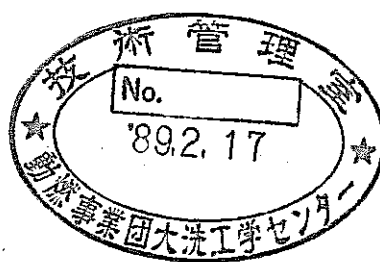


小型エクストルーダーを用いた高アルカリ性廃液の アスファルト固化実験

研究報告書

1984年 3 月



日揮株式会社

小型エクストルーダーを用いた高アルカリ性廃液の
アスファルト固化実験

研 究 報 告 書

1 9 8 4 年 3 月

日揮株式会社

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松 4-33

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所 技術開発推進部・技術管理室

Enquires about copyright and reproduction should be addressed to: Technology Management Section, Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, 4-33 O-aza-Muramatsu, Tokai-mura, Naka, Ibaraki-ken, 319-11, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)

1984年3月

小型エクストルーダーを用いた高アルカリ性廃液の * アスファルト固化実験

要 旨

1. 緒 言

本研究は、再処理工場より発生する低放射性液体廃棄物をアスファルト固化処理技術開発施設でアスファルト固化処理する際、廃液の化学前処理法について現行のPH 9～10に対して、2 N程度まで上昇させて、このアルカリ濃度下でのアスファルト固化処理へ及ぼす問題点およびアスファルト固化処理を行う上でのアルカリ濃度の限界値を知ることを目的として行った。

2. 試験方法

再処理工場より発生する低放射性液体廃棄物（低放射性濃縮廃液および第3低放射性蒸発缶濃縮廃液）を化学的に模擬した。模擬廃液を用いて、アスファルト固化処理装置（エクストルーダー）の運転性能（発泡性、流動性、除染係数等）を確認し、製作したアスファルト固化体を分析することで、固化体の品質管理データ（一般物性、耐水性、熱特性等）の収集を図った。なお、本実験ではアスファルト固化体の断面観察も合わせて実施した。

3. 結 果

- 1) 廃液のアルカリ濃度が低い（NaOH 0.01N, PH=11.5）場合、S/B=30/70, 40/60, 50/50のいずれのケースも発泡現象は認められず、流動性の良い固化体を得られた。
- 2) 一方、廃液のアルカリ濃度が高い（NaOH 0.1N, PH=12.5以上）程、さらに固形分濃度が増加する程、発泡現象が観察され、且つ流動性が悪い。
- 3) 固化体の耐水性については、浸漬30日経過後重量変化は認められず、 Na^+ の浸出率は $10^{-3} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{day}$ の桁以下である。

4) 今後の検討課題として、アスファルト種類および消泡剤種類の検討が必要と考える。

* 本報告書は、日揮株式会社が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

March 1984

Bituminization Test on High Alkaloid Liquid Waste using Small Extruder *

Abstract

1. Preface

When low active liquid wastes generating from reprocessing plants are bituminized at bituminization technology development facilities, the present pH 9 - 10 will be increased to about 2 N by the chemical pre-treatment method. In order to check problems affecting such bituminization under this alkali concentration, and the limit value of the alkali concentration for the bituminization, JGC has conducted bituminization test.

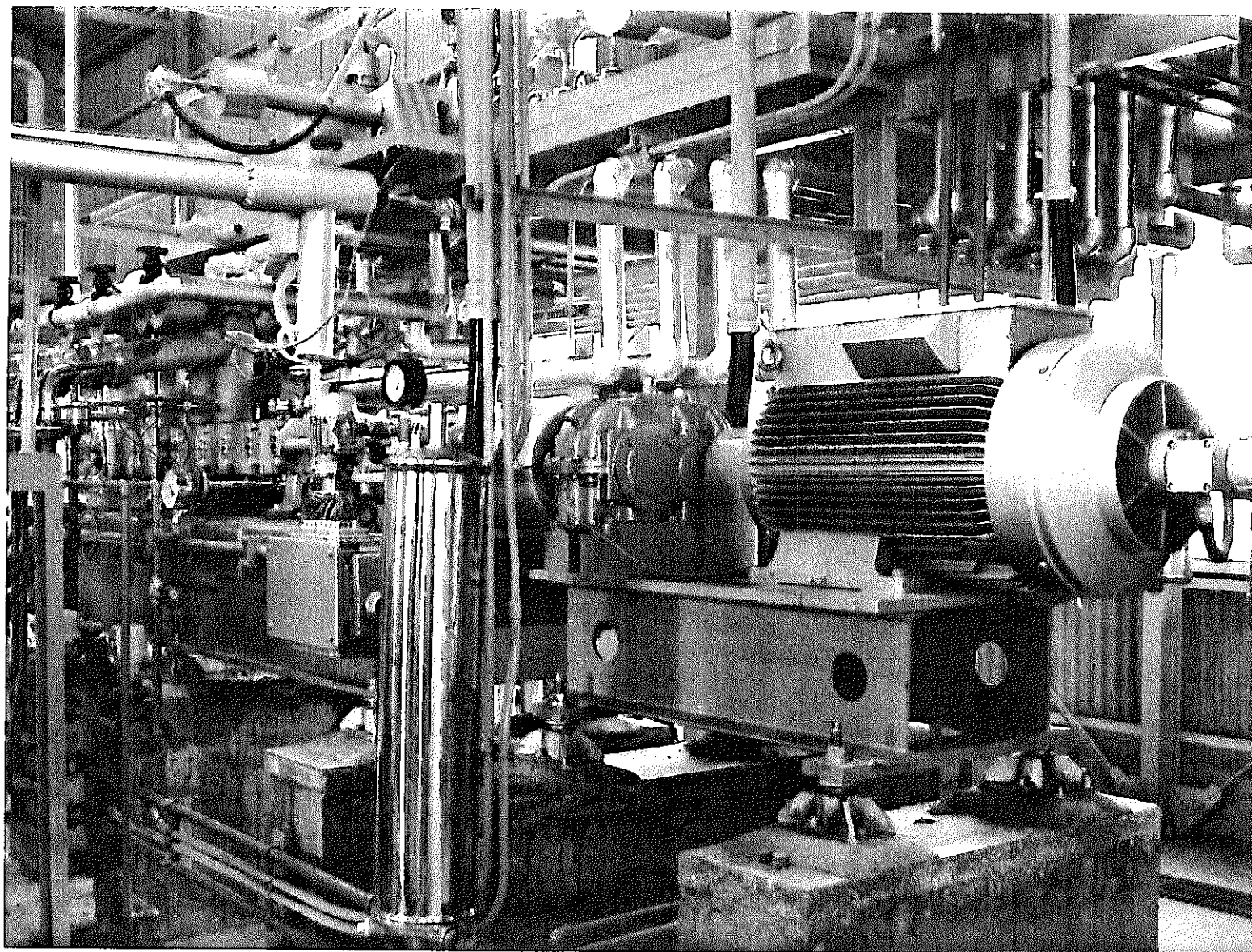
2. Testing method

JGC has confirmed the operating performances (foaming property, fluidity, decontamination factor, etc.) of the bituminization unit (extruder) using the chemical simulated liquid waste of low active liquid waste (low active concentrated liquid waste and No. 3 low active evaporator concentrated liquid waste) generated from reprocessing plants, and has produced and analyzed bituminized products for collecting their quality control data (on general properties, water resistivity, thermal properties, etc.). In this test, JGC has observed the cross-sectional view of bituminized products.

3. Results

- 1) Where the alkali concentration of liquid waste is low (NaOH 0.01 N, pH = 11.5), the foaming phenomenon is not recognized and better fluid products are obtained in any of the following cases, S/B = 30/70, 40/60 and 50/50.
- 2) The higher the alkali concentration of liquid waste (NaOH 0.1N, pH = 12.5 or more) and concentration of solids, the more the foaming phenomenon is observed and the worse the fluidity becomes.

- 3) Regarding the water resistivity of the products, the weight change of the products has not been recognized at 30 days after immersion, and the leaching rate of Na^+ is $10^{-3} \text{ cm}^3/\text{cm}^2.\text{day}$ or less.
 - 4) JGC considers that it will be necessary to study the types of bitumen and anti-foaming agent in the future.
- * This report covers the results of a research which JGC Corporation was entrusted by Power Reactor & Nuclear Fuel Development Corporation to conduct.



小型エクストルーダー（ZDS-T 53 型）

目 次

	頁
まえがき	1
第1章 本報告書の概要	2
1.1 目的	2
1.2 試験結果	2
1.2.1 固化処理運転	2
1.2.2 固化体の一般物性	3
1.2.3 固化体の耐水性	4
1.2.4 固化体の熱分析	4
1.2.5 固化体の断面観察	5
1.2.6 総括	5
第2章 試験内容	7
2.1 試験方法	7
2.1.1 使用原材料	10
2.1.2 模擬廃液の調製	10
2.1.3 固化処理運転	12
2.1.4 固化体の一般物性	13
(1) 比重	14
(2) 針入度	14
(3) 軟化点	14
(4) 含水率	14
(5) 固形分濃度	14

	頁
2.1.5 固化体の耐水性	15
(1) 浸漬膨潤性	15
(2) 浸出性	15
2.1.6 固化体の熱分析	16
2.1.7 固化体の断面観察	16
2.2 試験結果および考察	17
2.2.1 固化処理運転	17
(1) トルク変動および温度制御	17
(2) 発泡現象	23
(3) 流動性	24
(4) 除染係数	26
2.2.2 固化体の一般物性	38
(1) アスファルトの物性値	38
(2) 比重	42
(3) 針入度, 軟化点	45
(4) 含水率	49
(5) 固形分濃度	51
2.2.3 固化体の耐水性	53
(1) 浸漬膨潤性	53
(2) 浸出性	68
2.2.4 固化体の熱分析	87
(1) アスファルト	87
(2) キシレン抽出固形分	87
(3) 模擬廃液乾固品	94
(4) アスファルト固化体	94
2.2.5 固化体の断面観察	102

2.3 追加試験とその結果	103
(NaNO ₃ , NaNO ₂ を含有しない模擬廃液の固化試験)	
2.3.1 固化処理運転	103
(1) トルク変動, 温度制御および流動性	103
(2) 発泡現象	103
(3) 除染係数	104
2.3.2 固化体物性	113
(1) 針入度, 軟化点	113
(2) 含水率	113
2.4 今後の検討課題	117
(1) 固化体の耐水性試験	117
(2) 流動性, 発泡現象の改善	117
第3章 結論	119
3.1 固化処理運転	119
3.2 固化体の一般物性	119
3.3 固化体の耐水性	120
3.4 固化体の熱分析	120
3.5 固化体の断面観察	121

表

	頁
表-1 模擬廃液の基本組成	8
2 模擬廃液調製表	9
3 アスファルトの試験成績書	11
4 一般物性測定法	14
5 トルク変動表	18
6 運転条件	20
7 運転結果	21
8 固化処理時の温度変動表	22
9 凝縮水の測定結果 (1)	27
10 凝縮水の測定結果 (2)	28
11 原料アスファルトの物性値	39
12 固化体の一般物性測定結果	40
13 固形分濃度のバラツキ	52
14 NaNO_3 , NaNO_2 を含有しない模擬廃液 (XA) の基本組成	105
15 XA 運転条件および運転結果	106
16 NaNO_3 , NaNO_2 を含有しない模擬廃液 (XA) における温度変動表	107
17 NaNO_3 , NaNO_2 を含有しない模擬廃液 (XA) におけるトルク変動表	108



	頁
図-1 固化処理運転時のトルク変動巾	19
2 排出時固化体の概略状況	25
3 廃液のアルカリ濃度と凝縮水のDFとの関係	29
4 固形分濃度と凝縮水DFとの関係(1)	30
5 固形分濃度と凝縮水DFとの関係(2)	31
6 廃液のアルカリ濃度と凝縮水のPH値との関係	32
7 固形分濃度と凝縮水PH値との関係(1)	33
8 固形分濃度と凝縮水PH値との関係(2)	34
9 廃液のアルカリ濃度と凝縮水の油分との関係	35
10 固形分濃度と凝縮水油分との関係(1)	36
11 固形分濃度と凝縮水油分との関係(2)	37
12 原料アスファルトの粘度曲線	41
13 廃液のアルカリ濃度と固化体比重との関係	43
14 固形分濃度と固化体比重との関係	44
15 廃液のアルカリ濃度と固化体針入度との関係	46
16 固形分濃度と針入度との関係	47
17 廃液のアルカリ濃度と固化体軟化点との関係	48
18 廃液のアルカリ濃度と固化体含水率との関係	50
19 浸漬膨潤試験結果 試料1~14	54
~32	~67
33 ナトリウムイオン浸出率 試料1~14	70
~35	~72
36 浸漬膨潤試験結果 試料1-L~14-L	73
~49	~86
50 アスファルトの示差熱分析結果	88
51 キシレン抽出固形分の示差熱分析結果	89
~55	~93

	頁
図-56 模擬廃液乾固品の示差熱分析結果	96
図-57 アスファルト固化体の示差熱分析結果	97
~61	~ 101
62 NaNO_3 , NaNO_2 を含有しない模擬廃液 (XA)におけるトルク変動巾	109
63 NaNO_3 , NaNO_2 を含有しない模擬廃液 (XA)におけるアルカリ濃度と凝縮水DFとの関係	110
64 NaNO_3 , NaNO_2 を含有しない模擬廃液 (XA)におけるアルカリ濃度と凝縮水PHとの関係	111
65 NaNO_3 , NaNO_2 を含有しない模擬廃液 (XA)におけるアルカリ濃度と凝縮水油分との関係	112
66 NaNO_3 , NaNO_2 を含有しない模擬廃液 (XA)のアルカリ濃度と固化体針入度との関係	114
67 NaNO_3 , NaNO_2 を含有しない模擬廃液 (XA)のアルカリ濃度と固化体軟化点との関係	115
68 NaNO_3 , NaNO_2 を含有しない模擬廃液 (XA)のアルカリ濃度と固化体含水率との関係	116

写 真 リ ス ト

項 目	C A S E No.	試料 (経過日数)
アスファルト固化体の外観	1	1 ~ 3
	2	4 ~ 6
	3	7 ~ 9
	4	10 ~ 12
	5	13 ~ 14
	6	XA - 1 ~ 3
	7	XA - 4 ~ 6
浸漬膨潤性試験	8	1 (0, 3, 7, 14, 21, 30)
	9	2 (↓)
	10	3 (↓)
	11	4 (↓)
	12	5 (↓)
	13	6 (↓)
	14	7 (↓)
	15	8 (↓)
	16	9 (↓)
	17	10 (↓)
	18	11 (↓)
	19	12 (↓)
	20	13 (↓)
	21	14 (↓)
固化体の断面写真	22	3
	23	6
	24	9
	25	12
	26	14

まえがき

本報告書は、昭和58年11月10日付で動力炉・核燃料開発事業団殿と日揮株式会社との間で締結された委託契約書にもとづき提出するもので、「小型エクストルーダーを用いた高アルカリ性廃液のアスファルト固化実験」の研究結果についてまとめたものです。

本研究は、再処理施設から発生する低放射性濃縮廃液および第3低放射性蒸発缶濃縮廃液（以下Z施設廃液と記す）のアスファルト固化処理に関連して行ったものであります。

本研究においては、廃液のアルカリ濃度を現行のPH 9～10に対して、2 N程度まで上昇させて、このアルカリ濃度下でのアスファルト固化処理へ及ぼす問題点およびアスファルト固化処理を行う上でのアルカリ濃度の限界値を知ることを主たる目的としております。

実験は、日揮（株）衣浦研究所に設置されているエクストルーダー装置（西独ウェルナーフライドラー社製ZDS-T53型）を用いて、模擬廃液により実施したものであります。内容的には固化処理運転性能（発泡の有無、流動性、除染係数）を確認し、得られた固化体について、一般物性試験、耐水性試験、熱分析および固化体の断面観察を実施致しました。

本報告書の第1章では、本報告内容の概要について、第2章では試験内容について述べ、第3章にまとめとして結論を掲げました。

第1章 本報告書の概要

1.1 目的

本試験は、再処理施設から発生する低放射性濃縮廃液およびZ施設濃縮廃液のアスファルト固化に関連して行ったもので、小型エクストルuder装置を用いて実施した。

放射性廃液の固化処理法としてのアスファルト固化処理に関しては、多くの試験研究が行われている。

今回はこれらの試験研究の一環として模擬廃液を用い、低放射性濃縮廃液およびZ施設廃液のアルカリ濃度の限界値を知ることを目的として行った。

1.2 試験結果

1.2.1 固化処理運転

小型エクストルuderを用い、低放射性濃縮廃液およびZ施設濃縮廃液の模擬廃液を用いてアスファルト固化処理運転を行った。固化処理条件は次のとおりである。

アスファルト : シェル石油製ブローンアスファルト R85/40
廃液 : NaNO_3 / NaNO_2 / NaOH
=460 / 3 / 0.4 ~80 (重量比)

表-1, 2を参照。

固形分配合比 : 30/70, 40/60, 50/50
蒸発量 : 15 kg/hr
回転数 : 180 rpm

固化処理運転中に観察された主な現象は次のとおりである。

廃液のアルカリ濃度が高い程、さらに固形分濃度が増加する程、発泡現象が観察された。

消泡剤を添加すれば、発泡を抑制できる場合もあるが完全ではなかった。発泡

を抑制して生成した固化体は流動性が悪く、硬いものであった。

改善策としてアスファルトおよび消泡剤の種類についての検討が必要と考える。

また、凝縮水中の Na^+ 濃度を測定することで除染係数 (DF) を求めたところ、

DF = 1,800~46,600 が得られた。

1.2.2 固化体の一般物性

原料アスファルトの一般物性（比重，針入度，軟化点，粘度）および製作した固化体の一般物性（比重，針入度，軟化点，含水率，固形分濃度）試験を行った。

各項目の測定方法は，原則として J I S 規格による。

測定結果を概括すると次のとおりである。

(1) アスファルトの物性値

シェル石油製ブローンアスファルト R 85/40 の物性値を以下に示す。

比 重	針入度	軟化点
1.015	37	82.5℃

(2) 比 重

固化体比重は廃液のアルカリ濃度による影響はなく，固形分濃度に大きく左右されることが認められた。

すなわち，固化体の固形分が増加する程，固化体比重は増大する傾向にあり， $S/B=30/70$ 以上であれば，1.20 以上を満足する。

(3) 針入度，軟化点

処理した廃液のアルカリ濃度が高くなる程，固化体針入度は小さく，軟化点は上昇し，さらに同じアルカリ濃度の廃液に対しても固形分濃度が増す程，固化体針入度は小さく，軟化点は上昇する傾向を示した。

(4) 含水率

固化体含水率は約 1~3 wt% の範囲にあり，廃液のアルカリ濃度による影響は特に認められなかった。

なお，含水率測定時において処理した廃液のアルカリ濃度が高く，且つ生成した固化体の固形分濃度が高い場合，その試料をキシレン共沸蒸留中に異常沸騰が認められた。

(5) 固形分濃度

実測固形分濃度／目標固形分濃度の比率でみると、平均値 0.997、標準偏差 0.027、変動率 2.7%であった。ほぼ目標どおりの配合比が得られたと考える。

1.2.3 固化体の耐水性

(1) 浸漬膨潤性

製作した固化体の全てについて、5℃、常圧、純水（イオン交換水）の条件下にて浸漬膨潤性試験を行った。

当初予定の浸漬期間30日目経過後の結果では、全ての固化体は0～6.5wt % 重量増の範囲内にあった。

概略の傾向として、アルカリ濃度の高い廃液を処理した固化体ほど見掛けの重量増加が大きくなっているが、実際には固化体表面が硬く凸凹しているため浸漬水の残存水分等測定技術上の問題もあり、明らかな重量増加を示したと思われるものは見当たらなかった。

(2) 浸出性

固化体を5℃、常圧、純水（イオン交換水）の条件下にて浸漬し、所定期間経過毎に浸漬水中の Na^+ 濃度を測定し、浸出率を求めた。同時に重量測定も行った。浸漬水は測定の都度交換した。

重量増加率は(1)項で記述した浸漬膨潤性試験（浸漬水を交換しない）とほぼ同様の結果が得られた。

浸出性試験の結果については、予定浸漬期間30日目経過後、全ての固化体が $10^{-3} \text{ cm} / \text{cm} \cdot \text{day}$ の桁以下であり、いずれも経過日数につれて低下傾向を示している。およその傾向として、アルカリ濃度の高い廃液を処理した固化体ほど浸出率は大きい。

1.2.4 固化体の熱分析

製作した固化体の熱的性質を知るために、示差熱分析（以下DTA）を行った。補足試験として、ブローンアスファルトR85/40、各固化体からのキシレン抽出固形分および各模擬廃液の蒸発乾固品についてもDTA試験を実施した。

いずれのアスファルト固化体も392～472℃にて燃焼反応と考えられる大きな発熱ピークが現われた。さらに320℃近辺に発熱サブ・ピークが認められるものもあった。

傾向としては、処理した廃液のアルカリ濃度が高くなる程、また固化体中固形分濃度が大きい程、シャープな発熱ピークとなっている。

1.2.5 固化体の断面観察

アスファルト固化体断面における塩の形状、粒子径および分散状況を把握する目的で電子顕微鏡写真撮影を実施した。

300倍、500倍および1000倍にて観察したところ、Max.100~120 μm 程度以下のほぼ球状物質の存在が認められ、廃液種類による粒子形状或いは粒子サイズへの影響は特になかった。

1.2.6 総括

高アルカリ性廃液のアスファルト固化実験において得られた主な知見をまとめると、次のとおりである。

固化処理運転については、

- 1) 廃液のアルカリ濃度が低い (NaOH 0.01N, $\text{PH}=11.5$) 場合、 S/B = 30/70, 40/60, 50/50のいずれのケースも発泡現象は認められず、流動性の良い固化体を得られた。
- 2) 一方、廃液のアルカリ濃度が高い (NaOH 0.1N, $\text{PH}=12.5$ 以上) 程、さらに固形分濃度が増加する程、発泡現象が観察された。
- 3) 消泡剤を添加すれば発泡を抑制できる場合もあるが、完全ではない。
- 4) 発泡を抑制して生成した固化体 (NaOH 0.1N以上, $\text{S/B}=40/60$ 以上) は流動性が悪く、硬い。
- 5) 凝縮水中の Na^+ 濃度を測定することで除染係数 (DF) を求めたところ、 $\text{DF} = 1,800 \sim 46,600$ が得られた。

一般物性については

- 6) 全ての固化体比重は1.20以上であり、廃液のアルカリ濃度による影響はなく、固形分濃度が増加する程、大きくなる傾向を示した。
- 7) 処理した廃液のアルカリ濃度が高く (NaOH 0.1N以上), 固化体中固形分濃度が高いと、固化体針入度は小さくなり、軟化点は上昇した (NaOH 0.1N, $\text{S/B}=50/50$ および NaOH 0.5N以上, $\text{S/B}=30/70$ 以上での固化体軟化点は全て 150℃以上となる)。

8) 固化体含水率は約 1～3 wt% の範囲にあり、廃液のアルカリ濃度による影響は特に認められなかった。

30 日目経過後の浸漬膨潤性および浸出性について

9) 全ての固化体は見掛け上 0～6.5 wt% 重量増の範囲内にあったが、測定技術上の問題もあり、明らかな重量増加を示したと思われるものは見当たらなかった。

10) Na^+ の浸出率は $10^{-3} \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{day}$ の桁以下であり、いずれの固化体も経過日数につれて低下傾向を示している。

熱分析について

11) いずれのアスファルト固化体も 392～472℃ にて燃焼反応と考えられる大きな発熱ピークが現れた。

また、処理した廃液のアルカリ濃度が高くなる程、さらに固化体中固形分濃度が大きい程、シャープな発熱ピークとなっている。

しかしながら、エクストルーダー方式の混和温度は加熱用蒸気温度が Max. 210℃ であり、この急激な発熱ピークが生ずる温度（390℃ 以上）より、十分に低いため安全面では問題ないと言える。

固化体の断面観察

12) 電子顕微鏡写真撮影を実施した結果、Max. 100～120 μm 程度以下のほぼ球状の物質が認められた。

今後の検討課題

13) 長期にわたる耐水性を確認するため、30 日以降についても試験を継続する必要がある。

14) 流動性、発泡現象を改善するため、アスファルト種類の検討および消泡剤種類の検討が必要である。

第2章 試験内容

2.1 試験方法

試験内容は、低放射性濃縮廃液およびZ施設濃縮廃液のアルカリ濃度の限界値を知ることを目的とし、エクストルーダーによりアスファルト固化処理試験を行い、固化体を製作し、アスファルト固化体の物性試験を行うことである。
固化処理条件を次に示す。

I) アスファルト : シェル石油製ブローンアスファルト R85/40

II) 廃液 : NaNO_3 / NaNO_2 / NaOH
= 460 / 3 / 0.4~80 (重量比)

表-1, 2を参照。

III) 固形分配合比 : 30/70, 40/60, 50/50

IV) 蒸発量 : 15 kg/hr

V) 回転数 : 180 rpm

試験項目は次の通りである。

1) 固化処理運転

(発泡の有無, 流動性の確認, 除染係数の測定)

2) 固化体の一般物性

(比重, 針入度, 軟化点, 含水率, 固形分濃度)

3) 固化体の耐水性

(浸漬膨潤性, 浸出性)

4) 固化体の熱分析

(示差熱分析)

5) 固化体の断面観察

(電子顕微鏡写真)

表-1 模擬廃液の基本組成

廃 液	N a N O ₃	N a N O ₂	N a O H
Z-1	460 g / ℓ	3 g / ℓ	0.01 N
2	↓	↓	0.1
3	↓	↓	0.5
4	↓	↓	1.0
5	↓	↓	1.5
6	↓	↓	2.0

表－２ 模擬廃液調製表

CASE No	S/B	アスファルト	廃液組成				廃液比重 (60℃)	廃液PH (60℃)	参 考 資 料				
			NaNO ₃ (kg)	NaNO ₂ (kg)	NaOH (kg)	H ₂ O (kg)			1.固化処理運転	2.固化体の 一般物性	3.固化体の 耐水性	4.固化体の 熱分析	5.固化体の 断面観察
1	30/70	R 85/40	460	3	0.4	800	1.270	11.5	表-5～9, 図-1, 3～11, 写-1	表-12, 13, 図-13 18	図-19, 33, 47, 写-8	図-62, 68	—
2	40/60	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓ ↓ ↓	↓ ↓	20, 34, 48 9	↓	—
3	50/50	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓ ↓ ↓	↓ ↓	21, 35, 49 10	↓	写-22
4	30/70	↓	↓	↓	4	800	1.273	12.5	↓ ↓ 2	↓ ↓	22, 36, 50 11	63, 69	—
5	40/60	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓ ↓ ↓	↓ ↓	23, 37, 51 12	↓	—
6	50/50	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓ ↓ ↓	↓ ↓	24, 38, 52 13	↓	写-23
7	30/70	↓	↓	↓	20	800	1.276	13.2	↓ ↓ 3	↓ ↓	25, 39, 53 14	64, 70	—
8	40/60	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓ ↓ ↓	↓ ↓	26, 40, 54 15	↓	—
9	50/50	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓ ↓ ↓	↓ ↓	27, 41, 55 16	↓	写-24
10	30/70	↓	↓	↓	40	790	1.289	13.3	表-5～8, 10 ↓ 4	↓ ↓	28, 42, 56 17	65, 71	—
11	40/60	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓ ↓ ↓	↓ ↓	29, 43, 57 18	↓	—
12	50/50	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓ ↓ ↓	↓ ↓	30, 44, 58 19	↓	写-25
13	30/70	↓	↓	↓	60	770	1.293	13.4	↓ ↓ 5	↓ ↓	31, 45, 59 20	66, 72	—
14	40/60	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓ ↓ ↓	↓ ↓	32, 46, 60 21	↓	写-26
15	50/50	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓					
16	30/70	↓	↓	↓	80	750	1.298	13.5					
17	40/60	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓					
18	50/50	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓					

2.1.1 使用原材料

(1) アスファルト：シェル石油製ブローンアスファルト R85/40

(表-3 参照)

(2) 模擬廃液調製用薬品類：

<u>品 名</u>	<u>等 級</u>	<u>製造元</u>
1) NaNO	99%以上	宇部興産(株)
2) NaNO	97%	片山化学工業(株)
3) NaOH	99%以上	関東電化工業(株)
4) H ₂ O	上水道水	

2.1.2 模擬廃液の調製

本研究で使用する模擬廃液は表-1, 2に示した6ケースとする。

昭和 58 年 11 月 日

表-3 アスファルトの試験成績書

日揮株式会社

御中



シェル石油株式会社

東京都千代田区森が関3-2-5(森が関ビル)

東京中央郵便局私寄箱第1239号

〒100

電話(03) 580 0111(六代三)

アスファルト部

シェル ADコンパウンド試験成績書

(シェル ブローン アスファルト R85/40)

下記の通りと報告申し上げます。

記

1. 製造年月日：昭和58年11月2日 (Lot No 81102)
2. 製造量：10 t
3. 試験結果：

項 目	規 格 値	試 験 方 法	結 果
軟 化 点 (℃)	85±5	JIS K 2207	82.5
針 入 度 (25℃, 1/10mm)	40±5	JIS K 2207	37
針入度指数	3以上	—	3.8
蒸発質量変化率 (% wt)	0.5以下	JIS K 2207	-0.03
引 火 点 (℃)	260以上	COC 法	312
三塩化エタン可溶分 (% wt)	95以上	JIS K 2207	99.9
伸 度 (25℃, cm)	3以上	JIS K 2207	4
比 重 (25/25℃)	1.025±0.025	JIS K 2249	1.015

4. 製造条件：製造過程において、燐化合物等の融媒は使用しておりません。
5. ロールー No： —

以 上

2.1.3 固化処理運転

表-1, 2に示す6種類の模擬廃液 (NaOH 0.01, 0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0N) を小型エクストルuderを用いて固化処理する。

固形分配合比 (S/B) は30/70, 40/60および50/50について行う。使用するアスファルトはシェル石油製ブローンアスファルトR85/40である。

固化処理運転は、模擬廃液の種類とS/Bの組み合わせにより計18ケースの固化処理試験を実施する。

また、固化処理運転性能を把握するために以下の3項目について確認を行う。

- (1) 発泡の有無
- (2) 流動性 (粘性) の確認
- (3) 除染係数 (DF) の測定

エクストルuderの運転条件として、以下を採用する。

水分蒸発量 15 kg/hr

回転数 180 rpm

なお、実機との関連については、2軸エクストルuder (パイロット) と4軸エクストルuder (実機) との違いや、蒸発能力の大きな違いがあるが、運転性能および生成する固化体性状については、両者の間にそれ程大差はないものと考ええる。

