余分は排気する。

反応器およびオゾン検出部の仕様は図 2. 17 に示した。反応器は第一、第二とも主力輝線波長 185nm および 254nm，入力 8 W の棒状一般石英製低圧水銀ランプを内管，枝付きパイレックスガラス製円筒を外管とし，両端をシリコンゴム板で封鎖した二重管である。ランプは東洋電子興業㈱製の GL-8QZ の既製品で，有効長さは 105mm，フィラメント間距離は 80mm，二重管の環状路内径は 13mm，外径は 31mm である。

低圧水銀ランプの強度とスペクトルは本章 2. 3. 5 の場合と同じである。

2. 4. 2 実験結果および考察

2. 4. 2(1) 酸素濃度と生成オゾン濃度の関係

図 2. 18 に供給ガス中の酸素の初濃度と生成オゾン濃度との関係を示す。図 2. 18 は供給ガス流量 V l/min を横軸，生成オゾン濃度 C ppm を縦軸とする両対数グラフである。

全体的に，生成オゾン濃度 C は供給ガス流量 V の減少と共に高くなって行き， V が 0. 1 l/min 近辺から C が急激に減少する傾向が認められた。

供給ガス中の酸素濃度を空気(約 20vol%) よりも高くしていくと，全ての流量において酸素濃度が高いほど生成オゾン濃度も高くなった。生成オゾン濃度の最大値は，酸素濃度が高くなるほど大きい流量域で認められた。

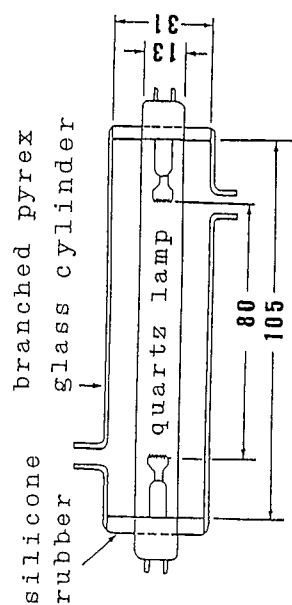
ここで，空気での生成オゾン濃度に対する各酸素濃度における生成オゾン濃度の比率について調べる。

図 2. 19 は，空気原料での生成オゾン濃度を 1 としたときの各酸素濃度における生成オゾン濃度の比率を，0. 2 l/min 以上の供給ガス流量について，横軸に供給ガス流量 V l/min，縦軸に生成オゾン濃度の比率を示した。

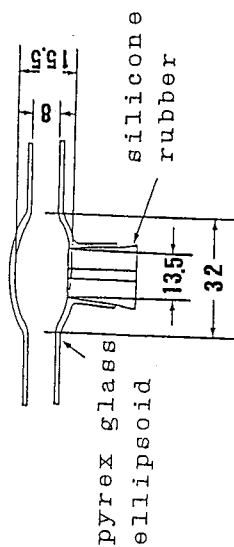
ここで，オゾン生成の模式的取扱い結果のうちの (2. 11) 式を再掲する。すなわち，オゾン濃度 C (atm)，流量 V (ml/sec) として次式である。

$$(N_A/RT) \cdot C = \phi_P \alpha f \cdot (1/V) \quad (2. 11)$$

$$\alpha \equiv I_0 \pi D_1 L_2, \quad f \equiv 1 - 10^{-\epsilon C \cdot (D_2 - D_1)} / 2$$



(a) reactor



(b) Detecting part

図2.17 実験装置 (mm)

Fig.2.17 Experimental apparatus (mm)

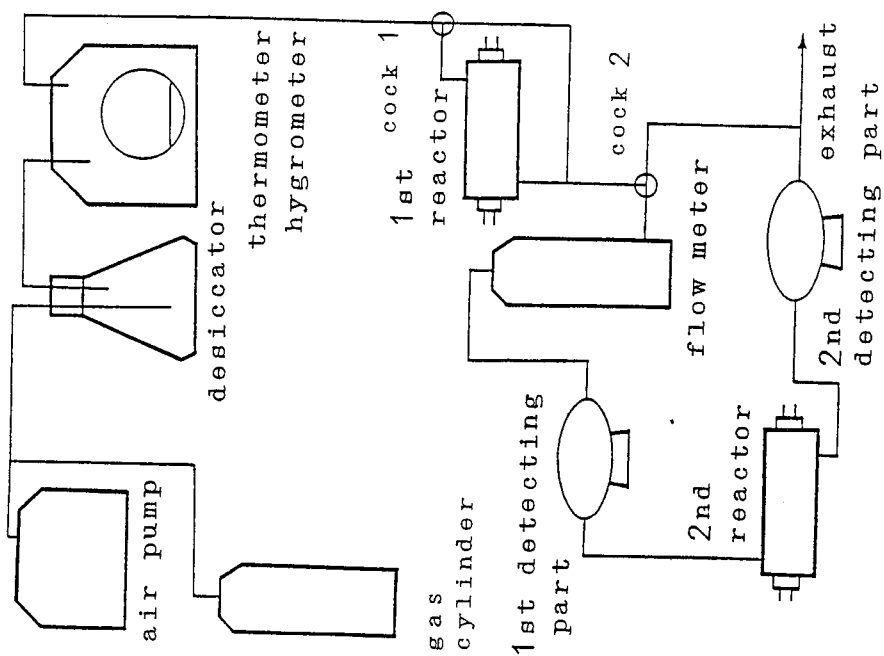


図2.16 実験装置全体図(1)

Fig.2.16 Schematic diagram of the apparatus(1)

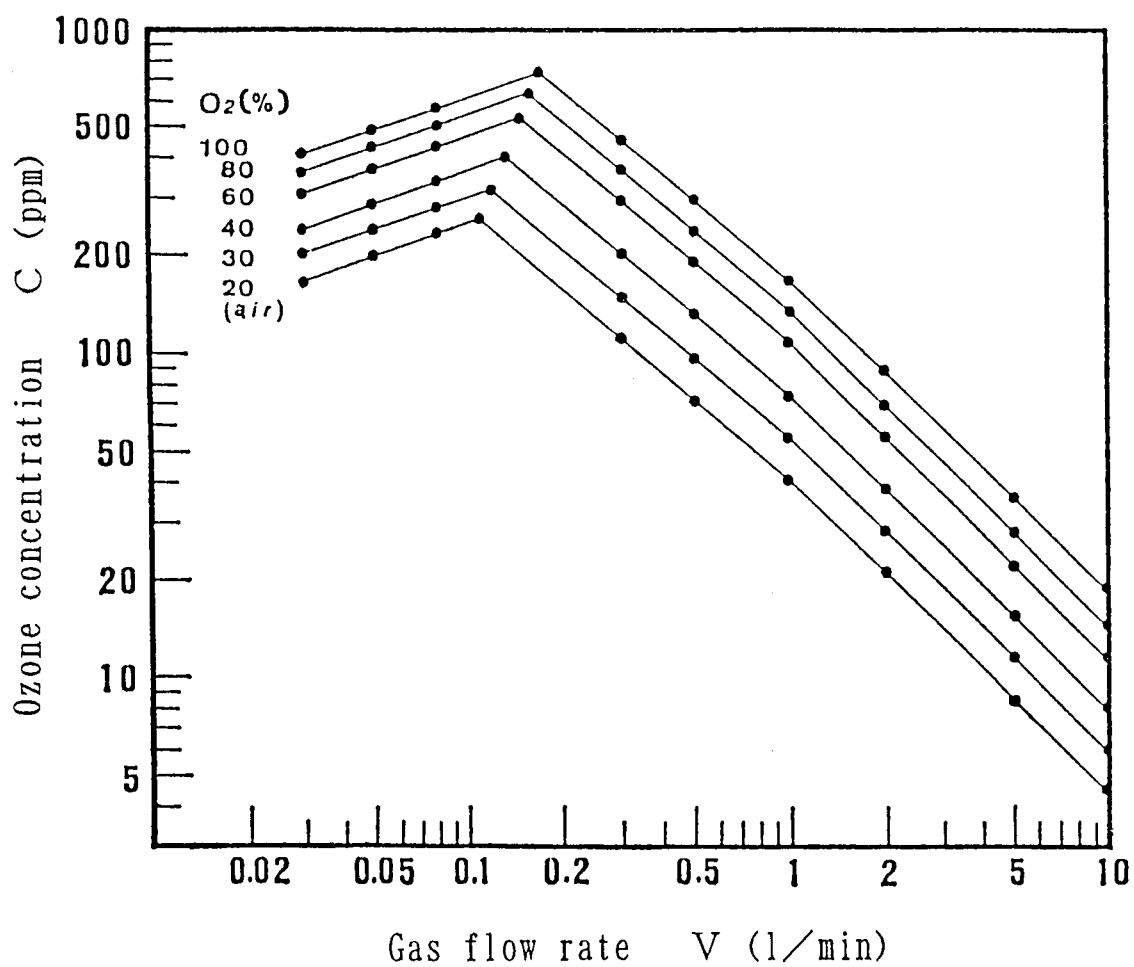


図2.18 各初期酸素濃度に対する生成オゾン濃度

Fig.2.18 Produced ozone concentration at various initial oxygen concentrations

Φ_P : オゾン生成の量子収率

I_0 : ランプの管壁における光強度 (quanta/cm²/sec)

D_1 : ランプの外径 (cm)

L_2 : ランプの長さ (cm)

ε : 185nm光に対する酸素の吸光係数 (0.0868/atm/cm)

C_0 : 酸素濃度 (atm)

D_2 : 環状路外径 (外套管内径) (cm)

N_A : アボガドロ数 (molec/mol)

R : 気体定数 (l·atm/mol/deg)

T : 絶対温度 (deg)

本実験では、 $D_2=3.1\text{cm}$, $D_1=1.3\text{cm}$, $L_2=10.5\text{cm}$ である。

空気を用いたときのオゾン生成濃度 $C_{(air)}$ に対する、ある酸素濃度におけるオゾン生成濃度 C の比 η は、同じ流量について、

$$\eta = C/C_{(air)} = \{1 - 10^{-\varepsilon C_0 (D_2 - D_1)/2}\} / \{1 - 10^{-\varepsilon C_{(air)} (D_2 - D_1)/2}\} \quad (2.13)$$

となる。(2.13)式より、以下の関係が得られる。

C	air(20%)	30%	40%	60%	80%	100%
η	1.00	1.4 ₉	1.9 ₆	2.9 ₂	3.8 ₃	4.6 ₆

純酸素を供給した場合は空気のときの 4.1 倍の生成オゾン濃度となり、空気と純酸素の場合の吸光量の比 4.6₆ に近い値となった。

図2.19について述べたことを更に詳しく考察するために、図2.20には供給ガス中の酸素濃度と生成オゾン濃度の比率の関係を示した。

図2.20では、横軸Xに供給ガス中の酸素濃度(vol%)をとり、縦軸Yに供給ガスが空気のときに対する生成オゾン濃度の比率を、流量0.5 l/minの場合について示した。

図2.20の結果について見ると、生成オゾン濃度比率は酸素濃度に対して極めて良い直線関係にある。すなわち、 $Y=0.04X+0.2$ (点線A)が成立している。

2.4.2(2) オゾン初濃度と反応器出口オゾン濃度の関係

図2.21は、所定濃度のオゾンを含む供給ガスを流量V l/minで第二反応器に供給した場合について、流量Vを横軸に、反応器出口オゾン濃度を縦軸に点綴して示したものである。出口オゾン濃度は、その流量における空気のときの生成濃度とオゾン初濃度の和になる様な加法性は成立しなかった。すなわち、オゾン初濃度が低いときほど生成オゾン濃度は大幅に増大するが、オゾン初濃度を56 ppm程度ま

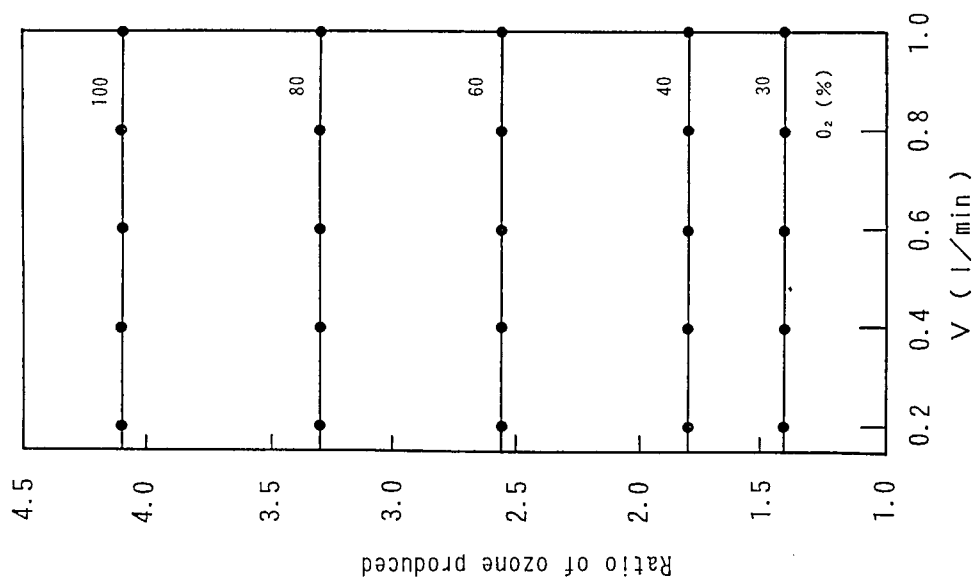


図2.19 空気原料での生成オゾン濃度を1としたときの
各酸素濃度での生成オゾン濃度の比率
Fig.2.19 Ratio of ozone produced at various oxygen
concentrations, standardizing the produced
ozone concentration by using air

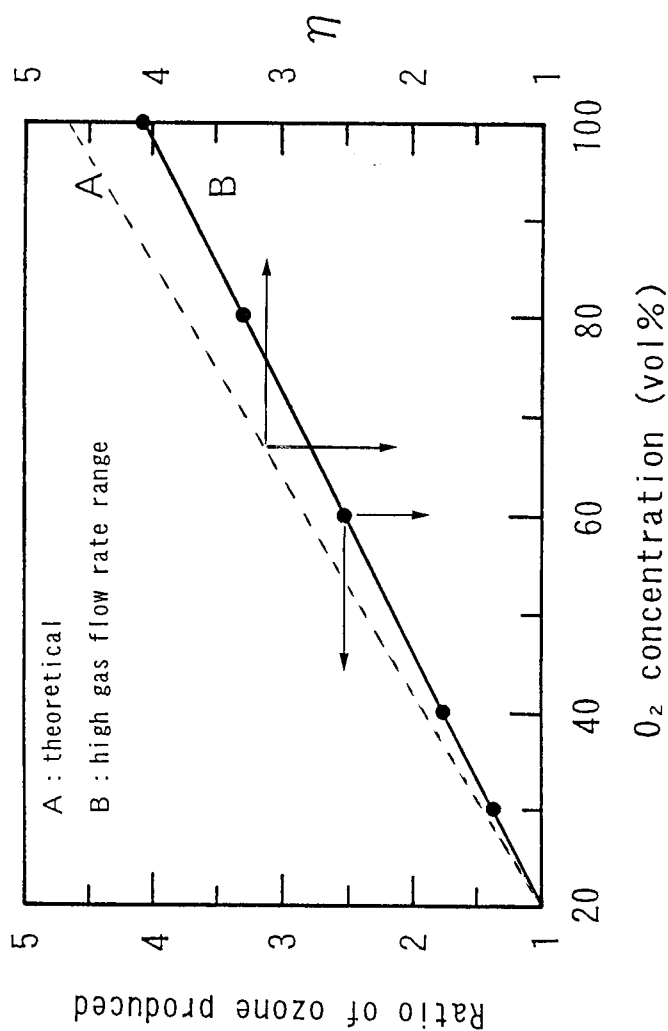


図2.20 空気原料での生成オゾン濃度を1としたときの
各酸素濃度での生成オゾン量の比率
Fig.2.20 Ratio of produced ozone quantity at various
oxygen concentrations, standardizing the
produced ozone concentration by using air

で高くすると、生成オゾン濃度はほとんど高くなり、オゾン生成はほとんど起こらない。少流量域においては生成オゾン濃度が初濃度よりも低くなる場合があることも認められた。

ここで、本章2.3.9における考察モデルを再々度適用すると、オゾンの生成量は以下の様に示される。

$$(N_A/RT) \cdot (-1/\phi_d \beta) \int_{C_0}^C dC / (B - e^{-\gamma C}) = 1/V \quad (2.14)$$

初期速度を求める。即ち $(1/V) \rightarrow 0$ における反応速度で、

$$\left| (N_A/RT) \cdot dC/d(1/V) \right|_{C=C_0}$$

に対応する。これを r_0 とする。

$$(N_A/RT) \cdot (-1/\phi_d \beta) \cdot \{1/(B - e^{-\gamma C_0})\} \cdot dC/d(1/V) = 1$$

$$r_0 = \phi_d \beta (e^{-\gamma C_0} - B)$$

$e^{-\gamma C_0} \approx 1 - \gamma C_0$ の近似式を採用し、 $B \equiv 1 - \phi_p \alpha f / \phi_d \beta$ を用いると、

$$r_0 = \phi_d \beta (\phi_p \alpha f / \phi_d \beta - \gamma C_0)$$

となる。

$$\phi_p \alpha f / \phi_d \beta \equiv \gamma C_m \quad (2.15)$$

とおくと、

$$r_0 = \phi_d \beta \gamma (C_m - C_0) \quad (2.16)$$

となる。ところで、 r_0 が一定値であれば、

$$\therefore C - C_0 = r_0 \cdot (RT/N_A) \cdot (1/V) \quad (2.17)$$

となり、 $(C - C_0)$ と $(1/V)$ の関係は比例関係となるはずである。

図2.22 に、オゾン初濃度一定でのオゾンの生成について、供給ガス流量の逆数 $1/V$ と生成オゾン濃度 $(C - C_0)$ の関係を示した。

$1/V$ が 5 min/l より小さいときには、点綴はほぼ原点を通る直線関係を示した。従って、この直線の勾配は初期速度を表している。さらに、図2.22の各初濃度での直線部分の勾配 r_0 をオゾン初濃度 C_0 に対してプロットし、図2.23に示した。グラフは直線関係を示した。

(2.16)式から、勾配は $\phi_d \beta \gamma$ を、切片は $\phi_d \beta \gamma C_m$ を与える。図2.23の結果から、

$$\phi_d \beta \gamma = 4.16 \times 10^{-2} \quad (\text{勾配})$$

$$\phi_d \beta \gamma C_m = 3.48 \times 10^{-6} \quad (\text{縦軸切片})$$

であった。これらの値と、 γ の値

$$\gamma = 2.303 \varepsilon' (D_2 - D_1) / 2 = 117$$

$$\varepsilon' = 130 / 2.303 = 0.08681 / \text{cm} \cdot \text{atm}, \quad D_2 = 3.1 \text{cm}, \quad D_1 = 1.3 \text{cm}$$

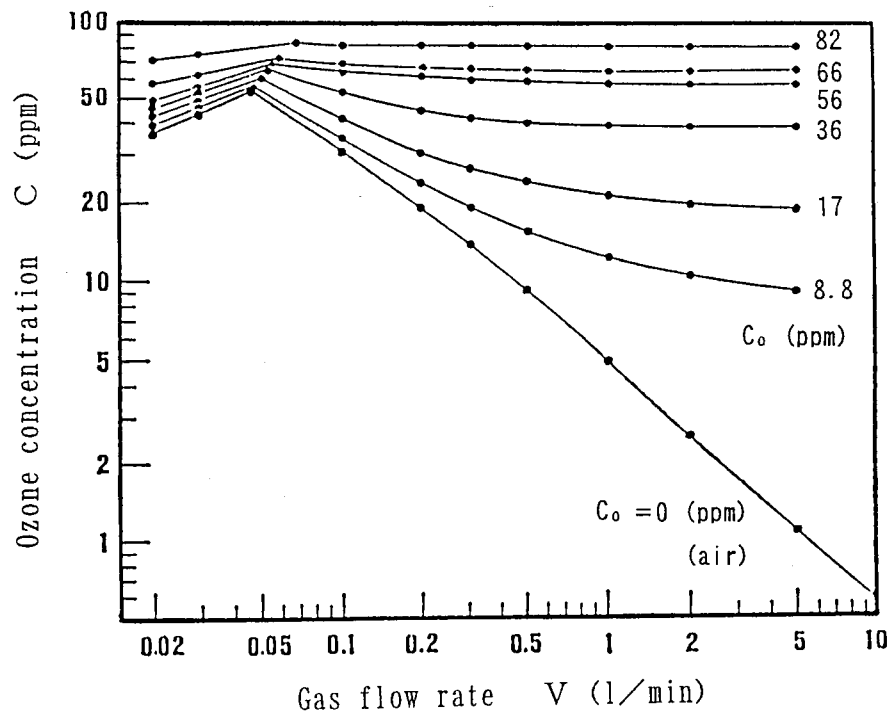


図2.21 各オゾン初濃度 (C_0) でのガス流量と生成オゾン濃度の関係
 Fig.2.21 Relation between gas flow rate and produced ozone concentration at various initial ozone concentrations (C_0)

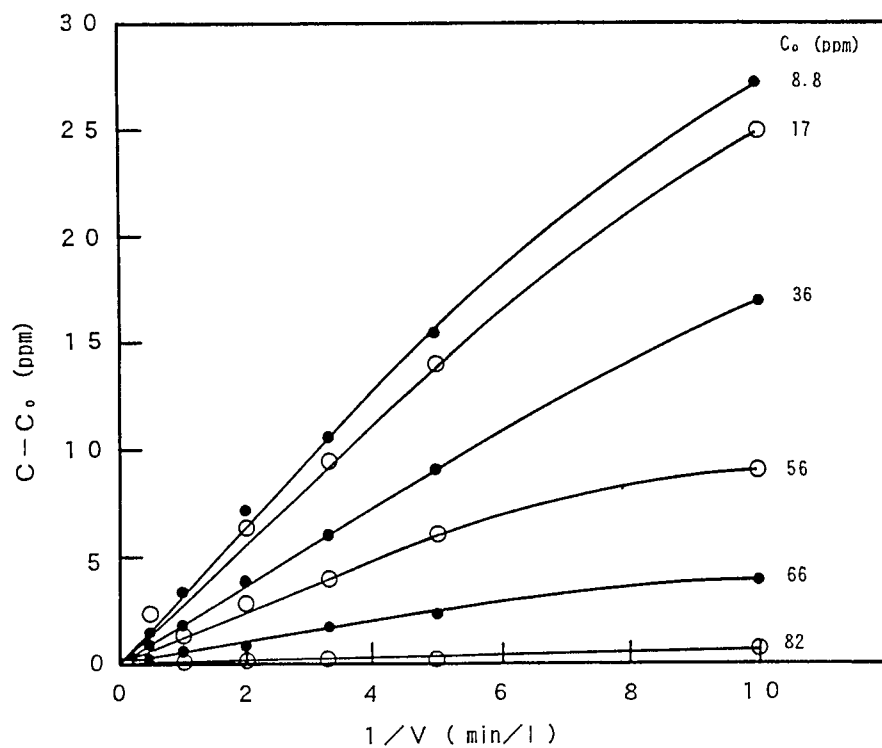


図2.22 オゾン初濃度一定 (C_0) でのオゾンの生成における ($1/V$) 対 ($C - C_0$) のプロット
 Fig.2.22 Plots of ($1/V$) vs. ($C - C_0$) under the ozone formation of constant initial ozone concentration (C_0)

及び, $\phi_d = 6$ の仮定より,

$$C_m = 83.7 \text{ ppm}$$

$$\beta = (\text{勾配}/\phi_d \gamma) \times N_A = 3.55 \times 10^{19} \text{ quanta/min}$$

を得る。同様に α を求める。

$$\phi_p \alpha f = \phi_d \beta \gamma C_m \text{ にて,}$$

$$\phi_p = 2, \quad f = 1 - 10^{-\epsilon C \cdot (D_s - D_1)} / 2 = 0.0370,$$

として,

$$\alpha = (\phi_d \beta \gamma C_m / \phi_p f) \times N_A = 2.83 \times 10^{19} \text{ quanta/min}$$

を得る。

C_m の値はオゾンの生成が見られない C_0 値 82 ppm とほぼ一致し, 実験結果をよく説明している。

また β の値は, 254 nm 光の全光束であり, 本章32ページの推定と若干異なるが, ほぼ常識的な値となっている。以上の結果を総括すると, オゾンは 254nm 光を吸収して分解し, 分解速度は光吸収速度によって律せられている, と考えたモデルが成立していると言える。

ここで, 各オゾン初濃度での生成オゾン濃度の最大値を調べる。

図2.24は, 横軸に各オゾン濃度の供給ガス流量 V l/min をとり, 縦軸には生成オゾン濃度のそれぞれの場合の最大値 C_{max} ppm をプロットしたものである。グラフから1本の関係式が得られた。

$$C_{max} = 1364V - 8.744 \quad (2.18)$$

図2.24から, オゾンの増加率(倍), 初濃度, 生成オゾン濃度の最大値と供給ガス流量 V l/min との関係が求まる。

2.5 分解に及ぼすオゾン初濃度の影響

本節ではオゾンの分解に着目し, あらかじめオゾン生成装置で生成しておいた一定濃度のオゾンに紫外線を照射して, これをオゾン分解装置によって分解する場合に, オゾンの初濃度の変化がオゾンの分解に与える影響について報告を行なう。

2.5.1 実験装置および実験方法

実験装置の全体図を図2.25に示した。エアポンプで発生した空気気流(流量 V l/min)は, 乾燥器(シリカゲル)で水分を除かれ, 温度・湿度を測定した後に第一反応器内に供給される。反応器内で波長185nmの紫外線照射により酸素のオゾン化が行なわれ, オゾン含有ガスが送出される。この時点でオゾン濃度及び流量を一定にするために, バイパスを設けてオゾン含有ガスの一部を排出する。流量計および第一検出

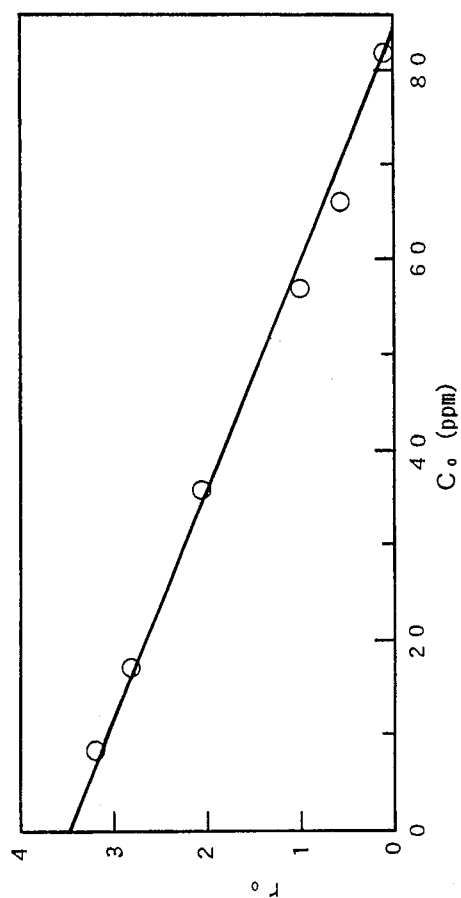


図2.23 各オゾン初濃度でのオゾンの生成における C_0 対 r_0 のプロット
Fig. 2.23 Plots of C_0 vs. r_0 under the ozone formation of constant initial ozone concentration

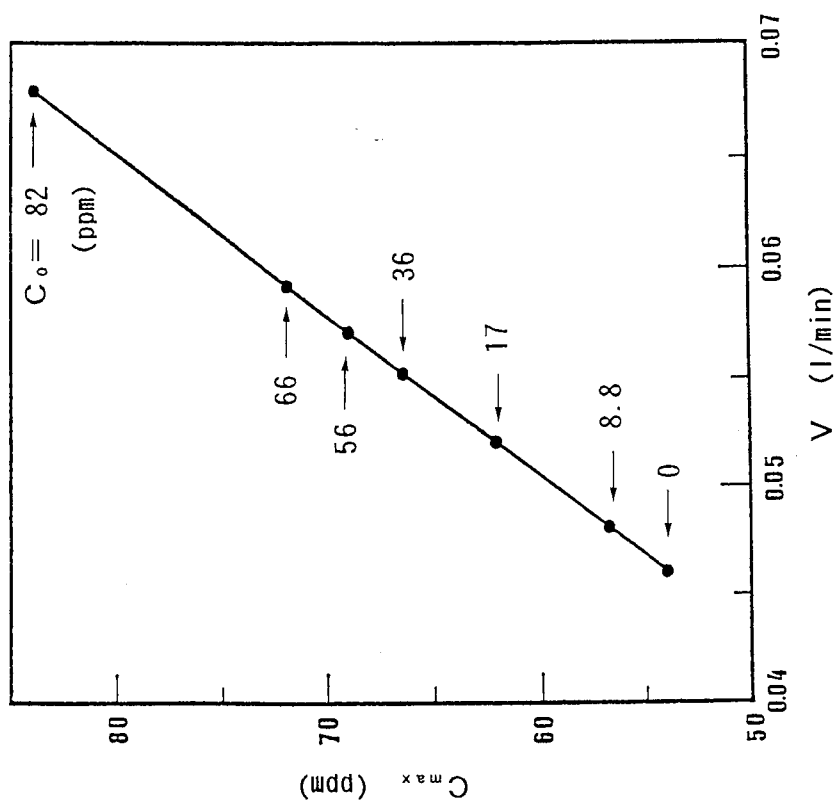


図2.24 各オゾン初濃度でのガス流量と生成オゾン濃度の最大値の関係
Fig. 2.24 Relation between gas flow rate and maximum ozone produced at various initial ozone concentrations

部でオゾン含有ガスの流量及びオゾン濃度が一定であることを確認し、第二反応器に供給する。第二反応器内で波長 254nm の紫外線照射によりオゾンの分解が行なわれ、第二検出部で残留オゾンの濃度が測定される。

なお、ランプはそれぞれ東洋電子興業㈱製の GL-8QZ 及び GL-8QF の既製品を使用した。

反応器およびオゾン検出部の仕様は図2. 17と同様である。

本節では、上記装置を用いて、第二反応器に送入するオゾン初濃度を8通り(1, 3, 5, 7, 10, 30, 40, 75ppm)に変化させた場合に、流量0.025~10 l/min の範囲で第二検出部において測定される残留オゾン濃度について調べた。

2. 5. 2 実験結果および考察

図2. 26は供給ガス中のオゾンの初濃度を一定にして第二反応器に送入し、これに紫外線 254nm 光を照射した後の残存オゾン濃度を測定したものである。オゾン初濃度 C_0 ppm は 1, 3, 5, 7, 10, 30, 40, 75ppm の 8 通りとした。横軸に供給ガス流量 V l/min を対数目盛でとり、縦軸に反応後のガス中の残留オゾン濃度 ppm を等分目盛でプロットしたものである。

図2. 26において、どの初濃度の場合もガス流量 V が 5 l/min 以上では反応の前後でのオゾン濃度の変化は少なくほぼ一定であった。すなわち、僅かな一定の分解作用が認められた。このことは、紫外線照射時間が 0 に近いときでも分解作用が進行しており、しかも初濃度が高い場合ほどその傾向が強い。すなわち、オゾンが器壁との接触等による自己分解を行なっているか、誘導期が有り得ることなどが推定される。

従って、さらに詳しく吟味する必要がある。そこで、図2. 26にて、オゾン初濃度を C_0 、反応器出口濃度を C とすると、オゾンの分解率 x は $(1 - C/C_0)$ で示される。そこで、 $(1/V)$ 対 x をプロットして図2. 27に示した。

図2. 27にて、 $C_0 = 75$ ppm の場合には明らかに S 字状が認められる。 $1/V$ が 12.5 ($V = 0.08$) のときでも x は 0.98 であり、さらに長時間紫外線を照射してもオゾンは容易には分解し切れない。また、 $1/V$ が 1 以下でも、 x は約 0.1 程度を示している。以上のことは、他の C_0 の場合も同様のことが推定される。 $C_0 = 75$ ppm の場合での目的の分解率に達する $1/V$ は図2. 27から読み取れるし、他の C_0 の場合には実測点の延長から推定できる。

さらに、図2. 27から、 C_0 、 $(1/V)$ 、および x の三者相互の関係を示す実験式を得るために、以下の処理を行なった。

図2. 27の $1/V = 2, 3, 4, 5$ および 6 (min/l) での x を、 C_0 に対してプロット

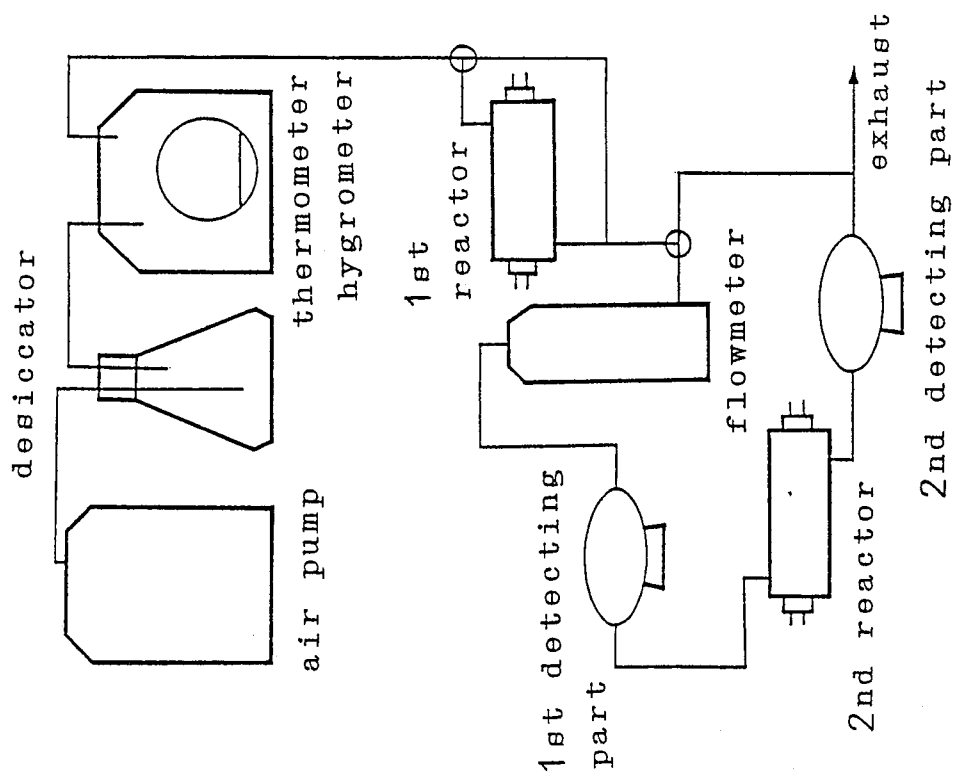


図2.25 実験装置全体図(2)

Fig.2.25 Schematic diagram of the apparatus (2)

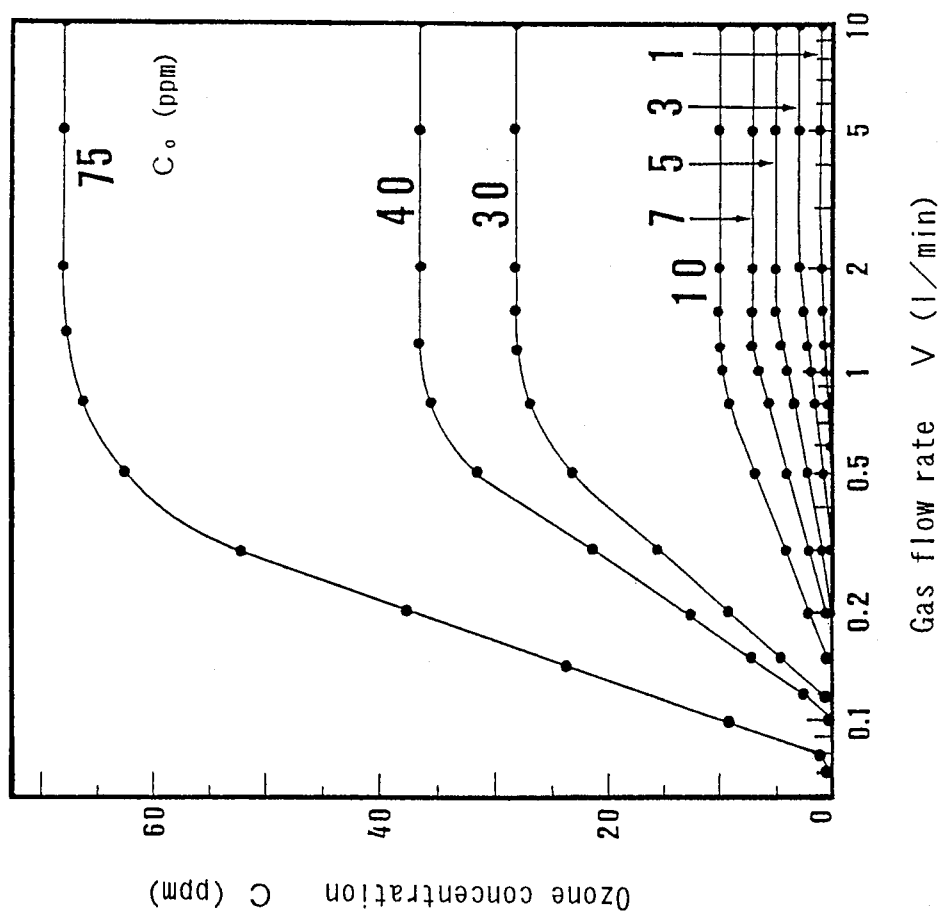


図2.26 各オゾン初濃度でのガス流量と残留オゾン濃度の関係

Fig.2.26 Relation between gas flow rate and residual ozone concentration at various initial ozone concentrations

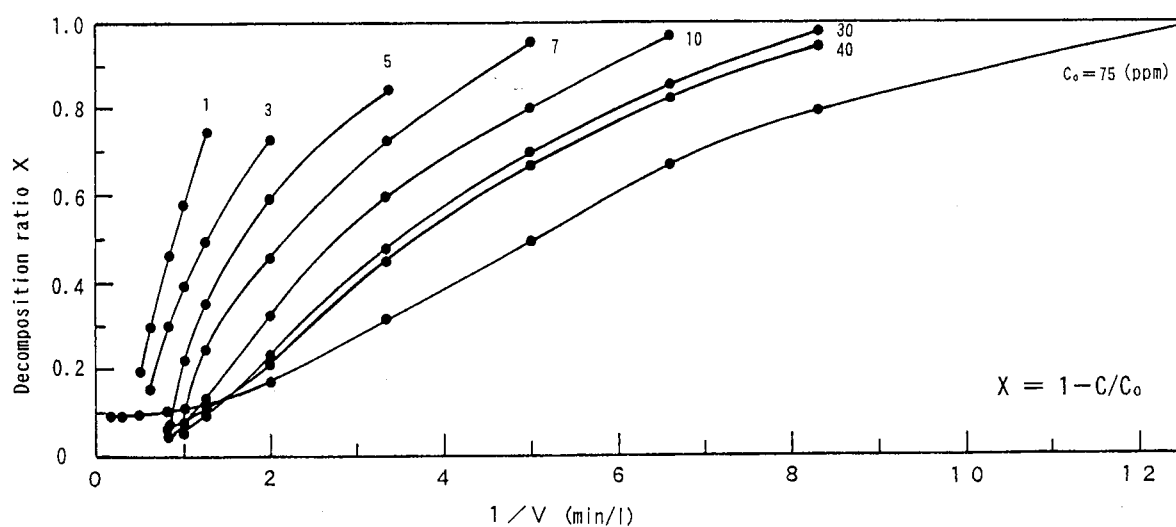


図2.27 オゾン初濃度一定 (C_0) でのオゾンの分解における $1/V$ と分解率 x の関係
 Fig.2.27 Relation between $(1/V)$ and decomposition ratio x under the ozone decomposition of constant initial ozone concentration (C_0)

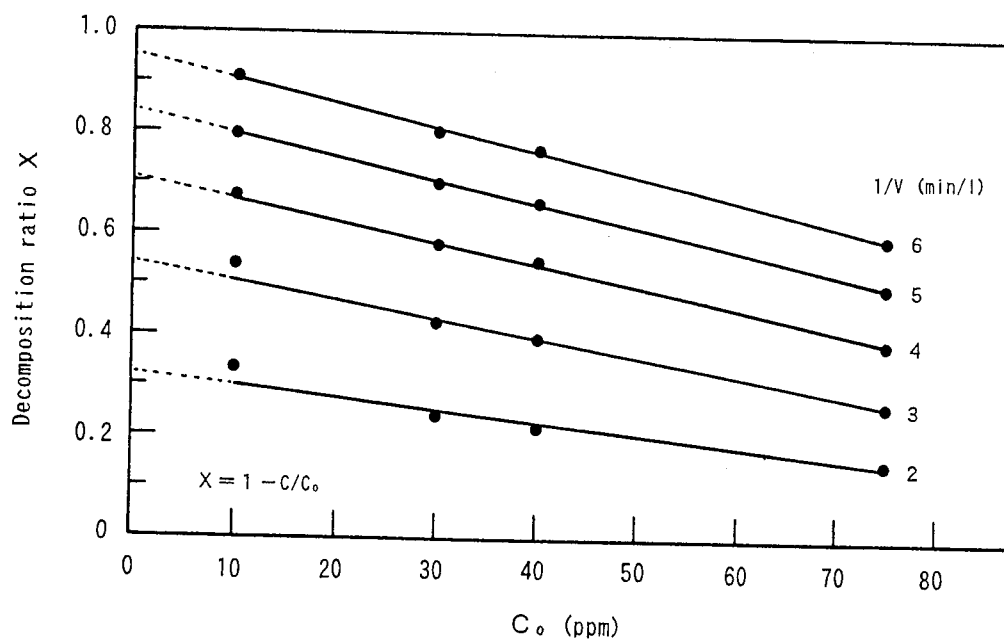


図2.28 $1/V = 2 \sim 6$ における C_0 と x の関係
 Fig.2.28 Relation between C_0 and x ($1/V = 2 \sim 6$)

して、図2. 28を得た。図2. 28の5本の方程式

$$\textcircled{1} \quad x = 0.95(1 - 5.02 \times 10^{-3} C_0) ; 1/V = 2 \text{ (min/l)}$$

$$\textcircled{2} \quad x = 0.84(1 - 5.49 \times 10^{-3} C_0) ; 1/V = 3 \text{ (min/l)}$$

$$\textcircled{3} \quad x = 0.71(1 - 6.07 \times 10^{-3} C_0) ; 1/V = 4 \text{ (min/l)}$$

$$\textcircled{4} \quad x = 0.54(1 - 6.83 \times 10^{-3} C_0) ; 1/V = 5 \text{ (min/l)}$$

$$\textcircled{5} \quad x = 0.33(1 - 7.93 \times 10^{-3} C_0) ; 1/V = 6 \text{ (min/l)}$$

を1本の直線 $\{x = a(1 - b C_0)\}$ にするために、直線群のY軸切片をa、勾配をbとして、 $1/V$ に対してプロットして、図2. 29を得た。

図2. 29にて、aは0を通る直線と見なして、 $a = 0.17(1/V)$ を得た。

bは数値の差も比較的大きく、また、特定の傾向をもつ曲線と考えられるので、さらに直線化の処理をする必要がある。そこで、図2. 29のbは0.2で収束すると見なして、 $1/V$ に対して $\{1/(100b - 0.2)\}$ をプロットして、図2. 30を得た。

図2. 30から得られる方程式は、

$$1/(100b - 0.2) = 0.40(1/V) + 0.90$$

$$\therefore b = [25/\{(1/V) + 2.25\} + 2] \times 10^{-3}$$

以上より、得られた実験式は、

$$x = 0.17(1/V) \{1 - [25/\{(1/V) + 2.25\} + 2] \times 10^{-3} C_0\} \quad (2.19)$$

となった。ただし、 $2 \leq (1/V) \leq 6 \text{ (min/l)}$ 、 $10 \leq (C_0) \leq 75 \text{ (ppm)}$ とする。

次に、得られた実験式が実測値を十分に示しているかを検証してみる。図2. 31に $1/V$ 対 x をプロットした。 $1/V = 5$ では、実線の計算値は全て実験点と完全に一致するが、 $1/V = 6$ の場合と $C_0 = 10$ の場合に若干の差が見られる。これは、図2. 28での $C_0 = 10$ のときの x および図2. 29での $1/V = 6$ のときのaの処理が不十分であったものと考えられる。しかし、実験式としては妥当であると言える。

設計上簡便な線図としては、図2. 27の値から図2. 28にて、 $1/V$ をさらに広範囲かつ狭い間隔でプロットしたものの方が実験式よりも高精度である。

2.6 結言

本章では、オゾン生成用低圧水銀ランプ(オゾンランプ)を内管とする環状二重管形反応器を用いて、原料ガス中の酸素またはオゾン濃度が、オゾンの生成や分解に及ぼす影響を測定した。ランプは種々の直管形ランプとU字管形ランプを用いた。

(1) 実験に使用するランプの特性

放射強度と距離の関係、空気流量とランプの表面温度の関係、ランプの周辺温度と紫外線254nm光の放射強度の関係、およびランプのスペクトルについて調べた。

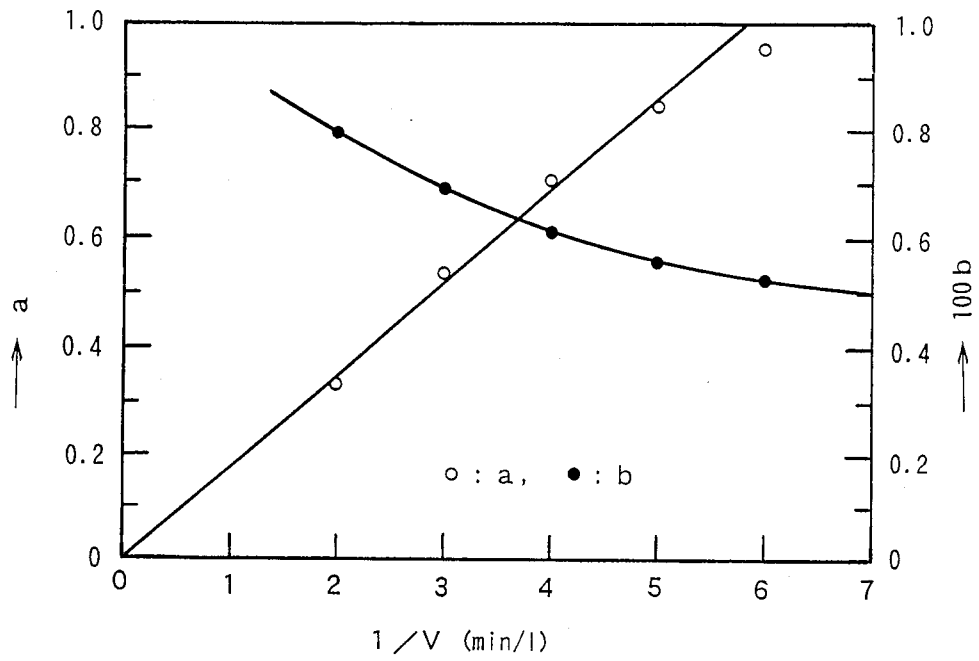


図2.29 $1/V$ 対 a および $1/V$ 対 b のプロット
 Fig.2.29 Plots of $1/V$ vs. a , and $1/V$ vs. b

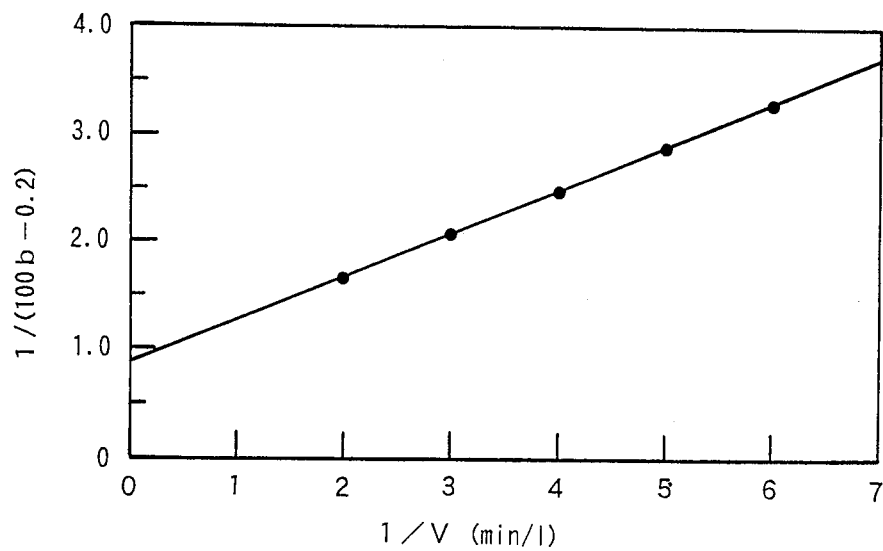


図2.30 $1/V$ 対 $\{1/(100b - 0.2)\}$ のプロット
 Fig.2.30 Plots of $1/V$ vs. $\{1/(100b - 0.2)\}$

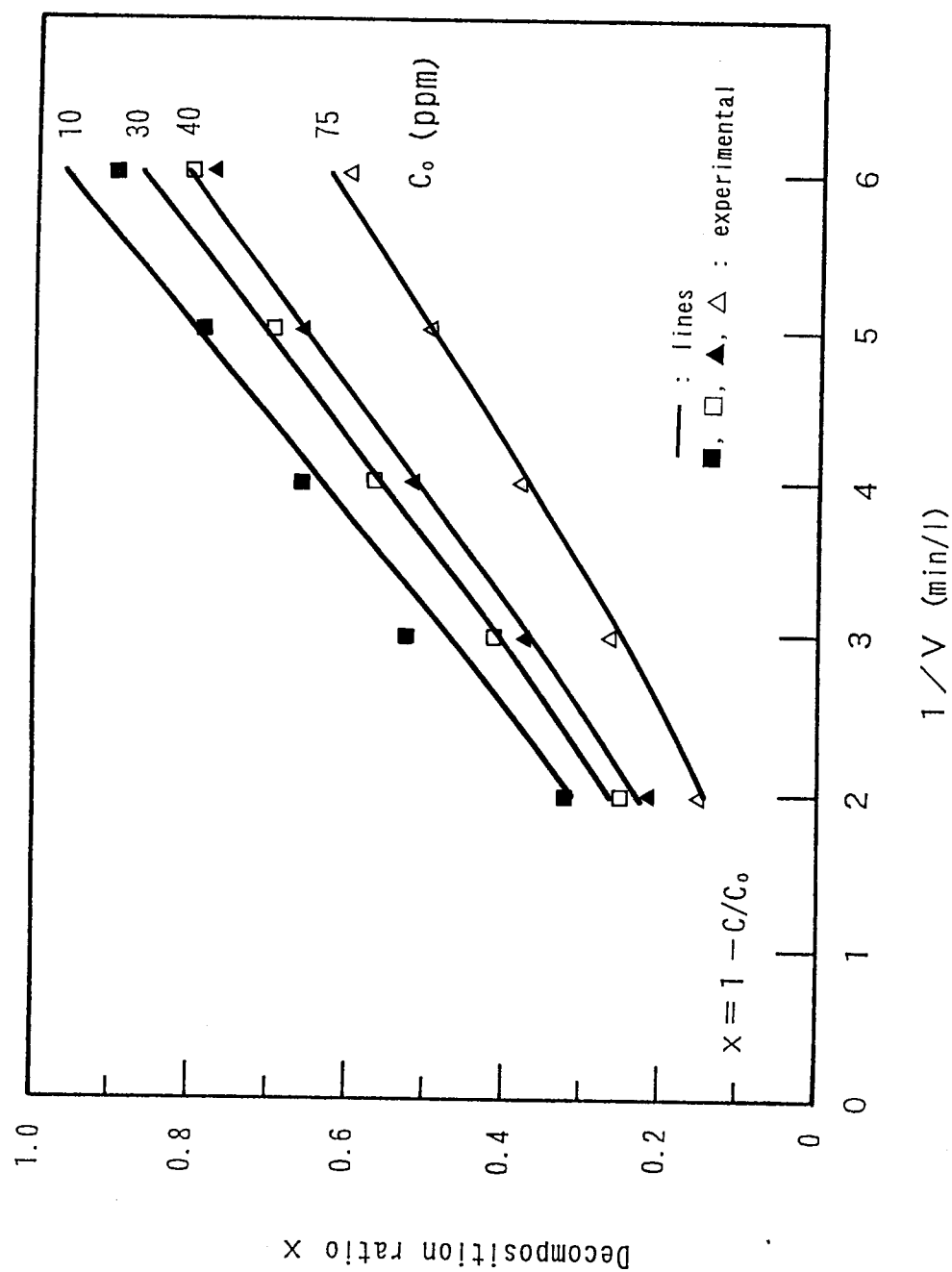


図2.31 オゾン初濃度一定 (C_0) でのオゾンの分解についての実験式の検証
 Fig.2.31 Verification of the experimental equation about the ozone
 decomposition of constant initial ozone concentration (C_0)

実験に用いたランプの管中心からの距離 S と、紫外線254nm光の放射強度 I の関係を測定した(図2.5および図2.6)。照度計感光面へのランプの結像を2つ区域で解析した結果、 $I = (\text{const.}) \times S^{-n}$ と表され、 S の増大とともに n は1から2まで変化することを示し(2.1式～2.5式)、実験結果をよく説明することができた。なお、ランプから半径1 mでの放射エネルギーの角度方向分布測定により拡散面であることを確認し、半径1 mの球面を通過する全放射エネルギーがランプ表面を通過すると考えてランプ表面の光強度 I_0 を求め、実測値を補正した。

ランプの表面温度分布は、フィラメント付近が、他の部分に比べ高い温度を示した。二重管の環状路に空気を流し、ランプを点灯してランプ軸方向各部位の温度を測定した。空気流量が10 l/min以上ではランプに対する冷却効果が大きくなり始め、15 l/min以上では発光部の中央部の大部分が50℃以下になっていた。

剥出しのランプについて、自然対流下では、ランプの中程70%は38℃に保たれ、フィラメント部は53℃程で低温であった(図2.8)。

ランプの管周辺温度に対する紫外線(254nm)放射強度の関係を、二重管の環状路に2～90℃に温度調節した水を流して測定した。ランプの周辺温度が25～35℃の範囲であれば、ランプの放射強度(254nm光の紫外線を含む)の最大値に近い強度が得られることを確認した(図2.10)。

さらに、実験に使用したランプの放射スペクトルを測定した。波長254nmの放射強度を100%とすると、波長185nmの放射強度は、これに対して4.5%となった(図2.11)。

(2) 種々のランプによるオゾンの生成

種々の直管形ランプを内管とする二重管の環状路に空気または酸素を流し、各々の流量に対する生成オゾンの出口濃度を測定し(図2.12および図2.13)、以下の結果を得た。

- ① 流量の多い所では、オゾン濃度と流量はほぼ逆比例する。
- ② 入力8 Wの直管形ランプについて、実際のオゾン濃度は推算値(2.3.6参照)より小さい。
- ③ 入力8 Wの直管形ランプについて、流量が少なくなるとオゾン濃度は増大するが、その程度は小さくなり、やがて極大値を経て減少に至る。この傾向は他のランプにも共通している。

種々のU字管形ランプの空気流量と生成オゾン濃度の関係について測定を行なった結果(図2.14および図2.15)、全体的な傾向は直管形ランプと同様であるが、生成オゾン濃度の最大値が直管のときよりも多い流量域で出現した(0.3～0.5 l/min)。

同様に、種々のU字管形ランプの酸素流量と生成オゾン濃度の関係について測定を行なった結果についても、直管の場合と類似の傾向が得られた。

(3) オゾンの生成に及ぼす酸素濃度またはオゾン初濃度の影響

供給ガス中の酸素濃度を空気よりも高くしていくと、全ての流量において酸素濃度が高いほど生成オゾン濃度も高くなった(図2.18)。生成オゾン濃度の最大値は、酸素濃度が高くなるほど大きい流量域で認められた。純酸素を供給した場合は空気のときの4.1倍の生成オゾン濃度となった。この値は、空気と純酸素の場合の吸光量の比(4.6%)にほぼ近い値であった。

オゾン初濃度と反応器出口オゾン濃度の関係では、オゾン初濃度が低いときほど出口オゾン濃度は大幅に増大するが、オゾン初濃度を56 ppm程度まで高くすると、オゾン濃度増大はほとんど起こらなかった。いずれの初濃度でも、少流量域においては出口オゾン濃度が初濃度よりも低くなる場合が認められた(図2.21)。

オゾン初濃度一定でのオゾンの生成について、供給ガス流量の逆数 $1/V$ と生成オゾン濃度の関係を求めたところ、 $1/V$ が5 min/lより小さいときには、点綴はほぼ原点を通る直線関係を示した(図2.22)。この直線の勾配は初期速度を表す。

各初濃度での直線部分の勾配をオゾン初濃度に対してプロットした結果(図2.23)、オゾン初濃度が0 ppmのときを最大とし、初濃度82ppmで0となる直線関係を示した。この結果は、酸素が185nm光を吸収してオゾンとなり、オゾンが254nm光を吸収して分解するという動的平衡を仮定し算出したオゾン定常濃度83.7 ppmとよく一致した。従って、オゾンは254nm光を吸収して分解し、分解速度は光吸収速度によって律せられていると考えられる。

また、各オゾン初濃度での、供給ガス流量と生成オゾン濃度の最大値との関係式を得た(2.18式)。

(4) 分解に及ぼすオゾン初濃度の影響

初濃度一定のオゾン含有空気を二重管の環状路に供給し、紫外線254nm光を照射した後の残留オゾン濃度を測定した結果(図2.26)、いずれの初濃度においても、供給ガス流量 V が5 l/min以上では、僅かな一定の分解作用が認められた

この傾向を詳しく吟味し、実際の装置設計に有用な、オゾン初濃度 C_0 、供給ガス流量の逆数 $1/V$ 、およびオゾンの分解率 x の三者間相互の関係を示す実験式を見出した(2.19式)。実験結果をよく再現していることから、オゾンレスランプを用いたときのオゾン分解成績を求める式として妥当であることが分かった。

2.7 引用文献

- 1) 渡辺文夫, 霜村修, 衛生化学, 35, 426~432 (1989).
- 2) 中山繁樹ら, オゾンの短期間間欠注入による水管路の生物付着防止システム,

PPM, 14～27 (1981).

- 3) 出口富雄編, “オゾンを中心とした高度浄水処理技術”, 三琇書房(1990) p. 126.
- 4) 出口富雄編, “オゾンを中心とした高度浄水処理技術”, 三琇書房(1990) p. 110.
- 5) 山本大二郎, 北出健二, 楠見善男, “物理化学演習”, 産業図書(1990) p. 364.
- 6) 東芝セラミックス株式会社, カタログ「石英ガラス」(1980) p. 7.
- 7) 三菱電機株式会社, 技術資料「三菱殺菌灯について」(1973) p. 3.
- 8) 藤原義照, 北村覚一, “最新高級電検講座 第4巻 照明・電熱”, 電気書院(1983) p. 40, 68.
- 9) 高木誠司, “定量分析の実験と計算”, 共立出版(1975) p. 337.
- 10) 渡辺文夫, 日化誌, 7, 732～739 (1990).

