

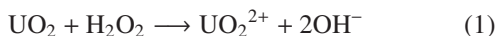
二酸化ウランの酸化的溶解反応に対する過酸化水素の濃度効果

国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構 熊谷 友多*

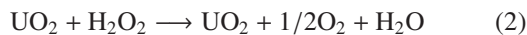
1 はじめに

過酸化水素(H₂O₂)の反応による二酸化ウラン(UO₂)の酸化と水への溶出は、使用済核燃料の直接地層処分において、使用済核燃料の劣化を引き起こす重要な反応として研究されてきた¹⁾。原子力発電所で使用された核燃料は強い放射能を持ち、地層処分後も放射線を発し続ける。この深地層は地下水に満たされた環境であり、地下水と使用済核燃料を隔てておくキャニスターやオーバーパックの機能が失われると、使用済核燃料の酸化的溶解反応が始まる。

使用済核燃料の主成分はUO₂であり、水の放射線分解で生じるH₂O₂によって酸化される。この酸化反応を化学反応式に落とし込めば次の式となる。



このとき、酸化され6価となったウランは高い溶解度を持ち、ウラニルイオン(UO₂²⁺)となって溶出する。式1は単純に見えるが、H₂O₂による酸化が2電子反応であることや、UO₂が過定比状態UO_{2+x}を取り得ることから²⁾、この反応を定量的に説明する数理モデルを構築することは現在でも難しい。特に、UO₂表面ではH₂O₂が次のように酸素と水分子に分解する反応も起こり、UO₂溶解速度の定量評価を難しくしている³⁾。



本研究では、このH₂O₂の触媒的な分解反応が、UO₂表面の反応中間体とH₂O₂との反応によるものではないかと考え、式1と式2の反応分岐比がH₂O₂濃度にどのように依存するのかを調べた。そのために、10 mM 炭酸水素ナトリウム(NaHCO₃)水溶液中で、

過定比のUO_{2.3}にH₂O₂を添加し、UO₂²⁺の溶出挙動を測定する実験を行った。NaHCO₃は、炭酸錯体の形成によりUO₂²⁺の溶解を促進するために添加したものであり、6価ウラン化合物の析出は考えなくてもよい。また、過定比のUO_{2.3}を用いたのは、UO₂の酸化的溶解過程ではUO₂表面がUO_{2.3}まで酸化されてから溶解反応が進行すると考えられており²⁾、表面酸化層の反応を模擬するためである。

2 実験

UO_{2.3}の粉末(比表面積5.4 m²/g)を含む10 mM NaHCO₃水溶液100 cm³にH₂O₂を添加し、H₂O₂の濃度と、反応により溶出するUO₂²⁺濃度を繰り返し測定した。NaHCO₃水溶液は、反応容器中であらかじめ窒素(N₂)飽和させ、反応中はN₂を通じながら、マグネティックスターラーにより攪拌した。H₂O₂濃度とUO₂²⁺濃度の測定では、反応中の試料溶液を分取し、0.2 μmのシリンジフィルターで固液分離した後、ろ液を分析した。UO₂²⁺濃度の測定にはarsenazoIII法を⁴⁾、H₂O₂濃度の測定にはGhormleyのI₃法を用いた⁵⁾。H₂O₂濃度およびUO_{2.3}粉末の添加量が異なるいくつかの条件で実験を行った。

3 結果と考察

3.1 ウラン溶出反応の収率

H₂O₂によるUO₂の酸化的溶解反応は化学量論的には進まず、式1に加えて、式2のようにH₂O₂の触媒的な分解が起きると考えられている。そこで、実験で測定されたUO₂²⁺の溶出濃度から、UO₂溶解の反応収率Yを次式により求めた。

$$Y = [\text{UO}_2^{2+}]_f / [\text{H}_2\text{O}_2]_i \quad (3)$$

ここで、[UO₂²⁺]_fは反応後のUO₂²⁺溶出モル濃度、[H₂O₂]_iはH₂O₂の添加モル濃度である。Figure 1にY

Effect of H₂O₂ concentration on oxidative dissolution of UO₂
Yuta KUMAGAI* (Japan Atomic Energy Agency),
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方2番地4
TEL: 029-282-5268, E-mail: kumagai.yuta@jaea.go.jp

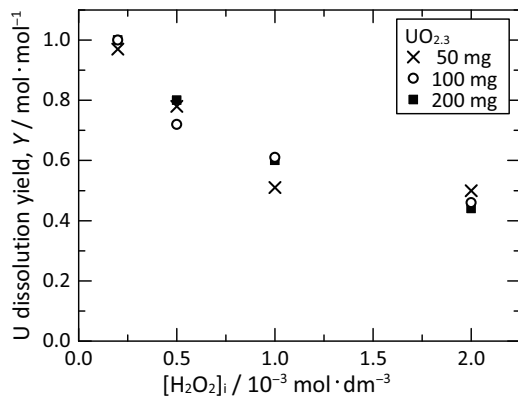


Figure 1. Yield of U dissolution by the reaction of H_2O_2 as a function of the initial H_2O_2 concentration, $[\text{H}_2\text{O}_2]_i$.

