

JAERI - M
83-054

^{85}Kr 回収におけるフロロカーボンの
放射線損傷に関する研究

1983年3月

山本 忠利

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公開している研究報告書です。
入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費領布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Section, Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1983

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 いばらき印刷機

^{85}Kr 回収におけるフロロカーボンの放射線損傷に関する研究

日本原子力研究所高崎研究所研究部

山 本 忠 利⁺

(1983年2月16日受理)

溶媒吸収法により再処理廃ガス中の ^{85}Kr を回収する際に問題となる溶媒フロロカーボン (CCl_3F , CCl_2F_2 , $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$ および $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$) の放射線損傷について検討した。 ^{60}Co 線源によるアンプル規模と流通式の照射試験では、吸収線量と分解率との関係、分解に及ぼす諸因子 (線量率、温度、不純物、材質等) の影響、分解生成物の同定とその挙動、照射方式による分解特性の相違について調べた。フロロカーボンの分解率は線量率が高いほど減少し、温度が高いほど増大し、また空気存在で分解が多少促進された。流通系では、 CCl_3F の分解率がアンプル規模のそれに比べて約 1.8 倍も高くなることが明らかとなった。 ^{85}Kr 線源による回分式と流通式の照射試験では、照射方式による分解特性の相違を調べるとともに、 ^{60}Co 線源によるそれとの比較を行った。照射方式の違いによる CCl_3F の分解特性の相違は ^{60}Co 線源の場合と同様、顕著に認められたが、線源の違いによる CCl_3F の分解特性の本質的な相違は認められなかった。

本試験結果から、実際のプラントにおける CCl_3F の分解の G 値は約 10 になることを推定し、この程度の G 値では溶媒フロロカーボンの放射線損傷の問題は溶媒吸収法の致命傷とならないことを結論を得た。

Study on Radiation Damage of Fluorocarbon in Recovery of ^{85}Kr

Tadatoshi YAMAMOTO[†]

Division of Research, Takasaki Radiation Chemistry
Research Establishment, JAERI

(Received February 23, 1983)

Irradiation experiments were undertaken on CCl_3F , CCl_2F_2 , $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$ and $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ to examine the radiation damage of fluorocarbon, used as solvent in the recovery of ^{85}Kr from the off-gas of fuel reprocessing plants operating on the solvent absorption process. In the experiments of ampoule scale and flow system under ^{60}Co γ -ray irradiation, the relationship between decomposition yield and absorbed dose, the effects on the decomposition exerted by certain factors (dose rate, temperature, impurities, wall materials), the kinds and behaviors of degradation products generated, and the difference in the decomposition behavior between the two systems were examined. The decomposition yield of each fluorocarbon was inhibited by increasing dose rate, and promoted by rising irradiation temperature. In the presence of air, the decomposition increased. The decomposition yield of CCl_3F in the flow system was equal to 1.8 times that in the ampoule scale.

In the experiments of batch system and flow system under ^{85}Kr β -ray irradiation, the difference in the decomposition behavior between the two systems was examined. Further, the results were compared with that obtained by ^{60}Co γ -ray irradiation. No significant difference in the decomposition behavior of CCl_3F was observed between the two irradiations of ^{85}Kr β -rays and ^{60}Co γ -rays. The marked difference in the decomposition behavior of CCl_3F , however, was recognized between the two modes of batch and flow operation in the same manner as the results of irradiation by ^{60}Co γ -rays.

In an actual industrial ^{85}Kr removal plant, the G-value for the decomposition of CCl_3F is expected to amount to about 10 from these results, so that the radiation damage of fluorocarbon should not present a critical problem for the solvent absorption process.

Keywords : Radiation Damage, Fluorocarbon, Krypton 85, Cobalt 60, Degradation Products, Trichlorofluoromethane, Dichlorodifluoromethane, 1,1,2,2-Tetrachloro-1,2-difluoroethane, 1,1,2-Trichlorotrifluoroethane, Ampoule Scale, Batch System, Flow System, Solvent Absorption Process

[†] Present: Division of Environmental Safety Research, Tokai Research Establishment, JAERI

目 次

1. 緒 言	1
2. ^{60}Co 線源による各種フロロカーボンのアンプル規模照射試験	4
2.1 実験方法	4
2.1.1 アンプル試料の作成	4
2.1.2 γ 線照射	4
2.1.3 試料の分析	5
2.2 CCl_3F に関する試験結果	8
2.2.1 分解生成物の同定	8
2.2.2 分解率と吸収線量との関係	8
2.2.3 分解の線量率依存性	8
2.2.4 分解の温度依存性	8
2.2.5 分解に及ぼす不純物の影響	9
2.2.6 分解に及ぼす材質の影響	9
2.2.7 反応機構	10
2.3 CCl_2F_2 , $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$, $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ に関する試験結果	28
2.3.1 分解生成物の同定	28
2.3.2 CCl_2F_2 の分解特性	28
2.3.3 $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$ と $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ の分解特性	29
2.3.4 反応機構	29
2.4 各種フロロカーボンの分解特性の比較	38
3. ^{60}Co 線源による CCl_3F の流通式照射試験	40
3.1 実験方法	40
3.1.1 流通式フロロカーボン照射装置	40
3.1.2 照射方法	41
3.1.3 線量の算定	42
3.2 試験結果と考察	44
3.2.1 分解特性試験	44
3.2.2 不純物試験	45
3.2.3 材質試験	45
4. ^{85}Kr 線源による CCl_3F の回分式照射試験	55
4.1 実験方法	55
4.1.1 ^{85}Kr 線源	55
4.1.2 回分式フロロカーボン照射装置	55
4.1.3 照射方法	56

4.1.4	試料の分析	57
4.2	線量測定	59
4.2.1	蛍光ガラス線量計の検量線の作成	59
4.2.2	CCl_3F の吸収線量率の測定および推定	59
4.3	試験結果と考察	62
4.3.1	分解特性	62
4.3.2	アンプル規模の照射試験との比較	62
5.	^{85}Kr 線源による CCl_3F の流通式照射試験	67
5.1	実験方法	67
5.1.1	流通式フロロカーボン照射装置	67
5.1.2	照射方法	67
5.1.3	試料の分析	68
5.2	線量測定	70
5.2.1	DPPH 線量計の検量線の作成	70
5.2.2	DPPH 線量計に及ぼす諸因子の影響	70
5.2.3	CCl_3F の吸収線量率の測定	71
5.3	試験結果と考察	74
5.3.1	分解特性	74
5.3.2	回分式照射試験との比較	74
5.4	解体検査	79
5.5	^{85}Kr 回収プラントへの評価	83
5.5.1	溶媒フロロカーボンの分解量の算定	83
5.5.2	分解生成物等の処理	83
5.5.3	装置構成材料	84
6.	総括	85
謝辞		87
文献		88
Appendix 1	各分解生成物の収率からの G 値の計算	90
Appendix 2	CCl_3F の放射線分解生成物の収率のバラツキ	92
Appendix 3	ハロゲン化物イオンの分析値とフロン系化合物の生成反応式からの 推定値との比較	94

Contents

1. Introduction	1
2. Irradiation experiments of four fluorocarbons in ampoule scale with ^{60}Co source	4
2.1 Experimental	4
2.1.1 Preparation of sample	4
2.1.2 γ -Ray irradiation	4
2.1.3 Analysis of sample	5
2.2 Experimental results on CCl_3F	8
2.2.1 Identification of degradation products	8
2.2.2 Relationship between decomposition yield and absorbed dose	8
2.2.3 Dose rate dependence of decomposition	8
2.2.4 Temperature dependence of decomposition	8
2.2.5 Influence of impurities on decomposition	9
2.2.6 Influence of wall materials on decomposition	9
2.2.7 Reaction mechanism	10
2.3 Experimental results on CCl_2F_2 , $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$ and $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$	28
2.3.1 Identification of degradation products	28
2.3.2 Decomposition behavior of CCl_2F_2	28
2.3.3 Decomposition behavior of $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$ and $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$	29
2.3.4 Reaction mechanism	29
2.4 Comparison of decomposition behavior between four fluorocarbons	38
3. Irradiation experiments of CCl_3F in flow system with ^{60}Co source	40
3.1 Experimental	40
3.1.1 Flow system fluorocarbon irradiation facility	40
3.1.2 Irradiation experiment	41
3.1.3 Calculation of dose	42
3.2 Experimental results and discussions	44
3.2.1 Decomposition test	44
3.2.2 Impurities test	45
3.2.3 Materials test	45

4. Irradiation experiments of CCl ₃ F in batch system with ⁸⁵ Kr source	55
4.1 Experimental	55
4.1.1 ⁸⁵ Kr source	55
4.1.2 Batch system fluorocarbon irradiation facility	55
4.1.3 Irradiation experiment	56
4.1.4 Analysis of sample	57
4.2 Dosimetry	59
4.2.1 Calibration curve of fluoroglass dosimeter	59
4.2.2 Measurement and estimation of dose rate absorbed in CCl ₃ F	59
4.3 Experimental results and discussions	62
4.3.1 Decomposition behavior	62
4.3.2 Comparison of irradiation experiment in ampoule scale ..	62
5. Irradiation experiments of CCl ₃ F in flow system with ⁸⁵ Kr source	67
5.1 Experimental	67
5.1.1 Flow system fluorocarbon irradiation facility	67
5.1.2 Irradiation experiment	67
5.1.3 Analysis of sample	68
5.2 Dosimetry	70
5.2.1 Calibration curve of DPPH dosimeter	70
5.2.2 Influence of various factors on DPPH dosimeter	70
5.2.3 Measurement of dose rate absorbed in CCl ₃ F	71
5.3 Experimental results and discussions	74
5.3.1 Decomposition behavior	74
5.3.2 Comparison of irradiation experiment in batch system ..	74
5.4 Inspection upon disassembly of facility	79
5.5 Evaluation for ⁸⁵ Kr removal plant	83
5.5.1 Calculation of decomposition rate of solvent fluorocarbon	83
5.5.2 Treatment of degradation products	83
5.5.3 Structural materials constituting facility	84
6. Conclusion	85
Acknowledgment	87
References	88

Appendix 1	Calculation of G-value from yield of individual degradation products	90
Appendix 2	Standard deviation of yield of degradation products in radiolysis of CCl_3F	92
Appendix 3	Comparison of values of analysis of halogen ion and estimated values from reaction mechanisms of fluorocarbon	94

1. 緒 言

^{85}Kr は半減期が 10.76 年で、エネルギーが 0.672 MeV の β 放射体の希ガスであり、使用済核燃料の再処理過程で大量に発生する。再処理施設から放出される ^{85}Kr の量はプラントの規模にもよるが動燃事業団の 1 号プラント (U 処理能力が 0.7 ton/day) の場合、約 8,000 Ci/day に達する¹⁾。再処理施設の規模の拡大に伴い、同施設からの ^{85}Kr の放出は地球的規模の環境汚染を招くことになるので、その放出低減化対策が強く要望されるようになってきた。そのため、再処理廃ガス中の ^{85}Kr の回収に関する研究が内外で活発に行われている。

再処理廃ガス中には、放射性の ^{85}Kr の他に非放射性の Kr 同位体が多量に含まれている。再処理廃ガス中の ^{85}Kr の回収に関しては、これまで低温吸着法、液化蒸留法、溶媒吸収法、隔膜法等について開発研究が進められている。その中で、本研究の対象である溶媒吸収法は、低温吸着法や液化蒸留法と異なり、回収装置を液体窒素温度まで深冷する必要がないので、安全性も高く、且つ装置の制御が容易であるなどの特長を有するのみならず、コスト面でも他の方法より優れていると言われている。その反面、溶媒の放射線損傷および放射線分解生成物による装置の腐蝕の恐れがあること、回収 Kr の中に Xe^* が同伴しているので、その分離が必要になること、ならびに処理済みガスに同伴されて大気中へ出て行く溶媒蒸気の回収が必要であることなどが、本法の欠点として挙げられる^{2)~4)}。

溶媒吸収法による ^{85}Kr 回収に関する研究開発は早くから行われてきた。古くはイギリスの Harwell で CCl_4 法の工学試験が行われ⁵⁾、アメリカの Brookhaven National Laboratory (BNL) でクロソニー- CCl_4 法、 N_2O 法、 CCl_2F_2 法の工学試験が行われた⁶⁾。わが国では動燃事業団等が CCl_4 法およびフロロカーボン法に関し、基礎研究を行った^{7)~11)}。さらに最近では ORNL の Oak Ridge Gaseous Diffusion Plant (ORGDP) で CCl_2F_2 法および CCl_3F 法についてパイロットプラントによる詳細なコールド試験が行われている^{12)~15)}。いずれの試験も非放射性の天然 Kr によるものであり、実際に ^{85}Kr ガスを用いた試験は全くなされていない。

ORGDP のパイロットプラントのフローシートを Fig. 1 に示す。溶媒吸収法による ^{85}Kr 回収装置は基本的に吸収塔、分留塔、脱離塔 (回収塔) より構成されている。まず吸収塔ではフィードガス中の溶解しやすい Kr, Xe 成分などが溶媒中に吸収され、溶解しにくい H_2 , He などと分離される。つぎに分留塔では溶媒中へ溶解したガス成分のうち Kr, Xe より溶解度の小さい N_2 , O_2 , Ar などを減圧加温することにより揮発除去する。最後に脱離塔では溶媒中へ溶解している Kr, Xe 濃縮ガスを揮発させて回収貯蔵する。脱離塔内に残った溶媒は精製して吸収塔へリサイクルする。

前記の回収プラントにおいて CCl_3F 法で再処理廃ガスを処理した場合には、Kr の回収率は回収プラントの運転条件によって異なるが最高で 99.9% ときわめて高いことが分っている¹²⁾。一

※ 燃料の冷却期間が十分に長いので、短半減期の ^{133}Xe (5.27 day) と $^{131\text{m}}\text{Xe}$ (11.8 day) はほとんど消滅しており、非放射性の Xe 同位体が大部分を占める。

方、U濃縮度4%の軽水炉用燃料（燃焼度 28,000 MWD/ton, 冷却期間 180 day）を 1 ton/day のプラントで再処理した場合、スタックからの放出 ^{85}Kr 濃度は $1.1 \times 10^{-3} \mu\text{Ci/cc}$ と推定されている¹⁾。この濃度は ^{85}Kr の空気中の最大許容濃度 ($7.5 \times 10^{-6} \mu\text{Ci/cc}$) の約 150 倍に相当する。したがって、再処理廃ガスをそのまま大気中へ放出することなく、 CCl_3F 法による回収プラントで処理すれば、放出 ^{85}Kr の 99.9% が回収できる。即ち、回収済みの排ガス（未希釈のガス）中に含まれる ^{85}Kr の濃度を約 $1 \times 10^{-6} \mu\text{Ci/cc}$ まで低下させることができる。実際の回収プラントからの排ガスは大気で希釈しながら放出されるので、現実には ^{85}Kr の濃度は法規上の環境放出基準 ($3 \times 10^{-7} \mu\text{Ci/cc}$) の数十分の 1 以下となり、その結果、再処理工場周辺に住む住民の被曝線量を低減化できる。

このような長所を有する溶媒吸収法は、前述のごとく連続操作が可能であり、安全性と制御の容易さの点で優れており、液化蒸留法と並んで実用化の見通しの大きい方法であるが、未確認の問題が残されており、実規模の条件下（ホット）における回収性能の実証が急がれている。特に、 ^{85}Kr 回収プラント実用化上の重要な問題点としては、(1) 溶媒の放射線による損傷（分解）、(2) 分解生成物による装置の腐蝕等が挙げられる。

一方、溶媒吸収法に用いる溶媒としては、(1) Kr に対する溶解度と空気成分に対する溶解度の差が大きく、(2) ^{85}Kr の β 線による放射線損傷が比較的少ないものが望ましい。Kr に対する選択吸収性に優れている溶媒には、四塩化炭素、ケロシンおよびフロロカーボンが知られている¹⁾ が、その中で、放射線損傷に関しては、四塩化炭素、ケロシンはフロロカーボンより劣っている^{6), 16)}。したがって、フロロカーボンは最も実用的な溶媒であると考えられる。

フロロカーボンの種類は構成原子の数の組合せにより、数十種にも及ぶが、これら数多くのフロロカーボンの中で、前記の両条件を満足するのは、メタン系およびエタン系のフロロカーボンだけである。さらに、熱経済性も考慮すると、沸点が $-30 \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲に入る 4 種類のフロロカーボン、即ち、 CCl_3F （トリクロロフルオロメタン）、 CCl_2F_2 （ジクロロジフルオロメタン）、 $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$ （1, 1, 2, 2-テトラクロロ-1, 2-ジフルオロエタン）、および $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ （1, 1, 2-トリクロロトリフルオロエタン）に限定される。

さて、本研究は溶媒にフロロカーボンを用いた溶媒吸収法において実用上最も重要な溶媒フロロカーボンの放射線損傷を詳細に調べることを目的としており、放射性の ^{85}Kr ガスを用いた照射装置により実際のプラントに近い状態で溶媒フロロカーボンを照射し、諸試験を行った点に大きな特色がある。

フロロカーボンの照射実験は、溶媒吸収法による ^{85}Kr の回収操作が実際のプラントでは流通系で行われるので、当然、 ^{85}Kr 線源を用いて流通系で行う必要があるが、それには技術的にかなり困難を伴う。したがって、まずフロロカーボンの放射線損傷に関する基礎試験を ^{60}Co 線源によって詳細に行った後、 ^{85}Kr 線源による回分系での試験を実施し、線源の違いによる分解特性の相違について検討を加えた。最後に、 ^{85}Kr 線源によるフロロカーボンの照射を流通系で行い、実際のプラントに近い状態での試験を実施し、基礎試験の結果と比較した。

^{60}Co 線源による基礎試験では、まずアンプル規模で前記の CCl_3F 、 CCl_2F_2 、 $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$ および $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ のフロロカーボン 4 種類を照射し、分解生成物の同定、分解特性の違いについて検討を行った。次いで、この基礎試験において最も有望であることが明らかとなった CCl_3F の照

射を、流通式のプロロカーボン照射装置を用いて実施し、分解生成物の挙動を調べるとともに、得られた試験結果とアンプル規模試験結果との比較を行った。

^{85}Kr 線源による照射試験では、 CCl_3F を対象として、プロロカーボン照射装置による回分式、および流通式の各試験を実施し、両試験結果の比較を行った。さらに、これらの試験結果と ^{60}Co 線源による試験結果との比較を行った。なお、 CCl_3F の吸収線量の測定法は前もって十分に検討し、回分系および流通系における線量率はそれぞれガラス線量計と色素線量計を用いれば正確に実測できることを明らかにした。

これらの諸試験を実施することによって、次のような成果が期待される。

- (1) ^{60}Co γ 線による試験結果と ^{85}Kr β 線による試験結果の相違の有無を明らかにできる。
(^{60}Co 線源によるアンプル規模照射試験, ^{85}Kr 線源による回分式照射試験)
- (2) 低沸点分解生成物を脱離 (ストリッピング) しながら溶媒プロロカーボンを循環する場合の分解特性を確認できる。(^{60}Co 線源による流通式照射試験)
- (3) 分解生成物が材質に与える影響を確認できる。(^{60}Co 線源による流通式照射試験)
- (4) O_2 , N_2 , CH_4 等の不純物ガスの影響を確認できる。(^{60}Co 線源による流通式照射試験)
- (5) 分解生成物が発生することによって生ずる装置運転上のトラブルを調査できる。(^{85}Kr 線源による流通式照射試験)

これら一連の試験によって得られる成果は溶媒吸収法による ^{85}Kr 回収プラントの設計、製作に重要な指針を与えるものと考えられる。

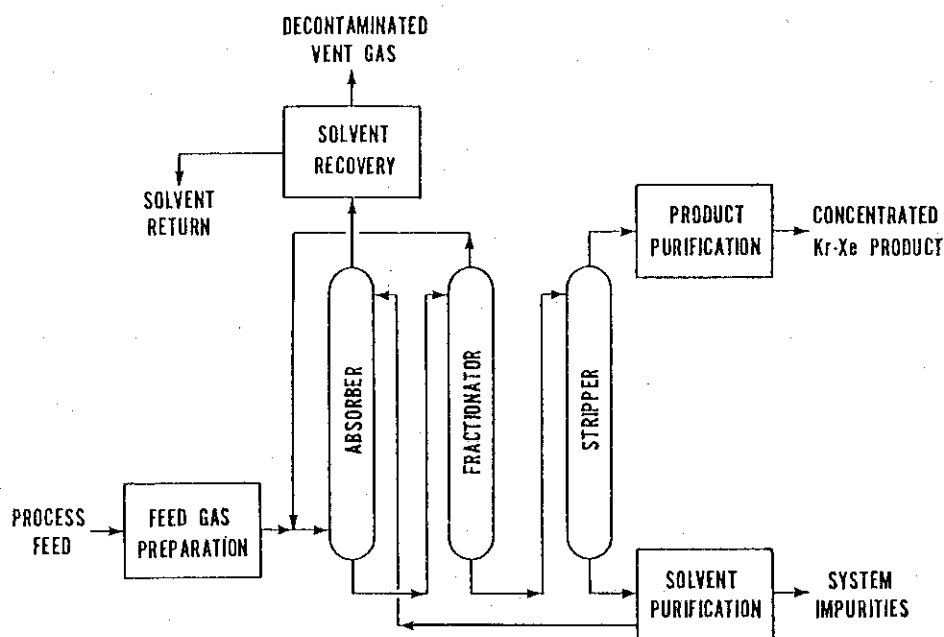


Fig. 1 Flow sheet of solvent absorption process

2. ^{60}Co 線源による各種フロロカーボンのアンブル 規模照射試験

^{60}Co , γ 線によるフロロカーボンの放射線分解に関する基礎的研究は、これまで余りなされておらず、わずかに CCl_3F と CCl_2F_2 についての J. R. Merriman ら¹⁴⁾ と富永ら^{17) 18)} の報告, $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$ についての動燃事業団の報告¹⁰⁾, および $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ についての A. R. Kazanjian らの報告¹⁹⁾ 等があるにすぎない。また、いずれの報告においても、フロロカーボンの分解に及ぼす諸因子の影響についての詳細な検討は行われていない。

そこで、 ^{85}Kr 線源によるフロロカーボンの放射線損傷に関する研究に先だち、 ^{60}Co 線源を用いて、フロロカーボンの放射線損傷についての基礎的検討を行った。照射試験は、各フロロカーボンの放射線分解に関して広範囲の基礎データを得るため、アンブル規模で行った。 CCl_2F_2 , $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$, および $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ については、分解生成物の種類、吸収線量と分解率の関係、分解の温度依存性、および分解の線量率依存性について調べた。また、 CCl_3F については、それら他に分解に及ぼす不純物および材質の影響も調べた。

2.1 実験方法

2.1.1 アンブル試料の作成

本実験用のフロロカーボンとしては、 CCl_3F と CCl_2F_2 にはフロンショウワ（純度：99.999 % 以上）を、 $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$, $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ にはダイフロン（純度：99.999 % 以上）を、いずれも精製することなく、そのまま用いた。各フロロカーボンの性状を Table 1 に示す。

試料は Fig. 2 に示す硬質ガラス製のプレイカブルシール付アンブル（15 mm ϕ $\times$ 150 mm h）に約 15 g のフロロカーボンを充填し、凍結・排気・融解法により脱気を行った後、シールを封じて作成した。

2.1.2 γ 線照射

試料の照射は日本原子力研究所高崎研究所 RI 工学試験棟の 3.5 kCi, コバルト棟第1セルの 63 kCi, および同第6セルの 187 kCi の ^{60}Co 線源を用いて所定条件の下で行った。照射には恒温槽を使用し、恒温槽内の照射線量率 X は鉄線量計により実測した。

アンブル内のフロロカーボンが受ける吸収線量 D は鉄線量計²⁰⁾ で実測した X を次式に代入して算定した²¹⁾。

$$D = 0.869 \frac{m \mu_f}{m \mu_a} X t \quad (1)$$

ここで、 $m \mu_f$, $m \mu_a$ はそれぞれフロロカーボンと空気の質量エネルギー吸収係数（ $m \mu_f / m \mu_a = 0.480 / 0.499$ ²²⁾）、 t は照射時間を表わす。

2.1.3 試料の分析

照射済みのアンプルから分析用試料を採取する際には、Fig. 2 に示す器具を用い、まず液相部からマイクロシリンジで微量採取して、これをフロン系化合物の分析用試料とした。なお、低沸点試料の CCl_2F_2 の場合には、ガス溜用ガラス容器 (1.2 l) にそれを一旦気化させ、その一部を分析に用いた。次いで、残りの試料を三角フラスコの中へ移送し、全体を振とうしながら、苛性ソーダ水溶液に無機性ハロゲン化物をイオン形として吸収させた。また、低沸点試料の CCl_2F_2 の場合には、前記のガス溜容器の試料ガスを苛性ソーダ水溶液の入った吸収びんへ通し、ハロゲン化物イオンの吸収を図った (Fig. 3)。ハロゲン化物イオン (Cl^- , F^-) の光度定量には、この吸収液を用いた。

(1) フロン系化合物の定量

フロン系化合物の分離は島津製の昇温ガスクロマトグラフ GC-6 APT 型を用い、シリコン DC-200 を充填した 3 m のカラムで行った。キャリアーガスには He を用いた。定量分析を行うに先だち、5 種類のフロン系化合物 (CCl_4 , CCl_3F , $\text{C}_2\text{Cl}_5\text{F}$, $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$, $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$) を任意の割合に混合し、これらのガスクロマトグラムを作成して、その面積比とモル比との関係を求め、ガスクロマトグラフの相対モル感度が各成分の分子量の比の平方根に比例する関係を得た。したがって、各フロン系化合物のガスクロマトグラムの面積比からモル比を算出する際にはこの関係を用いた。また、ガスクロマトグラフによる各フロン系化合物の定量 (各ピーク面積の測定) に対する相対誤差は 7% 以下であった。

(2) フロン系化合物の同定

フロン系化合物の同定は日立製の GC-MS 分析計 RMU-6 M 型を用い、既知化合物の質量スペクトルとの比較により行った。入手できない化合物についてはその質量スペクトルにおける主イオンのパターンから推定した。

(3) ハロゲン化物イオンの定量

塩化物イオンの定量はチオシアン酸水銀(Ⅱ)法²³⁾により行った。まず吸収液の適当量を 25 cc メスフラスコにとり、チオシアン酸水銀溶液 2 cc と硫酸鉄(Ⅲ)アンモニウム溶液 4 cc を加え、水を満たして全量を 25 cc にし、次いで 1 時間後 460 m μ で吸光度を測定した。塩化物イオンの定量に用いた検量線を Fig. 4 に示す。

一方、フッ化物イオンの定量はランタン-アリザリンコンプレクソン法²⁴⁾により行った。まず吸収液の適当量を 50 cc メスフラスコにとり、水を加えて約 20 cc にし、この溶液にアリザリンコンプレクソン溶液 5 cc、緩衝液 (酢酸ナトリウム-酢酸, pH 5.2) 3 cc、硝酸ランタン溶液 1 cc を加え、さらにアセトンを加えて全量を 50 cc にした。次いで 1 時間後 620 m μ で吸光度を測定した。フッ化物イオンの定量に用いた検量線を Fig. 5 に示す。

両ハロゲン化物イオンの濃度測定には日立製の分光光度計 101 型を使用した。

Table 1 Physical properties of four fluorocarbons.

Fluorocarbon	CCl_3F	CCl_2F_2	$\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$	$\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$
Molecular weight	137.37	120.91	203.83	187.38
Boiling point ($^{\circ}\text{C}$)	23.77	-29.79	92.8	47.57
Melting point ($^{\circ}\text{C}$)	-111	-158	26	-35
Liquid density(g/cc, 25 $^{\circ}\text{C}$)	1.476	1.311	1.634(30 $^{\circ}\text{C}$)	1.565
Practical temp. [*] ($^{\circ}\text{C}$)	-30	-73	32	-9

* Practical temperature : That at which the relevant fluorocarbon presents a vapor pressure of 0.1 atm.

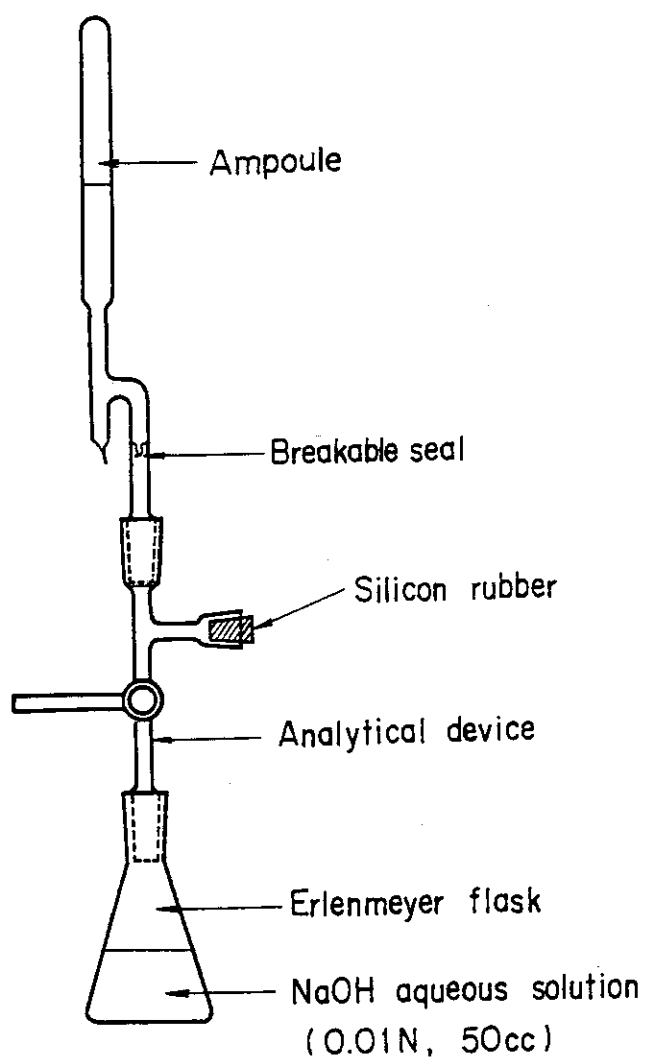


Fig. 2 Apparatus for sample analysis.

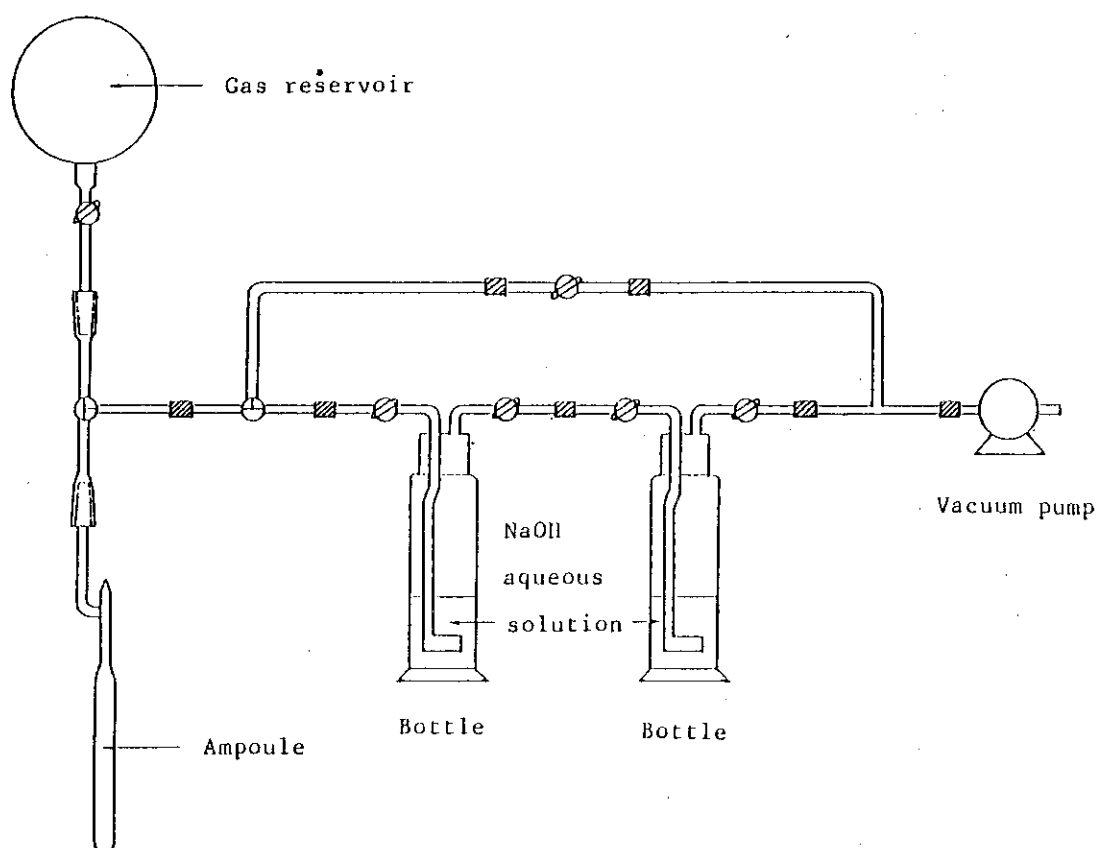


Fig. 3 Absorption of halogen ion in analysis of irradiated CCl_2F_2 .

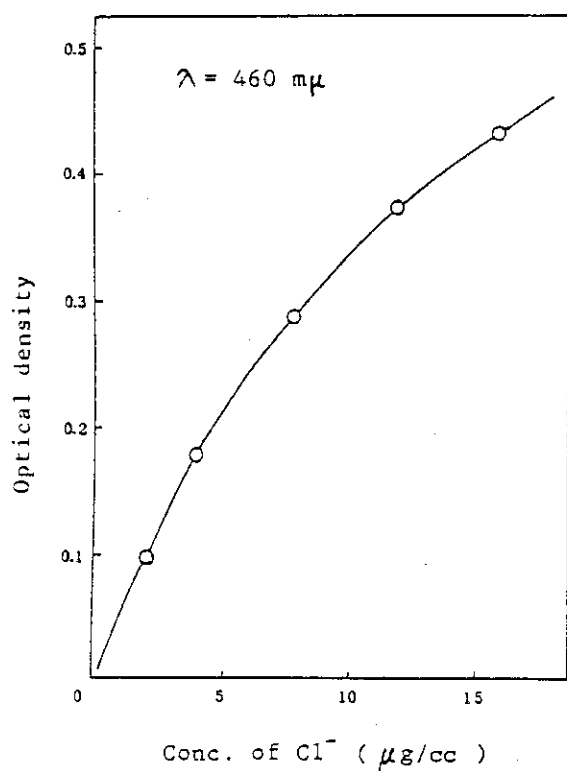


Fig. 4 Calibration curve for Cl^- .

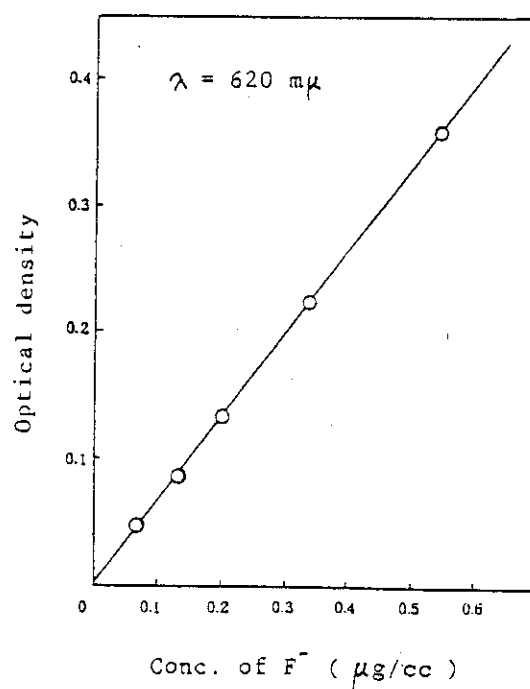


Fig. 5 Calibration curve for F^- .

