

オゾンの発生と応用

杉 光 英 俊

はじめに

オゾンというと、今日成層圏のオゾン層が頭に浮かぶ。オゾンは紫外線の吸収能力が大きく、地上10~50kmの高空にあるオゾン層は、宇宙から飛来するエネルギーの高い紫外線を吸収し、地上の生命を保護している。しかし同時に、オゾンは実生活にも極めて有用な物質である。オゾン分子 O_3 が、酸素 O_2 にもう1個の酸素がついていることからわかるように、オゾンは極めて酸化力が強く、しかも分解生成物が無害な酸素であるという利点がある。その強力な酸化作用と殺菌作用は、上水、プール、下水、排水の浄化、また食品殺菌、電子部品洗浄、養殖などの多方面に応用されている。本稿は筆者の最近の発表をもとに再構成したもので、次の3章からなる^{1),2)}。

第1章 オゾン：オゾンとは何か

第2章 オゾナイザの原理：空気や水からどうしてオゾンができるのか

第3章 オゾン応用技術の展望：オゾンはどこに利用されているか

第1章 オゾン

“オゾンとは何か”

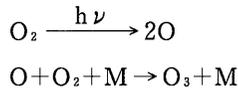
1・1 オゾンの存在

オゾンは、時々コピー機械の近くでかすかに感じることもある生臭い酸化性の気体である。1840年硫酸の電解中にシェーンバインによって発見され、特異な臭いから、ギリシャ語の“臭気”の意味である“オゾン”と命名され

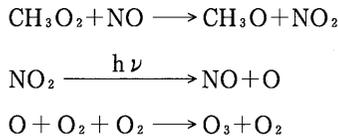
た。成層圏のオゾン層では15ppm以上の高濃度に存在している。

地表でのオゾン濃度は通常極めて低く 10^{-8} vol%以下である。以前は空気の清浄な郊外に多いとされていたが、近年は逆に都会での光化学スモッグによる増加が問題になっている。ただし、光化学スモッグに見られる急性の障害や目の刺激等はアクロレインなどの有機過酸化物による。オキシダントという言葉は、もともとは測定に用いる沃素イオンを酸化する気体という意味であり、この中には有機過酸化物や窒素酸化物等も含まれているが、これらしばしばオゾンと混同されているようである。

自然界のオゾンは、一般には紫外線によって発生する。酸素分子が波長200nm以下の紫外線を吸収すると、酸素原子に解離し、これが酸素分子に再結合することによりオゾンが生成する。



ただし、光化学スモッグにおけるオゾンの生成はつぎのスモッグ反応と呼ばれる連鎖反応による。



すなわち、大気中の有機過酸化物と酸化窒素との反応によって二酸化窒素が生じ、これが光分解されて生じた酸素原子が、オゾンをつくる。生じた一酸化窒素は再び最初の反応で二酸化窒素をつくるので、連鎖的にオゾンが生成される。

もう1つの自然界での発生は放電プラズマによるものである。雷や電気スパークにおいては、5eV以上のエネルギーをもつ電子と酸素分子の衝突が起こることによって、同様に酸素が解離してオゾンが生成する。このことについては、次章で詳しく述べる。

1・2 オゾンの化学

オゾンは酸素の同素体で3個の酸素原子からなる常温で微青色の気体である。分子式O₃で、分子量48、融点-193℃、沸点-112℃。不安定で酸化力が強く、常温でも自然に分解して酸素にかわる。基底状態のオゾン X¹A₁ の分子構造は結合角116度の二等辺三角形型で・0-0-0・のピラジカル構造をもつ³⁾。254nmを中心とする紫外線を強く吸収し、この性質がオゾン層の主な役割を担っていると同時に、オゾン濃度の測定にも利用されている。表1.1にオゾンの代表的物性をあげた。

表1.1 オゾンの物理定数

分子量		48
沸点	°C	-111.9
融点	°C	-193
密度0℃	g/l	2.144
臨界温度	°C	-12.1
臨界圧力	atm	54.6

表1.2にオゾンの酸化力を他の酸化剤と比較した。数値が大きいほど酸化力が大きいことを表わす。これより、オゾンが塩素よりもはるかに大きな酸化力をもつことがわかる。化学的オゾン測定法は、普通この酸化力を利用している。

表1.2 酸化電位 (V) 25℃

フッ素	$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	2.87
オゾン	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$	2.07
過酸化水素	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1.77
過マンガン酸	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$	1.67
二酸化塩素	$ClO_2 + e^- \rightarrow ClO_2^-$	1.50
次亜塩素酸	$HOCl + H^+ + 2e^- \rightarrow Cl^- + H_2O$	1.49
塩素	$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1.36
酸素	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1.23

1・3 オゾンの毒性とオゾン利用の安全性⁴⁾

オゾンの生体毒性研究は動物実験ではかなり広く行われており、高濃度で

は肺繊維間物質の破壊、肺細胞内 DNA, RNA の変化、放射性物質様特性による細胞の老化現象等が明らかにされているが、発ガン性は認められていない。表 1.3 に主な症状を示した。具体的には空気中にオゾン0.1ppm程度

表 1.3 オゾン暴露による人体への影響

濃度/ppm	人体への影響
0.02-0.05	特有の臭いがわかる
0.06	慢性肺疾患患者の換気能影響なし
0.1-0.3	鼻, 喉の刺激がある
0.6-0.8	胸痛, せき, 呼吸困難, 気道抵抗増加 換気能低下
1-2	疲労感, 頭重 (1-2時間で)
10	呼吸困難, 肺水腫 (数十分で)
15-20	肺水腫で死亡の危険がある (約2時間で)

のものを2時間吸入すると肺活量は20%減少し、1~2 ppmを1~2時間吸入すると粘膜、中枢神経に障害が起こり、数時間では思索が混乱する。また3 ppmでは気管支を刺激し、二酸化窒素中毒に似た肺水腫を起こすといわれる。一般に作用は他の酸化性物質との共存で増大し、オゾン発生試料に空気を用いた場合は酸化窒素が毒性発現に大きく関わっているとの見方もある。

オキシダントの公害防止環境基準は1時間値0.06 ppm (米国は0.08 ppm)、労働衛生における作業場のオゾンの許容濃度は0.1 ppm (8時間 TWA 値: Time Weight Average, 日本産業衛生学会 日本産業医学会)である。この濃度は CO 50, Cl₂ 1.0より小さく、ホスゲン0.1 ppmに匹敵する。

しかし幸いにも、オゾンは強い特異臭をもち、許容濃度のおよそ1/10~1/5である0.01~0.02 ppm前後で感知されるから、実際面での危険性はそれほど大きくないともいえる。また、オゾン処理は基本的には酸素による酸化であり、未知の有毒物質が副生する危険性はそれほど大きくはない。しかし、オゾン発生機が一般生活に普及していく場合は、オゾン自体のみでなく、オゾンと他の物質との相互作用をふくめて健康面への配慮が十分になされる必要がある。

第2章 オゾナイザの原理とオゾン生成反応

“空気や水からどのようにしてオゾンができるのか”

オゾンの代表的な製造方法は紫外線式，放電式，水電解式の3種である。これまで工業的規模のオゾナイザはもっぱら放電式であったが，最近小規模施設で水電解式の利用が著しい。ここでは，まず放電式について研究の状況を述べ，その後水電解式オゾナイザについて概説する。反応式に付記した速度定数(300K)の中，大部分は筆者が最近まとめた表から⁵⁾，電子衝突の速度定数($E/N = 100 \text{ Td}$)は最近の論文より抜粋したものである⁶⁾。なお，単位は二次反応で cm^3s^{-1} ，三次反応では cm^6s^{-1} とした。

2・1 放電式オゾナイザにおけるオゾン発生

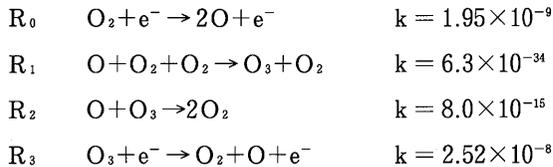
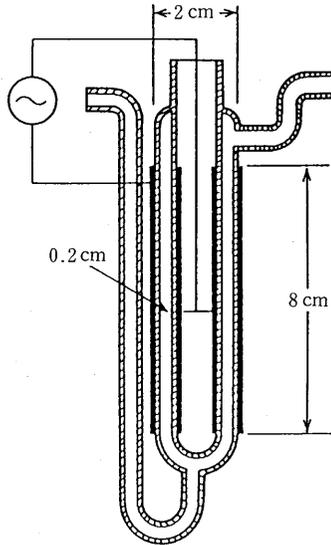
2・1・1 オゾン発生の原理

放電式オゾナイザの中でも，古くから研究がすすめられている無声放電式を中心に研究の現状を述べる。最近沿面放電式や，金属細線充填式など，いくつかのタイプの異なるオゾナイザも開発されているが，オゾンを発生させる原理は同じである。

図2.1に典型的な同軸二重円筒型のSiemens型と呼ばれる無声放電式オゾナイザを示した。この形式のオゾナイザは，一般に電極の一方，または両方をガラスやセラミックス等の誘電体で被覆した構造が特徴となっている。このような電極を1~2mmの空隙で対向させ，10~20kV，50~2kHz程度の交流を印加すると，空隙全体に薄青色に光る微細な放電が発生し，そこに酸素を含む原料気体を流すことによりオゾンが得られる。

図2.2は，図2.1のオゾナイザに0.1~0.7atm程度の酸素を流した場合のオゾン発生特性， R_0 から R_3 式までが説明に用いられた反応機構である⁷⁾。

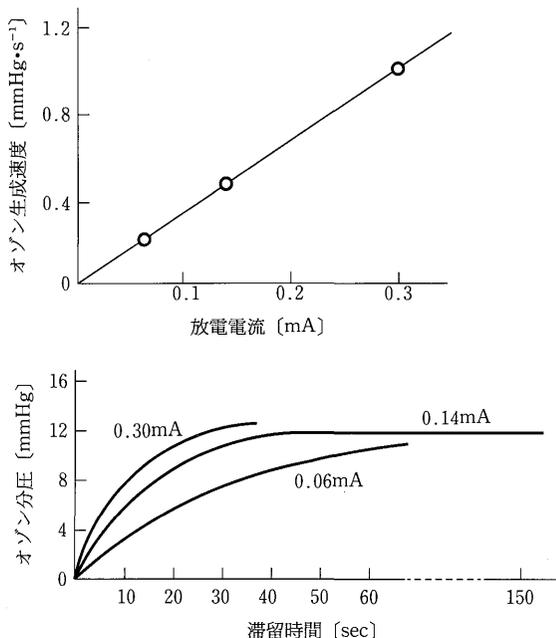
図2.1 ジーメンスタイプオゾナイザ



電子衝突によって生じた R_0 式の酸素原子が周囲の酸素分子と結合してオゾンを生成する。発生する酸素原子の量は電流に比例するから、オゾン濃度が低いときは、オゾン発生量も電流に比例する。オゾン濃度が高くなると、 R_2 、 R_3 式による分解速度が大きくなり、ついにはオゾン濃度の増加がおこらなくなる放電平衡の状態に達する。

