[Jpn. J. Toxicol. Environ. Health]
衛生化学 (1996)
42 (2) 142-150

閉鎖系室内におけるオゾンの生成・分解装置の性能評価に関する研究 —— 単一機種の実験 ——

渡辺文夫,^a 福岡勝義,^b 大谷敏之^b

東京都立国際高等学校,^a ㈱田村金属製作所^b

Studies on the Efficiency Assessment of Equipments for the Formation and Decomposition of Ozone in the Closed Room—Tests Using One Type of Equipment—

FUMIO WATANABE,^a KATSUYOSHI FUKUOKA^b and TOSHIYUKI OTANI^b

Tokyo Metropolitan Kokusai Senior High School,^a 2-19-59, Komaba, Meguro-ku,

Tokyo 153, Japan and Tamura Metal Manufacturing Co., Ltd.,^b 424-1,

Kamimabushe, Kadoma-shi, Osaka 571, Japan

(Received July 24, 1995)

The efficiency of the equipments on the market for ozone formation and decomposition by ultraviolet rays in the closed room was measured and assessed. There were two stick-type low pressure ultraviolet quartz lamps in the equipment. Lamps were placed in parallel with each other in the box, and the air was discharged after being sucked by a built-in fan.

First, the only ozone formation lamp was lit. As the air containing some ozone was absorbed into the testing room (4.5 m³) having no ozone, the variation of ozone concentration was measured every one minute. Second, the only ozone decomposition lamp was lit and the air reaching a given ozone concentration was discharged after being sucked in, and then, the variation of the residual ozone concentration was measured. In addition, the equipment was stopped as the ozone concentration reached the plateau level, and then the velocity of the spontaneous ozone decomposition was measured.

As a result of the above-mentioned experiment, some equations, figures, and tables concerning the mutual relations among the number of ozone and UV lamps, the initial ozone concentration, the residual ozone concentration, the concentration reaching the steady state level, and the beginning or the finishing time of reactions, etc. were obtained.

The above-mentioned data gave us a clue to the control of the ozone concentration in the closed room.

Key words — ozone ; ultraviolet ray ; closed room ; efficiency assessment ; quartz lamp

緒 言

著者らは、無オゾンまたは既に若干のオゾンを含む空気に紫外線を照射することによるオゾンの生成・分解に関し、環状二重管構造の小型ガラス製反応装置により種々の条件変化に対する流動通過系(以下流通系)での測定を詳細に行ない、基本的現象や装置性能を報告してきた。¹⁻⁹⁾ 本報では、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使用され始めていることに着目し、無オゾン

室に所定濃度のオゾン環境を提供する場合や、逆に室内に残存するオゾンを入畜無害の濃度まで分解除去する場合など、閉鎖系におけるオゾンの生成・分解に関して報告する。また、紫外線オゾン化装置の設計を行う際に、必要な有効室容積や装置台数の計算を可能にすることを目標とした性能測定・評価を行う。

実験にあたり、室内には攪拌器を設けず、空氣の強制流動は装置内蔵のファンによって行った。したがって、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せる。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すでに若干量のオゾンを含み、それを逐次濃度上昇して吐出することになる。また、紫外線によるオゾン分解の場合はその逆となる。また、オゾンの生成・分解いずれの場合も、初期オゾン濃度の刻々の変化により、紫外線透過量もそれに応じて変化するので、吐出オゾン濃度は前報までの実験結果から容易に予測することはできないと考えられる。さらに、生成または残留するオゾンが実験室の壁や床面に接触することから、オゾンの接触分解と温度分解を併せた自然分解の遅速が大きな影響を与えることが予想される。

以上のことから、まず容積が比較的小さい実験室で同一機種種のオゾン化装置による各種測定を詳細に行い、閉鎖系室内における基本的な傾向をつかむ必要がある。本報では、容積 4.5 m^3 の小部屋における単一機種によるオゾンの生成・分解について実験を行い、その結果を得た。

