

JNC TN8410 99-033

アスファルト固化処理施設火災爆発事故の 中期的課題の対応

～赤外吸収測定によるアスファルト固化体の酸化反応評価～

(技術報告)

1999年8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・転写する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1194 茨城県那珂郡東海村大字村松4-33
核燃料サイクル開発機構 東海事業所
運営管理部 技術情報室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :
Technical Information Section,
Administration Division,
Tokai Works,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-33 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-1194
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
1999

アスファルト固化処理施設火災爆発事故の中期的課題の対応
～赤外吸収測定によるアスファルト固化体の酸化反応評価～

再処理施設安全対策班
佐野雄一、柴田淳広、加藤良幸、米谷雅之、小山智造

要 旨

アスファルト固化処理施設の火災要因の一つとして、エクストルーダ中での空気の巻き込みによるアスファルトの酸化反応が挙げられた。

本検討では、模擬アスファルト固化体（以下、模擬固化体）の酸化反応を種々の赤外吸収（以下、IR）測定法を用いて検討し、これより得られたアスファルトの酸化反応機構に関する基礎データを踏まえて、実アスファルト固化体（以下、実固化体）のIR測定結果を解析し、実固化体において空気による酸化反応が進行した可能性について評価を行った。

模擬固化体の熱走査 IR 測定の結果から、空気を断った系においては主に硝酸塩の分解により引き起こされる含酸素官能基の生成反応が進行するのに対し、空気雰囲気においては空気中の酸素との反応による含酸素官能基の生成とともに脱水素反応が進行することを明らかにした。また系の雰囲気により模擬固化体中の塩成分（シアン化物）の変化の様子が異なる（空気を断った系では新たな反応生成物が生ずるのに対し、空気雰囲気では大きな変化が生じない）ことを確認した。

実固化体のIR測定結果からは、火災を発生した29バッチ前後に作られた固化体中では通常バッチに比べアスファルトの酸化反応（含酸素官能基の生成反応）がより進行していることを確認した。さらに、脱水素反応がほとんど進行していないこと及び塩成分中に含まれるシアン化物の構造に変化が見られるところから、この酸化反応が空気のない系において塩との反応により進行した可能性が大きいと判断される。

August, 1 9 9 9

Study of the Oxidation Reaction in Bituminized Products by Infrared Absorption Measurements

Investigation Group for Bituminization Demonstration Facility Incident

Yuichi Sano, Astuhiro Shibata, Yoshiyuki Kato,

Masayuki Yoneya and Tomozo Koyama

Abstract

In the investigation of bituminization demonstration facility incident, oxidation reaction of bituminized products with air was considered to be one of the potential causes for the fire incident.

In this study, the possibility for the proceeding of the oxidation reaction in bituminized products was investigated with the fundamental data which were obtained from the study on the oxidation reaction in simulated bituminized products by infrared (IR) absorption measurements.

The results of IR analysis during the oxidation reaction in the simulated bituminized products showed that functional groups with the oxygen generated mainly under non-air atmosphere, but the dehydrogenation reaction proceeded simultaneously under air atmosphere. It was also recognized that the change of absorption peaks assigned to cyanides in the simulated bituminized products under the non-air atmosphere was different from that under the air atmosphere.

The results of IR measurements for the bituminized products in filling room indicated that the oxidation reaction (generation of the functional groups with the oxygen) was occurred more furiously in the bituminized products made at around 29B than that in the normal operation. They also showed a very little contribution of dehydrogenation reaction and the changes of peaks assigned to the cyanides in the bituminized products. These suggest that the oxidation reaction of the bituminized products in the filling room might proceed under the non-air atmosphere.

目 次

1.はじめに	1
2.模擬固化体の酸化反応評価試験	3
2.1 試験	3
2.1.1 酸化反応に伴うアスファルトの構造変化評価（IR 測定）	3
2.1.2 酸化反応過程におけるアスファルト及び塩の構造変化評価 (熱走査 IR 測定)	3
2.1.3 模擬固化体の酸化反応に及ぼす塩粒径の影響評価	4
2.1.4 模擬固化体の酸化反応に及ぼす沈殿物の影響評価	4
2.1.5 製造条件（小型エクストルーダ使用）の違いによる模擬固化体 中のアスファルト及び塩成分の構造変化評価	5
2.2 結果	6
2.2.1 酸化反応に伴うアスファルトの構造変化評価（IR 測定）	6
2.2.2 酸化反応過程におけるアスファルト及び塩の構造変化評価 (熱走査 IR 測定)	7
2.2.3 模擬固化体の酸化反応に及ぼす塩粒径の影響評価	8
2.2.4 模擬固化体の酸化反応に及ぼす沈殿物の影響評価	9
2.2.5 製造条件（小型エクストルーダ使用）の違いによる模擬固化体 中のアスファルト及び塩成分の構造変化評価	9
3.実固化体の IR 測定	11
3.1 測定	11
3.1.1 四塩化炭素可溶成分	11
3.1.2 直接測定	11
3.2 結果	11
3.2.1 四塩化炭素可溶成分の IR 測定	11
3.2.2 実固化体の直接 IR 測定	12
4.まとめ	14
参考文献	16

別添 1 模擬固化体の調製	88
別添 2 小型エクストルーダ試験における模擬混合物と 模擬固化体の製造	92

表リスト

表 2-1 各サンプルの溶解性及び色	17
表 2-2 热処理後の各試料（四塩化炭素可溶成分）より得られた IR 吸収強度及び強度比	18
表 3-1 IR 測定を実施した実固化体試料（四塩化炭素可溶成分）	19
表 3-2 IR 測定を実施した実固化体試料（直接測定）	20
表 3-3 実固化体の IR 測定（四塩化炭素可溶成分成分）	21
別表 1-1 模擬沈殿物の組成	90
別表 1-2 模擬固化体において変化させた組成条件	90
別表 2-1 試験条件	93
別表 2-2 試料採取位置	93

図リスト

図 1-1 過酸化物の分解に伴う種々の反応について	22
図 2-1 純アスファルト（四塩化炭素可溶成分）の IR スペクトル (空気なし)	23
図 2-2 純アスファルト（四塩化炭素可溶成分）の IR スペクトル (空気雰囲気)	24
図 2-3 模擬固化体（四塩化炭素可溶成分）の IR スペクトル (空気なし)	25
図 2-4 模擬固化体（四塩化炭素可溶成分）の IR スペクトル (空気雰囲気)	26
図 2-5 純アスファルトの熱走査 IR スペクトル (空気なし)	27
図 2-6 純アスファルトの熱走査 IR スペクトル (空気雰囲気)	30
図 2-7 模擬固化体の熱走査 IR スペクトル (空気なし)	33
図 2-8 模擬固化体の熱走査 IR スペクトル (空気雰囲気)	36
図 2-9 各官能基に帰属されるピークの強度変化	39
図 2-10 模擬固化体（塩粒径 53μm）の熱走査 IR スペクトル (空気雰囲気)	40
図 2-11 模擬固化体（塩粒径 90μm）の熱走査 IR スペクトル (空気雰囲気)	43
図 2-12 塩粒径が異なるサンプルの 1600 及び 1700cm ⁻¹ 付近 におけるピーク強度の変化	46
図 2-13 0.1%沈殿物入り模擬固化体の熱走査 IR スペクトル (空気なし)	47
図 2-14 0.1%沈殿物入り模擬固化体の熱走査 IR スペクトル (空気雰囲気)	50
図 2-15 2.0%沈殿物入り模擬固化体の熱走査 IR スペクトル (空気なし)	53
図 2-16 2.0%沈殿物入り模擬固化体の熱走査 IR スペクトル (空気雰囲気)	56
図 2-17 各官能基に帰属されるピークの強度変化 (1/2) (0.1w%沈殿物入り模擬固化体)	59
各官能基に帰属されるピークの強度変化 (2/2) (2.0w%沈殿物入り模擬固化体)	60

図 2-18 小型エクストルーダにより製造された模擬固化体の IR スペクトル	61
図 2-19 各試料より得られた吸収ピークの強度比	62
図 3-1 実固化体の四塩化炭素可溶成分より得られた IR スペクトル	63
図 3-2 実固化体の IR スペクトル（直接測定）	82
図 3-3 2200～2000cm ⁻¹ 付近の塩成分に帰属される吸収ピーク	87
別図 1-1 塩成分廃液調製法	91
別図 1-2 模擬廃液調製法（不溶化処理）	91
別図 2-1 模擬廃液の調製法	94

1.はじめに

アスファルト固化処理施設の考えられる火災要因の一つとして、エクストラーダ中での空気の巻き込みによるアスファルトの酸化反応が挙げられた。

アスファルトの酸化反応の反応熱は、アスファルトの種類や反応温度に依存し、-61～-72 kcal/g-mol-O₂（発熱反応）であることが報告されている^{1), 2)}。

アスファルト中に含まれる各種有機成分と空気（酸素）との反応は次式に示すような過酸化物を経由した自動酸化反応により進行するものと考えられる³⁾。



以上の反応により生成した過酸化物は不安定であり、熱、光等により分解され、図 1-1 に示すように最終的にはケトン、アルデヒド等の含酸素官能基をもつ化合物が生成する。アスファルトの酸化反応における触媒としては、Pb、Mn、Co 等の金属の酸化物／水酸化物、Ni, Fe 等VII族金属及びその塩（塩化物等）、P₂O₅、P₂S₅等のリン化合物等が知られており^{4), 5), 6)}、これらの触媒により反応温度の低下、反応速度の上昇等がもたらされる。

アスファルト中に酸化剤となりうる硝酸塩及び亜硝酸塩が存在する場合、過去の試験⁷⁾より、反応系の温度がこれらの塩の分解温度（硝酸塩及び亜硝酸塩によるアスファルトの酸化反応開始温度）以下であり、かんアスファルトのみでは酸化反応による物性変化（硬膜生成、流動性低下、及びコーラス化）が生じ得ない温度領域（230℃程度）である場合においても、アスファルトの物性変化が確認されていることから、アスファルトに何らかの反応が生じていることが予想される。しかしながら、その反応の詳細については明らかとなっていない。

本検討では、このようなアスファルトの酸化反応機構に関する基礎データを収集するために、模擬アスファルト固化体（以下、模擬固化体）の酸化反応を種々の測定条件下において赤外吸収（以下、IR）測定法を用いて検討した。さらに、これより得られた情報を踏まえて、実アスファルト固化体（以下、実固化体）の IR 測定結果を解析し、実固化体において空気による酸化反応が進行した可能性について評価を行った。

した可能性について評価を行った。

また、同じく火災要因として考えられたアスファルトの酸化反応に及ぼす塩粒径の効果及び沈殿物質の触媒効果に関しても、模擬固化体を用いた IR 測定により検討を行った。

さらに、小型エクストルーダにより製造された模擬固化体について、エクストルーダの運転条件が模擬固化体の酸化反応に及ぼす影響についても考察を行った。

本報告書の 2 章では、模擬固化体を対象にして実施した 5 種類の測定（酸化反応に伴うアスファルトの構造変化評価、酸化反応過程におけるアスファルト及び塩の構造変化評価、模擬固化体の酸化反応に及ぼす塩粒径の影響評価、模擬固化体の酸化反応に及ぼす沈殿物の影響評価、及び製造条件（小型エクストルーダ使用）の違いによる模擬固化体中のアスファルト及び塩成分の構造変化評価）についてその結果をまとめている。

3 章では、実固化体を対象に実施した IR 測定について検討を進めるとともに、2 章の結果を踏まえて実固化体の空気による酸化反応の可能性について評価を行っている。

2. 模擬固化体の酸化反応評価試験

以下に模擬固化体を用いて行った試験の詳細を記す。なお、本試験で用いた模擬固化体は、別添 1、2 及び参考文献^{8), 9)}に示す方法により作成されたものである。

2.1 試験

2.1.1 酸化反応に伴うアスファルトの構造変化評価 (IR 測定)

高温状態に保持されることにより酸化が進んだ模擬固化体について、IR 測定を用いてその構造の変化を評価した。以下に IR 測定の条件を記す。

<分析装置>

分光器 FTS-60A/896 (Bio Rad Digilab 社製)

アタッチメント 溶液用固定セル

<測定試料>

・純アスファルト

・塩粒径 (ふるいの目開き) 90μm、塩含有率 45wt% の模擬固化体

<試料前処理条件>

加熱温度 150, 200, 220, 240, 270°C

昇温速度 10°C/min (室温～100°C)、0.5°C/min (100°C～該当温度)

反応系雰囲気 空気及び空気なし

空気雰囲気では CaF₂板に模擬アスファルト固化体を塗布したものを、また空気なしの条件では CaF₂板 2 枚に模擬アスファルト固化体をはさみ空気との接触を断ったものを指定温度まで加熱処理した後、四塩化炭素に溶解したものを測定サンプルとした。

2.1.2 酸化反応過程におけるアスファルト及び塩の構造変化評価

(熱走査 IR 測定)

酸化反応過程における固化体中の各種官能基の変化について評価を行うため、酸化反応中の模擬固化体を試料とした IR スペクトルを熱走査 IR 測定により取得した。以下に熱走査 IR 測定の条件を記す。

<分析装置>

分光器 FTS-55A (Bio Rad Digilab 社製)

アタッチメント 温度可変ヒーティングステージ (メトラー社製)

<測定条件>

測定温度範囲 100~270°C 昇温速度 0.5°C/min.

反応系雰囲気 空気及び空気なし

<測定試料>

・純アスファルト

・塩粒径 (ふるいの見開き) 90μm、塩含有率 45wt%の模擬固化体

空気雰囲気では CaF_2 板に試料を塗布したものを、また空気なしの条件では CaF_2 板 2 枚に試料をはさみ空気との接触を断ったものをそれぞれ測定サンプルとした。

2.1.3 模擬固化体の酸化反応に及ぼす塩粒径の影響評価

模擬固化体中に含まれる塩粒径の違いが酸化反応に及ぼす影響を評価するために、塩粒径の異なる 2 種類の模擬固化体 (塩粒径 (ふるいの目開き) 53μm 及び 90μm) を試料として熱走査 IR 測定を実施した。以下に測定条件を記す。

<分析装置>

分光器 FTS-55A (Bio Rad Digilab 社製)

アタッチメント 温度可変ヒーティングステージ (メトラー社製)

<測定条件>

測定温度範囲 100~270°C 昇温速度 5°C/min.

反応系雰囲気 空気

<測定試料>

・塩粒径 (ふるいの目開き) 53μm、塩含有率 45wt%の模擬固化体

・塩粒径 (ふるいの目開き) 90μm、塩含有率 45wt%の模擬固化体

各試料を CaF_2 板に塗布したものを測定サンプルとした。

2.1.4 模擬固化体の酸化反応に及ぼす沈殿物の影響評価

固化体中への沈殿物の混入が酸化反応に及ぼす影響を評価するために、沈殿物含有率の異なる 2 種類の模擬固化体 (模擬固化体に対する含有率 0.1wt% 及び 2.0wt%) を試料として熱走査 IR 測定を実施した。以下に測定条件を記す。

<分析装置>

分光器 FTS-55A (Bio Rad Digilab 社製)

アタッチメント 温度可変ヒーティングステージ (メトラー社製)

<測定条件>

測定温度範囲 100～270°C 昇温速度 0.5°C/min.

反応系雰囲気 空気及び空気なし

<測定試料>

- ・模擬沈殿物を 2.0wt%（模擬固化体に対する割合）含む塩粒径（ふるいの目開き）90μm、塩含有率 45wt%の模擬固化体
- ・模擬沈殿物を 0.1wt%（模擬固化体に対する割合）含む塩粒径（ふるいの目開き）90μm、塩含有率 45wt%の模擬固化体

空気雰囲気では CaF_2 板に試料を塗布したものを、また空気なしの条件では CaF_2 板 2 枚に試料をはさみ空気との接触を断ったものをそれぞれ測定サンプルとした。

2.1.5 製造条件(小型エクストルーダ使用)の違いによる模擬固化体中のアスファルト及び塩成分の構造変化評価

製造条件（エクストルーダ運転条件）の違いによる模擬固化体中のアスファルト及び塩成分の構造変化を評価するため、小型エクストルーダを用いて製造した 6 種類の模擬固化体を試料として透過 IR 測定（固体測定）を実施した。以下に測定条件を記す。

<分析装置>

分光器 FTS-55A (Bio Rad Digilab 社製)

<測定試料>

- ・ RUN3-OUT

廃液条件（リン酸濃度）は標準（リン酸濃度 1.4g/L）であるが、小型エクストルーダへのアスファルト及び廃液の供給速度が小さい条件下において作成したアスファルト-塩混合物（アスファルト供給速度 1.96kg/h、廃液供給速度 6.2kg/h）。サンプリング位置は小型エクストルーダ出口。

- ・ RUN9-KD

リン酸濃度が上記試料 (RUN3) と比較して大きい廃液（リン酸濃度 2.1g/L）を標準的なエクストルーダ運転条件下（アスファルト供給速度 2.47kg/h、廃液供給速度 7.61kg/h）において処理することにより作成したアスファルト-塩混合物。サンプリング位置は、小型エクストルーダのスクリューシャフト部。

• RUN9-OUT

上記試料 (RUN9-KD) と同条件下で作成されたアスファルト-塩混合物を小型エクストルーダ出口で採取したもの。

• RUN10-HOP

上記試料 (RUN9) と比較して、小型エクストルーダへのアスファルト及び廃液供給速度が小さい条件下（アスファルト供給速度 1.96kg/h、廃液供給速度 6.2kg/h）において、作成されたアスファルト-塩混合物。廃液組成は RUN9 と同じ。サンプリング位置は、脱気前のスクリューシャフト部。

• RUN10-KD2

上記試料 (RUN10-HOP) と同条件下で作成されたアスファルト-塩混合物を、脱気後のスクリューシャフト部からサンプリングしたもの。

• RUN10-OUT

上記試料 (RUN10-HOP, RUN10-KD2) と同条件下で作成されたアスファルト-塩混合物を小型エクストルーダ出口で採取したもの。

各試料の詳細については別添 2 及び参考文献⁹⁾を参照。

各試料を CaF_2 板に塗布したものを測定サンプルとした。

2.2 結果

2.2.1 酸化反応に伴うアスファルトの構造変化評価 (IR 測定)

図 2-1 及び図 2-2 に空気なし及び空気雰囲気における熱処理後の純アスファルトより得られた IR スペクトルを示す。また、図 2-3 及び図 2-4 に空気なし及び空気雰囲気における熱処理後の模擬固化体より得られた IR スペクトルを示す。なお、空気雰囲気における 270°C 加熱処理の純アスファルトは四塩化炭素に溶解しなかったため、IR スペクトルは得られていない。

表 2-1 に示すように各試料間には溶解性に差があり得られたスペクトルの絶対値から試料間の構造の違いを評価することができないため、各試料毎に 1460cm^{-1} 付近の C-H 変角振動に帰属されるピークで他のピーク (1700cm^{-1} 付近の C=O 伸縮振動に帰属されるピーク、 1030cm^{-1} 付近の C-O 伸縮振動に帰属されるピーク) を規格化し検討を行った。表 2-2 は各ピークについて規格化した値を各測定毎にまとめたものである。

空気を断った系で加熱した純アスファルトについては、アスファルトの酸化剤となる空気中の酸素や硝酸塩との反応がないため、IR スペクトル (各ピーク

の強度比) に大きな変化が見られずアスファルトの構造(成分)変化が生じていないことを確認できる。一方、空気中で加熱した純アスファルトについては各ピークの強度比が加熱処理温度の上昇とともに増加している。これは空気中の酸素との反応によるアスファルトの酸化に伴い、含酸素官能基が増加し、C-H結合が減少する(脱水素反応)ことによるものと考えられる。

模擬固化体を試料とした測定については、空気を断った系及び空気雰囲気において加熱処理した試料ともに、加熱処理温度の上昇に伴う各ピークの強度比の増加が認められるが、空気を断った系で加熱した試料については、亜硝酸塩、硝酸塩による酸化反応のみが進行すると考えられるため、その変化が小さくなっている(1700cm^{-1} 付近のピークに対する強度比が加熱処理温度の増加とともに若干増加しているものの、 1030cm^{-1} 付近のピークに対する強度比にはほとんど変化が見られない)。

また、空気雰囲気における純アスファルトと模擬固化体の測定結果を比較した場合、模擬固化体を試料とした測定のほうが各ピークの強度比の変化が大きくなってしまっており、より酸化(含酸素官能基の生成あるいは脱水素反応)が進行していることが確認できる。

2.2.2 酸化反応過程におけるアスファルト及び塩の構造変化評価

(熱走査IR測定)

図2-5及び図2-6に空気なし及び空気雰囲気における純アスファルトの熱走査IR測定より得られたIRスペクトルの変化をそれぞれ示す。

空気を断った系においてはアスファルトの酸化剤となる酸素が存在しないため、IRスペクトルにほとんど変化が見られず、アスファルトの構造が変化していないことが確認できる。一方、空気雰囲気では温度上昇とともに、 2900cm^{-1} 付近のC-H伸縮振動に帰属されるピークの強度減少、及び $1700\sim1900\text{cm}^{-1}$ 付近のC=O伸縮振動に帰属されるピークの強度増加が観測されており、温度上昇に伴い空気中の酸素によるアスファルトの酸化反応が進み、脱水素反応及びカルボン酸、アルデヒド、ケトン、脂肪族エステル、芳香族エステル、酸無水物等、カルボニル基を有する種々の化合物の生成が進行することが確認できる。さらに、 3400 , 1240cm^{-1} 付近のO-H伸縮、O-H変角振動に帰属されるピークの強度増加から、アルコールの生成も認められる。

図2-7及び図2-8に空気なし及び空気雰囲気における模擬固化体の熱走査IR

測定より得られた IR スペクトルの変化をそれぞれ示す。また、図 2-9 に 2900cm^{-1} 付近 (C-H 伸縮振動)、 1700cm^{-1} 付近 (C=O 伸縮振動)、 1600cm^{-1} 付近 (C=O 及び C=C 伸縮振動) 及び 1380cm^{-1} 付近 (N-O 伸縮振動：塩成分) に観測される各ピークの強度変化 (100°C のピーク強度を 1 として規格化している) を示す。

温度の上昇に伴い、空気を断った系においては、 1380cm^{-1} 付近の硝酸塩中の N-O 伸縮振動に帰属されるピークの強度減少とともに、 1700cm^{-1} 付近の C=O 伸縮振動、及び 1600cm^{-1} 付近の C=O 伸縮振動、C=C 伸縮振動に帰属されるピークの強度増加が認められる。このことから、系の温度上昇に伴い、硝酸塩の分解が進み、同時にアスファルト中の各種成分の酸化 (含酸素官能基の生成) が進行していることが示唆される。

一方、空気雰囲気では硝酸塩に帰属されるピークの強度減少とともに含酸素官能基の増加に伴う 1700cm^{-1} 付近及び 1600cm^{-1} 付近の各ピーク強度の増加がより低温領域から見られる。さらに、C-H 基に由来する吸収 (2900cm^{-1} 付近の C-H 伸縮振動に帰属されるピーク及び 1450cm^{-1} 付近の C-H 変角振動に帰属されるピーク) のピーク強度が大きく減少している。

これらのことから、模擬固化体中のアスファルトの酸化反応として、空気を断った系においては主に硝酸塩の分解により引き起こされる含酸素官能基の生成反応が進行するのに対し、空気雰囲気においては空気中の酸素との反応による含酸素官能基の生成とともに脱水素反応がかなりの割合で進行することが確認できる。

また、塩中に含まれるシアン化物の C≡N 伸縮振動に帰属される 2090cm^{-1} 付近のピークは、空気雰囲気ではピーク強度の低下以外、あまり大きな変化を生じていないのに対し、空気を断った系においては模擬固化体の酸化反応の進行とともに同波数領域に新たな吸収ピークが出現している。このことから、両雰囲気中における酸化反応に伴う生成物の構造に違いがあることが確認されるが、その詳細は現在のところ不明である。

2.2.3 模擬固化体の酸化反応に及ぼす塩粒径の影響評価

図 2-10 及び図 2-11 に塩粒径が異なる (塩粒径 $53\mu\text{m}$ 及び $90\mu\text{m}$) 2 種類の模擬アスファルト固化体を試料とした空気雰囲気における熱走査 IR 測定より得られた IR スペクトルの変化をそれぞれ示す。また、図 2-12 に 1700cm^{-1} 付近の C=O 伸縮振動、及び 1600cm^{-1} 付近の C=O 伸縮振動、C=C 伸縮振動に帰属され

るピークの強度変化をまとめたものを示す。光路長が異なる試料間での比較を行うため、試料ごとに各ピークの反応初期（100°C）の強度を 1 として、それぞれ規格化している。

この図から、塩粒径の小さい塩を含む模擬固化体において、各ピークの強度変化がより大きくなることがわかる。すなわち、固化体中に含まれる塩粒子がより細かいほど模擬固化体中のアスファルトの酸化反応が進行しやすいものと考えられる。

2.2.4 模擬固化体の酸化反応に及ぼす沈殿物の影響評価

図 2-13 及び 2-14 に 0.1w% 模擬沈殿物入りの模擬固化体の空気のない系及び空気雰囲気における熱走査 IR 測定より得られた IR スペクトルの変化をそれぞれ示す。また、図 2-15 及び図 2-16 に 2.0w% 模擬沈殿物入りの模擬固化体の空気のない系及び空気雰囲気における熱走査 IR 測定より得られた IR スペクトルの変化をそれぞれ示す。さらに図 2-17 にこれらの測定において、 2900cm^{-1} 付近（C-H 伸縮振動）、 1700cm^{-1} 付近（C=O 伸縮振動）、 1600cm^{-1} 付近（C=O 及び C=C 伸縮振動）及び 1380cm^{-1} 付近（N-O 伸縮振動：塩成分）に観測される各ピークの強度変化（100°C のピーク強度を 1 として規格化している）を示す。

沈殿物量に依らず、両雰囲気ともに、図 2-9 に示した沈殿物の添加がない模擬固化体の熱走査 IR 測定結果と比べて大きな違いが認められず、沈殿物の添加が模擬固化体中のアスファルトの空気及び塩による酸化反応に対してあまり影響を及ぼさないことが示唆される。

2.2.5 製造条件（小型エクストルーダ使用）の違いによる模擬固化体中のアスファルト及び塩成分の構造変化評価

図 2-18 に各試料より得られた IR スペクトルを示す。また、図 2-19 に各試料の 2900cm^{-1} 付近における吸収強度（C-H 伸縮振動に帰属されるピーク）に対する 1700cm^{-1} 付近（C=O 伸縮振動）及び 1600cm^{-1} 付近（C=O 伸縮振動、C=C 伸縮振動）における吸収強度の比をまとめたものを記す。上述のように、アスファルトの酸化反応の進行に伴ってこの比が大きくなることが予想される。

標準的な廃液組成である RUN3 より得られた測定結果と比較して、廃液中のリン酸濃度が高い RUN9 及び RUN10 では、 2900cm^{-1} に対する 1700cm^{-1} 及び 1600cm^{-1} の強度比が多少大きくなる傾向があるものの明確な変化は見られない。

また、小型エクストルーダへの廃液供給流量の違いによる影響についても、RUN9 及び RUN10 より得られた結果から見る限り明らかではない。さらに、小型エクストルーダの各部位における酸化反応の進行度の違いについても、本測定からは系統的な変化は見られない。

3. 実固化体の IR 測定

実固化体は、四塩化炭素可溶成分を対象とした IR 測定及び実固化体をそのまま（溶媒に溶解せずに）測定対象とした IR 測定により分析を行った。

3.1 測定

3.1.1 四塩化炭素可溶成分

実固化体中に含まれる成分のうち四塩化炭素に溶出したものを対象に IR 測定を実施した。測定条件を以下に記す。

<分析装置>

分光器 FT-IR300（日本分光（株）製）

<測定試料>

表 3-1 に示すとおり。なお、各試料の詳細（サンプリング位置等）については参考文献¹⁰⁾を参照。

3.1.2 直接測定

実固化体中に含まれる四塩化炭素に不溶な有機成分及び塩成分に関する情報を得るために、実固化体をそのまま（溶媒に溶解せずに）測定対象とした IR 測定を実施した。測定条件を以下に記す。

<分析装置>

分光器 FT-IR300（日本分光（株）製）

<測定試料>

表 3-2 に示すとおり。なお、各試料の詳細（サンプリング位置等）については参考文献¹⁰⁾を参照。

ドラムより採取した実固化体の一部を CaF₂ 板に直接塗布したものを測定サンプルとした。

3.2 結果

3.2.1 四塩化炭素可溶成分の IR 測定

各試料より得られた IR スペクトルの一部を図 3-1 に示す。また、含酸素官能基による吸収が現れる 1700cm⁻¹ 付近（C=O 伸縮振動）及び 1030cm⁻¹（C-O 伸縮振動）付近のピーク強度に注目し、各試料毎に整理を行ったものを表 3-3 に示す。表では、各試料間で試料濃度が一定ではなく、そのままでこれらの吸収

強度の相互比較ができないため、各試料毎に 1460cm^{-1} 付近に観測されるピーク (C-H 変角振動) の強度でそれぞれのピークを規格化した値を求めている。アスファルトの酸化に伴い、含酸素官能基は増加し、また C-H 結合は減少する (脱水素反応) ものと考えられるため、酸化反応の進行によりこの値は増加することが予想される。表 3-3 では、 1700cm^{-1} 付近の吸収に対して求められた値について、この値が小さい試料から順番に整列させた。

表より、 1700cm^{-1} 付近の吸収に対して求められた値の増加とともにサンプル形状も変化していく傾向が確認でき、この値により各試料の酸化反応の進行度合いをある程度評価できるものと考えられる。同じような傾向は 1030cm^{-1} 付近の吸収についても認められる。これらの吸収波長において、測定を行ったほとんどの試料について、通常バッチと考えられる 97-M45 キャンペーン 9B の試料から得られた値との間に正の差が見られていることから、通常時に比べ、これらの試料を採取した固化体中ではアスファルトの酸化反応がより進行したものと考えられる。

また、各ピークの強度比の値が、2.2.1 「酸化反応に伴うアスファルト及び塩の構造変化評価 (IR 測定)」で述べた空気を断った系において加熱処理を行った模擬固化体の四塩化炭素可溶成分より得られる IR 測定の結果に近いことから、これら試料の酸化が空気のない系において進んだ可能性がある。

3.2.2 実固化体の直接 IR 測定

各試料より得られた IR スペクトルを図 3-2 に示す。なお、得られたスペクトルはすべて試料厚みの不均一によるものと考えられるベースラインのうねり及び水蒸気によるものと考えられるノイズについて補正を行っている。これらの試料において、2.2.2 「酸化反応過程におけるアスファルト及び塩の構造変化評価 (熱走査 IR 測定)」で述べたような空気雰囲気での酸化反応において観測される C-H 結合に由来する吸収 (2900cm^{-1} 付近の C-H 伸縮振動及び 1440cm^{-1} 付近の C-H 変角振動) の急激な低下が見られず、空気との反応による脱水素反応がほとんど進行していないことが示唆される。

一方、塩成分中に含まれるシアン化物に帰属される $2000\sim2200\text{cm}^{-1}$ 付近のピークは、その形及び吸収位置が大きく変化している様子が認められる。図 3-3 は各試料より得られたスペクトルについて、 $2000\sim2200\text{cm}^{-1}$ 付近の塩成分に帰属される吸収を拡大したものである。いずれの試料についても吸収ピークの形

あるいはピーク位置が変化していることが確認できる。このような変化は 2.2.2 「酸化反応過程におけるアスファルト及び塩の構造変化評価（熱走査 IR 測定）」で述べた空気を断った系における模擬固化体の酸化反応評価試験の際に観測されたスペクトルの変化と類似のものであり、これら実固化体中におけるアスファルトの酸化が空気のない系において進行した可能性が大きい。

4.まとめ

本報告書では、アスファルト固化処理施設の考えられる火災要因の一つとして挙げられたエクストルーダ中での空気の巻き込みによるアスファルトの酸化反応が進行した可能性について評価を行うことを目的として、模擬固化体の酸化反応を種々の IR 測定法を用いて検討し、この結果を踏まえて、実固化体より得られた IR 測定結果の解析を行った。

また、同じく火災要因として挙げられた塩粒径の効果及び沈殿物質の触媒効果について、固化体中における酸化反応に塩粒径及び沈殿物が及ぼす影響について検討を行った。

さらに、エクストルーダにより製造された模擬固化体について、廃液条件及びエクストルーダの運転条件が固化体の酸化反応に及ぼす影響について評価を行った。

得られた主な結果を以下にまとめる。

- ①空気なし及び空気雰囲気において加熱処理された模擬固化体の IR 測定結果から、加熱処理後の模擬固化体の四塩化炭素可溶成分中に含まれる官能基の割合が、系の雰囲気の違いにより異なる（空気を断った系に比べ、空気雰囲気では含酸素官能基の生成あるいは脱水素反応がより進行している）ことを確認した。また、空気雰囲気において加熱処理された純アスファルト及び模擬固化体の IR 測定結果から、模擬固化体は純アスファルトに比べ、より酸化反応（含酸素官能基の生成あるいは脱水素反応）が進行していることを確認した。
- ②空気なし及び空気雰囲気における模擬固化体の熱走査 IR 測定の結果から、空気を断った系においては主に硝酸塩の分解により引き起こされる含酸素官能基の生成反応が進行するのに対し、空気雰囲気においては空気中の酸素との反応による含酸素官能基の生成とともに脱水素反応が進行することを明らかにした。また系の雰囲気により模擬固化体中の塩成分（シアン化物）の変化の様子が異なる（空気を断った系では新たな反応生成物が生ずるのに対し、空気雰囲気では大きな変化が生じない）ことを確認した。
- ③塩粒径の異なる 2 種類の模擬固化体（塩粒径 53μm 及び 90 μm）の熱走査 IR 測定の結果から、本試験条件下において固化体中に含まれる塩粒子がより細かいほどアスファルトの酸化反応が進行しやすいことを確認した。
- ④沈殿物含有量の異なる 2 種類の模擬固化体（0.1w% 及び 2.0w% 模擬沈殿物）

の熱走査 IR 測定の結果から、本試験条件下において沈殿物の添加が模擬固化体中のアスファルトの酸化反応に対してあまり影響を及ぼさないことを確認した。

- ⑤小型エクストルーダにより製造された模擬固化体の IR 測定の結果より、本測定条件下では、廃液中のリン酸濃度及び小型エクストルーダへの廃液供給流量の変化がアスファルトの酸化反応にあまり大きな影響を及ぼさないことを確認した。また、小型エクストルーダの各部位における酸化反応の進行度の違いについても、系統的な変化は見られなかった。
- ⑥実固化体の IR 測定結果から、火災を発生した 29 バッチ前後に作られた固化体中では通常バッチに比べアスファルトの酸化反応がより進行していることを確認した。さらに、脱水素反応がほとんど進行していないこと及び塩成分中に含まれるシアン化物の構造に変化が見られることから、この酸化反応が空気のない系において塩との反応により生じた可能性が大きいと判断できる。

参考文献

- 1) D. B. Smith & H. E. Schweyer, Hydrocarbone Processing, January 1967, vol.46, No.1
- 2) Wallance. W. S., *et al.*, "SCIENCE and TECHNOLOGY of TRIBUTYL PHOSPHATE", vol.1, CRC Press (1984)
- 3) 大勝靖一、“自動酸化の理論と実際”、化学工業社、1986年
- 4) 金崎健児、岡田富男、アスファルト、日刊工業新聞社、1963
- 5) A. Q. Muhammed, K. Fasihullah, Chem.-Ing.-Tech., Vol. 63 , No. 2 , p170-171 (1991)
- 6) U.S. Pat. 2,450,756、A. J. Hoiberg、1948
- 7) 放射性廃棄物のアスファルト固化処理 アスファルト固化体の安全性評価試験、PNC N841-73-17、1973年7月
- 8) 米谷雅之他、アスファルト固化処理施設火災爆発事故の中長期的課題の対応～模擬アスファルト固化体の調整～、JNC TN8410 99-031
- 9) 米谷雅之他、アスファルト固化処理施設火災爆発事故の中長期的課題の対応～炭酸水素ナトリウムの検討～、JNC TN8410 99-037
- 10) 柴田淳広他、アスファルト固化処理施設火災爆発事故の中长期的課題の対応～アスファルト充てん室内ドラム等調査結果～、JNC TN8410 99-029

表 2-1 各サンプルの溶解性及び色

サンプル	雰囲気	温度 (°C)	溶解性	色
純アスファルト	空気	150	良溶	濃茶
		200	良溶	濃茶
		220	溶	黄
		240	やや難溶	薄黄
		270	不溶	×
同	空気無	150	良溶	濃茶
		200	良溶	濃茶
		220	溶	濃茶
		240	溶	濃茶
		270	溶	濃茶
模擬アスファルト	空気	150	良溶	薄茶
		200	良溶	薄茶
		220	溶	薄茶
		240	溶	黄
		270	難溶	薄黄
同	空気無	150	良溶	濃茶
		200	良溶	濃茶
		220	溶	濃茶
		240	溶	濃茶
		270	溶	濃茶

表2-2 热処理後の各試料（四塩化炭素可溶成分）より得られたIR吸収強度及び強度比

サンプル	雰囲気	温度 (°C)	1700cm ⁻¹	1460cm ⁻¹	1030cm ⁻¹	1700/1460	1030/1460
純アスファルト	空気	150	0.0019	0.0116	0.0013	0.164	0.112
		200	0.0013	0.0044	0.0003	0.295	0.068
		220	0.0003	0.0008	0.0003	0.375	0.375
		240	0.0004	0.0012	0.0003	0.333	0.250
純アスファルト	空気なし	150	0.0014	0.0128	0.0011	0.109	0.086
		200	0.0012	0.0078	0.0007	0.154	0.090
		220	0.0024	0.0142	0.0009	0.169	0.063
		240	0.0018	0.0099	0.0006	0.182	0.061
		270	0.0014	0.009	0.0007	0.156	0.078
模擬アスファルト	空気	150	0.0007	0.0034	0.0005	0.206	0.147
		200	0.001	0.0042	0.0007	0.238	0.167
		220	0.0007	0.0026	0.0003	0.269	0.115
		240	0.0009	0.0032	0.0005	0.281	0.156
		270	0.0006	0.0012	0.0008	0.500	0.667
模擬アスファルト	空気なし	150	0.0012	0.008	0.0006	0.150	0.075
		200	0.0016	0.0118	0.0008	0.136	0.068
		220	0.002	0.011	0.0009	0.182	0.082
		240	0.0014	0.0076	0.0005	0.184	0.066
		270	0.0015	0.007	0.0004	0.214	0.057

表3-1 IR測定を実施した実固化体試料（四塩化炭素可溶分）

試料名	ドラムNo.	バッチNo.
9B		97-M45-9B
10B		10B
27B		27B
B3-A4	30076	27B
B2-BPure	30077	28B(27+28)
B2-B2	30077	28B(27+28)
B2-B4	30077	28B(27+28)
A1-C1	30079	28B(27, 28+28)
A1-C2	30079	28B(27, 28+28)
B4-B1	30081	28B
B4-B2	30081	28B
B5-B1	30083	28B
B5-B2	30083	28B
B5-B3	30083	28B
B6-B1	30085	28B
B6-B1 (再)	30085	28B
B6-B3	30085	28B
B6-B3 (再)	30085	28B
B6硬質部	30085	28B
P6硬質部 (再)	30085	28B
B7-B1	30087	28B
B7-B2	30087	28B
B7-B3	30087	28B
A6-B1	30088	29B(28+29)
A6-B4	30088	29B(28+29)
B8-B1	30089	29B(28+29)
B8-B4	30089	29B(28+29)
B8-B4 (再)	30089	29B(28+29)
B8硬質部	30089	29B(28+29)
B8硬質部 (再)	30089	29B(28+29)

