石英製低圧水銀ランプによる酸素のオゾン化(1)

——環状路幅と生成オゾン濃度の関係——

正 会 員 渡 辺 文 夫*

Ozonization of Oxygen by the Low Pressure Mercury Vapor Quartz Lamp (1)

—— The Relation between the Width of Annular Space
and the Concentration of Ozone Produced ——

Fumio Watanabe (Member)

(Tokyo Metropolitan Naruse Senior High School)

ABSTRACT

Ozone production capacity of low pressure mercury vapor quartz lamps was measured in order to design industrial equipments for photo oxidation processes.

The lamps used in the experiments were made from two kinds of conventional and synthetic quartz tubes. A main spectral line is 253.7 nm in cylinder shaped 8 W lamps. Supplying air and oxygen into an annular space of a double pipe structure, author examined the relation between the concentration of ozone produced and gas flow rate (0.025~15 ℓ/min). In the measurment the width of the annular space was changed, keeping the length of the pipe constant.

The ozone concentration increased with gas flow rate in the low rate range. However, it became in inverse proportion in the range of high gas flow rate. That is, a reversing zone of concentration was found in the experiments.

Here, author obtained the relative formula between supplied gas quantity and the concentration of ozone produced.

1. ま え が き

排水中の有機汚染物質の分解に関して、従来の単なる酸化剤などの薬品の使用による方法に代わって、紫外線を照射しながら酸化剤を併用する「光酸化法」^{1)~10)}が近年注目されつつある。光酸化法とは、紫外線を照射して被酸化物（主に有機物）と酸化剤とを励起状態に反応させ、被酸化物を分解する化学酸化法であり、一般には次式のように示される。

塩素を酸化剤とする光酸化分解は、従来から食品加工業界や養魚業界などで活用されているが、近年、強力な酸化剤であるオゾン塩素を塩素の代わりに用いる光酸化分解が研究の段階から実用のレベルに達しつつある。

水銀ランプのメーカーにおいても、光酸化分解の装置の注文を受けることが多くなってきたが、装置は主に注文製作のために能力の再現性に欠けることが多かった。そこで、装置の主要部分で

ある水銀ランプの基本的性能を測定する必要がでてきた。

本論文では、水銀ランプのオゾン生成能力を明らかにするために、水銀ランプを内管とする二重管の環状路に空気または酸素を供給し、紫外線照射によりオゾン化させる場合の環状路に空気または酸素を供給し、紫外線照射によりオゾン化させる場合の環状路幅の変化と生成オゾン濃度との関係を調べた。

2. オゾンの生成・分解について

強力な酸化剤であるオゾンの製法は、従来より数多く発表されている。オゾンの生成は化学反応^{11)~17)}、α線¹⁸⁾、陰極線¹⁹⁾²⁰⁾、電気分解²¹⁾、放電²²⁾²³⁾、熱^{24)~26)}、光²⁷⁾³⁰⁾等によって行なわれる。これらの各種製法の中で、生成オゾンガス中に窒素酸化物を含まず、装置の構造や運転が簡便な「紫外線によるオゾン化法」が近年注目されてきた。

オゾンの光化学的生成の最初の定量的な研究は、Warburg²⁷⁾、Vaughan、Noyes²⁸⁾らによって行なわれ、紫外線波長が207 nm近辺での反応機構は次式のように示された。²⁹⁾

さらに波長170~190 nmでは次式のように示された³⁰⁾。

* 東京都立成瀬高等学校

著者は上記反応機構を参考にして、すでに別紙³¹⁾において「石英製紫外線ランプによる酸素のオゾン化についての基礎的研究」を発表している。

紫外線によるオゾンの分解については、波長 254 nm 近辺で行なわれ、その反応機構は次式のように示される³²⁾。

3. 実験装置および実験方法

図 1 に供給ガスが空気の場合の装置図を示した。エアポンプで発生した空気気流（流量 V l/min）は乾燥器（シリカゲル）で水分を除き、温度・湿度および流量を測定した後に反応器内に供給される。反応器内で紫外線被曝によりオゾン化が行なわれ、オゾン含有ガスが送り出される。これを試料ガス吸引ポンプで採取して生成オゾン濃度（ppm）を測定する。供給ガスが酸素の場合は図 1 のエアポンプが酸素ポンプとなる。反応器およびオゾン検出部の仕様は図 2 に示した。

