Development of Simultaneous Removal System for Radioactively Gaseous and Particulate Matters generated by Dismantlement of Nuclear Power Plants

メタデータ	言語: jpn
	出版者:
	公開日: 2017-11-16
	キーワード (Ja):
	キーワード (En):
	作成者: 江見, 準, Emi, Hitoshi
	メールアドレス:
	所属:
URL	https://doi.org/10.24517/00048947
	This work is licensed under a Creative Commons

Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.





原子炉解体時に生成する放射性ガス状・ 粒子状物質の除去システムの構築

(課題番号 11450289)

平成 11 年度~平成 12 年度科学研究費補助金(基盤研究(B)(2)) 研究成果報告書

平成 13 年 3 月

研究代表者 江見 準

(金沢大学工学部教授)



原子炉解体時に生成する放射性ガス状・

粒子状物質の除去システムの構築

(課題番号 11450289)

平成 11 年度~平成 12 年度科学研究費補助金(基盤研究(B)(2)) 研究成果報告書

平成 13 年 3 月

研究代表者 <u>江見 準</u> (金沢大学工学部教授)

鋼構造物を解体する場合、機械的切断、熱的切断、破砕などの様々 な解体工法があげられるが、その中でも熱的切断が最も使用されて いる。熱的切断の1つであるプラズマアーク切断は、切断トーチの 電極と被切断物の間に、作動ガス(窒素、水素、アルゴン等)を流 してアーク放電させ、発生するアークとプラズマガスの熱によって 金属を溶断するものである。そのため,異なる種類の金属を一度に 切断する際も、わざわざ金属の種類によって刃を付け替える必要は なく、通常複数の金属材料を用いて建設されている鋼構造物の解体 工法として優れた特性を有している。また、切断トーチが小型であ り、限られた作業スペースでも利用できる点も大きな特徴である。 一方で、切断の際に被切断部の一部が熱によって蒸発し、大量の ガス状・粒子状物質が発生し、その際に起こる化学反応により有害 な化学物質が生成される可能性がある。特に、ステンレス鋼の熱的 切断時には、金属カルボニルの生成が確認されており、その中でも コバルトカルボニルおよびニッケルカルボニルは毒性が相対的に高 いとされている。また、ニッケルカルボニルに関しては、発ガン性 も指摘されている。さらに、数年後に本格化する大規模な商業用原 子炉施設の廃棄解体を想定すると、高度に放射化または汚染された 圧力容器や配管等を切断する際に発生する汚染物質、特に放射性エ アロゾルの系外への拡散および作業者の吸入による内部被爆を、完 全に阻止する必要がある。なお、構造物を構成する金属の中でもコ バルトは、ステンレス鋼に不純物として微量にしか含まれていない が, 解体時においてコバルトが最も放射化されていると考えるため, 切断時においてはコバルトカルボニルを含むコバルト化合物を完全 に除去する必要がある。しかし,これらの金属カルボニルは,不安 定な物質であることから、気中での挙動および存在形態は充分に明 らかになっていないのが現状である。

そこで本研究では、カルボニル化合物の1つであるコバルトカル

ボニル(正式名:オクタカルボニルジコバルト)に着目し,気中で の挙動および存在形態を実験的に明らかにすることを目的としてい る。

研究組織

研究代表者:	江	見	ž	É 「	(金沢大学工学部教授)
研究分担者:	大	谷	吉	生	(金沢大学工学部教授)
研究分担者:	並	木	則	和	(金沢大学工学部助手)
研究分担者:	白	尾	秀	_	((株) 日立 製作所 バックエン
					ド設計センター主任技師)

研究経費

平成11年月	E 8,	1 0 0	千円
平成12年度	E 2,	700	千円

計 10,800 千円

研究発表

- (1). 学会誌等
- 1) 並木則和,大谷吉生,江見準,尹治文,高柳啓一,高田広行: "コンベヤからの発塵粒子の特性とクリーンエレベータ 用粒子除去ユニットの考案",エアロゾル研究, Vol.14, No.4, 1999.11
- 2) 並木則和,大谷吉生,尹治文,江見準,山田猛:"ラス キンノズルで発生させたシリカ粒子の特性とエアフィルタ 性能試験法",化学工学論文集,Vol.26, No.1, 2000.2
- 3) 並木則和,小西春男,大谷吉生,江見準: "タバコ副流煙中の粒子状・ガス状物質の相互作用",エアロゾル研究, Vol.15, No.2, 2000.6

(2). 口頭発表

- 1) 坂野健夫,並木則和,大谷吉生,江見 準: "多分散粒子 に対する繊維層フィルタ集塵性能の経時変化の予測",化 学工学会第30回年会,化学工学会,東京,2000.3
- 2) 伊藤隆夫,長坂和隆,並木則和,尹 治文,大谷吉生, 江見 準: "揮発性有機化合物のイオン化と電界を利用した ガス分離技術",第 18 回空気清浄とコンタミネーションコ ントロール研究大会,日本空気清浄協会,東京,2000.4
- 3) 吉川文恵,武内良憲,並木則和,大谷吉生,江見 準: "TiO₂ 光触媒粒子充填層による VOC の分解・除去",第 18 回空気 清浄とコンタミネーションコントロール研究大会,日本空 気清浄協会,東京,2000.4
- 4) 坂野健夫,並木則和,大谷吉生,江見 準: "多分散粒子に対する繊維層フィルタ集塵性能の経時変化の予測",第
 18回エアロゾル科学技術討論会,日本エアロゾル学会,東広島,2000.8
- 5) 伊藤隆夫,長坂和隆,並木則和,尹 治文,大谷吉生, 江見 準:"イオン化と電界を利用した揮発性有機化合物の 分離",第 18回エアロゾル科学技術討論会,日本エアロゾル 学会,東広島,2000.8

_ 目 次 __

第1章 気中コバルトカルボニルの定量法の確立	1
1-1 コバルトカルボニルの物性	1
1-2 原子吸光分光光度計	3
(Atomic absorption spectrophotometer; AAS)	
1-3 実験装置及び方法	5
1-4 実験結果及び考察	10
第2章 フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)を用いた液中に	おけ
るコバルトカルボニルの分解特性	12
2-1 フーリエ 変換赤外分光 光度計	12
(Fourier transform infrared spectrophotometer;FT-IR)	
2-2 液中における分解特性	16
2-2-1 実験装置及び方法	16
2-2-2 実験結果及び考察	18
第3章 固体状コバルトカルボニルの揮散と分解	26
3-1 気中における固体コバルトカルボニルの分解特性	26.
3-1-1 実験装置及び方法	26
3-1-2 実験結果及び考察	31
3-2 固体コバルトカルボニルの揮散実験	39
3-2-1 実験装置及び方法	39
3-2-2 実 験 結 果 及 び 考 察	43
第4章 蒸気状コバルトカルボニルの分解	45
4-1 実験装置及び方法	45
4-2 ガス状物質の分解	48
4-2-1 分解速度式	48
4-2-2 実験結果及び考察	49

