

【研究報告】

オゾン半減期測定器の開発

馬場誠二,長尾浩樹,佐藤三郎,山部長兵衛

日本医療・環境オゾン研究会会報, Vol.10, No.1, 8-12. (2003)

オゾン半減期測定器の開発

馬場誠二¹⁾、長尾浩樹²⁾、佐藤三郎¹⁾、山部長兵衛¹⁾

1) 佐賀大学理工学部 2) ゴールドシステム(株)

要旨 本論文はオゾン減衰半減期 τ (h) の測定方法と機構について述べるものである。オゾンは無声放電や沿面放電等によって生成され強力な酸化力を有し空気や水の浄化に広く使われてきている。しかしながら適切なオゾンの注入量を決定するにはオゾン処理対象のオゾン減衰時間(半減期 τ)を知る必要がある。オゾンの減衰は自然対数的に変化することが分かっており、減衰時間 t (h) とその時のオゾン濃度を測定することによりオゾン半減期が特定でき、必要なオゾン所要量を事前に知ることができる。

キーワード：オゾン浄化、オゾン減衰、オゾン半減期、オゾン濃度

1. はじめに

種々の汚染物質によって汚染した空間や水をオゾンガスによって浄化する場合、どの程度汚染されているかを定量的に解析する必要がある。この目的のために通常、個々の汚染物質の濃度を測定することがなされる。しかしながら、総合的な空間や水の汚染の程度を同時に特定することは困難である。一方でオゾンは有機、無機を問わず種々の物質と酸化反応する。もしこのオゾンがCOD(Chemical oxygen demand)とかBOD(Biological oxygen demand)のように総合的な数値で表されるようにできれば、実用的かつ簡便な汚染度が定量的に特定できる。

本論文ではオゾン減衰半減期 τ (h) を測定する装置を開発し、その半減期 τ (h) をもって空間や水の汚染程度を見積もる尺度として提案するものである。

本装置および方法の主たる特徴は次のとおりである。

- (1) オゾン半減期 τ (h) は一回のオゾン濃度測定結果により計算できる。
- (2) 気相、液相を問わず特定できる。
- (3) 汚染程度が瞬時に特定できる。

本論文では実験結果によく近似する理論式を提案しオゾン半減期 τ (h) を特定する半減期測定装置の構成について述べる。

2. 計算

空間の容積を V (m³) (図1) とするとき、その空間のオゾン濃度 x (g/m³) は次の微分方程式で与えられる。

$$dx = (Z/V)dt - (\gamma x) dt \quad (1)$$

ここで： x : オゾン濃度 (g/m³)

Z : オゾン注入量 (g/h)

V : 空間の容積 (m³)

γ : オゾン減衰率

t : オゾン注入時間 (h)

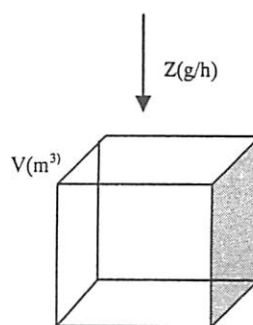


図1 オゾン注入

(1)式を解くと

$$x = (Z/V) \cdot (\tau / 0.693) \cdot [1 - \exp(-0.693t/\tau)] \quad (2)$$

ここで、 τ : オゾン半減期 (h).

(2)式より半減期 τ (h) はつぎのように計算できる。

今 $t = t_0$, $x = x_0$ のとき、

$$x_0 = (Z/V) \cdot (\tau / 0.693) \cdot [1 - \exp(-0.693t_0/\tau)] \quad \text{ここで、} (Z / 0.693V) = C \text{ とすれば、}$$

$$x_0 = (C \tau) - (C \tau) \exp(-0.693t_0/\tau)$$

$$\therefore 1 - (x_0/C \tau) = \exp(-0.693t_0/\tau)$$

ここで、 $K = x_0/C$, $T = 0.693t_0$, $\tau_x = 1/\tau$ とおくと、

$$1 - K\tau_x = \exp(-T\tau_x) \quad \therefore \ln(1 - K\tau_x) = -T\tau_x$$

$$\ln(1 - K\tau_x) = -K\tau_x + (K^2\tau_x^2)/2 - (K^3\tau_x^3)/3 \cdots$$

今 $T\tau_x = \ln(1 - K\tau_x) \doteq -K\tau_x + (K^2\tau_x^2)/2$ と考えて、

$$-K\tau_x + (K^2\tau_x^2)/2 = -T\tau_x \quad (3)$$

(3)式を解くと、

$$\tau = X^2/2(X - 0.693t_0) \quad (4)$$

ここで $X = x_0 / [(Z/V) \cdot (1/0.693)]$

(4)式より x_0 と τ の関係は図2のグラフにしめされる。 $X = 0.693t_0$ 、または $x_0 / [(Z/V) \cdot (1/0.693)] = 0.693t_0$ のときは、グラフの下部にプロットされる。

