

**TRU 核種を含む廃棄物処分環境下における
硝酸塩の金属との相互作用による
変遷に関する研究（2）
（研究概要）**

（核燃料サイクル開発機構 業務委託報告書）

2004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

電話：029-282-1122（代表）

ファックス：029-282-7980

電子メール：jserv@jnc.go.jp

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)

2004

TRU 核種を含む廃棄物処分環境下における硝酸塩の金属との 相互作用による変遷に関する研究(2)(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。

本研究では、処分場を模擬した低酸素条件下で、主要な還元剤である炭素鋼による硝酸塩の変遷挙動の評価を実施した。

- (1) 電気化学試験では、硝酸塩変遷モデル解析プログラム(NEON)の精度向上のために必要なデータを補完し、硝酸塩変遷に対して、電位、pHの影響が顕著であり、初期硝酸イオン濃度の影響が確認され、炭素鋼表面皮膜及び温度の影響は顕著ではないこと等がわかった。
- (2) 低酸素、高アルカリ降水系模擬地下水条件下でのガラス密封容器を用いた炭素鋼の長期反応試験の結果、溶液中の初期硝酸イオン濃度により水素ガス発生量が影響を受け、溶液温度によりアンモニア量および水素ガスの発生量が影響を受けること、および炭素鋼組成による還元反応への影響は認められないことがわかった。
- (3) NEON 高度化では、パラメータの導出と確認のためにこれまでに実施した電気化学試験およびアンプル試験データを取りまとめ、計算結果と実験結果との比較により NEON の妥当性を確認した。
- (4) NEON を系内への物質の出入りを含めた硝酸イオン変遷量を計算出来るように改良することにより、模擬的な処分場内での硝酸イオン変遷量の定量的な評価を可能にした。

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 Changes of Nitrate by Interactions with Metals under the Wastes Disposal Environment containing TRU Nuclide (2) (Summary Report)

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

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

Abstract

In TRU wastes, wastes containing nitrate ion as salt exist. In the disposal site environment, this nitrate ion changes into nitrite ion, ammonia, etc., and possibly affects disposal site environmental changes or nuclide migration parameters.

In the present research, evaluation was carried out on the chemical interaction between nitrate ion and carbon steel, which is a primary reducing agent, under the low-oxygen conditions simulating a disposal site.

- (1) In the electrochemical test, test data were generated in order to supplement influence parameters required for improvement of the accuracy of the nitrate reaction model (NEON). As the results, it was found that the influence of potential and pH is remarkable, also that of initial nitrate concentration is significant, while the temperature is not remarkable to the nitrate and nitrite reaction themselves. Besides, it was found that the difference in the surface condition of the electrodes is not remarkable.
- (2) Several long-term reaction tests were carried out to assume the effects of important parameters on the nitrate behavior with carbon steel under low-oxygen high-alkaline type simulated groundwater conditions using glass sealed apparatus(ampoule tests). As the results, it was found that initial nitrate ion concentration and temperature causes the increase of hydrogen generation as well as ammonia generation, while it was found that the difference of carbon steel composition doesn't affect significantly.
- (3) The parameter fitting of NEON was reexamined to improve accuracy, gathering data of electrochemical tests and ampoule tests conducted in 2003 and 2000 through 2002. In addition, by comparing the calculation results with experimental results, applicability of NEON was investigated.
- (4) Implementation of NEON to the mass transfer calculation code was carried out in order to enable the calculation of the nitrate ion behavior including incomings and outgoings of substance to and from the system, resulting in the quantitative evaluation of nitrate ion in a simulated disposal site has been enabled.

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. 低酸素条件下における炭素鋼の電気化学的試験	2
2.1 これまでの開発成果および残された課題	2
2.2 カソード定電位保持試験	2
2.2.1 目的	2
2.2.2 試験方法	3
2.2.3 試験条件の設定	5
2.2.4 結果と考察	6
2.2.5 カソード定電位保持試験のまとめ	13
2.3 自然浸漬電位の測定	14
2.3.1 目的	14
2.3.2 試験方法	14
2.3.3 試験条件の設定	15
2.3.4 結果と考察	15
2.4 カソード動分極試験	16
2.4.1 目的	16
2.4.2 試験方法	17
2.4.3 試験条件の設定	17
2.4.4 結果と考察	18
2.5 アノード定電位保持試験	19
2.5.1 目的	19
2.5.2 試験方法	19
2.5.3 試験条件	19
2.5.4 結果と考察	20
2.6 低酸素条件下における炭素鋼の電気化学的試験のまとめ	20
3. 低酸素条件下における炭素鋼のガラス密封容器を用いた長期反応試験	22
3.1 アンブル試験	22
3.1.1 目的	22

3.1.2	試験方法.....	22
3.1.3	試験条件および測定、評価項目.....	23
3.1.4	試験結果.....	24
3.1.5	考察.....	31
3.2	腐食皮膜分析による腐食量評価.....	35
3.2.1	目的.....	35
3.2.2	試験方法.....	36
3.2.3	結果.....	36
3.3	まとめ.....	38
4.	データの整理と検討.....	40
4.1	目的.....	40
4.2	検討内容.....	40
4.2.1	NEONの概要.....	40
4.2.2	電気化学試験の整理と検討.....	40
4.3	結果と考察.....	41
4.3.1	カソードの水素ガス発生.....	41
4.3.2	硝酸イオンおよび亜硝酸イオンの反応.....	41
4.3.3	アノード反応の解析.....	47
4.4	まとめ.....	47
5.	金属鉄共存下における硝酸塩類の変遷反応モデルの高度化とその確証.....	48
5.1	目的.....	48
5.2	検討内容.....	48
5.3	結果と考察.....	48
5.3.1	アンプル試験結果の解析.....	48
5.3.2	アンプル試験条件のシミュレーション.....	48
5.4	まとめ.....	49
6.	硝酸塩の変遷反応モデルを用いた処分場近傍での硝酸塩変遷量の評価.....	51
6.1	目的.....	51
6.2	検討内容.....	51
6.2.1	反応モデルと移流拡散計算.....	51

6.2.2	一次元モデル	51
6.2.3	計算条件	52
6.3	結果と考察	53
6.3.1	モデル A 一次元拡散計算	53
6.3.2	モデル B 一次元移流拡散条件	53
6.3.3	モデル C 一次元拡散条件	53
6.4	まとめ	54
7.	おわりに	60
8.	参考文献	61

表目次

表2.2-1	サンプリング増しと長時間カソード定電位保持試験結果(硝酸イオン).....	5
表2.2-2	サンプリング増しと長時間カソード定電位保持試験結果(亜硝酸イオン).....	6
表2.2-3	皮膜影響試験の試験条件と反応率.....	6
表2.2-4	微量亜硝酸イオンの共存影響の確認実験条件と試験結果.....	6
表2.3-1	自然浸漬電位 試験条件マトリックス.....	15
表2.3-2	自然電位測定 of 安定電位.....	16
表2.4-1	カソード動分極試験の条件マトリックス(非硝酸イオン系).....	17
表2.5-1	アノード定電位試験の条件マトリックス(硝酸イオン).....	19
表3.1-1	本試験に用いた炭素鋼の化学組成.....	23
表3.1-2	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の 重量測定および平均腐食速度算出結果.....	27
表3.1-3	試験終了後のpH、試験材の腐食に伴う主要金属溶存濃度、 硝酸イオン変遷物質濃度、および水素ガス発生量.....	30
表3.2-1	皮膜の平均組成、面密度、厚さ、および皮膜密度算出結果.....	37
表3.2-2	腐食皮膜厚さ測定法、重量法および還元反応量より 算出した炭素鋼の腐食速度.....	37
表3.2-3	溶存鉄濃度より算出した炭素鋼の腐食速度.....	38
表4-1	パラメータフィッティングに使用するデータ.....	40
表4-2	フィッティングされた反応速度式とパラメータ(H15年度版).....	47
表6-1	解析の前提となる廃棄体領域の鉄関連パラメータ.....	52
表6-2	解析ケース一覧.....	52

目次

図2.2-1	カソード定電位保持試験装置概略図	3
図2.2-2	カソード定電位保持試験の試験フロー	4
図2.2-3	サンプリング増し(Run a06)および 長時間(Run a05)カソード定電位保持試験結果	7
図2.2-4	初期硝酸イオン濃度の硝酸イオン反応率への影響	9
図2.2-5	初期亜硝酸イオン濃度の亜硝酸イオン反応率への影響	10
図2.2-6	硝酸イオン反応率に及ぼす保持電位の影響	12
図2.2-7	亜硝酸イオン反応率に及ぼす保持電位の影響	12
図2.3-1	自然浸漬電位の測定 概略図	14
図2.3-2	自然浸漬電位への硝酸イオン濃度の影響	16
図2.4-1	カソード動分極測定試験およびアノード定電位保持試験 概略図	17
図2.4-2	カソード動分極試験結果	18
図2.5-1	アノード定電位保持試験における初期のアノード電流の比較	20
図3.1-1	試験前後の各試験材の外観状況	25
図3.1-2	硝酸イオン、亜硝酸イオンおよびアンモニアと水素ガス発生量経時変化 (pH12.5、硝酸イオン濃度 $1.0 \times 10^{-3}M$ 、50)	31
図3.1-3	硝酸イオン、亜硝酸イオンおよびアンモニアと水素ガス発生量経時変化 (pH12.5、硝酸イオン濃度1.0M、50)	31
図3.1-4	硝酸イオン濃度と亜硝酸イオン、アンモニアおよび水素ガス量の関係 (pH12.5、試験期間30日、50)	32
図3.1-5	硝酸イオン濃度と亜硝酸イオン、アンモニアおよび水素ガス量の関係 (pH12.5、試験期間90日、50)	33
図3.1-6	溶液温度と亜硝酸イオン、アンモニアおよび水素ガス量の関係 (pH12.5、試験期間30日)	34
図3.1-7	溶液温度と亜硝酸イオン、アンモニアおよび水素ガス量の関係 (pH12.5、試験期間90日)	34

図3.1-8	炭素鋼の鋼種と亜硝酸イオン、アンモニアおよび水素ガス量の関係 (pH12.5、試験期間90日、50)	35
図4-1	硝酸塩混合液の動分極試験結果を用いた還元反応への温度依存性の解析	42
図4-2	亜硝酸イオンの定電位保持試験結果への反応速度式のフィッティング	44
図4-3	初期亜硝酸イオン濃度と反応率の関係	45
図4-4	初期硝酸イオン濃度と反応率の関係	45
図4-5	吸着過程を考慮した上でのアンプル試験データのシミュレーション	46
図5-1	アンプル試験における総還元量の比較	49
図5-2	アンプル試験の生成物量の初期濃度依存性に関する 計算結果と試験結果の比較	50
図5-3	アンプル試験の温度影響に関する計算結果	50
図6-1	解析に用いた廃棄体周辺のバリア構造	55
図6-2	一定期間経過後の硝酸塩類の濃度プロファイル ケースAa (ベントナイトあり、腐食速度の経年変化考慮)	56
図6-3	バリア外側地点における硝酸塩類濃度の経年変化 ケースAa (ベントナイトあり、腐食速度の経年変化考慮)	57
図6-4	一定期間経過後の硝酸塩類の濃度プロファイル ケースBa (ベントナイトなし、腐食速度の経年変化考慮)	58
図6-5	バリア外側地点における硝酸塩類濃度の経年変化 ケースBa (ベントナイト無し、腐食速度の経年変化考慮)	59

1. はじめに

TRU 核種を含む廃棄物には、特徴的に大量の硝酸イオンが塩として含まれる廃棄物がある。

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などに変遷する可能性がある^{1)~3)}。この硝酸イオンの変遷により、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 核種を含む廃棄物には、還元性物質として炭素鋼、ステンレス鋼、ジルカロイなどの金属が、金属廃棄物や廃棄物容器として含まれており、TRU 核種を含む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 核種を含む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。

本研究は、処分場を模擬した低酸素条件下で、炭素鋼と硝酸イオンの化学的相互作用の評価を行うことを目的として、ガラス密封容器を用いた低酸素条件下での長期反応試験、硝酸イオンの定電位電解等の電気化学的データ取得およびこれらのデータを基にした硝酸塩変遷解析モデルの構築を実施している。このうち、今年度は、硝酸塩変遷モデル解析プログラム (NEON) の高度化と検証を目的として、これまでに取得した各種データの整理と検討を実施するとともに、初期硝酸イオン濃度や温度の影響等これまで不足していたパラメータを補完するガラス密封試験および電気化学試験を実施し、得られたパラメータを NEON モデルへ反映した。さらに、処分場内での硝酸塩の変遷量の評価を行うことを目的として、系内への物質の出入を含め硝酸塩の変遷量の計算が可能となるように物質移動モデルに NEON 反応モデルを組み合わせて、模擬的な処分場モデルを用いて硝酸イオンの変遷量評価の試計算を実施した。

2. 低酸素条件下における炭素鋼の電気化学的試験

2.1 これまでの開発成果および残された課題

核燃料サイクル開発機構で開発されたNEONモデルは、金属鉄共存下、低酸素、高pH地下水環境下における硝酸塩の変遷反応の予測モデルである。このモデルでは、炭素鋼表面において、鉄の腐食によるアノード反応と、水素発生および硝酸塩の還元反応（硝酸イオンと亜硝酸イオンの還元反応）によるカソード反応が電位を媒介としてつりあい、その結果として硝酸塩の変遷反応が進むとしている。H14年度までに、NEONモデルの基本反応過程であるアノード反応と、水素発生、硝酸イオンの還元および亜硝酸イオンの還元反応からなるカソード反応に対応して電気化学試験を実施し、それらの試験データを解析して、各反応過程に影響を及ぼすモデルの各パラメータを定式化してモデルへの組み込みを行った。その結果、硝酸塩の還元反応に影響を及ぼすパラメータとしては電位およびpHが重要であり、温度の影響は小さいと考えられた。これらの各パラメータを組み込んだモデルによる計算と試験結果は初期硝酸塩が低濃度の場合に良く一致したが、初期硝酸塩が高濃度の場合には一致が悪く、よりよい一致、つまり硝酸塩の変遷反応を予測するためには、さらに検討が必要であると考えられた。

2.2 カソード定電位保持試験

2.2.1 目的

H14年度までに、硝酸イオンの還元および亜硝酸イオンの還元反応からなるカソード反応への影響パラメータを評価するために試験を実施し、試験結果を解析して、各反応過程に及ぼすパラメータの影響の定式化を検討した。その結果、硝酸塩の還元反応に及ぼすパラメータとして電位およびpHの影響が重要であり、温度の影響は小さいと考えられた。

本研究では、これらパラメータの影響関数の高度化・精度向上のために、時間変化の形の明確化、電極表面の影響確認、濃度範囲を拡大した場合の影響確認、亜硝酸イオンの共存の硝酸イオン還元反応速度に対する影響確認、NEONの収束電位まで拡大して電位影響確認、を目的としてカソード定電位保持試験を行う。

2.2.2 試験方法

(1) 試験手順

試験は、図2.2-1に示すセルを用いて実施した。対極として白金線(1×200mm)を使用し、5mm程度のらせん状に巻いて使用した。試料極には炭素鋼(SS400, 20×40×3mm, 表面積: $1.6 \times 10^{-3} \text{m}^2$, 旗型)を使用した。参照電極には耐アルカリ性の酸化水銀電極を使用した。

試験操作は、図2.2-2に示すフローに従って、実施した。一定時間経過ごとの溶液を採取し、還元性物質(亜硝酸イオン、アンモニア)を分析して硝酸イオン変遷量を把握した。

(2) 分析

採取した試料溶液について、硝酸イオン起源物質として硝酸イオン、亜硝酸イオン、アンモニア濃度の測定を行った。硝酸イオン濃度はイオンクロマトグラフ法、亜硝酸イオン濃度はイオンクロマトグラフ法またはナフチルエチレンジアミン吸光光度法(JIS K0102)、アンモニア濃度はネスラー吸光光度法を用いて測定した。

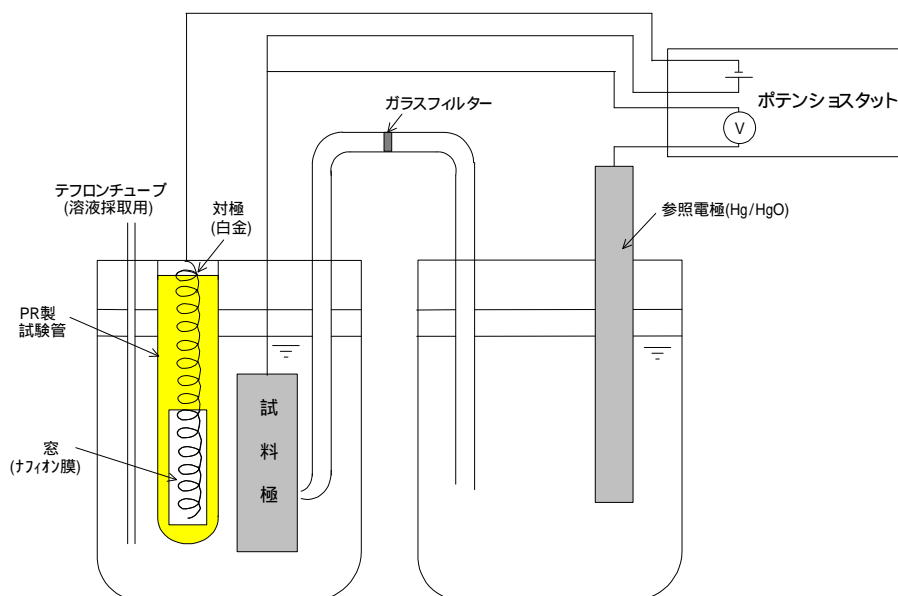


図2.2-1 カソード定電位保持試験装置概略図

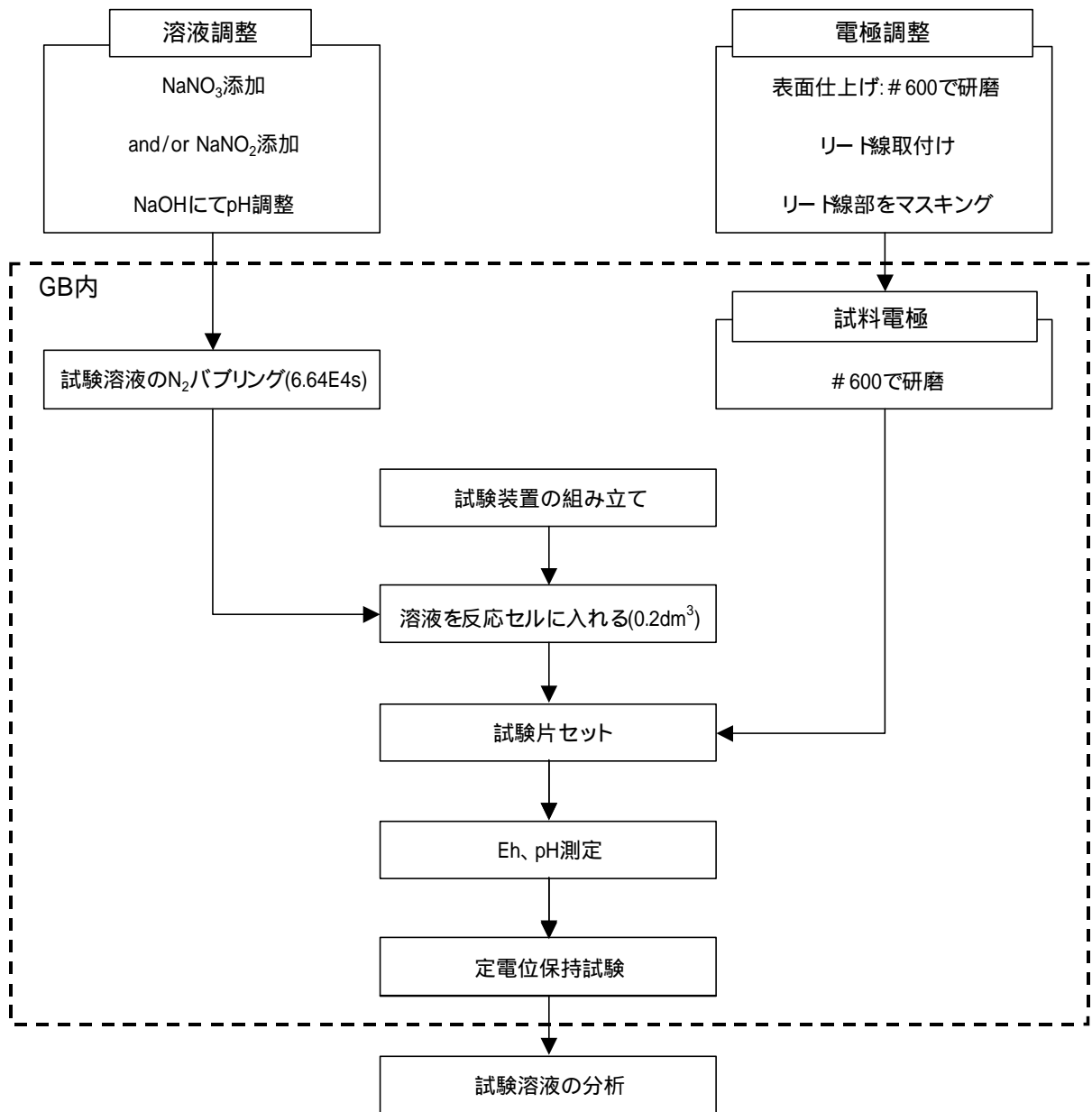


図2.2-2 カソード定電位保持試験の試験フロー

2.2.3 試験条件の設定

先に示した目的に従い、以下を基に試験条件を設定した。

時間変化の形を明確にするため、時間を 1.73×10^5 s (48時間)までとし、
 サンプルング点数を増やす。(以下、サンプルング増しとする。)