反応器は石英製低圧水銀ランプ（8W 直管、主力輝線波長 184.9 nm および 253.7 nm を内管、枝付きバイレックスガラス製

図 1 実験装置

図 2 反応器および検出部の仕様

円筒を外管とし、両端をシリコンゴム板で封鎖した二重管である。ランプのフィラメント間距離は 73 mm、有効長さは 112 mm、環状路内径は 13 mm とし、環状路外径を D として、 D を 18, 27, 31, 34 mm の 4 とおりに変化させて実験を行なった。オゾン検出部はバイレックスガラス製の楕円体で、オゾン検知管を楕円体側面からシリコンゴム栓を通して挿入し、流路の中心で生成オゾン濃度を測定した。

供給ガス流量 V l/min は、空気については 0.025~15 l/min、酸素については 0.025~20 l/min の範囲で実験を行なった。また供給ガスの温度・湿度は生成オゾン濃度に影響を与える³¹⁾ので、これらは一定（26℃、3%）に保った。

生成オゾン濃度の測定にあたっては、北沢産業株式会社製のオゾンガス検知管を中性よう化カリウム法³³⁾により標定したのちに使用した。

4. 水銀ランプの放射照度とそのスペクトル

実験に先立って、実験に用いたランプの管中心からの距離（cm）と紫外線（253.7 nm）の放射照度（ $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ）との関係を調べた。

表面をメタノールでよくふいたランプを紫外線の反射の少ない黒色の机の上に水平に設置し、ランプの軸に対して直角に照度計を移動させ、ランプ中心（軸）からの距離を変化（0.6~30 cm）させて紫外線放射照度を測定した（図 3）。主な測定条件は、

- (1) 周辺温度 $26 \pm 1^\circ\text{C}$
- (2) ランプ点灯後 10 分間は放置
- (3) 照度計の受光部にはピンホールの絞りを使用

として、照度計は東京光学株式会社製の紫外線照度計「UVR-254」を使用した。

図 3 低圧水銀ランプ（合成石英管および一般石英管）の放射照度とランプ中心からの距離との関係

図 3 にて、管中心からの距離が約 5 cm のところでグラフが屈折しているのは、照度計をランプに近付けると条件(3)によりランプ両端から光が感光部に達することができなくなる結果、光源からの斜め入射光が計測器で正確に評価されなくなることが原因と考えられる。距離が約 1 cm 程度になると 2 種のランプの放射照度はほぼ等しい値を示した。

図 4 にはランプの水銀スペクトルを示した。測定は浜松ホトニクス株式会社製の分光器「MC-20」と光電子増倍管「R-166」とを用いて、室温 25℃ で窒素気流中に行なった。合成石英製ランプと一般石英製ランプのスペクトルを比較すると、オゾンの分解作用を有する波長 253.7 nm の輝線は約 1.1 倍、オゾンの生成作用を有する波長 184.9 nm の輝線は約 1.4 倍と、共に合成石英

図4 低圧水銀ランプ(8W直管)のスペクトル

製ランプのほうが大きくて、短波長のスペクトルが多く得られることから、生成オゾンの濃度は合成石英製ランプによるほうが高い値になることが予想される。

5. 実験結果および考察

5.1 各環状路幅での空気と酸素のオゾン化について

図5～図8に、各環状路外径 D における空気および酸素流量 V に対する生成オゾン濃度を示した(ランプは一般石英製)。

図5において、 V が0.025～0.1 ℓ/min の範囲では生成オゾン濃度は V とともに高くなっていき、0.1 ℓ/min から急に減少して、いわゆる「逆転域(5.3参照)」が明確に認められた。供給ガスが酸素のときの生成オゾン濃度は、空気ときの約4倍であったが、これは純酸素は空気中の酸素に対して濃度比が約5倍であることから納得のいく値であり、生成オゾン濃度は供給ガス中の酸素濃度にほぼ比例することがわかった。