以上の説明は、放電によるオゾン発生に対する基本的な考え方である。しかし、実際の反応は、このように単純なものではなく、今日もおお検討が行われている。概略を以下に紹介する。

図2.2 ジーメンスタイプオゾナイザ(図2.1)におけるオゾン発生特性(Devins, 1956)



2・1・2 無声放電反応の特質

反応面からみたオゾン発生の特徴を図2.3に示した。放電は印加電圧の半周期ごとに、電極上の微小点でパルス的に起こる。この電気的特質は、オゾナイザが空隙とガラスの直列静電容量とする部分放電の等価回路でおおよそ理解することができる⁸⁾。表2.1に反応解析によく用いられる微小放電のパラメーター例を示した。反応面からみた特徴は、雰囲気温度がほぼ室温に保たれていることと、反応が各微小放電ごとに終了していることである。このような非連続的反応系においては、滞留時間 Δt 当りのオゾン濃度の増加 $\Delta O_3/\Delta t$ は滞留時間 Δt 内における放電の繰り返し頻度の関数となり、反応速度解析における微分式 $d[O_3]/dt$ とは一致しない。実際の $d[O_3]/dt$ に相当する値は、全電極面を瞬間的に放電させる単発無声放電法によりはじ

図 2.3 無声放電とオゾン発生状況

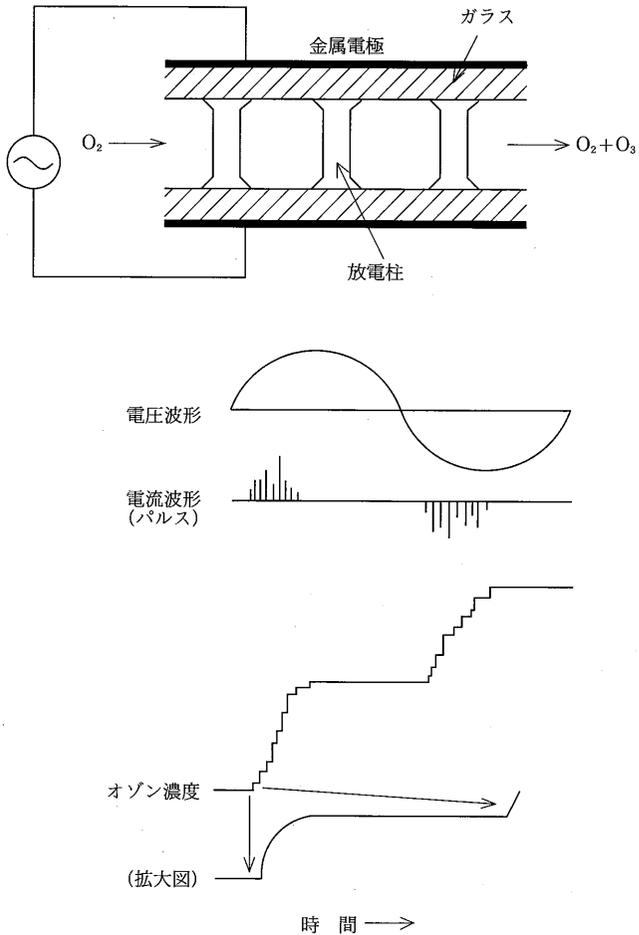


表 2.1 微小放電のパラメーター例

放電柱半径	$= 100 \mu\text{m}$
気体密度	$= 2.4 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$
電子密度	$= 10^{14} \text{cm}^{-3}$
換算電界 E/N	$= 100 - 200 \text{Td}$
電子エネルギー	$= 5 - 10 \text{eV}$
ガス温度	$= \text{約} 300 \text{K}$

めて測定された⁹⁾。

2・1・3 酸素原料オゾナイザにおける反応

[1] 電子衝突による酸素活性種の生成

反応解析に必要な酸素分子のポテンシャルエネルギー曲線を図2.4に、酸素原子、分子の主な励起準位を表2.2および表2.3に示した¹⁰⁾。酸素分子の基底状態は $X^3\Sigma_g^-$ で、熱解離エネルギーは5.1eVである。

図2.4 酸素分子のポテンシャルエネルギー曲線 (Schöfield, 1979)

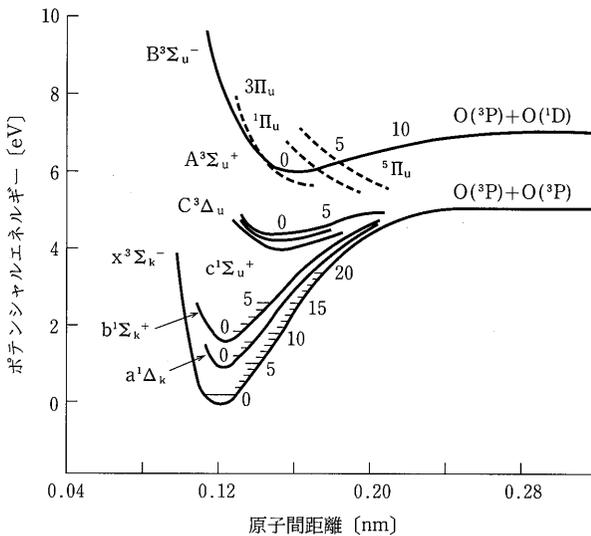


表2.2 酸素原子の電子励起状態

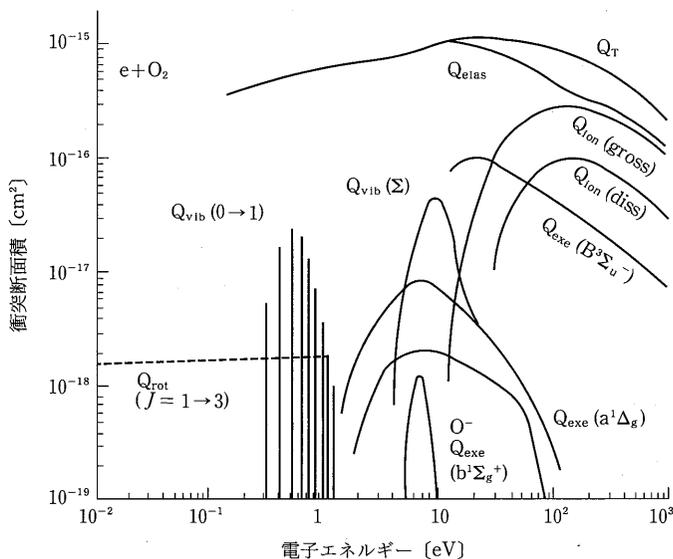
電子配置	項	J	エネルギー/eV
1S²2S²2P⁴	³P	2	0
		1	0.01965
		0	0.02808
	¹D	2	1.96728
	¹S	0	4.18958

図2.5に酸素分子の電子衝突断面積を示した¹¹⁾。フランクコンドン遷移では酸素分子の解離は約6eVで起こり、基底状態の $O(³P)$ 原子、または励

表 2.3 酸素分子の電子励起状態

準位	$X^3\Sigma_g^-$	$a^1\Delta_g$	$b^1\Sigma_g^+$	$C^3\Delta_u$	$A^3\Sigma_u^+$	$c^1\Sigma_u^-$	$B^3\Sigma_u^-$
励起電圧/eV	0	0.977	1.63	4.26	4.34	4.49	6.12
垂直励起電圧/eV	0	0.98	1.63	6.1	6.1	6.1	8.4

図 2.5 酸素分子の電子衝突断面積 (Ichikawa ほか, 1989)



起状態の $O(^1D)$ 原子に解離する。

プラズマ反応の解析においては、荷電粒子衝突の反応速度論的取扱いが問題になる。いま、酸素分子と電子との非弾性衝突で生成する励起酸素種を O_2^* で表すと、

$$d[O_2^*]/dt = k_0[e^-][O_2]$$

となる。電子エネルギー ϵ 、分布関数を $f(\epsilon)$ 、励起断面積を σ 、電子のランダム速度を v_r とおくと、 k_0 は次式で表される¹²⁾。

$$k_0 = \int v_r \sigma(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon$$

一方、電子の平均密度 $[e^-]$ は、電子のドリフト速度 v_e 、全電流に対する電子電流の割合 κ 、放電面積 S 、空隙長 L 、放電電力 W 、平均電界 $E(=V/L)$ および電子の電荷量 q の諸量を用いて、次のようになる¹³⁾。

$$[e^-] = \kappa W / S v_e q E L$$

$\sigma = k_0 / v_e$ の関係があるから、 N を粒子密度として、

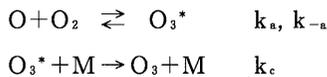
$$d[O_2^*]/dt = k_0 [e^-][O_2] = \frac{\kappa \sigma W ([O_2]/N)}{S q (E/N) L}$$

すなわち、 k と、換算電界 E/N 、その関数である σ 、酸素分圧 $[O_2]/N$ を知ることによって、 O_2^* の発生速度を評価することができる。

R_{0a}	$e^- + O_2 \rightarrow O_2(a\Delta_g) + e^-$	$k = 6.96 \times 10^{-10}$
R_{0b}	$e^- + O_2 \rightarrow O_2(b\Sigma_g) + e^-$	$k = 1.62 \times 10^{-10}$
R_{0c}	$e^- + O_2 \rightarrow O_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow e^- + O(^3P) + O(^3P)$	$k = 1.95 \times 10^{-9}$
R_{0d}	$e^- + O_2 \rightarrow O_2(B^3\Sigma_u^-) \rightarrow e^- + O(^3P) + O(^1D)$	$k = 1.26 \times 10^{-9}$

[2] オゾン生成反応

一般に考えられているオゾン生成反応 $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ は、



の連続した過程からなる。 M は第三体といわれ、 O_3^* の余剰のエネルギーを吸収する物質であればなんでもよい。酸素を基準に添加気体 A の第三体効率 ε をとれば、この混合気体における酸素原子の消滅速度は k_1 を酸素基準の速度定数として、

$$-d[O]/dt = k_1 [O][O_2][M] \quad [M] = [O_2] + \varepsilon [A]$$

となる。表 2.4 に、 ε の値をあげた¹⁴⁾。 O_3^* 濃度に定常状態の仮定を適用すると、 O_3 生成速度は、

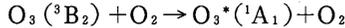
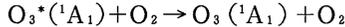
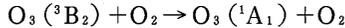
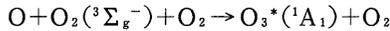
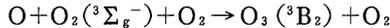
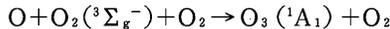
表 2.4 O+O₂+M→O₃+M における M の第三体効率