2.1.4 固化体の一般物性

固化処理運転により製作した固化体について、一般物性試験を行い、固化体の評価を行う。

測定項目と測定方法は次のとおりである。

各項目の測定方法は原則として次に示す J I S 規格による。

	項目	規 格	備 考
(1)	比重	J I S K 2 2 4 9	ハバード比重びん法および水中置換法。
(2)	針入度	J I S K 2 2 0 7	針入度計による。25℃, 100g , 5 秒。
(3)	軟化点	J I S K 2 2 0 7	環球法。
(4)	含水率	J I S K 2 2 7 5	キシレン共沸法。
(5)	固形分濃度	————	キシレン抽出加圧ろ過法。

表－4 に詳細を示す。

表-4 一般物性測定法

項 目	規 格	概 略 説 明
比 重	J I S K-2249	ハバード比重びん法： 加熱溶融した試料を比重びんの約半分まで入れ、次いで水を上半分に満たす。試料の比重は試料の体積と等体積の水の見かけ質量で試料の見かけ質量を割って求める。
針入度	J I S K-2207	針入度計による： 25℃に保った試料に、荷重100gの針が5秒間に進入する長さを測定する。
軟化点	J I S K-2207	環球法： 肩付き環に試料を充てんし、水浴又はグリセリン浴中に水平に支え、試料の中央に規定の球（$3.5 \pm 0.05g$，径 9.525mm）を置き、浴温を毎分5℃にて上昇させたとき、球の重さで試料が環台の底板に触れたときの温度を測定する。
含水率	J I S K-2275	キシレン共沸法： 試料にキシレンを加えて加熱蒸留し、発生蒸気をリービッヒ冷却器で凝縮させ、キシレンは蒸留フラスコに還流させる。凝縮水を検水管に捕集して試料中の水分を算出する。
固形分濃度	—————	キシレン抽出加圧ろ過法： 試料をキシレンにて溶解・抽出し、0.45μメンプレンフィルターにて残存固形分を分離する。

2.1.5 固化体の耐水性

固化体の耐水性は浸漬膨潤性および浸出性の両面から検討評価する。

耐水性試験用の供試体は同一条件で得られた固化体から2個製作する。

供試体寸法は I A E A のリコメンデーション (1968年¹⁾ および 1971年²⁾) と電力中研の報告³⁾ とを参照とし、100 ml ガラスビーカー入りとし、浸漬水との接触は供試体上面とする。

(1) 浸漬膨潤性

ポリプロピレン製の 1 l 容器 (バックエース 89mmφ × 84mmφ × 122mmH) に 5℃ のイオン交換水を 750ml 採取し、供試体を浸漬し、密閉後 5℃ の恒温槽に収納する。

浸漬開始後、3, 7, 14, 21 および 30 日目に供試体を取り出し、付着水分を除去した後、重量を測定記録し、結果を重量変化率 (α) として整理する。

$$\alpha = \frac{(M - M_0)}{M_0} \times 100 \quad (\%)$$

M_0 : 浸漬前の供試体の正味重量 [g]

M : 浸漬後の供試体の正味重量 [g]

さらに、外観検査、写真記録を行う。

浸漬水の交換は行わない。

(2) 浸出性

浸漬膨潤性と同様の浸漬方法とする。

浸漬開始後、1, 2, 3, 4, 7, 14, 21 および 30 日目に供試体を取り出し、重量測定と浸漬水の採取を行う。

浸漬水は各測定日毎に交換する。採取した浸漬水中の Na^+ 濃度を測定し、次式にしたがって浸出率 (R_n) を求める。

$$R_n = \frac{a_n / A_0}{(F / V) t_n} \quad [\text{cm}^3 / \text{cm}^3 \cdot \text{day}]$$

a_n : 浸漬水の取り替え期間中に浸出したイオン (Na^+) の量 [g]

A_0 : 最初に供試体中に含まれるイオン (Na^+) の量 [g]

F : 供試体の接液面積 [cm²]

V : 供試体の体積 [cm]

t_n : 浸漬水の取り替え期間 [day]

(測定日より次の測定日までの期間)

浸漬水中に浸出したイオン (Na⁺) は, J I S K-0101等を参考として原子吸光光度法により分析する。

結果を浸漬期間と浸出率との関係で整理する。

2.1.6 固化体の熱分析

得られた固化体について示差熱分析試験を行う。

測定条件は原則として下記の条件を採用する。

試料	:	10 mg
昇温速度	:	10 °C/min
雰囲気	:	AIR
最高温度	:	600 °C
標準試料	:	γ-Al ₂ O ₃
使用機器	:	理学電気(株)製 示差熱天秤高温形

2.1.7 固化体の断面観察

アスファルト固化体についての電子顕微鏡写真撮影をして観察する。撮影方法は下記の条件を採用する。

試料	:	アスファルト固化体
加速電圧	:	5~25 KV
走査速度	:	50 秒
使用機器	:	日立製走査型電子顕微鏡 (S-415 型) および S-415 型用クライオシステム

2.2 試験結果および考察

2.2.1 固化処理運転

(1) トルク変動および温度制御

トルクの変動は、温度制御（ON-OFF制御型、蒸気供給）に起因する温度変動により生ずると考えられるが、トルクの値は固化体の流動性に大きく影響を受ける。

固形分濃度が高ければトルク値は増加し、低ければトルク値は減少する傾向を示すが、変動そのものは小さく、全体的にはほぼ安定な運転であったと考えられる（表-5、図-1 参照）。

一方、小型エクストルuderの本体には、混和処理中に発生する蒸気を集め、凝縮させるためのドームが4ヶ所設けられている。

各ドームの凝縮水（復水）比率が原則的に廃液供給口側より5:3:2:0となるような温度分布を運転条件として設定した（固化体中含水率を低くするために、下流側での発生蒸気量を減少させた）。

しかしながら後述するように、運転中の発泡現象は全て廃液供給口側（上流側）にて認められており、改善策として上流側での負荷を軽くするために、例えば3.3:3.3:3.3:0を目標とするような温度分布を採用した（表-6、7 参照）。

表－5 トルク変動表

CASE No	S / B	アスファルト	トルク変動巾
1	30 / 70	R 85 / 40	10～12 %
2	40 / 60	↓	11～12 %
3	50 / 50	↓	11～12 %
4	30 / 70	↓	11～13 %
5	40 / 60	↓	12～13 %
6	50 / 50	↓	12～17 %
7	30 / 70	↓	11～13 %
8	40 / 60	↓	11～13 %
9	50 / 50	↓	12～14 %
10	30 / 70	↓	11～13 %
11	40 / 60	↓	12～14 %
12	50 / 50	↓	12～14 %
13	30 / 70	↓	12～13 %
14	40 / 60	↓	11～14 %

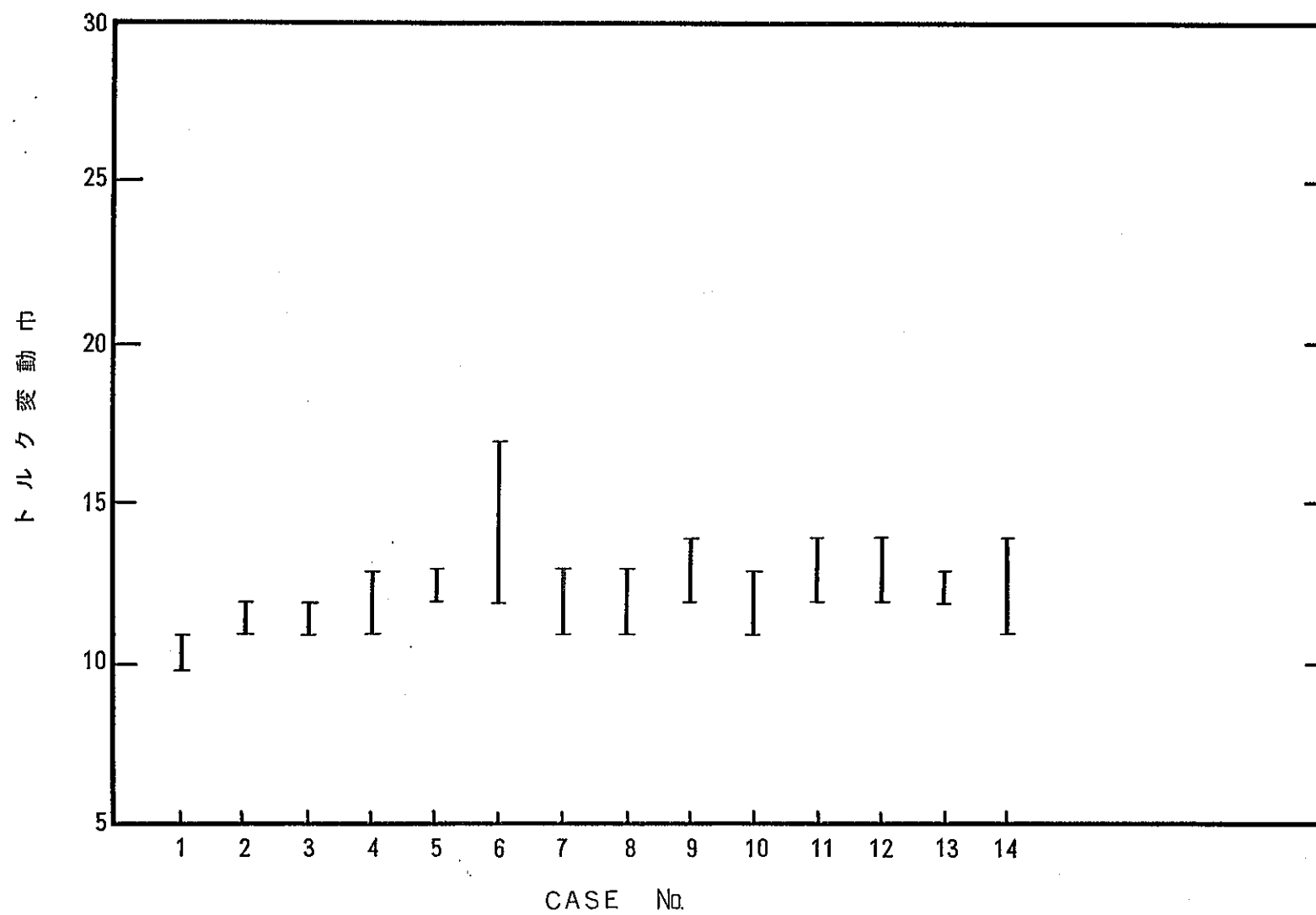


図-1 固化処理運転時のトルク変動巾

表-6 運転条件

CASE No.	S/B	アスファルト	流 量		温 度 分 布				
			アスファルト (kg/hr)	廃 液 (ℓ/hr)	(℃)				
					D-1	D-2	D-3	D-4	排出口
1	30/70	R85/40	7.47	6.9	135	130	160	180	140
2	40/60	↓	4.80	6.9	135	130	160	180	140
3	50/50	↓	4.80	10.35	140	135	160	180	140
4	30/70	↓	7.47	6.9	135	130	160	180	140
5	40/60	↓	4.80	7.9	120	120	164	180	140
6	50/50	↓	4.80	11.35	135	130	160	180	140
7	30/70	↓	7.47	8.9	130	115	160	180	140
8	40/60	↓	5.50	9.1	125	120	170	180	140
9	50/50	↓	3.67	9.1	125	120	170	180	140
10	30/70	↓	5.69	6.36	115	110	170	180	140
11	40/60	↓	3.66	6.86	115	110	170	180	140
12	50/50	↓	3.40	9.6	115	110	170	180	140
13	30/70	↓	5.69	6.66	120	115	170	180	140
14	40/60	↓	3.66	7.26	120	115	170	180	140
15	50/50	↓	発 泡						
16	30/70	↓	↓						
17	40/60	↓	↓						
18	50/50	↓	↓						

表-7 運転結果

CASE No	S/B	アスファルト	復水量 (ℓ/hr)	復 水 比				復 水 量 (ℓ/hr)			
				D-1	D-2	D-3	D-4	D-1	D-2	D-3	D-4
1	30/70	R85/40	5.6	6.1	2.7	0.9	0.3	3.4	1.5	0.5	0.2
2	40/60	↓	5.8	7.2	2.0	0.7	0.2	4.2	1.1	0.4	0.1
3	50/50	↓	7.9	7.1	1.8	1.0	0.1	5.6	1.4	0.8	0.1
4	30/70	↓	5.6	7.1	1.8	0.9	0.2	4.0	1.0	0.5	0.1
5	40/60	↓	6.6	4.4	4.1	1.5	0	2.9	2.7	1.0	0
6	50/50	↓	9.0	3.8	4.0	2.0	0.2	3.4	3.6	1.8	0.2
7	30/70	↓	7.7	4.9	3.0	1.8	0.3	3.8	2.3	1.4	0.2
8	40/60	↓	7.6	4.4	3.9	1.5	0.2	3.3	3.0	1.1	0.2
9	50/50	↓	7.5	5.1	3.1	1.7	0.1	3.8	2.3	1.3	0.1
10	30/70	↓	5.3	4.3	4.0	1.5	0.2	2.3	2.1	0.8	0.1
11	40/60	↓	5.9	4.8	4.2	1.0	0	2.8	2.5	0.6	0
12	50/50	↓	8.1	3.2	3.5	3.2	0.1	2.6	2.8	2.6	0.1
13	30/70	↓	5.5	4.6	3.8	1.2	0.4	2.5	2.1	0.7	0.2
14	40/60	↓	6.1	4.2	4.2	1.4	0.2	2.6	2.6	0.8	0.1
15	50/50	↓	発 泡								
16	30/70	↓	↓								
17	40/60	↓	↓								
18	50/50	↓	↓								

表-8 固化処理時の温度変動表

CASE No.	F-ム 1 (TIC-3A)		F-ム 2 (TIC-5A)		F-ム 3 (TIC-7A)		F-ム 4 (TIC-9A)	
	設定温度℃	変動巾℃	設定温度℃	変動巾℃	設定温度℃	変動巾℃	設定温度℃	変動巾℃
1	135	137~153	130	150~154	160	169~172	180	183~188
2	135	137~153	130	149~154	160	173~177	180	184~188
3	140	143~157	135	146~148	160	165~170	180	184~188
4	135	137~150	130	152~154	160	171~175	180	183~188
5	120	127~131	120	141~144	164	167~171	180	184~189
6	135	138~149	130	140~144	160	162~173	180	184~191
7	130	131~153	115	143~151	160	163~170	180	184~189
8	125	128~132	120	138~140	170	172~177	180	183~188
9	125	127~145	120	137~144	170	171~178	180	183~187
10	115	125~131	110	147~150	170	171~177	180	182~187
11	115	130~135	110	145~147	170	174~177	180	186~187
12	115	130~133	110	140~142	170	171~176	180	185~188
13	120	127~133	115	150~152	170	173~176	180	184~188
14	120	129~133	115	144~147	170	171~180	180	184~188

(2) 発泡現象

ブローンアスファルト R85/40 使用の固化処理運転では、廃液のアルカリ濃度が高い程、さらに固形分濃度が増加する程、発泡現象が観察された。

CASE No 1～3 廃液 (NaOH 0.01N) では $S/B=30/70$, $40/60$, $50/50$ のいずれのケースも発泡現象は認められなかった。

CASE No 4～6 廃液 (NaOH 0.1N) では $S/B=30/70$ は発泡しなかったものの、 $40/60$ および $50/50$ は発泡した。

以降 CASE No 7～9 廃液 (NaOH 0.5N) の $S/B=30/70$, $40/60$, $50/50$, CASE No 10～12 廃液 (NaOH 1.0N) の $S/B=30/70$, $40/60$, $50/50$ および CASE No 13～14 廃液 (NaOH 1.5N) の $S/B=30/70$, $40/60$ までは発泡現象が観察されたものの、消泡剤 (信越化学製シリコンオイル KM-83A) をアスファルトに対し約 5% を限度として適当量注入添加し、発泡を防止し正常運転へと復帰させた。

CASE No 15 廃液 (NaOH 1.5N) の $S/B=50/50$, CASE No 16～18 廃液 (NaOH 2.0N) の $S/B=30/70$, $40/60$, $50/50$ はいずれも消泡剤使用にも拘らず発泡現象を抑制することが出来なかった。

4) 佐々木 によれば、炭化水素よりの脱水の際の泡にはシリコン消泡剤が効果ありとしているが、実際にはある程度は効果があるものの完全ではないようである。

なお、消泡剤添加量数%程度では固化体物性への影響はほとんどないことが
5) 認められている。

発泡現象はエクストルーダー本体の上部に設置してあるのぞき窓から確認したものであり、4つのスチームドームのうち廃液供給口側に近いドーム-1 および-2 において発生している。

各凝縮器における目標復水比を廃液供給口側より 5 : 3 : 2 : 0 としているため、ドーム-1 およびドーム-2 にて大半の蒸発水が飛散することになり、発泡が生ずるものと考えられる。

CASE No 5 廃液の $S/B=40/60$ 以降は、改善策として上流側での負荷を軽くするために、各ドームでの復水比を平均化するような温度分布を採用した

(表-6 参照)。

(3) 流動性

固化処理運転時に、エクストルuderより排出されるアスファルト固化体の流動性は、原料であるアスファルトおよび廃液の種類により大きく左右される。

本実験では、高アルカリ濃度廃液 (CASE No 1~3, 4~6, 7~9, 10~12, 13~15, 16~18各廃液に対する $PH=11.5, 12.5, 13.2, 13.3, 13.4, 13.5$ 表-2 参照) を処理した固化体は、高アルカリ側程硬くなり流動性の悪い固化体が認められた。

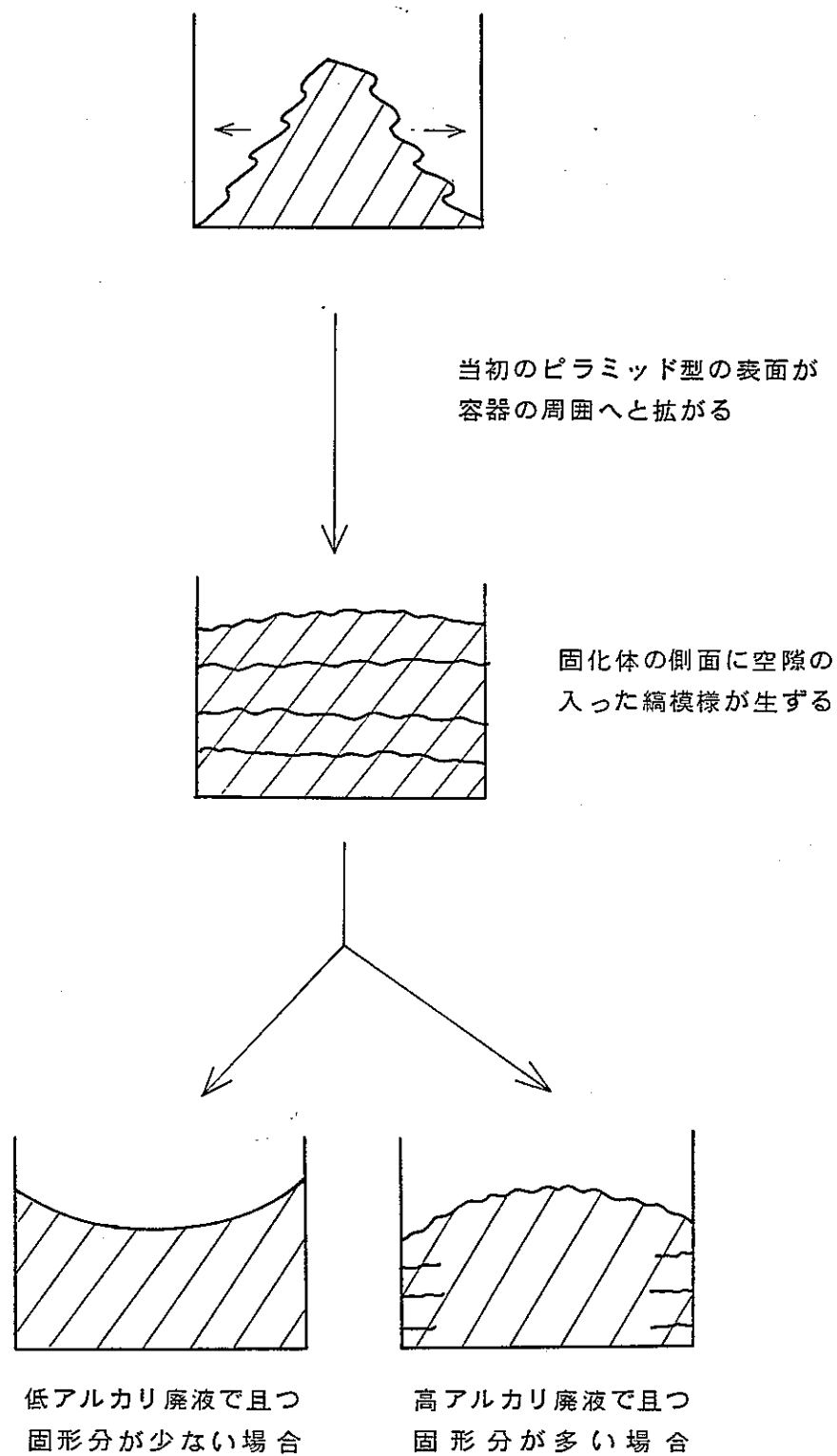
さらに、同じアルカリ濃度廃液に対しても $S/B=30/70 \rightarrow 40/60 \rightarrow 50/50$ と固形分濃度が高くなる程、固化体は硬くなり流動性が低下した。写真 CASE No 1~5 参照。

固化体排出時の状況を概略記述すると、充填容器中にピラミッド型に積み上がった固化体が容器の周囲へ流れて均等に充填される。図-2 参照。

140℃で排出された固化体は外気温にて冷却されるため、固化体の側面に空隙の入った縞模様が生ずる。

低アルカリ廃液で且つ固形分が少ない場合は、流動性の良い固化体を得られるものの、高アルカリ廃液で且つ固形分が多い場合は排出口から棒状で押し出された形で容器中に充填されることになる。

なお、固化体排出温度 (140℃) を高くすれば温度—粘度の関係より流動性は改善される筈である。ちなみに排出温度 170℃では若干流動性が良くなった。



図－ 2 排出時固化体の概略状況

(4) 除染係数

凝縮水中の Na^+ 濃度を測定することで、除染係数 (DF : Decontamination Factor) を求めたところ、 $\text{DF} = 1,800 \sim 46,600$ が得られた (表-9, 10 および 図-3, 4, 5 参照)。

6)
実プラントとしてのユーロケミックにおける運転データは、 $\text{DF} = 400 \sim 2 \times 10^4$ であり、今回の測定値はほぼ妥当と考えられる。

凝縮水の PH については、概略 PH 値 2.0~9.5 が得られた (表-9, 10 および 図-6, 7, 8 参照)。

廃液のアルカリ濃度が高く、固化体出口サイド (ドーム-3, 4) 程、凝縮水の PH 値は高くなった。

さらに同じアルカリ濃度の廃液に対しても $\text{S/B} = 30/70 \rightarrow 40/60 \rightarrow 50/50$ と固形分濃度が高くなる程、凝縮水の PH 値も高くなった。

廃液のアルカリ濃度が NaOH 0.01~0.1 N (廃液 PH=11.5~12.5) での凝縮水 PH 値は 2.0~7.1 と大半が酸性を示した。一方、廃液のアルカリ濃度が NaOH 0.5N~2.0N (廃液 PH=13.2~13.5) での凝縮水 PH 値は 6.3~9.4 と中性或いは弱アルカリ性を示した。

凝縮水中の油分濃度については、概略 25~900 mg/l が得られた (表-9, 10 および 図-9, 10, 11 参照)。

廃液供給口サイド (ドーム-1, 2) では 25~130 mg/l 、固化体出口サイド (ドーム-3, 4) では 250~900 mg/l の範囲にあった。

表-9 凝縮水の測定結果(1)

CASE No.	S/B	アスファルト	試料記号	測定結果			
				PH (20℃)	油分 (mg/ℓ)	Na ⁺	
						(mg/ℓ)	DF
1	30/70	R 85/40	D 1 + D 2	3.5	36.7	17.4	5,700
1			D 3 + D 4	2.0	811	6.4	15,700
2	40/60	↓	D 1 + D 2	3.8	34.1	55.0	1,800
2			D 3 + D 4	2.1	894	8.9	11,200
3	50/50	↓	D 1 + D 2	4.1	33.1	51.0	2,000
3			D 3 + D 4	2.4	549	7.7	12,900
4	30/70	↓	D 1 + D 2	6.0	127	15.7	6,400
4			D 3 + D 4	4.0	608	2.4	43,000
5	40/60	↓	D 1 + D 2	6.1	105	12.9	7,800
5			D 3 + D 4	4.5	616	2.4	42,300
6	50/50	↓	D 1 + D 2	6.7	38.3	12.0	8,400
6			D 3 + D 4	7.1	356	17.2	5,900
7	30/70	↓	D 1 + D 2	7.0	49.9	9.1	11,900
7			D 3 + D 4	7.3	455	7.2	15,000
8	40/60	↓	D 1 + D 2	6.3	46.6	15.9	6,800
8			D 3 + D 4	8.2	696	19.2	5,600
9	50/50	↓	D 1 + D 2	6.8	85.4	5.4	20,200
9			D 3 + D 4	9.2	261	14.2	7,600

表-10 凝縮水の測定結果 (2)

CASE No	S / B	アスファルト	試料記号	測 定 結 果			
				P H (20℃)	油分 (mg / ℓ)	N a ⁺	
						(mg / ℓ)	D F
10	30 / 70	R 85 / 40	D 1 + D 2	5.9	66	5.5	21,600
10			D 3 + D 4	7.3	345	4.9	24,400
11	40 / 60	↓	D 1 + D 2	6.6	56.5	4.4	27,000
11			D 3 + D 4	9.4	317	5.0	23,900
12	50 / 50	↓	D 1 + D 2	7.1	23.7	2.5	46,600
12			D 3 + D 4	9.4	252	39.2	3,000
13	30 / 70	↓	D 1 + D 2	7.5	62.7	4.3	29,900
13			D 3 + D 4	8.1	539	5.8	22,200
14	40 / 60	↓	D 1 + D 2	7.2	39	4.3	30,400
14			D 3 + D 4	9.3	483	22.8	5,700

