

無水銀 UV ランプ式と放電式によるオゾン発生の違いが水処理へ及ぼす影響

株式会社オーク製作所 小林 剛

1. はじめに

オゾンはフッ素に次ぐ強い酸化力（酸化還元電位：2.07eV）を有していることから、ウイルスや細菌などの様々な病原体を不活性化することが知られている。また、反応後は無害である酸素へ戻る性質から、残留性が無く、環境負荷が低い物質として、幅広い分野で殺菌、洗浄、漂白、脱色などの用途に利用されている。オゾンの発生方式には、無声放電方式（以下放電式）、紫外線方式（以下 UV 式）、電気分解方式などがあり、一般的に大容量のオゾン発生には放電式が用いられる¹⁾。

空気を原料として、放電式によりオゾンを発生させた場合、電子との衝突で以下の反応が起こる。



これらの生成物とガス分子との反応により、オゾン生成と同時に窒素酸化物 (NO_x) を発生させることが知られている。放電式オゾン発生器により発生する NO_x は一酸化窒素 (NO)、二酸化窒素 (NO₂)、三酸化窒素 (NO₃)、一酸化二窒素 (N₂O)、五酸化二窒素 (N₂O₅) であり、N₂O 以外は、オゾンによって N₂O₅ まで酸化され、硝酸として水に溶解する²⁾。NO_x の影響として、放電容器の腐食や、電極内部での堆積物の生成により放電ギャップが詰まるなどの問題が指摘されている³⁾。

一方、UV 式では式 (5)~(9) に示す反応によって、酸素分子 [O₂] から一重項酸素原子 [O(¹D)]、三重項酸素原子 [O(³P)] およびオゾン分子 [O₃] の活性酸素種が発生する⁴⁾。



UV 式では、低圧水銀ランプ (185 nm、254 nm) がオゾン発生源として用いられてきたが、オゾンを発生させる 185nm とオゾンを分解する 254 nm の 2 つの波長を同時に放射するランプであるため、発生濃度や効率放電式に比べると低い¹⁾。近年、低圧水銀ランプよりも短波長の紫外線を放射でき、水銀を使用しないエキシマ UV ランプを用いたオゾン発生器が開発され、空気を原料とした場合でも NO_x を含まない高濃度のオゾン発生が可能であり、期待が高まっている²⁾。

エキシマとは励起二量体 (excited dimers) を意味し、基底状態では安定結合状態を持たない 2 つの原子が、一方の原子が電子衝突などで励起されることで弱く結合した励起分子である³⁾。Xe エキシマ (Xe₂^{*}) の場合、数~10 数 ns で分解し、中心波長 172nm で発光する⁴⁾。150 nm 以上の光は窒素に対して不活性である⁵⁾ことから、低圧水銀ランプやエキシマ UV ランプは NO_x を発生させずにオゾン生成が可能である。しかしながら、実使用を想定した水中へのオゾンバブリング連続稼働において、オゾン発生方式の違いが及ぼす影響は不明である。

そこで本研究では、エキシマ UV ランプを用いた UV 式と放電式によるオゾン発生方法の違いが水処理へ及ぼす影響を明らかにすることを目的として、水中のオゾンバブリング連続稼働における、溶存オゾン濃度推移および副生成物の濃度推移を評価した。加えて、オゾン発生方式の違いが殺菌、脱色に与える影響についても比較した。