第 3 章 オゾンの生成と分解に及ぼす 反応器の環状路外径とランプの 露出長さの影響

3.1 緒言

本章では、反応器の環状路外径、ならびにランプの露出長さが及ぼすオゾン生成および分解性能への影響を詳細に検討する。

第2節では、ランプを軸とする二重管の環状路に空気または酸素を供給してオゾン生成を行なう場合に、環状路外径の変化が生成オゾン濃度に及ぼす影響について実測し、更に、環状路外径とオゾン生成速度の関係などについて吟味する。

第3節では、ランプの露出長さが生成オゾン濃度に及ぼす影響について検討するが、二重管の環状路外径を一定にしてランプの露出長さを変化させ、各露出長さにおける供給ガス流量と生成オゾン濃度の関係を求める。更に、オゾン化におけるランプの最適露出長さについても吟味する。

第4節以降は、オゾンの分解について測定する。ランプは主力輝線波長が254nm, 入力8Wの棒状で、200nm以下のスペクトルをカットしてあるものを使用する。

紫外線254nm光によるオゾンの分解についての近年の報告は見当たらず、ランプメーカー等のオゾン発生現場では、オゾン分解用ランプ(254nm光)を人体への直射を避けながら適当に天井に吊るしてオゾンを分解している様な状態であり、他の分野でも紫外線によるオゾンの分解に関する定量的な数値が強く求められている。

オゾンを含む空気を二重管の環状路に流して、紫外線照射によるオゾンの分解を行い、残留オゾン濃度と供給ガス流量(0.025~10 l/min)との関係を求める¹⁾。

オゾンの分解に関する実験は、次の2通りの方法で行なう。

第1の実験では、ランプを軸とする二重管の環状路にオゾンを含む空気を供給してオゾンの分解を行なう場合に、環状路外径の変化が残留オゾン濃度に及ぼす影響について実測し、更に、装置設計に必要な、環状路外径、ガス流量、および分解率の三者相互の関係を求める。

第2の実験では、二重管の環状路外径を一定にしてオゾン分解用ランプの露出長さを変化させ、各露出長さにおける供給ガス流量と残留オゾン濃度の関係を求める。

3.2 環状路外径と生成オゾン濃度の関係²⁾

本節では、環状二重管において、環状路外径が生成オゾン濃度に及ぼす影響について述べる。

3.2.1 実験装置および実験方法

図3.1に供給ガスが空気の場合の装置図を示した。エアポンプで発生した空気気流(流量 V l/min)は乾燥器(シリカゲル)で水分を除き、温度・湿度および流量を測定した後に反応器内に供給される。反応器内で紫外線被曝によりオゾン化が行なわれ、オゾン含有ガスが送り出される。これを試料ガス吸引ポンプで採取して生成オゾン濃度(ppm)を測定する。供給ガスが酸素の場合は図3.1のエアポンプが酸素ポンプとなる。反応器およびオゾン検出部の仕様は図3.2に示した。

反応器は石英製低圧水銀ランプ(8 W直管, 主力輝線波長185nmおよび254nm)を内管, 枝付きパイレックスガラス製円筒を外管とし, 両端をシリコンゴム板で封鎖した二重管である。ランプのフィラメント間距離は73mm, 有効長さは112mm, 環状路内径(ランプ外径) D_1 は13mmとし, 環状路外径(外套管内径)を D_2 として, ランプ管材が一般石英のものについて D_2 を18, 27, 31, 34mmの4通りを用意した。

また, ランプ管材が合成石英製のもの($D_1=13$ mm, $D_2=34$ mm)についても実験を行なった。

オゾン検出部は前章の実験のものと同じである。

供給ガス流量 V は, 空気については0.025~15 l/min, 酸素については0.025~20 l/minの範囲で実験を行なった。また, 供給ガスの温度, 湿度は生成オゾン濃度に影響を与えるので, これらは26℃, 3%の一定に保った。

3.2.2 実験結果および考察

3.2.2(1) 各環状路外径での空気または酸素流量と生成オゾン濃度の関係

各環状路外径 D_2 における空気および酸素流量 V に対する生成オゾン濃度 C を, それぞれ図3.3および図3.4に示した。いずれの場合も, 流量 V が0.1 l/min以上の範囲では, 環状路外径 D_2 が大きいほど生成オゾン濃度が高くなる傾向を示した。

図3.3において, V が0.025~0.1 l/minの範囲では生成オゾン濃度は V の減少と共に高くなって行き, 0.1 l/min 付近から急に減少する傾向が明確に認められた。供給ガスが酸素のときの生成オゾン濃度は, 空気のときの約4倍であった。

前章で導いた(2.11)式を用いて, 純酸素と空気の場合のオゾン生成濃度比を見ると, 同一流量, 同一環状路外径では, 結局吸光度 f の比

$$C = (RT/N_A) \cdot \Phi_p \propto f \cdot (1/V) \quad ; \quad f = 1 - 10^{-\epsilon C_0 (D_2 - D_1)/2}$$

となる。 $D_2=1.8$ cm, $D_1=1.3$ cm, $\epsilon=0.2/\text{cm}\cdot\text{atm}$, $C_0=1$ atmまたは0.2 atmを用いると, $f^{O_2}/f^{air}=4.4$ となる。これは, 実験結果と矛盾しない。

合成石英製ランプについて $D_2=34$ mmとして測定した結果, 合成石英製ランプの方

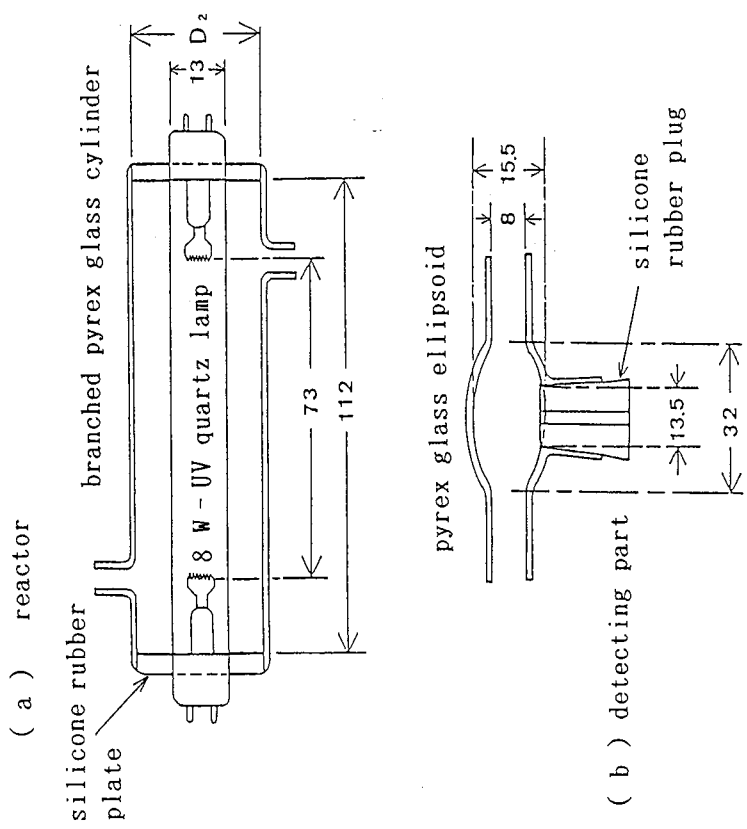


図3.2 反応器および検出部の仕様(mm)
Fig.3.2 Specifications(mm) of a reactor and a detecting part

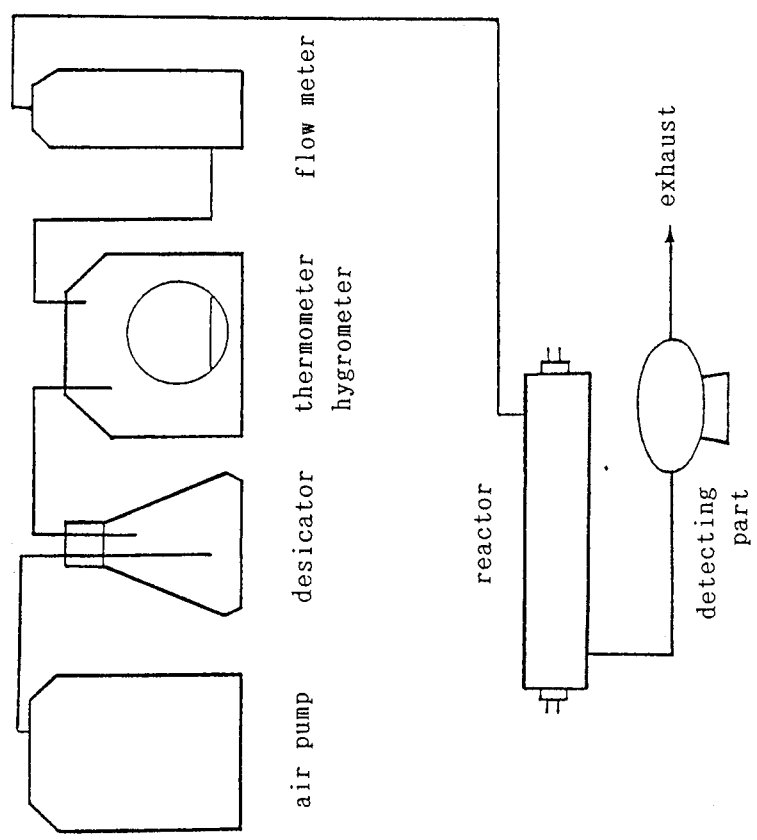


図3.1 実験装置全体図(1)
Fig.3.1 Schematic diagram of the apparatus(1)

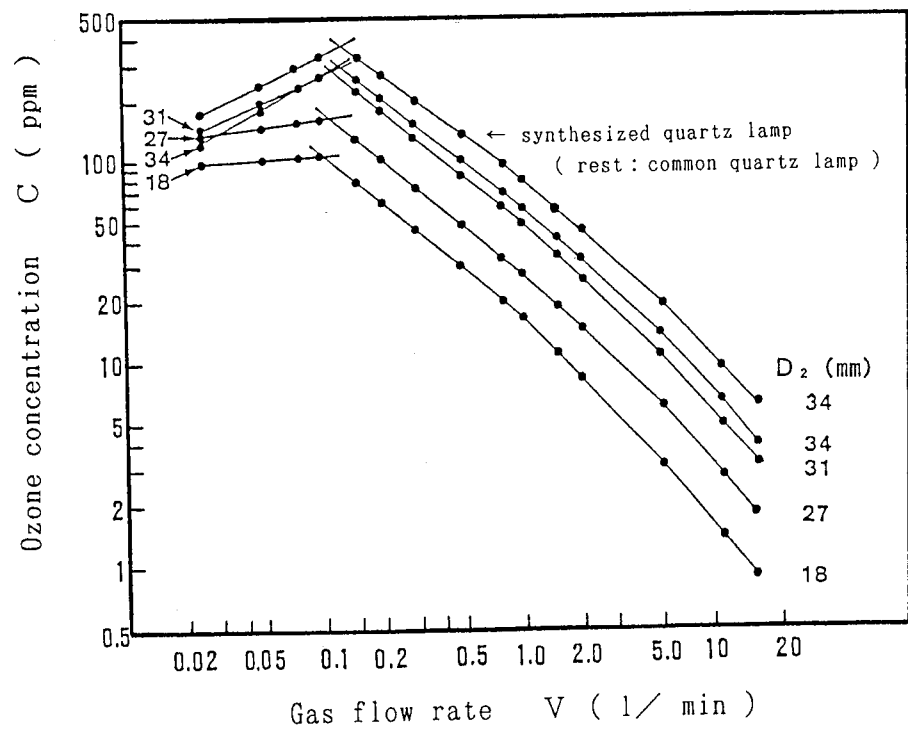


図3.3 各環状路外径での空気流量に対する生成オゾン濃度
 Fig.3.3 Produced ozone concentration corresponding to air flow rate at various annular outside diameters

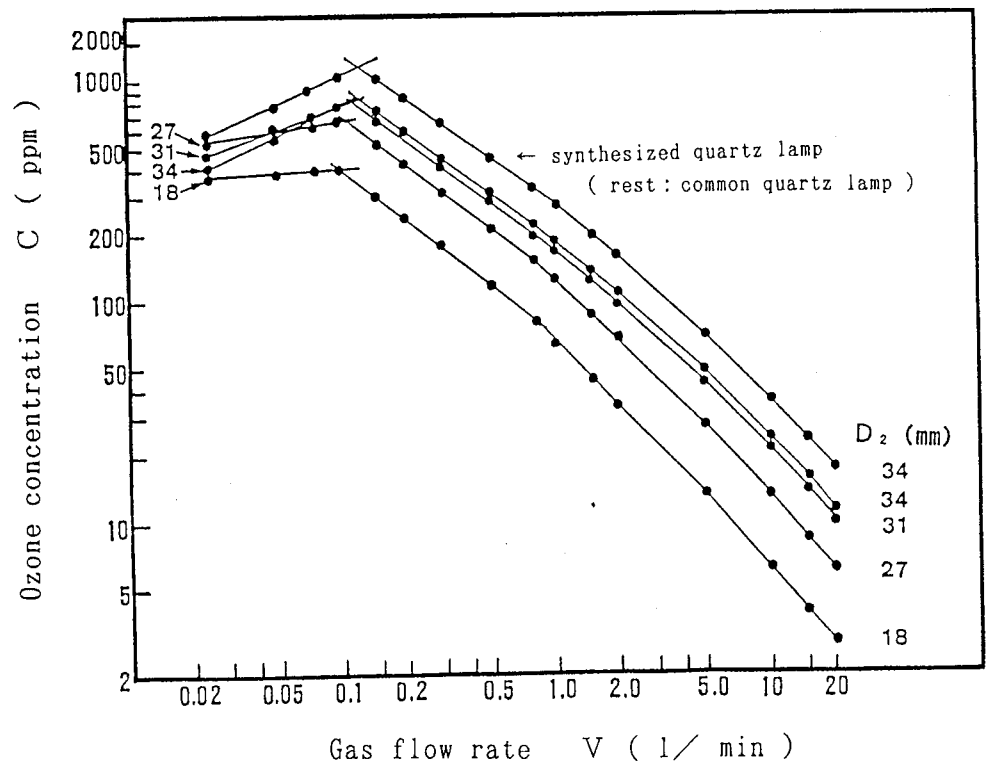


図3.4 各環状路外径での酸素流量に対する生成オゾン濃度
 Fig.3.4 Produced ozone concentration corresponding to oxygen flow rate at various annular outside diameters

が酸素，空気原料のとき共に，生成オゾン濃度が20%程高かった。この原因は，オゾン生成に有効な185nm光の強度が大きいことによる。従って，同一環状路外径であれば，合成石英製ランプを用いて純酸素をオゾン化するのが最も高濃度のオゾンが得られると言える。

次に，オゾン生成量について考慮する。(2.11)式によれば，

$$(N_A/RT) \cdot C \cdot V = \Phi_p \alpha f \quad (3.1)$$

である。この式は， $C \times V$ はオゾン生成反応の量子収率 Φ_p ，オゾン生成に有効な光の全光束 α ，および吸光度 f が一定であれば，一定となるべきことを示している。しかし，実際の装置では，ランプの光強度は一様でなく，反応気体の流れも必ずしも一様ではない。従って，吸光度の評価は極めて難しい。また，量子収率も，反応気体の含有成分により変化するであろう。さらに効果は大きくないかもしれないが，温度の影響も考えられる。従って， $C \times V$ の V による変化，ランプ毎の変化の様などは，複雑となることが容易に予想される。

図3.5に，各外套内径 D_2 の空気流量に対する生成オゾン量を示した。生成オゾン量は流量 V l/minと， V での生成オゾン濃度 C_A ppmとの積 $V \times C_A$ で求めた。生成オゾン量は， $D_2=34\text{mm}$ のときは，ランプが合成石英製でも一般石英製でも $V=5.0$ l/minで最大となり， $D_2=31, 27, 18\text{mm}$ では $V=2.0$ l/minで最大となった。

図3.6には各外套管内径 D_2 の酸素流量に対する生成オゾン量を示した。生成オゾン量は流量 V l/minと， V での生成オゾン濃度 C_B ppmとの積 $V \times C_B$ で求めた。全体的な傾向は空気の場合と類似しているが， $D_2=34\text{mm}$ での生成オゾン量の最大値は，ランプが合成石英製のときは $V=15$ l/min，一般石英製のときは $V=7$ l/minと，異なる流量で認められた。

図3.7は，原料が酸素のときと空気のときの生成オゾン濃度比 C_B/C_A と V との関係を示したものである。 D_2 を大きくすると酸素ガスを使用するメリット(C_B/C_A の値)が小さくなる傾向が見られる。

V を大きくすると全ての D_2 において C_B/C_A は大きくなり，5に近づく傾向が認められた。

3.2.2(2) 環状路外径とオゾン生成速度の関係について

これまで見てきた様に，紫外線によるオゾンの生成反応において反応を支配する主な因子は，(1)酸素濃度，(2)オゾン生成に有効な紫外光量である。空気や純酸素などの反応気体の流動状態の影響は複雑であるが，二次的な要因と考えて良い。本実験では，生成オゾン濃度が低いことから，供給ガスである空気または酸素ガスの酸素濃度は一定と見なせる。しかし，生成オゾン濃度の増大は分解反応の増大をきたす。そこで，流量の多い場合，すなわち反応時間が極めて短く，オゾン分解反応

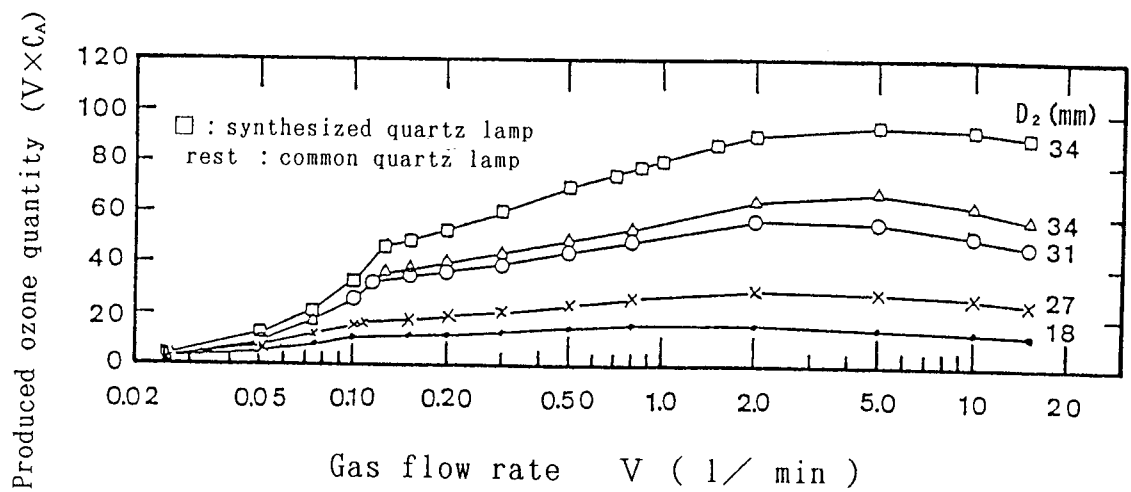


図3.5 各環状路外径での空気流量 V に対する生成オゾン量(流量 $V \times$ オゾン濃度 C_A)
 Fig.3.5 Produced ozone quantity(flow rate $V \times$ ozone concentration C_A)
 corresponding to air flow rate at various annular outside diameters

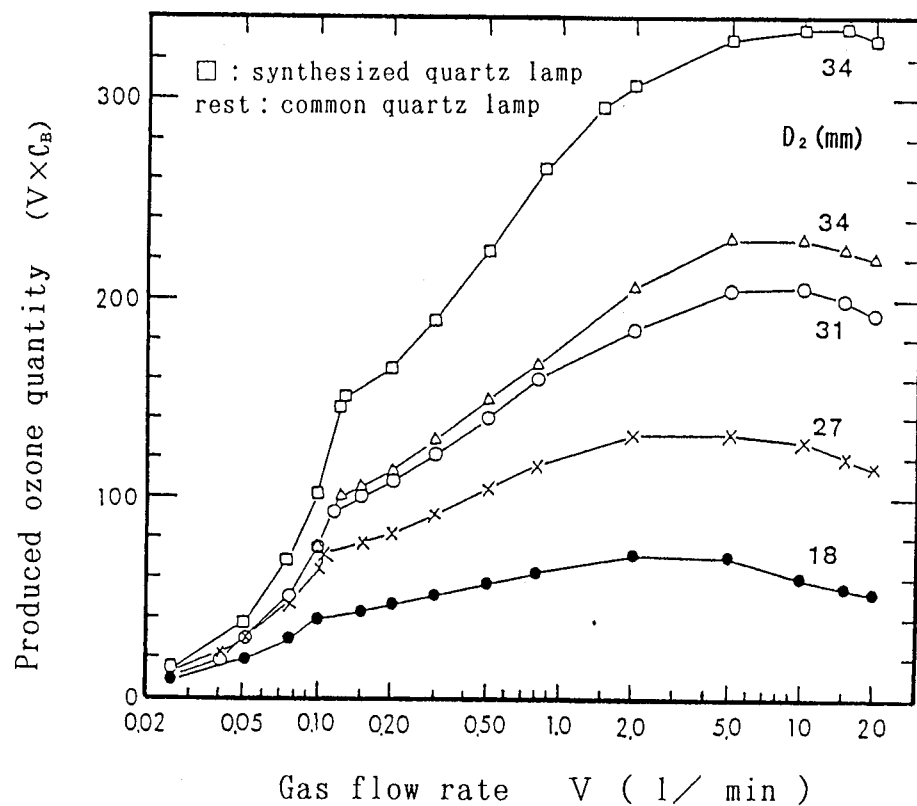


図3.6 各環状路外径での酸素流量 V に対する生成オゾン量(流量 $V \times$ オゾン濃度 C_B)
 Fig.3.6 Produced ozone quantity(flow rate $V \times$ ozone concentration C_B)
 corresponding to oxygen flow rate at various annular outside diameters

が無視できる場合について、オゾン生成速度と環状路外径との関係を吟味することにする。

ここで、同じランプを用いている場合を取り上げれば、紫外光強度は同一である。

さて、オゾン生成濃度が極めて小さい場合には、(3.1)式が反応ガス通過(流量V)に伴う生成オゾンの濃度Cを示すことは前章で述べた。この式で、左辺は全反応速度を示しており、単位はmolec/minである。その他の単位はそれぞれC : atm, N_A : molec/mol, R : atm·l/mol·K, α : quanta/min, f : (無次元), Φ_p : (無次元)である。ここで、 α はランプの全光強度、fは吸光度で、

$$f = 1 - 10^{-\epsilon C_0 (D_2 - D_1) / 2}$$

ϵ : 吸光係数 l/atm·cm

D_2 : 環状路外径(外套管内径) cm

D_1 : 環状路内径(ランプ外径) cm

C_0 : 酸素濃度 atm

ここでは、同じランプについて、環状路外径 D_2 による全反応速度r、即ち(3.1)式の左辺に相当するものの変化を検証しようとしている。 α は一定値であり、 C_0 は空気と純酸素、すなわち0.2atmと1atmを考える。 ϵ は185nm光に対して約0.2/atm·cmである。

26℃, 1atmを気体の条件とすると、

$$\begin{aligned} 1 \text{ ppm} &= 2.46 \times 10^{16} \text{ molec/l} \\ &= 4.08 \times 10^{-8} \text{ mol/l} \end{aligned} \quad (3.2)$$

である。

すでに図3.5 および図3.6 に見る通り、CVの値は一定ではない。仮に、同図における極大値が最適の反応条件であり、最高の反応成績であって、かつ(3.1)式の右辺に対応すると考えよう。この値を r_m とする。 r_m の D_2 に対する点綴を図3.8に示す。空気についても純酸素についても、ほぼ直線関係を示している。

(3.1)式について、fの指数部の絶対値が小さい場合には、

$$f = 1 - 10^{-\epsilon C_0 (D_2 - D_1) / 2} \doteq 2.303 \epsilon C_0 (D_2 - D_1) / 2$$

と近似できる。従って、

$$r_m = 2.303 \Phi_p \alpha \cdot \epsilon C_0 (D_2 - D_1) / 2 \quad (3.3)$$

となる。この式は、図3.8の結果を良く説明している。2直線の勾配の比は約4.5である。これは、純酸素と空気の場合の吸光度の比4.4に近い値である。

$\Phi_p = 2$ を仮定し、 α を勾配から見積もると、純酸素の場合 6.1×10^{18} quanta/min, 空気の場合 7.6×10^{18} quanta/min となる。両者の一致は必ずしも良くないが、この程度の値は、ここに使用したランプの全放射強度として妥当なものと言えよう。

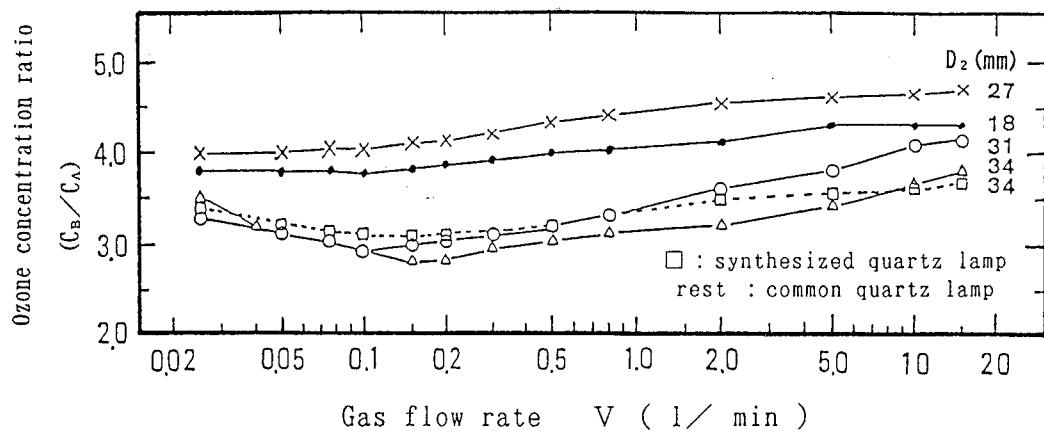


図3.7 各環状路外径での酸素を原料としたときの生成オゾン濃度 C_A と
空気を原料としたときの生成オゾン濃度 C_B との比

Fig.3.7 Ratio between the produced ozone concentration C_A in the feeding of oxygen, and the produced ozone concentration C_B in the feeding of air at various annular outside diameters

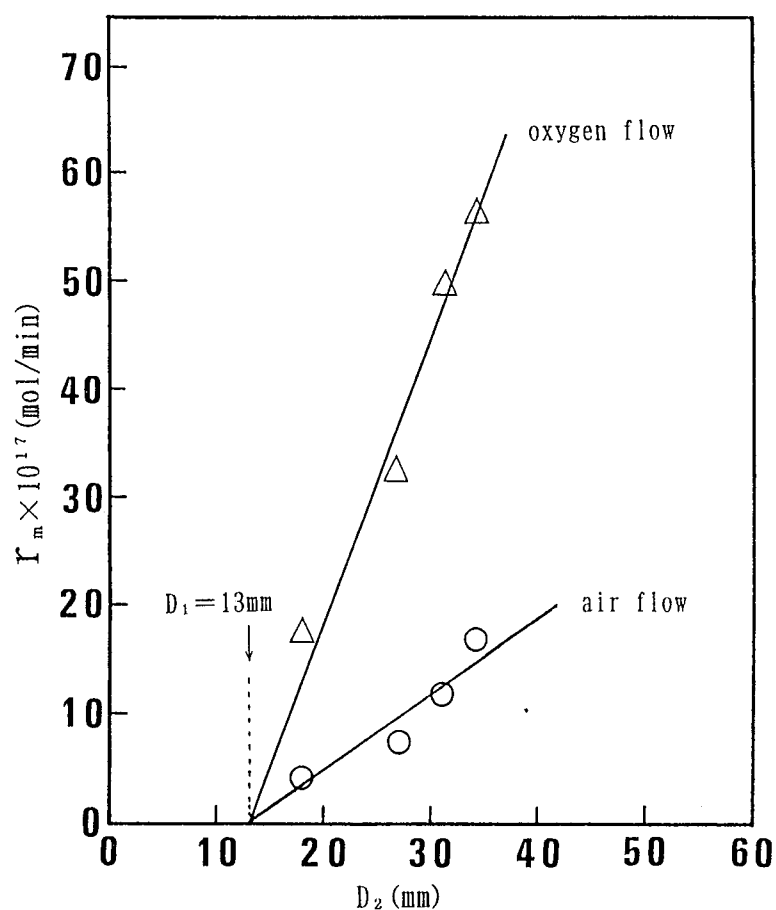


図3.8 反応速度の極大値と環状路外径との関係

Fig.3.8 Relation between the maximum rate of ozone formation, r_m , and outer diameter of annular outside-diameter, D_2

3.3 露出長さと生成オゾン濃度の関係⁶⁾

本節では、低圧水銀ランプの露出長さの変化が生成オゾン濃度に及ぼす影響を述べる。

3.3.1 実験装置および実験方法

実験装置の全体図は前項の図3.1と同様である。エアポンプにより発生した空気気流(流量 V l/min)は、乾燥器(シリカゲル)で水分を除かれ、温度、湿度および流量を測定した後に反応器内に供給される。反応器内で紫外線照射により酸素のオゾン化が行なわれ、オゾン含有ガスが送り出される。これをオゾン検出部において試料ガス吸引ポンプで採取して、生成オゾン濃度 C ppmを測定する。

反応器およびオゾン検出部の仕様を図3.9に示した。反応器は一般石英製低圧水銀ランプ(8 W直管、主力輝線波長185nmおよび254nm)を内管、枝付きパイレックスガラス製円筒を外管とし、両端をシリコンゴム板で封鎖した二重管である。ランプのフィラメント間距離は80mm、有効長さは105mm、環状路内径は13mm、環状路外径は31mmである。これらの数値より、二重管の環状路の体積 V は、

$$V = \pi \times \{ (D_2/2)^2 - (D_1/2)^2 \} \times L_2 = 0.065 \text{ [l]} \quad (3.4)$$

となる(D_2 :環状路外径、 D_1 :環状路内径、 L_2 :ランプ有効長)。

オゾン検出部はパイレックスガラス製の楕円体で、オゾン検知管を楕円体側面からシリコンゴム栓を通して挿入し、流路の中心で生成オゾン濃度を測定できる様にした。

本実験では、水銀ランプの露出長さを L として、 L を2.5, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 105mmの10通りに変化させて生成オゾン濃度の測定を行なった。露出長さの調節は、ランプ中央部分を L mmだけ露出させ、それ以外の部分にテフロンシールテープを巻き付け、その上をアルミテープで覆い、露出部分以外からの紫外線を遮蔽することによって行なった。更に、アルミニウムによるオゾンの分解を避けるために、アルミ箔の上に再びテフロンシールテープを巻き付けた。なお、遮蔽部分からの紫外線の漏れが無いのか、予備実験としてランプ全体を上記の方法で完全に遮蔽したときの生成オゾン濃度が0 ppmとなることを確かめ、同時にアルミ箔がオゾンにより酸化されていないかどうか、アルミ箔の光沢および質量の変化を調べることにより確認した。

供給ガス(空気)流量 V は各露出長さについて0.025~10 l/minの範囲で生成オゾン濃度を測定した。また、供給ガスの温度、湿度は生成オゾン濃度に影響を与えるので、これらは26℃、3%の一定に保った。

生成オゾン濃度の測定にあたっては、北沢産業株式会社製のオゾンガス検知管を

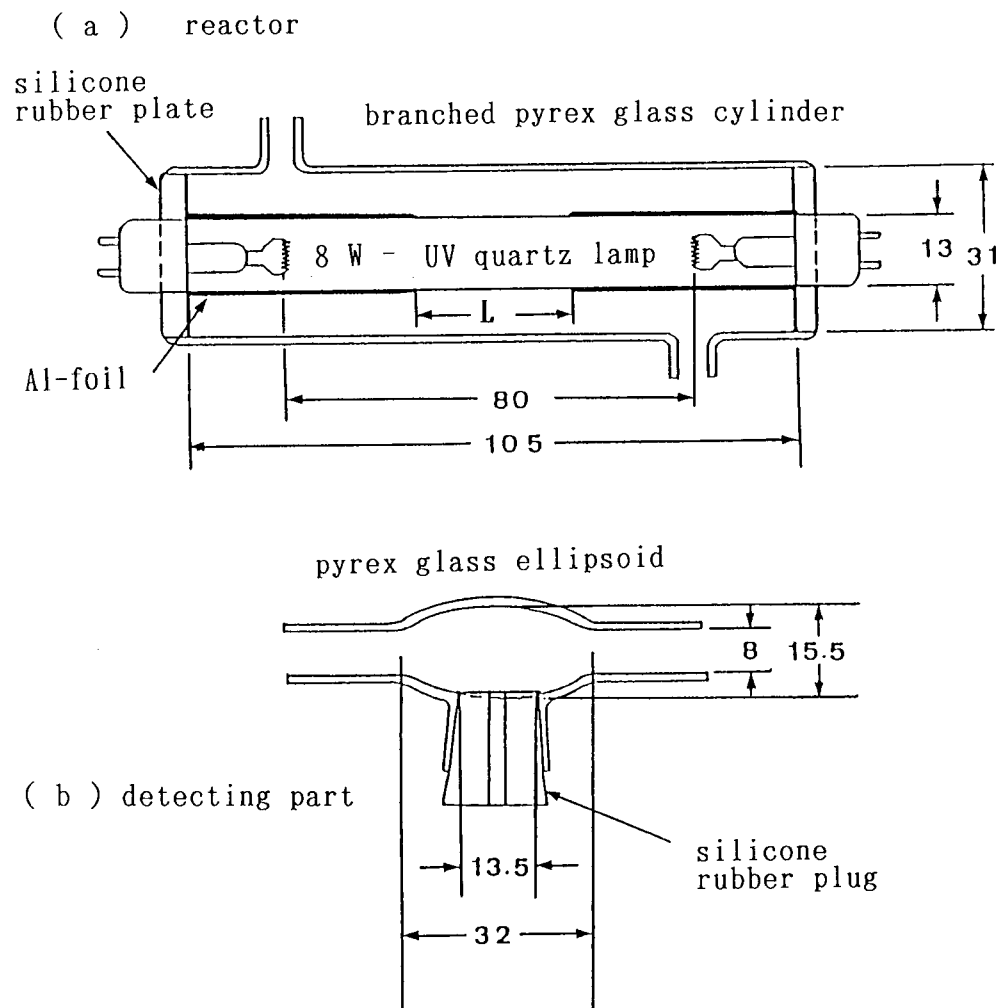


図3.9 反応器および検出部の仕様(mm)

Fig.3.9 Specifications(mm) of a reactor and a detecting part

予め中性ヨウ化カリウム法により標定した後に使用した。

3.3.2 実験結果および考察

3.3.2(1) 各露出長さでの流量と生成オゾン濃度の関係

各露出長さ L mmにおける, 供給ガス流量 V l/minと生成オゾン濃度 C ppmとの関係を図3.10に示した。

図3.10 は対数グラフで, 横軸に供給ガス流量 V l/min, 縦軸に生成オゾン濃度 C ppm を目盛ったものである。結果は, これまでと同様, 露出長さが長いほど生成オゾン濃度が高くなることが分かる。また, 流量と生成オゾン濃度とが反比例関係を示す領域と, 流量が少ないところで生成オゾン濃度が流量の増加とともに高くなる領域とが認められた。各々の極大点は, 露出長さが長くなるほど流量も多い側(グラフの右上方)に出現した。

3.3.2(2) 露出長さの変化が生成オゾン濃度に及ぼす影響

露出長さと生成オゾン濃度の関係を明確にするために, 露出長さの開放状態($L = 105$ mm)を基準として, 各露出長さにおける生成オゾン濃度を算出してみた。算出は, $L = 105$ mmの各流量における生成オゾン濃度の実測値を1mm当りの量に換算し, それに各露出長さを掛けることによって行なった。例えば, $L = 80$ mmの計算値を求める場合の計算式は,

$$C_1 = C_0 \times 80 / 105$$

となる。

ここで, C_0 は $L = 105$ mmでの生成オゾン濃度の実測値, C_1 は $L = 80$ mmでの生成オゾン濃度の計算値である。この様にして算出した結果を各露出長さについて実測値と比較すると, 図3.11(a)~(i)のようになる((a) $L = 80$ mm, (b) $L = 60$ mm, (c) $L = 50$ mm, (d) $L = 40$ mm, (e) $L = 30$ mm, (f) $L = 20$ mm, (g) $L = 10$ mm, (h) $L = 5$ mm, (i) $L = 2.5$ mm)。図3.11において, 実線は実測値, 破線は計算値を表わす。

各露出長さにおける生成オゾン濃度に関しては, 多流量域(0.1 l/min以上)では実測値と計算値とがほぼ一致した。一方, 少流量域(0.1 l/min以下)では逆転域の幅が露出長さにより異なるので, 計算値と一致するはずがない。

(3.1)式における α は, 前章(2.9)式に見られる様に,

$$\alpha = I_0 \pi D_1 L$$

であり, ランプの発光強度 I_0 (quanta/min $\cdot$ cm²)とランプ表面積 $\pi D_1 L$ (cm²)の積となっている。従って, 生成オゾン濃度がランプ長 L に比例する形式の内容となっている。図3.11に見る多流量域における計算値と実測値の良い一致は, まさにこの形式が成立していることを示している。

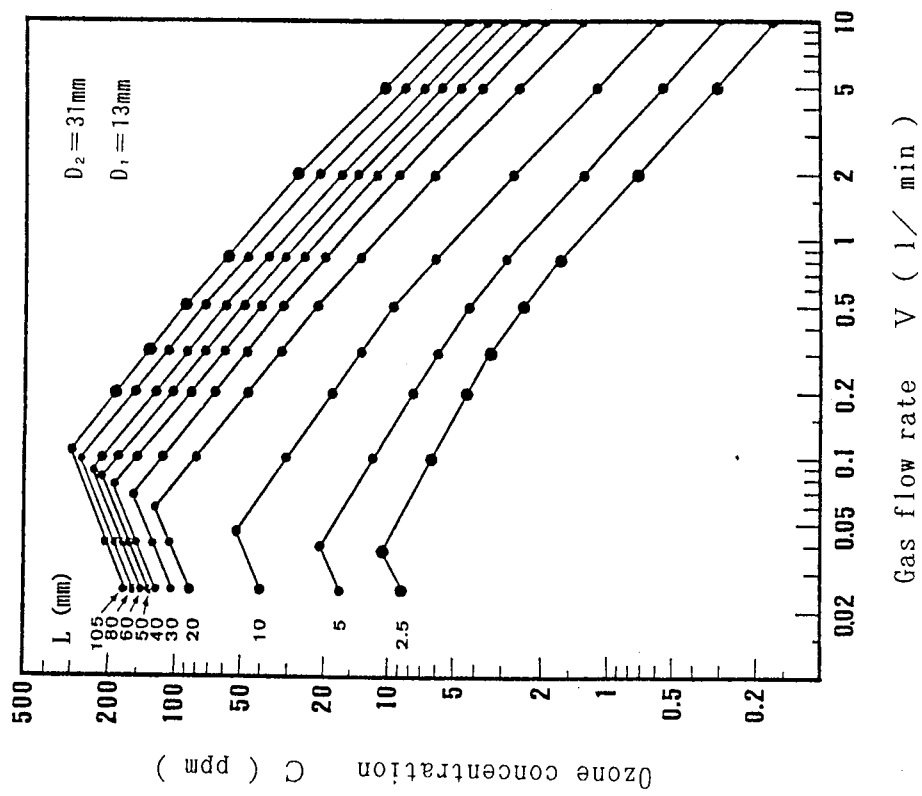


図3.10 低圧水銀ランプの各露出長さでのガス流量と生成オゾン濃度の関係
Fig.3.10 Relation between gas flow rate and produced ozone
concentration at various exposing lengths of a low
pressure mercury vapor lamp

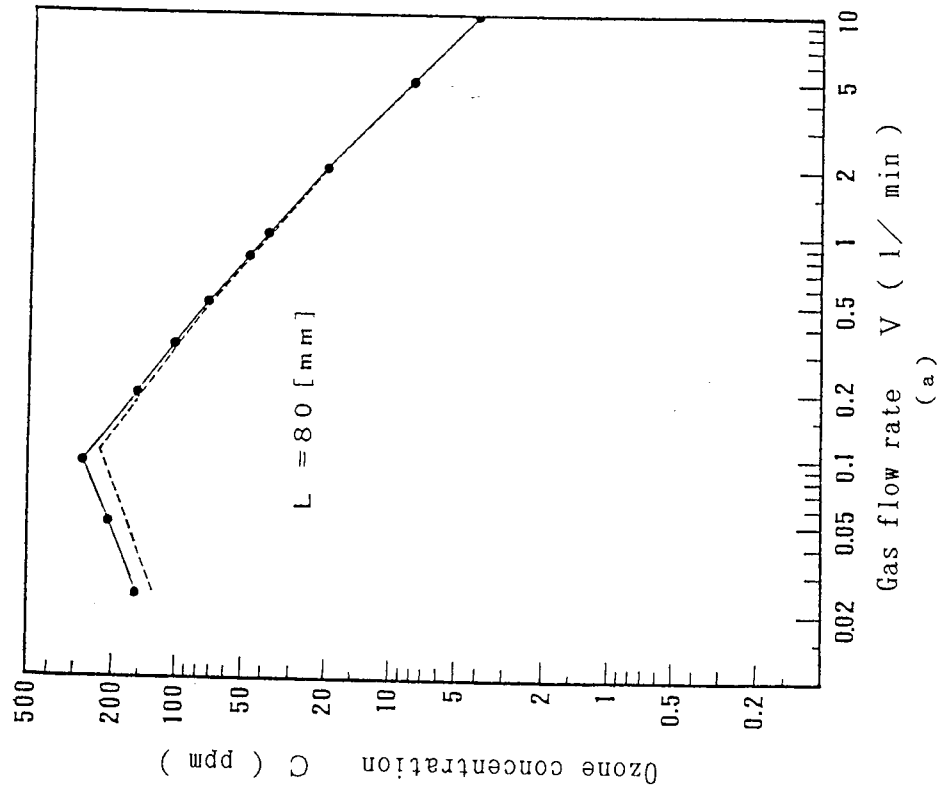


図3.11 各露出長さにおける生成オゾン濃度の実測値と計算値
Fig.3.11 Experimental values and theoretical values of produced
ozone concentration at various exposing lengths
(a)

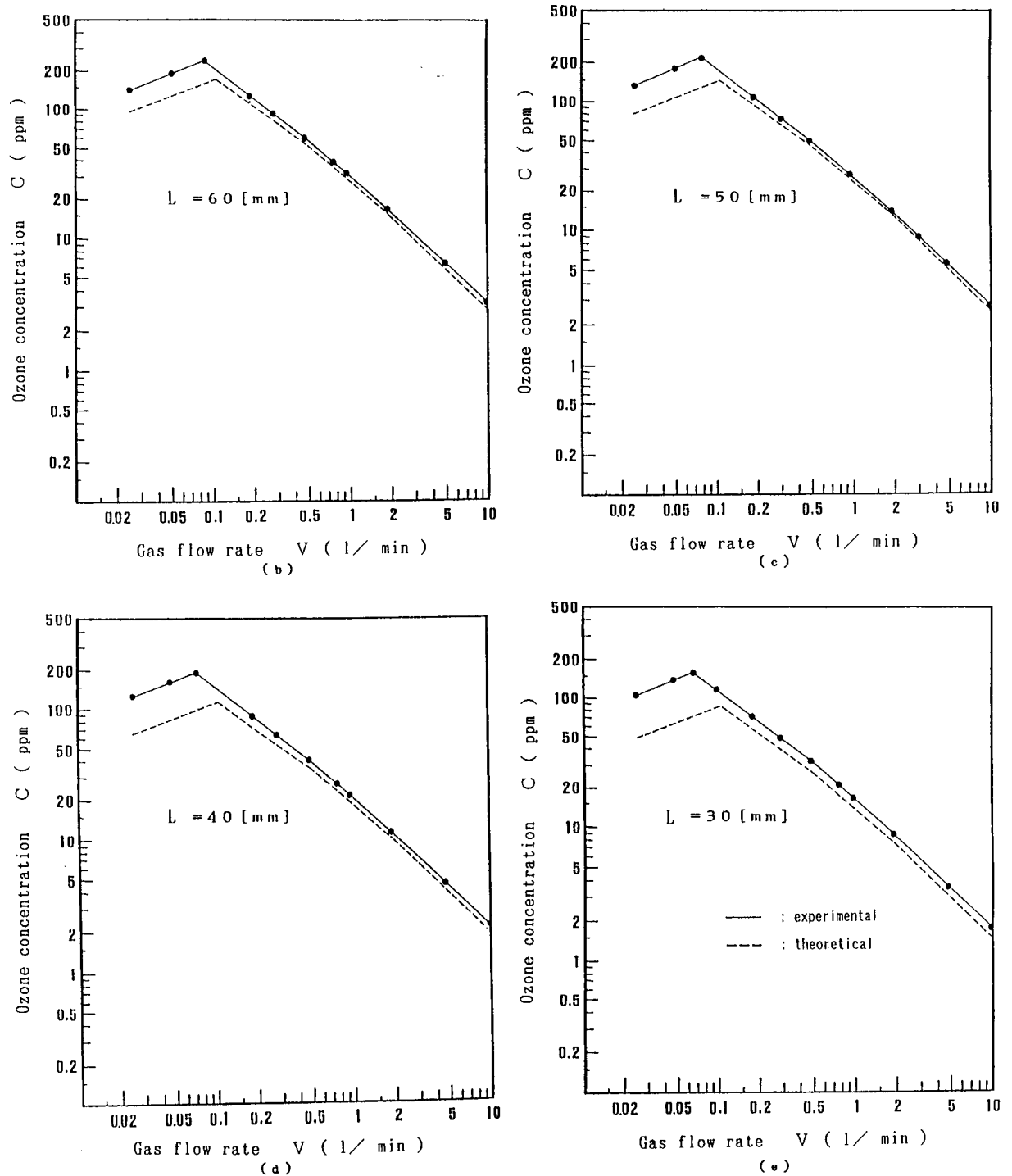


図3.11 各露出長さにおける生成オゾン濃度の実測値と計算値

Fig.3.11 Experimental values and theoretical values of produced ozone concentration at various exposing lengths

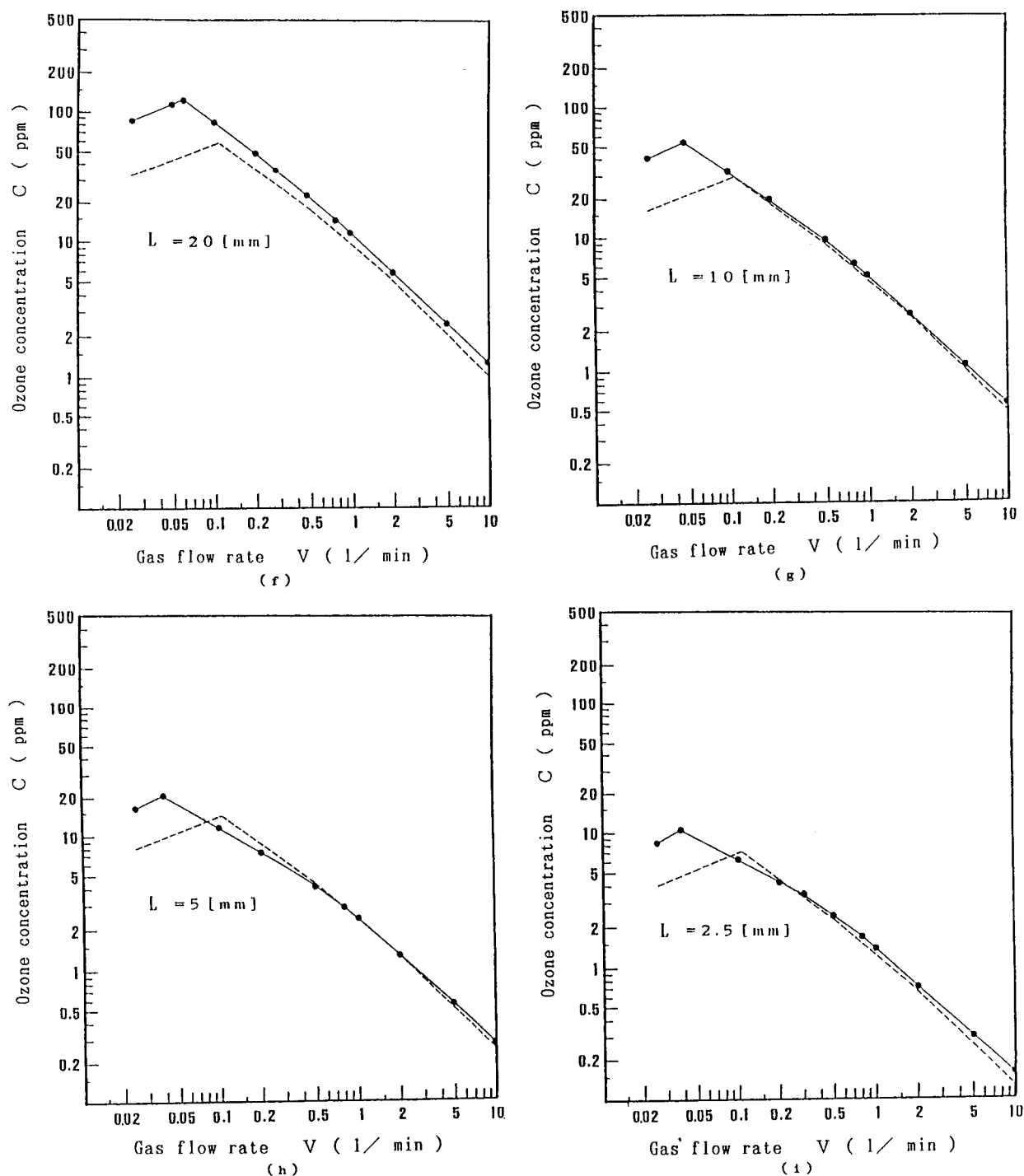


図3.11 各露出長さにおける生成オゾン濃度の実測値と計算値

Fig.3.11 Experimental values and theoretical values of produced ozone concentration at various exposing lengths

3.3.2(3) オゾン化におけるランプの最適露出長さについて

実際にオゾン化機器の設計を行なう場合は、次の二つを考慮する必要がある。

(1) 所定のオゾン濃度を必要とする場合、ランプの各露出長さにおける生成オゾン濃度の最大値に着目し、余分なオゾンの発生を防ぐため、ランプの露出長さを調節して必要とする濃度のオゾンを生成する。

(2) ランプの単位長さ当りのオゾン化効率に着目し、単位長さ当りの生成オゾン濃度が最も高くなる様にランプの露出長さを調節する。

まず(1)について考察してみる。(1)は結局どれくらいの露出長さで最大どれだけの生成オゾン濃度が見込めるかを検討すれば良いことになる。そこで、各露出長さにおける生成オゾン濃度の極大値(逆転域の頂点、すなわち逆転域開始点)を図3.12の様に1枚のグラフにまとめた。

図3.12より、各露出長さ L における生成オゾン濃度の極大値(ppm)と供給ガス流量 V l/minとの関係は、ランプの有効長さ105mmの約半分である $L=50$ mmを交点とする2本の直線となることが分かる。また、生成オゾン濃度の極大値を C ppmとすると、2本の直線の関係式は次の様になる。

$$C_{\max(1)} = 5.03 \times 10^3 V - 177.2 \quad (L \leq 50 \text{ mm}) \quad (3.5)$$

$$C_{\max(2)} = 2.60 \times 10^3 V + 14.6 \quad (L \geq 50 \text{ mm}) \quad (3.6)$$

これらの関係式を用いて、必要とするオゾン濃度がどの程度の露出長さにおける極大値であるかを調べることにより、余分なオゾンの発生を最小限にすることができる。例えば、100 ppmの濃度のオゾンが必要とする場合、露出長さ L を16～17mm、供給ガス流量 V を0.058 l/min程度にすれば良いことが図3.12から読み取れる。

また、 $C_{\max}$ 以下のオゾン濃度を得る操作は、この2直線から派生する操作線(図中に点線で表示)から、露出長さと流量を選定することによって定まる。

次に(2)について考察してみる。(1)の考察だけを見ると、所定のオゾン濃度に対して最小の露出長さが分かれば、十分にランプの最適化が図られている様に思われるが、図3.12の $L \geq 50$ mmに関する直線の傾きが、 $L \leq 50$ mmに関する直線の傾きより小さい、つまり、生成オゾン濃度が露出長さに対して単純な比例関係となっていないことから分かる様に、ランプの単位長さ当りの生成オゾン濃度についての考察も必要となってくる。そこで、各露出長さ L について1mm当りの生成オゾン濃度を求め、比較のため $L=5$ mmを基準として少流量と多流量とに分けてグラフ化したものが図3.13および図3.14である。

図3.13および図3.14によると、少流量域と多流量域とで比率の大小はあるものの、露出長さが20mmのときが最も1mm当りのオゾン生成能力が高くなることが分かる。従って、ランプの最適化を考える場合、単純にランプの長さを長くするよりも適切

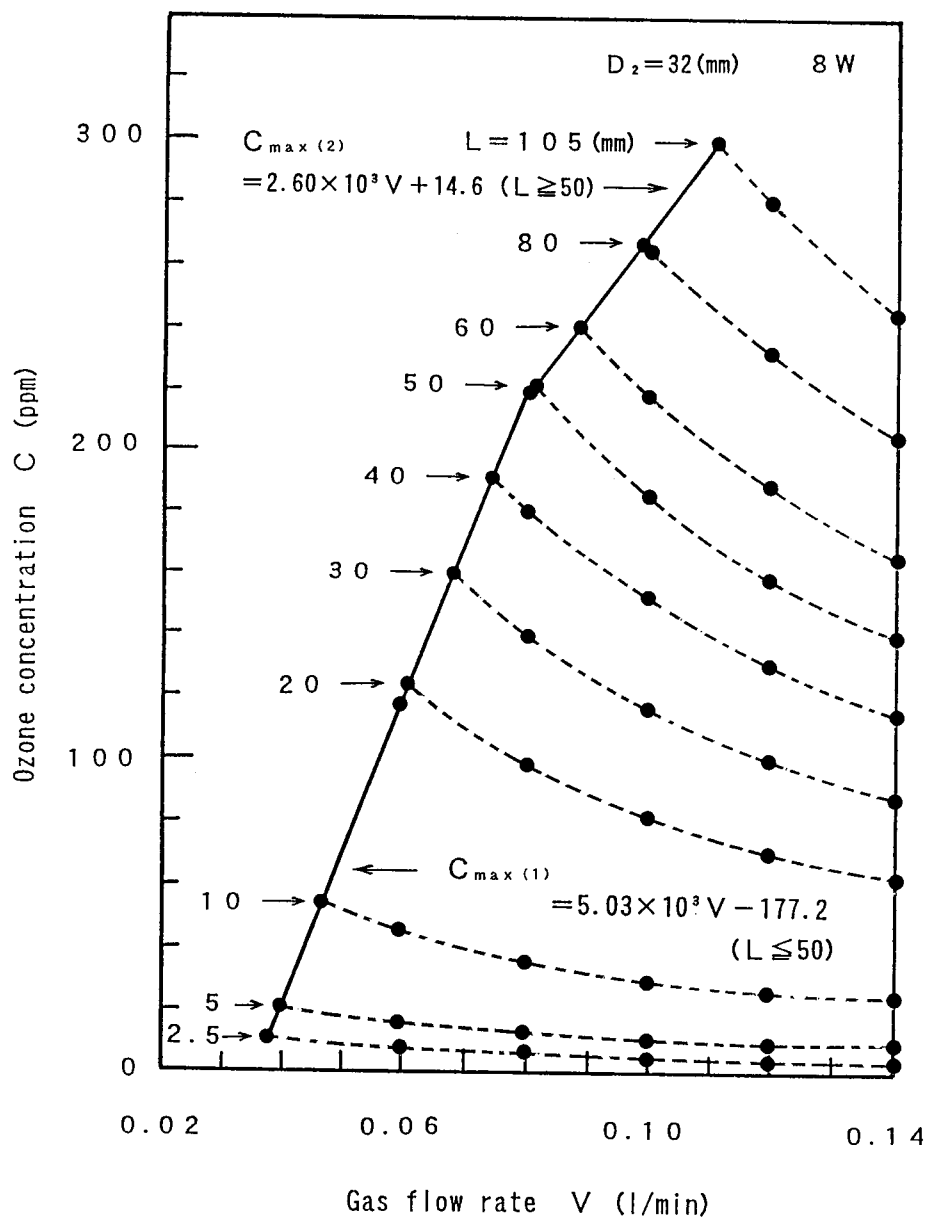


図3.12 各露出長さでの生成オゾン濃度の最大値

Fig.3.12 Maximum value of produced ozone concentration at various exposing lengths

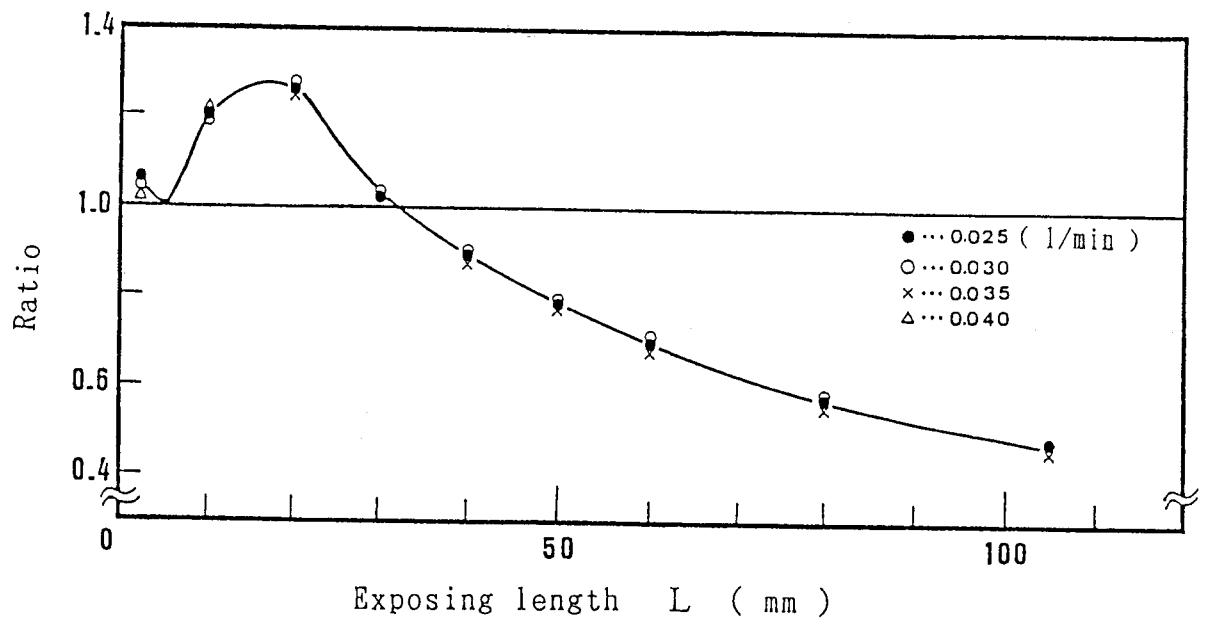


図3.13 L = 5mmのときの値に対する各露出長さでの生成オゾン濃度の割合(少流量域)
 Fig.3.13 Ratio of produced ozone concentration at various exposing lengths
 in comparrison with the value L = 5mm, in low gas flow rate

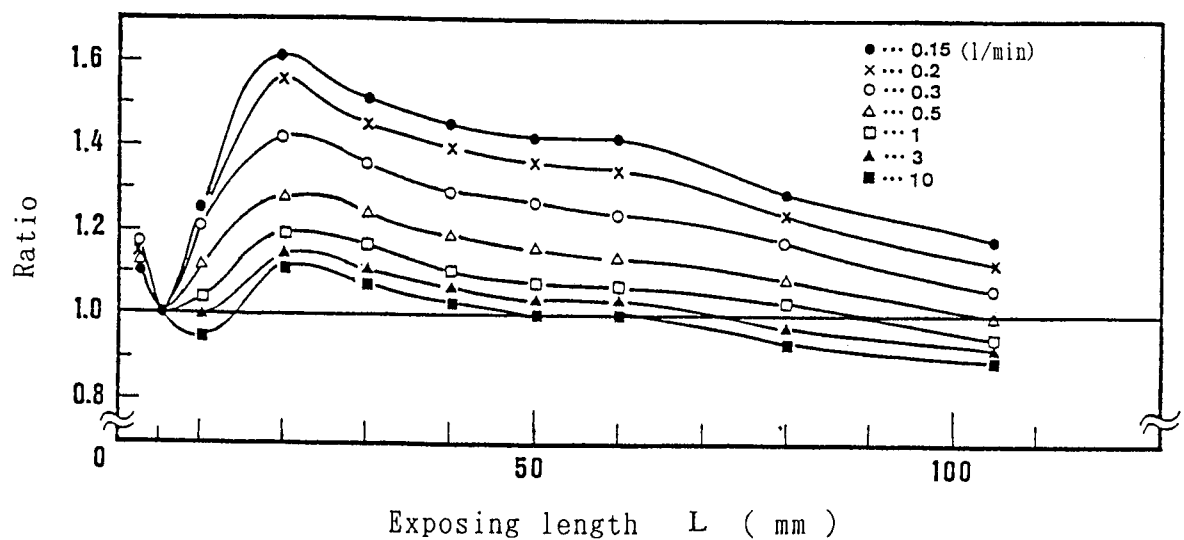


図3.14 L = 5mmのときの値に対する各露出長さでの生成オゾン濃度の割合(多流量域)
 Fig.3.14 Ratio of produced ozone concentration at various exposing lengths
 in comparrison with the valu L = 5mm, in high gas flow rate

な長さでオゾン化を行なった方が良いと言える。

ここで、露出長さ(ランプ開口長) L に対する生成オゾン濃度 C の変化を見るために、図3. 10を L 対 C にプロットし直して図3. 15を得た。各流量において、生成オゾン濃度 C はランプ開口長 L に対してほぼ単純に比例している。

上記の吟味のもとで、具体的な設計作業において求められる要件としては、①吐出オゾン濃度 C 、②ランプの露出長さ L 、③ガス流量 V である。この3因子を関連させて1つのグラフにまとめると、設計作業に極めて便利なものとなる。

そこで第1に、ガス流量の逆数 $1/V$ (min/l) に対して、単位露出長さ当りの生成オゾン濃度 Z_L (ppm/mm) を図3. 10の実験結果から求め、プロットして図3. 16を得る。

第2に、図3. 16の各 $1/V$ において、 $L=2.5, 5, 10$ 、および105mmは考慮外として、 $L=20, 30, 40, 60, 80$ mmでの Z_L をプロットして図3. 17を得る。

この直線群を $Z_L = a(1 - bL)$ として、 a, b を $1/V$ に対してプロットし、図3. 18に示した。

図3. 18から、 $a = 0.614(1/V) \{1 - 0.036(1/V)\}$ 、 $b = 2.69 \times 10^{-3}$ を得る。

この関係は、ランプの長さ L と空気流量 V と生成オゾン濃度 $Z_L \times L$ の関係を一義的に示しており、必要なオゾン生成の成績を得るランプ形状や操作条件を算出できる設計関係である。従って、

$$Z_L = 0.614(1/V) \{1 - 0.036(1/V)\} (1 - 2.69 \times 10^{-3} L) \quad (3.7)$$

$L=0$ の場合について結果を図3. 19に実線で示した。

ここで、 $1/V = 2$ min/l、 $L=50$ mmのときの C を求める場合を以下に示す。

$1/V = 2$ min/l①に対応する $L=0$ の場合の Z_L 値 ⑥、⑦を求める。 L が0でない場合の Z_L 値は、⑦点と、(3.7)式で $Z_L=0$ となる L の値⑧、すなわち372mmとを結んだ操作線上にある。 $L=50$ mmに対応する値⑨、すなわち0.99 ppm/mm が $Z_{L=50}$ 値である。これに $L=50$ mmを乗じて、生成オゾン濃度 $C=50$ ppmを得る。補助線として、 Z_L (縦軸) について、 $L=100$ mmの場合の値を C ppmとして目盛っている。これを利用すれば、⑧の値が求める生成オゾン濃度である。この値は、実測値(図3. 10)をよく再現している。 $L=80$ mmでは $Z_L=0.90$ ppm/mmであり、 $C=72$ ppmが求まる。これも実測値をよく再現している。

$L > 100$ mmの場合には、例えば $L=150$ mmのときは、 $L=50$ mmで求めた C を3倍するか、 $L=150$ mmにおける C を600ppmに等分し、前例と同様の操作を行なう。

V と C を設定し、 L を定める場合、または L と C を設定し、 V を求める場合についても、それぞれ図3. 19を用いて、作図により数値を求めることが可能である。

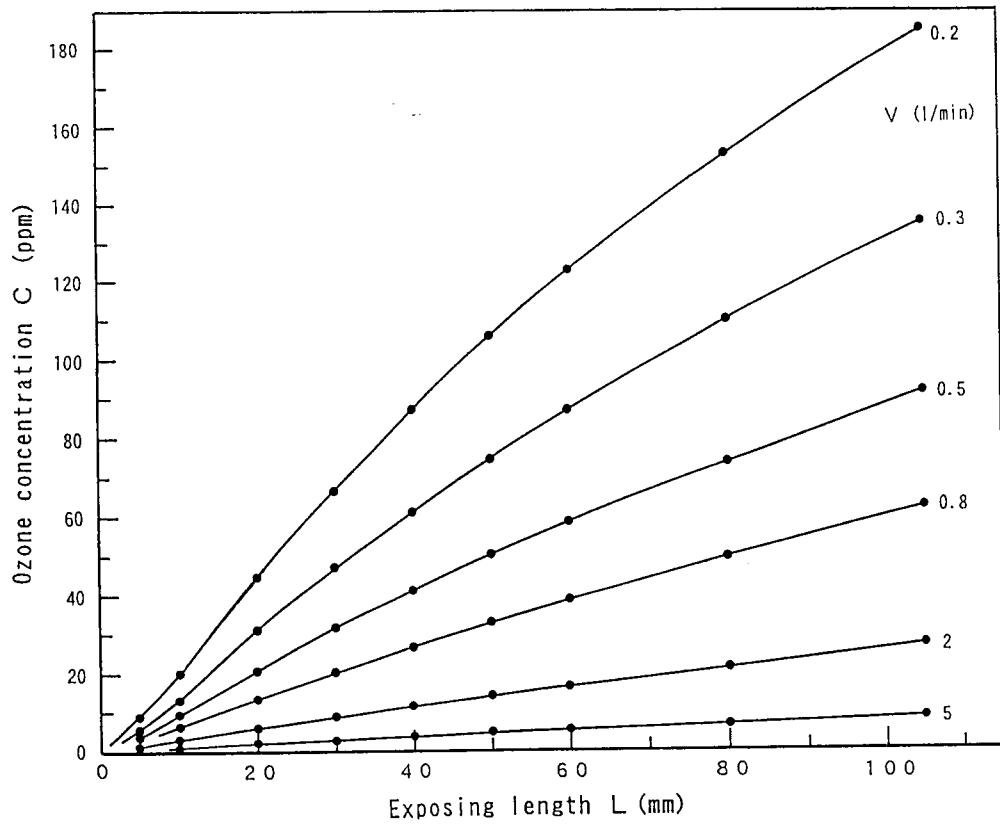


図3.15 露出長さ L 対生成オゾン濃度 C の関係
 Fig. 3.15 Relation between exposing length L
 and produced ozone concentration C

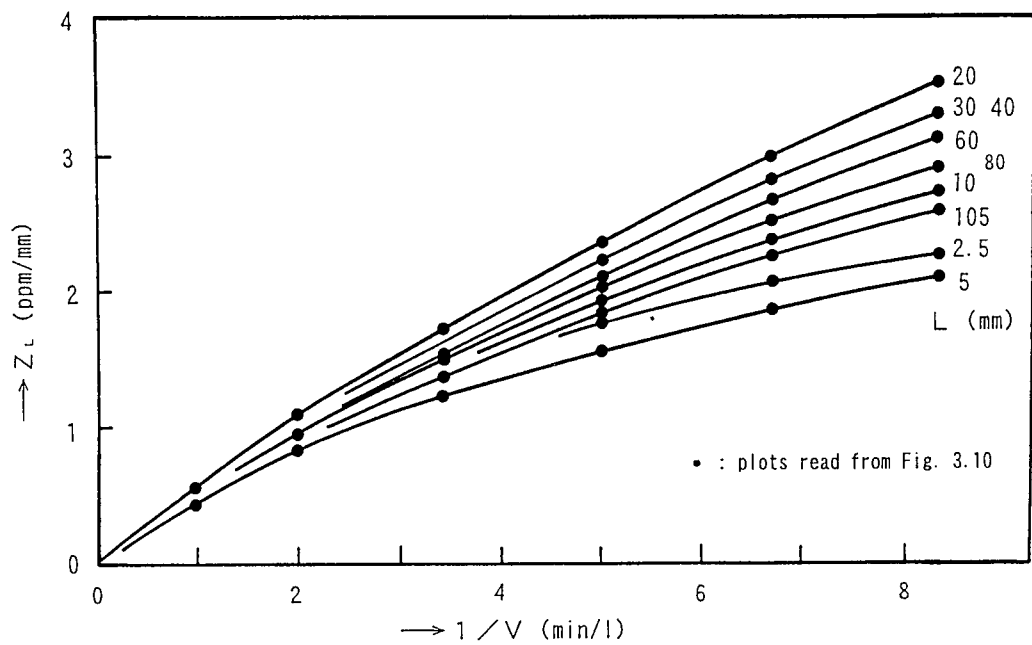


図3.16 $1/V$ (min/l) 対 Z_L (ppm/mm) の関係
 Fig. 3.16 Relation between $1/V$ (min/l) and Z_L (ppm/mm)

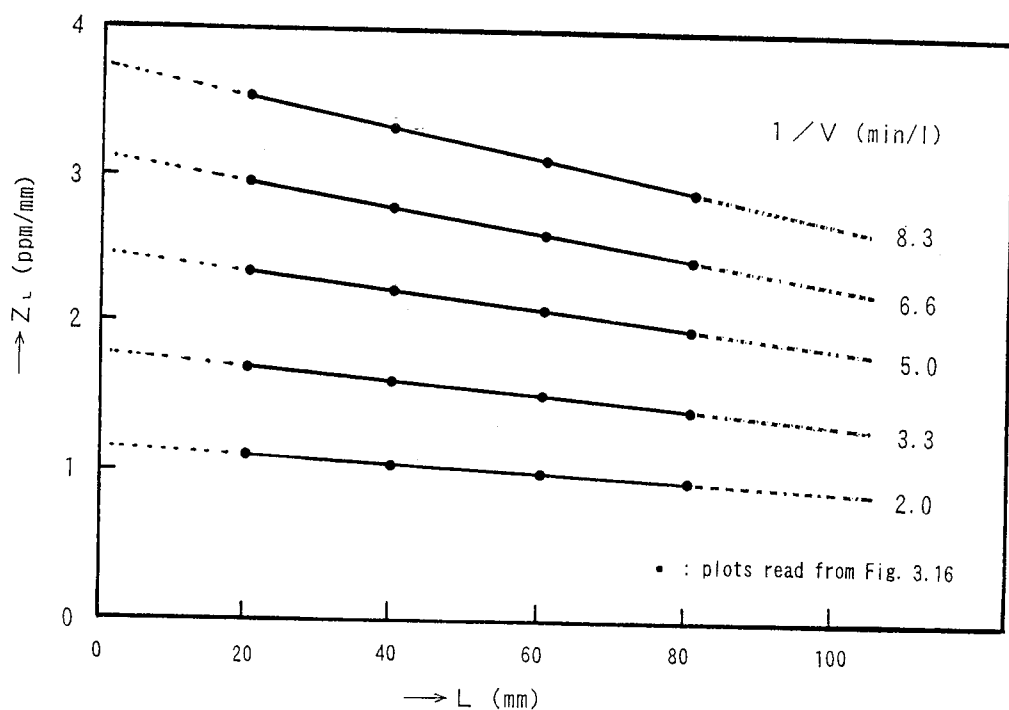


図3.17 L (mm) 対 Z_L (ppm/mm) の関係

Fig.3.17 Relation between L (mm) and Z_L (ppm/mm)

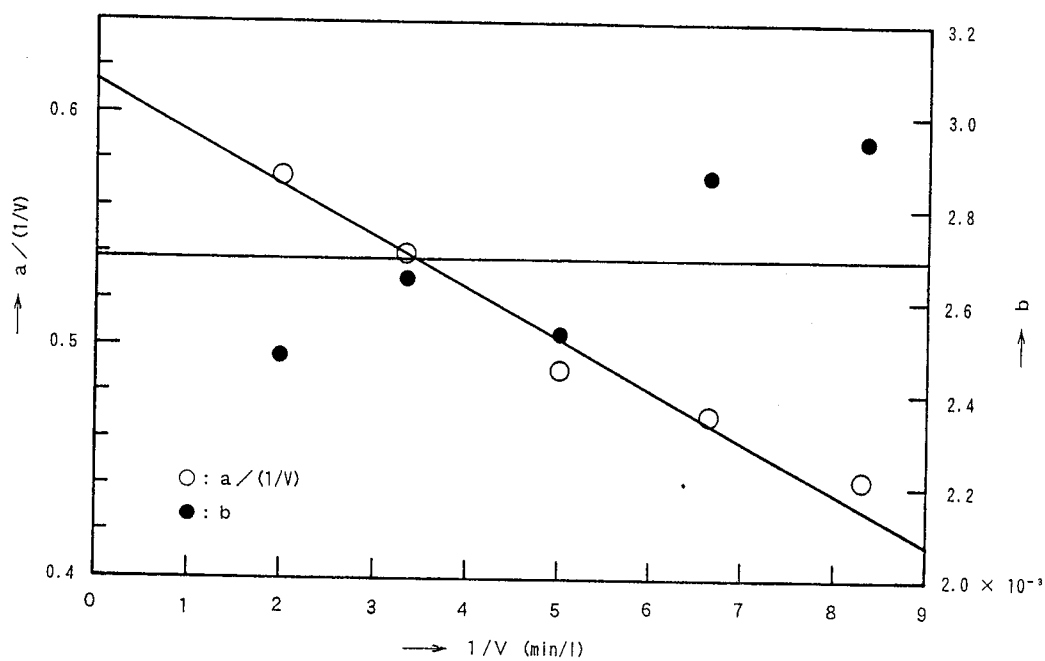


図3.18 $1/V$ に対する $a/(1/V)$ および b のプロット

Fig.3.18 Plots of $1/V$ vs. $a/(1/V)$, and $1/V$ vs. b

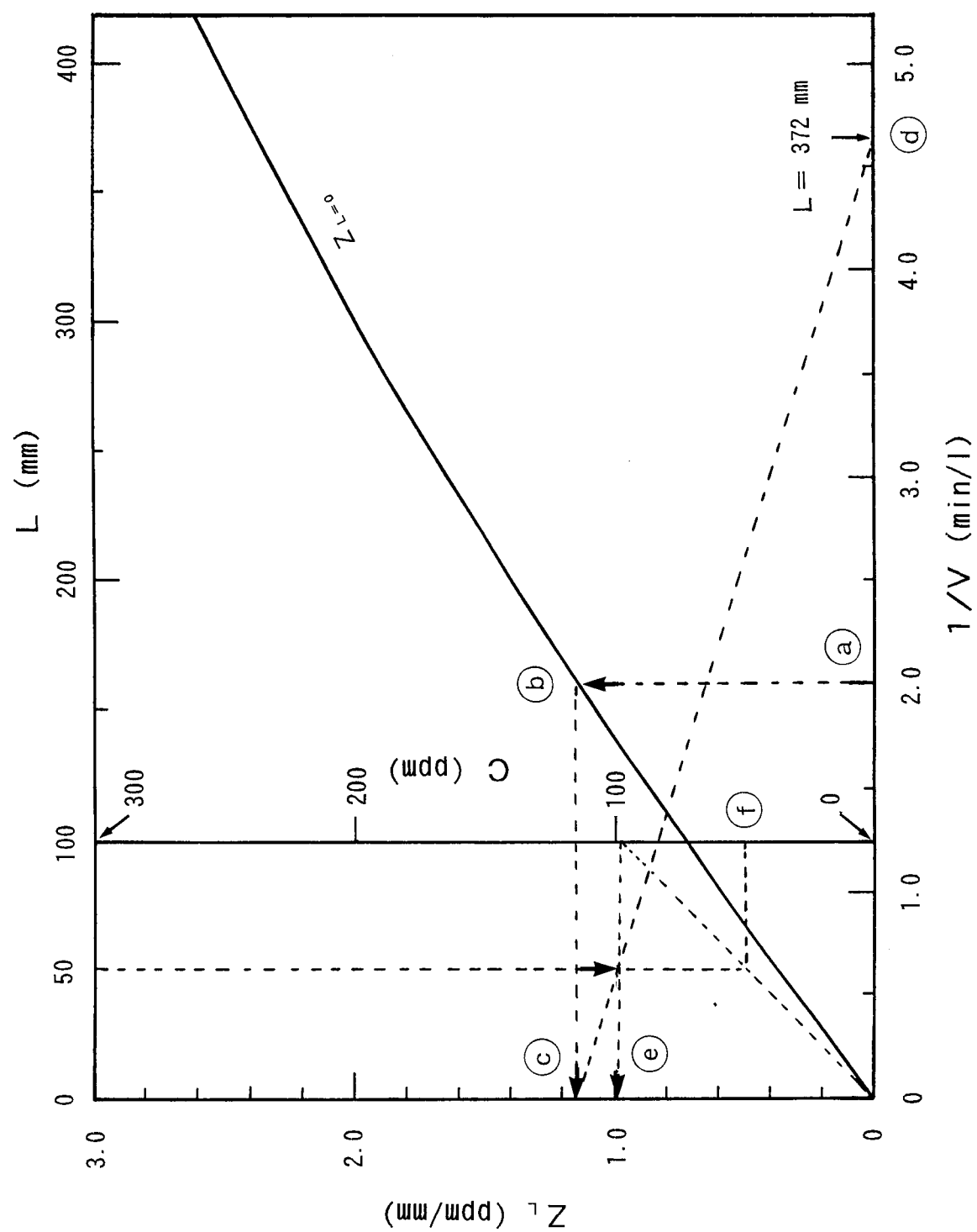


図3.19 C , $1/V$, L , および Z_L の相互関係

Fig.3.19 Relations among C , $1/V$, L and Z_L

3.4 環状路外径または露出長さとオゾン分解率の関係

254nm光によるオゾンの分解の実用試験についての近年の報告は見当たらない。ランプメーカー等のオゾン発生現場ではオゾン分解用ランプ(254nm光)を人体への直射を避けながら適当に天井に吊るしてオゾンを分解している有様である。実用上では、紫外線によるオゾンの分解に関する定量的な数値が強く求められている。

本節では、オゾンを含む空気を二重管の環状路に流して、紫外線照射によるオゾンの分解を行い、残留オゾン濃度と供給ガス流量(0.025~10 l/min)との関係を測定する。

実験は次の2通りの方法で行なう。

第1の実験では、ランプを軸とする二重管の環状路に空気を供給してオゾンの分解を行なう場合に、環状路外径の変化が残留オゾン濃度に及ぼす影響について実測し、更に、装置設計に必要な、環状路外径、ガス流量、および分解率の三者相互の関係を求める。