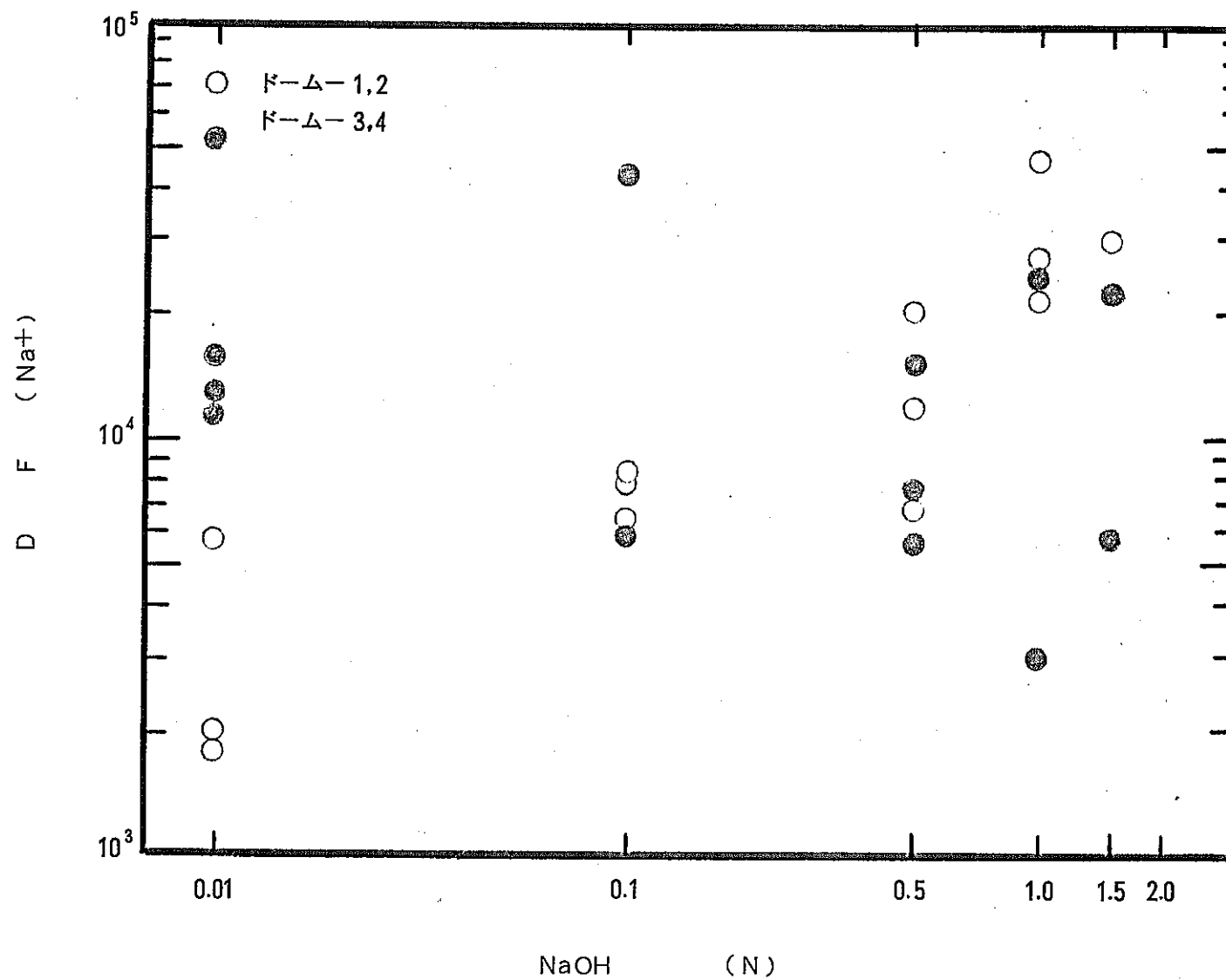


図-3 廃液のアルカリ濃度と凝縮水のD/Fとの関係

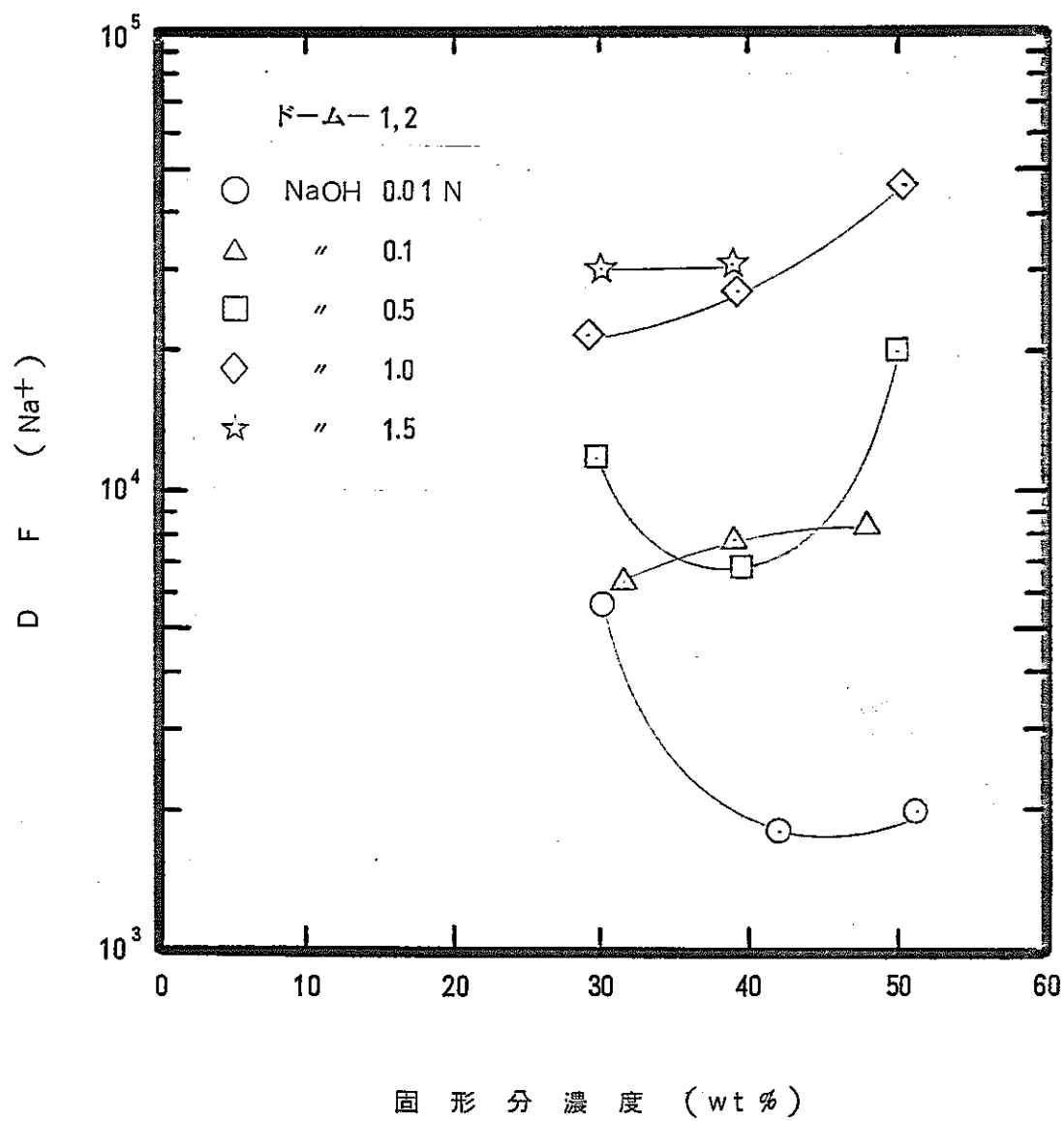


図-4 固形分濃度と凝縮水 D F との関係 (1)

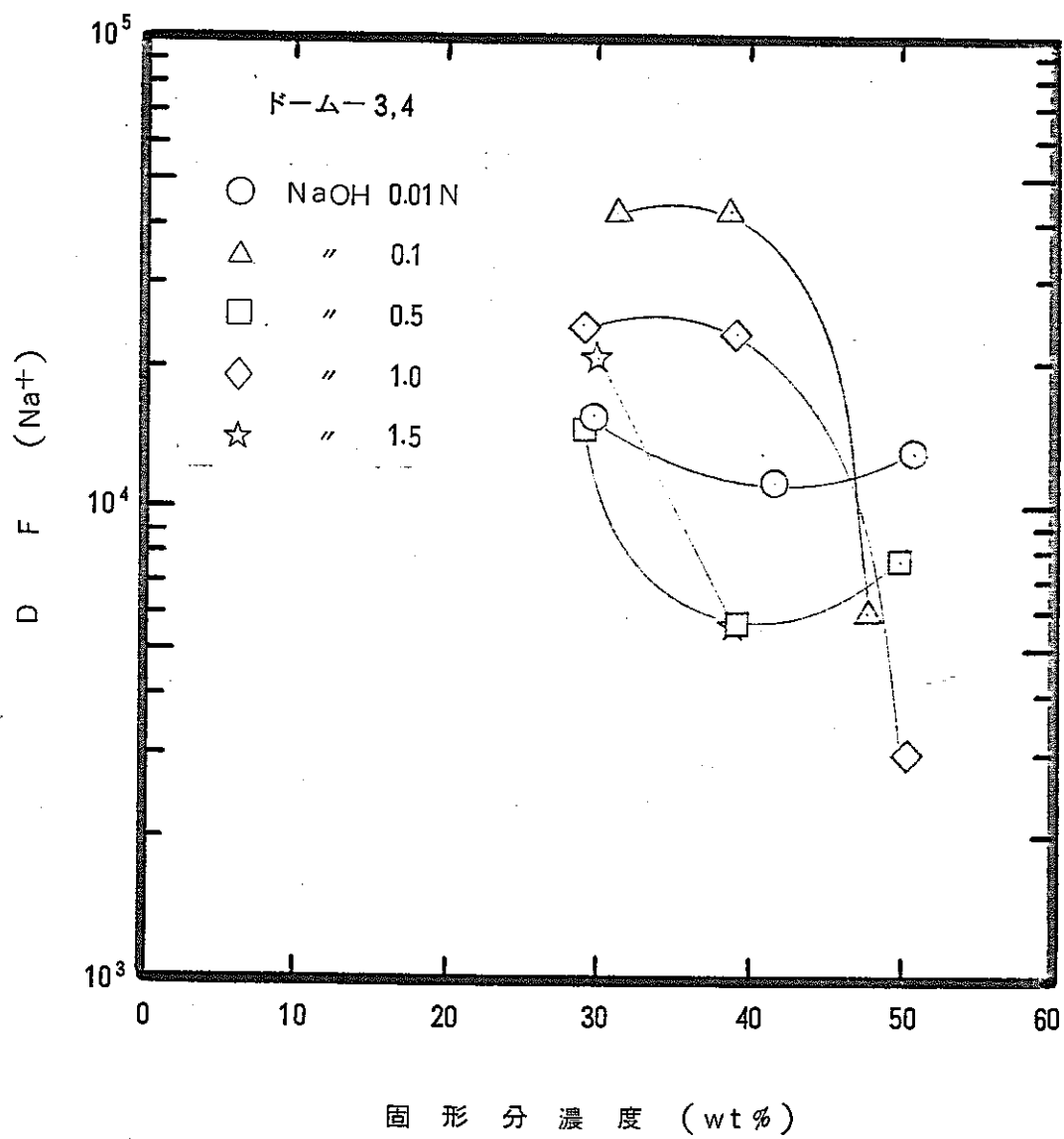


図-5 固形分濃度と凝縮水D F との関係 (2)

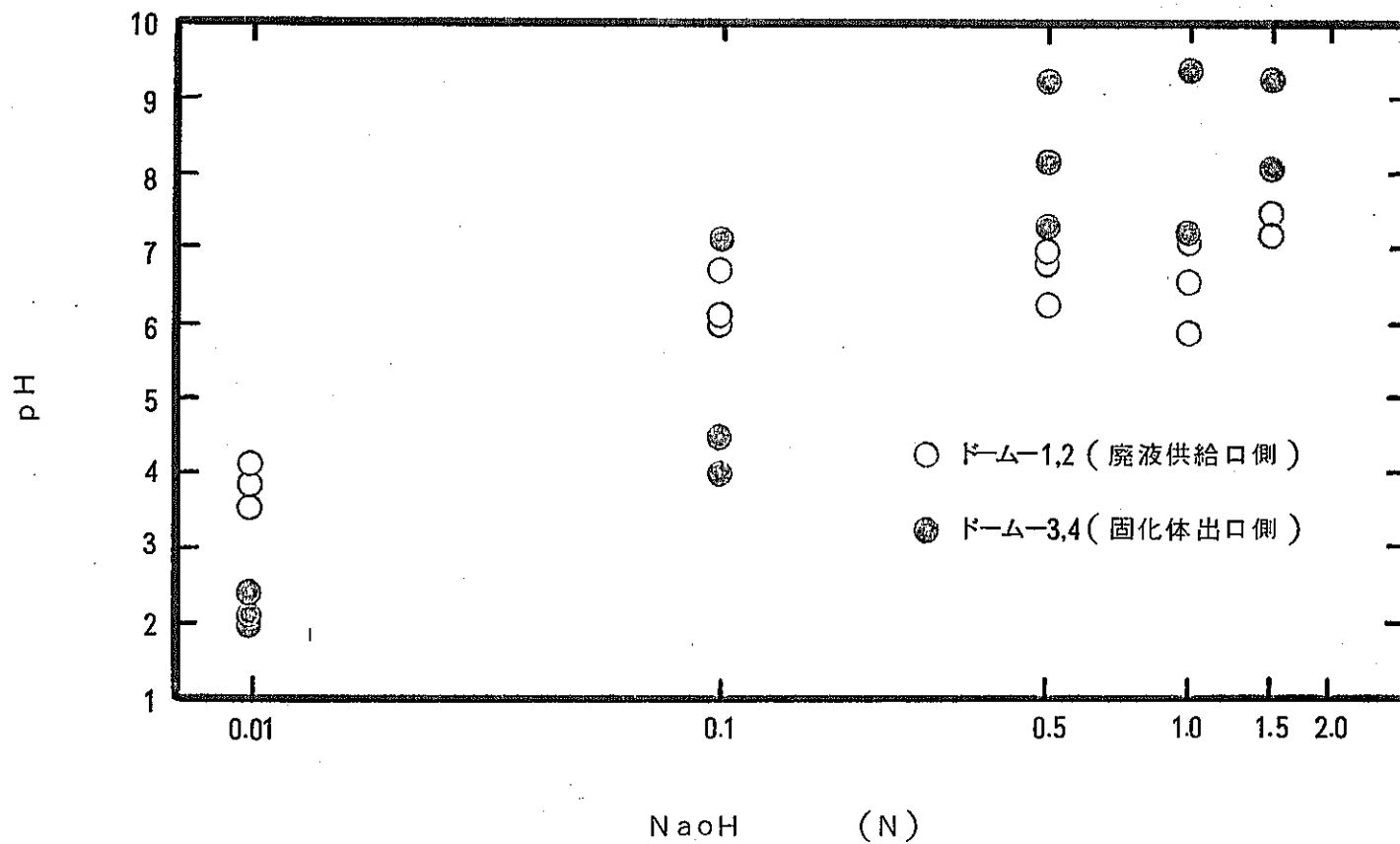


図-6 廃液のアルカリ濃度と凝縮水のPH値との関係

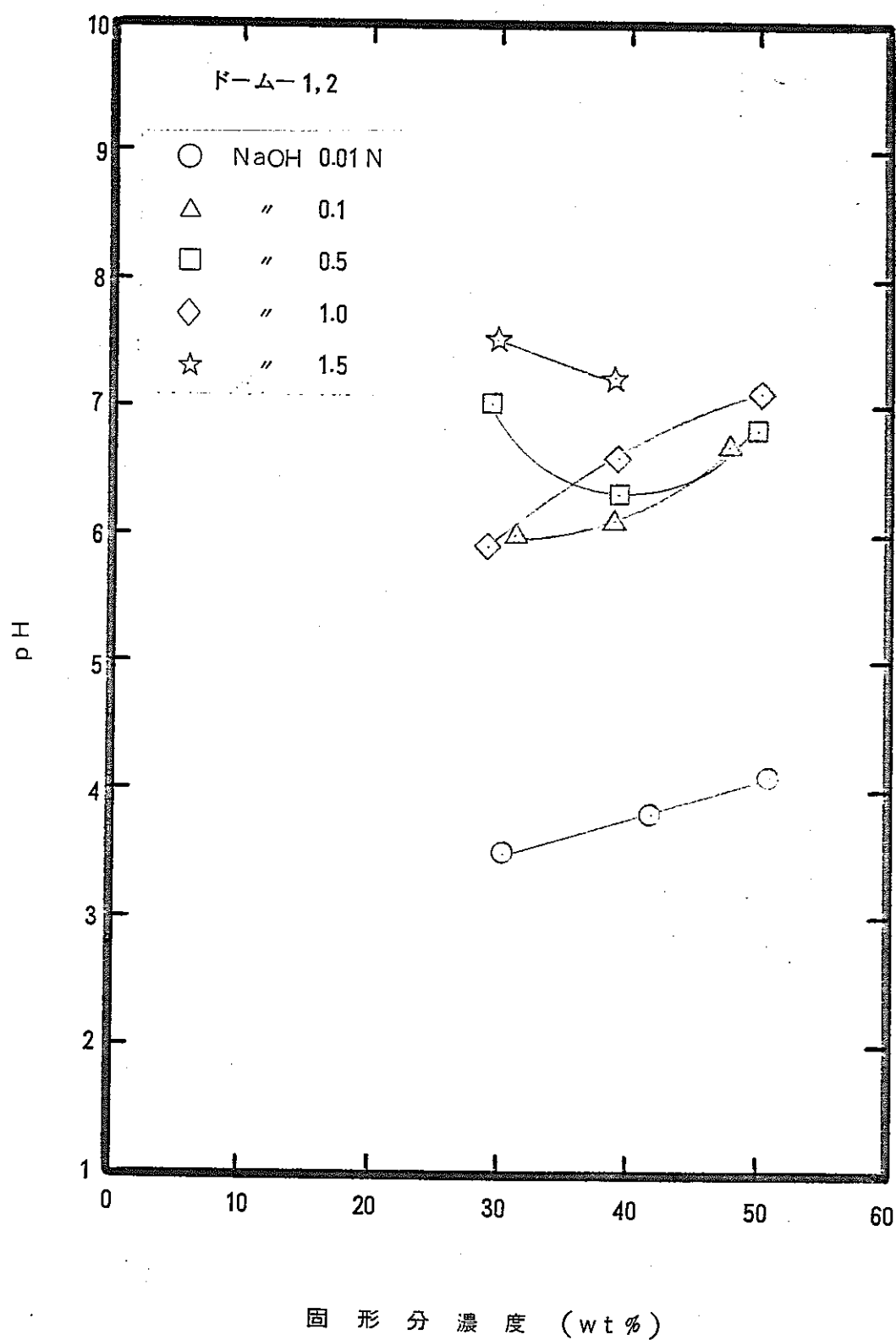


図-7 固形分濃度と凝縮水PHとの関係 (1)

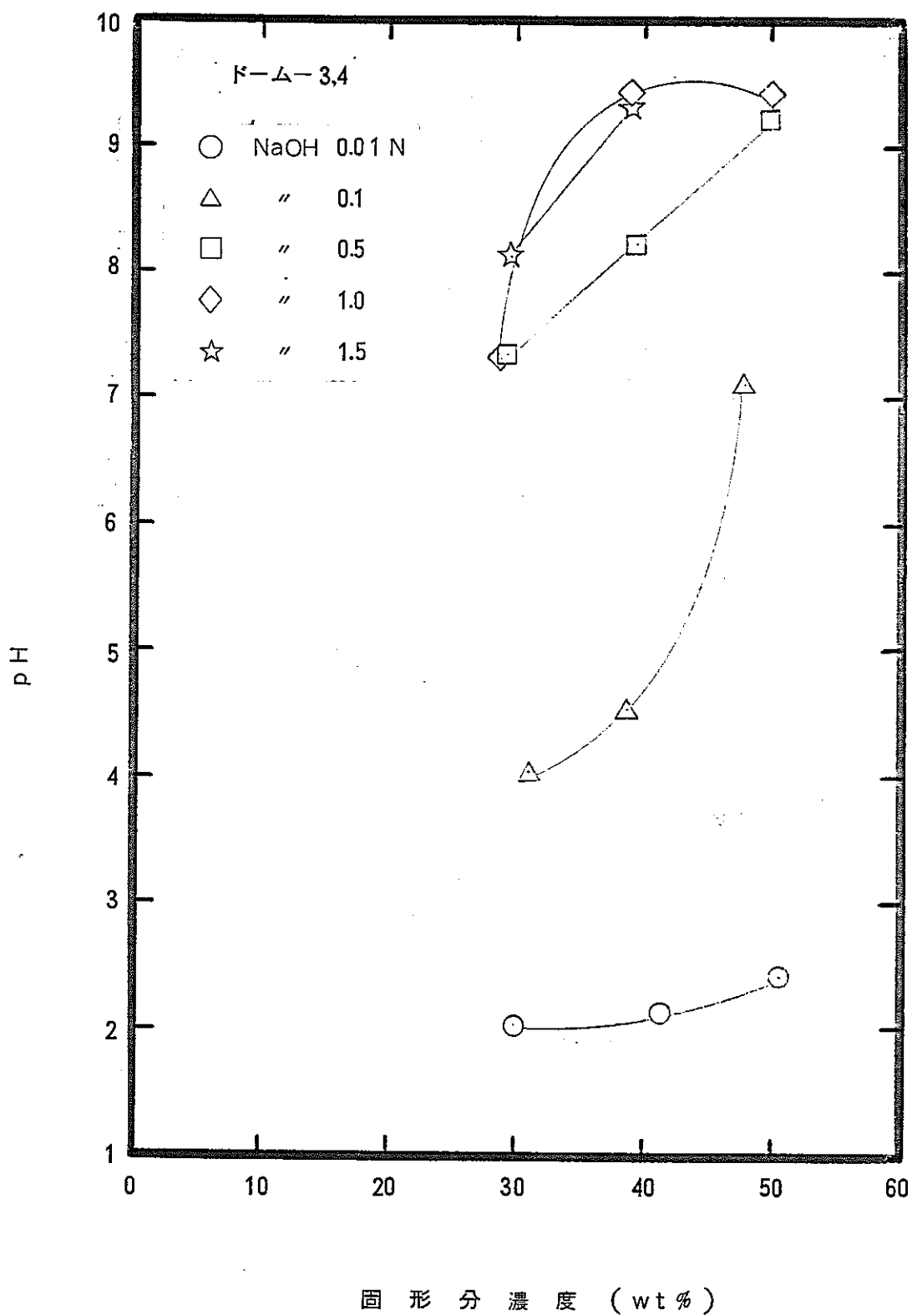


図-8 固形分濃度と凝縮水PH値との関係(2)

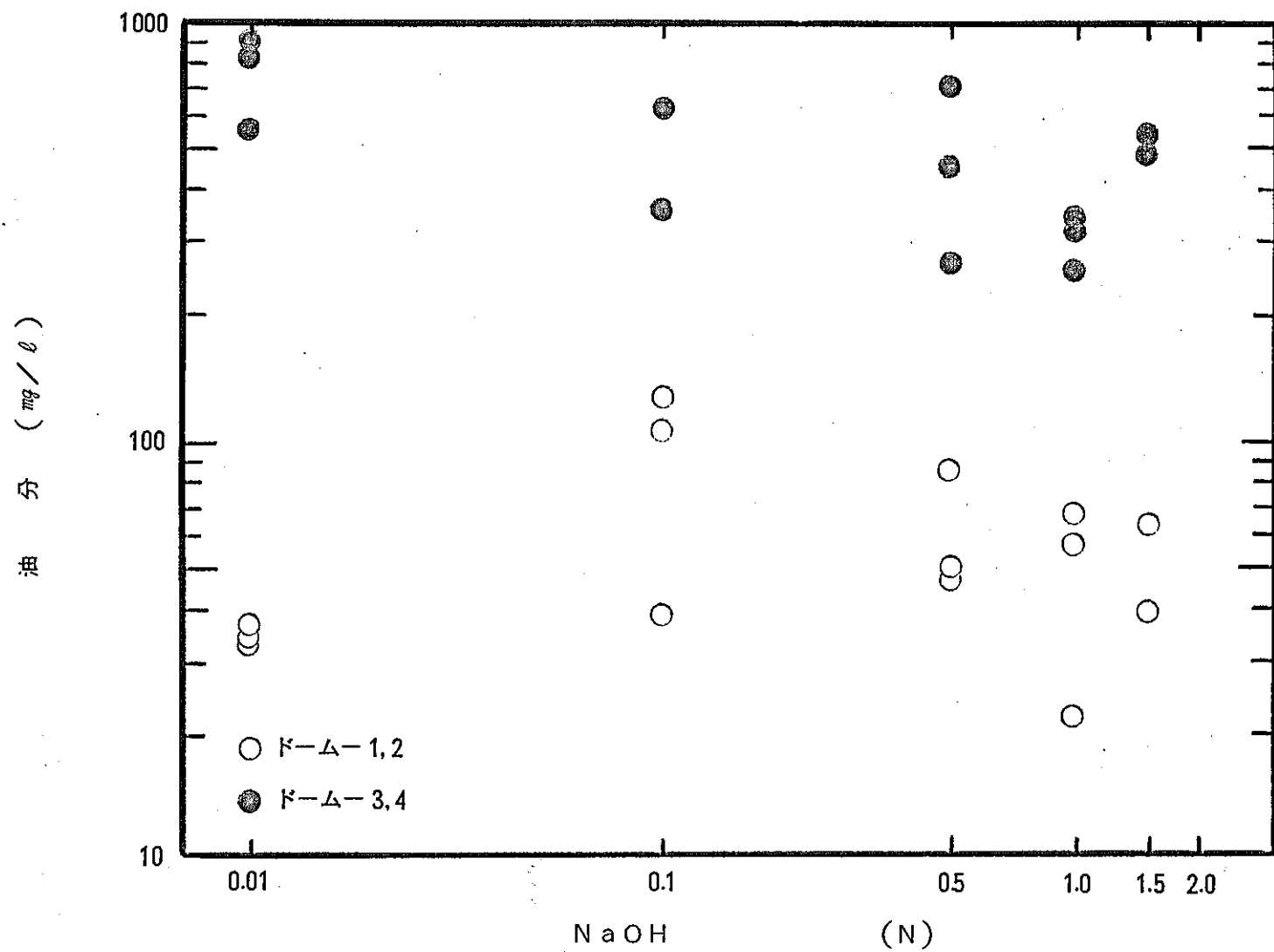


図-9 廃液のアルカリ濃度と凝縮水の油分との関係

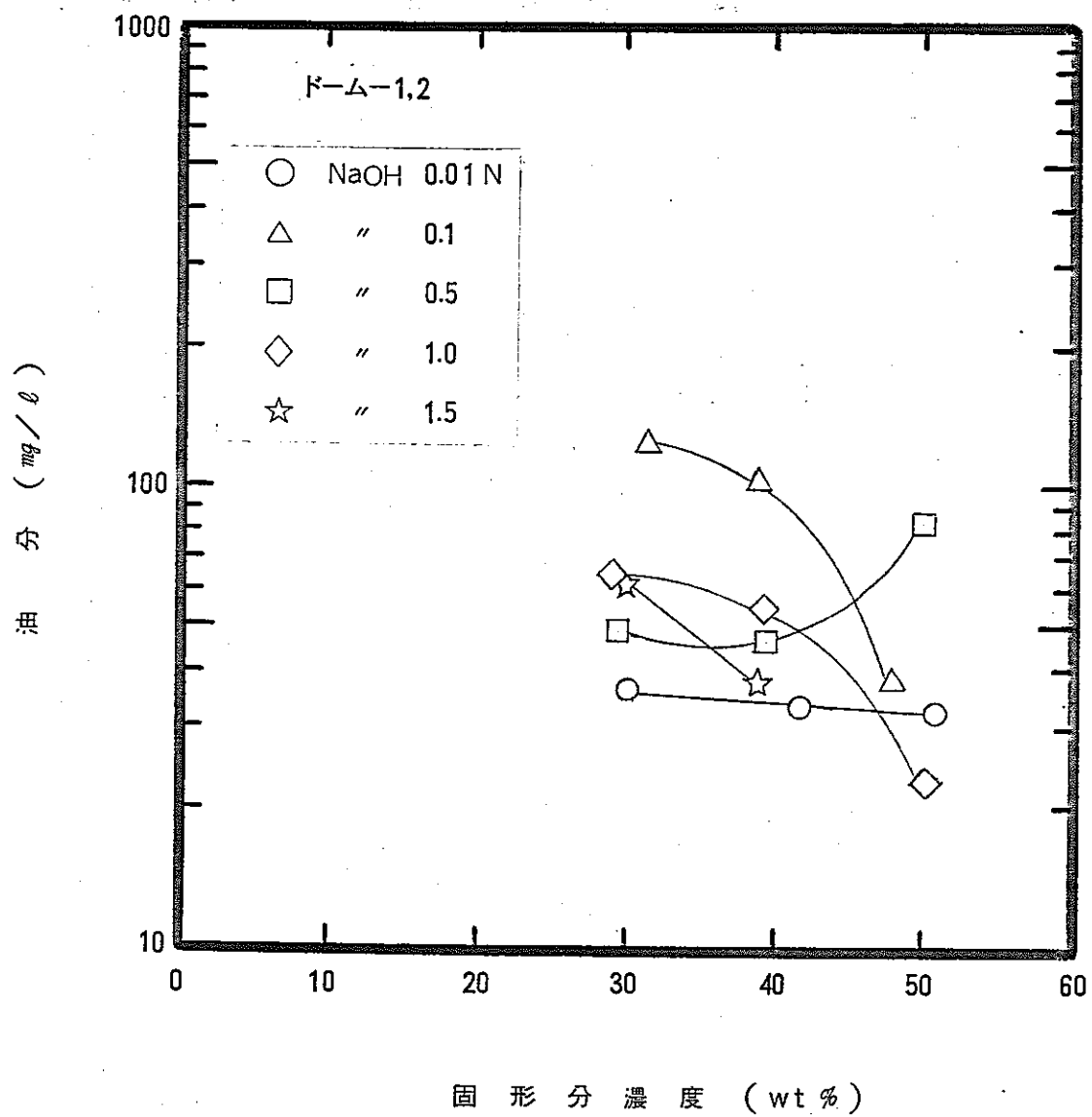


図-10 固形分濃度と凝縮水油分との関係 (1)

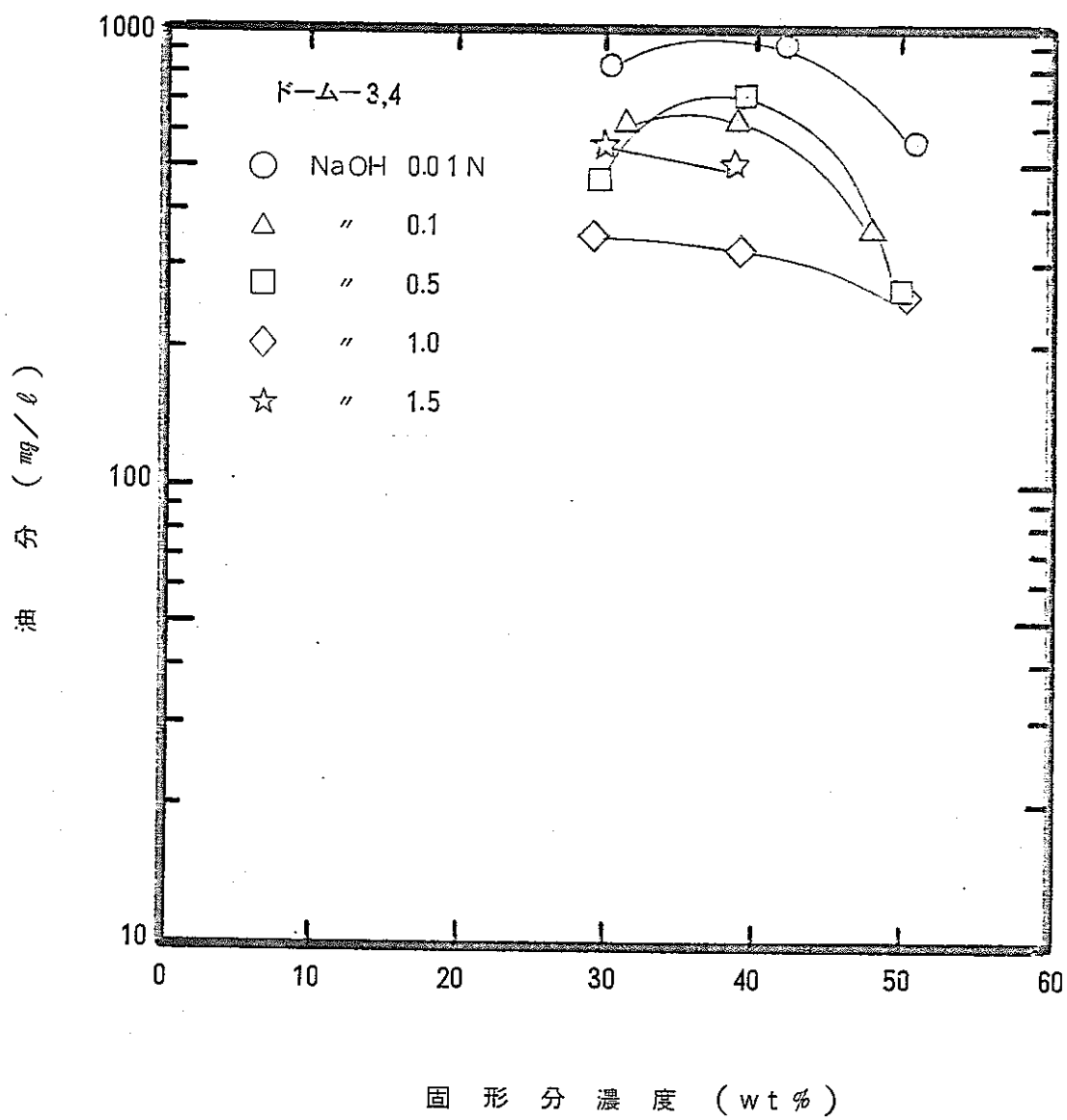


図-11 固形分濃度と凝縮水油分との関係 (2)

