

【242】

氏名	足立基齊 あだちもとなり
学位の種類	工学博士
学位記番号	論工博第886号
学位授与の日付	昭和51年5月24日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	ヨウ素の水洗除去に関する基礎的研究

論文調査委員 (主査) 教授 江口 彌 教授 橋本健治 教授 吉澤四郎

論文内容の要旨

本論文は、原子力施設周辺環境放射能安全防護に資する目的で、ヨウ素のアルカリ水溶液による水洗除去現象を反応工学の立場から把えて解明した研究をまとめている。

論文は序章、2編6章の研究結果と結言から構成されている。

序章は本研究の目的と内容概要であり、既往の研究の概要を整理して述べると共に問題点を指摘して、ヨウ素の水洗除去現象を正しく把握するには反応工学の観点から深く追求する必要があることを説明している。

第一編では分子状ヨウ素の水酸化ナトリウム水溶液による吸収除去の機構を論じている。

第一章は空気-水酸化ナトリウム水溶液間のヨウ素の溶解平衡に関する研究成果である。はじめに、脱炭酸清浄空気に含まれる微量のヨウ素蒸気が純水及び水酸化ナトリウム水溶液に吸収溶解する際に起こる化学反応について検討して、ヨウ素の気液溶解平衡を支配する反応を抽出し、また平衡時における水相中のヨウ素化学種について考察している。ついで、平衡時における水相ヨウ素化学種をそれぞれ定量する詳細な実験を行い、素過程の反応平衡定数を実測すると共に、総括気液分配係数の複雑な濃度及び温度依存性を解明している。

さらに、大気中に常に不純物として混在する二酸化炭素が、ヨウ素と同時に水酸化ナトリウム水溶液に溶解する場合のヨウ素の溶解平衡を論じている。まず、希薄な二酸化炭素の水酸化ナトリウム水溶液中における挙動を明らかにしたのち、二酸化炭素が共存する場合のヨウ素の溶解平衡は二酸化炭素の溶解と加水分解による水素イオン濃度の増大と炭酸水素イオン等の生成を考慮した電荷均衡式を通して重大な影響をうけ、ヨウ素の総括分配係数は大きく低減することを理論的、実験的に明らかにしている。

第2章では水酸化ナトリウム水溶液中に溶解した分子状ヨウ素が平衡に到達する過程を濃度緩和法による反応速度実験により解明している。そして、結論として水相に溶解したヨウ素は加水分解して次亜ヨウ素酸とヨウ素イオンを生成し、またヨウ素イオンと反応してトリヨウ素イオンを生成するが、上記の両反

応は共に迅速な反応であり、前述の反応で生成した次亜ヨウ素酸は酸化還元反応によりヨウ素酸イオンとヨウ素イオンに分解するが、この反応は緩慢で、ヨウ素酸イオン生成の総括速度は近似的に次亜ヨウ素酸濃度に関する2次反応速度式に従うことを示している。

第3章では、第1章及び第2章で明らかにした反応機構に基づくと、短時間接触によるヨウ素の気液分配には最終平衡状態と異なる擬平衡状態が出現することを指摘して、その状態について考察している。

第2編では、アルキルヨウ素の代表としてメチルヨウ素を選び、その水酸化ナトリウム水溶液への吸収過程の反応機構を論じている。

第4章では、空気に同伴するメチルヨウ素の純水または水酸化ナトリウム水溶液への溶解過程を半流通式気液平衡測定装置を用いて実測し、メチルヨウ素の物理的溶解平衡定数を求めている。

第5章では、水酸化ナトリウム水溶液に溶解したメチルヨウ素の水相における反応機構について述べている。希薄な水酸化ナトリウム水溶液中ではメチルヨウ素は水及び水酸イオンの両者と競争的に反応してヨウ素イオンとメタノールに分解することを示し、そのそれぞれの反応速度定数と反応の活性化エネルギーを求めている。