実験の部

1. 使用機材 1) 密閉試験室——容積：約 4.5 m^3 。室内表面：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クリン TM-38 W 5 台。

装置は市販品で、棒状のオゾンランプとオゾンレスランプ（以下 UV ランプ）とを 2 本並べて収納し、内蔵ファンによって空気を装置内に吸引・吐出する

構造である。Fig. 1 に寸法図を示した。また、ランプの仕様と専用トランスの規格を Table I に示した。

3) オゾン濃度測定器——オゾンモニター：（荏原実業社製）EG-2001 R。レコーダー：（同上）0—1

Fig. 1. Apparatus (mm)

TABLE I. Values Concerning the Specification of Low Pressure Mercury Lamp and the Rating of Ballast about the Ozonizer "TM-38W"

Lamp			Ballast	
Type	UV lamp (TM-38W) S18T6 VZ	Ozone lamp (TM-38W) S18T6 L	Model	C6/5H1117A1
Lamp current (A)	0.24	0.24	Generating power (100V) (W)	31
Lamp voltage (V)	68.0	68.0	Electric current (50/60 Hz) (A)	0.35
Lamp power (W)	38	38	Secondary current (A)	0.36
UV ray power (253.7 nm) (W)	6.0	6.0	Secondary short circuit (A)	0.42
Discharging ozone concn. (ppm)	0	7	Secondary voltage (V)	250
Ozone product (mg/h)	0	270	Use, function etc.	Indoor, high power, over heat prevention
UV ray quantity ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$)	2400 or more	2400 or more		

V (200 ppm).

2. 試験方法 1) 容積約 4.5 m^3 の密閉試験室内に紫外線オゾン化装置 (TM-38 W) を床と壁から 20 cm 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濃度が定常状態に達するまでオゾン化を行い, 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い, 分解反応時間に対する残留オゾン濃度を測定した。

3) オゾン濃度を一定にした後, UVランプを 1—5 灯点灯して, 点灯時間に対するオゾン濃度を測定した。

結果及び考察

1. オゾンの生成

オゾンランプを 1—5 灯点灯して, 室内のオゾン濃度を定常状態に到達させた。このときのランプ点灯時間 t (min) に対するオゾン濃度を測定した。

Fig. 2 に室中央部のデータを示した。図中の番号 1—5 は, ランプ灯数を表わす。ランプ 1 灯 (1) の場合, 室内オゾン濃度はランプ点灯後 3 min で 0.3 ppm となり, その後急激に濃度上昇し, $t=20$ min からはグラフ上で右上がりの直線関係を示すようになり, $t=50$ min で最高値に達した後は, 見かけの定常濃度 ($C_s=1.8$ ppm) を保った。なお, 換気後の再実験でもデータは十分な再現性を示した。

データ (1) — (5) は明らかに S 字状カーブの変形したものであり, 誘導期^{10,11)}を持つ反応であると言える。Fig. 2 ではオゾン濃度 C はランプ点灯後 1—2

Fig. 2. Ozone Formation in the Center of the Room

O₃ lamp, 1—5.

min 以降のデータしか測定していない。従って誘導期の正確な値は読み取れない。そこで, グラフの直線部分を延長し, 横軸との交点を t_r とすると, ランプ 1 灯では 1.60 min であり, これを見かけの反応開始時間 t_{r1} (min) と仮定した。

グラフの形状から, 室内空気のおゾン化の状況を解析すると,

1) ランプ 1 灯の場合, オゾン化された空気が室内に $0.33 \text{ m}^3/\text{min}$ で吐出され, 攪拌, 希釈されていく。したがって反応開始時間 t_{r1} が 1 min 前後遅くなる。

2) 室内壁面でのオゾンの接触分解の他に新鮮空气中でのオゾンの自然分解が常時進行している。このため, 特に反応初期においては, オゾンの生成速度よりも分解速度の方が大きいことが考えられ, t_r の遅れの要因の 1 つとなる。