試料名	ドラムNo.	バッチNo.
A7-A1	30090	29B (28, 29+29)
A7-A2①	30090	29B (28, 29+29)
A7-A2②	30090	29B (28, 29+29)
A7-A3	30090	29B (28, 29+29)
A7-A4	30090	29B (28, 29+29)
A7-B1	30090	29B (28, 29+29)
A7-C1	30090	29B (28, 29+29)
A7-C2	30090	29B (28, 29+29)
A7-C3	30090	29B (28, 29+29)
A7-C4①	30090	29B (28, 29+29)
A7-C4②	30090	29B (28, 29+29)
B9-A1	30091	29B
B9-A2	30091	29B
B9-A3	30091	29B
B9-A4	30091	29B
B9-B1	30091	29B
B9-B2	30091	29B
B9-B3	30091	29B
B9-C1	30091	29B
B9-C2	30091	29B
B9-C3	30091	29B
B9-C4	30091	29B
B9-C4①②	30091	29B
A8-A1	30092	29B
A8-A2	30092	29B
A8-A3	30092	29B
A8-B1	30092	29B
A8-C1	30092	29B
A8-C2	30092	29B
A8-C3	30092	29B
F1-上		エクストルーダからの抜き出し 30B
F1-下		エクストルーダからの抜き出し 30B

表 3-2 IR 測定を実施した実固化体試料（直接測定）

サンプル名	ドラム No.	製造バッチ
9B		97-M45-9B
10B		10B
B3-A4	30076	27B
B4-B2	30081	28B
A7-A1	30090	29B (28, 29+29B)
A7-A3	30090	29B (28, 29+29B)
B9-B1	30091	29B
B9-B3	30091	29B
B9-C1	30091	29B
B9-C2	30091	29B
B9-C3	30091	29B
B9-C4	30091	29B
A8-A3	30092	29B
A8-C1	30092	29B

表3-3 実固化体のIR測定結果（四塩化炭素可溶成分）

試料名	ドラムNo.	バッチNo.	1			2			3			5			サンプル 形状
			1460cm ⁻¹ (abs.)	1700cm ⁻¹ (abs.)	1700cm ⁻¹ (2/1)	9Bとの差	(abs.)	1600cm ⁻¹ (3/1)	9Bとの差	(abs.)	1030cm ⁻¹ (5/1)	9Bとの差	(abs.)	9Bとの差	
9B		9B	2.74650	0.08516	0.031		0.15181	0.055		0.12649	0.046				
10B		10B	0.96720	0.02184	0.023		0.05148	0.053		0.03954	0.041				
27B		27B	1.14943	0.03618	0.031		0.05470	0.048		0.05074	0.044				
B2-B2	30077	28B(27+28)	0.65495	0.02419	0.036	0.021	0.04617	0.069	0.042	0.03608	0.054	0.031	○		
B2-B2pure	30077	28B(27+28)	0.54891	0.02049	0.037	0.022	0.03658	0.067	0.039	0.03496	0.064	0.041	○		
B8-B4(再)	30089	29B(28+29)	0.64620	0.02418	0.037	0.022	0.04226	0.065	0.038	0.03759	0.058	0.035	○		
B6-B3(再)	30085	28B	0.57166	0.02161	0.038	0.022	0.02975	0.052	0.024	0.02422	0.042	0.019	×		
A7-C4①	30090	29B(28, 29+29)	0.48596	0.01866	0.038	0.023	0.03176	0.065	0.038	0.02396	0.049	0.026	○		
B2-B4	30077	28B(27+28)	0.70569	0.02734	0.039	0.023	0.03944	0.056	0.028	0.02528	0.046	0.023	?		
B9-C4②	30091	29B	0.48891	0.01926	0.039	0.024	0.03561	0.073	0.045	0.03437	0.070	0.047	○		
B9-C4	30091	29B	0.50252	0.01994	0.040	0.024	0.03368	0.067	0.039	0.03406	0.068	0.045	○		
B3-A4	30076	27B	0.67948	0.02704	0.040	0.024	0.03357	0.049	0.022	0.02533	0.037	0.014	△		
A7-C4②	30090	29B(28, 29+29)	0.50832	0.02028	0.040	0.024	0.03500	0.069	0.041	0.02872	0.056	0.033	○		
B6-B3	30085	28B	0.63908	0.02557	0.040	0.025	0.04229	0.066	0.039	0.03264	0.051	0.028	×		
A7-A1	30090	29B(28, 29+29)	0.61968	0.02495	0.040	0.025	0.03774	0.061	0.033	0.03863	0.062	0.039	○		
B7-B3	30087	28B	0.54027	0.02198	0.040	0.025	0.03528	0.065	0.038	0.02640	0.049	0.026	△		
A7-A2①	30090	29B(28, 29+29)	0.79678	0.03257	0.041	0.025	0.04849	0.061	0.033	0.04855	0.061	0.038	○		
A7-C3	30090	29B(28, 29+29)	0.61266	0.02520	0.041	0.026	0.04028	0.066	0.038	0.03354	0.055	0.032	○		
A7-C2	30090	29B(28, 29+29)	0.55302	0.02275	0.041	0.026	0.03482	0.063	0.035	0.02832	0.051	0.028	○		
F1-上		30B	0.74382	0.03158	0.042	0.027	0.05087	0.068	0.041	0.04647	0.062	0.039			
B7-B1	30087	28B	0.56706	0.02421	0.043	0.027	0.03697	0.065	0.038	0.03244	0.057	0.034	△		
B8-B4	30089	29B(28+29)	0.68013	0.02908	0.043	0.027	0.04269	0.063	0.035	0.03649	0.054	0.031	×		
A7-C1	30090	29B(28, 29+29)	0.55936	0.02411	0.043	0.028	0.04166	0.074	0.047	0.03359	0.060	0.037	○		
A7-A4	30090	29B(28, 29+29)	0.65944	0.02873	0.044	0.028	0.04176	0.063	0.036	0.04024	0.061	0.038	○		
B8硬質部(再)	30089	29B(28+29)	0.71165	0.03124	0.044	0.028	0.04309	0.061	0.033	0.03736	0.052	0.029	硬質		
A7-A2②	30090	29B(28, 29+29)	0.62108	0.02732	0.044	0.028	0.04224	0.068	0.040	0.03998	0.064	0.041	○		
B5-B1	30083	28B	0.57036	0.02530	0.044	0.029	0.03438	0.060	0.033	0.02682	0.047	0.024	×		
F1-T		30B	0.68086	0.03053	0.043	0.029	0.04616	0.068	0.040	0.04649	0.071	0.048			
B5-B3	30083	28B	0.59625	0.02716	0.046	0.030	0.03746	0.063	0.035	0.03171	0.053	0.030	×		
A7-A3	30090	29B(28, 29+29)	0.75277	0.03437	0.046	0.030	0.05236	0.070	0.042	0.04566	0.061	0.038	○		
B9-A1	30091	29B	0.48125	0.02281	0.047	0.032	0.03176	0.066	0.038	0.03346	0.070	0.046	△		
A6-B4	30088	29B(28+29)	0.49145	0.02334	0.047	0.032	0.03059	0.062	0.035	0.02370	0.048	0.025	×		
B9-C3	30091	29B	0.52049	0.02521	0.046	0.033	0.03574	0.069	0.041	0.03231	0.062	0.039	○		
A7-B1	30090	29B(28, 29+29)	0.52956	0.02583	0.049	0.033	0.03923	0.074	0.046	0.03228	0.061	0.038	×(水)		
B6-B1	30085	28B	0.56868	0.02791	0.049	0.034	0.03507	0.062	0.034	0.03048	0.054	0.031			
B6硬質部(再)	30085	28B	0.61778	0.03040	0.049	0.034	0.03685	0.060	0.032	0.03598	0.058	0.035	硬質		
B9-C2	30091	29B	0.55671	0.02744	0.049	0.034	0.03790	0.068	0.040	0.03489	0.063	0.040	○		
AB-A1	30092	29B	0.51622	0.02628	0.051	0.035	0.03546	0.069	0.041	0.03579	0.073	0.050	×		
B5-B2	30083	28B	0.57291	0.02922	0.051	0.035	0.03355	0.059	0.031	0.03412	0.060	0.037	×		
AB-A3	30092	29B	0.54585	0.02852	0.052	0.037	0.02514	0.046	0.018	0.03228	0.059	0.036	×		
B8硬質部	30089	29B(28+29)	0.56222	0.03145	0.056	0.040	0.03799	0.068	0.040	0.03624	0.064	0.041	硬質		
A1-C2	30079	28B(27, 28+28)	0.54251	0.03040	0.056	0.041	0.03656	0.067	0.040	0.03698	0.068	0.045	○		
B6硬質部	30085	28B	0.48038	0.02717	0.057	0.041	0.03115	0.065	0.037	0.02973	0.062	0.039	硬質		
B9-A4	30091	29B	0.66008	0.03994	0.061	0.045	0.04442	0.067	0.040	0.04231	0.064	0.041	×		
A1-C1	30079	28B(27, 28+28)	0.52054	0.03197	0.061	0.046	0.03655	0.070	0.043	0.03727	0.072	0.049	○		
B9-A2	30091	29B	0.53985	0.03369	0.062	0.047	0.03778	0.070	0.042	0.04588	0.085	0.062	×		
B9-C1	30091	29B	0.56007	0.03549	0.063	0.048	0.04619	0.082	0.055	0.04319	0.077	0.054	○		
AB-A2	30092	29B	0.72852	0.04869	0.067	0.051	0.05332	0.073	0.046	0.05372	0.074	0.051	×		
B9-A3	30091	29B	0.68997	0.04648	0.067	0.052	0.04569	0.066	0.039	0.05570	0.081	0.058	×		
B6-B1(再)	30085	28B	0.58890	0.04029	0.068	0.053	0.03698	0.063	0.035	0.04925	0.084	0.061	×		
B8-B1	30089	29B(28+29)	0.57725	0.03972	0.069	0.053	0.03826	0.066	0.039	0.04956	0.086	0.063	×		
B9-B2	30091	29B	0.53713	0.03703	0.069	0.053	0.03437	0.064	0.036	0.04651	0.087	0.064	×		
B7-B2	30087	28B	0.50559	0.03529	0.070	0.054	0.03752	0.074	0.047	0.03966	0.078	0.055	×		
B9-B1	30091	29B	0.37793	0.02717	0.072	0.056	0.02902	0.077	0.049	0.03810	0.101	0.078	△		
A8-C3	30092	29B	0.64352	0.04712	0.073	0.058	0.04424	0.069	0.041	0.05451	0.085	0.062	×		
A8-C1	30092	29B	0.49462	0.03852	0.074	0.062	0.03605	0.073	0.045	0.04792	0.097	0.074	×		
A8-C2	30092	29B	0.55497	0.04561	0.082	0.067	0.03934	0.071	0.043	0.05840	0.105	0.082	×		
A6-B1	30088	29B(28+29)	0.58600	0.05005	0.083	0.070	0.04629	0.079	0.051	0.05563	0.095	0.072	×		
B9-B3	30091	29B	0.65810	0.05854	0.089	0.073	0.05244	0.080	0.052	0.06003	0.091	0.068	×		
A8-B1	30092	29B	0.40894	0.03672	0.090	0.074	0.02399	0.059	0.031	0.03843	0.094	0.071	×		
B4-B2	30081	28B	0.50466	0.05183	0.103	0.087	0.03402	0.067	0.040	0.06320	0.125	0.102	×		
B4-B1	30081	28B	0.49492	0.05200	0.105	0.090	0.03234	0.065	0.038	0.06353	0.128	0.105	×		

○：通常の固化体に近い

△：表面に変化が見られる

×：ぼろぼろの状態である

×(水)：サンプリング時、水に浸っていた

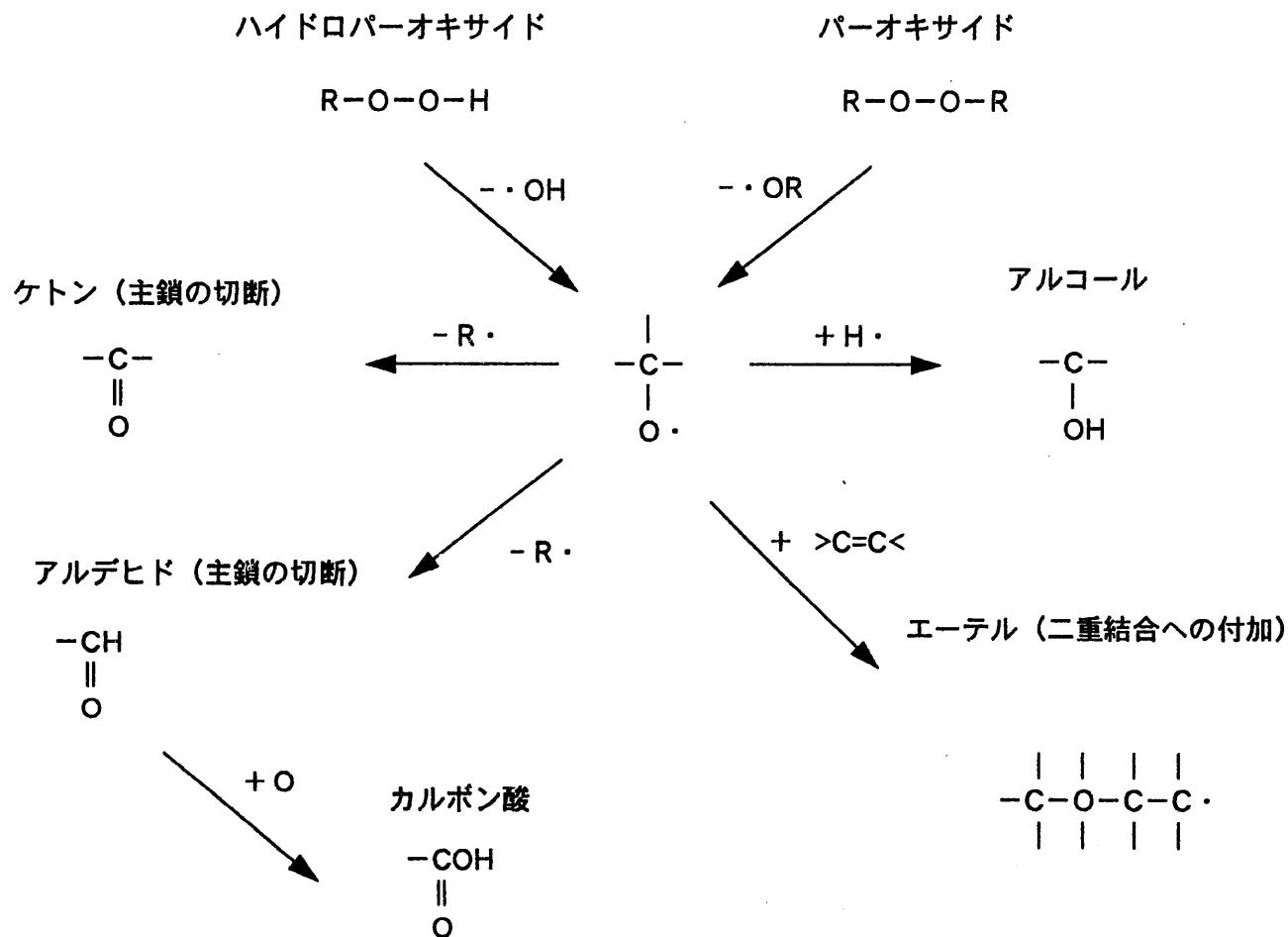


図1-1 過酸化物の分解に伴う種々の反応について

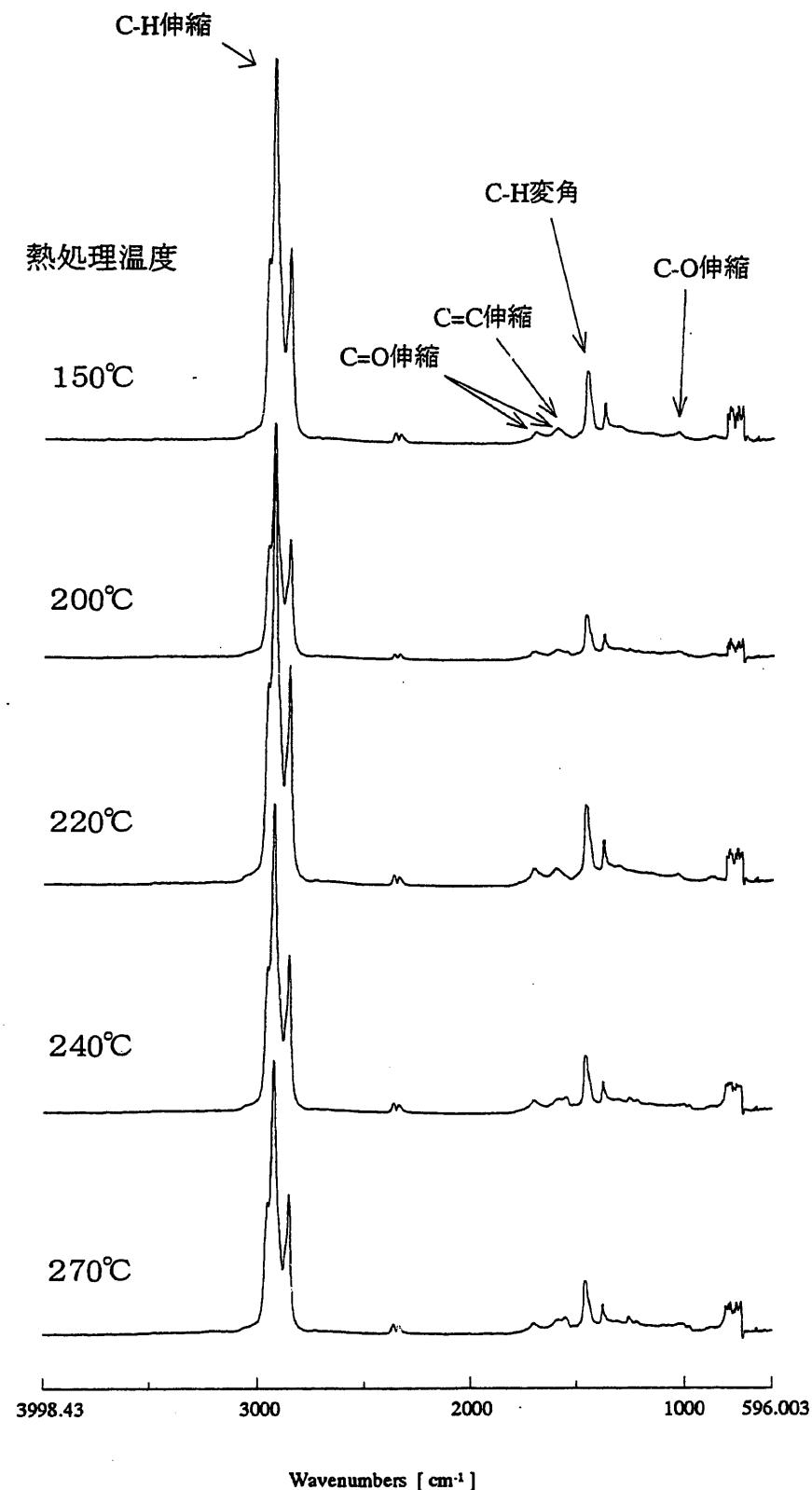


図2-1 純アスファルト(四塩化炭素可溶成分)のIRスペクトル(空気なし)

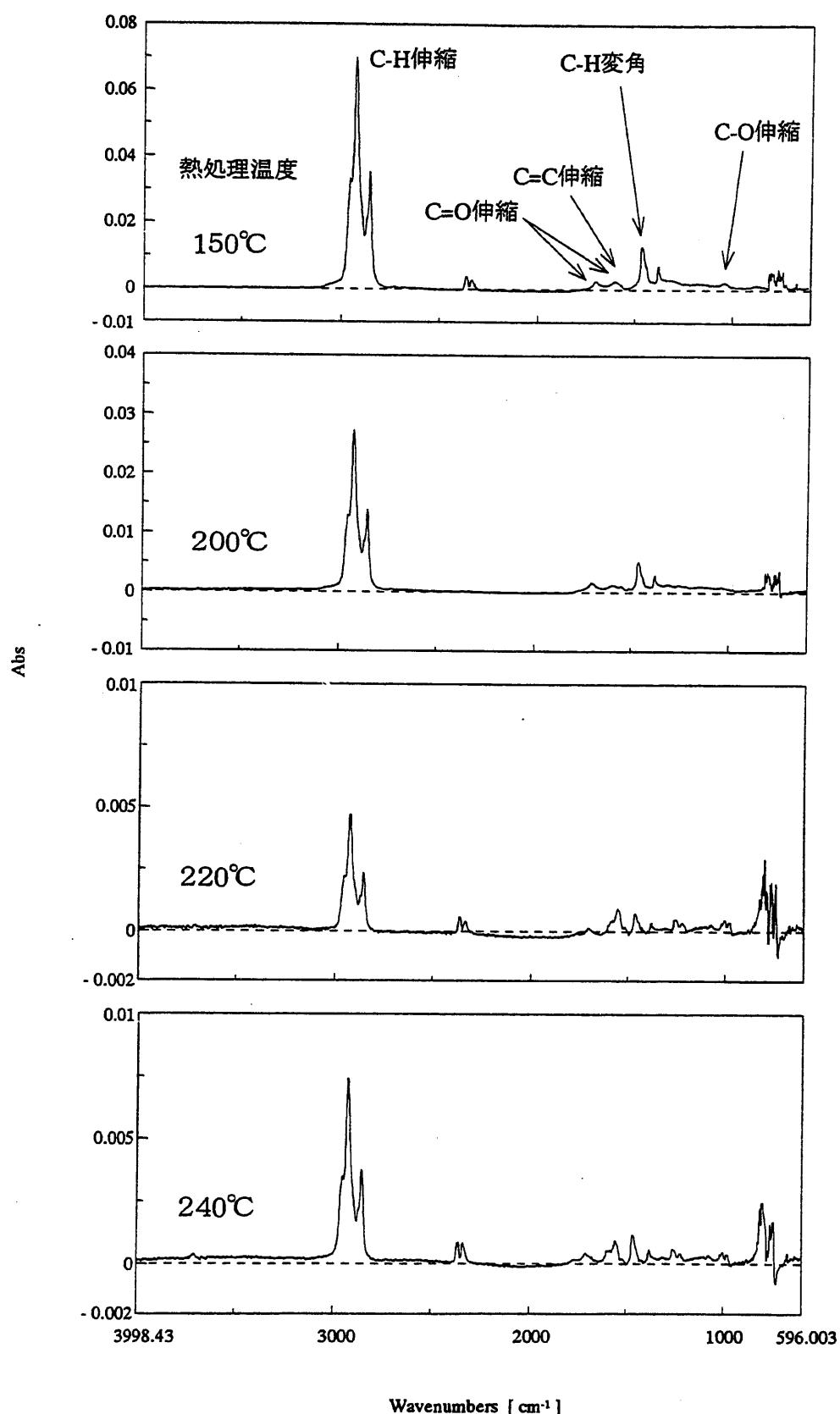


図2-2 純アスファルト(四塩化炭素可溶成分)のIRスペクトル(空気雰囲気)

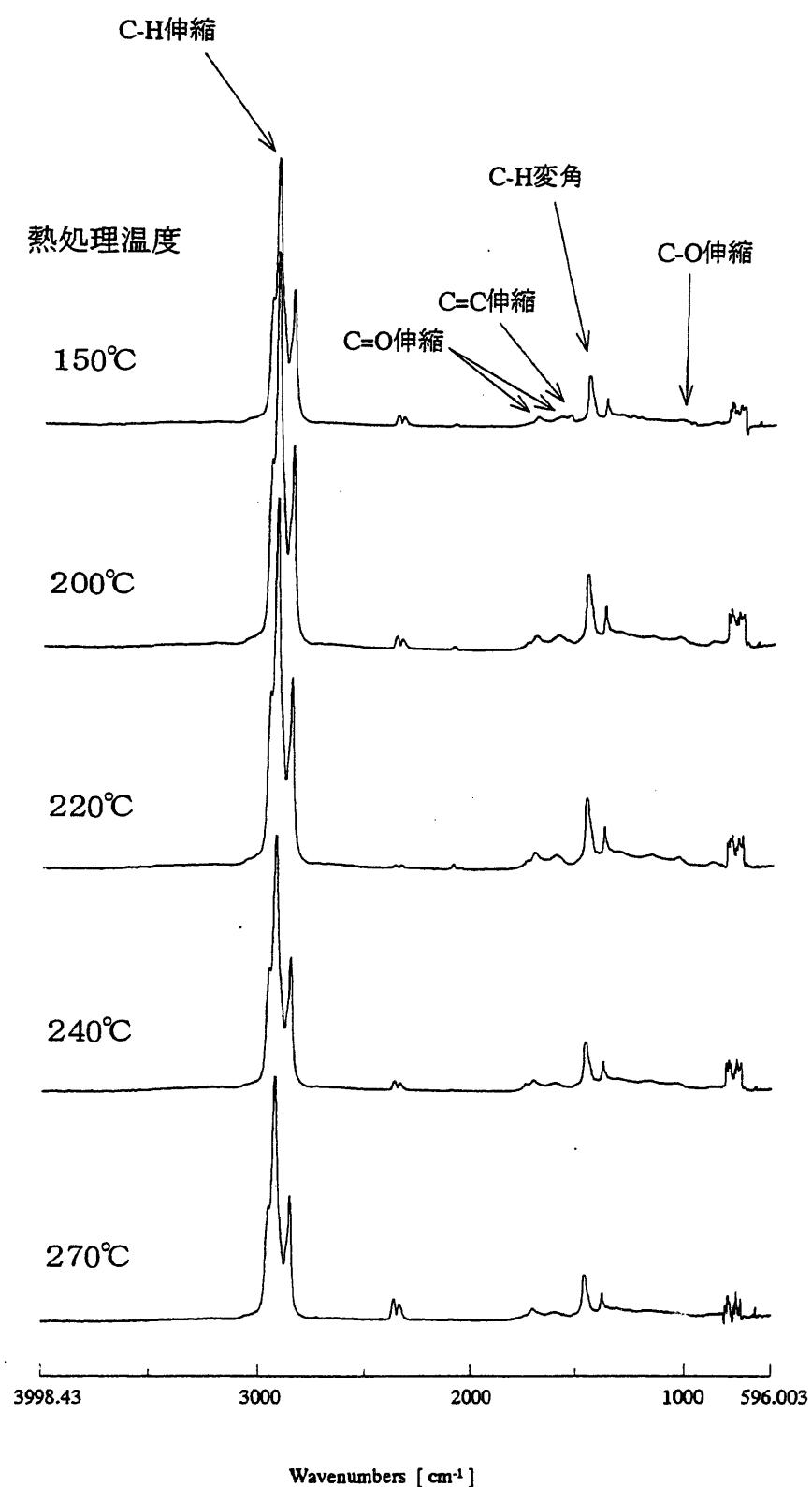


図2-3 模擬固化体(四塩化炭素可溶成分)のIRスペクトル(空気なし)

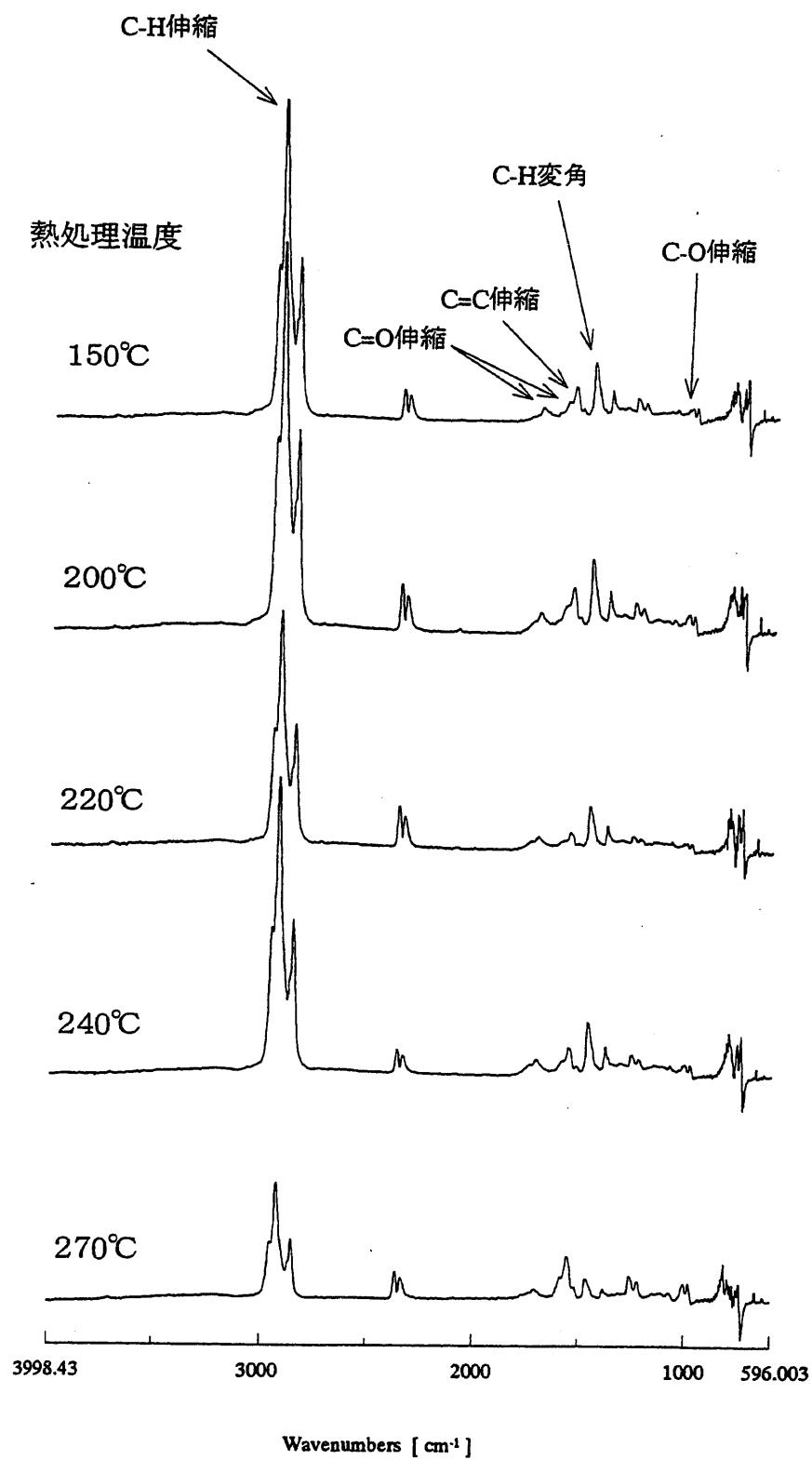


図2-4 模擬固化体(四塩化炭素可溶成分)のIRスペクトル(空気雰囲気)

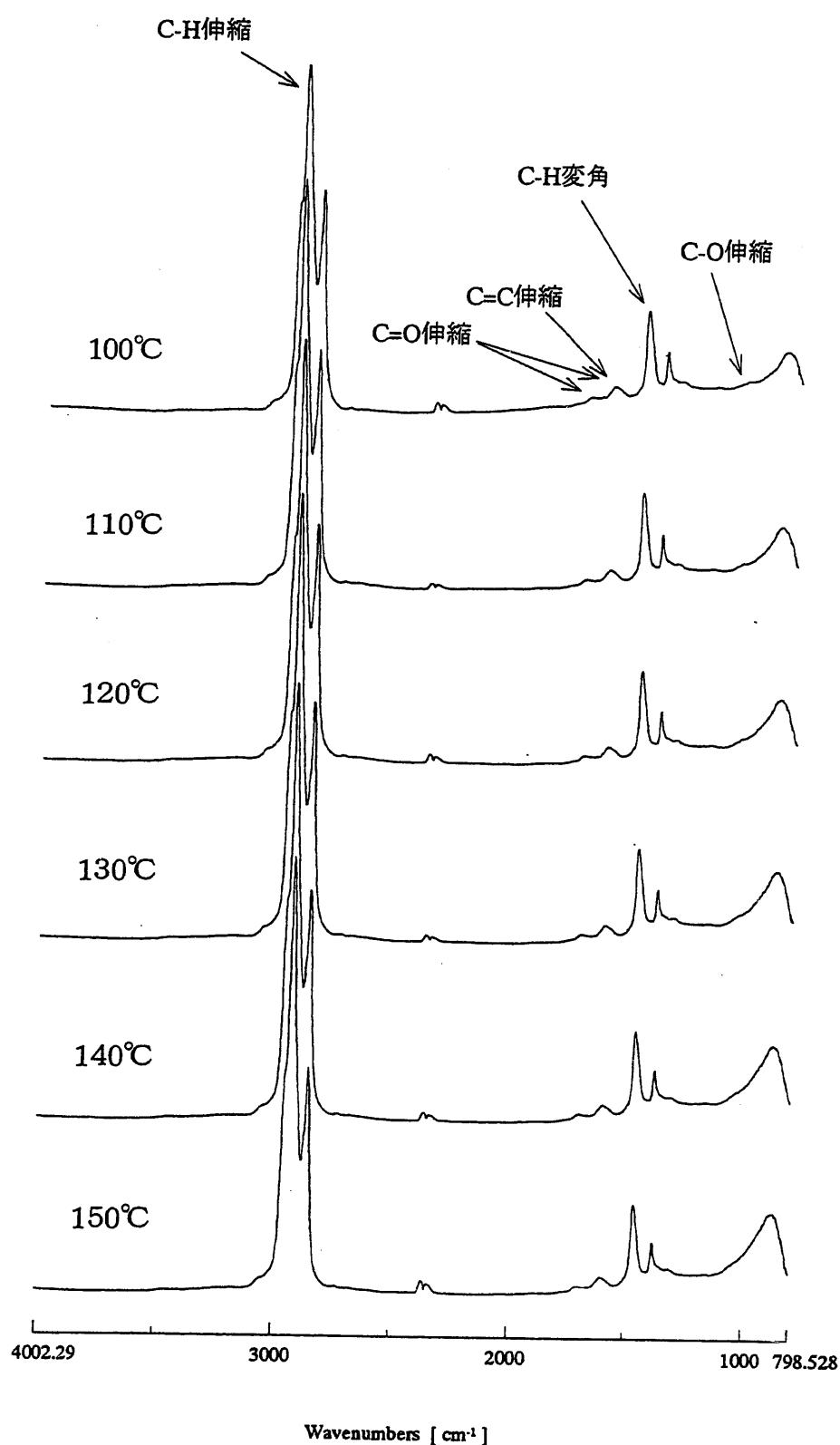


図2-5 純アスファルトの熱走査IRスペクトル(空気なし)(1/3)

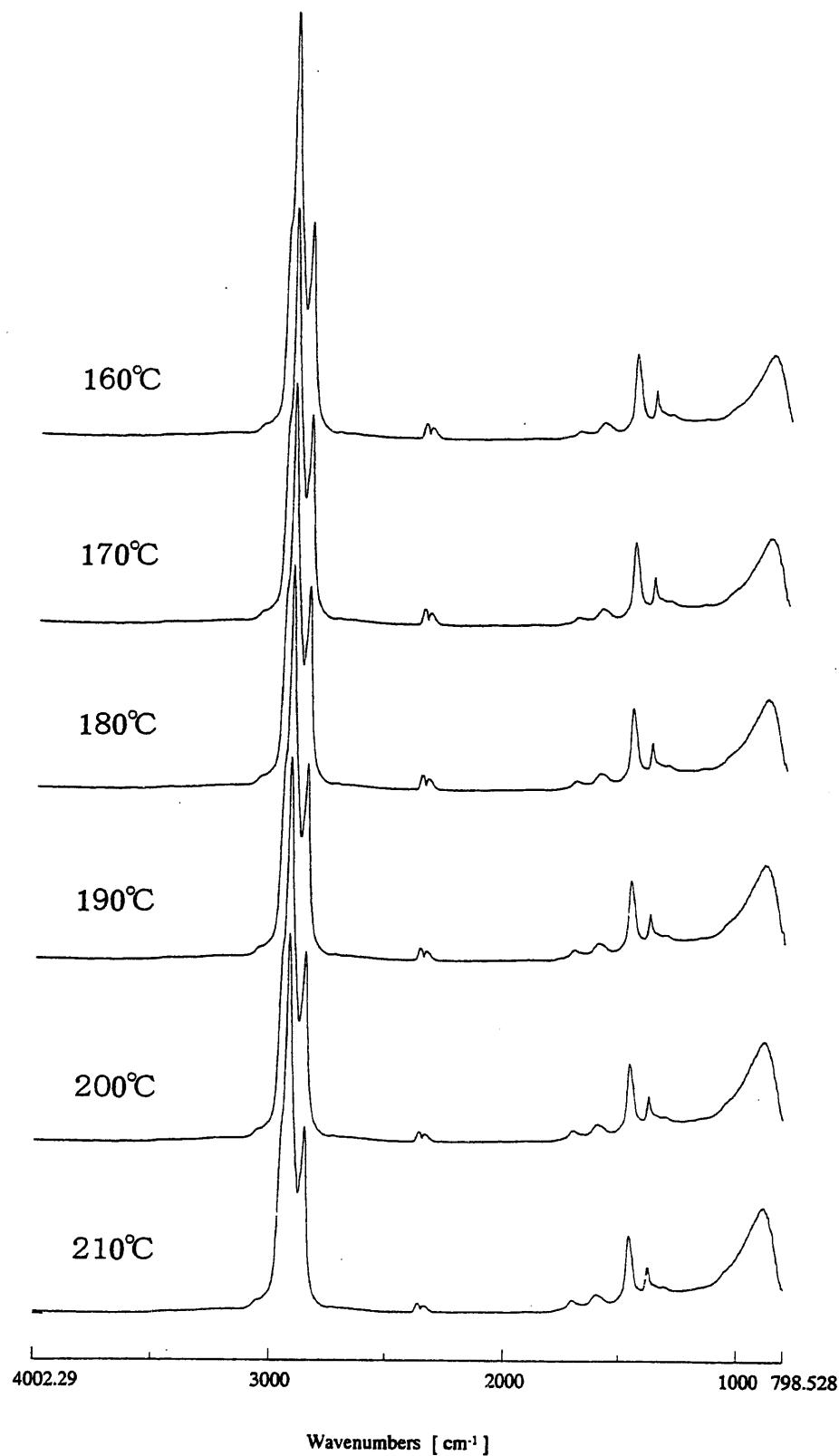


図2-5 純アスファルトの熱走査IRスペクトル(空気なし)(2/3)

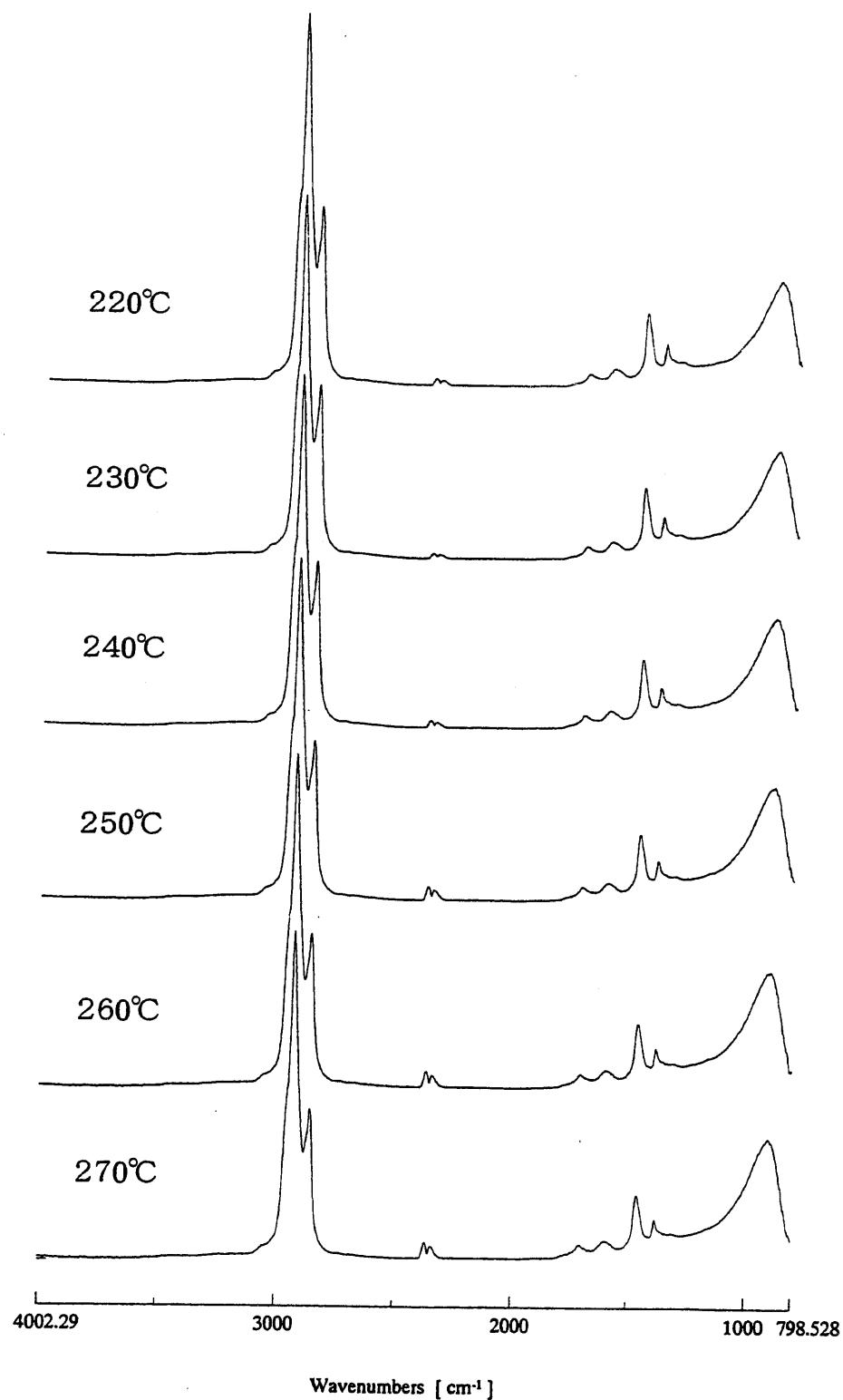


図2-5 純アスファルトの熱走査IRスペクトル(空気なし)(3/3)

