

# 硝酸イオンの金属腐食反応及び 微生物反応による化学的変遷挙動の評価

( 研 究 報 告 )

2005年9月

核燃料サイクル開発機構  
東海事業所

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)

2005

硝酸イオンの金属腐食反応及び微生物反応による化学的変遷挙動の評価  
(研究報告)

増田 薫\*\*, 加藤 卓\*, 本田 明\*

要 旨

わが国においては、原子炉で発電に供した後の使用済み燃料は、再処理されウランとプルトニウムが回収される。現在、再処理法としては国際的に PUREX 法が主流であり、わが国においても PUREX 法が採用されている。この PUREX 法によるプロセス廃液には、特別な処理工程を設けないかぎり、硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ ) が含まれており、放射性廃棄物の処分場にも、この  $\text{NO}_3^-$  がナトリウム塩等の易溶性塩の形で持ち込まれる可能性がある。

そこで本書では、廃棄物に含まれる硝酸塩の影響を評価するため、金属の腐食による水素ガスの発生及び  $\text{NO}_3^-$  の還元、ならびに微生物反応による硝酸塩からの窒素ガスの発生について評価を行った。評価における不確実性を反映させるために、処分場の止水性、腐食速度及び微生物反応の影響に関して条件設定を異にする複数ケースを設定し解析を行ったところ、以下のような知見が得られた。

- (1) 炭素鋼等の金属腐食による硝酸塩の還元反応は腐食速度に影響を受けるが、その変遷によって生成する  $\text{NO}_2^-$  及び  $\text{NH}_3$  濃度はセメント系材料の止水性が維持され、かつ腐食速度が一定のケースで最大となる。
- (2) 放射性の金属元素とアンミン錯体を形成する可能性のある  $\text{NH}_3$  濃度の最大値は廃棄体中心で  $0.85\text{mol/kg}$  と見積もられた。
- (3) 微生物反応を考慮した際の影響は  $\text{NO}_2^-$  や  $\text{NH}_3$  の生成量には大きく影響しなかった。
- (4)  $\text{H}_2$  発生は、 $\text{NO}_3^-$  が存在する場合は著しく抑制された。これは、 $\text{NO}_3^-$  の共存により浸漬電位が上昇し、 $\text{NO}_3^-$  の還元反応が主となるためと考えられる。
- (5) 微生物の脱窒作用による  $\text{N}_2$  発生速度は、炭素鋼の腐食速度の経年変化を考慮した場合、 $\text{H}_2$  発生速度に対して相対的に多くなり、系内の主な発生ガスは  $\text{N}_2$  が主たる成分であった。腐食速度の経年変化を考慮しない場合は、 $\text{N}_2$  と  $\text{H}_2$  の発生速度は同程度となると見積もられた。

---

\* : 東海事業所 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

# An Estimation of the Chemical Evolution of Nitrate Due to the Metal Corrosion and Microbiological Reaction

(Research Document)

Kaoru Masuda\*\*, Takashi Kato\*, Akira Honda\*

## Abstract

Uranium and Plutonium are planned to be recovered from spent fuel by the reprocessing in Japan. PUREX method is internationally dominant among the commercial reprocessing plants. PUREX method has been also employed in Japan. The low level liquid waste from PUREX process would contain  $\text{NO}_3^-$  as forms of soluble salts, if the special process for decomposing  $\text{NO}_3^-$  were not adopted. The nitrate will be possibly brought within the repository for TRU waste.

The generation of  $\text{H}_2$  gas and the reduction of  $\text{NO}_3^-$  due to metal corrosion and the generation of  $\text{N}_2$  gas due to the microbiological reactions in repository for group3 waste were estimated. The uncertainty on the hydraulic conductivity of cementitious materials, corrosion rates, and microbiological reactions are reflected to the analyses through setting the multiple cases.

The analysis results suggested followings.

- (1) The maximum concentrations of both  $\text{NO}_2^-$  and  $\text{NH}_3$  were given in the case where the hydraulic conductivity of cementitious material was assumed to be low ( $\sim 5.0 \times 10^{-11} \text{m/s}$ ) and the corrosion rate was constant at the initial value ( $0.1 \mu \text{m/y}$ ).
- (2) The maximum concentration of  $\text{NH}_3$  was estimated to be  $0.85 \text{mol/kg}$ .
- (3) The impact of microbiological reaction (denitrifying reaction) was negligible in terms of yield of  $\text{NO}_2^-$  and  $\text{NH}_3$  because the proportion of denitrified  $\text{NO}_3^-$  was low.
- (4) The existence of  $\text{NO}_3^-$  was strongly reduced the evolution of  $\text{H}_2$  gas because the  $\text{NO}_2^-$  reduction and  $\text{NO}_2^-$  reduction dominate the cathodic reactions.
- (5) The  $\text{N}_2$  gas evolution rate due to the denitrifying reaction by microorganisms dominated the total gas evolution rate, if time dependent reduction of corrosion rate was employed. However, the  $\text{H}_2$  gas evolution rate in the case of  $[\text{NO}_2^-]=0$  is similar to that of  $\text{N}_2$  gas due to the denitrifying reaction mentioned above, if time dependent reduction of corrosion rate was neglected.

---

\* : Materials Research Group, Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works, Japan Nuclear Cycle Development Institute

\*\* : Kobe Steel, Ltd.

## 目 次

1. はじめに	1
2. 反応モデルと物質移動モデルの組み合わせ	1
3. 解析条件の設定	2
3.1 解析ケースの設定	2
3.2 解析モデル	3
3.2.1 解析体系	3
3.2.2 反応速度式と反応速度，パラメータの設定	5
4. 結果と考察	6
4.1 計算結果の解析	6
4.2 硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ ) の変遷に及ぼす腐食速度及びセメント系材料の止水性の影響	6
4.3 微生物反応考慮による硝酸塩変遷量への影響	7
4.4 ガス発生速度	7
5. おわりに	7
6. 参考文献	14

## 表 目 次

表 3-1 解析ケース一覧	3
表 3-2 止水性維持ケース計算パラメータ	4

## 図 目 次

図 2-1 反応モデルと物質移行計算の組み合わせの概要	2
図 3-1 解析モデル	4
図 4-1 腐食速度の影響(止水性低下, $W_a=0.94$ 以上で微生物活動)	9
図 4-2 腐食速度の影響(止水性維持, $W_a=0.94$ 以上で微生物活動)	10
図 4-3 微生物反応の影響(止水性低下, べき乗腐食)	11
図 4-4 処分坑道におけるガス発生速度の経年変化(止水性低下ケース)	12
図 4-5 処分坑道におけるガス発生速度の経年変化(止水性維持ケース)	13

