

CaUO₄ の炭酸存在下での溶解挙動

Dissolution behavior of CaUO₄ in the presence of carbonate

*加藤 雄斗¹, 小林 大志¹, 佐々木隆之¹

¹京大

コンクリート成分とウラン燃料の高温反応により生成する可能性がある CaUO₄ の溶解挙動に及ぼす炭酸影響を調べるため、バッチ浸漬実験を行った。溶液の pH, ウラン, カルシウムおよび炭酸濃度に基づいた熱力学計算により溶解反応について考察した。

キーワード：MCCI デブリ, 溶解挙動, 炭酸

1. 緒言

東京電力福島第一原子力発電所(1F)事故では溶融 UO₂ 燃料と格納容器底部のコンクリート成分との相互作用による MCCI (Molten Core Concrete Interaction) デブリの生成が推定され, これまで CaUO₄ や Ca₃UO₆ を含むカルシウム-ウラン混合酸化物模擬デブリの性状ならびに水への溶解性に関する検討がなされてきたが[1], これらの混合酸化物デブリの溶解挙動の更なる理解には, 各単相の溶解挙動の知見が必要である。デブリ成分の溶解反応において, 大気平衡水や廃棄物処分の地下水シナリオで想定される炭酸イオンは U 並びに Ca の挙動に影響を及ぼすと考えられ, この知見は 1F 循環冷却水による燃料デブリの経年変化やデブリの処分安全評価等の検討に不可欠である。本研究では電気炉で調製した CaUO₄ 単相を炭酸を含む液相に浸漬し, 液相の U, Ca 濃度の炭酸濃度依存性を評価し, さらに溶解反応について熱力学的な解釈を試みた。

2. 実験

モル比 1:1 に秤量した UO₂ と CaCO₃ を摩砕混合し, 管状電気炉で大気雰囲気の下, 1200 °C で 28 時間加熱して CaUO₄ を調製した。得られた CaUO₄ 固相を 2~50 mM Na₂CO₃, pH 7~11, イオン強度 0.1 M (NaCl) の水溶液に室温, Ar 雰囲気グローブボックス内で最長 50 日間浸漬した。比較のため脱炭酸した 0.1 M NaCl 水での浸漬も行った。浸漬前後の固相の相関係および結晶構造を粉末 XRD 法により決定した。浸漬液を分取して限外ろ過(10kDa フィルタ)し, ろ液の U および Ca の濃度を ICP-MS で測定し, 炭酸電極によって溶液の全炭酸濃度を測定した。

3. 結果と考察

脱炭酸水中の U 濃度は全 pH 域で 10⁻⁷ M 程度であったが, 炭酸の添加により CaUO₄ の溶解が促進されることが確認された。U 濃度は全炭酸濃度の低下および pH の上昇に伴い低下し, 脱炭酸水の U 濃度に近づく傾向が見られた。pH および全炭酸濃度の測定値から液相化学種の存在割合を熱力学計算した結果を図 1 に示す。50 mM 炭酸存在下では UO₂(CO₃)₃⁴⁻ が支配種であるが, 炭酸濃度の低下および pH の上昇により加水分解種が支配的となると推察され, U 濃度の低下傾向と併せて, U-炭酸錯生成と加水分解の競合が示唆された。Ca は高炭酸, 高 pH 下で CaCO₃(aq) が支配種であると考えられる。発表では U, Ca の溶解度を制限する反応についても報告する予定である。

参考文献 [1] T. Sasaki et al, J. Nucl. Sci. Technol., 56 (2019) 1092.

*Yuto Kato¹, Taishi Kobayashi¹, Takayuki Sasaki¹

¹Kyoto Univ.

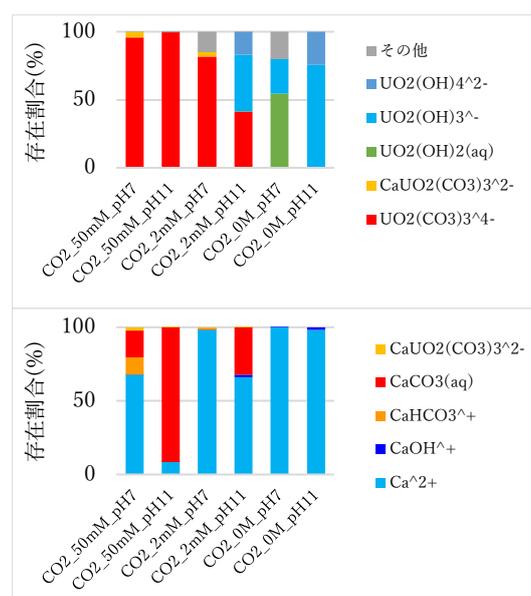


図 1 液相化学種の存在割合 上 U, 下 Ca