JAERI-M
5388

高線量率加速器の運転に伴ない発生するオゾンおよび窒素酸化物の処理について

1973年9月

杉浦　俊男・中井　洋太・高垣　虎雄・後藤田正夫
神山　秀雄・竹崎　淳一・永井　士郎

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

この報告書は，日本原子力研究所がJAERI-Mレポートとして，不定期に刊行している研究報告書です．入手，複製などのお問合わせは，日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて，お申しこしください．

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

高線量率加速器の運転に伴ない発生するオゾンおよび窒素酸化物の処理について

日本原子力研究所　大阪研究所
杉浦俊男，中井洋太，高垣虎雄，
後藤田正夫，神山秀雄，竹崎淳一，
永井士郎

（1973年8月16日受理）

最大電子線密度25mA，最大電子加速電圧800KVの高線量率電子線加速器が昭和48年度に大阪研究所に設置されることとなった。この加速器の運転に伴い，空気中での放射線化学反応により生成するオゾンおよび窒素酸化物は環境大気を汚染する恐れがあり，これら有害ガスの処理対策をワーキンググループで取り組み，この問題を解決した。

本報告は，ワーキンググループの作業経過，オゾンおよび窒素酸化物発生量の推定，有害ガスの毒性および環境規準，その微量分析法の調査，これら有害ガス除去法決定のための実験による比較結果および設計した除去装置の構造の説明を含む。

実験により，オゾンおよび二酸化窒素の除去方法として当該条件においては活性炭による吸着および分解が最も効率が高く，安価であると判断された。しかしオゾンを吸着した活性炭は，突燃，爆轟の危険性がある。この突燃，爆轟の危険を避けるために，微粉活性炭を重量で約20％シリカアルミナゲルに分散し成形したものを処理剤とし使用した。この処理剤は通常の活性炭とほぼ同程度の処理効率をもち，突燃，爆轟の危険がないことをたしかめ，採用した。

On the Treatment of Ozone and Nitrogen Oxides Produced in Operation of High Dose Rate Electron Accelerator

Toshio SUGIURA, Yohta NAKAI, Torao TAKAGAKI, Masao GOTODA, Hideo KAMIYAMA, Junichi TAKEZAKI and Siro NAGAI

Osaka Laboratory for Radiation Chemistry, JAERI

(Received August 16, 1973)

A high dose rate electron accelerator (25 mA, 800 kV) is to be set up in the Osaka Laboratory in 1973. Ozone and nitrogen oxides are produced in operation of this accelerator as a result of radiolysis of the air. Treating these gases is necessary to prevent the environmental pollution. For the purpose, a working group was formed to investigate this problem.

Activities of this working group are described, including the presumption of quantities of the ozone and nitrogen oxides, the inquisition concerned with these gases, the comparison in efficiency between various methods to treat the ozone and nitrogen dioxide, and the explanation on the disposal device designed finally.

In the course of the experiment, authors have found that the adsorption and the decomposioion of the ozone and nitrogen dioxide in active carbon are effective and also low cost in this purpose, however, ozone-adsorped-active corbon has danger of a deflagration or detonation. Authors have found that a fine-powdered active carbon dispersed with about 20 % by weight of silica-alumina gel (Sekado) is an efficient material to treat the ozone and nitrogem dioxide without any danger, and have adopted this as disposal material.

目　　次

1. まえがき …… 1
2. ワーキンググループの作業日程と経過 …… 2
3. 高線量率加速器とその運転に伴い発生が予想される有害ガスについて …… 8
4. オゾンおよび窒素酸化物の有害性と法的規制等 …… 14
5. オゾンおよび窒素酸化物（NO_x）の測定法 …… 18
6. オゾンおよび窒素酸化物の除去に関する各種実験とその結果 …… 24
7. 高線量率加速器用オゾンおよび窒素酸化物処理装置 …… 57
8. あとがき …… 63
9. 謝　　辞 …… 64

1. まえがき

昭和48年度，日本原子力研究所大阪研究所において応用放射線化学の目的基礎研究の一環として，放射線化学反応の線量率依存性，特に著しく高い線量率下の効果の研究のために高線量率加速器が設置されることになった。

高線量率加速器は後述するように，電子線加速器としては比較的低いエネルギーの電子線を連続照射しうる構造を持ち，かつ電子線密度を高く得ることが出来る。このことは高エネルギー電子線加速器と比較して，照射される空気の単位厚さ当りのエネルギー吸収が大きいこととなり，空気層の放射線照射生成物の量も大きいことを意味する。空気の放射線照射で生成する化合物としてはオゾンおよび窒素酸化物が考えられる。これら生成物の生成量は線量率に依存することはもとより，流速，混度等にも強く依存するが，後述するような条件下の推算では現在大阪研究所で使用しているファンデグラフ電子線加速器の最大線量率における数百倍が発生すると考えられる。

後述するように窒素酸化物については法的規準があるがオゾンについては明確な法的排出規準が存在しない。いづれも生物学的に明確なしきい値が決定されていないが，一般の環境保全の観点から毒性の考えられるものはその排出口において極力拡散を避けるべきである。大阪研究所では昭和47年5月31日安全衛生会議においてこれらの問題をとり上げ，高線量率加速器を使用して研究に従事する研究者の健康保持のためだけでなく，大気環境保全の観点からもこの問題に対処すべきであるとし，ワーキーググループによる短期プロジェクトとしてこの対策に当ることを決定した。ワーキーググループは，このオゾン除去の問題は単に高線量率加速器の運転により発生するのみでなく，最近オゾンが広く，酸化剤，脱色脱臭剤，消毒剤として浄水，廃水の処理をはじめ多くの工業に利用されつつある傾向があり，広い関連を持つという認識から積極的に取り組んだ。

本報告は，短期プロジェクトとして，ワーキンググループが如何に作業し，どういう経過でこの問題を解決したかについて述べ，次に高線量率加速器の概説と発生ガスにつき，またオゾンおよび窒素酸化物の毒性等の概説，法的規準等およびオゾンおよび窒素酸化物の微量分析法についての調査結果につき報告する。またワーキンググループとして処理法を決定するための実験およびこれら実験結果から決定した処理方法にもとづき設計した処理装置の構造等をあわせ報告する。

2. ワーキンググループの作業日程と経過

昭和４７年５月３１日に前記のように高線量率電子線加速器の運転に伴い発生するオゾンおよび窒素酸化物の処理をワーキンググループにより取り組むことを大阪研究所安全衛生会議において決定した。ワーキンググループのメンバーは６月１７日に決定され，６月１９日にワーキンググループの第１回会議を開いた。第１回会議において，目的，名称，体制を確認すると共に，当面の作業日程および作業分担を決定した。またここで特にオゾンおよび窒素酸化物等の排出に当っては環境保全の原則である発生源において極小にする態度で取り組むこと。したがって現在の法的規準に甘んずることなく，現在考えられる測定機器の感度の限界を考慮し，いづれも排出口において１０ｐｐｂ以下とすることを目標として作業を行うことが確認された。また高線量率加速器の設置日程を考慮し，処理装置の設計決定を１０月末を目標に努力することが確認された。

ワーキンググループの作業の進展に応じて会議を招集し，会議決定事項を議事録にとどめてグループ会員に配布し，次回会議において承認することとし，また提案事項は会議前に配布しておくこととした。

ワーキンググループの主要な作業期間は６月より１１月迄の約半年であったがその作業経過日程表をTable 2.1 に示す。Table 2.1 中の( )で囲った数字は会議の回数を示す。また下線で示した数字は討議に必要と考えられた実験記録の番号でグループ全員に配布され討議資料とした。またTable に示した各事業所への訪問の都度視察報告を作成し討議資料として全員に配布された。以下Table 2.1 に示した経過のうち主要な事項につき要約する。

2.1 調　査

第１回会議で次の調査目標を分担して行った。

(1) 高線量率加速器の運転に伴い発生するオゾンおよび窒素酸化物の発生量の見積りおよび当研究所の研究計画から予想される加速器の稼動率と有機化合物蒸気発生の見積り。

(2) オゾンおよび窒素酸化物の有害性についての概要と，それに甘んずることはしないが参考としてこれら有害ガスの法的または技術的排出規準等の調査。

(3) オゾンおよび窒素酸化物の分析方法の調査，それにもとづき当研究所におけるモニタリング方法の決定。

(4) オゾンおよび窒素酸化物の除去方法の調査。

これら調査の過程で(3)，(4)に関連して測定機器メーカーおよび加速器メーカーと接触し打合せを行った。

また同一目的でTable 2.1 の７月の項に示されている次の三ケ所の事業所を訪問し種々知見を得ると共に現場の視察を行った。

(1) 大阪市立衛生研究所では同所環境医学課研究主任中土井隆氏に面談し，環境大気汚染についての問題点とその監視体制，分析機器について知見をうると共に，同所での大気汚染関係研究施設を見学した。

Table 2.1. Working progress of the working group

Month / Day	June	July	August	September	Octorber	November
5	*Working group was decided at 31 May		*Received active carbons (8)	(11) (12)	*Received Sekado BK-3 7	(15) *Determined principal design of disposal device
10		* Visited (a) (2)	*Received ozone monitor *Begun experiment 1	* Deflageration of active carbon 5 6	*Received Sekado BW 8	
15		* Visited (b)	(9)	* Visited (c)	(14) 9	13 14
20	(1) * Begun inquisition	(3) (4)	2 * Monitoring in a site of Osaka Lab. (10)	* Visited (d)	*Received Sekado BWM	* Determined specification of disposal device
25		* Visited (c) (5) (6)		(13)	10 11	
30 31		* Intermediate report and discussion (7) * Make preparation for experiment	3	* Visited (e) * Intermediate report	12	Experiments were continued

(n) : The numbers of discussion meeting of the working group, n : The numbers of the experimental reports,
(a) : Osaka City Hygienic Lab., (b) : Neyagawa Lab. of Kurashiki Spinning Co., (c) : Clean Water Station of Amagasaki City, (d):Japan Ozone Co., (e) : Matsusita Elect. Ind. Co.

(2) 倉敷紡績株式会社では，同社技術研究所およびエンジニアリング事業部の京極興寿郎所長，斉藤真澄主任研究員と面談した。同所には比較的線量率の高い電子線加速器が稼動しており，その運転状況とそれに伴い発生するオゾン等の対策について実状を知ると共に，一般環境対策および測定等を企業として実施されているエンジニアリング事業部の事業内容をお聞きすると共に，電子線加速器とその周辺施設を見学することが出来た。

(3) 尼崎市水道局，水質管理所では同所所長出口富雄氏と面談することが出来た。同所は数年来オゾンによる浄水の脱臭プロセスに関する研究を継続され，近くそのプラントが建設されることになっている。このプラント計画と，脱臭に使用した後の餘剰オゾンの処理対策について出口氏から種々説明していただき，同所研究施設を見学することが出来た。

2.2 大阪研における中間報告会の経緯

オゾン等の除去方法を調査する過程で，ＥＣＰシステム（Electrocure Process System）として１９６６年米国フォード社が開発し[1]，日本エレクトロキュア株式会社（ＮＥＬ社）が技術導入している[2]電子線照射技術の採用を検討しようという提案があった。この技術は電子線加速器の照射窓のチタン膜冷却および照射体周辺の雰囲気をＬＰＧ燃焼ガスとすることにより，照射体を酸素の影響から保護すると同にオゾン，窒素酸化物の発生を未然に防ぐことにある。

この技術を採用すればオゾンおよび窒素酸化物の処理を考慮しないでよい。しかし加速器の照射部分，照射室の構造を再検討する必要があり，またこの加速器を使用して行われる一般の研究に対する影響も考慮せねばならない。この技術の採否はワーキンググループの以後の作業内容を決定するものであるが，ワーキンググループで判断しうる範囲を越えている。以上の技術の採否を決定するために，この時迄の調査結果の報告を含め，大阪研究所研究者全員の参加により中間報告会を開くこととなり，７月２６日に実施した。

中間報告会での討議は主として加速器照射窓の冷却法につき，空気を使用するか，窒素ガスまたはＬＰＧ燃焼ガス等の不活性ガスを使用するかを，照射窓の水冷を使用することにより，冷却ガスを低減するかあるいは使用しないですむかということも合せ次の観点で行った。

(1) 実験における照射雰囲気の問題を含めた便利さ。

(2) 加速器の運転保守の難易。

(3) 照射終了時のケーブの出入。

(4) 装置の初期コストをオゾン等の処理装置と比較すること。

先ず水冷法の採用は，冷却ガスを使用しない場合には照射窓の巾を５０ mm から２０ mm と狭くせねばならない上に，窓の寿命が１００時間程度に短縮されてしまうこと，また照射窓巾を変えずに水冷しても冷却ガス量の低減はあまり望めないことが明らかとなった。また運転保守の面からも併用は適当でないと結論された。

冷却ガスとしての窒素の使用は実験の必要性から使用することはありうるが，全運転時間に使用することは運転経費の面から不可能であり，有効な有害ガス処理法が見出されない場合に再度考慮することになった。

ＬＰＧ燃焼ガスを使用した場合の運転経費は窒素ガスのそれに比し少く，実験の種類によっ

ては別途空気置換の必要性がないが，一般に炭酸ガスは放射線化学的に不活性ガスでなく，実験によっては窒素置換を行う必要があること。ＬＰＧ燃焼ガス発生装置の運転保守に人手が必要で，同一種の照射を長時間行わない当研究所としては不便である。また照射終了時のケーブの出入にも問題がある。初期コストは約一千万円程度であり，排出ガスについては別途考慮する必要がある。以上の理由で当研究所としてこの方法は適当でないと結論された。したがって照射窓は空冷とし，排出空気の清浄化の対策を立てることがワーキンググループの課せられた役割であることが再確認された。

2.3 オゾン，窒素酸化物の処理方法の選定

オゾンおよび窒素酸化物の処理方法として次の六種類が検討された。

(1) 熱分解法（尼崎市浄水場の餘剰オゾン除去法として検討されている）

(2) 湿式薬品処理法（三菱電機で使用していると伝えられる）

(3) 水吸収法

(4) 活性炭処理法（小規模に使用されている）

(5) 二酸化マンガン処理法（オゾン用防毒面に使用されている）

(6) 空気希釈法（現状では少なからずこれによっている）

以上のうち(6)の空気希釈法はワーキンググループの当初の目標から採用せず，最終的に他の方法との併用は考えることとした。

(1)の熱処理法については尼崎市浄水場でのプラント設計に加わっておられる水道機構株式会社オゾンプロジェクト室の岡山勅己氏から，オゾン燃焼装置の構造，コスト，維持コスト，モデル実験結果等を得た。当研究所の空調用ボイラーを併用して排出ガスを燃焼する案が出されたが，夏期は問題はないが冬期は燃焼部の温度が一定でないことから使用は困難であると結論された。また専用燃焼炉を使用することは運転に人手が必要なこと。予熱に時間がかかり常時運転をしない場合の時間損失等の点でも不適当と考えられた。また高温部での接触時間，温度等にもよるが，ワーキンググループの目標値１０ＰＰｂ以下の排出濃度を保つことは燃焼法だけでは困難と判断せざるを得なかった。

以上の討議の結果当面前記処理法のうち(2)～(5)の方法につきモデル実験を行いその効率を検討することとなり７月３１日よりオゾナイザーおよび吸収管等の製作を開始し，８月７日オゾンモニター入荷と共にモデル実験を開始した。これらの結果は後述する。

また８月１８日研究所周辺のオゾンおよび窒素酸化物のバックグラウンド測定を行った。

なおモデル実験の過程で(4)の活性炭処理法が最も有効であることが明らかとなり，モデル実験は活性炭法に集中することとなったがその中で次節に述べるオゾンと活性炭の突燃現象の解決という問題が起って来た。

2.4 オゾン処理活性炭の突燃とその対策

純粋オゾンを２００ｍｇ以上実験室的に生成することは爆発の危険があるといわれている[3]。

通常の酸素ボンベからの酸素を使用して生成したオゾンは－６０℃～－１１２℃ の低温領域で自然爆轟（self detonation）し，この自然爆轟温度は原料酸素をシリカゲルで精製する

ことにより上昇し105±2°C迄にはなると報告されている。[4)5)] 1964年日本原子力研究所東海研究所でLINACのターゲット室内で液体窒素温度の低温照射を行った際の爆発事故に対して，この問題を取扱った低温照射安全専門委員会報告[6)]がある。この報告によれば，当該爆発は液体窒素中に溶解した酸素が照射により放射線化学反応を起しオゾンとして蓄積され，これが有機化合物等にふれたことによって起ることが明らかにされている。この報告中の実験において，低温の液体オゾンに活性炭が接触すると閃光を伴う破裂音を発すること，またエーテルが触れると容易に発火することが報告されている。

またオゾン存在下での作業に粉末状二酸化マンガンを充填したガスマスクが使用されているが，オゾン濃度25%以上で爆発性があるという報告もある[4)]。またオゾンを吸着した活性炭を急熱すると爆発するという報告もある[7)]。

著者等のモデル実験において，オゾン等を処理した活性炭白鷺SGN－059をオゾンを含まない空気を流しながら加熱した所，活性炭内部に挿入した熱電対の指示が80°Cに達した所で突然燃焼し，上部の活性炭が吹き上げられると共に，残存活性炭が赤熱した。このことから低濃度オゾン（300ppm以下）でも吸着性の高い活性炭に長時間（6ℓ/min で50時間程度，管径26mmφ）触れることは突燃の危険性があることが判明し，この対策を早急に立てる必要が生じた。

以上の問題に関連して再び尼崎市浄水場出口氏を訪問し，伝えられているフランス浄水場の事故例を伺うことが出来た。続いて日本オゾン株式会社を訪問し，同社社長宗像善敬氏および技術部伊東始氏と面談し次の諸実例を知ることが出来た。

(1) 日本オゾンの例，オゾン約5000ppm，二酸化窒素約50ppmを含む空気を約4.5m^3/hrで50mmφの鉄管内に約1Kg の活性炭を充填した吸収管を通した。約4時間の通気後空気の流速を1/2 に低下した。この際オゾン濃度は約1%になったはずだが約10分後爆発し，活性炭が吹き上げられた。

(2) 関西某機器メーカーの例，60mg/ℓ（2.8%）のオゾンを含むガスを6mmφ のテフロン管中に活性炭7粒を入れ100mℓ/min で流した。沃化カリ水溶液の着色により活性炭の処理能力が低下したので通気を中止した。翌日活性炭を取り出すためにテフロン管を机上で軽くたたいた時爆発し机にきずがついた。

(3) 関東某化学会社の例，オゾンを活性炭で処理し，処理後の活性炭を分析依頼のため紙封筒に入れて郵送するつもりのところ，翌日紙封筒も共に焼失していた。

日本オゾン株式会社訪問の際同社オゾナイザーおよび周辺実験施設を見学した。その際70mmφ の鉄製管中に品川白煉瓦製活性炭セカードBK－3約1Kg の充填してあるオゾン処理管の内容物の変化を観察した所一部灰白色に変色しており，これを衝撃しても加熱しても変化しないことが判明した。このことから後述するように活性炭材料としてセカード系を重点的に検討することとなった。

なお爆発問題に関連して，松下電器産業株式会社，電池事業部次長小池登氏を訪問し二酸化マンガン等につき種々の知見をうることが出来た。

この時点で日本原子力研究所高崎研究所の電子線加速器安全審査委員会参考資料として暫定報告書を作成した。

モデル実験によりセカード系活性炭の安全性を確認した上で，これら活性炭による圧損を実験的に測定し，処理装置の設計資料とした。

2.5 作業の終了

処理装置は資料にもとづき第１５回ワーキンググループ会議で討議され，概念設計を行い，それにもとづき仕様書が作成された。この会議において報告書執筆の分担を決定し，また外部発表等の担当を決定した。昭和４８年４月１１日，外部口頭発表も終了し，報告書原稿も2/3完成されたので第１６回ワーキンググループ会議においてワーキンググループの解散を決定した。

今後の処理装置の運転および排出濃度の監視，周辺大気のモニタリング等は別途チームを結成してこれに当る予定である。

2.6 文　献

1) K. H. Morganstern, Paint Manuf., Nov. (1963).

2) 石渡淳介，塗料の研究，84, 6(1972).

3) M. Griggs and S. Kaye, Rev. Sci. Instr., 39, 1685(1968).

4) 電気学会オゾナイザ専門委員会，"オゾナイザハンドブック"コロナ社(1960).

5) C. E. Thorp, "Bibliography of Ozone Technology, Vol. 2" "Physical and Pharmacological Properties" Armon Research Foundation of Illinois Institute of Technology, USA(1955).

6) 中井敏夫，本島健次，山本忠央，小沢国夫，館野淳，竹腰秀邦，戸根弘人，吉原賢二，土橋源一，菊地栄助，JAERI-memo 1747(1964).

7) B. Bruno, E. Kozlova and M. Maksimova, J. Phys. Chem. (U. S. S. R) 6, 977(1935)., Chem. Abs., 30, 2073(1936).

