

エキシマ UV ランプによる NO_x フリーオゾン発生

株式会社オーク製作所
 諏訪工場 基礎研究部
 早川 壯則

1. はじめに

オゾンの発生方式としては、無声放電方式、沿面放電方式、紫外線 (UV) 方式、電気分解方式などがある。一般的に大容量のオゾン発生には無声放電方式が利用されている¹⁾が、空気を原料として放電によりオゾンを生じ生成する場合、副生成物として、NO_x (窒素酸化物) が発生する場合がある。生成された NO_x は空気中の水分と反応し、硝酸を生成する²⁾ことで、金属などの劣化につながる。

NO_x を発生しない UV 方式においては従来、低圧水銀ランプを用いたオゾン発生が知られていたが、発生濃度・効率ともに小さく、低濃度のオゾン発生源として用いられてきた¹⁾。近年、低圧水銀ランプよりも短波長の UV を放射できるエキシマランプによるオゾン発生装置が開発されたことで、改めて UV 方式にも注目が集まっている。

当社では水銀を一切使用しない UV ランプ「スマートエキシマ[®]UV ランプ」により、有害な NO_x を含まないピュアなオゾン生成技術を「ピュアオー[®]・テクノロジー」として販売している。

本稿では、窒素酸化物を含まないオゾン発生源である UV によるオゾン発生技術について解説する。

2. UV によるオゾン発生の基礎

電磁波の一種である紫外線のうち、200nm 以下は真空紫外線 VUV (Vacuum Ultraviolet) と呼ばれる。それは大気を構成する窒素・酸素などは図 1 に示す吸収断面積を持ち、VUV 光は酸素に吸収されるため、真空中でないと十分に透過しないためである。図 1 に示す酸素の吸収断面積から計算すると、後述する UV ランプからの光 (低圧水銀ランプ<185nm、253.7nm>、Xe₂エキシマランプ<172nm>) は大気中において図 2 のような減衰特性となる。172nm は数 cm 程度でほとんど吸収されてしまうことがわかる。

酸素分子に光が吸収されると、以下に示す解離励起反応と継続化学反応によって、三種類の活性酸素種、一重項酸素原子[O(¹D)]、三重項酸素原子[O(³P)]、オゾン分子[O₃]が発生する³⁾。

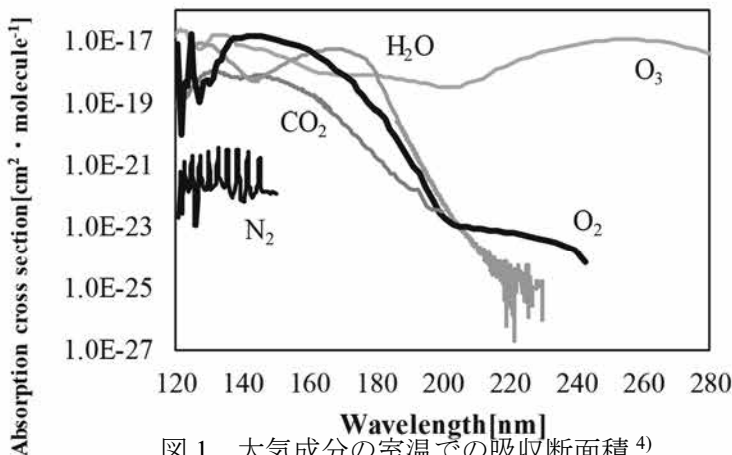


図 1 大気成分の室温での吸収断面積⁴⁾

N₂ : Babcock et al. (1976) O₂ : Ackerman (1971)
 O₃ : Ackerman (1971) CO₂ : Babcock et al. (1976)、Bastien et al. (1985)
 H₂O : Chung et al. (2001)、Cheng et al. (2004)、Ranjani et al. (2020)

