

# 高収率日立オゾナイザ

## Hitachi High Efficiency Ozonizer

最近、公害対策及び環境保全の一環として、酸化力の強いオゾンを利用した処理対象が拡大しつつある。本稿は、オゾンの優れた特徴を述べ、脱臭、脱色、殺菌、有機物質と無機物質の酸化、酸化分解などに有効な日立製作所の板状形のオゾナイザについて、その特性の優れていることを基本特性の実測及び解析データにより示すとともに、日立オゾナイザの小形化、電力効率の向上及びオゾン発生効率などの向上ができる新しい構造と雰囲気条件設定とに必要なデータを示した。また、オゾン発生量  $1 \text{ kg/h}$  の高収率日立オゾナイザによるオゾン発生特性をも示した。

今後、各分野で小形、軽量、高収率の日立オゾナイザが活躍することが期待される。

池本 徳郎\* Ikemoto Norio  
磯部 昭二\* Isobe Shōji  
大石 鉦太郎\* Ōishi Shōtarō  
津久井 勤\*\* Tsukui Tsutomu

### 1 緒言

最近、公害対策及び環境保全の一環として、酸化力の強いオゾンを利用した処理対象が拡大しつつある。例えば、上水道の藻臭の脱臭処理、下水道や工業排水の脱臭・脱色・殺菌・シアン化合物処理など、し尿処理場などの脱臭・脱色及び排煙の脱硝処理などである。

オゾンの発生方法には、紫外線照射などの光化学反応のほか、種々の電気化学反応を利用した方法があるが、このうち無声放電(部分放電)法が、取扱いや量的制御の点で工業的規模で製造する場合に最適である。

無声放電法を利用したオゾン発生装置は、装置の小形化、電力効率の向上、メンテナンスフリー、運転費用の低減及び装置価格の低廉化が強く要求される。この方法による発生器には、大別して板状形、円筒状形のものがある。従来の発生器は主としてガラス管を誘電体とした円筒状形のものであるが、このほかに、最近改善された構造をもつ装置も発表されている。

本稿では、誘電体としてマイカプレートを使用した板状形の高収率日立オゾナイザについて紹介する。この装置の特長は、最も重要な放電ギャップを自由に調整することができ、かつ最高のオゾン発生収率に保持できることである。したがって、電力効率の向上とスペースファクタが良くなり、小形化ができる。

### 2 オゾンの特長

オゾンが脱臭、脱色、殺菌、有機物質の酸化分解、無機物質の酸化など多方面に利用されているが、利用する立場から次に述べる特長がある。

- (1) 強い酸化力をもっているため、他の方法では酸化あるいは分解が困難であったものへの適用が可能である。
- (2) 余分に添加しても分解し酸素になるので、二次公害の恐れがない。
- (3) 空気と電力だけから得られるもので、輸送や貯蔵の必要がない。
- (4) オゾン発生量は、電圧や周波数を変えることによって制御できるもので、自動化、省力化が容易である。
- (5) 水処理に適用した場合、一般には水素イオン濃度の影響を考慮する必要がない。

- (6) 水処理に適用した場合、スラッジの発生がほとんどない。

### 3 オゾンの化学的・物理的性質

- (1) フッ素に次ぐ強い酸化力があり、塩素よりも強い。
- (2) オゾンの分解による半減期は次に述べるとおりである。

水中では水の汚濁が激しいほど分解は早く、温度が高いほど分解は早い。また、オゾン程度が低いと分解時間が長くなるが、一般には  $10^{\circ}\text{C}$  前後の蒸留水中に数 ppm 程度のオゾンを入れると、半減期は数十分である。

空気中では、温度が高く汚染が激しいほど分解は早くなる。また、容器の壁面による分解も多い。一般には  $20^{\circ}\text{C}$  前後の乾燥空気中に 10 ppm 前後の濃度のオゾンを入れると、半減期は数時間である。

- (3) 純粋なオゾン ( $100\% \text{ O}_3$ ) が 1 気圧で水に接した場合の溶解度は、 $\text{O}_2$  の約 10 倍、 $\text{Cl}_2$  の十数分の一である。

### 4 オゾン発生特性

オゾン発生器に要求される発生器の小形化、電力効率の向上の点で重要なものは次に述べる事項である。

まず第一は、オゾン発生特性でオゾン発生収率(単位放電電力単位時間当たりのオゾン発生量)を向上させることである。オゾン発生収率に与える要因としては、放電ギャップ、放電面積などの構造的な要因と原料ガス成分、温度など雰囲気条件の要因とがある。第二は、放電による電力損失が発熱を誘起するので、効果的な冷却法についてである。オゾン発生収率向上という意味でも冷却は必要なことではあるが、発生器の小形化に呼応して普通放電電力密度を上げる方向にある。放電電力密度を上げてもオゾン発生収率が維持できることが必要である。

そこで、第一の観点にたって、オゾン発生収率が向上できる構造の決定と雰囲気条件の設定に必要なオゾン発生特性の基本特性の検討とが重要である。ここでは、モデルの電極系の構造が円筒状で、低圧電極側を水冷できる図 1 に示すものを用いた。

まず、誘電体の種類(材質、誘電率)を変えた場合について考えてみると、誘電正接が 3% 以下の誘電体を使用した場合には、ほぼ同じオゾン発生特性が得られる。この結果、誘電