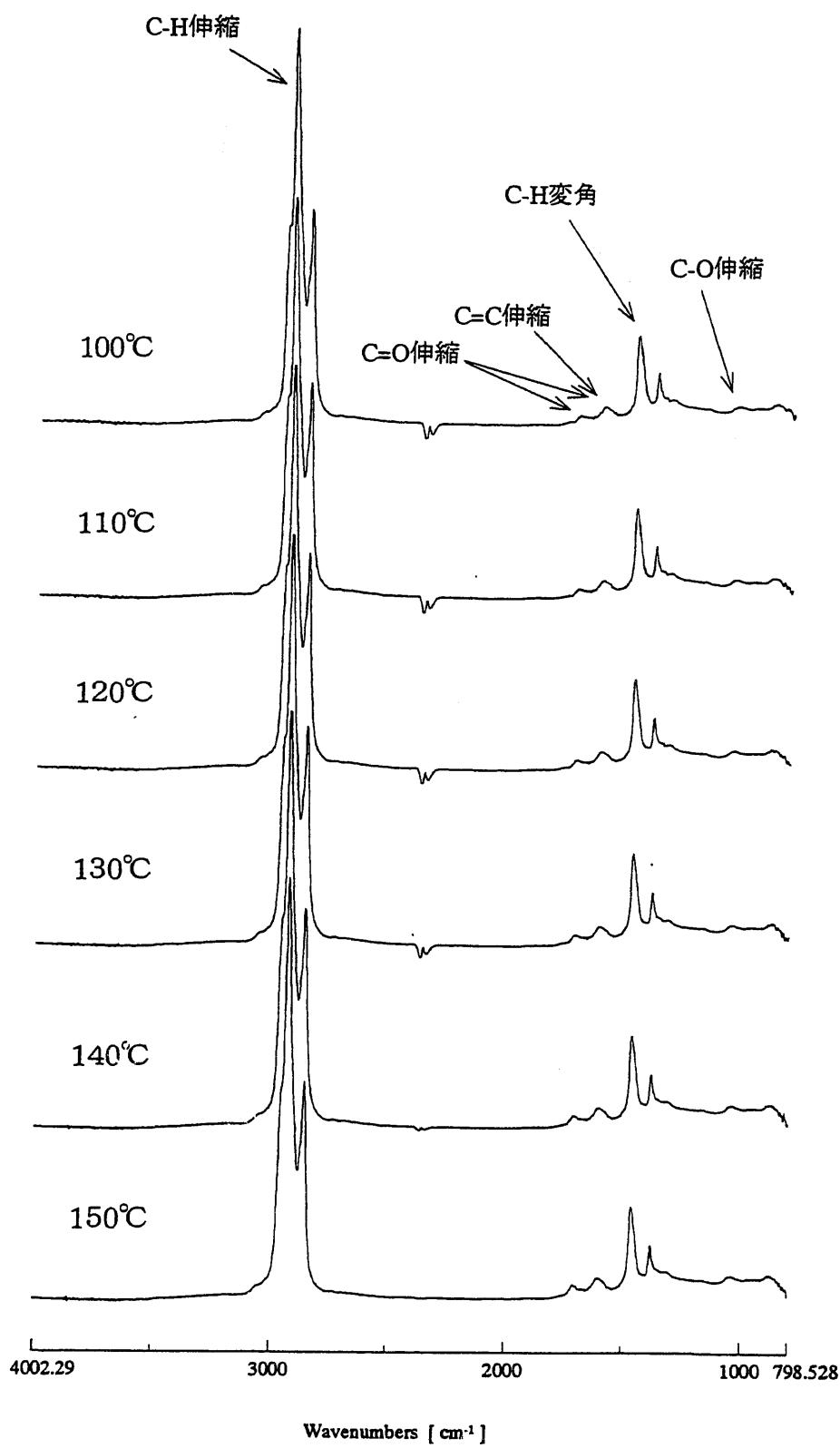


図2-6 純アスファルトの熱走査IRスペクトル(空気雰囲気)(1/3)

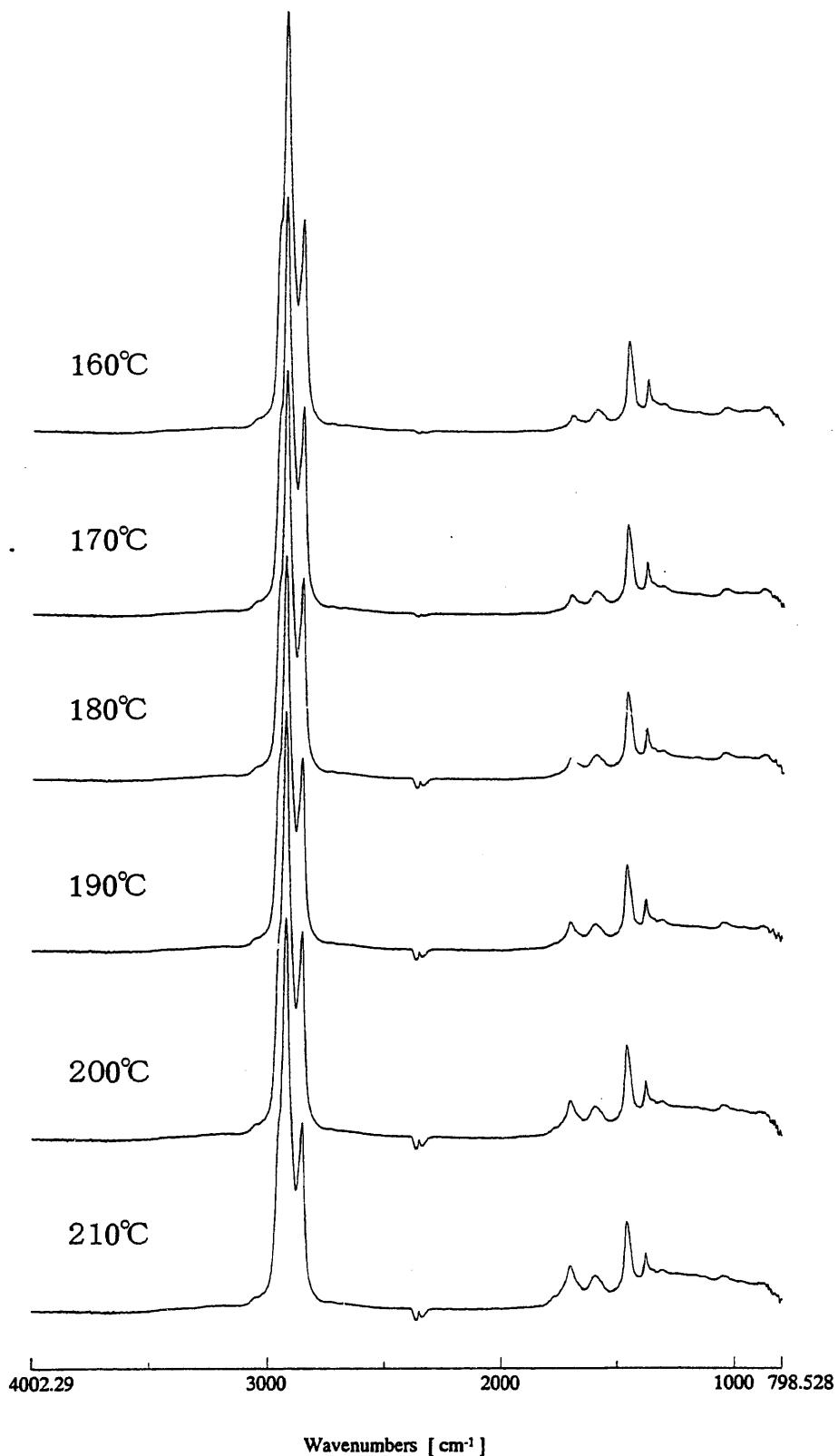


図2-6 純アスファルトの熱走査IRスペクトル(空気雰囲気)(2/3)

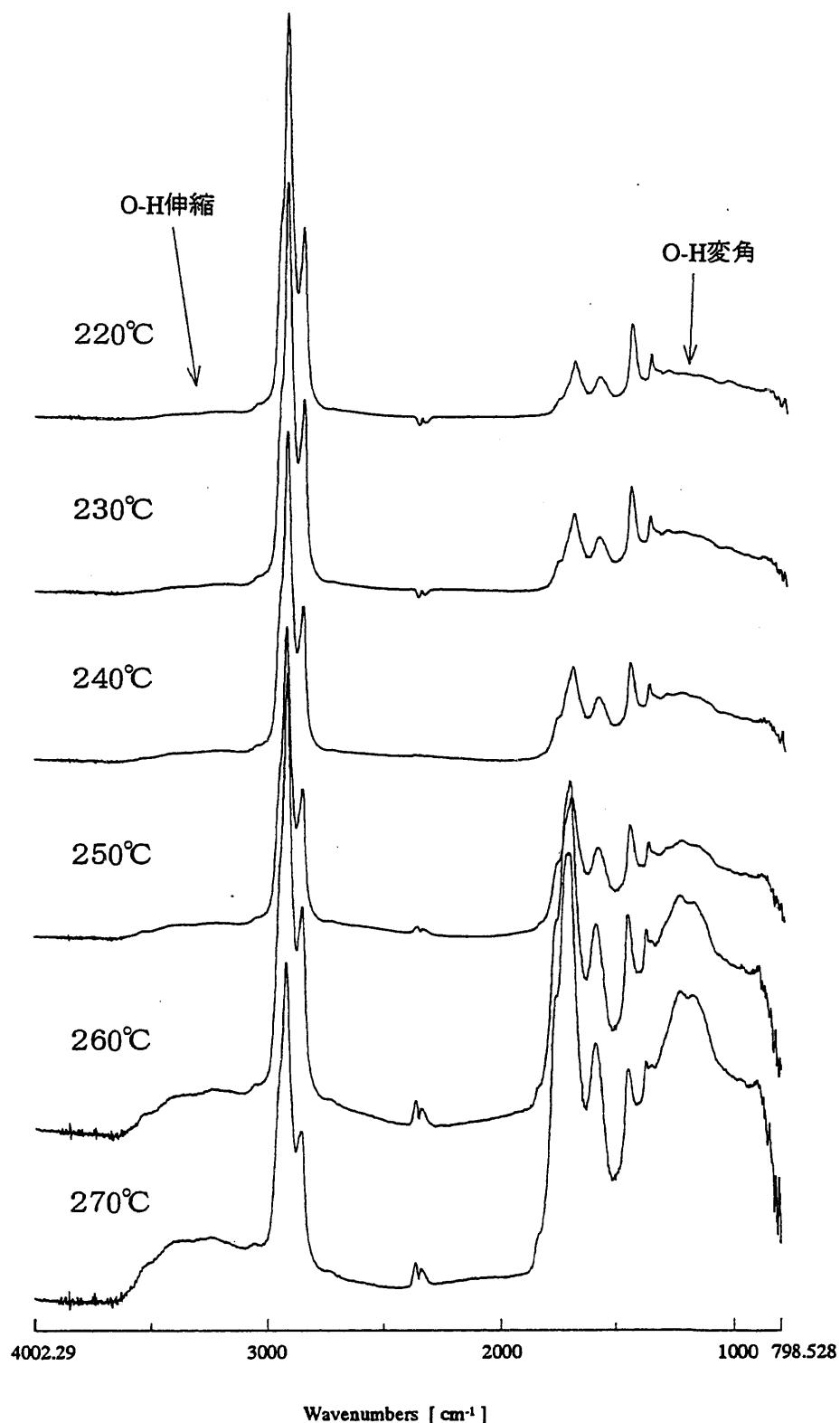


図2-6 純アスファルトの熱走査IRスペクトル(空気雰囲気)(3/3)

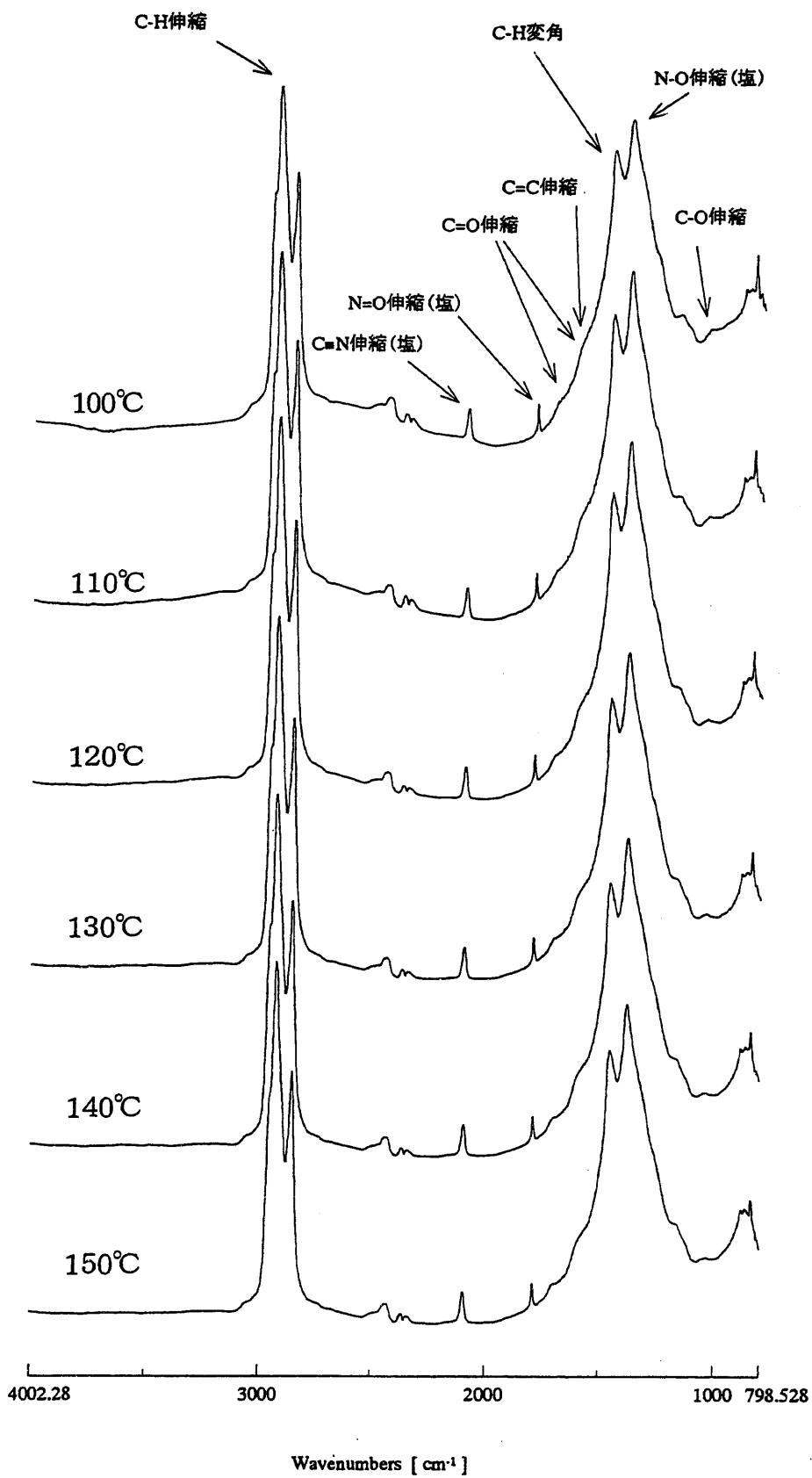


図2-7 模擬固化体の熱走査IRスペクトル(空気なし)(1/3)

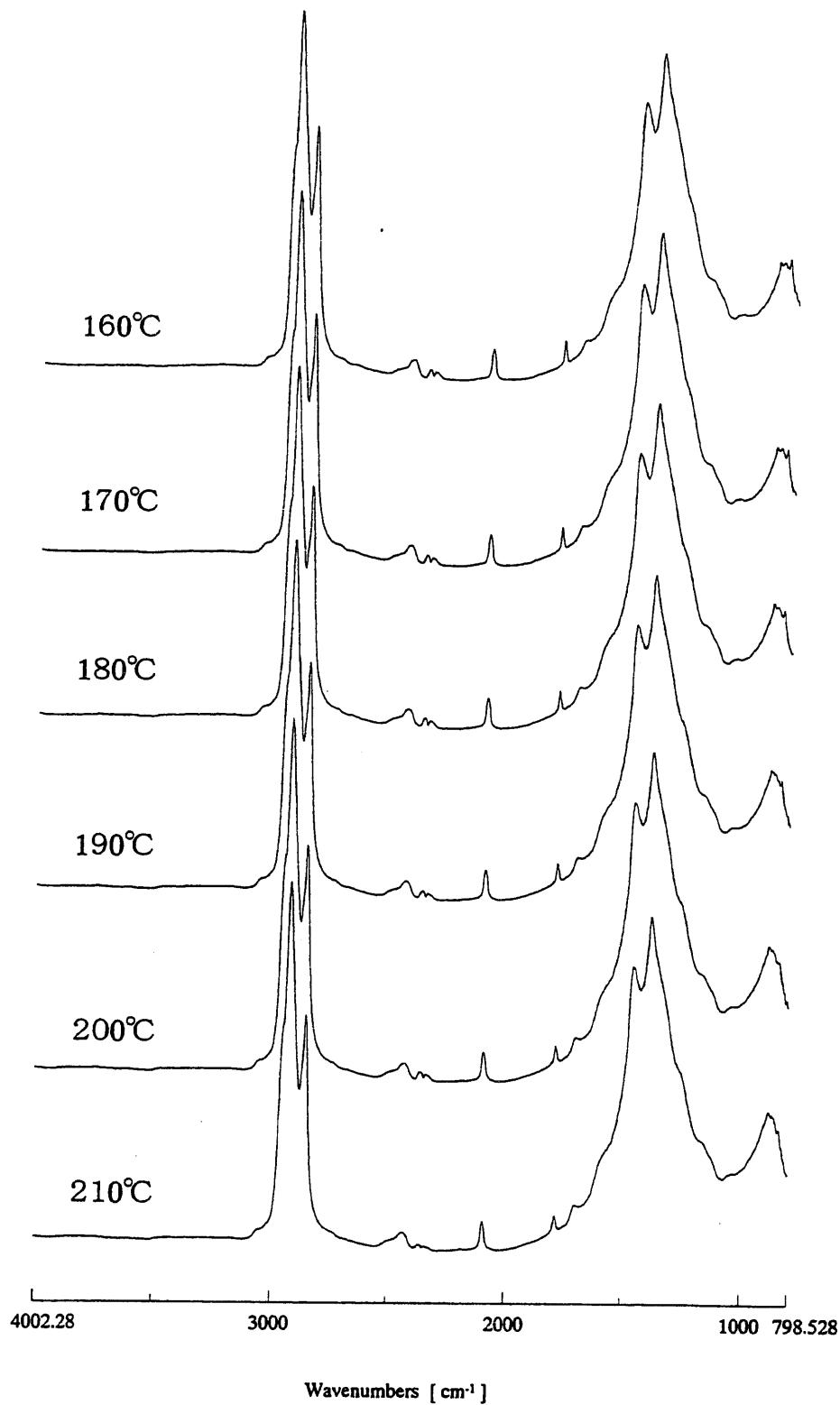


図2-7 模擬固化体の熱走査IRスペクトル(空気なし)(2/3)

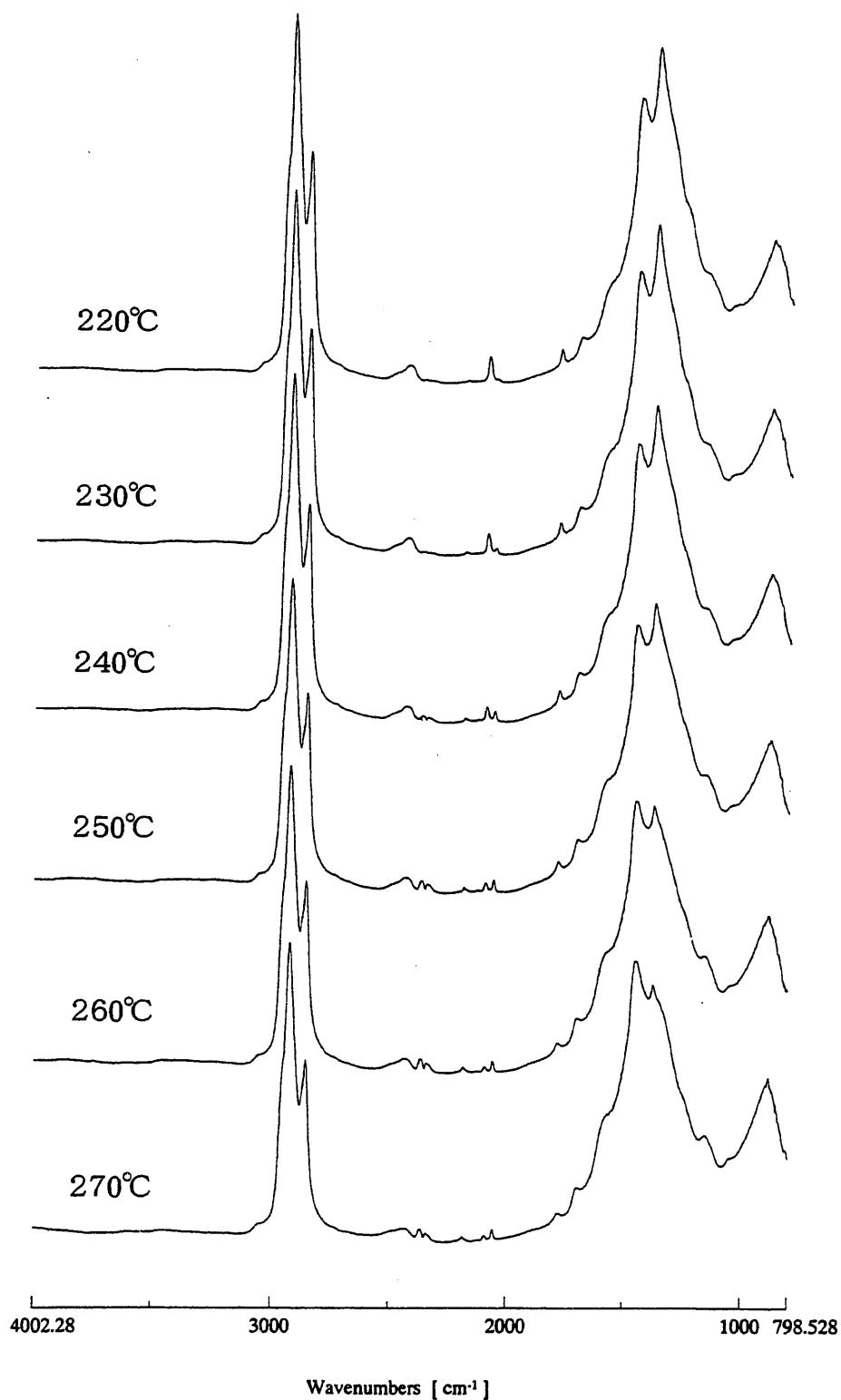


図2-7 模擬固化体の熱走査IRスペクトル(空気なし)(3/3)

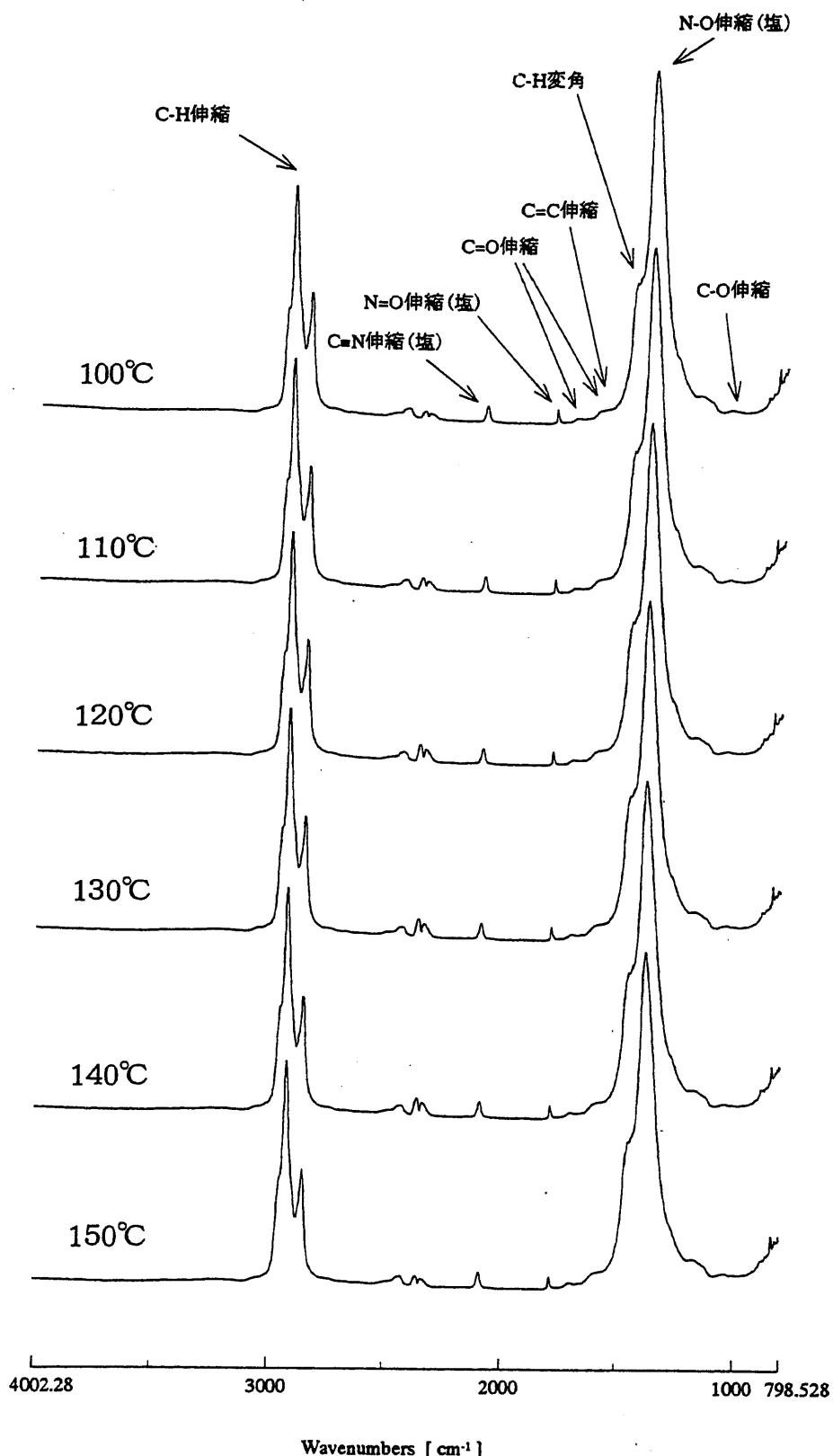


図2-8 模擬固化体の熱走査IRスペクトル(空気雰囲気)(1/3)

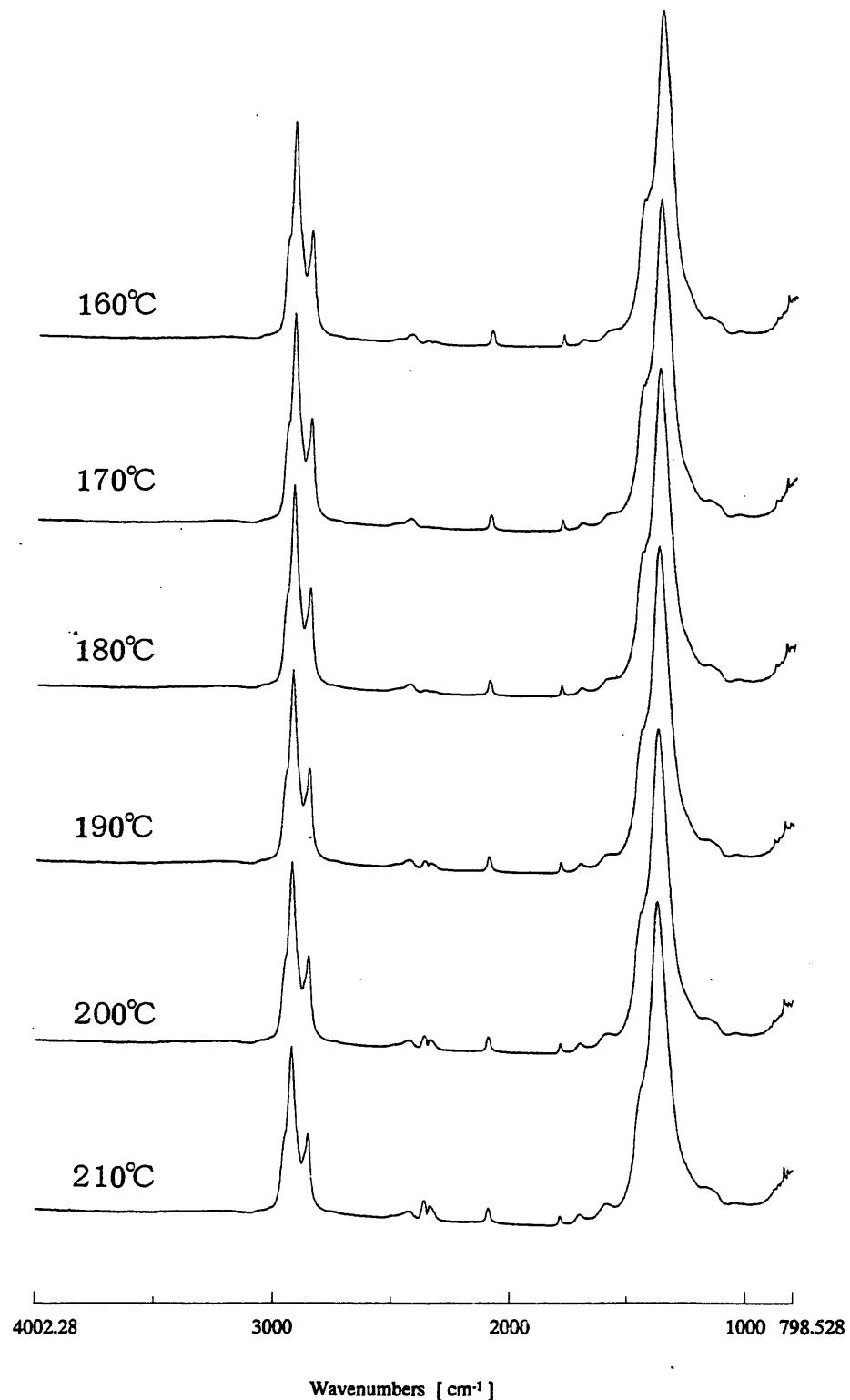


図2-8 模擬固化体の熱走査IRスペクトル(空気雰囲気)(2/3)

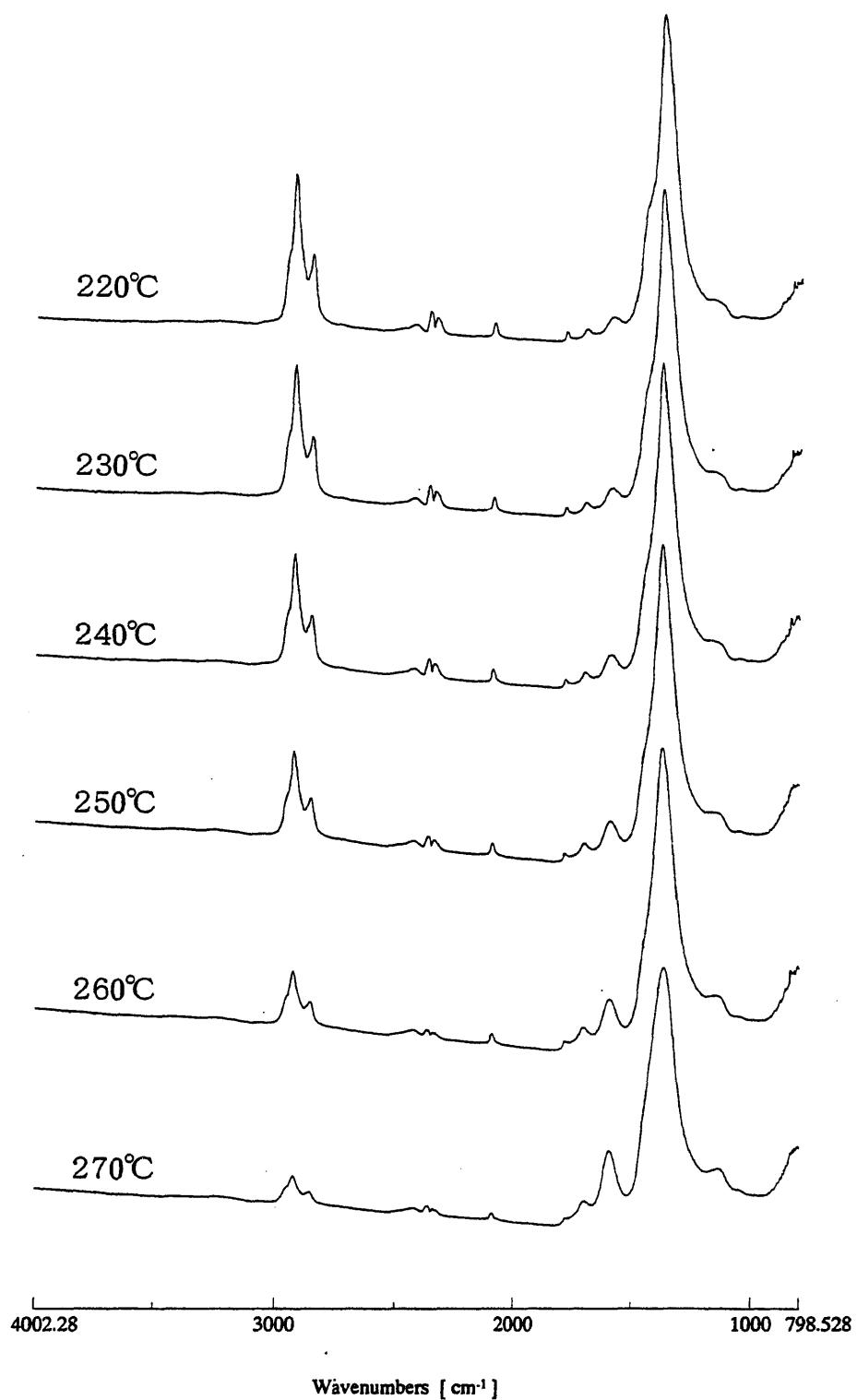
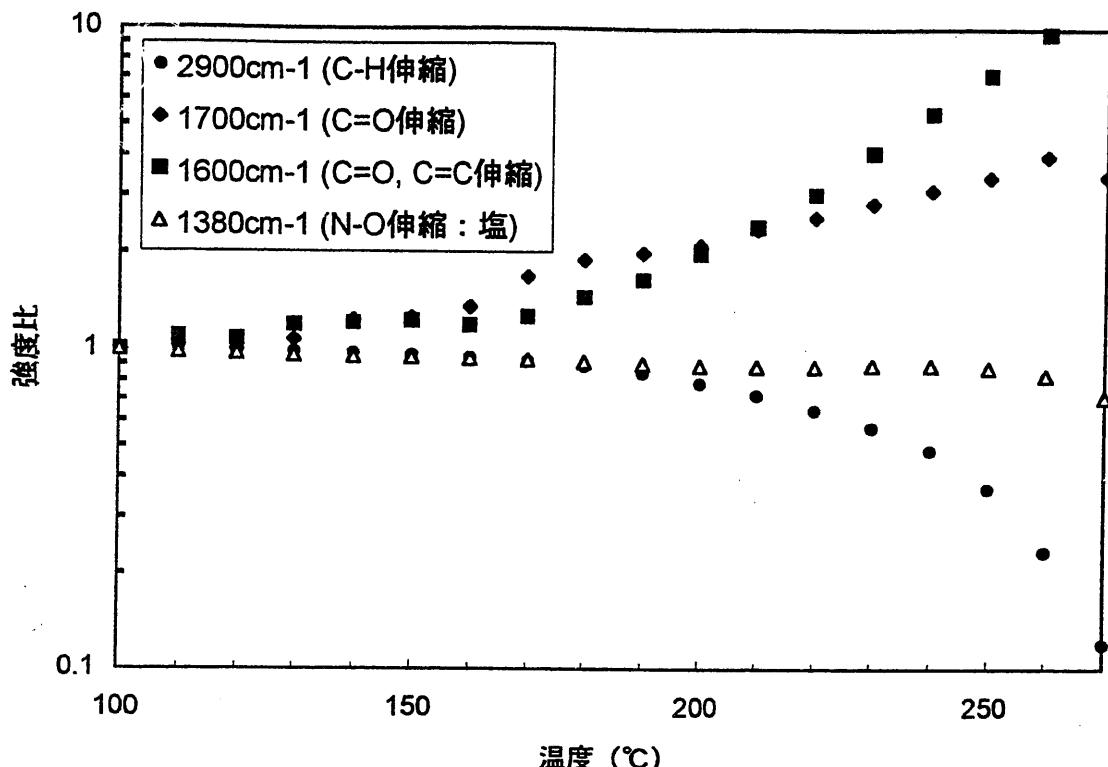


図2-8 模擬固化体の熱走査IRスペクトル(空気雰囲気)(3/3)