反応率を高くし、速度定数の計算誤差を小さくするため、長時間経過後の
 データを取る。(以下、長時間カソード定電位保持試験とする。)

表面状態の速度定数への影響の有無を確認するため、前処理による電極表
 面変化の影響を調べる。

濃度範囲を 1.0×10^{-3} M ~ 1.0Mまで拡大した試験を行い、濃度影響を考慮し
 た解析を実施する。

硝酸イオンに微量の亜硝酸イオンを添加して反応量変化を追加し、吸着し
 やすさの違いを確認する。

NEONの収束電位に近い電位 (1720mV)、および水素発生の激しいと考
 えられる電位 (-1000mV) で試験を行い、硝酸イオンや亜硝酸イオンの分
 解速度への影響の有無を確認する。

設定した測定条件を表2.2-1 ~ 表2.2-4に結果とともに示す。

表2.2-1 サンプルング増しと長時間カソード定電位保持試験結果(硝酸イオン)

Run No	試験条件					試験結果							NO ₃ ⁻ 反応率*
	試験内容	pH	NO ₃ ⁻ (M)	温度	電位 (mV)	時間(s)	1.1E+04	2.9E+04	8.6E+04	2.6E+05	4.3E+05	8.6E+05	
a05	長時間	12.5	1.0E-01	室温	-850	NO ₂ ⁻ (M)	-	-	-	1.6E-03	1.7E-03	1.6E-03	-
						NH ₃ (M)	-	-	-	1.7E-04	1.7E-04	1.5E-04	
a06	サンプルング増し	12.5	1.0E-01	室温	-850	NO ₂ ⁻ (M)	6.5E-05	1.5E-04	4.6E-04	-	-	-	4.9E-03
						NH ₃ (M)	5.7E-06	1.1E-05	3.4E-05	-	-	-	
a12	長時間	12.5	1.0E-02	室温	-770	NO ₂ ⁻ (M)	-	-	-	<2E-06	<2E-06	<2E-06	-
						NH ₃ (M)	-	-	-	7.9E-06	1.4E-05	1.4E-05	
a13	サンプルング増し	12.5	1.0E-02	室温	-770	NO ₂ ⁻ (M)	<2E-06	<2E-06	<2E-06	-	-	-	7.1E-04
						NH ₃ (M)	4.3E-06	2.1E-06	7.1E-06	-	-	-	
a14	長時間	12.5	1.0E-01	室温	-770	NO ₂ ⁻ (M)	-	-	-	1.3E-05	1.5E-05	1.5E-05	-
						NH ₃ (M)	-	-	-	1.3E-05	1.4E-05	1.3E-05	
a15	サンプルング増し	12.5	1.0E-01	室温	-770	NO ₂ ⁻ (M)	<2E-06	<2E-06	2E-06	-	-	-	9.6E-05
						NH ₃ (M)	7.1E-06	8.2E-06	9.6E-06	-	-	-	

*1 NO₃⁻反応率 = (8.64E4sでのNO₂⁻分析値 + 8.64E4sでのNH₃分析値) / 初期NO₃⁻

表2.2-2 サンプル増しと長時間カソード定電位保持試験結果(亜硝酸イオン)

Run No	試験条件					試験結果								NO ₂ ⁻ 反応率*
	試験内容	PH	NO ₂ ⁻ (M)	温度	電位(mV)	時間(s)	1.1E+04	2.2E+04	8.6E+04	1.7E+05	2.6E+05	4.3E+05	8.6E+05	
b03	長時間	12.5	1.0E-02	室温	-850	NH ₃ (M)	-	-	-	-	5.0E-04	5.1E-04	5.0E-04	-
b04	サンプル増し	12.5	1.0E-02	室温	-850	NH ₃ (M)	5.4E-05	9.8E-05	2.9E-04	4.1E-04	-	-	-	2.9E-02

* NO₂⁻反応率 = 8.64E4sでのNH₃分析値 / 初期NO₂⁻

表2.2-3 皮膜影響試験の試験条件と反応率

Run No.	試験条件						NO ₃ ⁻ 反応率 ^{*1} 8.64E+04(s)	NH ₃ 生成率 ^{*2} 8.64E+04(s)
	皮膜生成	事前浸漬	pH	NO ₃ ⁻ (M)	温度	電位(mVvs.NHE)		
a15	なし	なし	12.5	1.0E-01	室温	-770	1.5E-04	9.6E-05
a16	あり	7日	12.5	1.0E-01	室温	-770	3.1E-04	3.1E-04

*1 NO₃⁻反応率 = (8.64E04(s)でのNO₂⁻分析値 + 8.64E04(s)でのNH₃分析値) / 初期NO₃⁻

*2 NH₃生成率=8.64E04(s)でのNH₃分析値 / 初期NO₃⁻

表2.2-4 微量亜硝酸イオンの共存影響の確認実験条件と試験結果

Run No	試験条件							分析結果				NO ₃ ⁻ 反応率*
	実施年度	微量NO ₂ ⁻ 添加	電位(mV)	pH	NO ₃ ⁻ (M)	NO ₂ ⁻ (M)	温度()	時間(s)	0.0E+00	8.6E+04	1.7E+05	
9	H14	なし	-850	12.5	1.0E-02	0	室温	NO ₂ ⁻ (M)	<2E-06	1.1E-04	1.3E-04	1.3E-02
								NH ₃ (M)	<2E-06	2.5E-05	2.5E-05	
c01	H15	あり	-850	12.5	1.0E-02	1.0E-04	室温	NO ₂ ⁻ (M)	8.3E-05	1.4E-04	1.5E-04	3.2E-02
								NH ₃ (M)	<2E-06	2.8E-04	2.6E-04	
c02	H15	あり	-850	12.5	1.0E-02	1.0E-03	室温	NO ₂ ⁻ (M)	8.7E-04	1.0E-03	1.1E-03	1.8E-02
								NH ₃ (M)	<2E-06	1.4E-04	1.6E-04	

* NO₃⁻反応率 = (8.64E04(s)でのNO₂⁻分析値 + 8.64E04(s)でのNH₃分析値 - 初期共存NO₂⁻) / 初期NO₃⁻

2.2.4 結果と考察

硝酸イオンの還元成分として亜硝酸イオンとアンモニアを、亜硝酸イオンの還元成分としてアンモニアを分析した。分析結果をもとに、各項目ごとの結果をまとめて以下に示す。

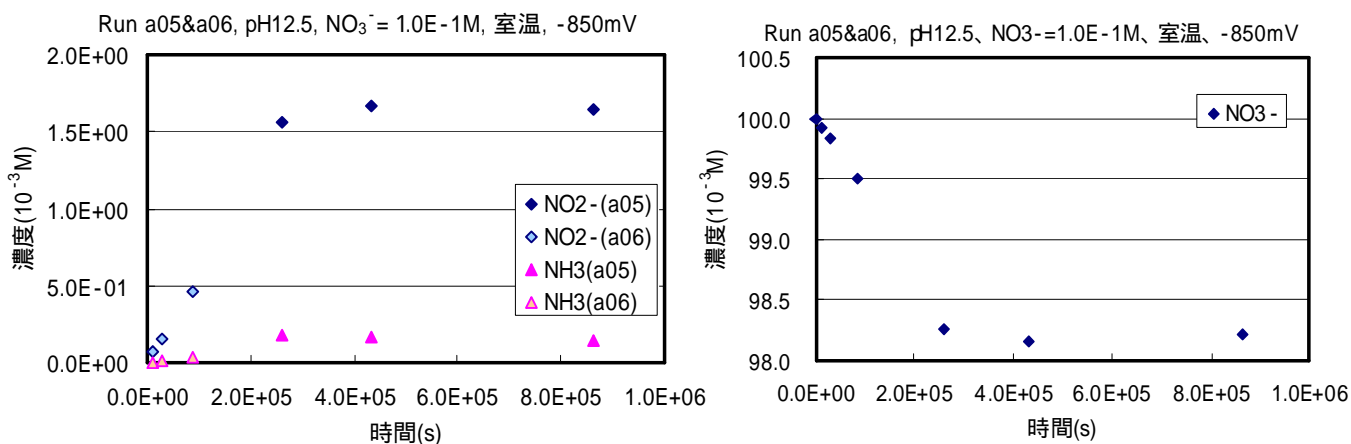
(1) サンプル増しと長時間カソード定電位保持試験結果

カソード定電位保持試験では、0s、1.08 × 10⁴s(3時間)、2.88 × 10⁴s(8時間)、8.64 × 10⁴s (24時間)の4点のデータを取得して、反応の傾向を検討した。

また、 1.73×10^5 s(48時間)以上の長時間カソード定電位保持した場合の反応を確認するため、 8.64×10^5 s(240時間)カソード定電位保持試験を行い、 2.59×10^5 s(72時間)、 4.32×10^5 s(120時間)、 8.64×10^5 s(240時間)経過後の試験液の分析を行った。

試験結果を表2.2-1、表2.2-2に示した。また、硝酸イオン還元生成物および硝酸イオンの濃度の変化について代表的な結果を図2.2-3に示す。

図2.2-3に示されるように、いずれのケースにおいてもカソード定電位保持開始から、 $1.5 \sim 2 \times 10^5$ s(50時間)程度を経過すると硝酸イオンの反応率が急速に減少し、以降、還元性生成物の濃度増加がほとんどなく反応率は一定となる傾向が認められた。



(a) 硝酸イオン還元生成物の濃度変化 (b) 硝酸イオン(初期値-還元生成物)の経時変化

図2.2-3 サンプル増し(Run a06)および長時間(Run a05)カソード定電位保持試験結果
試験条件(Run a05,a06共通) : pH12.5, $\text{NO}_3^- = 1.0 \times 10^{-1} \text{M}$, -850mV , 室温

(2) 皮膜影響試験結果

カソード反応に対して、炭素鋼の表面に形成される皮膜が影響するかを確認した。

試験結果を表2.2-3に示した。皮膜は初期に生成されると推定されたため、皮膜影響確認試験では、あらかじめ定電位保持試験を行う溶液に7日間浸漬したのち行うこととした。

8.64×10^4 s(24時間)における硝酸イオンの反応率で比較すると、表に示したように事前浸漬7日による皮膜形成あり(Run a16)と事前浸漬なし(Run a15)で

は、2倍程度の反応率の差であった。アンモニアの生成率として比較すると、硝酸イオン反応率と同様3倍程度の範囲内の値であった。

硝酸イオンの反応率、アンモニアの生成率に顕著な差がなかったことから、事前浸漬による皮膜生成の影響は小さいものと考えられる。

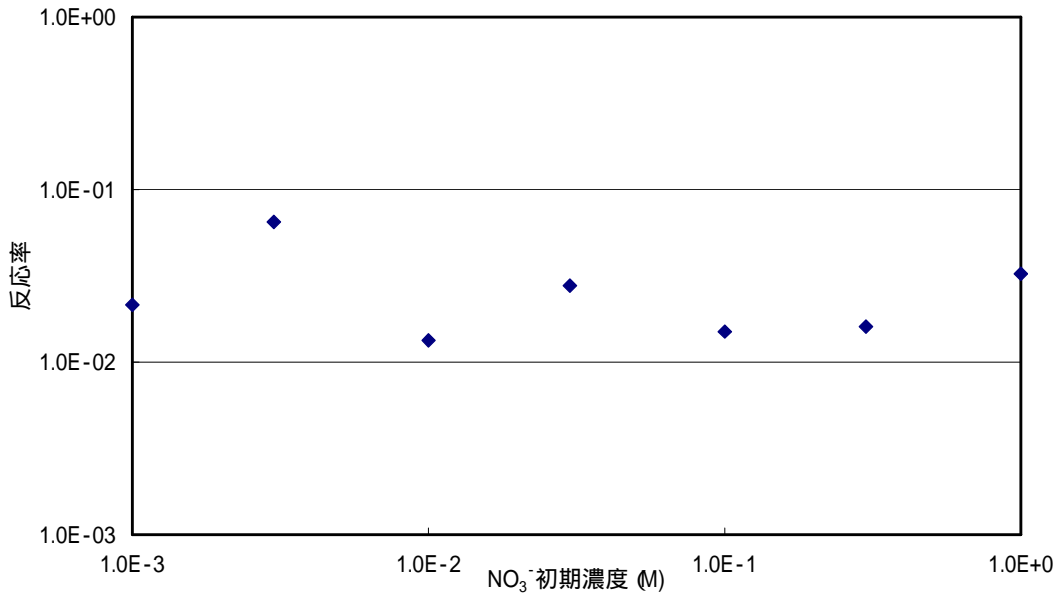
(3) 濃度影響

H14年度までの試験では、 NO_3^- (M) : $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^{-1}$ を中心とした濃度範囲で試験を実施したが、これを低濃度側として 1.0×10^{-3} M、高濃度側として1.0Mまで拡大してカソード定電位試験を行い、濃度影響について確認した。

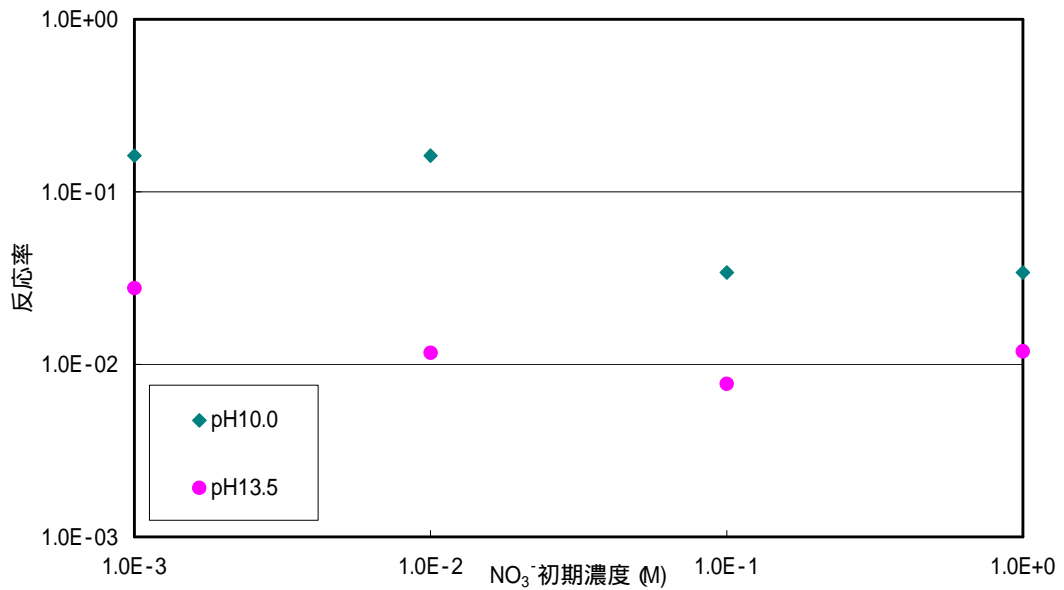
実験条件および実験により得られた硝酸イオンの反応率を、前年度の実験結果とあわせて、初期硝酸イオン濃度に対してプロットした結果を図2.2-4に示す。

電位-850mVの条件においては、pH12.5では初期硝酸イオン濃度の反応率への影響ははっきりとは認められないが、pH10.0およびpH13.5では、いずれも濃度が低くなると反応率が高くなる傾向を示している。初期硝酸イオン濃度が1.0Mから 1.0×10^{-3} Mに低くなるとほぼ0.5桁程度反応率が高くなる傾向であった。

亜硝酸イオンにおける実験では、図2.2-5に示すように、pH13.5の場合を除き初期亜硝酸イオン濃度が低いほど反応率が高くなる傾向があり、初期亜硝酸イオン濃度が 3.0×10^{-1} Mから 1.0×10^{-3} Mに低くなると0.5～1桁程度反応率が高くなる傾向であった。pH13.5の場合は亜硝酸イオンの反応率の初期亜硝酸イオン濃度依存性は認められなかった。



(a) pH12.5のケース



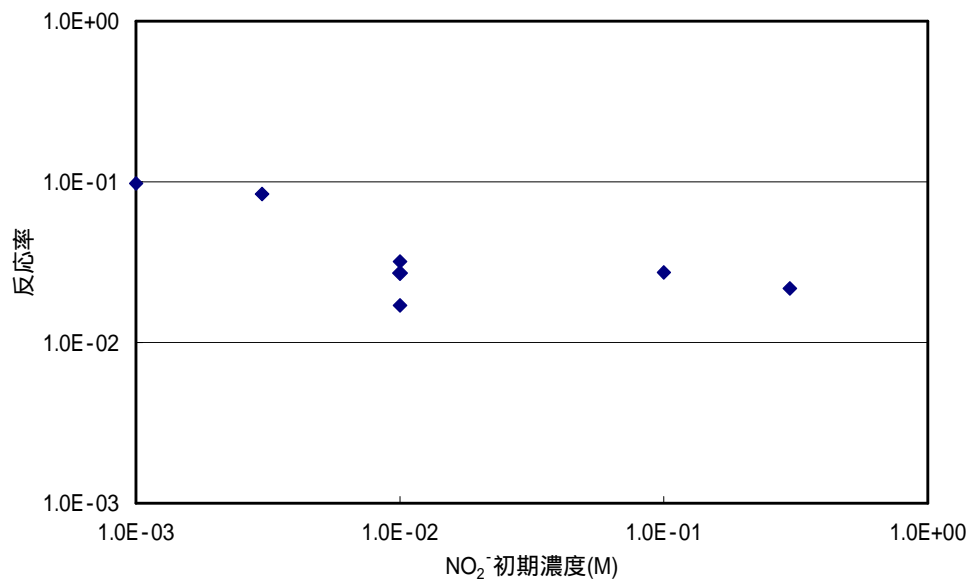
(b) pH10.0と13.5のケース

図2.2-4 初期硝酸イオン濃度の硝酸イオン反応率*への影響

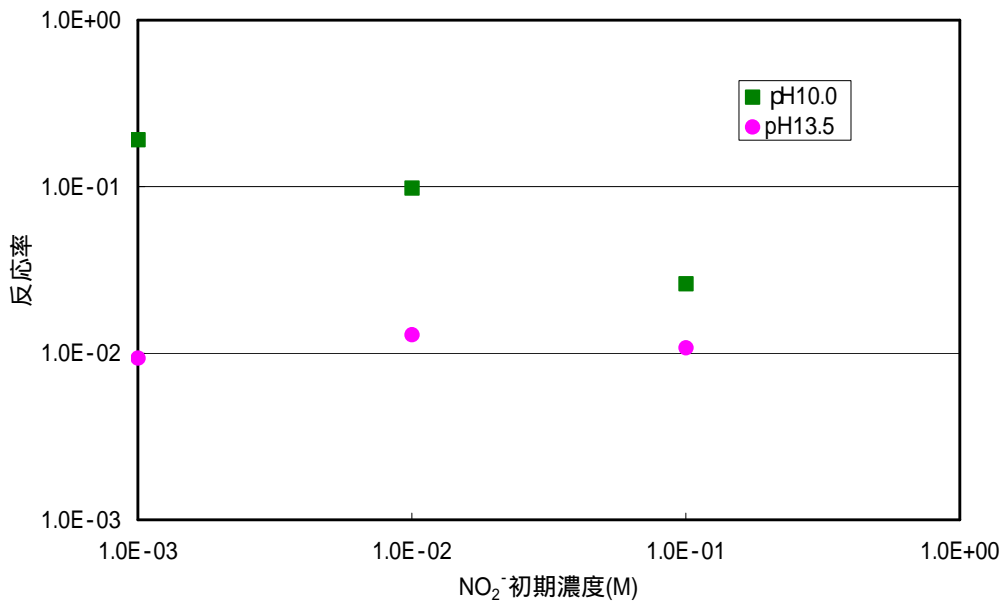
試験条件 保持電位： -850mV、 pH： 10.0, 12.5, 13.5、

