

# 溶解度制限固相の変遷に関する研究

## —概要—

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

技術資料		
開示区分	レポートNo.	受領日
☑	ZJ1214 94-002	1994.6.8

この資料は技術管理室保存資料です  
 閲覧には技術資料閲覧票が必要です  
 動力炉・核燃料開発事業団 技術協力部技術管理室

1994年3月

三菱原子力工業株式会社

この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるため、特に限られた関係者だけに開示するものです。については、複製、転載、引用等を行わないよう、また第三者への開示又は内容漏洩がないよう管理して下さい。また今回の開示目的以外のことには使用しないよう特に注意してください。

本資料についての問合せは下記に願います。

〒107 東京都港区赤坂1-9-13

動力炉・核燃料開発事業団

技術協力部 技術管理室

限 定 資 料  
PNC-ZJ1214 94-002  
1994年 3月

## 溶 解 度 制 限 固 相 の 変 遷 に 関 す る 研 究

北尾秀夫<sup>\*1</sup> 橋本達也<sup>\*1</sup> 江崎正弘<sup>\*2</sup>

### 要 旨

本研究では、ウランの非晶質固相( $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )の結晶性固相( $\text{UO}_2(\text{cr})$ )への変化を実験的に観察するとともに、得られた結果を解析し、メカニズムの推定に基づく沈殿／溶解の速度式、速度定数の推定を行った。以下に得られた結果を示す。

- (1)濃塩酸により金属ウランを溶解して得たU(IV)の溶液にアルカリを添加し、ウランの沈殿固相を得た。X線回折によりこの固相はウランの非結晶固相であること、TG/DTAにより1モルの結晶水が結合した状態であることがわかった。
- (2)初期の非結晶固相は素早く結晶化され、25°C、30日後では結晶化度として約40%の値が得られた。これに対し、ウランの溶解度はほとんど変化なく、 $\sim 10^{-10} \text{ mol/l}$ であることがわかった。
- (3)平衡論モデルにより $10^{-10} \text{ mol/l}$ となるための支配固相は、 $\text{UO}_2(\text{cr})$ であることが推定された。また、速度論モデルにより溶液中のウラン濃度の変化を解析した結果、 $\text{UO}_2(\text{cr})$ の沈殿速度定数が $1 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^2\text{-sec}$ の場合、約5時間で $\text{UO}_2(\text{cr})$ の溶解度に近づくことがわかった。

---

本報告書は、三菱原子力工業株式会社が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

契 約 番 号: 050D0298

事業団担当部課室及び担当者 : 環境技術開発部地層処分開発室(油井 三和)

\*1 大宮研究所 第一研究室

\*2 燃料サイクル統括部

COMMERCIAL PROPRIETARY  
PNC-ZJ1214 94-003  
March. 1994

## Study on Transformation of Solubility Limiting Solid Phase

H. Kitao\*<sup>1</sup> T. Hashimoto\*<sup>1</sup> M. Ezaki\*<sup>2</sup>

### Abstract

In this study, we have performed the experiments to study the transformation of UO<sub>2</sub> amorphous phase into crystal phase, and estimated transformation mechanism in order to obtain the rate constant of UO<sub>2</sub>(s).

The results were summarized as follows.

- (1) The precipitate of U(IV) hydroxide was obtained by pH adjustment of uranium(IV) solution, which was prepared by dissolving uranium metal in 12 HCl. It was found to be amorphous by X-ray diffractometer, and its chemical form was found to be UO<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O by TG/DTA.
- (2) The initial amorphous precipitate was found to be rapidly crystallized and the crystal ratio was estimated to be around 40% after 30 days at 25°C. On the other hand, uranium concentrations were kept constant at around 10<sup>-10</sup> mol/l.
- (3) We have estimated that a dominant solid phase corresponding to 10<sup>-10</sup> mol/l is to be UO<sub>2</sub>(cr) by using equilibrium model. And confirmed that total dissolved uranium concentration approached to solubility of UO<sub>2</sub>(cr) for about 5 hours by using kinetic model, when precipitation rate constant of UO<sub>2</sub>(cr) is equal to 1.0 × 10<sup>-9</sup> (mol/cm<sup>2</sup>·sec).

---

Work performed by Mitsubishi Atomic Power Industries, Inc. under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

PNC Liaison : Waste Technology Development Division, Geological Isolation Section, Mikazu Yui

\*1 Omiya Technical Institute, Research Laboratory

\*2 Nuclear Fuel Cycle Division

## 目 次

	項 i
・和文要旨	i
・英文要旨	iii
・目 次	v
・図目次	vii
・表目次	ix
1. まえがき	1
2. 実施内容	
2.1 ウランの非晶質固相( $UO_2 \cdot xH_2O$ ) の固相変遷及びウラン濃度の変化の測定	2
2.1.1 ウランの非晶質固相( $UO_2 \cdot xH_2O$ ) の合成	2
2.1.2 固相変遷及びウラン濃度の変化の測定	2
2.2 メカニズムの推定に基づく速度式、速度定数の取得	5
2.2.1 速度論モデルおよび速度定数の文献調査	5
2.2.2 ウランに関する熱力学データの整備	5
2.2.3 実験データ解析	5
3. 結果及び考察	
3.1 ウランの非晶質固相( $UO_2 \cdot xH_2O$ ) の固相変遷及びウラン濃度の変化の測定	6
3.1.1 ウランの非晶質固相( $UO_2 \cdot xH_2O$ ) の合成	6
3.1.2 固相変遷及びウラン濃度の変化の測定	6
3.2 メカニズムの推定に基づく速度式、速度定数の取得	16
3.2.1 速度論モデルおよび速度定数の文献調査	16
3.2.2 ウランに関する熱力学データの整備	19
3.2.3 実験データ解析	20
4. まとめ	44

## 図 目 次

	頁
図2.1-1 ウラン固相の合成プロセス	3
図2.1-2 ウラン固相変遷に関する試験プロセス	4
図3.1-1 ウラン固相のX線回折測定結果（乾燥処理の影響）	9
図3.1-2 ウラン固相のX線回折測定結果（25°C試験における固相の変遷）	10
図3.1-3 ウラン固相のX線回折測定結果（50°C試験における固相の変遷）	11
図3.1-4 ウラン固相の結晶化度の変遷	12
図3.1-5 液相のウラン濃度の変化（試験温度の影響）	13
図3.1-6 液相のウラン濃度の変化（フィルターサイズの影響）	14
図3.2-1 メニスムの推定に基づく速度式、速度定数の取得に関する検討手順	26
図3.2-2 実験データ 解析結果 [溶液中のウラン濃度の変化、ケース6]	27
図3.2-3 実験データ 解析結果 [ $UO_2(\text{cr})$ の変化、ケース6]	28

## 表 目 次

	頁
表3.1-1 TG重量減少率	15
表3.1-2 ウラン濃度分析結果の比較	16
表3.2-1 文献調査結果のまとめ	29
表3.2-2 文献調査結果のまとめ	30
表3.2-3 文献調査結果のまとめ	31
表3.2-4 文献調査結果のまとめ	32
表3.2-5 文献調査結果のまとめ	33
表3.2-6(1) 文献調査結果のまとめ	34
表3.2-6(2) 文献調査結果のまとめ	35
表3.2-6(3) 文献調査結果のまとめ	36
表3.2-7(1) ウランに関する熱力学データベースの整備（水溶性化学種）	37
表3.2-7(2) ウランに関する熱力学データベースの整備（水溶性化学種）	38
表3.2-7(3) ウランに関する熱力学データベースの整備（鉱物）	39
表3.2-7(4) ウランに関する熱力学データベースの整備（鉱物）	40
表3.2-7(5) ウランに関する熱力学データベースの整備（鉱物）	41
表3.2-8 実験予備解析結果のまとめ（化学種分配解析）	42
表3.2-9 実験データ解析結果のまとめ	43

## 1. まえがき

高レベル廃棄物地層処分の核種移行評価において、ガラス固化体からの核種放出率を決定する主要なパラメータである溶解度は、ガラス表面における溶解度制限固相に支配される。ガラス固化体の溶解初期の段階で平衡に達する固相は、非晶質の水酸化物等の準安定相であって、長期的には熱力学的により安定な結晶性固相に変化することが推定され、しかも両固相の溶解度の差は著しく、ニアフィールドの定量的評価はどちらの固相の溶解度を与えるかで大きく異なる。よって地下水中の溶解度制限固相の変化を速度論の立場より解明し、固相の変遷に関するモデル化が必要となる。

本研究では、ウランの非晶質固相 ( $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) の結晶性固相 ( $\text{UO}_2(\text{cr})$ )への変化を実験的に研究するとともに、実験結果を解析し、メカニズムの推定に基づく沈殿／溶解の速度式、速度定数を取得する。

## 2. 実施内容

### 2.1 ウランの非晶質固相( $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) の固相変遷及びウラン濃度の測定

#### 2.1.1 ウランの非晶質固相( $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) の合成

ウランの非晶質固相の合成は、金属ウランを濃塩酸により溶解し、U(IV)の溶液を作製、その後アルカリを加えることにより非晶質の沈澱固相を得る方法を採用した。これらの合成プロセスを図2.1-1に示す。

金属ウラン( $^{235}\text{U}$  : 0.2%)に濃HClを添加し、 $\text{H}_2$ ガス発生がほとんど無くなるまで溶解を行い、脱気水を加えて遠心分離機により遠心分離処理を施した後、グローブボックス内に入れ、フィルターでろ過し、ウラン(IV)の原液とした。

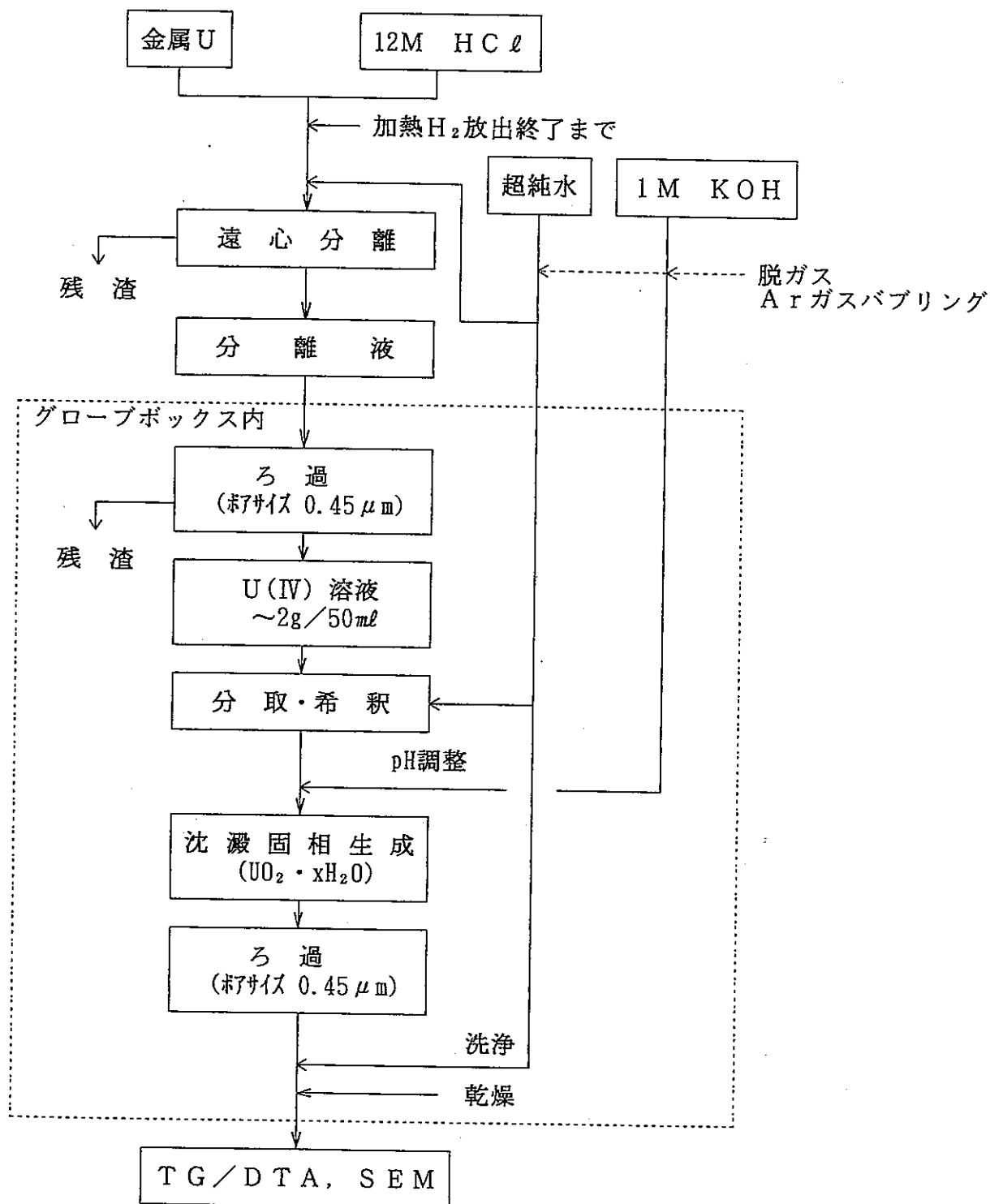
このウラン(IV)を一部分取り、KOH溶液を徐々に添加、pHを中性領域にすることによりウランの沈澱固相を合成した。これらのウラン固相は直ちにフィルターでろ過し、X線回折装置で固相の性状を調べるとともに、一部はグローブボックス内で自然乾燥処理し、TG/DTA分析を実施した。

#### 2.1.2 固相の変遷及びウラン濃度の変化の測定

試験フローを図2.1-2に示す。前項のウラン非晶質固相の合成法と同様の方法で試験固相を合成した。その際、pHが中性領域(6~8)に入るようKOH添加量を調節し、その後、鉄粉末を添加し、試験溶液のEhを調節した。

この非晶質固相の合成直後を試験開始とし、25°Cの試験はグローブボックス内の室温放置とし、50°Cの試験はテフロン(100mL)/ステンレス密封キャップセルに入れ、グローブボックスの外に出し、恒温槽での試験とした。

所定の時間が終了した後、試験溶液をフィルターユニット(孔サイズ: 0.45μm)によりろ過し、ろ過液については更に限外ろ過(分画分子量10,000)によりろ過した。50°Cサンプルについては、恒温槽より取り出し後、5分以内にろ過を行った。ろ過された固相は速やかに(40分以内)にX線回折測定を実施した。一方、ろ過液については、ICP-MS(誘導結合プラズマ質量分析法)により溶液中のウラン濃度を分析した。