2.2 CCl₃F に関する試験結果

2.2.1 分解生成物の同定

CCl₃Fの分解生成物としては、ハロゲン化物イオンと各種フロン系化合物を検出した。CCl₃Fの分解生成物のガスクロマトグラムをFig. 6, 各ピークに対応するGC-MS分析計での質量スペクトルをFig. 7に示す。主要生成物は、CCl₂F₂, C₂Cl₃F₃, CCl₄, C₂Cl₄F₂, C₂Cl₅F, C₃Cl₅F₃, C₂Cl₆ および C₃Cl₆F₂ の8種類である。これらのフロン系化合物の同定は、CCl₂F₂, C₂Cl₃F₃, CCl₄, C₂Cl₄F₂, C₂Cl₅F, C₂Cl₆ については、既知化合物の質量スペクトルとの比較により、また C₃Cl₅F₃, C₃Cl₆F₂ については、その質量スペクトルにおける主イオンのパターンからの推定により行った。両化合物について確認の根拠となった質量スペクトルデータの詳細をTable 2に示す。なお、生成量の微量のものは同定できなかった。

2.2.2 分解率と吸収線量との関係

CCl₃Fを線量率が 1.1×10^6 rad/h, 温度が -30°C の下で照射した。吸収線量に対する分解率, および各分解生成物の収率の変化をそれぞれFig. 8~10に示す。これらの図から明らかなように, CCl₃Fの分解率(フロン系化合物の全収率を表わす), ならびに各分解生成物(ハロゲン化物イオンとフロン系化合物)の収率は, いずれも吸収線量にほぼ比例し, 1 Mrad 当たりの分解率(エネルギー分解率)は0.013 mol %である。ハロゲン化物イオンについては, Cl⁻の収率はF⁻のそれより約1桁高くなる。フロン系化合物については, C₂Cl₄F₂が一番高い収率を示す。本試験結果から求めたCCl₃Fの分解のG(-CCl₃F)値^{*}, および各分解生成物の生成のG値^{*}をTable 3に示す。分解のG値(1.4)はJ. R. Merrimanら¹⁴⁾の値(1.9)と比較的よく一致している。各分解生成物の生成のG値の中で, Cl⁻とF⁻のそれはそれぞれ0.59と0.11であり, CCl₂F₂, CCl₄, C₂Cl₄F₂のそれはそれぞれ0.12, 0.25, 0.44である。

2.2.3 分解の線量率依存性

再処理廃ガス中の⁸⁵Krを回収する際には, ⁸⁵Kr濃度がかなり広範囲にわたって変化するものと思われる。そこで, 分解の線量率依存性について調べるため, 温度を -30°C にして, CCl₃Fを線量率が 2.3×10^4 , 1.5×10^5 および 1.1×10^6 rad/hの下で照射した。CCl₃Fのエネルギー分解率, および各分解生成物のエネルギー収率のそれぞれと線量率との関係をFig. 11~13に示す。これらの図から明らかなように, CCl₃Fのエネルギー分解率, および各分解生成物のエネルギー収率は, いずれも線量率が高くなるほど低下し, CCl₃Fのエネルギー分解率は線量率の ~ 0.17 乗に比例する。これは高線量率になると, 照射により生成した一次ラジカルの再結合が起こり易くなるためと思われる。

2.2.4 分解の温度依存性

⁸⁵Kr回収プラントでは, ⁸⁵Krの回収率が運転温度によって大きく左右される。そこで, 分

* G値の求め方についてはAppendix 1に示す。

解の温度依存性を調べるため、線量率を 1.1×10^6 rad/h にして、 CCl_3F を温度が -30 , 0 および 16 °C の下で照射した。 CCl_3F のエネルギー分解率、および各分解生成物のエネルギー収率のそれぞれと照射温度との関係を Fig. 14~16 に示す。これらの図から明らかなように、 CCl_3F のエネルギー分解率、および各分解生成物のエネルギー収率は、いずれも温度が高くなるほど増大する。これは温度が高くなると、一次ラジカルの拡散が活発になり、その結果、一次ラジカルの再結合が起こり難くなるためと思われる。なお、フロン系化合物の中で、メタン系フロロカーボンの収率は他のフロロカーボンのそれより温度の影響を強く受ける。

2.2.5 分解に及ぼす不純物の影響

再処理廃ガス中には Kr の他に N_2 , O_2 , CO_2 , H_2O , I_2 , CH_4 等の種々のガスが含まれているので、それらが CCl_3F の放射線分解に及ぼす影響について検討を行った。実験には不純物として、 N_2 , Air, I_2 , CH_4 を添加した試料を用いた。 I_2 と CH_4 は、それらの濃度が再処理廃ガスと同一になるように、それぞれ CCl_3F に対して $12 \mu\text{g/g}$, Air (N_2) に対して 0.1 vol % 添加した。照射は温度が -30 °C, 線量率が 1.1×10^6 rad/h の下で、48 時間行った。実験結果を Table 4 に示す。この表から、 I_2 と CH_4 の影響は CCl_3F の分解に対してほとんど認められないが、空気の影響は分解に影響を与えることが明らかである。空気の添加により、ハロゲン化物イオンと $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$ の収率、および CCl_3F の分解率は増大する。これは空気中の酸素が CCl_3F の分解によって生じた $\text{CCl}_2\text{F}\cdot$ と反応するため、分解そのものを促進し、それに伴って、 $\text{CCl}_2\text{F}\cdot$ 同士の反応が増大するためと思われる。なお、同一条件下における各分解生成物の収率に対する再現性は、Appendix 2 に示すごとくかなり良好である。

さらに、不純物の濃度を变化させて、 CCl_3F の放射線分解に及ぼす影響について検討を行った。実験には不純物として O_2 , CH_4 , I_2 をそれぞれ単独に添加した試料を用いた。 CCl_3F への不純物の添加量は O_2 が $0 \sim 2 \times 10^4$, CH_4 が $0 \sim 3.3 \times 10^3$, I_2 が $0 \sim 1.2 \times 10^3$ ppm である。照射は温度が -30 °C, 線量率が 7.6×10^5 rad/h の下で、20 時間行った。それぞれの実験結果を Fig. 17~25 に示す。これらの図から明らかなように、 O_2 と I_2 については、 CCl_3F の分解率および各分解生成物の収率は添加量とともに増大する。これに対して、 CH_4 については、 CCl_3F の分解率および各分解生成物の収率は添加量とともに増大するが、さらに添加量が増すと逆に減少する。 CH_4 の添加量が少ないときには、 CH_4 が CCl_3F の分解によって生じた $\text{Cl}\cdot$ と反応するため、分解そのものを促進し、それに伴って、 $\text{CCl}_2\text{F}\cdot$ 同士の反応が増大するためであり、 CH_4 の添加量が多いときには、 CH_4 と $\text{Cl}\cdot$ との反応で生成した CH_3Cl が CCl_3F の分解を逆に抑制するためと思われる。 I_2 については、 O_2 とほぼ同じような傾向を示すので、前記の O_2 に対する反応機構が起こっていることが考えられる。

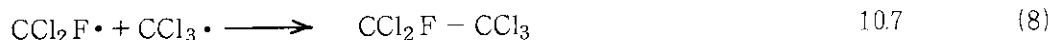
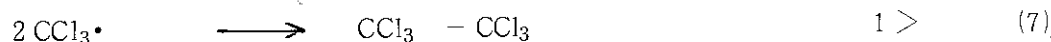
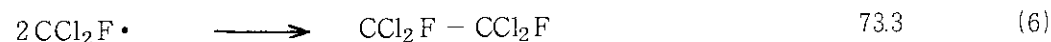
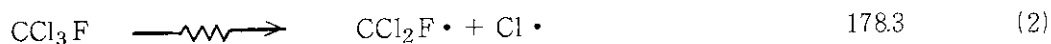
2.2.6 分解に及ぼす材質の影響

CCl_3F の放射線分解に及ぼす ^{85}Kr 回収プラントの構成材料の影響を調べるため、テストピースを挿入した試料を温度が -30 °C, 線量率が 1.1×10^6 rad/h の下で、48 時間の照射を行った。テストピースとしては、SUS-304 ($29.8 \times 4.7 \times 1.4$ mm), Cu ($30 \times 4.9 \times 2$ mm), Al ($29.6 \times 5.4 \times 1.9$ mm) を採りあげた。実験結果を Table 5 に示す。この表から明らかなように、

CCl₃F の分解, および各分解生成物の生成のいずれに対しても顕著な影響は認められない。なお, 本実験ではテストピースの重量変化, 腐蝕性, および光沢変化についても併せて調べた。その結果, Cu (赤紫色) と Al (白色) の光沢変化を除いて顕著な変化は認められなかった。

2.2.7 反応機構

CCl₃F の放射線分解は次式で表わされる反応機構によって進行するものと思われる。まず(2), (3)式により生成した一次ラジカル (CCl₂F[•], CCl₃[•], Cl[•], F[•]) が(4)~(8)式に示す再結合により, GC-MS 分析で確認された分解生成物 CCl₂F₂, CCl₄, C₂Cl₄F₂, C₂Cl₆, および C₂Cl₅F を生成するものと思われる。(4)~(8)式の見掛けの反応比を Table 3 より求め, 式と合わせて示す。



つぎに, 比較的高線量の領域では, (6)式により生成した C₂Cl₄F₂ が(9)式に示すようにさらに分解して, CCl₂F-CClF[•] を生じ, それと一次ラジカルとの反応(10)~(12)式によって前記と同様に GC-MS 分析で確認できた分解生成物 C₂Cl₃F₃, C₃Cl₆F₂, C₃Cl₅F₃ 等が生成したものと思われる。

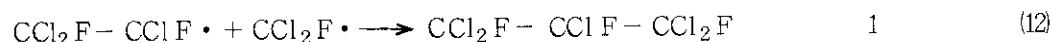
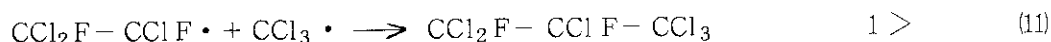
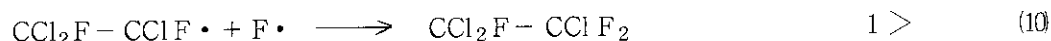
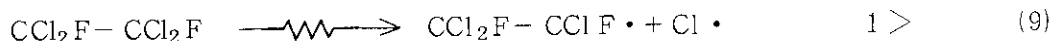


Table 3 に示すように, CCl₃F の分解生成物としては, CCl₄ に比べて C₂Cl₄F₂ がより多く生成している。このことから, 本分解反応では, C-F 結合の切断より C-Cl 結合の切断が起こり易いことが分る。このことはまた F⁻ (G=0.11) よりも Cl⁻ (G=0.59) が多量に検出されることから推定できる。

CCl₃F に不純物 (O₂, I₂ および CH₄) が存在するとき, 反応(2)と(3)式から生成する一次ラジカルと不純物との間に反応が起こり, さらに CCl₃F の放射線分解を複雑化する。特に, ハロゲン化物イオンと C₂Cl₄F₂ の収率は O₂ 存在の下で増大することが Table 4 から分る。O₂ は CCl₃[•] と CCl₂F[•] に親和であることが知られている^{25)~30)}。したがって, ハロゲン化物イオンと C₂Cl₄F₂ の増加は O₂ によって誘発された CCl₃[•] と CCl₂F[•] のラジカル連鎖反応に関連している。

一方, フロン系化合物以外の分解生成物は, 苛性ソーダ水溶液中においてハロゲン化物イオンの形で定量^{*}を行っているので, 分解生成物の化学形, および生成機構は現在のところ明確では

* Cl⁻ と F⁻ に関する分析法の妥当性については Appendix 3 に示す。

ない。しかし、前記の CCl_3F の分解機構に関する反応(2)と(3)式から、 Cl_2 、 F_2 が生成していることは当然予想される。



また、 H_2O が共存する場合には、 HCl 、 HF が生成することが報告されており⁹⁾、本試験でも試料中の微量の H_2O を除去していないためこれらの酸も生成していると考えられる。

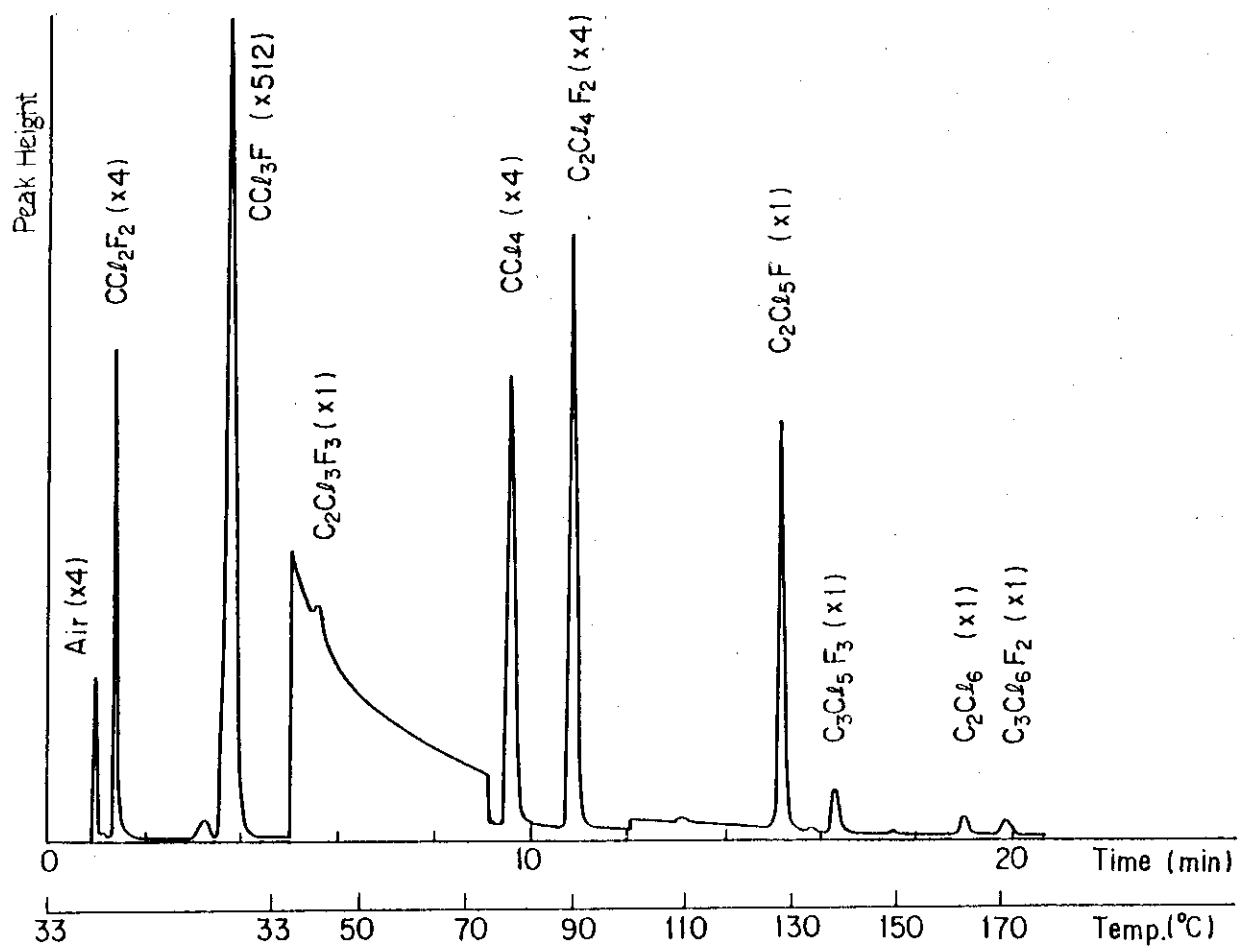


Fig. 6 Gas chromatogram of CCl_3F degradation products.

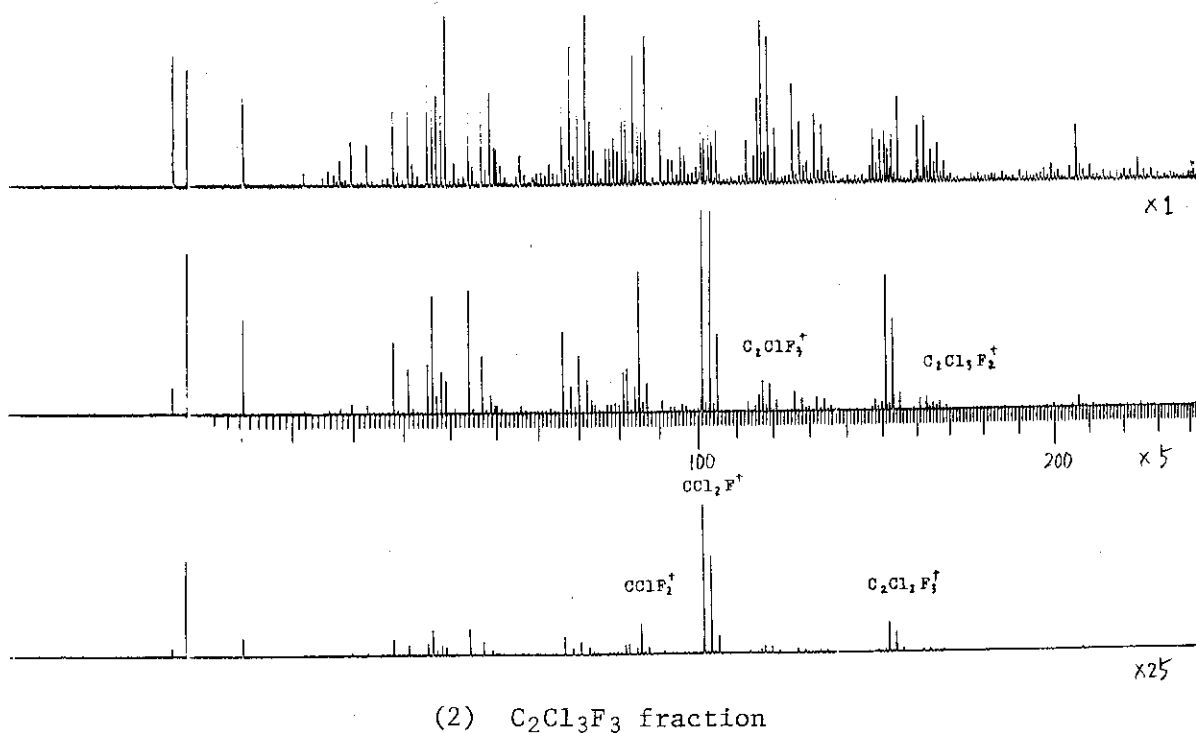
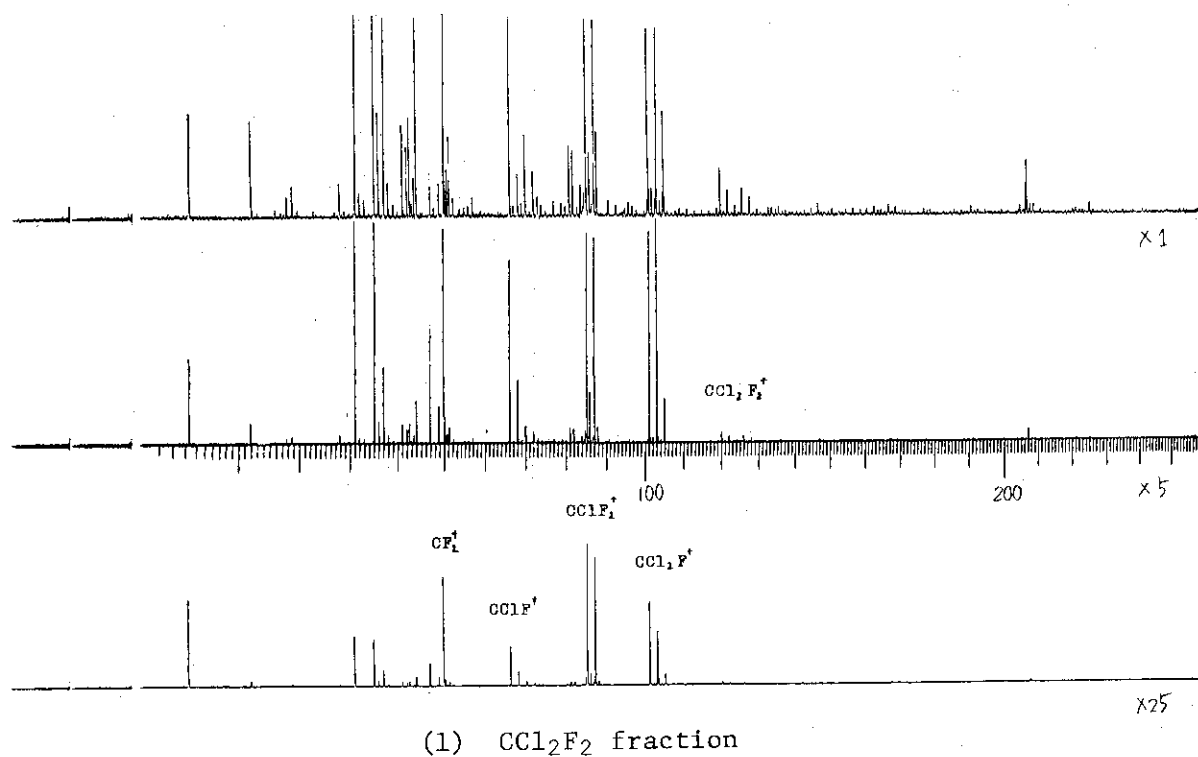
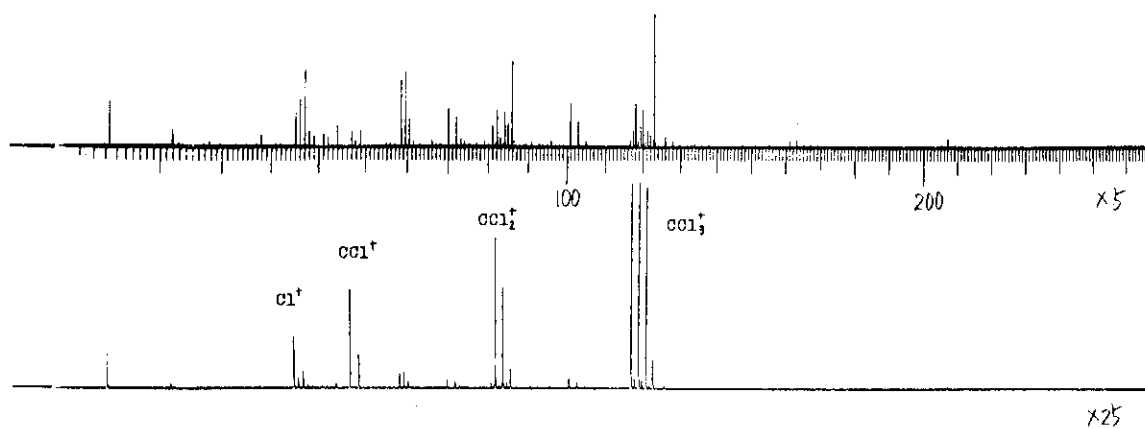
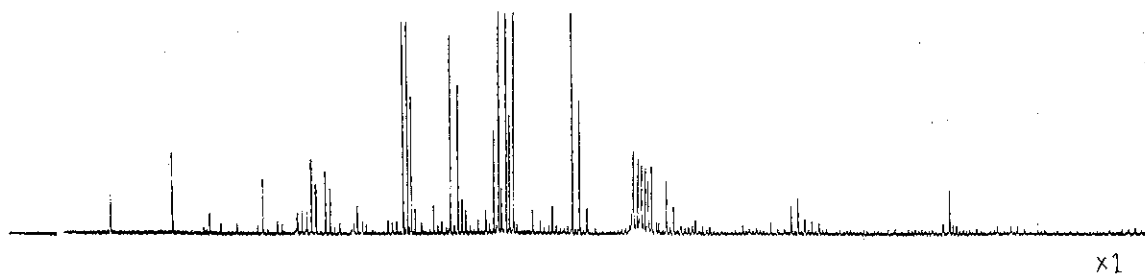
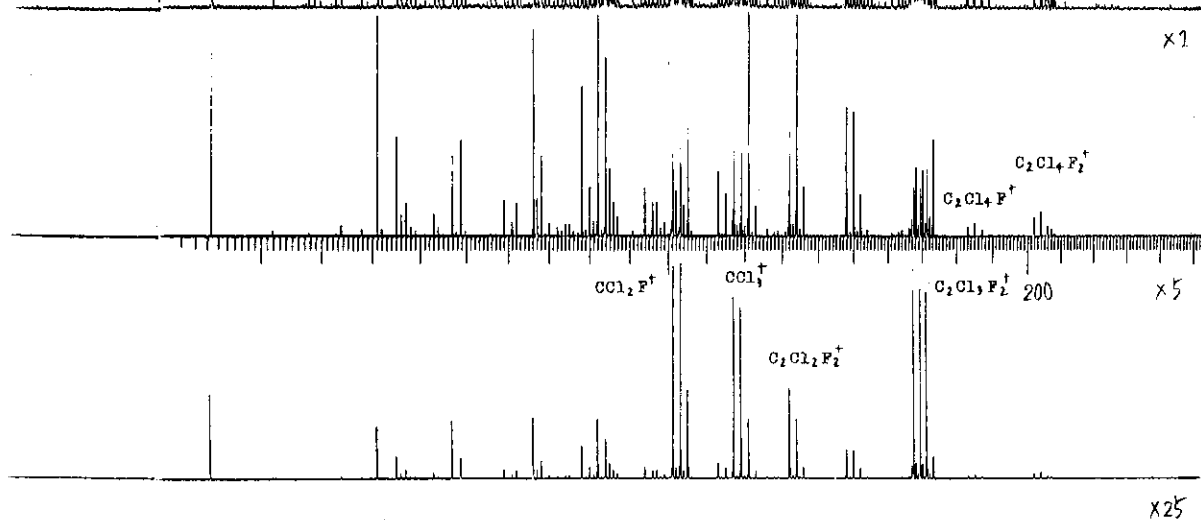
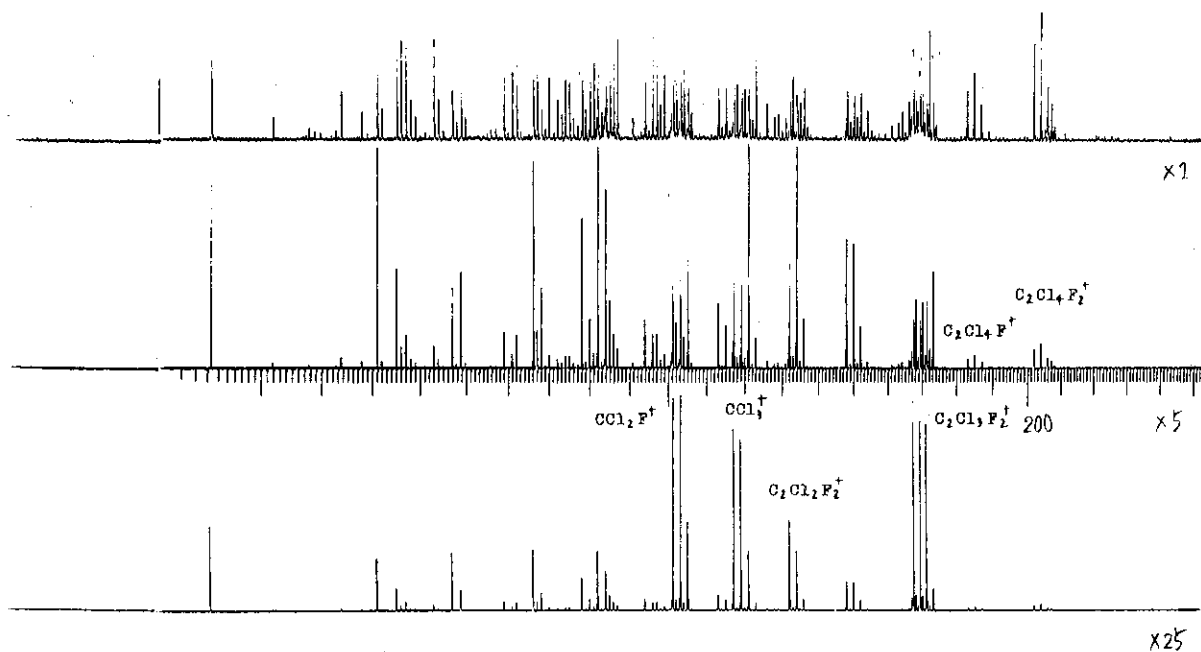


Fig. 7 Mass spectrum of CCl_3F degradation products.



(3) CCl_4 fraction



(4) $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$ fraction

Fig. 7 (Cont'd)

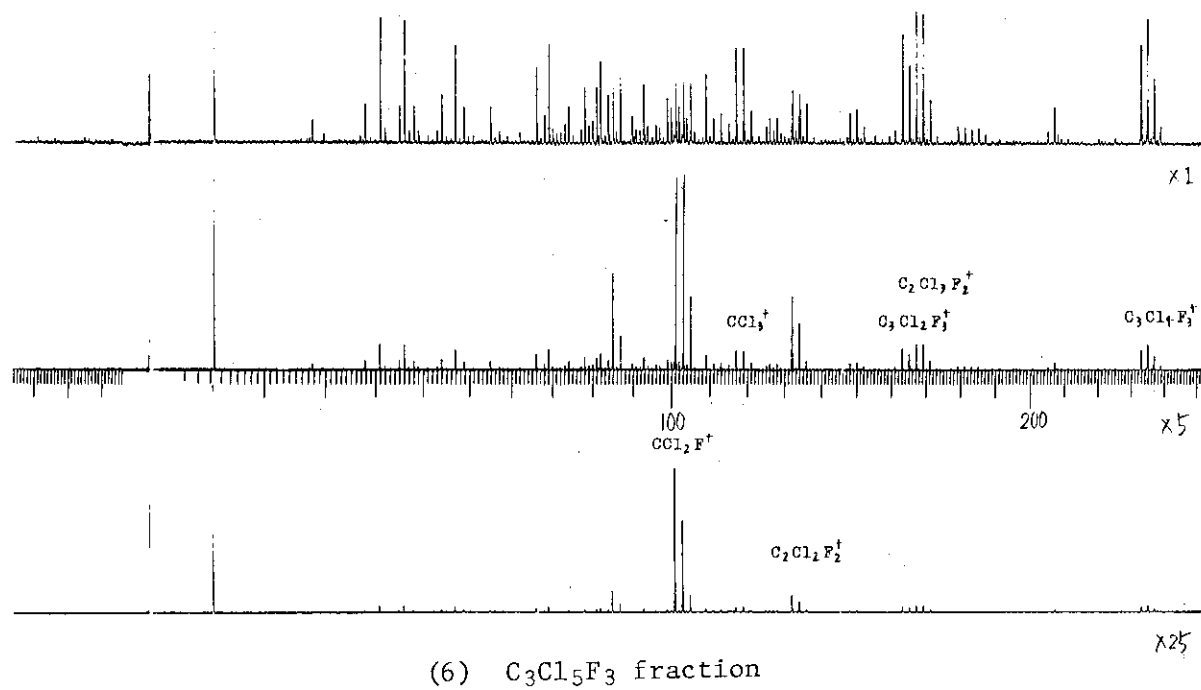
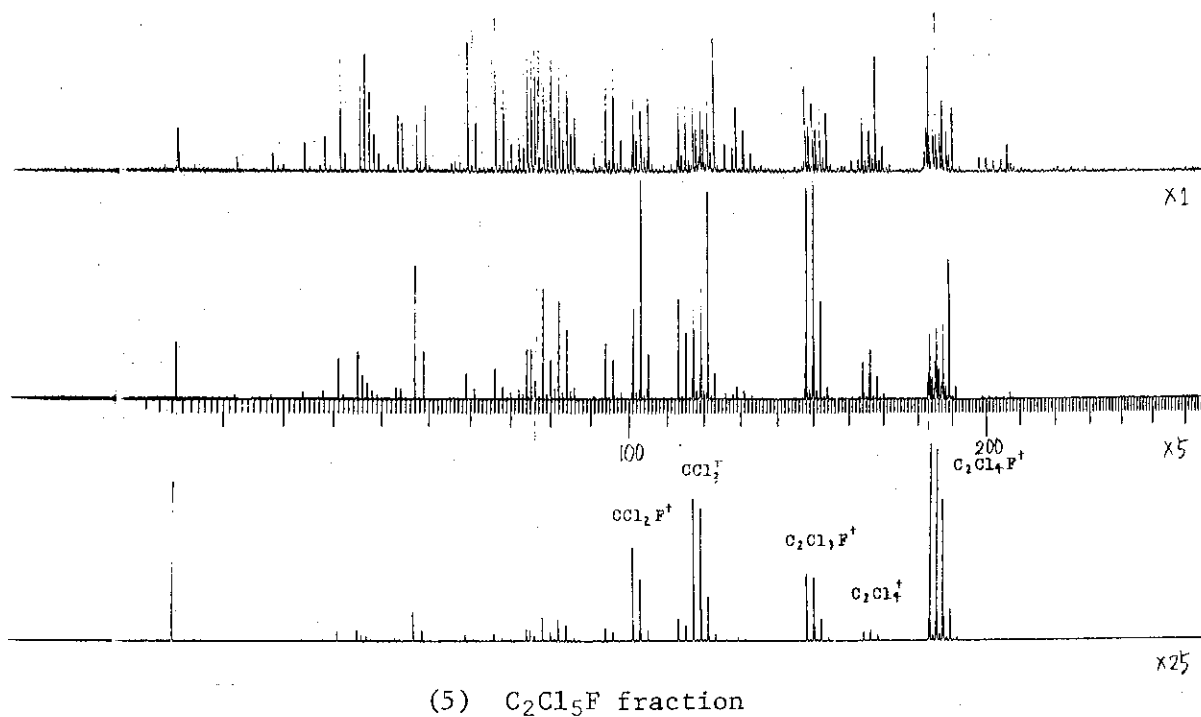


Fig. 7 (Cont'd)

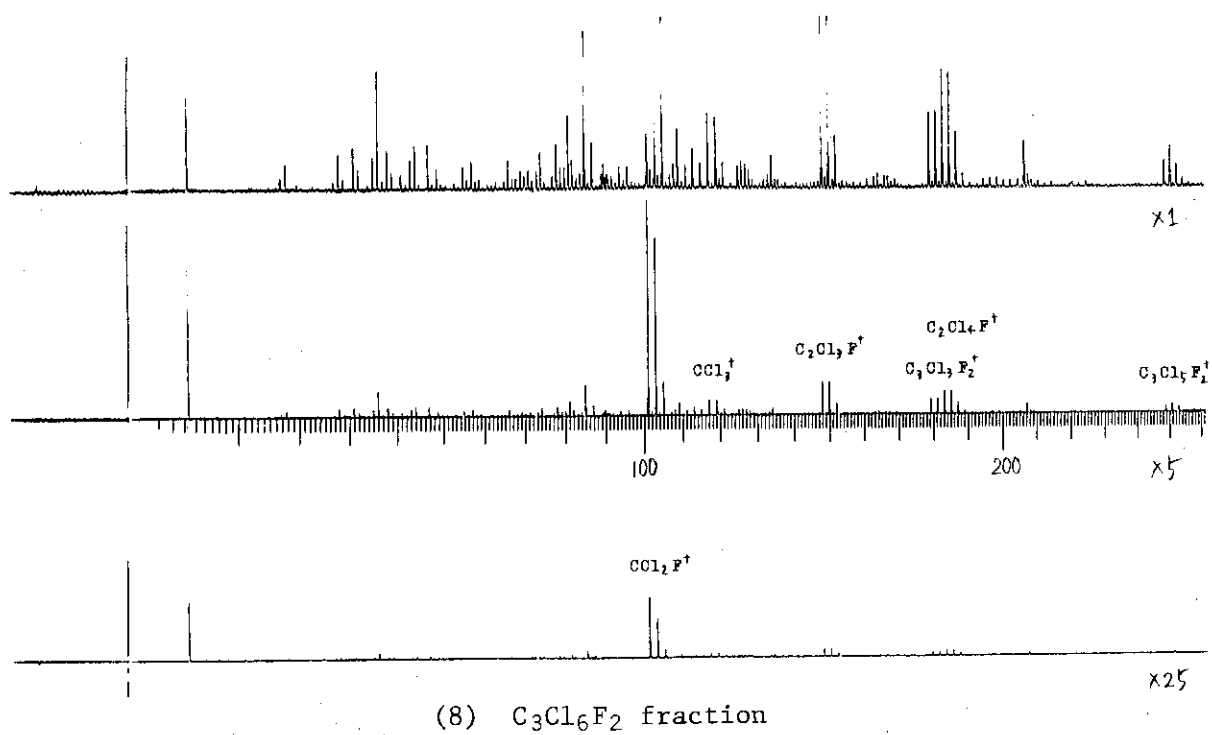
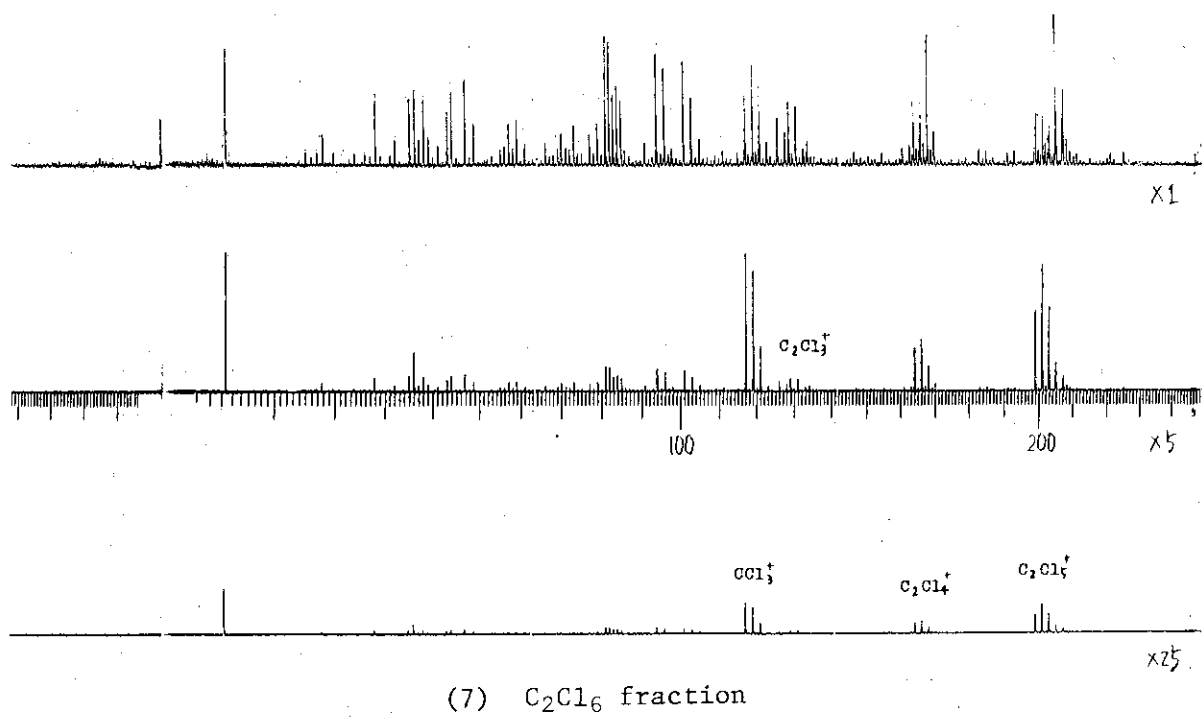


Fig. 7 (Cont'd)

Table 2 Results of identification of degradation products by GC-MS analyzer.

Fluorocarbon	Main peak (m/e)	Fragment ion	Fluorocarbon	Main peak (m/e)	Fragment ion
$C_3Cl_3F_3$	69	CF_3^+	$C_3Cl_4F_2$	85	$CClF_2^+$
	85	$CClF_2^+$		101	CCl_2F^+
	101	CCl_2F^+		117	CCl_3^+
	117	CCl_3^+		148	$C_2Cl_3F^+$
	132	$C_2Cl_2F_2^+$		179	$C_3Cl_3F_2^+$
	163	$C_3Cl_2F_3^+$		183	$C_2Cl_4F^+$
	167	$C_2Cl_3F^+$		249	$C_3Cl_5F_2^+$
	179	$C_3Cl_3F_2^+$			
	183	$C_2Cl_4F^+$			
	233	$C_3Cl_4F_3^+$			

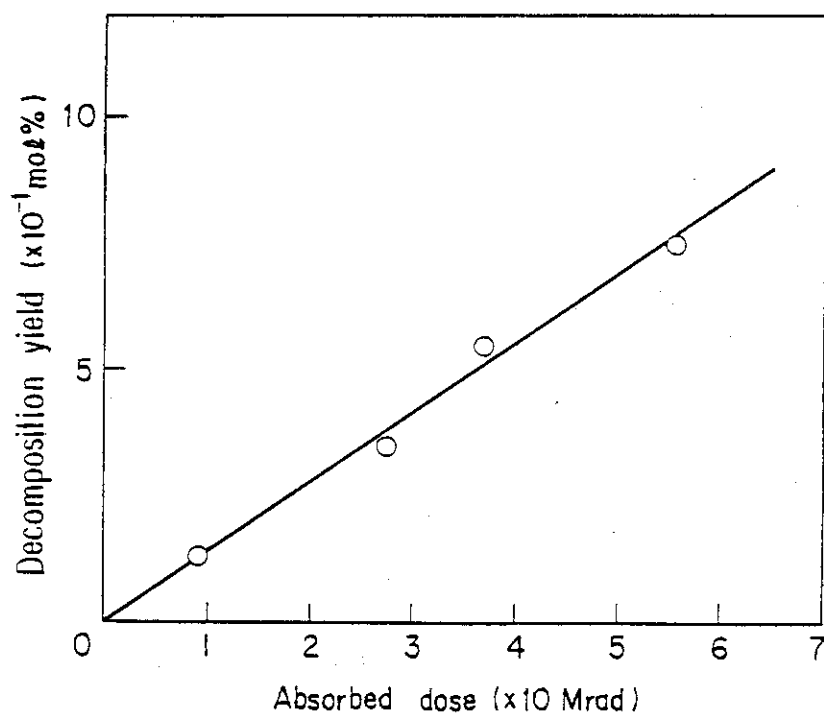


Fig. 8 Variation of decomposition rate of CCl_3F with absorbed dose.
Dose rate : 1.1×10^6 rad/h; Temperature : $-30^\circ C$.

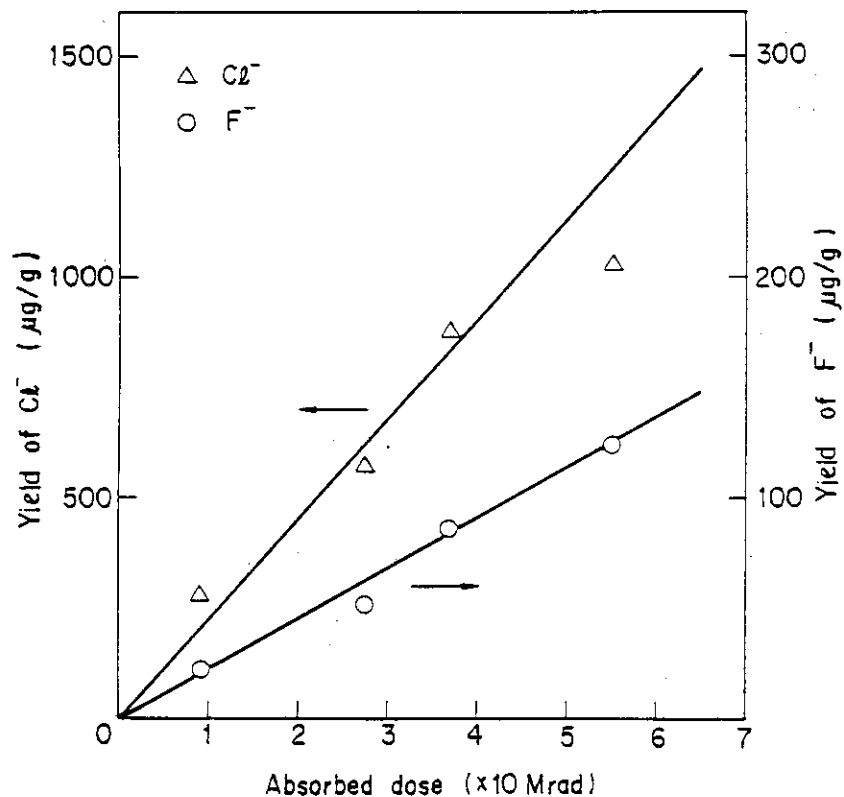


Fig. 9 Variation of yield of halogen ions with absorbed dose.
Dose rate : 1.1×10^6 rad/h; Temperature : -30°C .

