

NaCl 水溶液へのパルス大強度相対論的電子ビーム照射による OH ラジカル生成量の算出

CALCULATION OF OH RADICAL PRODUCTION BY PULSED INTENSE RELATIVISTIC ELECTRON BEAM IRRADIATION OF AQUEOUS NaCl SOLUTIONS

長谷川聡^{#, A)}, Kladphet Thanet^{B)}, 高橋一匡^{A)}, 佐々木徹^{A)}, 菊池崇志^{A), D)}, 今田剛^{C), D)}

Soichi Hasegawa^{#, A)}, Thanet Kladphet^{B)}, Kazumasa Takahashi^{A)}, Toru Sasaki^{A)}, Takashi Kikuchi^{A), D)}, Go Imada^{C), D)}

^{A)} Nagaoka University of Technology

^{B)} Nagaoka National College of Technology

^{C)} Niigata Institute of Technology

^{D)} Extreme Energy-Density Research Institute, Nagaoka University of Technology

Abstract

As a result of industrial development, pollution of rivers, seas, and other aquatic environments by persistent substances contained in wastewater has become a problem. Pulsed Intense Relativistic Electron Beam (PIREB) irradiation has been investigated as a treatment method for persistent substances. In this study, irradiation experiments and numerical simulations were performed to calculate the yield of OH radicals produced by water radiolysis in aqueous NaCl solutions irradiated with PIREB. As a result, the yield of OH radicals produced in this irradiation experiment was calculated to be 3~5[mg].

1. 序論

産業発展に伴い深刻なものとなっている環境問題の一つに排水による河川や海などの水環境汚染がある[1]。水環境汚染を引き起こす排水には難分解性化合物が含まれたものがある。難分解性化合物は自然の浄化作用では分解することが困難な化学物質である。それらが自然界に流出することによる問題点として、食物連鎖による生物濃縮により頂点に近づくにつれて高濃度で蓄積してしまうことや薬剤耐性菌を誘発してしまうことなどが挙げられる。これらの問題から難分解性化合物による水環境汚染は深刻な問題であるため、それらを処理、分解するための方法が必要となっている。

現在の処理方法として熱処理や薬剤処理が挙げられるが、高コストであることや薬剤性が残存してしまうことなど、それぞれ課題を抱えている[2]。そこでこれらに代わる処理方法の一つとして、パルス大強度相対論的電子ビーム(PIREB: Pulsed Intense Relativistic Electron Beam)を用いた方法が検討されている[3-6]。

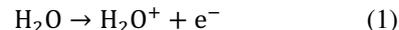
PIREB 処理による利点として、非接触での処理が可能であることや廃液の処理が不要となること、直接作用と間接作用を併せた複合処理が可能である点が挙げられる。間接作用によって生成される OH ラジカルは強力な酸化剤であり、多くの物質と反応する。この性質から難分解性化合物の分解に有効であるとされており、PIREB の複合処理効果において重要な役割を担うと考えられている。先行研究より、PIREB の照射線量と OH ラジカルの副生成物として生成される過酸化水素の収量の関係が調べられているが、純水に PIREB 照射をした際の OH ラジカルの収量や NaCl 水溶液に PIREB 照射をした際に生成される過酸化水素濃度は明らかになっていない。その

ため、本研究では NaCl 水溶液に PIREB を照射した際、水の放射線分解によって生成される OH ラジカルの収量を算出することを目的とし、照射実験と数値シミュレーションを行った。

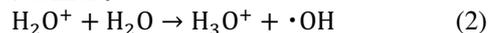
2. PIREB 照射による処理の原理

PIREB 照射による有機化合物の分解には、直接作用と間接作用がある。直接作用は、PIREB や PIREB によって発生した制動 X 線がターゲットの分子に直接エネルギーを付与することで、反応を起こす。間接作用では、PIREB や制動 X 線が水分子にエネルギーを付与することで活性種等を生成し、それらがターゲットの分子と反応を起こす。