3. 高線量率加速器とその運転に伴い発生が予想される有害ガスについて

3.1. 高線量率加速器

昭和48年度に大阪研に設置される電子線加速器は，日新ハイボルテージ社製の，最高電子加速電圧800KV，最大電子電流25mA の高線量率の電子流を連続照射しうるものである。電子加速電圧は300KVから800KVまで連続可変，電子電流は10μA から25mA まで連続可変であり，電子エネルギー線量率共に大きく変化させることが出来る。

本加速器の構成はFig. 3.1に示す次の6部分からなる。

1. 電子線照射制御装置
2. 直流高圧電源および高電圧ケーブル
3. 加速管およびその移動装置
4. スキャンナー
5. 真空排気装置
6. 照射窓冷却装置

本装置は加速管部が直流高圧電源と切りはなされ，高電圧ケーブルで接続されているので，加速管部は比較的運動の自由度が大きい。大阪研究所ではこの点を利用して加速器の利用度を高めるために，加速管を可能なかぎり水平，垂直両方向に移動しうるように設計した。

移動機構はFig. 3.2に示すように，照射室上部の2トン自由走行ホイストクレーンを利用し，加速管部をつり下げ装置により支持し，垂直方向には床面から2m，水平方向に4m×6mの範囲で自由に移動しうる。

電子線束の直径はフォーカッシングコイルで変化しうるが，照射窓で50mmφであり，これを三角波発振器により電磁的に走査し，その最大スキャーニング巾は450mmである。この場合照射面における電子線の均一度は±5%である。

電子線の照射窓には25μ厚さのチタン膜を使用しているが，電子線照射により加熱損傷されることを避けるために照射窓冷却装置により照射窓に空気を吹きつけて冷却する。この冷却に使用する空気量は120m^3/m である。

冷却に使用する空気および照射窓から被照射体までの空気層は電子線照射による放射線化学反応を起しオゾンおよび窒素酸化物を生成する。これら有害ガスを含む空気を照射室内部に拡散させないために，照射部分にFig. 3.2に示した集気部を取りつけ，集気部から排気処理室まで150mmφのSUS27製フレキシブルダクトで導き，ブロアーで強制排気する。また高線量率加速器の附属設備として，電子線照射用コンベアーが照射室床下に設置され，モックアップ室と照射室間で運転される。コンベアー照射を行う場合には，加速管部をコンベアーピット所定の位置に据え，床と集気部を密着させる。この際の照射部分の空気の強制排気は，Fig. 3.2に示す150mmφのSUS27製ダクト2本を使用する。通常照射，コンベアー照射ともに強制排気の空気量はほぼ600m^3/m である。

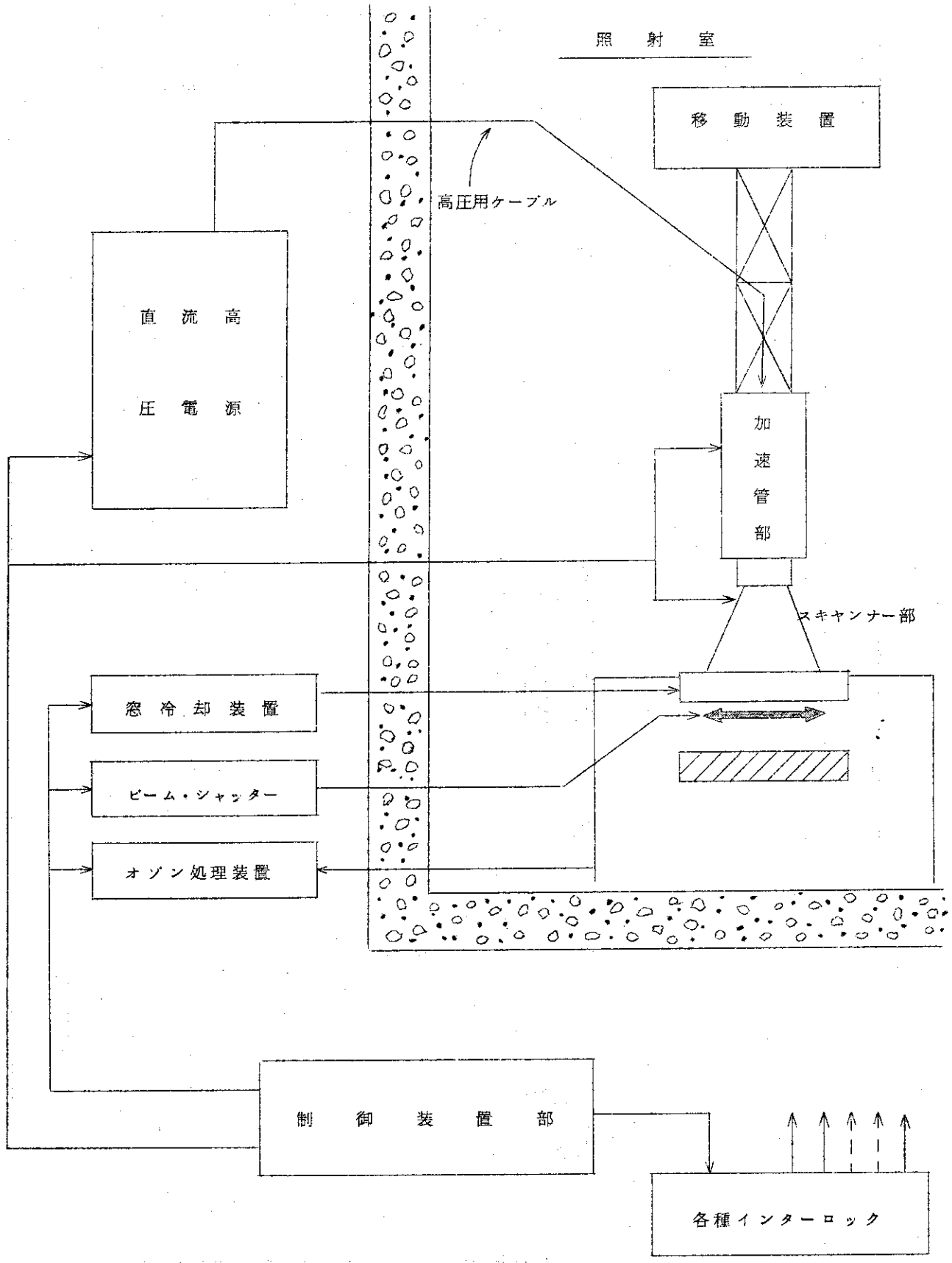


Fig. 3.1 Block diagram of the high-dose-rate electron accelerator.

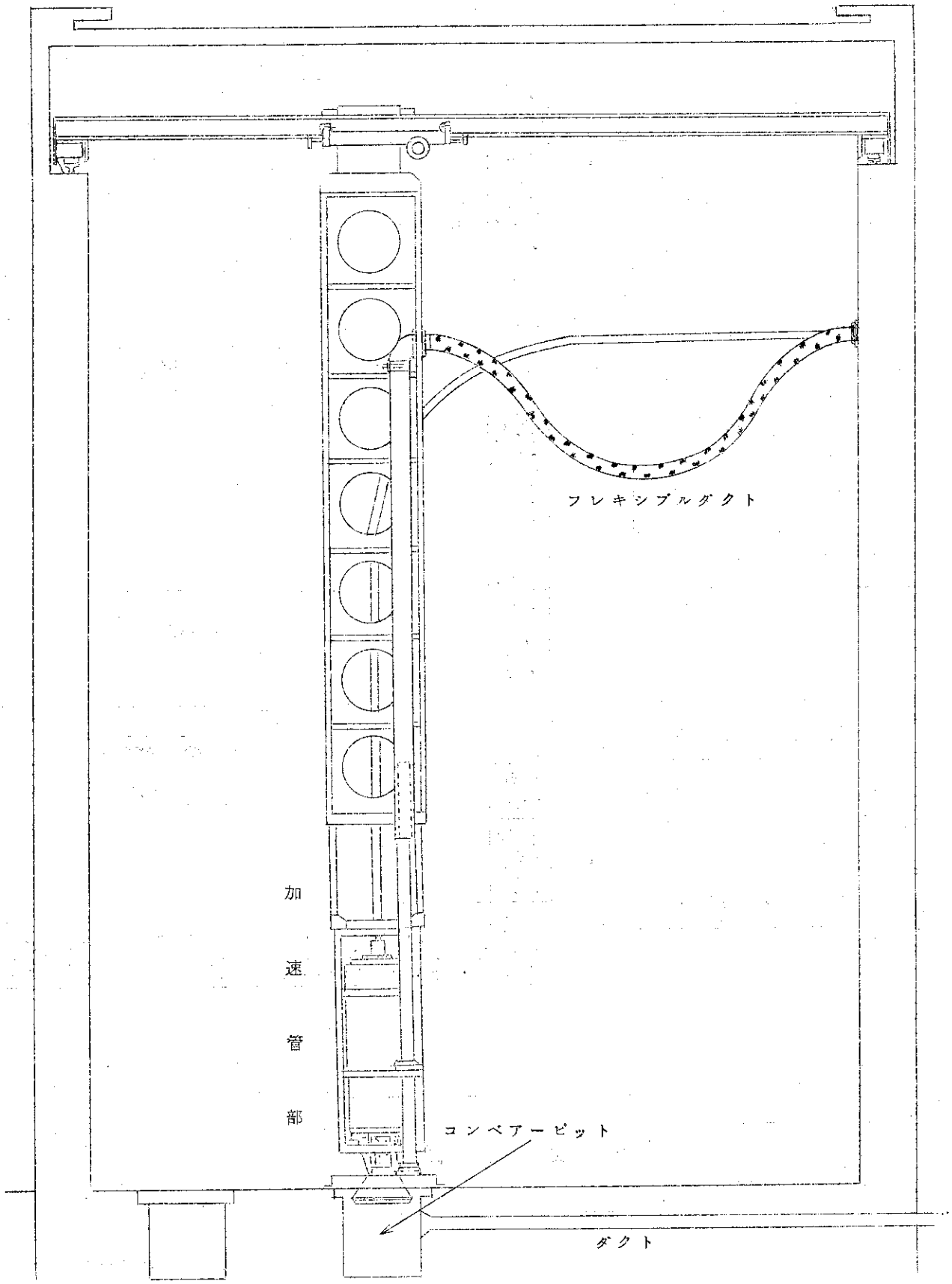


Fig. 3.2 Schematic diagram of the acceleration tube, the flexible duct, the conveyer pit and the exhaust tube.

3.2 高線量率加速器の運転に伴い発生が予想される有害ガスとその発生量の推定

通常の電子線照射実験は，空気中の酸素の影響を避けるために，密閉形照射容器を使用して被照射体の雰囲気を窒素ガス等の不活性ガスで置換して行う。したがって電子線照射に伴って発生される有害ガスは空気の照射により生成するオゾンおよび窒素酸化物である。

実験の必要に応じて被照射体を空気中で照射することがありうる。この場合には使用する溶剤，またはモノマー等の蒸気が空気と共存状態で照射され，複雑な放射線化学反応生成物が生成されると考えられる。この場合には溶剤またはモノマー等の種類に応じ，その処理方法が安全であることを確認する必要がある。

放射線化学反応の生成物の生成量はその系に吸収されたエネルギー100ev当りの収率G値で表すことが出来る。

一般にXなる化合物の生成のG値をG_Xとすると，Xの生成量〔X〕はその系が吸収した電子線のエネルギーKW・H当り次のように表わせる。

$$[X] = (G_X/100)\times 2.23\times 10^{25}\ (\mathrm{molecule/KW\cdot H}) \qquad (3-1)$$

$$= 0.37\,G_X\ (\mathrm{mole/KW\cdot H}) = 8.30\,G_X\ (\ell\cdot \mathrm{NTP/KW\cdot H}) \qquad (3-2)$$

Xの分子量をM_Xとすれば

$$[X] = 0.37\,G_X\,M_X\ (\mathrm{g/KW\cdot H}) \qquad (3-3)$$

である。

3.3 吸収エネルギーの推定

本電子線加速器から発生しうる電子線のエネルギーは300～800kV であり，最高電子電流は25mAである。したがって発生するエネルギーは7.5～20.0KWとなる。

電子線は25μのチタン膜照射窓（11.25mg/cm^2）を通過する。チタン中の電子線エネルギー散逸量分布は著者等の一部[1]による最近の測定値が600keVから2MeV まで200keV おきに測定されている。チタンの後方散乱の測定値はないがSpencer[2]のアルミニウムおよび銅の計算値から25μチタン膜のそれは無視しえる。400keVおよび800keVの電子線に対するチタン膜のエネルギー吸収のエネルギー損失の割合は上記測定値の外挿と測定値そのものからそれぞれ6.7および3.2％と求められる。

空気による電子線のエネルギー散逸量分布の正確な測定値はないが，Spencer[2]の理論計算があり，Spencer の理論計算はアルミニウムおよび銅につき中井[3]の測定値とよく一致し信頼性が高い。

Spencer の値を使用し400および800keV電子線の空気による吸収エネルギーを算出すると，空気層が10cm（12.9mg/cm^2）の場合それぞれ8.75 および3.5％であり，また実験により照射窓と被照射体表面迄の距離を30cm にとる必要がある場合は，それぞれ32.5 および11％となる。

電子線の被照射体からの後方散乱は，電子の運動のエネルギーが低下するため空気層による吸収は大きくなる。

しかし本研究所の被照射体は有機化合物がそのほとんどである。有機化合物についてはSpencerのポリスチレンについての数値があり，400および800eV電子エネルギーに対して全電子エネルギーに対する後方散乱エネルの比はそれぞれ1.5および0.8％であり無視しうる。もし原子番号の高い物質に電子線が照射した場合の後方散乱の全エネルギーに対する比は，原子番号29の銅について上記エネルギーにつき算出するとそれぞれ15.9および11.5％である。したがって原子番号の大きい金属等に直接電子線が照射されないようにすべきである。

以上からチタンの吸収性を差引いて空気のエネルギー吸収量を算出すると400および800keVにおいて，空気層10cmの場合それぞれ0.65および0.68KW，30cmの場合はそれぞれ2.43および2.12KWであり，エネルギー吸収値の上限を2KWとし見積りうる。

3.4 オゾンおよび窒素酸化物生成のG値

空気の放射線化学反応の最も古い報告は，稲妻に伴う硫黄くさい匂いに関するHomerのものであるが，その後の研究は原子炉による空気中の窒素固定[4]をめぐって行われており，全生成物の統一的なG値，機構に関する明確な報告はない。オゾン生成に関してはLind[5]が古くから研究を行っているが，オゾンの放射線分解のイオン対収率－M_{O_3}／N（3M/N≈G）は4.500～15.000[6]であること，オゾンが反応性に富んでおり，濃度測定にも問題がある等G値について決定的な値は提出されていない。

Lind[5]の古い測定ではM／N＝0.5であったが，その後オゾンのイオン対収率が流速に比例し，線量に反比例する傾向があることが明らかとなった。[7]その後のLind等による比較的早い流速の下での測定[8]でのオゾンイオン収率M_{O_3}／Nは2～2.5と求められG値として6～7.5である。著しく高いイオン対収率12～40という値も報告されている。[9] Lindは種々の報告値を総合し，純粋酸素中での放射線化学反応で生成するオゾンのG値は9，77°Kの液相で6と提案している。[10]

HarteckとDondes[11]は2keVの電子を一気圧の空気に照射した場合の酸化のG値を20°Cで1.3，250°Cで3.5と求めている。またNewton[12]はγ線の10^4 r/hrの空気照射で生成するオゾン，二酸化窒素，亜酸化窒素の比率を1：0.455：0.046と決定した。DmitrievとPshezhetsky[13]はγ線，200keV，20～40eVの電子線で空気照射を行い，前二者では二酸化窒素生成のG値は1.2～1.5であったが，後者では5～6の値を得ている。

以上オゾンおよび窒素酸化物のG値の推定は条件により著しく左右されるが，総合してオゾンについては空気照射でもあるのでG値を6，窒素酸化物のG値を3としてその主成分は二酸化窒素であると推定した。

3.5 オゾンおよび二酸化窒素の発生量推定

以上から式（3－2）および（3－3）を使用すると，オゾンは99.6ℓNTP,または213gr が1時間の発生量となり，二酸化窒素は49.8ℓNTP，または102grとなる。以上の値はやや過大に見積った値であるが，600m^3/m 中の濃度はオゾンおよび二酸化窒素についてそれぞれ166ppmおよび83ppmとなる。

3.6 文　献

1) 高坦虎雄，中井洋太，松田光司，JAERI 5028, 71, (1973).

2) L. V. Spencer, NBS, Monograph, 1 (1959).

3) Y. Nakai, Japanese J. Appl. Phys., 2, 743(1963).

4) W. Prinah and L. H. Fuchs, Nucleonics, 13, 39(1955).

5) S. C. Lind, Ann. Chem.J., 47, 397(1912).

6) B. Lewis, J. Phys. Chem., 37, 533(1933).

7) J. D' Olieslager, Bull.acad.roy.Belg, 11, 711(1925).

8) S. C. Lind and D. C. Bardwell, J. Am. Chem.Soc., 51, 2751(1929).

9) F. Kruger and O. Utesch, Ann.Physik, 78, 113(1925).

10) S. C. Lind, "Radiation Chemistry of Gases" Reinhold pub.Co (1961)

11) P. Harteck and S. Dondes, Nucleonics, 14, 22(1956).

12) A. S. Newton, UCRL−1062(1950).

13) M. T. Dmitriev and S. Y. Pshezhetsky, Internat.J.Radiation and Isotopes, 5, 67(1957).

4. オゾンおよび窒素酸化物の有害性と法的規制等

4.1 オゾンの毒性

周知のようにオゾンは非常に強い酸化力をもった気体である。したがって被酸化物が何等かの形で含まれている大気中に永久に残存はしない。天然には太陽の紫外光（～180mm附近）で大気中の酸素が分解し，生成した原子状酸素と酸素分子の結合により生成されるので地球上層大気中には比較的高濃度の領域が存在し，気球による測定では地表で50μg／m³（23.3ppb)観測された場合，22Km 上空ではほぼその十倍のオゾンが存在し，18Km 上空に第二の高濃度層が観測されている[1]。昭和47年6月20日に発表された中央公害対策密議会大気部会の窒素酸化物等に係る環境基準専門委員会の報告書[2]「窒素酸化物等に係る環境基準について」では天然に地上で観測されるオゾンの最大濃度は50ppb としている。

大気中に二酸化窒素が存在する場合には，二酸化窒素は430mm以下という比較的長波長の光で分解し，原子状酸素を生成するために，前記上層大気中でのみ起りうるオゾン生成反応が地表でも起ることとなる[3]。

したがってオゾンは二酸化窒素および炭化水素の存在のもとで光化学反応で生成されるアクロレイン，パーオキシアセチルナイトレート（PAN），パーオキシベンゾイルナイトレート（PBN），ホルムアルデヒド等と共に総合して光化学オキシダントと一括され，人に対しては粘膜の刺激症状，呼吸器への激しい影響，その他臓器，組織への影響等およびゴムのひび割れ，植物，農作物の被害，衣類の退色等を起す環境汚染物質としてにわかに問題視されて来た。これら光化学オキシダントは中性ヨウ化カリウム溶液からのヨウ素の遊離により測定されるが，共存する二酸化窒素に対する補正を行った後の濃度の大部分はオゾンであるとみなされている[2)4)]。

オゾンは臭気あるガスとして知られ，個人差があるが人間によって感知される純粋オゾン濃度は0.1ppmとされ，これに窒素酸化物が含まれる場合にはその濃度の十分の一で感知されるといわれる[5]。

オゾンの毒性については古くから種々測定されており，毒性限界を10ppbとする厳しい説から，20ppmとする楽観説まである[5]。これらはオゾン発生法や測定法等に影響されていると考えられるが，オゾン存在下ではホスゲンに匹敵する毒性を示す五酸化窒素を安定化する等，他の物質との相乗作用が重要な要因となることも示している。

オゾンの生体に与える影響や光化学オキシダントの植物等に与える影響については広範な調査が文献3に記載されている。純粋オゾンの毒性に関するその濃度と被爆時間の関係図をFig. 4.1 に示す[6]。 Fig. 4.1はオゾンの工業利用に関連して示された例で比較的楽観的なものであるが，被爆時間が長時間にわたれば低濃度でも影響があることを示したものとして参考になる。さらに他の物質との相乗作用を考慮すると環境大気中への人工的なオゾンの排出は避けねばならない。

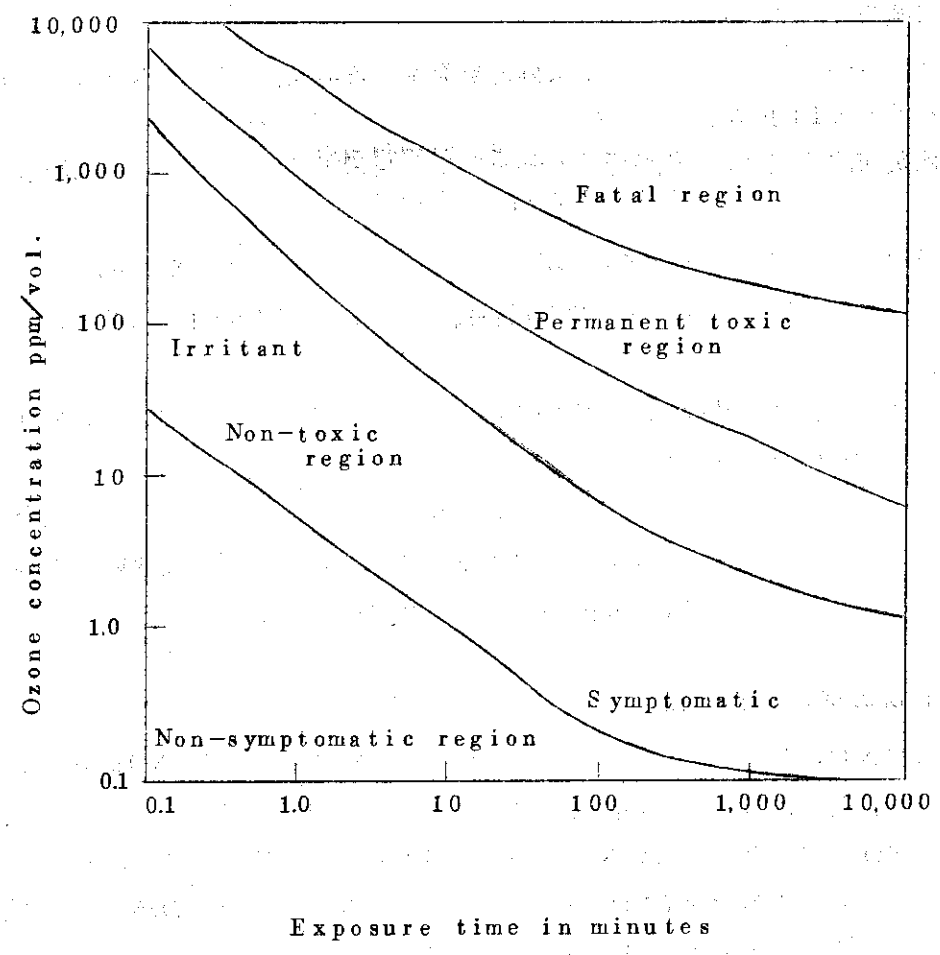


Fig.4.1 Toxicity of ozone.

4.2 オゾンに関する規制

オゾンは昭和43年6月10日施行の大気汚染防止法に有害ガスとして規定されておらず，昭和48年現在その法的規制は存在しない。しかし前記のようにオゾンは明らかに人体，植物等に影響を与えるので，生産現場の規準や紫外線を発生する器具，放電を伴う器具等の設計規準がそれぞれに提出されている。

1) 1954年に米国で発表されたオゾンおよび二酸化窒素に対する最大許容濃度と毒性限界濃度では[7]，オゾン 0.1ppm，二酸化窒素 5ppm と示されている。

2) 中央労働災害防止協会が有害物質の有害作用，抑制濃度等でのオゾンの抑制濃度は 0.1 ppm である。

3) 日本産業衛生協会によるとオゾンの環境許容濃度は8時間平均値を5ppmとしている。

4) 日本鉱山保安技術基準では，鉱内での短時間暴露において10ppm以下という指導基準を示している。

5) 日本空気清浄協会は各種機具の暫定的な設計基準として室内空気中のオゾン許容濃度を最高0.1ppm，平均濃度を0.05ppm以下と規定している[8]。

前記文献2の中央公害対策審議会，大気部会，窒素酸化物等に係る環境専門委員会の報告では，その大部分がオゾンである光化学オキシダントについて，その短時間暴露の影響を防止することに注目して一時間平均値で0.06ppm 以下と勧告している。

4.3 窒素酸化物の有害性と法的規制等

窒素酸化物にはNO，NO_2，N_2O_3，N_2O，N_2O_5，N_2O_4 および NO_3 があるが，物質の燃焼等で空気が高温度におかれるか，または空気中での放電等により生成されるものは主としてNOおよびNO_2 であり，少量のN_2O が見出されることがある。したがって大気環境の汚染物質として一般に窒素酸化物（NO_x）という場合にはNOと NO_2 の総称である。電子線で空気を照射した場合には生成する窒素酸化物の大部分が NO_2 である。

NOの中毒的影響についてはまだ十分な資料が得られていないが，大気中の光化学反応によりNOが酸化されて NO_2 になる反応は促進される。NO_2 の動植物への影響については文献3に詳細な資料が提出されている。NO_2 は赤かっ色の気体であり大気中で視程の障害になる。人に対しては低濃度で長期にわたる暴露で慢性の肺疾患を生じ，16.9ppm の濃度では10分間の吸入で気通の気流抵抗が上昇し，肺組織は勿論，心臓，肝臓，腎臓等の組織に影響を与える。これらの影響は SO_2 の相加的作用が認められている。植物に対しては，0.1ppm で数十時間後に光合成の低下，葉の黄変，落葉の増加等が表れるという報告が種々の例において提出されている。

以上からすでに昭和43年6月10日発効の大気汚染防止法における第2条第1項第3号に NO_x は有害物資として規定された。しかしその排出規準値は昭和46年6月22日に公布の大気汚染防止法施行規則にも定められなかった。大阪府においては昭和46年3月10日大阪府公害防止例を公布し，つづいて9月10日公布した大阪府公害防止施行規則第7条の有害物質および粉じんに係る排出基準としてNO_xの敷地境界線濃度を1.2ppm 以下にと定めた。

前記中央公害対策審議会大気部会，窒素酸化物等に係る環境基準専門委員会の報告書[2]では，

二酸化窒素については，その影響とくに慢性影響が憂慮されていること。さらに SO_2 の相加作用があることに注目して，一時間値の２４時間平均値で２０ppb以下であることと述べている。この報告の主旨にもとづき東京都は「東京都民を公害から防衛する計画」を昭和４８年２月２１日に，また大阪府では「大阪府窒素酸化物環境容量設定案」を同３月７日に発表し，上記専門委員会の勧告内容を昭和５６年迄に達成する目標を示した。また中央公害対策密議会大気部会も同内容の答申を同年４月２６日環境庁長官に行った。

4.4 文　献

1) V. H. Regener, J. Geophysical Research, 65, 3975(1960).