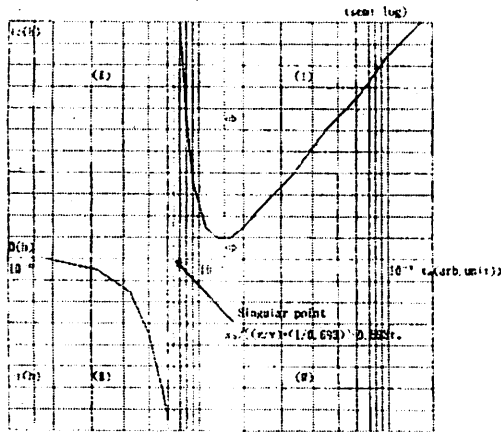


図2 X_0 - τ 相関グラフ

τ - x_0 特性から Z (g/h) と V (m^3) の値は τ (h) が物理的に意味のある値を選ぶ必要がある。第(1)象限は有効で(⇒)印は実用上使用できる範囲を示す。

3. 実験装置と実験方法

式(1)と式(4)を検証するために次の実験を行った。

図3に示す実験装置はオゾン発生器(ozone generator)、反応容器(reaction chamber)、攪拌用ファン(stir fan)、オゾン濃度計(ozone concentration monitor)および記録計(analogue recorder)より構成される。

オゾン減衰半減期 τ を変化させるために、特有の臭気を放つバナナ(banana)、煙草の吸殻(cigarette stub)および生魚(raw fish)を使用した。

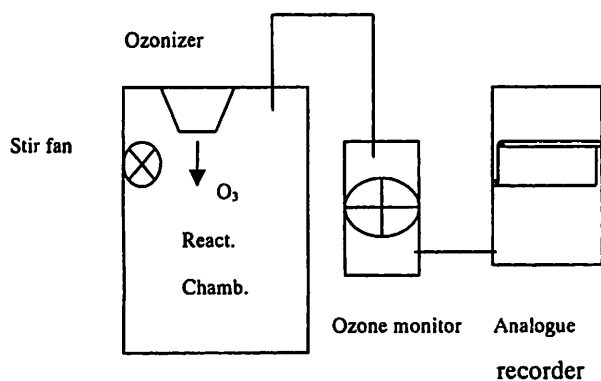


図3 実験装置概要

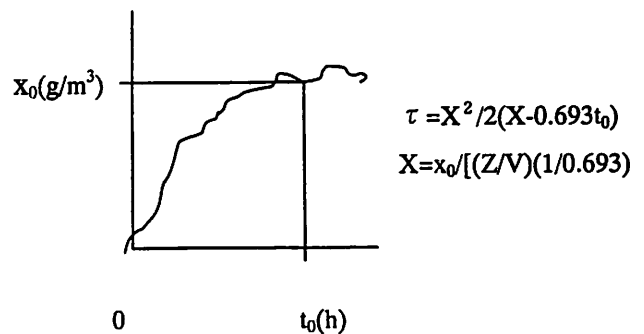


図4 オゾン濃度測定

図3で使用したオゾン発生器は紫外線方式のものであり、オゾン発生量は0.3~0.7mg/hである。反応容器(reaction chamber)はPVC(polyvinyl chloride)製で容積1(m^3)である。

実験1

オゾンガスが反応容器内に注入され、時間 t_0 (h)後のオゾン濃度 x_0 (g/m^3)を測定する。式(4)から半減期 τ (h)

は次のように計算される。

$$\tau = X^2 / 2(X - 0.693t_0), \quad X = x_0 / [(Z/V) \cdot (1/0.693)].$$

(注) 図4 参照

実験2

オゾンガスは反応容器に平衡濃度になるまで注入され、平衡後オゾンガスの注入は停止される。

(図5)