2.2.2 固化体の一般物性

原料アスファルトおよび固化体の一般物性値を各々表-3, 12に示した。

(1) アスファルトの物性値

表-3, 11にシェル石油製ブローンアスファルト R 85/40の比重, 針入度および軟化点を示した。

なお, 参考値としてシェル石油製ブローンアスファルト R 85/25と日本石油製ストレートアスファルト 40/60の物性値をも表-11に併記した。アスファルトの粘度については, 図-12に示した。

表-11 原料アスファルトの物性値

アスファルト		比重 (—)	針入度 (0.1mm)	軟化点 (℃)
シェル石油製	ブローン R85/40	1.015	37	82.5
	ブローン R85/25	1.021	23	88.0
日本石油製	ストレート 40/60	1.040	48	51.5

表-12 固化体の一般物性測定結果

CASE No	S / B	アスファルト	比重 (-)	針入度 (0.1mm)	軟化点 (℃)	含水率 (wt%)	固形分濃度 (wt%)
1	30/70	R 85/40	1.202	32	107.0	2.1	30.3
2	40/60	↓	1.292	29	110.5	2.1	41.8
3	50/50	↓	1.361	30	109.0	2.5	51.0
4	30/70	↓	1.203*	29	135.0	1.9	31.4
5	40/60	↓	1.291*	26	138.0	1.3	38.8
6	50/50	↓	1.364*	20	155 以上	1.0	47.8
7	30/70	↓	1.203*	23	150 以上	2.4	29.6
8	40/60	↓	1.240*	18	160 以上	2.0	39.4
9	50/50	↓	1.366*	15	160 以上	1.2	50.1
10	30/70	↓	1.205*	20	160 以上	3.1	29.2
11	40/60	↓	1.249*	16	160 以上	2.2	39.3
12	50/50	↓	1.370*	14	160 以上	1.9	50.6
13	30/70	↓	1.202*	21	160 以上	2.8	29.9
14	40/60	↓	1.295	18	160 以上	3.0	39.0

* 水中置換法

昭和 年 月 日

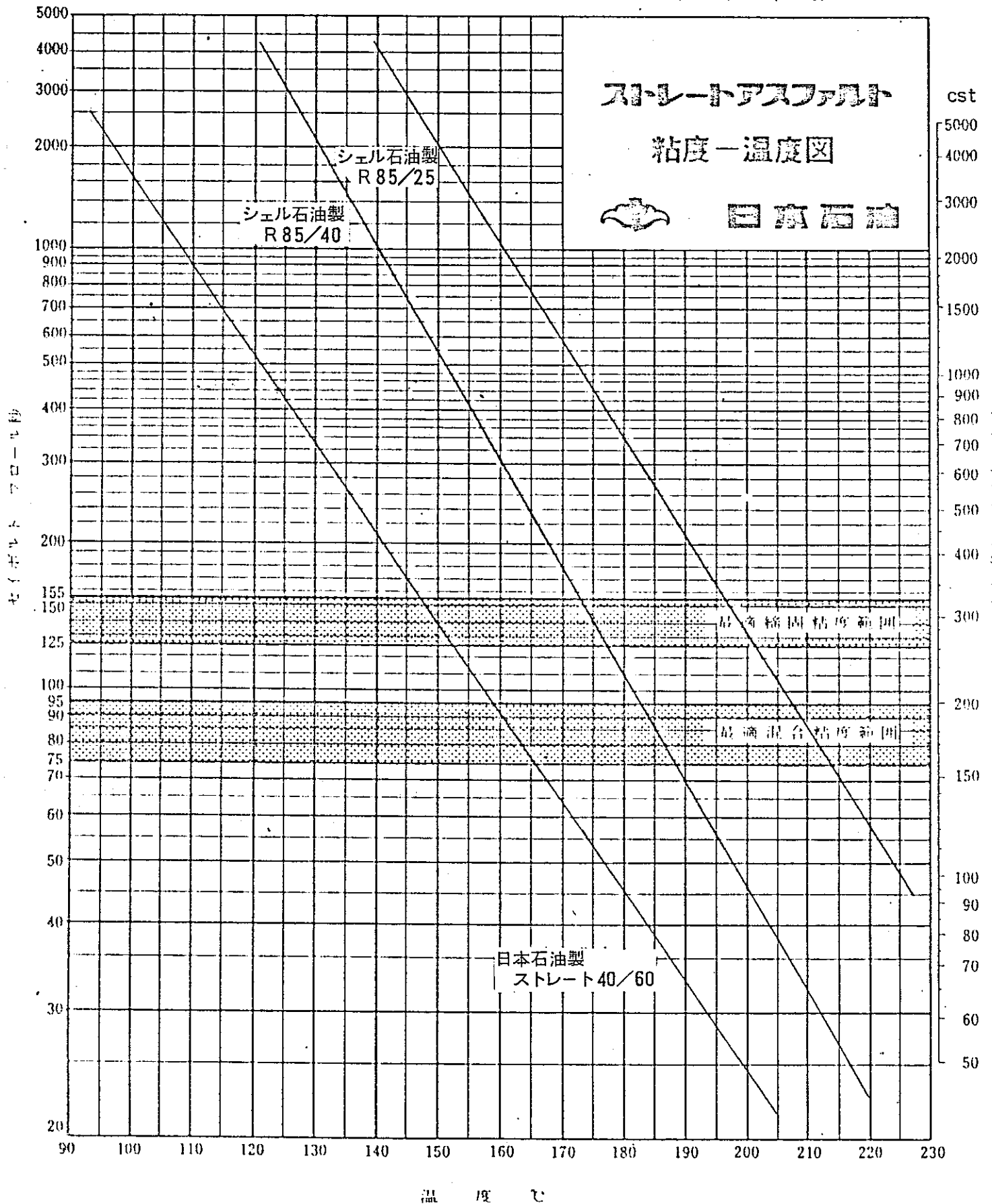


図-12 原料アスファルトの粘度曲線

(2) 比 重

比重測定結果と廃液のアルカリ濃度との関係を図-13に、比重と固形分濃度との関係を図-14に示す。

固化体比重は廃液のアルカリ濃度による影響はなく、固形分濃度に大きく左右されることが認められた。

すなわち、固化体の固形分が増加する程、固化体比重は増大する傾向を示した。

固化体の海洋投棄を想定した場合、固化体比重は1.20以上必要であるが、今回製作した固化体の比重は 1.202~1.370 の範囲にあり、一応満足している。

$S/B = 40/60$ であれば1.24以上の値となる。

なお、表-2に記述した模擬廃液を 180℃で蒸発乾固した試料について真比重を測定した結果、 $NaOH$ 0.01, 0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 Nに対して各々 2.248, 2.244, 2.240, 2.236, 2.230, 2.225 であった。

この固形分比重実測値を使用し、各固化体の固形分濃度と固化体比重との関係を計算によって求め、図-14に実線で示した。

7)
また、固形分比重文献値 ($NaNO_3$, $NaNO_2$, $NaOH$ に対して各々 $d = 2.257, 2.168, 2.130$ を使用し、廃液組成に対応して計算した値) は $NaOH$ 0.01, 0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 Nに対して各々 2.256, 2.255, 2.251, 2.246, 2.241, 2.237となる。

この文献値を使用した各固化体の固形分濃度と固化体比重との関係は、前述の図-14の実線に一致した。

参考までに固形分比重が 2.50 と仮定し、固形分濃度と固化体比重との関係を計算によって求めると、図-14における点線となる。固形分比重が増加すれば、当然のこととして固化体比重も増加することになる。

一方、固化体比重の測定値はいずれも計算結果よりやや低い数値となった。

やはり固化体そのものが硬いため、測定中に完全な気泡抜きが出来なかったことによる誤差が生じたものと考えられる。

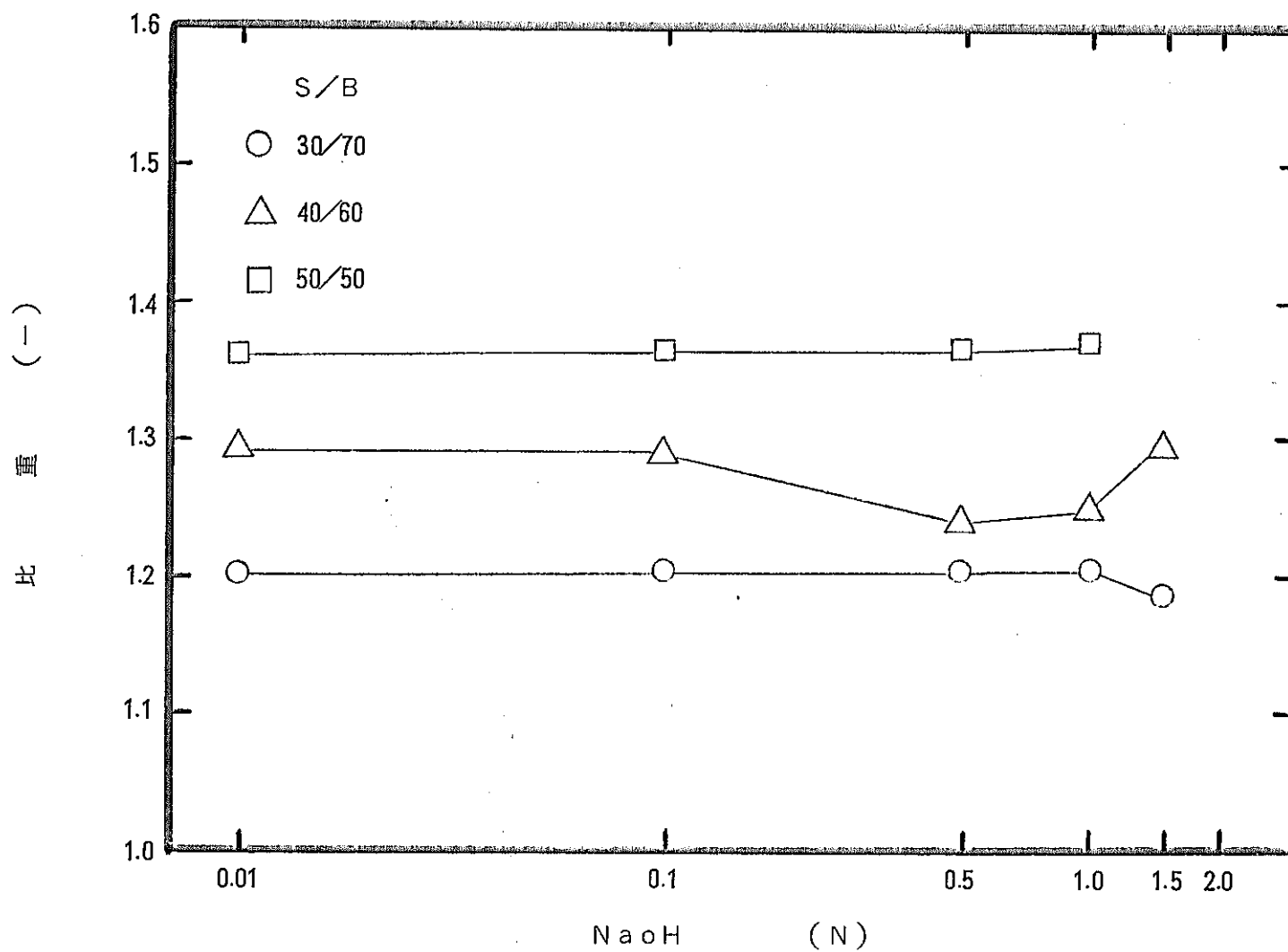


図-13 廃液のアルカリ濃度と固化体比重との関係

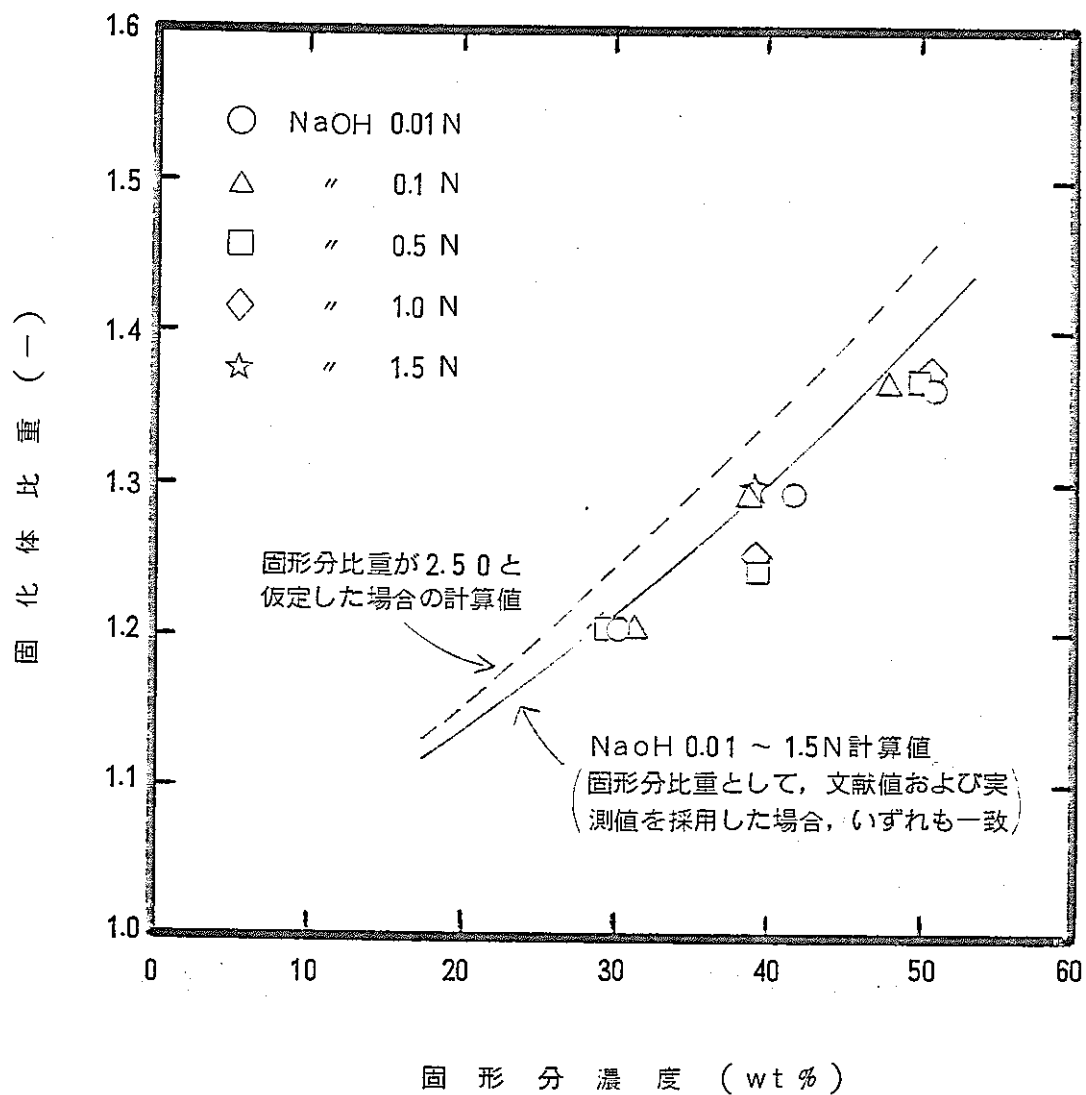


図-14 固形分濃度と固化体比重との関係

(3) 針入度、軟化点

廃液のアルカリ濃度と固化体針入度との関係を図-15に、固化体中の固形分濃度と針入度との関係を図-16に示す。

針入度は廃液のアルカリ濃度が高くなる程、小さくなった。すなわち、NaOH 0.01, 0.1, 0.5, 1.0, 1.5 Nに対して針入度は各々29~32, 20~29, 15~23, 14~20, 18~21を示した。

さらに、同じアルカリ濃度の廃液に対してもS/B=30/70→40/60→50/50と固形分濃度が高くなる程、小さくなる傾向が認められた。これは、固形分の混入により硬くなったことを示している。

次に、廃液のアルカリ濃度と固化体軟化点との関係を図-17に示した。

固化体の軟化点は、廃液のアルカリ濃度が高くなる程大きくなった。すなわち硬くなる傾向を示した。

ちなみに、NaOH 0.01, 0.1, 0.5, 1.0, 1.5 Nに対して軟化点は各々 107~110.5℃, 135~155℃以上, 150~160℃以上, 160℃以上, 160℃以上であった。

さらに、同じアルカリ濃度の廃液に対しても固形分濃度が高くなる程、大きくなる傾向が認められた。針入度の場合と同じように固形分の混入により硬くなったことを示している。

一般のアスファルト固化体では、軟化点が高いと針入度は低いという傾向にあり、今回の試験結果でもこれとほぼ同様の傾向が認められた。

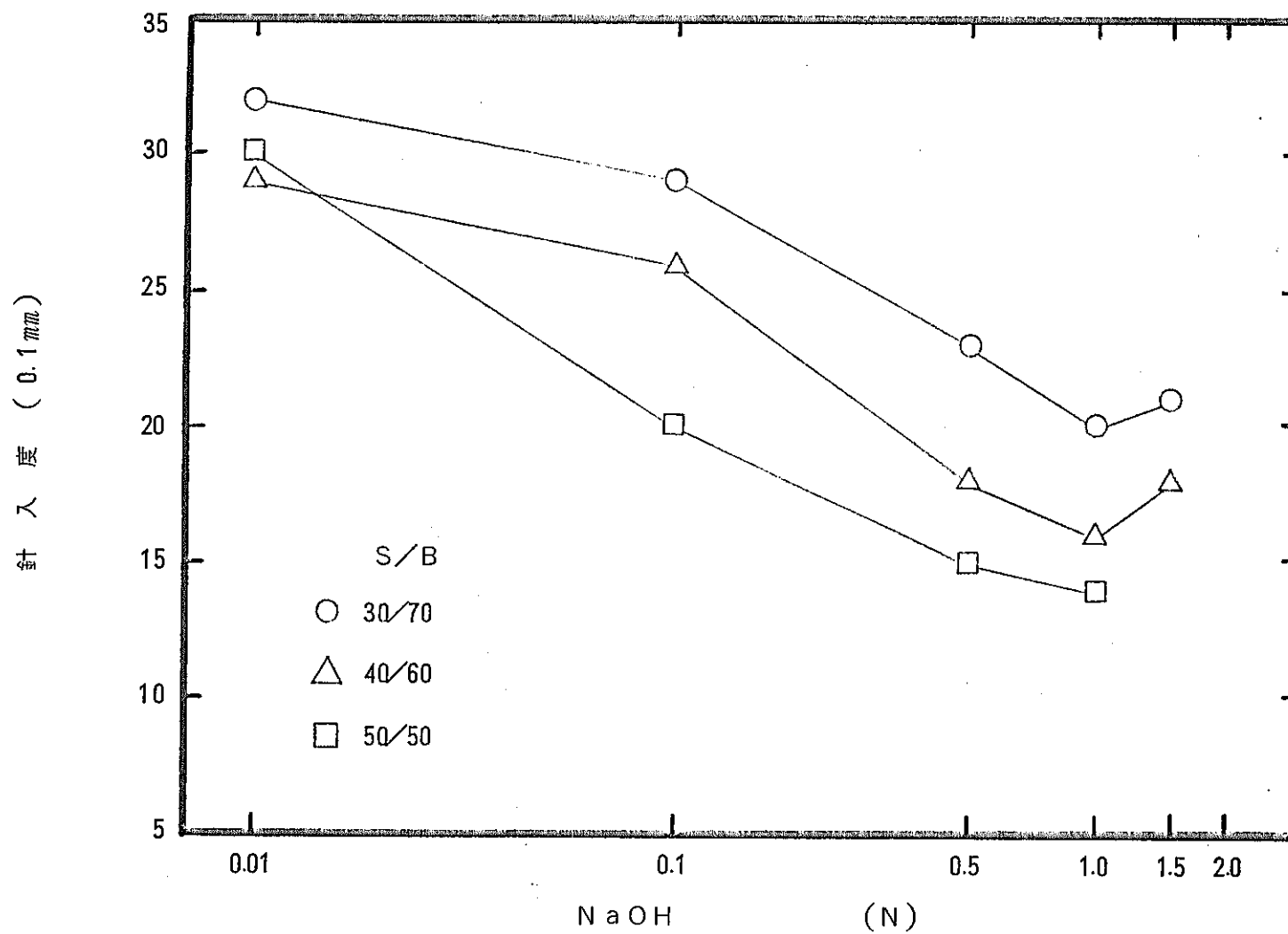


図-15 廃液のアルカリ濃度と固化体針入度との関係

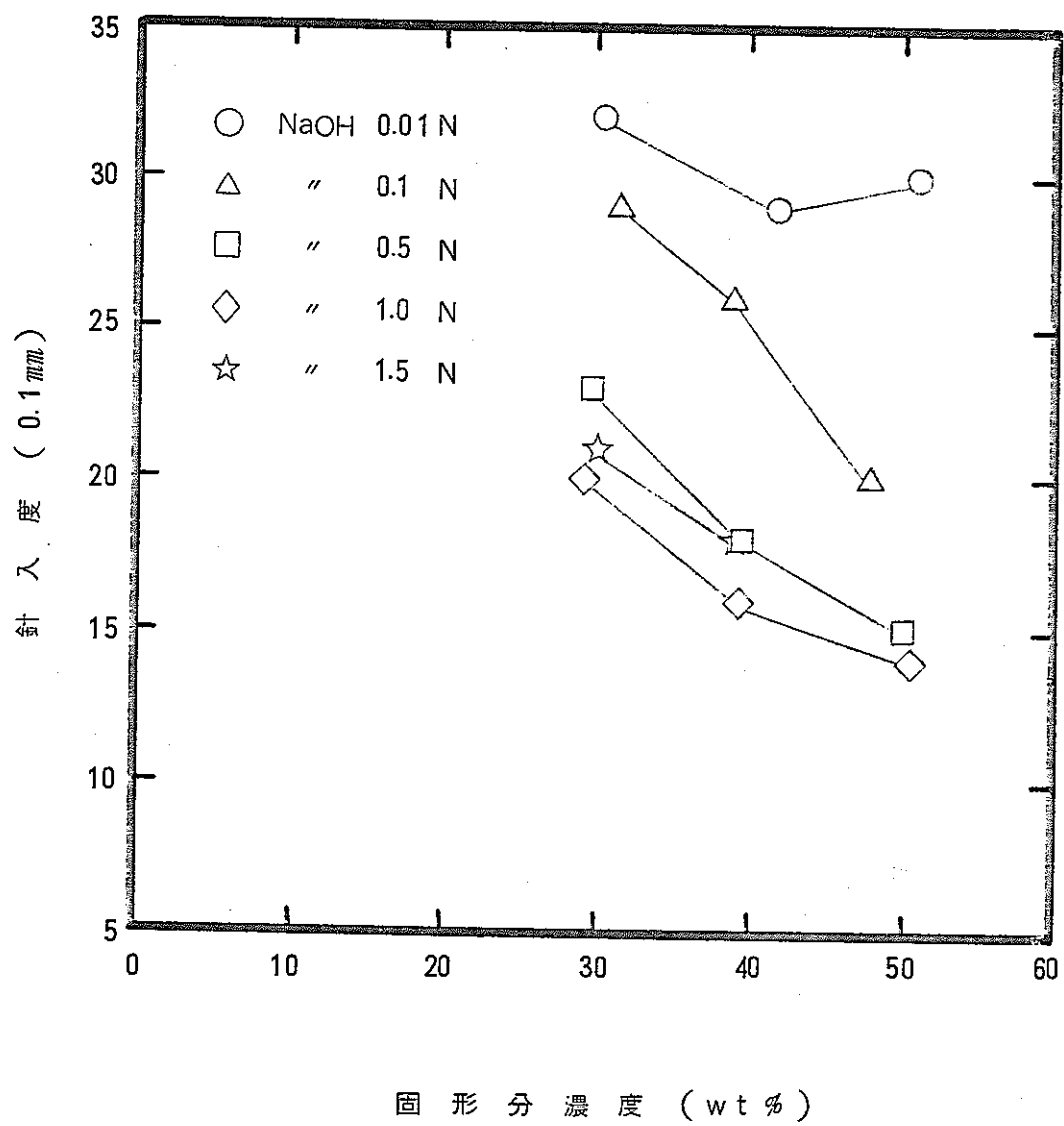


図-16 固形分濃度と針入度との関係

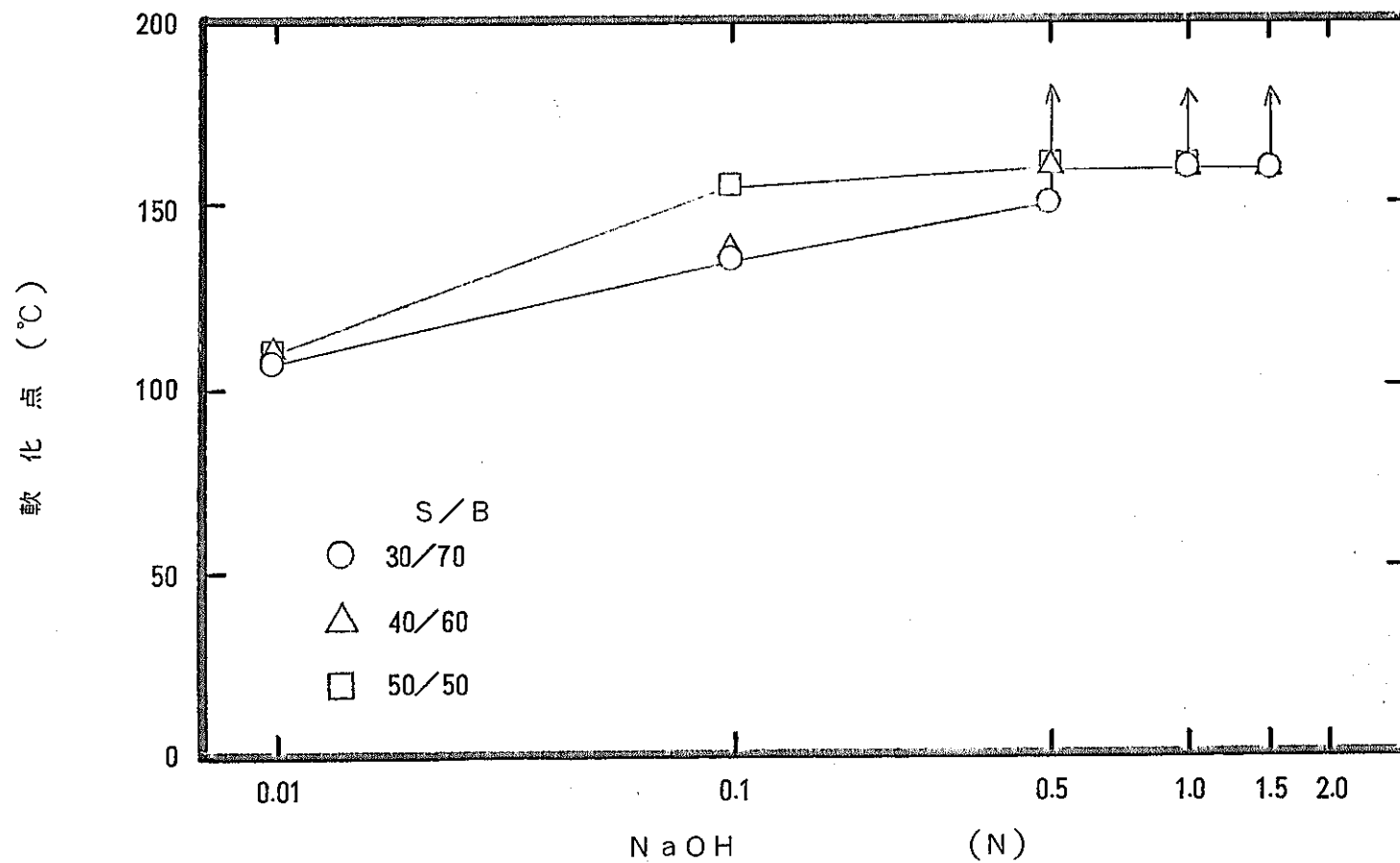


図-17 廃液のアルカリ濃度と固化体軟化点との関係

(4) 含水率

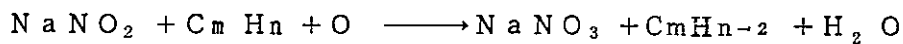
廃液のアルカリ濃度と固化体含水率との関係を図-18に示す。

固化体含水率は約1～3wt%の範囲内にあり、廃液のアルカリ濃度による影響は特に認められなかった。

ユーロケミックのM. Demonieによれば⁶⁾、40%NaNO₃および数%NaNO₂を含有する廃液を180℃にてアスファルト（シェル石油製ストレートアスファルト Mexphalt 10-20 使用）固化処理すると、生成した固化体の含水率は約2wt%であると報告している。

固化体中の含水率基準を示す規定はないが、一般には少ない方が良いとされている。

推測の域を出ないが、C_mH_n：アスファルト、O：空気、とすれば固化処理運転中に下記の反応が進行し、H₂Oを生成し、これが含水率増加原因となることも考えられる。



なお、表-4に記述した方法による含水率測定時において、CASE No.6, 9および12のサンプルはキシレン共沸蒸留中異常沸騰が認められた。

そこで、上記の試料についてはサンプル量を半分（100g→50g）にし、且つ沸石を添加する等の工夫をして含水率を測定した。

さらに、後述のアスファルト固化体の示差熱分析結果では、3試料共に420～430℃近辺に他試料には認められないシャープな発熱ピークが現われている（図-69, 70, 71 参照）。