NO₃⁻濃度(M)： 1.0E-3 ~ 1.0、 室温

* 8.64E04(s)における反応率



(a) pH12.5のケース



(b) pH10.0および13.5のケース

図2.2-5 初期亜硝酸イオン濃度の亜硝酸イオン反応率*への影響

試験条件 保持電位：-850mV、pH：10.0,12.5,13.5、

NO₂⁻濃度(M)：1.0E-3～1.0E-1、温度：室温,50

* 8.64E04(s)における反応率

(4) 微量亜硝酸イオンの影響

硝酸イオン溶液に微量の亜硝酸イオンを添加して、亜硝酸イオンの共存による硝酸イオン反応率への影響を調べた。試験結果を表2.2-4に示した。

硝酸イオンの反応率は、亜硝酸イオンの共存しない時には 1.3×10^{-2} 、共存している時には 3.2×10^{-2} 、 1.8×10^{-2} であり、定電位保持試験の初期に亜硝酸イオンが共存しても、しなくても 8.64×10^4 s(24時間)における硝酸イオン反応率は2倍程度の範囲内で顕著な差はなく、亜硝酸イオンの共存による硝酸イオン反応率への影響は確認できなかった。

(5) 硝酸イオン反応率に及ぼす電位の影響確認試験結果

これまでの定電位保持試験では、硝酸イオン系では-770mV、-850mVを、亜硝酸イオン系の試験では、-720mV、-850mVを主たる保持電位として試験している。ここでは硝酸イオン反応率に及ぼす電位の影響を確認するため、水素発生が激しいと考えられる電位(-1000mV)、およびNEONの収束電位に近い電位(-720mV)でカソード定電位試験を行い、硝酸イオンや亜硝酸イオンの反応速度への電位影響を確認した。

硝酸イオンおよび亜硝酸イオンの試験条件および得られた反応率を、図2.2-6および図2.2-7に示す。電位範囲を広げた結果、反応率への影響が顕著となり、硝酸イオン、亜硝酸イオンともにH14年度までに得られた従来の結果と同様の傾向を示し、反応率は電位が100mV低くなるとほぼ1桁高くなることが分かる。

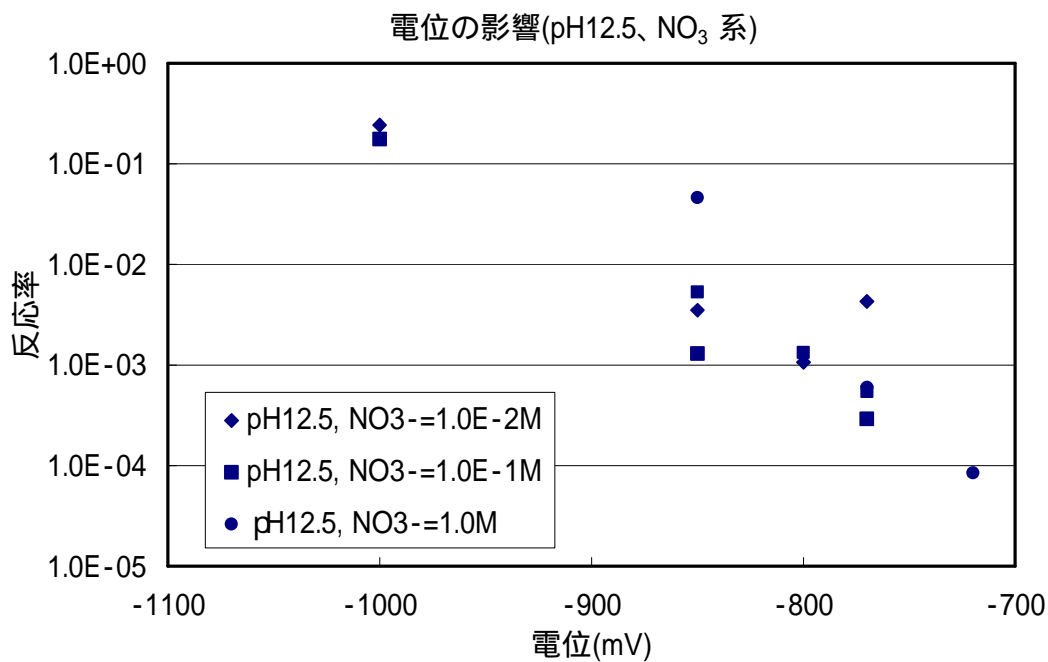


図2.2-6 硝酸イオン反応率に及ぼす保持電位の影響

試験条件 pH : 12.5、電位 : -720 ~ -1000mV、NO₃⁻濃度 (M) : 1.0E-2 ~ 1.0、温度 : 室温, 50

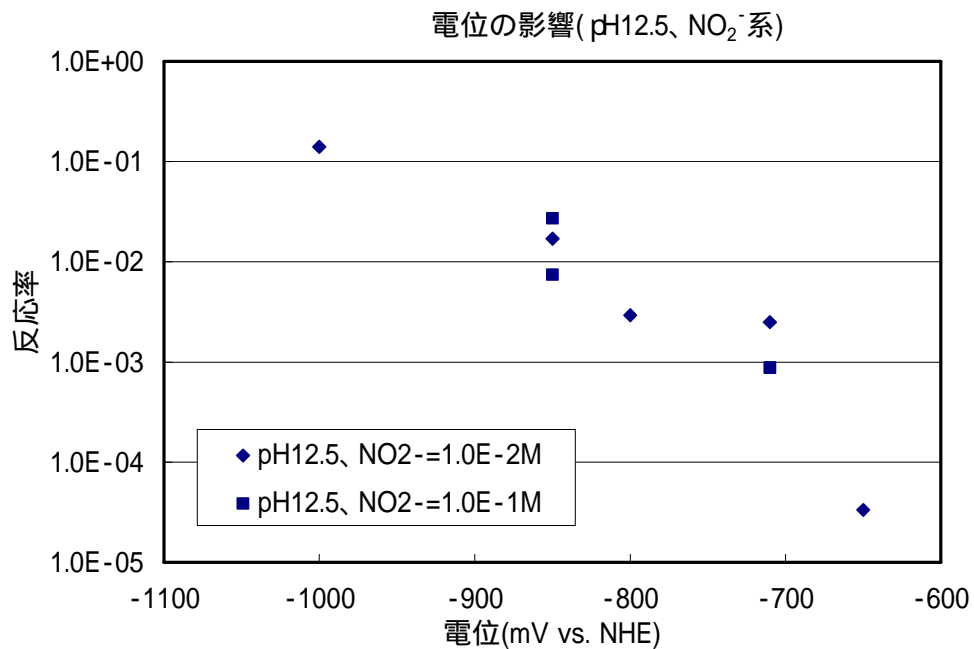


図2.2-7 亜硝酸イオン反応率に及ぼす保持電位の影響

試験条件 pH : 12.5、電位 : -650 ~ -1000mV、NO₂⁻濃度 (M) : 1.0E-2, 1.0E-1、温度 : 室温, 50

2.2.5 カソード定電位保持試験のまとめ

カソード定電位保持試験で得られた成果についてまとめる。

(1) 時間変化の明確化

時間変化の形を明確化するためにサンプリング点数増しおよび長時間試験を実施した結果、カソード定電位保持開始から $1.5 \sim 2 \times 10^5$ s (50時間) 程度までの間で、硝酸イオンの反応率は急速に減少し、以降ほぼ一定であることが分かった。

(2) 電極表面変化(皮膜)影響

炭素鋼の表面皮膜の有無による硝酸イオンの反応率およびアンモニアの生成率の値に顕著な差異はなく、皮膜生成による表面変化の硝酸イオン反応率への影響は小さいことが分かった。

(3) 濃度影響

試験濃度範囲を $1.0\text{M} \sim 1.0 \times 10^{-3}\text{M}$ として、初期硝酸イオン濃度の反応率への影響を確認した結果、硝酸イオン、亜硝酸イオンともに濃度が低くなると反応率が高くなる傾向が見られることが分かった。

(4) 微量亜硝酸イオンの影響

硝酸イオンに対し $1/10 \sim 1/100$ と微量の亜硝酸イオンを添加し、亜硝酸イオン共存による硝酸イオン反応率への影響を確認したが、反応率に顕著な差異は見られなかった。

(5) 電位影響

保持電位を $-1000\text{mV} \sim -650\text{mV}$ に範囲を広げて電位の硝酸イオン反応率への影響試験を行った結果、硝酸イオン、亜硝酸イオンともに、H14年度までに得られた結果と同様、反応率は電位が 100mV 低くなるとほぼ1桁高くなる顕著な傾向があることが確認された。

2.3 自然浸漬電位の測定

2.3.1 目的

NEONでは、カソード反応による電流密度とアノード反応による電流密度とが電位を媒介にしてつりあうようにシミュレーションされるが、電位データはアンブル試験では追跡のできないデータであるため長期浸漬状態を模擬した条件下で自然浸漬電位の測定が必要と考えられた。

H14年度は、硝酸イオン濃度0M、1.0Mとした溶液条件下で48時間の浸漬電位の測定を実施したが、今年度はモデルの高度化・精度向上を目的として、アンブル試験の溶液条件を基本にして、測定パラメータを設定して、長期浸漬電位データを取得することとした。

2.3.2 試験方法

試験は、H14年度と同様に図2.3-1に示すセルを用いて実施する。電解セルには $2 \times 10^{-1} \text{dm}^3$ のフラスコを使用して試験を行った。参照電極には耐アルカリ性の酸化水銀電極を使用し、カソード定電位試験同様ガラス管で液絡した。

試験は、先に示した図2.2-3に準じた手順で実施する。

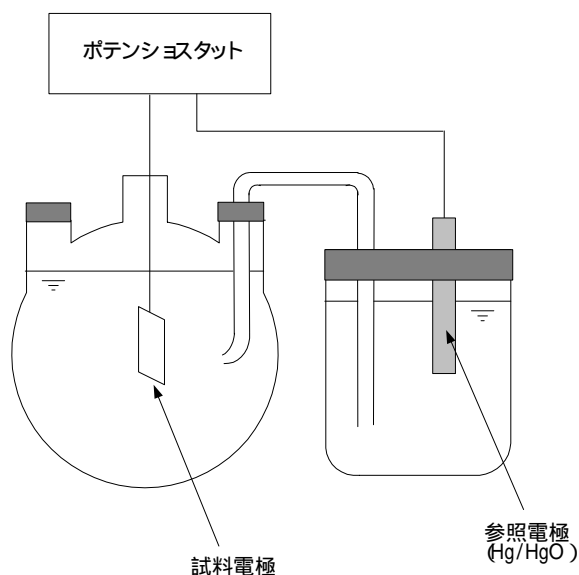


図2.3-1 自然浸漬電位の測定 概略図

2.3.3 試験条件の設定

先に示した目的に従い、以下を基に試験条件を設定した。

H14年度までに実施したアンプル試験の各条件との比較評価が可能となるようにパラメータを設定する。

これまでの試験期間 1.73×10^5 s(48時間)に対し、より長期データとして、 6.0×10^5 s(168時間)のデータを取得する。

長期浸漬期間後の溶液組成を模擬するために、硝酸イオンと亜硝酸イオンの混合系での試験を実施する。

設定した試験条件を表2.3-1に示す。

表2.3-1 自然浸漬電位 試験条件マトリックス

温度()		室温			50			75			備考
NO ₃ ⁻ (M)	NO ₂ ⁻ (M)	pH			pH			pH			
		10.0	12.5	13.5	10.0	12.5	13.5	10.0	12.5	13.5	
0	0										
0	1.0E-04										亜硝酸イオンによるEcorr感度確認
0	1.0E-02										
0	1.0E-01										
1.0E-03	0										アンプル条件
1.0E-02	0										H15 アンプル条件
1.0E-02	1.0E-03										
5.0E-04	5.0E-04										1mMの長期溶液組成模擬
1.0E-01	0										
1.0E-01	1.0E-02										
1.0	0										pH影響確認

H14実施

H15計画 : 試験期間 7 日間

2.3.4 結果と考察

試験期間7日間の自然浸漬電位を測定した結果を表2.3-2に示す。ここで、7日間では電位の収束が不十分と考えられるものがあつたため、試験溶液に浸漬したまま30日経過後に再度測定した結果もあわせて示す。硝酸イオン濃度に対する30日浸漬後の安定電位の値を図2.3-2に示す。

これらの結果より、硝酸イオン濃度が高いほど自然浸漬電位は高くなり、濃度が

1桁高くなると電位は約30mV高くなる傾向であることが分かる。また、亜硝酸イオンが共存することにより、電位は高くなる傾向が認められた。

表2.3-2 自然電位測定の実験条件

Run No	試験条件				測定日数	測定結果 mVvs.NHE
	NO ₃ ⁻ (M)	NO ₂ ⁻ (M)	pH	温度 ()		
d01	0	1.0E-04	12.5	50	7日間測定	-761
d01r	0	1.0E-04	12.5	50	30日浸漬後	-764
d02	1.0E-03	0	12.5	50	7日間測定	-748
d02r	1.0E-03	0	12.5	50	30日浸漬後	-744
d03	1.0E-02	0	12.5	50	7日間測定	-753
d03r	1.0E-02	0	12.5	50	30日浸漬後	-706
d04	5.0E-04	5.0E-04	12.5	50	7日間測定	-613
d04r	5.0E-04	5.0E-04	12.5	50	30日浸漬後	-661
d05	1.0	0	13.5	50	7日間測定	-607
d05r	1.0	0	13.5	50	30日浸漬後	-648

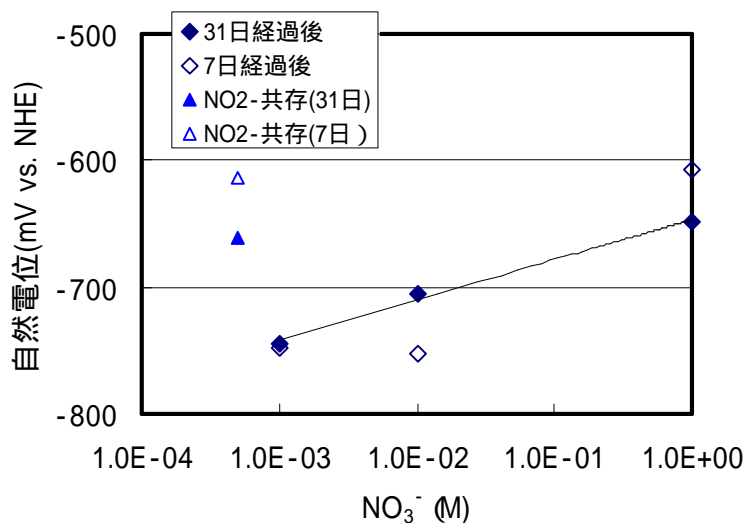


図2.3-2 自然浸漬電位への硝酸イオン濃度の影響

試験条件 pH : 12.5、50

2.4 カソード動分極試験

2.4.1 目的

カソード動分極試験では、H14年度は、pH一定条件(pH12.5)で温度をパラメータとして試験を実施し、自然電位近傍の電位と電流の関係(勾配)を求め、その関係を関数化してNEONに適用した。しかし、これまでの試験では、温度の影響は考慮し

ているがpHの影響が考慮されていないので、pHの影響関数を導出することを目的として、pHをパラメータとした動分極試験を行う。

2.4.2 試験方法

試験は、図2.4-1に示すセルをセットし、ポテンシostatを用いて電位を走査(カソード動分極)して実施する。試験は、先に図2.2-3に示したフローに準じて行う。

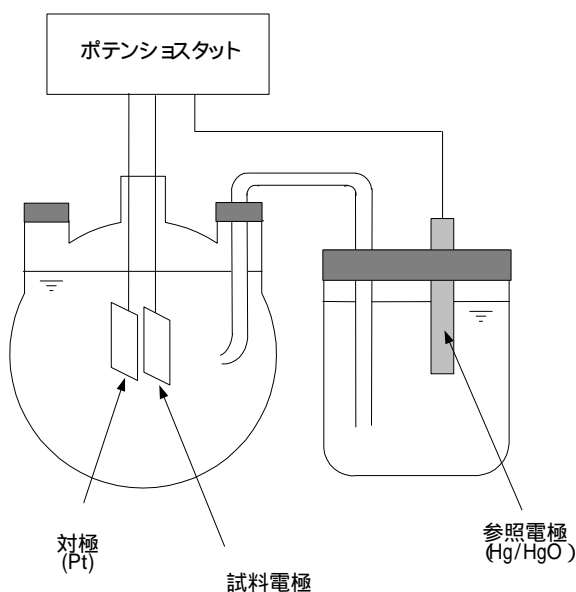


図2.4-1 カソード動分極測定試験およびアノード定電位保持試験 概略図

2.4.3 試験条件の設定

先に示した目的に従い、以下を基に試験条件を設定した。

pHをパラメータとした試験を行い、その結果から自然電位近傍の電位-電流勾配を求めpHの影響関数を導出する。

設定した試験条件を表2.4-1に示す。

表2.4-1 カソード動分極試験の条件マトリックス(非硝酸イオン系)

温度()	室温			50			80			備考
PH	10.0	12.5	13.5	10.0	12.5	13.5	10.0	12.5	13.5	
試験										

H13実施

H15計画

2.4.4 結果と考察

カソード動分極曲線の測定結果を図2.4-2に示す。図に示されるように、自然電位から-990mV程度までは、同じ電位ではpHが高いほど低い電流密度を示し、-990mVを超えて低い電位となるとpHが高いほど高い電流密度を示した。従って、自然電位に近い領域では、pHが高くなるほど、水素ガス発生量が少ないことが分かる。

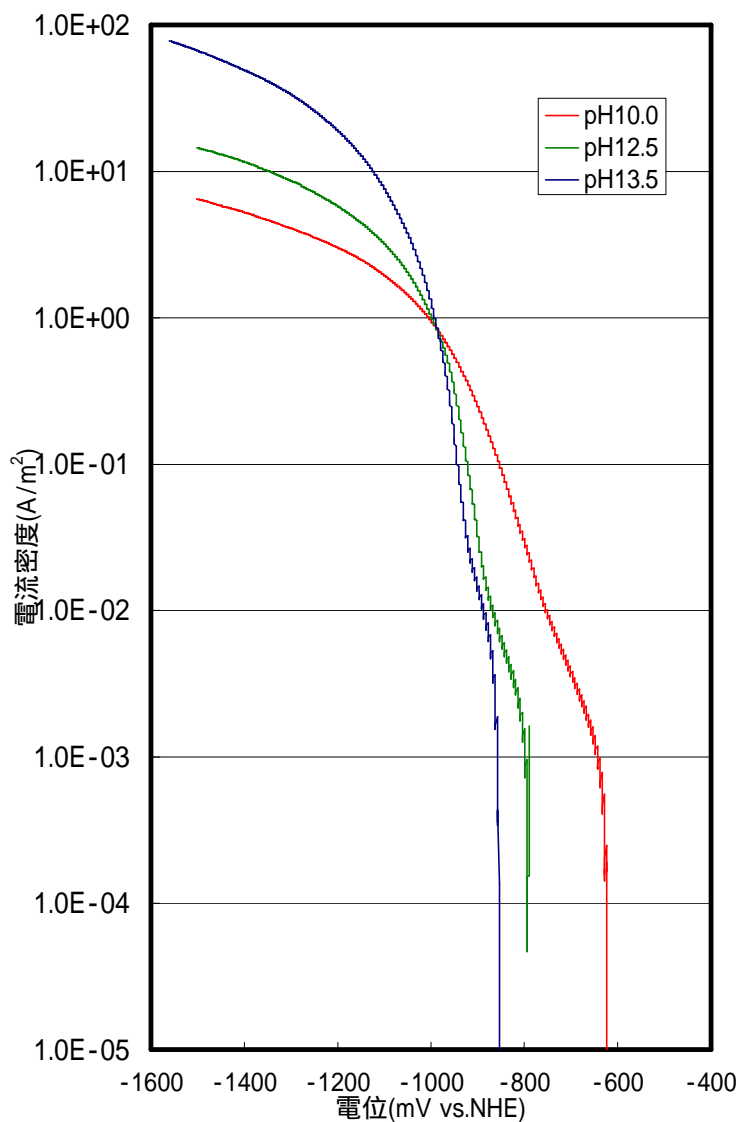


図2.4-2 カソード動分極試験結果

0.1M NaCl 共存 (温度50) : $\text{NO}_3^- = 0\text{M}$ 、 $\text{NO}_2^- = 0\text{M}$ 、pH : 10.0, 12.5, 13.5

2.5 アノード定電位保持試験

2.5.1 目的

H14年度まで実施した硝酸イオンなしのアンブル試験(50℃、pH10.0,12.5,13.5)における水素ガス発生量を解析して、アノード反応を評価する基本関数形(時間のべき乗関数)を得た。導出した関数形をアノード定電位保持試験における電流・時間変化の結果と比較し、ほぼ一致していることを確認した。しかし、アノード定電位保持時間がアンブル試験に比較して短い(48時間)ため、アンブル試験の代表的な条件でさらに長時間試験(240時間)を実施し、基本関数形の妥当性を確認する。また、アノード電流の時間依存性に対する温度の影響についても確認する。