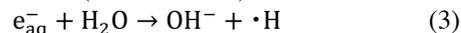
水が放射線分解を起こし、活性種が生成される過程を以下に示す[7]。水に PIREB が照射され、水分子にエネルギーが付与されると、以下のイオン化や励起が引き起こされる。



生成した H_2O^+ が周りの水分子と反応して H_3O^+ と $\cdot\text{OH}$ (OH ラジカル) を生む。



さらに、イオン化で生じた電子は、水分子をイオン化してエネルギーを失い、水和電子となる。水和電子は水分子と反応し、 OH^- や $\cdot\text{H}$ (水素ラジカル) を生成する。



励起された水分子(H_2O^*)は、分解されて $\cdot\text{H}$ と $\cdot\text{OH}$ を生じる。



電子線や X 線等の低 Liner Energy Transfer (LET) 放射線では生成物は疎らに出来るため、再結合の確率は小さいことが分かっている。そのため、上記の反応で生

[#] s181064@stn.nagaokaut.ac.jp

成された $\cdot\text{OH}$ や $\cdot\text{H}$ 、水和電子が有機化合物と反応することが期待される。 $\cdot\text{OH}$ は酸化剤として、 $\cdot\text{H}$ と水和電子は還元剤として作用するが、これらは非常に反応性が高いため、難分解性の有機化合物の分解も期待される。

3. 実験方法

3.1 パルス大強度相対論的電子ビーム発生照射装置

本研究ではPIREB照射を行うために長岡技術科学大学、極限エネルギー密度工学研究センターに設置されている極限エネルギー密度発生装置 ETIGO-IIIを用いた。ETIGO-IIIはパルストランスフォーマーとパルス整形線路、充電器と4段の誘導加速セルで構成された誘導加速型のパルス電子ビーム加速器である。パルストランスフォーマーにおいて24 kVを充電し、パルストランスによって672 kVまで昇圧させ、パルス整形線路を通じて12個の磁性体コア(3個/cell, 4 cell)を通じて最大8 MVの出力電圧を得ることができる[8]。

Figure 1にETIGO-IIIの外観の写真を、Fig. 2に典型的な加速電圧波形、Fig. 3にビーム電流波形を、Table 1にETIGO-IIIの1cell当たりの定格出力を示す。



Figure 1: Experimental apparatus "ETIGO-III".

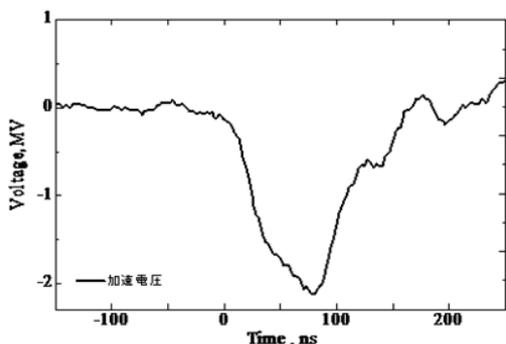


Figure 2: Typical acceleration voltage waveform.

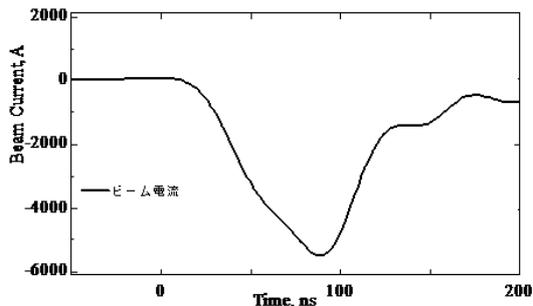


Figure 3: Typical beam current waveform.

