電子ビームを用いたガス浄化技術*

小 嶋 拓 治^{*1}

(受理2004年5月13日, 掲載決定2004年7月3日)

Gas Purification Technology Using Electron Beams

Takuji KOJIMA

Japan Atomic Energy Research Institute, Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment,
1233 Watanuki-machi, Takasaki-shi, Gunma 370-1292, Japan

(Received May 13, 2004, Accepted July 3, 2004)

1. はじめに

排煙や排ガスに電子ビームを照射すると, その主成分である空気中の窒素, 酸素, 水及び炭酸ガスなどから反応性に富んだ水酸化ラジカル, 活性酸素などの活性種が生成する。紫外線やプラズマ放電でも同様の反応を起こさせることが可能だが, 放射線ではこれらの活性種を高密度に生成させることができるため, 石炭/石油燃焼火力発電所排煙中の硫黄酸化物及び窒素酸化物, ごみ燃焼排煙中のダイオキシン類, 及び換気ガス中の有害揮発性有機化合物 (VOC) などと, それらが極微量であっても効率よく化学反応を起させて, それら環境汚染物質を分解または除去しやすい化学物質に変えることができる。この概念を図1に示す。ここでは, この原理に基づく電子ビームを用いた排煙・排ガスの浄化技術に関して原研における研究開発例を述べる。放射線利用による環境保全技術全般は, 他書に譲る^{1,2)}。

2. 大気汚染対策に関わる背景

火力発電所からの排煙には, 硫黄酸化物 (SO_x : 大部分は SO_2) や窒素酸化物 (NO_x) が含まれており, これらは大気中で日光により硫酸や硝酸になり, それらが雨や霧に溶解してあるいは微粒子となって地上に降る。このいわゆる酸性雨が, 建造物の腐食劣化や, 土壌

や河川・湖沼の酸性化による樹木の萎枯れ現象などの自然破壊をもたらす。日本では, 1973年頃からこのような影響が顕在化してきている。現在では, 発電における原子力発電の比率が4割以上と高く, また硫黄分の少ない燃料を使用する日本に比べて, 硫黄含有量の多い石炭類を使用した火力発電に大きく依存する中国や東欧などで特に排煙処理技術の開発が急務となっている。

また, 国内の環境調査結果から, 身近な環境が1960年頃からダイオキシン類に汚染されていることがわかってきた。ダイオキシン類の恐ろしさは, 植物等の生育障害などの自然環境への影響とともに, 皮膚炎, 眼球振とう症などを引き起こす急性毒性や, 低濃度であっても長期の摂取により発ガンやホルモン異常を誘引するなどの慢性毒性が極めて強いという人の健康への影響である。ダイオキシン類源は, 水田除草剤, 殺虫剤などの農薬中の不純物, ごみ焼却の排煙や飛灰, 製紙工場や精錬工場等からの廃液などであり, 自然環境下では非常に分解しにくいダイオキシン類はすでに環境にかなり蓄積していると言われている。廃棄物, 特に家庭ごみなどの焼却は新たな発生源であり, この背景から, 平成9年に大気汚染防止法, 平成11年にダイオキシン類対策特別措置法が制定され, 環境へのダイオキシン類の排出量が厳しく規制された。この規制の特徴は, 希釈による排出処理が許されないことである。

一方, 製造工場などにおける塗装や洗浄工程で生じる排ガス中の揮発性有機化合物 (VOC) は, 作業者に発ガンや神経障害などを起こさせる危険性があるととも

* 2003年12月10日第1回日本真空協会関西支部セミナー「環境を守る—電子線・プラズマによるガス浄化技術最前線」で発表

^{*1} 日本原子力研究所高崎研究所 (〒370-1292 群馬県高崎市綿貫町1233)

