

JAERI-M
7962

高温ガス炉系燃料再処理工程における
 ^{14}C の挙動とその放出低減化法

1978年11月

前田 充・辻野 毅

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

高温ガス炉系燃料再処理工程における¹⁴Cの挙動とその放出低減化法

日本原子力研究所東海研究所燃料工学部

前田 充・辻野 毅

(1978年10月18日受理)

高温ガス炉系における¹⁴Cに関し、その炉内挙動、再処理工程内挙動および、被曝評価法などについて、文献調査した。さらに原研で研究開発を進めている多目的高温ガス炉における¹⁴C生成量、再処理工程内における分布、放出量、それによる環境被曝線量を推定して、所要の除染係数を示した。これらの結果に基づき、¹⁴C放出低減化上有効と考えられる前処理プロセスについて総合評価した。

^{14}C behavior in HTR fuel reprocessing and
preliminary evaluation of its release reduction process

Mitsuru MAEDA and Takeshi TSUJINO

Division of Nuclear Fuel Research,
Tokai Research Establishment, JAERI

(Received October 18, 1978)

On the basis of a literature survey of ^{14}C behavior in HTR and the fuel reprocessing, and evaluation methods of the radiation doses, the formation of ^{14}C , its distribution in the fuel reprocessing and the annual environmental doses are calculated for VHTR which being developed in JAERI; the necessary decontamination factor of ^{14}C is then indicated.

Through these results, the processes of reducing the environmental release of ^{14}C are preliminarily evaluated.

Keywords: Carbon 14, VHTR Reactor, Reprocessing, Environmental Safety, Radiation Dose, Head-end Process, Fuel Cycle, Decontamination Factor

目 次

1. 緒 言	1
2. 高温ガス炉燃料サイクルにおける ¹⁴ Cの挙動	2
2.1 ¹⁴ Cの生成	2
2.1.1 生成反応	2
2.1.2 不純物窒素量	2
2.2 多目的高温ガス炉における ¹⁴ C生成量	3
2.3 多目的高温ガス炉およびその再処理工程での ¹⁴ C挙動	3
2.3.1 炉内での挙動	3
2.3.2 再処理工程での挙動	4
2.4 他の高温ガス炉型およびその他の燃料サイクルにおける ¹⁴ C挙動との対比	5
2.4.1 他の高温ガス炉型との対比	5
2.4.2 その他の燃料サイクルとの対比	5
3. ¹⁴ Cによる環境被曝線量評価	12
3.1 被曝評価法	12
3.1.1 ¹⁴ Cによる被曝の特質	12
3.1.2 ¹⁴ C被曝評価法	12
3.1.3 ¹⁴ C被曝に関する制限値	13
3.2 多目的高温ガス炉燃料再処理プラントにおける被曝線量評価と所要の除染係数	14
3.2.1 モデルプラントにおける評価結果	14
3.2.2 ¹⁴ Cの所要除染係数	14
4. ¹⁴ C放出低減化プロセスとその評価	18
4.1 放出低減化プロセスの概要	18
4.1.1 グラファイト中窒素不純物の低減	18
4.1.2 パーンリーチ法に適用し得る部分改良プロセス	18
4.1.3 代替前処理プロセス	21
4.2 ¹⁴ C放出低減化法の評価	23
5. 結 果	37
謝 辞	38
引用文献	39

Contents

1	Introduction	1
2	^{14}C behavior in HTGR fuel cycle	2
2.1	Formation of ^{14}C	2
2.2	Formation of ^{14}C in VHTR	3
2.3	^{14}C behavior in VHTR and the fuel reprocessing step	3
2.4	^{14}C behavior compared with the other type of HTR and the other fuel cycles than HTR's	5
3	Environmental dose evaluation of ^{14}C	12
3.1	Dose evaluation methods	12
3.2	Environmental dose of ^{14}C for VHTR fuel reprocessing plant and the required decontamination factor	14
4	Preliminary evaluation of candidate processes for reducing environmental release of ^{14}C	18
4.1	Release reduction process for ^{14}C	18
4.2	Preliminary evaluation of the candidate process	23
5	Conclusion	37
	Acknowledgement	38
	Reference	39

Lists of tables

Table 1	^{14}C generation reaction	6
Table 2	Summary of published data on impurity N_2 concentration in HTR fuel graphite	7
Table 3	Generation of ^{14}C in 3000 MW(t) VHTR fuel	8
Table 4	Comparison of ^{14}C generation in typical HTR's	9
Table 5	Comparison of ^{14}C generation and its environmental release in major fuel cycles	9
Table 6	Dose evaluation model of ^{14}C	15
Table 7	Calculated "Dose Rate Factor" on ^{14}C , by Killough et al.	16
Table 8	Regulations on ^{14}C dose	16
Table 9	Dose evaluation on VHTR fuel reprocessing plant	17
Table 10	Related properties of alkaline earth carbonate for CO_2 fixation	25
Table 11	Technical problems on lime absorption process for CO_2 fixation	25
Table 12	Disassembling methods tested by GGA	26
Table 13	Examples of electrochemical disintegration of graphite fuel	27
Table 14	Candidate intercalation compounds for disintegration of HTGR graphite	28
Table 15	Summary of physical disintegration methods of HTGR fuel, tested by GA or ORNL	29~30
Table 16	Summary of candidate processes for reducing ^{14}C release from HTGR fuel reprocessing	31~32

Lists of figures

Fig.1	Estimated behavior of ^{14}C in VHTR.	10
Fig.2	Estimated behavior of ^{14}C in VHTR fuel reprocessing.	11
Fig.3	Schematic of CO_2 fixation processes.	33
Fig.4	Free energy for various carbon gasification reaction.	34
Fig.5	Equilibrium for $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$	34
Fig.6	Pilot plant system for recovering particles from graphitized reactor fuel by electrochemical disintegration	35
Fig.7	Electrode and cell for electro chemical disintegration of Dragon type fuel.	36

1. 緒 言

原研で開発を進めている多目的高温ガス炉計画に関連して、燃料工学部再処理研究室ではその再処理前処理工程とくにグラファイト除去およびSiCの脱被覆工程などについてプロセス評価実験を進めている。本報告書は、そのうちグラファイト除去工程につき、研究対象プロセスを選択するために行った調査検討結果をまとめたものである。

再処理研究開発における最近の動向は、環境安全性・廃棄物生成量低減化などの観点からプロセス自体を見直す傾向が強まっている¹⁾。将来炉型である高温ガス炉の燃料再処理においても研究開発の初期だけに同様のアプローチが重要であろう。とくに高温ガス炉系燃料は大量のグラファイトから成る特有の形状を有するので、前処理工程におけるグラファイト除去技術だけでなく、排出されるグラファイト廃棄物処理技術が重要であり、両技術は互いに係わりあっている。この問題を困難化している大きな要素は、グラファイト廃棄物中における¹⁴Cの存在であり、最近に至ってその環境安全性が軽水炉での測定結果を契機に問題視されるようになった^{7,18,19)}。高温ガス炉系における¹⁴C問題は次のような特徴を有する。

1. 単位熱出力当りの¹⁴C生成量がとくにこの炉型において多い。
2. さらに、この¹⁴Cは減速材として使用される大量の天然カーボンに同位体希釈されるために、これを濃縮分離する場合には技術的・経済的に困難であり、また全量廃棄する場合にはその量が著しく多くなる。
3. ¹⁴Cの生成機構から、炉に比べ再処理工程における放出量のはるかに多い。

これらの特徴より高温ガス炉再処理における¹⁴C問題の重要性は明らかであるが、その指摘が比較的新しく、生成量や各プロセスでの挙動、被曝評価法など定量的な把握が十分なされるに至っていない。

そこで、本報告書では研究対象とすべき前処理プロセスの選択を最終目標として、先ず原研で開発が進められている多目的高温ガス炉⁹⁾について¹⁴Cの生成、炉・再処理工程における挙動、放出量を計算するとともに、モデルプラントにおける被曝線量を推定し、これより目標とすべき放出低減化率を示した。続いて、これまでに研究開発が試みられた各種プロセス、または¹⁴C放出低減化策として示された概念・提案について調査整理し、¹⁴C放出低減化の立場からこれらプロセスの再評価を試みた。

なお、¹⁴Cは長い半減期を有するためその被曝評価において全地球的な観点からの検討も重要であり、幾つかの報告^{5,29)}がなされているが、ここでは省略した。

2. 高温ガス炉燃料サイクルにおける¹⁴Cの挙動

2.1 ¹⁴Cの生成

2.1.1 生成反応

¹⁴C生成に関連する反応系と関連データをTable 1に示す。このうち、高温ガス炉内において重要な生成反応では、 $^{14}\text{N}(n, p)$ 、 $^{13}\text{C}(n, \gamma)$ 、 $^{17}\text{O}(n, \alpha)$ の三つである。Q値より明らかごとく、これら三つの反応はいずれも熱中性子炉系で容易に起り得る。¹⁴Nはグラファイトまたは燃料核中の不純物としての存在が問題にされるが、後記するように実際の燃料体におけるその濃度の推定が問題となる。

上の三つの反応に関する限り、反応断面積など核的特性は比較的良く知られており、被曝評価上問題となる程度のデータのばらつきは少ない。表に示す他の反応系については不明の部分が多いが、いずれも高速中性子反応であるので、高温ガス炉、水炉系ではその生成量は無視できる程度である。 $^{14}\text{N}(n, p)$ 、 $^{13}\text{C}(n, \gamma)$ については共鳴領域での反応が無視できないので、炉内中性子スペクトルを考慮した有効断面積を用いる必要がある。

2.1.2 不純物窒素量

グラファイト中不純物窒素量について正確な値は良く知られておらず、このためこれまでの被曝評価では0～100 ppmに渡る種々な数値が使用されている。Table 2は、これまでに報告されている不純物窒素量に関するデータをまとめたものである。

照射試料に関するデータとして、6～30 ppmの数値が報告されている。^{2, 10, 11)}ただし、これらは全て¹⁴Cの実測濃度と照射履歴より逆算した換算窒素濃度であるので、換算過程での誤差に注意を払う必要がある。未照射グラファイトの値は、50～700 ppmの大きな巾でばらついているが、^{3, 6, 7)}照射試料に比べ不純物窒素濃度のはるかに高いことが特徴である。この事実は、¹⁴Cに変化する以前に炉内照射により脱離する窒素が少なくないことを示している。

比較的新しい情報として、Jülich¹⁰⁾およびGA社¹²⁾より報告されている数値がほぼ一致していることから、実質不純物窒素濃度として30 ppmという数値は一つの目安になると考えられる。

燃料核中の窒素量として、軽水炉燃料の場合3～50 ppmであると報告されており、グラファイト中不純物量に比べ数値の信頼性は高いと思われる。⁸⁾この変動巾は、UF₆からの転換法としてADUプロセスを経るか、NH₃を用いない直接転換プロセスを経るかによっている。低濃縮酸化ウラン燃料を用いる多目的高温ガス炉では、軽水炉燃料における数値がそのまま適用できよう。

2.2 多目的高温ガス炉における¹⁴C生成量

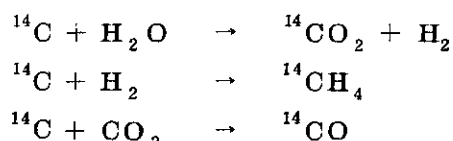
Table 3 は、原研で計画して多目的高温ガス炉⁹⁾(VHTR) 用燃料および反射材につき、その構成部分別に¹⁴C生成量を計算したものである。この炉系における主要¹⁴C生成源は、燃料体および反射材グラファイト中¹⁴N(不純物窒素)、¹³C、燃料核中¹⁴N(不純物窒素)、¹⁷O(酸化物燃料使用による)であり、SiC中¹³Cの寄与は小さい。Table 3では、前節の結果から不純物窒素濃度として、グラファイト、燃料核に対しそれぞれ30、25 ppmを仮定した。また反応断面積には、VHTRにおける中性子エネルギー分布に基づく平均化断面積を用い、その値はTable 1に示してある。

同表より、不純物窒素に起因する生成が最も支配的で¹³Cによる生成量と等しくなる不純物窒素濃度は約5 ppmである。

2.3 多目的高温ガス炉およびその再処理工程での¹⁴C挙動

2.3.1 炉内での挙動

炉内では、上記反応により¹⁴Cが生成される一方、下記三つの腐食反応により冷却ガス中への移行が考えられる。



またグラファイトに吸着・吸蔵せる不純物窒素のうち、かなりの割合が¹⁴Cに変換される以前に、脱離して冷却ガス系を移行するであろう。

冷却ガス中へ移行した¹⁴Cは、原子炉一次冷却系を循環する一方、一部が冷却材精製系へ縮流されここで吸着除去されるので、循環He中の¹⁴C濃度はほぼ一定に保たれるであろう。従って炉系からの放出挙動としては、(i)冷却材精製系からの放出(吸着材再生時)、(ii)圧力容器、一次冷却系からの定常的漏洩、(iii)燃料体交換など非定常作業時の逃げなどの理由が考えられる。以上の生成・放出系路を模式的にFig.1に示す。