2) 中央公害対策密議会大気部会，窒素酸化物等に係る環境基準専門委員会，「窒素酸化物等に係る環境基準についての専門委員会報告」昭和４７年６月２０日，セーフティーダイジェスト（日本保安用品協会）18, 338(1972).

3) 窒素酸化物等に係る環境基準専門委員会，窒素酸化物等に係る測定法検討委員会「窒素酸化物等の環境基準に関する資料」昭和４７年６月。

4) 井上市郎，“化学経済”，11, 10(1972).

5) 電気学会オゾナイザ専門委員会，“オゾナイザハンドブック”コロナ社(1960).

6) E. W. J. Diaper, Chemtech, August, 198(1972).

7) American Conference of Governmental Industrial Hygienist "Threshold Limit Values for 1954" Arch. Ind.Hyg. and Occupations Med, 9, 530(1954).

8) (社) 日本空気清浄協会ガス専門委員会，空気清浄，4, (6) (1967).

5. オゾンおよび窒素酸化物（NO_x）の測定法

本章は高線量率加速器の運転に伴い発生するオゾンおよび窒素酸化物の除去処理装置からの排出濃度を測定すると共に環境大気のモニタリングを行う方法を決定するために行った調査結果である。

環境大気中にふくまれる微量なオゾンおよび窒素酸化物はそれらの物理的あるいは化学的性質を利用して測定しうる。現在迄に多くの分析法が開発されているが，当目的に対しては，現在規定されている環境濃度は勿論，将来この規定値がより厳しくなりうることにかんがみ，ppbの桁の感度が要求されると共に，迅速で，再現性よく，連続的に測定しうることが必要であり，環境大気濃度は一般に一時間を単位として測定結果の整理がなされているので，これに適合したものである必要がある。なお長期にわたる測定に対して，感度補正が容易で測定法がなるべく簡便であることが望ましい。本調査後に中央公害対策審議会内窒素酸化物等に係る測定法検討委員会の資料（第4章文献3）が公表され，これら測定法の一部につき詳細な説明と問題点の指摘が記載されている。

5.1 オゾン測定法

5.1.1 ゴムのひび割れ法（Rubber cracking method）[1~3]

大気中のオゾン濃度を定量する歴史的に最も古い方法の一つで，現在でもオキシダントの長時間にわたる累積的な影響を定性的に評価するために利用されている。ゴムを試料ガスにさらし，一定時間後のひび割れの深さを測定することによりオゾン濃度を決定する。測定法自体は簡単であるが，微量オゾン量の短時間での測定には適さず，他物質の効果も区別しえず，かつ熟練を要する。

5.1.2 中性ヨウ化カリウム法

この方法は現在環境大気中のオキシダントの測定法として広く使用されつつある方法である。

オゾンは中性の水溶液中で次の反応により I_2 あるいは I_3^- を生成する。オゾン濃度は生成した I_2 または I_3^- を，352 mm 付近の吸光度で測定する比色法[4~6]によるか，あるい

$$O_3 + 2KI + H_2O \rightarrow O_2 + 2KOH + I_2 \ (\text{or } I_3^-) \qquad (5-1)$$

はクーロメトリー法[7~8]により定量する。

ただ試料ガス中に NO_2 あるいは $C\ell_2$ が共存すると I^- と反応して I_2 を生成する。また SO_2 が共存すると I_2 を I^- に還元するので測定値が低くなる。したがってこれら共存ガスを別に測定して補正しなければならない。SO_2 は通常三酸化クロム含浸沪紙を使用したスクラバーで酸化し硫酸にするが，同時にNOも酸化されて NO_2 となり測定値を増加させるのでこの場合には NO_2，NOの両者について補正を必要とする。

比色法は低濃度オゾン（10ppm 以下）を感度よく定量しうるので他の測定法の基準とな

っている。

クーロメトリー法は，KIまたはKI−KBrを電解質とするPt−Ag電池を用い[7]，この電解セル中に試料ガスを循環させる。外部から微小電圧（〜0.25V）を加えると陰極で水素分極が起り，ヨウ素が存在すると次の反応により復極が行われ，陽極ではヨウ素イオ

$$2H^{+} + I_2 + 2e^{-} \rightarrow 2HI \qquad (5-2)$$

ンI^{-}が酸化されI_2となる。この酸化還元反応により電流が流れ，電流の強さ

$$2I^{-} \rightarrow I_2 + 2e^{-} \qquad (5-3)$$

は試料液中のヨウ素の濃度に比例する。したがって吸収液に吸収されたオゾン濃度が測定される。この方法を改良したものに，$NaBr$−NaIを電解質，陽極をPt，陰極を活性カーボンとしたガルバニ電池を用うる方法[8]があり，いずれも小形軽量で，可搬形にしうる。

5.1.3 オゾン分解を利用する方法[9]

4，4′−ジメトキシスチルベンがオゾンにより酸化されアニスアルデヒドになる反応を利用する。生成したアルデヒドとフルオランランを縮合させて610nmの吸光度を測定する。オゾン濃度は既知のアニスアルデヒド溶液を標準溶液として決定する。8ℓの試料ガスを使用すると10ppb のオゾン濃度を検出する感度がある。この方法はNO_2，SO_2などによる妨害はないが，H_2Sの影響を受ける。

5.1.4 オゾンと色素の化学発光による方法

シリカゲルに吸着させたルミノールとオゾンとの反応による化学発光量を測定する方法[10]。感度が高く，小型軽量であるので気球につみ込み地球上層のオゾン濃度の高度分布を測定するのに使用された。ルミノールの代りにローダミンBを用いた測定も行われている[11]。

5.1.5 オゾンとエチレンの化学発光による方法[12][13]

前項の色素の代りにエチレンガスを使用し，オゾンにより励起されたエチレンの脱活における600〜875nm の発光を光電子増倍管により検出する。試料ガスおよびエチレンガスの流速をそれぞれ一定にし，あらかじめ濃度を測定したオゾンにより濃度と電流値の関係を求めておけば，オゾン濃度と電流値には直線関係があるので，電流値からオゾン濃度を測定しうる。ナノアンメーターで電流値を測定すれば10ppb が検出可能であり，電流増巾方法の感度を上げれば0.1ppb が検出しうる。さらにこの方法の特長はNO_2，SO_2，Cl_2等の他の混合物の影響を全く受けないことである。さらに装置の応答が早い（30秒）こともこの方法の特長である。

5.1.6 その他の方法

上記以外に5.1.3のオゾン分解を利用するものとしてフェノールフタリンが酸化されてフェノールフタレインになる反応等ロイコ染料がオゾンにより酸化され着色する反応を利用する[14]。

Hopcaliteなどの触媒を塗布したサーミスターを使用し，オゾン分解に伴う発熱を電気的に測定する方法[15〜16]。

試料ガスの253.7 mm，あるいはHuggins帯の吸光度を測定し，ガス状態のままオゾン濃度を決定する方法[17]。

試料ガスに既知量のNOガスを添加して，これが酸化されて生成するNO_2の濃度を測定する方法[18〜19]などが種々工夫されているが，いずれも広く利用されるに至っていない。

5.2 窒素酸化物（NO_x）測定法

窒素酸化物の測定法は，日本工業規格（KO104−1968，1971確認）に次に述べるザルツマン法（ナフチルエチレンジアミン法）およびフェノールジスルホン酸法が定められている。

5.2.1 ザルツマン法[20〜21]

NO_2ガスをアルカリ溶液（アンモニア水溶液等）に通すと，その半分が亜硝酸イオン（NO_2^-）になる。このNO_2^-とスルファニル酸およびN（1−ナフチル）エチレンジアミン二塩酸塩ととカップリング反応によるアゾ化合物の生成を利用し，その555 nm付近における吸光度測定からNO_2の濃度を求める方法である。この反応はSO_2により妨害されるが，0.5%H_2O_2水溶液を加えることにより抑えられる。NOの濃度は硫酸−過マンガン酸カリ混合溶液でNO_2に酸化（転化率70%）して求める。吸光度の基準には濃度既知の亜硫酸ナトリウム（N_aNO_2）の水溶液を用いる。この方法で10ppb迄のNO_2濃度を定量することが出来る。

なおNO_2吸収液に水酸化ナトリウム水溶液を使用し，ザルツマン法でのスルファニル酸の代りにスルファニルアミドを使用する方法をヤコブス・ホッカイザー法[22]といい，米国の環境保護庁（EPA）がNO_2の環境基準の標準測定法に採用している。

5.2.2 フェノールジスルフォン酸法

試料ガスを希硫酸と過酸化水素混合溶液に通し，N_2O以外の全窒素酸化物を硝酸イオン（NO_3^-）とし，フェノールジスルフォン酸を反応させて得られる呈色液の400 nm付近の吸光度を測定し，NO_2として定量する方法である。この方法は2〜100ppmの測定に適しているが，SO_2，ハロゲンの妨害をうけやすいが自動車の排ガスの分析に使用されているので，日本工業規格で条件つきで副法として採用されている。

5.2.3 化学発光法[23]

試料ガス中のNOとオゾン，水素原子，あるいは酸素原子等との反応に伴う化学発光を測定する方法である。

反応物質中オゾンが比較的安定に発生しうるので一般の定量法にはオゾンが使用されるが，その反応は次式の

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2^* + O_2$$

様にNOが励起NO_2^*となりこの脱活による600～875nm の巾広い発光を測定することにより他の物質の妨害をうけることなく測定しうる。NO_2は高温の金属表面等で接触還元してNOとして測定しうる。水素あるいは酸素原子でのNOの発光は，これら原子が NO_2 を還元しNOとするのでNOと NO_2を濃度の和として測定しうる可能性がある。この化学発光法は1ppb の感度をもっている。

5.2.4 気体EPRによる測定法[24)]

EPR（Electron Paramagnetic Resonance）（電子常磁性共鳴）に気体用空洞共振器を使用すれば，NOはシュタルク変調，NO_2はゼーマン変調によりそれぞれ独立に観測しうる。NO, NO_2 いずれも30ppbの検出感度がある。

5.2.5 その他の方法

NOはガスクロマトグラフィーで直接測定することが出来る。また NO_2 は相関スペクトロメトリー法[25)]で大気中の濃度を気相のまま直接437nm付近の吸光度測定により検出することが出来る。

5.3 検知管法

上記以外に各種ガスまたは蒸気を簡便にその概略の値を知るために定量する検知管法がある。これは主として工場等の衛生管理等に使用されているが，直径6mmφ長さ120mmのガラス管に，特定のガスまたは蒸気と反応し退色または呈色する試薬を粒状物質に含ませた指示層および測定ガスに応じた酸化，環元剤層，洗浄を行う等の前処理層をつめ固定し封入したものである。この両端の封入を破り，一定量の試料空気をこの管内に一定流速で通過させ，指示層の色の変化の長さから特定ガスまたは蒸気の濃度を測定する。一般に使用されているものにドレーゲル（Dräger）検知管，北川式検知管があるが，北川式には現在オゾン用がない。

5.3.1 オゾン用検知管

指示層にはインジゴ染料を使用し，これのオゾンによる分解で青色から黄色に変化する層の長さで測定する。

0.05～14ppm と10～300ppm の二種類の測定範囲がある。

5.3.2 窒素酸化物用検知管

指示層には二酸化窒素と反応し灰色から赤かっ色に変色するジフェニルベンヂディンを使用しており，NO_2 と共にNOを測定するものは前処理層に酸化クロム酸化剤を使用している。NO_2 用は0.5～10ppm，2～100ppm 用があり，NO_2+NO用には0.5～10ppm，100～500ppm のものがある。

5.4 当該問題に採用した方法

大気濃度のモニタリングおよび処理装置の排出濃度測定用には，(1)十分感度が高く，10ppbが測定誤差範囲を起して測定しうること。(2)応答が早く，連続測定が可能で測定結果が記録しうること。(3)戸外での測定も行えるよう可搬であること。さらに (4)簡便で保守の容易なことが条件になる。この条件を満すものとして5.1.5および5.2.3に述べた化学発光法を使用することとした。

また発生源濃度測定は精度，感度はそれほど要求されないので，簡易であることを重点としドレーゲル検知管を使用することとした。

5.5 文　献

1) C. E. Bradley, and A. J. Haagen-Smitt, Rubber Chem. Technology, 24, 750(1951).

2) J. S. Rugg, Anal.Chem., 24, 818(1952).

3) J. R. Beatty and A. E. Juve, Rubber World, (1954).

4) F. E. Littman and R. W. Benoliel, Anal. Chem., 25, 1480(1953).

5) F. D. Snell and C. T. Snell, "Colorimetric methods of analysis", Vol. Ⅱ, p.886, Van Nostrand, (1958).

6) R. S. Yunghans, and W. A. Munroe, Automation in Anal.Chem., 279(1965).

7) A. W. Brewer and J. K. Milford, Proc.Roy.Soc.(London), Ser.A, 256, 470(1960).

8) P. Hersch and R. Deuringer, Anal.Chem., 35, 897(1963).

9) H. A. Bravo and J. P. Lodge Jr., Anal.Chem., 36, 671(1964).

10) V. H. Regner, J. Geophys.Res., 65, 3975(1960).

11) V. H. Regner, ibid, 69, 3795(1964).

12) G. W. Nederbragt, A. Van der Horst and J. Van Duijin, Nature, 4749, 87(1965).

13) G. J. Warren and G. Babcock, Rev.Sci.Instr., 41, 280(1970).

14) A. J. Haagen-Smitt and M. F. Brunelle, Int.J.Air and Water Poll., 1, 51(1958).

15) F. J. Olmer, "Ozone Chemistry and Technology", Advances in Chemistry Series, No. 21, p.87, ACS, Washington, D. C., (1959).

16) N. A. Renzetti, ibid, p. 233.

17) C. R. McCully, J. R. Roesler, E. S. Gordon, J. N. Van Scoyoc and R. A. Carrigan, IRE Trans.Instr., 1-10, 89(1961).

18) B. E. Saltzman and N. Gilbert, Amer.Ind.Hyg.Assoc.J., 20, 379 (1959).

19) M. D. Thomas and J. O. Ivie, Fifth Confer., Method in Air Poll.

Studies, California State Dep. of Health, (1963).

20) B. E. Saltzman, Anal.Chem., 26, 1949(1954).

21) B. E. Saltzman, ibid, 32, 135(1960).

22) M. B. Jacobs and S. Hochheiser, ibid, 30, 426(1958).

23) A. Fontijin, A. J. Sabadell and R. J. Ronco, ibid, 42, 575(1970).

24) 上原博通，有光聴，谷本光敏，伊集院保治，第11回ESR討論会予稿集 p.52 (1972).

25) J. H. Davies, Anal.Chem., 42, 101(1970).

6. オゾンおよび窒素酸化物の除去に関する各種実験とその結果

6.1 実験装置および材料等

6.1.1 実験の規模（スケールダウン）

第3章で予想したように，高線量率加速器の運転に伴い発生する排出空気量は約600m³/hr であり，この空気中に含まれるオゾン濃度は約166ppm，二酸化窒素は約83ppmである。実験規模を1/1000とすると10ℓ/mim となる。有害ガスの処理槽の内径を900mmとすると，空気流通速度は26.2 cm/secである。今内径26mmφの管を使用して実験を行えば上記空気流通速度は8.35ℓ/min の流速に相当する。

以上の条件を満すために，実験は内径26mmφのパイレックス製管を使用し，空気流速1.3ℓ/min～13.7ℓ/min の範囲で行い，大部分の実験は，6.5ℓ/minで行った。またオゾナイザーを通過する空気流量が変化するとオゾンおよび二酸化窒素濃度が若干変化し同一条件を正確に再現し難いため，場合によって内径15mmφのパインレックス処理管を使用し，流速を変化させず処理管内での空気の空塔速度を3倍にしてその効果を測定した。

処理管内に充塡する処理剤はおのおのその重量を測定し充塡し，層の厚さは約3～40cmの範囲で行った。

6.1.2 オゾナイザー

オゾナイザーはそれぞれ外径20mmおよび12mmφのパインレックスガラス管を使用し，Fig. 6.1に示すようにトラップ形に溶接し，長さ260mm，放電部分の長さ220mmで，内外のガラス管の間隔平均2mm（放電のスペースギャップ）のものを自製し使用した。このオゾナイザーの内管の内側にアルミニウムフォイルを巻きつけたアルミニウム線を挿入し，外管の外側にアルミニウムフォイルを巻きつけおのおの電極とし，出力電圧12KVのネオントランスの出力と結合し放電を行った。オゾンおよび二酸化窒素の濃度は，オゾナイザーを流れる空気の流速，オゾナイザー内壁の状態，空気中の湿度および気温により変動する。これらすべてを制御することは困難であるが，所要のオゾン濃度を所要の空気流速でうるために，ネオントランスの一次側の電圧を変化させ調節した。オゾンおよび二酸化窒素濃度は一例として気温27°C，湿度90%，7.3ℓ/min の空気流速の場合に，それぞれ230ppmおよび130ppmであった。長時間にわたる実験では実際に推定された濃度より高くオゾン濃度は280±20ppm，二酸化窒素濃度は100±30ppmの範囲で行った。

6.1.3 装置の構成

装置はFig. 6.1のように配置した。オゾナイザーへ送る空気はコンプレッサーまたは70気圧に充塡した空気ボンベより減圧弁で流量を調節し，30mmφのフィルター管および流量計を通して通気した。オゾナイザーから送られる空気中のオゾンおよび二酸化窒素の濃度は，Fig. 6.1に示したように25mmφのパイレックスガラス管の長さ250mmの中間に20mmφの側管を溶接し，この側管からコルク栓を通して後述のドレーゲル検知管により測定した。ド

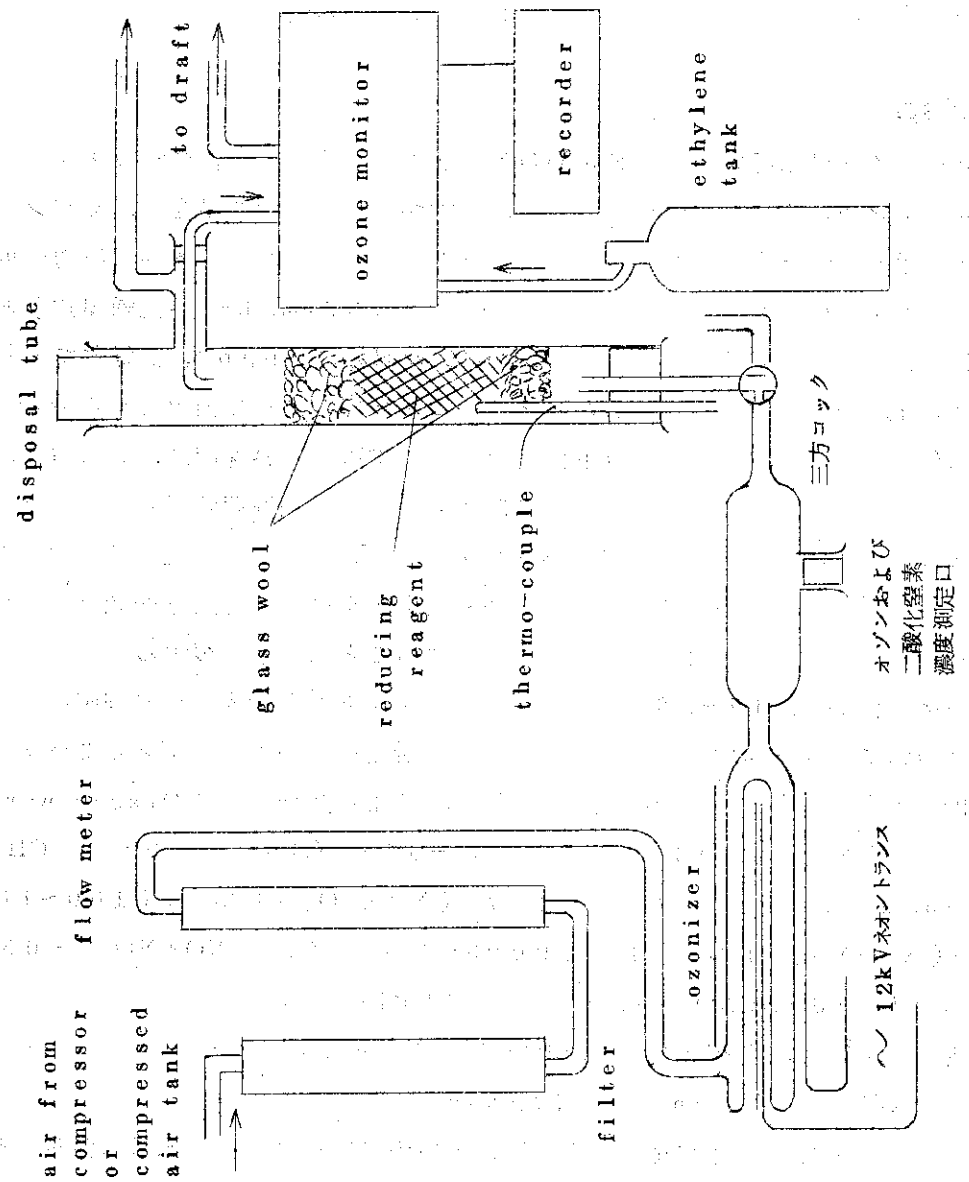


Fig. 6.1 Schematic diagram of apparatus for measurement of the disposal efficiency of ozone and nitrogen oxides.

