

# オゾン応用システム

日下 豊(ひした ゆたか)

藤田 一史(ふじた かずひと)

河原 裕二(かわはら ゆうじ)

## 1 まえがき

南極大陸を覆い尽くすほどの大規模なオゾンホールが上空に観測され、地上の生命体への紫外線の影響が懸念されている。一方では、「安全でおいしい水」をめざす上水道のオゾン処理が注目されるなど、オゾンは環境問題とともに語られることが多い。

オゾンが注目されている大きな理由の一つは、環境に与える影響が、酸化剤・殺菌剤として多用されている塩素に比べてはるかに小さいことである。塩素処理で生じる塩素化合物の多くが毒性と残留性を示すが、オゾンは自身も分解してありふれた酸素になるし、オゾン処理によって生じる生成物も一般に分解性が高く二次的な問題を引き起こす心配がない。

殺菌・脱臭・酸化分解・脱色などに優れた能力を持つオゾンは、ヨーロッパにおいては上水道、プール、パルプ漂白、オゾン治療などに古くから利用されてきたが、日本とアメリカでのオゾン利用は著しい遅れをみせていた。しかし、浄水場での上水の塩素処理によって、発がん性のあるトリハロメタンを生じることが判明して大きな社会問題となり、オゾン処理が日本やアメリカでも導入されるようになっている。

ここでは、オゾンの概要とともに、オゾンを応用したシステムについて最近の実績などを紹介する。

## 2 オゾンの概要

オゾンは3個の酸素原子からなる気体であるが、容易に第三原子を分離して発生期の酸素を出す。この発生期の酸素によりオゾンは多くの酸化剤のなかでフッ素に次ぐ強い酸化力を示す。酸化剤の酸化力を電圧で表すと表1のようになる。

オゾンは常温では無色の気体であるが、厚い層をなす場合または高濃度では青みを帯びた色を呈し、独特の臭いを持つ気体である。表2に、オゾンの物性値を酸素と塩素とともに示す。

表1 酸化電位<sup>(1)</sup>

酸化剤	酸化電位 (V)	相対ボтенシャル (対塩素値)
フ ッ 素	3.06	2.25
酸素水素ラジカル	2.80	2.05
酸 素 原 子	2.42	1.78
オ ゾ ン	2.07	1.52
過 酸 化 水 素	1.77	1.30
過酸化水素ラジカル	1.70	1.25
次 重 塩 素 酸	1.49	1.10
塩 素	1.36	1.00

表2 オゾン・酸素・塩素の物性値

項目	O <sub>3</sub>	O <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>
分子量	48	32	70.9
密度 (0°C) (kg/m <sup>3</sup> )	2.14	1.43	3.22
沸点 (°C)	-112	-183	-34.07
凝固点 (°C)	-193	-219	-101

オゾンの乾燥空气中1% (wt) 濃度での半減期は、約16時間であるが、水に溶けると不安定になり、pH 7.0で濃度3mg/lのときの半減期は約30分である。

## 3 オゾン応用システム

オゾン応用の分野は、アイデア段階を含めて非常に広範囲にわたっているが、以下にオゾン応用システムの幾つかを紹介する。

### 3.1 エッチング液再生システム

#### (1) エッチング加工とオゾンによる再生

エッチング加工には、素材に対する適用範囲の広い塩化第二鉄 ( $FeCl_3$ ) 溶液が一般的に使われているが、エッチングの進行とともに、塩化第二鉄濃度の減少と反応生成物である塩化第一鉄 ( $FeCl_2$ ) の増加によってエッチング速



日下 豊

昭和50年入社。受配電設備、ビル管理システム、コージェネレーション設備、オゾン応用設備のプラント技術企画に従事。現在、電機事業本部電機システム事業部設備技術部主査。



藤田 一史

平成3年入社。クリーンルーム設備、オゾン応用設備のプラント技術企画に従事。現在、電機事業本部電機システム事業部設備技術部。



河原 裕二

昭和61年入社。クリーンルーム機器の開発・工務業務に従事。現在、電機事業本部電機システム事業部設備技術部。

度が低下してくる。しかも、エッチング製品の高精度化に伴って液の使用限界は短くなる傾向があり、エッチング液交換頻度の増大、ランニングコストの上昇などを招いている。

エッチング液再生システムは、劣化したエッチング液中の塩化第一鉄を、過酸化水素、塩素、オゾンなどの酸化力で塩化第二鉄に再生して液の寿命を延長させるものであるが、なかでもオゾンによる再生は、制御性・管理面などで優れている。

