

氏 名	三宅 義和 み やけ よし かず
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第 663 号
学位授与の日付	昭和 55 年 5 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科・専攻	工学研究科化学工学専攻
学位論文題目	希薄ヨウ素の吸収除去に関する速度論的研究

論文調査委員 (主査) 教授 江口 彌 教授 佐田 栄三 教授 橋本 健治

論文内容の要旨

本論文は、原子力施設周辺の大気環境放射能の安全防護に資する目的で、空気中に混入した希薄なヨウ素蒸気の水洗除去における吸収機構と吸収速度を化学反応を伴うガス吸収の立場から実験的、並びに理論的に研究した成果をまとめたもので、序章、2編5章の研究成果、及び結言で構成されている。

序章は本研究の目的と内容概要である。まず、本研究に関連する既往の研究を整理して概要を述べると共に問題点を指摘して、ヨウ素の水洗除去速度を正しく把握するには、反応吸収の立場から詳細に追求すべきこと、及び本研究の対象が希薄溶質ガスの高除染という特殊性を有していることを説明している。

第一編では、空気中に混入した希薄ヨウ素蒸気の水酸化ナトリウム水溶液、水酸化ナトリウム・硼酸混合水溶液による吸収の機構と吸収速度を論じている。

第1章は、数ミリ秒ないし数十ミリ秒の短い気液接触時間を実現できる層流液柱型吸収装置を用いて測定したヨウ素吸収速度とその解析結果である。一定接触時間では吸収速度係数が気相ヨウ素濃度と吸収液組成により複雑に変化する模様を示している。そして、この変化は水相に溶解吸収された分子状ヨウ素が水相境膜を拡散する間に起こる迅速な逐次・並発的な化学反応素過程の速度が液相境膜内の成分濃度分布に影響されるために、総括吸収速度に対する液相内反応の寄与が推移するからであることを明らかにしている。さらに、接触時間を変えた実測値より各素過程の速度パラメーターを求めている。

第2章では、流通式定界面積型攪拌吸収槽を十数分ないし数十分の液滞留時間で操作して吸収実験を行い、ヨウ素の吸収速度に及ぼす液相内緩慢反応の影響と液相本体の役割を論じている。従来、液相本体中で溶質ガス及び反応生成物濃度が有限値に達する有限液量の吸収液による吸収速度に対する液相反応の効果を評価するために、無限液量の物理吸収速度を基準にした修正反応係数が一般的に採用されているが、有限液量の物理吸収速度を基準にする反応係数を用いる方が液相本体内の化学反応の効果を明確に把握することを示している。

第3章では、前二章で得た吸収機構と速度パラメーターに基づいて加圧水型原子炉の最大事故時の後備安全防護設備の一つである格納容器スプレイによるヨウ素除去速度を算出する数学モデルを提出し、スプ

レイ開始から除染速度係数が最大値に達するまでの低除染速度係数を示す誘導期は、液相内での拡散と反応が物質移動速度に影響する期間であり、最大除染速度係数は液相物質移動抵抗が無視小になる条件に対応することを示している。

第二編は、空気中に混在する二酸化炭素がヨウ素の吸収速度に及ぼす影響について検討した結果であり、併せて本論文で吸収速度の算出に用いた解析手法の一般的活用に着目している。

第4章では、二酸化炭素がヨウ素と共に同時吸収される場合のヨウ素吸収速度は、ヨウ素が単独に吸収される場合よりも低下することを示し、その原因が気相拡散抵抗の増大と、液相内でのヨウ素の加水分解速度の低下によることを示している。

第5章では、本論文で吸収速度の算出に用いた手法を液相内で複雑な逐次・並発反応を伴う吸収速度の算出に一般的に展開し、種々の反応吸収系に適用してその有用性を示している。

結言は、本研究で得られた成果を要約してまとめた結論である。

論文審査の結果の要旨

空気中に混入した微量ヨウ素の除去は、原子力施設周辺の大気環境放射能の安全防護のために重要な課題であるから、ヨウ素の水洗除去速度について多くの基礎的、並びに開発実用化試験研究が行われているにもかかわらず、ヨウ素吸収速度を理論的に定量予測できるに至っていない。著者は、ヨウ素のアルカリ水溶液による吸収が液相内での化学反応を伴って進行するガス吸収であることに注目して、気相ヨウ素濃度、吸収液組成、及び気液接触時間を広範に変えて実測した吸収速度を解析して、吸収機構と吸収速度を系統的に研究している。主な成果は次の通りである。

(1) 蒸留水、種々の濃度の水酸化ナトリウム水溶液及び水酸化ナトリウム・硼酸混合水溶液を吸収液として、空気中に混入した ppm ないし ppb の微量ヨウ素蒸気の吸収速度を数ミリ秒ないし数十分の気液接触時間にわたって詳細に測定し、吸収速度が気相ヨウ素濃度、吸収液組成、気液接触時間により複雑に変化することを示した。

(2) 気相境界膜を拡散して気液界面で液相に物理的に溶解する分子状ヨウ素は、液相拡散境界膜及び液相本体内で逐次・並発的に化学反応するが、吸収速度を支配する反応素過程が吸収条件の変化により次第に変遷するために、前述した吸収速度の複雑な変化が現われることを明らかにした。すなわち、短時間接触の吸収ではヨウ素の加水分解による次亜ヨウ素酸の生成反応と、この反応で副生するヨウ素イオンとヨウ素によるトリヨウ素イオン生成反応が吸収速度を支配する重要な反応であり、長時間接触では上記反応に加えて次亜ヨウ素酸からヨウ素酸イオンを生成する反応の影響が現われること、これらの反応の速度は溶液の電気的中性の条件で与えられる水酸イオン濃度に左右されることを明らかにしている。

(3) 以上の成果に基づいて、加圧水型原子炉の最大事故時の後備安全防護設備の一つである格納容器スプレイによるヨウ素除染速度を算出する数学モデルを提出し、除染速度係数が最大値に到達するまでに除染速度の低い誘導期が存在する原因を明らかにして、操作条件と誘導期間との関係を示している。

(4) 大気中に混在する二酸化炭素がヨウ素吸収速度を低下させることを示し、その原因がヨウ素の気相拡散抵抗の増大と水相に溶解する二酸化炭素の加水分解によって惹起される水酸イオン濃度の低下による

ヨウ素の加水分解の抑制にあることを明らかにし、さらにヨウ素の存在が上述の二酸化炭素の加水分解を触媒的に加速してヨウ素吸収速度を一層低減することを示した。

(5) 液相内で逐次・並発の複雑な化学反応を伴うガス吸収系の吸収速度が実用上十分な精度で比較的簡便に算出できる一般的近似計算法を提案し、この方法の有用性を実証している。

以上を要するに、本論文は希薄なヨウ素蒸気の吸収除去の機構を明らかにして吸収速度の定量的予測を可能にして、原子力施設周辺の大気環境安全防護設備の設計指針を与えると共に、微量成分の高除染を目的とする大気汚染質の湿式除染を考察する際に有用な種々の知見をも与えており、学術上はもとより実用上にも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。