## 1. はじめに

わが国においては、原子炉で発電に供した後の使用済み燃料は、再処理されウランとプルトニウムが回収される。現在、再処理法としては国際的に PUREX 法が主流であり、わが国においても PUREX 法が採用されている。この PUREX 法によるプロセス廃液には、特別な処理工程を設けないかぎり、硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ ) が含まれており、放射性廃棄物の処分場にも、この  $\text{NO}_3^-$  がナトリウム塩等の易溶性塩の形で持ち込まれる可能性がある。

$\text{NO}_3^-$  は酸化性の化学種であり、金属等の還元性の物質との反応により還元され、亜硝酸イオン ( $\text{NO}_2^-$ ) やアンモニア ( $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  等) に化学形態が変化する可能性がある。TRU 核種を含む廃棄物の処分の安全性を評価するためには、この硝酸塩及び亜硝酸塩を起源とする化学物質の処分システムに及ぼす影響について評価する必要がある。特にアンモニアは放射性の金属元素とアンミン錯体を形成することで、当該放射性金属元素の溶解度やバリア材への収着性に影響を与える可能性があり重要である。これらの評価を行うためには、まず基礎情報として  $\text{NO}_3^-$  の処分環境下における化学的形態の変化の様子を定量的に評価しておく必要がある。

また、処分施設内に金属材料が存在する場合にはこれら金属材料が腐食し、それに伴い水素ガスが発生する。この水素ガスによる放射性元素を含む人工バリア内の間隙水の押し出し等の影響が考えられる。この水素ガスによる影響を定量的に評価するためには、金属腐食に伴う  $\text{H}_2$  の発生速度を定量的に評価する必要がある。この  $\text{H}_2$  の発生速度は  $\text{NO}_3^-$  濃度の影響を受けることが知られており、これを正しく評価するためには処分施設内の  $\text{NO}_3^-$  濃度の影響を加味する必要がある。そこで、 $\text{NO}_3^-$  の金属による還元反応に伴う化学形態の変化、 $\text{NO}_3^-$  共存下での金属の腐食に伴う  $\text{H}_2$  発生過程について、実験的検討に基づきモデル化が行われた (本田ほか, 2005)。また、 $\text{NO}_3^-$  は、微生物活動における電子受容体として働くことが知られており、脱窒菌の活動により  $\text{NO}_3^-$  が窒素ガスに還元される可能性がある。この微生物による  $\text{NO}_3^-$  の還元反応のモデル化も行われている (加藤ほか, 2005)。

そこで本書では、金属による還元反応モデルに微生物による脱窒反応モデルを加味し、これらのモデルを用いて実施した処分施設内及び処分施設周辺における窒素化合物の濃度の時空間的变化及び処分施設からのガス発生速度に関する評価結果を示すことを目的とした。なお評価における不確実性については、条件設定を異にする複数ケースを設定し解析することにより、評価結果に反映させた。

## 2. 反応モデルと物質移動モデルの組み合わせ

反応モデルと物質移動モデルの組み合わせは、これまでに検討してきた金属腐食に伴う硝酸塩の還元反応モデル (本田ほか, 2005) 及び微生物による脱窒反応のモデル (加藤ほか, 2005) と汎用の地球化学コード PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999) または PHAST (Parkhurst et al., 2004) によって行った。図 2-1 にモデルの概要を示す。なお、地下水は降水系高 pH 型地下水を想定した。

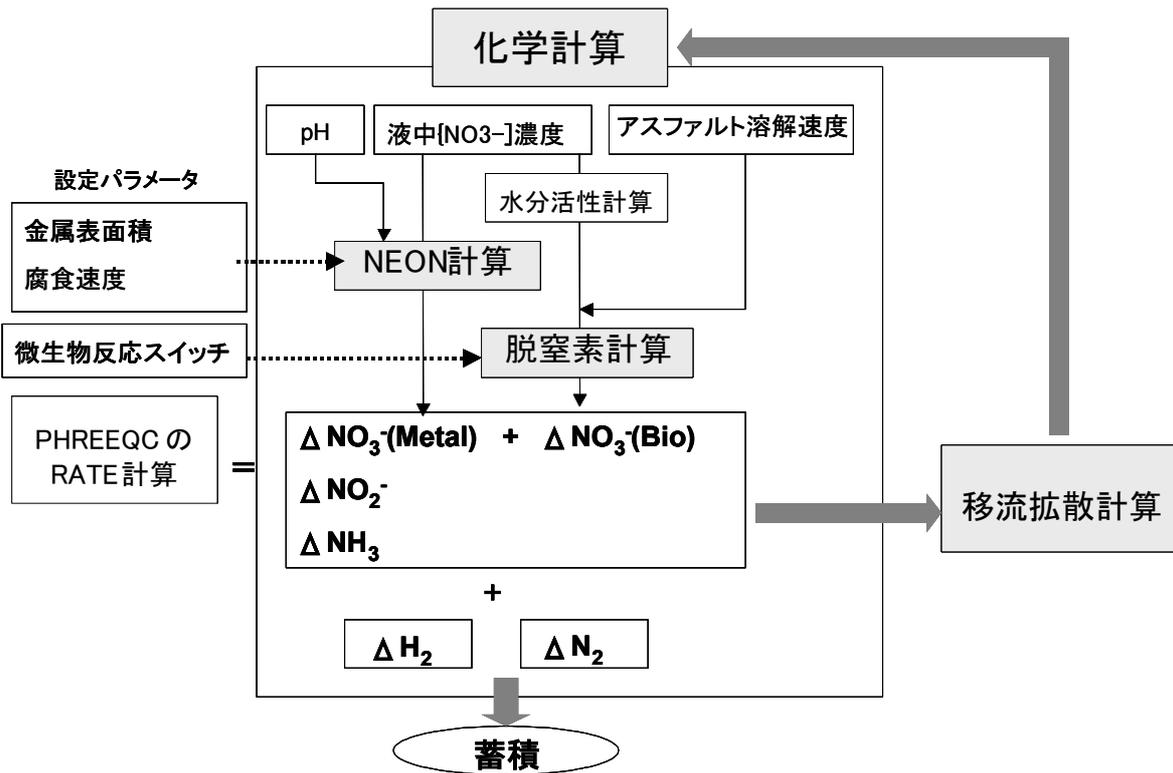


図 2-1 反応モデルと物質移行計算の組み合わせの概要

反応式及び基本的なパラメータを PHREEQC と PHAST に共通な KINETICS と RATES の機能を使って組み込み、入力パラメータには金属腐食に関わる金属表面積、腐食速度モード及び微生物反応の発動を規定する水分活性の値を設定することとした。腐食速度モードとしては、腐食速度が時間に対しべき乗則により変化する場合及び時間に対して一定である場合を設定した。解析に当ってはこのいずれかを選択する。

