

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  
— 模擬固化体を用いた発熱特性評価 —  
(技術報告)

1999年12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

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)  
1999

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  
～模擬固化体を用いた発熱特性評価～  
(技術報告)

重留義明、加藤良幸、米谷雅之

要旨

アスファルト固化処理施設の火災爆発事故の発生原因を究明するため、模擬のアスファルト固化体を調整し熱分析により事故調査委員会で指摘された発熱反応の活性化因子について評価を行った。その結果、事故の発生原因となり得るような発熱反応は検知できなかった。

また事故発生前ではアスファルト混合物が通常より高い温度で充填されていたと推定され、この影響について評価するため高温度で模擬アスファルト固化体を保持する試験を行った。その結果、固化体内部に空洞や脆化した部分が生成されていた。これはドラム内物質分布状況調査において確認された通常とは異なる固化体性状と一致する。

## Chemical behavior of simulated bituminized products

Yoshiaki Shigetome, Yoshiyuki Kato,  
Masayuki Yoneya

### Abstract

The bituminization demonstration facility (BDF) of Tokai reprocessing plant had a fire and explosion incident. Thermal analysis of simulated bituminized products was conducted to investigate the chemical behavior of them. This analysis detected no activating factors which enhance chemical heat reactions.

According to the operators' observation, filling temperature of the bituminization product rose to an unusually high temperature before the incident. The overheating effect on the bituminized product was investigated by 'keeping high temperature' test. Hollows and brittle material were generated in the products after the heating. This state is similar to the actual state of the products processed in the BDF from 28 to 29 batch.

## 目 次

1. はじめに	1
2. 実施内容	2
3. アスファルト固化体の発熱反応特性の予備検討	4
3.1 測定装置の選定	4
3.2 アスファルト固化体の発熱特性	5
4. 热分析による反応性評価	16
4.1 塩の粒径効果の確認	16
4.2 塩／アスファルト比効果の確認	18
4.3 沈殿物効果の確認	19
4.4 热履歴を持つ固化体の热分析	20
4.5 空気巻き込み効果の確認	22
5. 模擬固化体の高温度・長時間保持による効果	34
5.1 概要	34
5.2 恒温保持試験	34
5.3 模似断熱試験	37
5.4 まとめ	38
6. まとめ	55
6.1 アスファルト固化体の発熱特性	55
6.2 高温度・長時間保持による効果	55
参考文献	57

## 1. はじめに

アスファルト固化処理施設火災爆発事故の発生原因の一つにアスファルト固化体が通常よりも化学的に活性化していたことが考えられる<sup>[1]</sup>。そこで今回の事故において化学反応を活性化させると想定される各因子について評価するため、模擬のアスファルト固化体を作成し、熱分析を行った。

ここでは事故調査委員会で指摘された因子（塩粒子の微細化及び沈殿物の混入）の他に、塩濃度、熱履歴効果について評価を行った。またエクストルーダ中において空気が巻き込まれた場合を想定した発熱量の評価も実施した。また通常時のアスファルト混合物の発熱特性を把握するため、原料アスファルト及び処理対象廃液中に含まれる混合塩について熱分析を実施した。

また、事故発生前において通常よりも高い温度でアスファルト混合物がエクストルーダからドラムに充填されていたものと考えられる<sup>[2]</sup>。これはアスファルト固化体が通常よりも長い時間高い温度であったことを示す。そこでこの影響を評価するため高温度でアスファルト固化体を保持する試験を実施した。

以下にこれらの試験の結果を示す。

## 2. 実施概要

アスファルト固化処理施設の火災発生原因について、事故調査委員会は複数の要因の相乗効果の結果、アスファルト固化体の発熱反応が進行し発火に至ったものであると結論した<sup>[1]</sup>。これらの要因は主に2つの現象に区別することが出来る。

- (1) 水分蒸発が速く終了したことによる早めの塩の析出及びリン酸イオン濃度の増加により、エクストルーダのトルクが上昇した結果、出口アスファルト-塩混合物の温度が上昇した（エクストルーダ内における物理的発熱現象）。
- (2) 早めの塩の析出による塩粒子の微細化及び貯槽攪拌直後の送液による沈殿物の同伴による、アスファルト固化体の反応性が増大した（化学的発熱）。

このほかに、エクストルーダ中へのオフガス系空気が流入し、ブローアイリング反応が進行した可能性も示している。これについてはエクストルーダ中での滞留時間が非常に短く時間的な余裕がないため、温度上昇への寄与は小さいものと考えられている。

これらのうち、化学的発熱要因について、模擬アスファルト固化体を用いて調べた。本報告では特に以下の要因について検討を行った。

- (a) 「エクストルーダへのオフガス系空気の流入」→「ブローアイリング反応」  
廃液供給量を減少させた結果、水分の蒸発が早めに進み、その結果エクストルーダ内へ空気が流入し、発熱反応であるブローアイリング反応が進行し、エクストルーダ出口温度が上昇したと考えられている。
- (b) 「早めの塩析出→塩の微細化」→「アスファルト塩混合物の反応性増大」  
(a)と同様に、廃液供給量を減少させ水分の蒸発が早めに進んだため、エクストルーダ内で早い段階から塩が析出し、通常より長い時間混練された結果塩粒子が微細化し、アスファルト塩混合物の反応性が高まつたと考えられている。
- (c) 「廃液への沈殿物同伴」→「触媒作用」→「アスファルト塩混合物の反応性増大」  
29 バッチにおいて、廃液受入貯槽 V21 廃液をエアースパージングによる攪拌操作直後に送液したため、沈殿物が廃液に同伴し、触媒として働いたと考えられている。

これらの要因の効果を確認するため、以下のような試験を行った。

- (a)については、アスファルト混合物中に空気を巻き込むような体系を反応熱量計 RC-1<sup>TM</sup> を用いて模擬し、その発熱特性を求めることした。(b)については、塩粒径を変化させた模擬固化体を作成し、その効果を調べた。(c)については、想定される組成の沈殿物を添加し、その効果を調べた。なお(b),(c)については、主に示差走査熱量計(DSC)を用いて測定した。

また、事故調査委員会での指摘事項以外でも、アスファルト-硝酸塩反応について、塩の濃度が局所的に高くなつた結果、その部分から発熱が進み、周囲の温度を高くした可能性<sup>[3]</sup>や、熱履歴を持つアスファルトの反応性が増大するという報告<sup>[4]</sup>もなされているため、これらについての検討も行つた。

また、事故発生前は通常よりも高い温度でアスファルト混合物がエクストルーダからドラムに充填されていたものと考えられる<sup>[2]</sup>。また事故後に行ったドラム状況調査の結果、発火しなかつたドラムにおいて通常時のドラムとは異なる性状（空洞及び脆化した固化体）が確認されている<sup>[5]</sup>。そこで、これらの相関を調べるため、アスファルト混合物を長時間高温に保持し、その後の状態を観察する試験を行つた。

### 3. アスファルト固化体の発熱反応特性の予備検討

#### 3.1. 測定装置の選定

一般に化学物質の反応危険性を評価する上で重要なことは、発熱反応がどのように起きるかを知ることであり、発熱特性を評価するために様々な熱分析装置が開発・利用されている<sup>[6]</sup>。アスファルト固化処理施設の火災発生原因となりうる要因を評価する上でも、それぞれ適した熱分析装置を選定する必要がある。

通常、危険性評価においては、定量的な評価が出来かつ、簡便に利用することが出来ることより示差走査熱量計（DSC）を用いることが多い。DSCは数 mg のサンプル量で、昇温測定により短時間で発熱挙動がわかることから、幅広く利用されている。試料容器は開放セル、密封セルなど豊富に用意されている。

DSC では検知できない程度の微少発熱量を測定する熱量計として、カルベ式熱量計 C80D が使用されている。カルベ式熱量計はヒーターに巻かれた熱溜の中にある左右対称の 2 つの円筒型熱流計より構成される。熱流計の一方に測定試料を入れた容器を、もう一方に等価な比熱容量を持つリフアレンス容器を挿入して測定を行う。C80D は感度が高くかつグラムオーダーのサンプル量で測定を行うため、微量の発熱量を測定するのに適している。DSC と同様に昇温測定にも対応しているが、温度制御の問題から昇温速度を低くする必要があり、また測定終了後の冷却時間が長くなるため、サンプルを数多く測定するという面では不利である。また温度の上限は 300℃までとなっている。

断熱系での自己発熱速度を調べるものとして、加速速度熱量計（ARC）が利用されている<sup>[7]</sup>。これは試料容器が 8.75ml の球形試料容器にサンプルを 1-5g 入れ、初期加熱温度まで加熱した後、熱平衡を待つための待機時間のうち自己発熱速度が設定値（通常は 0.02°C/min）を超えるかどうかチェックする。発熱が検知されない場合にはあらかじめ設定した温度だけ上げ、同様の操作を繰り返す。いったん発熱が検知されると、自動的に断熱制御に入り、圧力及び発熱速度を記録する。

化学プラント内での攪拌、混合、触媒添加といった実際の操作を模擬できるような熱量計として RC-1™ が利用されている<sup>[8]</sup>。本装置では実験パラメータを制御しながらこれらの工程を 1 または 2 リットルの反応槽で模擬し、キログラムオーダーのサンプルを用いて反応熱を測定する。

本検討では、サンプルの種類が多いことによるべく測定時間が短いことが望ましい。また空気による酸化反応についても検討を行うことから、空気開放状態での測定を行う必要があるので、DSC での測定を中心に行うこととし、補助的に C80D、ARC を利用することとした。またエクストローダ中での酸化反応を調べる上では、攪拌操作を行うことの出来る RC-1 を用いた測定を行った。

### 3.2 アスファルト固化体の発熱特性

アスファルト固化体は、原料アスファルト（ブローンアスファルト）と硝酸ナトリウムを主成分とする廃液を高温で混合し、アスファルト成分と塩成分が 55/45 の比で混合される。アスファルト固化体の反応性増大について検討する上で、まず通常のアスファルト固化体の発熱特性について検討する。

#### 3.2.1 原料アスファルトの反応特性

はじめに原料アスファルトの反応特性について示す。一般にアスファルトは熱的に安定な物質として知られている。

まず DSC による  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  の測定を行った。この結果を図 3-1 に示す。雰囲気は窒素雰囲気と空気雰囲気である。これより、窒素雰囲気では  $450^{\circ}\text{C}$  付近まで発熱が検知されず、また空気雰囲気では  $250^{\circ}\text{C}$  付近まで発熱が検知できていない。この結果よりアスファルト自体は熱的に安定であるということがわかる。

今回の事故においては充てん後 20 時間経過したドラムから発火しており、低速な反応が寄与していることも考えられるため、同様に窒素雰囲気と空気雰囲気の場合について、昇温速度を低くして DSC による測定を行った。この結果を図 3-2 に示す。

この結果、窒素雰囲気では  $400^{\circ}\text{C}$  まで全く発熱を示しておらず、低速な反応も起こっていないことがわかる。空気雰囲気では  $160^{\circ}\text{C}$  を越えた付近から発熱が開始しており、 $320^{\circ}\text{C}$  付近から急激な発熱を示している。これより空気の存在により  $200^{\circ}\text{C}$  以下でもゆるやかな酸化反応が進行することがわかる。

窒素雰囲気において、DSC の検出限界以下の反応が存在している可能性もあるため、より高感度な熱分析装置である C80D により測定を行った。昇温速度は  $0.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  とした。この結果を図 3-3 に示す。これより、C80D の測定温度上限である  $300^{\circ}\text{C}$  まで発熱は検知されておらず、窒素雰囲気における原料アスファルトは  $300^{\circ}\text{C}$  以下では熱的に安定であることを確認した。

#### 3.2.2 塩成分の発熱特性

塩成分の発熱特性について示す。模擬の混合塩は実廃液の分析値を基に作成したものであり、硝酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、亜硝酸ナトリウムを主成分とする混合塩である<sup>[9]</sup>。このうちアスファルト混合物の発熱特性に寄与するものは酸化剤である硝酸ナトリウム、亜硝酸ナトリウムが考えられる。一般に酸化剤となる塩と有機成分の混合状態においては、塩の融点を境にして反応性が高くなることが知られている<sup>[10], [11]</sup>。これは酸化剤である塩が融解し界面が増加すること及び拡散が進行することによる。

硝酸ナトリウムと亜硝酸ナトリウムの融点の文献値はそれぞれ  $271^{\circ}\text{C}$ ,

308°C となっている。それぞれの DSC 曲線は図 3-4 のとおりであり、融解による吸熱ピークの温度はほぼ文献値と一致している。

亜硝酸ナトリウム、硝酸ナトリウム共に純粋な状態ではこのようにシャープな融解ピークを示すが、硝酸ナトリウム－亜硝酸ナトリウムの混合塩状態となると、融点降下現象により、融解開始温度が低下することが知られている。硝酸ナトリウム－亜硝酸ナトリウム混合塩での状態図を図 3-5 に示す。

これより今回対象とする塩成分は NaNO<sub>2</sub> のモル成分比が約 0.1 であるため 260°C 付近より融解が開始すると推定されるとともに、今回対象とする混合塩はさらに様々な成分が混在した系であるため、さらに異なった融解挙動を示すものと考えられる。

そこで混合塩の DSC 測定を行った。その結果を図 3-5 に示す。これより 200°C 以下からも吸熱があり融解が開始していると考えられる。

### 3.2.3 アスファルト混合物の反応特性

アスファルト混合物の基本的な反応特性を調べる。使用したアスファルト混合物は、廃液の分析値を基に作成した混合塩を 90μm のふるいをとおし、100～140°C に加熱した原料アスファルトに添加して作成したものである。

#### (1) 窒素雰囲気での反応

はじめに窒素雰囲気での特性を調べる。昇温測定の結果は昇温速度に影響されるため、0.5, 2, 10°C/min の昇温速度で測定を行った。この結果を図 3-7 に示す。

2, 10°C/min の昇温速度では塩成分の融解ピークまで発熱はあらわれず、280°C 付近に塩の融解による吸熱ピークがあらわれ、その後発熱が徐々に開始し、400°C 付近で大きな発熱ピークがあらわれる結果となった。これより明らかに塩の融解後に発熱が顕著になることがわかる。

0.5°C/min では 230°C 付近より発熱が検知され、280°C 付近に融解による吸熱ピークがあらわれ、その後発熱反応が継続する。昇温速度を低速にするとその分検出感度は低下するにもかかわらず、0.5°C/min の昇温速度でのみ融解吸熱より低温側で発熱が検知されるということは、この温度領域の発熱は塩の融解－拡散が律速となっていると想定される。

ついで、断熱状態におけるマクロ量での発熱挙動を ARC にて測定した。この結果を図 3-8 示す。これより DSC での測定結果と同様に 230°C を越えた付近から検出限界である 0.02°C/min 以上の発熱速度を検知している。検出限界付近の発熱速度で温度上昇を続け、260°C 近から急激な反応に移行する。

さらに高い検出感度で測定を行うため C80D での測定を行った。その結果を図 3-9 に示す。これより 220°C 付近から発熱が開始して、240°C から

260°C付近まで一定発熱となる領域を経て、急激な発熱へと移行する。

以上の結果、0.5°C/min の昇温速度での DSC,ARC,C80D といずれもほぼ同じような発熱傾向を示しているため、反応性の増大を調べる上では DSC で充分な感度を持っているといえる。

アスファルト固化体の発熱特性を詳細に調べる。図 3-10 に示す C80D の測定結果よりアスファルト固化体は 200°C付近より発熱を開始し、240～260°C付近で発熱量が一定値となる領域となり、その後急激な反応に移行する。これより塩が融解することで発熱が開始し、融解による吸熱と塩ーアスファルト反応の発熱が釣り合って一定値となる領域ができ、その後急激な反応に進行する。

これより 240°C以下の反応、プラトー領域、260°C以上の反応と 3つの特徴的な領域があることがわかる。

## (2) 空気雰囲気での反応

ついで、空気雰囲気での反応特性を示す。窒素雰囲気と同様に 0.5,2,10°C/min の昇温速度で DSC による測定を行った結果を図 3-11 に示す。

これより 10°C/min の昇温速度では窒素雰囲気と同様に発熱は、塩の融解にともなう吸熱ピークまであらわれず、その後発熱が検知される。2°C/min の場合は 240°C付近より発熱が開始し、融解吸熱ピークの後、急激な発熱反応が開始する。0.5°C/min の場合は 170°C付近より発熱が開始し、融解吸熱ピークまでブロードな発熱ピークが観測される。融解吸熱ピークのあとは、急激な反応が進行する。これより、空気雰囲気では窒素雰囲気に比べ融解吸熱ピークより低温側での発熱が大きくなっていること、この温度領域で空気酸化による発熱があらわれていることがわかる。

ついで空気酸化の挙動をマクロ量で調べるために、ARC の容器を空気加圧した状態で測定を行った。空気加圧は 1MPa 及び 3MPa で行った。この結果を図 3-12 に示す。これより DSC の結果と同様に、200°Cよりも低温側でも 0.02°C/min の検出限界以上の発熱が検知された。1MPa では容器内の空気量が不足したため、途中で発熱が検知できなくなり、その後窒素雰囲気と同様の発熱特性を示している。3MPa ではより空気量が多いため、窒素雰囲気や 1MPa の空気加圧の場合に比べて 230°Cより低温側での発熱が多くなっている。