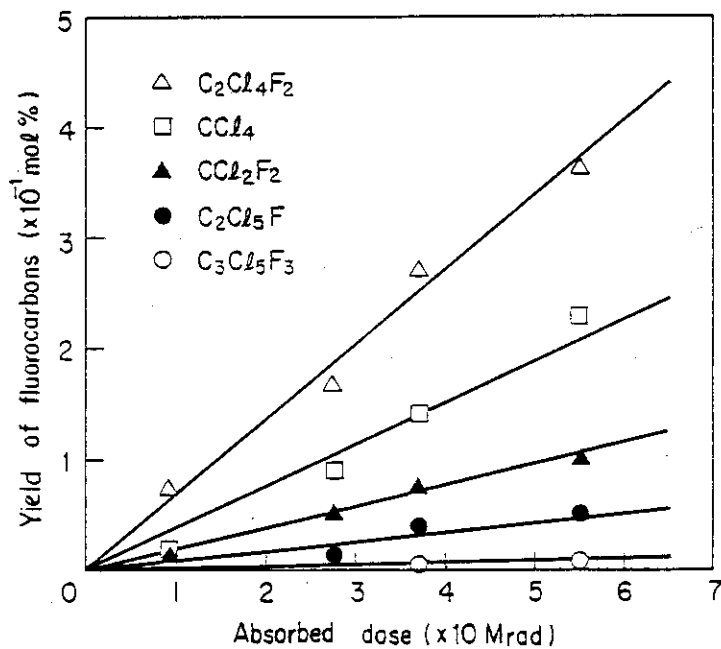


Fig. 10 Variation of yield of fluorocarbons with absorbed dose.
Dose rate : 1.1×10^6 rad/h; Temperature : -30°C .

Table 3 $G(-CCl_3F)$ value for decomposition of CCl_3F and G -values for formation of degradation products.
Dose rate : 1.1×10^6 rad/h; Temperature : -30°C .

CCl_3F	1.4
F^-	0.11
Cl^-	0.59
CCl_2F_2	0.12
CCl_4	0.25
$C_2Cl_4F_2$	0.44
C_2Cl_5F	0.064
$C_3Cl_5F_3$	0.006

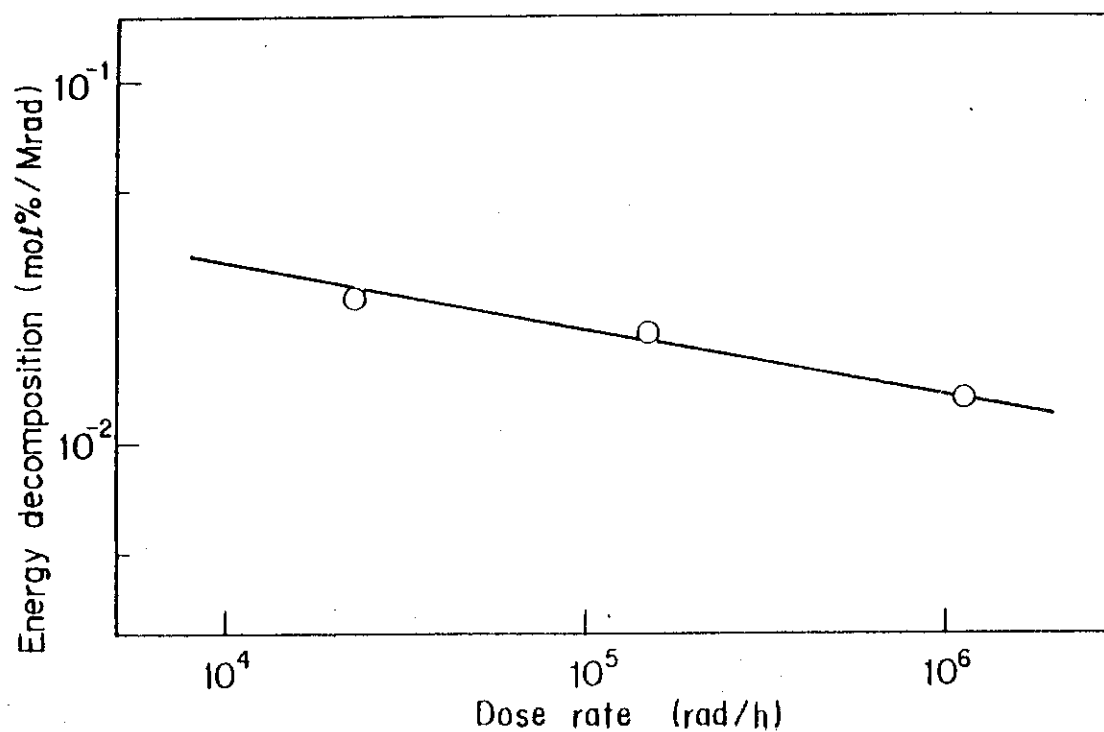


Fig. 11 Dose rate dependence of CCl_3F energy decomposition.
Temperature : -30°C .

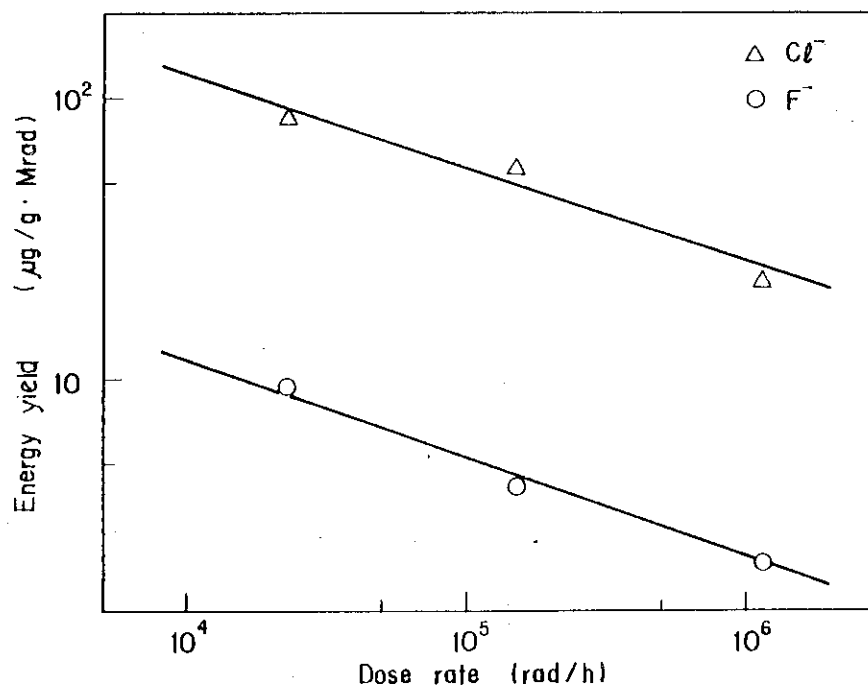


Fig. 12 Dose rate dependence of halogen ions energy yield.
Temperature : -30°C.

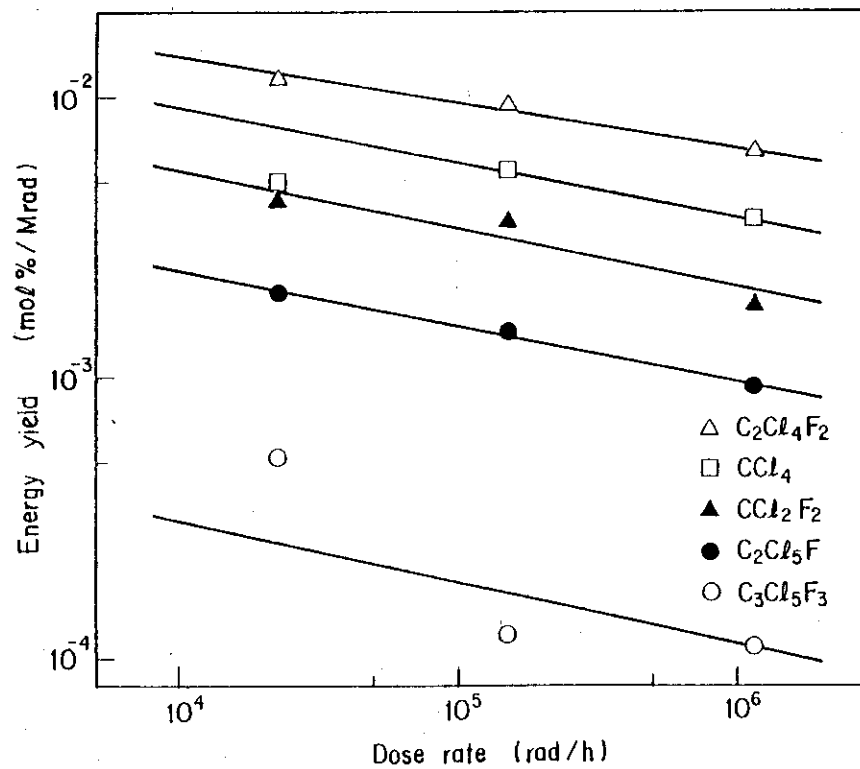


Fig. 13 Dose rate dependence of fluorocarbons energy yield.
Temperature : -30°C.

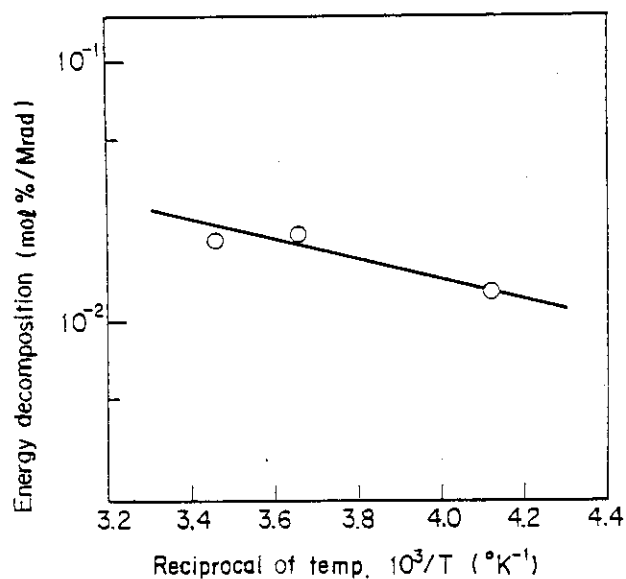


Fig. 14 Temperature dependence of CCl_3F energy decomposition.
Dose rate : 1.1×10^6 rad/h.

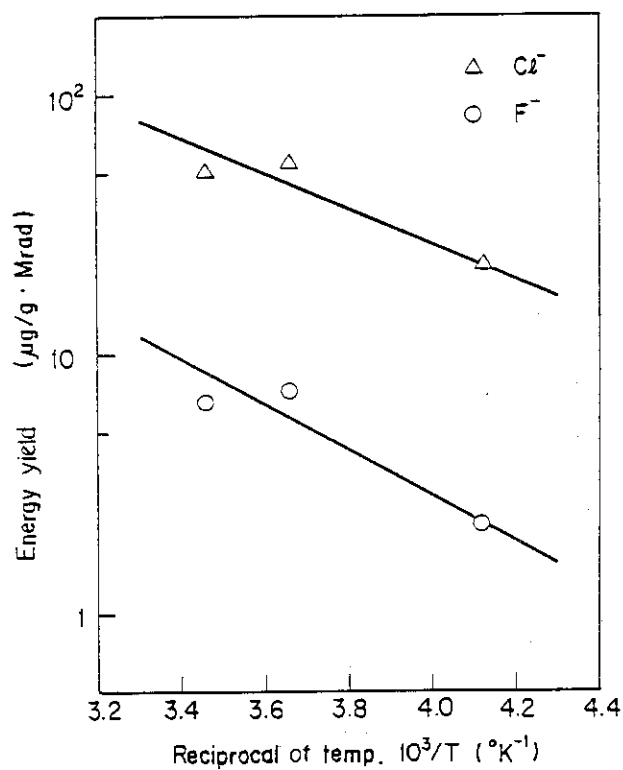


Fig. 15 Temperature dependence of halogen ions energy yield.
Dose rate : 1.1×10^6 rad/h.

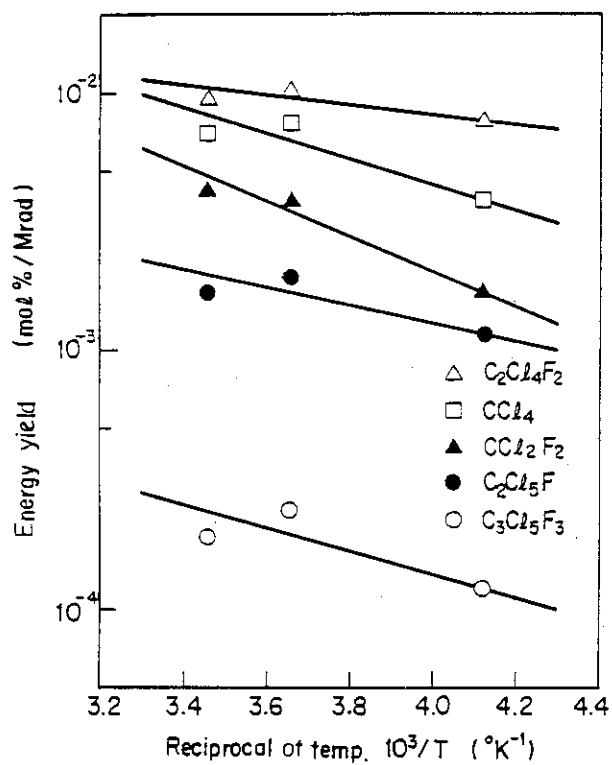


Fig. 16 Temperature dependence of fluorocarbon energy yields.
Dose rate : 1.1×10^6 rad/h.

Table 4 Influence of impurities on decomposition of CCl_3F .
Dose rate : 1.1×10^6 rad/h; Temperature : -30°C ;
Irradiation time : 48 h.

Units : $\mu\text{g/g}$ for F^- , Cl^- ; mol% for other products

Impurities added	Solid Gaseous	—	I_2^*	I_2	I_2 Air+ CH_4^{**}	I_2 $\text{N}_2+\text{CH}_4^{***}$	I_2	—	—
Yield of halogen ion									
F^-		162	159	193	214	145	162	195	155
Cl^-		1462	1413	1820	1781	1382	1399	1818	1467
Yield of fluorocarbon									
CCl_2F_2		0.100	0.054	0.112	0.132	0.110	0.193	0.088	0.134
U (unknown)		0.005	0.037	0.059	0.095	0.075	0.048	0.107	0.040
$\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$		0	0.005	0.013	0.013	0.010	0.010	0.013	0.002
CCl_4		0.227	0.208	0.244	0.197	0.188	0.230	0.326	0.223
$\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$		0.350	0.400	0.509	0.480	0.421	0.418	0.463	0.447
$\text{C}_2\text{Cl}_5\text{F}$		0.054	0.056	0.083	0.066	0.060	0.061	0.076	0.072
$\text{C}_3\text{Cl}_5\text{F}_3$		0.008	0.012	0.019	0.018	0.015	0.012	0.022	0.015
C_2Cl_6		0	0.003	0.005	0.004	0.002	0.002	0.005	0.003
$\text{C}_3\text{Cl}_6\text{F}_2$		0	0.005	0.009	0.007	0.005	0.004	0.011	0.007
Total		0.744	0.780	1.053	1.012	0.886	0.978	1.111	0.943

* I_2 : 12 $\mu\text{g/g}$ added to CCl_3F

** CH_4 : 0.1 vol% added to air

*** CH_4 : 0.1 vol% added to N_2

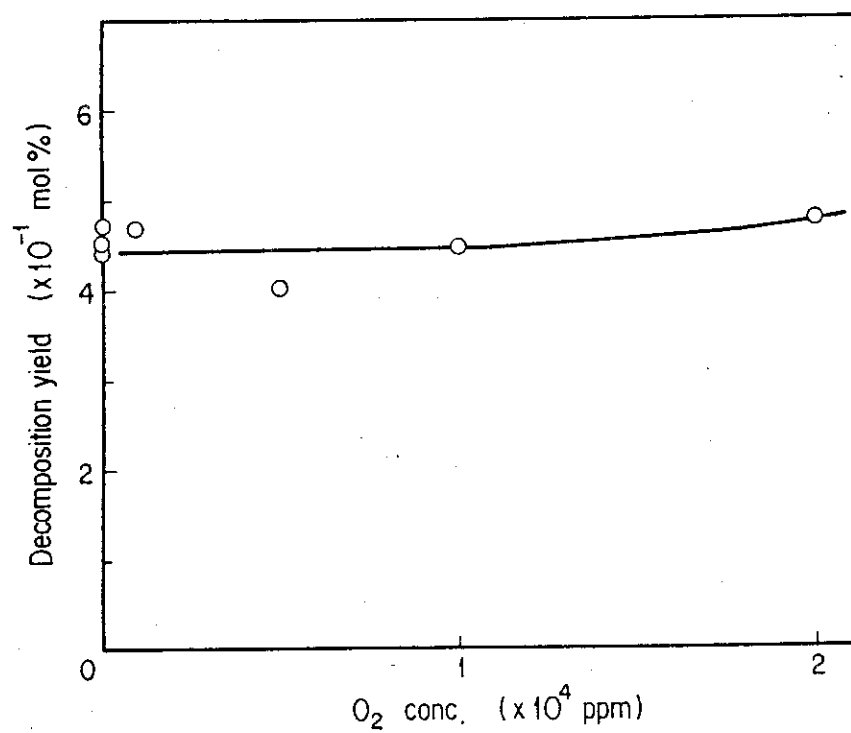


Fig. 17 Influence of O₂ on decomposition yield of CCl₃F.

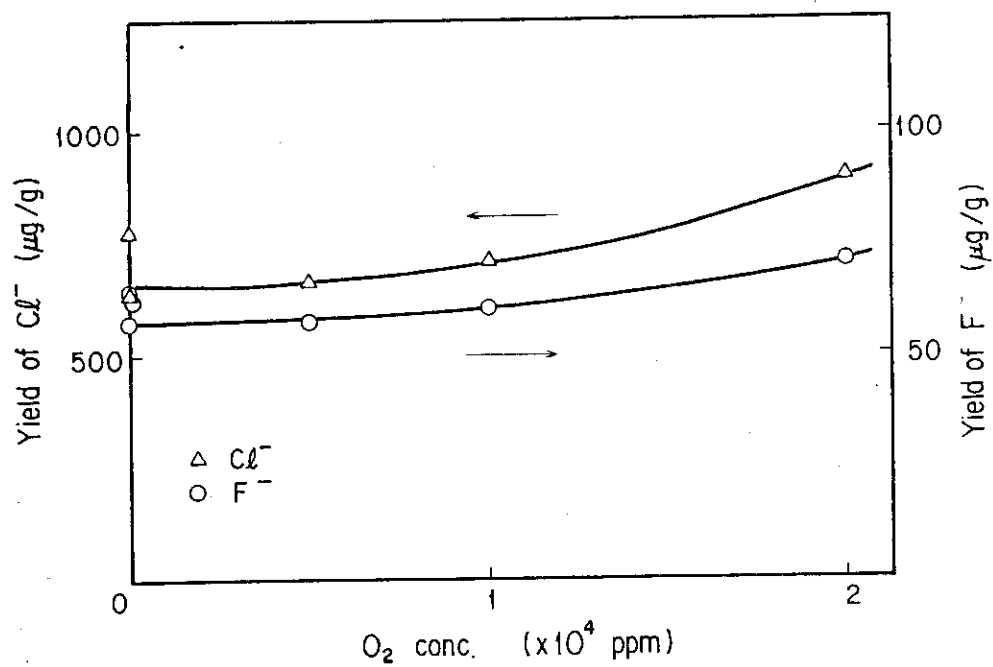


Fig. 18 Influence of O₂ on yield of halogen ions.

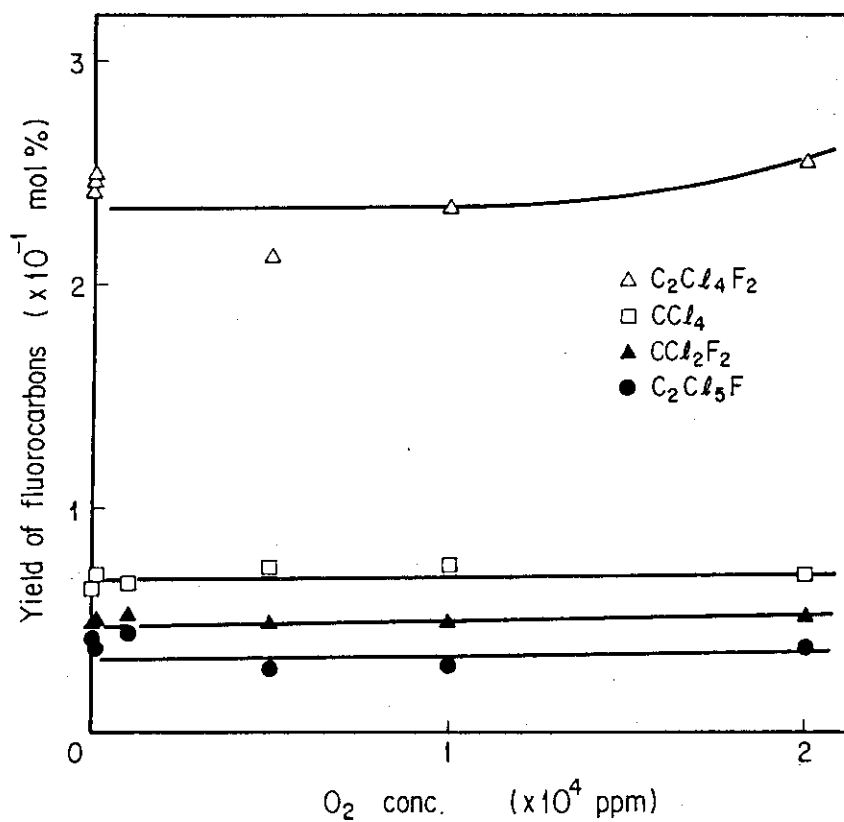


Fig. 19 Influence of O₂ on yield of fluorocarbons.

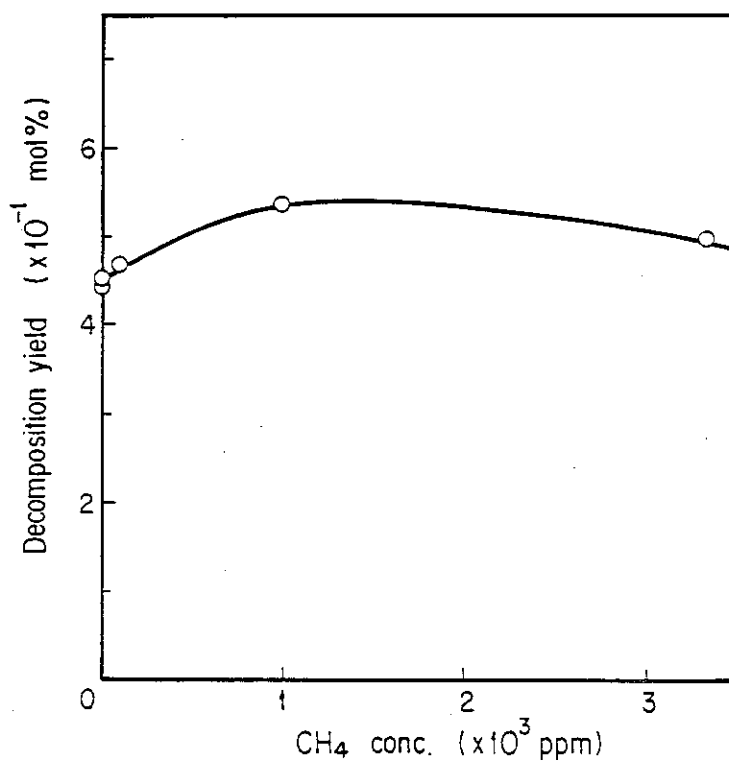
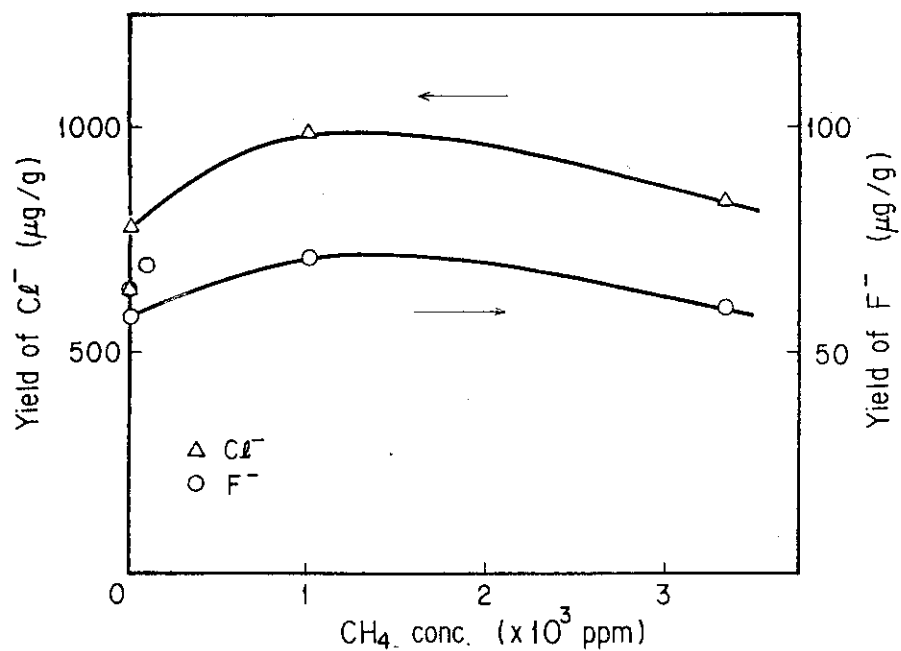
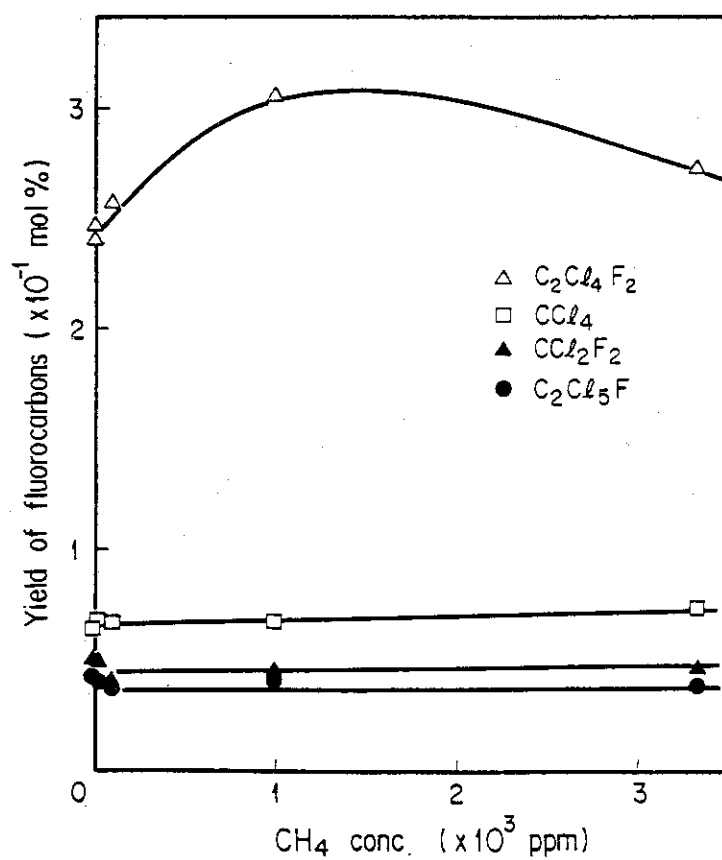


Fig. 20 Influence of CH₄ on decomposition yield of CCl₃F.

Fig. 21 Influence of CH₄ on yield of halogen ions.Fig. 22 Influence of CH₄ on yield of fluorocarbons.

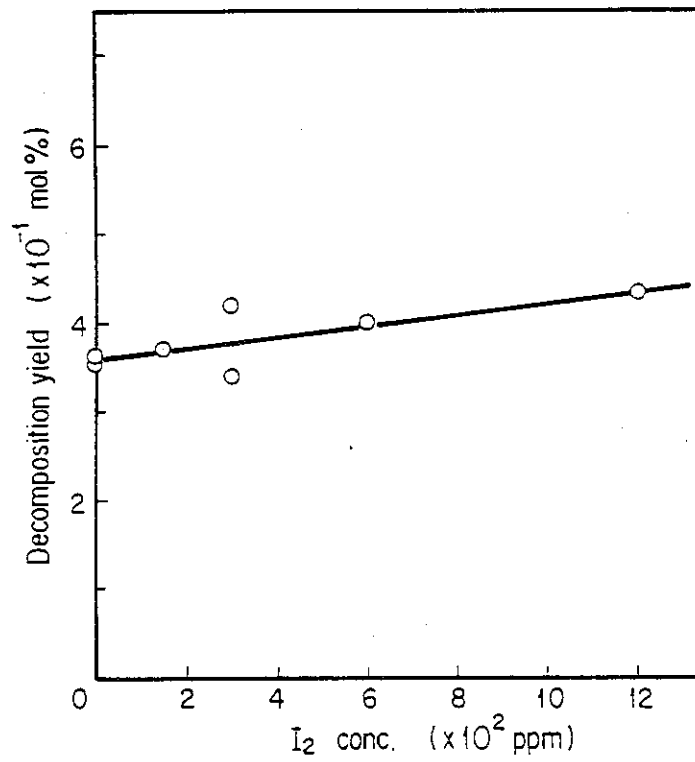


Fig. 23 Influence of I₂ on decomposition yield of CCl₃F.

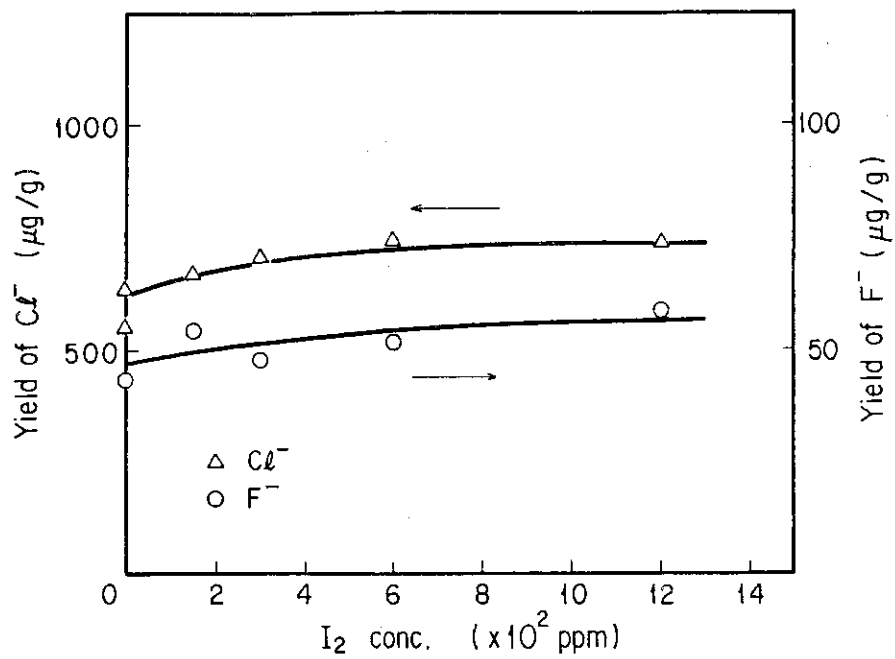
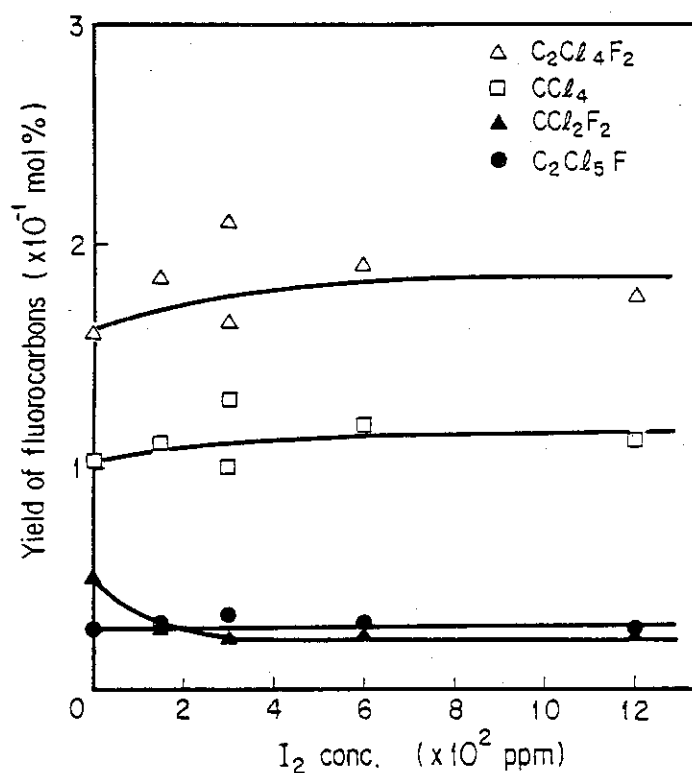


Fig. 24 Influence of I₂ on yield of halogen ions.

Fig. 25 Influence of I₂ on yield of fluorocarbons.Table 5 Influence of channel wall material on decomposition of CCl₃F.

Dose rate : 1.1×10^6 rad/h; Temperature : -30°C ;
Irradiation time : 48 h.

Units: $\mu\text{g/g}$ for F⁻, Cl⁻; mol% for other products

Channel wall specimen	No specimen introduced	SUS-304	Al	Cu
Yield of halogen ion				
F ⁻	162	171	143	169
Cl ⁻	1462	1440	1387	1515
Yield of fluorocarbon				
CCl ₂ F ₂	0.100	0.157	0.141	0.104
U (unknown)	0.005	0.004	0.004	0.059
CCl ₄	0.227	0.173	0.265	0.144
C ₂ Cl ₄ F ₂	0.350	0.369	0.429	0.330
C ₂ Cl ₅ F	0.054	0.067	0.068	0.055
C ₃ Cl ₅ F ₃	0.008	0.017	0.009	0.027
Total	0.744	0.787	0.916	0.719

2.3 CCl_2F_2 , $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$, $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ に関する試験結果

2.3.1 分解生成物の同定

フロロカーボンの分解生成物としては、いずれの場合も、ハロゲン化物イオンの他に、数多くのフロロン系化合物が検出された。 CCl_2F_2 , $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$ および $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ の分解生成物のガスクロマトグラムを、各ピークに対応する GC-MS 分析計による同定結果と合わせてそれぞれ Fig. 26 ~ 28 に示す。フロロン系化合物の同定は前述の CCl_3F の場合と同様にして行った。主要生成物としては、 CCl_2F_2 で 6 種類のフロロン系化合物 (CClF_3^* , $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4^*$, CCl_3F , $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$, CCl_4 , $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$), $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$ で 11 種類のフロロン系化合物 (CCl_2F_2 , CCl_3F , $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$, CCl_4 , $\text{C}_3\text{Cl}_4\text{F}_4$, $\text{C}_2\text{Cl}_5\text{F}$, $\text{C}_3\text{Cl}_5\text{F}_3$, $\text{C}_4\text{Cl}_5\text{F}_5$, $\text{C}_3\text{Cl}_6\text{F}_2$, $\text{C}_4\text{Cl}_6\text{F}_4$, $\text{C}_4\text{Cl}_7\text{F}_3$), $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ で 11 種類のフロロン系化合物 (CCl_2F_2 , $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$, CCl_3F , $\text{C}_3\text{Cl}_3\text{F}_5$, $\text{C}_4\text{Cl}_3\text{F}_7$, $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$, $\text{C}_3\text{Cl}_4\text{F}_4$, $\text{C}_4\text{Cl}_4\text{F}_6$, $\text{C}_3\text{Cl}_5\text{F}_3$, $\text{C}_4\text{Cl}_5\text{F}_5$, $\text{C}_4\text{Cl}_6\text{F}_4$) が認められた。生成量の微量のものは同定できなかった。なお、Fig. 27 中の $\text{U}_1 \sim \text{U}_3$ および Fig. 28 中の $\text{U}_4 \sim \text{U}_6$ はその質量スペクトルパターンから C_5 以上の化合物であると推測される。

2.3.2 CCl_2F_2 の分解特性

(1) 分解率と吸収線量との関係

吸収線量に対する CCl_2F_2 の分解特性を調べるため、線量率が $8.0 \times 10^5 \text{ rad/h}$, 温度が -30°C の下で、試料を照射した。吸収線量に対する分解率、および各分解生成物の収率の変化を、それぞれ Fig. 29 ~ 31 に示す。これらの図から明らかなように、 CCl_2F_2 の分解率、および各分解生成物の収率は、いずれも吸収線量にほぼ比例し、1 Mrad 当たりの分解率 (エネルギー分解率) は $0.020 \text{ mol } \%$ である。これは CCl_3F のそれ ($0.014 \text{ mol } \%$) にほぼ等しい。 Cl^- の収率は F^- のそれより 5 倍高くなる。フロロン系化合物の中では、 CCl_3F の収率が一番高い値を示す。

本試験結果から求めた CCl_2F_2 の分解の G 値、および各分解生成物の生成の G 値を Table 6 に示す。分解の G 値 (1.9) は J. R. Merriman らの値¹⁴⁾ (1.9) とよく一致している。 Cl^- と F^- の生成の G 値はそれぞれ 0.79 と 0.32 であり、Fig. 26 中の CClF_3 , $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$, CCl_3F のそれはそれぞれ 0.37, 0.35, 0.57 である。

(2) 分解の温度依存性

CCl_2F_2 の分解の温度依存性について調べるため、線量率を $8.0 \times 10^5 \text{ rad/h}$ にして、温度が -100 , -78 , および -30°C の下で試料を照射した。実験結果を CCl_3F に関する実験結果と合わせて Fig. 32 に示す。この図から明らかなように、 CCl_2F_2 のエネルギー分解率は照射温度が高くなるほど増大し、 CCl_2F_2 の分解の温度依存性は CCl_3F のそれに比べてかなり小さい。また各分解生成物のエネルギー収率も照射温度が高くなるほど増大する。

* ガスクロマトグラムにおける保持時間と標準物質のそれとの比較により同定した。

2.3.3 $C_2Cl_4F_2$ と $C_2Cl_3F_3$ の分解特性

(1) 分解率と吸収線量との関係

吸収線量に対する $C_2Cl_4F_2$ と $C_2Cl_3F_3$ の分解特性を調べるため、線量率が 7.5×10^5 rad/h, 温度が 30 °C の下で、両試料を照射した。実験結果を Fig. 33 に示す。いずれの場合も、フロロカーボンの分解率、および Cl^- 以外の分解生成物の収率は吸収線量にはほぼ比例する。 $C_2Cl_4F_2$ と $C_2Cl_3F_3$ の 1 Mrad 当たりの分解率（エネルギー分解率）はほぼ等しく、それぞれ 0.114 mol %, 0.089 mol % である。本試験結果から求めた $C_2Cl_4F_2$, および $C_2Cl_3F_3$ の分解の G 値と各分解生成物の生成の G 値をそれぞれ Table 7, Table 8 に示す。

$C_2Cl_4F_2$ の場合、分解の G 値は 8.5 である。分解生成物の生成の G 値の中で、 Cl^- と F^- のそれはそれぞれ 0.44 と 0.23 であり、 CCl_3F , $C_3Cl_5F_3$, $C_4Cl_6F_4$, $C_4Cl_7F_3$ のそれはそれぞれ 3.96, 0.88, 1.73, 0.26 である。そして、 $C_2Cl_3F_3$ の場合、分解の G 値は 5.9 である。

Cl^- と F^- の生成の G 値はそれぞれ 0.48 と 0.68 であり、 CCl_2F_2 , CCl_3F , $C_2Cl_4F_2$, $C_4Cl_4F_6$ のそれはそれぞれ 1.42, 2.62, 0.26, 0.77 である。

(2) 分解の温度依存性

$C_2Cl_4F_2$ の分解の温度依存性について調べるため、線量率を 7.5×10^5 rad/h にして、温度が 30, 50, および 70 °C の下で試料を照射した。一方、 $C_2Cl_3F_3$ については照射温度を -30, 0, および 30 °C に採り同様の実験を行った。両フロロカーボンに関する実験結果を合わせて Fig. 34 に示す。いずれの場合も、フロロカーボンのエネルギー分解率は照射温度が高くなるほど増大する。 $C_2Cl_3F_3$ の分解の温度依存性は $C_2Cl_4F_2$ のそれに比べてかなり大きい。また、各分解生成物のエネルギー収率も照射温度が高くなるほど増大する。