第6章では、第4章及び第5章の知見に基づき、メチルヨウ素の水酸化ナトリウム水溶液への総括吸収速度の温度依存性について若干の考察を行っている。

結言は本研究の各編、各章で得られた成果を要約してまとめ、ヨウ素及びメチルヨウ素の水酸化ナトリウム水溶液への吸収溶解の機構を結論している。そして最後に、本研究成果を原子炉事故時の格納容器スプレーによる放射性ヨウ素の大気放出抑制手段の工学的解析に適用するに際して残された問題点に言及して結びとしている。

論文審査の結果の要旨

ヨウ素のアルカリ水溶液による水洗除去は、原子力施設周辺の環境放射能の安全防護のために重要な課題である。ヨウ素の水洗除去現象については基礎的並びに開発実用化試験の研究が多数行われているが、実験事実の蓄積が主体であって、複雑な溶解吸収過程を理論的に説明することに成功していない。著者は既往の多くの研究で見出されている複雑な現象はヨウ素のアルカリ水溶液への溶解吸収過程が複雑な化学反応を伴う過程であることを示唆しているにもかかわらず、その反応過程について十分な考察がなされていないことに注目して、ヨウ素の溶解吸収現象を理論的に解明するために、溶解吸収過程を支配する化学反応過程について研究してその成果を本論文にまとめている。

本研究で得られた主な成果を挙げると次の通りである。

(1) 空気中に混入したヨウ素の水酸化ナトリウム水溶液への溶解平衡を複合反応系の化学平衡として捉えて、平衡関係を支配する化学種の分配を測定することによって化学過程を明らかにし、その素過程の平衡定数を実測している。これらの素過程を考慮して導かれる総括気液分配係数の理論式と実測された平衡定数によって、著者の実測値はもとより既往の実測値も含めて総括気液分配係数の複雑な濃度依存性と温度依存性は完全に説明できた。

(2) 上述の総括気液分配係数に対する理論式は非常に複雑なものであるが、近似理論解析によって総括

気液分配を支配する主要因子を抽出して、総括分配係数の濃度及び温度依存性を的確、かつ簡単に把握することに成功している。特に、軽水型原子炉の事故時に予想される格納容器内のヨウ素濃度の条件下では、総括分配係数は吸収液のアルカリ濃度に比例し、気相ヨウ素濃度に逆比例して増大するが、温度依存性のないことを理論的に導き、それを実験的に確認し得たことは原子炉事故時の後備安全対策に対する有用な知見である。

(3) 希薄な酸性溶質ガスの水への溶解過程では溶質成分の関与する反応平衡のほかに、水の解離平衡と水溶液の電気的中性の条件が総括気液分配平衡を支配する重要因子であることを示した。

(4) 大気中に常に混在する二酸化炭素はヨウ素の総括気液分配係数を大きく低下させることを実験によって明らかにし、ヨウ素の溶解平衡に対する二酸化炭素の阻害効果を理論的に解明した。

(5) 水相での濃度緩和法による反応経過を追跡し、最終平衡状態では検知できない次亜ヨウ素酸が反応初期に多量生成し、それが次第に消失してヨウ素酸イオンとなることを明らかにした。そして、この反応経過を解析して気相ヨウ素が水酸化ナトリウム水溶液へ吸収溶解する際の機構を理論的に予測している。

(6) 半流通式吸収装置を用いてメチルヨウ素蒸気の水及び水酸化ナトリウム水溶液への溶解過程を追跡してメチルヨウ素蒸気の物理的溶解の平衡定数を正確に測定し、さらに水相におけるメチルヨウ素の加水分解の機構と速度を明らかにしている。

以上を要するに、本論文は気相ヨウ素及びメチルヨウ素のアルカリ水溶液への溶解吸収過程における反応機構と反応速度及び溶解平衡を明らかにして、原子力施設周辺の環境放射能安全防护対策に有用な価値ある資料を与えると共に、希薄な酸性ガスの水溶液への溶解過程を考察する際に有用な一般的知見をも与えるもので、学術上はもとより工業上に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。