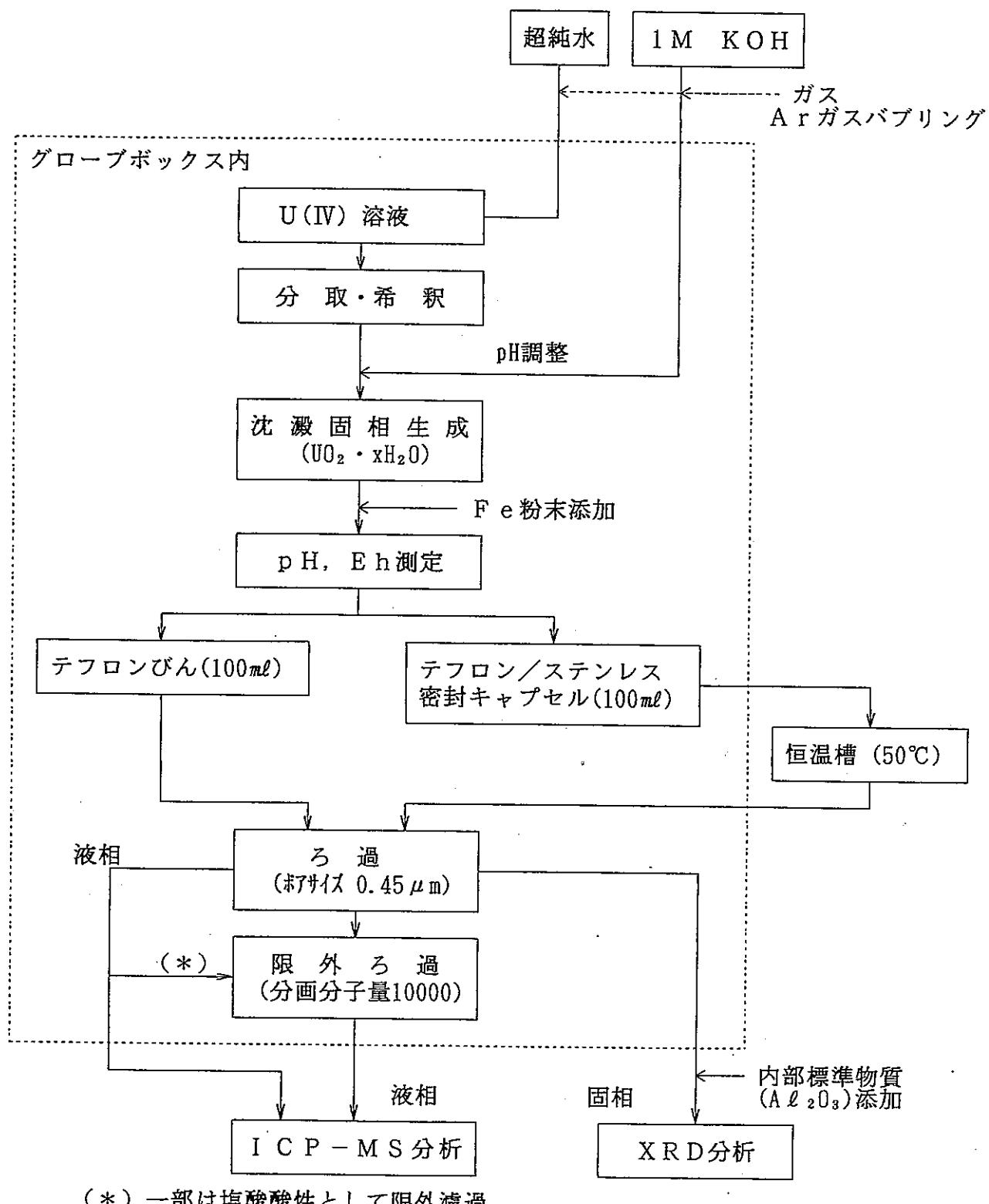


図2.1-2 ウラン固相変遷に関する試験プロセス

## 2.2 メカニズムの推定に基づく速度式、速度定数の取得

### 2.2.1 速度論モデル及び速度定数の文献調査

既存の公開文献を対象として、速度論モデル（遷移状態速度則）及び速度定数に関する文献検索・調査を実施し、本研究のモデル解析のための速度モデルの調査をする。文献検索は、当社の文献検索システムを用いて、本研究に関連するキーワードを入力し、先ずタイトルのみを出力した。次に、出力した文献のタイトルから、第2キーワードとして、

- (1) 還元雰囲気でのウランに関する溶解・沈澱速度定数
- (2) 支配する反応式
- (3) 速度論モデル

に関連する文献の概要を出力させた。最後に出力した概要に基づき(1)～(3)に関連すると思われる文献入手した。また、入手した文献の中でさらに参照している文献についても調査の対象とした。

### 2.2.2 ウランに関する熱力学データの整備

実験結果のバックアップを平衡論及び速度論モデルの両面から実施することを目的として、ウランの水溶性化学種、鉱物に関する熱力学データを整備する。ここでは、最新のNEA レポートに記載している生成自由エネルギー基づき、動燃殿所有のPHREEQE(平衡論モデル)の反応式に従って平衡定数を算出しPHREEQE 用の熱力学データベースを作成した。次に、速度論モデルとして広く使用されているEQ3/6 の熱力学データベース(data0)を、PHREEQE の熱力学データベースに基づき作成した。EQ3/6 の熱力学データベースdata1(EQPT実行:data0⇒data1)の作成に伴う検証は、各々のモデル、熱力学データベースを用いて同一の問題（平衡問題）を計算し、両者の結果を比較した。

### 2.2.3 実験データ解析

先ず、実験で得られた溶液情報(pH, Eh, イオン濃度)に基づき、平衡論モデルにより、支配固相および支配化学種の推定を行う。次に、平衡論モデルの情報ならびに文献情報から、溶解・沈澱反応式の推定を行う。さらに、推定された反応式からメカニズムの推定を行う。最後に速度論モデルによる解析は、実験条件、文献情報より入力データを設定した後実施した。また、これらの情報から決定できない入力因子についてはパラメータとして取り扱っている。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 ウランの非晶質固相( $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )の固相変遷及びウラン濃度の変化の測定

##### 3.1.1 ウランの非晶質固相( $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )の合成

金属ウランに濃 $\text{HCl}$ により溶解する方法により、 $\text{U}$ (IV)の原液を得た。この原液は黒緑色であったが、一部を希釈(50倍)すると鮮やかな緑色となり、 $\text{U}$ (IV)溶液であることを確認した。この $\text{U}$ (IV)溶液に $\text{KOH}$ 溶液を添加し、 $\text{pH} 3 \sim 4$ で沈殿が出来はじめ、 $\text{pH} 6$ 前後では試験液は透明となり、ダークグリーン色のコロイド状のウランの沈殿固相が生成した。

図3.1-1には固相合成直後にX線回折測定したものと、合成後アルゴン雰囲気下のデシケータ中で一週間自然乾燥した固相をX線回折測定により調べたものを示す。固相合成直後、X線回折の回折線は非常にブロードなハローとなっており、ほぼ完全な非晶質となっていることが確認された。一方、合成後一週間デシケータ中に乾燥したものは、 $\text{UO}_2$ のブロードピークが現れており一部結晶化が進んでいることが分かった。

TG/DTAによる分析結果をTGによる重量減少率として表3.1-1に示す。TGの重量減少率は5%強であり、 $\text{UO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ のものに最も近く、この固相のサンプルには約1モルの結晶水が結合した状態であるものと推察される。

##### 3.1.2 固相変遷及びウラン濃度の変化の測定

図3.1-2に25°C試験での、図3.1-3に50°C試験での各試験時間でのウラン固相サンプルをX線回折により測定した結果を示す。試験液中に放置されたウラン固相は素早く変化し、沈殿合成より1日経過すると $\text{UO}_2$ のブロードなピークが現れ、時間がたつにつれそのピークは高くかつシャープになる傾向にあり、結晶化が進んでいるのが観察されるが、その変化の度合いはゆるやかなものとなった。50°C試験でも25°Cと同様時間がたつにつれ回折線のピークは高くかつシャープになる傾向にあるが、ピークの成長度合いは各試験時間とも25°Cより大きく、結晶化が促進されている。

図3.1-4はX線回折測定時に、内部標準物質としてアルミナを用い、 $\text{UO}_2$ と

$\text{Al}_2\text{O}_3$  の回折線の強度比より  $\text{UO}_2$  の結晶化度を求め、時間を対数軸としてプロットしたものである。その結果、30日後では25°Cで約40%弱の、50°Cでは約50%以上の結晶化度となっていることがわかった。これにフィットするような一次反応モデルを下記のように導入した。

$$C_r = 1 - (1 - C_0) \exp(-k_1 \cdot t)$$

$C_r$  :  $\text{UO}_2(\text{cr})$  の割合

$k_1$  :  $\text{UO}_2\text{-xH}_2\text{O}(\text{am}) \Rightarrow \text{UO}_2(\text{cr})$  の速度定数

25°C:0.005 day<sup>-1</sup>      50°C:0.015 day<sup>-1</sup>

$C_0$  : 初期の  $\text{UO}_2(\text{cr})$  の割合

25°C:0.23      50°C:0.31

このモデルによると100%結晶化度までに要する時間は25°Cでおおよそ100日、50°Cでは500日となるが、変遷傾向を確認するには今後更に長期試験あるいは加速試験を行う必要がある。

図3.1-5 および図3.1-6 はICP-MSによるウラン固相ろ過後の試験溶液のウラン濃度を試験時間に対して温度の影響及びろ過のポアサイズの影響についてプロットしたものである。図3.1-5 に示す25°Cの試験において限外ろ過した試験液のウラン濃度は、 $10^{-10}$  mol/l 前後のオーダーであり、試験時間にかかわらずほぼ安定した値となっている。一方、50°Cでは約4倍の $10^{-9}$  mol/l のオーダーであるが、25°Cと同様ほぼ安定しており、変遷するような傾向は特に認められない。図3.1-6 では、ろ過時のフィルターのポアサイズが異なることにより、ウラン濃度に3オーダーの相違が生じ、大多数のU(IV)が多核錯体で存在している可能性があることがわかった。また、表3.1-2 に今回得られたウラン濃度と文献値を対比させたものを示すが、各研究者間においてウラン濃度は数オーダーの開きが生じることが明らかになった。

固相の分析において非晶質より結晶質への変遷が確認されているにもかかわらず、液相のウラン濃度（溶解度）が変化しない理由としては、液相のウラン濃度が残存している非晶質固相の溶解度に近いところで支配されているか、あるいはウラン濃度がすでに結晶質固相の溶解度に近いところで支配されている可能性が

あり、今度、これらを解明していく為の実験データを採取していく必要が考えられ、具体的には以下のような事項が挙げられる。

- ・ウランの地下環境条件下での多核錯体（コロイド）の生成と移行の挙動の解明
- ・今回の試験よりも更に長期あるいは短期間のウラン濃度および固相の変遷の測定
- ・地下環境条件下での  $\text{UO}_2(\text{cr})$  の溶解度測定試験