空気雰囲気



空気なし

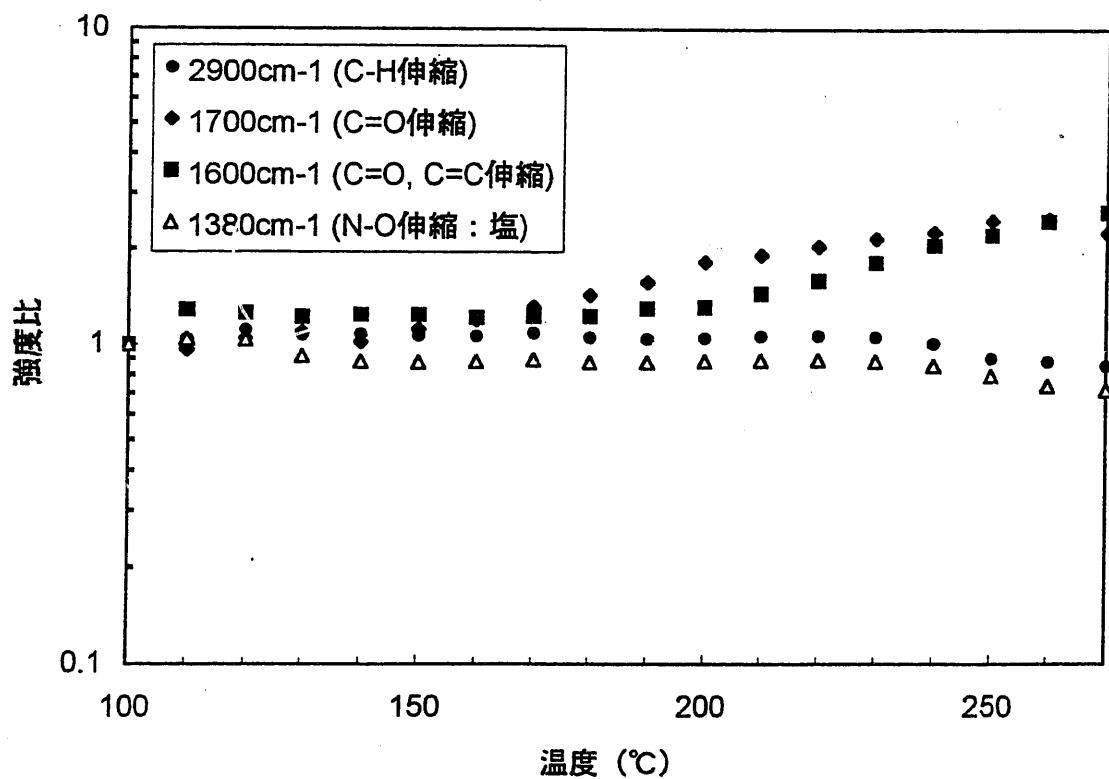


図2-9 各官能基に帰属されるピークの強度変化
(100°Cにおけるピーク強度に対する相対強度)

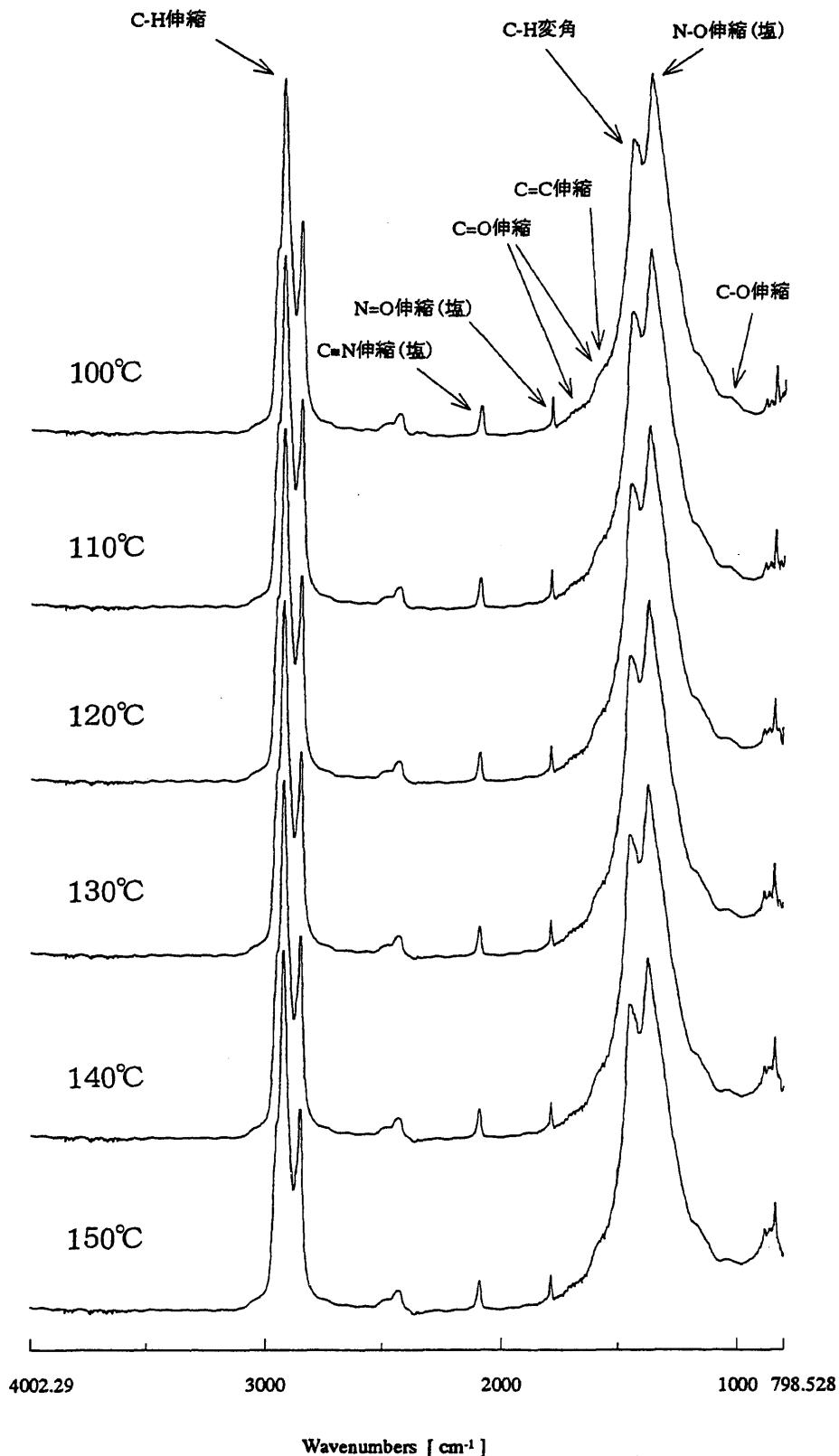


図2-10 模擬固化体(塩粒径53μm)の熱走査IRスペクトル
(空気雰囲気)(1/3)

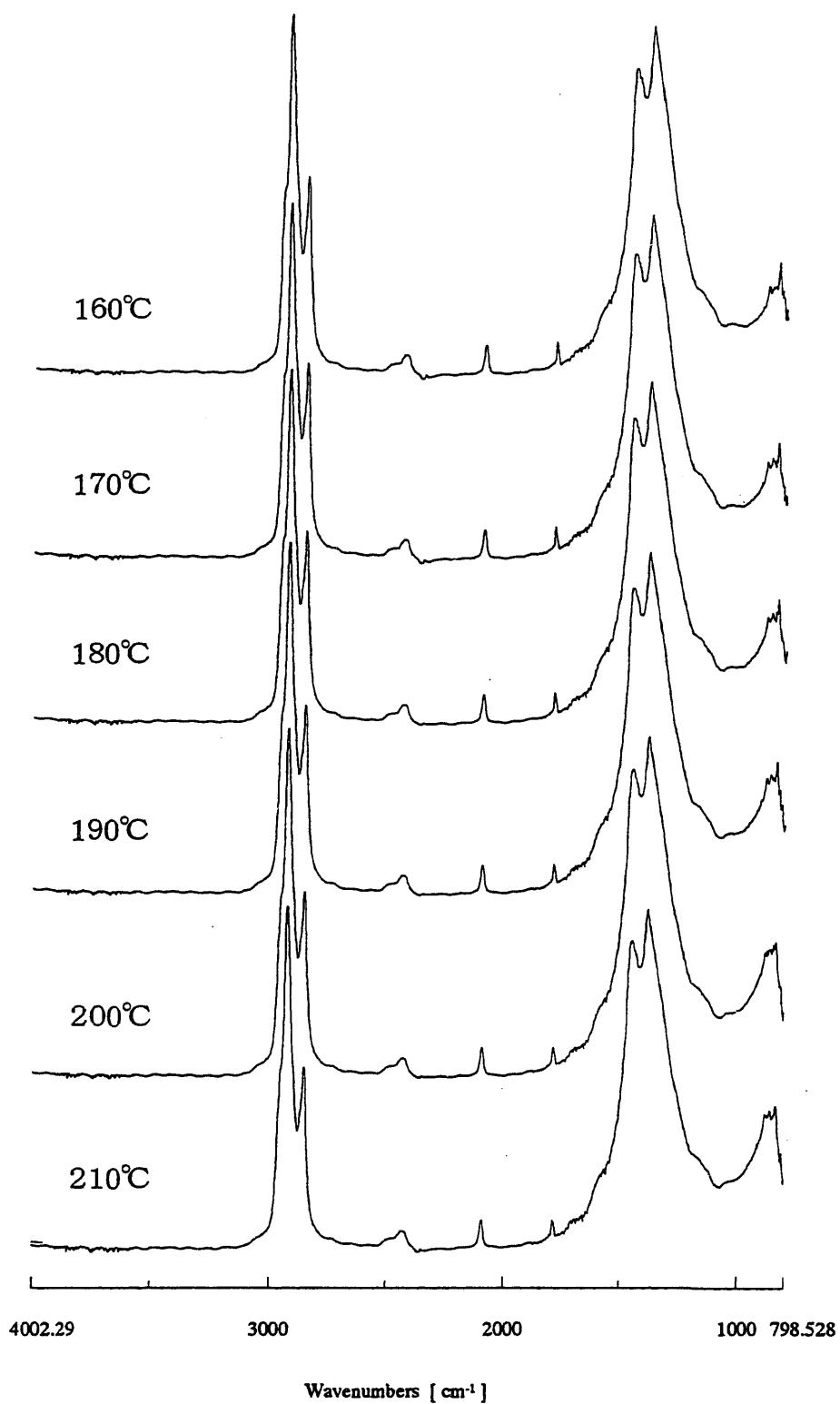


図2-10 模擬固化体(塩粒径53μm)の熱走査IRスペクトル
(空気雰囲気)(2/3)

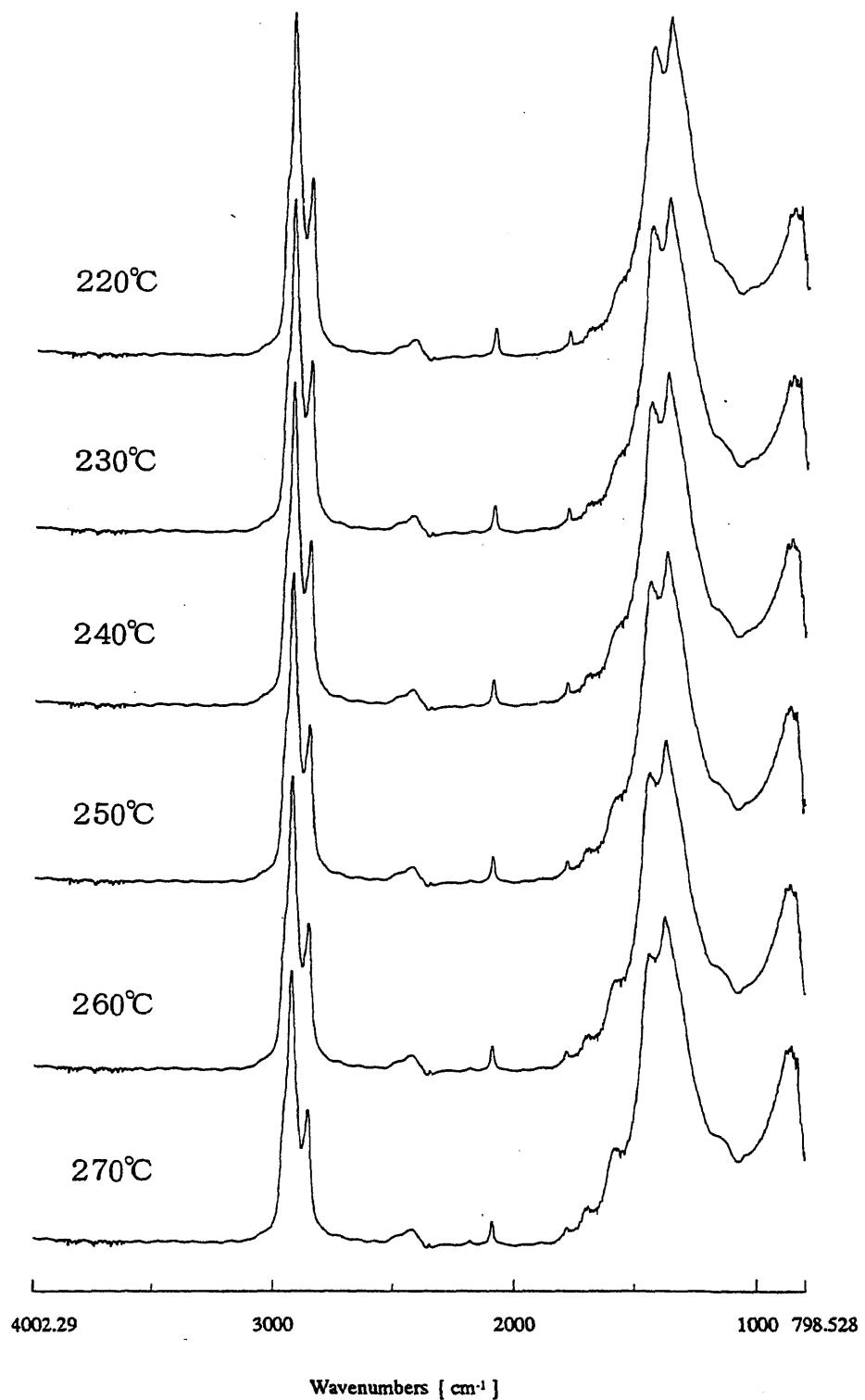


図2-10 模擬固化体(塩粒径53μm)の熱走査IRスペクトル
(空気雰囲気)(3/3)

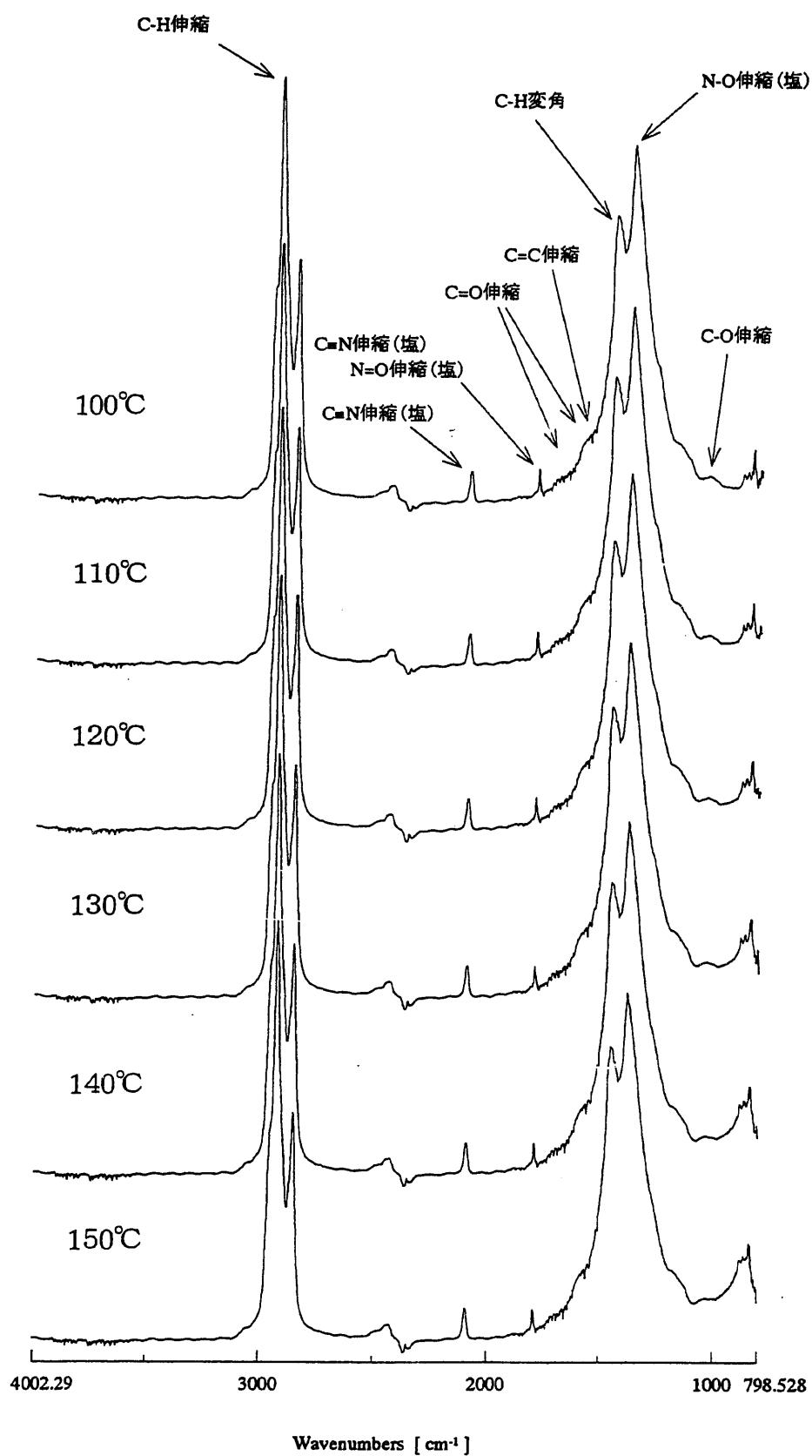


図2-11 模擬固化体(塩粒径90 μm)の熱走査IRスペクトル
(空気雰囲気)(1/3)

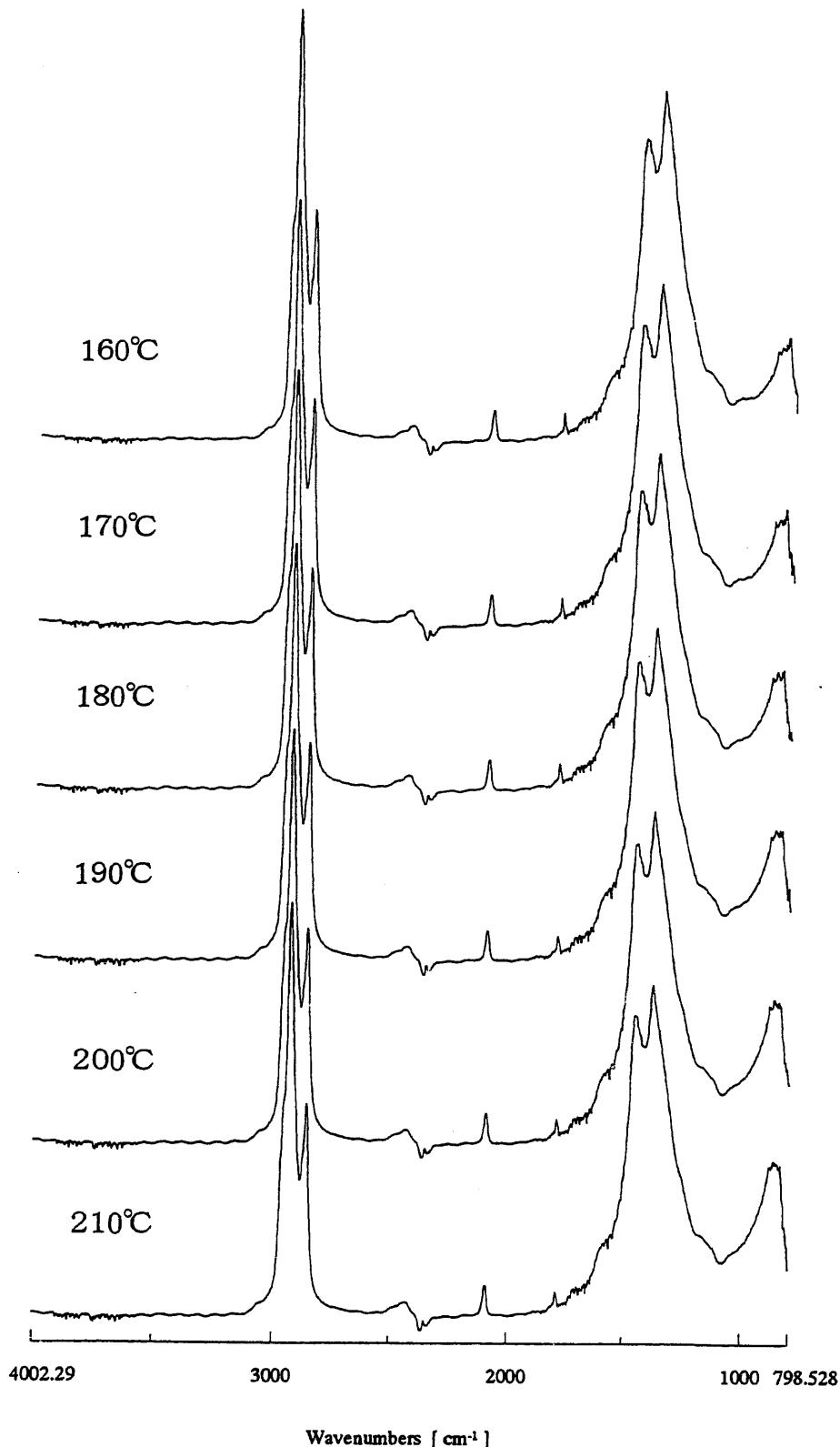


図2-11 模擬固化体(塩粒径90μm)の熱走査IRスペクトル
(空気雰囲気)(2/3)

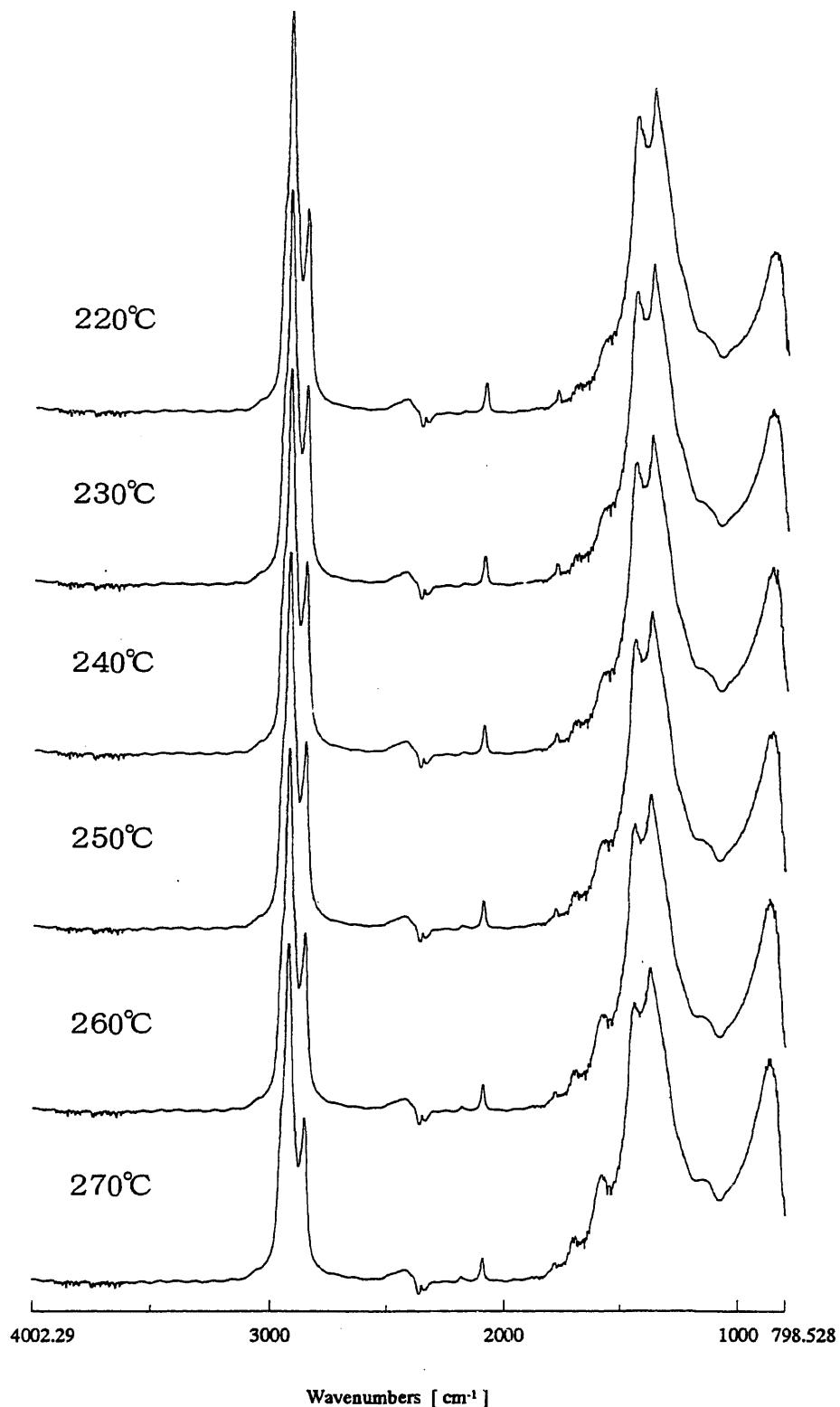


図2-11 模擬固化体(塩粒径90μm)の熱走査IRスペクトル
(空気雰囲気)(3/3)

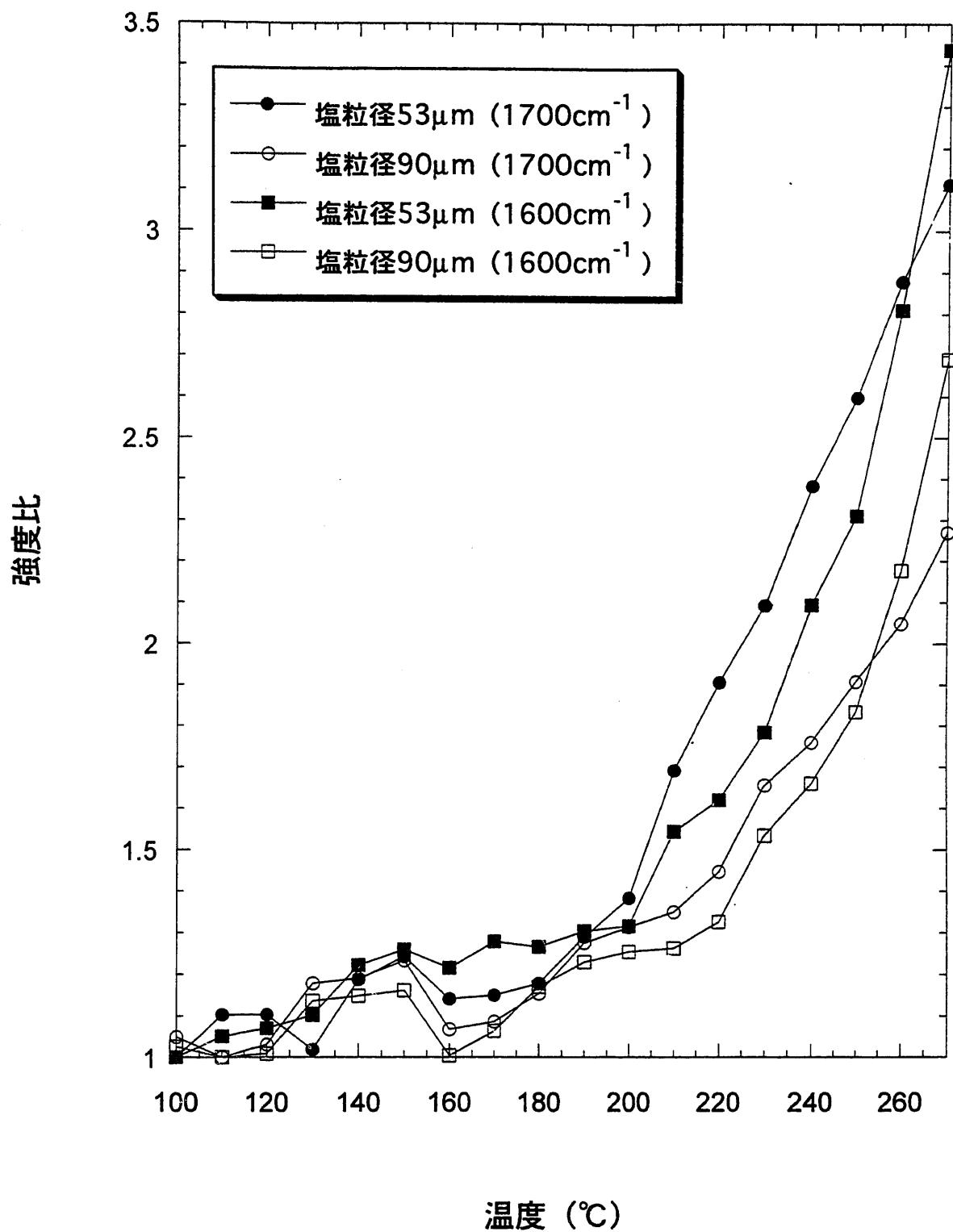


図2-12 塩粒径が異なるサンプルの1600及び1700cm⁻¹付近におけるピーク強度の変化

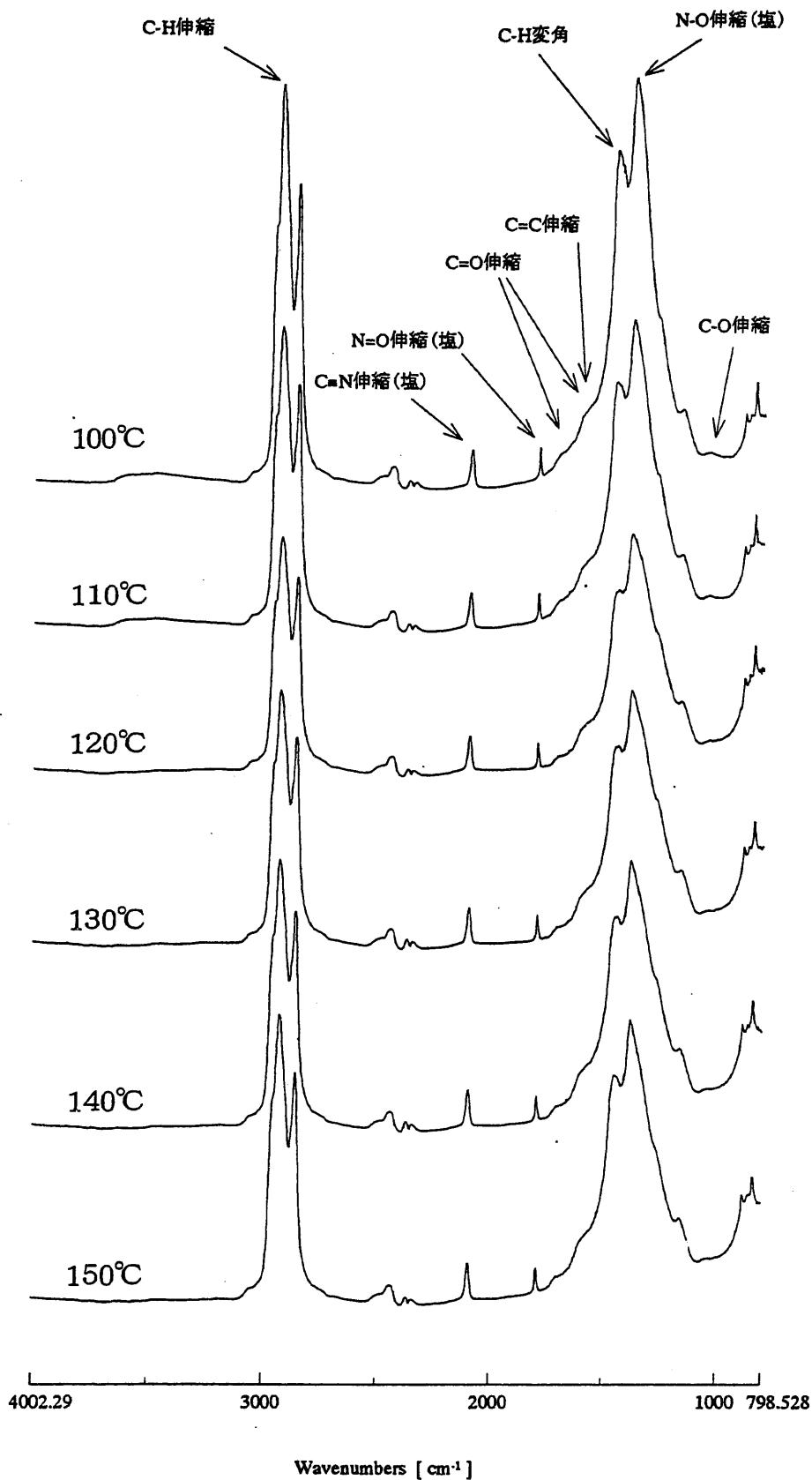


図2-13 0.1%沈殿物入り模擬固化体の熱走査IRスペクトル(空気なし)(1/3)

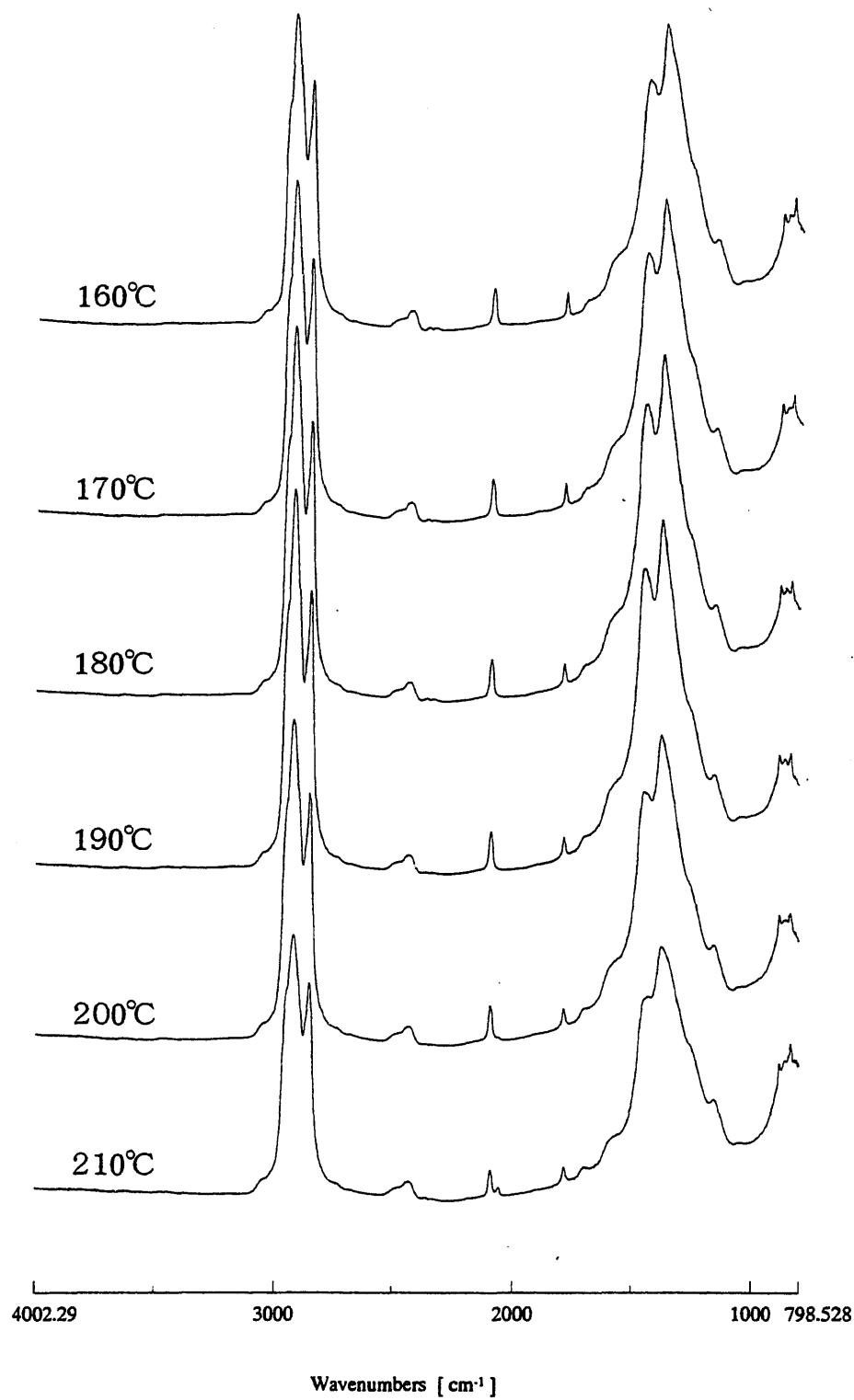


図2-13 0.1%沈殿物入り模擬固化体の熱走査IRスペクトル(空気なし)(2/3)

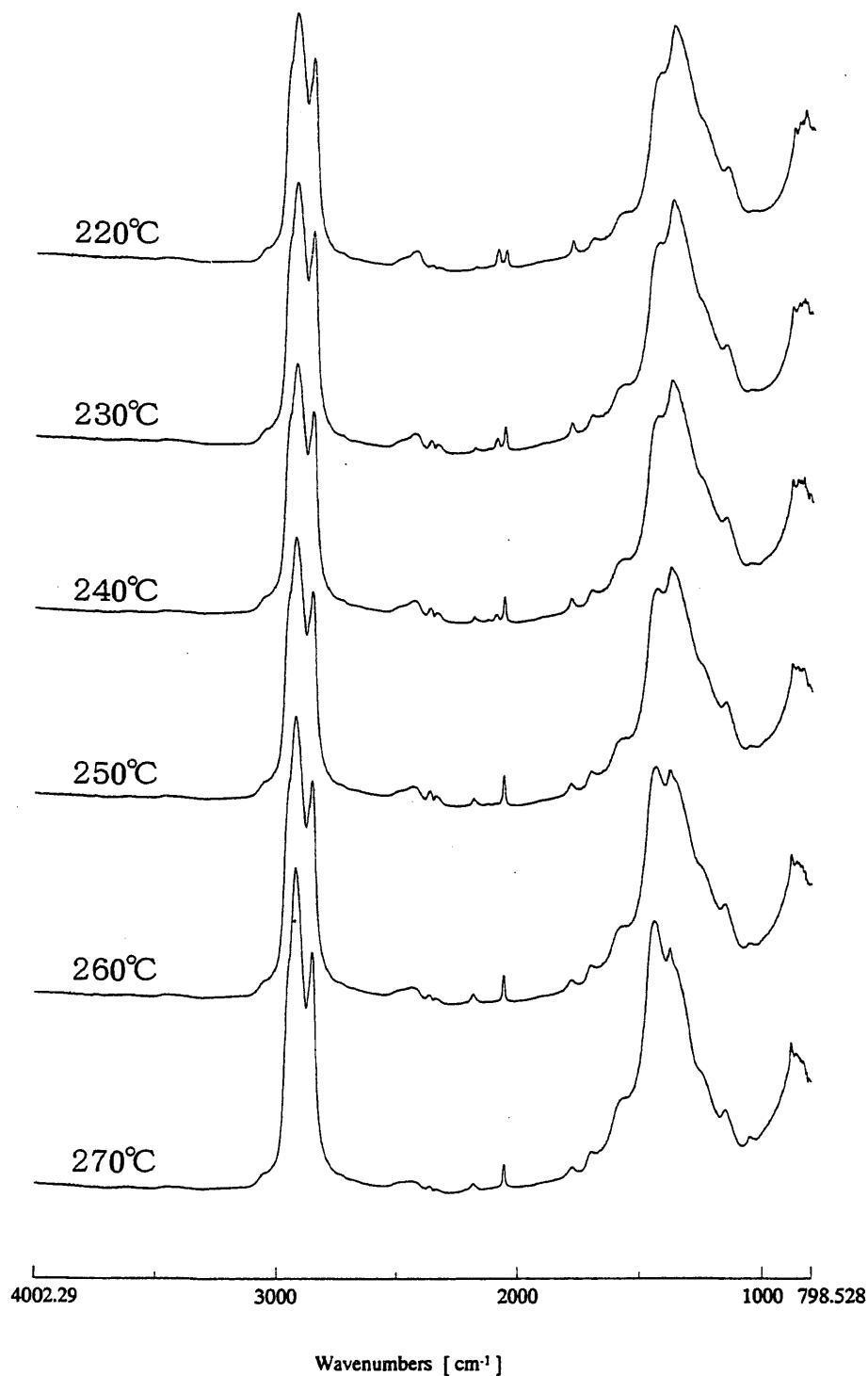


図2-13 0.1%沈殿物入り模擬固化体の熱走査IRスペクトル(空気なし)(3/3)