この挙動を定量的に把握するにはグラファイトの腐食速度、Heの漏洩率、冷却ガス精製系の特性などのデータを必要とするが、これらについて信頼性の高い情報は余りない。日本原子力研究所多目的高温ガス実験炉用He精製系設計条件^{9,13,14)}を基に試算した結果を同図中に示した。まず、全生成量のうち、冷却ガス中へ移行する割合は、0.03～0.3%の範囲に留まると推定され、その大半が精製系で捕集される。数値の上限値は、グラファイト腐食速度を150 μm/year¹⁵⁾として計算したもので、この値の把握が重要である。漏洩により環境へ直接放出される割合は、炉および一次冷却系からのHe漏洩率として0.1% of inventory He/day¹⁶⁾と仮定した場合、生成量の10⁻⁶以下となり無視できる。前記した非定常作業時の逃げなどはさらに小さな値となる。

冷却材精製系において、CO₂はモレキュラーシーブ、CO、CH₄は活性炭によりそれぞれ吸着除去されるが、これらの吸着材は2～3ヶ月の周期で再生される計画になっている。これ

らの再生ガスを大気放出することなく固定化することは技術的に差程困難ではないが、これに伴い廃棄物生成量について評価する必要がある。上の腐食速度を仮定すると、その年間排出量は、炉内装荷全グラファイト量の0.1%/年に達する。

2.3.2 再処理工程における挙動

前項の推定から、炉で生成した ^{14}C の大部分(99.7%以上)は、使用済燃料体に同伴して再処理工程へ移行する。ここでの挙動は、その前処理プロセスによって異なる。最も開発が進んでいるとされる“Burn-Grind-Leach”プロセスを、多目的高温ガス炉燃料に対し適用した場合について、再処理工程内の ^{14}C 挙動を推定した。これをFig.2に示す。

図示のごとく、このプロセスではまず燃料体をブロックのまま全部を機械的に粉碎した後、流動層において燃焼する。したがって、ブロックおよび燃料ピングラファイト中の ^{14}C は、大半が $^{14}\text{CO}_2$ (一部 ^{14}CO)としてオフガス処理系へ移行する。燃焼後、SiC被覆された被覆粒子が残存するが、これもそのSiC層を機械的に破碎した後再燃焼工程において燃焼される。ThO₂系燃料に比べUO₂燃料では、酸化によりU₃O₈への粉末化が進むので、PyCのみならず燃料核内 ^{14}C も燃焼し、ともに $^{14}\text{CO}_2$ としてオフガス系へ移行する。SiCの酸化は表面のみに留まるのでこの中の ^{14}C は、大半が固体のままであろう。したがって、再処理工程へ移行した ^{14}C 全体の99.5%が、再燃焼までの前処理工程で除かれ、 $^{14}\text{CO}_2$ または ^{14}CO としてオフガス処理系へ達する。空気燃焼をした場合のオフガス中CO₂(天然カーボン含む)濃度は約15%程度、 ^{14}C の同位体濃度は1.2 ppmである。

なお原研で開発中のVHTRのごとく“Pin-In-Block”型燃料の場合には、適切な解体操作によりスリーブだけを抜き取ることも考え得るので、この場合にはCO₂などの形でオフガス系へ移行する割合は1/3程度に低減化される可能性がある。

GAなどにおける実績では、マトリックスグラファイトの約1%が未燃焼アッシュとして燃料に存在する。したがって、この ^{14}C 、およびSi ^{14}C さらに燃料核内の若干(約1%)の ^{14}C が湿式操作である溶解工程へ移行する。しかし、溶解槽においても一部が酸化により溶解槽オフガスとなり、またSi ^{14}C など固体状 ^{14}C は濾過工程で他の未溶解FPとともに除去される。したがって、抽出工程以降に同伴する ^{14}C は溶存 $^{14}\text{CO}_2$ が支配的と考えられ、その量は全 ^{14}C 生成量の0.1%以下と推定され、その一部は高次炭化水素、メチルヨウ素などの化合物に変化する可能性もある。

燃焼、SiC破碎、再燃焼、溶解工程からのガスは、オフガス処理系において、 $^{129,131}\text{I}$ 、 ^{85}Kr 、 ^3H およびRuなど準揮発性FPなどが除去される。 ^{14}CO は ^3H 除去のための接触酸化工程で $^{14}\text{CO}_2$ に統一されるので、 ^{85}Kr 除去のためのKALCプロセスを経た最終オフガス中の ^{14}C は全て $^{14}\text{CO}_2$ と考えることが出来、これは全生成 ^{14}C の99.6%である。

なお、プロセス機器気密度の低下から、若干のCO₂が上記前処理工程各プロセスステップより、セルオフガス系へ漏洩する恐れがある。Sniderらは、¹⁵⁾LWR再処理プラントの実績から、各プロセスステップ毎にその処理ガス量の0.1~0.2%が漏洩すると仮定しているが、プロセス機器の設計気密度から余りに過大数値と思われ、高温ガス炉燃料再処理の場合には、10⁻³%以下程度の漏洩率を目標とすべきであろう。この場合全生成 ^{14}C の0.2%が、セルオフガス

系へ漏洩することになる。したがって、燃焼オフガス、溶解槽オフガス中の ^{14}C を全量固定化できたとしても、上記のセルオフガス、ベッセルオフガスに関する低減化が困難な場合、300以上の除染係数は期待できない。

2.4 他的高温ガス炉型およびその他の燃料サイクルにおける ^{14}C 挙動との対比

2.4.1 他的高温ガス炉型との対比

Table 4 に主要な特性についての対比結果を示す。同表に示すごとく、Th 燃料を用いる発電用高温ガス炉型と対比した ^{14}C の生成およびその燃料サイクル内挙動の差異は小さいと考えられる。中性子スペクトル、炉内温度、燃料仕様などの差は、不確定な不純物窒素濃度のバラツキの中に隠されてしまう。また、" Burn-Grind-Leach " プロセスを適用する限り、再処理前処理工程での挙動にも基本的な差異はないであろう。むしろ、 ^{14}C を同位体分離することなく、カーボン全体を廃棄されることを想定すれば、単位重金属当りまたは単位熱出力当りの全グラファイト排出量の差異の方がより重要である。この点球状燃料を使用する THTR では、グラファイト排出量が若干多い傾向を示している。

2.4.2 その他の燃料サイクルとの対比

多目的炉を含む高温ガス炉(HTR)系燃料サイクルにおける ^{14}C 挙動をLWR, LMFBR と対比してTable 5に示す。これよりこの炉系における ^{14}C 問題の特質とその大きさがより鮮明となる。主要な特徴は下記の通り。

1. 単位年間発電量当りの ^{14}C 生成量はHTR系で最も大きく、LWR, FBR に比べそれぞれ約4.15倍となる。
2. これら ^{14}C の生成源は、HTR系ではグラファイト中不純物窒素が支配的元素であるのに対し、LWR, FBR系では、被覆材など燃料構造材中の不純物窒素およびカーボンである。
3. 一方、LWR系では、冷却水からの生成が約10%に達し、これらは全て炉側で放出されるので、炉周辺での環境安全上の留意が必要となる。前記したごとくHTRでの炉側での放出量は十分に小さく、LMFBR系でもカバーガスなどに窒素を使用しない限りその放出量は十分に小さい。
4. しかるに、再処理プラントでは、LWR, FBRの場合、燃料構造体中の ^{14}C はHTR系におけるSi ^{14}C のごとく前処理工程で固体のまま容易に除去され燃料ペレット中の存在のみが環境安全上問題視されるのに対し、HTGR系では燃料体中の大半がガスとなり、環境へ移行する恐れがある。
5. さらに、HTR系では燃料体構成物質が大容量のカーボンであるため、炉・再処理プラントから排出される際の ^{14}C 同位体濃度は、1 ppm程度のきわめて稀薄な値となる。

* プロセスヒート供給を主目的とする多目的高温ガス炉と発電用高温ガス炉とでは、達成可能な熱効率に大きな差があるので、熱出力当りで比較を行った。

LWR, FBR の場合には、プロセス系内へ流入した空气中CO₂により希釈されるだけなので、その同位体濃度は1%以上の高濃度になり得ると推定されてる。

以上の¹⁴C挙動の対比から、環境安全上、HTRとくに再処理プラントにおける放出低減化が最も重要であることが示される。5° の特質はまた、HTR系において、グラファイトの全量固定や¹⁴Cの同位体分離・濃縮など低減化技術の選択を行う場合、廃棄物生成量や経済性の点で問題の大きいことを指摘している。

Table 1 ¹⁴C formation reaction

¹⁴ C source isotope	Natural abundance	¹⁴ C formation reaction	Effective cross section ^{a)}	Q value
¹³ C	1.108 %	(n, γ)	0.51 m barn	82 MeV
¹⁴ N	99.635	(n, p)	0.82 barn	0.6
¹⁵ N	0.365	(n, d)	0.01~0.1 m barn ^{b)}	- 7.99
		(n, n+p)	- c)	-10.2
¹⁶ O	99.759	(n, ³ He)	- c)	-14.6
¹⁷ O	0.037	(n, α)	0.105 barn	1.8
		(n, n+ ³ He)	- c)	-18.8
¹⁸ O	0.204	(n, n+d)	- c)	- 6.2

a) Spectrum averaged cross section for VHTR core designed by JAERI.

b) From Ref.12).

c) Negligible small for thermal neutron.

Table 2 Summary of published data on impurity N₂ concentration in HTR fuel graphite

Graphites and their descriptions		N ₂ impurity ^{a)}	Reference
<u>Irradiated</u>			
Magnox Reactor Graphite	for 10 ¹³ nvt irradiation	6 ppm	2)
H-327	irradiated at 650~950°C	6~12 "	2)
H-451	irradiated at 650~1150°C	7~12 "	2)
AVR	irradiated for 3~4 years. 50% FIMA	25 "	10)
RTE-2-3 specimen	Blended Compact of TRISO (~800 ") ^{b)} UC ₂ -BISO ThC ₂ , 50% FIMA		11)
<u>Non-irradiated</u>			
coated particle	outgassed when heated up to 3000°C	140~683 ppm	2)
graphite	general information	50~200 "	3)
Fuel rod	processed in N ₂	178 "	67)
	processed in Ar	253 "	67)
Graphite crucible	processed in N ₂	480 "	67)
	processed in Ar	321 "	67)
<u>Others</u>			
FSVR fuel element	Estimated from analysis of rejected FSVR carbide particle	76 ppm	12)
ibid	Estimated from analysis of Sol-Gel oxide fertile particle	40	12)

a) Correlated value by measured C-14 activity.

b) Estimated for coated particle only, from the result of 26~31 μCi/g-C, which may not be representative, since another samples yielded 4~16 μCi/g-C.

Table 3 Formation of ¹⁴C in 3000 MW(t) VHTR fuel

Composition	Fuel Component			
	UO ₂ kernel	Fuel pin graphite	Fuel block graphite	Reflector block Total
Assumed N ₂ impurity (ppm)	25	30	30	100
Amount of source element (g/THM)				
Carbon	0	5.55×10 ⁶	1.21×10 ⁷	5.55×10 ^{5 c)}
Nitrogen	28	1.67×10 ²	3.63×10 ²	1.21×10 ²
Oxygen	1.34×10 ⁵	—	—	—
¹⁴ C content in discharged fuel (Ci/THM) ^{a)}				
Carbon	0	0.605	1.32	0.066 ^{d)}
Nitrogen	0.38	2.26	4.91	0.818
Oxygen	0.071	—	—	—
Total ¹⁴ C generation in unit of				
Ci/THM	0.451	2.865	6.23	0.884
Ci/GW(t) · yr ^{b)}	5.50	3.50	76.0	10.8
				127.3

a) Calculation basis : (1) Average thermal flux 7.97×10^{13} n/cm²·sec, (2) Total irradiation time 767 days

(3) Effective thermal cross section shown in Table 1.

b) Assumed burn-up is 62800 MWd/THM with 70% load factor

c) Assumed annual exchange rate of reflector block is 1/10 of that of fuel block. Average neutron flux assumed is half of VHTR core's.

