

【総説】

産業分野における高濃度オゾン適用の動向

熊谷知哉

日本医療・環境オゾン研究会会報, Vol.10, No.2, 12-16. (2003)

JAPAN SOCIETY FOR THE MEDICAL & HYGIENIC USE OF OZONE

産業分野における高濃度オゾン適用の動向

埼玉県産業技術総合センター 環境技術部 熊谷知哉

要旨 高濃度オゾンに対する需要を予測することを目的に、各産業分野における高濃度オゾン適用に関する最近の動向をまとめた。本報告では、「高濃度オゾン」または「濃縮オゾン」に係る公開特許数および科学技術文献数の動向について述べ、ついでここで得た公開特許、科学技術文献情報に、さらにその他の独自に調査して得られた情報を加えて、水処理、水管内防汚、気体処理、廃棄物処理、紙パルプ、繊維、電子機材、金属表面処理、素材加工、放射線取り扱い施設、医用、食品など広範囲にわたる産業分野における適用に関する最新の動向を整理してまとめた。

キーワード：高濃度オゾン、濃縮オゾン、適用動向、産業分野

1. はじめに

近年のオゾン発生器の高効率化やオゾン濃縮技術の開発により、従来よりも安い発生コストで高濃度のオゾンを得られる傾向にある¹⁾。一方、オゾン利用技術の導入により水の循環効率を上げ得ること、汚染物質を生態系サイクルに乗せ得ること、二酸化炭素の発生率を抑え得ること、さらに水資源や水循環の安全性を高め得ること、それらの結果、水や物質の循環系を確立し得ることが示唆され、またこれらの効果をさらに高めるための革新的開発技術の一つとして、高濃度オゾンガス関連技術が挙げられている²⁾。このような状況の中で、水処理、空気処理、廃棄物処理、製造業等の各産業分野において、高濃度オゾンの適用に関する様々な取り組みがなされている。

そこで、今後の高濃度オゾンに対する需要を予測することを目的に、各産業分野での高濃度オゾン適用に関する最近の動向をまとめた。まとめにあたっては、インターネット公開特許広報フロントページまたは科学技術文献速報(JICST)において、キーワード「高濃度オゾン」または「濃縮オゾン」による検索の結果を中心に、その他の関連する特許や文献を補足し情報源とした。

本報告では、まず「高濃度オゾン」または「濃縮オゾン」に係る公開特許数、および科学技術文献数の動向について触れ、ついでここで検索した公開特許、科学技術文献の情報に、さらにその他の独自に調査して得られた情報を加えて各産業分野ごとに最新の動向を整理してまとめた。

