

令和 4 年 8 月 29 日現在

機関番号：33108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K04088

研究課題名(和文)大強度パルス相対論的電子ビーム照射による土壌中の揮発性有機化合物の処理

研究課題名(英文) Treatment of volatile organic compounds in soil by pulsed, intense relativistic electron beam irradiation

研究代表者

今田 剛 (Imada, Go)

新潟工科大学・工学部・教授

研究者番号：60262466

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：パルス大強度相対論的電子ビームの照射による土壌中の揮発性有機化合物の処理特性を解明した。ホルムアルデヒドを含む土壌に電子ビーム(エネルギー2 MeV、電流0.4 kA、パルス幅70 ns)を照射したところ、初期濃度55 ppmのホルムアルデヒドが5回の電子ビーム照射で20 ppmに低減した。一方、初期濃度300 ppmでは、照射を重ねると250 ppm程度で推移した。照射に伴い副生成物の濃度が上昇し、副生成物同士の間によるホルムアルデヒドの再生成が処理と拮抗し、濃度が変化しなくなったものと考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

パルス大強度相対論的電子ビーム照射による土壌中の揮発性有機化合物の処理を実証したことは、地球環境の回復や保全を進めるための一つの手段の基礎を確立したこととなり社会的意義がある。また、学術的知見として、電子ビーム照射の積算回数と有機化合物の濃度の関係から副生成物の発生メカニズムとその振る舞いの一端を解明しており、汚染土壌中の有機化合物の初期濃度により副生成物を一定程度、制御できることを明らかにしている。

研究成果の概要(英文)：The treatment characteristics of volatile organic compounds (VOC) in soil by irradiation with intense, pulsed relativistic electron beam (PIREB) have been investigated. Soil samples containing formaldehyde as a VOC is irradiated by a PIREB (2 MeV, 0.4 kA, 70 ns). When the initial concentration of VOC is 55 ppm, the concentration of formaldehyde is reduced to 20 ppm by firing 5 shots of the PIREB irradiation. At the initial concentration of 300 ppm, although the PIREB irradiation is continued, the VOC concentration remains at constant at 250 ppm. In this condition, the concentration of by-products increases until the reproduction of VOC if the excess by-products is in equilibrium with the treatment of VOC.

研究分野：電力工学

キーワード：電子ビーム 汚染物処理 パルスパワー

## 1. 研究開始当初の背景

ホルムアルデヒド、トルエン、ベンゼン、酢酸ブチル、キシレンなどの揮発性有機化合物(VOC)は、塗料、接着剤やドライクリーニング液などに使用される有機溶剤である。VOCは有害で、また、光化学物質を引き起こすため、土壌への廃棄が法律によって厳しく規制されている。しかるに、VOCを含む多くの産業廃棄物が地中に投棄されている状況である。なお、VOCは揮発しやすいため、大気へ放出されると光化学スモッグの発生も危惧される。したがって、土壌中のVOC処理は、早急に解決すべき環境問題である。

さて、電子ビームの照射による汚染廃棄物の処理の可能性が注目されていた。たとえば、空気中のVOCは、直流で小電流の相対論的電子ビームの照射による処理に成功していた。一方、パルス状の強力な相対論的電子ビーム(Pulsed, Intense Relativistic Electron Beam: PIREB)は、その高い電流密度、高い化学反応性、および、長い飛程などの特長を有するため、電子ビーム源の有望な候補とされていた。これらの特長から、PIREBは液体や固体に浸透することができ、大量または高密度の廃棄物の処理に対する優れた能力を示唆している。