以上の結果、空気存在下においてはアスファルト固化体は空気酸化反応により 200°C以下からも固化体温度が上昇するのに充分な発熱があることがわかった。

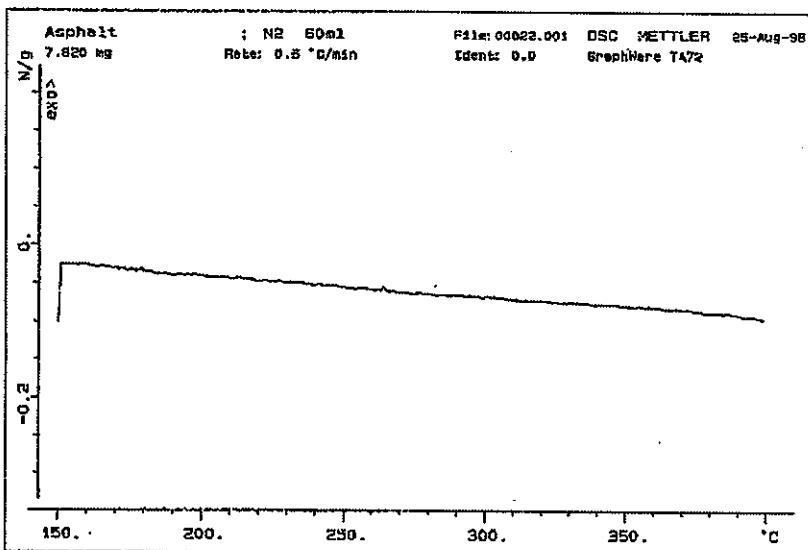


図 3-1 原料アスファルト DSC 測定結果（昇温速度 10°C /min）

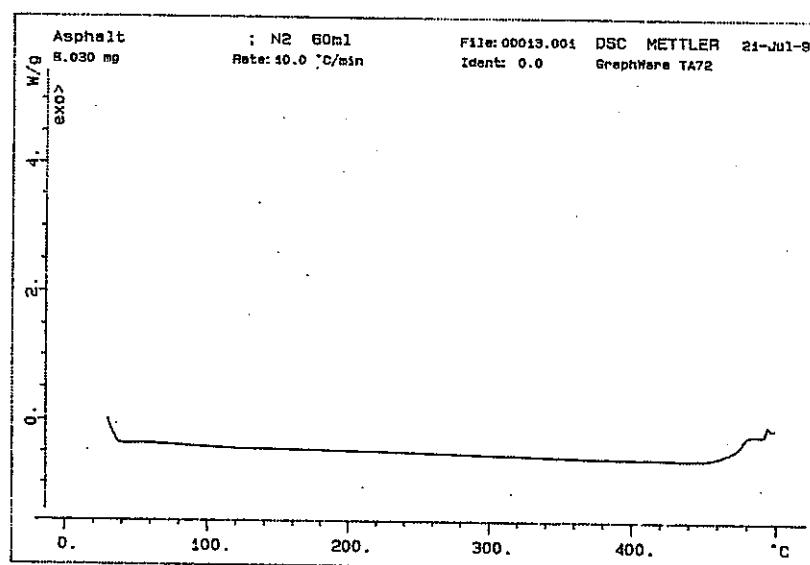


図 3-2 原料アスファルト DSC 測定結果（昇温速度 0.5°C /min）

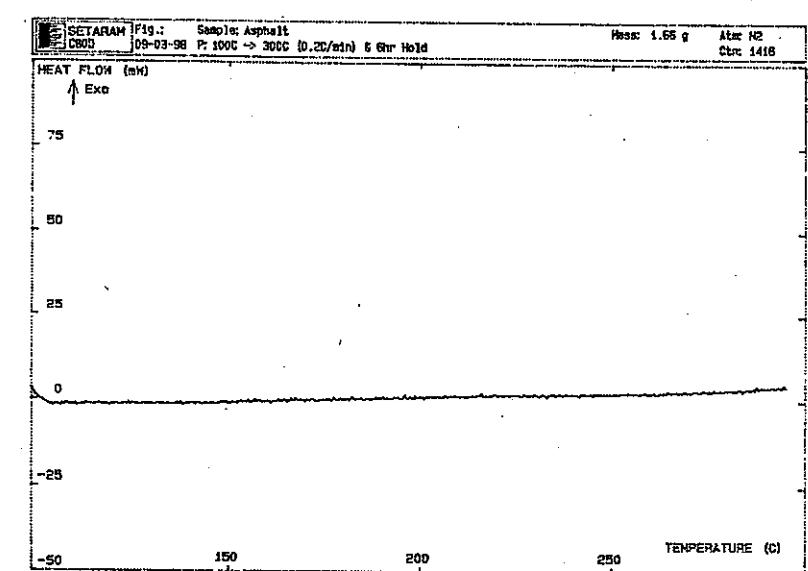


図 3-3 原料アスファルト C80D 測定結果（昇温速度 0.2°C /min）

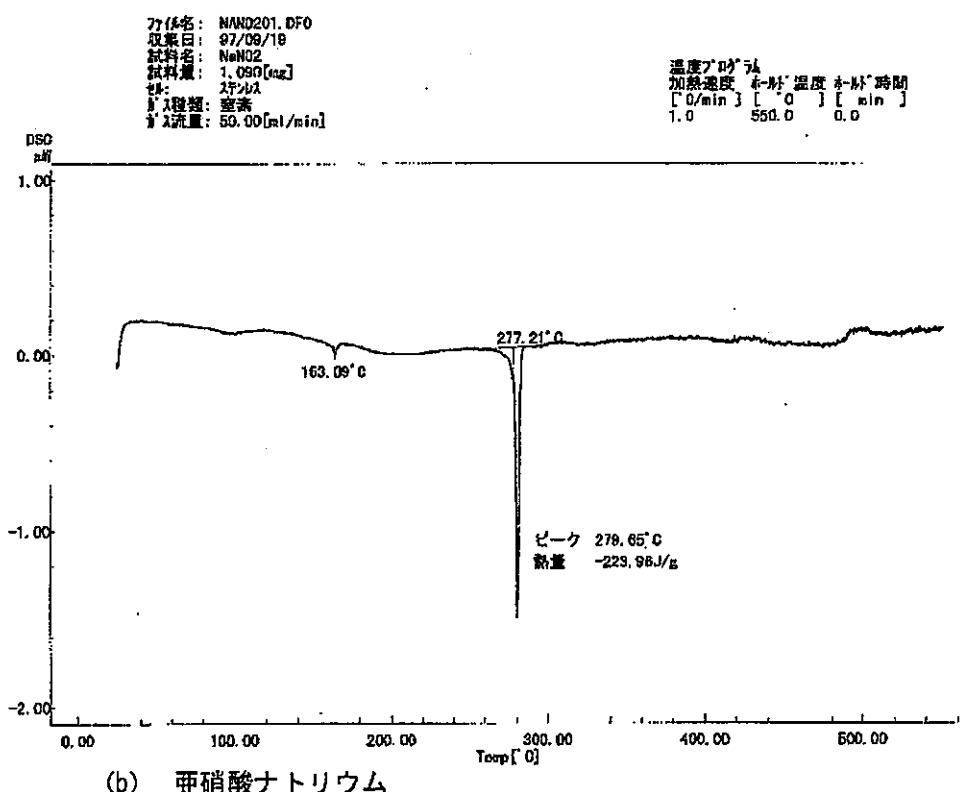
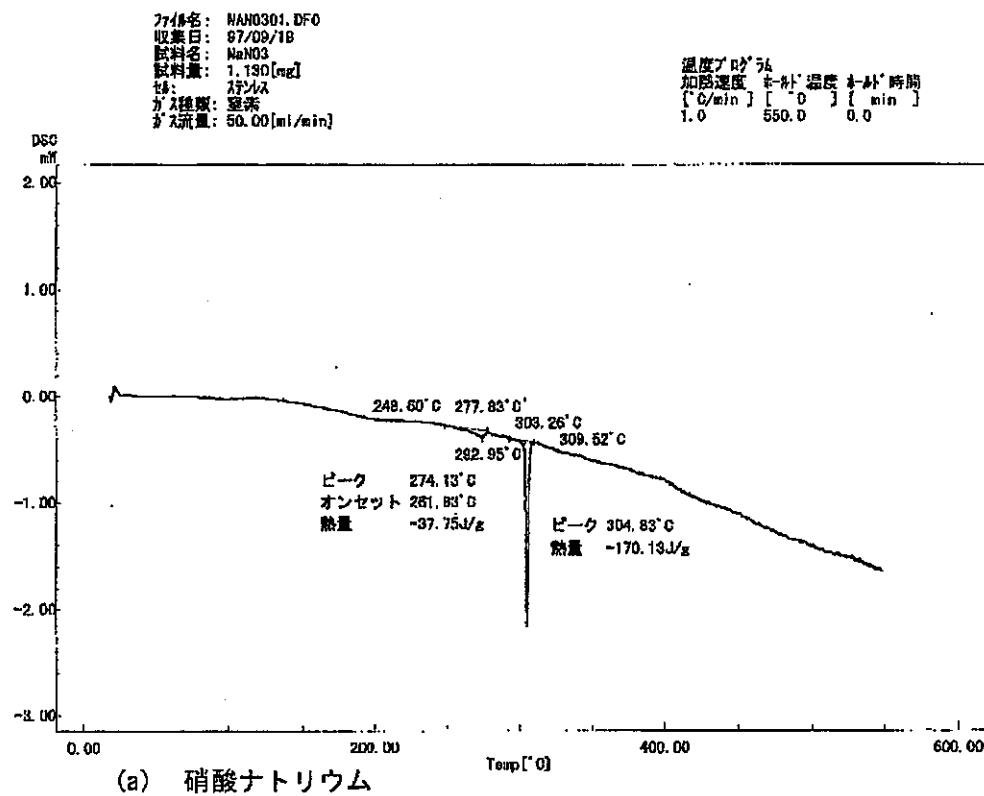


図3-4 硝酸ナトリウム、亜硝酸ナトリウムのDSC測定結果

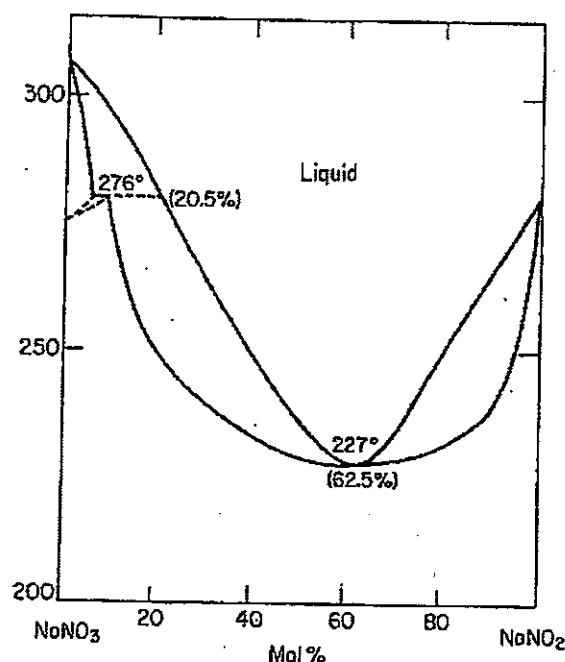


FIG. 5565.—System  $\text{NaNO}_3\text{-NaNO}_2$ .  
V. I. Kosyakov, Zh. G. Bazarova, and A. N. Kirgintsev, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 20 [3] 643 (1971); *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)*, 20 [3] 575 (1971).

図 3-5 硝酸ナトリウム - 亜硝酸ナトリウム混合塩の状態図

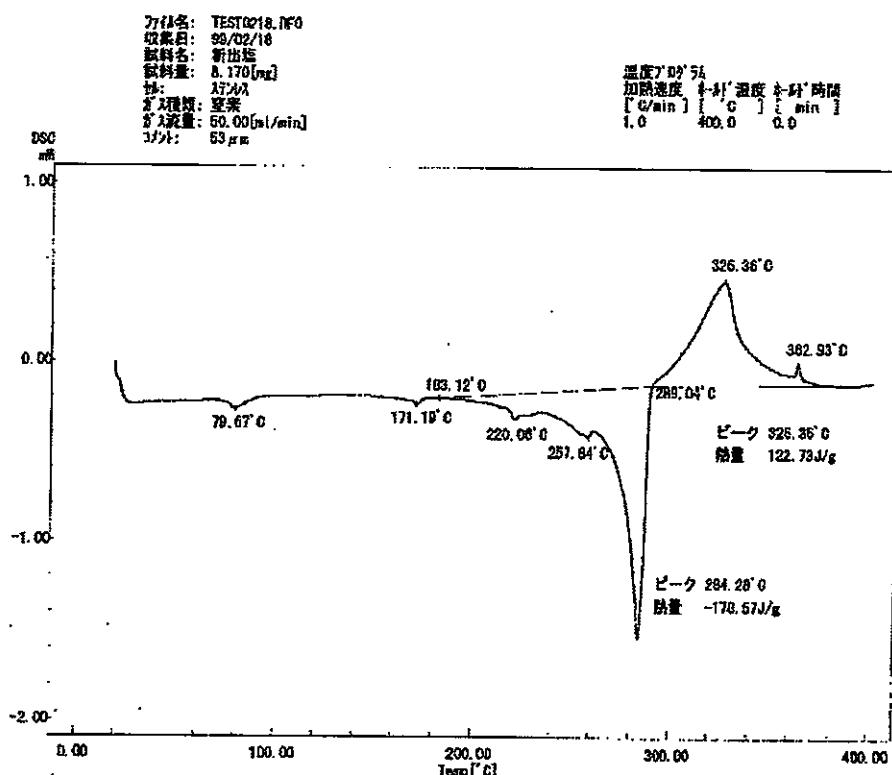
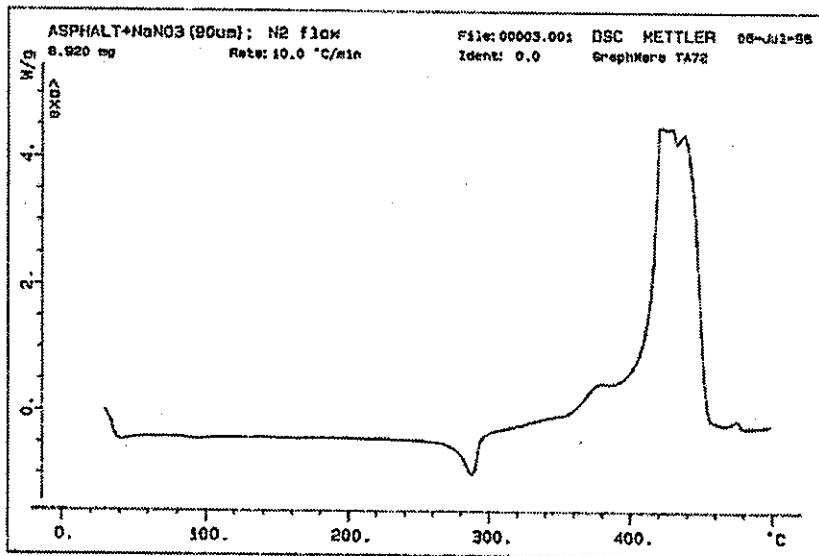
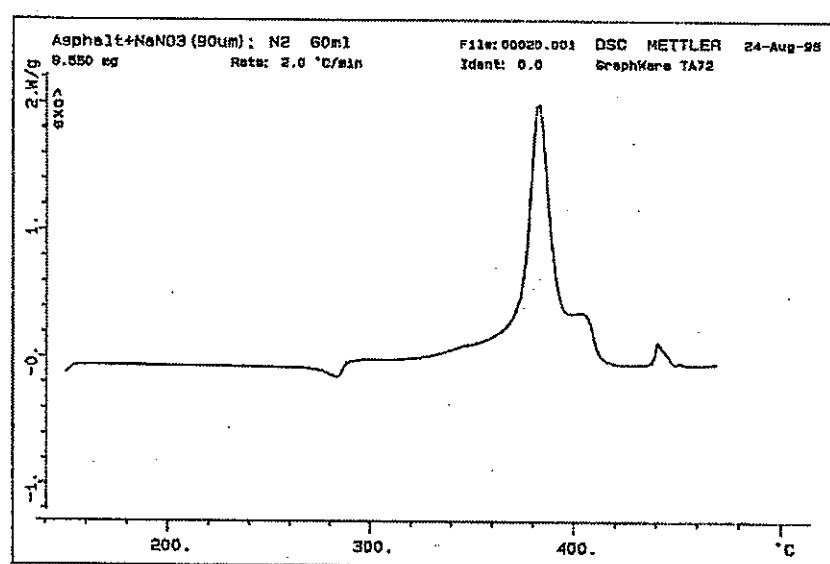


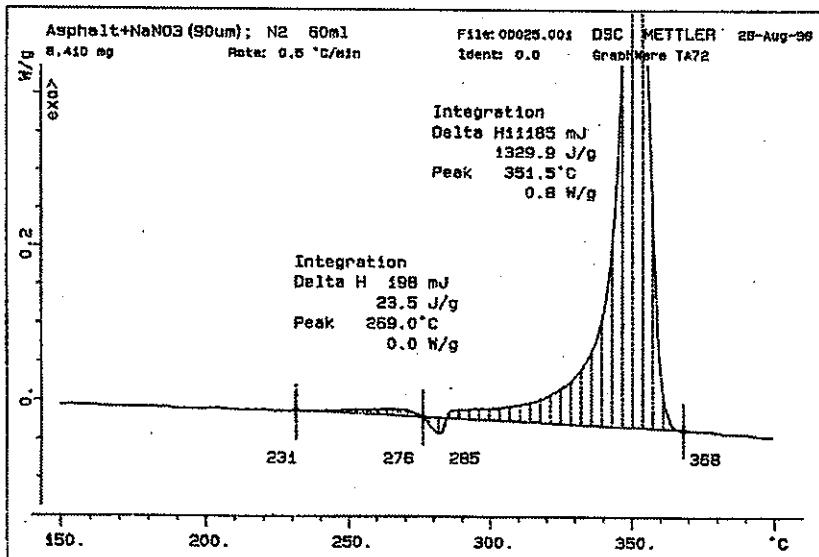
図 3-6 混合塩の DSC 測定結果 (昇温速度 0.5°C /min)



(a) 升温速度 10°C /min



(b) 升温速度 2°C /min



(c) 升温速度 0.5°C /min

図 3-7 窒素雰囲気での DSC 測定結果

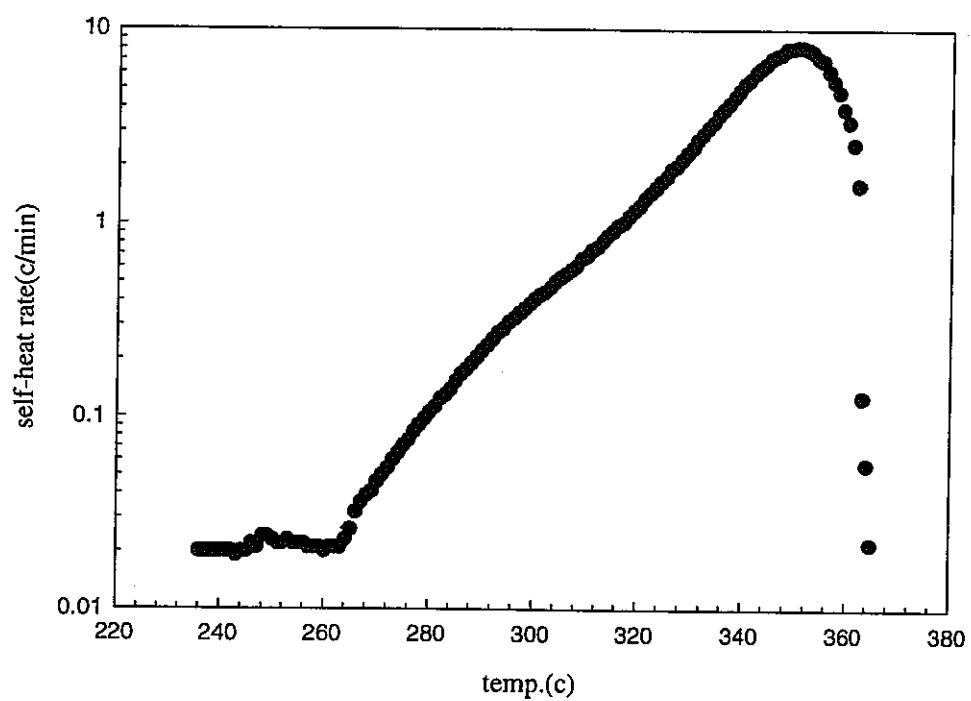


図3-8 アスファルト混合物のARC測定結果

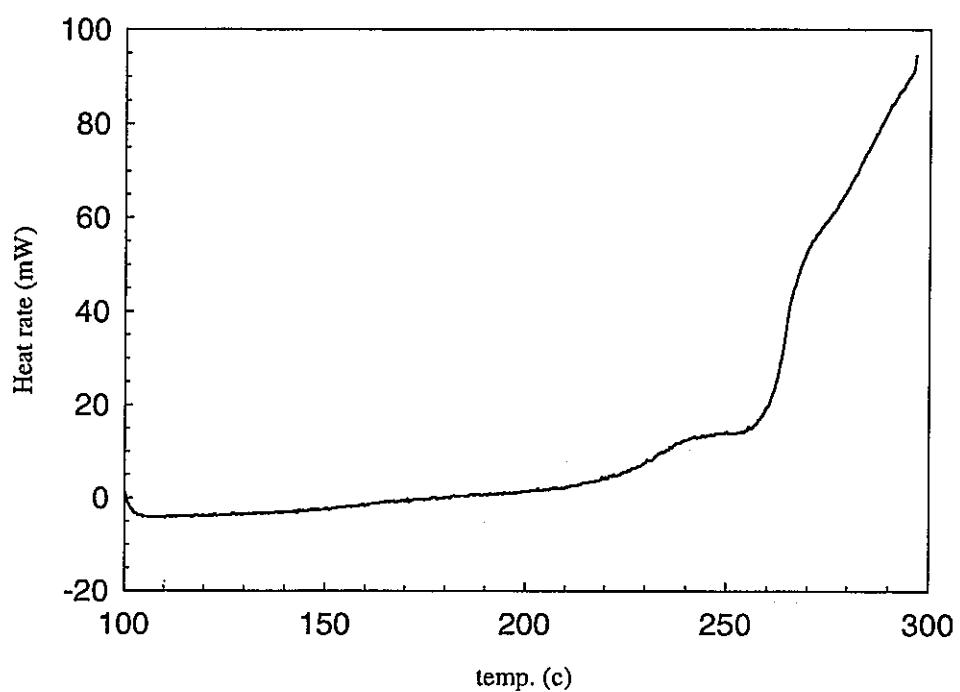


図3-9 C80Dによる模擬アスファルト混合物の測定結果

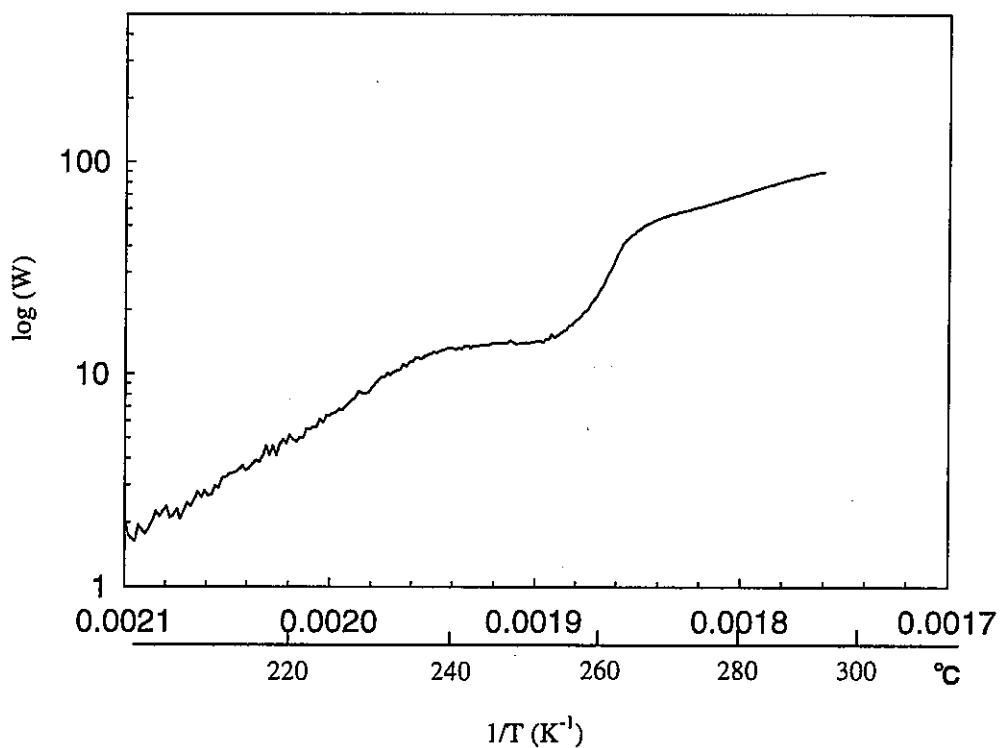
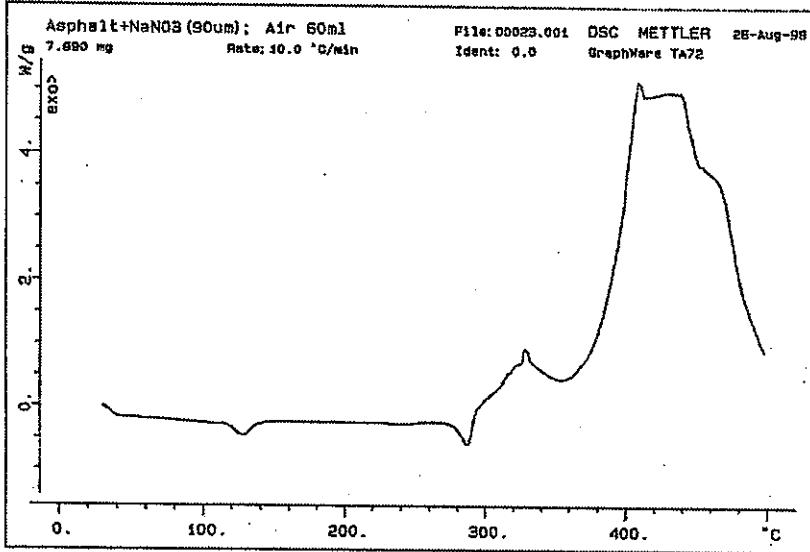
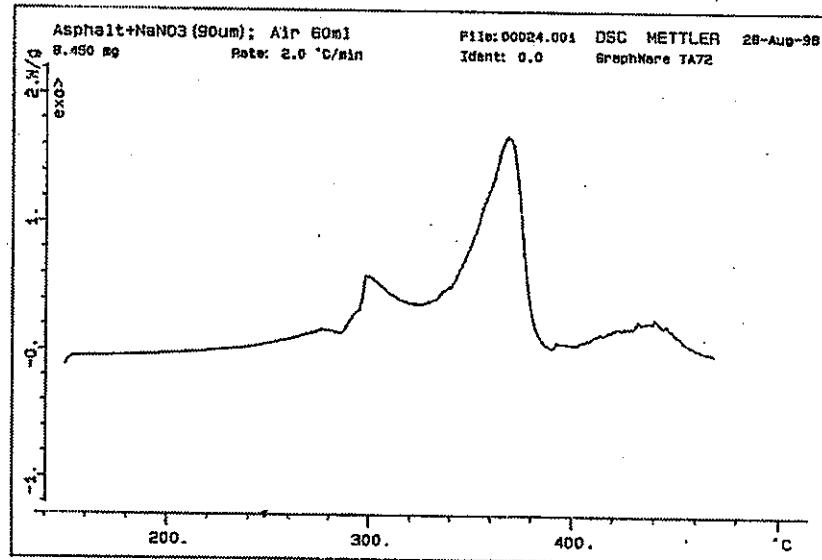