これら試料の共通点は、処理廃液のアルカリ濃度がNaOH 0.1N以上（PH=12.5以上）と高く、固化体の固形分濃度がS/B=50/50と高いことである。

処理廃液のアルカリ濃度と固化体中固形分濃度が固化体の熱的安定性に及ぼす影響についての詳細な議論は2.2.4項の（4）に示す。

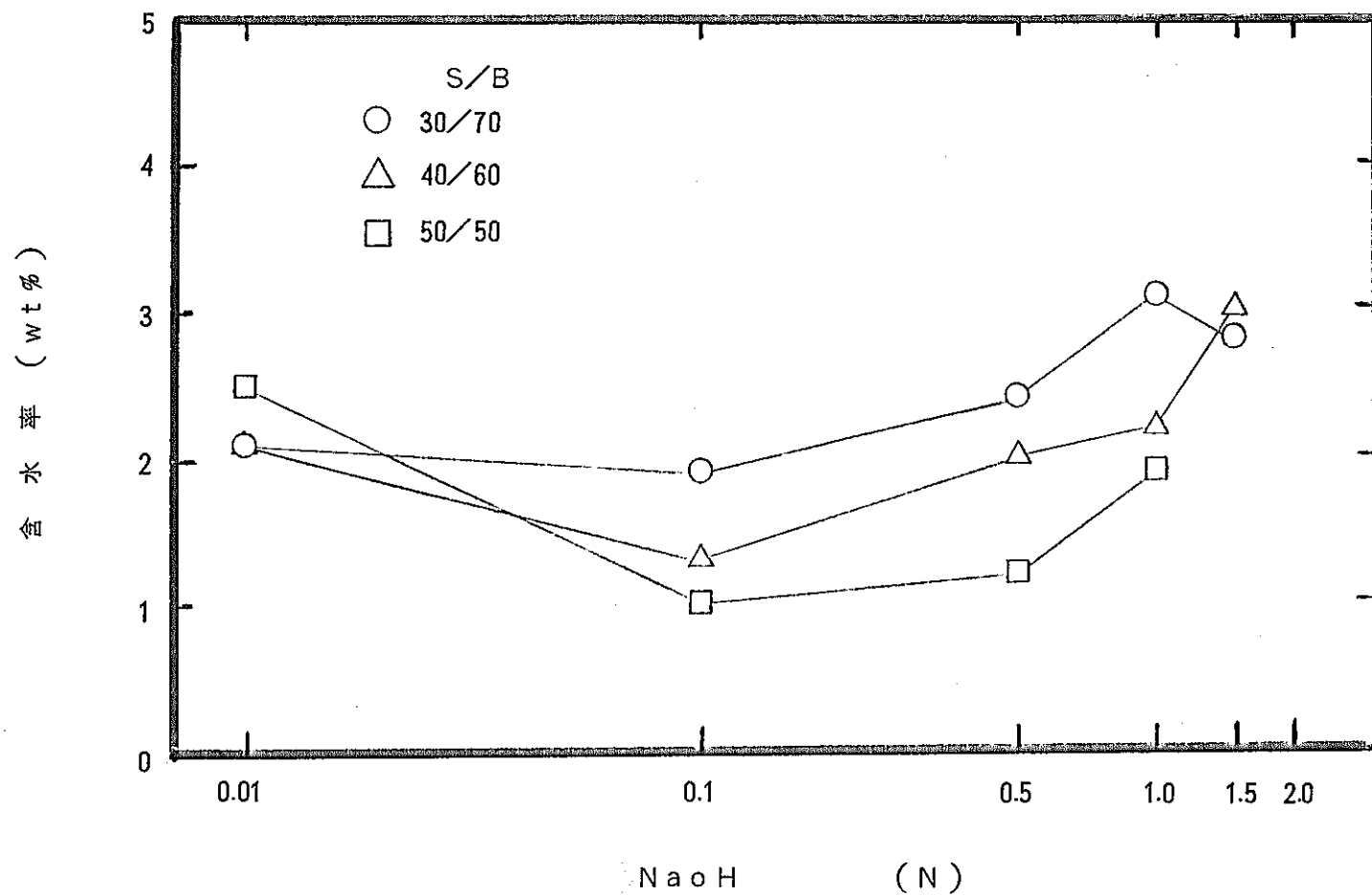


図-18 廃液のアルカリ濃度と固化体含水率との関係

(5) 固形分濃度

運転にともなう固形分濃度のバラツキをみるため、実測固形分濃度／目標固形分濃度の比率を求め、表-13に示した。

今回の試験で運転した14ケースについてみると、実測値／目標値の比率は平均値0.997 であり、標準偏差0.027,変動率 2.7%であった。

このことから、今回行った運転ではほぼ目標どおりの配合比が得られたと考える。

表-13 固形分濃度のバラツキ

CASE No.	NaOH 濃度 (N)	目標 固形分濃度 (%)	実測 固形分濃度 (%)	実測値 目標値
1	0.01	30	30.3	1.010
2	↓	40	41.8	1.045
3	↓	50	51.0	1.020
4	0.1	30	31.4	1.047
5	↓	40	38.8	0.970
6	↓	50	47.8	0.956
7	0.5	30	29.6	0.987
8	↓	40	39.4	0.985
9	↓	50	50.1	1.002
10	1.0	30	29.2	0.973
11	↓	40	39.3	0.983
12	↓	50	50.6	1.012
13	1.5	30	29.9	0.997
14	↓	40	39.0	0.975

平均値 $\bar{X} = 0.997$

標準偏差 $\sigma_{n-1} = 0.027$

変動率 $\frac{\sigma_{n-1}}{\bar{X}} \times 100 = 2.7\%$

2.2.3 固化体の耐水性

(1) 浸漬膨潤性

浸漬膨潤性試験は2.1.5項の(1)で述べたように、測定日ごとに供試固化体の重量を測定し、重量増加率として求めた。

測定結果を図-19～32に示す。

当初の予定浸漬期間である30日目を終了した。

30日目経過後の結果では、全ての固化体は0～6.5 wt%重量増の範囲内におさまっている。

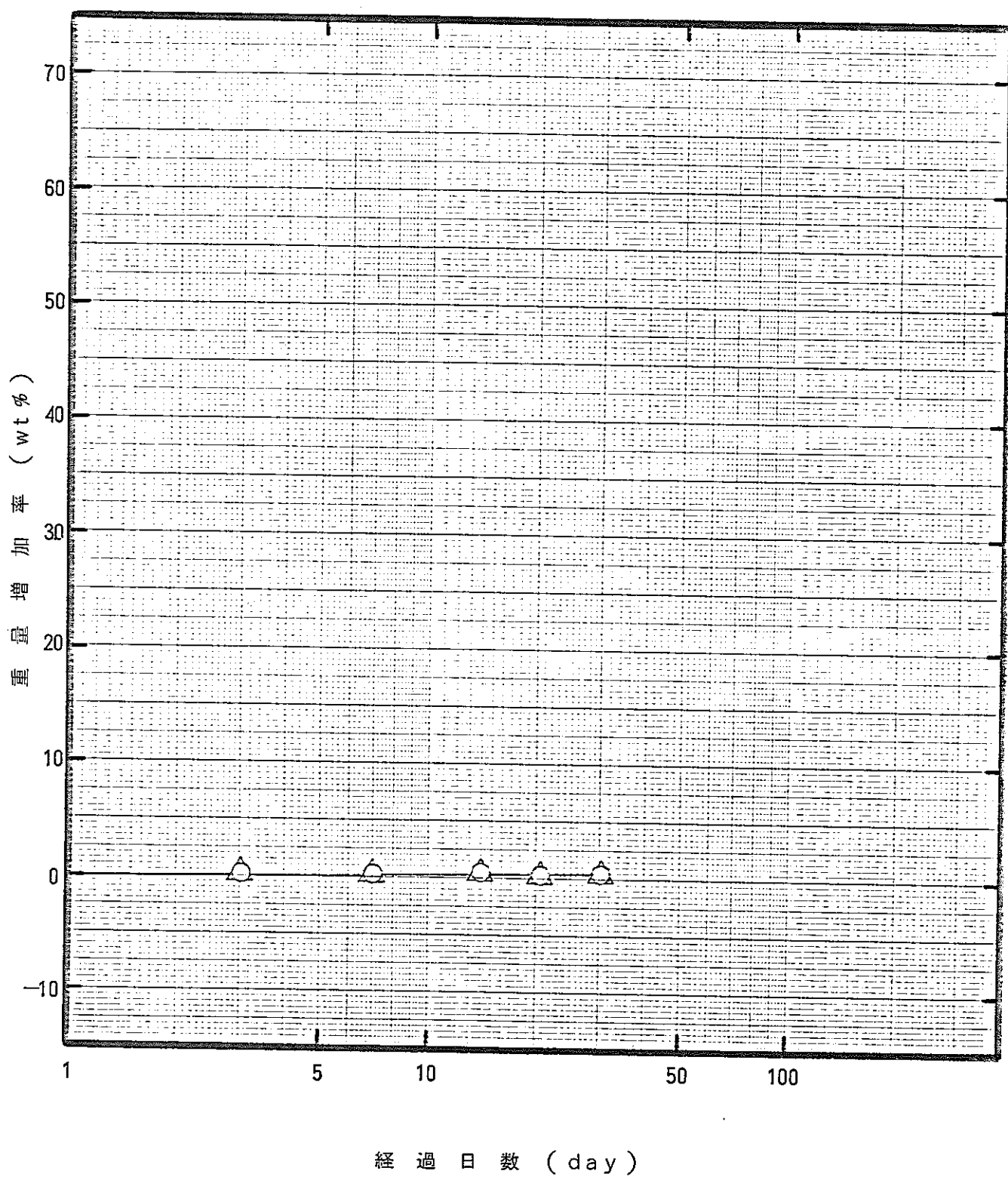
概略の傾向として、アルカリ濃度の高い廃液を処理した固化体ほど重量増加が大きくなっている。

但し、測定結果を注意して見ると、各固化体において浸漬後3日目と30日目の測定値がほぼ近似しており、その間で明らかな重量増加を示したと思われるものは見当たらない。

理由として考えられるのは、2.2.2項の(3)で述べたように、処理する廃液のアルカリ濃度が高くなる程、固化体は硬くなり、浸漬水と接触する固化体表面は凸凹となる(写真-CASE Na 1～5 参照)。

したがって、測定日毎に浸漬水より固化体を取り出し、付着水分を除去する際に、吸取り紙を使用するが、若干の水分が取り残されるため、浸漬前の固化体重量より見掛け上増加したような結果になるものと思われる。

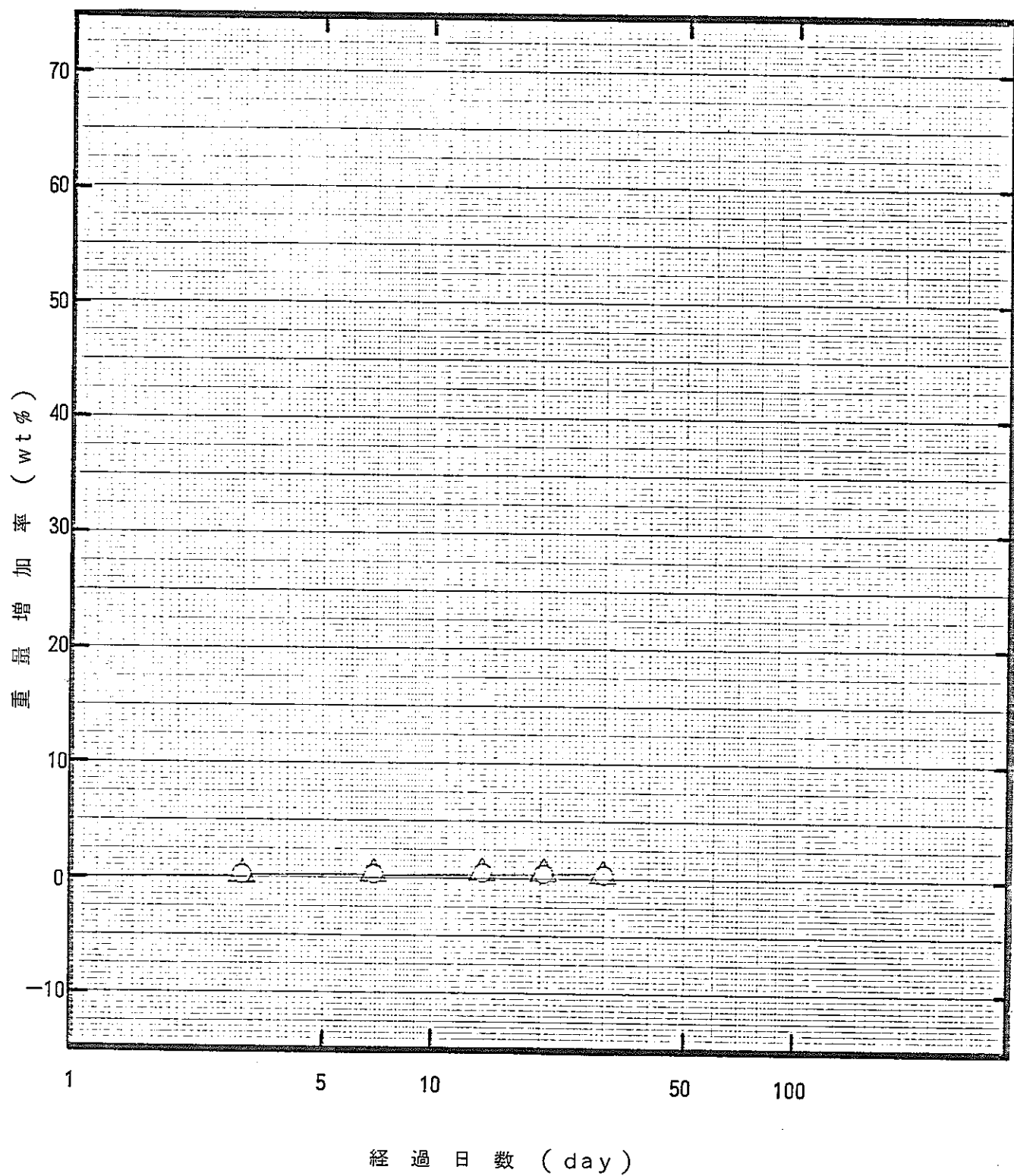
後述の(2)浸出性の項では、アルカリ濃度の高い廃液を処理した固化体ほど浸出率の大きいことが確認されているが、浸漬30日目経過後の重量変化に関しては特に影響を及ぼしていないようである。



