

MOX燃料電解溶解技術開発（Ⅲ）

— α 固体廃棄物中のPuO₂溶解試験—

1996年8月

動力炉・核燃料開発事業団
東 海 事 業 所

本資料についての問合せは下記に願います。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松 4-33

動力炉・核燃料開発事業団 東海事業所

技術開発推進部 技術管理室

MOX燃料電解溶解技術開発(Ⅲ) — α 固体廃棄物中のPuO₂溶解試験—

実施責任者 都所 昭雄*
報告者 綿引 政俊*、木原 義之*、
石井 康彦**、小笠原誠洋**、
大高 昭博**

要 旨

硝酸に対して難溶性である二酸化プルトニウム(PuO₂)の溶解技術向上を目指した電解溶解試験を実施している。この電解溶解法は、硝酸銀の電解酸化反応で生成するII価の銀イオン(Ag²⁺)を酸化剤とし、PuO₂(IV)がPuO₂⁺(V)を経由しPuO₂²⁺(VI)まで酸化することにより硝酸への溶解が進行する方法である。

本報告書は、プルトニウム燃料製造施設で発生する α 固体廃棄物に付着あるいは含まれるPuO₂を硝酸へ溶解する方法として、電解溶解法の適用性を確認することを目的として実施したものをまとめたものである。

金属廃棄物を模擬したステンレス製の試験片は、酸化剤として用いるII価の銀イオン濃度に依存して、PuO₂の溶解率が高くなることを確認した。これは、II価の銀イオン濃度にPuO₂の溶解が依存することやステンレス表面へのII価の銀イオンによる浸食効果が寄与しているものと考えられる。また、難燃性廃棄物を模擬したハイパロングローブおよびビニルバッグの試験片は、不燃性廃棄物と同様に酸化剤として用いるII価の銀イオン濃度に依存して、PuO₂の溶解率が高くなることを確認した。しかし、表面の浸食による効果は観測されず、ステンレスに比べるとPuO₂の溶解率は低い。

可燃性廃棄物については、プルトニウム廃棄物処理開発施設(PWTF)で焼却処理を施した焼却灰を模擬して試験を実施した。焼却灰構成成分とMOXとの混合比によらず、99.9%以上の溶解率が得られ、焼却灰中のPuO₂の溶解にII価の銀イオンが有効に寄与していることを確認した。

これらの結果から、 α 固体廃棄物中のPuO₂を電解溶解法により効率的に溶解でき、 α 固体廃棄物中のPuをほぼ全量を溶解できる見通しを得ることができた。

* 核燃料技術開発部 燃料製造プロセス開発室

** 検査開発(株)

一 目 次 一

1. 緒 言	1
2. II価の銀イオン生成挙動確認試験	2
2.1. 試験装置の概要	2
2.2. 試験方法	2
2.3. 結果および考察	2
3. 不燃性・難燃性廃棄物表面に付着したPuO ₂ 溶解試験	4
3.1. 試験片の調整	4
3.2. 試験装置の概要	4
3.3. 試験方法	4
3.4. 試験パラメータ	4
3.5. 結果および考察	4
3.5.1. ステンレス表面に付着したPuO ₂ 溶解試験	4
3.5.2. グローブ表面に付着したPuO ₂ 溶解試験	7
3.5.3. ビニルバッグ表面に付着したPuO ₂ 溶解試験	8
3.5.4. 電解液更新を伴う不燃性・難燃性廃棄物表面に付着したPuO ₂ 溶解試験	9
3.5.5. 不燃性・難燃性廃棄物表面に付着したPuO ₂ 溶解率	9
4. α 可燃性廃棄物焼却灰中のPuO ₂ 溶解試験	11
4.1. 模擬焼却灰試料の調整	11
4.2. 試験方法	11
4.2.1. コールド試験	11
4.2.2. ホット試験	11
4.2.3. 溶解試料のX線回折測定	12
4.3. 試験パラメータ	12
4.4. 結果および考察	12
4.4.1. 焼却灰構成成分の溶解コールド試験	12
4.4.2. 焼却灰中のPuO ₂ 溶解試験	13
5. まとめ	16
参考文献	17
表	18
図	46

表一覧

- Table 1 電解溶解試験装置概略仕様
- Table 2 II価の銀イオン生成挙動確認試験パラメータ
- Table 3 II価の銀イオン生成挙動確認試験
- Table 4 表面汚染密度測定装置概略仕様
- Table 5 不燃性・難燃性廃棄物表面に付着したPuO₂溶解試験パラメータ
- Table 6 ステンレス表面に付着したPuO₂溶解効率
- Table 7 浸漬試験における溶出金属濃度分析結果
- Table 8 グローブ表面に付着したPuO₂溶解効率
- Table 9 ステンレス表面に付着したPuO₂溶解率とII価の銀イオン濃度
- Table 10 グローブ表面に付着したPuO₂溶解率とII価の銀イオン濃度
- Table 11 ビニルバッグ表面に付着したPuO₂溶解率とII価の銀イオン濃度
- Table 12 X線回折測定試料の概要
- Table 13 X線回折測定条件
- Table 14 焼却灰溶解コールド試験パラメータ
- Table 15 焼却灰溶解ホット試験パラメータ
- Table 16 X線回折ピーカの分析結果
-機械混合・未熱処理コールド試験試料-
- Table 17 X線回折ピーカの分析結果
-機械混合・熱処理コールド試験試料-
- Table 18 X線回折ピーカの分析結果
-機械混合・成型・熱処理コールド試験試料-
- Table 19 焼却灰溶解コールド試験の結果 -構成成分の溶解率-
- Table 20 X線回折ピーカの分析結果
-機械混合・未熱処理ホット試験試料-
- Table 21 X線回折ピーカの分析結果
-機械混合・熱処理ホット試験試料-
- Table 22 X線回折ピーカの分析結果
-機械混合・成型・熱処理ホット試験試料-
- Table 23 焼却灰溶解試料および溶解残渣中のPu量の変化とPu溶解率
-II価の銀イオンを含まない溶液中での溶解試験-
- Table 24 焼却灰溶解試料および溶解残渣中のPu量の変化とPu溶解率
-機械混合・未熱処理試料-
- Table 25 焼却灰溶解試料および溶解残渣中のPu量の変化とPu溶解率
-機械混合・熱処理試料-
- Table 26 X線回折ピーカの分析結果
-機械混合・熱処理ホット試験試料の溶解残渣-
- Table 27 X線回折ピーカの分析結果
-機械混合・成型・熱処理ホット試験試料の溶解残渣-

図一覧

- Figure 1 電解溶解試験装置の概略
Figure 2 II価の銀イオンの生成挙動
Figure 3 不燃物・難燃物模擬試験片の概要
Figure 4 表面汚染密度測定装置の概略
Figure 5 ステンレス表面に付着したPuO₂溶解試験
Figure 6 ステンレス表面に付着したPuO₂溶解効率のII価の銀イオン濃度依存性
Figure 7 ステンレス表面状態の浸漬試験前後の変化
Figure 8 浸漬試験時の溶出金属濃度のII価の銀イオン濃度依存性
Figure 9 ステンレスの腐食速度のII価の銀イオン濃度依存性
Figure 10 ステンレス表面に付着したPuO₂溶解効率と腐食速度のII価の銀イオン濃度依存性
Figure 11 白金およびステンレスの電位の時間的変化
Figure 12 グローブ表面に付着したPuO₂溶解試験
Figure 13 Pu溶解効率とステンレスの腐食速度のII価の銀イオン濃度依存性
Figure 14 ビニルバッグ表面に付着したPuO₂溶解試験
Figure 15 電解液更新を伴う不燃性・難燃性廃棄物表面に付着したPuO₂溶解試験
Figure 16 ステンレス表面に付着したPu溶解率とII価の銀イオン濃度
Figure 17 グローブ表面に付着したPu溶解率とII価の銀イオン濃度
Figure 18 ビニルバッグ表面に付着したPu溶解率とII価の銀イオン濃度
Figure 19 α 可燃性廃棄物焼却灰の構成成分
Figure 20 焼却灰中のPuO₂溶解試験フロー
Figure 21 X線回折測定結果（コールド試験試料）
Figure 22 焼却灰構成成分の溶解率とII価の銀イオン濃度
Figure 23 焼却灰構成成分の溶解率と溶解時間
Figure 24 焼却灰構成成分の溶解量と試料重量
Figure 25 X線回折測定結果（ホット試験試料）
Figure 26 II価の銀イオンを含まない溶液中での焼却灰中のPuO₂溶解試験
Figure 27 II価の銀イオンを含まない溶液中での焼却灰中のPuO₂溶解率
Figure 28 焼却灰中のPuO₂の溶解へのII価の銀イオンの寄与
Figure 29 焼却灰中のPuO₂溶解率へのII価の銀イオンの寄与
Figure 30 焼却灰中のPuO₂溶解試験 -機械混合・未熱処理試料-
Figure 31 焼却灰中のPuO₂溶解率 -機械混合・未熱処理試料-
Figure 32 热処理した焼却灰中のPuO₂溶解試験 -Pu量の変化-
Figure 33 热処理した焼却灰中のPuO₂溶解試験 -Pu溶解率-
Figure 34 溶解試料・溶解残渣のX線回折測定結果 -機械混合・热処理試料-
Figure 35 溶解試料・溶解残渣のX線回折測定結果 -機械混合・成型・热処理試料-

1. 緒 言

硝酸中において、二酸化プルトニウム(PuO_2)が Pu^{4+} イオンとなる溶解生成反応の自由エネルギー(ΔG°)は、 $+32.04\text{ kJ/mol}^{11}$ であることから、 PuO_2 は硝酸に極めて溶解しにくい金属酸化物の一つである。この PuO_2 の硝酸への溶解性の向上を目指し、硝酸銀の電解酸化反応で生成するII価の銀イオンを PuO_2 の酸化剤として用いる電解溶解法に関する試験を実施している^{2,3)}。これまでの結果として、 10 mol/l 沸騰硝酸中における PuO_2 溶解速度の約10倍程度の大きな値が得られており³⁾、また、常温で完全に溶解できるだけでなく、 $\text{PuO}_2(\text{IV})$ から $\text{PuO}_2^{2+}(\text{VI})$ への酸化に寄与した銀イオン(Ag^+)は、電解酸化反応で Ag^{2+} イオンに再生できるため、過剰の銀を添加する必要がない等の利点を有している。

PuO_2 の優れた溶解技術である電解溶解法を湿式回収におけるMOXスクラップの溶解技術だけでなく、プルトニウム燃料製造施設で発生する固体廃棄物に含まれる PuO_2 の溶解技術に適用することで、 α 固体廃棄物に含まれるPuを極力低減することができるとともに、Puを有効に利用することができる。

プルトニウム燃料製造施設において発生する α 固体廃棄物は、グローブボックスあるいは装置の主な構造材として使用されている金属等の不燃性廃棄物やグローブ、ビニルバッグ等の難燃性廃棄物およびグローブボックス作業に伴って発生するキムタオル、ウエス、ポリビン等の可燃性廃棄物に大きく分類される。

また、これらの α 固体廃棄物は、材質や表面状態、使用経緯やその環境等により汚染レベルや PuO_2 の付着状態がさまざまであり、これらの廃棄物に含まれるPuを回収するという試みは、現在計画されていない。

そこで、 α 固体廃棄物に含まれるPuを回収するための PuO_2 の溶解技術への電解溶解法の適用性について検討を行うために、これらの廃棄物表面等に付着している PuO_2 の溶解試験を実施し、II価の銀イオンの有用性について検討した。

その結果、金属廃棄物であるステンレス表面に付着した PuO_2 溶解試験において、II価の銀イオン濃度に依存して、溶解率が向上し、溶解速度も大きくなることが明らかとなつた。これは、 PuO_2 の酸化に寄与するII価の銀イオンの絶対量の増加に伴って溶解率が高くなっているためであり、さらにII価の銀イオンによりステンレス表面の浸食が進行し、 PuO_2 が表面とともに削り取られていることがわかった。

また、難燃性廃棄物であるハイパロングローブおよびビニルバッグ表面に付着した PuO_2 溶解試験においても、同様にII価の銀イオン濃度に依存し、溶解率が向上し、溶解速度も大きくなることが明らかになった。しかし、表面の浸食による効果は見られず、ステンレスに比べると PuO_2 溶解率は低い値を示した。

また、可燃性廃棄物に関しては、プルトニウム廃棄物処理開発施設(PWTF)において焼却処理を施した焼却灰を模擬し、焼却灰構成成分とMOX粉末との混合比をパラメータとして、 PuO_2 の溶解への不純物の影響を検討した結果、混合比によらず、99.9%以上の PuO_2 溶解率が得られた。

これらの結果から、 α 固体廃棄物中に含まれている PuO_2 溶解技術への電解溶解法の有効性が確認されたとともに、残留するPu量の低減化につながるという見通しを得ることができた。

2. II価の銀イオン生成挙動確認試験

a 固体廃棄物に含まれるPuO₂溶解試験を実施する場合、酸化剤として用いるII価の銀イオンの生成挙動について確認する必要がある。これまでに、II価の銀イオンの生成挙動が硝酸銀濃度、電流密度、温度等により影響を受けることが確認されており²⁾、II価の銀イオンの生成挙動、平衡濃度に達するまでに要する時間、平衡の保持時間等を把握するとともに試験条件の検討を行うためにコールド試験を実施した。

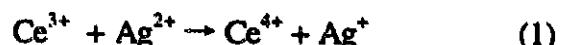
また、この際、ステンレス製の試験片を陽極槽内に浸漬させ、溶出金属濃度、試験片の重量変化、表面状態の変化等についても観察した。なお、試験片の状態変化については、ステンレス表面に付着したPuO₂溶解試験の項(3.5.1)で述べる。

2.1. 試験装置の概要

試験に用いた電解溶解試験装置の仕様およびその概略をそれぞれTable 1、Figure 1に示す。溶解槽は、アクリル製で、陽極槽と陰極槽から成り、これらは多孔質の隔膜により槽間が隔てられている。陽極、陰極とともに白金電極を用い、定電流発生装置に接続した。また、溶解槽は、超音波発振器を有するスターラ上にセットした。

2.2. 試験方法

Figure 1に示した電解溶解試験装置の陽極槽に所定の濃度に調整した硝酸銀溶液を、陰極槽に硝酸溶液をそれぞれ所定量入れ、所定の電流密度で定電流電解を行うと、陽極槽においてII価の銀イオンが生成する。電解開始後、一定時間毎に陽極槽から採取した試料（濃度により1~2mlに調整）を、硝酸セリウム溶液中に添加する。ここで、陽極液からサンプリングした分と同量の硝酸銀溶液を補充した。II価の銀イオンは(1)に示す反応式に従い、Ce³⁺をCe⁴⁺に酸化する。



生成したCe⁴⁺をシュウ酸ナトリウムで滴定し、II価の銀イオン濃度を求めた。硝酸銀濃度と電流密度とをパラメータとした。これらの試験パラメータをTable 2に示す。

また、同時に浸漬させたステンレス製の試験片の重量変化および陽極液中の溶出金属濃度を測定した。溶出金属の濃度は誘導結合プラズマ発光分光(ICP-AES)法により分析した。

2.3. 結果および考察

Table 2に示した条件で定電流電解を開始すると、硝酸銀の電解酸化反応により、II価の銀イオンが生成する。Table 3にこれらの試験条件において得られたII価の銀イオンの平衡濃度、生成率および生成速度を示す。Figure 2に電解時間に対するII価の銀イオンの濃度変化を示す。Figure 2から明らかなように、電解を開始すると同時に、硝酸銀の電解酸化反応により直線的にII価の銀イオン濃度が増加し、平衡状態に達する。この直線の傾きからII価の銀イオンの生成速度および平衡状態での平均値から平衡濃度を求めた。また、電解液の硝酸銀濃度に対するII価の銀イオンの平衡濃度の比から生成率を求めた(Table 3)。同じ硝酸銀濃度において電流密度が高くなるほど、また、同じ電流密度にお

いて硝酸銀濃度が高くなるほど、II価の銀イオンの生成速度およびその平衡濃度が高くなる傾向を示している。電流密度が高くなると、平衡濃度が高くなる反面、その保持時間が短くなってしまっており、長時間これを保持することは難しい。平衡濃度が保持できず、濃度の低下が見られるのは、陽極槽の硝酸銀が隔膜を通じて陰極槽側へ拡散し、陰極に析出するために、硝酸銀濃度が低下するとともに、陰極槽において亜硝酸が生成し、これが隔膜を通じて陽極槽側へ拡散し、II価の銀イオンが還元されるためである。II価の銀イオンの生成率は、硝酸銀濃度が低いほど、各電流密度において高い値である。また、同じ硝酸銀濃度においては、電流密度が高くなるほど生成率は高くなるが、比例関係は示していない。つまり、硝酸銀濃度が低い方が電流効率が高いということを示している。また、同時に浸漬させたステンレス製の試験片表面がII価の銀イオンにより浸食を受け、溶出した鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、クロム(Cr)等の金属イオンによってII価の銀イオンが還元されている可能性もあるが、溶出金属濃度が低いことから、その影響はほとんどないものと考えられる。

II価の銀イオン濃度をパラメータとした試験を行うにあたり、平衡濃度にはばらつきがなく、かつ長時間保持できることが、溶解試験の条件として適当であることを考慮すると、電流密度が高い(12.8mA/cm^2)場合は、約3時間後に平衡濃度の低下が観測されていることから電流密度を抑え(6.4mA/cm^2 以下)、硝酸銀濃度により、II価の銀イオンを生成、保持することが望ましいものと考えられる。これらの結果から、 PuO_2 溶解試験に用いる条件として、平衡濃度にはばらつきが少なく、これを保持できる $0\sim 2.75 \times 10^{-2}\text{mol/l}$ の範囲でII価の銀イオン濃度を調整した。

3. 不燃性、難燃性廃棄物表面に付着したPuO₂溶解試験

プルトニウム燃料製造施設で発生する不燃性および難燃性の α 固体廃棄物を模擬し、PuO₂粉末を表面に付着させた試験片を用い、PuO₂溶解試験を実施した。酸化剤として用いるII価の銀イオン濃度とPuO₂溶解率との関係を把握するとともに、電解溶解法の適用性を検討した。

3.1. 試験片の調整

プルトニウム燃料製造施設において発生する不燃性廃棄物としてグローブボックスおよび装置類の構造材として用いられているステンレスを、難燃性廃棄物としてグローブボックスに取り付けられているハイパロングローブおよびビニルバッグをそれぞれ模擬試験片の材質として選択した。これらの試験片の概要とその構造式、構成成分をFigure 3に示す。これらの片面にPuO₂粉末を軽く擦り付けたものを試験片として用いた。

3.2. 試験装置の概要

電解溶解試験装置はFigure 1に示したもの用いた。試験片の表面に付着しているPuO₂量が極微量(μg程度)であるために、直接的に溶解液中のPu濃度から溶解率を求めるることは難しいので、試験片の表面汚染密度の変化を基にPuO₂の溶解率等を求めた。この表面汚染密度は、²³⁹Puから放出される16keVの γ 線あるいはPuから放出される α 線をCsI(Tl)シンチレータで検出し、測定した。ここで用いた表面汚染密度測定装置の仕様およびその概要をそれぞれTable 4、Figure 4に示す。

3.3. 試験方法

電解溶解試験装置(Figure 1)を用い、定電流電解により、硝酸銀の電解酸化反応でII価の銀イオンを生成させ、平衡濃度に達したところで、予め表面汚染密度を測定した試験片とPuO₂粉末を付着させていない試験片(ブランク)とを陽極槽に浸漬させた。ここで、平衡濃度となるまでに要する時間はコールド試験の結果を基にした。浸漬後、一定時間経過後にこれらを取り出し、表面汚染密度を測定した。

3.4. 試験パラメータ

不燃性廃棄物であるステンレスおよび難燃性廃棄物であるハイパロングローブ、ビニルバッグ表面に付着したPuO₂溶解挙動とII価の銀イオン濃度との関係を確認することを目的に実施した。具体的な試験パラメータをTable 5に示す。

3.5. 結果および考察

3.5.1. ステンレス表面に付着したPuO₂溶解試験

グローブボックスおよび装置類の構造材として用いられているステンレス(SUS304)を試験片とし、表面に付着したPuO₂の溶解試験を行った。その結果をTable 6およびFigure 5に示す。縦軸に試験片表面に残留しているPuによる表面汚染密度を、横軸に溶解時間をそれぞれ示している。これらは、それぞれ0、 4.25×10^{-3} 、 8.47×10^{-3} および $2.75 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

のII価の銀イオン濃度の溶液中の溶解試験における表面汚染密度の変化を示したものである。

II価の銀イオンが存在しない場合($\text{Ag}^{2+}: 0 \text{ mol/l}$)には、表面汚染密度がほとんど低下せず、溶解が進行していないことがわかる。ここで見られたほんのわずかな表面汚染密度の低下は、 4 mol/l 硝酸中への PuO_2 の溶解速度^{4,5)}が、 $10^{-5} \sim 10^{-7} \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{min}$ であることから、硝酸中への PuO_2 の溶解量と表面に付着させた PuO_2 粉末のルーズなものが攪拌によって洗浄されたものとを示していると考えられる。また、ステンレス製の試験片に付着した PuO_2 のルーズなものがどのくらい存在するかを確認するために拭き取り試験を行った。一般に除染用として使用されるエタノールとデコンで PuO_2 をふき取ると、試験片表面に残留する Pu 量は減少するものの、II価の銀イオンが存在しない場合の結果とほぼ同程度の値を示した。

これに対し、II価の銀イオンが存在する場合には、その濃度が高くなるにつれて短時間で表面汚染密度が低下する割合が大きく、溶解した PuO_2 量が多いことがわかる。また、溶解時間が長くなるにつれて、表面に残留している PuO_2 量は明らかに少なくなっている。

II価の銀イオン濃度が低い場合には、溶解時間の経過に伴う表面汚染密度の変化はほぼ直線的に溶解速度がほぼ一定であることを示唆している。 $4.25 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ のII価の銀イオン濃度の溶液中では、溶解時間150分間、 $8.47 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ のII価の銀イオン濃度の溶液中では溶解時間120分の範囲内で PuO_2 の酸化にII価の銀イオンが等量的に寄与していると考えられる。

最もII価の銀イオン濃度の高い $2.75 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ において、溶解の初期段階において表面汚染密度の変化が最も大きく、時間の経過とともにその変化が徐々に小さくなっている。これは、溶解時間が経過するにつれ、表面に残留している PuO_2 量が減少しているため、絶対的なII価の銀イオン濃度は増加するものの、表面汚染密度の変化が小さいものと考えられる。ここに示した溶解時間180分の範囲内で表面汚染密度がさらに低下する傾向が見られていることから、溶解時間を長くすることにより徐々にではあるが表面に残留している PuO_2 を溶解することが可能であると思われる。

PuO_2 の溶解挙動の指標として、表面汚染密度の変化を基にし、溶解効率として求めた。ここで表面汚染密度が最も大きく変化した点の間の傾きを基に、単位時間当たりの表面汚染密度の変化量に換算したものを溶解効率として定義する。ステンレス表面の PuO_2 溶解試験の結果から、各II価の銀イオン濃度における溶解効率を求めたものをTable 6およびFigure 6に示す。縦軸に1時間当たりの溶解効率を、横軸にII価の銀イオン濃度をそれぞれ示している。ここで、Figure 5に示したもの以外のII価の銀イオン濃度での試験結果についても同時に図中に示した。

II価の銀イオン濃度が高くなるにつれて、溶解効率が増大していることが明らかである。また、溶解効率を求める際の表面汚染密度の変化の傾きが最も大きいのは、溶解開始の直後(~30分程度)であることから、表面に付着している PuO_2 量が多いほど、II価の銀イオン濃度が高いほど有効にPuの酸化反応に寄与し、硝酸への溶解が進行し、溶解効率が高い値を示していると考えられる。これらの結果は、ステンレス表面に付着した PuO_2 の溶解にII価の銀イオンが有効であり、その濃度が高いほど PuO_2 溶解速度が大きいこと

を反映している。

溶解時間の経過に伴って、酸化力の強いII価の銀イオンがステンレス表面の浸食に寄与していることが、II価の銀イオンの生成挙動確認試験(2章)を実施した場合に確認されている。II価の銀イオンの生成挙動確認試験の際に、ステンレス製の試験片を溶液中に同時に浸漬させ、表面の状態変化や溶出金属の影響等について確認した。

ステンレス製の試験片への浸食効果を把握するために、II価の銀イオン濃度を変えて、30時間（5時間/1サイクル×6サイクル）の浸漬試験前後のステンレス表面の状態変化をSEM写真により観察したものをFigure 7に示す。試験前には、表面に研磨傷が観測される程度で、平滑な状態であることがわかる。試験後には、表面に凸凹が見られ、浸食を受けている。さらに、浸漬させた溶液のII価の銀イオン濃度が高くなるにつれ、表面の浸食が深くなり、ステンレス特有の粒界腐食が進行し、脱粒が見られている。

また、これに伴って溶出する金属イオンの濃度を分析するとTable 7およびFigure 8に示すような結果が得られた。浸漬するII価の銀イオン濃度が高くなるにつれて、溶出金属成分濃度が高くなっていることからも、表面の浸食にII価の銀イオンが関与していることがわかる。これらの溶出成分はステンレスを構成する成分比(Figure 3)に比例した結果で、特定の成分が溶出しやすいような傾向は見られていない。

II価の銀イオンによる表面浸食に伴って、浸漬させたステンレス製試験片の表面の光沢が徐々に失われ、重量の減少が観測されており、この重量減から表面の腐食速度を求めたもの(Table 6)をFigure 9に示す。ステンレス表面の浸食速度はII価の銀イオン濃度に比例して、増加することがわかった。

これを、ステンレス製試験片の溶解効率のII価の銀イオン濃度依存性(Figure 6)と重ねたものをFigure 10に示す。II価の銀イオン濃度に対する溶解効率および試験片表面の腐食速度が非常に似た傾向を示しており、腐食による効果が寄与していることを示唆している。