\* 日立製作所国分工場 \*\* 日立製作所日立研究所

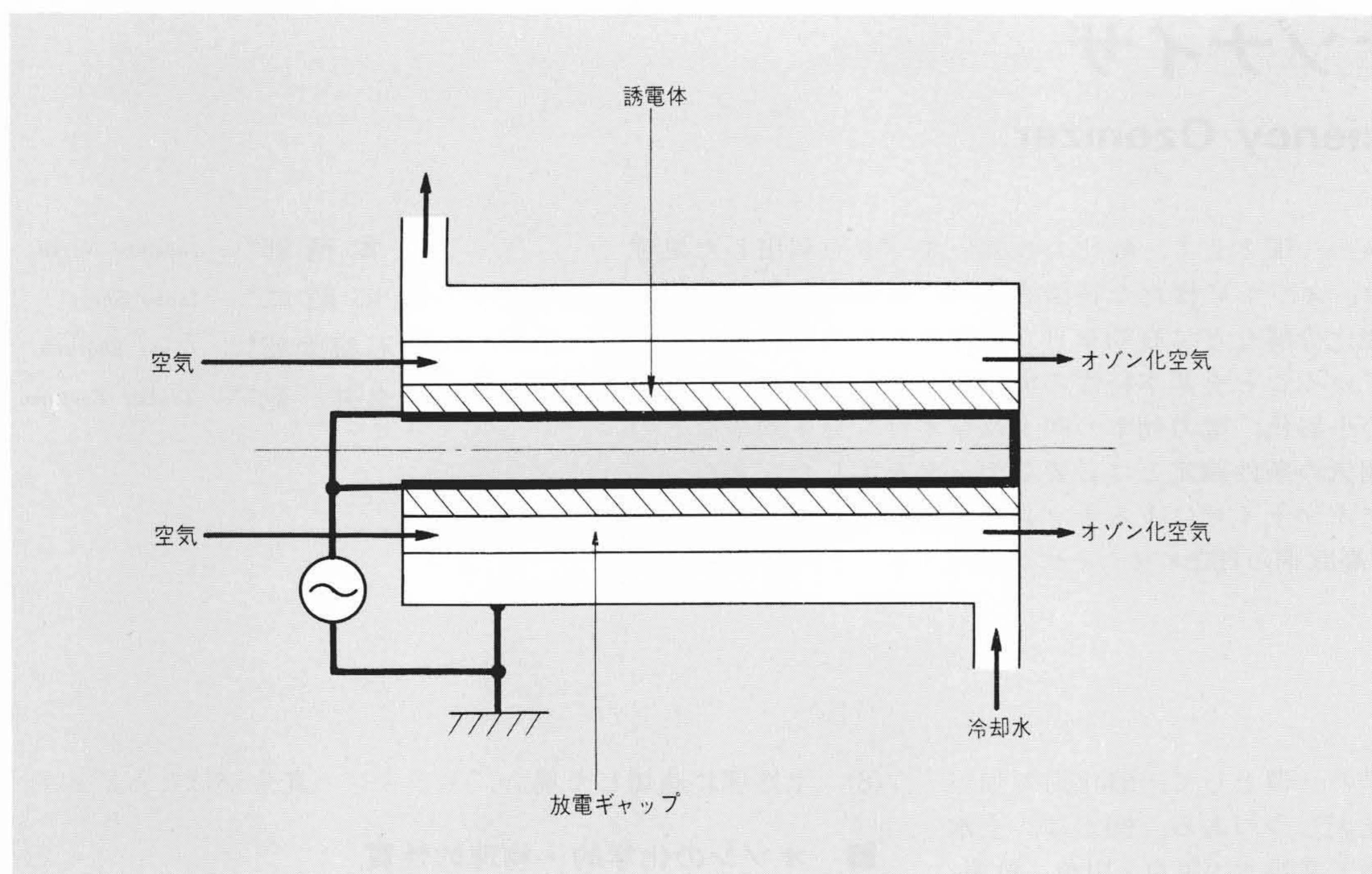


図1 モデル電極 オゾン発生特性を確認するため、低圧電極側を水冷できる円筒状モデル電極を示す。

率の大きな材料では装置の小形化に有用であるが、特に誘電正接の大きい材料でないかぎり、オゾン発生収率は誘電率や材質によらないことが分かる。

次いで、放電ギャップを変え、オゾン発生収率を検討した結果を図2に示す。同図では $W/Q$  ( $W$ :放電電力,  $Q$ :空気流量)をパラメータとして示した。同図に示したように、放電ギャップ長によってオゾン発生収率が分かり、ギャップ長の狭いほどオゾン発生収率が向上する。この理由として、温度上昇の影響が考えられる。オゾンの発生は、ほとんど放電空間で起こると考えられているので、放電雰囲気

の問題となるが、誘電体の温度上昇をみても間接的にとらえることができる。放電ギャップ長を変え、誘電体の温度上昇を測定した結果の一例を図3に示す。この結果から、放電ギャップが広いほど温度上昇が大きく、放電空間のガス温度上昇も大きいと予想される。また、放電の大きさの面からみると次のことが言える。すなわち、放電ギャップが広いほど放電の一発当たりの放電エネルギーが大きくなり、全体の放電電力が同じ場合には放電の単位時間当たりの数が少なくなる。このような場合、オゾン発生反応が同じ放電電力であれば、一発の放電エネルギーが小さく数の多いほうが効果的