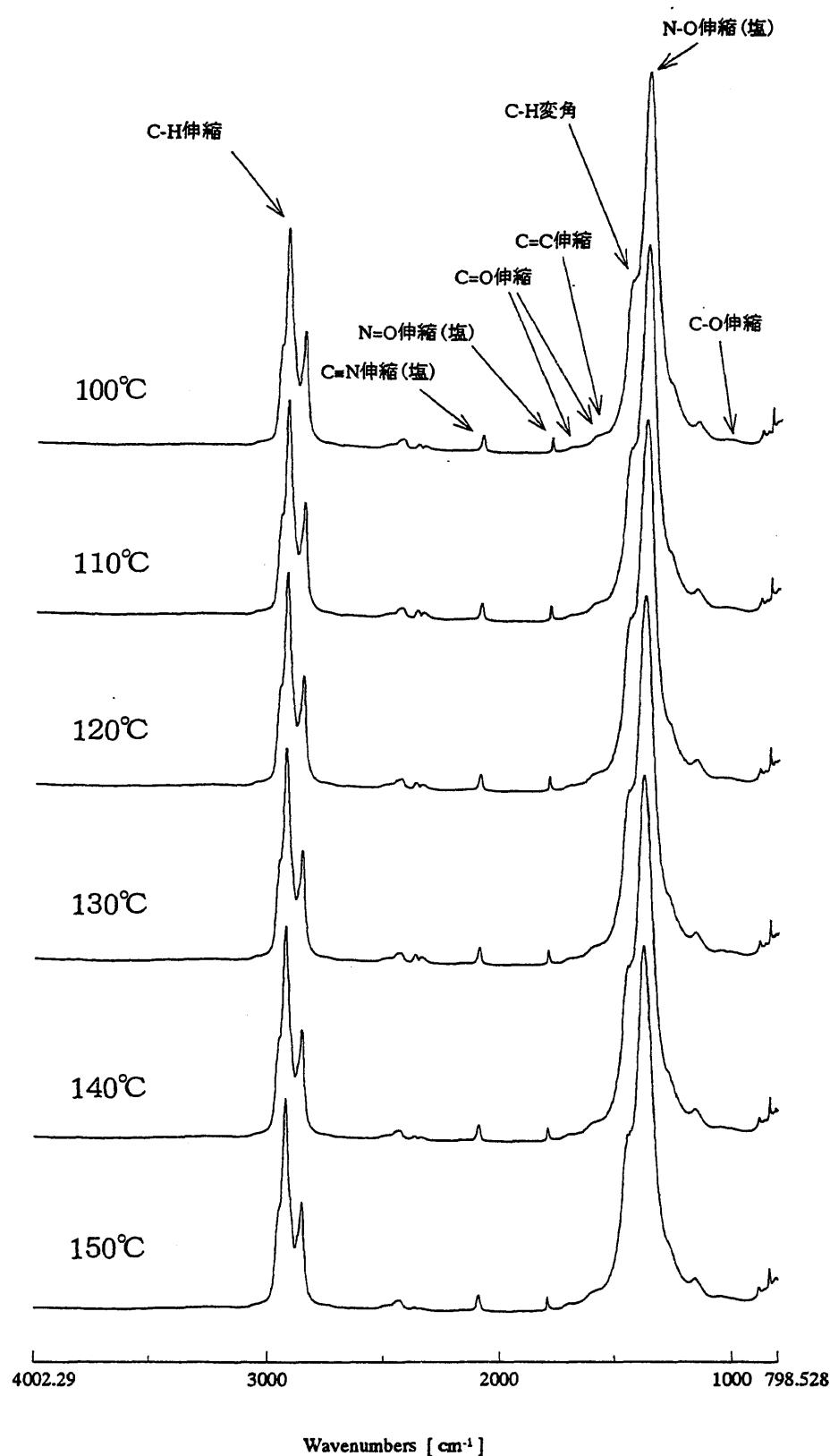


図2-14 0.1%沈殿物入り模擬固化体の熱走査IRスペクトル(空気雰囲気)(1/3)

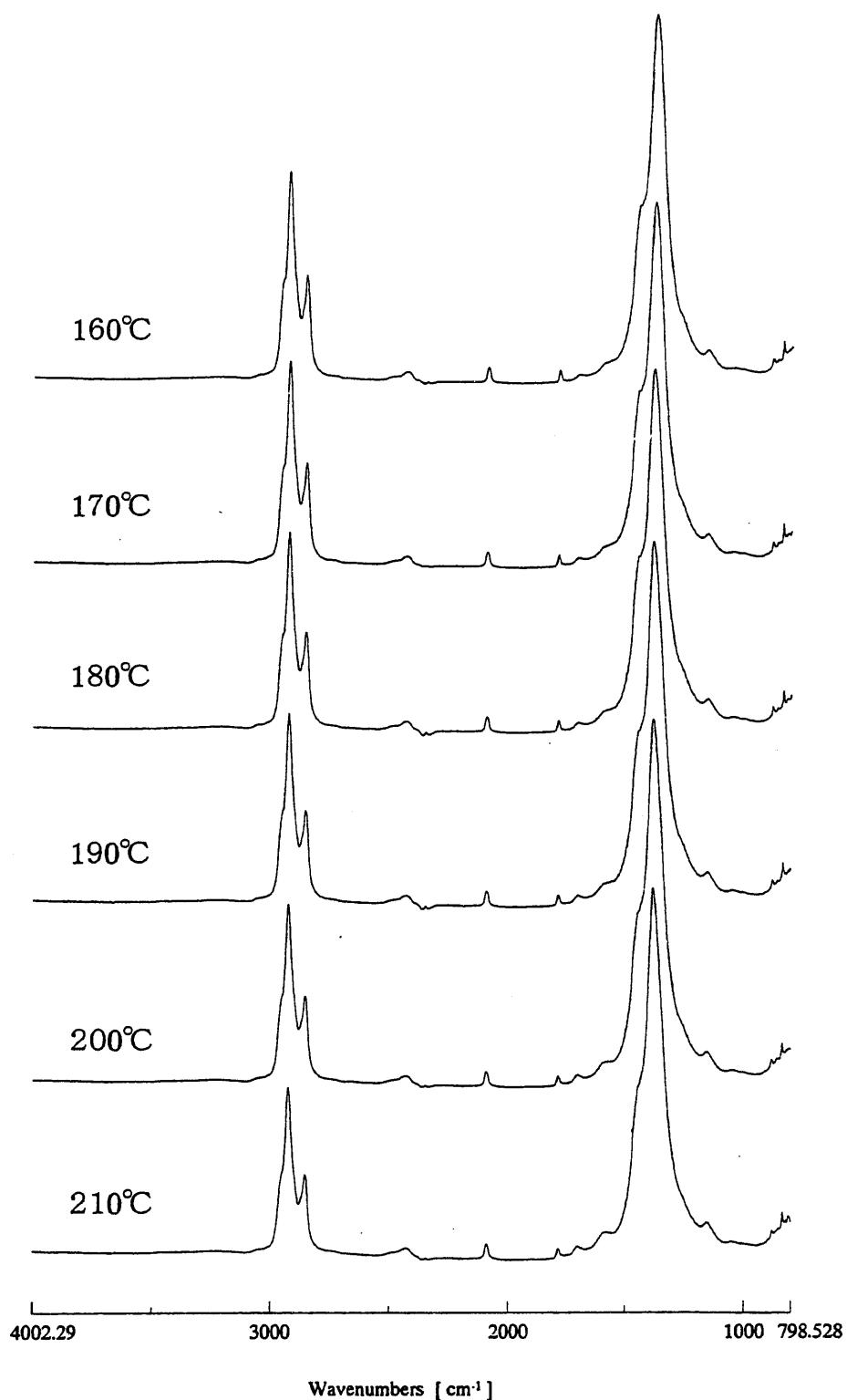


図2-14 0.1%沈殿物入り模擬固化体の熱走査IRスペクトル(空気雰囲気)(2/3)

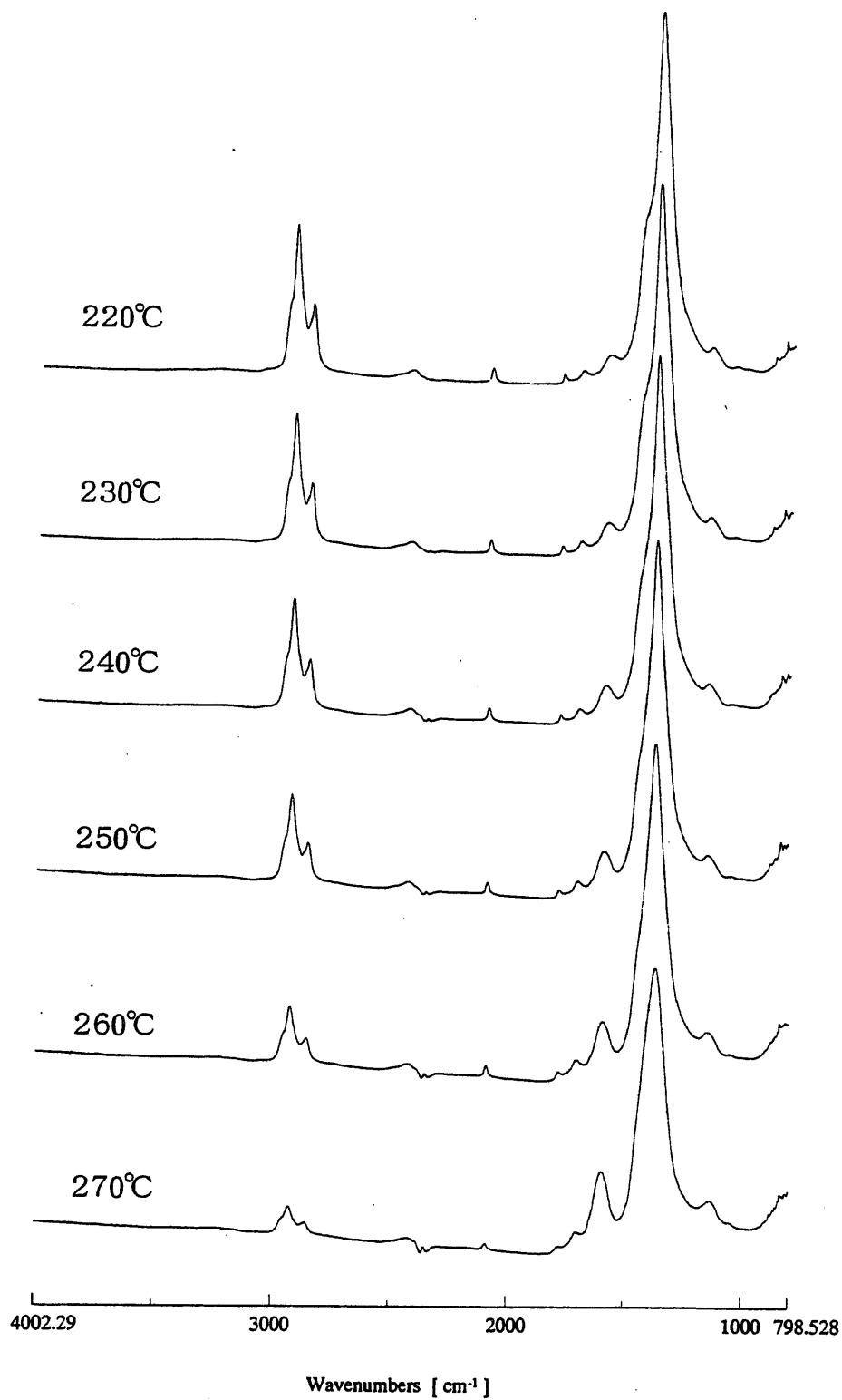


図2-14 0.1%沈殿物入り模擬固化体の熱走査IRスペクトル(空気雰囲気)(3/3)

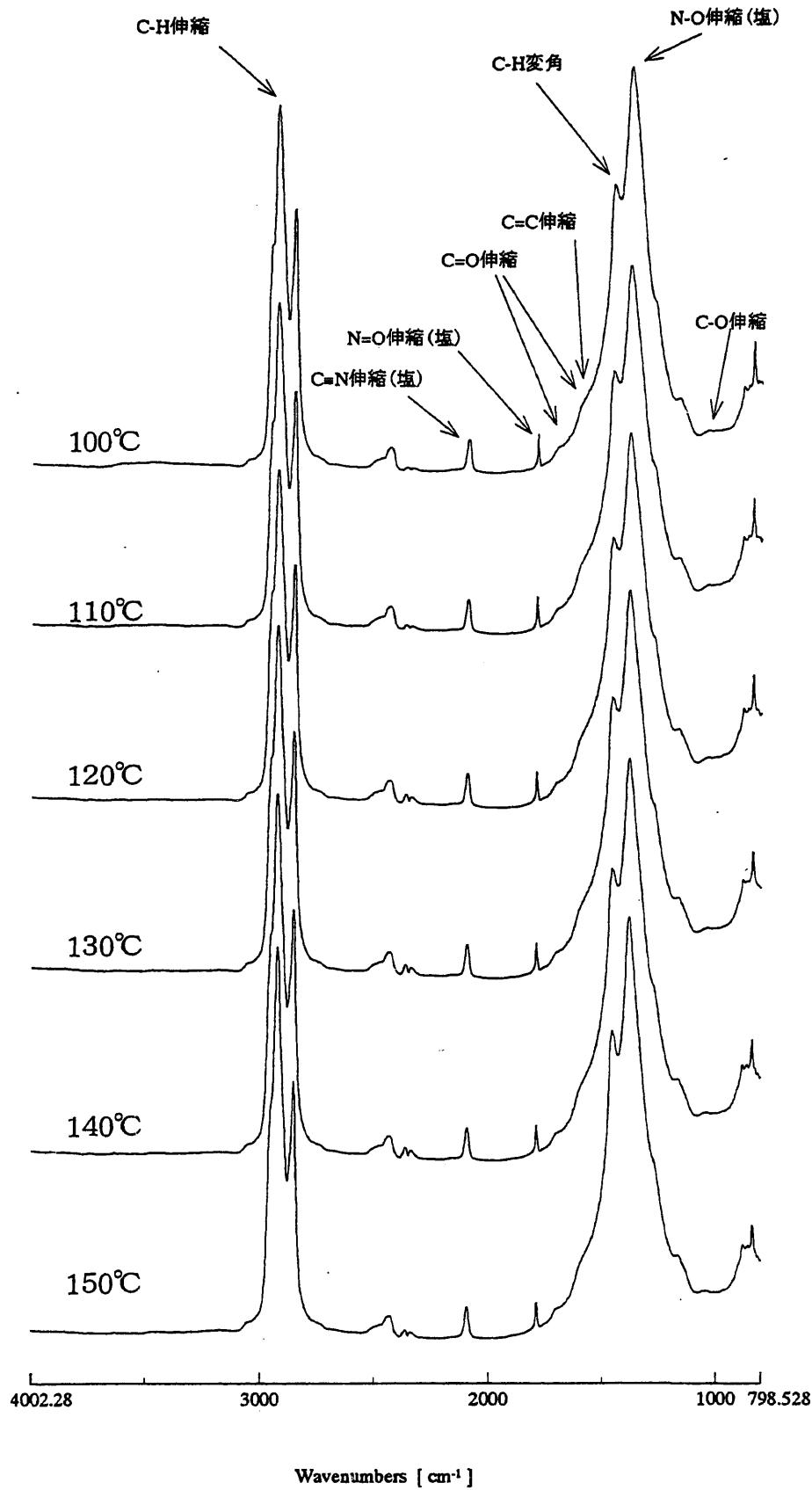


図2-15 2.0%沈殿物入り模擬固化体の熱走査IRスペクトル(空気なし)(1/3)

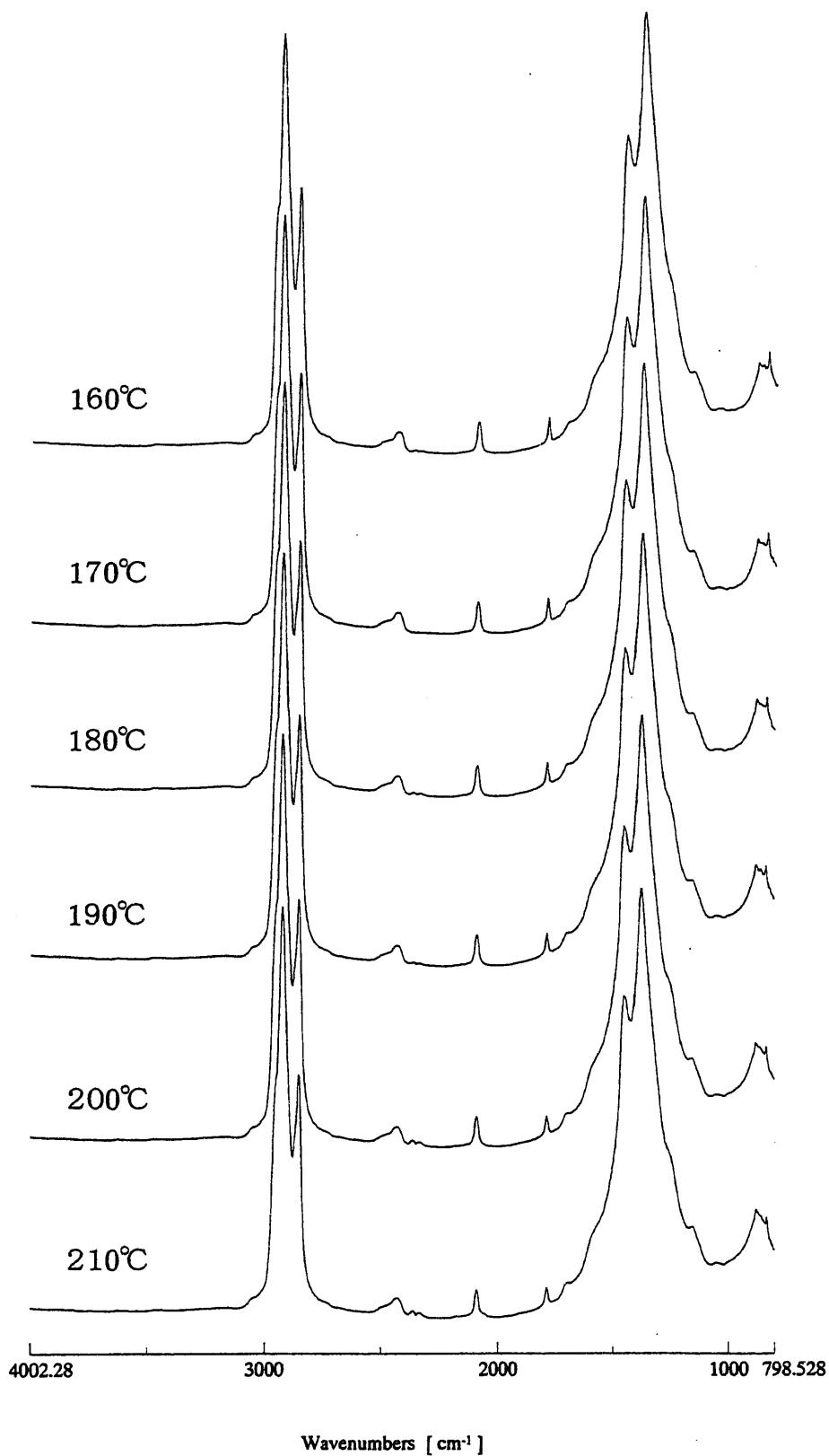


図2-15 2.0%沈殿物入り模擬固化体の熱走査IRスペクトル(空気なし)(2/3)

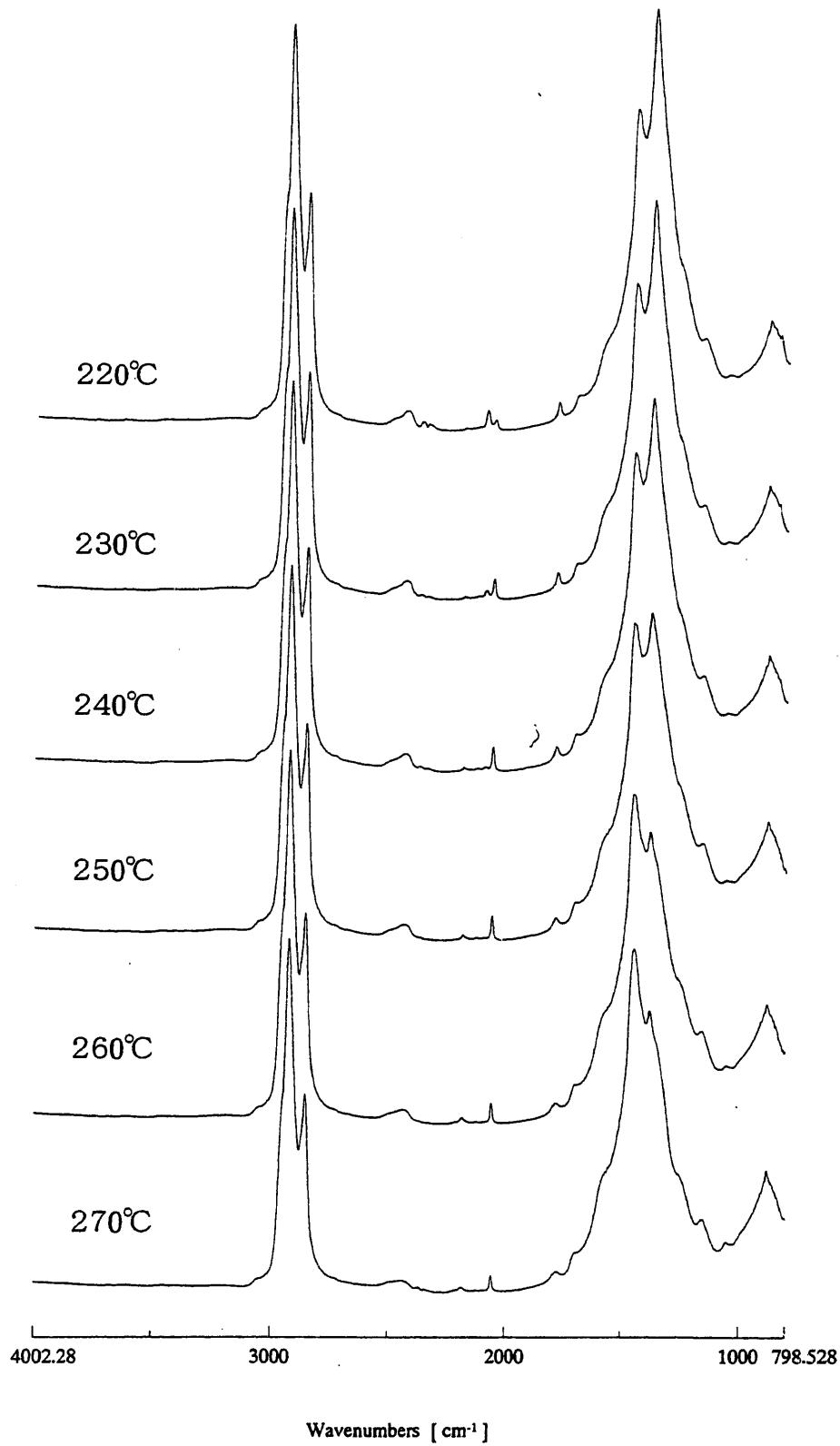


図2-15 2.0%沈殿物入り模擬固化体の熱走査IRスペクトル(空気なし)(3/3)

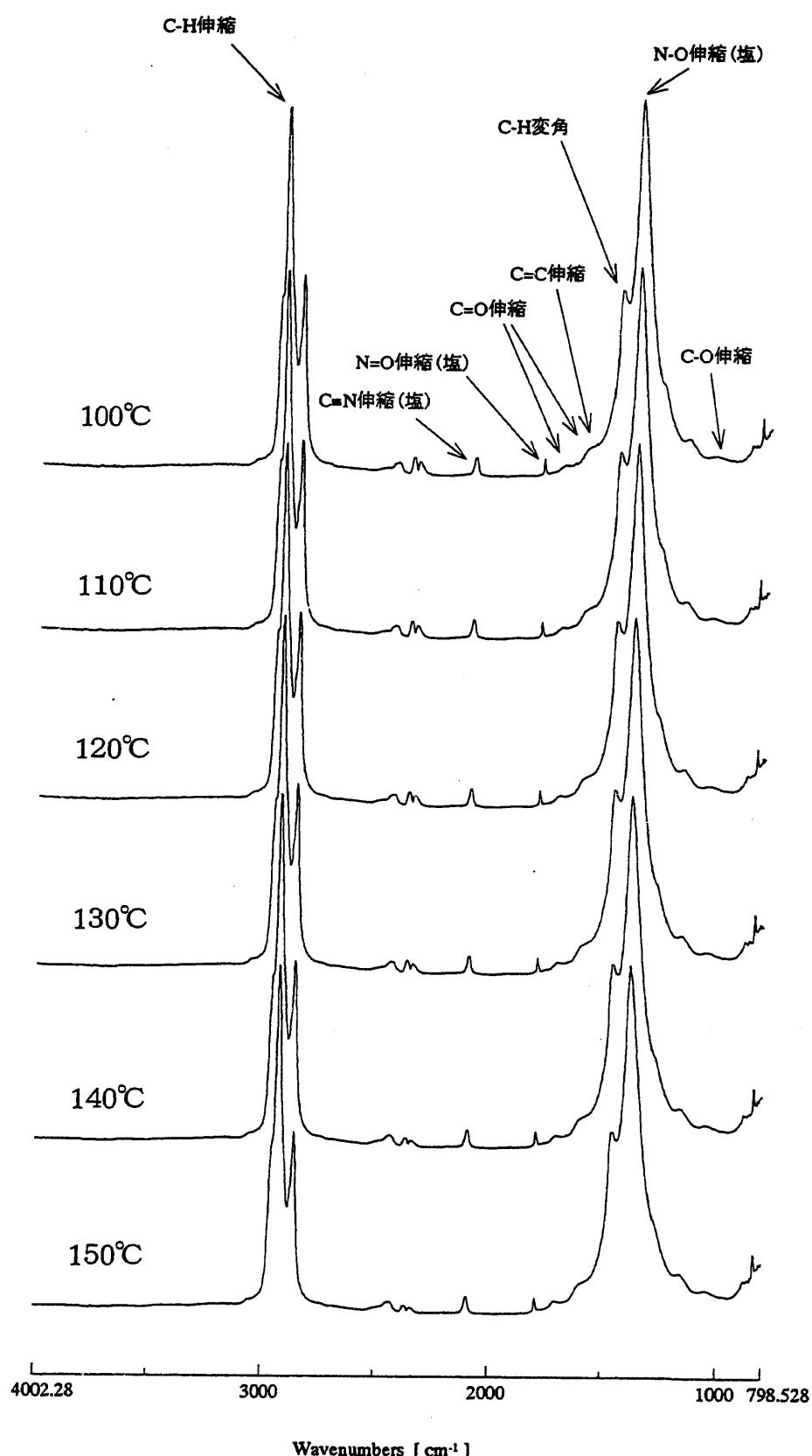


図2-16 2.0%沈殿物入り模擬固化体の熱走査IRスペクトル(空気雰囲気)(1/3)

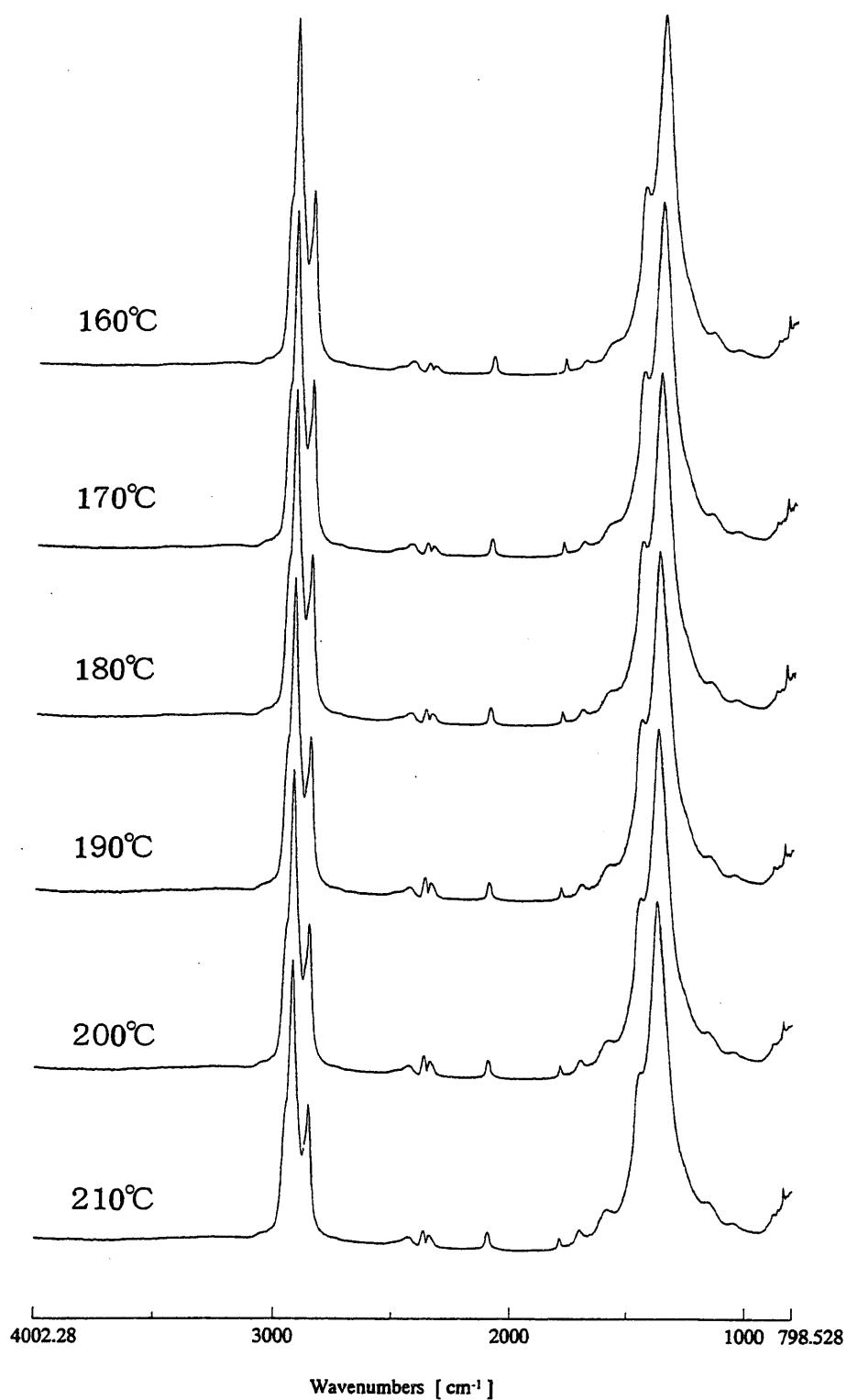


図2-16 2.0%沈殿物入り模擬固化体の熱走査IRスペクトル(空気雰囲気)(2/3)

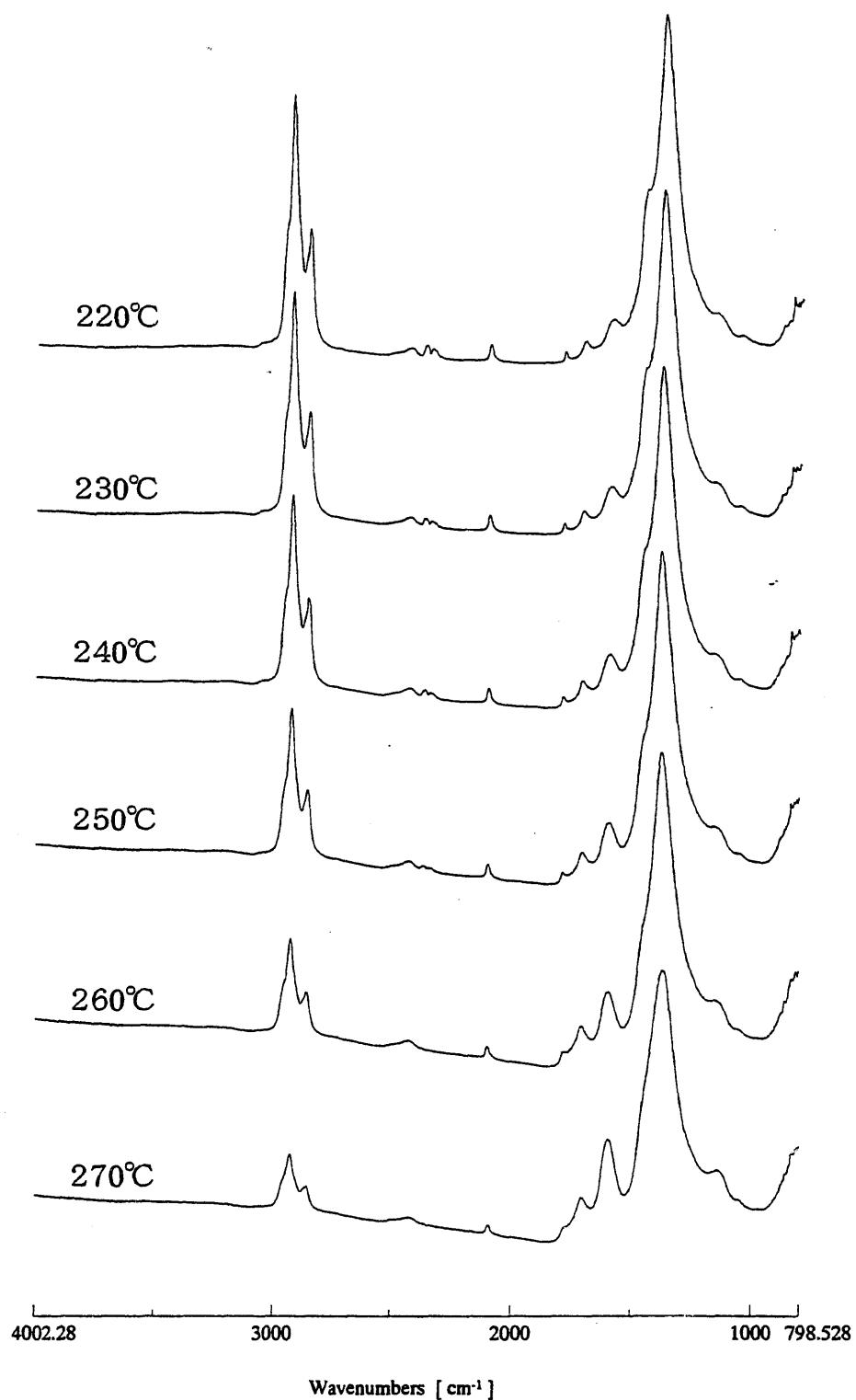
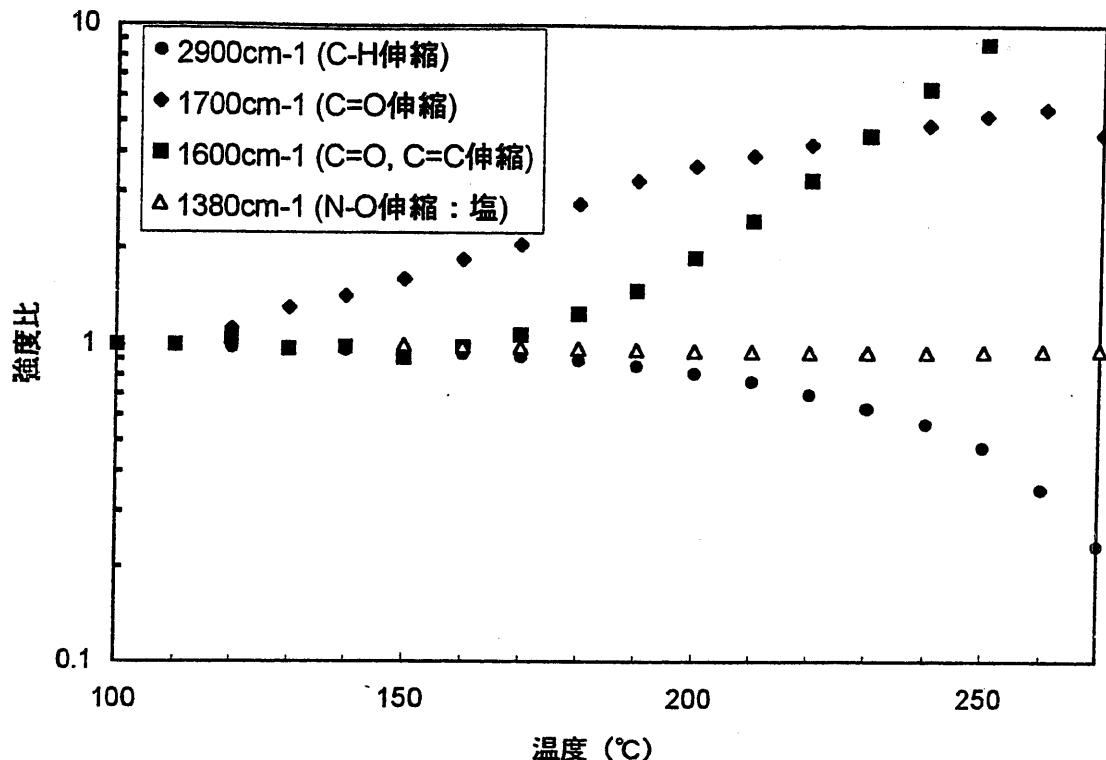


図2-16 2.0%沈殿物入り模擬固化体の熱走査IRスペクトル(空気雰囲気)(3/3)

空気雰囲気



空気なし

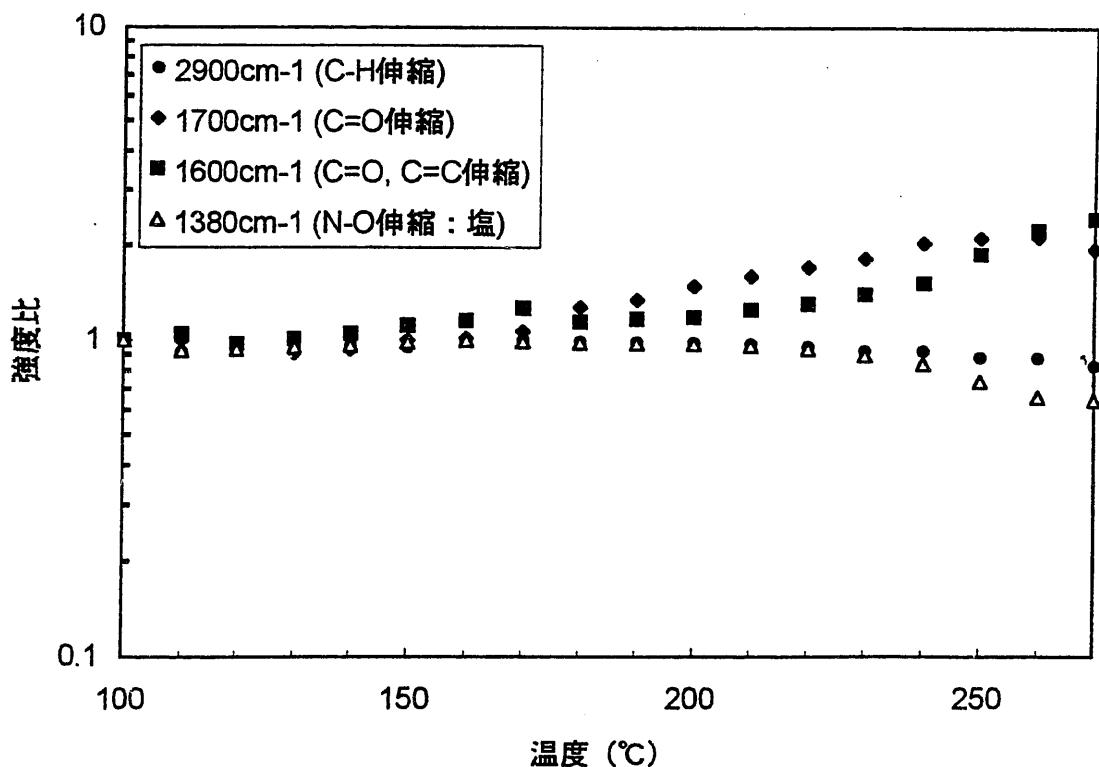


図2-17 各官能基に帰属されるピークの強度変化 (1/2)
 (0.1w%沈殿物入り模擬固化体)
 (100°Cにおけるピーク強度に対する相対強度)