レーゲル管使用後は，側管はポリエチレン薄膜で保護したコルク栓で密封した。処理管には外径 3mmφの薄肉ガラス管を通し，その内部へアルメルクロメル熱電対を挿入し，処理剤の温度上昇を測定するために使用した。

処理剤はグラスウールでささえ，上部もグラスウールで覆い，細粉がオゾンモニターに流出するのを防いだ。また必要に応じ処理剤を一定重量毎にグラスウールで仕切り，オゾンおよび窒素酸化物処理後の処理剤の変化を種々な方法で通気方向に沿って測定した。処理管の上部および下部はポリエチレン膜で保護したコルク栓で栓をし，Fig. 6.1に示したように側管へ6mmφ のテフロン管を挿入し，一部をオゾンモニターへ導き，餘剰の排出空気およびオゾンモニターからのエチレンガスは塩化ビニール管でドラフトに導いた。

6.1.4　測定機器

(1)　オゾンモニターは京都電子工業KK製OX－21形を使用した。試料ガス採取量は1.2ℓ/min，エチレンガス流量は20mℓ/minで，両者が反応セル中で混合し，オゾンによるエチレンの励起に伴なう化学発光を光増倍管で受け増巾する。オゾンモニターの出力は東森電子工業KKの記録計TCO－2001で15cm/hr または30cm/hr の記録紙送り速度で連続して測定した。オゾンモニター付属のメーターの最小目盛は4ppbで，記録計で記録することにより，その1/20 を検知することが出来る。オゾンモニターで検出しうる最高濃度は化学発光セル内を1気圧で使用する限り1ppm である。本器の応答速度は，30，60，90秒の三段階に切換可能である。化学発光セルおよび光増倍管の光透過窓の汚れによる光度の低下，または光属倍管の利得の低下は装置付属の小ランプの光をフィルターを通し測定することによりチェックしうる。本測定においては300時間程度測定を続けると化学発光セル内部が汚れ，約10%の感度低下があるが，反応セル内部を洗浄することにより回復する。

(2)　ドレーゲル検知管はFig. 6.1に示したテスト用測管から挿入し，処理装置に流入するオゾンおよび窒素酸化物の濃度の測定に使用し，また排出口におけるオゾンおよび窒素酸化物濃度が1ppm 以上になった場合の測定に使用した。使用した検知管はDräger werk 社製で次の各種のものを使用した。CH－210－オゾン－10/a(10～300ppm)，CH－313－オゾン－0.05/a(0.5～14ppm)，CH－277－($NO+NO_2$)100/c(100～1000ppm) CH－310－($NO+NO_2$)10/a(10～100ppm)，CH－294($NO+NO_2$)－0.5/a(0.5～10ppm)，CH_3－300(NO_2)0.5/a(0.5～10ppm)。

(3)　その他。流量計は草野科学器械製作所製ET－1/4－14－150 フロートメータを使用した。流速測定範囲は0.7ℓ/min より17ℓ/min である。

処理後の処理剤の変化につき知見をうるために次の機器を使用した。水に可溶性の抽出物のPHを測定するために，日立－堀場製F－7形PHメーターを，またこの溶液の赤外スペクトルの測定にベックスマン自記分光光度計IR－9を使用した。

処理前後の処理剤の表面積の測定に定容吸着装置を使用した。

処理後の処理剤から脱着するガス量をMKS－Baratron Type 90 を使用し測定し，その組成は日立RMU－6形質量分析計で測定した。

6.1.5　処理剤

使用した活性炭は武田薬品SGN－059，－087，品川白練瓦セカードBW，BWMおよびBK－3を使用した。品川白練瓦のセカードは天然に存在する学名を膠質土（Allophane）と称するコロイド状のシリカアルミナゲルにアドス化成株式会社の粉末活性炭を20重量%配合成形し，160°Cで2時間加熱乾燥したものである。セカードのシリカアルミナゲルの分析組成をTable.6.1に示す。使用した活性炭類の見掛けの諸性質をTable.6.2に示す。

二酸化マンガンは鉄興社製の電解二酸化マンガン粗粒品（1～5mm）を使用した。鉄興社の測定した二酸化マンガンの分析組成をセカードと共にTable.6.1に示す。

6.1.6　標準ガス

質量分析計用標準ガスとして，オゾンは6.1.2に述べたオゾナイザーを十分加熱脱気し，（10^{-7} torr），オゾナイザーの主放電部分を液体窒素中に浸し，純粋酸素ガスを使用し放電により生成した。不純物として炭酸ガスが混入し70%の純度のものが得られた。

二酸化窒素はMatheson gas product の0.5ℓボンベ入りのものを真空蒸溜して使用した。

炭酸ガス，一酸化炭素，一酸化窒素その他の試料は高千穂化学製1ℓアンプル入り標準ガスをそのまま使用した。

6.2　水溶液による吸収実験

オゾン処理プロセスにおいて，水または水溶液によるスクライバーの併用が行われている。水洗によりNO_2を除くことにより活性炭とオゾンによる爆発を防止うるという説もある。いずれの処理法によるにせよ水または水溶液によるオゾンと二酸化窒素の洗浄効果は検討しておく必要があるので本実験を行った。

6.2.1　実験装置と操作

実験はこのための特別な装置は作成せず，実験室にある簡単な洗浄瓶をFig. 6.1に示した実験装置の処理管部分に置き換えて行った。使用した洗浄瓶は草野科学KK製の木下式洗浄瓶で，その構造をFig. 6.2に示す。

洗浄瓶の全長は約400mm外径約72mmφである。通気管の先端は直径25mmφの孔径4号のシンタードガラス球となっている。この洗浄瓶に500mℓの活性炭沪過器を通した水道水を導入すると，シンタードガラス球中心から水面までの高さは110mmとなるが，空気を流通することにより気泡が生じ水面が上昇する。空気流速を6.3ℓ/minにすると水面は約30mm上昇した。実際の実験では気泡のサイズを細かくし，接触面積を大きくする必要があり，空気流速は下げて実験を行った。

オゾナイザーからの洗浄瓶への流入空気および洗浄瓶通過後のオゾンおよびNO_2の濃度はそれぞれFig. 6.2に示した二つの測定口において，6.1.4の(2)に示したドレーゲルガス検知管を使用して測定を行った。

Table 6.1

Composition of Sekado and electrolytic manganese dioxide

Sekado

Materials	incandescence loss	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	others
%	16.1	38.1	39.4	2.7	1.9	1.0	0.8

Electrolytic manganese dioxide

Materials	MnO_2	H_2O	Fe	SiO_2	Cu
%	91.35*	1.95	0.007	0.03	0.0001

Materials	Pb	Ni	Co	CaO
%	0.0002	0.0005	0.0008	0.02

* Calculated value by effective oxygene

Table 6.2

Apparent Characters of Active Carbons

Active Carbon	Size	Apparent Density (g/cm^3)	Pressure Drop by 30 cm thick at 30cm/sec air flow (mm in aq.)	Surface Area (m^2/g)
Sekado-BW	1 ~ 1.5 mm	0.35	260	330
Sekado-BWM	1.5 mm φ	0.41	280	330
Sekado-BK-3	5.5 mm φ X 4 mm	0.55	---	---
SGN-059	6 ~ 10 mesh	0.38	120	1100
SGN-087	4 ~ 6 mesh	0.36	---	---

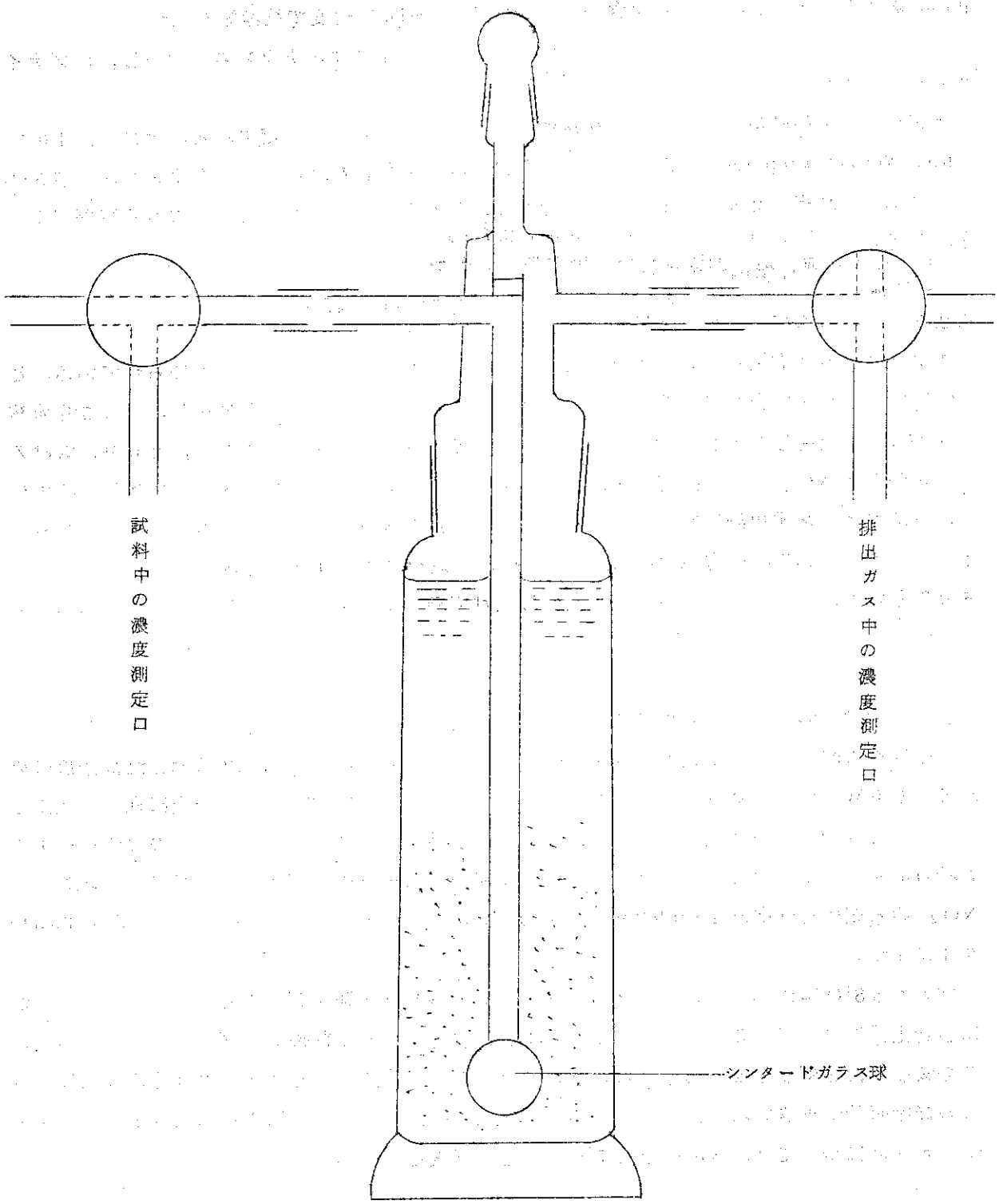


Fig. 6.2 Washing bottle used for measurement of absobability of ozone and nitrogen dioxide by water and aqueous solution.

6.2.2　水道水による洗浄効果

活性炭沪過器を通した水道水500mℓを洗浄瓶に流入し，オゾナイザーを経てオゾン130ppm および NO_2 80ppm を含む空気を2.7ℓ/minの速度で洗浄瓶を通す。

先ず空気を流通し気泡が安定した後に所要の一次電圧をネオントランスに荷電し，オゾナイザーを作動させる。

オゾナイザー作動後5分および10分後に洗浄瓶排出口濃度を測定すると，オゾンは100ppm，NO_2は40ppmでこの時間内で排出口濃度は変化しない。この場合オゾンおよびNO_2の減少率はそれぞれ23%および50%であり，これら洗浄効果は主として水への溶解によるものと考えられる。

6.2.3　庶糖の水溶液の洗浄効果

オゾンは不飽和有機化合物等を容易に酸化し，自らは分解することが良く知られている。ここでは安価な有機化合物で水に対する溶解度の大きいものとして庶糖を使用し，その5%水溶液500mℓを使用して上記実験を行った。オゾナイザー作動後1分，10分，20分におけるオゾンおよび NO_2 の排出濃度をTable 6.3に示す。Table 6.3から明らかなように20分以内にはオゾン排出濃度は変化せず，その処理率は38%であり，水道水の場合に比し約15%上昇している。一方 NO_2 については初期の処理率は70%弱と高いが，20分後に約50%となり，水道水と大差がなくなる。以上は庶糖はオゾン処理に対しては有効であることを示す。

6.2.4　庶糖水溶液の洗浄効果についての温度効果

上記庶糖水溶液の洗浄効果の温度依存性を測定するために，Fig.6.2に示した洗浄瓶の外側に300Wのテープヒーターを巻き，液温をそれぞれ58°C，97°C に一定に保った状態でオゾンおよび NO_2 の処理率を測定した。温度の上昇により発泡が激しくなるので流速を1.1ℓ/min まで低下させて測定したが，オゾナイザーの放電電圧を変えない状態でオゾンおよび NO_2 の濃度はそれぞれ180ppm および160ppm に上昇した。測定結果の一例をTable 6.4に示す。

結果は58°Cにおいても，オゾン減少率は75%であり流速が低いことを加味しても明らかに温度上昇により処理効率が上昇する。NO_2 については温度効果はオゾンより顕著であり，その減少率は58°Cで90%となる。97°Cでは沸とう状態に近く泡径が大きくなり空気と溶液の接触面積が小さいにもかかわらず NO_2 の減少率は昇温とともにさらに上昇することを示す。オゾンについては，58°Cと97°Cでほとんど変化していない。

6.2.5　水および水溶液洗浄法の評価

実験結果は110mmaq.の圧損の上で，2.7ℓ/minの流速で本方法もかなりの効果が認められる。装置上の問題としては処理液を噴霧状にしたスクラバー方式を採用することも考えられる。今回の目標排出濃度は10ppd以下であるので，水溶液による処理法単独で目標を達成することは困難である。しかし電子線で空気中の被照射体を照射する場合に排出空気中に含ま

Table 6.3. Ozone and NO_2 concentration in exhaust air in ppm.

Time elapse after ozonizer discharge (min)	1	10	20
ozone	80	80	80
NO_2	25	35	38

Table 6.4. Variation of ozone and NO_2 concentration in exhaust air in ppm. by elevated temperature

Temperature (°C) \ Time elapse after ozonizer discharge (min)		1	10	20
58	ozone	45	45	48
	NO_2	13	20	20
97	ozone	35	45	--
	NO_2	9	17	--

れるであろう溶剤やモノマー蒸気を NO_2 等と共に除去する意味で補助的な方法として考慮する意義があると考えられる。

6.3 二酸化マンガンによる処理実験

オゾンを使用する作業場での防毒面に二酸化マンガンがオゾンの分解剤として使用されているので，二酸化マンガンのオゾンに対する分解効率を測定した。

使用した二酸化マンガンは6.1.5に述べた組成のもので，これをFig. 6.1に示した装置の26mmφの内径をもつパイレックスガラス管製処理管にそれぞれ300gおよび450g充填した。二酸化マンガンの層の厚さはそれぞれ約30cmおよび45cmであり，使用した二酸化マンガンの見掛比重は約1.9である。この値はTable 6.2に示す。使用した種々な活性炭の見掛比重に比べて3.5～5.4倍大きい。

この処理剤中を200～250ppmのオゾンおよび110～130ppm の NO_2 を含む空気を6.3ℓ/min の流速で流し，排出濃度中のオゾン濃度を連続的に測定した。結果はFig. 6.3に示した。

オゾナイザー放電後，処理剤の下部より7cm位置で測定温度はいずれの場合も約30分で8°C上昇し，その後ゆるやかに低下した。Fig. 6.3 の白丸で示した300grの処理剤を使用した場合には，オゾナイザー放電後16分程度から排出濃度が測定にかかり，急激に排出濃度が上昇し45分で0.6ppmを越えたが，その後排出濃度が低下し，2時間後には10ppd以下となり2時間45分後に再び排出濃度の増加を示した。一方Fig. 6.4の黒丸で示した450gr の処理剤を使用した場合には通気時間の短い部分での排出濃度増加は見られなかった。この通気時間の短い部分での排出濃度のピークはその量の再現性はとぼしいが300gr以下の処理剤量では常に認められた。この原因は明らかではないが，二酸化マンガンによるオゾンの処理反応速度に温度依存性があり反応熱が蓄積する迄は十分な処理能力がなく，処理剤の量が多い場合にはFig. 6.3に示されている0.6 ppm 以下の濃度のオゾンは後段の処理剤が室温において十分処理されることにより，このピークが出現しなくなると考えられる。いずれの場合にも通気時間の長い部分でのオゾン漏出濃度は時間経過に対して指数関数的に増加する。
Fig. 6.3の白または黒三角印はそれぞれの通気時間における NO_2 の排出濃度を示す。このことから NO_2 もまたこの時間内では処理されていることを示す。

Fig. 6.3 から明らかなように100ppbのオゾン排出濃度に至る迄の時間は，この条件において300gおよび450gの二酸化マンガン量に対してそれぞれ3.9および6.45時間である。平均流量を6.3ℓ/min とし，処理管への流入オゾン濃度を230ppmとすると，100ppbの排出濃度となる迄に二酸化マンガンにより処用されたオゾン量は300gおよび450gの場合それぞれ2.42mg/g および2.67mg/g である。この数値はわずかな温度，流量，流入オゾン濃度等の変化により変化するが，二酸化マンガン層の厚さが30～45cmの範囲で上記条件下で排出オゾン濃度が100ppbに上昇する迄の処理量は大凡2.5mg/g と考えられる。

これらの二酸化マンガンに同じ条件で連続50時間，オゾンおよび NO_2 を含む空気を流し続けた後，層の各部分から1gづつの試料を採取し，10gの蒸溜水中でオゾン等の処理後の

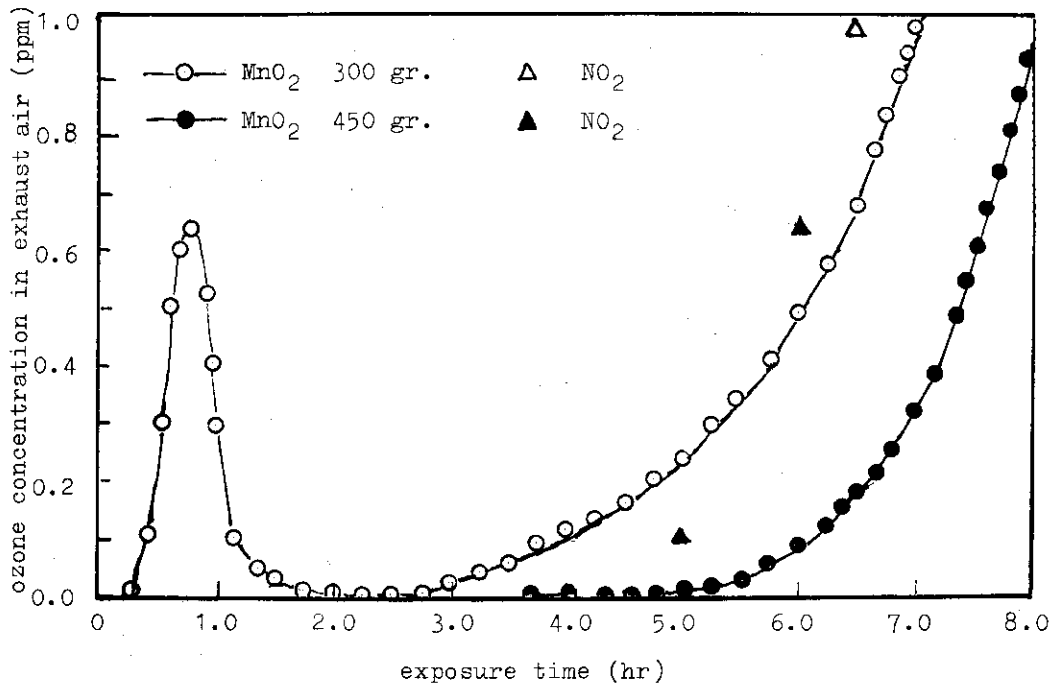


Fig. 6.3 Exhaust concentration of ozone and nitrogen oxides as a function of exposure time of air containing O_3 and NO_2 through powdered MnO_2.

二酸化マンガン中に含まれる水溶性物質を抽出し，その溶液のＰＨを測定した。ＰＨの値は抽出時間約２時間でほぼ一定となる。オゾン等を処理しない Control 試料のＰＨは 1.9 であったが，上記オゾン等を処理した試料のＰＨは流入口から排出口にかけての層の位置によらず 1.5 ～ 1.6 の範囲にあり，オゾン等を処理したことにより若干酸性物質が蓄積したことを示している。

これら試料の５００mgを質量分析計試料瓶にとり，試料瓶中の空気を拡散ポンプ近くの真空度が排気状態で 10^{-3} toor になる迄排気した後，室温で脱気するガスおよびさらに十分排気後にバーナーで強熱して脱気するガスのそれぞれにつき質量分析計で組成を測定し，同一条件で Control 試料から脱気するガス組成と比較した結果を Table 6.5 に示す。室温脱気の場合は脱気ガス量は排気の程度を一定にすることが困難であり，明確ではない。加熱脱気したガス量は Table 6.5 に示したように Control 試料について１４mℓ NTP であり，オゾン等を処理した試料からは２３mℓ NTP が脱気した。このことはオゾン等を処理する過程で二酸化マンガンにガスが新たに吸着または吸収されることを示す。

Table 6.5 に示したように，室温脱気では Control 試料から脱着するガスのほとんどは水蒸気であるが，オゾン等にさらした試料から脱着するガス中の水蒸気はごくわずかにすぎない。これは二酸化マンガン表面に弱く吸着されている水蒸気がオゾン等を含む乾燥空気の長時間流通により乾燥されたためと考えられる。水蒸気以外のガス中では炭酸ガスが主成分で，一酸化炭素はオゾン等を含む空気の流通で減少している。また処理試料から酸素の相等量の脱着が認められ，ＮＯの脱着量は処理，Control 試料間でほとんど変化がない。

Table 6.5.

Composition of Desorped Gas from MnO_2

	non-exposed		exposed	
	room temp.	baked	room temp.	baked
volume of desorped gas in NTP (ml)	---	14	---	23
composition				
H_2O	99.0	61.5	0.98	78.7
others	0.99	38.4	99.0	21.2
gas % except H_2O				
CO	32.2	1.78	---	0.87
NO	1.12	0.85	0.079	35.4
O_2	0.67	81.8	17.3	54.6
CO_2	66.0	15.6	82.7	9.15

Table 6.6. Disposal Efficiencies of Ozone by Various Active Carbons

Active carbon	Weight used (g)	k_w (min^{-1})	Disposed ozone until 10 ppb ozone exhaust (mg/g)
SGN-059	10	0.142	62.7
SGN-087	20	0.125	15.6
Sekado-BWM	10	0.091	25.0
Sekado-BW	10	0.077	12.1
Sekado-BK-3	50	0.5	1.1

一方加熱脱気により発生したガス中の組成は，水蒸気，酸素，炭酸ガス，一酸化炭素については処理および Control 試料間でほとんど相違がない。酸素については二酸化マンガンの熱分解生成物と考えられる。加熱脱気により発生したガスで，処理および Control 試料間で著しく異るのはNOである。処理試料からNO_2 でなくNOが脱着する理由は明らかでないが，おそらく二酸化マンガンに強く吸着された NO_2 が加熱により二酸化マンガンで還元され脱着したものと考えられる。このことから二酸化マンガンによる NO_2 の処理は，その強い吸着によると考えられる。

以上の実験により二酸化マンガンはオゾンおよび NO_2を室温でもよく処理することが明らかとなった。しかし後述する活性炭による処理に比し重量当りの処理量が少なく，経済性からも特別な場合以外は処理方法として有効でないと考えられ，二酸化マンガンによる実験はこれ以上行わなかった。

6.4 活性炭による処理効率判定実験

オゾンおよび窒素酸化物の処理方法決定の一環として活性炭による処理効率を判定するための実験を行った。

使用した活性炭はTable 6.2に示した5種類であるが，当初は武田薬品の気体用活性炭である白鷺SGN−087 と−059 を使用した。この実験の過程で2.3および2.4で述べた活性炭の突燃が本実験条件においてもわずかに加熱しただけで起ることを見出した。その後は6.1.5に述べた品川白練瓦製セカードーBW，−BWMおよび−BK3の3種類につきその処理効率を測定し，白鷺SGNのそれと比較すると共に，突燃現象の有無の判定を行った。以下本実験によって得た知見につき述べ，活性炭処理法の評価を行う。

6.4.1 オゾン処理効率の活性炭量による変化。

6.3に述べた二酸化マンガンによる処理実験と同様にFig. 6.1の装置の処理管に一定重量の活性炭を充塡し，一定流量の空気をオゾナイザーを通して流し，オゾナイザー放電開始後，処理管排出口でのオゾン濃度の時間変化を測定した。オゾナイザー放電を開始してから一定時間は排出オゾン濃度はオゾンモニターの検出限界以下であり，一定時間後排出オゾンが検出されるが，排出オゾン濃度は経過時間に対してほぼ指数関数的に増加する。

オゾンの排出濃度の経過時間による増加の一例をセカードBWMにつき，その10gから5g毎に30gまでの各重量につきFig. 6.4に示す。測定条件は空気流量6.3 ℓ/min，流入オゾンおよび NO_2の濃度はそれぞれ250ppm および130ppm である。Fig. 6.4の横軸はオゾン排出濃度が1ppb になる時間 t_{1ppb} を0として以後の時間経過であり，t_{1ppb}は各重量につき図中に示した。