Table 4 Comparison of ^{14}C generation in typical HTRs

Reactors	^{14}C generation		Graphite waste
	(Ci/Ton-HM)	(Ci/GW(t) · y)	(Ton/GW(t) · y)
Ft.St.Vrain ^{a)}	18.9	150	101
AVR ^{b)}	—	82	220
VHTR	9.5	127	215

a) From ref. 15)

b) From ref. 6), Impurity N_2 not considered.Table 5 Comparison of ^{14}C formation and its environmental release in major fuel cycles
(Summerized from 1),4),15),16),18) and 30))

Generation and release characteristics	HTGR	LWR	LMFBR
^{14}C generation from			
Fuel, Ci/GWe · y	12	14~22	3~19
Cladding, "	160~190 ^{a)}	30~70	13
Coolant, "	nil	5~11	nil(<20 ^{b)})
Total, "	<200	60~90	15~30
Estimated release fraction between			
Reactor, %	<0.1	10~20	nil(<40 ^{b)})
Reprocessing plant, "	>99.9	80~90	>99.9
Estimated isotopic content and chemical form in off gas from			
Reactor	<1 ppm, CO, CO_2	>10%, $\text{CH}_4, \text{CO}, \text{CO}_2$	— ^{c)}
Reprocessing plant	<1 ppm, CO_2	0.1~1%, CO_2	0.1~1%, CO_2

a) Include reflector block

b) When N_2 used as cover gas

c) No data available

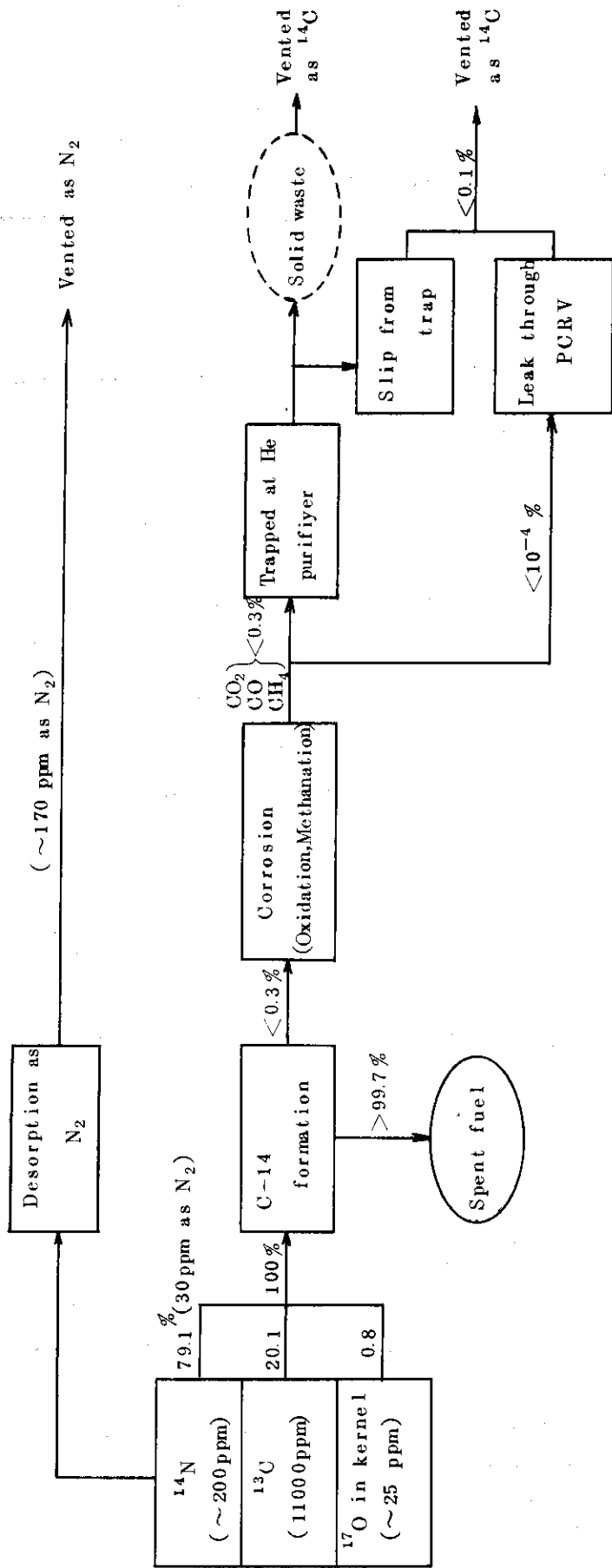


Fig.1 Estimated ^{14}C behavior in VHTR

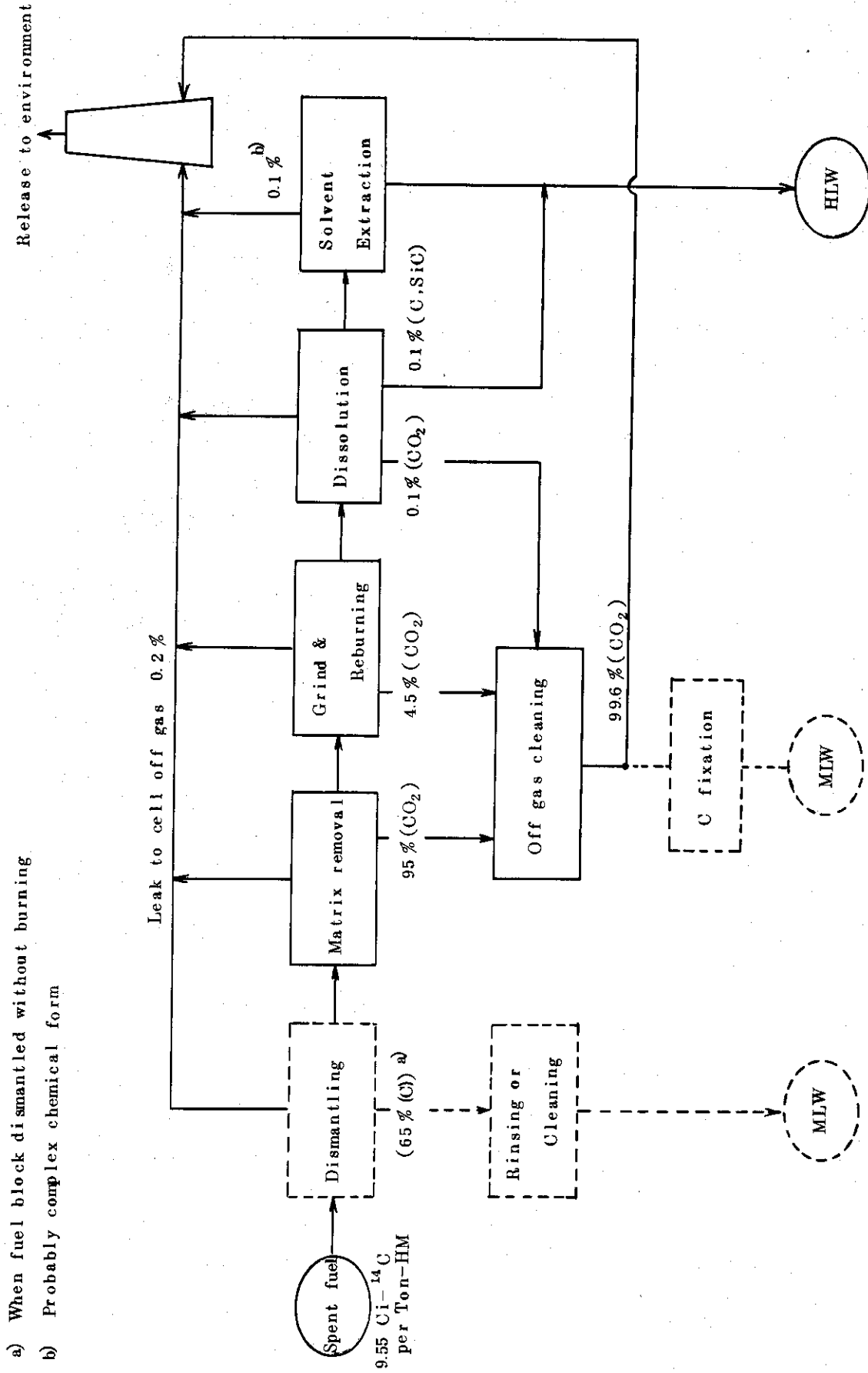


Fig.2 Estimated ¹⁴C behavior in VHTR fuel reprocessing

3. ^{14}C による環境被曝線量評価

3.1 被曝評価法

3.1.1 ^{14}C による被曝の特質

前記したように ^{14}C は、炉においては CO 、 CO_2 または CH_4 、再処理プラントにおいては CO_2 などのガス状化合物としてそれぞれのオフガス系へ移行する。現在開発が進められている再処理前処理プロセスまたは炉の冷却材精製プロセスでは、揮発性核種のうちI, Kr, H-3などの核種はこれを除去することが計画されているが、 ^{14}C については捕集する研究開発が開始されたところであり、全量環境へ放出するものとされていた。したがって、その被曝評価が問題であり、とりわけ再処理プラントについて重要となる。

^{14}C による被曝には次のような特質があり、評価法を考える上で重要である。

- (i) 弱い β 放射体であるため ($E_{\text{max}} = 0.156 \text{ MeV}$, 100%), 空気中での飛程が短かく皮膚表層の被曝を考える場合にはSubmersion modelなどの近似が有効である。
- (ii) 再処理プラントから放出される場合、大半が CO_2 であるため呼吸に伴うパスを考える時には、その体内移行率は比較的小さい。
- (iii) しかし、炭酸同化作用があるので食物摂取に伴う被曝評価が重要である。その際、放出後の大気中での拡散、海洋・河川への溶解など植物生体内へ取り込まれるまでの移行挙動が複雑となる。
- (iv) 半減期が長いため (5730年), 長期的には地球規模での集団線量としての評価が同時に重要となる。

3.1.2 ^{14}C 被曝評価法

再処理プラント周辺での ^{14}C 被曝について、文献に認められる被曝評価法について整理した結果をTable 6に示す。^{20~22)}

同表に示した方法のうち、Submersionモデルは $^{14}\text{CO}_2$ 雲による外部被曝(皮膚)に関するもので、右欄に示すDose rate factor ($\text{mrem}\cdot\text{yr}/(\mu\text{Ci}-^{14}\text{C}/\text{cm}^3 \text{ in air})$)より明らかごとく、その寄与は十分に小さい。またMetabolicモデルは ^{14}C に関する(MPC)を算出するための基礎となったモデルであるが、 ^{14}C の化学形に強く依存し単一コンパートメントだけのモデルでは不十分であるとする実験結果が報告されている。また食物連鎖を考慮していないために過小な被曝線量を与える。

最も多く利用される ^{14}C 被曝評価法は比放射能法である。このモデルでは植物連鎖が考慮されているが、 ^{14}C の比放射能が大気および同地点で生育される植物間において平衡(同一比放射能)であることを前提としている。着目臓器*i*に関する年間被曝線量 $D_{\ell, i}$ [mrem/yr .]は、次式で示される。²²⁾ ここで $\ell = w$ または a で、それぞれ食物摂取、呼吸による被曝を示す。

$$D_{l,i} = \chi_l \cdot F_{l,i} \cdot (\text{DRF})_i \quad (1)$$

χ_l ; 摂取される植物の生育地点または呼吸地点における大気中 ^{14}C 濃度 [$\mu\text{Ci}/\text{cm}^3$]

$F_{l,i}$; 着目臓器 i への ^{14}C 摂取に関する、経口摂取、呼吸の寄与の割合 [-]。
次式で示される。 $l = w$ の場合、

$$F_{w,i} = \frac{(1.88 \times 10^9) \cdot f_{w,i} \cdot \chi_w}{(1.88 \times 10^9) \cdot f_{w,i} \cdot \chi_w + (2.30 \times 10^7) \cdot f_{a,i} \cdot \chi_a}$$

ここで、

$f_{w,i}$; 食物摂取における着目臓器 i への ^{14}C の移行率 [-]

$f_{a,i}$; 呼吸による着目臓器への ^{14}C の移行率 [-]

$(\text{DRF})_i$; 臓器 i に関する ^{14}C の dose rate factor [$\text{mrem}/\text{yr}./(\mu\text{Ci}/\text{cm}^3)$]

Killoughらが求めた $(\text{DRF})_i$ の値をTable 7に示す。²²⁾また、一般に $(f_{a,i}/f_{w,i}) \approx 0.75$ と仮定されるが、 CO_2 の場合にはより小さい(~ 0.01)と推定されている。この場合、 $\chi_w = \chi_a$ であれば $F_a = 1.2 \times 10^{-4}$ となり、同一地点で呼吸、食物摂取が行われるならば、呼吸による被曝は無視出来る程度に小さい。

なお、Killoughらは、施設からの ^{14}C 放出が周期的に変化し得ること、昼夜・季節により植物への移行速度が異なることを考慮し、動的モデル(Carbon assimilation model)による ^{14}C 被曝評価法を開発しつつある。²²⁾未だ完成されたモデルとはなっていないが、大気および植物体内における ^{14}C 比放射能の変化は、若干の時間遅れがあるのみで、時間平均濃度は前記した定常モデルの値と大差ない結果が報告されている。