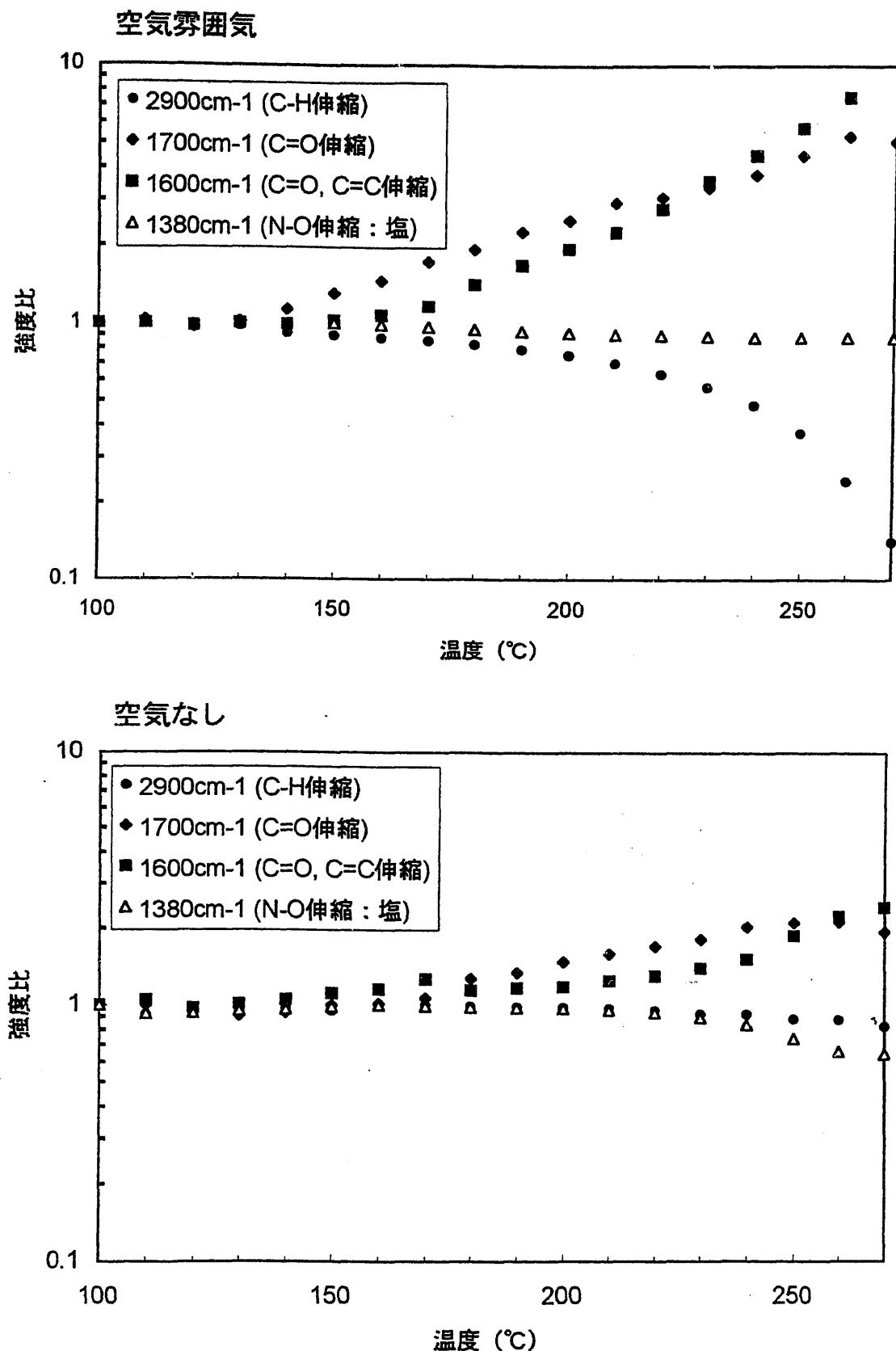


図2-17 各官能基に帰属されるピークの強度変化 (2/2)
(2.0w%沈殿物入り模擬固化体)
(100°Cにおけるピーク強度に対する相対強度)

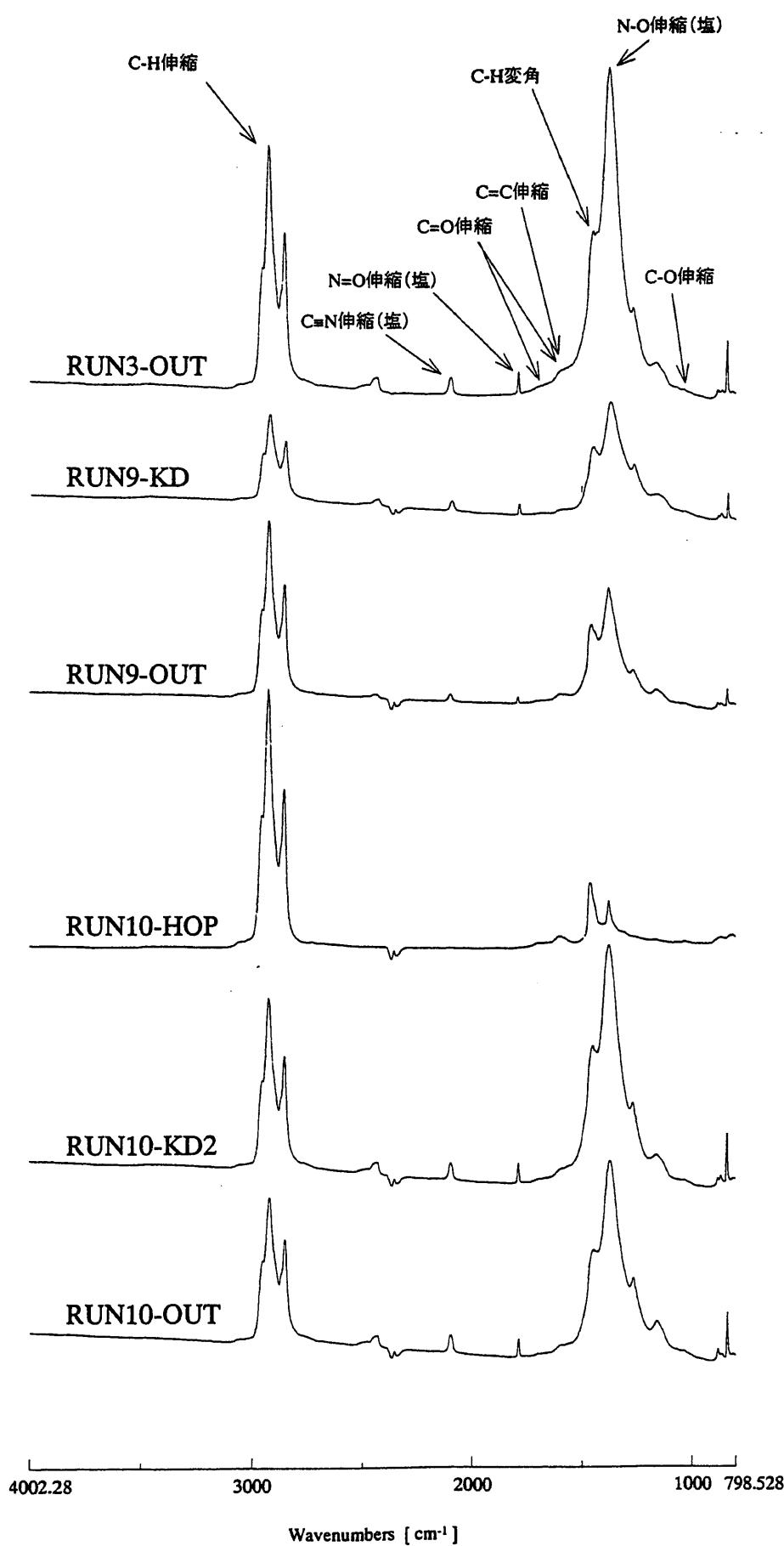


図2-18 小型エクストルーダにより製造された模擬固化体のIRスペクトル

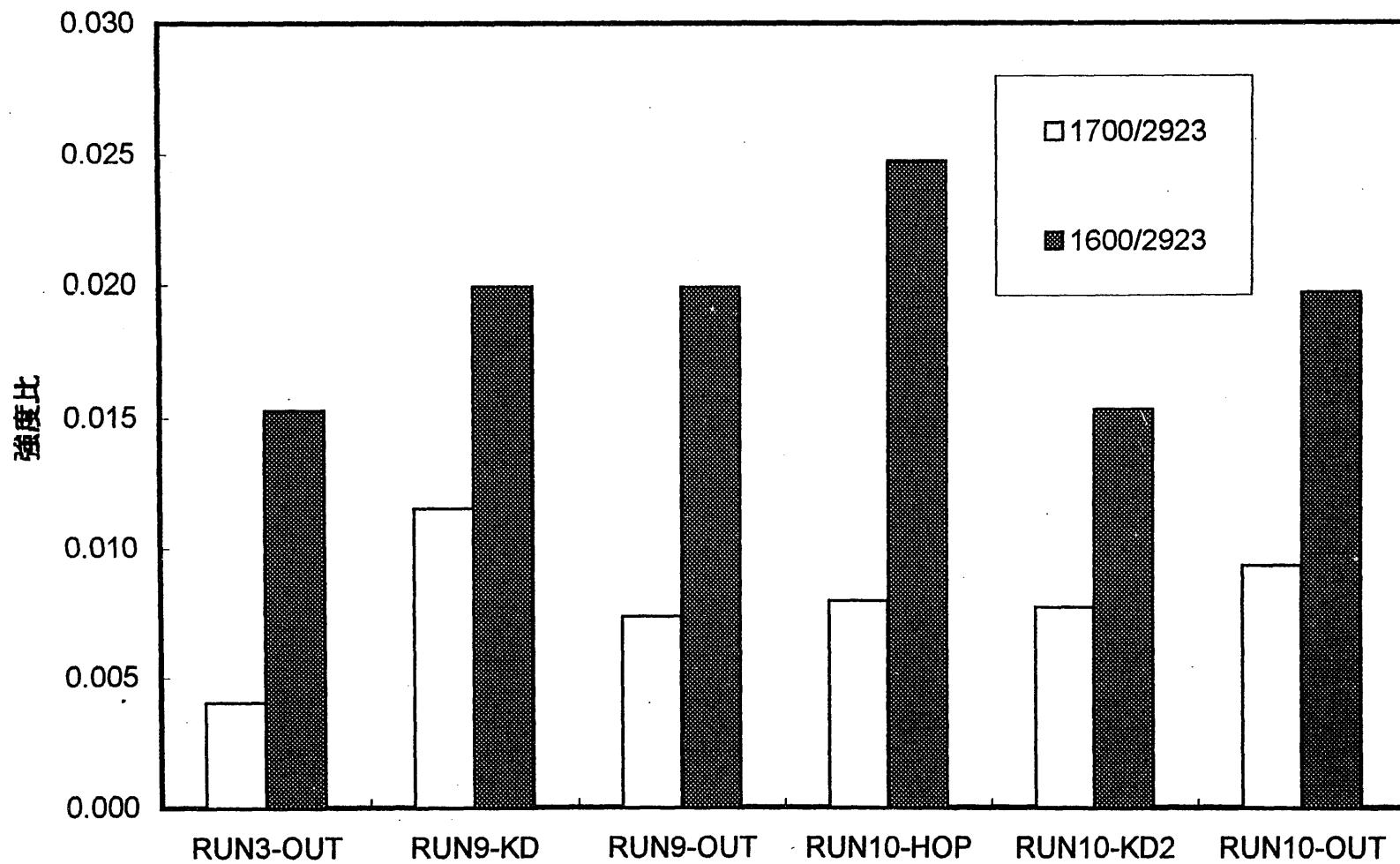


図2-19 各試料より得られた吸収ピークの強度比 (2923cm^{-1} 基準)

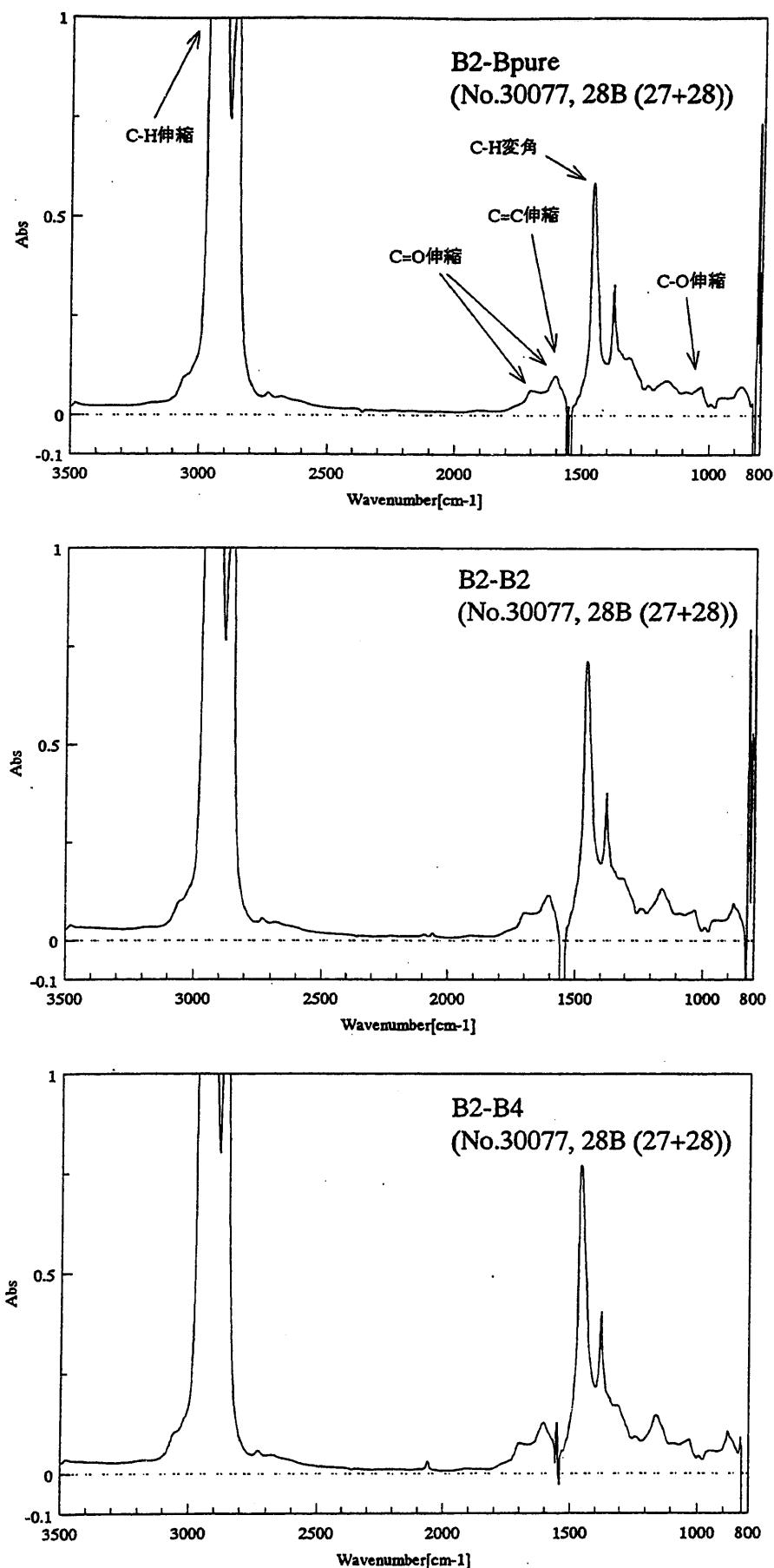


図3-1 実固化体の四塩化炭素可溶成分より得られたIRスペクトル(1/19)

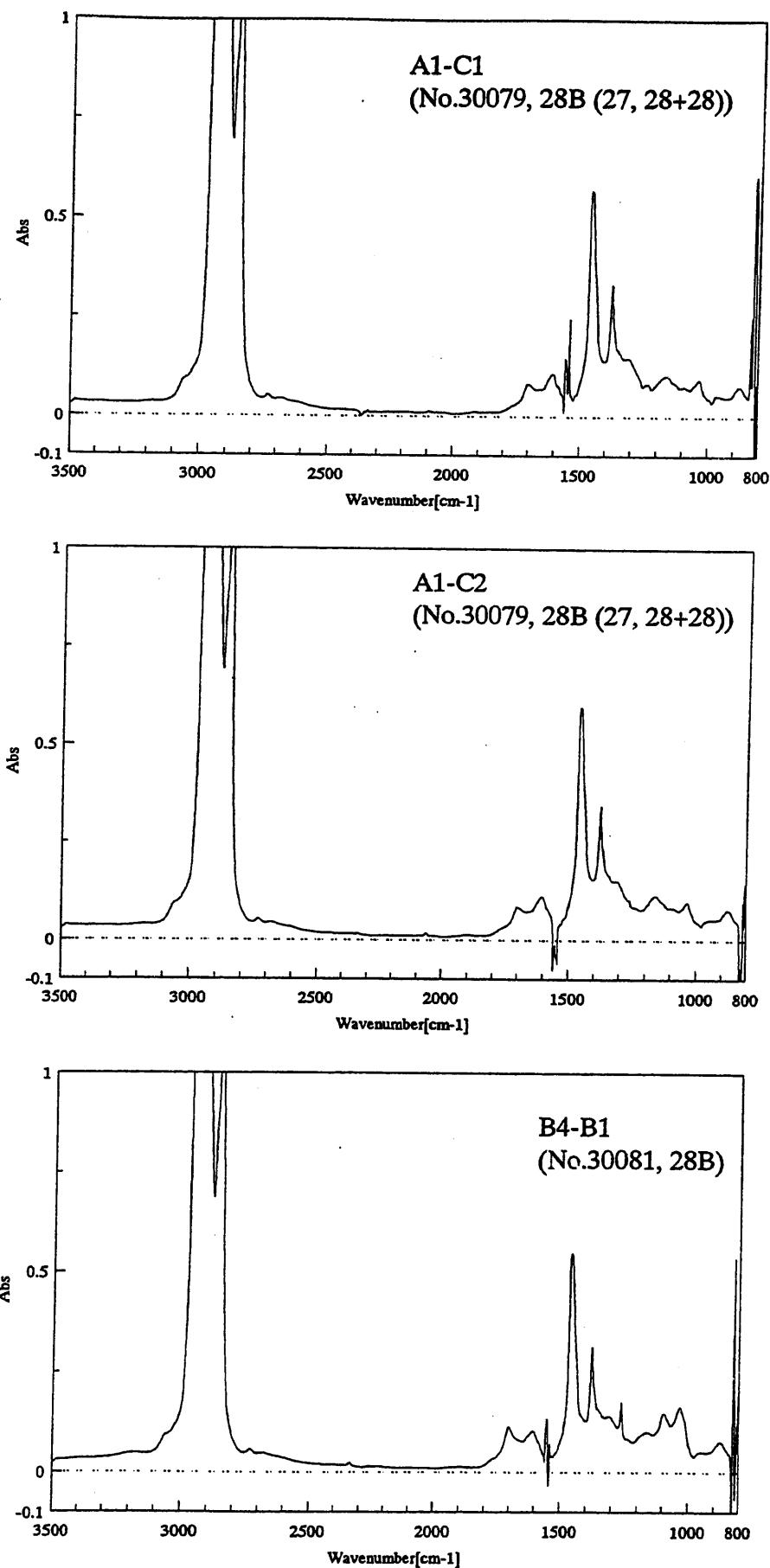


図3-1 実固化体の四塩化炭素可溶成分より得られたIRスペクトル(2/19)

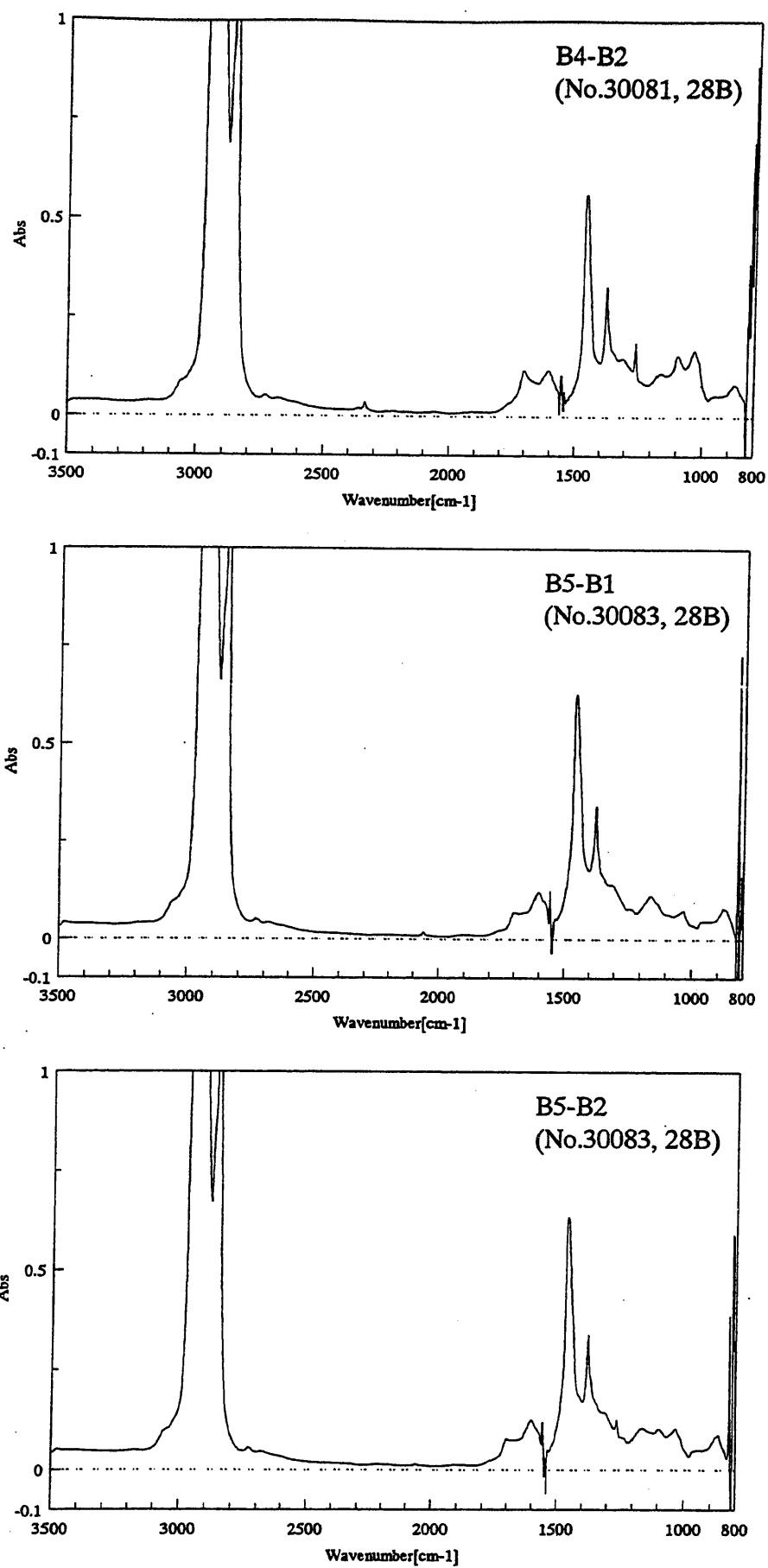


図3-1 実固化体の四塩化炭素可溶成分より得られたIRスペクトル(3/19)

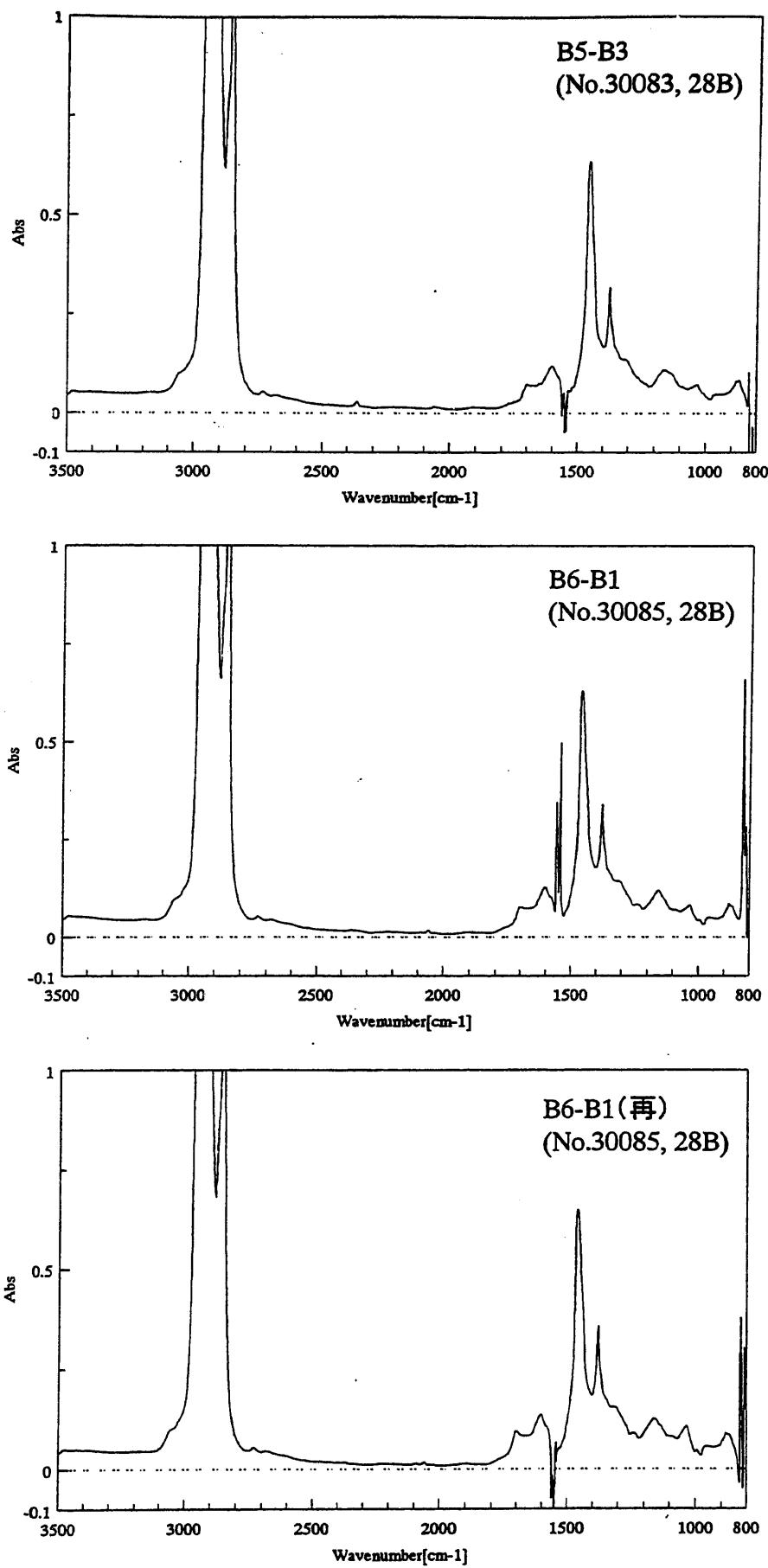


図3-1 実固化体の四塩化炭素可溶成分より得られたIRスペクトル(4/19)

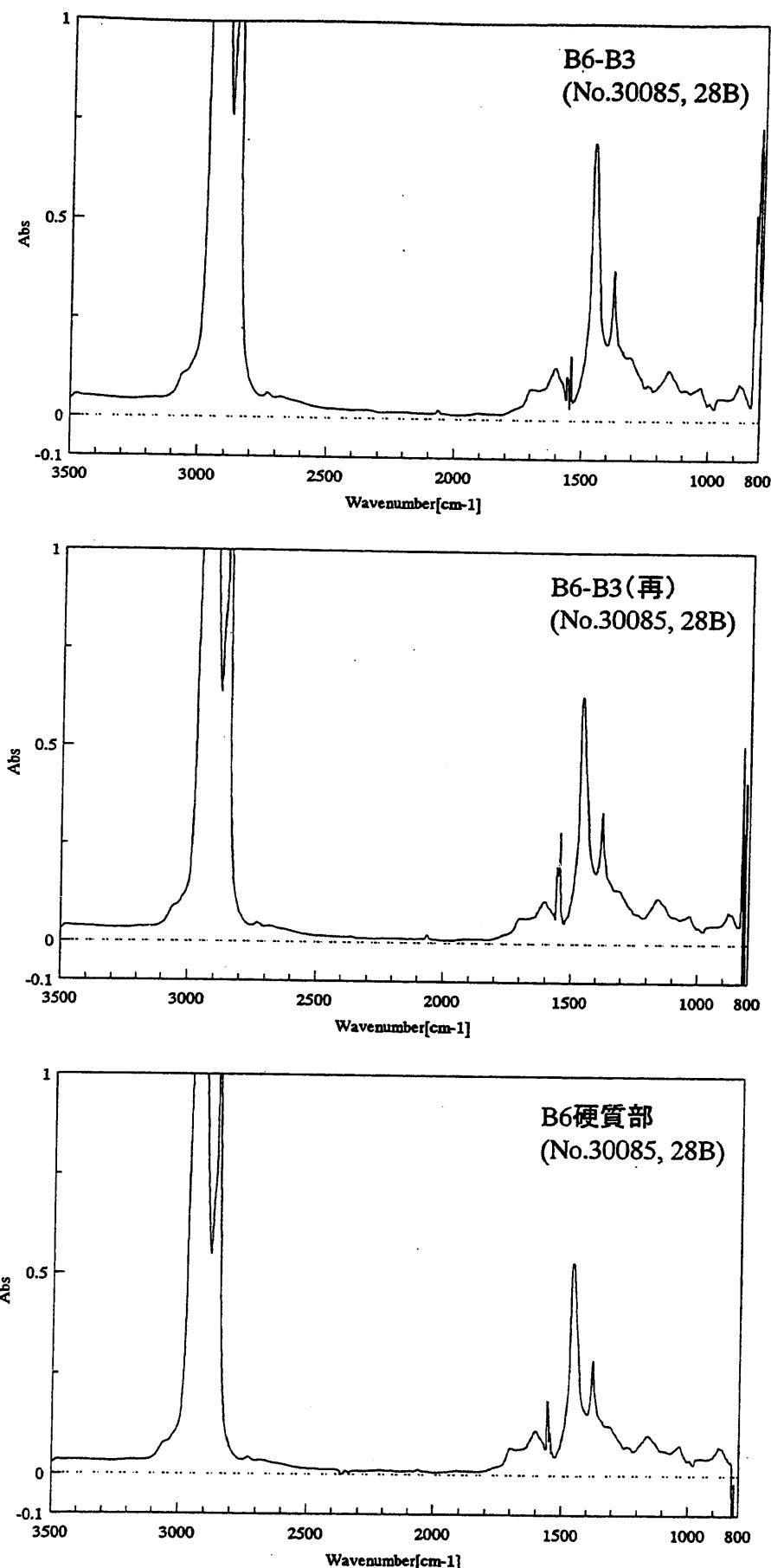


図3-1 実固化体の四塩化炭素可溶成分より得られたIRスペクトル(5/19)

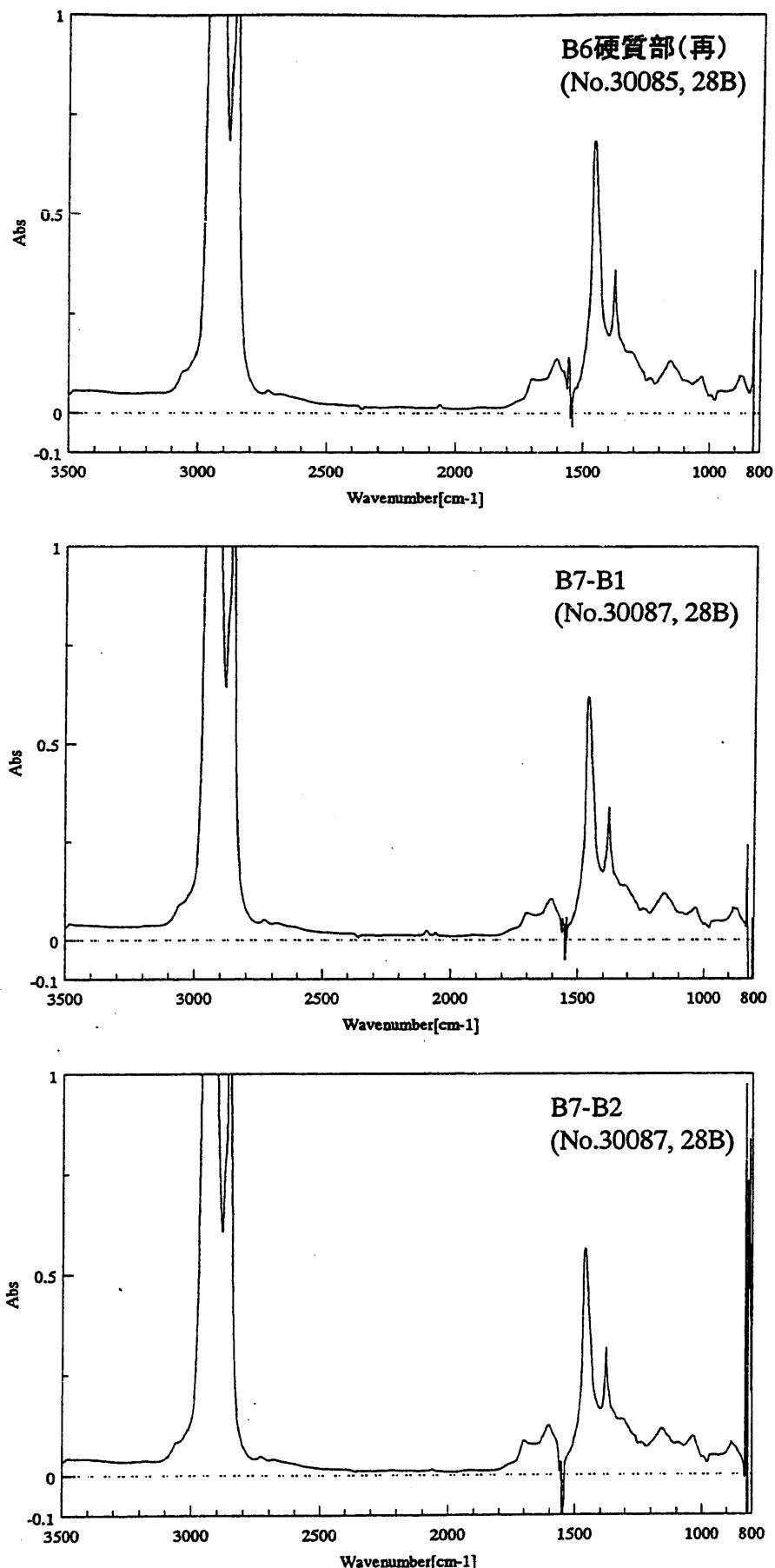


図3-1 実固化体の四塩化炭素可溶成分より得られたIRスペクトル(6/19)

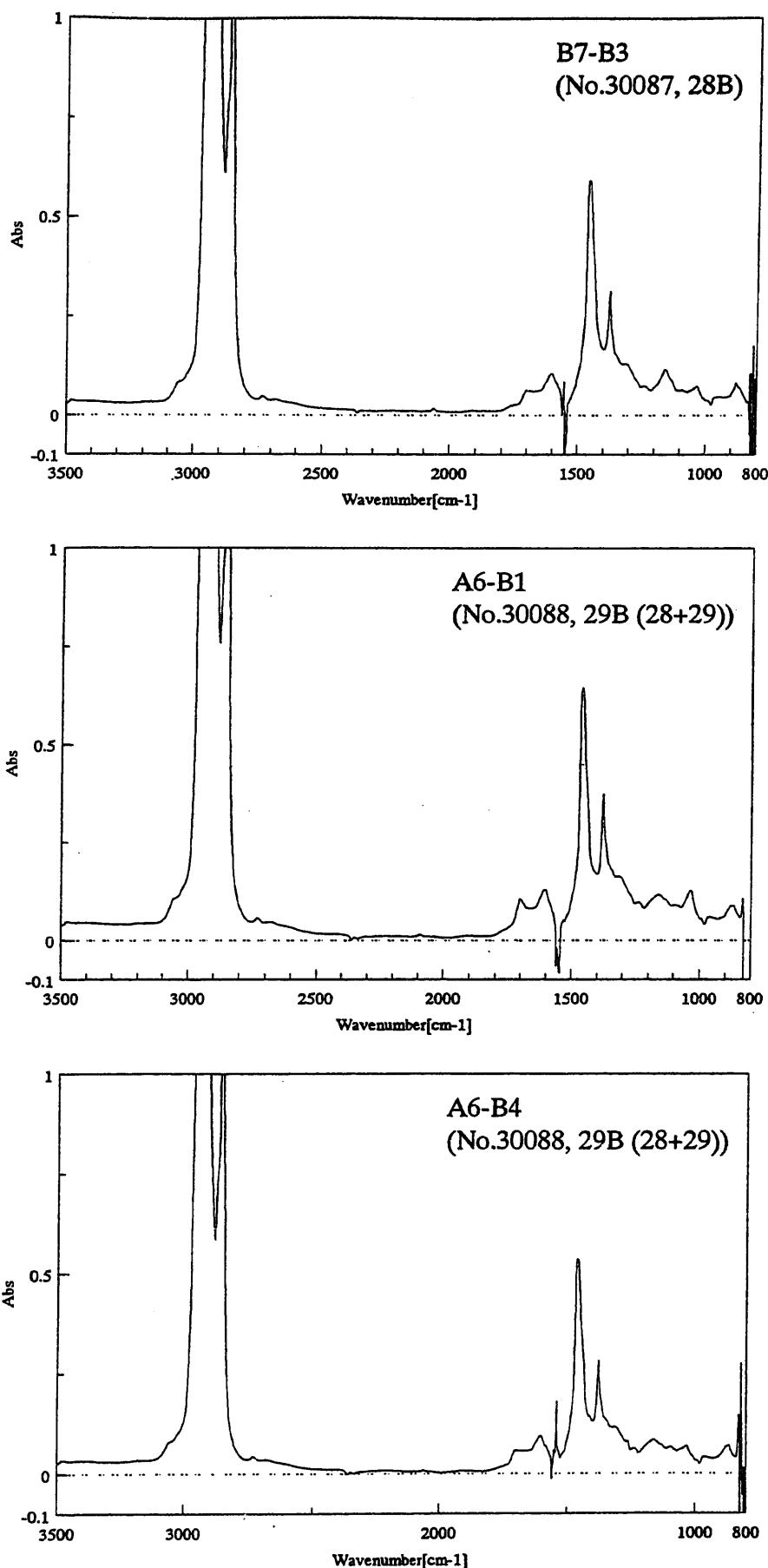


図3-1 実固化体の四塩化炭素可溶成分より得られたIRスペクトル(7/19)