計算は処分場を複数のセルに分けて計算され、物質移行計算に伴うセルへの流入とセルからの流出により変化した NO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度を読み込み、金属腐食に伴う還元反応生成物として NO<sub>2</sub><sup>-</sup>と NH<sub>3</sub>の濃度変化及び H<sub>2</sub>発生量を計算し、微生物反応による還元(脱窒)反応生成物として N<sub>2</sub>の発生量を計算する。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>及び NH<sub>3</sub>は次の計算ステップで移流・拡散計算に反映される。H<sub>2</sub>及び N<sub>2</sub>は生成した場所のセルに蓄積され、計算においては系外に出た形となる。

### 3. 解析条件の設定

#### 3.1 解析ケースの設定

現時点における現象理解の限界に伴う不確実性を解析に反映するため、解析条件を変えた複数のケースについて解析を実施した。具体的には、

- ① 処分施設のセメント系材料の初期の止水性が維持されている場合及び処分施設のセメント系材料にひび割れ等が発生し止水性が失われた場合

- ② 金属の腐食速度が時間のべき乗則に従う場合及び時間によらず一定の場合  
 ③ 微生物（脱窒細菌）の活性が失われる水の活量（ $<0.94$ ）を想定した場合  
 を想定して表 3-1 のように解析ケースを設定した。

表 3-1 解析ケース一覧

ケース	支保工厚 (m)	セメント系 材料の止水性	腐食速度	微生物活動
A-1	0.1	止水性低下	べき乗則	水分活性 0.94 以上で活動
A-2	0.1	止水性低下	べき乗則	常に活動
A-3	0.1	止水性低下	べき乗則	なし
A-4	0.1	止水性低下	一定	水分活性 0.94 以上で活動
A-5	0.1	止水性低下	なし	水分活性 0.94 以上で活動
B-1	0.1	止水性維持	べき乗則	水分活性 0.94 以上で活動
B-2	0.1	止水性維持	べき乗則	常に活動
B-3	0.1	止水性維持	べき乗則	なし
B-4	0.1	止水性維持	一定	水分活性 0.94 以上で活動
B-5	0.1	止水性維持	なし	水分活性 0.94 以上で活動

## 3.2 解析モデル

### 3.2.1 解析体系

解析体系は 12m の円形処分施設を想定し、長さ 12m の 1 次元形状を考え、セメント系材料の止水性の有無により、図 3-1a（止水性維持の場合の解析体系。廃棄体中心に反射境界を設定した。）及び図 3-1b（止水性低下の場合）に示す 2 つの解析体系を用いた。セメント系材料の止水性は、処分施設のセメント系材料の初期の止水性が維持されているケース及び処分施設のセメント系材料にひび割れ等の欠陥が発生し止水性が失われたケースを想定し、以降はそれぞれ、止水性維持ケース及び止水性低下ケースと呼ぶ。

止水性維持ケースでは止水性が保たれ、廃棄体領域内における物質移動は拡散支配になることから、廃棄体領域中心地点を閉鎖境界として支保工外側の掘削影響領域（EDZ）岩盤中で外部地下水により希釈されるミキシングゾーンとしたモデルとした。止水性維持ケースの計算に用いたパラメータ等を表 3-2 に示す。止水性低下ケースでは、廃棄体領域に流入する地下水による移流効果が大きいため、廃棄体領域 12 m を一次元モデルとして、図の左から右に地下水が流れる設定とした。施設通過流量は別途実施されたニアフィールドの地下水流動解析（電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構、2005）に基づき、地下水流量を  $0.0023\text{m}^3/\text{y}/\text{m}$  と設定し、経時的変化はないとして評価した。

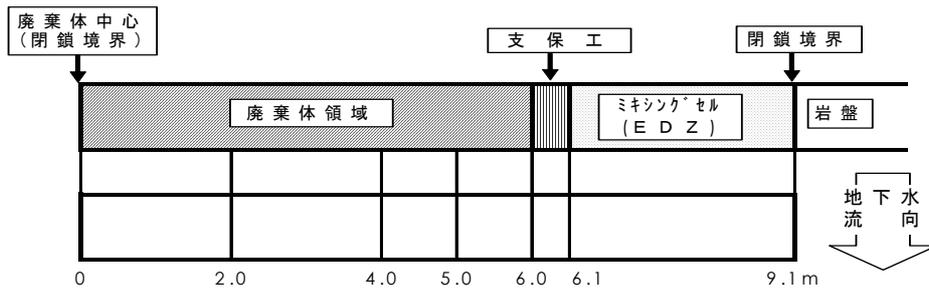


図 3-1a 止水性維持ケース一次元解析モデル

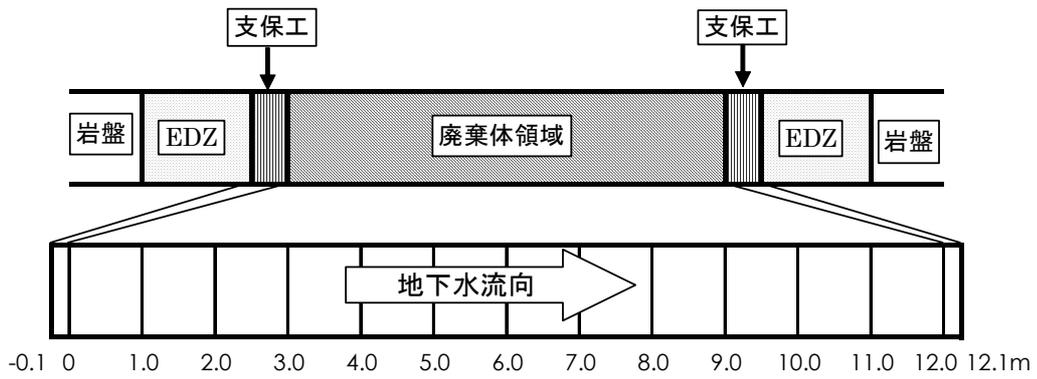


図 3-1b 止水性低下ケース一次元解析モデル

図 3-1 解析モデル

表 3-2 止水性維持ケース計算パラメータ

地下水		降水系高 pH 型
動水勾配		0.01
EDZ	透水係数 (m/s)	$2 \times 10^{-8}$
	空隙率	0.02
	拡散係数 (m <sup>2</sup> /s)	$3 \times 10^{-12}$
	厚み (m)	3
支保工	透水係数 (m/s)	$5 \times 10^{-11}$
	空隙率	0.46
	拡散係数 (m <sup>2</sup> /s)	$2 \times 10^{-9}$
	流量 (m <sup>3</sup> /y/m)	0.0023
	厚み (m)	0.1

### 3.2.2 反応速度式と反応速度，パラメータの設定

モデル計算に用いた反応速度式，反応速度，パラメータは以下の通りである。なお，間隙水中の  $\text{NO}_3^-$  濃度は硝酸塩及び廃棄物量から， $7.8 \text{ mol dm}^{-3}$  とした。