2. 高濃度オゾンの適用に関する公開特許数、科学技術文献数の動向

「高濃度オゾン」または「濃縮オゾン」に係る公開特許数の動向について図1に、また科学技術文献数の動向について図2に示す。

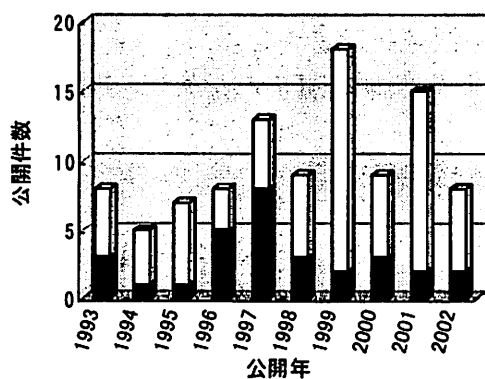


図1 「高濃度オゾン」または「濃縮オゾン」に係る公開特許数

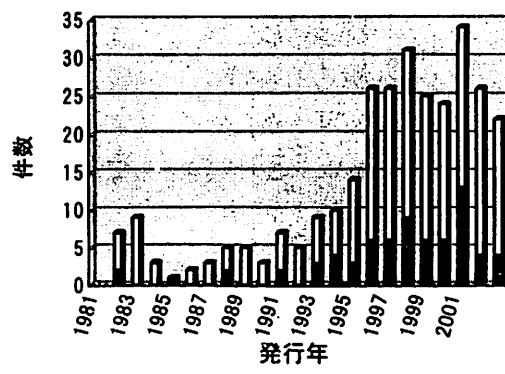


図2 「高濃度オゾン」または「濃縮オゾン」に係る科学技術文献数

公開特許広報の検索では、1993年から2002年までで100件が検索され、特許内容の要約からオゾンの適用例に関する内容と判断されたものが30件あった。科学技術文献速報の検索では、1983年から2002年までで98件が検索にかかり、文献タイトルからオゾンの適用例に関する内容と判断されたものが69件あった。公開

特許数、科学技術文献数とも2001年以前にピークがみられるものの、近年も公開または報告がされており、今後も新たな高濃度オゾンの適用例が報告されると考えられた。

3. 各産業分野における高濃度オゾン適用の動向

3.1 水処理

上水、飲用水、プール水、産業排水、下水、最終処分場浸出水、し尿処理などにおいて高濃度オゾンの需要がある。高濃度オゾン利用の利点としては、単位オゾン量あたりの発生コスト低減、オゾン吸収効率の増加、反応速度の向上、難分解質の反応促進、生物処理では対処し得ない高濃度有機汚濁排水への適応が挙げられる。オゾン発生のための電力コストについては、空気原料による濃度1.5～2.5wt%の場合の20 kWh/kg・O₃に対し、酸素原料による濃度7～14 wt%の場合7～13 kWh/kg・O₃との報告がある³⁾。オゾンの吸収効率について、高度浄水処理実験で注入率8 mg/Lの場合、空気原料では72%に対し、酸素富化空気原料では84%との報告がある⁴⁾。揮発性の高いトリクロロエチレン (TCE) の処理において、高濃度オゾンの低流量注入により、ほとんどTCEを揮発させることなくOHラジカルによる分解を促進できたとの報告がある⁵⁾。ダイオキシン類の促進酸化法において、高濃度オゾンの利用により分解反応が促進するとの報告がある⁶⁾。

水処理分野におけるオゾンの将来の需要予測に関しては、下水処理関連で11万トン/年、産業廃水処理関連で2.6万トン/年程度となり、上水などその他分野も含めると14～15万トン程度の需要が見込まれるとの報告がある²⁾。

以上のことから、水処理分野でのオゾン利用は今後も広がることが予想され、併せて高濃度オゾンガス関連技術に対する需要も高まると考えられる。

3.2 水管内防汚

火力発電所、化学工場における水管路内の生物付着防止、スライム除去、鉍物付着防止に、高濃度オゾンの間欠、短時間注入が有効であり、少容量のオゾナイザで発生させたオゾン^{-30～-40℃}のシリカゲル吸着塔で濃縮し、用いる方法なども検討されている⁷⁾。一方、海水に利用した場合に残留オキシダントの発生する問題もあることから、低濃度オゾンの連続注入法も検討されるなど⁸⁾、適切な条件設定が求められる。

3.3 気体処理

空気処理分野への高濃度オゾンの適用としては、高濃度悪臭気体の脱臭への適用⁹⁾、広い空間に迅速に必要な濃度のオゾン^をを拡散させる手段としての高濃度オゾンの適用¹⁰⁾、少ないオゾン量で脱臭効果を得る手段としての高濃度オゾンの適用¹¹⁾が挙げられる。

環境省の報告によれば、平成13年度の悪臭苦情件数は23,776件であり、昭和45年度の調査開始以来過去最高の苦情件数であるなど、悪臭公害についての対策の必要性が高まっている¹²⁾。平成13年度の悪臭苦情件数23,776件のうち一番割合の多いは野焼き(38.2%)、サービス業その他(14.7%)に次いで、畜産農業(8.1%)を発生源とするものが三番目に多く、この畜産農業による悪臭発生件数は平成11年1662件、平成12年1820件、平成13年1928件と増加の傾向にある¹²⁾。したがって、悪臭対策としてオゾンの需要の増加も見込まれ、比較的高濃度の悪臭ガス発生を伴う畜産農業において高濃度オゾン適用の必要性が考えられる。