4-3 生	正成した粒子状物質の粒径の評価	55
4-3-1	拡散チューブの原理	55
4-3-2	計算結果	57
		61

結 論	61
Nomenclature	63
References	64

第1章 気中コバルトカルボニルの定量法の確立

- 1-1 コバルトカルボニルの物性
- 1-2 原子吸光分光光度計

(Atomic absorption spectrophotometer; AAS)

- 1-3 実験装置及び方法
- 1-4 実験結果及び考察

第1章 コバルトカルボニルの定量法の確立

1-1 コバルトカルボニルの物性

コバルトカルボニルの物性値を Table1-1 ℃示す。エタノール, プロパノールなどのアルコール類およびヘキサン, アセトンなどの 有機溶媒に溶け,強酸,強酸化体との反応性を示す。52℃で一酸化 炭素とコバルトヒュームに分解し,中間体は非常に不安定である。 また,空気中でも不安定で徐々に分解を始める。

Noack ら(1964)¹⁾の報告によると、コバルトカルボニルは液 中では二つの存在形態を持ち、その2つの形態間に平衡関係が成立 しているとしている。その平衡状態の構造式を Fig.1-1 に示す。赤 外線スペクトルによる結晶構造分析によって、オクタカルボニルジ コバルトは通常(I)の構造をとっており、この構造は(I)の構 造よりもエネルギー状態が低く、液中の平衡状態においては低温に おいて優勢であるとしている。一方、(Ⅱ)の構造をとる場合、コ バルト原子を繋ぐ架橋カルボニル基はなくなり、二つのコバルト原 子が直接金属結合し、そのコバルト原子から4つずつの末端カルボ ニル基が伸びる構造をとっている。そして、この平衡関係は温度に 依存しており, エンタルピー差は(Ⅱ)の方が 20.92 J/(mol·K) 高いとしている。また、架橋カルボニル基および末端カルボニル基 の吸光度の強度より,架橋カルボニル基は末端カルボニル基に比べ, エンタルピーが 5.44 kJ/mol 低いとしている。そして,室温でのペ ンタン溶液中では(Ⅰ)の割合が 43%, (Ⅱ)の場合は 57%の割 合で存在しているとし、-104℃においては(I)が 84%、(Ⅱ)が 16%と報告している。

Table 1-1 Physical properties of octacarbonyl dicobalt.²⁾

Molecular weight	341.94
Melting point	51°C
Dissolution in water	Insoluble
in ethanol	Soluble
in butanol	Soluble
in hexane	Soluble
Vapour pressure	199.5Pa at 25°C
Threshold limit value	0.1mg/m ³ (Co)
Chemical hazards	Decomposes at 52 ⁰ C producing toxic fumes of CO and Co. Reacts with strong acids and strong oxidants



Fig.1-1 Structural formula in solution at equilibrium.

1-2 原 子 吸 光 分 光 光 度 計 (Atomic absorption spectrophotometer ; AAS)の原理

溶液中の微量金属分析において,最もよく用いられている方法は, 原子吸光分析法である。

この基礎原理としては、基底状態にある分析対象元素の一部が熱 エネルギーによって原子化し、これに同種の元素から放射された特 定波長の光を通過させ、外側電子の励起に基づく吸収を測定するこ とで定量を行う。ここで、試料を原子状態(原子化)にするために、 通常は化学フレーム(水素や炭化水素の燃焼によって得られるフレ ーム)を利用する。燃焼温度は燃料ガスの種類にもよるが、およそ 2000~3000℃であり、本研究では空気-アセチレンフレームを用い ており、燃焼最高温度は約 2300℃である。このフレーム中に溶液 試料を噴霧し、溶媒を蒸発させ、残った粒子状の塩類をさらに分解 して原子状とする。

装置の概略を Fig.1-2 に示す。Co を含む試料溶液をバーナー部に 導き,ホロカソードランプからの波長 240.73nm の光をコバルトが 原子化されたフレームに照射し,コバルトによる吸光度を測定する。 これをあらかじめ作成した検量線と比較することによって,コバル ト質量換算の溶液濃度を決定する。コバルトの検出下限は,使用す る装置や測定条件によって異なるが,本実験で使用した装置(セイ コー電子工業(株)SAS-7500A)では,塩酸溶液で 0.114ppm, 2-プロ パノール溶液で 0.047ppm である。





1-3 実験装置及び方法

前述のように,コバルトカルボニルについての報告は少なく,分 析定量方法についても十分な報告はされていない。そこで,まず初 めに定量法の検討を試みた。予備実験として,コバルトカルボニル がどのような溶液に対して溶解するかを目視により観察した。実験 方法を以下に示す。

シャーレに微量(0.01g)のコバルトカルボニルを採り、ピペットで試験溶媒(エタノール、ブタノール、2-プロパノール(以下 IPA) およびヘキサン)を 1ml 注入し、コバルトカルボニルが溶解する か目視により観察した。なお、廃棄溶媒は重金属含有廃液として廃 棄するが、ヘキサンのみ蒸留装置(エバポレーター:EYELAN-4N:東 京理化器械(株))にて適宜蒸留を行い再利用した。その結果、4 溶 媒すべてにおいてコバルトカルボニルが溶解することが目視により わかった。

この結果を踏まえ、定量法を確立するための実験装置の概略を Fig.1-3 に示す。実験装置はコバルトカルボニル蒸気発生部、粒子 状物質捕集部およびガス状物質捕集部より構成されている。窒素ガ ス(純度 99.9995%以上、酸素 0.5ppm 以下、一酸化炭素、二酸化炭 素およびメタン 1ppm 以下)は、ガスボンベより発生部へ送られる。 また、窒素ガスの配管を予熱するため、恒温槽内のウォーターバス に沈めた後に、発生部に導入した。発生部である丸底フラスコ(パ イレックス製、容積 500 ml)も、所定温度に加温するためにウォ ーターバスに沈めた。HEPA フィルタを装着させるフィルタホルダ は内径 6.2cm、外径 10cm のアクリル製で、発生部ーフィルタホル ダー間およびフィルタホルダー吸収瓶間はシリコンチューブにより 接続した。