3.1.3 ^{14}C 被曝に関連する制限値

^{14}C 被曝評価に関連する制限値をTable 8に示す。ICRP勧告の $(\text{MPC})_a$ は、可溶性カーボンの吸入による内部被曝と CO_2 など不活性ガスからの外部被曝について別々に数値が設定されており、周知のごとく一般人に対し $500 \text{ mrem}/\text{yr}.$ (全身)以下の線量となるよう、それぞれ単一コンパートメントモデル、Submersion modelによって定められている。食物連鎖を考慮して、前記した比放射能法により $(\text{MPC})_a$ を求め直したとすれば、約 $1/10^3$ 低い値を与えることになる。

10 CFR 50はALAP精神の数値化に沿った線量目標値であって、周知のごとく軽水型原子炉に対する設計指針であり、核燃料サイクル施設にそのまま適用されるものではないが、サイクル施設については同種の目標値を設定する必要がある。Table 8 最下欄の数値はUS-EPA試案²³⁾として検討されているもので、全身に対し最大 $25 \text{ mrem}/\text{yr}.$ となっているが、この数値の適用にあたって ^3H 、 ^{14}C による寄与は除外してよいとされている。

以上のごとく、 ^{14}C による被曝線量として施行に至っている制限値は、食物連鎖を考慮せずに定められた $(\text{MPC})_a$ のみである。しかし、近い将来において、上表の $(\text{MPC})_a$ を大巾に下回る数値が ^{14}C についても提示されることは確実であり、US-NRCで検討中であるといわれている。²⁶⁾

3.2 多目的高温ガス炉燃料再処理プラントにおける被曝線量評価と所要の除染係数

3.2.1 モデルプラントにおける評価結果

"Burn-Grind-Leach"法を前提としたHTGR燃料再処理プラントについて¹⁴Cの被曝線量評価がなされている。^{2,3,4,6,24,25)} Table 9は、VHTR燃料の場合について、仮想大型再処理プラント(使用済燃料処理量1500 t/yr.)からの¹⁴C放出に伴う被曝線量を試算し、他の揮発性核種と対比したものである。放出核種の危険度の指標として、それぞれの核種による被曝線量を⁸⁵Krの値を1とする相対値で示した。また、比較のために、米国²⁾および西独³⁾でなされた被曝評価結果も示した。

いずれの評価でも食物連鎖を考慮した場合、¹⁴Cだけで10~40 mrem/yr.に達し、ALAP値を大巾に上回る。また、⁸⁵Krの被曝線量に比べ20~60倍も大きく、³Hと同じ程度である。LWR燃料ではこれら核種について、現在50~100程度の除染係数(DF)を目標にその低減化が検討されているが、表の比較ではその技術の適用を考慮せず、全放出の仮定である点に注意する必要がある。これらの技術がVHTR(またはHTGR)燃料再処理プラントに適用された場合、¹⁴Cが最も支配的な被曝源核種の一つとなることが明らかである。

前記したように¹⁴Cは長半減期核種であるので、長期的・全地球的被曝評価も同時に重要であり、種々の検討が行われていることは既に述べた。P.J.Magno⁵⁾らの試算結果によれば、HTR系炉の実用化が進んだ場合、2000年の時点では、¹⁴Cによる被曝は⁸⁵Krのそれを一桁近く上回ることが示されている。

3.2.2 ¹⁴Cの所要除染係数

¹⁴Cによる被曝は、比較的新しく指摘された問題であるために具体的な規制値が設定されるに至っていないが、前節の検討から、I, Kr, ³Hなどの気体または浮遊性(airborne)核種の放出に関する現在開発中の低減下技術が実用化された場合、被曝評価上¹⁴Cが最も支配的核種となることは明らかである。したがって、軽水炉に比べ実用化の目標が長期的である高温ガス炉系燃料の再処理においては、この¹⁴Cの放出低減化は不可欠となる。

その場合の低減化目標(所要除染係数, DF)を明らかにするため、次の二つの基準を設定した。

- 1° 低減化技術実用化の見通しがはっきりしており、被曝評価上の問題も少ない⁸⁵Krを基準とし、これと同一レベルの被曝となるまで低減化する。
- 2° 自然放射能による被曝線量(我国の場合、約90 mrem/y⁶⁸⁾)の1%以下となるまで低減化する。

Table 9の結果より、1°の規準では10~60、2°では約50程度のDFが必要となる。これより将来実用化されるHTR系再処理プラントに対し、DF 100程度の低減下を目標に必要なR&Dを進めることは、妥当な選択と考えられる。

Table 6 Dose evaluation models of ^{14}C

Model	Assumption and objective organ	Dose rate factor for total body
Submersion model	(1) Model for external dose on skin surface	$4.8 \times 10^8 \text{ mrem/y} \cdot (\text{Ci/m}^3)$
	(2) Resulting from immersion in an infinite cloud of $^{14}\text{CO}_2$	
Metabolic model	(1) Model incorporating dynamic changes of radioactivity amount in organs, especially for insoluble carbon compounds	$2.4 \times 10^8 \text{ mrem/y} \cdot (\text{Ci/m}^3)$ (Single compartment model)
	(2) Single or multi-compartment model	
Specific activity method	(1) Steady state on ^{14}C concentration assumed between plants at site boundary and atmospheric air	$1.31 \times 10^{12} \text{ mrem/y} \cdot (\text{Ci/m}^3)$
	(2) Dose rate factor calculated from S factors (See Eq.(1))	
Carbon assimilation model	(1) Model considering carbon dynamics in plant, combined with specific activity method	-
	(2) Estimate time-averaged ^{14}C specific activity in plants subject to frequent fluctuations of ^{14}C activity in air	

Table 7 Calculated dose rate factor on ^{14}C
(By G.G.Killough et al.²²⁾)

Reference Organ	Dose Rate ^{a)}
	mrem/yr Ci/m ³
Total Body	1.31×10^{12}
Skeleton	
Endosteal Cells	2.08×10^{12}
Red Marrow	2.28×10^{12}
Bone	8.11×10^{11}
Lung	5.75×10^{11}
Liver	8.30×10^{11}
Kidneys	7.42×10^{11}
Spleen	6.38×10^{11}
Thyroid	6.03×10^{11}
Testes	5.10×10^{11}
G.I.Tract	1.03×10^{12}
Adipose Fat	3.81×10^{12}
Skin Dose from Immersion in Infinite Cloud	4.83×10^8

a) Dilution in 0.16 grams of ^{12}C per cubic meter is assumed
(300 ppm CO_2 by volume).

Table 8 Regulation on ^{14}C dose

Regulations		Limit or guide value
ICRP recommendation		for soluble carbon $(\text{MPC})_a = 10^{-6} \mu\text{Ci/cc}^c$ for insoluble carbon $(\text{MPC})_a = 10^{-5} \mu\text{Ci/cc}$
US code 10CFR50 ^{a)} (LWR)		Annual dose = 5 mrem/y (whole body)
Note	US EPA proposal ^{b)}	Annual dose = 25 mrem/yr ^{d)} (whole body)

- a) Design guide for LWR type power plant (ALAP)
b) Proposed by EPA, to add 10 CFR40, part 190 (1977)
c) equivalent to 500 mrem/y (by submersion model)
d) Not considering of ^{14}C and ^3H

Table 9 Dose evaluation on HTR fuel reprocessing plant

Airborn radioactive nuclides	Evaluated for reprocessing the fuel from	Assumed DF	Release rate	% of (MPC) _a at site boundary	Annual dose rate
¹⁴ C	VHTR a)	1	39 Ci/d	2×10^{-3} %	30 mrem/y (46) ^e
	Ft.St.Vrain c)	1	27	2×10^{-3}	13 (20)
	HTR1160 d)	1	19	7×10^{-3}	40 (62)
³ H	VHTR ^{a)}	1	44 Ci/d	1×10^{-3} %	41 mrem/y (63)
⁸⁵ Kr	"	1	7.5×10^4	1.2	0.65 (1)
¹²⁹ I	"	75	3.9×10^{-3}	4×10^{-4}	10.3 ^{b)}
¹³¹ I	"	750	1.9×10^{-3}	4×10^{-5}	0.20 ^{b)}

a) Evaluation basis ① plant capacity 1500t/y, ② $\lambda/Q = 5 \times 10^{-8}$ sec/m³
 ③ factor in Ref. 27) used. for other nuclide than ¹⁴C
 b) For adult thyroid
 c) From ref. 2)
 d) " 3)
 e) Relative dose to ⁸⁵Kr

4. ^{14}C 放出低減化プロセスとその評価

4.1 放出低減化プロセスの概要

高温ガス炉再処理プラントからの ^{14}C 放出量を低減化する方向として次の三つが考えられる。

1° ^{14}C の生成量を抑制する。

2° "Burn-Grind-Leach 法" に適用することを前提として、そこで排出される $^{14}\text{CO}_2$ を分離または固定化する。

3° ガス状カーボン廃棄物を排出しない新しい前処理法を適用する。

1° については窒素不純物を少なくすることが最も有効であるが ^{13}C による生成量以下の低減化は期待できない。また 2° の場合には 2.4.2 節で述べたように (i) 処理すべきオフガス CO_2 量が極めて多いこと、(ii) $^{14}\text{CO}_2$ 濃度が極微量であること、(iii) 高い DF を要すること、(iv) 最終廃棄物量は出来るだけ少くしなければならないなどの制約がある。一方、3° の方向を目差す場合には、既に欧米において選択され、開発のかなり進んだ有カプロセスに対抗し得る単純かつ効果的な前処理法を対象としなければならない。

4.1.1 グラファイト中窒素量の低減化

この方法は、Schwarzer が提案しており³⁾、GA 社においても検討されたことがある⁶⁷⁾。 ^{14}C 生成量自体を低減化する概念であるので、グラファイト加工工程の簡単なプロセス改良で実現できるなら有意義であろう。

前述のように ^{13}C からの生成量と等価な窒素濃度は約 5 ppm であるから、目標とする不純物レベルはかなり低くしなければならない。高温での焼生過程 (グラファイト約 3000 °C, コンパクト約 1800 °C) を経ても残存する微量の窒素を低減するには、その残存機構を知る必要がある。単に雰囲気カバーガスの変更や減圧脱気処理などの簡単なプロセス変更で上の目標が達成され得るかを実験により確認しなければならない。GA 社では試験的に Ar 雰囲気、 N_2 雰囲気下で燃料ロッド、またはグラファイトを加工し、その不純物窒素量を測定しているが有意な差異は認められていない (Table 2 参照)。もしこの様なプロセス変更で可能な場合には、製造コストへの影響は小さいと推定される。

現状の窒素濃度が約 30 ppm であると仮定すれば、DF は 6 以下に留まる。従ってこの方法だけで前章で示した低減化率の達成は不可能であり、他法と組合せ実施されるべきであろう。

4.1.2 バーン・リーチ法に適用し得るプロセス

"Burn-Leach" 法または "Burn-Grind-Leach" 法は、主としてプロセス技術の確実性と燃料回収率の安定性の理由から、1970 年ごろ米国および西独において、プロセス選定された。現在、このプロセスはコールドパイロット規模または小型ホット試験規模の開発段階にあり、その実証を待つ最も進んだ前処理法である。したがってこの前処理法に適用し得る ^{14}C

低減化プロセスは、実用化への結びつきが高いという点で意義がある。一方汚染グラファイトを燃焼・オフガス処理した後、 ^{14}C 以外の核種を含まぬ低レベル廃棄物として最終処分する方法は、燃料ブロックに限らず反射材ブロックなど黒鉛系廃棄物の処理処分法として有力な概念となっている。⁵⁷⁾

この方法の特徴は、微量 ^{14}C を含む大量気体廃棄物を処理しなければならない点にあり、次の様に大別される。

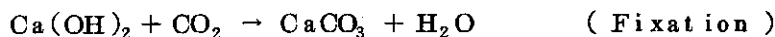
- 1° CO_2 全量を安定固体化合物に変換する。
- 2° $^{14}\text{CO}_2$ のみを選択同位体分離する。
- 3° 前処理工程で燃焼するグラファイト量を成る可く少くする（部分燃焼）。

(1) 燃焼- CO_2 固定法

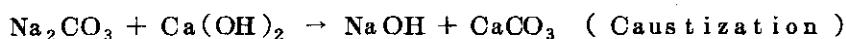
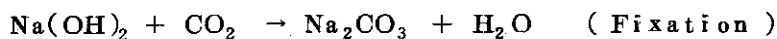
オフガス処理した CO_2 全量を安定な固体化合物に変換し、これを低レベル廃棄物として処分する方法である。ORNLでConceptual studyを終へ工学的規模での実験が進められている。^{3,1,38)} 種々の固化反応が考え得るが、アルカリ/アルカリ土類金属との炭酸塩生成反応が容易で、生成物も比較的安定である（Table 10）。ORNLでは、試薬費、化合物安定性の点から、ライム $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を選定している。この反応に関する技術は石墨製造、ペイント工業など工業規模で確立されており、再処理工程へ適用する上で最も実用化が容易である。