オゾン注入量を適切に選定することで、劣化を抑制し、エッチング液の性状を安定させて、加工精度の安定化や歩留り向上が図れる。そして、熟練担当者の経験と勘に頼ってエッチング加工速度の調整や液の管理を行っている「職人芸」の状態から、工程の自動化などにも応用が可能なシステムである。

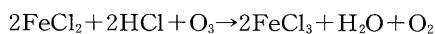
#### (2) エッチング液再生の原理

塩化第二鉄 ( $\text{FeCl}_3$ ) 液で鉄製品をエッチングするときの反応は、次のようになると考えられている。



この反応による塩化第二鉄濃度の減少によって、エッチング液は劣化して、塩化第一鉄濃度が一定値以上になるとエッチング液としては使用不可能となる。

エッチング液再生システムは、塩化第一鉄 ( $\text{FeCl}_2$ ) を、オゾンの強力な酸化力によって塩化第二鉄に再生する。その反応は次のように考えられている。



#### (3) 再生システムの構成

富士電機のエッチング液再生システムの標準的な構成例を図1に示す。

エッチング液再生システムは、劣化したエッチング液にオゾンを注入する注入・脱気槽装置とオゾン発生装置、制御装置などから構成される。

オゾン濃度やエッチング液の性状を監視するオゾンモニタやエッチング液計測装置を組み込むことにより、オゾン注入の自動制御を行い、夜間などに無人運転を行うことも可能である。

エッチング液へのオゾン注入には富士電機独自のエゼクタ+脱気槽方式を採用しており、高効率で安定的な再生処理を実現している。エゼクタ後段の脱気槽においてエッチング液中の気泡を取り除く。

オゾンモニタは、装置周囲のオゾン濃度を監視して、安全性確保のための警報やオゾン発生器の停止などに使用したり、脱気槽からの排気中の未反応オゾンの濃度を監視して再生処理の進行状況の確認に使用する。

鉄液計測装置は、エッチング液の第一鉄イオン濃度、塩酸濃度、比重、温度を計測して再生処理状況の監視に使用したり、オゾン注入量の自動制御などを行う。

#### (4) エッチング液再生システムの特長

このシステムには、次のような特長がある。

- エッチング液の交換周期を延長し、経済性を大幅に向上させる。
- 液の劣化を抑制して特性を安定させ、製品精度の安定・歩留り向上が図れる。
- エッチング液計測装置、オゾンモニタと組み合わせて自動運転も可能である。

### 3.2 殺菌システム

#### (1) オゾンによる殺菌

食品加工や医薬品製造などの分野では生産性などの向上と並んで衛生管理面の強化が非常に重要になっている。病原菌汚染による事故を防止するとともに、雑菌による品質低下を防ぎ、安全で高品質の製品が求められている。

殺菌手段には各種あるが、オゾンによる殺菌処理には、

- (a) 分解して酸素になるため残留毒性の心配がない。
  - (b) ウィルスの不活性化にも優れた効果がある。
  - (c) 脱色・脱臭・有害物の分解などの効果も期待できる。
  - (d) 電気的に発生させて運搬・保管の必要がない。
- などの優れた特徴があるため利用が拡大している。また、水処理分野では「安全でおいしい水」を求めてオゾン処理が注目されている。

一般に殺菌効果は殺菌剤の濃度  $C$  と接触時間  $T$  に比例する。このため殺菌力は一定の不活性化率に必要な両者の積、 $CT$  値 ( $\text{mg}/l \cdot \text{min}$ ) で表すことができる。表3に各種殺菌剤の  $CT$  値を示す。

オゾンは塩素に比べて、少量・短時間で殺菌効果がある。塩素の殺菌作用は細胞内の酵素の不活性化によるが、オゾンは細菌の細胞膜の中に存在する呼吸、能動輸送、生合成などきわめて重要な働きを担う酵素系たんぱく質を酸化分解し破壊する。オゾンは細胞膜ではたんぱく質、リン脂質など、さらに細胞内ではたんぱく質、遺伝子などを破壊する。したがって、オゾンにとってたんぱく質の殻と遺伝子

表3 各種殺菌剤の  $CT$  値 (99% 不活性化)<sup>(3)</sup>

単位: ( $\text{mg}/l \cdot \text{min}$ )