以下に,コバルトカルボニルのガス状物質用の吸収液選定および 粒子溶出の実験方法および手順を示す。ガス状物質用の吸収液選定

実験の実験条件を Table1-2 に示す。恒温槽およびウォーターバス を設定温度(20, 30, 40℃)に加温した。次に, 250m1 吸収瓶に試 験液 (IPA, 1N-HCl, 0.1N-HNO₃) を 250ml 充填し, 捕集効率を測 定するために2本連結した。そして、コバルトカルボニルを約0.1g 秤量し,発生部である丸底フラスコに直接充填し,フラスコの丸底 部分が完全に温水に隠れるまで沈めた。そして、窒素の通気を開始 し、マノメーターにより窒素流量を 0.31/min に設定した。コバルト 標準液 100ppm を用いて、IPA、IN 塩酸、0.1Nの硝酸それぞれにつ いて検量線作成のための溶液を 2ppm, 5ppm, 10ppm の濃度で作成 し、AASにより吸光度とコバルト濃度に対する検量線を作成した。 1時間の窒素ガス通気後にガスの供給を停止し、前段および後段 の吸収瓶より 5ml 吸収液をサンプリングし、AAS によりコバルト 質量換算のコバルトカルボニル濃度を測定した。この操作を3回繰 り返し3時間の測定を終了した。IPAは蒸留再利用のための回収瓶, 1N塩酸, 0.1N硝酸は酸・クロムおよび重金属の回収タンクにそれ ぞれ回収した。発生部内に残留したコバルトカルボニルは、吸収液 に用いた溶液にて洗浄後、アセトンで再び洗浄した。

次に,粒子状物質の溶出実験では,先ほどの吸収液実験と同様に, 恒温槽,ウォーターバスを設定温度まで加温した。この実験では, 吸収液として IPA を用い,吸収瓶に 125ml 充填して2段連結とし た。フィルターホルダに先ほどと同様の HEPA フィルタを装着し, 発生部および前段吸収瓶を接続した。排気は活性炭を通して行い, 発生部にコバルトカルボニルを吸収液選定実験と同様に準備して窒 素ガスの通気を開始した。1時間ごとに HEPA フィルタを交換し, 取り出した HEPA フィルタは均等に4分割して,それぞれ粒子状物 質溶出のための試験液 100ml に浸した。なお,実験の誤差を調べ るために残りの HEPA フィルタを試験液のうちいずれか1つに浸し, 同じ試験液で溶出量にどれだけの開きがあるのか調べた。同様に,

試験液を AAS に導入してコバルト質量換算のコバルトカルボニル 濃度を測定した。この操作を 3 回繰り返し, 3 時間の測定を終了し た。試験液および実験終了後のコバルトカルボニル含む廃液は,吸 収液選定実験同様に処理した。





Table 1-2 Experimental conditions.

.

Reaction temperature	20 30 40 ^o C		
Flow rate	0.3//min		
	Isopropyl alcohol(IPA)		
lest solution for gaseous matter	1N HCI		
	0.1N HNO ₃		
	Isopropyl alcohol (IPA)		
Test solution for particulate matter collected on filter	1N HCI		
	0.1N HNO3		

1-4 実験結果及び考察

Tables 1-3, 1-4 に実験結果を示す。Table1-3 中の値は, 前段の吸 収瓶に捕集されたコバルト濃度 C₁ および後段の吸収瓶に捕集され たコバルト濃度 C₂の合計に対する C₁の比 (C₁/ C₁+ C₂)を示した ものである。一方, Table1-4 中の値は, 各試料溶液に HEPA フィル タからの粒子状物質を溶出させたときのコバルト濃度である。これ より, ガス状物質を最も効率よく捕集するのは IPA で, 次いで 0.1N 硝酸, 1N 塩酸の順である。そして, 粒子状物質を最も溶出させる のは 1N 塩酸であることがわかった。

しかし,ガス状物質は IPA に最も効率よく捕集されたことから, 気化したコバルトカルボニルであると考えられる。また,コバルト カルボニルは,強酸との反応性を示すことから,塩酸,硝酸にも捕 集されたものと考えられる。しかし,本研究ではこれ以降ガス状物 質の吸収液を IPA とした。

一方, 粒子状物質は, コバルトカルボニルが分解して, コバルト ヒュームが発生し, そのヒュームが HEPA フィルタに沈着したと考 えられるが, IPA にもある程度のコバルトが溶出していることから, コバルトカルボニルの状態でフィルタに吸着している可能性も考え られるが, 本研究ではフィルタで捕集された物質を粒子状物質と見 なすことにした。

以上のように、4分割した HEPA フィルタを任意の溶出液に浸す ことで得られた誤差の範囲(約 10~15%)を考慮しても、1N 塩酸 の溶出能力が最も高かったことから、これ以降粒子状物質の溶出に は 1N の塩酸を用いることにした。

Table 1-3 Absorption fraction of gaseou	is matter
in test solution.	[%]

			<u>_</u>
Temperature	IPA	0.1N HNO ₃	1N HCI
20°C	100	65	53
30°C	81	67	64
40°C	88	78	76

Table 1-4 Mass concentration of particulate matter dissolved from HEPA filter in various solution. [mg-Co/100ml]

Temperature	IPA	0.1N HNO ₃	1N HCI
20°C	0.221	0.250	0.320
30°C	0.871	0.648	1.333
40°C	2.077	0.721	2.586

第2章 フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)を用いた 液中におけるコバルトカルボニルの分解特性

2-1 フーリエ変換赤外分光光度計

(Fourier transform infrared spectrophotometer; FT-IR)

2-2 液中における分解特性

2-2-1 実験装置及び方法

2-2-2 実験結果及び考察

第 2 章 フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) を用いたコバルト カルボニルの分解特性

これまでに、コバルトカルボニル分解時の中間体の存在は確認されているが、その分解特性については報告されていない。

そこで本章では、有機物に対する機器分析法の中でも最も一般的 であるフーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR;Nexus470;Nicolet)を 用いて、n-ヘキサン中におけるコバルトカルボニルの化学結合状態 の変化を、温度及び時間を変化させて調べた。また、これまで報告 されているコバルトカルボニル溶液の赤外域における官能基の固有 振動スペクトルの実測値³⁾を Table2-1 に示す。表中の() 内の記 号は、コバルトカルボニルの赤外域でのピーク値の相対的な強度を 表している。

2-1 フーリエ変換赤外分光光度計 (Fourier transform infrared spectrophotometer:FT-IR) ⁴⁾の原理

有機官能基の赤外域に存在する固有の振動スペクトルを観察する ことは、その官能基の定性を行う場合有効な手段となる。そのよう な有機機器分析法の中で、最も良く利用される手法の一つのが赤外 吸収スペクトル法である。その原理を簡単に述べると、分子の中で 原子と原子を結びつけている原子価は、硬い棒のようなものではな く、むしろばねのようなものだと考えられる。ばねは、伸ばしても 縮めても、元に戻すよう力が働き、原子価もその性質を持つと考え ることができる。この収縮振動は、各々の物質特有な周波数を持ち、 そこにちょうどその周波数(波数)の電磁波(赤外線)がくれば共 鳴して、そのエネルギーを吸収する。この吸収された波数を検出す ることで官能基の特定を行う。 Fig.2-1 に FT-IR の測定原理を示す。フーリエ変換分光法は、干 渉という光の波動性を利用する干渉分光法の一種であり、ニ光束干 渉計が最も広く利用されている。図に示したように、光源からの光 は、平行光にされた後、ビームスプリッタで二束光に分けられる。 一方の光束は、ビームスプリッタを透過した後、固定鏡で反射され てビームスプリッタに戻る。もう一方の光束は、ビームスプリッタ で反射された後、可動鏡で反射されてビームスプリッタに戻る。こ の二束光は再び合成された後、干渉計で干渉効果を受けて試料室を 経て検知器に集光され、インターフェログラムが検出される。それ をフーリエ変換することで赤外吸収スペクトルとなる。なお、本実 験で用いる FT-IR は、赤外域の中でも中赤外部(波長 2.5~25μm, 波数 4000~400cm⁻¹)を対象としている。また、装置の内部に吸湿 性の臭化カリウム (KBr) のビームスプリッタを用いているため、 測定室の相対湿度は 50%以下にする必要がある。

Table 2-1 Characteristic absorption	bands
of cobalt carbonyls.	