図1はPIREBの照射による土壌中のホルムアルデヒド(CH<sub>2</sub>O)の典型的な処理スキームを示す。土壌中の水(H<sub>2</sub>O)と酸素(O<sub>2</sub>)は、PIREBの高速電子(e)との衝突によってイオン化および解離され、フリーラジカル(OH、H、Oなど)となる。CH<sub>2</sub>Oは、フリーラジカルとの反応によって、H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>およびOHに分解され、無害化される。これらの反応において、ホルミルラジカル(HCO)が副産物として生成される。HCOは、HとCOへの分解やフリーラジカルとの反応を経て、無害なH<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>や二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)となる。なお、一部のHCOはCH<sub>2</sub>Oに再生されることがある。このスキームにおいてフリーラジカルの原料は土壌中に豊富に存在するH<sub>2</sub>OとO<sub>2</sub>であり、処理プロセスにおける化学物質や微生物などの添加剤は不要であるという大きな特長を有する。また、PIREBの電流密度は従来の直流電子ビームや各種放電に比べて非常に高いため、同時に多くのフリーラジカルを発生させることができる。さらに、PIREBのパルス照射は、土壌への無駄なエネルギー注入を減らすことができ、省エネルギーかつコンパクトな処理システムを構築できる。

気相または液相などの単一状態でのPIREB照射によるVOC処理の試みはあるが、固体、液体および気体の三態が混在する土壌中での試みは研究代表者による基礎的な研究など僅かであり、上述のPIREBの特長が十分に活かされておらず、また、学術的知見や実証結果は十分に得られていない。

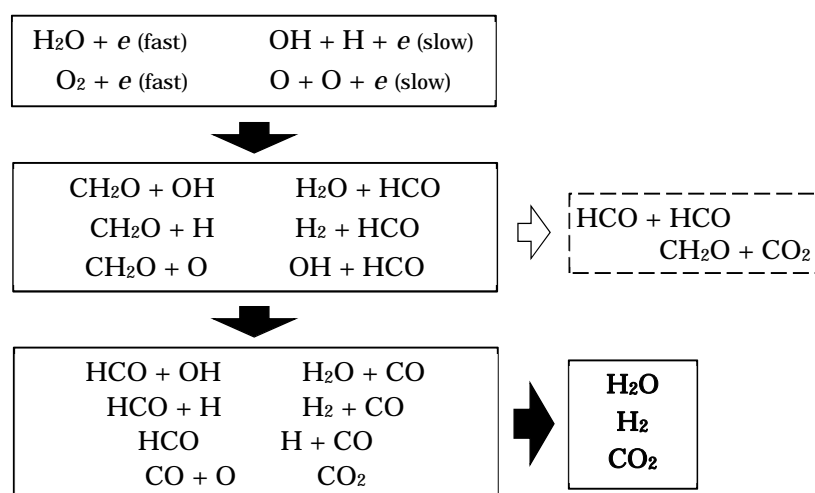


図1 電子ビームによる土壌中のホルムアルデヒドの処理のスキーム

## 2. 研究の目的

PIREBを汚染土壌へ照射することによる土壌中のVOC処理の実証を目的とする。三態分離の前過程なしで処理の可能性を見いだすことが本研究の目指すところである。三態混在の処理プロセスでは副生成物の発生状況は気相または液相の単体の処理の場合とは異なることが予測され、処理と副生成物の発生制御を両立できるPIREBの照射条件を見いだすことは本手法の実証における必要事項である。

### 3. 研究の方法

#### (1)PIREB 照射チャンバの設計・製作

図2に示すPIREB照射による土壤中のVOC処理実験用のステンレス製のチャンバの設計および製作を行う。チャンバは以下の性能・機能を有するものとする。

- ・PIREB照射による副生成物を回収し、その発生を吟味するため、密封構造とする。
- ・電流計測用ロゴスキーコイル、VOC濃度計やガス検知管用の接続ポートを設ける。