試料	1
混合比	30/70
NaOH	0.01 N

—○— 1
—△— 2

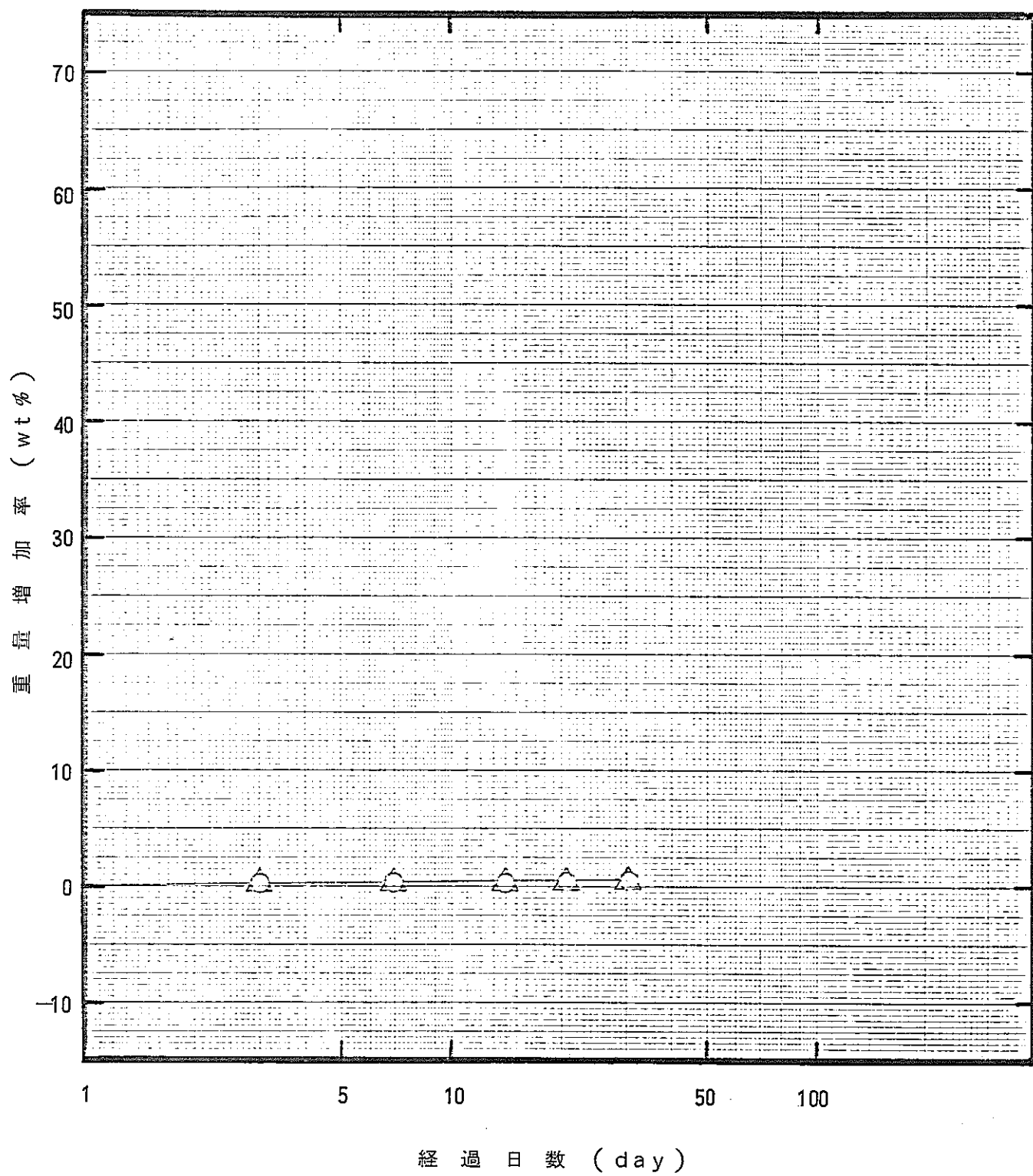
圖-19 浸漬膨潤試驗結果



試料	2
混合比	40/60
NaOH	0.01 N

○ — 1
△ — 2

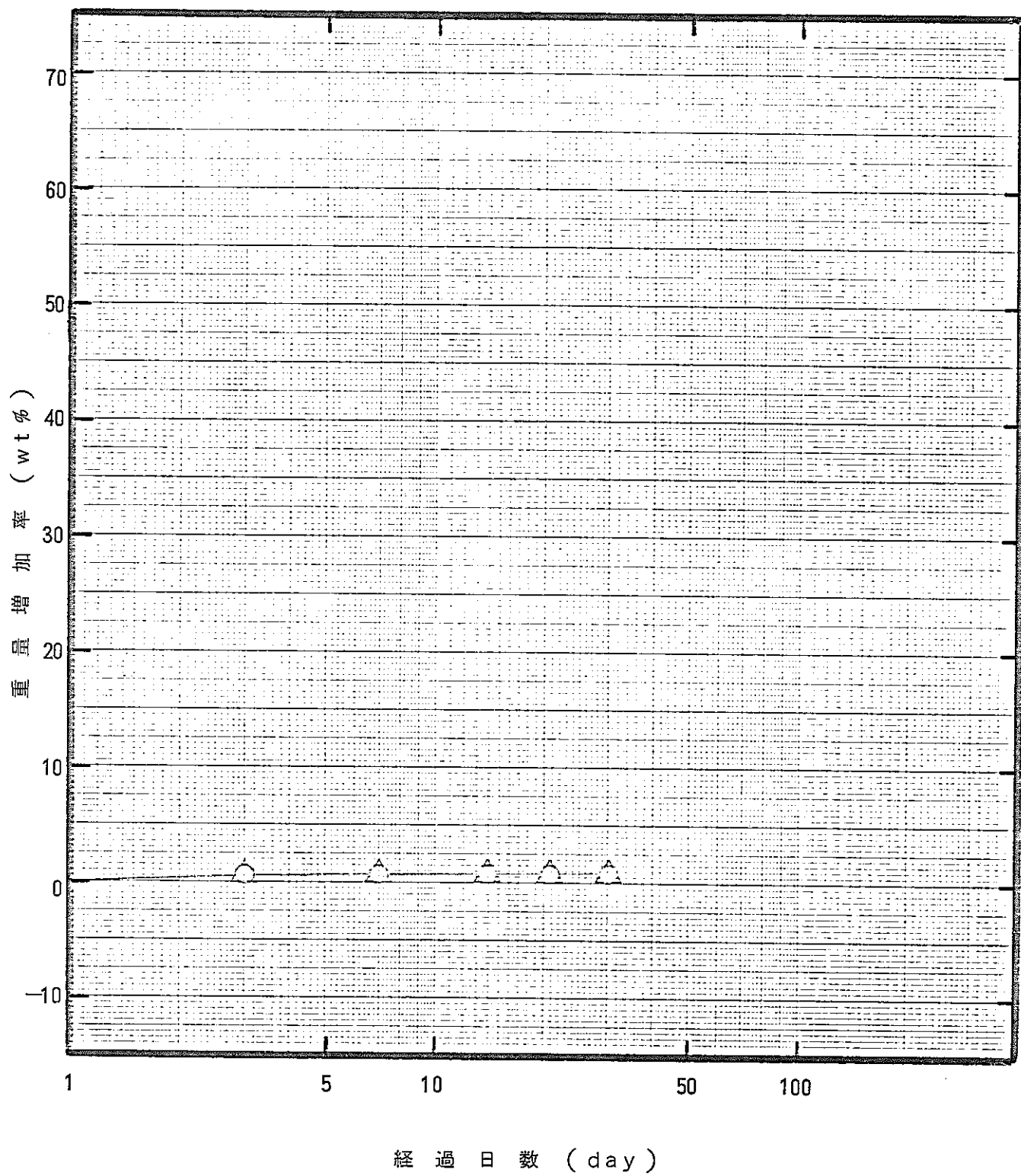
図-20 浸漬膨潤試験結果



試料	3
混合比	50/50
NaOH	0.01 N

○ — 1
△ — 2

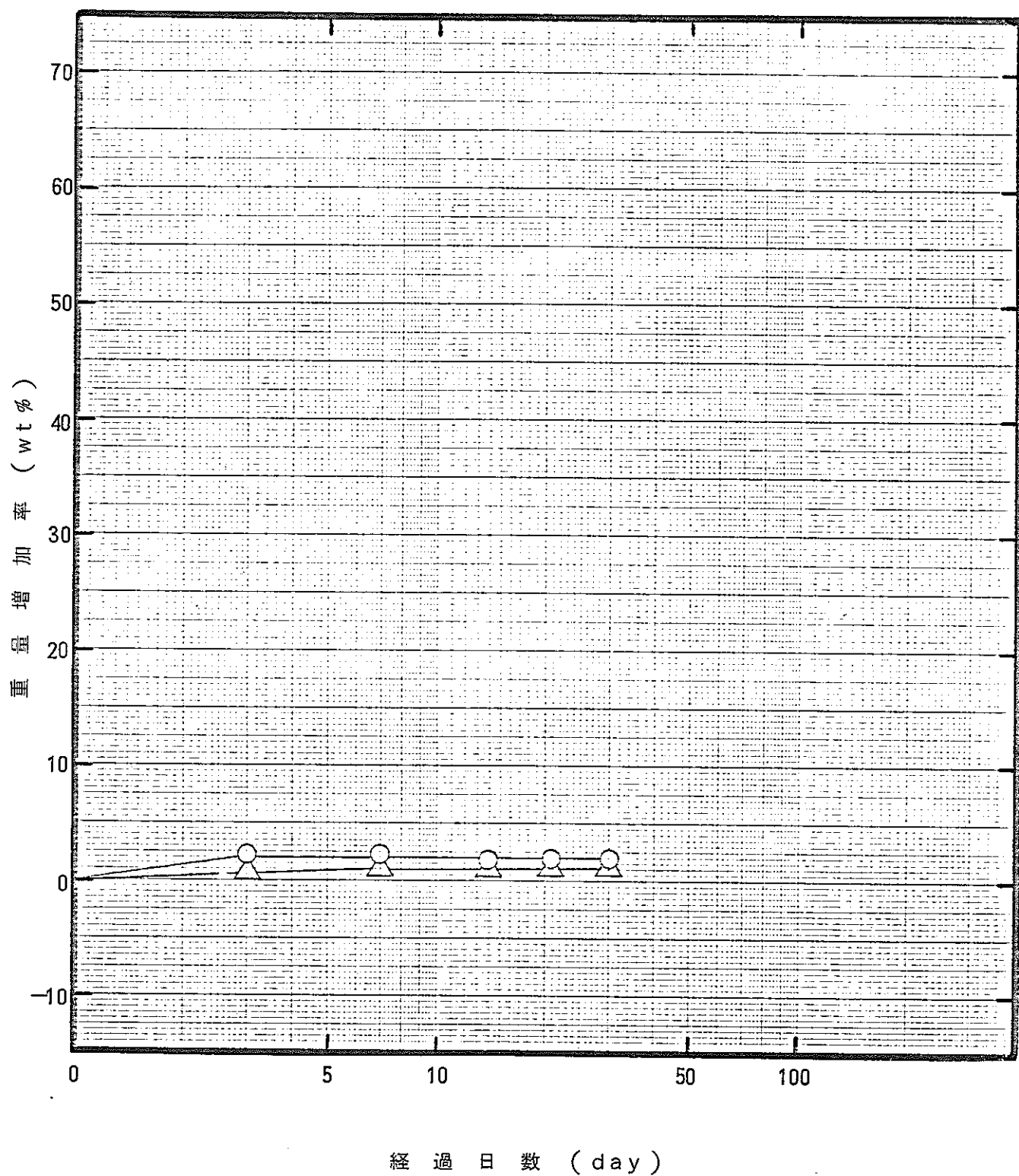
圖-21 浸漬膨潤試驗結果



試料	4
混合比	30/70
NaOH	0.1 N

—○— 1
—△— 2

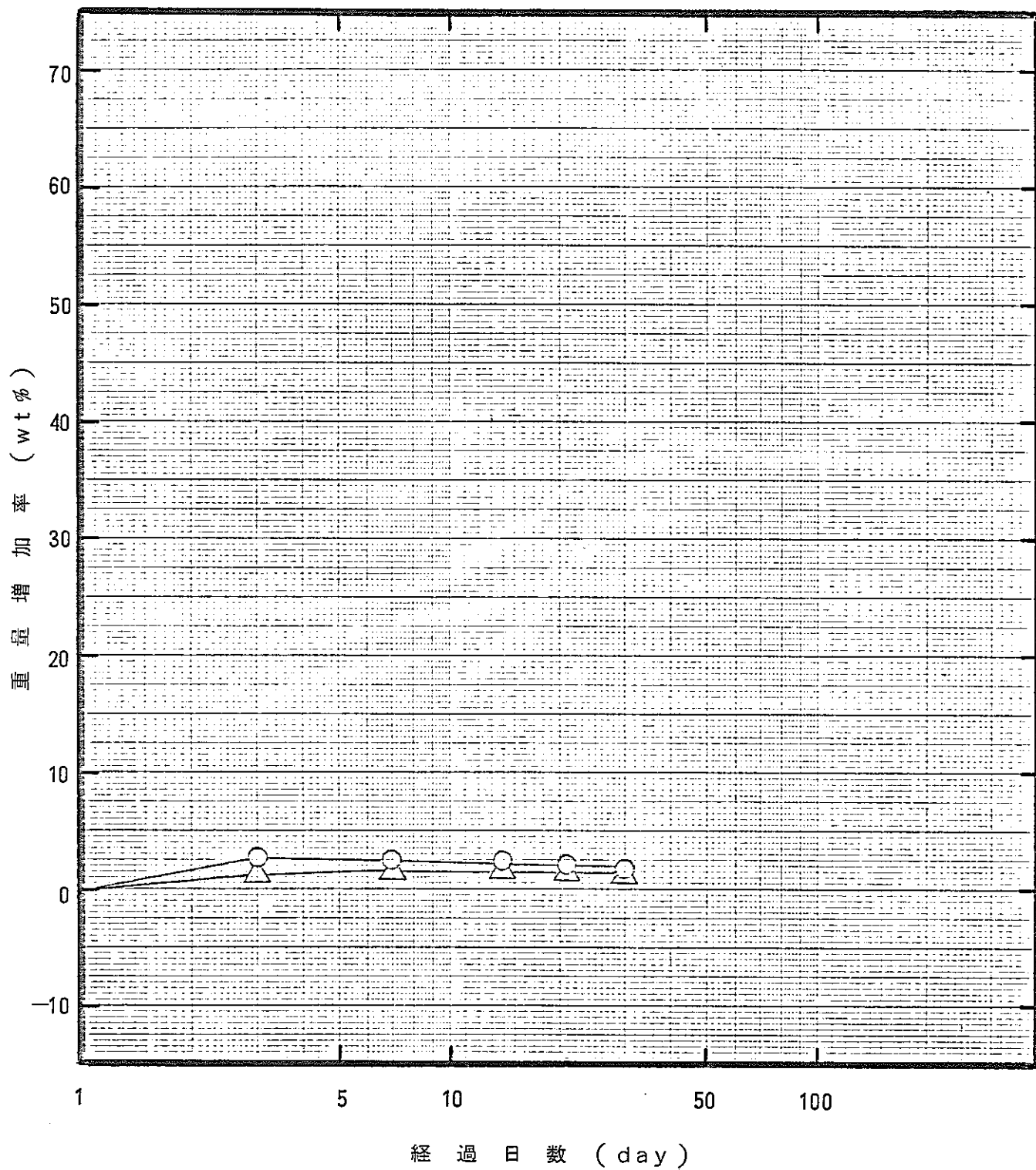
図-22 浸漬膨潤試験結果



試 料	5
混 合 比	40/60
NaOH	0.1 N

—○— 1
—△— 2

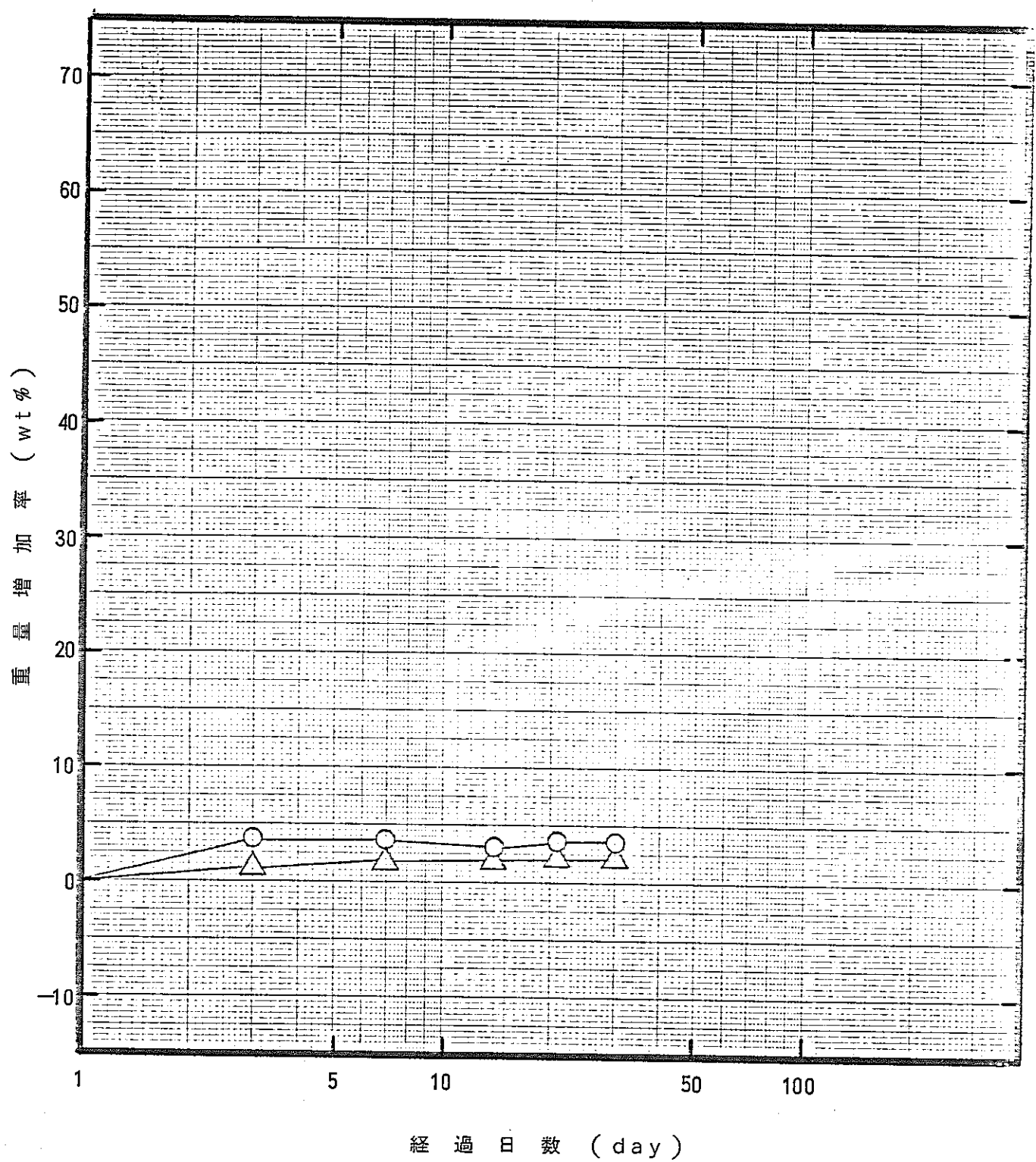
圖-23 浸漬膨潤試驗結果



試料	6
混合比	50/50
NaOH	0.1 N

 1
 2

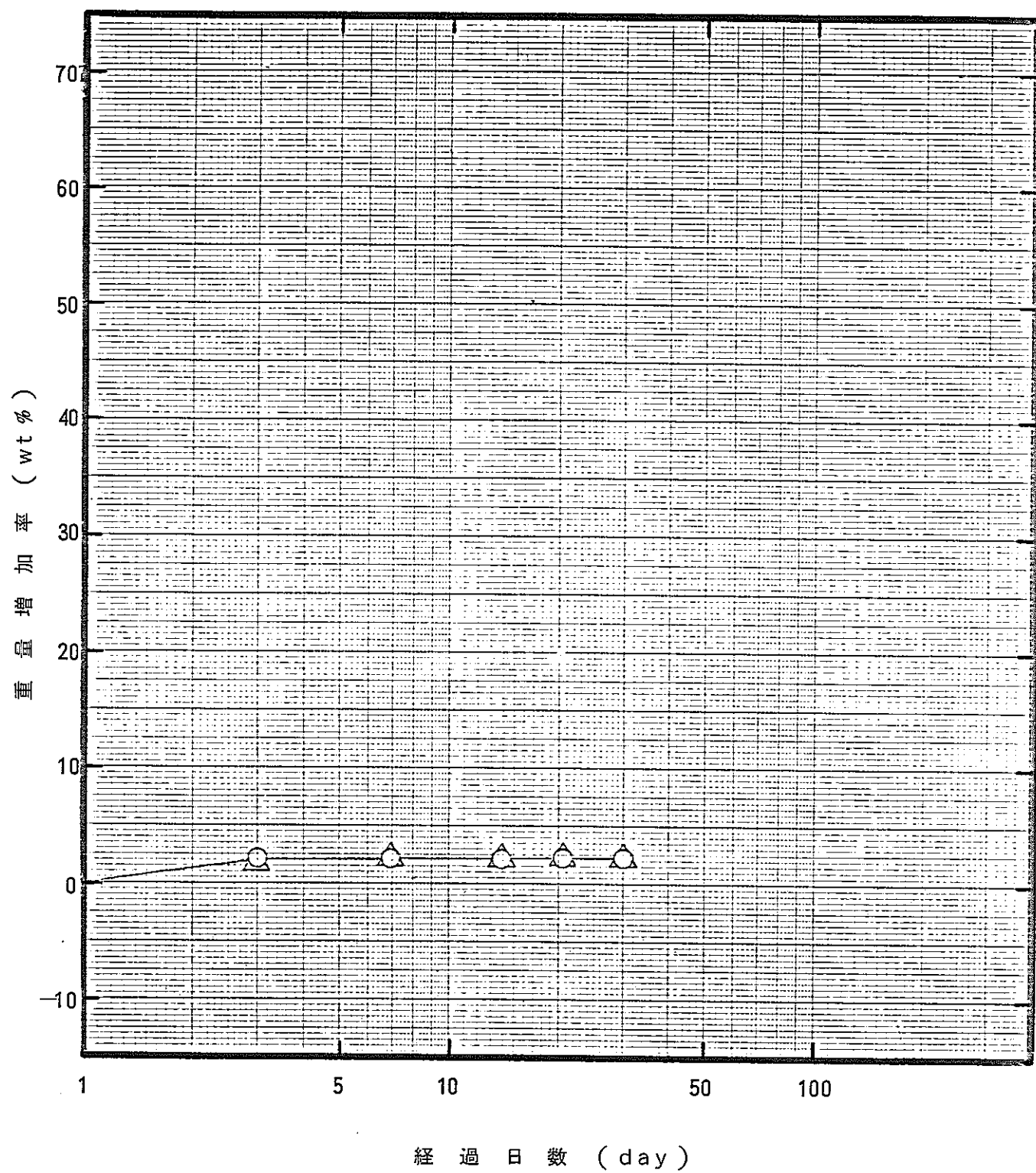
図-24 浸漬膨潤試験結果



試料	7
混合比	30/70
NaOH	0.5 N

—○— 1
—△— 2

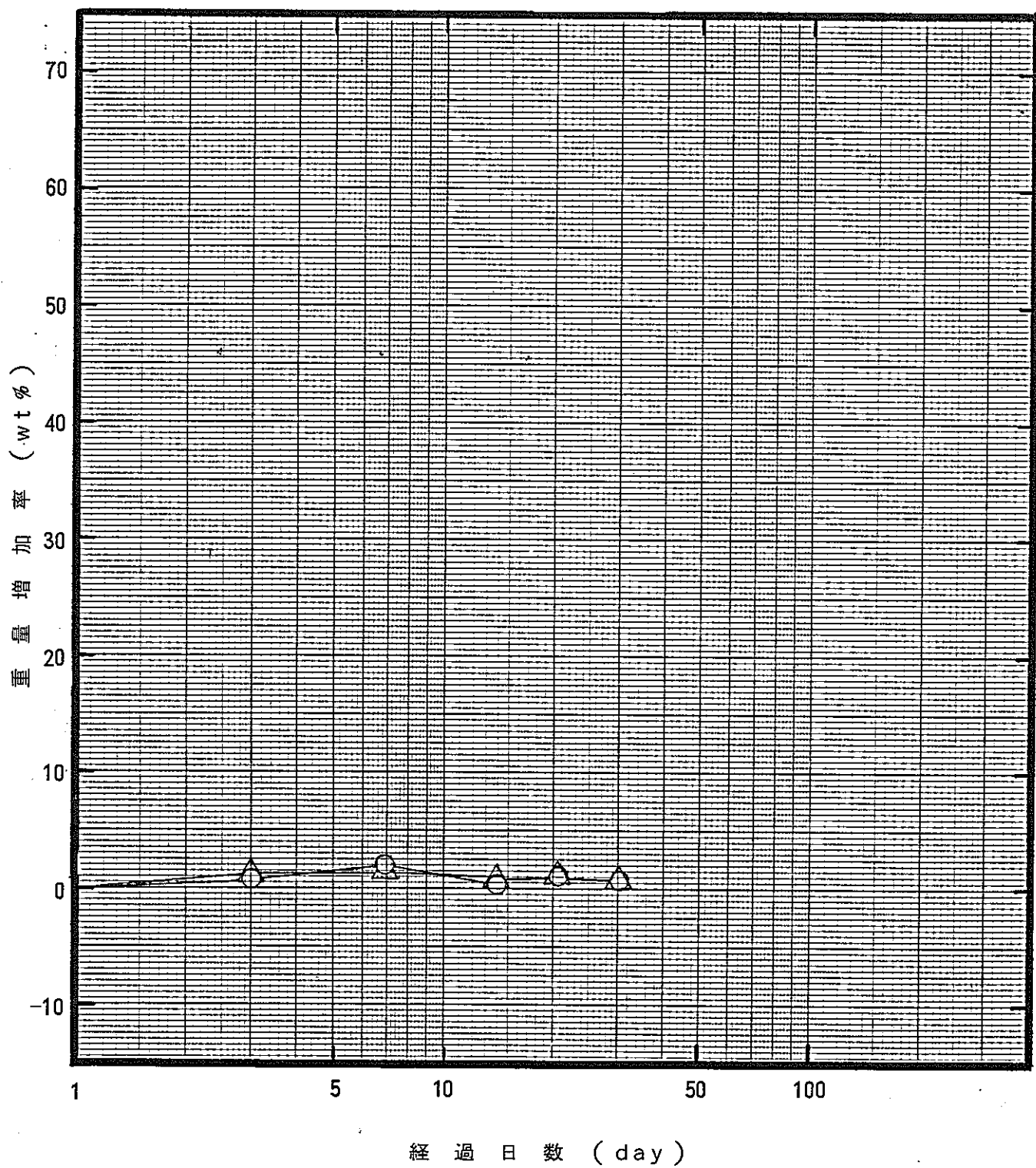
圖-25 浸漬膨潤試驗結果



試料	8
混合比	40/60
NaOH	0.5 N

 1
 2

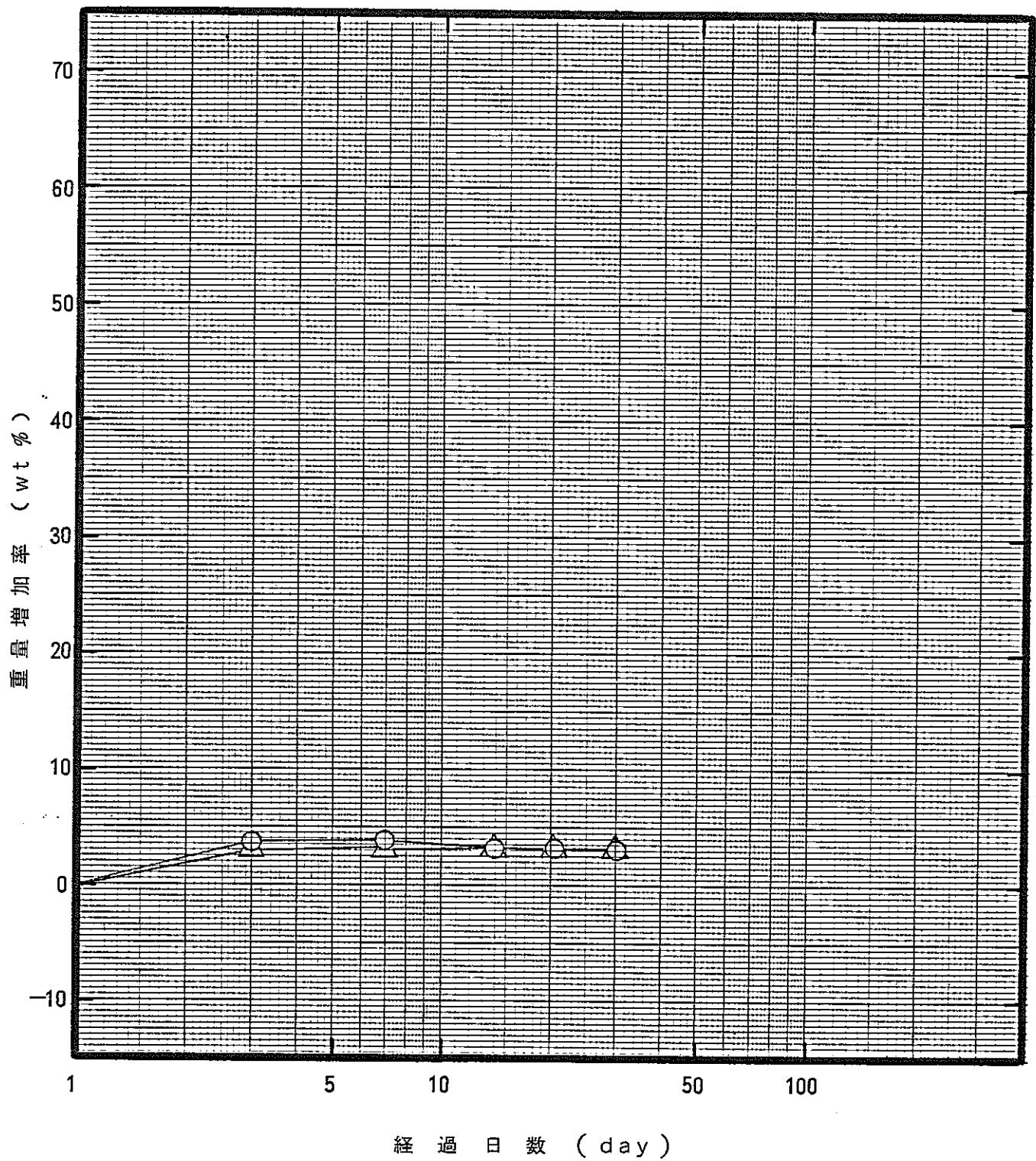
圖-26 浸漬膨潤試驗結果



試料	9
混合比	50/50
NaOH	0.5 N

—○— 1
—△— 2

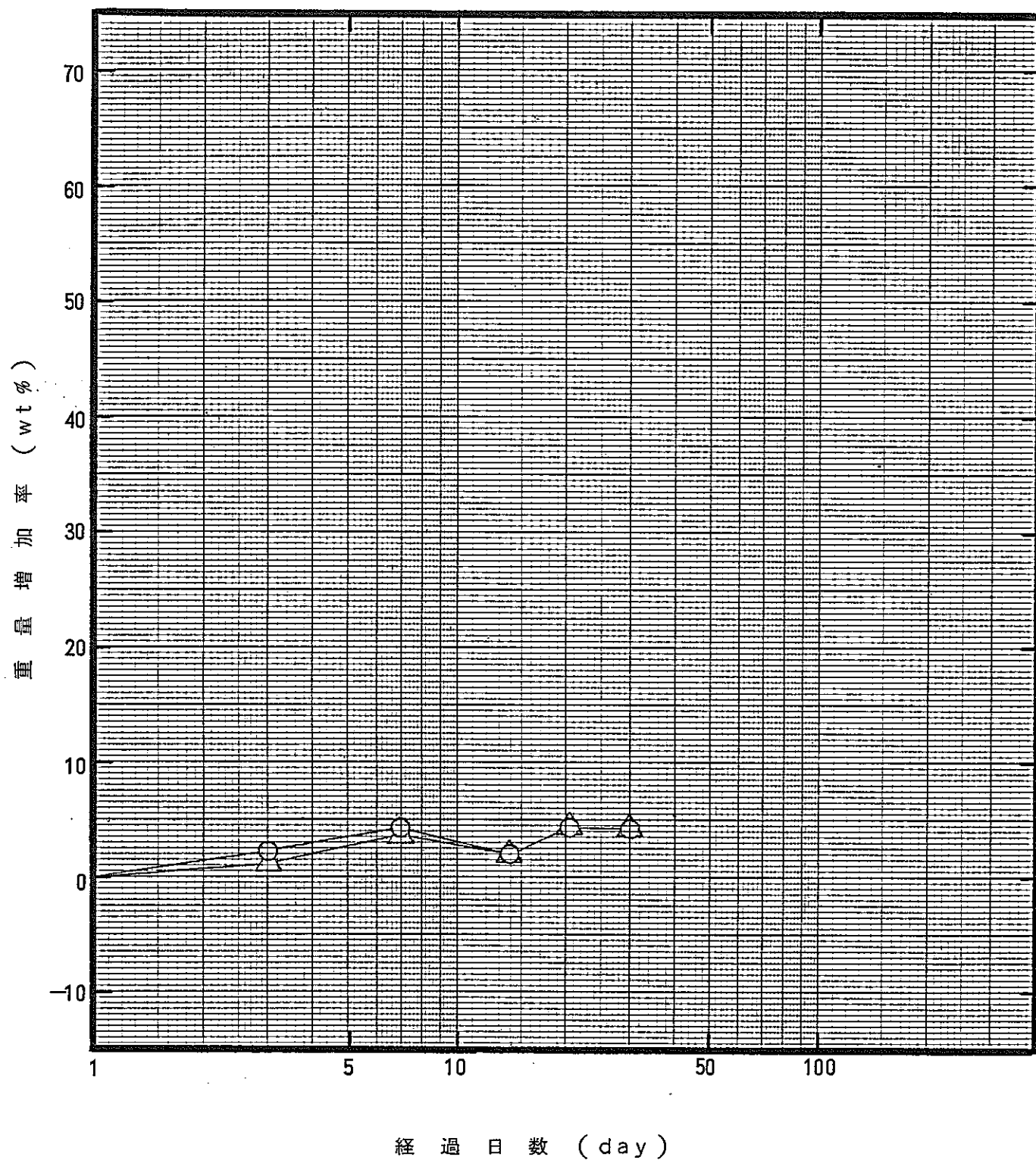
圖-27 浸漬膨潤試驗結果



試料	10
混合比	30/70
NaOH	1.0 N

—○— 1
—△— 2

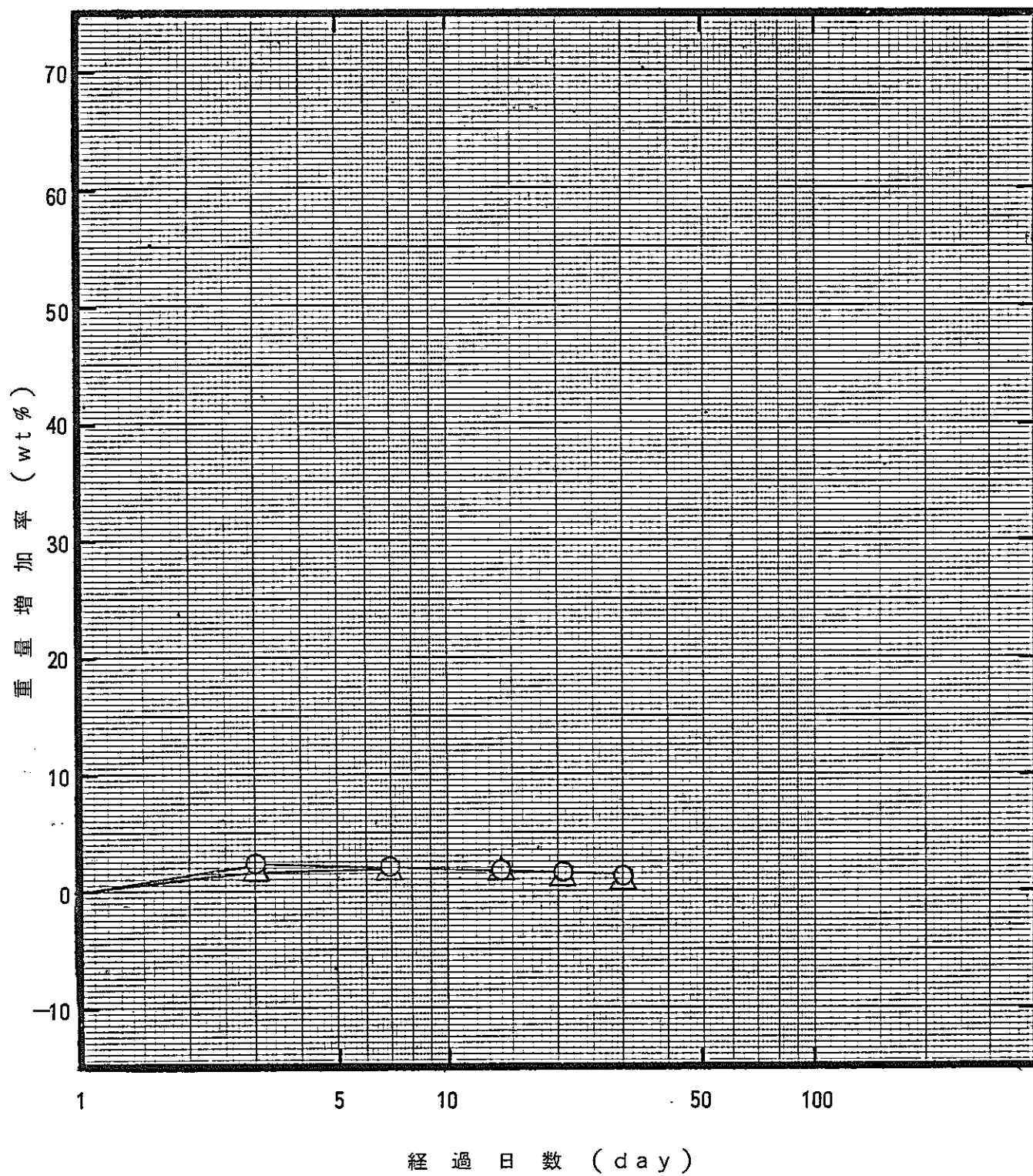
図-28 浸漬膨潤試験結果



試料	11
混合比	40/60
NaOH	1.0 N

 1
 2

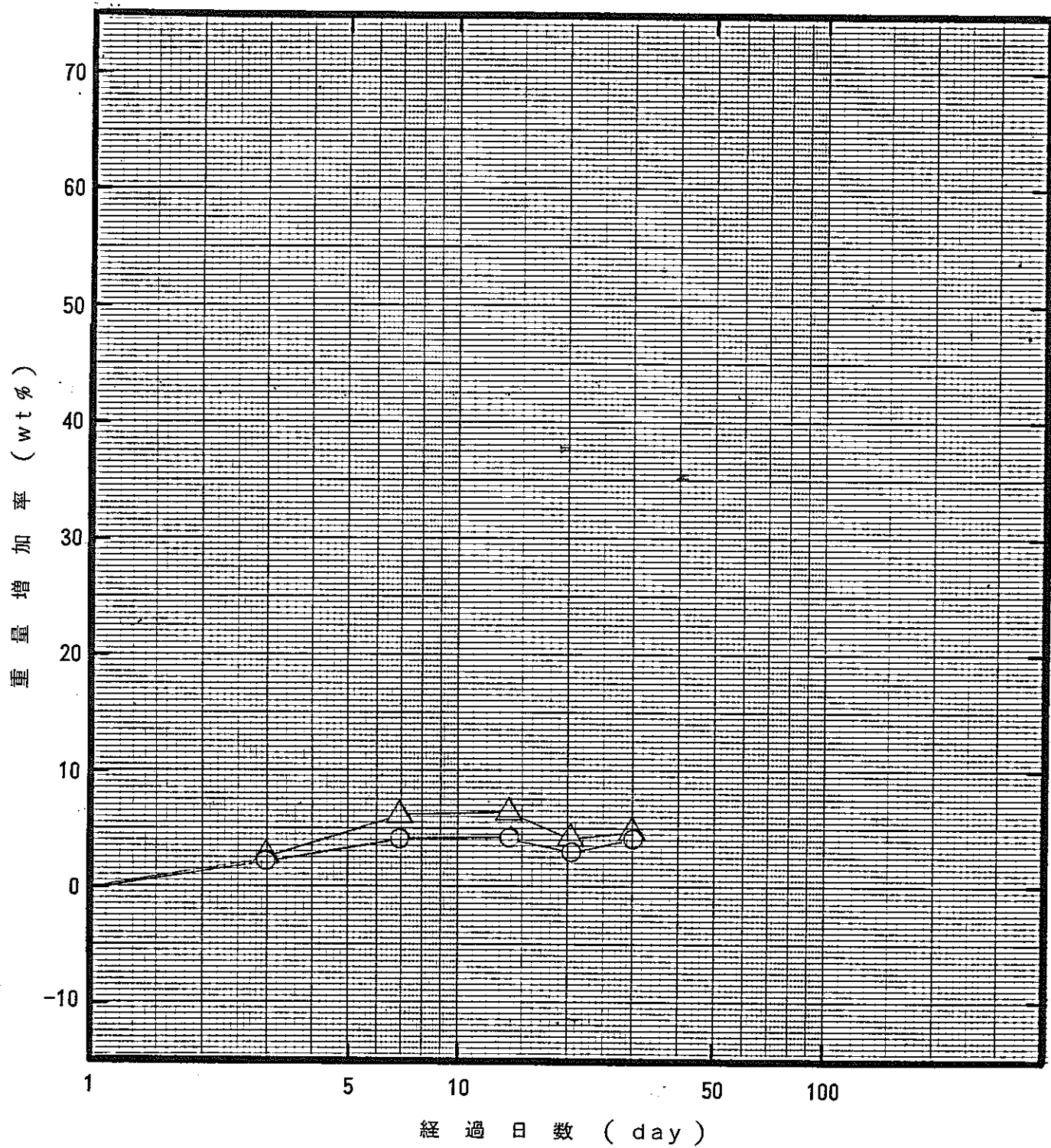
図-29 浸漬膨潤試験結果



試料	12
混合比	50/50
NaOH	1.0 N

 1
 2

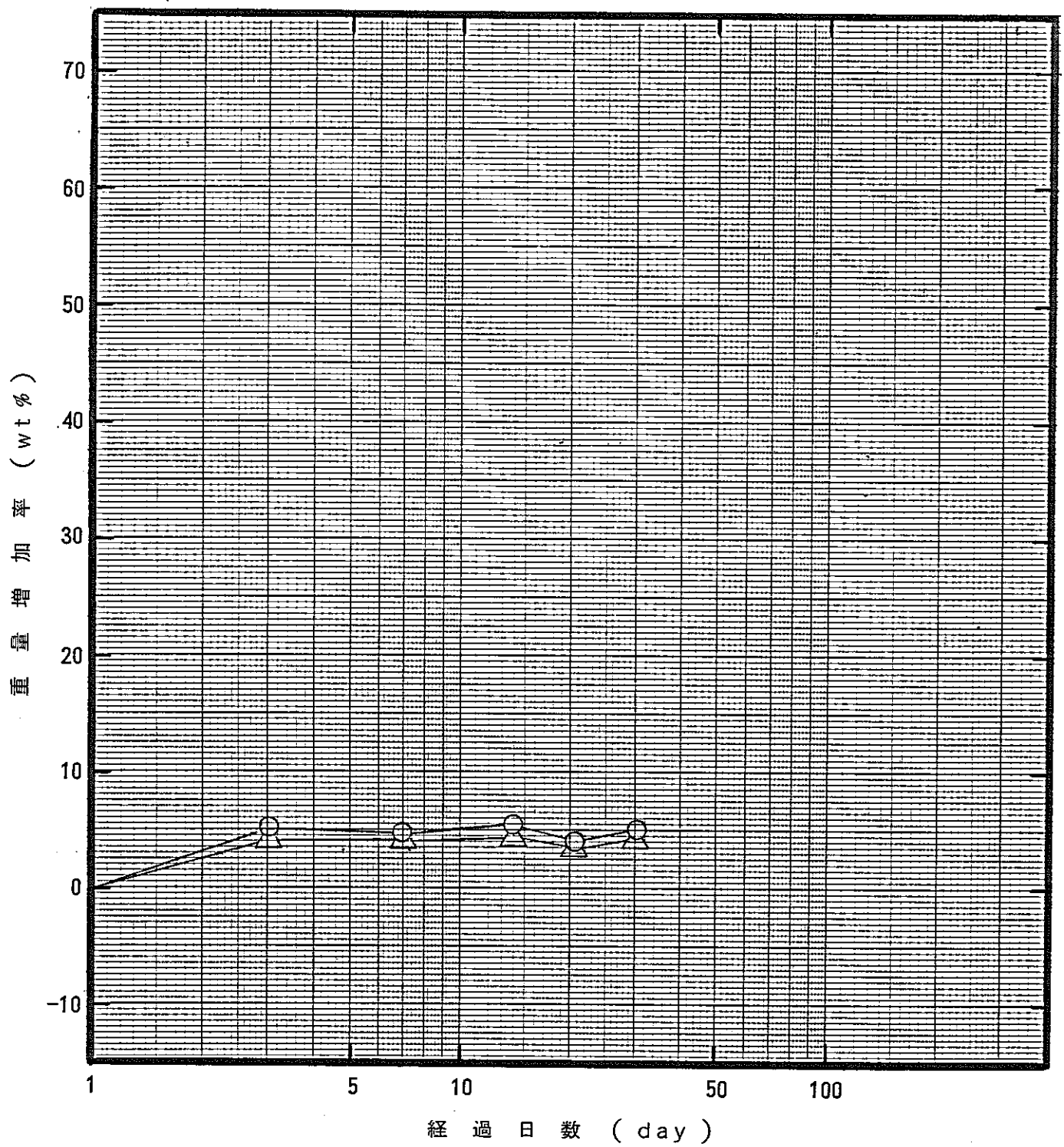
図-30 浸漬膨潤試験結果



試料	13
混合比	30/70
NaOH	1.5 N

 1
 2

図-31 浸漬膨潤試験結果



試料	14
混合比	40/60
NaOH	1.5 N

—○— 1
—△— 2

図-32 浸漬膨潤試験結果

(2) 浸出性

浸出性試験は2.1.5項の(2)で述べたように、測定日ごとに浸漬水の交換をし、重量測定と浸漬水の採取を行った。そして、採取した浸漬水中の Na^+ 濃度を測定し、浸出率を求めた。