Co ₂ (CO) ₈ in gas phase (cm ⁻¹)	Co ₂ (CO) ₈ in liquid phase (cm ⁻¹)
	2475(w)
	2326(wsh)
2079(vs)	2068(vs)
2053(vs)	2041(vs)
2037(vs)	2024(vs)
2000(sh)	1992(ssh)
1876(vs)	[1860(vs)]
	1825(sh)
	970(w)
	890(w)
	809(vw)
641(s)	627(s)
	617(sh)
578(ms)	578(ms)
551(ssh)	552(ssh)
531(s)	528(s)
	510(sh)

m=medium s=strong sh=shoulder v=very w=weak

Fig.2-1 Optical layout of Fourier transform spectrophotometer.





ここでは、2-1 で述べた FT-IR を用いて、予備実験として n-ヘキ サン中におけるコバルトカルボニルの分解特性を調べた。特に、赤 外域での C=O の伸縮振動に着目し、コバルトカルボニル官能基の 固有振動スペクトル (架橋基 (1860cm⁻¹), 末端基 (2068cm⁻¹ ,2041cm⁻¹,2024cm⁻¹)³⁾の変化に着目した。Fig.2-2 にコバルトカル ボニルの構造式を示す。上記の架橋カルボニル基とは、2 つのコバ ルト原子を架橋する 2 つのカルボニル基のことであり、末端カルボ ニル基とは、その架橋されたコバルト原子から伸びているそれぞれ 3 つずつのカルボニル基のことである。また、コバルト原子同士も、 バナナ結合と呼ばれる金属結合をしている。

2-2-1 実験装置及び方法

液中におけるコバルトカルボニルの分解特性について調べるため の実験のフローチャートを Fig.2-3 に示す。n-ヘキサン 20ml にコバ ルトカルボニルを溶解させ,溶け残ったコバルトカルボニルを濾過 し,その濾液を FT-IR の密閉式液体セル (容量 1.5ml) に充填し, 温度一定の条件下 (25℃,30℃,40℃)で FT-IR によりコバルトカ ルボニル官能基の固有振動スペクトル (架橋基,末端基)の変化を 5分毎に計 2 時間測定し,架橋基および末端基の分解特性を調べた。 次に,先ほどの濾液を IPA で 100 倍に希釈したものを原子吸光 分光光度計で測定し,充填した濾液の濃度をコバルト換算の濃度で 算出した。ここで n-ヘキサンに溶解させたコバルトカルボニルを 濾過したのは,溶け残りにより AAS で測定する際に誤差が生じる 恐れがあったからである。



Fig.2-2 Structural formula of Co₂(CO)_{8.}



Fig.2-3 Procedure of preparation for quantification for $Co_2(CO)_8$ with AAS and FT-IR.

2-2-2 実験結果及び考察

まず,各時間における n-ヘキサン中でのコバルトカルボニルの 吸収スペクトルの減衰の様子を Fig.2-4 に示す。図より,文献値³⁾ とほぼ同じ波数の位置に,架橋基および末端基が観察され,時間の 経過と共に架橋基,末端基の吸収が弱くなり,コバルトカルボニル が分解していることがわかる。また,各波数のピークの吸光度 A をもとに算出した架橋基,末端基の分解率の経時変化を Fig.2-5 に 示す。ここで,分解率をその時間の吸光度 A を初期の吸光度 A_{ini} で除したもの (A/A_{ini})とする。図より,架橋基,末端基共に分解 率の傾向はほぼ同様であるが,比較的安定な末端基(波数 2069cm⁻¹)の吸光度を代表値として用い,以下の考察を行った。

FT-IR でのコバルトカルボニルの初期吸光度 A_{ini} と, AAS による Co 換算のコバルトカルボニルの初期濃度の関係を Fig.2-6 に示す。 図より,初期吸光度と Co 換算の初期濃度の間にばらつきはあるも のの,比例関係が成立することにより,FT-IR による初期吸光度と AAS による Co 換算濃度の相関がとれていると考える。

次に、コバルトカルボニルの分解温度を変化させたときの分解率 (A/A_{ini})の経時変化を Fig.2-7 に示す。図より、初期濃度、各温 度で濃度が多少異なっているが、温度が高くなるにつれ分解する割 合が高くなる傾向がある。一方、0℃付近では分解がほとんど起こ らずに、液中で安定して存在することがわかる。

ここで、Fig.2-5 に示す実験結果より同一濃度において末端基, 架橋基の分解率にばらつきがあった原因として、試料のカルボニル が空気との接触により劣化が進行していると考えられる。そこで、 新たにコバルトカルボニル粉末を購入し、窒素封入状態で保存した ものを用いて温度 30℃で同様の実験を行ったものが Fig.2-8 である。 図より、n-ヘキサン溶液中では末端基、架橋基の経時変化が一致す

ることから,液中では基による分解の選択性がないものと考えられ る。また,温度一定(30℃)で初期濃度を変化させてた時の分解率 の経時変化を Fig.2-9 に示す。図より,コバルトカルボニルの初期 濃度が高い溶液ほど最終の分解率が低くなっている。これは,コバ ルトカルボニルが一酸化炭素中で安定に存在するという性質から, コバルトカルボニルが分解することにより,溶液中に生成した一酸 化炭素の分圧が高くなり,コバルトカルボニルの分解を阻害してい る可能性が考えられる。







Fig.2-5 Change in decomposition efficiency of bridging and terminal groups in hexane at 30°C.



Co concentration with AAS, Cini [ppm-Co]

Fig.2-6 Correlation between Co concentration with AAS, C_{in} and initial absorbance of = CO groups with FT-IR.



Fig.2-7 Influence of temperature on decomposition efficiency.



Fig.2-8 Change in decomposition efficiency of bridging and terminal groups in fresh Co₂(CO)₈ in hexane at 30^oC



Fig.2-9 Change in decomposition efficiency of Co₂(CO)₈ at various concentrations.