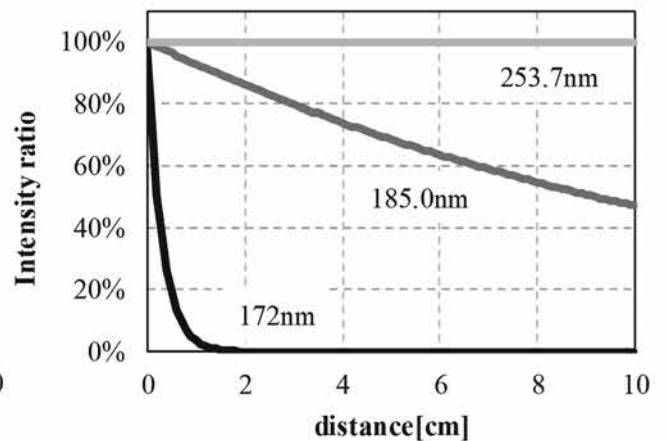


図 2 172nm、185.0nm、253.7nm の大気中 (酸素 21%) における減衰特性

3. NOx 発生機構

大気を原料として、放電方式によりオゾンが発生させた場合、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、オゾンおよび NO、NO₂、NO₃、N₂O、N₂O₅ といった窒素酸化物が生成される。特に N₂O₅ は水と反応し、硝酸を生成する²⁾。一方、大気中の窒素は、図 1 に示すように 150nm 以下の UV をわずかに吸収する程度であり、また結合解離エネルギーも非常に高い (N-N : 945.3kJ/mol (127nm 相当)⁵⁾)。そのため、オゾン発生用 UV ランプからの光 (低圧水銀ランプ <185nm>、Xe₂ エキシマランプ <172nm >) では窒素の結合を解離することができず、窒素酸化物を生成することがない。

図 3 には市販されている放電方式によるオゾンとスマートエキシマ®UV ランプにより発生させたオゾンの FT-IR によるガス分析結果の一例を示す。放電方式のオゾンにおいては、オゾン約 900ppm に対し、N₂O:21ppm、N₂O₅ : 12ppm、HNO₃ : 33ppm 程度が検出されたが、エキシマランプでは NOx は検出されていない。

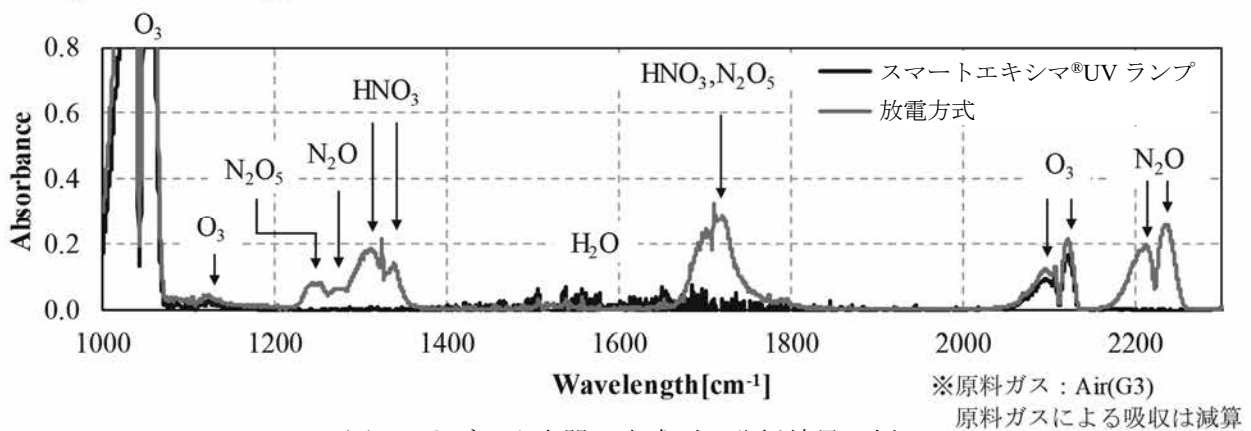


図 3 オゾン発生器の生成ガス分析結果一例

4. NOx による材料への影響

図 4 には当社試験における放電方式により生成したオゾンとランプ方式により生成したオゾンによる金属材料への曝露試験結果を示す。同程度のオゾン濃度に関わらず、放電方式では明らかな変色が見られるのに対し、ランプ方式では鉄板、銅板とも変色の進行が遅くなっていることがわかる。金属の他、NBR (ニトリルゴム) においても、放電方式のみ黄色く変色することが確認されている。