ステンレス(SUS304)製試験片および電極である白金のII価の銀イオン溶液中の電位の時間的変化をFigure 11に示す。ステンレスの電位は、硝酸銀(Ag^+)溶液中（電解開始前のII価の銀イオンの存在しない場合）では、約0.4~0.6V(vs S.C.E.)であるのに対し、電解を開始するとII価の銀イオンの生成とともに、約1.0V(vs S.C.E.)に上昇し、これが保持される。ステンレスの場合、0.8V(vs S.C.E.)を超えると腐食の進行する活性態領域になり、その条件下に存在することを意味している。

以上の結果から、II価の銀イオンが二酸化プルトニウム(PuO_2)の溶解に寄与しているばかりでなく、同時にステンレス表面の浸食にも寄与し、表面が削り取られるように表面に付着した PuO_2 とステンレスの構成成分との剥離が進行しているものと考えられる。Figure 5に示したように、溶解試験前のステンレスの表面汚染密度がほぼ同じレベルであること、試験片に付着させた PuO_2 量は極微量(μg オーダー)であり、II価の銀イオンによる PuO_2 の酸化反応は $\text{PuO}_2/\text{Ag}^{2+}=1/2$ で起こること、 PuO_2 に対して溶液中に存在するII価の銀イオンが過剰であることなどを考慮すると、II価の銀イオン濃度が低い場合には、 PuO_2 の酸化反応への寄与が大きく、II価の銀イオン濃度の増加とともに、過剰なII価の銀イオンによるステンレス表面の浸食効果が大きいと推測される。

3.5.2. グローブ表面に付着したPuO₂溶解試験

グローブボックスに取り付けられているグローブを試験片とし、II価の銀イオン濃度をパラメータとして表面に付着したPuO₂溶解試験を行った。その結果をFigure 12に示す。縦軸は表面汚染密度を、横軸は溶解時間をそれぞれ示している。これらは、それぞれ 4.25×10^{-3} 、 8.47×10^{-3} 、 1.54×10^{-2} および $2.75 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ のII価の銀イオン濃度の溶液中での溶解試験における表面汚染密度の変化を示している。II価の銀イオン濃度が低い場合には徐々に表面汚染密度が低下していくのに対し、II価の銀イオン濃度が高くなるにつれ初期段階(~30分程度)での溶解効率が大きくなるが、その後は表面汚染密度の低下はあまり見られていない。 1.54×10^{-2} 、 $2.75 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ のII価の銀イオン濃度の溶液中で、表面汚染密度がII価の銀イオン濃度と逆転しているが、これは試験前の表面汚染密度が異なっているためと考えられる。また、実際に乾式系グローブボックスで使用済みとなったハイパロングローブを用い、 $2.75 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ のII価の銀イオン濃度の溶液中の結果についても、同時に図中に示した。試験前の表面汚染密度は他の試験片に比べ低いが、120分の溶解によって達するレベルは最も低いことがわかる。同濃度のII価の銀イオン溶液中の結果と比較すると、模擬試験片の方が初期の溶解効率は高いが、その後の表面汚染密度の変化の割合は、非常に類似していることがわかる。初期段階で、実廃棄物よりも溶解効率が高いのは、ルーズな汚染が溶解液により表面から洗浄されたためであると考えられる。この点を除けば、模擬試験片の表面に付着しているPuO₂溶解試験の結果は、実際の廃棄物を良く模擬できていると考えることができる。

PuO₂溶解挙動の指標としての溶解効率を、これらの表面汚染密度の変化の傾きを基に、ステンレスの場合と同様に各II価の銀イオン濃度に対して算出したものをTable 8に示す。また、その結果をステンレスの溶解効率および腐食速度(Figure 10)とともにFigure 13に示す。

グローブにおいてもII価の銀イオン濃度が高いほど溶解効率は大きいことが明らかである。グローブの方が溶解効率が高くなっているのは、ステンレスに比べて表面が滑らかであるために、表面に付着しているPuO₂が溶解されると同時に溶解液により洗浄され、剥がれ落ちたものも含まれていることに原因があると思われる。しかし、溶解時間が経過するにつれて、表面汚染密度の低下はステンレス(Figure 5)に比べ小さく、ステンレスで見られたような一定の割合で溶解するような傾向は見られず、初期に溶解が進行しているだけで、PuO₂の溶解が停滞するまでの時間が短く、長時間の溶解を行っても溶解効率を上げることは難しいことが予測される。

ステンレスに比べてグローブ表面のPuO₂の溶解効率が停滞するのは、II価の銀イオンとの接触が何らかの原因により妨害されていることなどが考えられる。その原因として、試験片表面とのPuO₂の付着状態、母材の構成成分、溶出成分のII価の銀イオンへの影響、酸化皮膜による接触の妨害、II価の銀イオンによる表面の浸食等が関係していると考えられる。まず、試験片表面でのPuO₂付着状態は、ルーズなPuO₂が存在するかどうかで初期の溶解効率に変化が現れるが、溶解時間が長くなると、その影響はほとんどなくなると考えられる。次に、母材の構成成分、溶出成分によって、II価の銀イオンが還元され、濃度が低下している可能性がある。ハイパロングローブの場合は、溶出成分の分析

を行っていないため明らかではないが、クロロスルホン化ポリエチレン(Figure 3)が母材であり、塩素原子を有しており、炭素ー塩素、酸素ー塩素の結合が解離し、塩素原子が生じる可能性がある。生じた塩素原子は塩化物イオン(Cl⁻)となるか、塩素分子(Cl₂)となる。塩化物イオンはI価の銀イオン(Ag⁺)と反応し、塩化銀(AgCl)の白色沈殿となり、溶解液中の硝酸銀濃度が低下し、その結果、II価の銀イオンの平衡濃度が低下することが考えられるが、試験中に白色沈殿は観測されていない。また、解離が起こり、そこへのPuO₂の吸着が生じているような可能性も考えられる。次に酸化皮膜によってII価の銀イオンの接触が妨害されている可能性があるが明らかではない。また、溶解液が試験片の裏面と接触し付着した分だけ、遮へいされずにγ線を計測していることが汚染密度の低下が停滞する原因となっている可能性があるが、ブランクとして同時に入れた試験片の表面汚染密度から、接触による汚染密度の増加した分を評価することができる。また、ゴムは吸水性を有し、電解質に対し半透膜としての特性を有している。溶解したPuO₂を含む硝酸溶液がゴムの内部に浸透し、表面汚染密度が低下しない原因であることが考えられる。さらに、II価の銀イオンによるグローブ表面の浸食による効果が見られていないことがステンレスの場合と異なっている。

以上のように、ステンレスとグローブにおいて、溶解挙動に違いが現れた原因として推測されるが、事実として確認されていることは、試験片表面の浸食の有無であり、これが最も大きな原因であると考えられる。

3.5.3. ビニルバッグ表面に付着したPuO₂溶解試験

グローブボックスへの物品搬出入に用いられているビニルバッグを試験片とし、表面に付着したPuO₂溶解試験を行った。その結果をFigure 14に示す。縦軸は表面汚染密度を、横軸は溶解時間をそれぞれ示している。これらは、それぞれ8.47×10⁻³、1.54×10⁻²および2.75×10⁻²mol/lのII価の銀イオン濃度の溶液中での溶解試験における表面汚染密度の変化を示している。試験前の表面汚染密度に差が見られ、その分だけシフトしているような溶解挙動が観測された。ステンレスやグローブの場合に見られたようなII価の銀イオン濃度依存性があまり現れず、濃度によらず類似した溶解挙動を示している。初期の溶解効率は高いが、その後は、ほとんど溶解が進行せずに、表面汚染密度の低下がほとんど見られていない。溶解液中に存在するII価の銀イオンとPuO₂との接触が酸化皮膜等により妨げられていることがグローブの場合と同様に考えられる。また、母材の構成成分、溶出成分によって、II価の銀イオンが還元され、濃度が低下している可能性がある。ビニルバッグはポリ塩化ビニル、フタル酸ジオクチル(可塑剤)(Figure 3)が母材であり、塩素原子を有しており、炭素ー塩素の結合が解離し、塩素原子が生じる可能性があり、I価の銀イオン(Ag⁺)と反応し、塩化銀(AgCl)の白色沈殿となり、溶解液中の硝酸銀濃度が低下し、その結果、II価の銀イオンの平衡濃度が低下することが考えられるが、試験中に白色沈殿は観測されていない。しかし、ビニルバッグは硝酸、硝酸銀が付着したものを放置すると変色が見られることから、表面や内部への溶解液の浸透によりPuO₂が内部に閉じこめられていることが考えられる。また、溶解液が試験片の裏面と接触し付着した分だけ、遮へいされずにγ線を計測していることが汚染密度の低下が停滞する原因と

接触による汚染密度の増加した分を評価することができ、その影響は除外できる。さらに、II価の銀イオンによるビニルバッグ表面の浸食による効果が見られていないことがステンレスの場合と異なっている。

以上のように、ステンレスとビニルバッグにおいて、溶解挙動に違いが現れた原因として推測されるが、事実として確認されていることは、試験片表面の浸食の有無であり、これが最も大きな原因であると考えられる。

3.5.4. 電解液更新を伴う不燃性・難燃性廃棄物表面に付着したPuO₂溶解試験

α 不燃性廃棄物および α 難燃性廃棄物を模擬したステンレス、グローブ、ビニルバッグを試験片とし、溶解時間を長くすることや溶解液との接触によるクロスコンタミの影響を除外することにより、PuO₂溶解効率を上げることを目的に、電解液の更新を伴いながら溶解試験を行った。Figure 15にそれぞれの試験片を用いた場合に、最もPuO₂の溶解効率の高い結果が得られた $2.75 \times 10^2 \text{ mol/l}$ のII価の銀イオン濃度の溶液中で、電解液を更新（図中の矢印）しながら行った試験結果を示す。縦軸は表面汚染密度を、横軸は溶解時間を示している。ここで、電解液の更新は、溶解の進行が停滞した際にに行っているので、そのタイミングは試験片によって異なっている。最も溶解効率が高いのは、これまでの結果と同様に、試験片材質によらず初期の表面に付着したPuO₂の絶対量が多い場合であるが、溶解時間の経過に伴い表面汚染密度の低下が停滞してくることがわかる。その際に、電解液の更新を行うと、ビニルバッグ、グローブにおいては、PuO₂の溶解効率がわずかに上がっているだけであるが、ステンレスにおいては顕著に現れていることがわかる。これは、溶解液中のPuO₂とのクロスコンタミが除外されたことを反映しているものと考えられる。

表面汚染密度が最も低下するものはステンレスで、次いでグローブ、ビニルバッグとなった。これは、溶解液のグローブ、ビニルバッグの内部への浸透やII価の銀イオンがPuO₂の溶解とともにステンレス表面の浸食の効果が大きく寄与しているものであると考えられる。また、溶解時間を長くすることや電解液の更新がステンレスにおいて特に有効であると考えらる。

3.5.5. 不燃性・難燃性廃棄物表面に付着したPuO₂溶解率

プルトニウム燃料製造施設から発生する不燃性・難燃性廃棄物表面のPu量を表面汚染密度から算出し、PuO₂溶解率と溶解速度を求めた。その結果を試験片毎にTable 9～11およびFigure 16～18にそれぞれ示す。

ステンレスにおいて、II価の銀イオンの存在しない場合、Pu溶解率が180分の溶解時間で約48%という値を示した。しかし、これは表面に残留しているPu量の変化を基に計算した値であることやPuO₂は硝酸に対して難溶性であることを考慮すると、純粋な溶解率を示しているものではなく、硝酸中へのPuO₂の溶解率にルーズなものが攪拌によって洗浄された分が含まれているものであると考えられる。II価の銀イオンが存在すると、その濃度に伴って溶解率が増大することがわかる。この値には、II価の銀イオンによって溶解された分と洗浄された分とが含まれていると予想されるが、溶解時間120～180分で

99%程度の明らかに大きな値を示していることからも、II価の銀イオンが有効であることがわかる。

グローブについても、約2時間の溶解で90%以上の溶解率を示し、II価の銀イオンの濃度に伴ってその値も98%程度まで高くなっている。

ビニルバッグについても、その溶解時間は異なるが最終的に97%程度の溶解率が得られている。また、これらの値は、溶解時間を長くすることと、電解液の更新を行うことで、更に向上していることも明らかとなった。

4. α 可燃性廃棄物焼却灰中のPuO₂溶解試験

プルトニウム燃料製造施設から発生する α 可燃性廃棄物は、プルトニウム廃棄物処理開発施設(PWTF)において焼却処理を施され、焼却灰として減容化されている。この焼却灰中には、PuO₂およびUO₂などが含まれており、これらの溶解技術への電解溶解法の適用性について検討することを目的に実施した。

α 可燃性廃棄物焼却灰を模擬し、ホット試験の条件における焼却灰の各成分の硝酸中の溶解性とII価の銀イオン溶液中の溶解性とをコールド試験で確認した。また、溶解試料は、焼却灰構成成分にMOX粉末を機械混合させた試料およびこれを熱処理した試料とを用い、焼却灰中のPuO₂溶解試験を実施した。

4.1. 模擬焼却灰試料の調整

プルトニウム廃棄物処理開発施設(PWTF)において α 可燃性廃棄物を焼却処理して得られる焼却灰の構成成分比をFigure 19に示す。主成分は α 可燃性廃棄物中のSi、Al、Fe、Caの他、HEPAフィルタに含まれるMg等の酸化物である⁶⁾。

コールド試験においては、この焼却灰構成成分比を基に、各成分を分取・機械混合して模擬焼却灰として調整し、溶解試料とした。

ホット試験においては、上記の模擬焼却灰とMOX粉末とを分取・機械混合し、溶解試料とした。また、より現実的な模擬焼却灰試料とするために、熱処理を施した試料も調整した。プルトニウム廃棄物処理開発施設(PWTF)において焼却処理の運転条件は、一次室で800~900°C、二次室で900~1000°Cであることから、調整した焼却灰とMOXとの混合粉末を850°C、2時間という条件下で熱処理を施した。この際に、PuO₂と焼却灰構成成分との酸化状態、結晶状態、固溶状態の変化等を確認するために、機械混合しただけのものとペレット状に成型したものとを準備した。ここで、ペレット状に成型したのは、熱処理による固溶化をより促進させるためである。

また、熱処理に伴う酸化状態、固溶化、結晶構造等の変化を確認するために、試験前後の試料のX線回折の測定を行った。

4.2. 試験方法

4.2.1. コールド試験

電解溶解試験装置(Figure 1)を用い、定電流電解により、硝酸銀の電解酸化反応でII価の銀イオンを生成させ、平衡濃度に達したところで、模擬焼却灰溶解試料を投入し、溶解した。所定時間の溶解後に、溶解残渣と溶解液とをろ過分離し、溶解液をサンプリングし、誘導結合プラズマ分光分析(ICP-AES)および誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)により、溶解した各構成成分の濃度を分析した。これを基に各成分の溶解率を算出した。

4.2.2. ホット試験

コールド試験と同様に、II価の銀イオン溶液中で予めPu量を測定した模擬焼却灰溶解試料を所定時間溶解し、溶解残渣と溶解液とをろ過分離する。溶解残渣を乾燥させ、これに含まれるPu濃度を中性子同時計数法であるPSMC(Plutonium Scrap Multiplicity

Counter)⁷⁾により測定し、Pu量の変化を基に間接的にPuO₂溶解率を算出した。これらの試験のフローをFigure 20に示す。

4.2.3. 溶解試料のX線回折測定

模擬焼却灰試料の調整方法、熱処理に伴う酸化状態、結晶状態、他の構成成分との固溶化等の影響を確認するためにX線回折の測定を行った。試料は焼却灰構成成分だけのもの、これにMOX粉末を混合したものを用い、それぞれ機械混合しただけのものと、ペレット状に成型したものとで、熱処理前後での結晶状態の変化を分析した。模擬焼却灰試料をガラス製の試料板にすり付け、スキャン速度4° /min、走査範囲20° ~150° で2θを連続測定により測定した。測定試料の概要およびその測定条件をTable 12、13に示す。

4.3. 試験パラメータ

コールド試験においては、予察的に焼却灰構成成分の硝酸への溶解性を確認するとともに、II価の銀イオンの存在下での溶解性とを比較し、II価の銀イオンの寄与を把握するため、各成分の溶解率のII価の銀イオン濃度依存性、溶解時間依存性、溶解試料重量依存性等から、ホット試験の試験条件における影響を検討した。Table 14にコールド試験のパラメータを示す。

ホット試験においては、PuO₂の溶解率への模擬焼却灰とMOXとの混合比、熱処理、溶解の繰り返し回数の影響を確認し、II価の銀イオンの有用性について検討を行った。Table 15にホット試験のパラメータを示す。

4.4. 結果および考察

4.4.1. 焼却灰構成成分の溶解コールド試験

プルトニウム廃棄物処理開発施設(PWTF)において、焼却処理された焼却灰を構成する成分の硝酸への溶解性を確認するとともに、II価の銀イオンによる溶解性への影響等を確認するためにコールド試験を実施した。

コールド試験に用いた核物質を含まない試料の熱処理前後のX線回折パターンおよび分析結果をFigure 21、Table 16~18に示す。これら3つの試料の調整条件に関わらず回折パターンに大きな違いは見られていない。焼却灰構成成分であるMgO、Al₂O₃、Fe₂O₃の原料粉末のピークが現れているだけで、新たな化合物によるものと思われるピークは現れていない。また、回折ピークの位置、強度にはほとんど差が見られていないことからも組成、混合率等に変化がないことがわかった。しかし、焼却灰構成成分であるSiO₂およびCaOの回折ピークが現れていない。これは、SiO₂については、ガラス製の試料板を用いていることから、バックグラウンドとして回折ピークからひかれているためであると思われる。また、CaOについては、3つの試料全てにおいて現れていないことから、熱処理によって成分が分解されたり、蒸発したものではなく、他の回折ピークに重なっている可能性がある。

Table 19に焼却灰構成成分の溶解コールド試験の結果を示す。また、Figure 22にII価の銀イオン濃度に対する各構成成分の溶解率を示す。ここで、試料は機械混合しただけの

もので、試料重量は1.0g、溶解時間は2時間で、溶解するII価の銀イオン濃度の異なる溶液中の溶解試験の結果を示したものである。II価の銀イオンが存在しない場合($\text{Ag}^{2+}:0 \text{ mol/l}$)において、 CaO 、 MgO の溶解率はそれぞれ約80%、99%で、硝酸へ溶解することがわかるが、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 の溶解率はそれぞれが0.5%前後と硝酸にはほとんど溶解しないことを示している。II価の銀イオンが存在する場合、その濃度が高くなると Fe_2O_3 の溶解率だけが約20%程度まで増加しているが、他の成分の溶解率に変化は見られていない。これは、 Fe_2O_3 の溶解にII価の銀イオンが関与している可能性を示唆している。II価の銀イオンの酸化力により、Feの酸化状態等が変化しているのではないかと考えられる。

Figure 23に $1.89 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ のII価の銀イオン濃度の溶液中の各構成成分の溶解率と溶解時間の関係を示す。 MgO 、 CaO 、 SiO_2 の溶解率は溶解時間に依存せずほぼ一定の値を示した。 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 の溶解率は溶解時間の経過に伴いわずかに増加しているが大きな変化は見られていない。これは2時間の溶解で飽和状態に達しているために溶解時間に依存せずほぼ一定の値を示すと考えられるが、試料重量を変化させ、溶解した成分濃度を分析するとFigure 24に示すような結果となり、各成分ともに試料重量に比例して溶解量が増加していることから飽和状態には達していないものと考えられる。これは、硝酸への溶解度、溶解速度が小さいことを示している。

以上のことから、模擬焼却灰の構成成分のうち、溶解するものは MgO 、 CaO であり、溶解残渣として残留するものは SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 であることが明らかとなった。また、 Fe_2O_3 がII価の銀イオンによって溶解率が向上することが確認されたが、溶解時間や試料重量等のII価の銀イオンへの影響はほとんど見られていないと考えられる。

4.4.2. 焼却灰中の PuO_2 溶解試験

試験条件を電流密度 6.41 mA/cm^2 、 Ag^{2+} 濃度 $1.89 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 、溶解時間2時間として焼却灰中の PuO_2 溶解試験を実施した。試験パラメータ(Table 15)は、焼却灰とMOX粉末との混合比、機械混合しただけのもの、さらにこれに熱処理を施したもの等の模擬焼却灰の調整方法とし、II価の銀イオンの有用性を確認することを目的とした。

ホット試験に用いた試料の熱処理前後のX線回折パターンおよび分析結果をFigure 25、Table 20～22に示す。コールド試験用の試料と同様にこれら3つの試料の調整条件に関わらず回折パターンに大きな違いは見られなかった。焼却灰構成成分である MgO 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 およびMOXの原料粉末のピークが現れているだけで、新たな化合物によるものと思われるピークや回折ピークのシフト等は観測されていない。MOXを混合していない試料(Figure 21)と比較しても、MOXのややブロードなピークが現れていること以外に変化は見られていない。また、 SiO_2 および CaO の回折ピークも現れていない。

4.4.2.1. 機械混合試料中の PuO_2 溶解試験

まず最初に、焼却灰中の PuO_2 が硝酸溶液中にどれくらい溶解するかを確認するために、II価の銀イオンを含まない溶液中で、焼却灰/MOX混合比=3.0g/1.0gの試料を用いて溶解試験を実施し、溶解試料中のPu量に変化が見られるかどうかを確認した。その結果を

Table 23およびFigure 26に示す。また、これらの結果を基に算出したPuの溶解率の変化をFigure 27に示す。縦軸に試料および溶解残渣中のPu量(Figure 26)あるいはPu溶解率(Figure 27)を、横軸に溶解の繰り返し数を示している。溶解試料中のPu量と溶解残渣中のPu量とで大きな変化は見られず、II価の銀イオンを含まない溶液中での溶解がほとんど進行していないことが明らかであるが、Figure 27から約18%程度のPuが硝酸中へ溶解していることがわかる。これは、4mol/l 硝酸中への溶解速度^{4,5)}($10^{-5} \sim 10^{-7} \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{min}$)から考えて、ほぼ妥当な値を示していることから、電解液の更新に伴う洗浄の効果はほとんど見られていないものと考えられる。

さらに、II価の銀イオン溶液中で一度溶解し、解け残った溶解残渣をII価の銀イオンを含まない溶液中で再度溶解洗浄し、PuO₂量に変化が見られるかどうかを確認する試験を行った。その結果をTable 23およびFigure 28に示す。また、これらの結果を基に算出したPuの溶解率の変化をFigure 29に示す。縦軸に試料および溶解残渣中のPu量(Figure 28)を、あるいはPu溶解率(Figure 29)を、横軸はともに溶解の繰り返し数を示している。まず、1回目にII価の銀イオン溶液中($\text{Ag}^{2+}:1.89 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$)で溶解を行うと、Pu量は約30mg程度で、約97%程度の溶解率が得られている。解け残った溶解残渣をII価の銀イオンを含まない溶液中($\text{Ag}^{2+}:0 \text{ mol/l}$)で溶解を行うと、溶解残渣の重量は減少するが、そこに含まれているPuO₂量に変化は見られなかった。さらに、この溶解残渣をII価の銀イオン溶液中で溶解を行うと、99.9%以上の溶解率が得られていることから、溶解液更新に伴う、洗浄の効果によるものではなく、II価の銀イオンによってPuO₂の溶解が進行していることが明らかである。

焼却灰構成成分とMOX粉末との混合比を変化させ、機械混合しただけのものを試料とし、II価の銀イオン溶液中で試験を実施した。Table 24に溶解試験におけるPu量の変化と溶解率をまとめたものを示す。また、溶解残渣中に含まれるPu量の変化をFigure 30に、およびこれに基づいて求めたPuO₂溶解率をFigure 31にそれぞれ示す。縦軸は溶解試料もしくは溶解残渣中に含まれるPu量(Figure 30)およびPuO₂溶解率(Figure 31)を、横軸はともに溶解の繰り返し数を示している。Figure 30から溶解試料として調整した模擬焼却灰に混合させたMOX 1.0g中に約0.85gのPuが含まれていることがわかる。この模擬焼却灰を $1.89 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ のII価の銀イオン濃度の溶液中で2時間溶解すると、溶解残渣中に含まれているPuは、30mg程度まで減少し、溶解率は95~97%である。ここで、焼却灰/MOX混合比が大きい方が1回目の溶解率がわずかに低下する傾向が見られ、少なからず不純物による影響があるものと想像できる。1回目の溶解において、混合する焼却灰成分の量が多くなると、溶解率の低下が見られたのは、PuO₂の酸化に寄与できるII価の銀イオンが、PuO₂の周辺に存在する焼却灰成分の絶対的な量の増加によって、II価の銀イオンとの接触が妨害されていることや硝酸中に溶解したPuO₂と焼却灰とのクロスコンタミの影響などが考えられる。しかし、2回、3回と溶解を繰り返すとその差は現れなくなり、3回の繰り返しによって、混合比によらず溶解残渣中のPu量は1mg以下(PSMC測定装置の検出下限界)となり、99.9%以上の溶解率が得られた。これは、II価の銀イオンが有効にPuO₂の溶解に寄与しているものである。

4.4.2.2. 热处理した試料中のPuO₂溶解試験

プルトニウム燃料製造施設から発生した可燃性廃棄物は廃棄物処理開発施設(PWTF)において焼却処理を施したものに、より現実的に模擬できるように溶解試料に熱処理を施した。

熱処理した模擬焼却灰中のPuO₂溶解試験の結果をTable 25に示す。また、Pu量の変化と溶解の繰り返し数との関係をFigure 32に、このPu量の変化を基に算出したPuO₂溶解率をFigure 33にそれぞれ示す。これは、Ag²⁺濃度 $1.89 \times 10^2 \text{ mol/l}$ 、溶解時間2時間で、焼却灰/MOX比=3.0g/1.0gにおける結果である。機械混合試料とペレット成型試料においてPuO₂の溶解に関して大きな差は見られず、ともに1回目の溶解で約97%の溶解率が得られている。さらに、電解液を更新し溶解を繰り返すと2回の溶解で99.9%以上の溶解率が得られている。これは、熱処理を施していないものと一致した値であり、PuO₂の溶解について熱処理の影響が見られなかった。850°C、2時間の熱処理条件においてPuO₂の酸化状態、結晶状態や他の成分との固溶化等に変化が現れなかつたためであると考えられる。