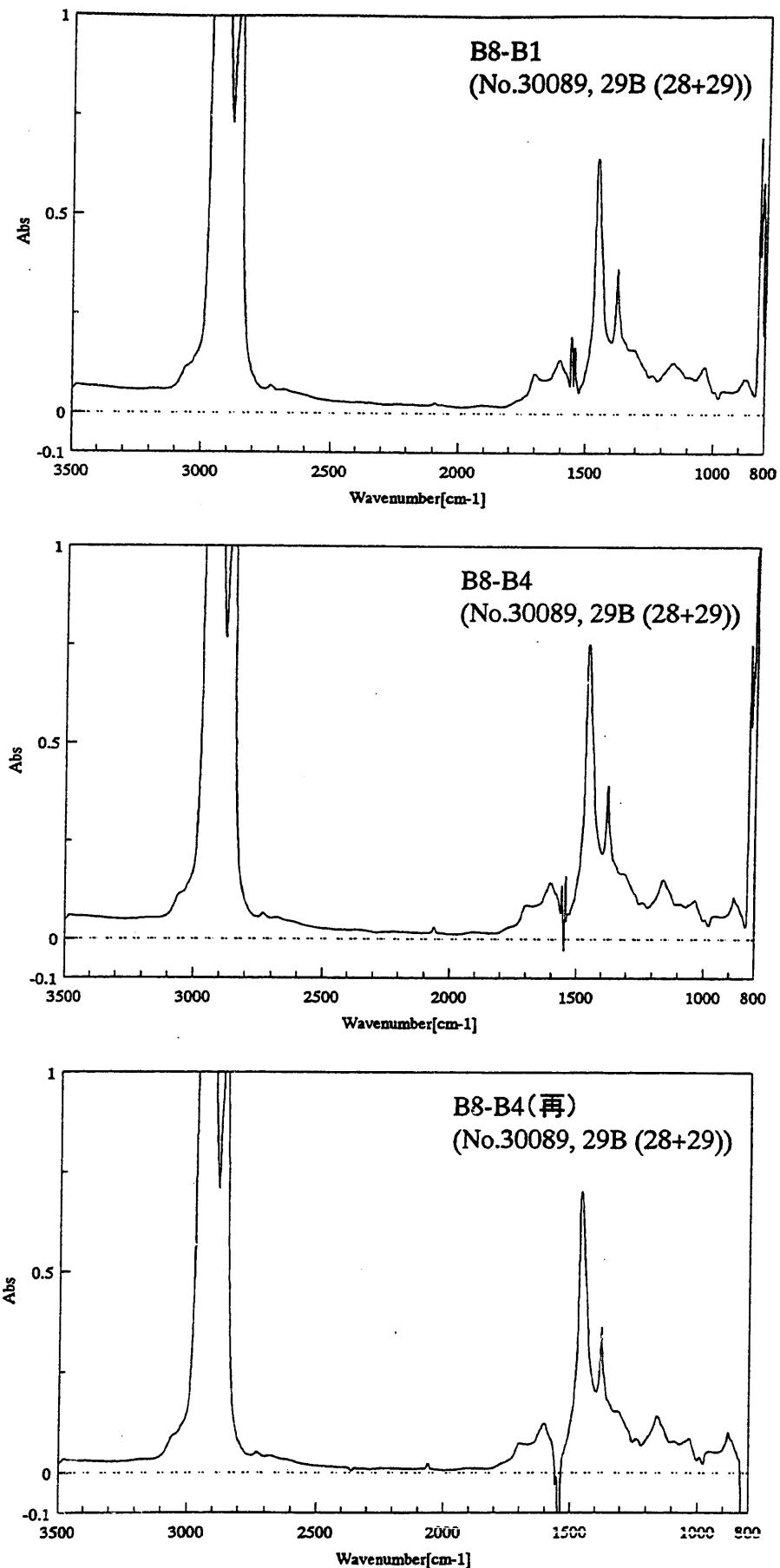


図3-1 実固化体の四塩化炭素可溶成分より得られたIRスペクトル(8/19)

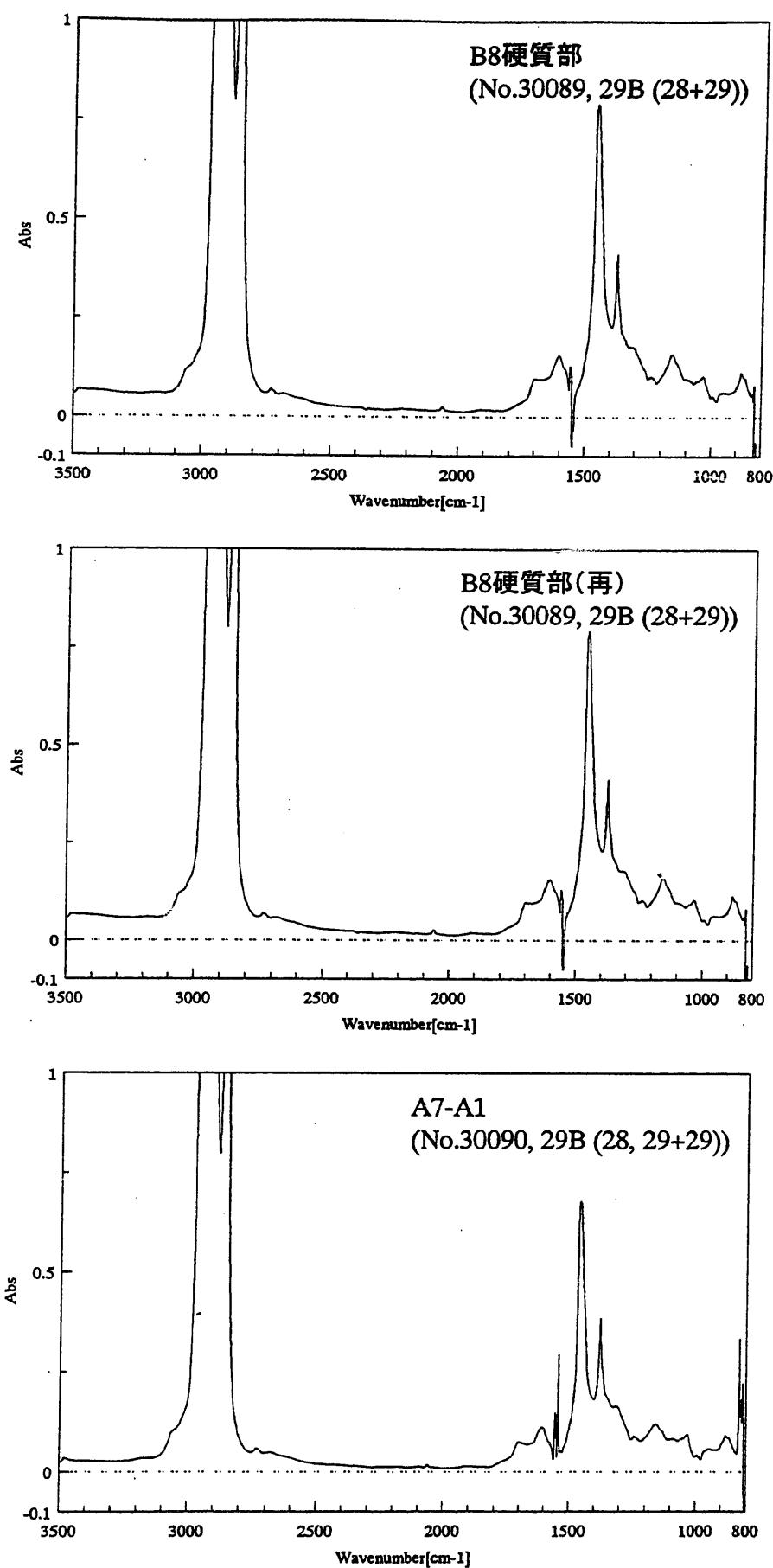


図3-1 実固化体の四塩化炭素可溶成分より得られたIRスペクトル(9/19)

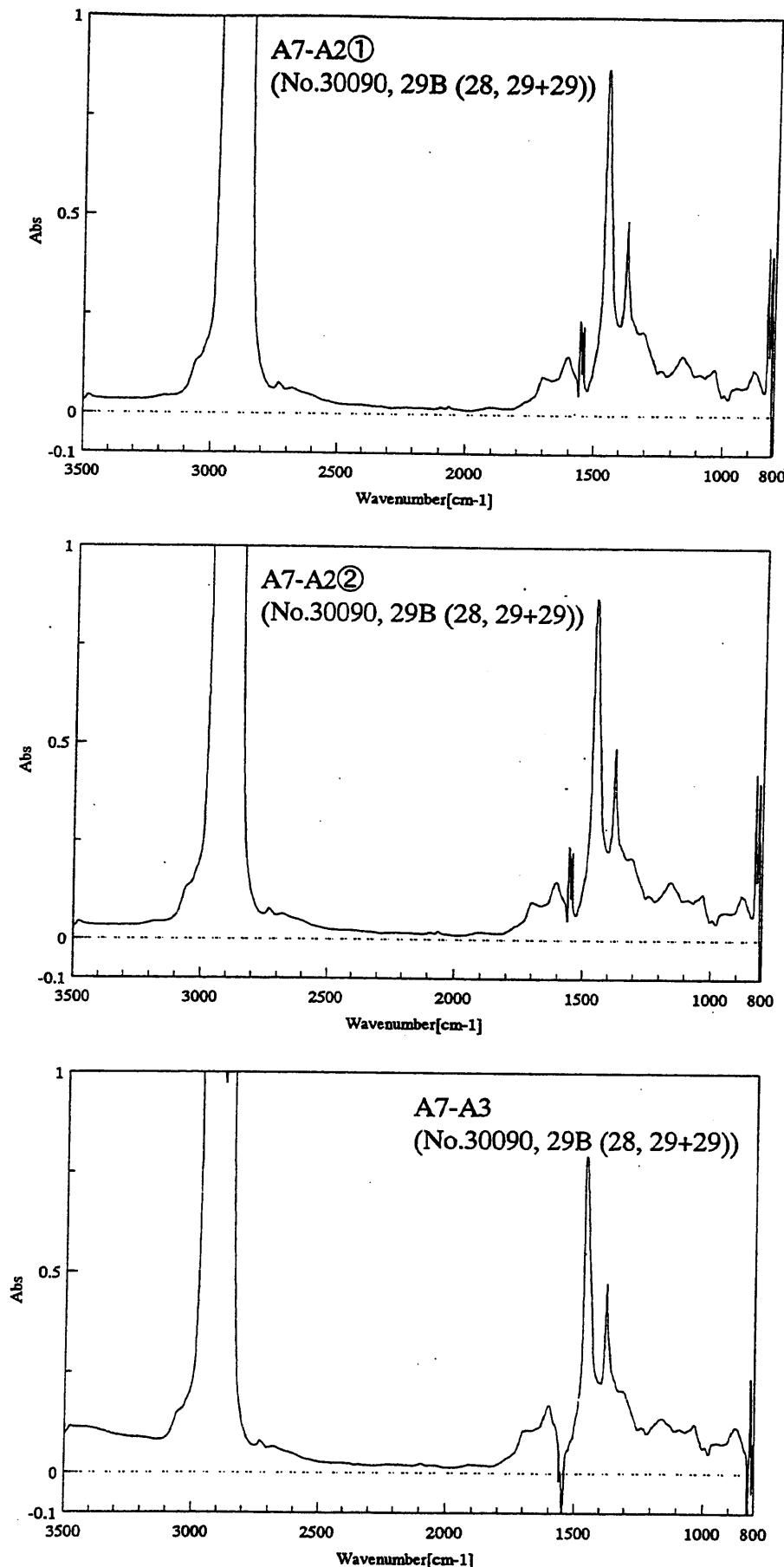


図3-1 実固化体の四塩化炭素可溶成分より得られたIRスペクトル(10/19)

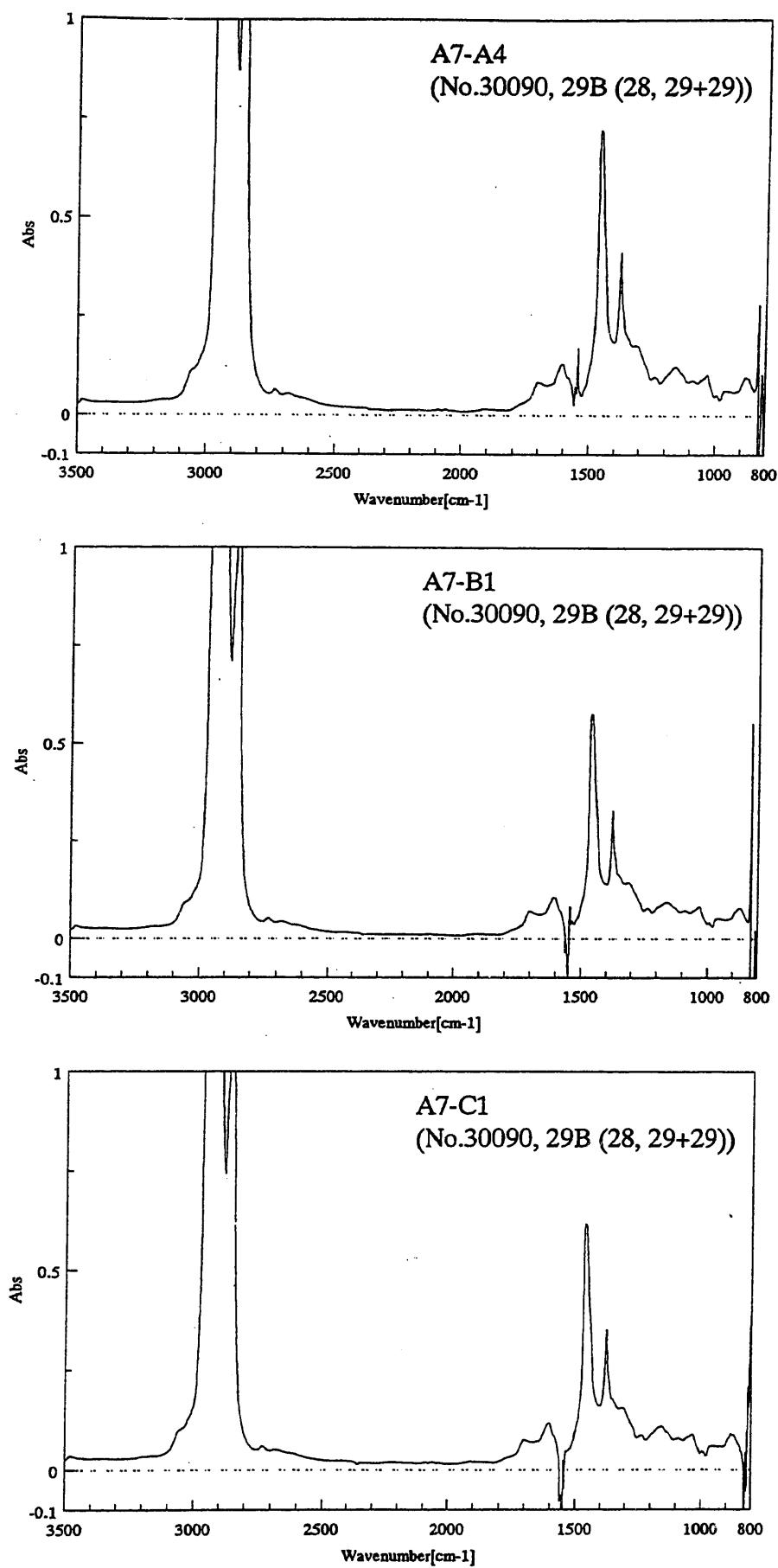


図3-1 実固化体の四塩化炭素可溶成分より得られたIRスペクトル(11/19)

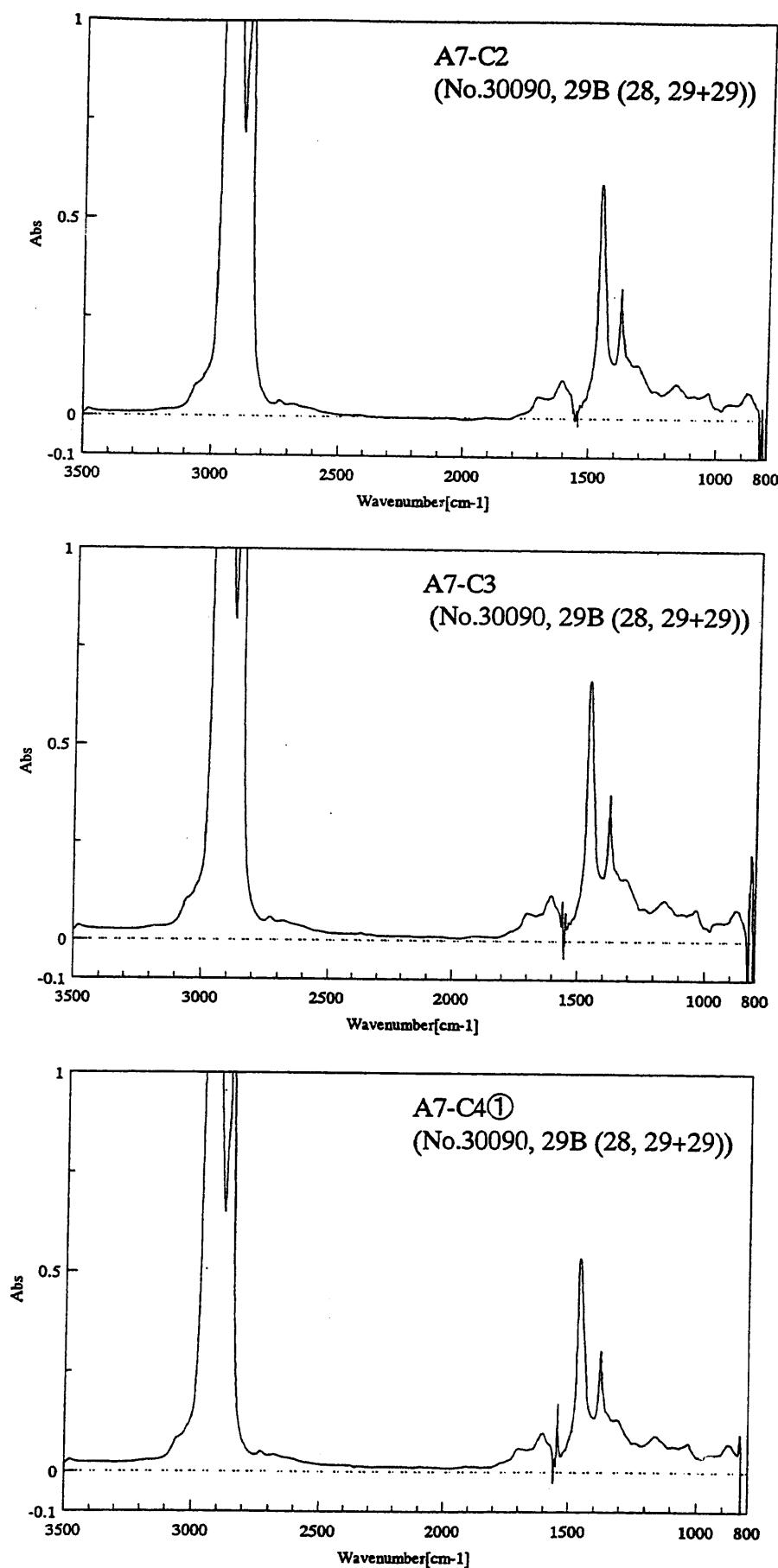


図3-1 実固化体の四塩化炭素可溶成分より得られたIRスペクトル(12/19)

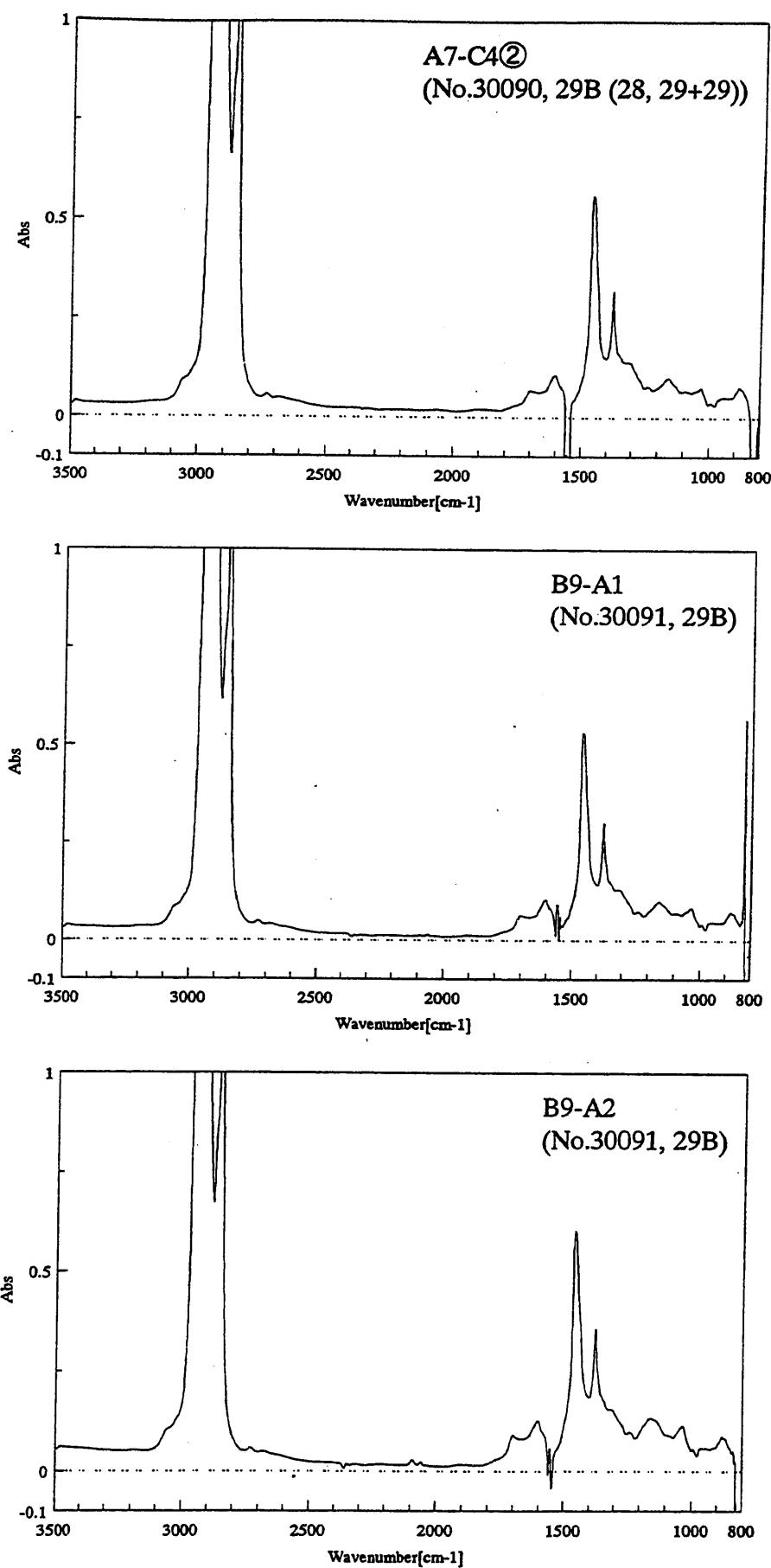


図3-1 実固化体の四塩化炭素可溶成分より得られたIRスペクトル(13/19)

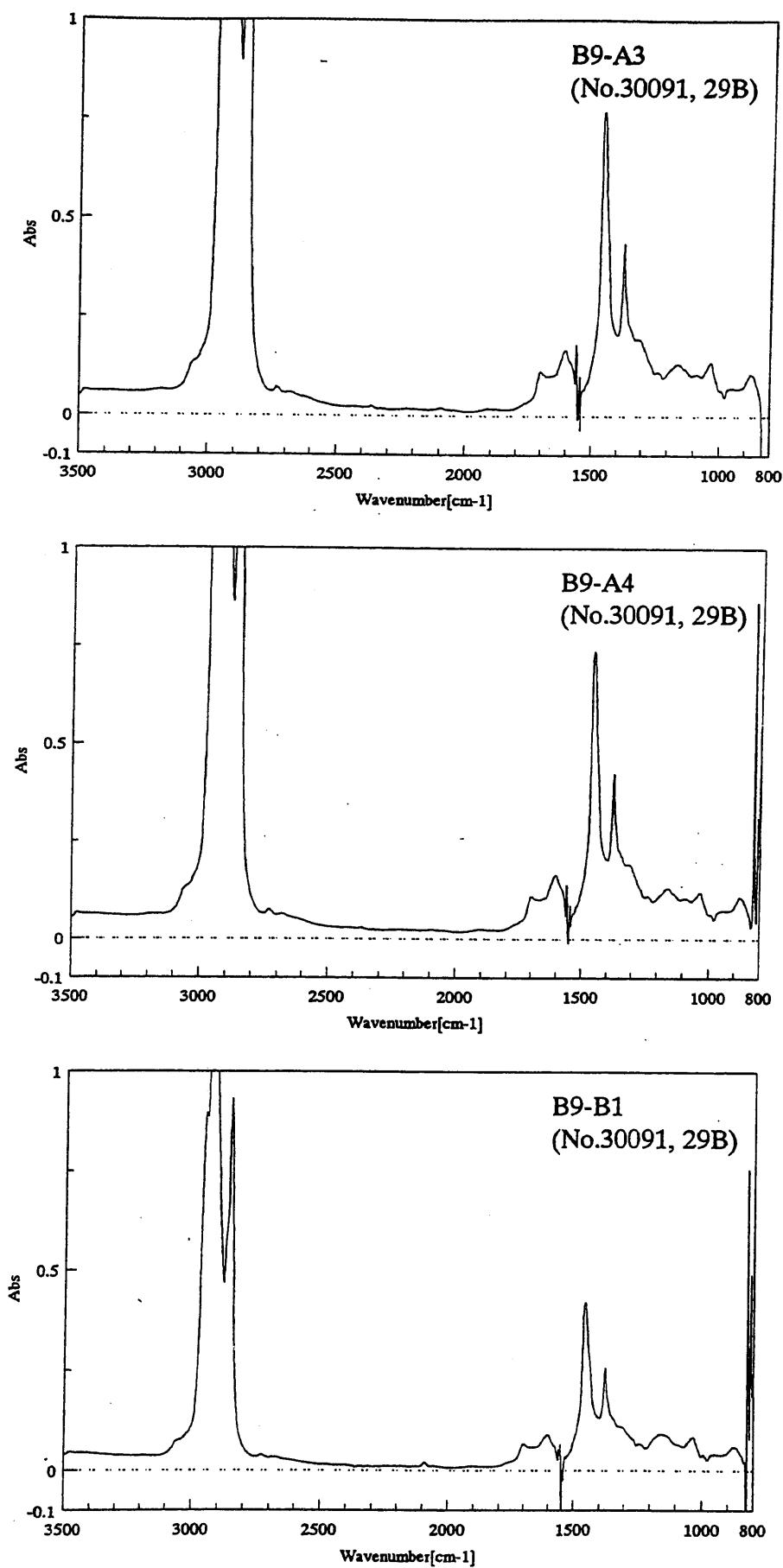


図3-1 実固化体の四塩化炭素可溶成分より得られたIRスペクトル(14/19)

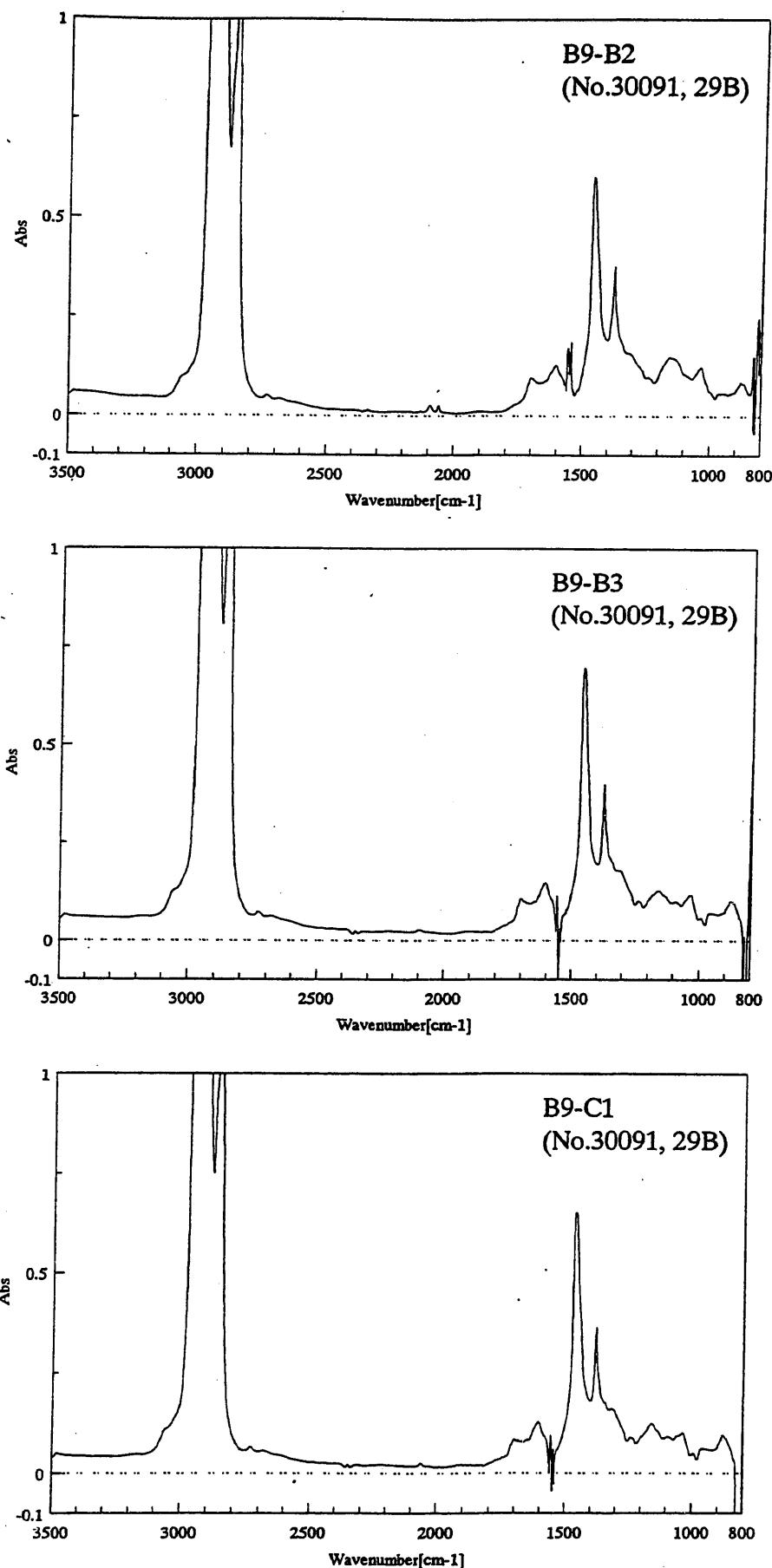


図3-1 実固化体の四塩化炭素可溶成分より得られたIRスペクトル(15/19)

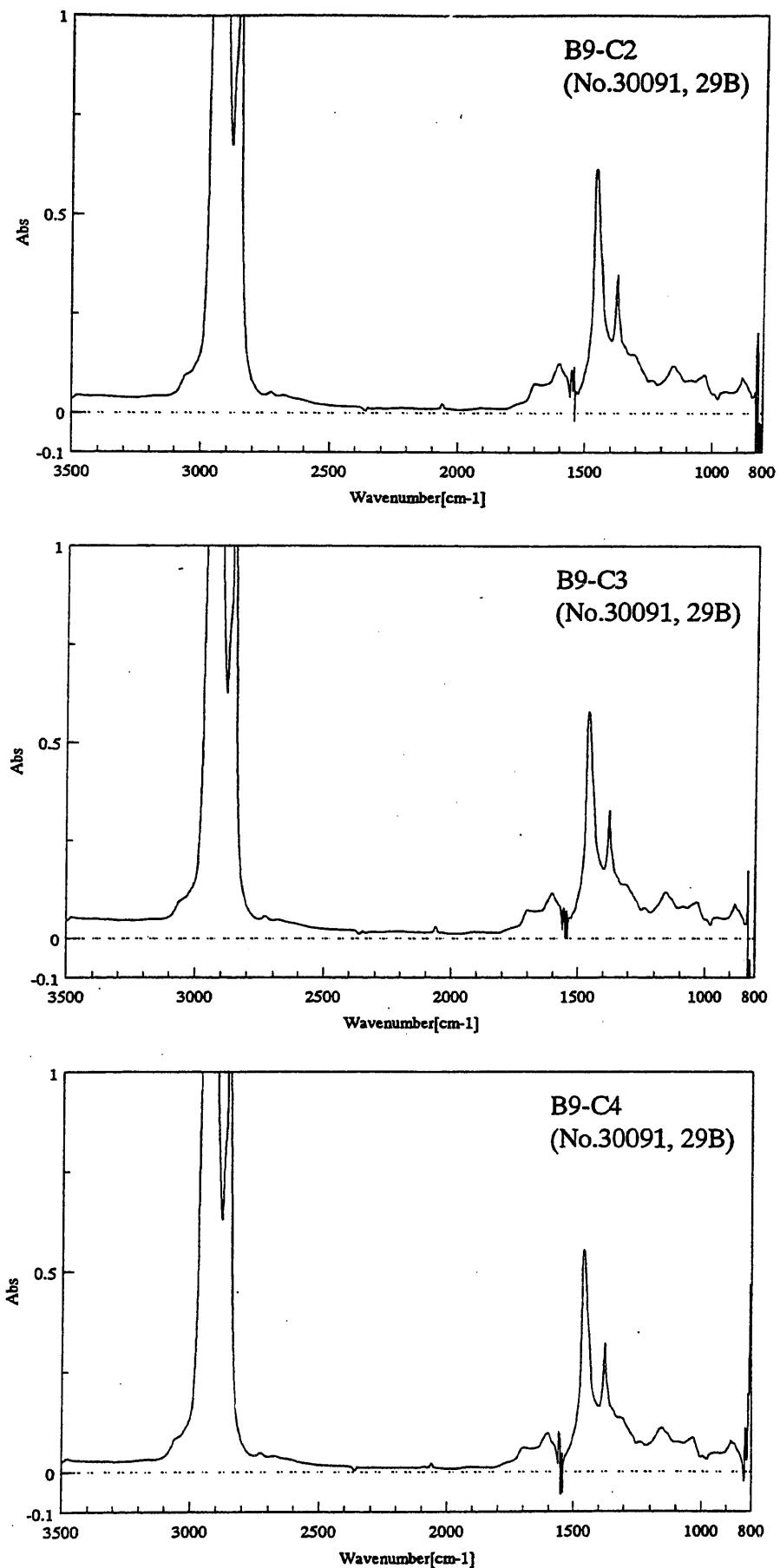


図3-1 実固化体の四塩化炭素可溶成分より得られたIRスペクトル(16/19)

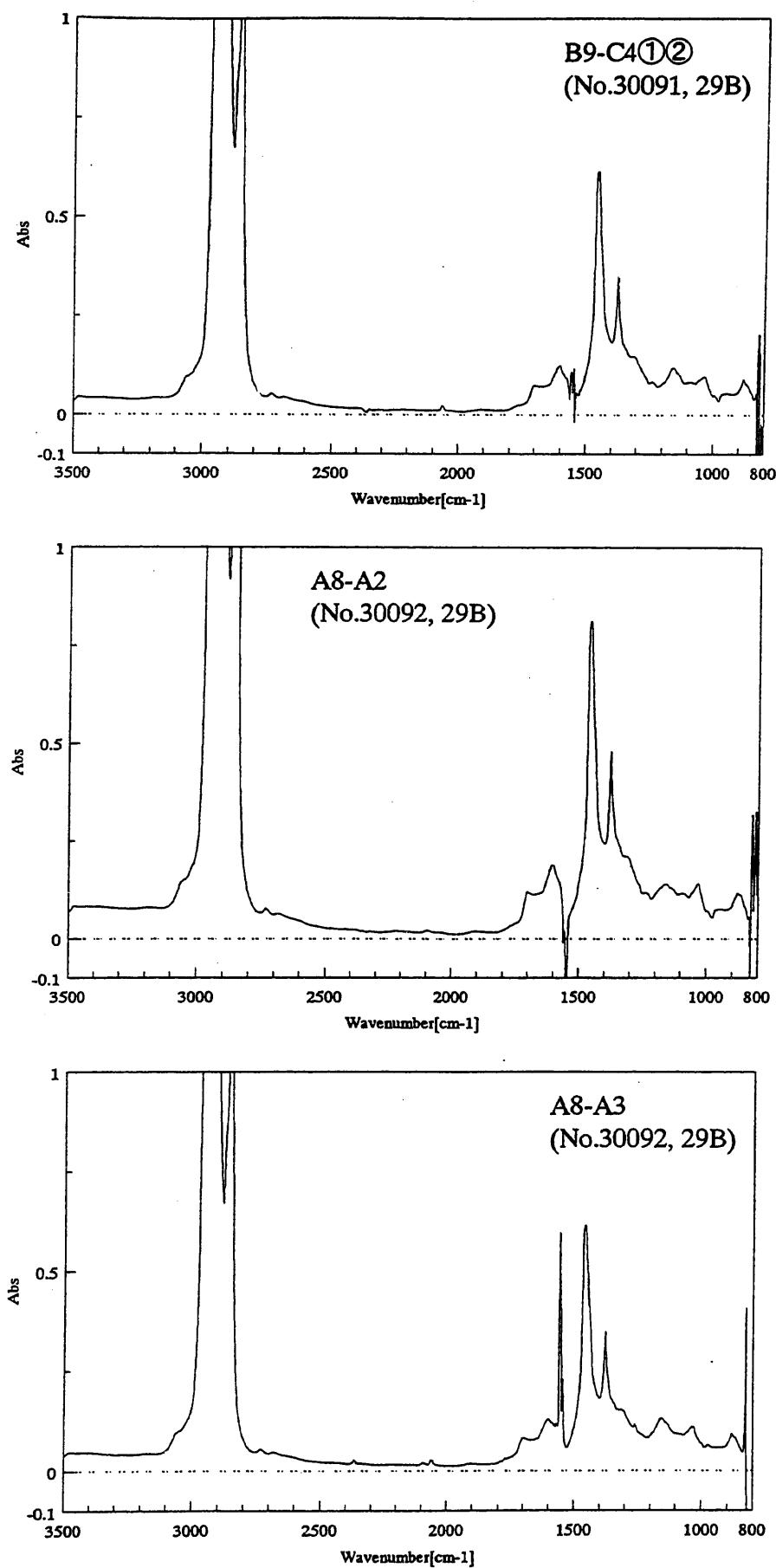


図3-1 実固化体の四塩化炭素可溶成分より得られたIRスペクトル(17/19)