表1に半減期コントロール物質の一覧を示す。図5(濃度減衰記録曲線)よりオゾン半減期 τ (h)が実測できる。

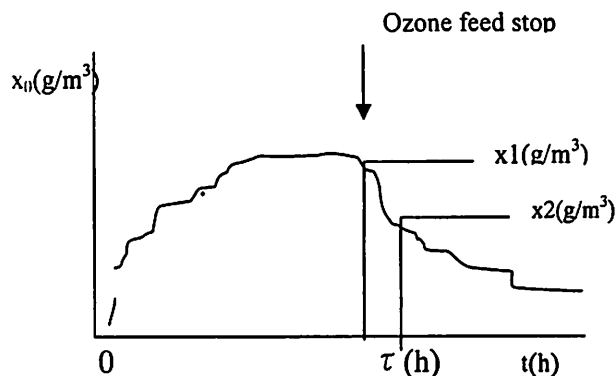


図5 オゾン濃度 vs 時間

表1 オゾン半減期コントロール物質

TEST NO.	Half life control substance in chamber
1	Nothing (chamber vacant)
2	Banana
3	Cigarette stub
4	Raw fish

4. 実験結果

実験1

表2は実験1の結果である。ここで x_0 (g/m³)は時間 t_0 (h)のときのオゾン濃度で半減期 τ (h)は式(4)により計算したものである。

実験2

図6は実験2の結果である。ここでオゾン濃度はアナログ記録計により記録したもので、減衰曲線より半減期 τ (h)はテスト毎に測定した。

5. 考察

5.1

図7は反応容器内のオゾンガス測定濃度と計算により算出した濃度の比較を同じグラフ上にプロットしたものである。計算値は式(2)により算出したものであるが、実測値に高い近似で一致しており、式(1)の微分方程式は実際のオゾン処理計画時に有効である。

5.2

表3に半減期の計算値 τ_c (h)と実測値 τ_m (h)との比較を示す。

5.3

図8に半減期測定装置の機構図を示す。

5.4

オゾン減衰を表す次式も半減期の特定に使用できる。但しこの式を用いる場合は2点でのオゾン濃度測定が必要である。計算アルゴリズムとして装置に組み込むことができる(図9)。

$$x = x_0 \exp(-0.693t/\tau), \quad \text{ここで } x_0 \text{ (g/m}^3\text{) は初期濃度、} x \text{ (g/m}^3\text{) は時間 } t \text{ (h) 後のオゾン濃度である。}$$

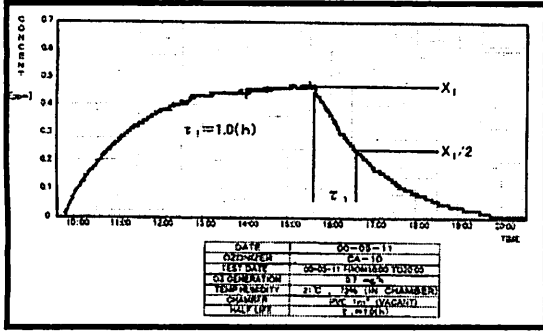
表2 実験結果1より算出した半減期 τ (h)

Test no	t_0	x_0	Calculated τ
1	1/4 (h)	0.31(ppm) =0.664(mg/m ³)	$\tau_1=0.99$ (h)
2	1/4 (h)	0.30(ppm) =0.685(mg/m ³)	$\tau_2=0.79$ (h)
3	1/60 (h)	0.26(ppm) =0.55(mg/m ³)	$\tau_3=0.48$ (h)
4	1/60 (h)	0.15(ppm) =0.32(mg/m ³)	$\tau_4=0.30$ (h)