(1) 金属腐食に伴う硝酸塩の還元反応

《化学反応スキーム》

$$I_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}} = I_{\text{NO}_3/\text{NO}_2} + I_{\text{NO}_2/\text{NH}_3} + I_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} \quad (\text{式 3-1})$$

ここで， $I_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}$  はアノード電流密度， $I_{\text{NO}_3/\text{NO}_2}$ ， $I_{\text{NO}_2/\text{NH}_3}$  及び  $I_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}$  はアノード電流密度である。

《アノード反応》

$$I_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}} = 1.53 \times 10^5 \cdot [H^+]^{0.21} \cdot \exp(-2.2 \times 10^3/T) \cdot t^{-0.54} \quad (\text{式 3-2})$$

ここで， $T[\text{K}]$  は絶対温度である

《カソード反応》

$$I_{\text{NO}_3/\text{NO}_2} = 3.84 \times 10^{-6} \cdot [H^+]^{0.29} [NO_3^-] \exp(2.7 \times 10^1 \cdot E) \quad (\text{式 3-3})$$

$$I_{\text{NO}_2/\text{NH}_3} = 1.27 \cdot [H^+]^{0.277} [NO_2^-] \exp(1.3 \times 10^1 \cdot E) \quad (\text{式 3-4})$$

$$I_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = 3.07 \times 10^{-4} \exp(-5.03 \times 10^3/T) \exp(-3.7 \times 10^1 \cdot E) \quad (\text{式 3-5})$$

ここで， $T[\text{K}]$  は絶対温度， $E$  は電極電位[V vs SHE]である。

(2) 微生物反応による硝酸塩の還元反応

$$\frac{d[\text{Asp}]_{\text{solid}}}{dt} = -k_1 \cdot [\text{Asp}]_{\text{solid}} \quad (\text{式 3-6})$$

$$\frac{d[\text{Asp}]_{\text{aq}}}{dt} = k_1 \cdot [\text{Asp}]_{\text{solid}} - k_2 \times \frac{[\text{Asp}]_{\text{aq}}}{(K_m + [\text{Asp}]_{\text{aq}})} \times \text{XB} \quad (\text{式 3-7})$$

$$\frac{d[\text{NO}_3^-]}{dt} = -k_3 \times \frac{[\text{NO}_3^-]}{(K_n + [\text{NO}_3^-])} \times \frac{[\text{Asp}]_{\text{aq}}}{(K_m + [\text{Asp}]_{\text{aq}})} \times \text{XB} \quad (\text{式 3-8})$$

ここで、 $[Asp]_{solid}$  は固体アスファルト濃度、 $[Asp]_{aq}$  はアスファルト由来可溶性有機物濃度、 $XB$  は微生物濃度、 $k_1$  はアスファルトの可溶化速度定数、 $k_2$  はアスファルト由来可溶性有機物の分解速度定数、 $k_3$  は脱窒速度定数、 $K_m$  はアスファルト由来可溶性有機物に対する飽和定数、 $K_n$  は  $NO_3^-$  に対する飽和定数である。 $k_1$ 、 $k_2$ 、 $k_3$ 、 $K_m$  及び  $K_n$  は以下の数値を使用した。

$$k_1 : 4.28 \times 10^{-6} \text{ g day}^{-1} (\text{g-アスファルト})^{-1}$$

$$k_2 : 1.5 \times 10^{-10} \text{ g cell}^{-1} \text{ day}^{-1}$$

$$k_3 : 7.7 \times 10^{-14} \text{ mol day}^{-1} \text{ cell}^{-1}$$

$$K_m : 0.284 \text{ g dm}^{-3}$$

$$K_n : 3.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

## 4. 結果と考察

### 4.1 計算結果の解析

各ケースの計算結果について、図 4-1～図 4-5 に、廃棄体中心及び支保工領域（止水性低下ケースでは下流支保工領域）における  $NO_3^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $NH_3$  の濃度及び  $H_2$ 、 $N_2$  の累積発生量を示す。また、ガス発生速度については、単位溶液重量あたりのモル濃度で出力される結果を、空隙率により層体積あたりの値に換算し、処分領域全域で積算し、さらに  $22.4 \text{ dm}^3/\text{mol}$  を乗じて年間の処分坑道  $1\text{m}$  あたりのガス発生速度  $\text{Nm}^3/\text{y}/1\text{m}$  坑道に変換した。

### 4.2 硝酸イオン ( $NO_3^-$ ) の変遷に及ぼす腐食速度及びセメント系材料の止水性の影響

図 4-1 に、セメント系材料の止水性が低下した条件における金属鉄の腐食速度を変化させたケース（ケース A1 と A4）及び金属鉄の腐食を想定しない移流による硝酸イオンの減少を計算したケース（A5）の結果を比較して示す。なお、微生物は水分活性が 0.94 以上で活動する条件とした。ケース A1 及び A4 では、金属鉄の腐食に伴い  $NO_3^-$  の一部が還元されて  $NO_2^-$  及び  $NH_3$  を生成している。廃棄体中心及び下流支保工領域における  $NO_2^-$  及び  $NH_3$  の最大濃度は腐食速度を一定とした場合に高くなり、廃棄体中心及び下流支保工領域の  $NO_2^-$  及び  $NH_3$  の最大濃度は、いずれも  $0.05\text{mol/kg}$  以下と見積もられた。また、べき乗則の腐食速度を仮定した条件では廃棄体中心及び下流支保工領域の  $NO_2^-$  及び  $NH_3$  の最大濃度は、いずれも  $0.001\text{mol/kg}$  程度と見積もられた。

図 4-2 にセメント系材料の止水性が維持される条件について同様の比較を行った結果を示す。止水性維持ケースにおいても、止水性低下ケースと同様に、一定の腐食速度を想定したケース B4 において、 $NO_2^-$  と  $NH_3$  の生成量が大きい。

$NO_3^-$  に対する変遷割合は、止水性低下ケースに比べ止水性維持ケースの場合の方が大きく成る。これは、セメント系材料の止水性が維持されているために硝酸塩全体の廃棄物体領域での滞留時間が長くなり、鉄の腐食の影響を受け続けるためであると考えられる。

最も  $NO_2^-$  及び  $NH_3$  濃度が高くなるセメント系材料の止水性が維持され、かつ一定の腐食速度を想定したケース（B4）では、 $NO_2^-$  濃度は  $0.29\text{mol/kg}$ 、 $NH_3$  濃度は  $0.85\text{mol/kg}$  と算出された。