図1 電子ビームによるガス浄化技術の概念図

に、環境に排出されると発ガン性が指摘される浮遊粒子物質 (SPM) や光化学スモッグ原因物質となる。また、排水や埋立地からの浸出水等により環境に拡散して、生態系や身近な生活環境に与える影響も深刻化している。平成16年2月、中央環境審議会は「2010年度までに2000年度の年間VOC排出量(150万トン)の3割削減を目標とする」決定を行い、これを受けて、同年3月に揮発性有機化合物の工場・事業場からの排出量を抑制するための「大気汚染防止法の一部を改定する法律」が制定された。当面对象となるのは、塗装・乾燥・焼付施設、化学薬品製造における乾燥施設、工業用洗浄・乾燥施設、印刷・乾燥・焼付施設、VOC(ガソリン等)貯蔵施設、及び接着剤使用・乾燥・焼付施設である。この排出量規制とは別に、有害化学物質がどのような発生源から、どれくらい環境中に排出されたか、あるいは廃棄物に含まれて事業所外に運び出されたかというデータを把握し、集計し、公表する「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律」(Pollutant Release and Transfer Register: 環境汚染物質排出移動登録、いわゆるPRTR法)が平成11年に制度化された。排出基準値を定めたものではなく、これにより、事業者における排出低減への改善目標の設定や行政における対策の優先度決定などを目的としている。最近では、ISO14000の認証取得に伴って浄化技術開発も含めて各企業の環境保全への自主的な取り組みが進んでいる。特に、フィルタによる捕集などの従来技術では排出量低減

が困難な塗料溶媒などについては、新たな分解処理技術の開発が求められている。

3. 電子ビームを用いた排煙排ガス処理

排煙や排ガス中の環境汚染物質を対象として、種々の浄化技術の開発が行われており、例えば、燃焼法、熱触媒法、吸着・捕集法、微生物法、紫外線法、プラズマ放電法などの技術がある。これらは、それぞれ一長一短があり、処理対象物質や濃度、処理量、CO₂排出量の低減、分解処理による外因性内分泌攪乱物質(環境ホルモン)などの新たな汚染物質の生成の有無、プロセスの単純さ・コンパクト性、及び経済性などの観点から方法が選択される¹⁾。放射線を利用した方法は、汚染物質が捕集・吸着困難なほど非常に低濃度であっても短時間で分解除去が可能であること、汚染物質を系外に移動する「除去」ではなく分解して低毒性化できること、したがって処理後の2次的な処理が不要であること、処理するガスの温度等の制御が不要であること、CO₂の発生を伴わないなどの利点がある。しかし、一方では、設備費が高価なため集中処理施設とする必要があること、放射線の使用に対して一般の方々の理解が得られにくいことや設備の設置が法の規制対象となる場合があるということなどの問題がある。

排煙などの放射線処理には、処理量によるが一般的には加速電圧300-800 kV程度の制御が容易な電子加速器を用いることができる。電子ビームは、金属フィラメン

トに電流を流して加熱し発生する熱電子を、電圧をかけることによって加速して得られる電子の流れで、テレビのブラウン管もこの原理を利用している。テレビでは、画面であるブラウン管内で発生させた電子ビームを真空中で加速して磁石で操作して画面裏側の塗料を照射により発光させ画像を作る。この場合の電子エネルギーは15 keV 程度であるのでガラス画面で止まってしまうが、排煙処理に利用する300-800 keV 程度の電子ビームは、厚さ数10 μm のチタンなどの薄膜を通過して真空中から排煙中に照射される。例えば、300 keV の電子ビームは、空気層を60 cm 程度透過するので後述のダイオキシン分解試験で用いたように毎時数千 m^3 程度の排煙処理には適している一方、発生装置全体を鉛等の金属で覆うだけで電子ビームやそれに伴って生じる電磁波も容易に遮へいできるため、電源等付帯設備とともに3 m 立方の容積内に収まるコンパクトさを持っている。このような装置は、特殊な建物を必要とせず、放射線処理を既存の施設に組み込むことが容易である。また、電子の加速電圧が1 MV 未満であれば、文部科学省への運転管理に関する認可申請や放射線取扱主任者などの選任が不要で、地元の労働基準監督署への設置の届出のみであり、コピー機のような身近な機器として使用できる。

なお、排煙・排ガス（空気）が吸収した電子ビームのエネルギー量（吸収線量：Gy、1 Gy = 1 J/kg）が1 kGy では、OH ラジカルは約10 ppm 生成するので、これが100%分解等に寄与するとすれば処理できる汚染物質濃度は10 ppm に相当する。また、処理に必要な電子加速器の仕様は、下記の式で表わされる。

$$\begin{aligned} & \text{ビーム電流 (A)} \times \text{加速電圧 (kV)} \times \text{ビーム利用効率} \\ & = \text{吸収線量 (kGy)} \times \text{流量 (m}^3/\text{sec)} \times \text{密度 (kg/m}^3) \end{aligned}$$