逆転域は、 D が同一であれば供給ガスが空気の時にも酸素の時にもほぼ同一流量(0.1 ℓ/min)のところに出現した。

図6～図8においても、ほぼ同様の傾向が認められた。図9には合成石英製ランプについて $D=34\text{ mm}$ として前と全く同様にして測定した結果を示した。図8と比較すると逆転域の認められる流量にはほとんど差がないが、合成石英製のほうが酸素、空気とも生成オゾン濃度が20%程高いことがわかる。したがって、同一環状路幅であれば、合成石英製ランプを用いて純酸素をオゾン化するのが最も高濃度のオゾンが得られるといえる。

図5 環状路外径 $D=18\text{ mm}$ のときの空気および酸素に対する生成オゾン濃度

図6 環状外径 $D=27\text{ mm}$ のときの空気および酸素に対する生成オゾン濃度

図7 環状路外径 $D=31\text{ mm}$ のときの空気および酸素に対する生成オゾン濃度

図8 環状路外径 $D=34\text{ mm}$ のときの空気および酸素に対する生成オゾン濃度

図9 環状路外径 $D=34\text{ mm}$ のときの空気および酸素に対する生成オゾン濃度

図 10 各環状路外径での空気流量 V に対する生成オゾン量
(流量 $V \times$ オゾン濃度 A)

図 10 に各 D の空気流量に対する生成オゾン量を示した。生成オゾン量は流量 V と、 V での生成オゾン濃度 A ppm との積 $V \times A$ で求めた。生成オゾン量は、 $D=34$ mm のときはランプが合成石英製でも一般石英製でも $V=5.0$ l/min で最大となり、 $D=31, 27, 18$ mm では $V=2.0$ l/min で最大となった。また $V=0.1$ l/min 近辺では逆転域の影響でグラフが屈折した。

図 11 には各 D の酸素流量に対する生成オゾン量を示した。生成オゾン量は流量 V と、 V での生成オゾン濃度 B ppm との積 $V \times B$ で求めた。全体的な傾向は空気の場合と類似しているが、 $D=34$ mm での生成オゾン量の最大値は、ランプが合成石英製のときは $V=15$ l/min、一般石英製のときは $V=7$ l/min と異なる流量で認められた。

$D=31$ mm のときの最大値は $D=34$ mm のものに近く、 $D=27$ mm と $D=18$ mm も近い値であった。図 10 ではわかりにくい傾向が図 11 では容易に確認できた。

図 12 は酸素と空気のオゾン濃度比 B/A と V の関係を示したものである。 D を大きくすると酸素ガスを使用するメリット (B/A の値) が小さくなるが、 D を小さくすれば B/A が必ずしも大きくなるとは限らず、図では $D=27$ mm のときが最も酸素ガスのメリットがあった。すなわち最適管径が存在することがわかった。

図 11 各環状路外径での酸素流量 V に対する生成オゾン量
(流量 $V \times$ オゾン濃度 B)

V を大きくするとすべての D において B/A は大きくなり、5 に近づく傾向が認められた。また、 B/A の最小値はすべて逆転域近辺に集中していた。

5.2 環状路幅の変化が生成オゾン濃度に与える影響

環状路幅の変化がオゾン濃度に与える影響を調べるため、図 5 ~ 図 9 を空気と酸素とに分けて、それぞれ図 13、図 14 に示した。

図 12 各環状路外径での酸素と空気のオゾン濃度比 (B/A)

図 13 各環状路外径での空気に対する生成オゾン濃度

図 14 各環状路外径での酸素に対する生成オゾン濃度

V が逆転域出現以下の小流量域では、 D が小さいときは V の減少に対するオゾン濃度の低下の割合は小さいが、 D が大きくなるほど減少の割合が大きく (両対数グラフの勾配が急) になる。したがって逆転域出現以下の流量域では、 D が大きくなるほど生成オゾン濃度が高くなるとは限らない。 V が逆転域出現以上の大流量域では、生成オゾン濃度は V とともに減少し、ほぼ反比例の状態を示した。また、減少の割合は空気、酸素いずれの場合も全体的に同じ傾向を示した。生成オゾン濃度は D を大きくするほど高くなる傾向を示した。