第2の実験では、二重管の環状路外径を一定にしてオゾン分解用ランプの露出長さを変化させ、各露出長さにおける供給ガス流量と残留オゾン濃度の関係を求める。

3.4.1 実験装置および実験方法

3.4.1(1) 実験装置および実験方法

実験装置の全体図は、図2.28と同様である。

反応器およびオゾン検出部の仕様を図3.20に示した。反応器は低圧水銀ランプを内管、枝付きパイレックスガラス製円筒を外管とし、両端をシリコンゴム栓で封鎖して二重管とした。第一反応器は主力輝線波長185nm および 254nmの低圧水銀ランプ(オゾンランプ)、第二反応器はオゾンランプと異なる石英材質を用いることにより 185nm以下の波長の光をカットし、主力輝線波長 254nmのみとした低圧水銀ランプ(オゾンレスランプ)を使用している。

ランプはそれぞれ東洋電子興業(株)製のGL-8QZおよびGL-8QF(共に既製品)を使用した。

図3.20(a), (b)に示す様に、ランプのフィラメント間距離は80mm、有効長さ105mmとし、ランプ中央の両側にわたって露出長さLを8通り(1, 2, 5, 10, 20, 40, 80, 105mm)に、また、二重管の環状路外径 D_2 を8通り(18, 22, 25, 30, 31, 33, 34, 35mm)にそれぞれ変化させて実験を行なった。

オゾン検出部は第一、第二とも前章と同じものである(図3.20(c))。

供給ガスの温度・湿度はオゾンの生成および分解反応に影響を与えるので、これらは26℃、3%の一定に保った。

実験は、供給ガス流量 0.025~10 l/minの範囲で行なった。

3.4.1(2) 低圧水銀ランプの放射強度とスペクトル

実験に先立って、実験に用いたランプの管中心からの垂直方向の距離(cm)と紫外線の放射強度($\mu\text{W}/\text{cm}^2$)との関係を測定し、図3.21に示した。

測定方法は前章と同じである。

図3.21より、本実験に用いた2種類のランプの放射強度はオゾン分解用ランプの方が僅かに低い値となることが分かった。

これは、オゾン分解用ランプは、オゾン生成用ランプで放射されている波長185nm以下の光が無い分だけ放射強度が低くなったものと考えられる。

図3.22には、2種類のランプの放射スペクトルを示した。測定は、

(1)周辺温度 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 、(2)窒素気流中で、浜松ホトニクス㈱製の分光計「MC-20」と光電子増倍管「R-166」を使用して行なった。

2種類のランプの放射スペクトルを比較すると、波長254nmの放射強度を100%としたときに、波長185nmのスペクトルの相対強度がオゾン生成用ランプでは4.5%となっていた。一方、オゾン分解用ランプでは全く検出されなかった。従って、オゾン分解用ランプではオゾン生成能力が完全に抑えられていることが確認できた。

3.4.1(3) ランプの強度分布

図3.23にランプの管端からの距離と放射強度分布との関係を示した。

測定は、前項に準じた条件で行なった。ランプの側壁に幅0.5mmのスリットを密着させて、254nm光を測定した。フィラメント部分より約1cmほど管中央寄りが最も強度が大きく、フィラメントの外側では強度が著しく小さくなることが分かった。

なお、強度最大部分は青色光を最も強く放射していることが観察されており、あたかも外観と実験結果の傾向と一致していた。

3.4.1(4) ガス分析

ガス中のオゾンの定量は、前章と同じ方法によった。

3.4.2 実験結果および考察

3.4.2(1) 環状路外径と分解率の関係

本項では、ランプの露出長さ L を一定(105mm)とし、二重管の環状路外径 D_2 を変化させ、環状路に予め若干量のオゾンを含む空気を供給しながら紫外線254nm光を照射してオゾンを分解するときの、供給ガス流量 V と残留オゾン濃度 C との関係を述べる。

図3.24に、各環状路外径におけるガス流量と残留オゾン濃度の関係を示した。横軸にガス流量 V を、縦軸に残留オゾン濃度 C を、それぞれ対数目盛でとった。

環状路外径 D_2 は、図3.20(b)の D_2 を8通り(18, 22, 25, 30, 31, 33, 34, 35mm)

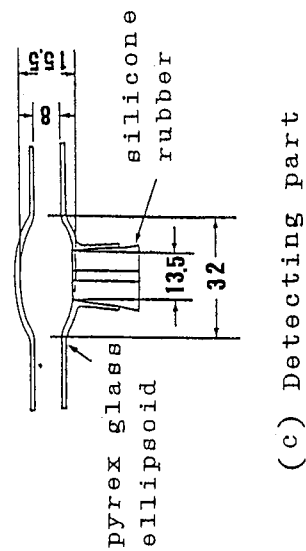
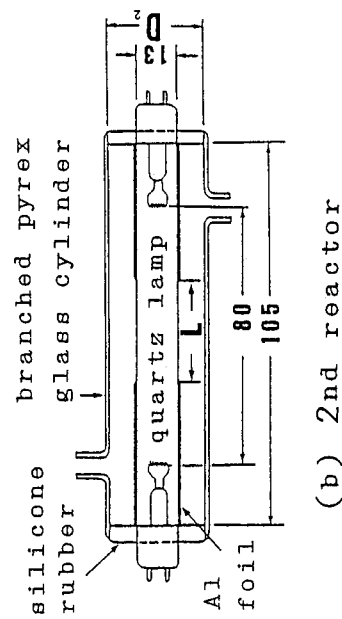
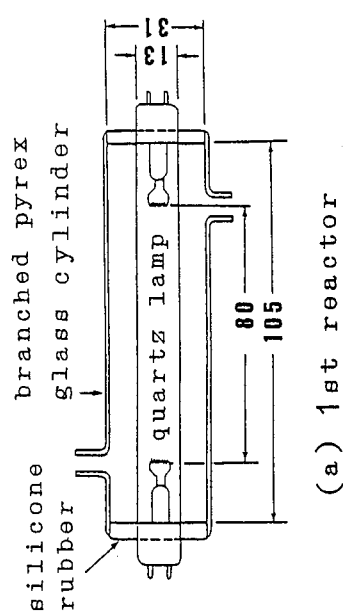


図3.20 実験装置 (mm)

Fig. 3.20 Experimental apparatus (mm)

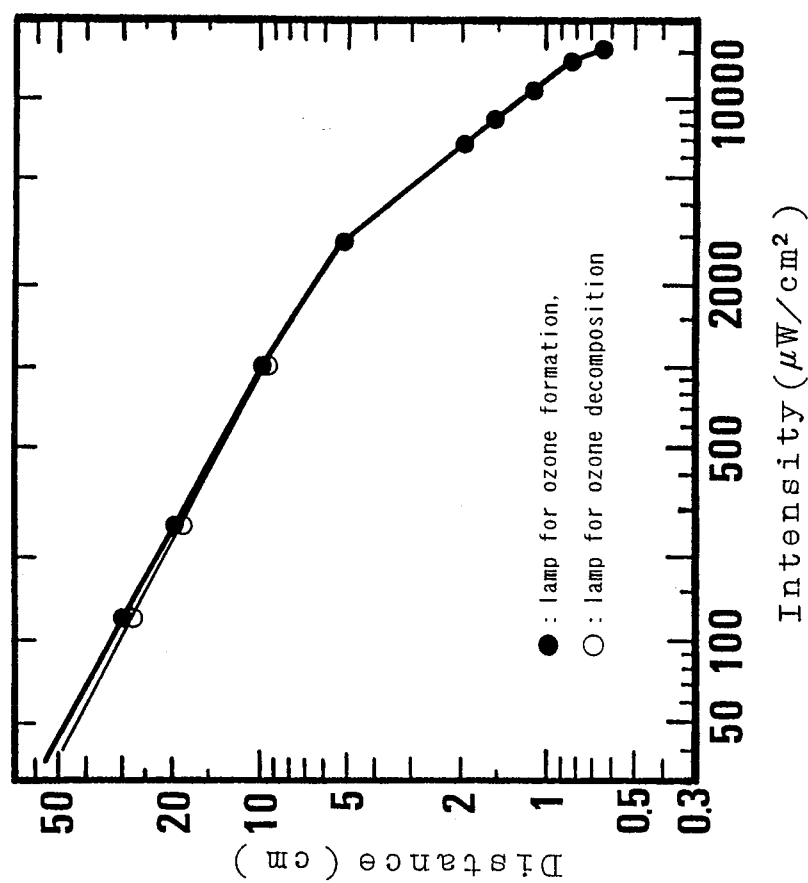
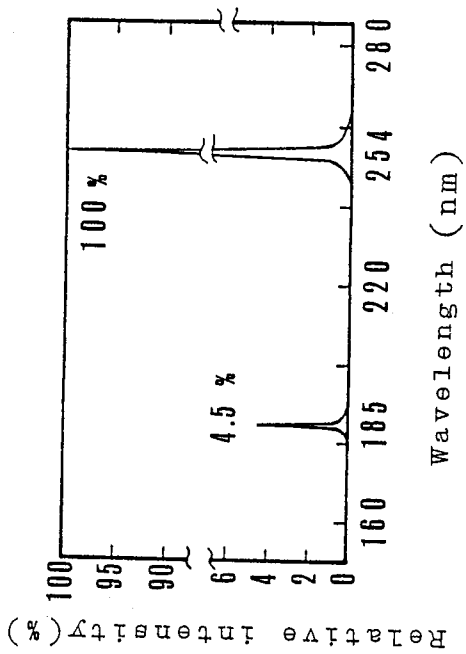
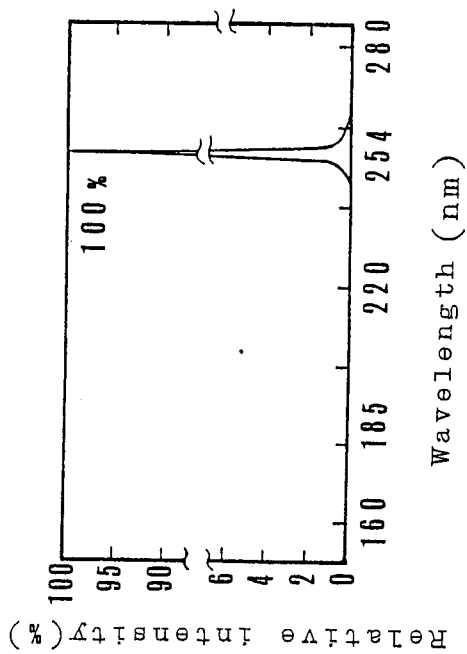


図3.21 紫外線 (254nm) 放射強度とランプの管中心からの距離 (cm) の関係

Fig. 3.21 Relation between radiation intensity of ultraviolet ray (254nm) and distance from the center of a lamp



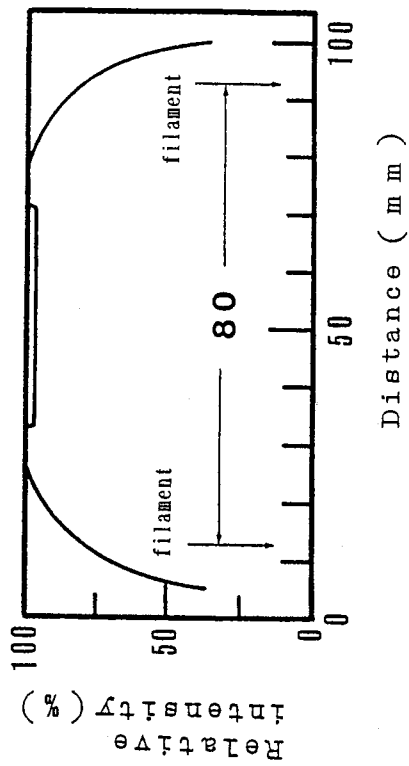
(a) Ozone lamp



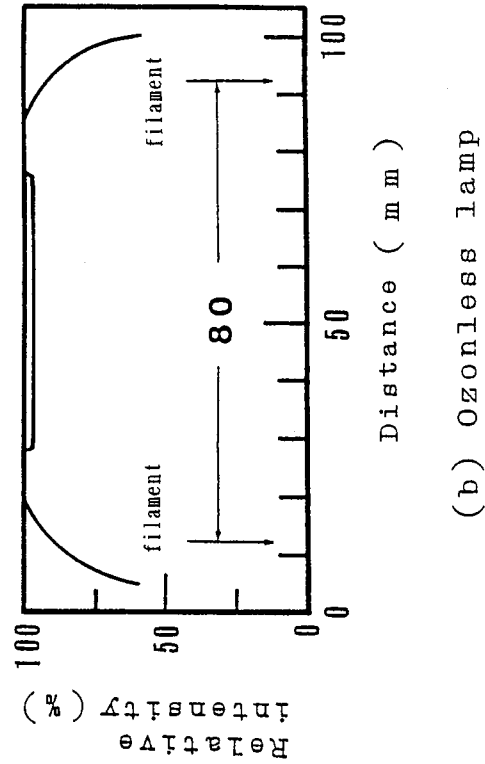
(b) Ozoneless lamp

図3.22 石英製低圧水銀ランプの発光スペクトル

Fig. 3.22 Emission spectrum of a low pressure mercury vapor quartz lamp



(a) Ozone lamp



(b) Ozoneless lamp

図3.23 ランプの放射強度分布

Fig. 3.23 Distribution map of radiation intensity by a lamp

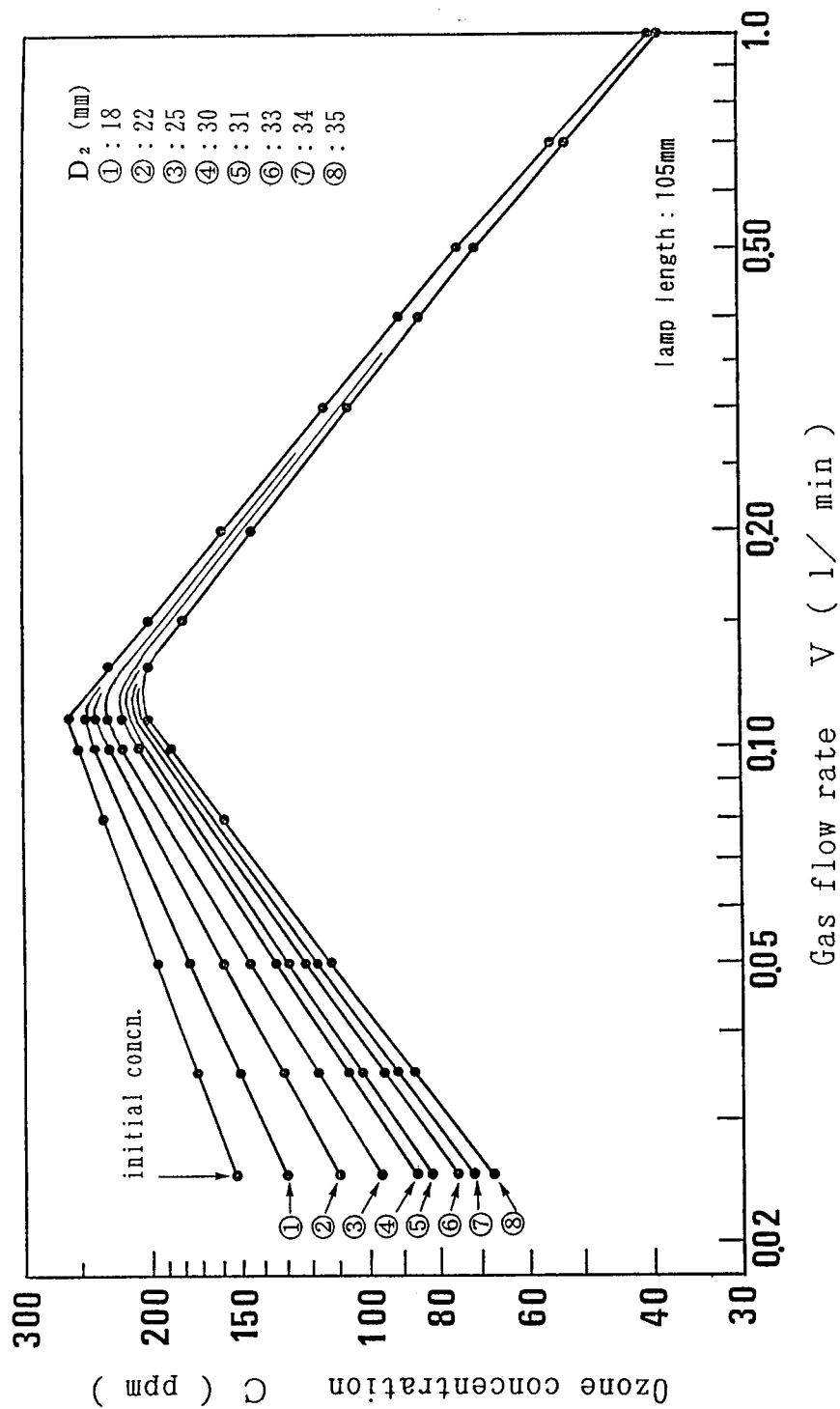


図3.24 各環状路外径におけるガス流量と残留オゾン濃度の関係
 Fig.3.24 Relation between gas flow rate and residual ozone concentration at various annular outside diameters

に変化させて実験を行なった。

initial concn. で示したデータは、分解操作を行なわない場合のものであり、図 3.3 の結果に対応している。

供給ガス中のオゾンは二重管の環状路で紫外線の照射を受けて分解し、全測定流量域において、初期オゾン濃度よりも低い値の残留オゾン濃度となっている。しかも、流量が少ないほど分解が顕著になっている。

また、同じ流量について見ると、環状路外径が大きいほど残留オゾン濃度は低下しており、分解反応が良く進行している。このことは、同一流量下ではガス流路の断面積が大きくなれば、一定時間に一定断面を通過するガスの線速度 [cm/s] が小さくなり、紫外線の照射を長時間受けること、ならびに環状路外径が大きいほど吸光量も増大することになり、それだけ多く分解反応が進行するためである。

ここで、前章 2.3.9 で考察したときのモデルを再度適用すると、オゾンの分解量は以下の様に示される。

$$-(N_A/RT)(dC/1000) = \Phi_d \pi D_1 dL I_0' \{1 - 10^{-\epsilon' C (D_2 - D_1)/2}\} (1/V \cdot 1000) \quad (3.8)$$

C : オゾン濃度 atm, N_A : アボガドロ数 molec/mol,
R : 気体定数 0.082 l·atm/mol·K, T : 絶対温度 K,
 D_1 : ランプ外径 cm, D_2 : 環状路外径 cm,
 L_2 : ランプ有効長さ cm,
 I_0' : ランプの D_1 における 254nm の光強度 quanta/cm²·sec,
 ϵ' : オゾンの 254nm 光の吸光係数 l/atm·cm,
V : 流量 l/min, Φ_d : オゾン分解の量子収率

(3.8) 式を $L ; 0 \rightarrow L_2$, $C ; C_0 \rightarrow C$ で積分する。但し、 C_0 はオゾンの反応管入口濃度、 C を出口濃度とする。

$$-(N_A/RT) \int_{C_0}^C dC / \{1 - 10^{-\epsilon' C (D_2 - D_1)/2}\} = \Phi_d \pi D_1 L_2 I_0' \cdot (1/V)$$

$\pi D_1 L_2 I_0' \equiv \beta$, $2.303 \epsilon' (D_2 - D_1)/2 \equiv \gamma$ とおき、積分を実行して、

$$(N_A/RT) \{(C_0 - C) + (1/\gamma) \ln \{(1 - e^{-\gamma C_0}) / (1 - e^{-\gamma C})\}\} = \Phi_d \beta / V \quad (3.9)$$

を得る。 γC_0 が十分小さいときは、 $C_0 > C$ であるから γC も十分小さく、 $1 - e^{-\gamma C} \cong \gamma C$ であるから、

$$(N_A/RT) (1/\gamma) \ln(C_0/C) = \Phi_d \beta / V$$

または、

$$\ln(C/C_0) = -(RT/N_A) \cdot \Phi_d \beta \gamma \cdot (1/V) \quad (3.10)$$

を得る。

従って、

$$\ln(C/C_0) = -(RT/N_A) \phi_d \pi D_1 L_2 I_0' \cdot 2.303 \epsilon' \{(D_2 - D_1)/2\} \cdot (1/V) \quad (3.11)$$

であるから、

- ① C/C_0 の対数の $1/V$ に対する点綴は、ランプ露出長さと環状路幅が一定のとき、0 を通る勾配負の直線となり、
- ② 勾配の絶対値は、ランプ長に比例し、
- ③ 環状路幅に比例するはずである。

本実験では $\epsilon' = 130/\text{atm} \cdot \text{cm}$, $D_2 = 3.1\text{cm}$, $D_1 = 1.3\text{cm}$, C_0 は最大で 300ppm , すなわち $300 \times 10^{-6}\text{atm}$ であるから、

$$\gamma C_0 = 3.5 \times 10^{-2}$$

となり、(3.10) 式が適用できる。

そこで、図3.24の実験結果について、①～③の状況が成立しているかどうか検証してみることにする。

図3.24の結果から $\ln(C/C_0)$ と $1/V$ の点綴に作り直した結果を図3.25に示した。

図3.25から次のことが言える。

- (1) $1/V \leq 2 \text{ (min/l)}$ の場合、各環状路外径 D_2 すなわち環状路幅 $(D_2 - D_1)/2$ に関して、0 を通り勾配が負の直線群が得られた。すなわち (3.11) 式が成立している。
- (2) $1/V > 2 \text{ (min/l)}$ の場合、 D_2 が大きいほど $1/V$ の増加に伴い直線の勾配が減少して直線関係を示さなくなる。流量 V の小さいところでは、環状路内の流れが一定でなくなると考えられる。
- (3) $1/V$ が一定では、 D_2 が大きいほど分解量も多くなる。

図3.25で示される、原点を通る直線部分について、勾配の絶対値 $k_{(D_2)}$ を環状路幅 $(D_2 - D_1)/2$ に対してプロットした結果を図3.26に示した。図中のグラフは0 を通り、正比例の直線を示した。従ってこの図は、ランプ長 L が一定の場合について得られたものであることから、(3.10) 式を検証するものである。

今、分解率 X_d は次式によって定義される。

$$X_d = (C_0 - C)/C_0 \quad (3.12)$$

従って、

$$\begin{aligned} \ln(C/C_0) &= \ln(1 - X_d) \\ \therefore \ln(1 - X_d) &= -(RT/N_A) \cdot \phi_d \beta \gamma \cdot (1/V) \end{aligned} \quad (3.13)$$

となる。

実験結果は、逆転域以上の流量では $X_d < 0.2$ である。 $\ln(1 - X_d) \doteq -X_d$ なる近似は、 $X_d \leq 0.2$ で誤差12%程度以下である。この程度の誤差を許容すれば、

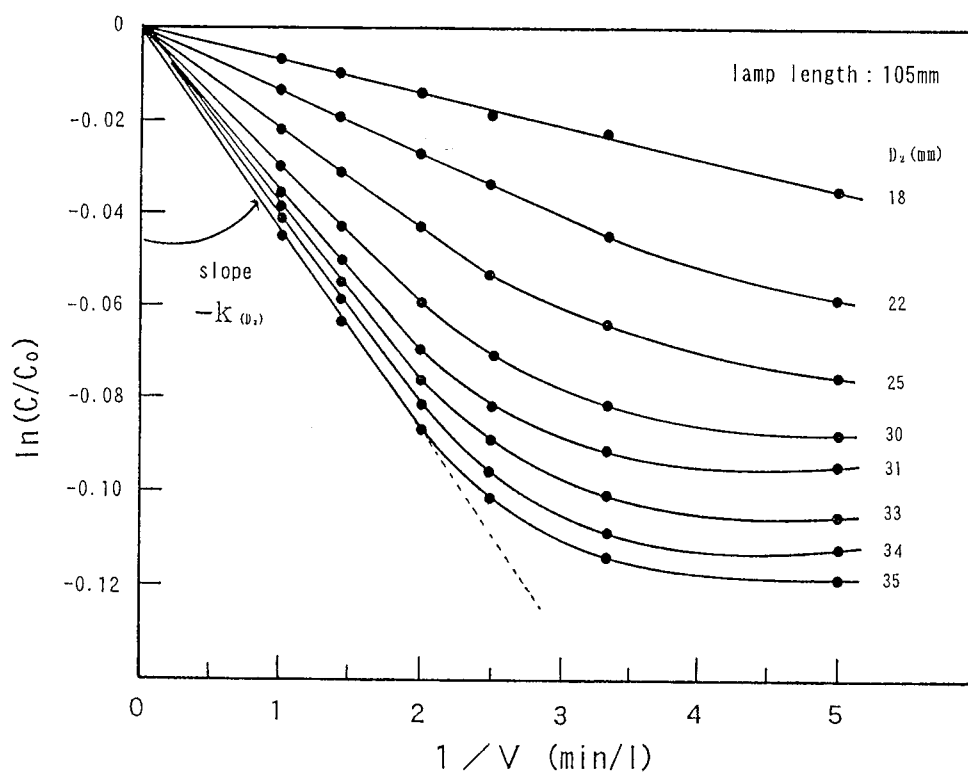


図3.25 各環状路外径 D_2 での空気流量の逆数 $1/V$ に対するオゾンの残留率の変化
 Fig.3.25 Change in fraction of residual ozone in each annular outside diameters D_2 , for various reciprocals of air flow rate $1/V$

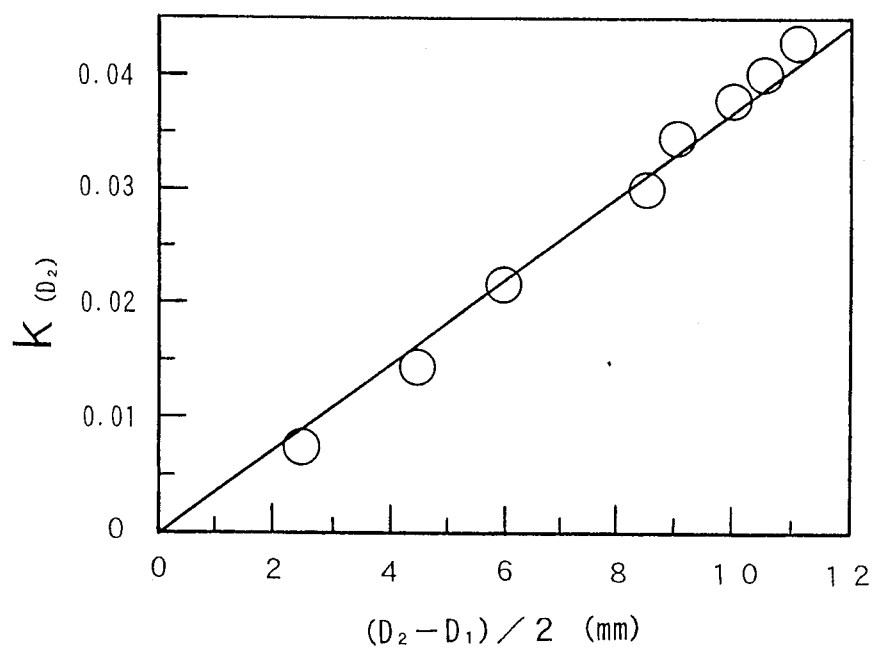


図3.26 環状路幅 $(D_2 - D_1)/2$ 対 $k(D_2)$ のプロット
 Fig.3.26 Plots of $(D_2 - D_1)/2$ vs. $k(D_2)$

$$X_d = -2.303 \cdot (RT/N_A) \cdot \phi_d \pi D_1 I_0' \cdot \epsilon' \cdot L \cdot \{(D_2 - D_1)/2\} \cdot (1/V) \quad (3.14)$$

$$\therefore X_d \cdot \{1/(D_2 - D_1)\} = - (RT/N_A) \cdot \phi_d \pi D_1 I_0' \cdot 2.303 \epsilon' \cdot L/2 \cdot (1/V) \quad (3.15)$$

従って、 L が一定では、 $X_d/(D_2 - D_1)$ と $1/V$ のプロットは、ランプ設計に利用できる線図を与えることになる。プロットの結果を図3.27に示す。

以上の結果は、図3.27を基として装置設計上必要な $1/V$ 、 D_2 、 X_d 三者相互の関係を容易に読み取ることができる。

3.4.2(2) 露出長さと分解率の関係

本項では、二重管の環状路外径 D_2 を一定(31mm)にして、内管の紫外線ランプの露出長さ L (図3.20(b))を変化させ、環状路にオゾンを含む空気を供給しながらオゾンレスランプの光(主力波長 254nm)を照射してオゾンを分解するときの、供給ガス流量 V と残留オゾン濃度 C との関係を調べた結果について述べる。

図3.28に、ランプの各露出長さにおける供給ガス流量と残留オゾン濃度の関係を示した。露出長さ L は、図3.20(b)の L を 1, 2, 5, 10, 20, 40, 80, 105mmの8通りに変化させた。横軸にガス流量 V l/min, 縦軸に残留オゾン濃度 C ppmを各々対数目盛でとった。

供給ガス中のオゾンは紫外線(254nm)照射を受けて分解し、測定全流量域(0.025～10 l/min)において、初期オゾン濃度よりも低い値の残留オゾン濃度となった。しかし、流量が約0.11 l/min以下の流量域、すなわち逆転域では分解反応がとくに顕著であった。しかし、これまでの結果から逆転域は反応状態として必ずしも良いものではないこと、ならびに操作上採用することのない流量域であることから、ここでも取り扱いの対象外とする。

図3.28 を基にして、縦軸に $\ln(C/C_0)$ を、横軸に $1/V$ をとってプロットし、図3.29を得た。図3.29から次のことが言える。

- (1) $1/V \leq 2$ (min/l)の場合、各露出長さ L に関して、0を通り勾配が負の直線群が得られた。
- (2) $1/V > 2$ (min/l)の場合、 L が大きいほど、 $1/V$ の増加に伴い直線の勾配が減少して直線関係を示さなくなる。
- (3) $1/V$ が一定では、 L が大きいほど分解量も多くなる。

図3.29 の直線群の勾配の絶対値 $k_{(L)}$ を縦軸に、露出長さ L を横軸にとったプロットを図3.30に示した。図から次のことが言える。

- (1) $L < 10$ mmでは、 L の増加に伴う $k_{(L)}$ の増加の割合は極めて顕著である。
- (2) $L \geq 10$ mmでは、 L の増加に伴う $k_{(L)}$ の増加の割合は穏やかである。
- (3) $L \leq 80$ mmでは、 $k_{(L)}$ はあまり変化しない。ここで、80mmは丁度フィラメント間距離に相当している。

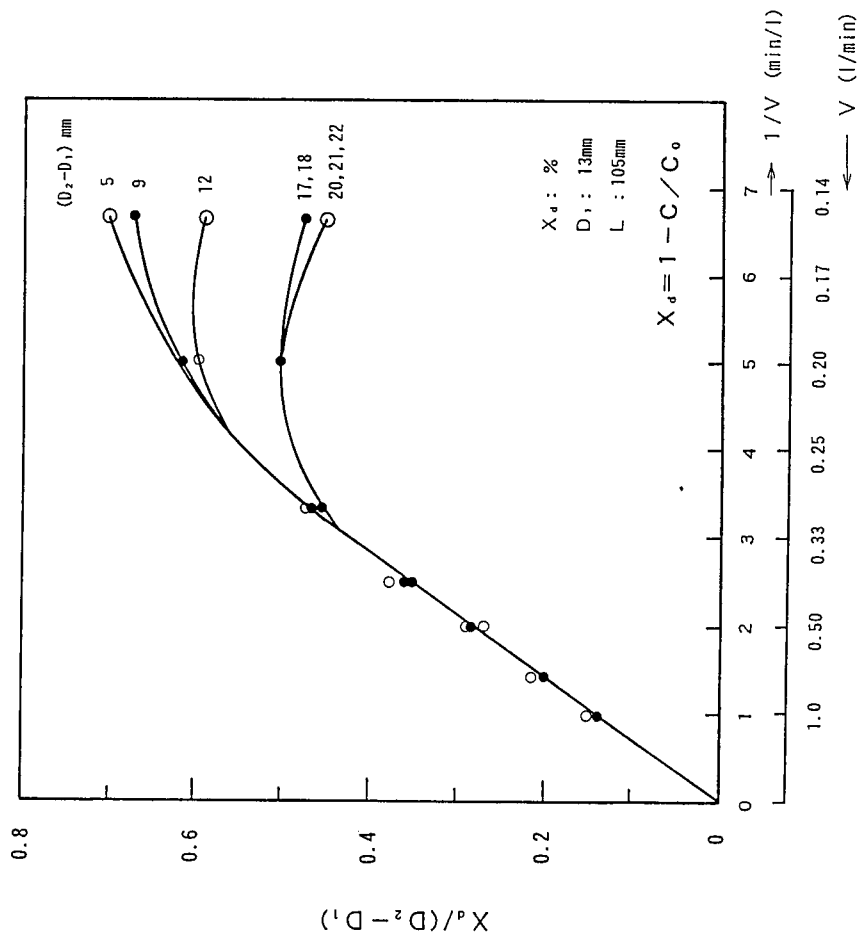


図3.27 各環状路差 ($D_2 - D_1$) 当りの分解率 X_d と流量の逆数 $1/V$ の関係
Fig. 3.27 Relation between the decomposition ratio per annular difference $X_d / (D_2 - D_1)$ and various reciprocals of gas flow rate $1/V$

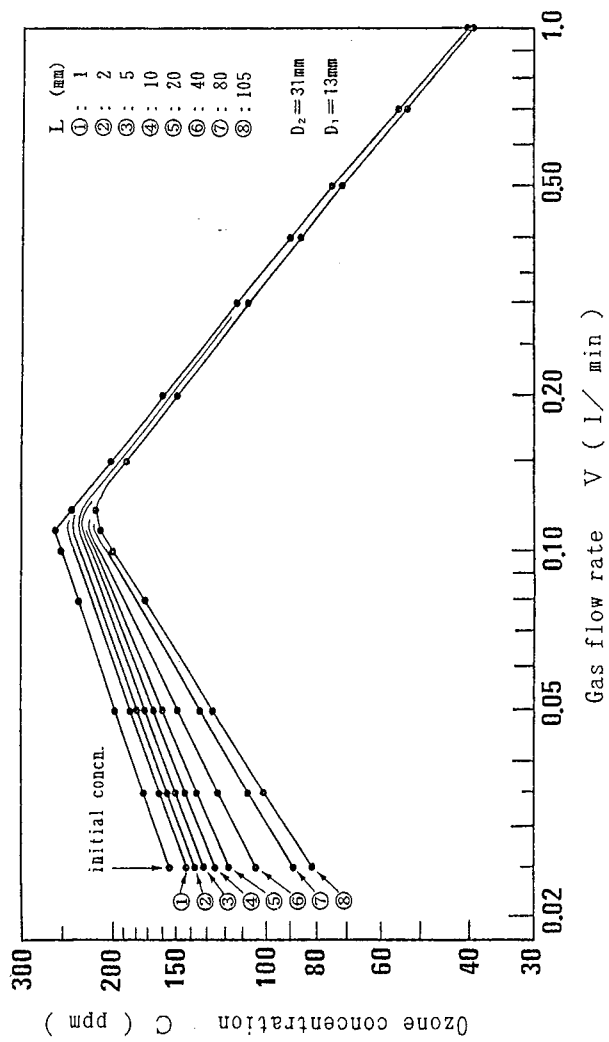


図3.28 各露出長さまでのガス流量と残留オゾン濃度の関係
Fig. 3.28 Relation between gas flow rate and residual ozone concentration at various exposing lengths

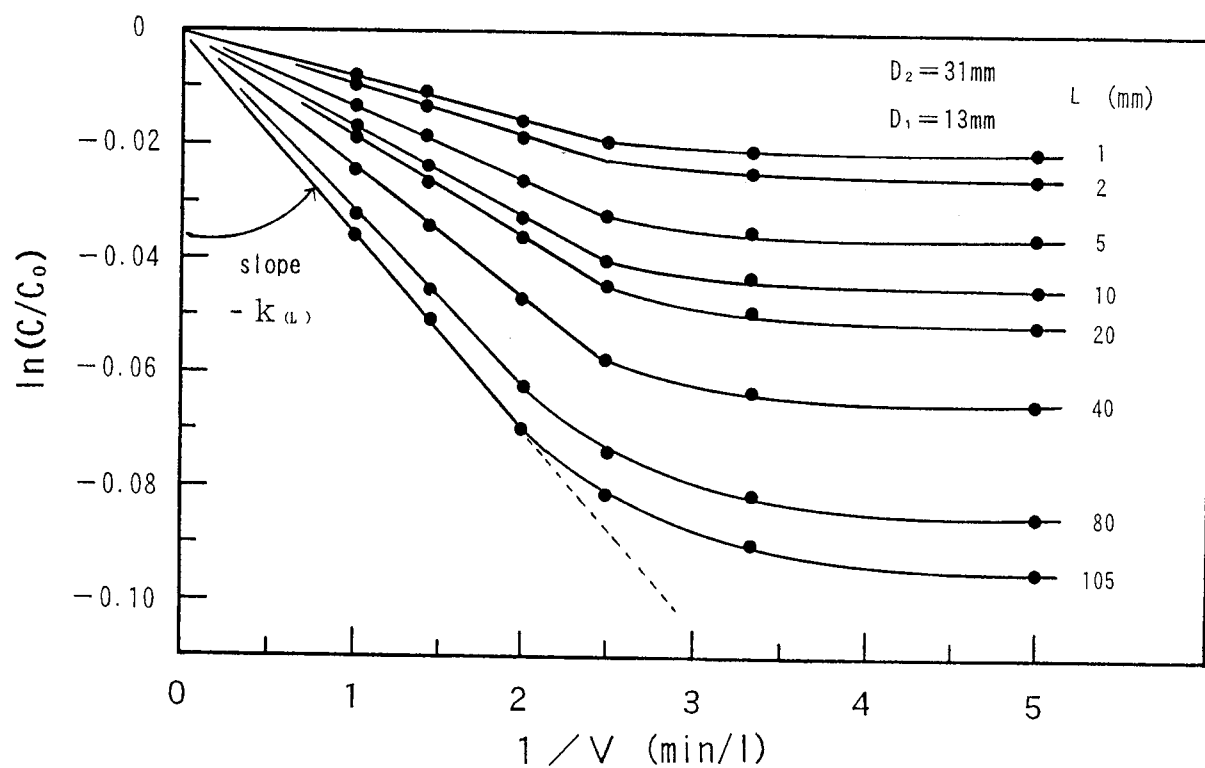


図3.29 各露出長さ L での空気流量の逆数 $1/V$ に対するオゾンの残留率の変化
 Fig.3.29 Change in fraction of residual ozone in each exposing length L , for various reciprocals of air flow rate $1/V$

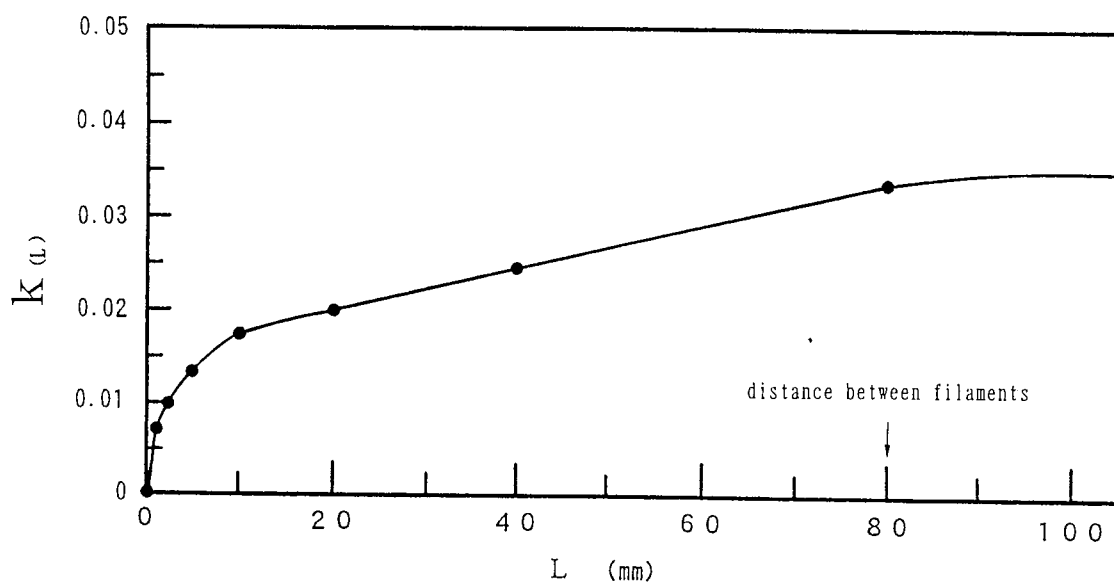
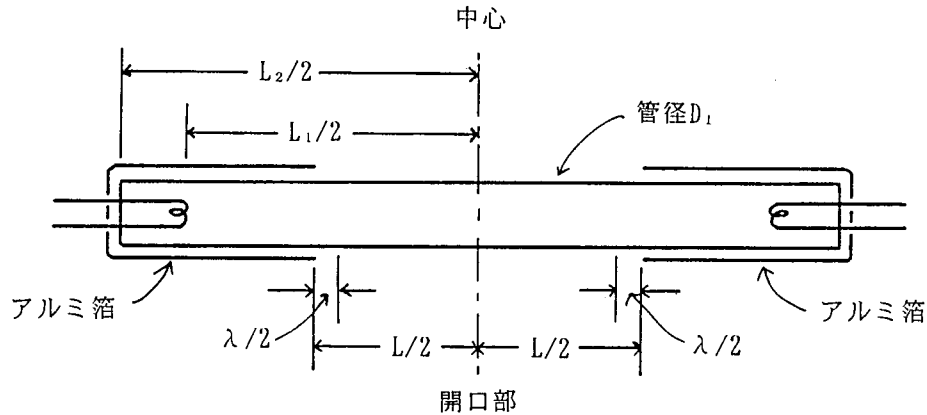


図3.30 露出長さ L 対 $k(L)$ のプロット
 Fig.3.30 Plots of L vs. $k(L)$

ここで問題とすべきことは、(3.11)式が成立するならば、 $k_{(L)}$ は L に比例する結果が期待されるはずであることと矛盾することである。

以下に、図3.30の結果の定性的説明を試みる。

本実験のランプ部分を模式的に示すと次の様になる。



アルミ箔で覆われた部分の光は、ランプの管壁を透過し、アルミ箔に反射される。これを繰り返して長さ L の開口部に達するであろう。従って、アルミ箔で覆ったことは、光を集光する効果を生んでいると考えられる。この集められた光は開口部両端の極く短い距離 λ の部分で外部に放射されよう。管壁の透過率とアルミ箔の反射率が1以下であることを考えて、アルミ箔で覆われた光は比率 y で集光されれるとする ($0 < y < 1$)。

(1) $0 < L \leq \lambda$

光の全量が λ に集中し、開口長 L に比例して外部に放射されよう。全放射光束 β_1 は、 $\beta \equiv \pi D_1 L_2 I_0'$ に注意して、次式となる。

$$\beta_1 = \pi D_1 L I_0' (L_2 / \lambda) y = y \beta (L / \lambda)$$

(2) $\lambda \leq L \leq L_1$

集光量と開口部光の合計が全放射光束 β_2 となり、次の様になる。

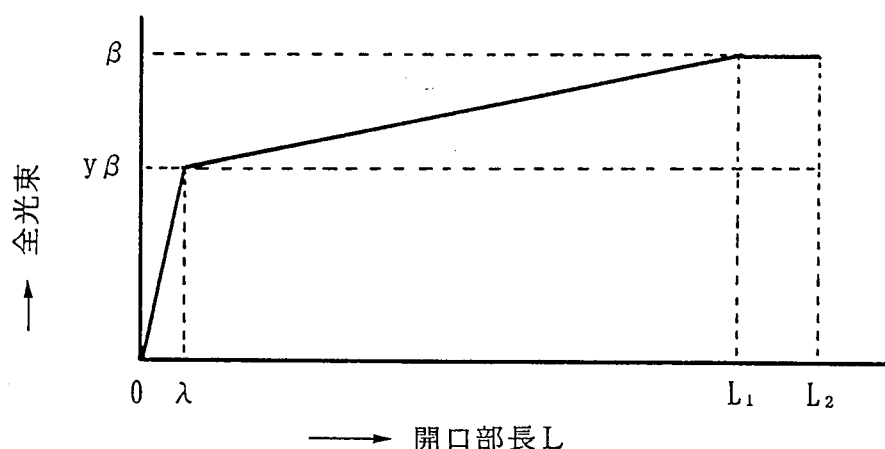
$$\begin{aligned} \pi D_1 (L_2 - L) I_0' y &= \pi D_1 \lambda I_2' \quad ; \quad I_2' \text{ は集光した光の強度} \\ \beta_2 &= \pi D_1 \lambda I_2' + \pi D_1 L I_0' \\ &= \pi D_1 (L_2 - L) I_0' y + \pi D_1 L I_0' \\ &= y \cdot \pi D_1 L_2 I_0' + (1 - y) \pi D_1 L I_0' = y \beta + (1 - y) \beta (L / L_2) \end{aligned}$$

(3) $L_1 \leq L \leq L_2$

フィラメント以遠はオゾン分解に有効な光の発光はないと考え、全放射光束 β_3 は一定となる。

$$\beta_3 = \pi D_1 L_2 I_0' = \beta$$

(1)～(3)で得られた β_1 、 β_2 、 β_3 を模式図で示すと、次の様になる。



この模式図の傾向は、図3.30の実験結果に良く対応している。オゾン生成に対するランプの開口長依存性がこの模式図の様にならず、図3.15の様に単純な比例関係となったのは、オゾン生成に有効な185nm光は、ランプ管材料の透過率がかなり小さく、また、アルミ箔(酸化被膜があり、185nm光を吸収する。254nm光の吸収率は小さい)の反射率も小さいために集光効果が殆どなかったためと考えられる。従って、本来は、オゾン分解もランプ長さに比例する形式、つまり(3.11)式が成立すると考えられる。

3.5 結言

本章では、反応器の環状路外径、ならびにランプの露出長さが及ぼすオゾン生成および分解性能への影響を検討した。

(1) 環状路外径と生成オゾン濃度の関係

環状路外径を変化させてオゾンの生成を行なった結果、供給ガス流量が0.1 l/min以上の範囲では、環状路外径が大きいほど生成オゾン濃度が高くなる傾向を示した(図3.3および図3.4)。また、流量が0.025~0.1 l/minの範囲では、生成オゾン濃度は流量の減少と共に高くなって行き、0.1 l/min 付近から急激に減少する傾向が明確に認められた。

純酸素と空気とのオゾン生成濃度比に関しては、同一流量、同一環状路外径で、実験結果では4となり、この値は吸光度の比の計算結果4.4と良く一致した。

環状路外径 $D_2=34\text{mm}$ について、一般石英製と合成石英製のランプを用いた実験結果を比較すると、合成石英製ランプの方が酸素、空気を原料としたときの生成オゾン濃度が共に20%程高い。これはオゾン生成に有効な185nm光の強度が大きいことによる。

本実験では、生成オゾン濃度が低いことから、供給ガスである空気または酸素ガスの酸素濃度は一定と見なせる。一方、生成オゾン濃度の増大は分解反応の増大をきたす。そこで、流量の多い場合、すなわち反応時間が極めて短く、オゾン分解反応が無視できる場合について、オゾン生成速度と環状路外径との関係を吟味し、直線関係(3.3式)で表されることを示した。供給ガスが空気と純酸素のときの直線の勾配の比は約4.5となり、純酸素と空気の場合の吸光度比4.4に近い値となった。

(2) 露出長さと生成オゾン濃度の関係

オゾンランプの露出長さ L を変化させてオゾンの生成を行なった結果、 L が長いほど生成オゾン濃度が高くなることが分かった(図3.10)。

露出長さと生成オゾン濃度の関係を明確にするため、各露出長さ L での生成オゾン濃度の実測値と、 $L=105\text{mm}$ のときの生成オゾン濃度から算出した、単位当り長さに割り付けたオゾン生成濃度から求めた長さ L での生成オゾン濃度の値とを比較した(図3.11)。その結果、 0.1 l/min 以上の流量では実測値と計算値とがほぼ一致した。

さらに、具体的な設計作業において重要な、吐出オゾン濃度 C 、ランプの露出長さ L 、ガス流量 V の三者間相互の関係について検討し、単位露出長さ当りの生成オゾン濃度 $Z_L(\text{ppm/mm})$ 、露出長さ $L(\text{mm})$ 、および流量の逆数 $1/V(\text{min/l})$ による実験式(3.7式)を得た。

(3) 環状路外径とオゾン分解率の関係

ランプの露出長さ L を一定(105mm)とし、二重管の環状路外径 D_2 を変化させ、環状路にオゾン含有空気を供給しながら紫外線 254nm 光を照射してオゾンを分解するときの、供給ガス流量 V と残留オゾン濃度 C との関係(図3.24)を調べ、以下の結果を得た。

- ①供給ガス中のオゾンは紫外線 254nm 光照射により分解し、全測定流量域において、初濃度よりも低い値の残留オゾン濃度となる。しかも、流量が少ないほど分解が顕著になっている。
- ②同一流量では環状路外径が大きいほど分解反応が進行する。このことは、同一流量下ではガス流路の断面積が大きくなれば、一定時間に一定断面を通過するガスの線速度 $[\text{cm/s}]$ が小さくなって紫外線 254nm 光の照射を長時間受けることと、環状路外径が大きいほど吸光量も増大して分解反応がより進行するためである。

第2章の2.3.9で取り扱ったモデルを基に(3.11)式を導き出し、

- ① C/C_0 の対数の $1/V$ に対する点綴は、ランプ露出長さと環状路幅が一定のとき、 0 を通る勾配負の直線となり、
- ②勾配の絶対値は、ランプ長に比例し、

③環状路幅に比例する

が成立していることを検証した(図3. 25および図3. 26)。

ランプ長 L が一定のとき, 分解率 X_d が小さい場合に成立する理論式(3. 15式)を参考にして, 装置設計上必要な $1/V$, D_2 , X_d 三者間相互の関係を容易に読み取ることができる図を実測データをもとに作成した(図3. 27)。

(4)露出長さとオゾン分解率の関係

環状路外径 D_2 を一定(31mm)にし, ランプの露出長さ L を変化させ, 環状路にオゾンを含む空気を供給しながら紫外線254nm光を照射してオゾンを分解するときの, 供給ガス流量 V と残留オゾン濃度 C との関係を調べた(図3. 28)。

いずれの露出長さにおいても, 測定全流量域(0. 025~10 l/min)において, 初濃度よりも低い値の残留オゾン濃度となった。

上記の結果を基にして, $\ln(C/C_0)$ と $1/V$ の関係を求め(図3. 29),

- ① $1/V \leq 2$ (min/l) の場合, 各露出長さ L に関して, 0 を通り勾配が負の直線群が得られた。
- ② $1/V > 2$ (min/l) の場合, L が大きいほど, $1/V$ の増加に伴い直線の勾配が減少して直線関係を示さなくなる。
- ③ $1/V$ が一定では, L が大きいほど分解量も多くなる。
を明らかにした。

さらに, 直線群の勾配の絶対値 $k_{(L)}$ と露出長さ L の関係は(図3. 30),

- ① $L < 10\text{mm}$ では, L の増加に伴う $k_{(L)}$ の増加の割合は極めて顕著である。
- ② $L \geq 10\text{mm}$ では, L の増加に伴う $k_{(L)}$ の増加の割合は穏やかである。
- ③ $L \leq 80\text{mm}$ では, $k_{(L)}$ はあまり変化しない。ここで, 80mmは丁度フィラメント間距離に相当している。

という特徴的傾向があった。この傾向を, 254nm光の管内反射についてモデルを立て, 定性的に説明した。

3. 6 引用文献

- 1) 渡辺文夫, 照学誌, 75, 288~295 (1991).
- 2) 渡辺文夫, 照学誌, 72, 591~595 (1988).
- 3) 藤田重文, “化学工学 I”, 岩波全書 (1967) p. 25.
- 4) 日本化学会編, “化学便覧(基礎編)”, 改訂 2 版, 丸善 (1984) p. 667.
- 5) 化学工学協会編, “化学工学便覧”, 丸善 (1958) p. 112.
- 6) 渡辺文夫, 照学誌, 73, 57~61 (1989).

第 4 章 二酸化炭素または水の オゾン化への影響

4.1 緒言

第 1 章 3 節で述べた様に，紫外線による空気および酸素からのオゾン生成については，共存成分が過剰エネルギーの除去体として，あるいはオゾンとの物理的・化学的過程によって，その分解促進剤として作用する。

本章では，共存成分である二酸化炭素または水が，オゾンの生成や分解に及ぼす影響を様々な条件で詳細に検討し，紫外線ランプによって所定濃度あるいは所定速度のオゾン生成を実現するための設計指針基礎を得ることを目的とする。

第 2 節では，供給ガス中の二酸化炭素濃度の変化が，紫外線照射によるオゾン生成にどのような影響を及ぼすかを検討する。

第 3 節では，原料空気中に共存物として存在する水分がオゾンの生成と分解とに及ぼす影響について検討する。このことについては，空気清浄機の特許出願¹⁾として簡単な報告があるが，詳細は明らかでない。

4.2 生成に及ぼす二酸化炭素の影響²⁾

4.2.1 実験装置および実験方法

本実験では，供給ガス中の二酸化炭素濃度を 4 通り (5, 10, 20, 30%) に変化させて，生成オゾン濃度の測定を行なった。なお，供給ガス中の二酸化炭素濃度は二酸化炭素検知管による測定値からそれぞれ決定した。

供給ガス流量 V は，各濃度について 0.025～10 l/min の範囲で実験を行なった。また，供給ガスの温度，湿度は生成オゾン濃度に影響を与えるので，これらは一定 (26℃, 3%) に保った。

実験装置は図 2.16 と同様である。エアポンプおよび二酸化炭素ガスボンベで発生したガスを混合させたあと乾燥し，温度・湿度，および流量 V l/min を測定した後に第二反応器に供給する。反応器内に供給された混合ガスは低圧水銀ランプの紫外線照射によりオゾン化し，第二検出部にオゾン含有ガスとして送り出される。これを試料ガス吸引ポンプで採取して生成オゾン濃度を測定する。この実験では，コック 1 により第一反応器をバイパスする。また，コック 2 により第二反応器への供給ガス流量を調節する。

反応器およびオゾン検出部の仕様は前章の図 2.17 と同様である。反応器は第一，

第二とも主力輝線波長185nmおよび254nm，入力8Wの棒状一般石英製低圧水銀ランプを内管，枝付きパイレックスガラス製円筒を外管とし，両端をシリコンゴム板で封鎖した二重管である。ランプは東洋電子興業㈱製のGL-8QZの既製品で，有効長さは105mm，フィラメント間距離は80mm，二重管の環状路内径は13mm，外径は31mmである。

低圧水銀ランプの強度とスペクトルは第2章の場合と同じである。

4.2.2 実験結果および考察

図4.1に供給ガス中の二酸化炭素濃度と生成オゾン濃度との関係を示す。図4.1は供給ガス流量 V l/minを横軸，生成オゾン濃度 C ppmを縦軸とする両対数グラフである。

全体的な傾向としては，第2章で述べた酸素の場合と同様に，供給ガス流量 V が0.1 l/min近辺までの間に極大点の存在が認められた。また，供給ガス中の二酸化炭素濃度を高くしていくと，生成オゾン濃度が低下する傾向を示した。この低下率は，多流量域では小さくなっている。生成オゾン濃度の最大値は，二酸化炭素濃度が高くなるほど大きい流量域で認められた。

ここで，空気での生成オゾン濃度に対する各二酸化炭素濃度における生成オゾン濃度の比率について調べる。

図4.2は，空気原料での生成オゾン濃度を1としたときの各二酸化炭素濃度での生成オゾン濃度の比率を示したものである。極大値を示す流量以上の供給ガス流量で0.5 l/minまでの場合について，横軸に供給ガス流量 V l/min，縦軸に生成オゾン濃度の比率を示した。

図4.2においてもグラフ上では酸素の場合と同様の形状となるが，酸素とは逆に二酸化炭素濃度が高いほど，生成オゾン濃度の比率は低くなっていく。

図4.2について述べたことを更に詳しく考察するために，図4.3には供給ガス中の二酸化炭素濃度と生成オゾン濃度の比率の関係を示した。

図4.3では，横軸 X に供給ガス中の二酸化炭素濃度(vol%)および酸素濃度(vol%) (上辺の横軸)をとり，縦軸 Y には生成オゾン濃度の比率を示した。

ここで，供給ガス中の酸素濃度は，二酸化炭素濃度から次の様に計算した。

二酸化炭素濃度	酸素濃度
5 %	$(100 - 5) \times 0.2 = 19\%$
10 %	$(100 - 10) \times 0.2 = 18\%$
20 %	$(100 - 20) \times 0.2 = 16\%$
30 %	$(100 - 30) \times 0.2 = 14\%$

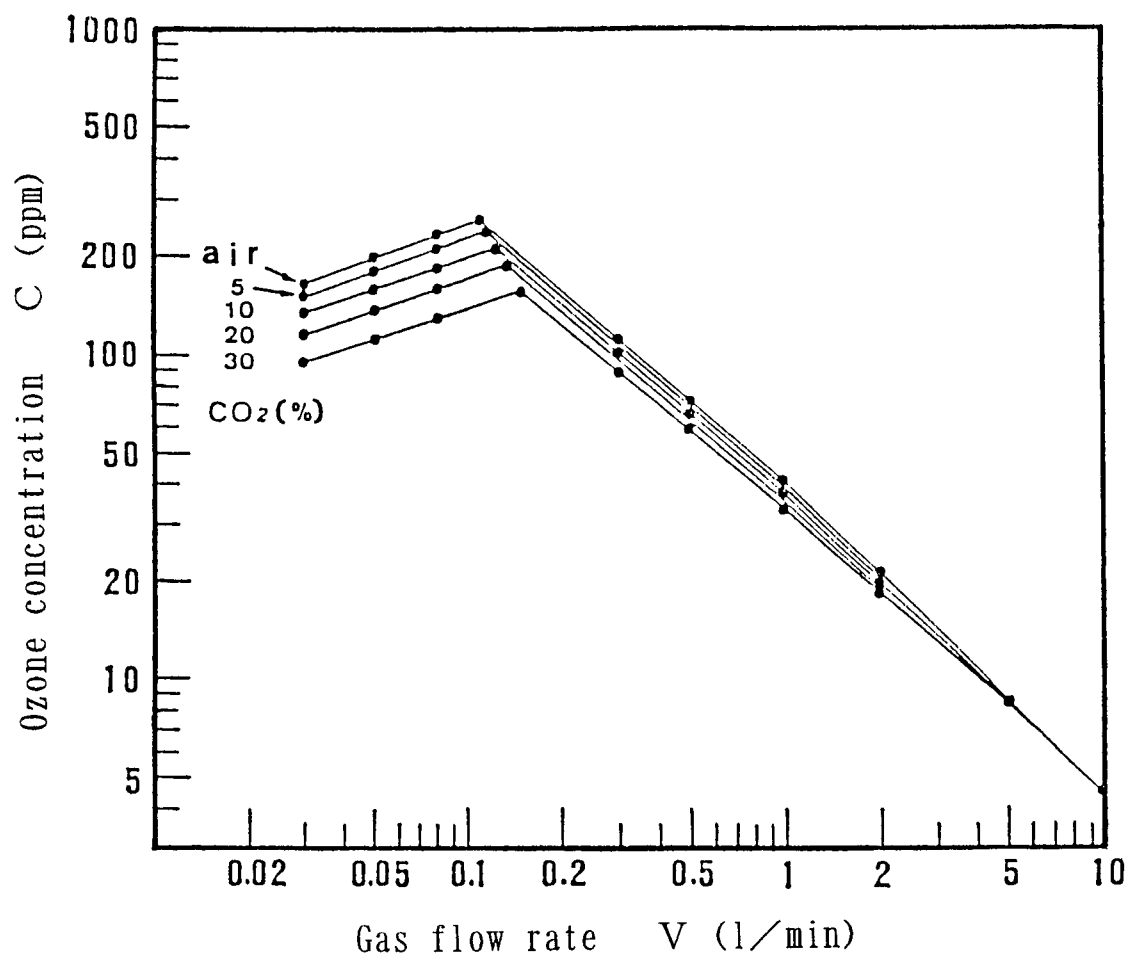


図4.1 オゾンの生成に対する二酸化炭素の影響
 Fig.4.1 Influence of carbon dioxide
 on the production of ozone

図4.3より、酸素濃度について見ると、多流量域においては直線関係 $Y = 0.03_5 X + 0.3$ (点線A) が成立している。勾配、切片ともに、第2章の図2.20の直線Bに近い値となっている。このことは、二酸化炭素の効果がほとんど希釈状態であり、二酸化炭素特有のオゾン生成抑制効果は小さいことを物語っている。

図4.3 に、酸素による吸光量について、空気の場合に対する比(η)を求めてみた結果を点線で示した。図2.20に見られるのと同様に、実験結果は比較的良い一致を示している。このことから、二酸化炭素の添加は、空気中の酸素の希釈効果としておもに現れると考えられる。

図4.1 の結果に見られる様に、多流量域では二酸化炭素を増加させても生成オゾン濃度が減少しなくなる傾向を示している。この傾向は流量が多くなると更に著しくなり、二酸化炭素を混合した効果はほとんどなくなる。このような現象の理論的根拠は現時点では明確にできないが、いずれにせよ、多流量域においては二酸化炭素の混入はオゾン生成に対する悪影響がないことが確認された。

次に、生成オゾン濃度の極大値について整理してみる。

図4.4は、図2.18および図4.1の極大点を一つのグラフにまとめたものである。横軸に供給ガス流量 V l/min, 縦軸に生成オゾン濃度 ppm をとり、各酸素濃度および各二酸化炭素濃度における生成オゾン濃度の極大値 C_{max} をプロットした。その結果、酸素のみの場合(A)と、二酸化炭素を添加した場合(B)とについて、それぞれ直線で表され、次式で整理できることが分かった。

$$\log C_{max(A)} = -4.81 \log V + 0.63$$

$$\log C_{max(B)} = 3.13 \log V + 0.96$$

C_{max} 以下のオゾン濃度を得る操作は、この2直線から派生する操作線(図中に点線で表示)から、酸素または二酸化炭素濃度と流量を選定することによって定まる。

酸素濃度変化の場合と二酸化炭素濃度変化の場合における、生成オゾン濃度の極大値が1本の直線で示されるならば、二酸化炭素の増加は単に酸素濃度の減少に関与するのみであると言えるが、実際には酸素濃度変化の場合と二酸化炭素濃度変化の場合とで異なった直線となるので、二酸化炭素の増加は単に酸素濃度の減少によることのみでなく、酸素のオゾン生成過程に直接何らかの影響を与えているか、環状路内の流動状態に著しい影響を与えているのではないかと考えられる。

4.3 湿度の影響

本節では紫外線によるオゾンの生成または分解を行なう場合に、低圧水銀ランプを軸とする二重管の環状路に供給する空気の相対湿度の変化が及ぼす影響について

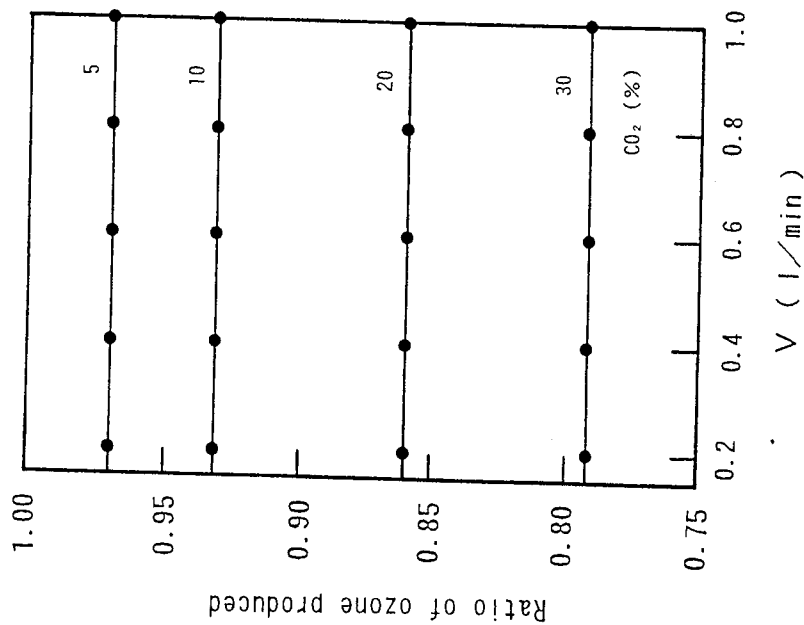


図4.2 空気原料での生成オゾン濃度を1としたときの
各二酸化炭素濃度での生成オゾン濃度の比率
Fig.4.2 Ratio of ozone produced at various carbon dioxide
concentrations, standardizing the produced ozone
concentration by using air

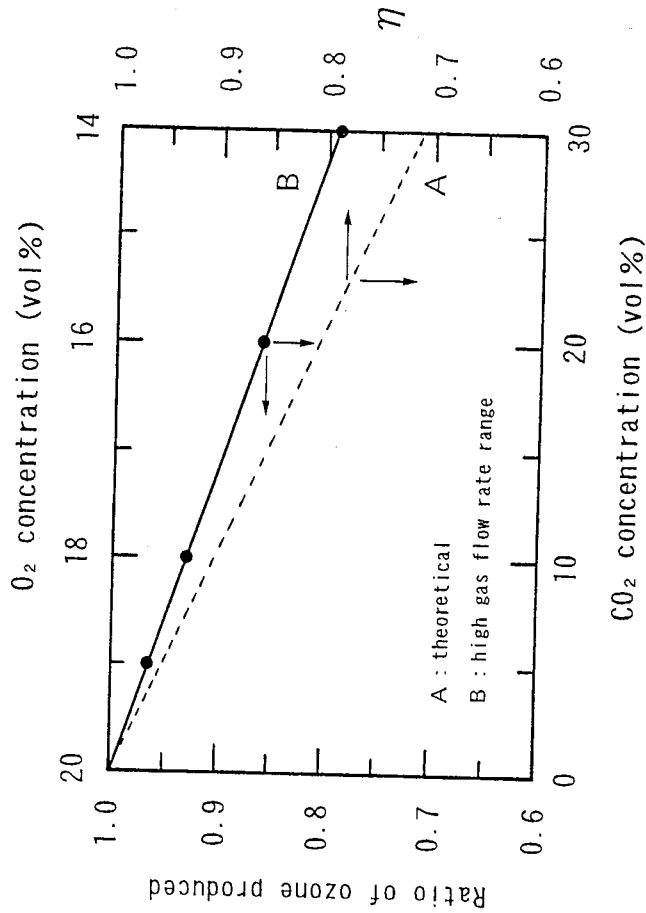


図4.3 空気原料での生成オゾン濃度を1としたときの
各二酸化炭素濃度での生成オゾン量の比率
(η : 二酸化炭素添加による酸素濃度低下に伴う吸光度の低下率)
Fig.4.3 Ratio of produced ozone quantity at various
carbon dioxide concentrations, standardizing
the produced ozone concentration by using air
(η : reduction ratio of oxygen absorbance due to the
concentration decrease by addition of carbon dioxide)

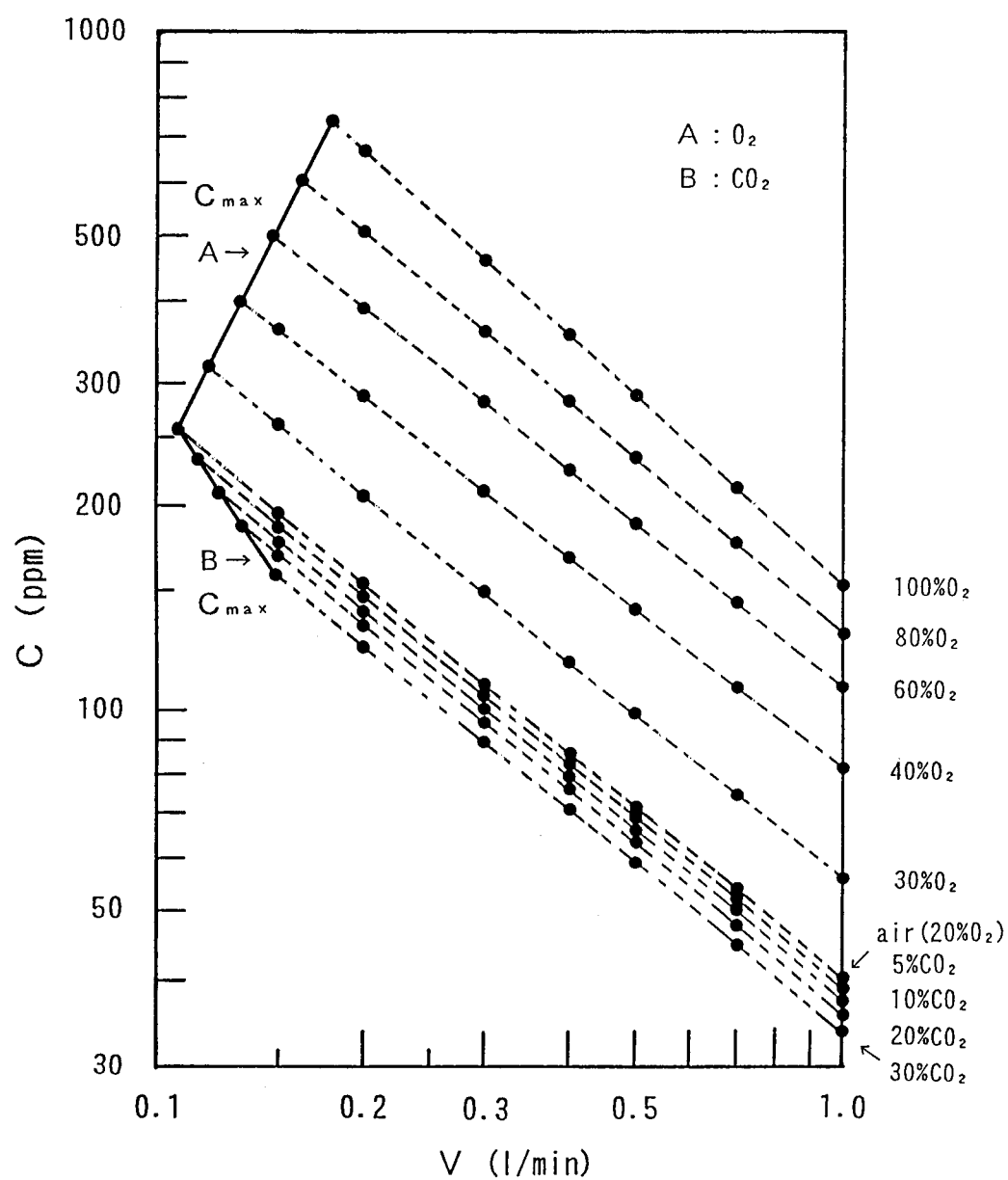


図4.4 各酸素濃度と各二酸化炭素濃度での生成オゾン濃度の最大値
 Fig.4.4 Plots of C_{max} vs. V for the concentration of O_2 and CO_2 in the flow gas