Table 1: Nominal Values of ETIGO-III (1cell)

Input current	15 kA
Input voltage	672 kV
Output current	5 kA
Output voltage	2 MV
Pulse width	50 ns (FWHM)

3.2 照射実験方法

Figure 4に照射実験のセットアップを、Figure 5に照射容器を示す。照射対象として、海水を模擬した3%のNaCl水溶液を0.227 L作製し、Fig. 5に示す照射容器に封入した。その後PIREBの照射を14回行い、PIREB照射により生成された過酸化水素の濃度をパックテスト(共立理化学研究所 WAK-H2O2, WAK-H2O2(C))を用いて測定した[9-10]。Figure 6にパックテストを示す。また照射容器のPIREB入射面には十字型にCTAフィルム線量計(FUJIFILM FTR-125)を張り付け、照射線量を測定した[11]。

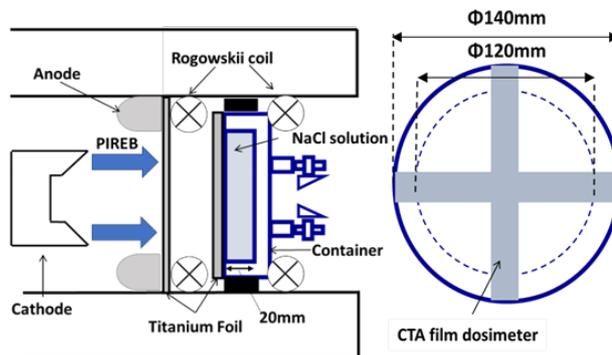


Figure 4: Setup for irradiation experiments.



Figure 5: Irradiation container used in the experiment.



Figure 6: Pack test used for the measurement of H_2O_2 concentration.

3.3 数値シミュレーションの方法

数値シミュレーションでは水の放射線分解における化学反応のレート方程式をそれぞれの反応速度係数を用いて解くことで OH ラジカルがどの程度過酸化水素に変化するのかを調べた[12-13]。方法として、Python のライブラリの 1 つである ChemPy を用いて化学反応の連立微分方程式を解いた。初期条件として OH と H が PIREB により生成された後について考え、初期濃度 C0 は OH と H ともに 1~100 cm⁻³ の範囲で同量に設定し計算を行った。OH ラジカルと過酸化水素の関係については、OH ラジカルの初期濃度と平衡状態に至った際の過酸化水素濃度を比較し調査した。なお今回のシミュレーションでは Cl+OH→ClOH の反応速度係数が 4.3×10⁻⁷、逆反応が 6.1×10⁻⁷ で逆反応の方が起こりやすく、OH+OH→H₂O₂ の反応係数よりも十分に小さいため、Cl が H₂O₂ 生成に及ぼす影響は小さく、無視できるものとした。Table 2 に数値シミュレーションに使用した化学反応式とその反応速度係数を示す。

Table 2: Chemical Reaction Equations for Radiolysis of Pure Water Used in Numerical Simulations

No.	Reactions	Reaction rate coefficient k ^{**}
1	e ⁻ + e ⁻ + 2H ₂ O → H ₂ + 2OH ⁻	6.44×10 ⁹
2	e ⁻ + H + H ₂ O → H ₂ + OH ⁻	2.64×10 ¹⁰
3	e ⁻ + OH → OH ⁻	3.02×10 ¹⁰
4	e ⁻ + H ₂ O ₂ → OH + OH ⁻	1.41×10 ¹⁰
5	e ⁻ + O ₂ → O ₂ ⁻	1.79×10 ¹⁰
6	H + H → H ₂	5.43×10 ⁹
7	H + OH → H ₂ O	1.53×10 ¹⁰
8	H + H ₂ O ₂ → OH + H ₂ O	5.16×10 ⁷
9	H + O ₂ → HO ₂	1.32×10 ¹⁰
10	H + HO ₂ → H ₂ O ₂	9.98×10 ⁹
11	H + O ₂ ⁻ → HO ₂ ⁻	9.98×10 ⁹
12	OH + OH → H ₂ O ₂	4.74×10 ⁹
13	OH + H ₂ → H + H ₂ O	4.15×10 ⁷
14	OH + H ₂ O ₂ → H ₂ O + HO ₂	2.87×10 ⁷
15	OH + HO ₂ → O ₂ + H ₂ O	1.08×10 ¹⁰
16	OH + O ₂ ⁻ → O ₂ + OH ⁻	1.10×10 ¹⁰
17	HO ₂ + HO ₂ → H ₂ O ₂ + O ₂	6.64×10 ⁵
18	HO ₂ + O ₂ ⁻ + H ₂ O → H ₂ O ₂ + O ₂ + OH ⁻	7.58×10 ⁷