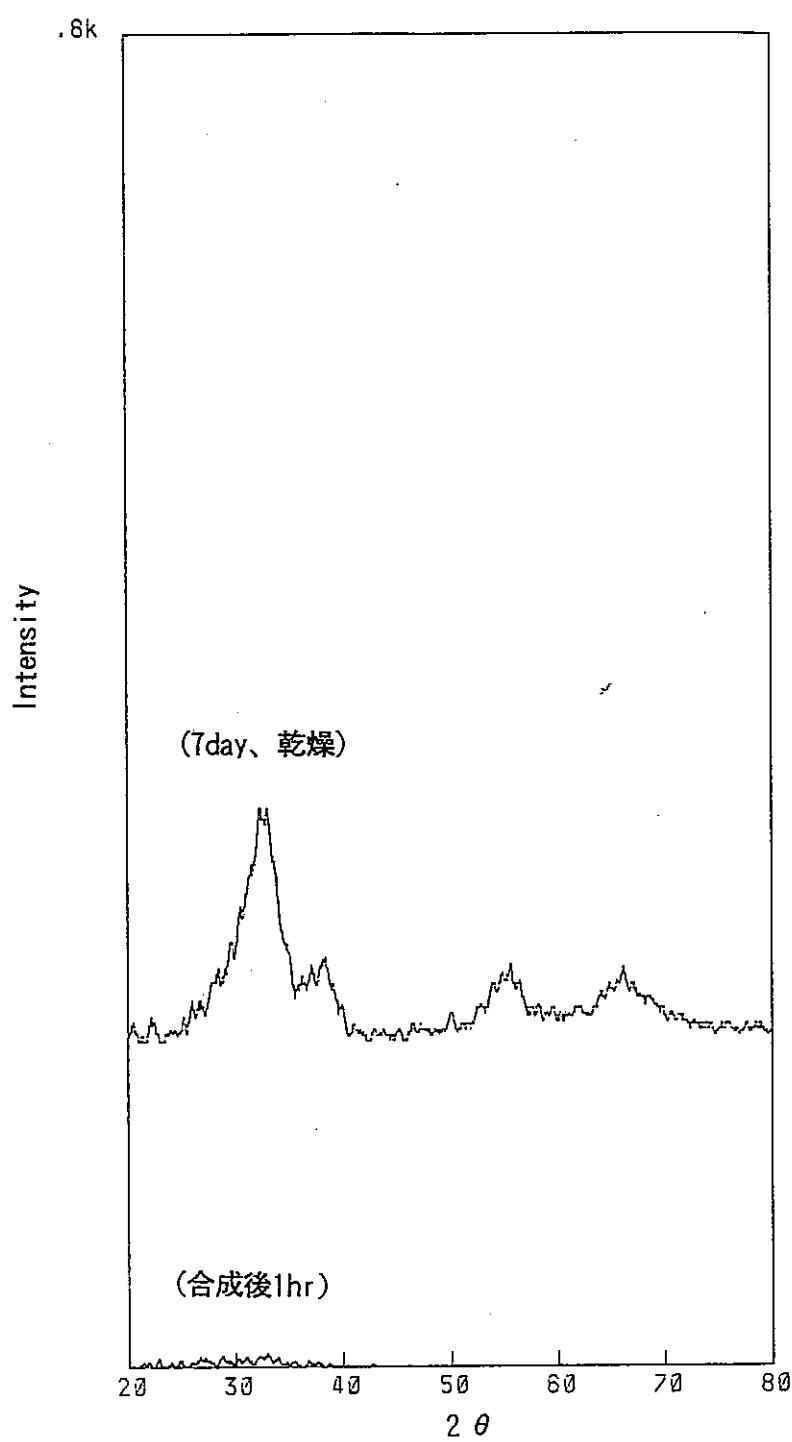


図3.1-1 ウラン固相のX線回折測定結果（乾燥処理の影響）

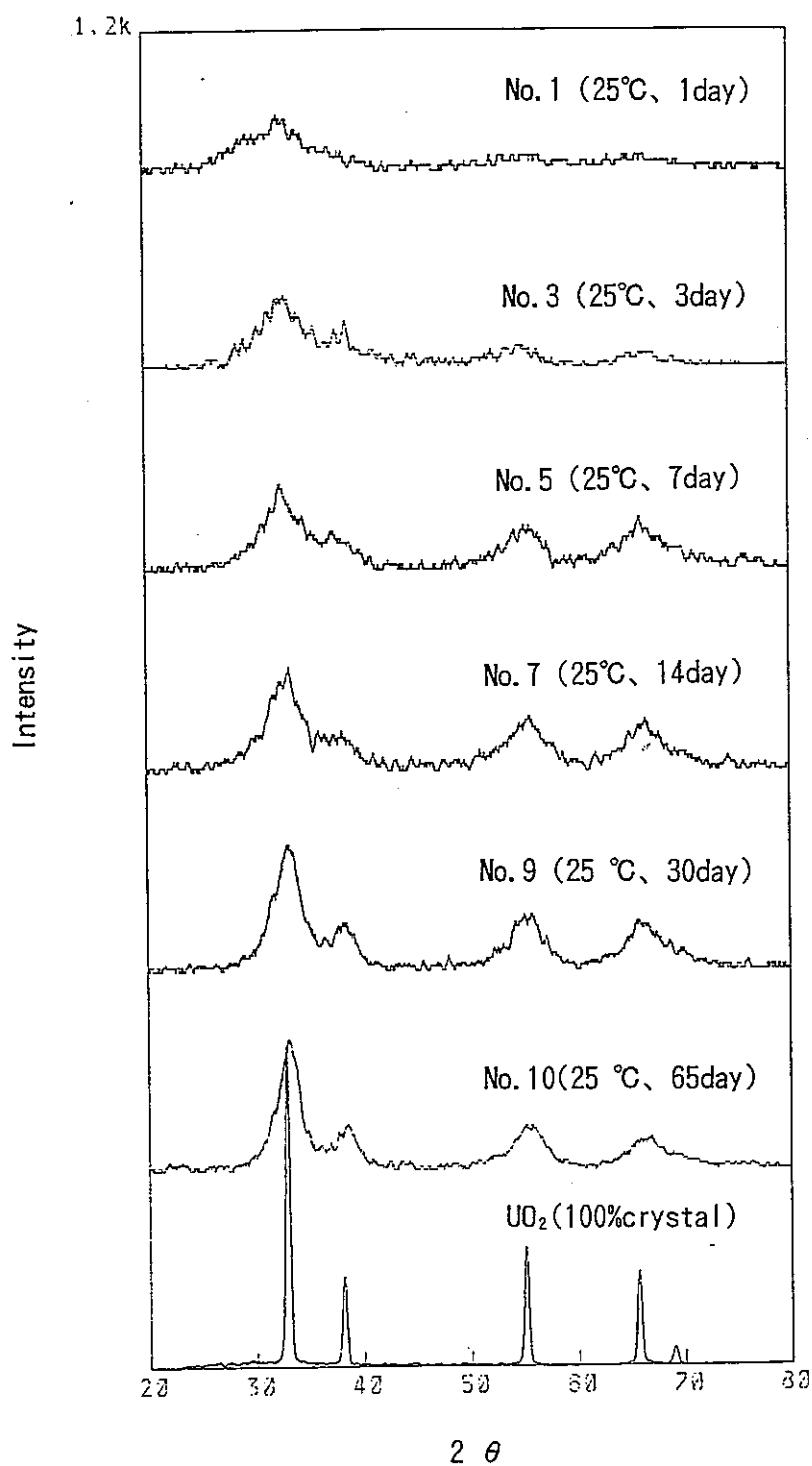


図3.1-2 ウラン固相のX線回折測定結果（25°C試験における固相の変遷）

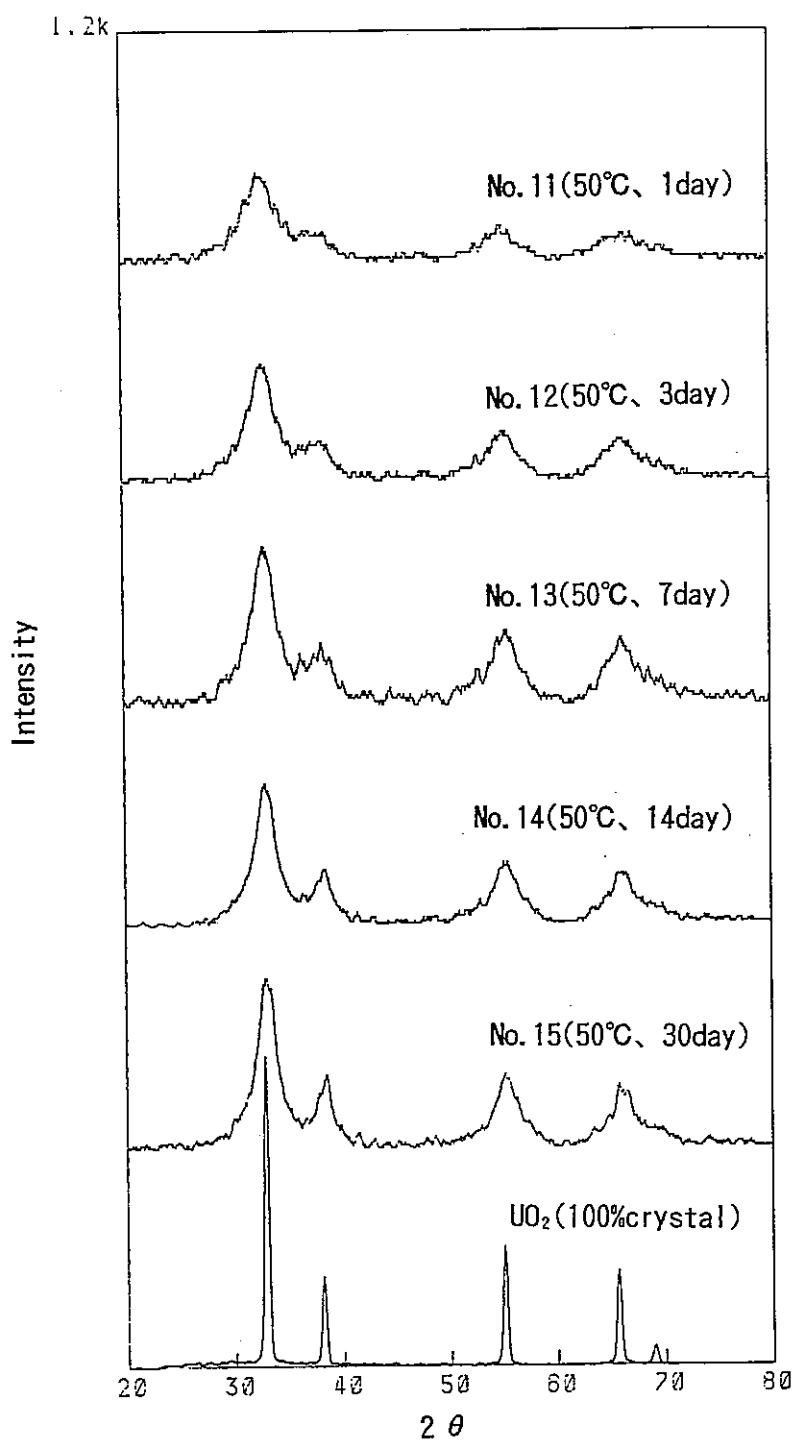


図3.1-3 ウラン固相のX線回折測定結果（50°C試験における固相の変遷）

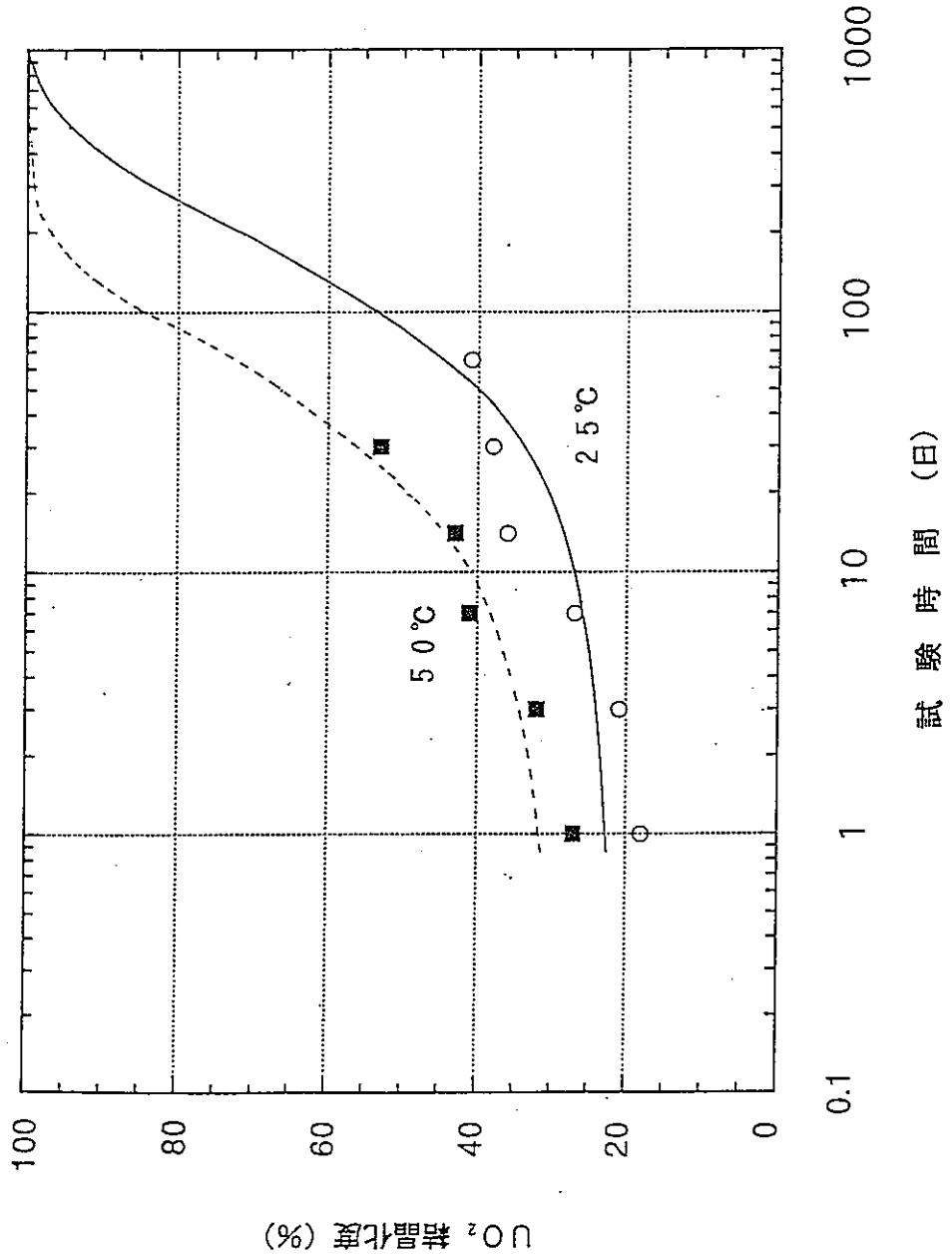


図3.1-4 ウラン固相の結晶化度の変遷

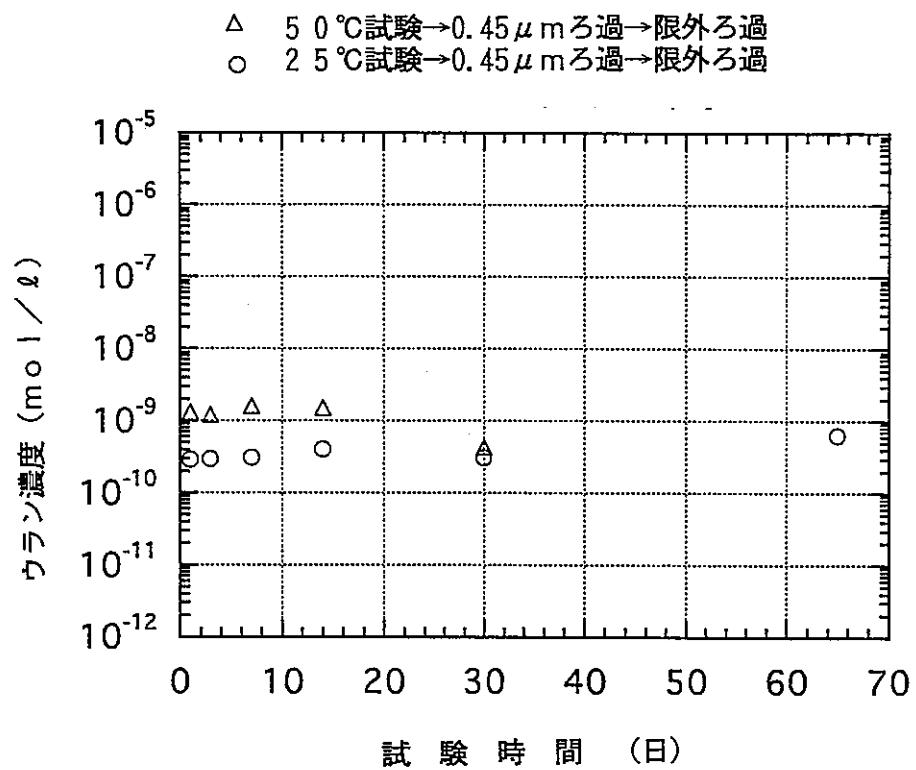


図3.1-5 液相のウラン濃度の変化（試験温度の影響）

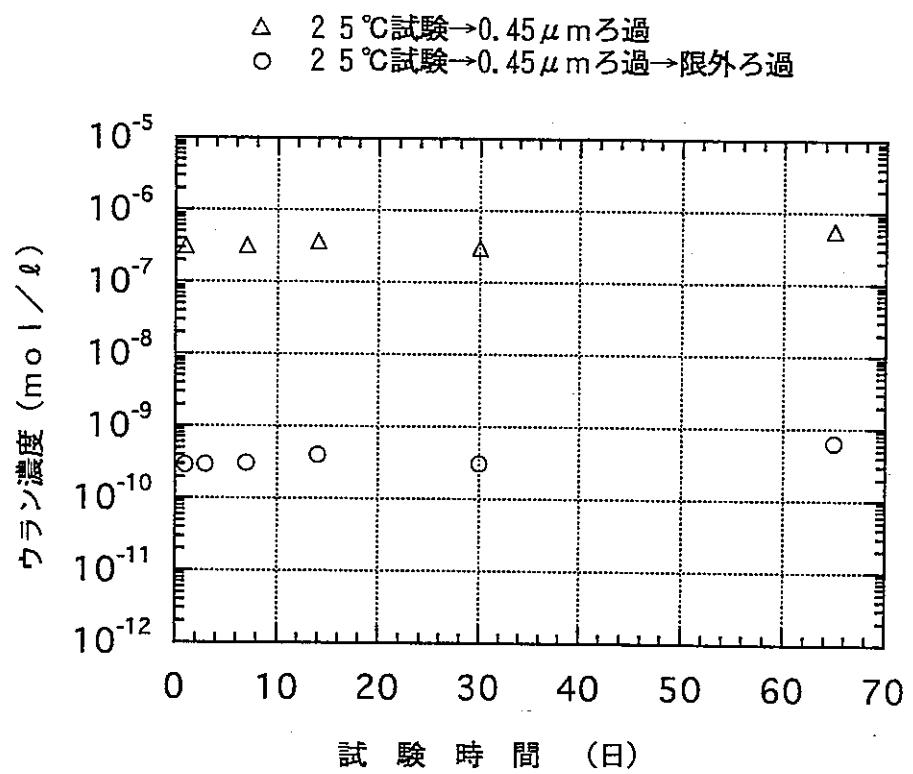


図3.1-6 液相のウラン濃度の変化 (フィルターサイズの影響)

表3.1-1 TG重量減少率

化 学 式	分子量	結晶水脱離	重量減少率 <sup>1)</sup>
UO <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	324	⇒ UO <sub>2</sub>	16.7%
UO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	306	⇒ UO <sub>2</sub>	11.8%
UO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	288	⇒ UO <sub>2</sub>	6.3%
UO <sub>2</sub>	270	—	—
UO <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O	—	⇒ UO <sub>2</sub>	5.2% <sup>2)</sup>

## 1) 重量減少率

$$(W_0 - W_1) / W_0 \times 100$$

W<sub>0</sub> : 初期重量 (mg)W<sub>1</sub> : 試験後重量 (mg)

## 2) 固相サンプルTG測定結果

表3.1-2 ウラン濃度分析結果の比較

研究機関 (研究者)	UO <sub>2</sub> 試験固相	形態	温度	雰囲気	溶液	濾過方法	U濃度分析法	ウラン濃度 (mo l / ℥)
M A P I	D U	U(IV)- hydroxide [U(IV)chloride solution + KOH ]	25 °C	Ar (99. 999%)	KCl (Fe powder)	限外濾過 (分画分子量 10000 )	ICP-MS (アーチアーバー- ELAN-5000 )	~10 <sup>-10</sup>
R a i (1)	D U	U(IV)- hydroxide [U(IV)chloride solution + NaOH ]	25 °C	N <sub>2</sub> (99. 99%)	NaCl (Fe or Eu)	限外濾過 (分画分子量 25000 : 0.0018 μm)	蛍光分光光度 法( Scintrex UA-3 ) ICP-MS	~10 <sup>-8</sup>
B r u n o (3)	-	U(IV)- hydroxide [U(IV)perchlorate solution + NaOH ]	25 °C	H <sub>2</sub> (g)/Pd	0.5 mo l / l NaClO <sub>4</sub>	0.22 μm (MILLIPORE filter )	ICP (アーチ- ICP/550 0)	~10 <sup>-5</sup>

### 3.2 メカニズムの推定に基づく速度式、速度定数の取得

メカニズムの推定に基づく速度式、速度定数の取得に関する検討手順を図3.2-1に示す。ここでは、検討手順に基づき実施した結果について順次記載する。

#### 3.2.1 速度論モデル及び速度定数の文献調査

速度論モデルおよび速度定数の文献調査を実施するに当たって、先ず当社の文献システムにより文献検索を行った。文献検索では、以下のデータベースおよびキーワードを用いた。

①使用データベース : NUCLEN (1981.01~1993.03)

②キーワード : (酸化ウラン+ウラン鉱山) AND (水) AND (溶解OR溶解速度)

①使用データベース : JICST7580(1975.01~1980.12)

②キーワード : (酸化ウラン+ウラン鉱+ウラン鉱床+ウラン鉱物) AND (水) AND (溶解  
OR溶解速度)

①使用データベース : JICST (1981.01~1993.12)

②キーワード : (酸化ウラン+ウラン鉱山) AND (水) AND (溶解OR溶解速度)

①使用データベース : CA (Chemical Abstract)

②キーワード : (URANINITE) AND (H<sub>2</sub>O OR WATER OR AQUEOUS) AND (DISSOL  
UTION OR SOLUTION)

①使用データベース : DIALOG

②キーワード : (URANINITE) AND (H<sub>2</sub>O OR WATER OR AQUEOUS) AND (DISSO  
LUTION OR SOLUTION)

検索の結果は、以下に示す第2キーワードを適用し、

- ・還元雰囲気でのウランに関する溶解・沈殿速度定数
- ・支配する反応式
- ・速度論モデル

調査対象文献を絞り込み、最終的に 6件の文献調査を実施した。

表3.2-1 の文献では、 $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ の溶解度実験が行われており、還元雰囲気で実施するための注意事項が詳細に記載されている。また、溶解度はpHが 4以上で約 $10^{-8}$ (mol/l)との報告がされており、 $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ は素早く結晶化するため、全てのデータが短期間(～8日)で実施されている。