M	O ₂	He	Ar	N ₂	CO ₂	N ₂ O	CF ₄	SF ₆	H ₂ O
ε	1.0	0.62	0.62	0.86	2.3	2.3	2.5	5.2	9.2

$$d[\text{O}_3]/dt = k_a[\text{O}_2][\text{M}]/(k_{-a}+k_c[\text{M}])$$

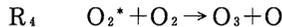
となり、常圧下におけるオゾン生成の速度は、酸素原子の消滅速度に一致していると思われていた ($k_{-a} \gg k_c[\text{M}]$)。しかし、観測されたオゾンの生成速度は、酸素原子消滅速度に比べて著しく遅く、これを説明するためいくつかの機構が提案されている。

その一つは、再結合の後、さらに何段階かの励起オゾンの緩和過程が存在するというものである^{15),16)}。最近、この過程のみでは、なお説明が困難であるとして、さらに新しい機構が提案されている^{17),18)}。



すなわち、励起状態のオゾン O₃(³B₂)、O₃* および基底状態の O₃(¹A₁) の 3 種が一定割合で同時に生成するという複雑な機構である。

一方、全く別の、O 原子を経由しない生成機構の寄与も提案されている⁹⁾。

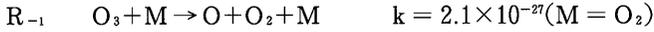


ここで、O₂* はまだ同定されていないが、電子励起酸素、O₂A(³Σ_u⁻)、A(³Δ_u)、c(¹Σ_u⁻)、または高振動励起酸素とされる。

なお電流効率の値からみてイオンを経由する反応の寄与は小さい。

[3] オゾンの分解反応

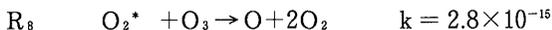
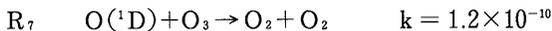
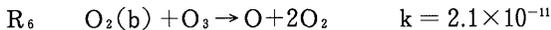
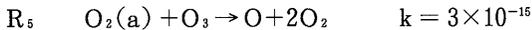
気相におけるオゾンの熱分解は簡単には、次の反応機構によるとして説明されている。



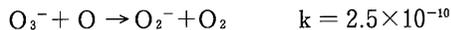
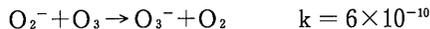
$$-d[O_3]/dt = 2k_{-1}k_2[O_3]^2[M]/(k_1[O_2][M] + k_2[O_3])$$

すなわち、オゾンの熱分解速度は、過剰酸素下では酸素濃度に逆比例し、オゾン濃度については二次である¹⁹⁾。

放電場ではさらに、次のような反応過程が重要になる²⁰⁾。



電子付着によって生じた負イオンがオゾンを解離する可能性もある。



このような励起種の反応は次のような失活反応との競争にある。

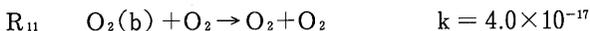
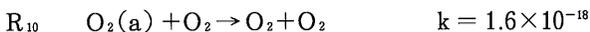
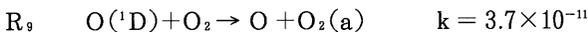
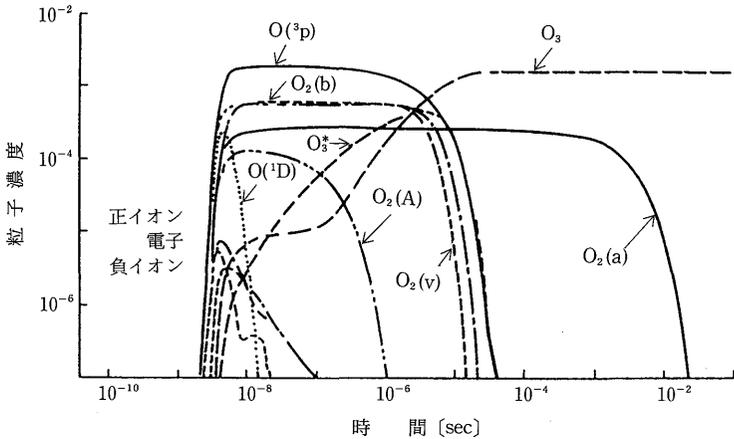


図2.6に酸素中で70種の反応を考慮したシミュレーション例を示した²¹⁾。各種励起種が放電後数 ns オーダで発生し、その後ゆっくりとオゾンが生成する様子が計算されているが、実測との対応はまだ十分とはいえない。

図2.6 酸素中放電における粒子濃度変化 (Eliasson ほか, 1987)



2・1・4 空気原料オゾンナイザにおける反応の特徴

一般に、純酸素における最大オゾン生成効率は、ほぼ200 g/kwhで、空気原料では約半分の100 g/kwhである。空気中の酸素は21%にすぎず、窒素から酸素へのエネルギー移動の寄与が推定されている^{22),23)}。窒素分子のポテンシャルエネルギー曲線を図2.7に、また窒素分子の励起準位を表2.5に示した²⁴⁾。

窒素分子の基底状態は $X(^1\Sigma_g^+)$ で、それより6.2eV上に $A^3\Sigma_u^+$ 、さらにその上に $B^3\Pi_g$ 、 $C^3\Pi_u$ 等がある。これらの励起分子は、いずれもオゾン生成に寄与するが、N原子はNOを生成し、これが高次のNO_xになるとともにオゾン破壊する。通常NO_xの生成量はオゾンの1%程度である。

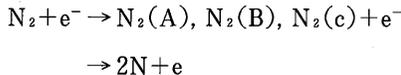
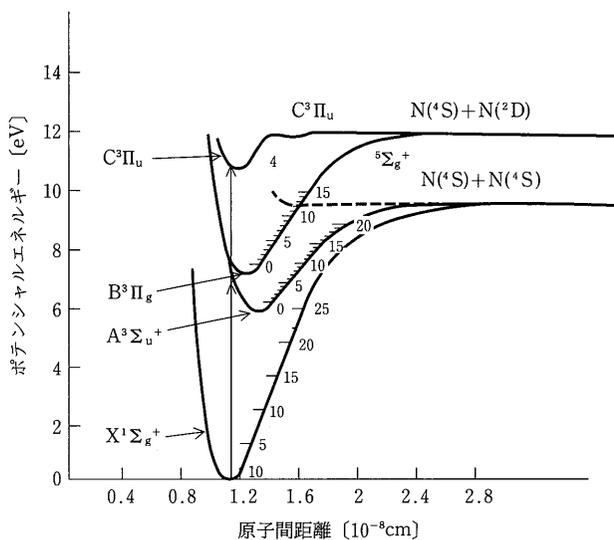


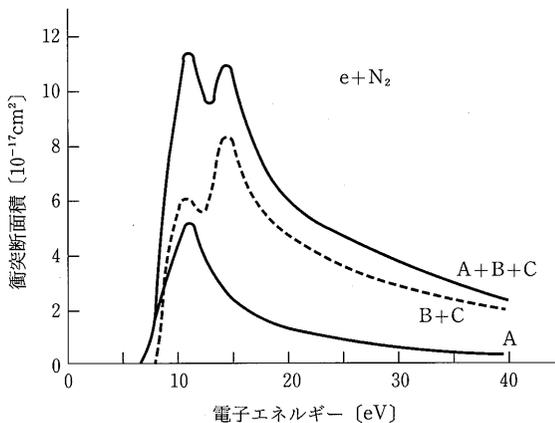
表2.5 窒素分子の電子励起状態

準位	$X\Sigma_g^+$	$A^3\Sigma_u^+$	$W^3\Delta_u$	$a^1\Sigma_u^-$	$a^1\Pi_g$	$w^1\Delta_u$	$E^3\Sigma_u^+$
励起電圧/eV	0	6.17	7.32	8.52	8.54	9.02	11.88

図 2.7 窒素のポテンシャルエネルギー曲線と電子衝突断面積 (Bekefi, 1976)



(a) ポテンシャル曲線

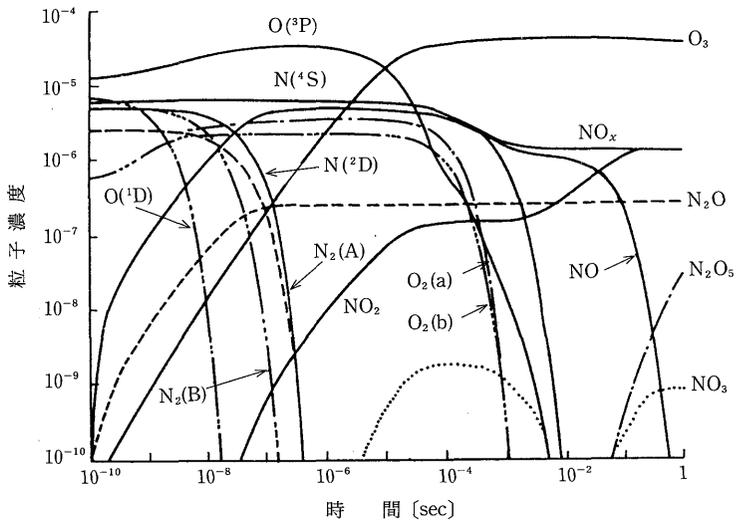


(b) 電子衝突断面積

R ₁₂	$N_2(c) + O_2 \rightarrow 2O + N_2$	$k = 2.7 \times 10^{-10}$
R ₁₃	$N_2(B) + O_2 \rightarrow$	$k = 1.1 \times 10^{-10}$
R ₁₄	$N_2(A) + O_2 \rightarrow$	$k = 3.8 \times 10^{-12}$
R ₁₅	$N + O_2 \rightarrow NO + O$	$k = 8.9 \times 10^{-17}$
R ₁₆	$N + O_3 \rightarrow NO + O_2$	$k = 1 \times 10^{-16}$
R ₁₇	$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$	$k = 1.8 \times 10^{-14}$
R ₁₈	$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$	$k = 3.2 \times 10^{-17}$
R ₁₉	$O + NO_2 \rightarrow NO + O_2$	$k = 9.7 \times 10^{-12}$
R ₂₀	$NO_2 + NO_3 + N_2 \rightarrow N_2O_5 + N_2$	$k = 2.7 \times 10^{-30}$
R ₂₁	$O + N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + O_2$	$k < 3 \times 10^{-16}$

図 2.8 はさらに多くの反応を考慮した空気原料に対する計算結果の一例である²⁵⁾。

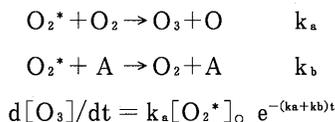
図 2.8 空気の放電後の粒子濃度変化 (Kogelschatz ほか, 1984)