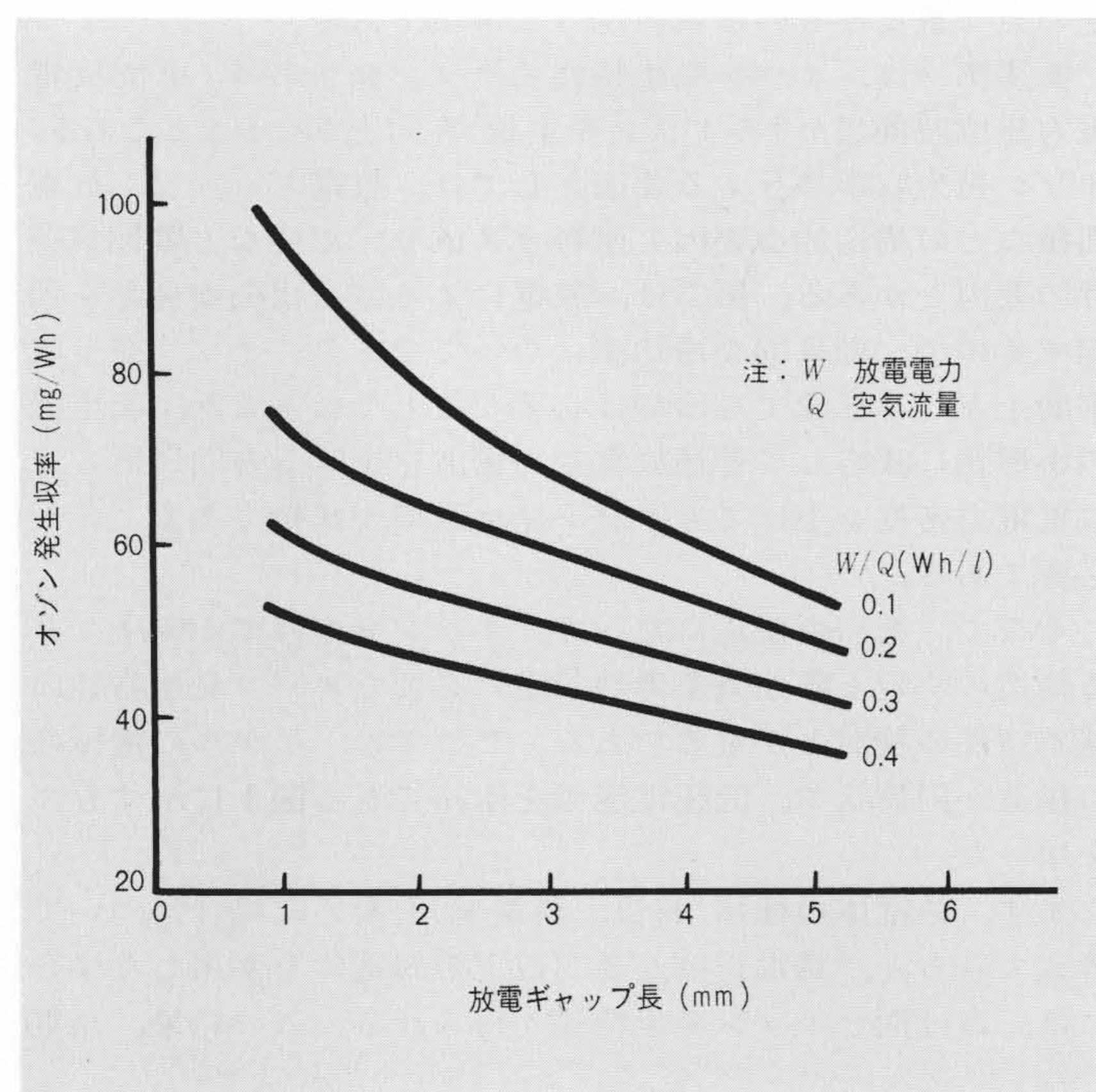


図2 放電ギャップ長とオゾン発生収率  $W/Q$  が大きくなるにつれ、また、放電ギャップ長が大きくなるにつれて、オゾン発生収率の低下が大きい。

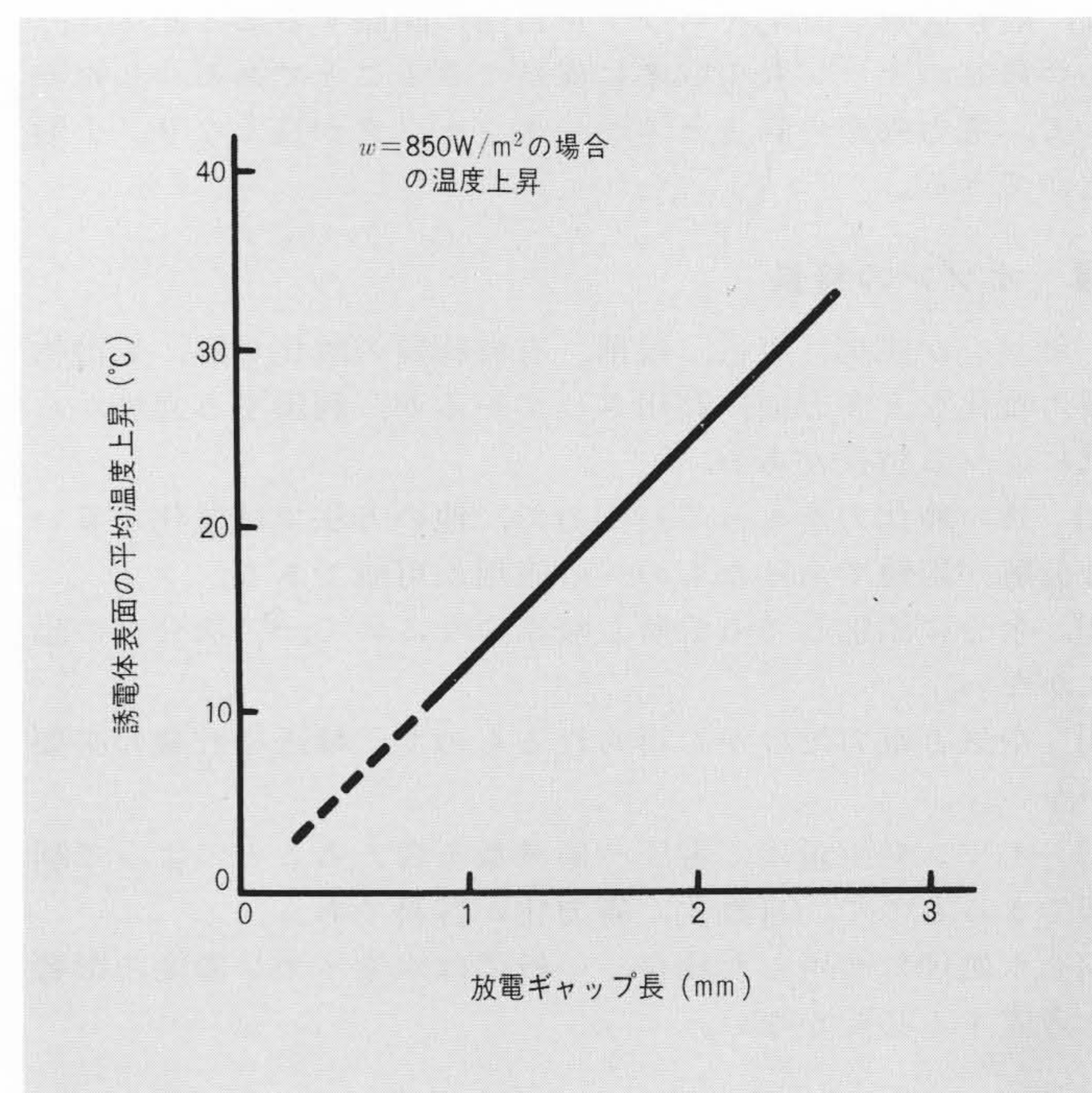


図3 放電による誘電体の温度上昇 放電ギャップが大きくなるほど低圧電極への放熱が悪く、温度上昇が大きくなる。

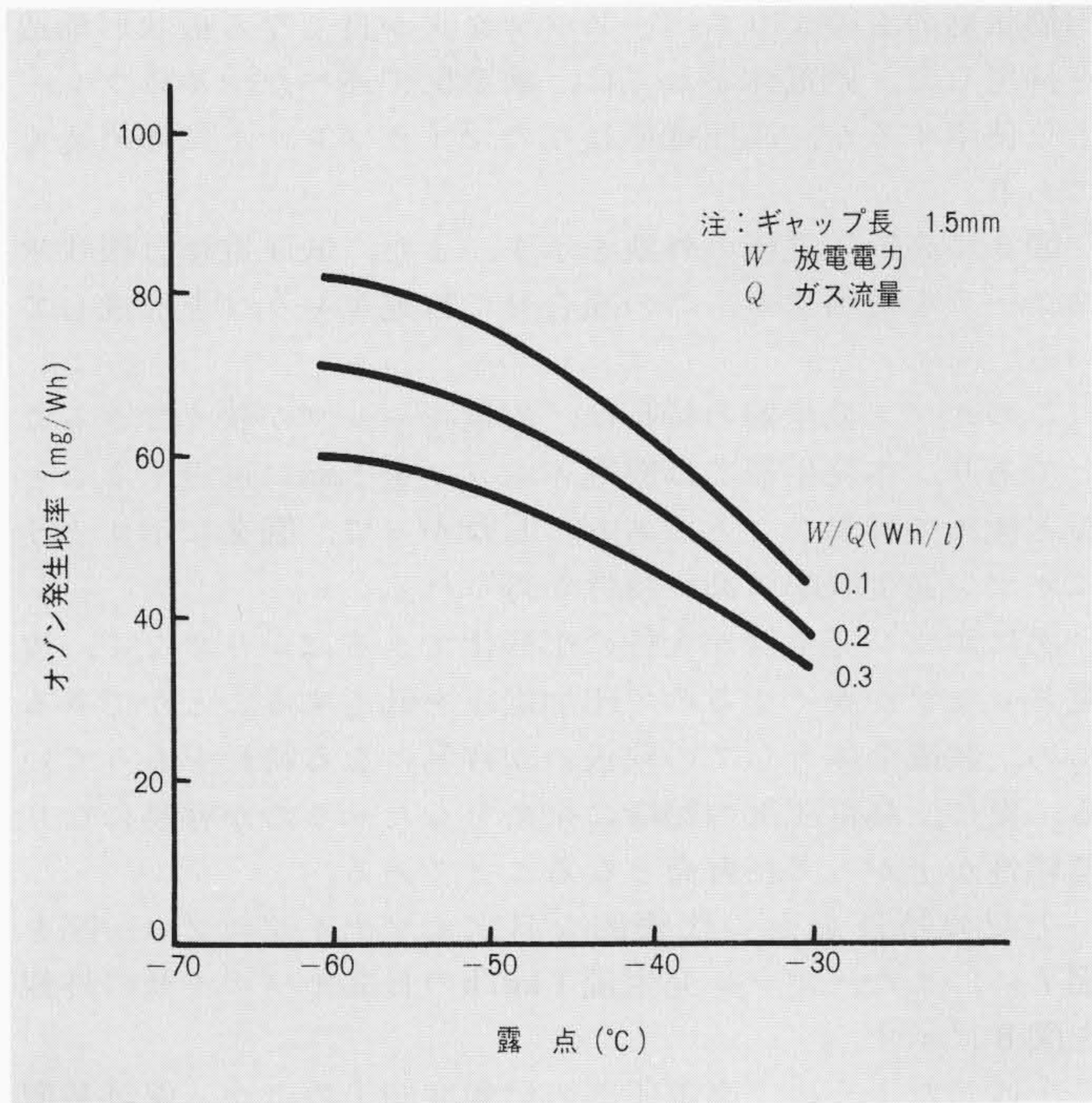


図4 空気露点とオゾン発生収率  $W/Q$ が大きくなっても、露点が高くなるとオゾン収率は向上する。

に行なわれるとみることができる。この理由として、一発の放電エネルギーが大きいとその部分のエネルギー密度が高くなり、放電エネルギーの小さいものより温度上昇を伴ってオゾンの分解が多く、一方、数が多いほうがガス(酸素)との衝突確率が増加し、オゾンの発生が相対的に多いなどのことが考えられる。