2.5.2 試験方法

アノード定電位保持試験では、分極により生成する酸化性物質などの定量を目的としていないため、試料電極と対極を1室とする電解セル(2×10⁻¹dm³のフラスコ)を用いることとした(図2.4-1)。

2.5.3 試験条件

先に示した目的に従い、以下を基に試験条件を設定した。

アンブル試験の代表的な条件でさらに長時間試験(240時間)を実施し、基本関数形の妥当性を確認する。

設定した試験条件を表2.5-1に示す。

表2.5-1 アノード定電位試験の条件マトリックス(硝酸イオン)

電位(mV)	-300									0								
	室温			50			75			室温			50			75		
pH	10.0	12.5	13.5	10.0	12.5	13.5	10.0	12.5	13.5	10.0	12.5	13.5	10.0	12.5	13.5	10.0	12.5	13.5
NO ₃ ⁻ (M)	0																	
	1.0																	

H14実施 :48h (顕著な腐食を示さなかった試験条件)
H15計画 :240h (10日間)

2.5.4 結果と考察

試験の結果、各試験条件における電流密度の値は等しく、硝酸イオン濃度の影響は認められなかった。また、移動平均値で示すアノード電流の時間依存性は、アンプル試験結果(次式)にほぼ一致していた。

$$I = 5.52 \times 10^{-2} [H^+]^{0.207} \cdot t^{-0.631} \quad \text{式(1)}$$

温度の影響は、図2.5-1に示すように、アノード定電位保持試験の初期において、温度が高い方が大きなアノード電流を示す傾向が認められたが、長時間経過後では温度影響は小さいものと考えられた。

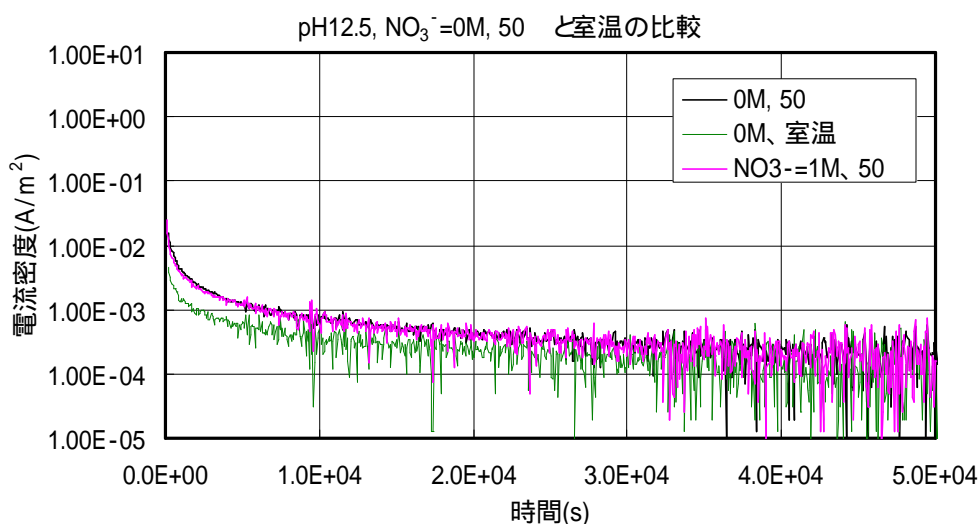


図2.5-1 アノード定電位保持試験における初期のアノード電流の比較

2.6 低酸素条件下における炭素鋼の電気化学的試験のまとめ

低酸素条件、炭素鋼共存下における硝酸塩の変遷機構を解明するために、各種電気化学的試験を行い、その反応モデルの確立に必要な以下の知見が得られた。

硝酸イオンおよび亜硝酸イオンの反応機構に関する知見

硝酸イオンおよび亜硝酸イオンのカソード定電位試験における生成物濃度の時間変化は、時間経過とともに反応率が低下した。また、初期濃度により反応率が異

なる傾向を示した。従って、その反応機構は、一次反応では説明しきれず、これらの挙動を説明する反応モデルの適用が必要と考えられた。

硝酸イオンの反応速度に対する亜硝酸イオンの添加効果や皮膜生成による反応率の変化については顕著な影響は認められなかった。

主要パラメータの影響度の確認

昨年度までの検討で、その影響が重要と考えられた電位、pHおよび温度について、電気化学的試験のパラメータ範囲の補完・拡張を行い、その影響度を以下のように明確にした。

電位は、水素ガス発生、硝酸イオンおよび亜硝酸イオンの還元速度に影響し、広い電位範囲で、反応速度（電流密度）が電位の対数に比例すると考えられた。

pHの影響については、動分極試験により水素ガス発生反応もpHが低くなるほど、反応速度（電流密度）が大きくなることを確認した。これまでの結果とあわせて、アノード反応、水素ガス発生、硝酸イオンおよび亜硝酸イオンの還元反応のいずれに対しても、pHが低くなるほど反応速度が大きくなることが確認された。反応速度（電流密度）の対数とpHが比例することから、水素イオン濃度のべき乗に比例する関数でその影響を表せると考えられた。

アノード反応について、温度が高いほど電流密度が高くなることを確認した。水素ガス発生と同様にアーレニウス型の関数で表現しうると考えられる¹⁾。硝酸イオンおよび亜硝酸イオンの反応に関する温度依存性は、上記2反応過程に比べ、その影響は小さいと考えられるが、アノード反応の温度影響の関数化とともに、4章において再検討する。

モデルの検証のためのデータ採取

電気化学的試験の結果を解析して、高pH、低酸素環境、炭素鋼共存下における硝酸塩の還元反応モデルを作成する。モデルの検証には、別途得られる処分環境模擬条件下におけるガラス密封試験結果を用いるが、そこで得られない自然電位の変化について各種条件下における自然浸漬電位の測定を行った。自然浸漬電位は、初期硝酸イオン濃度の上昇に伴い高電位にシフトすることなど、後述するNEONモデルの概念に合致した挙動を示すことが確認できた。

3. 低酸素条件下における炭素鋼のガラス密封容器を用いた長期反応試験

3.1 アンブル試験

3.1.1 目的

H14 年度までの委託研究において、試験期間 180 日までのガラス密封容器を用いた長期反応試験（アンブル試験）結果から、アンモニア濃度は単調に増加し、亜硝酸イオン濃度は試験期間 30 日付近でピーク（最大値）を迎え、以降減少することを確認し、同挙動はアンモニアの生成は硝酸イオンから亜硝酸イオンを経た逐次反応であることに見通しを得ている。

そこで、今年度は主に以下の条件をパラメータとしたデータを取得するため、アンブル試験を実施する。

硝酸イオンの変遷挙動解析評価モデル（NEON）の高度化のために硝酸イオンの濃度依存性と温度依存性に関するデータを取得する。

亜硝酸イオン濃度のピーク（最大値）位置（時間）を確認するための短期データの取得と長期データの取得により、NEON の妥当性を検証する。

炭素鋼組成による硝酸イオンおよび水の還元反応への影響を評価する。

従来、炭素鋼供試材には TRU 廃棄物処分場に存在する炭素鋼の組成を概ね代表する SS400 を使用している。しかしながら、TRU 廃棄物処分場には炭素含有率が SS400 よりも高いもの（ポンプなど）も若干含まれると考えられる。

そこで、SS400 に加えて、炭素含有率が約 6 倍高い炭素鋼線材をアンブル試験に用いることにする。

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、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の下でアンブルの製作（溶液充填など）を行った。所定期間アンブルを恒温保持した後、アンブルを開封し、発生ガス分析（H₂、N₂）、溶液分析（NH₃、NO₂⁻、NO₃⁻、Fe、pH）および試験片の評価（外観、重量）を行った。

3.1.3 試験条件および測定、評価項目

本年度に実施したアンブル試験条件の詳細は以下のとおりである。

(1) 試験条件

- 供試材料 : 炭素鋼 SS400、SWP (表3.1-1に化学組成を示す)
- 供試片サイズ : 1.0×90mm (SS400)、1.2×90mm (SWP)
皮膜解析による腐食量評価を目的に角材試験片 (2×3×20mm, 2本) を線材に加えて浸漬
- 供試片本数 : 45本 / アンブル (SS400、表面積 : $1.2 \times 10^{-2} \text{m}^2$)
37本 / アンブル (SWP、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* (硝酸イオン共存なし)
(NO_3^- 濃度 : 0M) (pH10.0、12.5、13.5)
) 降水系模擬地下水* (硝酸イオン共存)
(NO_3^- 濃度 (M) : 1.0×10^{-3} 、 1.0×10^{-2} 、 1.0×10^{-1} 、1.0)
(pH10.0、12.5、13.5)
* 降水系地下水は、イオン交換水を水酸化ナトリウムによりpHを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 : $5.0 \times 10^{-2} \text{dm}^3$
- アンブル容量 : $6.0 \times 10^{-2} \text{dm}^3$
- 雰囲気ガス : アルゴン (Ar)
- 試験温度 : 50、75
- 試験期間 : 15日、30日、90日、365日 (H14年度より保管のアンブル)
- 試験点数 : 32点

表3.1-1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
SWP	0.64	0.15	0.6	<0.025	<0.025

(2) 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 : 腐食形態 (全面/局部) の確認記録

表面拡大写真 (×6)

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^- 、 N_2

表面皮膜解析 : X線回折による皮膜組成分析

RBS (ラザフォード後方散乱分光法) による皮膜面密度の測定、断面SEM (走査電子顕微鏡) 観察による皮膜厚さ測定

(3) 評価項目

水素ガス発生量

平均腐食速度

腐食形態

試験溶液中の溶出金属量

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

3.1.4 試験結果

(1) 試験材の外観写真

代表的な外観写真を図3.1-1に示す。

(a) 硝酸イオン濃度 $1.0 \times 10^{-2}\text{M}$ 、 $1.0 \times 10^{-1}\text{M}$ (pH12.5) 中における試験材の外観状況

硝酸イオン濃度 $1.0 \times 10^{-2}\text{M}$ 、 $1.0 \times 10^{-1}\text{M}$ では、試験材外観に顕著な差異は認められない。

いずれも黒っぽい干渉色を呈した皮膜が認められる。

腐食形態はいずれの硝酸イオン濃度においても供試体表面の全面が均一な腐食状態にあり、この状態はH14年度実施した硝酸イオン濃度 $1.0 \times 10^{-3}\text{M}$ の場合と同様である。

(b) 溶液温度75 (pH12.5)の溶液中における試験材の外観状況

いずれも黒っぽい干渉色を呈した皮膜が認められる。

硝酸イオン濃度0、 $1.0 \times 10^{-3}M$ 、 $1.0 \times 10^{-2}M$ 、 $1.0 \times 10^{-1}M$ 、および1.0Mでは、硝酸イオン濃度の高い試験材ほど外観皮膜は、試験前後の色の差が少ない傾向が認められる。

同一硝酸イオン濃度、pHで溶液温度50 の場合と比較したところ、ともに供試体表面の全面が均一な腐食状態にあり、顕著な差異は認められない。

(c) SWP試験材の外観状況

ごくわずかに干渉色を呈した皮膜が認められる。

SS400試験材と比較すると試験前後の外観上の変化が少ない。

	試験前	試験後
No.1 pH12.5 [NO ₃ ⁻] 1.0E-2M 50 30日		
No.4 pH12.5 [NO ₃ ⁻] 1.0E-1M 50 30日		
No.29 SWP pH12.5 [NO ₃ ⁻] 1.0M 50 90日		

図3.1-1 試験前後の各試験材の外観状況

- ・試験材 : 炭素鋼 (SS400)
- ・溶液組成 : 降水系 (付交換水+NaOH)
- ・雰囲気ガス : Ar (O₂<1ppm)

(2) 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浸漬した後の試験材の重量変化を表3.1-2に示す。
低酸素条件下における炭素鋼の平均腐食速度についてまとめると以下ようになる。

pH12.5、溶液温度50 では硝酸イオン濃度(0M、 1.0×10^{-3} M、 1.0×10^{-1} M、1.0M)
による影響は顕著には認められない。

pH12.5、溶液温度75 では硝酸イオン濃度0M、 1.0×10^{-3} M、および 1.0×10^{-2} M
では同等であり、 1.0×10^{-1} M、1.0Mと比較して約1.5倍となっている。

pH12.5、溶液温度75 では50 と比較して約1.5～2倍となっている。

SWPIはSS400の約0.3～0.5倍の腐食速度である。

硝酸イオン濃度にかかわらず経時的に低下している。

表3.1-2 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	溶液系	温度()	[NO ₃] (M)	pH	期間(日)	試験前(a)	試験後(b)	脱錆後(c)		重量減(a)-(c)
1	炭素鋼 (SS400) 表面積 1.2E-2m ²	Ar	降水系	50	1.0E-2	12.5	30	22.2296	22.2338	22.2265	0.0031	4.0E-1
2							90	22.3013	22.3104	22.2943	0.0070	3.0E-1
3							180	22.2354	22.2470	22.2252	0.0102	2.2E-1
4					1.0E-1	12.5	30	22.4621	22.4639	22.4595	0.0026	3.4E-1
5							90	22.1039	22.1063	22.0980	0.0059	2.5E-1
6							180	22.5685	22.5707	22.5596	0.0089	1.9E-1
7					1.0E-3	12.5	15	22.4460	22.4515	22.4419	0.0041	1.1E+0
8					1.0	12.5	15	22.2305	22.2311	22.2278	0.0027	7.0E-1
9					0	10.0	365	23.0570	23.0819	23.0128	0.0442	4.7E-1
10					1.0E-3	10.0	365	23.0488	23.0854	22.9957	0.0531	5.6E-1
11					1.0	10.0	365	23.0803	23.0811	23.0625	0.0178	1.9E-1
12					0	12.5	365	23.0926	23.1118	23.0753	0.0173	1.8E-1
13					1.0E-3	12.5	365	23.0431	23.0636	23.0252	0.0179	1.9E-1
14					1.0	12.5	365	23.1586	23.1605	23.1460	0.0126	1.3E-1
15					0	13.5	365	23.1109	23.1208	23.0904	0.0205	2.2E-1
16					1.0E-3	13.5	365	23.1410	23.1501	23.1215	0.0195	2.1E-1
17					1.0	13.5	365	23.0560	23.0771	23.0336	0.0224	2.4E-1
18					75	0	12.5	30	22.3304	22.3395	22.3220	0.0084
19				90				22.4491	22.4637	22.4342	0.0149	6.4E-1
20				1.0E-3		12.5	30	22.4286	22.4367	22.4207	0.0079	1.0E+0
21							90	22.4682	22.4815	22.4523	0.0159	6.8E-1
22				1.0E-2		12.5	30	22.3410	22.3488	22.3337	0.0073	9.4E-1
23							90	22.3453	22.3586	22.3314	0.0139	6.0E-1
24				1.0E-1		12.5	30	22.4968	22.5001	22.4918	0.0050	6.4E-1
25							90	22.1953	22.2026	22.1825	0.0128	5.5E-1
26				1.0		12.5	30	22.2836	22.2862	22.2782	0.0054	7.0E-1
27							90	22.4562	22.4592	22.4472	0.0090	3.9E-1
28	炭素鋼 (SWP) 表面積 1.2E-2m ²	Ar	降水系	50	0	12.5	90	28.4211	28.4214	28.4168	0.0043	1.8E-1
29					1.0	12.5	90	28.4381	28.4388	28.4340	0.0041	1.8E-1

* 炭素鋼の重量減から平均腐食速度への換算式

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

(3) 溶液およびガス分析結果

試験終了後の pH、試験材の腐食に伴う主要金属溶存濃度、硝酸イオン変遷物質濃度、および水素ガス発生量を表 3.1-3 に示す。

(a) 試験終了後の pH

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 に保たれていたことが分かる。

(b) 試験材の腐食に伴う溶存金属濃度

炭素鋼の主要溶存金属として、試験材除去後のアンブル中の溶存鉄濃度分析を実施した。試験結果の概要を以下に示す。

pH12.5 (50)、試験期間30日では、0.8 ~ 1.5mg/dm³、試験期間90日では、1.3 ~ 1.6mg/dm³の範囲にあり、硝酸イオン濃度が高くなると溶存金属濃度は小さくなる傾向が認められる。

pH12.5 (75)、試験期間30日では、1.0 ~ 1.7mg/dm³、試験期間90日では、1.4 ~ 2.2mg/dm³の範囲にあり、硝酸イオン濃度が高くなると溶存金属濃度は小さくなる傾向が認められる。

硝酸イオン濃度0M、 1.0×10^{-3} M (試験期間365日) の溶存鉄濃度は、溶液の pH の影響が大きく pH10.0 > > pH13.5 pH12.5 の順になっている。

硝酸イオン濃度1.0M (試験期間365日) の溶存鉄濃度は、溶液の pH の影響が小さく、2.6 ~ 5.0mg/dm³ の範囲にある。

試験期間30日および90日、pH12.5でのアンブル中の溶存鉄量を腐食速度 ($\mu\text{m}/\text{y}$) に換算した場合 (詳細は3.2項に記載)、 10^{-3} ($\mu\text{m}/\text{y}$) オーダであり還元反応量から算出した等価腐食速度と比較して1桁低い。従って、pH12.5の条件下では等価腐食速度を評価する上で溶存鉄濃度を特に考慮する必要がないと考えられる。

(c) 硝酸イオン変遷物質濃度

硝酸イオン変遷物質として、溶液中の硝酸イオン、亜硝酸イオン、およびアンモニア濃度とアンブル気相中の窒素ガス濃度の測定を行った。試験期間30日および90日の結果の概要を以下に示す。

硝酸イオン濃度 $1.0 \times 10^{-2} \text{M}$ と $1.0 \times 10^{-1} \text{M}$ (pH12.5) では、亜硝酸イオン濃度、アンモニア濃度に顕著な差異は認められない。この傾向は溶液温度 50、75 で同様である。

溶液温度 75 では、50 と比較して亜硝酸イオン濃度は同等である。

溶液温度 75 では、50 と比較してアンモニア濃度は 30 日試験で約 2 倍であるが、90 日試験では同等である。

窒素ガスはいずれの条件においても検出下限値 (20ppm) 以下であった。

(d) 水素ガス発生量

アンプル中の炭素鋼表面での水の還元分解 ($3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2$) に伴い発生する水素ガス発生量の測定を行った。測定結果の概要を以下に示す。

硝酸イオン濃度が高いほど水素ガス発生量は少なく、特に、硝酸イオン濃度 $1.0 \times 10^{-1} \text{M}$ では、 $1.0 \times 10^{-2} \text{M}$ (とにも pH12.5) と比較して水素ガス発生量は約 1 桁低い値となっている。この傾向は溶液温度 50、75 で同様である (試験期間 30 日および 90 日)。

溶液温度の上昇に伴い水素ガス発生量は多くなり、溶液温度 75 では、50 と比較して 2~5 倍の水素ガス発生量が確認されている (試験期間 30 日および 90 日)。

硝酸イオン濃度 0M と $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ では、水素ガス発生量に及ぼす pH の影響が大きく pH10.0 > pH13.5 > pH12.5 の順になっている (試験期間 365 日)。

