ヨウ素ガス、金属フューム混合物のフィルター除去特性と その性状に関する二、三の実験

高橋 幹二*, 田町 敏夫*, 初鹿 将之**

(1970年4月4日 受理)

Some Experiments on Filtering Characteristics of Iodine Vapor by Fibrous Filter and on Adsorption of Iodine Vapor on Small Metallic Fume Particles

Kanji TAKAHASHI,* Toshio TAMACHI* and Masayuki HATSUSHIKA**

Applicability of a fibrous filter method to the analysis of a gas-particle mixture was studied by the examination of filtering characteristics of iodine vapor by filters and of desorption of iodine therefrom. Adsorption of iodine vapor on metallic fume particles were analysed by applying three different methods such as: (1) diffusion tube method, (2) composite filter (silver mesh and filter paper) method, and (3) single filter method. Aerosol particles used for the experiments were mainly Zinc fumes of submicron size range. The results obtained by these methods were in good agreement, and the saturated amount of adsorbed iodine on fume particles was much increased beyond the mono-layer adsorption at the high concentration of iodine vapor.

I ま え が き

汚染空気環境では、ガスとエアロゾル粒子とが必ず混在する。そして、多くの場合、粒子に吸着したガスは、その物理的挙動を粒子の性状に依存し、その毒性はガス自身のそれと粒子によるものが重なり合う。したがって、有害物質の挙動や危険度については、ガスまたは粒子のそれぞれについてのみならず、混合物として総合的に検討評価する必要がある。

すでに、放射性ヨウ素ガスとエアロゾル粒子との混合物の性状については、Harwell¹⁻⁵, Oak Ridge⁶⁾などにおけるものをはじめとしてかなりの研究成果がえられ

ているが、実験条件の多様性や測定評価方法の違いもあって、これらの成果を同一のレベルで比較し、あるいはまた、基礎的研究の成果と実際の環境における問題とを関連して評価するにはいくつかの困難がある。

本研究は、このような観点から、ヨウ素ガスと金属フュームとの混合物の性状、とくにフィルター除去特性、ガスの粒子への吸着特性等について、単純化された条件ではあるが、できるだけ同種の実験条件において、異なったいくつかの測定法を適用して実験を行ったものである。

II ガスのエアロゾル粒子への吸着量測定法

1. 拡散チューブ (D. T. 法)

拡散係数の異なる種々のガスまたは粒子の混合物を D. T. 内に流し、D. T. 内における流下方向の沈着量の分布からそれぞれの成分の拡散係数の値と、混合比率と

* 京都大学 工学研究所; 京都府 宇治市五ヶ庄 (Engineering Research Institute, Kyoto University; Uji-shi, Kyoto)

** 現在: 東京電力 K.K. (Present Address: Tokyo Electric Co., Ltd.; Tokyo)

を求めるものであって、とくに材質の異なる D. T. を組合わせた複合 D. T. 法は、Browning, Jr. ら⁶⁾ によってヨウ素ガスの形態別分析法として利用されている。また、D. T. 法のガス、粒子混合物の性状解析への応用については既報^{7,8)} のとおりであって、本実験で用いた方法もこれと同じものである。

2. 複合フィルター法

各種のガスまたはエアロゾル粒子について、その捕集特性がいちじるしく異なるようないくつかのフィルターを組合わせ、それぞれのフィルター上の捕集量から混合物の混合比率を求めようとするもので、これを放射性ヨウ素ガス混合物に適用した代表的なものとして May Pack¹⁾、エアロゾル粒子の性状解析に応用する試みとして Fibrous Filter Analyzer²⁾ 等がある。本実験では第1段に銀メッシュ、第2段に東洋 No. 5B ろ紙（以下 5B ろ紙と略す）を用いた。