次に、オゾン発生特性に与える原料ガス(空気)中の湿気の影響について検討した。原料空気に水分が含まれていると、オゾン発生収率が低下し、 $\text{NO}_x$ の発生を促すことが知られている。そこで、オゾン発生収率に与える水分の影響についてみると図4に示すようになる。パラメータとして $W/Q$ をとっ

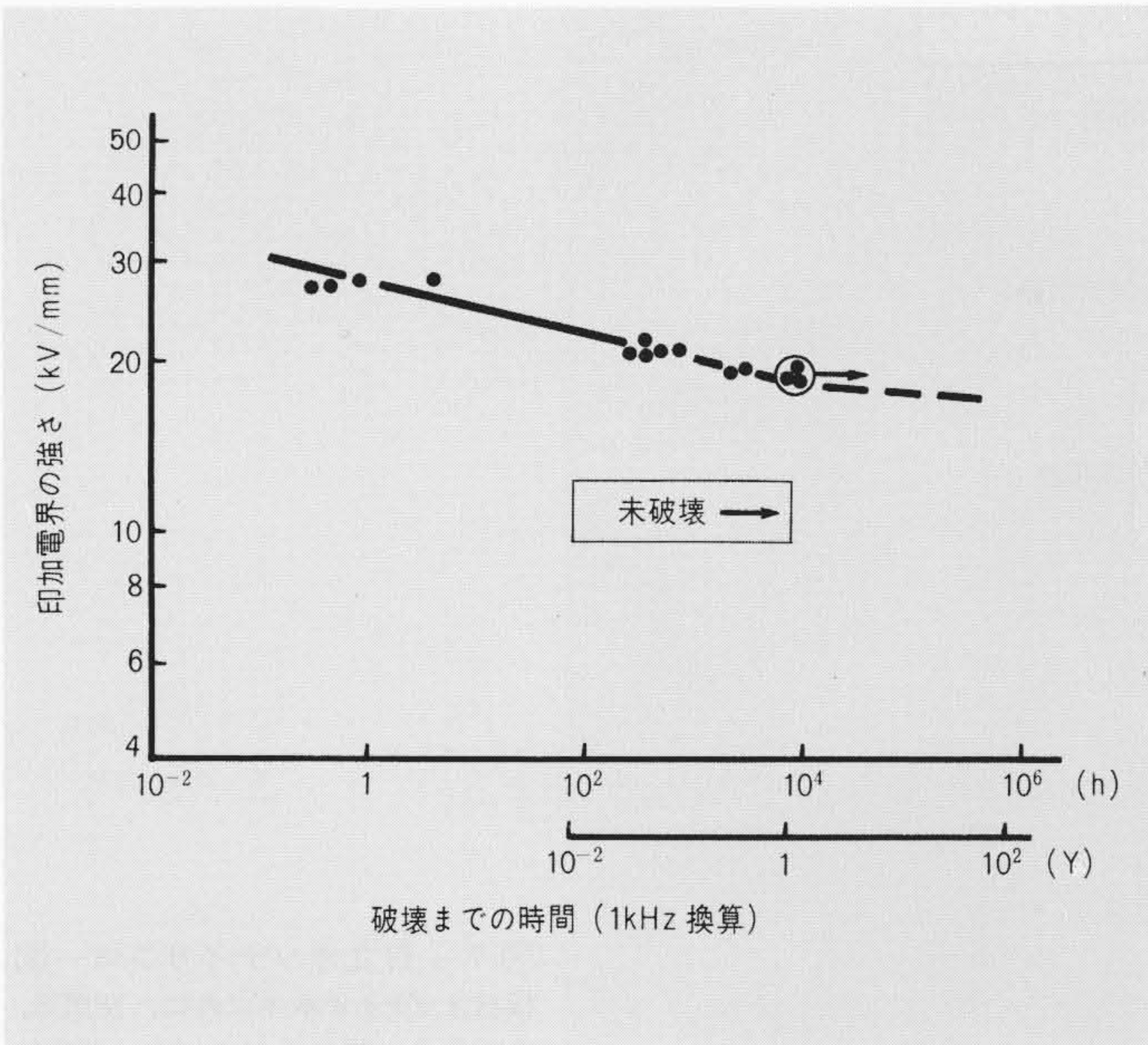


図5 マイカプレートのV-t特性 マイカプレートは、破壊までの寿命的な印加電界の強さは18kV/mm以上で10kV/mm以下では破壊しない。

ているが、どちらの特性も露点が高くなるとオゾン発生収率が向上していることを示している。

以上のオゾン発生特性の基本特性結果から、オゾン発生器としては放電ギャップが狭く、空気の乾燥度の良い、すなわち露点の低いことが望ましいことが分かる。

5 誘電体の選択

オゾン発生器に適した誘電体を選択するに当たっては、次に述べるような条件を満たすことが必要である。

まず電気的特性からみて、放電が誘電体に直接当たるので耐部分放電性が良いこと、破壊電圧が高いこと、誘電率が大きく誘電正接が小さいことなどが要求される。また、熱的や化学的に安定なことも必要である。更にオゾン発生器を製作するに当たっては、寸法精度の良いこと、柔軟性があり作業性の良いことなどが挙げられる。