また、これらの試料を用いた3回の繰り返し溶解試験後の溶解残渣についてもX線回折を測定し、残渣中の成分の分析を行った。その結果を、溶解試料のX線回折パターンとともにFigure 34、35に示す。また、その分析結果をTable 26、27に示す。溶解残渣にはAl₂O₃、Fe₂O₃の回折ピークが現れているのみで、MOXのピークは確認できない。試験前の溶解試料と比較すると、MgOとMOXのピークが回折パターンから消滅していることからも、試料中のPuO₂、UO₂およびMgOがほぼ全量が溶解されていることを示しており、溶解試験の結果を反映している。

これらの結果から、焼却灰を構成しているSiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO、MgOおよびPuO₂、UO₂は、高融点の金属酸化物であるため、熱処理条件である850°Cでは結晶状態や酸化状態等に変化が起こっていないと考えられる。機械混合した試料とこれを熱処理した試料とでPuO₂の溶解挙動に大きな変化が見られなかつた理由であると考えられる。

今回の溶解試験の結果は、実際の焼却灰を良く模擬できているとともに、焼却灰中のPuO₂の溶解に電解溶解法が有効であることを示しているものと考えられる。

5. まとめ

プルトニウム燃料製造施設における α 固体廃棄物中に含まれるPuO₂の溶解技術への電解溶解法の適用性を検討した結果についてまとめると次のような。

(1)不燃性廃棄物表面に付着したPuO₂溶解試験

ステンレス製の試験片表面に付着したPuO₂の溶解試験において、酸化剤として用いるII価の銀イオン濃度に依存して溶解率が向上し、溶解速度も大きくなることがわかった。これは、II価の銀イオンがPuO₂の酸化に寄与すると同時に、ステンレス表面の浸食を促進し、これに伴ってPuO₂が表面とともに削り取られているためである。

(2)難燃性廃棄物表面に付着したPuO₂溶解試験

グローブ、ビニルバッグの試験片表面に付着したPuO₂の溶解試験においてもステンレスと同様にII価の銀イオン濃度に依存して溶解率が向上し、溶解速度も大きくなることがわかった。しかし、表面の浸食による効果は見られず、ステンレスと比べるとPuO₂の溶解率は低い結果となった。

(3) α 可燃性廃棄物焼却灰中のPuO₂溶解試験

キムタオル、ウエス、ポリビン等の焼却灰中に含まれるPuO₂の溶解試験において、II価の銀イオン溶液中で焼却灰とMOXとの混合比によらず、99.9%以上の溶解率が得られたが、II価の銀イオンを含まない場合は、溶解が進行しない。PuO₂の溶解はII価の銀イオンによるものであることが明らかとなった。

以上のことから、プルトニウム燃料製造施設において発生する α 固体廃棄物中に含まれるPuO₂を回収するための溶解技術として電解溶解法の有用性が確認された。

今後の課題として、酸化剤として用いる銀イオンの回収技術の確立、工学的規模の装置設計を考慮した場合に、II価の銀イオンの効率的な生成条件や溶解条件の検討、臨界形状等の検討等が必要である。

参考文献

- 1) C.Madic, M.Lecomte, et al., "Mechanism of the Rapid Dissolution of PuO₂ under Oxidizing Conditions, and Applications." RECOD '91, Proceedings Vol.2, 715 (1991).
- 2) 木原義之, 他 "MOX燃料電解溶解技術開発(I)", PNC ZN8410 93-084 (1993).
- 3) 木原義之, 他 "MOX燃料電解溶解技術開発(II)", PNC ZN8410 94-403 (1994).
- 4) Y.Zundelevich, "The Mediated Electrochemical Dissolution of Plutonium Oxide: Kinetics and Mechanism.", J.Alloys and Compounds, 182,115 (1992).
- 5) D.E.Horner, et al., "USERDA Rep.", ORNL/TM-4716 (1977).
- 6) 稲田栄一, 他 "プルトニウム廃棄物処理開発施設の実証試験", 動燃技報 No.74-9, 96 (1990).
- 7) 石川進一郎, 他 "プルトニウムの非破壊測定技術の開発(2) - プルトニウムスクラップ・マルチプリシティカウンタ(PSMC)-", 日本原子力学会「1996春の年会」, N41 (1996).

Table 1 電解溶解試験装置概略仕様

溶 解 槽	定電流発生装置
陽極材質 : Pt	形 式 : KENWOOD 20-50
陽極表面積 : 78cm ²	電流出力 : Max.30A
陽極槽体積 : 150cm ³	電圧出力 : Max.30V
陰極材質 : Pt	恒 温 槽
陰極表面積 : 5cm ²	投げ込みクーラ : 東京理化機器 ECS-OSS
陰極槽体積 : 30cm ³	温度制御装置 : 東京理化機器 NTT-1300
隔膜材質 : アルミナ	循環ポンプ : 東京理化機器 STR-1
隔膜細孔 : 5μm	

Table 2 II価の銀イオン生成挙動確認試験パラメータ

陽極電解液	: AgNO ₃ + HNO ₃ 100mℓ
陽極電解液硝酸銀濃度	: 0.005, 0.05, 0.15, 0.30mol/l
陽極電解液硝酸濃度	: 4.0mol/l
陰極電解液	: HNO ₃ 18mℓ
陰極電解液硝酸濃度	: 4.0mol/l
電流密度	: 0, 0.64, 1.28, 2.56, 6.41, 12.80mA/cm ²
温度	: 室温
繰り返し数	: 2回

Table 3 II値の銀イオン生成挙動確認試験

硝酸銀濃度 (mol/ℓ)	硝酸濃度 (mol/ℓ)	電流密度 (mA/cm ²)	Ag ²⁺ 平衡濃度 (mol/ℓ)	Ag ²⁺ 生成率 (%)	Ag ²⁺ 生成速度 (mol/ℓ・min.)
0.005	4.0	0.64	4.25x10 ⁻³	85.00	5.21x10 ⁻⁵
0.05	4.0	1.28	4.74x10 ⁻³	9.48	2.23x10 ⁻⁴
0.15	4.0	0.64	8.47x10 ⁻³	5.65	1.12x10 ⁻⁴
0.15	4.0	1.28	1.26x10 ⁻²	8.40	4.23x10 ⁻⁴
0.15	4.0	2.56	1.54x10 ⁻²	10.27	7.93x10 ⁻⁴
0.15	4.0	6.41	1.89x10 ⁻²	12.60	1.96x10 ⁻³
0.15	4.0	12.80	2.46x10 ⁻²	16.40	3.00x10 ⁻³
0.30	4.0	0.00	0.00	0.00	—
0.30	4.0	1.28	1.58x10 ⁻²	5.27	7.65x10 ⁻⁴
0.30	4.0	2.56	2.17x10 ⁻²	7.23	8.42x10 ⁻⁴
0.30	4.0	6.41	2.75x10 ⁻²	9.17	1.08x10 ⁻³
0.30	4.0	12.80	3.13x10 ⁻²	10.43	3.48x10 ⁻³

Table 4 表面汚染密度測定装置概略仕様

表面汚染密度測定装置

光電子増倍管：浜松ホトニクス製 3"φ R594

シンチレータ：浜松ホトニクス製 3"φ x 1mm¹ CsI(Tl)

プリアンプ：ORTEC製 142A

測 定 機 器

シグナルプロセッサ：CANBERRA製 Model 1510

パソコン：IBM製 PS/V 2410

プリンタ：EPSON製 MJ-500V2

解析ソフト：CANBERRA製 PC/GAMMA

Table 5 不燃性・難燃性廃棄物表面に付着したPuO₂溶解試験パラメータ

試験片	Ag ²⁺ 濃度 (mol/l)	硝酸銀濃度 (mol/l)	電流密度 (mA/cm ²)	備 考
ステンレス (SUS304)	0	0.30	0	
	4.25x10 ⁻³	0.005	0.64	
	4.74x10 ⁻³	0.05	1.28	
	8.47x10 ⁻³	0.15	0.64	
	1.23x10 ⁻²	0.15	1.28	
	1.54x10 ⁻²	0.15	2.56	
	2.17x10 ⁻²	0.30	2.56	
	2.75x10 ⁻²	0.30	6.41	
ハイパロン グローブ	4.25x10 ⁻³	0.005	0.64	
	8.47x10 ⁻³	0.15	0.64	
	1.54x10 ⁻²	0.15	2.56	
	2.75x10 ⁻²	0.30	6.41	
	2.75x10 ⁻²	0.30	6.41	実廃棄物を使用
ビニル バッグ	4.25x10 ⁻³	0.005	0.64	
	8.47x10 ⁻³	0.15	0.64	
	1.54x10 ⁻²	0.15	2.56	
	2.75x10 ⁻²	0.30	6.41	

Table 6 ステンレス表面に付着したPuO₂溶解効率

Ag^{2+} 濃度 (mol/l)	溶解効率 [*] (hr ⁻¹)	腐食速度 (mg/cm ² · hr)
0	2.30×10^0	—
4.25×10^{-3}	3.65×10^0	0.118
4.74×10^{-3}	9.51×10^2	0.412
8.47×10^{-3}	1.80×10^2	0.352
1.27×10^{-2}	7.11×10^2	0.410
2.17×10^{-2}	2.99×10^4	0.693
2.75×10^{-2}	7.11×10^6	0.779

*溶解効率(Bq/cm²)/(Bq/cm² · hr)

Table 7 漫漬試験における溶出金属濃度分析結果

電流密度 (mA/cm ²)	Ag ⁺ 濃度 (mol/l)	サイクル	試験片減量 (mg)	溶出金属濃度 (mg/l)		
				Fe	Ni	Cr
1 4.5x10 ⁻³	0	1	0.20	0.008	<0.1	<0.05
		1	43.80	30.0	4.16	7.98
	2	38.90	26.5	3.69	7.04	
	3	41.24	27.8	3.78	7.28	
	4	52.46	36.1	5.07	9.48	
5 1.2x10 ⁻²	5	40.72	27.9	3.88	7.34	
	1	115.50	89.4	12.4	23.0	
	2	108.20	80.1	11.2	21.0	
	3	129.38	87.1	12.2	22.8	
	4 ^{*1}	114.10	96.4	13.7	25.1	
15 ^{*2}	5	117.10	78.3	11.0	20.2	
	1.5x10 ⁻²	1	0.38	0.16	<0.1	<0.05

*1:7.5時間、*2:AgNO₃無添加

Table 8 グローブ表面に付着したPuO₂溶解効率

Ag ²⁺ 濃度 (mol/l)	溶解効率 [*] (hr ⁻¹)
4.25x10 ⁻³	1.86x10 ²
8.47x10 ⁻³	4.80x10 ⁴
1.54x10 ⁻²	9.06x10 ⁴
2.75x10 ⁻²	5.98x10 ⁶

*溶解効率(Bq/cm²)/(Bq/cm² · hr)

Table 9 ステンレス表面に付着したPuO₂溶解率とII価の銀イオン濃度

Ag ²⁺ 濃度 (mol/l)	溶解時間 (分)	表面汚染密度 (Bq/cm ²)	Pu量 (μg/cm ²)	溶解率 (%)
0	0	1.15x10 ⁴	1.644	0.00
	15	9.55x10 ³	1.365	16.95
	30	8.62x10 ³	1.232	25.04
	60	6.75x10 ³	0.965	41.30
	90	6.54x10 ³	0.935	43.13
	120	6.42x10 ³	0.918	44.17
	150	6.22x10 ³	0.889	45.91
	180	5.96x10 ³	0.852	48.17
4.25x10 ⁻³	0	1.68x10 ⁴	2.401	0.00
	15	1.47x10 ⁴	2.101	12.50
	30	9.19x10 ³	1.314	45.30
	60	4.79x10 ³	0.687	71.49
	90	2.44x10 ³	0.349	85.48
	120	1.37x10 ³	0.196	91.85
	150	9.17x10 ²	0.131	94.54
8.47x10 ⁻³	0	1.31x10 ⁴	1.872	0.00
	30	1.81x10 ³	0.259	86.18
	60	2.19x10 ²	0.031	98.33
	90	4.85x10 ¹	0.007	99.63
	120	9.22x10 ⁰	0.001	99.93
2.75x10 ⁻²	0	1.58x10 ⁴	2.258	0.00
	15	3.06x10 ³	0.043	98.06
	30	6.97x10 ²	0.010	99.56
	60	2.56x10 ¹	0.004	99.83
	90	1.36x10 ¹	0.002	99.91
	120	7.17x10 ⁰	0.001	99.95
	150	4.99x10 ⁰	0.0007	99.97
	180	3.88x10 ⁰	0.0006	99.98

Table 10 グローブ表面に付着したPuO₂溶解率とII価の銀イオン濃度

Ag ²⁺ 濃度 (mol/l)	溶解時間 (分)	表面汚染密度 (Bq/cm ²)	Pu量 (μg/cm ²)	溶解率 (%)
4.25x10 ⁻³	0	1.61x10 ⁴	2.301	0.00
	15	6.65x10 ³	0.951	58.70
	30	3.64x10 ³	0.520	77.39
	45	2.84x10 ³	0.406	82.36
	60	2.42x10 ³	0.346	84.97
	75	2.17x10 ³	0.310	86.52
	90	1.98x10 ³	0.283	87.70
	105	1.78x10 ³	0.254	88.94
	120	1.61x10 ⁴	0.230	90.00
8.47x10 ⁻³	0	1.60x10 ³	2.287	0.00
	15	9.65x10 ²	0.138	93.97
	30	7.58x10 ²	0.108	95.26
	45	6.83x10 ²	0.097	95.73
	60	6.25x10 ²	0.089	96.09
	75	5.85x10 ²	0.084	96.37
	90	5.41x10 ²	0.077	96.62
	105	5.07x10 ²	0.072	96.83
	120	4.82x10 ²	0.069	96.99
1.54x10 ⁻²	0	1.14x10 ⁴	1.687	0.00
	30	1.24x10 ²	0.018	98.95
	60	5.49x10 ⁴	0.008	99.53
	90	3.38x10 ¹	0.005	99.71
	120	2.59x10 ¹	0.003	99.78

Ag^{2+} 濃度 (mol/l)	溶解時間 (分)	表面汚染密度 (Bq/cm ²)	Pu量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	溶解率 (%)
2.75×10^{-2}	0	1.54×10^3	0.2201	0.00
	15	2.79×10^2	0.0399	81.88
	30	1.53×10^2	0.0219	90.06
	45	8.77×10^1	0.0125	94.31
	60	6.71×10^1	0.0096	95.64
	75	5.44×10^1	0.0078	96.67
	90	4.54×10^1	0.0065	97.05
	105	3.72×10^1	0.0053	97.58
	120	3.21×10^1	0.0046	97.92
2.75×10^{-2} (実廃棄物)	0	6.62×10^2	0.0949	0.00
	15	4.22×10^1	0.0060	93.64
	30	2.36×10^1	0.0034	96.45
	45	2.09×10^1	0.0030	96.85
	60	1.70×10^1	0.0024	97.44
	75	1.81×10^1	0.0026	97.27
	90	1.71×10^1	0.0024	97.42
	105	1.60×10^1	0.0023	97.59
	120	1.34×10^1	0.0019	97.98

Table 11 ビニルバッグ表面に付着したPuO₂溶解率とII価の銀イオン濃度

Ag ²⁺ 濃度 (mol/l)	溶解時間 (分)	表面汚染密度 (Bq/cm ²)	Pu量 (μg/cm ²)	溶解率 (%)
8.47×10^{-3}	0	3.31×10^3	0.473	0.00
	15	8.02×10^2	0.115	75.77
	30	1.87×10^2	0.027	94.35
	45	1.54×10^2	0.022	95.35
	60	1.31×10^2	0.019	96.04
	75	1.14×10^2	0.016	96.56
	90	1.08×10^2	0.015	96.73
1.54×10^{-2}	0	1.54×10^3	0.220	0.00
	30	1.55×10^2	0.022	89.93
	60	1.10×10^2	0.016	92.86
	90	1.04×10^2	0.015	93.24
	120	5.92×10^1	0.008	96.16
	150	5.20×10^1	0.007	96.62
	180	4.35×10^1	0.006	97.18
	210	4.84×10^1	0.007	96.86
	240	4.35×10^1	0.006	97.18
	270	3.01×10^1	0.004	98.05
	300	3.08×10^1	0.004	98.00
	330	2.84×10^1	0.004	98.16
	360	2.79×10^1	0.004	98.19
	390	2.74×10^1	0.004	98.22
2.75×10^{-2}	0	2.52×10^3	0.360	0.00
	15	6.36×10^2	0.091	74.76
	30	1.88×10^2	0.027	92.54
	45	1.63×10^2	0.023	93.53
	60	1.47×10^2	0.021	94.17
	75	1.33×10^2	0.019	94.72
	90	1.19×10^2	0.017	95.28
	120	1.02×10^2	0.015	95.95
	150	9.11×10^1	0.013	96.38
	180	8.03×10^1	0.011	96.81

Table 12 X線回折測定試料の概要

試料調整時の構成成分	調整条件	核物質含有量* (推定量)	備考
SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , MgO, CaO	機械混合・未熱処理	—	コールド試験試料
SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , MgO, CaO	機械混合・熱処理	—	コールド試験試料
SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , MgO, CaO	機械混合・成型・熱処理	—	コールド試験試料
SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , MgO, CaO, MOX	機械混合・未熱処理	PU 0.19 g EU 0.01 g	ホット試験溶解試料
SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , MgO, CaO, MOX	機械混合・熱処理	PU 0.19 g EU 0.01 g	ホット試験溶解試料
SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , MgO, CaO, MOX	機械混合・成型・熱処理	PU 0.19 g EU 0.01 g	ホット試験溶解試料
SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , MgO, CaO, MOX	機械混合・熱処理	PU 0.00 g EU 0.00 g	ホット試験試料の溶解残渣
SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , MgO, CaO, MOX	機械混合・成型・熱処理	PU 0.00 g EU 0.00 g	ホット試験試料の溶解残渣

*:X線回折測定試料1.0g中の核物質含有量

Table 13 X線回折測定条件

管球	: Cu	アタッチメント	: 標準試料ホルダー
管電圧	: 40 kV	モノクロメータ	: 使用
管電流	: 40 mA	発光スリット	: 0.60 mm
ゴニオメータ	: 広角ゴニオメータ	波長	: 1.54056 Å
サンプリング幅	: 0.020°	平滑化点数	: 5
走査速度	: 4.000° /min.	バックグラウンド除去	: 實行
発散スリット	: 2°	K _a 2除去	: 實行
散乱スリット	: 2°		

Table 14 焼却灰溶解コールド試験パラメータ

Ag^{2+} 濃度 (mol/l)	溶解時間 (hr)	焼却灰重量 (g)	温度 (°C)	備考
0	2.0	0.0	20	ブランク試験
0	2.0	1.0	20	Ag^{2+} を含まない溶液中
1.54×10^{-2}	2.0	1.0	20	
1.89×10^{-2}	2.0	0.5	20	
1.89×10^{-2}	2.0	1.0	20	
1.89×10^{-2}	2.0	3.0	20	
1.89×10^{-2}	7.0	1.0	20	
2.75×10^{-2}	2.0	1.0	20	

Table 15 焼却灰溶解ホット試験パラメータ

焼却灰/ MOX 混合比	試料重量 (g)	溶解液中 Ag^{+} 濃度 (mol/l)			溶解時間 (hr/回)	温度 (°C)	溶解試料調整条件
		溶解1回目	溶解2回目	溶解3回目			
0.5g/1.0g	1.5	1.89×10^{-2}	1.89×10^{-2}	1.89×10^{-2}	2.0	室温	機械混合
1.0g/1.0g	2.0	1.89×10^{-2}	1.89×10^{-2}	1.89×10^{-2}	2.0	室温	機械混合
3.0g/1.0g	4.0	1.89×10^{-2}	1.89×10^{-2}	1.89×10^{-2}	2.0	室温	機械混合
3.0g/1.0g	4.0	1.89×10^{-2}	1.89×10^{-2}	1.89×10^{-2}	2.0	室温	機械混合
3.0g/1.0g	4.0	1.89×10^{-2}	1.89×10^{-2}	1.89×10^{-2}	2.0	室温	機械混合・熱処理
0.5g/1.0g	1.5	1.89×10^{-2}	1.89×10^{-2}	1.89×10^{-2}	2.0	室温	機械混合・成型・熱処理
1.0g/1.0g	2.0	1.89×10^{-2}	0	1.89×10^{-2}	2.0	室温	機械混合
3.0g/1.0g	4.0	1.89×10^{-2}	0	1.89×10^{-2}	2.0	室温	機械混合
3.0g/1.0g	4.0	0	0	0	2.0	室温	機械混合

Table 16 X線回折ピークの分析結果
—機械混合・未熱処理コールド試験試料—

Peak No.	2θ	面間隔	強度値	相対強度	同定
1	33.100	2.70415	267	12	Fe ₂ O ₃
2	35.140	2.55169	163	8	Al ₂ O ₃
3	35.640	2.51703	104	5	Fe ₂ O ₃
4	36.880	2.43520	190	9	MgO
5	37.700	2.38409	66	3	Al ₂ O ₃
6	42.860	2.10826	2316	100	MgO
7	43.340	2.08601	219	10	Al ₂ O ₃
8	49.500	1.83987	50	3	Fe ₂ O ₃
9	52.560	1.73973	93	5	Al ₂ O ₃
10	54.040	1.69553	137	6	Fe ₂ O ₃
11	57.420	1.60349	231	10	Al ₂ O ₃
12	62.280	1.48953	1505	65	MgO
13	64.020	1.45318	81	4	Fe ₂ O ₃
14	66.480	1.40524	97	5	Al ₂ O ₃
15	68.160	1.37464	149	7	Al ₂ O ₃
16	71.940	1.31143	50	3	Fe ₂ O ₃
17	74.600	1.27112	184	8	MgO
18	78.560	1.21666	423	19	MgO
19	93.980	1.05340	203	9	MgO
20	105.680	0.96653	92	4	MgO
21	109.720	0.94195	527	23	MgO
22	127.260	0.85974	445	20	MgO
23	136.000	0.83077	80	4	—
24	143.740	0.81052	93	5	—

Table 17 X線回折ピークの分析結果
一機械混合・熱処理コールド試験試料一

Peak No.	2θ	面間隔	強度値	相対強度	同定
1	33.140	2.70097	206	10	Fe ₂ O ₃
2	35.080	2.55592	173	8	Al ₂ O ₃
3	35.600	2.51977	129	6	Fe ₂ O ₃
4	36.860	2.43647	134	6	MgO
5	40.800	2.20982	72	4	Fe ₂ O ₃
6	42.860	2.10826	2241	100	MgO
7	43.280	2.08876	295	14	Al ₂ O ₃
8	49.440	1.84197	64	3	Fe ₂ O ₃
9	52.460	1.74281	153	7	Al ₂ O ₃
10	54.040	1.69553	132	6	Fe ₂ O ₃
11	57.440	1.60298	324	15	Al ₂ O ₃
12	62.260	1.48996	1404	63	MgO
13	63.940	1.45480	91	5	Fe ₂ O ₃
14	66.480	1.40524	100	5	Al ₂ O ₃
15	68.180	1.37429	215	10	Al ₂ O ₃
16	74.640	1.27053	220	10	Fe ₂ O ₃
17	78.580	1.21640	450	21	MgO
18	94.040	1.05288	161	8	MgO
19	95.200	1.04310	61	3	Al ₂ O ₃
20	101.060	0.99783	53	3	Al ₂ O ₃
21	105.680	0.96653	96	5	Al ₂ O ₃
22	109.760	0.94172	492	22	MgO
23	116.060	0.90800	75	4	Al ₂ O ₃
24	127.240	0.85982	419	19	MgO
25	136.060	0.83060	51	3	—
26	143.720	0.81057	71	4	—

Table 18 X線回折ピークの分析結果
一機械混合・成型・熱処理コールド試験試料一

Peak No.	2θ	面間隔	強度値	相対強度	同定
1	33.160	2.69939	120	6	Fe ₂ O ₃
2	35.120	2.55310	239	12	Al ₂ O ₃
3	35.520	2.52526	134	7	Fe ₂ O ₃
4	36.900	2.43392	148	8	MgO
5	42.880	2.10732	2000	100	MgO
6	43.280	2.08876	252	13	Al ₂ O ₃
7	49.380	1.84406	130	7	Fe ₂ O ₃
8	52.520	1.74096	142	8	Al ₂ O ₃
9	54.000	1.69669	100	5	Fe ₂ O ₃
10	57.000	1.61431	101	6	Al ₂ O ₃
11	57.500	1.60145	309	16	Fe ₂ O ₃
12	62.280	1.48953	1351	68	MgO
13	63.960	1.45439	101	6	Fe ₂ O ₃
14	66.480	1.40524	152	8	Al ₂ O ₃
15	68.140	1.37500	135	7	Al ₂ O ₃
16	74.660	1.27024	161	9	MgO
17	76.840	1.23955	78	4	Al ₂ O ₃
18	78.600	1.21614	346	18	MgO
19	94.020	1.05306	1585	8	MgO
20	95.220	1.04293	57	3	Al ₂ O ₃
21	101.020	0.99812	68	4	Al ₂ O ₃
22	105.720	0.96628	72	4	MgO
23	109.720	0.94195	433	22	MgO
24	116.060	0.90800	64	4	Al ₂ O ₃
25	127.260	0.85974	367	19	MgO
26	136.020	0.83072	44	3	—
27	143.740	0.81052	79	4	—

Table 19 焼却灰溶解コールド試験結果
—構成成分の溶解率—

Ag^{2+} 濃度 (mol/l)	試料重量 (g)	温度	溶解時間 (hr)	溶解率 (%)				備考
				SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	
0	1.0	室温	2.0	0.41	0.56	0.47	79.93	28.47
1.54×10^{-2}	1.0	室温	2.0	0.39	3.56	0.39	98.64	31.26
1.89×10^{-2}	0.5	室温	2.0	0.52	36.43	0.41	100.59	88.05
1.89×10^{-2}	1.0	室温	2.0	0.44	16.09	0.87	99.51	82.76
1.89×10^{-2}	1.0	室温	7.0	0.50	23.63	4.17	100.13	83.46
1.89×10^{-2}	3.0	室温	2.0	0.22	6.26	0.26	99.72	94.33
2.75×10^{-2}	1.0	室温	2.0	0.44	21.63	1.19	107.54	82.67
								34.52
								30.94
								長時間溶解