3. 単一ろ紙法

ガスとエアロゾル粒子それぞれに対するろ紙の捕集率の差を利用して、混合物中の両者の割合を求めるものであって、精度は必ずしも高くないが簡便な方法である。

いま、ガス相のヨウ素濃度を C_g 、その捕集率を η_g 、エアロゾル粒子に吸着したヨウ素の濃度を C_p 、その捕集率（すなわちエアロゾル粒子に対する捕集率）を η_p 、全ヨウ素濃度を C_r 、混合物全体に対する捕集率を η_r とすると、

$$C_r = C_g + C_p, \quad \eta_r C_r = \eta_g C_g + \eta_p C_p$$

であるから、

$$\frac{C_p}{C_r} = f = \frac{\eta_r - \eta_g}{\eta_p - \eta_g} \quad (\text{ただし、}\eta_p \neq \eta_g)$$

となる。すなわち、 η_g 、 η_p をあらかじめ単独に測定しておけば（単独に測定したときと混合状態として測定したときとの η_g 、 η_p はそれぞれ等しいものとして）、 η_r の測定から f の値を求めることができる。ろ紙としては、 η_g 、 η_p の差が大きく、またその性能のばらつきの小さいものほどよく、ここでは 5B ろ紙を用いた。

本実験ではこれら3方法を用いたが、これらはいずれも放射性ヨウ素の量を測定対象とする実験手段であって、この他、複合フィルター法のうち放射性亜鉛フュームを用いた2, 3の実験では、5B ろ紙に捕集された放射性ヨウ素量と放射性亜鉛量の波高分析による定量から、直接フュームへのヨウ素吸着量を求めた。その他、放射性ヨウ素ガス混合物に対しては Goetz Spectrometer¹⁰⁾、オートラジオグラフィ⁵⁾ などの応用例もある。

III 実験方法

1. ヨウ素ガスの発生

市販 Na^{131}I に KI 溶液を混合し、 H_2O_2 を加えて酸性中でこれを分解し、 CS_2 で I_2 を抽出、 N_2 ガスでこれらを分離した後、冷却管中に固定された固形ヨウ素を N_2 ガスで掃引した。拡散係数は D. T. 法による測定では $0.08\text{cm}^2/\text{sec}$ 、比放射能はウェル形シンチレーションカウンターで $10^2 \sim 10^3 \text{cpm}/\mu\text{g}$ であった。一連の実験には約1時間を要したが、その間のヨウ素ガス濃度の定常性については、実験前後での変動は10%以内におさえられた。

2. エアロゾル粒子の発生

亜鉛フュームは金属亜鉛リボンを電気炉内で $500 \sim 750^\circ\text{C}$ に加熱し、 N_2 ガスで掃引した。2, 3の実験では放射性亜鉛を用いたが、これは、市販 $^{65}\text{ZnCl}_2$ と ZnSO_4 の硫酸溶液から電気分解により金属亜鉛を調製して使用した。比放射能は約 $3 \text{cpm}/\mu\text{g}$ であった。また、その他若干の予備実験では高周波誘導加熱および交流高圧スパークにより発生させた Fe, Cu のフュームを使用したものもあるが、詳細は省略する。

3. 粒径測定

電子顕微鏡により求めた。平均径は電気炉加熱法では 0.1μ 以下、高周波加熱法、スパーク法では 0.05μ 以下で、粒度分布はおおむね対数正規分布で近似できるが、電気炉加熱法ではときに二つのモードを有する分布が認められた。電子顕微鏡観察によると、粒子の多くは球状であるが亜鉛フュームの場合、六角柱状のものもみられこれは亜鉛結晶とも推察される。

4. 粒子数濃度測定

ボーラックカウンターにより測定した。フューム発生 の定常性は、少なくとも粒子数濃度に関する限り、実験の前後での変動が20%でいど以内におさえられた。

Table 1 Experimental condition

Fume diameter (μ)	≤ 0.1 (Zn) ^{a)} ≤ 0.05 (Cu) ^{b)}
Number concentration (cm^{-3})	$10^3 \sim 10^7$
Iodine vapor conc. ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)	$10^{-4} \sim 10^1$
Atmospheric gas	N_2 Ar ^{c)}
Temperature	Room temperature
Relative Humidity (%)	≈ 10