前章4.で述べたオゾン発生特性の検討結果から、放電ギャップを狭くすることがオゾン発生収率の面から、及び温度上昇の面から効果的であるとの結論を得た。

以上の観点を総合して誘電体の選択を行なった。その結果、誘電体としてはガラス、磁器、ほうろうなどがよく知られているが、諸特性を満たし、更に加工性の面から特殊な無機質バインダを用いたマイカプレートを選擇した。採用したマイカプレートの諸特性を表1に、V-t特性を図5に示す。

マイカプレートの特長としては、柔軟性があるため作業性が良いこと、寸法精度が良いので放電ギャップが狭くできることである。更に、マイカプレートは積層構造であるため積層の中間に高压電極を埋込みできる特長をもっている。

ところで、表1に示したように、比誘電率がガラスなどより多少小さい点を除けば、電気的、機械的及び熱的特性に優れている。また、図5に示したV-t特性からみると、使用電界の3倍以上のところでも十分な長寿命をもっている特性であり、未破壊試料の表面はほとんど初期の状態と変わらない状態である。

以上述べたように、マイカプレートをオゾン発生器の誘電体として採用することにより、放電ギャップを狭くしてもギャップのばらつきが少なく、しかも課電劣化に対して信頼性の高い長寿命となるオゾン発生器の製作が可能となった。

6 板状オゾナイザの構成とオゾン発生特性<sup>3)</sup>

板状オゾナイザの基本構造と特長及びオゾナイザのフローについて述べる。オゾン発生器の基本構造としては、従来の

表1 マイカ誘電体の諸特性 マイカ板の電気的、機械的、熱的特性値を示し、寸法変化、灼熱減量及び部分放電による重量減が小さいことが目立つ。

| 特 性       | 項 目             | 数 値                     |
|-----------|-----------------|-------------------------|
| 電 気 的 特 性 | 比誘電率            | 3.5                     |
|           | 誘電正接            | 0.05%>                  |
|           | 絶縁抵抗            | 10 <sup>6</sup> MΩ<     |
|           | 破壊電界の強さ         | 50kV/mm<                |
|           | 部分放電による重量減      | 0.5%>                   |
| 機 械 的 特 性 | 曲げ強さ            | 16~23kg/mm <sup>2</sup> |
| 熱 的 特 性   | 灼熱減量 (500℃, 5h) | 1 %>                    |
|           | 寸法変化 (5 %<)     | 200℃<                   |

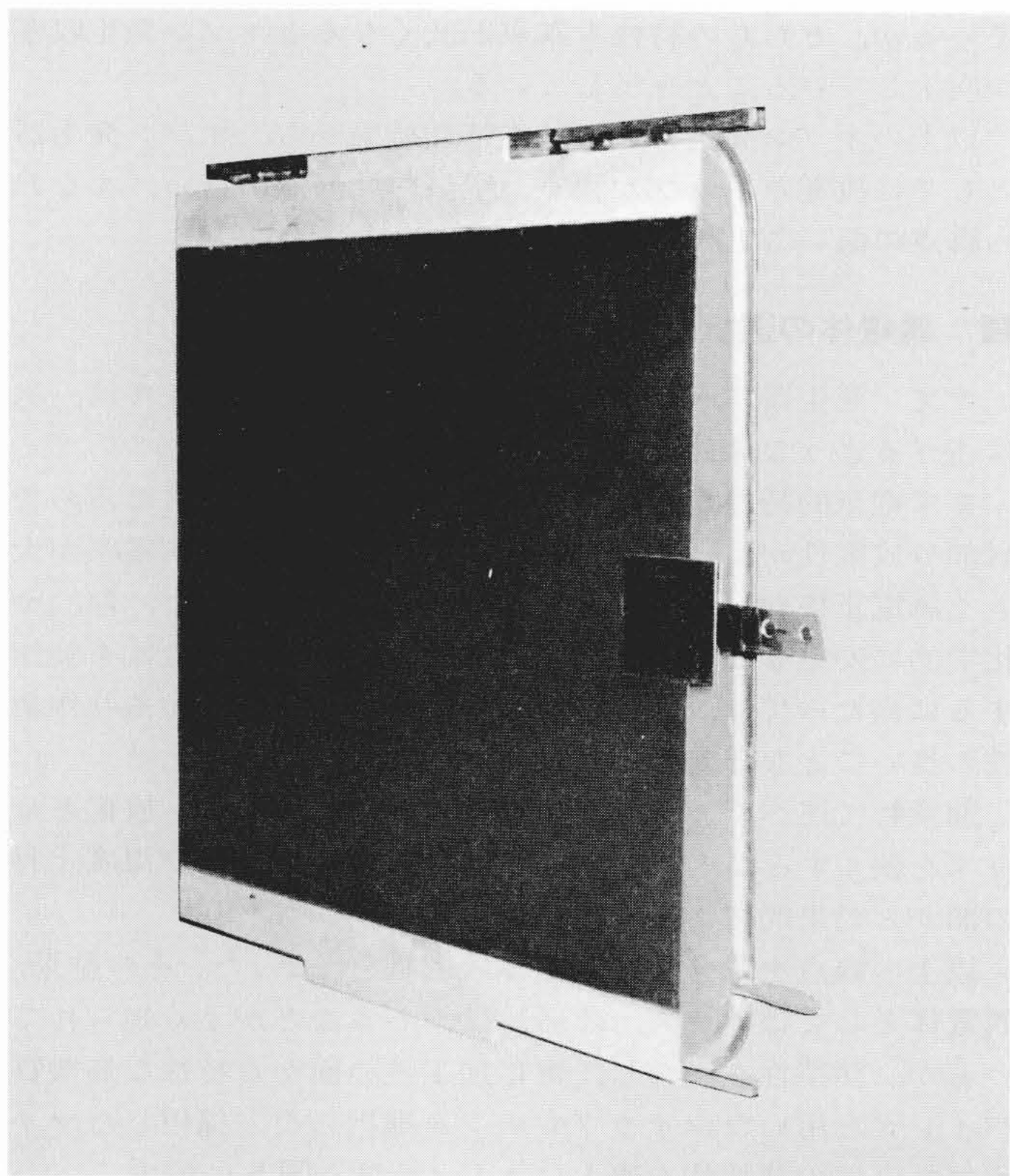


図6 高低圧電極の外観 高圧電極が埋め込まれているマイカプレート及び低圧電極の各外観を示す。

円筒状形のものよりスペースファクタが良くなる板状形構造を採用した。誘電体としては、前章5.で述べたマイカプレートを使用するが、高圧電極はこのマイカプレートに埋め込んでいる。