表3.2-2 の文献では、使用済燃料に含まれる $\text{UO}_2$ の溶解時間を評価するために溶解速度定数を用いて、評価している。常温において、使用済燃料、 $\text{UO}_2$ の溶解速度定数はほぼ同じである。また、 $\text{UO}_2$ の溶解速度定数について、温度、溶液(純水、模擬地下水)における依存性についても記載している。

表3.2-3 の文献では、モデルによって使用済燃料に含まれる $\text{UO}_2$ の溶解挙動を評価することを目的として、AECLの研究成果を中心にまとめている。しかし、処分環境条件は、還元性であるが放射線分解による酸化状態などを考慮し、酸化条件下での溶解機構(固相の酸化による変遷、溶解速度など)を中心に議論している。

表3.2-4 の文献では、23°CにおけるUraniniteの溶解速度を表面積、溶液中の溶存酸素濃度、炭酸塩濃度、pH、温度などの関数として与えている。しかし、天然のUraniniteに約12～60%の $\text{UO}_3$ が含有されていることから、還元条件における溶解速度として引用することは出来ないと考える。

表3.2-5 は $\text{UO}_2(\text{c})$ の溶解速度に関して種々の因子(pH, Eh, 炭酸塩)の依存性を調査することを目的として、常温、還元条件下、pHは3～12で $\text{UO}_2(\text{cr})$ のバッチ試験を実施している。試験の結果、pHの関数で溶解速度を与えており、しかし、ここで得られたデータは、実験の初期段階において初期相の素早い溶解(濃度の増加)、その後の沈殿(濃度の減少)を説明するまでには至っていない。

表3.2-6 は、前述の溶解-沈殿応答現象を説明することを目的として、バッチ、カラムの両試験を前述と同様の条件で実施している。すなわち、初期相( $\text{UO}_{2+x}$ )の溶解と $\text{UO}_2(\text{s})$ の沈殿挙動を説明するための実験、モデル解析を行っている。実験の結果、バッチ試験からは $\text{UO}_{2+x}$ の溶解速度定数、カラム試験からは $\text{UO}_2(\text{s})$ の溶解速度定数を与えている。さらに、これらの実験値に基づき初期相として $\text{U}_3\text{O}_7$

の溶解、 $\text{UO}_2(\text{s})$ の沈殿を考慮し、地球化学コードEQ36により実験解析を行い、バッチ試験結果とほぼ一致することを示している。

### 3.2.2 ウランに関する熱力学データの整備

ウランに関する熱力学データの整備は、先ずウランの水溶性化学種、鉱物を対象として最新の熱力学データに基づき平衡定数を計算し、次にPHREEQE 用の熱力学データベースを作成した。最後にPHREEQE の熱力学データベースをEQ36のデータベースに変換し、変換とともに検証を行った。これらの結果を順次記載する。

#### (1) 平衡定数の計算

CHEMICAL THERMODYNAMICS OF URANIUM(OECD, 1992)の生成自由エネルギーに基づき、動燃殿で使用しているPHREEQE の反応式に沿った平衡定数を計算した。計算結果のまとめを表3.2-7(1)～表3.2-7(5)に示す。表3.2-7 に記載している従来の $\log K$  は、動燃殿が所有しているPHREEQE の熱力学データベースの値であり、最新の $\log K$  は本研究で計算した値である。ただし、最新の $\log K$  を計算するに当たって、CHEMICAL THERMODYNAMICS OF URANIUM(OECD, 1992)に生成自由エネルギーが記載されていない水溶性化学種、鉱物については、空欄にしている。

#### (2) PHREEQE 热力学データベース作成

表3.2-7(1)～表3.2-7(5)の値を手作業によりPHREEQE のデータベースに入力した。ただし、表3.2-7(1)～表3.2-7(5)の空欄の部分については、従来の $\log K$  としている。

#### (3) EQ36熱力学データベース作成

EQ36の熱力学データベースを効率的かつ高精度で作成するため、本研究では、動燃殿所有のインターフェイスプログラムphr-eq36を用いてEQ36の熱力学データ

ベースを作成した。このインターフェイスプログラムは、PHREEQE の熱力学データベースをEQ36用に変換するものである。変換されるデータベースは、EQ36パッケージのdata0(アスキiform)であり、実際にEQ36の実行で使われるデータベースは、EQPTを実行することによって得られるdata1(バイナリ形式)である。

#### (4) 热力学データベース作成検証

phr-eq36、EQPTにより作成したEQ36熱力学データベースが適切かどうかを確認するため、PHREEQE とEQ3NR にて同一の問題を解析し、結果を比較した。ここでは、UO<sub>2</sub>(cr)、UO<sub>2</sub>(am) の溶解度を以下の条件にて計算した。

温度 : 25°C  
pH : 7.32  
Eh : -347(mV)

熱力学データベース：PHREEQEは付録 B、EQ3NRは付録 Eで作成したdata1  
計算の結果を表3.2-8 に示すが、両者の濃度は一致していることを確認した。

従って、実験データ解析では、ここで作成した熱力学データベースを使用することとした。

### 3.2.3 実験データ解析

実験データ解析では、実験データに基づき平衡モデルによる実験予備解析を行い、支配固相・支配化学種の推定を行う。次に、文献情報ならびにここで得られた予備解析結果に基づき、固相の変遷に伴う溶解・沈殿反応式の推定を行い、メカニズムについて考察する。さらに、文献情報、実験情報を参考にした上で速度論モデルによる解析を行い、本研究の実験結果と比較する。

#### (1) 実験予備解析

実験予備解析では、本研究の実験で実測した溶液中のウラン濃度、固相データを平衡論の視点から考察することを目的としている。

表3.1-5 の溶液ウラン濃度、表3.1-2 のpH、Ehに基づき、試験系を支配してい

る固相の推定をPHREEQE の化学種分配オプションを用いて計算した。入力条件は表3.2-10に示す様に、温度、pH、Eh、実測ウラン濃度、pH調整剤として用いたKCl濃度、Eh調整剤として用いた鉄粉の溶解濃度とした。 解析結果を同じく表3.2-10に示すが、浸漬期間が 1~30日いずれのサンプルにおいても、ウラン関係の鉱物では  $\text{UO}_2(\text{cr})$  の飽和指数がほぼ 0であり、  $\text{UO}_2(\text{cr})$  が平衡固相であると推定される。初期固相である  $\text{UO}_2(\text{am})$  は、すでに未飽和となっていることが判る。また、赤鉄鉱( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、磁鉄鉱( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、針鉄鉱( $\text{FeOOH}$ ) の飽和指数はいずれのサンプルにおいても 0付近であり、Eh調整剤として使われた鉄粉は、腐食生成物としてビーカーの底に堆積しているものと考えられる。さらに、 $\text{O}_2(\text{gas})$  の分圧は極めて低くDr. Raiが厳しく言っている還元条件下における試験で必要な分圧を維持していることが判る。また、表3.2-10には記載していないが、支配している水溶性化学種は、 $\text{U(OH)}_4(\text{aq})$ である。また、従来の熱力学データ（表3.2-10の旧）と本研究で作成した熱力学データ（表3.2-10の新）による飽和指数の違いは、殆ど無いことが判った。

前述の予備解析の結果、既存の熱力学データベースから  $\text{UO}_2(\text{cr})$  が平衡であると推定されることから、純水と  $\text{UO}_2(\text{cr})$  の平衡計算も行った。計算で求まった溶液中のトータルのウラン濃度は、表3.2-11に示す様にいずれのサンプルにおいても  $4.2 \times 10^{-10} (\text{mol/l})$  であり、実測値されたウラン濃度とほぼ一致している。また、支配化学種は $\text{U(OH)}_4(\text{aq})$ である。いずれのサンプル(1日~30日)においても、溶液濃度を支配している固相が $\text{UO}_2(\text{cr})$  と考えられることから、初期(時間=0) 固相である  $\text{UO}_2(\text{am})$  の溶解度は、極めて短い時間で減少すると考える。また、参考のため  $\text{UO}_2(\text{am})$  の溶解度を計算した結果を表3.2-12に示す。 $\text{UO}_2(\text{am})$  の溶解度は実測されたウラン濃度よりも約 5桁高く、試験系の溶液を  $\text{UO}_2(\text{am})$  が支配しているとは考えにくい。支配化学種は、 $\text{UO}_2(\text{cr})$  のケースと同様  $\text{U(OH)}_4(\text{aq})$  である。

## (2) 溶解・沈殿反応式の推定

表3.2-10～表3.2-12の結果より、中性領域においては以下の溶解・沈殿反応式

が考えられる。

・ $\text{UO}_2(\text{am})$  の溶解反応



・ $\text{UO}_2(\text{cr})$  の沈殿反応



また、文献調査の表3.2-2 の文献では、 $\text{UO}_2(\text{am})$  の溶解度試験を行っており、 $\text{pH} \geq 4$ においてウラン濃度は一定であり、 $\text{U(OH)}_4(\text{aq})$ を支配化学種としている。さらに、文献調査の表3.2-7(2)に示す様に、 $\text{UO}_2(\text{cr})$  の溶解度バッチ試験で測定されるウラン濃度は、 $\text{pH} \geq 5$ で前述の溶解平衡濃度に近いことを報告している。

従って、溶解・沈殿過程で考えられ得るメカニズムは、各々1種類とすることができる。

### (3) 速度論モデルによる解析

本研究では、3.1.2 「固相変遷およびウラン濃度の変化の測定」で述べた様に・固相の変遷は測定できたが、ウラン濃度の変化は測定できなかった。従って、測定結果から、沈殿速度定数を入手できなかったことから、本節では文献調査で得られた速度定数を用いてここで得られた実験データと比較することとした。

$\text{UO}_2(\text{am})$ の溶解速度定数は、文献調査の結果入手することができなかったため、文献調査の表3.2-7 に記載している  $\text{UO}_2(\text{cr})$ の溶解速度定数 $2.0\text{e-}16\text{mol/cm}^2\text{-sec}$ を採用し、測定された溶液中ウラン濃度、 $\text{UO}_2(\text{cr})$ の時間変化のデータと比較することにより主なパラメータとして取り扱っている。また、 $\text{UO}_2(\text{cr})$ の沈殿速度定数は表3.2-7 に記載されている $2.0\text{e-}9\text{mol/cm}^2\text{-sec}$ を採用した。尚、 $\text{UO}_2(\text{am})$ 、 $\text{UO}_2(\text{cr})$ の表面積については測定していないことから、それぞれ $0.1(\text{cm}^2)$ 、 $1.0\text{e-}4(\text{cm}^2)$ と仮定した。また、 $\text{UO}_2(\text{am})$ の初期量は測定値を用い、 $\text{UO}_2(\text{cr})$ の初期量は極めて少ないと考え $1.0\text{e-}7(\text{mol/l})$ とした。さらに、初期ウラン濃度は、本来  $\text{UO}_2(\text{am})$ の溶解度として設定すべきであるが、 $\text{UO}_2(\text{am})$ の熱力学データの信頼性が低いことから、文献調査の表3.2-2 に報告されている $10^{-8}(\text{mol/l})$ とした。速度論モデルによる解析は表3.2-13に示す様に 7ケース実施した。以下に各

解析ケースの結果およびパラメータの設定根拠について記載する。

解析ケース 1は、前述のデータに基づき解析を行った。溶液中のウラン濃度の変化を図3.2-2 に示す。約 2時間で $UO_2$ (cr) の溶解度に至るが発散傾向となる。

また、図3.2-3 は $UO_2$ (cr) の沈殿量の変化を示す。 縦軸の沈殿量は、変化量が非常に小さいことから初期固相量にて無次元化した。 $UO_2$ (cr)の沈殿量の変化は、約 3時間後に一定となり、実測された結晶化度の増加傾向と異なることから、ケース 2では  $UO_2$ (am)の溶解速度定数を増加させた。 なお、溶解した $UO_2$ (am) の減少量については極めて小さい量であり、ほぼ一定値である。

解析ケース 2は、前述の理由により解析ケース 1に基づき $UO_2$ (am) の溶解速度定数 $2.0e-16mol/cm^2\cdot sec$ を $U_3O_7(s)$  の溶解速度定数 $2.0e-13mol/cm^2\cdot sec$ に変更した。結果を図3.2-4 、図3.2-5 に示す。傾向としては解析ケース 1と同様に発散傾向にあるが、 $UO_2$ (cr) の沈殿量は増加傾向を示した。

解析ケース 3は、初期固相の表面積の影響を見るため、解析ケース 1に基づき $UO_2$ (am) の表面積を $0.1(cm^2)$ から $1.0(cm^2)$ に変更した。結果を図3.2-6 、図3.2-7 に示すが解析ケース 1と同一解である。

解析ケース4,7 は、 $UO_2$ (cr) の沈殿量の変化をスムーズに増加させることを目的として、解析ケース 1に基づき $UO_2$ (am) の溶解速度定数 $2.0e-16mol/cm^2\cdot sec$ を $2.0e-12mol/cm^2\cdot sec$ に変更した。 結果を図3.2-8 、図3.2-9(ケース4)、図3.2-14、図3.2-15 (ケース7)に示すが解析ケース 1と比較すると、初期段階での発散は見られないが140 時間後に発散する。 $UO_2$ (cr) の沈殿量は、時間とともにほぼ比例関係でスムーズに増加するが、測定された結晶度の指數関数型の増加傾向とは異なる。また、溶解速度定数が増加したことにより、 $UO_2$ (cr) の溶解度に到達する時間は遅い。

解析ケース 5は、 $UO_2$ (am) の初期量の影響度を見るため、解析ケース 2に基づ

き $1.7e-2$ (mol/l) から $1000$ (mol/l) に変更した。結果を図3.2-10、図3.2-11に示すが解析ケース1と同一解であり、 $UO_2$ (am) 初期量の影響度は小さいことを示している。

解析ケース6は、 $UO_2$ (cr) の沈殿速度定数の影響度を見るため、解析ケース5に基づき $UO_2$ (cr) の沈殿速度定数 $2.0e-09$ mol/cm<sup>2</sup>-secを $1.0e-09$ mol/cm<sup>2</sup>-secに変更した。解析ケース5と比較すると、図3.2-12、図3.2-13に示す様に発散現象も無くなり、約5時間後に $UO_2$ (cr) の溶解度にはほぼ一致し、1日後の実験結果ともほぼ一致している。。また、 $UO_2$ (cr) の沈殿量は、時間の増加とともに指指数関数型で増加しており、測定値と同一の傾向を示す。

溶解度制限固相の変遷解析を平衡論、速度論モデルの両面から実施した結果、以下のことが判った。

- ・ウラン濃度を支配している固相は、かなり早い時期から $UO_2$ (cr) である。
- ・ $UO_2$ (am) の溶解度は、約5時間後に $UO_2$ (cr) の溶解度となる。
- ・ただし、固相の大部分は $UO_2$ (am) が残存している。
- ・溶解-沈殿速度定数は概ね以下の値と考えられる。

$$UO_2\text{(am)}\text{の溶解速度定数} : 2.0e-13 \text{ mol/cm}^2\text{-sec}$$

$$UO_2\text{(cr)}\text{の沈殿速度定数} : 1.0e-09 \text{ mol/cm}^2\text{-sec}$$

従って、この様な地球化学モデルを採用した場合は実験値と整合性がとれる。しかし、このモデルの一般性を確認するためには、以下に示すデータを実験により取得する必要がある。

- ・モデル解析の初期条件として必要となる、実験を開始した時点における溶液中のウラン濃度と固相の分析
- ・変遷過程における結晶、非結晶質量の分析
- ・溶解度制限固相の変遷に伴う溶液中のウラン濃度が短期間で達成することを確認するため、 $UO_2$ (cr) 溶解度試験の実施

- ・変遷過程の明確化
  - 非結晶質  $\Rightarrow$  溶液中への溶解  $\Rightarrow$  結晶質へ沈殿
  - 非結晶質  $\Rightarrow$  結晶質 (固相の変質)