2・1・5 添加気体の影響

オゾン生成効率向上のために、原料気体中に、Ar, He, SF₆等種々の気体を添加する試みが行われている²⁶⁾。純酸素を超える効率は得られていないが、反応面ではいくつか興味ある結果が報告されている。

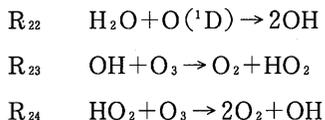
オゾン生成が R₁ 反応によるものだけであれば、第三体効果の大きな物質ほどオゾン生成量の増加が期待される。しかし、現実には速度は大きくなるものの、生成量は逆に小さくなる。この説明に、次の競争反応が提案されている。



オゾン前駆物質の失活は最終 O₃ の減少とみかけのオゾン生成速度増加を同時に説明する²⁷⁾。空気に微量の SF₆ を添加した場合には、N₂^{*} 発光の増大とともに大幅な生成量の増加が見られるのに対し、純酸素には効果がないことから、励起窒素の寄与が確認された^{28), 29)}。

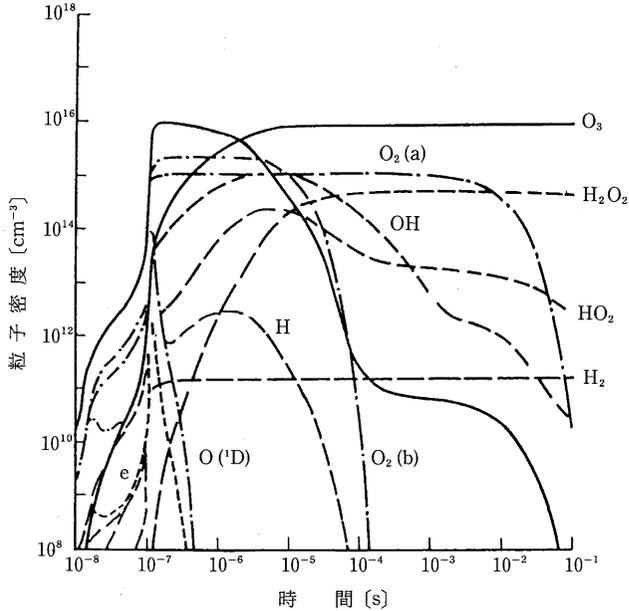
2・1・6 水分の影響

原料気体に水分が含まれていると、オゾン収率は著しく低下する^{30), 31)}。実際のオゾナイザでは露点 -50℃までの乾燥で運転されているのが普通である。図 2.9 に酸素原料に 1,000 ppm の水分を加えたときの計算結果を示した⁶⁾。収率低下の主な原因は O(¹D) と H₂O の反応により生成した OH によるオゾンの分解と考えられる。



水分が空気に含有されている場合は、全反応はさらに複雑になって収率の低下も一層大きなものになる。

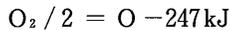
図2.9 水分含有酸素中の粒子密度変化(池部ほか, 1989)



電極ガラス表面抵抗の減少も放電状態に影響を与えて収率を低下させるが、微量水分については反応の影響の方が大きい³¹⁾。

2・1・7 放電式オゾンナイザのエネルギー収率

オゾンナイザのエネルギー収率を考える場合、放電電力のみを考える場合と、システムとして考える場合があるが、ここでは前者について検討する。一般にとられているオゾン収率の理論値1,200 g/kwhは、オゾン生成熱 $\Delta H = 247 - 105 = 142 \text{ kJ/mol}$ から計算された値である。この理論値からオゾン収率を計算すると、実際のオゾンナイザは数%の効率でしかない。



もし、上式の247kJが必要エネルギーとすれば、690 g/kWhが理論上限と

なる。

酸素原子が放電中のなだれ電子と酸素分子の衝突によって起こると仮定した場合のエネルギー収率は次式となる³²⁾。

$$\eta = (\phi K/P)/q(E/P)N_A$$

ここで、 ϕK は1個の電子が1cm移動するときの単位時間当たりのオゾン生成数、 q は電子の電荷量、 E/P は換算電界、 N_A はアボガドロ数である。これに、実測の E/P を入れて最大収率を計算すると、空隙長0.1cm、1 atm O_2 中で $\eta = 220 \text{ g/kWh}$ となり、経験的に知られている最大収率に一致する。

電子衝突のエネルギー配分を考慮した収率は次式となる。

$$\eta = 2k_a/(qV_dE/N)$$

ここで、 V_d は電子のドリフト速度である。解離速度定数 k_a が R_{0c} と R_{0d} の和であるとして上式を計算し、上限を求めると約400 g/kWhの値となる。

2・1・8 最高オゾン濃度

すでに述べたように放電の強さを増していくと、最初はそれに比例してオゾン濃度が増していくが、ある程度以上になると、放電を強めてもオゾン濃度が増加しなくなり、定常オゾン濃度となる。図2.10に定常オゾン濃度を全圧に対して示した³³⁾。定常濃度はほぼ酸素圧の1次に比例して増加している。これに対していくつかの機構が検討されたが、まだ明確な説明にいたっていない。

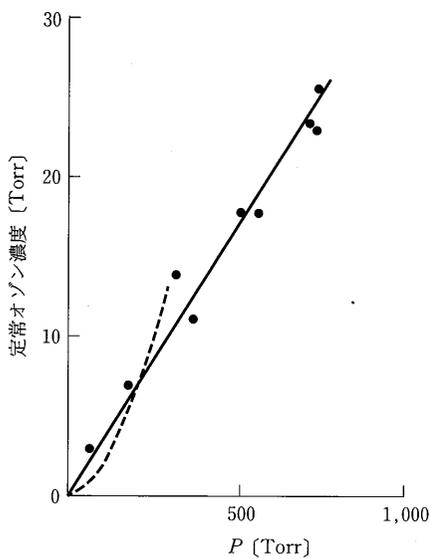
2・2 水電解式オゾンナイザにおけるオゾン発生^{34)~39)}

水を電解するオゾンナイザについてはまだ研究が進んでいないが、これについて概説してみたい。

2・2・1 水の電解

一般に貴金属を電極として、通常条件で水を電気分解すると、陽極には1容の酸素、陰極には2容の水素が発生する。

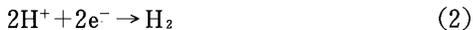
図2.10 定常オゾン濃度と全圧の関係 (Sugimitsu ほか, 1984)



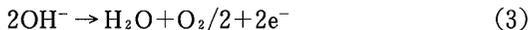
水は次のように電離している。



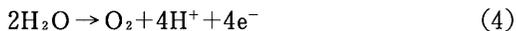
この溶液に電圧をかけると陰極には H^+ が、陽極には OH^- イオンが移動する。陰極で H^+ は電子をもらい水素ガスとなる。



一方、陽極の方では OH^- イオンが電子を放ち、次の反応により酸素が発生する。



(1), (3)式の組合せから陽極の反応は、



両極で結局,



となって、2分子の水が分解されたことになる。

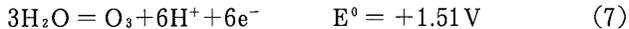
実際には純粋の水はほとんど電気を通さないが、硫酸などを溶かした水溶液に貴金属を電極として電流を流しても、結果的には水が分解したのと同じ反応が起こる。硫酸は水中で次のように電離する。



この溶液中の電極に電圧をかけると陰極には H^+ が移動し、陽極には SO_4^{2-} イオンが移動する。陰極で H^+ が電子をもらい水素を発生するのはすでに述べたとおりである。一方、陽極の方には OH^- や SO_4^{2-} が移動するが、 SO_4^{2-} は電子を放出しにくく、 OH^- イオンが電子を放ち、前述の反応により酸素が発生する。

2・2・2 水の電解によるオゾンの発生

水を大きな電流密度で電解するときに、陽極に酸素と同時にオゾンが生じることは、すでに1886年 McLeod によっても報告されているが、詳細な機構はまだよくわかっていない。電気化学的には、陽極で次のように水が分解するためである。



当然これは、先ほどの酸素発生反応と競争することになる。

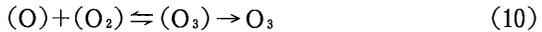
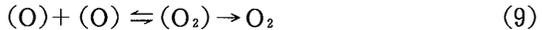
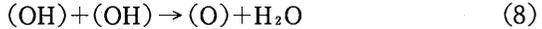


ここで E^0 は水素電極 ($2\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{H}_2$, $E^0 = 0 \text{ V}$) を基準とした標準電極電位である。

電極電圧だけからみれば、(4)の酸素発生が優先するが、化学反応の速度が熱力学だけでは予測しがたいと同様に、(7)のオゾン発生が優先するこ

とが起こっても不思議ではない。

反応としてはまず、電極表面で OH^- の放電により OH ラジカルが生成し、これより生じた酸素原子がオゾンを生成する。



ここで () は表面吸着物であることを示す。

(7) 式を仮定した場合、電流効率 η は理論的に、

$$\eta = \frac{6F \cdot Y}{3600 \cdot 48 \cdot I}$$

Y : O_3 g/h
I : 電流 A
 η : 電流効率

また 1 g のオゾン発生に必要な電力は次式となる。

$$W = \frac{6F \cdot V}{\eta \cdot 3600 \cdot 48}$$

W : 電力 W/g O_3
F : ファラデー定数 96,500 C/mol
V : 電解槽電圧 V
 η : 電流効率

2・2・3 電解式オゾンナイザの実際例

[1] 硫酸、磷酸電解液オゾンナイザ

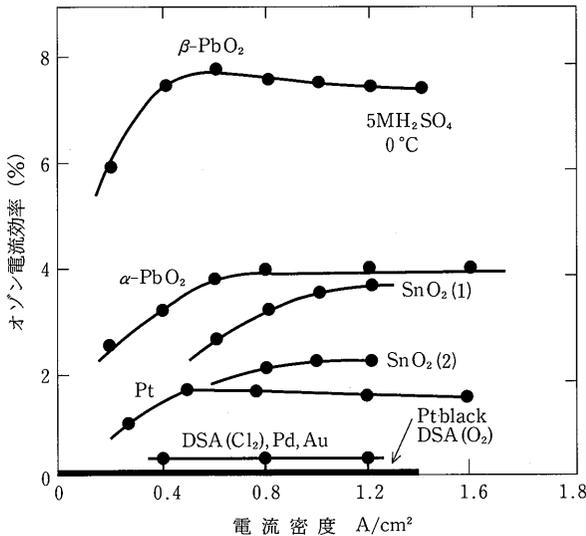
硫酸、磷酸などを電解質とするオゾン製造の研究は最も歴史がある。一般に電解液には比重 1.1~1.4 の硫酸、電極には白金電極、または過酸化鉛で覆った鉛電極が用いられている。温度の上昇を抑えるために、電極を中空にして水を通したり、直流に交流を重ねるなどの工夫もなされた。直流の電流密度 90 A/cm^2 、交流の電流密度 3 A/cm^2 で最も良い結果が得られ、20% 以上の高濃度のオゾンが得られている。