2. UV 式、放電式の異なるオゾン発生方式における溶存オゾン濃度推移

2.1. 実験方法

UV 式、放電式の異なるオゾン発生方式にて生成したオゾンガスを純水 150 mL へバブリングした時の溶存オゾン濃度および副生成物である硝酸イオン濃度推移を評価した。UV 式はスマートエキシマ UV ランプ（オーク製作所、オゾン生成量 200 mg/h）、放電式は市販品オゾンナイザ（オゾン発生量 50 mg/h）を使用した。UV 式と同程度のオゾン濃度とするために、放電式は 8 台を柴田科学製デシケーター（高さ：500 mm、幅：300 mm、奥行：310 mm）内に設置し使用した。いずれの発生方式においても、オゾンガス流量は 0.4 L/min とした。オゾンガス濃度は紫外可視分光光度計（V-660, 日本分光）を用いて測定した 254 nm の吸光度から算出した。溶存オゾン濃度は岡崎ら⁶⁾と同様に、260 nm の吸光度より算出した。オゾンガス濃度および溶存オゾン濃度の算出においてモル吸光係数はそれぞれ $3000 \pm 30 \text{ L/mol} \cdot \text{cm}$ と $2960 \text{ L/mol} \cdot \text{cm}$ とした⁷⁾。溶存オゾン濃度の測定において、オゾンバブリング後に大気にてバブリングを 5 分以上行い、前後の差スペクトルを濃度算出に用いた。また、オゾンバブリングした処理水を用いて、早川ら²⁾と同様にイオンクロマトグラフ（イオンクロマトグラフィシステム, 日本分光）による硝酸イオン濃度測定を実施した。処理期間中、水温は 20~22 °C で推移した。

2.2. 結果と考察

UV 式、放電式の異なるオゾン発生方式でのオゾンバブリング時の各濃度推移を図 1 に示す。UV 式において、オゾンガス濃度は平均 1264 ppm であり、1232 ppm から 1306 ppm の範囲内で推移した。一方、放電式のオゾンガス濃度はバブリング開始時が最大となり（1338 ppm）、その後減少したものの、オゾンガス濃度は 60 分後で 1264 ppm となり、UV 式と同程度だった。60 分間のオゾンバブリング処理後における溶存オゾン濃度は UV 式が 0.64 mg/L であったのに対して放電式は 0.45 mg/L であり、放電式の方が低かった。硝酸イオン濃度は、UV 式では 4 mg/L だったのに対して、放電式は 30 mg/L であった。UV 式でも若干の硝酸イオン濃度の上昇が見られたのは、ランプ表面での放電などによると考えられる。副生成物の NO_x のうち二酸化窒素 NO_2 は水との反応によって亜硝酸イオン NO_2^- となる。

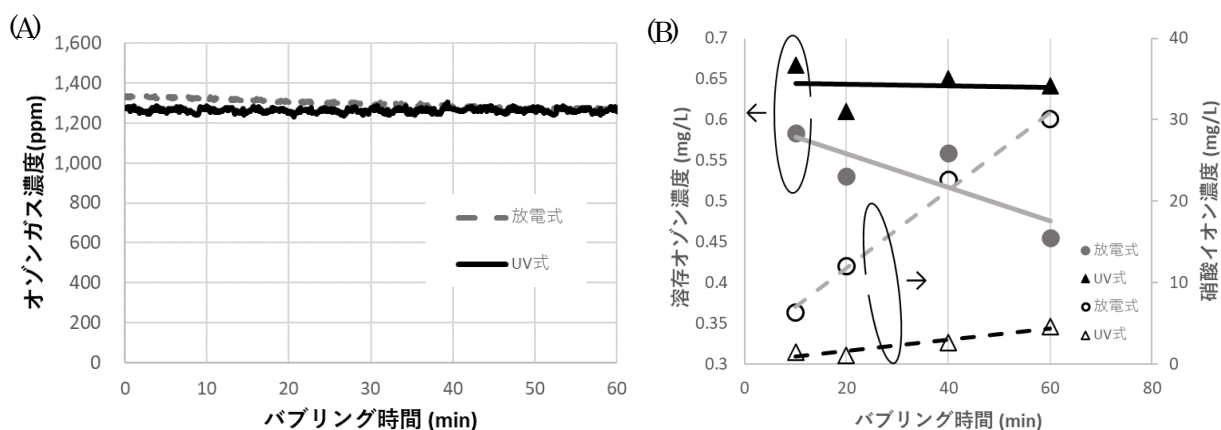


図1 異なるオゾン発生方式によるオゾンバブリング処理が (A) オゾンガス濃度および (B) 溶存オゾン濃度、硝酸イオン濃度推移に及ぼす影響。

放電式における溶存オゾン濃度の減少は (10) (11) に示す通り、亜硝酸イオンとの反応により、オゾンが消費されるためである¹⁾。



また、溶存オゾン濃度推移には過酸化水素濃度、pH が影響を及ぼすことも知られており¹⁾、特に放電式においては、溶存オゾン濃度だけでは、水処理の管理が容易ではないことが予想される。

