

# オゾナイザーの最前線

## Recent Trend in Research on Ozone Generation

葛 本 昌 樹\*

Masaki Kuzumoto

### 1. はじめに

「生命を守るオゾン」と題した本特集号が企画され、本稿では分解後酸素に戻り環境に優しい酸化剤として期待が高いオゾンを製造する装置「オゾナイザー」の最新の技術動向について概説することになった。最前線とはおこがましいタイトルではあるが、開発した製品で商売をしている企業の人間の立場から最新の技術動向についてまとめるつもりである。オゾンの工業的応用に関してはご存知ない読者も多いと思われるが、地表約30kmの成層圏に存在し、人体に有害な紫外線から生命を守っているオゾン層はほとんどの方がご存知であろう。オゾン(O<sub>3</sub>)は酸素分子(O<sub>2</sub>)を分解し、酸素原子(O)を発生することにより生成される。このプロセスを酸素分子の解離と呼ぶ。酸素分子を解離するためには、酸素分子の結合エネルギー5.1eV(波長245nmもしくは118kcal/mol)以上のエネルギーを酸素分子に与える必要がある。成層圏のオゾン層は太陽光のうち245nm以下の波長の短い、すなわちエネルギーの高い紫外線により酸素分子が解離して形成されている。コピー機の周りで若干臭がすることがあるが、この臭いこそがオゾンの臭いであり、コピー用の紫外線ランプによりオゾン層と同様のメカニズムで発生したものである。

強力な酸化力を利用した各種酸化処理、脱臭、殺菌、消毒、表面洗浄へのオゾンの工業的応用は本特集のなかで取り上げられると思うが、オゾンのさらなる利用拡大のためにオゾナイザーの技術革新も精力的に進められている。オゾナイザーに求められる重要な課題は以下の様である。

- ①オゾン発生効率の改善による省エネルギー化
- ②発生器の小型化による省スペース化

③オゾンの高濃度化によるプロセスの高速化  
生産速度そのものが製品コストを決定する大きな要因であるため、工業分野へのオゾンの導入のためには上記の③は大きな技術課題である。ここでは、上記技術課題に対する最前線の研究・開発状況に関して概説する。

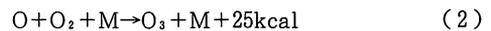
### 2. オゾン発生 の原理 と発生効率

#### 2.1 オゾン発生 の原理 と理論効率

酸素分子を原子に解離するプロセスは(1)式に示すように吸熱反応であり、外部からエネルギーを与える必要がある。



(1)式から酸素原子1個を発生するために必要なエネルギーは59 kcal/mol (=2.55eV)となる。この反応を引き起こすために紫外線(光子)や放電(電子)のエネルギーが利用される。生成された酸素原子は(2)式のように酸素分子と衝突することによりオゾンに変換される。



この反応は発熱反応であるため、エネルギーを吸収するための第3体(M)が必要になる。このためオゾンの生成には第3体物質との衝突頻度を上げるため、大気圧以上の高圧下で反応を起こす必要がある。酸素分子からオゾンを生成するために必要なエネルギーは(1)、(2)式から34 kcal/mol (1.47eV)となる。これがオゾン生成のための熱理論的な必要エネルギーであり、この逆数をとってオゾン収率と呼び、g/kWhで表示されることが多い。これは1 kWhの電力量で何gのオゾンが作れるかを示す量で、1 molのオゾンガスの重さは48gなので、さきほどの理論必要エネルギーを用いると熱理論的オゾン収率は1220g/kWhとなる。

#### 2.2 放電方式のオゾン発生効率

現在オゾナイザーとして市場に出ているのは放電方

\*三菱電機㈱先端技術総合研究所環境システム技術部放電応用グループマネージャー

〒661-8661 尼崎市塚口本町8-1-1

式と水の電気分解方式であるが、電力効率が重要になる比較的大容量のオゾナイザーでは放電式、特に無声放電を用いたものがほとんどである。無声放電とは金属電極間に誘電体を介在させ、交流電圧を印加することにより発生する放電である。誘電体が電流の流れを制限し、大気圧中でも安定なプラズマを生成することができ、オゾン発生に適した放電方式である。ここでは放電方式のオゾナイザーの収率について述べる。前節で示した理論オゾン収率は理想状態における熱的収率である。すなわち放電エネルギーがすべて単一のエネルギー (5.1eV) を持つ電子に注入された場合の収率に相当する。しかし、実際の放電場では下記のようにオゾン収率を低下する要因が含まれる。