ここで、J/sec = W、Gy = J/kg、また、空気密度は標準状態の時に1.293である。ビーム利用効率は、電子加速器の型式等によって例えば60~80%程度と異なるが、処理プロセス規模の概念検討に目安を与える目的には有用な式である。

4. 火力発電所排煙中の硫黄酸化物及び窒素酸化物処理³⁾

石炭/石油燃焼火力発電所排煙中の硫黄酸化物 SO_2 、窒素酸化物 NO_x は、電子ビーム照射による酸化反応でそれぞれ硫酸及び硝酸ミストになり、これらが添加したアンモニアと反応して粉末状の硫酸硝酸を生成する（図2）。脱硫脱硝の同時乾式処理による排煙浄化だけでなく副生物として有用な肥料が得られることがこの技術の特長である。電子ビームによる処理技術は、1972年に原研と韓荏原製作所の共同研究によって世界に先駆けて開発

図2 石炭/石油燃焼火力発電所排煙の電子ビーム処理プロセス

図3 アンモニア存在下の電子ビーム照射による硫黄酸化物 SO_2 及び窒素酸化物 NO_x の除去率

された。1991年から1993年にかけて、この両者と中部電力の共同により、ガス処理量毎時12,000 m^3/h のパイロット試験が実施され、 SO_2 800 ppm 及び NO_x 225 ppm を含む排煙に吸収線量7及び10.5 kGy を照射することにより、それぞれ必要となる94%及び80%以上の除去を達成する技術が開発された（図3）^{4,5)}。また、建設・処理コストの評価により（湿式脱硫+乾式脱硝）と比較して2割程度コスト低減ができ経済性にも優れていることが示された。この技術は中国や東欧で活かされており、中国成都火力発電所（図4、1997年～）、ポーランドボモジャーニ火力発電所（2001年～）、中国杭州火力発電所（2003年～）では実規模のプラントが、また、ブルガリアマリツァイスト火力発電所ではパイロットプラント（2003年～）がそれぞれ稼働している。

また、新日本製鉄八幡製鉄所の鉄鋼焼結炉（1977-78年）⁶⁾及び松戸市クリーンセンターのごみ焼却炉（1991-94年）⁷⁾でそれぞれ燃焼排煙中の SO_x 、 NO_x 除去のパイロット試験が、さらには低 NO_x 濃度で大量処理が必要な高速自動車道トンネル内の換気ガス処理のパイロット試験（1991-94年）⁸⁾も行われた。いずれも良好な結果が得られたが、実用化には至らなかった。なお、松戸での試験では、ダイオキシン類分解に関する予備実験も行われた⁹⁾。

図4 中国成都（Chengdu）火力発電所の実規模排煙処理プラント

5. ごみ燃焼排煙中のダイオキシンの分解^{10,11)}

地方自治体の大規模ごみ焼却施設では、焼却炉からの排煙を冷却して薬剤や活性炭粒を噴霧後集塵器等により煤塵除去とともにダイオキシン排出濃度の低減化が行われてきた。しかし、平成11年12月ダイオキシン類対策特別措置法の施行に伴い、平成14年12月からごみ焼却炉排煙中のダイオキシン排出基準濃度が大幅に改定されるなど規制が厳しくなったため、熔融法、活性水などを応用した方法などの開発とともに規制への対応のためにバグフィルタを使用する方法への施設改造が行われた。

原研では、電子ビームを用いる方法（電子ビーム法）が従来のプロセスをあまり変えずに付加する対策技術となる点に着目して、平成12年11月から、高崎市ほか4町村衛生施設組合の協力のもと、高浜クリーンセンターの敷地内に自己遮へいタイプの小型電子加速器（300 kV、40 mA）を応用した分解試験装置を設置し、図5に示すように、当時使用していた電気集塵器後流の実排煙の一部（流量1,000 m^3/h （NTP））を利用して、温度約200℃の排煙中のダイオキシン分解技術の開発を行った。焼却炉からの排煙を電気集塵器下流から排煙温度を150-200℃に保ったまま分解試験装置に導き、電子ビーム照射し、その前後で排煙中のダイオキシン類をカラムに吸着させて採取し分析した。分解試験装置の主部である電子加速器及び照射容器の概観を図6に示す。実排煙は中央の電子加速器直下の照射容器（幅45 cm、深さ30 cm）