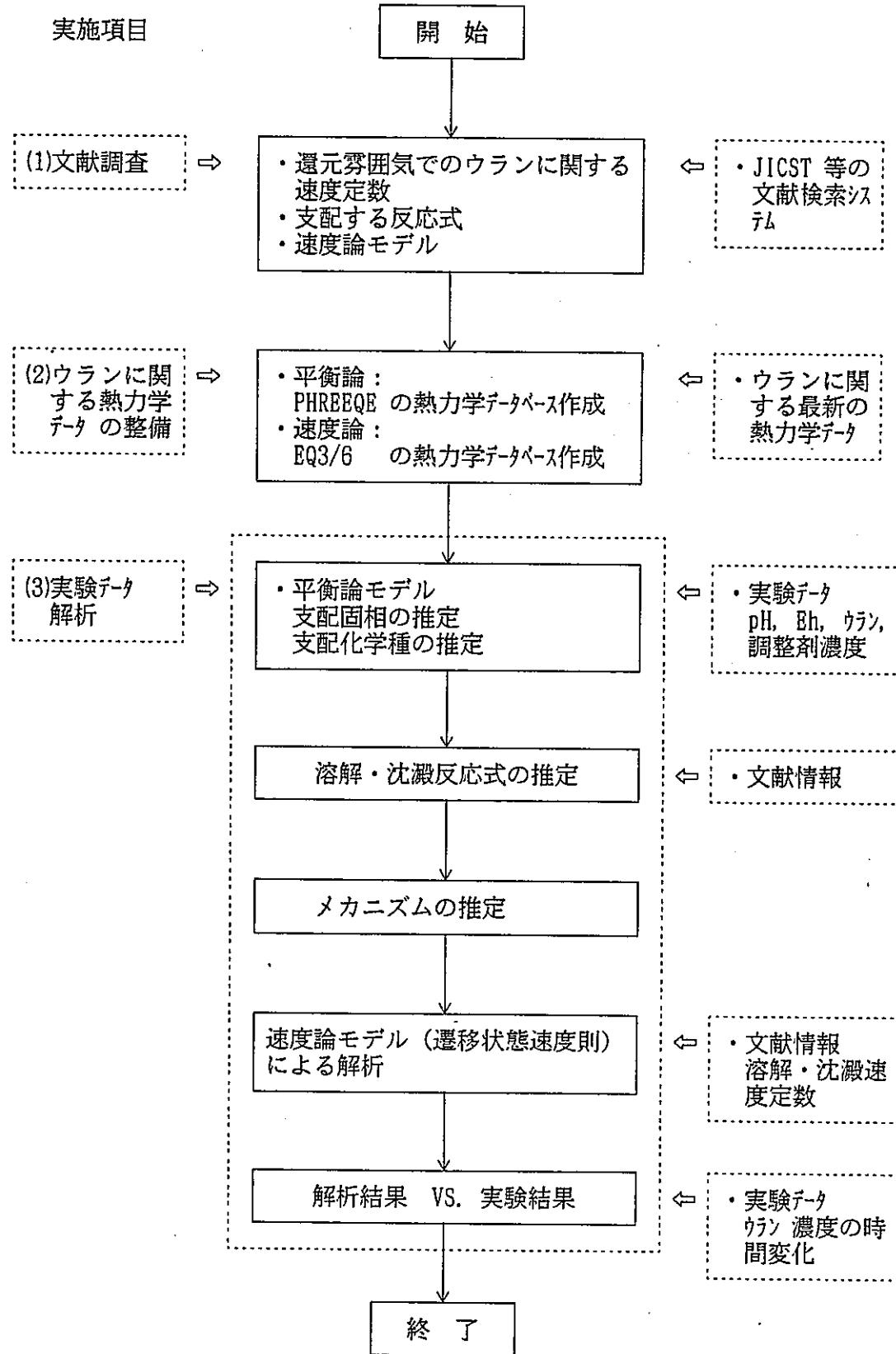


図3.2-1 メカニズムの推定に基づく速度式、速度定数の取得に関する検討手順

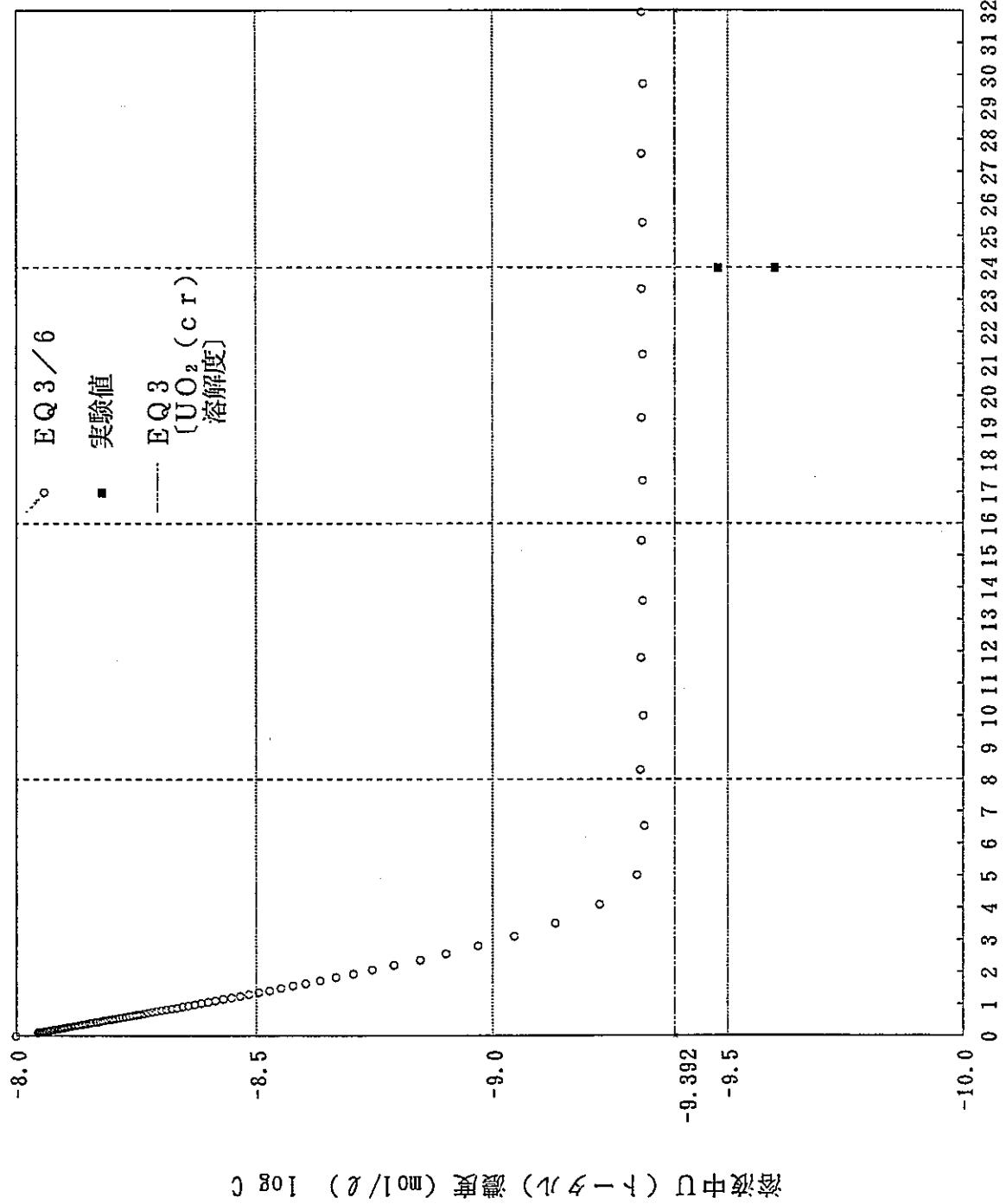


図3.2-2 実験データ解析結果「溶液中のU濃度の変化、ケース6」

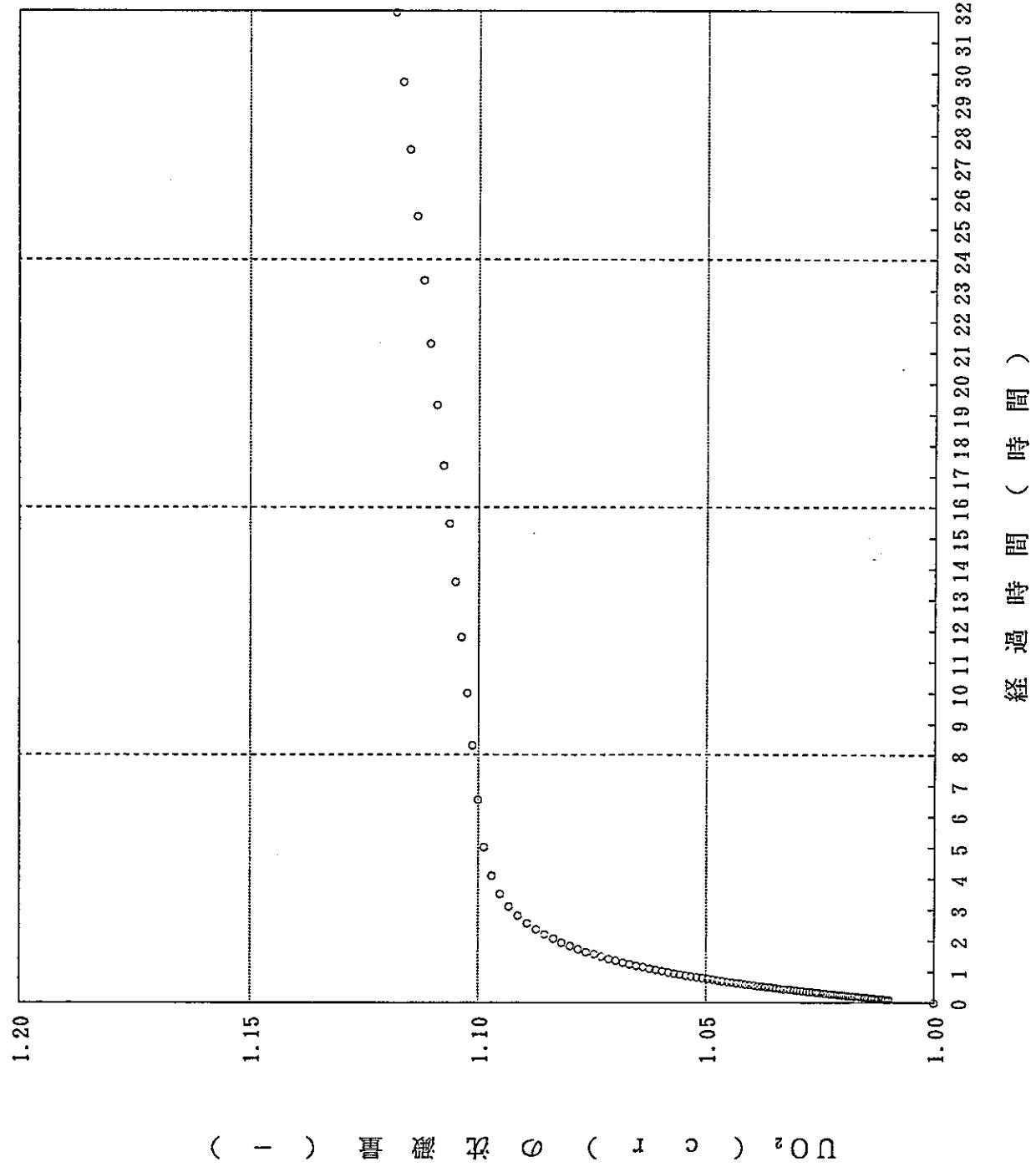
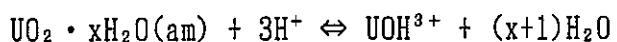


図3.2-3 実験データ解析結果  $[\text{UO}_2 \text{ (c r)}]$  の変化、ケース6]

表3.2-1 文献調査結果のまとめ

文 献 番 号	
タ イ ト ル	Uranium(IV) Hydrolysis Constants and Solubility Product of $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$
著 者	Dhanpat Rai , A. R. Felmy , and J. L. Ryan
雑 誌 名	Inorg. Chem. , 1990 , 29 , 260-264

概 要 :  $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$  の溶解度を室温、pH 2~12の希薄溶液中で実験している。O<sub>2</sub>を有効に取り除き、かつU(IV)からU(VI)への酸化状態の可能性を最小にすべく還元条件を保持するため鉄粉とEu<sup>2+</sup>を使用している。 $\text{UO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ はX線によりアモルファスであることを確認しており、この試料の溶解度は、pH>4においてこれまでに報告されている値よりも3~4桁小さいことを確認している。本文献の溶解度データに基づく熱力学的解析では、以下に示す溶解反応



でイオン強度0において $3.5 \pm 0.8$ の平衡定数を得ている。

本文献は溶解速度に関する文献ではないが、還元条件下での試験を実施していることから、実験方法等を参考にするために調査したものである。

表3.2-2 文献調査結果のまとめ

文 献 番 号	
タ イ ト ル	Estimating the Time for Dissolution of Spent Fuel Exposed to Unlimited Water
著 者	H. R. Leider , S. N. Nguyen , R. B. Stout , H. C. Weed (Lawrence Livermore National Laboratory)
雑 誌 名	UCRL-ID-107289 December 1991

概要 : 本文献では、使用済燃料の溶解時間を計算するため、使用済燃料の破片を用いた実験値に基づき評価している。最悪のケースとなる評価では、最大の溶解速度を採用しており、溶解時間は25°Cで $5.5 \times 10^4$ 年である。

本文献では、使用済燃料の溶解時間を評価するに当たり、使用済燃料、UO<sub>2</sub> の溶解速度定数に関するデータについても記載している。使用済燃料の溶解速度データについては、25°C、54°C、85°Cにおいて 3種類の溶液中NaHCO<sub>3</sub>、蒸留水、(蒸留水+Ca+Si) のデータが記載されている。溶液の違いによる溶解速度の依存性が示されており、いづれの温度においてもNaHCO<sub>3</sub>が最も溶解速度が高く、蒸留水、(蒸留水+Ca+Si) の順に低くなる。また、どの溶液においても温度の増加とともに溶解速度は高くなる。尚、試験の環境条件は酸化条件である。

使用済燃料の溶解速度の評価においては、以下に示す様にUO<sub>2</sub> の溶解速度と比較しほぼ同じであることが記載されている。

$$\begin{array}{ll} 25^\circ\text{C} & \text{使用済燃料 蒸留水中 } 1.2 \sim 1.7 \times 10^{-12} \text{ (g-cm}^{-2}\text{-sec}^{-1}\text{)} \\ 25^\circ\text{C} & \text{UO}_2 \quad \quad \quad \text{蒸留水中} \quad \sim 5.0 \times 10^{-12} \text{ (g-cm}^{-2}\text{-sec}^{-1}\text{)} \end{array}$$

本文献に記載されている使用済燃料の溶解速度式を以下に示す。

$$Q = 6.43 \times 10^{-9} \times \exp(-4740/RT)$$

ここで、

Q : 溶解速度(g-cm<sup>-2</sup>-sec<sup>-1</sup>)

R : ガス定数 (cal/mol-K)

t : 絶対温度 (K)

表3.2-3 文献調査結果のまとめ

文献番号	
タイトル	CHEMISTRY OF UO <sub>2</sub> FUEL DISSOLUTION IN RELATION TO THE DISPOSAL OF USED NUCLEAR FUEL
著者	S.Sunder, D.W.Shoesmith
雑誌名	AECL-10395 (1991)

概要： 本文献では、放射性廃棄物処分場に埋設されるUO<sub>2</sub>燃料の溶解速度を評価するために最も適用性のあるモデルを選定するために必要な化学的な情報をまとめたものである。この文献では、AECLの研究を中心として種々の情報についてまとめている。ただし、モデルに関する情報についてはあまり記載されていない。深部地下では一般的には還元状態であるが、放射線分解によって酸化還元状態は変化する可能性があるとのこと。従って、本文献では基本的に酸化条件下での溶解速度を中心に記載しており、特に酸化条件下の溶解は単一のウラニウム相に支配されないとのこと。記載内容は以下の項目毎にまとめている。

①ウラン酸化物(固相)の構造的性質

②UO<sub>2</sub>の溶解に関する性質とメカニズム： 還元条件下での溶解試験は非常に困難であり、研究例は少なく大部分の研究では少量の酸化剤が含まれているとのこと。Brunoらの実験についても紹介している。UO<sub>2</sub>の酸化溶解は5段階で表現できること。第1段階⇒燃料表面での酸化膜生成、第2段階⇒酸化膜近傍でUO<sub>2</sub><sup>2+</sup>の生成、第3段階⇒UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>との錯体生成、第4段階⇒2次層の沈殿、第5段階⇒ウラン化学種の移行