※反応速度係数の単位は、一次反応が s⁻¹、n 次反応が M¹⁻ⁿs⁻¹ である。

4. 実験結果

4.1 照射線量の測定結果

照射線量は照射容器の中心から 1.5 cm 間隔で 6.0 cm の位置まで縦と横の 2 方向測定を行った。Table 3 に照射線量の測定結果を示す。

Table 3: Irradiation Dose Measurement Results

position [cm]	dose [kGy]	
	X	Y
6	15.571	17.227
4.5	35.819	35.388
3	59.020	56.110
1.5	56.110	53.863
0	51.148	51.148
-1.5	52.765	53.863
-3	56.110	57.842
-4.5	35.819	35.388
-6	16.560	15.899

Table 3 より今回の照射実験で照射された線量は最大で 59.0 kGy、最小で 15.6 kGy であることが確認できる。

4.2 過酸化水素濃度の測定結果

照射実験後、封入した NaCl 水溶液を照射容器から取り出し、バックテストを用いて、照射実験により生成された過酸化水素の濃度を計測した。低濃度用および高濃度用のバックテストの標準色と生成された過酸化水素の濃度の計測結果を Figure 7、8、9 にそれぞれ示す。

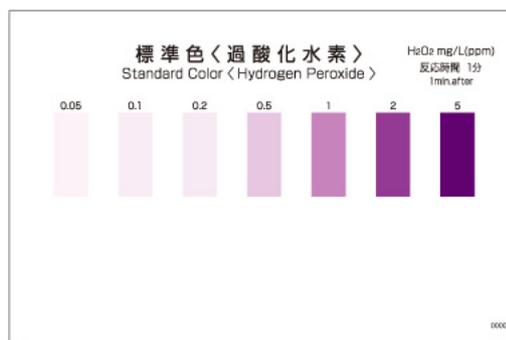


Figure 7: Standard color of pack test (low concentration).

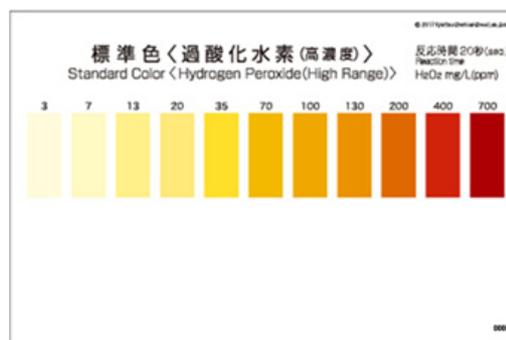


Figure 8: Standard color of pack test (high concentration).

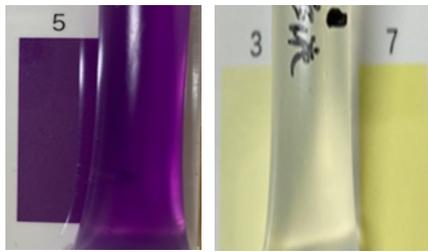


Figure 9: H₂O₂ concentration measurement results (left: low concentration, right: high concentration).

Figure 7, 8, 9 より、今回の照射実験で生成された過酸化水素の濃度は 5~7 mg/L であることが確認できる。

4.3 純水と NaCl 水溶液の過酸化水素生成量の比率

NaCl 水溶液に電子ビームを照射した際に生成される過酸化水素の濃度は、純水に電子ビームを照射した際に生成される過酸化水素の濃度よりも低くなるということが分かっている[13]。このことから、照射実験で得られる過酸化水素濃度を見積もるためには純水と NaCl 水溶液の過酸化水素生成量の比率を求める必要がある。この比率を計算するために、純水と NaCl 水溶液の結果を比較する。照射した線量が異なるため、純水の結果を照射線量で補正すると、生成された H₂O₂ 濃度は 8.17~12.57 ml/L となる。純水の結果と NaCl 水溶液の結果の平均値を用いて、純水と NaCl 水溶液のそれぞれに PIREB 照射をした際に生成される過酸化水素濃度の比率を計算すると、

