

**TRU 廃棄物処分環境下における硝酸塩の金属との
化学的相互作用による変遷に関する研究
(研究概要)**

(核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書)

2002年2月

株式会社 神戸製鋼所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松 4 番地 49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184,
Japan

© 核燃料サイクル開発機構
(Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2002

TRU 廃棄物処分環境下における硝酸塩の金属との 化学的相互作用による変遷に関する研究（研究概要）

（核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書）

和田隆太郎*、西村務*、増田薫*、藤原和雄**、今北毅**、建石剛**

要 旨

TRU 廃棄物中には硝酸イオンが塩として含まれる廃棄体が存在する。この硝酸イオンは処分場環境で金属などの還元性物質により、亜硝酸イオンやアンモニア等に変遷し、処分場環境変化や核種移行パラメータに影響を及ぼす可能性がある。

そこで、処分場環境を想定した低酸素環境下での硝酸イオンと金属との化学的相互作用に関する研究を実施した。

- (1) 低酸素、高 pH 硝酸イオン共存溶液下で炭素鋼の電気化学試験を行い、硝酸イオンおよび亜硝酸イオン還元反応に関し、反応速度定数を取得した。
- (2) 低酸素、高 pH 地下水環境下で浸漬試験を実施し、金属(炭素鋼、ステンレス鋼、ジルイカロイ)と硝酸イオンとの反応生成物(アンモニア、水素ガス等)に関する長期データを取得した。炭素鋼共存中における硝酸起源物質濃度の経時変化より、硝酸イオン還元反応は $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NH}_3$ の逐次反応の可能性が高いことを確認した。
- (3) 平衡計算の領域での反応モデルの適用性を探るため、汎用物質移行計算コード* (PHREEQC) の硝酸還元部分とバリュでの平衡計算を切り離れたモデルを検討し、実験結果との整合性を確認した。

本報告書は、株式会社神戸製鋼所が核燃料サイクル開発機構との委託研究契約により実施した研究成果に関するものである。

機構担当課室：環境保全・研究開発センター処分研究部処分材料研究グループ

* 株式会社神戸製鋼所

** 株式会社コベルコ科研

Research on the transformation of nitrate due to its chemical interaction with metals in TRU waste disposal environment (Summary Report)

(Document Prepared by Other Institute ,Based on the Trust Contract)

Ryutaro Wada*, Tsutomu Nishimura*, and Kaoru Masuda*,
Kazuo Fujiwara**, Tsuyoshi Imakita**, and Tsuyoshi Tateishi**

ABSTRACT

Some TRU wastes contain nitrate ions as salt.

The nitrate ions might transform into NO_2^- and NH_3 , etc. in the disposal site environment because of reducing agent such as metals, possibly changing disposal site environment or affecting nuclide migration parameters.

Therefore, we investigated of chemical interaction between NO_3^- and metals in a low oxygen environment that corresponds to the disposal site environment.

- (1) The reaction rate constant between carbon steel and NO_3^- in an environment with low oxygen and high pH underground water was obtained through electrochemical tests.
- (2) The long-term data on the products (NH_3 , H_2 , etc.) of reaction between metals (carbon steel, stainless steel, zircaloy) and NO_3^- was obtained through immersion tests in an environment with low oxygen and high pH underground water. According to the long-term data of [NO_3^-], [NO_2^-] and [NH_3], it was considered that reducing reaction of nitrate was cosecutive reaction ($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NH}_3$).
- (3) The decomposition and transition behavior of NO_3^- around disposal facilities evaluated, using the geochemical code (PHREEQM-2D), which have considered geochemical reaction based on experimental results.

This work was performed by Kobe Steel, Ltd. under contract with Japan Nuclear Cycle Development Institute.

JNC Liaison: Materials Research Group, Waste Isolation Research Division,
Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works

* : Kobe Steel, Ltd.

** : KOBELCO Research Institute, Inc.

目 次

1. はじめに	1
2. 電気化学試験による硝酸イオン還元反応試験.....	2
2.1 はじめに.....	2
2.2 電気化学試験	2
2.2.1 目的	2
2.2.2 試験方法	2
2.2.3 試験条件	4
2.2.4 結果と考察	8
2.3 反応速度の評価	22
2.4 まとめ.....	26
3. 低酸素条件下における金属(炭素鋼、ステンレス鋼及びジルカロイ)の ガラス密封容器を用いた長期反応試験.....	27
3.1 ガラス密封容器を用いた長期反応試験.....	27
3.1.1 目的	27
3.1.2 試験方法	27
3.1.3 試験条件	28
3.1.4 試験結果	41
3.1.5 考察	69
3.2 腐食皮膜分析による腐食量評価.....	86
3.2.1 試験方法	86
3.2.2 試験結果	90
3.2.3 腐食量の算出	97
3.2.4 まとめ	98
3.3 まとめ.....	99
4. 汎用物質移行計算コードによる硝酸イオンの分解挙動評価方法の検討.....	101
4.1 はじめに.....	101
4.2 硝酸塩の変遷モデルに関する知見.....	102
4.2.1 窒素化合物の変遷に関する反応データベース調査結果.....	102

4.2.2	反応論に関する既存の知見の調査・整理	107
4.2.3	計算モデル	109
4.3	アンブル試験結果と PHREEQC による硝酸イオン変遷状態の比較検討 ..	111
4.3.1	概要	111
4.3.2	比較対象とする実験結果の概要.....	111
4.3.3	PHREEQC による溶液モデル計算方法.....	115
4.3.4	結果と考察	115
4.3.5	アンブル試験結果と PHREEQC の比較検討まとめ	119
4.4	硝酸塩変遷モデルの検討	125
4.4.1	目的.....	125
4.4.2	アンブル試験結果の再整理と平衡計算	125
4.4.3	結果と考察.....	126
4.5	二次元解析コード PHREEQM-2D による解析.....	135
4.5.1	プログラムの改良	135
4.6	まとめと今後の課題	137
5.	おわりに.....	139
6.	参考文献	141

表目次

表 2.2-1(1) 分極測定試験条件	6
表 2.2-1(2) 炭素鋼 SS400 の成分	6
表 2.2-1(3) 定電位保持試験条件表	6
表 2.2-2 試験結果の一覧 (補正後データ)	10
表 2.2-3 試験結果の一覧 (補正後データ)	11
表 2.2-4 硝酸イオン及び亜硝酸イオンの反応速度定数	12
表 2.2-5 カソード定電位保持試験における自然浸漬電位	12
表 2.3-1 硝酸イオンの反応速度のまとめ	23
表 2.3-2 半減期で表した硝酸イオンの反応速度	25
表 3-1(1) 「低酸素条件下における金属(炭素鋼、ステンレス鋼及びジルカロイ)のガラス 密封容器を用いた長期反応試験」試験条件、評価項目の一覧表-1	31
表 3-1(2) 「低酸素条件下における金属(炭素鋼、ステンレス鋼及びジルカロイ)のガラス 密封容器を用いた長期反応試験」試験条件、評価項目の一覧表-2	32
表 3.1-2 本試験に用いた炭素鋼の化学組成	33
表 3.1-3 本試験に用いたステンレス鋼の化学組成	33
表 3.1-4 本試験に用いたジルカロイの化学組成	33
表 3.1-5(1) 低酸素条件下の硝酸イオン共存模擬地下水溶液中における炭素鋼、 ステンレス鋼及びジルカロイからの水素ガス発生率および等価腐食速度	44
表 3.1-5(2) 低酸素条件下の硝酸イオン共存模擬地下水溶液中における炭素鋼、 ステンレス鋼及びジルカロイからの水素ガス発生率および等価腐食速度	45
表 3.1-6(1) 低酸素条件下の硝酸イオン共存模擬地下水溶液中における炭素鋼、 ステンレス鋼及びジルカロイからの窒素ガス発生率および等価腐食速度	48
表 3.1-6(2) 低酸素条件下の硝酸イオン共存模擬地下水溶液中における炭素鋼、 ステンレス鋼及びジルカロイからの窒素ガス発生率および等価腐食速度	49
表 3.1-7(1) 低酸素条件下の硝酸イオン共存模擬地下水溶液中における炭素鋼、 ステンレス鋼及びジルカロイの重量測定および平均腐食速度算出結果	57
表 3.1-7(2) 低酸素条件下の硝酸イオン共存模擬地下水溶液中における炭素鋼、 ステンレス鋼及びジルカロイの重量測定および平均腐食速度算出結果	58

表 3.1-8(1)	低酸素条件下における炭素鋼、ステンズ鋼及びジルコイのアンプ試験前後の硝酸イオン共存模擬地下水溶液の pH 変化	61
表 3.1-8(2)	低酸素条件下における炭素鋼、ステンズ鋼及びジルコイの浸漬試験前後の硝酸イオン共存模擬地下水溶液の pH 変化	62
表 3.1-9(1)	低酸素条件下における炭素鋼、ステンズ鋼及びジルコイアンプ試験後の硝酸イオン共存模擬地下水溶液中の溶存金属濃度	63
表 3.1-9(2)	低酸素条件下における炭素鋼、ステンズ鋼及びジルコイアンプ試験後の硝酸イオン共存模擬地下水溶液中の溶存金属濃度	64
表 3.1-10(1)	低酸素条件下の硝酸イオン共存模擬地下水溶液中におけるアンプ試験後の硝酸塩起源物質濃度の分析結果	66
表 3.1-10(2)	低酸素条件下の硝酸イオン共存模擬地下水溶液中におけるアンプ試験後の硝酸塩起源物質濃度の分析結果	67
表 3.1-11	低酸素条件下の硝酸塩共存系溶液中における試験前後の硝酸イオンおよび硝酸塩起源物質の比較	73
表 3.1-12	低酸素条件下の硝酸塩共存系溶液中における炭素鋼の腐食量、水素ガス発生量および硝酸塩起源物質生成量(mol)の比較	75
表 3.1-13	低酸素条件下の硝酸イオン共存系溶液中における平均腐食速度と水素ガス発生率および硝酸塩起源物質生成等価腐食速度の比較.....	82
表 3.2-1	低酸素条件下の硝酸イオン共存模擬地下水溶液中における炭素鋼からの水素ガス発生率および等価腐食速度.....	90
表 3.2-2	低酸素条件下の硝酸イオン共存模擬地下水溶液中におけるガス発生試験前後の炭素鋼の重量測定結果.....	96
表 3.2-3	低酸素条件下の硝酸イオン共存模擬地下水溶液中におけるガス発生試験後の硝酸塩起源物質濃度の分析結果	96
表 3.2-4	低酸素条件下の硝酸イオン共存模擬地下水溶液中におけるガス発生試験後の溶液の pH および溶出鉄の分析結果.....	96
表 3.2-5	腐食厚さより等価腐食速度を算出する際に使用した条件	97
表 3.2-6	皮膜分析より算出した等価腐食速度.....	97
表 4.2-1	代表的な窒素化合物の酸化状態と特性	103
表 4.2-2	窒素化合物の変遷に関する反応と平衡データ (1/2)	105
表 4.2-2	窒素化合物の変遷に関する反応と平衡データ (2/2)	106

表 4.2-3	PHREEQC および PHREEQM-2D のデータベース	107
表 4.3-1	実験結果と計算結果の比較	115
表 4.3-2	鉄の溶解量と窒素化学種分布	121
表 4.3-3	平衡定数を操作したときの計算結果への影響	123
表 4.3-4	共存鉱物の影響（考慮する腐食生成物種の影響）	124
表 4.4-1	硝酸塩に関する影響評価のためのシミュレーションに必要な パラメータ測定と現状	130

目次

図 2.2-1	定電位保持試験装置略図	5
図 2.2-2	試験フロー（定電位保持試験）	7
図 2.2-3	定電位保持試験による経過時間と NO ₂ ⁻ 生成量(Run1)	13
図 2.2-4	定電位保持試験による経過時間と NO ₂ ⁻ 生成量(Run2)	13
図 2.2-5	定電位保持試験による経過時間と NH ₃ 生成量(Run3)	13
図 2.2-6	定電位保持試験による経過時間と NH ₃ 生成量(Run1)	14
図 2.2-7	定電位保持試験による経過時間と NH ₃ 生成量(Run2)	14
図 2.2-8	定電位保持試験による経過時間と NH ₃ 生成量(Run4)	14
図 2.2-9	定電位保持試験による経過時間と NO ₂ ⁻ /NH ₃ 生成量(Run5)	15
図 2.2-10	定電位保持試験による経過時間と NO ₂ ⁻ /NH ₃ 生成量(Run7)	15
図 2.2-11	定電位保持試験による経過時間と NO ₂ ⁻ /NH ₃ 生成量(Run6)	15
図 2.2-12	定電位保持試験による経過時間と NO ₂ ⁻ /NH ₃ 生成量(Run10)	16
図 2.2-13	定電位保持試験による経過時間と NH ₃ 生成量(Run8、9)	16
図 2.2-14	硝酸イオンの反応速度(1)	17
図 2.2-15	硝酸イオンの反応速度(2)	17
図 2.2-16	亜硝酸イオンの反応速度(1)	18
図 2.2-17	亜硝酸イオンの反応速度(2)	18
図 2.2-18	溶液、電位条件ごとの NO ₃ ⁻ 反応速度定数	19
図 2.2-19	溶液、電位条件ごとの NO ₂ ⁻ 反応速度定数	19
図 2.2-20	初期 NO ₃ ⁻ 濃度と NO ₃ ⁻ 反応速度定数の関係	20
図 2.2-21	初期 NO ₂ ⁻ 濃度と NO ₂ ⁻ 反応速度定数の関係	20
図 2.2-22	保持電位と NO ₃ ⁻ 反応速度定数の関係	21
図 2.2-23	保持電位と NO ₂ ⁻ 反応速度定数の関係	21
図 2.3-1	アンプル試験の平成 12 年度試験結果概要 (硝酸イオン濃度：1×10 ⁻³ M のケース)	23
図 2.5-2	Hecke らの研究結果による硝酸イオン還元の半減期	25
図 3.1-1	ガラス密閉容器（アンプル）製作フロー図	34
図 3.1-2	ガラス密閉容器（アンプル）開封、水素及び窒素ガス分析フロー図	35
図 3.1-3	水素および窒素ガス発生量計測装置の模式図	36

図 3.1-4	アンプル開封装置の概略図および外観	37
図 3.1-5	ガラス密閉容器（アンプル）の外観.....	38
図 3.1-6	供試材の脱錆（脱スケール）フロー図	39
図 3.1-7	試験後溶液の硝酸イオン起源物質濃度分析フロー図	40
図 3.1-8	低酸素条件下の硝酸イオン共存模擬地下水溶液中における炭素鋼、 ステンレス鋼及びジルコイからの水素ガス発生量の比較.....	46
図 3.1-9	試験前後の各試験材の外観状況-1.....	51
図 3.1-10	試験前後の各試験材の外観状況-2.....	52
図 3.1-11	試験前後の各試験材の外観状況-3.....	52
図 3.1-12	試験前後の各試験材の表面拡大観察-1.....	53
図 3.1-13	試験前後の各試験材の表面拡大観察-2.....	54
図 3.1-14	試験前後の各試験材の表面拡大観察-3.....	54
図 3.1-15	硝酸イオン共存模擬地下水溶液中における重量変化から算出した炭素鋼、 ステンレス鋼及びジルコイの平均腐食速度の比較	59
図 3.1-16	90 日間アンプル試験後の試験材表面の X 線回折結果	68
図 3.1-17	Fe-H ₂ O 系の電位-pH 平衡図	71
図 3.1-18	N-H ₂ O 系の電位-pH 平衡図	71
図 3.1-19	低酸素条件下の硝酸塩共存系溶液中における炭素鋼の腐食量、 水素ガス発生量および硝酸塩起源物質生成量（mol）の経時変化 （初期硝酸イオン濃度：1.0×10 ⁻³ M(5.0×10 ⁻⁵ mol)、雰囲気ガス：Ar)	76
図 3.1-20	低酸素条件下の硝酸塩共存系溶液中における炭素鋼の腐食量、 水素ガス発生量および硝酸塩起源物質生成量（mol）の経時変化 （初期硝酸イオン濃度：1.0×10 ⁻³ M(5.0×10 ⁻⁵ mol)、雰囲気ガス：N ₂).....	77
図 3.1-21	低酸素条件下の硝酸塩共存系溶液中における炭素鋼の腐食量、 水素ガス発生量および硝酸塩起源物質生成量（mol）の経時変化 （初期硝酸イオン濃度：1.0M(5.0×10 ⁻⁵ mol)、雰囲気ガス：Ar)	78
図 3.1-22	低酸素条件下の硝酸塩共存系溶液中における炭素鋼の腐食量、 水素ガス発生量および硝酸塩起源物質生成量（mol）の経時変化 （初期硝酸イオン濃度：1.0M、雰囲気ガス：N ₂).....	79
図 3.1-23	硝酸イオン共存模擬地下水溶液中における炭素鋼の重量減から算出した 平均腐食速度とガス発生及び硝酸塩変遷による等価腐食速度の比較	83

図 3.2-1	腐食量評価のための炭素鋼表面皮膜の物理分析フロー	89
図 3.2-2	180 日浸漬試験後の炭素鋼からの水素ガス発生等価腐食速度	90
図 3.2-3	180 日浸漬試験後の炭素鋼の外観および拡大写真	91
図 3.2-4	炭素鋼皮膜表面の粗さと SIMS による λ° ッタリソ ^g 部位の粗さ測定結果	92
図 3.2-5	SIMS による炭素鋼試験材表面の酸素分析結果	92
図 3.2-6	180 日浸漬試験後の炭素鋼表面皮膜の SEM 像	93
図 3.2-7	XPS による炭素鋼表面皮膜の深さ方向分析結果	94
図 3.2-8	XPS による炭素鋼表面皮膜中の Fe の状態分析結果	94
図 3.2-9	180 日間浸漬試験後の炭素鋼表面の X 線回析結果	95
図 4.2-1	窒素関連物質の酸性溶液およびアルカリ溶液中における相互の関連	104
図 4.3-1	アンブル試験結果 - 平成 12 ~ 13 年度の結果 (降水系)	112
図 4.3-2	アンブル試験結果 - 平成 13 年度の結果 (降水系)	113
図 4.3-3	アンブル試験結果 - 平成 13 年度の結果 (海水系)	114
図 4.3-4	実験結果と PHREEQE 計算結果の比較 - 平成 12 ~ 13 年度の結果 (降水系)	116
図 4.3-5	実験結果と PHREEQE 計算結果の比較 - 平成 13 年度の結果 (降水系)	117
図 4.3-6	鉄の溶解量に対する硝酸イオン濃度および亜硝酸イオン/アンモニア比率 - 実験結果と計算結果の比較	122
図 4.4-1	鉄溶解に伴う電子供給と、水素発生と硝酸イオン還元から計算した 電子消費量の関係	131
図 4.4-2	水素発生と硝酸塩還元に使われた電子消費量の比較	131
図 4.4-3	単純な平衡計算による鉄の溶解と硝酸イオン変遷	132
図 4.4-4	溶液の一部に鉄の溶解を限定したモデル計算結果	132
図 4.4-5	単純平衡計算によるアンブル試験結果との比較	133
図 4.4-6	移流計算を用いたアンブル試験結果との比較	133
図 4.4-7	NO ₂ を無視した平衡計算	134
図 4.5-1	計算例 (詳細化学種の濃度コンタ図)	136

1. はじめに

TRU 廃棄物には、特徴的に多量の硝酸イオンが塩として含まれる廃棄物が存在する。この硝酸イオンは、低酸素条件下において、金属などの還元性物質により還元され、より窒素の酸化数の低いイオン、例えば、亜硝酸イオンやアンモニア等に変遷する可能性がある。この硝酸イオンの変遷により、処分場の酸化還元電位をはじめとする化学的環境や核種の錯体形成挙動が変化し、核種移行パラメータに影響を及ぼすことが考えられる。TRU 廃棄物には炭素鋼、ステンレス鋼、ジルカロイ等の金属が、金属廃棄物や廃棄物容器として含まれており、TRU 廃棄物の処分システムの性能評価を行う場合に、硝酸塩と金属の処分場における化学的相互作用による硝酸イオンの変遷挙動を理解することが必要である。

また水を酸化剤とする金属の腐食反応に伴い発生するガスの影響評価も TRU 廃棄物の処分システムの性能評価を行う上で重要な課題である。硝酸イオンは酸化剤として水と競合することでガスの発生挙動にも影響を及ぼす可能性があることから金属の腐食反応に伴うガスの発生挙動に及ぼす硝酸イオンの影響も評価する必要がある。

従って、本研究においては処分場を模擬した低酸素条件で、金属の硝酸イオンに対する化学的影響を評価するための試験を実施する。試験においては、炭素鋼、ステンレス鋼及びジルカロイを試験対象とする。これらの金属のうち、反応性の大きいと思われる炭素鋼について硝酸との化学反応機構を電気化学的試験により評価する。またガラス密封容器を用いて長期の反応試験を行い反応機構や反応速度について評価する。さらに、試験で得られた結果について、二次元の地球化学反応を考慮した汎用物質移行計算コードによる硝酸塩の分解挙動の評価方法について方針を示す。

2 . 電気化学試験による硝酸イオン還元反応試験

2.1 はじめに

平成 12 年度の電気化学試験の結果、炭素鋼を試料極として硝酸イオン溶液をカソード動分極した場合に硝酸イオンが還元されて亜硝酸イオン、アンモニアを生成することが確認された。硝酸イオンの還元反応機構を詳しく評価するために、今年度は、文献調査および文献調査に基づく試行試験(添付資料-1)ののち、試料極をカソード定電位に保持して経過時間と硝酸イオン還元物質の生成量の関係を実験的に求めることとし、実験結果から反応機構や反応速度について検討することとした。

2.2 電気化学試験

2.2.1 目的

平成 12 年度試験結果および平成 13 年度に実施した予備試験の結果(添付資料-2)、炭素鋼をカソード電位に保持することで、硝酸イオン溶液から亜硝酸イオンおよびアンモニアが生成することを確認することができた。硝酸イオンの還元反応速度を評価するために、硝酸イオン溶液中で炭素鋼をカソード電位に保持し、保持時間の一定時間経過ごとに試験溶液を採取して分析することとした。平成 12 年度では、分極測定は、陰極と陽極を同じ電解室に設置して測定していたが、電解生成物量を正確に定量評価するためには、陰極で生成する還元生成物が陽極で再酸化されないように、隔膜で隔てる必要がある。そこで、ナフイオン膜で陰極と陽極を分離したセルで定電位に保持することでそれぞれの電極で生成する物質の影響を排除し、定電位保持後の液ならびにガスを分析して定量的な評価を行うこととした。

2.2.2 試験方法

(1) 装置および操作手順

(a) 装置

定電位保持試験は図 2.2-1 に示す装置を用いた。分極セルは、内径 40mm × 高さ 100mm の対極部と内径 30mm × 高さ 100mm の試料極部からなり、両極をナフイオン膜(径 10mm、デュポン製、膜厚 0.17mm)ではさんで連結した。

主な試験条件を表 2.2-1(1)に示す。対極には白金板(20 × 40 × 0.2mm)を使用し、

試料極には炭素鋼(SS400、25×50×3mm)を使用した。炭素鋼の成分分析結果を表 2.2-1(2)に示す。試料極は測定面積として 20×40mm($8 \times 10^{-4} \text{m}^2$)が残るように残部をマスキングした。マスキング剤として太陽化工(株)製サンエコンマスキエースを塗布し、一昼夜風乾した。

参照電極には耐アルカリ性の酸化水銀電極(Hg/HgO, エー・エル・エス社製)を使用した。参照極と試料極部の液絡は、塩橋が一般的であるが、本研究の試験溶液は高アルカリ性であるため、塩橋では寒天が溶出して耐久性に問題があると考えられた。そこで、試験溶液と同一組成溶液による液絡を採用した。

分極には、ポテンシオスタット(北斗電工製 HA-151 型)を用い、電流計としてはデジタルマルチメータ(横河電機製 7551 型)を用いた。

(b) 操作手順

溶液の調製

試験溶液の調整は低酸素グローブボックス外で実施した。水酸化ナトリウム溶液(0.3M)を用いて硝酸ナトリウムの所定濃度溶液のpHを調整した。pH計には堀場製作所製 D-22 型を用いた。

所定濃度、所定 pH に調整後、試験溶液を低酸素グローブボックス(酸素濃度 1 ppm 以下の窒素雰囲気)に搬入し、溶液中の溶存酸素を除去するために窒素ガスで試料溶液のバブリングを 24 時間実施した。

試料極の調製

試料極の炭素鋼は低酸素グローブボックス外で研磨(600 研磨紙)後、スポット溶接でリード線を取り付けたのち、マスキングした。風乾後、低酸素グローブボックス内に搬入し、試験開始前に再度測定面の研磨(600 研磨紙)を行い大気中で形成される可能性のある皮膜(エアフォームフィルム)を除去した。

電解セルのセット

電解セルの試料極に脱酸素した試料溶液を 0.12dm³ 投入し、電解セルをセットした。白金板を指示電極として初期酸化還元電位(Eh)を測定し、低酸素グローブボックス内に設置した pH 計(堀場製作所社製 D-22 型)で pH を測定した。

定電位保持試験

試験期間中は、ポテンシオスタットにより電位を一定に保持し電流量を測定した。試験期間中の試験溶液のサンプリングは溶液採取用に設置したサンプリング孔を通じ

てシリコンチューブをシリンジに接続し溶液を 0.05dm³ 吸い上げた。また電解セル試料極部の上部に設置したシリコン製セプタム(ジーエルサイエンス製 GC 用インジェクションポートセプタム)を通じてガスタイトシリンジによりセル内部ガスを採取した。

(2) 分析項目および分析方法

採取した試料溶液について、硝酸イオン起源物質濃度として硝酸イオン、亜硝酸イオン、アンモニアの測定を行った。硝酸イオン濃度はイオンクロマトグラフ(ダイオネックス社製 2010i)で測定した。亜硝酸イオン濃度及びアンモニア濃度は分光光度計(Hach 社製 DR2010)を用いて、それぞれ同社製硫酸第一鉄吸光光度法試薬、ネスラー吸光光度法試薬で測定した。硝酸イオン :0.05ppm(8×10^{-7} M に相当)、亜硝酸イオン : 5ppm(1×10^{-4} M に相当)、アンモニア : 1ppm(7×10^{-5} M に相当)まで定量可能であった。

試料極から採取したガスについては、代表的な試験ケースで一酸化窒素(NO)、水素(H₂)を測定した。水素は、ガスクロマトグラフ(ヤナコ製 G2800、検出器 ; 熱伝導度計)で定量し、一酸化窒素はガステック製窒素酸化物用検知管(No.11S)で測定した。水素 : 0.05ppm、一酸化窒素 : 5ppm まで定量可能であった。

2.2.3 試験条件

(1) 定電位保持条件

試験溶液

平成 12 年度の試験結果及び予備試験に準じて、下記条件とした。

-) 硝酸イオン(M) ; $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^{-1}$
-) 亜硝酸イオン(M) : $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^{-1}$

電極 : 炭素鋼(SS400)

40×20mm の炭素鋼試験片を # 600 の研磨紙で研磨後片面をマスクし、リード線を取り付けたのち、低酸素グローブボックス内で再度 # 600 の研磨紙で研磨後、セルにセットした。

電位

動分極測定結果から、ガス発生をほとんど伴わないと推定される分極電位として硝酸イオン系では-770mV vs.NHE、亜硝酸イオン系では-710mV を、ガス発生を伴い還元反応が進行している領域としていずれの系も-850mV を設定した。また電位の影響を確認するために、これらの中間電位-800mV も選定するこ

とした。

カソード定電位保持時間

設定電位における電流量から還元反応量を推定し、これと分析感度から、還元成分の検出に必要な定電位保持試験期間として、3 時間から 20 日を設定した。

試験フロー

試験条件を表 2.2-1(1)及び(3)に、試験フローを図 2.2-2 に示す。図に示すように、試験液は 0.12dm³ とし、温度は室温(15 程度)で実施した。

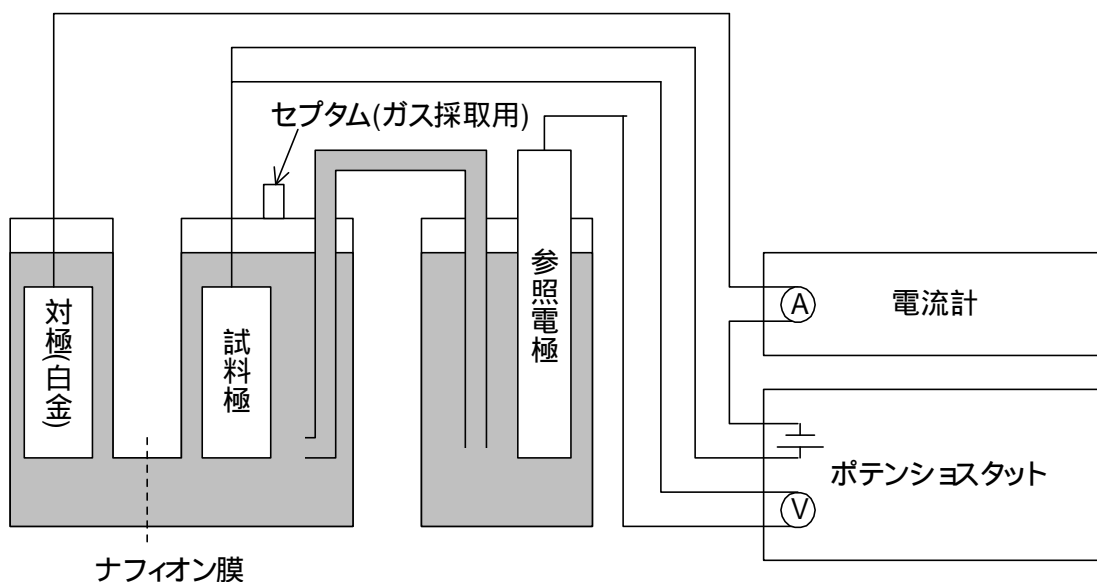


図 2.2-1 定電位保持試験装置略図

表 2.2-1(1) 分極測定試験条件

項目	条件
雰囲気	低酸素グローブボックス
陰極	SS400(25×50×3mm)、マシ後の電極表面積： $8 \times 10^{-4} \text{m}^2$
陽極	白金板(20×40×0.2mm)
pH	12.5 (NaOH で調整)
液組成	表 2.2-1(3)による
溶液温度	室温(15 前後)

表 2.2-1(2) 炭素鋼 SS400 の成分 単位：%

成分	C	Si	Mn	P	S
SS400	0.039	<0.01	0.28	0.012	0.007

分析方法：発光分光分析法

表 2.2-1(3) 定電位保持試験条件表

Run No.	陰極材料	溶液組成			定電位保持条件		測定項目			
		pH	NO ₃ ⁻ (M)	NO ₂ ⁻ (M)	設定電位 (mV vs.NHE)	試験期間 (h)	pH	NO ₂ ⁻	NH ₃	H ₂ , NO
1	SS400	12.5	1.0E-1	0	-850	48				
2	SS400	12.5	1.0E-1	0	-710	48				
3	SS400	12.5	0	1.0E-1	-850	48				
4	SS400	12.5	0	1.0E-1	-710	48				
5	SS400	12.5	1.0E-1	0	-850	480				
6	SS400	12.5	1.0E-2	0	-850	480				
7	SS400	12.5	1.0E-2	0	-850	48				
8	SS400	12.5	0	1.0E-2	-850	48				
9	SS400	12.5	0	5.0E-2	-850	48				
10	SS400	12.5	1.0E-1	0	-800	48				

温度：室温。測定項目の 印は実施、 印は検出された場合実施。

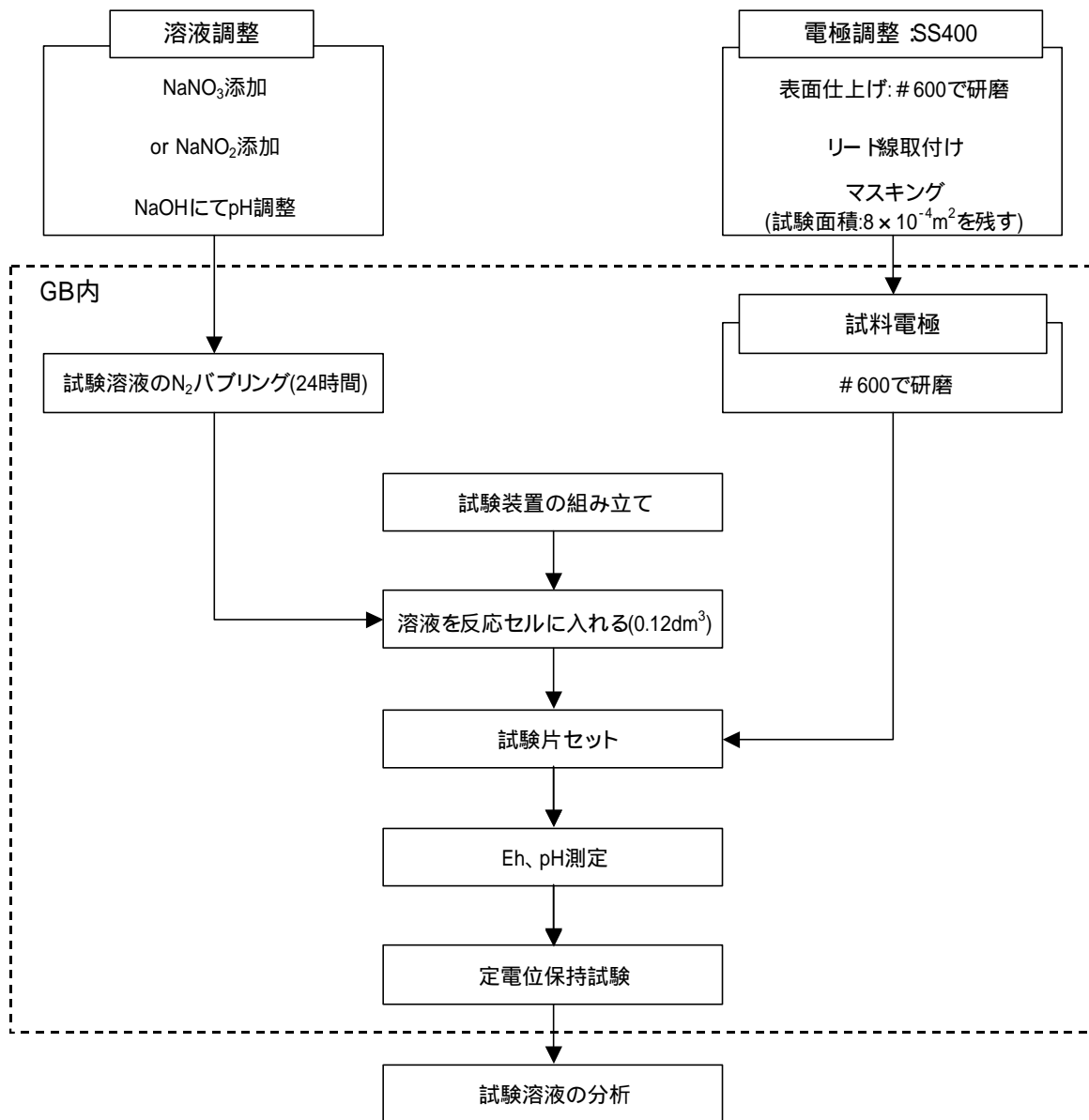


図2.2-2 試験フロー (定電位保持試験)

2.2.4 結果と考察

(1) 試験結果

定電位保持試験の試験液の分析結果を表 2.2-2 および 3 に示す(電流経時変化は添付資料-4)。水素及び一酸化窒素は検出下限以下であったため、以下の評価からは除外した。試験で得られた平均電流密度等の結果を表 2.2-4 に、各溶液条件における自然浸漬電位を表 2.2-5 に示す。

定電位保持試験の試験液から複数回分析液を採取すると溶液量の変動が大きくなるので、同じ試験条件で経過時間を分けて試験を行い、複数回の溶液データを取得した(Run No に枝番をつけて表記)。また一部の試験ではデータ確認のため繰返し試験(枝番に R をつけて区別)を実施した。

定電位保持試験における亜硝酸イオン、アンモニア濃度の経時変化を、図 2.2-3 ~ 13 に示す。いずれの試験においても、分極時間の経過とともに亜硝酸イオン、アンモニアが増加していることが確認された。

(2) 試験結果の解析

亜硝酸イオン濃度は、時間の経過とともに高くなるが、図 2.2-4 に示されるように増加が止まる傾向も見られた。いっぽう、アンモニアは、硝酸イオンからの還元では、図 2.2-6、7 に見られるように初期には発生量が少ない傾向にあるが、亜硝酸イオンからの還元では、図 2.2-8、図 2.2-13 に見られるように反応初期から発生し、時間にほぼ比例して増加している。これは、硝酸イオンの還元が式(2.2-1)と式(2.2-2)に示す逐次反応として進むためと推定される。式(2.2-1)の反応に従うと、硝酸イオン還元は硝酸イオン濃度に対し一次反応であることが推定される。そこで、初期硝酸イオン濃度から生成した還元性成分量を差し引いて硝酸イオン濃度とし、これを図 2.2-14、15 に示すように硝酸イオン濃度の対数を経過時間に対してプロット($\ln(\text{NO}_3^-)$ vs 経過時間)したところ、測定した期間においてはほぼ直線的な関係が得られた。亜硝酸イオンの場合も同様の傾向であった(図 2.2-16、17)。従って、硝酸イオン、亜硝酸イオン還元を硝酸イオン、亜硝酸イオンの一次反応として反応速度定数を算出することとした((2.2-5)および(2.2-6)式)。なお、還元反応は、Fe あるいは Fe^{2+} からの電子供給((2.2-3)、(2.2-4)式)とを組み合わせたと考えられるが、カソード定電位保持試験では、電子供給は電極から十分に供給還元反応が律速になると想定して還元反応の反応速度定数を算出すること

とした。



$$\frac{d[\text{NO}_3^-]}{dt} = -k_1[\text{NO}_3^-] \quad (2.2-5)$$

同様に、亜硝酸イオンの反応は、式(2.2-6)として、図 2.2-16、17 にプロットした結果から、その傾きを反応速度定数とした。

$$\frac{d[\text{NO}_2^-]}{dt} = -k_2[\text{NO}_2^-] \quad (2.2-6)$$

各試験の結果から求められた反応速度定数(図 2.2-14 ~ 17 に示す近似曲線の傾き)をまとめて、表 2.2-4 に示す。これをグラフ化して図 2.2-18、19 に示す。反応速度定数は、硝酸イオン濃度 $1.0 \times 10^{-2}\text{M}$ 、 -850mV 系の試験では、 $0.6 \sim 2.8 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ の範囲であった。この幅は、反応速度定数を算出した試験期間に幅がある(反応初期のみのケースとある程度亜硝酸イオンが生成後の期間を含むケース)ためと考えられる。

試験溶液の初期硝酸イオン濃度に対する相関は認められず(図 2.2-20)、初期亜硝酸イオン濃度については、若干の負の相関が認められた(図 2.2-21)。

硝酸イオン系について、定電位保持試験では、分極電位と硝酸イオン反応速度定数との関係は(2.2-7)式のような Tafel 型の依存性を示すと考えられる。そこで、(2.2-7)式に基づき図 2.4-22、23 を整理し式(2.2-8)、(2.2-9)を導出した。

$$=A\exp(aE) \quad A, a \text{ は定数} \quad (2.2-7)$$

すなわち、硝酸イオン濃度 $1.0 \times 10^{-1}\text{M}$ 系では、電位 $E(\text{mV})$ に対して、

$$=7 \times 10^{-16}\exp(-0.031E) \quad (2.2-8)$$

亜硝酸イオン濃度 $1.0 \times 10^{-1}\text{M}$ 系では

$$=4 \times 10^{-11}\exp(-0.020E) \quad (2.2-9)$$

で近似された。

図 2.2-22、23 に見られるように、電位が 60mV 上昇すると、硝酸イオン反応速度で約 1 桁、亜硝酸イオン反応速度は 1/2 桁大きくなる傾向が認められた。

表2.2-2 試験結果の一覧 (補正後データ)
Run1-1,2 試験条件 NO₃⁻:1.0×10⁻¹M、電位 :-850mV

Run1-1

試験時間 (s)	電気量 (C)	NO ₂ ⁻ (M)	NH ₃ (M)	NO ₃ ⁻ (算出) (M)
3.6E+03	1.85E+00	2.17E-05	4.29E-06	1.00E-01
1.1E+04	4.95E+00	9.60E-05	1.39E-05	9.99E-02
2.9E+04	1.14E+01	1.54E-04	3.47E-05	9.98E-02
8.6E+04	2.52E+01	2.86E-04	7.77E-05	9.96E-02
1.7E+05	4.10E+01	5.63E-04	2.02E-04	9.92E-02

Run1-2

試験時間 (s)	電気量 (C)	NO ₂ ⁻ (M)	NH ₃ (M)	NO ₃ ⁻ (算出) (M)
2.88E+04	2.13E+01	1.09E-04	3.57E-05	9.99E-02
8.64E+04	5.17E+01	3.93E-04	1.38E-04	9.95E-02
1.73E+05	7.98E+01	8.86E-04	4.34E-04	9.87E-02

Run2-1,2 試験条件 NO₃⁻:1.0×10⁻¹M、電位 :-770mV

Run2-1

試験時間 (s)	電気量 (C)	NO ₂ ⁻ (M)	NH ₃ (M)	NO ₃ ⁻ (算出) (M)
3.60E+03	6.22E-02	2.17E-05	0.00E+00	1.00E-01
1.08E+04	1.84E-01	3.08E-05	0.00E+00	1.00E-01
2.88E+04	4.71E-01	3.99E-05	0.00E+00	1.00E-01
1.73E+05	1.55E+00	7.07E-05	5.71E-06	9.99E-02

Run2-2

試験時間 (s)	電気量 (C)	NO ₂ ⁻ (M)	NH ₃ (M)	NO ₃ ⁻ (算出) (M)
2.88E+04	3.58E-01	2.17E-05	0.00E+00	1.00E-01
8.64E+04	8.81E-01	5.25E-05	2.14E-06	9.99E-02
1.73E+05	1.38E+00	4.89E-05	4.46E-06	9.99E-02

Run3-1,2 試験条件 NO₂⁻:1.0×10⁻¹M、電位 :-850mV

Run3-1

試験時間 (s)	電気量 (C)	NH ₃ (M)	NO ₂ ⁻ (算出) (M)
3.60E+03	7.01E+00	1.86E-05	1.00E-01
1.08E+04	2.26E+01	1.30E-04	9.99E-02
2.88E+04	6.60E+01	5.75E-04	9.94E-02

Run3-2

試験時間 (s)	電気量 (C)	NH ₃ (M)	NO ₂ ⁻ (算出) (M)
2.88E+04	5.87E+01	1.75E-04	9.98E-02
8.64E+04	1.54E+02	7.44E-04	9.93E-02
1.66E+05	2.48E+02	3.54E-03	9.65E-02

Run4-1,2 試験条件 NO₂⁻:1.0×10⁻¹M、電位 :-710mV

Run4-1

試験時間 (s)	電気量 (C)	NH ₃ (M)	NO ₂ ⁻ (算出) (M)
3.60E+03	5.36E-01	2.14E-06	1.00E-01
1.08E+04	1.56E+00	1.77E-05	1.00E-01
2.88E+04	4.28E+00	4.70E-05	1.00E-01
8.64E+04	1.15E+01	8.75E-05	9.99E-02
1.67E+05	2.14E+01	2.83E-04	9.97E-02

Run4-2

試験時間 (s)	電気量 (C)	NH ₃ (M)	NO ₂ ⁻ (算出) (M)
2.88E+04	2.78E+00	1.93E-05	1.00E-01
8.64E+04	8.92E+00	1.13E-04	9.99E-02
1.67E+05	1.83E+01	1.99E-04	9.98E-02

Run4-2R

試験時間 (s)	電気量 (C)	NH ₃ (M)	NO ₂ ⁻ (算出) (M)
2.88E+04	2.94E+00	2.71E-05	1.00E-01
8.64E+04	8.53E+00	5.61E-05	9.99E-02
1.71E+05	1.57E+01	2.11E-04	9.98E-02

注 NH₃-N濃度はサンプリング各回毎に1.7倍希釈 (Run1,2)または1.33倍希釈 (Run3,4)したものとして補正した。測定チャンス間の時間あたりの増加率を算出し、これをもとに濃度を積算して補正とした。

表2.2-3 試験結果の一覧 (補正後データ)
Run5 試験条件 NO_3^- : $1.0 \times 10^{-1}\text{M}$ 、電位 :-850mV

Run5

試験時間 (s)	電気量 (C)	NO_2^- (M)	NH_3 (M)	NO_3^- (算出) (M)
8.64E+05	1.47E+02	1.02E-03	4.82E-04	9.85E-02
1.73E+06	1.79E+02	1.93E-03	8.60E-04	9.72E-02

Run6 試験条件 NO_3^- : $1.0 \times 10^{-2}\text{M}$ 、電位 :-850mV

Run6

試験時間 (s)	電気量 (C)	NO_2^- (M)	NH_3 (M)	NO_3^- (算出) (M)
8.64E+05	1.43E+01	1.30E-04	5.93E-05	9.81E-03
1.73E+06	2.26E+01	1.63E-04	7.68E-05	9.76E-03

Run7 試験条件 NO_3^- : $1.0 \times 10^{-2}\text{M}$ 、電位 :-850mV

Run7

試験時間 (s)	電気量 (C)	NO_2^- (M)	NH_3 (M)	NO_3^- (算出) (M)
1.08E+04	6.19E-01	2.17E-05	5.00E-06	9.97E-03
2.88E+04	1.83E+00	3.08E-05	1.07E-05	9.96E-03
8.64E+04	4.30E+00	6.16E-05	2.21E-05	9.92E-03
1.73E+05	6.04E+00	7.97E-05	3.25E-05	9.89E-03

Run8 試験条件 NO_2^- : $1.0 \times 10^{-2}\text{M}$ 、電位 :-850mV

Run8

試験時間 (s)	電気量 (C)	NH_3 (M)	NO_2^- (算出) (M)
1.08E+04	4.75E+00	3.00E-05	9.97E-03
2.88E+04	1.23E+01	9.04E-05	9.91E-03
8.64E+04	3.09E+01	2.85E-04	9.71E-03
1.73E+05	5.10E+01	5.78E-04	9.42E-03

Run9 試験条件 NO_2^- : $5.0 \times 10^{-2}\text{M}$ 、電位 :-850mV

Run9

試験時間 (s)	電気量 (C)	NH_3 (M)	NO_2^- (算出) (M)
1.08E+04	1.65E+01	5.57E-05	4.99E-02
2.88E+04	4.31E+01	1.92E-04	4.98E-02
8.64E+04	1.08E+02	1.09E-03	4.89E-02
1.73E+05	1.78E+02	2.08E-03	4.79E-02

Run10 試験条件 NO_3^- : $1.0 \times 10^{-1}\text{M}$ 、電位 :-800mV

Run10

試験時間 (s)	電気量 (C)	NO_2^- (M)	NH_3 (M)	NO_3^- (算出) (M)
1.08E+04	8.29E-01	4.35E-05	6.43E-06	1.00E-01
2.88E+04	2.05E+00	6.16E-05	1.48E-05	9.99E-02
8.64E+04	4.49E+00	1.01E-04	3.20E-05	9.99E-02
1.73E+05	6.66E+00	1.29E-04	4.93E-05	9.98E-02

表 2.2-4 硝酸イオン及び亜硝酸イオンの反応速度定数

試験 No	溶液組成		電位 (mV vs.NHE)	平均電流密度 (A/m ²)	硝酸イオン反応速 度定数 (s ⁻¹)	亜硝酸イオン反応速 度定数 (s ⁻¹)
	NaNO ₃ (M)	NaNO ₂ (M)				
Run1-1	1.0E-1	0	-850	3.07E-01	4.4E-8	
Run1-2				5.79E-01	7.8E-8	
Run2-1	1.0E-1	0	-770	1.12E-02	3.6E-9	
Run2-2				9.96E-03	3.1E-9	
Run5	1.0E-1	0	-850	1.29E-01	1.6E-8	
Run6	1.0E-2	0	-850	1.63E-02	1.4E-8	
Run7	1.0E-2	0	-850	4.36E-02	6.1E-8	
Run10	1.0E-1	0	-800	4.83E-02	9.2E-9	
Run3-1	0	1.0E-1	-850	2.86E+00		2.1E-7
Run3-2				1.87E+00		2.2E-7
Run8	0	1.0E-2	-850	3.67E-01		3.3E-7
Run9	0	5.0E-2	-850	1.28E+00		2.6E-7
Run4-1	0	1.0E-1	-710	1.60E-01		1.6E-8
Run4-2				1.38E-01		1.3E-8
Run4-2R				1.14E-01		1.2E-8

表 2.2-5 カソード定電位保持試験における自然浸漬電位

測定溶液系	溶液組成			自然浸漬電位 (mV vs.NHE)	
	NaNO ₃ (M)	NaNO ₂ (M)	pH	測定値	平均
ブランク	0	0	12.5	-800, -801	-800
硝酸イオン系	1.0E-2	0	12.5	-792, -776, -778	-782
	1.0E-1	0	12.5	-722, -730, -727, -751, -745, -740	-736
亜硝酸イオン系	0	1.0E-2	12.5	-736, -728	-732
	0	5.0E-2	12.5	-677	-677
	0	1.0E-1	12.5	-596, -581, -591, -583, -608	-592
混合系	5.0E-3	5.0E-3	12.5	-748, -724	-736
	5.0E-4	5.0E-4	12.5	-769	-769