- ①幅広いエネルギーを持つ電子が生成され、オゾンの生成に寄与しないエネルギーを持った電子も存在する。
- ②オゾンの生成に寄与しないイオンなども電界中を移動することによりエネルギーを消費する。

電子のエネルギー分布は換算電界強度  $E/N$  ( $E$ : 電界強度,  $N$ : ガス密度) で決定される。 $E/N$  は電子が衝突と衝突の間 (平均自由行程内) に電界から受けるエネルギーを表す量であり、放電プラズマの特性を表す重要な指標である。この  $E/N$  を与え、Boltzmann 方程式を解析することによって電子のエネルギー分布や酸素原子の発生効率などが統計的に計算できる。計算結果を図 1 に示す<sup>1)</sup>。横軸は換算電界強度  $E/N$ 、縦軸は酸素原子の発生効率を示す。Td は  $E/N$  の単位で  $1 \text{ Td} = 1 \times 10^{-17} \text{ V} \cdot \text{cm}^2$  である。酸素原子密度が十分低い場合には、生成された酸素原子はすべてオゾンに変換されるため、図 1 の特性は低オゾン濃度域における放電によるオゾンの収率 (最大オゾン収率) と解釈できる。図中、 $\kappa$  は放電エネルギーのうち電子が消費するエネルギーの比率を示す。したがって、 $\kappa = 1$  すなわち放電エネルギーがすべて電子に注入されたと

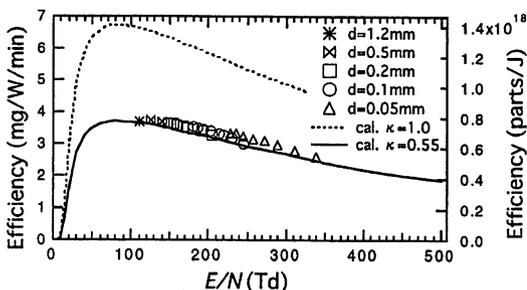


図 1 換算電界強度の低濃度域でのオゾン収率

仮定した実線は放電励起方式の最大オゾン収率を表すことになる。換算電界強度  $E/N$  が 50Td から 150Td の広い範囲に渡って高いオゾン収率が得られ、放電方式における理論収率の上限はおおよそ  $400 \text{ g/kWh}$  ( $6.8 \text{ mg/W/min}$ ) 程度であると推定される。また、図中各記号は実験結果を示し、 $\kappa = 0.55$  を仮定した破線とその特性は良く一致する。すなわち、現在の放電方式では放電エネルギーの約 55% が電子加速に利用され、残りがイオンの移動などで無駄にエネルギーが消費されていると思われる。現在市販されている放電を利用したオゾナイザーの収率は、酸素原料で  $200 \text{ g/kWh}$ 、空気原料でその半分程度の値である。

### 3. 高性能オゾナイザーの開発

#### 3.1 高効率化

##### 3.1.1 急峻パルスパワー利用<sup>2)</sup>

前節の検討から、イオンなどに消費されるエネルギーを低減することによりオゾン収率は改善されることが予想され、短パルス電圧を印加してオゾンが発生する実験などが進められている。急峻な立上りの電源を用いて、最適な放電状態 ( $E/N$ ) を形成したり、イオンによるエネルギー消費を低減しようという試みである。研究が始まってから日が浅く、際立った成果は報告されていないものの、効率改善の可能性は十分見こめるとと思われる。特に放電エネルギーをすべて電子に与えることができれば、図 1 の  $\kappa = 1$  のように現状の 2 倍近い高効率化が期待できる。

##### 3.1.2 酸素原子/オゾン異空間発生<sup>3)</sup>

放電空間においてオゾンが生成されると、電子衝突によりオゾンが分解されることがわかってきた。生成したオゾンの電子衝突による分解を抑えて、高効率にオゾンを取り出す画期的な方法が提案されている。図 2 は酸素分子から酸素原子を造るプロセスと酸素原子からオゾンを作るプロセスを分離する新しい構造のオゾナイザーである。図 2 において解離チャンバーで電