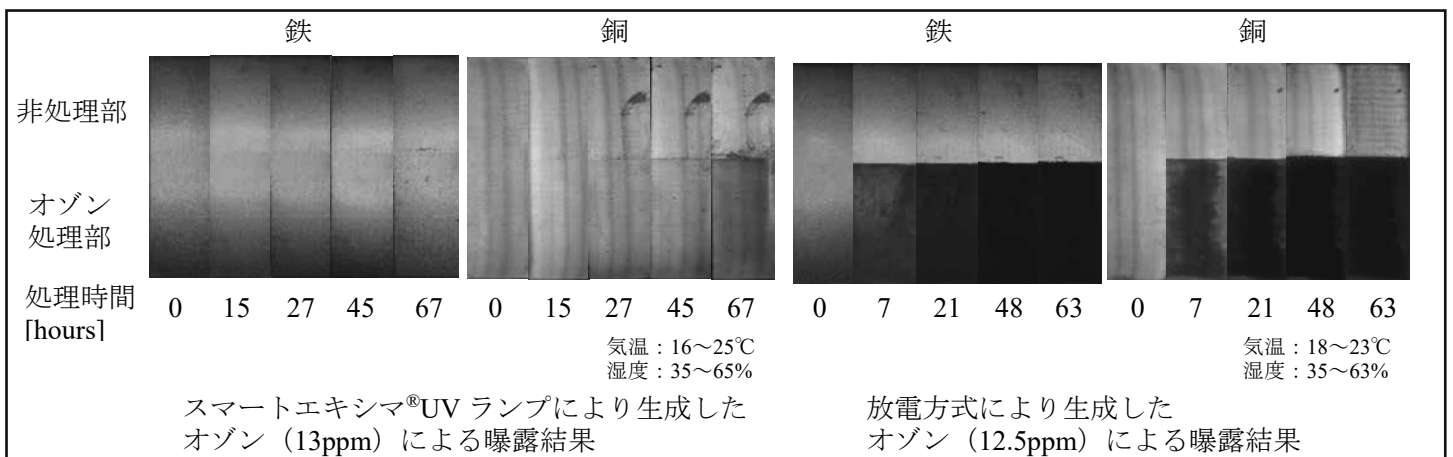


図 4 放電方式・ランプ方式オゾンにより金属曝露試験結果

5. オゾン発生用 UV ランプ

図 5 には VUV 光を発光することができる代表的な光源を示す。Ar₂^{*}、Kr₂^{*}、Xe₂^{*} はエキシマ発光を用いた光源である。本稿では一般的にオゾン発生源として用いられる低圧水銀ランプ (185nm) とエキシマランプの中では高い放射強度の得られる Xe₂ エキシマランプ (172nm) について解説する。

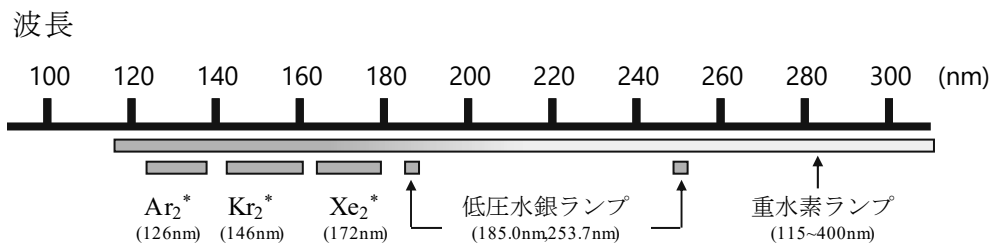


図5 代表的な VUV 光源

<低圧水銀ランプ>

低圧水銀ランプの点灯原理は一般照明に古くから用いられてきた蛍光灯とほぼ同じである。図6に示すように、内部にタングステン製の電極があり、放電管内には数十 mg の水銀と数百 Pa の希ガス（通常はアルゴン）が封入されている。電極から放出された電子が水銀と衝突することで発光し、主に 185.0nm、253.7nm の UV が放射される（図7）。

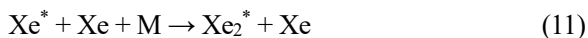
アルゴン-水銀低圧放電の陽光柱におけるエネルギー損失は
 185.0nm 放射 : ~10% 253.7nm 放射 : ~60%
 といわれており⁶⁾、入力電力から水銀原子の共鳴線への変換効率が非常に高い。しかし、オゾンを生産させる 185.0nm とオゾン分解する 253.7nm を同時に放射するランプであるため、低圧水銀ランプでは高濃度・高発生量のオゾンが得にくい。

また、水銀蒸気の利用するため、ランプ点灯から安定して放射されるまでには暖気運転の時間が必要となるほか、雰囲気温度による影響を受けやすく、253.7nm の出力は約 40°C で最大となることが知られている。