③UO<sub>2</sub>の溶解に関する電気化学： UO<sub>2</sub>の溶解は酸化還元電位、地下水中の化学種濃度、温度に依存しているとのこと。UO<sub>2</sub>の表面酸化は、非常に低い酸化還元電位(-400～-800mV)で起こるが、monolayer, 表面のspecific areaで認められる。pHが5を超えると溶解速度は減少する傾向にある。地下水中の陰イオンとの錯体化は溶存ウラニルイオンの安定化により溶解を促進させる。酸化還元電位が100mV以下では溶液中の陰イオンにより溶解速度への影響は顕著でない。試験溶液によって、活性化エネルギーは以下の様になっている。

溶液	活性化エネルギー(KJ/mol)
酸溶液中	約50～67
酸化炭酸塩溶液中	約43～63
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> を含む酸溶液中	約27

CANDU燃料に関する実験結果では、花崗岩地下水において温度の関数として溶解速度が減少することを示しているが、蒸留水では増加する。これはNaUO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の様な無抵抗の生成が考えられる。花崗岩地下水中的溶解速度は2次相、鉱物化層の生成によって溶解は妨げられるとのこと。酸化還元状態別の溶解速度を以下に示す。

	溶解速度(g·cm <sup>-2</sup> ·day <sup>-1</sup> ) pH=～9.5
酸化状態	10 <sup>-7</sup> ～10 <sup>-8</sup>
還元状態	10 <sup>-11</sup> ～10 <sup>-13</sup>

表3.2-4 文献調査結果のまとめ

文 献 番 号	
タ イ ト ル	A Kinetic Study of the Dissolution of Uraninite
著 者	D.E.Grandstaff
雑 誌 名	ECONOMIC GEOLOGY AND THE BULLETIN OF THE SOCIETY OF ECONOMIC GEOLOGISTS, Vol.71, No.8, December, 1976

概要： 従来の溶解速度に関する研究は、人工的なUO<sub>2</sub>とかU<sub>3</sub>O<sub>8</sub>を対象にしており、天然の閃ウラン鉱に含まれる元素により生成される効果を研究するため、温度23°C、2°C、低酸素濃度の条件において溶解実験が行われた。ただし、低酸素濃度の実験であるが、使用された試料は12.3%～59.8%のUO<sub>3</sub>が含有されているため、地下処分環境下におけるUO<sub>2</sub>の溶解速度に直接適用することはできないと考える。

試料として採用されたUO<sub>2</sub>は、Blind River-Elliott Lake, Ontario, CanadaとVaal Reefs West mine, Klerksdorp, Witwatersrand, South Africa産の2種類の試料である。実験で使用した溶液は、蒸留水、天然水（海水、河川水）と人工海水を用いている。本文献では、溶解速度と表面積の相関が示されている。実験におけるpHは約4～約9の範囲であり、溶解速度の代表的な値を以下に示す。

pH	試験期間(days)	温度 (°C)	溶解速度(gm·cm <sup>-2</sup> ·day <sup>-1</sup> )	溶液
4.20	0.1	23±2	( 7.2 ± 0.6 ) × 10 <sup>-5</sup>	河川水
4.32	1.0	↓	( 24.0 ± 1.0 ) × 10 <sup>-5</sup>	蒸留水
5.21	1.0	↓	( 4.5 ± 0.2 ) × 10 <sup>-5</sup>	蒸留水
5.38	1.0	↓	( 1.9 ± 0.2 ) × 10 <sup>-5</sup>	蒸留水
5.99	4.0	↓	( 0.042 ± 0.008 ) × 10 <sup>-5</sup>	蒸留水
5.98	4.0	↓	( 0.042 ± 0.008 ) × 10 <sup>-5</sup>	蒸留水
6.53	0.5	↓	( 0.10 ± 0.02 ) × 10 <sup>-5</sup>	蒸留水
8.15	0.1	23±2	( 0.049 ± 0.006 ) × 10 <sup>-5</sup>	海水

水中における閃ウラン鉱の溶解速度は以下の様に示されている。

$$R = 10^{20.25} (SS)(RF)^{-1} (10^{-3.98-10.8NOC}) (DO) (a_{CO_2}) (a_{H+}) \exp(-7045/T)$$

ここで、

R : 溶解反応の速度

SS : 表面積

RF : 固有の遅延係数

NOC : 閃ウラン鉱に含まれるウラン以外のモルフラックス

DO : 溶存酸素濃度(ppm)

a<sub>CO<sub>2</sub></sub> : トータルの溶存炭酸塩濃度(molar)

a<sub>H+</sub> : pH

T : 絶対温度

表3.2-5 文献調査結果のまとめ

文 献 番 号	
タ イ ト ル	The kinetics of dissolution of $\text{UO}_2(\text{s})$ under reducing conditions
著 者	JORDI BRUNO, IGNASI CASAS, and IGNASI PUIGDOMENECH (Department of Inorganic Chemistry, The Royal Institute Technology, S-100 44 Stockholm, Sweden)
雑 誌 名	Radiochimica Acta 44/45, pp 11-16 (1988)

概要： 本研究は、 $\text{UO}_2(\text{c})$ の溶解速度に関して異なるパラメータ ( $\text{pH}$ ,  $\text{Eh}$ , 炭酸塩など) の依存性を調査することを目的としている。 $\text{UO}_2(\text{c})$ の溶解速度に関する実験が、還元条件下( $\text{H}_2(\text{gas})/\text{Pd}$ )、25°Cで実施している。実験データはpHが3, 5, 9, 12で取得されている。pHが3～9の範囲において溶液のpHに関する反応速度の依存性を以下に示す。

$$R_{\text{diss}} (\text{g l}^{-1} \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}) = S \times k_H [\text{H}^+]^{-0.3}$$

ここで、

$$k_H = 9.24 \times 10^{-7}$$

S : 固相の表面積 ( $\text{m}^2 \text{l}^{-1}$ )

$[\text{H}^+]$  を関数とした速度は、表面錯体の生成によって溶解反応を促進する水酸基を提案している。また、溶解する際の2次層の結晶度をX線法によって同定することが困難であることから、熱力学的に2次層の沈殿を予測するために、実験で決定できない  $\text{UO}_{2+\alpha}$  型酸化物の生成自由エネルギー算出式を以下の様に設定している。

$$\Delta G^\circ_f (\text{U}_a \text{O}_b) = -733.0 \times a - 149.4 \times b \quad (\text{kJ/mol})$$

ここでa, bの値は  $2 \leq b/a \leq 2.67$  である。本式で得られたデータを基に算出した溶解度と実験データの比較は以下の通りである。

pH	Eh(mV)	[U] <sub>exp</sub>	$\frac{\text{UO}_2}{\text{U}_4\text{O}_9}$	$\frac{\text{U}_4\text{O}_9}{\text{U}_3\text{O}_7}$	$\frac{\text{U}_3\text{O}_7}{\text{U}_2\text{O}_5}$
3.0	-180		2.0e-6	4.0e-6	1.73e-4
5.0	-300	3.2e-6	1.2e-7	2.3e-7	9.87e-6
9.0	-540	1.4e-6	1.0e-7	1.9e-7	8.3 e-6
12.0	-720	0.8e-6	1.0e-7	1.9e-7	8.3 e-6

ここで、得られたデータは、pHの範囲が5～12では初期相がすばやく溶解することを示している。アルカリ性のpH(9, 12)で平衡状態に達するまで200時間であった。pHが9と12において定常状態で測定されたウラニウム濃度は、還元条件下で測定された  $\text{UO}_2(\text{c})$  の溶解度 ( $9.2 \times 10^{-8} \text{ mol/l}$ ) に一致していること。

ただし、還元条件下での  $\text{UO}_2(\text{s})$  の初期溶解の応答現象を結論付けることは出来ないと述べている。

表3.2-6(1) 文献調査結果のまとめ（その1）

文献番号	
タイトル	The kinetics of dissolution of UO <sub>2</sub> under reducing conditions and the influence of an oxidized surface layer(UO <sub>2+x</sub> ):Application of a continuous flow-through reactor
著者	JORDI BRUNO, IGNASI CASAS, and IGNASI PUIGDOMENECH (Department of Inorganic Chemistry, The Royal Institute Technology, S-100 44 Stockholm, Sweden)
雑誌名	Geochimica et Cosmochimica Acta Vol.55, pp647-658, 1991
<p><b>概要 :</b> 本研究では、バッチ型の試験を行うことにより表面層のUO<sub>2+x</sub> の溶解に関する速度論とその後に起こるUO<sub>2</sub> の沈殿について研究している。また、初期UO<sub>2</sub> は実験前に処理しているが、表面層の酸化を避けるのは非常に困難であるとのこと。また、以下の理由によりカラム試験も実施している。</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・バッチ試験の妥当性を示す。</li> <li>・表面層に生成する2次固相の影響を無くする。</li> </ul> <p>本研究で設定された溶解速度を以下に示す。</p>	
<p>3≤pH≤7 の範囲 (カラム試験結果)</p> $r_{dis} (UO_2 : mol \cdot sec^{-1} m^{-2}) = 1.4 (\pm 0.3) \times 10^{-8} [H^+]^{0.53 \pm 0.02}$	
<p>7≤pH≤11の範囲 (カラム試験結果)</p> $r_{dis} (UO_2 : mol \cdot sec^{-1} m^{-2}) = 1.9 (\pm 0.8) \times 10^{-12}$	
<p>3≤pH≤9 の範囲 (バッチ試験結果)</p> $r_{dis} (UO_{2+x} : mol \cdot sec^{-1} m^{-2}) = 1.1 (\pm 0.3) \times 10^{-12} [H^+]^{-0.30 \pm 0.02}$	
<p>実験で使用した固相 : ASEA ATOM Co. の二酸化ウランであり、平均粒子の大きさは約50 μm である。固体のバルクの組成はX線粉末回析法(XPD)によってUO<sub>2.001</sub> である。また、試料の表面積はBET法によって測定し、0.201±0.002 m<sup>2</sup>/gである。</p>	
バッチ試験	: pHとHCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> の影響を調べることを目的とし、8 ケースの実験を行っている。pHは3~12までのパラメータとしており、固液条件は、液体200mL、固体2gである。試験期間は、~479 時間である。pH調整剤は、HClO <sub>4</sub> 、NaOHのどちらかを用いている。測定は4mL 分取し0.22 μm のポアサイズを持つフィルターで濾過し、ウラン濃度を測定している。Eh, pHは連続測定している。
カラム試験	: 0.5gのUO <sub>2</sub> (s)を直径13mmの0.22 μm のポアサイズを持つフィルターでサンドイッチにして、ここに溶液を通過させている。Eh, pHは連続測定しており、ウラン濃度は規則的な時間間隔で流水試料を取っている。

表3.2-6(2) 文献調査結果のまとめ（その2）

試験結果を以下に示す。

**バッチ試験** :ウラン濃度は20時間(pH=7, CO<sub>2</sub>=1%)～400時間(pH=7.9, CO<sub>2</sub>=5%)で定常状態となる。しかし、初期(2～3時間後には減少傾向となる)においてウラン濃度のピークがどのケースにおいても観察されている。この挙動の原因としてはUO<sub>2+x</sub>の表面層を実験で特定していないが、UO<sub>2.3</sub>が表面層で生成され、これが短時間で溶解し、その後でUO<sub>2</sub>が沈殿している可能性があることを述べている。ここで得られた溶解速度は、時間～ウラン濃度の初期の線形部分の傾斜から求めており、かつ得られた値は全表面積と試験溶液で規格化されている。ここで得られた溶解速度は下式の様に 3≤pH≤9 の範囲でpHに依存する傾向にある。

$$r_{diss}/S \text{ (mol}\cdot\text{sec}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}) = k_H \times [H^+]^{-0.32+0.05}$$

ここで、速度定数は、k<sub>H</sub> = 1.1(±0.3)×10<sup>-12</sup>である。

**カラム試験**

:試験結果を以下に示す。

3≤pH≤7 の範囲

$$r_{diss}/S \text{ (mol}\cdot\text{sec}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}) = k_{H1} \times [H^+]^{0.53+0.01}$$

ここで、速度定数は、k<sub>H1</sub> = 1.4(±0.3)×10<sup>-8</sup>である。

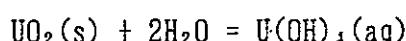
7≤pH≤11の範囲

$$r_{diss}/S \text{ (mol}\cdot\text{sec}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}) = k_{H2}$$

ここで、速度定数は、k<sub>H2</sub> = 4.4(±3.9)×10<sup>-12</sup>である。

カラム、バッチ試験で得られたデータは、以下の考察をしている。

バッチ試験で測定される流水のウラン濃度は、pH≥5において以下の溶解平衡濃度に近い。



この時[U(OH)<sub>4</sub>(aq)]<sub>eq</sub> = 9(±4)×10<sup>-8</sup>(mol/l) である。従って、カラム試験で得られた反応速度を評価するために、以下に示す様に沈殿反応を考慮している。

$$r_{diss} = r_{meas} - r_{prec} = d[U(IV)] / dt - k_p[U(OH)_4(aq)]$$

となり、7≤pH≤11の範囲では[U(IV)] = [U(OH)<sub>4</sub>(aq)]であることから下式となる

$$r_{diss} = d[U(IV)] / dt - k_p[U(IV)] \quad \text{式-1}$$

ここで、k<sub>p</sub>はカラム試験と同一の条件で得られたバッチ試験の結果とする。

$$k_p = 1.9(±0.8) \times 10^{-5}$$

従って、式-1により修正したUO<sub>2</sub>の溶解速度定数は以下の様になる。

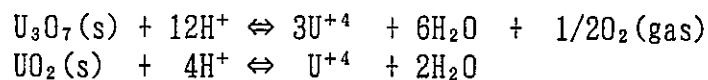
$$k_{diss} = 1.9(±0.8) \times 10^{-12}$$

K<sub>eq</sub> = k<sub>diss</sub> / k<sub>p</sub> の関係を用いると、K<sub>eq</sub> = 1.0(±0.6)×10<sup>-7</sup>となり、その結果平衡定数log(K<sub>eq</sub>) = -7.10±0.3 となり、以前の溶解度試験で得られた平衡定数と一致している[log(K<sub>eq</sub>) = -7.08±0.17]。以上のことから、本研究で取り扱っている溶解反応は、UO<sub>2</sub>(s) + 2H<sub>2</sub>O = U(OH)<sub>4</sub>(aq) であるとのこと。

**地球化学モデル**

:本文献では、バッチ試験で得られた実験結果(ウラン濃度 vs. 時間)を地球化学コードEQ3/6を用いてシミュレーションしている。モデル解析に当たって、親化学種は、U<sup>+4</sup>, H<sub>2</sub>O, H<sup>+</sup>, O<sub>2</sub>(gas), HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>に限定している。固相の熱力学データは、次ページに示す反応式の値を設定している。

表3.2-6(3) 文献調査結果のまとめ (その3)



解析方法としては、遷移状態速度則を用い、 $\text{U}_3\text{O}_7(\text{s})$  の溶解と $\text{UO}_2$  の沈殿を考慮しており、入力パラメータを以下に示す。

$\text{U}_3\text{O}_7(\text{s})$ の溶解速度定数	: $k_d \times [\text{H}^+]^{-0.3} = 1.93 \times 10^{-13} \text{ sec}^{-1}/\text{cm}^2$
$\text{UO}_2$ の沈殿速度定数	: $k_p = 1.95 \times 10^{-9} \text{ sec}^{-1}/\text{cm}^2$
$\text{U}_3\text{O}_7(\text{s})$ の初期固相量	: $0.4414 \mu\text{-mol}/1$

データ解析の結果を以下に示す。

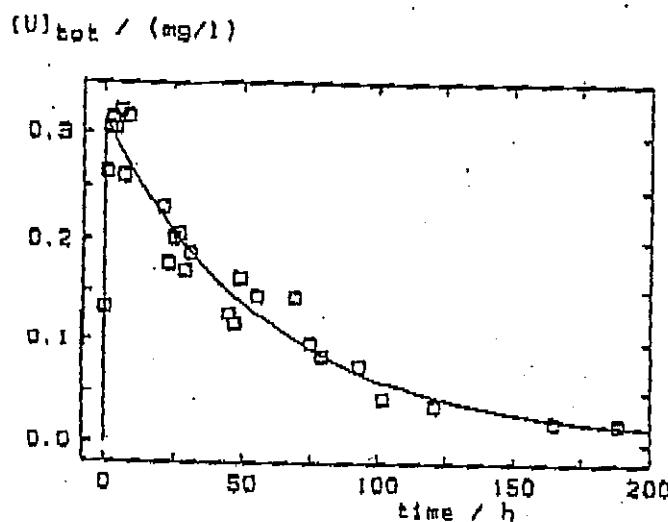


FIG. 8. Results from EQ3/6 calculations (continuous line) simulating the experimental data (squares) obtained in the present work for pH = 8.5, 8 mM NaClO<sub>4</sub>, p(H<sub>2</sub>) = 0.97 atm, amount of UO<sub>2</sub>: 1.2 g dm<sup>-3</sup> (surface area: 0.2412 m<sup>2</sup>).