3.4 廃棄物処理

焼却残灰再利用によるセラミックボール製造の際の酸化処理¹³⁾、ゴム廃棄物の変形処理¹⁴⁾、廃棄樹脂の際に生じる排ガス処理¹⁵⁾などへの用途がある。また硝酸塩アスファルト混合廃棄物を安定な固化体とする処理において、中に含まれる炭素質を高濃度オゾン添加と加熱により無機化する用途がある¹⁶⁾。

廃棄物処理へのオゾン利用については、処理対象がゴム、プラスチック、生体類などの有機物質、セラミック、アスファルトなどの無機物質と広範囲にわたる。また、それらが混在したものや、付着汚れもオゾン暴露の対象となる。そのため、水、空気処理や加工プロセスにおけるオゾン利用からは予期し得ない危険性が潜在していると言える。特に有機系廃棄物のオゾン処理においては、オゾン酸化による反応生成物が引火性の強いガスである場合も考えられ、安全性についての検討が必要である。

3.5 紙パルプ

パルプ製造の蒸解工程における脱リグニン¹⁷⁾、漂白工程における塩素利用の代替、抄紙工程におけるスライム発生防止¹⁷⁾で需要拡大が見込まれる分野である。

オゾンガスの高圧化、高濃度化が重要課題とされ、1993年には濃度14%以上発生可能なオゾナイザ、1997年には濃度20%発生可能なオゾナイザが開発されるとともに、海外では実施例も増えている¹⁸⁾。

課題として、オゾン酸化の際に繊維が短く切断され、品質劣化することへの対処が挙げられるが¹⁹⁾、高濃度オゾン利用と混合技術の開発により均質で白色度が高く品質劣化の少ない漂白パルプを得る方法が検討されている²⁰⁾。

3.6 繊維

水の電気分解によって発生させた最大 170 g/m^3 の高濃度オゾンによる綿布の気相漂白実験が試みられ、オゾン濃度を高くするか、オゾン接触時間を長くすることにより漂白が進み白度は高くなるとの結果が得られている²¹⁾。しかし、高濃度短時間暴露では放置復色や黄変が起ることも示唆されており²²⁾、最適なオゾン暴露条件の設定が求められる。

3.7 電子機材

半導体薄膜製造、レジスト除去²³⁾、洗浄、アッシング²⁴⁾、その他電子機材の表面加工や洗浄に用いられる。半導体薄膜製造で高濃度オゾンを用いることにより、SiとSiO₂界面の歪みが殆ど形成されない均質な酸化膜が形成でき、薄膜の高品質化、高密度化が得られることから²⁵⁾、最近では濃度70 vol%の濃縮オゾンや圧力1 atmの高圧オゾンの利用が検討されている²⁶⁾。シリカゲルで濃縮した高濃度オゾンを用い、ルテニウムを常温で揮発分離するプロセスやレジストを高速で除去するプロセスが検討され、原理的に可能であると示されている²⁷⁾。高速化、高密度化が求められる電子機器の洗浄工程では、オゾン含有量の高い洗浄液の製造が必要である。そのため、クエン酸、ギ酸、酢酸などの酸や、ハロゲン含有有機溶媒にオゾンを溶解させ高濃度のオゾン含有浄化液を得る方法が検討されている^{26),27)}。

その他、ターゲット基板上に吸着固定させた高濃度オゾンにレーザー照射を行い酸化処理する方法や²⁸⁾、高濃度オゾンによるウエハ洗浄について、今後も用途拡大が期待されると思われる。