### 4.3 微生物反応考慮による硝酸塩変遷量への影響

止水性低下ケースにおける硝酸塩変遷量に対する微生物反応考慮の影響を調べるため、図 4-3 にケース A1（水分活性 0.94 以上で微生物が活動）、ケース A2（水分活性に関係なく常に活動）及びケース A5（微生物反応を考慮しない条件）を比較した結果を示す。いずれにおいても、高濃度の  $\text{NO}_3^-$  濃度が長期間にわたり続くこともあり、微生物活動を考慮しても、 $\text{NO}_3^-$  の変遷量に大きな差は見られなかった。このことは、金属腐食に伴う  $\text{NO}_3^-$  の化学的変遷と微生物活動による  $\text{NO}_3^-$  の  $\text{N}_2$  への変遷は、今回の検討パラメータの範囲において、ほとんど相互に影響を与えないことを示唆している。

### 4.4 ガス発生速度

図 4-4 及び図 4-5 にそれぞれ、止水性低下ケース及び止水性維持ケースについて腐食速度変化の異なるケース A1（止水性低下、べき乗即の腐食速度）と A4（止水性低下、一定の腐食速度）及び B1（健全、べき乗即の腐食速度）と B4（健全、一定の腐食速度）について、水分活性が 0.94 以上で微生物が活動すると想定した条件における水素ガス発生速度と窒素ガス発生速度の変化を示す。いずれも計算した廃棄体領域全体の積算ガス量の変化にあたるもので、廃棄体領域 1m あたりの発生ガス速度を示している。なお、 $\text{H}_2$  発生速度については、 $\text{NO}_3^-$  の共存しないケースを比較のために示した。

いずれも  $\text{NO}_3^-$  の共存しないケースに比べ、 $\text{H}_2$  の発生速度は  $\text{NO}_3^-$  の影響により著しく低下した。これは、 $\text{NO}_3^-$  の共存により金属鉄の浸漬電位が上昇したことによる  $\text{H}_2$  発生速度の低下を反映している。系内の  $\text{NO}_3^-$  濃度が低下する後期には  $\text{H}_2$  発生速度は  $\text{NO}_3^-$  の共存しないケースに近づいていく。また、腐食速度が経年変化するケースでも、 $\text{NO}_3^-$  濃度の低下する後期には  $\text{H}_2$  発生速度が大きくなる。腐食速度の経年変化の考慮の有無で最大  $\text{H}_2$  発生速度は 2 桁程度異なる。

一方、 $\text{N}_2$  の発生も、水分活性が一定の閾値以上になる  $\text{NO}_3^-$  濃度が低下した時期に限定される。 $\text{N}_2$  発生速度は、べき乗則の腐食速度を想定したケース A1 と B1 では  $\text{H}_2$  発生速度に比べて相対的に大きな値となり、 $\text{N}_2$  が主要な発生ガスとなった。それに対し、一定の腐食速度を想定したケース A4 と B4 では  $\text{H}_2$  発生速度が大きく、全発生ガスに占める割合は両者で同等となっている。セメント系材料の止水性が低下し、一定の腐食速度の場合に、ガス発生速度は最大となり、坑道 1m あたり約  $0.08\text{Nm}^3/\text{年}$ 程度と見積もられた。このガス発生速度は、硝酸イオンが共存しない条件における水素発生速度の約 1.4 倍であった。

## 5. おわりに

処分場の評価における廃棄物に含まれる硝酸塩の影響を評価するため、金属の腐食による  $\text{H}_2$  の発生速度及び  $\text{NO}_3^-$  の還元、ならびに微生物反応による硝酸塩からの  $\text{N}_2$  の発生について評価を行った。評価における不確実性を反映させるために、セメント系材料の止水性、腐食速度及び微生物反応の影響に関して条件設定を異にする複数ケースを設定し解析を行ったところ、以下のような知見が得られた。

炭素鋼等の金属腐食による硝酸塩の還元反応は腐食速度に影響を受けるが、その変遷に

よって生成する  $\text{NO}_2^-$  及び  $\text{NH}_3$  濃度はセメント系材料の止水性が維持され腐食速度が一定のケースで最大となる。放射性の金属元素とアンミン錯体を形成する可能性のあるアンモニア濃度の各領域におけるピーク濃度は廃棄体中心で  $0.85\text{mol/kg}$  と見積もられた。また、微生物反応を考慮した際の影響は  $\text{NO}_2^-$  や  $\text{NH}_3$  の生成量には大きく影響しなかった。

$\text{H}_2$  発生速度は、 $\text{NO}_3^-$  が存在する場合は著しく抑制された。これは、 $\text{NO}_3^-$  の共存により浸漬電位が上昇し、 $\text{NO}_3^-$  の還元反応が主となるためと考えられる。微生物の脱窒作用による  $\text{N}_2$  発生速度は、炭素鋼の腐食速度の経年変化を考慮した場合、水素ガス発生に対して相対的に多くなり、系内の主な発生ガスは窒素ガスとなった。腐食速度の経年変化を考慮しない場合は、窒素ガスと水素ガスの発生速度は同程度となると見積もられた。これら一連の評価の結果、最大ガス発生速度は坑道 1m あたり  $0.08\text{Nm}^3/\text{年}$  程度であり、地圧等の影響を考えると人工バリア中の間隙水の押し出しに影響を与えるほどの量では無いと考えられる。