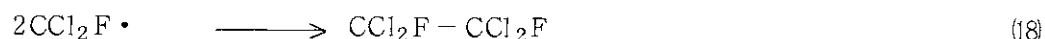
(3) 分解の線量率依存性

$C_2Cl_3F_3$ の分解の線量率依存性について調べた。温度を 30 °C にして、線量率が 2.6×10^4 , 2.0×10^5 , および 7.5×10^5 rad/h の下で試料を照射した。その実験結果を、 CCl_3F に関する実験結果と合わせて Fig. 35 に示す。この図から明らかなように、フロロカーボンのエネルギー分解率は線量率が高くなるほど低下し、 $C_2Cl_3F_3$ の分解の線量率依存性は CCl_3F のそれに比べて小さい。また、各分解生成物のエネルギー収率も線量率が高くなるほど低下する。 CCl_3F と $C_2Cl_3F_3$ のエネルギー分解率はそれぞれ線量率の -0.17, -0.06 乗に比例している。

2.3.4 反応機構

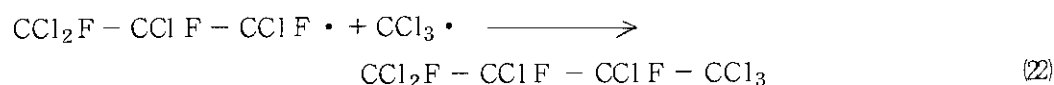
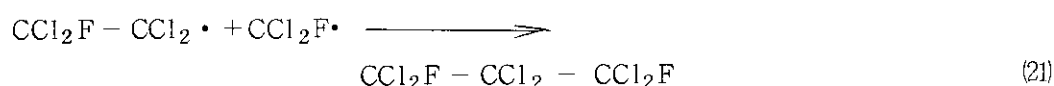
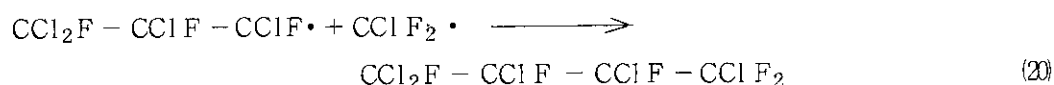
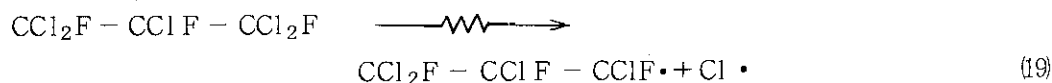
CCl_2F_2 , $C_2Cl_4F_2$, および $C_2Cl_3F_3$ の分解機構については、本実験結果と既発表文献のそれとの比較を行った。

まず、 CCl_2F_2 に関しては、J. R. Merriman ら¹⁴⁾ は主要分解生成物として、 $CClF_3$, $C_2Cl_2F_4$, $C_2Cl_3F_3$ を確認しているが、本実験では、その他に CCl_3F , CCl_4 , $C_2Cl_4F_2$ を検出している。これらの分解生成物は次式の反応機構によって生成したものと思われる。

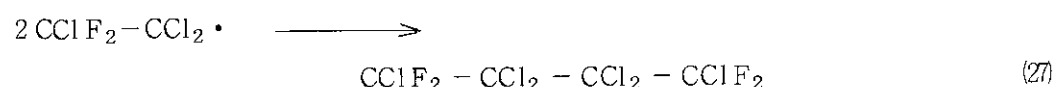
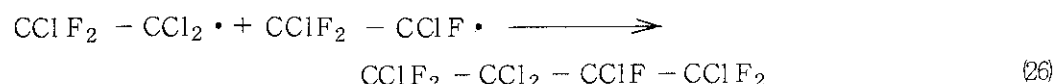
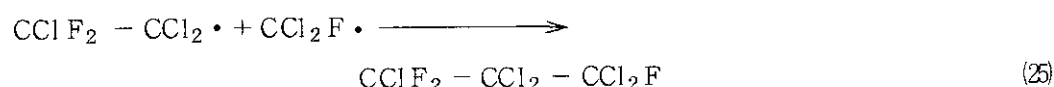
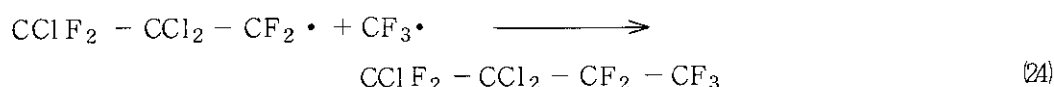
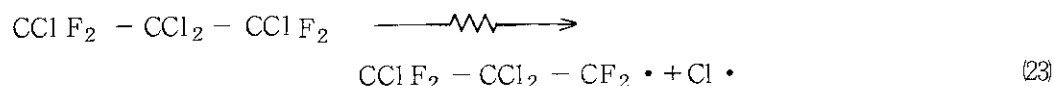


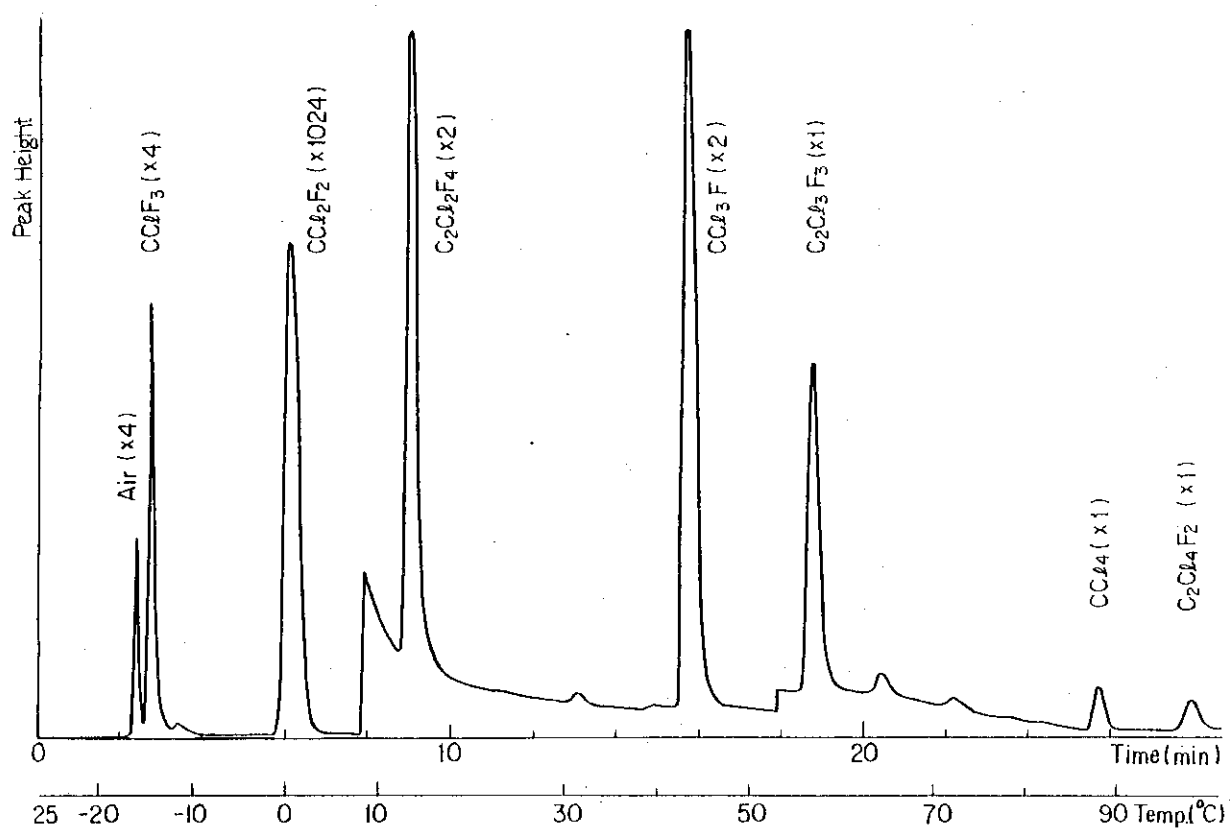
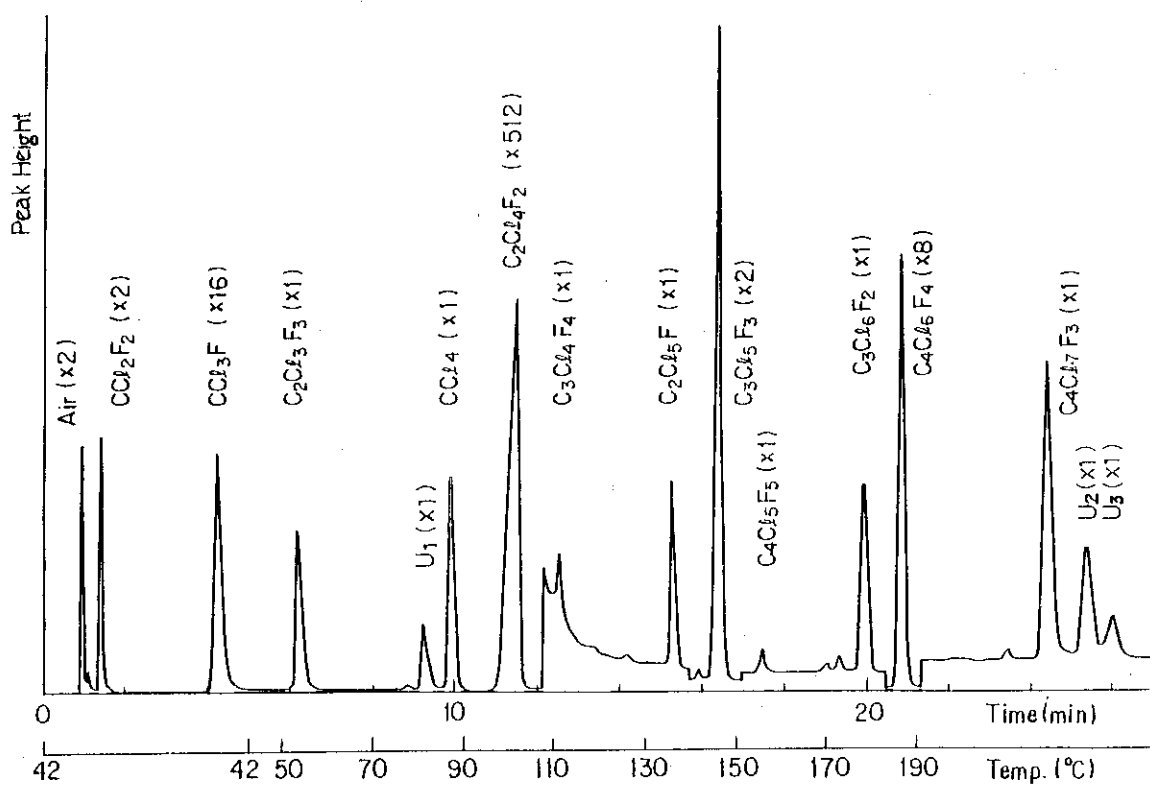
なお、 CCl_4 は(15)式により生成した CCl_3F がさらに分解して $\text{CCl}_3\cdot$ を生じ、それと一次ラジカルとの反応(17)式によって生成したものと考えられる。

つぎに、 $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$ に関しては、動燃事業団の報告¹⁰⁾ によると、主要分解生成物として8種類のフロン系化合物 (CCl_2F_2 , CCl_3F , $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$, CCl_4 , $\text{C}_3\text{Cl}_4\text{F}_4$, $\text{C}_2\text{Cl}_5\text{F}$, $\text{C}_3\text{Cl}_5\text{F}_3$, $\text{C}_4\text{Cl}_6\text{F}_4$) が確認されている。これに対して、本実験ではその他に、 $\text{C}_4\text{Cl}_5\text{F}_5$, $\text{C}_3\text{Cl}_6\text{F}_2$, $\text{C}_4\text{Cl}_7\text{F}_3$ を検出している。これらの分解生成物は次式の反応機構によって生成したものと思われる。



さらに、 $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ に関しては、A. R. Kazanjian ら¹⁹⁾ は主要分解生成物として7種類のフロン系化合物 (CCl_2F_2 , $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$, CCl_3F , $\text{C}_3\text{Cl}_3\text{F}_5$, $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$, $\text{C}_3\text{Cl}_4\text{F}_4$, $\text{C}_4\text{Cl}_4\text{F}_6$) を確認している。これに対して、本実験ではその他に、 $\text{C}_4\text{Cl}_3\text{F}_7$, $\text{C}_3\text{Cl}_5\text{F}_3$, $\text{C}_4\text{Cl}_5\text{F}_5$ および $\text{C}_4\text{Cl}_6\text{F}_4$ を検出している。これらの分解生成物は次式の反応機構によって生成したものと思われる。



Fig. 26 Gas chromatogram of CCl_2F_2 degradation products.Fig. 27 Gas chromatogram of $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$ degradation products.

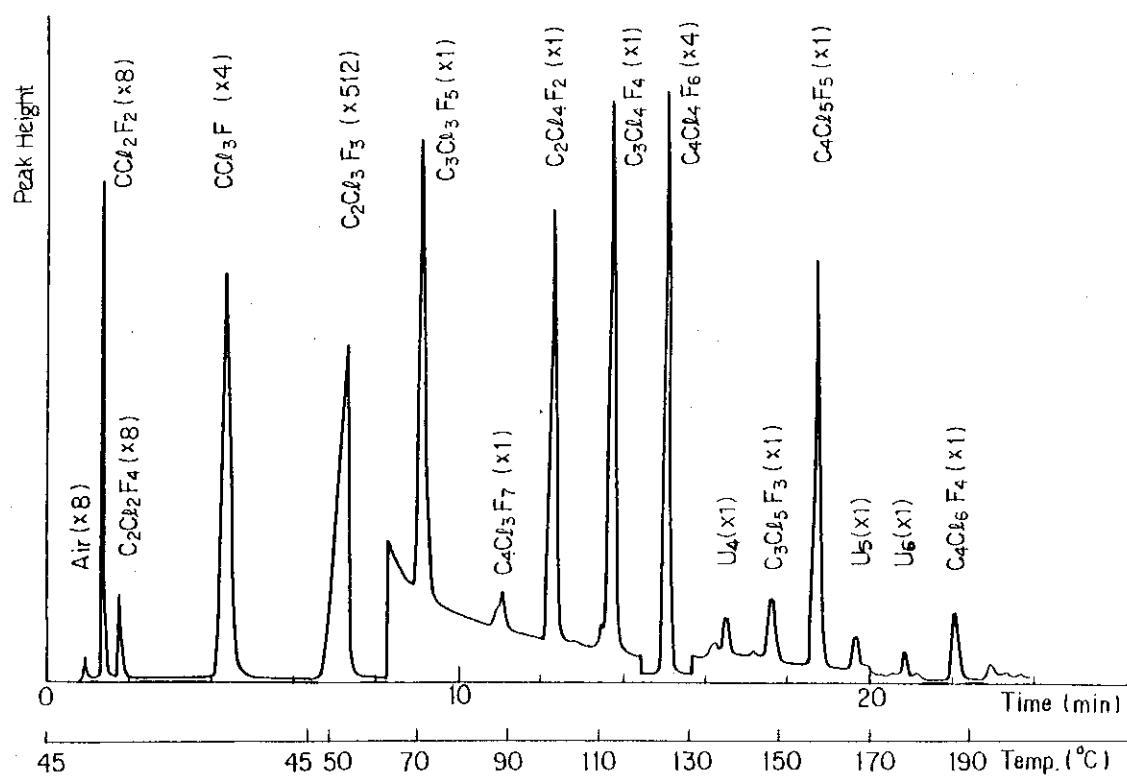


Fig. 28 Gas chromatogram of $C_2Cl_3F_3$ degradation products.

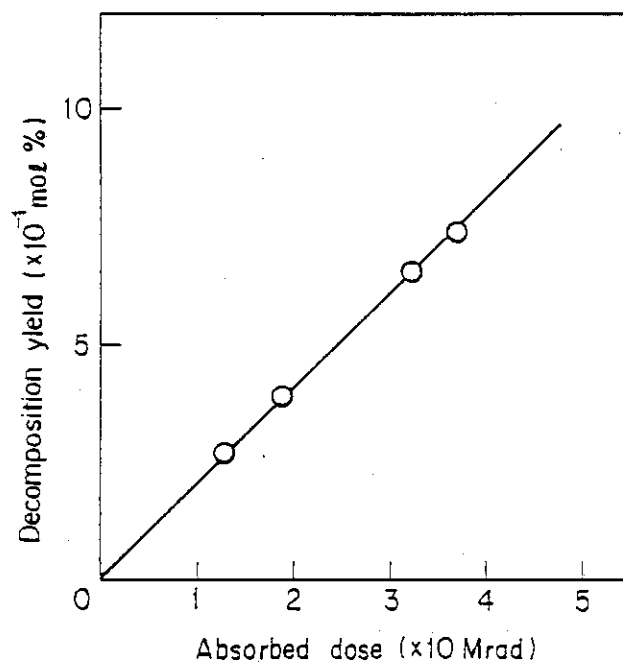


Fig. 29 Variation of decomposition yield of CCl_2F_2 with absorbed dose.
Dose rate : 8.0×10^5 rad/h; Temperature : -30°C .

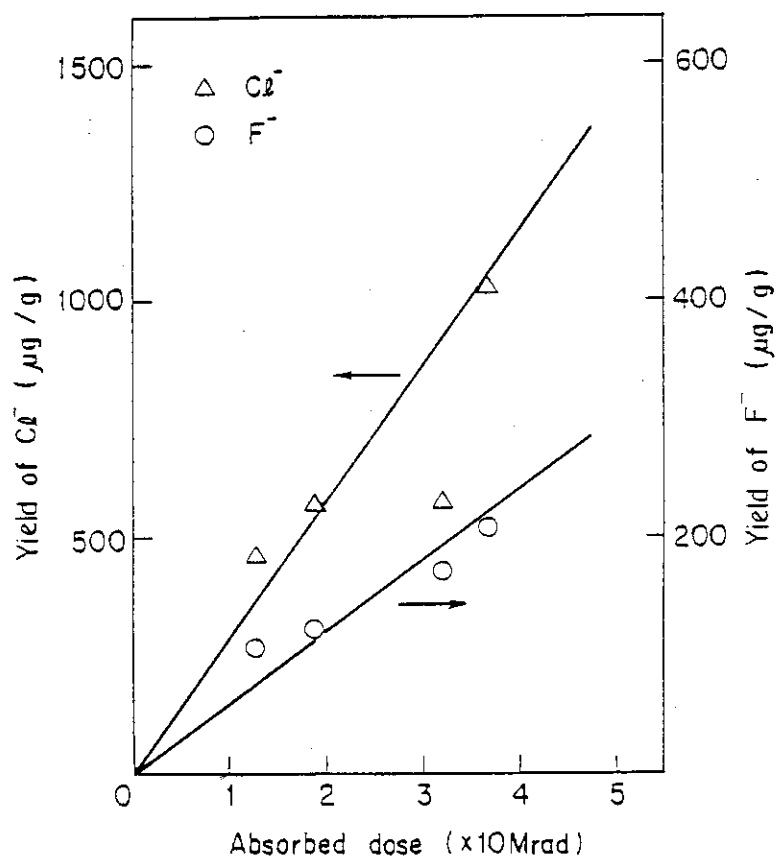


Fig. 30 Variation of yield of halogen ions with absorbed dose (CCl_2F_2).
Dose rate : 8.0×10^5 rad/h, Temperature : -30°C .

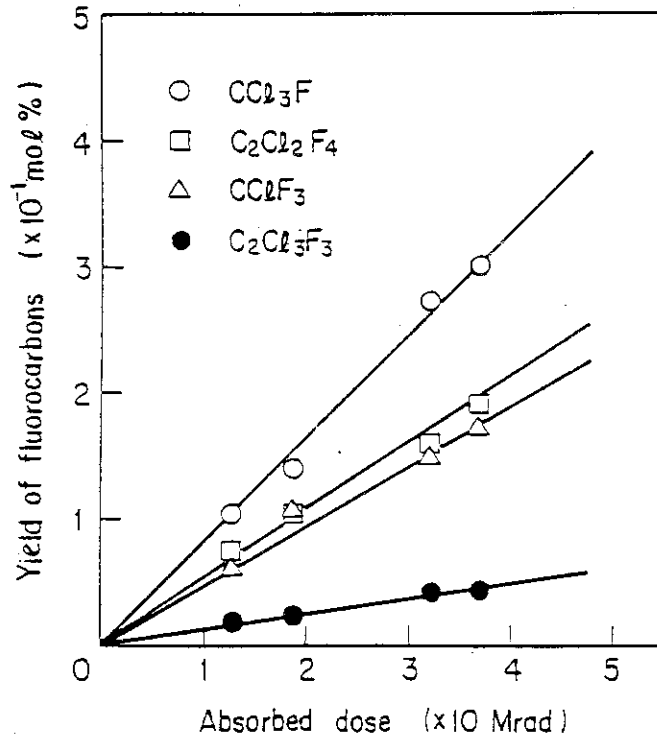


Fig. 31 Variation of yield of fluorocarbons with absorbed dose (CCl₂F₂).
Dose rate : 8.0×10^5 rad/h, Temperature : -30°C .

Table 6 G(-CCl₂F₂) value for decomposition of CCl₂F₂ and G-values for formation of degradation products.
Dose rate : 8.0×10^5 rad/h, Temperature : -30°C .

CCl ₂ F ₂	1.9
F ⁻	0.32
Cl ⁻	0.79
CClF ₃	0.37
C ₂ Cl ₂ F ₄	0.35
CCl ₃ F	0.57
C ₂ Cl ₃ F ₃	0.09
CCl ₄	0.02
C ₂ Cl ₄ F ₂	0.01

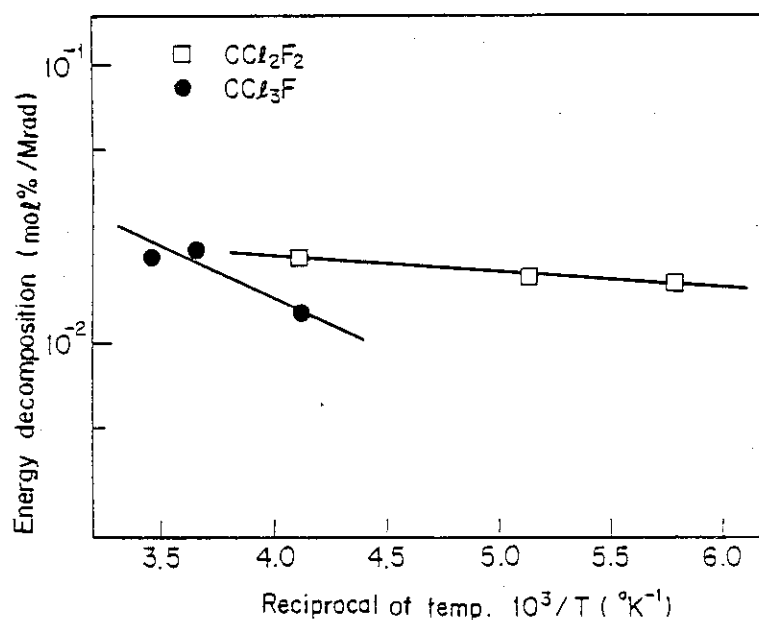


Fig. 32 Temperature dependence of energy decompositions of CCl_2F_2 and CCl_3F . Dose rate : 8.0×10^5 rad/h.

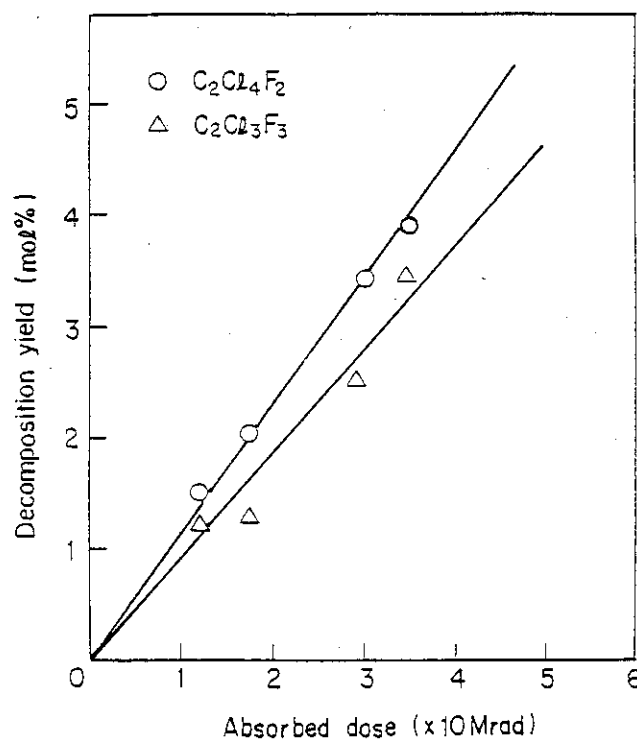


Fig. 33 Variation of decomposition yields of $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$ and $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ with absorbed dose. Dose rate : 7.5×10^5 rad/h, Temperature : 30°C .

Table 7 $G(-C_2Cl_4F_2)$ value for decomposition of $C_2Cl_4F_2$ and G-values for formation of degradation products. Dose rate : 7.5×10^5 rad/h, Temperature : $30^\circ C$.

$C_2Cl_4F_2$	8.5
F^-	0.23
Cl^-	0.44
CCl_2F_2	0.24
CCl_3F	3.96
$C_2Cl_3F_3$	0.12
CCl_4	0.21
$C_3Cl_4F_4$	0.03
C_2Cl_5F	0.13
$C_3Cl_5F_3$	0.88
$C_4Cl_5F_5$	0.01
$C_3Cl_6F_2$	0.14
$C_4Cl_6F_4$	1.73
$C_4Cl_7F_3$	0.26

Table 8 $G(-C_2Cl_3F_3)$ value for decomposition of $C_2Cl_3F_3$ and G-values for formation of degradation products. Dose rate : 7.5×10^5 rad/h, Temperature : $30^\circ C$.

$C_2Cl_3F_3$	5.9
F^-	0.68
Cl^-	0.48
CCl_2F_2	1.42
$C_2Cl_2F_4$	0.15
CCl_3F	2.62
$C_3Cl_3F_5$	0.19
$C_4Cl_3F_7$	0.01
$C_2Cl_4F_2$	0.26
$C_3Cl_4F_4$	0.23
$C_4Cl_4F_6$	0.77
$C_3Cl_5F_3$	0.04
$C_4Cl_5F_5$	0.13
$C_4Cl_6F_4$	0.06

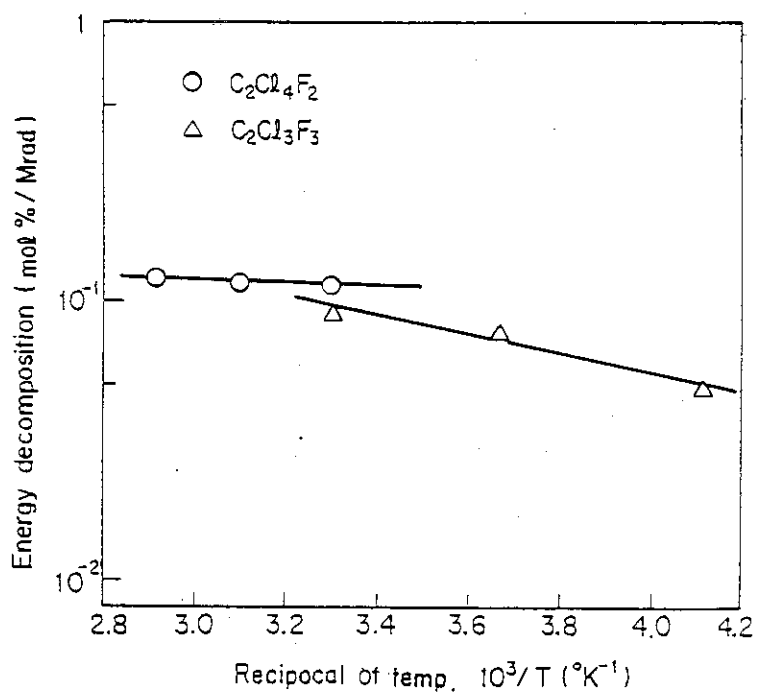


Fig. 34 Temperature dependence of energy decompositions of $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$ and $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$. Dose rate : 7.5×10^5 rad/h.

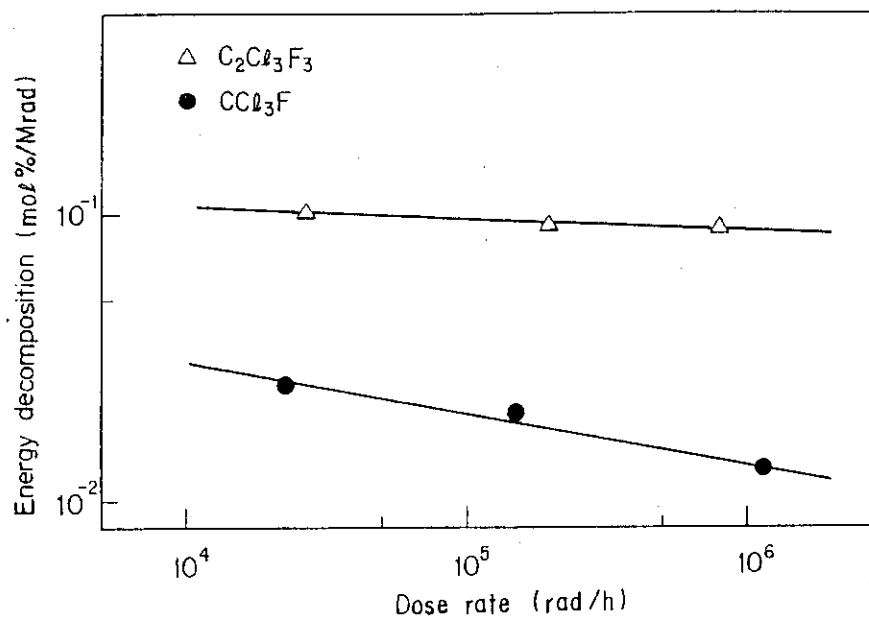


Fig. 35 Dose rate dependence of energy decompositions of CCl_3F and $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$. Temperature : -30°C (CCl_3F), 30°C ($\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$).

2.4 各種フロロカーボンの分解特性の比較

各種フロロカーボンの分解特性の違いを調べるため、 ^{60}Co γ 線によるアンプル規模の試験結果について比較検討を行った。

まず、4種類 (CCl_3F , CCl_2F_2 , $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$, $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$) のフロロカーボンのエネルギー分解率について比較を行った。比較に当たっては実用温度 (フロロカーボンの蒸気圧が 0.1 atm の時の温度) における値を採った。 CCl_3F , CCl_2F_2 , $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$, $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ の実用温度はそれぞれ -30 , -73 , $+32$, -9 $^{\circ}\text{C}$ である。各照射温度におけるフロロカーボンのエネルギー分解率、および分解の G 値を Table 9 に示す。フロロカーボンのエネルギー分解率は実用温度で $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2 > \text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3 > \text{CCl}_2\text{F}_2 > \text{CCl}_3\text{F}$ の順に小さくなる。 $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$ と $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ のエネルギー分解率は CCl_3F と CCl_2F_2 のそれに比べて約 4 倍大きい。

つぎに、各照射温度におけるハロゲン化物イオンのエネルギー収率を Table 10 に示す。それは C-Cl 結合が C-F 結合よりも切れ易いことを示している。実用温度におけるハロゲン化物イオンのエネルギー収率を比較すると、 Cl^- のエネルギー収率は、 $\text{CCl}_3\text{F} > \text{CCl}_2\text{F}_2 > \text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2 = \text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ の順に小さくなるのに対して、 F^- のエネルギー収率は、 $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3 > \text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2 > \text{CCl}_2\text{F}_2 > \text{CCl}_3\text{F}$ の順に小さくなる。しかしながら、ハロゲン化物イオンのエネルギー収率の和は、いずれも大体 $20 \sim 30 \mu\text{g} / \text{g} \cdot \text{Mrad}$ である。 Cl^- と F^- のエネルギー収率をフロロカーボン構成分子中の Cl 数と F 数がそれぞれ等しい CCl_2F_2 と $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ について比較すると、いずれも Cl^- のエネルギー収率は F^- のそれよりも大きい。これは C-Cl 結合が C-F 結合よりも切れ易いことから当然である。さらに、実用温度における F^- のエネルギー収率は F 数が増すとともに高くなることが認められる。これに対して Cl^- のエネルギー収率は同じ C 数の化合物において Cl 数が増すとともに高くなることを見出される。しかしながら、異なる C 数の化合物においては、はっきりとした規則性は見受けられない。それは Cl^- のエネルギー収率がフロロカーボン構成分子中の Cl 数と F 数、分解温度、分子構造等の数多くの因子で決まるためと思われる。また、前記の事実は富永らの結果^{31)~33)}と一致している。彼等は臭素をスカベンジャーとして添加することにより、フロロカーボンの放射線分解において C-Cl, C-C, C-F 結合の反応性を比較し、それらの結合の開裂の G 値を求めている。

以上、4 種類のフロロカーボンの分解特性について比較することにより、分解率が一番低い値を有する CCl_3F が溶媒吸収法に用いる溶媒として最も有望であることが明らかとなった。

Table 9 Energy decompositions and G-values for decomposition of fluorocarbons at various irradiation temperatures.
Dose rate : 8.0×10^5 rad/h.

Fluorocarbon	Energy decomposition (mol%/Mrad)							
	-100°C	-78°C	-30°C	0°C	16°C	30°C	50°C	70°C
CCl_3F	—	—	0.0132 (G=1.5)	0.0215 (G=2.3)	0.0203 (G=2.1)	—	—	—
CCl_2F_2	0.0165 (G=1.6)	0.0174 (G=1.7)	0.0204 (G=1.9)	—	—	—	—	—
$\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$	—	—	—	—	—	0.1138 (G=8.5)	0.1168 (G=8.4)	0.1208 (G=8.7)
$\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$	—	—	0.0479 (G=3.5)	0.0759 (G=5.2)	—	0.0894 (G=5.9)	—	—

Table 10 Energy yields of halogen ions at various irradiation temperatures. Dose rate : 8.0×10^5 rad/h.

Fluorocarbon	Energy yield ($\mu\text{g/g} \cdot \text{Mrad}$) (upper : Cl^- , lower : F^-)							
	-100°C	-78°C	-30°C	0°C	16°C	30°C	50°C	70°C
CCl_3F	—	—	28.3 2.5	54.1 7.2	50.6 6.5	—	—	—
CCl_2F_2	19.5 1.3	20.1 3.6	29.0 6.3	—	—	—	—	—
$\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$	—	—	—	—	—	16 4.5	20 3.7	36 5.2
$\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$	—	—	9.4 2.9	14.8 7.1	—	18.0 13.5	—	—

3. ^{60}Co 線源による CCl_3F の流通式照射試験

溶媒吸収法による ^{85}Kr の回収は、実際のプラントでは、吸収塔と回収塔を備えた流通系で行われる。そのため、流通系におけるフロロカーボンの放射線損傷に関しては、前章で述べた静止系（アンプル規模）の場合と違った新たな問題が考えられる。即ち、分解生成物の連続的な除去に伴う分解の促進が起こる可能性がある。さらに分解生成物（ハロゲン成分）による装置構成材料の腐蝕、ならびに再処理廃ガス中の不純物が実際のプラントでフロロカーボンの放射線損傷に及ぼす影響等も新たな問題となる。したがって、アンプル規模の試験結果を直接、流通系におけるフロロカーボンの分解特性の予測に適用することはできない。

そこで流通式のフロロカーボン照射装置により、 ^{60}Co 線源による CCl_3F の照射試験を行い、これらの諸問題について検討を行った。実験に当たっては、線源には ^{85}Kr 線源の代りに 66 kCi の ^{60}Co 線源を用いた。これは ^{85}Kr 線源による照射では、比放射能が比較的に低いいため高線量率が得られ難く、且つ、不純物の添加によって生じる線源ガスそのものの濃度低下を避けるためである。一方、循環ガスには ^{85}Kr 線源の代りに N_2 を用いた。本試験では、フロロカーボンとして CCl_3F だけを採りあげ、主としてその分解特性、分解に及ぼす不純物の影響を調べた。また、ハロゲン成分による装置構成材料の腐蝕性についても調べた。さらに、本試験結果と前章のアンプル規模の試験結果との比較を行った。

3.1 実験方法

3.1.1 流通式フロロカーボン照射装置

本照射装置は照射反応部、ガス循環部、回収塔部、フロロカーボン循環部、および真空排気部から成り、全体が一つの真空系となっている。装置はすべてステンレス鋼で製作した。照射容器だけを ^{60}Co 照射セル内に設置した。したがって ^{60}Co 線源による照射はこの照射容器の中のフロロカーボンだけが受けることになる。装置の主要部にはジャケットを設け、これに冷媒を流してフロロカーボンの温度を一定に維持した。照射時におけるフロロカーボン、および循環ガスの経路を Fig. 36 に示す。

(1) 照射反応部

吸収塔から重力の作用で流れてくるフロロカーボンを照射容器内で照射し、それをさらに回収塔へ送り込む部分である。単体機器は照射容器だけである。照射容器は大きさが 1.9 l ($400 \times 206 \times 31\text{ mm}$) で、Fig. 37 に示すように恒温槽に浸されている。冷媒には 30% の塩化カルシウム水溶液を用い、照射時にはこれを冷凍機で冷却した。

(2) ガス循環部

ガスホルダーを経由してくる循環ガスを吸収塔でフロロカーボンと並流接触させることにより、循環ガスの一部をフロロカーボンに溶解させる部分であり、吸収塔とガスホルダーとから構成されている。吸収塔は大きさが 725 cc ($43\text{ mm } \phi \times 500\text{ mm h}$) で、その中にはマクマホン充填物

が 159 g 装填されている。ガスホルダーは圧力調節用の容器で、その内容積は 1.6 ℓ (114 mm ϕ × 160 mm h) である。

(3) 回収塔部

照射容器から送り込まれるフロロカーบอนを蒸発用スチルで発生するフロロカーボン蒸気と回収塔で接触させることにより、フロロカーボン中に溶解している循環ガスの脱離回収を図る部分である。フロロカーボン蒸気の大部分は還流冷却器で凝縮され、回収塔へ戻る。これに対して、脱離された循環ガスはコールドトラップ、およびガスホルダーを通して吸収塔へ戻る。循環ガスに同伴する低沸点の分解生成物とフロロカーボン蒸気はコールドトラップで除去されるので、吸収塔へ戻る循環ガスは乾いた状態になっている。回収塔、蒸発用スチル、還流冷却器、およびコールドトラップから構成されている。回収塔の大きさは 580 cc (43 mm ϕ × 400 mm h) で、その中にはマクマホン充填物が 118 g 装填されている。蒸発用スチルは大きさが 1 ℓ (102 mm ϕ × 130 mm h) で、その外側には 500 W のマントルヒーターが取付けられている。還流冷却器の構造は二重円筒型で、内側および外側の伝熱面の大きさは、それぞれ 27 mm ϕ × 100 mm h, 37 mm ϕ × 100 mm h である。コールドトラップの構造も二重円筒型で、内側および外側の伝熱面の大きさは、それぞれ 27 mm ϕ × 200 mm h, 43 mm ϕ × 200 mm h である。冷媒にはドライアイス-メタノールを用いた。

(4) フロロカーボン循環部

蒸発用スチルを経由してくるフロロカーบอนをフロロカーボン冷却器で冷却し、これを循環ポンプで吸収塔に再び送り込む部分であり、フロロカーボン冷却器と循環ポンプとから構成されている。フロロカーボン冷却器は蛇管方式の熱交換器であり、パイプの大きさは 10 mm ϕ × 300 mm ℓ, 伝熱面積は 100 cm² である。循環ポンプは金属製のダイヤフラム方式のもので、吐出圧と流量はそれぞれ 11 kg/cm², 2.5 ℓ/h である。

(5) 真空排気部

装置全体を真空排気する部分で、真空排気用のポンプとコールドトラップとから構成されている。真空ポンプには排気速度が 150 ℓ/min の油回転ポンプと、80 ℓ/sec の油拡散エジェクターポンプを用いた。

3.1.2 照射方法

フロロカーบอนの照射は次の手順に従って行った。

- (1) まず、真空ポンプを用いて装置全体を 1×10^{-2} Torr に真空排気した後、脱気済みのフロロカーボン 6.41 kg を装置へ充填した。
- (2) つぎに、照射容器、吸収塔、還流冷却器、フロロカーボン冷却器、およびコールドトラップをそれぞれ所定の温度に冷却した。つづいて所定量の循環ガスを装置へ充填した後、循環ポンプを起動させ、フロロカーบอนの循環を図りながら吸収塔で循環ガスをフロロカーボンに吸収させた。フロロカーบอนの循環流量は 2 ℓ/h にした。
- (3) つづいて、蒸発用スチルを 25 °C に加熱して、回収塔を全還流状態にした。
- (4) 還流状態に到達した後、⁶⁰Co 線源による照射を開始した。照射は線量率が 5.7×10^5 rad/h, 温度が -30 °C の下で、連続 50 時間行った。照射時の圧力は 0.9 atm 以下に維持した。