測定結果を図-33~35に示す。

重量増加率については、(1)で記述した浸漬膨潤性試験(浸漬水の交換は行わず)とはほぼ同様の結果が得られた(図-36~49 参照)。

したがって、浸漬膨潤性は浸漬水交換の有無にはほとんど影響されないと言える。

浸出率の測定結果を予定浸漬期間である30日目の結果より考察すると、全ての固化体が $10^{-3} \text{ cm} / \text{cm} \cdot \text{day}$ の桁以下であり、いずれも経過日数につれて低下傾向を示している。

およそその傾向として、アルカリ濃度の高い廃液を処理した固化体ほど浸出率は大きい。

さらに、同じアルカリ濃度の廃液に対しても $S/B = 30/70 \rightarrow 40/60 \rightarrow 50/50$ と固形分濃度が高くなる程、浸出率が大きくなる傾向も認められた。

可溶性の塩類である固形分が増加する程、浸出率が大きくなるのは当然の結果である。

一方、アルカリ濃度の違いは、 NaOH 含有量の差である(表-1, 2 参照)が、高アルカリ濃度、すなわち NaOH 含有量の多い場合に浸出率が大きくなるのは、 NaOH の溶解性によるものではないと考えられる。

何故ならば、下記の如く NaOH の水に対する溶解度は主成分 NaNO_3 、 NaNO_2 と比較して、それほど大きくはないからである。

やはり2.2.2項の(3)でも記述したようにアルカリ濃度の高い廃液を処理した固化体の硬化原因と深い関係があるものと思われる。

すなわち、アスファルトが高アルカリ廃液と接触することにより変質(劣化)し、それが硬化現象と共にアスファルト自体の耐水性が低下したものと考えるのが妥当であろう。

以下に溶解度データを示す。

⁷⁾ NaNO ₃	0℃	73 g/100g-H ₂ O
⁷⁾ NaNO ₂	0℃	72.1 g/100g-H ₂ O
⁷⁾ NaOH	0℃	42 g/100g-H ₂ O

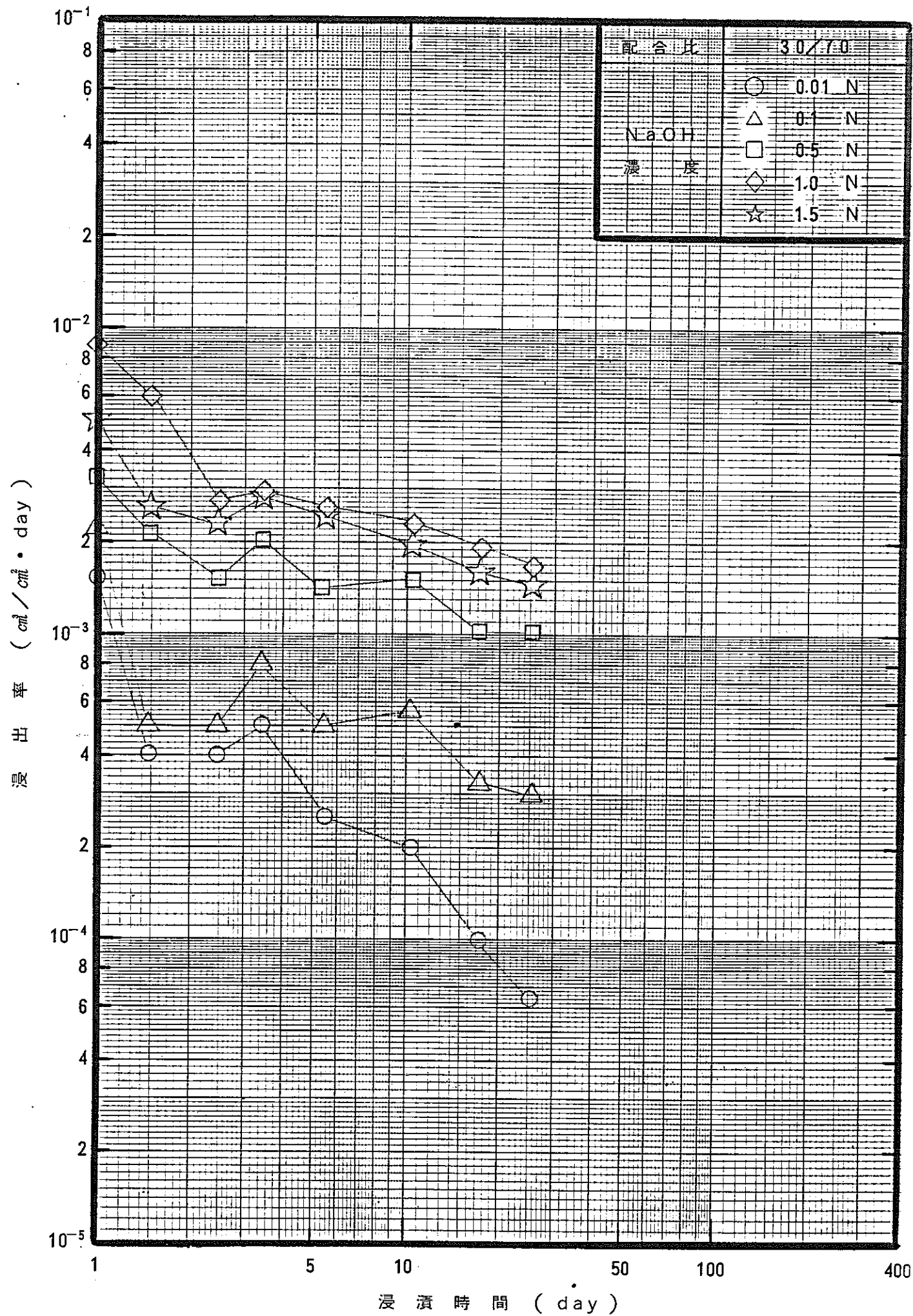


図-33 ナトリウムイオン浸出率

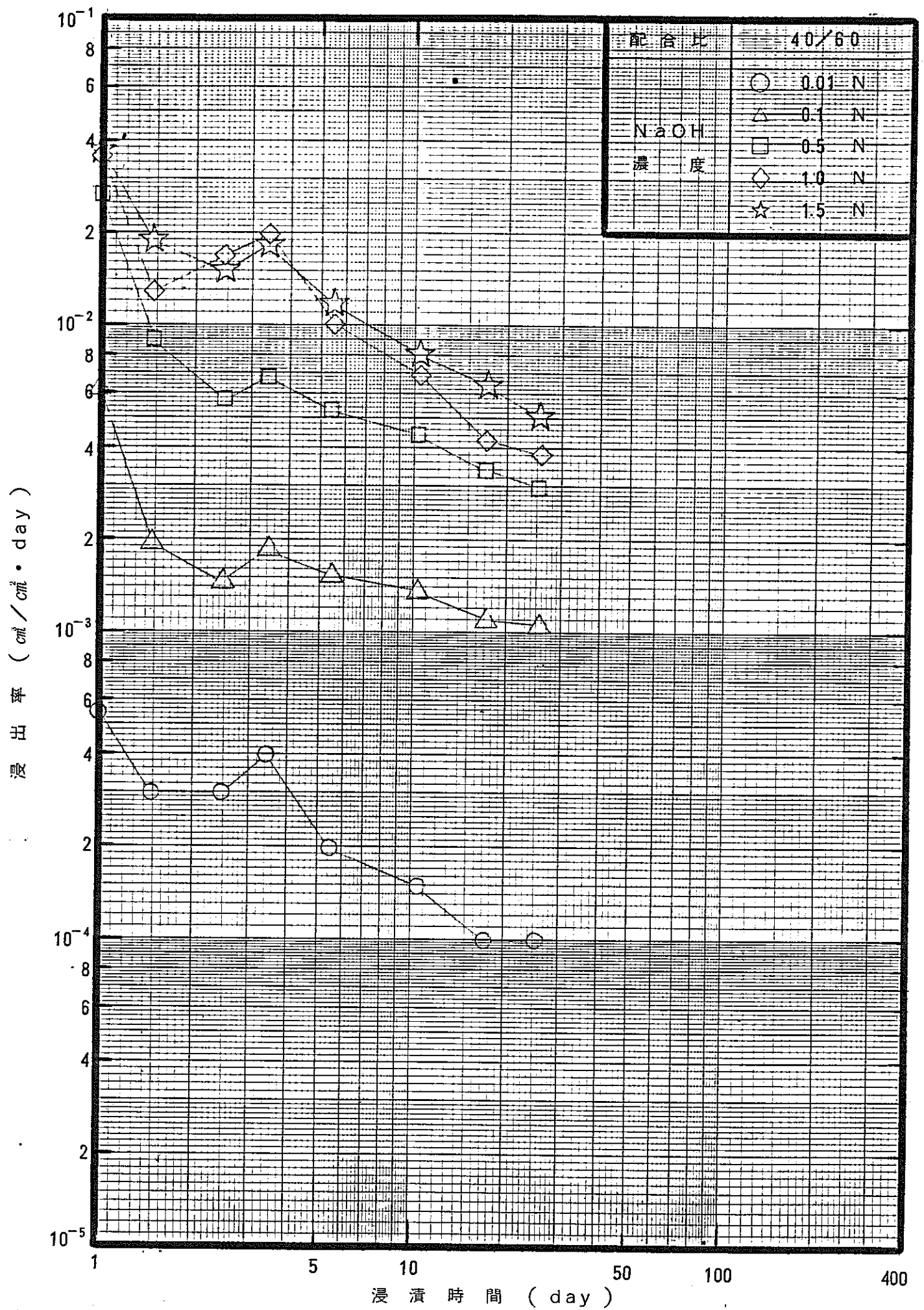


図-34 ナトリウムイオン浸出率

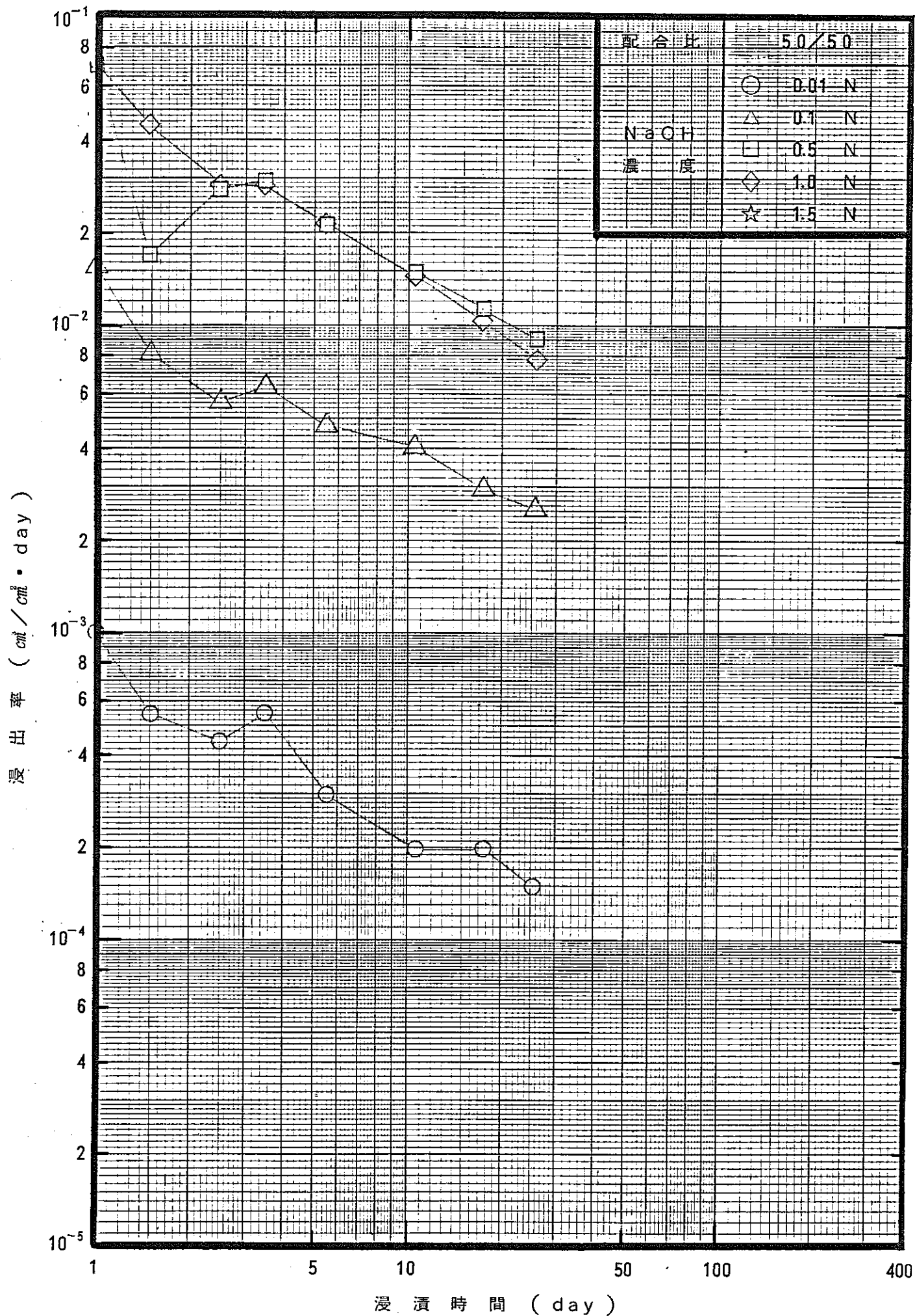
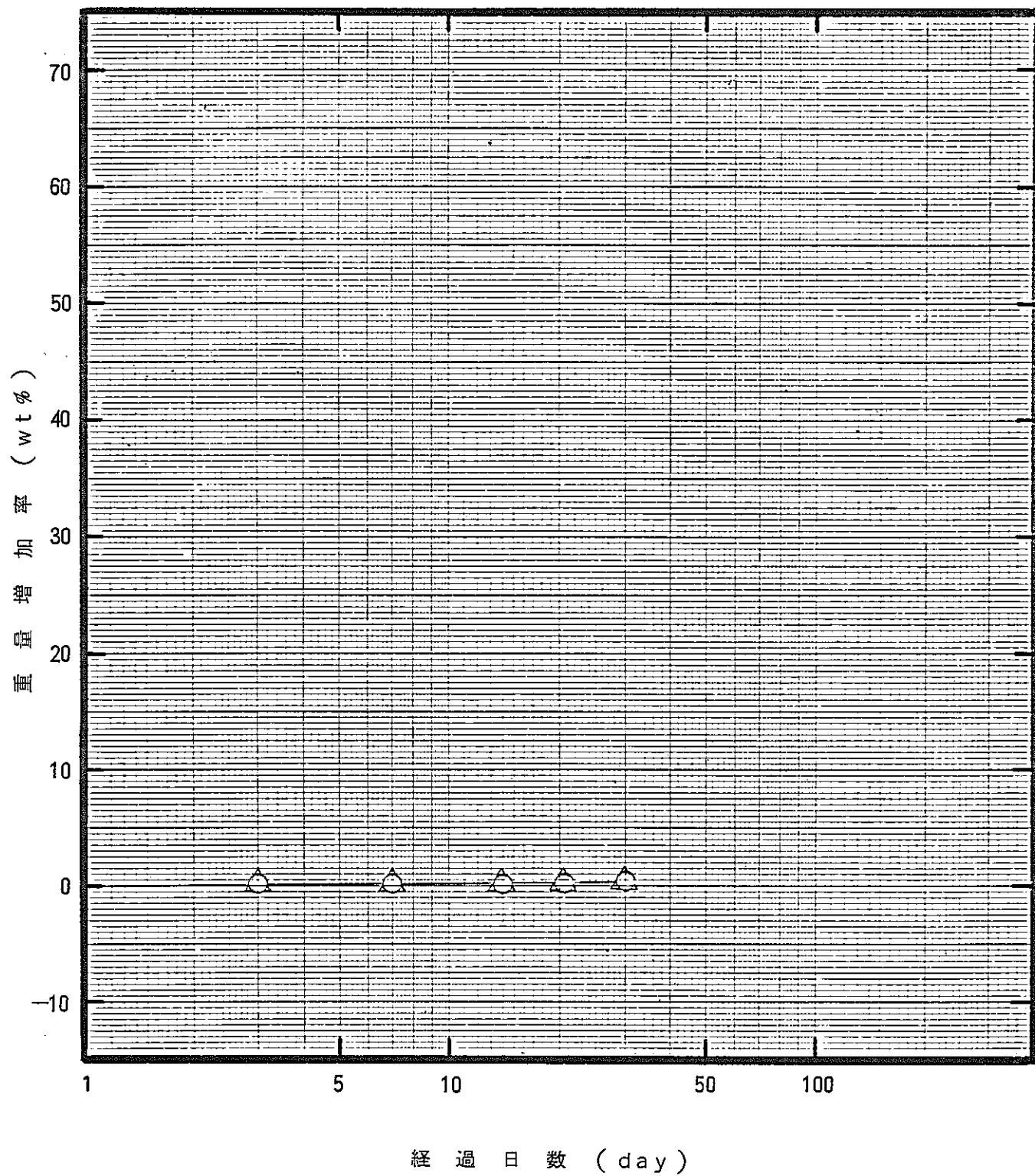