硝酸イオン濃度 1.0M では、水素ガス発生量に及ぼす pH の影響は認められない (試験期間 365 日)。

表 3.1-3 試験終了後の pH、試験材の腐食に伴う主要金属溶存濃度、硝酸イオン変遷物質濃度、および水素ガス発生量

	試験条件							分析値										
	試験材	雰囲気 ガス	溶液系	温度 ()	[NO ₃ ⁻] (M)	pH	期間 (日)	PH	溶存 Fe (mg/dm ³)	[NH ₃] (M)	[NO ₂ ⁻] (M)	[NO ₃ ⁻] (M)	[N ₂] (ml)	[H ₂] (ml)				
1	炭素鋼 (SS400) 表面積 1.2E-2m ²	Ar	降水系	50	1.0E-2	12.5	30	12.2	0.9	7.1E-5	1.8E-4	9.5E-3	<2E-3	3.0E-1				
2							90	12.2	1.6	1.3E-4	2.6E-4	9.5E-3	<2E-3	5.5E-1				
3							180	12.1	1.8	1.4E-4	2.2E-4	9.5E-3	<2E-3	6.9E-1				
4					1.0E-1	12.5	30	12.3	0.8	7.9E-5	3.0E-4	1.0E-1	<2E-3	1.8E-2				
5							90	12.2	1.3	1.6E-4	3.3E-4	1.0E-1	<2E-3	3.1E-2				
6							180	12.2	1.7	1.7E-4	3.3E-4	1.0E-1	<2E-3	3.7E-2				
7					1.0E-3	12.5	15	12.3	0.6	4.6E-5	1.1E-4	7.7E-4	<2E-3	4.1E-1				
8					1.0	12.5	15	12.3	0.4	4.3E-5	1.3E-4	-	<2E-3	4.9E-3				
9					0	10.0	365	9.6	59.0	-	-	-	<2E-3	1.5E+1				
10					1.0E-3	10.0	365	9.7	57.0	9.7E-4	1.1E-4	8.1E-5	<2E-3	8.4E+0				
11					1.0	10.0	365	9.5	5.0	6.0E-4	1.7E-4	-	<2E-3	2.2E-2				
12					0	12.5	365	12.2	2.9	-	-	-	-	3.5E+0				
13					1.0E-3	12.5	365	12.2	2.8	4.1E-4	1.1E-4	3.5E-4	<2E-3	2.9E+0				
14					1.0	12.5	365	12.1	2.6	4.8E-4	1.1E-4	-	<2E-3	2.3E-2				
15					0	13.5	365	13.3	3.6	-	-	-	-	2.8E+0				
16	1.0E-3	13.5	365	13.3	3.3	3.9E-4	1.1E-4	3.4E-4	<2E-3	2.6E+0								
17	1.0	13.5	365	13.2	3.1	4.5E-4	1.1E-4	-	<2E-3	2.5E-2								
18				75	0	12.5	30	12.3	1.6	-	-	-	-	2.0E+0				
19							90	12.2	2.1	-	-	-	-	3.0E+0				
20					1.0E-3	12.5	30	12.2	1.7	7.1E-5	1.1E-4	5.5E-4	<2E-3	1.7E+0				
21							90	12.2	2.2	1.6E-4	8.5E-5	4.4E-4	<2E-3	2.8E+0				
22					1.0E-2	12.5	30	12.3	1.4	1.1E-4	1.5E-4	9.4E-3	<2E-3	1.0E+0				
23							90	12.3	1.7	1.9E-4	1.5E-4	9.4E-3	<2E-3	2.0E+0				
24					1.0E-1	12.5	30	12.3	1.0	1.5E-4	3.3E-4	9.8E-2	<2E-3	3.5E-2				
25							90	12.1	1.6	2.3E-4	3.7E-4	9.8E-2	<2E-3	6.8E-2				
26					1.0	12.5	30	12.2	1.1	1.6E-4	3.5E-4	-	<2E-3	1.6E-2				
27							90	12.1	1.4	1.9E-4	4.6E-4	1.0E+0	<2E-3	1.6E-2				
28					炭素鋼 (SWP) 表面積 1.2E-2m ²	Ar	降水系	50	0	12.5	90	12.2	1.0	-	-	-	-	5.3E-1
29									1.0	12.5	90	12.2	0.9	1.4E-4	1.3E-4	-	<2E-3	7.4E-3
30	なし (blank)	Ar	降水系	50	0	12.5	30	12.3	<0.1	-	-	-	-	<5E-4				
31					0	12.5	90	12.3	<0.1	-	-	-	-	-	<5E-4			
32					1.0	12.5	90	12.2	<0.1	<1E-5	<1E-4	-	<2E-3	<5E-4				

3.1.5 考察

(1) 長短期間試験（15、365日）結果と既往データとの相関

硝酸イオン、亜硝酸イオン、およびアンモニア量と水素ガス発生量の経時変化挙動をより正確に把握するために、今年度は長短期間（15、365日）のアンプル試験を実施している。H14年度までに取得したデータ（試験期間30、90、180日）と合わせて図3.1-2および図3.1-3に示す。

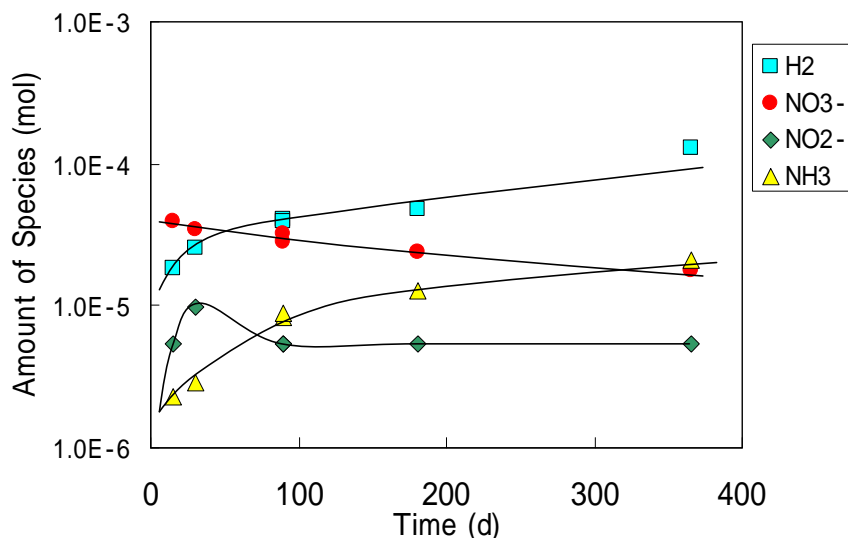


図 3.1-2 硝酸イオン、亜硝酸イオンおよびアンモニアと水素ガス発生量経時変化（pH12.5、硝酸イオン濃度 $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ 、50）

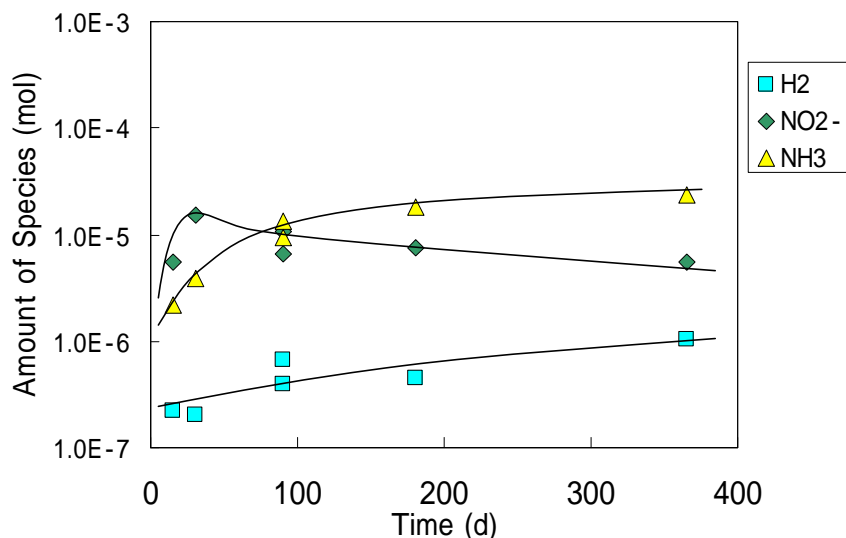


図 3.1-3 硝酸イオン、亜硝酸イオンおよびアンモニアと水素ガス発生量経時変化（pH12.5、硝酸イオン濃度 1.0M 、50）

経時的に硝酸イオン量は減少、アンモニアおよび水素ガス量は増加する傾向にあり、15、365日データも既往のデータと良い相関が得られている。

亜硝酸イオン量の 15 日データは 30 日の値よりも低く、亜硝酸イオン量の最大値は試験開始直後ではなく、試験期間 30 日付近にあることが示唆される。試験期間 90 日以降の亜硝酸イオン量については、硝酸イオン濃度に関わらずほぼ一定値となっており 365 日データも同等の値となっている。

(2) 初期硝酸イオン濃度による炭素鋼共存下での還元反応への影響

初期硝酸イオン濃度と亜硝酸イオン、およびアンモニア量と水素ガス発生量との関係をより正確に把握するために、今年度は硝酸イオン濃度 $1.0 \times 10^{-2} \text{M}$ と $1.0 \times 10^{-1} \text{M}$ でアンブル試験を実施している。30 日、90 日および 180 日の結果について、H14 年度までに取得したデータ（硝酸イオン濃度 0、 $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ および 1.0M ）と合わせて検討した結果、試験期間 30～180 日では亜硝酸イオン量とアンモニア量は初期硝酸イオン濃度の影響が小さくほぼ一定の値を示すことが分かった。30 日および 180 日の結果について図 3.1-4 および図 3.1-5 に示す。一方、水素ガス量は初期硝酸イオン濃度の影響を受けており、初期硝酸イオン濃度の増加に伴い減少している。特に、 $1.0 \times 10^{-2} \text{M}$ と $1.0 \times 10^{-1} \text{M}$ 間での減少が著しい。水素ガス発生量に影響及ぼす要因としては、試験材である炭素鋼の腐食電位 (E_{corr}) 変化や共存イオンによる水の活性変化などが考えられる。高濃度の硝酸イオン共存により炭素鋼の腐食電位が上昇することは H13、14 年度に確認されており、この要因による可能性が高いと考えられる。

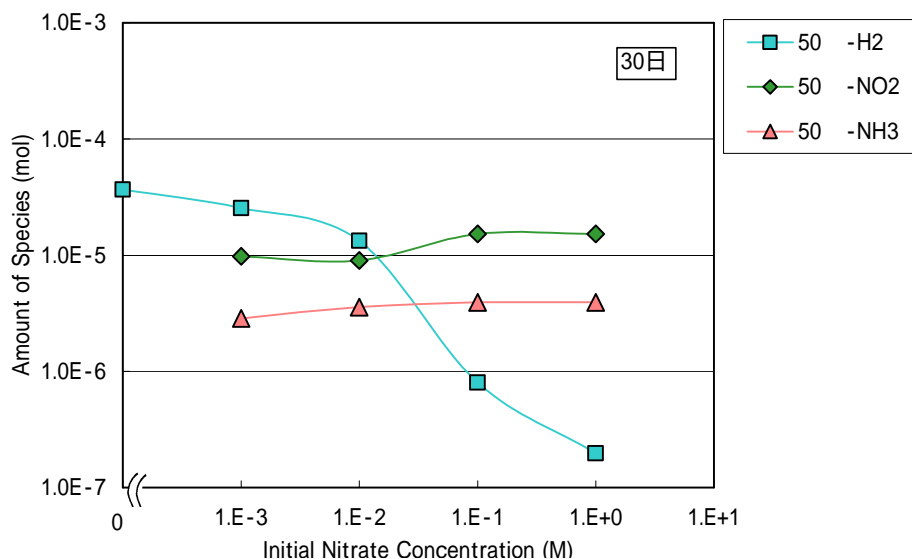


図 3.1-4 硝酸イオン濃度と亜硝酸イオン、アンモニアおよび水素ガス量の関係
(pH12.5、試験期間 30 日、50)

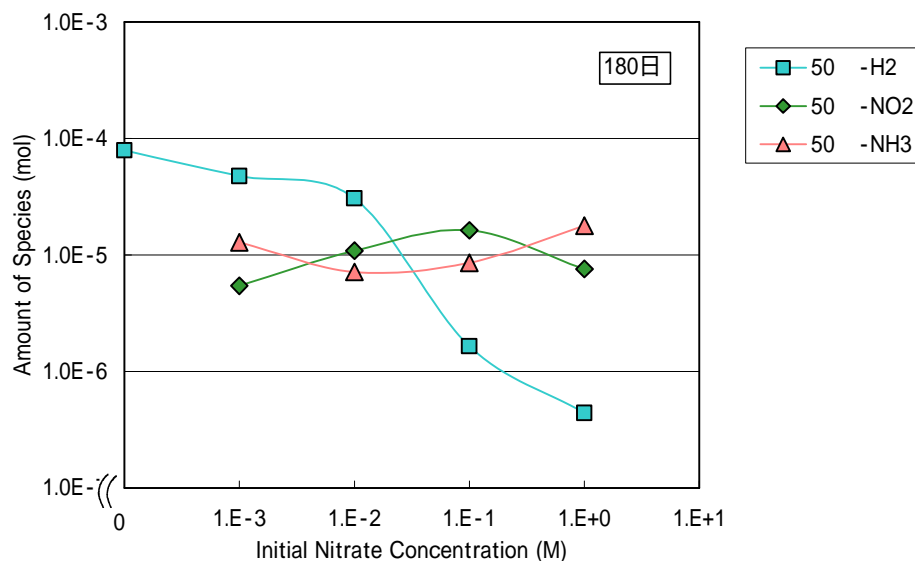


図 3.1-5 硝酸イオン濃度と亜硝酸イオン、アンモニアおよび水素ガス量の関係 (pH12.5、試験期間 180 日、50)

(3) 溶液温度による炭素鋼共存下での還元反応への影響

溶液温度をパラメータにしたカソード定電位保持試験の実施により、硝酸イオン還元量への影響は小さいことが確認されている。アンプル試験は、溶液温度 50 の 1 条件で実施しており溶液温度の影響評価は実施していない。そこで、今年度は溶液温度 75 でも試験を行い、亜硝酸イオン量、アンモニア量、および水素ガス発生量への温度依存性を評価した。H14 年度までに取得した 50 でのデータ (pH12.5、硝酸イオン濃度 0、 1.0×10^{-3} および 1.0M、試験期間 30、90 日) と合わせて図 3.1-6 および図 3.1-7 に示す。

試験期間30日と90日では亜硝酸イオン量は溶液温度に関わらず同等であるが、アンモニア量は75 では50 の場合よりも約1.5~2倍の値を示している。一方、水素ガス量は溶液温度75 では50 の場合よりも約2~5倍の値を示しており、温度の影響が大きい。

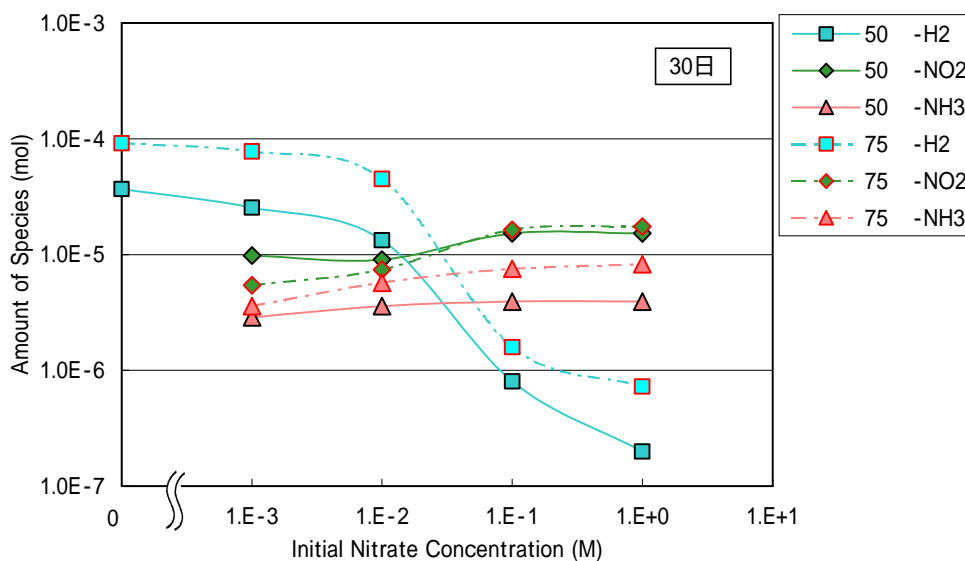


図 3.1-6 溶液温度と亜硝酸イオン、アンモニアおよび水素ガス量の関係 (pH12.5、試験期間 30 日)

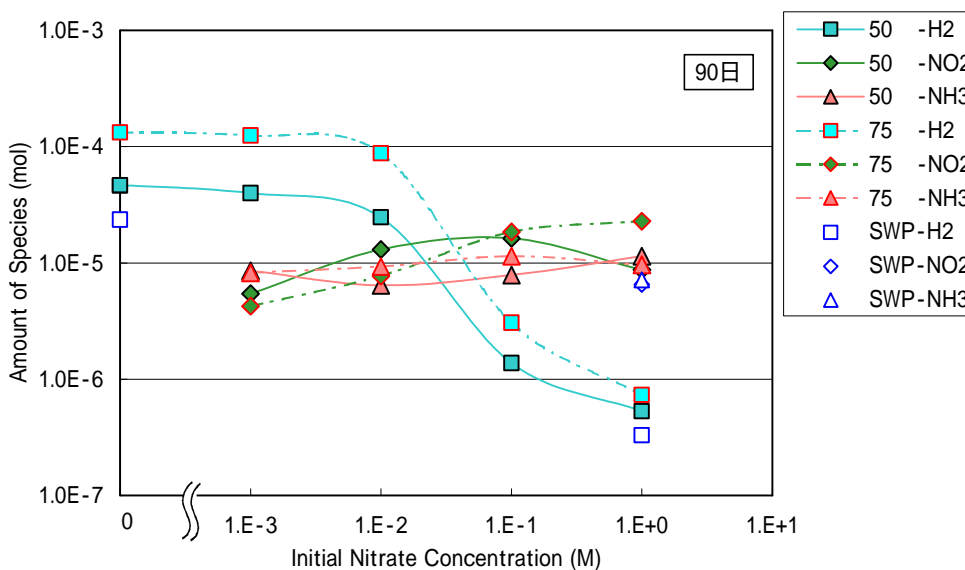


図 3.1-7 溶液温度と亜硝酸イオン、アンモニアおよび水素ガス量の関係 (pH12.5、試験期間 90 日)

(4) 炭素鋼の鋼種の違いによる還元反応への影響

炭素鋼の成分の還元反応への影響を評価するため、本年度はH14年度に実施した試験条件の中で硝酸イオン濃度0Mと1.0Mで(50、pH12.5)90日間の試験を実施した。H14

年度までに取得したデータと合わせて図3.1-8に示す。SWP (C量：0.64%) の水素ガス発生量およびアンモニア生成量は、SS400 (C量：0.11%) の約0.5～0.7倍と少ない傾向が認められるものの顕著な変化は認められなかった。亜硝酸イオンについても顕著な差が認められなかった。従って、炭素鋼における鋼種の違いによる炭素含有量の違いが、水素ガス発生や硝酸イオン還元量を顕著に増加させることはないと考えられる。

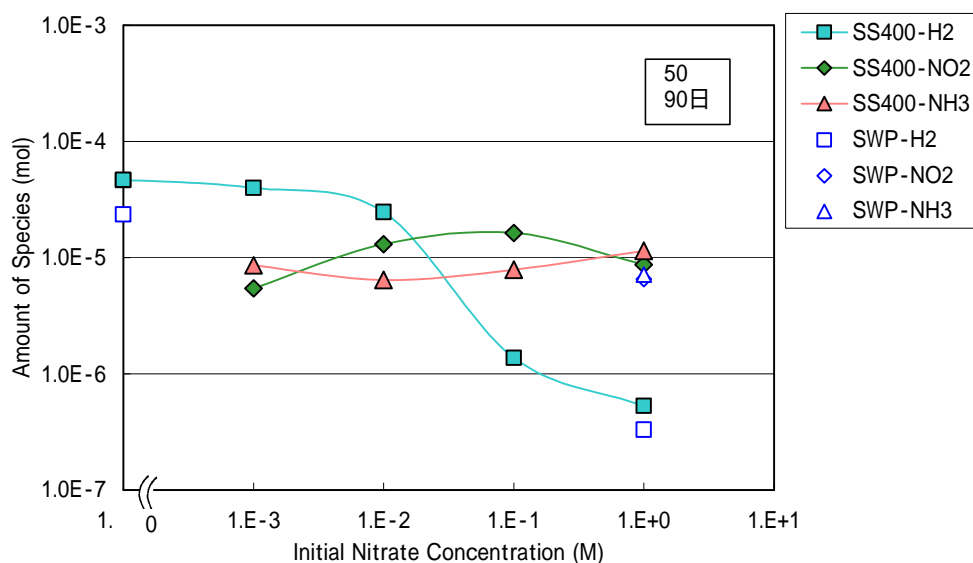


図 3.1-8 炭素鋼の鋼種と亜硝酸イオン、アンモニアおよび水素ガス量の関係
(pH12.5、試験期間 90 日、50)

3.2 腐食皮膜分析による腐食量評価

3.2.1 目的

硝酸イオンの影響を評価する上で、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。

現状、低酸素、高アルカリの硝酸イオン溶液中での炭素鋼表面の全反応量(速度)評価には重量法を用いている。同法は容器からの試験材取り出しから脱錆工程で $\sim 0.02 \mu\text{m}$ 程度のメタルロスを生じることを確認している²⁾。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 $0.01 \sim 0.02 \mu\text{m}$ 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から算出した腐食量評価を H13 年度より実施しており、皮膜密度を正確に測定することができれば腐食皮膜厚さ測定法による腐食速度算出への適用は有効であることを確認している。

今年度は酸化皮膜厚さの均一性向上の観点から長期アンプル試験(365日)後の試験材を対象に評価を実施する。また、酸化皮膜面密度を測定するためにラザフォード後方散乱分析(RBS)を実施する。