- (5) 一定時間毎に循環フロロカーボンの一部をバルブ SV₄ より、25 時間後と 50 時間後にコールドトラップ捕集液をバルブ SV₃ より、それぞれサンプリングし、その分析を行った。
- (6) 照射終了後、フロロカーボンを装置外へ取り出した。

3.1.3 線量の算定

本照射試験では、⁶⁰Co 照射セル内に設置された照射容器の中のフロロカーボンだけが照射を受ける。また、照射容器は Fig. 37 に示すように恒温槽内に設置され、照射時には、-30℃に冷却される。それゆえ、フロロカーボンの吸収線量を鉄線量計で直接測定することは不可能である。そこでフロロカーボン全体の平均吸収線量 D は、恒温槽内の冷媒温度が 20℃のときに、鉄線量計²⁰⁾により照射容器の位置で実測した照射線量率 X ($= 6.9 \times 10^5 \text{ R/h}$) に、次の補正を行って求めた。

$$D = X \cdot f_1 \cdot f_2 \cdot f_3 \cdot t$$

$$= X \cdot (e^{-\mu_2 x} / e^{-\mu_1 x}) \cdot (0.869 \cdot m\mu_f / m\mu_a) \cdot (W_1 / W_2) \cdot t \quad (28)$$

ここで、 f_1 は恒温槽の冷媒温度の違いによる冷媒の吸収係数に対する補正であり、 f_2 は照射線量から吸収線量への換算係数であり、 f_3 は γ 線照射を受けないフロロカーボンによる希釈に対する補正である。 μ_1 、 μ_2 はそれぞれ 20、-30℃における冷媒の線吸収係数で、 x は冷媒の厚さを表わす。 $m\mu_a$ 、 $m\mu_f$ はそれぞれ、空気とフロロカーボン (CCl_3F) の質量エネルギー吸収係数で、 W_1 、 W_2 はそれぞれ、照射を受けたフロロカーボン量と全体のフロロカーボン量 (仕込量) を表わす。 t は照射時間である。

各係数は次のとおりである。

$$\mu_1 = 0.0835 \text{ cm}^{-1}, \mu_2 = 0.0850 \text{ cm}^{-1} \quad (22), \quad x = 5 \text{ cm}$$

$$m\mu_f / m\mu_a = 0.480 / 0.499 \quad (22)$$

$$W_1 = 3.03 \text{ kg}, W_2 = 6.41 \text{ kg}$$

したがって、各補正係数は次のようになる。

$$f_1 = 0.992, f_2 = 0.836, f_3 = 0.473$$

結局、フロロカーボンの全吸収線量 D_f は、50 時間の照射試験で $1.34 \times 10^7 \text{ rad}$ となる。

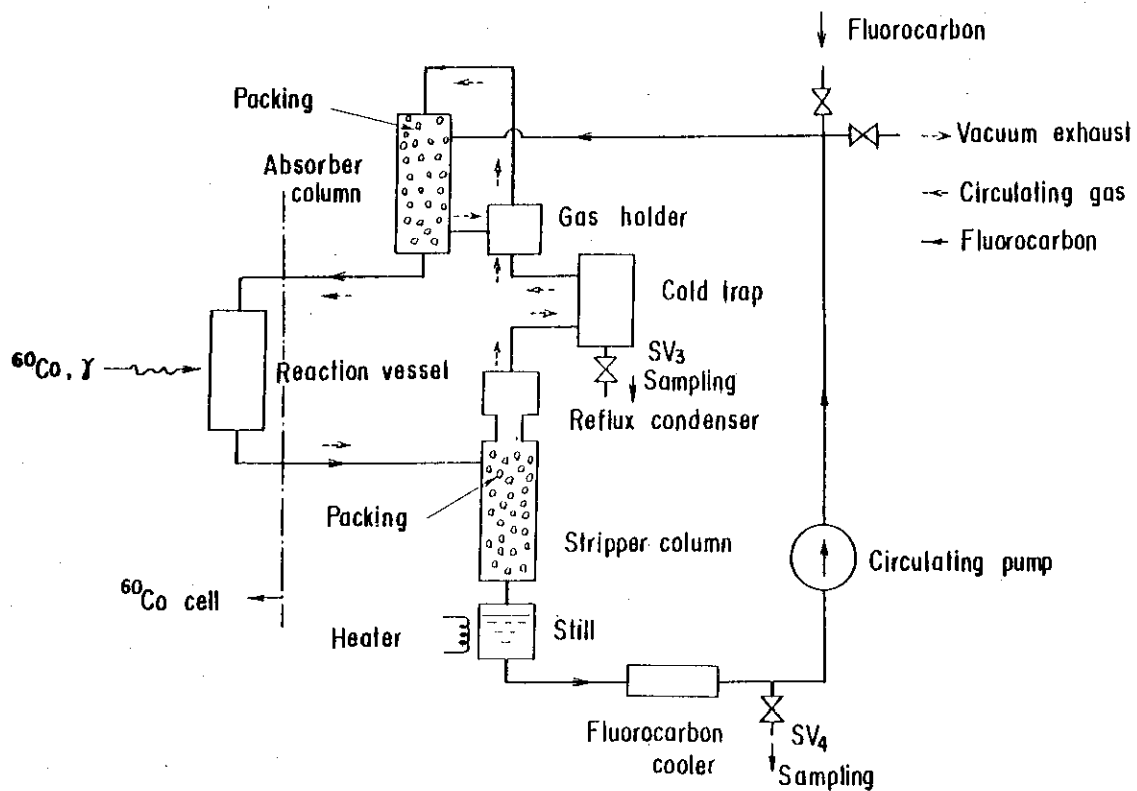
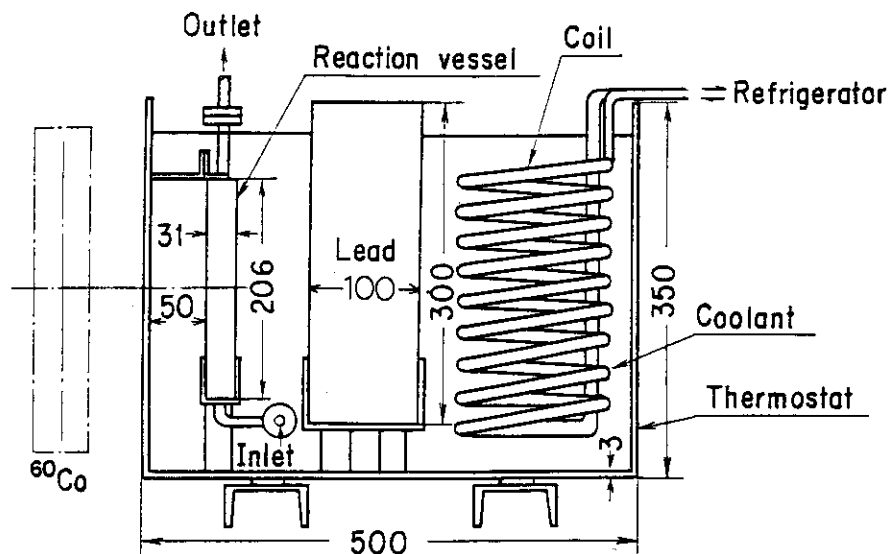


Fig. 36 Flow sheet of fluorocarbon and circulating gas during irradiation.



Dimension : mm

Fig. 37 Arrangement of reaction vessel in thermostat.

3.2 試験結果と考察

3.2.1 分解特性試験

フロロカーボン照射装置を用いて、 CCl_3F の流通式照射系における分解特性を調べた。照射に伴う循環フロロカーボン、およびコールドトラップ捕集液の組成変化をTable 11 に示す。

この表から明らかなように、 CCl_3F より沸点の低い CCl_2F_2 は循環フロロカーボン中に含まれていない。これは CCl_2F_2 が回収塔で完全にストリッピングされたためと思われる。これに対して、高沸点成分は大部分、循環フロロカーボン中に蓄積されている。一方、ハロゲン成分は回収塔でかなりストリッピングされるが、その中の Cl^- は F^- に比べて多目に循環フロロカーボン中に残っている。ストリッピングされたこれらの各成分はコールドトラップで捕集される。分解生成物の中で、 CCl_2F_2 とハロゲン成分が最も多くトラップされている。

本試験結果のうち、循環フロロカーボンの分析結果のみを基にして求めた、吸収線量に対する CCl_3F の分解率とフロン系化合物の収率の変化を、それぞれFig. 38 と Fig. 39 に示す。 CCl_3F の分解率とフロン系化合物の収率は、いずれも吸収線量に比例して増大する。

つぎに、循環フロロカーボン、およびコールドトラップ捕集液中の各分解生成物の量をTable 12 に示す。これらの量を求めるに当たっては、循環フロロカーボンの量とコールドトラップ捕集液の量、ならびにそれらの分析値が正確に測定されていることが必要である。しかしながら実際には、サンプリングによるフロロカーボン量の減少、および分析用試料と循環フロロカーボンの組成上の不均一性等の問題があるため、正確な測定はかなり困難である。そこで、循環フロロカーボンの量とコールドトラップ捕集液の量としては、いずれも照射終了時の値を採り、また循環フロロカーボンの分析値は照射終了時の試料がその平均組成を示すものとした。この表から明らかなように、ハロゲン化物イオンについては、 Cl^- は42%、 F^- は83%が回収塔でストリッピングされている。

Table 12 から求めた単位吸収線量当たりの CCl_3F の分解率、およびハロゲン化物イオンとフロン系化合物の収率をTable 13 に示す。1 Mrad 当たりの CCl_3F の分解率（エネルギー分解率）は0.0246 mol %であり、これは $G=2.9$ に相当する。Table 13 には、比較のため、本試験と同一照射条件の下で行ったアンフル規模の試験結果を合わせて掲げた。流通式照射試験で得られたG値はアンフル規模のその1.8倍になっている。一方、本照射試験で得られたフロン系化合物の生成の割合をアンフル規模試験でのそれと合わせてTable 14 に示す。流通式照射試験では、 $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$ が増大し、逆に CCl_2F_2 が減少している。

このように流通式とアンフル規模の両試験結果に違いが見受けられるが、その原因としては循環フロロカーボン中に含まれているハロゲン成分のストリッピングによる除去、および装置構成材料との反応が考えられる。即ち、本照射系では循環フロロカーボン中のハロゲン成分が連続的に除去されるので、 CCl_3F の照射によって生じた一次ラジカル $\text{CCl}_2\text{F}\cdot$ とハロゲンラジカルの再結合が減少する。その結果、 $\text{CCl}_2\text{F}\cdot$ 同士の反応が増大し、且つ、 CCl_3F の分解も促進される。さらに本照射装置では、その材料に金属を使用しているので、 CCl_3F の分解によって生じたハロゲンラジカルが金属との接触により不活性化し、その結果、 $\text{CCl}_2\text{F}\cdot$ 同士の反応と CCl_3F の分解が増大したものと思われる。

3.2.2 不純物試験

再処理廃ガスと同じ組成の不純物を反応系に添加し、 CCl_3F の分解に及ぼす不純物の影響を調べた。不純物としては、Air (99.9%), CH_4 (0.1%) を循環ガスに、 I_2 ($12 \mu\text{g/g}$) を CCl_3F にそれぞれ添加した。照射は分解特性試験と同一条件の下で行った。照射に伴う循環フロロカーボン、およびコールドトラップ捕集液の組成変化を Table 15 に示す。

Table 11 と Table 15 の比較から明らかなように、不純物を添加することにより、コールドトラップ捕集液中のハロゲン化物イオン濃度は F^- だけが増大し、循環フロロカーボン中のハロゲン化物イオン濃度は F^- 、 Cl^- とともに増大している。全体としてのハロゲン化物イオンの生成量はかなり増大している。不純物を添加することによりハロゲン化物イオンの生成量が増大することは、アンプル規模の照射試験でも確認されている。なお、本試験結果によると、循環フロロカーボン中に CCl_2F_2 が多少認められ、且つ、コールドトラップ捕集液中に高沸点成分の減少が見受けられるが、これは不純物の添加による影響ではなく、むしろ、蒸発用スチルの加熱が充分でなかったために生じたストリッピング効果の不足によるものと思われる。

吸収線量に対する CCl_3F の分解率とフロン系化合物の収率の変化を、それぞれ Fig. 40 と Fig. 41 に示す。 CCl_3F の分解率とフロン系化合物の収率は、いずれも吸収線量に比例して増大する。

つぎに、照射終了時における分解生成物の全量を算出した。その結果を Table 12 に示す。この表から明らかなように、不純物の添加により、ハロゲン化物イオンの生成量は著しく増大する。

Table 12 から求めた単位吸収線量当たりの CCl_3F の分解率、および各分解生成物の収率を Table 13 に示す。1 Mrad 当たりの CCl_3F の分解率 (エネルギー分解率) は $0.0248 \text{ mol} \%$ であり、これは $G = 2.6$ に相当する。これは不純物を添加しない分解特性試験の G 値 (2.9) とほぼ同じである。

3.2.3 材質試験

(1) テストピース

種々のテストピースをあらかじめ反応系に挿入しておき、照射に伴うテストピースの材質変化について調べた。テストピースとしては SUS-304 ($20.3 \times 11 \times 2 \text{ mm}$)、SUS-309 ($20 \times 10.2 \times 2.1 \text{ mm}$)、SUS-316 ($20.1 \times 9.8 \times 1.4 \text{ mm}$)、20 Cr - 25 Ni 合金 ($19.7 \times 9.3 \times 3.1 \text{ mm}$)、ハステロイ X ($20.3 \times 10.4 \times 2 \text{ mm}$)、およびインコネル 600 ($19.6 \times 10.3 \times 2.1 \text{ mm}$) の 6 種類を採りあげた。これらのテストピースはハロゲン成分が脱離してくる回収塔上部に置いた。照射試験が終了した後、テストピースを取出し、その腐蝕性、光沢変化、重量変化を調べた。試験時間は 436 h で、そのうちフロンの照射時間は 101 h である。試験結果を Table 16 に示す。いずれのテストピースにも、顕著な変化は認められなかった。

(2) 解体検査

照射試験終了後、装置を解体し、各単体機器、充填物、ガスケット等の腐蝕性、ならびに付着物の有無を調べた。まず腐蝕性に関しては、SUS-304 (各単体機器の構成材料) と SUS-316 (マクマホン充填物) には全く変化が認められなかった。一方、アンプル規模での材質試験で問題となった Cu と Al については、フランジ用のパッキングとして使用した限りにおいては全く変化は認められなかった。

つぎに、付着物に関しては、回収塔上部 (Photo. 1) と還流冷却器 (Photo. 2) に CCl_3F の分解生成物の中で高沸点成分と思われる白色の粉末が認められた。これはガスホルダーの胴部にも極く僅かに付着していた。また吸収塔上部 (Photo. 3) と還流冷却器下部には、緑色の付着物 (銅錆) が認められた。これは特に銅パッキンの付近に多量に蓄積していた。さらに、マクマホン充填物を洗浄したところ、緑色の液が得られた。これらの付着物は 10^7 rad オーダの照射を受けて生成したものと思われる。

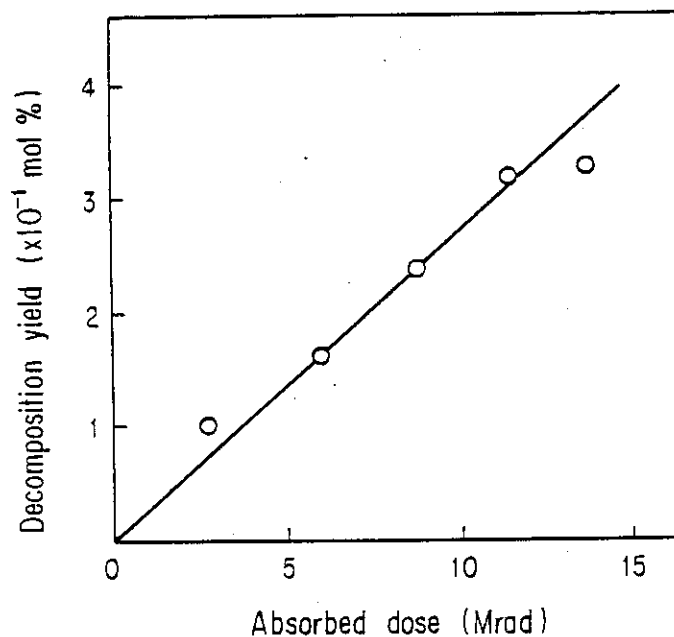


Fig. 38 Variation of decomposition yield of CCl_3F with absorbed dose (Decomposition test). Dose rate : 5.7×10^5 rad/h, Temperature : -30°C , Circulating gas : N_2 .

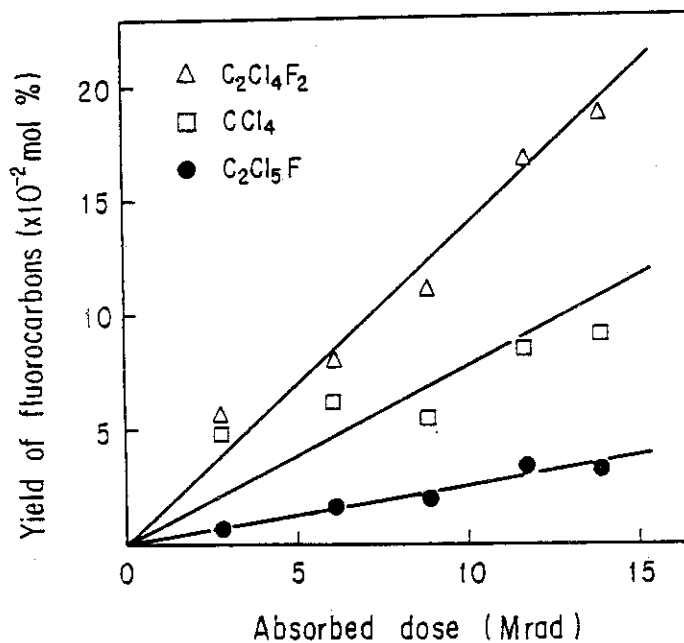


Fig. 39 Variation of yield of fluorocarbons with absorbed dose (Decomposition test). Dose rate : 5.7×10^5 rad/h, Temperature : -30°C , Circulating gas : N_2 .

Table 11 Compositions of degradation products in circulating fluorocarbon and liquid collected in cold trap (Decomposition test). Dose rate : 5.7×10^5 rad/h, Temperature : -30°C , Circulating gas : N_2 .

Sample	Circulating fluorocarbon	Cold trap	
Time (h)	50	25	50
Yield of halogen ion ($\mu\text{g/g}$)			
F^-	1.27	1950	1650
Cl^-	34.1	8300	7650
Yield of fluorocarbon (mol%)			
U_1 (unknown)	0	0.226	0.147
CCl_2F_2	0	6.41	6.76
U_2 (unknown)	0	0.026	0.034
CCl_4	0.091	0.036	0.042
$\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$	0.187	0.013	0.025
$\text{C}_2\text{Cl}_5\text{F}$	0.033	0.008	0.017
Total	0.311	6.72	7.02

Table 12 Amounts of degradation products in circulating fluorocarbon and liquid collected in cold trap. Dose rate : 5.7×10^5 rad/h, Temperature : -30°C , Irradiation time : 50 h, Circulating gas : N_2 , CCl_3F : 6.41 kg.

	Decomposition test		Impurities test	
	Circulating fluorocarbon	Cold trap	Circulating fluorocarbon	Cold trap
Amount of halogen ion (g)				
F^-	0.010	0.0475	0.073	0.157
Cl^-	0.293	0.216	1.79	0.228
Amount of fluorocarbon (mol)				
U_1	0	0.00036	0	0.00087
CCl_2F_2	0	0.0125	0.0196	0.00679
U_2	0	0.00006	0	0.00035
CCl_4	0.0418	0.00008	0.0537	0.00002
$\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$	0.0854	0.00003	0.0595	0.00001
$\text{C}_2\text{Cl}_5\text{F}$	0.0152	0.00002	0.0163	0

Table 13 Comparison of energy decomposition, G-value and energy yields in flow system with those in ampoule scale.
Dose rate : 5.7×10^5 rad/h, Temperature : -30°C .

	Flow system		Ampoule scale
	Decomposition test	Impurities test	
Energy decomposition (mol%/Mrad)			
CCl_2F	0.0246 (G=2.9)	0.0248 (G=2.6)	0.0150 (G=1.6)
Energy yield ($\mu\text{g/g} \cdot \text{Mrad}$)			
F^-	0.66	2.7	2.8
Cl^-	5.8	23.2	27.5
Energy yield (mol%/Mrad)			
U_1	0.00006	0.00014	0
CCl_2F_2	0.00197	0.00419	0.00235
U_2	0.00001	0.00006	0.00010
CCl_4	0.00660	0.00847	0.00410
$\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$	0.0135	0.00936	0.00705
$\text{C}_2\text{Cl}_5\text{F}$	0.00241	0.00256	0.00106
$\text{C}_3\text{Cl}_5\text{F}_3$	0	0	0.00011

Table 14 Comparison of formation ratio of degradation products in flow system with those in ampoule scale.

Degradation product	Formation ratio (%)	
	Flow system	Ampoule scale
CCl_2F_2	8	14
CCl_4	27	29
$\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$	55	49
$\text{C}_2\text{Cl}_5\text{F}$	10	7
$\text{C}_3\text{Cl}_5\text{F}_3$	0	1

Table 15 Compositions of degradation products in circulating fluorocarbon and liquid collected in cold trap. (Impurities test).
Dose rate : 5.7×10^5 rad/h, Temperature : -30°C , Impurities added : Gaseous - Air (99.9 %) + CH_4 (0.1 %), Solid - I_2 (12 $\mu\text{g/g}$ CCl_3F).

Sample	Circulating fluorocarbon	Cold trap	
Time (h)	50	25	50
Yield of halogen ion ($\mu\text{g/g}$)			
F^-	9.59	5270	6000
Cl^-	263	7620	8640
Yield of fluorocarbon (mol%)			
U_1	0	0.821	0.034
CCl_2F_2	0.043	2.90	3.81
U_2	0	0	0.346
CCl_4	0.118	0	0.016
$\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$	0.130	0	0.009
$\text{C}_2\text{Cl}_5\text{F}$	0.036	0	0
Total	0.327	3.72	4.21

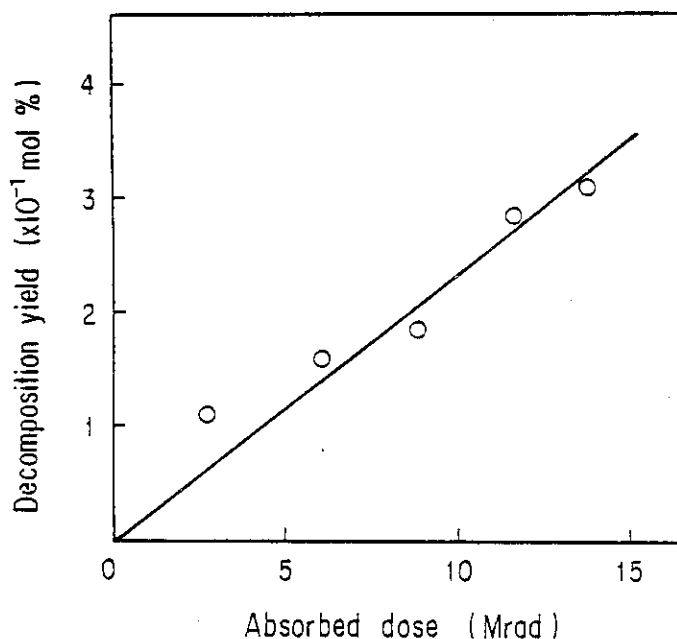


Fig. 40 Variation of decomposition yield of CCl_3F with absorbed dose (Impurities test). Dose rate : 5.7×10^5 rad/h, Temperature : -30°C , Impurities added : Gaseous - Air (99.9 %) + CH_4 (0.1 %), Solid - I_2 ($12 \mu\text{g/g}$ CCl_3F).

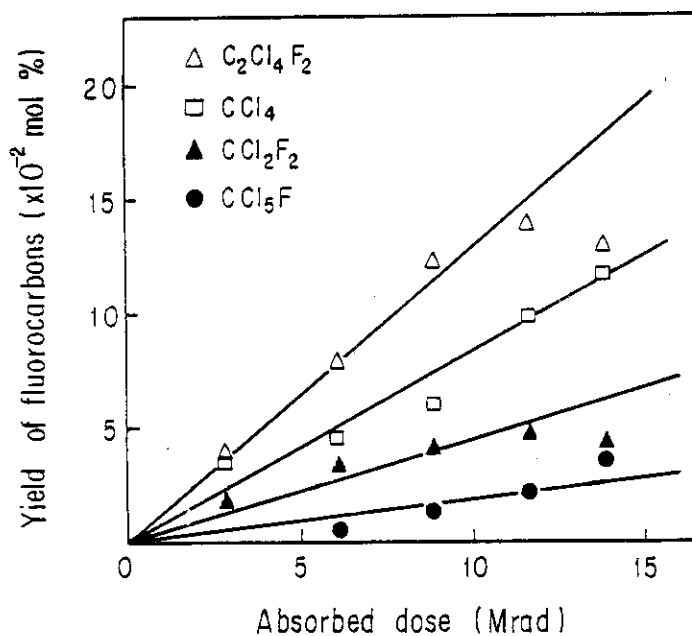


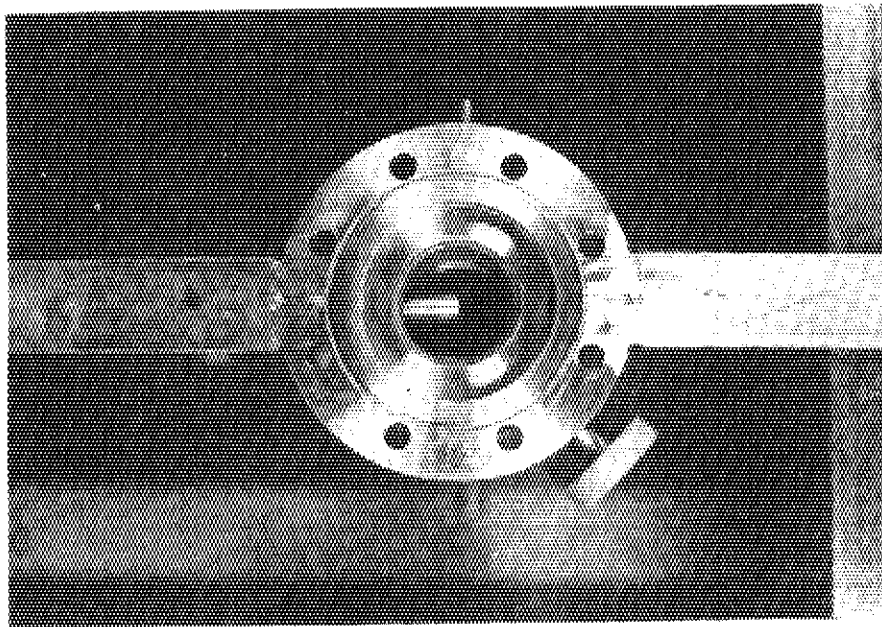
Fig. 41 Variation of yield of fluorocarbons with absorbed dose (Impurities test). Dose rate : 5.7×10^5 rad/h, Temperature : -30°C , Impurities added : Gaseous - Air (99.9 %) + CH_4 (0.1 %), Solid - I_2 ($12 \mu\text{g/g}$ CCl_3F).

Table 16 Material test on test pieces. Testing time : 436 h,
Irradiation time : 101 h (Dose rate : 5.7×10^5 rad/h).

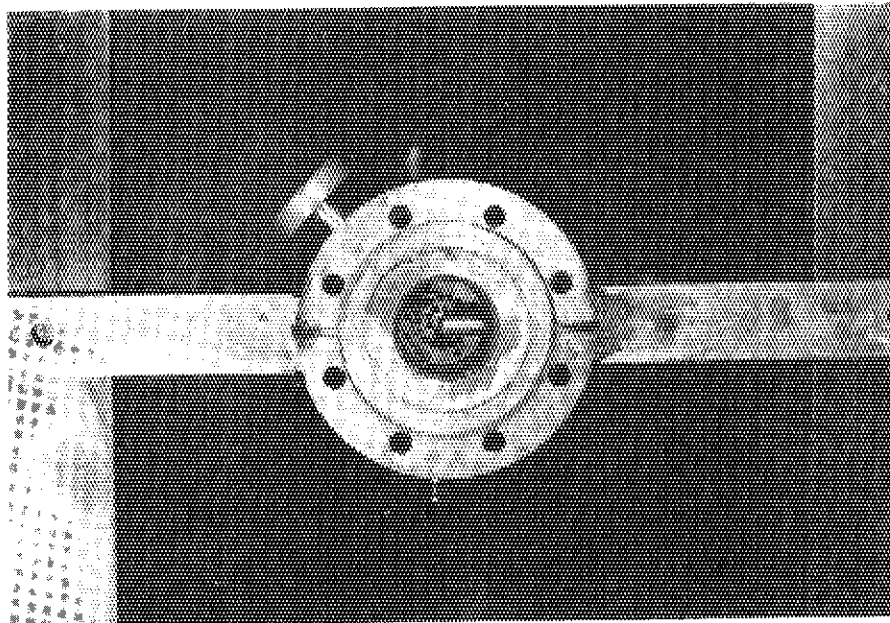
	Material					
	SUS -316	SUS -309	SUS -304	20Cr -25Ni	Hastelloy -X	Inconel -600
Weight of piece (g)						
W ₁ (before irradi.)	3.7776	3.1970	2.1433	4.2580	3.3694	3.3561
W ₂ (after irradi.)	3.7776	3.1969	2.1436	4.2585	3.3699	3.3565
W ₂ - W ₁	0.0000	-0.0001	+0.0003	+0.0005	+0.0005	+0.0004
Metallic luster	+	+	+	+	+	+
Corrosion	-	-	-	-	-	-

+ : no change in metallic luster

- : no corrosion

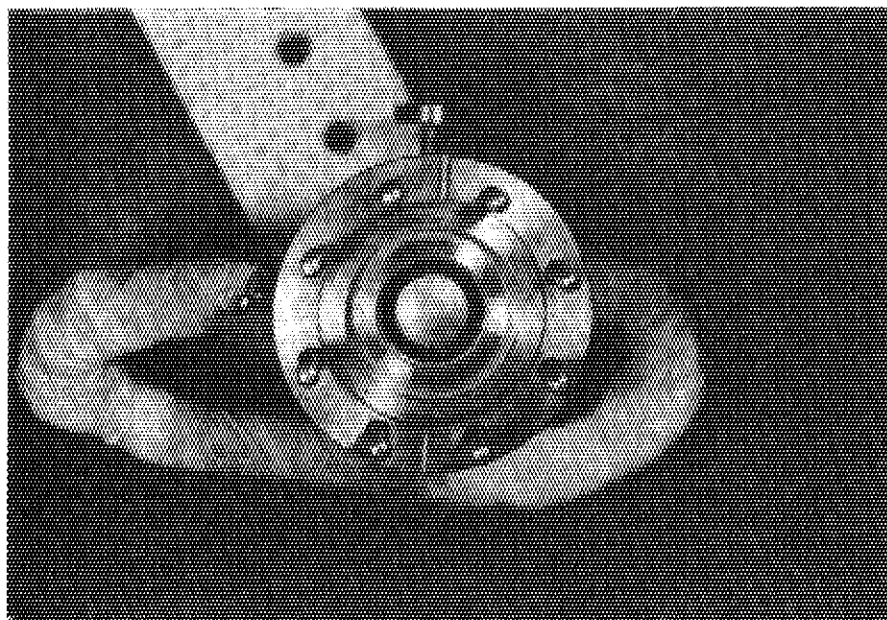


Before test

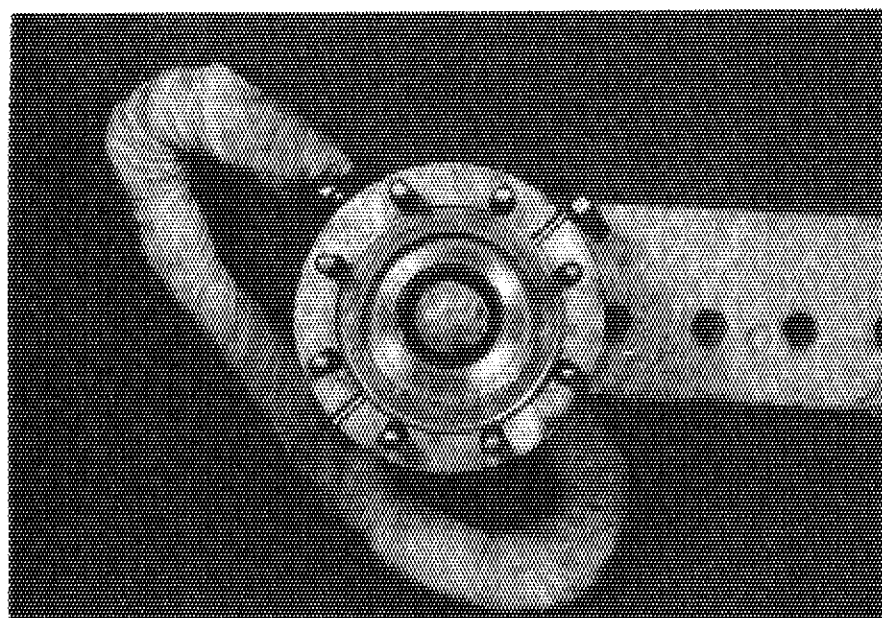


After test

Photo. 1 Material test on stripper column.

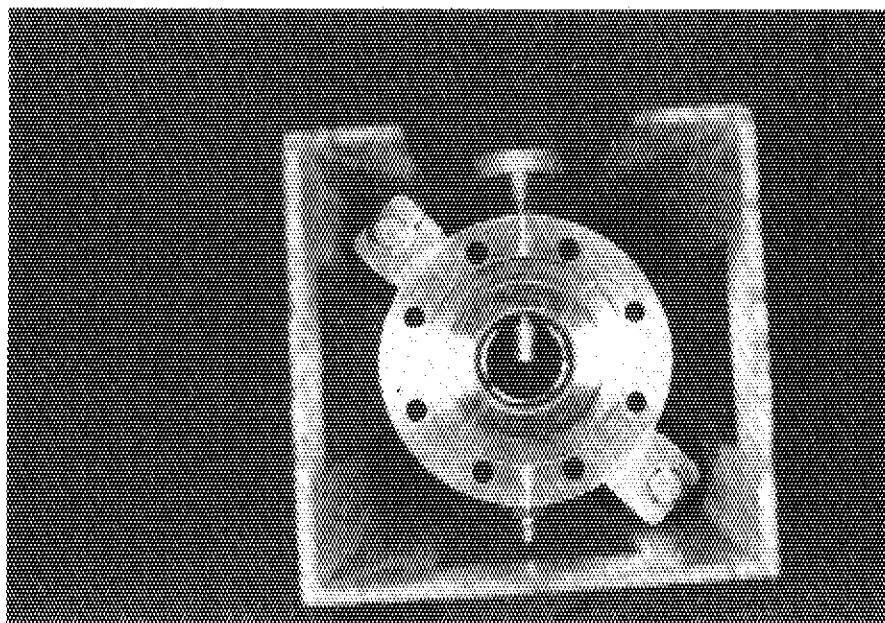


Before test

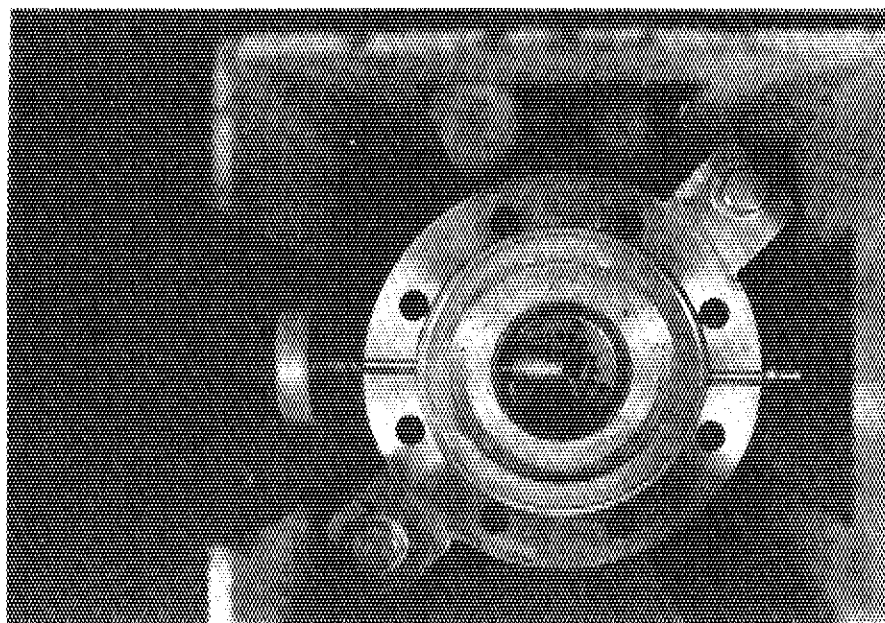


After test

Photo. 2 Material test on reflux condenser.



Before test



After test

Photo. 3 Material test on absorber column.

