

一般セッション | V. 核燃料サイクルと材料：505-2 放射性廃棄物処分と環境

2024年9月12日(木) 17:10 ~ 18:00 M会場(講義棟B棟2F B202)

[2M18-20] 溶解・析出

座長:黒田 知真(電中研)

17:10 ~ 17:25

[2M18]

(U,Zr)O₂の水への溶解メカニズムに関する考察

(2)有機酸影響

*頓名 龍太郎¹、小林 大志¹、佐々木 隆之¹ (1. 京大)

17:25 ~ 17:40

[2M19]

共沈法で生じた(Zr,Th)(OH)₄(am)の溶解度に関する研究

*好川 祐樹¹、頓名 龍太郎¹、小林 大志¹、元川 竜平²、佐々木 隆之¹ (1. 京大、2. 原子力機構)

17:40 ~ 17:55

[2M20]

Al共存下における過飽和ケイ酸析出に対する温度および固相の内部間隙の影響

*日下 佑太郎¹、千田 太詩¹、関 亜美¹、新堀 雄一¹ (1. 東北大)

17:55 ~ 18:00

座長持ち時間

(U,Zr)O₂ の水への溶解メカニズムに関する考察 (2)有機酸影響

Dissolution behavior of uranium-zirconium oxide solid solution

(2) The impact of organic acids

* 頓名 龍太郎¹, 小林 大志¹, 佐々木 隆之¹

¹ 京大

種々の U と Zr 比の混合溶液から (U,Zr)O₂ を加熱調製し、有機酸を含む水への浸漬試験を実施した。溶解量を測定し、有機酸との錯生成能、固相の U/Zr 比との関係について、熱力学的に考察した。

キーワード : (U, Zr)O₂ 固溶体, U/Zr 比, 有機酸, 溶解挙動

1. 緒言

東京電力福島第一原子力発電所 (1F) 事故で生成した燃料デブリには UO₂ 燃料とジルカロイ被覆管が反応した (U,Zr)O₂ 固溶体が含まれている。様々な U/Zr 比をもつ (U,Zr)O₂ 模擬燃料デブリの溶解性は UO₂ に比べ低く、固溶 Zr が U の溶解を抑制したと考えられている[1]。単相の (U,Zr)O₂ 浸漬試験の結果、固溶 Zr が固相表面で難溶性の二次固相を形成することで、バルクの U の酸化および溶解を抑制した可能性が示唆された[2]。一方、炉内滞留水等には地下水由来の天然有機物が含まれると推察される。このうち、有機酸は Zr や U と錯生成し見かけの溶解度を増加させることから、(U,Zr)O₂ 溶解への有機酸の影響評価は不可欠である。本研究では (U,Zr)O₂ 溶解メカニズムに対する有機酸影響を検討するため、簡単な構造のジカルボン酸を含む水への (U,Zr)O₂ の浸漬試験を行った。浸漬後の U および Zr の溶解濃度について、固相状態および浸漬液性に基づき、熱力学的、速度論的な解釈を試みた。

2. 実験

湿式沈殿法により異なる Zr 分率の U_{1-y}Zr_yO₂ (y=0-0.1) を調製した。固相状態を XRD, SEM-EDX で分析したのち、シュウ酸 (ox ; HOOC-COOH) またはマロン酸 (mal ; HOOC-CH₂-COOH) を 0.01 M 含む水に浸漬した。pH は 2 および 7 に調整し、イオン強度は 0.5 M (NaClO₄ 系) とした。所定期間浸漬後、分取液を 3kDa フィルターで限外ろ過したのち、ICP-MS により U および Zr 濃度を定量した。得られた核種 *i* の溶解量 *M* (mol) を浸漬固相の表面積 *S* (m²) および元素分率 *f_i* で除して規格化溶解量 (*M*) を評価した。