述べる。

まず、オゾン生成用ランプを軸とする二重管の環状路に、供給する空気(26℃)の相対湿度を11通り(0~100%)に変化させて、各相対湿度における生成オゾン濃度の測定を行なった。

次に、オゾンを紫外線の照射によって分解する場合に、共存物の存在として第1に水が考えられる。オゾンを紫外線または放電³⁾により生成する際には水の共存はオゾンの生成率を減少させる。同様のことが分解の場合にも考えられ、実測、検討しておく必要がある。

オゾン分解用ランプを軸とする二重管の環状路に供給するオゾン含有空気の相対湿度を10通り(0~80%)に変化させて、各相対湿度に於ける残留オゾン濃度を測定検討する⁴⁾。

本来、紫外線によるオゾンの生成量を調べるには紫外線 185nmの単色光の照射によって求めるべきであるが、現在一般に製造されている低圧水銀ランプでは直接それを行なうことが不可能である。そこで、別のランプを用いて紫外線 254nm光の放射によるオゾンの分解量を測定して、オゾン生成用ランプの生成オゾン量に補償することにより、185nm光放射のみによるオゾンの生成量を求めることが考えられる。

4.3.1 実験装置および実験方法

図4.5に、実験装置の全体図を示す。実験温度は26℃とした。エアポンプにより発生した空気気流(流量V l/min)は、乾燥器および加湿器で任意の湿度に設定され、湿度・流量を測定した後に、第一反応器内に送入される。反応器内に送入された空気気流は波長 185nmの紫外線照射により酸素のオゾン化が行なわれ、オゾン含有ガスが送出される。オゾン含有ガス中のオゾン濃度は、反応器の直後に設置されたオゾン検出部において測定する。

オゾンを分解する実験の場合には、オゾン分解用ランプを軸とする第二反応器を点灯することにより、第一反応器で生成されたオゾンを分解し、残留オゾン濃度を第二反応器で測定した。

4.3.2 実験結果および考察

4.3.2(1) 相対湿度と生成オゾン濃度の関係

図4.6に、各相対湿度 ψ %における供給ガス(空気)流量V l/minと生成オゾン濃度C ppmの関係を示した。なお、グラフは横軸をV、縦軸をCとする両対数グラフである。

図4.6より、いずれの相対湿度においても、供給ガス流量を徐々に減少させてい

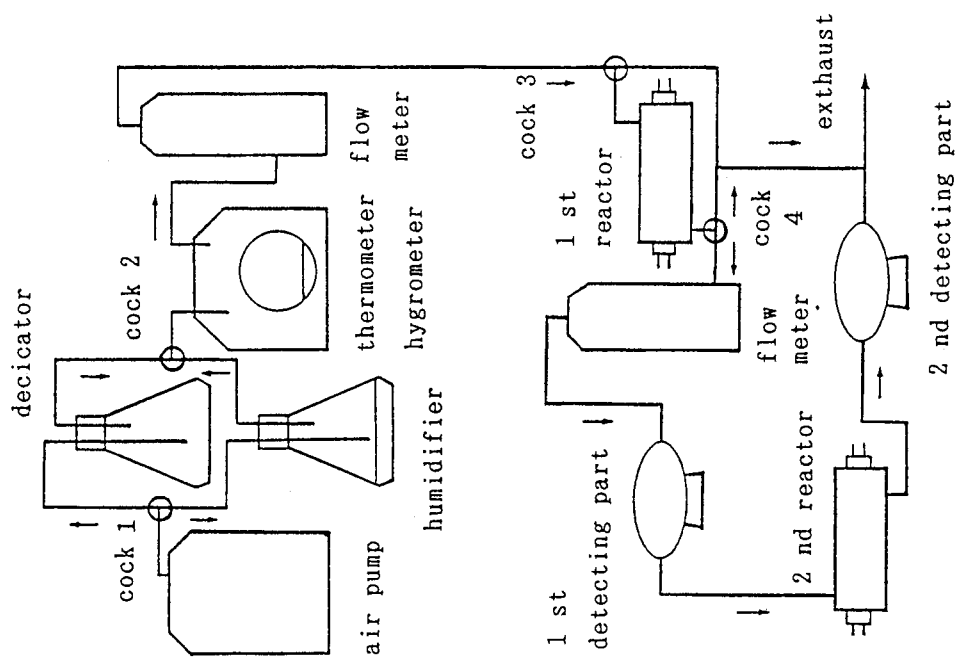


図4.5 実験装置全体図

Fig. 4.5 Schematic diagram of the apparatus

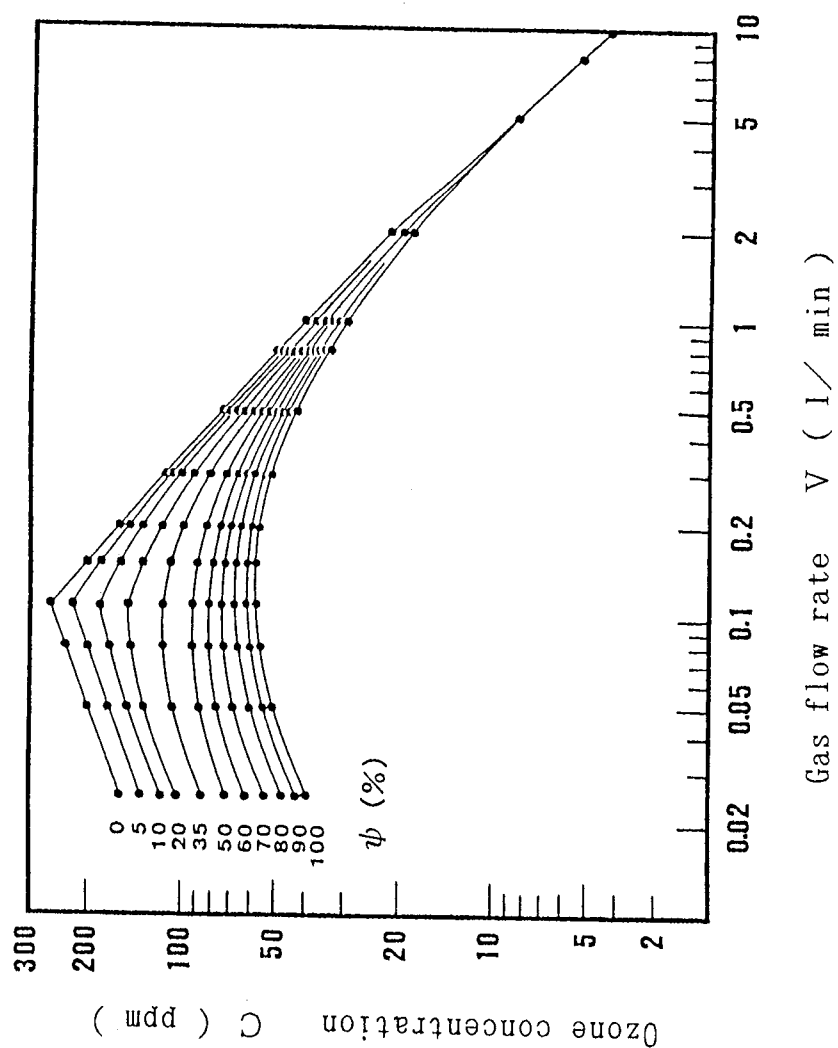


図4.6 種々の相対湿度でのガス流量と生成オゾン濃度の関係

Fig. 4.6 Relation between gas flow rate and produced ozone concentration at various humidity conditions

くと、生成オゾン濃度が増加から減少へと転ずる「極大点」が存在することが再確認された。

ψ と C の関係については、 V が 2 l/min 以下では ψ が高くなるほど C は全体的に低い値となり、グラフの形も、極大値を交点とする勾配の急な 2 本の直線から、緩やかな曲線へと変化していく傾向が見られた。また、 V が 5 l/min 以上では相対湿度 ψ の影響がほとんど見られないことも確認された。

ここで V が大きい場合に、生成オゾン濃度は原料空気の湿度に影響を受けないという結果に注目し、同時にオゾン生成反応の抑制の割合の変化等の吟味をも試みる。

なお、図 4.6 は測定の原因であるので極めて少流量まで示したが、現実の設計では流量は約 0.1 l/min 以上を扱うので、以降の考察では少流量は割愛する。

まず、乾燥空気を原料としたとき、すなわち $\psi = 0\%$ のときのオゾン濃度を C_{dry} ppm、湿り空気を原料としたときのオゾン濃度を C ppm として、 $1/V$ min/l に対して C/C_{dry} をプロットして、図 4.7 に示した。

図 4.7 において、各湿度での曲線の全てが、 $1/V$ が小さくなると C/C_{dry} は直線的に 1 に近づく。すなわち、生成オゾン濃度は原料空気の湿度に無関係であることを明示している。

また、 $1/V$ が大きくなる程 C/C_{dry} はグラフで上に押し上げられて減少の割合が少なくなり、かつ湿度の増加に伴い、その傾向が強い。このことは、「反応器内の滞留時間が長いことと、湿度が高いことは吐出オゾン濃度の低下の割合を抑制する」という要因が存在することになる。本データからはその要因を具体的に示すことはできないが、装置設計に役立つと思われる実験式を得るために二、三の考察を行なう。

図 4.7 の各湿度の曲線群を一定の $1/V$ で切って、対応する C/C_{dry} の値から、 $(1 - C/C_{dry})/(1/V)$ を求めて $y(\psi_p)$ とし、湿度 $\psi\%$ を水蒸気圧 P_{H_2O} atm に換算した値に対してプロットして、図 4.8 に示した。

ここで、 $1/V \leq 1.25$ min/l における勾配の絶対値は、図 4.7 から分かる通り、直線を形成していることから、 $y(\psi_p)$ はその勾配の絶対値に対応するので、これを $k(\psi_p)$ として、図 4.8 に点線で示した。ここで、 $1/V \leq 1.25$ min/l の場合は、濃度変化が小さいことから濃度比は反応速度比と見なすことができる。従って、初期速度の比 $r_{H_2O} : r$ を用いれば次式となる。

$$k(\psi_p) = (1 - r_{H_2O} / r) / (1/V) \quad (4.1)$$

図 4.8 から、種々の $1/V$ における P_{H_2O} 対 $y(\psi_p)$ の関係が容易に読み取れて、設計に利用できる。

ここで、 Φ_p を乾燥空気でのオゾン生成の量子収率、 Φ_p' を湿り空気でのオゾン生成の量子収率とすると、 C が十分小さいところで、(2.11) 式から初期速度は各々、

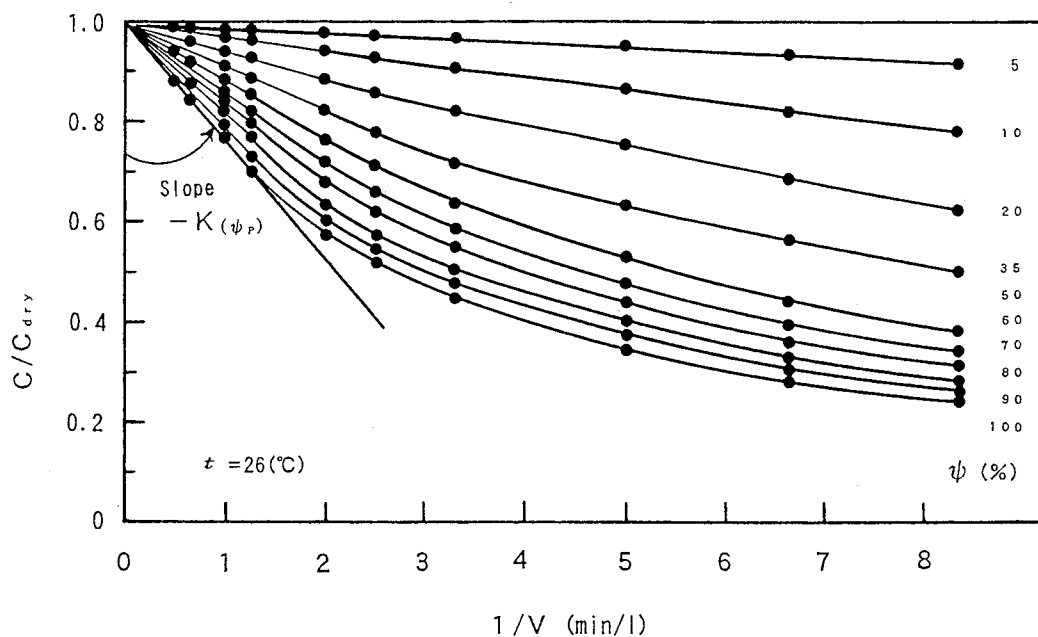


図4.7 各湿度でのガス流量の逆数 $1/V$ に対する生成オゾンの濃度比
 Fig.4.7 Change in fraction of produced ozone concentration ratio in each humidity condition, for various reciprocals of gas flow rate $1/V$

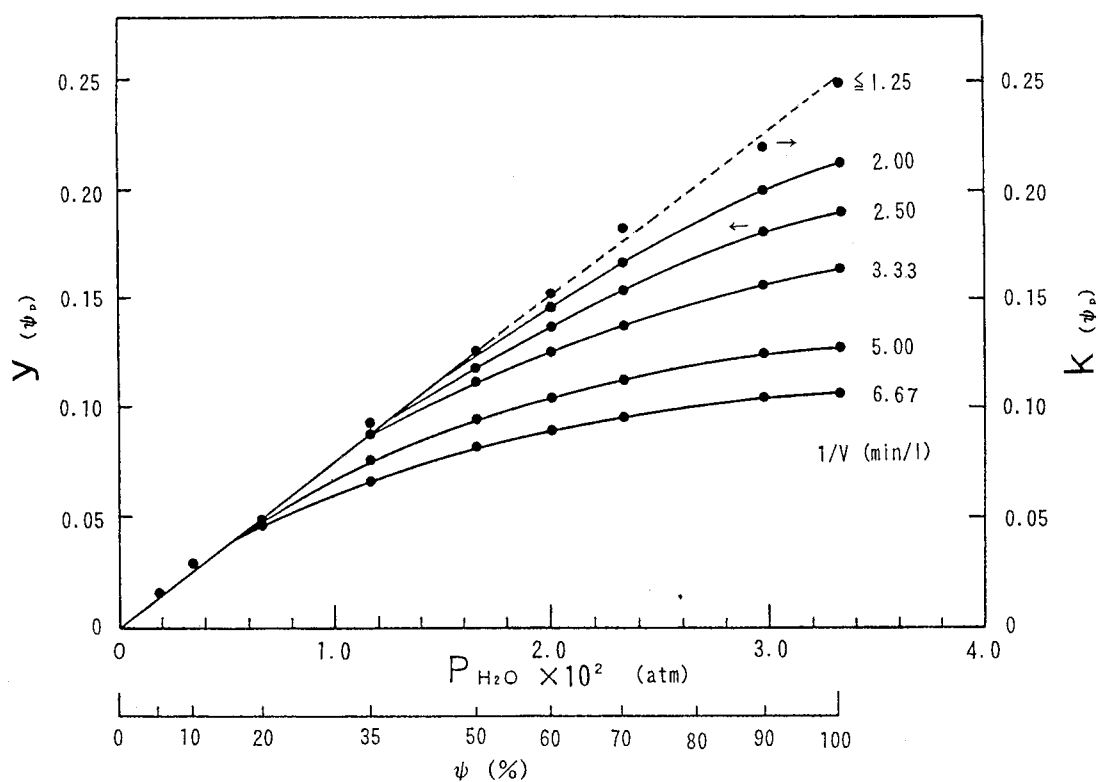


図4.8 入口空気(26°C)の水蒸気分圧 P_{H_2O} 対 $k(\psi_p)$, $y(\psi_p)$ のプロット
 Fig.4.8 Plots of partial pressure of water P_{H_2O} in the entrance air at 26°C vs. $K(\psi_p)$, $y(\psi_p)$

$$r = dC/d(1/V) = \phi_p \alpha f \cdot (RT/N_A)$$

$$r_{H_2O} = dC_{H_2O} / d(1/V) = \phi_p' \alpha f \cdot (RT/N_A)$$

$$\therefore r_{H_2O} / r = dC_{H_2O} / dC = \phi_p' / \phi_p \quad (4.2)$$

となる。上に議論した様に、図4.6においてVが大きいところ、すなわち初期速度に対応するところでは、水の存否に関わらずオゾン生成濃度が同じになることから、 $r_{H_2O} / r \rightarrow 1$ であると言える。よって、 $\phi_p' / \phi_p = 1$ となることから、 $\phi_p' = \phi_p$ と言える。

ところが原図4.6に立ち戻って考えると、 $1/V$ が大きいところでは、生成オゾン濃度は湿度の増加とともに減少している。このことは、生成オゾンが反応器内に滞留する時間が長くなり、その間に熱分解、器壁との接触分解、254nm光による光分解などの諸々の作用を受けることとなり、これらに対する湿度の影響が表れた結果によるものと考えられる。

図4.8から関係式を得るため、 $Y_p = P_{H_2O} / y(\psi_p)$ ($1/V \leq 1.25 \text{ min/l}$) または $Y_p = P_{H_2O} / y(\psi_p)$ ($1/V > 1.25 \text{ min/l}$) とし、 P_{H_2O} 対 Y_p をプロットして図4.9に示した。ここで、 $P_{H_2O} / k(\psi_p) = 1/a + (1/b) \cdot P_{H_2O}$ ($1/V \leq 1.25 \text{ min/l}$) または $P_{H_2O} / y(\psi_p) = 1/a + (1/b) \cdot P_{H_2O}$ ($1/V > 1.25 \text{ min/l}$) として、図4.9の切片の値からaおよびbを導き出して、以下の関係式 $\{y(\psi_p) \text{ or } k(\psi_p) = b \cdot a \cdot P_{H_2O} / (1 + a \cdot P_{H_2O})\}$ を得た。

$$k(\psi_p)_{1.25} = 7.94 P_{H_2O} / (1 + 2.12 P_{H_2O}) \quad (4.3)$$

$$y(\psi_p)_{2.00} = 10.0 P_{H_2O} / (1 + 16.7 P_{H_2O}) \quad (4.4)$$

$$y(\psi_p)_{2.50} = 10.0 P_{H_2O} / (1 + 21.7 P_{H_2O}) \quad (4.5)$$

$$y(\psi_p)_{3.33} = 10.0 P_{H_2O} / (1 + 30.3 P_{H_2O}) \quad (4.6)$$

$$y(\psi_p)_{5.00} = 10.0 P_{H_2O} / (1 + 45.7 P_{H_2O}) \quad (4.7)$$

$$y(\psi_p)_{6.67} = 10.0 P_{H_2O} / (1 + 61.3 P_{H_2O}) \quad (4.8)$$

(4.3)～(4.8)式における分母の P_{H_2O} の係数aは、 $1/V$ と共に変化している。そこで、オゾンの生成における、供給ガス流量V、水蒸気分圧 P_{H_2O} 、および生成オゾン濃度比 C/C_{dry} (C_{dry} : 乾燥空気での生成オゾン濃度、 C : 湿り空気での生成オゾン濃度)の三者間相互の関係式を得るために、

$$P_{H_2O} / \{(1 - C/C_0)/(1/V)\} = 1/ab + (1/b) \cdot P_{H_2O}$$

$$\therefore C/C_{dry} = 1 - ab \cdot (1/V) \cdot P_{H_2O} / (1 + a \cdot P_{H_2O}) \quad (4.9)$$

を想定する。

(4.4)～(4.8)式をもとに各 $1/V$ に対する係数aをプロットし、図4.10の直線を得た。この直線から、

$$a = 9.0 (1/V)$$

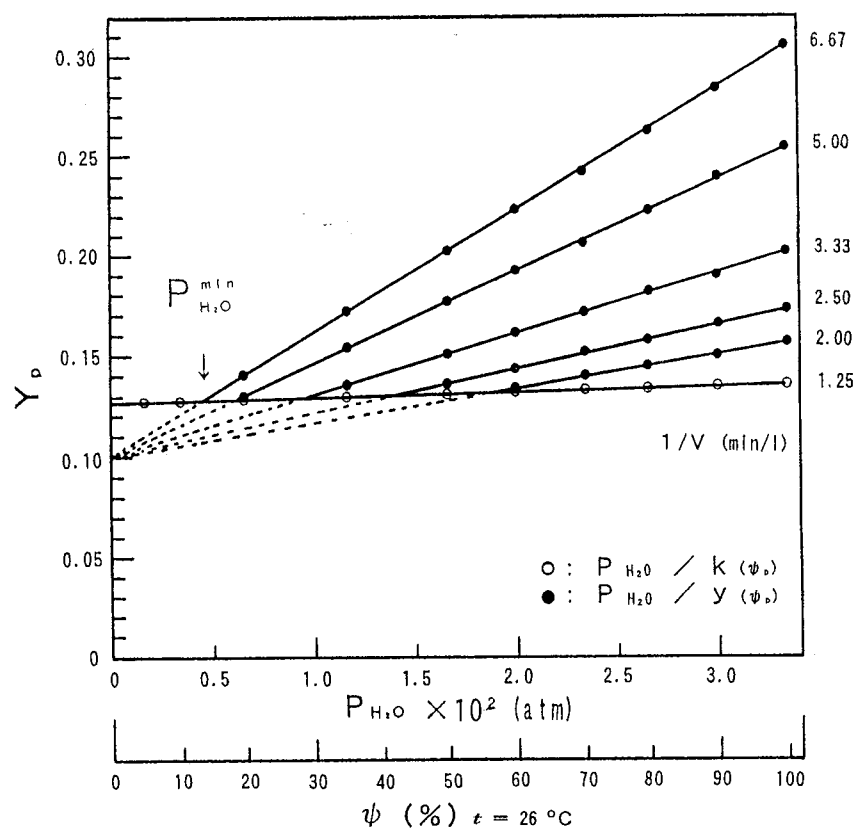


図4.9 オゾン生成反応での入口空気(26°C)の水蒸気分圧 P_{H_2O} 対 $P_{H_2O}/k(\psi_o)$, $P_{H_2O}/y(\psi_o)$ のプロット

Fig.4.9 Plots of partial pressure of water P_{H_2O} in the entranc air at 26°C for ozone production vs. $P_{H_2O}/k(\psi_o)$, $P_{H_2O}/y(\psi_o)$

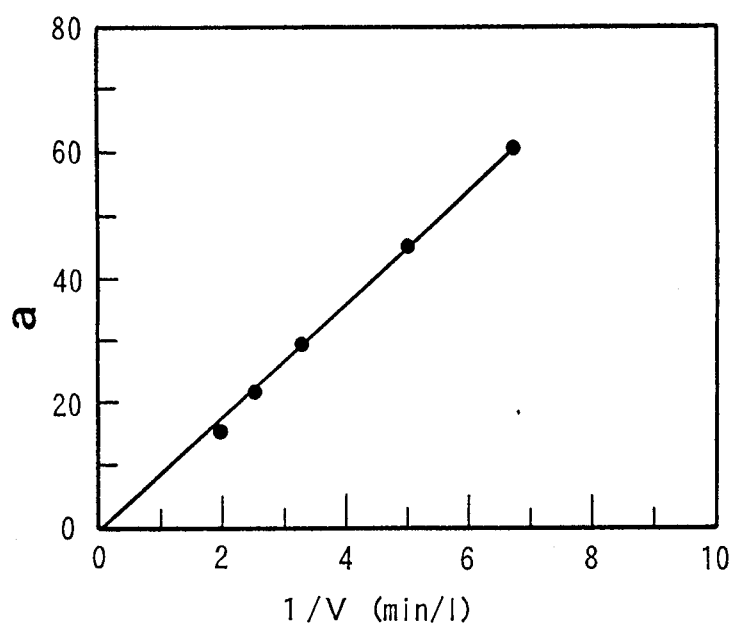


図4.10 オゾン生成反応での $1/V$ 対係数 a のプロット

Fig.4.10 Plots of $1/V$ vs. coefficient (a) in the ozone production reaction

を得た。

従って、(4.4)～(4.8)式は次の様にまとめられる。

$$y(\psi_p) = 10.0 P_{H_2O} / \{1 + 9.0 (1/V) \cdot P_{H_2O}\} \quad (4.10.1)$$

$y(\psi_p)$ の定義から、

$$C/C_{dry} = 1 - 10.0 (1/V) \cdot P_{H_2O} / \{1 + 9.0 (1/V) \cdot P_{H_2O}\} \quad (4.10.2)$$

となる。

ところで、この式の適用範囲は、図4.9から明らかな様に、 $k(\psi_p)$ (○印)を示す直線より上の範囲である。

限界値を、(4.10.1)式と(4.3)式を連立して求めた理論式

$$P_{H_2O} = 0.029 V / (1 - 0.30 V) \quad (4.10.3)$$

は、(4.3)式と(4.4)～(4.8)式の交点(図4.9)を良く再現している。

以上を総合すると、次の二式は湿り空気環境下でのオゾン生成装置設計に非常に有用である。

$$C/C_{dry} = 1 - 7.94 (1/V) \cdot P_{H_2O} / (1 + 2.12 P_{H_2O}) \quad (1/V \leq 1.25 \text{ min/l}) \quad (4.10.4)$$

$$C/C_{dry} = 1 - 10.0 (1/V) \cdot P_{H_2O} / \{1 + 9.0 (1/V) \cdot P_{H_2O}\} \quad \{(1/V > 1.25 \text{ min/l}, P_{H_2O} \geq 0.029 V / (1 - 0.30 V))\} \quad (4.10.5)$$

4.3.2(2) 相対湿度とオゾン分解における残留オゾン濃度との関係

波長254nmの紫外線を放射する低圧水銀ランプ(オゾン分解用ランプ)に若干量のオゾンを含む空気を供給してオゾンを分解する場合に、オゾン含有空気の相対湿度に対する残留オゾン量の変化を測定した。

図4.11に、各相対湿度における供給ガス流量と残留オゾン濃度の関係を示した。横軸は供給ガス流量 V l/min、縦軸は残留オゾン濃度 C_{wet} ppmとし、両対数グラフを用いた。なお、破線で示したグラフは第一反応器から送られる供給ガス中のオゾン初濃度である。

図4.11より、相対湿度が高いほど残留オゾン濃度が低くなる傾向が認められた。

また、同一湿度に於いては流量が少ないほど残留オゾン濃度が低くなり、特に0.12 l/min以下では急激に残留オゾン濃度が減少していく傾向が認められた。逆に、2.0 l/min以上では湿度によるオゾン濃度への影響はほとんど認められなかった。

図4.12に、乾燥空気を原料としたときの反応器出口のオゾン濃度を C_{dry} ppm、湿り空気を原料としたときを C_{wet} ppmとして、 $1/V$ min/lに対して C_{wet}/C_{dry} をプロットした。ここでも、 $1/V$ が小さいところでは C_{wet}/C_{dry} は1に近づき、湿度の影響の無いことが認められる。

(4.2)式と同じ扱いをすると、

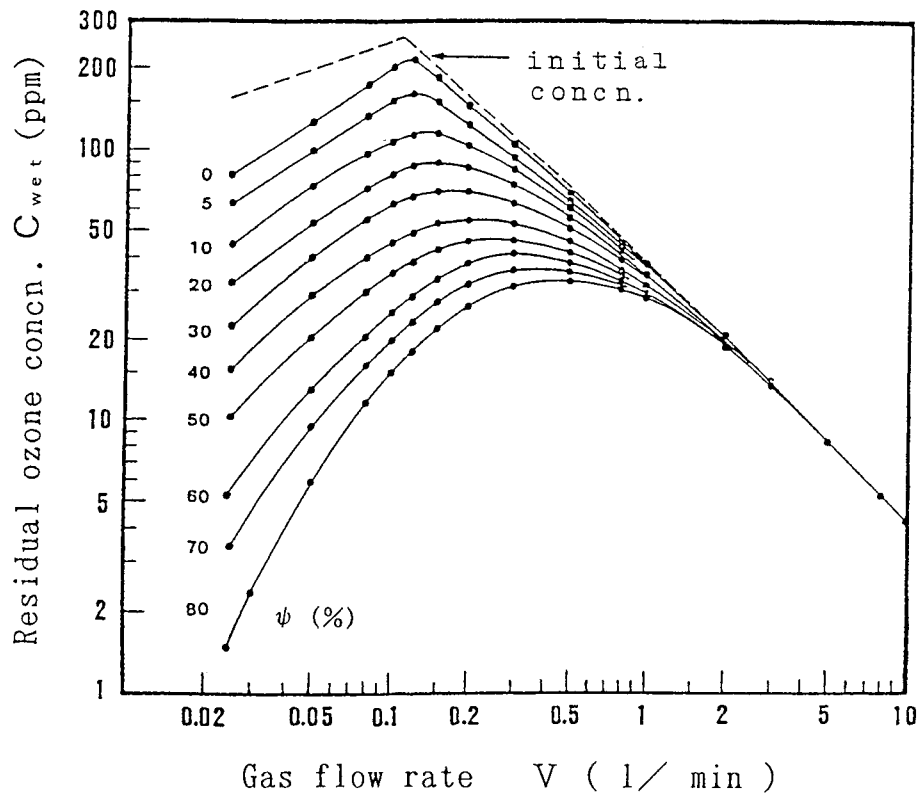


図4.11 種々の相対湿度でのガス流量と残留オゾン濃度の関係
 Fig.4.11 Relation between gas flow rate and residual ozone concentration at various humidity conditions

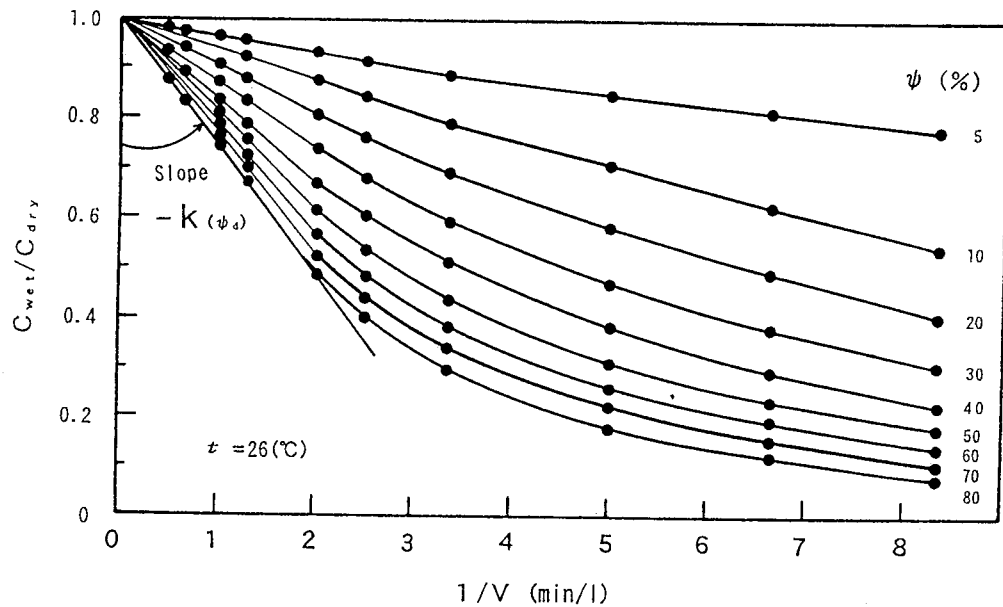


図4.12 各湿度でのガス流量の逆数 $1/V$ に対する残留オゾンの濃度比
 Fig.4.12 Change in fraction of residual ozone concentration ratio in each humidity condition, for various reciprocals of gas flow rate $1/V$

$$r = dC/d(1/V) = \phi_d \alpha f \cdot (RT/N_A)$$

$$r_{H_2O} = dC_{H_2O}/d(1/V) = \phi_d' \alpha f \cdot (RT/N_A)$$

$$\therefore r_{H_2O}/r = dC_{H_2O}/dC = \phi_d'/\phi_d \quad (4.11)$$

(1/V) の小さい初期反応速度に対応するところで $r_{H_2O}/r \rightarrow 1$ であるので、 $\phi_d' = \phi_d$ と言える。

1/V の増加に伴い C_{wet}/C_{dry} の減少していく割合が、生成の場合よりも強い傾向が認められる。

図4.8と同様に、図4.12から、オゾン生成の場合にならって $k(\psi_d)$ および $y(\psi_d)$ を求め、図4.13に示した。

図4.13は、設計において $k(\psi_d)$ を求めるには便利である。

図4.13から関係式を得るため、 $Y_d = P_{H_2O}/k(\psi_d)$ ($1/V \leq 1.25$ min/l) または $Y_d = P_{H_2O}/y(\psi_d)$ ($1/V > 1.25$ min/l) とし、 P_{H_2O} 対 Y_d をプロットして図4.14に示した。ここで、 $P_{H_2O}/k(\psi_d) = 1/a \cdot b + (1/b) \cdot P_{H_2O}$ ($1/V \leq 1.25$ min/l) または $P_{H_2O}/y(\psi_d) = 1/a \cdot b + (1/b) \cdot P_{H_2O}$ ($1/V > 1.25$ min/l) とし、図4.14 から a および b を導き出して、以下の関係式 { $y(\psi_d)$ or $k(\psi_d) = b \cdot a \cdot P_{H_2O} / (1 + a \cdot P_{H_2O})$ } を得た。

$$k(\psi_d)_{1.25} = 18.5 P_{H_2O} / (1 + 35.2 P_{H_2O}) \quad (4.12)$$

$$y(\psi_d)_{3.33} = 22.2 P_{H_2O} / (1 + 70.0 P_{H_2O}) \quad (4.13)$$

$$y(\psi_d)_{5.00} = 20.8 P_{H_2O} / (1 + 89.6 P_{H_2O}) \quad (4.14)$$

$$y(\psi_d)_{6.67} = 20.4 P_{H_2O} / (1 + 115.3 P_{H_2O}) \quad (4.15)$$

$$y(\psi_d)_{8.33} = 23.3 P_{H_2O} / (1 + 173.3 P_{H_2O}) \quad (4.16)$$

(4.12)～(4.16)式における分母の P_{H_2O} の係数は、1/V と共に変化している。そこで、オゾンの分解における、供給ガス流量V、水蒸気分圧 P_{H_2O} 、および残留オゾン濃度比 C_{wet}/C_{dry} の三者間相互の関係式を得るために、オゾンの生成における実験と同様の処理を行なう。

(4.13)～(4.16)式をもとに各 1/V に対する係数 a をプロットし、図4.15 の直線を得た。この直線から、

$$a = 19.3 (1/V)$$

を得た。

従って、(4.13)～(4.16)式は次の様にまとめられる。但し、 $b \cdot a$ の値は平均値 21.7を用いた。

$$y(\psi_d) = 21.7 P_{H_2O} / \{1 + 19.3(1/V) \cdot P_{H_2O}\} \quad (4.17.1)$$

$y(\psi_d)$ の定義から、

$$C_{wet}/C_{dry} = 1 - 21.7(1/V) \cdot P_{H_2O} / \{1 + 19.3(1/V) \cdot P_{H_2O}\} \quad (4.17.2)$$

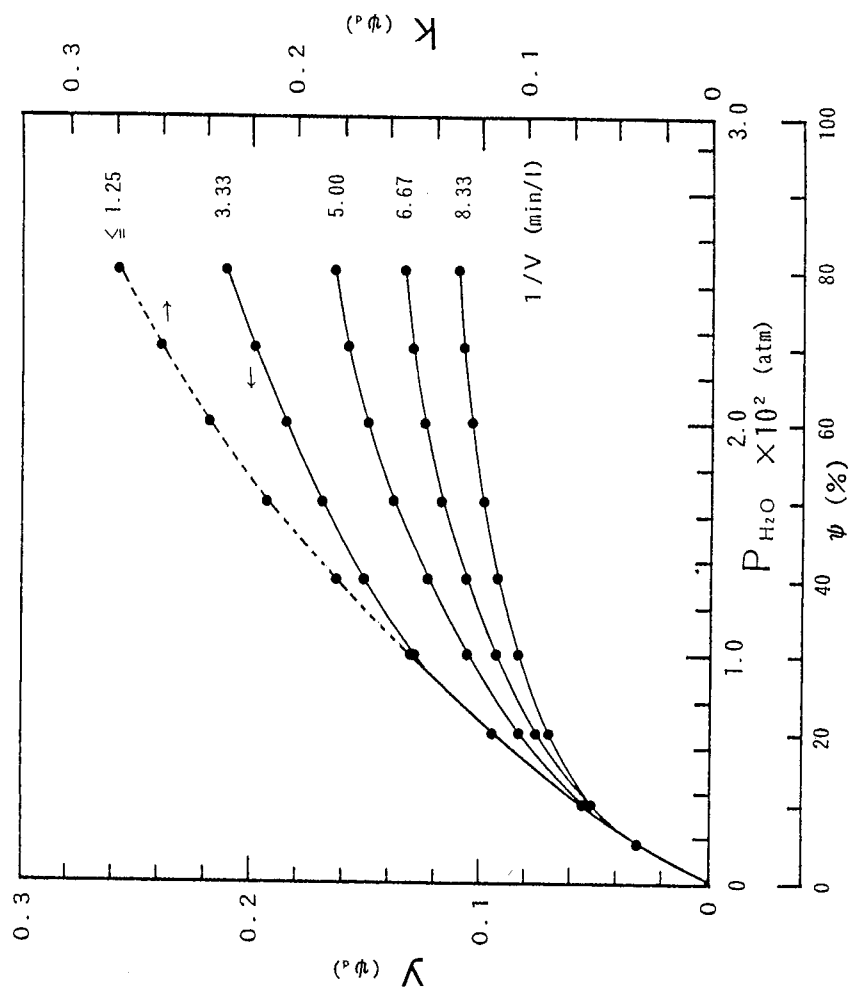


図4.13 入口空気(26°C)の水蒸気分圧 P_{H_2O} 対 $k(\phi_a)$, $y(\phi_a)$ のプロット
 Fig.4.13 Plots of partial pressure of water P_{H_2O} in the entrance air at 26°C vs. $k(\phi_a)$, $y(\phi_a)$

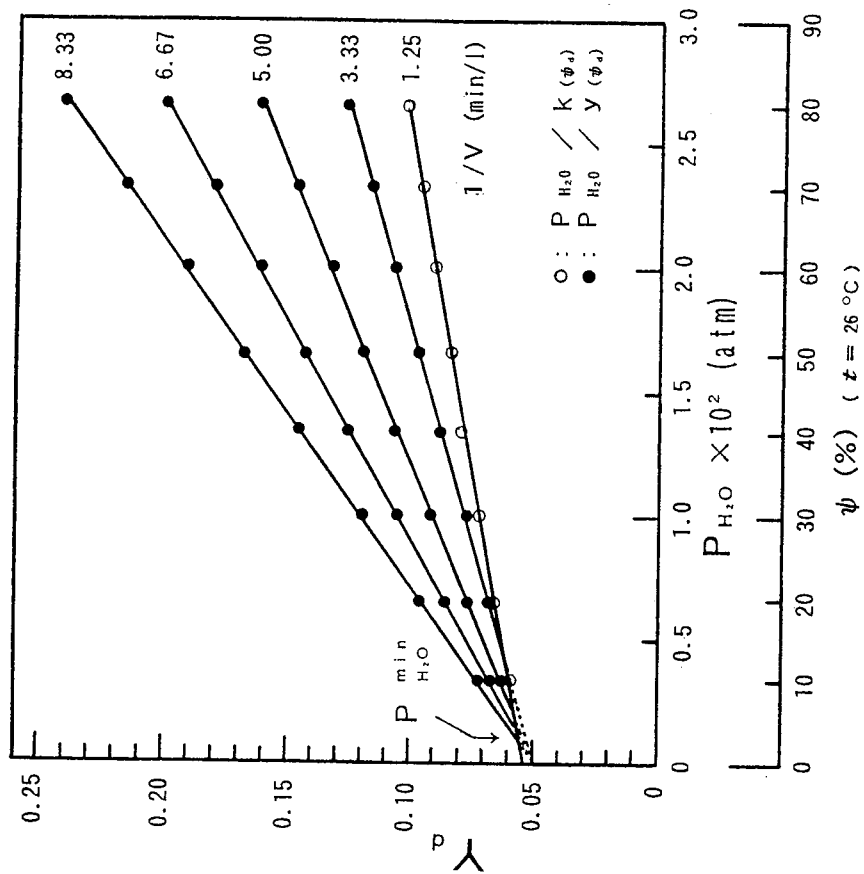


図4.14 オゾン分解反応での入口空気(26°C)の水蒸気分圧 P_{H_2O} 対 $P_{H_2O}/k(\phi_a)$, $P_{H_2O}/y(\phi_a)$ のプロット
 Fig.4.14 Plots of partial pressure of water P_{H_2O} in the entrance air at 26°C for ozone decomposition vs. $P_{H_2O}/k(\phi_a)$, $P_{H_2O}/y(\phi_a)$

となる。

ところで、この式の適用範囲は、図4.14から明らかな様に、 $k(\psi_d)$ (○印)を示す直線より上の範囲である。

限界値を、(4.17.1)式と(4.12)式を連立して求めた理論式

$$P_{H_2O} = 0.0090 \text{ V} / (1 - 2.14 \text{ V}) \quad (4.17.3)$$

は、(4.12)式と(4.13)～(4.16)式の交点(図4.14)を再現している。

以上を総合すると、次の二式は湿り空気環境下でのオゾン分解装置設計に非常に有用である。

$$C_{wet}/C_{dry} = 1 - 18.5(1/V) \cdot P_{H_2O} / (1 + 35.2 P_{H_2O}) \quad (1/V \leq 1.25 \text{ min/l}) \quad (4.17.4)$$

$$C_{wet}/C_{dry} = 1 - 21.7(1/V) \cdot P_{H_2O} / \{1 + 19.3(1/V) \cdot P_{H_2O}\} \quad \{1/V > 1.25 \text{ min/l}, P_{H_2O} \geq 0.0090 \text{ V} / (1 - 2.14 \text{ V})\} \quad (4.17.5)$$

4.3.2(3) 紫外線185nm光のみによるオゾン生成量について

オゾン生成用ランプは波長185nmのオゾン生成作用を有する放射と、254nmのオゾン分解作用を有する放射との2種類の放射を行ない、オゾンの生成と分解を同時に進行させている。結果的にオゾンの生成量が多いことから、通称「オゾンランプ」と呼ぶこともある。

本来、紫外線によるオゾンの生成量を調べるには紫外線 185nmの単色光の照射によって求めるべきであるが、低圧水銀ランプでは直接それを行なうことが不可能である。そこで、別のランプを用いて紫外線 254nm光の放射によるオゾンの分解量を調べて、オゾン生成用ランプの生成オゾン量に補償することにより、185nm光放射のみによるオゾンの生成量を求めることが考えられる。

図4.16において、横軸にはガス流量 $V \text{ l/min}$ を、縦軸にはオゾン濃度 $C \text{ ppm}$ をそれぞれ対数目盛でプロットした。図中の直線Aは、図2.29のオゾン生成用ランプを用いた乾燥空気のおゾン化による生成オゾン濃度をプロットしたものであり、これは図4.11に点線で示したオゾン初濃度と同じものである。直線Bは、図4.11の湿度 $\psi = 0\%$ におけるオゾン分解反応での残留オゾン濃度をプロットしたものである。

ここで、 $\psi = 0\%$ のときのオゾンの生成量と分解量の関係を考えると、以下の様になる。

オゾンの分解(Bを求める実験)に用いたランプは、オゾンの生成(Aを求める実験)に用いたランプの185nm光放射をカットしただけのものと考えて良いことから、(4.18)式および(4.19)式におけるオゾンの分解量は等しいと考えると良い。従って、

$$\begin{aligned} A &= (\text{生成反応による初期オゾン量}) \\ &= (185\text{nm光による生成量}) - (254\text{nm光による分解量}) \end{aligned} \quad (4.18)$$

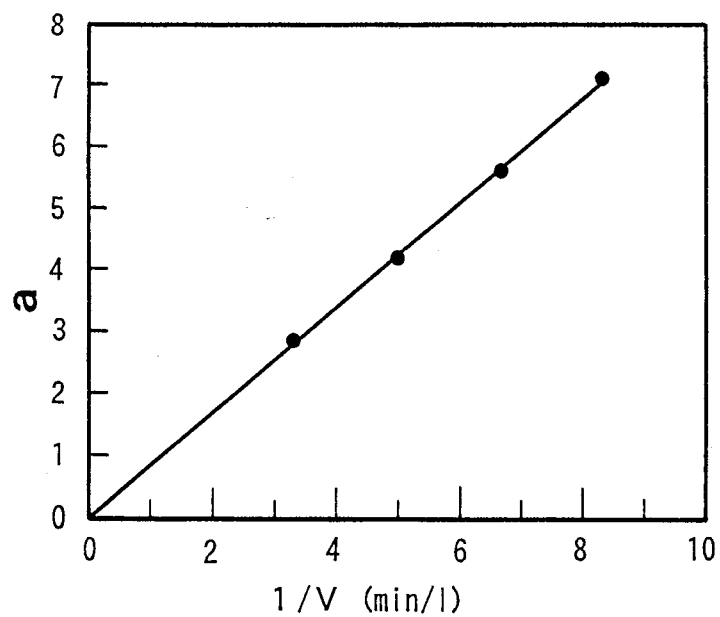


図4.15 オゾン分解反応での $1/V$ 対係数 a のプロット

Fig.4.15 Plots of $1/V$ vs. coefficient (a) in the ozone decomposition reaction

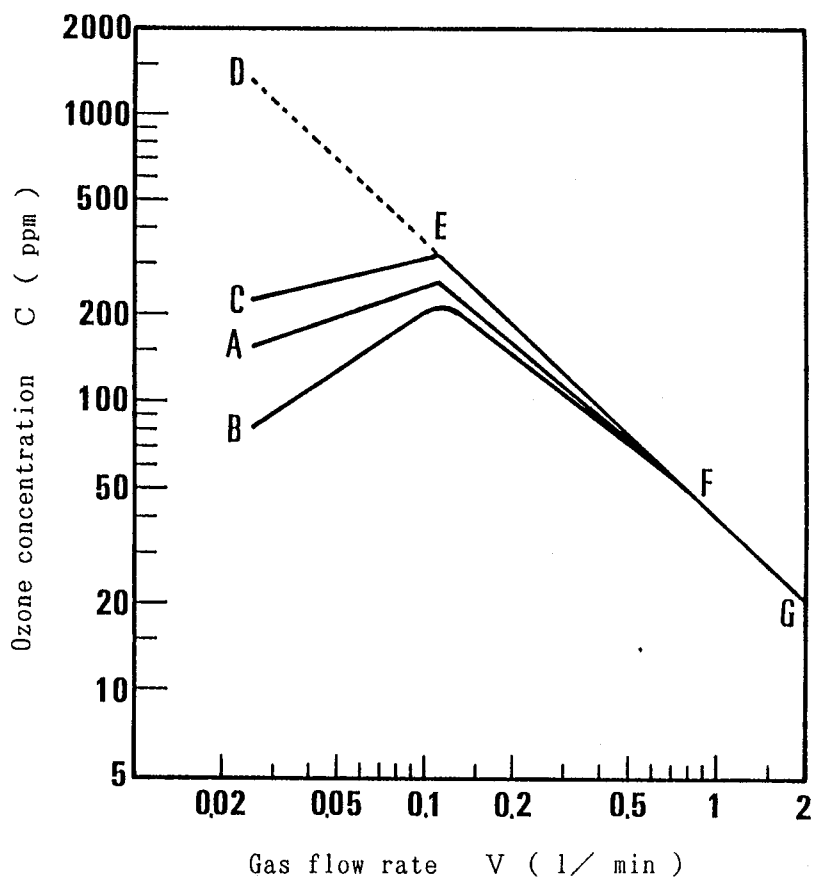


図4.16 紫外線185nmのみにより生成されるオゾン濃度を

推測するためのガス流量とオゾン濃度の関係

Fig.4.16 Relation between gas flow rate and ozone concentration to guess the concentration produced by only ultraviolet ray of 185nm

$$\begin{aligned} B &= (\text{分解反応による残留オゾン量}) \\ &= A - (\text{254nm光による分解量}) \end{aligned} \quad (4.19)$$

185nm光による生成量をCとすると、Cは、

$$C = A + (A - B) = 2A - B \quad (4.20)$$

となる。すなわち、直線Cは各ガス流量下におけるAの値に(A - B)の値を加算したものである。

図4.16から明らかな様に、Cは良い直線性を示し、次の関係式が得られた。

$$C = 43 \times (1/V) \quad (V \geq 0.11 \text{ l/min}) \quad (4.21)$$

従って、185nm光によるオゾンの生成は、(1/V)すなわち照射時間に比例することになる。

従来、ガス流量と生成オゾン濃度の関係を測定すると、ガス流量を少なくしていくと、図4.13においてF点近辺からグラフの勾配が変化して、直線Aや直線Bのような形をとることが一般的であった。今回の考察から、オゾン生成用のランプによる生成オゾン濃度とガス流量の関係において、F点近辺からの勾配の変化は、反応速度が比較的小さいと考えられる紫外線254nm光による分解反応が、ガス流量の低下に伴って影響し始めることによるものと考えられる。

なお、グラフDとグラフCの差に関しては、単純にオゾンの自己分解によるものとは考えにくく、極大値(E点)を示す原因は本節の実験結果のみから解明するにはまだ不十分である。

4.4 結言

本章では、オゾン生成用ランプを内管とする環状二重管を用いてオゾンの生成を行なう場合に、二重管の環状路内に供給するガス中の二酸化炭素または水が、オゾンの生成や分解に及ぼす影響を測定・検討した。

(1) オゾンの生成に及ぼす二酸化炭素の影響

全体的な傾向は、酸素だけの場合と同様であった(図4.1)。また、供給ガス中の二酸化炭素濃度を高くしていくと、生成オゾン濃度が低下した。この低下率は、多流量域では小さくなっていた。生成オゾン濃度の最大値は、二酸化炭素濃度が高くなるほど大きい流量域で認められた。

空気原料での生成オゾン濃度に対する二酸化炭素濃度での生成オゾン濃度の比率を調べ、二酸化炭素の効果がほとんど希釈による吸光量の減少であり、二酸化炭素特有のオゾン生成抑制効果は小さいことが分かった(図4.3)。

各酸素濃度および各二酸化炭素濃度における生成オゾン濃度の極大値を2本の直

線で表し(図4.4), 2直線から派生する操作線から, 極大値以下のオゾン濃度を選定可能にした。

生成オゾン濃度の極大値を示す直線が, 酸素濃度変化の場合と二酸化炭素濃度変化の場合とで異なった直線となるので, 二酸化炭素の増加は単に酸素濃度の減少によることのみでなく, 環状路内の流動状態に影響を与えるなどの副次的効果を与えているのではないかと推察した。

(2) オゾンの生成に及ぼす湿度の影響

いずれの相対湿度においても, 供給ガス流量 V を徐々に減少させていくと, 生成オゾン濃度が増加し, やがて減少へと転ずるというこれまでと同様の結果が確認された(図4.6)。

また, V が大きくなる, すなわち $1/V$ が小さくなるほど, 生成オゾン濃度は原料空気の湿度に無関係となることが確認された(図4.7)。

逆に, $1/V$ が大きいところで生成オゾン濃度が湿度の増加とともに減少しているのは, 生成オゾンが反応器内に滞留する時間が長くなり, その間に熱分解, 器壁との接触分解, 254nm光による光分解などの諸々の作用を受けることとなり, これらに対する湿度の影響が現われた結果によるものと推論した。

湿り空気環境下でのオゾン生成装置設計に有用な, 供給ガス流量, 水蒸気分圧, および乾燥空気に対する生成オゾン濃度比の三者間相互の関係式(4.10.4式および4.10.5式)を求めた。

(3) オゾンの分解に及ぼす湿度の影響

紫外線254nm光を放射するオゾンレスランプに若干量のオゾンを含む空気を供給してオゾンを分解する場合に, オゾン含有空気の相対湿度に対する残留オゾン濃度の変化を測定した(図4.11)。その結果, 相対湿度が高いほど残留オゾン濃度が低くなる傾向が認められた。また, 同一湿度においては流量が少ないほど残留オゾン濃度が低くなり, 0.12 l/min以下では急激に残留オゾン濃度が減少していく傾向が認められた。逆に, 2.0 l/min以上では湿度によるオゾン濃度への影響はほとんど認められなかった。つまり, $1/V$ が小さいところでは湿度の影響の無いことが認められた。

湿り空気環境下でのオゾン分解装置設計に有用な, 供給ガス流量, 水蒸気分圧, および生成オゾン濃度比の三者間相互の関係式(4.17.4式および4.17.5式)を求めた。

(4) 紫外線185nm光のみによるオゾン生成量について

オゾンランプは, オゾン生成用の185nm光とオゾン分解用の254nm光の2種類を放射していることから, 別のランプを用いて254nm光によるオゾンの分解量を調べ, オゾンランプの生成オゾン量に補償することで, 185nm光放射によるオゾンの生成量を

求めた(図4.16および4.21式)。その結果、185nm光によるオゾンの生成量は、 $1/V$ すなわち照射時間に比例することが分かった。

4.5 引用文献

- 1) 特願昭55-66427.
- 2) 渡辺文夫, 日化誌, 7, 732~739 (1990).
- 3) W.E.Cromwell and T.C.Manley, "Ozone Chemistry and Technology",
Advances in Chemistry Series No.21,American Chemical Soc., Washington
(1959)p. 305.
- 4) 渡辺文夫, 照学誌, 75, 307~313 (1991).
- 5) L. J.Heidt, J. Am. Chem. Soc., 57, 1710 (1935).

第 5 章 ジクロロジフルオロメタンの オゾン化への影響

5.1 緒言

第 4 章では、紫外線による空気および酸素からのオゾンの生成と分解に対して、共存成分として水および二酸化炭素が及ぼす影響について調べた。

これと同様に、オゾンを紫外線により生成または分解する際、その原料中にジクロロジフルオロメタン(通称フロン)、またはその他のハロゲン化アルキルが混入している場合にオゾンの生成または分解の収率がしばしば予想とは大きく異なることに着目し、紫外線によるオゾンの生成と分解に及ぼす共存フロンの影響について検討する。

5.2 ジクロロジフルオロメタンの影響¹⁾

オゾンを紫外線により生成または分解する場合、その原料中にフロンまたはその他のハロゲン化アルキルが混入している場合がしばしば認められる。このような場合オゾンの生成または分解の収率が予想とは大きく異なる結果となることが多い。

日常取り扱われるオゾンの濃度を正確にコントロールするために、紫外線によるオゾンの生成と分解に及ぼすフロンの影響について詳しく調べる必要がある。

成層圏におけるオゾンの分解については、1974年、M. J. Molina と F. S. Rowland の論文²⁾ に世間の注目が集まった。それによれば、従来は化学的に安定であると言われてきたジクロロジフルオロメタン(フロン12)が、上空20~40kmのオゾン層(最高オゾン濃度は約 5×10^{12} molecule/ml)において、紫外線照射により分解されて塩素を生成し、これが触媒となってオゾンを次々に分解するというものである。彼等の仮説による反応機構の概要は以下の通りである。



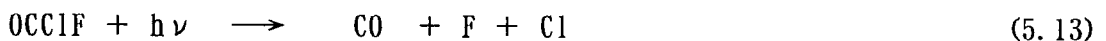
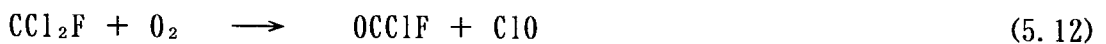
その後、オゾンの分解機構が色々と検討されたが、 $\text{NO}-\text{NO}_2$ サイクルは有力な仮説の一つとなっている。Johnston³⁾によれば、



であり、このサイクルには、オゾンの分解に関与しない式{(5.5)～(5.7)式}と分解に関与する式{(5.8)～(5.10)式}が競合するとしている。

このNO-NO₂サイクルで分解されるオゾンは、成層圏で生成されるオゾン量の約70%程度であるとの報告もある⁴⁾。また、Cl-ClOサイクルによるオゾンの分解は更に著しいものである。フロン類や塩化炭化水素類は成層圏において、紫外線の光分解により塩素を生成するものと考えられる^{4, 5)}。

例えば、トリクロロモノフルオロメタン(フロン11)について考えると、



ここで生成した塩素が以下の反応式に従ってオゾンと反応し、連鎖的分解反応が進行する。



以上より、



となる。

この連鎖反応は塩素原子同志の衝突による塩素分子の生成、もしくは次式の特に炭化水素(RH)の様な水素含有化合物と塩素原子との反応によって塩素が固定されるまで停止することはないと推定されている。



このCl-ClOサイクルによるオゾンの分解作用は、前述のNO-NO₂サイクルによるものよりも約6倍もの分解効率を有するとされている⁵⁾。

上記の反応は、いずれも上空15～45kmのオゾン層で、気温約-50℃、気圧約1.2～1.5mbの条件下で起こるものとしての仮説である。

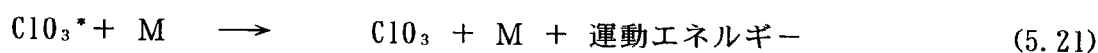
しかし、南極で発生した、成層圏内の局地的にオゾン濃度が低い場所(オゾンホール)の大気を分析したAndersonら⁶⁾は、本来は成層圏に殆ど存在しないはずのClOの

相当量の存在を確認し、さらにClOとオゾン濃度の相関関係を発表した。

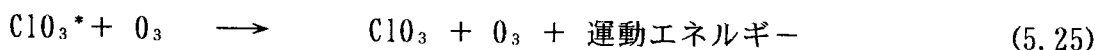
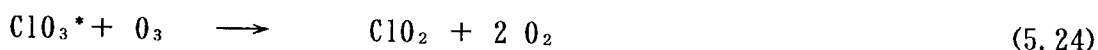
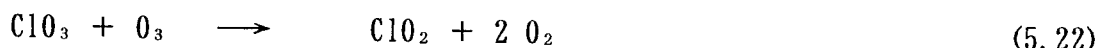
さらに、フロン以外の有機塩素化合物についても注目する必要がある。日本の主な有機塩素系溶剤の性質と生産量を示した報告⁷⁾があるが、これらについては、現時点では大気中の拡散量も少なく、従って、各国で規制するまでには至っていない。しかし、オゾンを生成している研究室や事業所において有機溶剤を取扱い、同時にフロンの生成・利用をしている場合は注意を要する。

塩素および臭素の単体とオゾンの反応は古くから調べられている。Weigert⁸⁾によれば、塩素がオゾンと反応する場合は、塩素は光増感剤として作用してオゾンが吸収しない波長406および436nm等の光によっても分解するとしている。反応速度は光の強さの平方根に比例し、オゾン濃度の大きいときには量子収量が30以上との報告もある⁹⁾。また、これらの反応生成物としてはClO¹⁰⁾, ClO₃¹¹⁾, (ClO₃)_n¹²⁾等の生成が報告されている。

反応機構は複雑であるが次の様な諸反応が推定されている¹³⁾。



(Mは第三者分子または容器壁)



ここで、(5.23)式と(5.24)式が交互に起これば連鎖反応となる。

以上の様にハロゲンはオゾンをよく分解するが、現実にはオゾン分解の目的でこの反応を行なわせることは無く、また、オゾンの生成現場においてハロゲン単体が室内に漏洩している場合も考えられない。

本節では、次のことに注目して実験を行なった。

(1) フロン12に紫外線を照射した場合に、

a) 紫外線185nm光はフロンを分解して塩素を生成するか。

b) 紫外線254nm光はフロンを分解して塩素を生成するか。

(2) フロン気相を透過後の紫外線(185nmおよび254nm)はオゾン分解するか。

(3) フロン12とオゾンを混合しただけでオゾンは分解するか。

(4) フロン12とオゾンの混合物に紫外線を照射した場合に、

a) 紫外線185nm光はオゾンの分解を助長するか。

b) 紫外線254nm光はオゾンの分解を助長するか。

特に(4)はフロンの存在する室内でオゾンの生成・分解を行なう場合には重要なことなので、入念に測定を行なった。

5.2.1 実験装置および実験方法

図5.1 に、本実験で使用した装置の全体図を示した。

エアポンプで発生させた空気はシリカゲルにより乾燥させ、温度・湿度を測定した後に、第一反応器内で紫外線（185nm）照射により一定濃度のオゾン含有空気となる。

オゾン含有ガスは流量およびオゾン濃度を測定した後に第二反応器の内層（内管と中管との間の環状路）または 外層（中管と外管との間の環状路）内に送入される。

オゾン含有空気と同様に、フロンガスも流量を測定した後に第二反応器の内層または外層に送入できる様にし、オゾン含有空気との混合を可能とした。

第二反応器内で紫外線を照射した後のオゾン含有空気中およびフロン中のオゾン濃度、塩素濃度の測定は第二検出部において行なった。

ガス中のオゾンおよび塩素の定量分析は別々に湿式定量分析によって測定した。塩素の定量は 0.1M－硝酸銀吸収溶液を用いて塩化銀を得て求めた。オゾンの定量は、前章までと同様に中性ヨウ化カリウム法で求めた。

これらの分析値に基づいて、ガス検知管（北沢産業KK製：ガステック）を標定して、実際の測定は検知管で行なった。なお、オゾンと塩素が共存している場合でも、各々の検知管は互いに影響を受けることはなかった。

図5.2に、実験に用いた三重管の仕様を示した。内管は透明石英ガラス製紫外線ランプであり、主力輝線波長185nmおよび254nm、入力15W、管外径22.3mm、有効長さ195mmである。中管および外管も透明石英ガラス製枝付き円筒であり、管端はシリコンゴム板で封鎖した。

図5.3に、実験に使用したランプの紫外線（185nm）放射強度とランプ中心からの距離の関係を示した。照度計は㈱オーク製作所の真空紫外線照度計「UV-185」を使用した。なお、測定は空気中で室温（32℃）で行なった。

図5.3 より、距離が2 cm近辺から放射強度が急激に低下しているが、これは、光電管がランプに近付くと斜め入射光が減少するためと考えられる。また、実験において、内層を通過するガスに照射される紫外線の放射強度は、ランプ中心からの距離1.1cmにおける強度約 $210 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ と、1.6cmにおける強度約 $160 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ との平均となるものと考えられる。同様に、外層では距離1.8cmにおける強度約 $150 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ と

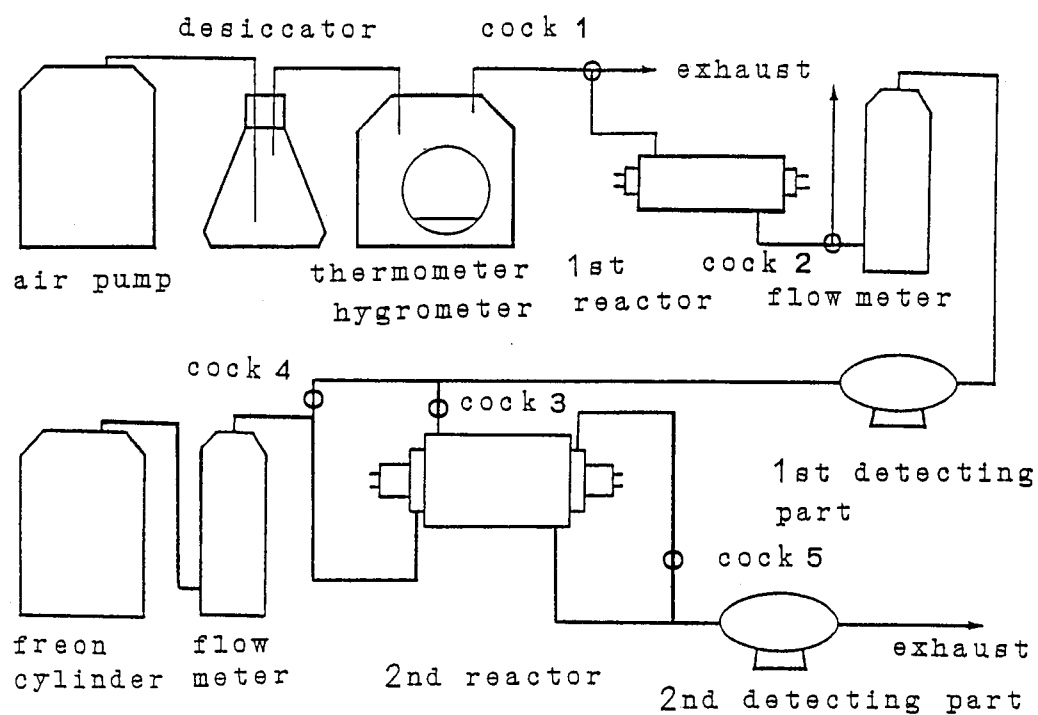


図5.1 実験装置全体図

Fig.5.1 Schematic diagram of the apparatus

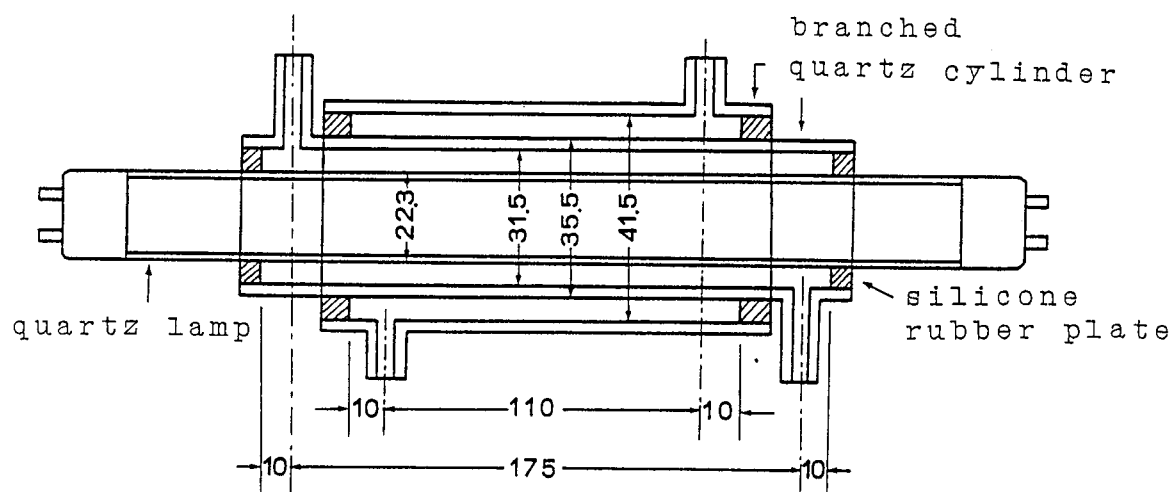


図5.2 実験装置 (mm)

Fig.5.2 Experimental apparatus (mm)

2. 1cmにおける強度 $130 \mu \text{W}/\text{cm}^2$ との平均値となる。

一般に、波長 185nm近辺の紫外線強度を測定する場合には、真空または窒素気流中を行なう必要があるが、本実験では、ランプの紫外線入力の絶対値を測定することが目的ではないので、空気中で測定を行なった。

空気中での測定においては、オゾンの生成により185nm光の紫外線が大部分吸収されて、一般に測定は不可能と言われているが、測定結果は前報の 254nm光の結果と類似している。これは、測定の際にランプは机上に露出しており、生成したオゾンは空気の対流により速やかに上昇するために、ランプから20cm近辺までの測定において、185nm光の紫外線がオゾンに吸収されることが無かったためと思われる。

また、実験装置の狭い間隔の環状路中ではオゾンが未反応の空気と混合しながら流れて行くので、オゾン濃度は反応器入口から出口にかけて次第に高められて行くことが考えられる。従って紫外線の照射量は、オゾン濃度の低い入口部分と濃度の高い出口部分とでは相当異なるものと思われる。

5.2.2 実験結果及び考察

5.2.2(1) ジクロロジフルオロメタンに紫外線(185nmおよび254nm)を照射した場合の塩素の生成

図5.4は、三重管の中間層にフロンガスを流量 $0.1 \sim 10 \text{ l}/\text{min}$ で流し、紫外線(185nm および254nm)を照射した際に生成する塩素濃度 C_{Cl_2} ppm とガス流量 $V_F \text{ l}/\text{min}$ の逆数 $1/V_F$ との関係をプロットしたものである。