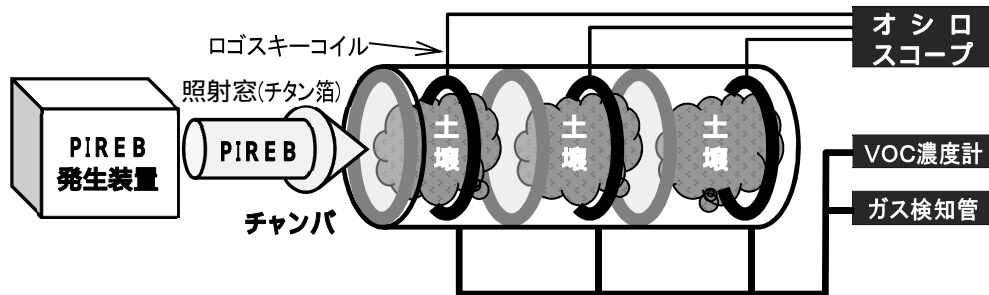


図2 PIREB照射チャンバの概略図

#### (2)土壤中への大強度パルス相対論的電子ビームの進入特性

土壌の水分含有率の違いによりPIREBの土壤中への進入や照射の特性は異なり、これによりVOCの処理特性が変化すると推量される。そこで、VOC処理実験に先立ち、模擬土壤中へのPIREBの進入特性を明らかにする。具体的な実験方法を以下に示す。

- ・関東ロームを想定した模擬土壌をつくる。
- ・PIREB加速電圧は発生装置の特性により2, 4, 6, 8 MVの何れかとする。
- ・ロゴスキーコイルをPIREBの進行方向に、複数、設置して、ビーム電流を同時測定する。

#### (3)PIREB照射による土壤中のVOCの処理特性

VOC濃度計をPIREB照射チャンバに接続して、PIREB照射前後のVOC濃度を計測する。代表的なVOCであるホルムアルデヒド(CH<sub>2</sub>O)を処理対象とする。処理傾向を吟味するため、以下をパラメータとして実験を行う。

- ・初期VOC濃度(1 ~ 1000 ppm内で)
- ・PIREB照射回数(1 ~ 10回内で)

なお、処理特性の評価指標として処理エネルギー効率 (= VOC処理量 ÷ 投入エネルギー)を定義する。

#### (4)副生成物の検討

初期VOC濃度とVOC処理量の関係から、副生成物の生成プロセスを見いだす。

### 4. 研究成果

#### (1)PIREB照射チャンバ

図2示すPIREB照射による汚染土壌処理チャンバを製作した。照射窓、土壌試料装填部、ロゴスキーコイル、および、ガス検知器などで構成される。土壌試料装填部は内径160 mm、長さ250 mm、最大容量5 Lのステンレス製円筒でできており、円筒の一端は接地されたステンレス製フランジで終端されている。PIREBの入射側は、円筒にPIREB発生・加速用のアノードと一体となった照射窓が取り付けられている。照射窓は厚さ40 μmのチタン箔と光学の透明度55%のステンレス鋼パンチングプレートで構成され、PIREBダイオードの真空部分と土壌試料を装填する大気部分を分離している。土壌試料への照射電流と透過電流は、それぞれ、試料装填部の入口側と終端側に配置した2つのロゴスキーコイルを使用して同時測定される。土壌試料から揮発したホルムアルデヒドの濃度は、PIREB照射後、VOC濃度計等でされる。

#### (2)土壤中への大強度パルス相対論的電子ビームの進入特性

まず、進入特性を検証する際に使用するロゴスキーコイルの特性を吟味した。図3は試作したロゴスキーコイルの較正実験結果である。図3(a)は外部積分型ロゴスキーコイル、同図(b)は自己積分型ロゴスキーコイルである。PIREBを模擬したパルス幅100 ns (FWHM)の大電流を測定した。外部積分型および自己積分型ともに計測した電流の絶対値は参照電流値(較正された電流トランスで測定)と概ね一致している。時間追従性については自己積分型が良好な特性を示しており、PIREB電流の測定には自己積分型ロゴスキーコイルを採用することとした。なお、電圧-電流換算係数は0.90 kA/Vである。

図4は、PIREBダイオードの加速電圧Vおよび供給電流Iの典型的な時間進展と、照射チャンバの入口側でのPIREB電流I<sub>i</sub>およびと出口端でのPIREB電流I<sub>e</sub>を示す。照射チャンバ内には、関東ローム層を想定した赤土と黒土の混合物を土壌試料として装填した。表1は土壌試