図5 高浜クリーンセンターにおけるごみ燃焼排煙中ダイオキシン分解試験フロー

図6 電子ビーム照射プロセス
手前配管右から照射容器（左方に引き出した状態）を排煙が通過する時に電子加速器（円筒部分下方にビーム窓）により照射される。

に右手の配管から導入され、それを垂直に上から下へ切るようにカーテン状の電子ビームを照射した。排煙の流速は2.2 m/s（照射容器内滞留時間約0.2 s）であり、その時の平均線量率は0.35 kGy/mAであった。排煙試料は速やかに原研に持ち帰り、抽出、濃縮、精製、再濃縮の主として4工程からなる分析前の処理を行い、ガスクロマトグラフ質量（GC/MS）分析計（日本電子㈱，JMS-700）を用いて、ダイオキシン類及びフラン類の4塩素化以上の構造異性体をすべて定量した¹²⁾。この結果、実際の排煙条件でダイオキシンを初期濃度の90%以上分解できることが世界で初めて示された。これにより、1 ng/m³程度の濃度が低い場合でも、新設炉に対する基準値の0.1 ng/m³以下にできることが明らかになった（図7）。

また、電子ビーム照射後の排煙中から採取した0.03-10 μmの粒子数/重量及び各粒径毎の成分分析を行った結果、硫酸塩等の無機塩が極微量検出されたが、ダイオキシン類から生じる有害な有機分解生成物はないことが確認されている。さらに、電子ビーム照射前後の排煙について環境ホルモン活性を酵素反応に基づくELISA法により調べた結果からは、活性を50%以上低減できることが示された。

ダイオキシン類排出量は、どんな条件下であっても基準値を下回ることが必要なため、通常は基準値より一桁程度低い濃度にまで低減することを要求されると予想される。電気集塵器の替わりにバグフィルタを用いた方法あるいは高温燃焼用溶融炉に改造した施設などについても、このような背景からそれらによる処理後の排煙中のダイオキシン類濃度のより低減化、あるいは窒素酸化物（NO_x）ガス濃度の低減などの高度排煙処理技術が検討

図7 吸収線量とダイオキシンの分解率

されている。原研では、上述のデータに基づくスケールアップ検討を行い、適用施設の種別や規模に適した加速器・プロセスの仕様、装置類の点検・修理等に伴う予備施設・プロセスの検討、コスト評価（ごみ発電利用の可能性を含む）などを進め実用化を目指している。また、飛灰や排水中のダイオキシン類についても、抽出技術との組み合わせにより、電子ビームを用いた処理技術の開発を進めている。

6. 排ガス中の有害揮発性有機化合物（VOC）の処理

排ガス中の塩化エチレン、キシレン、ベンゼンなど有害な揮発性有機化合物に関して、電子ビームによる無害化処理技術の研究開発が進められている¹³⁾。例えば、二重結合を持つ直鎖状化合物である2及び3塩化エチレンでは、初期の分解で生じたClラジカルが引き金となっ

図8 吸収線量と直鎖状揮発性有機塩素化合物の濃度変化

図9 吸収線量と芳香族揮発性有機化合物の濃度変化

て連鎖化学反応が起こること、また、これによりCO及びCO₂といった無機物質まで分解出来ることがわかっている(図8)。また、非常に高濃度の場合には中間生成物であるクロロ塩化アセチルやホスゲンに対するアルカリ溶液処理との組み合わせ技術によって低い線量で効率よく低毒性化できることが明らかにされた^{14,15)}。二重結合がない四塩化炭素や塩化メチレンは、特に水分存在下では分解し難く、四塩化炭素の場合では、乾燥空気中では10 kGyで初期濃度の75%が分解するが、1.5%水分の存在では60%に低下する¹⁶⁾。このように、いくつかの直鎖状化合物については技術の実用化への見通しを得

られている。

一方、環状構造をもつ芳香族化合物について、図9に示すようにトルエンなどは80%近い分解率が得られるが、クロロベンゼンでは、電子ビーム照射により、ガス状物質以外に直径約100 μ mの粒子状物質を炭素換算で30-70%程度生じ、これが分解を阻害する¹⁷⁾。また、このガス状物質としては、カルボン酸やエステルなどの脂肪族化合物のほか二酸化炭素や一酸化炭素が、粒子状物質としては、カルボン酸のほか有機硝酸塩や芳香族化合物であることがわかった^{18,19)}。カルボン酸などのさらに低分子化による低毒性化、及び粒子状物質の生成制御あるいは粒子状生成物の効率的な除去などに関する複合技術の開発が今後の実用化への課題である。