殺菌剤	腸内菌	ウィルス	芽胞菌	アメーバシスト
オゾン水	0.01	1	2	10
次亜塩素酸	0.2	5	100	100
次亜塩素酸イオン	20	>200	>1,000	1,000
モノクロラミン	50	1,000	5,000	200

図1 エッチング液再生システムの構成例

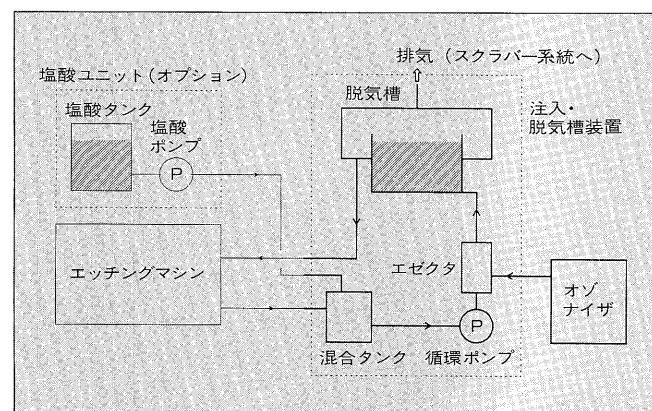
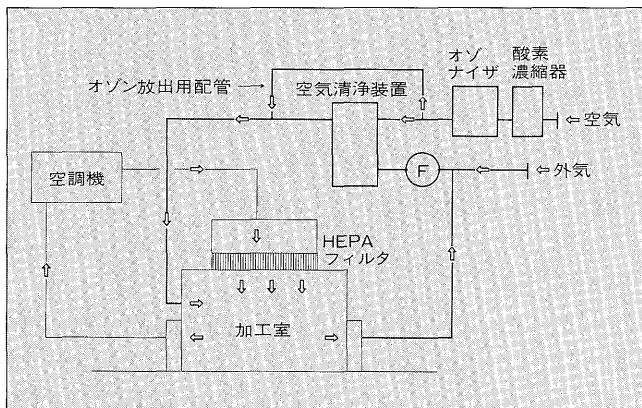


表4 水道事業におけるオゾン処理設備<sup>(1)</sup>

水道事業体	浄水場	水源の種別	処理対象物質	処理水量 (m <sup>3</sup> )	運転開始年月
千葉県成田市	豊住	地下水	色度	2,000	1985-12
千葉県成田市	豊住	地下水	色度	2,000	1990-10
千葉県長南市	工業団地	地下水	色度	1,600	1987-4
栃木県日光市	丸山	湖沼水	かび臭	1,680	1987-7
栃木県日光市	二荒	湖沼水	かび臭	750	1987-7
香川県飯山市	楠見池	湖沼水	かび臭	2,250	1991-4
和歌山県高野市	玉川	河川水	かび臭	4,500	1992-4
沖縄県企業局	北谷	ダムほか	トリハロメタン	194,000	1992-6
東京都	金町	河川水	かび臭・トリハロメタン	260,000	1992-6
千葉県	福増	ダム水	かび臭・トリハロメタン	90,000	1992-8
大阪府	村野階層	河川水	かび臭・トリハロメタン	550,000	1994-7

図2 オゾン殺菌システムの構成例



でできたウイルスの破壊は容易なことである。<sup>(2)</sup>

### (2) 水処理への適用例

オゾンによる上水処理は古く、1890年ごろから主に殺菌を目的としてヨーロッパで実用化されており、世界中で1,000か所以上となっている。日本では、水源の富栄養化に伴う脱臭を主な目的としてトリハロメタン前駆物質の除去用を含めて急増している。水道事業におけるオゾン処理施設について最近10年間に限ったものを表4に示す。

上水処理における塩素処理は、有機ハロゲン化合物（クロロホルム、トリハロメタンなど）を生成するため、人体への影響が問題になっているが、オゾン処理では、その心配がない。さらにトリハロメタンに転化される前駆物質の有機物を分解するので、後塩素処理を行う場合にもトリハロメタンの生成量を低減させる効果がある。

### (3) 食品分野への適用例

図2に食品充てん室に設置したオゾン殺菌システムの構成例を示す。この殺菌システムは、通常の作業時には空調機により高性能(HEPA)フィルタに室内空気を循環させて清浄度を維持している。外気は空気清浄装置によって除じん・除菌を行って充てん室内に導入され、充てん室内