第3章 固体状コバルトカルボニルの揮散と分解

3-1 気中における固体コバルトカルボニル の分解特性

3-1-1 実験装置及び方法

3-1-2 実験結果及び考察

3-2 固体コバルトカルボニル揮散と分解

3-2-1 実験装置及び方法

3-2-2 実験結果及び考察
第3章 固体状コバルトカルボニルの揮散と分解

本章では、コバルトカルボニル粉末の揮散および分解特性を調べ ることで、Fig.3-1 に示すように、鋼構造物の熱的切断により合成 し、急速に冷却されて経路内のダクト等に付着したコバルトカルボ ニル粉末が揮散・分解する状態を模擬できると考えられる。そこで、 コバルトカルボニル粉末を流通する窒素雰囲気下に静置した場合の コバルトカルボニルの化学結合状態の変化を、FT-IR を用いて温度 および放置時間を変化させて調べた。また、AAS を用いて、同様 にコバルトカルボニル粉末を流通する窒素下に放置して、発生する ガス状・粒子状物質の濃度を、温度および滞留時間を変化させて調 べた。

3-1 気中における固体状コバルトカルボニルの分解特性

気中における固体状コバルトカルボニルの分解特性について調べるために, FT-IR を用いて流通する窒素雰囲気下に静置した場合の化学結合状態の変化を,温度および放置時間を変化させて観察した。

3-1-1 実験装置及び方法

実験フローチャトを Fig.3-2 に示す。臭化カリウム (KBr) をメ ノウ乳鉢ですり潰し, 拡散反射用のセルに均一に充填した。まず, FT-IR により臭化カリウムのバックグランドを測定した。次に, コ バルトカルボニルが分解するのを防ぐために乳鉢を窒素でパージし ながら, 臭化カリウムに対して 3~5%のコバルトカルボニルを混 ぜ, 均一な試料となるように良く混合した。これを拡散反射用セル に均一充填し, 恒温槽 (温度 20, 30, 40℃)内のサンプルベッド ホルダーに入れ,所定温度に加温した窒素ガスを流量 0.31/min で通気した。一定時間経過後サンプルベッドホルダーから取り出し, FT-IR によりコバルトカルボニルの固有振動スペクトルの変化を測 定した。

また,今回の実験で用いた FT-IR の拡散反射法の原理について,以下に簡単に説明する。

拡散反射法は、粉末試料を臭化カリウム(KBr)や塩化カリウム (KC1)の粉末に分散させて測定する方法で、粉体およびバルク分 析等に用いられる。拡散反射とは、Fig.3-3 に示すように入射した 光が試料の表面で反射と屈折を繰り返し、結果としてあらゆる方向 に光が拡散する現象を言う。拡散反射スペクトルは、そのままでは 吸収スペクトルと比較ができないため、Kubelka-Munk 補正を行い、 スペクトルを吸光表示のスペクトルに変換する。ただし、Kubelka-Munk 式は現象論的補正式に過ぎず、試料表面での反射および吸収 を本質的に取り扱うものではない。

Fig. 3-1 Schematic diagram of decomposition of gaseous and solid cobalt-calbonyls.



Volatilization of solid cobalt calbonyl and its decomposition





Fig.3-3 Principle of diffused reflection determination with FT-IR.

Kubelka-Munk compensation

$$f(R) = \frac{\left(1 - R(v)\right)^2}{2R(v)}$$

R(v):Diffused reflection spectrum

3-1-2 実験結果及び考察

FT-IR により検出したオクタカルボニルジコバルトの吸収スペクトルを Fig.3-4 に示す。波数 1859cm⁻¹付近に架橋カルボニル基のスペクトルが,また波数 2034,2054,2077 cm⁻¹付近に末端カルボニル基のスペクトルが観察された。このスペクトルは,末端カルボニル基の方が僅かに高い¹⁾が,ほぼ等しい高さで観察された。Fig.3-5は、コバルトカルボニルの構造式である。

次に、Figs.3-6、3-7、3-8 は、20℃、30℃、40℃の窒素雰囲気下 に静置したときのコバルトカルボニルのスペクトルの経時変化であ る。図より、時間の経過と共に吸光度は減少するものの、拡散反射 用セルの表面状態の変化が吸光度に大きく関係することより、これ らの架橋基の吸光度(Abridging)および末端基の吸光度(Aterminal) の比をもとに考察を行うことにする。その比(Abridging / Aterminal) を計算したものが Fig.3-9 である。図より、架橋基と末端基のスペ クトルの比は、測定時間 30 分以前では、温度に関係なくいったん 1 まで上昇している。これは、前処理の粉砕の過程で表面の変質し た層がまず観察され、その後変質層が一新されて本来のスペクトル が観察されるのに 30 分程度の時間を要するためと考えられる。よ って、30 分以降に着目すると、20℃では比の値がほぼ 1 から変わ らないのに対し、40℃ではその値が急激に減少しているのが分かる。 これは、高温になればなるほど架橋カルボニル基から選択的に分解 していることを示している。

しかし、この実験に用いたコバルトカルボニルの試料は、実験を 重ねるごとに良好な吸光度が得られなくなり、試料自体の劣化が進 行している可能性が考えられる。そこで、新たな試料を購入し、窒 素雰囲気で同様の実験を行うことにより、前処理段階での変質を防 止するように試みた。新試料の吸光度の比を計算したものが Fig.3-

10 である。この図から, Fig.3-9 に見られたような比の上昇はみら れず,実験開始から一様に比の値が減少しており,時間の経過と共 に選択的に架橋基が分解している。



Fig.3-4 FT-IR spectrum of Co₂(CO)_{8.}















Fig.3-8 Change in absorbance of bridging and terminal carbonyl groups with time.



Fig.3-9 Change in absorbance ratio (Abridging/Aterminal) of Co₂(CO)₈ powders exposed at different temperatures.



Fig.3-10 Change in absorbance ratio (A_{bridging}/A_{terminal}) of Co₂(CO)₈ powders exposed at different temperatures

3-2 固体コバルトカルボニルの揮散実験

次に, 固体状コバルトカルボニルを揮散させて発生するガス状および粒子状物質の濃度を, 温度および流量を変化させて, AAS を 用いて測定した。

3-2-1 実験装置及び方法

実験装置の概略を Fig.3-11 に示す。予熱を行うために,窒素ガスをウォーターバス内に沈めたアルミ管内に通気して発生部内部に送り込んだ。発生部の外側の管は,Fig.3-12 に示される長さ 80 mm, 外径 30 mm,内径 27 mmのガラス製で,内部に内径 23 mm,厚さ 2mm の石英ガラス製のサンプルベッドホルダが挿入されている。反応温 度は,恒温槽およびウォーターバス中に沈めたアルミ管内に窒素を 通すことで,発生部に送り込む窒素ガスの温度を 20,30,40℃に 設定した。実験方法を以下に示す。

まず,ウォーターバスおよび恒温槽を 20~40℃に加温した。その後,IPA を 125ml 充填した吸収瓶を 2 本連結させ,その下流に IPA の蒸気をトラップする目的で,蒸留水を充填した吸収瓶を設置した。 また,吸収瓶の前段に HEPA フィルタを入れたフィルタホルダーを 設置した。