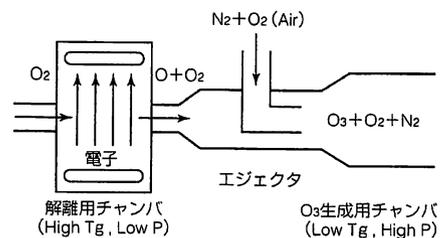


図 2  $\text{O}_2/\text{O}_3$  分離発生方式

子衝突により酸素分子を解離する。このときチャンバーの圧力を十分低く設定しておくこと、3体衝突効果が抑えられるため、生成された酸素原子はオゾンに変換されることなく、高濃度の酸素原子の状態を保持することができる。酸素原子は熱的に分解されることもないので、放電空間のガス温度を低く設定する必要もない。解離チャンバーで生成された酸素原子はエジェクタなどで高圧の空気と混合することにより3体衝突によりオゾンが生成される。この場合、酸素ガスを用いる必要もなく、さらにオゾン生成用チャンバーでは電子衝突によるオゾンの解離や窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )の発生もない。したがって、高い効率でオゾンを生成することが可能であると考えられる。この方式ではいかに短時間に低圧の酸素原子を高圧の空気と混合させるかに技術開発課題は集約される。現在まだ実現されていないが極めて興味深い提案といえる。

### 3.1.3 放電重量<sup>4), 8)</sup>

このほか、大気圧中でより集中のない“diffuse”な放電を実現して、オゾンの発生効率を改善する試みも行なわれている。沿面放電と無声放電など形態の異なる放電を組み合わせたものや電極を回転させることにより放電の均質化を目指したものが報告されている。

### 3.1.4 オゾン貯蔵<sup>8)</sup>

また、別の観点からオゾンの製造コストを低減する試みとしてオゾン貯蔵システムが研究されている。料金の安い深夜電力を使ってオゾン製造・貯蔵し昼間にオゾンを使用するシステムである。冷却したシリカゲルにオゾン吸着・貯蔵し、濃度を制御しつつ脱着させる方法が提案されている。ピーク時の電力負荷の低減にもつながり、超高濃度オゾン発生できる方法としても注目される。

## 3.2 コンパクト化

オゾンの生成・分解反応はガス温度に敏感であり、ガス温度上昇によりオゾン濃度(発生量)は低下する。このためガス温度を低く保つことは高効率オゾン発生において極めて重要な要素である。放電空間におけるガス温度上昇は放電電力密度 $W/S$ ( $W$ :放電電力,  $S$ :放電面積)と放電ギャップ長 $d$ に比例する<sup>7)</sup>。従って、ガス温度上昇を低く抑えるためには、電力密度 $W/S$ を小さく(装置を大きく)設定するか、放電ギャップ長を短く設定するかを選択となる。従来放電ギャップ長は1.2mm程度で大きな装置を用いてオゾン発生していたが、近年放電ギャップの短ギャップ化によりコンパクトな装置が登場している。

短ギャップ化は後述のように酸素原料では有効であるが、空気を原料とした場合には問題がある。すなわち、短ギャップ化することにより放電空間の $E/N$ が高くなり、窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )を発生しやすくなることである。空間で発生した $\text{NO}_x$ は生成したオゾン分解し、結果としてオゾン発生量、収率が低下することになる。ただし、 $E/N$ は放電ギャップ長 $d$ とガス圧力 $p$ の積 $pd$ 値の関数であるため、短ギャップ化してもガス圧力 $p$ を調整(増大)することにより $\text{NO}_x$ の発生を抑えることが可能になる。空気原料オゾンナイザーにおいて、最適な $pd$ 値は $20\text{kPa}\cdot\text{cm}$ ( $150\text{Torr}\cdot\text{cm}$ )であることが報告されている<sup>8)</sup>。

## 3.3 高濃度化

放電励起方式では、(1)式に示したように電子衝突によりオゾンの基となる酸素原子を生成するが、同時に生成されたオゾン分解(解離)することが知られている。電子衝突によるオゾンの解離過程は(2)式の逆反応になる。(1)、(2)式を比較して、オゾンの解離しきい値(1.08eV)は酸素分子の解離しきい値(5.1eV)よりも低いことがわかる。従って、オゾン発生において、酸素の解離しきい値よりもエネルギーの低い電子は、オゾン生成に寄与しないだけでなく、生成したオゾンの分解にも働いていることが想像できる。特にオゾン濃度が高い領域では、低エネルギー電子の衝突によるオゾンの分解効果が顕著になると考えられる。

Boltzmann方程式を解いて酸素ガス中の電子のエネルギー分布を計算した結果が図3である<sup>9)</sup>。横軸は電子のエネルギー、縦軸はそのエネルギーを持つ電子が存在する比率を示す。 $E/N$ が増大することにより、電子が電界から受けるエネルギーは大きくなり、低エネルギー電子の存在比率が減少していることがわかる。特にオゾン生成能力を持たず、かつオゾン分解能力を持つ1~5eVの電子の存在比率