a) Generated by electric furnace

b) Generated by AC-spark

c) Used for AC-spark and for desorption experiments

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

A. Fume generator	B. Regulation vessel
C. Ditution nozzle	D. Iodine vapor generator (Ice box)
E. Mixing chamber	F. Pollak counter
G. Glass wool and charcoal bed	H. Diffusion system (H_1 : Cu tube, H_2 : Filter)
I. Composite filter system (I_1 : Ag mesh, I_2 : Filter, I_3 : Charcoal bed)	
J. Single filter system (J_1 : Filter, J_2 : Charcoal bed)	
K. Charcoal filter	L. Charcoal bed
M. Flow meter	X. N_2 gas supply
Y. Suction pump	Z. By pass

その他実験条件の範囲を Table 1 に、実験装置の概略を Fig. 1 に示す。実験系はすべてガラスまたはテフロンを用いヨウ素ガスの不必要な損失をさけた。なお、実験系路の最終段バックアップおよびバイパスには活性炭ろ紙 (CARL SCHLEICHER & SCHÜLL No. 508) をおき、全体としてのヨウ素量の測定とマスバランスの検討を行なっている。

IV 予備の実験 (各種フィルターの捕集特性)

1. 各種フィルターの捕集率

複合フィルター法、単一ろ紙法を適用するためには、前もって各種フィルターのガス、粒子に対する捕集特性を知る必要がある。Fig. 2 は通過速度 (v_F) を変えたときの、ヨウ素ガス、金属フェーム (Zn) に対する捕集率を示す。これらの結果から、複合フィルター法として銀メッシュ (35 Mesh) と 5B ろ紙の組合せを、また単一ろ紙法には主として 5B ろ紙を採用し、通過速度はそれぞれ 0.145 cm/sec を選んだ。この場合、ヨウ素ガス、フェームに対する捕集率の平均値はそれぞれ銀メッシュで 100%, 0%, また 5B ろ紙に対しては 14.2% ($=\eta_0$), 100% ($=\eta_p$); AA ろ紙で 56.1%, 100% である。

一方、フィルターの捕集容量も重要な因子であるが、Fig. 3 に示すように AA ろ紙の場合は、ヨウ素捕集量 $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ といとで若干の捕集率の低下が認められる

Fig. 2 Sampling efficiency vs. sampling velocity

が, その他の各種フィルターでは, ヨウ素ガスに対しては高い負荷量にいたるまでほぼ一定の捕集率を示している。雰囲気湿度の影響は Fig. 4 に示すごとく, AA ろ紙では湿度の上昇とともに捕集率および捕集量ともに低下の傾向が認められるので, 本実験では相対湿度を10%以下におさえた。

Fig. 3 Retention of iodine vapor on filter

Fig. 4 Retention of iodine vapor vs. relative humidity of atmospheric gas

2. ろ紙の捕集性能のばらつき

とくに単一ろ紙法の場合, η_p , τ_p の値のばらつきが実験精度に大きく影響する。まず, フィルターの製品的ばらつきについては, これを圧力損失のばらつきによって代表させうるものとして, 単位通過速度当りの圧力損失のばらつき ($\Delta P(\text{mmHg})/v_F(\text{cm/sec})$) を求めた結果, 5B ろ紙 (7 枚) では 29.3 ± 1.8 (6.1%), AA ろ紙 (8 枚) では 31.6 ± 2.2 (7.0%) であった。つぎに, ヨウ素

ガス捕集率そのもののばらつきは, フィルター自身の製品のばらつきも含めて, ヨウ素濃度, ヨウ素負荷量, 測定誤差などに関係するが, これらを総合的にみると Fig. 2 に示すように $v_F = 0.145 \text{ cm/sec}$ においては, 5B ろ紙で約5.5%, AA ろ紙で約9.8%のばらつきがある。フューム捕集率に対しては, ごく限られた実験結果からではあるが, $v_F = 0.145 \text{ cm/sec}$ といくではほとんどばらつきは認められない。