Table 20 X線回折ピークの分析結果
一機械混合・未熱処理ホット試験試料一

Peak No.	2θ	面間隔	強度値	相対強度	同定
1	28.460	3.13358	506	38	MOX
2	33.080	2.70573	328	25	MOX+Fe ₂ O ₃
3	35.120	2.55310	82	7	Al ₂ O ₃
4	35.580	2.52114	92	7	Fe ₂ O ₃
5	36.860	2.43647	100	8	MgO
6	37.760	2.38044	51	4	Al ₂ O ₃
7	42.840	2.10919	1358	100	MgO
8	43.320	2.08693	116	9	Al ₂ O ₃
9	47.420	1.91561	351	26	MOX
10	52.500	1.74158	100	8	Al ₂ O ₃
11	54.000	1.69669	76	6	Fe ₂ O ₃
12	56.360	1.63111	383	29	MOX
13	57.460	1.60247	152	12	Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃
14	59.000	1.56427	120	9	MOX
15	62.260	1.48996	823	61	MgO
16	64.000	1.45358	59	5	Fe ₂ O ₃
17	66.440	1.40599	85	7	Al ₂ O ₃
18	68.100	1.37571	80	6	Al ₂ O ₃
19	69.480	1.35172	86	7	MOX
20	74.640	1.27053	133	10	MgO
21	76.800	1.24009	202	15	MOX
22	78.600	1.21614	275	21	MgO
23	79.040	1.21047	122	9	MOX
24	88.620	1.10270	94	7	MOX
25	93.980	1.05340	129	10	MgO
26	95.420	1.04127	102	8	MOX
27	107.360	0.95601	70	6	MOX
28	109.720	0.94195	350	26	MgO
29	114.780	0.91443	102	8	MOX
30	117.680	0.90015	64	5	MOX
31	127.260	0.85974	301	23	MgO
32	128.680	0.85456	54	4	MOX
33	138.120	0.82475	52	4	MOX
34	141.940	0.81481	38	3	MOX

Table 21 X線回折ピークの分析結果
—機械混合・熱処理ホット試験試料—

Peak No.	2θ	面間隔	強度値	相対強度	同定
1	28.600	3.11856	917	93	MOX
2	33.100	2.70415	436	44	MOX+Fe ₂ O ₃
3	35.120	2.55310	82	9	Al ₂ O ₃
4	35.620	2.51840	87	9	Fe ₂ O ₃
5	36.900	2.43392	60	7	MgO
6	42.840	2.10919	993	100	MgO
7	43.300	2.08785	146	15	Al ₂ O ₃
8	47.580	1.90954	694	70	MOX
9	52.480	1.74220	91	10	Al ₂ O ₃
10	53.980	1.69727	77	8	Fe ₂ O ₃
11	56.440	1.62899	616	63	MOX
12	57.460	1.60247	133	14	Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃
13	59.240	1.55850	142	15	MOX
14	62.240	1.49039	750	76	MgO
15	63.940	1.45480	66	7	Fe ₂ O ₃
16	66.460	1.40562	94	10	Al ₂ O ₃
17	68.140	1.37500	116	12	Al ₂ O ₃
18	69.460	1.35206	120	13	MOX
19	74.640	1.27053	113	12	MgO
20	76.860	1.23927	282	29	MOX
21	78.600	1.21614	236	24	MgO
22	79.300	1.20716	222	23	MOX
23	88.660	1.10231	262	27	MOX
24	94.020	1.05306	121	13	MgO
25	95.720	1.03880	218	22	MOX
26	105.640	0.96679	54	6	MgO
27	107.700	0.95394	73	8	MOX
28	109.680	0.94219	262	27	MgO
29	115.280	0.91190	251	26	MOX
30	117.680	0.90015	154	16	MOX
31	127.240	0.85982	197	20	MgO
32	128.980	0.08535	131	14	MOX
33	138.780	0.82295	62	7	MOX
34	142.660	0.81307	87	9	MOX

Table 22 X線回折ピークの分析結果
一機械混合・成型・熱処理ホット試験試料一

Peak No.	2θ	面間隔	強度値	相対強度	同定
1	28.600	3.11856	700	100	MOX
2	33.080	2.70573	302	44	MOX+Fe ₂ O ₃
3	34.000	2.63459	65	10	—
4	35.120	2.55310	98	14	Al ₂ O ₃
5	42.880	2.10732	406	58	MgO
6	43.320	2.08693	94	14	Al ₂ O ₃
7	47.520	1.91181	426	61	MOX
8	51.520	1.77238	100	15	Al ₂ O ₃
9	56.480	1.62793	456	66	MOX
10	57.480	1.60196	113	17	Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃
11	59.200	1.55946	112	16	MOX
12	62.280	1.48953	318	46	MgO
13	66.520	1.40450	81	12	Al ₂ O ₃
14	67.560	1.38538	43	7	—
15	68.200	1.37393	81	12	Al ₂ O ₃
16	69.480	1.35172	97	14	MOX
17	76.920	1.23846	199	29	MOX
18	78.560	1.21666	129	19	MgO
19	79.360	1.20639	131	19	MOX
20	88.760	1.10132	165	24	MOX
21	95.760	1.03848	177	26	MOX
22	107.640	0.95430	44	7	MOX
23	109.760	0.94172	140	20	MgO
24	115.120	0.91271	159	23	MOX
25	117.920	0.89901	70	10	MOX
26	127.280	0.85967	101	15	MgO
27	129.160	0.85285	77	11	MOX
28	138.720	0.82311	63	9	MOX
29	142.440	0.81360	46	7	MOX

Table 23 焼却灰溶解試料および溶解残渣中のPu量の変化とPu溶解率
-II値の銀イオンを含まない溶液中での溶解試験-

焼却灰/MOX 混合比	溶解回数 (回)	溶解液中 Ag^{+} 濃度 (mol/l)	溶解試料 (g)			溶解残渣 (g)	繰り返し溶解率 (%)
			全重量	Pu量	全重量		
3.0g/1.0g	1	0	4.0204	0.844	3.7069	0.800	7.9 4.8
	2	0	3.6334	0.800	3.1980	0.738	20.5 12.3
	3	0	3.1381	0.738	3.1192	0.669	22.5 18.3
0.5g/1.0g	1	1.89×10^{-2}	1.4947	0.857	0.3643	0.024	75.6 97.2
	2	0	0.3350	0.024	0.3412	0.024	77.2 97.2
	3	1.89×10^{-2}	0.3330	0.024	0.2991	<0.001	80.0 >99.9
1.0g/1.0g	1	1.89×10^{-2}	1.9720	0.830	0.8211	0.029	58.4 96.5
	2	0	0.7799	0.029	0.7282	0.030	63.1 96.3
	3	1.89×10^{-2}	0.7093	0.030	0.7330	0.009	62.8 98.8
3.0g/1.0g	1	1.89×10^{-2}	4.0073	0.846	2.6234	0.036	34.5 95.7
	2	0	2.5651	0.036	2.7383	0.029	31.7 96.5
	3	1.89×10^{-2}	2.6961	0.029	2.6854	<0.001	33.0 >99.9

Table 24 焼却灰溶解試料および溶解残渣中のPu量の変化とPu溶解率
一機械混合・未熱処理試料一

焼却灰/MOX 混合比	溶解回数 (回)	溶解液中 Ag^{2+} 濃度 (mol/l)		溶解試料(g)		溶解残渣(g)		繰り返し溶解率(%)
		全重量	Pu量	全重量	Pu量	全量	Pu	
0.5g/1.0g	1	1.89x10 ⁻²	1.5120	0.844	0.4031	0.027	73.3	96.7
	2	1.89x10 ⁻²	0.3877	0.027	0.3344	0.003	77.9	99.6
	3	1.89x10 ⁻²	0.3279	0.003	0.3015	<0.001	80.1	>99.9
1.0g/1.0g	1	1.89x10 ⁻²	1.9987	0.846	0.8127	0.033	59.3	96.1
	2	1.89x10 ⁻²	0.8019	0.033	0.7743	<0.001	61.3	>99.9
	3							
3.0g/1.0g	1	1.89x10 ⁻²	4.0080	0.843	2.5116	0.080	37.3	90.5
	2	1.89x10 ⁻²	2.4965	0.080	2.3376	0.002	41.7	99.8
	3	1.89x10 ⁻²	2.3150	0.002	2.3297	<0.001	41.9	>99.9

Table 25 焼却灰溶解試料および溶解残渣中のPu量の変化とPu溶解率
—機械混合・熱処理試料—

焼却灰/MOX 混合比	溶解回数 (回)	溶解液中 Ag^{2+} 濃度 (mol/l)	溶解試料 (g)		溶解残渣 (g)		繰り返し溶解率 (%)	
			全重量	Pu量	全重量	Pu量	全量	Pu
3.0g/1.0g 混合/熱処理	1	1.89×10^{-2}	3.9571	0.853	2.5449	0.030	35.7	96.4
	2	1.89×10^{-2}	2.4970	0.030	2.0092	<0.001	49.2	>99.9
	3							
3.0g/1.0g 成型/熱処理	1	1.89×10^{-2}	3.9948	0.792	1.6093	0.017	59.7	97.9
	2	1.89×10^{-2}	1.5938	0.017	1.4103	<0.001	64.7	>99.9
	3							

Table 26 X線回折ピークの分析結果
一機械混合・未熱処理ホット試験試料の溶解残渣一

Peak No.	2θ	面間隔	強度値	相対強度	同定
1	25.540	3.48484	240	61	Al ₂ O ₃
2	33.100	2.70415	309	78	Fe ₂ O ₃
3	35.120	2.55310	341	86	Al ₂ O ₃
4	35.580	2.52114	210	53	Fe ₂ O ₃
5	37.760	2.38044	123	31	Al ₂ O ₃
6	40.820	2.20878	50	13	Fe ₂ O ₃
7	43.320	2.08693	303	76	Al ₂ O ₃
8	49.400	1.84336	149	38	Fe ₂ O ₃
9	52.520	1.74096	169	43	Al ₂ O ₃
10	53.980	1.69727	200	51	Fe ₂ O ₃
11	57.440	1.60298	399	100	Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃
12	62.400	1.48695	158	40	Fe ₂ O ₃
13	63.960	1.45439	143	36	Fe ₂ O ₃
14	66.500	1.40487	136	35	Al ₂ O ₃
15	68.160	1.37464	264	67	Al ₂ O ₃
16	71.900	1.31206	67	17	Fe ₂ O ₃
17	76.820	1.23982	111	28	Al ₂ O ₃
18	80.660	1.19019	57	15	Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃
19	82.920	1.16340	74	19	Fe ₂ O ₃
20	84.900	1.14125	56	15	Fe ₂ O ₃
21	86.520	1.12399	48	13	Al ₂ O ₃
22	93.580	1.05685	49	13	Fe ₂ O ₃
23	95.240	1.04277	95	24	Al ₂ O ₃
24	101.040	0.99797	137	35	Al ₂ O ₃
25	116.040	0.90810	73	19	Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃
26	127.660	0.85826	55	14	—
27	136.100	0.83048	73	19	—
28	145.180	0.80726	47	12	—

Table 27 X線回折ピークの分析結果
—機械混合・熱処理ホット試験試料の溶解残渣—

Peak No.	2θ	面間隔	強度値	相対強度	同定
1	25.520	3.48752	167	40	Al ₂ O ₃
2	33.040	2.70892	142	34	Fe ₂ O ₃
3	35.080	2.55592	269	64	Al ₂ O ₃
4	35.560	2.52251	154	37	Fe ₂ O ₃
5	37.760	2.38044	65	16	Al ₂ O ₃
6	40.760	2.21189	80	19	Fe ₂ O ₃
7	43.300	2.08785	292	70	Al ₂ O ₃
8	46.160	1.96492	67	16	Al ₂ O ₃
9	49.400	1.84336	80	19	Fe ₂ O ₃
10	52.480	1.74220	143	34	Al ₂ O ₃
11	54.020	1.69611	120	29	Fe ₂ O ₃
12	57.460	1.60247	422	100	Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃
13	61.080	1.51588	63	15	Al ₂ O ₃
14	62.480	1.48524	126	30	Fe ₂ O ₃
15	63.940	1.45480	90	22	Fe ₂ O ₃
16	66.420	1.40637	166	40	Al ₂ O ₃
17	68.120	1.37535	251	60	Al ₂ O ₃
18	76.800	1.24009	92	22	Al ₂ O ₃
19	95.220	1.04293	74	18	Al ₂ O ₃
20	101.020	0.99812	61	15	Al ₂ O ₃
21	116.100	0.90780	75	18	Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃
22	124.440	0.87063	50	12	—
23	127.640	0.85834	62	15	—
24	136.040	0.83066	76	19	—

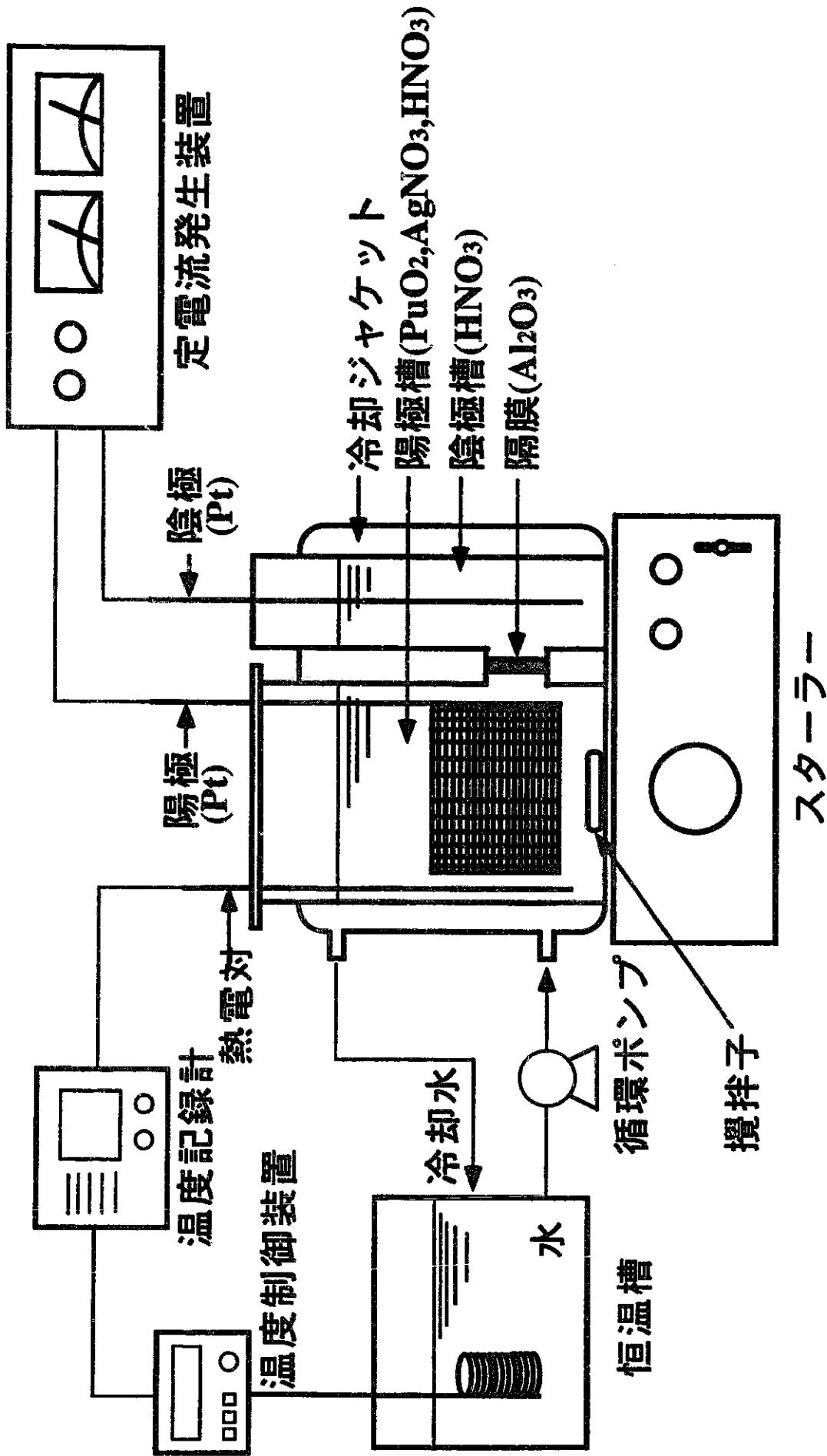


Figure 1 電解溶解試験装置の概略

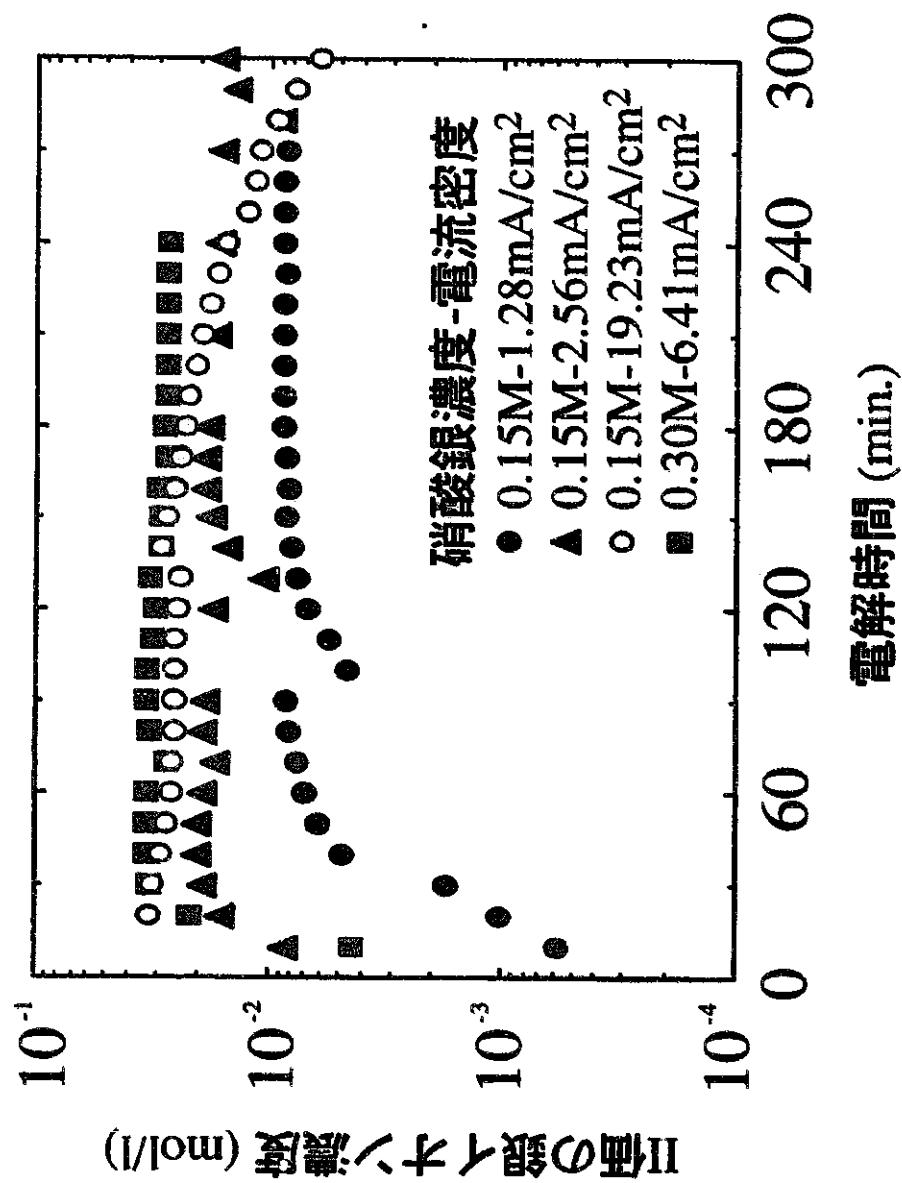


Figure 2 II値の銀イオンの生成挙動

α 固体廃棄物模擬試験片の概略

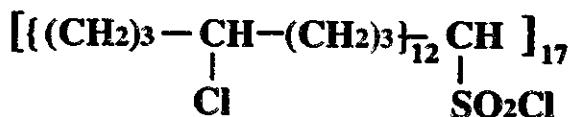
材質	廃棄物区分	厚さ d (mm)	体積 (cm ³)	構造式
ステンレス	不燃性	2.0	0.826	A
ハイパロングローブ	難燃性	0.4	0.165	B
ビニルバッグ	難燃性	0.3	0.124	C

構造式

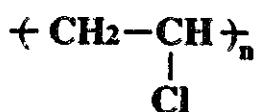
A:SUS304

成分(wt%)	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe
SUS304	0.010	0.65	1.52	0.025	0.003	10.01	18.33	Bal.

B:クロロスルホン化ポリエチレン



C:軟質ポリ塩化ビニル



フタル酸ジオクチル（可塑剤）

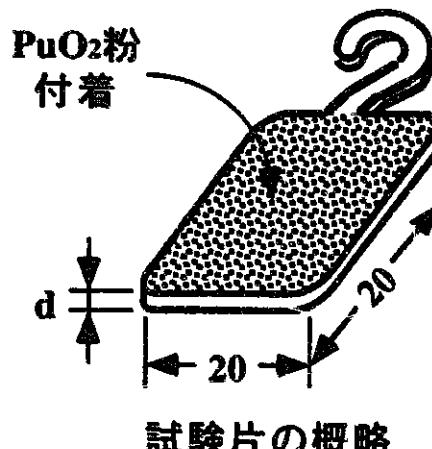
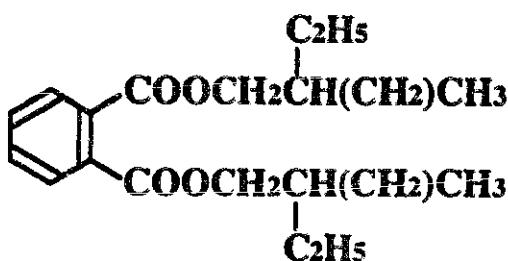