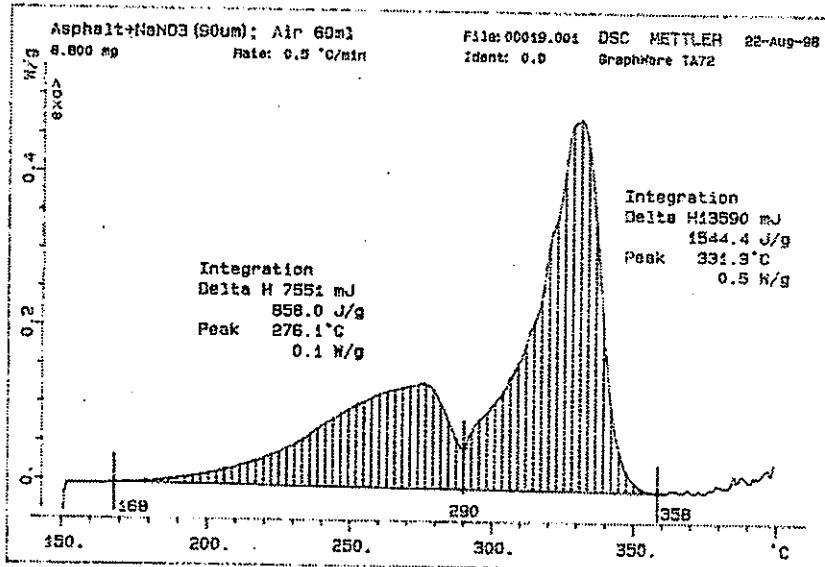
図3-10 C80Dによる模擬アスファルト混合物の測定結果の対数プロット



(a) 昇温速度 10°C /min



(b) 昇温速度 2°C /min



(c) 昇温速度 0.5°C /min

図 3-11 模擬アスファルト固化体の空気雰囲気での DSC 測定結果

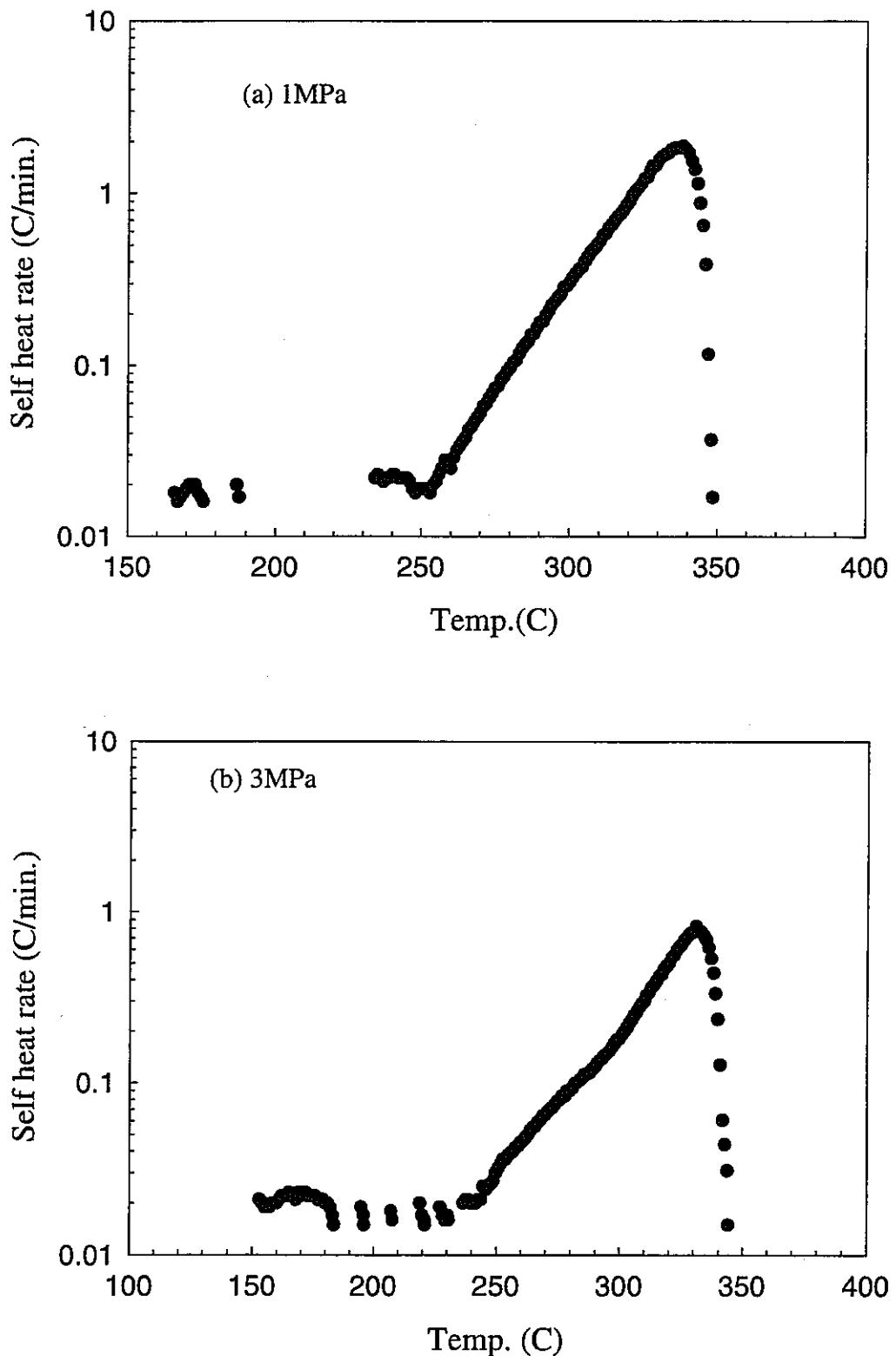


図3-12 模擬アスファルト固化体のARC測定結果(空気加圧した場合)

#### 4. 熱分析による反応性評価

##### 4.1. 塩の粒径効果の確認

###### 4.1.1 概要

アスファルト固化体の発熱反応に対する塩の粒子径の効果を調べるために、塩粒径の異なる模擬の固化体（以下、模擬固化体）を作成し、発熱特性を比較した。測定は主に DSC で行い、また詳細な違いを見るためには C80D を用いた。

###### 4.1.2 測定サンプル

模擬固化体は以下に示す2つの方法で作成した。一つは作成した混合塩をそれぞれ 53, 90, 150 $\mu\text{m}$  の目開きのふるいを通したものを、原料アスファルトに混練して作成した。もう一つは原料アスファルトに模擬廃液を添加して作成した。それぞれの試料の試料番号と平均粒子径を表 4.1-1 に示す。これより今回作成したサンプルの平均粒子径は、ほぼ実固化体中の塩の平均粒子径（20～40 $\mu\text{m}$ <sup>[5]</sup>）をカバーしていることがわかる。

表 4.1-1 測定に用いた試料

試料番号	使用した目開き ( $\mu\text{m}$ )	平均粒子径( $\mu\text{m}$ )
M-G-45*		308
M-150-45	150	60
M-90-45	90	34
M-53-45	53	24

\*原料アスファルトに模擬廃液を添加して作成

###### 4.1.3 測定結果

###### (1) DSC による測定

アスファルト混合物の発熱反応としては

- ① アスファルトの空気による酸化反応
- ② アスファルトの硝酸塩による酸化反応

が考えられる。このうち塩の粒径効果としては②の反応に対して効果を持つものと考えられるが、空気酸化を促進する可能性も考えられるため両反応について測定を行った。なお、これらの反応は反応速度が遅いため、昇温速度を低く（0.5°C/min）設定した。

窒素雰囲気での各サンプルの DSC 曲線を図 4.1-1 に示す。ついで空気雰

囲気での DSC 曲線を図 4.1-2 に示す。また各サンプルの融解ピークの低温側及び高温側での発熱量並びに総発熱量を表 4.1-2 に示す。

これより、M-G-45 のみは融解ピークより低温側での発熱量が小さくなっているが、それ以外のサンプル間では差がみられていない。実固化体の塩粒径は、発熱に差異がみられないサンプルの塩粒子径の範囲内である。したがって、この程度の塩粒子径の違いによる反応を促進する効果は DSC では検知できないほど小さいと考えられる。

そこで M-53-45,M-90-45 の両者に対して、より感度の高い C80D で測定を行った。

表 4.1-2 DSC 測定による発熱量

試料番号	雰囲気	発熱量 (J/g)		
		150°C～融解 ピーク	融解ピーク～	Total
M-G-45	N2	検知せず	*	*
M-150-45		16	1435	1451
M-90-45		24	1329	1353
M-53-45		27	1386	1413
M-G-45	Air	472	2072	2544
M-150-45		621	1651	2272
M-90-45		858	1514	2372
M-53-45		905	1442	2346

\* 2つピークが発生したため、総発熱量は不明

## (2) C80D の結果

図 4.1-3 に C80D による M-53-45,M-90-45 の測定結果を示す。これより両者の発熱特性に大きな差はみられなかった。

### 4.1.4 まとめ

塩粒子径の異なる模擬固化体を作成し、塩の粒子径が発熱特性に与える影響を調べた。その結果、約 300μm と数 10μm というような一桁異なる粒子径の差では発熱量に差があらわれるが、実固化体で確認された程度の粒子径の差では、発熱特性に差はみられなかった。

## 4.2 塩／アスファルト比効果の確認

### 4.2.1 概要

塩／アスファルト比（S/B 比）が発熱反応へ及ぼす影響について、S/B 比の異なる模擬固化体を作成し<sup>[9]</sup>、DSC によりその発熱特性調べた。

### 4.2.2 測定サンプル

S/B 比の異なる模擬固化体は、模擬廃液を蒸発乾固した混合塩を 53μm の目開きのふるいを通したものを、原料アスファルトに混練して作成した。S/B 比は 0/100（原料アスファルト）、15/85, 30/70, 45/55, 60/40 の 5 種類とした。表 4.2-1 に試料番号を示す。

S/B 比はアスファルト－硝酸塩反応について効果を与えるものと考えられるが、空気酸化を促進する効果も考えられるため、空気雰囲気での測定を行った。なお、昇温速度は低く(0.5°C/min)設定した。

表 4.2-1 塩／アスファルト比効果の確認試験に用いた試料

試料番号	S/B 比
P-1 (原料アスファルト)	0/100
M-53-15	15/85
M-53-30	30/70
M-53-45	45/55
M-53-60	60/40

### 4.2.3 測定結果

空気雰囲気により各サンプルの測定を行った。測定結果を図 3.2-1 に示す。各サンプルの融解ピークの低温側及び高温側での発熱量並びに総発熱量を表 4.2-2 に示す。なおアスファルト 1g に換算した場合の発熱量も並べて示す。

これより、2つの発熱ピークにおける、アスファルトの重量当たりの発熱量は塩の濃度が高くなるほど大きくなっていることがわかる。

表 4.2-2 DSC 測定による発熱量

	発熱量(J/g)		
	150～ 融解ピーク	融解ピーク～	Total
M-53-15	665 (782)*	506 (595)*	1171
M-53-30	554 (791)*	819 (1170)*	1373
M-53-45	905 (1645)*	1442 (2622)*	2346
M-53-60	763 (1908)*	1901 (4753)*	2664
P-1	623	**	**

\* かっこ内はアスファルト 1gあたりに換算した発熱量を示す。

\*\* 測定不能

#### 4.2.4 まとめ

塩／アスファルト比 (S/B 比) が発熱反応へ及ぼす影響について、DSC により調べた。その結果 塩濃度が高いほど、アスファルト重量あたりの発熱量が大きくなることがわかった。

### 4.3 沈殿物効果の確認

#### 4.3.1 概要

V21 内の沈殿物による発熱特性への影響を調査するために、廃液受入のさらに上流側の貯槽 (331V10,331V11) の沈殿物を分析した結果から推定した模擬沈殿物を作成し<sup>[9]</sup>、アスファルト固化体に添加した場合の効果を熱分析により調べた。測定は DSC により行った。

#### 4.3.2 測定サンプル

模擬固化体は模擬沈殿物を含む模擬廃液を蒸発乾固して混合塩を作成し、90μm の目開きのふるいを通して作成した。沈殿物の添加量としては 0.1, 1.0, 2.0% を想定した。

#### 4.3.3 測定結果

沈殿物は

- ① アスファルトの空気による酸化反応
- ② アスファルトの硝酸塩による酸化反応

の両者に対して触媒効果として作用するものと想定される。そこで、両反

応に対する寄与が同時に確認できる空気フローでの測定を行った。昇温速度はこれまでと同様に低く（0.5°C/min）設定した。

各サンプルの DSC 曲線を図 4.3-1 に示す。また比較のため、模擬沈殿物を含まないサンプルの DSC 曲線も示す。また各サンプルの融解ピークの低温側及び高温側での発熱量並びに総発熱量を表 4.3-1 に示す。これらより、沈殿物の添加量を変えても発熱開始温度はほぼ同じで、発熱量としては、沈殿物を添加することでもしろ低下していることがわかる。

表 4.3-1 DSC 測定による発熱量

	雰囲気	発熱量 (J/g)		
		150°C～融解 ピーク	融解ピーク～	Total
0.1%添加	空気フロー	591	1548	2139
1.0%添加		688	1674	2362
2.0%添加		510	1182	1692
沈殿物なし		858	1544	2402

#### 4.3.4 まとめ

アスファルト固化体の発熱反応に対する沈殿物の効果を調査するため、模擬沈殿物を添加した模擬固化体を作成し、DSC により発熱特性に与える影響を調べた。空気雰囲気の測定の結果、発熱開始温度に対しては沈殿物効果は確認されず、むしろ発熱量が低下している。

以上の結果より、2%程度の V21 の沈殿物に相当する模擬沈殿物が混入したと想定しても、発熱反応を促進する効果（低温からの発熱及び発熱量の増大）は認められなかった。

### 4.4 热履歴を持つ模擬固化体の熱分析

#### 4.4.1 概要

热履歴を持つアスファルト固化体の発熱特性を確認するために、热履歴を与えた固化体の熱分析を行った。

サンプルとしては、2軸エクストルーダ試験で作成したアスファルト混合物を用いた。このサンプルを 200°C 以上で長時間保持し、脆化を進行させた状態で、DSC により熱分析を行った。

#### 4.4.2 測定サンプル

サンプルは本報告 5 章に示す試験において作成したサンプルで、表 4.4-1 に示すとおり、210,230°C でそれぞれ 9,20,24 時間保持したものである。

表 4.4-1 热履歴効果の測定に用いた試料

試料番号	サンプル部位	保持温度 (°C)	保持時間
210-9-K	表面硬膜	210 (上部) / 218 (内部)	9 時間
210-9-B	内部脆化部		
210-20-K	表面硬膜	230 (上部) / 238 (内部)	20 時間
210-20-B	内部脆化部		
230-9-K	表面硬膜	230 (上部) / 238 (内部)	9 時間
230-9-B	内部脆化部		
230-24-K	表面硬膜	230 (上部) / 238 (内部)	24 時間
230-24-B	内部脆化部		

#### 4.4.3 測定結果

測定は空気雰囲気で行った。測定結果を図 4.4-1 に示す。また融解ピークの低温側、高温側での発熱量を表 4.4-2 に示す。なお、比較のため熱履歴を与えていないサンプル(ME-R-3)の結果を図 4.4-2 に示す。これより融解ピークより低温側では全体に発熱量が大きくなっている。

そこで、特に発熱が顕著に大きくなっている 210-K-B について、窒素中で DSC 測定を行った。その結果を図 4.4-3 に示す。これより融解ピークより低温側での発熱がみられず、空気雰囲気での大きな発熱は、サンプルが脆化したため、空気と接触する面積が増加したことにより、空気酸化が促進されたものであると考えられる。

表 4.4-2 DSC 測定による発熱量

試料番号	雰囲気	発熱量 (J/g)		
		150°C～融解ピーク	融解ピーク～	Total
ME-R-3	Air	490	1567	2057
210-9-K		754	1402	2156
210-9-B		845	1433	2278
210-20-K		370	1932	2329
210-20-B		998	1596	2594
230-9-K		263	921	1184
230-9-B		880	1576	2456
230-24-K		512	1395	1907
230-24-B		2244	1650	3894
230-24-B	N2	-	1113	1113

#### 4.4.4 まとめ

アスファルト固化体の発熱反応に対する熱履歴の効果を調べるため、熱履歴を与えたサンプルを用いて熱分析を行った。この結果、空気酸化が促進されることが観察された。これはサンプルが脆化したことにより空気との接触面積が増加したためと考えられる。しかし、それ以外の発熱開始温度などは通常の固化体と同じであり、今回与えた程度の熱履歴では反応傾向に違いが観測されなかった。

### 4.5 空気巻き込み効果の確認

#### 4.5.1 概要

アスファルト混合物への空気の吹き込み効果を確認するため、反応熱量計 RC-1™ を用いてエクストルーダ中での空気巻き込みを模擬し、発熱量を調べた。

#### 4.5.2 測定方法

以下に簡単に測定手順を示す。

- ① マントルヒーターにより、模擬アスファルト混合物を溶融し約 200°C

に昇温する。

- ② RC-1 の反応槽温度を設定温度に上げて、反応槽に模擬アスファルト混合物をそそぎ込む。そそぎ込んだ直後から攪拌操作を開始し、反応槽中の試料を均一に保つ。（攪拌速度 200rpm）
- ③ 反応槽温度が定常になったのち、シースヒーターを用いて外部から加熱し、試料に加えた熱量に対するジャケット部への熱伝達を測定（約 1 時間）する。
- ④ 空気吹き込みを開始し、測定を開始する。なお、攪拌操作に伴い、アスファルトが硬くなり始め、粘度が次第に上がっていく。試料の攪拌操作が困難となったところで測定を終了する。

RC-1 における等温測定には、①反応槽の周りのジャケット部を一定温度で保つモード ( $T_j$  モード) と、②反応槽を一定温度で保つモード ( $T_r$  モード) がある。反応槽で発熱反応が始まった場合、 $T_j$  モードではジャケット部が一定温度であるので、反応槽温度が上昇する。一方  $T_r$  モードでは発熱があると反応槽温度を一定に保つため、ジャケット温度が低下する。今回は  $T_r$  モードで測定を行った。なお今回使用した RC-1 は 230°C が最高使用温度であるため、設定温度は最高 220°C までとった。

#### 4.5.3 実施内容

##### (1) 窒素雰囲気における発熱反応測定

窒素雰囲気中で模擬アスファルト混合物の攪拌を行い、酸素が存在しない状況での攪拌操作に伴う発熱量を求めた。ここで得られる発熱量は、発熱反応に対する空気吹き込みの効果を確認するためのバックグラウンドデータとなる。測定は 220°C、 $T_r$  モードで行った。

##### (2) 空気吹き込みによる発熱反応測定

空気吹き込み操作を行いながら攪拌操作を行い、ブローアイング反応による発熱量を求めた。空気の吹き込みは反応槽の下部より行い、供給量は 2 l/min で行った。測定は 180,220°C の 2 点で  $T_r$  モードで行い、発熱量の温度依存性を調べた。

##### (3) 空気吹き込みによる発熱反応への触媒効果の測定

模擬アスファルト混合物に触媒を加え、その効果の確認を行った。触媒としては DSC による測定を行ったうち、最も効果が顕著であった Ru (金属) を用いて測定を行った。なお、触媒効果が確認出来やすいよう Ru は多めにし (5wt%)、添加した。添加操作は空気吹き込みを開始する直前に行つた。温度は 220°C とし、 $T_r$  及び  $T_j$  モードでそれぞれ一回ずつ行った。

#### 4.5.4 測定結果

表 4.5-1 に各測定条件及び結果を示す。また測定中の発熱量の経時変化を図 4.5-1 に示す。これより、窒素雰囲気下では発熱量は少なく、空気吹き込み時の 10%程度となることがわかった。空気吹き込み時では 180°C, 220°C ともに空気吹き込み開始直後から発熱反応が始まっている。発熱量ピーク及び総発熱量はともに 220°C の方が高くなっている。また Ru 添加した場合では、さらに発熱量が高くなる結果となっている。また Ru 添加した場合では、さらに発熱量が高くなる結果が得られ、ブローアクションにおいて触媒効果が存在することが確認できた。