図から、 $1/V_F$ が $0 \sim 0.66 \text{ min}/\text{l}$ 近辺までは一定の割合で Cl_2 が生成し、フロンが分解されている。その見かけの速度は次式で示される。

$$C_{\text{Cl}_2} / (1/V_F) = 620 \times 10^{-6} \text{ l}/\text{min} = 0.62 \text{ ml}/\text{min} \quad (5.28)$$

ここで、 $1/V_F$ を大きくしていくと塩素の生成量が次第に減少し、 $1/V_F = 10 \text{ min}/\text{l}$ では、 C_{Cl_2} は900 ppmまでしか増加しない。

この反応機構は次の様に推定される。

- ① V_F が大きいときには、生成している塩素の濃度も低く、紫外線は殆ど全量がフロン12に吸収されて分解作用を及ぼす。
- ② V_F が小さくなると、生成している塩素の濃度が次第に増加し、紫外線の相当量が塩素に吸収され、その分だけフロン12の分解量が減少する。フロン12の吸収スペクトルは波長180nmを吸収極大として160～240nmに及んでおり¹⁴⁾、塩素のそれは126nm、330nmを極大として160～450nmまで伸びており^{15, 16)}、互いに重なり合っていることから、得られた成績は妥当なものと言える。

これらのことから、従来より化学的に極めて安定と言われてきたフロンは、

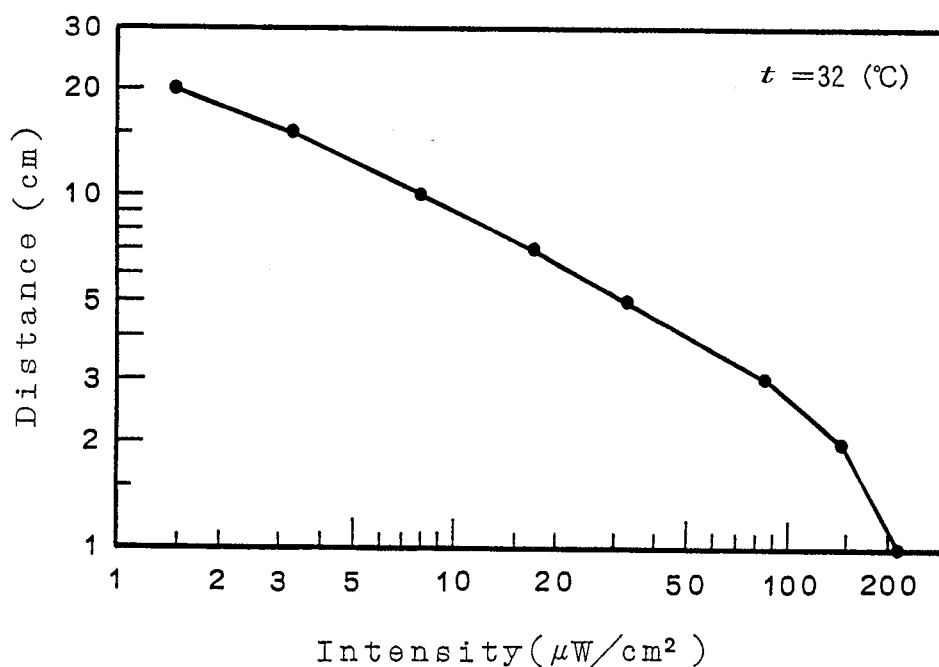


図5.3 ランプの紫外線(185nm)放射強度と距離の関係

Fig.5.3 Relation between intensity of ultraviolet ray(185nm) radiated by a lamp and distance

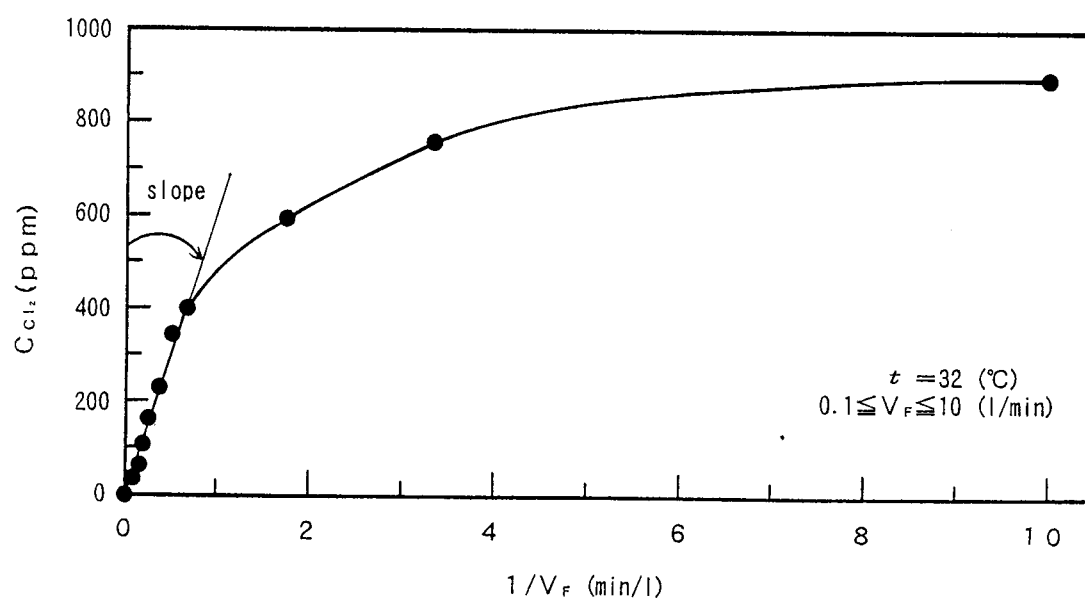


図5.4 オゾンランプの紫外線(185nm)によるフロン12の光分解

Fig.5.4 Photochemical decomposition of freon12 by ultraviolet rays(185nm) from a ozone lamp

紫外線により容易に分解して塩素を生成することが確認された。



上記の反応がどのような機構を経て進行するかを、光のエネルギーと結合エネルギーの関係から考察すると、

$$\begin{aligned} E &= Nh\nu = 6.62 \times 10^{-27} \times 6.02 \times 10^{23} \times \nu \cdot \text{erg} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 3.99 \times 10^{-3} \nu \cdot \text{erg} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\nu: \text{振動数}) \end{aligned} \quad (5.30)$$

$$\begin{aligned} &= 3.99 \times 10^{-3} \times 3.00 \times 10^{10} / 4.19 \times 10^{10} \lambda \\ &= 2.86 \times 10^{-3} / \lambda \text{ kcal/mol} \quad (\lambda: \text{波長}) \end{aligned} \quad (5.31)$$

$\lambda = 254\text{nm} = 254 \times 10^{-7}\text{cm}$ および 185nm では、

$$E_{254} = 2.86 \times 10^{-3} / 254 \times 10^{-7} = 112.7 \text{ kcal/mol} \quad (5.32)$$

$$E_{185} = 2.86 \times 10^{-3} / 184.5 \times 10^{-7} = 154.6 \text{ kcal/mol} \quad (5.33)$$

となり、紫外線のエネルギー値以下の結合を切断することができる。

フロンと酸素の場合の結合エネルギーは、

$$\text{C}-\text{Cl} = 78.5 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{C}-\text{F} = 105.4 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{O}=\text{O} = 117.2 \text{ kcal/mol}$$

であることから、 $\lambda = 254\text{nm}$ の波長のオゾンレスランプでは、酸素の二重結合は切断できないが、フロンの分解は理論的には可能である。しかし、オゾンレスランプを用いた別実験では、紫外線 (254nm) によるフロンの分解の結果得られる塩素は検出されなかった。 $\lambda = 185\text{nm}$ では、オゾンの生成もフロンの分解も容易なことが分かる。このことから実験結果も納得の行くものである。

なお、フロンと同じハロゲン化物である四塩化炭素に紫外線 (185nm および 254nm) を照射した場合も、同様の結果が得られた。

5.2.2(2) ジクロロジフルオロメタン気相透過後の紫外線 (185nm および 254nm)

照射によるオゾンの分解

図5.5では、三重管の内層にフロンを流し、外層に濃度一定 (10ppm) のオゾン含有空気を送り、フロン気相を透過して紫外線 (185 および 254nm) を照射した際の空気流量の逆数 $1/V_F \text{ min/l}$ と、オゾン初濃度 C_0 に対する残留オゾン濃度 $C \text{ ppm}$ の関係を示した。

反応温度は 32°C 、フロンガス流量は 0.025 l/min で一定とした。

図5.5より、 $1/V_F$ が $0 \sim 0.5 \text{ min/l}$ 近辺まではオゾンの分解は一定速度で進行していると見なせる。その後にオゾン濃度の減少に伴って、分解率も次第に低下している。

以上の結果から次のことが考察される。すなわち、オゾンが図5.5の結果の様に

完全に分解されるから、オゾン生成は起こっていないと考えられる。このことは、ランプから照射された2種類の紫外線(185nm, 254nm)のうち、オゾン生成に有効な短波長の185nmの光は内層のフロンの気流に吸収されてしまい、外層のオゾン含有空気気流にまで到達しないことを示す。しかし、長波長の254nmの光はフロン気相を透過してオゾン含有空気気流に到達するであろうし、オゾンを分解する。ちなみに、図5.2に示す中管の外側では、紫外線185nm光は全く測定されなかった。つまり、外層へは紫外線 185nm光が全く到達していないことが別途確認された。

5.2.2(3) ジクロロジフルオロメタン含有オゾンに紫外線(185nmおよび254nm)を照射した場合のオゾンの分解

濃度一定のオゾン含有空気にフロンを混入した紫外線非照射の実験では、オゾンの分解は認められなかった。従って、フロンの混在するだけではオゾンは分解されない。

図5.6 には、フロンを混合した空気気流を32℃で10 l/minで流し、紫外線を照射した場合について実験を行なった結果を、横軸に空気気流中のフロンの体積% C_F 、縦軸にオゾン生成率 R ((5.34)式)で示した。実際の R は、フロンを含まない空気を流したときに生成するオゾン濃度 C_0 (=4.6) ppmに対する、フロン含有空気の生成オゾン濃度 C の割合である。

$$R = C / C_0 \quad (5.34)$$

フロン濃度の増加とともに、オゾンの生成は低下している。フロン濃度が 0.9% でオゾン生成は僅かになり、1.0%以上ではオゾンでは全く生成されない。

フロン含有空気気流(10 l/min)に紫外線を照射した際に生成する塩素濃度とフロンの体積百分率の関係、および、そのときの透過紫外線(185nm)強度の関係を図5.7に示した。両軸とも等分目盛で、横軸にフロンの体積百分率をとり、縦軸左側に生成塩素濃度ppmを、右側に透過紫外線強度 $\mu W/cm^2$ をとったものである。

図5.7より、生成塩素濃度 C_{Cl_2} はフロンの体積百分率 C_F と比例関係を示し、その関係式は次の様になった。

$$C_{Cl_2} = 12.0 C_F \quad (5.35)$$

なお、フロンの含有濃度が高くなると生成する塩素濃度はこの直線の延長よりも低い値になる傾向が認められた。このことは、フロンと塩素による紫外線185nm光の吸収・遮蔽作用によるものと考えられる。

また、透過紫外線(185nm)の放射強度 W は、生成塩素濃度の増加とは逆に直線的に減少した。その関係式は次の通りである。

$$W = -103 C_F + 153.0 \quad (5.36)$$

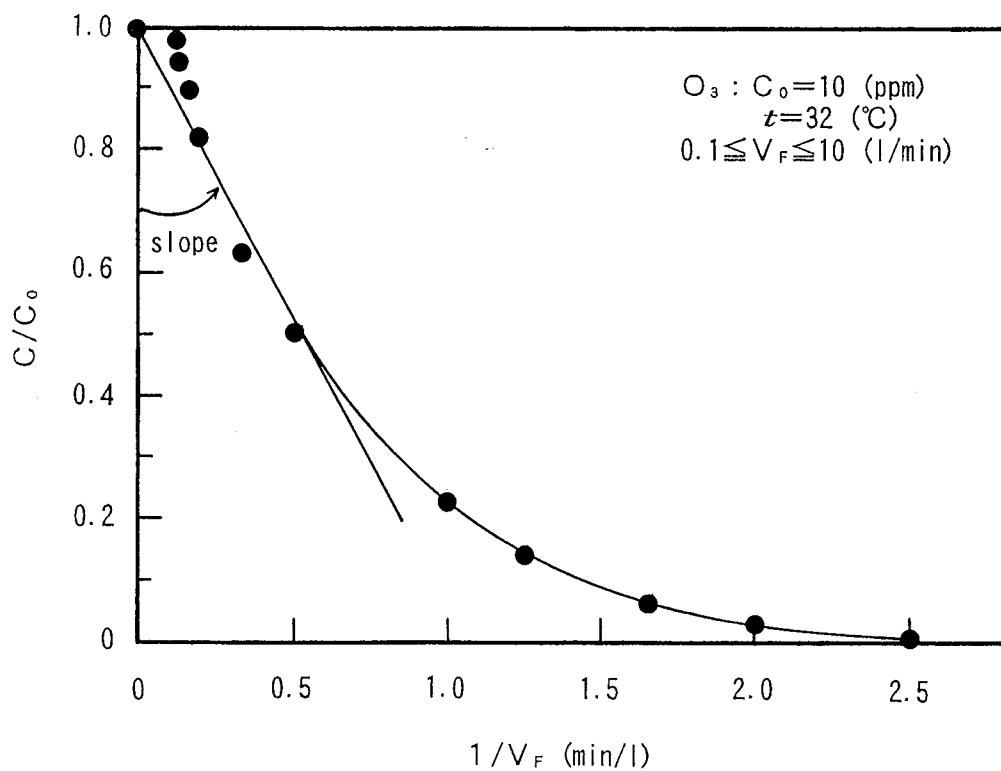


図5.5 フロン相透過後の紫外線によるオゾンの光分解

Fig.5.5 Photochemical decomposition of ozone by ultraviolet rays permeated through freon layer

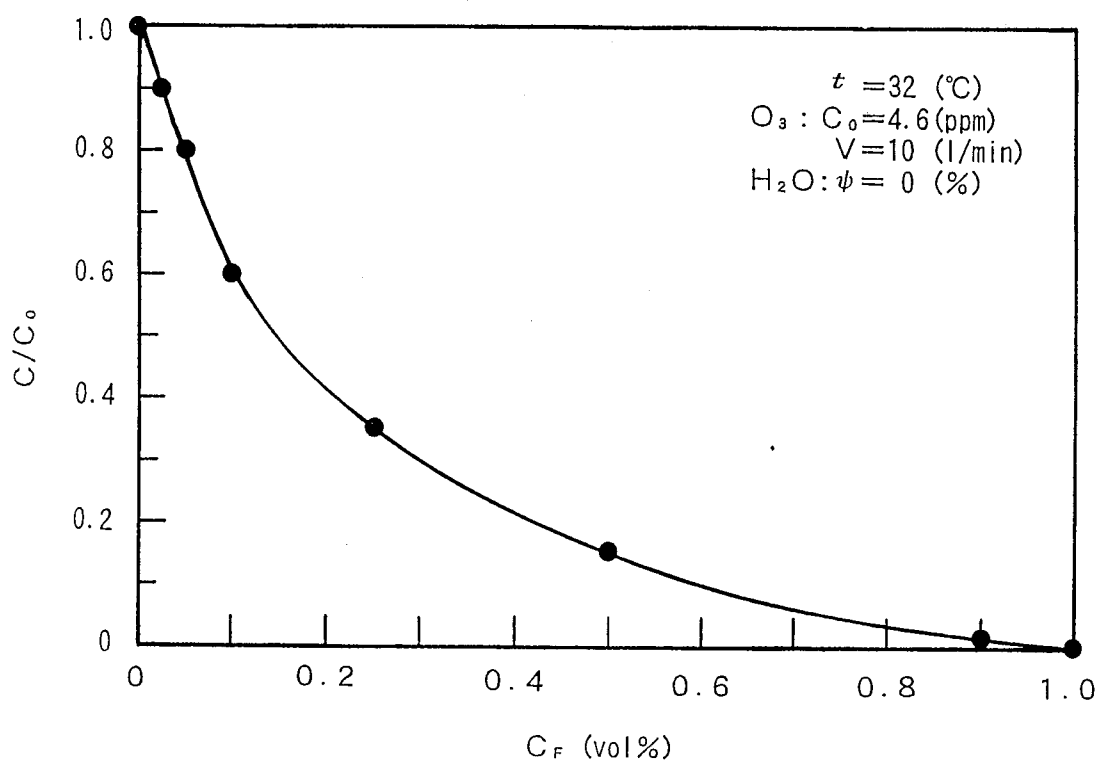


図5.6 フロン12を含む空気のオゾン生成反応

Fig.5.6 Ozone formation from the air containing freon12

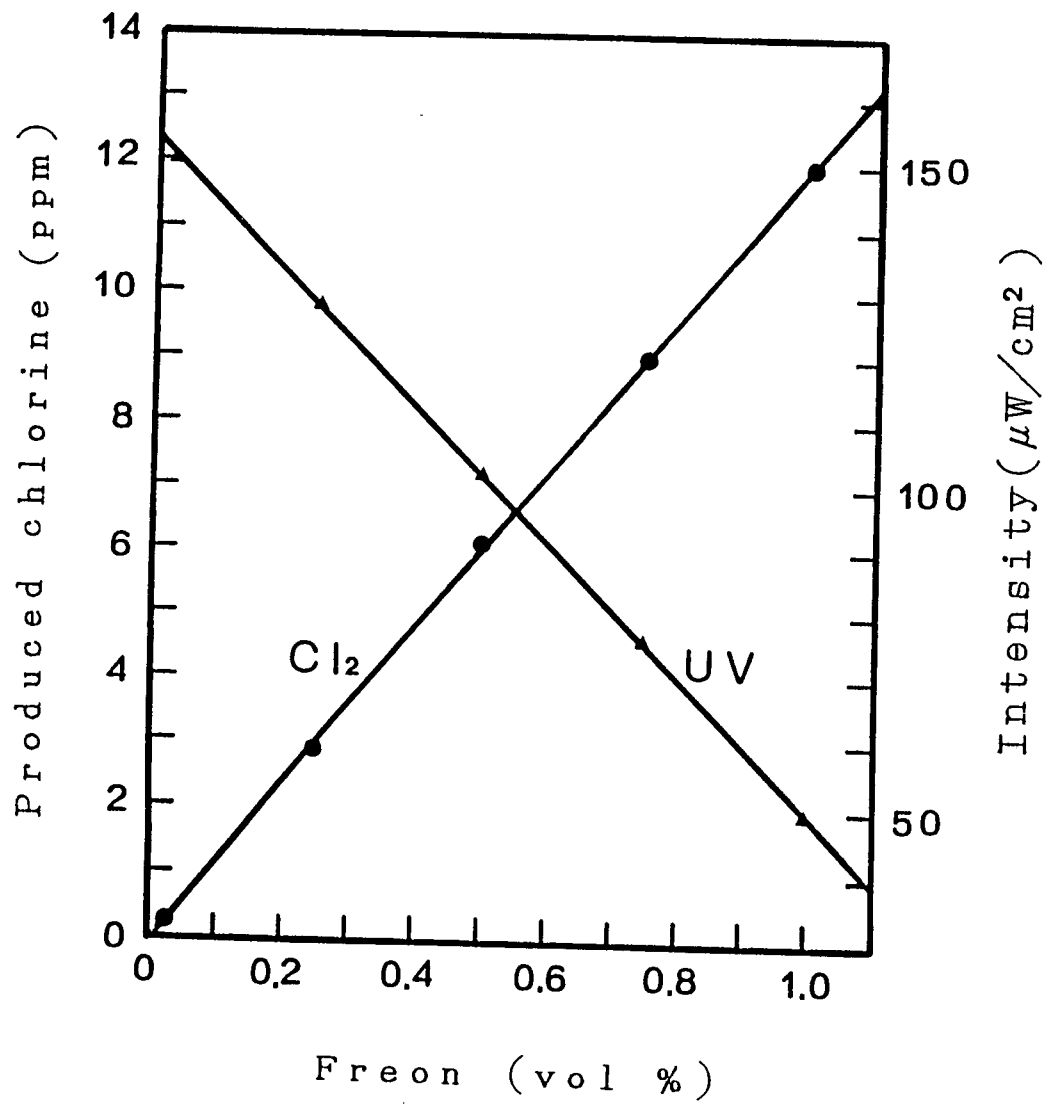


図5.7 フロン濃度に対する透過紫外線(185nm)および生成塩素濃度の関係
 Fig.5.7 Relation between freon concentration and penetrated quantity of ultraviolet ray(185nm), and between freon

5.3 結言

本章では、オゾンを紫外線により生成または分解する場合、原料中に含まれるジクロロジフルオロメタン(通称フロン)またはその他のハロゲン化アルキルが及ぼす影響について、三重管(図5.2)を用いて測定・検討した。

(1) フロンに紫外線(185nmおよび254nm)を照射した場合の塩素の生成

三重管の中間層にフロンガスを供給し、紫外線(185nmおよび254nm)を照射した際に生成する塩素濃度とガス流量 V_F の逆数 $1/V_F$ との関係を測定した(図5.4)。

$1/V_F$ が0~0.66 min/l近辺までは一定の割合で塩素が生成され、フロンが分解されていた。その見かけの速度を式で示した(5.28式)。

$1/V_F$ が大きくなるに従って塩素の生成量は増加の割合が次第に減少しながらも、 $1/V_F=10$ min/lでは、塩素は900 ppmにまで達した。

これらの反応機構を次の様に推定した。

① V_F が大きいときは生成する塩素濃度も低く、紫外線は殆ど全量がフロン12に吸収されて分解作用を及ぼす。

② V_F が小さくなると生成する塩素濃度が次第に増加し、紫外線の相当量が塩素に吸収され、その分だけフロン12の分解量の増大が減少する。

これらのことから、従来より化学的に極めて安定であると言われてきたフロンは、紫外線により容易に分解して塩素を生成することが確認された。

オゾンレスランプを用いた実験では、紫外線254nm光によるフロンの分解の結果得られる塩素は検出されなかった。以上の結果から、ランプの185nm光で、オゾンの生成およびフロンの分解が起こることが分かった。

(2) フロン気相透過後の紫外線(185nmおよび254nm)照射によるオゾンの分解

三重管の内層にフロン、外層に濃度一定のオゾン含有空気を送り、フロン気相を透過して紫外線(185nmおよび254nm)を照射した際の空気流量の逆数 $1/V_F$ と、オゾン初濃度 C_0 に対する残留オゾン濃度 C の関係を調べた(図5.5)。

その結果、 $1/V_F$ が0~0.5 min/l近辺まではオゾンの分解は一定速度で進行し、その後、オゾン濃度の減少に伴って分解率も次第に低下した。

以上の結果から、オゾン生成に有効な185nm光は内層のフロン気相に吸収されて外層のオゾン含有空気相にまで到達しないが、254nm光はオゾン含有空気相にまで到達してオゾンの分解のみが起こると推察した。

(3) フロン含有オゾンへの紫外線(185nmおよび254nm)照射によるオゾンの分解

紫外線非照射下でオゾン含有空气にフロンを混入した実験を行なったところ、オゾンの分解は認められなかった。次に、フロン混合空気気流に紫外線を照射した場合について実験を行ない、フロンの体積百分率とオゾン生成率(5.34式)の関係を求

めた(図5.6)。その結果、フロン濃度の増加とともにオゾンの生成は低下する傾向を示した。

また、その際に生成する塩素濃度とフロンの体積百分率との関係は、直線関係であった(5.35式)。なお、フロン含有濃度が高くなると、生成する塩素濃度はこの直線の延長よりも低い値になる傾向が認められた。これは、フロンと塩素による紫外線185nm光の吸収・遮蔽作用によるものと考えた。

また、透過紫外線185nm光の放射強度 W は、生成する塩素濃度の増加とは逆に直線的に減少する傾向を示した(5.36式)。

本章全体を通して、以下のように総括した。

- ①フロンは紫外線 185nm光を吸収することにより、オゾンの生成反応を妨害するとともに、自身も分解する。
- ②フロンの分解により生成した塩素は、オゾンの分解に寄与する(5.14～5.17式)。
- ③フロンおよび塩素は紫外線 254nm光をほとんど吸収しないため、オゾンの分解反応に対する影響は小さい。

5.4 引用文献

- 1) F.Watanabe and O.Shimomura, EISEI KAGAKU, 37, 337～346 (1991).
- 2) M.J.Molina and F.S.Rowland, Nature, 249, 810～812 (1974).
- 3) H.S.Johnston, "Catalytic Reduction of Stratospheric Ozone By Nitrogen Oxides", Advances in Environ.Sci.Technol., 4 (1973) p.263～380.
- 4) 玉置元則, 平木隆年, 横溝次夫, 公害と対策, 25, 775 (1989).
- 5) M.Horvath, L.Bilitzky and J.Hutter, "Ozone", Elsevier, Amsterdam (1985) p.115～144.
- 6) J.G.Anderson, et al., J.Geo.Res., 94, No.D9, 11, 465 (1989).
- 7) 富永健, 唐沢正義, 鈴木克徳, 石川延男, 森田昌敏, "フロン", 日刊工業新聞社 (1989) p.185.
- 8) F.Weigert, Z.Physik.Chem., 80, 78 (1912).
- 9) A.J.Allmand and J.W.T.Spinks, J.Chem.Soc., 1931, 1652: 1932, 599.
- 10) H.J.Schumacher and C.Wagner, Z.Physik.Chem., 5B, 199 (1929).
- 11) M.Bodenstein et al., Z.Anorg.Chem., 147, 233 (1925) ; G.K.Rollefson and A.C.Byrns, J.Am.Chem.Soc., 56, 364 (1934).
- 12) R.G.W.Norrish and G.H.J.Neville, J.Chem.Soc., 1934, 1864.

- 13) 柴田雄次, “無機化学全書Ⅱ (酸素族)-Ⅰ-Ⅰ”, 丸善 (1952) p. 165.
- 14) C. Hubrich and F. Stuhl, *J. Photochem.*, **12**, 93 (1980).
- 15) 日本化学会編, “化学便覧(基礎編)”, 改訂2版, 丸善 (1975) p. 1295.
- 16) N. S. Bailies and G. E. Gison, *Phys. Rev.*, **44**, 198 (1933).

第 6 章 温度による影響

6.1 緒言

紫外線によるオゾンの生成において、生成率に及ぼす温度の影響について調べた報告は見当たらない。

オゾンの分解については、温度は極めて重要な因子である。

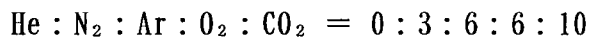
オゾンの熱的生成については、1935年のBrinerら¹⁾の報告があり、酸素とオゾンの平衡は高温に於いては右に偏るとされ、



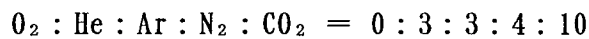
平衡定数を示す実験式が与えられて、オゾンの平衡量が最大となる温度は 3,500℃ と計算されている。

オゾンの分解は容器壁の影響を受ける。容器壁での接触反応は単分子反応である。容器壁が清浄であり、オゾン濃度が10%以上では2分子反応となる。初期の頃の研究報告には、速度定数がまとめて示されている²⁾。

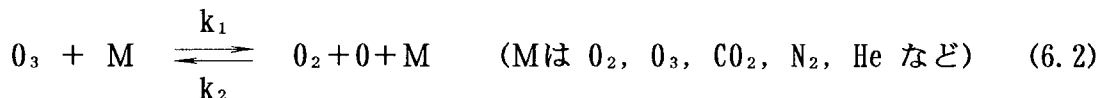
分解は共存ガスにより影響を受ける³⁾、単分子反応では共存ガスにより妨害され、その程度は次の様に示されている。



2分子反応では共存ガスにより促進され、その程度は次の様に示されている。



Bensonら⁴⁾は O_3 を数十vol%含む気相での熱分解について次の様に報告している。即ち、反応機構を



の様に考え、反応速度式を次の様に示している。

$$-d[O_3]/dt = 2k_1 \cdot k_3 [O_3]^2 \cdot [M] / (k_2 [O_2] \cdot [M] + k_3 [O_3]) \quad (6.4)$$

ここで、 $M=O_3$ のとき、

$$k_1 = 4.61 \pm 0.25 \times 10^{12} \exp(-24000/RT) \quad l/mol \cdot sec \quad (6.5)$$

$$k_2 = 6.00 \pm 0.33 \times 10^7 \exp(+600/RT) \quad l^2/mol^2 \cdot sec \quad (6.6)$$

$$k_3 = 2.96 \pm 0.21 \times 10^{10} \exp(-6000/RT) \quad l/mol \cdot sec \quad (6.7)$$

よって、 $k_1 \cdot k_3 / k_2 = 2.28 \pm 0.16 \times 10^{15} \exp(-30600/RT) \quad sec^{-1}$ としている。(6.4)式によれば、温度と酸素濃度がオゾンの分解速度に影響を及ぼし、温度の上昇に伴っ

て分解速度は大きくなる。活性化エネルギーが大きいため、室温でのオゾンの分解は少なく、数千ppmのオゾン濃度に於いてもなお、半減期は数十時間以上⁵⁾と言われる。

また、Intezarovaら⁶⁾の報告によれば(6.2)式および(6.3)式において、

$$k_1 = 7.8 \times 10^{14} \exp(-13340/RT) \quad [\text{sec}^{-1}] \quad (6.8)$$

$$k_2 = 1.14 \times 10^{13} \exp(-1090/RT) \quad [\text{cm}^3/\text{mol} \cdot \text{sec}] \quad (6.9)$$

$$k_3 = (2.9 \pm 0.9) \times 10^{12} \exp(-3700/RT) \quad [\text{cm}^3/\text{mol} \cdot \text{sec}] \quad (6.10)$$

としており、松岡ら⁷⁾はオゾン濃度10, 20, 40 ppmを含む気相の流動法によって求めた結果を上記の計算値と比較し、比較的良い一致を得ている。そこでは、約200℃近辺から分解速度が急激に進行する。

光によるオゾン生成をオゾン製造プロセスと為す場合には、紫外線ランプ自体の温度特性も問題となる。例えば、-5℃前後の冷凍倉庫内の殺菌ランプでは、水銀の蒸気圧低下に伴うランプ出力の低下や、ランプの点灯の困難が問題となる。また、高温では、400℃近辺から始まる紫外線透過ガラスの軟化による出力の低下、石英ガラスランプといえども、そのフィラメントを支えるステムの段継ぎ部分（鉛ガラス）の軟化によるリークなどが大きな問題である。

現在でも紫外線ランプは室温付近で使用するものであるとの固定観念があり、市販品ランプの管端の金具の接着剤やビニール被覆リード線等は高温に耐えるものになってはいない。

本章では、石英製低圧水銀ランプの紫外線によるオゾンの生成および分解の反応に及ぼす温度の影響⁸⁾について検討する。

熱および光によるオゾンの生成に関する従来の報告については第2章で言及した。また、オゾンを紫外線照射により生成する場合に反応器を加熱するという手法は、ランプの出力や周辺機器の耐熱強度が問題となるほか、オゾンの熱分解も起こることから、従来は実行に移されていなかった。しかし、オゾンの生成や分解が幅広い条件下で応用されようとしている最近の技術的傾向を見ると、温度の影響の検討は重要であると考えられる。

そこで、ランプ入力10Wの棒状のオゾン発生用ランプ(主力輝線波長185nmおよび254nm)を軸とする環状二重管の反応温度を10通り(55~500℃)に変化させて、生成オゾン濃度と流量の関係を求め、温度変化の及ぼす反応成績への効果を詳しく検討することにした。

加熱による分解の実験では、オゾン分解用低圧水銀ランプを軸とする二重管の反応温度を8通り(50~275℃)に変化させて加熱によるオゾンの分解率を紫外線照射の有無について測定し、分解反応は約何℃から進行するのか、また、分解は加熱に

よるものと紫外線によるもののどちらが優先して進行するのか、そして、何℃近辺でその分解の割合が変化するのかなどを測定する。

6.2 生成に及ぼす温度の影響

6.2.1 実験装置および実験方法

フローチャートは図2.25と同様である。

オゾンの生成に対する反応温度の影響を測定する際には第一反応器を、オゾンの分解に対する反応温度の影響を測定する際には第二反応器を、それぞれニクロム線ヒーターで加熱することにより、任意の反応温度を保てる様にした。

第一反応器で生成されたオゾンの濃度は第一検出部で、第二反応器で分解された後のオゾンの濃度は第二検出部で、それぞれ測定した。第一反応器は図2.17(a)と同様である。また、第二反応器の仕様を図6.1に示した。

反応器は紫外線ランプ（オゾン生成用＝オゾンランプ、およびオゾン分解用＝オゾンレスランプ）を内管とし、12本のニクロム線ヒーターを備えた枝付き透明石英ガラス製円筒を外管として、両端をアスベスト板で封鎖した二重管で、管中の温度を熱電対を用いて測定できるようにしたものである。さらに、反応器とオゾン検出部の間に水冷コンデンサを設け、反応ガス分析時の温度変化によるオゾン濃度への影響を防ぐ様にした。

また、反応器の側面に強度測定用のピンホールを設け、ランプの軸から5 cmの距離に照度計を固定し、ランプ周辺温度 10～550℃の範囲で放射強度を測定した。

6.2.2 実験結果および考察

6.2.2(1) 反応温度とランプの放射強度の関係

第一および第二反応器に使用したランプの周辺温度と放射強度との関係を、図6.2に示した。

グラフは測定結果の最大値を100%とし、それに対する相対強度として示した。

図6.2より、本実験に使用した低圧水銀ランプは、いずれも周辺温度が25℃のとき放射強度が最大となった後、急激に減少し、100℃で極小値(80%)を示した。その後、再び増加を始め、125℃から500℃までは90%前後で安定し、550℃で80%に減少した。

本実験ではこの結果をもとに、反応温度100℃における極小値である相対強度80%以上を温度実験における有効範囲とした。

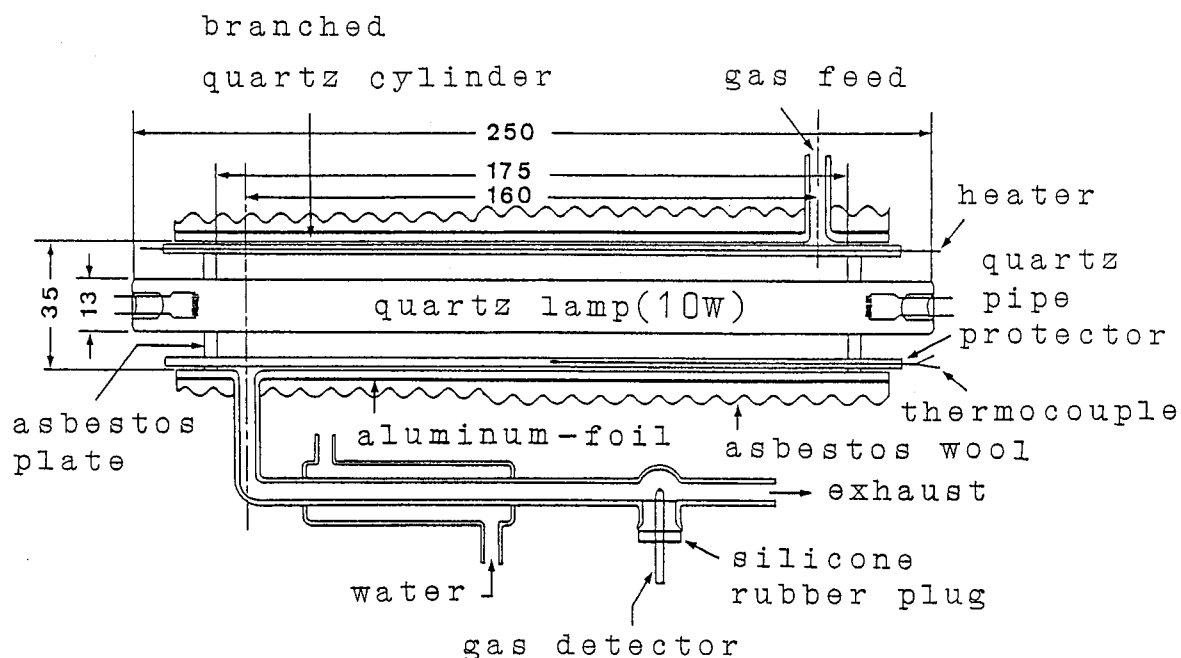


図6.1 実験装置 (mm)

Fig.6.1 Experimental apparatus (mm)

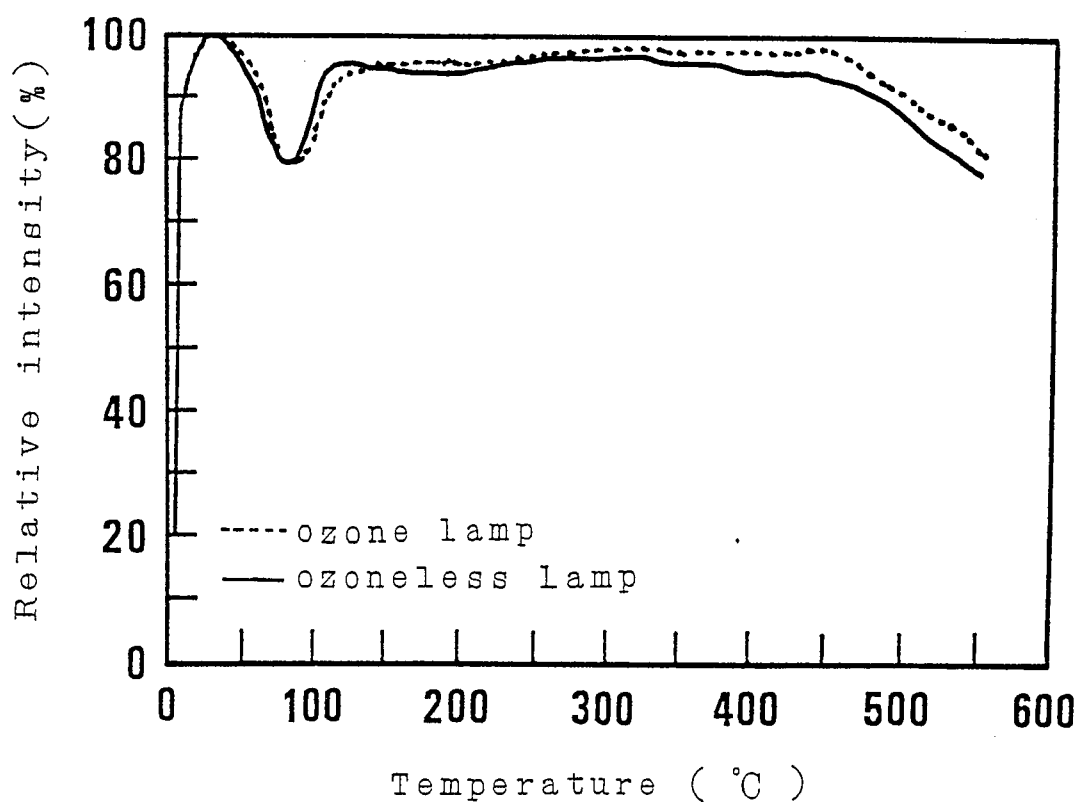


図6.2 ランプの周辺温度と相対放射強度の関係

Fig.6.2 Relation between the temperature of a lamp
and relative intensity of illumination

6.2.2(2) 反応温度と生成オゾン濃度の関係

図6.3に、55～500℃の範囲での反応温度における供給ガス流量 V l/minと生成オゾン濃度 C ppmの関係を示した。

図6.3より、反応温度が高いほど生成オゾン濃度が低くなる、つまり、温度の上昇によってオゾンの生成が阻害されていく傾向があることが確認された。また、各反応温度において、供給ガス流量の減少に伴って生成オゾン濃度が増加から減少へと転ずる「逆転域」が確認された。

図6.4には、各反応温度 t ℃と生成オゾン濃度の最大値 C_{max} および対応する流量 V_{min} との関係を、横軸に t 、縦軸に C_{max} および V_{min} をとった等分目盛のグラフ上で示した。

図6.4より、 $55 \leq t \leq 300$ ℃の範囲では、 t と C_{max} の関係は次に示す様な直線で表わされることが分かった。

$$C_{max} = -0.83 t + 274.0 \quad (6.11)$$

したがって(6.11)式を用いれば、本実験で使用した装置の55℃から300℃の任意の温度における生成オゾン濃度の最大値を推測することができる。このとき対応する流量 V_{min} から、 V_{min} 以上が逆転域に入らない操作条件であることが知れる。

6.2.2(3) 反応温度とオゾン生成速度の関係

オゾンの生成反応において、反応温度を55～550℃までの11通りの異なる温度で実験を行なった。

まず、 C_{max} を与える流量(V_{min})よりも多い流量域での各反応温度における反応初期のオゾン生成量を、反応時間に対応する量 $1/V$ min/lに対して目盛った結果を図6.5に示した。図6.5からは、高温ではオゾンの生成速度が小さくなることが分かる。これは、緒言で述べた様に、高温ほど分解速度が増加することにより説明できる。

図6.5において、反応時間の小さい $1/V = 0 \sim 0.1$ min/lの範囲のオゾン生成量の対数を絶対温度にして $(1/T) \times 10^3$ をプロットした結果を、図6.6に曲線(a)として示した。

また、 $1/V = 0.5$ min/lのときの濃度を、同じ図上に曲線(b)として示した。

図6.6から、高温部、低温部に直線部が得られたので、装置の設計に利用できる。

6.3 分解に及ぼす温度の影響

6.3.1 実験装置および実験方法

第一反応器にて生成された初濃度 $C_0 = 10$ ppmのオゾンを含む空気を第二反応器に

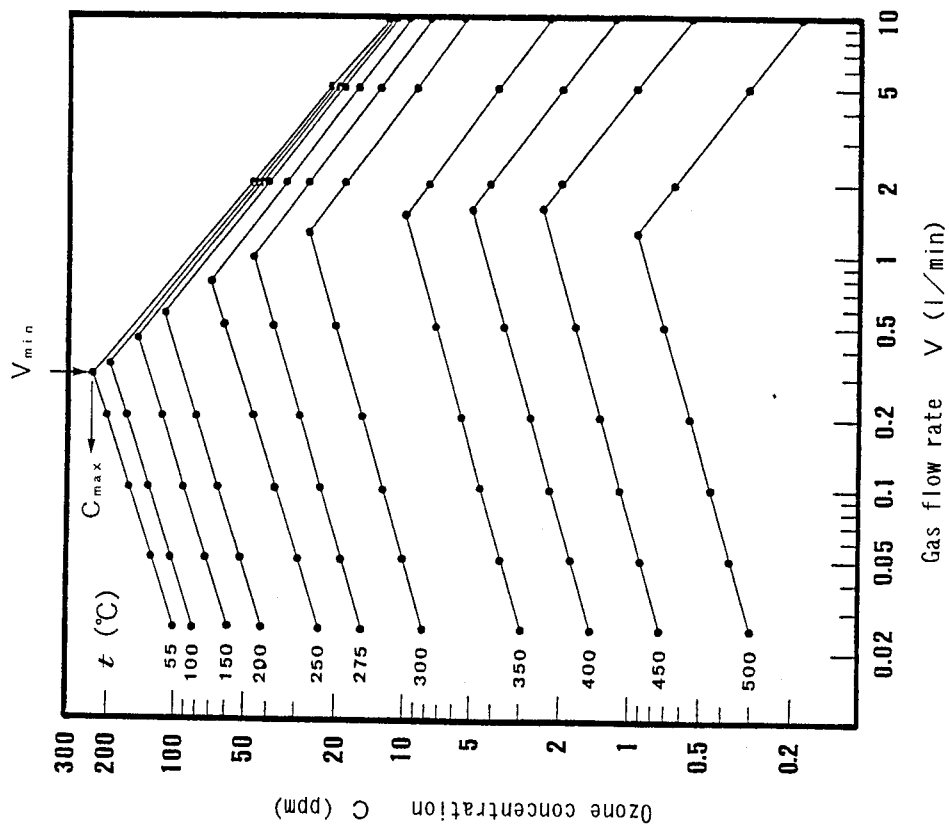


図6.3 種々の反応温度でのガス流量と生成オゾン濃度の関係
Fig. 6.3 Relation between gas flow rate and produced ozone concentration at various temperatures

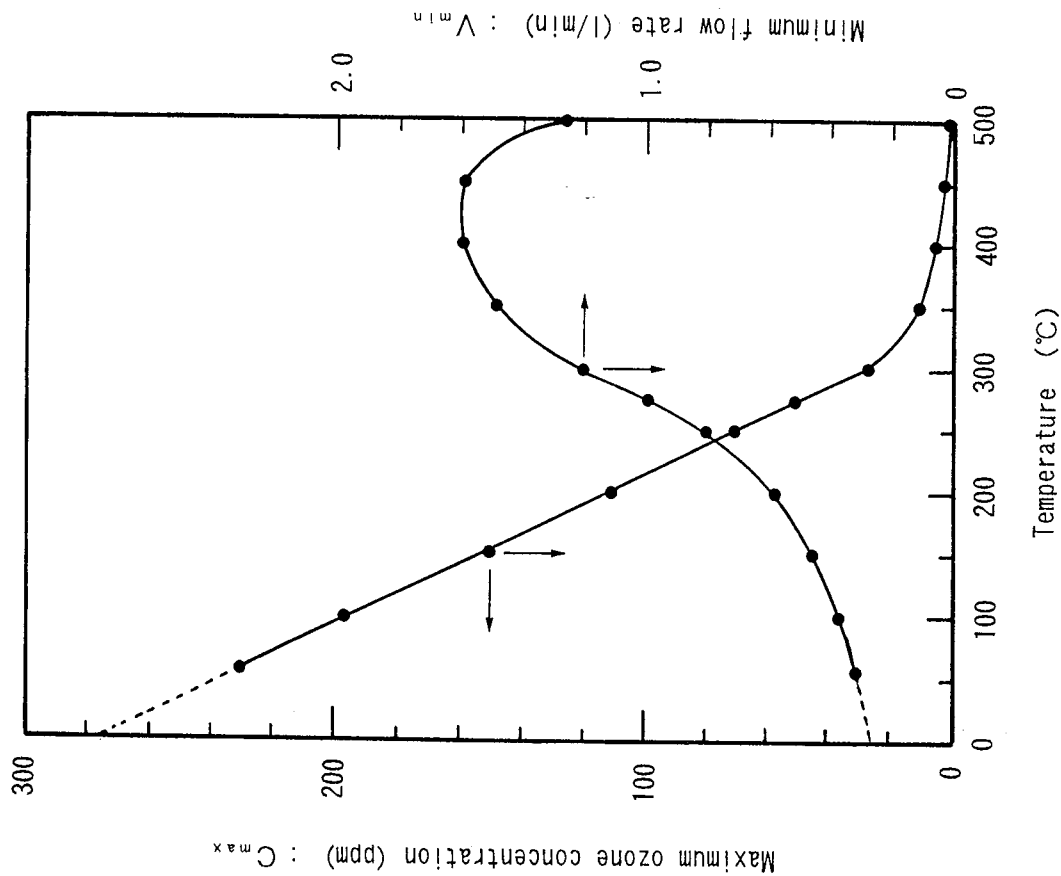


図6.4 反応温度と生成オゾン濃度の最大値 ($C_{\max}$) および対応する流量 ($V_{\min}$) の関係
Fig. 6.4 Relation between temperature and maximum ozone concentration ($C_{\max}$) with corresponding flow rate ($V_{\min}$)

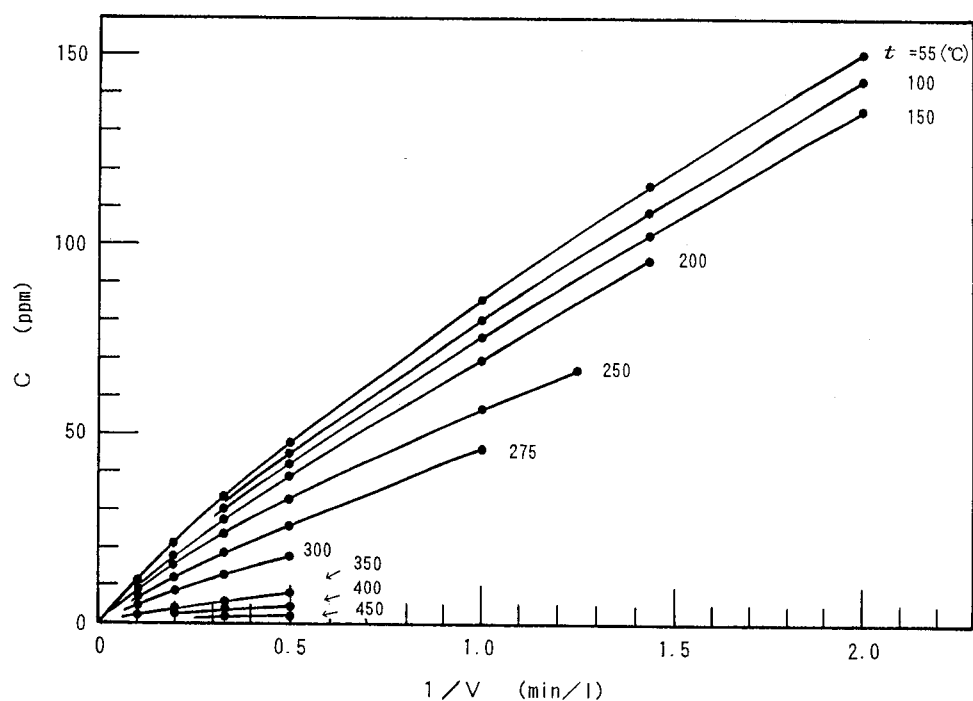


図6.5 種々の反応温度での反応時間と生成オゾン濃度の関係
($V_{\max} \leq V \leq 10$ l/min)

Fig.6.5 Relation between reaction time and produced ozone concentration at various reaction temperatures
($V_{\max} \leq V \leq 10$ l/min)

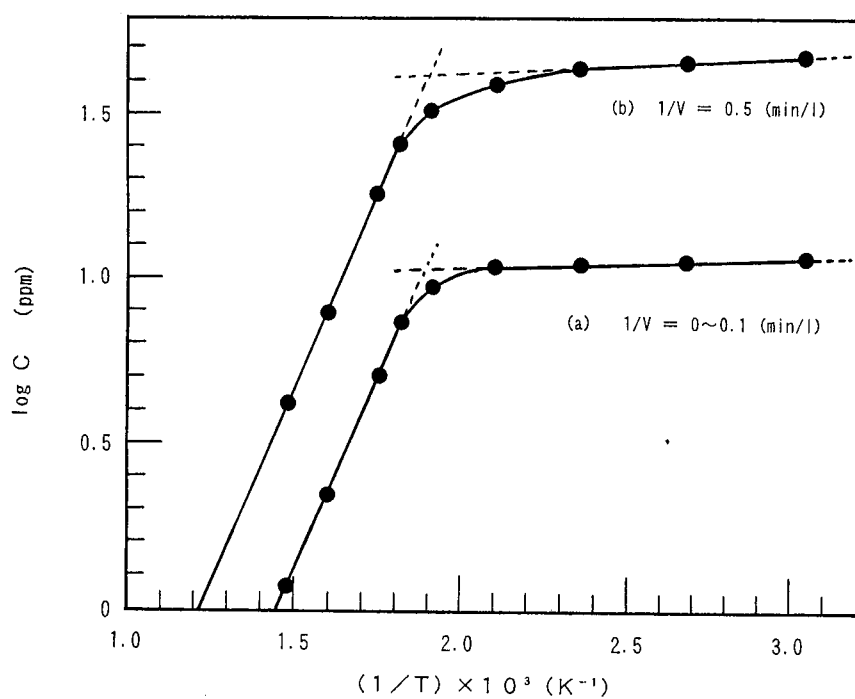


図6.6 オゾン生成反応での $1/T$ 対 $\log C$ のプロット ($V_{\max} \leq V \leq 10$ l/min)

Fig.6.6 Plots of $1/T$ vs. $\log C$ under the ozone formation
($V_{\max} \leq V \leq 10$ l/min)

送入する。第二反応器では、オゾンレスランプからの紫外線を照射しない場合と照射する場合について、各々反応温度を50～275℃まで8通りに変化させて、第二反応器から排出される残留オゾンの濃度C ppmを測定した。加熱のみによる結果を図6.7に、加熱に加えて紫外線(254nm)を照射したときの結果を図6.8に示した。両図はオゾンの残留率を $R = C/C_0$ で示した。加熱のみの場合を R_T 、加熱しながら紫外線照射した場合を R_U とする。

フローチャートおよび第一反応器は、それぞれ図2.25および図2.17(a)と同じであり、第二反応器は図6.1と同じものである。

6.3.2 実験結果および考察

6.3.2(1) 反応温度と残留オゾン濃度の関係

図6.7では、各反応温度においてガス流量の少ないときほどオゾンの分解が進行しており、高温ほどその度合いが大きいことが分かる。ここで、各反応温度でのプロットが、 $1/V \rightarrow 0$ のとき、 $C/C_0 \rightarrow 1$ に収束するはずである。従って、高温の場合には $1/V$ が0～0.1までの間に急激に変化していることになる。すなわち、オゾン含有ガスの相当量が反応器に入ってから直ちに分解したことを意味する。これは反応器壁との接触分解などが高温なほど進行していると推定される。また、図6.8も同様の傾向であるが、低温の場合に、図6.7の結果と比較すると、分解がより一層進行していることが定性的に観察される。

図6.9には、種々の一定供給ガス流量における反応温度とオゾン残留率の関係を示した。オゾン初濃度 C_0 は10ppmとした。また、オゾン分解用ランプは点灯せず、加熱のみとした。また、湿度の存在はオゾンの分解に関与するため、相対湿度は3%に保った。図6.9では、流量Vの減少および温度Tの上昇に伴ない、オゾン残留率 R_T の減少を示している。また、減少の割合はVが小さいほど大きくなっている。分解速度の時間的変化の目安として、分解率 $(1 - C/C_0)$ を反応時間に対応する $(1/V)$ で除した値をとってみた。図6.10に温度T対 $\{(1 - C/C_0)/(1/V)\}$ をプロットした。分解速度は、 $1/V = 0.1$ および 0.14 min/l のとき、 $t = 150^\circ\text{C}$ 付近から急激に増大している。また、 $1/V$ が大きいところで変化が緩やかなのは、反応時間が長いために反応が十分進んでしまい、温度による差が少なくなったものと考えられる。

図6.11および図6.12には、紫外線照射した場合についての結果を示した。全体的な傾向は図6.9および図6.10と極めて類似している。

各図の結果の比較から、紫外線照射の方が残留率が小さい、すなわち分解率が大きいたことが分かる。

図6.13には、種々の反応温度における紫外線照射の有無による分解率の差を示し

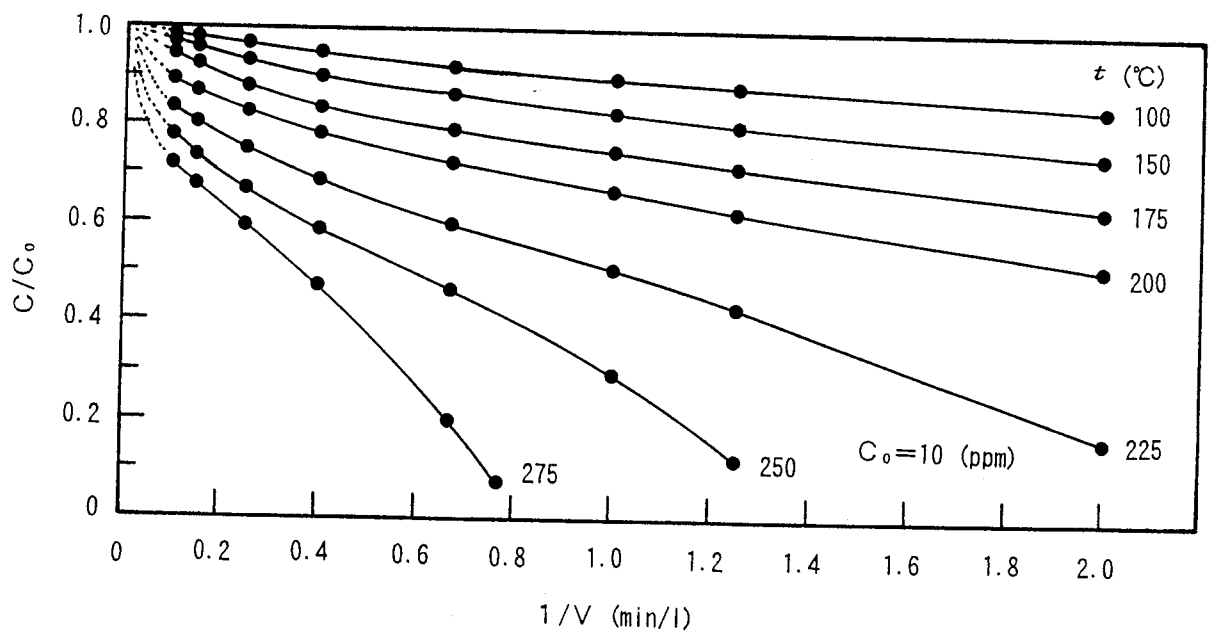


図6.7 紫外線非照射下における種々の反応温度によるオゾンの分解
 Fig.6.7 Ozone decomposition at various reaction temperatures
 with no use of ultraviolet rays(254nm) radiation

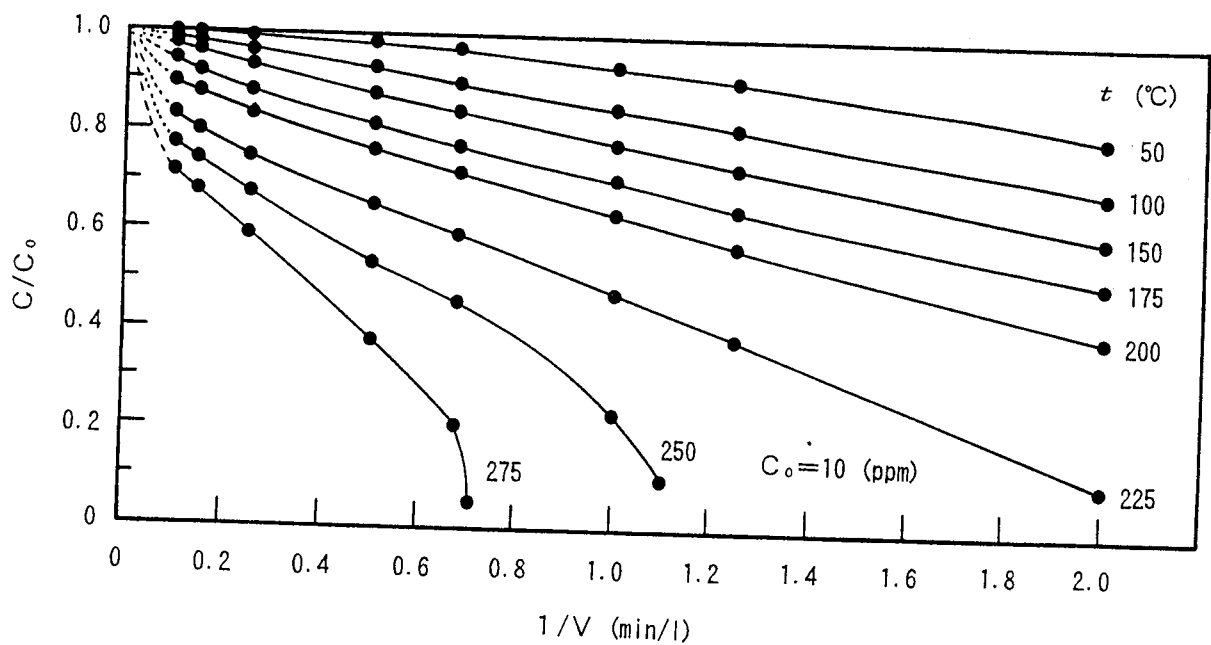


図6.8 紫外線(254nm)照射下での種々の反応温度でのオゾンの分解
 Fig.6.8 Ozone decomposition at various reaction temperatures
 with use of ultraviolet rays(254nm) radiation

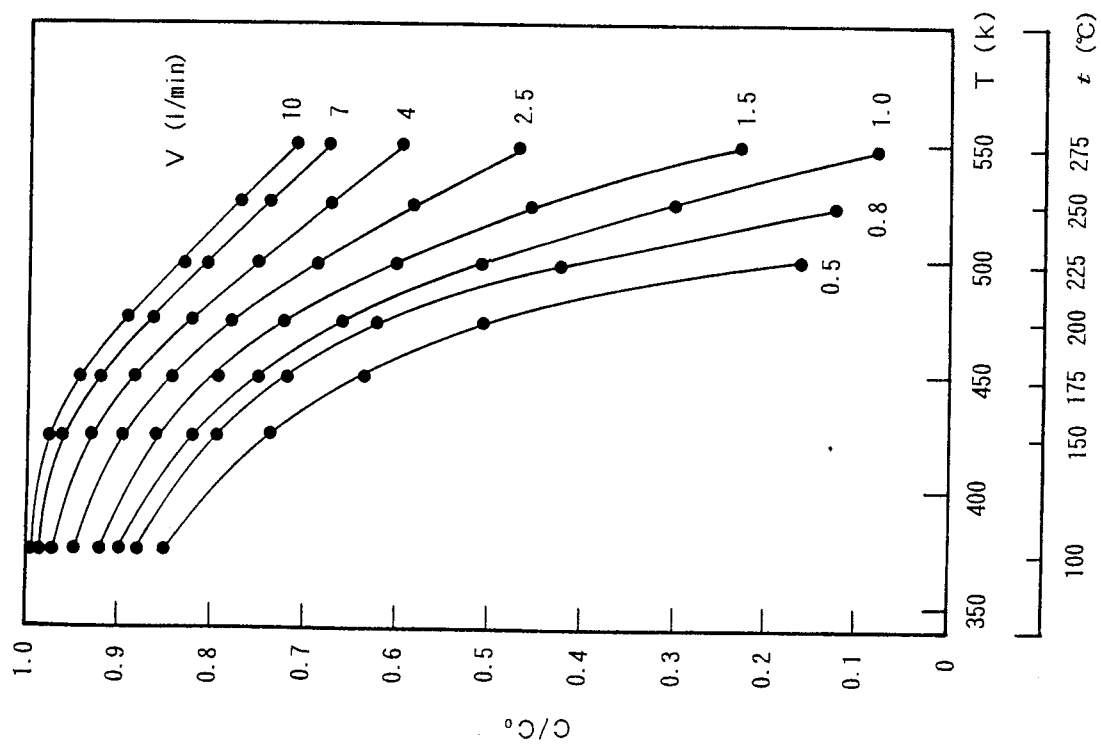


図6.9 種々のガス流量での反応温度とオゾン残留率の関係
Fig.6.9 Relation between temperature and residual ozone ratio at various gas flow rates

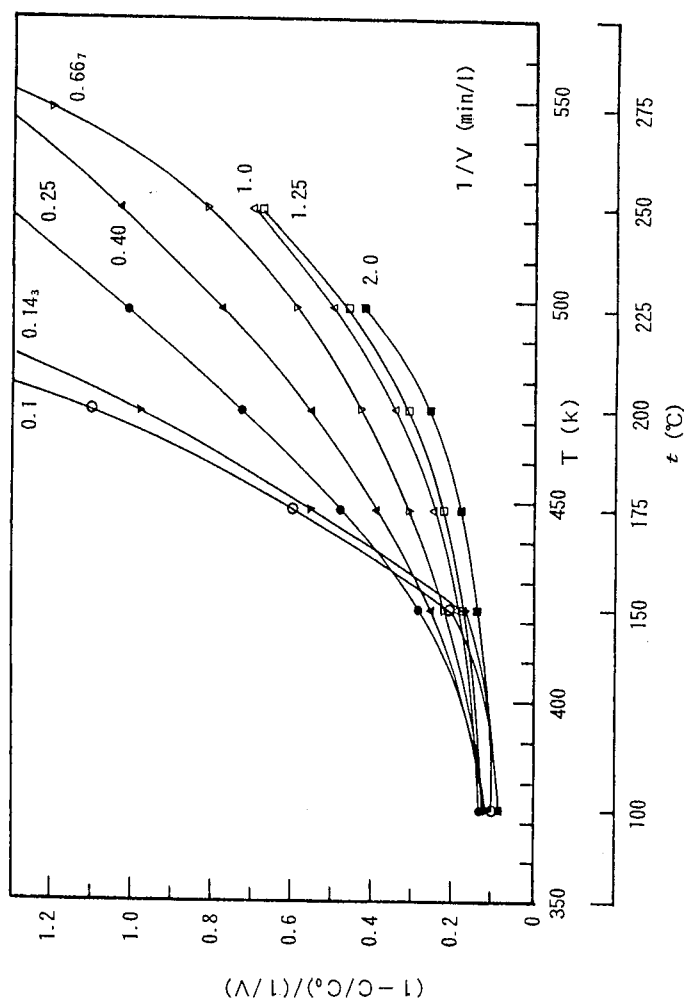


図6.10 オゾンの熱分解でのT対 $(1 - C/C_0)/(1/V)$ のプロット
Fig.6.10 Plots of T vs. $(1 - C/C_0)/(1/V)$ in the thermal decomposition of ozone

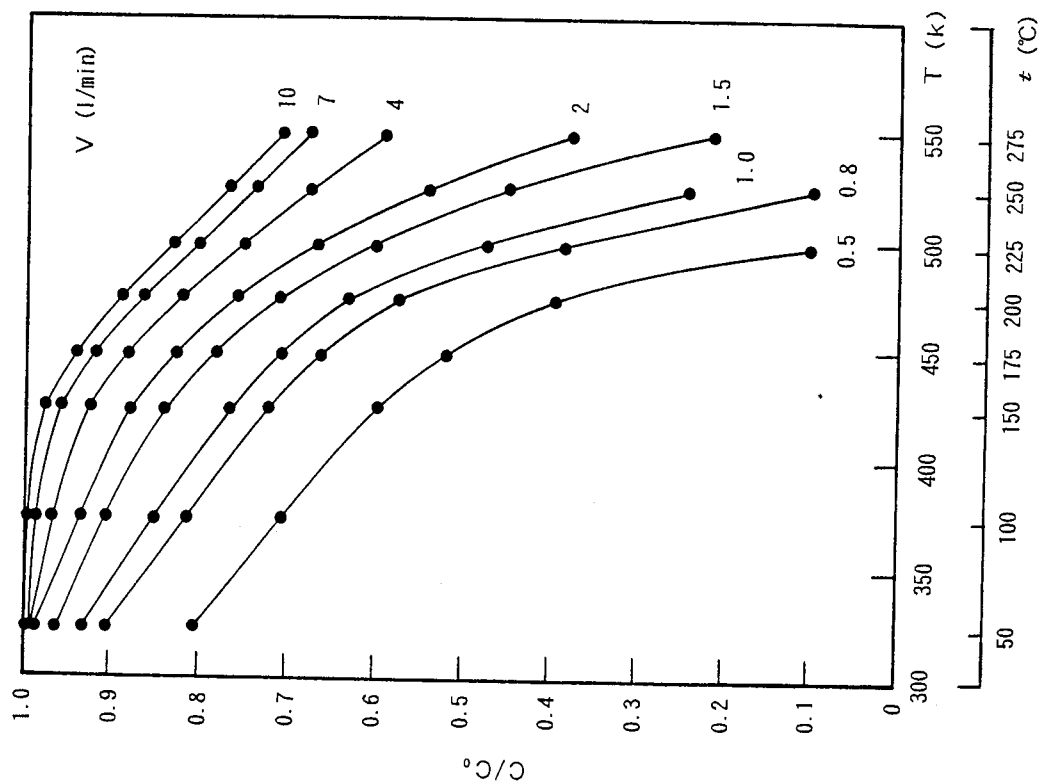


図6.11 種々のガス流量での紫外線(254nm)併用による
反応温度とオゾン残留率の関係

Fig. 6.11 Relation between temperature and residual ozone ratio
with use of ultraviolet rays (254nm) at various gas flow rates

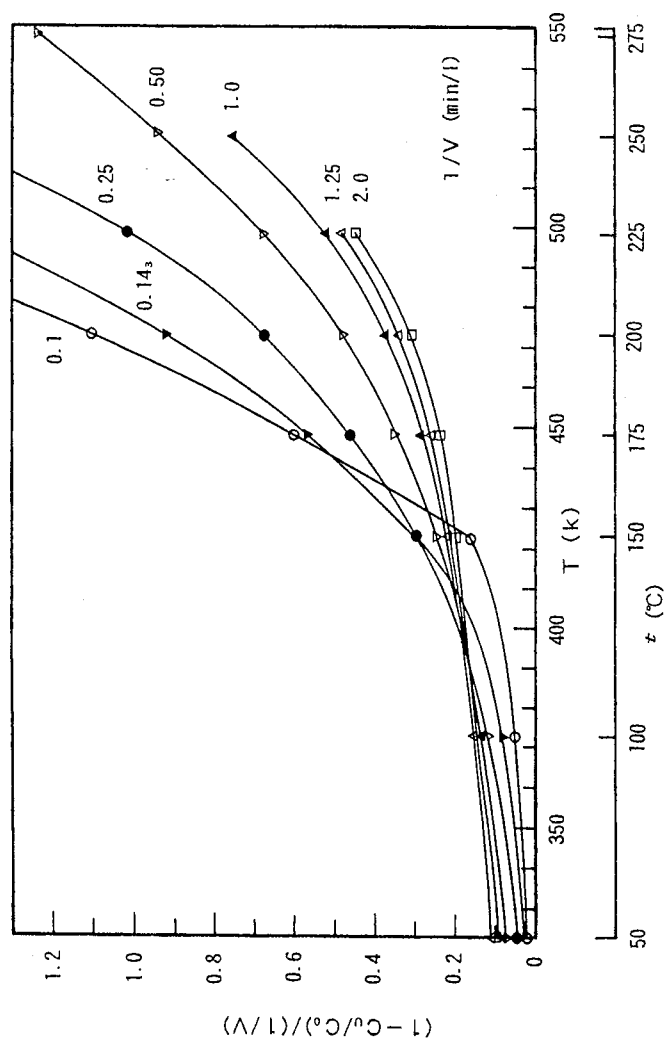


図6.12 紫外線(254nm)併用によるオゾンの熱分解でのT 対

$(1 - C_0/C_0)/(1/V)$ のプロット

Fig. 6.12 Plots of T vs. $(1 - C_0/C_0)/(1/V)$ in the thermal
decomposition of ozone with use of UV (254nm)