反応系路として次の二つが検討されており、それぞれのフローシートをFig.3に示す。

(a) Direct process



(b) Double alkali process



ORNLでの検討によると、プロセス(b)は設計データなどの蓄積が豊富であるが、再処理プラントに適用する上ではプロセスの単純性、コスト、腐食性などの点から総合的にプロセス(a)が秀れていると結論されている。

具体化を図る上でのR&D項目として、Table 11のような問題点が指摘されている。これらのうちで、固化過程における ^{85}Kr の挙動（ CaCO_3 中への混入率）が最も重要であり、この ^{85}Kr の混入率が固化体放射能レベル（中レベルまたは低レベル）および固化体の安定性を決める支配的因子となるからである。その他の項目については、本質的な困難さはないと推定されるが、3.2.3で述べた所要除染係数（100）を達成するには固化工程以前の他の工程における CO_2 漏洩を低減すると共に、この工程においても高い固化率を目標としなければならない。既存工業ではガス側の反応率に関心が払われていないので、 $\text{DF} \approx 100$ （反応率99%以上）を得るためには反応速度の向上と最適設計のR&Dが必要となろう。

これら、技術的検討課題は残されているが、 CaCO_3 による CO_2 固化処理の実用化は可能であろう。問題は、増容された固化体の最終処分法である。実際の固化体密度は理論密度（2.71）の40～60%と推定されているので、この方法では再処理プラントにInputされたグラファイトの10～20倍容量以上の固化体が排出され、これを処分しなければならない。ORNLの

コスト評価では、種々の最終処分法のうち、陸地処分 (Shallow land burial) がコスト、環境安全性の点から最も望ましいと結論されている。このコストは、コンクリート固化、パッケージング (ドラム缶封入) など必要とされる処分の形態にもよるが、 $29 \sim 55 \text{ \$/kg} \cdot \text{metal}$ (1975年基準) になると試算され、この値は、全再処理コストの20～40%に相当すると思われる。また、GA社によれば、²⁾ 固化体密度 90 lb/ft^3 (50%理論密度) と仮定した場合、 1.5 t/day 容量の再処理プラントより排出される上の廃棄物のための所要敷地面積は $4000 \text{ m}^2/\text{年}$ 以上と推定されている。これらの問題は、我国において特に重要と思われるので、我国固有の狭い立地因子を考慮した評価が必要であろう。

(2) 燃焼 - $^{14}\text{CO}_2$ 濃縮法

これは、 CO_2 オフガス中 $^{14}\text{CO}_2$ 成分のみを濃縮分離して(1)などの方法で固化し、残りをガスとして放出する方法である。廃棄物量の点から、原理的には最も秀れている。

化学的方法¹⁷⁾、レーザー法²⁷⁾、熱拡散法⁴⁾などが同位体分離法として挙げられているが、全て机上検討の段階にあると思われる。いずれの方法においても、2.4で述べた大量ガス処理、極低濃度成分の高い除染係数(回収率)およびこの概念の特徴を生かすには大きな減容率(濃縮側の容量)さらに、経済性などの条件を満足する必要がある、従来の同位体分離技術の直接的な適用は困難であろう。

大きな分離係数の得られる効果的な同位体交換反応系を見出す余地があるとすれば、化学的方法(化学交換法による)あるいはレーザー法が有望と思われる。その場合重要な評価因子は、経済性と実用化時期である。

以上よりこの方法は長期的な観点から開発されるべき将来技術と評価される。

(3) 部分燃焼法

燃料ピンまたは燃料コンパクトを黒鉛ブロックより抜き取り、これらのみを燃焼により前処理する方法である。

この方法の具体化には、効果的な解体方法の開発と適切な燃料体設計が望まれよう。原研多目的高温ガス炉燃料の場合には抜き出しも考え得る構造となっているが、照射中の変形・物性変化などの可能性もあり、実証が必要である。その他の燃料形態に対しても、種々の解体法がORNL, GAなどで検討された。代表例をTable 12に示す。

これらの方法の問題点は、(i)燃料形式によってかなりの程度にまで解体しなければ、効果が少ないこと(DFが低いこと)、(ii)被覆粒子の破損など汚染の様式によっては、グラファイトが中レベル廃棄物になる恐れが高いことである。

Table 3に示したごとく、単にスリーブを抜き取るだけではグラファイト処理量の減少は1/3弱に止まり、コンパクトまで抜き出し得た場合に初めて1/10以下の処理量減が期待される。この場合、解体操作の複雑化は避けられないであろう。

(ii)の問題は最も重要であるが、炉内におけるグラファイト汚染の程度について良く知られていない。高燃焼度の場合には、被覆粒子の破損率が無視できないとされているので(GAの場合10%以下)、炉内だけでなく、解体過程で汚染される可能性も少ない。

一方、グラファイト処理量が減ぜられるため $^{14}\text{CO}_2$ の放出量の低減化のみならず、オフガス処理系を含む前処理工程全体の容量が比例的に下り、プロセス全体としての利点がある。汚染

の状態によっては、ブロックを洗浄、浸出などにより低レベル廃棄物にまで除染し得る可能性もあろう。

4.1.3 代替前処理プロセス

既述のごとく "Burn-Leach" または "Burn-Grind-Leach" 法が西独、米国において最終選定されたのはいずれも 1970 年ごろである。一方、 ^{14}C 放出は初め軽水炉での被曝評価より問題視され、これを契期として高温ガス炉においても 1973 年以降急速に関心が高まり始めた新しい課題である。欧米の前処理プロセスは、このような制約条件なしに選択されたという経緯に注意する必要がある。そこで過去に提案されたプロセスの中、 ^{14}C 放出低減化の点から有望と考えられるものを再評価することは意義があろう。

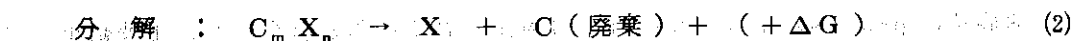
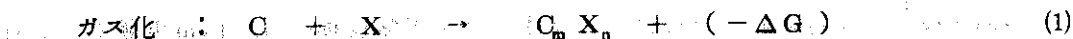
^{14}C の放出低減化を図る上で、原理的に有効な方法は次のようなものが考えられよう。

- (i) グラファイトをガス化後、オフガスを分解しカーボン回収する。
- (ii) グラファイトをガス化せずに被覆粒子と分離する。

前者は、分解オフガスを再使用することによって循環システムを描くことが出来、原理的に秀れた面を有する。しかし CO_2 は通常の条件では分解不可能であるから、空気/酸素系燃焼法によりガス化した場合にはこのような system を描くことは出来ず、新しいガス化反応系を適用する必要がある。後者については、前記したごとく様々な代替前処理プロセスが提案されて来た。^{35,36)}

(1) 燃焼・オフガス循環法

次の原理式による。



ここで C は、燃料中のグラファイト、X は反応ガスである。(1)(2) 相互は逆反応の関係にあるがエネルギーの付与、反応条件を変更することによって、それぞれの反応を独立に進行させることが出来る。 $-\Delta G$ が大きい場合には、(1)(2) いずれかの反応の進行が困難になるが第三の反応を導入して、この ΔG を分割することも出来る。 $\text{C}_m \text{X}_n$ がガス状で比較的 ΔG の小さな反応系は種々考え得るが (Fig. 4)、プロセス的には出来るだけ単純なシステムであることが望ましい。

下記に示す反応は、ともに良く知られた反応であり、⁴⁵⁾ 前処理プロセスに適用し得る可能性の高い系の一つと考えられる。³⁷⁾



両反応の平衡関係を Fig. 5 に示す。反応(3)は、燃焼反応で並列的に起っており、高温で進行し易い吸熱反応であるため ORNL で開発中の whole block burning³⁹⁾ の concept ではこの特性を利用した温度制御が考えられている。この反応の工業的利用は、反応(3)について石炭のガス化⁴⁰⁾、反応(4)についてカーボンブラックの製造法⁴¹⁾ として関心もたれて来た。特に前者への応用に関連して触媒作用に関する膨大な基礎的研究^{42,43)} から高温反応技術の適用⁴⁴⁾ に至る広範囲な検討がなされつつあり、既に 1940 年代に工学規模流動層でのガス化⁴⁶⁾ も試みられて

いる。なお上の反応系は、黒鉛型原子炉におけるカーボン輸送サイクルの基礎反応の一つであるため、原子力の分野ではこの様な面からも関心が寄せられて来たが、⁴⁷⁾ 反応条件（特に濃度）触媒作用に関する観点が異なるため反応速度の評価も異なり同じように議論することは問題があるう。

前処理法として適用する上での最大の問題は、反応(3)のガス化速度である。通常のグラファイトでは、酸素燃焼速度に比べ $10^3 \sim 10^5$ もの差があるとされているが、⁴⁵⁾ 触媒の使用または高温技術の適用によって、この差を縮める余地は残されている。⁴⁸⁾ 従って有効な触媒の探索（一般に鉄系の触媒が良いとされている）またはその添加接触法および高温反応器の開発などが今後検討すべき課題である。一方分解工程についても、大量分解カーボンアッシュの処理技術などガス化工程の技術的可能性が示された段階であり、検討すべき問題点も多い。

この方法には、上のごとき大きな技術的難関があるが、前記したように工業化に近い技術の組み合わせによって循環前処理システムを描く可能性を有している。また4.1.1(2)で述べた同位体分離など、化学分解以外の¹⁴C分離除去プロセスを適用し得る余地もCO₂に比べより大きいと思われる。

(2) 電気化学的解砕法

解砕原理は十分明らかにされていないが、酸系（硝酸、硫酸など）溶液に浸したグラファイトを陽極または陰極として解砕バスを介して直流電流を通じることによってグラファイトが解砕され、被覆粒子を分離回収できる。

このグラファイト解砕法は、良く知られており、再処理前処理法^{49~53)}だけでなく、スクラップ燃料の回収、⁵⁴⁾ コンパクト検査法⁵⁵⁾などへの適用が試みられた。とくに、ORGDP⁵⁴⁾およびイタリアのCasaccia^{52, 53)}で行われた研究は、工学または半工学規模のsystem実験で、これらを通じこの解砕法のprocess feasibilityは実証されていると言えよう。主要結果、フローシートなどをTable 13, Fig. 6, 7に示す。

技術的問題として、表に示した(i)電解セルの設計とくに電極損耗対策および大量処理のための接触法と電極配列の改良、(ii)粒子と解砕粉末の分離、(iii)やや遅い解砕速度などのほかに、(iv)粒子に若干の(10~20 wt.% of coated particle fuel) グラファイトが付着残存すること、(v)ガスの発生があること（解砕グラファイトの0.4%）などの点が指摘されている。

前処理法としては“Burn-Leach”法に次いで開発の進んだ比較の実用化に近いプロセスと言える。しかし、基本的に湿式プロセスであるため、揮発性FPとくに³H, ¹²⁹I, ¹³¹Iなどの除去法との適用性が問題になろう。また、前記した技術的問題のうち大量グラファイトの連続処理を前提とした電極セルの設計はその遠隔保守技術の適用も含め極めて解決困難な技術的課題と思われ、本質的にscale upに不向きなプロセスと考えられる。さらに破損粒子燃料核の浸出対策、臨界制御、大量廃液処理なども湿式法共通の問題として検討されなければならないであろう。

(3) 層間化合物法

黒鉛は種々の化合物と反応し層間化合物を形成する。この方法は、層間化合物形成反応を利用し、黒鉛を膨潤・解砕して被覆粒子を分離するものである。

種々の層間化合物群^{56, 58)}の中から、解砕性、試薬リサイクルなどプロセス的に有意と思われ

る反応系を選んで、Table 14に示す。反応は大別して湿式系と乾式系があるが、湿式系は強い酸化剤との反応による酸化黒鉛の生成反応を利用している。乾式系には、ハロゲン、ハロゲン化金属およびアルカリ金属など種々のシステムが考えられ、やや特殊な試薬を必要とする。

表に示したごとく一部の系^{60~62,64)}は、既に前処理法として検討され、一応の *chemical feasibility* は確認されているが、解砕率は充分でなく極めて基礎的な段階に留まっている。

前処理プロセスとして適用する場合、層間化合物形成反応が速やかに起り解砕性が良いだけでなく、分解し易い層間化合物であることが望まれる。これは試薬のリサイクル率を高めるためだけでなく、廃棄物中の特殊な試薬の残存を避け、その処理と処分法を容易にするために不可欠である。湿式系は(2)項の電気化学的解砕法と同様の問題点があるが、乾式系は特殊な試薬を使用する系が多いため、反応系および反応条件の選択が問題となろう。層間化合物の分解反応について上のような観点からその最適化を試みた研究例が少いためもあって、分解性は8~24%(残存量)の低い値に留まっている。層間化合物反応には膨大な反応系が知られているので、このような観点から最も好ましい系を選定し実際のコンパクトグラファイトに適用してその *chemical feasibility* を確認することが当面必要なことである。その場合、前項で述べたと同様の理由から乾式系プロセスを指向することが望ましいであろう。