図6に高低圧電極の外観を示す。また、低圧電極は板状水冷クーラを使用する。この組合せで放電ギャップを形成している。

このオゾン発生器の特長は、放電ギャップが狭くできることであり、本発生器では放電ギャップを1mmに選定することなど極めて容易なことである。したがって、図2に示すようにオゾン発生収率の高い特性が得られる。

次にオゾン発生器が大幅に小形化できるばかりでなく、放電ギャップが狭くなるので印加電圧を低くすることができるため、装置全体としての取扱いが容易になる特長をもっている。更に、高電圧部の絶縁に余裕をもたせるのが容易になり信頼性が上がって長寿命となることである。

上記の特長をもつ代表的な日立オゾナイザのフロー図を図7に、また、オゾン発生量1kg/hの日立オゾナイザの外観を図8に示す。

上述したように、高電圧部の信頼度向上のほか、保護装置が外部に取り付けられているので安全で保守点検が容易になっている。また、板状オゾナイザは本体装置の小形化はもちろん、機器全体の据付面積も従来タイプと比較して約半分に縮減される。

次に板状オゾナイザのオゾン発生特性の一例を図9に示す。

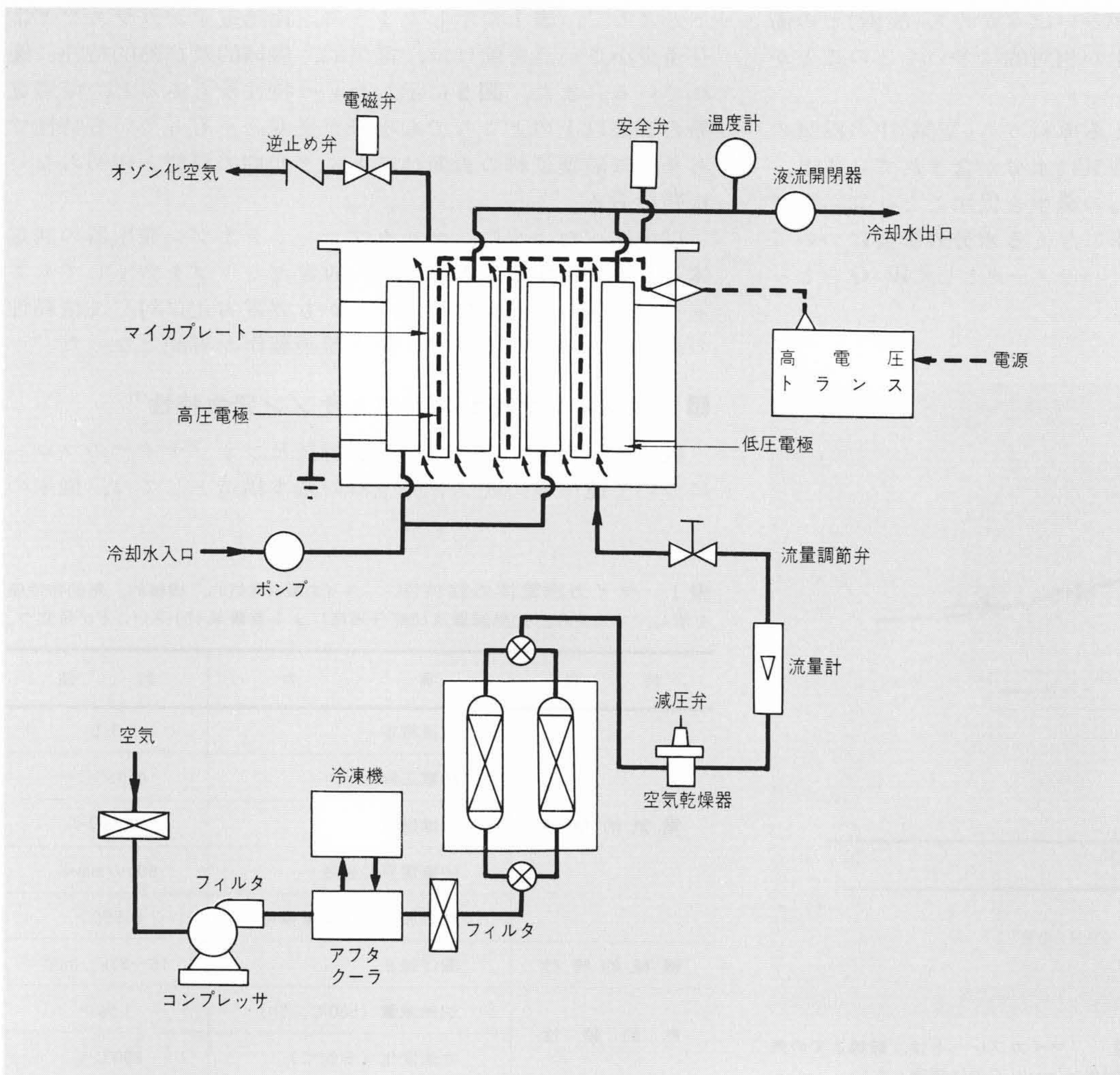


図7 日立オゾナイザフロー図 板状オゾナイザ本体以外に、空気系、冷却系及び電気系がオゾナイザ本体に働きかけていることを示す。特に、空気系の冷却と安全設備が目立つ。

