

ホウケイ酸ガラスに含まれるウランの化学状態評価

Investigation of chemical state of uranium contained in borosilicate glass

*勝岡菜々子¹, 永井崇之¹, 岡本芳浩¹, 猪瀬毅彦², 秋山大輔³, 桐島 陽³, 佐藤修彰³

¹原子力機構, ²検査開発, ³東北大学

固化用ガラス原料を参考に異なる組成のホウケイ酸ガラス粉末を調製してガラス状態を確認後, ガラス粉末にウラン化合物を添加溶解してウラン含有ガラスを作製し, ウラン化学状態を XAFS 測定により評価した.

キーワード: ガラス固化, ホウケイ酸ガラス, ウラン, XRD, ラマン分光, XAFS

1. 緒言 我が国は, 高レベル放射性廃液 (HAW) をホウケイ酸ガラス原料と混合溶解してガラス固化体を製造し, 地層処分することを計画している. 我々は, HAW にウラン(U)が含まれることを想定し, ガラス中の U 化学状態等の評価を進めている^[1]. 現行ガラス原料組成の CaO や ZnO は, 融点降下や分相抑制の目的で添加されるが, Na₂O 濃度が低い場合 ZnO 由来の分相が観察される^[2]. 本研究は, CaO/ZnO が U 化学状態へ与える影響を確認するため, 組成の異なるガラス粉末から作製した U 含有ガラスを XAFS 測定で評価した.

2. 実験 ガラス原料は, Na₂O を含む現行ガラス原料 N10-798^[2]を基準に, CaO を ZnO で代替した Ca-free, ZnO を CaO で代替した Zn-free の 3 組成であり, SiO₂, H₃BO₃, Al₂O₃, CaCO₃, ZnO, Li₂CO₃, Na₂CO₃ の混合粉を Al₂O₃ ルツボで 1150°C 溶解後に粉碎した. ガラス原料は XRD で結晶状態を確認し, 組成による Si-O 構造の違いをラマン分光や XAFS で観察した. U 化合物は, U₃O₈ と NaNO₃ を 750°C で合成した Na₂U₂O₇ を用いた.

U 含有ガラスは, ガラス原料粉末 N10-798, Ca-free, Zn-free へ UO₃ 換算 2wt% の Na₂U₂O₇ を添加して黒鉛パンに装荷し, 石英製反応管内で Ar ガス又は Ar-10vol.%H₂ 混合ガスを掃気しながら 1150°C 溶解した. Ar ガス掃気で作製した U 含有ガラスは N10-798 と Ca-free が黄色を呈し, Zn-free が若干緑色を呈した (Fig.1). Ar-H₂ 混合ガス掃気で作製した U 含有ガラスはいずれも青緑色を呈した. これら U 含有ガラスの U の L₃ 吸収端を XAFS 測定した結果 (Fig.2), Ar ガス掃気で作製した U 含有ガラスは 5 価と 6 価の U が混在し, Zn-free のみ 5 価の割合が高く, Ar-H₂ 混合ガス掃気では U が H₂ で還元されいずれも 4 価であり, 原料組成による U 化学状態への影響として Zn-free のみ異なることを確認した. また, N10-798 と Ca-free の U 含有ガラスの Zn の K 吸収端 XANES スペクトルを比較すると 2 本の分裂ピークの高さが両者で異なり, ガラス原料のラマンスペクトルと Si の K 吸収端 XANES スペクトルを比較すると ZnO を多く含む Ca-free のみが異なることを観察した.

3. 結論 現行ガラス原料 N10-798 を基準に U 含有ガラスを作製し, ガラス原料組成による U 原子価への顕著な変化は認められなかったが, N10-798 に含まれる ZnO がガラス構造へ影響する可能性がある.



Fig.1 Ar ガス掃気で作製した U 含有ガラス

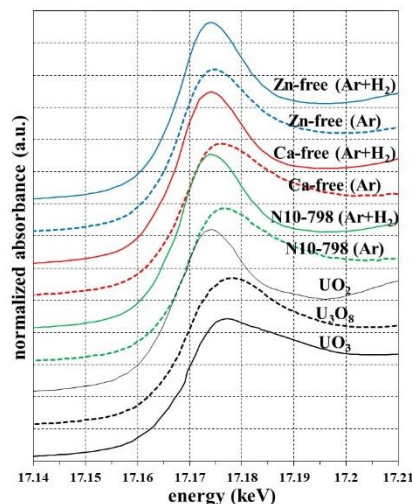


Fig.2 U 含有ガラスの U の L₃ 吸収端 XANES スペクトル

参考文献 [1] 永井,他, 2021 年度「物質・デバイス領域共同研究拠点」研究成果・活動報告書, 20211100.
[2] R.Motokawa, et al., J. Non-Crystalline Solids, 578 (2022) 121352.

本報は, 物質・デバイス領域共同研究拠点における共同研究課題 20221047 による成果を含むものであり, 放射光 XAFS 測定は, KEK-PF 放射光共同利用実験課題 2021G600 により実施した.

*Nanako Katsuoka¹, Takayuki Nagai¹, Yoshihiro Okamoto¹, Takehiko Inose², Daisuke Akiyama³, Akira Kirishima³, Nobuaki Sato³
¹Japan Atomic Energy Agency, ²Inspection Development Company Ltd., ³Tohoku University