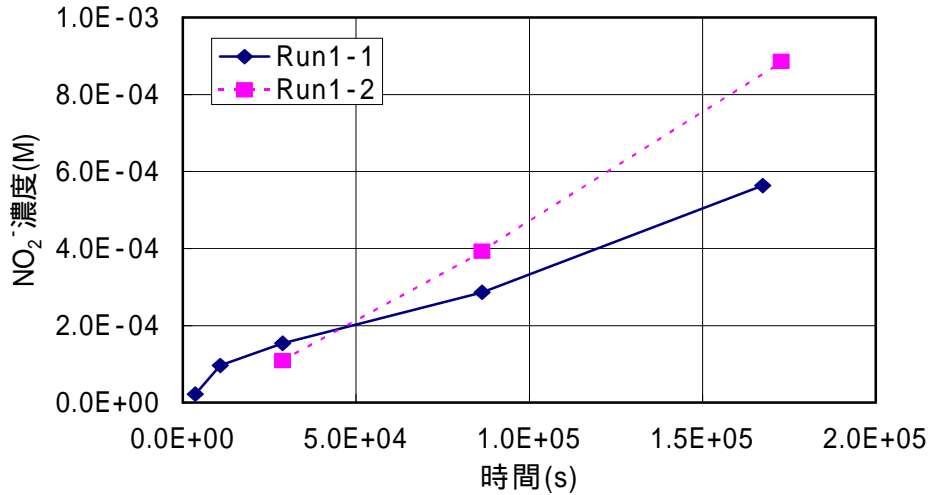


図2.2-3 定電位保持試験による経過時間とNO₂⁻生成量(Run1)
Run1-1,1-2:NO₃⁻濃度1.0×10⁻¹M 保持電位-850mV

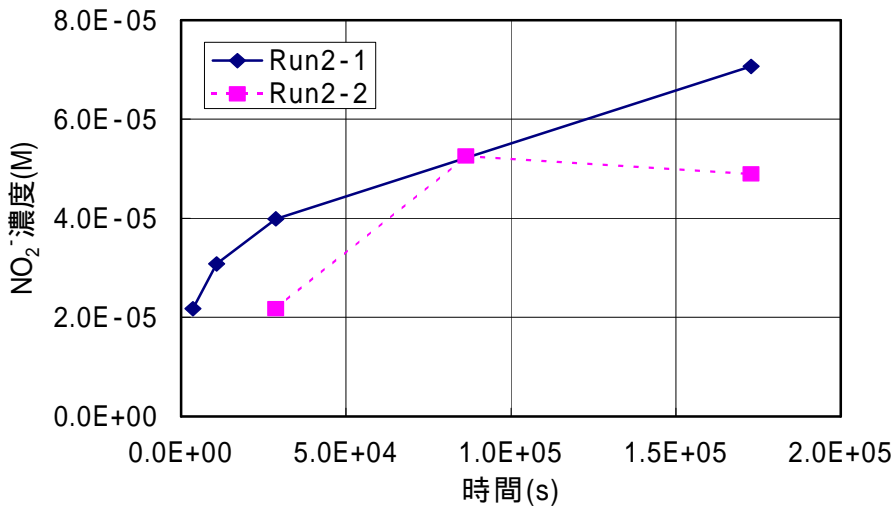


図2.2-4 定電位保持試験による経過時間とNO₂⁻生成量(Run2)
Run2-1,2-2:NO₃⁻濃度1.0×10⁻¹M 保持電位-770mV

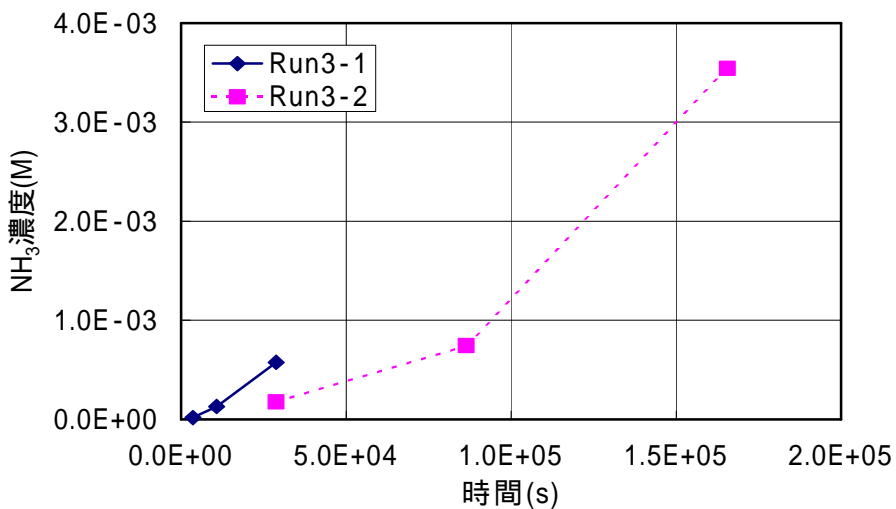


図2.2-5 定電位保持試験による経過時間とNH₃生成量(Run3)
Run3-1,3-2:NO₂⁻濃度1.0×10⁻¹M 保持電位-850mV

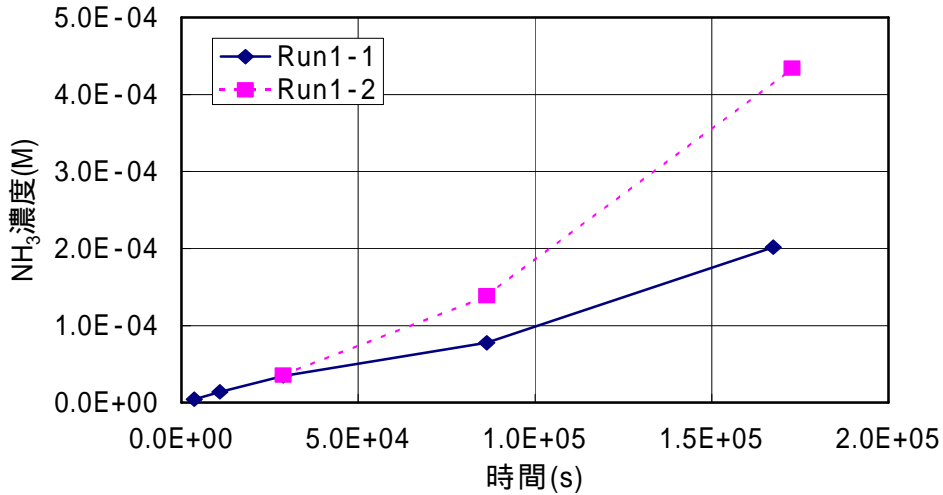


図2.2-6 定電位保持試験による経過時間とNH₃生成量(Run1)
Run1-1,1-2:NO₃⁻濃度1.0×10⁻¹M 保持電位-850mV

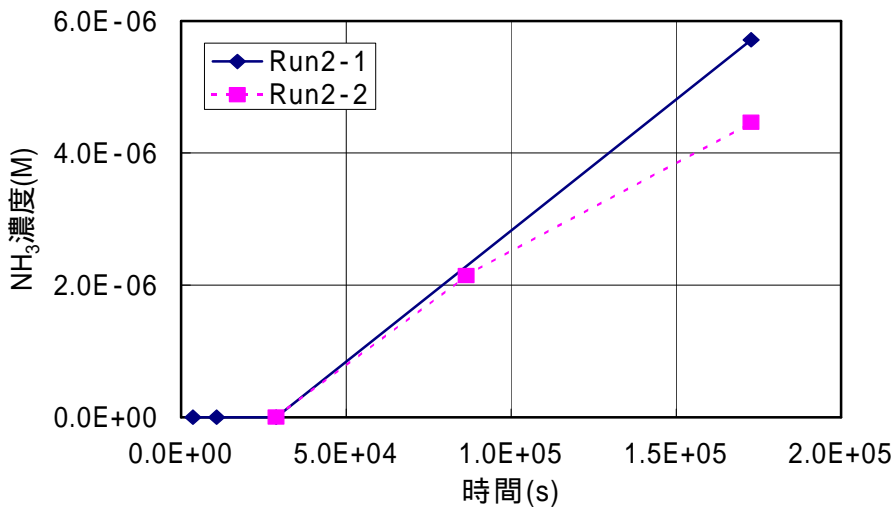


図2.2-7 定電位保持試験による経過時間とNH₃生成量(Run2)
Run2-1,2-2:NO₃⁻濃度1.0×10⁻¹M 保持電位-770mV

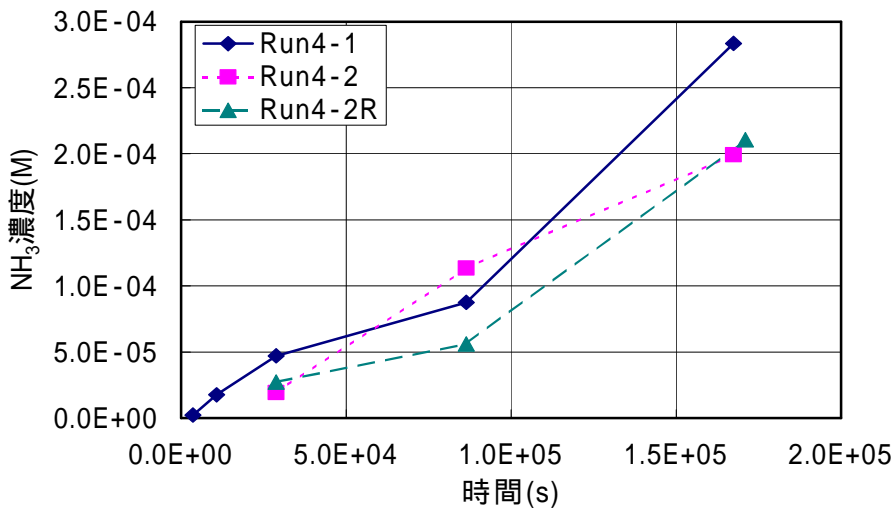


図2.2-8 定電位保持試験による経過時間とNH₃生成量 (Run4)
Run4-1,4-2,4-3:NO₂⁻濃度1.0×10⁻¹M 保持電位-850mV

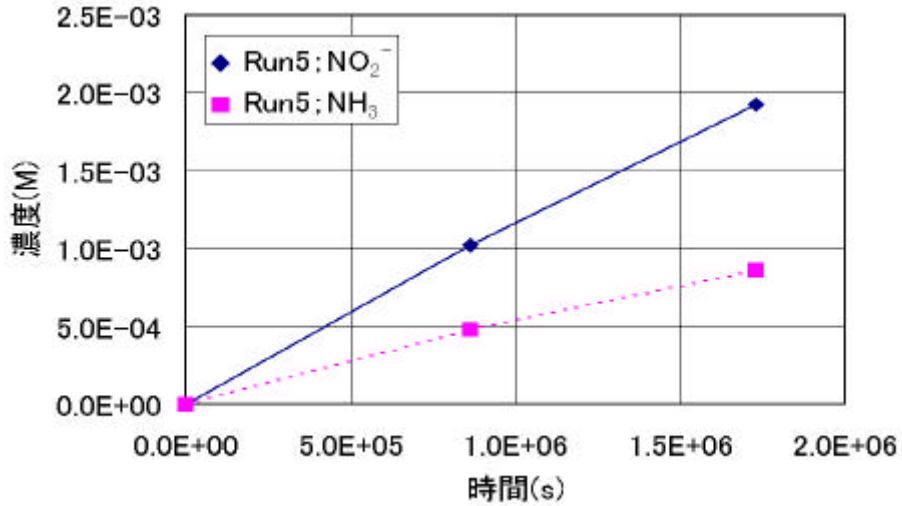


図2.2-9 定電位保持試験による経過時間とNO₂⁻/NH₃生成量(Run5)
Run5:NO₃⁻濃度1.0 × 10⁻¹M 保持電位-850mV

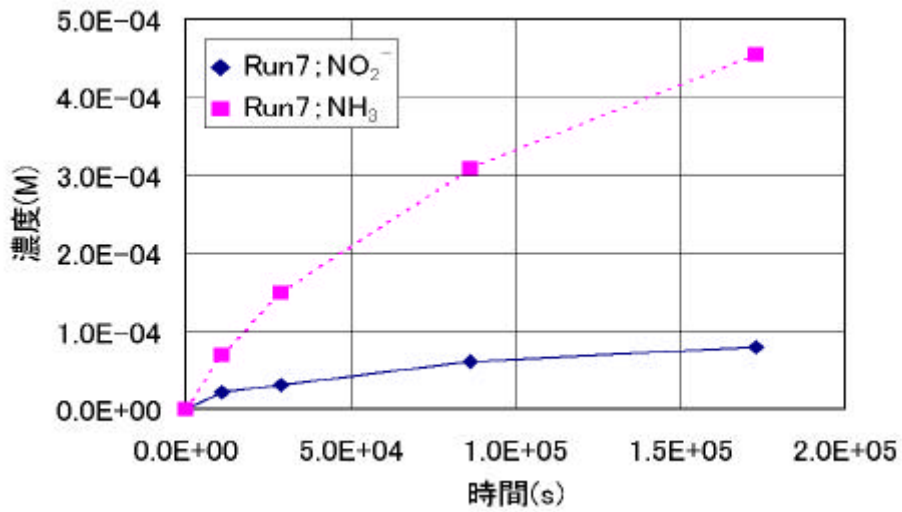


図2.2-10 定電位保持試験による経過時間とNO₂⁻/NH₃生成量(Run7)
Run7:NO₃⁻濃度1.0 × 10⁻²M 保持電位-850mV

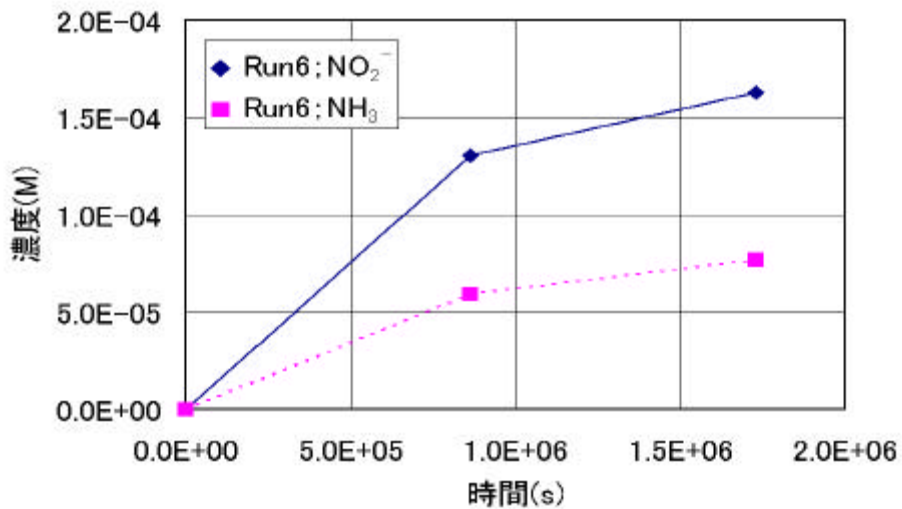


図2.2-11 定電位保持試験による経過時間とNO₂⁻/NH₃生成量(Run6)
Run6:NO₃⁻濃度1.0 × 10⁻²M 保持電位-850mV

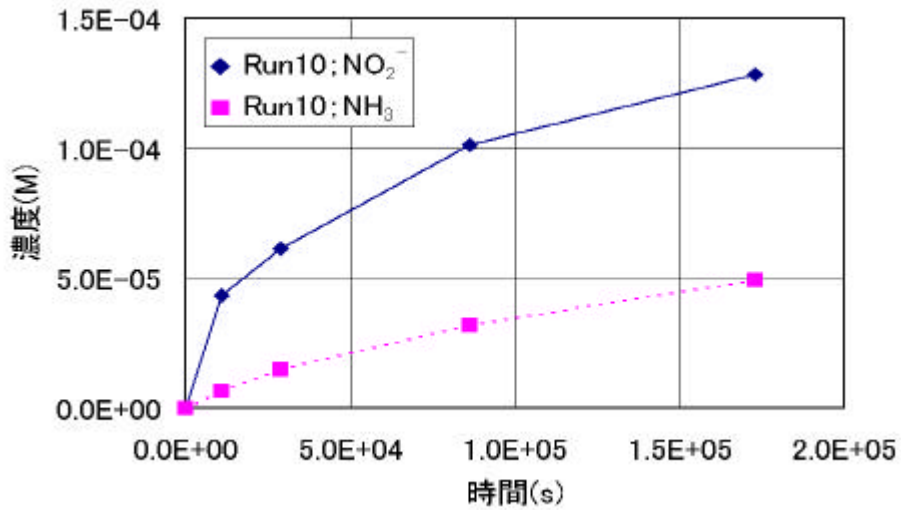


図2.2-12 定電位保持試験による経過時間とNO₂⁻/NH₃生成量(Run10)
Run10:NO₃⁻濃度1.0 × 10⁻¹M 保持電位-800mV

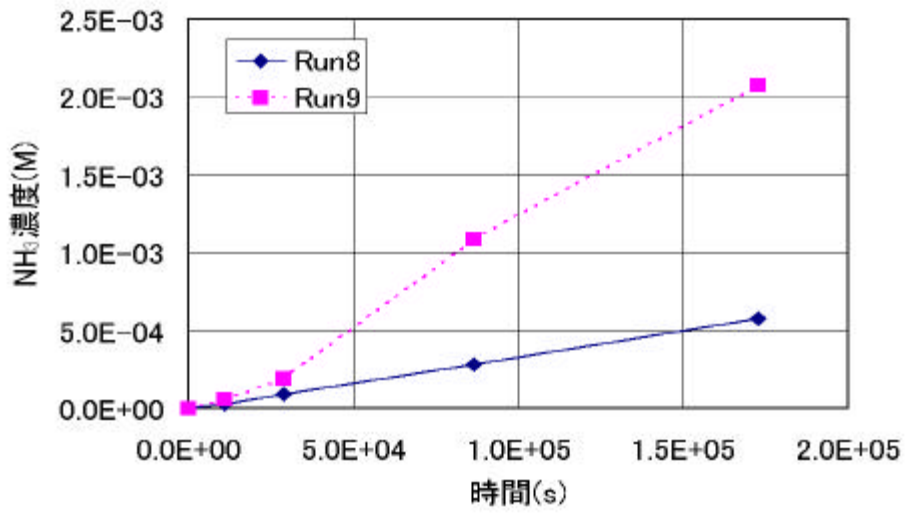


図2.2-13 定電位保持試験による経過時間とNH₃生成量(Run8、9)
Run8:NO₂⁻濃度1.0 × 10⁻²M 保持電位-850mV
Run9:NO₂⁻濃度5.0 × 10⁻²M 保持電位-850mV

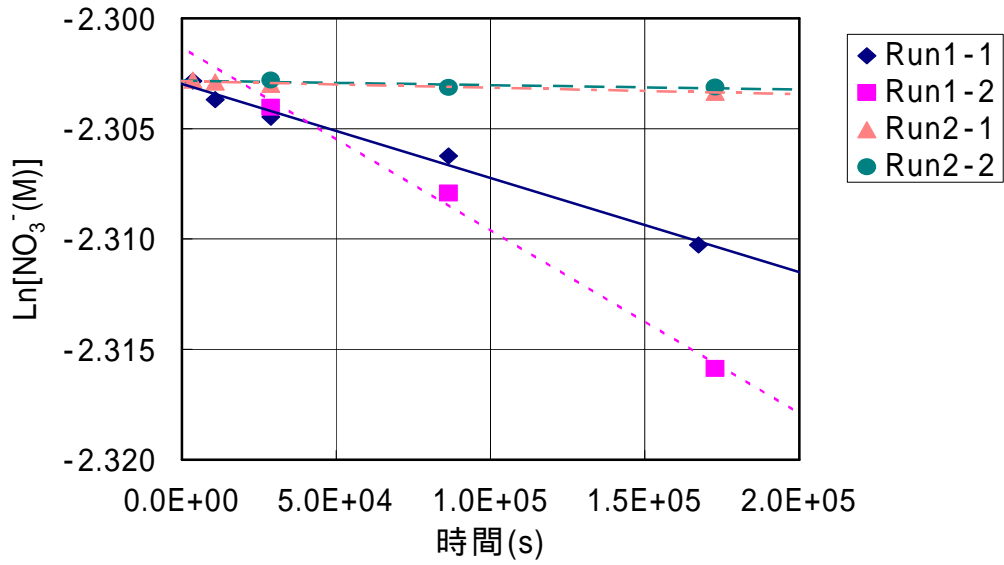


図2.2-14 硝酸イオンの反応速度(1)
 Run1-1, 1-2: NO₃⁻濃度1.0 × 10⁻¹M 保持電位-850mV
 Run2-1, 2-2: NO₃⁻濃度1.0 × 10⁻¹M 保持電位-770mV

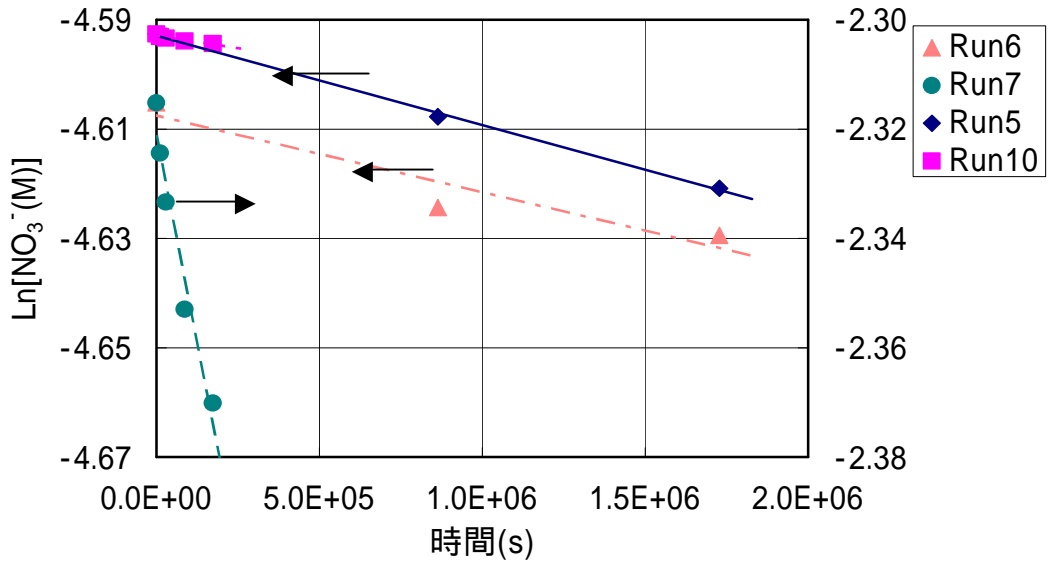


図2.2-15 硝酸イオンの反応速度(2)
 Run5: NO₃⁻濃度1.0 × 10⁻¹M 保持電位-850mV
 Run6: NO₃⁻濃度1.0 × 10⁻²M 保持電位-850mV
 Run7: NO₃⁻濃度1.0 × 10⁻²M 保持電位-850mV
 Run10: NO₃⁻濃度1.0 × 10⁻¹M 保持電位-800mV

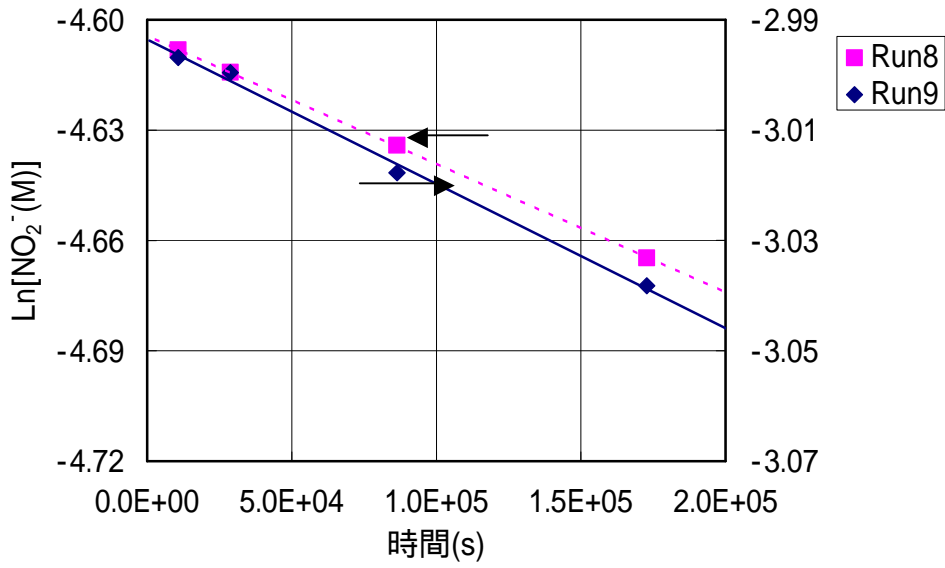


図2.2-16 亜硝酸イオンの反応速度(1)
 Run8:NO₂⁻濃度 1.0×10^{-2} M 保持電位-850mV
 Run9:NO₂⁻濃度 5.0×10^{-2} M 保持電位-850mV

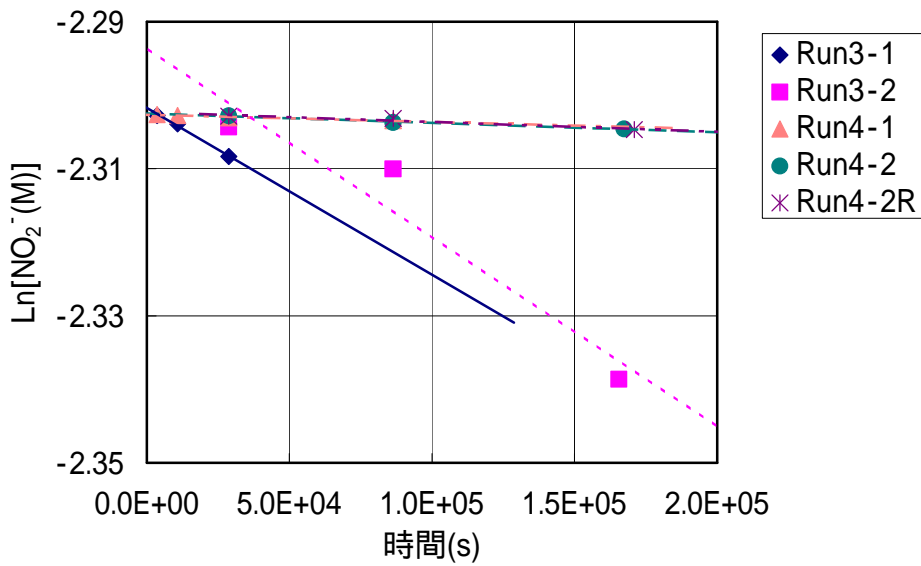


図2.2-17 亜硝酸イオンの反応速度(2)
 Run3-1,3-2:NO₂⁻濃度 1.0×10^{-1} M 保持電位-850mV
 Run4-1,4-2,4-3:NO₂⁻濃度 1.0×10^{-1} M 保持電位-850mV

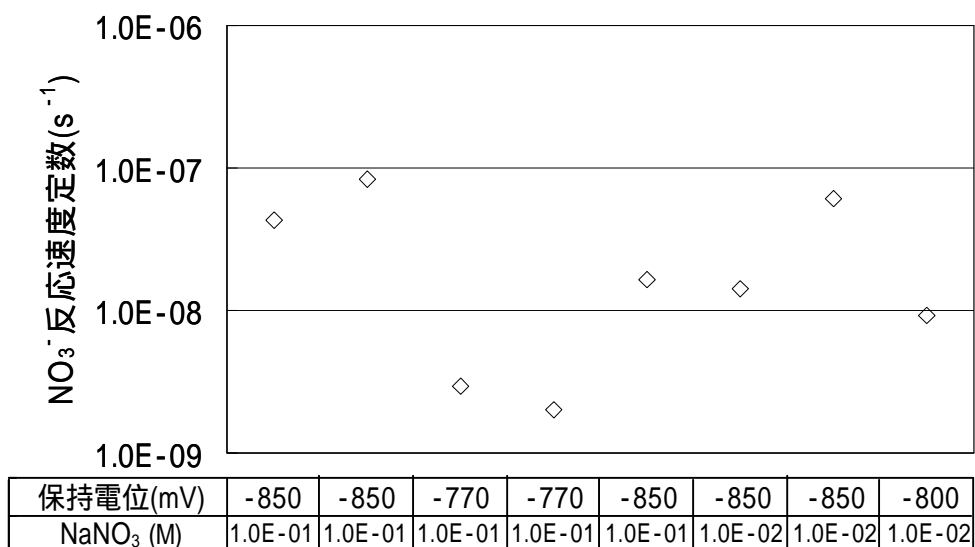


図2.2-18 溶液、電位条件ごとのNO₃⁻反応速度定数

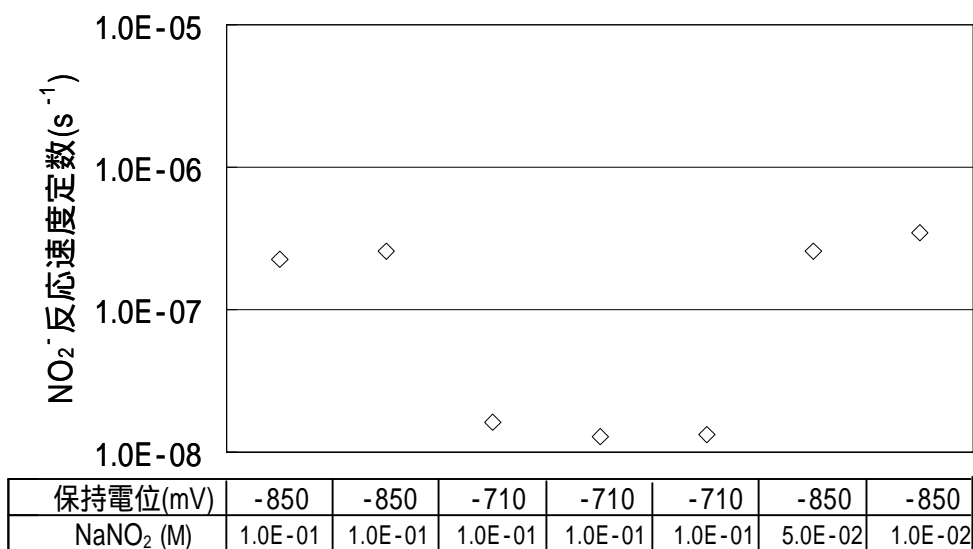


図2.2-19 溶液、電位条件ごとのNO₂⁻反応速度定数

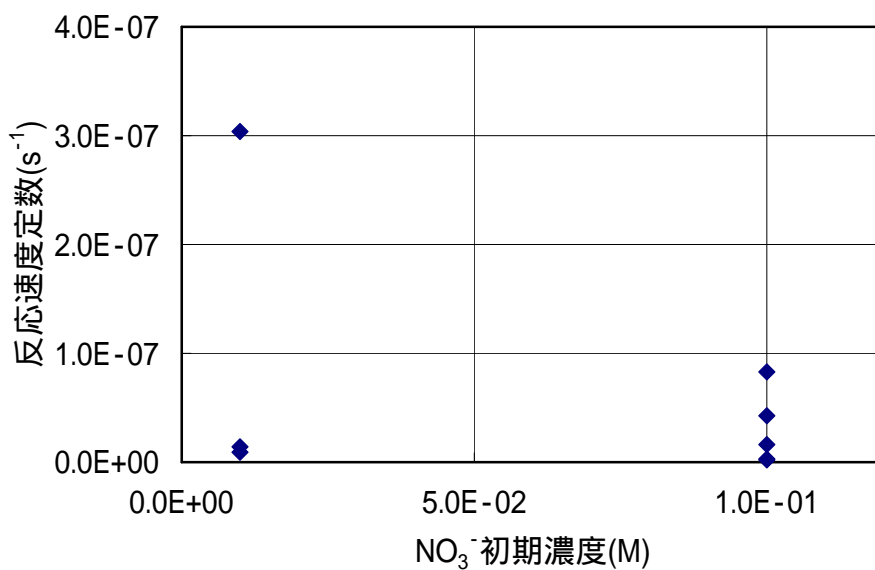


図2.2-20 初期NO₃⁻濃度とNO₃⁻反応速度定数の関係

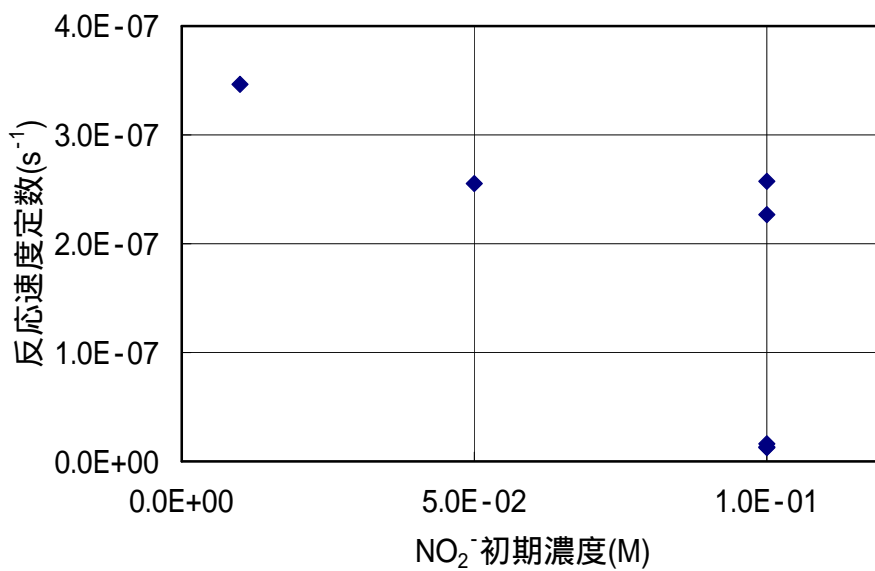


図2.2-21 初期NO₂⁻濃度とNO₂⁻反応速度定数の関係

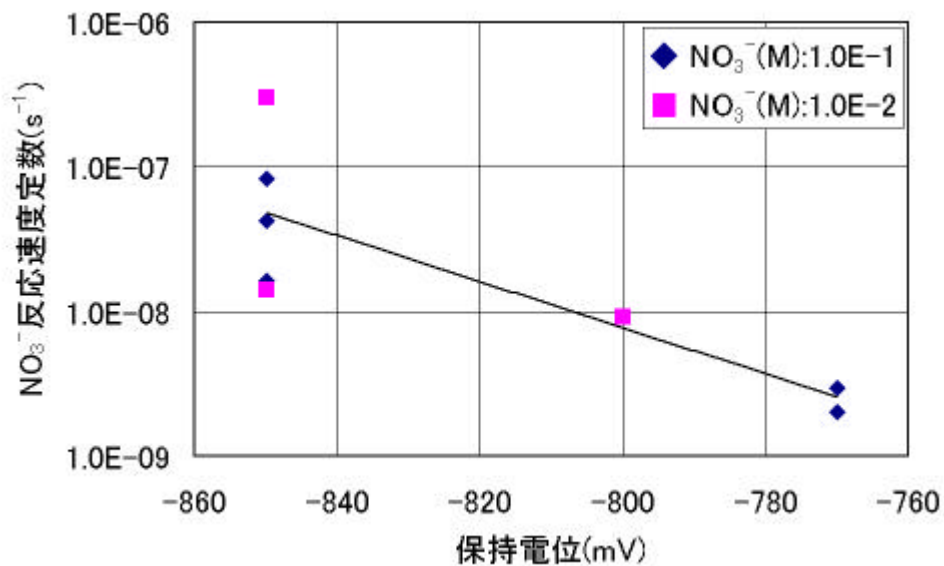


図2.2-22 保持電位と NO_3^- 反応速度定数の関係

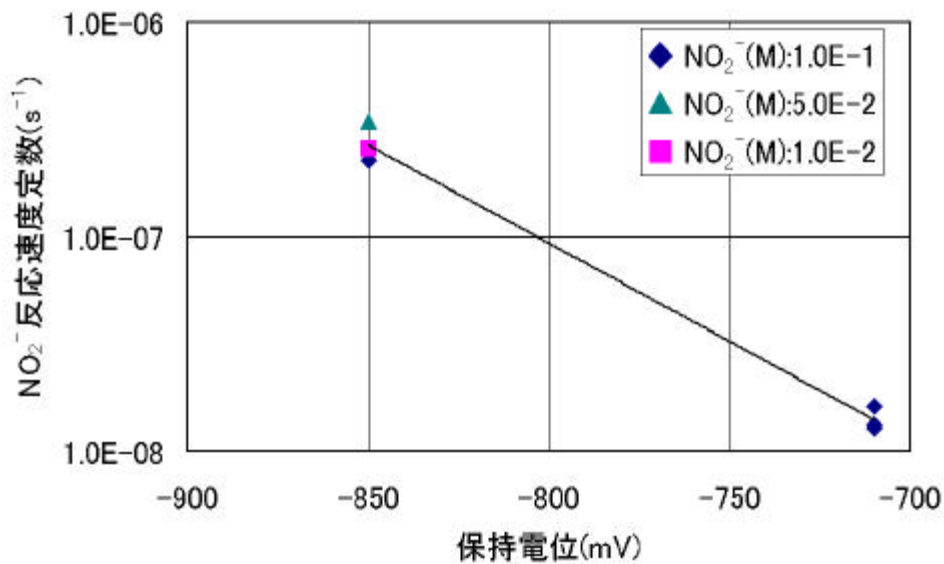


図2.2-23 保持電位と NO_2^- 反応速度定数の関係

2.3 反応速度の評価

(1) 反応速度定数の整理

硝酸イオンおよび亜硝酸イオンの還元反応の速度定数が、電位に対して、式(2.2-8)および式(2.2-9)で近似されたので、これを炭素鋼の自然浸漬電位に外挿して、自然浸漬状態における反応速度定数として算出した。自然浸漬電位は、表 2.2-5 に示すように、硝酸イオン $1.0 \times 10^{-1} \text{M}$ 、pH12.5 では、-736mV であるから、これを式(2.2-8)に代入して、自然電位における硝酸イオン反応速度定数は、

$$= 1.6 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$$

となる。同様に、亜硝酸イオン濃度 $1.0 \times 10^{-1} \text{M}$ では、-592mV であるから、これを式(2.2-9)に代入して、亜硝酸イオン反応速度定数は、亜硝酸イオン反応速度定数は、

$$= 1.5 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$$

となる。

この結果と添付資料-1 に示す鉄()イオンによる還元試験、アルミニウムによる還元試験の結果で得られた反応速度定数をまとめて、表 2.3-1 に示した。

炭素鋼による硝酸イオン還元反応速度をアンプル試験からも評価を試みた。アンプル試験結果を時間に対する硝酸イオンの減少としてグラフ化して図 2.3-1 に示す。この傾きから、反応速度定数を求め、表 2.3-1 に示した。

表に示されるように、反応速度定数は、鉄()イオンによる反応がもっとも大きく、ついでアルミニウムによる還元が速い傾向を示した。鉄による還元でも、炭素鋼と鉄()イオンを比較すると、鉄()イオンのほうが一桁大きい反応速度定数であるが、これは、鉄()が水酸化鉄()沈殿になって溶液中に分散しているため、反応面積が大きくなっているためと推定される。反応表面積で反応速度定数を除して比較すると、易溶性のアルミニウムによる還元反応速度がもっとも大きかったが、炭素鋼のアンプル試験と定電位保持試験における外挿値はほぼ同じオーダとなった。このことから、定電位保持試験方法は、アンプル試験結果を解析あるいは予測するための試験手段として有効であることが確認された。

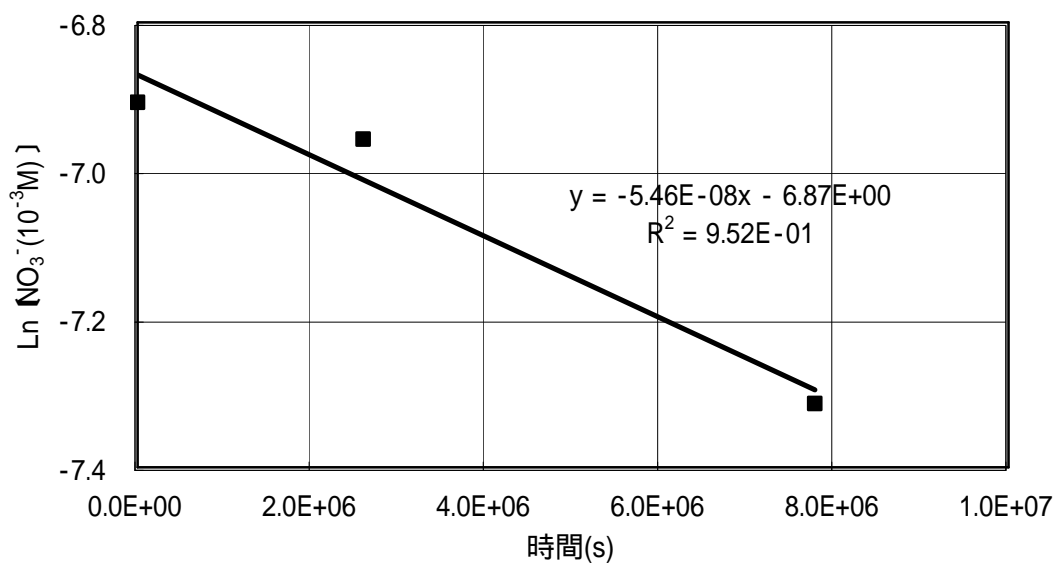


図 2.3-1 アンブル試験の平成 12 年度試験結果概要(硝酸イオン濃度：1 × 10⁻³M のケース)
 [NO₃⁻] はイオンクロマトグラフによる測定結果

表 2.3-1 硝酸イオン反応速度のまとめ

方法	溶液組成			硝酸イオン還元 反応速度定 数(s ⁻¹)	反応表面 積(m ²)	速度定数 (s ⁻¹ ・m ⁻²)	備 考
	NaNO ₃ (M)	NaNO ₂ (M)	pH				
定電位保持試験 による還元反応	1.0E-1	0	12.5	1.6E-9	8.0E-4	2.0E-6	自然電位へ内挿
	0	1.0E-1	12.5	1.5E-9			
鉄()イオンに よる還元反応	1.0E-2	0	12.5	4.4E-7			pH12.5、常温にお ける還元速度定数
	1.0E-3	0	12.5	4.4E-7			
アルミニウムに よる還元反応	1.0E-1	0	12.5	4.7E-7	8.0E-4	5.9E-4	
	1.0E-1	0	10.0	5.3E-8		6.6E-5	
アンブル試験(平 成 12 年度実施)	1.0E-3	0	12.5	5.5E-8	1.2E-2	4.6E-6	降水系試験

(2) 研究事例との比較

硝酸イオンの還元反応を速度論的に扱っている Hecke ら¹⁾の報告から、反応速度に関わる評価値として表されている半減期(図 2.5-2)をみると、同じ鉄()イオンによる還元反応でも文献データの pH7~8 に比較して、pH12.5 の本試験では約一桁大きい値となっている。中性付近においては、鉄()イオンも十分な溶解度があるのに対して、pH12.5 で溶解度が小さいために、反応速度に差が生じているものと推定される。

酸性条件で金属鉄による硝酸イオン還元反応を研究した Huang ら²⁾の結果によれば、硝酸イオンは、

$$(\text{NO}_3^-)^{1-n} - (\text{NO}_3^-)_0^{1-n} = (n-1)k_{\text{obs}} \cdot t \quad n=1.7$$

で表されると解析している。k_{obs} は硝酸イオン濃度が 50mg/L(約 1×10⁻³M)で 0.026、500mg/L(約 1×10⁻²M)で 0.001 である(ただし、pH2.5~4、鉄 2g/L)。これを半減期に直すと、

50mg/L で 1.0min(= 60s)

500mg/L で 11.0min(= 660s)

となる。金属鉄による酸性条件下の反応であるため、表 2.3-2 と比較困難であるが、酸性条件下で、金属鉄溶解に伴う硝酸イオンの還元が速やかに進行することが示されている。

いっぽう、十分な還元電位で電解した場合は(Kuwabata ら³⁾、半減期は 83 時間(3×10⁵s に相当)となる。このときの試験条件は、硝酸イオン濃度約 5×10⁻²M、pH10、30、電位 -1.25V vs.SCE(電極はテトラブチルアンモニウムモリブデン-鉄塩で修飾されたガラス状炭素電極)であるため、2.4 項で導出した次式

$$=7 \times 10^{-16} \exp(-0.031E) \quad \text{ただし硝酸イオン約 } 1 \times 10^{-2} \text{M}$$

により、-1.03V vs.NHE での反応速度を推定すると =0.051 となり、半減期は 14 時間(= 5×10⁴s)となる。電位によって加速されていることで、反応速度は速くなっているが、電極の違いと pH の差により差はあるものの同じオーダで傾向的に一致している。

表 2.3-2 半減期で表した硝酸イオン反応速度

方法	液組成		pH	硝酸イオン反応速度定数(s ⁻¹)	半減期(s)
	NaNO ₃ (M)	NaNO ₂ (M)			
定電位分極による還元反応	1.0E-1	0	12.5	1.6E-9	4.3E+8
	0	1.0E-1	12.5	1.5E-9	4.7E+8
鉄()による還元反応 (Fe ²⁺ ; 1E-1M)	1.0E-2	0	12.5	4.4E-7	1.5E+6
	1.0E-3	0	12.5	4.4E-7	1.5E+6
アルミニウムによる還元反応	1.0E-1	0	12.5	4.7E-7	4.0E+6
	1.0E-1	0	10.0	5.3E-8	1.3E+7
アンプル試験による炭素鋼還元	1.0E-3	0	12.5	5.6E-8	1.2E+7
電解(Kuwabataら) 電位-1.25V vs.SCE	5.0E-2	0	10.0		3.0E+5

$$t_{1/2} = -(\ln 0.5) / \quad = 0.693 /$$

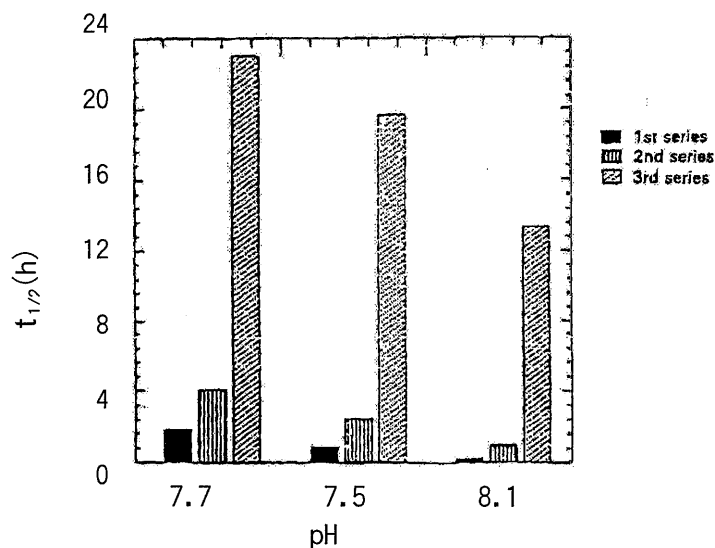


図 2.5-2 Hecke らの研究結果による硝酸イオン還元の半減期
 試験条件：硫酸第一鉄 + 硝酸ナトリウムによる還元反応、温度：常温
 硝酸イオン濃度 50mg/Lm³(約約 1 × 10⁻³M)
 Fe²⁺濃度：1st ; 28 × 10⁻³M, 2nd ; 14 × 10⁻³M, 3rd ; 7 × 10⁻³M

2.4 まとめと今後の課題

電気化学試験による硝酸イオンの還元反応を実験的に調べた結果、以下のことがわかった。

硝酸イオンおよび亜硝酸イオンの反応速度は、初期の硝酸イオンおよび亜硝酸イオン濃度にはほとんど依存しない。

硝酸イオンの還元反応速度は、分極電位に依存し、カソード保持電位が低くなるほど大きくなる傾向で、硝酸イオンの還元反応速度定数は、 $=7 \times 10^{-16} \exp(-0.031E)$ で近似された。

硝酸イオンの還元反応速度を表面積あたりで比較すると、定電位保持試験による結果約 $2 \times 10^{-6} \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ とアンブル試験による結果約 $5 \times 10^{-6} \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ であり同じオーダであった。

定電位分極、アンブル試験等による硝酸イオン還元反応を整理したが、定電位保持試験がアンブル試験結果の解析や予測に有効であることが示唆された。ただし、試験条件によっては反応速度定数のオーダが異なるなど、さらに詳細な試験が必要と考えられた。とくに、アンブル試験やアルミニウムによる還元反応のような固体表面との反応では、表面積をパラメータとした試験、長期間の試験により反応速度の時間的変動(とくに表面酸化層等による影響)等、を評価していくことが重要と考えられる。

3 低酸素条件下における金属（炭素鋼、ステンレス鋼及びジルカロイ）のガラス密封容器を用いた長期反応試験

3.1 ガラス密封容器を用いた長期反応試験

3.1.1 目的

低酸素条件下において、硝酸イオンが共存するアルカリ溶液中における金属材料（炭素鋼、ステンレス鋼及びジルカロイ）の腐食反応によって発生するガス量や硝酸イオンの変遷挙動に及ぼす硝酸イオンおよび溶液組成（降水系、海水系）の影響について評価することを目的として、完全に密閉されたガラス製密封容器（以下、アンブルと略す）を用いた長期反応（浸漬腐食）試験を実施した。

なお、本年度は、硝酸イオンの窒素ガスへの変遷を評価するため、雰囲気ガスを従来の窒素ガスからアルゴンガスに変更し、気相中の窒素ガスの分析も実施した。

3.1.2 試験方法

アンブルを用いた長期反応試験は特開2000-9898¹⁾に準拠して行った。低酸素環境を長期間保持するとともに、金属の腐食により発生した水素ガスおよび窒素ガスを分析するため、アンブルの製作（溶液充填等）は、酸素濃度1ppm以下、窒素濃度400ppm以下に制御されたアルゴン雰囲気グローブボックス内で行った。以下に試験方法の詳細を示す。また、試験条件および評価項目をまとめたものを表3.1-1に示す。

(1) アンブル製作手順

アンブル製作フロー図を図3.1-1に示す。供試材は炭素鋼、ステンレス鋼、ジルカロイの線材（直径1mm）を用い、材質は表3.1-2～4に示した組成のSS400、SUS304、Zircaloy-4とした。試験材は所定長さに切断後、表面の大気酸化膜の影響を取り除くため、表面乾式エメリー（#800）研磨を行った。なお、炭素鋼については、表面の亜鉛めっきを塩酸酸洗により除去した後研磨を行った。研磨後、試験材をアンブル（パイレックスガラス製）に入れてコック（だるまコック）を溶着した。試験材を入れたコック付きアンブルは、予備室で真空引き後、低酸素グローブボックス内に搬入した。

試験溶液は、イオン交換水に水酸化ナトリウムを加えてpHを調整した後、所定濃度となるようにNaNO₃（関東化学製、試薬特級、>99%）を加えた。各試験溶液は低酸素グローブボックス内で12時間以上バブリングして溶存酸素を除去した。

低酸素グローブボックス内で上記の試験材を入れたコック付きアンブル内に所定溶液を滴下した。次に、アンブル内を減圧 (-500mmHg) にしてコックを閉じ、グローブボックス外に搬出し、バーナーでアンブルの口を溶着し密閉容器とした。

(2) アンブル開封および分析手順

所定期間恒温保持後、ガスクロマトグラフ (YANACO製G-2800) を接続したアンブル開封機内でアンブルを開封し、水素ガスおよび窒素ガス濃度を分析した。図3.1-2にアンブル開封・ガス分析フロー図を示す。また、水素及び窒素ガス発生量計測模式図、アンブル開封装置概略図、外観写真はそれぞれ図3.1-3～5に示した。

ガス分析後、試験材および試験溶液をアンブル内より取り出し、試験材の評価および溶液の分析を行った。試験材については、取り出し後すぐに外観写真撮影、重量測定を行った。更に、クエン酸二アンモニウム水溶液中で陰極電解して脱錆 (脱スケール) を行った後、重量測定を行った。供試材の脱錆 (脱スケール) フロー図を図3.1-6に示す。