3. 殺菌効果比較

3.1 実験方法

実験 2.1 にて生成したオゾン水を使用し、トイレタンク内雑菌に対する殺菌効果を比較した。評価方法は岡崎ら⁶⁾と同様に、トイレタンク内より採水した水を 1 mL 試験管へ入れ、実験 2.1 と同様に放電式、UV 式で発生させたオゾンガスを純水 150 mL にバブリングし、それぞれ 10 分後、60 分後に採水したオゾン水を 8 mL 滴下し、攪拌した。30 分静置後、10 mM チオ硫酸ナトリウムを 1 mL 滴下することでオゾンの反応を停止させた。処理水は 10 倍毎に段階希釈を行った後、混釈培養法にて標準寒天培地を用いて、35 °C 下で培養した。72 時間後に形成されたコロニー数から生菌数減少を算出した。評価は 3 反復実施した。

副生成物である硝酸イオンが殺菌効果に及ぼす影響を明らかにするために、異なる硝酸イオン濃度における殺菌効果を評価した。トイレタンク内の水 1 mL を用いて、10 倍毎に段階希釈した硝酸 ($10^3 \sim 10^5$ 倍) を 8 mL 滴下し、上記と同様の方法で希釈、培養した。

3.2 結果と考察

UV 式、放電式の異なるオゾン発生方式における殺菌効果の比較を表 1 に示す。0 分処理では 9.4×10^2 CFU/mL だったのに対して、UV 式では処理 10 分後で 3.4×10^2 CFU/mL、60 分後で 4.3×10^1 CFU/mL であり、生菌数が減少した。放電式も同様にバブリング時間が長いほど生菌数が減少した。

副生成物である硝酸イオンの殺菌効果を表 2 に示す。硝酸イオン濃度が高くなるにつれて、生菌数は減少した。放電式において、バブリング 60 分後の硝酸イオン濃度は 30 mg/L であり、オゾンのみならず副生成物の NO_x から生じる硝酸イオンも生菌数減少に寄与していると考えられた。UV 式と放電式で生成したオゾン水において、バブリング時間が長くなるにつれてどちらも殺菌効果は増大したものの、殺菌に寄与する要因は異なることが予想される。つまり、溶存オゾン濃度のみならず、副生成物である硝酸イオンも生菌数に影響するため、殺菌利用においては溶存オゾン濃度と硝酸イオン濃度の両方を考慮する必要があると考えられた。

表 1 異なるオゾン発生方式およびバブリング時間における殺菌効果

オゾン発生方式	0分		10分		60分	
	Ave.	S.D.	Ave.	S.D.	Ave.	S.D.
放電式	9.4×10^2	3.7×10^1	3.8×10^2	2.8×10^2	2.7×10^0	1.1×10^0
UV式	9.4×10^2	3.7×10^1	3.4×10^2	9.2×10^1	4.3×10^1	2.4×10^1

(CFU/mL)

表2 異なる硝酸イオン濃度における殺菌効果

硝酸濃度 (mg/L)	平均値	S.D.
0(Control)	1.2×10^3	2.4×10^1
5	7.7×10^2	5.9×10^2
53	1.9×10^2	4.9×10^0
533	ND	ND

(CFU/mL)