Fig.3-13 に示すように、サンプルベッドホルダにワイヤーメッシュ、中性能フィルタ、コバルトカルボニル (0.02g)、中性能フィルタの順に充填して発生部の外管に装着した。流量計で窒素の流量を 0.1~0.31/min に設定して 1 時間窒素ガスを流した。次に、100ppm のコバルト標準液を IPA、1N 塩酸を用いて 1ppm、2ppm、5ppm の検量線用の溶液を調製して AAS で検量線を作成した。

1時間の測定後サンプルベッドホルダを外管から取り外して、揮

散後の質量を測り、実験前の質量から差引いて揮散コバルト質量を 算出した。次に、HEPA フィルタをフィルタホルダから取り出し, 1N 塩酸 100ml 中に入れて捕集された粒子状物質を溶出した。発生 部および発生部とフィルタホルダを繋ぐシリコンチューブと HEPA フィルタ上流側のフィルタホルダーを、それぞれ 1N 塩酸 100ml 中 に入れて粒子状物質を溶出させた。さらに、HEPA フィルタ下流側 のフィルタホルダーと吸収瓶までを繋ぐシリコンチューブ、および 揮散後のコバルトカルボニルをフィルタごと、それぞれ IPA100ml に入れた。溶け残ったコバルトカルボニルを濾過し、濾紙ごと 1N 塩酸 100ml 中に入れて完全に溶解させた。次に、フィルタホルダ 一下流の前段の吸収瓶、後段の吸収瓶、揮散後のコバルトカルボニ ルのコバルト濃度を IPA で作成した検量線により、コバルト質量 換算の濃度として算出した。また、発生部および発生部とフィルタ ホルダを繋ぐシリコンチューブと HEPA フィルタ上流部のフィルタ ホルダ,溶け残ったコバルトを溶解した塩酸は、1N塩酸で作成し た検量線より濃度を求めた。実験終了後、塩酸は酸・クロムおよび 重金属の廃液用のタンクに回収し、IPAは分留装置により適宜蒸留 して再利用した。

発生流量は流量計によりコントロールし,装置内の温度は窒素ガスをウォーターバス内での滞留時間をとって充分に加温することにより,設定温度に加温した。また,吸収瓶はドラフト内に置かれ,ドラフト内温度は室温と等しい 18~22℃であった。



Co compounds volatilized from di-cobalt octacarbonyl powders.



Fig.3-12 Detail of reaction tube.



Fig.3-13 Procedure of packing of $Co_2(CO)_8$ powders into sample bed holder.

3-2-2 実験結果及び考察

流量および温度を変化させて、コバルトカルボニルを揮散させた 場合の、ガス状物質と粒子状物質の発生量の変化を示したものが Fig.3-14 である。図より、全体として温度が上昇するにつれて、発 生量が増大していることが分かる。また、同じ温度の場合には流量 が多い方が発生量も多くなっている。ここで、発生部から HEPA フ ィルタ表面までの装置内容積は 23 cm³であるから、発生部から HEPA フィルタまでの窒素ガスの平均滞留時間は、0.1*l*/min の場合 13.8 秒、0.3*l*/min の場合 4.6 秒となる。

これを踏まえ,粒子の発生量に着目すると,流量が 0.11/min の時 には温度が上昇しても粒子の発生量の増加は緩慢であるが,0.31/min では温度の上昇により,明らかに粒子の発生量は増加している。 このことより,コバルトカルボニルが気化して粒子を生成するには, ある程度の滞留時間が必要であることが推測される。また,流量が 0.11/min の場合でも僅かながら粒子の割合が増加していたことから, この場合にも粒子生成に必要な滞留時間が充分に確保されていなか ったと考えられる。

しかし,このような粉末状のカルボニルを用いた揮散実験では, 発生蒸気濃度を時間的に安定させることが困難で,再現性に乏しい ことから,これ以上条件を変えて実験を行わなかった。



Fig.3-14 Influence of temperature and flow rate on emission rate of gaseous and particulate cobalt compounds.

第4章 蒸気状コバルトカルボニルの分解

- 4-1 実験装置及び方法
- 4-2 ガス状物質の分解
 - 4-2-1 分解速度式
 - 4-2-2 実験結果及び考察
- 4-3 生成した粒子状物質の粒径の評価
 - 4-3-1 拡散チューブの原理
 - 4-3-2 計算結果

第 4 章 蒸気状コバルトカルボニルの分解

本章で検討する蒸気状コバルトカルボニルの分解は,鋼構造物の 熱的切断により発生した蒸気状コバルトカルボニルが分解する時の 状況を模擬していると想定される(Fig.3-1)。具体的には,コバ ルトカルボニルを溶解させた溶媒を噴霧させることで蒸気状コバル トカルボニルを定常的に発生させ,濃度,温度および滞留時間を変 化させて分解速度を AAS を用いて算出した。

4-1 実験装置及び方法

蒸気状コバルトカルボニルの分解特性を調べるための実験装置を Fig.4-1 に示す。アトマイザに n-ヘキサン 30ml に質量(0.05, 0.04, 0.03, 0.02g)のコバルトカルボニルを溶解させものを充填し, 3l/min の窒素ガスを通気させることにより,濃度の異なるコバルトカルボ ニルを含むヘキサンミストを発生させた。なお,アトマイザは,溶 媒内でコバルトカルボニルが自己分解を起こさないように,氷を入 れた水槽に入れて 5℃以下に冷却した。発生したミストを 20℃に加 温されたウォーターバス内にあるミスト分離部を通過させることに より,粗大ミストを除去し,さらに HEPA フィルタを通過させるこ とにより,蒸気化したコバルトカルボニルを測定部に導入した。ま た,HEPA フィルタに導入する前に,蒸気状コバルトカルボニルを 含む窒素を流量 1~21/min でバイバスすることで,測定部に導入す る流量を変えることで滞留時間を変化させた。

蒸気状コバルトカルボニルの入口濃度 C_{g-in} は, IPA を 100ml 充 填した 2 段の吸収瓶にポンプで 0.5*l*/min で引き込み, AAS により コバルト換算濃度で算出した。コバルトカルボニルの滞留時間を変 化させる反応管はガラス製で,体積は 120ml である。この反応管

を恒温槽(温度 25, 30, 36℃)に入れ,反応管上流部のガラス管 にリボンヒータを巻くことで、コバルトカルボニルの分解温度を調 整した。また、反応管の直後に粒子捕集用の HEPA フィルタおよび 入口部と同様に IPA 100mlを充填した 2 段の吸収瓶にポンプにより 0.51/min で引き込み、AAS を用いてガス状物質の出口濃度 C_{g-out}を コバルト換算濃度で算出した。また、反応終了後の HEPA フィルタ は、1-N の塩酸 50ml に浸漬させて粒子状物質を溶出し、AAS を用 いて粒子状物質の濃度 C_pをコバルト換算濃度で算出した。