3. 各種フィルターからのヨウ素の脱着

ヨウ素ガスがフィルターにいかなる形態で捕集されているかを知ることは, 本研究のように, フィルターの捕集特性を実験解析の手段として使用する場合には, とくに重要であるが, これを説明する一つの方法として, 捕集されたヨウ素の脱着特性を調べた。Fig. 5 は各種フィルターに捕集されたヨウ素を Ar ガス, N₂ ガスまたは乾燥空気で掃引 (掃引速度は約1 cm/sec) したときのフィルター上の残留ヨウ素量を示したものである。掃引ガスの種類による差は認められず, 活性炭ろ紙の場合はほとんど脱着されないが, AA, 5B ろ紙では捕集量のほぼ50%以上がこのような方法で脱着可能である。また, とくに捕集量が小さい場合に脱着の割合が大きい傾向がみられること, また脱着曲線の形状からみて脱着しやす

Fig. 5 Desorption of iodine from filter

Table 2 Summary of experimental results

Run	Fume ^{a)}			Iodine vapor		η_T (%)	Iodine vapor adsorbed		
	n (10^4cm^{-3})	d_p ($10^{-2}\mu$)	$\log\sigma_\theta$	C_T ($10^{-2}\frac{\mu\text{g}}{\text{cm}^3}$)	C_L ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)		C_P ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)	f (%)	Φ_s ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
Single filter method									
65	8.9	4.9	0.30	33.3	1.9×10^4	17.6	8.0×10^{-3}	2.4	4.6×10^2
68	7.8	4.8	0.46	45.2	9.3×10^3	18.5	2.5×10^{-2}	5.5	5.1×10^2
69	27	6.6	0.18	19.8	2.7×10^3	98.8	2.0×10^{-1}	98.6	2.7×10^3
71	0.8	7.8	0.30	64.4	1.7×10^5	19.9	3.0×10^{-2}	4.6	7.7×10^3
72	1.3	7.1	0.23	52.4	1.4×10^5	25.3	5.8×10^{-2}	11.0	1.6×10^4
73	2.8	6.8	0.32	49.8	4.2×10^4	70.1	3.2×10^{-1}	64.4	2.7×10^4
74	1.4	5.8	0.20	49.9	2.1×10^5	49.5	2.0×10^{-1}	39.6	8.1×10^4
76	1.0	6.4	0.29	72.2	2.2×10^5	22.5	5.5×10^{-2}	7.7	1.7×10^4
84-1	0.11	19.1	0.23	31.8	1.4×10^5	99.2	3.1×10^{-1}	99.0	1.4×10^5
84-2	0.11	19.1	0.23	51.5	2.3×10^5	99.5	5.1×10^{-1}	99.3	2.3×10^5
86-1	1.9	6.5	0.17	3.12	9.7×10^3	61.0	1.7×10^{-2}	53.4	5.2×10^3
86-2	1.9	6.5	0.17	1.93	6.0×10^3	62.3	1.1×10^{-2}	55.0	3.3×10^3
86-3	1.9	6.5	0.17	2.77	8.5×10^3	50.6	1.1×10^{-2}	41.0	3.5×10^3
86-4	1.9	6.5	0.17	24.7	7.7×10^4	21.3	1.6×10^{-2}	6.5	5.0×10^3
Composite filter method									
110	4.0	5.0	0.20	9.1	1.8×10^4		1.3×10^{-4}	0.14	2.6×10^1
114	17	10.7	0.17	5.4	9.5×10^2		8.1×10^{-3}	14.8	9.6×10^1
115	17	10.7	0.17	2.0	2.4×10^2		1.4×10^{-2}	67.4	1.6×10^2
201	11*	9.3	0.30	4.1	1.0×10^3		6.8×10^{-3}	16.0	1.7×10^2
205	440*	9.5	0.20	3.2	1.7×10^1		4.7×10^{-3}	14.5	2.5×10^0
206	24*	17.0	0.35	3.9	4.7×10^1		3.1×10^{-2}	78.1	3.7×10^1
Diffusion tube method									
81	8.3	7.8	0.18	110.1	4.9×10^4		6.3×10^{-2}	5.7	2.8×10^3
82	0.96	8.3	0.24	133.0	3.4×10^5		7.9×10^{-2}	6.0	2.0×10^4
84	0.11	19.1	0.23	18.3	8.2×10^4		1.8×10^{-1}	100	8.2×10^4
86	1.9	6.1	0.18	33.5	1.1×10^5		1.7×10^{-2}	5.1	5.4×10^3