試験後溶液については、pH測定 (ガラス電極法)、硝酸イオンを起源とする物質 ($\text{NH}_3, \text{NO}_2^-, \text{NO}_3^-$) 濃度を分析した。アンモニア濃度は、ネスラー試薬により発色させた溶液の吸光度を吸光度計 (HACH社製DR-2010) を用いて測定し定量した。亜硝酸イオンおよび硝酸イオン濃度はイオンクロマトグラフ (DIONEX社製DX-500 EG-40) を用いて定量した。溶液の分析フロー図をそれぞれ図3.1-7に示す。

また、溶液中に溶存した主要金属イオン (Fe、Zr) は、ICP発光分光分析装置 (島津製作所製ICPS-1000) を用いて分析した。

3.1.3 試験条件

本年度に開始した長期試験条件を表3.1-1にまとめて示す。本年度に開始した試験条件の詳細は次のようである。

- 試験材 : 炭素鋼 SS400 (表3.1-2に化学組成を示す。)
ステンレス鋼 SUS304 (表3.1-3に化学組成を示す。)
ジルカロイ Zircaloy-4 (表3.1-4に化学組成を示す。)
- 供試片サイズ : 1.0 × 90mm
- 供試片本数 : 45本 / アンブル (表面積 : $1.2 \times 10^{-2} \text{m}^2$)
- 表面仕上げ : 乾式エメリー紙研磨#800

- 試験溶液 :) 降水系模擬地下水* (硝酸イオン濃度1.0M)
 (pH10.0、12.5、13.5)
) 降水系模擬地下水* (硝酸イオン濃度 1.0×10^{-3} M)
 (pH10.0、12.5、13.5)
) 海水系模擬地下水** (硝酸イオン濃度1.0M)
 (pH10.0、12.5、13.5)

* 降水系地下水は、イオン交換水に水酸化ナトリウムを加え上記pHに調整した溶液に硝酸ナトリウムを所定濃度となるように添加した。

**海水系地下水は、“ASTM D 1141-90”をもとにNa塩ベースで水酸化ナトリウムを加え上記pHに調整した溶液に硝酸ナトリウムを所定濃度となるように添加した。

試験溶液量 : 5.0×10^{-2} dm³

アンプル容量 : 6.0×10^{-2} dm³ (アンプルの外観状況を図3.1-7に示す。)

雰囲気ガス : アルゴン[Ar] (一部窒素[N₂]を使用)

試験温度 : 50

試験期間 : 30日、90日、180日

試験点数 : 54点

(1) 測定項目

- | | |
|----------------------------|---|
| 水素ガス発生量 | : 所定の浸漬試験後に測定 |
| 窒素ガス発生量 | : 所定の浸漬試験後に測定 |
| 試験前後の試験材の外観、
表面拡大写真(×6) | : 腐食形態(全面/局部)の確認記録 |
| 試験前後の試験材の重量 | : 腐食速度推定 |
| 試験溶液のpH | : 試験前後に測定 |
| 試験終了後の溶解金属量 | : 試験後の試験溶液の分析 |
| 硝酸イオン起源物質濃度 | : NH ₃ 、NO ₂ ⁻ 、NO ₃ ⁻ |
| 表面皮膜解析 | : XPS、X線回折による皮膜組成分析
SIMS、断面SEM観察による皮膜厚さ測定 |

(2) 評価項目

水素ガス発生量

平均腐食速度

腐食形態

試験溶液中の溶存金属濃度

硝酸イオン起源物質の変遷 (N_2 、 NH_3 、 NO_2^- 、 NO_3^-)

表3.1-1(1) 「低酸素条件下における金属（炭素鋼、ステン鋼及びジルコイ）のガラス密封容器を用いた長期反応試験」試験条件、評価項目の一覧表-1

No.	繰返		供試材種				溶液のpH			溶液組成 ^{注1)}								酸素濃度		雰囲気ガス		前処理		温度()		測定項目 ^{注2)}								試験期間(日)						
	n数	なし (Blank)	ジルコイ Zircaloy-4	ステン 鋼 SUS304	炭素鋼 SS400	10.0	12.5	13.5	降水系地下水				海水系地下水				<1 ppm	20%	N ₂	Ar	なし	研磨 処理	30	50	水素 ガス	窒素 ガス	供試材 重量	写真 撮影	溶液 pH	皮膜 分析	硝酸 イ 起源 物質	溶出 金属	30	90	180					
									硝酸イ 共存系		[CO ₃ ²⁻] 2.0E-1M		[CO ₃ ²⁻] 2.0E-3M																											
									[NO ₃] 1.0M	[NO ₃] 1.0E-3M	[NO ₃] 0M	[NO ₃] 1.0M	[NO ₃] 1.0E-3M	[NO ₃] 1.0M	[NO ₃] 1.0E-3M																									
N-1	1																																							
N-2	1																																							
N-3	1																																							
N-4	1																																							
N-5	1																																							
N-6	1																																							
N-7	1																																							
N-8	1																																							
N-9	1																																							
N-10	1																																							
N-11	1																																							
N-12	1																																							
N-13	1																																							
N-14	1																																							
N-15	1																																							
N-16	1																																							
N-17	1																																							
N-18	1																																							
N-19	1																																							
N-20	1																																							
N-21	1																																							
N-22	1																																							
N-23	1																																							
N-24	1																																							
N-25	1																																							
N-26	1																																							
N-27	1																																							
N-28	1																																							
N-29	1																																							
N-30	1																																							
N-31	1																																							
N-32	1																																							
N-33	1																																							

表3.1-1(1) 「低酸素条件下における金属（炭素鋼、ステンレス鋼及びジルコイ）のガラス密封容器を用いた長期反応試験」試験条件、評価項目の一覧表-2

No.	繰返	供試材種				溶液のpH			溶液組成 ^{注1)}								酸素濃度		雰囲気ガス		前処理		温度()		測定項目 ^{注2)}								試験期間(日)					
	n数	なし (Blank)	ジルコイ Zircaloy-4	ステンレス 鋼 SUS304	炭素鋼 SS400	10.0	12.5	13.5	降水系地下水				海水系地下水				<1 ppm	20%	N ₂	Ar	なし	研磨 処理	30	50	水素 ガス	窒素 ガス	供試材 重量	写真 撮影	溶液 pH	皮膜 分析	硝酸 イオン 起源 物質	溶出 金属	30	90	180			
									硝酸イオン 共存系		[CO ₃ ²⁻ 2.0E-1M]		[CO ₃ ²⁻ 2.0E-3M]																									
									[NO ₃ ⁻ 1.0M]	[NO ₃ ⁻ 1.0E-3M]	[NO ₃ ⁻ 0M]	[NO ₃ ⁻ 1.0M]	[NO ₃ ⁻ 1.0E-3M]	[NO ₃ ⁻ 1.0M]	[NO ₃ ⁻ 1.0E-3M]																							
N-34	1																																					
N-35	1																																					
N-36	1																																					
N-37	1																																					
N-38	1																																					
N-39	1																																					
N-40	1																																					
N-41	1																																					
N-42	1																																					
N-43	1																																					
N-44	1																																					
N-45	1																																					
N-46	1																																					
N-47	1																																					
N-48	1																																					
N-49	1																																					
N-50	1																																					
N-51	1																																					
N-52	1																																					
N-53	1																																					
N-54	1																																					
N-55 ^{注3)}	1																																					

注1) 溶液組成は以下の通りとした。

- ・ 海水系地下水：人工海水（ASTM D-1141-52）をもとに、Na塩⁻で調製したNa系人工海水にNaOHを加え、所定のpHに調整した溶液。
- ・ 降水系地下水：イオン交換水にNaOHを加え、所定のpHに調製した溶液。
- ・ 炭酸イオン共存系：高炭酸イオン系は、Na系人工海水に 0.1M NaHCO₃、0.1M Na₂CO₃ を添加した溶液。
- ・ 硝酸イオン共存系：上記海水系地下水および降水系地下水にNaNO₃を加え、所定濃度（1M、1×10⁻³M）の硝酸イオン濃度とした溶液。

注2) 硝酸イオン起源物質は、溶液中のアモニウムイオン(NH₄⁺)、硝酸イオン(NO₃⁻)、亜硝酸イオン(NO₂⁻)濃度を測定した。

溶出金属は、溶液中に溶出した各供試材の主要金属元素濃度を測定した。

注3) 皮膜解析による腐食量評価を目的とする試験のため、試験片は下記のブロック形状の試験片を用いた。

- ・ 試験片形状および数量：2×3×50mm 5本（表面積25cm²）

表3.1-2 本試験に用いた炭素鋼の化学組成

(単位：wt%)

材質	C	Si	Mn	P	S
SS400	0.11	0.02	0.42	0.012	0.021

表3.1-3 本試験に用いたステンレス鋼の化学組成

(単位：wt%)

材質	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
SUS304	0.056	0.86	1.23	0.023	0.021	18.24	8.16

表3.1-4 本試験に用いたジルカロイの化学組成

(単位：wt%)

材質	Sn	Fe	Cr	Ni
Zircaloy-4	1.51	0.20	0.11	<0.01

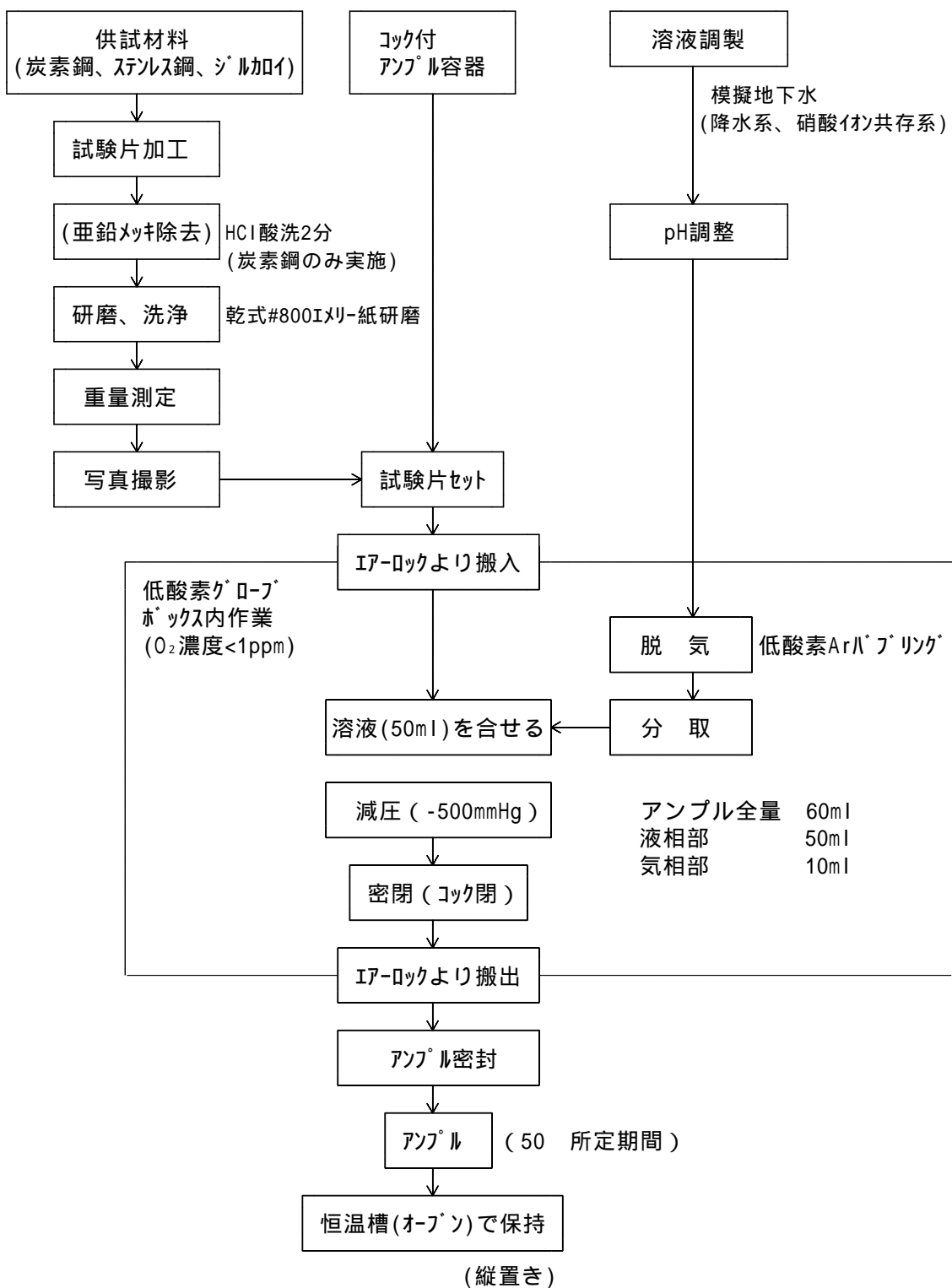


図3.1-1 ガラス密閉容器（アンプル）製作フロー図

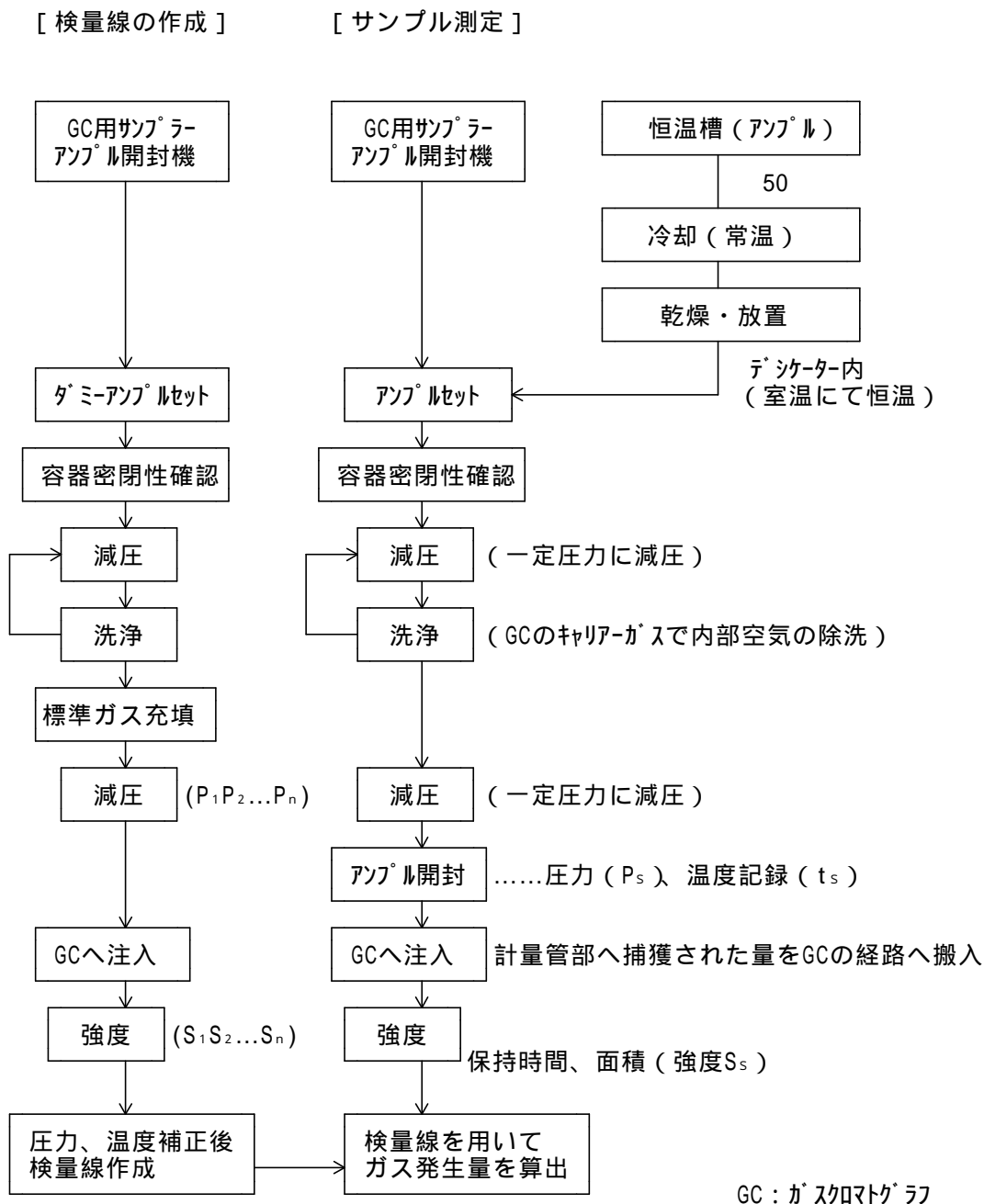


図3.1-2 ガラス密閉容器 (アンプル) 開封、水素及び窒素ガス分析フロー図

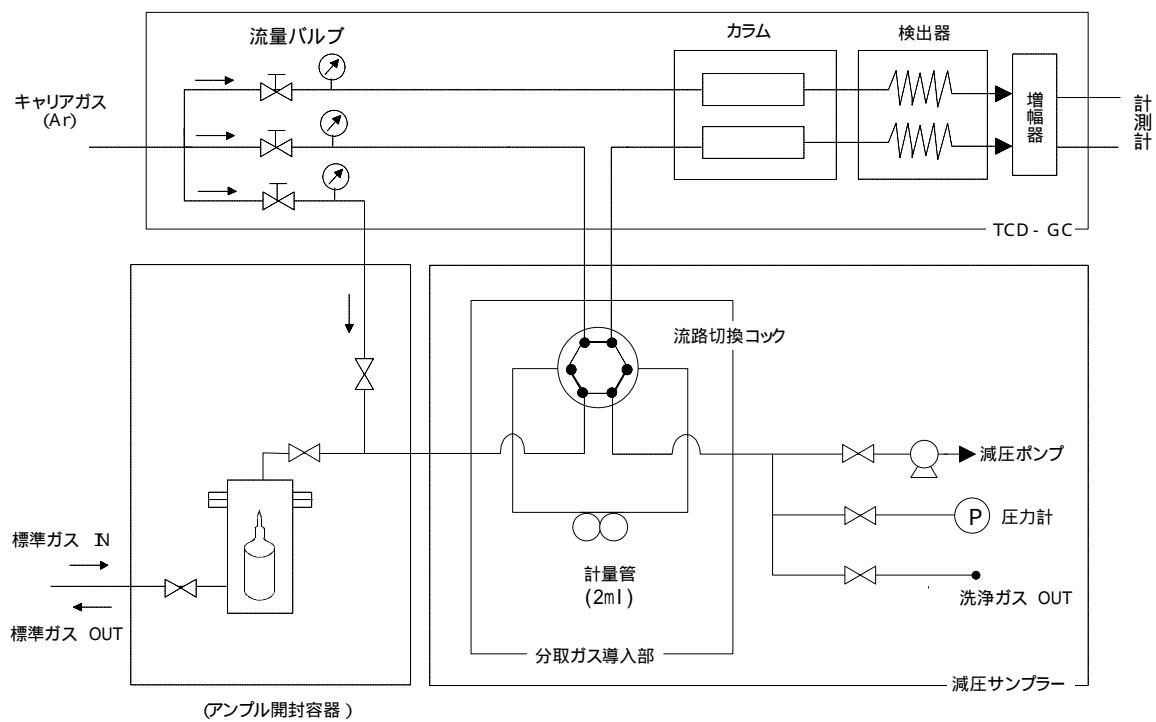


図3.1-3 水素および窒素ガス発生量計測装置の模式図

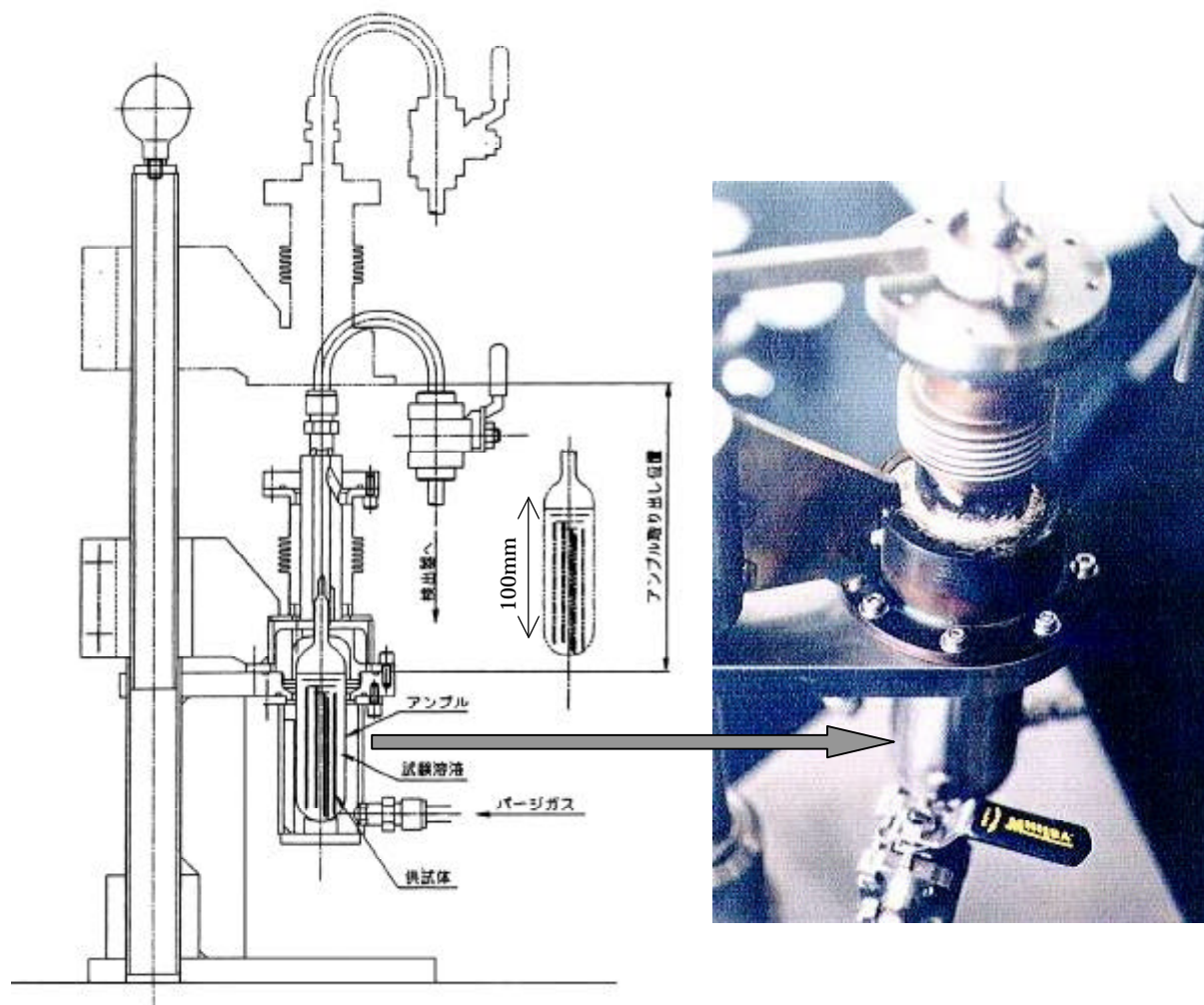
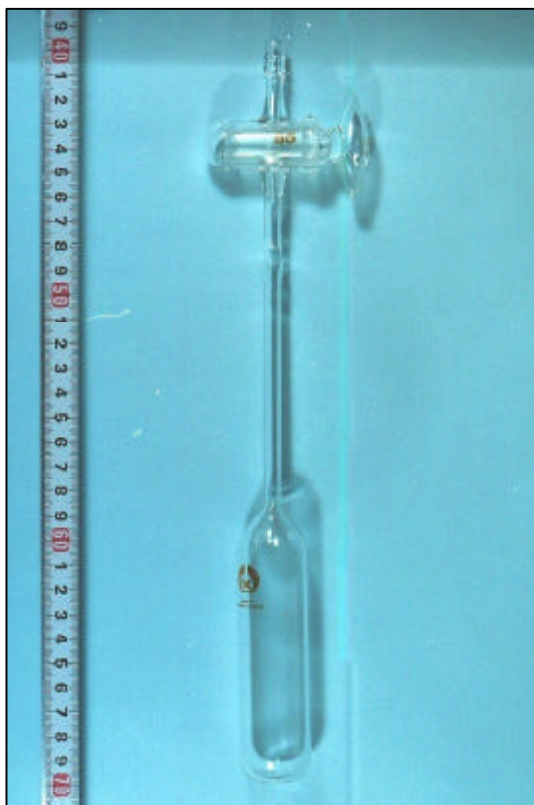
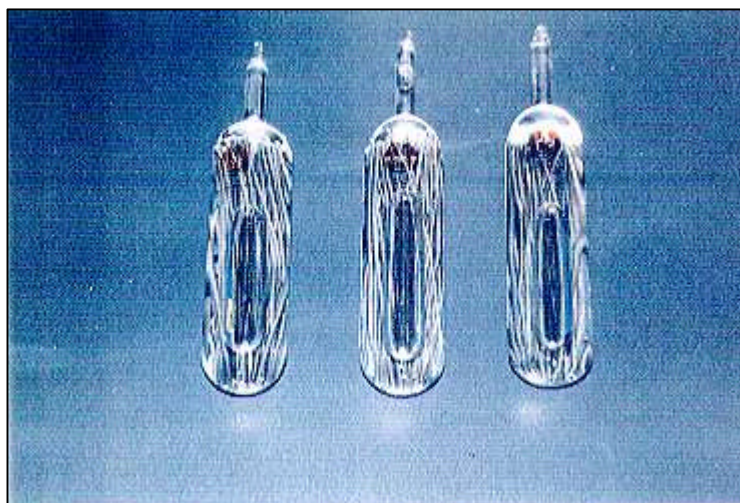


図3.1-4 アンブル開封装置の概略図および外観



だるまコック付きアンプル
(溶着密封後前の状態)



ガラス密封容器(アンプル)の一例
(溶着密封後)

図3.1-5 ガラス密封容器 (アンプル) の外観

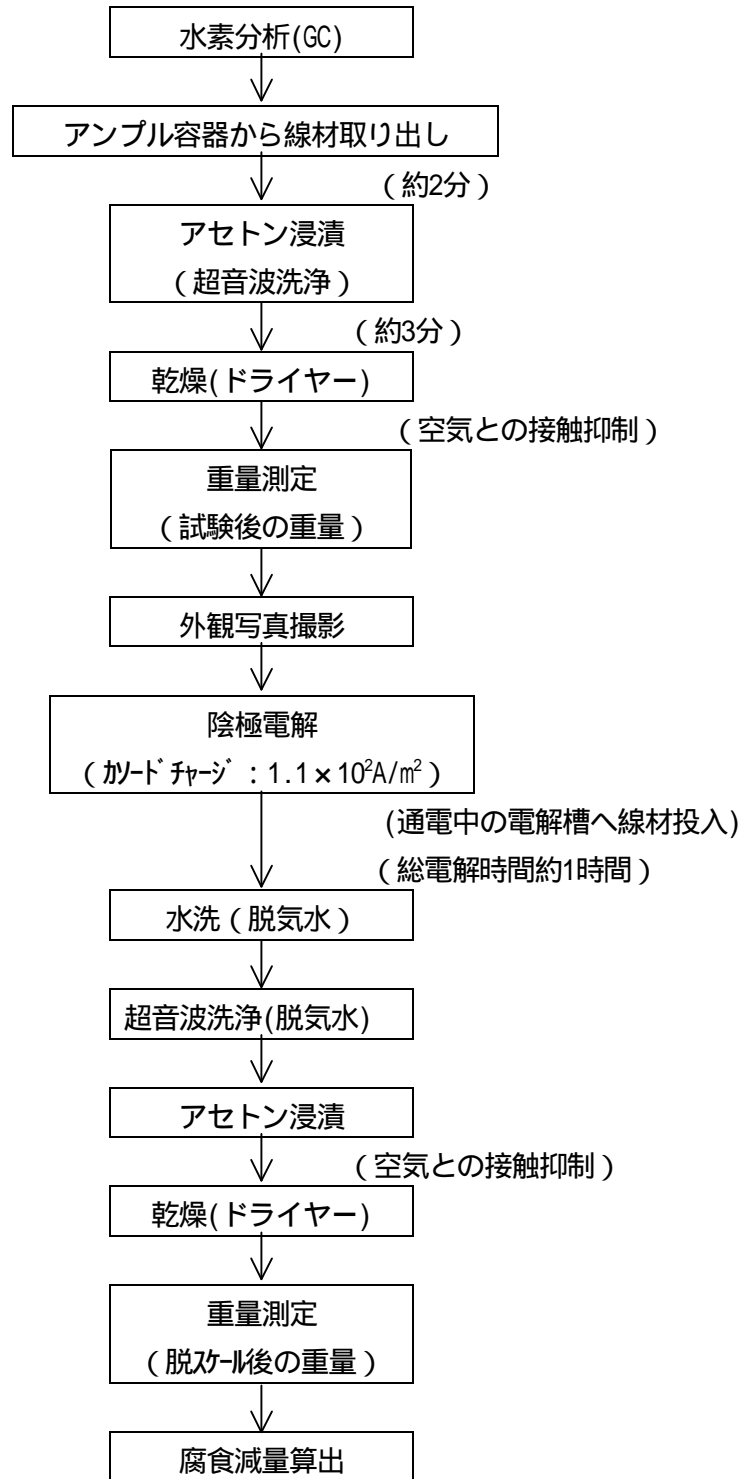
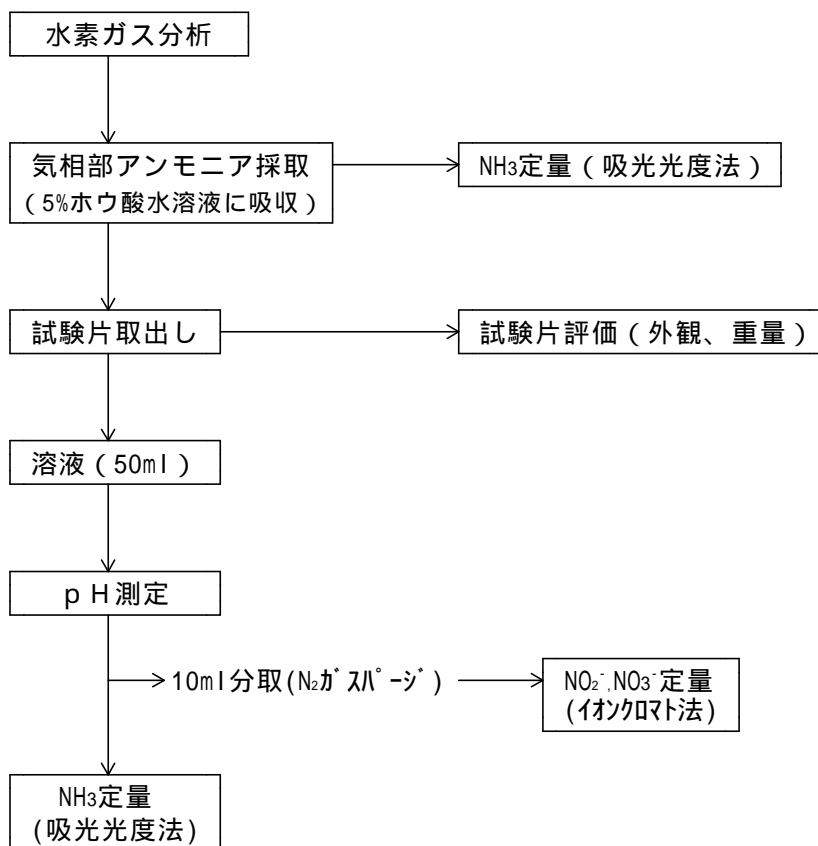


図3.1-6 供試材の脱錆（脱スケール）フロー図



NH₃定量法：吸光光度法(ホルマリン法)

NO₂⁻定量法：イオンクロマト法

NO₃⁻定量法：イオンクロマト法

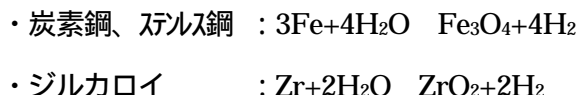
図3.1-7 試験後溶液の硝酸イオン起源物質濃度分析フロー図

3.1.4 試験結果

(1) 水素ガス発生量

硝酸イオン共存系模擬地下水溶液中における水素ガス発生量測定結果を表3.1-5および図3.1-8に示す。

なお、水素ガス発生量から等価腐食速度への算出に際しては、各金属の低酸素条件下における腐食反応を次式として仮定して求めた。



(a) 経時変化

180日間までの各試験材の水素ガス発生等価腐食速度は、降水系（硝酸イオン濃度1.0M、 $1.0 \times 10^{-3}\text{M}$ ）、人工海水（硝酸イオン濃度1.0M）ともに経時的に低下しており、水素ガス発生量は試験期間0～30日が最も多く、以降小さくなる傾向にある。

(b) 試験材種類

(i) 降水系溶液

降水系溶液では、上述のように硝酸イオン濃度やpHに関わらずいずれの条件でも水素ガス発生量は経時的に低下傾向にある。そこで、ここでは代表として試験期間90日について比較した結果を述べる。

試験期間90日における水素ガス発生量(モル) を整理すると以下ようになる。

水素ガス発生量 (炭素鋼)			単位(mol)		
溶液系	[NO ₃ ⁻] (M)	雰囲気 ガス	pH		
			10.0	12.5	13.5
降水系	1.0E-3	Ar	2.1E-4	4.0E-5	4.3E-5
		N ₂	2.2E-4	2.5E-5	1.1E-4
	1.0	Ar	4.1E-7	3.8E-7	4.2E-7
		N ₂	1.1E-6	5.4E-7	1.0E-6

炭素鋼からの水素ガス発生量は硝酸イオン濃度の影響が大きく、硝酸イオン濃度1.0Mの溶液では、硝酸イオン濃度 $1.0 \times 10^{-3}\text{M}$ と比較して約2桁水素ガス発生量が少ない。

硝酸イオン濃度 $1.0 \times 10^{-3}M$ の溶液における水素ガス発生量は、溶液のpHの影響が大きく、その序列はpH10.0>>pH13.5 pH12.5の順である。他方、硝酸イオン濃度1.0Mの溶液における炭素鋼の水素ガス発生量は、溶液のpHの影響が少ない。

水素ガス発生量に及ぼす雰囲気ガス(窒素とアルゴン)の影響については、条件によっては雰囲気ガス種類により最大2.7倍の差異を生じているものの、硝酸イオン濃度やpHによる水素ガス発生量への影響の傾向は同様であり、今後、アルゴンガス系のみで試験を実施しても問題ないとする。

差異の生じた要因としては、硝酸イオン濃度1.0Mでの水素ガス発生量は~100ppmと定量下限値に近いことから分析精度の低下に起因することが考えられる。他方、硝酸イオン濃度 $1.0 \times 10^{-3}M$ でも約2.5倍の差異を生じている条件がある。これらの条件での水素ガス発生量は 10^5 ppmオーダ(定量下限値の約 10^3 倍)と多いことから分析精度が要因であるとは考え難い。また、雰囲気ガスによる傾向が認められないことから、雰囲気ガス種類による影響の可能性も低い。断定は出来ないが試験材の研磨状態等による影響が考えられる。

(II) 海水系溶液

試験期間90日における水素ガス発生量(モル) を整理すると以下ようになる。

水素ガス発生量 (炭素鋼)			単位(mol)		
溶液系	[NO ₃ ⁻] (M)	雰囲気 ガス	pH		
			10.0	12.5	13.5
海水系	1.0E-3	Ar	-	-	-
	1.0	Ar	3.5E-7	3.1E-7	3.1E-7

海水系の硝酸イオン濃度1.0Mの溶液中における炭素鋼からの水素ガス発生量は、溶液のpHの影響が少ない。

海水系(硝酸イオン濃度1.0M)の溶液中における炭素鋼からの水素ガス発生量は、降水系(硝酸イオン濃度1.0M)の溶液と比較して顕著な差が認められない。

(II) ステンレス鋼、ジルカロイ

ステンレス鋼、ジルカロイの場合も炭素鋼と同様に、試験期間90日における水素ガス

発生量(モル) を整理すると以下ようになる。

水素ガス発生量 (ステンレス鋼) 単位(mol)

溶液系	[NO ₃ ⁻] (M)	雰囲気 ガス	pH		
			10.0	12.5	13.5
海水系	1.0E-3	Ar	-	-	-
	1.0	Ar	2.5E-7	2.9E-7	2.1E-7

水素ガス発生量 (ジルカロイ) 単位(mol)

溶液系	[NO ₃ ⁻] (M)	雰囲気 ガス	pH		
			10.0	12.5	13.5
海水系	1.0E-3	Ar	-	-	-
	1.0	Ar	4.9E-7	3.3E-7	3.4E-7

海水系の硝酸イオン濃度1.0Mの溶液中におけるステンレス鋼およびジルカロイからの水素ガス発生量は、いずれも溶液のpHの影響が少ない。

硝酸イオン濃度が1.0Mの人工海水中におけるステンレス鋼およびジルカロイの水素ガス発生量は、炭素鋼と同じオーダーにある。

表3.1-5(1) 低酸素条件下の硝酸イオン共存模擬地下水溶液中における炭素鋼、ステンレス鋼及びジルカロイからの水素ガス発生率および等価腐食速度

	試験条件					水素ガス 濃度 (ppm)	水素ガス 発生量 (ml) *	水素ガス 発生率 (ml/m ² ・y)	水素ガス発生等 価腐食速度** (μm/y)
	供試材	雰囲気 ガス	溶液	pH	期間 (日)				
N-1	炭素鋼 表面積 1.2E-2m ²	Ar	降水系 [NO ₃ ⁻]1.0M [Cl ⁻]0M [CO ₃ ²⁻]0M	10.0	30	22	4.4E-3	4.5E+0	1.1E-3
N-2					90	44	9.1E-3	3.1E+0	7.4E-4
N-3					180	51	1.0E-2	1.8E+0	4.2E-4
N-4				12.5	30	22	4.4E-3	4.5E+0	1.1E-3
N-5					90	42	8.6E-3	2.9E+0	7.0E-4
N-6					180	49	9.9E-3	1.7E+0	4.0E-4
N-7				13.5	30	28	5.7E-3	5.8E+0	1.4E-3
N-8					90	46	9.5E-3	3.2E+0	7.7E-4
N-9					180	54	1.1E-2	1.8E+0	4.4E-4
N-10			降水系 [NO ₃ ⁻]1E-3M [Cl ⁻]0M [CO ₃ ²⁻]0M	10.0	30	9,710	2.0E+0	2.0E+3	4.8E-1
N-11					90	23,100	4.7E+0	1.6E+3	3.8E-1
N-12					180	35,920	7.3E+0	1.2E+3	3.0E-1
N-13				12.5	30	2,780	5.7E-1	5.8E+2	1.4E-1
N-14					90	4,370	9.0E-1	3.0E+2	7.3E-2
N-15					180	5,240	1.1E+0	1.8E+2	4.3E-2
N-16				13.5	30	2,890	5.9E-1	6.0E+2	1.4E-1
N-17					90	4,710	9.7E-1	3.3E+2	7.8E-2
N-18					180	5,640	1.1E+0	1.9E+2	4.7E-2
N-19	炭素鋼 表面積 1.2E-2m ²	N ₂	降水系 [NO ₃ ⁻]1.0M [Cl ⁻]0M [CO ₃ ²⁻]0M	10.0	90	113	2.5E-2	8.4E+0	2.0E-3
N-20				12.5	90	54	1.2E-2	4.0E+0	9.6E-4
N-21				13.5	90	104	2.3E-2	7.7E+0	1.9E-3
N-22			降水系 [NO ₃ ⁻]1E-3M [Cl ⁻]0M [CO ₃ ²⁻]0M	10.0	90	22,060	4.9E+0	1.6E+3	3.9E-1
N-23				12.5	90	2,560	5.6E-1	1.9E+2	4.6E-2
N-24				13.5	90	11,560	2.5E+0	8.6E+2	2.1E-1
N-25	炭素鋼 表面積 1.2E-2m ²	Ar	海水系 [NO ₃ ⁻]1.0M [Cl ⁻]5.5E-1M [CO ₃ ²⁻]2E-3M	10.0	30	23	4.6E-3	4.7E+0	1.1E-3
N-26					90	38	7.8E-3	2.6E+0	6.3E-4
N-27					180	39	7.9E-3	1.3E+0	3.2E-4
N-28				12.5	30	21	4.4E-3	4.5E+0	1.1E-3
N-29					90	34	6.9E-3	2.3E+0	5.6E-4
N-30					180	33	6.7E-3	1.1E+0	2.7E-4
N-31			13.5	30	23	4.7E-3	4.7E+0	1.1E-3	
N-32				90	34	7.0E-3	2.4E+0	5.7E-4	
N-33				180	42	8.6E-3	1.5E+0	3.5E-4	

ND：検出下限（5ppm）以下

* 水素ガス発生量の単位換算式

$$\text{水素ガス量(mol)} = \text{水素ガス体積(ml)} / (2.24 \times 10^4)$$

** 水素ガス発生反応を以下のように仮定した。

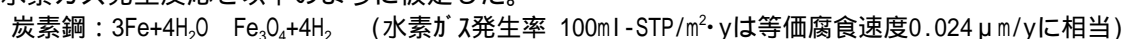


表3.1-5(2) 低酸素条件下の硝酸イオン共存模擬地下水溶液中における炭素鋼、ステンレス鋼及びジルカロイからの水素ガス発生率および等価腐食速度

	試験条件					水素ガス 濃度 (ppm)	水素ガス 発生量 (ml) [*]	水素ガス 発生率 (ml/m ² ・y)	水素ガス発生等 価腐食速度 ^{**} (μm/y)			
	供試材	雰囲気 ガス	溶液	pH	期間 (日)							
N-34	ジルカロイ 表面積 1.2E-2m ²	Ar	海水系 [NO ₃ ⁻]1M [Cl ⁻]5.5-1M [CO ₃ ²⁻]2E-3M	10.0	30	20	4.1E-3	4.2E+0	1.3E-3			
N-35					90	52	1.1E-2	3.6E+0	1.1E-3			
N-36					180	89	1.8E-2	3.1E+0	9.8E-4			
N-37				ステンレス鋼 表面積 1.2E-2m ²	Ar	海水系 [NO ₃ ⁻]1M [Cl ⁻]5.5E-1M [CO ₃ ²⁻]2E-3M	12.5	30	25	5.2E-3	5.3E+0	1.7E-3
N-38								90	37	7.5E-3	2.5E+0	8.1E-4
N-39								180	70	1.4E-2	2.4E+0	7.7E-4
N-40							13.5	30	22	4.6E-3	4.6E+0	1.5E-3
N-41								90	38	7.7E-3	2.6E+0	8.4E-4
N-42								180	83	1.7E-2	2.9E+0	9.2E-4
N-43							ステンレス鋼 表面積 1.2E-2m ²	Ar	海水系 [NO ₃ ⁻]1M [Cl ⁻]5.5E-1M [CO ₃ ²⁻]2E-3M	10.0	30	21
N-44	90	28	5.7E-3	1.9E+0	4.6E-4							
N-45	180	31	6.3E-3	1.1E+0	2.5E-4							
N-46	12.5	30	11	2.3E-3	2.3E+0	5.5E-4						
N-47		90	31	6.5E-3	2.2E+0	5.2E-4						
N-48		180	40	8.1E-3	1.4E+0	3.3E-4						
N-49	13.5	30	12	2.4E-3	2.5E+0	5.9E-4						
N-50		90	23	4.8E-3	1.6E+0	3.9E-4						
N-51		180	50	1.0E-2	1.7E+0	4.1E-4						
N-52	ブランク	Ar	降水系 [NO ₃ ⁻]1E-3M [Cl ⁻]0M [CO ₃ ²⁻]2E-3M	13.5	30	ND	ND	-	-			
N-53					90	ND	ND	-	-			
N-54					180	ND	ND	-	-			

ND : 検出下限 (5ppm) 以下

* 水素ガス発生量の単位換算式 水素ガス量(mol)= 水素ガス体積(ml)/(2.24 × 10⁴)

** 水素ガス発生反応を以下のように仮定した。

ジルカロイ : $Zr+2H_2O \rightarrow ZrO_2+2H_2$ (水素ガス発生率 100ml-STP /m²・y は、等価腐食速度0.032 μm/yに相当)ステンレス鋼 : $3Fe+4H_2O \rightarrow Fe_3O_4+4H_2$ (水素ガス発生率 100ml-STP/m²・yは等価腐食速度0.024 μm/yに相当)

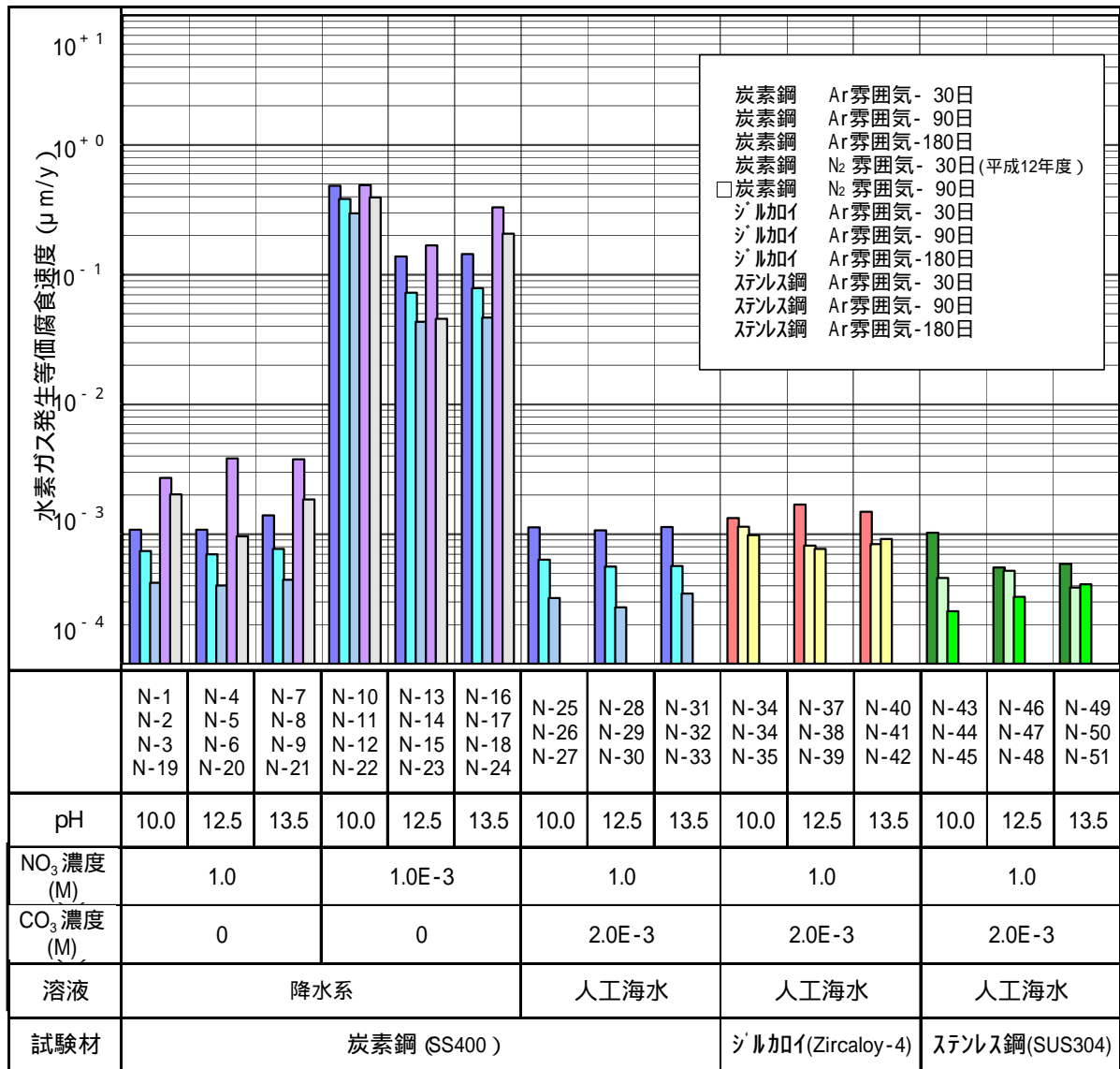
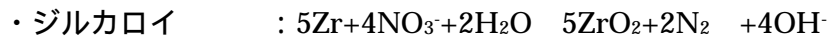
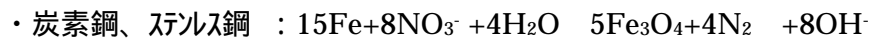


図3.1-8 低酸素条件下の硝酸イオン共存模擬地下水溶液中における炭素鋼、ステンレス鋼及びジルカロイからの水素ガス発生量の比較

(2) 窒素ガス発生量

硝酸イオン共存系模擬地下水溶液中における窒素ガス発生量測定結果を表3.1-6に示す。各試験材からの窒素ガス発生量から算出した等価腐食速度について要約すると次のようである。

なお、窒素ガス発生量から等価腐食速度への算出に際しては、各金属の低酸素条件下における腐食反応を以下の式を仮定して求めた。この場合、炭素鋼及びステンレス鋼の窒素ガス発生率100ml-STP/m²・y は、等価腐食速度0.12 μm/yに相当し、ジルカロイの窒素ガス発生率100ml-STP/m²・y は、等価腐食速度0.16 μm/yに相当する。



発生した窒素ガス濃度は、いずれの条件においても定量下限値（100ppm）以下であるが、一部ピークが検出された（表3.1-6は参考値としての分析結果を表記した。）

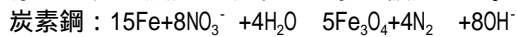
上記検出された窒素ガス濃度は、等価腐食速度に換算するとほぼ $1.0 \times 10^{-3} \mu\text{m/y}$ のオーダーにあり、水素ガス発生量や硝酸イオン還元量から算出した等価腐食速度よりも約1桁低いことから、仮に窒素ガスが発生していたとしても等価腐食速度算出上は考慮する必要はないと考えられる。