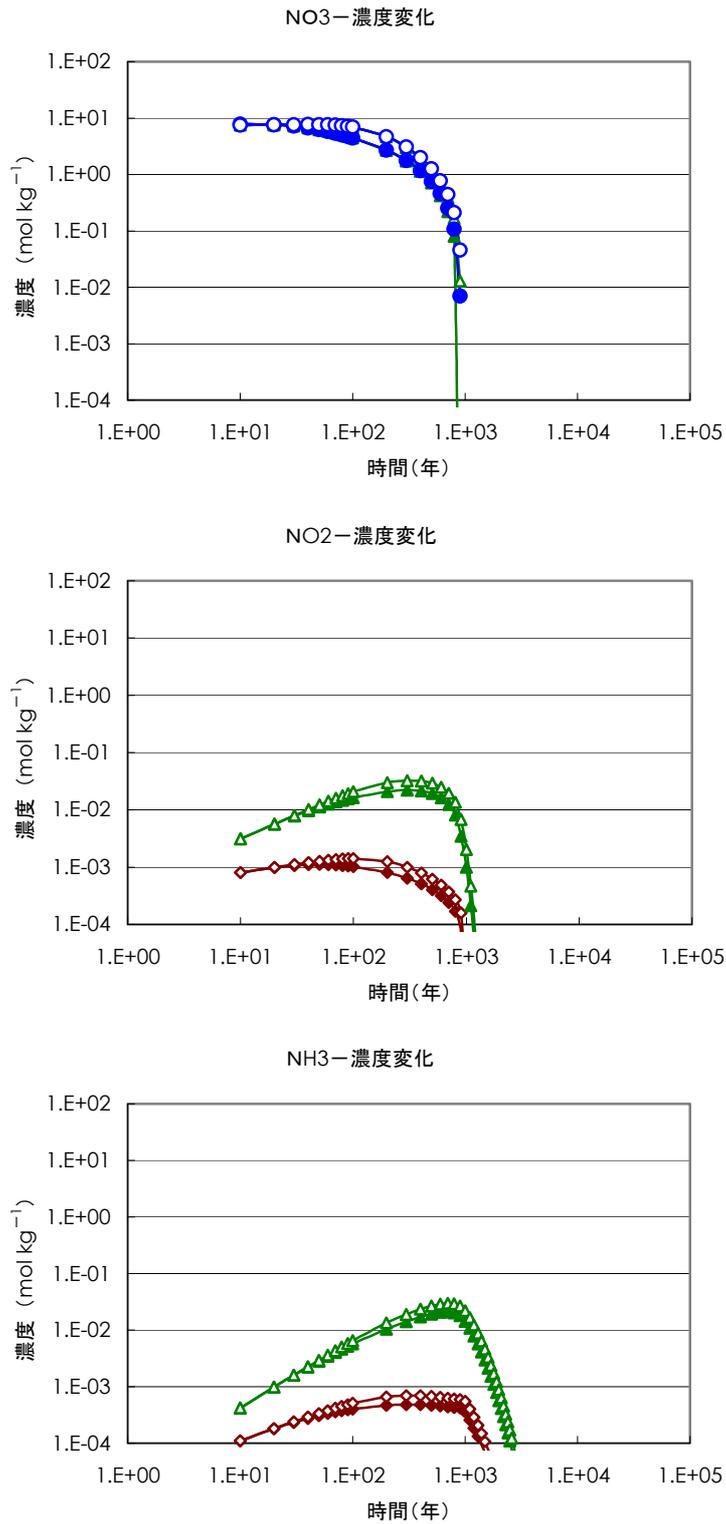


図 4-1 腐食速度の影響（止水性低下， $Wa=0.94$  以上で微生物活動）

ケース A1：腐食速度；べき乗	—◆—；廃棄体中心	—◇—；下流支保工
ケース A4：腐食速度；一定	—▲—；廃棄体中心	—△—；下流支保工
ケース A5：腐食速度；なし	—●—；廃棄体中心	—○—；下流支保工

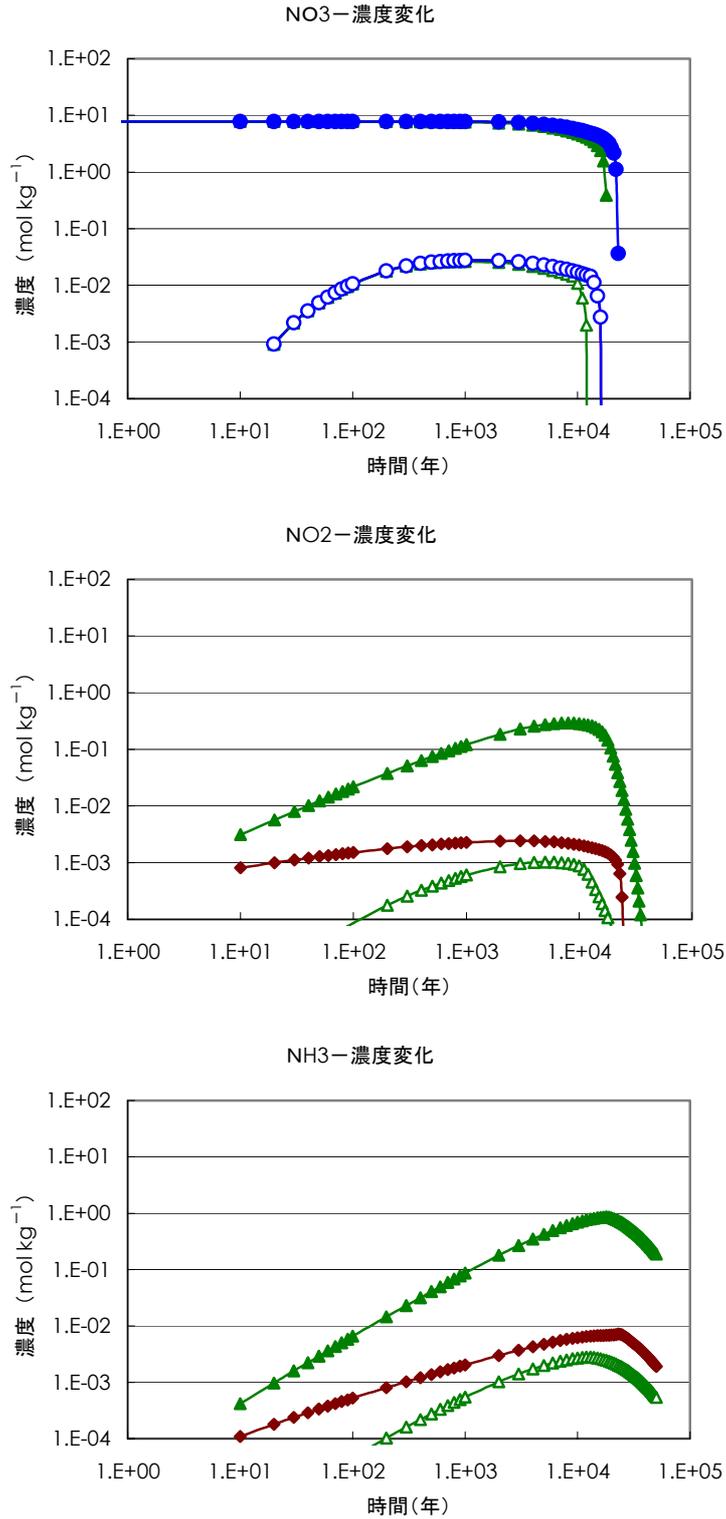


図 4-2 腐食速度の影響（止水性維持， $Wa=0.94$  以上で微生物活動）

ケース A1：腐食速度；べき乗	—◆—；廃棄体中心	—◇—；下流支保工
ケース A4：腐食速度；一定	—▲—；廃棄体中心	—△—；下流支保工
ケース A5：腐食速度；なし	—●—；廃棄体中心	—○—；下流支保工