3.8 金属表面処理

ステンレス鋼表面を高濃度オゾンに曝すことにより酸化被膜の膜圧が増加し、ち密な不導体被膜が形成される²⁹⁾。この作用により、ステンレス鋼表面を耐食性、金属溶出特性に優れた表面に改質することができ、半導体プロセス分野におけるハロゲン系腐食ガスの供給管、オゾンの貯蔵容器、食品、医薬分野等に活用できる³⁰⁾。

2002年度には、電解研磨したステンレスに濃度70 vol%の濃縮オゾンを室温下で作用させた結果、オゾン処理を行わない場合と比較し、80℃までの純水環境における溶出金属量が1/3以下に低下したことが報告されている³¹⁾。

3.9 素材加工

分相法による多孔質材料の製造、高分子材表面の粘着性・親水性付与、有機酸類の製造等に用いられる。多孔質材料の製造については、100℃以下で 50 g/Nm^3 以上の高濃度オゾン雰囲気下に維持する工程を含み、空孔率、通気度良好の多孔質フィルムを製造する方法が検討されている³²⁾。高分子材表面の親水性付与については、ポリエチレンもしくはポリプロピレン樹脂の発泡中空体をオゾン処理することによりカルボニル基由来の親水性を付与し微生物付着担体とする方法が検討されている³³⁾。高分子材表面の粘着性付与については、押出成形によるポリエチレンやポリプロピレンのラミネート加工において、予めオゾンを吹付け粘着性を向上させることによる加工速度の増加と加工温度の低減が検討されている³⁴⁾。油脂化学工業への応用として、アルケンのオゾン分解による脂肪酸生成が検討されている³⁵⁾。

3.10 放射線取り扱い施設

放射線取り扱い施設において放射能汚染された熱交換器、ポンプ回転体、配管などの表面酸化膜を高濃度オゾンで酸化することによる化学除染が検討されている³⁶⁾。その他、使用済み核燃料の高レベル放射性廃液より回収されたアメリカウムとキュリウムを含む溶液から、オゾン酸化によりアメリカウムを沈殿分離する方法や、廃炉に伴って生ずる黒鉛構造物に含まれるトリチウム (³H)、炭素 (¹⁴C)等の放射性核種を選択的にオゾン酸化し分離回収する方法が検討されている³⁷⁾。

3.11 医用

義歯洗浄、医療器具の消毒、オゾン化オイル製造などにおける利用が知られている。高濃度オゾン発生装置とオゾン溶解装置の開発により 40 mg/L を超える高濃度オゾン水を生成し、非常に高い滅菌効果が確認できたとの報告が2000年度にある³⁸⁾。また、感染性廃棄物の殺菌、浄化に用途がある。濃度20ppm以上のオゾン水により細菌、ウイルスの殺滅や付着油脂の剥離浄化が迅速、完全に進むとの報告がある³⁹⁾。

3.12 食品

食品分野においては、洗浄水、解凍水、加工用水としてのオゾン水の適用や、付着菌殺菌、落下菌防止など広範囲に用いられている⁴⁰⁾。しかし、実験室においてオゾンの強力な殺菌効果が認められているにもかかわらず、実際に食品を扱う現場では期待した効果が得られない場合がある。そのため、水中共存物によりオゾンが余分に消費されることへの対処策として高濃度短時間処理の必要性も考えられる。また、食品運搬トラックの保冷庫内殺菌のための吸着オゾンの利用⁴¹⁾や、鮮魚の鮮度維持のためのオゾン氷の利用⁴²⁾を含めると、食品分野における高濃度オゾンの需要は多いと考えられる。

4. おわりに

水処理、空気処理、廃棄物処理、製造業等の各産業分野における高濃度オゾンの適用動向をまとめたところ、水管内防汚や繊維産業など最適オゾン濃度の設定が求められる分野がある一方、水処理や電子機材、金属表面処理など、さらなる高濃度オゾン利用技術の進展に期待が持たれる分野、廃棄物処理や素材加工など今後の適用範囲の拡大が期待される分野が認められた。