3. 結果と考察

有機酸を含まない pH 2 の条件では、(U,Zr)O₂ から U の優先的な溶解が進行した。このとき UO₂ に比べ (U,Zr)O₂ の *N_U* は小さく、U の溶解は抑制された。Fig.1 に示すように、シュウ酸存在下では、(U,Zr)O₂ の *N_U*, *N_{Zr}* は一致し、U と Zr の調和溶解が進行した。また、この *N_U* は UO₂ のそれと同じであり、U の溶解抑制は確認されなかった。4 価 Zr との強い錯生成能をもつシュウ酸は Zr の溶解を促進し、固相表面で Zr 二次固相が生成しなかったためと考えられる。Zr との錯生成能がシュウ酸に比べ小さいマロン酸では、(U,Zr)O₂ の U の優先的な溶解が確認された。さらに、U/Zr 比が低いほど *N_U* が低下したことから同条件では Zr 二次固相による U 溶解抑制が起きたと考えられる。発表では、有機酸共存下での核種溶解度に基づく熱力学的考察を行う予定である。

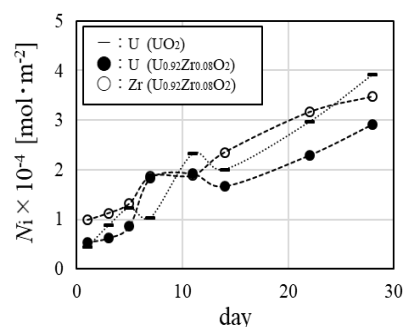


Fig.1 シュウ酸共存条件での *M_i* の浸漬時間依存性 (pH 2)

【謝辞】 本研究は JSPS 科研費 23KJ1187 の助成を受けたものです。

References : [1] R. Tonna ら, Nucl. Eng. Technol. **55**, 4 (2023) [2] R. Tonna ら, 原子力学会 2023 年秋の年会, 1D05

*Ryutaro Tonna¹, Taishi Kobayashi¹, Takayuki Sasaki¹

¹Kyoto Univ.

共沈法で生じた(Zr,Th)(OH)₄(am)の溶解度に関する研究

Solubility behavior of coprecipitated (Zr,Th)(OH)₄(am)

*好川祐樹¹, 頓名龍太郎¹, 小林大志¹, 元川竜平², 佐々木隆之¹

¹京大, ²原子力機構

4 価 Zr および Th のアモルファス水酸化物共沈固相を調製し、X 線回折や中性子小角散乱により固相状態を調べた。得られた固相状態をもとに、共沈固相の Zr および Th 溶解度の熱力学的な解釈を試みた。

キーワード： 溶解度, 共沈固相, 水酸化物, ジルコニウム, トリウム

1. 緒言

地層処分の安全評価対象核種である Zr や Th などの 4 価金属イオンは、地下水条件下でアモルファス水酸化物 (M(OH)₄(am)) として沈殿し、その溶解度が移行挙動を支配する。一方、超長期の処分環境条件では、熱力学的に安定な結晶酸化物 (MO₂(cr)) に溶解度制限固相が変遷し、見かけの溶解度が低下する可能性が報告されている[1]。これまでの研究では、核種毎に溶解度制限固相の変化が調べられてきたが、実際の処分環境では複数の核種が共存すると考えられる。複数の核種からなる共沈固相の場合、単一核種からなる固相と比べて、熱力学的に安定な固相状態が異なる可能性がある。本研究では、4 価 Zr および Th のアモルファス水酸化物共沈固相を調製し、70℃下で振とうし、溶解度制限固相の変化を促した。X 線回折 (XRD) や中性子小角散乱 (SANS) により固相状態の変化を調べるとともに、Zr および Th 溶解度の熱力学的な解釈を試みた。