Figure 3 不燃物・難燃物模擬試験片の概要

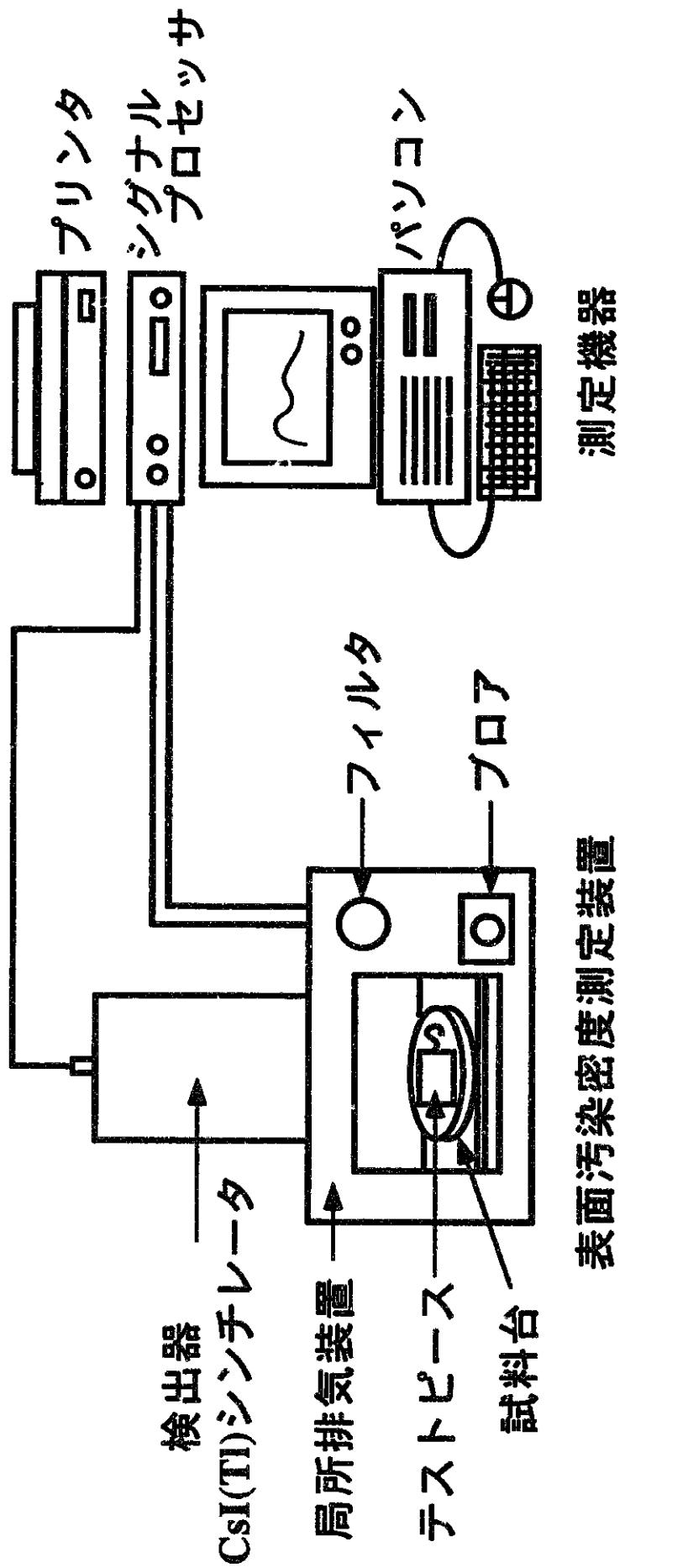


Figure 4 表面汚染密度測定装置の概略

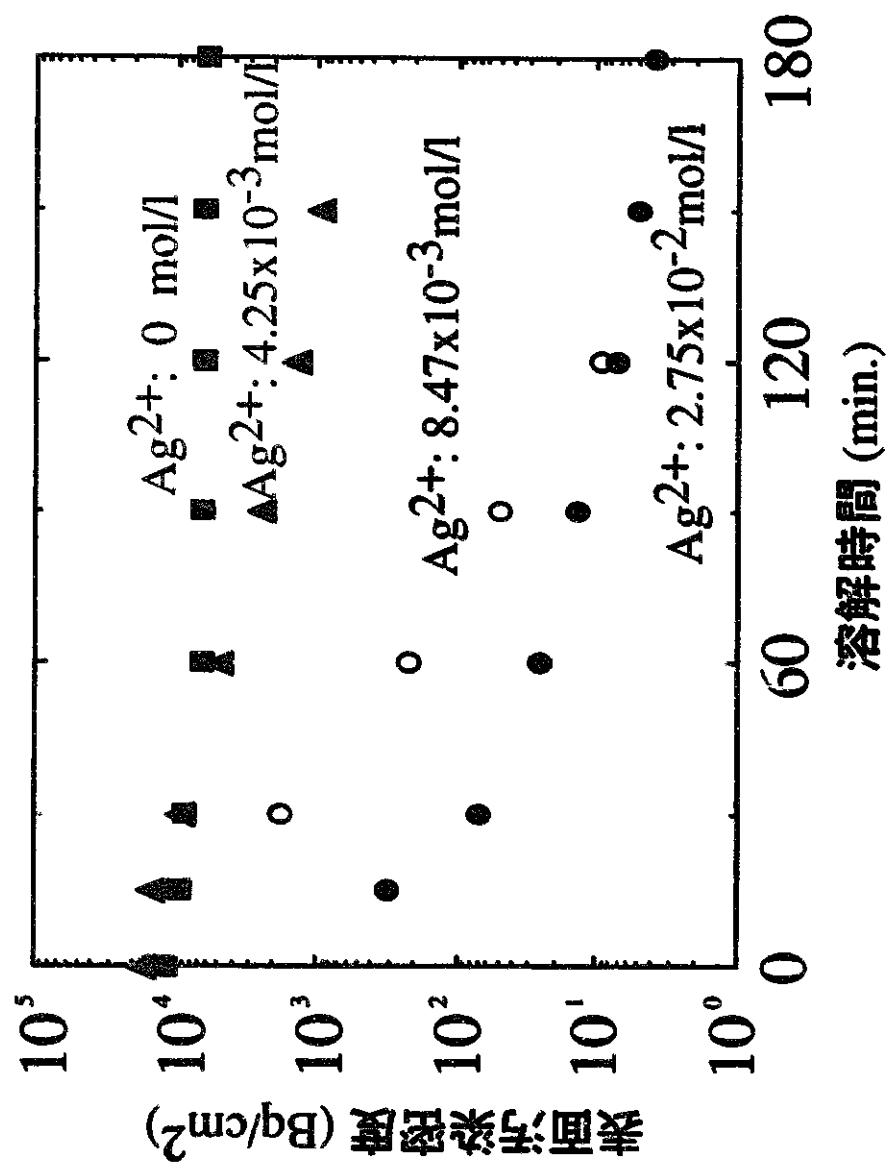


Figure 5 ステンレス表面に付着したPuO₂溶解試験

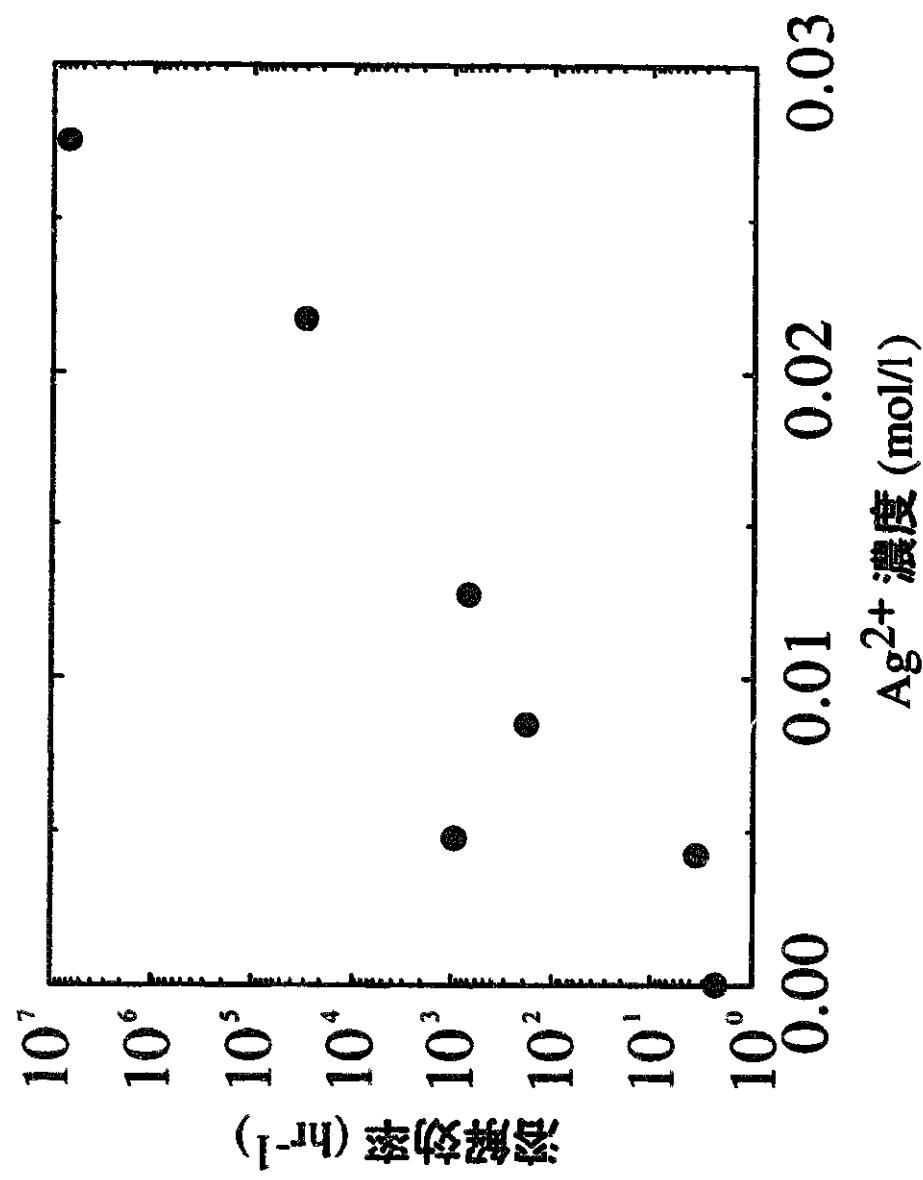


Figure 6 ステンレス表面に付着した PuO_2 溶解効率のII価の銀イオン濃度依存性



$\text{Ag}^{2+}: 4.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$



$\text{Ag}^{2+}: 1.5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

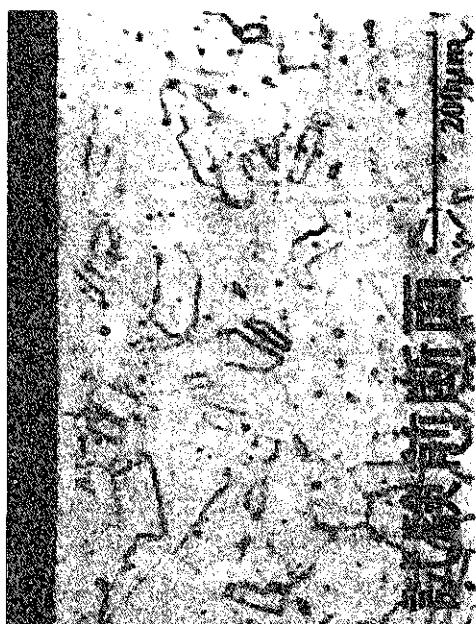


Figure 7 ステンレス表面状態の浸漬試験前後の変化
(試験時間30hr)