表 4.5-1 RC-1 実験の結果

	保持温度	重量(kg)	測定時間(分)	発熱量(kJ)	重量当たりの発熱量(J/g)	発熱量(mW)	重量当たりの発熱量(mW/g)
窒素雰囲気	220°C	0.75	63	1.2	1.7	$3.3 \times 10^2$	0.44
空気吹き込み	180°C	0.82	218	28	34	$2.1 \times 10^3$	2.6
	220°C	0.89	132	32	36	$4.0 \times 10^3$	4.5
Ru 触媒	220°C (Tr)	0.75	123	51	68	$7.0 \times 10^3$	9.3
	220°C (Tj)	0.70	107	35	50	$5.4 \times 10^3$	7.7

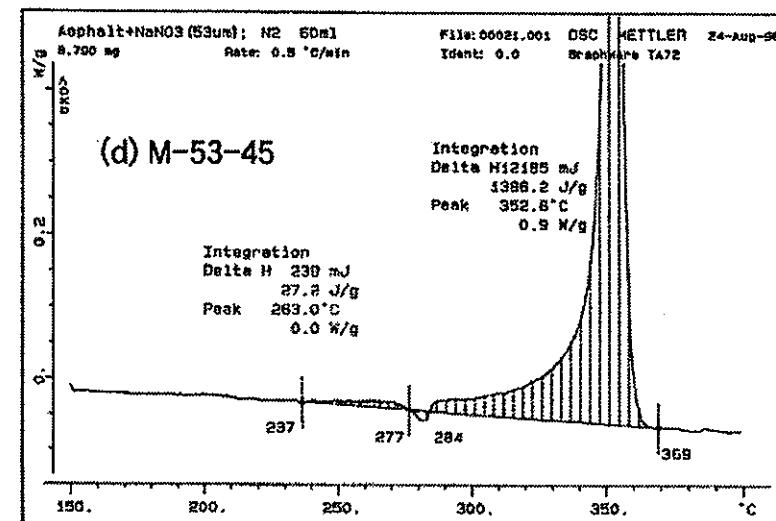
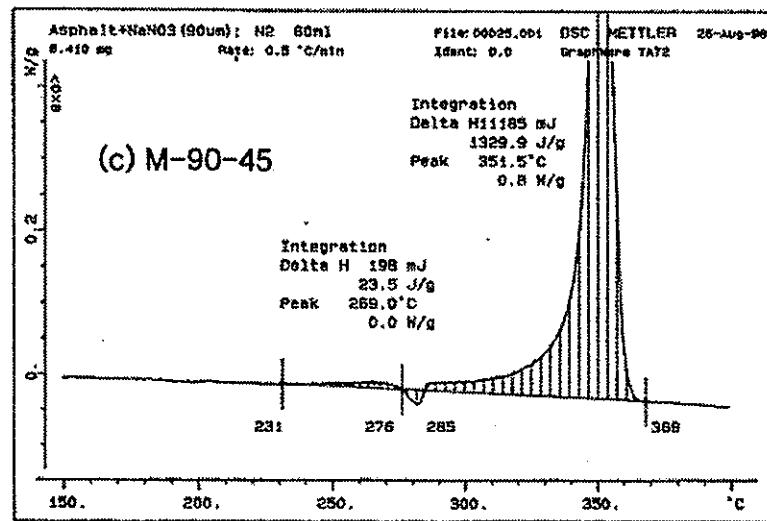
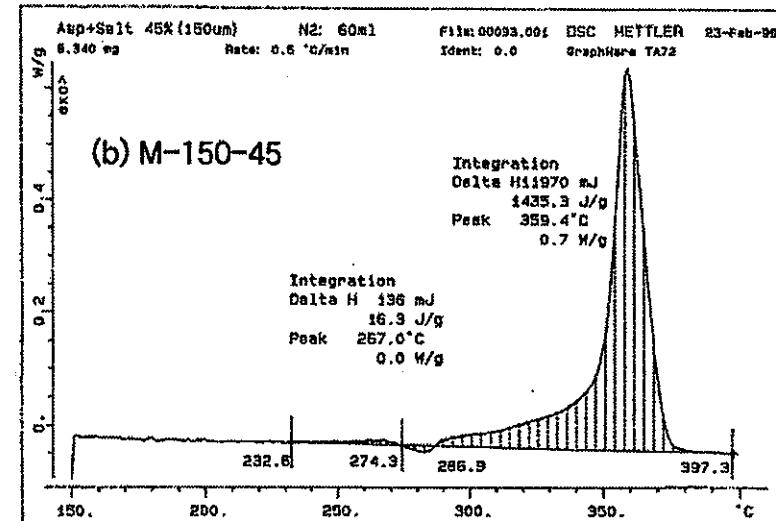
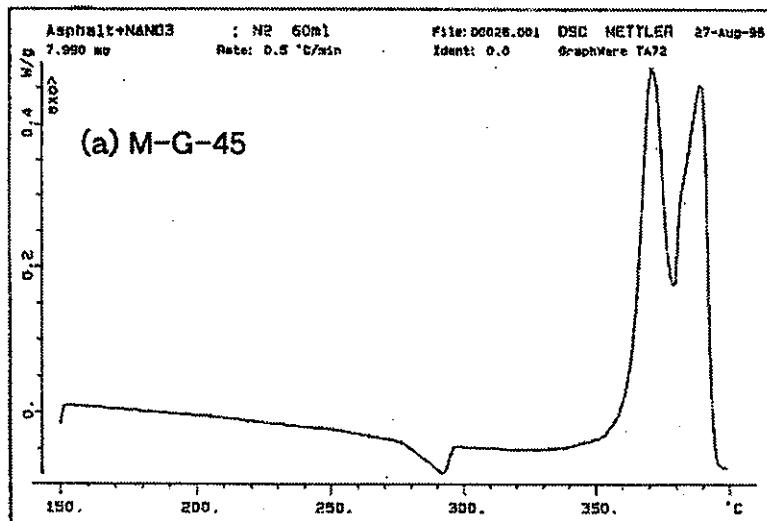


図4.1-1 塩粒径の異なる試料のDSC測定結果（窒素雰囲気：昇温速度0.5°C/min）

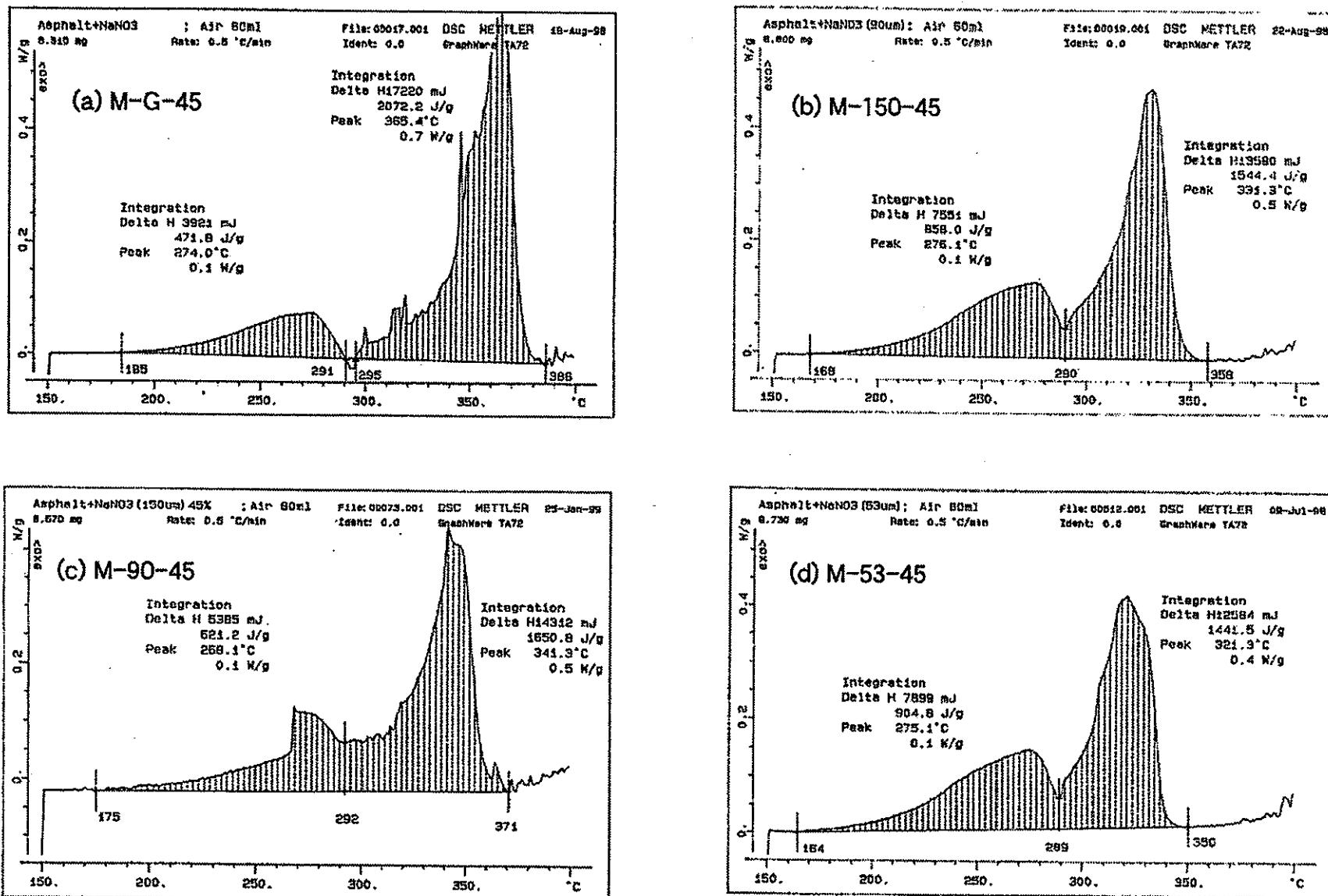


図4.1-2 塩粒径の異なる試料のDSC測定結果（空気雰囲気：昇温速度0.5°C/min）

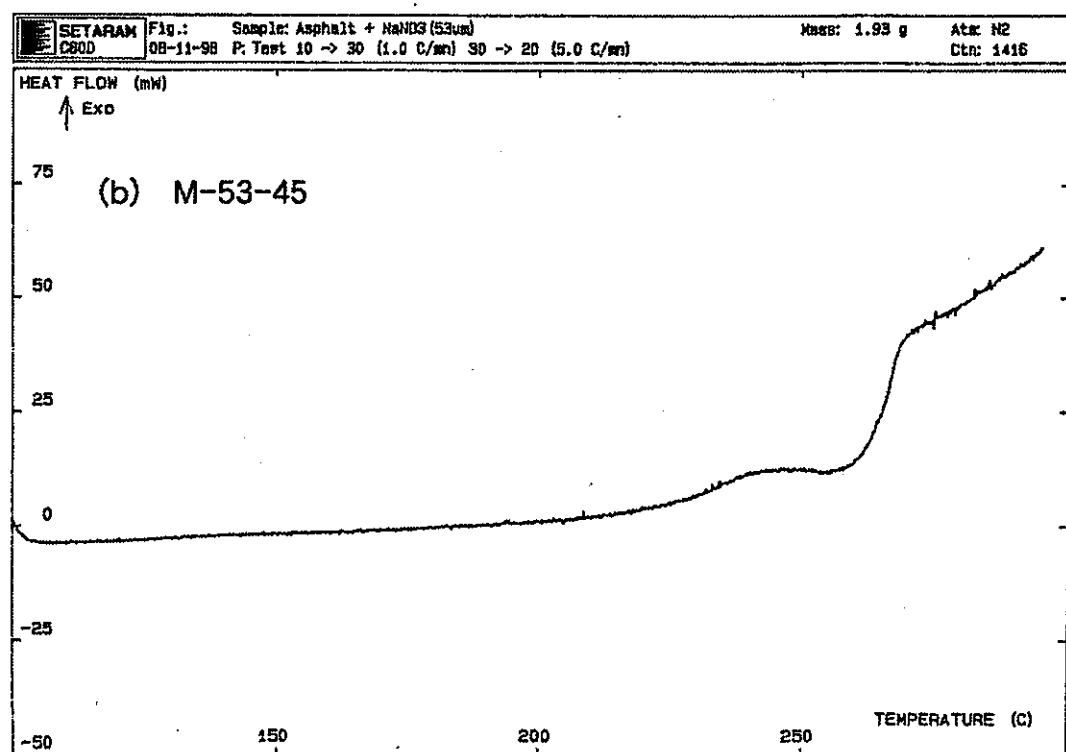
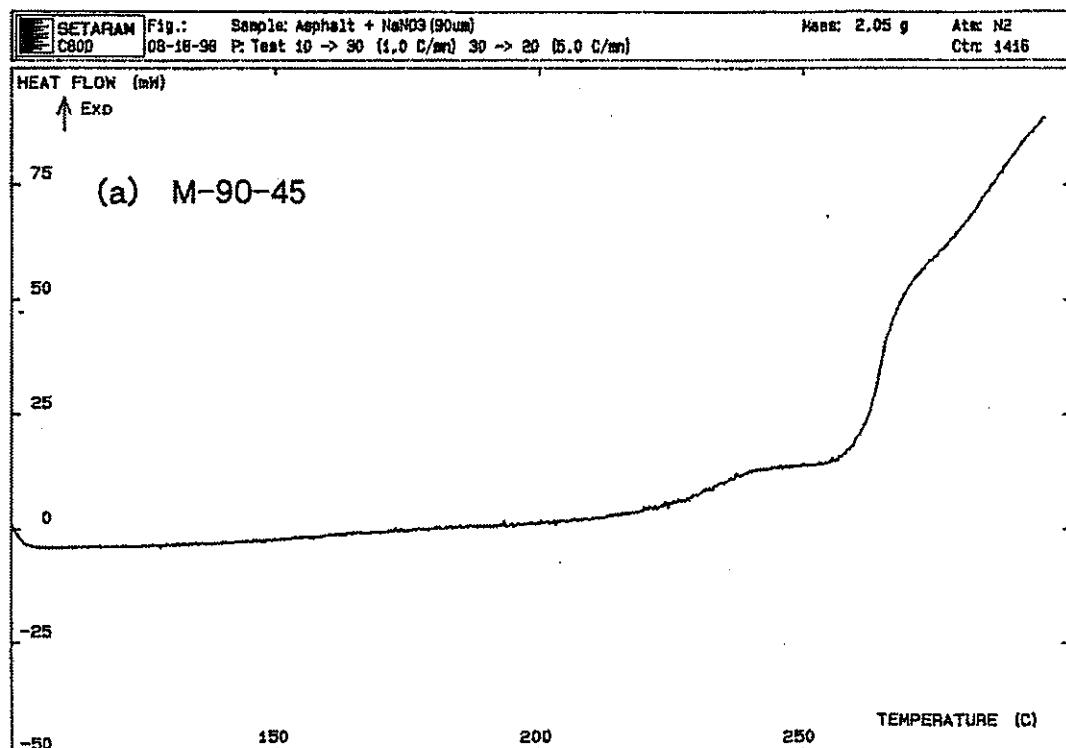
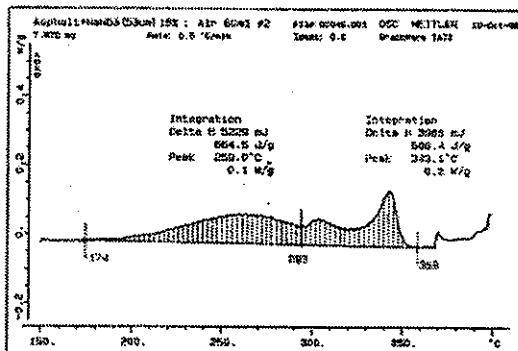
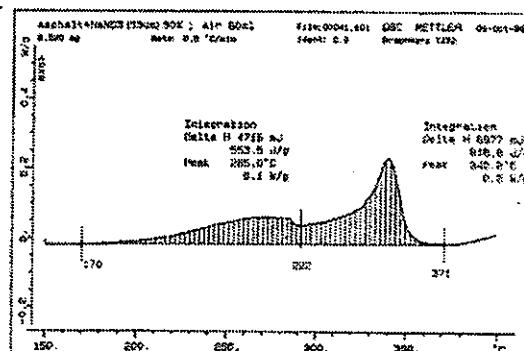


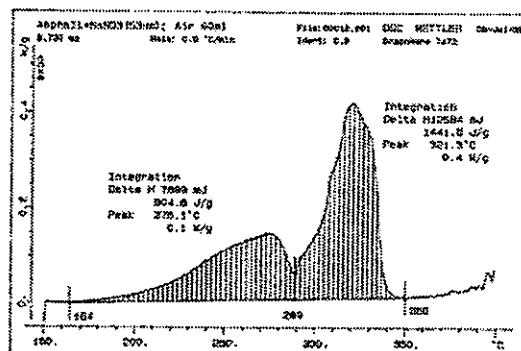
図4.1-3 塩粒径の異なる試料のC80D測定結果  
(密封雰囲気: 昇温速度0.2°C/min)



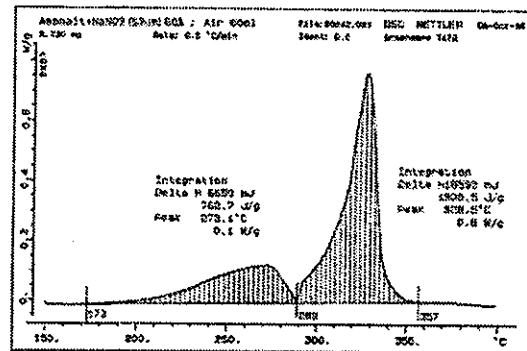
(a) S/B = 15/85



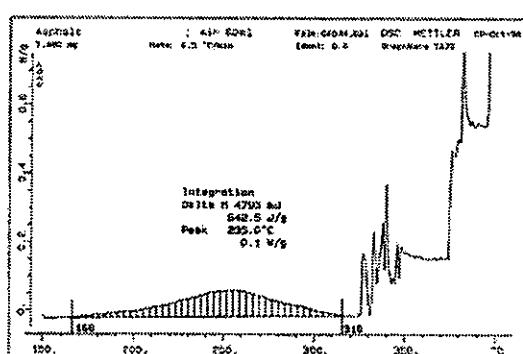
(b) S/B = 30/70



(c) S/B = 45/55



(d) S/B = 60/40



(e) S/B = 0/100

図4.2-1 S/B比の異なる試料のDSC測定結果  
(空気雰囲気 : 昇温速度0.5°C/min)

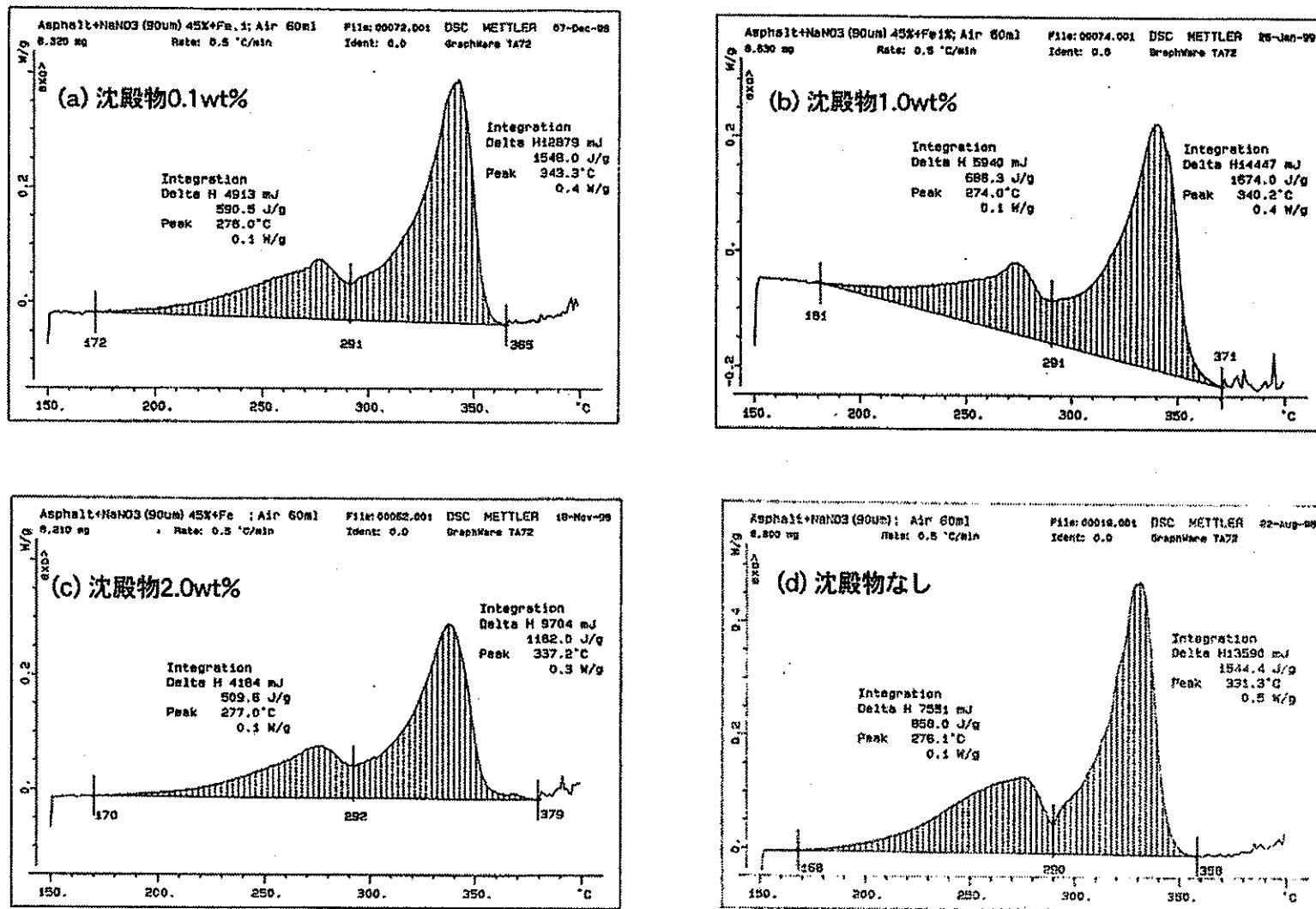


図4.3-1 模擬沈殿物を添加した試料のDSC測定結果  
(空気雰囲気: 昇温速度0.5°C/min)