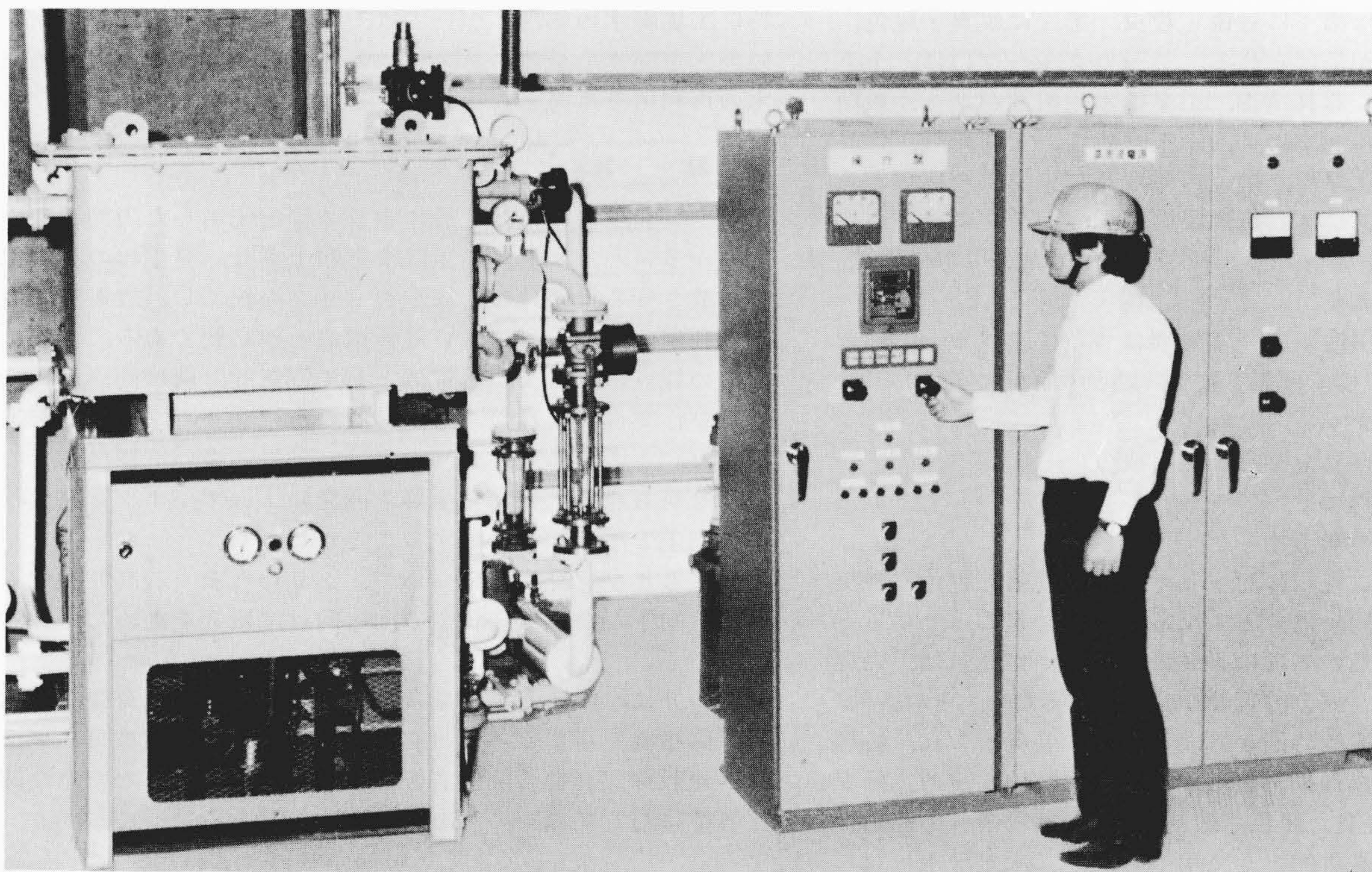


図8 オゾン発生量1 kg/hの日立オゾナイザ 日立オゾナイザの脱臭，脱色，殺菌各運転状況を示す。

すなわち，前述したオゾン発生特性のオゾン発生収率の向上及び温度上昇が緩和される構造，並びに良好な冷却方式を採用しているために，低電圧の印加でオゾン発生収率の大きい極めて良好な特性を示している。

実器の場合には，装置全体をみて空気流量，オゾン濃度を

決めるのでオゾン発生収率の一律な比較はできないが，特性良好な範囲で設計が可能となる。

## 7 日立オゾナイザによるオゾン処理の用途

オゾン処理は，オゾンの強力な酸化力を応用した化学処理

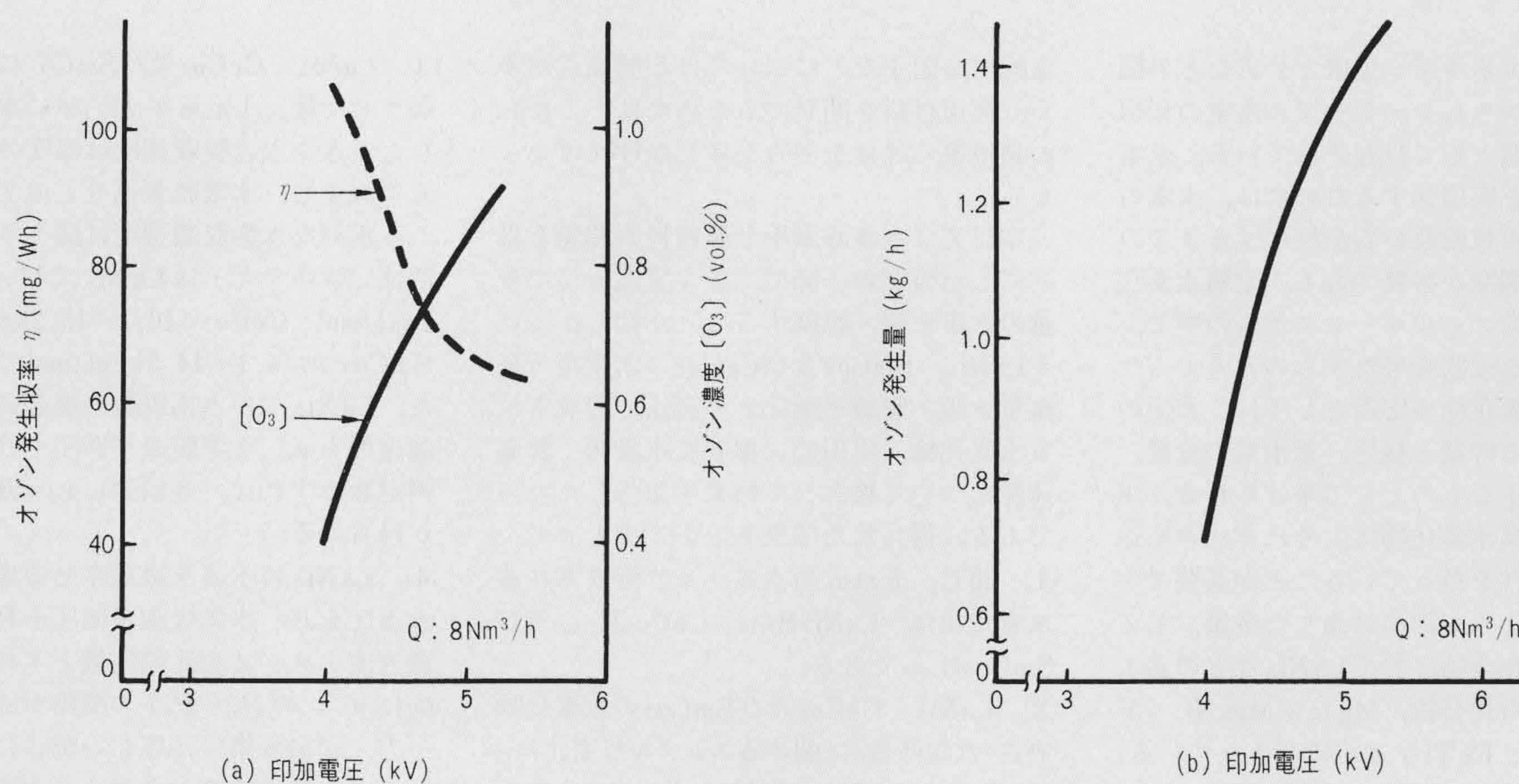


図9 オゾン発生特性例 日立オゾナイザ1 kg/hのオゾン発生器の運転特性値を示し，低い放電電圧で高いオゾン発生量を得ることを示す。

であり、その用途は第一に殺菌・殺虫、第二に脱臭・脱色、第三に酸化・分解が挙げられる。第一のグループには、上下水浄化、食品貯蔵、器具消毒、工業排水殺菌及びプール殺菌がある。第二のグループには、上下水処理、し尿処理、食品加工処理、空気浄化処理、排ガス処理及び染色排水処理がある。第三のグループには、排煙脱硝処理、パルプ繊維漂白処理、工業排水処理、ガス酸化・硫酸・硝酸合成、用水の除鉄、除マンガンなどがある。