表 2.6 にこれまでの代表的な電解オゾン発生実験の例を示した。50% 以

表 2.6 電解式オゾン発生実験例

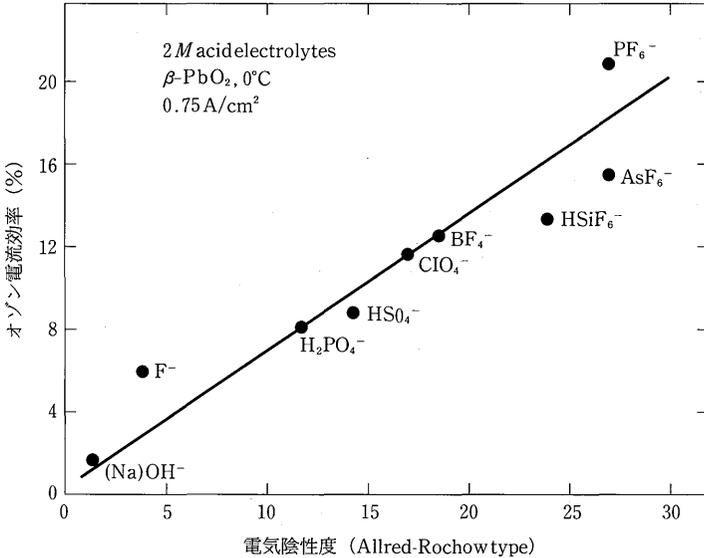
電 解 質	電 極	温度℃	電流効率%	備 考
40% HClO ₄ +Mg(ClO ₄) ₂	Pt	-53	25.9	Putnam, Moulton, Filmore Clark (1948)
3.25 M H ₂ SO ₄	Pt	-63.5	32.4	Scader, Tobias (1952)
8.5 M H ₂ SO ₄	PbO ₂	0	9.5	Foller, Tobias (1982)
7.3 M HBF ₄	PbO ₂	0	18	
7.3 M HPF ₆	PbO ₂	0	52	
2 M Phosphate (KH ₂ PO ₄ +Na ₂ HPO ₄)	PbO ₂	20	9.9	太田, 貝田, 神谷 (1988)

図 2.11 5 M 硫酸でのオゾン発生電流効率と陽極材質 (Foller ほか, 1982)



上の電流効率が報告された例もあるが、再現性に問題があり実用されていない。図 2.11 に陽極材料による生成効率の差異を示した。β-PbO₂、SnO₂ がよい結果を与えている。これらはいずれも酸化物導電性を示す物質であり、今後の検討が期待される。図 2.12 に β-PbO₂ を電極とした場合の、オゾン生成に対する電解質陰イオンの影響を示した。PF₆⁻、BF₄⁻ など、電気陰性の高いアニオンほどよい電流効率を示している。

図 2. 12 オゾン発生電流効率に対する陰イオンの影響 (Foller ほか, 1982)



[2] 四フッ化ほう酸電解液オゾナイザ

特殊な電解質（四フッ化ほう酸 HBF_4 ）を用い、空気陰極、ガラス状炭素陽極を用いる方法で、オゾンが気体として発生するオゾナイザが開発されている。原理図を図 2. 13 に示した。ガラス状炭素というのは嵩密度が 1.0（多孔体） $\sim 1.5 \text{ g/cm}^3$ 、導電率 $2 \sim 3 / \Omega \text{ m}$ 、黒鉛にくらべて密度は $1/2$ 、導電率で約 1 桁小さい固形炭素である。

米国 OXYTECK 社による実施例では陽極のガラス状炭素は長さ 20 cm、直径 2.5 cm、厚さ 3 mm、有効面積 100 cm^2 で、高分子樹脂を大気圧不活性ガス中で、低速度で分解して製造した熱分解炭素を使用している。内部を -5°C から 0°C に冷却する。陰極は燃料電池に用いられる電極と同じで、炭素に親水性を調節するためにテフロンを含浸させたものである。表面にプラチナ触媒層 (Pt 触媒 1 mg/cm^2) を設けている。この空気陰極は次のような酸素還元反応により水を生成するので水素処理の問題がない。

図 2.13 酸素カソードとガラスカーボン陽極によるオゾン発生装置模式図 (Foller ほか, 1984)

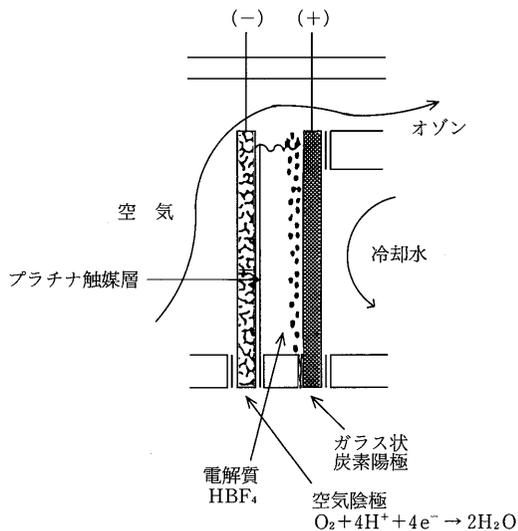
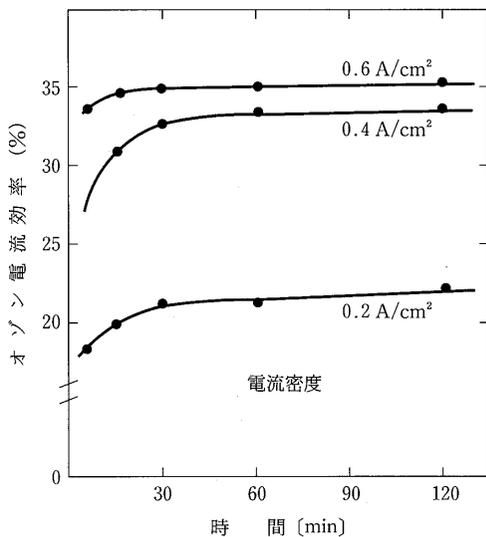


図 2.14 HBF_4 電解式オゾンナイザのオゾン発生効率 (Foller ほか, 1984)





48% HBF_4 を使用し、 10°C 、 $400\text{mA}/\text{cm}^2$ で運転したときに35vol%のオゾンが発生し、このときの電流効率は約35%に達すると報告されている。図 2.14にこの結果を示した。

[3] 固体高分子電解質膜 (SPE) 式オゾンナイザ

わが国で市販されている電解質オゾンナイザは、いまのところすべてこのタイプである。液体の電解液が無く、かわりに高分子固体電解質膜が多孔質の陽極 PbO_2 に接している。図 2.15に原理図、図 2.16に実際のオゾン発生セルの例を示した。

オゾン発生の機構は次のように説明される。陽極では酸素と同時に、次式によってオゾンと H^+ イオンが生成する。

図 2.15 SPE 式オゾン発生器の原理図

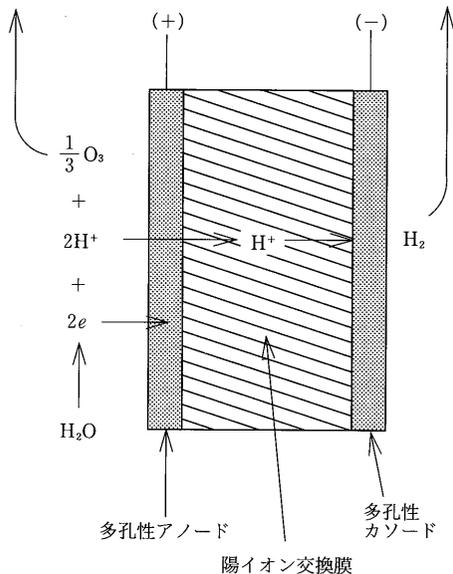
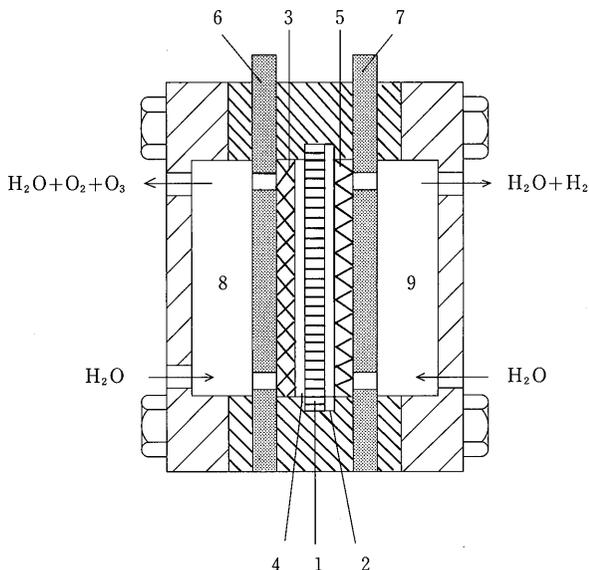
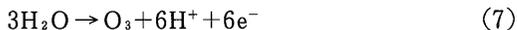


図 2.16 SPE 式オゾン発生セル (河村, 1991)



- | | |
|---------------|-----------|
| 1 : ナフィオン膜 | 6 : 陽極チタン |
| 2 : 白金 | 7 : 陰極チタン |
| 3 : ポーラスチタン | 8 : 陽極室 |
| 4 : 二酸化鉛 | 9 : 陰極室 |
| 5 : エキスパンドチタン | |



オゾンは多孔質の陽極を通して水中に出ていき、水素イオンは固体電解質膜を通して陰極に移動し、水素を生成する。



固体電解質膜とは、固体であるにもかかわらずイオン伝導性を示す物質で、いくつかの種類がある。オゾナイザに用いられているのは、主にフッ素樹脂系の陽イオン交換膜であるペルフルオロスルホン酸膜 (Du Pont 社製 Nafion など) である。図 2.17 にナフィオンの基本構造を、表 2.7 に食塩

図 2.17 ナフィオン

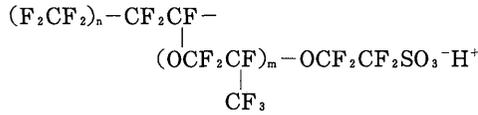


表 2.7 ナフィオン膜

No.	厚/mil	抵抗率/ Ωcm
427	7	5.8
417	7	4.2
315	2	5.3
376	1.5	3.9
227	7	6.7
214	7	5.3

電解用としてのナフィオン膜の性質を示した。

フッ素樹脂系膜は耐熱性、耐薬品性に優れ、一般には食塩電解用隔膜や燃料電池用隔膜に用いられている。膜の厚さは0.1~0.3mm、比抵抗140~240 Ωcm 、イオン交換容量0.7~0.9meq/gで、その大きな特徴は、陽イオンに対して選択透過性を示すことである。