表3.2-7 (1) ウランに関する熱力学データベースの整備（水溶性化学種）

反応式	従来の log K	最新の log K
$6\text{CO}_3^{2-} + 3\text{U}^{4+} + 6\text{H}_2\text{O(l)} - 12\text{H}^+ - 6\text{e}^- = (\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)_6^{6-}$	+ 26.922	+ 26.895
$\text{CO}_3^{2-} + 3\text{U}^{4+} + 6\text{H}_2\text{O(l)} - 12\text{H}^+ - 6\text{e}^- = (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5\text{CO}_3^+$	- 26.328	
$4\text{CO}_3^{2-} + \text{U}^{4+} = \text{U}(\text{CO}_3)_4^{4-}$	+ 32.881	+ 35.132
$5\text{CO}_3^{2-} + \text{U}^{4+} = \text{U}(\text{CO}_3)_5^{-6}$	+ 34.001	+ 34.016
$2\text{CO}_3^{2-} + \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - 2\text{e}^- = \text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	+ 8.007	+ 7.905
$3\text{CO}_3^{2-} + \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - 2\text{e}^- = \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	+ 12.637	+ 12.566
$3\text{CO}_3^{2-} + \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - \text{e}^- = \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$	- 0.073	- 0.148
$\text{CO}_3^{2-} + \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - 2\text{e}^- = \text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$	+ 0.707	+ 0.642
$2\text{SO}_4^{2-} + \text{U}^{4+} = \text{U}(\text{SO}_4)^2(\text{aq})$	+ 10.420	+ 10.513
$2\text{SO}_4^{2-} + \text{U}^{4+} + 2\text{e}^- = \text{UO}_2(\text{SO}_3)_2^{2-}$	- 8.187	
$2\text{SO}_4^{2-} + \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - 2\text{e}^- = \text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$	- 4.843	- 4.899
$2\text{SO}_4^{2-} + \text{U}^{4+} - 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{UO}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{aq})$	+ 31.822	+ 31.786
$\text{SO}_4^{2-} + \text{U}^{4+} + \text{H}_2\text{O} - 2\text{H}^+ = \text{UO}_2\text{SO}_3(\text{aq})$	- 5.650	- 5.837
$\text{SO}_4^{2-} + \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - 2\text{e}^- = \text{UO}_2\text{SO}_4(\text{aq})$	- 5.843	- 5.890
$\text{SO}_4^{2-} + \text{U}^{4+} = \text{USO}_4^{2+}$	+ 6.480	+ 6.582
$\text{Cl}^- + \text{U}^{4+} = \text{UCl}^{3+}$	+ 1.720	+ 1.721
$\text{Cl}^- + \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - 2\text{e}^- = \text{UO}_2\text{Cl}^+$	- 8.833	- 8.871
$2\text{Cl}^- + \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - 2\text{e}^- = \text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{aq})$	- 10.093	- 10.141
$\text{Cl}^- + \text{U}^{4+} + 5\text{H}_2\text{O} - 10\text{H}^+ - 8\text{e}^- = \text{UO}_2\text{ClO}_3^+$	- 154.736	- 154.825
$2\text{U}^{4+} + 6\text{H}_2\text{O} - 10\text{H}^+ - 4\text{e}^- = (\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$	- 23.617	- 23.704
$2\text{U}^{4+} + 5\text{H}_2\text{O} - 9\text{H}^+ - 4\text{e}^- = (\text{UO}_2)_2\text{OH}^{3+}$	- 20.787	- 20.783
$3\text{U}^{4+} + 10\text{H}_2\text{O} - 16\text{H}^+ - 6\text{e}^- = (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4^{2+}$	- 38.880	- 39.026
$3\text{U}^{4+} + 11\text{H}_2\text{O} - 17\text{H}^+ - 6\text{e}^- = (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$	- 42.540	- 42.677
$3\text{U}^{4+} + 13\text{H}_2\text{O} - 19\text{H}^+ - 6\text{e}^- = (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$	- 57.981	- 58.132
$4\text{U}^{4+} + 15\text{H}_2\text{O} - 23\text{H}^+ - 8\text{e}^- = (\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$	- 57.874	- 58.070
$\text{U}^{4+} + 4\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ = \text{U}(\text{OH})_4(\text{aq})$	- 4.479	- 4.542
$\text{U}^{4+} + 5\text{H}_2\text{O} - 5\text{H}^+ = \text{U}(\text{OH})_5^-$	- 15.470	- 16.546
$\text{U}^{4+} + \text{e}^- = \text{U}^{3+}$	- 8.615	- 9.356

表3.2-7 (2) ウランに関する熱力学データベースの整備 (水溶性化学種)

反 応 式		従来の log K	最新の log K
$\text{U}^{4+} + 4\text{H}_2\text{O} - 6\text{H}^+ - 2e^-$	$= \text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{aq})$	- 20.994	- 19.345
$\text{U}^{4+} + 5\text{H}_2\text{O} - 7\text{H}^+ - 2e^-$	$= \text{UO}_2(\text{OH})_3^-$	- 28.994	- 28.247
$\text{U}^{4+} + 6\text{H}_2\text{O} - 8\text{H}^+ - 2e^-$	$= \text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$	- 41.994	- 42.051
$\text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - e^-$	$= \text{UO}_2^+$	- 7.507	- 7.556
$\text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - 2e^-$	$= \text{UO}_2^{2+}$	- 8.993	- 9.041
$\text{U}^{4+} + 3\text{H}_2\text{O} - 5\text{H}^+ - 2e^-$	$= \text{UO}_2\text{OH}^+$	- 14.193	- 14.242
$\text{U}^{4+} + \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+$	$= \text{UOH}^{3+}$	- 0.540	- 0.540
$\text{F}^- + \text{U}^{4+}$	$= \text{UF}^{3+}$	+ 9.280	+ 9.283
$2\text{F}^- + \text{U}^{4+}$	$= \text{UF}_2^{2+}$	+ 16.110	+ 16.235
$3\text{F}^- + \text{U}^{4+}$	$= \text{UF}_3^+$	+ 21.181	+ 21.607
$4\text{F}^- + \text{U}^{4+}$	$\approx \text{UF}_4(\text{aq})$	+ 25.451	+ 25.608
$5\text{F}^- + \text{U}^{4+}$	$= \text{UF}_5^-$	+ 27.031	+ 27.019
$6\text{F}^- + \text{U}^{4+}$	$= \text{UF}_6^{2-}$	+ 29.101	+ 29.089
$\text{F}^- + \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - e^-$	$= \text{UO}_2\text{F}(\text{aq})$	- 5.607	
$\text{F}^- + \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - 2e^-$	$= \text{UO}_2\text{F}^+$	- 3.903	- 3.949
$2\text{F}^- + \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - 2e^-$	$= \text{UO}_2\text{F}_2(\text{aq})$	- 0.373	- 0.418
$3\text{F}^- + \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - 2e^-$	$= \text{UO}_2\text{F}_3^-$	+ 1.907	+ 1.863
$4\text{F}^- + \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - 2e^-$	$= \text{UO}_2\text{F}_4^{2-}$	+ 2.707	+ 2.663

表3.2-7 (3) ウランに関する熱力学データベースの整備（鉱物）

反応式		従来の log K	最新の log K
U(OH) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (c)	= -2H <sup>+</sup> + 2H <sub>2</sub> O + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + U <sup>4+</sup>	- 3.17	- 3.168
UO <sub>2</sub> (am)	= -4H <sup>+</sup> + 2H <sub>2</sub> O + U <sup>4+</sup> -	+ 0.10	
Na <sub>2</sub> U <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (c)	= 2Na <sup>+</sup> + 2U <sup>4+</sup> + 7H <sub>2</sub> O - 14H <sup>+</sup> - 4e <sup>-</sup>	+ 69.41	+ 40.684
Na <sub>2</sub> UO <sub>4</sub>	= 2Na <sup>+</sup> + U <sup>4+</sup> + 4H <sub>2</sub> O - 8H <sup>+</sup> - 2e <sup>-</sup>	+ 56.14	+ 39.084
USiO <sub>4</sub> (am)	= H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> (aq) + U <sup>4+</sup> - 4H <sup>+</sup>	- 2.73	
USiO <sub>4</sub> (c)	= H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> (aq) + U <sup>4+</sup> - 4H <sup>+</sup>	- 7.67	- 8.062
(CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	= CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 2U <sup>4+</sup> + 4H <sub>2</sub> O - 8H <sup>+</sup> - 2e <sup>-</sup>	- 19.82	
U(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	= 2CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + U <sup>4+</sup>	- 13.21	
UC <sub>2</sub> (c)	= 2CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + U <sup>4+</sup> - 6H <sub>2</sub> O + 12H <sup>+</sup> + 12e <sup>-</sup>	- 13.15	
UO <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	= CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + U <sup>4+</sup> + 2H <sub>2</sub> O - 4H <sup>+</sup> - 2e <sup>-</sup>	- 5.46	- 5.43
U(SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (c)	= 2SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + U <sup>4+</sup> - 2H <sub>2</sub> O + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup>	- 28.88	- 29.658
U(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (c)	= 2SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + U <sup>4+</sup>	- 11.72	- 11.681
UO <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (c)	= SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + U <sup>4+</sup> + H <sub>2</sub> O - 2H <sup>+</sup>	- 2.97	- 3.394
UO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (c)	= SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + U <sup>4+</sup> + 2H <sub>2</sub> O - 4H <sup>+</sup> - 2e <sup>-</sup>	10.88	10.930
UO <sub>2</sub> SO <sub>4.2</sub>	= SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + U <sup>4+</sup> + 4H <sub>2</sub> O - 3H <sup>+</sup> - e <sup>-</sup>	- 13.37	
UO <sub>2</sub> SO <sub>4.3</sub>	= SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + U <sup>4+</sup> + 5H <sub>2</sub> O - 3H <sup>+</sup> - e <sup>-</sup>	- 13.37	
UO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O(c)	= SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + U <sup>4+</sup> + 5H <sub>2</sub> O - 4H <sup>+</sup> - 2e <sup>-</sup>	+ 7.49	+ 7.536
(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> (c)	= 3Cl <sup>-</sup> + 2U <sup>4+</sup> + 4H <sub>2</sub> O - 8H <sup>+</sup> - 3e <sup>-</sup>	+ 29.20	+ 29.297
U <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub> (c)	= 5Cl <sup>-</sup> + 2U <sup>4+</sup> + 2H <sub>2</sub> O - 4H <sup>+</sup> - e <sup>-</sup>	+ 26.68	+ 26.774
U <sub>5</sub> O <sub>12</sub> Cl(c)	= Cl <sup>-</sup> + 5U <sup>4+</sup> + 12H <sub>2</sub> O - 24H <sup>+</sup> - 5e <sup>-</sup>	+ 18.74	+ 18.970
UCl <sub>3</sub> (c)	= 3Cl <sup>-</sup> + U <sup>4+</sup> + e <sup>-</sup>	+ 21.81	+ 22.328
UCl <sub>4</sub> (c)	= 4Cl <sup>-</sup> + U <sup>4+</sup>	+ 21.88	+ 21.933
UCl <sub>5</sub> (c)	= 5Cl <sup>-</sup> + U <sup>4+</sup> - e <sup>-</sup>	+ 41.34	+ 44.833
UCl <sub>6</sub> (c)	= 6Cl <sup>-</sup> + U <sup>4+</sup> - 2e <sup>-</sup>	+ 62.05	+ 66.586
UO <sub>2</sub> Cl(c)	= Cl <sup>-</sup> + U <sup>4+</sup> + 2H <sub>2</sub> O - 4H <sup>+</sup> - e <sup>-</sup>	+ 7.15	+ 7.028
UO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (c)	= 2Cl <sup>-</sup> + U <sup>4+</sup> + 2H <sub>2</sub> O - 4H <sup>+</sup> - 2e <sup>-</sup>	+ 21.11	+ 21.159
UO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O(c)	= 2Cl <sup>-</sup> + U <sup>4+</sup> + 5H <sub>2</sub> O - 4H <sup>+</sup> - 2e <sup>-</sup>	+ 14.56	+ 14.612
UO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O(c)	= 2Cl <sup>-</sup> + U <sup>4+</sup> + 3H <sub>2</sub> O - 4H <sup>+</sup> - 2e <sup>-</sup>	+ 17.25	+ 17.299

表3.2-7 (4) ウランに関する熱力学データベースの整備（鉱物）

反 応 式		従来の log K	最新の log K
UO <sub>2</sub> ClOH	= Cl <sup>-</sup> + U <sup>4+</sup> + 5H <sub>2</sub> O - 5H <sup>+</sup> - 2e <sup>-</sup>	+ 17.59	
UOCl(c)	= Cl <sup>-</sup> + U <sup>4+</sup> + H <sub>2</sub> O - 2H <sup>+</sup> - e <sup>-</sup>	+ 19.85	+ 19.726
UOCl <sub>2</sub> (c)	= 2Cl <sup>-</sup> + U <sup>4+</sup> + H <sub>2</sub> O - 2H <sup>+</sup>	+ 5.80	+ 5.425
UOCl <sub>3</sub> (c)	= 3Cl <sup>-</sup> + U <sup>4+</sup> + H <sub>2</sub> O - 2H <sup>+</sup> - e <sup>-</sup>	+ 16.04	+ 20.167
(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> (c)	= 3Cl <sup>-</sup> + 2U <sup>4+</sup> + 4H <sub>2</sub> O - 8H <sup>+</sup> - 3e <sup>-</sup>	+ 29.20	+ 29.297
U <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub> (c)	= 5Cl <sup>-</sup> + 2U <sup>4+</sup> + 2H <sub>2</sub> O - 4H <sup>+</sup> - e <sup>-</sup>	+ 26.68	+ 26.774
U <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	= 3U <sup>4+</sup> + 7H <sub>2</sub> O - 14H <sup>+</sup> - 2e <sup>-</sup>	+ 1.19	
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (c)	= 3U <sup>4+</sup> + 8H <sub>2</sub> O - 16H <sup>+</sup> - 4e <sup>-</sup>	+ 20.40	
U <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	= 4U <sup>4+</sup> + 9H <sub>2</sub> O - 18H <sup>+</sup> - 2e <sup>-</sup>	+ 8.70	
UO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	= U <sup>4+</sup> + 4H <sub>2</sub> O - 6H <sup>+</sup> - 2e <sup>-</sup>	+ 13.92	
UO <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	= 2PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> + U <sup>4+</sup> - 2e <sup>-</sup>	- 29.20	
URANINIT	= U <sup>4+</sup> + 2H <sub>2</sub> O - 4e <sup>-</sup>	- 4.90	- 4.85
UO <sub>3</sub> (alph)	= U <sup>4+</sup> + 3H <sub>2</sub> O - 6H <sup>+</sup> - 2e <sup>-</sup>	+ 17.63	+ 17.675
UO <sub>3</sub> (bet)	= U <sup>4+</sup> + 3H <sub>2</sub> O - 6H <sup>+</sup> - 2e <sup>-</sup>	+ 17.30	+ 17.346
UO <sub>3</sub> (gam)	= U <sup>4+</sup> + 3H <sub>2</sub> O - 6H <sup>+</sup> - 2e <sup>-</sup>	+ 16.69	+ 16.743
UO <sub>3. 0. 9H</sub>	= U <sup>4+</sup> + 3H <sub>2</sub> O - 5H <sup>+</sup> - e <sup>-</sup>	- 23.40	
UO <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O(c)	= U <sup>4+</sup> + 5H <sub>2</sub> O - 6H <sup>+</sup> - 2e <sup>-</sup>	+ 13.81	+ 13.854
U <sub>2</sub> F <sub>9</sub> (c)	= 9F <sup>-</sup> + 2U <sup>4+</sup> - e <sup>-</sup>	- 38.38	- 38.304
U <sub>2</sub> O <sub>3</sub> F <sub>6</sub> (c)	= 6F <sup>-</sup> + 2U <sup>4+</sup> + 3H <sub>2</sub> O - 6H <sup>+</sup> - 4e <sup>-</sup>	+ 13.42	+ 15.342
U <sub>3</sub> O <sub>5</sub> F <sub>8</sub> (c)	= 8F <sup>-</sup> + 3U <sup>4+</sup> + 5H <sub>2</sub> O - 10H <sup>+</sup> - 6e <sup>-</sup>	+ 22.73	+ 24.066
U <sub>4</sub> F <sub>17</sub> (c)	= 17F <sup>-</sup> + 4U <sup>4+</sup> - e <sup>-</sup>	- 99.98	- 97.905
UCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (c)	= 2F <sup>-</sup> + 2Cl <sup>-</sup> + U <sup>4+</sup>	- 3.66	- 3.615
UCl <sub>3</sub> F(c)	= F <sup>-</sup> + 3Cl <sup>-</sup> + U <sup>4+</sup>	+ 10.20	+ 10.245
UClF <sub>3</sub> (c)	= 3F <sup>-</sup> + Cl <sup>-</sup> + U <sup>4+</sup>	- 17.69	- 17.650
UF <sub>3</sub> (c)	= 3F <sup>-</sup> + U <sup>4+</sup> + e <sup>-</sup>	- 10.35	- 10.182
UF <sub>4</sub> (c)	= 4F <sup>-</sup> + U <sup>4+</sup>	- 29.41	- 29.369
UF <sub>4</sub> · 2.5H <sub>2</sub> O(c)	= 4F <sup>-</sup> + U <sup>4+</sup> + 2H <sub>2</sub> O + H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	- 52.21	
UF <sub>5</sub> (alph)	= 5F <sup>-</sup> + U <sup>4+</sup> - e <sup>-</sup>	- 5.51	- 5.470