7. 終わりに

地下水や土壌汚染に対しても電子ビームを用いた浄化技術が応用可能である。例えば、塩化エチレンや臭化エチレン等、有機塩素化合物で汚染された地下水に対しては、トレーラー搭載型の電子ビーム処理装置の活用により、オンサイトで曝気により水中あるいは土壌中の汚染物質をガス中に移行させた後、上述のガス浄化技術を応用できる。また、使用済み焼却施設の解体に伴うばい塵が問題となるが、排ガスはもとより、固体中のダイオキシンについても分解後の再結合が起こらない200℃程度の加熱によりガス中に移行後上述のガス浄化技術を応用することも可能と考える。

電子ビームを用いる方法は、捕集・除去でなく分解・低毒性化し地上の環境負荷物質の絶対量を削減するものであり、より高度な環境保全技術として有用である。処理装置の初期投資費が比較的高価であるので集中処理施設として有利さが大きく、また、処理システムがコンパクトでかつ電源のオンオフで安全に制御できる等の利点もあり、今後環境分野における応用拡大が期待される。

【文 献】

- 1) 小嶋拓治：応用物理，72 (2003) 405.
- 2) W. J. Cooper, R. D. Curry and K. E. O'Shea: "Environmental Application of Ionizing Radiation", John Wiley & Sons, INC., New York (1998).
- 3) 徳永興公，青木慎治，北村孝幸，橋本昭司：放射線と産業，No. 82 (1999) 4.
- 4) O. Tokunaga and S. Suzuki: Radiat. Phys. Chem., 24 (1984) 145.
- 5) H. Namba, S. Hashimoto, O. Tokunaga and S. Suzuki: Radiat. Phys. Chem., 53 (1998) 673.
- 6) K. Kawamura, S. Aoki, H. Kimura, K. Adachi, T. Katayama, K. Kengaku and Y. Sawada: Environ. Sci. Tech., 14 (1980) 288.

- 7) Y. Osada, K. Hirota, M. Sudo, S. Baba, E. Shibuya, T. Doi, M. Nakajima, M. Komiya, K. Miyajima, T. Miyata and O. Tokunaga: Radiat. Phys. Chem., **45** (1995) 1021.
- 8) 吉野 昇: 公害と対策, **27** (1991) 11.
- 9) K. Hirota, O. Tokunaga, T. Miyata, T. Sato, Y. Osada, M. Sudo, T. Doi, E. Shibuya, S. Baba, T. Hitomi, M. Komiya and M. Nakajima: Radiat. Phys. Chem., **46** (1995) 1089.
- 10) 小嶋拓治: 放射線化学, **73** (2002) 43.
- 11) K. Hirota, T. Hakoda, M. Taguchi, M. Takigami, H.-H. Kim and T. Kojima: Environ. Sci. Tech., **37** (2003) 3164.
- 12) 瀧上真知子, 新井英彦, 廣田耕一, 田口光正, 箱田照幸, 小嶋拓治: 環境化学, **14** (2004) 13.
- 13) T. Hakoda, M. Yang, K. Hirota and S. Hashimoto: J. Adv. Oxid. Technol., **3** (1998) 79.
- 14) T. Hakoda, G. Zhang and S. Hashimoto: Radiat. Phys. Chem., **54** (1999) 541.
- 15) T. Hakoda, S. Hashimoto, Y. Fujiyama and A. Mizuno: J. Phys. Chem. A 2000, **104** (2000) 59.
- 16) K. Hirota, H. Arai and S. Hashimoto: Bull. Chem. Soc. Jpn, **73** (2000) 2719.
- 17) S. Hashimoto, T. Hakoda, K. Hirota and H. Arai: Radiat. Phys. Chem., **57** (2000) 485.
- 18) K. Hirota, H. Matzing, H.-R. Paur and K. Woletz: Radiat. Phys. Chem., **45** (1995) 649.
- 19) K. Hirota, H. Sakai, M. Washio and T. Kojima: Ind. Eng. Chem. Res., **43** (2004) 1185.