膜に接合される陽極側電極面には PbO_2 層を設け、給電材料には、白金めっきしたチタン材などが用いられる。運転には、陽極に10 $^\circ\Omega\text{cm}$ 以上の純水を供給し、常圧~20kg/cm²、端子電圧2~3.5V、常温では電流密度1~2A/cm²程度で運転される。電流密度が比較的高くとれるのは、極間距離が小さく、電解質と電極間に気泡が存在しないので、オーム損が小さいためである。図2.18に温度特性を、図2.19に電解式オゾンナイザのオゾン製造システム例を示した。

2.2.4 放電式オゾンナイザとの比較

表2.8に国内各社の電解式オゾンナイザの仕様例を、また表2.9にわが国で現在市販されている放電式オゾンナイザの仕様例を示した。放電式の場合はより大型設備があるが、ここでは比較のため1kg/h以下の機種に絞って

図 2.18 SPE 式オゾン発生セルの温度特性 (河村, 1991)

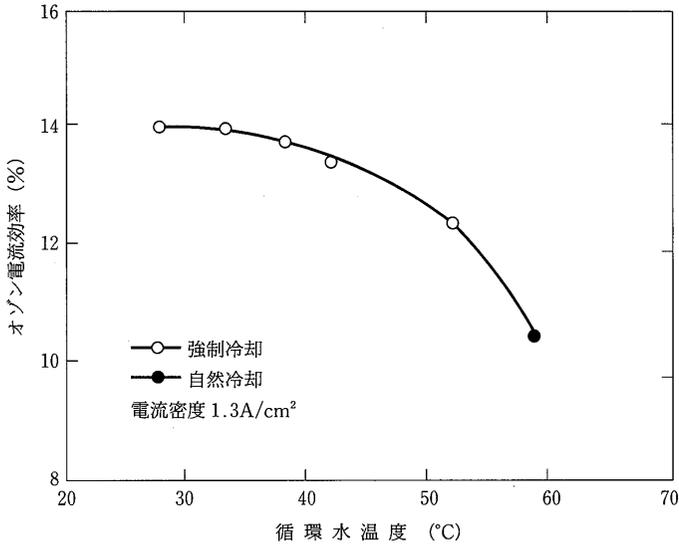


図 2.19 電解式オゾン発生器フローチャート (河村, 1991)

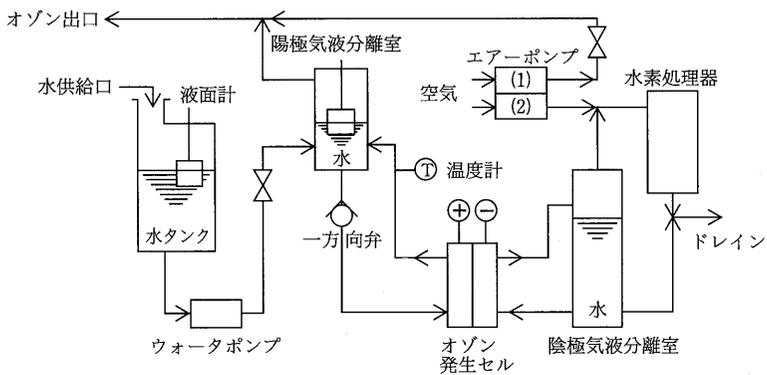


表2.8 SPE電解式オゾンナイザの仕様例

型式	オゾン量 g/h	原料水 ℓ/h	電 源			冷却水 ℓ/h	寸 法/m		
			相	v	kW		W	D	H
OZG-0.2P	0.2		1	100	0.08	0	0.25×0.46×0.30		
OZG-0.4P	0.4		1	100	0.1	0	0.25×0.46×0.30		
S-600	0.6	0.036	1	100	0.09	0.05	0.45×0.35×0.35		
S-1000	1	0.06	1	100	0.15	0.10	0.55×0.40×0.40		
MS-1-G	3	0.04	1	100	0.35	0.30	0.50×0.65×0.80		
MS-2-G	6	0.08	1	200	0.70	0.60	0.50×0.65×0.80		
MS-4-G	18	0.24	1	200	2.10	1.80	0.60×0.85×1.0		
MS-5-G	30	0.40	3	200	3.50	3.00	0.70×1.0×1.2		
OM-0.1	0.1	0.06	1	100	0.07	0.01	0.35×0.40×0.45		
OM-2	2	0.10	1	100	0.23	0.15	0.45×0.55×0.60		
OM-12	12	0.12	1	200	1.3	0.9	0.65×0.60×1.05		
OM-24	24	0.24	1	200	2.9	1.8	0.90×0.65×1.25		
OM-60	60	0.60	3	200	7.1	4.5	0.90×0.65×1.25		
OM-200	200	2.0	3	200	20	15	1.10×0.90×1.65		
OM-960	960	9.6	3	200	97	72	1.10×1.85×1.8		

表2.9 放電式小型オゾンナイザ（空気原料）仕様例

型式	オゾン量 g/h	空気量 Nm ³ /h	電 源			冷却水 ℓ/h	寸 法/m		
			相	V	kW		幅	奥行	高
MA-010	1.8	1.2	1	100	0.05	0			
SA 100 P	7	1.2	1	100	0.25	0	0.28	0.25	0.19
KA-10	0.6	0.3	1	100	0.05	0	0.1	0.2	0.25
KA-30	3	0.3	1	100	0.2	0	0.4	0.4	0.25
FO-5	5	0.31		200	0.18	18			
FO-40	40	2.50		200	1.54	140			
FO-80	80	5.0		200	2.99	280			
FO-300	300	18.7		200	10.5	1,050			
FO-750	750	47		200	24.3	2,500			
OS-1	0.7	0.09	1	100		6	0.3	0.2	0.55
OS-4	3.3	0.36	1	100		12	0.4	0.5	1.0
OS-20 B	17	0.85	1	200	0.99	180	0.3	0.2	0.55
OS-60 B	50	2.5	1	200	1.95	240			
OS-500	420	21		200	12.9	2,160			

いる。

表 2.10 に電解式オゾナイザと従来の無声放電法との比較を示した。電解

表 2.10 オゾン発生法の比較

	電 解 法	放 電 法
原料	水	空気または酸素
原料前処理	脱イオン	除湿・乾燥
オゾン濃度	10-13 vol%	1-6 vol%
水への溶解	高	低
不 純 物	水	金属ダスト、窒素酸化物など
電 源	低圧・直流	高圧・交流
騒 音	小	大

方式の利点としては次のようなことが挙げられる。

- (1) 酸素源や除湿機および除塵フィルターなどの付帯設備なしに、窒素酸化物や金属ダストを含まない高純度のオゾンが得られるので、精密電子機器の洗浄水等に利用できる。
- (2) 電源電圧が低く、放電式のような高電圧を取り扱う必要がないので、機器コストの低減化がはかれる。
- (3) 通常の放電式オゾナイザのオゾン発生濃度が数%に対して電解式では15～20%の高濃度オゾンを発生させることができ、その分水への溶解や反応効率が高くなる。

逆に欠点としては、

- (1) 電流効率が低い（10%程度）
- (2) 陽極劣化の心配があることなどである。

耐久性については数万時間以上の実稼動で問題がないといわれるので、今後、発生効率が問題にならない小規模施設、冷却施設、冷却塔、プール、純粋さが必要な工業プロセスなどでの利用が期待される。

第3章 オゾン応用技術の展望

“オゾンはどこに利用されているか”

オゾンの強力な殺菌力，酸化力，さらに分解生成物が酸素で2次公害の恐れが少ないことなどの利点から，オゾンの利用範囲は年々拡大を続けている。

昭和60～63年3月までの公開特許の中で，オゾンの製造および利用に関する数は728件であるが，年代別に見ると，昭和60年が130件，61年が189件，63年は1～8月までに190件と急速に増加している。分野別に見ると，水処理が最も多く，次いで半導体関係が116件，空気，排気処理関係の58件を上回っている⁴⁰⁾。第3.1表にオゾン利用分野の具体例を示した。

表3.1 オゾン利用分野

水 処 理		気 体 処 理	そ の 他
<u>用 水</u>	<u>廃 水</u>	<u>殺菌・脱臭</u>	<u>漂白・酸化</u>
上水場	下水処理場	下水処理場	半導体工業
空調用水	し尿処理場	し尿処理場	レジスト除去
発電所	飼育場	飼育場	ウエーハー洗浄
食品加工場	染色工場	ゴム工場	印刷・メッキ・染色業
養殖場	めっき工場	ビル空調・病院	表面処理
水族館	製紙工場	自動車車室	繊維 漂白
遊浴施設	現像所	冷蔵庫・貯蔵庫	窯業 カオリン漂白
噴水	ゴルフ場	トイレ・更衣室	芝生殺菌

3・1 上水処理への応用^{(41),(42)}

世界的に見て，オゾンの最も大きな利用分野は上水処理である。飲料水の処理法には大別して塩素処理法とオゾン処理法がある。1905年フランスのニースで用いられて以来，ヨーロッパでは古くからオゾン処理が普及しているが，アメリカ，日本では塩素処理が主体となっている。しかし，近年塩素処理ではトリハロメタンに代表される発ガン性塩素化物の副生が避けられず，米国環境保護局（EPA）は1987年塩素処理を最小限とするべく飲料水処理

基準の大幅な改訂を行った⁴³⁾。当時世界18カ国1,500カ所（フランス 593, スイス 150, ドイツ 136, アメリカ 15, 日本 7）の処理場が稼働していたが、以来、アメリカ、カナダをはじめ、急速に拡大し、現在世界で稼働しているオゾン利用施設は3,000カ所以上に達する。そしてこれらの施設の95%がここ15年ぐらいに普及したものである⁴⁴⁾。

わが国では源水の水質がよいため、塩素化合物の副生もあまり問題になっていない。それでも渇水期のカビ臭や湖沼の藻の臭いに対する苦情から、1973年尼崎、1974年倉敷、1975年兵庫とオゾン処理施設が年々増え、1976年には千葉県柏井に処理水量41万 m^3 /日、オゾン発生量35.0 kg/h の世界最大規模の処理場が完成している。大阪では淀川水系の水質悪化のため、昭和60年より柴島浄水場において実証プラントをつくり、現在オゾンによる高度処理水が1部試験的に給水されている。平成4年からはいよいよ実用プラント設計にはいる予定で、これが完成すれば、118万トン/日処理水の国内最大規模の処理施設となる。

EPAはトリハロメタンを100 $\mu\text{g}/\ell$ 以下にすることを示している。これらの基準を満たすためにはオゾン処理の採用が避けられない。またこれまで大きな障害となっていたコスト面でも処理行程の改良とメンテナンスの単純さにより、予想以上に経済的であることが明らかになってきており、オゾン処理施設はさらに増加していくものと考えられる。