表3.1-6(1) 低酸素条件下の硝酸イオン共存模擬地下水溶液中における炭素鋼、ステンレス鋼及びジルカロイからの窒素ガス発生率および等価腐食速度

	試験条件					窒素ガス 濃度 (ppm)	窒素ガス 発生量 (ml)	窒素ガス 発生率 (ml/m ² ・y)	窒素ガス発生等 価腐食速度* (μm/y)
	供試材	雰囲気 ガス	溶液	pH	期間 (日)				
N-1	炭素鋼 表面積 1.2E-2m ²	Ar	降水系 [NO ₃ ⁻]1.0M [Cl ⁻]0M [CO ₃ ²⁻]0M	10.0	30	(34)	(7E-3)	(7E+0)	(8E-3)
N-2					90	(39)	(8E-3)	(3E+0)	(4E-3)
N-3					180	(32)	(7E-3)	(1E+0)	(1E-3)
N-4				12.5	30	(23)	(5E-3)	(5E+0)	(6E-3)
N-5					90	ND	ND	ND	ND
N-6					180	ND	ND	ND	ND
N-7				13.5	30	ND	ND	ND	ND
N-8					90	(18)	(4E-3)	(1E+0)	(1E-3)
N-9					180	ND	ND	ND	ND
N-10			降水系 [NO ₃ ⁻]1E-3M [Cl ⁻]0M [CO ₃ ²⁻]0M	10.0	30	ND	ND	ND	ND
N-11					90	ND	ND	ND	ND
N-12					180	ND	ND	ND	ND
N-13				12.5	30	ND	ND	ND	ND
N-14					90	ND	ND	ND	ND
N-15					180	ND	ND	ND	ND
N-16				13.5	30	ND	ND	ND	ND
N-17					90	ND	ND	ND	ND
N-18					180	ND	ND	ND	ND
N-19	炭素鋼 表面積 1.2E-2m ²	N ₂	降水系 [NO ₃ ⁻]1.0M [Cl ⁻]0M [CO ₃ ²⁻]0M	10.0	90	-	-	-	-
N-20				12.5	90	-	-	-	-
N-21				13.5	90	-	-	-	-
N-22			降水系 [NO ₃ ⁻]1E-3M [Cl ⁻]0M [CO ₃ ²⁻]0M	10.0	90	-	-	-	-
N-23				12.5	90	-	-	-	-
N-24				13.5	90	-	-	-	-
N-25	炭素鋼 表面積 1.2E-2m ²	Ar	海水系 [NO ₃ ⁻]1.0M [Cl ⁻]5.5E-1M [CO ₃ ²⁻]2E-3M	10.0	30	(48)	(1.0E-2)	(1E+1)	(1E-2)
N-26					90	ND	ND	ND	ND
N-27					180	ND	ND	ND	ND
N-28				12.5	30	(49)	(1.0E-2)	(1E+1)	(1E-2)
N-29					90	ND	ND	ND	ND
N-30					180	ND	ND	ND	ND
N-31				13.5	30	ND	ND	ND	ND
N-32					90	ND	ND	ND	ND
N-33					180	ND	ND	ND	ND

ND : 検出下限(20ppm)以下 定量下限100ppm

* 窒素ガス発生反応を以下のように仮定した。



(窒素ガス発生率 100ml-STP/m²・y は、等価腐食速度0.12 μm/yに相当)

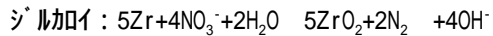
* * N-19 ~ N-24は、窒素雰囲気のため、窒素ガスの評価を行わなかった。

表3.1-6(2) 低酸素条件下の硝酸イオン共存模擬地下水溶液中における炭素鋼、ステンレス鋼及びジルカロイからの窒素ガス発生率および等価腐食速度

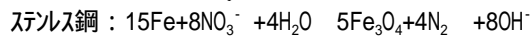
	試験条件					窒素ガス濃度 (ppm)	窒素ガス発生量 (ml)	窒素ガス発生率 (ml/m ² ・y)	窒素ガス発生等価腐食速度 (μm/y)			
	供試材	雰囲気ガス	溶液	pH	期間 (日)							
N-34	ジルカロイ 表面積 1.2E-2m ²	Ar	海水系 [NO ₃ ⁻]1.0M [Cl ⁻]5.5E-1M [CO ₃ ²⁻]2E-3M	10.0	30	(68)	(1.4E-2)	(1E+1)	(2E-2)			
N-35					90	ND	ND	ND	ND			
N-36					180	ND	ND	ND	ND			
N-37							12.5	30	ND	ND	ND	ND
N-38								90	ND	ND	ND	ND
N-39								180	ND	ND	ND	ND
N-40							13.5	30	ND	ND	ND	ND
N-41								90	(41)	(8E-3)	(3E+0)	(5E-3)
N-42								180	ND	ND	ND	ND
N-43				ステンレス鋼 表面積 1.2E-2m ²	Ar	海水系 [NO ₃ ⁻]1.0M [Cl ⁻]5.5E-1M [CO ₃ ²⁻]2E-3M	10.0	30	(49)	(1E-2)	(1E+1)	(1E-2)
N-44	90	ND	ND					ND	ND			
N-45	180	ND	ND					ND	ND			
N-46							12.5	30	ND	ND	ND	ND
N-47								90	ND	ND	ND	ND
N-48								180	ND	ND	ND	ND
N-49							13.5	30	ND	ND	ND	ND
N-50								90	ND	ND	ND	ND
N-51								180	ND	ND	ND	ND
N-52	プランク	Ar	降水系 [NO ₃ ⁻]0M [Cl ⁻]1E-3M [CO ₃ ²⁻]2E-3M				13.5	30	ND	ND	-	-
N-53				90	ND	ND		-	-			
N-54				180	ND	ND		-	-			

ND : 検出下限(20ppm)以下 定量下限100ppm

* 窒素ガス発生反応を以下のように仮定した。



(窒素ガス発生率 100ml-STP /m²・y は、等価腐食速度0.16 μm/yに相当)



(窒素ガス発生率 100ml-STP/m²・y は、等価腐食速度0.12 μm/yに相当)

(3) 試験材の外観観察

硝酸イオン共存系模擬地下水溶液中に30日及び90日間浸漬した後の試験材の外観状況について試験前と比較したものとビデオマイクロスコープを用いて拡大観察した結果を添付資料-5に示す。観察結果のうち代表的な外観観察写真および拡大写真を図3.1-9～14に示す。

(イ) 硝酸イオン濃度0M、 1.0×10^{-3} Mの溶液中における炭素鋼試験材の外観状況

pH10.0の溶液中における30日間浸漬試験後の試験材の外観は、金属光沢を呈しており、外観上顕著な変化を生じていないが、90日間以上浸漬した試験材の試験後の外観は、黒色の皮膜がまだらに生成しており、不均一な腐食が見られる。

pH12.5の溶液中における30、90および180日間浸漬試験後の試験材の外観は、金属光沢を呈しており、外観上顕著な変化を生じていない。

pH13.5の溶液条件の試験材は、表面にわずかに干渉色を呈しており、非常に薄い皮膜を生成していると考えられる。

(ロ) 硝酸イオン濃度1.0Mの溶液中における炭素鋼試験材の外観状況

pH10.0の溶液中における30、90および180日間浸漬試験後の試験材の外観は、黒っぽい皮膜が生成しており、pH12.5、13.5溶液中における30、90および180日間浸漬試験後の試験材の外観はいずれも干渉色を呈している。

腐食形態はいずれのpHにおいても試験材表面の全面が均一な腐食状態にある。

(ハ) 硝酸イオン濃度1.0Mの溶液中におけるジルカロイ試験材の外観状況

pH10.0、12.5および13.5の溶液中における30、90および180日間浸漬試験後の試験材の外観はいずれも金属光沢を呈しており、外観上顕著な変化を生じていない。

(ニ) 硝酸イオン濃度1.0Mの溶液中におけるステンレス鋼試験材の外観状況

pH10.0、12.5溶液中における30、90および180日間浸漬試験後の試験材の外観はいずれも金属光沢を呈しており、外観上顕著な変化を生じていない。

pH13.5の溶液条件の試験材は、表面に干渉色を呈しており、非常に薄い皮膜が生成している。

	試験前	試験後
N-12 pH10.0 $[\text{NO}_3^-]$ 1.0E-3M 180日		
N-15 pH12.5 $[\text{NO}_3^-]$ 1.0E-3M 180日		
N-3 pH10.0 $[\text{NO}_3^-]$ 1.0M 180日		
N-6 pH12.5 $[\text{NO}_3^-]$ 1.0M 180日		

図3.1-9 試験前後の各試験材の外観状況-1

- ・試験材 : 炭素鋼(SS400)
- ・溶液組成 : 降水系(イオン交換水)
- ・雰囲気ガス : Ar

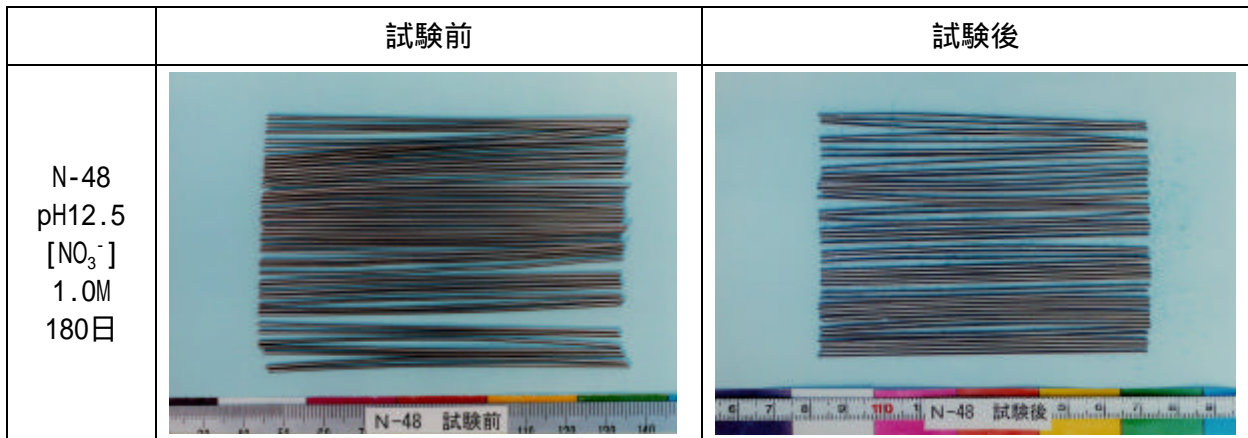


図3.1-10 試験前後の各試験材の外観状況-2

- ・試験材 : ステンレス鋼 (SUS304)
- ・溶液組成 : 人工海水
- ・雰囲気ガス : Ar

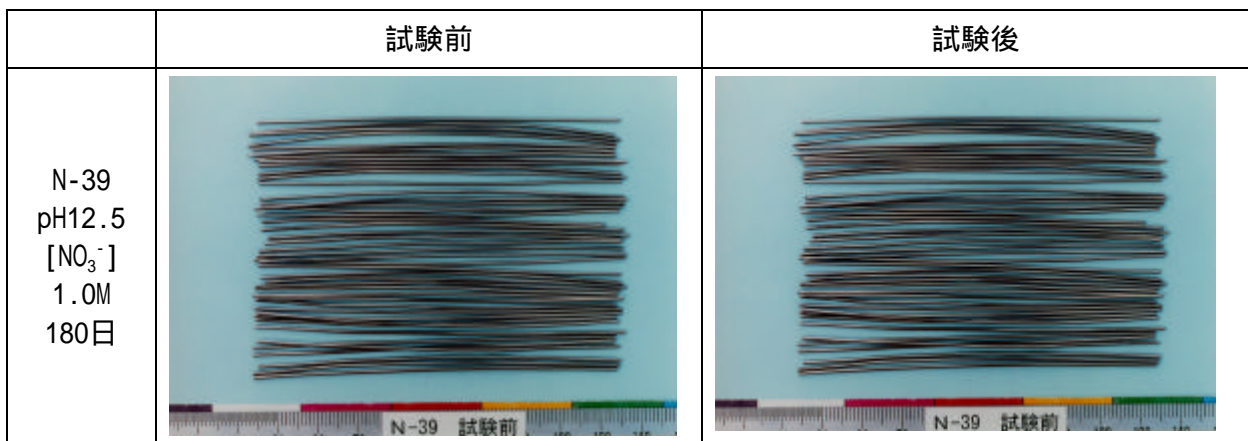


図3.1-11 試験前後の各試験材の外観状況-3

- ・供試材料 : ジルカロイ (Zry-4)
- ・溶液組成 : 人工海水
- ・雰囲気ガス : Ar

	試験前	試験後
N-12 pH10.0 [NO ₃ ⁻] 1.0E-3M 180日		
N-15 pH12.5 [NO ₃ ⁻] 1.0E-3M 180日		
N-3 pH10.0 [NO ₃ ⁻] 1.0M 180日		
N-6 pH12.5 [NO ₃ ⁻] 1.0M 180日		

図3.1-12 試験前後の各試験材の表面拡大観察-1

- ・試験材 : 炭素鋼(SS400)
- ・溶液組成 : 降水系(イオン交換水)
- ・雰囲気ガス : Ar

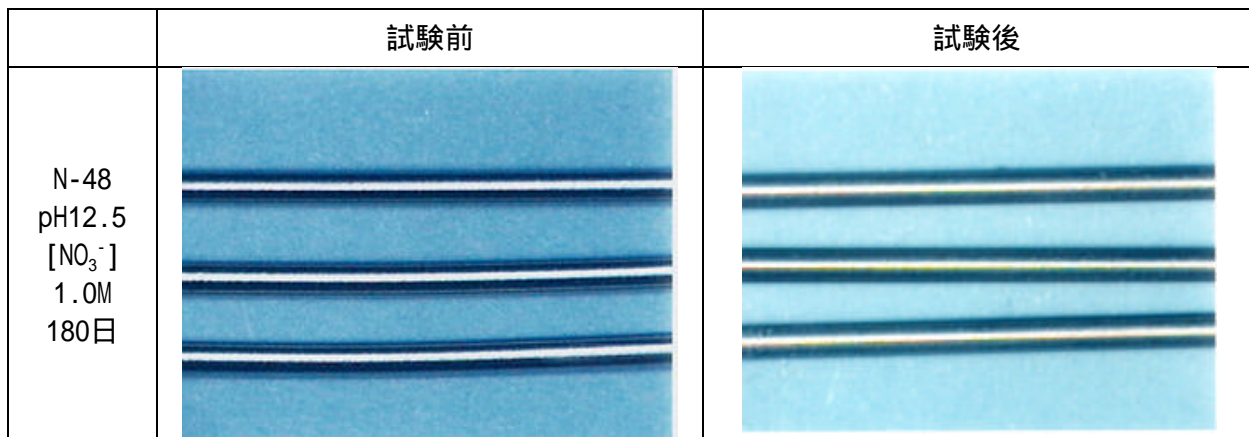


図3.1-13 試験前後の各試験材の表面拡大観察-2

- ・試験材 : ステンレス鋼 (SUS304)
- ・溶液組成 : 人工海水
- ・雰囲気ガス : Ar

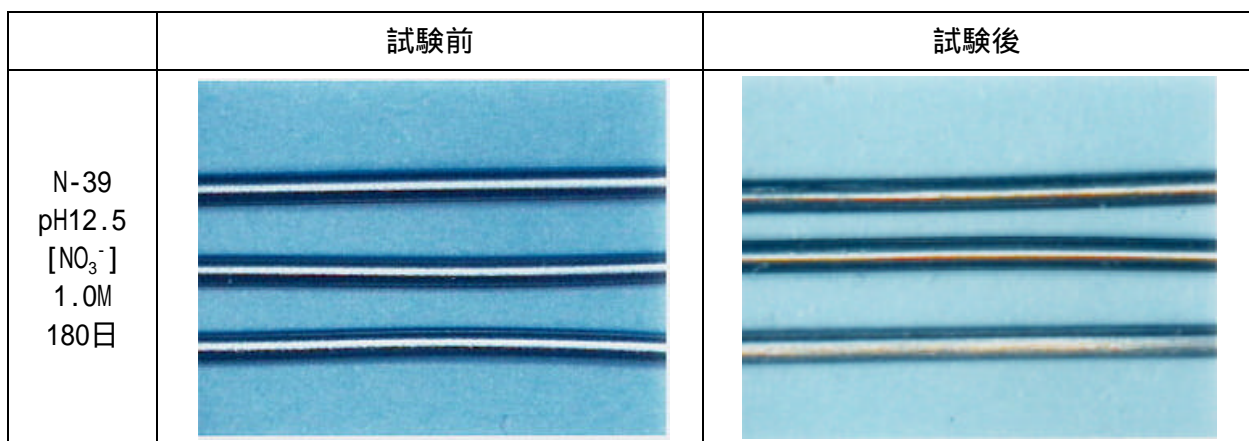


図3.1-14 試験前後の各試験材の表面拡大観察-3

- ・試験材 : ジルカロイ (Zry-4)
- ・溶液組成 : 人工海水
- ・雰囲気ガス : Ar

(4) 試験材の重量変化

硝酸イオン共存系模擬地下水溶液中に30、90および180日間浸漬した後の試験材の重量変化を表3.1-7に示す。炭素鋼について重量変化より算出した平均腐食速度について比較した結果を図3.1-15に示す。これらの結果を要約して以下に述べる。

(a) 炭素鋼

(i) 降水系溶液

重量減から算出した炭素鋼の平均腐食速度(試験期間90日)を整理すると以下のようなになる。

平均腐食速度 (炭素鋼)			単位(μm/y)		
溶液系	[NO ₃ ⁻] (M)	雰囲気 ガス	pH		
			10.0	12.5	13.5
降水系	1.0E-3	Ar	1.4E-0	2.6E-1	3.8E-1
		N ₂	8.9E-1	1.1E-1	3.3E-1
	1.0	Ar	4.1E-1	3.0E-1	4.3E-1
		N ₂	4.2E-1	1.1E-1	3.3E-1

pH10.0では、硝酸イオン濃度が高い方が平均腐食速度はわずかに小さくなる傾向にあるが、pH12.5と13.5では硝酸イオン濃度による影響は顕著には認められない。

硝酸イオン濃度1.0Mにおける炭素鋼の平均腐食速度は、溶液のpHの影響は少ない。

硝酸イオン濃度 1.0×10^{-3} Mにおける平均腐食速度は、溶液のpHの影響が認められ、その序列はpH10.0 > pH13.5 > pH12.5の順である。

180日までの炭素鋼の平均腐食速度は、いずれの条件においても経時的に低下傾向にある。

(ii) 海水系溶液

重量減から算出した炭素鋼の平均腐食速度(試験期間90日)を整理すると以下のようなになる。

平均腐食速度（炭素鋼）

単位($\mu\text{m}/\text{y}$)

溶液系	[NO ₃ ⁻] (M)	雰囲気 ガス	pH		
			10.0	12.5	13.5
海水系	1.0E-3	Ar	-	-	-
	1.0	Ar	1.5E-1	3.7E-1	4.9E-1

海水系の硝酸イオン濃度1.0Mの溶液中における炭素鋼の平均腐食速度は、溶液のpHに応じて増加傾向が認められる。

海水系(硝酸イオン濃度1.0M)の溶液中における炭素鋼の平均腐食速度は、降水系(硝酸イオン濃度1.0M)の溶液と比較して顕著な差が認められない。

なお、脱スケール後の重量測定において、脱スケール時にメタルロスを生じるため、重量測定による腐食速度は、過大に評価されている可能性がある。そこで、脱スケール時の重量ロス量について検討を行い、その結果を添付資料-6に示した。これらの検討結果より、脱スケールのメタルロス量は、炭素鋼試験材の腐食深さとして約 $2.2 \times 10^{-2} \mu\text{m}/\text{y}$ であることが推測されている。この腐食厚さを腐食速度に換算すると試験期間30日で $0.24 \mu\text{m}/\text{y}$ 、試験期間90日では $1.0 \times 10^{-1} \mu\text{m}/\text{y}$ 、180日試験では $4.0 \times 10^{-2} \mu\text{m}/\text{y}$ に相当する分がそれぞれ多く見積もられていることが考えられる。

(b) ステンレス鋼、ジルカロイ

ステンレス鋼とジルカロイでは、多くの試験条件で重量増加が認められた。これはステンレス鋼とジルカロイの酸化皮膜が炭素鋼のものよりも難溶性のため母材から剥離し難く、脱スケールしなかったことによるものと考えられる。腐食量が多い場合には皮膜組成を仮定すれば重量増加により平均腐食速度を算出可能であるが、腐食量の小さい場合には沈殿皮膜等による重量誤差が大きく、平均腐食速度の算出は困難であると考えられる。したがって、本試験においてはステンレス鋼とジルカロイへの重量増加による腐食量の評価は実施しなかった。

表3.1-7(1) 低酸素条件下の硝酸イオン共存模擬地下水溶液中における炭素鋼、ステンレス鋼及びジルカロイの重量測定および平均腐食速度算出結果

	試験条件				試験材重量 (g)				平均腐食速度* ($\mu\text{m}/\text{y}$)		
	試験材	雰囲気ガス	溶液	pH	期間(日)	試験前(a)	試験後(b)	脱錆後(c)		重量減(a)-(c)	
N-1	炭素鋼 表面積 1.2E-2m ²	Ar	降水系 [NO ₃ ⁻]1.0M [Cl ⁻]0M [CO ₃ ²⁻]0M	10.0	30	22.8934	22.8939	22.8906	0.0028	3.6E-1	
N-2					90	22.9011	22.9007	22.8915	0.0096	4.1E-1	
N-3					180	22.9078	22.9086	22.9016	0.0062	1.3E-1	
N-4				12.5	30	22.9283	22.9287	22.9256	0.0027	3.5E-1	
N-5					90	22.9180	22.9183	22.9110	0.0070	3.0E-1	
N-6					180	22.9167	22.9186	22.9121	0.0046	9.9E-2	
N-7				13.5	30	22.9037	22.9217	22.9006	0.0031	4.0E-1	
N-8					90	22.8509	22.9500	22.8408	0.0101	4.3E-1	
N-9					180	22.9402	23.0382	22.9226	0.0176	3.8E-1	
N-10			降水系 [NO ₃ ⁻]1E-3M [Cl ⁻]0M [CO ₃ ²⁻]0M	Ar	10.0	30	22.8774	22.8894	22.8619	0.0155	2.0E+0
N-11						90	22.9139	22.9430	22.8819	0.0320	1.4E+0
N-12						180	22.8762	23.9079	22.8330	0.0432	9.3E-1
N-13					12.5	30	22.9368	22.9427	22.9312	0.0056	7.2E-1
N-14						90	22.9576	22.9653	22.9515	0.0061	2.6E-1
N-15						180	22.9011	22.9153	22.8862	0.0149	3.2E-1
N-16					13.5	30	22.9101	22.9217	22.9040	0.0061	7.9E-1
N-17						90	22.9369	22.9630	22.9280	0.0089	3.8E-1
N-18						180	22.8490	22.9048	22.8331	0.0159	3.4E-1
N-19	炭素鋼 表面積 1.2E-2m ²	N ₂	降水系 [NO ₃ ⁻]1.0M [Cl ⁻]0M [CO ₃ ²⁻]0M	10.0	90	23.2328	23.2324	23.2230	0.0098	4.2E-1	
N-20				12.5	90	23.1877	23.1881	23.1851	0.0026	1.1E-1	
N-21				13.5	90	23.2234	23.2290	23.2158	0.0076	3.3E-1	
N-22			降水系 [NO ₃ ⁻]1E-3M [Cl ⁻]0M [CO ₃ ²⁻]0M	10.0	90	23.1942	23.2125	23.1734	0.0208	8.9E-1	
N-23				12.5	90	23.1815	23.1951	23.1747	0.0068	2.9E-1	
N-24				13.5	90	23.2263	23.2309	23.2152	0.0111	4.8E-1	
N-25	炭素鋼 表面積 1.2E-2m ²	Ar	海水系 [NO ₃ ⁻]1.0M [Cl ⁻]5.5E-1M [CO ₃ ²⁻]2E-3M	10.0	30	22.9281	22.9313	22.9246	0.0035	4.5E-1	
N-26					90	22.9715	22.9926	22.9679	0.0036	1.5E-1	
N-27					180	22.8767	22.9075	22.8719	0.0048	1.0E-1	
N-28				12.5	30	22.9567	22.9636	22.9533	0.0034	4.4E-1	
N-29					90	22.9332	22.9483	22.9245	0.0087	3.7E-1	
N-30					180	22.9422	22.9717	22.9362	0.0060	1.3E-1	
N-31			13.5	30	22.8919	22.9433	22.8881	0.0038	4.9E-1		
N-32				90	22.9213	22.9906	22.9100	0.0113	4.9E-1		
N-33				180	22.8994	23.0263	22.8874	0.0120	2.6E-1		

* 炭素鋼の重量減から平均腐食速度への換算式

$$\text{平均腐食速度}(\mu\text{m}/\text{y}) = \{ \text{重量減}(\text{g}) / (1.2 \times 10^{-2} \times 7.86) \} \times (365(\text{日}) / \text{試験期間}(\text{日}))$$

表3.1-7(2) 低酸素条件下の硝酸イオン共存模擬地下水溶液中における炭素鋼、ステンレス鋼及びジルカロイの重量測定および平均腐食速度算出結果

	試験条件					試験材重量 (g)				平均腐食速度 ($\mu\text{m}/\text{y}$)	
	試験材	雰囲気ガス	溶液	pH	期間(日)	試験前(a)	試験後(b)	脱錆後(c)	重量減(a)-(c)		
N-34	ジルカロイ 表面積 1.2E-2m ²	Ar	海水系 [NO ₃ ⁻]1.0M [Cl ⁻]5.5E-1M [CO ₃ ²⁻]2E-3M	10.0	30	19.6187	19.6207	19.6186	0.0001	1.3E-2	
N-35					90	19.6187	19.6030	19.6185	0.0002	8.6E-3	
N-36					180	19.6554	19.6847	19.6551	0.0003	6.4E-3	
N-37				12.5	30	19.6719	19.6744	19.6717	0.0002	2.6E-2	
N-38					90	19.6165	19.6258	19.6171	-0.0006	(重量増)	
N-39					180	19.5540	19.5586	19.5537	0.0003	6.4E-3	
N-40					13.5	30	19.5654	19.5757	19.5651	0.0003	3.9E-2
N-41						90	19.6552	19.7695	19.6556	-0.0004	(重量増)
N-42						180	19.6630	19.7937	19.6646	-0.0016	(重量増)
N-43						ステンレス鋼 表面積 1.2E-2m ²	Ar	海水系 [NO ₃ ⁻]1.0M [Cl ⁻]5.5E-1M [CO ₃ ²⁻]2E-3M	10.0	30	25.3391
N-44	90	25.3129	25.3211	25.3147	-0.0018					(重量増)	
N-45	180	25.3050	25.3183	25.3049	0.0001					2.1E-3	
N-46	12.5	30	25.3196	25.3231	25.3199				-0.0003	(重量増)	
N-47		90	25.2961	25.3054	25.2974				-0.0013	(重量増)	
N-48		180	25.3368	25.3459	25.3366				0.0002	4.3E-3	
N-49		13.5	30	25.3296	25.3396				25.3301	-0.0005	(重量増)
N-50			90	25.3141	25.4016				25.3365	-0.0224	(重量増)
N-51			180	25.3400	25.4750				25.3542	-0.0142	(重量増)

重量減の - は重量増

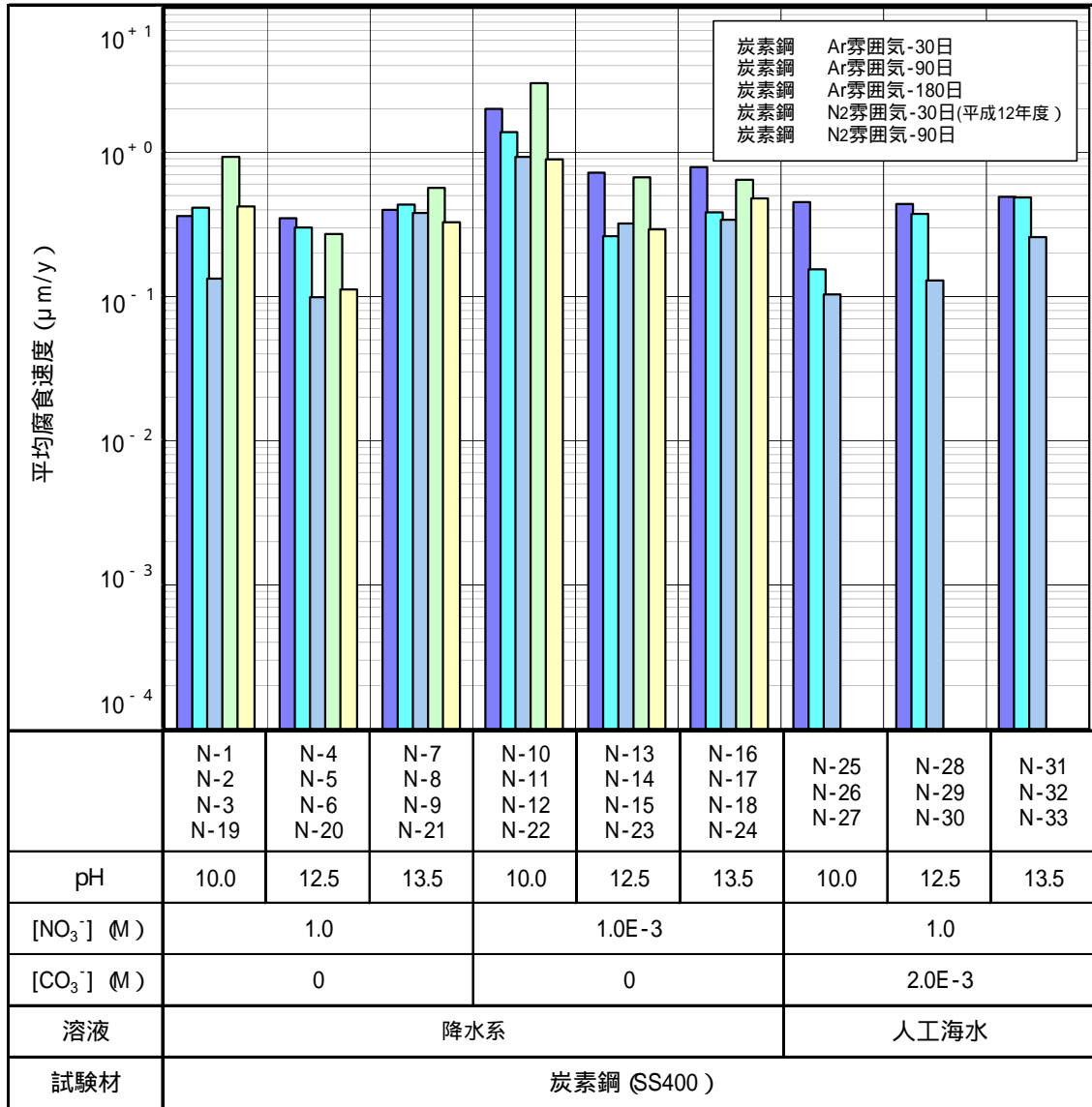


図3.1-15 硝酸イオン共存模擬地下水溶液中における重量変化から算出した炭素鋼、ステンレス鋼及びジルカロイの平均腐食速度の比較

(5) 溶液のpHおよび溶存金属分析

(イ) 試験溶液のpH

各試験条件下における浸漬試験後の溶液のpHを表3.1-8に示す。試験前後における溶液のpH変化はいずれの条件においても0.5以内であり、試験期間中ほぼ一定のpHが保たれていたことが分かる。

(ロ) 試験溶液中の溶存金属分析

各試験条件下における浸漬試験後の溶液中の金属成分分析結果を表3.1-9に示す。試験結果の概要を以下に示す。

1. 炭素鋼

炭素鋼における溶存金属濃度は、 $\text{pH}10.0 > \text{pH}13.5 > \text{pH}12.5$ の順に多いことが分かる。

炭素鋼における溶存金属濃度は、硝酸イオン濃度に依存しており、同じpH条件で比較するとその序列は、 $0\text{M} > 1.0 \times 10^{-3}\text{M} > 1.0\text{M}$ の順である。

炭素鋼における溶存金属濃度の序列は、水素ガス発生量から算出した腐食速度の序列と一致している。

2. ステンレス鋼、ジルカロイ

ジルカロイおよびステンレス鋼において、溶存金属(ZrおよびFe)はほとんど検出されておらず、試験材表面に皮膜として析出しているものと考えられる。

表3.1-8(1) 低酸素条件下における炭素鋼、ステンレス鋼及びジルカロイの
アンブル試験前後の硝酸イオン共存模擬地下水溶液のpH変化

	試験条件				pH			
	試験材	雰囲気 ガス	溶液	pH	期間 (日)	試験前 (a)	試験後 (b)	pH 変化 (b)-(a)
N-1	炭素鋼 表面積 1.2E-2m ²	Ar	降水系 [NO ₃ ⁻]1.0M [Cl ⁻]0M [CO ₃ ²⁻]0M	10.0	30	10.0	9.6	-0.4
N-2					90	10.0	9.7	-0.3
N-3					180	10.0	9.6	-0.4
N-4				12.5	30	12.5	12.1	-0.4
N-5					90	12.5	12.1	-0.4
N-6					180	12.5	12.0	-0.5
N-7				13.5	30	13.5	13.6	0.1
N-8					90	13.5	13.3	-0.2
N-9					180	13.5	13.3	-0.2
N-10			降水系 [NO ₃ ⁻]1E-3M [Cl ⁻]0M [CO ₃ ²⁻]0M	10.0	30	10.0	9.7	-0.3
N-11					90	10.0	9.6	-0.4
N-12					180	10.0	9.6	-0.4
N-13				12.5	30	12.5	12.5	0.0
N-14					90	12.5	12.3	-0.2
N-15					180	12.5	12.2	-0.3
N-16				13.5	30	13.5	13.5	0.0
N-17					90	13.5	13.3	-0.2
N-18					180	13.5	13.3	-0.2
N-19	炭素鋼 表面積 1.2E-2m ²	N ₂	降水系 [NO ₃ ⁻]1.0M [Cl ⁻]0M [CO ₃ ²⁻]0M	10.0	90	10.0	9.6	-0.4
N-20				12.5	90	12.5	12.0	-0.5
N-21				13.5	90	13.5	13.2	-0.3
N-22			降水系 [NO ₃ ⁻]1E-3M [Cl ⁻]0M [CO ₃ ²⁻]0M	10.0	90	10.0	9.5	-0.5
N-23				12.5	90	12.5	12.2	-0.3
N-24				13.5	90	13.5	13.3	-0.2
N-25	炭素鋼 表面積 1.2E-2m ²	Ar	海水系 [NO ₃ ⁻]1.0M [Cl ⁻]5.5E-1M [CO ₃ ²⁻]2E-3M	10.0	30	10.0	9.5	-0.5
N-26					90	10.0	9.6	-0.4
N-27					180	10.0	9.5	-0.5
N-28				12.5	30	12.5	12.2	-0.3
N-29					90	12.5	12.1	-0.4
N-30					180	12.5	12.2	-0.3
N-31			13.5	30	13.5	13.4	-0.1	
N-32				90	13.5	13.3	-0.2	
N-33				180	13.5	13.2	-1.3	

表3.1-8(2) 低酸素条件下における炭素鋼、ステンレス鋼及びジルカロイの
 アンプル試験前後の硝酸イオン共存模擬地下水溶液のpH変化

	試験条件					pH					
	試験材	雰囲気 ガス	溶液	pH	期間 (日)	試験前 (a)	試験後 (b)	pH 変化 (b)-(a)			
N-34	ジルカロイ 表面積 1.2E-2m ²	Ar	海水系 [NO ₃ ⁻]1.0M [Cl ⁻]5.5E-1M [CO ₃ ²⁻]2E-3M	10.0	30	10.0	9.7	-0.3			
N-35					90	10.0	9.5	-0.5			
N-36					180	10.0	9.6	-0.4			
N-37							12.5	30	12.5	12.4	-0.1
N-38								90	12.5	12.2	-0.3
N-39								180	12.5	12.1	-0.4
N-40							13.5	30	13.5	13.5	0.0
N-41								90	13.5	13.4	-0.1
N-42								180	13.5	13.3	-0.2
N-43	ステンレス鋼 表面積 1.2E-2m ²	Ar	海水系 [NO ₃ ⁻]1.0M [Cl ⁻]5.5E-3M [CO ₃ ²⁻]2E-3M	10.0	30	10.0	9.6	-0.4			
N-44					90	10.0	9.5	-0.5			
N-45					180	10.0	9.7	-0.3			
N-46							12.5	30	12.5	12.3	-0.2
N-47								90	12.5	12.2	-0.3
N-48								180	12.5	12.2	-0.3
N-49							13.5	30	13.5	13.5	0.0
N-50								90	13.5	13.3	-0.2
N-51								180	13.5	13.3	-0.2
N-52	ブランク	Ar	降水系 [NO ₃ ⁻]1E-3M [Cl ⁻]0M [CO ₃ ²⁻]2E-3M	13.5	30	13.5	13.4	-0.1			
N-53					90	13.5	13.5	0.0			
N-54					180	13.5	13.3	-0.2			

表3.1-9(1) 低酸素条件下における炭素鋼、ステンレス鋼及びジルカロイ
 アンブル試験後の硝酸イオン共存模擬地下水溶液中の溶存金属濃度

	試験条件					溶存金属濃度 (mg/dm ³)	
	試験材	雰囲気 ガス	溶液	pH	期間 (日)	Fe	Zr
N-1	炭素鋼 表面積 1.2E-2m ²	Ar	降水系 [NO ₃ ⁻]1.0M [Cl ⁻]0M [CO ₃ ²⁻]0M	10.0	30	1.8	-
N-2					90	3.0	-
N-3					180	3.6	-
N-4				12.5	30	0.8	-
N-5					90	1.2	-
N-6					180	1.5	-
N-7				13.5	30	0.9	-
N-8					90	1.4	-
N-9					180	1.7	-
N-10			降水系 [NO ₃ ⁻]1E-3M [Cl ⁻]0M [CO ₃ ²⁻]0M	10.0	30	39.0	-
N-11					90	47.0	-
N-12					180	55.0	-
N-13				12.5	30	1.5	-
N-14					90	2.2	-
N-15					180	2.8	-
N-16				13.5	30	1.3	-
N-17					90	2.7	-
N-18					180	3.2	-
N-19	炭素鋼 表面積 1.2E-2m ²	N ₂	降水系 [NO ₃ ⁻]1.0M [Cl ⁻]0M [CO ₃ ²⁻]0M	10.0	90	3.5	-
N-20				12.5	90	0.3	-
N-21				13.5	90	0.9	-
N-22			降水系 [NO ₃ ⁻]1E-3M [Cl ⁻]0M [CO ₃ ²⁻]0M	10.0	90	51.0	-
N-23				12.5	90	1.1	-
N-24				13.5	90	2.0	-
N-25	炭素鋼 表面積 1.2E-2m ²	Ar	海水系 [NO ₃ ⁻]1.0M [Cl ⁻]5E-1M [CO ₃ ²⁻]2E-3M	10.0	30	2.4	-
N-26					90	3.6	-
N-27					180	3.8	-
N-28				12.5	30	0.8	-
N-29					90	1.3	-
N-30					180	1.5	-
N-31			13.5	30	1.2	-	
N-32				90	1.7	-	
N-33				180	1.9	-	

溶液量 : 5.0 × 10⁻²dm³ / アンブル

表3.1-9(2) 低酸素条件下における炭素鋼、ステンレス鋼及びジルカロイ
 アンプル試験後の硝酸イオン共存模擬地下水溶液中の溶存金属濃度

	試験条件				溶存金属濃度 (mg/dm ³)					
	試験材	雰囲気 ガス	溶液	pH	期間 (日)	Fe	Zr			
N-34	ジルカロイ 表面積 1.2E-2m ²	Ar	海水系 [NO ₃ ⁻]1.0M [Cl ⁻]5.5E-1M [CO ₃ ²⁻]2E-3M	10.0	30	-	<0.1			
N-35					90	-	<0.1			
N-36					180	-	0.1			
N-37							12.5	30	-	<0.1
N-38								90	-	<0.1
N-39							180	-	<0.1	
N-40							13.5	30	-	<0.1
N-41								90	-	0.1
N-42								180	-	0.2
N-43							ステンレス鋼 表面積 1.2E-2m ²	Ar	海水系 [NO ₃ ⁻]1.0M [Cl ⁻]5.5E-1M [CO ₃ ²⁻]2E-3M	10.0
N-44	90	<0.1	-							
N-45	180	0.1	-							
N-46				12.5	30	<0.1				-
N-47					90	<0.1				-
N-48					180	0.10				-
N-49				13.5	30	<0.1				-
N-50					90	0.1				-
N-51					180	0.2				-
N-52	ブランク	Ar	降水系 [NO ₃ ⁻]1E-3M [Cl ⁻]0M [CO ₃ ²⁻]2E-3M	13.5	30	<0.1	<0.1			
N-53					90	<0.1	<0.1			
N-54					180	<0.1	<0.1			

溶液量 : 5.0 × 10⁻²dm³ / アンプル

(6) 硝酸イオン起源物質濃度の測定

30日、90日および180日間浸漬試験後の硝酸イオン起源物質濃度測定結果を表

3.1-10に示す。試験結果の概要を以下に示す。

(a) アンモニア生成量

炭素鋼を浸漬した溶液中のアンモニア濃度は、硝酸イオン濃度1.0Mでは、試験期間30日ではpH12.5と13.5は同等であり、pH10.0がその約3倍の濃度で最も高いが、試験期間180日ではpHによる差異は小さくなる傾向にある。

硝酸イオン濃度約 1.0×10^{-3} Mの場合も試験期間30日では硝酸イオン濃度1.0Mと同様の傾向を示すが、試験期間180日後もpH10.0ではpH12.5と13.5と比較して約2.5倍の濃度を維持している。

雰囲気ガスが窒素ガスの場合、アンモニア濃度はpH10.0>12.5 13.5の順序になっており、この傾向はアルゴンガスの場合と同様である。

ステンレス鋼試験材を浸漬した溶液中のアンモニア濃度は、約 $4 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4}$ Mの範囲にあり、経時的に増加傾向がみられるが、溶液のpHの影響は少ない。

ジルカロイ試験材を浸漬した溶液中のアンモニア濃度は、約 $3 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4}$ Mの範囲にあり、経時的に増加傾向がみられるが、溶液のpHの影響は少ない。

(b) 亜硝酸イオン生成量

炭素鋼試験材を浸漬した溶液中の亜硝酸イオン濃度は、ほぼ $1 \times 10^{-4} \sim 7 \times 10^{-4}$ Mの範囲にある。

ステンレス鋼およびジルカロイ試験材を浸漬した溶液中の亜硝酸イオン濃度は、いずれも検出下限以下である。

表3.1-10(1) 低酸素条件下の硝酸イオン共存模擬地下水溶液中における
 アンプル試験後の硝酸塩起源物質濃度の分析結果

	試験条件					[NH ₃] (M)	[NO ₂ ⁻] (M)	[NO ₃ ⁻] (M)
	試験材	雰囲気 ガス	溶液	pH	期間 (日)			
N-1	炭素鋼 表面積 1.2E-2m ²	Ar	降水系 [NO ₃ ⁻]1.0M [Cl ⁻]0M [CO ₃ ²⁻]0M	10.0	30	1.8E-4	7.0E-4	1.0E+0
N-2					90	4.1E-4	5.2E-4	1.0E+0
N-3					180	4.4E-4	3.3E-4	1.0E+0
N-4				12.5	30	7.9E-5	3.0E-4	1.0E+0
N-5					90	2.7E-4	2.2E-4	1.0E+0
N-6					180	3.6E-4	1.5E-4	1.0E+0
N-7				13.5	30	5.9E-5	2.0E-4	1.0E+0
N-8					90	2.9E-4	2.2E-4	1.0E+0
N-9					180	3.6E-4	1.3E-4	1.0E+0
N-10			降水系 [NO ₃ ⁻]1E-3M [Cl ⁻]0M [CO ₃ ²⁻]0M	10.0	30	1.3E-4	2.6E-4	5.5E-4
N-11					90	4.3E-4	1.3E-4	3.2E-4
N-12					180	7.9E-4	<1E-4	1.1E-4
N-13				12.5	30	5.7E-5	2.0E-4	6.9E-4
N-14					90	1.6E-4	1.1E-4	5.6E-4
N-15					180	2.6E-4	1.1E-4	4.8E-4
N-16				13.5	30	4.9E-5	1.7E-4	8.1E-4
N-17					90	2.1E-4	1.1E-4	5.2E-4
N-18					180	3.0E-4	<1E-4	4.0E-4
N-19	炭素鋼 表面積 1.2E-2m ²	N ₂	降水系 [NO ₃ ⁻]1.0M [Cl ⁻]0M [CO ₃ ²⁻]0M	10.0	90	3.0E-4	3.3E-4	9.8E-1
N-20				12.5	90	7.1E-5	2.0E-4	9.8E-1
N-21				13.5	90	1.0E-4	4.3E-4	9.8E-1
N-22			降水系 [NO ₃ ⁻]1E-3M [Cl ⁻]0M [CO ₃ ²⁻]0M	10.0	90	6.9E-4	1.3E-4	1.7E-4
N-23				12.5	90	1.5E-4	1.7E-4	6.7E-4
N-24				13.5	90	1.3E-4	6.5E-4	4.4E-4
N-25	炭素鋼 表面積 1.2E-2m ²	Ar	海水系 [NO ₃ ⁻]1.0M [Cl ⁻]5.5E-1M [CO ₃ ²⁻]2E-3M	10.0	30	8.6E-5	5.2E-4	1.0E+0
N-26					90	1.1E-4	3.0E-4	1.0E+0
N-27					180	1.7E-4	1.7E-4	1.0E+0
N-28				12.5	30	9.3E-5	3.5E-4	1.0E+0
N-29					90	1.9E-4	2.2E-4	1.0E+0
N-30					180	1.8E-4	1.3E-4	1.0E+0
N-31				13.5	30	3.4E-5	3.0E-4	1.0E+0
N-32					90	7.9E-5	2.2E-4	1.0E+0
N-33					180	2.0E-4	1.7E-4	1.0E+0

溶液量 : 5.0 × 10⁻²dm³ / アンプル

表3.1-10(2) 低酸素条件下の硝酸イオン共存模擬地下水溶液中における
アンプル試験後の硝酸塩起源物質濃度の分析結果

	試験条件					[NH ₃] (M)	[NO ₂ ⁻] (M)	[NO ₃ ⁻] (M)			
	試験材	雰囲気 ガス	溶液	pH	期間 (日)						
N-34	ジルコイ 表面積 1.2E-2m ²	Ar	海水系 [NO ₃ ⁻]1.0M [Cl ⁻]5.5E-1M [CO ₃ ²⁻]2E-3M	10.0	30	3.1E-5	<2E-4	.0E+0			
N-35					90	9.3E-5	<2E-4	1.0E+0			
N-36					180	1.1E-4	<2E-4	1.0E+0			
N-37				ステンレス鋼 表面積 1.2E-2m ²	Ar	海水系 [NO ₃ ⁻]1.0M [Cl ⁻]5.5E-1M [CO ₃ ²⁻]2E-3M	12.5	30	3.6E-5	<2E-4	1.0E+0
N-38								90	1.1E-4	<2E-4	1.0E+0
N-39								180	1.1E-4	<2E-4	1.0E+0
N-40							13.5	30	3.6E-5	<2E-4	1.0E+0
N-41								90	1.1E-4	<2E-4	1.0E+0
N-42								180	1.5E-4	<2E-4	1.0E+0
N-43								ステンレス鋼 表面積 1.2E-2m ²	Ar	海水系 [NO ₃ ⁻]1.0M [Cl ⁻]5.5E-1M [CO ₃ ²⁻]2E-3M	10.0
N-44	90	1.0E-4	<2E-4				1.0E+0				
N-45	180	2.0E-4	<2E-4				1.0E+0				
N-46	12.5	30	3.9E-5	<2E-4	1.0E+0						
N-47		90	8.6E-5	<2E-4	1.0E+0						
N-48		180	1.2E-4	<2E-4	1.0E+0						
N-49		13.5	30	3.6E-5	<2E-4	1.0E+0					
N-50			90	1.1E-4	<2E-4	1.0E+0					
N-51			180	1.4E-4	<2E-4	1.0E+0					
N-52	ブランク	Ar	降水系 [Cl ⁻]0M [NO ₃ ⁻]1E-3M [CO ₃ ²⁻]2E-3M	13.5	30	<1E-5	<2E-4				1.0E+0
N-53					90	<1E-5	<2E-4	1.0E+0			
N-54					180	<1E-5	<2E-4	1.0E+0			

溶液量 : 5.0 × 10⁻²dm³ / アンプル

(7) 表面皮膜解析

硝酸イオン濃度 $1.0 \times 10^{-3}\text{M}$ でpH12.5の溶液条件で90日間浸漬試験した試験材は、試験後の試験材表面に黒色皮膜生成が認められたため、X線回折を用いて表面の皮膜解析を実施した。その結果を図3.1-16に示す。検出されたピークは、母材のFeのみであり、皮膜のピークは検出されなかった。皮膜厚さが薄いため検出出来なかったものと考えられる。

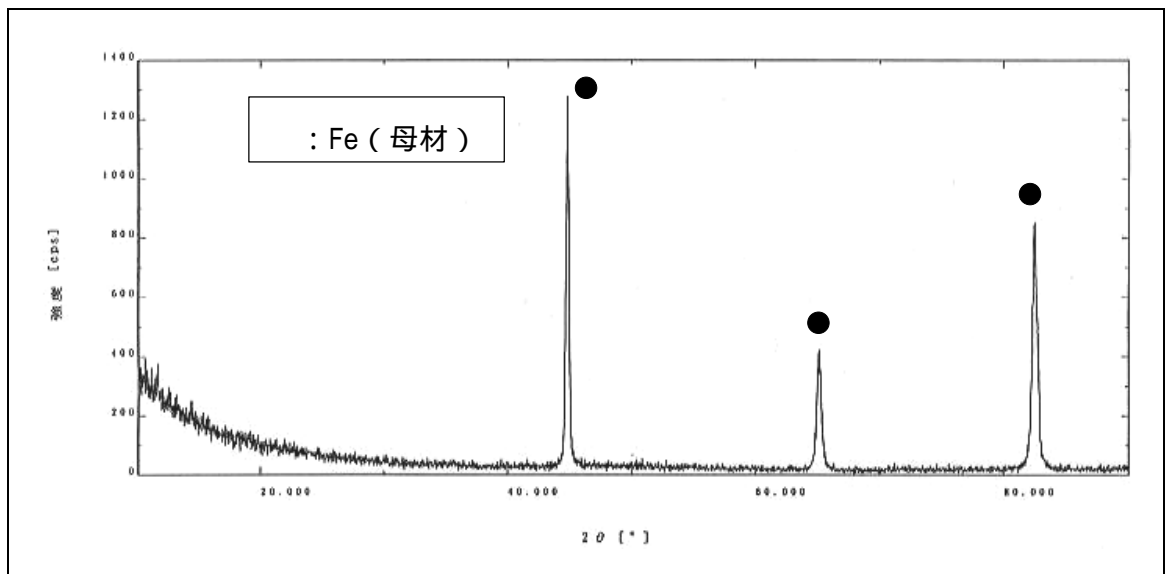


図3.1-16 90日間アンブル試験後の試験材表面のX線回折結果
(降水系、硝酸イオン濃度： $1.0 \times 10^{-3}\text{M}$ 、pH12.5)

3.1.5 考察

以上の試験結果をもとに低酸素条件下の硝酸イオン共存系アルカリ性溶液中における炭素鋼の腐食および水素ガス発生挙動、硝酸イオン変遷挙動について以下に述べる。

(1) 炭素鋼の腐食に伴う水素ガス発生挙動および硝酸イオン変遷挙動

(a) 水素ガス発生挙動

低酸素、アルカリ溶液条件下における炭素鋼からの水素ガス発生速度は、表3.1-5および図3.1-8に示すように、経時的に低下傾向にある。本年度、別途実施した密封容器を用いた金属の長期腐食試験(添付資料-5;硝酸イオン0Mおよび人工海水+硝酸イオン1.0M+炭酸イオン0.2Mの溶液)で得られた水素ガス発生量(等価腐食速度とモル)を併せて試験期間90日について溶液組成別に整理すると以下ようになる。

水素ガス発生量(炭素鋼) 単位($\mu\text{m}/\text{y}$ (括弧内はmol))

溶液系	[NO ₃ ⁻] (M)	[CO ₃ ⁻] (M)	雰囲気 ガス	pH		
				10.0	12.5	13.5
降水系	0	0	N ₂	5.1E-1 (2.8E-4)	8.4E-2 (4.5E-5)	1.0E-1 (5.8E-5)
			Ar	3.8E-1 (2.1E-4)	7.3E-2 (4.0E-4)	7.8E-2 (4.3E-4)
	1.0E-3	0		N ₂	3.9E-1 (2.2E-4)	4.6E-2 (2.5E-5)
			Ar	7.4E-4 (4.1E-7)	7.0E-4 (3.8E-7)	7.7E-4 (4.2E-7)
	1.0	0		N ₂	2.0E-3 (1.1E-6)	9.6E-4 (5.4E-7)
			Ar	8.2E-4 (4.5E-7)	-	-
海水系	1.0	2.0E-1	Ar	8.2E-4 (4.5E-7)	-	-

(1) 硝酸イオン濃度の影響

硝酸イオン濃度の影響が著しく、硝酸イオン濃度が高いほど水素ガス発生量が少ない傾向がみられ、硝酸イオン濃度1.0Mでは、硝酸イオン濃度0Mの場合と比較して約2桁小さい。

硝酸イオン濃度が水素ガス発生に大きな影響を及ぼす要因として、硝酸イオンが共存すると炭素鋼の腐食電位(E_{corr})が貴側にシフトすることが考えられる。

低酸素グローブボックス内で分極曲線測定試験を実施した際に観測された浸漬初期の腐食電位は、pH12.5の溶液中で以下の通りである（平成12年度報告書図2.1.2-11参照）。

- ・硝酸イオン濃度(M)：0の場合 -740mV vs NHE
- ・硝酸イオン濃度(M)： 1.0×10^{-3} の場合 -700mV vs NHE
- ・硝酸イオン濃度(M)：1.0Mの場合 -600mV vs NHE

図3.1-17にFe-H₂O系の電位 - pH平衡図を示したが、pH12.5の溶液中における水素ガス発生反応 ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}^- + 2\text{e}^- + \text{H}_2$) の平衡電位は約-740mVである。したがって、硝酸イオンが共存しない場合の炭素鋼の腐食電位はカソード反応として水素ガス発生反応を生じる電位領域にある。

硝酸イオン濃度が1.0Mの場合、炭素鋼の腐食電位は、水素ガス発生平衡電位よりも140mV貴側の電位にあり、水素ガスは発生し難い状態にあることが推察される。この条件では、水素ガスがほとんど発生していないにも関わらず腐食が進行しており、水素ガス発生以外のカソード反応が起こっている可能性が示唆される。図3.1-18にN-H₂O系の電位 - pH平衡図を示したが、硝酸イオンと亜硝酸イオン、アンモニウムイオンの平衡電位は水素発生平衡電位よりも700mV前後高く、硝酸イオン変遷によるアンモニア、亜硝酸イオン等が生じうる電位領域にある。

硝酸イオン濃度 1.0×10^{-3} Mの場合の炭素鋼の腐食電位は、水素ガス発生平衡電位よりもわずかに貴側の電位にあり（約40mV）、水素ガスは発生し難い条件にあるといえる。アンブル容器内の溶存酸素濃度は、浸漬初期はグローブボックス内と同レベルにあるが、腐食の進行とともに消費され、経時的に減少することが予想される。溶存酸素濃度の減少とともにアンブル内の炭素鋼の腐食電位は卑側に移行し、やがて水素ガス発生平衡電位よりも卑な電位となり、硝酸イオンが共存しない場合と同程度の水素ガスが発生したものと推察される。

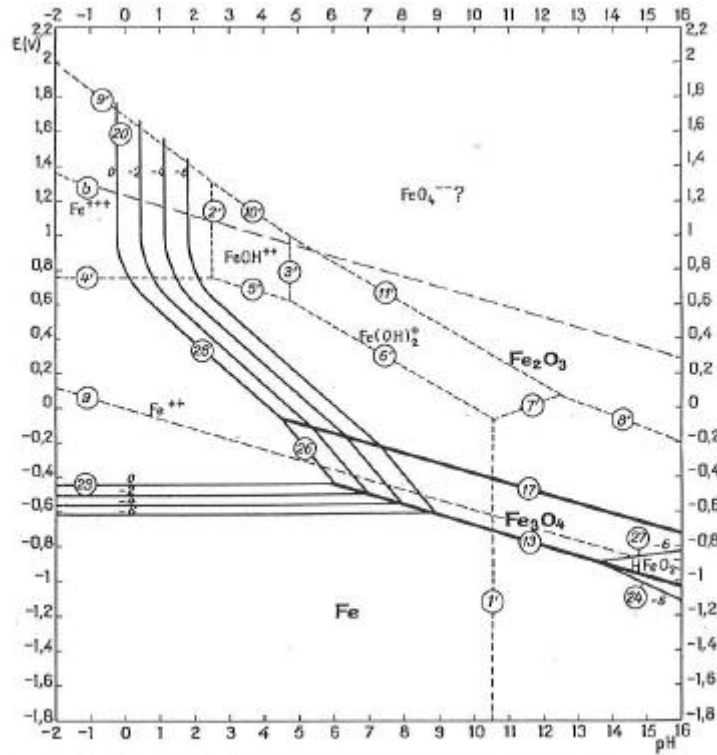


FIG. 4. Potential-pH equilibrium diagram for the system iron-water, at 25°C (considering as solid substances only Fe, Fe₂O₃ and Fe₃O₄).