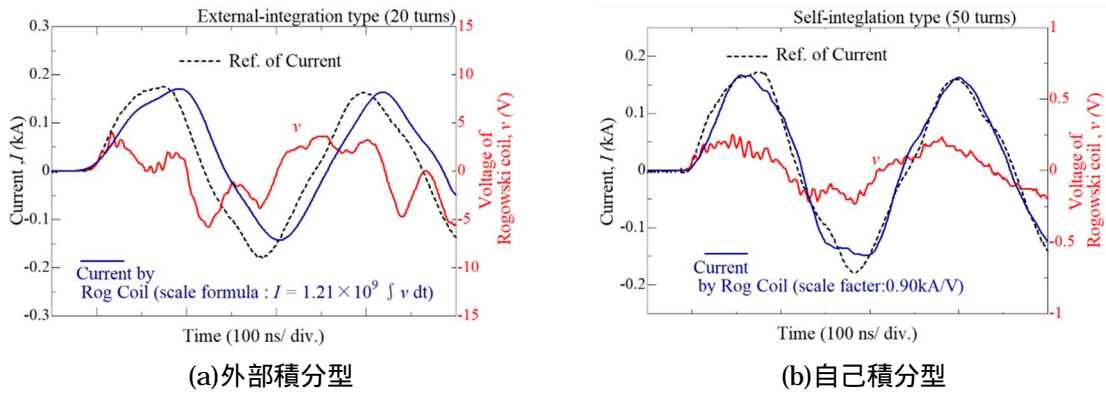


図3 試作したロゴスキーコイルの較正結果

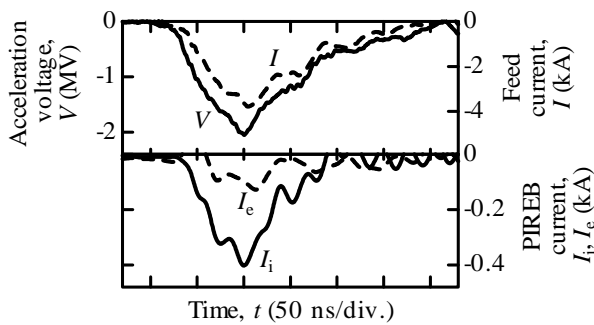


図4 PIREB ダイオードの加速電圧  $V$  および供給電流  $I$ 、照射チャンバの入口側での PIREB 電流  $I_e$  および出口端での電流  $I_i$

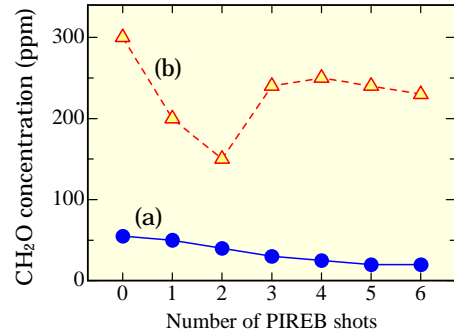


図5 ホルムアルデヒド濃度の PIREB 積算照射回数依存性 初期濃度 (a) 55 ppm (b) 300 ppm

料の諸量をまとめる。土壌試料は円筒形に成形されており、その空隙率は 40 % と推定される。なお、VOC 処理実験においては、各土の混合物に純水を加えて土壌試料の水分を調整した後、36 % - ホルムアルデヒド試薬溶液を混ぜ合わせている。図4より、電圧印加後、100 ns で加速電圧が  $-2$  MV に達することがわかる。この間、PIREB ダイオードへの供給電流が増加していき、それに伴い、PIREB が発生している。発生した PIREB 電流のピーク値は  $I_i = 0.4$  kA で、そのパルス幅は 100 ns (FWHM) である。照射される PIREB のピーク電力  $P (= V \times I_i)$  は 0.6 GW にも達するが、パルス幅が極めて短いため、エネルギー (電力量)  $E$  は  $2.1 \times 10^{-5}$  kWh と僅かである。この PIREB が土壌試料に照射される。