表5 オゾン殺菌データ例

調査場所	湿度：95~100%		湿度：60%	
	殺菌率 (生存菌数)	無処理菌数	殺菌率 (生存菌数)	無処理菌数
室内壁面(1)	99.91% (4.6×10)	4.9×10 <sup>4</sup>	87.31% (4.6×10)	2.6×10 <sup>3</sup>
室内壁面(2)	99.94% (2.7×10)	4.9×10 <sup>4</sup>	81.92% (4.7×10 <sup>2</sup> )	2.6×10 <sup>3</sup>

使用菌種：Bacillus subtilis var. nigar STCC 9372

オゾン濃度：50 ppm 处理時間：7時間

の圧力を周囲よりも陽圧(+)に保って、周囲からのじんあいなどの侵入を防止している。作業終了後に、空調機を停止した状態で、オゾンを室内に放出して、高濃度オゾン(50 ppm以上)・高湿度(95%RH以上)霧団気に一定時間維持して、室内および充てん装置などのオゾン殺菌処理を行う。

オゾン殺菌システムを設置した室内で測定した殺菌データの例を表5に示す。対象菌にはオゾン耐性の高いバチルス菌の芽胞を用いている。

殺菌率は、湿度95~100%RHの場合には99%以上であるが、湿度60%RHでは80%台に低下している。気中のオゾン殺菌処理では、高湿度霧団気が殺菌効果を高めるのに重要なである。

### 3.3 脱臭システム

#### (1) オゾンによる臭気物質の分解

最近、臭気公害に対する苦情が非常に多くなっており、悪臭防止法による規制強化もあって、脱臭処理技術に対する社会的要請が高まっている。

オゾンによる脱臭システムは脱臭効果が高く新しい脱臭法として注目されている。この方法は、基本的にはオゾンの酸化力をを利用して臭気成分を分解するものである。

魚臭の主成分であるアミン類、し尿処理施設からの硫化水素・メルカプタンなどの悪臭成分の多くが分子内に-SH、=S、-NH<sub>2</sub>などオゾンと反応性の高い基を持つため、これらの脱臭処理に対するオゾンの適用はきわめて効果的である。また、オゾンは従来の浄水場における塩素・活性炭処理法では除去困難なジオスミンや2-メチルイソボルネオールなどの藻やプランクトンからくる着臭成分の除去にも大きな効果がある。

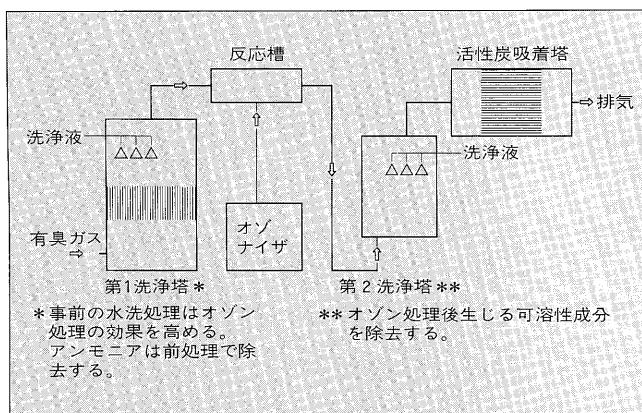
オゾン脱臭処理の特長は次のとおりである。

- (a) オゾン添加量はきわめて少量で大きな効果がある。
- (b) オゾンは分解して酸素になるので二次公害がない。
- (c) アンモニアを除く多くの成分に効果がある。
- (d) 電気的に発生させて運搬・保管の必要がない。
- (e) 殺菌・消毒の効果が期待できる。
- (f) 活性炭との併用で活性炭の寿命を大幅に延長できる。

#### (2) オゾン-活性炭脱臭システム

オゾンによる脱臭処理は、活性炭と併用すると活性炭の寿命を延長するとともに、活性炭層の圧損も少なくてすることができる非常に効果的である。

図3 オゾン脱臭システムの構成例



オゾンと活性炭の組合せでは、活性炭表面に臭気成分が吸着・濃縮されるため、オゾンの酸化効率が上昇し、脱臭効率が向上する。一般的に悪臭成分の吸着を目的とする活性炭層は、オゾンと併用する場合には、活性炭の寿命が吸着劣化ではなく、残留オゾンによる劣化によって決まるので活性炭の厚みも1/3以下にすることができ、寿命もおよそ10倍に延びるといわれている。図3にシステム構成例を示す。