4-2 ガス状物質の分解

4-2-1 分解速度式

コバルトカルボニル(A)は、架橋基の切れた中間体(R)の存 在が確認されているため、分解は以下のように中間体を介してコバ ルト粒子(S)になると仮定した。

$$A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S \tag{4-1}$$

ここで, k₁, k₂ は反応速度定数である。また, それぞれの速度式は このようになる。

$$r_A = \frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A \tag{4-2}$$

$$r_{R} = \frac{dC_{R}}{dt} = k_{1}C_{A} - k_{2}C_{R}$$
(4-3)

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_R \tag{4-4}$$

また, ある時間 t における S の濃度は, k₁, k₂を用いて,

$$C_{s} = C_{A0} \left(1 + \frac{k_{2}}{k_{1} - k_{2}} e^{-k_{1}t} + \frac{k_{1}}{k_{2} - k_{1}} e^{-k_{2}t} \right)$$
(4-5)

このように表される。

しかし、本実験ではガス状物質の濃度(入口 C_{g-in}, 出口 C_{g-out}) を A と R をあわせた濃度として測定しているため、ガス状物質か ら粒子状物質への分解率は、

$$1 - \frac{C_{out}}{C_{in}} = \frac{C_s}{C_{A0}} = \left(1 + \frac{k_2}{k_1 - k_2}e^{-k_1t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1}e^{-k_2t}\right) (4-6)$$

となる。そして分解率の実測値から, Eq (4-6)より, 最小自乗法 により速度定数 k₁, k₂を求めた。

次に、以下のアレニウス式より

$$k = \overline{A} \exp(-E/RT) \tag{4-7}$$

各温度における温度の逆数 1/T および速度定数 k₁, k₂より, それぞれの対数 ln k₁, ln k₂をとりプロットすることにより,

$$\ln k_1 = \ln \overline{A_1} - \frac{E_1}{R} \frac{1}{T} \tag{4-8}$$

$$\ln k_2 = \ln \overline{A_2} - \frac{E_2}{R} \frac{1}{T} \tag{4-9}$$

となり,得られた直線の傾き E/R より,それぞれの反応の活性化 エネルギーEが,切片から頻度因子 が求まる。

4-2-2 実験結果及び考察

温度および滞留時間を変化させたときのコバルトカルボニルの分 解率の経時変化および Eq. (4-6)を用いてフィッテングを行い,最 小自乗法により速度定数 k_1 , k_2 を求めた図が Fig.4-2 である。ここ で分解率は,出口濃度 C_{g-out} を入口濃度 C_{g-in} で除したものを 1 から 引いたものとする。図より,温度が高く,滞留時間が長くなるにつ れ分解率は高くなる傾向が見られる。また,各温度における速度定 数 k_1 , k_2 を Table4-1 に示す。

次に,これらの実測値もとにアレニウス式 Eq.(4-7)より,速度 定数 k と温度の逆数 1/T をとったものをプロットしたものが Fig.4-3 である。この図の直線の傾きより,コバルトカルボニルの活性化

エネルギーE および頻度因子 Aを算出した。この結果を Table4-2 に 示す。先ほどの図より R→S の分解に比べて、A→R の分解の反応 速度定数 k が小さく、また本表より活性化エネルギーE が大きいこ とより、コバルトカルボニルが分解する反応は、コバルトカルボニ ルから中間体までの分解が支配的であると言える。また、一般的に 報告されている気相単分子分解反応の活性化エネルギーが 30~ 70kJ/mol 程度であり、今回得られた A→R の分解の活性化エネルギ ー E=84.8kJ/mol はその値に近い値である。

次に,前章での固体コバルトカルボニルの揮散法の結果から,平 均の分解速度を算出し,今回の噴霧法の結果と比較したものを Fig.4-4 に示す。この時のコバルトカルボニルの濃度は,揮散法で は 0.03~0.07ppm 程度であるのに対して,噴霧法では 1.9ppm であ った。図より,揮散法の分解速度は,温度が高い場合に噴霧法のそ れより高くなった。これは,揮散法の場合,常温では分解を伴わず に蒸気状のコバルトカルボニルが発生していると考えられるが,高 温になると揮散する時点ですでに分解が起こっているためと考えら れる。これは Figs.4-8, 4-9 に示される FT-IR による粉末のコバル トカルボニルの架橋基,末端基の分解特性の結果からも支持される。



Fig.4-2 Influence of reaction temperature on Co₂(CO)₈ decomposition efficiency.

Table 4-1 Reaction rate constant at various temperatures.

Temperature [^o C]	k₁ [∥(mol · s)]	k ₂ [∥(mol ⋅ s)]
25	0.065	2.500
30	0.110	2.515
36	0.240	2.530

 $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$

Table 4-2 Activation energy and frequency factor.

Reaction	A → R	R → S
Activation energy [kJ/mol]	84.8	0.83
Frequency factor [//mol•s]	4.72x10 ¹³	3.49



Fig.4-3 Arrhenius' plot of Co₂(CO)₈ decomposition.



Fig.4-4 Comparison of initial decomposition rates between volatilization and atomization methods.

4-2 生成した粒子状物質の粒径の評価

次に,生成した粒子状物質の粒径を推算するために, Fig.4-1 の 反応管を拡散チューブとみなして以下のように計算した。

4-2-1 拡散チューブの原理

エアロゾルが、Fig.4-5 のように長さ L, 半径 R₀の円管内を流量 Q_aで層流で流れるとき, 流れ方向の拡散を無視すると, 拡散方程 式とその境界条件は次式により与えられる。

$$u_{x}\frac{\partial n(x,r)}{\partial x} = D\left[\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\frac{\partial n(x,r)}{\partial r} + \frac{\partial^{2}n(x,r)}{\partial r^{2}}\right]$$
(4-10)

$$n_{x=0} = n_0 \tag{4-11}$$

$$n_{r=R} = 0$$
 (4-12)



Fig.4-5 Schematic diagram of diffusion tube.