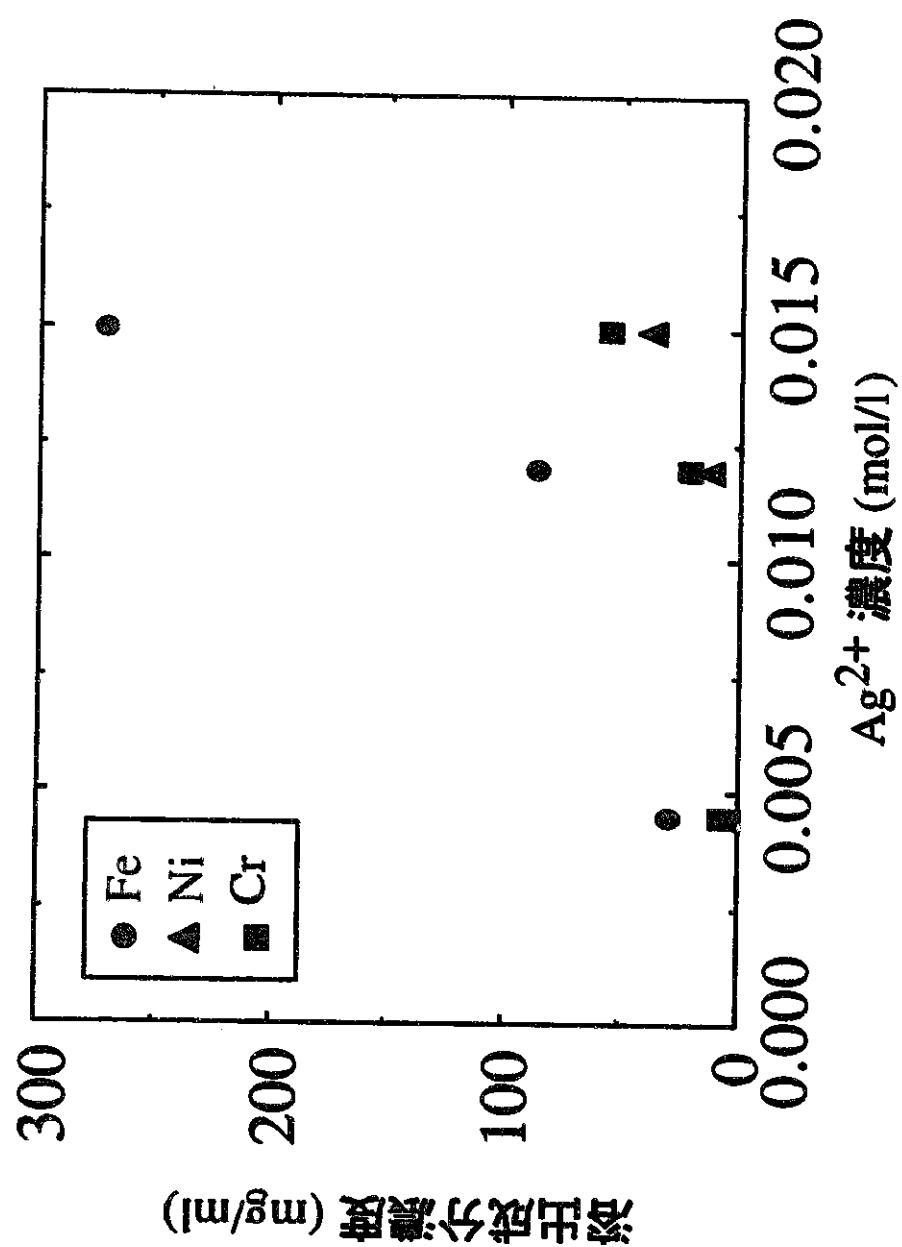


Figure 8 浸漬試験時の溶出金属濃度の
II価の銀イオン濃度依存性

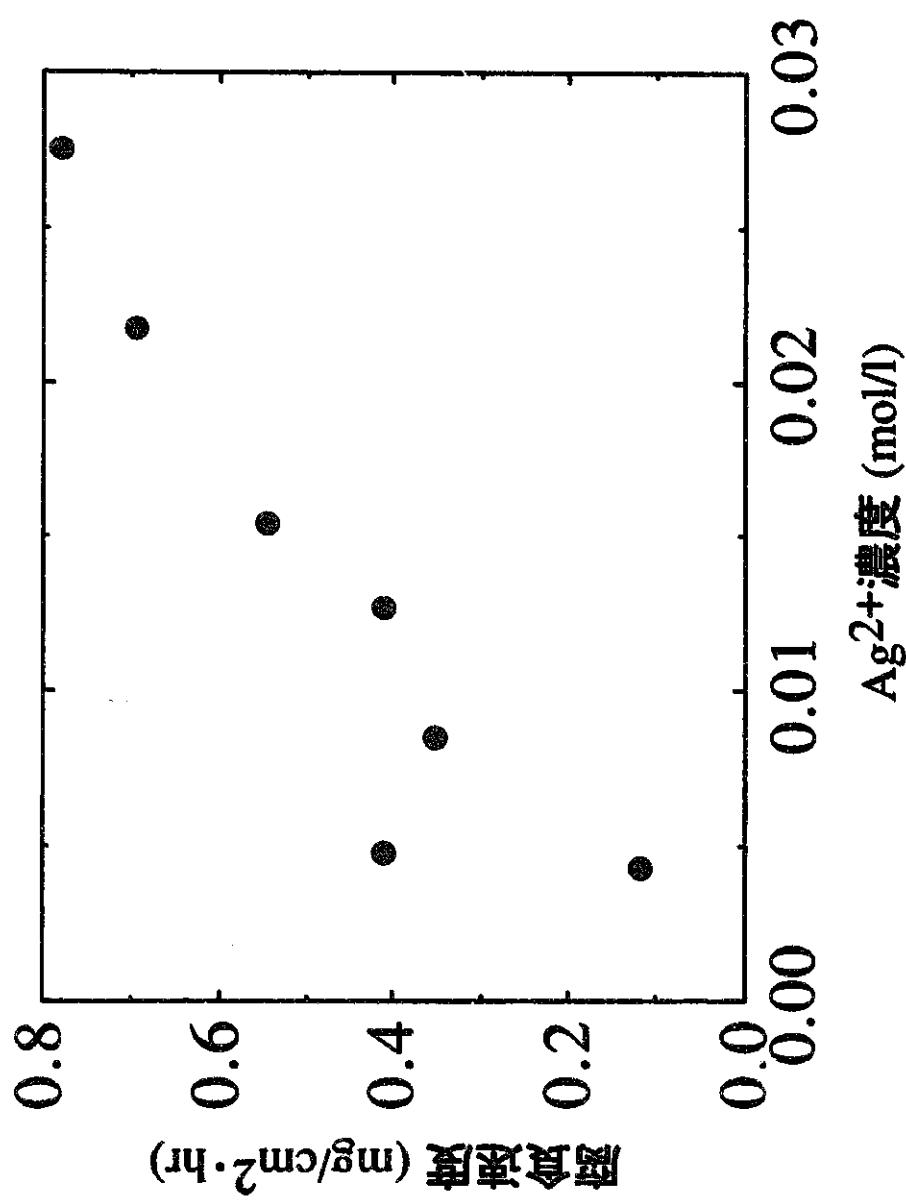


Figure 9 ステンレスの腐食速度の
Ⅲ価の銀イオン濃度依存性

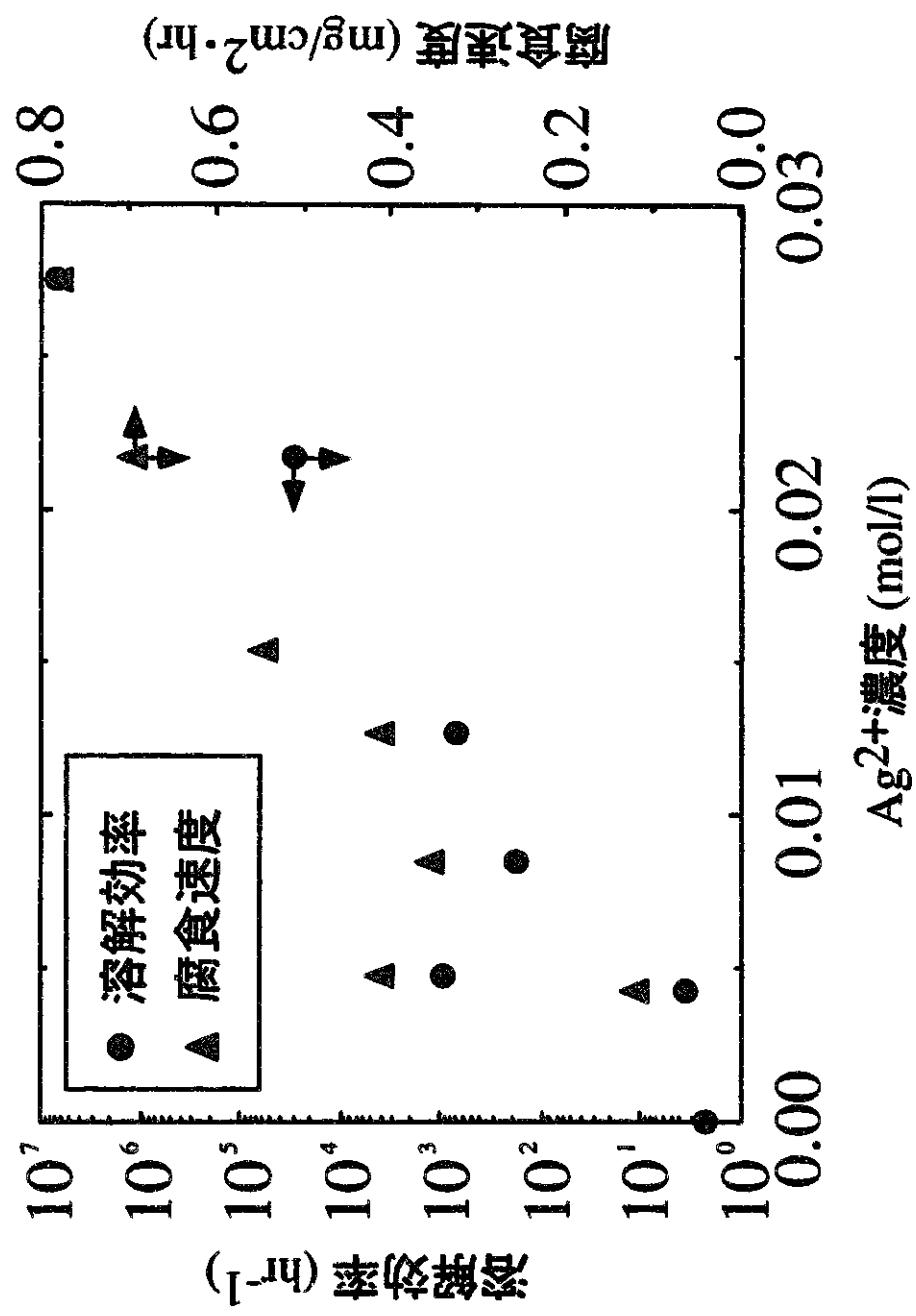


Figure 10 ステンレス表面に付着したPuO₂ 溶解効率と腐食速度のAgイオン濃度依存性

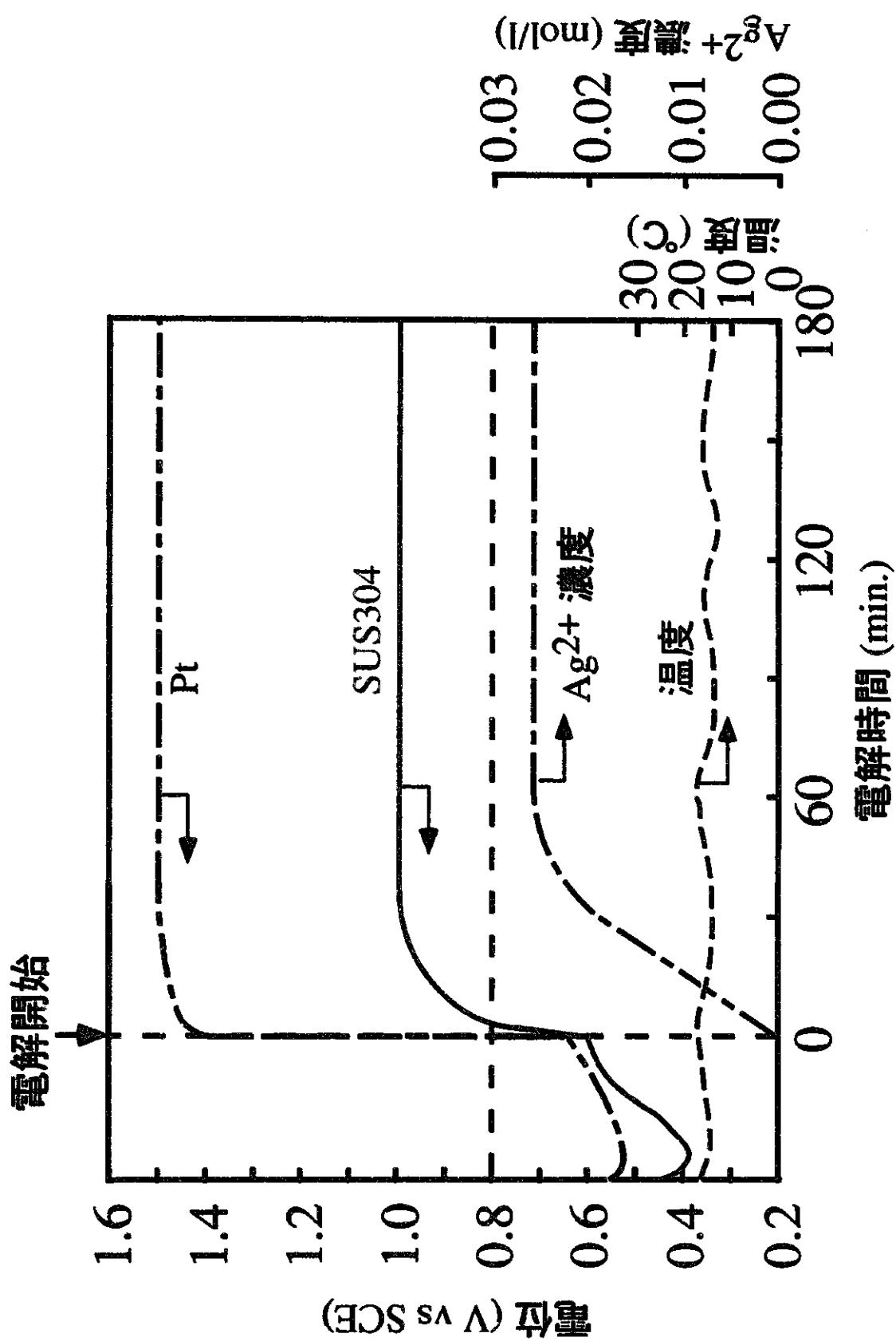


Figure 11 白金およびステンレスの電位の時間的変化

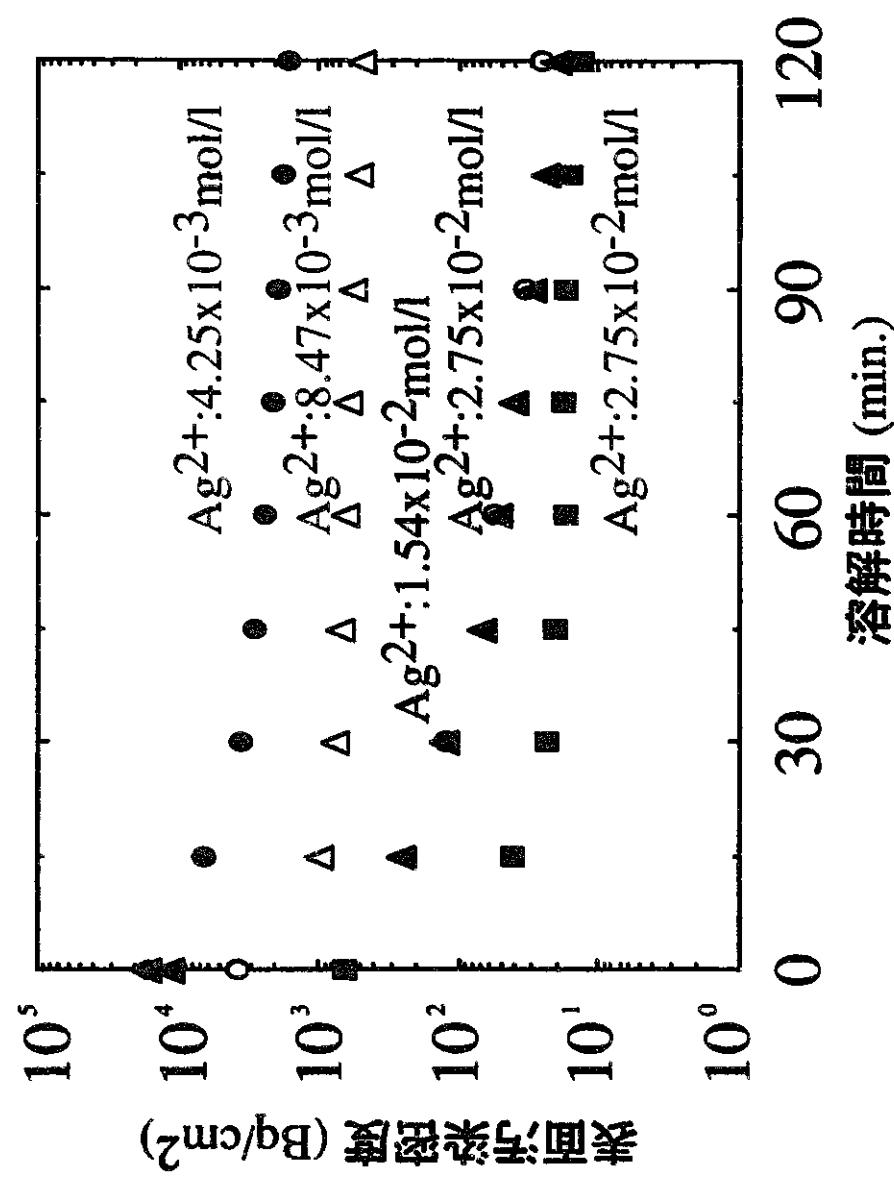


Figure 12 ゲロープ表面に付着した PuO_2 溶解試験

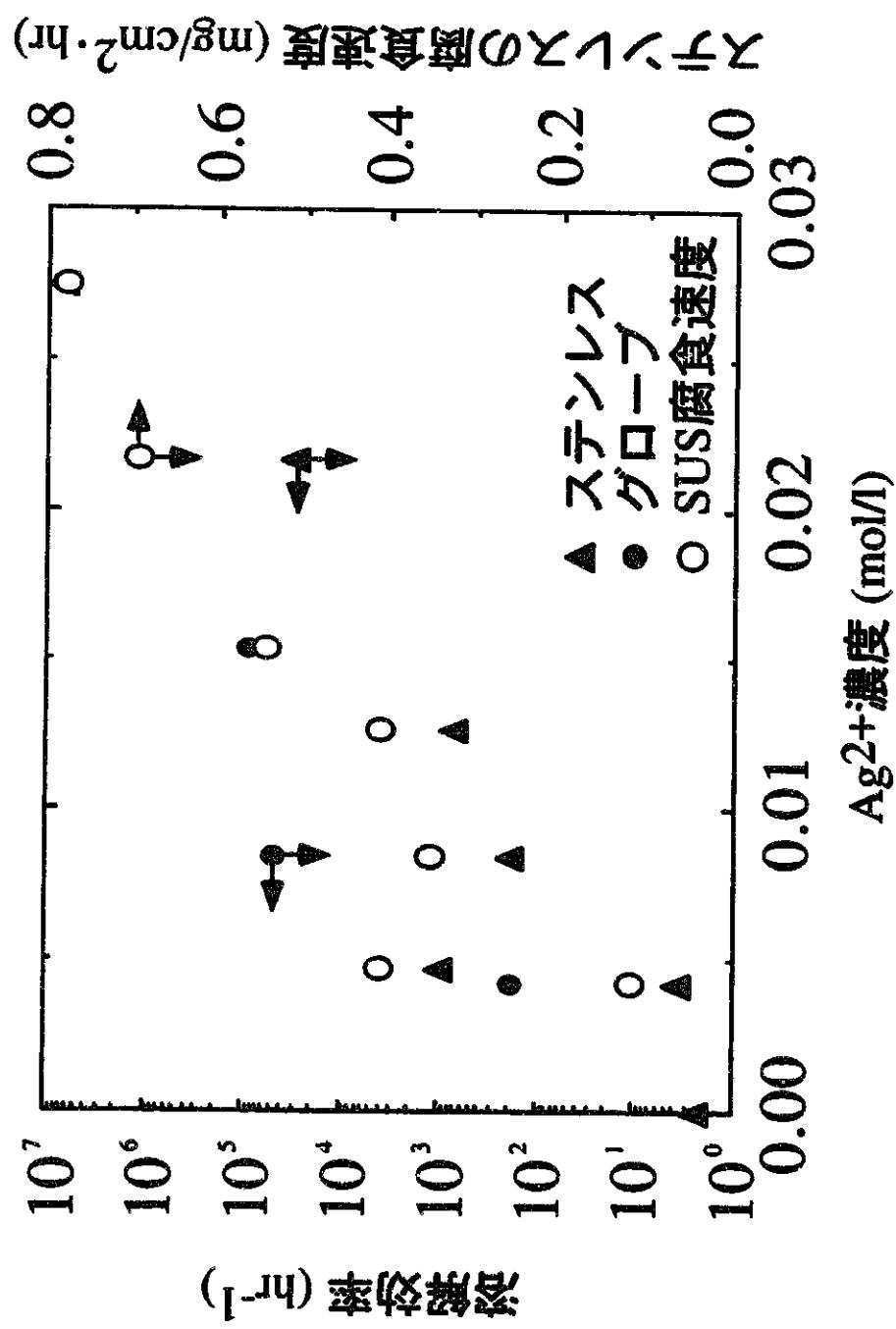


Figure 13 Pu溶解効率とステンレスの腐食速度の
III価の銀イオン濃度依存性

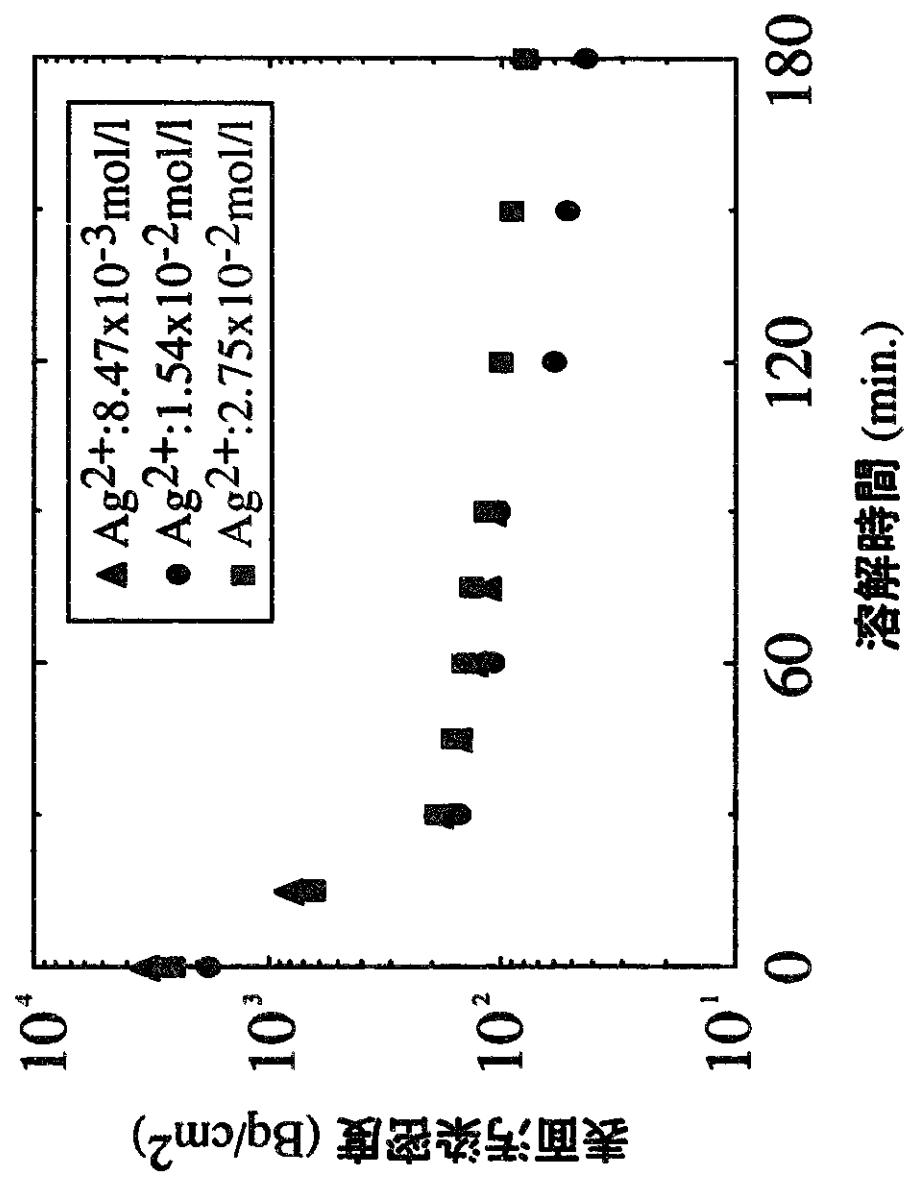


Figure 14 ビニルバッカグ表面に付着したPuO₂溶解試験

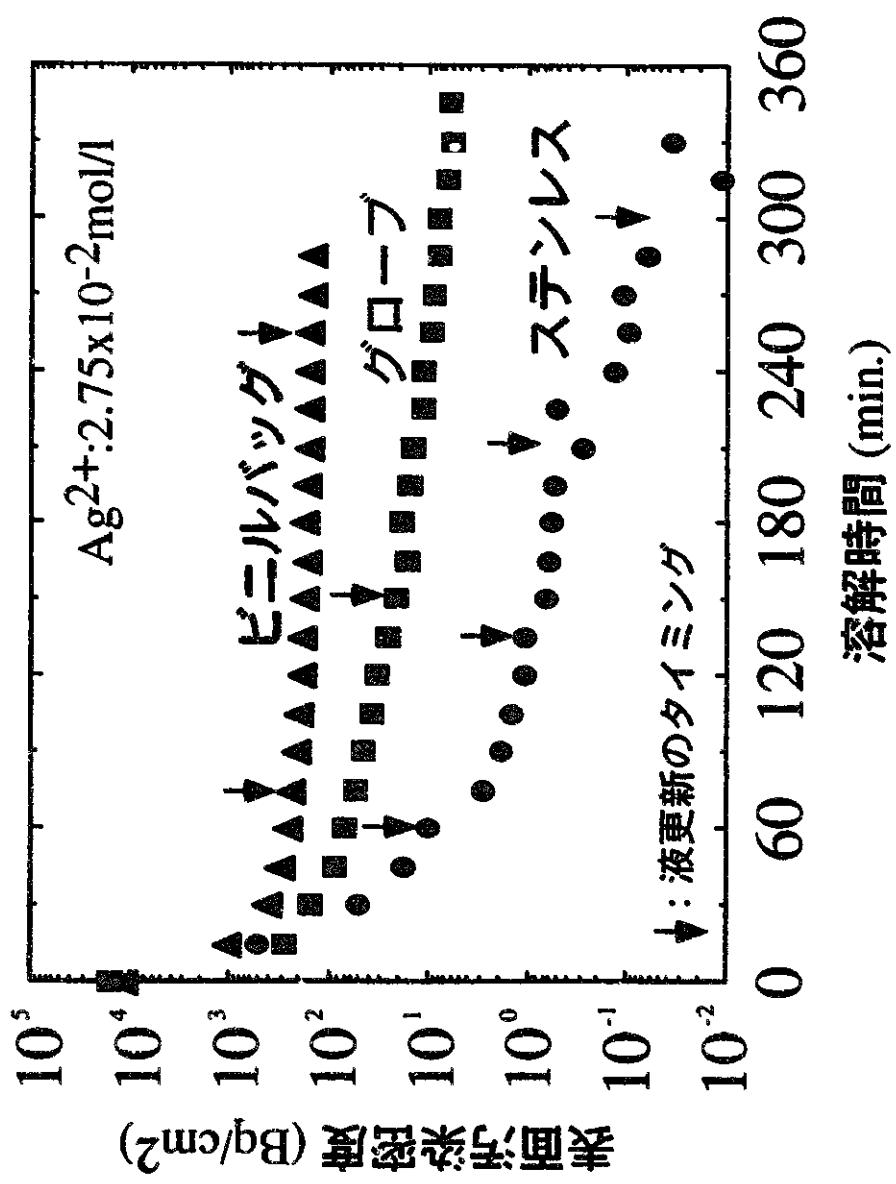


Figure 15 電解液更新を伴う不燃性・難燃性
廃棄物表面に付着したPuO₂溶解試験

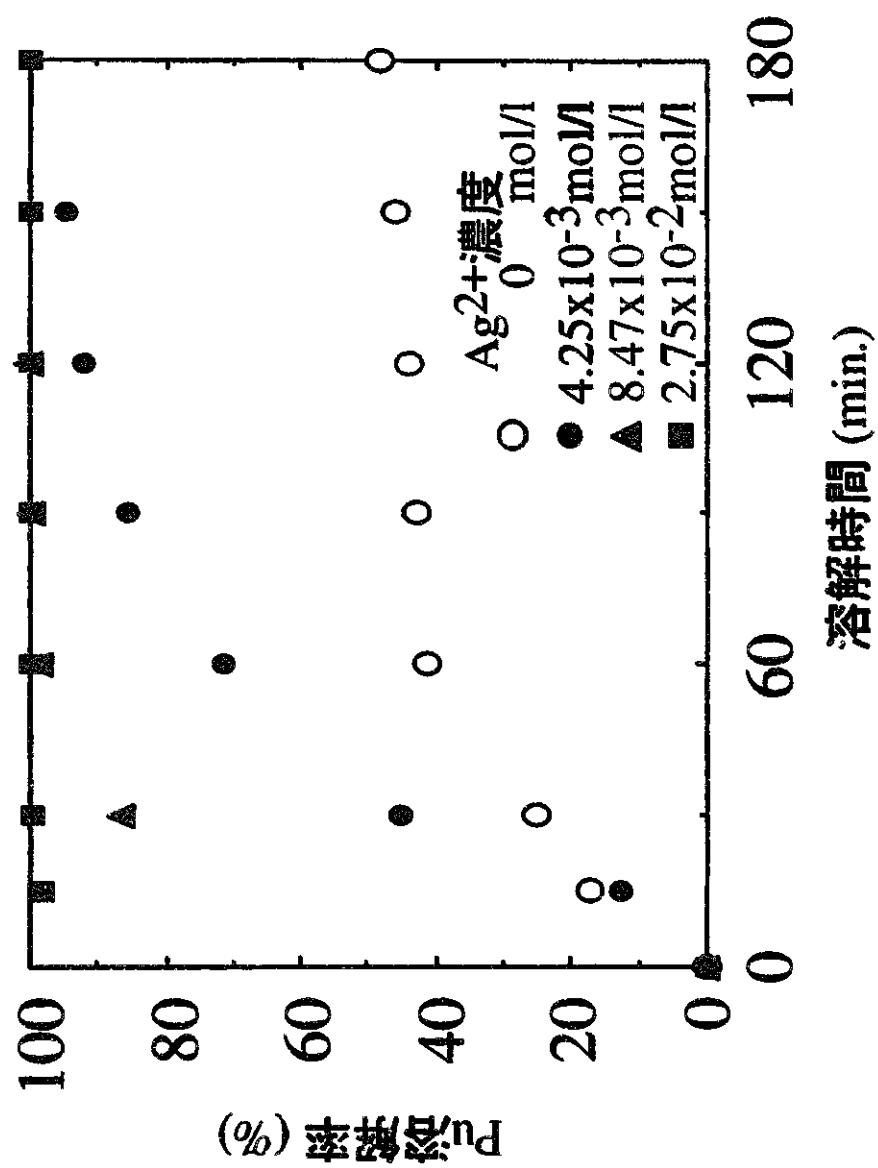


Figure 16 ステンレス表面に付着した
Pu溶解率とII価の銀イオン濃度

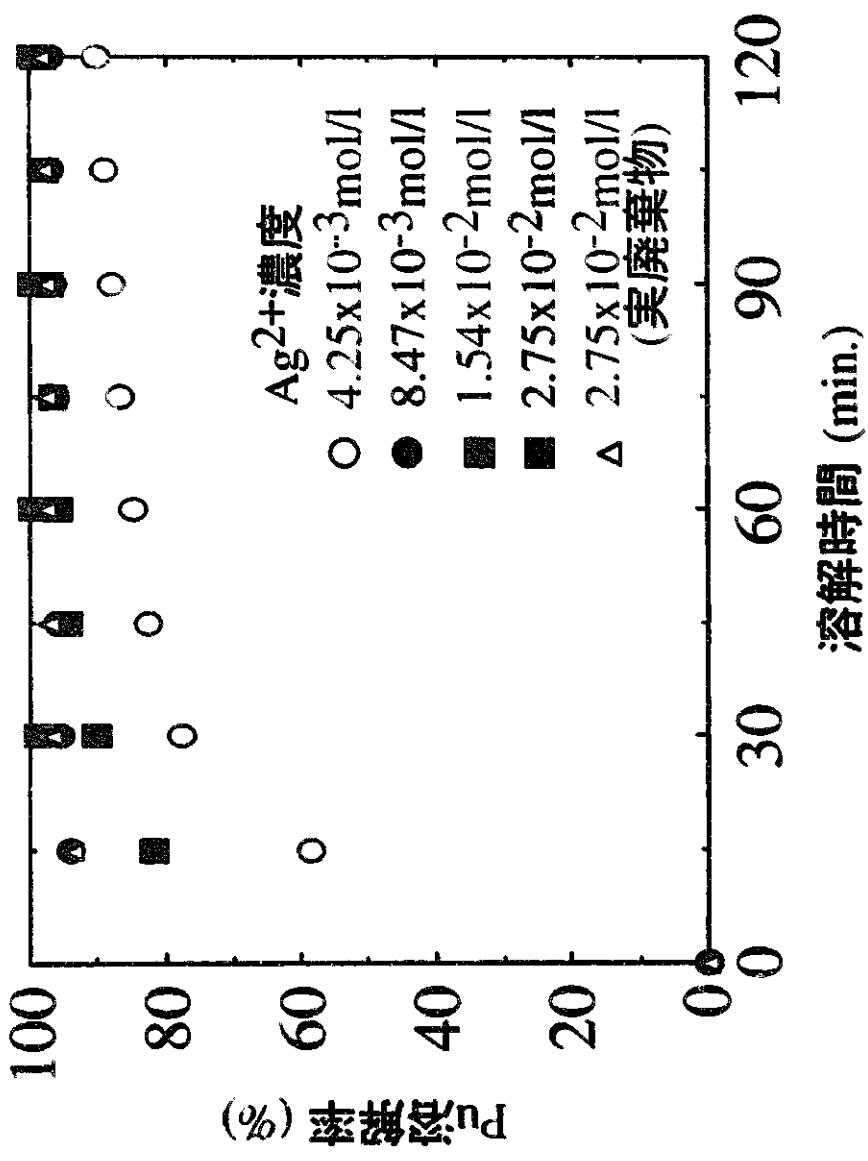


Figure 17 ゲローブ表面に付着した
Pu溶解率とII価の銀イオン濃度

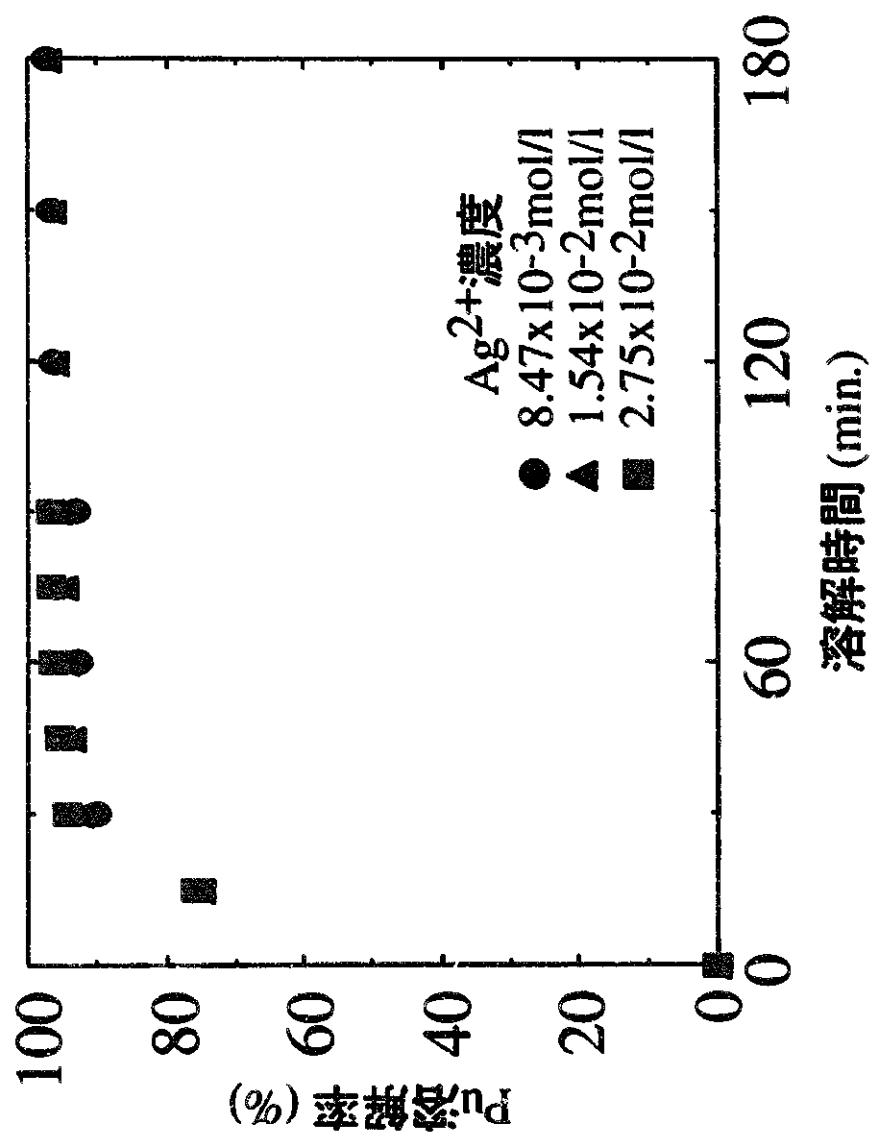


Figure 18 ビニルバッケ表面に付着した
Pu溶解率とI価の銀イオン濃度

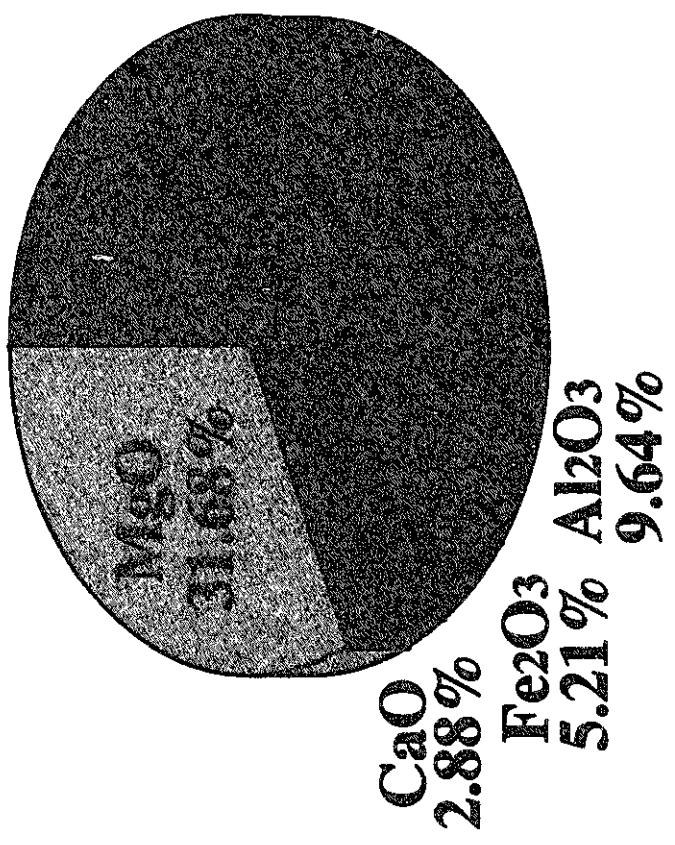
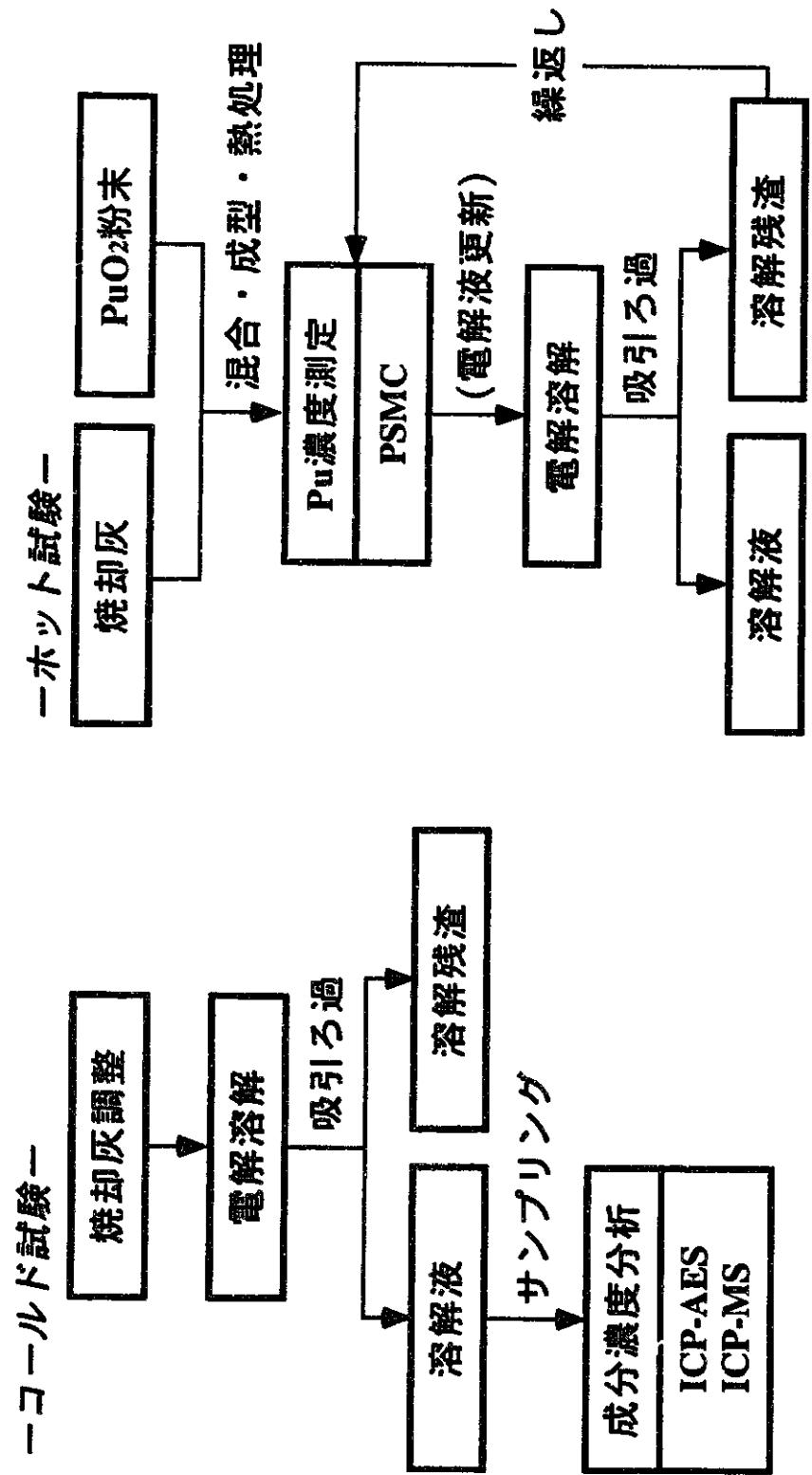


