

UFeO₄ 固相溶解に関する熱力学的考察

Thermodynamic study on dissolution behavior of UFeO₄

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

¹京大, ²東北大

マグネタイトと U₃O₈ の反応により UFeO₄ を調製し、XRD により固相状態を評価した。同固相を大気雰囲気下で水に浸漬し、U 等の溶解挙動をもとに、見かけの溶解度の熱力学的解釈を試みた。

キーワード: ウラン-鉄系酸化物, 溶解挙動, 有機酸

1. 緒言

東京電力福島第一原子力発電所では、燃料デブリの取出し、分析の準備が進んでいる。燃料とジルカロイ被覆管および原子炉構造材が高温で反応・生成したと想定される合金系デブリ等は地層処分対象となる可能性がある。地下水シナリオに基づく安全評価を行う上で、種々のデブリ固相の安定性、地下水に含まれる有機物等の錯体の影響を考慮したデブリの溶解挙動の理解は重要となる。既往の合金系デブリ溶融模擬試験^[1]では、酸化雰囲気において U,Zr,Fe の各酸化物相, (U,Zr)O₂ 固溶体相の他に UFeO₄ 相が確認され、XPS 測定により UFeO₄ 中の U は V 価であることが確認されている^[2]。これまで各酸化物相および固溶体相の水への溶解挙動が検討されてきた^[3,4]が、UFeO₄ 相単独での評価例はなく、合金系デブリの溶解反応の十分な理解には至っていない。そこで本研究では UFeO₄ を主固相とする U-Fe 酸化物試料を調製し、同固相の水への溶解挙動を観察し、その結果を熱力学的に解釈することを試みた。また有機物の影響を予察的に検討するため、フミン酸の単純なモデル配位子としてマロン酸（以下、C21）を含む系での浸漬実験を併せて行った。

2. 実験

U₃O₈ と Fe₃O₄ をモル比 (U:Fe) が 1:1 となるように秤量し、摩砕混合した。これを石英管に真空封入したのち管状電気炉で 975°C、160 時間加熱した。生成物に希硝酸を加えて加温し、未反応物を選択的に溶解する酸処理（処理時間は長短 2 通り）を行うことで U-Fe 酸化物試料を調製した。試料の固相状態を粉末 X 線回折 (XRD) および SEM-EDX により評価した。両試料を NaClO₄ (I=0.5M)、pH 2~11、[C21]=0~0.1M の液に室温、大気雰囲気下で浸漬した。所定期間後、浸漬液を分取して 3kDa の限外ろ過フィルタでろ過したのち、U および Fe の濃度を ICP-MS で定量した。

表 1 精製後得られた固相試料のリートベルト解析結果 [wt%]

酸処理(h)	UFeO ₄	U ₃ O ₈	α-Fe ₂ O ₃
1	84	10	6
4	85	ND	15

3. 結果と考察

XRD スペクトルのリートベルト解析結果を表 1 に示す。1 時間の酸処理ではウラン固相として UFeO₄ の他に U₃O₈ が確認されたが、4 時間では U₃O₈ は検出限界量以下とな

り、UFeO₄ と鉄化合物の α-Fe₂O₃ のみが検出された。[C21]=0 M での浸漬で得られた U 溶解濃度の pH 依存性は U₃O₈ の存在量に依らずほぼ一致した。UFeO₄ および U₃O₈ の溶解度積の報告値がないため、溶解度制限固相を酸性 pH 域では大気平衡にある溶存炭酸との反応によって生成する UO₂CO₃(s)、中性から塩基性 pH 域では Na₂U₂O₇ と仮定し、これに既報の U(VI) の加水分解定数や炭酸錯体の錯生成定数等を用いて熱力学計算を行ったところ、実測濃度がほぼ再現された。すなわち、UFeO₄ 相を主成分とする試料の U の溶解性は、上記 6 価 U 固相からの溶解性（見かけの溶解度）を有している。UFeO₄ 相の制限固相としての寄与については Fe 濃度等と併せた更なる考察が必要である。

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

References : [1] V. Almjashv ら, Radiochem. **53**, 13 (2011), [2] X. Guo ら, Dalton Transactions **45**, 4622 (2016), [3] H. Ikeuchi ら, J. Nucl. Sci. Technol. **51**, 996 (2014), [4] B. Sailaja ら, Physical Sciences **74**, 399 (2004).

*Ryutaro Tonna¹, Taishi Kobayashi¹, Daisuke Akiyama², Akira Kirishima¹, Nobuaki Sato², Takayuki Sasaki¹

¹Kyoto Univ., ²Tohoku Univ.