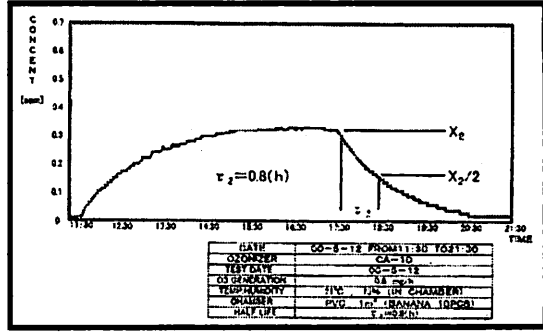
表3 半減期 τ (h)比較表

Test No	τ_c (h)	τ_m (h)
1	0.99	1.0
2	0.79	0.8
3	0.48	0.6
4	0.30	0.25

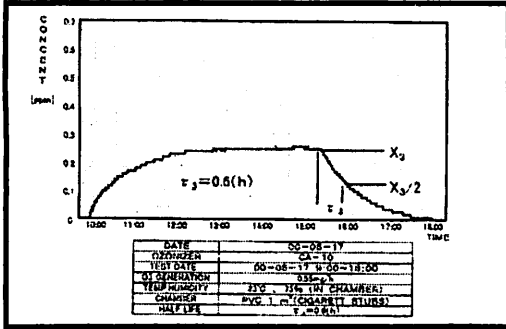
TEST 1



TEST 2



TEST 3



TEST 4

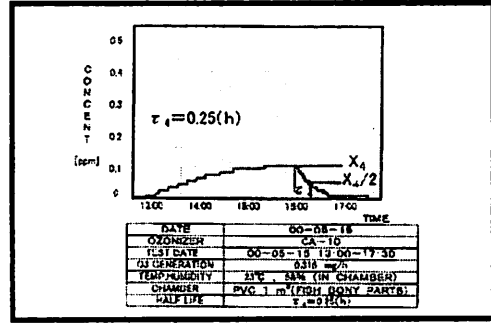
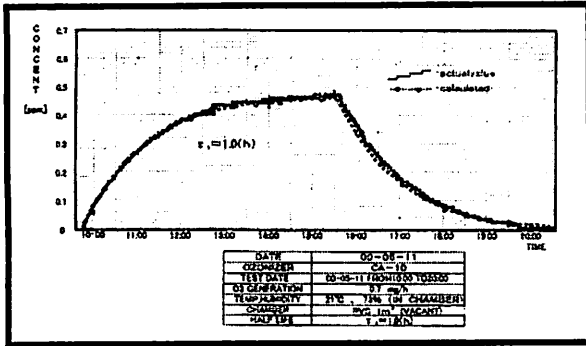
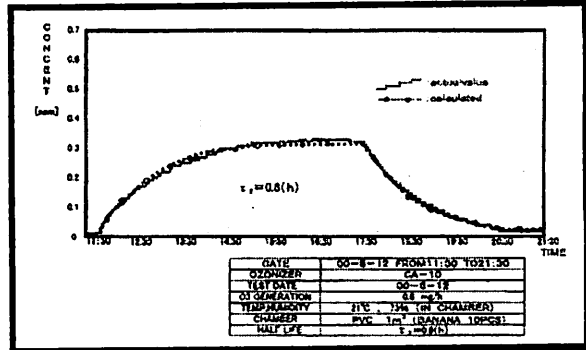