3.2.2 試験方法

(1) 試験材

試験条件による測定値への影響度を確認するために、硝酸イオン濃度 0M と 1.0M (試験期間 365 日、溶液温度 50 、 pH12.5) および pH13.5 (試験期間 365 日、溶液温度 50 、硝酸イオン濃度 0M) の条件を選定した。

(2) 分析方法

皮膜断面の走査型電子顕微鏡(SEM)により腐食皮膜厚さを測定し、ラザフォード後方散乱分析(RBS)法により腐食皮膜中の原子(Fe、O)の面密度を算出することにより、皮膜密度を求め、等価腐食速度を算出した。

3.2.3 結果

RBS による皮膜中の原子密度を測定し、断面 SEM 観察により皮膜厚みを測定した結果を表 3.2-1 に示す。皮膜の面密度と厚みより算出した皮膜密度も表 3.2-1 に示した。

表 3.2-1 より今回の溶液組成範囲では、腐食皮膜密度は硝酸イオン濃度 0M (Run No.12、15) では $1.7 \sim 2.0 \text{g/cm}^3$ であり、硝酸イオン濃度 1.0M (Run No.14) では 2.6g/cm^3 と硝酸イオン濃度 0M と比較して約 1.6 倍となっており、高濃度の硝酸イオン共存により腐食皮膜が稠密になることが確認された。

表 3.2-1 に示した腐食皮膜厚さと皮膜密度より算出した腐食速度と重量法および還元反応量(硝酸イオン還元、水の還元(水素ガス発生))から算出した等価腐食速度とともに表 3.2-2 に示した。

表 3.2-1 皮膜の平均組成、面密度、厚さ、および皮膜密度算出結果

Run No.	溶液		平均組成 (atom%)				鉄系皮膜中の原子の面密度 (atoms/cm ²)		腐食皮膜厚 (μm)	皮膜密度 (g/cm ³)
	pH	[NO ₃ ⁻]	Fe	Si	O	C	Fe	O		
No. 12 (H14/No.8)	12.5	0	16.7	20.8	62.5	-	5.3E+17	5.8E+17	0.32	2.0
No. 14 (H14/No.12)	12.5	1.0	47.0	2.0	51.1	-	5.1E+17	5.2E+17	0.24	2.6
No. 15 (H14/No.14)	13.5	0	23.1	22.0	54.6	0.3	5.6E+17	5.2E+17	0.40	1.7

備考) 今回の腐食皮膜分析では皮膜最表面に SiO₂ と推定される付着物が RBS で検出されたため、皮膜中の O のうち、SiO₂ 相当の O を差し引いて酸化鉄系皮膜の密度を算出した。

表 3.2-2 腐食皮膜厚さ測定法、重量法および還元反応量より算出した炭素鋼の腐食速度

Run No.	溶液	試験期間 (d)	皮膜密度 (g/cm ³)	腐食速度 (μm/y)					
				重量法	皮膜厚さ測定法*)	還元反応			
						H ₂ 発生	NH ₃ 生成	NO ₂ ⁻ 生成	合計
No. 12 (H14/No.8)	非硝酸イオン系 pH12.5	365	2.0	1.8E-1	5.9E-2 (6.3E-2)	6.7E-2	-	-	6.7E-2
No. 14 (H14/No.12)	硝酸イオン 1.0M 系 pH12.5	365	2.6	1.3E-1	5.7E-2 (6.2E-2)	0.4E-3	4.0E-2	2.0E-3	4.3E-2
No. 15 (H14/No.14)	非硝酸イオン系 pH13.5	365	1.7	2.2E-1	6.3E-2 (6.9E-2)	5.5E-2	-	-	5.5E-2

*) 上は皮膜組成 Fe₃O₄ を仮定、括弧内は平均組成より算出

表 3.2-2 より、いずれの試験条件においても皮膜厚さ測定法より算出した腐食速度と還元反応(硝酸イオン還元反応と水の還元反応)量から算出した等価腐食速度とは良く一致することが確認された。

なお、365 日試験後の溶液中の溶存鉄量より算出した腐食速度は、表 3.2-3 に示したようにいずれも $1.8 \times 10^{-3} \mu\text{m/y}$ 以下と小さく、皮膜厚さ測定法から求めた腐食速度の約 3% 以下である。従って、腐食により溶解した鉄のほとんどは、試験片表面に皮膜として存在しているものと考えられる。すなわち、本試験条件では、溶液中に溶出した鉄量は皮膜中に存在する鉄量に対して十分小さく、皮膜厚さ測定法において溶液中に溶出した鉄を考慮する必要はないものと考えられる。

他方、重量法から算出した平均腐食速度は他の方法からの算出値の約 3 倍であった。重量

法では陰極電解中などの腐食量が加算されるため、本研究のように腐食量の小さいケースを対象とする場合は適用が難しいことが考えられる。

以上より、還元反応量からの腐食速度あるいは腐食量を評価することの妥当性を確認できたと考えられる。

表3.2-3 溶存鉄濃度より算出した炭素鋼の腐食速度

	溶液	試験期間 (d)	試験後溶液分析		腐食速度 ($\mu\text{m/y}$)
			溶液鉄濃度 (mg/dm^3)	溶存鉄量 (g)	
No. 12 (H14/No. 8)	非硝酸イオン系 pH12.5	365	2.9	1.5E-4	1.5E-3
No. 14 (H14/No. 12)	硝酸イオン 1.0M系 pH12.5	365	2.6	1.3E-4	1.3E-3
No. 15 (H14/No. 14)	非硝酸イオン系 pH13.5	365	3.6	1.8E-4	1.8E-3

試験片表面積： $1.24 \times 10^{-2} \text{m}^2$ 、溶液量： $5.0 \times 10^{-2} \text{dm}^3$ / アンブル

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のアンブル試験および腐食皮膜分析による腐食量評価を実施し、得られた知見を以下にまとめる。

(1) 長短期間試験（15、365日）結果と既往データとの相関

経時的に硝酸イオン量は減少、アンモニアおよび水素ガス量は増加する傾向にあり、15、365日データも既往のデータと良い相関が得られていることを確認した。

亜硝酸イオン量の15日データは30日の値よりも低く、亜硝酸量の最大値は試験開始直後ではなく、試験期間30日付近にあることが示唆された。

(2) 初期硝酸イオン濃度による炭素鋼共存下での還元反応への影響

試験期間30日では亜硝酸イオン量とアンモニア量は初期硝酸イオン濃度に関わらずほぼ一定の値を示し、水素ガス量は初期硝酸イオン濃度の影響を受けており、初期硝酸イオン濃度の増加に伴い減少することを確認した。特に、 $1.0 \times 10^{-2} \text{M}$ と $1.0 \times 10^{-1} \text{M}$ 間での減少が著しく、試験材である炭素鋼の腐食電位 (E_{corr}) との関連が考えられた。この傾向は試験期間90日および180日においても同様であった。

(3) 溶液温度による炭素鋼共存下での還元反応への影響

試験期間30日および90日では初期硝酸イオン濃度と亜硝酸イオン、アンモニアおよび水素ガス量傾向に溶液温度による影響は顕著には認められなかった。

亜硝酸イオン量は溶液温度に関わらず同等であったが、アンモニア量は約1.5～2倍、水素ガス量は約2～5倍と溶液温度75℃では50℃の場合よりも高い値であり、溶液温度の影響、特に水素ガス量への影響が大きい。

(4) 炭素鋼の鋼種の違いによる還元反応への影響

試験期間90日、pH12.5、50℃で初期硝酸イオン濃度0Mと1.0MについてSWP（C量0.64wt%）とSS400（C量0.11wt%）の還元反応量を比較した。SWPのアンモニア生成量および水素ガス量はSS400の約0.5～0.7倍、亜硝酸イオン性生成量はほぼ同等であり、炭素鋼の鋼種の還元反応への影響は顕著には認められなかった。

(5) 腐食皮膜分析による腐食量評価

アンプル試験条件の異なる（硝酸イオン濃度やpH）試験材ではあったが、皮膜厚さ測定法より算出した腐食速度と還元反応（硝酸イオン還元反応と水の還元反応）量から算出した等価腐食速度とは良く一致することが確認された。

従って、還元反応量からの腐食速度あるいは腐食量を評価することの妥当性を確認できた。

4. データの整理と検討

4.1 目的

金属鉄共存下における硝酸塩の変遷反応を速度論的に扱う解析モデル（NEON）が核燃料サイクル開発機構により開発された。H15年度は、より精度の高い予測手法を確立するために、これまでのパラメータ検討の中で不足していた部分を補完するためのデータ採取を実施し、これらのデータを基に整理、検討を行った。

4.2 検討内容

4.2.1 NEON の概要

高アルカリ溶液中の金属鉄共存下における硝酸塩の還元反応を、鉄の溶解反応による電子供給（アノード反応）と水の分解による水素発生、硝酸イオンの亜硝酸イオンへの還元および亜硝酸イオンのアンモニアへの還元（カソード反応）による電子の消費とのバランスであると考ええる。

4.2.2 電気化学試験の整理と検討

NEON のモデル化で必要な影響因子のパラメータ化は、表 4-1 に示すように、各素反応過程に着目した電気化学試験の結果を用いて行なう。

H15年度は、H14年度までに得られた結果に対して検討課題として残った点を中心に検討を進めた。

表 4-1 パラメータフィッティングに使用するデータ

要素		使用するデータ
アノード		・ 硝酸塩非共存系のアンプル試験の水素発生量
カソード	NO_3^-	・ 硝酸イオンのカソード定電位保持試験
	NO_2^-	・ 亜硝酸イオンのカソード定電位保持試験
	水素	・ 硝酸塩非共存系の動電位分極曲線

4.3 結果と考察

4.3.1 カソードの水素ガス発生

カソードの水素ガス発生に関するパラメータ導出は、動分極試験結果を基に行ない、電位、温度、pHの影響をまとめて以下の式が得られた。

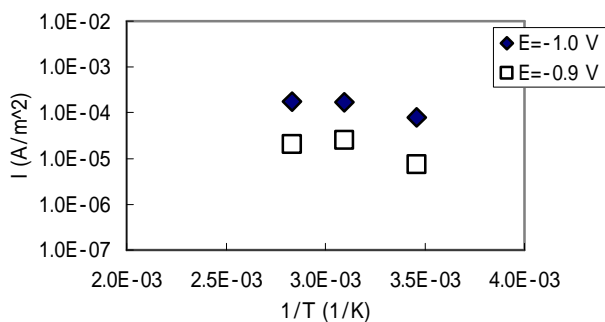
$$I \propto \exp(-0.0370E) \cdot \exp(-5030/T) \cdot [H^+]^{0.4} \quad (1)$$

4.3.2 硝酸イオンおよび亜硝酸イオンの反応

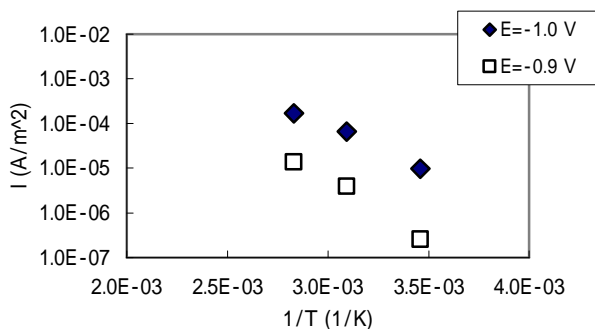
H15年度に新たに得られた初期硝酸イオン濃度や初期亜硝酸イオン濃度の異なるカソード定電位保持試験の反応率と電位及びpHの関係は、H14年度までに得られた結果とほぼ同じ傾向を示していた。そこで、関数形とパラメータをそのまま用いることとした。

これまでのカソード定電位保持試験の結果から、硝酸イオン及び亜硝酸イオンの反応に対する温度依存性は、小さいものと考えられたが、再確認するため、動分極試験結果を解析した。図4-1に検討結果を示す。水素ガス発生の影響を除いて得られた硝酸イオン及び亜硝酸イオンに関する電流密度は温度によらずほぼ一定となっている。従って、硝酸イオンや亜硝酸イオンの還元反応に対する温度の依存性は水素ガス発生に比べ相対的に小さく解析上では考慮しなくてもよいと考えた。

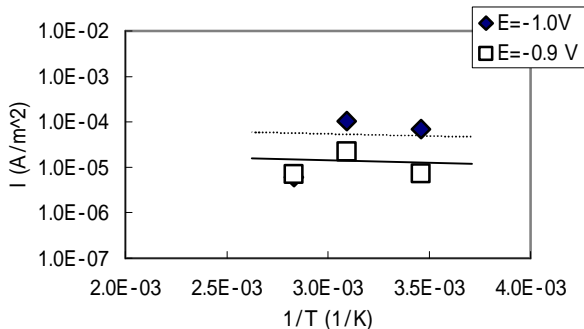
溶液系	温度		電流密度 (A/m ²)	
	T ()	1/T (1/K)	E: -1 V	E: -0.9 V
NO ₃ ⁻ 5E-3 M	16	0.00346	7.92E-05	7.56E-06
	50	0.00309	1.68E-04	2.58E-05
NO ₂ ⁻ 5E-3 M	80	0.00283	1.75E-04	2.06E-05
非硝酸系	16	0.00346	9.86E-06	2.60E-07
	50	0.00309	6.52E-05	3.92E-06
	80	0.00283	1.69E-04	1.36E-05
上記2測定値間の電流差	16	0.00346	6.93E-05	7.30E-06
	50	0.00309	1.03E-04	2.19E-05
	80	0.00283	6.00E-06	7.00E-06



硝酸イオン + 亜硝酸イオン系



非硝酸イオン系



との電流差を求めた

図 4-1 硝酸塩混合液の動分極試験結果を用いた還元反応への温度依存性の解析

(4) 濃度依存性の解析

H14年度の検討結果から、表面吸着を考慮したモデルが有効であると考えられた。そこで、カソード定電位保持試験結果から得られる濃度-時間プロフィールを解析して反応速度解析した。

図 4-2 に亜硝酸イオンの定電位保持試験の濃度・時間プロフィールのフィッティング結果を示す。定電位保持試験の濃度プロフィールは、初期に反応が進みやがて反応量が非常に少なくなる傾向を示している。そのモデルとして、 $r=k[\text{NO}_2^-]/(1+K[\text{NH}_3])$ の形で生成物量が増えると速度が低下するモデルが有効と考えられた。

図 4-3 に、初期亜硝酸イオン濃度を変えた定電位保持試験の反応率を上記パラメータでシミュレーションし、試験結果と比較した。図 4-4 には硝酸イオンに関する同様の検討結果を示した。計算結果と実験結果の傾向は一致していると考えられる。

上記、検討により得られたパラメータは次のようになった。

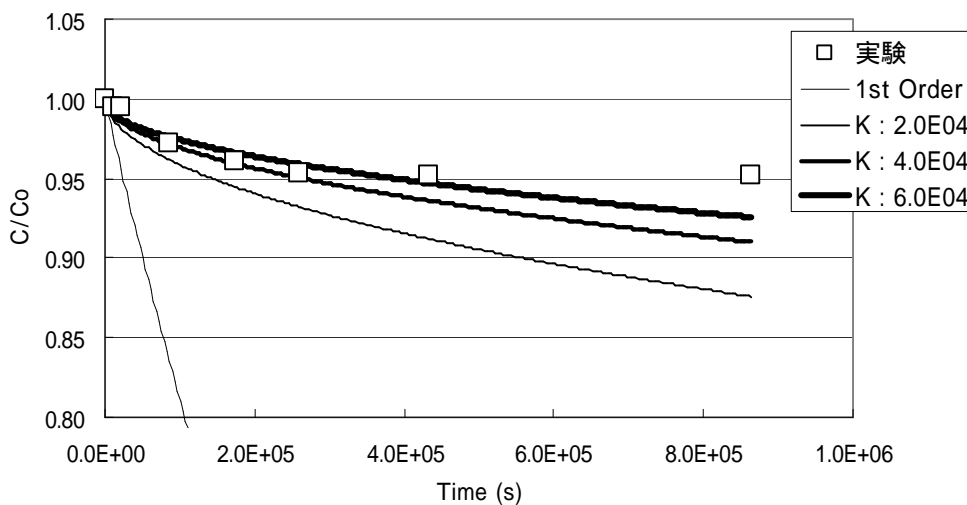
$$I \propto [\text{NO}_3^-] / (1 + 10^3 \cdot [\text{NO}_2^-] + 4 \times 10^4 \cdot [\text{NH}_3]) \quad (2)$$

$$I \propto [\text{NO}_2^-] / (1 + 4 \times 10^4 \cdot [\text{NH}_3]) \quad (3)$$

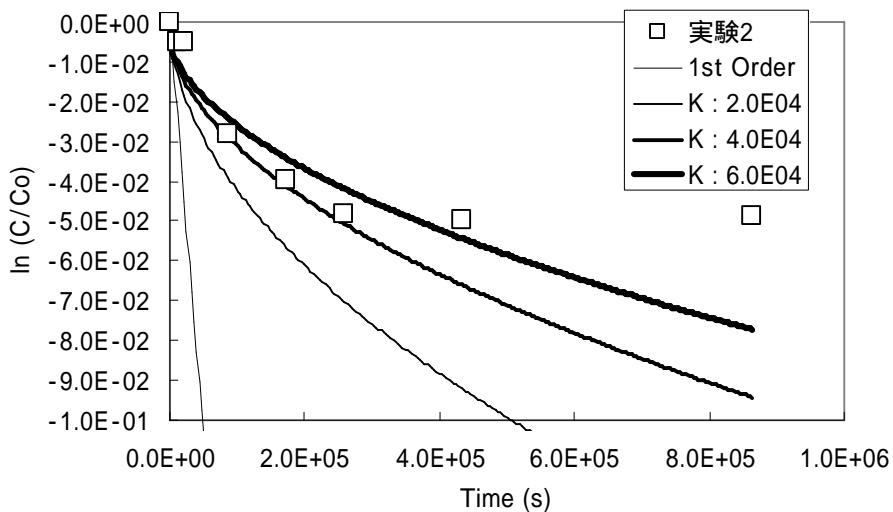
この結果を NEON の解析に反映して、アンプル試験結果のシミュレーションを行なった。アンプル試験結果としては、初期硝酸イオン濃度 10^{-3} M および 1.0M、温度 50、pH 12.5 を比較に用いた。比較結果を図 4-5 に示す。アンプル試験データへの合わせこみのためのパラメータ操作を行なっていないにもかかわらず、よい一致を示していると考えられる。

(5) まとめ

カソード定電位保持試験の結果から、濃度依存性を加味した解析モデルとパラメータを導出した。このパラメータにより、アンプル試験の結果を説明できる解析モデルが、その実験結果と独立した形で得られた。



(1) 縦軸：実数プロット



(2) 縦軸：対数プロット

図 4-2 亜硝酸イオンの定電位保持試験結果への反応速度式のフィッティング

関数形 : $\text{還元速度} = 1.04\text{e-}7 \times [\text{NO}_2^-] / (1 + K[\text{NH}_3])$

実験データ : pH 12.5、 温度 : 室温、 濃度(M) 1.0×10^{-1}

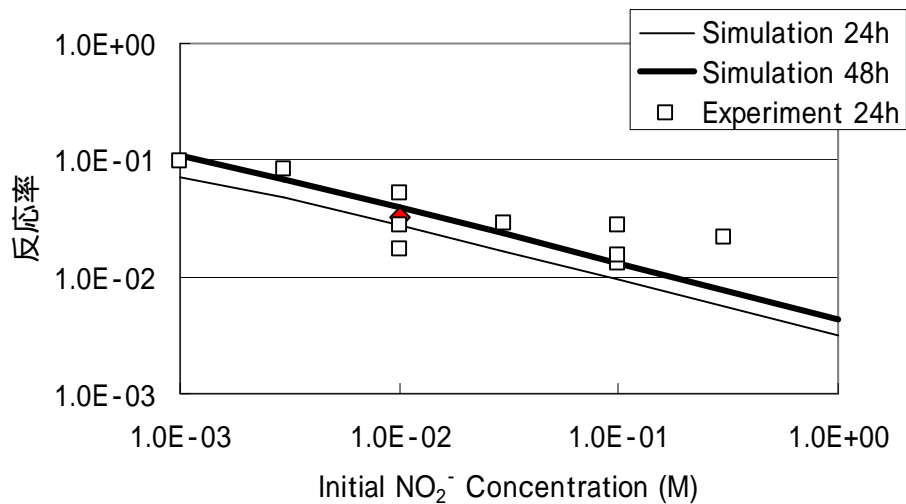


図 4-3 初期亜硝酸イオン濃度と反応率の関係

実線：予測結果 $k:1.04E-7 \text{ s}^{-1}$, $K=4.0E4$

マーク：カソード定電位保持試験結果 (pH 12.5, 電位-850 mV, 24 時間後)

