

## 5価ウラン-鉄酸化物の溶解メカニズムに関する考察

Dissolution behavior of iron uranium oxide

\* 頓名龍太郎<sup>1</sup>, 小林大志<sup>1</sup>, 秋山大輔<sup>2</sup>, 桐島 陽<sup>2</sup>, 佐藤修彰<sup>2</sup>, 佐々木隆之<sup>1</sup>

<sup>1</sup>京大, <sup>2</sup>東北大

マグネタイトと  $U_3O_8$  の反応により  $UFeO_4$  を調製し、XRD 測定により相状態を評価した。さらに同固相を水に浸漬して U, Fe の溶解濃度を求めるとともに、浸漬後の固相状態を評価した。得られた結果をもとに、5価ウラン-鉄酸化物溶解メカニズムを検討した。

**キーワード** : ウラン-鉄酸化物, 溶解挙動, XRD, 酸化還元反応

### 1. 緒言

東京電力福島第一原子力発電所では、燃料デブリの本格的な分析の準備が進んでいる。熔融燃料はジルカロイ被覆管および原子炉構造材と高温で反応し、合金系デブリを生成したと想定されている。取り出し後、深地層への処分対象となる可能性があるため、燃料デブリの水中での安定性評価や溶解メカニズムの理解は、地下水シナリオに基づく安全評価を行う上で重要な知見である。合金系デブリの種類や性状は、組成や生成時の雰囲気・温度に依存するが、炉内に大気が流入したとされる 1,3 号機では U, Zr, Fe の各金属酸化物相, U, Zr 固溶体相のほか、 $UFeO_4$  相の生成が示唆されており<sup>[1,2]</sup>、同 U 固相中の U は 5 価との報告例もある<sup>[1,3]</sup>。これまで種々の 4,6 価 U 酸化物について溶解挙動の検討がなされてきたが<sup>[4,5]</sup>、5 価 U を含む固相について検討された事例は極めて少ない。本研究では  $UFeO_4$  相を電気炉で調製し、水への浸漬実験前後における相状態を確認するとともに、U および Fe の液中濃度を評価し、その溶解挙動について解釈を試みた。

### 2. 実験

$U_3O_8$  と  $Fe_3O_4$  をモル比 (U:Fe) 1:1 で摩砕混合したのち、石英管に減圧封入し、管状電気炉で 1200°C、24 時間加熱した。生成物に希硝酸を加えて加温する酸処理を行うことで、未反応の  $U_3O_8$  を粉末 X 線回折(XRD)測定の検出限界以下にまで溶解除去した  $UFeO_4$  と hematite ( $\alpha$ - $Fe_2O_3$ )の混合固相試料を調製した<sup>[6]</sup>。同試料を  $NaClO_4$  ( $I=0.5M$ )、pH2~11 の水相に室温、大気雰囲気下で浸漬した。所定期間後、浸漬液の pH, Eh を測定するとともに、上澄み液を分取して 3 kDa の限外ろ過フィルタでろ過したのち、U, Fe の濃度を ICP-MS で定量した。また XRD 測定により浸漬後の固相状態を評価した。

### 3. 結果と考察

浸漬後 1 週(w)から 4w にかけて、酸性 pH 域の U, Fe 濃度は増加し、両者の濃度が概ね一致したことから、 $UFeO_4$  の調和溶解が進行したと考えられる。ここで、浸漬後 4w の Eh は 1w のそれに比べ 0.1V 程度低下しており、酸性域での Fe 濃度が 3 価 Fe 固相(Hematite, goethite( $\alpha$ - $FeOOH$ ), ferrihydrite( $Fe(OH)_3$ ))の溶解度を大きく超えたことから溶解度の高い 2 価 Fe として存在する可能性が示唆された。浸漬液の実測 pH, Eh 値を用いた熱力学計算は、Fe 濃度を再現し、支配化学種の Fe は 2 価である可能性を支持した。このとき本実験下で 3 価 Fe を還元しうるのは  $UFeO_4$  の 5 価 U と推察される。すなわち  $UFeO_4$  固相の溶解時に、5 価 U による酸化還元反応が起こり、6 価 U および 2 価 Fe となった可能性が示唆された。当日は浸漬前後の固相状態に関する知見と併せて報告する予定である。

**【謝辞】** 本研究は JSPS 科研費 20H02665 の助成を受けたものです。

#### References :

[1] D. Akiyama ら, J.Nucl.Mat. **520**, 27 (2019), [2] V. Almjashv ら, Radiochem. **53**, 13 (2011), [3] X. Guo ら, Dalton Trans. **45**, 4622 (2016), [4] O. Riba ら, Env.Sci.Technol **39**, 7915-7920 (2005), [5] D. Cui ら, J.Nucl.Sci.Technol. **39**, 500 (2002), [6] Tonna ら, 原子力学会 2021 年春の年会, 3I13.

\*Ryutaro Tonna<sup>1</sup>, Taishi Kobayashi<sup>1</sup>, Daisuke Akiyama<sup>2</sup>, Akira Kirishima<sup>1</sup>, Nobuaki Sato<sup>2</sup>, Takayuki Sasaki<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Kyoto Univ., <sup>2</sup>Tohoku Univ.