Fig. 6.4から明らかなようにオゾン排出濃度の経過時間による変化は，排出オゾン濃度が低濃度である範囲では時間経過に対しほぼ指数関数的に増加し，次の関係がある。

$$\Delta \log C_{ex} = k_w \Delta t \qquad (6-1)$$

ここでC_{ex} および t はそれぞれオゾン排出濃度およびオゾナイザー放電開始後の経過時間を示し，k_w は活性炭重量に依存する比例定数である。

Fig. 6.4に示した t_{1ppb} および排出オゾンの低濃度範囲でのk_wの対数を充塡活性炭の重量に対しての半対数プロットをFig. 6.5に示す。Fig. 6.5で明らかなように t_{1ppb} は充塡活性炭量を増加させると著しい増加を示す。また k_w の対数は充塡活性炭量の増加と共にほぼ直線的に減少しており，充塡活性炭量が多い場合にはオゾン排出濃度増加は非常にゆるやかになることを示している。

6.4.2 活性炭のオゾン処理効率の流速依存性

実際に設計する活性炭処理槽の規模を決定し，処理槽へのオゾン等を含む空気の流速が変化した場合に，オゾン等の排出濃度増加の傾向等についての活性炭の処理効率につき知見をうるために，オゾン濃度を一定にした状態で，流速を1.3 ℓ/min から13.7ℓ/min まで変化させて測定を行った。

オゾナイザーのオゾン生成は，本実験条件においては放電電圧が一定であると，オゾナイザーを流れる空気の流量にほぼ反比例してオゾン濃度が変化する。流速を変化させてオゾン濃度を一定にするためにはオゾナイザーの放電電圧を変化させる必要がある。本実験では厳密にオゾン濃度を一定に保つのは困難であったが，全流速にわたって250±20ppm 以内に保ち実験を行った。またこのような条件では生成する NO_2 濃度は流速と共に増加する傾向があるが，NO_2 濃度は本実験を通じて100±30ppmであった。活性炭には白鷺SGN−059 を10gr使用して行った実験結果の一部を，オゾン排出濃度の対数の時間変化としてFig. 6.6に示す。Fig. 6.6はFig. 6.4と相似であり次の関係がある。

$$\Delta \log C_{ex} = k_f \Delta t \qquad (6-2)$$

ここでk_f は流速に依存する比例定数であり，流速増加と共に増加を示している。排出オゾン濃度が1ppbになる迄の経過時間はFig. 6.4と同様に図中に示した。k_f と，排出オゾン濃度が10ppbになるまでの経過時間 t_{10ppb} を流速に対して半対数プロットでFig. 6.7に示す。Fig. 6.7はFig. 6.5とよく似て t_{10ppb}およびk_f 共に流速に対してその対数が直線関係をもつ。結果は重量増加の場合と逆に，流速増加と共に t_{10ppb} は小さくなり，k_fが増加し，同一条件下では流速が増加するとオゾン処理効率が見掛上低下することを示している。

オゾン等を含む空気が活性炭層を通過する線速度，つまり空塔速度をオゾナイザーの放電条件，流速を変えずに変化させるために次の実験を行った。

内径26mmφおよび15mmφの二種類のパイレックス製処理管に，それぞれ15gの白鷺SGN−059を充塡し，オゾン250ppm，NO_2 100ppmのそれぞれの濃度を含む空気を6.3ℓ/minの流速で流し，オゾン排出濃度の時間変化を測定した。この場合空塔速度は19.8cm/sec と 59.4cm/secであり三倍変化しているにもかかわらず実験結果は本実験の精度ないで一致した。この結果は活性炭層の高さHと空気の空塔速度の比が一定ならばオゾン処理効率は一定であることを示している。ここでH/Lはオゾン等を含む空気の活性炭層の通過時間で

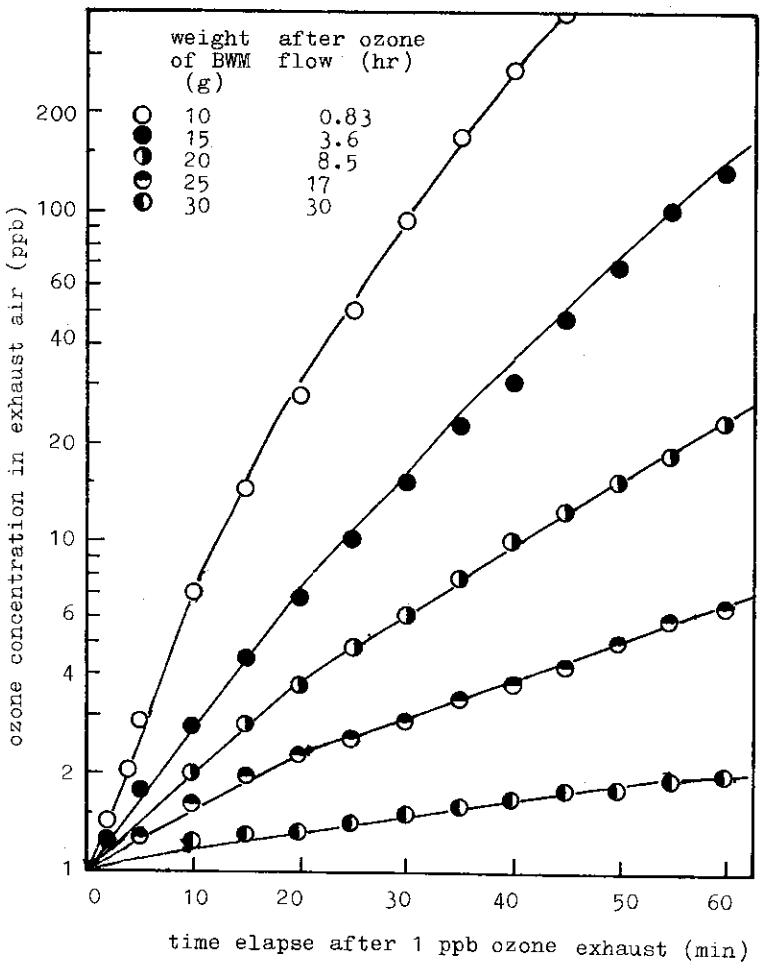


Fig.6.4

Time variation of exhaust O_3 concentration after 1ppb O_3 exhaust by air flow containing O_3 NO_3 through various weight of Sekado BWM.

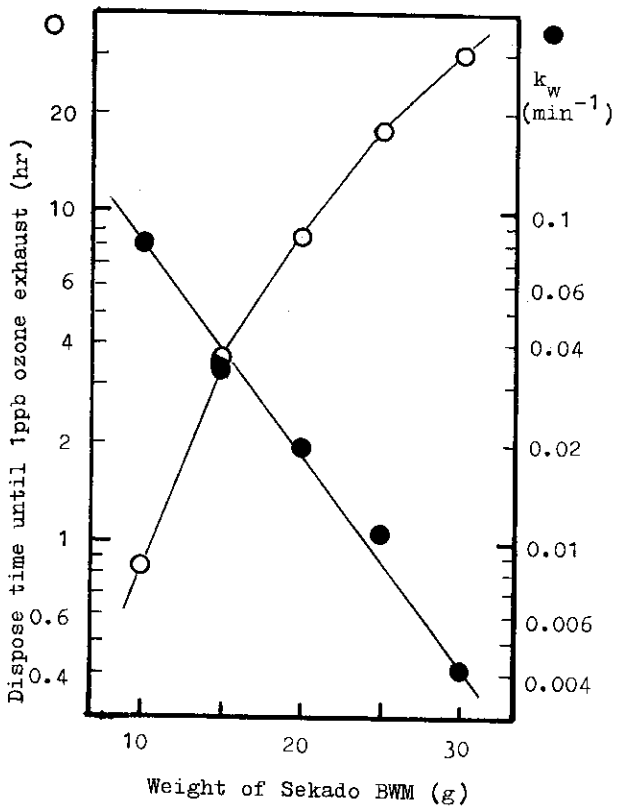


Fig.6.5

Disposed time until 1ppb O_3 exhaust (○) and k_w (●) as a function of the weight of SekadoBWM.

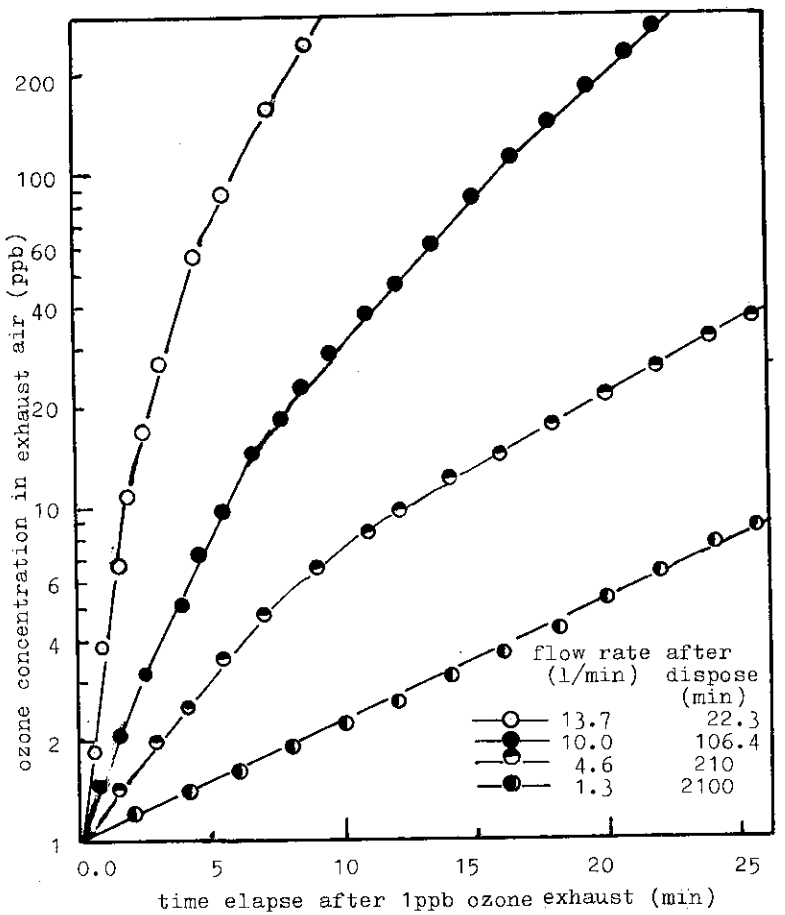


Fig. 6.6

Time variation of exhaust O_3 concentration after 1ppb O_3 exhaust by air flow containing O_3 and NO_2 through 10g. of active carbon SGN−059 with various flow rates.

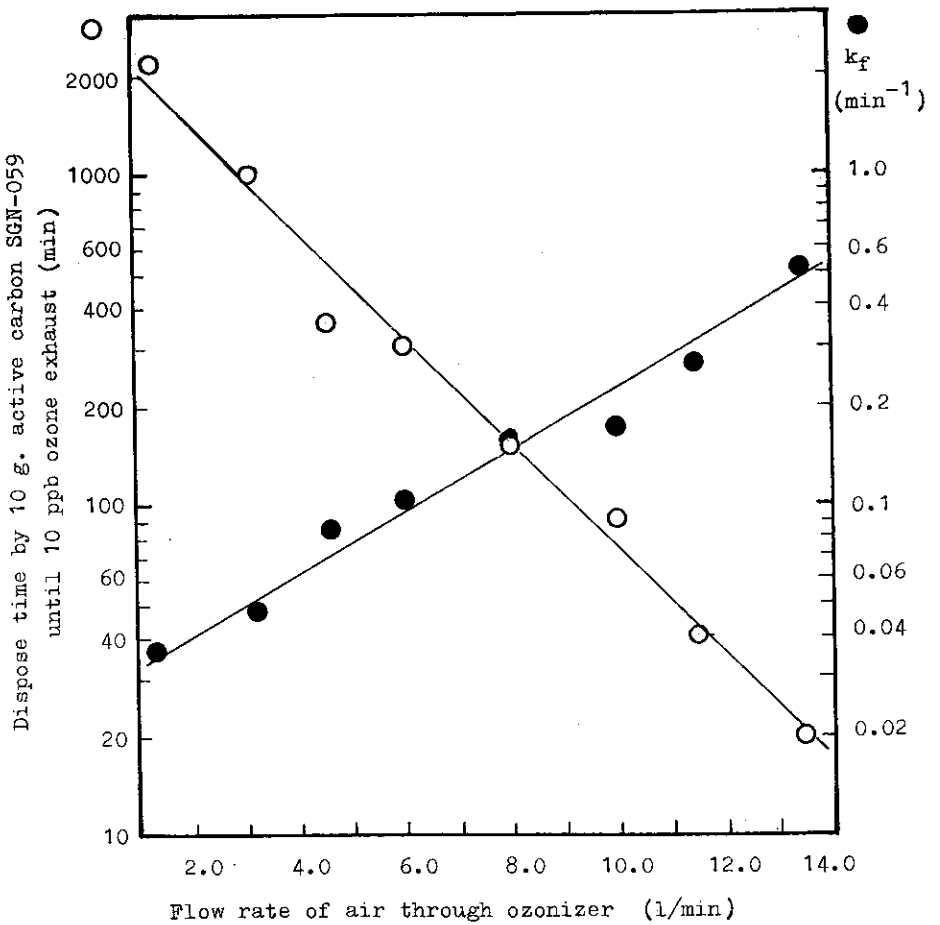


Fig. 6.7

Disposal efficiencies of O_3 by 10g. active carbon SGN−059 as a function of flow rate.

あり，巨視的なオゾンと活性炭の接触時間に対応する。なおこれらの解析は不充分であるが，活性炭によるオゾン処理はオゾンの巨視的な活性炭との接触時間に依存していることが明らかになった。

6.4.3 オゾンの処理効率の活性炭の種類による比較

Table6.2に示した5種類の活性炭のオゾン処理効率を比較するために，排出オゾン濃度の時間変化をFig. 6.8に示す。図中に図の各曲線に対応した活性炭の種類，各活性炭の使用した重量およびオゾン排出濃度が1ppbになるまでの経過時間を示す。実験条件はオゾン濃度300ppm，NO_2濃度130ppm，空気の流速6.5ℓ/minである。いずれの活性炭についても排出オゾン濃度が経過時間と直線関係にあり，式（6－1）をほぼ満足している。Fig. 6.8の関係を直接比較することはあまり意味がないが，式（6－1）のk_wおよびオゾン排出濃度が10ppbになる迄に処理した活性炭単位重量当りのオゾン量をTable 6.6に示す。この重要範囲では白鷺SGN－059のオゾン処理量が大きく，セカードでk_w値および10ppbに排出濃度がなるまでのオゾン処理量に相違があることは，これら処理剤の粒度や形状が，この重量範囲では処理効率に著しい影響を与えると考えられる。

セカードは長時間オゾンに曝らされると後述するように活性炭が消費され，黒色から灰色さらには白色に近くなる。BK－3を処理層の下部に充塡し，上部にBWMを充塡し，約100時間オゾン300ppmを含む空気を流速すると，その下部のBK－3は灰色になるが，この灰色のBK－3を分割して内部を調べると，見掛上ほとんど変化していない。本実験の空塔速度およびオゾン濃度範囲ではBK－3は内部迄オゾン処理に関与しないと考えられる。

実際上の活性炭の処理効率の比較は，6.4.1に示したようにt_{1ppb}およびk_wが活性炭重量により著しく変化するのでこれらの重量変化を測定する必要がある。Fig. 6.9にオゾン排出濃度が10ppbになるまでの時間と各活性炭の重量の半対数プロットを示す。一般に重量の少い間はt_{10ppb}の対数は重量と共に直線的に増加するが，重量が増加すると共に勾配がゆるやかになり，次第にt_{10ppb}が直接重量に比例する傾向を示す。Fig. 6.9から，各活性炭による処理により，オゾン排出濃度が10ppbになる迄に処理した単位活性炭重量当りのオゾン処理量を活性炭重量に対して半対数プロットを取るとFig. 6.10となる。白鷺SGN－059，セカードBWMおよびBWのいずれについても活性炭重量50g以上では，活性炭単位重量当りのオゾン処理量は活性炭の重量に依存しなくなる。

以上三種の活性炭については，活性炭層30cm以上では，活性炭単位重量当りのオゾン処理量は，オゾン濃度300ppm，NO_2濃度130ppm流速6.5ℓでは一定となると考えられ，その値は白鷺SGN－059では1.4g/g，セカードBWMおよびBWはいずれも0.9g/gの能力があると考えられる。

セカードBWMおよびBWの0.9g/gの値は，セカードの組成が6.1.5で示したようにシリカアルミナゲルに対して活性炭は重量で20%配合してあるので，活性炭自体の単位重量当りのオゾン処理量は4.5g/gであり，炭素1分子でオゾン1分子以上を処理していることとなる。

NO_2の排出濃度は連続測定を行っていないので，NO_2に対するこれら活性炭の処理能力

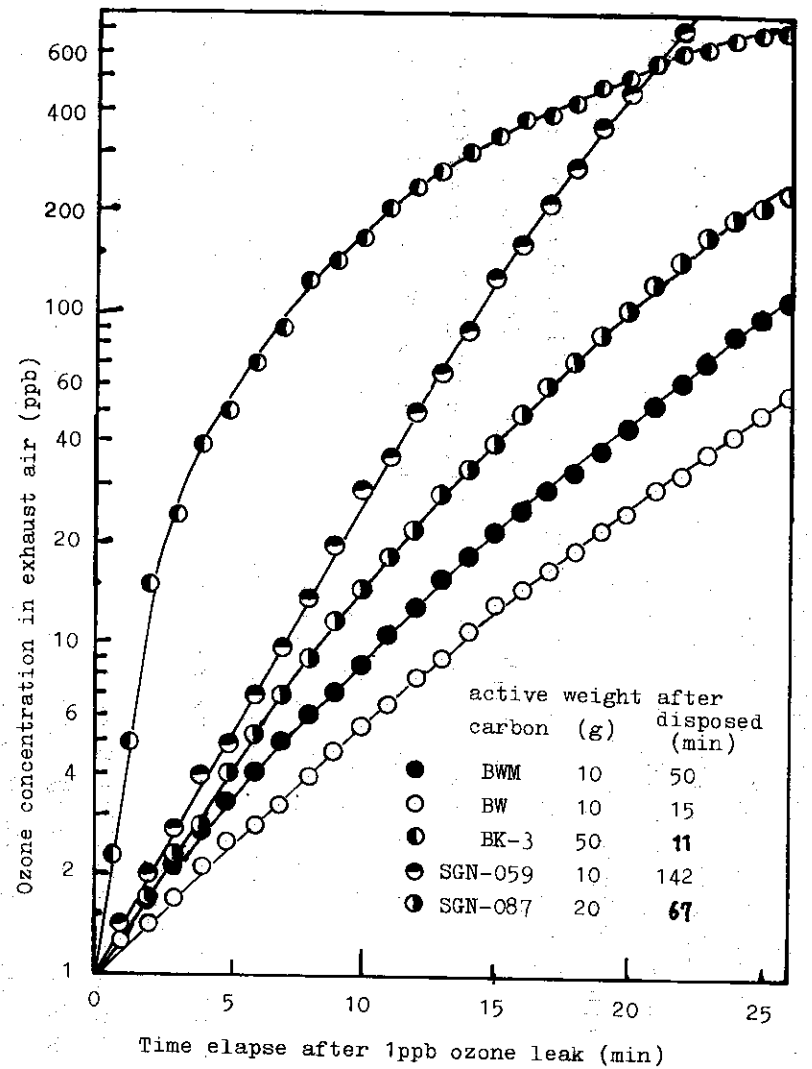


Fig. 6.8

Time variation of exhaust O_3 concentration after disposed by various active carbons.

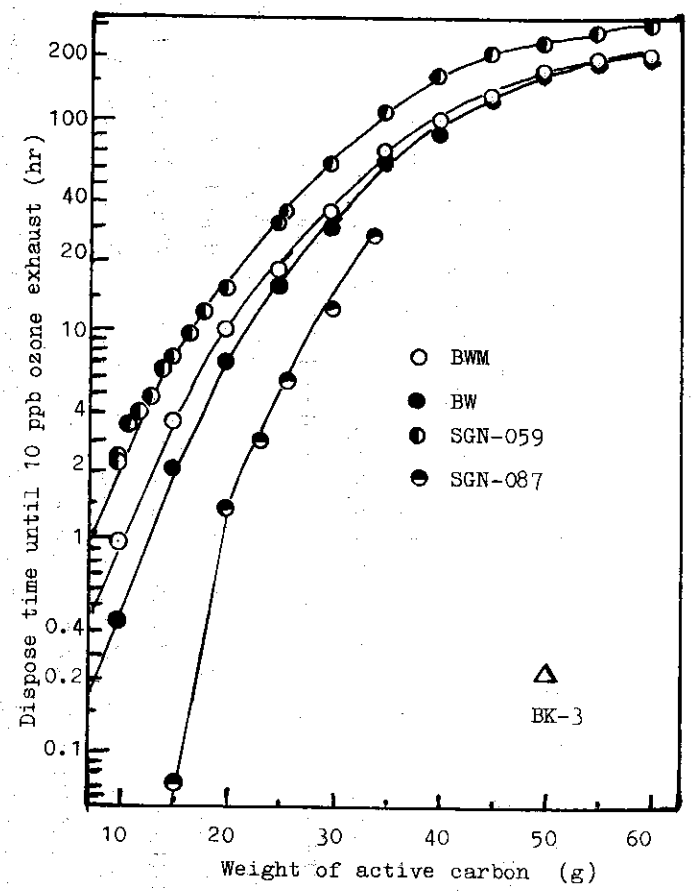


Fig. 6.9

Disposal times until 10ppb exhaust O_3 concentration as a function of the weight of various active carbons.

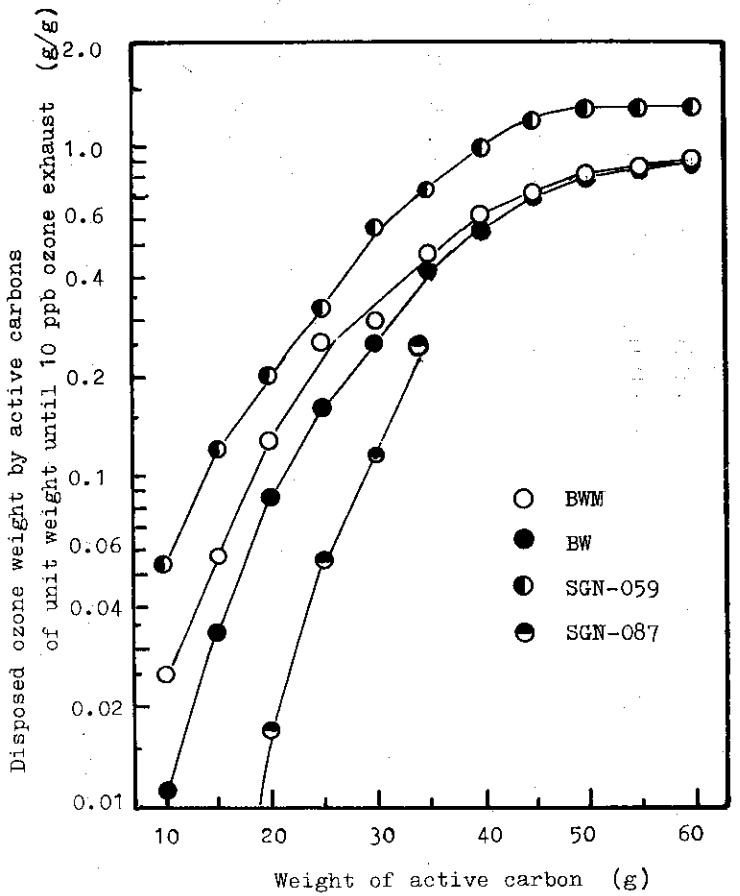


Fig.6.10

O_3 weight disposed by a unit weight of active carbons, until 10ppd O_3 exhaust as a function of the weight of various active carbons.