(4) 物理的解砕法

種々な物理的操作によりマトリックスグラファイトのみを解砕粉末化して被覆粒子を分離する考え方は、初期のプロセス探索時期だけでなく、最近においても関心もたれている。^{64,66)}

GA社およびORNLで試みられた物理的解砕法の例をTable 15に示す。

これらの大半は、(i)均一な解砕が困難で被覆粒子との分離性が悪いこと、(ii)被覆粒子の破損率が大きいこと、(iii)方法によっては操作が複雑でscale upが困難なことなどの理由により、予備的評価実験の段階に止まっている。

これらは機械保守などの技術的問題が大きい上に、*process feasibility* についても良い結果が示されていないが、化学的方法に比べ廃棄物の形態が単純であるという特徴があり、また部分燃焼法などとの結合も考え得る共通技術的位置付けもある。high frequency discharge法⁶⁶⁾のごとく、新しい技術や発想の適用によって、上述した問題点を克服し得る余地がないか長期的に検討すべきと思われる。

4.2 ¹⁴C 放出低減化法の評価

以上のように、¹⁴C 放出を低減化する上で種々のプロセスが考えられるが、それぞれ長・短所を合わせ持っている。そのプロセス選択は先ず原理的に秀れたものが望まれるが、*time schedule*の定められた具体的開発プロジェクトの場合には目標達成の見通し(実用化可能性)が重要となろう。

この様な評価因子として、実用化性の点から技術開発の段階、またプロセス有効性の点からは、放出低減化率(DF)、廃棄物の量と質、プロセス単純性などを選んだ。後者の定量的評価は、廃棄物の最終処分まで含めたCost & Benefit検討によるべきであろうが、個々の技術開発段階の差が大きいので定性評価に止まらざるを得ない。Table 16は以上の点を考慮

し、各プロセスの特徴をまとめたものである。

Table 16の結果から、当面の具体的な開発計画に間に合うよう、そのプロセス実用性を重視する場合には、燃料・オフガス固定法以外には考えられないであろう。しかし、前述したごとく、この方法の場合には大容量のグラファイト廃棄物の発生が避けられないので、廃棄物処分の点から、我国個有の立地因子も考慮して評価されなければならない。

4.1.2で述べたオフガス循環法は、生成廃棄物の化学形が安定であり、排出量も上記オフガス固定法に比べ1/5～1/15量以下に低減化し得るので、中期的には、より好ましいと考えられる。この方法は前処理工程の中核部であるグラファイト除去ステップのプロセス変更を伴うので、現在の“Burn-Grind-Leach”法の問題点を改善することも含め前処理工程を総合的に改良する立場で検討するのが好ましい。

同位体濃縮法は、カーボン廃棄物量が最も少くなる可能性があり原理的に秀れている。しかし、所要の前提条件を満たす分離法を選択するためには既存技術の延長では不可能と思われるので、長期的に取組むべき方法と考えられる。このプロセスは分離法の選択以前の段階にあるので、技術の見通しや、経済性などについて議論することは出来ない。

層間化合物法や物理的解砕法は、原理的には同位体濃縮法に比べ劣るが対象となる反応系または技術が広範囲に考えられ、また前処理法に適用する試みは十分になされていないので、有望なシステムが見出される余地が残されているように思われる。同位体濃縮法と同様に長期的に検討すべき課題であろう。

グラファイト製造工程において窒素不純物を低減化する方法や部分燃焼法はその方法単独では高いDFは得られないが、 ^{14}C または $^{14}\text{CO}_2$ の生成量を基本的に低減化させ他の前処理法またはオフガス処理と組合せ得る共通技術でもあるので、簡単なプロセス改良や技術の適用で達成できるなら有意義であろう。

電気化学的解砕法は比較的開発の進んだプロセスであり、燃焼・オフガス固定法と対比した議論がある程度可能である。プロセスの単純性、技術の完成度の点から当面オフガス固定法に代り得る可能性は小さいと考えられる。

Table 10 Related properties of alkaline earth carbonate for CO₂ fixation

	Theoretical specific volume	log Kp (at 25°C) ^{a)}	Decomposition temperature(1atm)	Solubility to water(25°C)	Relative price
Mg CO ₃	27.8 cm ³ /mol	- 11.5	540 °C	0.0106 g/100g	2
CaCO ₃ ^{e)}	36.9(34.2)	- 22.8	825(898)	0.014(0.0015)	1
SrCO ₃	39.9	- 32.2	1340	0.011 ^{d)}	3
BaCO ₃	44.5	- 37.9	1450	0.0022 ^{d)}	4

a) Kp = P_{CO₂} over carbonate (in atm)

b) from price list by Wako Chemicals (1977)

c) Shown for "hexagonal" out of parentthesis and for "rhombic" form in parentthesis.

d) at 18 °C

Table 11 Technical problems on lime absorption process
for CO₂ fixation³¹⁾

1. ⁸⁵Kr inclusion into solidified wastes and its behaviour in transport and storage
2. Effective absorption for high DF (absorption kinetics)
3. Particle size control (for continuous operation)
4. Development of counter-current absorption system

Table 12 Disassembling methods tested by GGA

Method	Principle	Result or evaluation	Ref.
Gaseous debonding	Selective debonding of compact binder using a gas lance such as heated O ₂ , air or steam (~750°C)	Complexity of equipment	32)
Trepanning	Trepanning-out of fuel rod using a battery of cylindrical tubes each equipped with a cutter or saw	Unstability Short life of cutter	33)
Punching	Pushing out of fuel rod with a battery of punches after sawing off block ends	Unstability (adherence of fuel rod to graphite wall)	33) 64)
Broaching and splitting	Liberating fuel rod by cutting grooves in coolant-channel wall and splitting graphite structure along the grooves with wedge type splitter	Complex equipment but sufficiently successful	34)

Table 13 Examples of electrochemical disintegration of graphite fuel

Application	Experimental system	Results and problems	Ref.
Scrap fuel recovery (ORGDP)	1. Fuel... Rover fuel	1. Disintegration rate... 0.5~0.7 g/Amp.hr, proportional to current density	54)
	2. Electrode cell... 34" x 30" x 2" w (SuS with 20 Ti anode)	2. Material balance... graphite 98%, U 96%	
	3. Conditions... ~420g/hr, 30 Amp/anode, 6~8 N HNO ₃	3. Problems... Separation of coated particle from graphite powder, electrode wear, low disintegration rate	
	4. System... Fig. 13		
Head-end processing (Casacia)	1. Fuel... AVR or Dragon type fuel	1. Disintegration rate... 0.5~1.5 g/w.h	52)
	2. Cell... Fig 14 (for Dragon fuel)	2. Disintegration fraction... 50~75%	
	3. Conditions... 4~8 A/dcm ² (~4V, 50~100A), ~4 N HNO ₃ , 2~4 hr for ~1200 g inventory	3. Problem... Incomplete separation of particle, electrode wear, cell design for scale up	

Table 14 Candidate intercalation compounds for disintegration of HTGR graphite

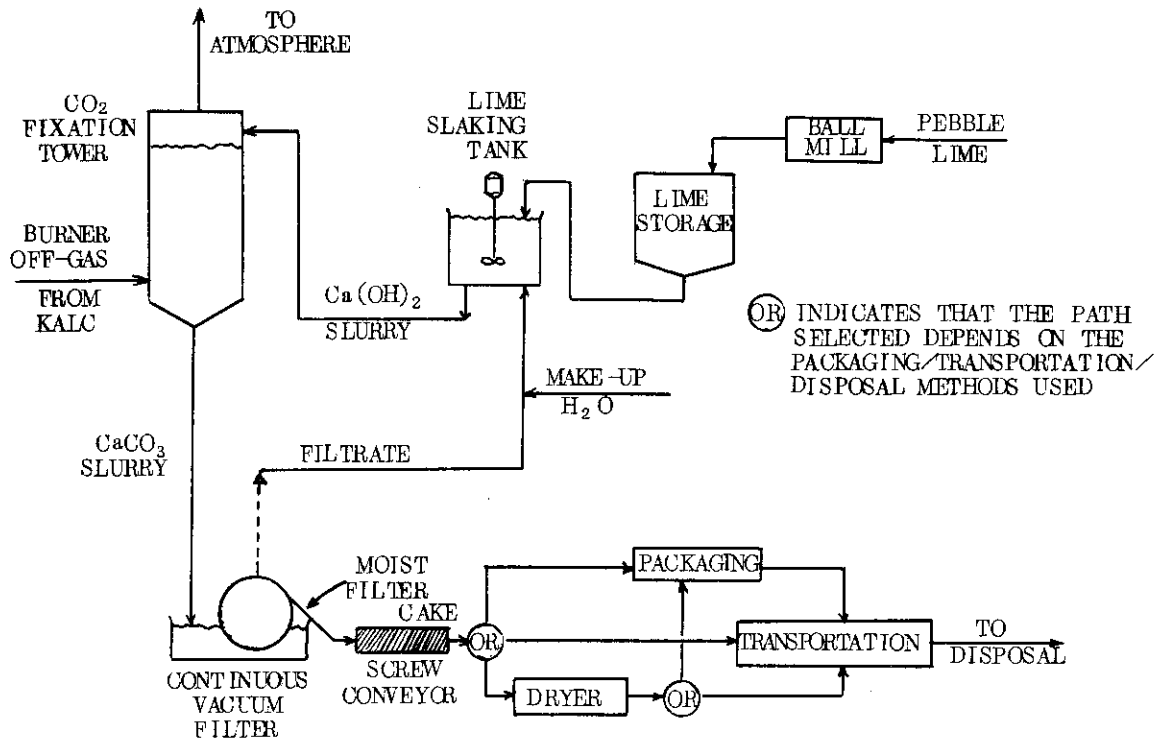
Reagent (R)	Mol. Ratio (C/R)	Reaction	Comments	Ref
90% HNO ₃	(2.7~2.8)	Boiling HNO ₃ , disintegrated to 550 μ powder in 48hr (graphitized 5% UC ₂ fuel)	Too low disintegration rate Corrosiveness	60)
HNO ₃ /H ₂ SO ₄ - Oxidizer	ibid	Oxidizer; (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ , 20~50°C disintegrated in 0.5~2hr (sphere or cylindrical HTR fuel)	Corrosiveness Recycle or makeup of oxidizer	61)
Br ₂	16	200~300°C for 1 hr 8% of Br ₂ retained in graphite for 350°C & 2 days heating	Retention of reagent in graphite	62)
CrO ₂ F ₂	15	18°C reaction of 65~100 mesh graphite, rapidly disintegrated when heated to 700°C	Corrosiveness Rapid reaction	63)
K	8		Planned at GA for alternative head-end process in the past	64)
AlCl ₃		250°C-4hr reaction of 65~100 mesh graphite, rapidly disintegrated when heated to 700°C	Corrosiveness Easy recycle of reagent	63)

Table 15 Summary of physical disintegration methods of HTGR fuel tested
by GA and ORNL

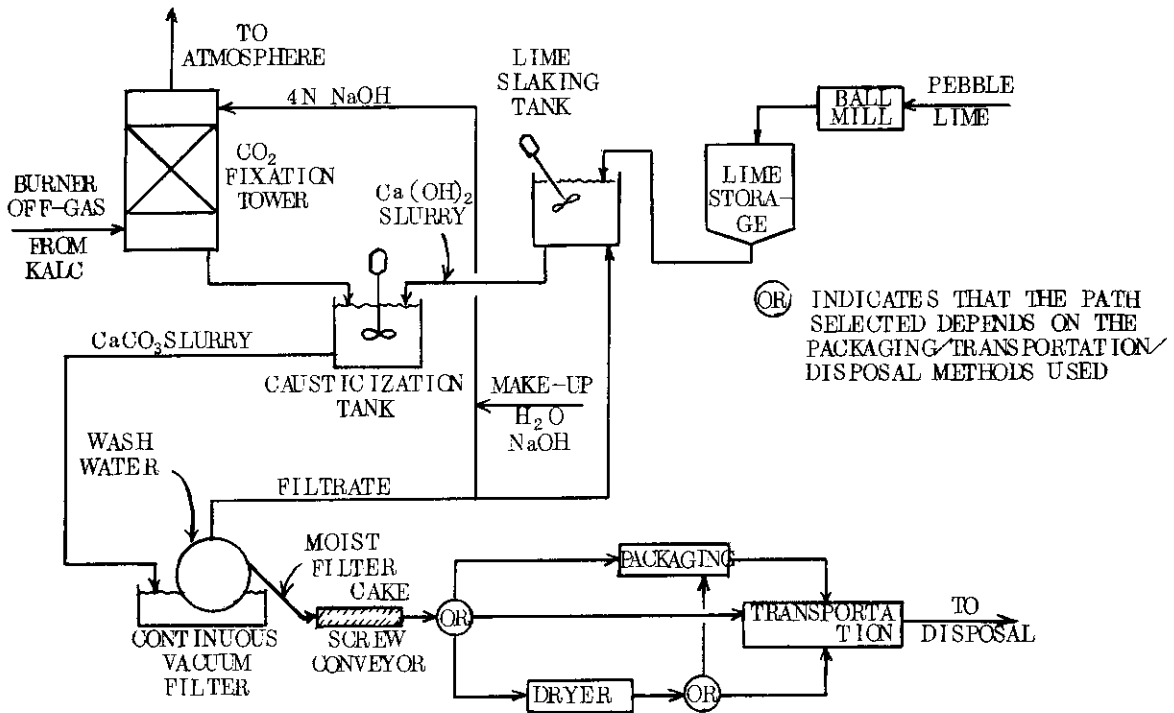
Methods	Principle	Results or evaluation	Ref.
High-velocity water or Steam jet	A battery of water jet at 5000~6000 psi used.	Too high particle breakage	33) 65)
Abrasive jet	High pressure fluid with abrasive particle used.	Nozzle dislodging	33)
Wire brushing	Remove particle by spinning a cylindrical brush in an electric pistol drill	Capacity down due to brush's clogging with matrix flour	33)
Spade or Crush drilling	Dislodging particles from the block wall using a battery of drill	Too high particle breakage Short tool life Complexity of equipment	33)
High frequency discharge	Remove particle by disintegrating graphite with high-frequency discharge	Study suspended	66)
Ultrasonic radiation	Acceleration of chemical disintegration under ultrasonic radiation	—	—