を $[\text{H}_2\text{O}_2]_i$ に対してプロットした。Figure 1 からわかるように、 Y は $\text{UO}_{2.3}$ 粉末の添加量に対してはほとんど依存しないが、 $[\text{H}_2\text{O}_2]_i$ の増加とともに減少した。

この結果から、 H_2O_2 の濃度が高くなると、 H_2O_2 の触媒的な分解反応が優位になることがわかる。 UO_2 表面での反応経路が式 1 と式 2 との単純な競争過程だとすると、反応分岐比は H_2O_2 濃度に依存しないと考えられ、 H_2O_2 濃度増加による Y の減少は説明できない。したがって、 H_2O_2 の触媒的な分解反応は、2 分子以上の H_2O_2 が関与する反応機構を持つと推定される。可能性の一つとしては、 UO_2 と H_2O_2 との反応過程では中間体が形成され、その反応中間体との反応により H_2O_2 が分解されるという反応経路が考えられる。このとき、表面での反応中間体としては、5 価のウラン原子や表面に束縛された OH ラジカルを考えることができる⁶⁾。

3.2 H_2O_2 の反応挙動

UO_2 溶解の収率 Y が H_2O_2 の濃度に依存することから、その反応動力学も H_2O_2 濃度により変化すると考えられる。そこで、 $\text{UO}_{2.3}$ 粉末との反応による H_2O_2 濃度の時間変化を測定した。観測された H_2O_2 の反応挙動を Fig. 2 に示す。Figure 2 では、 H_2O_2 添加濃度の異なる実験での結果を相互に比較するため、各測定結果を添加濃度で規格化した。Figure 2 からわかるように、 H_2O_2 濃度の反応時間当たりの減少率は H_2O_2 濃度が高くなるにつれて小さくなり、反応速度が低下したことがわかる。 $\text{UO}_{2.3}$ 表面の H_2O_2 に対する反応性が一定であるならば、 H_2O_2 の濃度増加により H_2O_2 の触

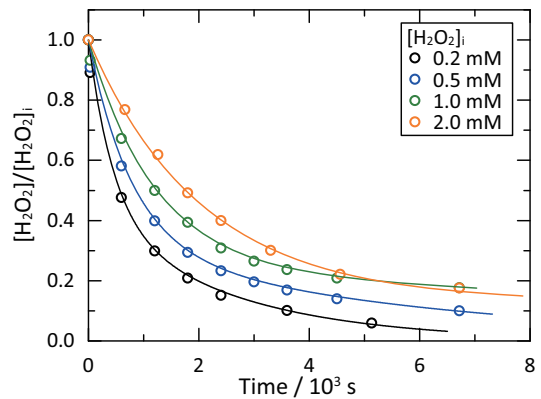


Figure 2. Reaction kinetics of H_2O_2 of different initial concentrations measured in the samples containing 100 mg of $\text{UO}_{2.3}$.

媒的分解反応が促進される分、反応速度は増加するはずである。したがって、高濃度 H_2O_2 による反応速度の低下は、 $\text{UO}_{2.3}$ 表面の状態が反応過程において変化し、反応性が低下することを示している。この表面状態の変化は、 $\text{UO}_{2.3}$ 表面への反応中間体の蓄積と考えることができる。

4 まとめ

UO_2 の H_2O_2 による酸化的溶解反応に対する H_2O_2 濃度の影響を調べた。その結果、 UO_2 溶解の収率および H_2O_2 反応速度が H_2O_2 濃度に依存して変化することを明らかにした。この結果は、 UO_2 と H_2O_2 との反応過程では中間体が形成され、この反応中間体が H_2O_2 の触媒的分解反応に関与することを示唆する。反応中間体の形成を考慮に入れて、 UO_2 の酸化的溶解反応の数理モデルを構築することが今後の課題である。

〈参考文献〉

- 1) T. E. Eriksen, D. W. Shoesmith, M. Jonsson, J. Nucl. Mater., 420 (2012) 409.
- 2) D. W. Shoesmith, J. Nucl. Mater., 282 (2000) 1.
- 3) M. Jonsson, F. Nielsen, O. Roth, E. Ekeröth, S. Nilsson, M. M. Hossain, Environ. Sci. Technol., 41 (2007) 7087.
- 4) S. B. Savvin, Talanta, 8 (1961) 673.
- 5) J. A. Ghormley, A. C. Stewart, J. Am. Chem. Soc., 78 (1956) 2934.
- 6) A. B. Fidalgo, Y. Kumagai, M. Jonsson, J. Coord. Chem., 71 (2018) 1799.