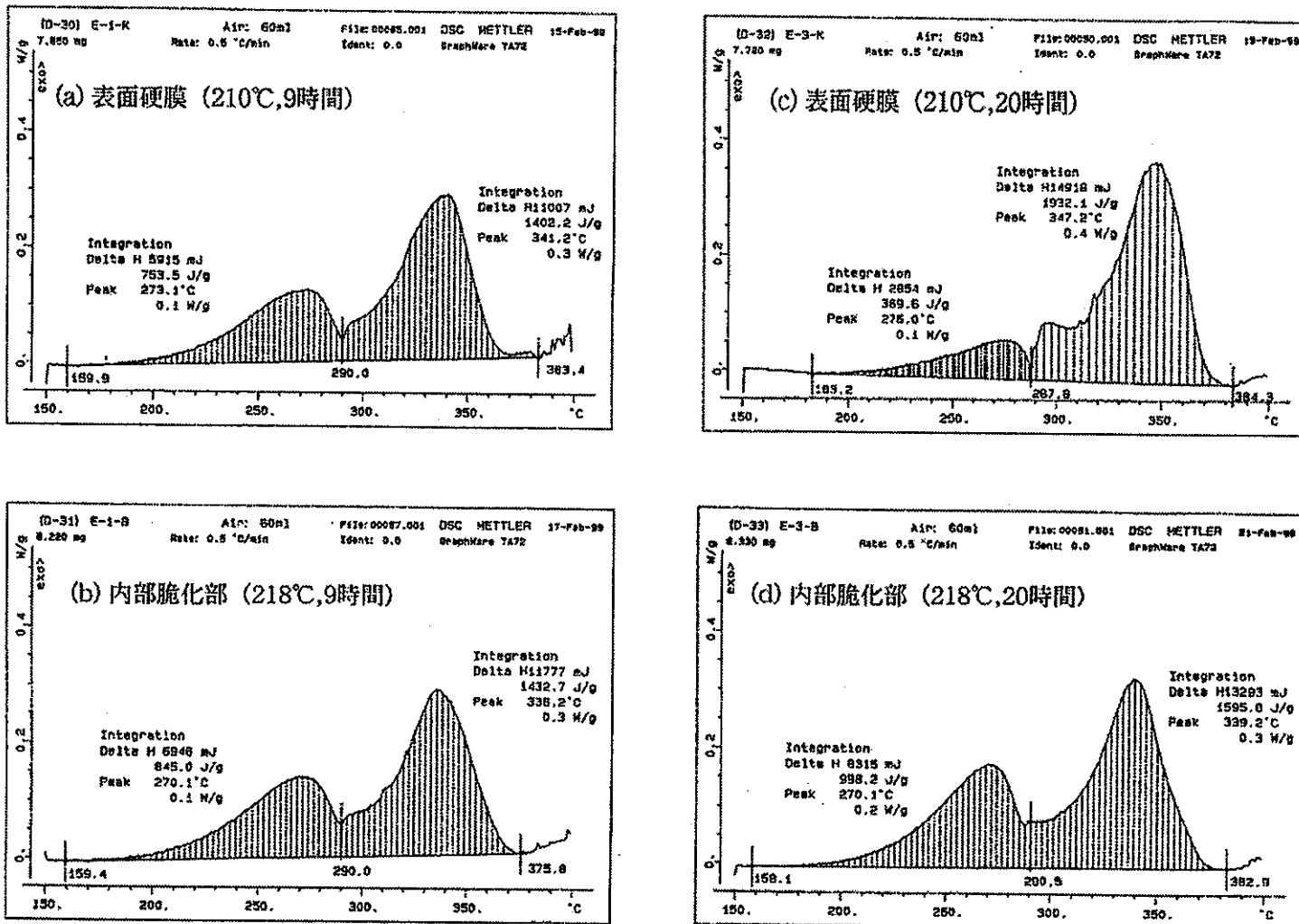


図4.4-1(1) 热履歴を持つ固化体のDSC測定結果 (210°C設定)

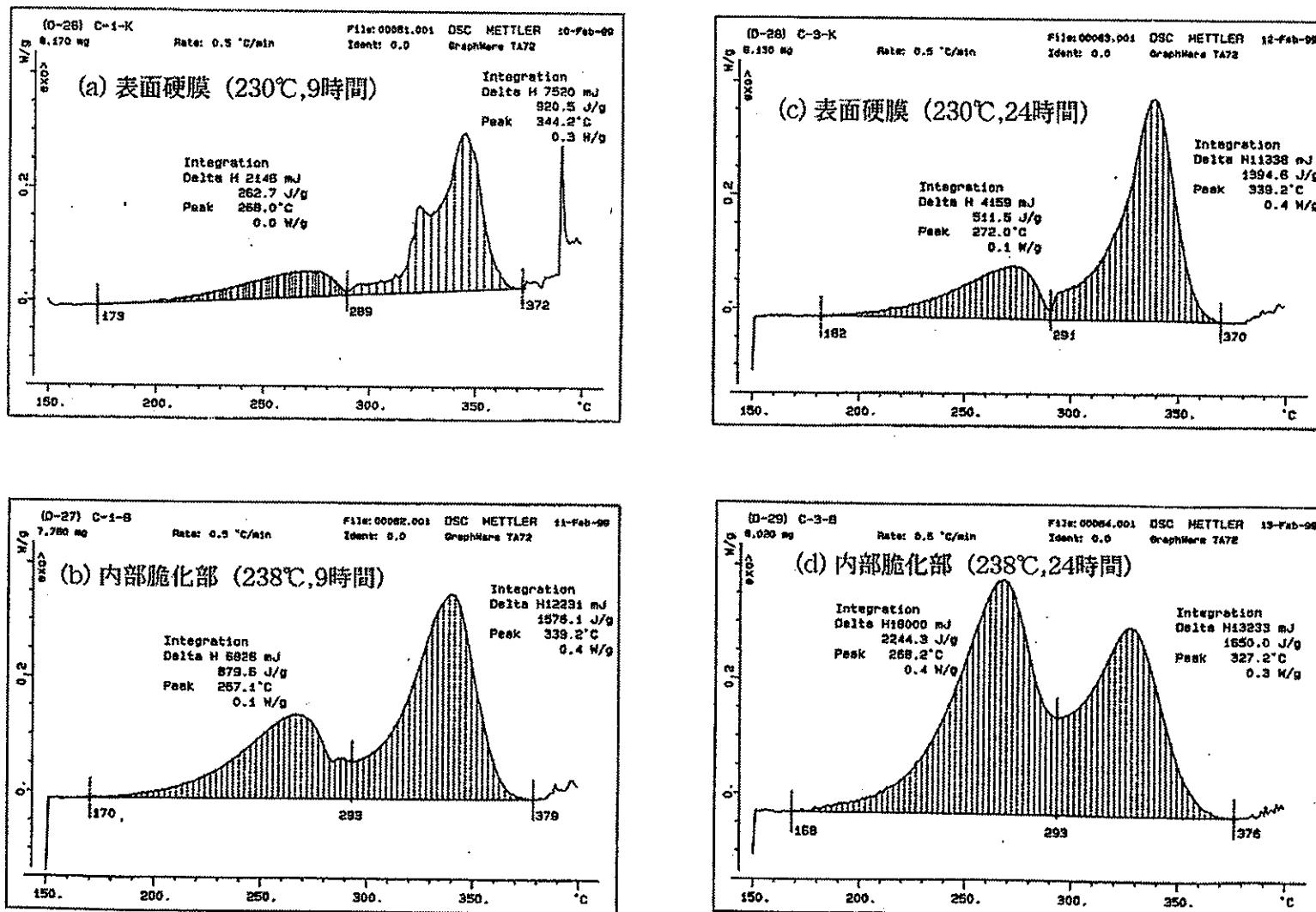


図4.4-1(2) 热履歴を持つ固化体のDSC測定結果 (230°C設定)

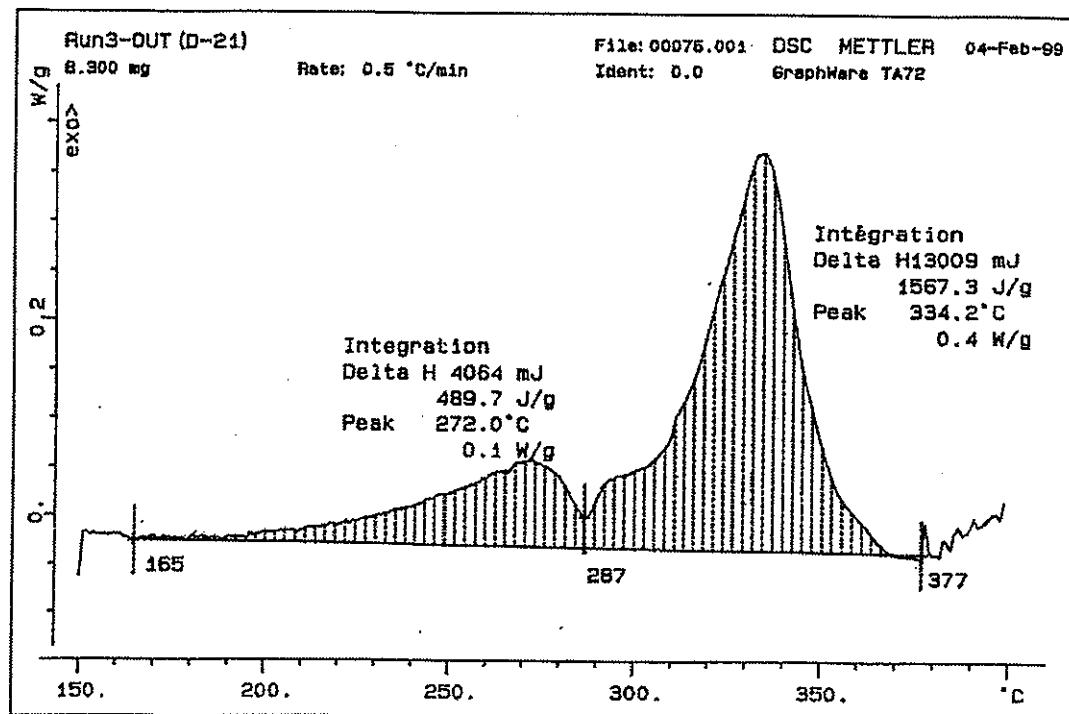
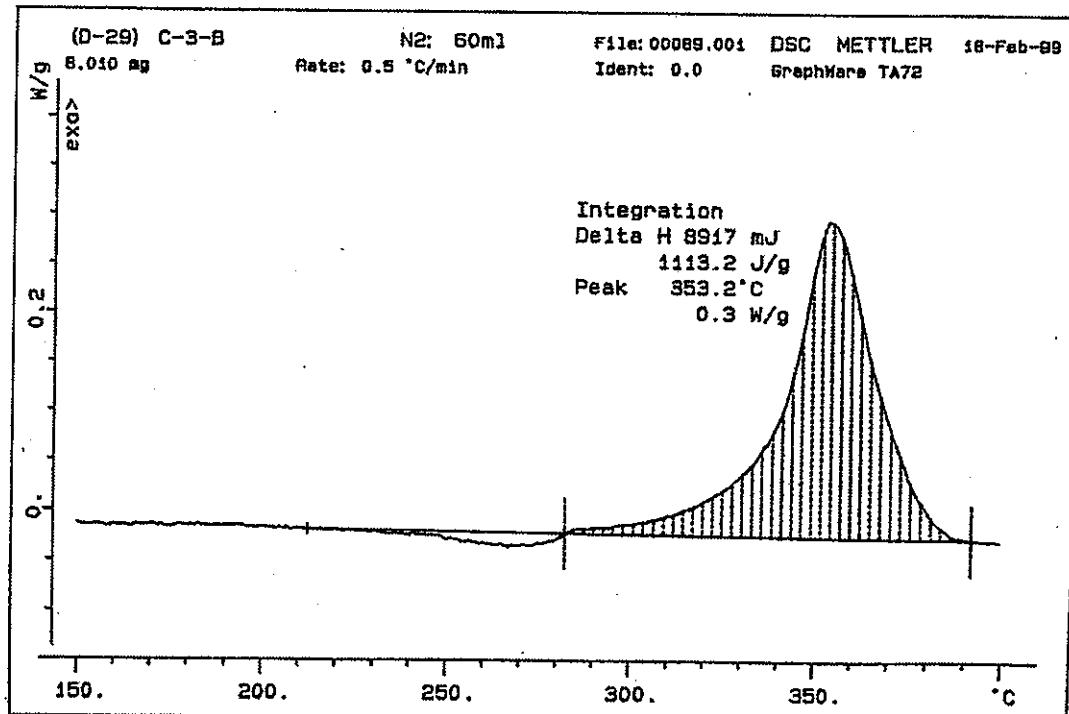


図4.4-2 热履歴を持たない固化体のDSC測定結果

図4.4-3 热履歴を持つ固化体の窒素雰囲気でのDSC測定結果  
(試料番号210-K-B)

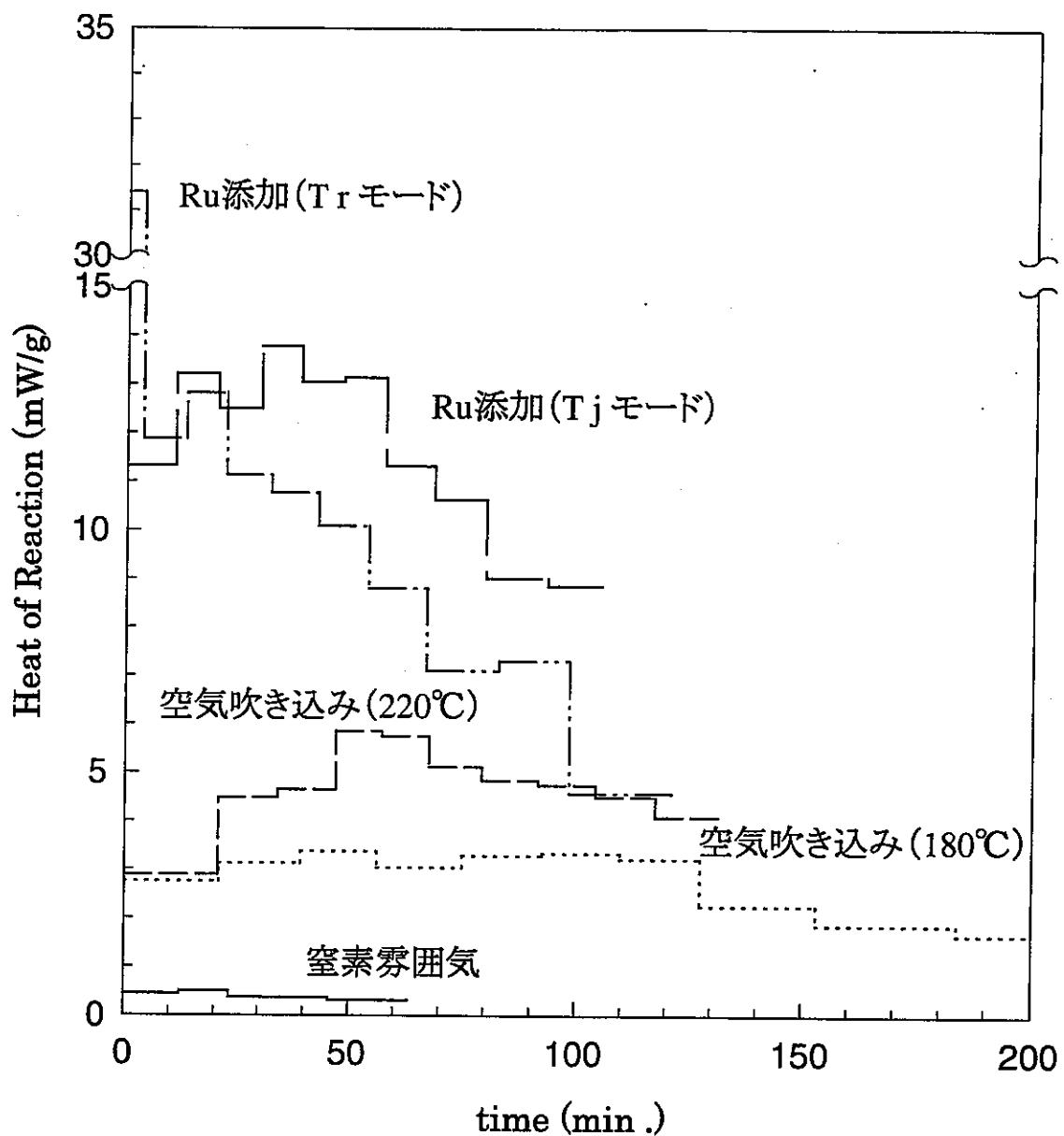


図. 4.5-1 RC-1による測定での発熱量の経時変化

## 5. 模擬固化体の高温度・長時間保持による効果

### 5.1 概要

アスファルト混合物が長時間高温に保持されることによる、固化体性状に及ぼす影響について試験を行った。試験はアスファルト混合物の一定温度で長時間保持する試験（恒温保持試験）及び擬似断熱系にアスファルト混合物を投入する試験（擬似断熱試験）の2つを行った。

### 5.2 恒温保持試験

#### 5.2.1 試験手順

2軸エクストルーダにより作成したアスファルト混合物を190ccスチール製容器3本にそれぞれ60%程度充てんし、それらを2リットルSUS製ビーカによるシリコンオイルバスに投入する。シリコンオイルの温度はマントルヒータを用いた外部加熱により一定温度で保持する。本試験ではシリコンバス中のアスファルト混合物の表面及び温度変化を長時間にわたり観察した。温度は3本中最も長時間保持した混合物の上・下部2カ所を熱電対にて測定した。試験実施状況の概観図を図5.2-1に示す。

#### 5.2.2 試験条件

恒温保持の影響を温度と時間をパラメータとして調べるため、温度を2点(210, 230°C), 時間を3点(210°Cでは9, 16, 20時間, 230°Cでは9, 16, 24時間)で試験を行った。また、さらに高い温度(240°C程度)で4時間程度の保持も実施した。以下、表5.2-1に試料番号と測定条件を示す。なお、240-4-1, 2は混合物の溢れ出しが続いたため、ともに4時間で終了した。

表5.2-1 恒温保持試験の測定条件

試験番号	混合物下部 温度	混合物上部 温度	保持時間
210-9	218°C	210°C	9時間
210-15			15時間
210-20			20時間
230-9	230°C	238°C	9時間
230-15			15時間
230-24			24時間
240-05	240°C*	240°C*	30分程度
240-4-1			4時間
240-4-2			

5.2.3(1)に示すとおり、測定が不能であったため推定値

#### 5.2.3 試験結果

##### (1) アスファルト混合物の温度

測定中のアスファルト混合物及びシリコンオイルの温度を 210,230℃の設定に対してそれぞれ図 5.2-2 に示す。恒温保持中にアスファルト混合物が自己発熱により昇温する事はなかった。この図に示すとおり、アスファルト混合物はシリコンオイルよりも 35~40℃程度低温であった。

なお、230℃よりもさらに高温での保持を試みた。このとき、シリコンオイルの温度設定は 285℃(混合物温度が 230℃の時でシリコンオイルの設定は 275℃)としたが、混合物温度の指示値は 230℃程度と、高い温度を示さなかった。これは、測定中に混合物が容器からあふれ出し続けたため、内部密度がかなり低くなつたためと考えられる。シリコンオイルの設定温度が 255,275℃のいずれの場合も混合物との温度差が 35~40℃程度であったことを踏まえると、実際は 240℃相当であったものと想像される。この測定サンプルでは、測定終了後の破壊試験により、大きな空洞が観察された。これについては後述する。

### (2) アスファルト混合物の様子

シリコンバスにて加熱したアスファルト混合物の状態を以下に示す。

#### ① 210,230 ℃の場合

- ・両者とも加熱開始後約 1 時間で温度は平衡状態に達した。
- ・この間、6割程度に入れておいた混合物の液面は少しづつ上昇し、8~9割程度まで達した後、液面の位置は平衡状態となった。
- ・表面は硬膜のようなものが 30 分程度で生成した。

#### ② 240℃相当の場合

- ・加熱開始後約 1 時間で温度は平衡状態に達した。
- ・液面は時間とともに高くなり、容器からあふれ出しそうになるため、混合物をすくって内容量を減らした。この操作を数回行った。
- ・上記操作をする必要がなくなった後は、まもなく表面に硬膜の形成が認められた。

### (3) 高温保持終了後の混合物の様子

以下、終了後の混合物の様子（硬膜、空洞、内部脆化の有無）を表 5.2-2 に、外観を図 5.2-3 に示す。

表 5.2-2 終了後の混合物の様子

試験番号	保持温度		保持時間	硬膜の形成	空洞の形成	内部の脆化
	上部	下部				
210-9	210°C	218°C	9 時間	○		○
210-15			15 時間	○		○
210-20			20 時間	○		○
230-9	230°C	238°C	9 時間	○	○	○
230-15			15 時間	○	○*	○
230-24			24 時間	○	○*	○
240-05	240°C **	240°C **	30 分程度	○	○***	○
240-4-1			4 時間	○	○***	○
240-4-2				○	○***	○