### 3.4 脱色システム

#### (1) オゾンによる脱色処理

現在、染色排水の処理に頻繁に利用されている方法は凝集法や吸着法などの物理化学的処理法であるが、二次廃棄物を伴うため廃棄コストが高くなる。近年、オゾン処理法が注目を集めている。この方法は、オゾンの強力な酸化力をを利用して排水中の有機物を分解・除去する方法である。有機着色成分の多くは分子内に C=C, C=N, C=S, N=N などの二重結合をもつ不飽和化合物であり、オゾンはこの二重結合を酸化分解する。

オゾン脱色法には、次のような優れた特徴がある。

- オゾンは急速に自己分解して酸素になるため、過剰添加による二次公害や後処理の心配がない。
- 空気を原料に必要な場所でオゾンを製造できるので、運搬や保管の必要がない。
- 負荷変動などへの対応が容易である。

オゾンは、発生時のエネルギー量が大きく、酸化剤としては安価とはいえないため、オゾン処理を他の処理方式と組み合わせることになる。この組合せ方式については、

#### 3.5 節に述べる。

#### (2) 脱色効果例

表6に天然水中の腐食質成分であるフミン酸による着色に対する各種酸化剤の脱色性能を示す。この表からオゾンが最も高い脱色性能を示すことが分かる。

### 3.5 難分解性有機物の分解

#### (1) 難分解性有機物

難分解性有機物とは、自然界の微生物によって分解されにくく環境中に長期間残留するような有機物の総称である。

表6 各種酸化剤の脱色性<sup>(3)</sup>

試料	色度			COD (mg/l)		
	未処理	処理後		未処理	処理後	
		Cl <sub>2</sub>	ClO <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub>	ClO <sub>2</sub>
A	240	—	8	0	2,800	—
B	352	98	14	0	1,394	1,060
C	156	72	10	0	996	118
D	108	30	3	0	1,316	408
					120	129

これらは、食物連鎖による濃縮や生物への毒性、二次的な汚染の危険性なども懸念されている。オゾンは酸化力が強力で有害物を生成しないので、難分解性有機物の分解除去に適している。

オゾンによる難分解性有機物の分解には、生物処理の前段でオゾンによる部分分解を行う方法と、オゾンと他の物理化学的方法の併用（複合酸化）の2種類がある。

#### (2) 部分的酸化法

オゾンにより対象の有機物を完全に酸化分解（無機化）するのではなく、ある程度の段階まで酸化を行うことで有機物の性質を改善してから、従来の生物処理を行うものである。染色排水や界面活性剤、水溶性ポリマー、パルプ排水などについて、この方法が検討されている。

大部分の有機物はオゾン処理によって生物分解性の向上が確認されており、生物処理の前段プロセスとしての応用が期待されている。

#### (3) 複合酸化法

オゾンには強力な酸化力があるが、通常は有機物を完全に無機化することは困難である。そこで、オゾンの酸化力をさらに増加させるために、オゾンと他の物理化学的処理法との併用が検討されている。例として、紫外線・超音波などの照射下でのオゾン酸化、過酸化水素などの共存下でのオゾン酸化などがある。

これらの方法は、オゾンや過酸化水素などを酸化剤として直接利用するのではなく、それらの分解過程で生成されるヒドロキシラジカル (OH) などのオゾンよりも酸化力の強い活性ラジカル種を利用するものである。

実規模では過酸化水素共存下でのオゾン酸化の方が、ヒドロキシラジカルの収率が高く、コスト的に有利であると評価されて、地下水汚染をもたらす農薬などの分解について研究が進んでいる。