た。次式で示す様に、紫外線照射の有無による分解率の差は、照射の有無の残留率の差である。

$$\Delta R = (1 - R_u) - (1 - R_T) = R_T - R_u \quad (6.12)$$

ここで分解率の差 ΔR が大きい場合は、オゾンの熱分解に対する紫外線照射の影響が大きいことを示す。

図6.13より、同一流量下では反応温度が低いほど ΔR が大きく、かつ、温度変化量に対する ΔR の変化の割合も大きいことが分かる。

同一温度下では、少流量域ほど ΔR が大きく、かつ、流量変化量に対する ΔR の変化の割合も大きい。流量が約1.0 l/min以上では、 ΔR は小さく、かつ、温度および流量の変化に対する ΔR の変化の割合も小さい。それらの理由は、加熱によるオゾンの分解量が温度上昇に伴い大きく増加するが、紫外線254nm光による分解量の温度上昇に伴う増加が比較的少ないことによる。

ところで、オゾン分解反応について、反応式 $2 O_3 \longrightarrow 3 O_2$ では、この反応の見かけの分解速度は $r_t = k_t [O_3]^2$ と書け、分解速度定数は $k_t = r_t / [O_3]^2$ と示される。ここで、 $[O_3] = 10 \text{ ppm} = 4.46 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ であり、 k_t の単位は $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{sec}^{-1}$ となる。また、低濃度オゾンの加熱分解は1次反応であるといわれる³⁾。この場合の速度定数は、

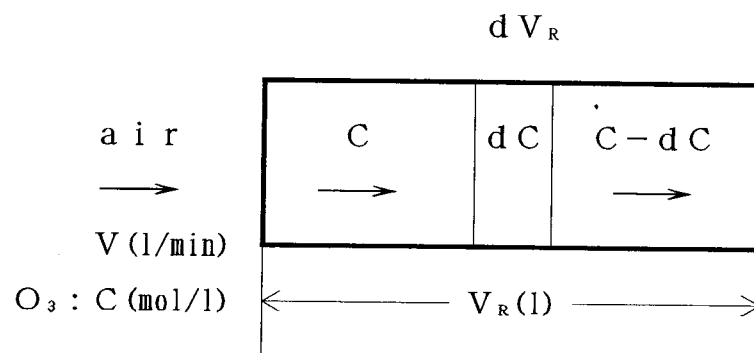
$$r_t = k_t [O_3], \quad \therefore k_t \text{ sec}^{-1} = r_t \text{ mol/l} \cdot \text{sec} / O_3 \text{ mol/l}$$

で示される。

従って、本実験の反応が1次であったのか2次であったのかを調べる必要がある。

本実験について、下図の様な模型を当てはめてみる。

〔 O_3 分解反応〕



(1) 1次反応の場合

$O_3 \longrightarrow 3/2 O_2$ について, $r = k_1 C$ とおき,

$$V C - V(C + dC) = r dV_R$$

$$-V dC = r dV_R$$

ここで, r は単位体積当りの反応速度である。

$$\therefore - \int_{C_0}^C V \cdot dC / r = V_R$$

流量一定であれば,

$$- \int_{C_0}^C dC / r = V_R / V$$

$$\int_C^{C_0} dC / C = -k_1 \cdot V_R / V$$

$$\therefore \ln(C / C_0) = -k_1 \cdot V_R / V$$

(2) 2次反応の場合

$2 O_3 \longrightarrow 3 O_2$ について, $r = k_2 [C]^2$ とおき,

$$\int_{C_0}^C dC / C^2 = -k_2 \cdot V_R / V$$

$$\therefore 1/C - 1/C_0 = k_2 \cdot V_R / V$$

図6.7 について $1/V$ 対 $1/C$ をプロットすると, 図6.14 が得られた。図から, $1/V$ の値の小さいところで良い直線性があることから, 2次反応と判断した。なお, 図6.8も同様であった。

分解機構について詳細に考察するには, 本研究の様に小型反応装置による低濃度少量での分解速度測定よりも, 反応器寸法拡大, ランプ入力の増大, ガス流量増加などを行なって, 極めて短い反応時間での分解量を測定するなどの別途の実験が必要と思われる。

6.4 結言

本章では, 低圧水銀ランプを用いた, 紫外線によるオゾンの生成および分解に対する反応温度の影響について検討した。

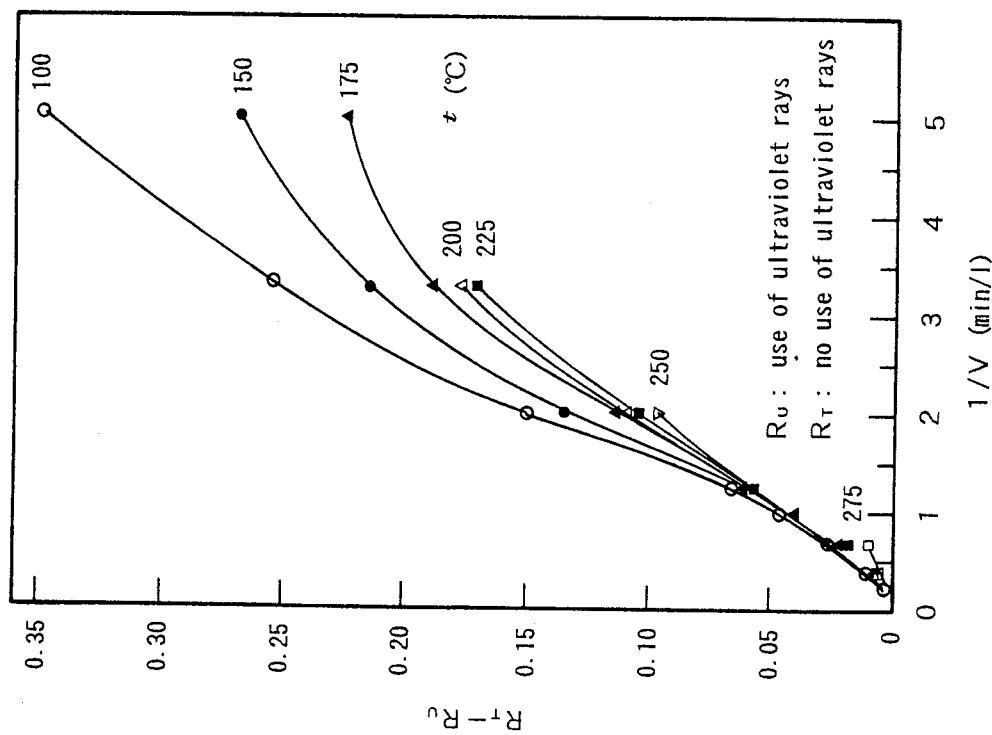


図6.13 種々の反応温度でのガス流量と紫外線の有無によるオゾン分解率の差の関係
 Fig.6.13 Influence of ultraviolet rays on the difference between gas flow rate and decomposition ratio at various temperatures

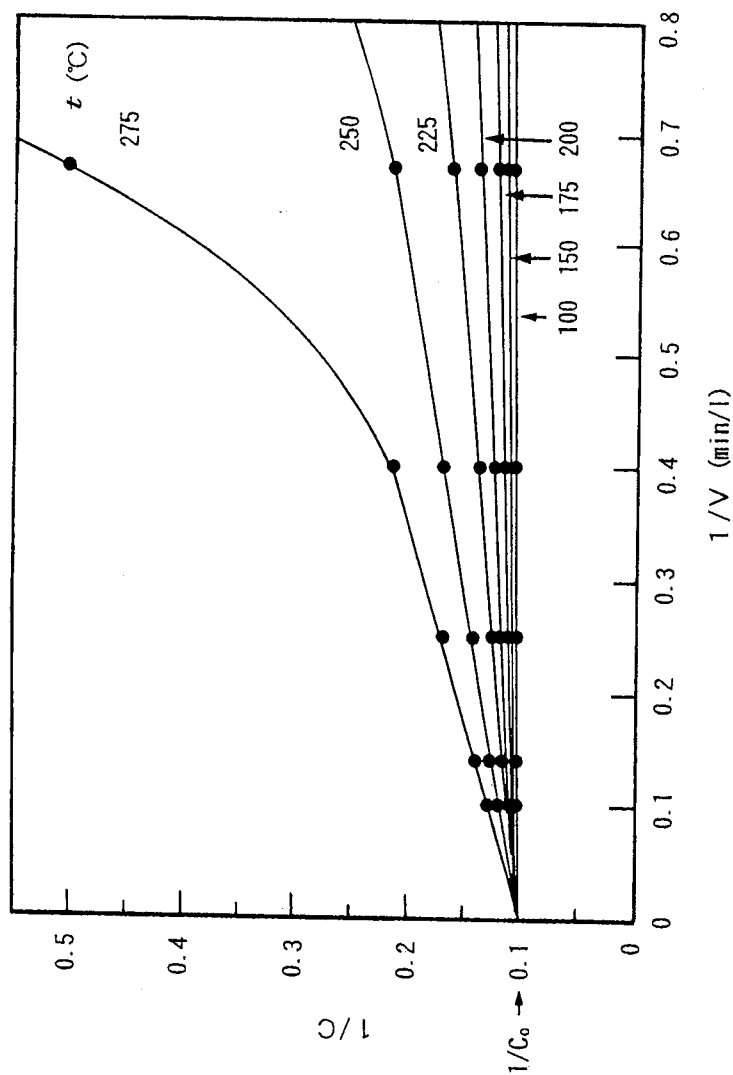


図6.14 オゾンの熱分解での $1/V$ 対 $1/C$ のプロット
 Fig.6.14 Plots of $1/V$ vs. $1/C$ in the thermal decomposition of ozone

(1) 生成に及ぼす温度の影響

55～500℃の範囲の反応温度について、供給ガス流量 V l/minと生成オゾン濃度 C (ppm)の関係を測定した結果、反応温度の増加にしたがってオゾンの生成が阻害されていく傾向が確認された(図6. 3)。

また、各反応温度 t ℃と生成オゾン濃度の最大値 C_{max} との関係が直線式で得られ、 $55 \leq t \leq 300$ ℃の任意の温度における C_{max} の推定を可能とした(6. 11式)。

(2) 分解に及ぼす温度の影響

50～275℃の範囲の反応温度について、オゾン初濃度 $C_0=10$ ppmを含む空気を二重管の環状路に供給し、紫外線照射の有無について残留オゾン濃度 C (ppm)を測定した(図6. 7, 図6. 8)。両図はオゾンの残留率 $R=C/C_0$ (加熱のみの場合を R_T , 紫外線併用を R_u とした)で示した。

加熱のみの場合、各反応温度においてガス流量の少ないとき程オゾンの分解が進行し、高温程その度合いが大きかった。これは、反応器壁との接触分解などが高温な程進行しているためと推定される。紫外線254nm光照射の場合も同様の傾向であるが、加熱のみの場合に比して、低温部で分解がより一層進行していることが定性的に観察された。

種々の一定供給ガス流量での、加熱のみによるオゾン残留率を調べた結果(図6. 9), 流量 V の減少および温度 T の上昇に伴ない、オゾン残留率 R_T が減少する傾向を示すことが分かった。

また、分解率について検討した結果(図6. 10), $1/V=0.1$ および 0.14 のとき, $t=150$ ℃付近から急激に増大すること, また, $1/V$ が大きいところでは反応時間が長いために反応が十分進んでしまい, 温度による差が少なく, 変化が緩やかなことが判った。

紫外線254nm光照射を併用した場合についても同様の実験を行い(図6. 11および図6. 12), 紫外線照射を併用した方がオゾン残留率が低い, 即ち分解率が大きいことを示した。

ここで、種々の反応温度における紫外線照射の有無による分解率の差を調べ、加熱によるオゾンの分解量は温度上昇に伴い大きく増加するが、紫外線254nm光による分解量の温度上昇に伴う増加は比較的少ないことを明らかにした(図6. 13)。

本実験のオゾンの加熱分解反応について、速度論的検討を行なった結果(図6. 14), 分解反応は2次反応であると判断した。

6.5 引用文献

- 1) E. Briner and B. Suz, *Helv. Chim. Acta.*, **14**, 594 (1931); **18**, 1468 (1935).
- 2) E. H. Riesenfeld, *Angew. Chem.*, **42**, 729 (1929).
- 3) A. Glissmann and H. J. Schumacher, *Z. Physik. Chem.*, **B21**, 323 (1933).
- 4) S. W. Benson and A. E. Axworthy, *J. Chem. Phys.*, **26**, 1718 (1957).
- 5) 電気学会オゾナイザ専門委員会編, “オゾナイザーハンドブック”, コロナ社 (1960).
- 6) E. I. Intezarova and V. N. Kondratev, *Izv. AN USSR, Seria Khim.*, 2440 (1967).
- 7) 松岡昌宏, 田畑則一, 吾妻健国, 前田満男, 中山繁樹, 三菱電機技報, 48(4), 438 (1974).
- 8) F. Watanabe and O. Shimomura, *EISEI KAGAKU*, **37**, 323~331 (1991).

第 7 章 閉鎖系室内におけるオゾンの生成・分解に対する市販装置の性能評価

7.1 緒言

前章までに、主に空気中におけるオゾンの生成・分解について、環状二重管構造の小型ガラス製流通反応装置を用いて、種々の条件下で測定を行ない、生成および分解の反応の挙動、並びに紫外線ランプの性能と反応成績の関係について明らかにしてきた。

本章では、市販の紫外線オゾン化装置が倉庫や作業場などの閉鎖された環境で広汎に使用され始めていることに鑑み、室内に所定濃度のオゾンを含む環境を実現する場合や、逆に室内に残存するオゾンを入畜に対する許容濃度にまで分解除去して適切な環境に改善する場合などを想定すると、閉鎖系室内におけるオゾンの生成・分解に関して実用を模した実験および解析を行う必要がある。

実用規模においては、室内には攪拌器を設けず、空気の強制流動はオゾン生成・分解装置内蔵のファンによって行うのが普通である。従って、装置自体は流通系であっても、室内全体としては閉鎖系での循環反応と見なさなければならない。

閉鎖系でのオゾン生成の場合は、オゾンランプ点灯直後以外は装置に吸入される空気は既に若干量のオゾンを含含有しており、それを適切な濃度上げて反応装置外へ吐出することになる。また、紫外線によるオゾンの分解の場合にはその逆となる。

この様な閉鎖系では、オゾンの実験室壁面や床面との接触による分解の遅速が重要な因子となることが予想される。

以上のことから、本章では2通りの実験研究を行う。

なお、実験に先立ち、第2章～第6章で既に行なった反応装置自体の性能実験で得られた成果を有効に生かし、かつ、壁材の種類のオゾンに対する影響を明らかにするために、ベニヤ板張り、およびポリエチレンシート張りの壁にした箱を数個作り、その中でオゾンの生成・分解実験を行い、室内での反応装置の実用上の指針を得ることとする。

2通りの実験項目を以下に示す。

- (1) まず、容積が比較的小さい実験箱でオゾンの自然分解と光分解を行ない、閉鎖系室内における基本的な挙動をつかむ。
- (2) 次に、実用の小部屋および大部屋において、入力異なるオゾン化装置を数種類使用した場合の各々のオゾンの生成・分解性能を評価して、オゾン濃度の制御に

対して一層具体的な設計上の手掛かりを得る。

これらの研究結果をもとに、営業・技術者がユーザーに対する説明や装置設定を行なう際に必要な、有効室容積や装置の必要台数の計算方法、更には既存装置の改良の必要性を判断するための具体的指針を提示することを本章の最終目標とする。

7.2 閉鎖系箱内でのオゾンの分解

7.2.1 本実験の目的

閉鎖された実験箱内でオゾンの自然分解および光分解操作を行い、(1)壁表面材質(ベニヤ板面およびポリエチレンシート面)、(2)壁面積、(3)箱容積が分解反応にどのような影響を及ぼすかを調べる。

また、誘導期の存否、反応の回数などについても吟味して、次の小部屋や大部屋での本実験のための予備データを得る。

7.2.2 実験方法

大きさの異なるベニヤ板製の箱を3種類用意した。

(1)大箱：縦×横×奥行 = $1.0\text{m} \times 1.0\text{m} \times 1.0\text{m}$ ，容積 1.0m^3 ，壁面積 6.0m^2

(2)中箱：縦×横×奥行 = $0.5\text{m} \times 1.0\text{m} \times 1.0\text{m}$ ，容積 0.5m^3 ，壁面積 4.0m^2

(3)小箱：縦×横×奥行 = $0.5\text{m} \times 0.5\text{m} \times 1.0\text{m}$ ，容積 0.25m^3 ，壁面積 2.5m^2

これらのうち、中箱でベニヤ板面を、ポリエチレンシートを張って覆った場合の実験も行なった。

箱は実験室の床に横長に置き、15W石英製直管(直径2.4cm，長さ44cm)のオゾンランプとオゾンレスランプ各1本を、箱内長軸方向(奥行方向)に底床面上5cmに水平に設置した。また、2本のランプは中央線に沿って5cm離して設置した。

まず、オゾンランプによりオゾンを所定濃度にまで高めた後、自然分解の場合は、オゾンランプを消灯してオゾン濃度の減少を測定し、光分解の場合は、オゾンランプを消灯すると共にオゾンレスランプを点灯させてオゾン濃度の減少を測定した。

オゾン濃度の測定には、荏原実業(株)発売のオゾンメーター「OzoneHunter AET-030」を使用した。

閉鎖した箱の側面中央部に直径1cmの穴を穿けて、シリコンゴム栓を介してオゾンメーターのセンサー部を箱内に挿入した。

気温 $23 \pm 1^\circ\text{C}$ ，湿度 $84 \pm 1\%$ の空気について実験を行なった。

7.2.3 実験結果および考察

7.2.3(1)-(a) ポリエチレンシート張り中箱内でのオゾンの自然分解

図7.1に、オゾン初濃度 C_0 が異なる($C_0=7.2, 4.5, 3.5$ ppm)場合の自然分解の結果を、横軸に反応時間 t min, 縦軸に残留オゾン濃度 C ppmとして示した。

いずれの場合も, 反応開始後約60 min間は初濃度 C_0 の変化が見られず, 60 min後から分解が進行し始めた。このことから誘導期を60 minとした。

図7.2に、誘導期60 minを反応時間 $t=0$ minとして、 t に対して $\log(C/C_0)$ をプロットした。グラフは約400 minまで直線関係を示している。即ち、反応は1次反応と確認された。

長い誘導期が存在することから、本来ポリエチレンシート表面はオゾン分解に対して不活性であり、かつ、気相におけるオゾン分解も極めて遅いと言えよう。

誘導期後は、ポリエチレン壁面を持つ室内でのオゾンの自然分解がオゾン初濃度に関係無く一定の割合でオゾンの分解が行なわれること、即ち1次形式で分解が進行すると考えられる。1次反応の直線は次式で表される。

$$\log(C/C_0) = -1.13 \times 10^{-3} t \quad (0 \leq t \leq 400 \text{ min}) \quad (7.1)$$

7.2.3(1)-(b) ポリエチレンシート張り中箱内でのオゾンの光分解

図7.3に、オゾン初濃度が異なる場合の光分解の結果を示した。オゾン初濃度 C_0 ppmは、各々7.2(X), 3.5(Y), 2.1(Z)である。図7.3より、ランプ点灯直後から分解が始まり、誘導期は存在しないことが観察された。

図7.4には、図7.3からの t 対 $\log(C/C_0)$ をプロットした。グラフは3本の直線で表され、各々の実験式は次の通りである。

$$X : \log(C/C_0) = -1.90 \times 10^{-2} t \quad (0 \leq t \leq 30 \text{ min}) \quad (7.2)$$

$$Y : \log(C/C_0) = -2.40 \times 10^{-2} t \quad (0 \leq t \leq 30 \text{ min}) \quad (7.3)$$

$$Z : \log(C/C_0) = -2.67 \times 10^{-2} t \quad (0 \leq t \leq 30 \text{ min}) \quad (7.4)$$

ここでは、 C_0 が小さいときほど分解速度は大きいことが分かる。

このことは、前述の「2.5 分解に及ぼすオゾン初濃度の影響」での図2.27で示した様に、分解率($x = 1 - C/C_0$)は、同一の $1/V$ (min/l)では C_0 が小さいほど大きい値になることと矛盾しない。

また、異なる C_0 の場合に、濃度差による光の吸収率が大幅に変わらないか否かを検証しておく必要がある。箱とランプは下の模式図で表され、光の吸収は再掲(2.2)式である。

$$I = I_0 (D_1/D_2) \times 10^{-\epsilon C (D_2 - D_1)/2} \quad (2.2)$$

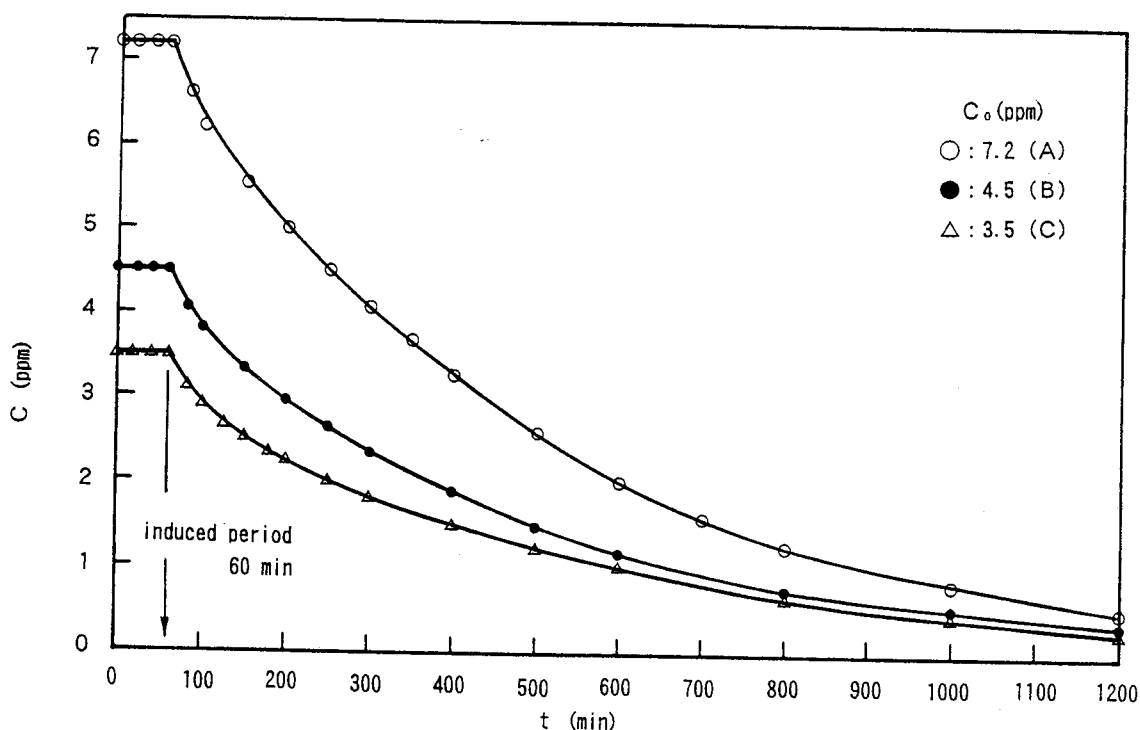


図7.1 ポリエチレンシート張り中箱内の異なる初濃度からの
オゾンの自然分解

Fig.7.1 Spontaneous decomposition of ozone from various
initial concentrations in the middle box sheeted
by polyethylene film

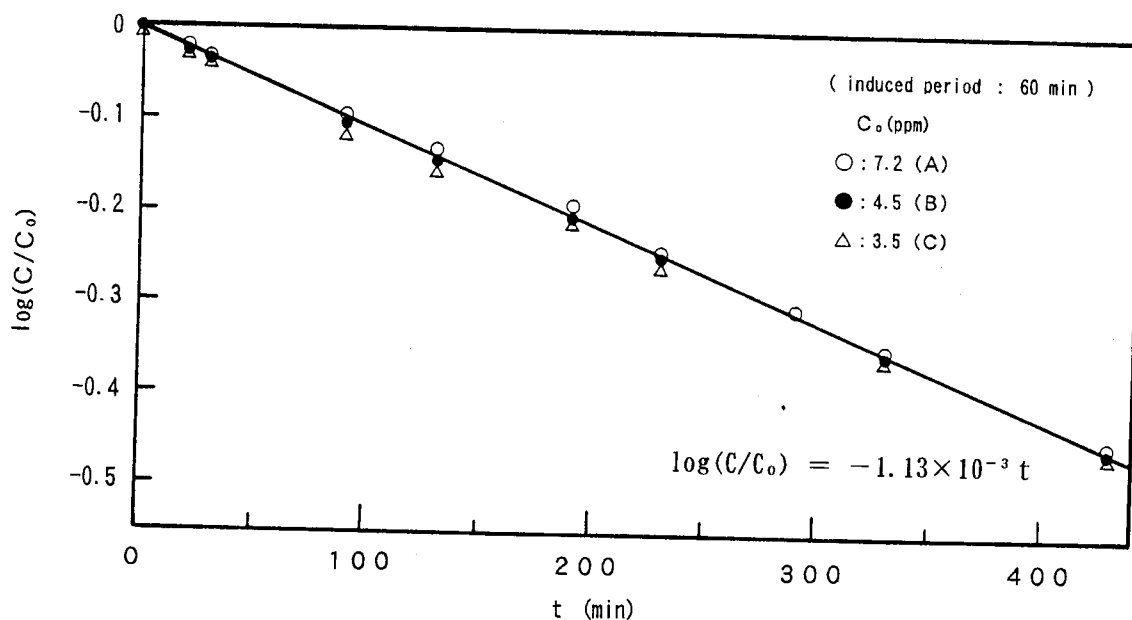


図7.2 ポリエチレンシート張り中箱内の異なる初濃度からの
オゾンの自然分解での t 対 $\log(C/C_0)$ の関係

Fig.7.2 Relation between t and $\log(C/C_0)$ in the spontaneous
decomposition of ozone from various initial concentrations
in the middle box sheeted by polyethylene film

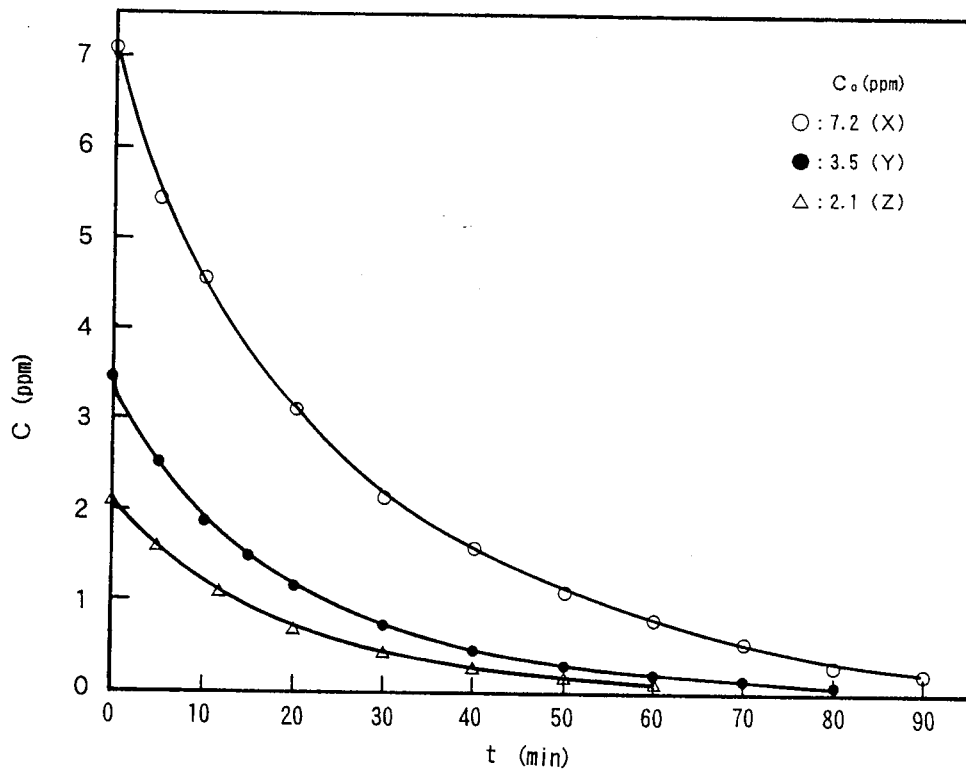


図7.3 ポリエチレンシート張り中箱内の異なる初濃度からの
オゾンの光分解

Fig.7.3 Photodecomposition of ozone from various
initial concentrations in the middle box
sheeted by polyethylene film

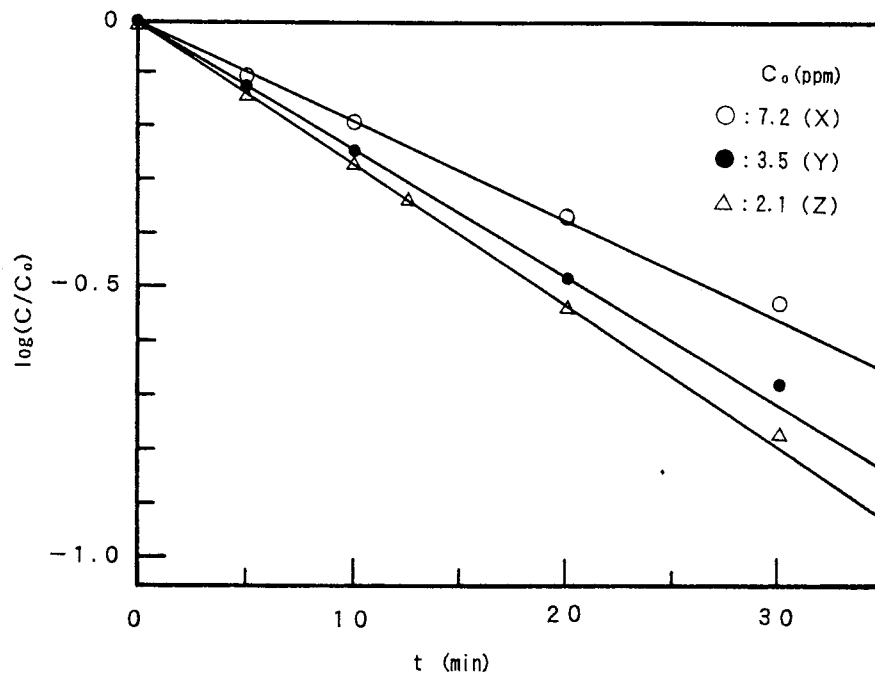
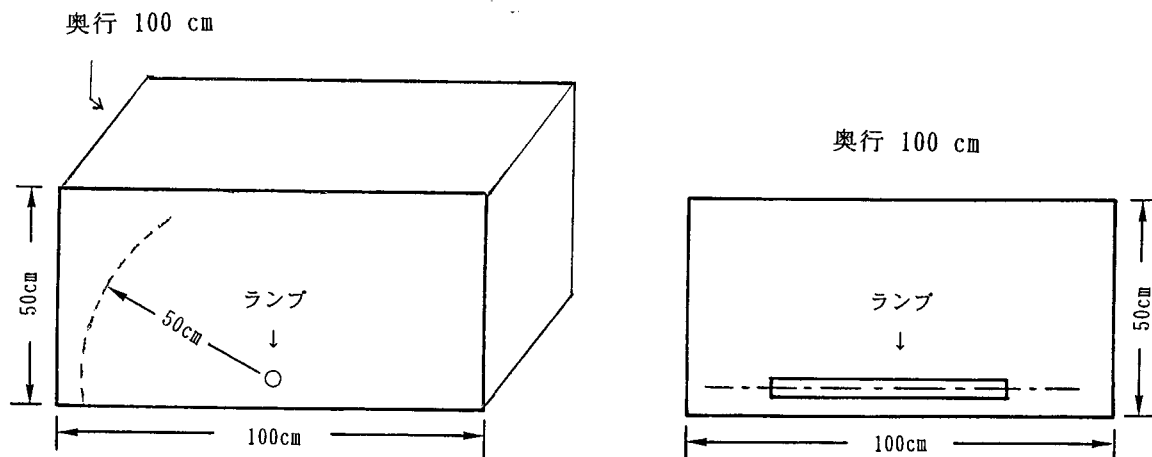


図7.4 ポリエチレンシート張り中箱内の異なる初濃度からの
オゾンの光分解での t 対 $\log(C/C_0)$ の関係

Fig.7.4 Relation between t and $\log(C/C_0)$ in the photodecomposition of
ozone from various initial concentrations in the middle box sheeted
by polyethylene film



$D_1 = 2.4 \text{ cm}$, $D_2 = 50 \text{ cm}$, $\varepsilon = 130$ として,

(1) $C = 7.2 \text{ ppm}$ のときは, $I = 0.001 I_0$. $\therefore 99.9\%$ 吸収

(2) $C = 3.5 \text{ ppm}$ のときは, $I = 0.047 I_0$. $\therefore 95.3\%$ 吸収

(3) $C = 2.1 \text{ ppm}$ のときは, $I = 0.047 I_0$. $\therefore 95.3\%$ 吸収

従って, 三者共に殆ど全吸収と見なせる。

すなわち, ランプから発せられた光は全て吸収されて, オゾンの分解に使用されていると考えられる。

7.2.3(2)-(a) ベニヤ板箱内でのオゾンの自然分解

図7.5は, 大きさの異なるベニヤ板箱内で一定のオゾン初濃度 C_0 からの自然分解の結果である。反応は直ちに始まり, 誘導期は見られない。

図7.6は, 図7.5から t に対して $\log(C/C_0)$ をプロットしたものである。図7.6から3本の直線が得られ, 1次反応であった。

$$A : \log(C/C_0) = -7.0 \times 10^{-3} t \quad (0 \leq t \leq 30 \text{ min}) \quad (7.5)$$

$$B : \log(C/C_0) = -8.0 \times 10^{-3} t \quad (0 \leq t \leq 30 \text{ min}) \quad (7.6)$$

$$C : \log(C/C_0) = -16.0 \times 10^{-3} t \quad (0 \leq t \leq 20 \text{ min}) \quad (7.7)$$

勾配は箱が小さいほど急になっている。そこで, 反応器の容積 $V_B \text{ m}^3$, 壁面積 $S \text{ m}^2$ の関係について吟味する必要がある。

自然分解は壁表面での反応であるから, 次式が成立する。

$$dC \cdot (V_B/RT) = -r_d \cdot S \cdot dt \quad (7.8)$$

ここで, 単位面積当りの分解反応速度を $r_d (\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2})$ とし, 以下の様に仮定する。

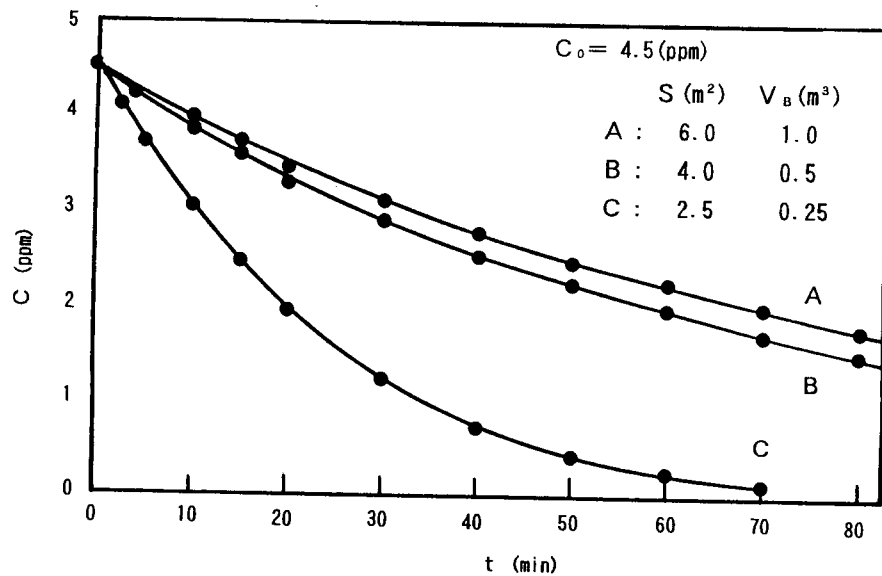


図7.5 ペニヤ板箱内の一定の初濃度からのオゾンの自然分解

Fig.7.5 Spontaneous decomposition of ozone from constant initial concentration in the boxes of plywood

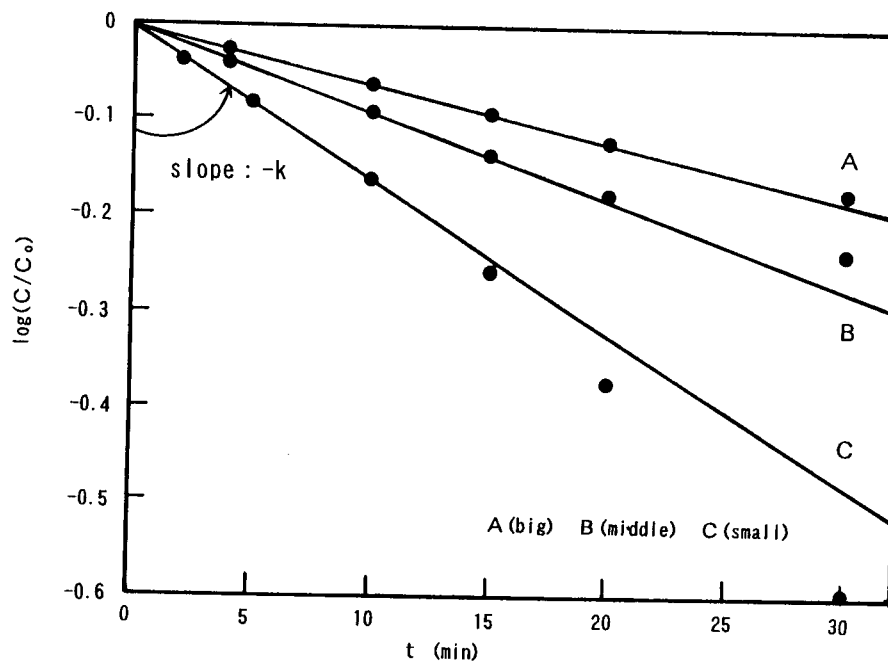


図7.6 ペニヤ板箱内の一定の初濃度からのオゾンの
自然分解での t 対 $\log(C/C_0)$ の関係

Fig.7.6 Relation between t and $\log(C/C_0)$ in the spontaneous decomposition of ozone from constant initial concentration in the boxes of plywood

$$r_d = k_s \cdot C^n / RT \quad (7.9)$$

グラフは1次反応と考えられるので、 $n=1$ より、

$$(dC/dt) \cdot (V_B/RT) = -(k_s \cdot C/RT) \cdot S$$

$$\therefore (dC/dt) \cdot V_B = -k_s \cdot C \cdot S$$

積分して、

$$\ln C/C_0 = -k_s \cdot (S/V_B) \cdot t \quad (7.10)$$

図7.7に、図7.6の勾配を $S/V_B \text{ m}^{-1}$ に対してプロットした。

全体的に見ると、勾配は S/V_B に比例すると考えられる。

7.2.3(2)-(b) ベニヤ板箱内でのオゾンの光分解

図7.8に、大きさの異なるベニヤ板箱内で一定のオゾン初濃度 C_0 からの光分解の結果を示した。オゾンレスランプ点灯後、直ちに急激な分解が進行している。

オゾン濃度の減少は、ランプによる光分解と壁面での自然分解とが同時に進行しており、次式が考えられる。

$$-(V_B/RT) \cdot dC = \phi_d \cdot I_a \cdot dt + S \cdot k_s \cdot (C/RT) \cdot dt$$

$I_a \cong I_0$ とすると、

$$\begin{aligned} dC/dt &= -\{\phi_d \cdot I_0 \cdot RT/V_B + (S/V_B) \cdot k_s \cdot C\} \\ &= -S \cdot k_s \cdot (1/V_B) \cdot \{C + \phi_d \cdot I_0 \cdot RT/(S \cdot k_s)\} \end{aligned} \quad (7.11)$$

$C + \phi_d \cdot I_0 \cdot RT/S \cdot k_s = D$ とおくと、 $dC/dt = dD/dt$ であるから、

$$dD/dt = -(S \cdot k_s/V_B) \cdot D$$

積分して、

$$\begin{aligned} \ln D/D_0 &= -S \cdot k_s \cdot (1/V_B) \cdot t \\ \therefore \ln [\{C + \phi_d \cdot I_0 \cdot RT/(S \cdot k_s)\} / \{C_0 + \phi_d \cdot I_0 \cdot RT/(S \cdot k_s)\}] \\ &= -k_s \cdot (S/V_B) \cdot t \end{aligned} \quad (7.12)$$

となる。式が複雑になるので、(7.11)式に立ち戻って初期速度を考える。箱の容積 V_B と分解反応初期速度 r との関係は次の様になる。

$$r = d(C_0 - C)/dt \Big|_{t=0} = k_s \cdot C_0 \cdot (S/V_B) + \phi_d \cdot I_0 \cdot (RT/V_B) \quad (7.13)$$

まず、図7.8から t 対 $\log(C/C_0)$ を図7.9にプロットし、図から反応は1次形式と判断した。次に図7.8の接線の勾配 $(C_0 - C)/t$ から初期の濃度変化速度 r を求め、この値に箱体積 V_B を乗じた値を S に対してプロットして図7.10に示した。図から、 $r \cdot V_B$ は S と直線関係にあることが分かった。

ここで、箱の寸法により、光が途中で壁により遮蔽されていないかを検証して見る必要がある。大箱、中箱、および小箱とランプの状態は以下の模式図の通りであり、

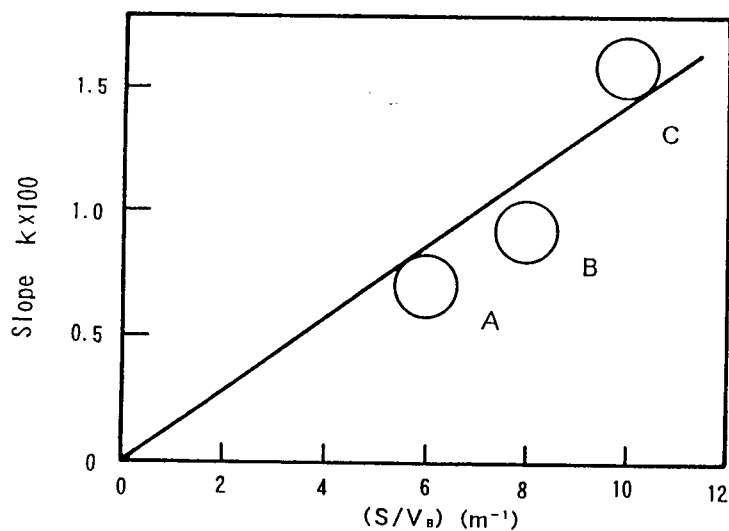


図7.7 ペニヤ板箱内の一定の初濃度からのオゾンの
自然分解での (S/V_a) 対 勾配 k の関係

Fig.7.7 Relation between (S/V_a) and slope(k) in the
spontaneous decomposition of ozone from constant
initial concentration in the boxes of plywood

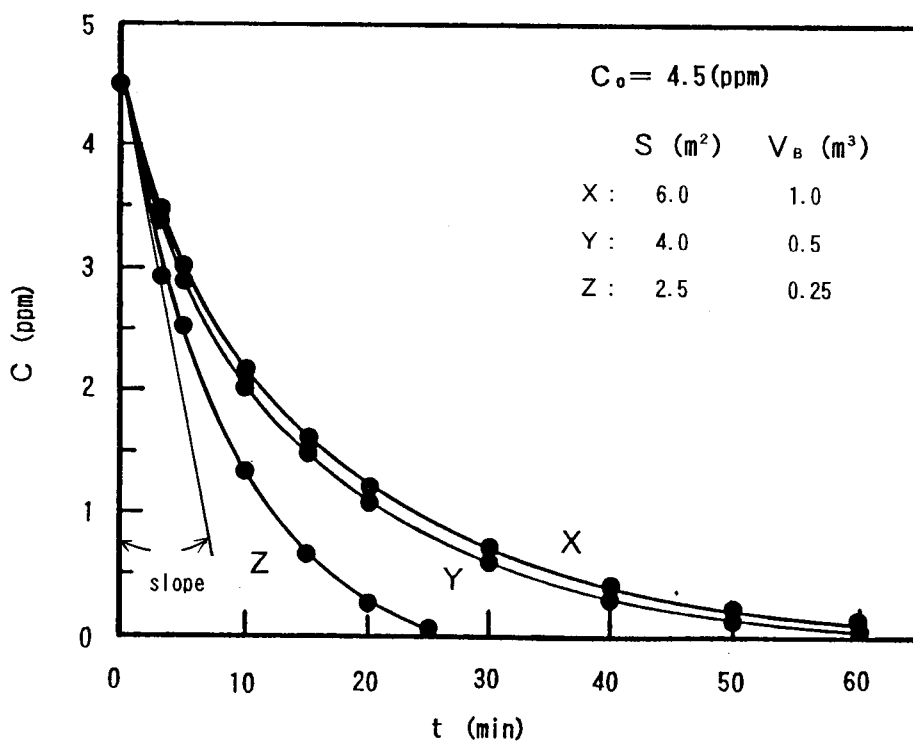


図7.8 ペニヤ板箱内の一定の初濃度からのオゾンの光分解

Fig.7.8 Photodecomposition of ozone from constant
initial concentration in the boxes of plywood

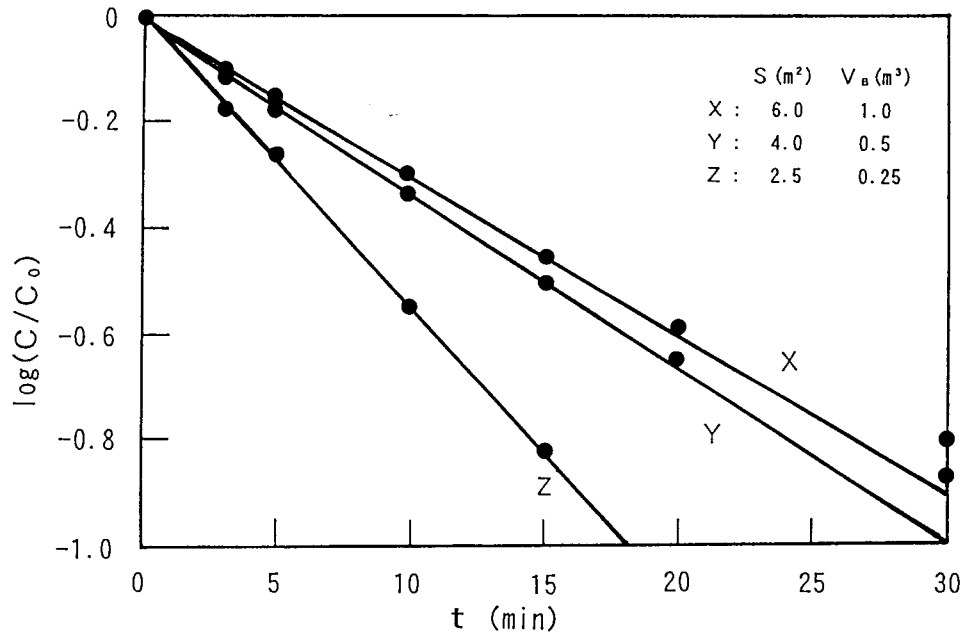


図7.9 ベニヤ板箱内の一定の初濃度からのオゾンの光分解での
t 対 $\log(C/C_0)$ の関係

Fig.7.9 Relation between t and $\log(C/C_0)$ in the photodecomposition of ozone from constant initial concentration in the boxes of plywood

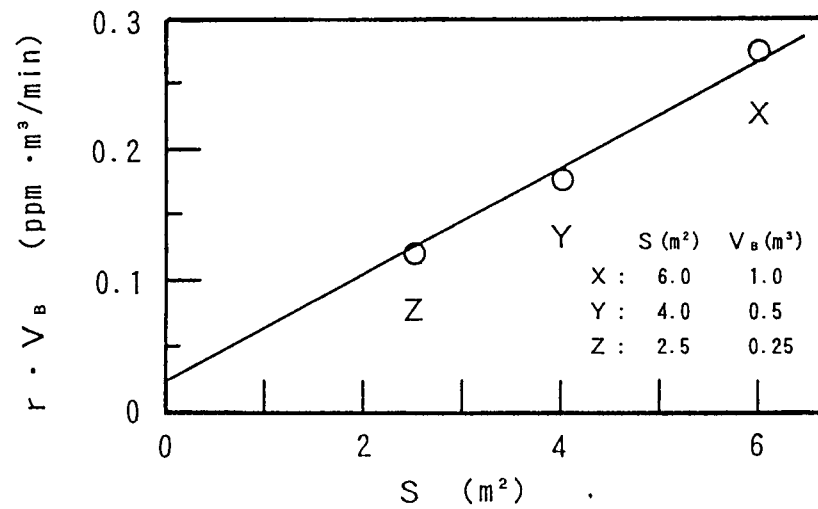
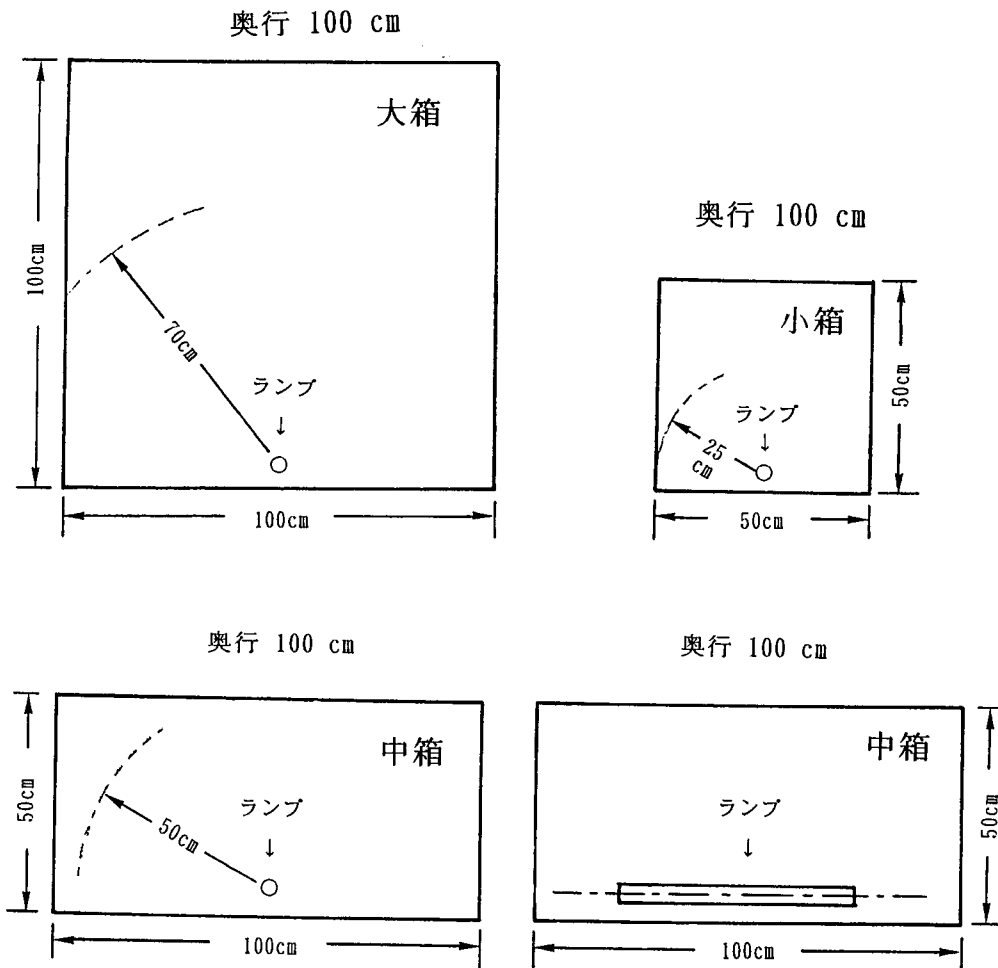


図7.10 ベニヤ板箱内の一定の初濃度からのオゾンの
光分解での S 対 $r \cdot V_B$ の関係

Fig.7.10 Relation between S and $r \cdot V_B$ in the photodecomposition of ozone from constant initial concentration in the boxes of plywood



(2.2)式を適用する。

$$I = I_0 (D_1/D_2) \times 10^{-\varepsilon C (D_2 - D_1)/2} \quad (2.2)$$

において、 $\varepsilon = 130$ 、 $C = 4.5 \times 10^{-6} \text{ atm}$ として、

(1) $D_1 = 2.4\text{cm}$ 、 $D_2 = 70\text{cm}$ のとき、 $I = 0.033 I_0$ $\therefore$ 96.7%吸収

(2) $D_1 = 2.4\text{cm}$ 、 $D_2 = 50\text{cm}$ のとき、 $I = 0.046 I_0$ $\therefore$ 95.4%吸収

(3) $D_1 = 2.4\text{cm}$ 、 $D_2 = 25\text{cm}$ のとき、 $I = 0.095 I_0$ $\therefore$ 90.5%吸収

となり、ほぼ等しい吸収と見なせる。

7.3 小部屋でのオゾンの分解

本節では、前節の閉鎖系実験箱内での結果を参考にして、市販のオゾン分解装置を使用し、実用的な空間として容積約 4.5m^3 の小部屋を設定して、実用レベルのオゾン濃度の環境を制御出来るか否かを調べる。

従って、前節で行なってきたランプによる箱内空気全体への直接照射結果の測定から、オゾン濃度の増減装置としての能力の測定・評価をも考慮して実験を行なう。

7.3.1 使用機材

(1) 密閉試験室

容 積 V_B : 約 4.5 m^3

室内表面 S : 水性ペンキ塗装木製ドア 1.5 m^2 ,
コンクリート床 2.0 m^2 ,
他はモルタル塗り白壁 11.7 m^2

(2) 紫外線オゾン化装置:(田村金属製作所製「スペースくりん」)

①使用ランプ: 米国アトランティック社製 低圧水銀ランプ

形式: S 3 6 T 6 V Z (オゾンランプ), S 3 6 T 6 L (オゾンレスランプ)

②装置の仕様

「表7.1 各種『スペースくりん』の仕様概略」に示した。

③ランプ用安定器の定格

「表7.2 低圧水銀ランプ用安定器の定格」に示した。

④装置全体の寸法図

「図7.11 各種『スペースくりん』の寸法図」に示した。

⑤低圧水銀ランプの寸法

「図7.12 低圧水銀ランプ寸法図」に示した。

⑥低圧水銀ランプの仕様

「表7.3 米国アトランティック社製低圧水銀ランプの作動状態の実測値」に、電力特性値を示した。

⑦低圧水銀ランプの放射強度

「図7.13 低圧水銀ランプの放射強度($\lambda = 254\text{nm}$)」に測定値を示した。

測定は2.3.2に準じて行なった。

本図では、オゾンランプの放射強度について、TM-38, TM-60, およびTM-140の $\lambda = 254\text{nm}$ の測定値を示した。オゾンレスランプの同形のものの値は各々上記の約2%少ない値であり、グラフに示すとほぼ重なるので省略した。

(3) オゾン濃度測定器 オゾンモニター:(荏原実業社製) EG-2001R

レコーダー:(同 上) $0 \sim 1 \text{ V}$ (200ppm)

表7.1 各種『スペースクリン』の仕様概略

Table 7.1 Schematic table of specification about various "Space Clean"

head equipment	lamp	lamp current (A)	lamp power (W)	UV ray power (253.7nm) (W)	ozone concn. (ppm)	ozone product (mg/h)	sterili- zation ray power (μ W/cm ²)	air flow rate (m ³ /h)	effe- ctive vol. (m ³)	weight(kg) main body operation box	elect- ric source
TM-140	UV	1.2	140	45	—	—	30000 or more	60	300	10.0	AC100V 50/60 Hz
	ozone	1.2	140	45	9	1150	—	60	—	—	—
TM-60	UV	0.5	60	14	—	—	26000 or more	18	100	5.0	AC100V 50/60 Hz
	ozone	0.5	60	14	9	350	—	18	—	—	—
TM-38W built in control circuit	UV	0.5	38	6.0	—	—	24000 or more	16	60	4.0	AC100V 50/60 Hz
	ozone	0.5	38	6.0	7	270	—	16	—	—	—
TM-38 built in control circuit	ozone	0.5	38	6.0	7	270	—	—	50	2.8	AC100V 50/60 Hz
TM-38D built in control circuit	ozone	0.5	38	6.0	7	270	—	—	50	2.0	DC-24V

表7.2 低圧水銀ランプ用安定器の定格

Table 7.2 Rating about the ballasts of low pressure mercury lamps

head lamp	lamp A(big)	lamp B(middle)	lamp C(small)
model	C6/5H1100-A1	C6/5H1135-A1	C6/5H117-A1
generating power (W) (100V)	137	55	31
electric current (A) (60/50Hz)	1.64/1.45	0.58	0.35
secondary current (A)	1.3	0.38	0.36
secondary short circuit (A)	1.5	0.49	0.42
secondary voltage (V)	220	300	250
lamp	MB-48L. VZ	MB-36T6L. VZ	MB-18T6L. VZ
maker etc.	 61-15063 TOZAI DENKO indoor, high power, over heat prevention		

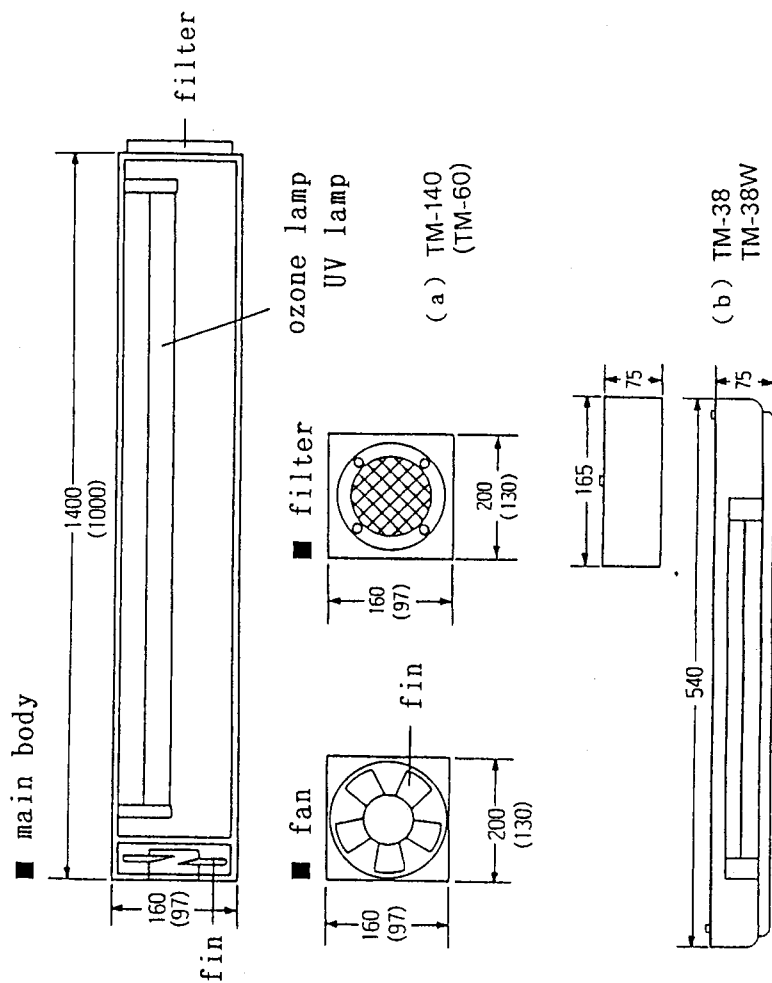
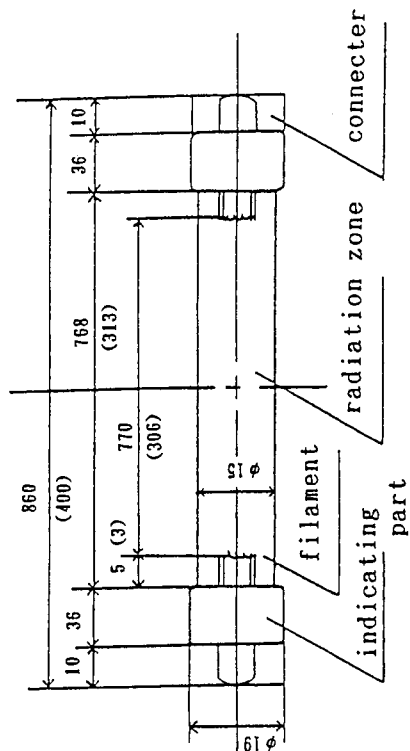
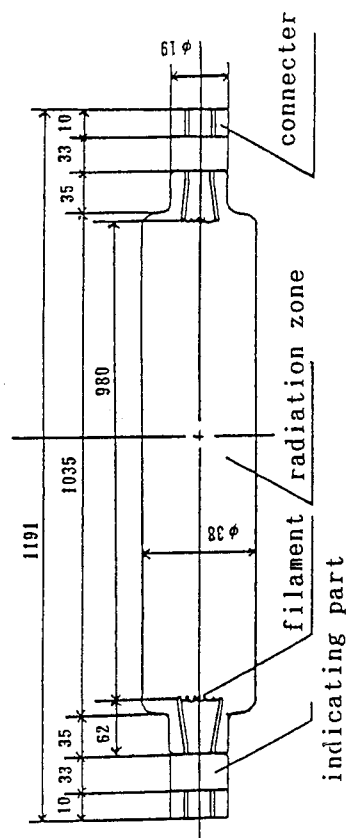


図7.11 各種『スペースクリン』の寸法図(単位: mm)

Fig. 7.11 Measurements about several kinds of "Space Clean" (mm)



(a) : small and middle lamp (TM-38, TM-60)



(b) : big lamp (TM-140)

図7.12 低圧水銀ランプ寸法図(単位: mm)

Fig. 7.12 Measurements about low pressure mercury vapor lamps (mm)

表7.3 米国アトランティック社製低圧水銀ランプの作動状態の実測値
Table 7.3 Measured value of running state about the low pressure mercury lamp made by Atlantic Co.,Ltd. of USA

		lamp A(big)	lamp B(middle)	lamp C(small)
type	ozone formation	(TM-140Fu)GX48VZ	(TM-60) S36T6 VZ	(TM-38) S18T6 VZ
	ozone decomp.	(TM-140Fu)GX48 L	(TM-60) S36T6 L	(TM-38) S18T6 L
	lamp shape	cylindrical	cylindrical	cylindrical
lamp current (A)		1.40	0.53	0.24
lamp power (W)		140	60	38
lamp voltage (V)		118.5	145.5	68.0

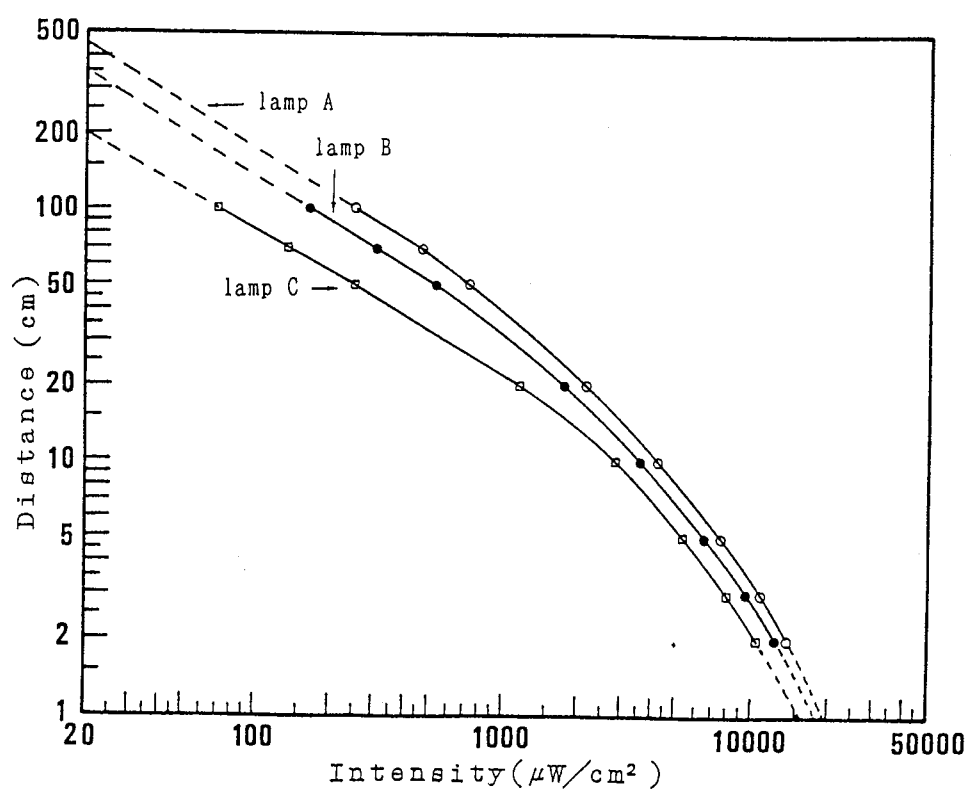


図7.13 低圧水銀ランプの放射強度($\lambda=254\text{nm}$)

Fig.7.13 Radiation intensity($\lambda=254\text{nm}$) of a low pressure mercury vapor lamp

7.3.2 試験方法

(1) 容積約4.5m³の密閉試験室内に、紫外線オゾン化装置(TM-38W)を床と壁から20cm離し、水平にして上下方向に5台重ねて設置し、オゾンランプのみを1～5灯ずつ点灯してオゾンが観測上の定常状態(飽和)濃度に達するまでオゾン化を行ない、各ランプ灯数における点灯時間に対するオゾン濃度を追跡測定した。

(2) (1)と同様にオゾンが定常濃度に達した後、オゾンランプを消灯してオゾンの自然分解を行ない、分解反応時間に対するオゾン濃度、即ち残留濃度を測定した。

(3) オゾン濃度を一定にした後、オゾンレスランプを1～5灯ずつ点灯して、点灯時間すなわち反応時間に対するオゾン濃度を測定した。

7.3.3 結果および考察

7.3.3(1)-(a) 異なるオゾン初濃度からの自然分解

図7.14に、小部屋での異なるオゾン初濃度C₀ ppmからの自然分解の結果を示した。C₀は各々1.7, 5.0, 7.2, 9.0, および10.5 ppmの5通りである。

図7.14から、分解反応が1次と2次のどちらで進行しているかを調べたが、tに対して、1次反応であるlog(C/C₀)も、2次反応である1/C₀も直線関係を示さなかった。そこで、小部屋はモルタル壁とコンクリート床であり、壁面へのオゾンの吸着をも考慮し、反応は1.5次であると仮定すると、小部屋の体積をV_Bとして、

$V_B \cdot dC = -S \cdot k_{1.5} \cdot C^{1.5} \cdot t$ が成立する。但し、速度 $k_{1.5} \cdot C^{1.5}$ は単位表面積当りの速度とした。

$$\int_{C_0}^C dC/C^{1.5} = -k_{1.5} \int_0^t dt$$

$$\therefore 1/\sqrt{C} = k_{1.5} \cdot S \cdot (1/2V_B) \cdot t + 1/\sqrt{C_0} \quad (7.14)$$

が得られる。

図7.15に、図7.14の結果から、tに対して1/√Cをプロットした。点綴はほぼ平行な5本の直線を示した。縦軸の切片は①～⑤共に、各々の1/√C₀に一致している。従って、1.5次反応と言える。

各々の実験式を以下に示す。

$$\textcircled{1} C_0 = 1.7 \text{ ppm} : 1/\sqrt{C} = 2.1 \times 10^{-2} t + 0.77 \quad (7.15)$$

$$\textcircled{2} C_0 = 5.0 \text{ ppm} : 1/\sqrt{C} = 1.9 \times 10^{-2} t + 0.45 \quad (7.16)$$

$$\textcircled{3} C_0 = 7.2 \text{ ppm} : 1/\sqrt{C} = 1.8 \times 10^{-2} t + 0.37 \quad (7.17)$$

$$\textcircled{4} C_0 = 9.0 \text{ ppm} : 1/\sqrt{C} = 1.8 \times 10^{-2} t + 0.33 \quad (7.18)$$

$$\textcircled{5} C_0 = 10.5 \text{ ppm} : 1/\sqrt{C} = 1.7 \times 10^{-2} t + 0.31 \quad (7.19)$$