ランプ寿命は 7,500~12,000 時間程度であり、劣化の要因は主には電極に塗布されたエミッタ（電子放射物質）が消耗し、放電が起こりにくくなるためである。

<Xe₂エキシマランプ>

エキシマとは、励起二量体（Excited Dimer）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生成される励起分子である⁷⁾。



この生成プロセスを効率よく実現する手段として、もっとも広く利用されているのが誘電体バリア放電である。平行平板型や同軸円筒型がエキシマランプの一般的な形状（図8）であり、いずれの場合も、交流・高電圧を印加することで内部に封入された Xe ガスが放電し、中心波長 172nm で発光する（図9）。

Xe₂エキシマランプの入力エネルギーの 172nm への変換効率は 40%程度と推定されているが、取り出し効率（石英ガラスの透過率）を加味すると、10 数%程度であるといわれている⁷⁾。

ランプ寿命は光出力に大きく依存し、1,000 時間程度から 10,000 時間以上となるものまで様々である。劣化の原因は UV 吸収による石英ガラスの脆化に起因するものが主要因である。

また、エキシマランプは放射強度が瞬時に安定することから、点滅点灯により広範囲なオゾン発生量の調整が可能である。

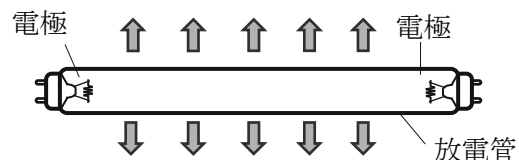


図6 低圧水銀ランプの構造

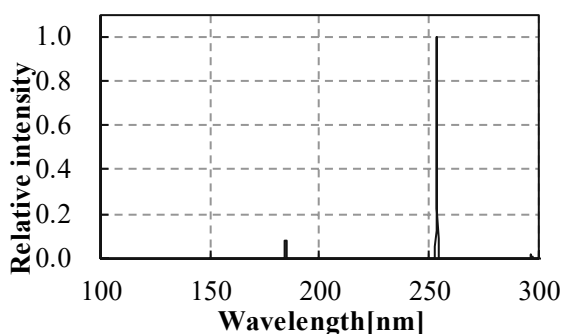


図7 低圧水銀ランプ発光スペクトル

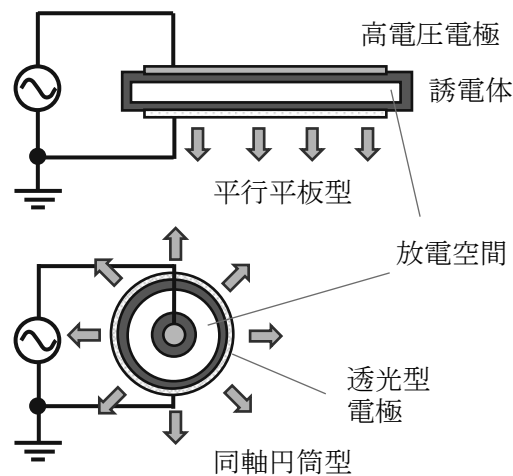


図8 一般的なエキシマランプ構造

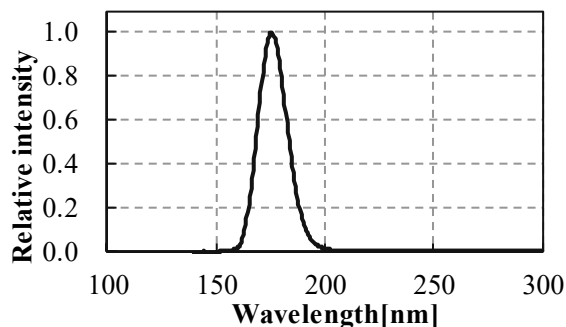


図9 Xe₂エキシマランプ発光スペクトル

当社ではシンプルな構造かつ高効率なエキシマランプ「スマートエキシマ®UV ランプ」を開発し、「ピュアオー®・テクノロジー」の基本技術としている(図10)。直管型のほか、用途に応じてスポット照射型、真空点灯用、流体処理用中空型などが製品化されている。