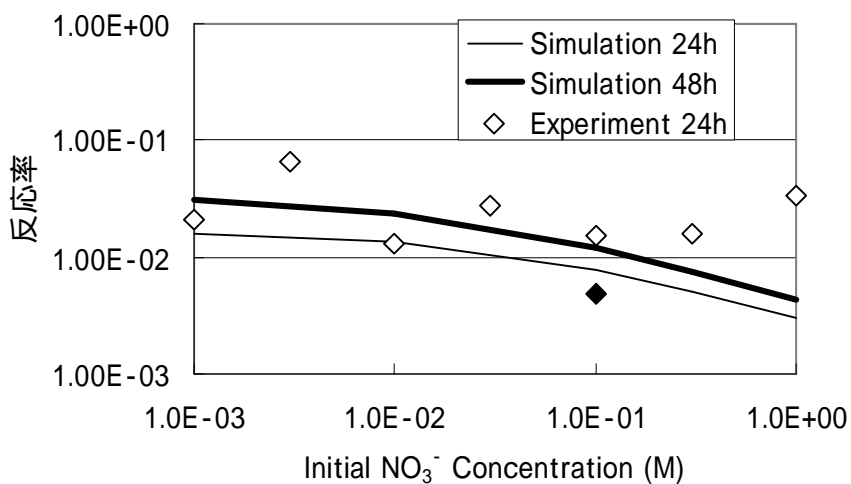
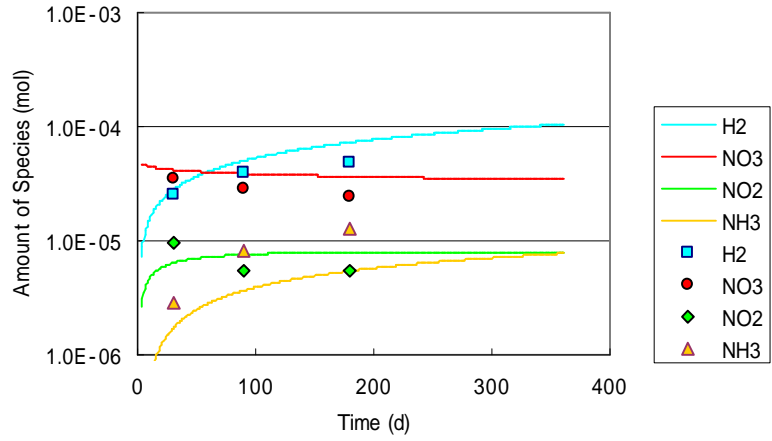


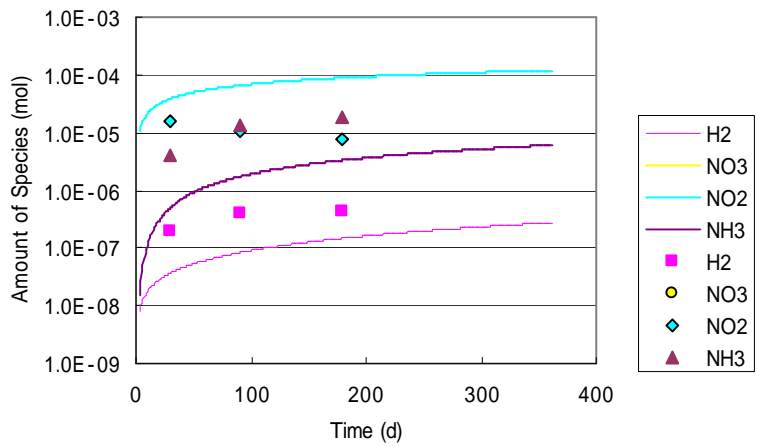
図 4-4 初期硝酸イオン濃度と反応率の関係

実線：予測結果, $k=1.9E-7 \text{ s}^{-1}$, $K1=1.0E3$, $K2=4.0E4$

マーク：カソード定電位保持試験結果 (pH 12.5, 電位-850 mV, 24h 後)



(1) 初期硝酸イオン濃度(M) : 10^{-3} , pH 12.5, 温度() : 50



(2) 初期硝酸イオン濃度(M) : 1 , pH 12.5, 温度() : 50

図 4-5 吸着過程を考慮した上でのアンプル試験データのシミュレーション

4.3.3 アノード反応の解析

今年度は、新たなデータとして 365 日経過後(従来は最長 180 日) 温度 75 (従来は 50)における硝酸塩非共存系のアンプル試験結果が得られた。そこで、従来のデータにこれらを加え、再整理した。

4.4 まとめ

電気化学試験のデータから、硝酸イオンの変遷に関する各種条件の影響を調査した。これまで不足していた濃度の影響や温度の影響についてのデータが得られ、これらを元に NEON 解析モデルの高度化に必要なパラメータ影響の関数化の精度向上が可能になった。表 4-2 に、得られた関数形とパラメータの一覧を示す。

表 4-2 フィッティングされた反応速度式とパラメータ (H15 年度版)

項目		フィッティングされた反応速度式とパラメータ
アノード	鉄の溶解	$I = 1.53 \times 10^5 \cdot \exp(-2200/T) \cdot [H^+]^{0.21} \cdot t^{-0.54}$
カソード	水の分解	$I = 3.07 \times 10^{-4} \cdot \exp(-5030/T) \cdot \exp(-0.0370E) \cdot [H^+]^{0.40}$
	硝酸イオンの還元	$I = 1.50 \times 10^{-7} \cdot \exp(-0.0302E) \cdot [H^+]^{0.293} \cdot [NO_3^-] / (1 + K_1 [NO_2^-] + K_2 [NH_3])$ $K_1 = 10^3, K_2 = 4 \times 10^4$
	亜硝酸イオンの還元	$I = 4.55 \times 10^{-3} \cdot \exp(-0.0181E) \cdot [H^+]^{0.277} \cdot [NO_2^-] / (1 + K_2 [NH_3])$ $K_2 = 4 \times 10^4$

I : 電流密度 [A/m^2] ($nFV/S \cdot d[NO_3^-]/dt$) , n : 反応に関与する電子数(=2 または 6)、

F : ファラデー定数(C/A) ($=9.65 \times 10^4$) , V : 溶液体積(dm^3) ($=2.0 \times 10^{-1}$) ,

S : 電極表面積(m^2) ($=1.6 \times 10^{-3}$)

t : 時間(s) , T : 温度(K) , k : 反応速度定数(1/s) , E : 電極電位(mV vs NHE) ,

$[H^+]$: 水素イオン濃度($=10^{-pH}$) , $[NO_3^-]$, $[NO_2^-]$: 硝酸イオン、亜硝酸イオン濃度(M)

5. 金属鉄共存下における硝酸塩類の変遷反応モデルの高度化とその確証

5.1 目的

NEON による硝酸塩類の変遷反応モデルの検証を行なうために、各種条件下でのアンブル試験の結果を比較解析した。

5.2 検討内容

NEON の反応モデルは、アノードとカソードの酸化還元反応量をモデル化したものである。そこでアンブル試験の各試験結果で得られる還元生成物の分析結果から、それぞれの成分生成に必要な電子当量を計算して、比較することとした。また、NEON を使ったシミュレーション結果とアンブル試験の実験結果を比較した。

5.3 結果と考察

5.3.1 アンブル試験結果の解析

図 5-1 に、初期硝酸イオン濃度及び温度の異なるアンブル試験で得られた反応量（総還元量）を比較したものを示す。還元量を表す棒グラフの高さは、初期硝酸イオン濃度が変わってもほぼ一定であることがわかる。従って、アノード支配で定まる総還元量がこの条件では濃度によらず一定と考えられることがわかった。

また、試験温度が高いほど、総還元量は増加する傾向が見られたが、硝酸イオンの還元生成物に起因する還元量は温度が変わってもあまり変わらないことがわかった。一方で、水素ガス発生量は増加する傾向にあった。いずれも、4 章で検討した反応モデルの妥当性を支持しているものと考えられる。

5.3.2 アンブル試験条件のシミュレーション

図 5-2 に、初期硝酸イオン濃度を 1.0×10^{-3} ~ 1.0 M まで変化させた計算結果を対応する試験結果と比較した図を示す。また図 5-3 には、試験温度 75 の実験結果と計算結果を比較した図を示す。計算結果は、定性的にはいずれの傾向も再現している。

5.4 まとめ

H14 年度に得られた試験結果を元に NEON のパラメータ調整をし、アンブル試験を模擬した計算を行ない試験結果と比較検証した。その結果、計算結果と試験結果との相関は良好であり、NEON のモデルの妥当性が確認された。

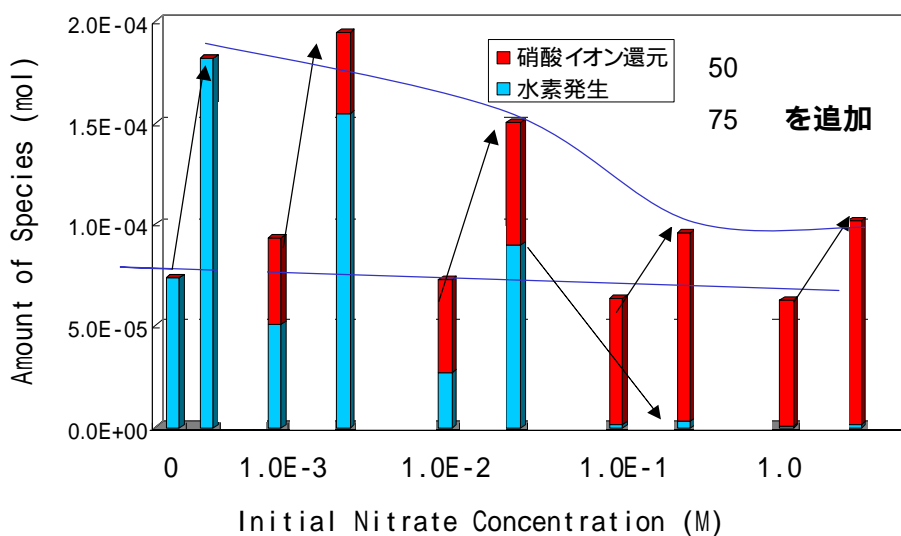


図 5-1 アンブル試験における総還元量の比較

試験データ 50 および 75 の比較

試験温度 (): 50 および 75、pH:12.5、試験期間 30 日

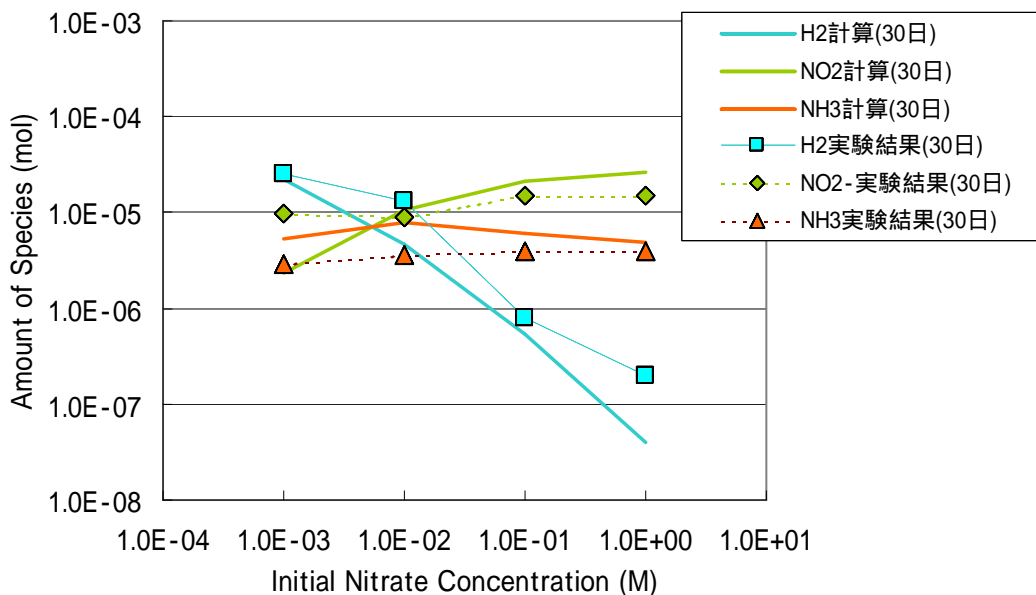


図 5-2 アンプル試験の生成物量の初期濃度依存性に関する計算結果と試験結果の比較

計算結果：実線、試験結果：マーカーでプロット

試験温度 (): 50、pH : 12.5、試験期間 (d) : 30

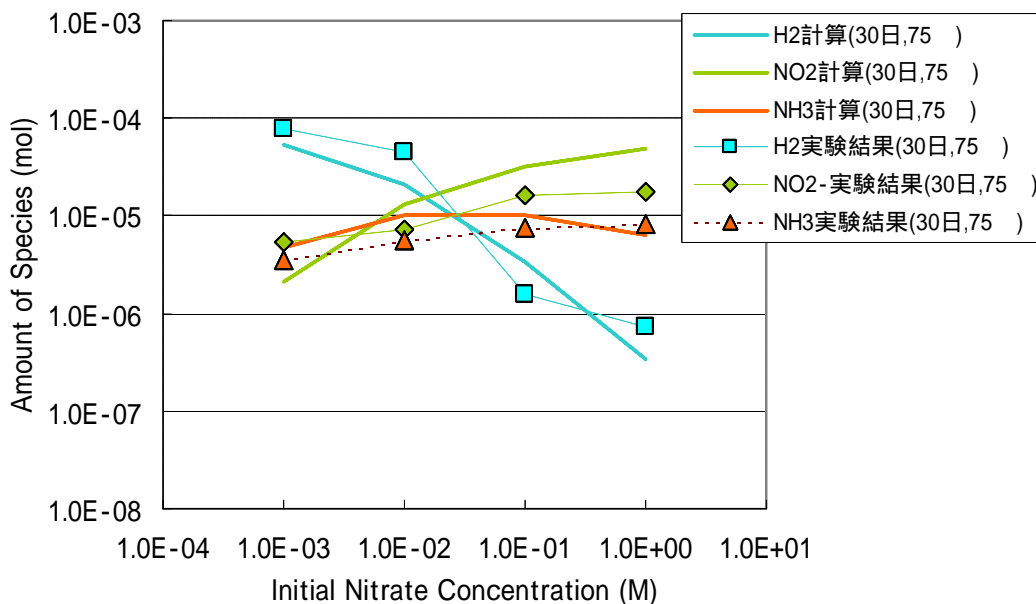


図 5-3 アンプル試験の温度影響に関する計算結果

計算条件：実線 (計算結果 75)、点線 (実験結果 75)

pH : 12.5、試験期間 (d) : 30

6. 硝酸塩の変遷反応モデルを用いた処分場近傍での硝酸塩変遷量の評価

6.1 目的

本研究で検討した硝酸イオンの反応モデルを適用することにより、硝酸塩を多量に含む TRU 廃棄物の処分時における硝酸イオンの化学的変遷および移行挙動を検討した。この反応モデルを一次元の移流拡散計算と組み合わせた試計算プログラムを作成して、処分場を想定した条件で、計算を行ない、硝酸イオンの化学的変遷および移行を評価した。

6.2 検討内容

6.2.1 反応モデルと移流拡散計算

物質移行計算に反応モデルを組み合わせるために用いる計算コードとして、PHREEQC Ver2.7 を利用した¹⁾。PHREEQC では、TRANSPORT 機能により一次元移流拡散あるいは移流分散計算が可能であり、反応計算は、KINETICS および RATES 機能を用いて速度論的な取り扱いも可能である。そこで、本検討によって得られたパラメータとアルゴリズムを BASIC 言語に翻訳し、PHREEQC の KINETICS および RATES の機能に追加することにより、反応速度論的取り扱いを考慮した一次元物質移行計算を可能にした。化学反応計算に PHREEQC と同じ解析エンジンを持つ 3 次元物質移行計算 PHAST も開発されており、今回の成果を利用して 3 次元の解析への拡張が可能である²⁾。

6.2.2 一次元モデル

試計算用のフィールドモデルは、TRU 廃棄物処分概念検討書³⁾を参考にし、モデル A：廃棄物がベントナイト緩衝材に囲まれた系、モデル B および C：廃棄物がコンクリートのみに囲まれた系の 2 種類のバリア構造を持つモデルを用いた。モデル概念を図 6-1 に示す。廃棄体層には硝酸イオンと金属鉄（容器および廃棄物）が存在し、コンクリート中には鉄筋として鉄が存在しているモデルとした。メッシュサイズは 0.25m 刻みとした。

6.2.3 計算条件

計算条件は、基本的に TRU 廃棄物処分概念検討書に示された数値を元に設定した。硝酸塩濃度、鉄の存在量及び腐食速度が本計算で重要な化学パラメータである。用いた数値と出典を表 6-1 に示す。解析は表 6-2 に示す 6 種類の計算条件で行なった。

表 6-1 解析の前提となる廃棄体領域の鉄関連パラメータ

項目	単位	出典	ドラム缶	鉄筋
重量	kg	TRU Report ^{*1} p.4-113	32.1	100
密度	kg/m ³		7800	7800
体積(計算)	m ³	計算	4.12E-03	1.28E-02
厚さ	m	TRU Report p.4-113	1.60E-03	3.70E-02
表面積	m ²	計算(表裏考慮)	5.14E+00	6.93E-01
比表面積	m ² /kg	計算	1.60E-01	6.93E-03
原子量	kg/kmol		55.8	55.8
総モル数	kmol	計算	0.575	1.792
腐食速度 A	m/y	設定値	1.0E-07	1.0E-07
	kmol/y	換算(表裏考慮)	7.2E-05	9.7E-06
腐食持続年数	y	厚みから	8.0E+03	1.9E+05
間隙率	-	TRU Report p.4-113	0.15	0.15
表面積/溶液比	m ² /m ³ -間隙水	計算	34.29	4.62

*1 TRU 廃棄物処分概念検討書³⁾

表 6-2 解析ケース一覧

ケース	モデル	境界条件	初期硝酸塩	共存鉄	腐食速度
Aa	拡散 拡散係数 10^{-10} m/s	左：閉鎖境界	18.7M	表 6-1	経時変化
Ab		右：定濃度境界(バリア下流 4m)			一定
Ba	移流拡散 流速 3×10^{-3} m/y	左：硝酸塩濃度ゼロの水が流入			経時変化
Bb		右：定流速で排出			一定
Ca	拡散 拡散係数 10^{-10} m/s	左：閉鎖境界			経時変化
Cb		右：定濃度境界(バリア下流 1m)			一定

6.3 結果と考察

6.3.1 モデル A 一次元拡散計算

図 6-2 および図 6-3 にケース Aa の結果を示す。図 6-2 は、一定時間経過後の硝酸イオン、亜硝酸イオンおよびアンモニア濃度の流れ方向におけるプロファイルを示した。図 6-3 は、バリア外側地点での硝酸イオンおよび還元生成物濃度の時間変化を示したものである。

いずれのケースにおいても、硝酸イオンの一部が廃棄体領域およびコンクリート中の鉄筋によって還元され亜硝酸イオンとアンモニアを生成していることがわかる。いずれの場合も硝酸イオンに比べると相対的な比率は非常に小さくなっている。少ないとはいえ、 $10^{-5} \sim 10^{-2} \text{M}$ 程度生成していることから、影響評価上でなんらかの考慮が必要となる可能性はある。また、硝酸イオンの変遷は、亜硝酸イオン アンモニアの順に生じており、最終的にはアンモニアが支配的になった。

6.3.2 モデル B 一次元移流拡散条件

図 6-4 および図 6-5 にモデル B の計算結果を示す。腐食速度の考慮の異なるケース Ba および Bb についてそれぞれ濃度プロファイルと濃度の時間変化を示した。バリア外側での濃度は移流効果が大きいため、高濃度ブルームの影響を受け全窒素濃度および硝酸イオン濃度は高い。一方、亜硝酸イオンとアンモニアの生成状況を見ると、ケース A に比べケース B においては、両還元生成物の生成割合が低く、またその中でも、アンモニアの生成割合が相対的に低くなっている。これは、物質移行条件から、仮定した廃棄体領域の平均滞留時間が約 500 年であることにより、廃棄体あるいは鉄筋存在領域での滞留時間が短かく、これら還元反応が生じる機会がケース A よりも少なくなっていることに対応していると考えられる。

6.3.3 モデル C 一次元拡散条件

モデル C の基本的なパターンは同様の拡散支配条件のモデル A と類似しているが、廃棄体中心からバリア外側までの距離を 2.5m と設定しているために、ケース A (4m と設定) に比べ、高濃度領域の影響を受けて初期に全窒素濃度が高く、還元生成物については、コンクリート領域がケース A より長い影響が濃度プロファイルに現れている。

6.4 まとめ

反応速度を考慮した硝酸イオンの還元反応モデルを移流拡散計算と組み合わせた計算モデルを作成した。これを用いて、処分場を模擬した3種類の一次元モデルでの硝酸イオンの物質移行と還元反応に関する試計算を行なった。今回、検討した3種類の計算条件で得られた結果の比較から、次のようなことがわかった。