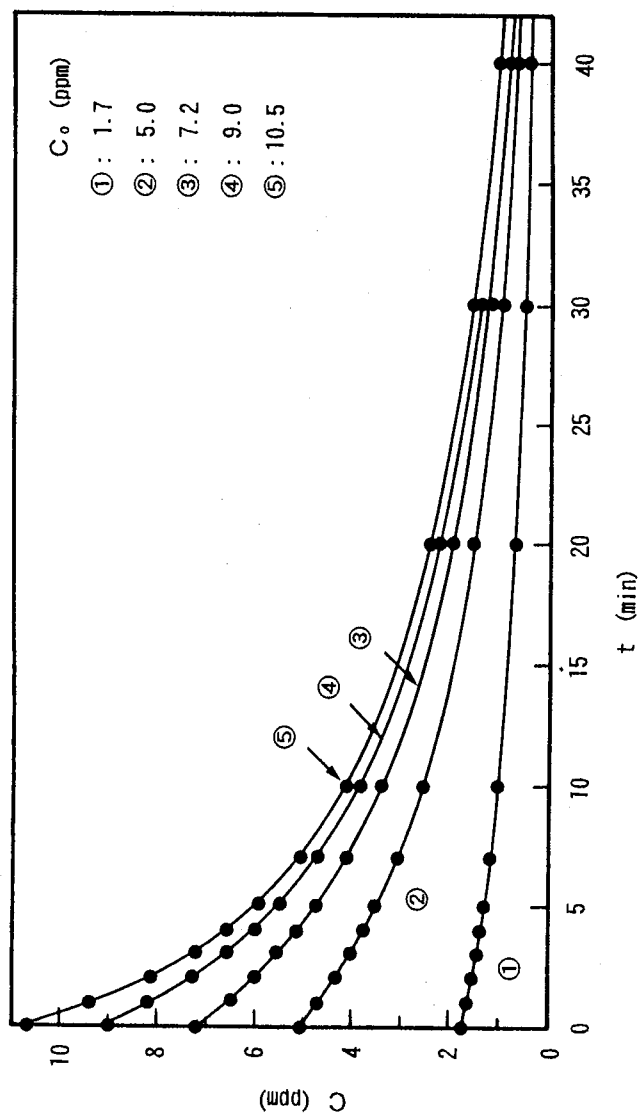


図7.14 小部屋内での異なる初濃度からのオゾンの自然分解

Fig.7.14 Spontaneous decomposition of ozone from various initial concentrations in the small room

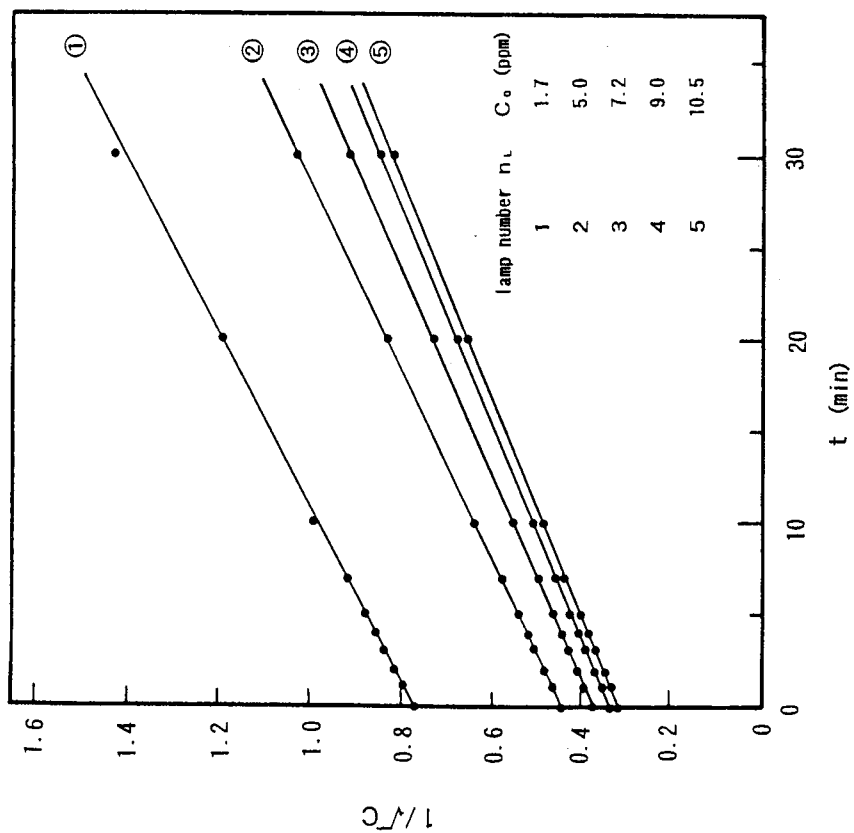


図7.15 小部屋内の異なる初濃度からのオゾンの自然分解での t 対 $(1/\sqrt{C})$ の関係

Fig.7.15 Relation between t and $1/\sqrt{C}$ in the spontaneous decomposition of ozone from various initial concentrations in the small room

図7.16に、図7.12の直線群の勾配を C_0 に対してプロットした。図7.16より、勾配は、 1.85×10^{-2} で一定と見なせる。従って、 $k_s/V = 3.7 \times 10^{-2} (\text{ppm}^{-0.5} \cdot \text{min}^{-1})$ となる。

図7.17に、小部屋での異なるオゾン初濃度 C_0 からの自然分解の反応初期速度を求めるため、図7.14の t の小さいときの接線を勾配 r として C_0 に対してプロットした。その結果、次式が得られた。

$$r = 3.37 \times 10^{-2} C^{1.5} \text{ (ppm/min)} \quad (7.20)$$

この式の速度定数値と、(7.11)式により先に求めた値 3.7×10^{-2} は良く一致している。

7.3.3(1)-(b) 異なるオゾン初濃度からの光分解

図7.18に、小部屋での異なるオゾン初濃度 C_0 からの光分解の結果を示した。

室内を所定オゾン濃度にした後、オゾンレスランプ5灯(TM-38を5台)同時に点灯した。

図7.19に、図7.18の結果から、 t に対して $\log(C/C_0)$ をプロットした。初濃度に依らず、1本の直線となった。点綴は以下の式で表され、1次反応式に従って分解が起こっていることが分かる。

$$\log(C/C_0) = -4.5 \times 10^{-2} t \quad (0 \leq t \leq 25 \text{ min}) \quad (7.21)$$

このことから、 C_0 が異なってもオゾンは一定の割合で分解されることになる。

7.3.3(2) 異なるオゾン初濃度からの異なる機種での光分解

図7.20に、小部屋での異なる機種(A:TM-38, B:TM-60, C:TM-140)による、異なるオゾン初濃度 C_0 からのオゾンの光分解の結果を示した。 C_0 ppmは各々、A:17.0, B:6.5, C:2.6である。

図7.20の結果から、A, B, C各々について、 t が小さいときの接線の勾配を反応初期速度 r (ppm/min)として読み、 r は(7.13)式においてランプの光強度 I_0 の項を含むことから、目安として r をランプ電流 i (A)で割り、 r/i を i に対してプロットして図7.21に示した。その結果、 r/i は i に対して直線関係を示した。

7.3.3(3) 一定のオゾン初濃度からの異なる灯数のオゾンレスランプでの光分解

図7.22に、小部屋において、一定のオゾン初濃度 C_0 から異なる灯数のオゾンレスランプでの光分解の結果を示した。

室内を所定のオゾン初濃度($C_0 = 1.7 \text{ ppm}$)にした後、オゾンレスランプ1～5灯を点灯して光分解を行なった。図中⑥は自然分解の場合の値であり、①～⑤は各々ランプ点灯数 $n_L = 1 \sim 5$ 灯の場合である。

図7.23に、図7.22の光分解の場合(①～⑤)から、 t に対して $\log(C/C_0)$ をプロットした。点綴は以下の直線で表され、1次反応である。

$$\textcircled{1} n_L = 1 : \log(C/C_0) = -3.7 \times 10^{-2} t \quad (0 \leq t \leq 25 \text{ min}) \quad (7.22)$$

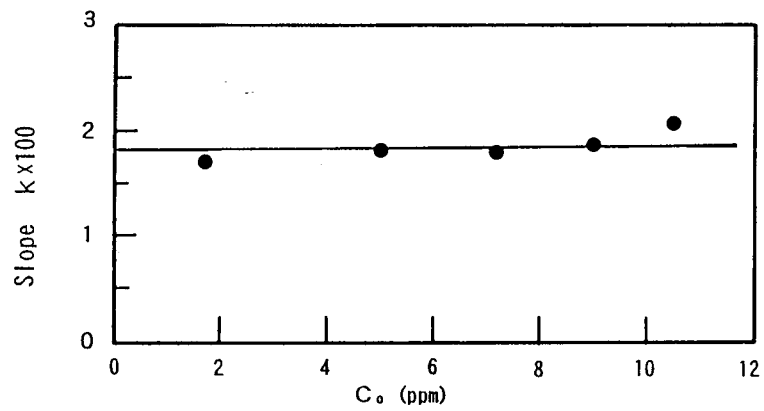


図7.16 小部屋内の異なる初濃度からのオゾンの
自然分解での C_0 対勾配 k の関係

Fig.7.16 Relation between C_0 and slope(k) in the
spontaneous decomposition of ozone from various
initial concentrations in the small room

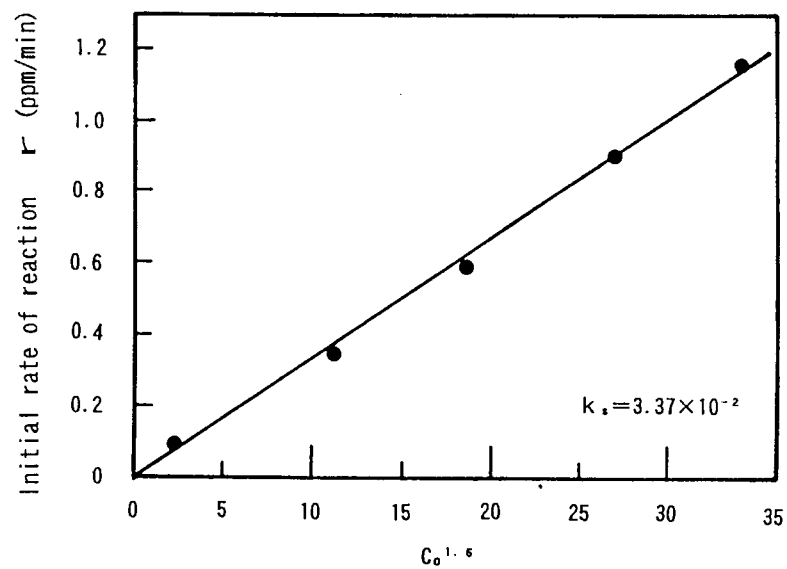


図7.17 小部屋内のオゾンの自然分解での $C_0^{1.5}$ 対反応初期速度 r の関係
Fig.7.17 Relation between $C_0^{1.5}$ and initial reaction rate r
in the spontaneous decomposition of ozone from several
initial concentrations in the small room

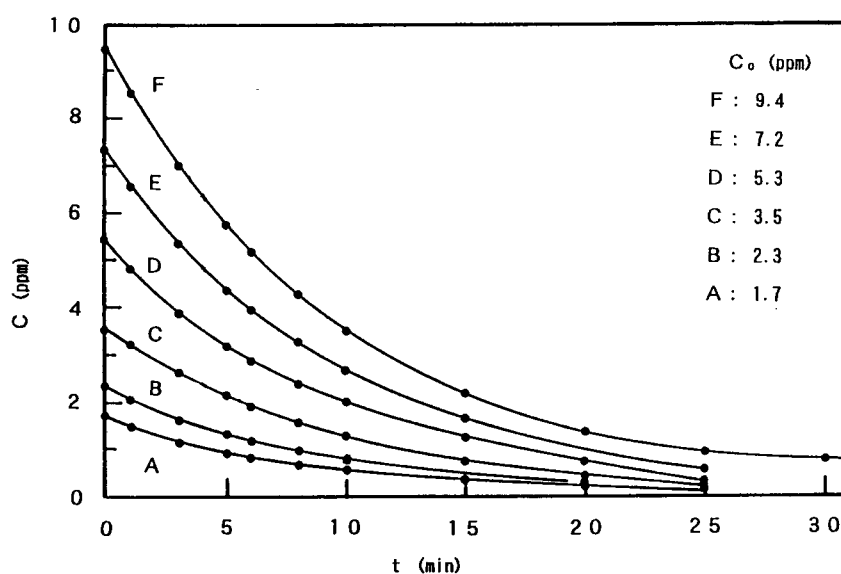


図7.18 小部屋内の異なる初濃度からのオゾンの光分解
Fig.7.18 Photodecomposition of ozone from various initial concentrations in the small room

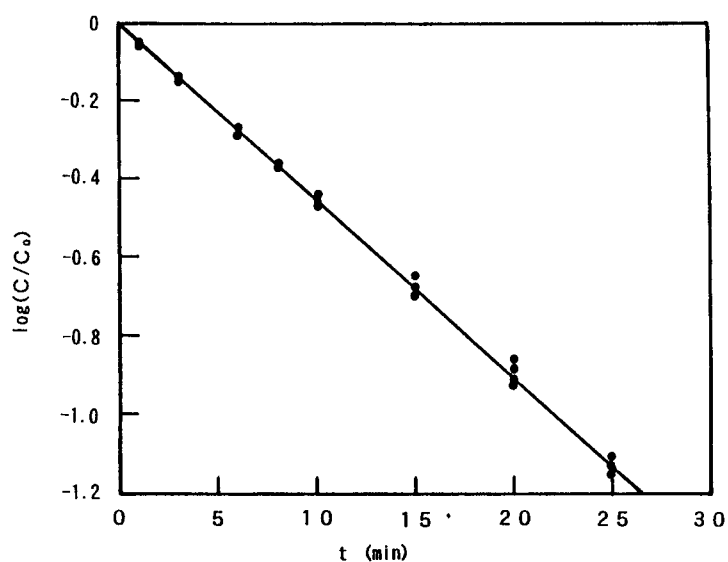


図7.19 小部屋内の異なる初濃度からのオゾンの光分解での
 t 対 $\log(C/C_0)$ の関係
Fig.7.19 Relation between t and $\log(C/C_0)$ in the photodecomposition of ozone from various initial concentrations in the small room

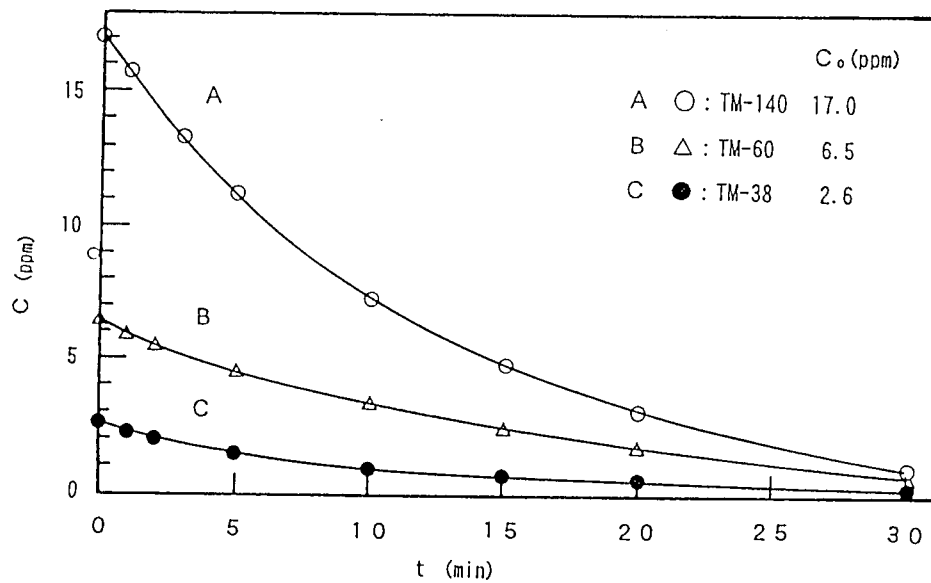


図7.20 小部屋内の異なる初濃度からの3機種によるオゾンの光分解

Fig.7.20 Photodecomposition of ozone from various initial concentrations by three kinds of ozonizers in the small room

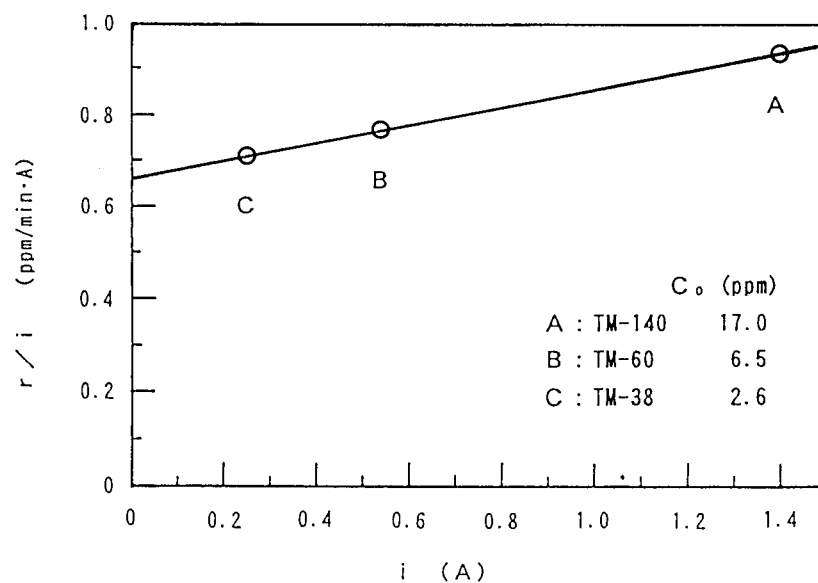


図7.21 小部屋内の異なる初濃度からの3機種による

オゾンの光分解での i 対 r/i の関係

Fig.7.21 Relation between i and r/i in the photodecomposition of ozone from various initial concentrations by three kinds of ozonizers in the small room

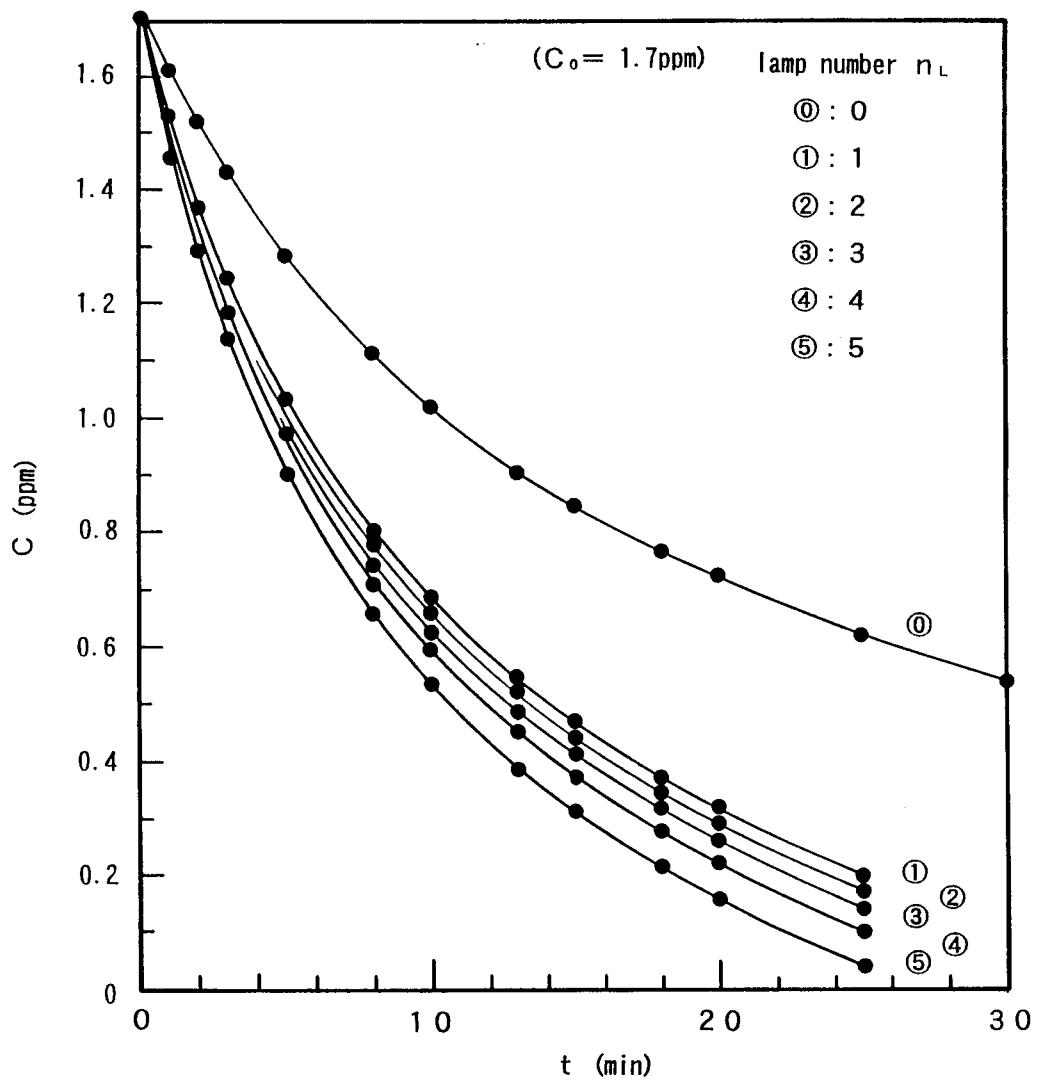


図7.22 小部屋内の一定の初濃度からのオゾンの自然分解と光分解
 Fig.7.22 Spontaneous decomposition and Photodecomposition
 of ozone from constant initial concentration
 in the small room

$$\textcircled{2} n_L = 2 : \log(C/C_0) = -4.0 \times 10^{-2} t \quad (0 \leq t \leq 25 \text{ min}) \quad (7.23)$$

$$\textcircled{3} n_L = 3 : \log(C/C_0) = -4.2 \times 10^{-2} t \quad (0 \leq t \leq 25 \text{ min}) \quad (7.24)$$

$$\textcircled{4} n_L = 4 : \log(C/C_0) = -4.5 \times 10^{-2} t \quad (0 \leq t \leq 20 \text{ min}) \quad (7.25)$$

$$\textcircled{5} n_L = 5 : \log(C/C_0) = -5.1 \times 10^{-2} t \quad (0 \leq t \leq 20 \text{ min}) \quad (7.26)$$

図7.24には、図7.22 の①～⑤の曲線群が $C=0.2 \text{ ppm}$ のとき、即ち、分解率 $1 - C/C_0=0.88$ を以って分解がほぼ終了した時間と見なして $\tau_{0.9}$ とし、 $\tau_{0.9}$ をランプ数 n_L に対してプロットした。

n_L と $\tau_{0.9}$ は直線関係を示した。このグラフから、ランプ灯数の増加に対して $\tau_{0.9}$ は一定の割合で減少しており、設計上便利と言える。

7.4 大部屋でのオゾンの分解

本節では、最終目的である閉鎖系でのスケールアップ試験に入る。

使用装置はTM-38Wに加えてTM-60、TM-140の3機種へと、ランプ入力で約3.7倍、室容積は 4.5m^3 から 54.2m^3 の12倍まで増加させた。

このスケールは現実に操業を行なっている室の大きさ、装置の容量であり、そこから得られるデータは新たに装置を設置する際に十分な手掛りとなり得るものと考ええる。

ここでは、現実にユーザーが要望する数値および設計担当者が必要とする数値を把握することを大きな目的とする。

ここで、TM-38Wについて確認しておく。前節ではオゾンの生成・分解は全て型式TM-38Wすなわち制御回路内蔵でオゾンランプとオゾンレスランプを1灯ずつ装備した装置を使用した。そこでのデータ解析はランプ1灯当りの考察が主体となっており、ランプ入力60Wと140WのTM-60とTM-140についても同時に寸法や放射強度等を述べているので、特にTM-38Wの装置名を図面上に明記しなかった。しかし、本実験ではランプ自体の性能より装置の方に視点を置いての解析となり、使用装置の明確化が必要となったことから、「TM-38」および「TM-38D」との区別を付けるため、「TM-38W」と明記した。

7.4.1 使用機材

(1) 密閉試験室

[大部屋] 容 積 V_B : 約 54.2m^3

室内表面 S : 水性ペンキ塗装木製ドア 3.1m^2 ,

コンクリート床 24.7m^2 ,

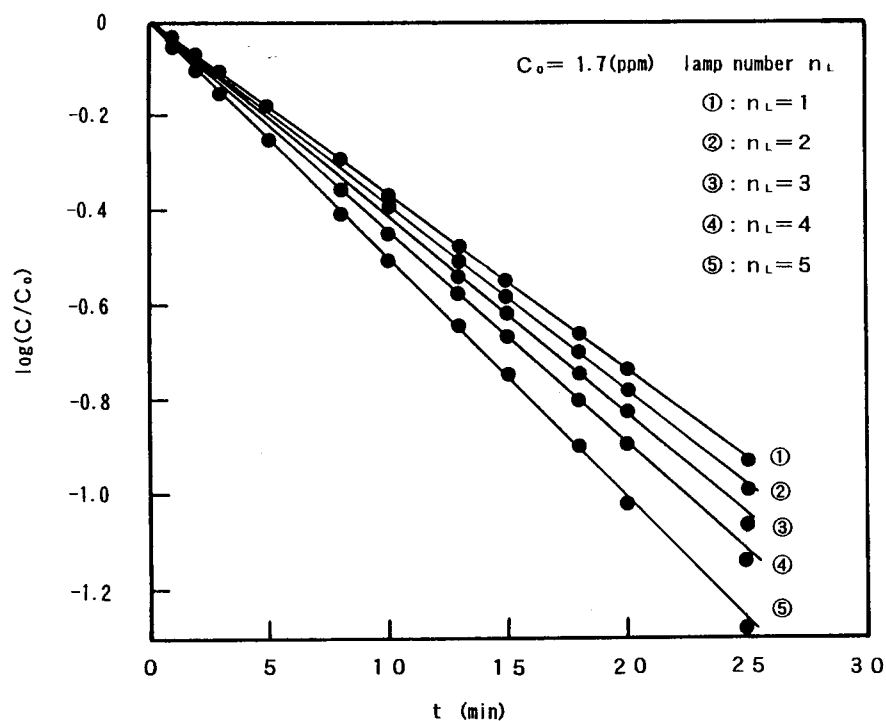


図7.23 小部屋内の一定の初濃度からの異なるランプ数による
オゾンの光分解での t 対 $\log(C/C_0)$ の関係

Fig.7.23 Relation between t and $\log(C/C_0)$ in the
photodecomposition of ozone from constant initial
concentration by several lamps in the small room

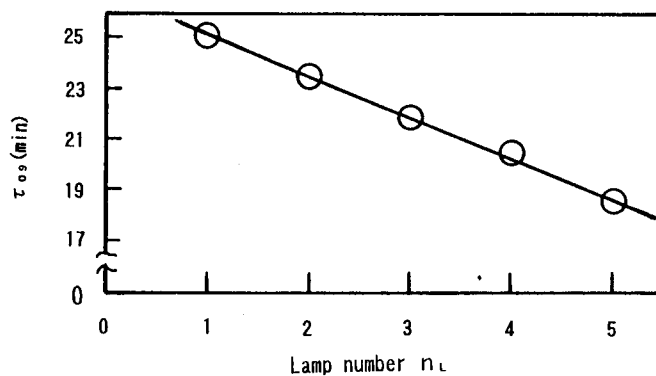


図7.24 小部屋内の一定の初濃度からのオゾンの
光分解での n_L 対 $\tau_{0.5}$ の関係

Fig.7.24 Relation between n_L and $\tau_{0.5}$ in the photodecomposition
of ozone from constant initial concentration in the small room

モルタル塗り白壁	61.2m ² ,
ガラス(窓)面	0.9m ² ,
鉄材表面	0.1m ²

(2) オゾン濃度測定器 : 前節と同じ

(3) 紫外線オゾン化装置 : スペースくりん TM-38W, TM-60, TM-140 各1台
実験装置の仕様は前節と同じ。

7.4.2 試験方法

密閉試験室内にスペースくりんを1台ずつ設置してオゾン化反応を行ない、室中央部のオゾン濃度を以下に示す項目について追跡する。

(1) オゾン濃度が一定と観察された定常濃度に到達後、オゾンランプの消灯によるオゾンの自然分解速度についての測定

(2) オゾン濃度が一定と観察された定常濃度に到達後、オゾンランプを消灯し、同時にオゾンレスランプの照射によるオゾンの光分解能力の測定・評価

7.4.3 結果および考察

図7.25に、大部屋での異なるオゾン初濃度からの自然分解と光分解の結果を示した。同一の図中に異なる反応の結果をプロットしてあるが、一見同じ様に分解が進行している。このグラフから、自然分解の場合と光分解の場合の2つの結果に分けて吟味する必要がある。

図7.26に、図7.25の自然分解の場合のみに関し t に対して $1/\sqrt{C}$ をプロットした。三者共に直線関係を示し、1.5次反応と判断される。しかし、特に C については、縦軸切片 ($1/\sqrt{C_0}$) の誤差がA, Bに比べて若干高い。各式を以下に示す。

$$A: 1/\sqrt{C} = 2.75 \times 10^{-2} t + 0.55 \quad (0 \leq t \leq 30 \text{ min}) \quad (7.27)$$

$$B: 1/\sqrt{C} = 3.15 \times 10^{-2} t + 0.95 \quad (0 \leq t \leq 30 \text{ min}) \quad (7.28)$$

$$C: 1/\sqrt{C} = 7.5 \times 10^{-2} t + 2.00 \quad (0 \leq t \leq 30 \text{ min}) \quad (7.29)$$

図7.27に、大部屋での異なるオゾン初濃度 C_0 からの自然分解の反応初期速度を求めるために図7.25の t の小さいときの接線を勾配 r として、 r を C_0 に対してプロットした。その結果次式が得られた。

$$r = 8.60 \times 10^{-2} C^{1.5} \quad (7.30)$$

この式の速度定数は、(7.27)～(7.29)式の定数の平均の2倍に良く対応している。

大部屋での異なるオゾン初濃度 C_0 からの光分解の反応初期速度 r (ppm/min) を求めるため、 A' , B' , C' 各々について t の小さいときの接線の勾配から r を読み、小部屋での分解の場合(図7.21)と同様に r をランプ電流 i (A) で割り、 r/i を i に

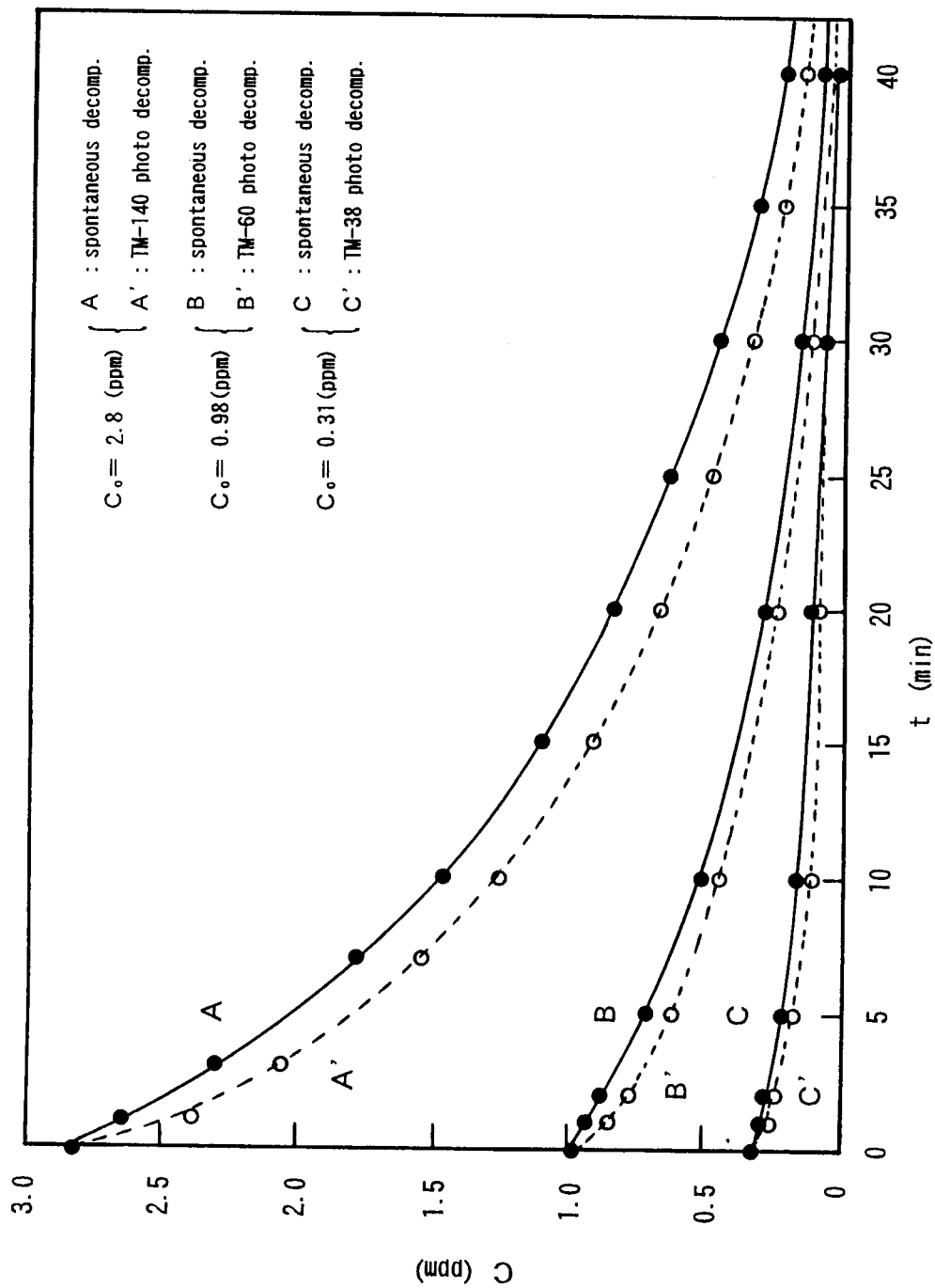


図7.25 大部屋内の異なる初濃度からのオゾンの分解
 Fig.7.25 Decomposition of ozone from various initial concentrations in the big room

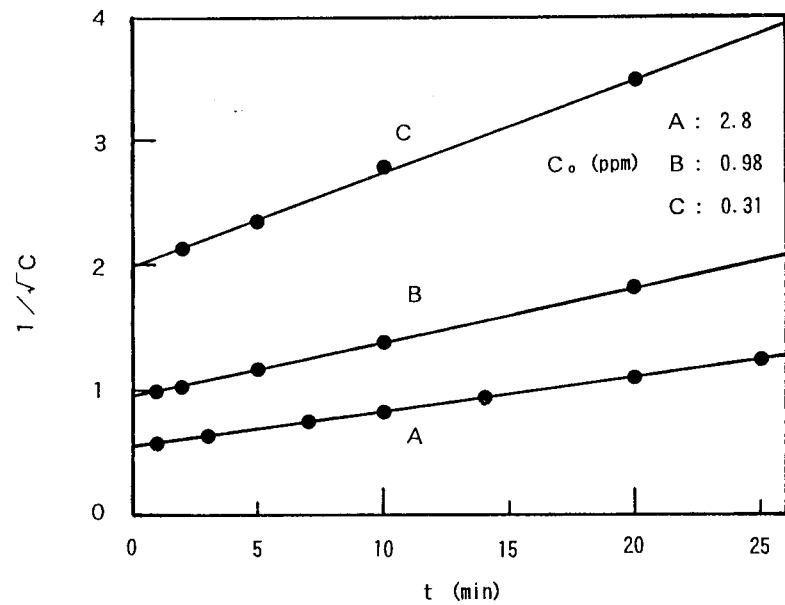


図7.26 大部屋内の異なる初濃度からのオゾンの自然分解
Fig.7.26 Spontaneous decomposition of ozone from various initial concentrations in the big room

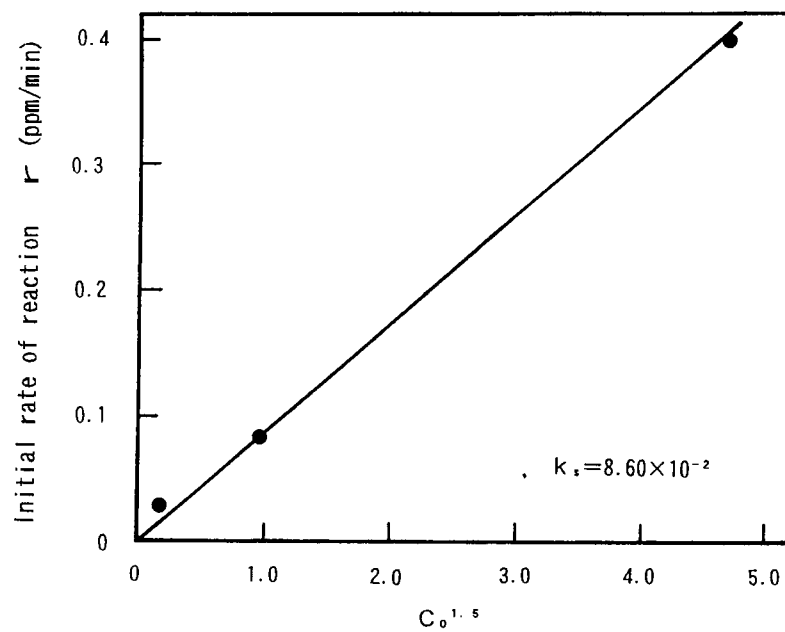


図7.27 大部屋内のオゾンの自然分解での $C_0^{1.5}$ 対反応初期速度 r の関係
Fig.7.27 Relation between $C_0^{1.5}$ and initial reaction rate r in the spontaneous decomposition of ozone in the big room

対してプロットして図7.28に示した。図7.28から、 r/i は i に対して直線関係を示した。このことは、前述の 7.3.3(1)-(b) の小部屋での項で述べたことと同様の結果である。

7.5 小部屋および大部屋でのオゾンの生成

室内でのオゾンの生成では、オゾンの生成反応と壁面での自然分解反応が同時に進行する。前節の室内で測定したオゾンの自然分解と光分解についての結果を手掛かりにして、本研究の最終実験としての室内での異なる条件でのオゾンの生成反応を行い、市販オゾン化装置の性能評価を行なう。

7.5.1 小部屋でのオゾンの生成

実験機器その他は前2節と同様である。

図7.29に、小部屋においてTM-38のオゾンランプ1～5灯を点灯してオゾンを生じた場合の結果を示した。

いずれの場合も、ランプ点灯後20分間はオゾン濃度の上昇が著しい。その後、増加の割合が減少し、観測上の定常濃度と考えられる一定濃度 C_{obs} に達し、それ以降の変化はない。

理論的な定常濃度 C_{∞} を求めるために、 C_{obs} よりも若干高い値の C_{∞} を仮定し、 t に対して $\log(C_{\infty}-C)$ をプロットして図7.30に示した。仮定した C_{∞} (ppm)は、各ランプ数 n_L に対して以下の通りである。

⑤:10.7 ppm, ④:9.1 ppm, ③:7.4 ppm, ②:4.9 ppm, ①:1.8 ppm

点綴は次の5本の直線で示された。

$$\textcircled{5} : \log(C_{\infty}-C) = -2.95 \times 10^{-2} t + 1.02 \quad (1 \leq t \leq 13 \text{ min}) \quad (7.31)$$

$$\textcircled{4} : \log(C_{\infty}-C) = -3.10 \times 10^{-2} t + 0.97 \quad (1 \leq t \leq 15 \text{ min}) \quad (7.32)$$

$$\textcircled{3} : \log(C_{\infty}-C) = -3.20 \times 10^{-2} t + 0.86 \quad (1 \leq t \leq 15 \text{ min}) \quad (7.33)$$

$$\textcircled{2} : \log(C_{\infty}-C) = -3.30 \times 10^{-2} t + 0.72 \quad (1 \leq t \leq 20 \text{ min}) \quad (7.34)$$

$$\textcircled{1} : \log(C_{\infty}-C) = -2.80 \times 10^{-2} t + 0.31 \quad (1 \leq t \leq 20 \text{ min}) \quad (7.35)$$

以上のことから、仮定した各 C_{∞} に対して一定の割合で C が増加していると考えられ、 C_{∞} が決定された。

図7.31に、小部屋での異なる機種によるオゾンの生成反応の結果を示した。各機種の観測定常値 C_{obs} (ppm)は各々、TM-38: 2.6, TM-60: 6.5, TM-140: 17.0 である。 t が0に近いときの細線は見掛けの反応初期速度を求めるための接線である。

図7.32に、前図7.31から C_{∞} を求めるために、 C_{obs} よりも若干高い値の C_{∞} を仮定

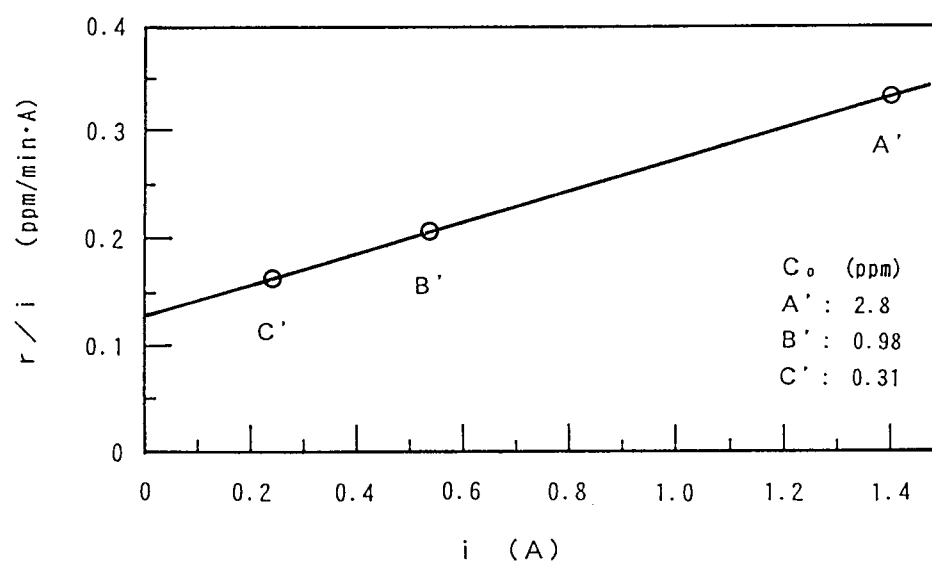


図7.28 大部屋内の異なる初濃度からの3機種による
オゾンの光分解での i 対 r/i の関係

Fig.7.28 Relation between i and r/i in the photodecomposition of ozone from various initial concentrations by three kinds of ozonizers in the big room

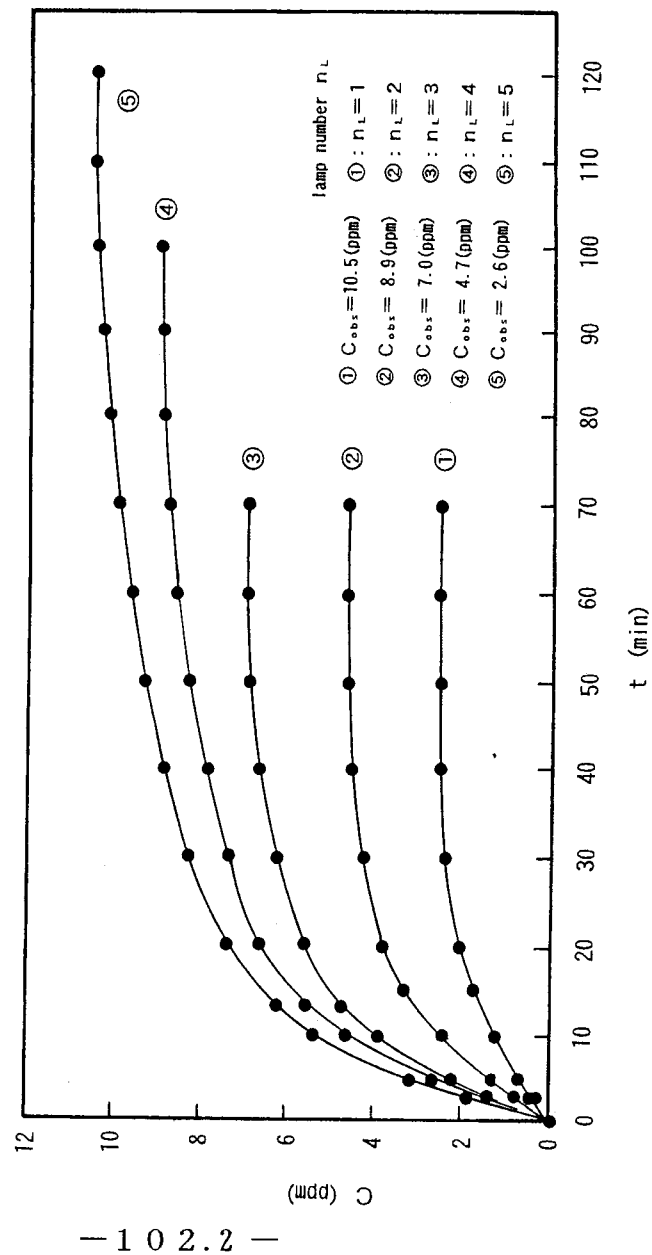


図7.29 小部屋内のオゾンの生成(ランプ灯数 $n_L=1\sim5$)

Fig. 7.29 Formation of ozone in the small room

(lamp number $n_L=1\sim5$)

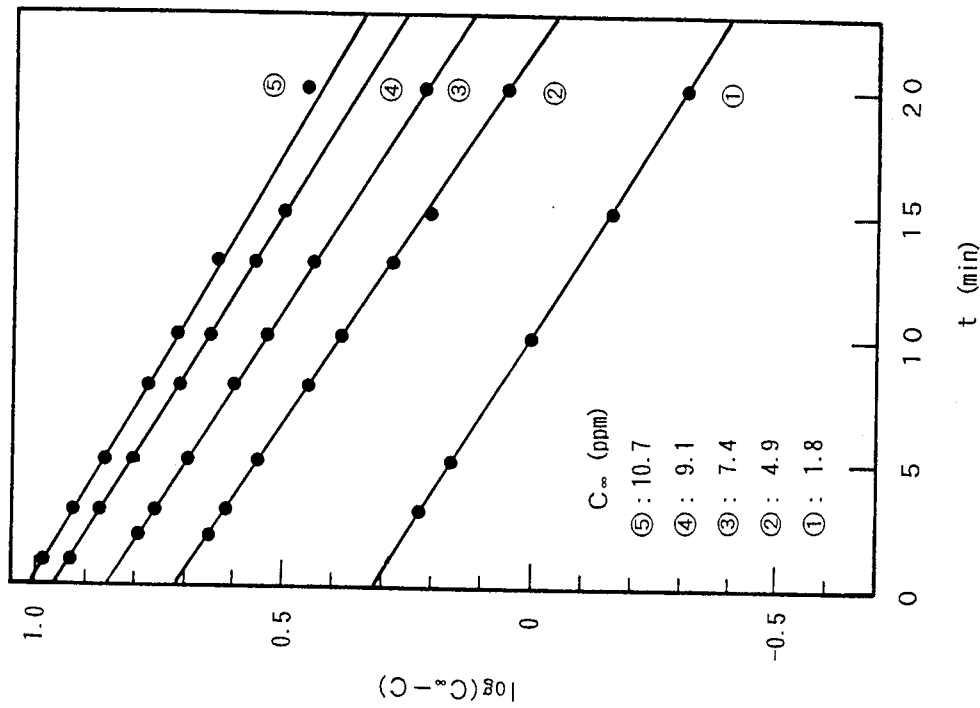


図7.30 小部屋内のオゾンの生成(ランプ灯数 $n_L=1\sim5$)での
t 対 $\log(C_\infty - C)$ の関係

Fig. 7.30 Relation between t and $\log(C_\infty - C)$ in the
formation of ozone in the small room

(lamp number $n_L=1\sim5$)

し、 t に対して $\log(C_{\infty}-C)$ をプロットして次式を得た。

$$\text{TM-140} : \log(C_{\infty}-C) = -4.07 \times 10^{-2} t + 1.23 \quad (1 \leq t \leq 30 \text{ min}) \quad (7.36)$$

$$\text{TM-60} : \log(C_{\infty}-C) = -3.33 \times 10^{-2} t + 0.81 \quad (1 \leq t \leq 30 \text{ min}) \quad (7.37)$$

$$\text{TM-38} : \log(C_{\infty}-C) = -2.67 \times 10^{-2} t + 0.42 \quad (1 \leq t \leq 30 \text{ min}) \quad (7.38)$$

C は、仮定した C_{∞} に対して一定の割合で変化している。よって、 C_{∞} (ppm) は以下の様に求められた。

$$\text{TM-140} : C_{\infty} = 17.2 \text{ (ppm)}$$

$$\text{TM-60} : C_{\infty} = 6.5 \text{ (ppm)}$$

$$\text{TM-38} : C_{\infty} = 2.65 \text{ (ppm)}$$

図7.33に、図7.32から求めた C_{∞} を用いて $(C_{\infty}-C)$ を t に対してプロットし、次の3式を得た。直線の勾配の絶対値が、速度定数 k である。

$$\text{TM-140} : C_{\infty}-C = -1.27 t \quad \therefore k_{140} = 1.27 \quad (1 \leq t \leq 5 \text{ min}) \quad (7.39)$$

$$\text{TM-60} : C_{\infty}-C = -0.36 t \quad \therefore k_{60} = 0.36 \quad (1 \leq t \leq 10 \text{ min}) \quad (7.40)$$

$$\text{TM-38} : C_{\infty}-C = -0.14 t \quad \therefore k_{38} = 0.14 \quad (1 \leq t \leq 10 \text{ min}) \quad (7.41)$$

図7.34に、ランプ電流 i (A) に対する見掛けのオゾン生成反応初期速度を求めるために、図7.31の接線の勾配 r を i に対してプロットした。図から、TM-38とTM-60はほぼ等しい成績であるが、TM-140は他よりも好成績である。次の関係式を得た。

$$r = 0.867 i \text{ (A)} \quad (7.42)$$

図7.35に、図7.31および図7.32から求めた C_{∞} と C_{obs} を i (A) に対してプロットした。点綴は両者ほぼ重なり、次の直線関係を示した。

$$C_{\infty} = 12.4 i \text{ (A)} \quad (7.43)$$

図7.36に、オゾン濃度が C_{obs} に達するまでの観測定常値到達時間 τ_{obs} (min) を i (A) に対してプロットした。3機種は、ほぼ等しい値 (60 min) とみなせる。

7.5.2 大部屋でのオゾンの生成

実験機器その他は前節（大部屋でのオゾンの分解）と同じである。

図7.37に、大部屋での異なる3機種によるオゾン生成の結果を示した。

到達した観測定常値 C_{obs} (ppm) を以下に示した。

$$\text{TM-140} : 2.8 \quad \text{TM-60} : 0.96 \quad \text{TM-38} : 0.31$$

また、 C_{obs} に達するまでの時間 τ_{obs} (min) は以下のように大差は無かった。

$$\text{TM-140} : 60 \quad \text{TM-60} : 60 \quad \text{TM-38} : 50$$

図7.38に、大部屋での定常濃度の計算値 C_{∞} を求めるために、図7.37での C_{obs} より若干大きい値の C_{∞} を仮定して $\log(C_{\infty}-C)$ を t に対してプロットした。その結果、3本の直線が得られ、 C_{∞} (ppm) が以下の様に求められた。

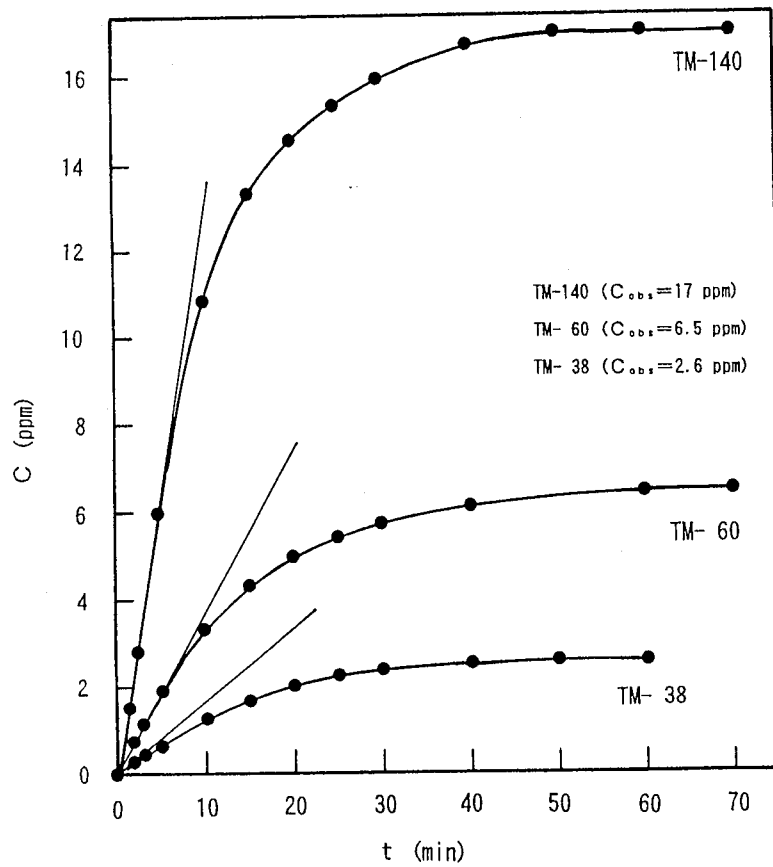


図7.31 小部屋内の3機種によるオゾンの生成
Fig.7.31 Formation of ozone by three kinds of ozonizers in the small room

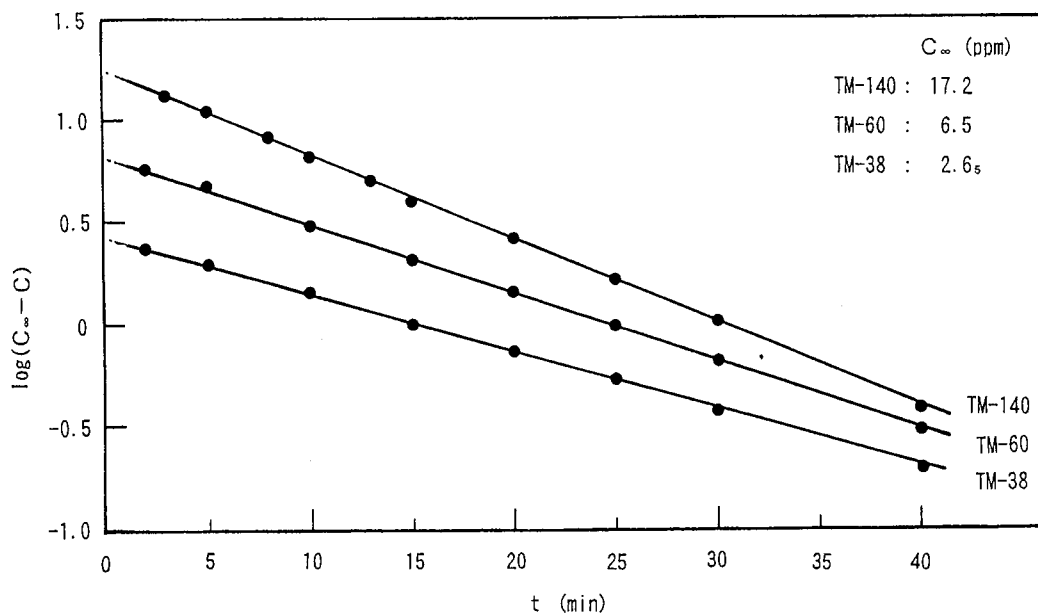


図7.32 小部屋内の3機種によるオゾンの生成での t 対 $\log(C_{\infty} - C)$ の関係
Fig.7.32 Relation between t and $\log(C_{\infty} - C)$ in the formation of ozone by three kinds of ozonizers in the small room

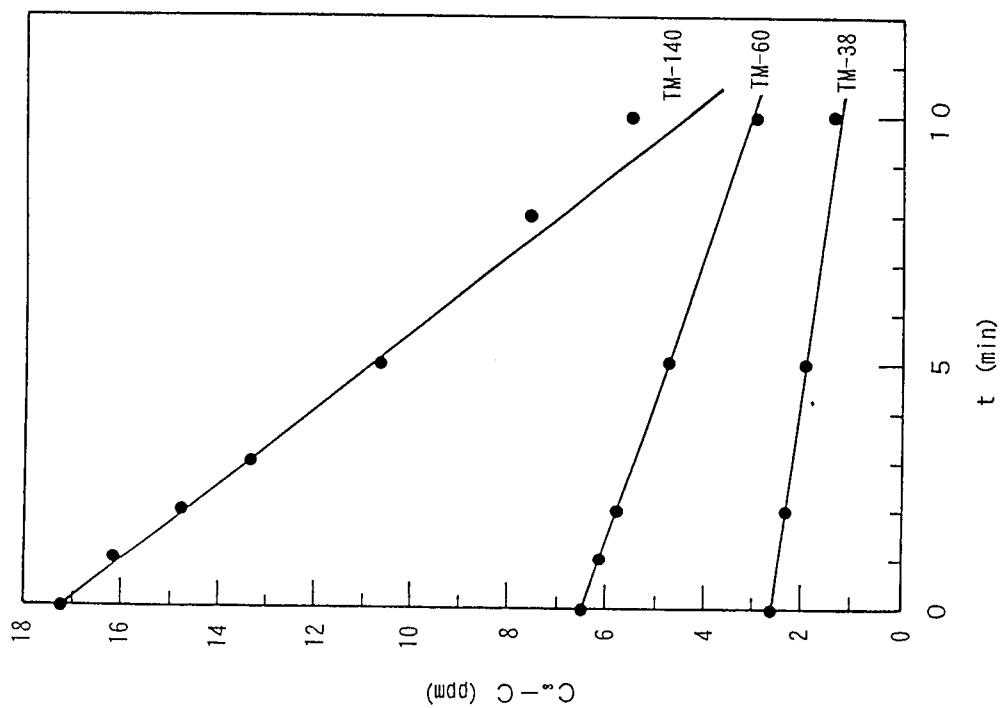


図7.33 小部屋内の3機種によるオゾンの生成での
 t 対 $(C_{\infty} - C)$ の関係

Fig.7.33 Relation between t and $(C_{\infty} - C)$ in the formation of ozone by three kinds of ozonizers in the small room

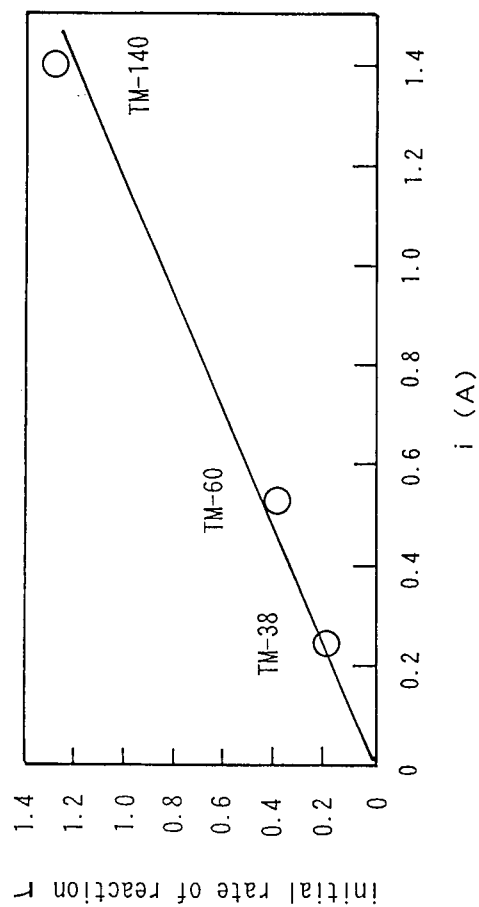


図7.34 小部屋内の3機種によるオゾンの生成での
ランプ電流 i (A) 対反応初期速度 r の関係

Fig.7.34 Relation between lamp current i (A) and initial reaction rate r in the formation of ozone by three kinds of ozonizers in the small room

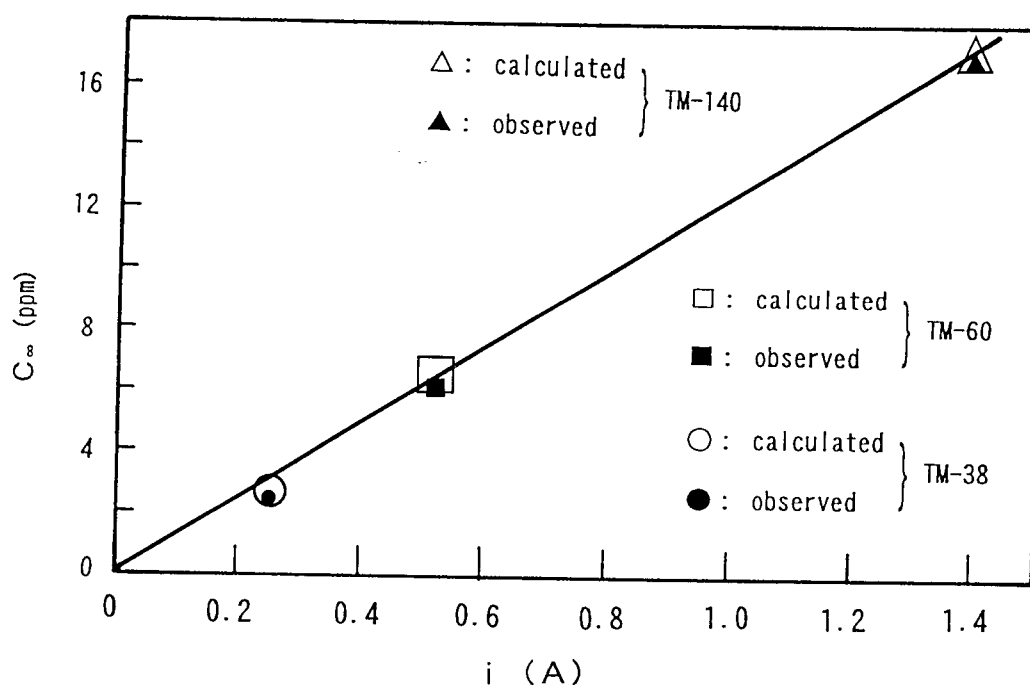


図7.35 小部屋内の3機種によるオゾンの生成での
ランプ電流 i (A) 対 C_{∞} の関係

Fig.7.35 Relation between lamp current i (A) and C_{∞} in
the formation of ozone by three kinds of ozonizers
in the small room

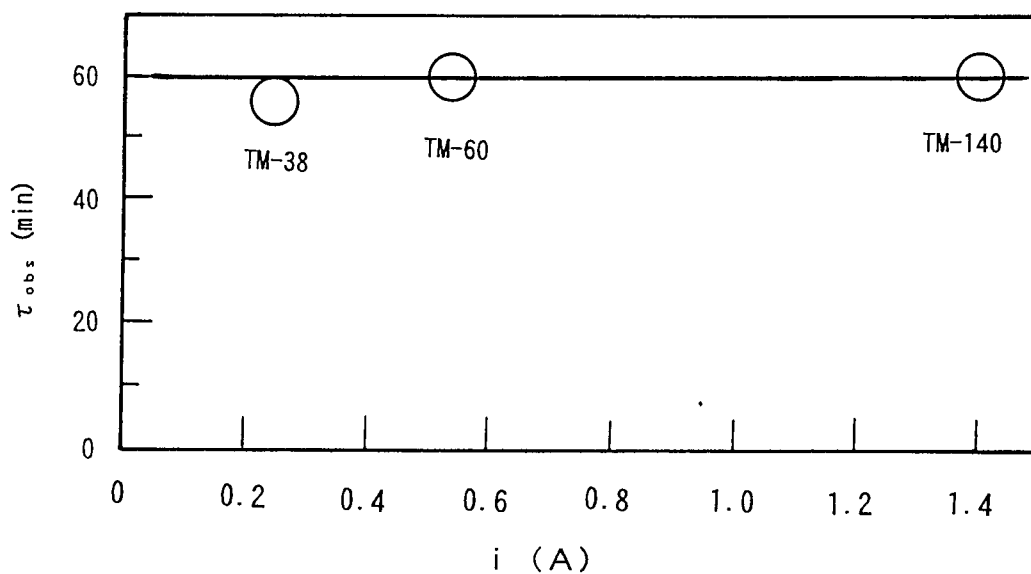


図7.36 小部屋内の3機種によるオゾンの生成でのランプ電流 i (A)
対観測定常濃度到達時間 τ_{obs} の関係

Fig.7.36 Relation between lamp current i (A) and τ_{obs}
in the formation of ozone by three kinds of ozonizers
in the small room

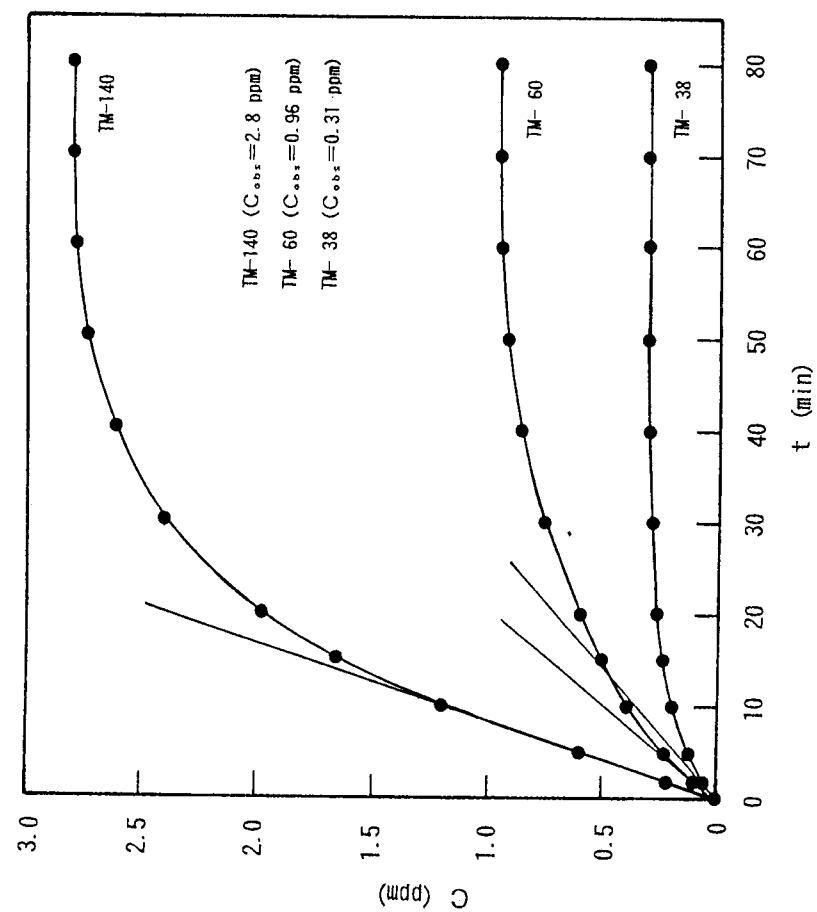


図7.37 大部屋内のオゾンの生成

Fig.7.37 Formation of ozone in the big room

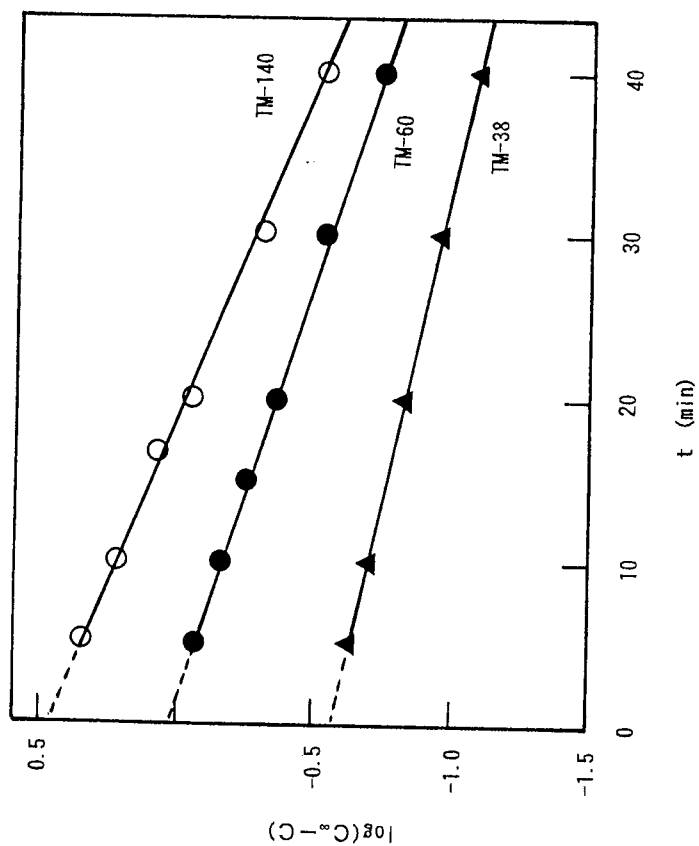


図7.38 大部屋内の3機種によるオゾンの生成での

t 対 $\log(C_{\infty} - C)$ の関係

Fig.7.38 Relation between t and $\log(C_{\infty} - C)$ in the formation of ozone by three kinds of ozonizers in the big room

TM-140 : 2.90 TM- 60 : 1.05 TM- 38 : 0.39

図7.39に、図7.38から求めた C_{∞} を用いて $(C_{\infty}-C)$ を t に対してプロットし、以下の3本の式を得た。そこから、各々の速度定数 k を求めた。

$$\text{TM-140} : C_{\infty}-C = -0.120 \ t \quad \therefore k_{140} = 0.120 \quad (7.44)$$

$$\text{TM- 60} : C_{\infty}-C = -0.042 \ t \quad \therefore k_{60} = 0.042 \quad (7.45)$$

$$\text{TM- 38} : C_{\infty}-C = -0.030 \ t \quad \therefore k_{38} = 0.030 \quad (7.46)$$