3・2 下水、し尿処理における応用⁴⁵⁾

現在、下水処理場におけるオゾンの利用は処理場で発生する悪臭の処理に重点がおかれ、放流水の消毒はもっぱら塩素によって行われている。しかし、大都市における水需要の増大に伴い、放流水を下流で再び源水として利用する割合が増加しており、上で述べたと同様の理由でオゾン処理が検討されている。

し尿処理施設は現在全国で約1,200カ所稼働している。昭和49年にオゾンが処理水の脱色に用いられてから、高度処理技術として普及し、すでに150

以上の箇所を導入され、飲料水と同程度の極めて良好な放流水質が得られ、日本の大型オゾンナイザの半数以上がこの分野に使用されている。

3・3 プール用水消毒への応用^{46)~48)}

わが国のプールの総数は昭和60年9月の時点で35,288カ所、その80%が学校プールで、オゾン利用施設はまだ10%前後にすぎない。プール水の消毒は現在塩素ガス、次亜塩素酸ナトリウム、さらし粉および塩素化イソシアヌル酸などによっているが、利用者がもたらすアンモニアと塩素の反応で生成するクロロアミンが目や鼻の粘膜を刺激するほか、有害な有機塩素化合物が生成する問題がある。また、その反応により塩素の効力が低下するため、細菌汚染を除くために必要な塩素は相当に過剰になり、それによる刺激や臭いが避けられない。さらに、小規模のプールでは塩素量の制御が難しく、過剰注入の危険がある。プール水のオゾン処理はヨーロッパではすでに20年の歴史があり、西ドイツでは1,000カ所以上のプールにオゾン処理が適用されているが、日本やアメリカではまだ少数である。しかし最近アメリカのウィスコンシン州衛生局は1年間のテストの結果、通常0.4mg/lの残留塩素の規定に対しオゾン処理の場合に限り半分の0.2mg/lで許可することを決定した。塩素による建物の腐食が少ないこと、塩素の消費が少ないこと、処理の制御が容易であること、利用者への好評度などを勘案すればコスト的にも採算が合うとのことである。わが国でも最近フィットネスクラブ用のプールが急増している。利用技術の確立にともない、今後のオゾン利用の普及が見込まれる。

3・4 冷却水消毒への応用^{49)~51)}

米国では最近、最大の水の利用者である発電所の冷却水の殺菌に使う塩素が問題となっている。1,000MW級の発電所では、原子力でも火力でも蒸気タービンである以上毎日 30×10^6 トンの冷却水を必要とする。水の節約のため循環利用を考えると、冷却システムの凝縮器は冷却水中の微生物の成長や

無機塩類の付着により汚損し、伝熱、流動特性等が劣化する。これを防止するために通常塩素が用いられているが、この量は1 ppmでも1日30トンにもなり、大量の塩素の輸送、安全が問題となる。最近では海水の電解による塩素を利用している施設もあるが、塩素化合物の副生は避けられない。その代替としてオゾンを使用した場合、0.5 mg/l程度のオゾンで有効に汚損が抑制され、伝熱面へのスケールの付着も少ないことがわかった。コスト的には塩素よりやや高いが、環境への影響が少ないので今後実用化が進むものと考えられる。

工業用水のオゾン処理についてはすでに多くの検討が行われ実用されているが、圧延ロールの冷却水にオゾンを注入した例が報告されている。冷間圧延におけるダイレクト式ロール冷却系では微生物の繁殖による管路閉塞のほかに、剝離物によるロールかきこみ傷を発生し、これを防止するため塩素注入が行われてきた。しかし塩素法は薬剤が残留蓄積して、設備を腐食したり製品にサビを発生させるなどの問題があった。オゾンエゼクタにより間欠注入することでこれらの問題が解決された。

3・5 食品業界における応用^{52),53)}

食品を長期間貯蔵するためには、低温にして自然に発生する酵素による変質を防ぐとともに、空気中の浮遊微生物など外部からの汚染を防止することが必要である。このような目的でオゾンは食品の低温貯蔵中の防カビ、殺菌剤として用いられる。例えば、近海カツオ、マグロ漁船は生鮮魚保蔵に冷海水浸漬を行っているが、この冷却海水を200-400 ppmのオゾン化空気と連続ばきすることにより鮮度が飛躍的に向上する。一般の多目的冷蔵運搬船でも果物、野菜、肉などにいろいろな臭いがつくのを防止するため、オゾン発生機が標準装備されているが、果物を数 ppmのオゾンを含む空気を通気しながら低温貯蔵したり、オゾン水に0-60分浸漬した後包装すると腐敗が著しく減少し、また魚の干物や切り餅等の加工食品を数十 ppmのオゾンで処理することで、貯蔵期間を2-4倍に延長できるという報告もある。

3・6 養殖・飼育場におけるオゾン応用^{54),55)}

養鶏，養豚，養魚等における最大の問題は，伝染病の予防である。飲料水と舎内空気のオゾン処理によりこれを防止し，さらに舎内の消臭にも利用することが行われている。虹鱒，鮭，かき等の養殖にも用いられ，これらの場合オゾン化空気のばっきによって溶存酸素濃度を増す効果もある。ただし，オゾン濃度管理が重要である。魚の養殖についてはヨーロッパでは古くから用いられているが，最近，わが国やアメリカでも用いられ始めた。イワシの生餌を要するカツオ釣り漁船では最近オゾン発生装置の設置が標準仕様となっている。

またオゾンは赤潮により甲殻類に蓄積される毒素の解毒に効果があり，欧米ではロブスター等の処理槽に用いる海水の消毒に利用されている。

最近蚕飼育室への適用についても検討されている。

モヤシの育成業における大きな問題はモヤシの部分的腐敗であり，これは高温，高湿度の環境における雑菌の繁殖のためで，散布水のオゾン処理によりこれらの問題が解決されている。

3・7 農林産資源活用への応用⁵⁶⁾

木材，稲などの農林産植物性資源はエネルギー源としてだけでなく食料，飼料，肥料および工業材料の原料として幅広い活用が可能であり，わが国における期待可採量は石油換算で年間約1,000万klともいわれる。これらの資源は通常微生物により発酵させ，メタンやアルコールを生産するとか，タンパク質などの有用物に転換する。しかし通常これらは強固な高分子であるリグニンで覆われているので，まずこれを分解処理する必要がある。コスト的にはやや高くなるが，これにオゾンを用いた場合，低分子化合物にまで速やかに分解され，タンパク質の生産やメタンの生産が促進される。このため，パルプ工業ではパルプの漂白と同時に廃液中のリグニンを有効利用するためのオゾンの利用が検討されている。結果の多様性から適用が遅れているが，技術が確立されれば大幅なオゾン利用が期待されよう。

3・8 表面処理への応用^{57),58)}

コロナ放電等に直接暴露したプラスチック表面の印刷、接着性が飛躍的に向上することは古くから知られている。精密電子工業においては、基材の表面処理や、シリコン基板表面の清浄化にオゾンを使用した場合、他の乾式清浄化法に比べて照射損傷がないことが認められている。また、LSIの製造プロセスにおいて、製品の洗浄に用いる超純水の無菌状態を保持するため、オゾン水を利用する試みが行われ、極めて良好な結果が得られている。最近フロンなどの含塩素有機化合物がオゾン層に悪影響を与えることから全面禁止の傾向になってきており、この点でもオゾンによる清浄化は有用であろう。装飾や電磁シールドを目的としたプラスチックのメッキ工程で、従来はクロム酸による前処理が行われている。クロムは公害面で好ましくないため、オゾンによる処理を検討した結果、多くの樹脂でオゾンによる代替が可能であることがわかり、今後この方面でもオゾンの利用が広まると考えられる。超電導体製造においては基材の酸素付加が重要で、この目的のためにオゾン処理が利用されている。

3・9 医療への応用^{59),60)}

ヨーロッパではオゾン療法と称して、オゾンを潰瘍、ガン、ヘルペス、各種慢性疾患に適用することが行われている。治療としてはともかくウイルスへの効果が高いことから、院内感染の予防などの分野での適用が普及していく可能性がある。

3・10 家庭用機器への応用^{61),62)}

オゾンモニターの納入実績から最近のオゾン適用分野を概観すると、従来の水処理以外に、家庭用冷蔵庫、エアコン、ランドリー、トイレ、車内脱臭など、より身近な分野にオゾンが進出しはじめていることがうかがわれる。

幸いオゾンは極めて微量でも、特有の臭いで知覚されるので危険はさほど大きくないと考えられるが、オゾナイザが普及していく場合には、オゾンそ

のものでなくとも、材料との反応によって危険が生ずる可能性もあるので、十分の検討がなされる必要がある。

3・11 環境保全への応用⁶³⁾

地方自治体などでは、最近環境保全への努力が進められ、汚濁した河川を清流に戻すために、下水処理水を水路に放流する試みが行われている。通常の処理水では臭気と色度を完全に除くことが困難である。オゾン注入率1.5～2.0mg/ℓのオゾン処理を併用した結果、東京都の野火止用水、玉川上水、千川上水において、清流が復活しており、今後の利用拡大が期待される。

参 考 文 献

- 1) 杉光英俊：オゾンの発生メカニズム，第1回オゾンに関するセミナーテキスト，日本オゾン協会，pp. 101-110 (1991).
- 2) 杉光英俊：世界におけるオゾン研究の動向，化学と工業，Vol. 42, 10, pp. 345-347 (1989).
- 3) P. J. Hay, T. H. Dunning and W. A. Goddard: Configuration Interaction Studies of O_3 and O_3^+ Ground and Excited States, J. Chem. Phys. Vol. 62, No. 10, pp. 3912-3924 (1975).
- 4) 藤原元典，渡辺巖一「総合衛生公衆衛生学」，pp. 435-437，南江堂 (1978)，中山栄基：超高濃度オゾンの取扱い，超高濃度オゾン I，pp. 81-110，日本工業技術振興協会 (1991).
- 5) 塚孝夫ほか：高気圧低温プラズマリアクタの将来性に関する調査研究，放電研究，No. 127, pp. 1-146 (1990).
- 6) 池部幸一朗，中西邦夫，荒井聡明：オゾナイザにおける放電生成粒子の進展過程，T. IEE Japan, Vol. 109-A, No. 11, pp. 474-480 (1989).
- 7) J. C. Devins: Mechanism of Ozone Formation in the Silent Electric Discharge, J. Electrochem. Soc., Vol. 103, pp. 460-466 (1956).
- 8) H. Sugimitsu: Discharge Figures of Silent Electric Discharge in an

Ozonizer, Proc. 7th Ozone World Congress, pp. 92-97 (1985).

杉光英俊：無声放電によるオゾン生成における放電管空隙長の影響，電気学会放電研究所資料，ED-73-20，pp. 1-10 (1973).