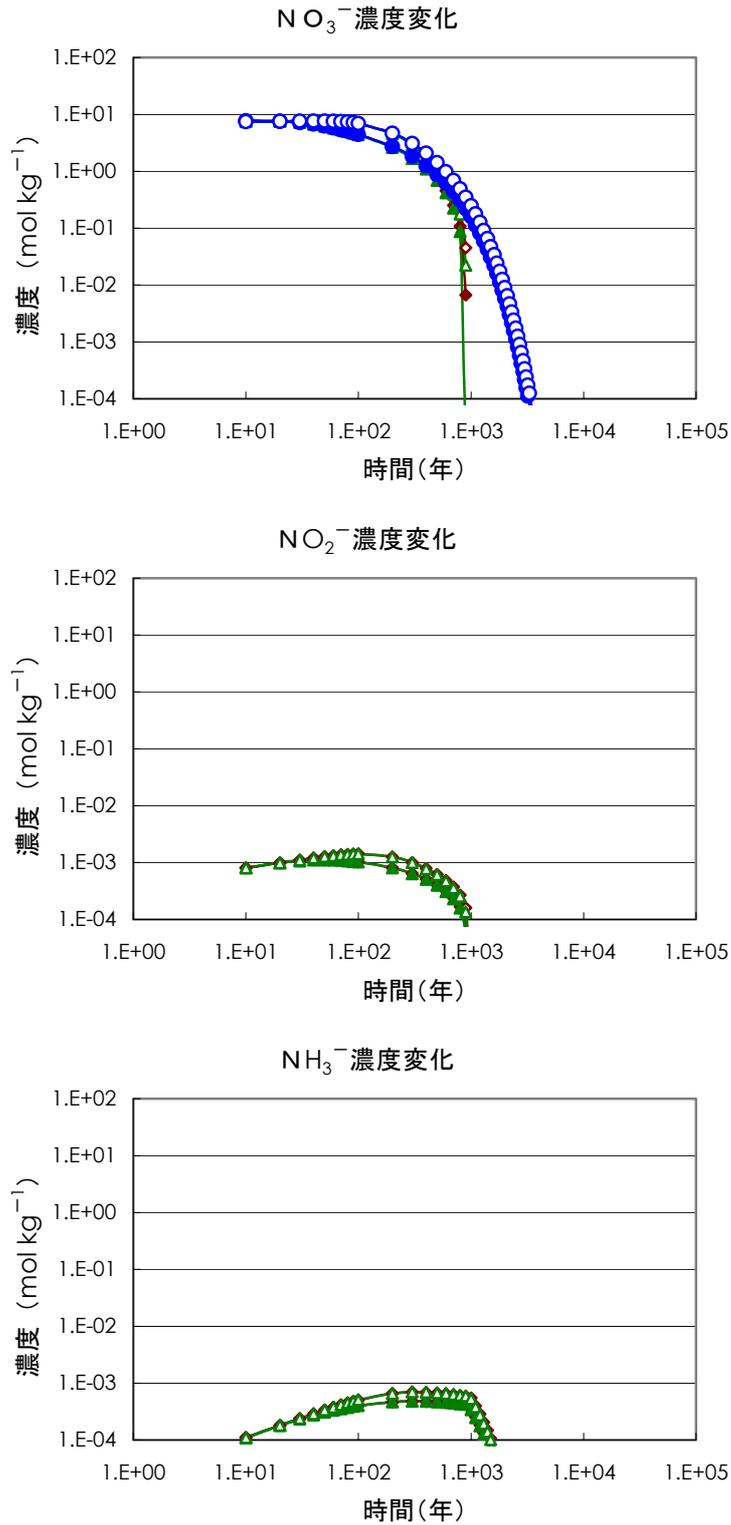
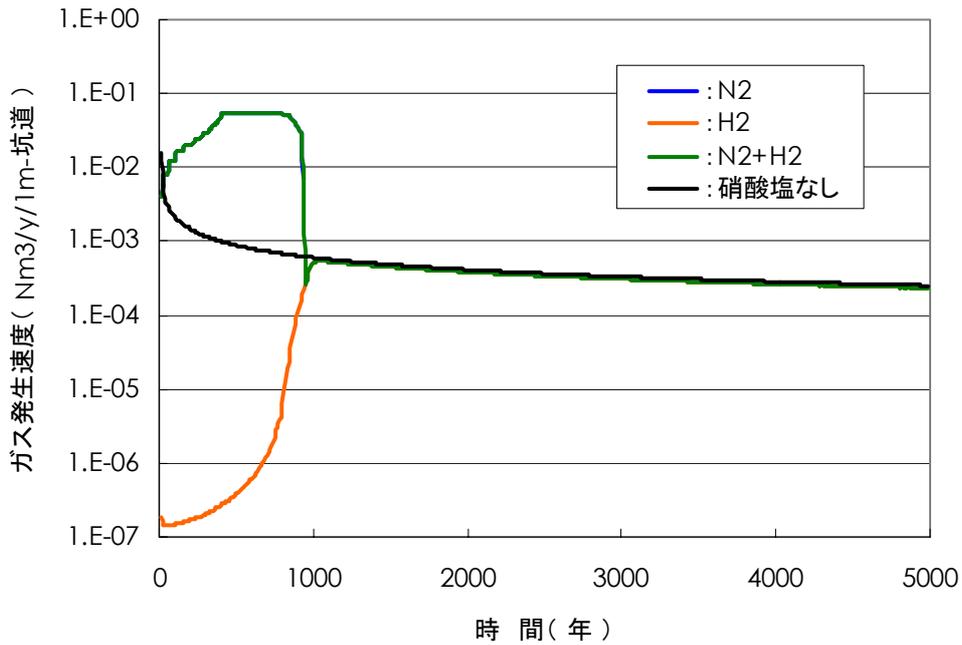


図 4-3 微生物反応の影響（止水性低下，ベキ乗腐食）

- |                              |           |           |
|------------------------------|-----------|-----------|
| ケース A1：微生物； $W_a=0.94$ 以上で活動 | —◆—；廃棄体中心 | —◇—；下流支保工 |
| ケース A4：微生物；常に活動              | —▲—；廃棄体中心 | —△—；下流支保工 |
| ケース A5：微生物；活動なし              | —●—；廃棄体中心 | —○—；下流支保工 |