3) 自然分解速度とオゾン生成速度の平衡が保たれると, 濃度はグラフ上でプラトーになる。

4) 初期オゾン濃度 (吸込濃度) が一定値まで上昇すると, 既存のオゾンがオゾン生成波長の 185 nm を吸収することからオゾン生成速度が減少し, ついには供給最高濃度に達して, それ以上の濃度上昇は進行しなくなる。これはすでに別報で確認されている。⁵⁾

5) 一定濃度のオゾンが室内に供給されると, 室内の自然分解量を減じた濃度に安定し, 室内オゾン濃度は定常状態となる。

図中の直線部分の関係式を以下に示す。

$$(1 \text{ 灯}) \quad C = 1.14 \log t - 0.23 \quad (1)$$

$$(2 \text{ 灯}) \quad C = 2.96 \log t - 0.04 \quad (2)$$

$$(3 \text{ 灯}) \quad C = 3.93 \log t + 0.38 \quad (3)$$

$$(4 \text{ 灯}) \quad C = 4.26 \log t + 1.01 \quad (4)$$

$$(5 \text{ 灯}) \quad C = 4.36 \log t + 1.73 \quad (5)$$

なお, 反応開始時間 t_r (min), 定常オゾン濃度 C_s (ppm) 及び定常濃度に達するまでに要した反応時間 t_s (min) の相互の関係については, 別図を示して解析した。

Fig. 3 に, Fig. 2 におけるオゾンランプの灯数 n と定常オゾン濃度 C_s (ppm) との関係を示した。

Fig. 3 で見る限り, 装置の並列使用によるランプ数 n の増加と定常オゾン濃度 C_s とは比例すると予測される。しかし, グラフが直線を示さないことは, オゾンの自然分解が並行して進行しているためと考えられる。自然分解が無いと仮定すれば, Fig. 3 のグラフは原点を通り, 更に急な勾配の正比例直線を示すものと考えられる。

Fig. 3. Relation between the Number of Ozone Lamps and Ozone Concentration of Steady State

Fig. 4. Relations between the Number of Ozone Lamps and the Slope, and between the Number of Ozone Lamps and the Intercept Concerning the Straight Lines on the Semi-log Graph, in the Case of Ozone Formation

○, slope; ●, intercept.

Fig. 4 には, Fig. 2 における直線部分のオゾンランプの灯数と直線の勾配または $\log t = 0$ すなわち $t = 1$ のときの C 軸切片との関係をプロットした. 勾配の増加率 (a) は n の増加とともに減少し, 切片の増加率 (b) は逆に n とともに大きくなっている. Fig. 4 から, n が 4—5 では勾配の増加すなわち C_s の増加は少ない.

Fig. 5 には, Fig. 2 に関してオゾン生成における

Fig. 5. Relations between the Number of Ozone Lamps and the Time of Reaction Beginning, and between the Number of Ozone Lamps and the Time Reaching the Ozone Concentration of Steady State

○, reaction beginning time; ●, reaching time.

Fig. 6. Spontaneous Ozone Decomposition (in the Center of the Room)

O₃ lamp, 1—5.

室中央でのオゾンランプの灯数 (n) と反応開始時間 (t_r) または定常値到達時間 (t_s) との関係を一括して示した. n の増加に伴い, t_r は急激な減少を示しており, その結果, 生成オゾン濃度全体が底上げされる. 一方, t_s はランプ数が多くなると定常濃度も高くなることから, ランプ数の増加とともに長くなってい

る。ここで、 n が2—5のときは正比例を示し $t_s=0.20n$ であるが、 $n=1$ のときは例外的に長い時間を要している。これは、自然分解によるオゾンの消費が濃度上昇を遅らせていることが原因と考えられる。

2. オゾンの自然分解

Fig. 6に、室内オゾン濃度を一定にした後、オゾンランプを消灯して行った自然分解のデータを示した。図中の番号はオゾンランプの灯数であり、異なる初期オゾン濃度を得るために使用したオゾンランプ数である。