- 9) H. Sugimitsu and S. Okazaki: Measurement of the Rate of Ozone Formation in an Ozonizer, *Journal de chimie physique*, Vol. 79 (9), pp. 655-660 (1982).
- 10) K. Schöfield: Critically Evaluated Rate Constants for Gaseous Reactions of Several Electronically Excited Species, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 8, No. 3, pp. 723-776 (1979).
- 11) Y. Itikawa, A. Ichimura, K. Onda, K. Satimoto, K. Takayanagi, Y. Hatano, M. Hayashi, H. Nishimura, and S. Tsurubuchi: Cross Sections for Collisions of Electrons and Photons with Oxygen Molecules, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 19, No. 1, pp. 23-42 (1989).
- 12) A. T. Bell: Concentrations of Atoms and Negative Ions of Oxygen in Drift Tubes and High-Frequency Electric Discharges, *Ind. Eng. Chem. Fundam* Vol. 10, No. 3, pp. 373-379 (1971).
- 13) 田畑則一，田中正明，八木重典：無声放電式オゾナイザの酸素原料オゾン発生特性，電気学会論文誌 B，第97巻2号，pp. 48-54 (1977).
- 14) F. Kaufman and J. R. Kelso: M effect in the Gas-Phase Recombination of O with O₂, *J. Chem. Phys.* Vol. 46, pp. 4541-4543 (1967).
- 15) C. J. Hochanadel, J. A. Ghormley, and J. W. Boyle: Vibrationally Excited Ozone in the Pulse Radiolysis and Flash Photolysis of Oxygen, *J. Chem. Phys.* Vol. 48, No. 6, pp. 2416-2420 (1968).
- 16) C. W. von Rosenberg Jr. and D. W. Trainor: Vibrational Excitation of Ozone Formed by Recombination, *J. Chem. Phys.*, Vol. 61, pp. 2442-2456 (1974).
- 17) J. E. Ramirez, R. K. Bera and R. J. Hanrahan: Formation of Ground State Ozone on Pulse Radiolysis of Oxygen, *Radiat. Phys.*

- Chem. Vol. 23, No. 6, pp. 685-689 (1984).
- 18) J. I. Steinfeld, S. M. Alder-Golden and J. W. Gallagher : Critical Survey of Data on the Spectroscopy and Kinetics of Ozone in the Mesosphere and Thermosphere, J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 16, No. 4 (1987).
- 19) S. W. Benson and A. E. Axworthy : Mechanism of the Gas Phase, Thermal Decomposition of Ozone, J. Chem. Phys., Vol. 26, No. 6, pp. 1718-1726 (1957).
- 20) A. Mathias and H. I. Schiff : Role of Excited Molecules in a Stream of Electrically Discharged Oxygen, J. Chem. Phys., Vol. 40, pp. 3118-3119 (1964).
- 21) B. Eliasson, M. Hirth and U. Kogelschatz : Ozone Synthesis From Oxygen in Dielectric Barrier Discharges, J. Phys. D ; Appl. Phys. Vol. 20, pp. 1421-1437 (1987).
- 22) 田畑則一, 田中政明, 八木重典 : 無声放電式オゾンナイザの酸素原料と比較した空気原料の場合のオゾン発生特性, 電気学会論文誌 B, 97巻11号, pp. 665-670 (1977); S. Yagi and M. Tanaka : Mechanism of Ozone Formation in Air-fed Ozonizers, J. Phys. D : Appl. Phys., Vol. 12, pp. 1509-1520 (1979).
- 23) W. Lighten : Lifetime Measurement of Metastable States in Molecular Nitrogen, J. Chem. Phys., Vol. 26, No. 2, 306-313 (1957).
- 24) G. Bekefi : Principles of Laser Plasma, A Wiley-Inter Science Publication, pp. 189-191 (1976).
- 25) U. Kogelschatz and B. Eliasson and P. Baessler : Dissociation of O_2 in N_2/O_2 mixtures ; J. Phys. B ; At. Mol. Phys., Vol. 17, pp. L797-L801 (1984).
- 26) 杉光英俊, 岡崎幸子, 鈴木桃太郎 : オゾン生成における添加剤の影響, 昭和53年電気四学会連合大会論文集, 第2巻, pp. 25-27 (1978).

- 27) H. Sugimitsu, T. Moriwaki and S. Okazaki: Influence of Gas Pressure and Composition on the Rate of Ozone Formation in an Ozonizer, *J. Chim. Phys.*, Vol. 80, No. 9, pp. 681–684 (1983).
- 28) M. Kogoma, H. Okamura, H. Sugimitsu, T. Moriwaki and S. Okazaki: Synthe de l'Ozone par l'Azote Actif ou l'Azote Atomique dans l'Ozoneur a Air, *J. Chim. Phys.* Vol. 81, No. 7, pp. 513–518 (1984).
- 29) H. Sugimitsu, H. Niwa, T. Moriwaki and S. Okazaki: Influence of SF₆ Gas on Ozone Formation in an Ozonizer, *Proc. Jpn. Symp. Plasma Chem.* Vol. 1, pp. 339–344 (1988).
- 30) R. Peyrous, B. Held and P. Pignolet: Simulation of the Evolution of Various Gaseous Species Created by an Electronical Impulse in Dry or Humidoxxygen or Air, *Papers of Technical Meeting on Electrical Discharges*, I. E. E. Japan ED-87-63, pp. 95–109 (1987).
- 31) 杉光英俊, 岡崎幸子: オゾナイザ内面における金属蒸着および水分の影響, *放電研究*, 第90号, 27–35 (1982).
- 32) H. Sugimitsu, T. Moriwaki and S. Okazaki: Analyse des Caracteristiques d'un Ozonueur Avec un Modele d'Avalanche d'Electrons de Townsend, *J. Chim. Phys.*, Vol. 81, pp. 355–359 (1984).
- 33) H. Sugimitsu, T. Moriwaki and S. Okazaki: Reaction Chimique de Formation de l'Ozone dans l'Ozoneur, *J. Chim. Phys.*, Vol. 81, No. 6, pp. 423–424 (1984).
- 34) H. McLeod: *J. Chem. Soc.*, vol. 49, pp. 591 (1886).
- 35) 河村淳一: 水から超高濃度オゾンをつくる, pp. 43–62, 超高濃度オゾン, 日本工業振興協会 (1991).
- 36) 水谷淳二: 電解による超高濃度オゾンの製造, pp. 63–80, 超高濃度オゾン, 日本工業振興協会 (1991).
- 37) 徳田耕一: 水の電気分解によるオゾンの発生, pp. 1–18, 超高濃度オゾン2, 日本工業振興協会 (1991).

- 38) カタログ：(株)笹倉機械製作所，日本電池(株)，ペルメレック電極(株)。
- 39) P. C. Foller and M. L. Goodwin, The Electrochemical Generation of High Concentration Ozone for Small-Scale Applications, OZONE: SCIENCE & ENGINEERING, Vol. 6, pp. 29-36 (1984).
- H. P. Klein and S. Stucki: The Production of Ozone by Electrolysis and its Application in High Purity Water System, Proc. 7th Ozone World Congress, pp. 110-115 (1985).
- 40) ダイヤモンド社編集部：最近の特許から，化学と工業，Vol. 42, pp. 468 (1989)。
- 41) 出口富雄「上水処理におけるオゾン技術」オゾン水処理研究会 (1986)。
- 42) 宗宮功 (編)：オゾン利用水処理技術，公害対策技術同友会 (1989)。
- 43) R. G. Rice: New EPA drinking water regulations creating explosive interest in ozone in USA, Ozone News, Vol. 16, 2, pp. 12-13 (1989)。
- 44) 石橋多聞，松本寛朗：第9回オゾン会議報告，オゾンに関するシンポジウム要旨，IOA ASPAC 支部，pp. 1-6 (1989)。
- 45) 安武重雄：水処理における利用Ⅰ，工業用水，No. 344 (1987)，pp. 39-45；斉藤和夫：水処理における利用Ⅱ，*ibid.*，pp. 46-52 (1987)；堤行彦：水処理における利用Ⅲ，*ibid.*，pp. 53-60 (1987)。
- 46) E. W. Mood: Public Health Principles and Problems Associated with the Treatment of Water in Swimming Pools and Spas, Proc. 9th Ozone World Congress, Vol. 2, pp. 382-389 (1989)。
- 47) 加藤克之：オゾンによるプール水の浄化，オゾンに関するシンポジウム要旨，IOA ASPAC 支部，pp. 7-24 (1989)。
- 48) 鎌形一夫：オゾンによるプール水殺菌の実態，第4回オゾン高度利用技術委員会資料，pp. 33-50 (1991)。
- 49) M. Oldani, A. Kyas and R. Wellauers: Cooling Water Treatment with Ozone, Proc. 9th Ozone World Congress, Vol. 2, pp. 300-306 (1989)。

- 50) 海賀信好, 関敏昭, 居安巨太郎: 冷却水系におけるオゾン処理, 工業用水, 第335号, pp. 45-50 (1986).
- 51) T. Ozawa, T. Honda, H. Kitamura and S. Matumoto: Biofouling Control of Cooling Water Line for Cold Roll Mill; by Intermittent Ozonation, Proc. 7th Ozone World Congress, pp. 224-230 (1985).
- 52) 内藤茂三: 食品保存における利用, 工業用水, 第344号, pp. 61-70 (1977).
- 53) 桑野貢三: オゾンはこんなに利用されている, 冷凍, 第61巻, pp. 1147-1152 (1986).
- 54) P. Sieswerda: A Review of Applications in Public Aquaria, Proc. 9th Ozone World Congress, Vol. 2, pp. 246-249 (1989).
- 55) 小沢, 四元, 佐々木, 中山: 閉鎖系海水魚飼育におけるオゾン利用の研究, オゾンに関するシンポジウム要旨, IOA ASPAC 支部, pp. 35-46 (1989).
- 56) J. Nakano, A. Ishizu, S. Hosoya, H. Kaneko and Y. Matsumoto: Ozonation of Lignin Related to Wood and Pulping Chemistry, Proc. TAPPI Research and Development Division Conference, pp. 61-70 (1982).
- 57) 平本: 紫外線・オゾン併用精密洗浄, オゾン利用の新技术, 三ゆう書房, pp. 167-190 (1986).
- 58) 紳力就子: オゾンと医療(1)(2), 造水技術, Vol. 12, 1, pp. 13-15 (1986).
- 59) G. V. Sunnen: Ozone in Medicine Overview and Future Direction, Proc. 9th Ozone World Congress, Vol. 3, pp. 1-16 (1989).
- 60) 荏原実業(株)カタログ (1989).
- 62) S. Masuda: Ceramic Ozonizer Using High Frequency Surface Discharge and its Application, Proc. 9th Ozone World Congress, Vol. 2, pp. 650-664 (1989).
- 63) 秋和 博: 第1回オゾンに関するセミナーテキスト, pp. 123-134 (1991).