a) Log-normal distribution was assumed as particle size distribution,

n: Particle number concentration,

 d_g : Geometric mean diameter,

 σ_g : Geometric standard deviation,

*: determined from both mass concentration and particle size.

いものと脱着しにくいものがあり、その割合がまた初期捕集量に関連することなどが推察され、これらのことは、ヨウ素の吸着特性の解明に一つの手がかりを与えるものであるが、その詳細についてはさらに立入った検討が必要である。フュームが混在する場合の脱着特性はヨウ素のみの場合に比して少ないか、あるいは同一でいであって、このことはフュームに吸着されたヨウ素の脱着は無視しうることを示している。このことは D. T. として用いた銅管からの脱着についても同様である。いずれにしても、ヨウ素、フューム濃度を定常状態として実験を行なっている場合はこのようなフィルターからの脱

着は考慮する必要はないと考えられる。

V ヨウ素ガスの金属フュームへの吸着実験

放射性ヨウ素ガスとフュームとを 0.5~1.5 min でいど混合した後、前述の3つの方法でフュームに吸着されたヨウ素量を求めた。ガスのフュームへの吸着速度は極めて早い^{7,8)}ので、このていどの混合時間で十分飽和平衡吸着に達しているものと考えられる。

Table 2 に実験結果の総括を示す。Fig. 6 は全ヨウ素に対するフュームに吸着したヨウ素の割合 (f) を示すもので、当然のことながら、フューム濃度の高いほどそ

Fig. 6 Fraction of iodine vapor adsorbed on fume
Method

Zn fume concentration (cm^{-3})

- : D. T.
- : Single filter
- △: Composite filter
- : $10^4 \sim 2 \times 10^7$
- ◐: $10^5 \sim 10^6$
- : $10^4 \sim 10^5$
- ◑: $< 10^4$

の割合は大きく、粒子数濃度が $> 10^4$ 個/ cm^3 で70%以上 $< 10^5$ 個/ cm^3 では50%以下である。なお、Fig. 6 には既報⁷⁾の実験結果(D. T. 法による)を整理しなおしてAg, Cu, Al フューム(スパーク法により発生)に対する値も示してあるが、粒子数濃度は $10^4 \sim 10^7$ 個/ cm^3 であるにもかかわらず粒径が約2桁でいど小さく、したがって f の値も小さい。

Fig. 7 Adsorbed iodine vapor on fume particles
The values indicated by small marks were calculated from the results of other papers: Ref. 11) for Zn, 3) and 7) for Ag, and 7) for Cu and Al.

今かりに、フューム粒子表面積当りのヨウ素負荷量(C_L)に対する粒子単位表面積当りのヨウ素ガスの飽和吸着量(Φ_s)を示すとFig. 7のとおりであって、既報⁷⁾のものと同わせくらべると、粒子単位表面積当りの飽和吸着量は単分子膜吸着量をはるかにこえるところまでヨウ素負荷量に対して比例的に増大し、この値はClough³⁾および高島¹¹⁾の実験結果から計算によって求めた値とほぼ同じ傾向を示す。また、これらをフュームの材質による差についてみると、ZnではAg, CuとAlとのほぼ中間にある。以上の傾向は、3つの測定方法について同様である。