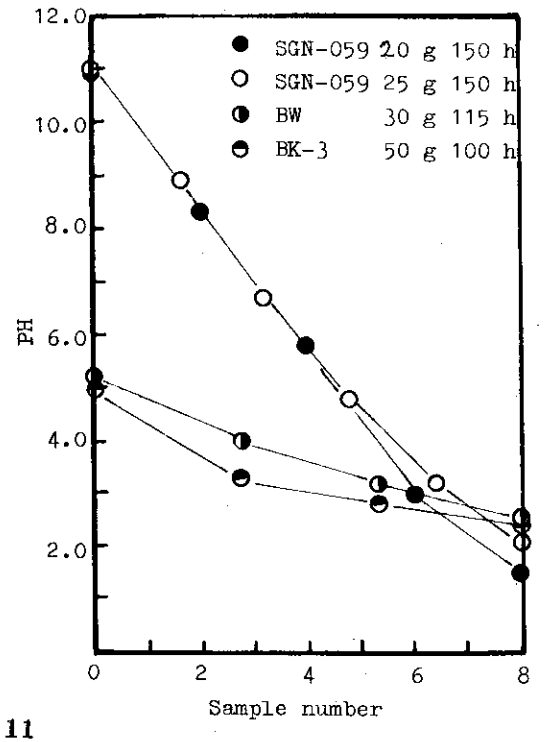


Fig.6.11

Dependence of PH of the aqueous solution extracted from O_3 treated active carbons on the position of active carbon layers. Sample number O denotes the control sample, and numbers denote the position of active carbon layers in sequence from an exit to an entrance of the air containing O_3 and NO_2.

の詳細は不明であるが，オゾン排出濃度が1ppm 前後になった所で，排出ガスをドレーゲル検知管CH−294（$NO+NO_2$）−0.5／a および CH_s−300（NO_2）0.5／a で測定した所，いずれの場合でも0.5ppm 以下であり，NO_2 もオゾンと共に十分処理されていることを示している。

6.5 オゾンおよびNO_2の処理後の活性炭の変化

活性炭によるオゾンおよび NO_2 の処理の機構につき知見をうるために，処理管に充填する活性炭を一定量ずつグラスウールにより分離充填し，十分にオゾン等を流通した後に，分離した各層の活性炭を取り出し，その状態の層による相違を測定した。測定は次の三つの方法により行った。 1.水に可溶成分のPHの測定。 2.処理後の活性炭の熱重量変化と表面積の測定。 3.処理後の活性炭から室温および加熱して脱気するガスの組成の測定。

6.5.1 PHの変化

分離してある各活性炭層からそれぞれ1gの試料を取り出し，それぞれを10gの蒸溜水中でその可溶成分を抽出し，その水溶液のPHを測定した。PHの値は蒸溜水に活性炭を沈めてから約30分後に一定値を示す。したがって40分後の値を使用した。

結果の一例をFig. 6.11 に示す。Fig. 6.11 の横軸の数字は，0は Control 試料で番号の若い試料が処理管の排出口に充填されたもので，以下番号と共にオゾン等を含む空気の流入口に近いことを示している。活性炭の種類，使用した充填活性炭の全重量，通気時間はFig. 6.11 中に示した。

白鷺SGN−059 の Control 試料から抽出した水溶液のPHは11でありアルカリ性である。オゾン等の処理により空気の流入口に近いものほどそのPH値は低くなり，最上層試料はPH2と相当強い酸性を示す。

またセカードBWおよびBK−3はその Control 試料はPH5付近で弱酸性であるが，これも流入口に近い試料ほどPH値は低下している。

Fig. 6.11 の縦軸をこれら水溶液中の水素イオン濃度 C_{H^+} に変換してFig. 6.12 に示した。この図からBK−3以外は C_{H^+} の値が層の位置に対し下層に向って指数関数的に増加している。

6.4で述べたように，これら活性炭はオゾンと共に NO_2 も十分処理しており，Fig. 6.12 の下層の活性炭から抽出される成分は NO_2 であろうと考えられる。また水素イオン濃度が排出口から下層にかけて指数関数的に増加していることは，活性炭がその各層を流れる NO_2 濃度に比例して，比較的強く NO_2 を吸着するものと考えられる。

Fig. 6.13 は白鷺SGN−059，セカードBWおよびBWMのそれぞれ60gr を5gずつ12層に分離し，図中に示したように長時間オゾンおよび NO_2 を処理した場合，各層ごとの活性炭1gから10gの蒸溜水で可溶成分を抽出しPHを測定した結果を示したものである。

Fig. 6.13 のPH変化はFig. 6.11 に示した例と若干異り，上層では C_{H^+} の対数が層の厚さに比例しているが，試料番号7以下の下層でのPH変化は小さく，ほぼ一定値に近づいており，これら下層の活性炭はほぼ NO_2 を飽和吸着しているものと考えられる。

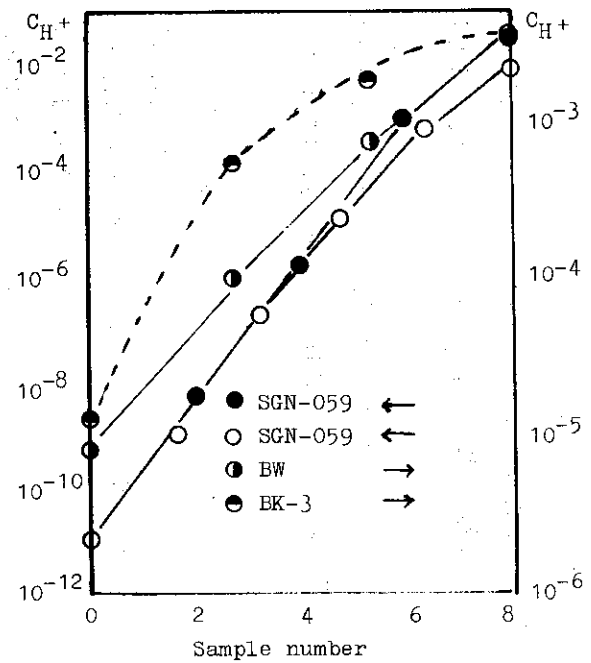


Fig.6.12
Rewriting curves of Fig.6.11 by hydrogen ion concentration instead of PH.

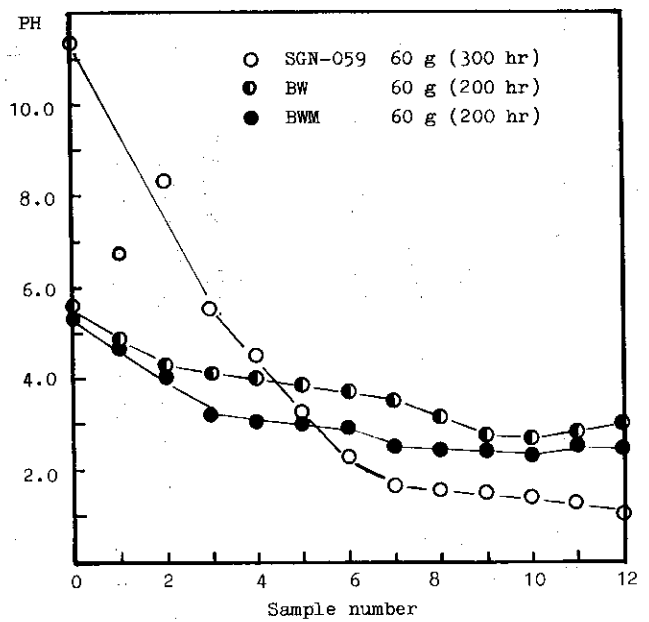


Fig.6.13
Dependence of PH of the aqueous solution extracted by water from O_3 treated active carbons on the position of active carbon layers.
Sample number O denotes the control sample, and sample numbers denots the position of active carbon layers in sequence from an exit to an entrance of the air eontaining O_3 and NO_2.

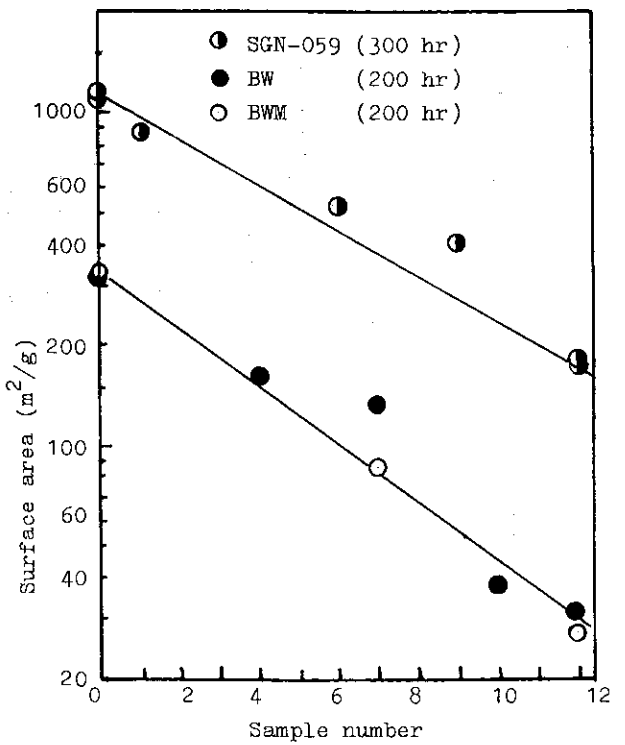


Fig.6.14
Dependence of the surface area variations of the active carbons treated by O_3 and NO_2 on the position of active carbon layers.
Sample numbers denote the posttion of the active carbon layers same as shown in Fig.6.13.

6.5.2　熱重量変化および表面積の変化

6.5.1のFig. 6.13 でPH測定した各試料の一部を500mgずつとり，熱天秤による重量変化およびBET法による表面積を測定した。

各試料重量は加熱脱気により200°C付近までは除々に減少し，200°C～350°C の範囲ではほとんど重量減少がなく300°C における2.5時間脱気で5%の重量減少が認められた。350°C 以上加熱するとその重量減少が著しい。室温で2.5時間脱気したものと300°C で2.5時間脱気したものでは，BET法により測定した表面積は単位重量当り5%の増加が加熱脱気の場合に見られる。

Fig. 6.14 は各試料を2.5時間室温脱気したものについてのBET法による表面積測定結果であり，横軸はFig. 6.13 と同じく0は Control 試料で試料番号が高いほど下層の試料である。点は若干ばらついているが，表面積は各試料について下層になるほど指数関数的に減少している。室温脱気，加熱脱気による表面積の変化が重量減少による増加しか示さないことは，加熱脱気によっても表面積が増加しないわけで，オゾン，NO_2 等の処理による表面積の減少は不可逆的なものであることを示し，加熱脱気等で処理後の活性炭の処理能力が再成しえないことと一致する。

これら表面積のオゾン等による処理による減少は，オゾン等により活性炭の活性部分が酸化消費され，平滑な表面になると考えられる。さらにBWおよびBWMについては試料番号7以上の試料は明らかに灰色になっており，表面の活性炭部分が消失していることを示している。

6.5.3　オゾン等の処理後の活性炭から脱気するガス

オゾン等を処理することにより活性炭中に含まれる水に可溶成分のPHが6.5.1で示したように低下するが，その成分につき知見をうるため，Fig. 6.13 に使用した3種類の活性炭試料からそれぞれ試料番号0，1，4，8，10，11，12の各試料7種類をそれぞれ300mgずつ質量分析計用試料フラスコにとり，その組成を質量分析計で測定した。

(1)　室温脱気。　先ずフラスコ中を排気系の真空度で10^{-3} torr 程度になるまで約10分間脱気した後，別に10^{-6} torr迄脱気してある3ℓの試料溜へ室温で試料から脱気するガスを拡散し，その組成を質量分析計で測定した。この場合拡散して来るガスの総量は10分間の脱気中にも散逸しているため測定しても意味がないと考えられるが，その組成が活性炭層によりどう変化しているかを知ることが出来る。

白鷺SGN－059およびセカードBWMについて，それぞれから室温脱気したガスの組成の測定結果を%でTable 6.7に示す。Table 6.7の試料番号はPH測定のFig. 6.13 と同じである。

オゾン等に触れていない Control 試料の主成分は，水蒸気でありわずかに炭酸ガスおよびBWM試料については NO が認められる。炭酸ガス，NO等はこれら活性炭の焼成時に吸着していたものと思われる。Table 6.7 から白鷺SGNについては，オゾン等を処理した試料は水蒸気の相対比が下り，炭酸ガス，NOが下層のものほど相対比が上昇し，No. 10 以下の試料でNO_2 が0.1% 以上の組成を持つことが明らかである。以上から活性炭がオゾンに接触し，酸化されて炭酸ガスとなり，そのまま吸着され，NO_2 は吸着されるが脱気の際に活

Table 6.7.

Composition of Main Desorped Gases from Ozone Disposed Active Carbons at Room Temperature

	Gases \ Sample No.	0	1	4	8	10	11	12
SGN-059	H_2O	95	92.5	78.8	78.0	65.4	66.1	62.0
	CO_2	2.84	7.41	20.1	10.9	17.2	16.4	23.7
	NO	---	0.09	0.51	1.16	5.20	15.1	12.6
	NO_2	---	---	0.0038	0.0102	0.122	0.151	0.214
BWM	H_2O	97.0	84.1	39.1	23.6	29.4	15.9	28.2
	CO_2	2.63	11.1	55.7	52.9	45.7	76.0	47.1
	NO	0.078	0.068	2.01	19.1	18.5	8.0	21.1
	NO_2	---	---	0.023	0.126	0.096	---	0.197

性炭により還元されＮＯとして脱気して来ると考えられる。水蒸気の相対比が低下しているがオゾン等を含む空気の流通により乾燥したとは考えにくく，他の組成のガスの吸着量増加で相対的に低下したものと考えられる。

セカードＢＷＭの結果も傾向は白鷺ＳＧＮ－０５９と同様である。ただ水蒸気の相対量が白鷺試料に比し低下しているが，シリカアルミナゲルに含まれる水分は室温脱気では十分に発生しないためと考えられる。

(2) 加熱脱気。 上記試料の室温脱気ガス測定後，10^{-5} torr程度の真空度で室温において約４０分間排気する。一方３ℓの試料溜は別に1×10^{-6}torr迄排気し，前記室温脱気した活性炭をバーナーで加熱し，脱気して来るガスを試料溜へ拡散させる。試料溜中のガスの圧力はＭＫＳ，Baratron Pressuve Meter ９０×Ｒで測定し，圧力の上昇が止まるまでバーナー加熱をつづける。圧力の上昇が止った所でバーナー加熱を中止し圧力を読み，試料溜の圧力を所定の圧力迄排気した後質量分析計でガス組成を分析する。以上の方法で得られた活性炭１ｇ当りの全ガス量およびその組成の試料番号毎のガス量を，白鷺ＳＧＮ－０５９，セカードＢＷＭおよびセカードＢＷについてそれぞれＦｉｇ．6.15 からＦｉｇ．6.17 迄に示す。ガスの主成分はＴａｂｌｅ6.7 に示した室温脱気の場合と変らない。各図中のＴｏｔａｌ は全ガス量で×印で示している。また△および▲はそれぞれＮＯおよびNO_2 の量を示すが，十倍に拡大して示してある。

Ｆｉｇ．6.15の白鷺ＳＧＮ－０５９では下層に向ってガス総量，水蒸気，炭酸ガスの量はほぼ平行して指数関数的に増加している。一酸化炭素の量は各層によりほとんど変化せず，やや下層に向って増加している。ＮＯの量はガス総量の増加に比しはるかに勾配が大きく，NO_2 は NO よりさらに勾配が急である。加熱脱気するガスはいずれも活性炭に強く化学吸着しているか，または強く吸収されているガスと考えられるが，水蒸気も下層ほど多く含まれ，オゾンにより酸化された活性炭からの生成物と考えられる炭酸ガスの量とほぼ同じ勾配で増加している。ＮＯは試料番号１０，１１，１２でやや勾配が下っているが，NO_2の量を加えるとほぼ直線になる。 NO_2の量を加えるとほぼ直線になる。NO_2の曲線が試料番号８以後でするどい立ち上りをしていることを考慮すると，ほとんどの NO_2は活性炭にそのまま吸着されており，活性炭の加熱により NO_2 が活性炭に還元されＮＯとして脱気し，試料番号８以下はNO_2を還元する活性炭の活性が低下しているために NO_2 として，一部脱気してくると考えられる。以上の結果はＰＨ測定の結果をも説明することが出来る。

Ｆｉｇ．6.16 およびＦｉｇ．6.17はほぼ傾向が同じであり，Ｆｉｇ．6.15と比較すると，加熱脱気ガス総量，水蒸気，炭酸ガスの量の下層に向けての増加量の勾配はいずれもＦｉｇ．6.16 Ｆｉｇ．6.17はＦｉｇ．6.15 よりゆるい。このことはセカードに分散している活性炭がオゾンにより酸化され炭酸ガスを生成するが，残った活性炭およびセカードの主成分であるシリカアルミナゲルは水蒸気および炭酸ガスを強く吸着する吸着点が少いことを示している。一方Ｆｉｇ．6.16 および１７の試料番号８，１０，１１および１２から加熱脱気する NO_2 の量はＦｉｇ．6.１５のそれより著しく多いことを示しており，そのＮＯとの比も非常に大きい。これはセカードの場合オゾンによる酸化によって活性炭部分が消費され，NO_2 を還元する活性炭の活性点が非常に減少していること。またNO_2 はシリカアルミナゲルにも強く吸着または吸収されていることを示すと考えられる。Ｆｉｇ．6.16および１７のＮＯおよび NO_2の量の和はＦｉｇ．

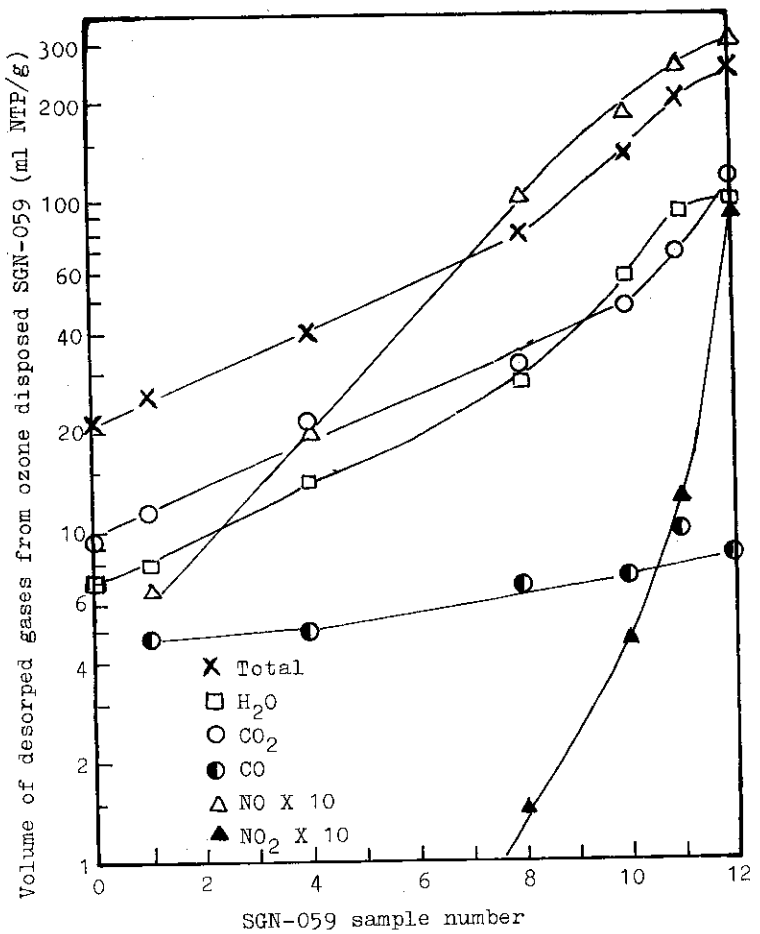


Fig.6.15

Dependence of desorped gas quantities from O_3 and NO_2 treated active carbon SGN−059 by baking on the position of active carbon carbon layers.
Sample numbers denote the position of the active carbon layers same as shown in Fig.6.13.

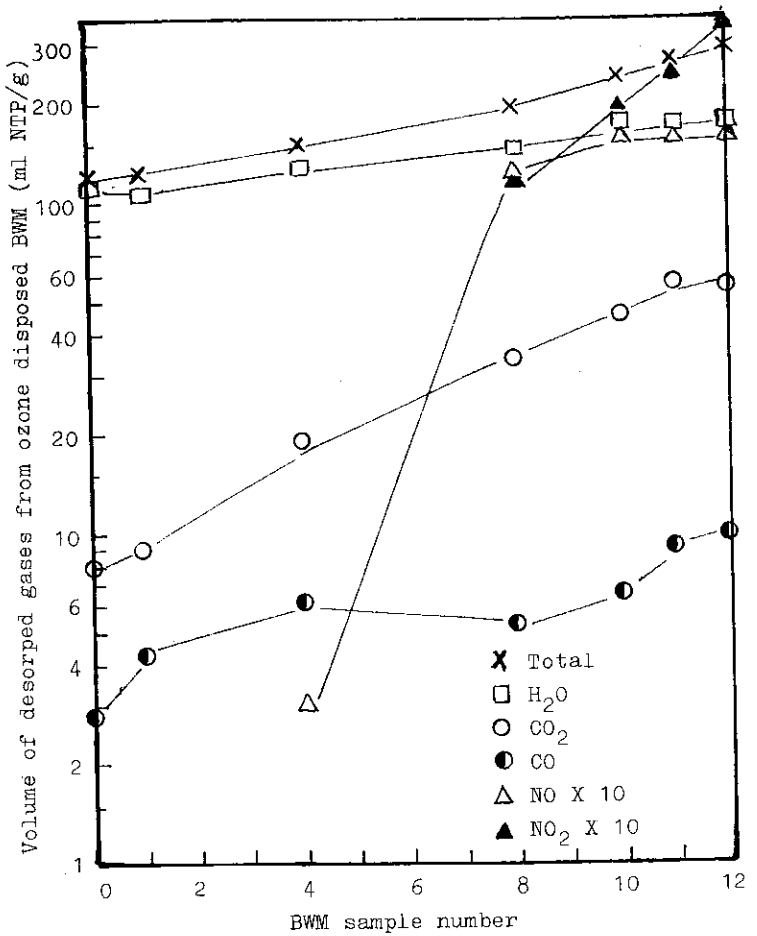


Fig.6.16

Dependence of desorped gas quantities from O_3 and NO_2 treated active carbon Sekado-BWM by baking on the position of active carbon layers.
Sample numbers denote the position of the active carbon layers same as shown in Fig.6.13.

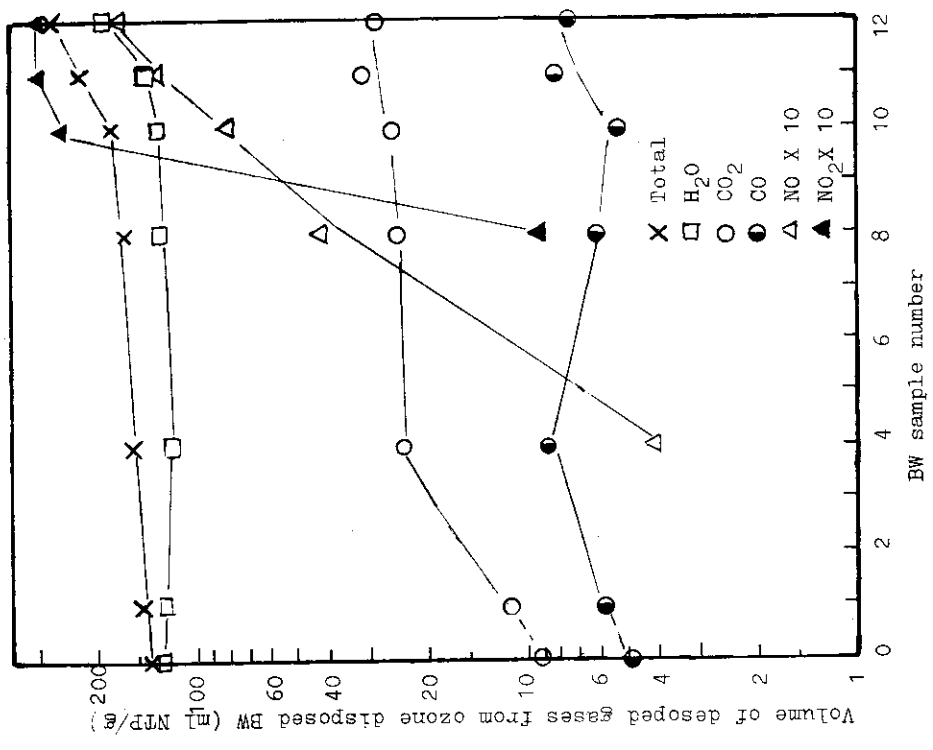


Fig.6.17

Dependence of desorped gas quantities from O_3 and NO_2 treated active carbon Sekado-BW by baking on the position of active carbon layers. Sample numbers denote the position of the active carbon layers same as shown in Fig.6.13.