高濃度オゾンの明確な定義はないが、水処理用途においては100g/m³以上、空気処理用途においては10ppm以上をもって高濃度とする提案がある⁴³⁾。一方、本稿で紹介した公開特許や研究報告には上記の値で定義する高濃度オゾンに入らない場合もある。しかし公開特許や科学技術文献数の動向からも認められるように、高濃度であることを特徴としたオゾン利用の検討は進んでおり、今後の開発促進が期待される。

オゾン利用の高濃度化により従来にない処理特性が得られる一方、通常の濃度範囲では問題が起らなかった装置の腐食や副反応が問題になる。高濃度オゾン利用技術開発とあわせ安全性についても十分配慮する必要がある。

用語説明

注1 蒸解工程：苛性ソーダと硫化ナトリウムを主成分とする薬液を木材チップに加え、加熱し、中間層のリグニンを溶出して繊維を取り出す工程。

注2 レジスト除去：半導体チップの製造において、半導体ウエハー上にコーティングした感光性樹脂(フォトリソ)を、回路パターン露光後に取り除く工程。

注3 アッシング：ドライエッチングにより基板上的レジストを灰化除去する方法。

本報告は、NEDO「省エネルギー型廃水処理技術開発」の一環として組織された「高濃度オゾン利用研究専門委員会」における調査報告の一部を要約したものである。関係諸機関の皆様には厚くお礼申し上げます。

参考文献

- 1) (財)造水促進センター、環境装置産業における水処理技術導入検討委員会報告書(2001)
- 2) 新エネルギー・産業技術総合開発機構、(財)造水促進センター、平成11年度先導調査研究報告書(1999)
- 3) Shadiakhy A, Blankenfeld, Water Supply, Vol.13 No.2, 231-240 (1995)
- 4) 羽布津博明、藤木昭義、安楽幸一、全国水道研究発表会、Vol.41、260-262 (1990)
- 5) 安永望、上山明美、古川誠司、広辻淳二、日本オゾン協会年次研究講演会 Vol.10、153-156 (2000)
- 6) 米谷純、島田豊、中塚豪、柴田真吾、勝又英麗、河野考、日本オゾン協会年次研究講演会、Vol.11、179-182 (2000)
- 7) 池田彰、江崎謙治、田中正明、小沢建樹、中山繁樹、化学工学会秋季大会研究発表、Vol.25 No.2、156 (1992)
- 8) 池上康之、浦田和也、山本昌宏、上原春男、平田昌己、梅野由紀子、J Res Rep No6、11-14 (1995)
- 9) 塩田博一、(株)ブイエムシー 特開平10-295795 (1998)
- 10) 村木良爾、石井隆弘、特開平10-174710 (1998)
- 11) 福元浩治、出雲正矩、特開平05-137942 (1993)
- 12) 環境省環境管理局大気生活環境室、平成13年度悪臭防止法施行状況調査について、(平成14年12月24日)
- 13) 山本春雄 特開平11-278914 (1999)
- 14) 西岡和幸、村岡清繁、西林純、特開2002-173551 (2002)
- 15) 松原賢政、楠田智、特開平09-094827 (1997)
- 16) 広瀬保男、深澤哲生、特開2000-056089 (2000)
- 17) 水谷淳二、特開2002-096072 (2002)