表3.2-7 (5) ウランに関する熱力学データベースの整備 (鉱物)

反 応 式		従来の log K	最新の log K
$\beta\text{-UF}_5$	$= 5\text{F}^- + \text{U}^{4+} - \text{e}^-$	- 5.85	- 5.804
$\text{UF}_6(\text{c})$	$= 6\text{F}^- + \text{U}^{4+} - 2\text{e}^-$	+ 26.32	+ 26.251
$\text{UO}_2\text{F}_2(\text{c})$	$= 2\text{F}^- + \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - 2\text{e}^-$	+ 1.68	+ 23.318
$\text{UO}_2\text{F}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{c})$	$= 2\text{F}^- + \text{U}^{4+} + 5\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ - 2\text{e}^-$	+ 2.38	+ 1.568
$\text{UO}_2\text{FOH}(\text{c})$	$= \text{F}^- + \text{U}^{4+} + 3\text{H}_2\text{O} - 5\text{H}^+ - \text{e}^-$	+ 7.10	
$\text{UO}_2\text{FOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{c})$	$= \text{F}^- + \text{U}^{4+} + 5\text{H}_2\text{O} - 5\text{H}^+ - 2\text{e}^-$	+ 6.28	+ 6.318
$\text{UO}_2\text{FOH} \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{c})$	$= \text{F}^- + \text{U}^{4+} + 4\text{H}_2\text{O} - 5\text{H}^+ - \text{e}^-$	+ 6.66	+ 6.702
$\text{UOF}_2(\text{c})$	$= 2\text{F}^- + \text{U}^{4+} + \text{H}_2\text{O} - 2\text{H}^+$	- 18.28	- 18.240
$\text{UOF}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{c})$	$= 2\text{F}^- + \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{H}^+$	- 18.84	- 18.802
$\text{UOF}_4(\text{c})$	$= 4\text{F}^- + \text{U}^{4+} + \text{H}_2\text{O} - 2\text{H}^+ - 2\text{e}^-$	13.42	13.464
$\text{UOFOH}(\text{c})$	$= \text{F}^- + \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} - 3\text{H}^+$	- 14.56	- 8.984
$\text{UOFOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}(\text{c})$	$= \text{F}^- + \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + \text{e}^-$	- 35.74	
$\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{c})$	$= \text{UO}_2^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	- 14.40	- 14.475
$\text{UO}_2\text{OH}$	$= \text{UO}_2^+ + \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+$	+ 5.00	
$\text{NaUO}_3(\text{c})$	$= \text{UO}_2^+ + \text{H}_2\text{O} - 2\text{H}^+ + \text{Na}^+$	+ 9.75	+ 13.602
$\text{Na}_2\text{UO}_4$	$= \text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ + 2\text{Na}^+$	+ 31.56	+ 30.043
$\text{Na}_3\text{UO}_4(\text{c})$	$= \text{UO}_2^+ + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ + 3\text{Na}^+$	+ 57.90	+ 56.298
$\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7(\text{c})$	$= 2\text{UO}_2^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} - 6\text{H}^+ + 2\text{Na}^+$	+ 24.52	+ 22.602
$\text{CaUO}_4(\text{c})$	$= \text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ + \text{Ca}^{2+}$	+ 15.00	+ 15.935
$\text{MgUO}_4(\text{c})$	$= \text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+ + \text{Mg}^{2+}$	+ 23.20	+ 23.239
$(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2$	$= 3\text{U}^{4+} - 12\text{H}^+ - 6\text{e}^- + 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{PO}_4^{3-}$	- 21.67	
$\text{H}_2\text{UO}_2\text{PO}_4$	$= 2\text{U}^{4+} - 6\text{H}^+ - 4\text{e}^- + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{PO}_4^{3-}$	- 29.92	
$\text{UO}_2\text{HPO}_4\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	$= \text{U}^{4+} - 3\text{H}^+ - 2\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} + \text{PO}_4^{3-}$	- 15.39	
$\text{U}(\text{H PO}_4)_2$	$= \text{U}^{4+} + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{PO}_4^{3-}$	- 51.47	
$\text{CaUPO}_4$	$= \text{U}^{4+} + \text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{PO}_4^{3-}$	- 54.14	

表3.2-8 実験予備解析結果のまとめ（化学種分離解析）

サンプル No.	温度 °C	pH (-)	pe (-)	測定U濃度 mol/L	K濃度 mol/L	Cl濃度 mol/L	計算結果(固相の飽和指数、気体の分圧)										
							Fe濃度 ppm	熱力学 データベース	UO <sub>2</sub> (cr)	UO <sub>2</sub> (am)	U <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	UO <sub>2</sub> OH	UO <sub>2</sub> Cl	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	FeO(OH)	O <sub>2</sub> gas
1	25	7.30	-5.50	2.3 e-10	0.012	0.017	10	旧	-0.257	-5.257	-13.06	-15.86	-19.63	2.51	4.91	1.16	-75.92
2	↓	7.58	-5.52	2.7 e-10	↓	↓	↓	旧	-0.188	-5.188	-12.33	-15.54	-19.73	4.17	7.15	2.00	-74.88
3	↓	7.05	-5.53	2.5 e-10	↓	↓	↓	旧	-0.221	-5.221	-13.51	-16.11	-19.77	0.98	2.89	0.40	-77.04
4	↓	7.00	-5.32	2.4 e-10	↓	↓	↓	旧	-0.239	-5.239	-13.25	-15.97	-19.58	1.10	2.91	0.46	-76.40
5	↓	7.44	-5.33	2.3 e-1	↓	↓	↓	旧	-0.257	-5.257	-12.44	-15.55	-19.46	3.68	6.37	1.75	-74.68
6	↓	7.22	-5.22	2.7 e-10	↓	↓	↓	旧	-0.188	-5.188	-12.45	-15.59	-19.43	2.61	4.87	1.22	-75.12
7	↓	6.51	-4.80	2.5 e-10	↓	↓	↓	旧	-0.221	-5.221	-13.13	-15.92	-19.04	-0.80	0.04	-0.49	-76.28
8	↓	6.42	-4.92	2.4 e-10	↓	↓	↓	旧	-0.239	-5.239	-13.61	-16.15	-19.18	-1.58	-0.92	-0.88	-77.12
9	↓	6.20	-4.53	2.4 e-10	↓	↓	↓	旧	-0.239	-5.239	-13.27	-15.98	-18.79	-2.12	-1.90	-1.15	-76.44
1	25	7.30	-5.50	2.3 e-10	0.012	0.017	10	新	-0.244	-5.194	-12.87	-15.85	-19.45	2.51	4.91	1.16	-75.92
2	↓	7.58	-5.52	2.7 e-10	↓	↓	↓	新	-0.175	-5.125	-12.14	-15.52	-19.54	4.17	7.15	2.00	-74.88
3	↓	7.05	-5.53	2.5 e-10	↓	↓	↓	新	-0.208	-5.158	-13.32	-16.09	-19.59	0.98	2.89	0.40	-77.04
4	↓	7.00	-5.32	2.4 e-10	↓	↓	↓	新	-0.226	-5.176	-13.06	-15.95	-19.39	1.10	2.91	0.46	-76.40
5	↓	7.44	-5.33	2.3 e-10	↓	↓	↓	新	-0.244	-5.193	-12.25	-15.54	-19.28	3.68	6.37	1.75	-74.68
6	↓	7.22	-5.22	2.7 e-10	↓	↓	↓	新	-0.175	-5.125	-12.26	-15.58	-19.24	2.61	4.87	1.22	-75.12
7	↓	6.51	-4.80	2.5 e-10	↓	↓	↓	新	-0.208	-5.158	-12.94	-15.90	-18.86	-0.80	0.04	-0.49	-76.28
8	↓	6.42	-4.92	2.4 e-10	↓	↓	↓	新	-0.226	-5.176	-13.42	-16.13	-18.99	-1.58	-0.92	-0.88	-77.12
9	↓	6.20	-4.53	2.4 e-10	↓	↓	↓	新	-0.226	-5.176	-13.08	-15.96	-18.60	-2.12	-1.90	-1.15	-76.44

表3.2-9 実験データ解析結果のまとめ

解析 ナ-ス	入力条件						計算結果				
	初期溶液		UO <sub>2</sub> (am)		UO <sub>2</sub> (cr)		取り扱う 固相	濃度 mol/L	時間 (時間)	結果の 図番号	
温度 ℃	pH (-)	BH (mV)	UO <sub>2</sub> (am) 溶解度 mol/L	熱力学 データベース	初期量 mol/L	表面積 cm <sup>2</sup>	溶解K mol/cm <sup>2</sup> -sec	初期量 mol/L	表面積 cm <sup>2</sup>	沈殿K mol/cm <sup>2</sup> -sec	
1	25	7.32	-347 測定	1.0 e-08 Rai実験値	新	1.7e-2	0.1 仮定	2.00e-16 Bruno 文献	1.00e-07 仮定	1.0e-04 Bruno 文献	4.50e-10 UO <sub>2</sub> (am) UO <sub>2</sub> (cr)
2	25	7.32	-347 測定	1.0 e-08 Rai実験値	新	1.7e-2	0.1 仮定	2.00e-13 Bruno 文献	1.00e-07 仮定	1.0e-04 仮定	4.06e-10 UO <sub>2</sub> (am) UO <sub>2</sub> (cr)
3	25	7.32	-347 測定	1.0 e-08 Rai実験値	新	1.7e-2	1.0 仮定	2.00e-16 Bruno 文献	1.00e-07 仮定	1.0e-04 仮定	4.53e-10 UO <sub>2</sub> (am) UO <sub>2</sub> (cr)
4	25	7.32	-347 測定	1.0 e-08 Rai実験値	新	1.7e-2	0.1 仮定	2.00e-12 仮定	1.00e-07 仮定	1.0e-04 仮定	6.38e-10 UO <sub>2</sub> (am) UO <sub>2</sub> (cr)
5	25	7.32	-347 測定	1.0 e-08 Rai実験値	新	1000.0	0.1 仮定	2.00e-13 Bruno 文献	1.00e-07 仮定	1.0e-04 Bruno 文献	4.06e-10 UO <sub>2</sub> (am) UO <sub>2</sub> (cr)
6	25	7.32	-347 測定	1.0 e-08 Rai実験値	新	1000.0	0.1 仮定	2.00e-13 Bruno 文献	1.00e-07 仮定	1.0e-04 仮定	4.74e-10 UO <sub>2</sub> (am) UO <sub>2</sub> (cr)
7	25	7.32	-347 測定	1.0 e-08 Rai実験値	新	1000.0	0.1 仮定	2.00e-12 仮定	1.00e-07 仮定	1.0e-04 Bruno 文献	7.15e-10 UO <sub>2</sub> (am) UO <sub>2</sub> (cr)
8											
9											
10											

#### 4. まとめ

ウランの非晶質固相の結晶質固相への変化を実験的に求めるとともに、得られた結果を解析し、メカニズムの推定に基づく沈殿／溶解の速度式、速度定数を求めることを目的に試験を行い、以下のような知見を得た。

- (1) 濃塩酸により金属ウランを溶解することにより、U(IV)の溶液を作製し、これにアルカリを添加することにより、ウランの沈殿固相を得た。X線回折により、この固相はウランの非晶質固相であること、TG/DTA測定により、乾燥された固相は、1モルの結晶水が結合した状態であることを確認した。
- (2) 固相の変遷試験において、初期の非晶質固相はその一部が素早く結晶化し、25°C、30日後では約40%の結晶化度を得た。また、温度が高く(50°C)なると、結晶化が促進されることがわかった。  
これに対し、ウラン濃度はほとんど変化せず、 $\sim 10^{-10}$  mol/lであった。また、ろ過時のフィルターのポアサイズにより3オーダーの濃度差が生じること、およびウラン濃度そのものも各研究者によって数オーダーもの相違が生じることが明らかになった。
- (3) 既存の熱力学データベースを用いた平衡論モデルによる実験予備解析の結果、ウラン濃度が約 $10^{-10}$  (mol/l)における支配固相は、UO<sub>2</sub>(cr)であり、支配化学種はU(OH)<sub>4</sub>(aq)であると推定された。ただし、実験における固相はUO<sub>2</sub>(am)が支配的であること、また、Dr. Rai らのUO<sub>2</sub>(am)の溶解度試験では、溶解度が $10^{-8}$  (mol/l)と報告されていることから、既存の熱力学データではこれまでに実施された試験データを十分に説明することができない。従って、今後は既存の熱力学データの出典についても十分に調査するとともに、UO<sub>2</sub>(am)、UO<sub>2</sub>(cr)の溶解度試に基づき溶解度および化学種の熱力学データを取得する必要がある。
- (4) 本研究では、溶液中のウラン濃度の変化が見られなかっため、速度定数の取得は出来なかった。これらのことから、今回は、調査で得られた速度定数[UO<sub>2</sub>(cr)沈殿速度定数]を引用し、且つ不明な情報についてはパラメータとして速度論モデルによる解析を行った。その結果、UO<sub>2</sub>(am)の溶解速度定数が $2.0 \times 10^{-13}$  (mol/cm<sup>2</sup>-sec)、UO<sub>2</sub>(cr)の沈殿速度定数が $1.0 \times 10^{-9}$  (mol/cm<sup>2</sup>-sec)の場合に溶

液中のウラン濃度は、約 5時間後に  $\text{UO}_2(\text{cr})$  の溶解度 [約  $10^{-10}(\text{mol/l})$  ] に近づき、実験値とほぼ一致することを確認した。ただし、これらのモデル解析においては、試験開始時間における溶液濃度、溶解速度定数を仮定していることから、今後は実験によりデータを取得する必要がある。

(5) 以上のことから本研究に関する今後の取り組むべき課題としては以下に示すような項目が考えられる。

- ・モデル解析の初期条件として必要となる、実験を開始した時点における溶液中のウラン濃度と固相の変遷挙動の解明
- ・ $\text{UO}_2(\text{cr})$  溶解度、およびU(IV) 存在形態の把握
- ・変遷過程の明確化
  - 非結晶質  $\Rightarrow$  溶液中への溶解  $\Rightarrow$  結晶質へ沈殿
  - 非結晶質  $\Rightarrow$  結晶質 (固相の変質)