6.13 のセカードの場合のＰＨの測定結果をよく説明する。

以上を総合すると，活性炭はオゾンにより酸化され，生成した炭酸ガスの一部は強く吸着されている。但しセカードの場合は生成二酸化炭素を強く吸着する吸着活性点が減少している。また NO_2 は活性炭によく吸着されると共にセカードの場合はシリカアルミナゲルにも吸着または吸収される。NO_2 は層の下のものほど，層の位置に対して指数関数的に蓄積されており，流通空気中の NO_2 の濃度に比例してよく吸着されることが明らかとなった。

6.6 オゾンによる活性炭の突燃または爆轟について

6.5.1のＦｉｇ．6.13に使用した活性炭試料を各３００mgパイレックスガラス製試験管にとり，それぞれを空気中で外部から加熱し，突燃等の試験を行った。試料番号はＦｉｇ．6.13と同じで０は Control １から１２迄の各試料番号は大きい数ほど下層の試料を示す。

SGN－059 については，試料番号１０，１１，１２は約１００°C（熱電対での温度）で突燃現象を起しはね上り試験管底に残った活性炭は赤熱する。加熱を止めるともとの黒色にもどる。試料番号６，７，８，９はそれぞれ約１００°C まで加熱されると突燃現象を起すが残った活性炭は赤熱しない。試料番号５より上部のものは見掛上ほとんど変化がない。

セカードＢＷおよびＢＷＭは，いずれも試料番号７から１２迄は番号の大きいほど灰色に変色しており，加熱しても突燃せず静かに動きまわり，表面が白色に変化する。そのうち試料番号８から１２迄は赤かっ色の NO_2 ガスが発生する。試料番号６および７は赤かっ色のガスは見られないが NO_2 の臭気を発する。試料番号５および６は加熱により黒灰色に変色する。試料番号４より上層の試料は変色せず，見掛上変化しない。

以上の試験は定性的なもので，オゾン等を処理した活性炭の突燃現象のしきい値等を明らかにするものではないが，単味の活性炭白鷺 SGN－０５９はオゾンと反応し，その表面積が減少しているにもかかわらず，オゾンを吸着する活性点を残し，わずかな衝撃または加熱により突燃現象が起る恐れがあることが明らかとなった。一方セカードはオゾンに曝されることにより灰化し，強熱しても突燃現象が起らないことが明らかとなった。

白鷺SGN－０５９の突熱現象につきさらに知見を得るために，オゾン処理の前後および突燃を起した活性炭についての赤外吸収スペクトルを測定した。

試料は活性炭1.2mgを微粉化し，臭化カリウム５００mgと共にメノウ乳鉢で十分粉砕混合し，油圧材により直径２５mm の円板に調製した。Control 試料についての測定結果をFig. 6.18に示す。このスペクトルから吸着水にもとずく弱い吸収率以外には顕著な吸収帯は認められない。Ｆｉｇ．6.19にＦｉｇ．6.13の試料番号１２の活性炭についての測定結果を示す。この場合ＫＢｒ錠剤調製時の突燃をさけるために，先ず粗粉試料から錠剤を作成した後，磨砕して測定用錠剤を作成する注意をはらった。Ｆｉｇ．6.19から，６００ cm^{-1}付近，1.６３０ cm^{-1} および3.４００ cm^{-1}付近に示される水による吸収帯以外に，C＝０（1.７１０ cm^{-1} および C＝０（1.２２５ cm^{-1}）結合を含む吸光種による吸収帯が見られ，最も顕著な吸収は1.３８５ cm^{-1}に表れた強く鋭どい吸収帯で，これは吸着された－NO_2によると考えられる。

突熱現象は偶発的で予測が困難であり同一試料で突燃前後の赤外吸収スペクトルの変化を測定しえなかった。ただ上記スペクトル測定試料と同バッチで，Ｆｉｇ．6.１３の試料番号１１の試料が質量分析準備中に突燃を起したので，突燃後の残った試料に

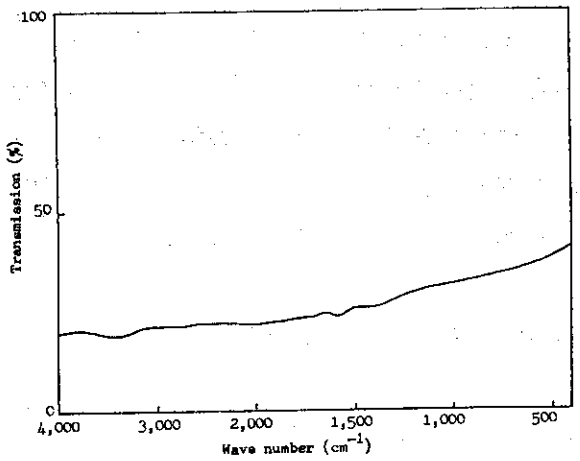


Fig.6.18 I.R. spectrum of untreated active carbon SGM-059.

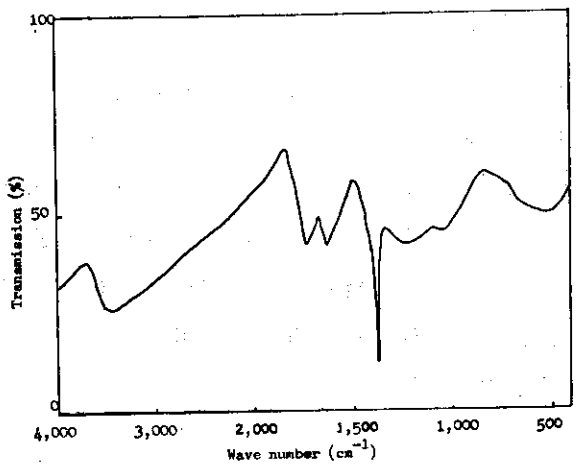


Fig.6.19 I.R. spectrum of active carbon SGN-059 treated by the air containing O_3 and NO_2. Reference: untreated active carbon.

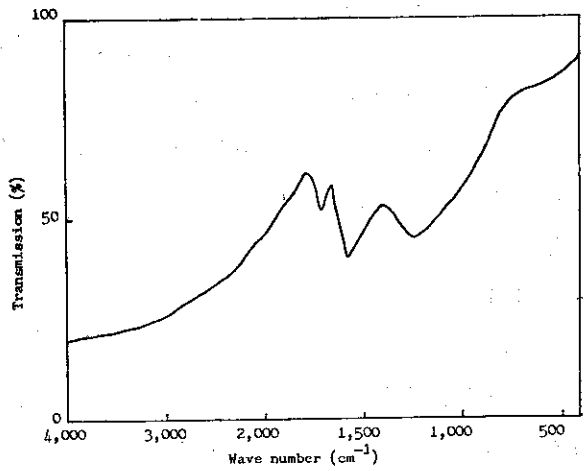


Fig.6.20 I.R. spectrum of active carbon SGN-059 after deflagration with ozone. Reference: untreated active carbon.

つき上記と同様な測定を行った。結果をFig. 6.20に示す。Fig. 6.20をFig. 6.19と直接比較は行えないが，突然により吸着$-NO_2$および水の吸収量がほとんど完全に消失したことが判った。またC－O吸収帯の変化はほとんどないが，C＝O吸収帯については1,740 cm^{-1}が弱くなり，1,570 cm^{-1}に新たな吸収帯が表れており，突燃現象が単にNO_2，H_2Oの脱着をもたらすだけでなく，吸着Siteの激しい化学変化を伴なっていることを示しているものと思われる。

以上によっても突燃現象の機構は明らかではないが，活性炭に還元されずに吸着されているオゾンが，加熱等の刺戟により，活性炭表面を移動して突然炭素と反応し，連鎖的に燃焼を起すと想像される。一方セカードはオゾンにより活性炭部分がおだやかに燃焼して炭酸ガスとなって減少することにより，吸着されているNO_2を還元しうる活性点も減少することはFig. 6.16およびFig. 6.17でも明らかである。したがって炭素と未反応のオゾンがたとえ吸着されていても，反応すべき活性点が分散しており，連鎖反応の連鎖が短いことにより突燃に至らないと考えられる。

6.7 オゾンおよび二酸化窒素処理法の評価

以上処理法に関する実験から，燃焼法を含めて次の評価がなされた。

6.7.1 燃焼法について

燃焼法は実験を行わなかったが，450°C程度の加熱では，オゾンと高熱部の接触時間が十分長い必要があり，装置が大きくなることが考えられる。また燃焼法だけでオゾン排出濃度を10ppb以下にすることは困難が予想される。一方同時に発生するNO_2については除去効果は全く期待しえないばかりでなくかえって増加することが考えられ，他の方法との併用を考えなければならない。

さらに高線量率加速器の運転に判い，発生する有毒ガスの除去という観点からは，その運転に先立って除去装置を作動させねばならず，長期連続運転を行わない当研究所での使用には大きな不便と燃料の無駄が避けられない。したがって加速器を連続運転しうる工業的な使用方法としては検討する余地があるが，本目的に対しては本方法は不適当と考えねばならない。

6.7.2 水洗法

すでに6.2.5に述べたように，オゾン排出濃度を水洗法だけで10ppb以下に保つことは，構造的な検討を十分行う必要がある。また水処理後の排水の問題も検討せねばならない。オゾンが連続的に発生する場合には排水浄化等に積極的に使用することも考えられるが，今回の目的には適当でないと結論せざるをえない。

6.7.3 二酸化マンガン処理法

6.3に述べたように，二酸化マンガンは活性炭法と同様にオゾンおよびNO_2をよく処理することが明らかとなった。但しその重量当りのオゾン処理量は排出オゾン濃度10ppbに限ると活性炭の処理量の1／50程度であり，さらに使用後の二酸化マンガンの廃棄の問題も活性

炭に比較して困難が予想される。

また文献によると二酸化マンガンもまた爆発の危険があるといわれ，必ずしも安全な処理剤と考えられない。

二酸化マンガンによるオゾンの処理機構は明らかではないが，適当な担体に配合した場合には活性炭同様の効果が予想しうる。但し現状においては活性炭に劣ると考えねばならない。

6.7.4 活性炭法

6.4で述べたように活性炭のオゾンおよび二酸化窒素の処理効率は非常に高く，その粒度にもよるが，たとえば白鷺SGN−059はオゾン排出濃度を10ppbという状態を保ちながら，流速を空塔速度約30 cm／secにすることにより自重の1.5倍の処理能力がある。但し250〜300ppmという低濃度オゾンでも長時間処理後には突燃の可能性があることも判明した。

一方シリカアルミナゲル中に重量で20％粉状活性炭を配合したセカードBWおよびBWMは，300ppm迄の濃度のオゾンではゆるやかに燃焼して活性炭を消費するために突燃現象が表れないことも明らかとなった。実験からシリカアルミナゲル中20％の活性炭量でオゾンは自重の9割前後を還元しており，活性炭重量当りでは，自重の4.5倍のオゾンを処理する結果が得られた。このことは1原子の炭素が1分子以上のオゾンを処理していることとなり，活性炭のオゾン処理機構は次のように考えられ，1原子の炭素は2分子のオゾンと反応し1分子の炭酸ガスと2分子の酸素になることが考えられる。

$$C + 2O_3 = CO_2 + 2O_2 \qquad (6-3)$$

したがってセカードBWおよびBWMは有効炭素が単味の活性炭よりはるかに多い比率となり，非常に高能率なオゾン処理剤であると結論しうる。またシリカアルミナゲルが担体として強く保持しているため活性炭単味の場合に起る粉化が起らないことも有利であると考えられる。

以上から本目的のオゾンおよび二酸化窒素の処理装置はセカードBWMを主体に考えてゆくこととした。

6.8 圧損の測定

実際に使用する活性炭によるオゾン処理槽の送風器の規模を決定するために，主として使用するセカードBWMおよび補助的に使用する可能性のある白鷺SGN−059の圧力損失の空塔速度による変化を測定した。

6.8.1 圧損測定装置

装置はFig. 6.21に示したような構成で測定を行った。処理管は管壁の影響を少くするため内径50mmφのパイレックスガラス管に図のような側管を溶接して使用した。活性炭は上下をグラスウールでおさえ重量を測定して充塡した。

コンプレッサーは東京電気特器KKのキャビネット式BY−3型を使用した。コンプレッサーの最初使用圧力は10Kg／cm^{2}で空気発生量は150ℓ／minである。

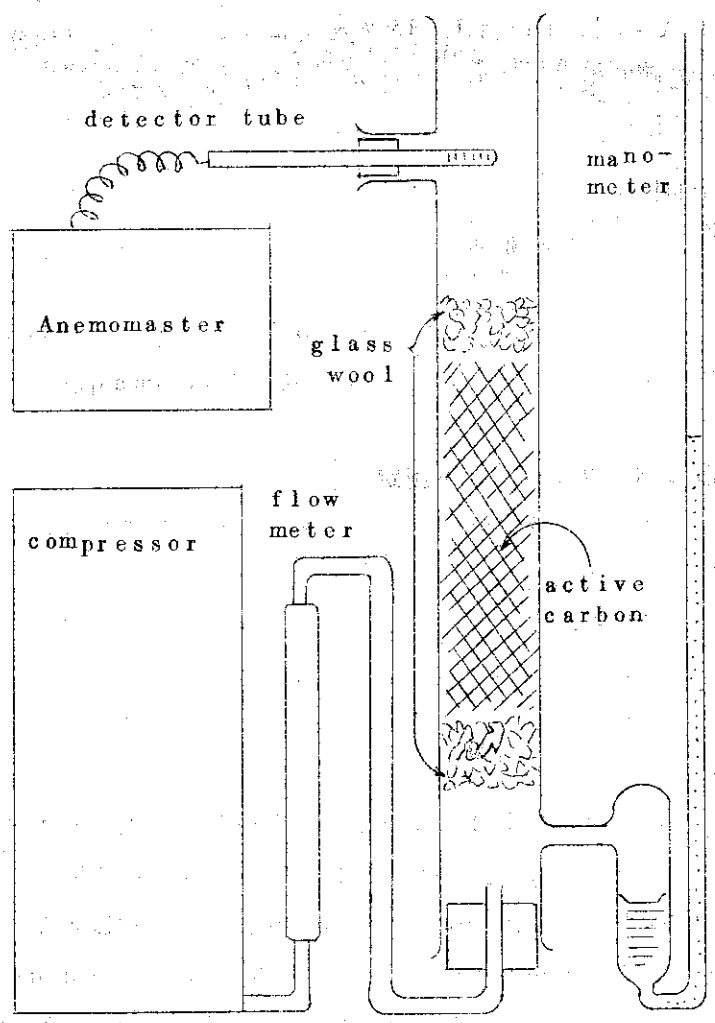


Fig. 6.21 Schematic diagram of apparatus for measurement of pressure drop by active carbons.

流量計は草野科学器械製作所フロートメーターF・3/8−14−150を使用した。これにより3ℓ/min から65ℓ/minの範囲の流速が測定可能である。また上部の処理管の側管から日本科学工業KK Model A−11/11−1111アネモメーターを挿入し風速分布を測定した。アネモメーターの風速測定範囲は5cm/sec ～ 40m/secである。活性炭への空気流入部分の圧力はFig. 6.21に示した水を使用したマノメーターを自製し使用した。

6.8.2 結 果

空気の流速は10ℓ/minから50ℓ/min の範囲で行ったが，アネモメーターによる測定では処理管断面積にわたっての空気の風速は均一でなく，全流速にわたって20%程度の不均一さがある。これは実際のオゾン処理槽内の活性炭の寿命を支配すると考えられ，処理槽の構成の参考になると共に，排出口のモニタリングの必要性を示す。

圧損と流速および空塔速度の関係をFig. 6.22に示す。空塔速度は流速から換算したものである。Fig. 6.22から圧損は空塔速度が増加すると空塔速度に比例せず高くなる傾向がある。

以上の結果から空塔速度30cm/secにおいてはBWMについては60cmの層高で約600mmaq 以下，SGN−059では同じく60cm 層高で400mmaq以下と考えられる。

6.9 大阪研究所周辺のバックグラウンド測定

大阪研周辺のオゾンのバックグラウンドを光化学スモッグ予報の発令日に測定するためにFig. 6.23に示した大阪研敷地内のモニタリングポイントを6ケ所設定した。

オゾンモニターを台車に積み，電源は研究棟内から引き出し，アネモメーターによる風向，風速，温度の測定およびドレーゲル検知管によるNO_xの測定を合せ行った。

実施は昭和47年8月18日3時26分より4時45分迄の間に行った。

結果をTable 6.8に示す。

オゾン濃度はモニタリングポイント3.においてやや存在を示し1.0～1.5ppb の間にあったが，ほとんど1ppb 以下であった。NO_xは1.および2のモニタリングポイントでかろうじて検出されほぼ100ppbと読めたが他はドレーゲル管では検知しえなかった。

昭和48年3月21日，Thermo−electro Co製 NO_xメーターModel 14・B が入荷し，その検収を兼ねてモニタリングポイント2において測定した結果，NO21ppb，NO_2 32ppbが測定され，NO_xとして50ppb前後のバックグラウンドがあることがわかった。

風向はモニタリングポイント1. 2. および6.が崖近くのため複雑になることも明らかになった。

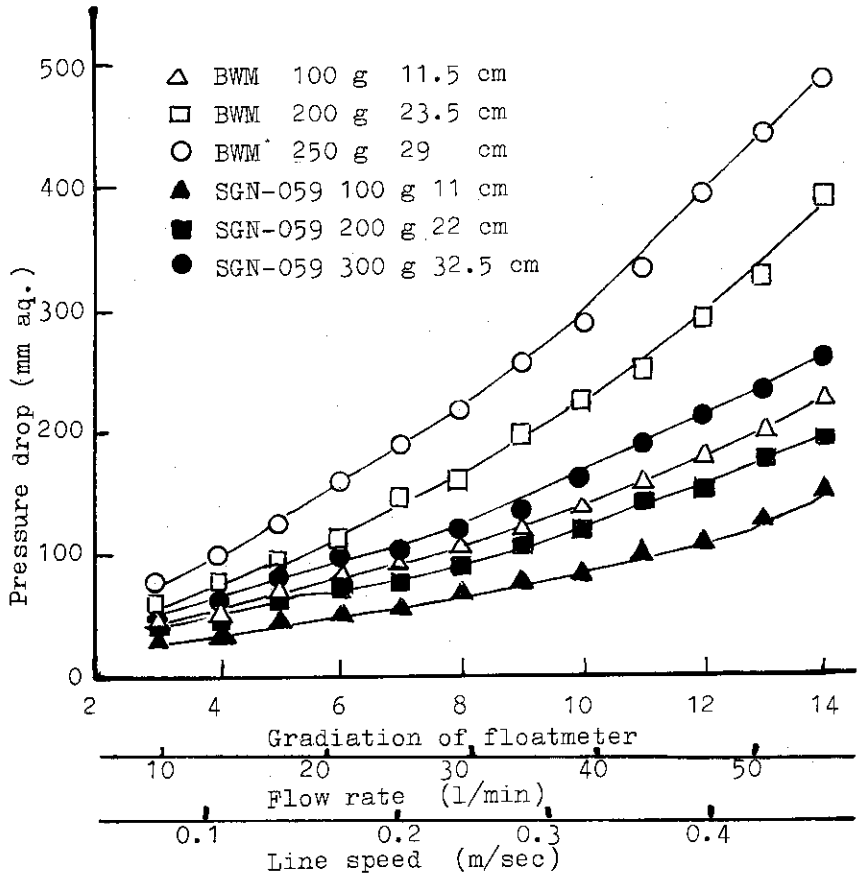
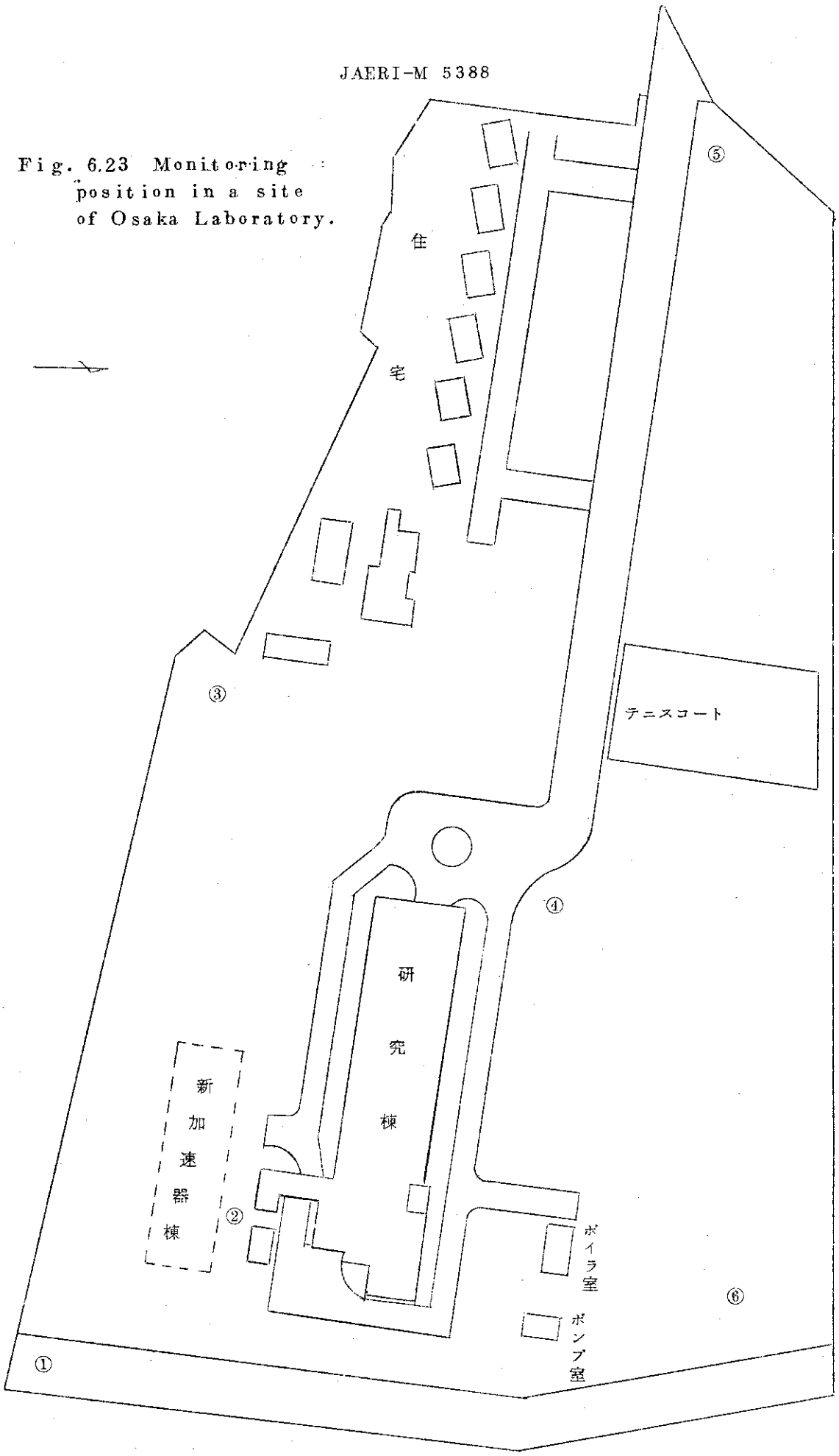


Table 6.8. Results of the monitoring in a site of Osaka Lab.