VII 結 語

本実験にみられるように、金属フュームへのヨウ素の飽和吸着量が極めて大きいということ、しかも吸着のほとんどは常温常圧の雰囲気中で非可逆的であろうと推定されることなどは、一見説明の困難な点を含んでおり、これらの点を含めて、ヨウ素ガスエアロゾル粒子への吸着機構そのものの詳細な研究は今後の課題である。しかし、異なったいくつかの方法での実験結果が、精度の点で若干の問題があるにしても、おおむねオーダー的に一致した値を示していることからして、本実験で示したようないくつかの手法は、この種の今後の実験にかなり適用されうるものと考えられる。また、本研究での実験条件、すなわち、雰囲気、フュームの材質などは実際の汚染空気とはかなり異なるので、この点についてもさらに今後の研究が必要である。

参 考 文 献

- 1) W. J. Megaw, and F. G. May, : *Reactor Sci. Tech. (J. Nucl. Energy, Pt. A/B)*, **16**, 427 (1962)
- 2) A. C. Chamberlain, A. E. J. Eggleton, W. J. Megaw, and J. B. Morris, : *ibid.*, **17**, 519 (1963)
- 3) W. S. Clough, L. B. Cousins, and A. E. J. Eggleton, : *Int. J. Air Wat. Poll.*, **9**, 769 (1965)
- 4) J. W. Megaw, : *J. Nucl. Energy, Pt. A/B*, **19**, 585 (1965)
- 5) J. A. Garland, : *ibid.*, **21**, 687 (1967)
- 6) Jr. W. E. Browning, et al. : TID-7641, p. 136 (1962); ORNL-3319, p. 44 (1962); ORNL-3401, p. 44 (1962); ORNL-3483, p. 26 (1963); ORNL-3547, p. 60 (1963); ORNL-3691, p. 52 (1964); ORNL-3843, p. 1735 (1965); ORNL-3915, p. 93 (1965)
- 7) K. Takahashi, : *J. Nucl. Sci. Tech.*, **3**, 401 (1966)
- 8) 高橋幹二 : 保健物理, **2**, 115 (1967)
- 9) R. E. Adams, et al. : ORNL-4228, p. 148 (1967)
- 10) D. K. Craig, : *Health Phys.*, **12**, 1047 (1966)
- 11) 高島洋一 : 軽水型動力炉における有機ヨウ素生成機構に関する試験研究 (原子力安全協会), p. 77 (1969)

関連学会研究発表会案内

(日本原子力学会関係)

1970年10月1日～3日 :	昭和45年核燃料・炉材料分科会 (近畿大, 理工学部)	10月23日 :	第53回交換教授講演会「高速炉における燃料再処理の問題点」(九大, 工学部)
10月14日～16日 :	昭和45年炉物理・炉工学分科会 (原研, 東海)	11月19日～20日 :	第6回熱測定討論会 (神奈川県社会福祉会館)
10月19日～20日 :	昭和45年化学・化学工学分科会 (放医研)	1971年2月15日～16日 :	第9回原子力総合シンポジウム (国立教育会館の予定)
10月21日～24日 :	第14回放射化学討論会 (放医研)	4月2日～4日 :	昭和46年年会 (阪大, 工学部)

東海地区放射線管理協議会出版物の案内

緊急時の東海・大洗地区環境放射能モニタリングに関する報告書, p 183 (1970年7月)

東協協より標記の報告書が刊行された。本報告は第1部「体利編」と第2部「技術編」からなっている。第1部では、防災業務計画および地域防災計画にもとづき、緊急時の住民の退避あるいは飲食物の制限などに対しての情報を得ることを最終目的とした環境モニタリングの協力体制を検討したもので、放射能の周辺環境への放出というような事故時に東協協加盟の各機関が協力して環

境モニタリングセンターを設置し、県の災害対策本部および事故発生の事業所の防護活動本部に対し、技術的支援およびデータの提供ができるような体制を立案したものである。第2部は、モニタリング、サーベイの方法および結果の評価法などを含め、第1部の活動の基礎技術につき述べたものである。

なお、本報告についての問合せは、科学技術庁水戸原子力事務所 (茨城県水戸市愛宕町4-1 〒310) に問合せられたい。