

Th 水酸化物溶解度および固相状態に及ぼす温度影響の解釈

Interpretation of temperature effect on the solubility and solid phase of thorium hydroxide

*西川 将吾, 小林 大志, 佐々木 隆之

京都大学大学院工学研究科

25°C、40°C 及び 60°C の温度条件下で振とうした 4 価トリウム水酸化物の溶解度を測定するとともに、X 線回折法を用いて固相状態の変化を調べ、熱力学データに基づいて溶解度の温度影響を解釈した。

キーワード：溶解度、温度依存性、トリウム、固相

1. 緒言 高レベル放射性廃棄物の地層処分では、地熱やガラス固化体の発熱の影響により、処分後およそ 1000 年近くにわたって緩衝材内外の温度は 60°C 以上になると想定される[1]。4 価アクチノイド水酸化物の溶解度は処分環境の温度条件に左右され、例えば、溶液温度を 90°C に上昇させると溶解度が低下するとともに、溶解度制限固相であるアモルファス状水酸化物の状態が変化することが報告されている[2]。しかし、溶解度積などの熱力学定数の温度依存性に固相状態の変化を関連付けて溶解度を解釈した既往研究は殆どないのが現状である。そこで本研究では、4 価アクチノイドであるトリウム(Th)の水酸化物に着目、25°C、40°C 及び 60°C における見かけの溶解度ならびに固相粒径を pHc 2~10 において測定し、Th 溶解度の温度影響を熱力学的に解釈した。

2. 実験 溶解度実験では、硝酸トリウム試薬($\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)を溶解し、NaOH を添加することによりアモルファス水酸化物沈殿($\text{Th}(\text{OH})_4(\text{am})$)を調製した。次に、 $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{am})$ 沈殿を pHc とイオン強度(I)を調整した試料溶液に加えた。pHc は HClO_4 または NaOH により pHc 2~10、イオン強度は NaClO_4 により $I=0.5$ とした。試料溶液を 25°C、40°C 及び 60°C に設定した恒温振とう器内でゆるやかに振とうした。25~60°C の温度条件において、試料溶液の pHc 測定及び上澄み液の限外ろ過(分画分子量 3-100kDa フィルタ)を行ない、ろ液に含まれる Th 濃度を ICP-MS により定量した。また、固相は常温で乾燥させ、X 線回折(XRD)により分析した。

3. 結果・考察 振とう温度 25~60°C で定常状態に達した Th 溶解度を図 1 に示す。試料溶液の pHc 測定および限外ろ過を行った温度(測定温度)はいずれも 25°C である。

振とう温度が上昇するにつれて溶解度が低下する傾向を示した。また、40°C 及び 60°C で振とうした試料溶液の固相の XRD スペクトルでは $\text{ThO}_2(\text{cr})$ に相当するピークが表れ、そのピークは温度が高いほど鋭くなる傾向が見られた。このことから、温度上昇に伴い $\text{Th}(\text{OH})_4(\text{am})$ の結晶化が進行し溶解度が低下することが示唆された。発表では、XRD のピーク解析により得られる結晶子の粒径と溶解度データから求められる溶解度積との相関について報告する。また、一定の振とう温度下での溶解度の測定温度依存性から熱力学定数の温度依存性についても併せて報告し、Th 溶解度の温度影響を解釈する。

参考文献 [1] 核燃料サイクル開発機構、“地層処分研究開発第 2 次取りまとめ一分冊 1”、(1999)。

[2] D. Rai et al., Radiochim. Acta 88(2000), 297-306.

*Shogo Nishikawa, Taishi Kobayashi and Takayuki Sasaki

Kyoto Univ., Graduate School of Engineering

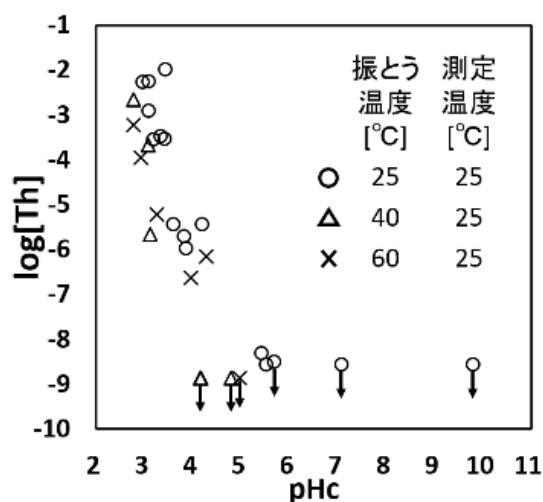


図 1 Th 水酸化物溶解度の温度依存性 (3kDa ろ過、 $I=0.5$ 、27~62 日振とう)