$$\{(5 + 7)/2\} / \{(8.17 + 12.57)/2\} = 0.58 \quad (5)$$

と求められる。これにより PIREB 照射をした際の NaCl 水溶液と純水の過酸化水素生成量の比率が 0.58 倍となることが分かった。

4.4 照射実験で得られる過酸化水素濃度の見積もり

照射実験で得られる過酸化水素の濃度から実験結果が妥当なものであるかを判断するために、照射実験で得られる過酸化水素濃度を見積もりを行った。見積もりに必要なパラメータは Table 4 に示すものとなる。

Table 4: Parameters Needed to Estimate Hydrogen Peroxide Yield

Relationship between PIREB dose and hydrogen peroxide	0.056 mg/kGy
Amount of pure water sealed in irradiation vessel	0.227 L
Irradiation dose (maximum)	59.0 kGy
Irradiation dose (minimum)	15.6 kGy
Ratio of hydrogen peroxide concentration produced by PIREB irradiation of pure water and NaCl solution	0.58

Table 4 に示すパラメータを用いて NaCl 水溶液に PIREB を照射した場合に得られる過酸化水素の収量を求めると以下ようになる。

$$0.056 \left[\frac{\text{mg}}{\text{kGy}} \right] \times 59.0(15.6) [\text{kGy}] / \left(0.227 [\text{L}] \times 0.58 \right) = 8.4(2.3) [\text{mg/L}] \quad (6)$$

以上に示すように NaCl 水溶液に PIREB を照射した場合、得られる過酸化水素の濃度は 2~8 mg/L と求められる。照射実験の過酸化水素濃度の計測結果と見積もりの計算結果を比較すると、見積もりの範囲内に実験結果が収まっていることから、今回の照射実験で得られた過酸化水素の濃度は妥当なものであると考えられる。

4.5 数値シミュレーションの結果

数値シミュレーションの結果を Figure 10 に示す。また初期濃度を変えて数値シミュレーションを行い、その結果から求めた OH ラジカルと過酸化水素の生成量の比率をまとめたものを Figure 11 に示す。

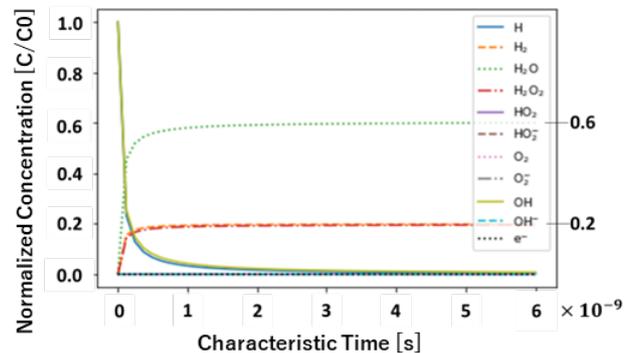


Figure 10: Simulation results of normalized concentration of generated species at an initial concentration of 1 cm⁻¹.

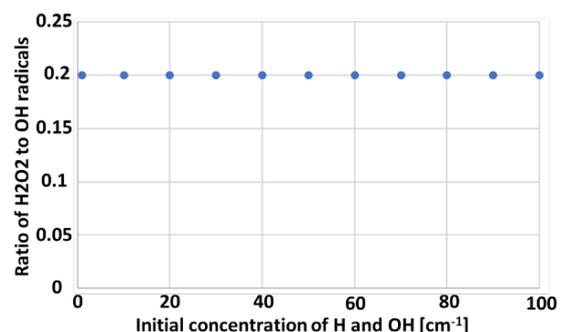


Figure 11: Ratio of hydrogen peroxide to OH radicals as a function of initial concentration.