Fig. 6のデータ(1)について考察すると、オゾンランプ消灯すなわち分解開始後3 minで $C=1.3$ ppmとなり、以後は次第に濃度低下して、 $t=5$ min以後グラフは直線関係を示す。この反応も分解の誘導期が認められるが、前項と同様の取り扱いを行う。直線部分の延長と横軸との交点を $t_t(=100$ min)とすれば、 t_t は分解完了時間となる。一方、初期オゾン濃度の値の水平線と自然分解によるオゾン濃度低下の直線との交点を t_d とすれば、 $t_d(=2.0$ min)は見かけの分解開始時間と仮定することができる。

t_d の遅れの要因を考察すると次のようになる。オゾンの分解の1つの要因として壁面での接触分解がある。

(Mは固体表面)

さらに、室内の空気が自然対流に近い状態であるとすれば、中央部のオゾンが壁面近辺へ拡散するまでに若干の時間を要し、その結果、分解開始時間 t_d の遅れが出ると推定される。

この理論の1つの根拠としては、分解時間を極めて長くして残留オゾン濃度を極低濃度まで測定してみると、オゾン濃度の低下速度が小さくなっていき、分解完了時間 t_t が大きくなる。このことは、室内オゾン濃度の低下に伴うオゾンの壁面への拡散量の減少が原因であると考えられる。

Fig. 6の全体的な傾向は、初期オゾン濃度の増加に伴って分解速度も増加し、 n が2—5灯では、分解完了時間 t_t は54—56 minであった。 $n=1$ のときのみ t_t が他よりも極めて大きい原因は、初期オゾン濃度が低いため分解速度 $\Delta C/\Delta t$ が小さく、そのことが拡散速度に影響を及ぼしているためと推定される。

図中の直線部分の関係式は次の通りである。

$$(1 \text{ 灯}) \quad C = -1.04 \log t + 2.01 \quad (9)$$

$$(2 \text{ 灯}) \quad C = -3.35 \log t + 5.93 \quad (10)$$

$$(3 \text{ 灯}) \quad C = -4.56 \log t + 8.00 \quad (11)$$

$$(4 \text{ 灯}) \quad C = -5.15 \log t + 9.00 \quad (12)$$

$$(5 \text{ 灯}) \quad C = -5.57 \log t + 9.70 \quad (13)$$

直線群の傾向から、初期オゾン濃度の増加に伴って反応速度が増加し、分解完了時間 t_t は短くなることが分かる。

Fig. 7は、Fig. 6のオゾンの自然分解についてのグラフ上で直線部分についての初期オゾン濃度 C_0 と直線の勾配(a)または切片(b)との関係を示したものである。測定範囲内で C_0 の増加に対する勾配(a)の減少と切片(b)の増加が求められることから、これを利用して任意の C_0 に対し a 、 b を知ることが可能である。

3. オゾンの光分解

3.1 初期オゾン濃度一定の場合 室内をオゾン濃度一定(初期オゾン濃度 C_0)にして、これを主力輝線波長254 nmのUVランプで照射してオゾンを分解した。オゾンの自然分解は相当に速く、室内残留オゾン濃度は常に減少し続けている。室内壁面の状態によっては、光分解がはるかに及ばないほど

Fig. 7. Relations between Initial Ozone Concentration and the Slope, and between Initial Ozone Concentration and the Intercept Concerning the Straight Line on the Semi-log Graph, in the Case of Spontaneous Ozone Decomposition

○, slope; △, intercept.