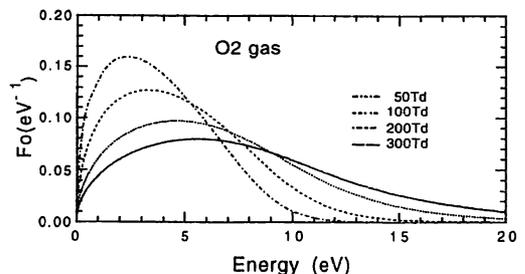


図3 電子エネルギー分布(酸素ガス)

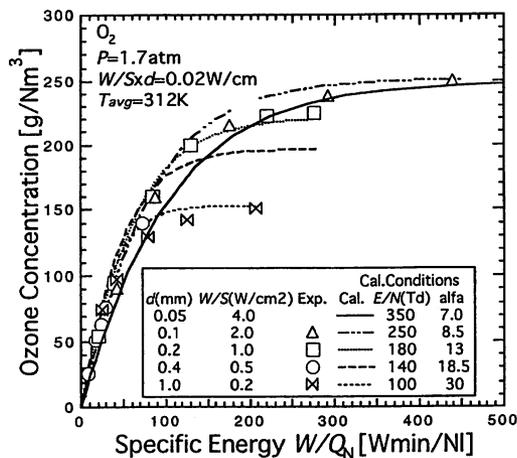


図4 オゾン発生における放電ギャップ長の効果

が $E/N$ により劇的に変化する。

ガス温度を決定する基本パラメータである $(W/S) \times d = 0.02W/cm$ で一定にしたときのオゾン発生特性を図4に示す<sup>10)</sup>。縦軸はオゾン濃度、横軸は放電電力 $W$ を標準状態におけるガス流量 $Q_N$ で除した値 $W/Q_N$ で示した。 $W/Q_N$ はSpecific Energyと呼ばれ、物理的には一個のガス分子が受ける放電エネルギーの大きさを表す。図4の各特性は、すべて平均ガス温度312Kにおけるオゾン発生特性と解釈できる。それぞれのギャップ長 $d$ 、放電電力密度 $W/S$ は図中に示す通りである。ガス温度一定の条件で計測したオゾン発生特性であるにも係わらず、その特性は、特に高濃度領域においてギャップ長に大きく依存する。すなわち、ガス温度が一定の条件でも、ギャップ長が短くなるほど高濃度のオゾンが得られている。注目すべきは、低オゾン濃度領域では、ギャップ長が短いほどオゾン発生効率が低いにも係わらず、高濃度領域ではその傾向が逆転している点である。これは長ギャップ(1.0mm)放電では $E/N$ が100Td前後で、図1に示すように、酸素原子発生効率が高く、従って低オゾン濃度領域ではオゾン収率が高い。しかし、オゾン濃度が增大すると電子衝突によるオゾンの分解効果が顕著になるため、得られる最大濃度は低くなる。この現象は電子によるオゾン分解効果を考慮して初めて説明できる。この効果を考慮して計算した結果を各種線で示しているが、実験結果との極めて良い一致が確認できる。

### 3.4 高圧力オゾンの発生

放電の主パラメータは前述のようにガス圧力 $p$ とギャップ長 $d$ の積( $pd$ 値)で決定されることが多い。プラ

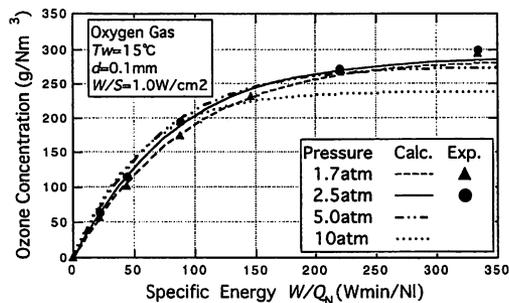


図5 オゾン発生におけるガス圧力の効果

ズマの安定性にも同様の傾向がある。したがって極短ギャップを用いると、高圧力下でも安定なプラズマを実現しやすくなり、高圧力オゾンの直接発生が可能になる。被処理物質にオゾンを注入する場合、注入量はオゾン密度に比例する。したがってリアクタをコンパクトに設計するためにはオゾン密度(濃度、圧力)を増大することが必要になる。近年注目されている中濃度パルプのオゾン漂白では、既設設備を流用するためには、7気圧、 $240g/Nm^3$ 程度の超高圧力・高濃度オゾンが必要とされている<sup>11)</sup>。