図3.1-17 Fe-H₂O系の電位-pH平衡図²⁾

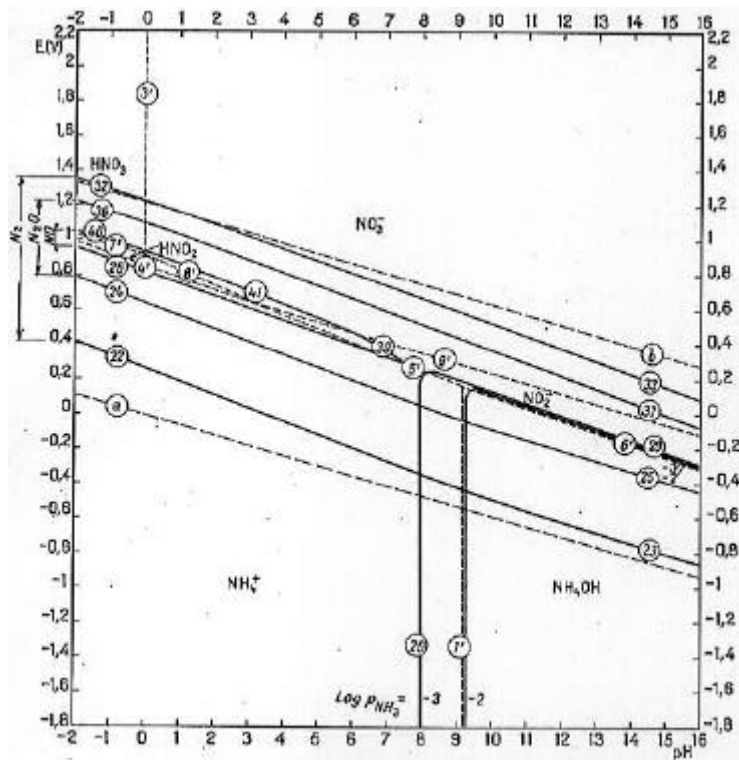


FIG. 3. Potential-pH equilibrium diagram for the system nitrogen-water, at 25°C. [The partial pressures indicated for NH₃, N₂, N₂O and NO refer to solutions containing 1 g/l of dissolved nitrogen per litre in all the forms NH₄⁺ + NH₃OH + HNO₂ + NO₂ + HNO₃ + NO₃.]

図3.1-18 N-H₂O系の電位-pH平衡図³⁾

(d) 溶液組成の影響

人工海水 + 炭酸イオン濃度0.2M系、硝酸イオン濃度1.0M場合と降水系、硝酸イオン濃度1.0Mを比較すると水素ガス発生量は同等であり、塩素イオン等の海水成分や炭酸イオン濃度の影響は顕著には認められない。

(b) 硝酸イオン変遷挙動

(i) 窒素収支

表3.1-11に初期硝酸イオン濃度 1.0×10^{-3} Mの溶液中における試験前後の硝酸イオンおよび硝酸イオン起源物質濃度の比較を示す。試験前の硝酸イオン濃度と試験後のアンモニア、亜硝酸イオン、硝酸イオン濃度の合計を比較すると、窒素回収率はほぼ $100 \pm 20\%$ の範囲にあった。窒素ガスはほとんどの条件で検出されなかったことを考慮すると硝酸イオンの還元反応は硝酸イオンからアンモニアおよび亜硝酸イオンの生成反応と考えられる。

表3.1-11 低酸素条件下の硝酸塩共存系溶液中における試験前後の硝酸イオンおよび硝酸塩起源物質の比較（初期硝酸イオン濃度： $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ ）

	試験条件					試験後の硝酸塩起源物質濃度					
	供試材	雰囲気ガス	溶液系	pH	期間(日)	(1)窒素(M)	(2)アンモニア(M)	(3)亜硝酸イオン(M)	(4)硝酸イオン(M)	(1)~(4)合計(M)	試験前に対する比率(%)
N-10	炭素鋼 表面積 $1.2 \text{E}-2 \text{m}^2$	Ar	降水系 [NO ₃ ⁻]1E-3M [Cl ⁻]0M [CO ₃ ²⁻]0M	10.0	30	ND	1.3E-4	2.6E-4	5.5E-4	9.4E-4	94
N-11					90	ND	4.3E-4	1.3E-4	3.2E-4	8.8E-4	88
N-12					180	ND	7.9E-4	<1E-4	1.1E-4	9.0E-4	90
N-13				12.5	30	ND	5.7E-5	2.0E-4	6.9E-4	9.5E-4	95
N-14					90	ND	1.6E-4	1.1E-4	5.6E-4	8.4E-4	84
N-15					180	ND	2.6E-4	1.1E-4	4.8E-4	8.5E-4	85
N-16				13.5	30	ND	4.9E-5	1.7E-4	8.1E-4	1.0E-3	103
N-17					90	ND	2.1E-4	1.1E-4	5.2E-4	8.3E-4	83
N-18					180	ND	3.0E-4	<1E-4	4.0E-4	7.0E-4	70
N-22				N ₂	降水系 [NO ₃ ⁻]1E-3M [Cl ⁻]0M [CO ₃ ²⁻]0M	10.0	90	-	6.9E-4	1.3E-4	1.7E-4
N-23	12.5	90	-			1.5E-4	1.7E-4	6.7E-4	9.9E-4	99	
N-24	13.5	90	-			1.3E-4	6.5E-4	4.4E-4	1.2E-3	122	

ND：検出下限(20ppm)以下

(D) 溶液組成の影響

アンモニア生成量を別途実施した密封容器を用いた金属の長期腐食試験(添付資料-9；硝酸イオン0Mおよび人工海水+硝酸イオン1.0M+炭酸イオン0.2Mの溶液)で得られた結果を併せて試験期間90日整理すると以下ようになる。

アンモニア生成量 (炭素鋼)

単位 (mol)

溶液系	[NO ₃ ⁻] (M)	[CO ₃ ⁻] (M)	雰囲気 ガス	pH		
				10.0	12.5	13.5
降水系	1.0E-3	0	Ar	2.1E-5	8.2E-6	1.0E-5
			N ₂	3.5E-5	7.5E-6	6.5E-6
	1.0	0	Ar	2.1E-5	1.4E-5	1.4E-5
			N ₂	1.5E-5	3.6E-6	5.0E-6
海水系	1.0	2.0E-1	Ar	1.9E-5	-	-

硝酸イオン濃度の影響

硝酸イオン濃度 1.0×10^{-3} Mと1.0Mの溶液で各pH、雰囲気ガス毎にアンモニア生成量を比較すると試験期間90日では顕著な差が認められない。また、アンモニア生成量に及ぼす溶液のpHの影響については、pH12.5とpH13.5では顕著な差が認められないが、pH10.0ではpH12.5及びpH13.5の1.5～5倍程度多い。

人工海水 + 炭酸イオン(0.2M)の影響

硝酸イオン濃度1.0M、pH10.0の溶液において、降水系溶液と人工海水 + 炭酸イオン濃度0.2Mのアンモニア生成量を比較すると顕著な差が認められない。硝酸イオン濃度1.0M(pH10.0)の場合には、アンモニア生成反応に及ぼす塩素イオンや炭酸イオンの影響は小さいと言える。

(ハ) 硝酸イオン起源物質量の経時変化

図3.1-19～22に溶解した鉄量、発生ガス量および硝酸塩起源物質量の経時変化をモルで表示した結果を示す。これらの図より得られる知見をまとめると以下のとおりとなる。

アンモニア生成量は、硝酸イオン濃度 1.0×10^{-3} M、1.0Mともに経時的に増加しており、pH10.0 > pH12.5 > pH13.5の順となっている。

亜硝酸イオン生成量は硝酸イオン濃度 1.0×10^{-3} M、1.0Mともに30日、90日および180日のデータのうち30日が最も多く、90～180日にかけて低下する傾向にある。

硝酸イオン濃度 1.0×10^{-3} Mの場合、硝酸イオン量は経時的に減少しており、

180日後の残存量は初期硝酸イオン量に対してpH10.0では約10%、pH12.5とpH13.5では40～50%である。

以上の硝酸塩起源物質量の経時変化から、炭素鋼の腐食に伴う硝酸イオンの変遷反応は、亜硝酸イオンを中間生成物としたアンモニアへの逐次反応の可能性が高いと考えられる。

表3.1-12 低酸素条件下の硝酸塩共存系溶液中における炭素鋼の腐食量、水素ガス発生量および硝酸塩起源物質生成量 (mol) の比較

溶液系 NO ₃ ⁻ 濃度*	pH	期間 (日)	Fe 腐食量** (mol)	H ₂ 発生量 (mol)	NH ₃ 生成量 (mol)	NO ₂ ⁻ 生成量 (mol)	NO ₃ ⁻ 残存量 (mol)
[NO ₃ ⁻] 1.0E-3M	10.0	0	0	0	0	0	5.0E-5
		30	2.8E-4	8.9E-5	6.4E-6	1.3E-5	2.7E-5
		90	5.7E-4	2.1E-4	2.1E-5	6.5E-6	1.6E-5
		180	7.7E-4	3.3E-4	3.9E-5	5.0E-6	5.6E-6
	12.5	0	0	0	0	0	5.0E-5
		30	1.0E-4	2.5E-5	2.9E-6	9.8E-6	3.5E-5
		90	1.1E-4	4.0E-5	8.2E-6	5.4E-6	2.8E-5
		180	2.7E-4	4.8E-5	1.3E-5	5.4E-6	2.4E-5
	13.5	0	0	0	0	0	5.0E-5
		30	1.1E-4	2.6E-5	2.4E-6	8.7E-6	4.0E-5
		90	1.6E-4	4.3E-5	1.0E-5	5.4E-6	2.6E-5
		180	2.8E-4	5.1E-5	1.5E-5	5.0E-6	2.0E-5
[NO ₃ ⁻] 1.0M	10.0	0	0	0	0	0	5.0E-2
		30	5.0E-5	2.0E-7	8.9E-6	3.5E-5	
		90	1.7E-4	4.1E-7	2.1E-5	2.6E-5	
		180	1.1E-4	4.6E-7	2.2E-5	1.6E-5	
	12.5	0	0	0	0	0	5.0E-2
		30	4.8E-5	2.0E-7	3.9E-6	1.5E-5	
		90	1.3E-4	3.8E-7	1.4E-5	1.1E-5	
		180	8.2E-5	4.4E-7	1.8E-5	7.6E-6	
	13.5	0	0	0	0	0	5.0E-2
		30	5.6E-5	2.6E-7	2.9E-6	9.8E-6	
		90	1.8E-4	4.2E-7	1.4E-5	1.1E-5	
		180	3.2E-4	4.9E-7	1.8E-5	6.5E-6	

* 初期溶液量は $5.0 \times 10^{-2} \text{dm}^3$ であるため、初期硝酸イオン濃度 $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ および 1.0M はそれぞれ初期硝酸イオン量 $5.0 \times 10^{-5} \text{mol}$ および $5.0 \times 10^{-2} \text{mol}$ に相当する。

** Feの腐食量は重量法より算出

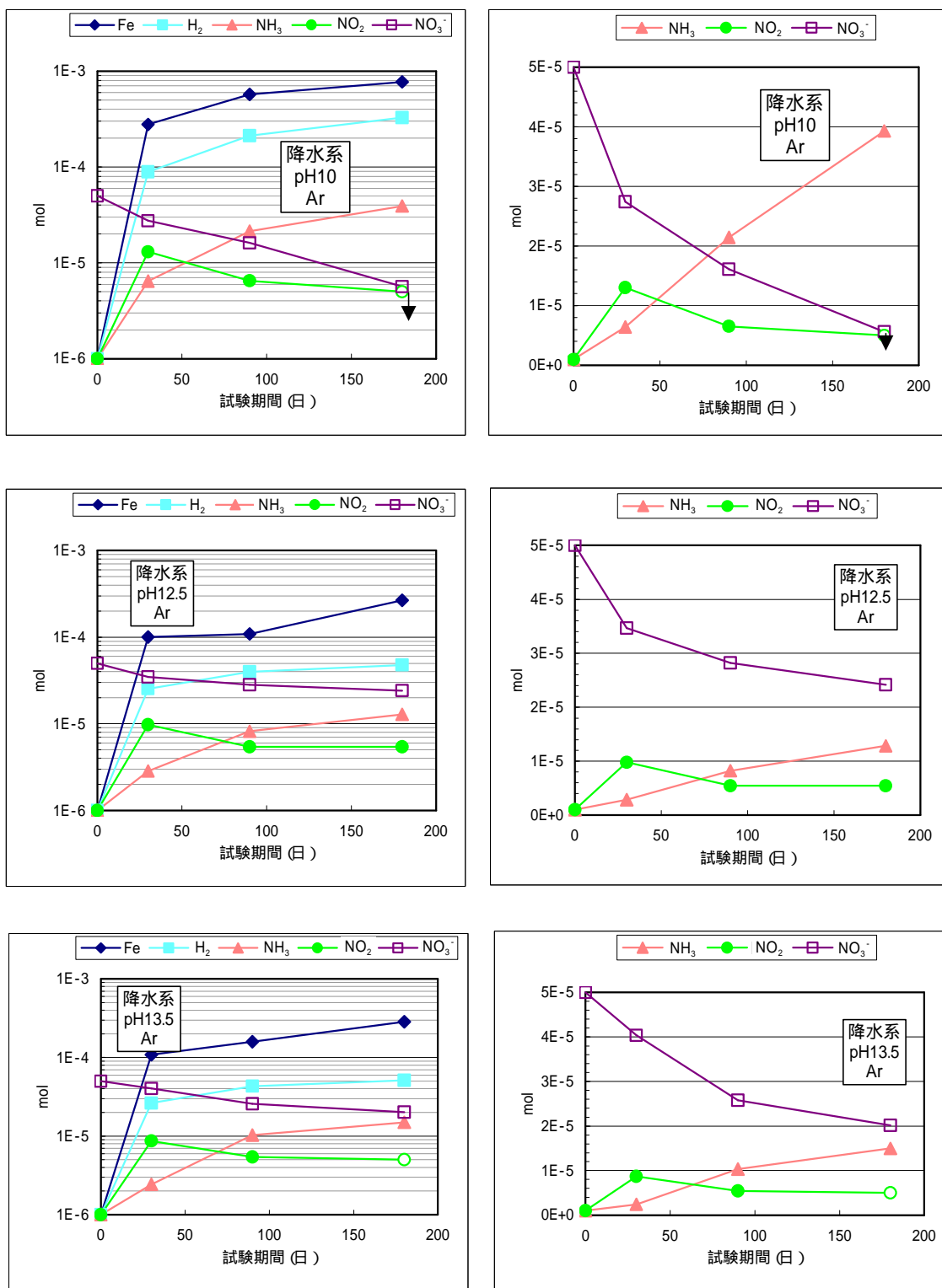


図3.1-19 低酸素条件下の硝酸塩共存系溶液中における炭素鋼の腐食量、水素ガス発生量および硝酸塩起源物質生成量 (mol) の経時変化 (初期硝酸イオン濃度: $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ ($5.0 \times 10^{-5} \text{mol}$), 雰囲気ガス: Ar)

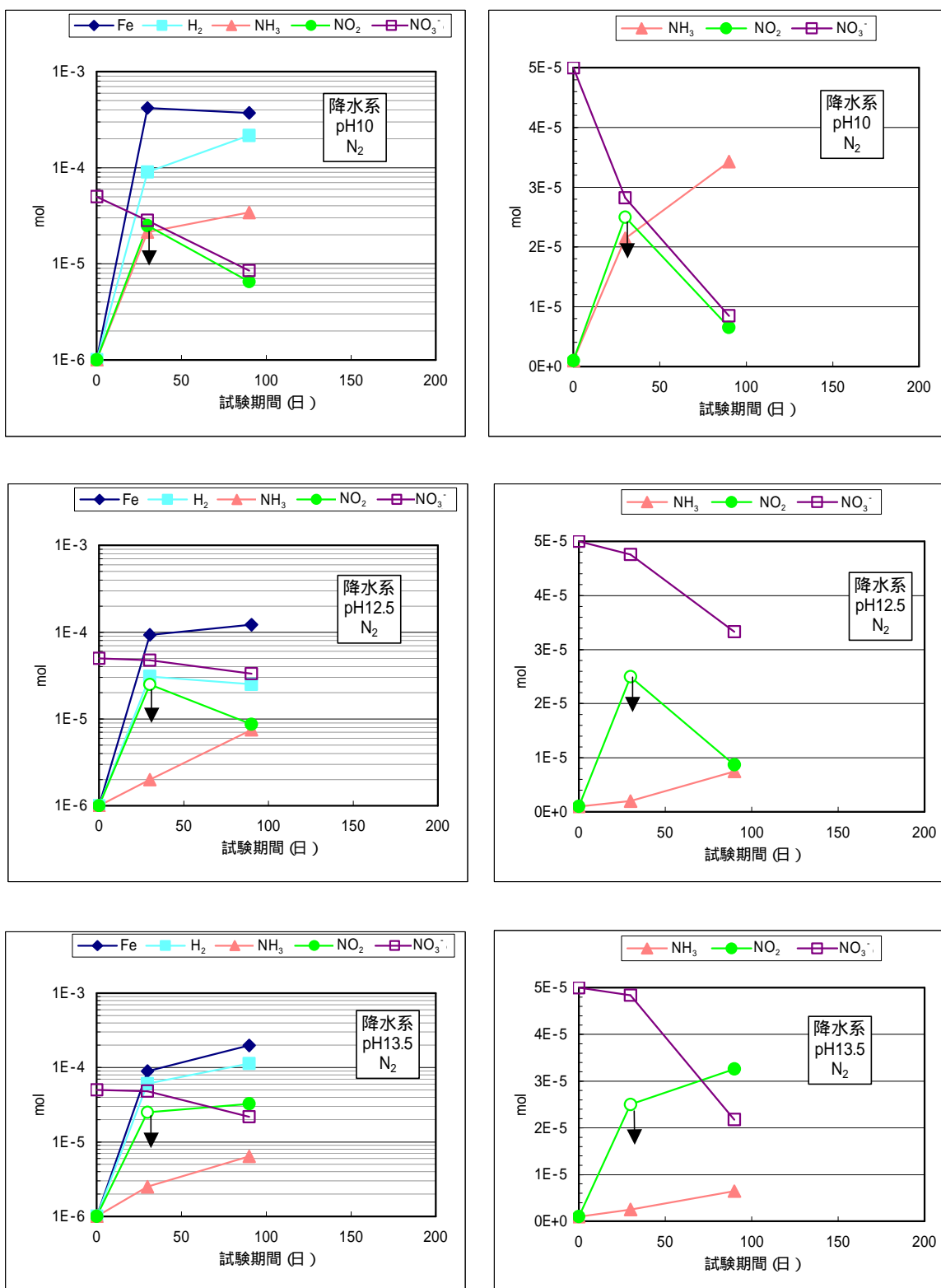


図3.1-20 低酸素条件下の硝酸塩共存系溶液中における炭素鋼の腐食量、水素ガス発生量および硝酸塩起源物質生成量 (mol) の経時変化 (初期硝酸イオン濃度: $1.0 \times 10^{-3}M$ ($5.0 \times 10^{-5}mol$), 雰囲気ガス: N₂)

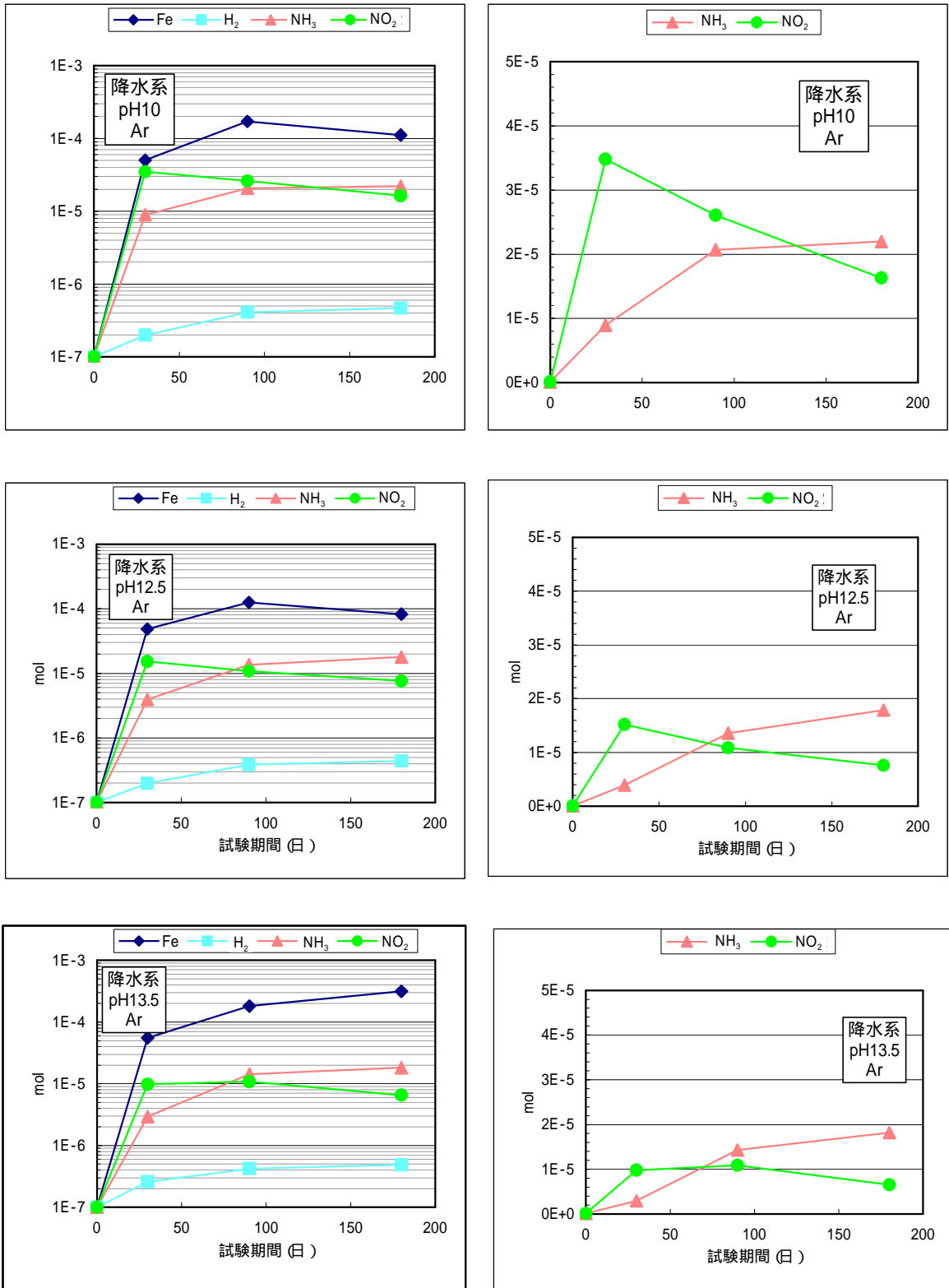


図3.1-21 低酸素条件下の硝酸塩共存系溶液中における炭素鋼の腐食量、水素ガス発生量および硝酸塩起源物質生成量 (mol) の経時変化 (初期硝酸イオン濃度: 1.0M (5.0×10^{-5} mol)、雰囲気ガス: Ar)

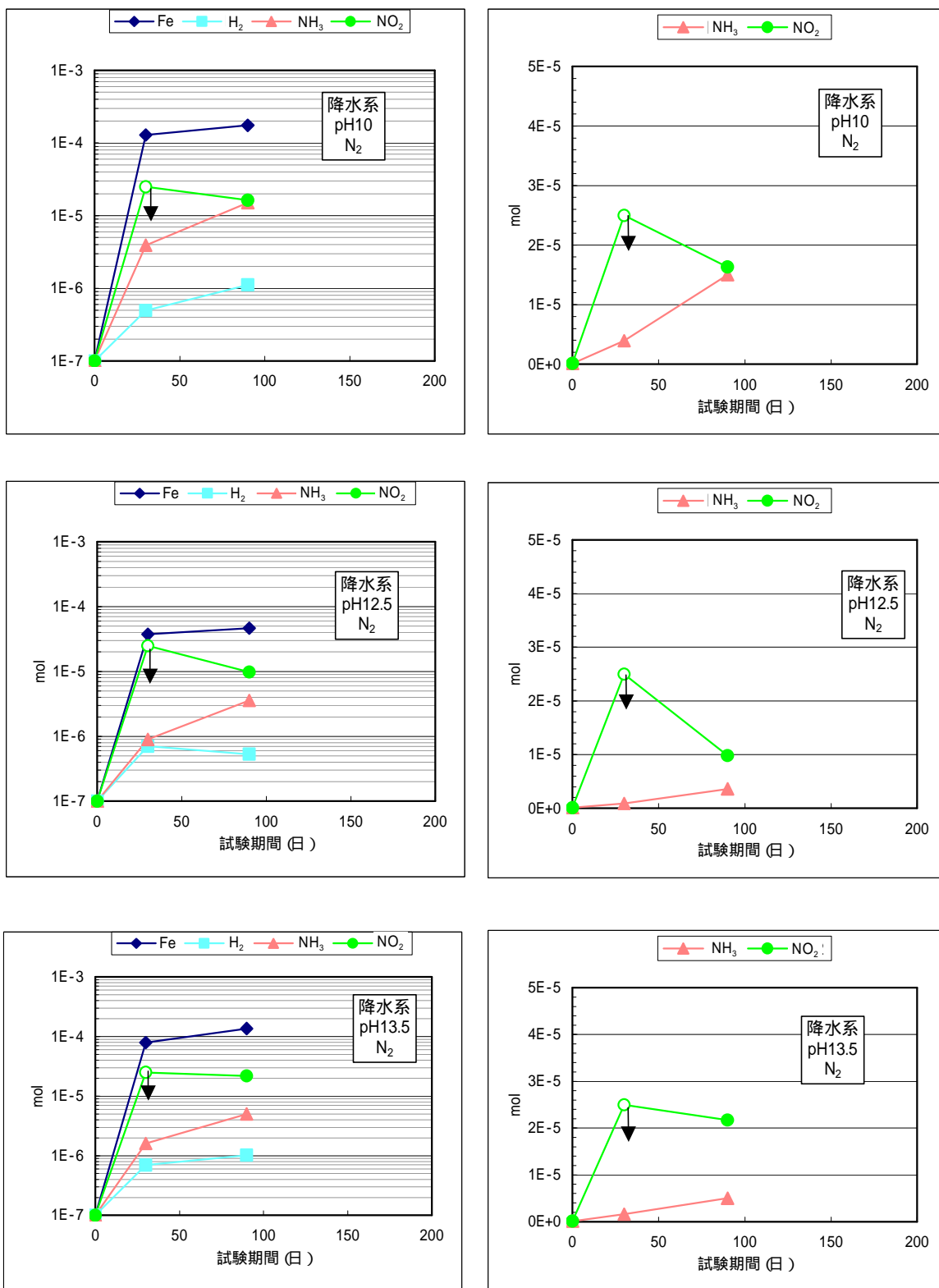
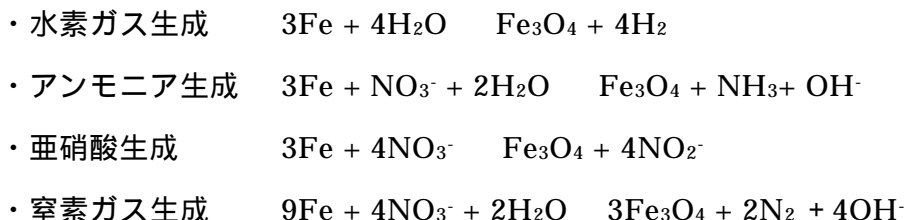


図3.1-22 低酸素条件下の硝酸塩共存系溶液中における炭素鋼の腐食量、水素ガス発生量および硝酸塩起源物質生成量 (mol) の経時変化 (初期硝酸イオン濃度: 1.0M、雰囲気ガス: N₂)

(2) 水素ガス発生量および硝酸塩起源物質生成量に基づく等価腐食速度(炭素鋼)

水素ガス発生等価腐食速度および硝酸イオン変遷に伴う等価腐食速度と重量法より算出した平均腐食速度を表3.1-13および図3.1-23に示す。なお、等価腐食速度の算出はそれぞれ以下の反応を仮定した。



これらの結果をまとめると以下のとおりとなる。

(a) 硝酸イオン濃度 $1.0 \times 10^{-3}\text{M}$ における各カソード反応（水素ガス発生反応および硝酸イオンの還元反応）に対応する等価腐食速度

等価腐食速度は、いずれも経時的に低下傾向にある。

pH10.0では試験期間30～180日までいずれも水素ガス発生の割合が高く（約70%）、アンモニア生成の寄与が次いで多い（約20～30%）。

試験期間30日におけるpH12.5およびpH13.5では、水素ガス発生の割合が高く（約60%）、アンモニアと亜硝酸イオンが同程度であるが、90日以上での長期では、水素ガス発生とアンモニア生成がほぼ同じで亜硝酸イオン生成の寄与はほとんど認められない。

カソード反応（水素ガス発生反応＋硝酸イオンの還元反応）より算出した等価腐食速度は、溶液のpHに対して、pH10.0 > pH12.5 > pH13.5の順序になっており、pH12.5とpH13.5では不動態皮膜形成による腐食抑制が考えられる。

(b) 硝酸イオン濃度1.0Mにおけるカソード反応（水素ガス発生反応および硝酸イオンの還元反応）に対応する等価腐食速度

いずれのpHにおいても水素ガス発生はほとんど認められず、pH10.0 > pH12.5 > pH13.5のようになっている。pH12.5とpH13.5では硝酸イオン濃度による等価腐食速度への影響は認められず、pH10.0の場合のみ硝酸イオン濃度1.0M共存により等価腐食速度は約0.3倍に抑制されている。この

要因として、高濃度の硝酸イオン共存により前述のように腐食電位が上昇することで保護性の高い酸化皮膜が形成されたことが考えられる。

硝酸イオンの還元反応は試験期間30日では亜硝酸イオン生成反応の寄与も認められるが、90日以後はアンモニア生成反応の寄与率が80%以上と高い。

ほとんどの条件において重量法より算出した鉄の溶解反応量（アノード反応量）が水素ガス発生および硝酸塩還元反応量の和（カソード反応量）よりも大きい傾向にある。

なお、重量法から求めた腐食量（アノード反応量）がほとんど条件において水素ガス発生および硝酸塩還元反応量の和（カソード反応量）よりも大きい傾向にあるのは、重量法では取り出し後あるいは陰極電解による脱スケール時のメタルロス等により過大評価されている可能性が考えられる（添付資料-6および-7）。

表3.1-13 低酸素条件下の硝酸塩共存系溶液中における平均腐食速度と水素ガス発生率および硝酸塩起源物質生成等価腐食速度の比較

	試験条件				平均腐食速度	等価腐食速度 (μm/y)					
	供試材	雰囲気ガス	溶液	pH	期間(日)	(1)重量減	(2)水素	(3)窒素	(4)アンモニア	(5)亜硝酸イオン	合計(2+3+4+5)
N-1	炭素鋼 表面積 1.2E-2m ²	Ar	降水系 [NO ₃ ⁻]1.0M [Cl ⁻]0M [CO ₃ ²⁻]0M	10.0	30	3.6E-1	1.1E-3	5.1E-3	1.9E-1	1.9E-1	3.9E-1
N-2					90	4.1E-1	7.4E-4	1.9E-3	1.5E-1	4.7E-2	2.0E-1
N-3					180	1.3E-1	4.2E-4	8.0E-4	7.9E-2	1.5E-2	9.5E-2
N-4				12.5	30	3.5E-1	1.1E-3	3.4E-3	8.5E-2	8.2E-2	1.7E-1
N-5					90	3.0E-1	7.0E-4	ND	9.8E-2	2.0E-2	1.2E-1
N-6					180	9.9E-2	4.0E-4	ND	6.4E-2	6.9E-3	7.2E-2
N-7				13.5	30	4.0E-1	1.4E-3	ND	6.3E-2	5.3E-2	1.2E-1
N-8					90	4.3E-1	7.7E-4	9.0E-4	1.0E-1	2.0E-2	1.2E-1
N-9					180	3.8E-1	4.4E-4	ND	6.6E-2	5.9E-3	7.2E-2
N-10			降水系 [NO ₃ ⁻]1E-3M [Cl ⁻]0M [CO ₃ ²⁻]0M	10.0	30	2.0E+0	4.8E-1	ND	1.4E-1	7.0E-2	6.9E-1
N-11					90	1.4E+0	3.8E-1	ND	1.5E-1	1.2E-2	5.5E-1
N-12					180	9.3E-1	3.0E-1	ND	1.4E-1	<3E-2	4.4E-1
N-13				12.5	30	7.2E-1	1.4E-1	ND	6.2E-2	5.3E-2	2.5E-1
N-14					90	2.6E-1	7.3E-2	ND	5.9E-2	9.8E-3	1.4E-1
N-15					180	3.2E-1	4.3E-2	ND	4.6E-2	4.9E-3	9.4E-2
N-16				13.5	30	7.9E-1	1.4E-1	ND	5.2E-2	4.7E-2	2.4E-1
N-17					90	3.8E-1	7.8E-2	ND	7.5E-2	9.8E-3	1.6E-1
N-18					180	3.4E-1	4.7E-2	ND	5.4E-2	<3E-2	1.0E-1
N-19	炭素鋼 表面積 1.2E-2m ²	N ₂	降水系 [NO ₃ ⁻]1.0M [Cl ⁻]0M [CO ₃ ²⁻]0M	10.0	90	4.2E-1	2.0E-3	-	1.1E-1	2.9E-2	1.4E-1
N-20				12.5	90	1.1E-1	9.6E-4	-	2.6E-2	1.8E-2	4.4E-2
N-21				13.5	90	3.3E-1	1.9E-3	-	3.6E-2	3.9E-2	7.7E-2
N-22			降水系 [NO ₃ ⁻]1E-3M [Cl ⁻]0M [CO ₃ ²⁻]0M	10.0	90	8.9E-1	3.9E-1	-	2.5E-1	1.2E-2	6.5E-1
N-23				12.5	90	2.9E-1	4.6E-2	-	5.4E-2	1.6E-2	1.2E-1
N-24				13.5	90	4.8E-1	2.1E-1	-	4.6E-2	5.9E-2	3.1E-1
N-25	炭素鋼 表面積 1.2E-2m ²	Ar	海水系 [NO ₃ ⁻]1.0M [Cl ⁻]5.5E-1M [CO ₃ ²⁻]2E-3M	10.0	30	4.5E-1	1.1E-3	7.0E-3	9.3E-2	1.4E-1	2.4E-1
N-26					90	1.5E-1	6.3E-4	ND	4.1E-2	2.7E-2	6.9E-2
N-27					180	1.0E-1	3.2E-4	ND	3.1E-2	7.8E-3	3.9E-2
N-28				12.5	30	4.4E-1	1.1E-3	7.2E-3	1.0E-1	9.4E-2	2.0E-1
N-29					90	3.7E-1	5.6E-4	ND	6.7E-2	2.0E-2	8.7E-2
N-30					180	1.3E-1	2.7E-4	ND	3.2E-2	5.9E-3	3.8E-2
N-31			13.5	30	4.9E-1	1.1E-3	ND	3.7E-2	8.2E-2	1.2E-1	
N-32				90	4.9E-1	5.7E-4	ND	2.8E-2	2.0E-2	4.8E-2	
N-33				180	2.6E-1	3.5E-4	ND	3.6E-2	7.8E-3	4.4E-2	

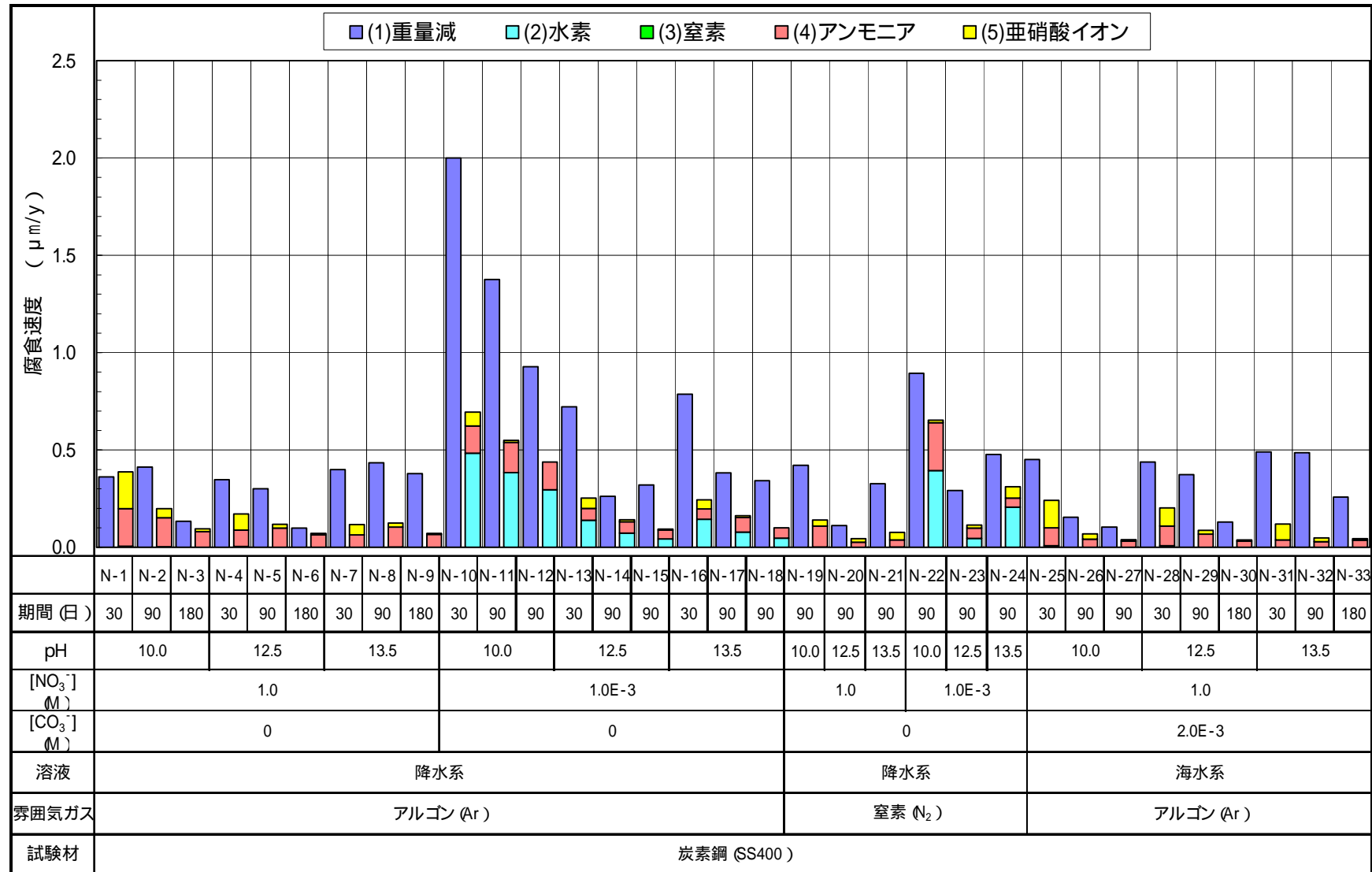


図3.1-23 硝酸イオン共存模擬地下水溶液中における炭素鋼の重量減から算出した平均腐食速度とガス発生及び硝酸塩変遷による等価腐食速度の比較

(3) ジルカロイおよびステンレス鋼の腐食に伴う水素ガス発生挙動

ステンレス鋼およびジルカロイの水素ガス発生等価腐食速度を平成9年度、平成10年度に実施したアンプル試験結果も併せ添付資料-9に示した。

添付資料-9の図2および図3より、ジルカロイおよびステンレス鋼の水素ガス発生量に基づく等価腐食速度はいずれも経時的に低下傾向にある。また、溶液のpHの影響は各溶液組成毎に比較すると、ほとんどの場合顕著な影響が認められない。

試験期間90日、pH10.0(ステンレス鋼およびジルカロイでは水素ガス発生へのpHの影響は認められないためここではpH10.0で代表)における水素ガス生成量(等価腐食速度と量)を溶液組成別に整理すると以下ようになる。

水素ガス発生量		単位($\mu\text{m}/\text{y}$ (括弧内はmol))			
[NO ₃ ⁻] (M)	[CO ₃ ⁻] (M)	ジルカロイ		ステンレス鋼	
		降水系	海水系	降水系	海水系
0	0	5.9E-3 (2.5E-6)	2.0E-3 (8E-7)	2.8E-2 (1.5E-5)	2.6E-2 (1.4E-5)
	0.2	6.7E-3 (2.8E-6)	3.9E-3 (1.7E-6)	1.3E-2 (7.0E-6)	1.3E-2 (7.0E-6)
1.0	0	-	1.1E-3 (5E-7)	-	5E-4 (3E-7)
	0.2	-	3.3E-3 (1.4E-6)	-	8E-4 (4E-7)

上記の結果をまとめると以下ようになる。

(a) ジルカロイの水素ガス発生量等価腐食速度(試験期間90日)

ジルカロイの水素ガス発生量等価腐食速度は、いずれも $10^{-3}\mu\text{m}/\text{y}$ のオーダーにあり、ステンレス鋼や炭素鋼と比較すると硝酸イオン濃度(1.0M)の影響が小さい。

降水系と海水系を比較すると降水系の方が海水系よりも水素ガス発生量等価腐食速度が2~3倍大きい。

炭酸イオン0.2Mが共存すると水素ガス発生量等価腐食速度が2~3倍程度大きい。

(b) ステンレス鋼の水素ガス発生量等価腐食速度（試験期間90日）

ステンレス鋼の水素ガス発生量等価腐食速度は、硝酸イオン濃度の影響が大きく、硝酸イオン濃度1.0Mでは、0Mよりも2桁近く小さい。

降水系と海水系を比較すると顕著な差が認められない。

炭酸イオン0.2Mが共存すると硝酸イオン濃度0Mでは約1/2に低下する傾向が認められたが、硝酸イオン濃度1.0Mでは顕著な差が認められない。

これらの結果より、ステンレス鋼においても高濃度の硝酸イオン（1.0M）が共存すると水素ガス発生が顕著に抑制される傾向にあることがわかる。硝酸イオンによりガス発生が抑制される機構は、炭素鋼と同様に腐食電位の上昇によるものと考えられるが、電位測定等による確認が必要である。一方、ジルカロイについては、硝酸イオンの水素ガス発生への影響は顕著に認められなかった。これは、ジルカロイにおいては、浸漬初期の活性な状態においては水素ガス発生量が比較的多いが、硝酸イオンの有無に関わらず不動態化し水素ガス発生量が極めて小さくなるためと考えられる。

3.2 腐食皮膜分析による腐食量評価

硝酸イオンの影響を評価するうえで、硝酸イオン起源物質の長期的な経時変化を把握することとともに、硝酸イオン共存による炭素鋼表面での全反応量への影響を評価することも安全性評価上重要であると考えられる。

本研究では、低酸素、高pH、硝酸イオン溶液中での炭素鋼表面の全反応量(速度)評価には水の還元反応(水素ガス発生)と硝酸イオン還元反応より算出する方法の他に重量法を用いている。重量法は容器からの試験材取り出しから脱錆工程で約 $1 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^{-2}$ μm 程度の腐食を生じることを確認している(添付資料6、7)。従って、重量法は腐食量の多い試験系では正確に全反応量を評価することが可能であるが、今回の試験系のように極めて腐食量の小さい系では約 $1 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^{-2}$ μm の腐食量も誤差の要因となるため、全反応量を高精度で評価することは困難であることが考えられる。

そこで、腐食量の小さい系においても腐食量を精度良く評価するための1つの方法として、試験後の炭素鋼表面に生成した皮膜厚さより腐食量を見積もる方法について検討を行った。

今年度は、硝酸イオン濃度 $1.0 \times 10^{-3}\text{M}$ (pH12.5)、試験期間180日のアンプルNo. N-55を対象に検討を行う。

3.2.1 試験方法

浸漬試験条件は、表 3.1-1(2)に示したN-55の条件で実施した。詳細条件は以下の通りである。また、浸漬試験後の炭素鋼表面皮膜の物理分析フローを図 3.2-1 に示す。

- ・ アンプル No. : N-55
- ・ 試験材 : 炭素鋼 ($2 \times 3 \times 50\text{mm} \times 5$ 本 ; 表面積 25cm^2)
- ・ 試験溶液 : 降水系模擬地下水 pH12.5、 NO_3^- 濃度 $1.0 \times 10^{-3}\text{M}$
- ・ 雰囲気ガス : アルゴン (Ar)
- ・ 試験期間 : 180 日

(1) 発生ガス分析

本試験法と同じ手法(図 3.1-1 ~ 2)で発生した水素および窒素ガスの分析を行った。

(2) 試験材の取出し

試験材の取り出し時に酸素の影響により腐食量が増加することや腐食生成物の化合物形態が変化することを避けるため、ガス分析後のアンプル開封器を密封状態で低酸素グローブボックス内に搬入し、試験材を取り出し乾燥した。