\*空洞が形成されたものの、恒温保持中につぶれ消失

\*\*測定が不能であったため推定値

\*\*極端に大きな空洞が形成され、湯飲み茶碗のような形となっていた

#### (4) 陰イオン濃度分析

測定終了後、冷却した混合物の硬膜部と脆化部よりサンプルを切り出して、陰イオン濃度分析を行った。その結果を表 5.2-3 に示す。

これより、210,230°C 程度の温度では恒温保持を長時間行うほど、硝酸根が減少しており、アスファルトの硝酸による酸化が進行している。この様子を図 5.2-4 に示す。

表 5.2-3 陰イオン分析の結果(mg/g)

サンプル名	保持温度	サンプルの様子	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{NO}_2^{-}$	$\text{NO}_3^{-}$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{SO}_4^{2-}$
210-9-K	218°C		<1.0	8.9	245	<2.0	6.5
210-15-K			<1.0	6.6	224	<2.0	5.8
210-20-K			<1.0	8.6	252	<2.0	6.5
230-9-K	238°C	硬質部	<1.0	8.8	218	<2.0	6.0
230-15-K			<1.0	6.1	211	<2.0	5.6
230-24-K			<1.0	5.6	184	<2.0	4.9
240-05-K	240°C		<1.0	9.6	233	<2.0	6.0
240-4-1-K			<1.0	11.3	240	<2.0	6.3
240-4-2-K			<1.0	11.2	221	<2.0	6.0
210-9-B	210°C		<1.0	13.2	273	<2.0	7.4
210-15-B			<1.0	13.6	246	<2.0	6.6
210-20-B			<1.0	12.1	205	<2.0	5.9
230-9-B	230°C	脆化部	<1.0	13.9	144	<2.0	6.0
230-15-B			<1.0	8.9	96	<2.0	5.6
230-24-B			<1.0	8.9	68	<2.0	4.9
240-05-B	240°C		<1.0	10.8	255	<2.0	4.7
240-4-1-B			<1.0	15.9	227	<2.0	3.0
240-4-2-B			<1.0	14.5	239	<2.0	2.4

### (5) IR 分析

陰イオン分析と同様に、切り出したサンプルの IR 分析を行った。その結果を図 5.2-5 に示す。試料により若干差はあるものの、 $1400\text{cm}^{-1}$  付近の塩成分に帰属するピークと  $1450\text{cm}^{-1}$  付近の C-H 変角振動に帰属するピークが同じ高さになっている。空気雰囲気で酸化が進行した場合では  $1450\text{cm}^{-1}$  付近の C-H 変角に帰属するピークの減少が起こるため<sup>[12]</sup>、この結果は窒素雰囲気で反応が進行した結果と同様であると考えられる。

## 5.3 擬似断熱試験

### 5.3.1 試験手順

2 軸エクストルーダで作成したアスファルト混合物をステンレスビーカーにうけ、マントルヒーターにて 250 度付近まで加熱し、ステンレス製魔法瓶に投入し、擬似断熱状態での長時間の温度変化を観察した。混合物の温度測定は上部と下部の 2 点で行った（図 5.3-1 参照）。また冷却後の魔法瓶内部の様子を調べるために、破壊試験による内部観察を行った。

### 5.3.2 試験結果

#### (1) アスファルト混合物の温度変化

測定は3回行った。各RUNでの温度変化を記録した。この結果を図5.3-2に示す。投入は一度に8分程度まで行ったが、その後混合物は盛り上がり、あふれ出した。混合物の温度はマントルヒータにて250℃に加熱したが、投入後の測定値は210℃程度であった。

なお、RUN2においては、はじめにあふれ出さない程度投入して、約10分程度後に混合物が収縮したところをさらに上部にいっぱいになるまで投入した。しかし、加熱が充分でなかったため、投入後の温度が170℃程度となった。

#### (2) 魔法瓶内の様子

実際のドラムで観察されたような、空洞及び脆化した固化体があるかを確認するため、冷却した魔法瓶を切断し、内部を観察した。その結果、全てのサンプルで空洞が存在した。表5.3-1に空洞の様子を示す。また写真を図5.3-3に示す。

表5.3-1 魔法瓶内混合物の空洞の様子

	空洞の様子
RUN1	底部から上部まで、5層程度で断続的に空洞が形成されている。上部は約1cmの厚さで2層存在し、その下に約3cmの厚さの、大きな空洞がある。その下は、径方向に小さく軸方向に長い空洞がある。
RUN3	大きな一つのキノコ型の空洞が中心よりやや上側に形成されている。
RUN4	RUN1の空洞と同様、底部から上部まで多層の空洞が形成されている。上部に約1cmの薄い空洞が存在し、その下に2つの厚い空洞が存在している。その下の底部に数mm程度の空洞がある。

### 5.4 まとめ

アスファルト混合物を高温で長時間保持した場合の影響を確認するため、シリコンバス及び魔法瓶を用いた恒温保持試験を行った。

シリコンバスでの保持の結果、内部の脆化は210℃以上で進行し、空洞は230℃以上で観測された。表面の硬膜は全ての試料にて確認された。また250℃程度に加熱したアスファルト混合物を魔法瓶に投入した結果でも、硬膜・空洞の形成及び脆化の進行が確認された。

シリコンバスにより高温保持された試料の陰イオン分析の結果より、保持時間が長くなるほど硝酸根が減少しており、またIRの結果からアスファルトの硝酸塩による酸化が進んでいたことを確認した。

以上より、アスファルト固化体に発生する空洞及び脆化した固化体は、高温で保持されるだけで生じうるものであると結論することが出来る。

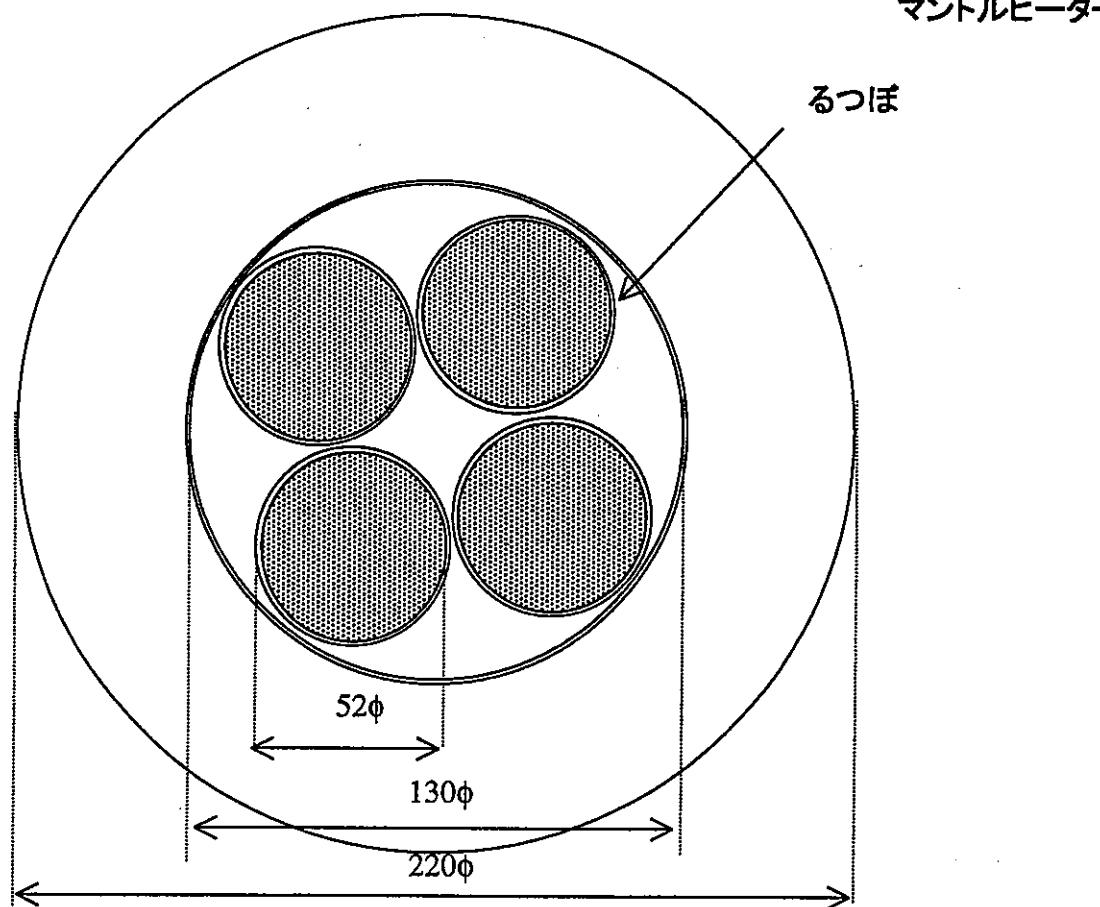
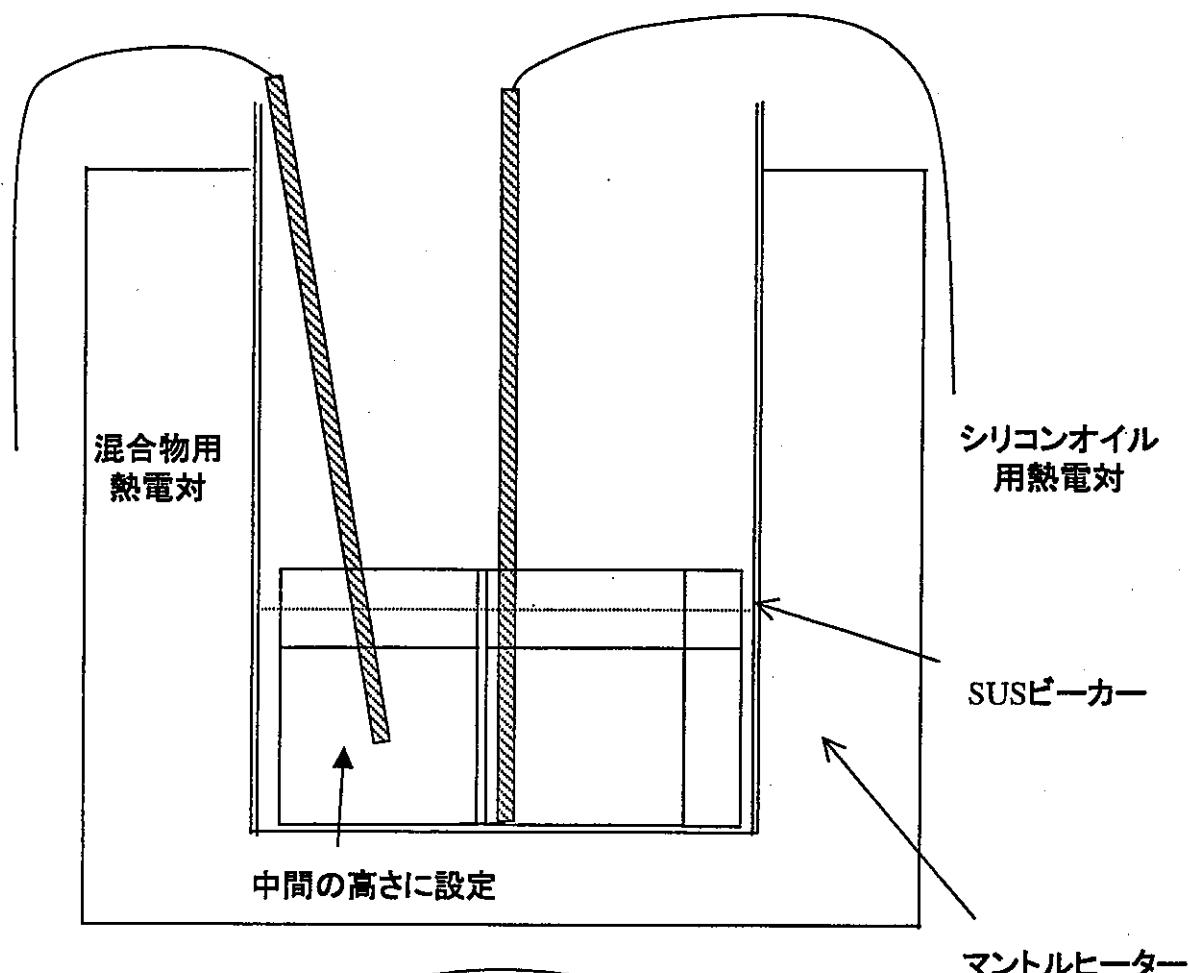


図5.2-1(1) アスファルト混合物恒温保持試験概念図(1/2)

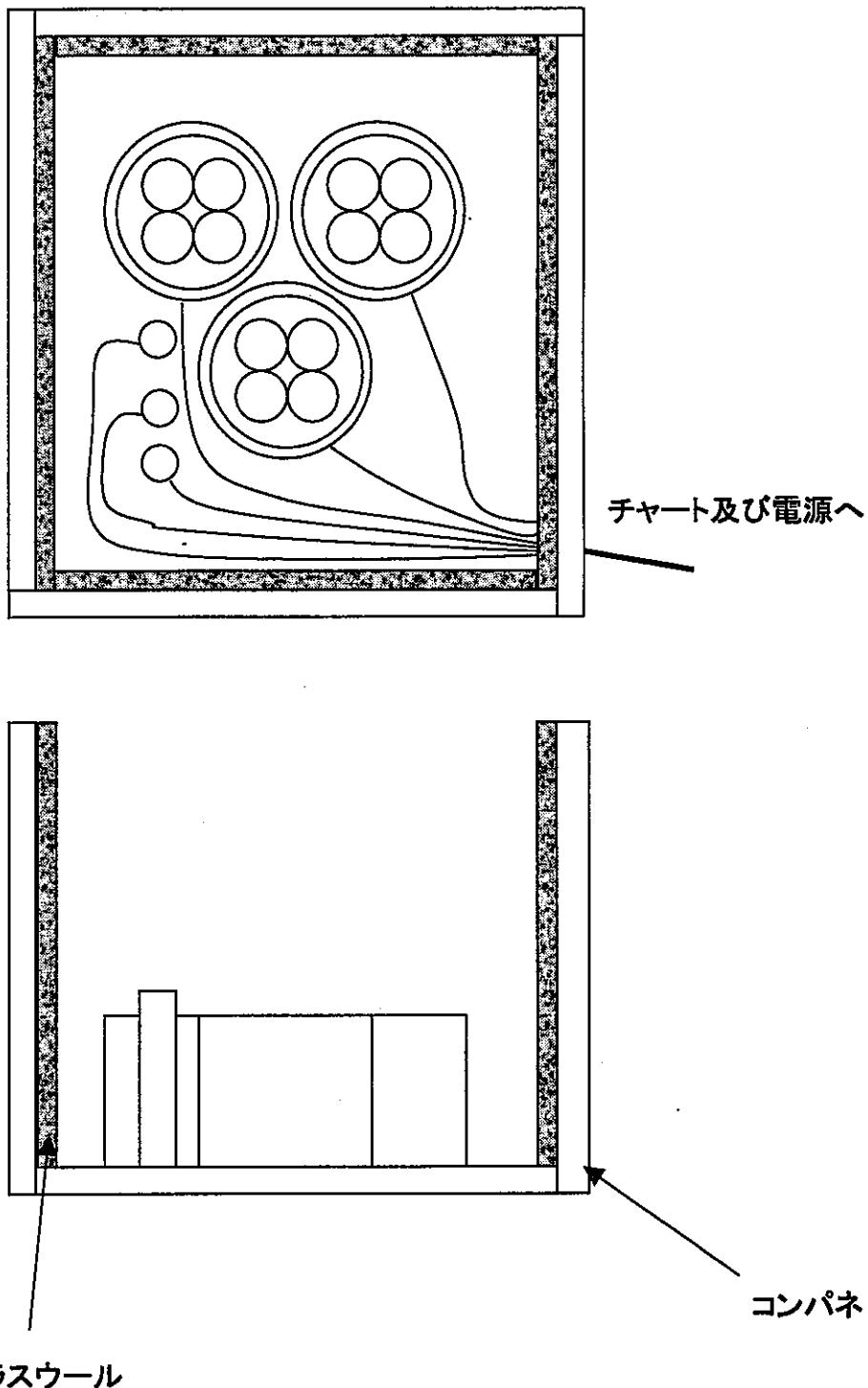


図5.2-1(2) アスファルト混合物高温保持試験概念図(2/2)

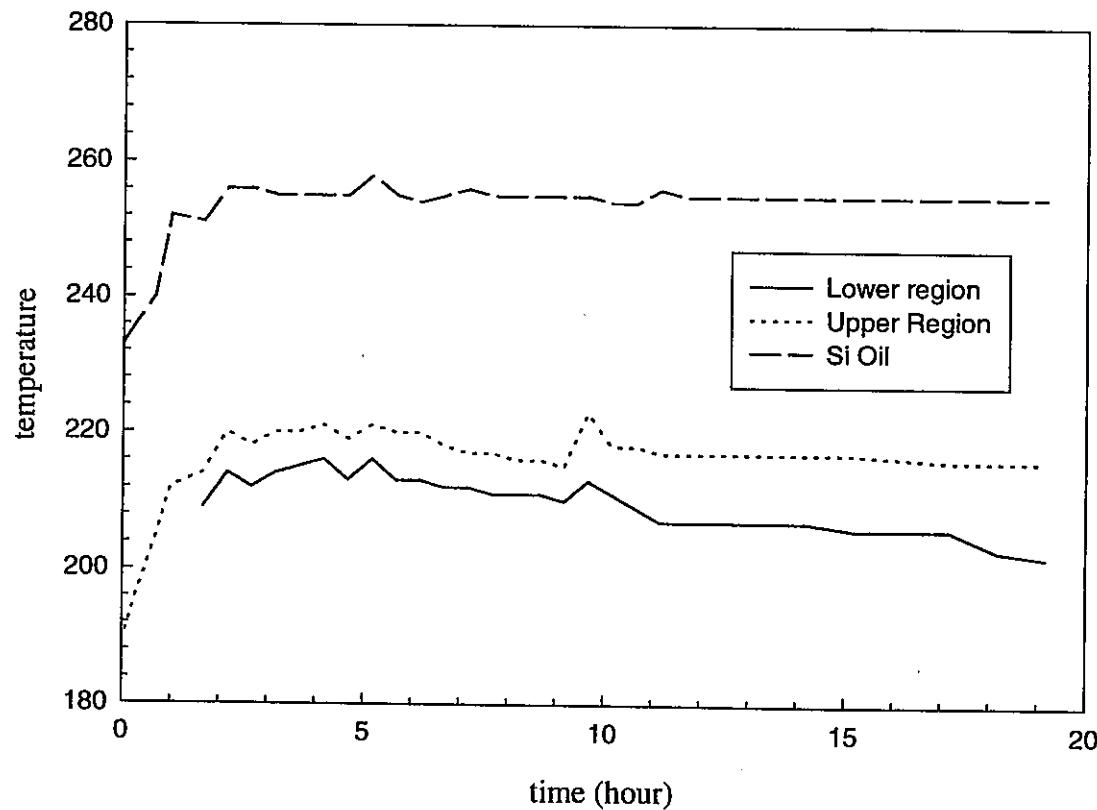


図5.2-2(1) 混合物及びシリコンオイルの温度(210°C設定)

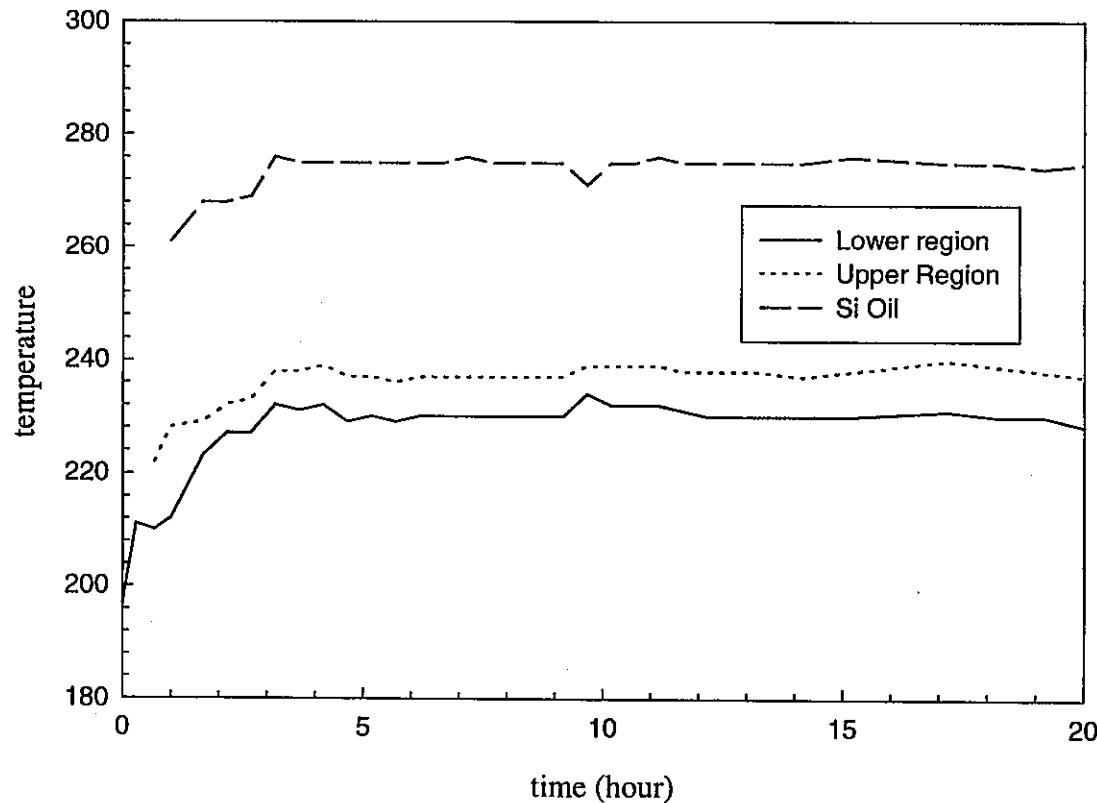
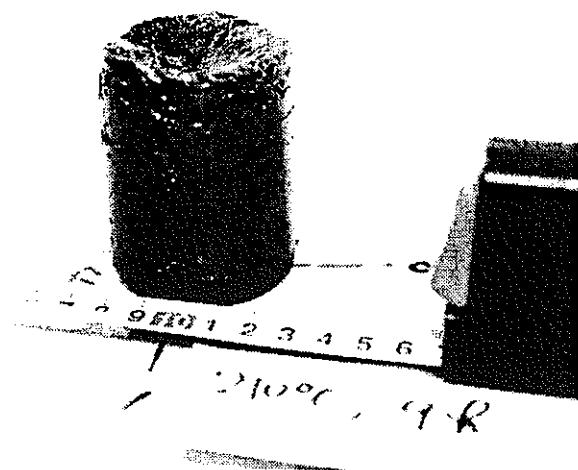
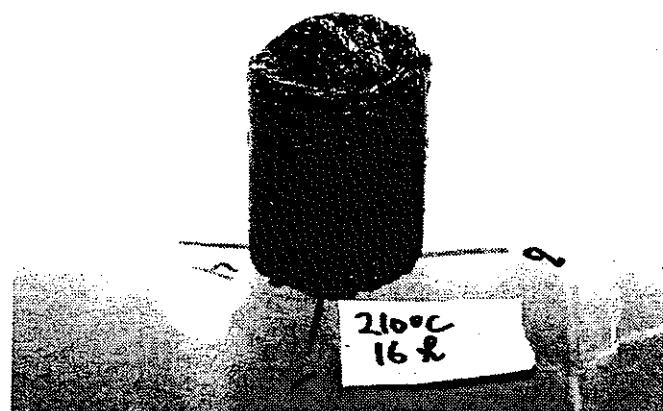