4. ^{85}Kr 線源による CCl_3F の回分式照射試験

^{60}Co 線源による CCl_3F の照射試験結果によると、アンブル規模の試験結果と流通式のそれとの間には、 CCl_3F の分解特性にかなりの相違が認められた。しかし、その相違は流通式照射試験では分解生成物の連続的な除去に伴って分解が促進されるために起こると考えられ、アンブル規模の試験結果は、流通式の試験結果を考慮するための基礎として重要であることが分った。それゆえ、実際の ^{85}Kr 回収プラントと類似した流通式フロロカーボン照射装置を用いた試験に先だち、回分式照射試験により ^{85}Kr 線源によるフロロカーボンの放射線損傷に関する基礎データを採る必要がある。

そこで、回分式のフロロカーボン照射装置を用いて、 ^{85}Kr 線源による CCl_3F の照射試験を行い、主として、吸収線量と CCl_3F の分解率との関係について検討した。さらに、線源の違いによる CCl_3F の放射線損傷の相違を調べるため、 ^{85}Kr 線源による回分式照射試験の結果と ^{60}Co 線源によるアンブル規模のそれとの比較を行った。 CCl_3F の照射試験に当たっては、あらかじめ、 β 線用の蛍光ガラス線量計を用いて CCl_3F の吸収線量率の測定を行い、それを基にして、吸収線量に対する CCl_3F の分解特性を調べた。

4.1 実験方法

4.1.1 ^{85}Kr 線源

^{85}Kr は半減期が10.76年で、0.672 MeV (99.6%)の β 線の他に、0.15 MeV (0.4%)の β 線と0.514 MeV (0.4%)の γ 線を放出する³⁴⁾。線量計への寄与は0.672 MeVの β 線だけを考慮すれば充分である。本実験に使用した ^{85}Kr 線源の量は282 Ciであり、その体積は7.8 ℓ (24℃, 1 atm)である。質量分析計を用いて測定した、 ^{85}Kr 線源のガス組成をTable 17に示す。線源ガス中の ^{85}Kr 濃度は2.66% (残りは非放射性的のKr同位体)であり、これは39.4 mCi/cc STPの放射能濃度に相当する^{35), 36)}。

4.1.2 回分式フロロカーボン照射装置

^{85}Kr 線源によるフロロカーボンの照射に用いた装置は、前述の ^{60}Co 線源による流通式照射試験に使用した装置を改造したものであり、回分式照射試験はもとより流通式照射試験もできるようになっている。装置全体のフローシートをFig. 42に示す。本照射装置は線源貯蔵部、照射反応部、および真空排気部から成り立っており、その主要部は大きさが2.8×1.4×1.7 mのグローブボックスの中に納められている。

(1) 線源貯蔵部

^{85}Kr 線源を貯蔵する部分であり、貯蔵容器、および ^{85}Kr 線源回収用のソーブションポンプから構成されている。貯蔵容器の内容積は4.8 ℓ (140 mmφ×900 mmh)である。ソーブションポンプは大きさが114 mmφ×356 mmhのカラムに加熱用のヒーターを取付けたもので、その中に

はモレキュラーシーブス 5A が 2 kg 充填されている。ポンプの到達真空度は 1×10^{-3} Torr である。

(2) 照射反応部

^{85}Kr 線源をフロロカーボンに飽和溶解させることにより照射を行い、照射終了後、フロロカーボン中の溶存 ^{85}Kr を脱離回収する部分である。照射容器、ベローズポンプ、脱離容器、還流冷却器、アルカリトラップ、コールドトラップ、および放射線測定器から構成されている。

照射容器は流通式照射試験用のガスホルダーを転用したものであり、内容積は 1.6ℓ ($114 \text{ mm } \phi \times 160 \text{ mmh}$) で、その中には ^{85}Kr 線源の溶解促進を図るため、発泡体が内蔵されている。容器の外側にはジャケットを設け、照射時にはこれに冷媒を流してフロロカーボンの温度を一定に維持した。ベローズポンプは ^{85}Kr 線源の溶解促進用のもので、吐出圧と流量はそれぞれ 2 kg/cm^2 , $5 \ell/\text{min}$ である。

脱離容器は内容積が 2.1ℓ ($165 \text{ mm } \phi \times 100 \text{ mmh}$) である。溶存 ^{85}Kr の脱離を促進するため、付属品としてマグネチックスターを備えている。還流冷却器は、 ^{85}Kr 線源の回収の際、フロロカーボン蒸気を脱離容器へ凝縮還流するためのものである。構造は二重円筒型 ($r_1 = 20 \text{ mm}$, $r_2 = 23 \text{ mm}$, $h = 500 \text{ mm}$) で、内容積は 275 cc である。冷媒にはドライアイス-メタノールを使用した。アルカリトラップは ^{85}Kr 線源の回収の際、同伴されてくるハロゲン成分を吸収するためのもので、内容積は 960 cc ($118 \text{ mm } \phi \times 88 \text{ mmh}$) である。その中には苛性ソーダが 200 g 充填されている。コールドトラップは、 ^{85}Kr 線源の回収の際に同伴されてくるフロロカーボンを捕集するためのもので、内容積は 2.5ℓ ($61 \text{ mm } \phi \times 860 \text{ mmh}$) である。コールドトラップの冷却法としては、液体窒素を恒温槽内に噴霧する乾式法を採用している。

なお、溶存 ^{85}Kr の脱離回収の際には、放射線測定器 NaI シンチレーションカウンターと GM カウンターを用いて、フロロカーボン中の ^{85}Kr 濃度を測定した。前者は高レベル ($3 \times 10^{-1} \sim 3 \times 10^3 \mu\text{Ci/g}$) の測定に、後者は低レベル ($3 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-1} \mu\text{Ci/g}$) の測定に使用した³⁷⁾。

(3) 真空排気部

3.1.1 で述べたとおりである。

4.1.3 照射方法

フロロカーボンの照射は次の手順に従って行った。

- (1) まず、真空ポンプを用いて装置全体を 1×10^{-2} Torr に真空排気した後、脱気済みのフロロカーボン、 1.5 kg を照射容器へ充填した。
- (2) つぎに、照射容器を -30°C に冷却した。つづいてソーブションポンプを加熱し、その中の ^{85}Kr 線源を脱着させた後、ベローズポンプを用いて照射容器に充填した。照射に当たっては、初めの 2 分間、ベローズポンプを用いて ^{85}Kr 線源の溶解促進を図った。照射試験時の圧力は安全性を考慮して、 0.9 atm 以下とした。
- (3) 一定時間毎に、試料の一部をバルブ SV_2 よりサンプリングし、その分析を行った。
- (4) 照射終了後、フロロカーボンを照射容器から脱離容器へ移送し、次いでマグネチックスターでフロロカーボンを攪拌しながら、フロロカーボン中の溶存 ^{85}Kr をアルカリトラップ

とコールドトラップを通してソーブションポンプで回収した。

- (5) 最後に、脱離容器中にフロロカーボン除去容器へ移送し、これに N_2 ガスを吹き込んで、フロロカーボン中の微量の ^{85}Kr を脱離除去した。溶存 ^{85}Kr 濃度が $2 \times 10^{-3} \mu Ci/g$ (許容値) 以下であることを確認した後、フロロカーボン装置外へ取り出した³⁸⁾。

4.1.4 試料の分析

分析用の試料は、まず Fig. 43 に示すようなサンプリング装置を用いて、照射容器内の試料をバルブ SV_2 からサンプラー (5 cc) に採取した。次いで配管に残った試料をフロロカーボン捕集容器に回収した後、サンプラーのみを切り離してグローブボックスの外へ取り出した。つづいて、サンプラーを Fig. 2 に示した分析用器具に接続した後、マイクロシリンジを用いて、サンプラーからガスクロマトグラフ用の試料を採取した。試料をガスクロマトグラフで分析する際には、試料中に含まれる ^{85}Kr がキャリアガス (He) とともに流出するので、活性炭トラップを用いて、これを吸着捕集した。一方、残りの試料を三角フラスコに移してハロゲン成分の吸収を行った。三角フラスコから光度定量用の試料を取り出す際には、あらかじめ試料中に含まれる ^{85}Kr は活性炭トラップで吸着捕集した。

Table 17 Composition of ^{85}Kr sources.

Component gas	Content (Vol %)
Kr	97.611
(^{85}Kr)	(2.66)
H_2	0.040
H_2O	0.026
N_2	1.375
O_2	0.0035
Ar	0.915
CO_2	0.015
Hydrocarbons	0.015

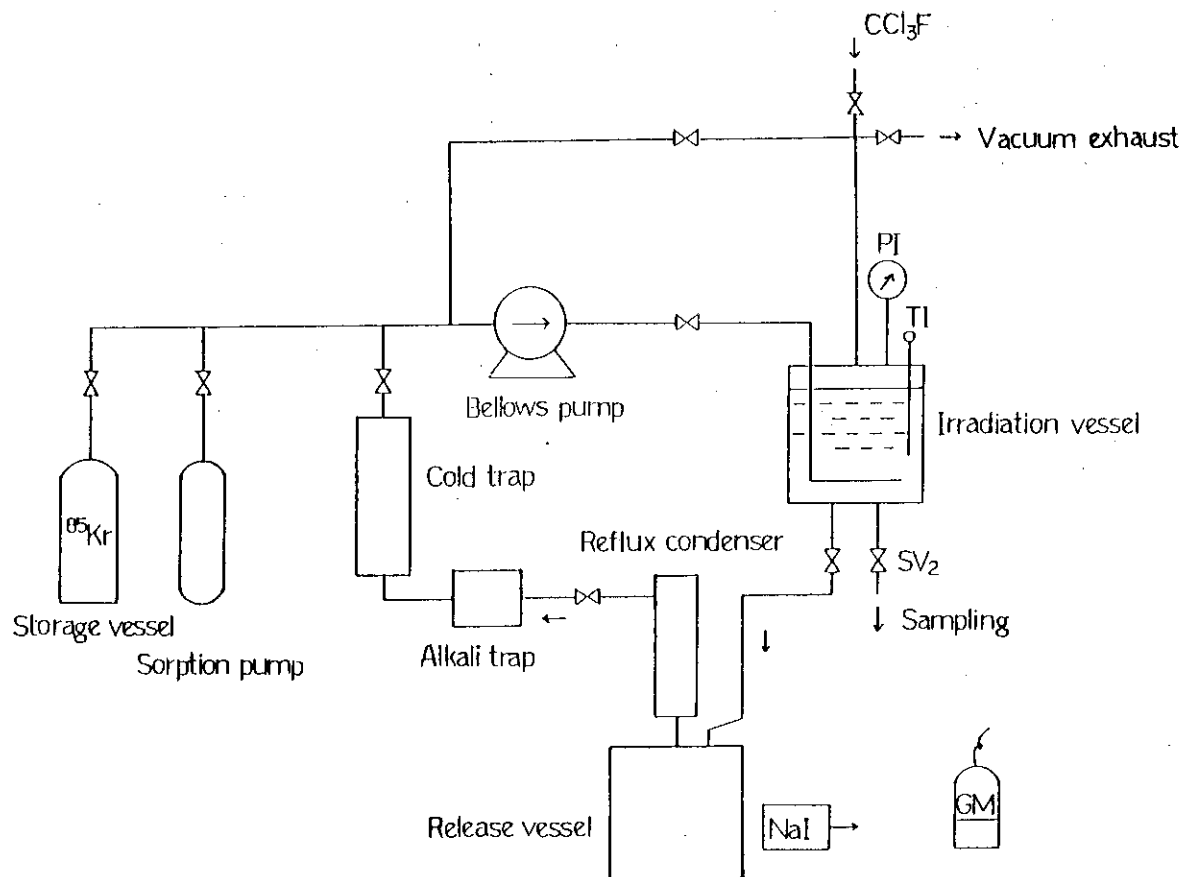


Fig. 42 Flow sheet of batch irradiation of fluorocarbon by ^{85}Kr source.

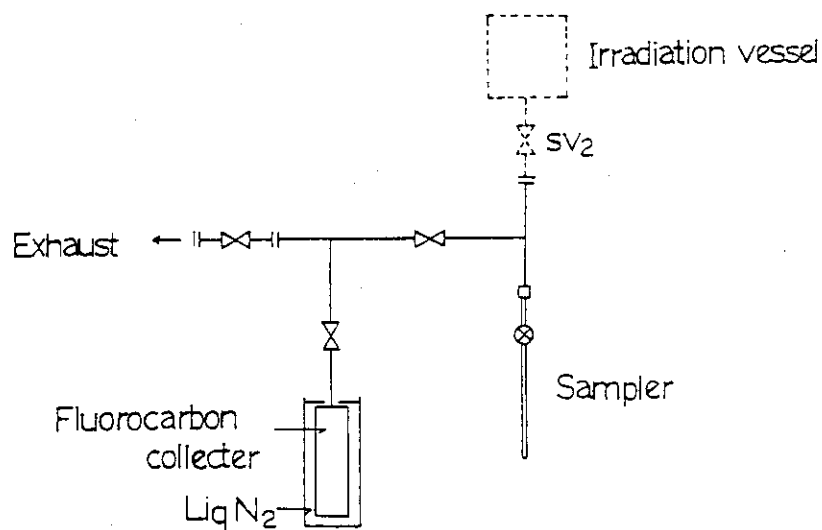


Fig. 43 Sampling apparatus.

4.2 線量測定

4.2.1 蛍光ガラス線量計の検量線の作成

蛍光ガラス線量計を用いて⁸⁵Kr線源によるCCl₃Fの吸収線量を測定するに当たっては、あらかじめ⁶⁰Co, γ 線源を用いて、その検量線の作成を行った。線量計には東芝製の β 線用薄板ガラス(FD-1)線量計を用いた。線量測定には、大きさが8×6 mmで、厚さがそれぞれ0.1, 0.2, 0.4, 0.6 mmの4個の蛍光ガラスを一組として使用した。

⁸⁵Kr線源によるCCl₃Fの照射は-30℃の下で行われるので、蛍光ガラス線量計による線量測定も同じ温度で実施する必要がある。そこで、⁶⁰Co線源による照射も、CCl₃Fを満たした試験管(15 mm ϕ × 150 mmh)の中に線量計を吊り下げて、-30℃の下で行った。恒温槽の冷媒には、30%の塩化カルシウム水溶液を使用した。照射終了後、線量計を石けん水、水、エタノールで順次、洗浄した。次いで、各ガラスの蛍光量を測定し、厚さdと蛍光量J(d)との関係を求めた。蛍光量の測定には東芝製の蛍光測定器FGD-6型を用いた。

CCl₃Fにおける蛍光ガラスの吸収線量D_gは次式で表わされる³⁹⁾。

$$D_g = D_f \cdot \frac{m\bar{S}_g}{m\bar{S}_f} \quad (29)$$

ここで、D_fはCCl₃Fの吸収線量、 $m\bar{S}_g / m\bar{S}_f$ は蛍光ガラスとCCl₃Fとの平均質量阻止能比(=1.060⁴⁰⁾)を表わす。

一方、蛍光ガラスの厚さdが零のときの単位厚さ当たりの蛍光量 $\lim_{d \rightarrow 0} J(d)/d$ (以下、単にQで表わす)と蛍光ガラスの吸収線量D_gとの間には、 $Q = k \cdot D_g$ が成り立つ。ここで、kは蛍光ガラスの単位吸収線量当たりの蛍光量を表わす比例定数である。そこで検量線の作成に当たっては、蛍光ガラスの吸収線量D_gと単位厚さ当たりの蛍光量Qとの関係を求めた。CCl₃F中における蛍光ガラス線量計の検量線をFig. 44に示す。D_gの算出に必要なD_fは、鉄線量計を用いて20℃で実測した照射線量Xに、冷媒温度の違いによる冷媒の吸収係数に対する補正を考慮して、次式より求めた。

$$D_f = X \cdot 0.869 \cdot \frac{m\mu_f}{m\mu_a} \cdot \frac{e^{-\mu_2 x}}{e^{-\mu_1 x}} \quad (30)$$

ここで、 $m\mu_a$, $m\mu_f$ はそれぞれ、空気とCCl₃Fの質量エネルギー吸収係数、 μ_1 , μ_2 はそれぞれ20, -30℃における冷媒の線吸収係数、xは冷媒の厚さを表わす。

4.2.2 CCl₃Fの吸収線量率の測定および推定

本照射試験におけるCCl₃Fの線量測定は次の手順に従って行った。

まず、蛍光ガラス線量計を固定した照射容器の中にCCl₃Fを充填した後、⁸⁵Kr線源をCCl₃Fに飽和溶解させ、40分間照射を行った。照射時の線源ガス圧と温度は、それぞれ295 Torr, -30℃に維持した。照射終了時、直ちにCCl₃F中の溶存⁸⁵Krを脱離回収し、照射容器中の蛍光ガラス線量計を装置外へ取り出し、洗浄を行った。

つぎに、各ガラスの蛍光量を測定した。蛍光ガラスの厚さdと単位厚さ当たりの蛍光量J(d)/dとの関係をFig. 45に示す。この図から、dを零に外挿したときのQを求めると、 $Q = 3,500$

となる。さらに、この値を基にして、Fig. 44 に示す検量線から蛍光ガラスの吸収線量 D_g を求めると、 $D_g = 1.05 \times 10^4 \text{ rad}$ となる。したがって、(29) 式を用いて、 D_g を D_f に換算すると、 $D_f = 9.9 \times 10^3 \text{ rad}$ となる。これを基にして CCl_3F の吸収線量率を求めると、 $I = 1.5 \times 10^4 \text{ rad/h}$ となる。

一方、 CCl_3F 中の溶解⁸⁵Kr から放出される β 線のエネルギーは CCl_3F にほとんどすべて吸収されるため、 CCl_3F の吸収線量率 I は投入電荷法により次式で与えられる³⁹⁾。

$$I = \frac{\alpha \cdot P \cdot C \cdot 3.7 \times 10^{10} \cdot E_{av} \cdot 1.6 \times 10^{-6}}{100 \rho} \quad (\text{rad/sec}) \quad (31)$$

ここで、 α は 1 atm、 -30°C における Kr の CCl_3F に対する溶解度 (cc Kr/cc CCl_3F)、 P は線源ガス圧 (atm)、 C は⁸⁵Kr 線源の放射能濃度 (Ci/cc)、 E_{av} は β 線の平均エネルギー (MeV)、 ρ は CCl_3F の密度 (g/cm^3) を表わす。⁸⁵Kr 線源の β 線の平均エネルギー E_{av} は 0.24 MeV であるから⁴¹⁾、吸収線量率 I は次式で表わされる。

$$I = 5.11 \times 10^5 \cdot \frac{\alpha \cdot P \cdot C}{\rho} \quad (\text{rad/h}) \quad (32)$$

(32) 式を基にして、まず、 CCl_3F の吸収線量率を推定すると、 $I = 1.1 \times 10^4 \text{ rad/h}$ となる。但し、線源ガス圧、および⁸⁵Kr 線源の放射能濃度としては、いずれも本線量測定の実験条件 ($P = 0.388 \text{ atm}$, $C = 39.4 \text{ mCi/cc}$) を使用し、また、Kr の CCl_3F に対する溶解度としては、動燃事業団の実験値⁴²⁾ から求めた外挿値 ($\alpha/\rho = 1.47 \text{ cc Kr/g}$) を使用した。推定線量率は、本実験値 $I = 1.5 \times 10^4 \text{ rad/h}$ と比較的よく一致している。

つぎに、(32) 式を基に推定した照射温度と各種フロロカーボンの吸収線量率との関係を Fig. 46 に示す。但し、線源ガス圧は $P = 1 \text{ atm}$ とし、Kr の各種フロロカーボンに対する溶解度としては、文献値^{42), 8)} を採った。この図から明らかなように、いずれの場合も、吸収線量率は照射温度が低くなるほど、高くなり、線量率は 10^4 rad/h のオーダーである。

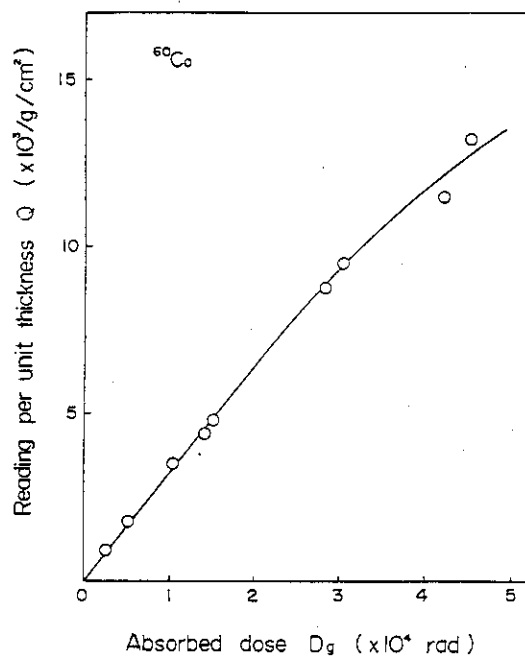


Fig. 44 Calibration curve for fluoroglass dosimeter in CCl_3F .

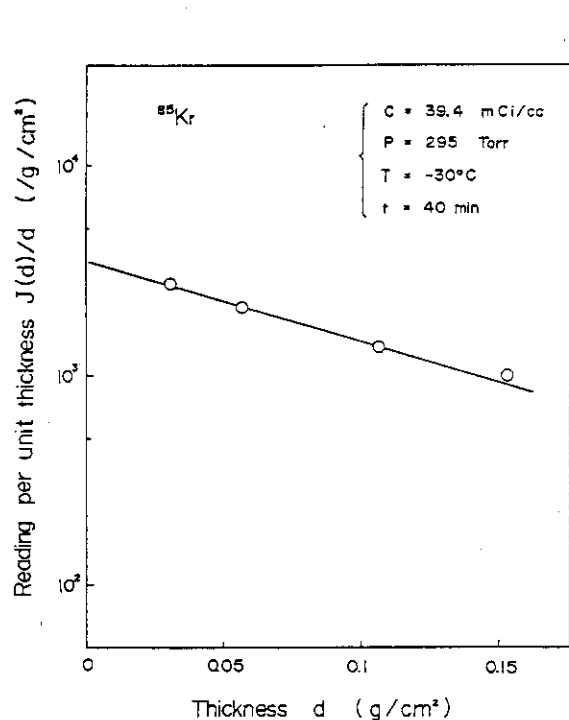


Fig. 45 Relationship between thickness of fluoroglass and fluorescence reading per unit thickness.

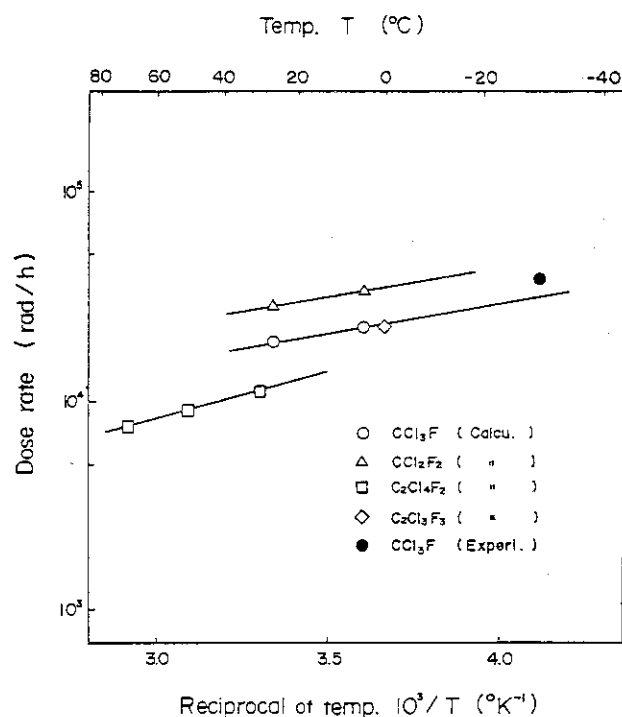


Fig. 46 Relationship between irradiation temperature and absorbed dose rate in various fluorocarbons by ^{85}Kr source. Radioactive concentration : 39.4 mCi/cc, Pressure : 1 atm.

4.3 試験結果と考察

4.3.1 分解特性

^{85}Kr 線源を用いて CCl_3F の回分式照射試験を行い、その分解特性を調べた。照射は50時間行った。照射時には線源ガス圧を592 Torr に、温度を -30°C に維持した。吸収線量に対する CCl_3F の分解率、および各分解生成物の収率の変化を、それぞれ Fig. 47~49 に示す。なお、本照射試験における CCl_3F の吸収線量率 I は、蛍光ガラス線量計による実測値に線源ガス圧の違いを考慮して求めた。その結果、 $I = 3.0 \times 10^4 \text{ rad/h}$ が得られた。これらの図から明らかなように、 CCl_3F の分解率、および各分解生成物の収率は、いずれも吸収線量とともに増大する。1 M rad 当たりの CCl_3F の分解率（エネルギー分解率）ならびに Cl^- と F^- の収率（エネルギー収率）はそれぞれ 0.026 mol % ($G = 3.2$)、 $44 \mu\text{g/g}$ 、 $4.4 \mu\text{g/g}$ である。

4.3.2 アンブル規模の照射試験との比較

本試験結果から求めた、単位吸収線量当たりの CCl_3F の分解率、分解の G 値、および各分解生成物の収率を、本試験と同一条件下で行った前章のアンブル規模照射試験のそれと合わせて Table 18 に示す。

この表から明らかなように、両線源による試験結果は、 CCl_3F のエネルギー分解率に関しては、ほぼ同じ値を示しているが、 G 値に関しては多少、相違が認められる。ハロゲン化物イオンの生成に関しては、 ^{85}Kr 線源による生成量が ^{60}Co 線源によるそれに比べてかなり少なくなっている。この原因の一つとしては ^{85}Kr 線源による照射試験では、装置構成材料にすべて金属を使用したことが考えられる。

一方、フロン系化合物の生成に関しても、各分解生成物のエネルギー収率に、かなりの相違が認められる。Table 18 から求めた各分解生成物の生成の割合を Table 19 に示す。本照射試験では、 $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$ が増大し、逆に CCl_4 が減少している。この原因としては、線源ガス中に含まれている O_2 、 CO_2 等の不純物の影響、ならびに装置構成材料の影響が考えられる。そこで、これらの原因を確認するため、 ^{60}Co 線源を用いてアンブル規模でこれらの影響の有無についてさらに検討を加えた。

まずはじめに、 CCl_3F の分解に及ぼす材質の影響について調べた。ガラス製容器およびステンレス鋼製容器に入れた試料を線量率が $7.4 \times 10^5 \text{ rad/h}$ 、温度が -30°C の下で照射した。吸収線量に対する主生成物 ($\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$ 、 CCl_4) の収率の変化を Fig. 50 に示す。この図から明らかなように、両生成物の収率に関しては、いずれの容器でも、ほぼ、同じ値である。したがって、材質の影響は認められない。

つぎに、 CCl_3F の分解に及ぼす不純物の影響について調べた。実験には線源ガス中に含まれている微量の不純物 O_2 、 CO_2 等を添加した試料を用い、照射は線量率が $7.5 \times 10^5 \text{ rad/h}$ 、温度が -30°C の下で行った。吸収線量に対する主生成物 ($\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$ 、 CCl_4) の収率の変化を Fig. 51 に示す。この図から明らかなように、不純物を添加することにより、 $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$ の収率は増大するが、逆に CCl_4 の収率は減少する。これは CCl_3F の分解により生成したハロゲンラジカルが不純物と反応して消費されるため誘発されたものと思われる。不純物の添加によって $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$

の収率が増大し、 CCl_4 の収率が減少するのは、両線源による試験結果の相違と全く同じ傾向である。したがって、フロン系化合物の生成に関する相違は不純物の影響であると思われる。

結局、 CCl_3F の分解率に関しては、両試験結果の間には相違がほとんど認められないが、G値に関しては多少の相違が認められるのは、 CCl_3F の分解率がほぼ同じであっても、分解生成物の生成の割合が異なるために生じたものである。両線源のLET (^{85}Kr : 21.5, ^{60}Co : 19.7 keV / μ^{43}) がほぼ等しいことから、G値の相違は ^{85}Kr 線源中に含まれている不純物の影響により生じたもので、線源の違いに基づく本質的な相違ではないものと思われる^{44), 45)}。いずれにしても、全体としての CCl_3F の分解率とG値に関して、線源の違いによる影響がさほど認められないことから、 ^{60}Co , γ 線源による試験結果を基にして、 ^{85}Kr , β 線源によるフロロカーボンの放射線損傷に関する試験結果を予測することは、おおむね妥当であることが明らかとなった。

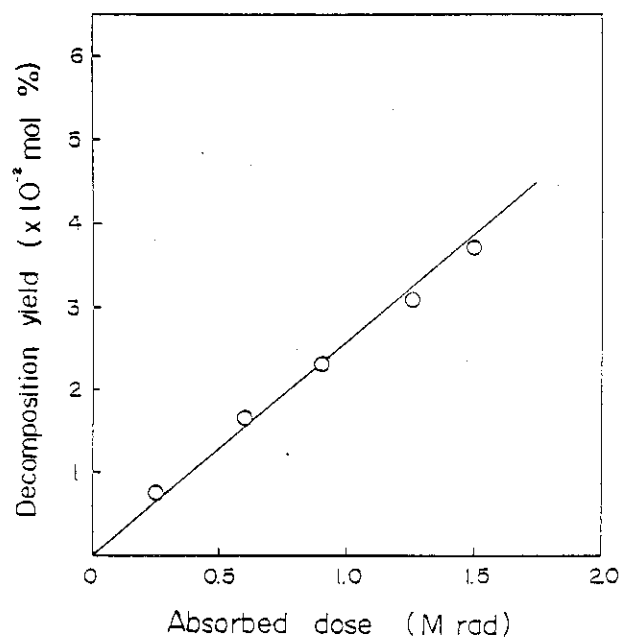


Fig. 47 Variation of decomposition yield of CCl_3F with absorbed dose. Dose rate : 3.0×10^4 rad/h, Temperature : -30°C .

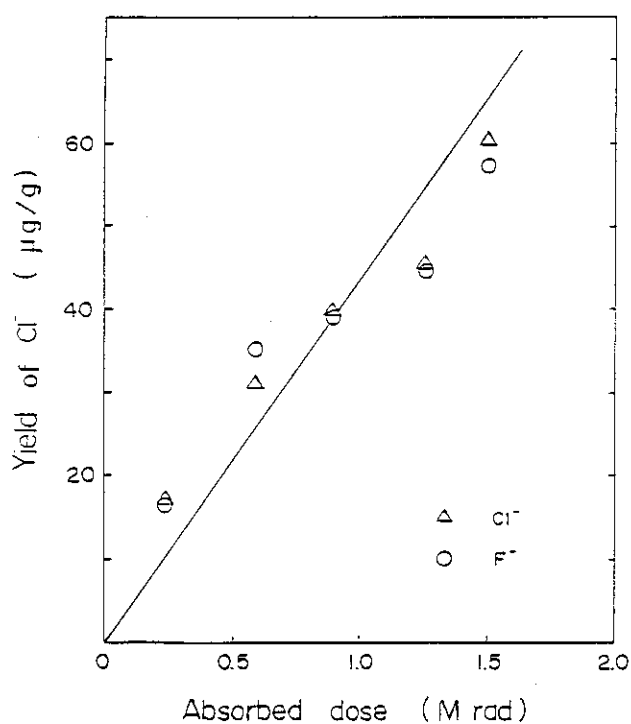


Fig. 48 Variation of yield of halogen ions with absorbed dose. Dose rate : 3.0×10^4 rad/h, Temperature : -30°C .

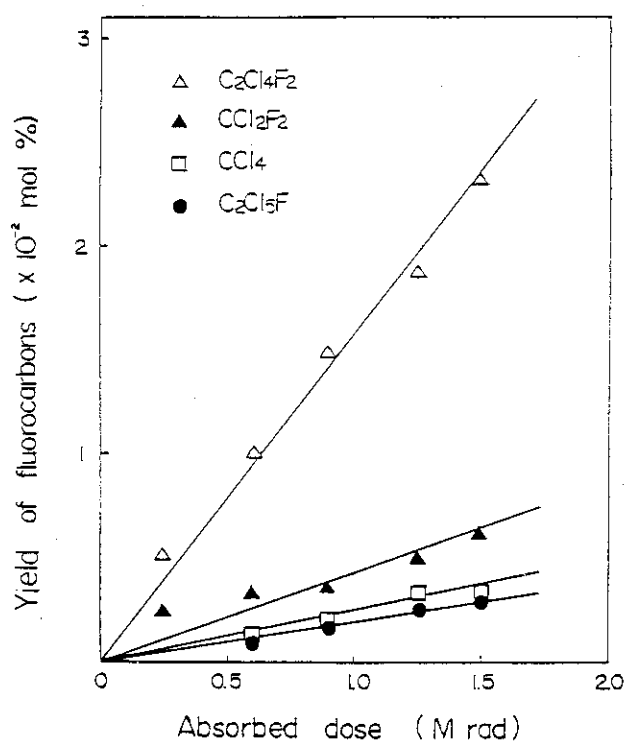


Fig. 49 Variation of yield of fluorocarbons with absorbed dose. Dose rate : 3.0×10^4 rad/h, Temperature : -30°C .

Table 18 Comparison of energy decomposition, G-value and energy yields in ^{85}Kr β -ray irradiation (batch system) with those in ^{60}Co γ -ray irradiation (ampoule scale).
Dose rate : 3.0×10^4 rad/h, Temperature : -30°C .

	^{85}Kr batch system	^{60}Co ampoule scale
Energy decomposition (mol%/Mrad)		
CCl_3F	0.0260 (G=3.2)	0.0258 (G=2.7)
Energy yield ($\mu\text{g/g} \cdot \text{Mrad}$)		
F^-	4.4	7.9
Cl^-	44	83
Energy yield (mol%/Mrad)		
CCl_2F_2	0.00435	0.00430
U_2 (unknown)	0	0.00010
CCl_4	0.00239	0.00730
$\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$	0.0157	0.0114
$\text{C}_2\text{Cl}_5\text{F}$	0.00192	0.00190
$\text{C}_3\text{Cl}_5\text{F}_3$	0.00108	0.00024

Table 19 Comparison of formation ratio of degradation products in ^{85}Kr β -ray irradiation (batch system) with those in ^{60}Co γ -ray irradiation (ampoule scale).

Degradation product	Formation ratio (%)	
	^{85}Kr batch system	^{60}Co ampoule scale
CCl_2F_2	17	14
CCl_4	10	29
$\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$	62	49
$\text{C}_2\text{Cl}_5\text{F}$	7	7
$\text{C}_3\text{Cl}_5\text{F}_3$	4	1

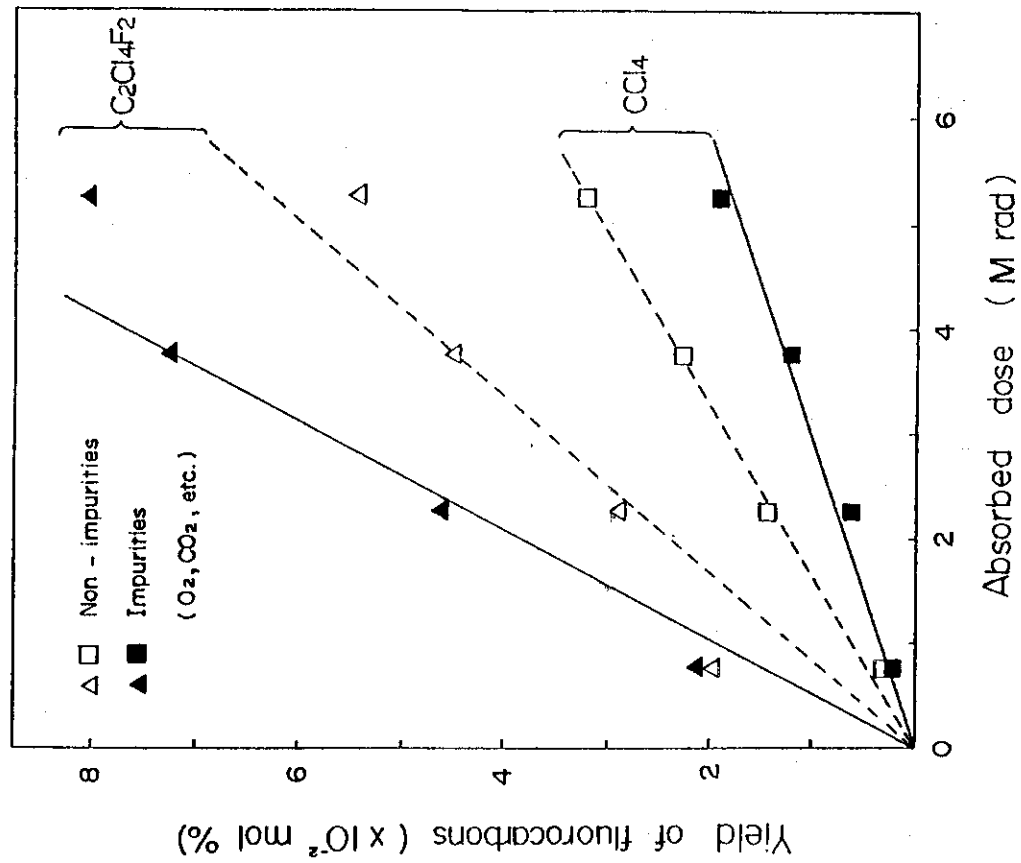


Fig. 51 Variation of yield of main products with absorbed dose (Influence of impurities).
Dose rate : 7.5×10^5 rad/h (^{60}Co),
Temperature : $-30^\circ C$.

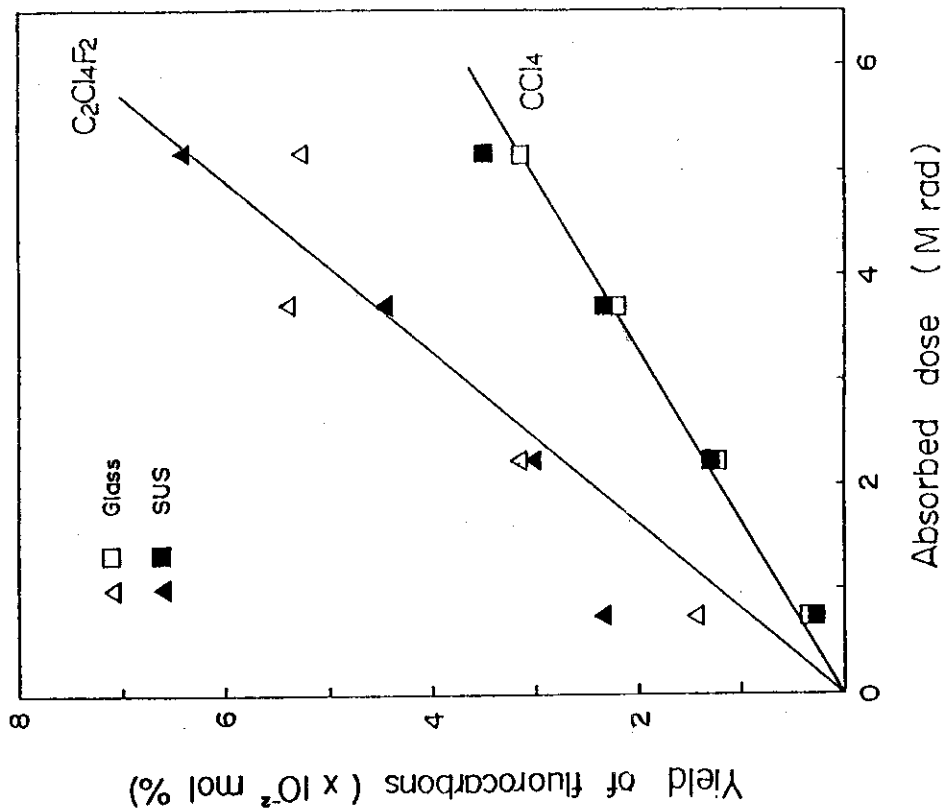


Fig. 50 Variation of yield of main products with absorbed dose (Influence of wall material).
Dose rate : 7.4×10^5 rad/h (^{60}Co),
Temperature : $-30^\circ C$.