逆転域は、 D が大きいほど流量が大きいところに発生し、生成オゾン濃度も高くなった。すなわちグラフ上では右上の方向へ移動した。

各環状路外径における逆転域近辺の直線部分の方程式を、空気および酸素について求めた (表 1)。図 13、図 14 から、流量 0.025 ~ 0.5 l/min の範囲で 2 本の方程式を得て、その交点を求

めて逆転域を決定した。

表1 各環状路外径における逆転域近辺の直線部分の方程式

ランプ	二重管 外径 (mm)	対 空 気 (A)				対 酸 素 (B)			
		極大点 (l/min)	方程式 (Oppm)	方程式 大流量域	極大点 (l/min)	方程式 (Oppm)	方程式 小流量域	方程式 大流量域	
① 一般管	18	0.100	105.0	$C=117.3V^{0.048}$	$C=16.8V^{-0.795}$	0.100	395	$C=439.5V^{1.154}$	$C=70.0V^{-0.752}$
② 一般管	27	0.109	161.6	$C=209.8V^{0.118}$	$C=27.8V^{-0.794}$	0.102	642	$C=844.7V^{0.121}$	$C=127.0V^{-0.731}$
③ 一般管	31	0.115	278.0	$C=699.8V^{0.427}$	$C=50.0V^{-0.792}$	0.116	799	$C=1650V^{0.137}$	$C=168.0V^{-0.724}$
④ 一般管	34	0.124	292.0	$C=901.4V^{0.540}$	$C=57.3V^{-0.781}$	0.123	810	$C=1963V^{0.423}$	$C=180.0V^{-0.718}$
⑤ 合成管	34	0.126	370.1	$C=1018V^{0.489}$	$C=84.0V^{-0.717}$	0.127	1130	$C=2668V^{0.418}$	$C=280.0V^{-0.677}$

生成オゾン濃度C ppm と供給ガス流量V ℓ/min との関係は、
両対数グラフにきれいにプロットされて、

$$C = aV^b$$

の関係が求められた。

5.3 逆転域についての考察

逆転域が供給ガスの流れの状態によって変動するものかを調べるために、レイノルズ数(Re)を調べた。気体粘度を μ 、管路平均直径をDe、気体平均流量速を $\bar{u}$ 、気体密度を ρ とすると、

$$Re = \rho \bar{u} D_e / \mu \dots \dots \dots (1)$$

と示される。環状路外径をD₁、内径をD₂とすると、 $D_e = D_1 - D_2$ となるので³⁴⁾、(1)式は、

$$Re = \rho(D_1 - D_2)V / (\pi/4)(D_1 - D_2)^2\mu$$

$$= \rho V / 0.785(D_1 - D_2)\mu \dots \dots \dots (2)$$

となる(Vは流量(cm³/s))。(2)式に図5での逆転域の条件を用いてV=1.7 cm³/s、 $\rho = 1.2 \times 10^{-3}$ g/cm³、D₁=1.8 cm、D₂=1.3 cm、 $\mu = 1.8 \times 10^{-4}$ g/cm・sを代入すると、

$$Re = \{1.7 \times 1.2 \times 10^{-3} / 0.785 \times (1.8 - 1.3) \times 1.8 \times 10^{-4}\}$$

$$= 2.04 \times 10^{-3} / 7.065 \times 10^{-5} \approx 28.9 \leq 2,400$$

となって、流体は完全に層流の状態であって流れていることがわかる。仮りに流量Vを2倍または半分にしてもReは2,400以下となり、すべて層流域である。逆転域が乱流域と層流域にまたがって出現すれば、流体境界の攪乱による現象として考察する余地があるが、層流の流域だけなので、流れによる影響を受けているとはいえない。したがって逆転域の出現を究明するには、オゾンの生成と分解機構の解明すなわち紫外線波長 $\lambda=184.9$ nmおよび253.7 nmの各々の単独の作用を調べる必要が考えられる。著者はこのため、オゾンの253.7 nmによる各種条件での生成反応に加えて、184.9 nmによる分解反応についても各種条件で測定し、相互のデータから現在考察中である。