速い場合もある。本実験では、室容積も小さく、壁面も清浄でオゾンに十分に馴染んだ状態で測定した。

Fig. 8には初期オゾン濃度 $C_0=1.7$ ppmでのオゾンの自然分解とUVランプ1-5灯を点灯したときの室内の残留オゾン濃度 C (ppm), 点灯時間を反応時間 t (min) として, t に対してプロットした。

Fig. 8のデータ(0)は自然分解の際のもので, UVランプ0灯での光分解と考えた。データ(1)-(5)はUVランプ1-5灯のものである。全体的な傾向は今までの自然分解と良く類似している。自然分解時の値と, UVランプによる分解のときの線群が明確に離れており, UV分解が顕著に進行していることが確認される。各直線部分の関係式を次に示す。

($C_0=1.7$ ppm)

$$(0 \text{ 灯}) \quad C = -0.99 \log t + 2.00 \quad (14)$$

$$(1 \text{ 灯}) \quad C = -1.18 \log t + 1.85 \quad (15)$$

$$(2 \text{ 灯}) \quad C = -1.19 \log t + 1.84 \quad (16)$$

$$(3 \text{ 灯}) \quad C = -1.21 \log t + 1.82 \quad (17)$$

$$(4 \text{ 灯}) \quad C = -1.22 \log t + 1.81 \quad (18)$$

$$(5 \text{ 灯}) \quad C = -1.25 \log t + 1.79 \quad (19)$$

Fig. 9はFig. 8についての, UVランプの灯数 n と見かけの分解開始時間 t_b (min) または分解完了時間 t_f (min) の関係をプロットしたものである。

Fig. 9より, UVランプを1灯点灯すると ($n=1$), オゾンの分解反応は自然分解 ($n=0$) に比べてかなり早く始まって早く完了するが, $n=2, 3, 4, 5$ と順次ランプの増加を行っても t_b も t_f も数値

Fig. 8. Spontaneous Ozone Decomposition and Photodecomposition by UV Lamp

Fig. 9. Relation between the Number of UV Lamps and the Time of Decomposition Beginning or Finishing

○, beginning time; △, finishing time.

Fig. 10. Relations between the Number of UV Lamps and the Slope, and between the Number of UV Lamps and the Intercept Concerning the Straight Line on the Semi-log Graph, in the Case of Spontaneous Ozone Decomposition or Photodecomposition of Ozone

○, slope; △, intercept.

は着実に減少していくが、ランプの増加によるメリットは少ない。

Fig. 10 は, Fig. 8 の直線部分について UV ランプの灯数に対する勾配または切片をプロットしたものである。ここでも, $n=0$ の自然分解の値が他より大きく異なっているが, $n \geq 2$ では順次変化している。

Fig. 10 の直線の関係式を以下に示す。

$$a = -0.015n - 1.165 \quad (20)$$

$$b = -0.103n + 3.043 \quad (21)$$

Fig. 11 には, UV ランプ 1 灯当りの見かけの分解オゾン濃度 (室中央) を示した。縦軸の ΔC (ppm) は, 各反応時間における室内オゾン濃度を C_n (n はランプ数), 自然分解のオゾン濃度を C_0 とすると,

$$\Delta C = (C_0 - C_n)/n \quad (22)$$

で示される。したがって ΔC は, 各反応時間における UV ランプによる光分解後の残留オゾン濃度である。

Fig. 11 の直線の関係式を以下に示す。

$$(1 \text{ 灯}) \quad \Delta C = 0.22 \log t + 0.12 \quad (23)$$

$$(2 \text{ 灯}) \quad \Delta C = 0.12 \log t + 0.06 \quad (24)$$

Fig. 11. Apparent Ozone Concentration Decomposed per UV Lamp in the Case of Photodecomposition of Ozone

$$(3 \text{ 灯}) \quad \Delta C = 0.09 \log t + 0.05 \quad (25)$$

$$(4 \text{ 灯}) \quad \Delta C = 0.07 \log t + 0.04 \quad (26)$$

$$(5 \text{ 灯}) \quad \Delta C = 0.06 \log t + 0.03 \quad (27)$$

ここで, 見かけの分解濃度と表記した理由は, この値はあくまで室内における残留オゾン濃度であるのに対し, 真の分解量 (濃度) は実験装置の出入口を対象に考えるべきであることによる。しかし, 現実の問題となるのは室内のオゾン濃度についての考察であることから, このような値を求めたものである。(23)–(27) 式の勾配 a と UV ランプの灯数 n とは, 両対数グラフ上で次の直線関係を示した。