Figure 19 α -flame waste incineration residue composition

Figure 20 焼却灰中のPuO₂溶解試験フロー

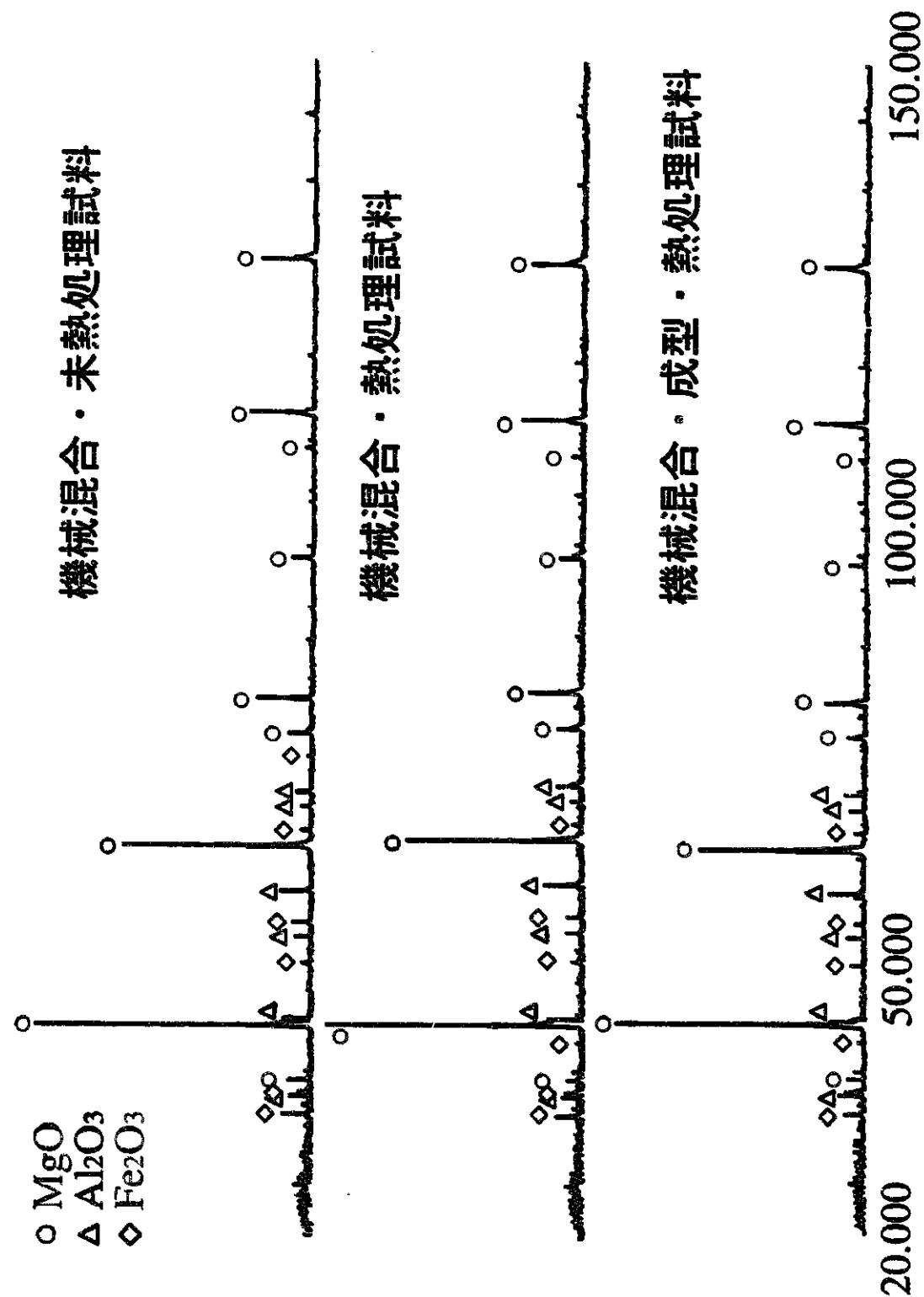


Figure 21 X線回折測定結果(コールド試験試料)

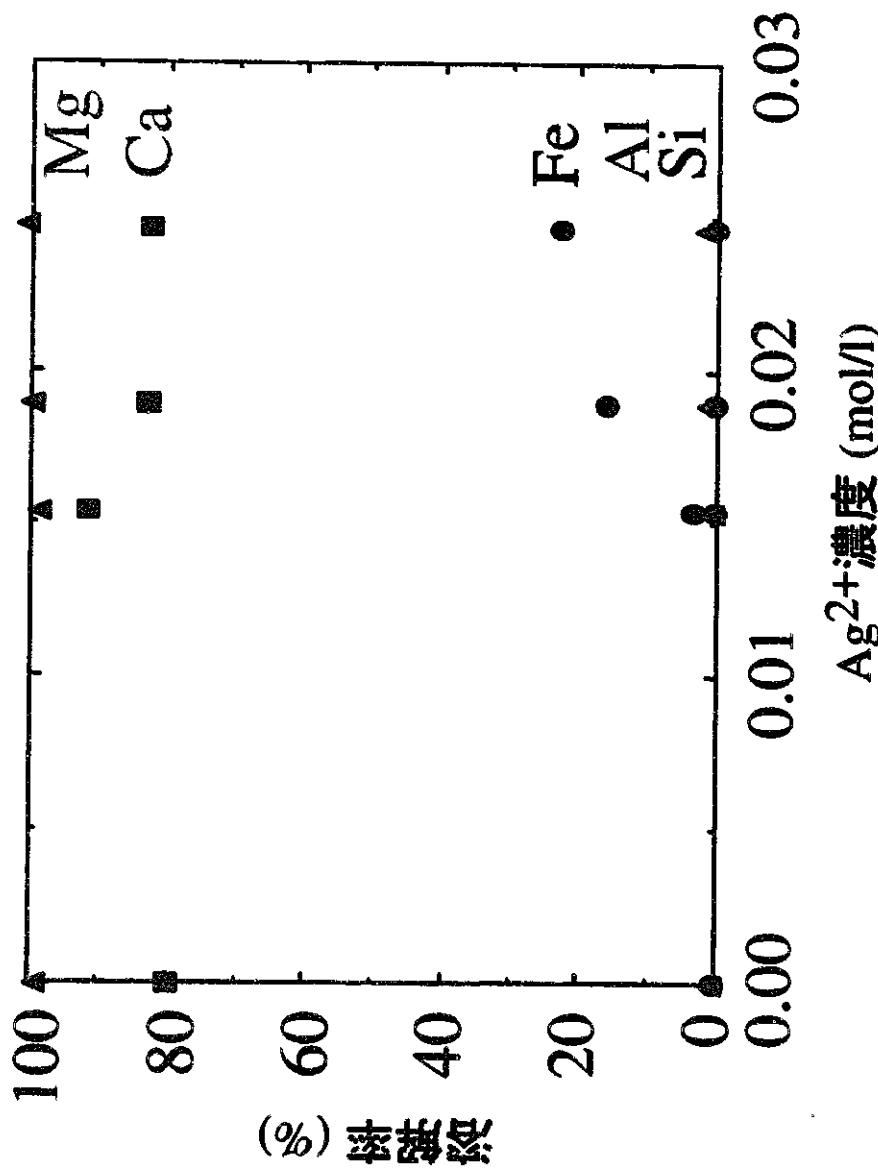


Figure 22 焼却灰構成成分の溶解率と

II価の銀イオン濃度

試料重量 : 1.0g 溶解時間 : 2時間

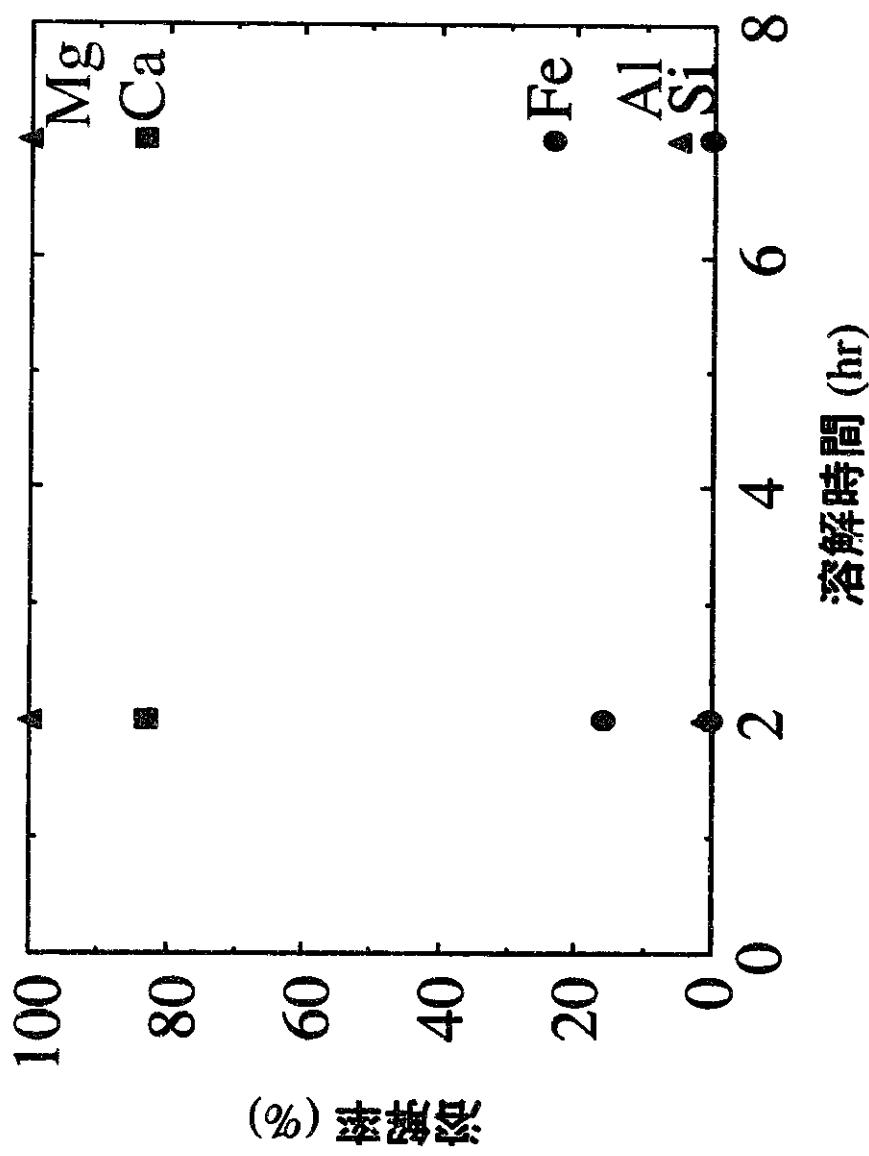


Figure 23 焼却灰構成成分の溶解率と溶解時間

試料重量 : 1.0g 電流密度 : 6.41mA/cm²

Ag²⁺濃度 : 1.89x10⁻²mol/l

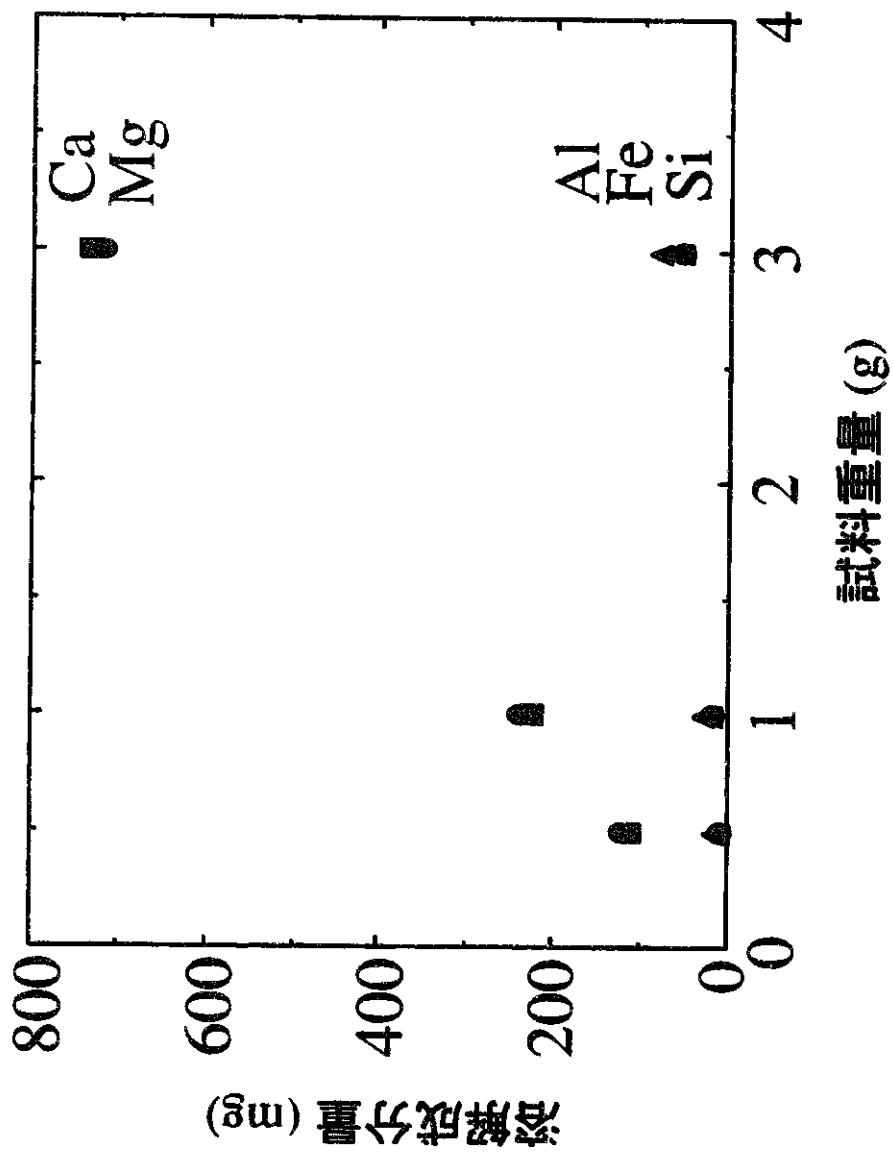


Figure 24 燃却灰構成成分の溶解量と試料重量

電流密度 : 6.41mA/cm² 溶解時間 : 2時間

Ag²⁺濃度 : 1.89x10⁻²mol/l

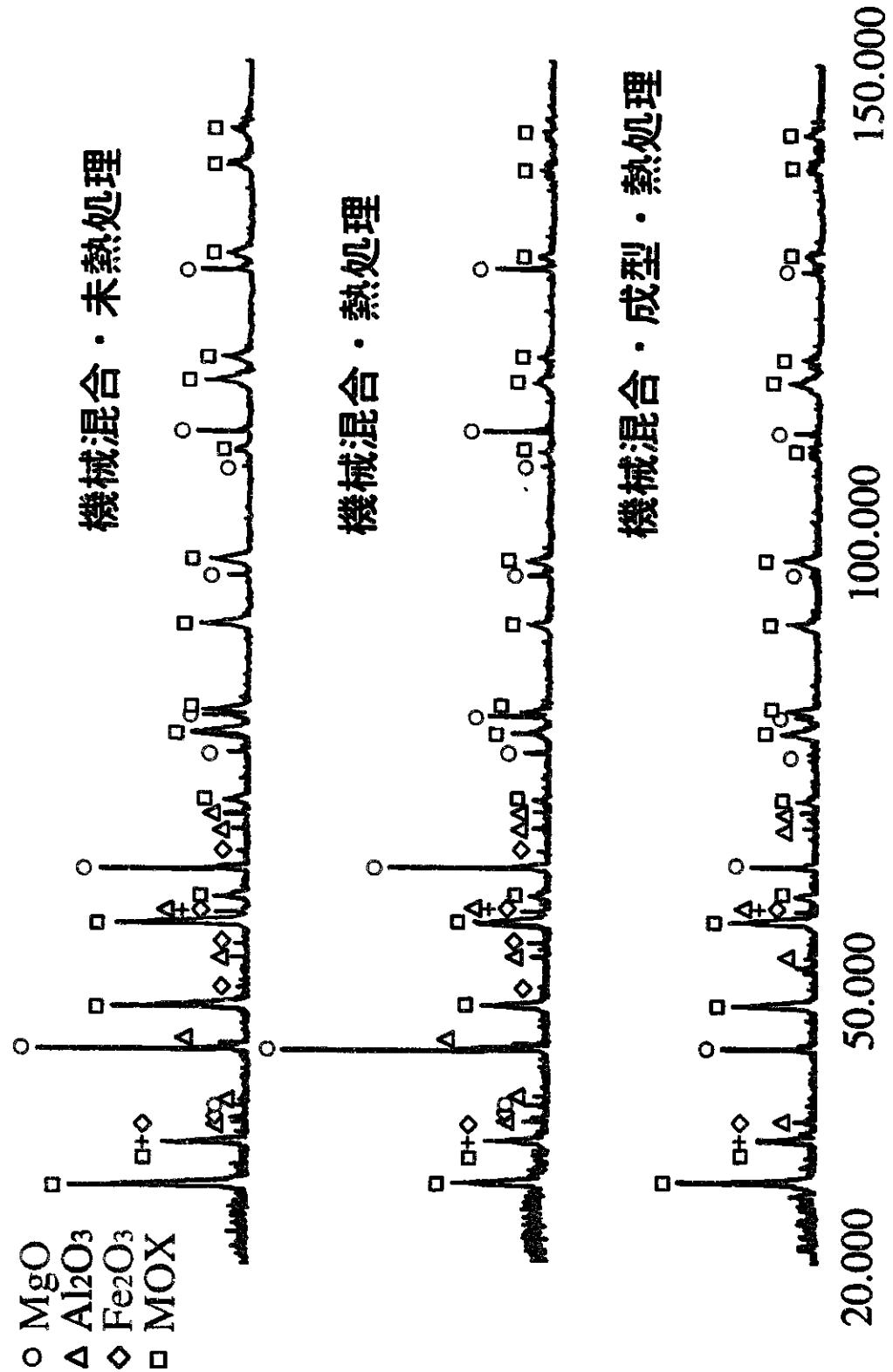


Figure 25 X線回折測定結果(木ナット試験試料)