4. 脱色効果比較

4.1 実験方法

UV 式、放電式の異なるオゾン発生方式における脱色効果はメチレンブルー水溶液を用いて比較した。濃度約 36.7 mg/L メチレンブルー水溶液 150 mL へ実験 2.1 と同様の方法でオゾンバブリングを最大 60 分間行った。一定間隔で 3.5 mL 採水し、紫外可視分光光度計にて 665 nm の吸光度を測定した。異なる濃度に段階希釈 (0.26 mg/L ~ 40.0 mg/L) したメチレンブルー水溶液の吸光度から作成した検量線を用いて分解率を算出した。

また、副生成物である硝酸イオンが脱色効果に及ぼす影響を明らかにするために、硝酸におけるメチレンブルー水溶液の分解率を評価した。13.7 mg/L メチレンブルー溶液 9 mL に 10 倍毎に段階希釈した硝酸 ($10^2 \sim 10^4$ 倍) 1 mL を滴下し、10 分静置後、吸光度から分解率を算出した。

4.2 結果と考察

UV 式、放電式の異なるオゾン発生方式におけるメチレンブルー分解率を図 2 に、硝酸イオンによる分解率を図 3 に示す。UV 式においてバブリング時間に伴って分解率が高くなり、10 分後の分解率は 96.7 % であった。一方、放電式も同様の推移を示し、10 分後の分解率は 97.4 % であった。硝酸イオンによる分解率は 60 mg/L で 0.5 % であり、影響はわずかだった。

UV 式と放電式でのオゾンバブリングにおいて、メチレンブルーの分解効果は同程度であったが、脱色利用においては、標的となる有機物は多様であり、更なる調査が必要である。

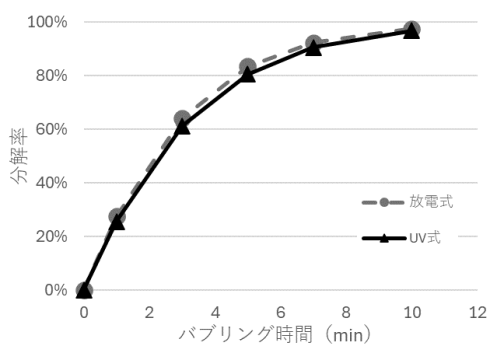


図 2 異なるオゾン発生方式によるメチレンブルー分解率推移

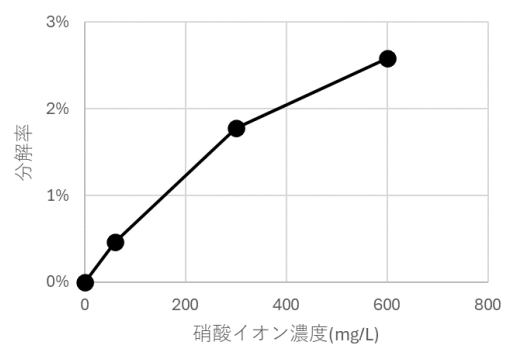


図 3 硝酸イオンによるメチレンブルー分解率推移

5. 金属に及ぼす影響

5.1 実験方法

UV 式、放電式の異なるオゾン発生方式が配管材等の金属に及ぼす影響について評価した。UV 式はスマートエキシマ UV ランプ (オーク製作所, オゾン生成量 300 mg/h)、放電式は市販品オゾンナイザ (300 mg/h) を使用した。透明塩ビ容器に純水 1.8L (水深: 850mm) を入れ、オゾンバブリングは UV 式、放電式ともに約 1800ppm のオゾンガス濃度となるように調整した。金属板は鉄・銅・真鍮を評価対象とし、水面から 200mm の位置に吊り下げて、放電式、

UV 式によるオゾンバブリング処理を実施した。評価は、定期的に金属板を取り出し、表面状態の撮影を行ったほか、pH測定については、pH試験紙による目視確認を行った。