ケース A1：止水性低下，ベキ乗則腐食



ケース A4：止水性低下，一定腐食

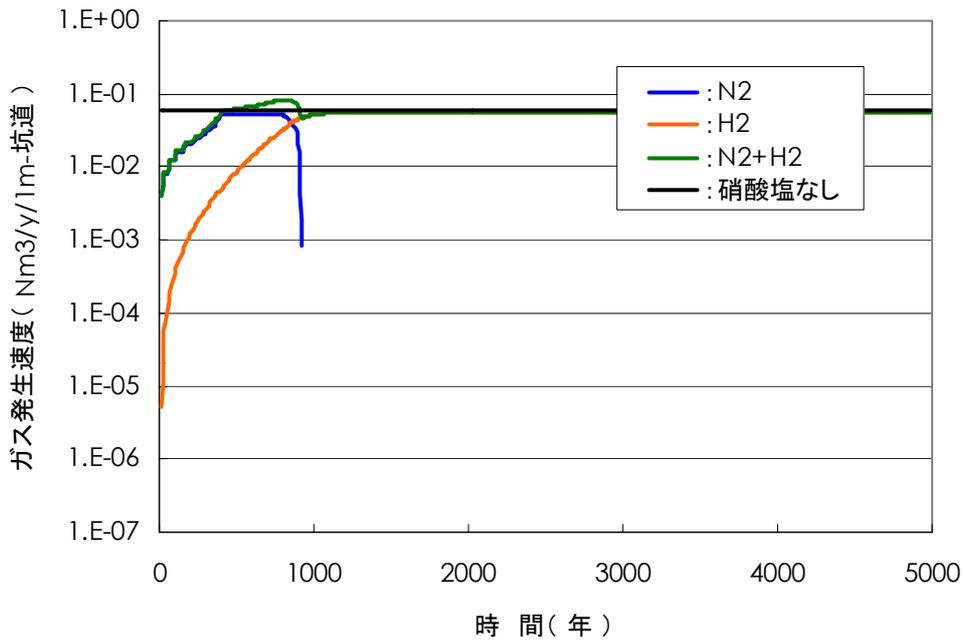


図 4-4 処分坑道におけるガス発生速度の経年変化（止水性低下ケース）

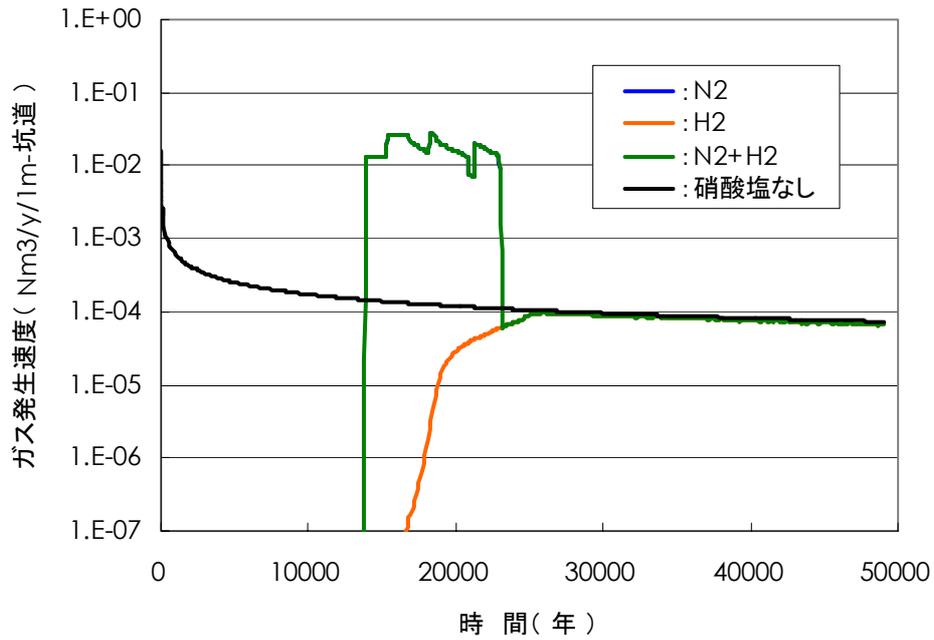
$\text{H}_2$ ：水素ガス発生速度

$\text{N}_2$ ：窒素ガス発生速度

$\text{H}_2+\text{N}_2$ ：水素ガス及び窒素ガスの総量の発生速度

硝酸塩なし：硝酸イオン非共存時の水素ガス発生速度

ケース B1：止水性維持，ベキ乗則腐食



ケース B4：止水性維持，一定腐食

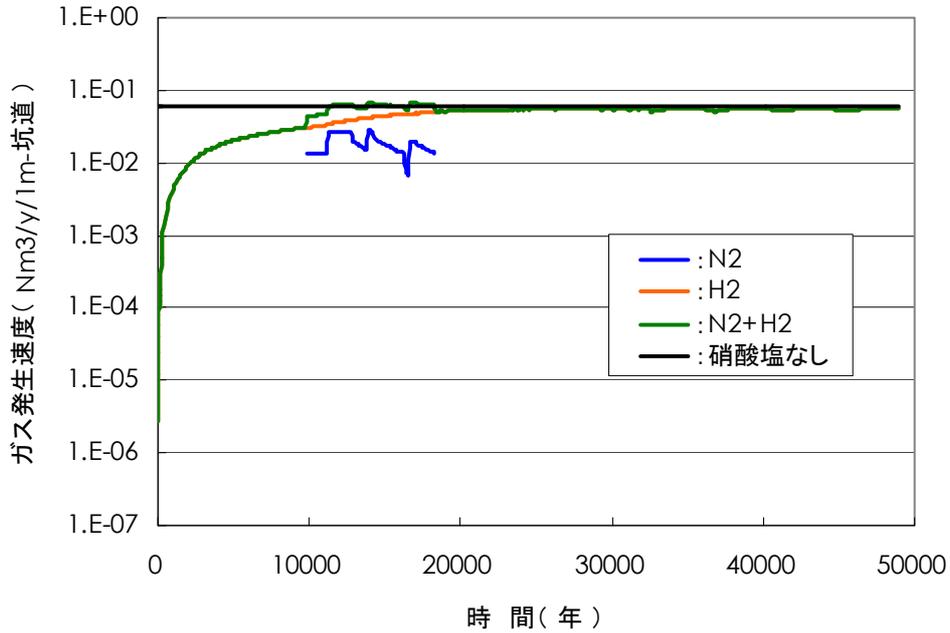


図 4-5 処分坑道におけるガス発生速度の経年変化（止水性維持ケース）

H<sub>2</sub>：水素ガス発生速度

N<sub>2</sub>：窒素ガス発生速度，

H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>：水素ガス及び窒素ガスの総量の発生速度

硝酸塩なし：硝酸イオン非共存時の水素ガス発生速度

## 6. 参考文献

- 電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構：TRU 廃棄物処分技術検討書 -第 2 次 TRU 廃棄物処分研究開発取りまとめ -，JNC TY1400 2005-002,FEP TRU-TR2-2005-01, p.4-70 (2005)
- Parkhurst, D.L and Appelo, C.A.J. : “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 (1999) .
- Parkhurst D.L., Kipp, K.L., Engesgaard, P. and Charton, S.R., : PHAST- A Program for Simulating Ground-Water-Flow and Multicomponent Geochemical Reactions”, [http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC\\_coupled/phast/index.html](http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phast/index.html) (2004)
- 本田明，増田薫，建石剛，今北毅，西村務，加藤修：炭素鋼の腐食に伴う硝酸イオンの化学的変遷のモデル化，JNC TN8400 2005-023 (2005) .
- 加藤卓，中西博，稲垣学，本田明，塚本政樹：TRU 廃棄物処分システムに与える微生物影響について，JNC TN8400 2005-022 (2005) .