ヨーロッパの浄水場の多くではオゾン処理法が採用されており、この前段で過酸化水素を添加して、河川水中の農薬除去に利用されている。

### 4 富士電機のオゾナイザ

#### 4.1 オゾンの発生原理

オゾンの発生方式としては、無声放電法、電解法、光化学反応法、高周波放電法などがある。

電解法によるオゾン発生方式は無声放電法に比べて消費

電力が大きいという短所があるが、装置が簡単で小形化も容易となり設備費が小さく、しかも高濃度のオゾンが得られ窒素酸化物が生成しないなどの特長がある。

紫外線による光化学反応では、せっかく生成されたオゾンが光分解によって壊される反応が並行して起こり、低濃度（0.5 vol % 以下）のオゾンしか得られない。

工業規模でオゾンを使用するには消費電力量が小さい、性能が安定している、操作性・制御性が良いなどの条件が必要であり、無声放電法が最も適している。

無声放電法は、電極の一方または両方をガラスなどの誘電体で覆い、空気または酸素を流しながら交流高電圧を印加してオゾンを発生するものである。

主なオゾン生成反応は次のように考えられている。



M : O, O<sub>2</sub> または O<sub>3</sub>

電極から放出された電子は、酸素分子を原子へ解離し、酸素原子は他の酸素分子と反応してオゾンを生成する。

#### 4. 2 オゾン発生装置の構成と特長

富士電機のオゾン発生管は、ガラスを外側接地電極の内面にライニングし、高圧電極としてステンレス鋼管を内部に同心円状に配置した構造である。従来形のオゾン発生管はガラス管を直接接地電極に挿入していたため、ガラス管の寸法精度に制約されて放電ギャップ長を最適に維持することは困難であったが、ガラスを外側接地電極の内面にライニングする構造としているためガラス管の精度に関係しなくなり、最適ギャップ長（1 mm）が実現されている。

また、冷却は接地電極外部の冷却水によって行われるがガラスが外側接地電極に密着しているため、冷却効果が著しく向上している。さらに、ステンレス鋼管の高压電極を引き出す構造のためガラス管挿入式に比べて保守も大幅に容易になっている。

## 5 オゾンと安全管理

オゾン応用システムの運用にあたっては、作業の安全性を十分に考慮しなければならない。<sup>(3)</sup>表7に作業現場におけるオゾンおよび塗毒の許容濃度を示す。

アメリカでは作業員が通常1日8時間、週40時間暴露しても健康上問題ないとされる大気中濃度の時間加重平均値を採用している。日本産業衛生学会はアメリカと同じ値を採用し、15分間の短期暴露において許容濃度の1.5倍を超えないこととしている。最もオゾンが利用されているフラ

表7 オゾン・塩素の許容濃度<sup>(3)</sup>

区分	オゾン		塩素	
	ppm	mg/m <sup>3</sup>	ppm	mg/m <sup>3</sup>
アメリカ (ACGIH TLV)	0.1	0.2	1	3
ドイツ (DFG MAK)	0.1	0.2	0.5	1.5
日本産業衛生学会	0.1	0.2	1	3

ンスでは基準が設けられていないが、オゾンは約 0.02 ppm のごく微量でも感知できるため、事故は知られていない。

6 あとがき

オゾンを応用した各種処理の特徴を簡単にまとめると次のようなことがあげられる。

- (a) 原料の貯蔵や運搬が不要である。
  - (b) 発生量や濃度の制御が容易である。
  - (c) 分解して酸素になるので二次公害の懼れがない。
  - (d) 生成物の毒性が低い。
  - (e) 病原菌、特にウイルスの不活性化に優れている。
  - (f) 殺菌・脱色・脱臭・透明度改善に優れている。
  - (g) 凝集・渁過・活性炭吸着などの処理効果を増進する。
  - (h) 発生コストが若干高い。

発生コストについては、オゾン発生装置の改良が進められており、ここ10年程度で消費電力は20~30%低減した。さらに高濃度・省電力・省スペースなどへの取組みが続くはずである。

オゾン応用システムの実用化は日本では一部を除いて緒についたばかりであるが、オゾンの利用は今後も一層広がると思われる。富士電機では、各種のオゾン処理における最適条件の把握や経済性の問題、オゾン自身の危険性、取扱方法、反応生成物などに関して、情報の収集と適用基準などを取りまとめていく所存である。

参考文献

- (1) 宗宮功：オゾンの基礎技術，電気学会論文誌D，Vol.114，No.4，p.353–356（1994）
  - (2) 杉力就子：医療や衛生にオゾンが注目される，電気学会誌，Vol.114，No.10，p.652–653（1994）
  - (3) 杉光英俊：クリーンで強力な酸化剤オゾンとは，電気学会誌，Vol.114，No.10，p.637–369（1994）
  - (4) オゾンと応用（改訂第3版）富士電機，p.47（1994）
  - (5) 高橋信行：オゾンを用いた難分解性有機化合物の分解，資源環境技術総合研究所，p.29–37（1994）



\*本誌に記載されている会社名および製品名は、それぞれの会社が所有する商標または登録商標である場合があります。