図6 オゾン濃度の遷移

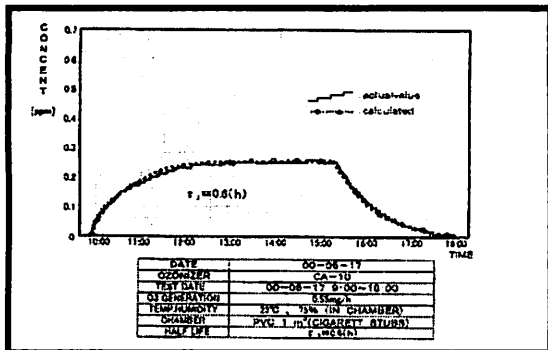
TEST 1



TEST 2



TEST 3



TEST 4

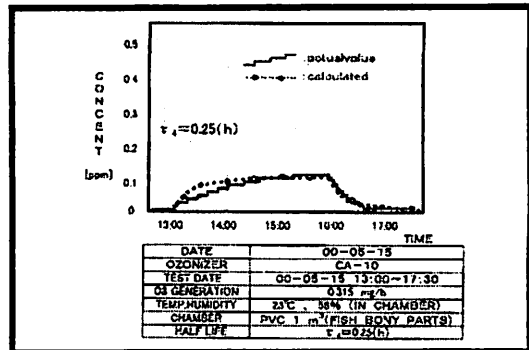


図7 実測値と計算値との比較図

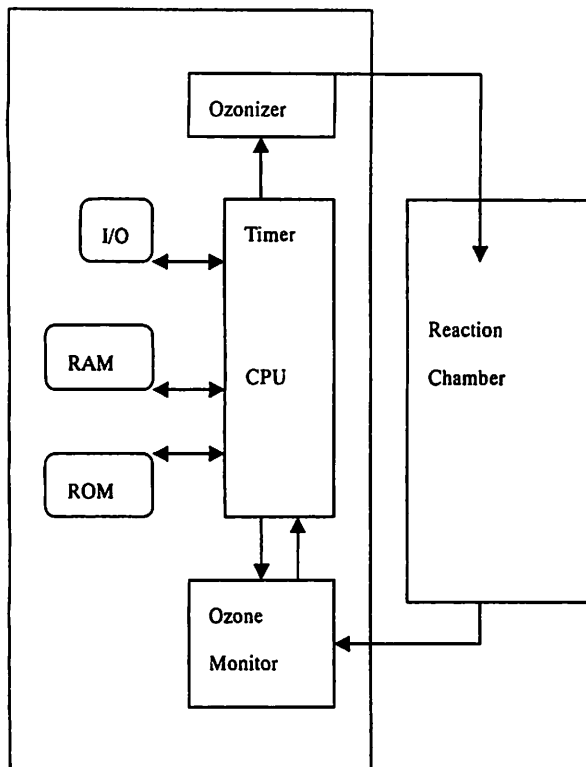


図8 半減期測定装置ブロックダイアグラム

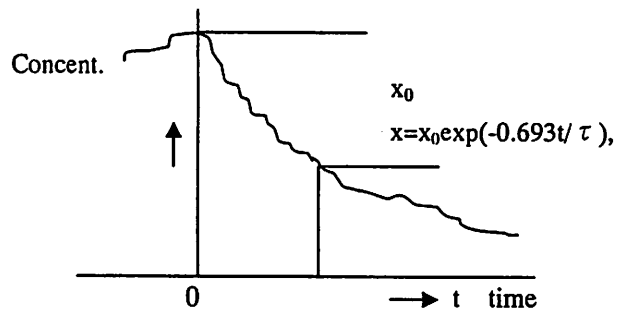


図9 減衰濃度測定

6. 結語

オゾンによる消臭、殺菌および空間や水の浄化等の処理を行う場合、必要なオゾン量を特定するために処理対象内におけるオゾン半減期 τ (h)を知ることは重要である。

- (1) ここではオゾン半減期 τ (h)を測定する方法、特に計算式と測定装置の機構図を開発し紹介した。
- (2) 実験により下記の線形微分方程式が実際のオゾンの均一拡散の状態により近似で一致することを確かめた。

$$dx = (Z/V)dt - (\gamma x)dt$$

又、半減期 τ (h)の測定装置のアルゴリズムとして次の式が使えることも確認した。

$$\tau = X^2 / 2(X - 0.693t_0), \text{ ここで } X = X_0 / [(Z/V)] \cdot (1/0.693)$$

参考文献

- 1) 佐藤三郎, 猪原 哲, 山部長兵衛; 第9回日本オゾン協会研究講演会講演集 2000-3, pp. 179-182
- 2) 馬場誠二, 佐藤三郎, 山部長兵衛; 第10回日本オゾン協会研究講演会講演集 2000-10, pp. 39-42
- 3) 馬場誠二, 佐藤三郎, 長尾浩樹, 山部長兵衛; 電気学会放電研究会 IEEJ 2000-9, ED-00-114, pp. 55-58
- 4) Baba S, Nagao H, Satoh S, Yamabe C; Proceeding of the 15th WORLD CONGRESS of International Ozone Association. Vol.1, pp.77-81, 2000-9 LONDON

第6回JACT (日本代替・相補・伝統医療連合会議) 大会の報告

標記大会は12月21、22日両日にわたって東京女子医科大学 (新宿区) で開催され、当研究会として初めて参加しました。大沢満雄医師が25分間の「オゾン療法紹介講演」を行い、一般発表では、小島悦子医師らが「オゾン治療の効果」を、櫻井正太郎薬剤師らが「オゾン化油の臨床効果」を発表しました。これは当研究会の日本国内での医学関係公式行事への初めての参加でもあります。これを機に對外活動、すなわちオゾン療法の普及活動を活発化できるとの認識を新たにしました。会員諸氏の益々のご支援をお願いします。