また、極力酸素との接触をさけるため、グローブボックス内でポリエチレン袋に試料を入れ密封した後、分析装置装置まで移送し分析を行った。

(3) 外観観察

試験後の外観状況の写真記録およびビデオマイクロスコープによる表面拡大観察を行った。

(4) 表面皮膜分析

腐食による皮膜分析は、表面凹凸状態の分析(表面粗さ計)、皮膜厚さの測定分析(表面粗さ計 + SIMS、断面 SEM 観察)、と表面皮膜の化合物形態の分析(XPS、X 線回折)を行った。

表面粗さ測定

腐食深さを評価する際の基準面となる皮膜表面状態を確認するために表面粗さ計による測定を実施した。

表面皮膜厚さ測定

・ 2次イオン質量分析(SIMS)

2次イオン質量分析装置(SIMS)を用い、表面をスパッタリングしながら酸素を分析し、分析終了後分析部位の深さを表面粗さ計で測定し皮膜厚さを算出した。

・ 皮膜断面の断面SEM観察

収束イオンビーム加工装置 (FIB) を用いて皮膜断面を切削した後、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて皮膜断面を観察し皮膜厚さを見積もった。

表面皮膜の化合物形態分析

・ X線光電子分光分析(XPS)

X線光電子分光分析(XPS)によるFeの状態分析を行い、化合物形態の解析を行った。

・ X線回折

X線回折により結晶性物質の同定を行った。

(5) 重量測定

試験前と脱試験後脱スケールを行った後の重量変化より、腐食量を算出した。

(6) 溶液分析

試験後の溶液中の硝酸イオン起源物質濃度 (NH_3 、 NO_2^- 、 NO_3^-) およびpH、溶存鉄濃度の分析を行った。

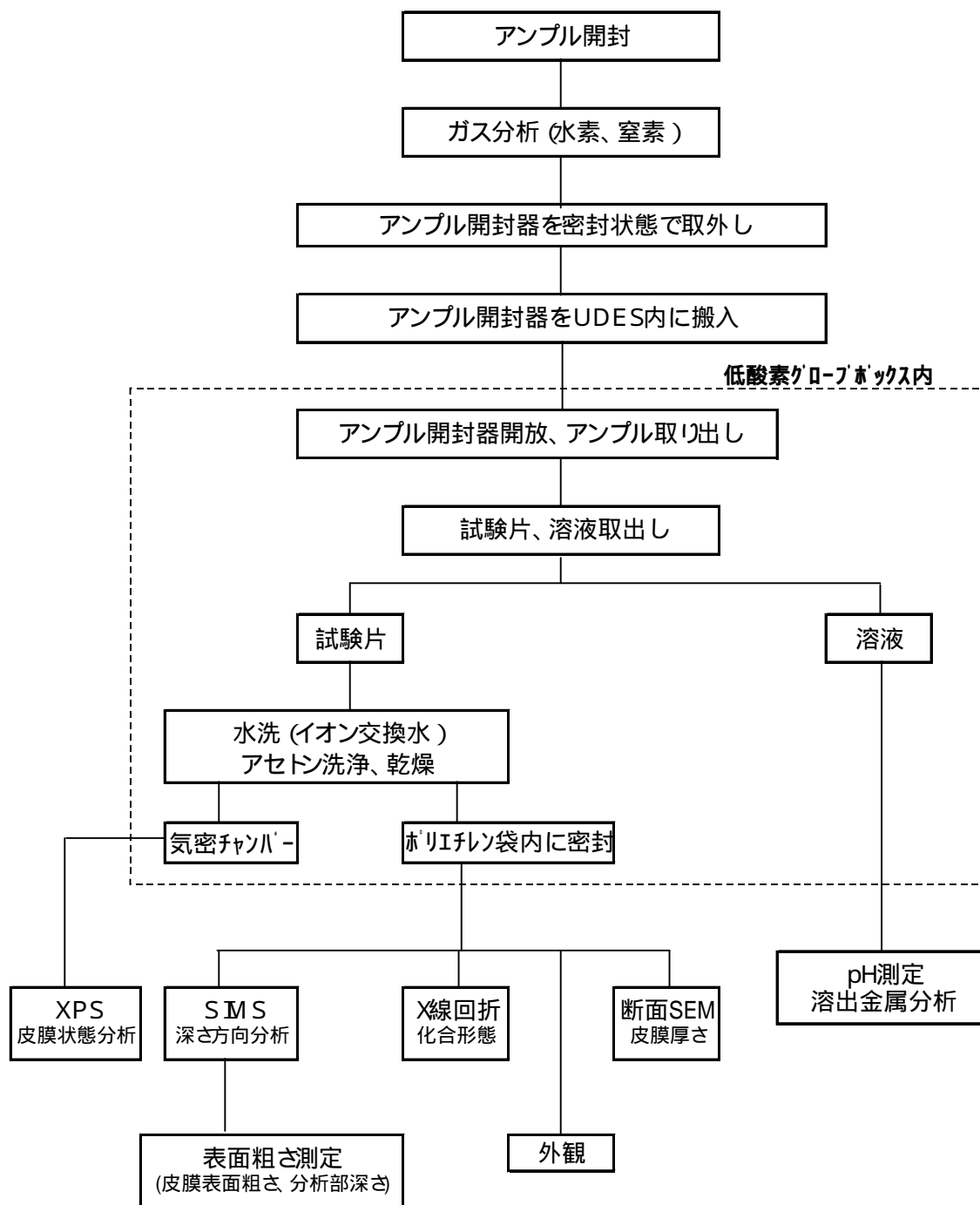


図3.2-1 腐食量評価のための炭素鋼表面皮膜の物理分析フロー

3.2.2 試験結果

(1) 発生ガス量の分析

180日試験後の水素ガス発生量測定結果を表3.2-1に示す。同じ溶液条件における水素ガス発生に基づく等価腐食速度を比較した結果を図3.2-2に示す。

水素ガス発生に基づく等価腐食速度は、同じ溶液条件の線材試験材のものとはほぼ同じレベルにある。

一方、窒素ガスについては、検出下限以下であった。

表3.2-1 低酸素条件下の硝酸イオン共存模擬地下水溶液中における炭素鋼からの水素ガス発生率および等価腐食速度

	試験条件					水素ガス濃度 (ppm)	水素ガス発生量		水素ガス発生率 (ml/m ² ·y)	水素ガス発生等価腐食速度 (μm/y)
	供試材	雰囲気ガス	溶液	pH	期間 (日)		(ml)	(mol)		
N-55	炭素鋼 表面積 25cm ²	Ar	降水系 NO ₃ :10 ⁻³ M	12.5	180	1,390	2.9E-1	1.3E-5	2.3E+2	5.6E-2

ND : 検出下限 (5ppm) 以下

* 水素ガス発生反応を以下のように仮定した。

炭素鋼 : $3Fe+4H_2O \rightarrow Fe_3O_4+4H_2$ (水素ガス発生率 100ml/m²·yは等価腐食速度0.024 μm/yに相当)

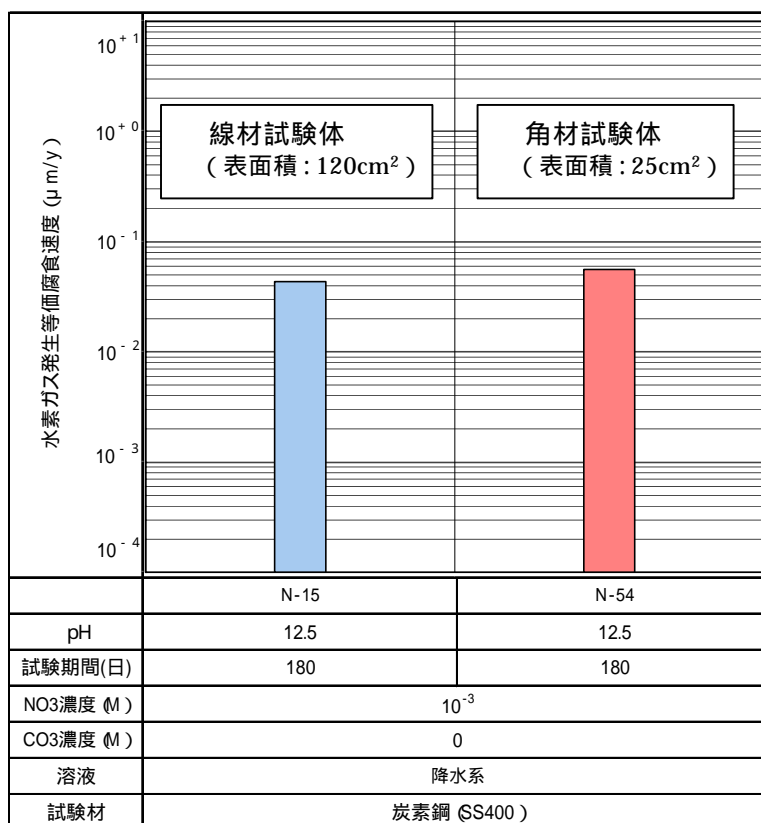


図3.2-2 180日浸漬試験後の炭素鋼からの水素ガス発生等価腐食速度 (線材試験材と角材試験材の比較)

(2) 試験後の試験材の外観状況

試験期間180日の外観状況および拡大写真を図3.2-3に示す。試験後の試験材表面には干渉色を呈する黒っぽい皮膜が観察され、比較的均一な皮膜が生成しているように見受けられる。

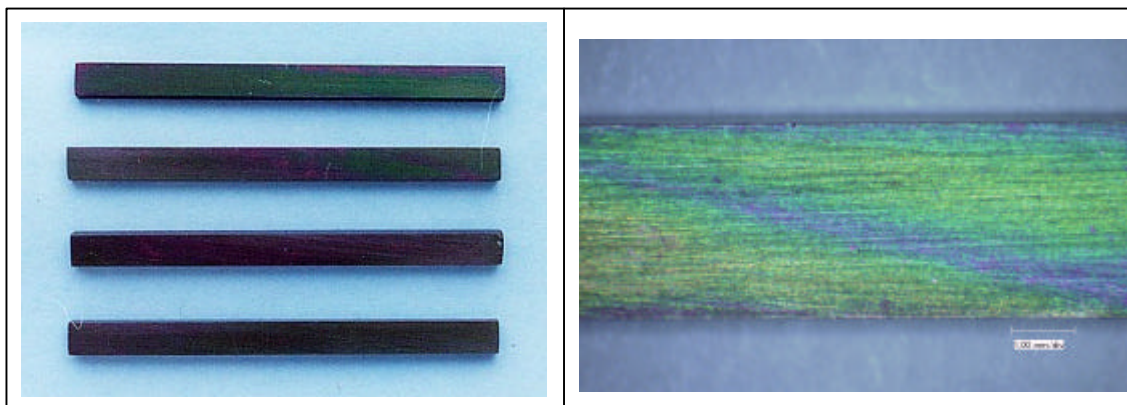


図3.2-3 180日浸漬試験後の炭素鋼の外観および拡大写真
(降水系、硝酸イオン濃度： $1.0 \times 10^{-3}M$ 、pH12.5)

(3) 表面皮膜分析

表面粗さ測定

供試材の表面粗さ測定結果を図3.2-4に示す(測定距離：1mm、測定回数：2回)。図より、皮膜の凹凸幅は平均で約 $0.3 \mu m$ (最大で $1 \mu m$ 程度)であることが確認された。この値は後述する腐食厚さ(断面SEM観察等)と同程度であることがわかる。従って、腐食深さから等価腐食速度を算出する場合には、複数回測定し平均値を求める等の配慮が必要であると考えられる。

表面皮膜厚さ測定

・SIMS分析

SIMSにより酸素の深さ方向分析を行い、分析後のスパッタリング部位の深さを表面粗さ計で測定し(図3.2-4)、スパッタリング時間を深さに換算した後の酸素の強度プロファイルを図3.2-5に示す。皮膜厚さは、酸素のピーク強度の1/2の強度となる厚さとし、皮膜厚さは $0.39 \mu m$ であった。

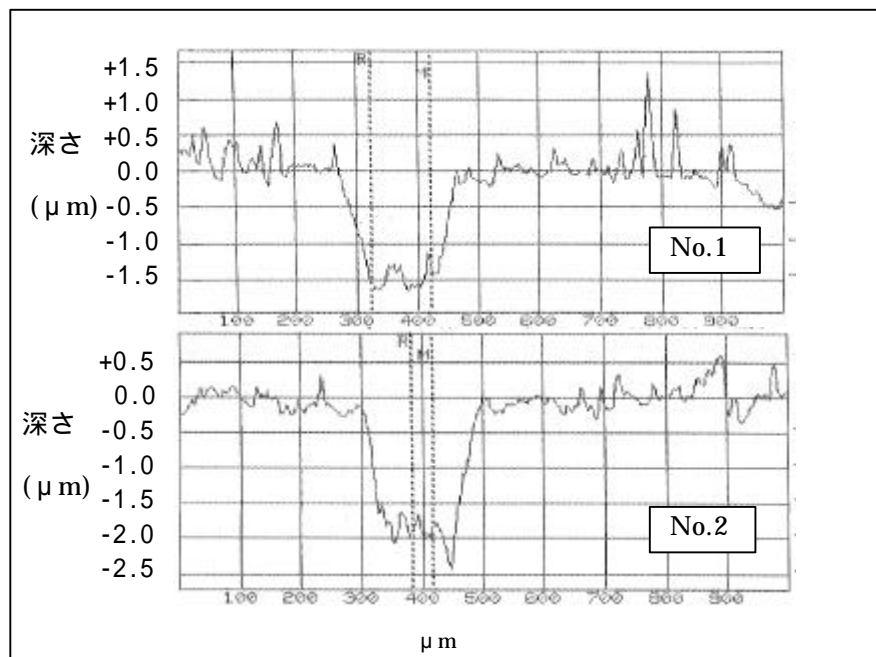


図3.2-4 炭素鋼皮膜表面の粗さとSIMSによるスパッタリング部位の粗さ測定結果

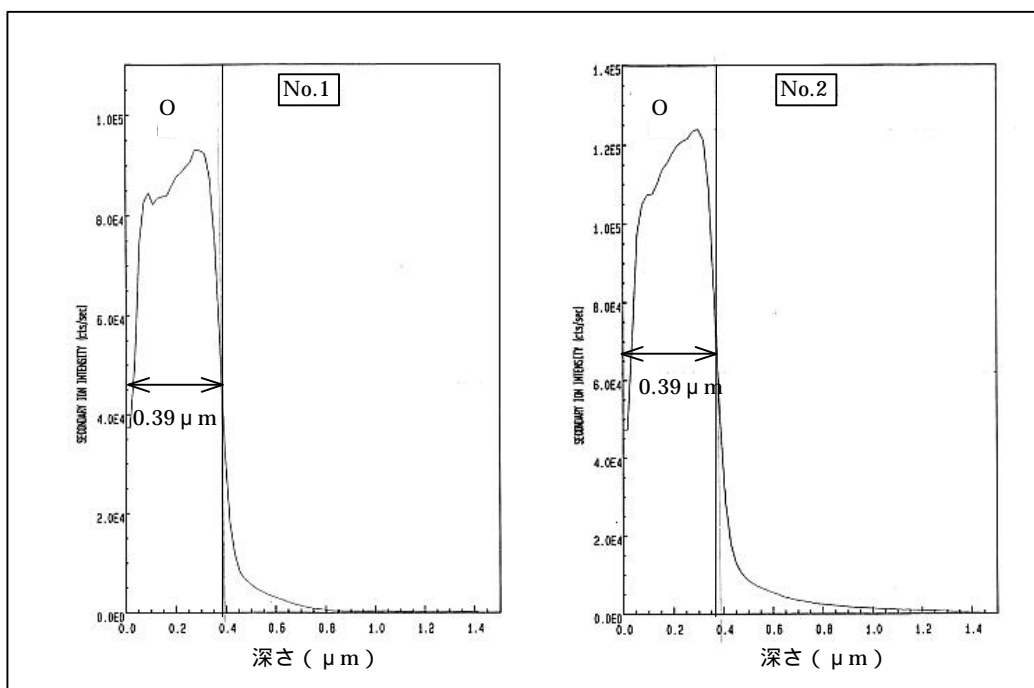


図3.2-5 SIMSによる炭素鋼試験材表面の酸素分析結果 (スパッタリング時間とスパッタリング部位の深さより分析深さを換算)

・断面SEM観察

収束イオンビーム加工装置（FIB）を用いて試料断面を切削した後、高分解能走査型電子顕微鏡を用いて皮膜断面を観察し、皮膜厚さを測定した。

皮膜厚さは0.22～0.28 μmであり、平均厚さは0.25 μmである。

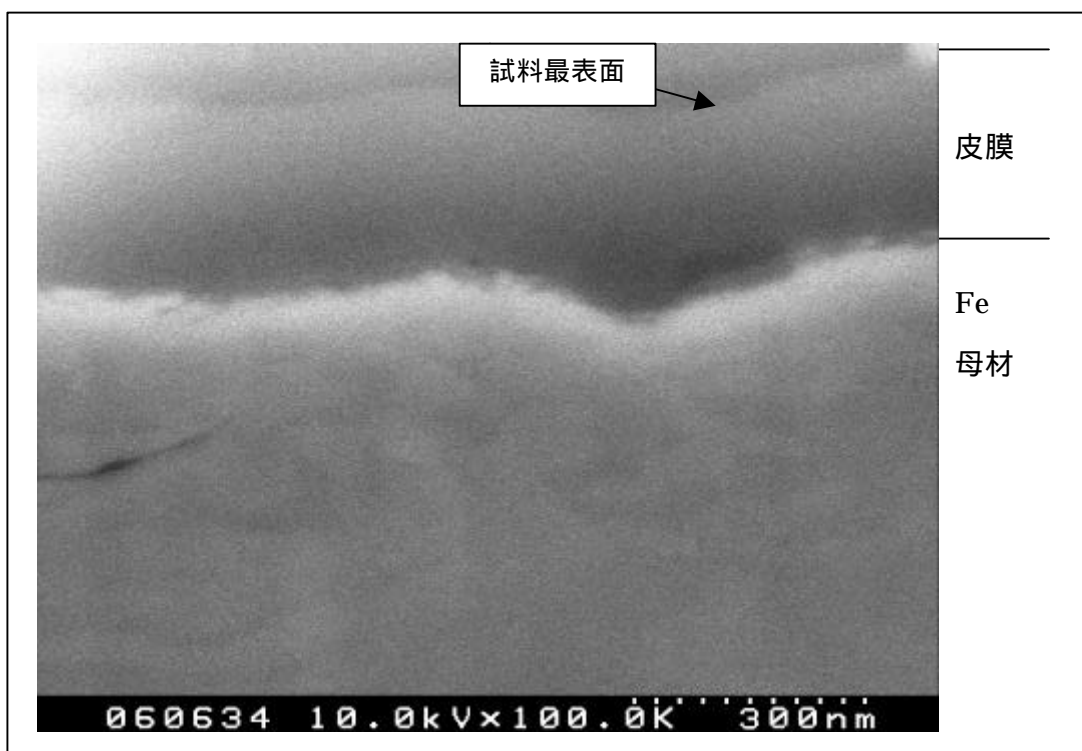


図3.2-6 180日浸漬試験後の炭素鋼表面皮膜のSEM像
（降水系、硝酸イオン濃度： 1.0×10^{-3} M、pH12.5）

表面皮膜の化合物形態分析

・XPS分析

XPSによる深さ方向分析結果を図3.2-7に示す。XPSはスパッタリング速度がSIMSと比較して遅く、皮膜が無くなるまでスパッタリングすることが出来なかった（図中の深さはSiO₂換算値）。

次に、皮膜中のFeの状態を分析装置に搬入したあと、表面皮膜の化合物形態に関する情報を得るため、皮膜中のFeの状態分析を行った結果を図3.2-8に示す。Feのピーク以外には710～715(eV)にピークが確認された。この範囲では酸化物、水酸化物の両化合物が考えられるが、ピークがブロードなためいずれであるかを判定することは困難であった。

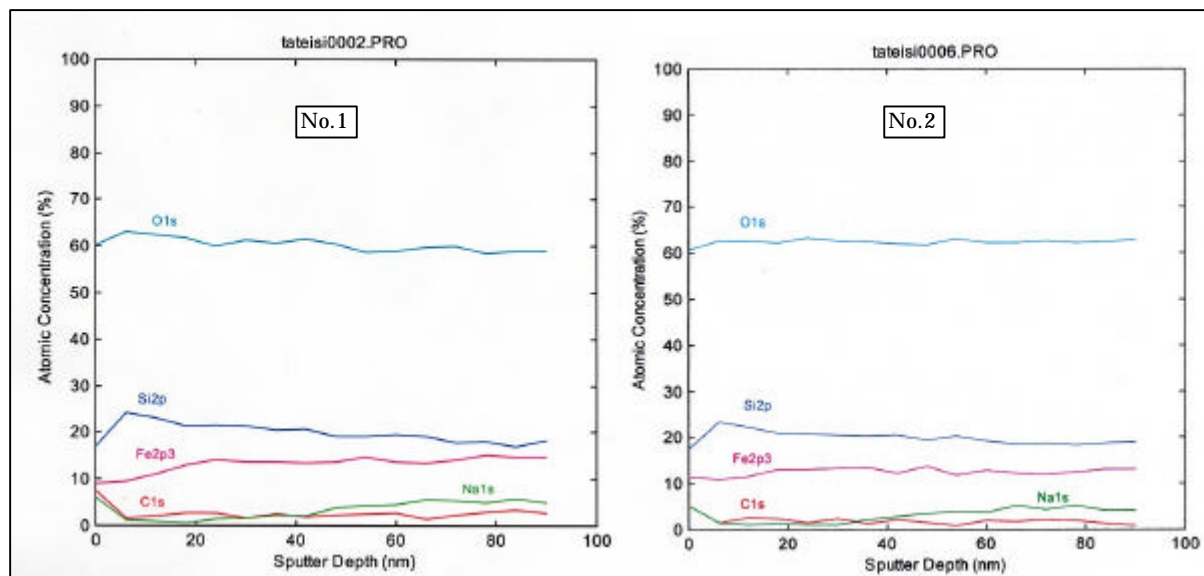


図3.2-7 XPSによる炭素鋼表面皮膜の深さ方向分析結果
(深さはSiO₂換算)

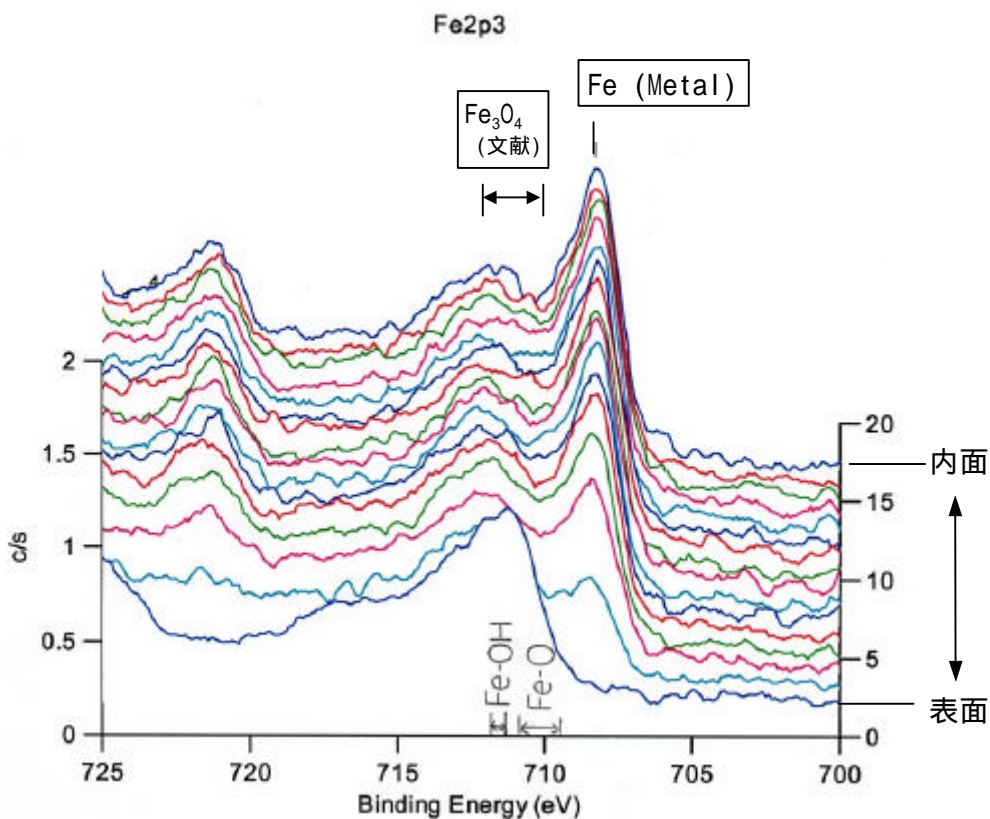


図3.2-8 XPSによる炭素鋼表面皮膜中のFeの状態分析結果

・ X線回折

180日間浸漬試験後の試験材表面のX線回折結果を図3.2-9に示す。検出されたピークは、母材のFe以外に非常にブロードなピークが認められ、マグネタイト (Fe_3O_4) のメインピーク位置に一致している。すなわち、非晶質に近いマグネタイト皮膜が生成しているのではないかと考えられる。ただし、X線回折は大気中に取り出した後測定を行っているため、マグネタイトは取り出し後に2価鉄の腐食生成物が酸化されて生成した可能性も考えられる。

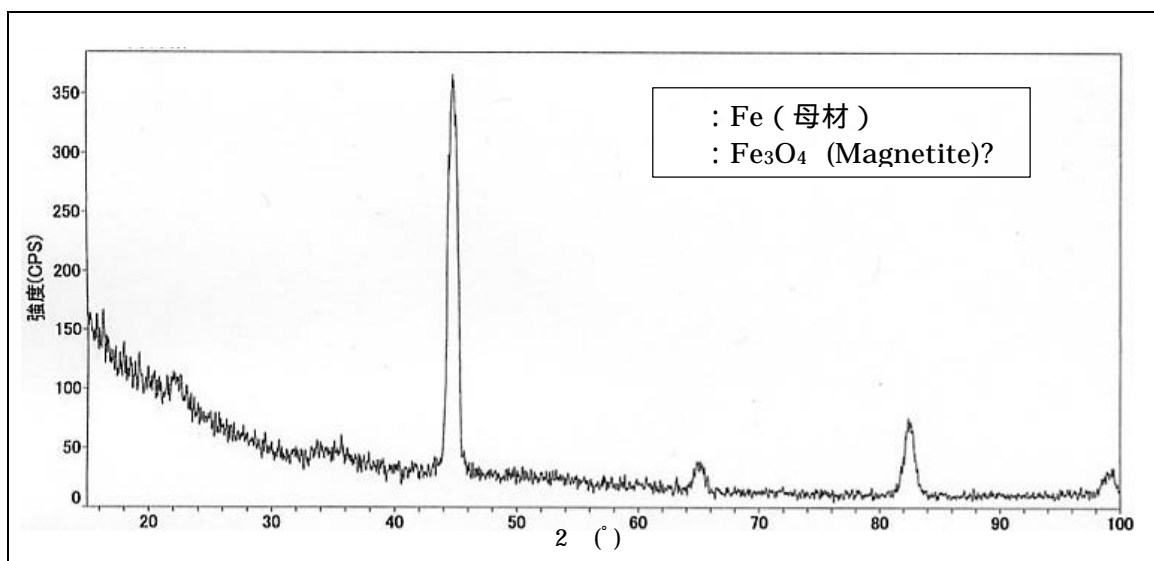


図3.2-9 180日間浸漬試験後の炭素鋼表面のX線回折結果
(降水系、硝酸イオン濃度： $1.0 \times 10^{-3}\text{M}$ 、pH12.5)

(4) 重量測定

試験前後の重量測定結果を表3.2-2に示す。重量減より算出した平均腐食速度は $0.3 \mu\text{m/y}$ である。

表3.2-2 低酸素条件下の硝酸イオン共存模擬地下水溶液中における
ガス発生試験前後の炭素鋼の重量測定結果

	試験条件					試験材重量(g)				平均腐食速度 ($\mu\text{m/y}$)
	供試材	雰囲気 ガス	溶液	pH	期間 (日)	試験前 (a)	試験後 (b)	脱錆後 (c)	重量減 (a-c)	
N-55	炭素鋼 表面積 2.0E-3m ²	Ar	降水系 NO ₃ ⁻ : 1.0E-3M	12.5	180	7.9536	7.9586	7.9513	0.0023	3.0E-1

(5) 溶液分析

180日試験後溶液の硝酸塩起源物質 (NH₃, NO₂, NO₃⁻) 濃度、pH、溶存金属濃度の分析を行った結果を表3.2-3および表3.2-4に示す。アンモニア濃度は $6.4 \times 10^{-5}\text{M}$ 検出されており、等価腐食速度に換算すると $5.6 \times 10^{-2} \mu\text{m/y}$ となる。

表3.2-3 低酸素条件下の硝酸イオン共存模擬地下水溶液中における
ガス発生試験後の硝酸塩起源物質濃度の分析結果

	試験条件					NH ₃		NO ₂ ⁻		NO ₃ ⁻	
	供試材	雰囲気 ガス	溶液	pH	期間 (日)	溶液 濃度 (M)	全量 (mg)	溶液 濃度 (M)	全量 (mg)	溶液 濃度 (M)	全量 (mg)
N-55	炭素鋼 表面積 2.5E-3m ²	Ar	降水系 NO ₃ ⁻ : 1.0E-3M	12.5	180	6.4E-5	0.055	<1E-4	<0.2	8.1E-4	2.5

溶液量 : $5.0 \times 10^{-2}\text{dm}^3$ / アンブル

表3.2-4 低酸素条件下の硝酸イオン共存模擬地下水溶液中における
ガス発生試験後の溶液のpHおよび溶出鉄の分析結果

	試験条件					試験後溶液分析	
	供試材	雰囲気 ガス	溶液	pH	期間 (日)	pH	溶出鉄濃度 (mg/l)
N-55	炭素鋼 表面積 2.5E-3m ²	Ar	降水系 NO ₃ ⁻ : 1.0E-3M	12.5	180	12.2	0.4

溶液量 : $5.0 \times 10^{-2}\text{dm}^3$ / アンブル

3.2.3 腐食量の算出

上記の分析結果より、炭素鋼表面の皮膜厚さを求め、腐食生成物の化合物形態より、腐食生成物中のFeの含有率、密度を仮定し腐食量を算出した。腐食厚さより等価腐食速度を算出する際に使用した条件を表3.2-5に示す。

表 3.2-5 腐食厚さより等価腐食速度を算出する際に使用した条件

	SIMS より算出	SEM より算出
皮膜組成	Fe ₃ O ₄ (機器分析では同定出来ていないが、 従来同様の皮膜組成を仮定する)	
皮膜密度(g/cm ³)	(実測せず)	
腐食深さ(μm)：実測値	0.39	0.25
表面積(m ²)：実測値	2.5E-3	
試験期間(日)：実測値	180	
等価腐食速度(μm/y)	7.7E-2	4.9E-2

本試験では、皮膜密度が実測されていないので皮膜分析による等価腐食速度を詳細に検討することは困難であるが、既往の情報等によれば発錆による体積膨張は約 3 倍(=2.6(g/cm³))であるとの報告があること、また Fe₃O₄の真密度は 5.1(g/cm³)であることから、皮膜密度を 2.6~5.1(g/cm³)の範囲に仮定すると、皮膜分析より算出した等価腐食速度は表 3.2-6 に示す範囲になる。また、なお、同表には比較のため還元反応から算出した等価腐食速度と重量法より求めた値も掲載する。なお、大気環境下での腐食生成物の水酸化鉄の密度は 4(g/cm³)に近いとの報告¹⁾もあるが、上記皮膜密度の範囲内にある。

表 3.2-6 皮膜分析より算出した等価腐食速度

項目	SIMS 分析 より算出	SEM 観察 より算出	重量法	還元反応 (H ₂ 、NH ₃ 生成)
等価腐食速度 (μm/y)	2.0~4.0E-1	1.2~2.5E-1	3.0E-1	1.1E-1

備考 1) 皮膜分析からの算出では、皮膜表面の凹凸は考慮していない。

備考 2) 皮膜分析からの算出では、皮膜密度を 2.6~5.1(g/cm³)と仮定した。

表 3.2-6 の値と還元反応より算出した等価腐食速度：1.1×10⁻¹ μm/y (水素ガス発生 5.6×10⁻² (μm/y)、アンモニア生成 5.6×10⁻² (μm/y)) を比較すると、皮膜分析に基づく腐食速度は還元反応より算出した等価腐食速度の 1~4 倍である。また、重量法による腐食速度は還元反応より算出した等価腐食速度の約 3 倍である。

また、鉄の溶解量は表 3.2-4 に示すように 0.4ppm(=0.22M)であり、この分析値から等価腐食速度を算出すると $2 \times 10^{-3} \mu\text{m/y}$ となり、還元反応量や皮膜分析より算出した値よりも 1 桁以上小さいことから、今回の試験のように高 pH 条件下での試験では溶解鉄量は特に考慮する必要はないものと考えられる。

3.2.4 まとめ

今回の試験では、皮膜密度を測定していないため、測定方法による等価腐食速度の差異を評価することは困難であったが、既往の情報と真密度から皮膜分析に基づく等価腐食速度を算出したところ、還元反応に基づく等価腐食速度と比較して 1～4 倍であった。また重量法から算出した値は約 3 倍であった。

今後、炭素鋼について皮膜分析法により高精度で等価腐食速度を算出するには、正確に皮膜密度を測定することが課題であるが、これを解決することで還元反応(水の還元と硝酸イオン還元)量や重量法より算出する等価腐食速度との相互比較が可能であることが確認出来た。

3.3 まとめ

低酸素条件下における硝酸イオン共存系アルカリ溶液中で最大180日間のアンブル試験を実施した結果、得られた知見を以下にまとめる。

- (1) 水素ガス発生量は、硝酸イオン濃度の影響が大きく、硝酸イオン濃度が高い場合にはガス発生量が顕著に少なくなる(約2桁)ことが確認された。
- (2) 硝酸イオン濃度1.0Mの人工海水におけるジルカロイおよびステンレス鋼の水素ガス発生量は同条件下での炭素鋼の場合と同じオーダーであった。また、硝酸イオンの共存しない溶液系と比較して水素ガス発生が抑制される傾向にあった。
- (3) 30～180日間浸漬後の炭素鋼試験材の外観状況は、硝酸イオン濃度1.0Mが共存する場合には、pH12.5～pH13.5の溶液では金属光沢を保持していたが、pH10.0の溶液では不均一な腐食が認められた。硝酸イオン濃度 1.0×10^{-3} Mの場合には、黒色あるいは干渉食を呈した皮膜の生成が確認された。
- (5) 低濃度硝酸イオン濃度 1.0×10^{-3} M共存溶液中における硝酸イオンおよびその変遷物質(亜硝酸イオン、アンモニア、窒素)の全量は、試験前後での窒素収率は $100 \pm 20\%$ の範囲にあった。
- (6) 高濃度硝酸イオン濃度1.0M共存溶液中における炭素鋼の腐食反応に対する各反応の寄与は、水素ガス発生よりも、硝酸イオンが亜硝酸およびアンモニアに変遷する反応が大きく(90%以上)、経時的にはアンモニア生成反応が増加した。
- (7) 低濃度硝酸イオン濃度 1.0×10^{-3} M共存溶液中における炭素鋼の腐食に対する寄与は、水素ガス発生が最も大きく(約70%)、硝酸イオンから亜硝酸イオンおよびアンモニアが生成する反応も認められた(約20～30%)。一方、気相部の窒素ガスは検出下限値以下であった。

また、経時的には、アンモニア濃度が増加し、亜硝酸イオン濃度が低下しており、硝酸イオン→亜硝酸イオン→アンモニアの逐次反応を示唆する傾向を示した。

- (8) 試験後の炭素鋼表面に生成した皮膜厚さより腐食量を見積もる方法について検討を行った結果、以下のことが明らかとなった。

皮膜分析に基づく等価腐食速度(皮膜密度は既往の情報と真密度より算出)は、還元反応(H_2 、 NH_3 生成)に基づく等価腐食速度と比較して1～4倍であった。

今後、正確な皮膜密度の実測等により、皮膜分析による等価腐食速度と還元反応

からの算出値、更に重量法からの平均腐食速度の定量的な比較が可能となると考えられる。

4. 汎用物質移行計算コードによる硝酸イオンの分解挙動評価方法の検討

4.1 はじめに

本報告書で示した実験結果から明らかなように、処分施設周辺における硝酸イオンの挙動を解析する上で、酸化還元反応を考慮した化学モデルが必要となる可能性が高い。そのような分解移行挙動を評価するうえで、地球化学反応を考慮した汎用物質移行計算コード（PHREEQC、PHREEQM-2D等）が有効であると考えられるが、その信頼性を確かめるためには、実験結果との比較を行ないながら計算モデルに関する検討が必要である。

そこで、これらの計算コードを用いる上で必要と考えられるデータ、モデル及び反応式に関する情報の収集を進めた。また、アンプル試験を模擬したモデルにより解析を行なった結果と実験結果を比較しながら、化学反応計算に用いる計算パラメータの影響および化学反応モデルの影響等を考察することとした。これらの検討結果により得られた知見を利用して、二次元の物質移行計算コードを適用した。

4.2 硝酸イオンの変遷モデルに関する知見

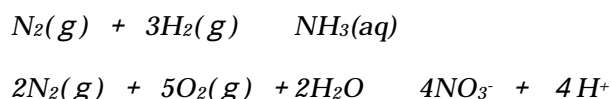
4.2.1 窒素化合物の変遷に関する反応データベース調査結果

文献に示された窒素関連化学種とその平衡定数について調査した。表 4.2-1 に、代表的な化学種と考えられる窒素関連物質の酸化状態を示す。また図 4.2-1 は、これら窒素関連物質の酸性溶液およびアルカリ溶液中における相互の関連を示したものである。これらの実際の平衡定数は、表 4.2-2 に示した通りである。これらの値は、Latimer や Bard らの文献から主に引用したものであるが^{1)~4)}、いずれも電気化学的な研究を元に得られた結果である。

一方、PHREEQC および PHREEQM-2D に用いられている窒素関連化学種とその平衡定数を表 4.2-3 に示す。表 4.2-2 に示した値とほぼ同じ値を用いており、おそらく同一文献から採用された値と思われる。

また、窒素化合物の酸化還元に関する記述の代表的な例として、以下のようなものがあった⁵⁾。

N_2 は、水が安定なほとんどすべての電位-pH において熱力学的に安定である。したがって、 N_2 と H_2O は自然界において共存可能で、 N_2 が地球表面上で最も一般的な化合物である。しかしながら、窒素固定（元素の窒素を非ゼロ価の酸化状態に変換すること）は、ダイアグラムから H_2 または O_2 との反応によって生じると予測される。



窒素は、 O_2 や H_2 が安定な条件のほとんどでは、熱力学的に不安定であり、両電極において N_2 の存在下で、水が分解して窒素の固定化がされるということが熱力学的にありうるということになる。

実験ではこれは起きない。おそらく、窒素の還元も酸化も非可逆な反応であるという理由によるものである。窒素化合物のすべての半反応において、この明白な電気化学的非可逆性が見られる。

（中略）

したがって、ここに集められている情報を使うときに、ユーザは、この情報が電気化学的（potentiometrically）あるいは熱力学的にのみ有効であるということに注意しなければならない。各種の窒素形態の反応性は一義的には速度論（kinetics）によりコントロールされている。

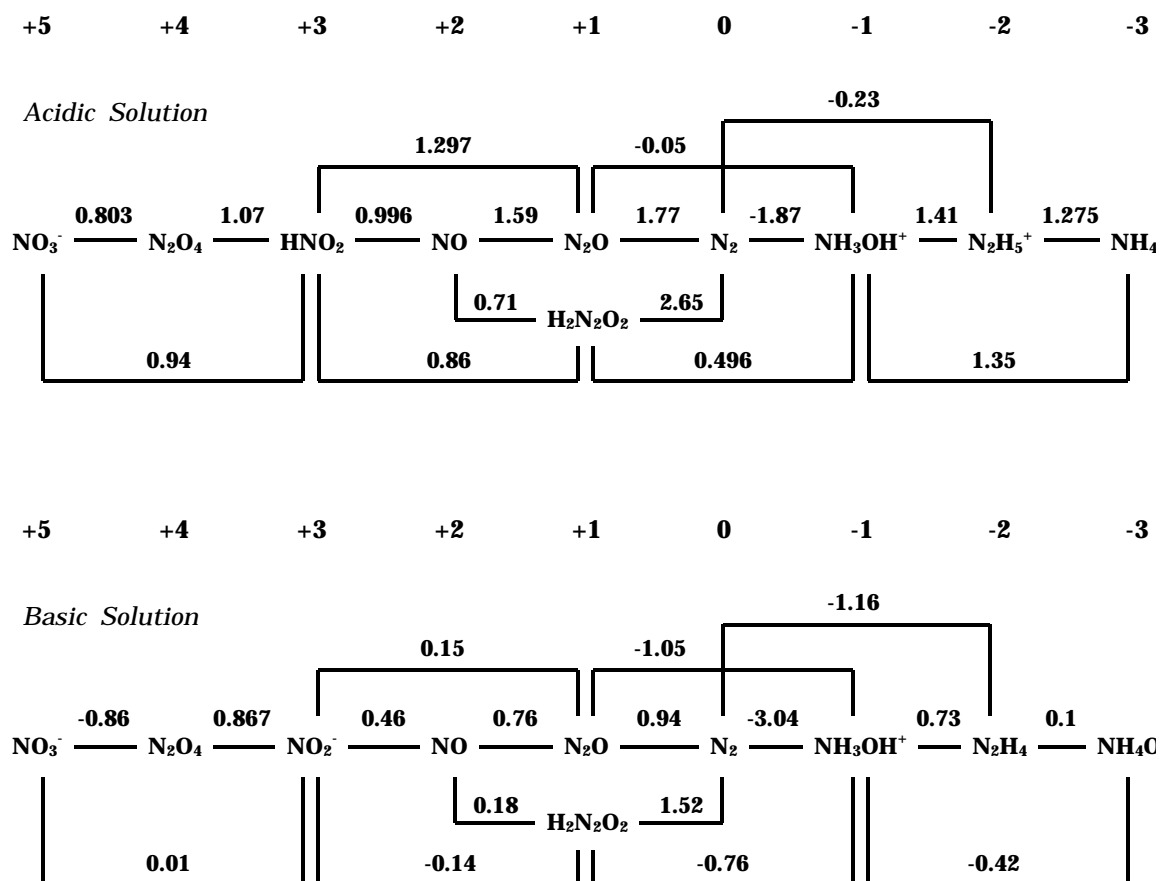
したがって、窒素化学種間の熱力学的な反応性予測は、しばしば、酸化状態の変化に伴う電荷移動速度により無効にされてしまう。

したがって、一般的な理解としては、窒素化合物の酸化還元による変遷反応は反応速度の遅い反応であるといわれている。その理由は、鉄イオンにおける酸化還元のように電子の移動のみによる反応と異なり、窒素化合物の場合は窒素原子の価数が変化するとともに殆どが原子間の共有結合状態の変化、すなわち結合の切断および再結合を伴うためである。共有結合が切断されるためには非常に大きなエネルギー障壁を超えることが必要であり、多くの場合、非可逆な反応である。

一方で、電極反応の場合や触媒の存在下での反応では、エネルギー障壁が低くなり、より平衡状態に近い変化を起こす可能性がある。本研究で行なった実験結果においても、硝酸イオン溶液に共存させた鉄の存在が硝酸イオンの還元反応に重要な役目を担っていると考えられる結果になっており、このような反応の形態のモデル化方法の確立が大きな課題である。

表 4.2-1 代表的な窒素化合物の酸化状態と特性

Oxidation state	Species	Property
+5	$\text{HNO}_3, \text{NO}_3^-$	硝酸 : 強酸
+4	NO_2 N_2O_4	二酸化窒素 : m.p.=-9.3 , b.p.=21.3 四酸化二窒素 :
+3	$\text{HNO}_2, \text{NO}_2^-$	$\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$ pKa=3.35
+2	NO $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$	一酸化窒素 : m.p.=-163.6 , b.p.=-151.7 $\text{H}_2\text{N}-\text{NO}_2$: ニトロイルアミド
+1	N_2O	亜酸化窒素 : m.p.=-90.86 , b.p.=-88.48
0	N_2	窒素 :
-1/3	HN_3 N_3^-	アジ化水素 : $\text{HN}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{N}_3^-$ pKa=4.77
-1	NH_3OH^+ NH_2OH	ヒドロキシルアミン $\text{NH}_2\text{OH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3\text{OH}^+$ Kb=6.6 × 10 ⁻⁹
-2	$\text{N}_2\text{H}_5^+, \text{N}_2\text{H}_4$	ヒドラジン $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ Kb=8.5 × 10 ⁻⁷
-3	$\text{NH}_4^+, \text{NH}_3$	アンモニア



Potential Diagram for Nitrogen (from "Standard Potentials in Aqueous Solution" by A. J. Bard, et al)

図 4.2-1 窒素関連物質の酸性溶液およびアルカリ溶液中における相互の関連

表 4.2-2 窒素化合物の変遷に関する反応と平衡データ (1/2)

Ox	Red	Reaction	Conditions	E ₀ [V]	log K ^{*1}	Ref.
+5	+4	$2\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) + 4\text{OH}^-$	25	-0.86	(-29)	1
		$2\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	25	0.803	(-27.2)	1-3
+5	+3	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	25	0.94	32	1, 4
			HNO ₃ :2-12M	0.980	(33.2)	
			pH 0-6	0.950	(32.1)	
			pH 0-4	0.864	(29.2)	
		$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$		0.835	(28.2)	2
		$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$ { $\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ }	25	0.01	(0.3)	1
					{28.3}*2	
+5	+2	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$		0.957	(48.6)	1-2
+5	+1	$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8e^- \rightarrow \text{N}_2\text{O}(\text{g}) + 5\text{H}_2\text{O}$		1.116	(151.1)	2
+5	0	$\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}$		1.246	(210.8)	2
+5	-3	$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8e^- \rightarrow \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	25	0.875	(118)	2
+4	+3	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) + 2e^- \rightarrow 2\text{HNO}_2$		1.07	(36.2)	1
		$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) + 2e^- \rightarrow \text{NO}_2^-$		0.867	(29.3)	1-2
+4	+2	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$		1.039	(70.32)	1-2
+4	0	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) + 8\text{H}^+ + 8e^- \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}$		1.357	(183.7)	2
+4	-3	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) + 16\text{H}^+ + 14e^- \rightarrow 2\text{NH}_4^+ + 4\text{H}_2\text{O}$		0.89	(210)	2
+3	+2	$\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$		1.202	(20.34)	2
		$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$		0.996	(16.9)	1-2
		$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	H ₂ SO ₄ :0.1-4M	0.983	(16.6)	1-2
		$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2\text{OH}^-$		0.46	(7.8)	1
+3	+1	$2\text{NO}_2^- + 6\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow \text{N}_2\text{O}(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}$		1.396	(47.24)	2
		$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow \text{N}_2\text{O}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$		1.297	(43.89)	2
		$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$		0.86	(15)	1
		$2\text{NO}_2^- + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow \text{N}_2\text{O}(\text{g}) + 6\text{OH}^-$		0.15	(5.1)	1
		$2\text{NO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow \text{N}_2\text{O}_2^{2-} + 4\text{OH}^-$		-0.14	(-4.7)	1
+3	0	$2\text{NO}_2^- + 8\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}$		1.520	(77.16)	2
		$2\text{HNO}_2 + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}$		1.454	(73.81)	2

*1 ()内の logK は、標準電極電位から計算した値。

標準電極電位 E₀ と logK の関係 : $E_0 / \{ \ln(10) \cdot RT/nF \} = E_0 / 0.0591 \times n$ n: 反応に關与する電子数

*2 $\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$ の反応の K1 と

$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ の反応の K2 は、 $K2 = K1 \times Kw^2$ Kw: 水の解離定数 10^{-14}

表 4.2-2 窒素化合物の変遷に関する反応と平衡データ (2/2)

Ox	Red	Reaction	Conditions	E ₀ [V]	log K * ¹	Ref.
+3	-3	$\text{NO}_2^- + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	25	0.897	(91.1)	2
		$\text{HNO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	25	0.864	(87.7)	2
		$\text{NO}_2^- + 7\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	25	0.806	(81.8)	2
		$\text{NO}_2^- + 7\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$		0.789	(80.1)	2
+3	-3	$\text{HNO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$		0.755	(76.6)	2
+2	+1	$2\text{NO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$		1.59	(26.9)	1
		$2\text{NO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$		0.71	(12)	1
		$2\text{NO} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O}_2^{2-}$		0.18	(3.0)	1
+2	0	$2\text{NO}(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$		1.678	(56.79)	2
+2	-3	$\text{NO}(\text{g}) + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$		0.836	(70.7)	2
		$\text{NO}(\text{g}) + 5\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{NH}_3(\text{aq})$		0.727	(61.5)	2
+1	0	$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$		2.65	(89.7)	1
		$\text{N}_2\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$		1.77	(59.9)	1
		$\text{N}_2\text{O}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$		1.52	(51.4)	1
+1	-1	$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{NH}_3\text{OH}^+$		0.387	(26.2)	3
		$\text{N}_2\text{O} + 6\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{NH}_3\text{OH}^+$		-0.05	(-3)	1
		$\text{N}_2\text{O}_2^{2-} + 7\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{NH}_2\text{OH} + 6\text{OH}^-$		-0.76	(-51)	1
		$\text{N}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{NH}_2\text{OH} + 4\text{OH}^-$		-1.05	(-71.1)	1
+1	-3	$\text{N}_2\text{O}(\text{g}) + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow 2\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$		0.647	(87.6)	2
		$\text{N}_2\text{O}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{aq})$		0.510	(69.0)	2
0	-1	$\text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{NH}_3\text{OH}^+$		-1.87	(-63.3)	1
		$\text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{OH}^-$		-3.04	(-103)	1
0	-2	$\text{N}_2(\text{g}) + 5\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{H}_5^+$		0.23	(16)	1
		$\text{N}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^-$		-1.16	(-78.5)	1
0	-3	$\text{N}_2(\text{g}) + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{NH}_4^+$		0.275	(27.9)	2
		$\text{N}_2(\text{g}) + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$		-0.057	(-5.8)	2
		$\text{N}_2(\text{g}) + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{aq})$		-0.092	(-9.3)	2
-1	-2	$2\text{NH}_3\text{OH}^+ + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{H}_5^+ + 2\text{H}_2\text{O}$		1.41	(23.9)	1
		$2\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{OH}^-$		0.73	(12)	1
-1	-3	$\text{NH}_3\text{OH}^+ + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$		1.35	(45.7)	1
		$\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NH}_3(\text{aq}) + 2\text{OH}^-$		0.42	(14)	1
-2	-3	$\text{N}_2\text{H}_5^+ + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{NH}_4^+$		1.275	(43.15)	1
		$\text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{aq}) + 2\text{OH}^-$		0.1	(3)	1
-3	-3	$2\text{NH}_4^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2$	25, Pt, NH ₄ Cl,	-0.55	(-9.3)	1