2. 実験

ZrCl₄ および Th(NO₃)₄ を超純水 (SANS 測定試料では重水 (D₂O)) に溶解させ、HCl または DCl を加え酸性とし各母溶液 ([Zr]=0.238M, [Th]=0.520M) を作成した。各母溶液を所定のモル比 ([Th]/[Zr] = 10/0 ~ 0/10, ただし、[Zr]+[Th]=0.1M) で混合した後、NaOH (または NaOD) を滴下し pH12 に調整した。調製した試料溶液を 70℃にて 1 ヶ月振とうさせた後、固液分離し、固相の XRD および電子顕微鏡 (SEM) 観察を行うとともに、中性子小角散乱プロファイル (SANS) を JRR-3 の SANS-J にて測定した。また、溶解度実験では、固相を酸性 pH の試料溶液に浸漬し、限外ろ過 (10kDa) を行った後、ろ液の Zr および Th 濃度を ICP-MS により定量した。

3. 結果と考察

図 1 に pH12、70℃で 1 ヶ月振とうさせた試料の固相の XRD パターンを示す。Zr のみ (Zr(OH)₄) の場合 ([Th]/[Zr]=0/10)、ZrO₂ (monoclinic) に相当する顕著な回折ピークが見られた一方、[Th]/[Zr]=5/5 の試料では顕著な回折ピークは得られなかった。また、SANS プロファイルでも [Th]/[Zr]=5/5 の試料は、Zr(OH)₄ とは異なる凝集体を形成していることが示唆された。発表では、各試料の固相状態に基づき、Zr および Th 溶解度について解釈する。

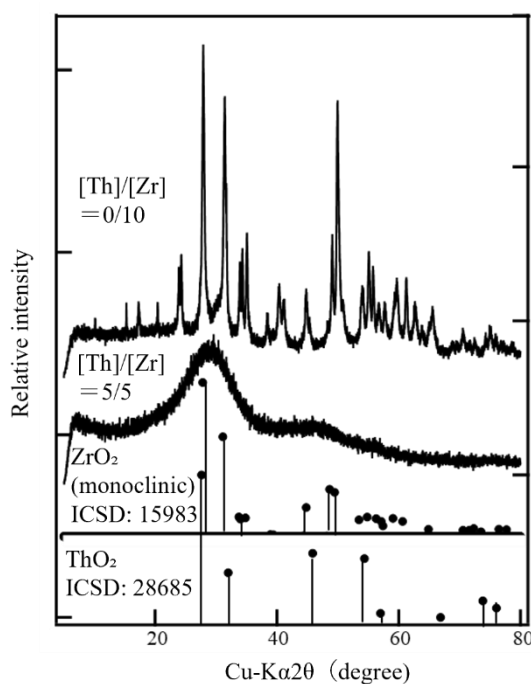


図 1 pH12, 70℃で調製および振とうした (Zr, Th) (OH)₄(am) 試料の XRD パターン

参考文献 [1] T. Kobayashi et al., Radiochim. Acta 101 (2013) 645-651.

*Yuki Yoshikawa¹, Ryutaro Tonna¹, Taishi Kobayashi¹, Ryuhei Motokawa², Takayuki Sasaki¹

¹Kyoto Univ., ²JAEA

Al 共存下における過飽和ケイ酸析出に対する温度および固相の内部間隙の影響

Effects of Temperature and Inner Pores of Solid Phase on the Precipitation of Supersaturated Silicic Acid in the Presence of Aluminum

*日下 佑太朗¹, 関 亜美¹, 千田 太詩¹, 新堀 雄一¹

¹東北大学

Al 共存下でのケイ酸析出挙動を温度と固相粒径に基づいて評価した結果、見かけの析出速度定数は高温ほど大きくなるとともに、析出に寄与する多孔質体の内部間隙はある程度の深さに留まることが確認された。

キーワード：高レベル放射性廃棄物, 過飽和ケイ酸, アルミニウム, 析出, 温度依存性

1. 緒言 処分場近傍の地下環境では、セメント由来のアルカリ成分に起因する pH の変動により過飽和となったケイ酸が析出することで地下水流路を閉塞し、核種移行を遅延する効果が期待される。また、実際の地下環境には Al イオンが多く含有されることに加え、地温勾配により処分場周辺は比較的高温になることが予想される。本研究では、温度に加えて、固相の内部間隙の寄与を調べるために固相（アモルファスシリカ）粒径をパラメータとして、これらが Al 共存下の過飽和ケイ酸析出に及ぼす影響を調べた。