放電ギャップ長0.1mにおいて、ガス圧力を変化したときのオゾン発生特性を図5に示す<sup>12)</sup>。ギャップ長が小さいため、ガス圧力を10気圧まで上げて、 $E/N$ の低下は小さく、 $200g/Nm^3$ 以上の高濃度オゾンが得られることが予想できる。近年、0.05mmの放電ギャップ長を用いて、パルプ漂白に要求される7気圧、 $240g/Nm^3$ の超高圧力・高濃度オゾンの発生が実現されている<sup>13)</sup>。

## 4. あとがき

オゾンナイザーの最前線の開発状況に関して概説した。オゾン発生効率の改善、オゾンナイザーの小型化、高濃度オゾンの発生など、市場ニーズに適合してオゾンナイザーは革新を続けている。また、開発された新機能をもつオゾンナイザーが新たな市場(利用分野)を創出するといった好ましい循環現象も始まっている。紙面の関係で一部の研究についてしか紹介できなかったが、新たな環境保全、環境修復の分野に貢献すべく、オゾンナイザーの高性能化開発が日夜進められている。オゾンは「環境に優しい酸化剤」であり、これまで使用されてきた薬品の代替など多様なニーズに応えるポテンシャルを持つと思われ、今後その重要度はますます高くなって行くことが予想される。

## 参考文献

- 1) 葛本 ; J. Plasma and Fusion Research, Vol.74, No.10 (1998) 1144-1149
- 2) 秋山, 宮原, S. Janaki, 勝木 ; J. Plasma and Fusion Research, Vol.74, No.10 (1998) 1139-1143
- 3) 田畑 ; 電気学会論文誌A, Vol.117, No.12 (1997) 1200-1206
- 4) 伊藤, 江原 ; J. Plasma and Fusion Research, Vol.74, No.10 (1998) 1151-1157
- 5) T. Cieplak, C. Yamabe, S. Ihara, et. al. ; 電気学会論文誌A Vol.119, No.7 (1999) 925-930
- 6) 谷村, 廣辻, 中山 ; 第34回下水道研究発表会講演集 (1997)593-595
- 7) 葛本, 田畑, 広辻 ; 電気評論 3月号 (1996) 49-52
- 8) 北山, 江崎, 小沢 ; 三菱電機技報 Vol.73, No.4 (1999) 248-251
- 9) 葛本, 田畑, 吉沢, 八木 ; 電気学会論文誌A Vol.116, No.2 (1996) 121-127
- 10) J. Kitayama and M. Kuzumoto ; J. Phys. D30 (1997) 2453-2461
- 11) 葛本, 和田, 太田 ; 紙パルプ技術タイムス 5月号, (1998) 7-11
- 12) 葛本 ; 静電気学会誌 Vol.21, No.1 (1997) 18-21
- 13) 太田, 和田, 葛本 ; 第7回日本オゾン協会年次研究講演会11 (1998) 37-40

後援行事ごあんない

## 「第9回地球環境産業技術動向調査報告会」

—持続可能な発展を求めて—

1. 主催 (財)地球環境産業技術研究機構,  
新エネルギー・産業技術総合開発機構
2. 後援 (財)日本化学会, (財)化学工学会 他
3. 日時  
札幌 平成11年10月4日(月) 13:00~  
大阪 平成11年11月8日(月) 13:00~  
東京 平成11年11月24日(水) 13:00~
4. 会場 (定員)  
札幌 ホテルポールスター札幌 (150名)  
大阪 大阪国際交流センター  
2F大会議室(さくら東) (150名)  
東京 全社協・灘尾ホール (200名)
5. プログラム (講演時間は1テーマ35分)  
①地球再生計画の実施計画作成に関する調査  
②環境汚染物質の資源化のための微生物バイオテクノロジーの利用可能性に関する調査(Ⅱ)  
③細菌・藻類を利用した新しい二酸化炭素固定技術の動向調査(Ⅱ)  
④バイオマス資源を原料とするエネルギー変換技術に関する調査  
⑤CO<sub>2</sub>含有天然ガス田活用による有用化学物質製造システム導入可能性に関する調査  
(東京会場のみ特別講演検討中)
6. 参加費 (無料, 但し, 資料代2,000円)

## ■問い合わせ先

(財)地球環境産業技術研究機構 企画調査部

〒619-0292 京都府相楽郡木津町木津川台9-2, Tel 0774-75-2301 Fax 0774-75-2314