ここでは、特に用途の広い水処理について述べる。処理を必要とする対象水の構成要素をオゾン処理の面から分類すると、

- (1) バクテリア、ウイルス
- (2) 比較的酸化の容易な発色、発臭成分
- (3) (2)以外の全有機物
- (4) 重金属及び他の無機物

などが考えられ、これらに対するオゾンの殺菌、脱色、脱臭及び有機物の除去効果は、どの反応も同時に起こっていると考えられる。これらの処理に必要とされるオゾン量は、処理対象水が異なると、成分の質及び量が異なるため、その結果、当然オゾン濃度と接触時間が異なってくると考えられ、処理対象水に分けてその効果を整理すると、比較的水質の良好な上水に対しては、脱臭、脱色、殺菌(国内では殺菌への使用は認められていない)を目的として用いられ、二次処理水に対しては、殺菌及び有機物の質変化を伴った除去効果が期待でき、水質的に見て最も有機物濃度が高い生下水、し尿に対しては脱臭効果の期待が大きい。最近では放流水の脱色、液体塩素の危険物に代わるものとして殺菌にも使用されてきている。

他にオゾンは工場廃水の処理にも用いられ、フェノール・シアン含有廃水及び染色廃水の処理にその効果を発揮している。

特に工場廃水の処理については、廃水発生源別管理とオゾン処理とを廃水系全体のシステムとして取り上げ、極力、処理水の再利用を考慮した経済設計とすべきである。

## 8 結 言

オゾン発生器には、一般にガラス管を使用した円筒状形のものが多いが、オゾン発生収率を向上させ、発生器の小形化を達成させるためには、放電ギャップを狭くし、放電空間の有効利用と温度上昇の低い電極構成とが必要である。

この観点にたつて、誘電体として電氣的、機械的、熱的特性及び作業性に優れた、寸法精度の良いマイカプレートを選択した。このマイカプレートと冷却効果の良い電極構造との組合せから成るオゾン発生器の開発によって、オゾン発生収率の向上と小形化を達成することができた。

今後もオゾン発生器について、よりいっそうの高性能化、信頼性向上及び無保守化の方向に向けて研究を進めたいと考えている。

終わりに、本装置の開発及び実用化に当たり、有益な御意見、御指導をいただいた日立化成工業株式会社及び日立プラント建設株式会社の関係各位、並びに御協力をいただいた関係各位に対して深謝の意を表わす次第である。

## 参考文献

- 1) 電気学会：オゾナイザハンドブック，コロナ社，(昭35-6)。
- 2) 鈴木：放電化学とその応用，電気学会誌，94，p.521～528 (昭51-6)
- 3) 阿部ほか3名：マイカプレートタイプオゾナイザー，電気学会全国大会，講演番号793 (昭52-7)

## 論文抄録

# LaNi<sub>5</sub>，CeCo<sub>5</sub> 及び SmCo<sub>5</sub> の水素吸・脱蔵特性

日立製作所 北田正弘

日本金属学会誌 41—4，412 (昭52-4)

世界的なエネルギー危機と公害などの問題から二次エネルギーとしての水素の利用が重要な課題として提起されている。水素エネルギーを実用化するためには、水素の製造から利用技術及び安全性に至るまでの広範な研究開発が必要である。金属水素化物もこの水素エネルギーシステムの中で、非常に重要な役割を果たすものと考えられる。金属水素化物の応用としては、水素の固化による貯蔵と輸送、重水素の分離、触媒などが主なものとして挙げられる。用いられる金属水素化物は、それぞれの用途に適した特性を持っていることが必要である。上記のような用途に適した金属、あるいは金属間化合物としてLaNi<sub>5</sub>などの希土類金属を含む化合物、Mg及びMg<sub>2</sub>Ni、V及びNb合金、FeTiなどが研究されている。しかし、これらの材料に関する研究は、まだその緒についたばかりであり、水素化物形成・分解反応の機構や、これらの特性を

支配する因子などについては不明な点が多く、実用材料を開発するためには、これらの諸現象の詳細を明らかにしなければならない。

本研究は水素貯蔵用金属材料の開発を目的にした研究の一部で、まず室温近傍で多量の水素を吸・脱蔵することが知られているLaNi<sub>5</sub>、SmCo<sub>5</sub>及びCeCo<sub>5</sub>の水素吸・脱蔵量と吸・脱蔵平衡圧との関係、形成される水素化物、実用的に重要な水素吸・脱蔵速度について検討した結果を報告したものである。得られた結果を以下にまとめた。

- (1) 20°C，5 atmの水素圧下で形成される水素化物は、LaNi<sub>5</sub>H<sub>7.72</sub>，CeCo<sub>5</sub>H<sub>2.45</sub>及びSmCo<sub>5</sub>H<sub>2.90</sub>である。
- (2) LaNi<sub>5</sub>，CeCo<sub>5</sub>及びSmCo<sub>5</sub>の水素化物形成(水素吸蔵)に関するエンタルピー変化は、-6.76，-7.49，-7.93 kcal/mol，水素化物解離(水素脱蔵)に関するエンタルピー変化は6.56，7.24，7.35 kcal/molである。

(3) LaNi<sub>5</sub>，CeCo<sub>5</sub>及びSmCo<sub>5</sub>に水素を吸蔵させた後、1 atmの大気中に水素を脱蔵したときの水素脱蔵速度は温度の低下とともに減少し、水素脱蔵速度と温度との関係から求めた水素脱蔵速度に関する見掛けの活性化エネルギーはLaNi<sub>5</sub>で11.3～11.7 kcal/mol，CeCo<sub>5</sub>で10.1～15.2 kcal/mol，SmCo<sub>5</sub>では4.1～14.3 kcal/molである。また、LaNi<sub>5</sub>での水素脱蔵の場合には水素脱蔵速度を $v_d$ ，水素脱蔵平衡圧を $P_d$ ， $B$ を比例定数とすれば、経験的に $v_d = BP_d^2$ の関係が得られる。

(4) LaNi<sub>5</sub>に水素を吸蔵させる場合、印加水素圧を $P_a$ ，水素吸蔵平衡圧を $P_e$ ，水素吸蔵速度を $v_a$ ， $A$ を比例定数とすれば、経験的に $v_a = A(P_a - P_e)$ の関係が成り立つ。一方、印加水素圧が等しい場合には、低温ほど水素吸蔵速度が大きく、水素吸蔵に関する活性化エネルギーは3 kcal/molである。