発光長	30～400mm
寸法	φ10～φ25mm
電力	3～300W

図10 スマートエキシマ®UV ランプ

6. UV ランプによるオゾン発生と殺菌効果

図11には当社試験におけるUVランプおよび市販の放電方式オゾン発生器をステンレス製の密閉容器(内容積:約0.8m³)内で使用した際の庫内オゾン濃度推移を示す。

低圧水銀ランプにおいては、40ppm程度でオゾン濃度が飽和しているのに対し、スマートエキシマ®UVランプでは時間とともに濃度が増大している。また、市販の放電方式と比べても、同程度の消費電力で高いオゾン発生能力を有していることがわかる。スマートエキシマ®UVランプを使用することで、短時間での室内の燻蒸処理が可能であり、当社では最大2000mg/hまでのNOxフリーオゾン発生器や有人環境下でも使用可能なオゾン発生器をラインナップしている(図12)。

また、図13に示すようにスマートエキシマ®UVランプにより発生させたオゾンにおいてもインフルエンザウイルスの99.99%以上の不活性化が確認(CT値:3300)されており、その他、大腸菌⁸⁾やカビ⁹⁾をはじめ、様々な細菌・ウイルスについても殺菌効果が確認されている。

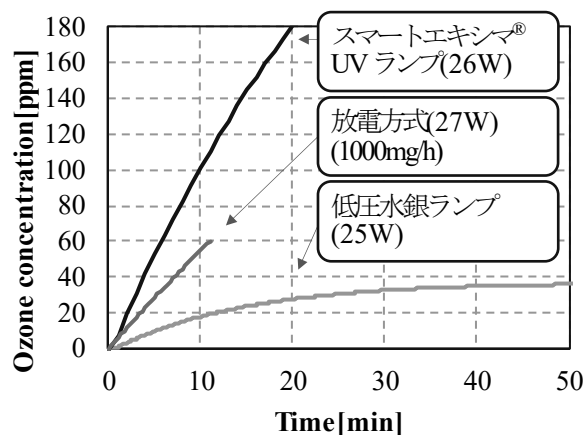


図11 密閉庫内におけるオゾン濃度推移 (内容積: 約 0.8m³、循環風量: 約 5m³/min)

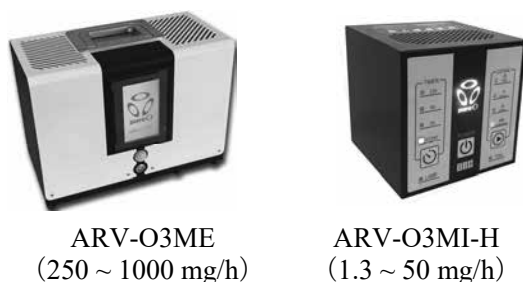


図12 NOxフリーオゾン発生器

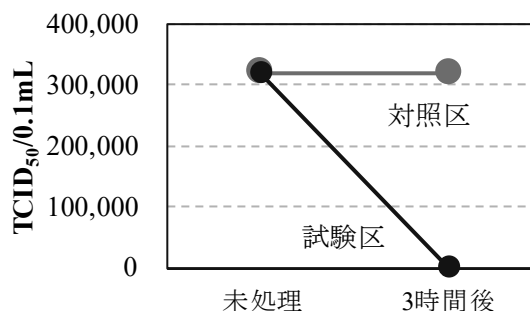


図13 インフルエンザ不活化試験結果 swine influenza virus H1N1 IOWA 株 (食環境衛生研究所)

7. おわりに

エキシマランプによるオゾン発生においては、放電方式よりも高い濃度を得ることが難しい¹⁰⁾という課題は見られるものの、空気原料からNOxを含まないオゾンを生産できる利点は、既存設備への悪影響を抑えられるため、食品工場・医療機関など様々な業種で利用され始めている。

【参考文献】

- 1) 日本オゾン協会: オゾンハンドブック[改訂版](2016).
- 2) Braun et al.: Pure & Appl. Chem., Vol.60, No.5(1988)
- 3) 杉村: 表面技術, Vol 69, No.2(2018).
- 4) The MPI-Mainz UV/VIS Spectral Atlas of Gaseous Molecules of Atmospheric Interest より抜粋。
http://satellite.mpic.de/spectral_atlas/cross_sections/
- 5) 株式会社サイエンスフォーラム: 光励起プロセスハンドブック(1987).
- 6) 照明学会 光源システム研究委員会編纂: 光放射の基礎(2005).
- 7) 菱沼ほか: 光学, 30巻12号794(6)(2001).
- 8) 河合ほか: 第45回土木学会関東支部技術研究発表会(2018).
- 9) 高野ほか: 第35回ペストロジー学会富山大会(2019).
- 10) 内藤ほか: ウシオ技術情報誌「ライトエッジ」No.43(2016).