2. 実験 初期過飽和ケイ酸濃度 8 mM、Al 濃度 0.14 mM に調製した溶液にアモルファスシリカ粉末(粒子半径 37.5~75 μm) 0.1 g、0.5 g、1.0 g を加え、硝酸溶液および緩衝剤により pH 8 に調製して析出実験を開始し、15℃、25℃、40℃に設定した恒温槽にて 6 時間攪拌した。なお、固相粒径をパラメータとする際は、温度 25℃として粒子半径 31 μm、111 μm、177 μm に設定した。適宜採取した試料溶液を孔径 0.45 μm のシリンジフィルターを用いて固相を除去し、ICP-OES により定量した液相中のケイ酸量を初期全ケイ酸量から差し引くことで析出したケイ酸量を得た。そして、実験開始直後の析出量の時間変化から析出速度を求め、これらを固相表面積で整理することにより見かけの析出速度定数を算出した。

3. 結果と考察 図 1 に見かけの析出速度定数の温度依存性を示す。Al の有無に依らず活性化エネルギーは近い値 (30 kJ/mol 程度) となり、類似の析出過程に従っている可能性がある。図 2 は析出速度と比表面積の関係であり、各々の勾配から得られる見かけの析出速度定数が最も近くなった、析出限界深さ 43 μm と仮定して固相表面積を設定した場合を示す。Al 非共存の場合の析出限界深さは 30 μm と報告されており[2]、本研究でも同程度の値が得られたことから、ケイ酸析出に寄与する多孔質体の内部間隙は粒子表面からある程度の深さに留まることが確認された。一方で、図 2 に示したように見かけの析出速度定数は 10⁻¹⁰ m/s オーダーであり、これらは図 1 のように温度上昇とともに大きくなる。この析出速度定数の値は、既報[3]による析出速度と地下水流速との対比を考慮した評価モデルにより、Al 共存においてもケイ酸析出による流路狭隘化が進み、核種移行の遅延効果が期待できることを示唆する。

引用文献：[1] 泉浦ら：日本原子力学会 2022 年春の年会講演予稿集、3G06 (2023)。[2] 小淵ら：日本原子力学会 2022 年春の年会講演予稿集、2D19 (2023)。[3] Sasagawa et al.: *J. Nucl. Eng. Rad. Sci.*, **3**, No. 041010, 1-6. (2017)。

謝辞：本研究の一部は JSPS 科研費 JP21H04664 および JP24K01395 の成果である。記して謝意を表す。

*Yutaro Kusaka¹, Tsugumi Seki¹, Taiji Chida¹ and Yuichi Niibori¹

¹Tohoku Univ.

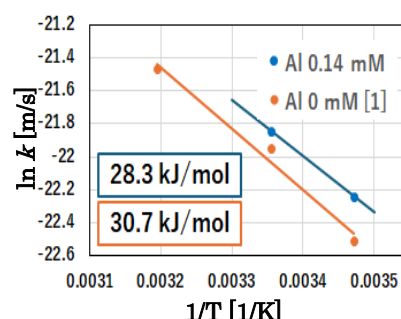


図 1 析出速度定数の温度依存性 (“Al 0 mM”は泉浦ら[1])

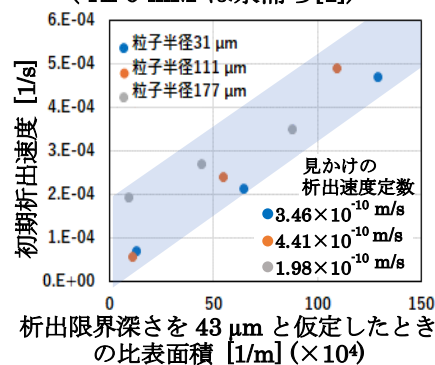


図 2 析出速度と比表面積の関係