表 4.2-3 PHREEQC および PHREEQM-2D のデータベース

Reaction	log K
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	28.57
$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	119.077
$\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}^+$	-9.252

4.2.2 反応論に関する既存の知見の調査・整理

(1) 目的

窒素関連化学種の平衡定数、反応速度、活性化エネルギー等、反応論に関する情報を、さらに JICST データベースを用いた検索により調査し、その結果を整理する。

(2) 調査方法

JICST データベースを使用し、1975～2001年の文献を検索した。検索式は、("硝酸イオン" OR "亜硝酸イオン" OR "アンモニア" OR "アンモニウムイオン" AND "平衡定数" OR "反応速度" OR "活性化エネルギー" OR "活性化ポテンシャル" OR "還元") AND "水溶液" とした。

(3) 調査結果

(a) 文献の分類

上記キーワードにより 149 件がヒットした。これらの要約を入手して分類したところ、次のような分類ができることがわかった。

上記キーワードに相当しても、本件に関係ないもの（含窒素有機化合物等の分解生成物としての硝酸イオンや亜硝酸イオン、ニトロ化剤として使われる硝酸、硝酸イオンの反応を議論しているものでは無いもの等）を削除した。

電極反応や電気化学反応、触媒存在下での反応等で硝酸イオンの酸化還元が議論されている文献と、それ以外のものを分けた。

抄録をベースに、特に、硝酸イオン、亜硝酸イオン、アンモニアの間での酸化

還元反応に関する研究として重要と思われるものをピックアップした。

同じく、抄録をベースに電気化学反応、触媒反応、その他による酸化還元反応がどのような系で研究されているかについて大まかな分類を行なった。

(b) 文献から見た硝酸イオン関連物質の酸化還元反応に関する研究の傾向

() 電気化学反応

電気化学反応で取り扱われているのは、硝酸イオンまたは亜硝酸イオンの還元反応である。水酸化ナトリウム水溶液中での硝酸イオンの銅電極による還元⁶⁾、ニッケルスポンジや鉄をフタロシアニンで被覆した電極による硝酸イオンの窒素ガスやアンモニアへの還元⁷⁾、その他 23 種類の電極の比較研究⁸⁾等がある。また、単純な電気化学還元は少なく、イリジウム担持ヘテロポリアニオン⁹⁾やシリコタンゲステン酸ヘテロポリアニオン¹⁰⁾等が亜硝酸イオンの電解還元に対して触媒的に作用するであるとか、金にカドミウムをドーブした電極においてカドミウムをチオール化合物により被毒すると硝酸イオンの還元が抑制される¹¹⁾こと等、硝酸塩類の電気化学還元については、触媒的な作用が必要であることが示されている。

その他、亜硝酸イオンのアノード酸化に関する研究では、塩化ナトリウム共存下で電極反応により生じた次亜塩素酸イオンが酸化剤として働いて亜硝酸イオンを酸化するメカニズムが提案されている¹²⁾。同様に、電気化学的に分解した水素による還元反応が窒素除去に有効であるとの研究例が報告されている¹³⁾。

() 触媒反応

触媒反応で報告が多いのが光触媒による研究である。水溶液中に分散させた酸化チタン¹⁴⁾あるいは鉄を担持した酸化チタン¹⁵⁾等を用いた光触媒酸化による亜硝酸イオンの酸化の他に、白金-酸化チタン、白金-ストロンチウム-酸化チタン¹⁶⁾や白金や硫化亜鉛を酸化チタンまたは硫化カドミウムに担持した光触媒による還元で亜硝酸イオンをアンモニアに還元する研究例が報告されている。還元触媒としては、繊維担持パラジウムによる亜硝酸イオンの窒素ガスへの還元¹⁷⁾、スズを助触媒に用いたパラジウム/アルミナ触媒¹⁸⁾の他にパラジウム、銅の組み合わせがいくつか報告されている。

特に、軽石に担持したパラジウムおよびパラジウム-銅¹⁹⁾、アルミナに担持し

たパラジウムおよびパラジウム-銅^{20,21)}の例では、いずれも亜硝酸イオンの還元はパラジウムのサイトで、硝酸イオンの還元はパラジウム-銅のサイトで起こると報告されている。パラジウム-銅における硝酸イオンの還元はパラジウム-銅表面に硝酸イオンが吸着する過程が重要であり、炭酸イオンがそこに競争吸着し妨害すると報告されている²²⁾。

() 電気化学、触媒反応以外の酸化還元反応

ガンマ線照射による硝酸イオンの亜硝酸イオンへの還元が報告されている²³⁾。同じくガンマ線照射したセレン酸による間接的な硝酸イオンの酸化²⁴⁾、ガンマ線照射に対してもタリウムイオンのようなものが共存することにより還元速度が100倍速くなるなど、触媒的な効果が見られることも報告されている²⁵⁾。この他にも、還元剤としては、アクアモリブデン()²⁶⁾、ペルオキシ二硫酸塩²⁷⁾や亜鉛粉末²⁸⁾やヒドラジン²⁹⁾(後の2例は分析方法としての利用)等、硝酸イオンによる有機物の酸化の例としても、電子励起したベンゼンを硝酸イオンと反応させて亜硝酸イオンを生じる例³⁰⁾が報告されている。

その他の例として、通常の溶液では非常に遅い溶存酸素による亜硝酸イオンの酸化が溶液を凍結させることにより促進されるとの研究例がある³¹⁾。凍結時の氷表面での亜硝酸イオン濃縮や氷からのプロトン寄与等を原因としている。

(c) まとめ

硝酸イオンの酸化還元反応に関する研究例を調べた結果、硝酸イオンの変遷に関しては反応速度の議論が重要であり、電極上や触媒表面での反応が重要であることが再認識された。

4.2.3 計算モデル

(1) PHREEQC および PHREEQM-2D のモデル

本報告書における平衡計算には、PHREEQC および PHREEQM-2D のモデルを用いた。これらにおける窒素化合物の扱いについて説明する。

USGS の配布する PHREEQCI (PHREEQC の Windows 版) の化学平衡データベースには、PHREEQE、MINTEQ、WATEQ が添付されている。その中で、MINTEQ の

データベースが最も内容が充実しており、今回の解析では、MINTEQ を採用した。

窒素関連化学種としては、重要な原子価状態として、硝酸イオン(V)、亜硝酸イオン(III)、窒素ガス(0)、アンモニアおよびアンモニウムイオン(-III)が重要である。平成 12 年度の検討において、これらの反応系から窒素ガス成分を除去したモデルが溶液内の化学種を取り扱う上で適当であることがわかった。したがって、今年度もこれらの系列から窒素ガスの生成反応を除外したベースで計算を行なった。

PHREEQM-2D における窒素化学種も同様の平衡モデルが使われているので、窒素ガスを除外したデータベースに変換して計算を行なった。

(2) その他のモデル

窒素化合物の変遷に影響のある因子として、硝化細菌等の生物反応による酸化還元反応も、生物相が関与するような条件では重要になる。これらのモデルとしては、モノー式を利用したモデルを使った例等が見られる³²⁾。地下水の 3 次元モデルの一つである MODFLOW では、PHREEQE や PHREEQM-2D で扱うような詳細な化学反応の考慮は不可能であるが、モノー式等を使った生物反応の関与する窒素変遷モデルなどを採用している。今回は、これらのモデルは適用範囲外であり、また目的とする金属腐食に伴う変遷などを扱うことはできないため、検討は行なわなかった。

4.3 アンブル試験結果と PHREEQC による硝酸イオン変遷状態の比較検討

4.3.1 概要

硝酸イオンの変遷挙動について、アンブル試験を用いた試験結果と PHREEQC による計算結果との比較を行ない、両者の類似点・相違点について考察した。

4.3.2 比較対象とする実験結果の概要

(1) 試験概要

比較に用いたアンブル試験の手順及び条件は以下の通りである。詳細は、「平成 12 年度 硝酸塩変遷挙動及びガス発生に関する試験 4.2 硝酸イオン共存条件におけるガス発生試験」を参照。

容量 60ml のアンブルに 50ml の溶液を炭素鋼 (SS400) の線材 (1.0mm × 90mm × 45 本) とともに仕込み封印する。30 日および 90 日経過後に封をあげ液の分析を行ない硝酸イオン変遷物の定量を行なう。

試料準備は酸素濃度 1ppm 以下に制御されたグローブボックス内で行なった。

試験温度は 50 。

初期溶液は、硝酸イオンとして、1.0M と 1.0×10^{-3} M の NaNO_3 溶液を用い、pH は NaOH により 10.0、12.5、13.5 に調整した。

(2) 結果概要

30 日試験結果については、平成 12 年度報告書 4.2 に示したものに加え、今年度に新たに測定した 90 日の結果およびアルゴン雰囲気下による実験結果を図 4.3-1 ~ 4.3-3 に示す。

(a) 実験結果の全体的な傾向

アンブル試験は、平成 12 年度試験においては 30 日と 90 日のデータが存在する。30 日の時点では、一部アンモニアの生成があるものの、分析下限値ぎりぎりのものが多い。また、亜硝酸イオンは平成 12 年度データでは、分析下限値以下となっているが、平成 13 年度は分析感度の向上を図ったこともあり、値が得られている。亜硝酸イオンの生成量は、アンモニアと同程度のオーダの濃度となっている。

これらの結果に対して、計算を行ない、両者を比較して考察する。

試験条件			結果				
試験日数	pH	硝酸イオン	鉄の重量減		NH ₃	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻
(d)		(M)	(g)	(mol/dm ³)	(M)	(M)	(M)
30	10.0	1.00E-03	0.0234	8.38E-03	4.30E-04	0.00E+00	5.60E-04
30	12.5	1.00E-03	0.0052	1.86E-03	4.00E-05	0.00E+00	9.50E-04
30	13.5	1.00E-03	0.0050	1.79E-03	5.00E-05	0.00E+00	9.70E-04
90	10.0	1.00E-03	0.0208	7.45E-03	6.90E-04	1.30E-04	1.70E-04
90	12.5	1.00E-03	0.0068	2.44E-03	1.50E-04	1.70E-04	6.70E-04
90	13.5	1.00E-03	0.0111	3.98E-03	1.30E-04	6.50E-04	8.50E-04
30	10.0	1.00E+00	0.0072	2.58E-03	8.00E-05	0.00E+00	1.00E+00
30	12.5	1.00E+00	0.0021	7.52E-04	2.00E-05	0.00E+00	1.00E+00
30	13.5	1.00E+00	0.0044	1.58E-03	3.00E-05	0.00E+00	1.00E+00
90	10.0	1.00E+00	0.0098	3.51E-03	3.00E-04	3.30E-04	9.80E-01
90	12.5	1.00E+00	0.0026	9.31E-04	7.00E-05	2.00E-04	9.80E-01
90	13.5	1.00E+00	0.0076	2.72E-03	1.00E-04	4.30E-04	9.80E-01

■ 定量下限値以下の参考値

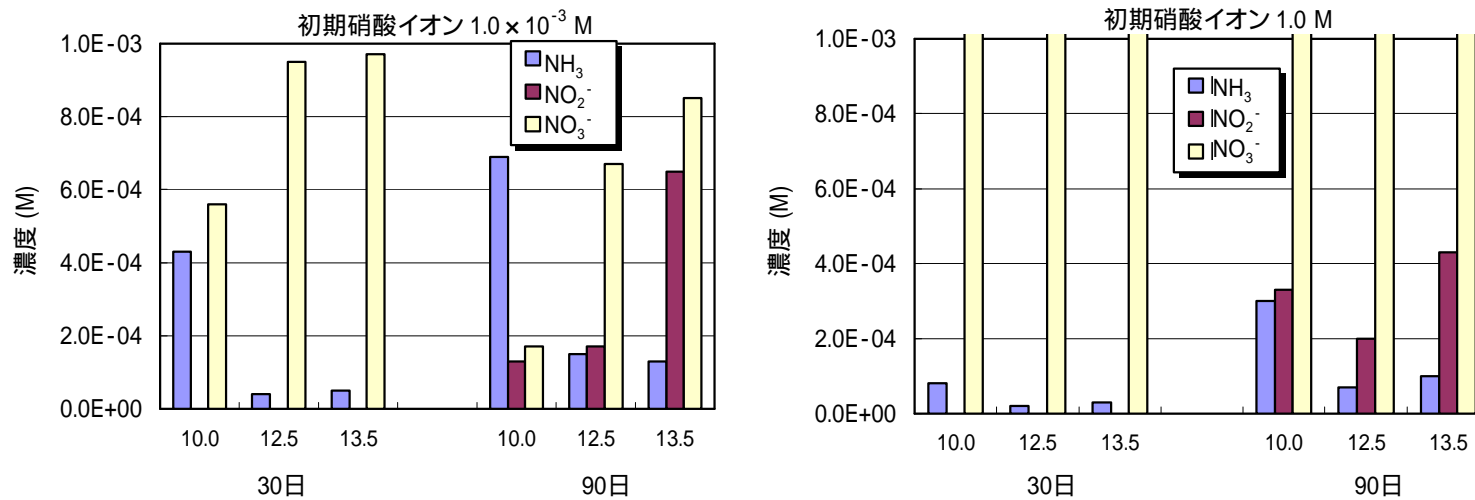


図 4.3-1 アンブル試験結果 - 平成 12~13 年度の結果 (降水系)

試験条件			結果				
試験日数 (d)	pH	硝酸イオン (M)	鉄の重量減		NH ₃ (M)	NO ₂ ⁻ (M)	NO ₃ ⁻ (M)
			(g)	(mol/dm ³)			
30	10.0	1.00E-03	0.0155	5.55E-03	1.30E-04	2.60E-04	5.50E-04
30	12.5	1.00E-03	0.0056	2.01E-03	5.70E-05	2.00E-04	6.90E-04
30	13.5	1.00E-03	0.0061	2.18E-03	4.90E-05	1.70E-04	8.10E-04
30	10.0	1.00E+00	0.0028	1.00E-03	1.80E-05	7.00E-04	1.00E+00
30	12.5	1.00E+00	0.0027	9.67E-04	7.90E-05	3.00E-04	1.00E+00
30	13.5	1.00E+00	0.0031	1.11E-03	5.90E-05	2.00E-04	1.00E+00

:定量下限値以下の参考値

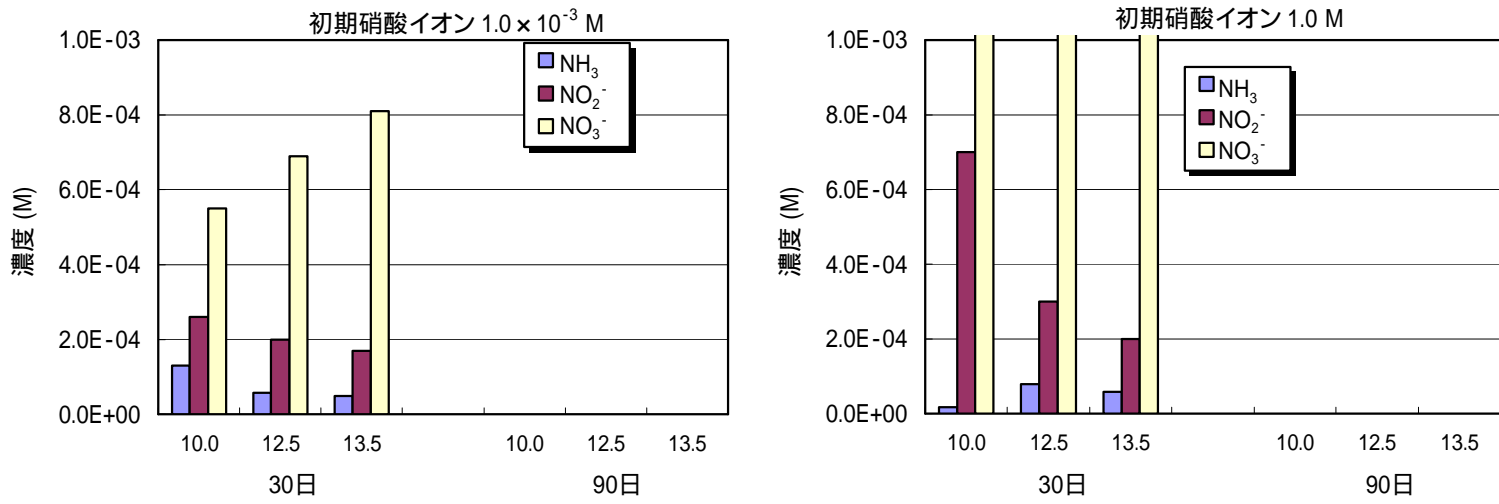


図 4.3-2 アンブル試験結果 - 平成 13 年度の結果 (降水系)

4.3.3 PHREEQC による溶液モデル計算方法

計算方法は以下のとおりとした。

アンプル試験で用いた実験液を模擬し、硝酸ナトリウム 1.0M および $1.0 \times 10^{-3}M$ の溶液を、NaOH にて pH 10.0、12.5、13.5 とした。ここで、初期 Eh は-500mV と仮定した。

実験で得られている鉄の重量変化を $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 溶液に換算し、その値を上記溶液に金属鉄 ($\text{Fe}^{2+} + 2e^-$) として溶解させた。

その際、腐食生成物のモデルとして、ヘマタイト (Fe_2O_3) またはマグネタイト (Fe_3O_4) が生成するようにこれらの鉱物を共存させた。

計算は PHREEQC で行ない、窒素の化学種として、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 NH_3 および NH_4^+ を考慮した。

4.3.4 結果と考察

(1) 試験結果と計算結果の傾向比較

アンプル試験における各窒素化学種濃度の分析値と PHREEQC による計算値を比較した結果を図 4.3-4,4.3-5 および表 4.3-1 に示す。それぞれの結果を比較すると、硝酸イオン濃度は実験値 > 計算値であり、アンモニア濃度については、硝酸イオンの初期濃度が $1.0 \times 10^{-3}M$ の場合、オーダは一致し、1.0M の場合は、実験値 >> 計算値であった。亜硝酸イオンについては、分析感度を改良した平成 13 年度の結果で比較すると、計算結果と同様に、実験結果でも相当量の亜硝酸イオンが生成されている。

表 4.3-1 実験結果と計算結果の比較

	試験結果	計算結果
30 日	<ul style="list-style-type: none"> 分析感度を改善した平成 13 年度の結果では、亜硝酸イオンおよびアンモニアが発生している。 	<ul style="list-style-type: none"> 初期硝酸イオン濃度 1.0M の場合、亜硝酸イオンが主となり、アンモニアは極微量。 初期濃度が $1.0 \times 10^{-3}M$ の場合、亜硝酸イオンとアンモニアが生じ、硝酸イオンは減少。 亜硝酸イオンの生成量は、計算結果より実験結果のほうが低くなっている。
90 日	<ul style="list-style-type: none"> 亜硝酸イオンがアンモニアと同程度の濃度となっている。 	<ul style="list-style-type: none"> 30 日試験と基本的には同じ現象で、還元生成物側にシフトしている。

条件			測定値				
試験日数	pH	硝酸イオン	鉄の重量減		NH ₃	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻
(d)		(M)	(g)	(mol/dm ³)	(M)	(M)	(M)
30	12.5	1.00E+00			0.00E+00	0.00E+00	1.00E+00
90	12.5	1.00E+00	0.0000		0.00E+00	0.00E+00	1.00E+00
30	10.0	1.00E-03	0.0234	8.38E-03	4.30E-04	0.00E+00	5.60E-04
	12.5	1.00E-03	0.0052	1.86E-03	4.00E-05	0.00E+00	9.50E-04
	13.5	1.00E-03	0.0050	1.79E-03	5.00E-05	0.00E+00	9.70E-04
90	10.0	1.00E-03	0.0208	7.45E-03	6.90E-04	1.30E-04	1.70E-04
	12.5	1.00E-03	0.0068	2.44E-03	1.50E-04	1.70E-04	6.70E-04
	13.5	1.00E-03	0.0111	3.98E-03	1.30E-04	6.50E-04	8.50E-04
30	10.0	1.00E+00	0.0072	2.58E-03	8.00E-05	0.00E+00	1.00E+00
	12.5	1.00E+00	0.0021	7.52E-04	2.00E-05	0.00E+00	1.00E+00
	13.5	1.00E+00	0.0044	1.58E-03	3.00E-05	0.00E+00	1.00E+00
90	10.0	1.00E+00	0.0098	3.51E-03	3.00E-04	3.30E-04	9.80E-01
	12.5	1.00E+00	0.0026	9.31E-04	7.00E-05	2.00E-04	9.80E-01
	13.5	1.00E+00	0.0076	2.72E-03	1.00E-04	4.30E-04	9.80E-01

計算値 (N2除外)		
NH ₃	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻
(M)	(M)	(M)
1.00E-03	0.00E+00	0.00E+00
4.93E-04	5.07E-04	1.13E-09
4.62E-04	5.38E-04	1.07E-09
1.00E-03	0.00E+00	0.00E+00
7.51E-04	2.49E-04	3.81E-10
1.00E-03	0.00E+00	0.00E+00
1.06E-24	3.44E-03	9.97E-01
3.06E-29	1.00E-03	9.99E-01
1.81E-27	2.11E-03	9.98E-01
3.63E-24	4.68E-03	9.95E-01
7.25E-29	1.24E-03	9.99E-01
1.60E-26	3.63E-03	9.96E-01

測定値 / 計算値 (%)		
NH ₃	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻
(M)	(M)	(M)
43.0	-	-
8.1	0.0	8.4E+07
10.8	0.0	9.1E+07
69.0	-	-
20.0	68.3	1.8E+08
13.0	-	-
7.6E+21	0.0	100.3
6.5E+25	0.0	100.1
1.7E+24	0.0	100.2
8.3E+21	7.1	98.5
9.7E+25	16.1	98.1
6.3E+23	11.9	98.4

■ 定量下限値以下の参考値

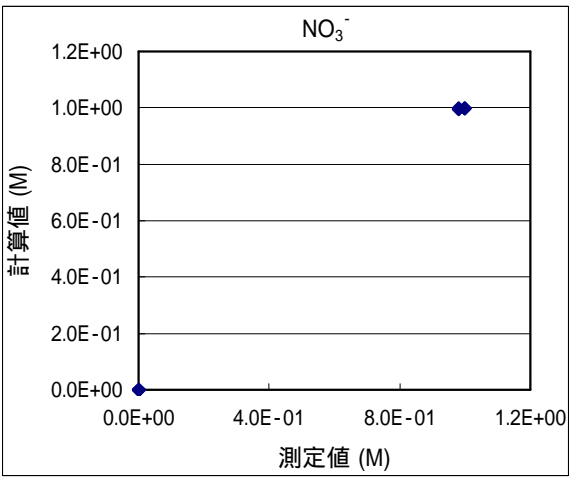
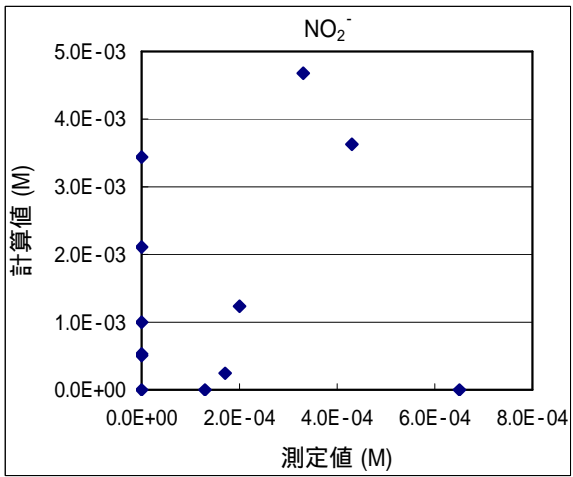
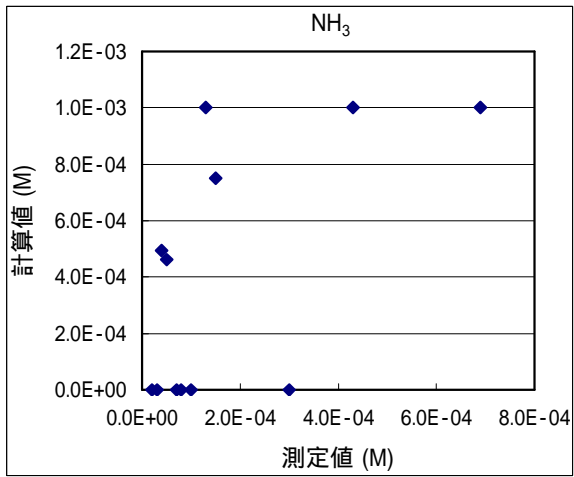


図 4.3-4 実験結果と PHREEQE 計算結果の比較 - 平成 12~13 年度の結果 (降水系)

条件		測定値					
試験日数	pH	硝酸イオン	鉄の重量減		NH ₃	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻
(d)		(M)	(g)	(mol/dm ³)	(M)	(M)	(M)
30	10.0	1.00E-03	1.55E-02	5.55E-03	1.30E-04	2.60E-04	5.50E-04
	12.5	1.00E-03	5.60E-03	2.01E-03	5.70E-04	2.00E-04	6.90E-04
	13.5	1.00E-03	6.10E-03	2.18E-03	4.90E-05	1.70E-04	8.10E-04
30	10.0	1.00E+00	2.80E-03	1.00E-03	1.80E-04	7.00E-04	1.00E+00
	12.5	1.00E+00	2.70E-03	9.67E-04	7.90E-05	3.00E-04	1.00E+00
	13.5	1.00E+00	3.10E-03	1.11E-03	5.90E-05	2.00E-04	1.00E+00

計算値 (N2除外)		
NH ₃	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻
(M)	(M)	(M)
1.00E-03	0.00E+00	0.00E+00
5.60E-04	4.40E-04	8.99E-10
6.36E-04	3.64E-04	5.71E-10
2.37E-26	1.33E-03	9.99E-01
8.58E-29	1.29E-03	9.99E-01
4.41E-28	1.48E-03	9.99E-01

測定値 / 計算値 (%)		
NH ₃	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻
13.0	-	-
101.8	45.5	7.7E+07
7.7	46.7	1.4E+08
7.6E+23	52.6	100.1
9.2E+25	23.3	100.1
1.3E+25	13.5	100.1

: 定量下限値以下の参考値

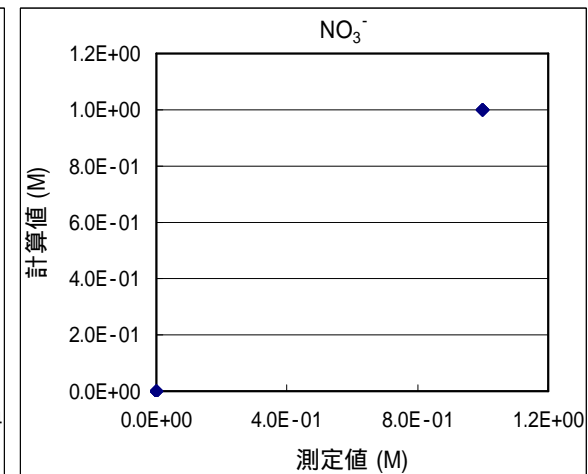
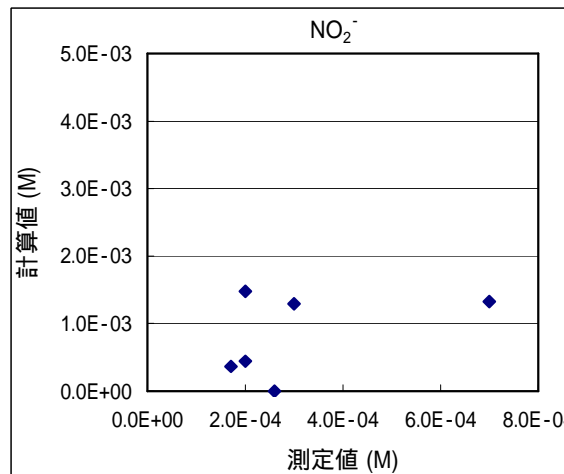
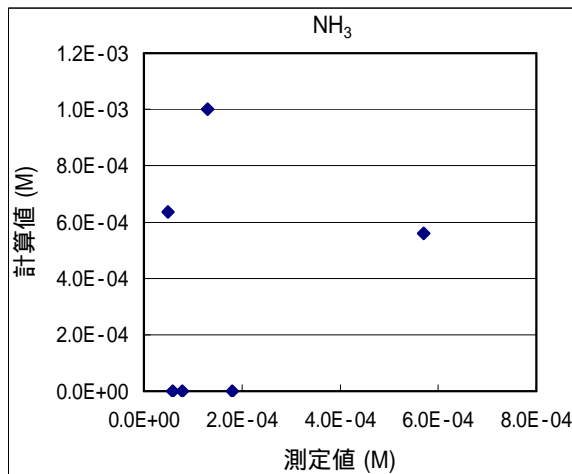


図 4.3-5 実験結果と PHREEQE 計算結果の比較 - 平成 13 年度の結果 (降水系)

(2) 鉄の溶解量と硝酸イオンの分配変化

表 4.3-2 および図 4.3-6 は、鉄の溶解量に対する硝酸イオン濃度および亜硝酸イオン / アンモニア比について、計算結果と実験結果を比較したものである。鉄の溶解進行に伴う硝酸イオンの減少が計算結果に比べて実験結果では遅いことが明らかである。一方、亜硝酸イオン/アンモニア比は計算結果と実験結果の間である程度のある関係があるように見える。

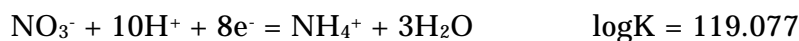
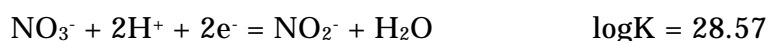
以上のことから、「硝酸イオン 亜硝酸イオンの反応が遅く、亜硝酸イオンが生成すれば、アンモニアも生成する」ということを平衡計算の上で試してみることにした。

このとき、「反応速度が遅い」とは、この結果からは言いきれない。というのは、横軸は実験上では時間に相当するが、時間とともに鉄の溶解量が増加している。鉄の溶解量が一定で、時間の変化を見たのであれば、硝酸イオンの変遷反応が遅いと言えるが、この場合は、平衡定数がずれているとの解釈も成り立つ。

それを確かめるために、硝酸イオンと亜硝酸イオンの間の平衡定数に着目した。この値を変えて、どのような計算結果になるかを検討した。実験データから、硝酸イオンの変遷反応としての亜硝酸イオン生成反応平衡定数が亜硝酸イオンの生成が抑えられる方向になっているという解釈がありうる。一方、亜硝酸イオンからアンモニアへの反応については、現状の平衡定数が成り立っていると仮定した。

計算方法は以下のように行なった。

硝酸イオン、亜硝酸イオン、アンモニア、アンモニウムイオンの間の平衡定数は、PHREEQC では次のようになっている。



硝酸イオンから亜硝酸イオンへの平衡定数を K1

硝酸イオンからアンモニウムイオンへの平衡定数を K2

亜硝酸イオンからアンモニウムイオンへの平衡定数を K3 とすると、

$$K2 = K1 * K3$$

そこで、亜硝酸イオンの生成反応を少な目の平衡定数にし、亜硝酸イオン アンモニウムイオン間には変わらないものとする、K1 を小さくして、その分、K2 も減らすとい

う手が考えられる。

オリジナルのデータベースでは、亜硝酸イオンの生成時には、アンモニアの生成が抑えられるが、上記のように平衡定数を操作すると、アンモニアの生成が、亜硝酸イオンと同等レベルになるようなケースも見られた。

パラメータスタディということで、 $\log K1 = 18.57$ および 8.57 のケースについて試した結果を表 4.3-3 に示す。 $\log K1 = 18.57$ のケースである中段の結果を見ると、亜硝酸イオンとアンモニアの生成量が同程度になっており、実験結果の傾向に非常に似通ったものになっている。しかしながら、平衡定数については、先に触れたように PHREEQC で使われている値は文献に示されているものと同じのものであり、このパラメータを操作することは非常に危険であると考えられる。

(3) 共存鉱物の影響

PHREEQC (PHREEQM-2D でも) では、溶液反応をモデル化したときに、沈殿生成可能な組合せの飽和指数が出力される。このときに、該当する沈殿物を「濃度ゼロで共存させる」と、その沈殿が生成する。沈殿反応に H^+ や電子が関与している場合には、溶液の組成が変化する可能性がある。

今回、標準的にはマグネタイトを共存させたが、ヘマタイト、ゲーサイト ($FeOOH$) および水素ガスを共存させた場合、また何も共存させない場合の硝酸イオン変遷挙動の違いを調べた。その結果を表 4.3-4 に示す。結論としては、鉱物種による影響はほとんどなかった。

(4) その他の問題

非常に大きな問題であるが、PHREEQC の計算上では、基本的には硝酸イオンの変遷は pH-Eh で決まってしまう。したがって、硝酸イオンが存在する場合には Eh が高く、アンモニアの変遷などがあると Eh は下がる。この問題は、Eh 測定方法の可否などの問題も含め非常に難しい課題である。

4.3.5 アンプル試験結果と PHREEQC の比較検討まとめ

硝酸イオンの変遷状態について、計算と実験結果を比較した。鉄の溶解が進めば硝酸イ

オンの変遷は進むという定性的な傾向は問題が無いが、その量的な問題が実験結果と計算結果で異なるケースが見られる。反応速度の問題あるいは平衡定数の問題とも考えうる。

窒素化合物の変遷反応は、バルクにおいては非常に遅い反応であることが知られており、その反応には、硝酸イオンの電極表面や金属表面への吸着過程が重要であるとされている。

したがって、今回の実験のように長時間変化に関する実験検討は必須であるとともに、これら実験結果を反映させた計算モデルの構築が必要になる。この点については、次節において整理する。

表 4.3-2 鉄の溶解量と窒素化学種分布

計算結果 pH=10.0 初期N(V)=1.0E-3 M

Fe溶解量 (M)	NO ₃ ⁻ (M)	NO ₂ ⁻ (M)	NH ₃ (M)	NH ₄ ⁺ (M)	Magnetite析出量 (M)	NO ₂ ⁻ /(NH ₃ +NH ₄ ⁺)
5.00E-04	3.33E-04	6.67E-04	1.94E-17	7.03E-19	1.67E-04	3.32E+13
1.00E-03	2.60E-08	8.89E-04	1.08E-04	3.29E-06	3.33E-04	7.99E+00
2.00E-03	5.10E-09	4.44E-04	5.46E-04	1.02E-05	6.67E-04	7.99E-01
4.00E-03	0.00E+00	0.00E+00	9.87E-04	1.33E-05	1.33E-03	0.00E+00
6.00E-03	0.00E+00	0.00E+00	9.87E-04	1.33E-05	2.00E-03	0.00E+00
8.00E-03	0.00E+00	0.00E+00	9.87E-04	1.33E-05	2.67E-03	0.00E+00
1.00E-02	0.00E+00	0.00E+00	9.87E-04	1.33E-05	3.33E-03	0.00E+00

計算結果 pH=12.5 初期N(V)=1.0E-3 M

Fe溶解量 (M)	NO ₃ ⁻ (M)	NO ₂ ⁻ (M)	NH ₃ (M)	NH ₄ ⁺ (M)	Magnetite析出量 (M)	NO ₂ ⁻ /(NH ₃ +NH ₄ ⁺)
5.00E-04	3.33E-04	6.67E-04	5.79E-20	1.05E-23	1.67E-04	1.15E+16
1.00E-03	3.94E-09	8.89E-04	1.11E-04	2.02E-08	3.33E-04	8.00E+00
2.00E-03	9.13E-10	4.44E-04	5.55E-04	1.01E-07	6.67E-04	8.00E-01
4.00E-03	0.00E+00	0.00E+00	1.00E-03	1.81E-07	1.33E-03	0.00E+00
6.00E-03	0.00E+00	0.00E+00	1.00E-03	1.81E-07	2.00E-03	0.00E+00
8.00E-03	0.00E+00	0.00E+00	1.00E-03	1.81E-07	2.67E-03	0.00E+00
1.00E-02	0.00E+00	0.00E+00	1.00E-03	1.81E-07	3.33E-03	0.00E+00

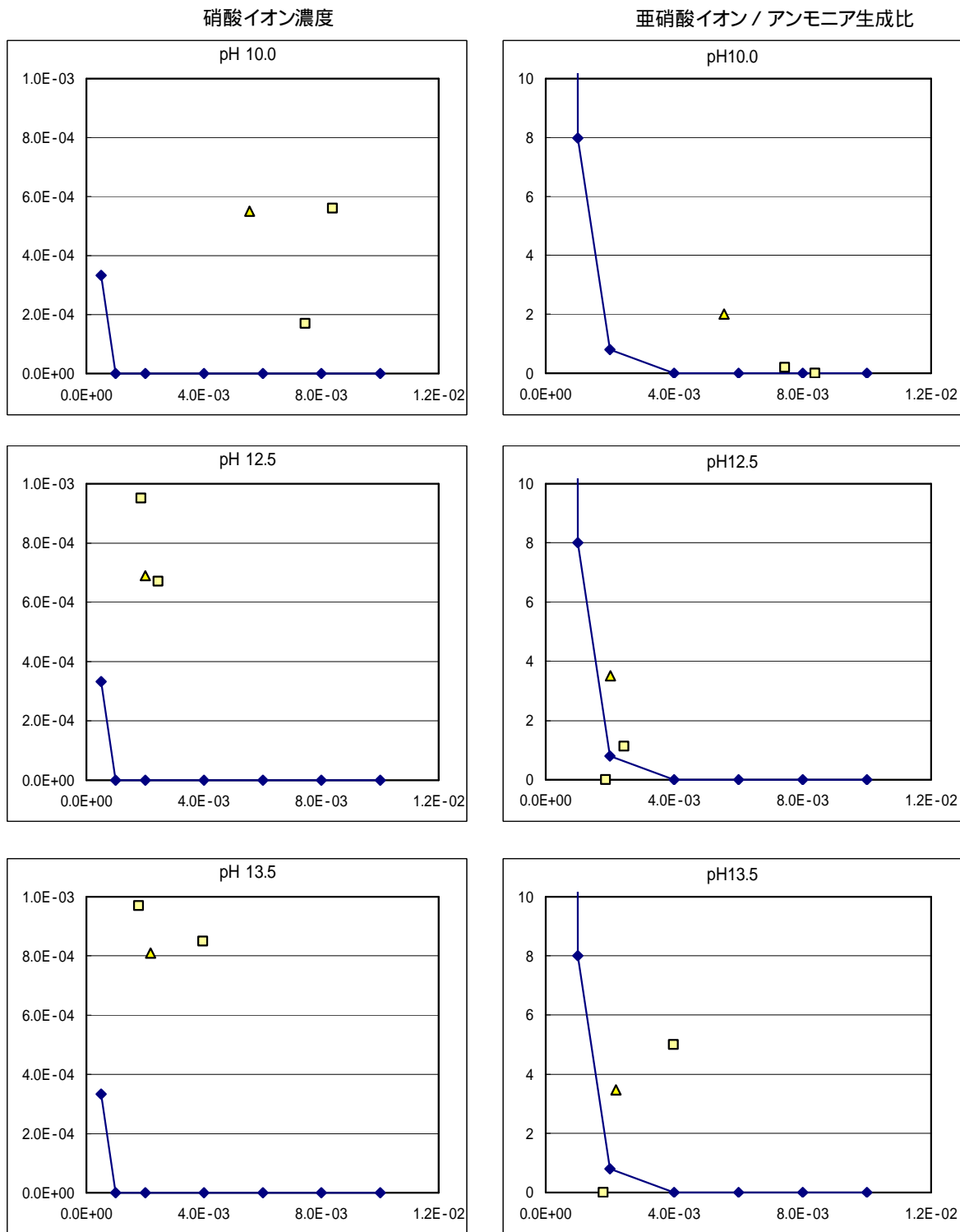
計算結果 pH=13.5 初期N(V)=1.0E-3 M

Fe溶解量 (M)	NO ₃ ⁻ (M)	NO ₂ ⁻ (M)	NH ₃ (M)	NH ₄ ⁺ (M)	Magnetite析出量 (M)	NO ₂ ⁻ /(NH ₃ +NH ₄ ⁺)
5.00E-04	3.33E-04	6.67E-04	3.57E-20	3.02E-24	1.67E-04	1.87E+16
1.00E-03	3.35E-09	8.89E-04	1.11E-04	9.38E-09	3.33E-04	8.00E+00
2.00E-03	7.78E-10	4.44E-04	5.56E-04	4.69E-08	6.67E-04	8.00E-01
4.00E-03	0.00E+00	0.00E+00	1.00E-03	8.44E-08	1.33E-03	0.00E+00
6.00E-03	0.00E+00	0.00E+00	1.00E-03	8.44E-08	2.00E-03	0.00E+00
8.00E-03	0.00E+00	0.00E+00	1.00E-03	8.44E-08	2.67E-03	0.00E+00
1.00E-02	0.00E+00	0.00E+00	1.00E-03	8.44E-08	3.33E-03	0.00E+00

実験結果

	試験日数 (d)	pH	硝酸イオン (M)	重量減 (g)		NH ₃ (M)	NO ₂ ⁻ (M)	NO ₃ ⁻ (M)	NO ₂ ⁻ /NH ₃
				(g)	(mol/dm ³)				
2000年度実験	30	10.0	1.00E-03	0.0234	8.38E-03	4.30E-04	0.00E+00	5.60E-04	0.000
	90	10.0	1.00E-03	0.0208	7.45E-03	6.90E-04	1.30E-04	1.70E-04	0.188
	30	12.5	1.00E-03	0.0052	1.86E-03	4.00E-05	0.00E+00	9.50E-04	0.000
	90	12.5	1.00E-03	0.0068	2.44E-03	1.50E-04	1.70E-04	6.70E-04	1.133
	30	13.5	1.00E-03	0.0050	1.79E-03	5.00E-05	0.00E+00	9.70E-04	0.000
	90	13.5	1.00E-03	0.0111	3.98E-03	1.30E-04	6.50E-04	8.50E-04	5.000
	30	10.0	1.00E+00	0.0072	2.58E-03	8.00E-05	0.00E+00	1.00E+00	0.000
	90	10.0	1.00E+00	0.0098	3.51E-03	3.00E-04	3.30E-04	9.80E-01	1.100
	30	12.5	1.00E+00	0.0021	7.52E-04	2.00E-05	0.00E+00	1.00E+00	0.000
	90	12.5	1.00E+00	0.0026	9.31E-04	7.00E-05	2.00E-04	9.80E-01	2.857
	30	13.5	1.00E+00	0.0044	1.58E-03	3.00E-05	0.00E+00	1.00E+00	0.000
	90	13.5	1.00E+00	0.0076	2.72E-03	1.00E-04	4.30E-04	9.80E-01	4.300
2001年度実験	30	10.0	1.00E-03	0.0155	5.55E-03	1.30E-04	2.60E-04	5.50E-04	2.000
	30	12.5	1.00E-03	0.0056	2.01E-03	5.70E-05	2.00E-04	6.90E-04	3.509
	30	13.5	1.00E-03	0.0061	2.18E-03	4.90E-05	1.70E-04	8.10E-04	3.469
	30	10.0	1.00E+00	0.0028	1.00E-03	1.80E-04	7.00E-04	1.00E+00	3.889
	30	12.5	1.00E+00	0.0027	9.67E-04	7.90E-05	3.00E-04	1.00E+00	3.797
	30	13.5	1.00E+00	0.0031	1.11E-03	5.90E-05	2.00E-04	1.00E+00	3.390

定量下限値以下の参考値



横軸 鉄の溶解量、縦軸 NO_3^- 濃度 (M)

横軸 鉄の溶解量、縦軸 $\text{NO}_2^-/\text{NH}_3$

計算値： 実験値： (平成12年度結果) (平成13年度結果)

図 4.3-6 鉄の溶解量に対する硝酸イオン 濃度および亜硝酸イオン/アンモニア比率
- 実験結果と計算結果の比較

表 4.3-3 平衡定数を操作したときの計算結果への影響

PHREEQCのオリジナルデータベース

実験条件				実験値 (M)				計算値 (M)				
No	日数	pH	初期濃度 (M)	鉄溶解量	NH ₃ +NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	pH	pe	NH ₃ +NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻
1	30	10.0	1.00E-03	8.38E-03	4.30E-04	0.00E+00	5.60E-04	10.4	-11.0	1.00E-03	0.00E+00	0.00E+00
2	30	10.0	1.00E+00	2.58E-03	8.00E-05	0.00E+00	1.00E+00	10.0	4.2	1.06E-24	3.44E-03	9.97E-01
3	30	12.5	1.00E-03	1.86E-03	4.00E-05	0.00E+00	9.50E-04	12.5	-2.3	4.93E-04	5.07E-04	1.13E-09
4	30	12.5	1.00E+00	7.50E-04	2.00E-05	0.00E+00	1.00E+00	12.5	1.9	3.06E-29	1.00E-03	9.99E-01
5	90	10.0	1.00E-03	7.45E-03	6.90E-04	1.30E-04	1.70E-04	10.4	-10.9	1.00E-03	0.00E+00	0.00E+00
6	90	10.0	1.00E+00	3.51E-03	3.00E-04	3.30E-04	9.80E-04	10.0	4.1	3.63E-24	4.68E-03	9.95E-01
7	90	12.5	1.00E-03	2.44E-03	1.50E-04	1.70E-04	6.70E-04	12.5	-2.4	7.51E-04	2.49E-04	3.81E-10
8	90	12.5	1.00E+00	9.30E-04	7.00E-05	2.00E-04	9.80E-04	12.5	1.6	2.46E-26	5.31E-03	9.95E-01

NO₂⁻ NO₂⁻反応を10桁さげる

実験条件				実験値 (M)				計算値 (M)				
No	日数	pH	初期濃度 (M)	鉄溶解量	NH ₃ +NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	pH	pe	NH ₃ +NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻
1	30	10.0	1.00E-03	8.38E-03	4.30E-04	0.00E+00	5.60E-04	10.4	-11.0	1.00E-03	0.00E+00	0.00E+00
2	30	10.0	1.00E+00	2.58E-03	8.00E-05	0.00E+00	1.00E+00	10.3	0.0	8.55E-04	2.18E-05	9.99E-01
3	30	12.5	1.00E-03	1.86E-03	4.00E-05	0.00E+00	9.50E-04	12.5	-2.9	6.20E-04	2.37E-07	3.80E-04
4	30	12.5	1.00E+00	7.50E-04	2.00E-05	0.00E+00	1.00E+00	12.5	-2.4	2.37E-04	5.28E-05	1.00E+00
5	90	10.0	1.00E-03	7.45E-03	6.90E-04	1.30E-04	1.70E-04	10.4	-10.9	1.00E-03	0.00E+00	0.00E+00
6	90	10.0	1.00E+00	3.51E-03	3.00E-04	3.30E-04	9.80E-04	10.3	-0.1	1.16E-03	2.46E-05	9.99E-01
7	90	12.5	1.00E-03	2.44E-03	1.50E-04	1.70E-04	6.70E-04	12.5	-2.9	8.13E-04	1.49E-07	1.87E-04
8	90	12.5	1.00E+00	9.30E-04	7.00E-05	2.00E-04	9.80E-04	12.5	-2.5	1.33E-03	8.09E-05	9.99E-01

NO₂⁻ NO₂⁻反応を20桁さげる

実験条件				実験値 (M)				計算値 (M)				
No	日数	pH	初期濃度 (M)	鉄溶解量	NH ₃ +NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	pH	pe	NH ₃ +NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻
1	30	10.0	1.00E-03	8.38E-03	4.30E-04	0.00E+00	5.60E-04	10.4	-11.0	1.00E-03	0.00E+00	0.00E+00
2	30	10.0	1.00E+00	2.58E-03	8.00E-05	0.00E+00	1.00E+00	10.3	-1.2	8.60E-04	6.92E-13	9.99E-01
3	30	12.5	1.00E-03	1.86E-03	4.00E-05	0.00E+00	9.50E-04	12.5	-4.1	6.20E-04	7.48E-15	3.80E-04
4	30	12.5	1.00E+00	7.50E-04	2.00E-05	0.00E+00	1.00E+00	12.5	-3.7	2.50E-04	1.69E-12	1.00E+00
5	90	10.0	1.00E-03	7.45E-03	6.90E-04	1.30E-04	1.70E-04	10.4	-10.9	1.00E-03	0.00E+00	0.00E+00
6	90	10.0	1.00E+00	3.51E-03	3.00E-04	3.30E-04	9.80E-04	10.4	-1.3	1.17E-03	7.78E-13	9.99E-01
7	90	12.5	1.00E-03	2.44E-03	1.50E-04	1.70E-04	6.70E-04	12.5	-4.2	8.13E-04	4.70E-15	1.87E-04
8	90	12.5	1.00E+00	9.30E-04	7.00E-05	2.00E-04	9.80E-04	12.5	-3.8	1.33E-03	2.57E-12	9.99E-01

表 4.3-4 共存鉱物の影響（考慮する腐食生成物種の影響）

実験結果

実験条件				実験値 (M)			
No.	日数	pH	初期濃度 (M)	鉄溶解量	NH ₃ +NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻
1	30	10.0	1.00E-03	8.38E-03	4.30E-04	0	5.60E-04
2	30	10.0	1.00E+00	2.58E-03	8.00E-05	0	1
3	30	12.5	1.00E-03	1.86E-03	4.00E-05	0	9.50E-04
4	30	12.5	1.00E+00	7.50E-04	2.00E-05	0	1
5	90	10.0	1.00E-03	7.45E-03	6.90E-04	1.30E-04	1.70E-04
6	90	10.0	1.00E+00	3.51E-03	3.00E-04	3.30E-04	9.80E-04
7	90	12.0	1.00E-03	2.44E-03	1.50E-04	1.70E-04	6.70E-04
8	90	12.0	1.00E+00	9.30E-04	7.00E-05	2.00E-04	9.80E-04

Magnetiteのみ考慮

			計算値 (M)		
sim	pH	pe	NH ₃ +NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻
1	10.4	-11.0	1.00E-03	0.00E+00	0.00E+00
2	10.0	4.2	1.06E-24	3.44E-03	9.97E-01
3	12.5	-2.3	4.93E-04	5.07E-04	1.13E-09
4	12.5	1.9	3.06E-29	1.00E-03	9.99E-01
5	10.4	-10.9	1.00E-03	0.00E+00	0.00E+00
6	10.0	4.1	3.63E-24	4.68E-03	9.95E-01
7	12.5	-2.4	7.51E-04	2.49E-04	3.81E-10
8	12.5	1.6	2.46E-26	5.31E-03	9.95E-01