$$\log a = -0.82 \log n - 1.47 \quad (28)$$

ここで本実験の反応速度を考察してみる。本実験では O_3 の定量のみで原子状酸素 (O) の定量は行っていないので, 文献を利用した。Table II に, 紫外線光分解の素反応とそれらの速度定数の文献値を示した。この k の値は Biedenkapp ら¹²⁾ が,

の反応を研究する際に考察に用いた値である。また, Table III には, Benson ら²⁶⁾ によるオゾンと第三物質との加熱反応の速度定数と, Lin ら²⁷⁾ による閃光によるオゾン化反応の速度定数を示した。Table II 及び Table III から, 全反応がバランス良く調和して進行するためには原子状酸素の生成が律速となるものと考えられる。

TABLE II. Velocity Constant of Photodecomposition of Ozone by Ultraviolet Rays

Reaction formula	Velocity constant k (l/mol·s)	Literature
$O(^1D) + O_3 \rightarrow 2O_2$	$4.0 \pm 0.5 \times 10^{10}$	12,13)
$O_2(^1\Delta_g) + O_3 \rightarrow 2O_2 + O(^3P)$	1.6×10^6	14,15)
$O_2(^1\Sigma_g^+) + O_3 \rightarrow 2O_2 + O(^3P)$	$4.0 \pm 0.5 \times 10^9$	12)
	4.3×10^9	16)
$O(^1D) + N_2 \rightarrow O(^3P) + N_2$	$2.0 \pm 1.0 \times 10^{10}$	13)
	3.0×10^{10}	17–19)
$O(^1D) + O_2 \rightarrow O(^3P) + O_2(^1\Sigma_g^+)$	$1.5 \pm 0.5 \times 10^{11}$	12)
	3.0×10^{10}	18)
	2.4×10^{10}	17)
	2.4×10^6	19)
	2.0×10^6	20)
$O(^1D) + Xe \rightarrow O(^3P) + Xe$	$5.0 \pm 2.0 \times 10^{10}$	13)
$O_2(^1\Sigma_g^+) + O_2 \rightarrow 2O_2$	6.0×10^4	18, 21)
	5.4×10^5	22)
	1.8×10^8	23)
$O_2(^1\Sigma_g^+) + N_2 \rightarrow O_2 + N_2$	1.0×10^6	16, 18, 22)
	3.0×10^8	23)
$O_2(^1\Delta_g) + O_2 \rightarrow 2O_2$	1.3×10^3	24)
	1.2×10^3	25)
$O_2(^1\Delta_g) + N_2 \rightarrow O_2 + N_2$	≤ 84	16)