TRU 廃棄物処分概念検討書を基に設定した初期硝酸塩濃度、鉄の存在量およびその腐食速度を用いた計算結果から、硝酸イオンの還元生成物の生成割合は硝酸イオンに対して濃度レベルで50～10000分の1倍程度であった。

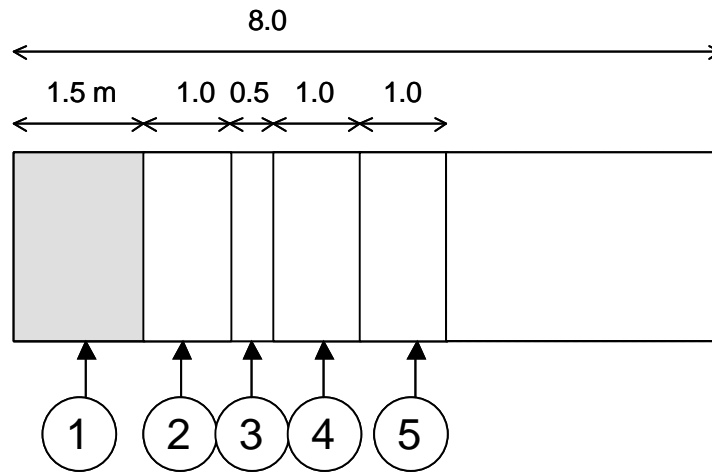
また、還元生成物では、亜硝酸イオン濃度は早いうちに一旦上昇したあと減少し、アンモニアが優勢になった。

ベントナイト緩衝材あるいは低透水係数のコンクリートバリアにより拡散場となるようなケースAおよびCに比べ、セメントの透水係数の低いケースBでは高濃度プルームの移流の効果が大きく非常に高濃度の全窒素濃度が観測された。拡散場であるケースAとケースCを比較した場合、廃棄体からバリア境界の距離が短いケースCでは高濃度となった。

それぞれのケースにおいて、腐食速度の経年変化を考慮した場合に比べ一定速度を仮定した場合には還元生成物の濃度が高くなった。また、この結果から鉄表面積および腐食速度の見積もりが硝酸塩の還元量の評価上で重要と考えられることが確認された。

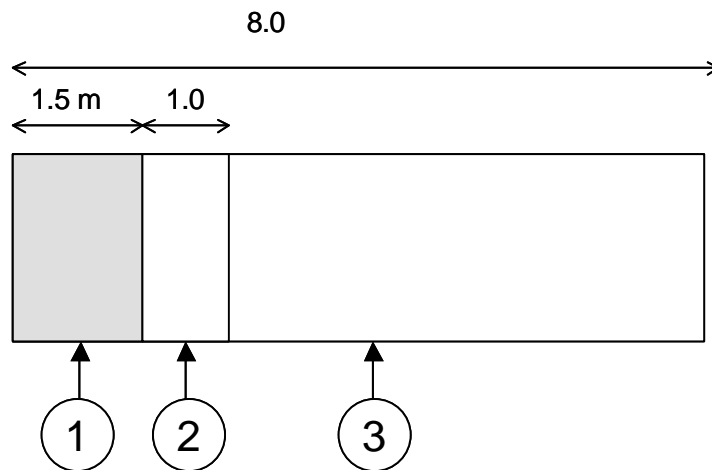
これらの結果から、処分場モデルを用いて、硝酸塩の変遷反応を考慮した解析が可能になった。今後、処分場の各種パラメータの感度解析等に活用することができる。

モデルA：ベントナイト緩衝材を用いたバリア構造



：廃棄体層、：低拡散バリア層、コンクリート、
 ベントナイト層、岩盤（間隙率 0.2、ミキシングセル）
 数字は距離 (m)

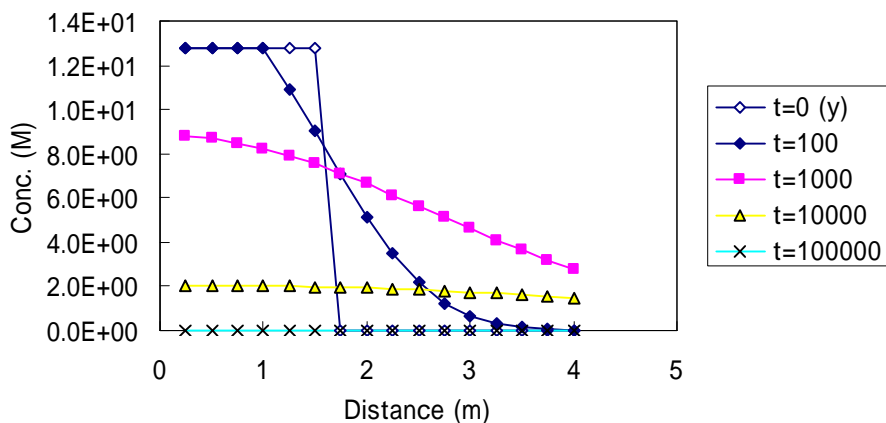
モデルBおよびC：ベントナイトが無く、コンクリートだけのバリア構造



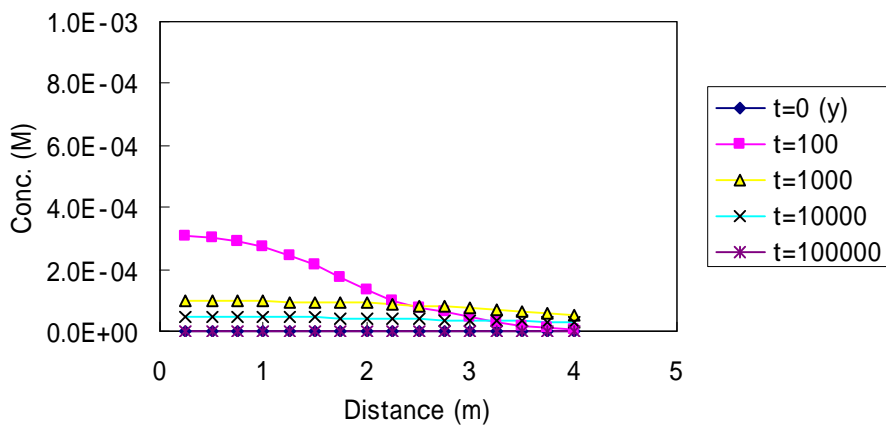
：廃棄体層、コンクリート、岩盤
 数字は距離 (m)

図 6-1 解析に用いた廃棄体周辺のバリア構造

(1) NO₃⁻濃度



(3) NO₂⁻濃度



(3) NH₃濃度

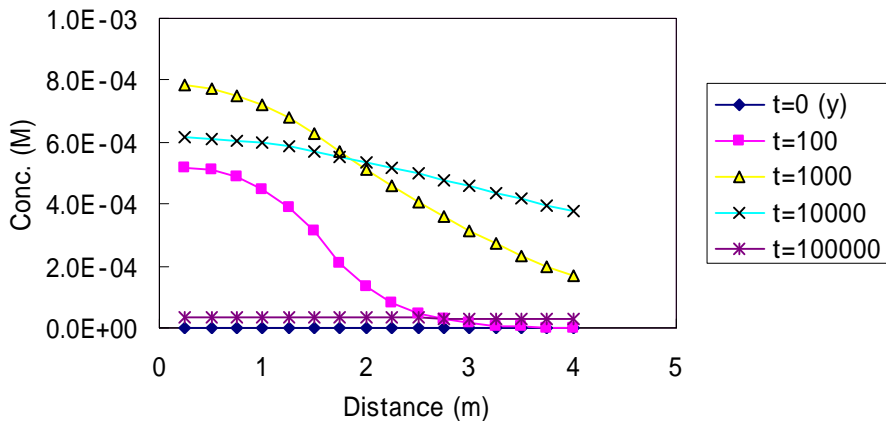
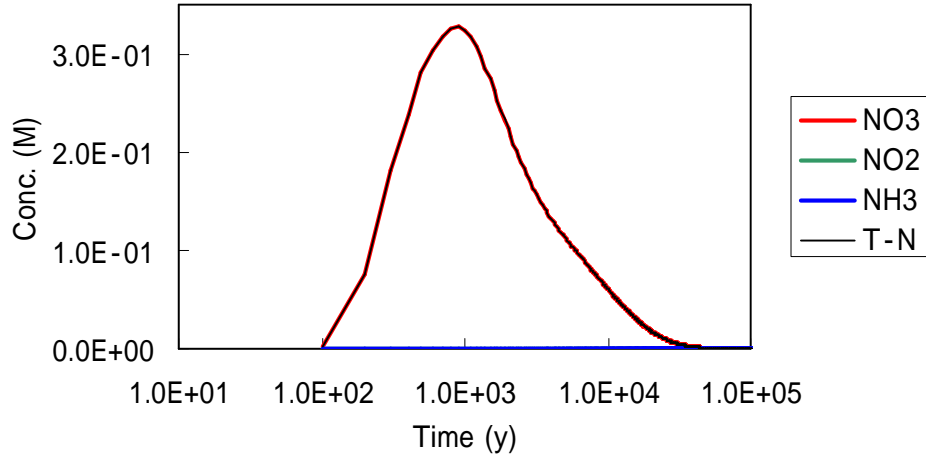


図 6-2 一定期間経過後の硝酸塩類の濃度プロフィール
 ケース Aa (ベントナイトあり、腐食速度の経年変化考慮)

(1) 硝酸塩類
(溶液種のみ)



(2) 縦軸スケール拡大

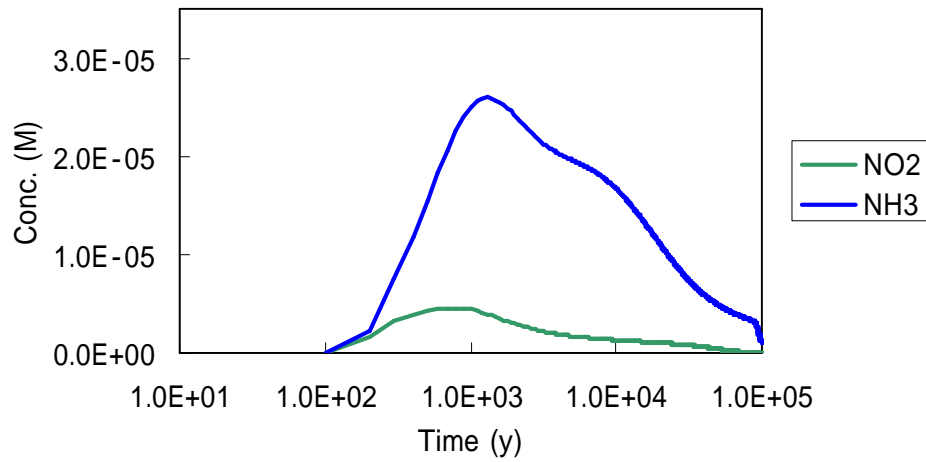
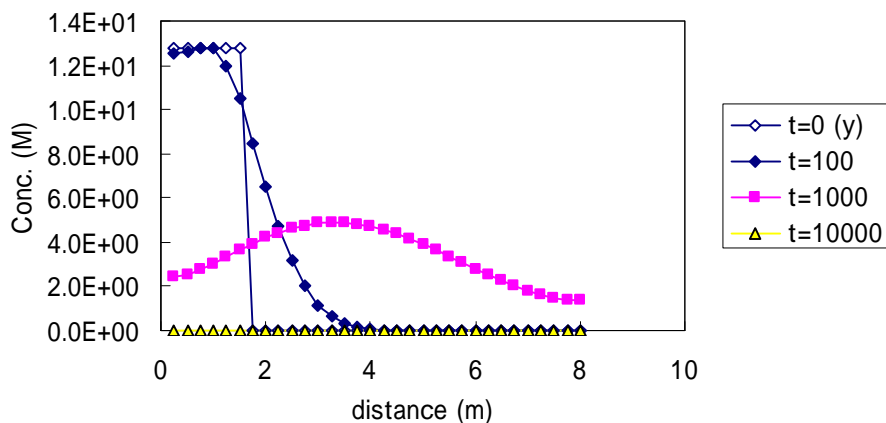
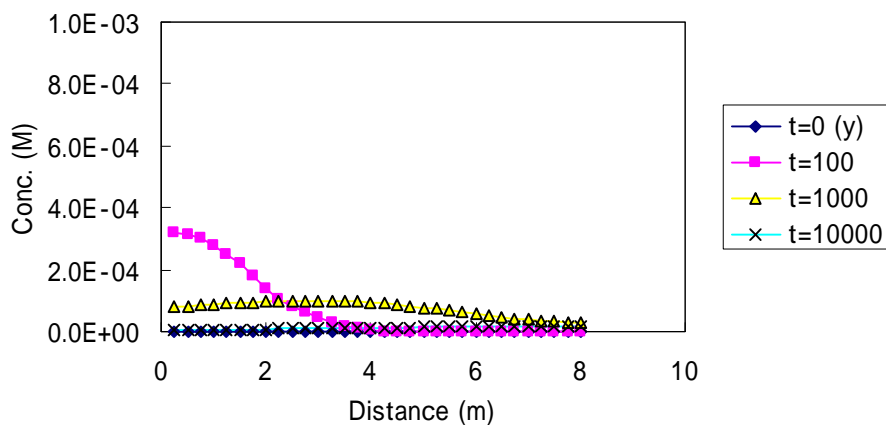


図 6-3 バリア外側地点における硝酸塩類濃度の経年変化
ケース Aa (ベントナイトあり、腐食速度の経年変化考慮)

(1) NO_3^- 濃度



(3) NO_2^- 濃度



(3) NH_3 濃度

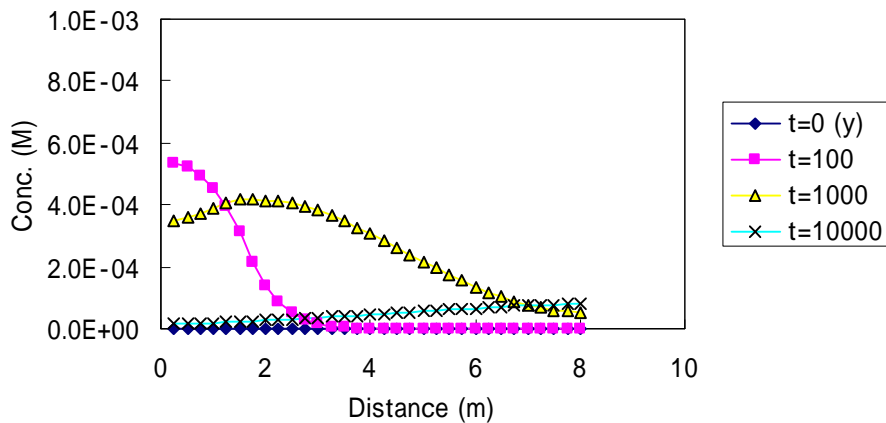
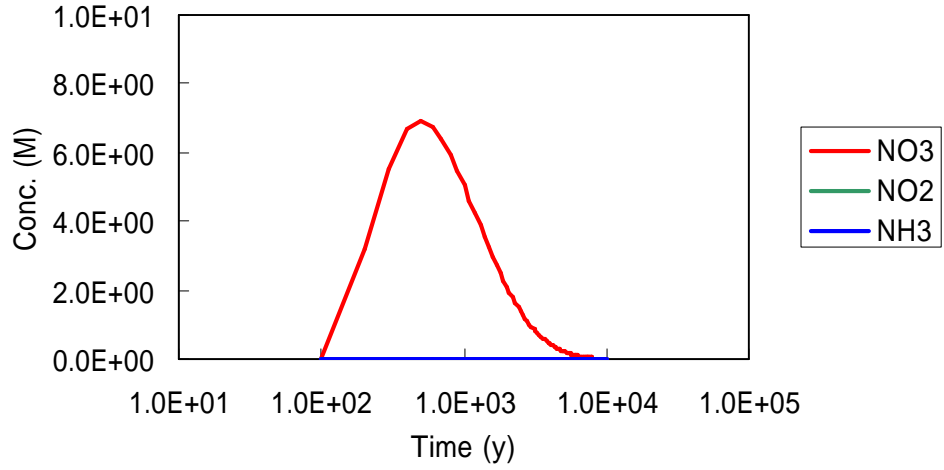


図 6-4 一定期間経過後の硝酸塩類の濃度プロファイル
 ケース Ba (ベントナイトなし、腐食速度の経年変化考慮)

(1) 硝酸塩類

(溶液種のみ)



(2) 縦軸スケール拡大

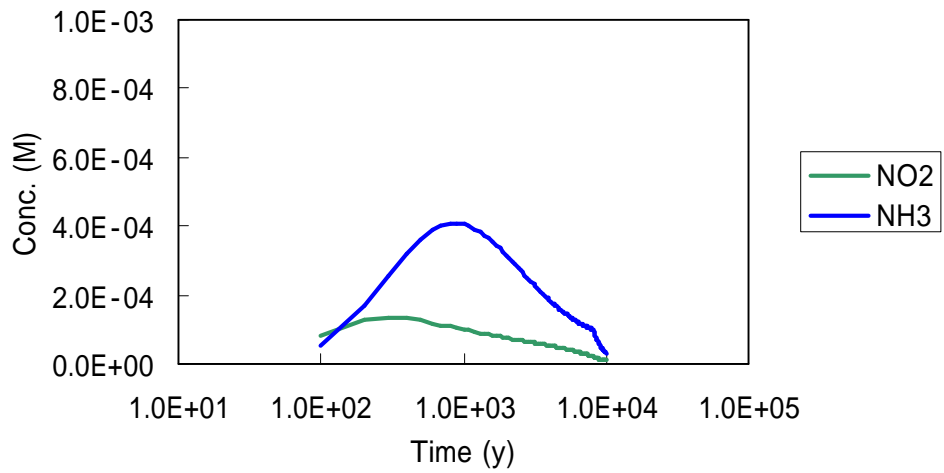


図 6-5 バリア外側地点における硝酸塩類濃度の経年変化
ケース Ba (ベントナイト無し、腐食速度の経年変化考慮)

7. おわりに

本研究では、処分場を模擬した低酸素条件下で、主要な還元剤である炭素鋼と硝酸イオンを含む模擬地下水との化学的相互作用の評価を実施した。

得られた結果を以下に整理する。

- (1) 電気化学試験では、硝酸塩変遷モデル解析プログラム(NEON)の精度向上のために必要な影響パラメータの補完とともに計算結果とより詳細に比較検証するために、試験データを取得した。また、硝酸塩の変遷反応に及ぼす各種因子の影響を定量的に評価できた。
- (2) 低酸素で、高アルカリ降水系模擬地下水条件下でのガラス密封容器(アンプル)を用いた炭素鋼の長期反応試験では、溶液中の初期硝酸イオン濃度、溶液温度、および炭素鋼組成による、硝酸イオンの変遷挙動や炭素鋼の腐食速度などへの影響を評価した。
- (3) NEON 高度化では、パラメータの導出と確認のために今年度と H12 年～14 年度に実施した電気化学試験およびアンプル試験データを取りまとめた。また、計算結果と実験結果との比較により NEON の確認を実施し、結果が良く一致したことより、NEON の妥当性を確認した。
- (4) NEON を系内への物質の出入りを含めた硝酸イオン変遷量を計算できるように改良することにより、模擬的な処分場内での硝酸イオン変遷量の定量的な評価を可能にした。

8. 参考文献

【1章】

- 1) Kuwabata S., 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).
- 2) K.Van Heck, et al.: “ Chemo-denitrification of Nitrate-Polluted Water ” , Environmental Pollution, Vol.63, p.261 (1990).
- 3) Chin-Pao Huang, et al.:“ Nitrate Reduction by Metallic Iron ”, Water Research, Vol. 32, No.8, p.2257 (1998).

【2章】

- 1) 和田隆太郎,他: “ TRU 核種を含む廃棄物処分環境下における硝酸塩の金属との相互作用による変遷に関する研究 ” ,核燃料サイクル開発機構技術資料 JNC TJ8400 2003-079(2003).

【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) 和田隆太郎,他: “ 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 ” ,核燃料サイクル開発機構技術資料 JNC TJ8400 2003-076 添付資料 2-2(2002).

【6章】

- 1) David L. Parkhurst, C.A.J. Appelo: “ User's guide to PHREEQC (Version2) - A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations ” ,U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259, 310p(1999).
- 2) David L. Parkhurst, Kenneth L. Kipp, Peter Engesgaard and Scott R. Charton: “ PHAST- A Program for Simulating Ground-Water-Flow and MulticomponentGeochemical Reactions ” , http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phast/index.html
- 3) 核燃料サイクル開発機構、電気事業連合会: “ TRU 廃棄物処分概念検討書 ” ,JNC TY1400 2000-001(2000).