### (3) PIREB 照射による土壌中の VOC の処理特性

図5はホルムアルデヒド濃度の PIREB 照射積算回数依存性である。ホルムアルデヒドの初期濃度が低濃度(55 ppm)および高濃度(300 ppm)の場合を示す。同図(a)より、低濃度では、PIREB の照射回数が増えるにしたがい VOC 濃度の低下することがわかる。ここで、積算 5 回の PIREB 照射により 64 % のホルムアルデヒドが処理された。このときの処理エネルギー効率 は  $1.7 \times 10^6$  ppm/kWh である。一方、高濃度では (同図(b)) PIREB 照射 2 回目までは VOC 濃度が低下するが、その後は照射を重ねても 250 ppm 程度の濃度で推移した。

### (4) 副生成物の検討

図1に示したようにホルムアルデヒドが処理されるにしたがい、副生成物である HCO が発生する。この HCO はラジカルと反応して  $H_2O$ 、 $H_2$  および  $CO_2$  に変換され、一連の VOC 処理プロセスが完結する。さて、図5(b)に示したとおり、初期のホルムアルデヒド濃度が高いと、いったんはホルムアルデヒド濃度が低下していくが、その後は照射を重ねても濃度は変わらず、VOC 処理プロセスが飽和していることがわかる。この特性から導き出される副生成物 HCO の作用は以下のとおりと考察される。

初期はチャンバ内に副生成物がないため HCO の変換が進む。

PIREB 照射が進むにつれて、変換しきれない HCO がチャンバ内に蓄積されていく。この特性は、初期濃度が高い場合の VOC 処理特性から裏付けられる。

蓄積され過剰となった HCO 同士が結合してホルムアルデヒド  $CH_2O$  が再生成される。

最終的には、処理と再生成が拮抗してしまい、VOC 濃度が変化しなくなる。

表1 土壌試料

赤土：黒土	1：1
成形直径	105 mm
成形長さ	230 mm
成形体積	2 L
比重	1 g/cm <sup>3</sup>
水分率	40 wt.%

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Sato Shouta, Takesono Satoshi, Imada Go	4. 巻 15
2. 論文標題 Inactivation of Bacteria in Water by Pulsed Power Injection	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 IEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering	6. 最初と最後の頁 1400 ~ 1402
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/tee.23207	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 今田 剛	4. 巻 EPP-19
2. 論文標題 パルスパワー衝撃による水中微生物の不活化特性	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 電気学会 放電・プラズマ・パルスパワー研究会資料	6. 最初と最後の頁 13-18
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 佐々木千尋、菊池崇志、佐々木徹、高橋一匡、本田匠、松田朝陽、山内諒太、今田剛	4. 巻 18
2. 論文標題 パルス大強度相対論的電子ビーム照射の線量と動物プランクトンの不活化の関係	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Proc. 18th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan	6. 最初と最後の頁 227-229
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 中野竜也、菊池崇志、佐々木徹、高橋一匡、今田剛	4. 巻 18
2. 論文標題 パルス大強度相対論的電子ビームの発散角計測系の構築	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Proc. 18th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan	6. 最初と最後の頁 504-507
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 今田 剛
2. 発表標題 パルスパワー衝撃による枯草菌の処理
3. 学会等名 第28回電気学会東京支部新潟支所研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 今田 剛
2. 発表標題 低温における塩化ナトリウムへのパルス大強度相対論的電子ビーム照射と色中心検出装置の開発
3. 学会等名 第66回応用物理学春季学術講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	末松 久幸  (Suematsu Hisayuki)  (30222045)	長岡技術科学大学・工学研究科・教授   (13102)	
研究協力者	阿蘇 司  (Aso Tsukasa)  (30290737)	富山高等専門学校・電子情報工学科・教授   (53203)	
研究協力者	菊池 崇志  (Kikuchi Takashi)  (30375521)	長岡技術科学大学・工学研究科・准教授   (13102)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------