TABLE III. Velocity Constant of Ozonization Reaction

Reaction formula	Velocity constant	Literature
$M + O_3 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} M + O_2 + O$ ($M = O_2, O_3, CO_2, N_2, He, etc.$)	$k_1 = 4.61 \pm 0.25 \times 10^{12} \exp(-24000/RT)$ [l/mol·s] $k_2 = 6.00 \pm 0.33 \times 10^7 \exp(+600/RT)$ [l ² /mol ² ·s] $k_3 = 2.96 \pm 0.21 \times 10^{10} \exp(-6000/RT)$ [l/mol·s] $k_{eq} = k_1/k_2 = 7.7 \times 10^4 \exp(-24600/RT)$ [mol/l] $k_1 k_3/k_2 = 2.28 \pm 0.16 \times 10^{15} \exp(-30600/RT)$ [s ⁻¹]	26)
$O + O_3 \xrightarrow{k_3} 2O_2$ $O + O_2 + M \longrightarrow O_3 + M$ ($M = N_2, O_2, Ar \text{ and } He$)	$k_{N_2} = (218 - 366 \text{ K})$ $= (5.70 \pm 0.19) \times 10^{-34} \times (T/300)^{-(2.62 \pm 0.18)}$ [cm ⁶ /mol ² ·s] $k_{O_2} = (227 - 353 \text{ K})$ $= (5.96 \pm 0.34) \times 10^{-34} \times (T/300)^{-(2.37 \pm 0.32)}$ [cm ⁶ /mol ² ·s] $k_{Ar} = (220 - 353 \text{ K})$ $= (3.81 \pm 0.28) \times 10^{-34} \times (T/300)^{-(2.54 \pm 0.40)}$ [cm ⁶ /mol ² ·s] $k_{He} = (298 \text{ K})$ $= (3.47 \pm 0.12) \times 10^{-34}$ [cm ⁶ /mol ² ·s]	17)

Fig. 10 においては、熱による自己分解と壁面での接触分解を一括して「自然分解」としている。自然分解の中で自己分解速度は著者の以前の報告⁸⁾や松岡らの報告²⁸⁾によれば、100 ppm 以下での分解は約 300°C 以上から顕著になり、室温では O₃ はむしろ安定である。したがって自然分解はほとんど壁面での接触分解であると考えられる。ここで仮に壁面に触媒作用を有するような物質が付着している場合には、(7) 式の原子状酸素の消滅速度が極めて大きくなり、紫外線ランプによるオゾンの分解の全体の速度を左右することも考えられる。すなわち、UV ランプ点灯による O₃ の分解速度よりも、UV ランプ無しでの自然分解速度の方が大きくなる場合があり得ることが考えられる。

これらを証明するためには、室の大小や、異なる壁面を用いての実験を行うことが今後の課題となると思われる。

3.2 初期オゾン濃度が異なる場合 初期オゾン濃度 C_0 (ppm) を 6 通りに変化させて UV ランプ 5 灯を同時に点灯した場合の、分解時間 t (min) に対するオゾン濃度 C (ppm) の変化を測定した。

Fig. 12 において、分解開始後 2—3 min までは緩やかな分解が進行し、その後グラフ上で直線的に減少し、 $t_f = 30$ min で終息した。ここで、 C_0 が 1.7 ppm と低濃度の場合でも t_f が等しい理由は、閉鎖系内の空気が自然分解と異なり装置内蔵ファンにより攪拌される結果によるものと考えられる。直線部分の関係式は次の通りである。

$$(C_0 = 1.7 \text{ ppm}) \quad C = -1.20 \log t + 1.75 \quad (30)$$

$$(C_0 = 2.3 \text{ ppm}) \quad C = -1.53 \log t + 2.23 \quad (31)$$

$$(C_0 = 3.5 \text{ ppm}) \quad C = -2.92 \log t + 4.14 \quad (32)$$

$$(C_0 = 5.3 \text{ ppm}) \quad C = -3.98 \log t + 5.88 \quad (33)$$

$$(C_0 = 7.2 \text{ ppm}) \quad C = -6.12 \log t + 9.04 \quad (34)$$

$$(C_0 = 9.4 \text{ ppm}) \quad C = -7.85 \log t + 11.59 \quad (35)$$

Fig. 12. Ozone Photodecomposition by 5 UV Lamps

結 語

容積 4.5 m³ の小部屋において、市販の小型単一機種（ランプ入力 38 W）を 1—5 台使用してオゾンの生成、自然分解、光分解について実験を行った。その結果、オゾンランプ数、UV ランプ数、初期オゾン濃度、生成オゾン濃度、残留オゾン濃度、定常状態のオゾン濃度、見かけの反応開始時間、反応時間、反応完了時間など各要因相互の関係式や線図を得た。これらを利用すれば、少なくともこの小部屋と同程度の室内での予測が可能となった。