5. ^{85}Kr 線源による CCl_3F の流通式照射試験

これまで実施してきた ^{60}Co 線源による各種フロロカーボンのアンブル規模と CCl_3F の流通式の両照射試験、ならびに ^{85}Kr 線源による CCl_3F の回分式照射試験の諸結果を基にして、これらの一連の照射試験を総括する立場から、 ^{85}Kr 線源による CCl_3F の流通式照射試験を行った。溶媒吸収法による ^{85}Kr の回収は実際のプラントでは吸収塔と回収塔を備えた流通系で行われるので、照射系が実際の ^{85}Kr 回収プラントに最も近い形になるよう、 ^{60}Co 線源による流通式照射試験に用いた照射装置の照射反応部の一部を改造したものを照射装置として使用した。また、線源ガスには回分式照射試験の際に用いた ^{85}Kr 線源を使用した。

本試験では、フロロカーボンとして CCl_3F だけを採りあげ、主として吸収線量と CCl_3F の分解率との関係について調べ、本試験結果と回分式照射試験のそれとの比較をして、照射方式の違いによる CCl_3F の分解特性の相違を検討した。また、試験終了後、装置の解体検査を実施し、その健全性について調べた。 CCl_3F の照射試験に当たっては、あらかじめ DPPH [1,1-Diphenyl-2-picryl-hydrazyl, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NN}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$] 線量計による CCl_3F の吸収線量率の測定法を検討した。その結果に基づいて、 CCl_3F の吸収線量を正確に測定した。

5.1 実験方法

5.1.1 流通式フロロカーボン照射装置

本照射装置は、照射反応部、ガス循環部、回収塔部、フロロカーボン循環部、線源貯蔵部、および真空排気部から構成されている。照射反応部以外は、すべて、 ^{60}Co 線源による流通式照射試験および ^{85}Kr 線源による回分式照射試験に用いた装置と全く同一である。主要部のフローシートを Fig. 52 に示す。

本照射試験で新たに設けたものは照射反応部のフロロカーボンホルダーだけであり、これは ^{60}Co 線源による流通式照射試験の照射容器に相当する。フロロカーボンホルダーは ^{85}Kr 線源によってフロロカーボンが照射される時間を延長するため、吸収塔と回収塔の間に設けられている。実際のプラントでも、吸収塔と回収塔の間に分留塔をはじめとして、種々の単体機器が設置されている。それゆえ、フロロカーボンホルダーはこれらの代役的性格をもつものとも言える。フロロカーボンホルダーは内容積が400 cc (102 mm ϕ ×69 mmh) で、これはフロロカーボンの総量の29%に相当する。また、その中にフロロカーボンが滞在する時間は約20分である。

5.1.2 照射方法

フロロカーボンの照射は、 ^{60}Co 線源による流通式照射試験と ^{85}Kr 線源による回分式照射試験を組合わせた方法に従い、次の手順で行った。

- (1) まず、脱気済みのフロロカーボン2.2kgを装置へ充填した後、 ^{85}Kr 282 Ci (39.4 mCi/cc) を全圧が約0.9 atmになるまで、装置へ充填した。

- (2) つぎに、循環ポンプを起動させ、フロロカーボンの循環を図るとともに、蒸発用スチルを加熱して、回収塔を全還流状態にした。この間の所要時間は20～25分である。照射は全還流（定常）状態の下で、連続96時間行った。照射時の圧力は0.9 atm以下、またフロロカーボンの循環量は $1.2 \ell/h$ である。これによって、フロロカーボンは約1時間10分の周期でラインを循環することになる。一方、線源ガスの循環量は約 $5 \ell/h$ に維持した。
- (3) 循環フロロカーボンの一部を一定時間毎にバルブSV₄より、コールドトラップ捕集液を48時間後と96時間後にバルブSV₃より、それぞれサンプリングし、その分析を行った。
- (4) 照射終了後、溶存⁸⁵Krの脱離を行った後、フロロカーボンを装置外へ取り出した。

5.1.3 試料の分析

バルブSV₄からの試料採取は回分式照射試験の場合と同じ方法で行った。一方、バルブSV₃からの試料採取はFig. 53に示すサンプリング装置を用いて、次の手順に従って行った。まず、グローブボックス内でサンプリング装置を真空排気した後、SV₃から秤量容器にコールドトラップ捕集液を採取し、容器内の液量を秤量した。次いで、バルブSV₁₀とSV₁₁を開いて、サンプラー（1 cc）に試料を導入した後、サンプラーのみ切り離してグローブボックス外へ取り出した。秤量容器内に残った試料は溶存⁸⁵Krの脱離回収の際に、SV₃を通して脱離容器へ送還した。取り出した試料は回分式照射試験の分析法に従って分析した。

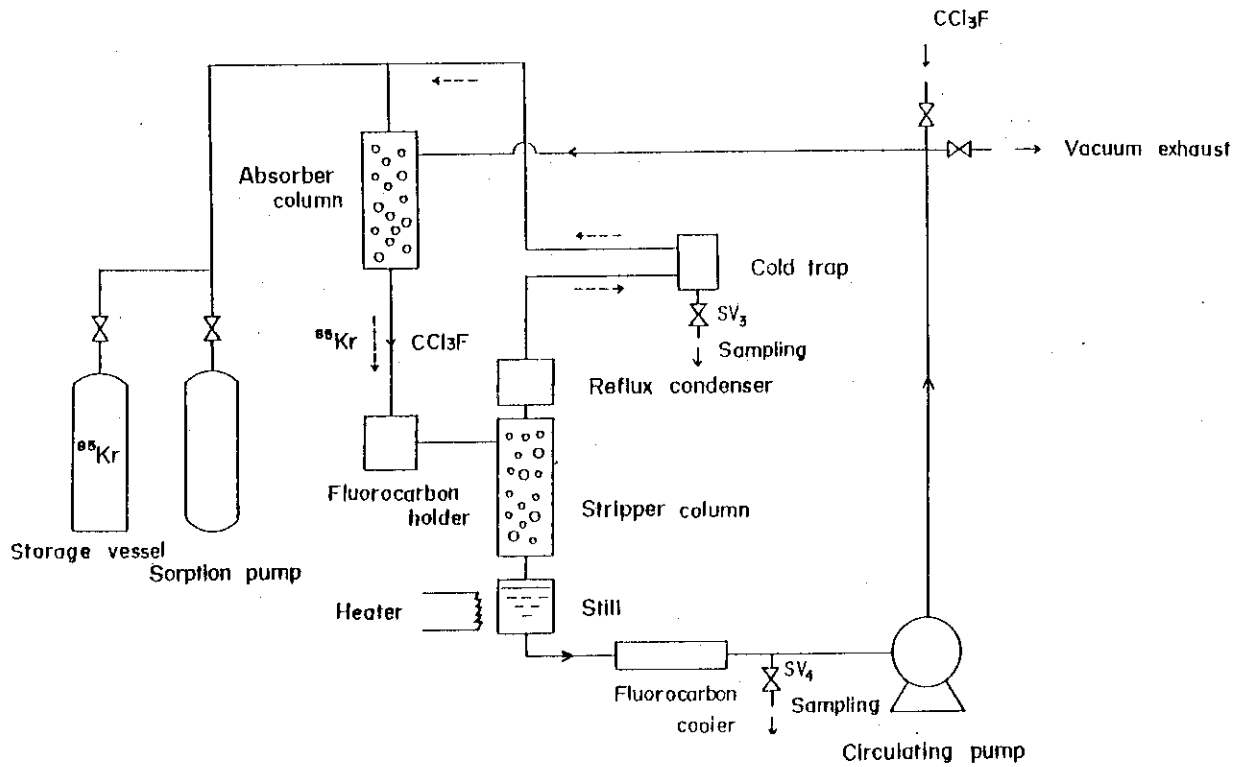


Fig. 52 Flow sheet of flow irradiation of fluorocarbon by ^{85}Kr source.

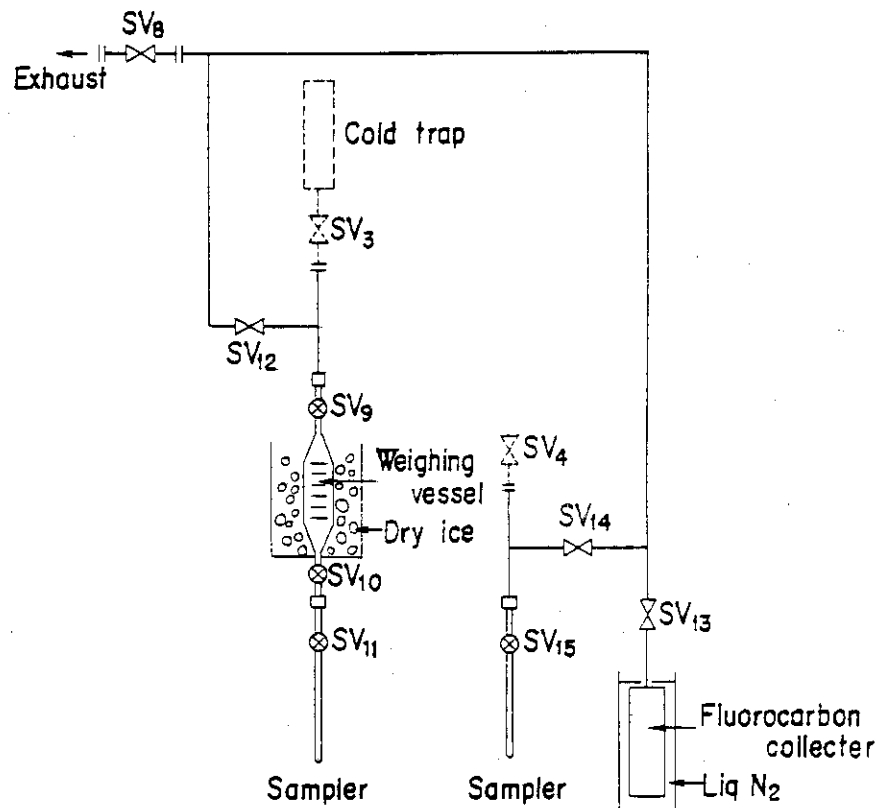


Fig. 53 Sampling apparatus.

5.2 線量測定

一般に流通式照射系で流体の吸収線量を測定することはかなり難しい問題である⁴⁶⁾。特に、本試験のような流体中の放射性物質の濃度が一様でなく、放射線の種類が β 線であるような照射系での線量測定に関する研究は、これまで全くなされてない。放射性物質が溶解した流体中で、線量測定を行うに当たっては、線量計そのものが流体と同じ挙動をとることが要求される。そこで、線量率分布を伴った β 線の線量測定法に関する一つの試みとして、流体中にあらかじめ添加しておいた色素の、照射に伴う退色を利用して、流体の吸収線量を求める方法を検討した。

色素としてはDPPHを選んだ。⁸⁵Kr線源による線量測定に先立ち、⁶⁰Co線源を用いてDPPH線量計の検量線の作成を行うとともに、本線量計の温度依存性と線量率依存性、ならびに本線量計に及ぼす不純物と材質の影響について調べた。さらに還流と循環に対する安定性についても検討した。これらの検討の結果、流通式試験における吸収線量を本線量計で十分に求められることが分かったので、本線量計によって吸収線量を測定した。

5.2.1 DPPH線量計の検量線の作成

DPPHは市販品をそのまま用い、線量計にはこれを CCl_3F 1ℓ当たり1.25g溶かしたものを使用した。⁶⁰Co線源による照射は、 N_2 飽和した本線量計をガラス製試験管(15mm ϕ ×150mmh)に封入した後、線量率が $1.1 \times 10^4 \text{ rad/h}$ 、温度が -30°C の下で行った。退色度は波長510m μ における照射前後の吸光度差から求めた。吸光度の測定には日立製の分光光度計101型を使用した。本線量計の退色度と吸収線量との関係をFig. 54に示す。この図から明らかなように、退色度は吸収線量が $5 \times 10^4 \text{ rad}$ 以下では、線量に比例して増大する。

5.2.2 DPPH線量計に及ぼす諸因子の影響

(1) 温度依存性

本線量計を線量率が $1.1 \times 10^4 \text{ rad/h}$ 、温度が -30 、 0 、および 16°C の下で照射した。吸収線量が 10^4 rad 当たりの退色度と照射温度との関係をFig. 55に示す。この図から明らかなように、退色度は照射温度が高くなるほど大きくなる。これは CCl_3F の分解の温度依存性とほぼ同じ傾向を示している。

(2) 線量率依存性

本線量計を線量率が 5.9×10^3 、 1.1×10^4 、および $3.0 \times 10^4 \text{ rad/h}$ の下で照射した。照射温度は -30°C に維持した。吸収線量が 10^4 rad 当たりの退色度と線量率との関係をFig. 56に示す。この図から明らかなように、線量率が $5.9 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4 \text{ rad/h}$ の範囲内では、線量率依存性は認められない。

(3) 不純物の影響

⁸⁵Kr線源中には O_2 、 N_2 、Ar等の不純物が含まれているので、本線量計に及ぼすこれらの不純物の影響について調べた。試料は線量計に O_2 、 N_2 、Arをそれぞれ飽和溶解して調製し、 -30°C の下で $2.2 \times 10^4 \text{ rad}$ の r 線を照射した。その結果、不純物の影響は認められなかった。

(4) 材質の影響

本照射装置では、その構成材料としてSUS, Cu, Al等を使用しているため、本線量計に及ぼすこれら材質の影響について調べた。実験は未照射と照射の場合について行った。

未照射実験では、SUS-304, Al, Cuの試片(80×80×2mm)をそれぞれ挿入した試料液を0℃で27時間放置し、吸光度の経時変化を調べた。その結果、いずれの材質についても、影響は認められなかった。一方、照射実験では、各金属試片をそれぞれ挿入した試料液に 1.2×10^4 radの γ 線を照射した。照射温度は0℃に維持した。その結果、いずれの材質についても、影響は認められなかった。

以上の結果、静止状態における CCl_3F の吸収線量は正確に測定できることが明らかである。

(5) 還流に対する安定性

本照射試験は回収塔で還流状態を維持しながら行うので、還流に対する本線量計の安定性が問題となる。そこで、ガラス製の実験装置を用いて、還流状態を5時間持続し、その間におけるDPPH溶液の吸光度の経時変化を調べた。還流状態はマントルヒーターで CCl_3F の蒸気を発生させるとともに、その蒸気をコンデンサーで凝縮することにより維持した。実験は濃度が0.5 g/ℓの試料液に N_2 ガスを吹き込みながら行った。その結果、DPPH溶液の退色は認められず、むしろ濃縮される傾向が見受けられた。

(6) 循環に対する安定性

最後に、循環に対する本線量計の安定性について調べた。実験は本照射装置を用いて、 CCl_3F の照射試験と同じ条件の下で、コールドランを7時間行い、その間における線量計の吸光度の経時変化を調べた。この場合、循環ガスとしては ^{85}Kr 線源の代りにArを用いた。実験結果をFig. 57に示す。この図から明らかなように、 CCl_3F の循環を開始した後、はじめの約2時間は非定常状態が見受けられるが、これは循環の初期におけるDPPH溶液の濃度の不均一と還流の非定常によるものと思われる。また、定常状態になった後も吸光度は循環時間とともに減少しているが、これはDPPHが装置内壁に付着するためと思われる。

5.2.3 CCl_3F の吸収線量率の測定

前述の ^{60}Co 線源による予備実験の結果から明らかなように、あらかじめDPPH線量計に及ぼす諸因子の影響を定量的に測定しておき、循環に伴う濃度変化の補正を施せば、DPPH線量計は本照射試験の線量測定に、充分、適用可能であると思われる。そこで、 CCl_3F の流通式照射試験と同一条件の下で、DPPH線量計を用いて、 ^{85}Kr 線源による線量測定を実施した。照射時の線源ガス圧は560 Torrに維持した。照射は5.5時間を2回行い、その間における吸光度の経時変化を調べた。その実験結果をコールドランのそれと合わせてFig. 57に示す。

さらに、この図から求めた照射に伴う吸光度の変化をFig. 58に示す。この直線の傾きから、1時間当たりの退色度 ΔE を求めると、 $\Delta E = 1.5$ となる。この値を用いて、Fig. 54に示す検量線から、 CCl_3F 全体としての平均吸収線量率を求めると、 $I = 6.6 \times 10^3$ rad/hとなる。 CCl_3F の照射は、実際には吸収塔とフロロカーボンホルダー内で行われるので、両容器内の CCl_3F の吸収線量率は前記、平均吸収線量率の約3倍に達しているものと思われる。

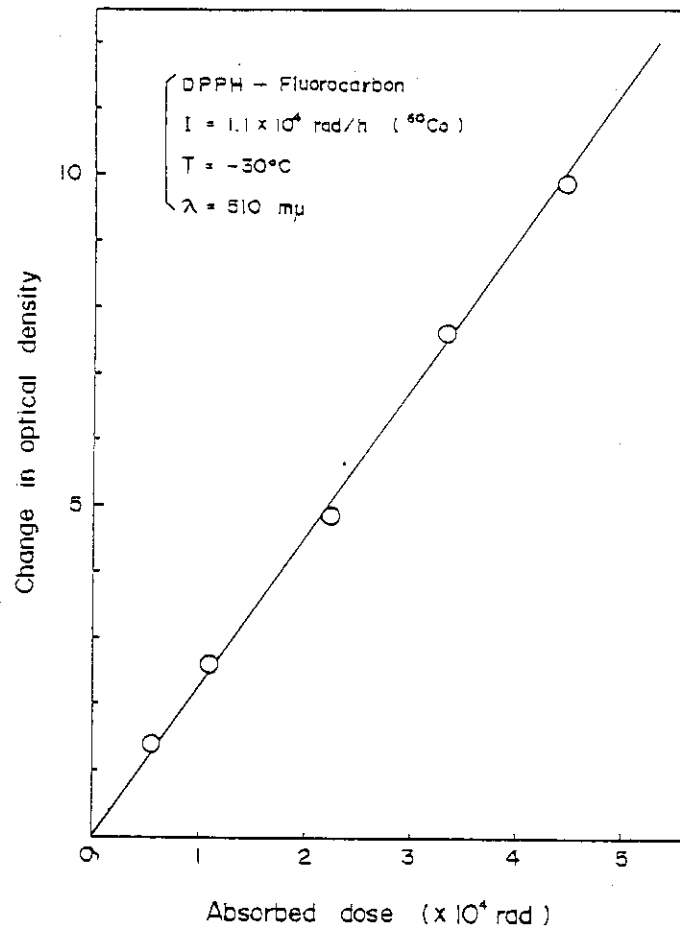


Fig. 54 Calibration curve for DPPH dosimeter.

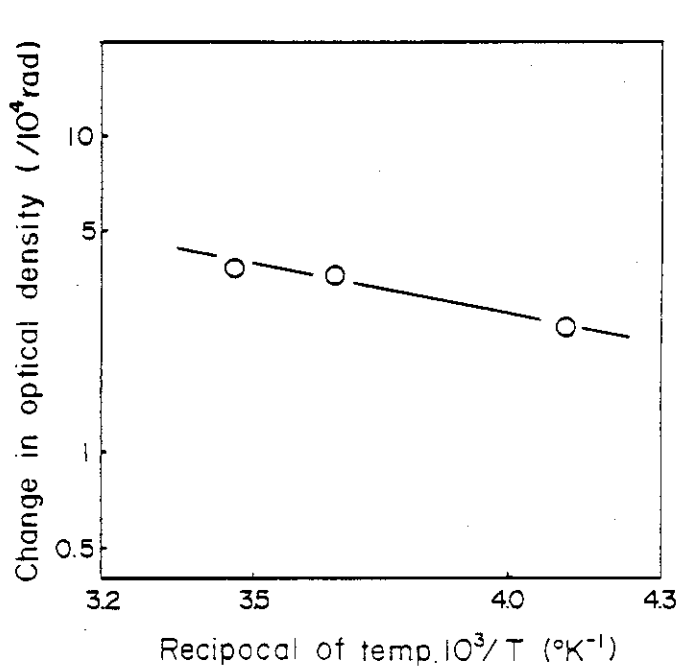


Fig. 55 Temperature dependence of DPPH dosimeter.

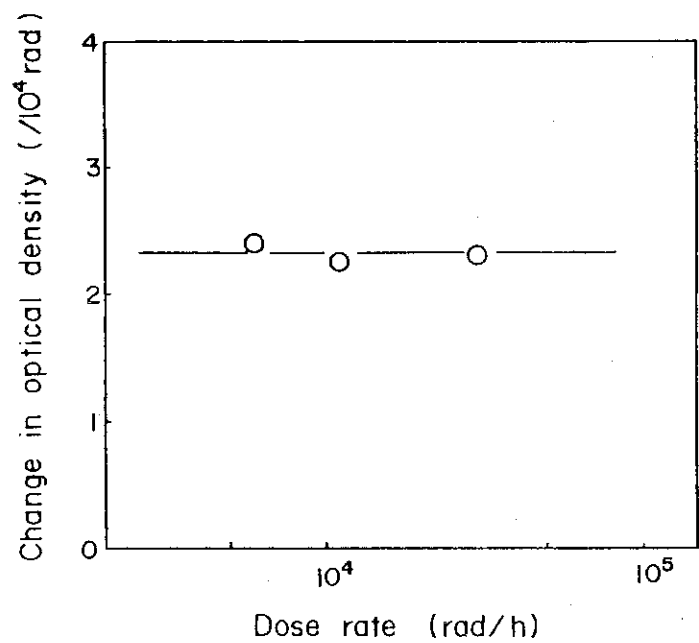


Fig. 56 Dose rate dependence of DPPH dosimeter.

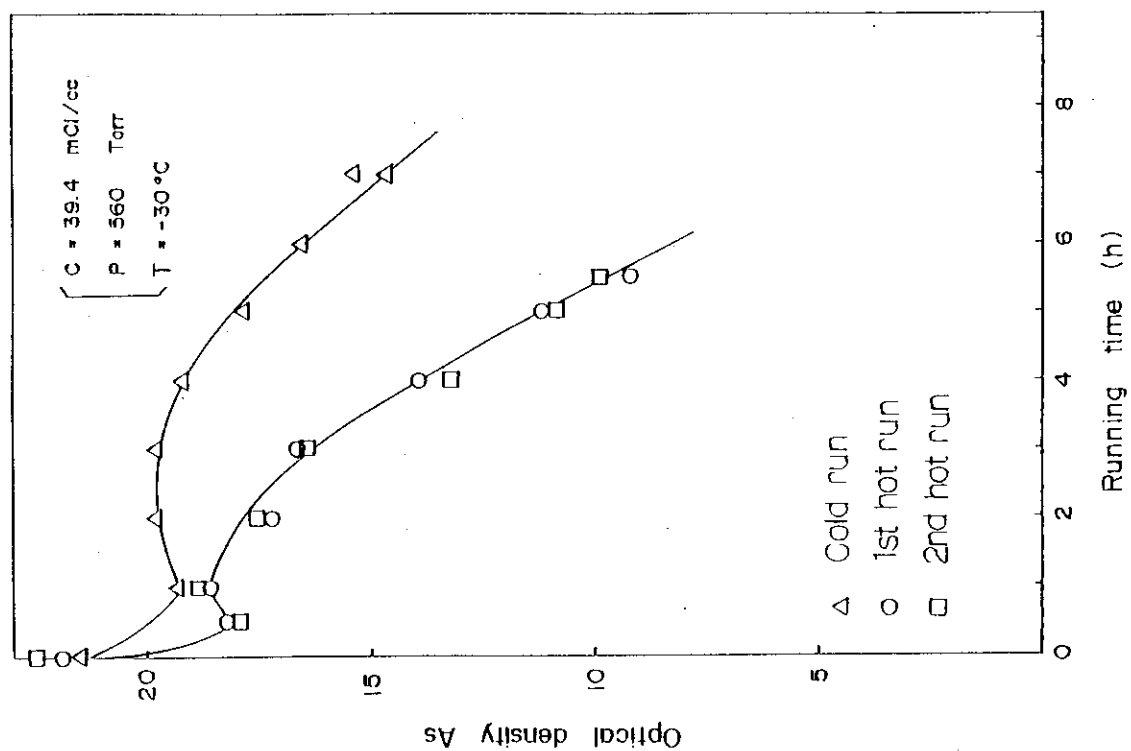


Fig. 57 Change in optical density of DPPH solution with lapse of time in flow system.

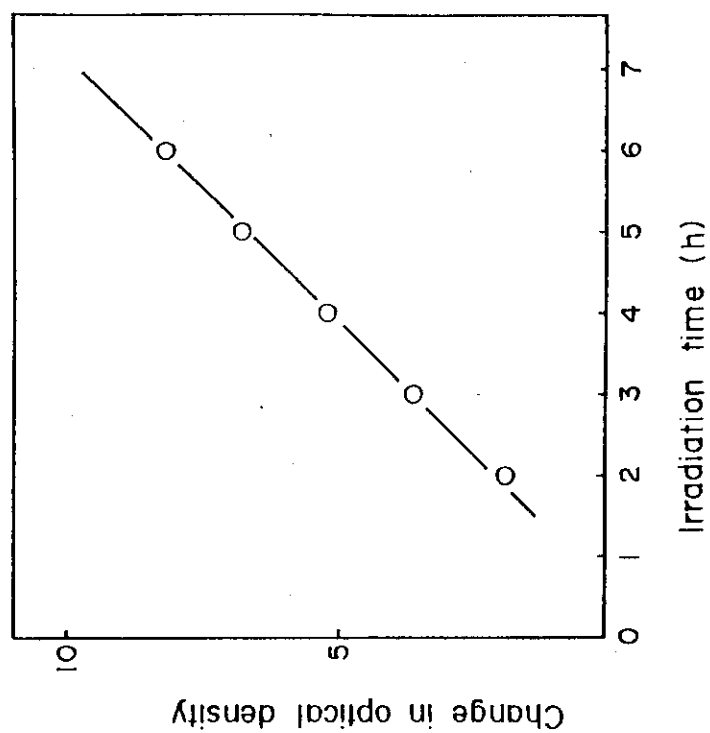


Fig. 58 Fading of DPPH solution by ^{85}Kr β -rays irradiation.

5.3 試験結果と考察

5.3.1 分解特性

^{85}Kr 線源を用いて CCl_3F の流通式照射試験を実施し、その分解特性を調べた。照射は96時間行った。線源ガス圧は、照射開始直後における ^{85}Kr の溶解変動、およびコールドトラップからのサンプリング等により若干の変動は避けられなかったが、平均508 Torrに維持した。なお、本照射試験における CCl_3F の吸収線量率 I は DPPH 線量計による実測値に線源ガス圧の違いを考慮して求めた。その結果、 $I = 6.0 \times 10^3 \text{ rad/h}$ であった。

照射による循環フロロカーボンの組成変化を Fig. 59~61 に示す。これらの図から明らかなように、 CCl_3F の分解率、および各分解生成物の収率は、いずれも吸収線量に比例して増大する。

一方、コールドトラップ捕集液の組成変化を Table 20 に示す。この表から明らかなように、コールドトラップ捕集液の中には、 ^{60}Co 線源による流通式照射試験の場合に比べて、 CCl_3F より高沸点成分がかなり多量に含まれている。これはコールドトラップの中で、捕集液が ^{85}Kr 線源により照射を受けたために生じたものと思われる。

つぎに、照射終了時における循環フロロカーボンの量とコールドトラップ捕集液の量、ならびにそれらの分析値を基にして、各分解生成物の量を求めた。その結果を Table 21 に示す。この表から明らかなように、 CCl_3F より低沸点成分はすべてストリッピングされ、コールドトラップに捕集されている。高沸点成分は循環フロロカーボン中に、ほとんどすべて蓄積されている。一方、ハロゲン化物イオンについては、 Cl^- は32%、 F^- は79%がストリッピングされているにすぎない。同様の実験結果は ^{60}Co 線源による流通式照射試験でも得られている。

5.3.2 回分式照射試験との比較

本照射試験から求めた単位吸収線量当たりの CCl_3F の分解率、および各分解生成物の収率を同一照射条件の下で行った回分式照射試験結果と合わせて Table 22 に示す。この表から明らかなように、本照射試験では1 Mrad 当たりの CCl_3F の分解率（エネルギー分解率）、ならびに Cl^- と F^- の収率（エネルギー収率）はそれぞれ $0.0532 \text{ mol \%}$ 、 $69.6 \mu\text{g/g}$ 、 $10.6 \mu\text{g/g}$ である。また、 CCl_3F の分解の G 値は、 $G = 6.7$ である。 CCl_3F のエネルギー分解率、ならびに分解の G 値は、回分式照射試験のそれより、かなり増大しているが、ハロゲン化物イオンのエネルギー収率はわずかに増大しているにすぎない。

このように、流通式照射系では、 CCl_3F の分解率が回分式照射系でのそれに比べて高くなることは、 ^{60}Co 線源による照射試験でも確認されている。これは、流通式照射系では、循環フロロカーボン中に含まれているハロゲン成分がストリッピングによって連続的に除去されるので、照射によって生じた CCl_3F の一次ラジカル $\text{CCl}_2\text{F}\cdot$ とハロゲンラジカルの再結合が減少し、その結果、 CCl_3F の分解が促進されたものと思われる。

一方、各分解生成物の収率にかなりの相違が認められる。Table 22 から求めた各分解生成物の生成の割合を、他の試験結果と合わせて Table 23 に示す。本照射試験では、回分式照射試験に比べて $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$ が増大し、逆に、 CCl_2F_2 が減少している。

さらに、各照射試験における分解生成物の生成割合の比較を行った。まず、分解生成物中に占

める CCl_4 と CCl_2F_2 の生成の割合の和を, ^{60}Co , ^{85}Kr 線源による両試験結果について比較すると, 前者 (アンプル規模: 43%, 流通式: 35%) が後者 (回分式: 27%, 流通式: 24%) より, はるかに多い。これに対して, $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$, $\text{C}_2\text{Cl}_5\text{F}$, および $\text{C}_3\text{Cl}_5\text{F}_3$ の生成の割合の和を両試験結果について比較すると, 逆に前者 (アンプル規模: 57%, 流通式: 65%) が後者 (回分式: 73%, 流通式: 76%) より, はるかに少ない。つぎに, CCl_4 と CCl_2F_2 の生成の割合の和を, 回分式 (アンプル) 照射系と流通式照射系について比較すると, 前者 (^{60}Co : 43%, ^{85}Kr : 27%) が後者 (^{60}Co : 35%, ^{85}Kr : 24%) より多い。これに対して, $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$, $\text{C}_2\text{Cl}_5\text{F}$, および $\text{C}_3\text{Cl}_5\text{F}_3$ の生成の割合の和を両照射系について比較すると, 逆に前者 (^{60}Co : 57%, ^{85}Kr : 73%) が後者 (^{60}Co : 65%, ^{85}Kr : 76%) より少ない。

線源の違い, および照射方式の違いは, 確かに CCl_3F の放射線分解反応に影響を及ぼしている。その理由は次のように説明される。まず, ^{60}Co , ^{85}Kr 線源による両試験結果の違いは, ^{85}Kr 線源による試験では, 照射によって生じたハロゲンラジカルが線源ガス中に含まれている不純物と反応する結果, $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$ の生成が促進され, 逆に, CCl_4 と CCl_2F_2 の生成が抑制されることに起因するものと思われる。 ^{60}Co , γ 線と ^{85}Kr , β 線では, 放射線効果の一つの目安を表わす LET がほぼ等しい⁴³⁾ ので, 両試験結果の違いは線源の違いに基づく本質的な相違ではないと思われる^{44), 45), 47)}。

つぎに, 照射方式による試験結果の違いは, 流通式照射系では, 循環フロロカーボン中に含まれているハロゲン成分がストリッピングによって連続的に除去されるため, 照射によって生じた CCl_3F の一次ラジカルとハロゲンラジカルの再結合が減少する結果, $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$ の生成が促進され, 逆に, CCl_2F_2 の生成が抑制されることに起因するものと思われる。

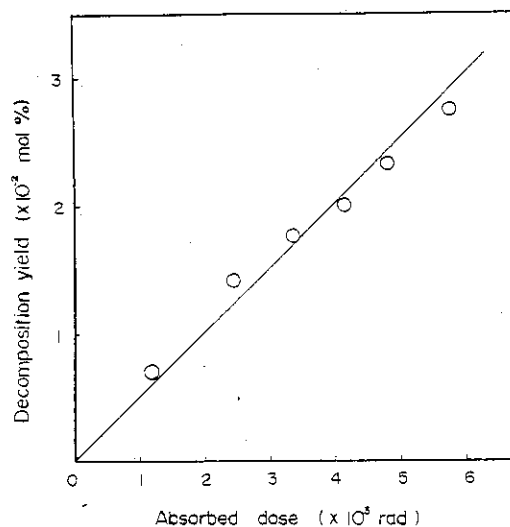


Fig. 59 Variation of decomposition yield of CCl_3F with absorbed dose. Dose rate : 6.0×10^3 rad/h, Temperature : -30°C .

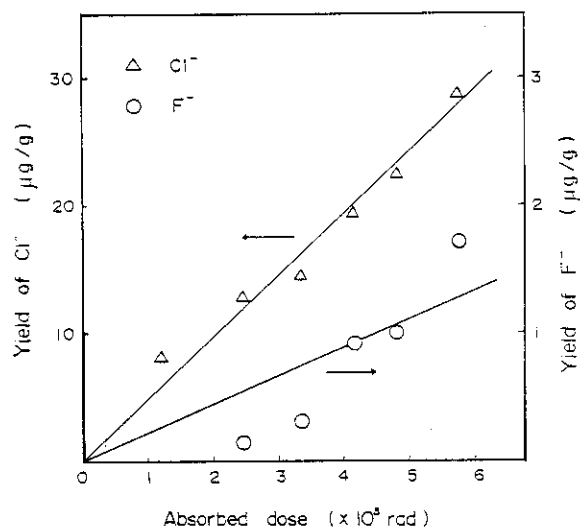


Fig. 60 Variation of yield of halogen ions with absorbed dose. Dose rate : 6.0×10^3 rad/h, Temperature : -30°C .

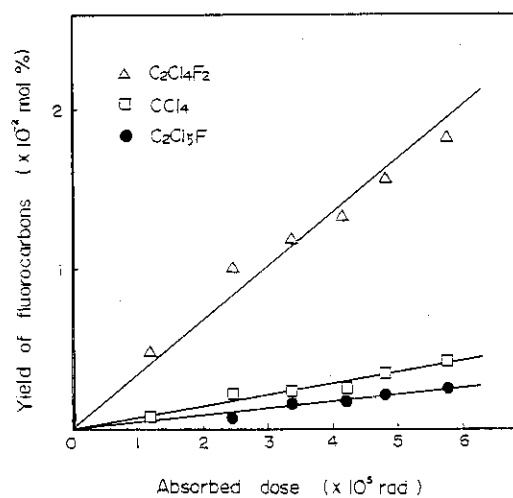


Fig. 61 Variation of yield of fluorocarbons with absorbed dose. Dose rate : 6.0×10^3 rad/h, Temperature : -30°C .

Table 20 Compositions of degradation products in liquid collected in cold trap. Dose rate : 6.0×10^3 rad/h, Temperature : -30°C .

	Irradiation time (h)	
	48	96
Yield of halogen ion ($\mu\text{g/g}$)		
F^-	180	168
Cl^-	594	353
Yield of fluorocarbon (mol%)		
CCl_2F_2	0.0815	0.142
U_1 (unknown)	0.00762	0.0224
CCl_4	0.00451	0.00376
$\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$	0.00993	0.00694
$\text{C}_2\text{Cl}_5\text{F}$	0.00156	0.00091
$\text{C}_3\text{Cl}_5\text{F}_3$	0.00050	0
U_5 (unknown)	0.00106	0
C_2Cl_6	0.00159	0
$\text{C}_3\text{Cl}_6\text{F}_2$	0.00078	0.00091
Total	0.10905	0.17692

Table 21 Amounts of degradation products in circulating fluorocarbon and liquid collected in cold trap. Dose rate : 6.0×10^3 rad/h, Temperature : -30°C .

	Circulating fluorocarbon	Cold trap
Amount of halogen ion (g)		
F^-	0.0025	0.0094
Cl^-	0.0533	0.0253
Amount of fluorocarbon (mol)		
CCl_2F_2	0	0.00045
U_1	0	0.00006
CCl_4	0.00058	0.00002
$\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$	0.00252	0.00003
$\text{C}_2\text{Cl}_5\text{F}$	0.00034	0
$\text{C}_3\text{Cl}_5\text{F}_3$	0.00014	0
C_2Cl_6	0.00012	0
$\text{C}_3\text{Cl}_6\text{F}_2$	0.00011	0

Table 22 Comparison of energy decomposition, G-value and energy yields in flow system with those in batch system (both with ^{85}Kr source). Dose rate : 6.0×10^3 rad/h, Temperature : -30°C .

	Flow system	Batch system
Energy decomposition (mol%/Mrad)		
CCl_3F	0.0532 (G=6.7)	0.0306 (G=3.7)
Energy yield ($\mu\text{g/g Mrad}$)		
F^-	10.6	6.2
Cl^-	69.6	62.4
Energy yield (mol%/Mrad)		
CCl_2F_2	0.00547	0.00512
U_2	0.00073	0
CCl_4	0.00729	0.00282
$\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$	0.0310	0.0184
$\text{C}_2\text{Cl}_5\text{F}$	0.00413	0.00225
$\text{C}_3\text{Cl}_5\text{F}_3$	0.00170	0.00127
C_2Cl_6	0.00146	0
$\text{C}_3\text{Cl}_6\text{F}_2$	0.00134	0

Table 23 Comparison of formation ratio in four irradiation experiments.

Degradation product	Formation ratio (%)			
	^{60}Co source		^{85}Kr source	
	Ampoule scale	Flow system	Batch system	Flow system
CCl_2F_2	14	8	17	10
CCl_4	29	27	10	14
$\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$	49	55	62	64
$\text{C}_2\text{Cl}_5\text{F}$	7	10	7	8
$\text{C}_3\text{Cl}_5\text{F}_3$	1	0	4	4

5.4 解体検査

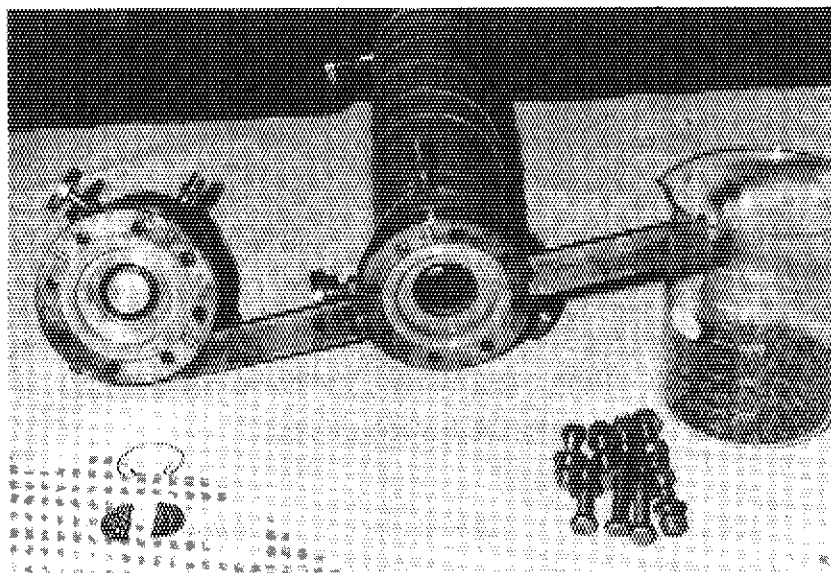
^{85}Kr 線源による照射試験が終了した後、装置内を溶媒(CCl_3F)で充分洗浄した。洗浄後、装置の解体を行い、特に、各単体機器、バルブ、配管等について付着物と汚染の有無を調べた。腐蝕に関しては、 ^{60}Co 線源による流通式照射試験の場合と同様に全く変化は認められなかった。各機器の解体後の写真を Photo. 4 に示す。

(1) 付着物

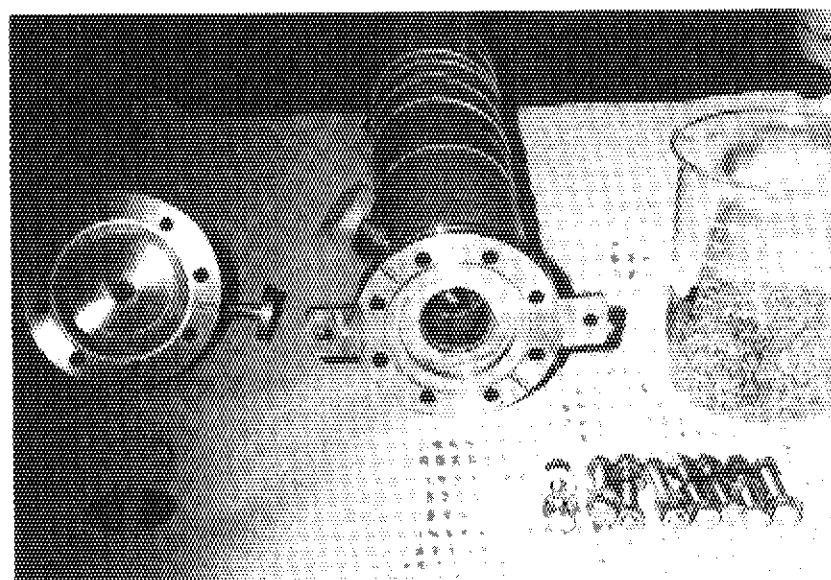
^{60}Co 線源による流通式照射試験で認められた CCl_3F の高沸点成分と思われる白色の付着物は検出されなかった。これは、 ^{85}Kr 線源による照射試験では ^{60}Co 線源によるそれに比べて線量がきわめて少ないためと考えられる。しかし吸収塔、還流冷却器、回収塔、ガスホルダーおよび蒸発用スチルには、橙色及至薄い黄緑色の物質が付着していた。これは線量測定に用いた DPPH が残ったものと思われる。配管には付着物は検出されなかった。

(2) 汚 染

ガスホルダー、回収塔、吸収塔、フロロカーボンホルダー、還流冷却器、コールドトラップ、およびバルブの内部を GM 管型サーベイメーターで測定した結果、汚染が多少(約 200 cpm)認められた。そこで、これを $60\sim 70^\circ\text{C}$ の苛性ソーダ水溶液(3 N)中に約 30 分間浸漬した。その結果、汚染はほぼ完全に除かれていた。

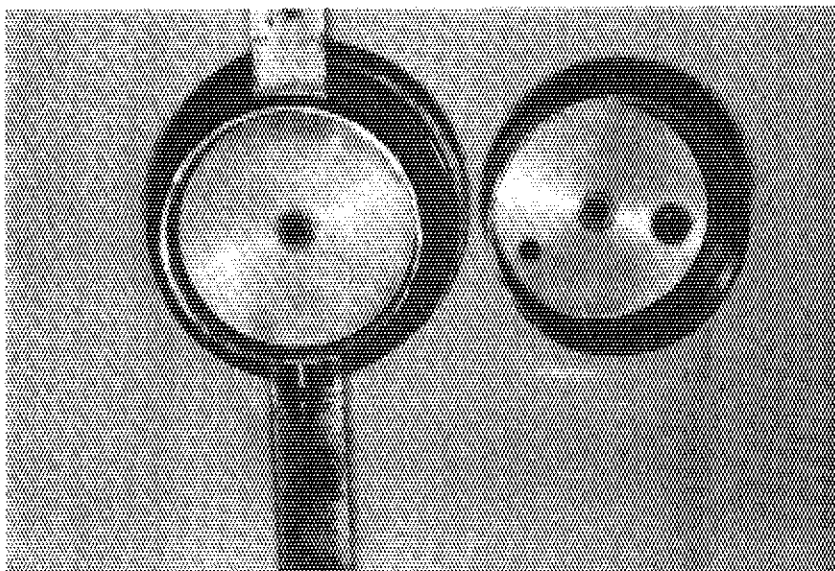
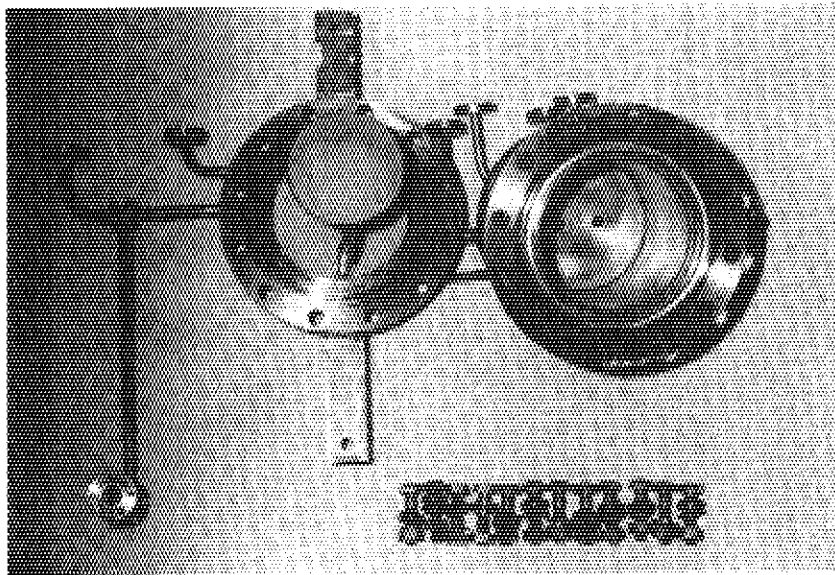


Stripper column



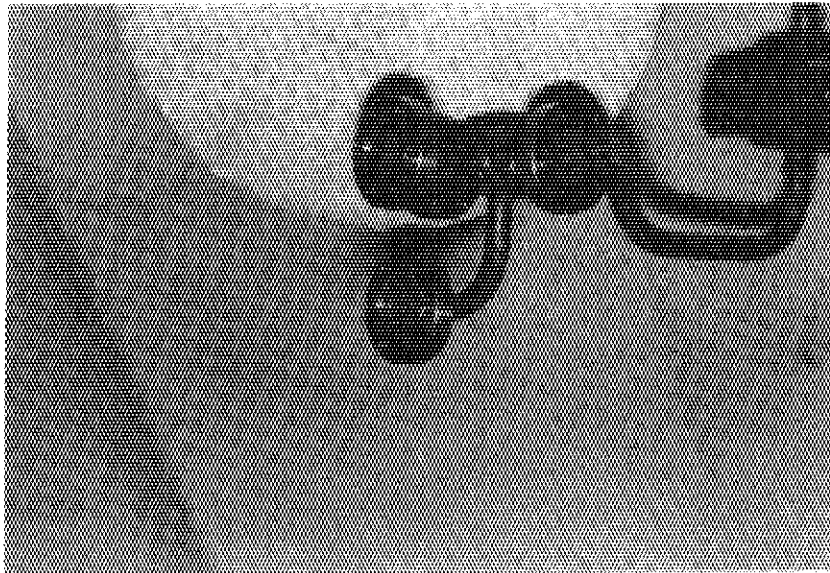
Absorber column

Photo. 4 Inspection of inner surfaces of instruments, flanges and pipes.