Magnetite,
Hematite,
Goethiteを考慮

			計算値 (M)		
sim	pH	pe	NH ₃ +NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻
1	10.4	-11.0	1.00E-03	0.00E+00	0.00E+00
2	10.0	4.2	1.69E-24	3.87E-03	9.96E-01
3	12.5	-2.3	5.97E-04	4.03E-04	7.83E-10
4	12.5	1.9	4.91E-29	1.13E-03	9.99E-01
5	10.4	-10.9	1.00E-03	0.00E+00	0.00E+00
6	10.0	4.1	5.82E-24	5.27E-03	9.95E-01
7	12.5	-2.5	8.87E-04	1.13E-04	1.26E-10
8	12.5	1.6	3.95E-26	5.97E-03	9.94E-01

なにも考慮せず

			計算値 (M)		
sim	pH	pe	NH ₃ +NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻
1	10.3	-9.8	1.00E-03	0.00E+00	0.00E+00
2	8.2	6.0	6.32E-22	3.87E-03	9.96E-01
3	12.5	-2.3	5.97E-04	4.03E-04	7.85E-10
4	12.5	1.9	4.92E-29	1.13E-03	9.99E-01
5	10.3	-9.8	1.00E-03	0.00E+00	0.00E+00
6	8.1	6.0	2.83E-21	5.27E-03	9.95E-01
7	12.5	-2.4	8.87E-04	1.13E-04	1.27E-10
8	12.5	1.6	4.00E-26	5.97E-03	9.94E-01

H₂gas発生考慮

			計算値 (M)		
sim	pH	pe	NH ₃ +NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻
1	10.4	-7.5	1.00E-03	0.00E+00	0.00E+00
2	10.0	4.2	1.69E-24	3.87E-03	9.96E-01
3	12.5	-2.3	5.97E-04	4.03E-04	7.83E-10
4	12.5	1.9	4.91E-29	1.13E-03	9.99E-01
5	10.4	-10.5	1.00E-03	0.00E+00	0.00E+00
6	10.0	4.1	5.82E-24	5.27E-03	9.95E-01
7	12.5	-2.5	8.87E-04	1.13E-04	1.26E-10
8	12.5	1.6	3.95E-26	5.97E-03	9.94E-01

4.4 硝酸イオン変遷モデルの検討

4.4.1 目的

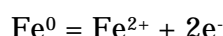
硝酸イオンの変遷に関する実験結果が蓄積され、その結果を解析したところ、単純な化学平衡計算だけでは予測できない反応が生じていることがわかった。そこで、硝酸イオンの変遷反応を考慮した予測解析を行なうためのモデル化の考え方を整理した。

4.4.2 アンブル試験結果の再整理と平衡計算

(1) アンブル試験結果のデータ整理

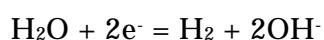
計算結果と比較するためのベースとして、アンブル試験における電子授受のバランスについて解析した。アンブル試験の系では、酸素が遮断されているため、金属鉄の溶解による溶液への電子供給と溶液側での硝酸イオンの還元反応および水からの水素発生反応がバランスしていると考えて、以下の計算を行なった。

(a) 金属鉄溶解に伴う電子供給



の反応であることから、系への電子供給量は $2 \times$ 金属鉄溶解量となる。

(b) 水素ガス発生による電子の消費



に伴い水素ガス発生量 $\times 2$ が電子消費量となる

(c) 硝酸イオンの還元による電子の消費

硝酸イオンから、亜硝酸イオンおよびアンモニアの生成はそれぞれ 2 電子、8 電子還元反応であるため、亜硝酸イオン生成量 $\times 2$ + アンモニア生成量 $\times 8$ が硝酸イオンの還元による電子の消費量となる。

(2) PHREEQC による計算

実験結果と比較するため、PHREEQC による計算を行なった。

(a) 平衡計算

金属鉄の腐食に伴う電子の授受により硝酸イオンの還元量が決まると考え、金属鉄を溶液に一定量加えた時の硝酸イオン関連化学種の溶液内平衡組成を計算した。金属鉄の添加量に対する硝酸イオン、亜硝酸イオン、アンモニアの組成変化を整理した。

(b) 一次元移流計算の応用

硝酸イオン塩の還元は、金属表面の金属鉄からの電子授受によってのみ生じ、バルク溶液中ではその反応がほとんど起こらないと仮定したモデルを元に、PHREEQCの一次元移流計算機能を適用した。

PHREEQCの移流計算は、完全な押しだし流れ（プラグフロー）を模擬しており、拡散や分散は考慮されていないが、溶液を複数のセルに分割し、反応をステップ毎に進めては反応後の液を隣のセルへ移すことができるようになっている。セル間で移行するのは溶液部分のみであり、沈殿生成や溶解反応あるいはイオン交換反応による溶液組成の変化が隣のセルに伝播していくようになっている。

試みとして、次のような計算モデルを作成した。

溶液のセルを n 個準備し、全てのセルの初期値として、pH 12.5 の 1.0×10^{-3} M 硝酸ナトリウムを溶解させた。

セル 1 に、PHREEQC の「REACTION」機能を用いて、一定量の鉄 ($x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) を溶解させた。腐食生成物のモデルとして、ヘマタイトまたはマグネタイトが生成するようにこれらの鉱物を共存させた。

1 ステップの計算が終了したら、溶液セルを一つずつ移行させた。

その計算を $n-1$ ステップ続けた。

最後に、 n セル分の硝酸イオン、亜硝酸イオン、アンモニアおよびアンモニウムイオンのそれぞれの濃度を平均して溶液全体の濃度とした。鉄の溶解量の積算値を計算して、腐食した鉄の量とした。

還元反応の生じるセルとバルクのセル数の比率を金属近傍 / バルク比と考えパラメータ化して、金属鉄の添加量に対する硝酸イオン、亜硝酸イオン、アンモニアの組成変化を整理した。

4.4.3 結果と考察

(1) 電子移動から見た硝酸イオンの還元反応

図 4.4-1 および図 4.4-2 にアンプル試験データから電子移動のバランスを整理した結果を示す。これらの図から、以下のことがわかる。

金属鉄溶解量は日数経過に伴い増加し、pH10.0 以外の pH12.5 および pH13.5 においては、硝酸イオン濃度が $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ の場合も 1.0M の場合も、その増加量はほとんど同じである。(pH10.0 の場合は反応形態が異なると推測される) 金属鉄溶解に伴う電子の供給に対して約半分の電子が硝酸イオンの還元と水素発生に消費されていることになる。

硝酸イオンが高濃度になると、水素発生は抑制され、電子は硝酸イオンの還元のみ利用されると考えられる。

(2) PHREEQC 一次元移流計算による計算結果

図 4.4-3 と図 4.4-4 を比較すると、図 4.4-3 に比べ、図 4.4-4 は還元反応の生じるセルが限られているため、還元生成物が希釈されており、全体の反応が遅くなるように計算されることがわかる。

図 4.4.5 と図 4.4.6 に、PHREEQC による単純平衡計算結果と一次元移流計算結果の各々のプロット上に、実験結果をプロットした。計算結果は実線及び点線で示し、実験結果はマーカでプロットした。白抜きマーク(○、△、□)は、アンプル中に溶解した鉄の濃度の実測値に対してプロットしたものの、黒のマーク(●、▲、■)は、4.4.2(1)(c)の計算で求めた硝酸イオンの還元消費された電子濃度から逆算した鉄の濃度(電子濃度 $\times 0.5$)に対してプロットしたものである。実験結果と計算結果における反応の進行度を、鉄溶解量に対する硝酸イオンの減少割合で比較すると、実験で得られた結果は、単純な平衡計算に比べ遅く、金属近傍での反応を限定した一次元移流計算の結果に近くなっている。バルクでは反応を伴わずに拡散のみ進行するという上記一次元移流の考え方がある程度有効と思われる結果となっている。

一方、計算結果と実験結果が明らかに異なる点は、還元生成物の分布状態である。

・計算結果

硝酸イオン、亜硝酸イオンおよびアンモニアの系を取り扱う平衡計算上では、アンモニアの生成は、亜硝酸イオンの生成する条件よりも還元側で起きる。したがって、鉄の溶解の進行に伴って電子が供給されていくと、必ず亜硝酸イオンは初期の硝酸イオンと同程度の濃度付近まで上昇したあと、減少していく。還元反応場所を限定した一次元移流計算でも反応の時期が異なるだけで本質的には同じである。

・実験結果

一方、実験結果では、初期硝酸イオン濃度 1.0M の時に顕著なように、亜硝酸イオンの生成が分析上認められない時であっても、アンモニアが相当量生成している。初期濃度 $1.0 \times 10^{-3}M$ の場合でも、亜硝酸イオンの濃度はあまり高くなり、硝酸イオンが無くなる前からアンモニアが生成している。

上記実験結果を反応論的に考えると、



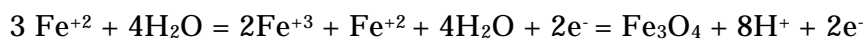
といった想定される反応経路に対して、 NO_2^- が寿命の短い中間体的な存在である場合であると考えることができる。アンプル試験結果の 90 日以降のような状態が引き続き進み、鉄溶解に伴い早い時期に亜硝酸イオンが消滅する反応が認められると仮定すると、上記反応において、トータルの反応は、亜硝酸イオンの生成が無視できる定常状態近似が可能となり、硝酸イオンの減少が律速段階となる反応形態になり、以下のように取り扱えると考えられる。

$$d[\text{NH}_3]/dt = -K \cdot d[\text{NO}_3^-]/dt \quad K: \text{NO}_3^- \text{ から } \text{NH}_3 \text{ が生成する平衡定数}$$

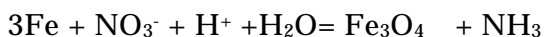
また、これまでの実験結果から、硝酸イオンの減少を律速する過程は、鉄の腐食反応に伴う電子供給であると考えられる。

そこで、亜硝酸イオンの生成反応を無視した上で、平衡計算を行なってみた。その結果を図 4.4-7 に示す。 $1.0 \times 10^{-3}M$ の硝酸イオンは $3.0 \times 10^{-3}M$ の鉄溶解と定量的に反応して消滅し、その分だけ還元生成物としてアンモニアが生成する。一方、固相として、同時にマグネタイトが生じている。

この反応は、以下に示す 3 種類の素反応の組合せが生じていることを示している。



上の式を足し合わせると、



となり、鉄/硝酸イオン比が 3 : 1 の反応が生じていることがわかる。

(3) 硝酸イオンの変遷反応を考慮した予測解析モデルの考え方

硝酸イオンの影響評価上において、モデル化が必要な部分の基本的な考え方と現状を表 4.4-1 にまとめた。現状までのデータによると、硝酸イオンの還元反応は鉄の腐食量に対応しており、その値は、低酸素で pH12 以上の条件下では硝酸イオン添加の有無に関わらずほぼ同程度の値である。一方、硝酸イオンの変遷物としての亜硝酸イオンとアンモニアの分配については、平衡論で予測した結果よりもアンモニア過剰となっており、これらの還元反応に速度論的な考慮が必要であることが示唆される。

したがって、鉄の腐食量を制御パラメータとして硝酸イオンの変遷量を求め、その変遷物である亜硝酸イオンとアンモニアの分配については速度論的な考慮を踏まえた解析モデルが考えられる。今後の実験により得られる反応速度データについての知見を適用して、上記のような速度論に基づくシミュレーションの適用も検討する必要がある。

一方で、亜硝酸イオンの生成とそのアンモニアへの還元が、硝酸イオンからアンモニアへの変遷に至る過程における中間段階であることが明らかになれば、地球科学的スケールの時間に対しては無視しうる可能性がある。その場合は、鉄の腐食に伴って当量の硝酸イオンがアンモニアに還元されるモデルが一つの解となりうると考えられる。

表 4.4-1 硝酸塩に関する影響評価のためのシミュレーションに必要なパラメータ設定と現状

項目	現時点での設定方法	今後の課題
硝酸イオンの還元反応モデル	NO_3^- NO_2^- NH_3 であるが、 NO_2^- の生成量は低く中間体として扱う	今後のアンプル試験及び反応経路解明実験による裏付け
金属鉄の表面腐食による電子の供給速度	腐食速度 ($\mu\text{m}/\text{y}$) \times 鉄表面積	アンプル試験では低濃度では硝酸イオン還元と水素発生に高濃度では水素発生が少なくなる。 水素発生との選択性に関しては未解明。 高濃度硝酸イオン存在下では鉄供給の約2分の1の効率で還元反応進行
反応の絶対量	不明 廃棄体中の鉄の量が Max	腐食反応がどこまで進むか等、時間関数に関する知見が必要
変遷物の設定	鉄の供給に対応してアンモニアが生成するモデルが基本	アンプル試験の90日までの知見であるが、さらに長期のデータ確認が必要
腐食生成物	上記反応と並行してマグネタイトの生成を仮定	直接的な証拠は未確認

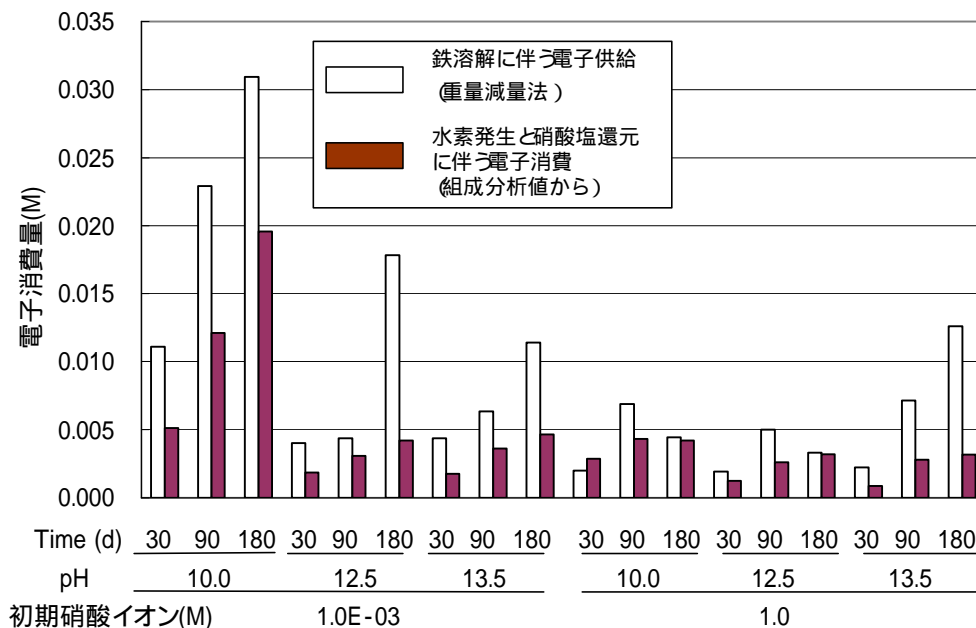


図 4.4-1 鉄溶解に伴う電子供給と、水素発生と硝酸イオン還元から計算した電子消費量の関係
(アンプル試験結果から計算)

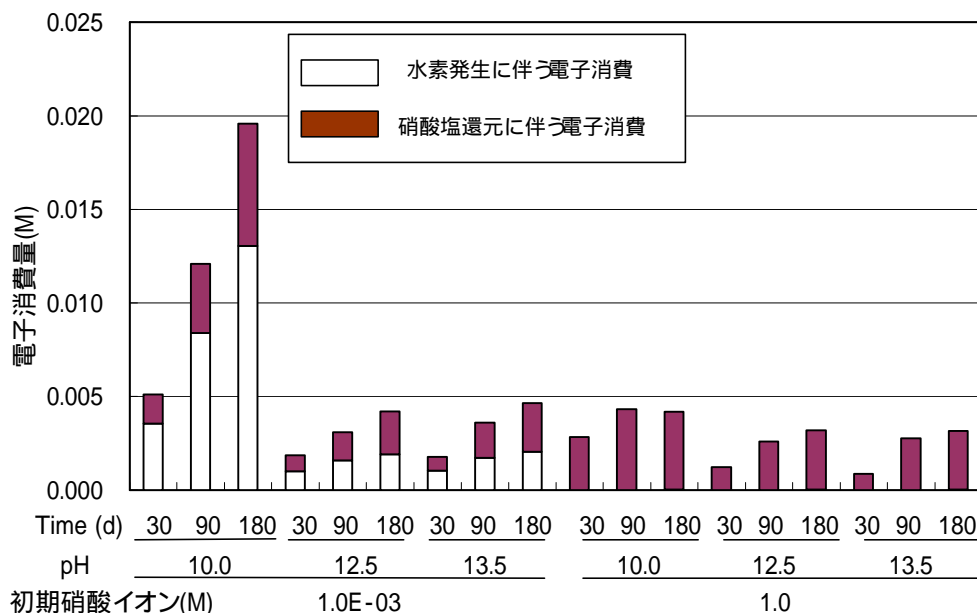


図 4.4-2 水素発生と硝酸塩還元に使われた電子消費量の比較
(アンプル試験結果から計算)

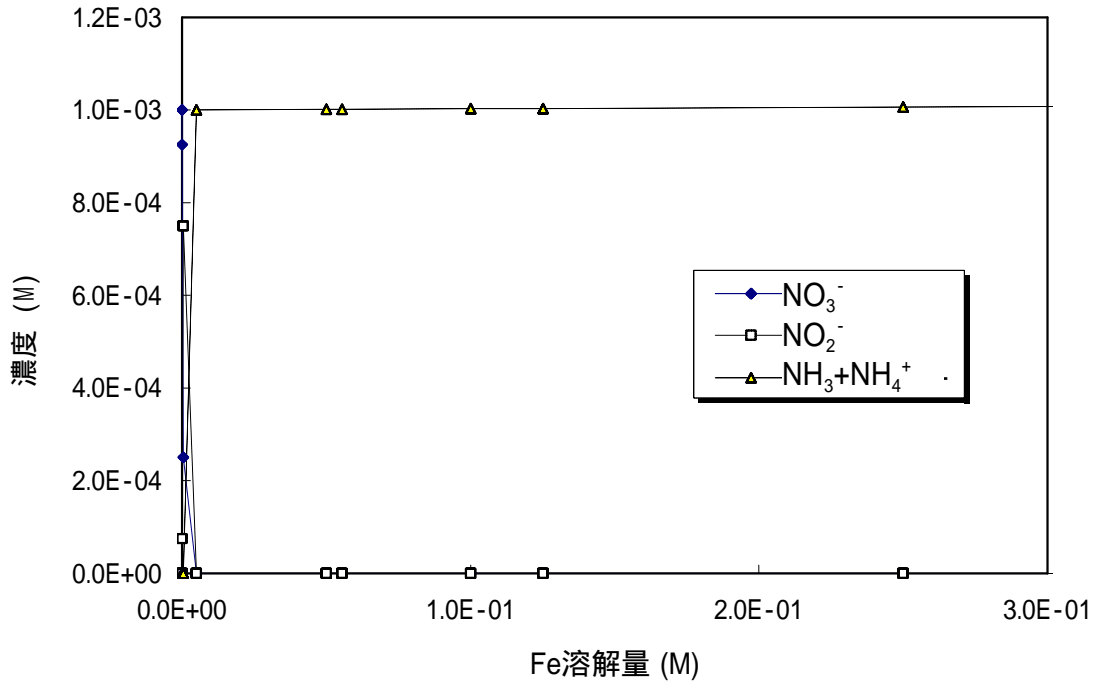


図 4.4-3 単純な平衡計算による鉄の溶解と硝酸イオン変遷

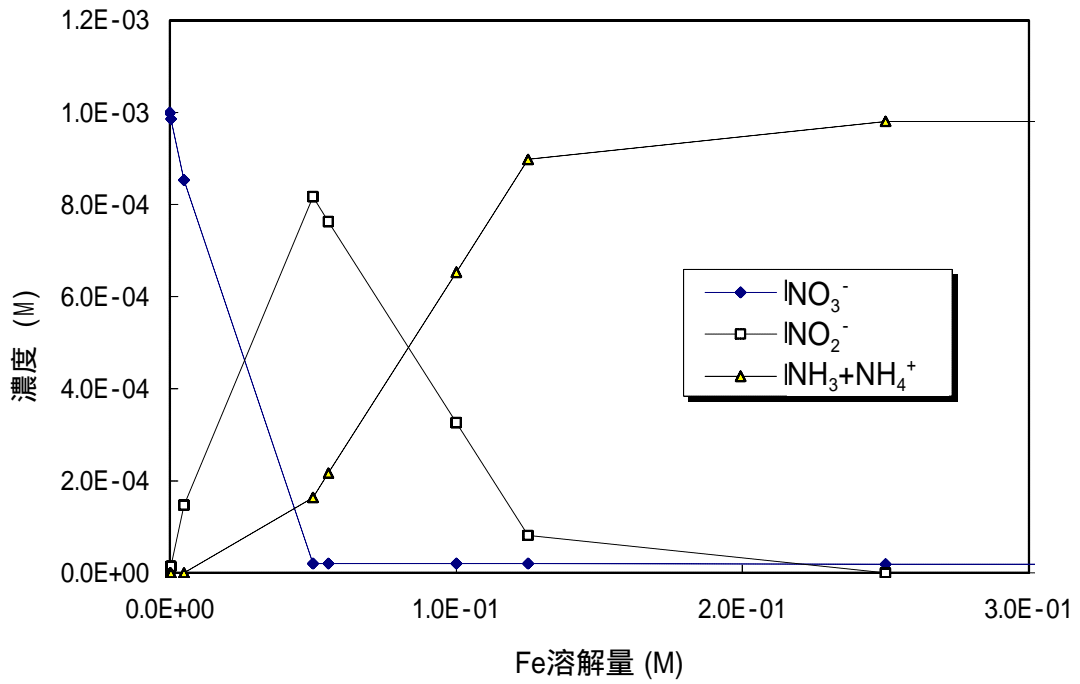


図 4.4-4 溶液の一部に鉄の溶解を限定したモデル計算結果

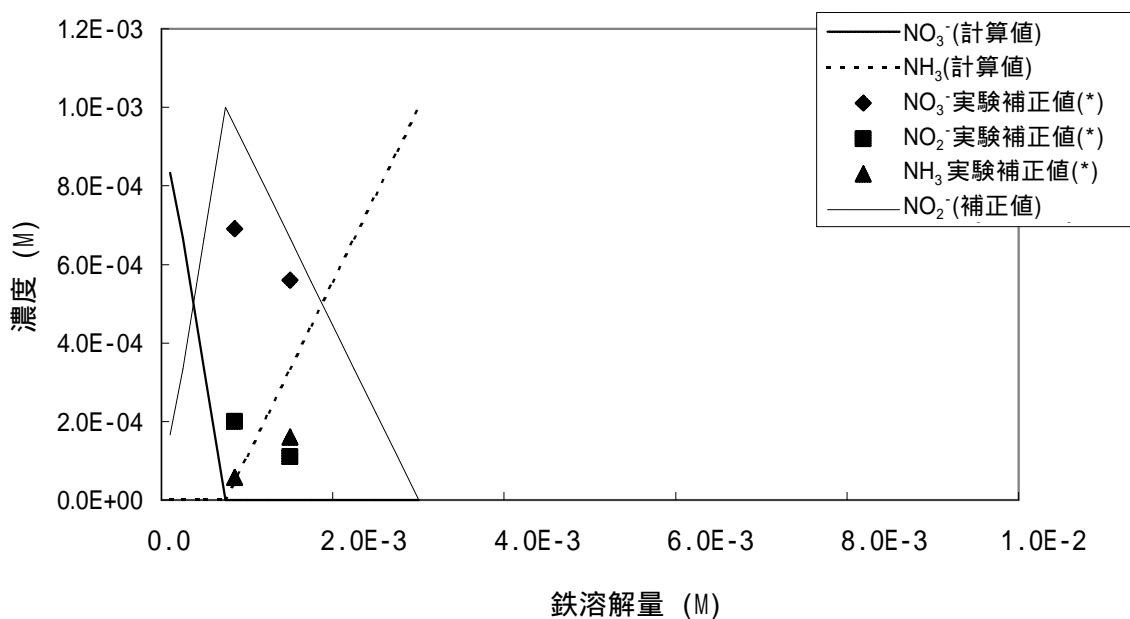


図 4.4-5 単純平衡計算によるアンフル試験結果との比較
(pH12.5, 初期硝酸イオン $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$)

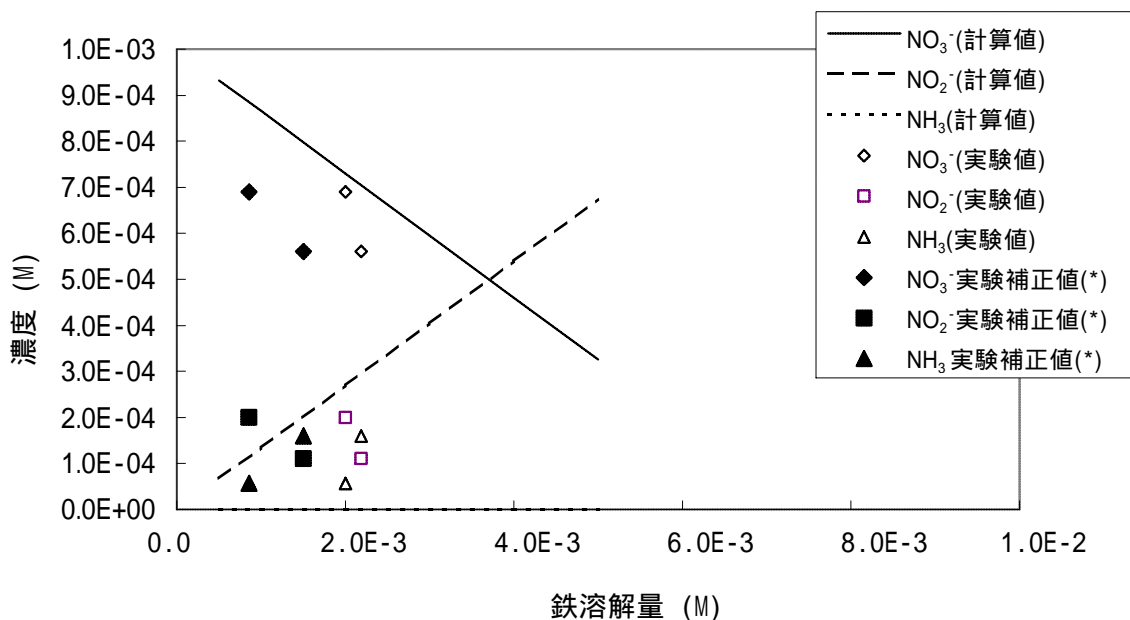


図 4.4-6 移流計算を用いたアンフル試験結果との比較
(pH12.5, 初期硝酸イオン $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ 、移流計算条件：セル数 10)

*実験補正值：硝酸イオン還元に寄与した鉄の量に換算してプロット

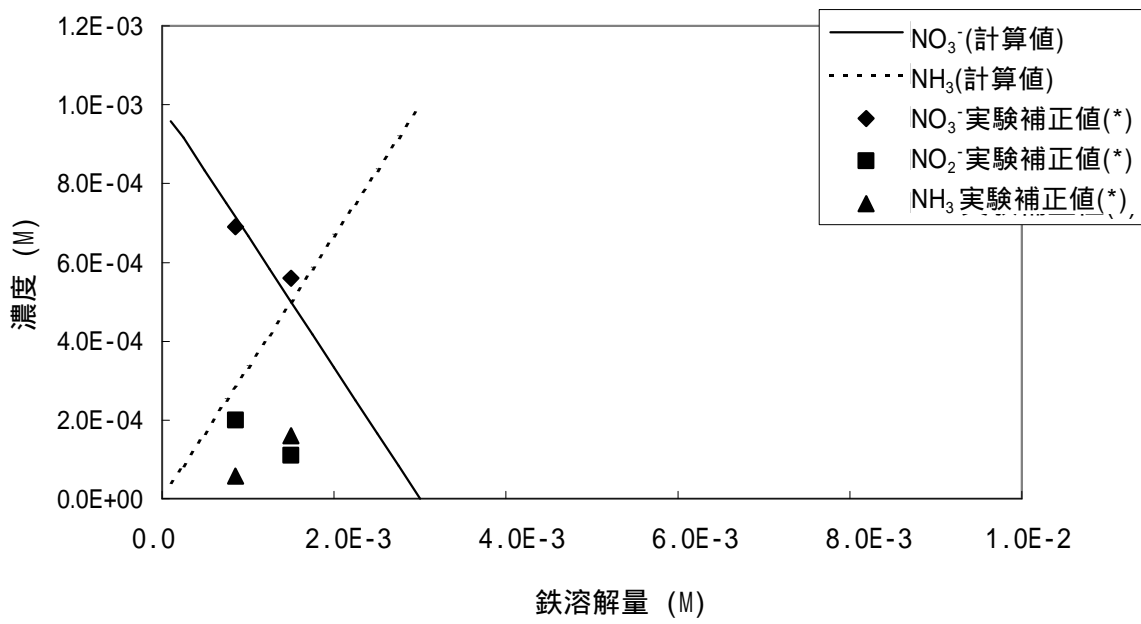


図 4.4-7 NO₂ を無視した平衡計算
 (pH12.5, 初期硝酸イオン 1.0 × 10⁻³M)
 *鉄溶解量は、硝酸イオン還元寄与分に換算

4.5 二次元解析コード PHREEQM-2D による解析

4.5.1 プログラムの改良

(1) PHREEQM-2D コードのプログラム上の問題

PHREEQM-2D は多孔質媒体中の地下水流れの二次元シミュレーションモデルである HST-2D と化学平衡計算を考慮した移流分散モデルである PHREEQM-2D 本体とからなる解析コードである。開発者の Willemsen らは、帯水層における熱エネルギー貯蔵における炭酸カルシウム等のスケーリング問題の解析を目的として作り上げた。1990 年代初頭に開発されたが、流れの部分の HST-2D はそのルーツである HST-3D として現在も新しいバージョンが開発されている。しかし、残念ながら、化学反応の部分である PHREEQM-2D については、その後の改良がされていない。したがって、1992 年当時の MS-DOS をベースにした PC 用に開発されており、メモリや速度の問題、モデル上の制限がいくつか存在する。例えば以下のような単純なプログラム上の問題があげられる。MS-DOS でしか使用できず、拡張メモリを使う特殊な環境で動くため、Windows との共存ができない。

メッシュサイズや領域区分数の制限（配列数の限界）

計算した詳細化学種の情報が限られた場所でのみ出力されない（二次元のコンタ図が描けない）。

今回は、この中で、プログラム活用上に大きな制限となる と についてソースコードを元に改良を行なった。 については、PHREEQM-2D のソースコードの改良とともに、最新の HST-3D の入手が必要であり今後の課題とした。

(2) PHREEQM-2D コードの改良

Windows 版への再コンパイルを、PC 用フォートランコンパイラを用いて行なった。それと同時に、従来、特定ポイントのみでしか得られなかった詳細化学種的全領域でのファイル出力を可能にするため、あらたなコードを追加した。詳細化学種的全領域でのファイル出力が可能になったことにより、フィールドマップ上での硝酸イオン、亜硝酸イオンおよびアンモニア、それぞれの濃度のコンタ図を作成することが可能となった。

計算例を図 4.5-1 に示す。これは平成 12 年度に計算した例から選んだものであるが、従来は窒素総濃度のみコンタ図しか描けなかった。しかしながら、本改良により変遷化学種それぞれのコンタ図を描くことが可能となった。

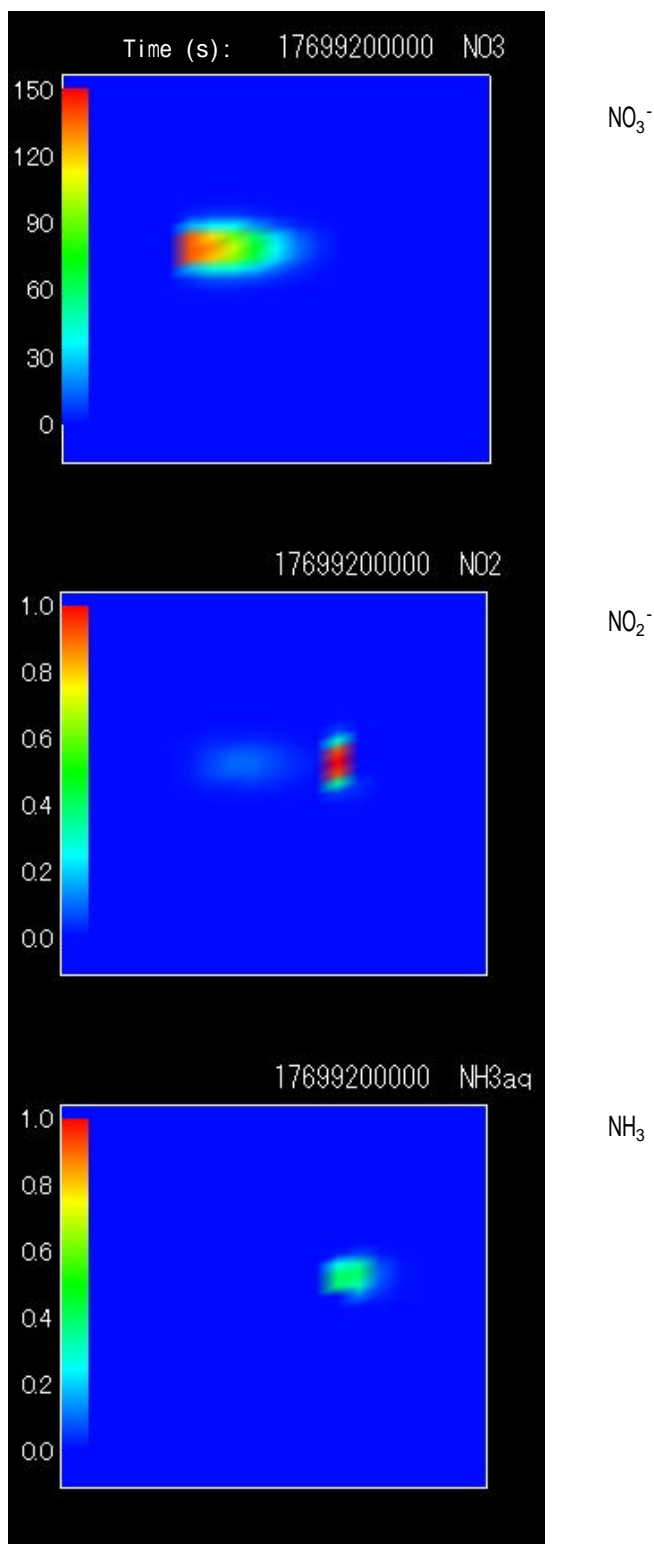


図 4.5-1 計算例（詳細化学種の濃度コンタ図）
濃度コンタの単位： $\times 10^{-3}$ M

4.6 まとめと今後の課題

処分施設周辺における硝酸イオンの挙動を解析するためには、硝酸イオンの化学的変遷メカニズムを考慮した解析手法の確立が必要である。その一環として、硝酸イオンの反応に関する反応データベースの調査等も行ないながら、地球化学反応を考慮した汎用物質移行計算コード（PHREEQC、PHREEQM-2D等）を適用した解析を進め、アルカリ還元環境下におけるアンブル試験結果との比較を行なった。

化学平衡計算により予想されたように、アンブル試験によっても、共存鉄の腐食にともなって硝酸イオンの還元反応が進み、とくに初期硝酸イオン濃度が低いほど還元生成物の生成割合が増加した。しかし、生成量の比較を行なうと、平衡計算結果にくらべ、実験結果の反応の進み方は若干傾向が異なった。鉄の溶解量をパラメータにして比較すると、硝酸イオンの還元については実験結果の方が遅くなっているが、還元生成物である亜硝酸イオンとアンモニアの比率を見ると、実験結果の方がアンモニアの生成量が多くなった。

一方で、アンブル試験結果を解析して、鉄の腐食反応に伴う電子の供給と水素発生や硝酸イオンの還元反応により消費される電子量の関係を整理すると、両者はよく対応しており、また、鉄の腐食反応速度は、硝酸イオン共存の有無による差がほとんど見られなかった。したがって、硝酸イオンの還元反応は、鉄表面における電子移動により支配されていると考えられた。還元反応を鉄表面に限定する反応モデルの検討として平衡計算の領域での反応モデルの適用性を探るため、PHREEQCの移流計算機能を用いて硝酸イオン還元が起きる部分とバルクでの平衡計算を切り離して考慮するモデルを検討した。その結果、バルク部分の割合をパラメータにして、硝酸イオンの還元量を実験結果と一致させることが可能であった。しかしながら、依然としてアンモニアの生成量は計算結果において非常に低く、実験結果を説明することは難しかった。また、アンブル試験の時間変化から、亜硝酸イオンの生成量は次第に低くなっていく傾向も見られ、最終的には硝酸イオンの還元生成物はアンモニアとして安定化する可能性も考えられた。

以上のことをまとめ、処分施設周辺における硝酸イオンの挙動を解析するために現状で考えられるモデル化方法について整理した。まず、硝酸イオンの還元反応を支配する因子は鉄の腐食反応であると考えられる。これは、実験結果から、pH12以上の領域では、硝酸イオン共存の有無、濃度の大小によってほとんど影響されないと考えられる。一方で、硝酸イオンの還元生成物の分布については、平衡計算による推算は困難であり、反応速度論の適用または過渡的な生成物として亜硝酸イオンの生成を除外するような計算方法の適

用が必要であると考えられた。

反応速度的な取り扱い、今後の実験結果により得られると考えられる硝酸イオン、亜硝酸イオンおよびアンモニアからなる系の反応速度データをもとに、これらの化学種からなるモデル系を取り入れた計算を物質移行計算と組み合わせることにより可能であると考えられる。一方で、系の pH や硝酸イオン以外の各種化学種の存在状態等化学平衡計算が必要な取り扱いを重視する立場から、硝酸イオンの局所的な還元反応とその還元生成物の分布状態を模擬するような模擬的な平衡系の取り扱いの適用も考えられる。今後、上記のような反応速度論的な取り扱いも含めて、可能性のある解析系を比較検討し、硝酸イオンの変遷モデルとして適した解析手法の確立のための基礎検討を進める。

5. おわりに

本研究で得られた結果を以下に整理する。

- (1) 低酸素、高 pH 地下水環境下を正確に模擬した条件下での鉄と硝酸イオンの反応機構を明確にするために様々な溶液組成について電気化学的手法を中心に試験を実施した。
 - (a) 硝酸イオン及び亜硝酸イオンの反応速度は、それぞれの初期濃度にはほとんど依存しない。
 - (b) pH12.5で実施したカソード定電位保持試験(硝酸イオン濃度 $1.0 \times 10^{-1}M$)より算出した硝酸イオンの反応速度定数は $2 \times 10^{-6}s^{-1}m^{-2}$ であり、アンプル試験(硝酸イオン濃度 $1.0 \times 10^{-3}M$)結果からの算出値($5 \times 10^{-6}s^{-1}m^{-2}$)と良い一致が見られた。
- (2) 低酸素、高 pH 地下水環境下で密封式浸漬試験(アンプル試験)を実施し、金属と硝酸イオンとの反応生成物(アンモニア、亜硝酸イオン等)に関する長期データを取得した。
 - (a) 水素ガス発生量は、硝酸イオン濃度の影響が大きく、硝酸イオン濃度が高い場合にはガス発生量が顕著に少なくなる(約2桁)ことが確認された。
 - (b) 硝酸イオン濃度1.0Mの人工海水おけるジルカロイおよびステンレス鋼の水素ガス発生量は同条件下での炭素鋼の場合と同じオーダーであった。また、硝酸イオンの共存しない溶液系と比較して水素ガス発生が抑制される傾向にあった。
 - (c) 30～180日間浸漬後の炭素鋼試験材の外観状況は、硝酸イオン濃度1.0Mが共存する場合には、pH12.5～pH13.5の溶液では金属光沢を保持していたが、pH10.0の溶液では不均一な腐食が認められた。硝酸イオン濃度 $1.0 \times 10^{-3}M$ の場合には、黒色あるいは干涉食を呈した皮膜の生成が確認された。
 - (d) 低濃度硝酸イオン濃度 $1.0 \times 10^{-3}M$ 共存溶液中における硝酸イオンおよびその変遷物質(亜硝酸イオン、アンモニア、窒素)の全量は、試験前後での窒素収支は $100 \pm 20\%$ の範囲にあった。
 - (e) 高濃度硝酸イオン濃度1.0M共存溶液中における炭素鋼の腐食反応に対する各反応の寄与は、水素ガス発生よりも、硝酸イオンが亜硝酸およびアンモニアに変遷する反応が大きく(90%以上)、経時的にはアンモニア生成反応が増加した。
 - (f) 低濃度硝酸イオン濃度 $1.0 \times 10^{-3}M$ 共存溶液中における炭素鋼の腐食に対する寄与は、水素ガス発生が最も大きく(約70%)、硝酸イオンから亜硝酸イオンおよびアンモニアが生成する反応も認められた(約20～30%)。一方、気相部の窒素ガスは検出下限値以下であった。

また、経時的には、アンモニア濃度が増加し、亜硝酸イオン濃度が低下しており、硝酸イオン 亜硝酸イオン アンモニアの逐次反応を示唆する傾向を示した。

- (g) 試験後の炭素鋼表面に生成した皮膜厚さより腐食量を見積もる方法について検討を行った結果、以下のことが明らかとなった。

皮膜分析に基づく等価腐食速度（皮膜密度は既往の情報と真密度より算出）は、還元反応(H_2 、 NH_3 生成)に基づく等価腐食速度と比較して1～4倍であった。

今後、炭素鋼の等価腐食速度を皮膜分析より正確に算出するためには、皮膜表面の凹凸幅(本試験では平均で約 $0.3\mu m$)の考慮と皮膜密度の実測が重要であり、これにより皮膜分析による等価腐食速度の算出への適用可能性を確認した。

- (3) 処分施設周辺における硝酸イオンの挙動を解析するためには、硝酸塩の化学的変遷メカニズムを考慮した解析手法の確立が必要であり、その一環として、硝酸塩の反応に関する反応データベースの調査等も行ないながら、地球化学反応を考慮した汎用物質移行計算コード（PHREEQC、PHREEQM-2D等）を適用した解析を進め、アルカリ還元環境下におけるアンブル試験結果との比較を行なった。

- (a) 還元反応を鉄表面に限定する反応モデルの検討として平衡計算の領域での反応モデルの適用性を探るため、PHREEQCの移流計算機能を用いて硝酸塩還元が起きる部分とバルクでの平衡計算を切り離して考慮するモデルを検討した。その結果、バルク部分の割合をパラメータにして、硝酸イオンの還元量を実験結果と一致させることが可能であった。

しかしながら、依然としてアンモニアの生成量は計算結果において非常に低く、実験結果を説明することは困難であった。

- (b) 今後、上記のような反応速度論的な取り扱いも含めて、可能性のある解析系を比較検討し、硝酸塩の変遷モデルとして適した解析手法の確立のための基礎検討を進める必要がある。

6. 参考文献

【 2 章】

- 1) K.Van Heck, et al.: “ Chemo-denitrification of Nitrate-Polluted Water ” , Environmental Pollution, Vol.63, p.261 ~ 274(1990).
- 2) Chin-Pao Huang, et al.: “ Nitrate Reduction by Metallic Iron ” , Water Research, Vol.32, No.8, p.2257 ~ 2264(1998).
- 3) S.Kuwabata, et al.: “ Assimilatory and Dissimilatory Reduction of NO_3^- and NO_2^- with an $(n\text{-Bu}_4\text{N})_3(\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{SPh})_9)$ Modified Glassy-Carbon Electrode in Water ” , Inorg. Chem., Vol.25, p.3018 ~ 3022(1986).

【 3 章】

- 1) 公開特許公報:特開 2000-9898 長期間試験システム、試験用容器および測定用容器.
- 2) M.Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, NACE International Cebelcor, p.312 (1974).
- 3) M.Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, NACE International Cebelcor, p.499 (1974).

【 4 章】

- 1) W.M. Latimer: The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solution, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., (1952).
- 2) M. Pourbaix and N. de Zoubov, in Atlas d'equilibres electrochimiques a 25 °C, M. Pourbaix, ed., Gauthier-Villars, Paris, (1963).
- 3) W.J. Plieth, In Encyclopedia of the Electrochemistry of the Elements, A. J. Bard, Ed., Marcel Dekker, New York, (1978-1980).
- 4) W.M. Latimer: Oxidation Potentials, 2nd ed, Prentice-Hall, New York, (1952).
- 5) Standard Potentials in Aqueous Solution, A.J. Bard, R. Parsons, J.Jordan.
- 6) 中土井隆, 他 : “ Removal of nitrate ion by electrolytic reduction method ” 大気汚染学会講演要旨集, Vol.27, p.373 (1986).
- 7) Li H.L., Chambers J.Q., Hobbs D.T.: “ Electroreduction of nitrate ions in concentrated sodium hydroxide solutions at lead, zinc, nickel and phthalocyanine

- modified electrodes ” J.Appl.Electrochem., Vol.18, No.3 p.454 ~ 458 (1988).
- 8) 中吉直隆, 宮田定次郎: “ 高レベル廃液からの放射線分解発生水素量の評価, 硝酸水溶液の 線分解発生水素量に及ぼす共存金属成分の影響 ” 日本原子力学会誌 , Vol.38, No.12 p.992 ~ 1000 (1996).
 - 9) Sun W., et al.: “ Redox electrochemistry of Keggin type iridium substituted heteropolytungstates and their electrocatalytic activity toward the reduction of nitrite ion ” J.Electroanal.Chem., Vol.437, No.1/2, p.67 ~ 76 (1997).
 - 10) Dong S., XI X., Tian M.: “ Study of the electrocatalytic reduction of nitrite with silicotungstic heteropolyanion ” J Electroanal Chem, Vol.385, No.2, p.227 ~ 233 (1995).
 - 11) Hsieh S.J., Gewirth A.A. : “ Nitrate Reduction Catalyzed by Underpotentially Deposited Cd on Au (): Identification of the Electroactive Surface Structure ” Langmuir, Vol.16, No.24, p.9501 ~ 9512 (2000).
 - 12) Sun C.C., Chou T.C. : “ Kinetics of anodic oxidation of nitrite ion using *in situ* electrogenerated HClO in a NaCl Aqueous Solution ” Ind. Eng. Chem. Res., Vol.38, No.12, p.4545 ~ 4551 (1999).
 - 13) Kuroda M., et al.: “ Simultaneous oxidation and reduction treatments of polluted water by abio electro reactor ” Water Sci. Technol., Vol.34, No.9, p.101 ~ 108 (1996).
 - 14) Zafra A., Garcia J., Milis A., Domenech X. : “ Kinetics of the catalytic oxidation of nitrite over illuminated aqueous suspensions of TiO₂ ” J. Mol. Catal., Vol.70, No.3 , p.343 ~ 349 (1991).
 - 15) Sun C.C., Chou T.C.: “ Electrochemically promoted photocatalytic oxidation of nitrileion by using rutile form of TiO₂ / Ti electrode ” J. Mol. Catal. A. Chem., Vol.151, No.1/2, p.133 ~ 145 (2000).
 - 16) Kudo A., et al.: “ Reduction of nitrate iIons into nitrite and ammonia over some photocatalysts ” J.Catal., Vol.135, No.1, p.300 ~ 303 (1992).
 - 17) Hoeller V.,et al.“ Reduction of nitrite ions in water over Pd supported on structured fibrous materials ” Appl. Catal. B. Environ., Vol.32, No.3, p.143 ~ 150 (2001).
 - 18) Berndt T.H., Moennich I., Luecke B.,; Menzel M. : “ Tin promoted palladium catalysts for nitrate removal from drinking water ” Appl. Catal. B. Environ., Vol.30,

No.1/2, p.111 ~ 122 (2001).

- 19) Deganello F., Liotta L. F., Venezia A. M., Deganello G., Macallso A. : “ Catalytic reduction of nitrates and nitrites in water solution on pumice supported Pd Cu catalysts ” Appl. Catal. B. Environ., Vol.24, No.3/4, p.265 ~ 273 (2000).
- 20) Ilinitch O. M., Nosoval V., Gorodetskii V. V., Ivanov V. P., Trukhan S. N., Gribov E. N., Cuperus F. P.: “ Catalytic reduction of nitrate and nitrite ions by hydrogen : investigation of the reaction mechanism over Pd and Pd-Cu catalysts ” J. Mol. Catal A Chem, Vol.158, No.1, p.237 ~ 249 (2000).
- 21) Ilinitch O. M., Nosova L. V., Gribov E. N., Cuperus F. P.: “ Catalytic membrane in reduction of aqueous nitrates : operational principles and catalytic performance ” Catal. Today, Vol.56, No.1/3, p.137 ~ 145 (2000).
- 22) Pintar A., Setinc M. : “ Hardness and Salt Effects on Catalytic Hydrogenation of Aqueous Nitrate Solution ” J. Catal., Vol.174, No.1, p.72 ~ 87 (1998).
- 23) Kalkar C. D., Raut V. M., Raut R. N. : “ Efficiency of Transfer of Stored Energy from Gamma irradiated NaCl in Aqueous Ammonium Nitrate Solut ” Int. J. Radiat. Appl. Instrum. Part A, Vol.43, No.10, p.1207 ~ 1210 (1992).
- 24) Mahfouz R. M., Hefni M. A.: “ Chemical effects induced by gamma irradiated $\text{NaH}_3(\text{SeO}_3)$ in aqueous medium ” J Radioanal Nucl Chem, Vol.139, No.1, p.109 ~ 111 (1990).
- 25) Kalkar C. D. : “ Reduction of aqueous nitrate by irradiated NaCl in the presence of thallus ions ” US DOE RepRP CONF-8612121, p.135 ~ 137 (1986).
- 26) Wieghardt K., Woeste M., Roy P. S., Chaudhur I. P.,: “ Kinetics and mechanism of nitrate reduction by a dimeric aquamolybdenum (II) complex in aqueous solution. Direct evidence for an oxo group transfer ” J. Am. Chem. Soc, Vol.107, No.26 , p.8276 ~ 8277 (1985).
- 27) Ball R. E., Chako A., Edwards J. O., Levey G.: “ Mechanisms of oxidation of nitrogen nucleophiles by peroxodisulfate ion nitrite ion and ammonia ” Inorg. Chim. Acta, Vol.99, No.1, p.49 ~ 58 (1985).
- 28) Aoyama M., Hobo T., Suzuki S.: “ 亜鉛還元 イオン浮選法を応用した水溶液中のこん跡量硝酸イオンの吸光分光分析法 ” 分析化学, Vol.31, No.4, p. 163 ~ 166 (1982).

- 29) Bongiovanni G., Giani C., Innocenti F., Maccari M., Minet E., Pogliano L.:
“ Automatic assay method for some organic nitrate derivatives ” *Boll. Chim. Farm.*,
Vol.123, No.1, p.14 ~ 35 (1984).
- 30) Dhanya S., Saini R. D., Bhattacharyya P. K.: “ Reaction of electronically excited
benzene molecule with nitrate ion ” *Chem. Phys. Lett.*, Vol.127, No.1, p.93 ~ 96
(1986).
- 31) Takenaka N., Ueda A., Maeda Y.: “ Acceleration of the rate of nitrite oxidation by
freezing in aqueous solution ” *Nature (Lond)* , Vol.358, No.6389, p.736 ~ 738
(1992).