5.2 結果と考察

オゾンバブリング処理による金属表面の変化について写真 1 に示す。24h のオゾンバブリング処理により、UV 式は変色も無く、光沢を保った状態であったが、放電式は初期の 2~3 時間で銅・鉄・真鍮ともに光沢が無くなり、24h で変色が確認された。特に鉄については腐食の進行が早く、腐食層の剥離も発生していた。また、処理液に関しても、UV 式は変化がなく、透明のままだったが、放電式は変色が確認された。

オゾンバブリング処理による pH 推移を図 4 に示す。UV 式は 24h の処理後においても pH7 の中性を維持していたが、放電式は処理開始初期から低下が見られ、24h 時点で pH3 となり強い酸性を示した。

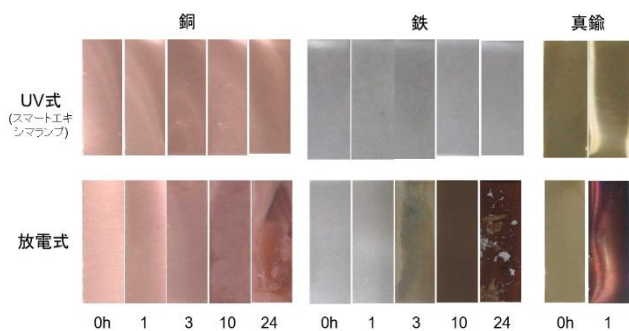


写真 1 オゾンバブリング処理による金属表面の変化

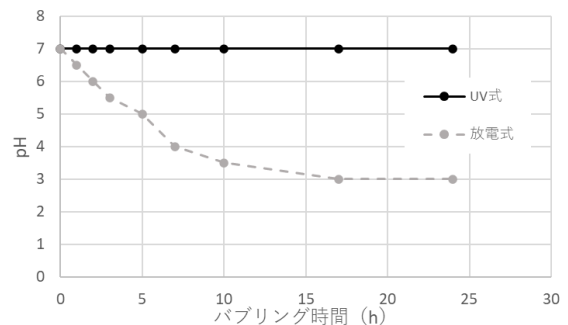


図 4 異なるオゾン発生方式による pH 推移

6. まとめ

本研究では、水処理におけるオゾン利用において、UV 式、放電式のオゾン発生方法の違いが及ぼす影響を明らかにするため、オゾンバブリングにおけるオゾンガス、溶存オゾン、硝酸イオン濃度推移の比較を行った。放電式では発生する NOx との反応により、溶存オゾン濃度が低下することが確認された。UV 式は環境負荷が低いだけでなく、溶存オゾン濃度を管理することで安定的な運用が可能であると考えられる。また、脱色および殺菌評価の結果は、オゾン発生方式によらず同等であったが、配管材、容器などに使用される金属に与える影響について、UV 式のオゾン発生器による水処理は、金属の腐食および処理水の汚染が発生しなかった。一方で、放電式のオゾン発生器では、金属が腐食し処理水も汚染されることが分かった。これらのことより、無水銀スマートエキシマ UV ランプを搭載した UV 式のオゾン発生器は、一般的な放電式のオゾン発生器に比べ、脱色や殺菌に対して同等の効果を有するとともに、金属の腐食を最小限に抑えることが可能であり、配管材を選ばず、より安心安全なオゾン処理に利用できることが明らかになった。

7. 参考文献

- 1) 津野 洋、日本オゾン協会 オゾンハンドブック【改訂版】、2016
- 2) 早川ら、医療・環境オゾン研究、2022、29、48-56
- 3) B. Eliasson and U. Kogelschatz, UV excimer radiation from dielectric-barrier discharges. Appl. 1988
- 4) 菱沼宣是、吉岡正樹、紫外エキシマランプの最新技術、2001
- 5) M. Tsuji, T. Kawahara, M. Kawahara, N. Kamo and N. Hishinuma, Photochemical removal of SO₂ and CO₂ by 172 nm Xe₂ and 146 nm Kr₂ excimer lamps in N₂ or air at atmospheric pressure. 光技術情報誌「ライトエッジ」、2009
- 6) 岡崎ら、日本オゾン協会年次研究講演会、2022