Table 16 Summary of candidate processes for reducing ¹⁴C release from HTGR fuel reprocessing

Method or principle	Possible technology	Technology status or R & O requirement	Expected DF	Influence on reprocessing cost	Volume reduction of waste (ratio to initial graphite)	Special problems
1. Reduction of N ₂ impurity level in graphite	Remodeling fuel fabrication process, such as processing in the atmosphere other than nitrogen	Small change of production technology	< 5	Small	0 (-)	Fabrication process remodeling does not guarantee N ₂ impurity reduction. C-14 production due to C-13(α, γ) reaction gives upper limit of DF
2. Application to Burn-Grind-Leach process						
1) CO ₂ fixation	Fix as alkali carbonate (lime absorption) Reduction to carbon using metal Decomposition of CO ₂	Production or engg scale (for lime absorption)	<10 ²	slightly influential	10 ~ 20 (MLW)	Depend on transport and disposal method (regulatory, cost)
2) ¹⁴ CO ₂ enrichment	Selective adsorption, laser, thermal diffusion etc	Conceptually or Laboratory scale, Big R & D required	?	?	~ 0.1 (MLW)	Technology availability and cost effect unknown
3. Alternative head-end process						
1) Burn-off gas recycle	CO ₂ -burn and product CO decomposition S ₂ -burn and product CS ₂ decomposition	Laboratory scale, new process principle	10 ~ 100	?	1 (LLW or MLW)	Process feasibility not shown
2) Disintegrative matrix removal	Electrochemical disintegration, Intercalation reaction, physical sepn.	Engg. scale (electrochem process) or lab. scale	10 ~ 100	Influential	> 1 (LLW, MLW)	Process complexities
4. Partial burning	Remove compact or fuel rod selectively, Soking of graphite block may be necessary.	Production or engineering scale, disassembling tech. required.	3 ~ 10	Slightly influential	0.1 ~ 0.3 (LLW, MLW or HLW)	Depend on activity level of waste



the direct CO₂ fixation process.



the double alkali CO₂ fixation process.

Fig.3 Schematics of CO₂ fixation process³¹⁾

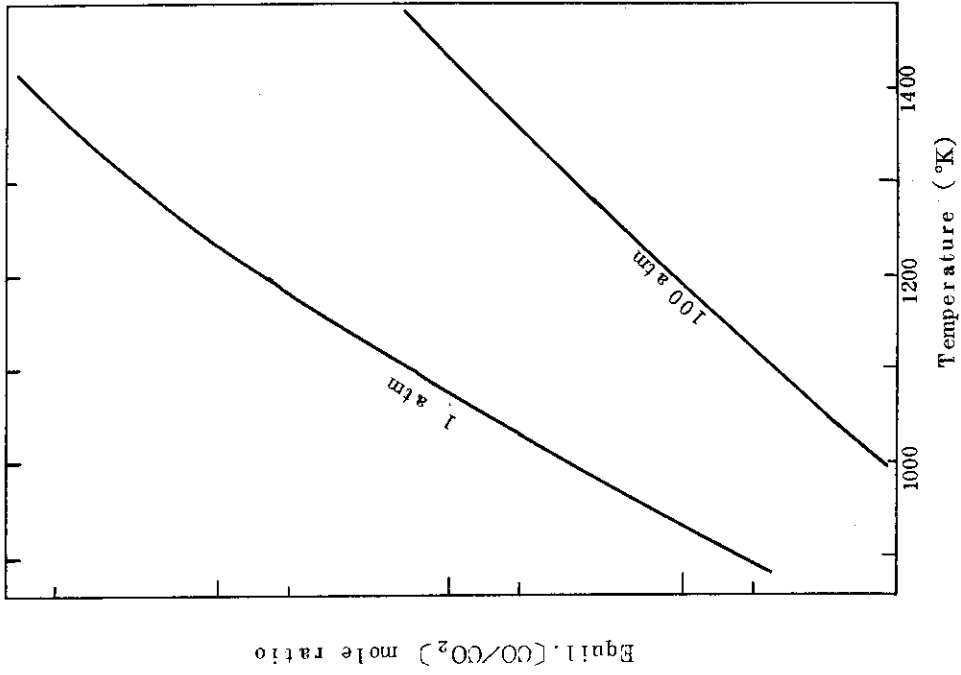


Fig.5 Equilibrium for $CO_2 + C \rightleftharpoons 2 CO$

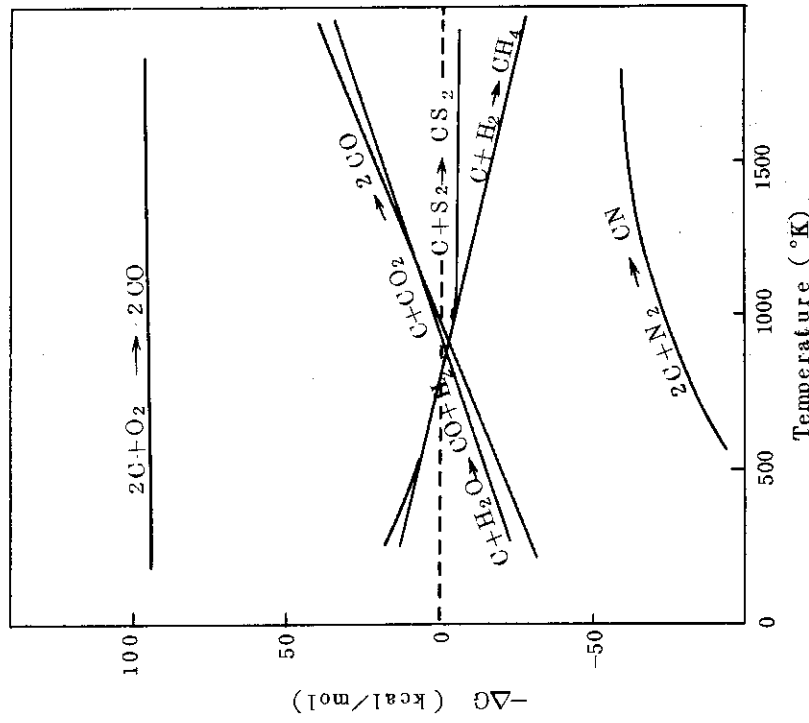


Fig.4 Free energy for various carbon-gasification reactions

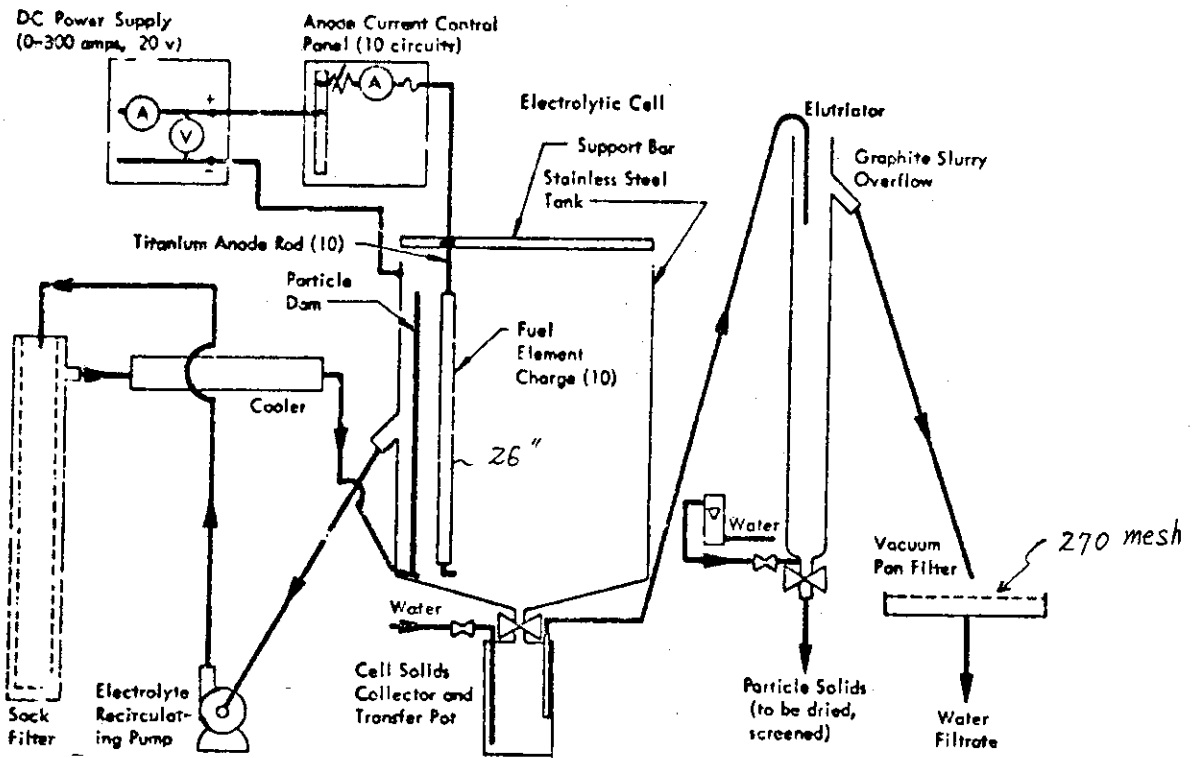


Fig. 6 Pilot plant system for recovering particles from graphitized reactor fuel scrap by electrochemical disintegration⁵⁴⁾