図7.40に、図7.37の細線の接線から、見掛けのオゾン生成反応初期速度 r をランプ電流 i (A)に対してプロットし、原点を通る直線を得た。

$$r = 0.109 \ i \text{ (A)} \quad (7.47)$$

ここで、TM-38とTM-140は同等の成績であったが、TM-60は他より劣っている。

図7.41に、図7.37および図7.38で求めた C_{∞} を i に対してプロットした。直線の式は以下に示される。

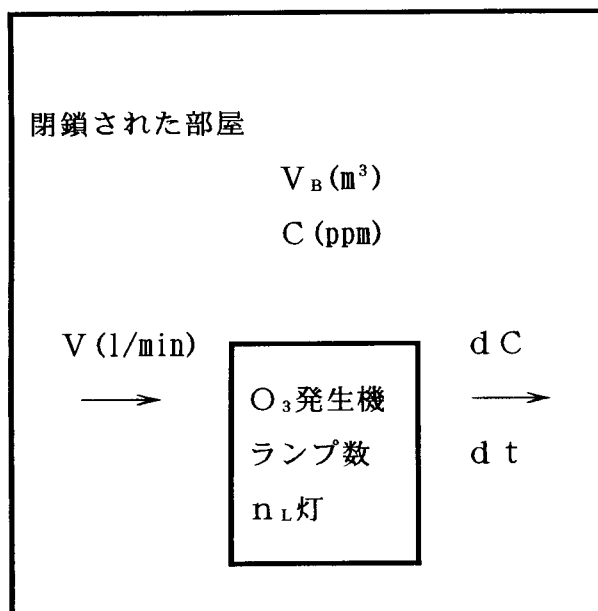
$$C_{\infty} \text{ (ppm)} = 2.10 \ i \text{ (A)} \quad (7.48)$$

図7.42に、図7.37で求めた C_{obs} に達するまでの時間 τ_{obs} を i に対してプロットした。ここでも、 τ_{obs} はほぼ一定値(60min)であった。

7.6 閉鎖系室内に供給できるオゾン濃度について

一般の実験室や倉庫、作業場などの閉鎖された室内にオゾン発生機を設置した場合に、到達出来るオゾン濃度 C_{obs} を求める実験式を得るための考察を行なう。

今、閉鎖系室内にオゾン発生機を設置した状況を次の模式図の様に想定する。



条件は、

- (1) 室容積 : $V_B \text{ (m}^3\text{)}$
- (2) 壁面積 : $S \text{ (m}^2\text{)}$
- (3) 風量 : $V \text{ (l/min)}$
- (4) O_3 濃度 : $C \text{ (ppm)}$
- (5) ランプ数 : $n_L \text{ 灯}$
- (6) 分解の反応 : n 次とする。

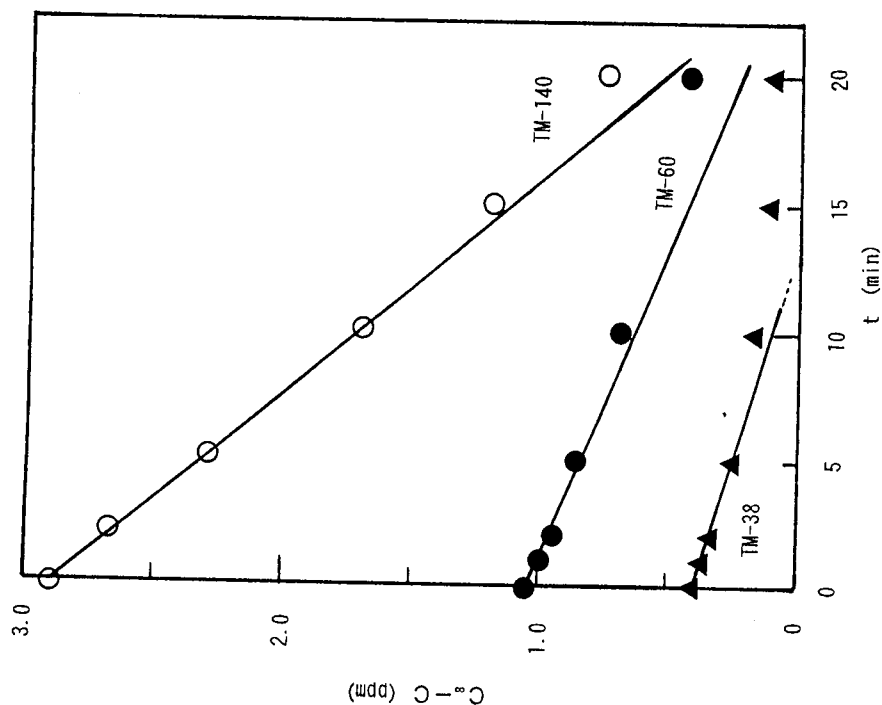


図7.39 大部屋内の3機種によるオゾンの生成での

t 対 (C_∞-C) の関係

Fig.7.39 Relation between t and (C_∞-C) in the formation of ozone by three kinds of ozonizers in the big room

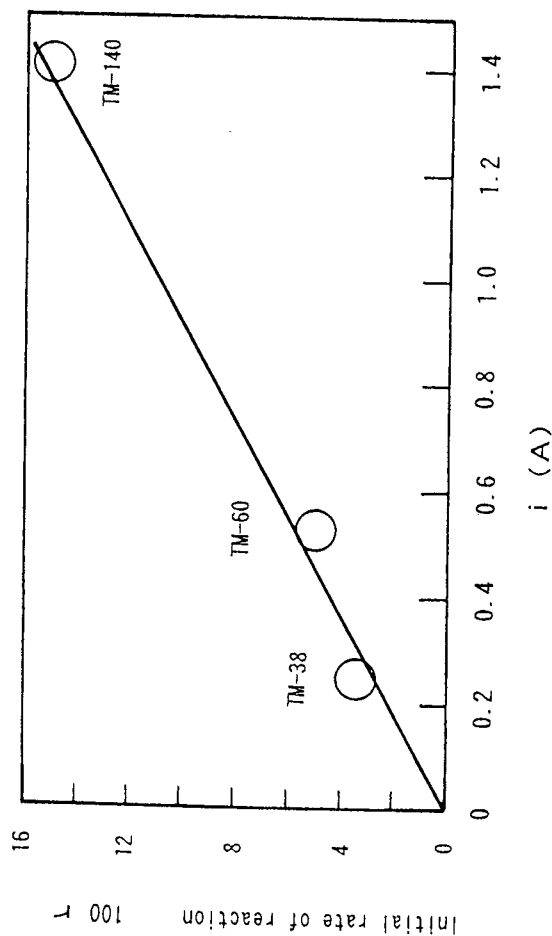


図7.40 大部屋内のオゾンの生成でのランプ電流 i (A) 対

反応初期速度 r の関係

Fig.7.40 Relation between lamp current i (A) and initial reaction rate r in the formation of ozone in the big room

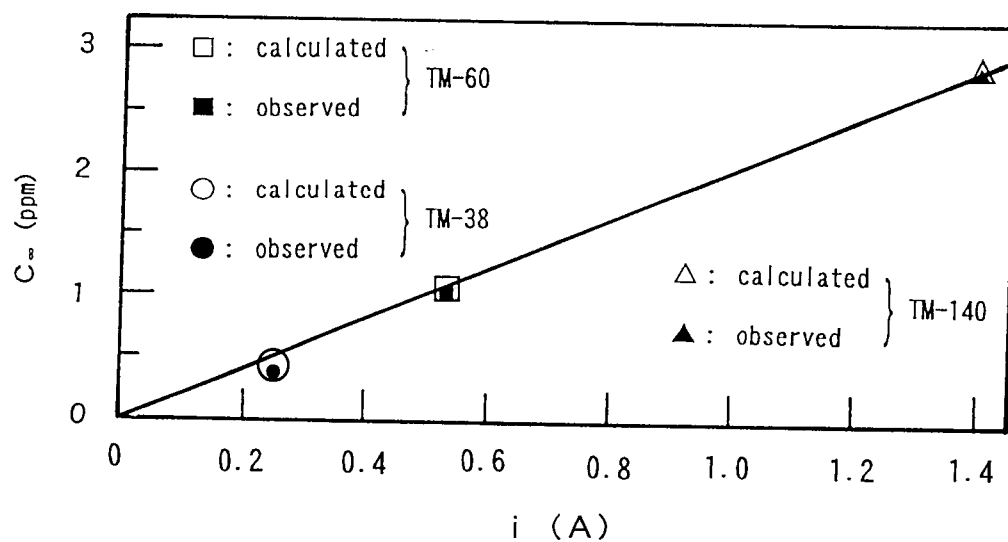


図7.41 大部屋内のオゾンの生成でのランプ電流 i (A) 対 C_{∞} の関係
 Fig.7.41 Relation between lamp current i (A) and C_{∞}
 in the formation of ozone in the small room

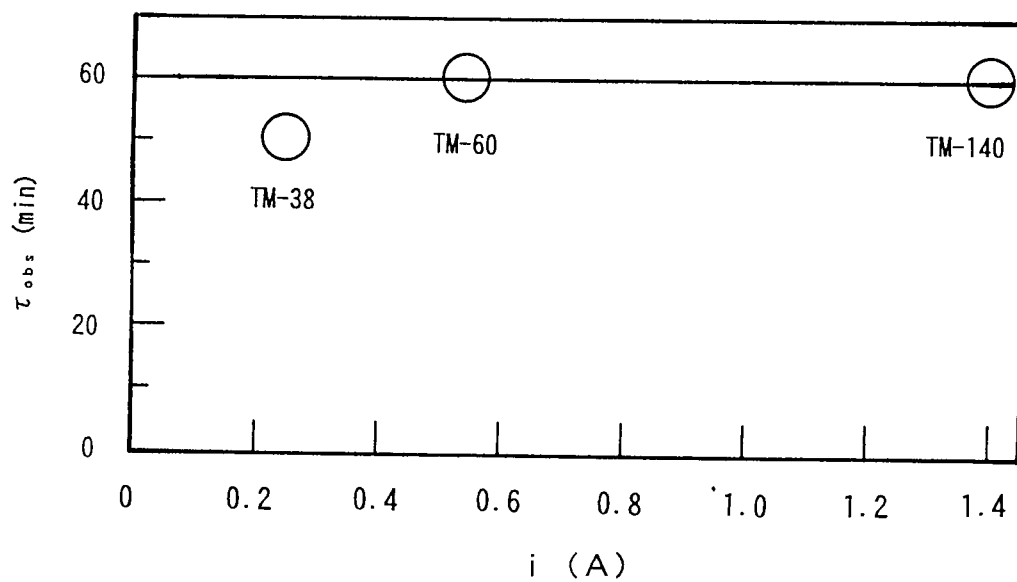


図7.42 大部屋内のオゾンの生成でのランプ電流 i (A) 対 τ_{obs} の関係
 Fig.7.42 Relation between lamp current i (A) and τ_{obs}
 in the formation of ozone in the big room

オゾン濃度の増加は、発生器によるオゾンの生成速度と分解速度との差で決まると考えると、次式が成立する。

$$dC \cdot (V_B/RT) = n_L \cdot r \cdot (V/RT) \cdot dt - r_d \cdot S \cdot dt \quad (7.49)$$

ここで、分解の反応初期速度は r_d ($\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$)

オゾン生成反応初期速度は r ($\text{atm} \cdot \text{min}^{-1}$)

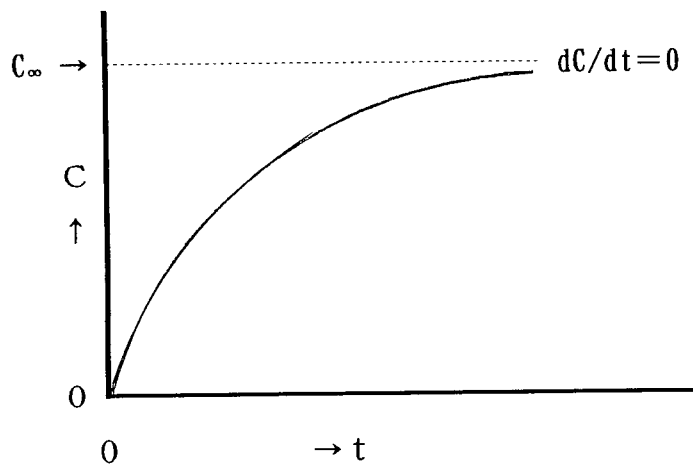
それぞれの速度の速度式を、次の様に仮定する。

$$r_d = k_s \cdot C^n, \quad r = k \cdot (C_m - C)$$

$$\therefore (dC/dt) \cdot (V_B/RT) = n_L \cdot k \cdot (C_m - C) \cdot (V/RT) - k_s \cdot C^n \cdot S \quad (7.50)$$

ここで、 C_m は (2.12) 式のオゾン初濃度と反応器出口オゾン濃度の関係の節で求めた値であり、ランプの生成最大濃度である。

また、 C が C_∞ に達したときは、下記の模式図の様に $dC/dt = 0$ となると考える。



従って、 C_∞ は次式より定まる。

$$n_L \cdot k \cdot (C_m - C_{obs}) \cdot (V/RT) = k_s \cdot C_{obs}^n \cdot S \quad (7.51)$$

ここで、実際の結果は $C_m \gg C_{obs}$ となっている。問題は n の決定である。

分解反応が壁面との接触による室内での自然分解とすれば $n=1.5$ となり、壁面との接触分解を含む光分解とすれば $n=1$ となることが、これまでに得た結果である。(例えば、7.17式および7.18式)。

従って、 $n=1$ となるベニヤ板張箱や小部屋については、

$$n_L \cdot k \cdot C_m \cdot (V/RT) = k_s \cdot S \cdot C_{obs}$$

$$C_{obs} = (n_L \cdot k \cdot C_m \cdot V) / (R \cdot T \cdot k_s \cdot S) \quad (7.52)$$

上式が実測値に適応しているかを検証してみる。

7.5.1の小部屋でのオゾンの生成のところで、図7.30から求めた C_∞ に対して、ランプ数 n_L と C_∞ の関係を吟味する。

ここでの実験はTM-38を1～5灯点灯することなので、(7.52)式で変化する要因は n_L のみである。従って、

$$C_{obs} = a \cdot n_L \quad (7.53)$$

の関係になるはずである。

また、 C_∞ に達する反応時間は無限大であることから、装置設計上は観測上の定常濃度 C_{obs} に達する時間 τ_{obs} が有用である。

図7.43に n_L 対 C_∞ の関係を、図7.44に n_L 対 τ_{obs} の関係をそれぞれプロットした。両者共にほぼ直線関係を示しており、実験式は次式で表される。

$$C_\infty = 2.30 n_L \quad (7.54)$$

$$\tau_{obs} = 22.0 n_L \quad (7.55)$$

従って、(7.52)式は妥当であると言える。

以上より、人が出入りする程度の容積の室内でのオゾン化反応では、室壁面の材質や性状の差異が重要な要因であり、壁の面積と室容積の比の大小も影響の大きい要因であると言える。自然分解ではランプは全く点灯しておらず、ランプの熱による対流は無いはずである。しかし、オゾンの濃度差等による対流は考えられるので、オゾンの分解に推進とブレーキの要素が相互に作用するものと考えれば、シンプルな実験式で示すことは容易でないと考えられる。

しかしながら、例えばバイオクリーンルーム等の様に極めて清浄で、オゾンの分解触媒となる金属酸化物等の少ない場所ではオゾンは極めて安定であり、「スペースクリン」の使用は有効であると考えられる。

なお、オゾン化速度の従来の研究については、A. W. Ewell^{1)・2)}は保冷庫で、また、L. R. Koller³⁾は $d_2=6\text{ in}$, $l_2=24\text{ in}$ のパイレックスガラス製円筒内での実験を行い反応速度を求めているが、器壁面積についての吟味は行っていない。

器壁面積のオゾン化反応に及ぼす影響を調べるためには各種材質の異なる条件下での測定が必要であり、本研究のグローバルな目的と異なるものである。しかし、室容積、反応装置のランプ電流、および到達可能なオゾン濃度の三者間の概略的な関係を調べておくことは、営業担当者からの要望に応えるために必要である。

図7.45は、小部屋および大部屋での、オゾンの生成についてのランプ電流総量 i (A)に対する観測定常オゾン濃度 C_{obs} の関係をプロットしたものである。ランプ電流は表7.3の測定値を用いたもので、TM-38Wは0.24A、TM-60、TM-140は各々0.53A、1.40Aである。

図7.45の小部屋でのTM-38W並列とは、前節の実験のオゾンランプを1灯ずつ増加させていったときの生成オゾン濃度の C_{obs} である。

ランプ1灯点灯の場合は、小部屋・大部屋共に i (A)と C_{obs} (ppm)は比例関係を示

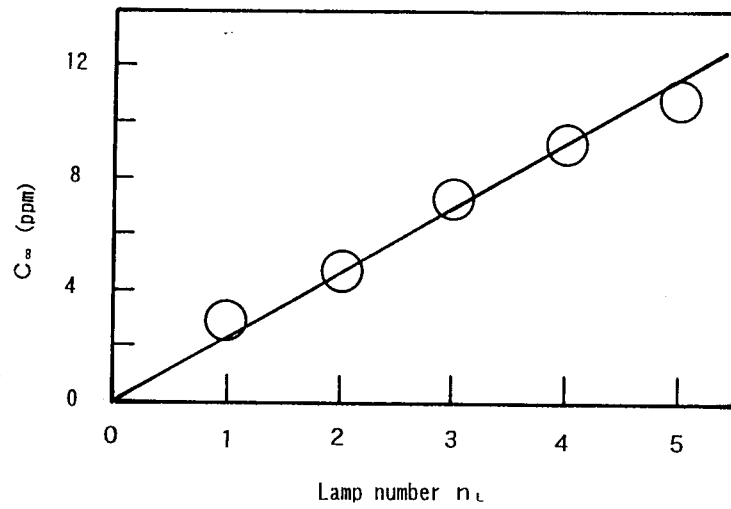


図7.43 小部屋内のオゾンの生成での n_L 対 C_∞ の関係

Fig.7.43 Relation between n_L and C_∞ in the formation of ozone in the small room

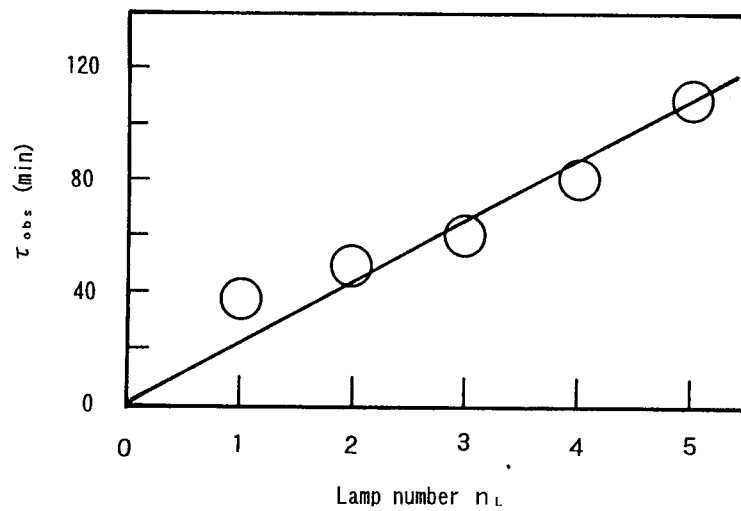


図7.44 小部屋内のオゾンの生成での n_L 対 τ_{obs} の関係

Fig.7.44 Relation between n_L and τ_{obs} in the formation of ozone in the small room

し、次の関係式が得られた。

$$\text{小部屋(3機種)} : C_{obs} \text{ (ppm)} = 12.07 \text{ i (A)} \quad (7.56)$$

$$\text{小部屋(TM-38累計)} : C_{obs} \text{ (ppm)} = 8.92 \text{ i (A)} \quad (7.57)$$

$$\text{大部屋(3機種)} : C_{obs} \text{ (ppm)} = 2.00 \text{ i (A)} \quad (7.58)$$

また、小部屋でのTM-38Wの並列では、ランプ数の増加にほぼ比例して C_{obs} も増加することを明らかにした。

図7.46は、3種のスペースクリンについて実験室の容積 $V_B \text{ m}^3$ に対する観測定常オゾン濃度 $C_{obs} \text{ ppm}$ をプロットしたものである。

ここで、大部屋をビニールシートで1/2, 1/4に仕切って、異なる室容積下での測定も追加した。

3種のランプの小部屋と大部屋での値は、ほぼバランス良く分布している。

3種共にグラフの点線を延長した直線の関係式は次の通りである。

$$\text{TM-140} : \log C_{obs} = -0.72 \log V_B + 1.70 \quad (7.59)$$

$$\text{TM-60} : \log C_{obs} = -0.76 \log V_B + 1.31 \quad (7.60)$$

$$\text{TM-38W} : \log C_{obs} = -0.85 \log V_B + 0.97 \quad (7.61)$$

図7.46より、3機種についての、室容積 V_B に対する到達可能な定常オゾン濃度 C_{obs} の関係を即座に読み取ることができる。

7.7 種々のオゾン生成装置の性能の比較

オゾン生成装置としての性能評価を異なる機種との間において比較吟味する必要がある。この場合、使用しているランプの入力、ランプ寸法、空気流路の形状・性質、空気流量などがそれぞれ異なる。したがってオゾン生成能力は、一般に $\text{Kg O}_3/\text{Hr}$ や $\text{Kg O}_3/\text{W}$ などの絶対量を比較することが多い。しかし本節では2, 3章の測定で扱った装置に対して製品としての「スペースクリン」はどの程度のレベルに相当するのかを何らかの尺度で比較しなければならない。

そこで、生成オゾン量は空気流の滞留時間と254nm紫外線の放射強度の積、すなわち254nm紫外線量に比例すると見なし、装置を次の3つのグループに分けて比較した。

- (1) 2.3での種々の直管形ランプ(中・大型)
- (2) 3.2での環状路幅と生成オゾン濃度の関係を測定したときのランプ(小型)
- (3) スペースクリンの3種類のランプ(大型)。

まず、スペースクリン3機種が流通系で運転されるときにガス流量 $G \text{ l/min}$ に対する生成オゾン濃度 $C \text{ ppm}$ を基準に考えた。TM-38W, TM-60, およびTM-140は各々 $G=0.33, 0.55, 1.80 \text{ m}^3/\text{min}$ で $C=6.9, 8.8, 9.8 \text{ ppm}$ である。次に小型ガラス

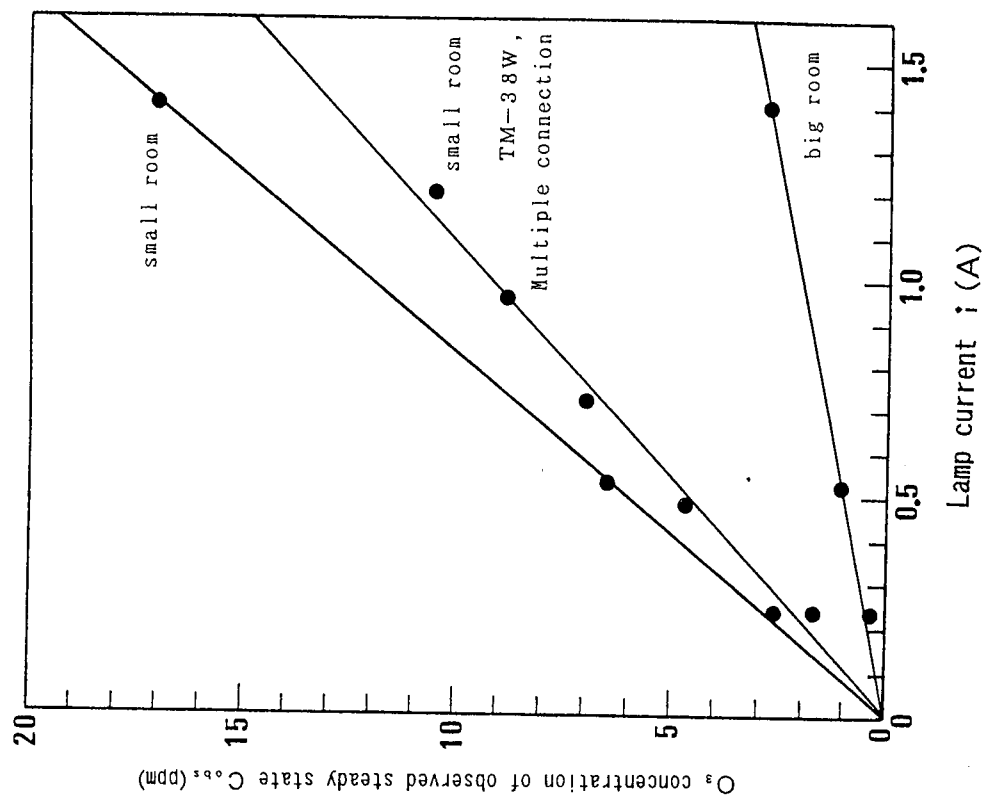


図7.45 ランプ入力(i)対観測定常オゾン濃度のプロット
Fig.7.45 Plots of lamp current(i) vs. ozone concentration of observed steady state

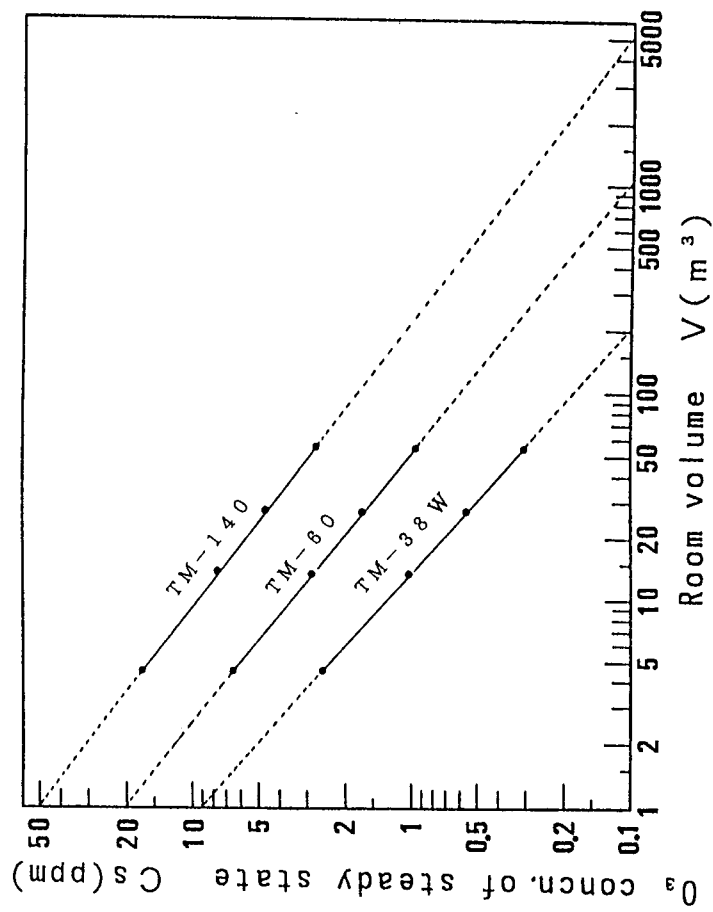


図7.46 室容積と観測定常オゾン濃度の関係
Fig.7.46 Relation between room volume and ozone concentration of observed steady state

製の二重管群で $C = 3 \sim 13$ ppmを示す G は 5.0 l/minであり、中・大型二重管群では $G = 10.0$ l/minで $C = 3 \sim 18$ ppmを示すので、この条件で比較した。

表7.4には、種々のオゾン生成装置の性能を比較するための諸データを示した。ガス流路の平均半径は、長径 r_2 対短径 r_1 が2倍以上のものは対数平均とした。スペースくりんの流路断面は四角形であるので、相当直径⁴⁾ から相当半径を求めた。ランプ中心から r cmでの紫外線放射強度 I $\mu W/cm^2$ を、それぞれ図2.4、図3.21および図7.13から求め、生成オゾン濃度に対応する紫外線照射量 Q $\mu W \cdot s/cm^2$ を算出した。

図7.47は、表7.4に基づいて種々のオゾン生成装置の能力を比較するための生成オゾン濃度 C 対紫外線照射量 Q のプロットである。図7.47において、3つのグループが明確に識別できる。黒丸印は小型二重管装置群で、マーク18, 27, 31, 34はそれぞれの環状路幅の長径のmm数である。 $r_2 = 27$ mm以外は直線上にプロットされ、関係式は次の通りである。

$$C \text{ (ppm)} = 1.84 \times 10^{-3} Q \quad (\mu W \cdot s/cm^2) \quad (7.62)$$

$r_2 = 27$ は同じグループ内では低性能である。このことは、図3.7での各環状路外径での、酸素を原料としたときの生成オゾン量 C_A と空気を原料としたときの生成オゾン量 C_B との比でも特異性を示している。

白丸印はスペースくりんの群で、TM-60の他は以下の直線関係を示している。

$$C \text{ (ppm)} = 1.65 \times 10^{-3} Q \quad (\mu W \cdot s/cm^2) \quad (7.63)$$

TM-60 が同群の中で低性能である主因はランプ外径が流路径に比して小さ過ぎることが容易に言える。また、黒三角印は中・大型二重管装置群であり、Dのみがランプの放射強度や反応ガスの滞留時間などが好条件のため、好成績であった。

直線部分の関係式は以下の通りである。

$$C \text{ (ppm)} = 8.29 \times 10^{-4} Q \quad (\mu W \cdot s/cm^2) \quad (7.64)$$

図中の直線部分の勾配がオゾン生成能力を示すものとして黒丸印群の勾配を1とすると、白丸印群と黒三角印群はそれぞれ0.897および0.451となる。以上のことから、スペースくりんのオゾン生成能力は小型ガラス製二重管装置群の約90%であると言える。このことから、TM-38WとTM-140の性能は良好であるが、TM-60は同様に65%となり、改良の余地があると言える。

7.8 結言

本章では、前章までの実験を基に、実用的な閉鎖系室内におけるオゾンの生成・分解に関する各種実験を行った。

表7.4 種々のオゾン生成装置の性能を評価するための諸数値
Table 7.4 Numerical values about various kinds of ozone formation
equipments for the comparison of those efficiencies

head equipment	lamp	effective length l(cm) (between filaments)	diameter d ₁ length l ₁ width l ₂ (cm)	sec- tional area S (cm ²)	volume V(cm ³)	mean or equiva- lent radius r (cm)	air flow ratio G (cm ³ /s)	resi- dence time t(sec) (V/G)	UV radia- tion intensity I (μW/cm ²)	UV radia- tion quantity (t×I) (μW·s/cm ²)	ozone concn. C(ppm)
small type of double glass pipe	8W	7.3	d ₁ = 1.3 d ₂ = 1.8	1.21	8.83	0.755	83.3	0.106	14500	1540	2.8
	8W	7.3	d ₁ = 1.3 d ₂ = 2.7	4.39	32.0	0.966	83.3	0.384	12500	4800	6.0
	8W	7.3	d ₁ = 1.3 d ₂ = 3.1	6.21	45.3	1.035	83.3	0.544	11000	5980	11.0
	8W	7.3	d ₁ = 1.3 d ₂ = 3.4	7.74	56.5	1.095	83.3	0.672	10500	7060	13.0
middle or big type of double glass pipe	A, 8W	11.0	d ₁ = 1.3 d ₂ = 2.8	4.82	53.1	0.975	166.7	0.318	11100	3530	2.8
	B, 10W	30.5	d ₁ = 2.4 d ₂ = 3.1	3.02	92.2	1.375	166.7	0.552	9600	5300	4.1
	C, 15W	41.5	d ₁ = 2.4 d ₂ = 3.1	3.02	125.3	1.375	166.7	0.750	11000	8250	7.2
	D, 40W	48.5	d ₁ = 2.4 d ₂ = 3.1	3.02	146.5	1.375	166.7	0.877	14000	12300	18.0
"space" clean (big type of double wall)	TM-38W 38W	30.6	d ₁ = 1.5 l ₁ = 7.2 l ₂ = 16.3	113.8	3480	4.10	5500	0.661	6400	4230	6.9
	TM-60 60W	76.8	d ₁ = 1.5 l ₁ = 9.8 l ₂ = 13.2	125.8	9660	4.61	9170	1.053	7000	7370	8.8
	TM-140 140W	98.0	d ₁ = 3.8 l ₁ = 16.2 l ₂ = 20.2	304.6	29800	6.53	30000	0.993	6000	5960	9.8

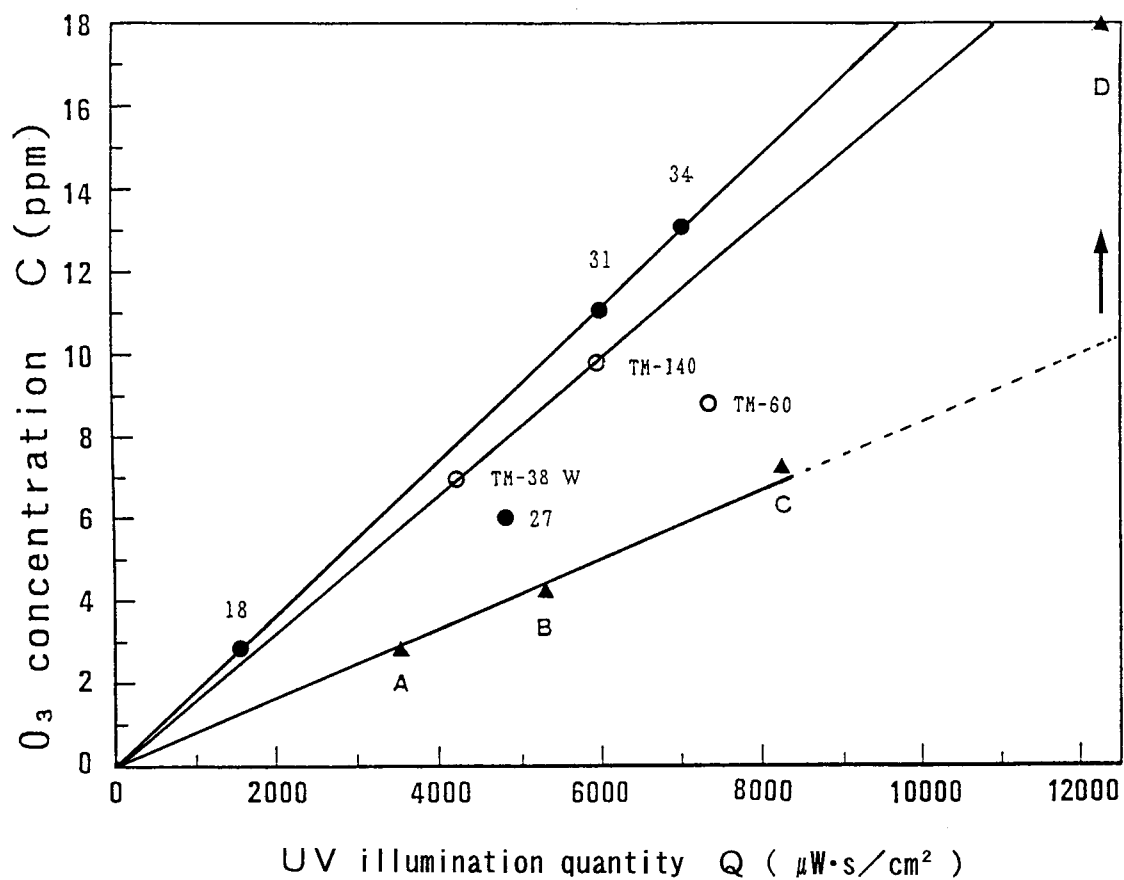


図7.47 種々のオゾン生成装置の能力を比較するためのQ対Cのプロット

Fig.7.47 Plots of $Q(\mu\text{W}\cdot\text{s}/\text{cm}^2)$ vs. $C(\text{ppm})$ about various kinds of ozone formation equipments for the comparison of those efficiencies

(1) 閉鎖系箱内でのオゾンの分解

閉鎖された実験箱内でオゾンの自然分解および光分解操作を行い、壁表面材質、壁面積、箱容積が分解反応に及ぼす影響を調べた。

① ポリエチレンシート張り箱内でのオゾンの自然分解

異なるオゾン初濃度での自然分解を行い(図7.1および図7.2), 長い誘導期(60min)が存在することから, ポリエチレンシート表面はオゾン分解に対し不活性で, かつ, 気相におけるオゾン分解も極めて遅いこと, また, 誘導期後は, ポリエチレン壁面を持つ箱内でのオゾンの自然分解が1次反応形式であり, オゾン初濃度に関係無く一定の割合で分解が進行すると考えた(7.1式)。

② ポリエチレンシート張り箱内でのオゾンの光分解

異なるオゾン初濃度での254nm光による分解を行い, 誘導期が存在しないことや, オゾン初濃度が小さいときほど分解速度が大きいことなどを示した(図7.3および図7.4)。また, いずれのオゾン初濃度でも, ランプから発せられた254nm光は全て吸収されて, オゾンの分解に使用されていることも明らかにした。

③ ベニヤ板箱内でのオゾンの自然分解

大きさの異なるベニヤ板箱内で一定のオゾン初濃度からの自然分解を行い(図7.5および図7.6), 誘導期は見られないことや, 1次反応であることを確認した。

また, 反応器の容積 V_B と壁面積 S の関係について吟味し(図7.7および7.8~7.10式), 1次反応式の勾配は S/V_B に比例すると推定した。

④ ベニヤ板箱内でのオゾンの光分解

大きさの異なるベニヤ板箱内で一定のオゾン初濃度からの光分解を行い(図7.8および7.11~7.13式), 誘導期が見られないこと, 光分解と壁面での自然分解とが同時に進行することを推論した。

また, 箱の容積と分解反応初期速度との関係を調べ, 初期速度は容積の逆数にほぼ比例することを示した(図7.9および図7.10)。

さらに, 箱の寸法によって光が途中で壁により遮蔽されることは無く, ほぼ全吸収と見なせることを, 模式図を使って説明した。

(2) 小部屋でのオゾンの分解

市販のオゾン分解装置を使用し, 実用的な空間として容積約 4.5 m^3 の小部屋を設定して, 実用レベルのオゾン濃度の環境を制御出来るか否かを調べた。

① 異なるオゾン初濃度からの自然分解

小部屋での異なるオゾン初濃度からの自然分解を行なった(図7.14)。分解反応は1.5次であった(図7.15および7.14式)。この結果は, 小部屋はモルタル壁とコンクリート床であることから, 壁面へのオゾンの吸着による分解をモデルとして説明で

きた(図7.17および7.20式)。

②異なるオゾン初濃度からの光分解

小部屋での異なるオゾン初濃度からの光分解を行ない(図7.18), 1次反応式に従って分解が起こっていることを明らかにした(図7.19および7.21式)。

③異なるオゾン初濃度からの異なる機種での光分解

小部屋での, 異なる機種, 異なるオゾン初濃度からの光分解を行い(図7.20), 各々の機種の反応初期速度 r (ppm/min) とランプ電流 i (A) の関係を吟味して, r/i が i に対して直線関係となることを示した。

④一定のオゾン初濃度からの異なる灯数のオゾンレスランプでの光分解

小部屋において, 一定のオゾン初濃度から異なる灯数のオゾンレスランプでの光分解を行い(図7.22), 1次反応であることを明らかにした(7.22~7.26式)。

また, 分解が90%終了した時間 $\tau_{0.9}$ と点灯ランプ数の関係を調べ(図7.24), 直線関係を示したことから, 点灯ランプ数の増加に対して $\tau_{0.9}$ は一定の割合で減少し, 設計上便利であると言えることを示した。

(3)大部屋でのオゾンの分解

小部屋での実験に引き続き, 部屋の大きさを約54.2m³ にスケールアップしての実験を行なった。

大部屋での異なるオゾン初濃度からの自然分解および光分解を行い(図7.25), 自然分解は1.5次反応, 光分解は1次反応であることを示した(図7.26および図7.27)。また, 異なるオゾン初濃度からの異なる機種での光分解では, 小部屋での実験と同様に, 各々の機種の反応初期速度 r (ppm/min) とランプ電流 i (A) の関係を吟味して, r/i が i に対して直線関係となることを示した(図7.28)。

(4)小部屋および大部屋でのオゾンの生成

室内でのオゾンの生成では, オゾンの生成反応と壁面での自然分解反応が同時に進行することから, これまでの実験結果を手掛かりにして, 本研究の最終実験としての, 室内での異なる条件でのオゾンの生成反応を行い, 市販オゾン化装置の性能評価を試みた。

①小部屋でのオゾンの生成

小部屋において, 同一機種のオゾンランプ1~5灯を点灯してオゾンを生成した結果(図7.29), いずれの場合も, ランプ点灯後20分間はオゾン濃度の上昇が著しいが, その後は増加の割合が減少し, 最終的に観測上の定常濃度に達した。速度論的検討の結果, オゾン生成は1次形式で定常濃度に近付くことが判った(図7.30 および 7.31~7.35式)。

次に, 異なる3機種によるオゾンの生成を行い(図7.31), 同一機種でランプ灯数

が異なる場合と同様の傾向を示すことを確認した。ここでも、速度論的検討結果は同様であった(図7. 32および7. 36～7. 38式)。また、速度定数や、ランプ入力(電流)と見掛けのオゾン生成反応初期速度の関係についても考察を行なった(図7. 33～7. 36および7. 39～7. 43式)。

②大部屋でのオゾンの生成

大部屋での異なる3機種によるオゾン生成を行い(図7. 37)、小部屋でのオゾンの生成と同様、オゾン生成速度形式、速度定数、ランプ入力(電流)と見掛けのオゾン生成反応初期速度の関係などの考察を行なった(図7. 38～図7. 42および7. 44～7. 48式)。

(5) 閉鎖系室内に供給できるオゾン濃度について

一般の実験室や倉庫、作業場などの閉鎖された室内にオゾン発生機を設置した場合に到達出来るオゾン濃度についての実験式を、模式図による考察から求め(7. 49～7. 52式)、その実験式(1次反応形式)が実測値に適應しているかを、ベニヤ板張箱や小部屋での実験結果について検討し、その妥当性を示した(図7. 43～図7. 44および7. 53～7. 55式)。

次に、オゾンの生成についてのランプ電流総量と観測定常オゾン濃度との実験式を求め(7. 56～7. 58式)、ランプ1灯の場合は、小部屋・大部屋共に比例関係を示すこと、小部屋での同一機種並列では、ランプ数の増加に応じて観測定常オゾン濃度もほぼ比例して増加することを明らかにした。

更に、3機種について実験室の容積と観測定常オゾン濃度の関係を調べ(図7. 46)、実験式を定め(7. 59～7. 61式)、3機種についての、室容積に対する到達可能な定常オゾン濃度の関係を即座に読み取ることができる関係を得た。

(6) 種々のオゾン生成装置の性能の比較

オゾン生成装置としての性能評価を、異なる機種間において比較吟味するため、生成オゾン量は空気流滞留時間と254nm紫外線の放射強度の積、すなわち254nm紫外線量に比例すると見なし、第6章までの実験で用いた小型ガラス製二重管装置群を含む3つのグループに分けて比較した。

その結果、本章で使用した市販装置は、小型ガラス製二重管装置群のオゾン生成能力と比較すると、機種によっては改良の余地があることを示した(図7. 47)。

7.9 引用文献

- 1) A. W. Ewell, "Refrigerating Engineering", (1933) p. 68.
- 2) A. W. Ewell, J. Appl. Phys., 13, 759 (1942).
- 3) L. R. Koller, J. Appl. Phys., 16, 816 (1945).
- 4) 藤田重文, "化学工学 I", 岩波全書 (1967) p. 27.

第 8 章 総 括

近年の環境保全の意識の高まりの中で、著者は特に 2 次公害の心配が少ないオゾンによる殺菌に関心を持った。そして、比較的狭い場所でも簡便に運転・保守が可能と考えられる、低圧水銀ランプによる低濃度少量のオゾンの生成・分解装置を設計するために必要な基礎数値を測定した。

さらに、それらを参考にして市販のオゾン化装置について性能を測定・評価し、実際に室内に装置を設定して、ユーザーの要望に応じたオゾン環境を簡便に提供出来る様に、必要ランプ入力や到達オゾン濃度などを求める実験式や線図を作成した。

8.1 研究内容についての総括

各章において具体的に述べた内容について以下に総括する。

第 1 章「緒論」では、本研究の背景として、生活環境におけるオゾンの利用を図るには、紫外線によるオゾンの生成と分解についての系統的研究の必要性について述べた。まず、各産業分野におけるオゾンの利用の経緯と現状について述べ、従来の研究結果についてまとめた。そして、紫外線によるオゾンの生成と分解の方法の簡便さ、有利さを示し、本研究の課題と目標を示した。

第 2 章「種々のランプによるオゾンの生成 および 原料ガス中の酸素・オゾン初濃度のオゾン化への影響」では、オゾン生成用低圧水銀ランプ(オゾンランプ)を内管とする円筒形の二重管形反応器を用いて、原料ガス中の酸素またはオゾン濃度がオゾンの生成や分解に及ぼす影響を測定した。ランプは種々の直管形ランプと U 字管形ランプを用いた。

(1) ランプの特性

実験に先立ち、実験に使用するランプの特性を調べて以下のことを明らかにした。

ランプの管中心からの距離 S と、紫外線 254nm 光の放射強度 I の関係を測定した(図 2.4 および図 2.5)。この結果は、照度計感光面へのランプの結像を三つのモデルで表した結果、 $I = (\text{const.}) \times S^{-n}$ と表され、 S の増大とともに n は 1 から 2 まで変化する(2.1 式～2.5 式)。

ランプの表面温度分布は、フィラメント付近が他の部分に比べ高い温度を示した。二重管の環状路に空気を流し、ランプを点灯してランプ軸方向各部位の温度を測定

した。空気流量が10 l/min以上ではランプに対する冷却効果が大きくなり始め、15 l/min以上では発光部の中央部の大部分が50℃以下になっていた。

ランプの管周辺温度に対する紫外線 254nm光の放射強度を、二重管の環状路に2～90℃の水を流して測定した。ランプの周辺温度が25～35℃の範囲であれば、ランプの放射強度(波長254nmの紫外線を含む)の最大値に近い強度が得られることを確認した(図2.10)。

さらに、ランプの放射スペクトルを測定した。波長254nm光の放射強度を100%とすると、波長185nm光の放射強度は、これに対して4.5%となった(図2.11)。

(2)種々の直管形およびU字管形ランプを内管とする二重管の環状路に、空気または酸素を流して、各々の流量に対する生成オゾンの出口濃度を測定し、

- ①流量の多い所では、オゾン濃度と流量はほぼ逆比例する、
 - ②実際の生成オゾン濃度は、推算値より小さい、
 - ③流量が少なくなるとオゾン濃度は増大するが、その程度は小さくなり、やがて極大値を経て減少に至る、
- という傾向を確認した。

(3)供給ガス中の酸素濃度またはオゾン初濃度を変化させた場合の生成オゾン濃度について調べ、以下の結果を得た。

- ①供給ガス中の酸素濃度を空気よりも高くしていくと、全ての流量において酸素濃度が高いほど生成オゾン濃度も高くなり、純酸素の場合は空気のときの4.1倍で、空気と純酸素の吸光量の比4.2に近い値であった。
- ②オゾン初濃度が低いほど生成オゾン濃度の増大幅は大きい、初濃度56 ppmではオゾン生成は見掛け上ほとんど起こらない。特に、反応の初期速度が0となる初濃度82 ppmという値は、酸素が185nm光を吸収してオゾンとなり、オゾンが254nm光を吸収して分解するという動的平衡を仮定し算出したオゾン定常濃度83.7 ppmと良く一致した。

実際の装置を設計するに有用な、オゾン初濃度、供給ガス流量の逆数、およびオゾンの分解率の三者間相互の関係を示す式を、実験結果をもとに提示した(2.19式)。

第3章「オゾンの生成と分解に及ぼす反応器の環状路外径とランプの露出長さの影響」では、反応器の環状路外径、ならびにランプの露出長さが及ぼすオゾン生成および分解性能への影響を検討した。

(1)環状路外径を変化させてオゾンの生成を行なった結果、供給ガス流量0.1 l/min以上では、環状路外径が大きいほど生成オゾン濃度が高くなる傾向を示した。ここで、同一流量、同一環状路外径における純酸素と空気とのオゾン生成濃度比は4と

なり、空気と純酸素の吸光度の比4.4と良い一致が見られた。また、環状路外径34mmについて一般石英製と合成石英製のランプを比較した結果、合成石英製の方が酸素、空気原料のとき共に生成オゾン濃度が高かった。これは、オゾン生成に有効な185nm光の強度が大きいことによる。

反応時間が極めて短く、オゾン分解反応が無視できる場合について、オゾン生成速度と環状路幅との関係を吟味し、両者に比例が成立することを見出した。空気と純酸素のときの比例定数の比は約4.5であり、この値は純酸素と空気の酸素による波長185nmの吸光度の比4.4に近い値となった。

(2) ランプの露出長さを変化させてオゾンの生成を行なった結果、露出長さが長いほど生成オゾン濃度が高くなることが分かった。

オゾン化機器の設計に重要な、生成オゾン濃度の極大値と、そのときの流量の関係を求めた結果、両者間が2本の直線(3.5式および3.6式)で表されることを示した。

さらに、具体的な装置設計において重要な、吐出オゾン濃度、ランプ露出長さ、および供給ガス流量の三者間相互の関係について検討し、オゾン発生装置設計に有用な関係式を得た(3.7式)。

(3) 環状路外径を変化させ、環状路にオゾン含有空気を供給しながら254nm光照射によりオゾンを分解するときの、供給ガス流量と残留オゾン濃度との関係を調べ、以下の結果を得た。

- ①全流量域において、供給ガス中のオゾンは254nm光照射により分解し、初濃度よりも低い値の残留オゾン濃度となる。しかも、流量が少ないほど分解が顕著である。
- ②同一流量では環状路外径が大きいほど分解反応が進行する。このことは、同一流量下ではガス流路の断面積が大きくなれば、一定時間に一定断面を通過するガスの線速度[cm/s]が小さくなって254nm光照射を長時間受けることと、環状路外径が大きいほど吸光量も増大して分解反応がより進行するためである。

$\ln\{(\text{残留オゾン濃度})/(\text{オゾン初濃度})\}$ とガス流量の逆数の関係は、露出長さと環状路幅が一定のとき、0を通る勾配負の直線となり、勾配の絶対値は露出長さに比例し、環状路幅に比例することを検証した。

装置設計上必要な、ガス流量の逆数、環状路外径、オゾン分解率の三者間相互の関係を容易に読み取ることができる図を実測値を基に作成した。

(4) 露出長さを変化させ、環状路にオゾン含有空気を供給しながら254nm光照射によりオゾンを分解するときの、供給ガス流量と残留オゾン濃度との関係を調べ、全流量域において、いずれの露出長さの場合も、初濃度よりも低い値の残留オゾン濃度となる傾向を明らかにした。

$\ln\{(\text{残留オゾン濃度})/(\text{オゾン初濃度})\}$ とガス流量の逆数 $1/V$ の関係は、 $1/V \leq$

2 min/lでは0を通り勾配が負の直線群となり、 $1/V > 2 \text{ min/l}$ では $1/V$ の増加に伴って直線関係を示さなくなり、 $1/V$ が一定では、露出長さが大きいほど分解量も多くなることを検証した。

さらに、直線群の勾配の絶対値 $k_{(L)}$ と露出長さ L の関係について、次に示す結果を得た。

- ① $L < 10\text{mm}$ では、 L の増加に伴う $k_{(L)}$ の増加の割合は極めて顕著である。
- ② $L \geq 10\text{mm}$ では、 L の増加に伴う $k_{(L)}$ の増加の割合は穏やかである。
- ③ $L \leq 80\text{mm}$ では、 $k_{(L)}$ はあまり変化しない。ここで、80mmは丁度フィラメント間距離に相当している。

第4章「二酸化炭素または水のオゾン化への影響」では、オゾンランプを内管とする二重管の環状路内に供給するガス中の二酸化炭素または水が、オゾンの生成や分解に及ぼす影響を測定・検討した。

(1) オゾンの生成に及ぼす二酸化炭素の影響を調べた結果、二酸化炭素の添加によりオゾン生成濃度が低下する効果はほとんど二酸化炭素による希釈作用であり、二酸化炭素特有のオゾン生成抑制効果は小さいことを示した。すなわち、二酸化炭素により希釈された分だけ酸素による吸光度が低下することで、ほぼ、生成濃度の低下が説明できた。

種々の流量における各酸素濃度および各二酸化炭素濃度での生成オゾン濃度の変化の観測から、生成オゾン濃度の極大値が2本の直線で表わされること、2直線から派生する操作線が引けることを示し、装置設計において、極大値以下のオゾン濃度を設計値とすることを選定可能にした。

(2) オゾンの生成に及ぼす湿度の影響について調べた結果、供給ガス流量 V が大きくなる、即ち $1/V$ が小さくなるほど、生成オゾン濃度は原料空気の湿度に依存しなくなることが確認された。逆に、 $1/V$ が大きいところで生成オゾン濃度が湿度の増加とともに減少するが、これは、オゾンが反応器内に滞留する時間が長くなり、その間に熱分解、器壁との接触分解、254nm光による光分解などの諸々の作用を受けることになり、これらに対する湿度の影響が現われた結果によるものと推論した。

湿り空気環境下でのオゾン生成装置設計に有用な、供給ガス流量、水蒸気分圧、および生成オゾン濃度比の三者間相互の関係式(4. 10. 4式および4. 10. 5式)を定めた。

(3) オゾンの分解に及ぼす湿度の影響では、相対湿度が高いほど残留オゾン濃度が低くなる傾向が認められた。また、同一湿度においては、供給ガス流量の逆数が小さいところ(0.5 min/l)では湿度の影響が無視できることが認められた。

湿り空気環境下でのオゾン分解装置設計に有用な、供給ガス流量、水蒸気分圧、

および生成オゾン濃度比の三者間相互の関係式(4. 17. 4式および4. 17. 5式)を定めた。
(4) 185nm光の照射のみによるオゾンの生成量を求めた。その結果、185nm光によるオゾンの生成量は、照射時間に比例することが分かった。

第5章「ジクロロジフルオロメタンのオゾン化への影響」では、オゾンを紫外線により生成または分解する場合、原料中に含まれるジクロロジフルオロメタン（通称フロン）、または、その他のハロゲン化アルキルが及ぼす影響について、三重管(図5. 2)を用いて測定・検討した。

(1) フロンに紫外線(185nmおよび254nm)を照射した場合の塩素生成について、三重管の中間層にフロンガスを供給し、紫外線(185nmおよび254nm)を照射した際に生成する塩素濃度と供給ガス流量の逆数 $1/V_F$ との関係を測定した(図5. 4)。その結果、 $1/V_F$ が 0~0.66 min/l 近辺までは一定の割合で塩素が生成され、フロンが分解されていた。その見掛けの速度を式で示した(5. 28式)。

$1/V_F$ の増加に伴って塩素の生成量は増加し、 $1/V_F = 10$ min/l では、塩素は 900 ppm にまで達した。

これらの反応機構を次の様に推定した。

① V_F が大きいときは生成する塩素濃度も低く、紫外線は殆ど全量がフロン12に吸収されて分解作用を及ぼす。

② V_F が小さくなると生成する塩素濃度が次第に増加し、紫外線の相当量が塩素に吸収され、その分だけフロン12の分解量が減少する。以上より、フロンは、紫外線により容易に分解して塩素を生成することを確認した。

(2) フロン気相透過後の紫外線(185nmおよび254nm) 照射によるオゾンの分解について、三重管の内層にフロン、外層に濃度一定のオゾン含有空気を送り、フロン気相を透過して紫外線(185nmおよび254nm)を照射した際の空気流量の逆数 $1/V_F$ と、オゾン初濃度 C_0 に対する残留オゾン濃度 C を求めることにより調べた(図5. 5)。

その結果、 $1/V_F$ が 0~0.5 min/l 近辺まではオゾンの分解は一定速度で進行し、その後、オゾン濃度の減少に伴って分解率も次第に低下した。その結果、オゾン生成に有効な185nm 光は内層のフロン気相に吸収されて外層のオゾン含有空気相にまで到達しないが、254nm光 はオゾン含有空気相にまで到達してオゾンの分解のみが起こると推察した。

(3) フロン含有オゾンへの紫外線(185nmおよび254nm) 照射によるオゾンの分解を調べた。紫外線非照射下でオゾン含有空气にフロンを混入した実験を行なったところ、オゾンは分解しなかった。次に、フロン混合空気気流に紫外線を照射した場合について実験し、フロンの体積百分率とオゾン生成率(5. 34式)の関係を求めた(図5. 6)。

その結果、フロン濃度の増加とともにオゾンの生成は低下する傾向を示した。また、その際に生成する塩素濃度とフロンの体積百分率との間に直線関係(5.35式)を見出した。フロン含有濃度が高くなると、生成する塩素濃度はこの直線関係の延長よりも低い値になる傾向が認められた。これは、フロンと塩素による紫外線 185nm 光の吸収・遮蔽作用によるものと考えた。

また、透過紫外線185nm光の放射強度 W は、生成する塩素濃度の増加とは逆に直線的に減少する傾向を示した(5.36式)。

以上より、以下の考察が得られた。

- ①フロンは紫外線185nm光を吸収することにより、オゾンの生成反応を妨害するとともに、自身も分解する。
- ②フロンの分解により生成した塩素は、オゾンの分解に寄与する(5.14～5.17式)。
- ③フロンおよび塩素は紫外線 254nm 光をほとんど吸収しないことため、オゾンの分解反応に対する影響は小さい。

第6章「温度による影響」では、オゾンの生成および分解に対する反応温度の影響について検討した。

(1)生成に及ぼす温度の影響では、55～500℃の範囲の反応温度について、供給ガス流量 V l/minと生成オゾン濃度 C (ppm)の関係を測定した結果、反応温度の増加にしたがってオゾンの生成が阻害されていく傾向が確認された(図6.3)。

また、各反応温度 t ℃と生成オゾン濃度の最大値 C_{max} との関係が直線式で得られ、 $55 \leq t \leq 300$ ℃の任意の温度における C_{max} の推定を可能とした(6.11式)。

(2)分解に及ぼす温度の影響では、50～275℃の範囲の反応温度について、オゾン初濃度 $C_0=10$ ppmを含む空気を二重管の環状路に供給し、紫外線照射の有無について残留オゾン濃度 C (ppm)を測定した(図6.7および図6.8)。

加熱のみの場合、各反応温度においてガス流量の少ないとき程オゾンの分解が進行し、高温程その度合いが大きかった。これは、反応器壁との接触分解などが高温な程進行しているためと推定される。紫外線254nm光照射の場合も同様の傾向であるが、加熱のみの場合に比して、低温部で分解がより一層進行していることが定性的に観察された。

種々の一定供給ガス流量での、加熱のみによるオゾン残留率を調べた結果(図6.9)、流量 V の減少と温度 T の上昇に伴ない、オゾン残留率 R_T が減少する傾向を示した。

また、分解率について検討した結果(図6.10)、 $1/V=0.1$ および 0.14 l/minのとき、 $t=150$ ℃付近から急激に増大すること、また、 $1/V$ が大きいところでは、温度による差が少なく、変化が緩やかなことが判った。

紫外線 254nm 光照射を併用した場合についても同様の実験(図6. 11および図6. 12)を行い、紫外線照射を併用した方がオゾン残留率が低い、即ち分解率が高いことを示した。さらに、種々の反応温度における紫外線照射の有無による分解率の差を調べ、加熱によるオゾンの分解量は温度上昇に伴い大きく増加するが、紫外線254nm 光による分解量の温度上昇に伴う増加は比較的少ないことを明らかにした(図6. 13)。

また、本実験について、オゾンの加熱分解反応について速度論的検討を行なった結果、分解反応は2次反応であると判断した。

第7章「閉鎖系室内におけるオゾンの生成・分解に対する市販装置の性能評価」では、前章までの実験を基に、実用的な閉鎖系室内におけるオゾンの生成・分解に関する各種実験を行い、以下の結論を得た。

(1) 閉鎖系箱内でのオゾンの分解

閉鎖された実験箱内でオゾンの自然分解および光分解操作を行い、壁表面材質、壁面積、箱容積が分解反応に及ぼす影響を調べた。

①ポリエチレンシート張り中箱内でのオゾンの自然分解では、異なるオゾン初濃度での自然分解を行い(図7. 1および図7. 2)、誘導期が存在することから、ポリエチレンシート表面はオゾン分解に対し不活性で、かつ、気相におけるオゾン分解も極めて遅いこと、また、誘導期後は、ポリエチレン壁面を持つ箱内でのオゾンの自然分解が1次反応形式であり、オゾン初濃度に関係無く一定の割合で分解が進行すると考えた(7. 1式)。

②ポリエチレンシート張り中箱内でのオゾンの光分解では、異なるオゾン初濃度での254nm 光による分解を行い、誘導期が存在しないことや、オゾン初濃度が小さいときほど分解速度が大きいことなどを示した(図7. 3および図7. 4)。

③ベニヤ板箱内でのオゾンの自然分解では、大きさの異なるベニヤ板箱内で一定のオゾン初濃度からの自然分解を行い(図7. 5および図7. 6)、誘導期は見られないことや、1次反応であることを確認した。

また、反応器の容積 V_B と壁面積 S の関係について吟味し(図7. 7および7. 8～7. 10式)、1次反応式の勾配は S/V_B に比例すると推定した。

④ベニヤ板箱内でのオゾンの光分解では、大きさの異なるベニヤ板箱内で一定のオゾン初濃度からの光分解を行い(図7. 8および7. 11～7. 13式)、誘導期が見られないこと、光分解と壁面での自然分解とが同時に進行することを推論した。

また、箱の容積と分解反応初期速度との関係を調べ、初期速度は容積の逆数にほぼ比例することを示した(図7. 9および図7. 10)。

(2) 小部屋でのオゾンの分解については、市販のオゾン分解装置を使用し、実用的な

空間として容積約 4.5m^3 の小部屋を設定して、実用レベルのオゾン濃度の環境を制御出来るか否かを調べた。

①異なるオゾン初濃度からの自然分解では、反応はオゾン濃度の1.5次(図7.14および7.15式)であった。この結果は、小部屋がモルタル壁とコンクリート床であることから、壁面へのオゾンの吸着による分解をモデルとして説明できた(図7.17 および7.20式)。

②異なるオゾン初濃度からの光分解では、反応は1次反応で進行することを明らかにした(図7.19および7.21式)。

③異なるオゾン初濃度からの異なる機種での光分解では、反応初期速度 r (ppm/min) とランプ電流 i (A) との関係を吟味した結果、 r/i は i に対して直線関係となることを示した(図7.21)。

④一定のオゾン初濃度からの異なる灯数のオゾンレスランプでの光分解では、反応は1次であることを明らかにした(図7.23 および 7.22~7.26式)。

また、分解が90%終了した時間 $\tau_{0.9}$ と点灯ランプ数の関係を調べ(図7.24)、直線関係を示したことから、点灯ランプ数の増加に対して $\tau_{0.9}$ は一定の割合で減少し、設計上便利であると言えることを示した。

(3) 大部屋でのオゾンの分解では、部屋の大きさを約 54.2m^3 にスケールアップして実験を行なった。

大部屋での異なるオゾン初濃度からの自然分解および光分解を行い(図7.25)、自然分解は1.5次反応、光分解は1次反応であることを示した(図7.26および図7.27)。また、小部屋での実験と同様に、各々の機種の反応初期速度 r (ppm/min) とランプ電流 i (A) との関係を吟味した結果、 r/i は i に対して直線関係(図7.28)となることを示した。

(4) 小部屋および大部屋でのオゾンの生成については、オゾンの生成反応と壁面での自然分解反応が同時に進行することから、これまでの実験結果を手掛かりにして、本研究の最終実験としての、室内での異なる条件でのオゾンの生成反応を行い、市販オゾン化装置の性能評価を試みた。

①小部屋でのオゾンの生成では、同一機種のオゾンランプ1~5灯を点灯してオゾンを生じた結果(図7.29)、いずれの場合も、ランプ点灯後20分間はオゾン濃度の上昇が著しいが、その後は増加の割合が減少し、定常濃度に1次形式で到達することを確認した。

次に、異なる3機種によるオゾンの生成を行い(図7.31)、同一機種でランプ灯数が異なる場合と同様の傾向を示すことを確認した。オゾン生成の速度論的検討を行なった。また、速度定数や、ランプ入力(電流)と見掛けのオゾン生成反応初期速度

の関係についても考察を行なった(図7.33~7.36 および7.39~7.43式)。

②大部屋でのオゾンの生成では、異なる3機種によるオゾン生成を行い(図7.37)、オゾン生成速度形式、速度定数、ランプ入力(電流)と見掛けのオゾン生成反応初期速度の関係などの考察を行なった(図7.38~7.42および7.44~7.48式)。

(5) 閉鎖系室内に供給できるオゾン濃度について

一般の実験室や倉庫、作業場などの閉鎖された室内にオゾン発生機を設置した場合に到達出来るオゾン濃度についての実験式を、模式図による考察から求め(7.49~7.52式)、その実験式(1次反応形式)が実測値に適応しているかを、ベニヤ板張箱や小部屋での実験結果について検討し、その妥当性を示した(図7.43, 図7.44および7.53~7.55式)。

次に、オゾンの生成についてのランプ電流総量と観測定常オゾン濃度との関係を示す実験式を求め(7.56~7.58式)、ランプ1灯の場合は、小部屋・大部屋共に比例関係を示すこと、小部屋での同一機種並列では、ランプ数の増加に応じて観測定常オゾン濃度もほぼ比例して増加することを明らかにした。

さらに、3機種について実験室の容積と観測定常オゾン濃度の関係を調べ(図7.46)、実験式を定め(7.59~7.61式)、3機種についての、室容積に対する到達可能な定常オゾン濃度の関係を即座に読み取ることができる関係を得た。

(6) 種々のオゾン生成装置の性能の比較

オゾン生成装置としての性能評価を、異なる機種間において比較吟味するため、生成オゾン量は空気流滞留時間と254nm紫外線の放射強度の積、すなわち254nm紫外線量に比例すると見なし、第6章までの実験で用いた小型ガラス製二重管装置群を含む3つのグループに分けて比較した。

その結果、本章で使用した市販装置は、小型ガラス製二重管装置群のオゾン生成能力と比較すると、機種によっては改良の余地があることを示した(図7.47)。

8.2 研究の推移と今後の展望

近年、紫外線によるオゾンの生成・分解に関する研究は光化学的、反応速度論的な立場からの分子・原子レベルの詳細な報告も見られる様になった。しかし、それらの研究報告を紫外線ランプメーカーやオゾナイザーメーカーが実際の装置設計に応用するには余りにも専門的過ぎて、十分に適用できる状況ではなかった。

オゾン濃度がppm単位のオゾン含有ガスをオゾン化装置内に出し入れする場合には、反応部内表面の材質自体および内表面に付着する微量の不純物とオゾンの反応が考えられるが、特に不純物の場合には、これを定量しなければオゾンの分解量

を算出することができない。また、気体オゾンの自己分解の反応機構の解明が確立されていないことから詳細な定量的な議論が困難である。特に、オゾンと原料中に含まれる気体水分との反応では、 HO_3 、 O_2^- 、 $\text{HO}_2\cdot$ （ヒドロペルオキシラジカル）、 $\text{OH}\cdot$ 、 H_2O_2 などの諸物質が生成して、 $\text{HO}_2\cdot$ が開始剤として連鎖反応するとも言われているがその詳細は定かではない。

本研究はガス流量(l/min)を基本として色々な要因を詳細に測定し、その結果に対して必要に応じて光化学的、反応速度論的な文献値を参考にして考察・解析を行ない、種々の関係式・線図および新たな知見を得ることが出来た。これにより実際のオゾン化装置の設計・製作の具体的な手掛りを与えるという初期の目的を達成した。

今後はこの基礎的データを基にして、反応工学的な解析によって普遍的・定量的な関係式などが誘導、解明されていくものと思われる。また、光化学的・反応速度論的な立場から設定した系による詳細な実験により、種々の素反応や数値が明らかにされて、光によるオゾン化全体の反応機構や反応の進行の難易さなどが、より詳細に解明されるものと思う。

一方、ランプメーカーに於いても、強光度のUV-C水銀ランプの開発研究に、より一層の力を入れ始めてきた。

この様に各方面の進歩により、低濃度少量オゾンの生成と分解がさらに容易になり、その利用も益々盛んになっていくものと思う。

謝 辞

本学位論文を作製するにあたり、以下の先生方に御指導を賜りました。

東京工業大学 原子炉工学研究所教授 富安 博 博士、
信州大学 繊維学部 感性工学科教授 森川 陽 博士

ここに謹んで感謝の意を表します。

また、本学位論文をまとめるにあたり、多々御指導を賜りました 東京工業大学
名誉教授 谷口雅男 博士 に深甚なる謝意を表します。

さらに、基礎実験を行なうにあたり、低圧水銀ランプをはじめとする各種実験資
材の提供など、物心共に多大なる御支援を頂きました、東洋電子興業株式会社社長
色川節夫 氏、ならびに、市販装置の性能測定・評価を行なうにあたり、試験装置や
測定機器の貸与などに多大なる御協力を頂きました、株式会社田村金属製作所社長
田村三郎 氏 に心からの謝意を表します。