謝 辞

この研究を行なうにあたり、物心共に協力いただいた東洋電子興業株式会社社長 色川彦友氏に深く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- (1) 小林 稔：光酸化法の適用とその問題点，用水と廃水 **22** -10 (昭55) 1160～1166
- (2) 小島 弥一：光酸化法による廃水処理，PPM **10**(昭48) 42
- (3) 堀川，若生，安田：各種有機化合物の紫外線照射併用オゾン酸化処理，下水道協会誌 **13**-149-10 (昭51) 32
- (4) 中山，江崎：紫外線照射併用オゾン処理，水処理技術 **19**-3 (昭53) 41
- (5) Shaukat Farooq, Richard S. Engelbrecht and Edward,

S. K. Chian : Influence of Temperature and UV Light on Disinfection with Ozone, Water Research **11**-8 (1977) 737～741

- (6) 村上，東，小篠，萩原，斎藤，井上：界面活性剤含有廃水の光酸化処理，水処理技術 **17**-1 (昭51) 2
- (7) 堀川，若生，安田：オゾン——光酸化分解処理，水処理技術 **20**-6 (昭54) 7
- (8) 湯本，石原，服部：有機ハロゲン化合物を含む廃液の処理，水処理技術 **20**-1 (昭54) 31
- (9) 滝，橋本，近藤：生物処理水の殺菌に関する研究 (第2報)，水処理技術 **18**-8 (昭52) 33
- (10) 小山，肥塚，佐藤：フェノールのオゾン分解における金属イオン添加効果，水処理技術 **20** -2 (昭54) 57
- (11) Fischbeck, K., Eich, H. : Ber. **71** (1938) 520
- (12) Downey, W. E. : J. Chem. Soc. (1924) 347
- (13) Bauer, E., Manchot, W. : Z. Anorg. Chem. **133** (1924) 341
- (14) Riesenfeld, E. H., Wassmuth, E. : Z. Physik. Chem. **A 149** (1930) 140
- (15) Rideal, E. K. : "Ozone" **28** (1920), London
- (16) Rammelsberg, C. F. : Ber. **11** (1868) 73
- (17) kraus, A., Schmidt, G. : Ber. **69** (1936) 805
- (18) Lewis, B. : J. Phys. Chem. **37** (1933) 533
- (19) Marshall, A. L. : J. Am. Chem. Soc. **50** (1928) 3178
- (20) Lind, S. C., Bardwell, D. C. : J. Am. Chem. Soc. **51** (1929) 2751
- (21) Fischer, F. et al : Z. Anorg. Chem. **52** (1907) 202, 229 ; **61** (1909) 12, 153
- (22) Krishiman, R. : J. Ind. Inst. Sei. **21A** (1938) 467 ; Chem. Abst. **33** (1939) 4136
- (23) Brewer, A. K., Westhaver, J. W. : J. Phys. Chem. **34** (1930) 1280
- (24) Briner, E., Sug, B. : Helv. Chem. Acta. **14** (1931) 594 ; **18** (1935) 1468
- (25) Fischer, F., Marx, H. : Ber. **39** (1904) 940, 3631 ; **40** (1907) 443
- (26) Harteck, P. : Z. Physik. Chem. **B17** (1932) 120
- (27) Warburg, E. : Z. Elektrochem. **25** (1920) 156 ; **27** (1921) 133
- (28) Vaughan, W. E., Noyes, Jr. W. A. : J. Am. Chem. Soc. **52** (1930) 559
- (29) Herzberg, G. : Naturwiss **20** (1932) 577
- (30) Noyes, Jr., W. A. : Rev. Modern Physics **5** (1933) 283
- (31) 村井，渡辺：石英製紫外線灯による酸素のオゾン化についての基礎的研究，医用衛生紫外線研究会誌 **1**-2 (昭57) 50～57
- (32) Schumacher, H. J. : Z. Physik. Chem. **B17** (1932) 405
- (33) 高木 誠司：定量分析の実験と計算，共立出版 (昭50) 337
- (34) 藤田 重文：化学工学I，岩波全書 (昭42) 25～28
- (35) 化学工学協会編：化学工学便覧，丸善 (昭33) 112
- (36) 日本化学会編：化学便覧，丸善 (昭41) 504

(受付 1987年11月19日)