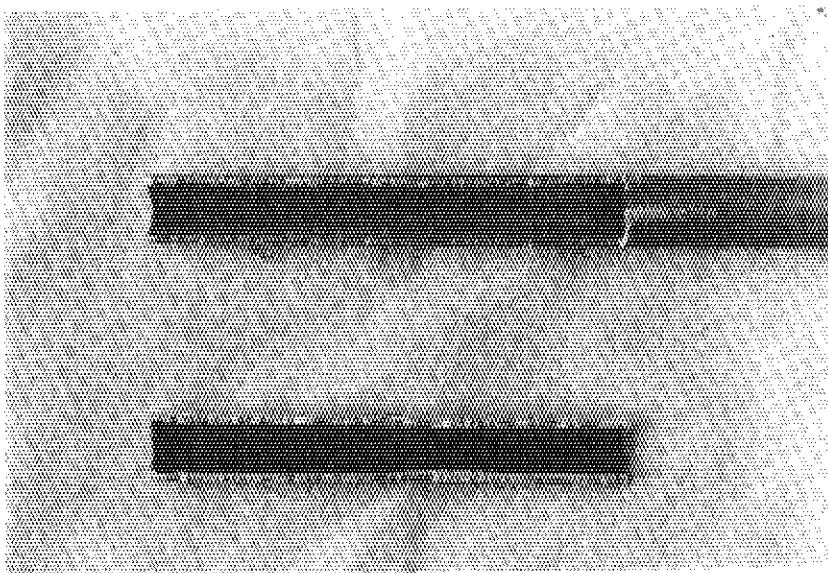


Still

Photo. 4 (Cont'd)



Flange



Pipe

Photo. 4 (Cont'd)

5.5 ^{85}Kr 回収プラントへの評価

5.5.1 溶媒フロロカーボンの分解量の算定

本研究で得られた CCl_3F の分解に関する G 値と J. R. Merriman らによる G 値¹⁴⁾をまとめて Fig. 62 に示す。点線は文献値を基にして求めた、 CCl_3F の分解に関する G 値の温度依存性を表わす。アンブル規模試験で得られた値はこれらの文献値に比べて多少低くなる。

温度依存性についての実験値は $1 \times 10^6 \text{ rad/h}$ の線量率下での ^{60}Co γ 線による値であるので、文献値と比較するに当たってはそれが同程度の線量率下での値であることが前提となる。線量率のオーダが異なる場合には、Fig. 11 から明らかなように、その影響は無視できなくなる。 ^{85}Kr β 線による照射では線量率が低い (10^4 rad/h オーダ) ので、G 値は増加することになる。また分留および回収の操作を行うことにより、放射線分解で溶媒フロロカーボン中に発生したハロゲン成分が ^{85}Kr ガスに伴われて循環系外に一部取り出され、その結果、再結合反応が妨げられ、放射線分解量が増加し、結局 G 値は増加する。 ^{85}Kr 線源による流通式試験における溶媒フロロカーボンの分解はこれらの相乗作用により従来アメリカで評価された値よりも大きくなったものと考えられる。

アメリカでは、実規模のプラントにおける溶媒フロロカーボンの吸収線量を 1 Mrad/yr と推定しており、これは $1.1 \times 10^2 \text{ rad/h}$ に等しい⁴⁸⁾。実際には、プラントの運転停止の期間があり、また溶媒フロロカーボンの全部が同時に ^{85}Kr ガスに接触しているわけではないので、この数倍の線量率になるものと思われる。実プラントでは、 ^{85}Kr β 線による試験で得た G 値の約 50% 増になりそうであり、G 値は 10 程度になるものと考えられる。これを年間の分解率に換算すると約 $0.1 \text{ mol \% / yr}$ となる。

したがって、実プラントにおいては、溶媒フロロカーボンを $3,000 \text{ kg}$ 使用したとすると、年間の分解量は約 3 kg となるので、溶媒フロロカーボンの交換頻度は少なく済み、装置の運転は低コストとなる。また溶媒フロロカーボンの放射線損傷に伴う ^{85}Kr 吸収能の低下はこの程度の分解量では問題にならない。結局、溶媒フロロカーボンの放射線損傷は溶媒吸収法の致命傷とならないと断定される。

5.5.2 分解生成物等の処理

実プラントにおいては、溶媒フロロカーボンの放射線分解による生成物の処理方法を解決しておかなければならない。

放射線分解生成物の中で、低沸点のフロン系化合物のすべては回収塔で ^{85}Kr ガスとともに Cl^- の約 30%, F^- の約 80% を同伴し、ストリッピングされる。沸点の関係から、 Cl^- より F^- の方がストリッピングされ易いようである。実プラントでも ^{85}Kr ガスに溶媒フロロカーボンの他に放射線分解によって生成した低沸点フロン系化合物、 Cl^- 、 F^- が同伴するものと考えられるので、モレキュラーシーブを主とするトラップシステムでのこれらの除去が必要となる。

一方、放射線分解生成物の大部分は高沸点成分となるので、溶媒フロロカーボンを蒸留精製することで十分に除去できる。 Cl^- の大部分と F^- の一部はそのまま溶媒フロロカーボンに溶解して循環するものと考えられるが、仮に途中で化学トラップ等を用いて完全に除去するならば、ま

た放射線分解の様相が変わり、分解が促進される恐れもある。したがって溶存するハロゲン成分による材質の腐蝕はあまり見られていないので、それがあ程度の濃度に達するまではそのまま循環した方が望ましいと思われる。さらに沈着物の蓄積には注意を要するので、定期的に解体して装置の洗浄を行うことが必要であろう。

その他に、排気ガス中に同伴される溶媒フロロカーボンの回収が環境汚染の面から、当然必要となる。近年、 CCl_2F_2 および CCl_3F は不燃性、化学的安定性および人体に対して無害であるのでスプレーの噴射ガスとして多量に使用されているが、これが大気中に放出されると、成層圏中で紫外線によって分解し、生成したCl原子がオゾンを連鎖反应的に分解する(オゾン層破壊)ことが問題として指摘されている⁴⁹⁾。したがって、実プラントにおいては吸着剤により排気ガス中の溶媒フロロカーボンを除去しながら排気することになるだろう。

5.5.3 装置構成材料

本材質試験においては、材料に顕著な変化を見受けられなかった。また、M. Steinberg らは CCl_2F_2 の気体または液体に金属を浸漬した場合の最大腐蝕率は炭素鋼で 0.011inch/yr 、SUS-316で 0.004inch/yr で、きわめて徐々に腐蝕が進行するのみであることを示している⁵⁰⁾。本材質試験は ^{60}Co 線源による CCl_3F の流通式照射試験と並行して436時間実施したが、その範囲内ではCu、Al、ステンレス系材料のいずれについても、顕著な腐蝕は認められなかった。しかしながら、試験時間が短かったために実プラントにおける装置構成材料の健全性に関する結論を見出すことはできない。今後、より長時間による試験によって、この点を確認する必要があると考えられる。

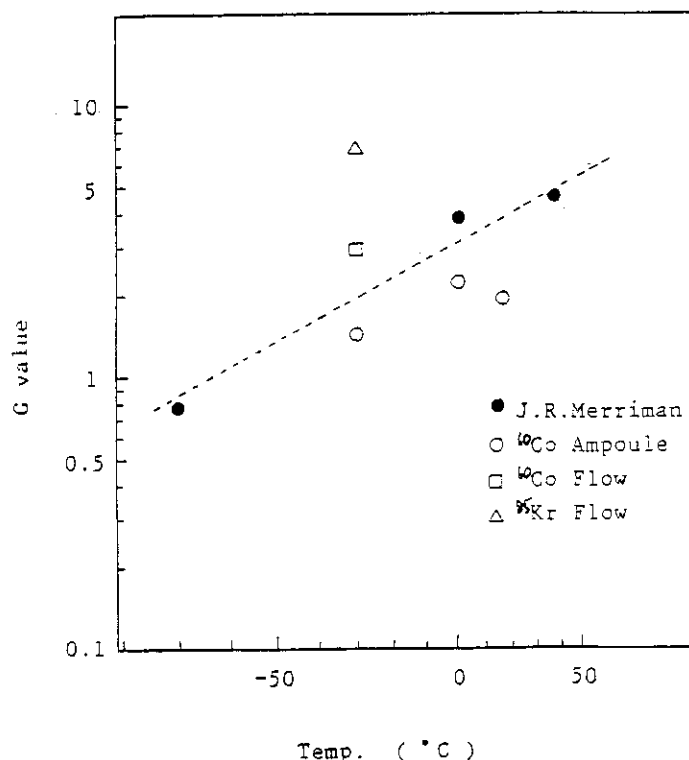


Fig. 62 Comparison of G-values for decomposition of CCl_3F .

6. 総 括

溶媒吸収法は、使用済核燃料の再処理施設から大量に放出される⁸⁵Krを回収する有力な方法の1つである。Krに対する選択吸収性に優れているいろいろな溶媒の中で、フロロカーบอนは、その安定性から最も実用的な溶媒と考えられている。このフロロカーบอนを用いた溶媒吸収法の実用化を図る上で、⁸⁵Kr β 線によるフロロカーบอนの放射線損傷は重要な問題の一つである。しかし、それに関する研究はこれまで余りなされておらず、⁶⁰Co γ 線によるフロロカーบอนの分解に関する2,3の報告があるにすぎない。本研究は、工学的な側面を念頭に置きながら、溶媒吸収法により再処理廃ガス中の⁸⁵Krを回収する際に問題となる溶媒フロロカーบอนの放射線損傷について詳細な検討を行ったものである。

第1章は序論で、本研究の目的および意義を述べた。

第2章では、いろいろなフロロカーบอนの放射線分解に関して広範囲の基礎データを得る目的で行った⁶⁰Co γ 線によるアンブル規模の照射実験の結果を述べた。照射は $2.3 \times 10^4 \sim 1.1 \times 10^6$ rad/hの線量率範囲および $-100 \sim 70^\circ\text{C}$ の温度範囲で行った。フロロカーบอนとしては、 CCl_2F_2 、 $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$ 、 $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ および CCl_3F を採りあげ、前3者については、分解生成物の種類、吸収線量と分解率の関係、分解の温度依存性と線量率依存性について調べ、 CCl_3F については、それらの他に分解に及ぼす不純物および装置構造材の材質の影響も調べた。この実験の結果、以下のことが明らかとなった。

(1) いずれのフロロカーบอนでも、その分解生成物として多くのフロン系化合物の他、ハロゲン化物イオン(F^- 、 Cl^-)が見出される。

(2) 確認された分解生成フロン系化合物は、次のとおりである。

CCl_3F の分解から： CCl_2F_2 、 $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ 、 CCl_4 、 $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$ 、 $\text{C}_2\text{Cl}_5\text{F}$ 、 $\text{C}_3\text{Cl}_5\text{F}_3$ 、
 C_2Cl_6 、 $\text{C}_3\text{Cl}_6\text{F}_2$

CCl_2F_2 の分解から： CClF_3 、 $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$ 、 CCl_3F 、 $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ 、 CCl_4 、 $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$

$\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$ の分解から： CCl_2F_2 、 CCl_3F 、 $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ 、 CCl_4 、 $\text{C}_3\text{Cl}_4\text{F}_4$ 、 $\text{C}_2\text{Cl}_5\text{F}$ 、 $\text{C}_3\text{Cl}_5\text{F}_3$ 、
 $\text{C}_4\text{Cl}_5\text{F}_5$ 、 $\text{C}_3\text{Cl}_6\text{F}_2$ 、 $\text{C}_4\text{Cl}_6\text{F}_4$ 、 $\text{C}_4\text{Cl}_7\text{F}_3$

$\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ の分解から： CCl_2F_2 、 $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$ 、 CCl_3F 、 $\text{C}_3\text{Cl}_3\text{F}_5$ 、 $\text{C}_4\text{Cl}_3\text{F}_7$ 、 $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$ 、
 $\text{C}_3\text{Cl}_4\text{F}_4$ 、 $\text{C}_4\text{Cl}_4\text{F}_6$ 、 $\text{C}_3\text{Cl}_5\text{F}_3$ 、 $\text{C}_4\text{Cl}_5\text{F}_5$ 、 $\text{C}_4\text{Cl}_6\text{F}_4$

(3) F^- に比べ、 Cl^- の収率が大きく、C-Cl結合はC-F結合より切れ易いことを示している。

(4) いずれのフロロカーบอนでも、分解率および分解生成物の収率は吸収線量に比例する。各フロロカーบอนのエネルギー分解率は次のとおりである。

CCl_3F : $0.013 \text{ mol \% / Mrad}$ ($G=1.4$) (線量率 $1.1 \times 10^6 \text{ rad/h}$, 温度 -30°C において)

CCl_2F_2 : $0.020 \text{ mol \% / Mrad}$ ($G=1.9$) (線量率 $8.0 \times 10^5 \text{ rad/h}$, 温度 -30°C において)

$C_2Cl_4F_2$: 0.144 mol % / Mrad ($G=8.5$) (線量率 7.5×10^5 rad/h, 温度 30°C に
いて)

$C_2Cl_3F_3$: 0.089 mol % / Mrad ($G=5.9$) (線量率 7.5×10^5 rad/h, 温度 30°C に
いて)

- (5) いずれのフロロカーボンでも, 分解率は線量率が高いほど減少し, 温度が高いほど増大する。
- (6) ^{85}Kr と共存する可能性のある不純物 (空気, CH_4 および I_2) の中で, 空気の共存はハロゲン化物イオンと $C_2Cl_4F_2$ の収率を増大させ, CCl_3F の分解率を増大させる。
- (7) CCl_3F の分解に及ぼす構造材の材質 (ステンレス鋼, Cu および Al) の影響は認められない。
- (8) 実用温度 (フロロカーボンの蒸気圧が 0.1 atm になる温度) においてフロロカーボンの分解率は $C_2Cl_4F_2 > C_2Cl_3F_3 > \text{CCl}_2\text{F}_2 > \text{CCl}_3\text{F}$ の順に小さくなる。
- (9) Cl^- の収率は $\text{CCl}_3\text{F} > \text{CCl}_2\text{F}_2 > C_2Cl_4F_2 = C_2Cl_3F_3$ の順に小さくなるのに対して, F^- の収率は $C_2Cl_3F_3 > C_2Cl_4F_2 > \text{CCl}_2\text{F}_2 > \text{CCl}_3\text{F}$ の順に小さくなる。

以上の結果から, 4 種類のフロロカーボンの放射線分解機構を推定し, 分解率が一番低い CCl_3F が溶媒吸収法に用いる溶媒として最も有望であるとの結論を得た。

第 3 章では, 流通式フロロカーボン照射装置により, ^{60}Co γ 線による CCl_3F の照射試験を行い, CCl_3F の分解特性, 分解に及ぼす不純物の影響およびハロゲン成分による装置構成材料の腐蝕性を調べ, 流通式照射系における諸問題について検討を加えた。さらに本試験結果を第 2 章のアンブル規模の試験結果と比較し, 照射方式による分解特性の相違の原因を明らかにした。この試験の結果, 以下のことが明らかとなった。

- (1) CCl_3F の分解率およびフロン系化合物の収率は, いずれも吸収線量に比例して増大し, 線量率が 5.7×10^5 rad/h, 温度が -30°C のとき, CCl_3F のエネルギー分解率は 0.0246 mol % / Mrad ($G=2.9$) である。これはアンブル規模の試験結果に比べて約 1.8 倍大きい。
- (2) 不純物 (空気, CH_4 および I_2) の影響は, ハロゲン化物イオンの収率に対してのみ著しい。
- (3) ステンレス系材料については腐蝕の微候は全く認められない。

流通式照射系で分解が促進される原因としては, 分解生成物のハロゲン成分が照射系から連続的に除去されることによるものと推定した。即ち, 循環フロロカーボン中のハロゲン成分は連続的に除去されるので, 一次ラジカル $\text{CCl}_2\text{F}\cdot$ とハロゲンラジカルの再結合反応が抑制される。その結果として, $\text{CCl}_2\text{F}\cdot$ ラジカル同士の反応が増大するために CCl_3F の分解が促進される。

第 4 章では, 回分式フロロカーボン照射装置を用いて, ^{85}Kr 線源による CCl_3F の照射試験を行い, 主として吸収線量と CCl_3F の分解率との関係を調べた。さらに本試験結果を ^{60}Co 線源によるアンブル規模の試験結果と比較し, 線源による分解特性の相違の原因を明らかにした。 CCl_3F の照射に当たっては, あらかじめ β 線用の蛍光ガラス線量計による CCl_3F の吸収線量率の測定法を検討し, それを基に吸収線量を測定した。

その結果, CCl_3F の分解率および各分解生成物の収率はいずれも吸収線量に比例し, 線量率が 3.0×10^4 rad/h, 温度が -30°C のとき, CCl_3F のエネルギー分解率は 0.026 mol % / Mrad ($G=3.2$) であることが分った。また, CCl_3F の分解率に関しては, ^{85}Kr , ^{60}Co 両線源による

試験結果の間に、ほとんど差が認められなかったが、G値に関しては、若干の相違が認められた。このG値の相違は、両線源から放出される放射線のLET (^{85}Kr : 21.5, ^{60}Co : 19.7 keV/ μ) がほぼ等しいことから、 ^{85}Kr 線源中に含まれている不純物の影響により生じたもので、線源の違いに基づく本質的なものではないことを結論した。

これらの結果から、 ^{60}Co γ 線源による試験結果を基にして、 ^{85}Kr β 線源によるフロロカーボンの放射線損傷に関する試験結果を大体予測できることを示唆した。

第5章では、これまでの照射試験結果(第2章～第4章)を基にして、これら一連の照射試験を総括する立場から、 ^{85}Kr 回収プラントを模擬した流通式のフロロカーボン照射装置により、 ^{85}Kr 線源による CCl_3F の照射試験を行った。主として吸収線量と CCl_3F の分解率との関係について調べ、回分式照射試験結果と比較して照射方式による分解特性の相違の原因を推定した。 CCl_3F の照射に当たっては、あらかじめDPPH線量計による CCl_3F の吸収線量率の測定法を検討し、その結果に基づいて CCl_3F の吸収線量を正確に測定した。

その結果、 CCl_3F の分解率および各分解生成物の収率はいずれも吸収線量に比例し、線量率が $6.0 \times 10^3 \text{ rad/h}$ 、温度が -30°C のとき、 CCl_3F のエネルギー分解率は $0.053 \text{ mol \% / Mrad}$ ($G=6.7$)であることが分った。また、流通式照射試験における CCl_3F の分解率は回分式照射試験のそれよりかなり高くなることが明らかとなった。

さらに試験終了後、装置の解体検査を実施し、単体機器等の健全性を確認した。その結果、腐蝕および付着物は全く認められなかった。

最後に、これらの結果に基づき、溶媒フロロカーボンの放射線損傷に関して、 ^{85}Kr 回収プラントの実用化の立場から評価を試みた。本試験結果によると、 CCl_3F の分解のG値は、 ^{85}Kr 線源による流通式試験($I=6.0 \times 10^3 \text{ rad/h}$)では6.7であるが、実際の ^{85}Kr 回収プラントでは溶媒フロロカーボンの吸収線量は 1 Mrad/yr ($=1.1 \times 10^2 \text{ rad/h}$)と推定されているので、G値は約10になるものと推測される。これを年間の分解率に換算すると約 $0.1 \text{ mol \% / yr}$ となり、プラントにおいて CCl_3F を3,000 kg使用したと仮定すると、年間の分解量は約3 kgとなり、溶媒フロロカーボンの放射線損傷は溶媒吸収法の致命傷とはならないと結論した。

本試験で得られた諸成果は、溶媒吸収法による再処理廃ガス中の ^{85}Kr 回収に関するプラントの設計、製作に充分役立つものと考えられる。

謝 辞

本研究を行うにあたり有益な御助言を頂いた日本原子力研究所高崎研究所研究部部長の武久正昭氏、終始変らぬ御指導を頂いた高崎研究所研究部の大塚徳勝副主任研究員(現在、九州東海大学農学部)、試験装置の製作等の面で御協力を頂いた高崎研究所研究部の津久井公平氏(現在、群馬県箕郷町愛仁病院)、ならびに全面的に御協力を頂いた住友原子力工業(株)の関係各位に感謝の意を表します。

本論文をまとめるにあたり御理解と御鞭撻を頂いた日本原子力研究所東海研究所環境安全研究部部長の今井和彦氏、および環境安全研究部低レベル廃棄物処理処分研究室室長の和達嘉樹氏に感謝の意を表します。

試験結果の間に、ほとんど差が認められなかったが、G値に関しては、若干の相違が認められた。このG値の相違は、両線源から放出される放射線のLET (^{85}Kr : 21.5, ^{60}Co : 19.7 keV/ μ) がほぼ等しいことから、 ^{85}Kr 線源中に含まれている不純物の影響により生じたもので、線源の違いに基づく本質的なものではないことを結論した。

これらの結果から、 ^{60}Co γ 線源による試験結果を基にして、 ^{85}Kr β 線源によるフロロカーボンの放射線損傷に関する試験結果を大体予測できることを示唆した。

第5章では、これまでの照射試験結果(第2章～第4章)を基にして、これら一連の照射試験を総括する立場から、 ^{85}Kr 回収プラントを模擬した流通式のフロロカーボン照射装置により、 ^{85}Kr 線源による CCl_3F の照射試験を行った。主として吸収線量と CCl_3F の分解率との関係について調べ、回分式照射試験結果と比較して照射方式による分解特性の相違の原因を推定した。 CCl_3F の照射に当たっては、あらかじめDPPH線量計による CCl_3F の吸収線量率の測定法を検討し、その結果に基づいて CCl_3F の吸収線量を正確に測定した。

その結果、 CCl_3F の分解率および各分解生成物の収率はいずれも吸収線量に比例し、線量率が 6.0×10^3 rad/h、温度が -30°C のとき、 CCl_3F のエネルギー分解率は $0.053 \text{ mol } \%/ \text{ Mrad}$ ($G=6.7$)であることが分った。また、流通式照射試験における CCl_3F の分解率は回分式照射試験のそれよりかなり高くなることが明らかとなった。

さらに試験終了後、装置の解体検査を実施し、単体機器等の健全性を確認した。その結果、腐蝕および付着物は全く認められなかった。

最後に、これらの結果に基づき、溶媒フロロカーボンの放射線損傷に関して、 ^{85}Kr 回収プラントの実用化の立場から評価を試みた。本試験結果によると、 CCl_3F の分解のG値は、 ^{85}Kr 線源による流通式試験 ($I = 6.0 \times 10^3$ rad/h) では6.7であるが、実際の ^{85}Kr 回収プラントでは溶媒フロロカーボンの吸収線量は $1 \text{ Mrad}/\text{yr}$ ($= 1.1 \times 10^2$ rad/h) と推定されているので、G値は約10になるものと推測される。これを年間の分解率に換算すると約 $0.1 \text{ mol } \%/ \text{ yr}$ となり、プラントにおいて CCl_3F を 3.000 kg 使用したと仮定すると、年間の分解量は約 3 kg となり、溶媒フロロカーボンの放射線損傷は溶媒吸収法の致命傷とはならないと結論した。

本試験で得られた諸成果は、溶媒吸収法による再処理廃ガス中の ^{85}Kr 回収に関するプラントの設計、製作に充分役立つものと考えられる。

謝 辞

本研究を行うにあたり有益な御助言を頂いた日本原子力研究所高崎研究所研究部部長の武久正昭氏、終始変らぬ御指導を頂いた高崎研究所研究部の大塚徳勝副主任研究員(現在、九州東海大学農学部)、試験装置の製作等の面で御協力を頂いた高崎研究所研究部の津久井公平氏(現在、群馬県箕郷町愛仁病院)、ならびに全面的に御協力を頂いた住友原子力工業(株)の関係各位に感謝の意を表します。

本論文をまとめるにあたり御理解と御鞭撻を頂いた日本原子力研究所東海研究所環境安全研究部部長の今井和彦氏、および環境安全研究部低レベル廃棄物処理処分研究室室長の和達嘉樹氏に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 原子力安全研究協会 : “再処理廃ガスの安全廃棄について”, (1967)
- 2) 山本寛 : 日本原子力学会誌, 15, 211 (1973)
- 3) 村田寿典 : 原子力工業, 20, No 1, 33 (1974)
- 4) 中島健太郎, 中西芳雄 : 日本原子力学会誌, 21, 463 (1979)
- 5) R.F. Taylor, G.P. Wall : "Progress in Nuclear Energy", Ser. IV, Technology, Engineering and Safety, 5, 307 (1963), Macmillan, New York
- 6) M. Steinberg, B. Manowitz : Ing. Eng. Chem., 51, 1 (1959)
- 7) 高田浩, 宇野清一郎, 高田準一 : PNCT-3118 (1958)
- 8) 木谷進, 他 : “2.3の溶媒に対するクリプトン, キセノンの溶解”, 所内資料 (1968)
- 9) 小坂三郎 : “再処理オフガス中の放射性希ガス回収における四塩化炭素溶媒の放射線損傷”, 所内資料 (1969)
- 10) 動燃事業団 : フロン-112の放射線分解に関する研究報告, (未公開資料) (1973)
- 11) 動燃事業団 : クリプトン除去溶媒吸収法の調査および基礎試験結果報告, (未公開資料) (1974)
- 12) J.R. Merriman, et al. : K-L-6201, (1972)
- 13) J.R. Merriman, et al. : K-L-6257, (1972)
- 14) J.R. Merriman, J.H. Pashley : K-1770, (1968)
- 15) M.J. Stephenson, J.R. Merriman, D.I. Dunthorn : K-1780, (1980)
- 16) Z. Spurny : Int. J. Appl. Radiat. Isot., 14, 337 (1963)
- 17) T. Tominaga, R. Iwata, Y. Makide : Chem. Lett., 871 (1972)
- 18) T. Tominaga, T. Fukumizu, Y. Makide : Radiochem. Radioanal. Lett., 21, 211 (1975)
- 19) A.R. Kazanjian, D.R. Horrell : J. Phys. Chem., 75, 2217 (1971)
- 20) W. Koch : Isotopenpraxis, 6, 337 (1970)
- 21) 田中隆一 : 放射線化学, 13, No 25, 17 (1978)
- 22) 木村健二郎編 : “放射線データブック”, p.158 (1961), 地人書館
- 23) 内海喻 : 日化誌, 73, 835 (1952)
- 24) JIS-K-0105-1967
- 25) A. Kailan : Monatsh., 38, 537 (1917)
- 26) P. Günther, H.D. Horst, G. Cronheim : Z. Elektrochem., 34, 616 (1928)
- 27) G. Cronheim, P. Günther : Z. Phys. Chem., B, 9, 201 (1930)
- 28) Z. Spurny : Coll. Czech. Chem. Com., 25, 1254 (1960)
- 29) Z. Spurny, I. Janovsky : Nature, 190, 624 (1961)

- 30) J.W. Schulte, J.F. Suttle, R. Wilhelm : J. Amer. Chem. Soc., 75, 2222 (1975)
- 31) T. Fukumizu, Y. Makide, T. Tominaga : Radiochem. Radioanal. Lett., 23, 353 (1975)
- 32) T. Tominaga, et al. : ibid., 25, 137 (1976)
- 33) T. Tominaga, et al. : Bull. Chem. Soc. Japan, 49, 2185 (1976)
- 34) C.M. Lederer, et al. : "Table of Isotopes", (6th Ed.) p.220 (1967)
John Wiley & Sons, Inc., New York
- 35) 大塚徳勝, 山本忠利 : 応用物理, 41, 996 (1972)
- 36) 大塚徳勝, 山本忠利 : 日本原子力学会誌, 15, 681 (1972)
- 37) 山本忠利, 大塚徳勝 : Radioisotopes, 29, 422 (1980)
- 38) 大塚徳勝, 山本忠利 : 日本原子力学会誌, 16, 99 (1974)
- 39) T. Yamamoto, N. Ootsuka : J. Nucl. Sci. Technol., 18, 300 (1981)
- 40) P. Lucien, et al. : CEA-R-3942 (1970)
- 41) K.Z. Morgan : "Radiation Hygiene Handbook", p.14 (1959) McGraw-Hill
- 42) 動燃事業団 : フロンガスに対する各種圧縮ガスの溶解性に関する研究報告, (未公開資料)
(1974)
- 43) A.O. Fregene : Radiation Res., 31, 256 (1967)
- 44) 大塚徳勝, 山本忠利 : 応用物理, 42, 1185 (1973)
- 45) 大塚徳勝, 山本忠利 : ibid., 43, 588 (1974)
- 46) F.B. Hill, et al. : IAEA-SM-123/44, p.591 (1969)
- 47) 山本忠利, 大塚徳勝 : JAERI-M 7648 (1979)
- 48) 今哲郎 : PNCT 842-75-03 (1975)
- 49) M.J. Molina, F.S. Rowland : Nature, 249, 810 (1974)
- 50) M. Steinberg, et al. : BNL-542 (1959)
- 51) 千谷利三 : "無機化学", p.1126 (1963), 産業図書
- 52) B. Mudrova, K. Svoboda : Radiochem. Radioanal. Lett., 11, 177 (1972)

Appendix 1 各分解生成物の収率からのG値の計算

1. フロン系化合物

ガスクロマトグラフによって定量された各フロン系化合物の収率 (mol %) から、分解のG値、および各フロン系化合物の生成のG値は次の手順に従って求められる。

(1) 分解の割合

一例として、 ^{60}Co 線源による CCl_3F のアンプル規模照射試験における場合を採りあげる。

Fig. 8と10は線量率が $1.1 \times 10^6 \text{ rad/h}$ 、温度が -30°C の下で CCl_3F を照射したときの試験結果である。これらの図等から 1 Mrad の吸収線量における CCl_3F の分解率、および各フロン系化合物の収率を読み取る (Table App. 1-1)。

つぎに、分解前 (照射前) の CCl_3F を 100 mol としたとき、分解後 (照射後) の各成分の分解割合は Table App. 1-2 に示すようになる。

(2) G値の計算

CCl_3F の消失するG値

$$G(-\text{CCl}_3\text{F}) = \frac{0.02029 \times 6.023 \times 10^{23}}{100 \times 137.37} \times \frac{1}{1 \times 10^6 \times 6.24 \times 10^{11}} \\ = 1.42$$

となる。一方、各成分の生成のG値は、それぞれ

$$G(\text{CCl}_2\text{F}_2) = 0.12$$

$$G(\text{CCl}_4) = 0.25$$

$$G(\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2) = 0.44$$

$$G(\text{C}_2\text{Cl}_5\text{F}) = 0.064$$

$$G(\text{C}_3\text{Cl}_5\text{F}_3) = 0.006$$

となる。

2. ハロゲン化物イオン

光度定量によって定量された各ハロゲン化物イオンの収率 ($\mu\text{g/g}$) から、その生成のG値は次のように求められる。

フロン系化合物の場合と同様に、Fig. 9 から 1 Mrad の吸収線量における各ハロゲン化物イオンの収率を読み取ると、それぞれ Cl^- : $22 \mu\text{g/g}$ 、 F^- : $2.2 \mu\text{g/g}$ となる。この収率値を基に、各ハロゲン化物イオンの生成のG値を求めると、次のようになる。

$$G(\text{Cl}^-) = \frac{22 \times 6.023 \times 10^{23}}{35.46} \times \frac{1}{1 \times 10^6 \times 6.24 \times 10^{11}} = 0.59$$

$$G(F^-) = \frac{2.2 \times 6.023 \times 10^{23}}{19} \times \frac{1}{1 \times 10^6 \times 6.24 \times 10^{11}} = 0.11$$

Table App. 1-1 各フロン系化合物の分解の割合

成 分	割 合
CCl ₂ F ₂	0.00178 mol %
U (unknown)	0.00015
CCl ₄	0.00365
C ₂ Cl ₄ F ₂	0.00631
C ₂ Cl ₅ F	0.00091
C ₃ Cl ₅ F ₃	0.00009
CCl ₃ F	99.9871
total	99.99999 mol %

Table App. 1-2 各フロン系化合物の生成のために消費された CCl₃F mol 数

成 分	割 合	CCl ₃ F 100 mol 当たりの各成分 に消費された CCl ₃ F mol 数
CCl ₂ F ₂	0.00178 mol %	0.00177 mol
U	0.00015	0.00014
CCl ₄	0.00365	0.00364
C ₂ Cl ₄ F ₂	0.00631 × 2* = 0.01262	0.01261
C ₂ Cl ₅ F	0.00091 × 2* = 0.00182	0.00181
C ₃ Cl ₅ F ₃	0.00009 × 3** = 0.00027	0.00026
CCl ₃ F	99.9871	99.97971
total	100.00739 mol %	99.99994 mol

* CCl₃F 2 分子が分解して生成されるから** CCl₃F 3 分子が分解して生成されるから

Appendix 2 CCl₃Fの放射線分解における分解生成物の収率のバラツキ

CCl₃Fを同一照射条件の下で、⁶⁰Co γ 線をアンプル規模で照射した場合、分解生成物の収率のバラツキを求める。Table App. 2-1はCCl₃Fを線量率が 7.6×10^5 rad/h, 温度が-30℃の下で20時間、照射したときの各分解生成物の収率を示したものである。実験においては、5本のアンプル試料を同時照射してそれぞれ分析した。

CCl₃Fの分解率、各分解生成物の収率に対する標準偏差 σ を計算すると、Table App. 2-2に示すようになり、CCl₃Fの分解率に対しては0.01515 mol %の偏差が見込まれる。

Table App. 2-1 同一照射条件下におけるCCl₃Fの各分解生成物に対する収率

実験番号	1	2	3	4	5
ハロゲン化物イオンの収率(μ g/g)					
F ⁻	65	50	57	64	55
Cl ⁻	640	641	635	772	651
フロン系化合物の収率(mol %)					
CCl ₂ F ₂	0.0415	0.0622	0.0468	0.0490	0.0538
U (unknown)	0.0137	0.0008	0.0200	0.0392	0.0270
C ₂ Cl ₃ F ₃	0.0013	0.0012	0.0013	0.0015	0.0023
CCl ₄	0.0799	0.0833	0.0704	0.0701	0.0767
C ₂ Cl ₄ F ₂	0.1867	0.2342	0.2020	0.1973	0.1823
C ₂ Cl ₅ F	0.0256	0.0169	0.0280	0.0261	0.0247
C ₃ Cl ₅ F ₃	0.0059	0.0023	0.0080	0.0068	0.0061
C ₂ Cl ₆	0.0013	0.0008	0.0014	0.0015	0.0016
C ₃ Cl ₆ F ₂	0.0029	0.0009	0.0042	0.0037	0.0032
total	0.3588	0.4026	0.3821	0.3952	0.3777

Table App. 2 - 2 CCl_3F の分解率, 各分解生成物の収率に対する標準偏差

成 分	標 準 偏 差 σ
F^-	5.64 ($\mu\text{g/g}$)
Cl^-	52.36
CCl_2F_2	0.00699 (mol %)
U	0.01251
$\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$	0.00040
CCl_4	0.00520
$\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$	0.01828
$\text{C}_2\text{Cl}_5\text{F}$	0.00383
$\text{C}_3\text{Cl}_5\text{F}_3$	0.00119
C_2Cl_6	0.00028
$\text{C}_3\text{Cl}_6\text{F}_2$	0.00113
total	0.01515

Appendix 3 ハロゲン化物イオンの分析値とフロン系化合物の生成反応式からの推定値との比較

CCl₃Fの放射線分解によって生成されたハロゲン化物イオンを本分析法によりどの程度まで定量されているかを確認するため、CCl₃Fの分解生成物として生成されたフロン系化合物の生成に関する反応式よりハロゲン化物イオンの生成値を求める。

Cl⁻とF⁻の生成値を、フロン系化合物の生成に関する反応式 (p. 10 の(2)~(12)式), および 1 Mrad の吸収線量における各フロン系化合物の CCl₃F 100 mol 当たりの収率から化学量論的に求めると, Table App. 3 - 1 に示すごとくになる。

Table App. 3 - 1 フロン系化合物の生成反応式から推定したハロゲン化物イオンの生成 mol 数

成 分	Cl ⁻ (mol)	F ⁻ (mol)
CCl ₂ F ₂	0.00177	-0.00177
U	?	?
CCl ₄	-0.00364	0.00364
C ₂ Cl ₄ F ₂	(0.01261/2)(2)= 0.01261	0
C ₂ Cl ₅ F	(0.00181/2) = 0.00091	0.00091
C ₃ Cl ₅ F ₃	(0.00026/3)(4)= 0.00035	0
合 計	0.01200	0.00278

一方, 本分析法で定量された 1 Mrad の吸収線量における各ハロゲン化物イオンの収率はそれぞれ Cl⁻: 22 μg/g, F⁻: 2.2 μg/g となる。この収率値を分解前の CCl₃F 100 mol 当りに換算すると, 次のようになる。

$$\text{Cl}^- = \frac{22 \times 10^{-6}}{35.5} \div \frac{1}{137.37 \times 100} = 0.008513 \text{ mol}$$

$$\text{F}^- = \frac{2.2 \times 10^{-6}}{19} \div \frac{1}{137.37 \times 100} = 0.001374 \text{ mol}$$

このことから, Cl⁻の 70.94%, F⁻の 49.42%が本分析法で検出されていることが分かる。残りのハロゲン化物イオンについては, Cl⁻は苛性ソーダ水溶液に伴う Cl₂からの ClO⁻の一部生成⁵¹⁾ (本分析法では未定量) のため, F⁻はガラスアンプルとの反応⁵²⁾ (シリコンフロライド生成) のため検出されなかったものと考えられる。本分析法は 100%のハロゲン成分を定量していないが, 得られたハロゲン化物イオンの分析値は定性的議論には十分に活用できる。