Figure 10 より、OH の初期濃度に対し H₂O₂ は 1/5 の濃度となることが確認できた。また Figure 11 より濃度を変化させても OH ラジカルと過酸化水素の生成量の比率は変わらないということを確認した。

4.6 照射実験で生成された OH ラジカル収量の算出

今回の照射実験で生成された過酸化水素の濃度 5~7 mg/L、照射容器に封入した NaCl 水溶液の量

0.227 L、数値シミュレーションで明らかになった OH ラジカルと過酸化水素の関係、さらに PIREB 照射をした際の NaCl 水溶液と純水の過酸化水素生成量の比率 0.58 を用いて今回の照射実験で生成された OH ラジカルの収量を計算すると、

$$\begin{aligned} \text{OH}[\text{mg}] &= 5\sim 7[\text{mg}] \times 0.227[\text{L}] \times 5 \times 0.58 \\ &= 3.29\sim 4.61[\text{mg}] \end{aligned} \quad (7)$$

と求めることができ、今回の照射実験で生成された OH ラジカルの収量は 3~5 mg と考えられる。

5. 結論

本研究では NaCl 水溶液に PIREB を照射した際、水の放射線分解によって生成される OH ラジカルの収量を算出することを目的とし、照射実験と数値シミュレーションを行った。照射実験では NaCl 水溶液に PIREB を照射し生成された過酸化水素の濃度が 5~7 mg/L であったことが示された。また、数値シミュレーションから Figure 10、11 に示すように OH の初期濃度に対し H₂O₂ は 1/5 の濃度となり、初期濃度を変化させてもその関係は変わらないことを確認した。照射実験と数値シミュレーションの結果から今回の照射実験で生成された OH ラジカルの収量は 3~5 mg であると算出した。

参考文献

- [1] 稲森悠平, 須藤隆一, “水環境の現状と将来”, 精密工学会誌, Vol.58, No.1, P30-37(1992).
- [2] 成田正倫ら, “下水処理プロセスにおける医薬品類の存在状況と分解・除去性”, EICA, Vol17, No.4, P49-53(2013).
- [3] Takashi KIKUCHI, Reaction of Congo Red in Water after Irradiation by Pulsed Intense Relativistic Electron Beam, Vol.6,1206021(2011).
- [4] 泉信之介, 高橋一匡, 佐々木徹, 菊池崇志, 阿蘇司, 原田信弘, 今田剛, 森脇洋, “パルス大強度相対論的電子ビーム照射によるテトラサイクリン系抗生物質処理の分解”, NIFS 研究会(2014).
- [5] 古澤雅史, 皆川勇, 林直也, 高橋一匡, 佐々木徹, 菊池崇志, 原田信弘, 大沼清, 今田剛, 森脇洋, “テトラサイクリン水溶液へのパルス大強度相対論的電子ビーム照射の影響”, 第 12 回日本加速器学会年会(2015).
- [6] 林直也, “ネオニコチノイド系農薬イミダクロプリド水溶液へのパルス大強度相対論的電子ビーム照射による分解効果の検討”, 第 14 回日本加速器学会年会(2017).
- [7] 工藤久明編著, (2011), 『放射線利用』, オーム社.
- [8] A. Tokuchi *et al.*, Proc. 12th Intl'l Conf. High Power Particle Beams, Vol.1 (1998) pp.175-178.
- [9] 共立理化学研究所, パックテスト過酸化水素;
https://kyoritsu-lab.co.jp/products/wak_h2o2
- [10] 共立理化学研究所, パックテスト過酸化水素(高濃度);
https://kyoritsu-lab.co.jp/products/wak_h2o2_c
- [11] Fujifilm corporation;
<https://www.fujifilm.com/jp/ja/business/inspection/film-dosimeter/ftr125>
- [12] 勝村庸介, “連載口座 軽水炉プラントの水化学 第 4 回 水化学の基礎-放射線化学”, 日本原子力学会誌, Vol. 51, No. 6 (2009).
- [13] 端邦樹, 平成 25 年 3 月 8 日, 海水成分を含む水の放射線分解に関する検討, 日本原子力開発機構, 第 18 回水化学部会定例研究会.