ここで、流れが層流であるから

$$u_{x} = \frac{2Q_{a}}{\pi R_{0}^{4}} \left(R_{0}^{2} - r^{2} \right) = 2\overline{u_{x}} \left(1 - \frac{r^{2}}{R^{2}} \right)$$

であり, Eq. (4-10) は次式のようになる。

$$2\overline{u_x}\left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right)\frac{\partial n(x,r)}{\partial x} = D\left[\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\frac{\partial n(x,r)}{\partial r} + \frac{\partial^2 n(x,r)}{\partial r^2}\right]$$
(4-14)

Gormley & Kennedy¹⁰⁾は, Eq. (4-14)の解を次式のように与えて いる。

$$P_0 = \frac{n}{n_0} = 0.8191 \exp(-3.657\beta) + 0.0975 \exp(-22.8\beta) + 0.0325 \exp(-57\beta) + \cdots$$

;\beta \ge 0.0312

$$(4-15)$$

$$P_0 = \frac{n}{n_0} = 1 - 2.56\beta^{2/3} + 1.2\beta + 0.177\beta^{4/3} + \cdots$$

;\beta < 0.0312

ここで,

.

$$\beta = \frac{DL}{\overline{u_x}R_0^2} = \frac{\pi DL}{Q_a} \tag{4-17}$$

 P_0 は、入口、出口における粒子の濃度比である透過率 (C_{out}/C_{in}) である。Eqs. (4-15)、(4-16)より明らかなように、透過率 P_0 は沈着パラメータ β により一義的に決定される関数である。さらに、 β は Eq. (4-17)のように D と (L/Q_a) の関数であるが、D はStokes-Einsteinの式から、粒径 d_pの関数として

$$D = \kappa T B = \frac{C_c \kappa T}{3\pi \mu_{N2} d_p} \tag{4-18}$$

で与えられる。従って, Poは dpと(L/Qa)の関数となる。

$$P_0 = f(d_p, L/Q_a) \tag{4-19}$$

(L/Q_a)は、実験条件より決定されるため、実験より透過率 P₀
 を測定すれば Eqs. (4-15)、(4-16)より拡散係数 D を求めること
 ができ、さらに、Eq. (4-18)より粒径を求めることができる。

4-3-2 計算結果

実験より、1Nの塩酸に溶解した濃度 C_pから入口および出口濃度 C_{g-in}, C_{g-out}から透過率 P₀(=C_p/(C_{g-in}-C_{g-out}))を計算した。こ こで、仮定としてカルボニルは分解した後、粒子となって管に沈着 するとした。各温度における透過率の計算値と実測値を示したもの が Figs.4-6, 4-7, 4-8 である。厳密には、Gormley & Kennedyの式 は十分に発達した層流で成立する式であるが、本研究では反応管入 口ですぐに層流となっていると仮定し、実測値と比較した。図より、 実測値にばらつきがあるものの、各温度において滞留時間が長くな るにつれ、拡散沈着により粒子状物質が管に付着し、透過率が低下 している。また、温度の上昇(25, 30, 36℃)に伴い、粒子状物質 の粒径がやや小さくなっている傾向にあるが、全体としては実測値 が 1nm の計算線付近にあることより、平均すると粒径 1nm の粒子 が生成しているものと考えられる。しかし、実際にはコバルトカル ボニルの中間体から粒子が逐次生成して分解していることから、こ の計算線は粒径を小さく見積もっていると考えられる。







Fig.4-7 Penetration of particulate $Co_2(CO)_8$ as a function of residence time at $30^{\circ}C$.



Fig.4-8 Penetration of particulate $Co_2(CO)_8$ as a function of residence time at $36^{\circ}C$.
結 論

本研究では、コバルトカルボニルに着目し、主として気中での挙動および存在形態を AAS および FT-IR を用いて実験的に調べた結果,得られた知見を以下にまとめる。

- コバルトカルボニルの定量法
- ・ガス状物質を捕集するには IPA が、粒子状物質を HEPA フィルタ から溶出させるには 1N 塩酸が適している。

液中での存在形態

・n-ヘキサン中では、同一濃度、同一温度においてコバルトカルボニル官能基(末端基および架橋基)の分解率の経時変化が一致することから、基による分解の選択性がない。また、分解温度が高くなるにつれ、最終的な分解率は高くなり、コバルトカルボニルの初期濃度が高い溶液ほど最終の分解率が低くなっている。

固体状のコバルトカルボニルの分解と揮散

 ・固体状のコバルトカルボニル粉末を流通する窒素雰囲気下に静置した場合は、時間の経過と共に選択的に架橋基が分解する。また、 固体状コバルトカルボニルが揮散する場合は、温度が上昇すると コバルトカルボニルの揮散量が増え、同じ温度では流量が増加す ると揮散量が増加する。

蒸気状のコバルトカルボニルの挙動

- ・噴霧法で蒸気状のコバルトカルボニルを発生させた場合,温度が 高く,滞留時間が長くなるにつれ分解率は高くなる。
- ・蒸気状のコバルトカルボニルの分解は、コバルトカルボニルから

中間体への分解が支配的であり、その活性化エネルギーは E は 84.8kJ/molである。

- ・蒸気状のコバルトカルボニルが分解することで粒子が生成し、その粒径は 1nm 以上である。
- ・コバルトカルボニルの揮散法の結果から、平均の分解速度を算出し、噴霧法の結果と比較した場合、濃度差があるにも関わらず揮散法の分解速度は、温度が高い場合に噴霧法のそれより高くなった。これは、揮散法の場合、常温では分解を伴わずに蒸気状のコバルトカルボニルが発生しているが、高温になると揮散する時点ですでに分解が起こるためと考えられる。また、FT-IR による粉末のコバルトカルボニルの架橋基、末端基の分解特性からも支持される。

Nomenclature

А	:	absorbance	[-]
A _{ini}	:	initial absorbance	[-]
Abriding	:	absorbance of bridging group	[-]
A _{terminal}	:	absorbance of terminal group	[-]
Ā	:	frequency factor	[<i>l</i> /(mol s)]
С	•	concentration	[ppm]
C _c	:	Cunningham's correction factor	[-]
C ₀	:	initial concentration	[ppm]
C_{g-in}	:	inlet gaseous concentration	[ppm]
C grout	:	outlet gaseous concentration	[ppm]
D	:	diffusion coefficient	$[m^2/s]$
d _p	:	particle diameter	[m]
E	:	activation energy	[kJ/mol]
k	:	reaction rate constant	[<i>l</i> /(mol s)]
L	:	tube length	[m]
P _o	:	penetration	[-]
Qa	:	flow rate	$[m^3/s]$
R	:	universal gas constant (=8.314)	[J/(mol K)]
R _o	:	inner diameter of tube	[m]
Т	•	absolute temperature	[K]
t	•	time	[s]
u	:	flow velocity	[m/s]
β	•	deposition parameter	[-]
κ	:	Boltzmann's constant(= 1.3806×10^{-23})	[J/K]
μ_{N2}	:	nitrogen viscosity	[Pas]

Reference

- K.Noack : Die Enthalpie und Entropiedifferenz der beiden isomeren Dikobaltocatabonyle, Helvetica Chmica Acta, Vol.47, Faciculus 4 p116, (1964)
- 2) International Chemical Safety Cards: 0064
- 3) R.A. Friedel, I. Wender, S. L.Shufler, H. W. Sternberg : Spectra and Structures of Cobalt Carbonyls, J.Am.Chem.Soc., Vol.77, p3951 (1955)
- 4) 『第4版実験化学講座6』日本化学会編:丸善株式会社
- 5) P. G. Gormley and M. Kennedy, Proc. Roy. Irish Acad., No52-A, p163 (1949)