図5.2-2(2) 混合物及びシリコンオイルの温度(230°C設定)



(a) 9時間

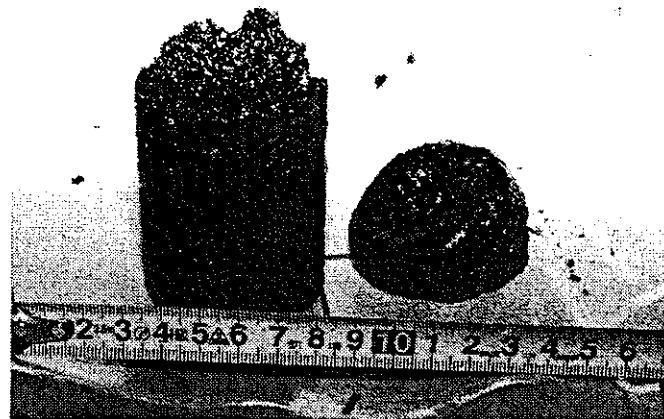


(b) 15時間



(c) 20時間

図5.2-3(1) 長時間高温保持後のアスファルト混合物の外観  
(210°C設定)



(a) 9時間

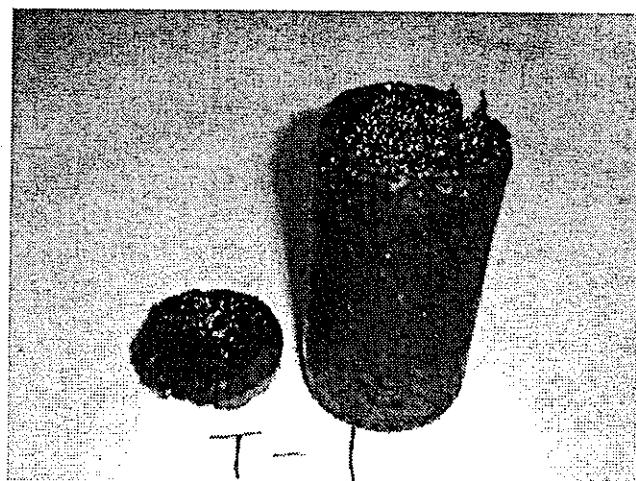


(b) 15時間

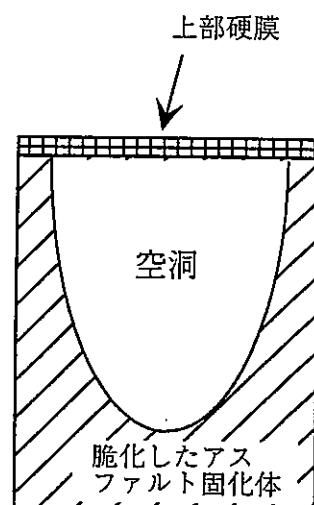


(C) 24時間

図5.2-3(2) 長時間高温保持後のアスファルト混合物の外観  
(230°C設定)



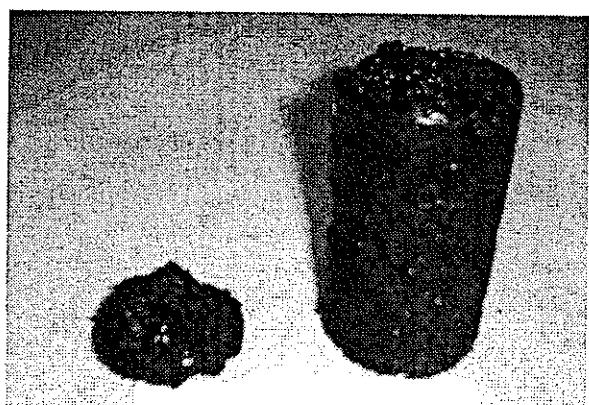
(a) 30分



イメージ図



(b) 4時間(1)



(c) 4時間(2)

図5.2-3(3) 長時間高温保持後のアスファルト混合物の外観  
(240℃設定)

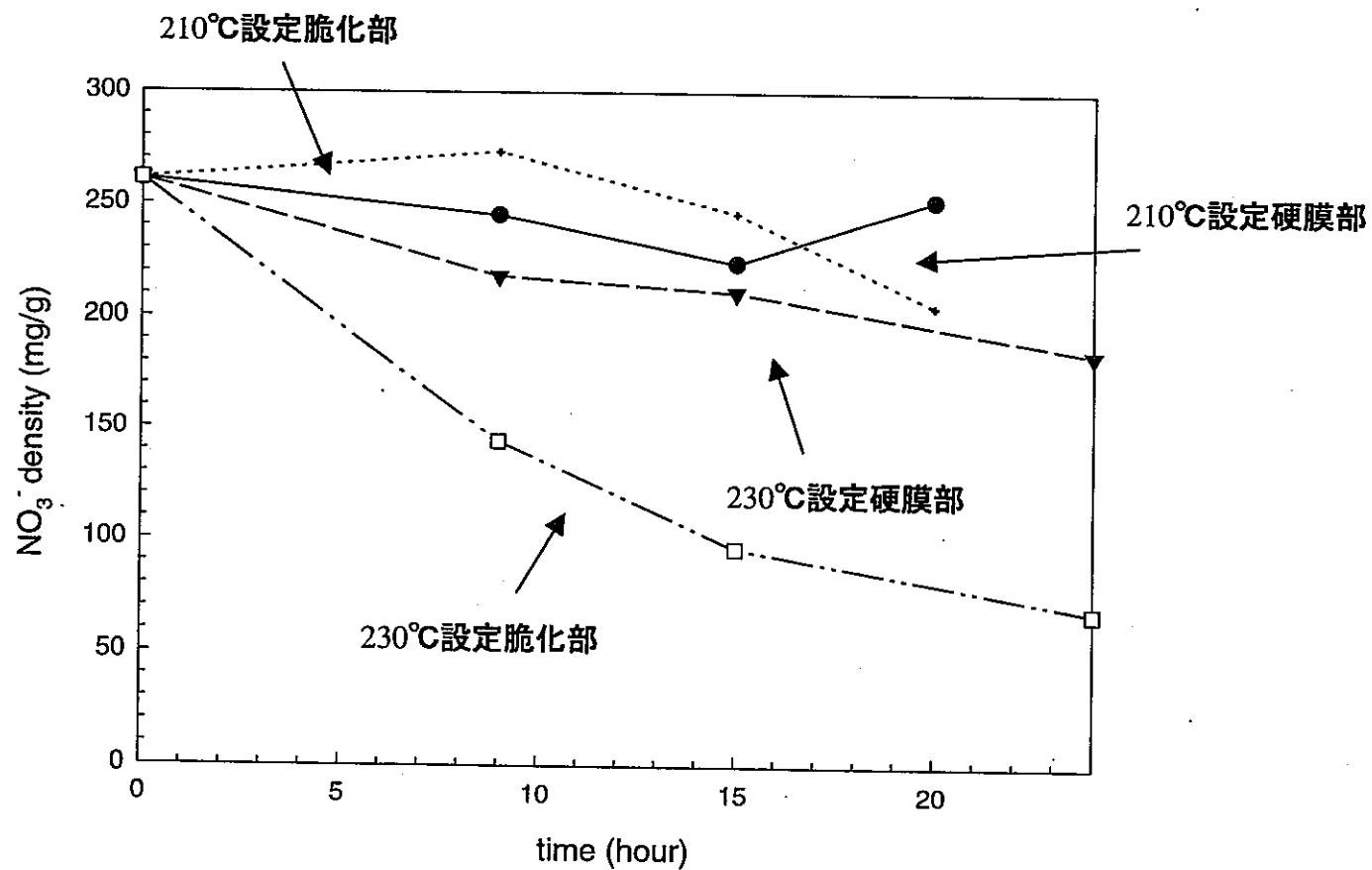


図5.2-4 硝酸根濃度の時間変化

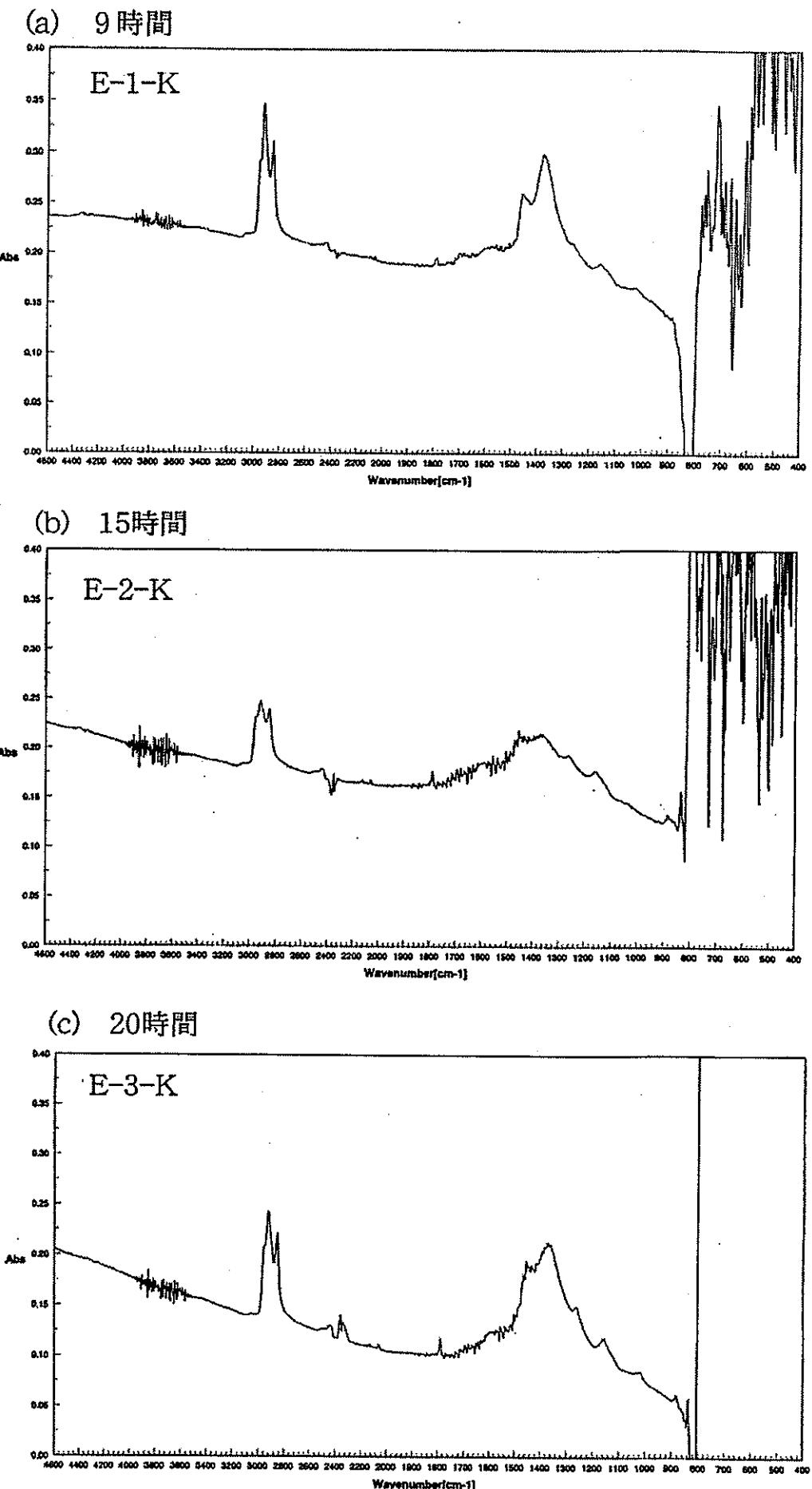
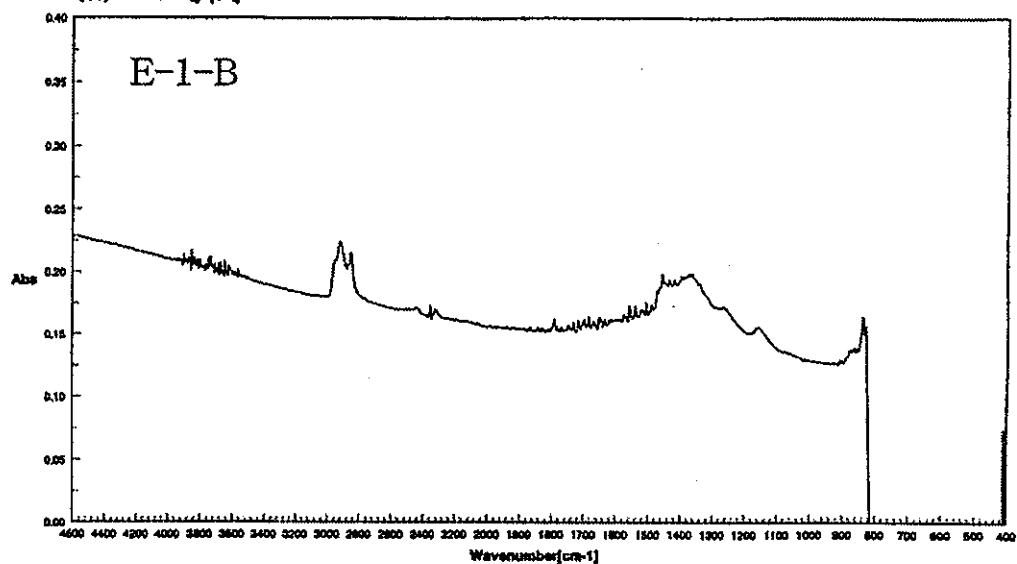
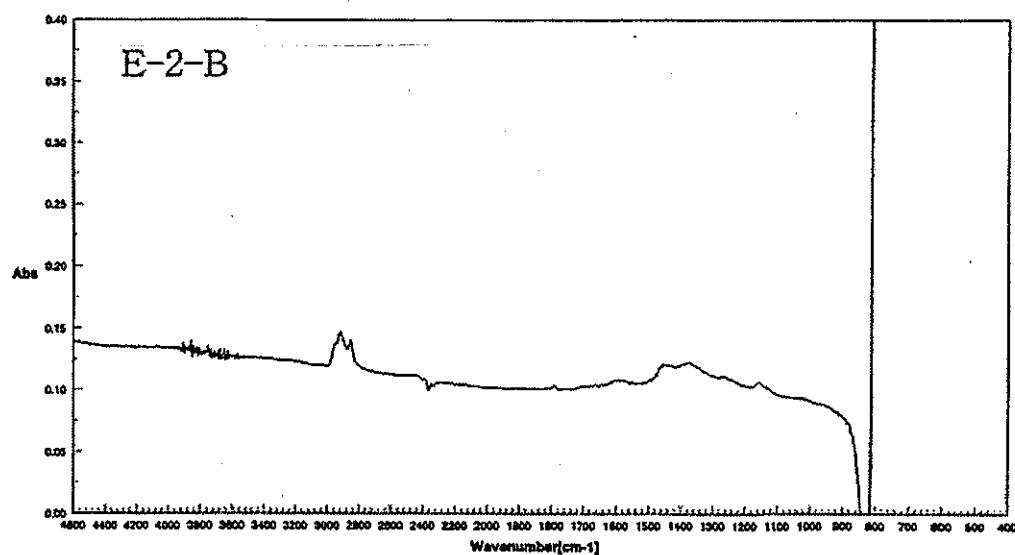


図5.2-5(1) IR分析結果（硬膜210°C）

(a) 9時間



(b) 15時間



(c) 20時間

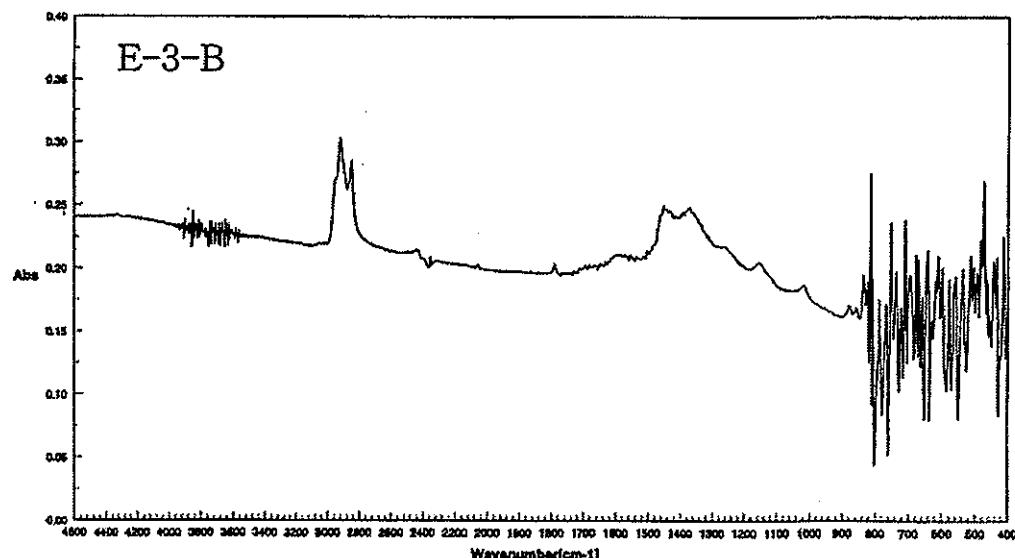
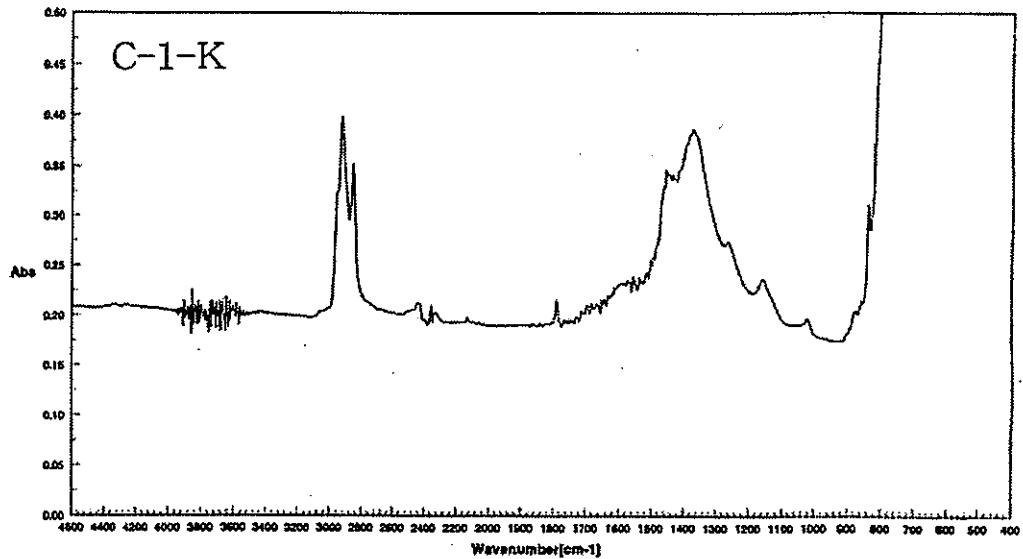
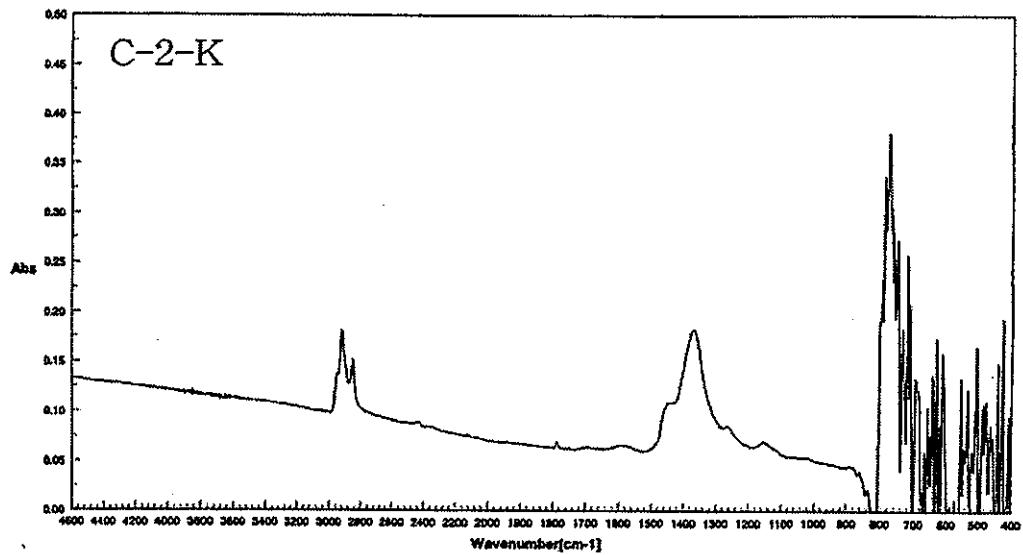