- 18) 葛本昌樹、和田昇、太田幸治、紙パルプ技術タイムス、Vol.41 No.5、7-11 (1998)
- 19) 新エネルギー・産業技術総合開発機構、(財)造水促進センター、平成11年度先導調査研究報告書 (1999)
- 20) 古家順、菊池陸年、及川信雄、特開平09-241988 (1997)
- 21) 山城卓巳、京染と精練染色、Vol.51 No.1、12-15 (2000)
- 22) 山城卓巳、染色研究、Vol.45 No.2、56-63 (2001)
- 23) 川名弘康、Semicond FPD World、Vol.19 No.5、129-131 (2000)
- 24) Ichimura S., Kurokawa A., Nakamura K., Itoh H., Nonaka H., Koike K., Thin Solid Films, Vol.377, 518-524 (2000)
- 25) 綾部統夫、石川島播磨技報 Vol.36 No.3、179-184 (1996)
- 26) 清水克則、岩本嘉夫、特開2001-035827 (2001)
- 27) 加藤昌明、特開2000-355699 (2000)
- 28) 一村信吾、野中秀彦、西口哲也、宮元正春、森川良樹、大石和城、花倉満、特開2001-139311 (2001)
- 29) 福崎智司、New Food Industry Vol.44 No.2、37-42 (2002)
- 30) 小池国彦、井上呉一、日本オゾン協会年次研究講演会、Vol.9、155-158 (2000)
- 31) 小池国彦、栗山寛繁、井上呉一、山本剛、福崎智司、化学工学論文集、Vol.28 No.1、73-76 (2002)
- 32) 能見俊祐、山本一成、江守秀之、山口睦子、特開2002-155160 (2002)
- 33) 林哲男、柳沢考夫、明瀬博彦、特開平09-296066 (1997)
- 34) 池上隆介、紙パルプの技術、Vol.47 No.3、25-33 (1997)
- 35) Klein H, Journal of American Oil Chemical Society, Vol.61 No.2, 306-312 (1984)
- 36) 矢坂由美、遠田正見、酒井仁志、特開2000-081498 (2000)
- 37) 駒義和、小山智造、田中康正、深沢哲生、鴨志田守、特開2000-211925 (2000)
- 38) 鎌瀬幸広、水野智夫、桜井美栄、石川島播磨技報、Vol.40 No.1、3-6 (2000)
- 39) 村上篤司、赤堀幸男、特開平09-122665 (1997)
- 40) 杉光英俊、オゾンの基礎と応用、光琳 (1996)
- 41) 宮尾茂雄、若林素子、中川洋、特開平09-249510 (1997)
- 42) 阿部和彦、田村敏行、関口光一、小林正博、食品産業センター技研報、No24 (1998)
- 43) (財)造水促進センター、環境装置産業における水処理技術導入検討委員会報告書 (2001)

平成15年度第1回

「居住空間におけるオゾン安全利用基準制定委員会 (OSGA)」の報告

1. 日時・場所：2003年4月25日（火）14：00～17：00、岩谷産業(株)東京本社会議室
2. 出席者：佐谷戸安好委員長、中室克彦副委員長（摂南大学）、熊谷知哉（埼玉工業技術センター）、岡本明（(株)環境改善計画）、小坂教由（東急車両製造(株)）、清水博則（荏原実業(株)）、宮村利幸（トヨタ電機(株)）、清水昌巳（石川島播磨重工業(株)）
3. 討議された主な内容：
 - a. 平成15年度の活動方針：4回程度委員会を開催する。第二次中間報告をまとめることを確認した。
 - b. オゾン発生装置の表示規格について
 - c. 低濃度オゾンの有効性について
 - d. オゾンの測定方法について
 - e. その他

以上の内容の討議を行い次回の委員会を目処に第二次中間報告の原稿を提出することとなった。

 - ① アンケート調査追加：馬場、満田、
 - ② 室内空気中のオゾン測定法：清水博則、扇間、
 - ③ オゾンの毒性、扇間、
 - ④ 低濃度オゾンの有効性：熊谷、
 - ⑤ オゾン発生装置使用形態：小阪、
 - ⑥ 発生源と人間：清水博則、清水昌巳、
 - ⑦ オゾン発生器の表示規格：中室、小阪

次回開催予定：2003年7月11日（金）14：00～17：00、岩谷産業(株)東京本社会議室

(東京都港区西新橋3-21-8、TEL03-5405-5852 メディカルガス部)