本報で得られた数値の解析に当たっては、従来の文献における分子・原子レベルの光化学反応や反応速度論的なデータを参考にしながら考察を行った。

今回の測定についての全体的な評価として、以下

の 2 つがあげられる。

1) オゾン生成については、室容積が 4.5 m³ 程度の場合、使用装置数を調節することにより 1 時間以内に定常状態のオゾン濃度 (14—15 ppm) に達し、十分に用途に対応できる。

2) オゾンの分解においては、オゾンランプ 1 灯に対して UV ランプ 1 灯では自然分解による速度と比べて顕著な効果は少なく、必要なオゾン濃度の室内環境を提供するのに有効な装置とするためには、ランプ 1 灯の入力を増すか、数台の装置の並列使用を行う必要がある。

以上から、今回使用した装置の閉鎖系室内におけるオゾンの生成、分解についての各種数値の予測が可能となった。

引 用 文 献

- 1) 村井忠道, 渡辺文夫, 医用衛生紫外線研究会誌, **1**(2), 50 (1982).
- 2) 渡辺文夫, 照学誌, **72**, 591 (1988).
- 3) 渡辺文夫, 照学誌, **73**, 57 (1989).
- 4) 渡辺文夫, 霜村 修, 衛生化学, **35**, 426 (1989).
- 5) 渡辺文夫, 日化誌, **7**, 732 (1990).
- 6) 渡辺文夫, 照学誌, **75**, 288 (1991).
- 7) 渡辺文夫, 照学誌, **75**, 307 (1991).
- 8) F. Watanabe, O. Shimomura, *Jpn. J. Toxicol. Environ. Health*, **37**, 323 (1991).
- 9) F. Watanabe, O. Shimomura, *Jpn. J. Toxicol. Environ. Health*, **37**, 337 (1991).
- 10) 廣田鋼藏, “反応速度,” 共立全書, 東京, 1970, p.109.
- 11) 慶伊富長, “反応速度論,” 東京化学同人, 東京, 1990, p.104.
- 12) D. Biedenkapp, E.J. Bair, *J. Chem. Phys.*, **52**, 6119 (1970).
- 13) D.R. Snelling, E.J. Bair, *J. Chem. Phys.*, **47**, 228 (1967).
- 14) M. Gauthier, D.R. Snelling, *Chem. Phys. Lett.*, **5**, 93 (1970).
- 15) R.J. McNel, G.R. Cook, *J. Chem. Phys.*, **47**, 5387 (1967).
- 16) T.P.J. Izod, R.P. Wayne, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A308**, 81 (1968).
- 17) R.A. Young, G. Black, T.G. Slinger, *J. Chem. Phys.*, **49**, 4758 (1968).
- 18) J.F. Noxon *J. Chem. Phys.*, **52**, 1852 (1969).
- 19) D.M. Hunten, M.B. McElroy, *Rev. Geophys.*, **4**, 303 (1966).
- 20) P. Warneck, J.O. Sullivan, *Planetary Space Sci.*, **14**, 1225 (1966).
- 21) F. Stull, K. Welge, *Can. J. Chem.*, **47**, 1870 (1969).
- 22) L. Wallance, D.M. Hunten, *J. Geophys. Res.*, **73**, 4813 (1968).
- 23) R.A. Young, G. Black, *J. Chem. Phys.*, **47**, 2311 (1967).
- 24) I.D. Clark, R.P. Wayne, *Chem. Phys. Lett.*, **3**, 93 (1969).
- 25) R.P. Steer, R.A. Ackerman, J.N. Pitts, Jr., *J. Chem. Phys.*, **51**, 843 (1969).
- 26) S.W. Benson, A.E. Axworthy, Jr., *J. Chem. Phys.*, **26**, 1718 (1957).
- 27) C.L. Lin, M.T. Leu, *Chem. Kinetics*, **14**, 417 (1982).
- 28) 松岡晶宏, 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).