図5.2-3(2) IR分析結果 (脆化部218°C)

(a) 9時間



(b) 15時間



(c) 24時間

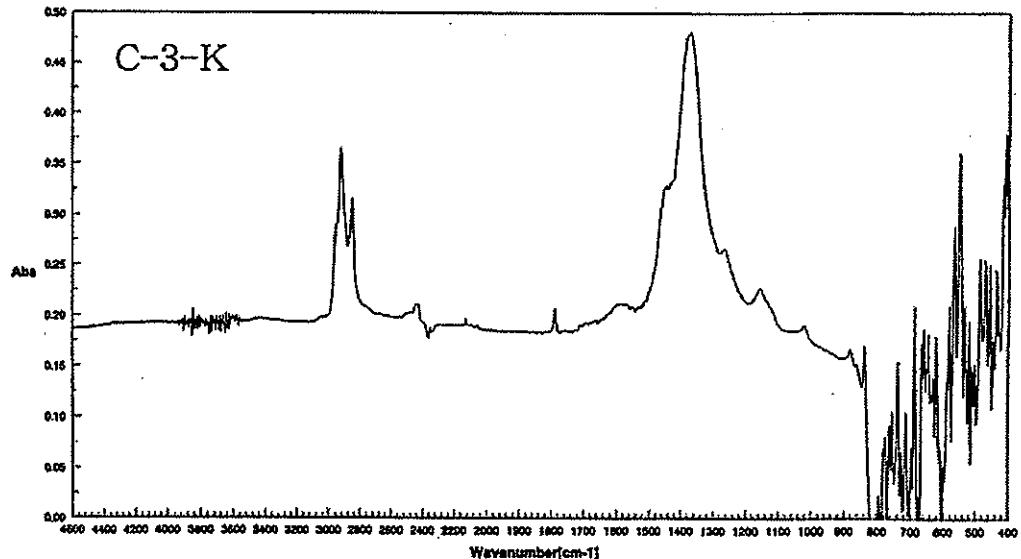


図5.2-3(3) IR分析結果 (硬膜230°C)

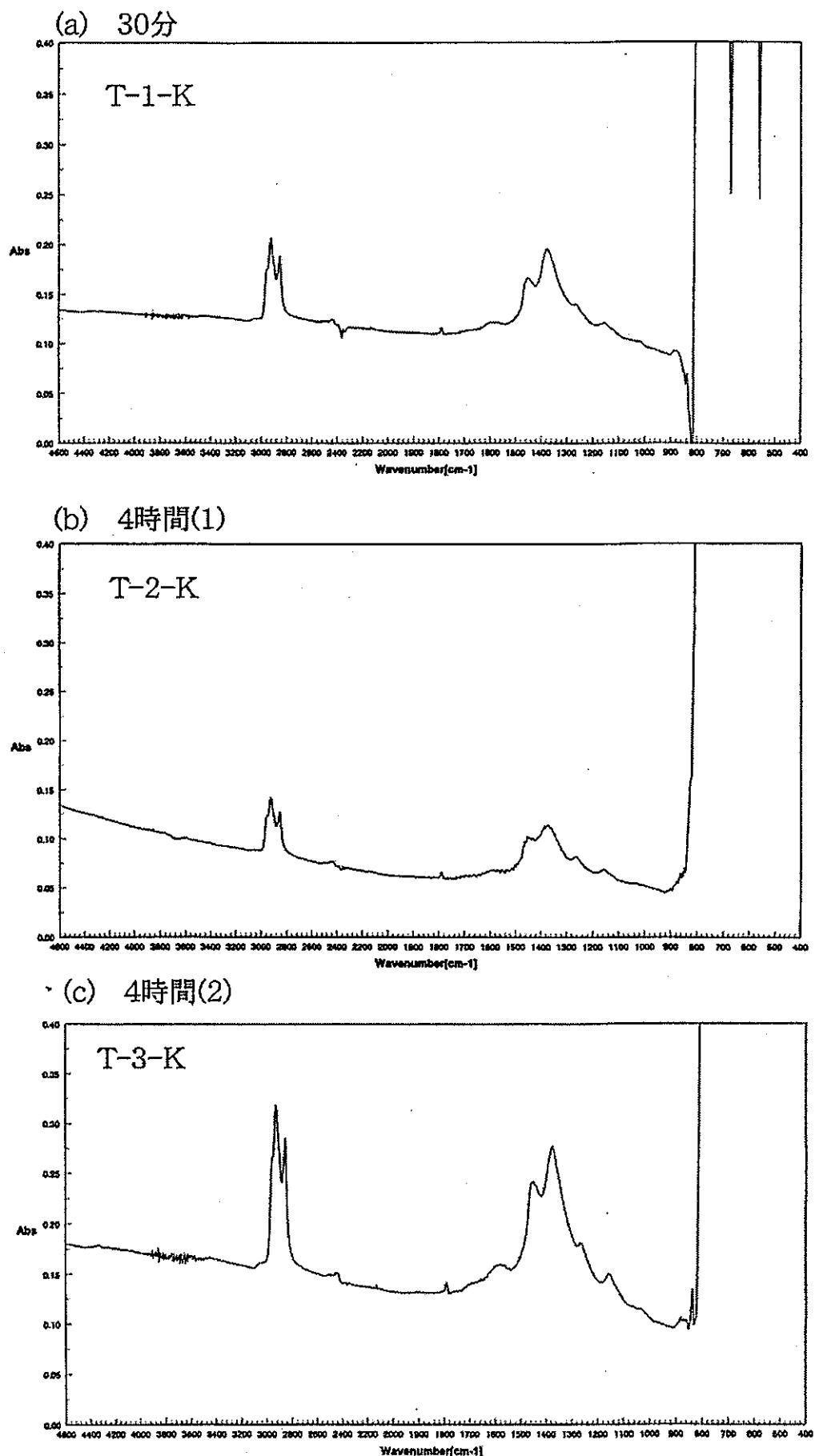


図5.2-3(4) IR分析結果 (硬膜240°C)

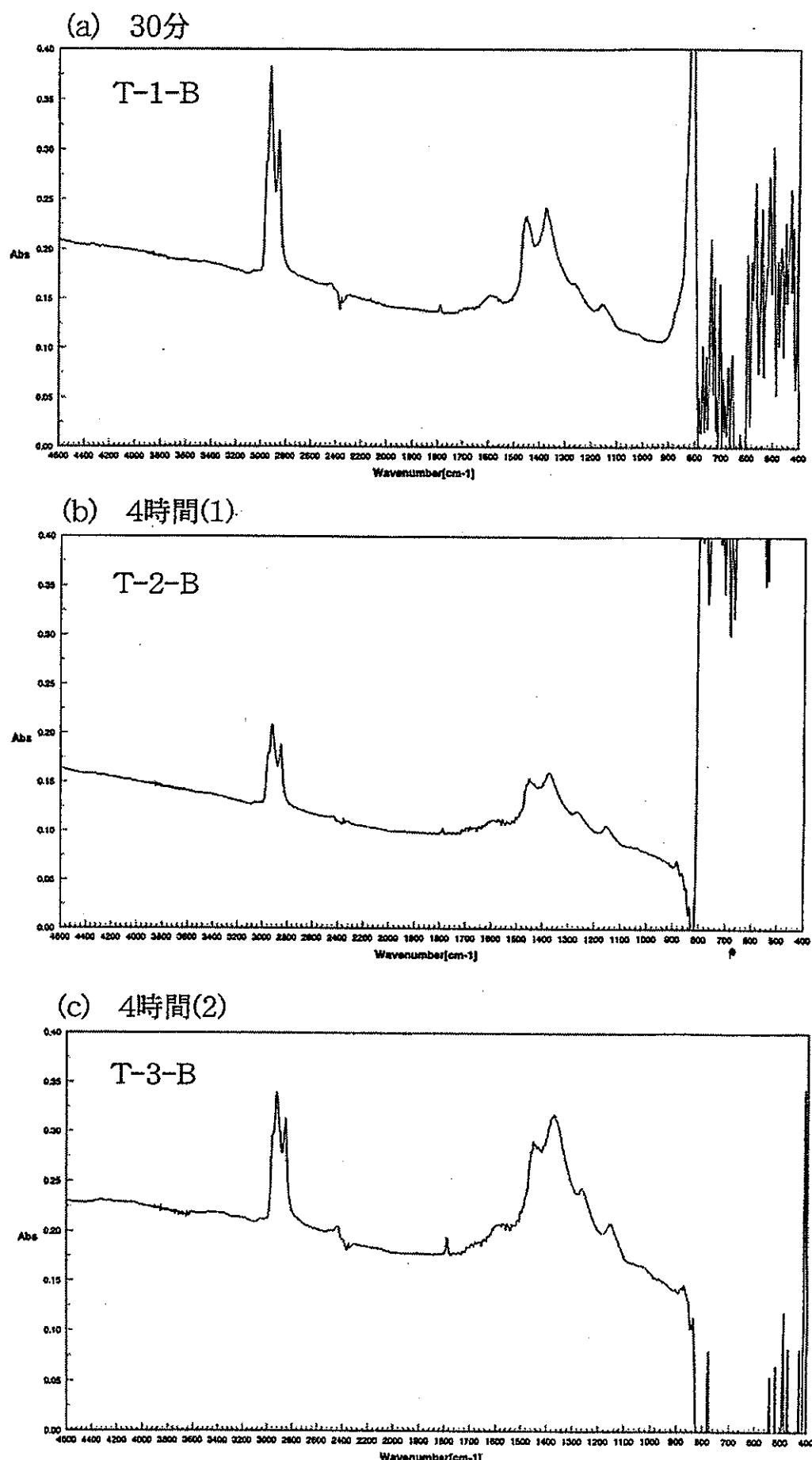


図5.2-3(5) IR分析結果（脆化部240°C）

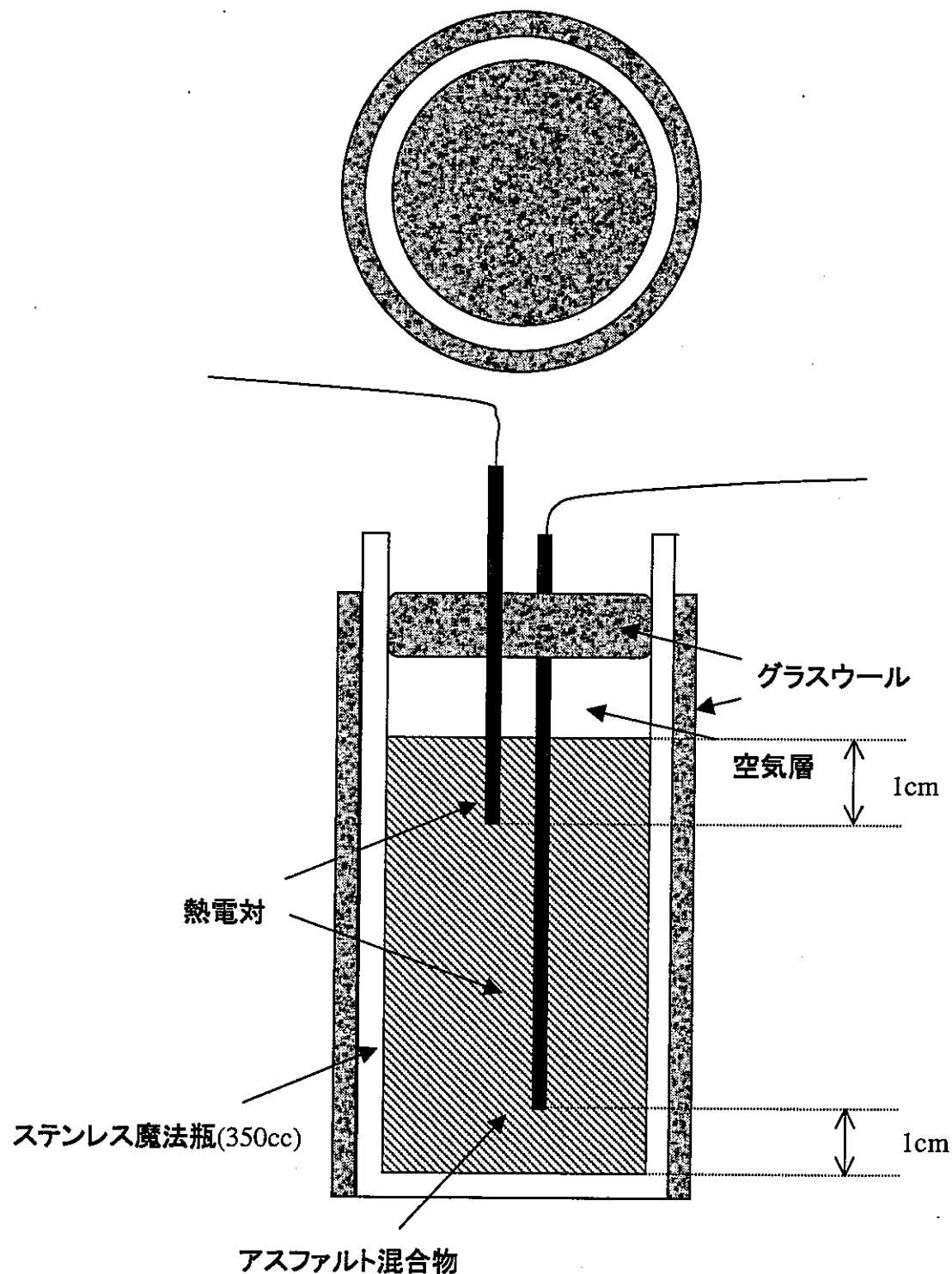
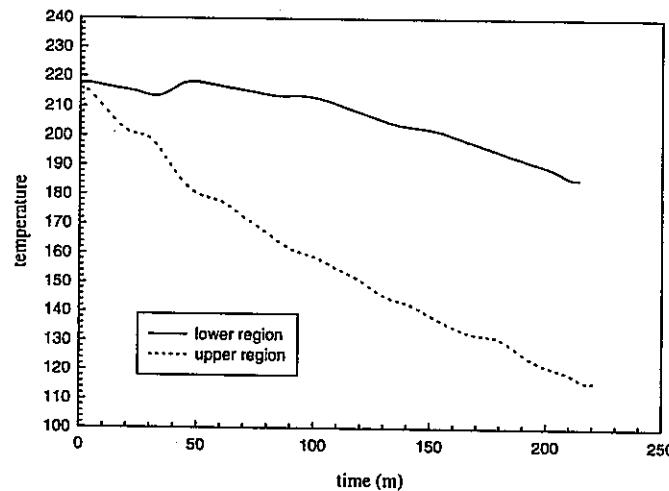
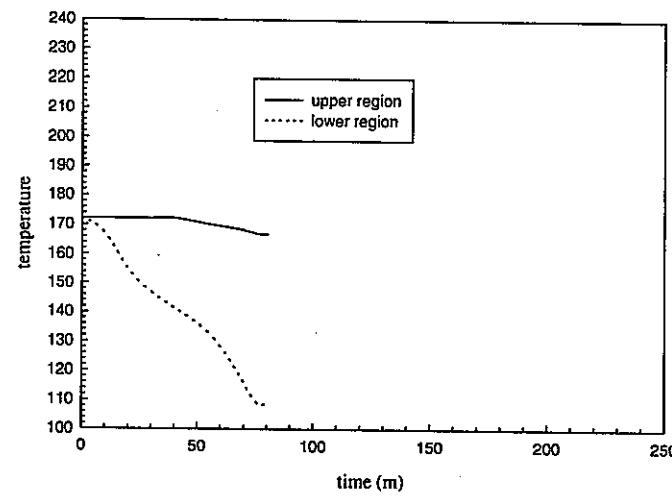


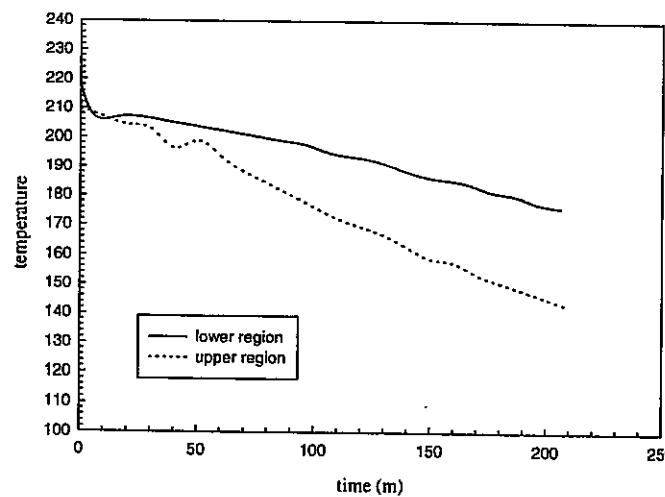
図5.3-1 疑似断熱保持試験概念図



(a) Run-1



(b) Run-2



(c) Run-3

図5.3-2 魔法瓶内の混合物の温度変化

## 6. まとめ

模擬アスファルト固化体を用いてアスファルト固化体の発熱特性及び高温度で保持された場合の影響を評価した。以下に本試験により得られた結果をまとめる。

### 6.1 アスファルト固化体の発熱特性

アスファルト固化体の発熱反応は、窒素雰囲気では固化体中の硝酸ナトリウムを主成分とする混合塩との反応により進行し、特に混合塩の融解が開始する温度（230℃付近）より顕著となる。一方、酸素が存在する雰囲気では、200℃以下でも固化体温度が上昇するのに充分な発熱がある。ここではこれらの反応を促進する効果について熱分析により検討を行った。

塩の粒径効果については、粒径が一桁異なるほど差がある場合には発熱特性に差異があるが、実固化体にて確認される程度の粒径の差では反応を促進する効果はあらわれなかつた。

塩／アスファルト比（S/B 比）の効果については、塩濃度が高いほどアスファルトの重量あたりの発熱量が大きくなることがわかつた。

沈殿物効果については、模擬沈殿物を最大 2wt%程度添加してみたものの、発熱反応を促進するような効果は確認できなかつた。

熱履歴を持つ固化体についても通常と同じような発熱特性を示す結果となつた。一部のサンプルでは低温からの空気酸化反応が促進されていたがこれは脆化の進行により空気との接触面積が増加したためであると考えられる。

またエクストルーダでの空気巻き込みを模擬するような体系で発熱量を測定したところ、アスファルトの酸化反応による発熱反応が観測された。

### 6.2 高温度・長時間保持による効果

事故発生前は通常よりも高い温度でアスファルト混合物がエクストルーダからドラムに充填されていたものと考えられる。このことによる影響を評価するためアスファルト混合物を長時間高温に保持し、その後の状態を観察した。

試験後の破壊検査の結果、固化体の表面には硬い膜が、内部には空洞と脆化した固化体が存在していた。この状況は発火したドラムの直前に充填された実固化体の調査で確認された状況と一致する。

以上より、このような通常とは異なる固化体の性状は単に固化体を高温度で保持するだけで発生するものであり、化学的な異常などに起因するものでは無いことがわかつた。

従つて、試験の結果及び事故後のドラム内物質分布状況調査の結果（発火に至らなかつた固化体のうち 28B 中盤以降に充填された固化体においては空洞の発生が確認されていること）より、28B 中盤以降に充填後のアス

ファルト混合物の温度が通常より高温となっていたものと考えられる。

## 参考文献

- [1] 東海再処理施設アスファルト固化処理施設における火災爆発事故調査委員会： 動力炉・核燃料開発事業団東海再処理施設アスファルト固化処理施設における火災爆発事故について, (1997).
- [2] 加藤良幸、他：高温アスファルトの流下試験－アスファルト固化処理施設火災・爆発事故の原因究明・再発防止に関する調査・検討－, PNC TN 8410 97-319(1997).
- [3] 岩田雄策、他：硝酸塩等を含むアスファルトの発火に関する研究, 第31回安全工学研究会講演予稿集, 177(1998).
- [4] 長谷川隆之他：アスファルト－塩混合物(AS)の危険性評価, 災害の研究, 29, 221(1998).
- [5] 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期的課題の対応～アスファルト充填室内ドラム等調査結果～, JNC TN 8410 99-029, (1999).
- [6] 金子崎良：危険性評価と熱分析, 熱測定, 22(1), 36(1995).
- [7] 菊池武史：ARCによる反応性化学物質の熱暴走危険性の評価, 住友化学, 1989-I, 61(1989).
- [8] 若倉正英：反応熱量計による危険性解析, 安全工学, 28(5), 318(1989).
- [9] 米谷雅之：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～模擬アスファルト固化体の調整～, JNC TN 8410 99-031, (2000).
- [10] J. A. Conkling, Chemical & Engineering NEWS, June, 66(1981).
- [11] G. Hussain and G. J. Rees, Propellants, Explosive, Pyrotechnics, 15, 43, (1990).
- [12] 佐野雄一、他：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～模擬固化体を用いた赤外吸収分析による酸化反応評価～, JNC TN 8410 99-033, (2000).