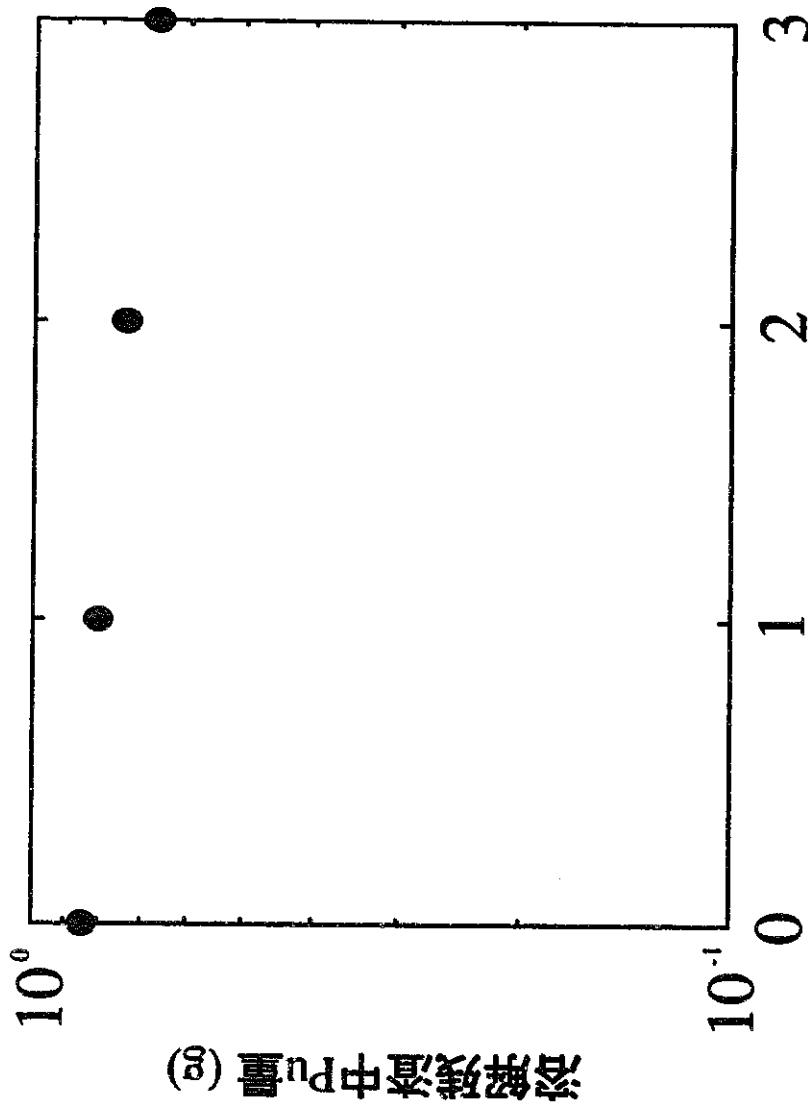


Figure 26 II価の銀イオンを含まない溶液中の
焼却灰中のPuO₂溶解試験

電流密度:0 mA/cm² 溶解時間:2時間
 Ag^{2+} 濃度: 0 mol/l

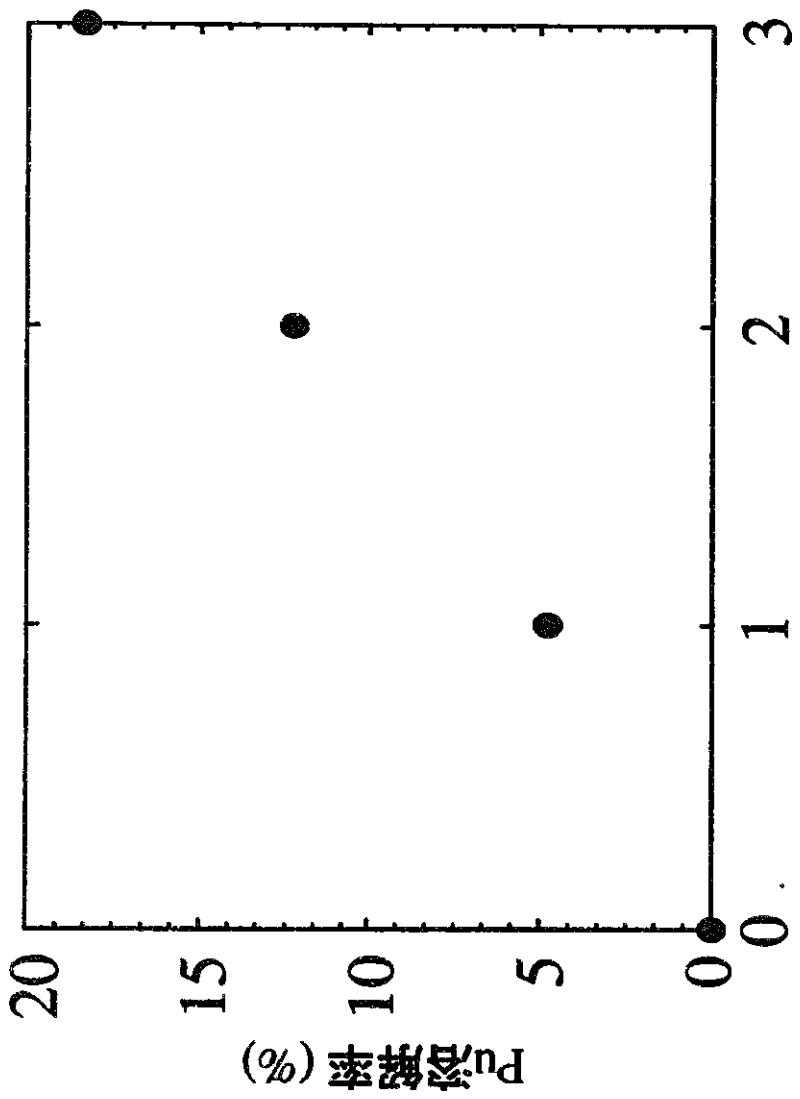


Figure 27 II価の銀イオンを含まない溶液中での
焼却灰中のPuO₂溶解率

電流密度:0 mA/cm² 溶解時間:2時間/回
 Ag^{2+} 濃度:0 mol/l

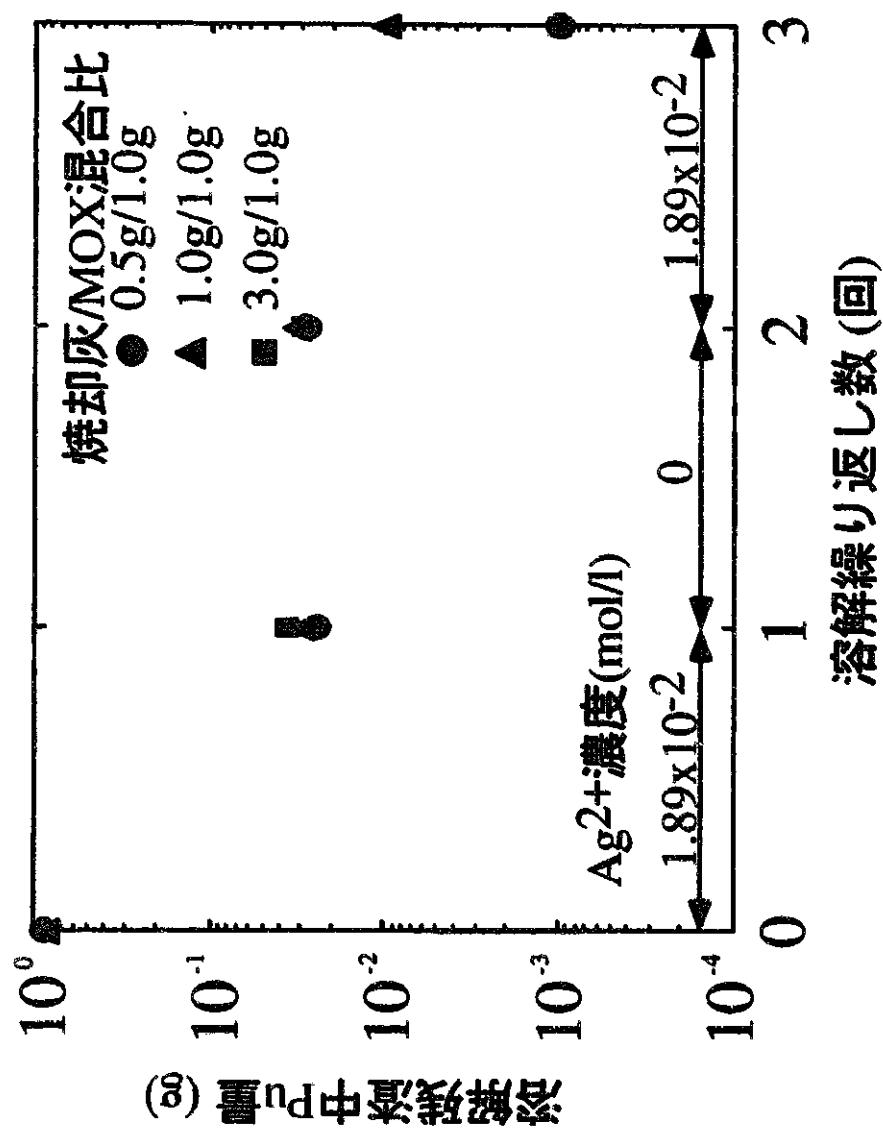


Figure 28 焼却灰中の PuO_2 の溶解への
III価の銀イオンの寄与

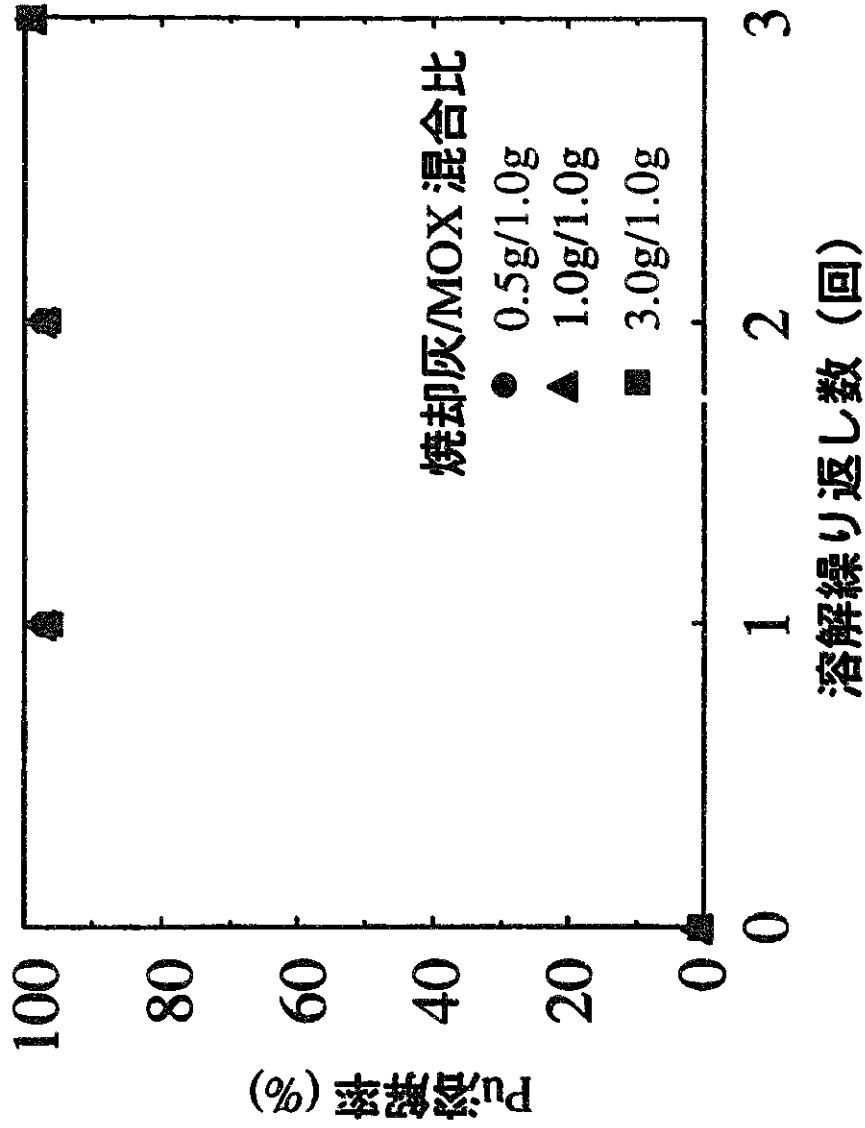


Figure 29 焼却灰中の PuO_2 溶解率への
II価の銀イオンの寄与

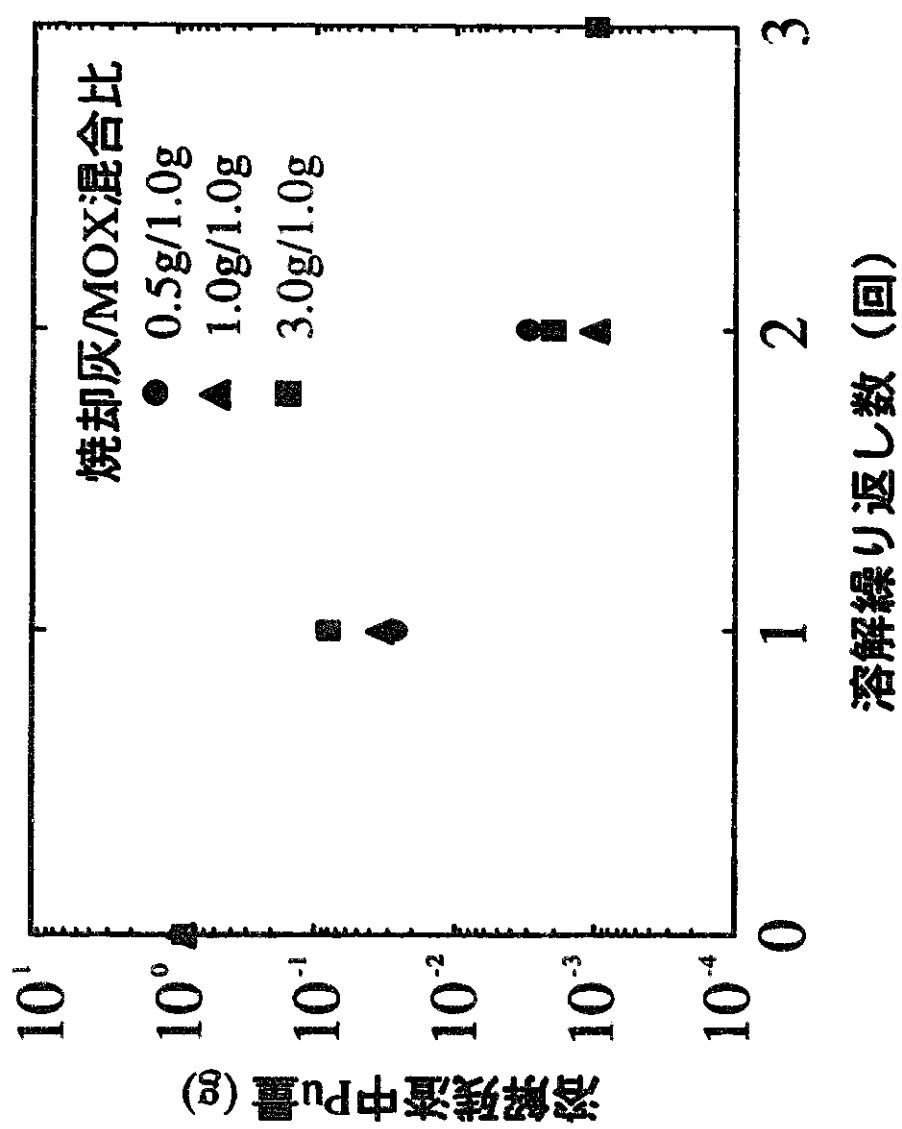


Figure 30 焼却灰中の PuO_2 溶解試験
—機械混合・未熱処理試料—

電流密度: 6.41 mA/cm^2 溶解時間: 2時間
 Ag^{2+} 濃度: $1.89 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

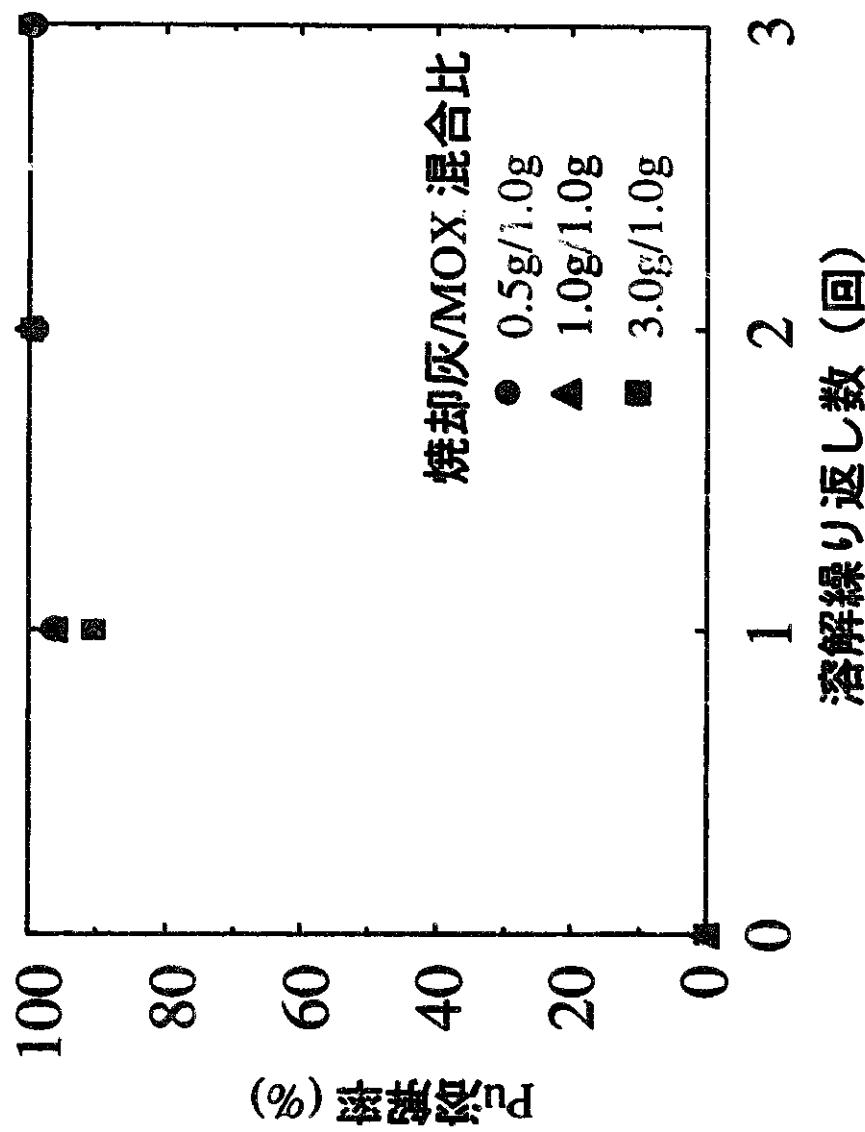


Figure 31 燃却灰中の PuO_2 溶解率
—機械混合・未熱処理試料—
電流密度: 6.41mA/cm^2 溶解時間: 2時間
 Ag^{2+} 濃度: $1.89 \times 10^{-2}\text{mol/l}$

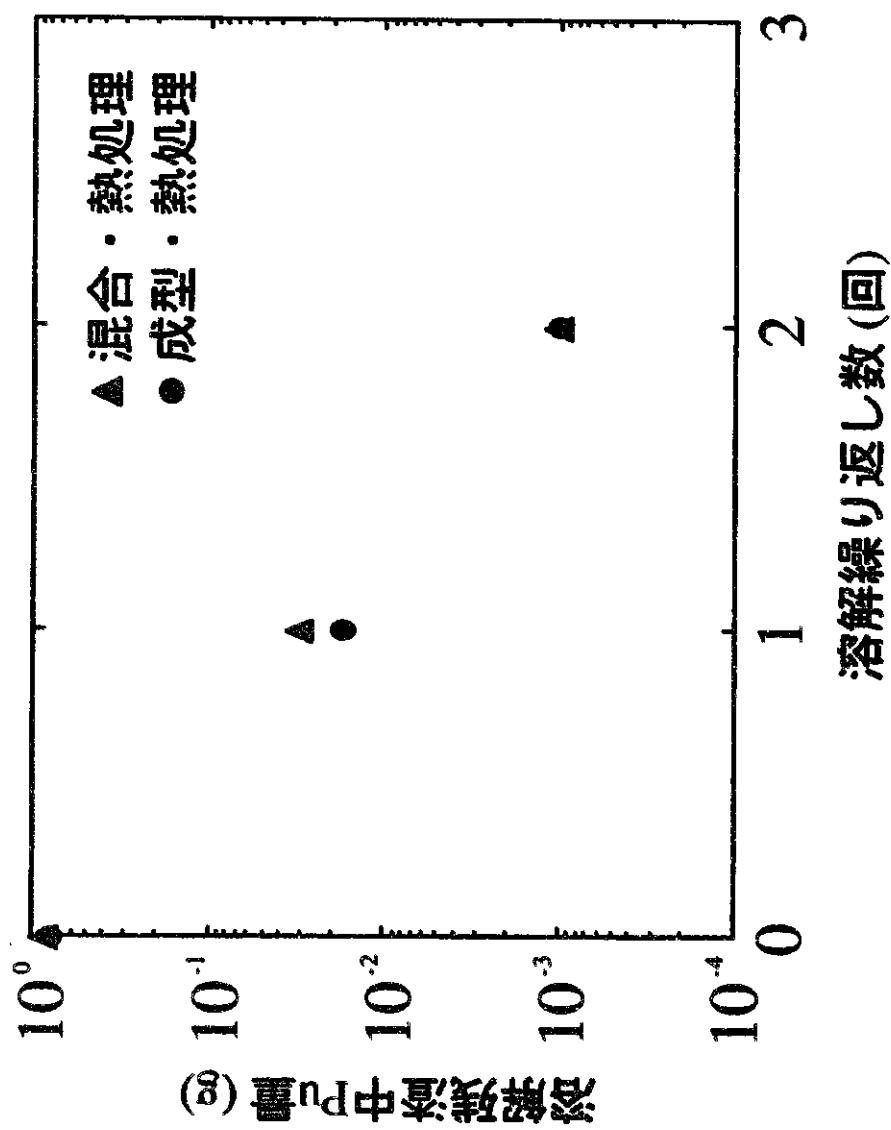


Figure 32 热処理した焼却灰中のPuO₂溶解放試験
-Pu量の変化-

焼却灰/MOX:混合比=3.0g/1.0g
 Ag^{2+} :濃度: $1.89 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

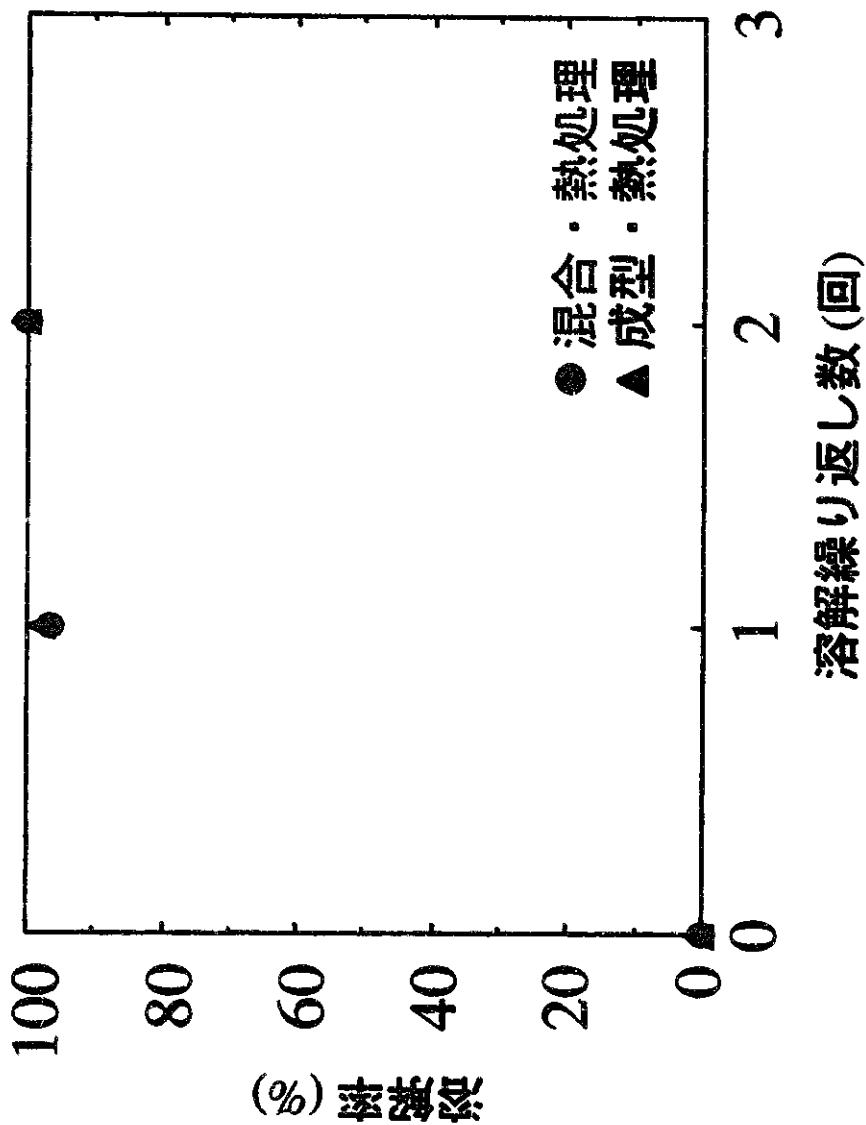


Figure 33 热処理した焼却灰中の PuO_2 溶解試験
-Pu溶解率-
焼却灰/MOX混合比=3.0g/1.0g
 Ag^{2+} 濃度: $1.89 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

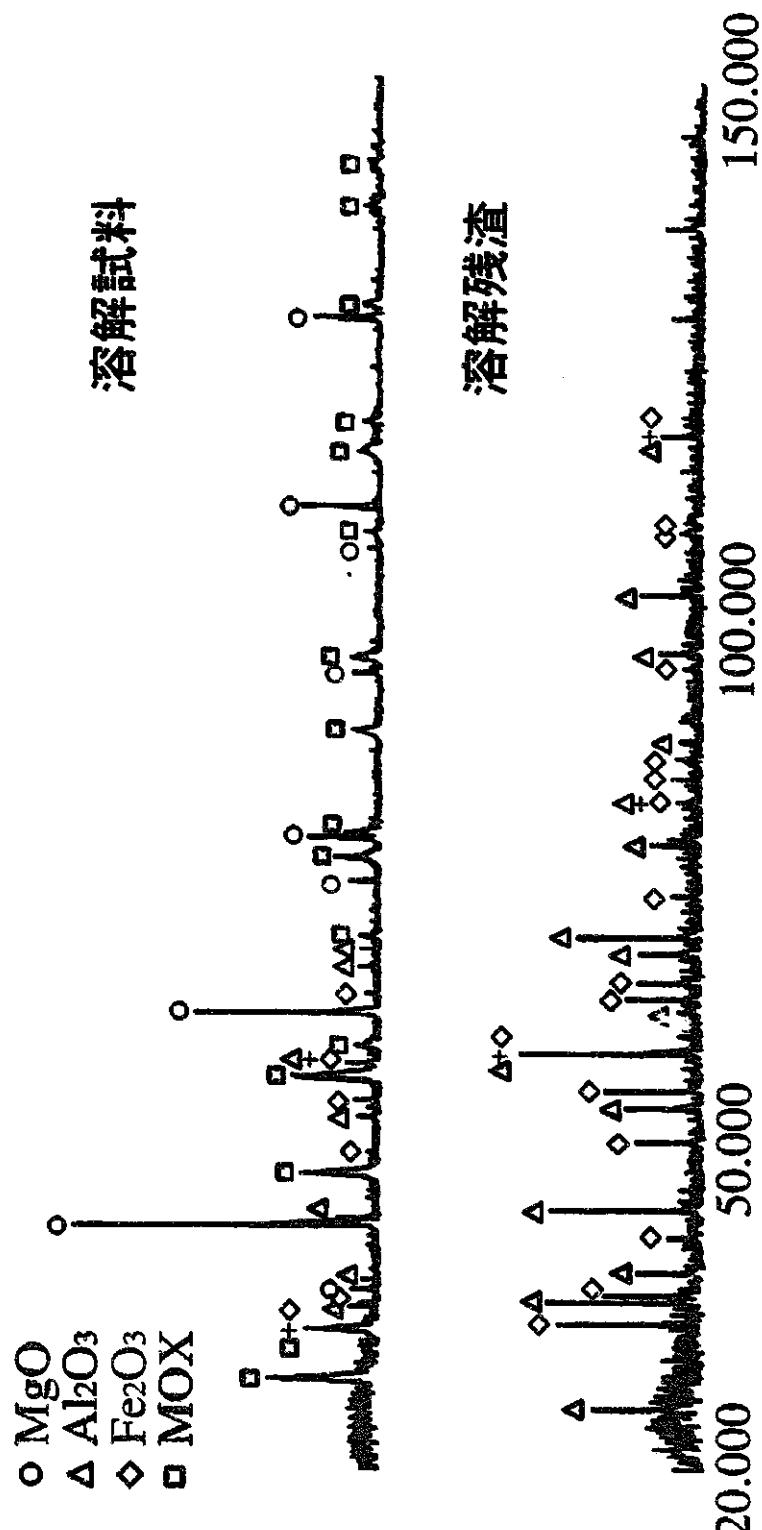


Figure 34 溶解試料・溶解残渣のX線回折測定結果
—機械混合・熱処理試料—

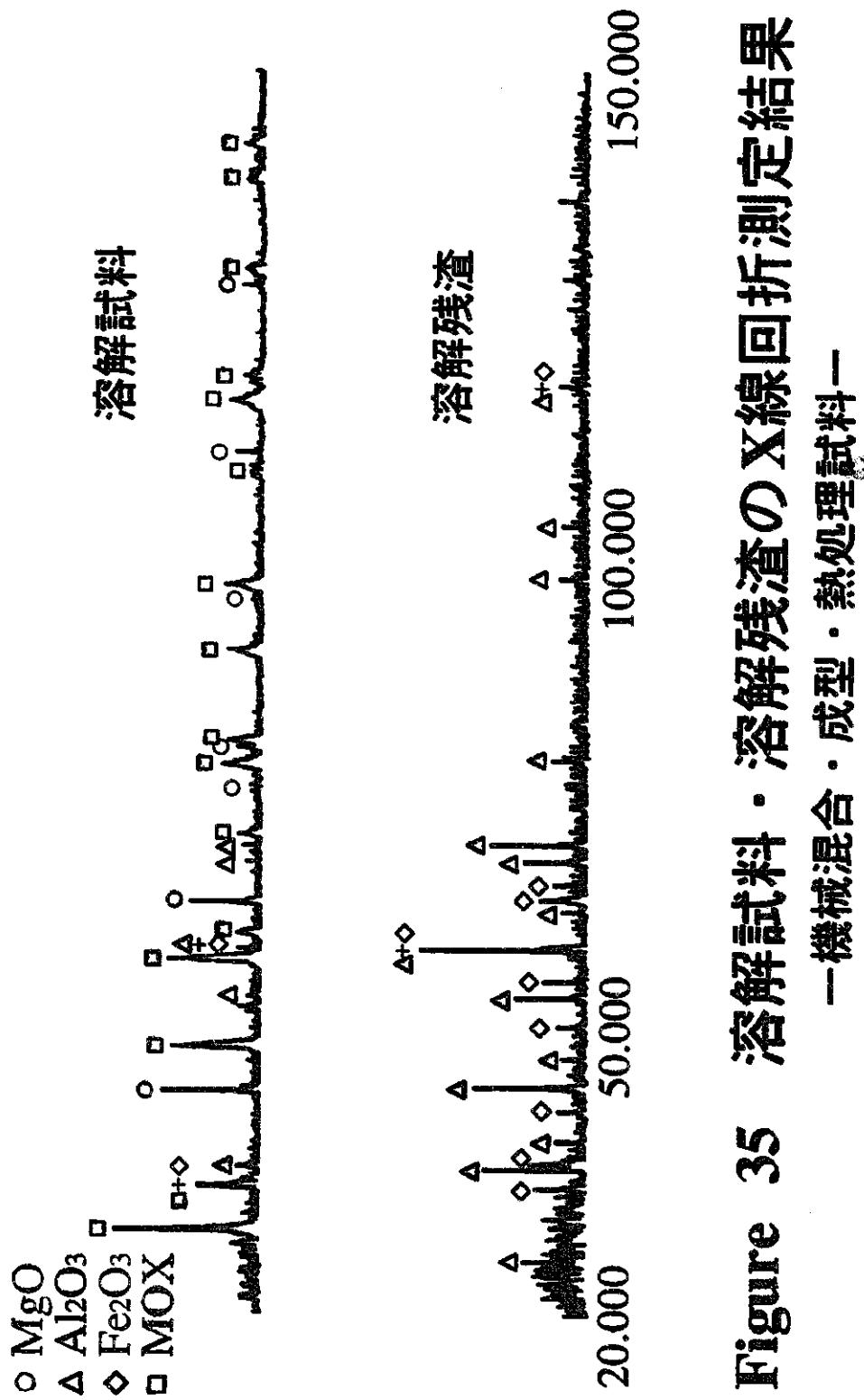


Figure 35 溶解試料・溶解残渣のX線回折測定結果
—機械混合・成型・熱処理試料—