Monitoring position	Direction of the wind	Velocity of the wind (m/sec.)	Temperature (°C)	Concentration O_3 (ppb)	Concentration NO_x (ppm)
1	NNW	1.0 ~ 3.0	31.3	~ 0.8	~ 0.1
2	W	2.5 ~ 3.5	32.0	0.8 ~ 1.0	~ 0.1
3	W	0.7 ~ 3.2	33.5	1.0 ~ 1.5	~ 0.1
4	W	0.8 ~ 4.8	32.0	< 0.8	~ 0.1
5	W	0.5 ~ 1.8	31.5	< 0.8	~ 0.1
6	WNW	0.5 ~ 4.4	30.6	< 0.8	~ 0.1

Fig. 6.23 Monitoring position in a site of Osaka Laboratory.



7. 高線量率加速器用オゾンおよび窒素酸化物処理装置

以上の実験にもとづきオゾンおよび窒素酸化物の処理装置の仕様を決定した。

装置の構成は次の7部分から成る。

(1) 集気部

(2) フレキシブルダクト

(3) 送風機

(4) 処理槽

(5) スタック

(6) 旋回クレーン

(7) 機器間配管

以上の配置関係をFig. 7.1の構成図によって示す。

処理槽は排出オゾンおよび窒素酸化物濃度を確実に10ppb以下に保つため，またより経済的に活性炭を使用し，その交換を容易にするため二槽に分け，第一槽の入口，第一槽と第二槽の間および排出口において常時モニタリングしうるようにした。また活性炭交換用の旋回クレーンを設置することとした。

Fig. 7.2およびFig. 7.3にこれらの各部分の配置図をそれぞれ，照射室および排気処理室の平面図および立面図により示した。

集気部は高線量率加速器のスキャンナー部の下部に取りつけ，照射された空気が照射室内に漏れるのを防ぐために，照射窓および被照射体を覆う半密閉形とし，コンベアー使用の際は，床面に密着させコンベアートレンチ内から床の中を通るコンベアートレンチを併用し，フレキシブルダクトを使用して排気する。集気部とフレキシブルダクトはマウントにより着脱可能とした。

フレキシブルダクトは加速管部が照射室内移動可能であるため，加速管の移動に併って移動しうるようにしたダクトである。Fig. 7.2およびFig. 7.3に示されたようにフレキシブルダクトは壁内排管に接続されている。

この壁内排管は照射室外でコンベアートレンチから導びかれた二本のコンベアーダクトとダンパー部分で接続され，相互の風量が調節しうるようにした。

送風器は，風圧850mmaq 風量最大10m^3／min（600m^3／hr）のターボブロアーを使用する。使用する電気容量は3相200V で7.5KWである。

処理槽は第1槽，第2槽共に同形のものを使用するが，その断面図をFig. 7.4に示す。Fig. 7.4に示されたように処理槽は外筒と内筒の二重になっており，内筒に活性炭を充填した状態で旋回クレーンを使用して外筒内に設置しうるようになっており，活性炭の交換に当ってはあらかじめ活性炭を充填した予備内筒を，交換すべき内筒と入れ換えて行うようにした。

処理槽外筒の内径は920mmφであり，内筒は920mmφ×700mmH である。内筒底にグラスウールでおさえさらに浮上防止用金網をとりつける。内筒と外筒間の気密はアスベストまたはテフロンのパッキングを使用する。

使用に当っては条件を全く突燃がありえない状態にするが，万一の突燃にそなえ，外筒下部に設定圧力0.5Kg／cm^2のラプチャーディスクを接点付圧力計とともに設置した。

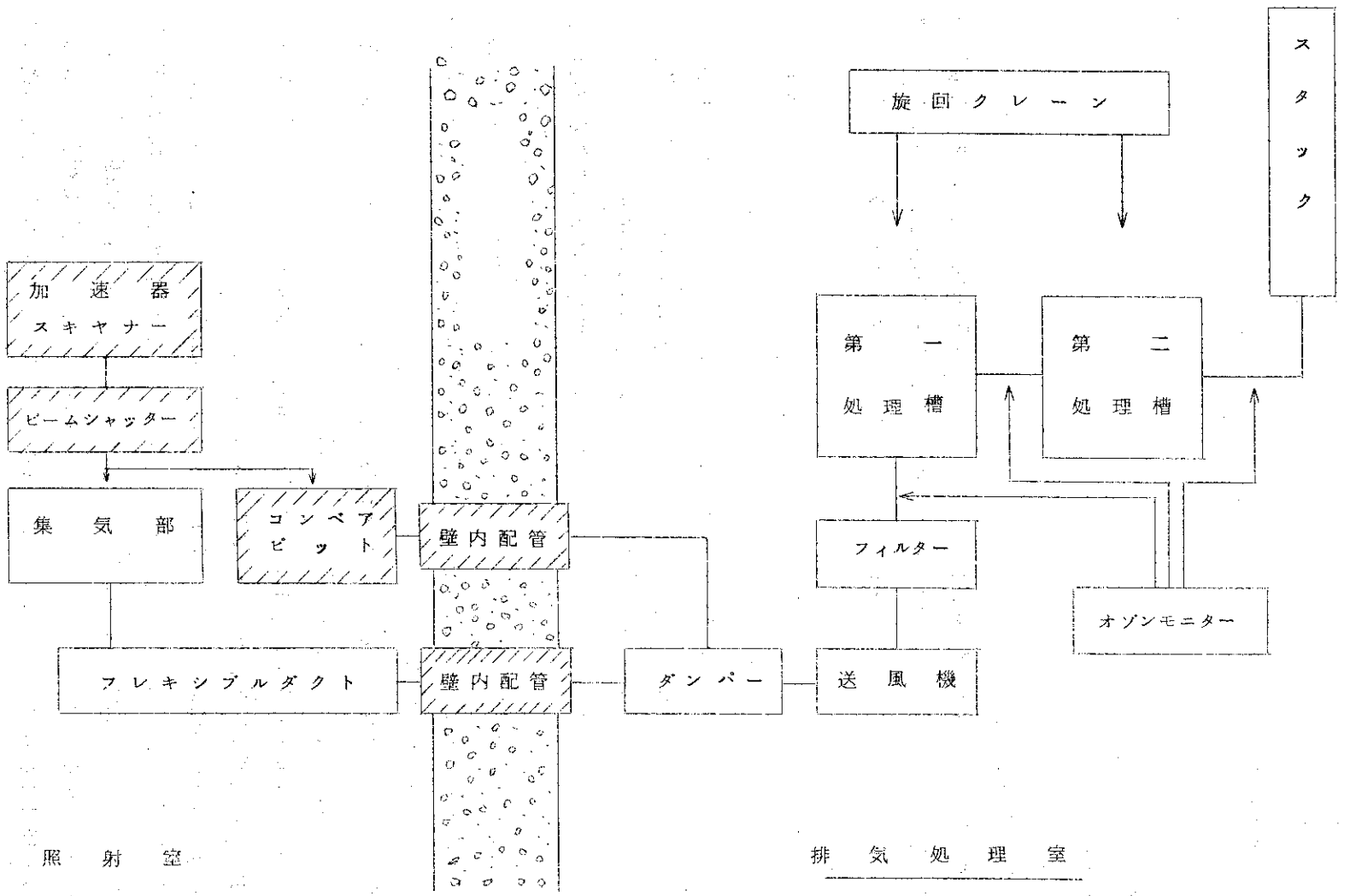


Fig. 7.1 Block diagram of disposal device of ozone and nitrogen oxides.

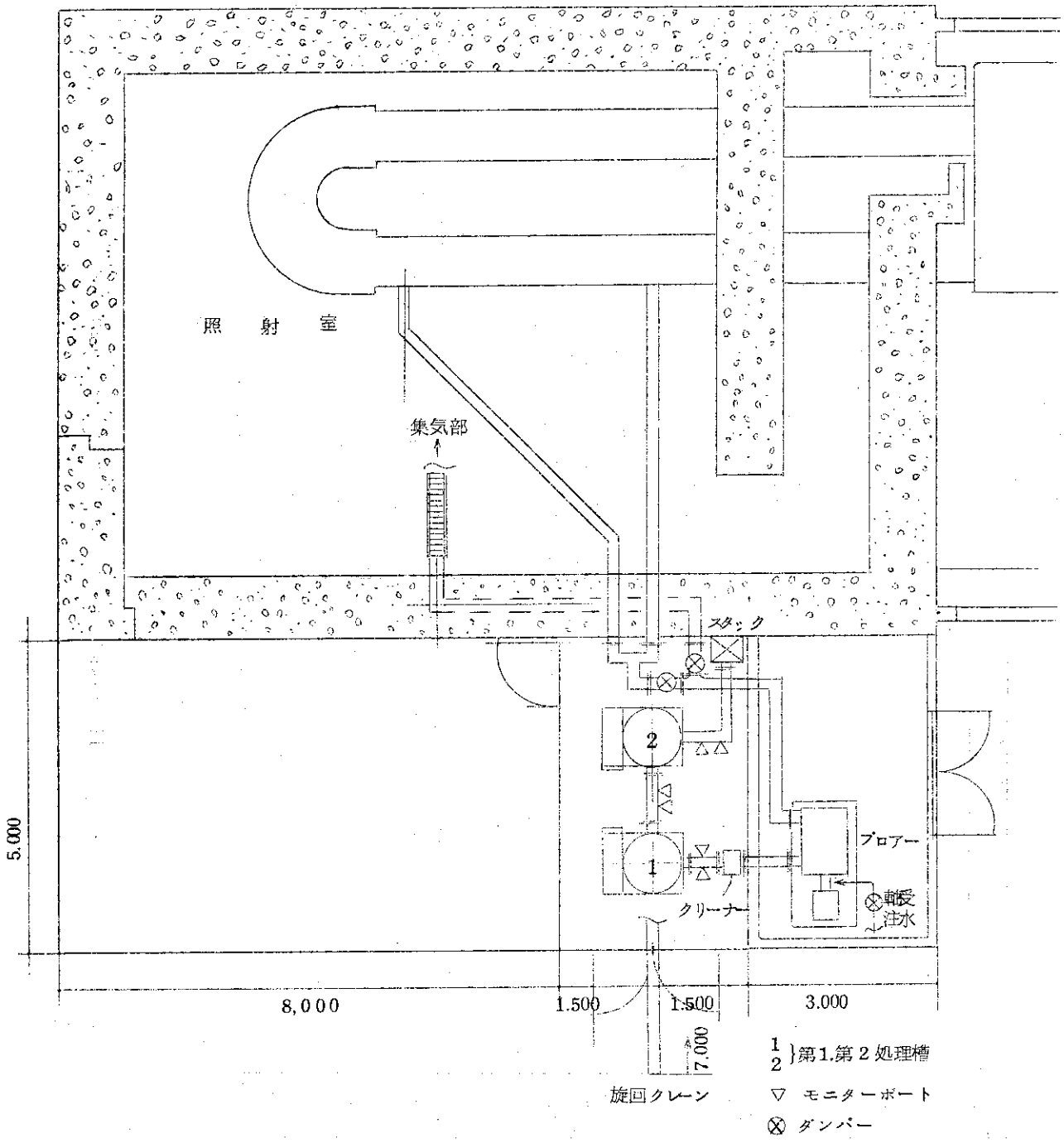


Fig. 7.2 Disposition of the disposal device. Plane figure.

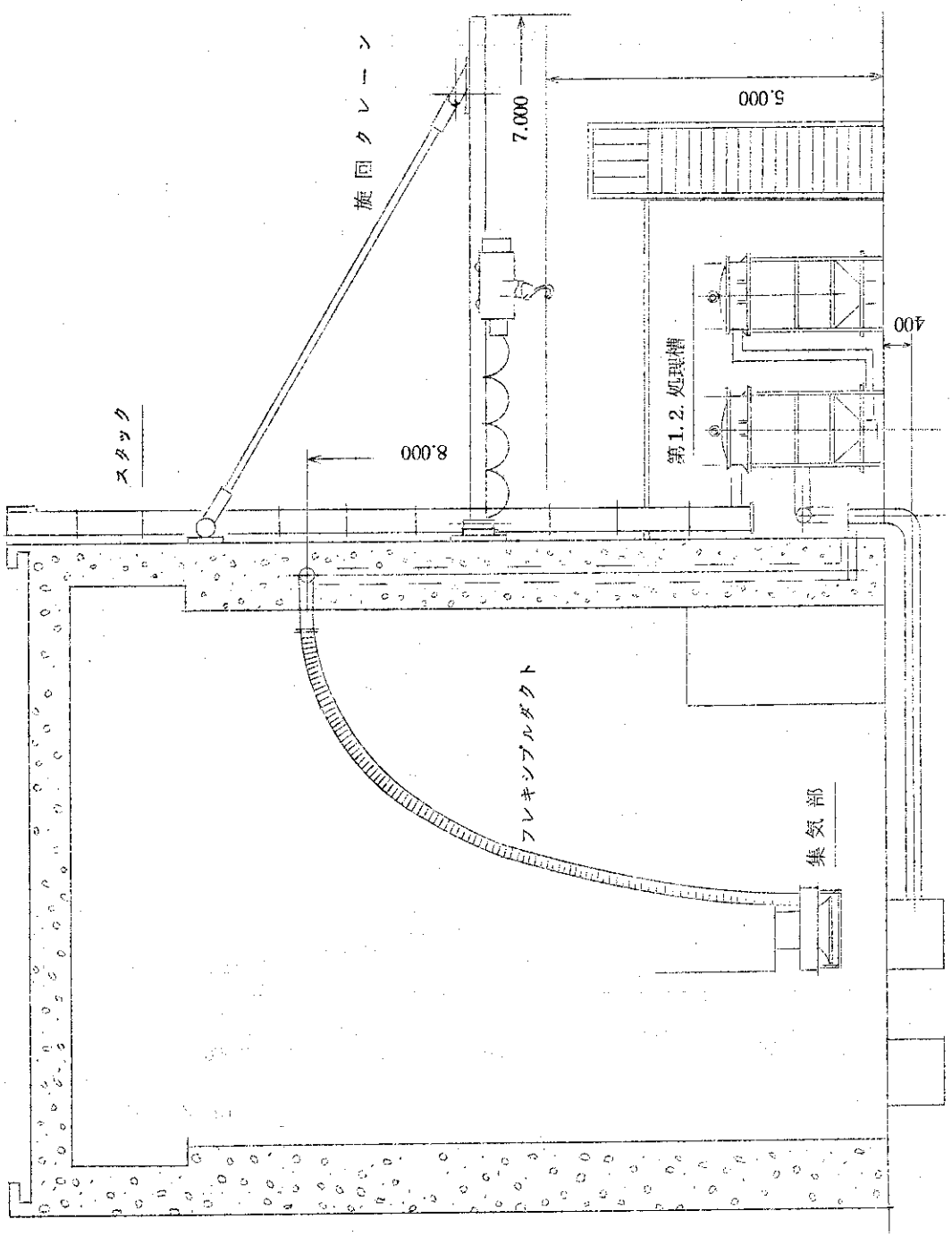


Fig. 7.3 Disposition of the disposal device. Vertical figure.

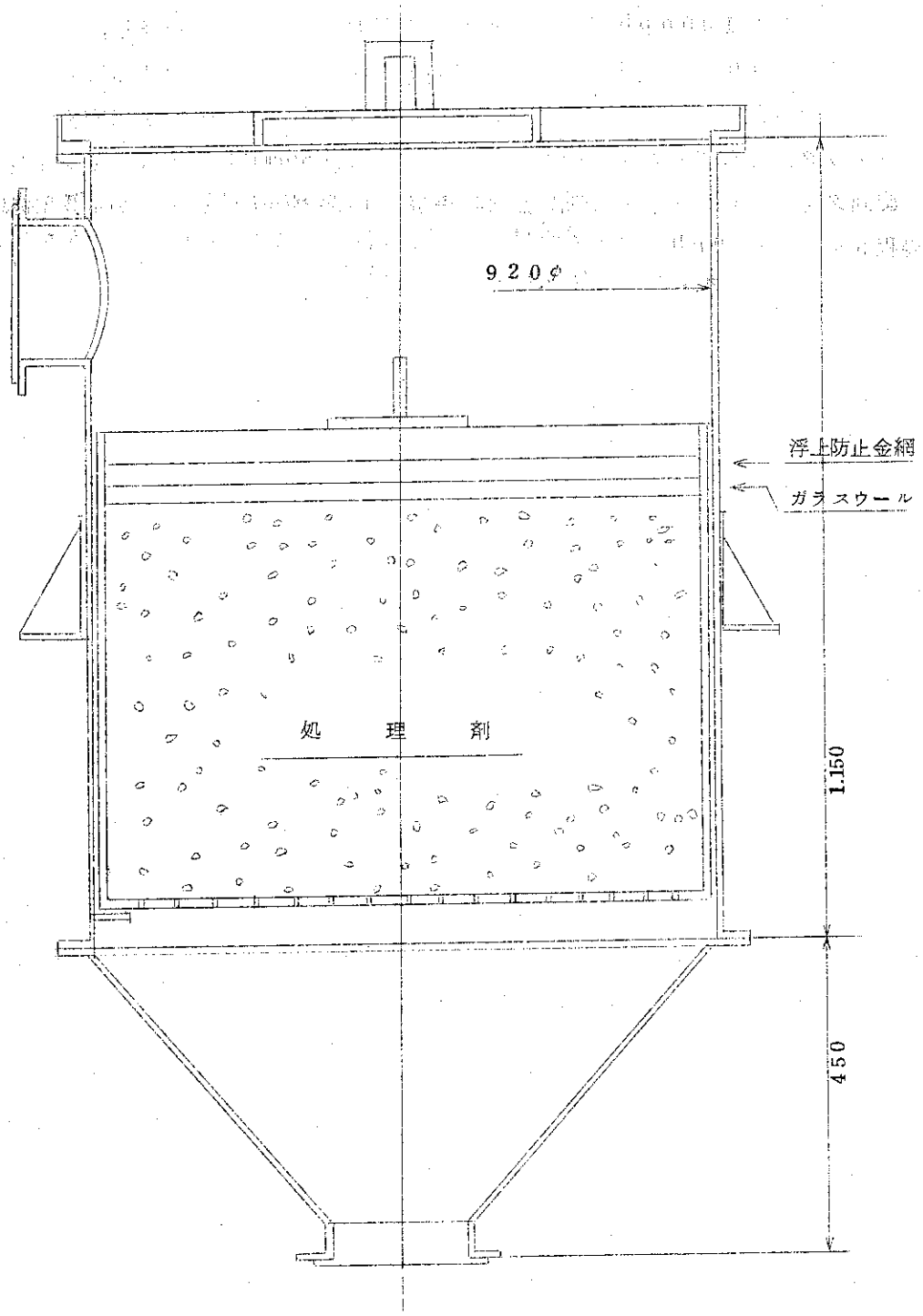


Fig. 7.4 Schematic diagram of Active carbon tup of the disposal device.

第1槽の入口，第1槽，第2槽間，第2槽の排出部の三ケ所にモニターポートを設置し，このモニターポートからオゾンモニターおよび NO_x メーターへ 6mmφ のテフロン管で試料ガス導入，任意の個所でのオゾンおよび NO_x 濃度を常時モニターしうるようにした。

当面処理剤の使用条件は，第1および第2槽間のモニターポートでのオゾンおよび NO_x 濃度のいずれかが100ppbに到達した時点で第1槽の処理剤を交換し，第2槽はこのような使用条件でなお10ppbのオゾンまたは NO_x の漏出があれば交換することとする。なお第2槽は10ppb以上のオゾンまたは NO_x 漏出がない場合でも，一年毎に交換することとする。

スタックは処理された清浄空気の排出に使用し，380mm角の角スタックを使用する。

旋回クレーンは容量1tの旋回ホイストクレーンで最大作業半径7m，最小作業半径1m，揚程5mのものを使用する。

8. あ と が き

高線量率加速器を昭和48年度に大阪研究所に設置するに当り，この運転に伴い発生するオゾンおよび窒素酸化物の除去法の決定と，除去装置の設計を行うためにワーキンググループを結成し，以上の作業を行った。大阪研の規模と体質からワーキンググループの発足は必要性を早くから認識していたにもかかわらずややおくれ，所謂「走りながら考える」状態で作業が進められた。しかし以上の経過によってワーキンググループとしてはオゾンおよび窒素酸化物の除去に関しては自信の持てる装置を設計しえたと考えている。勿論今後実際に運転を行い過剰防衛の点その他が見出され，より経済的な処理方法が見出されるようになろうが，この短期間に一応の目的を達成しえたのは次の条件によると考えられる。

1）すでに高線量加速器の予算措置がなされ，除去装置を発注せねばならない期限が明確になっていたこと。この時間制限はワーキンググループ員各自が通常の研究業務を若干犠牲にしてワーキンググループ作業に取り組むためには不可欠な条件であった。

2）この種の作業を短期間に有効に行うためには，ワーキンググループ員が専門が片寄らずより広い専門知識を集める必要があり，通常の研究グループをはずし広い専門分野の研究者によって討議され，作業が進められたこと。このことは実験用資材の調達の面でも迅速となるという利点があった。

3）ワーキンググループの目標を当初に明確にし，しかも直接の必要性に対応した作業であり，具体性をもっていたこと。

4）ワーキンググループが作業するに当り，高線量率加速器設置に伴う予算として十分とはいえなかったが予算措置がなされていたこと。

以上の条件に加え，ワーキンググループの作業をより効率的に進行させるために次の配慮を行った。

1）ワーキンググループの会議を行うに当ってはあらかじめ出来うる限り議題を明確にし，あらかじめコピーを全員に配布した。

2）議事録を作成し，全員にコピーを配布すると共に次回会議において確認と修正を行った。

3）各所への視察に当っては視察報告を作成し全員に配布し，討議資料とした。

4）実験結果は生のまま整理せずに実験記録として全員に配布し討議資料とした。このことはラインをはずして共同で実験を進める上に重要なことと考えられる。

以上の他に小規模な大阪研でこのような短期間に比較的多くの研究員が集中的に作業するに当っては研究所内のグループ外の研究者，管理部関係者の協力，援助も不可欠であった。

この種の作業は大阪研究所として始めてのものであり，研究所としても一つの経験として今後参考としうるものが残るであろう。

9. 謝　　辞

本調査，実験，装置の仕様決定に当り，本ワーキンググループは次の多くの方々の協力を頂いた。

窒素酸化物等の測定法を含め，大気汚染および環境問題に関し，大阪市立衛生研究所，環境医学課研究主任中土井隆氏から有用な助言を頂いた。

倉敷紡績株式会社技術研究所長京極興寿郎博士および同社主任研究員斉藤真澄博士からは，同社加速器の運転，排出ガスのモニタリングの状況等につき種々参考となる資料を頂いた。

尼崎市水道局，水質管理所所長出口富雄氏からは同所のオゾン浄水計画に関連した多くの知見を提供して頂いた。

日本オゾン株式会社社長宗像善敬氏および同社技術部伊東始氏からは同社の長年にわたるオゾンに関する経験を詳細に伺い，多くの有用な知見をうることが出来た。

日本原子力研究所ＲＩ事業部長本島健次博士からは二酸化マンガンに関する知見および液化オゾンの爆発に関する調査および実験の知見を伺った。

品川白煉瓦株式会社化成品管業部笠井晃市氏他同社の方々にセカードの試料を頂くと共に，それに関する知見を頂いた。

大阪研究所においても桜田一郎所長始め，研究，管理部門によらず全員に種々有用な助言，御協力を頂いた。

その他にも直接，間接に種々御協力頂いた方々も少くない。以上あわせてここに深く感謝致します。

以　上