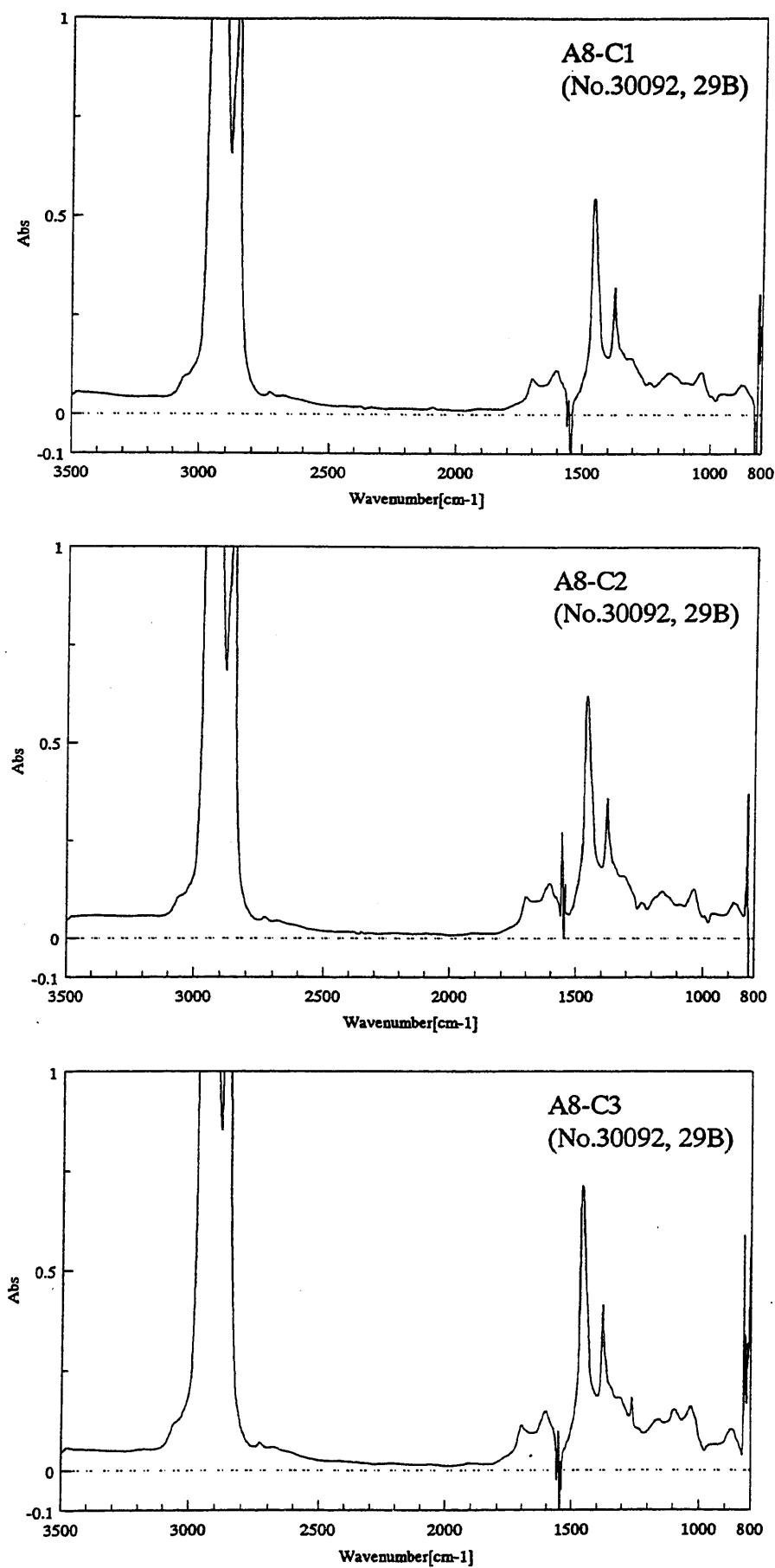


図3-1 実固化体の四塩化炭素可溶成分より得られたIRスペクトル(18/19)

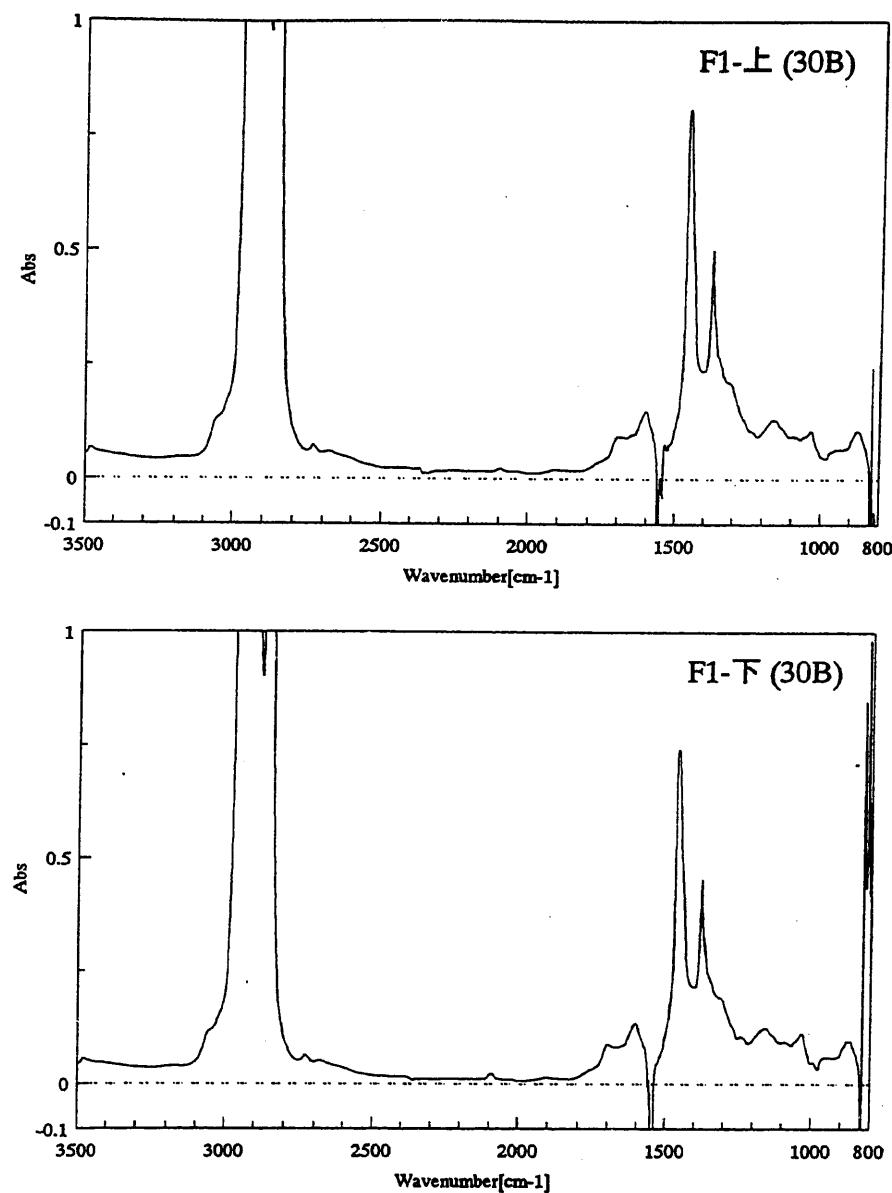


図3-1 実固化体の四塩化炭素可溶成分より得られたIRスペクトル(19/19)

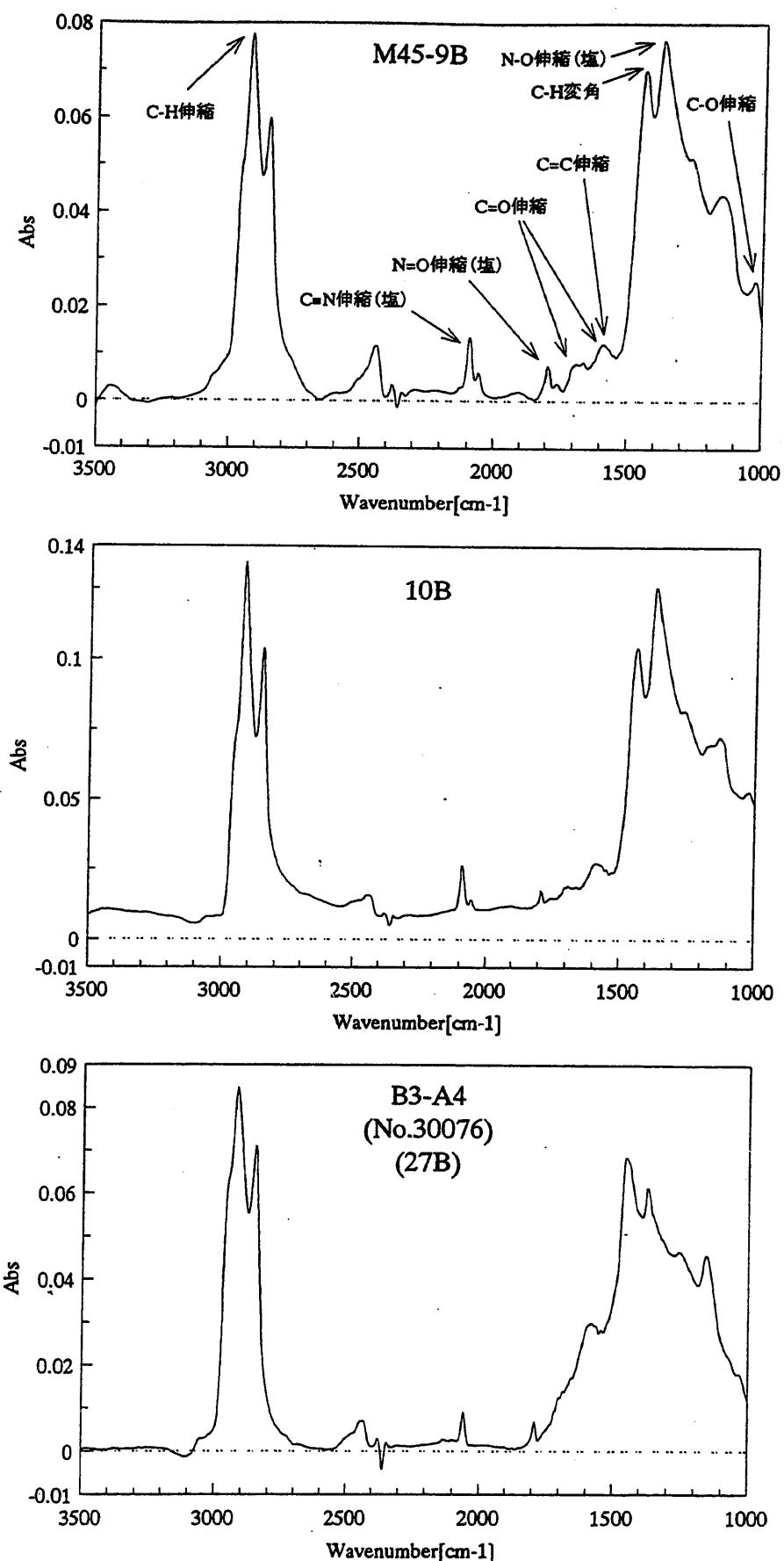


図3-2 実固化体のIRスペクトル(直接測定)(1/5)

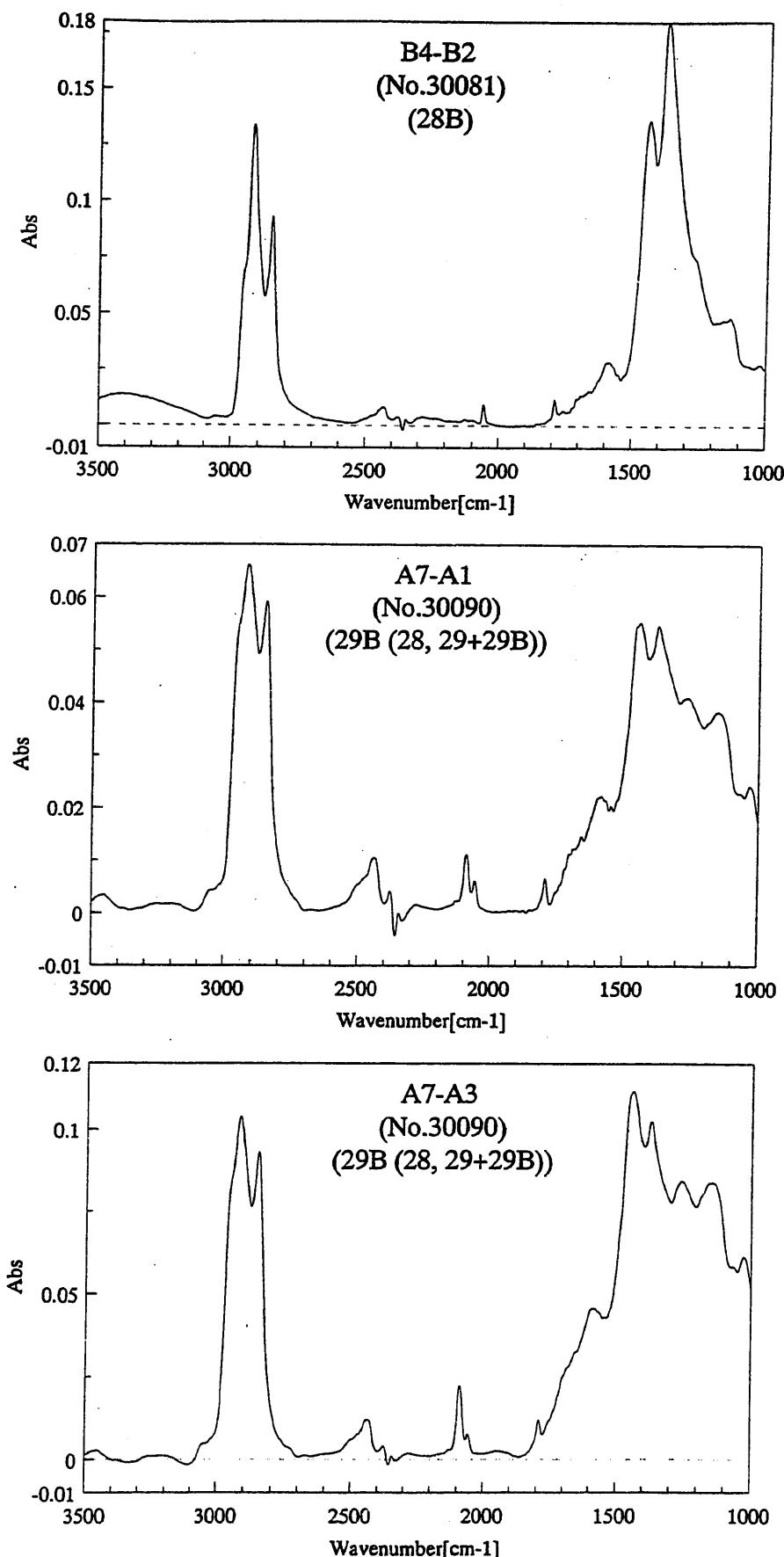


図3-2 実固化体のIRスペクトル(直接測定)(2/5)

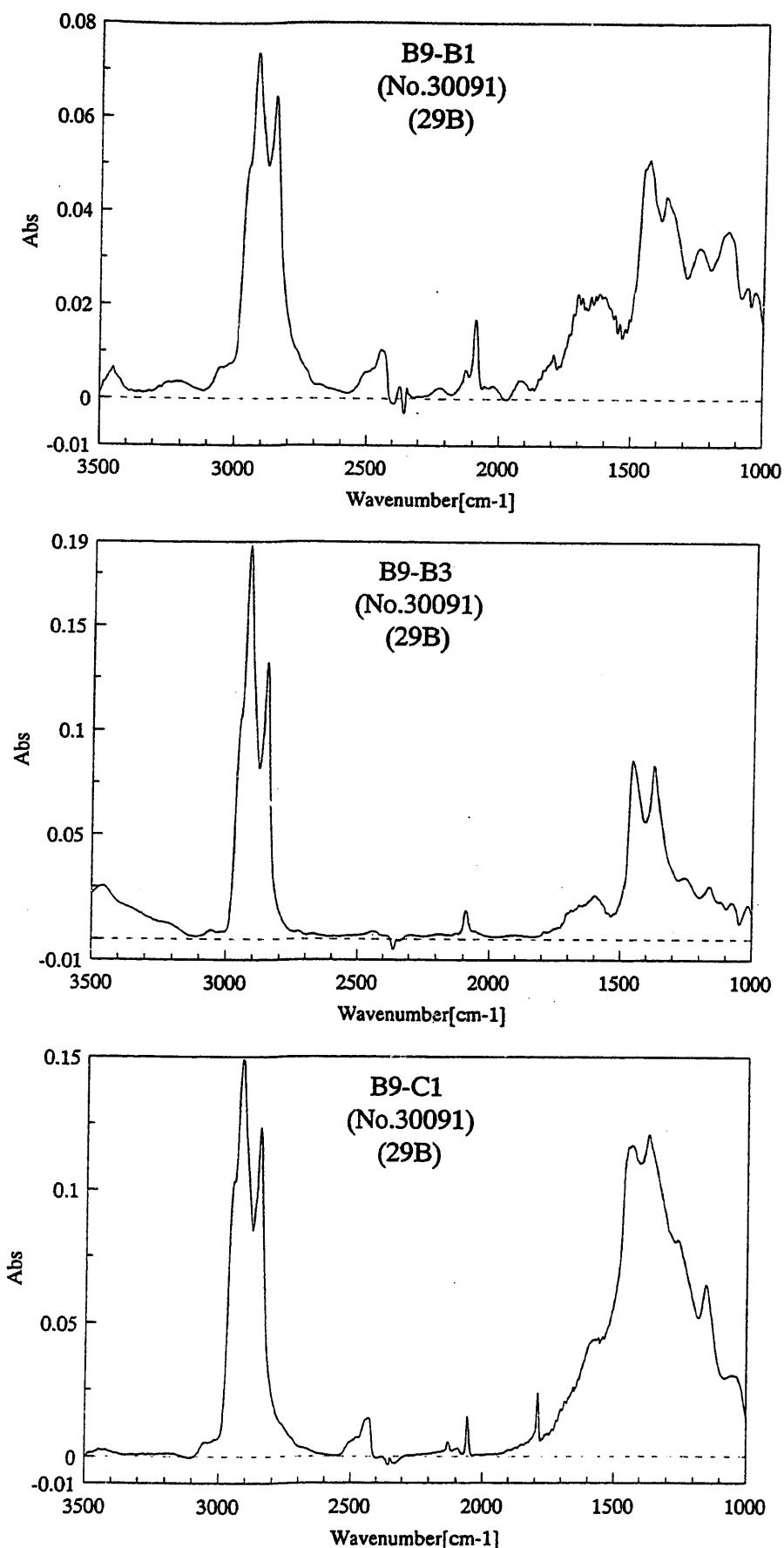


図3-2 実固化体のIRスペクトル(直接測定)(3/5)

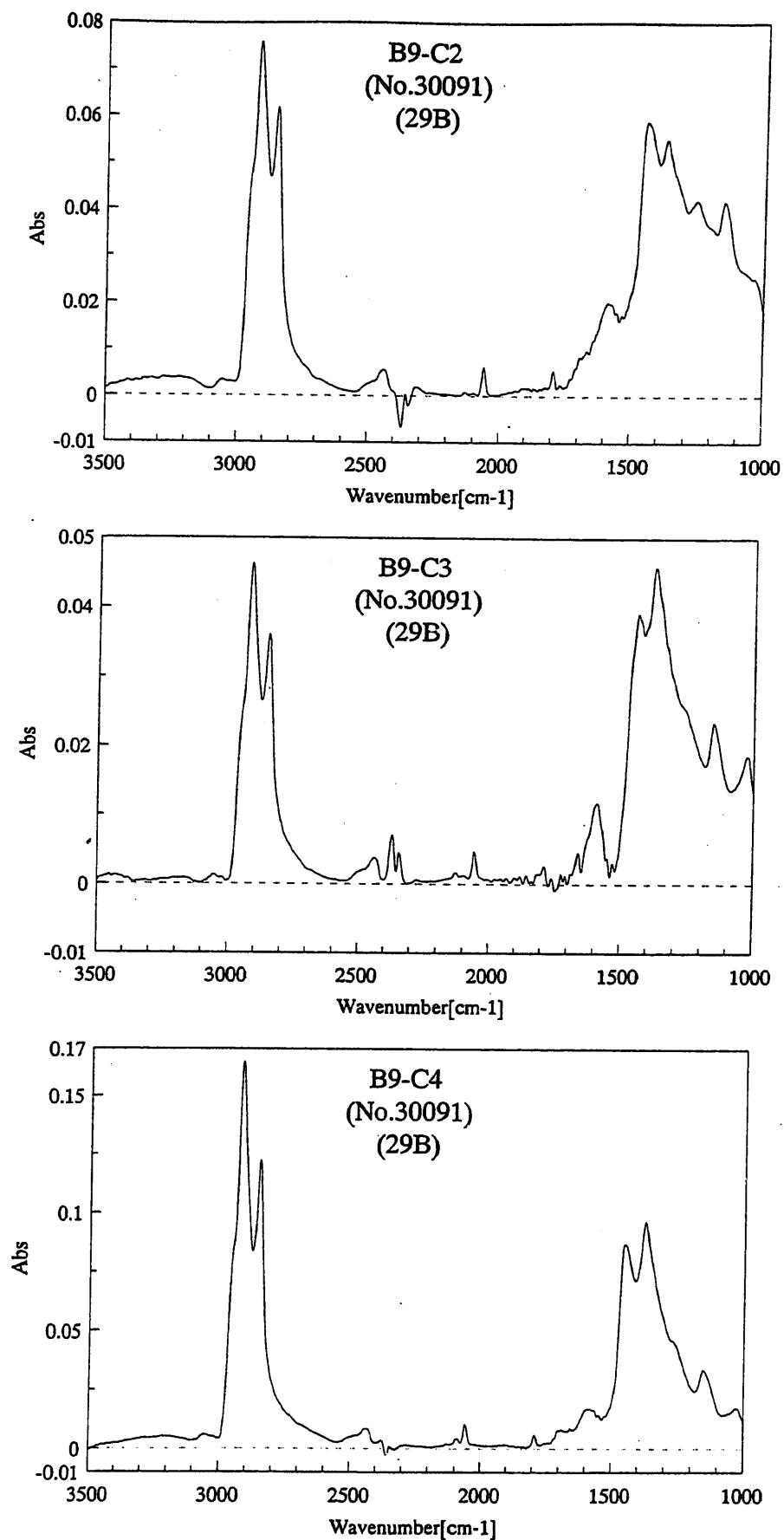


図3-2 実固化体のIRスペクトル(直接測定)(4/5)

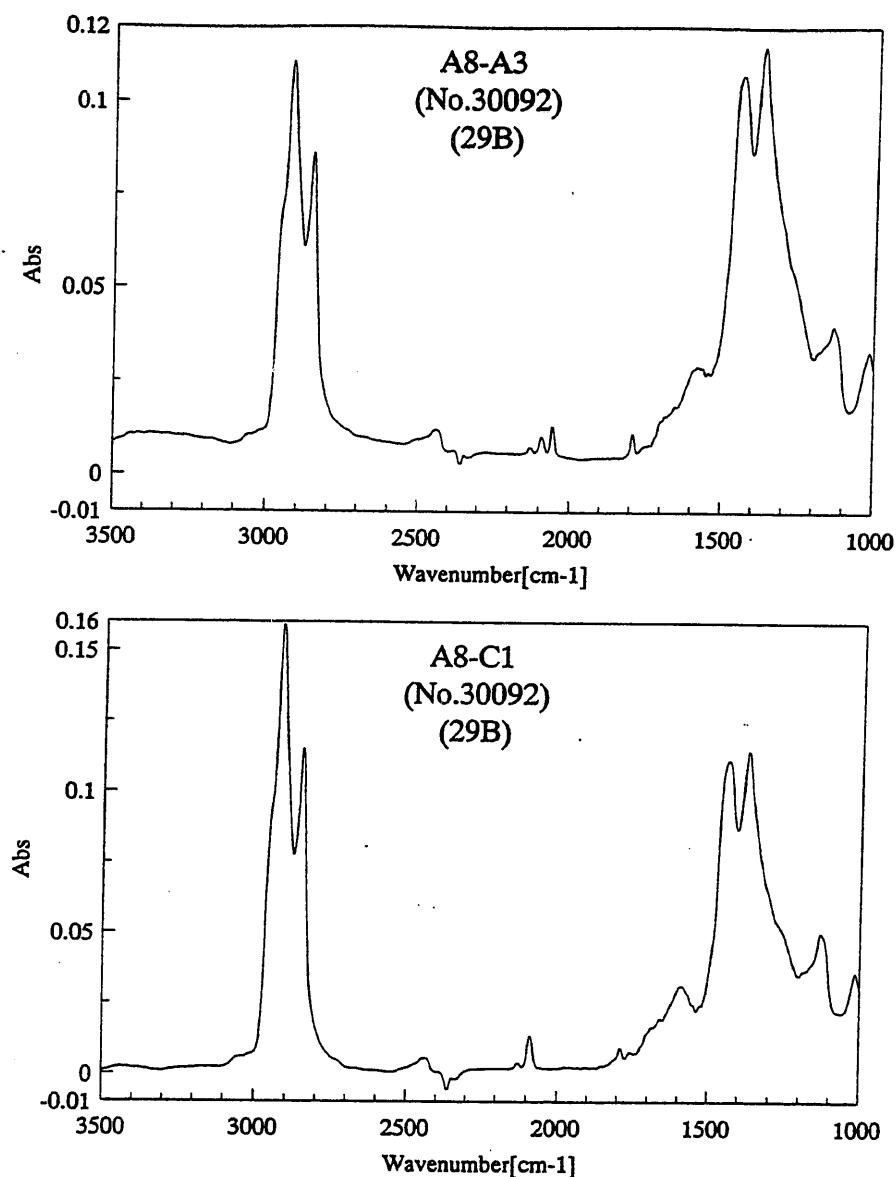


図3-2 実固化体のIRスペクトル(直接測定)(5/5)

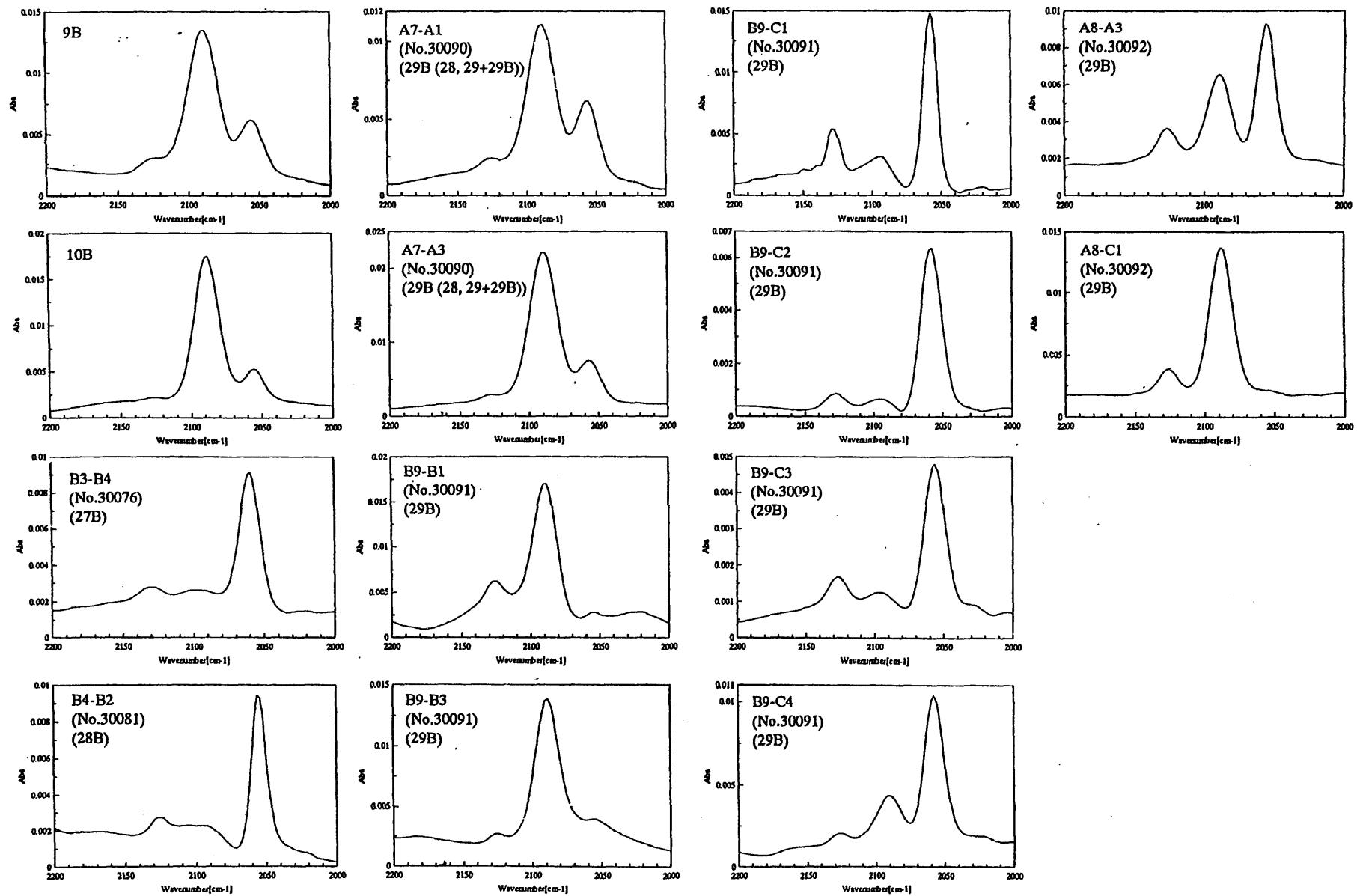


図3-3 2200~2000cm⁻¹付近の塩成分(シアノ化物)に帰属される吸収ピーク

模擬固化体の調製

1. 調製方法

1.1 模擬廃液の調製

実廃液の分析値を参考にして、別図 1-1 に示すように V21 貯槽相当の廃液を調製した。この廃液に実機の運転と同様に不溶可処理を行うため、別図 1-2 に示した試薬を添加し模擬廃液とした。

1.2 塩含有率の異なる混合物の調製方法

模擬廃液を蒸発乾固することにより析出させた塩を粉碎後、加熱した原料アスファルトに添加し混合物を作成した。このとき、それぞれの混合物において塩の添加量を変えることで塩含有率の異なる混合物を調製した。

1.3 異なる粒度分布の塩を含む混合物の調製方法

同様の方法にて調製した模擬廃液を蒸発乾固し、析出させ、さらにこの塩を粉碎した。粉碎した塩は、見開きの異なるメッシュ(50, 90, 150 μm)を通過させ、異なる粒度分布を有する塩を作り、これらを加熱した原料アスファルトに添加することによりそれぞれ混合物を作成した。さらに、模擬廃液を加熱した原料アスファルトに直接添加し、粒子径の大きい塩を含む混合物を作成した。なお、それぞれの塩と混合物中から抽出した塩を粒度分布装置にて測定し、粒度の異なることを確認した。

1.4 模擬沈殿物を含む混合物の調製方法

濃縮液貯槽(331V10、331V11)、供給槽(V33、V32)内の廃液については、液相中及び沈殿物中における元素濃度の分析結果から、各相中の元素組成が特定されている。特定の元素について、貯槽全体に均一に分布していると仮定し、液相中の量から求めた貯槽全体の濃度と沈殿物中の量から求めた貯槽全体を比較した際に、沈殿物側の濃度が高い場合この元素が沈殿物に含まれるものと設定した。沈殿物中の元素組成比は、濃縮液貯槽(331V10、331V11)の沈殿物分析値を参考に決定し、また各元素の存在形態については、塩基性の状態における化学形態に基づき設定した。設定した沈殿物の組成及び化学形態を別表 1-1 に

示す。別添 1-1.1 に従い V21 相当の廃液を調製した後に、これらの模擬沈殿物を添加し、不溶化処理、蒸発乾固、塩粉碎の後、原料アスファルトと混合した。模擬固化体調製時において変化させた組成条件を別表 1-2 に示す。

本 IR 測定では、この中から塩含有率 45wt%、粒度分布（ふるいの目開き）53, 150 μm 、及び模擬沈殿物含有率 0.1, 2.0wt% の模擬固化体を試料として使用した。

別表 1-1 模擬沈殿物の組成

元素	化学形態	化学形態毎の含有率 (wt%)
Ca	CaCO ₃	23.6
Fe	α-FeO(OH)	53.7
Mg	3MgCO ₃ •Mg(OH) ₂ •3H ₂ O	15.0
Ni	Ni(OH) ₂	0.9
Zn	Zn(OH) ₂	6.4
Mn	Mn(OH) ₂	0.4
合計		100

別表 1-2 模擬固化体において変化させた組成条件

組成条件	変化させた値			
	15	30	45	60
塩の含有率 (wt%)				
粒度分布 (μm) (ふるいの目開き)	53	90	150	廃液を原料アスファルトへ添加
沈殿物混合物中の 含有率 (wt%)	0	0.1	1.0	2.0

蒸留水 1.5L

攪拌

- ← NaNO₃ 576g
- ← NaNO₂ 58.5g
- ← Na₂CO₃ 216g
- ← Na₃PO₄•12H₂O 11.8g
(Na₃PO₄ 5.1g)
- ← NaOH 50.4g
- ← 蒸留水 3L定容

塩成分廃液 3L

別図1-1 塩成分廃液調製法

塩成分廃液 3L

攪拌

- ← Ba(OH)₂•8H₂O 57.4g
(Ba(OH)₂ 31.2g)
- ← HNO₃滴下
- ← K₄Fe(CN)₆•3H₂O 23.4g
(K₄Fe(CN)₆ 20.4g))
- ← NiSO₄•6H₂O 29.6g
(NiSO₄ 17.4g)
- ← Na₂SO₃ 11.4g
- ← AgNO₃ 0.144g

模擬廃液

別図1-2 模擬廃液調製法（不溶化処理）

別添 2

小型エクストルーダ試験における模擬混合物と模擬固化体の製造

1. 模擬廃液の調製手順

標準の模擬廃液とリン酸濃度を増加させた模擬廃液を別図 2-1 に示した手順にしたがって調製した。また、標準の模擬廃液におけるリン酸濃度(PO_4^{3-} :1.4g/L)を増加させ 2.1g/L(Na_3PO_4 相当で 2.55g/L)及び 7.68 g/L(Na_3PO_4 相当で 9.32 g/L)にした模擬廃液を調製した。標準の模擬廃液は、14 バッチにて処理した廃液の分析値に基づいて設定した。増加させた廃液について、ST 廃液を受け入れた廃液に対して、同様のサンプリング方法により試料を採取し分析した値を採用した。

2. 試験条件

実機 4 軸エクストルーダと同様に、模擬廃液の供給速度と原料アスファルトの供給速度は、混合物の塩濃度が 45wt%となるように設定した。試験は、標準の供給速度条件下及び供給速度を減少させた条件下において、4 軸エクストルーダとのスケール効果を考慮し実施した(別表 2-1 参照)。

3. 試験から得られた試料の採取

各試験の終了直前に分析用の模擬固化体を採取した。さらに、各試験の終了後、エクストルーダ内部のスクリューシャフトを引き抜き、スクリューシャフトの 2 ケ所のニーディング部分に付着した模擬混合物を分析用に採取した。なお、ニーディングディスクに付着する模擬混合物の量が少なく分析に必要な量を確保できない場合は、2 力所のニーディング部分に付着した模擬混合物を加えあわせて 1 つの試料とした。試料の採取箇所を別表 2-2 に示す。

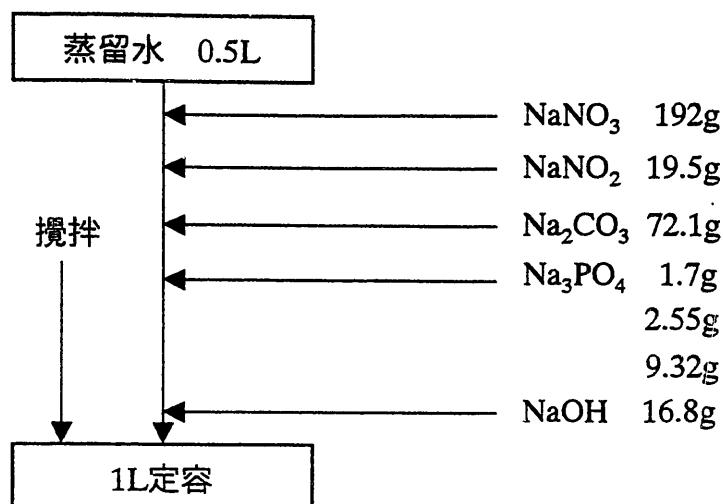
別表 2-1 試験条件

廃液条件	標準廃液	リン酸增加廃液	リン酸增加廃液
PO ₄ ³⁻ 濃度 (g/L)	1.4	2.1	7.68
供給条件	供給速度減	標準供給	供給速度減
廃液供給速度 (kg/L)	6.2	7.61	6.2
アスファルト 供給速度 (kg/h)	1.98	2.47	1.96
供給時間 (h)	24	2	2
RUN No.	RUN3	RUN9	RUN10

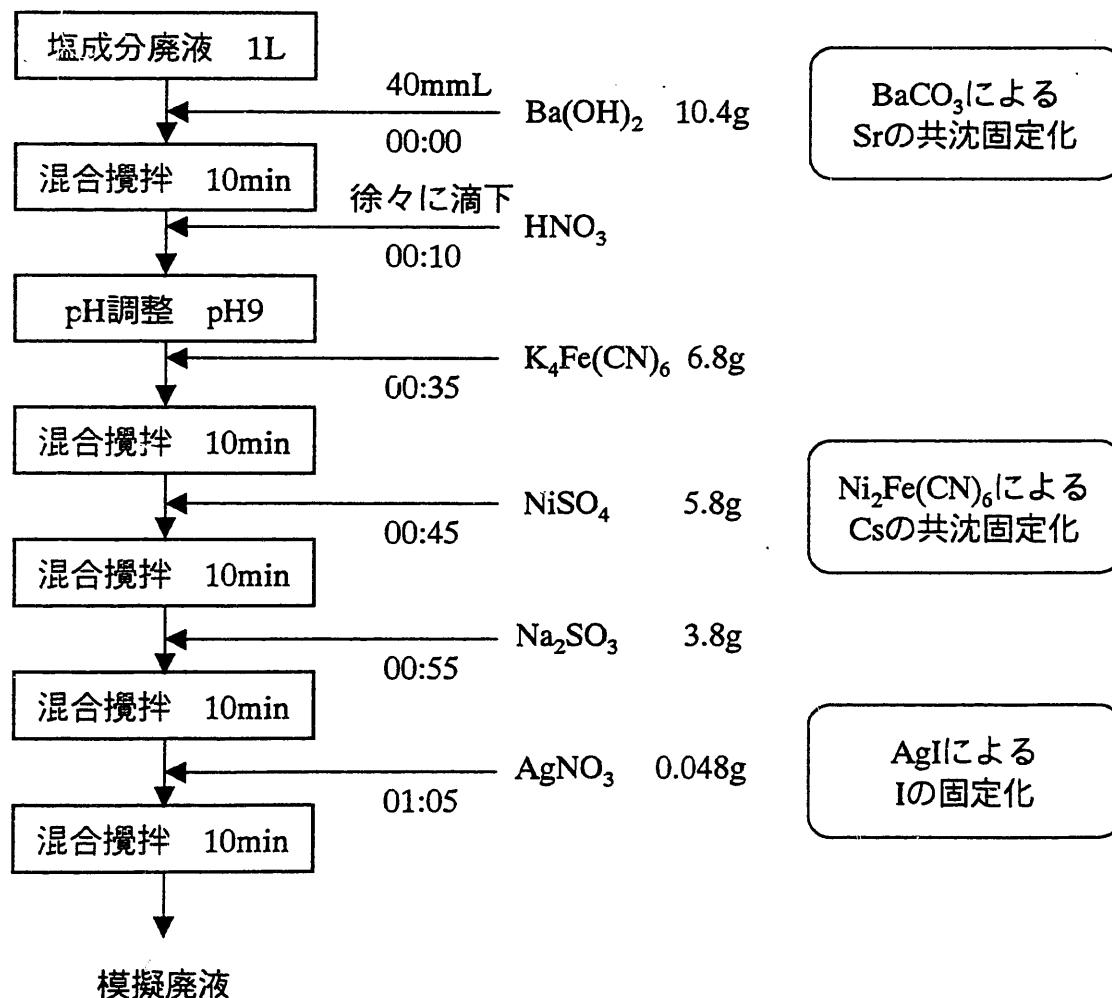
別表 2-2 試料採取位置

試料	試料 No.	採取箇所
模擬固化体	RUN3-OUT	標準廃液、供給速度減条件の供給終了直前にエクストルーダ出口から採取
模擬固化体	RUN9-OUT	リン酸増加廃液、標準供給条件の供給終了直前にエクストルーダ出口から採取
模擬固化体	RUN9-KD	試験終了後、引き抜いたスクリューシャフトの KD3 (エクストルーダにおける混合物の排出に最も近いニーディング) と KD2 (KD3 の次に排出口に近いニーディング) との部分に付着していた混合物 (シャフトに付着している混合物は数 g 程度で少量であり、分析に必要な量を確保するため両ニーディングに付着した試料の合計を分析試料とした。)
模擬固化体	RUN10-OUT	リン酸増加廃液、標準供給条件の供給終了直前にエクストルーダ出口から採取
模擬固化体	RUN10-HOP	試験終了後、引き抜いたスクリューシャフトの試料投入口の部分に付着していた混合物
模擬固化体	RUN10-KD2	試験終了後、引き抜いたスクリューシャフトの KD2 の部分に付着していた混合物

1. 塩成分廃液調製



2. 不溶化前処理



別図2-1 模擬廃液の調製方法