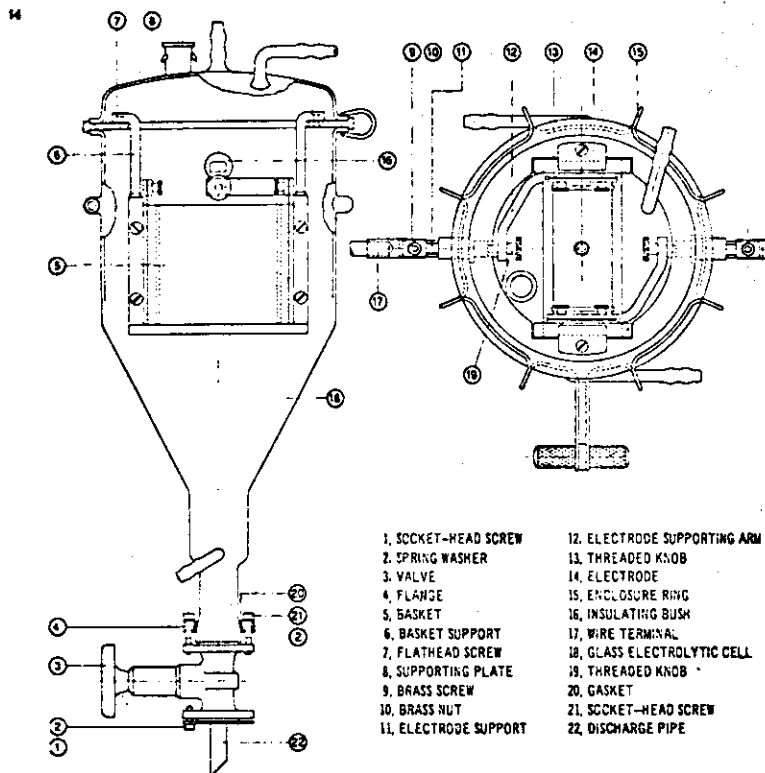
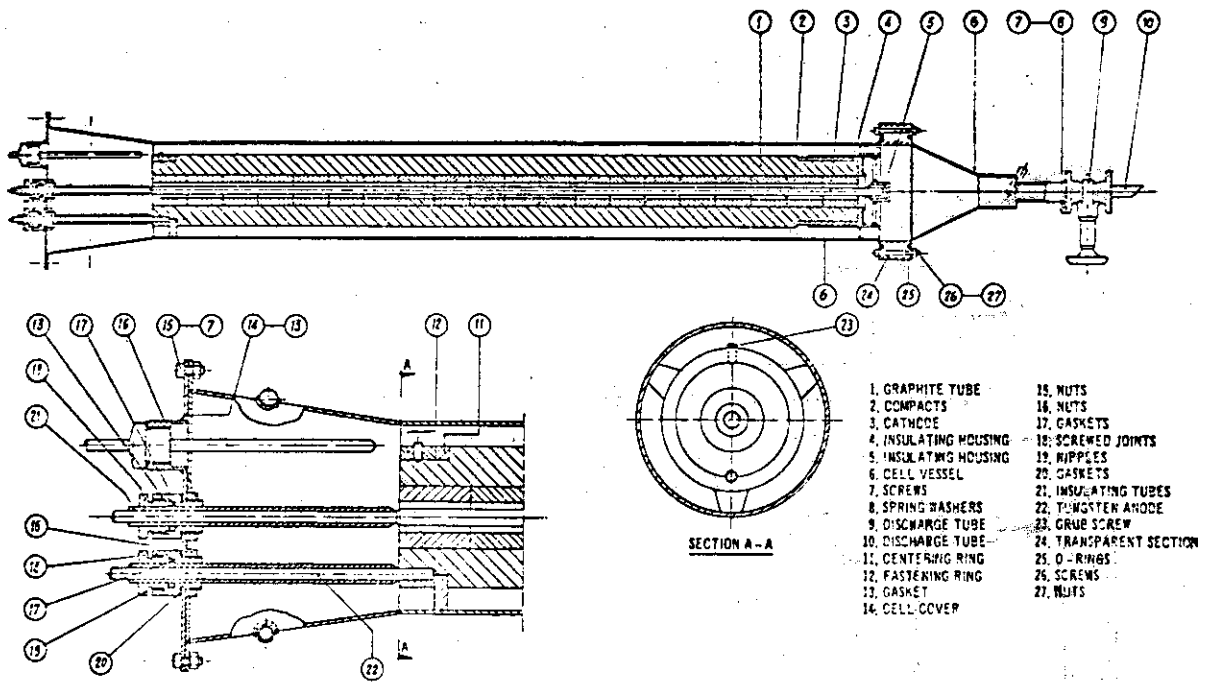


Fig. 7 Electrode and cell for electrochemical disintegration dragon type fuel pellet⁵²⁾

5. 結 言

高温ガス炉系燃料サイクルにおける¹⁴Cの挙動および再処理工場より放出された場合の被曝線量について、多目的高温ガス炉燃料を対象に検討し、問題点を整理した。また、¹⁴Cの放出低減化を図る上で有効と考えられる方法について考察した。

高温ガス炉系燃料の場合、¹⁴Cの生成量は170～200 Ci/GW_e・Yであり、この量は主にグラファイト中空素不純物濃度によって左右される。炉における放出はグラファイトの腐食のみによって起り、通常その値は小さいので、大半が再処理プラントに移行する。米・西独で開発が進められている“Burn-Grind-Leach”法でこの燃料を再処理する場合、CO₂の捕集を行わない時には、燃料体グラファイトの全量がCO₂として環境へ放出されることになる。それによる被曝線量は、炭酸同化作用を考慮した食物連鎖のモデルでは、処理量1.5 t/dayの再処理プラント周辺で、約4.0 mrem/yであると試算される。これは当面重要な被曝核種としてその低減化の必要性が指摘されている⁸⁵Kr、¹³¹I、¹²⁹Iなどに比べるとはるかに大きく、³Hによる被曝と同程度である。被曝評価法に問題が少なくまたその低減化が進められている⁸⁵Krと対比し、それと同一レベルの被曝量に止めるためには、放出量を1/100程度に下げる必要がある。その低減化対策として、米国では、“Burn-Grind-Leach”法に適用する立場からライム吸収による固定法が検討されつつあるが、我国個有の立地因子を考慮すればより廃棄物生成量の少ないプロセスが望まれるであろう。

日本原子力研究所・再処理研究室では、昭和51年度より多目的高温ガス実験炉開発計画の一環として、その再処理研究に着手したが、再処理環境安全性に対する最近の動向および上記計画における再処理研究のやや長期的な位置づけなどを考慮すると、その時点で有意義なより安全性の高いプロセスについて評価検討することが望まれよう。環境安全性の点からは¹⁴C、³Hなどオフガス系廃棄物の放出低減化が、より重要となる。本報告書で整理・考察した結果から、当面、前処理工程とくにグラファイト除去ステップを中心とした検討を進めることとし、新しい前処理法を提示する余地がないかを実験的に確認することは意義があるものと考えられる。第4章などの結果から、オフガス循環法などについて先ずそのprocess feasibilityを確認しつつある⁴⁸⁾。長期的には層間化合物法、新しい技術を適用した物理的解砕法や原理的最も秀れていると予測される同位体分離法についても検討を進めるべきであると考えられる。また、これら前処理プロセスの最終的な選択が行われた時点では、そのオフガス処理系をも検討する必要がある。

謝 辞

この報告書を作成するにあたり、第二、三章について動力炉安全性研究管理部田所啓弘氏、新藤隆一氏、安全解析部飯島敏哲氏らより、資料の提供および有益な助言を戴いた。第四章は、高温ガス炉再処理前処理工程の研究を着手するに当り鏡八留雄、杉川進両氏および筆者らテーマ担当者全員で文献調査・討論した結果に基づいている。また、燃料工学部長下川純一氏には報告書全文を査読して戴き、種々の有益な助言をして戴いた。以上の諸氏に深く感謝する。

引用文献

- 1) US ERDA : ERDA-76-43 (Vol.2), Chap 13.6, p13.52 (1976)
- 2) Brooks, L.H. : GA-A-13174 (1974)
- 3) Schwarzer, K : Reaktortagung, p 518 (1976)
- 4) Bonka, H. et al. : Kerntechnik, Vol.15, No.7, p 297 (1973)
- 5) Magno, P.J. et al. : 13 th AEC Air Cleaning Conference, Conf.740807, p 1047 (1975)
- 6) Bonka, H. et al. : Reaktortagung, p 456 (1974)
- 7) Ruolenskiy, V.P. et al. : 3 rd. International Congress of the International Radiation Protection Association, Conf. 730907 - P1, p 296 (1974)
- 8) Davis, W.Jr. : ORNL/NUREG TM-12 (1977)
- 9) Shimokawa, J. et al. : JAERI-M Report (公開予定)
" The use of low enriched uranium fuel cycle in high temperature gas-cooled reactors (Appendix)" (1978)
- 10) Jülich's staff : Jül - 925 CT (1973)
- 11) Notz, K.J. : ORNL-TM-5382 (1976)
- 12) GA's staff : Gulf-GA-12725 (1973)
- 13) 動力炉開発管理室スタッフ : " 多目的高温ガス実験炉第二次予備設計 ", 未公開資料 (1972)
- 14) 動力炉開発管理室スタッフ : " 多目的高温ガス実験炉予備設計 ", 未公開資料 (1971)
- 15) Snider, J.W. and Kaye, S.V. : Proceedings of ANS-AIChE Meeting on " Controlling air-borne effluents from fuel cycle plants", Denver, Colo., p 4-1~30 (1976)
- 16) Chapmann, B.G. et al. ; Conf.700401., p3~31 (1970)
- 17) Pence, D.T. : GA-A 13919 (1976)
- 18) Kunz, C.O. et al. : Trans. Am. Nucl. Soc., p 91 (1975)
- 19) ibid : 8 th Midyear Topical Symposium of the Health Physics Society, Knoxville (1974)
- 20) Killough, G.G. and Rohwer, P.S. : Health Physics, Vol.34, p 141 ~ 159 (1978)
- 21) United Nations Scientific Committee on Effects of Atomic Radiation : " Ionizing Radiation, Levels and Effects", Vol.1, paragraph 210, United Nations, NY (1969)
- 22) Killough, G.G. et al. : ORNL/TM-5284 (1976)
- 23) US EPA : " Proposed environmental radiation protection standards for nuclear power operations", 40 CFR 190, p 52 6-6-75 (1975)

- 24) US AEC : WASH-1534 (1974)
- 25) Snider, J.W. et al. : 12th AEC Air Cleaning Conf., Conf. 720823-14 (1972)
- 26) Killough, G.G. : 私信 (1978)
- 27) US EPA : EPA-520-9-730D (1973)
- 28) ORNL staff : ORNL-5128 (1976)
- 29) Killough, G.G. : ORNL-5269 (1977)
- 30) Jennery, V.J. et al. : ORNL/TM-5538 (1977)
- 31) Croff, A.G. : ORNL-TM 5171 (1976)
- 32) GA's staff : GA-7981 (1967)
- 33) Brooks, L.H. et al. : GAMD-9260 (1969)
- 34) GA's staff : GA-10501 (1971)
- 35) Ferris, L.M. : Progress in Nuclear Energy, Series III, "Process Chemistry", Vol.4, p 121 ~ 170, Pergamon Press (1970)
- 36) Brooks, L.H. : GA-A-12853 (1974)
- 37) Giacchino, D.P. et al. : Method of removing carbon from nuclear fuel elements in a closed system., イタリー特許 (米国出願), US 3,714,323 (Jan.30, 1973)
- 38) Holladay, D.W. et al. : Trans. Am.Nucl.Soc., Vol.27., p 442 (1977)
- 39) Snider, J.W. et al. : ORNL-TM-4520, Appendix A, p 79 (1974)
- 40) 例えば,
Von Fredersdorff, C.G. et al. : "Chemistry of coal utilization", H.H.Lowry, Ed. Chap. 20 (1963)
- 41) 下記文献に紹介されている。
Walker, P.L., Jr. et al. : J.Phys.Chem., Vol.63, p 133 (1959), 例えば French Pat.No.874, 681 (1942), U.S. Pat.No.2,716, 053 (1955)
- 42) Walker, P.L., Jr. et al. : "Chemistry & Physics of Carbon", Vol.4, p 287 ~ 384 (1968)
- 43) Walker, P.L., Jr. : "Advances in catalysis", Vol.11, p 133 ~ 221 (1959)
- 44) 工業技術院 : 新エネルギー技術研究開発 (サンシャイン計画), 第4部, 日本産業技術振興協会発行 (1974)
- 45) Yang, R.T. and Steinberg, M. : BNL-19519 (1974)
- 46) Lewis, W.K. et al. : Ind. Eng. Chem., Vol.41, p 1213 (1949)
- 47) Everett, M.R. : "Chem. & Physics of Carbon", Vol.3, p 289 (1968)
- 48) Sugikawa, S. et al. : Kerntechnik (投稿予定)
- 49) Froman, L.W. et al. : ORNL-238 (1949)
- 50) Bildstein, H. and Knotik, K. : Kerntechnik, Vol.15, No.12, p 554 (1973)

- 51) Merz, E. et al.: Kerntechnik, Vol.12., p 341(1970)
- 52) Beone, G. et al.: RT/CHI(71)6 (1971)
- 53) Beone, G. et al.: Kerntechnik, Vol.15, p 270 (1974)
- 54) Laggis, E.G. et al.: Y-1672 (1969, declassified in 1974)
- 55) 飛田, 岩本 : JAERI-M 5265 (1973)
- 56) 矢島聖使および柴是行 : 炭素, No.37, p 21 (1964)
- 57) Lin, K.H.: ORNL/TM-5823 (1977)
- 58) Ruderff, W.: "Advances in Inorg. Chem. & Radiochem." Vol.1, p 223 ~ 266 (1959)
- 59) Croft, R.C. et al.: "Quarterly Review, The Chem. Soc., London", Vol.14, No.1 (1960)
- 60) Bradley, M.J. et al.: I & E.C., Vol.53, No.4, p 279 ~ 281(1976)
- 61) Knotik, K. ; Kerntechnik, Vol.10, No.5, p 255 (1968)
- 62) Bildstein, H. and Knotik, K. : Kerntechnik, Vol.8 p 110 (1966)
- 63) Croft, R.C., Australian J. Chem. Vol.9., p 184 (1956)
- 64) GA's staff : GA-A-13510, Chap 8.(1975)
- 65) Ferguson, D.E. et al.: ORNL-4272 (Chem. Tech. Div. Annual Progress Report for 1968), Sec. 3.(1968)
- 66) GA's staff : GA-A-13255, Chap. 8. p 111 (1975)
- 67) GA's staff : GA-A-13178, Chap. 8. p 183 (1975)
- 68) 日本原子力学会 ; 「環境被曝線量評価」研究専門委員会報告書, 第Ⅶ章, p 159 (1975)