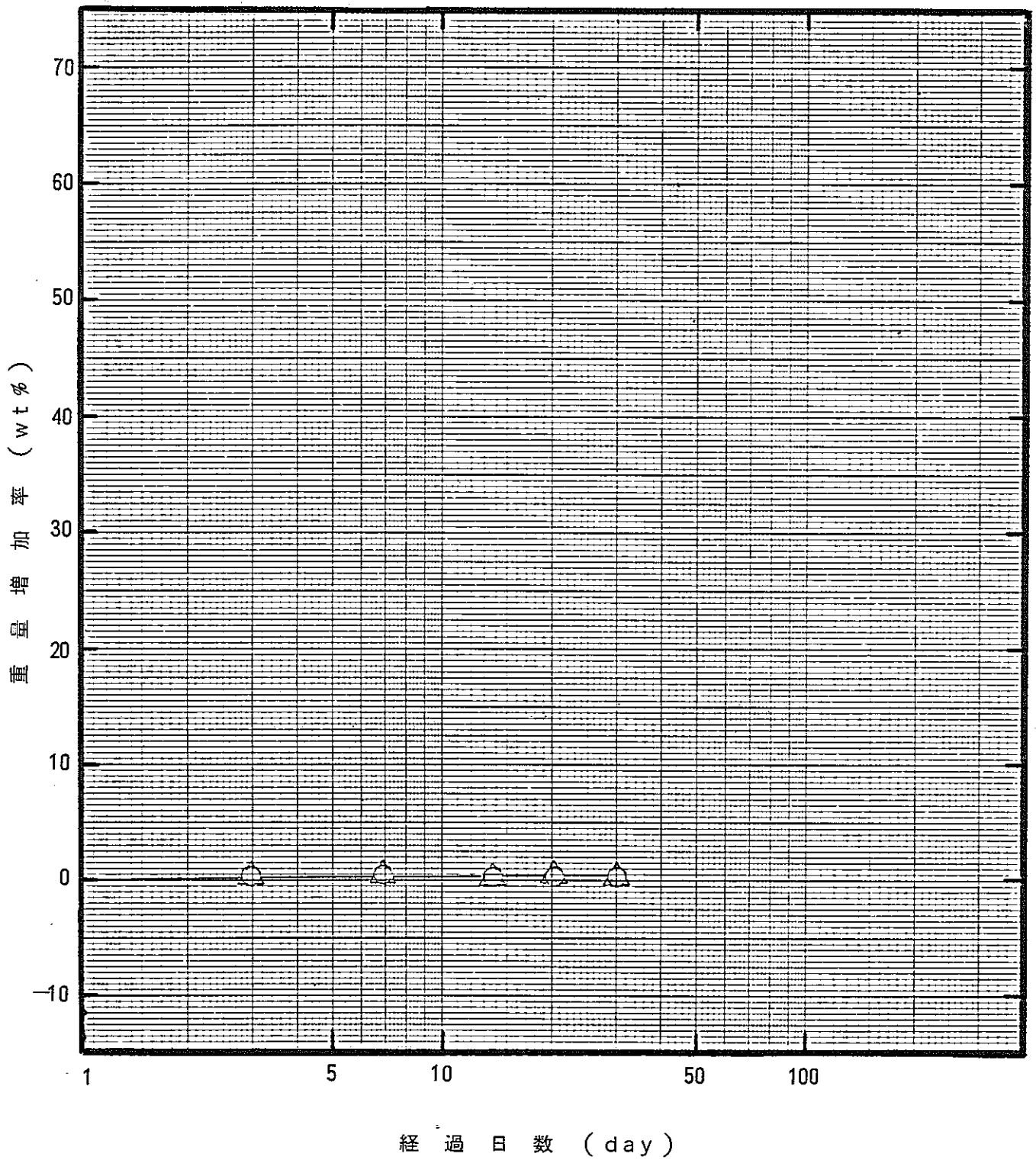
図-35 ナトリウムイオン浸出率



試料	1-L
混合比	30/70
NaOH	0.01 N

—○— 1
—△— 2

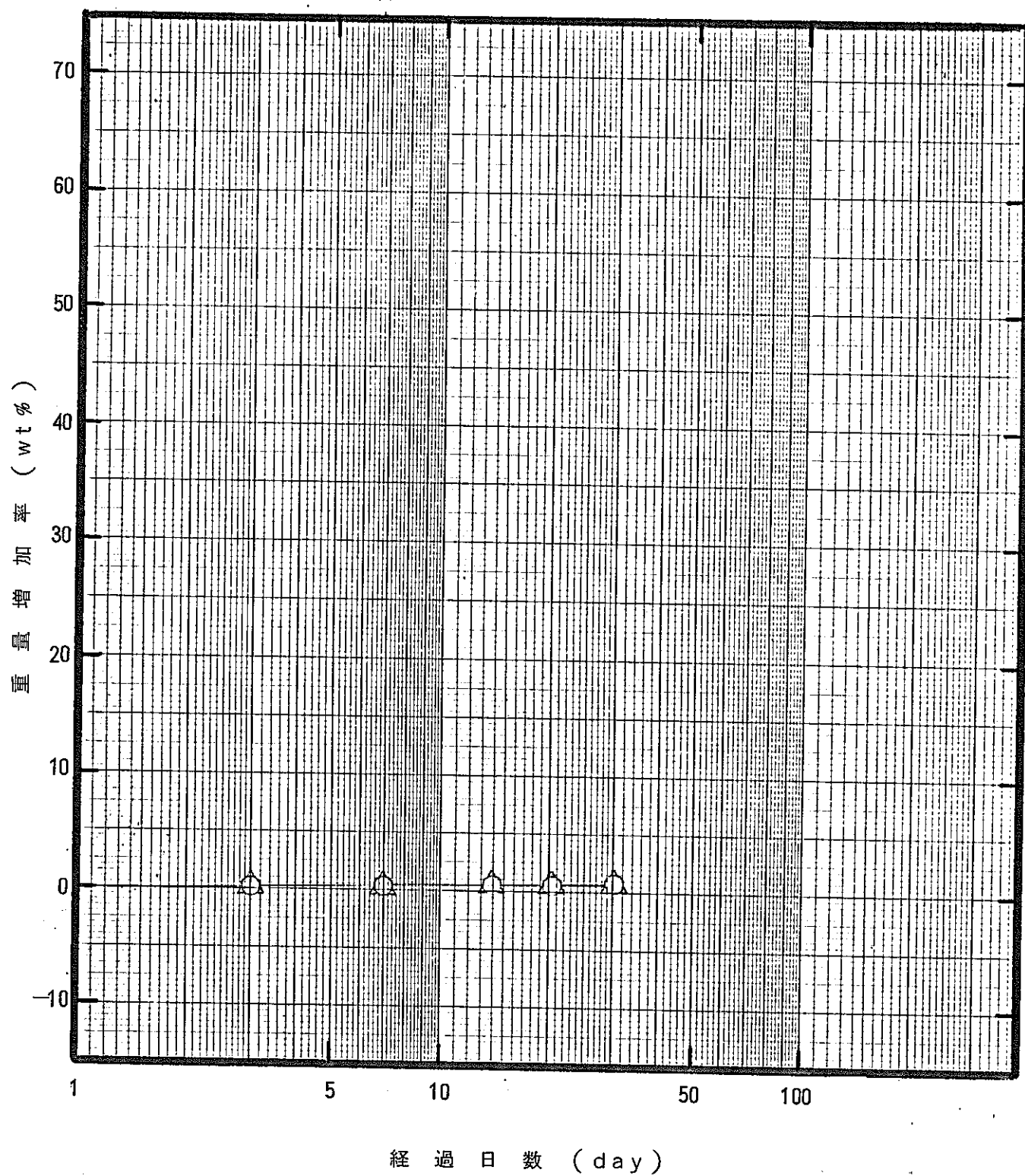
図-36 浸漬膨潤試験結果



試料	2-L
混合比	40/60
NaOH	0.01 N

—○— 1
—△— 2

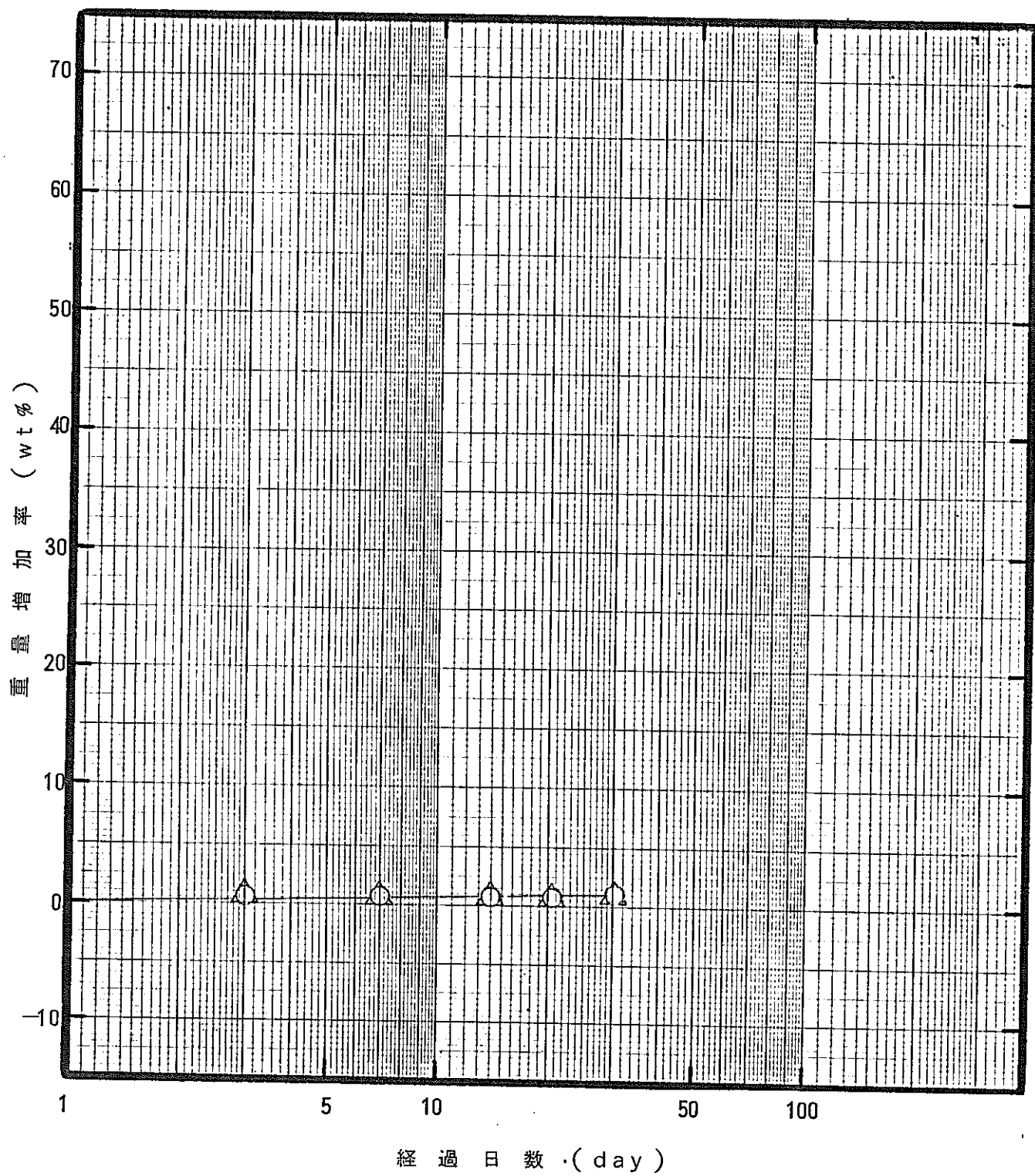
図-37 浸漬膨潤試験結果



試料	3-L
混合比	50/50
NaOH	0.01 N

—○— 1
—△— 2

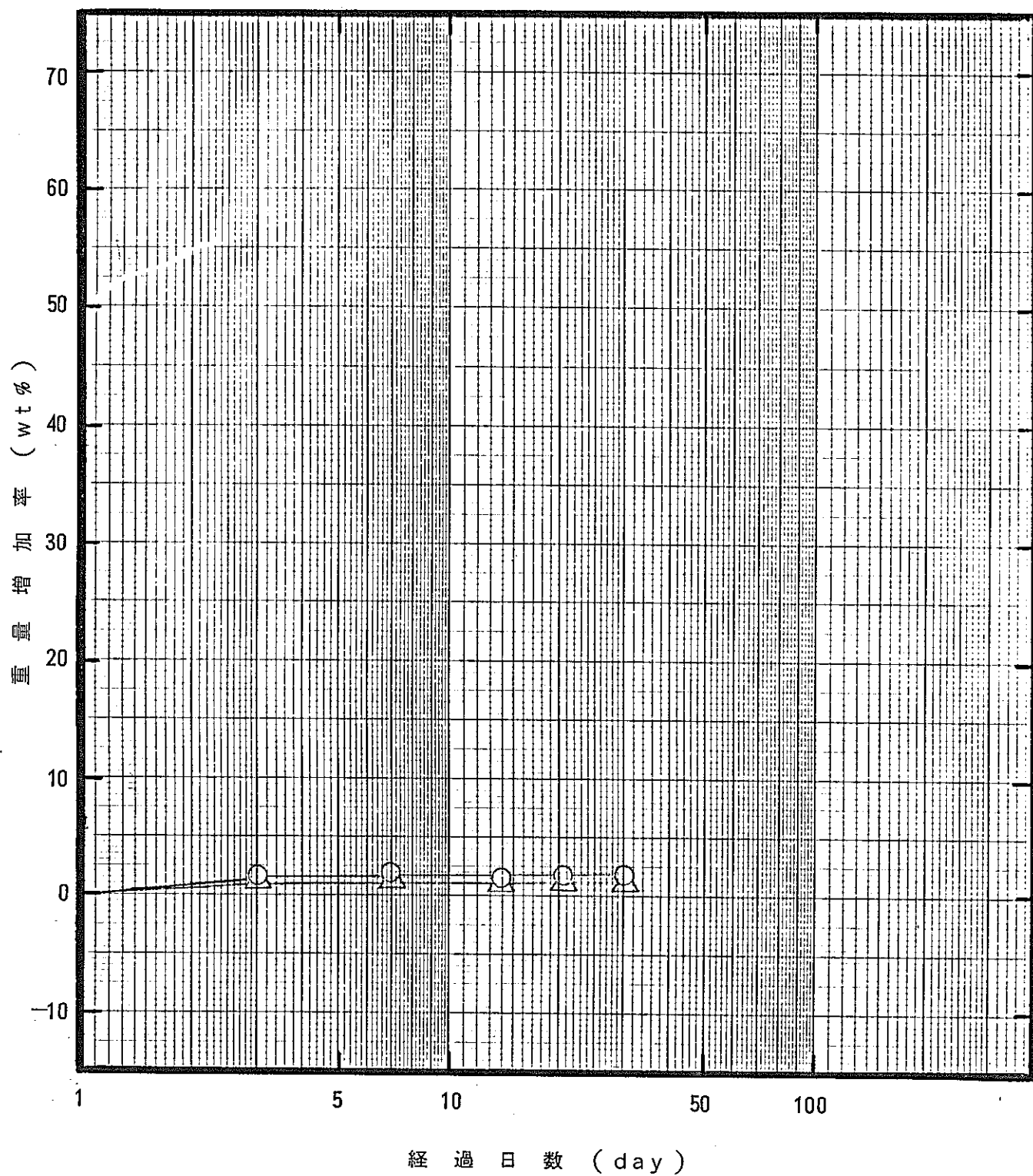
図-38 浸漬膨潤試験結果



試料	4-L
混合比	30/70
NaOH	0.1 N

 1
 2

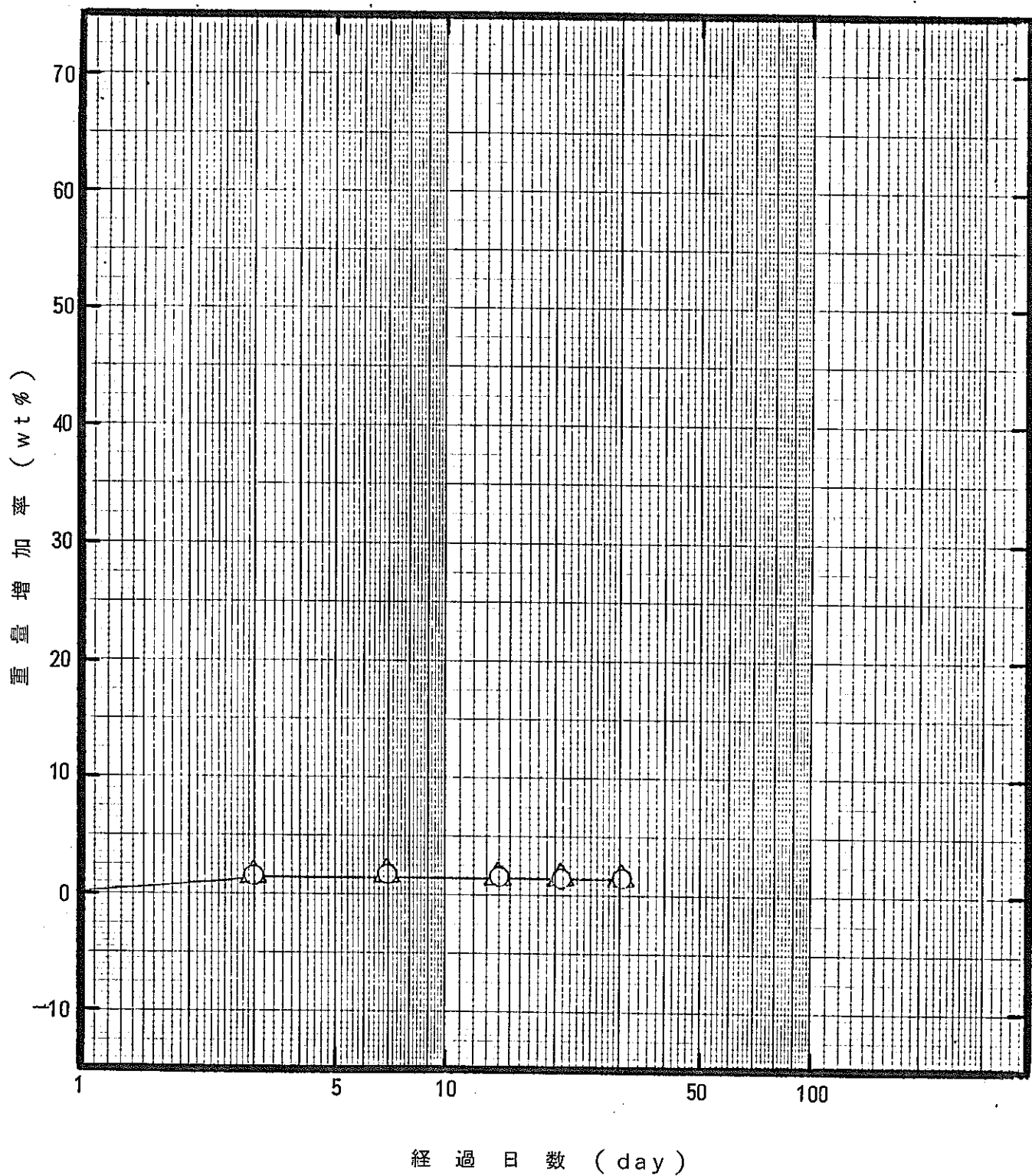
図-39 浸漬膨潤試験結果



試料	5-L
混合比	40/60
NaOH	0.1 N

 1
 2

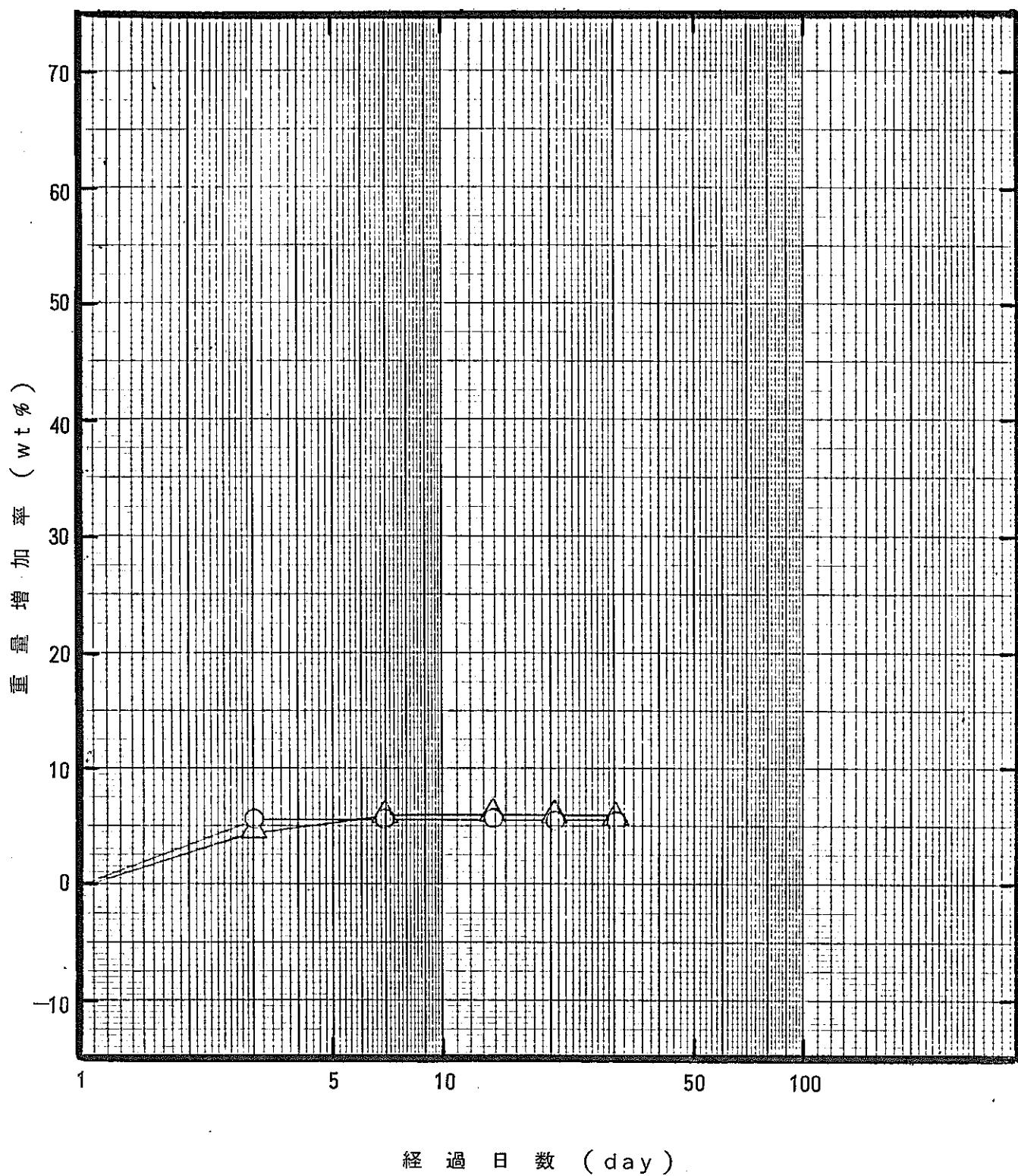
図-40 浸漬膨潤試験結果



試料	6-L
混合比	50/50
NaOH	0.1 N

—○— 1
—△— 2

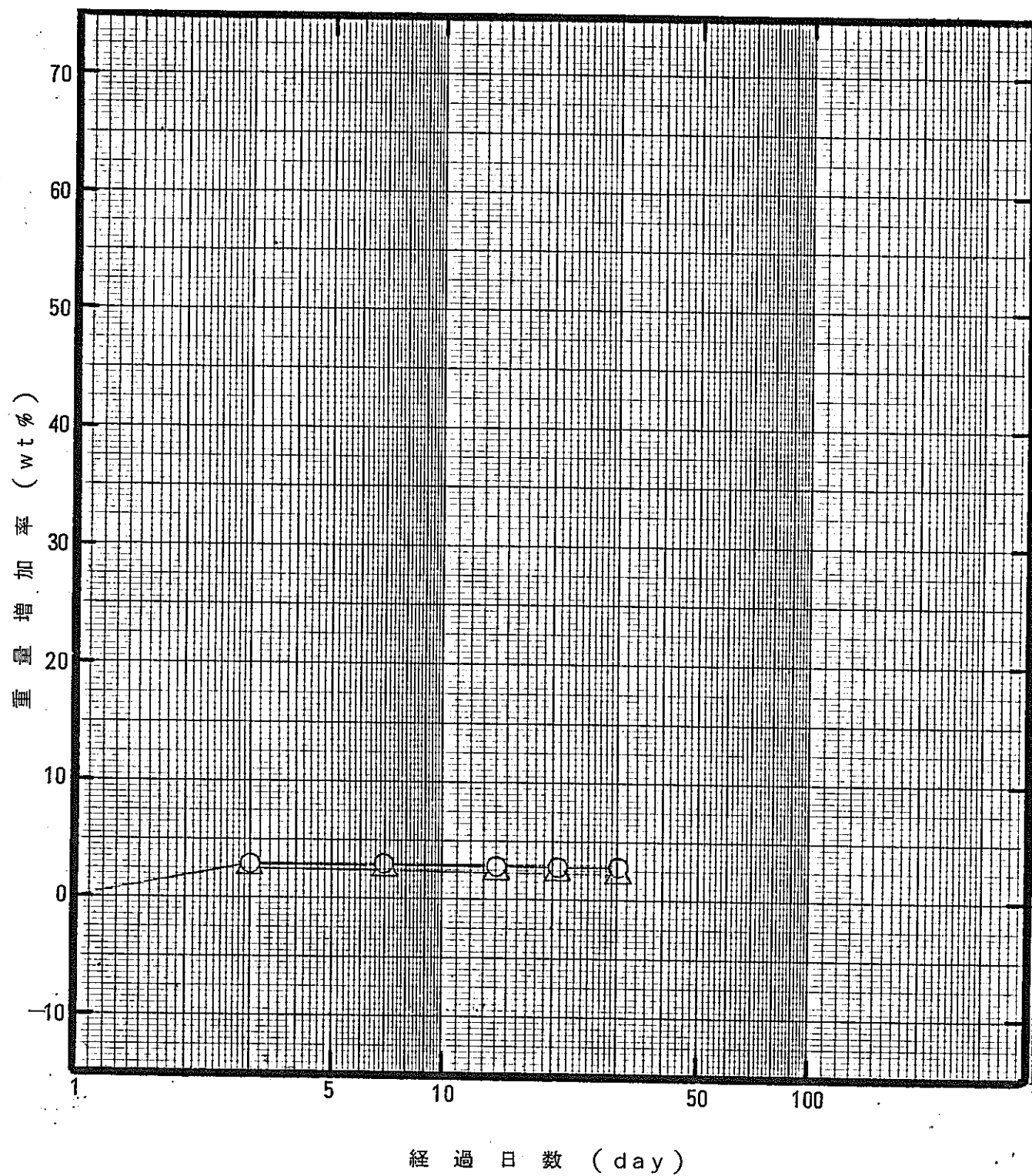
圖-41 浸漬膨潤試驗結果



試料	7-L
混合比	30/70
NaOH	0.5 N

—○— 1
—△— 2

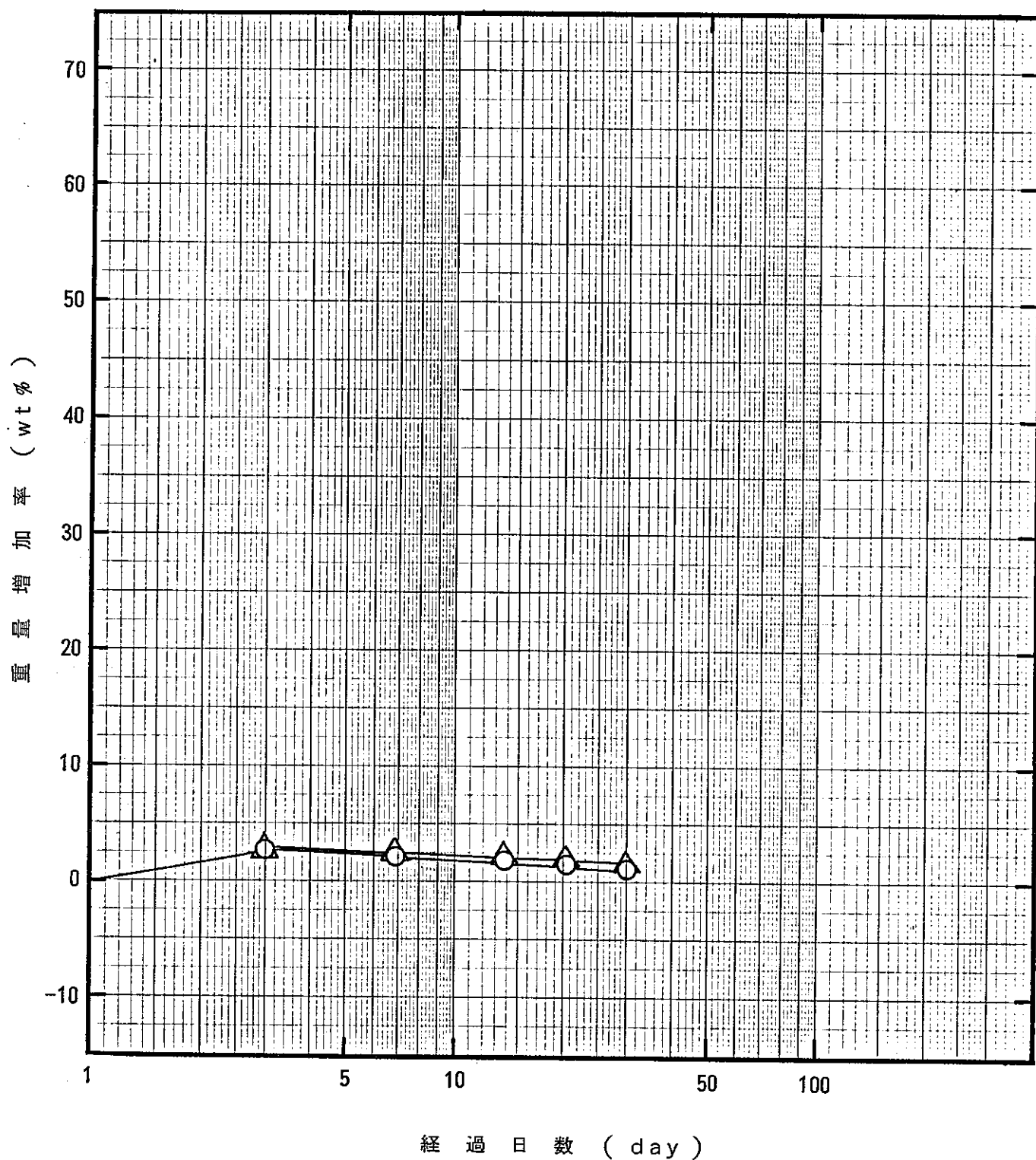
圖-4 2 浸漬膨潤試驗結果



試料	8-L
混合比	40/60
NaOH	0.5 N

 1
 2

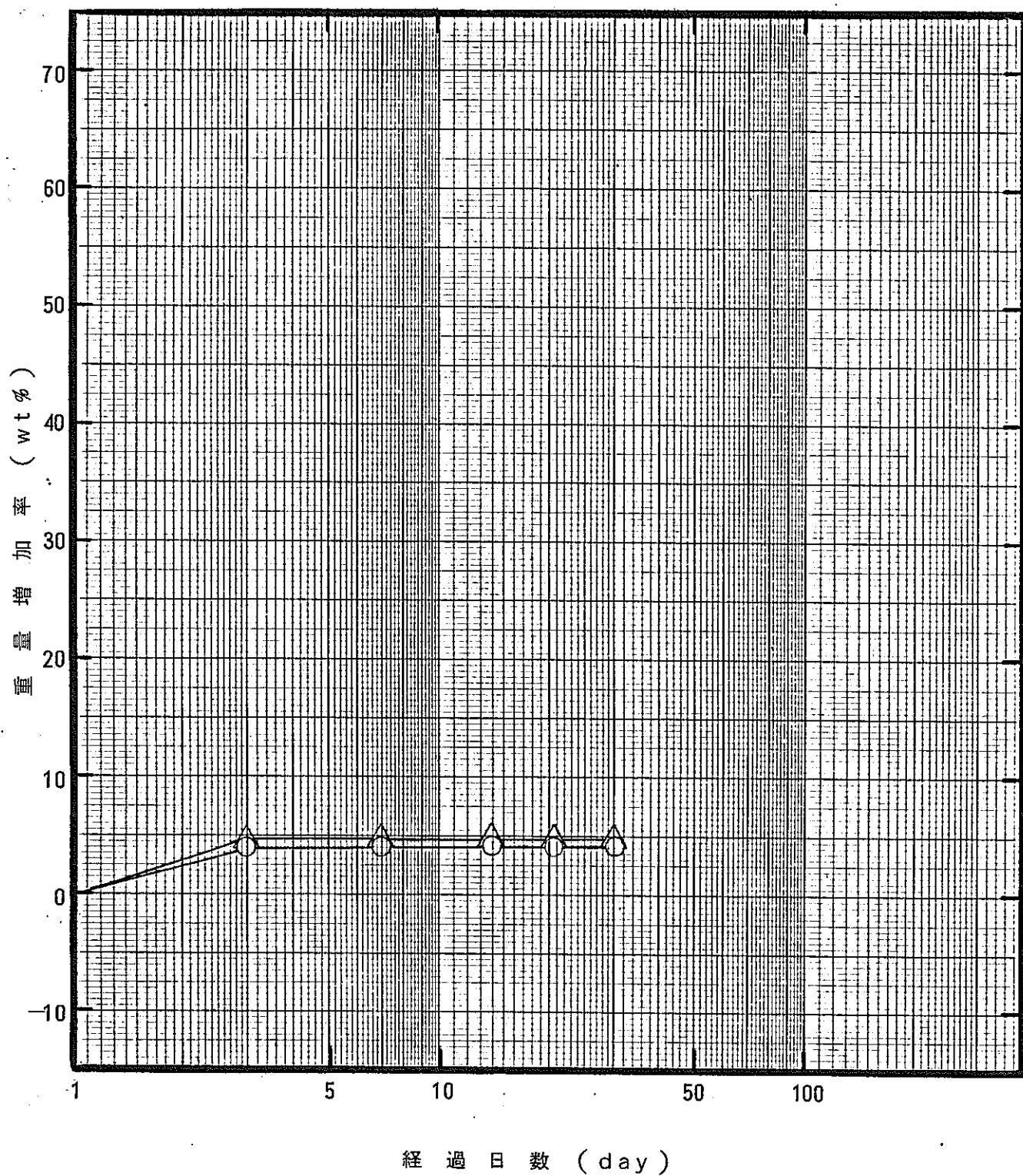
圖-43 浸漬膨潤試驗結果



試料	9-L
混合比	50/50
NaOH	0.5 N

—○— 1
—△— 2

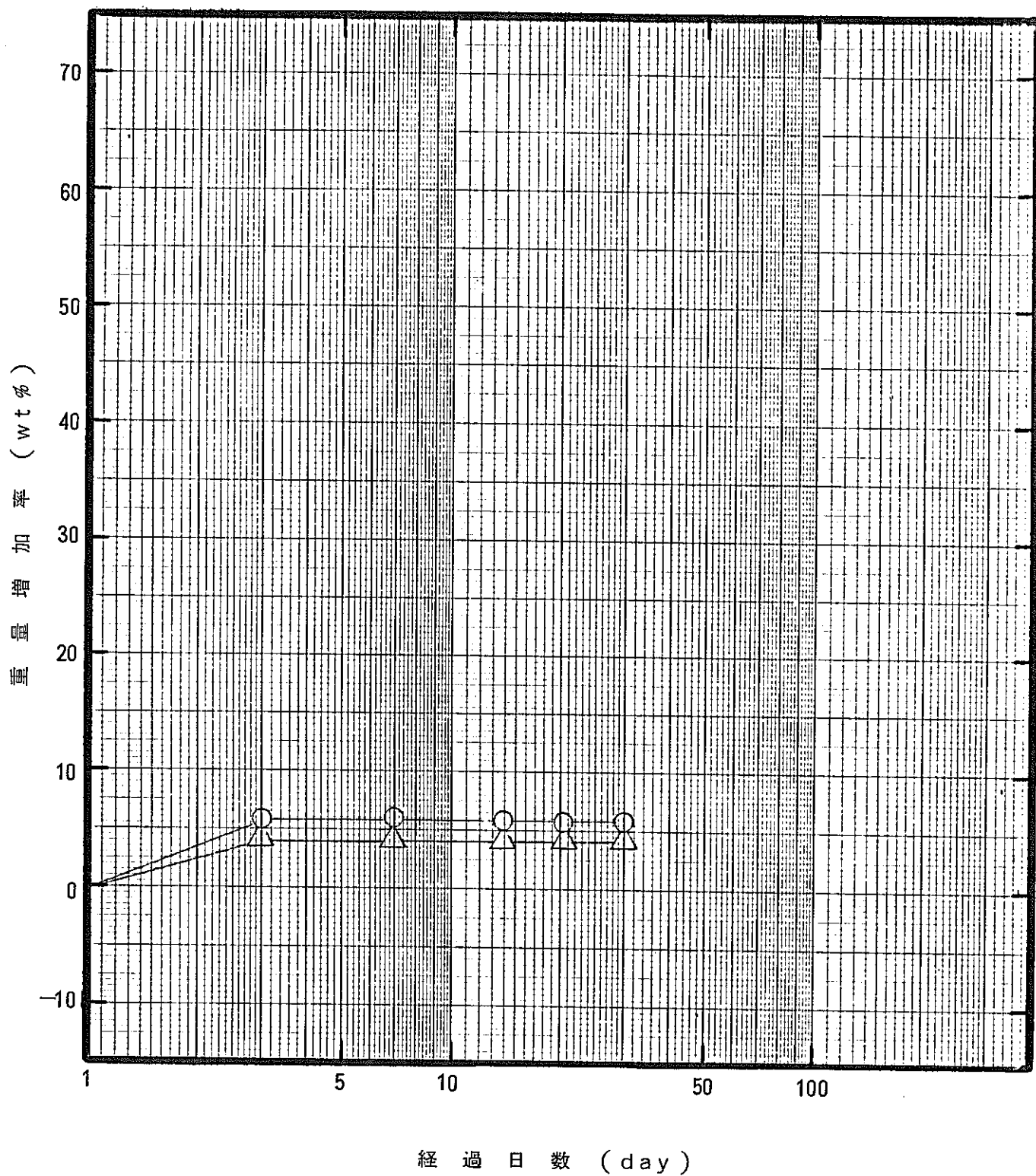
図-44 浸漬膨潤試験結果



試料	10-L
混合比	30/70
NaOH	1.0 N

 1
 2

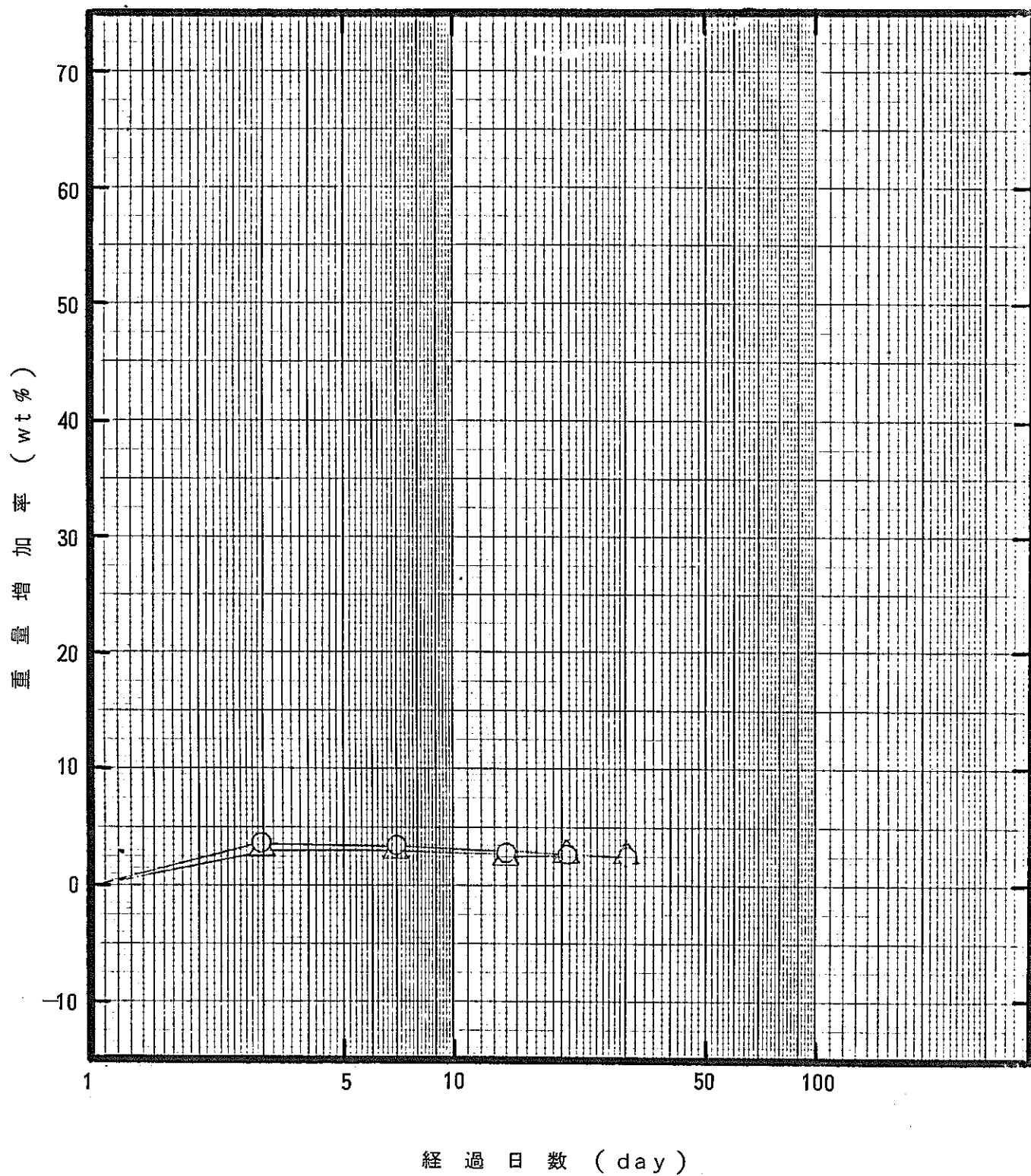
図-45 浸漬膨潤試験結果



試料	11-L
混合比	40/60
NaOH	1.0 N

 1
 2

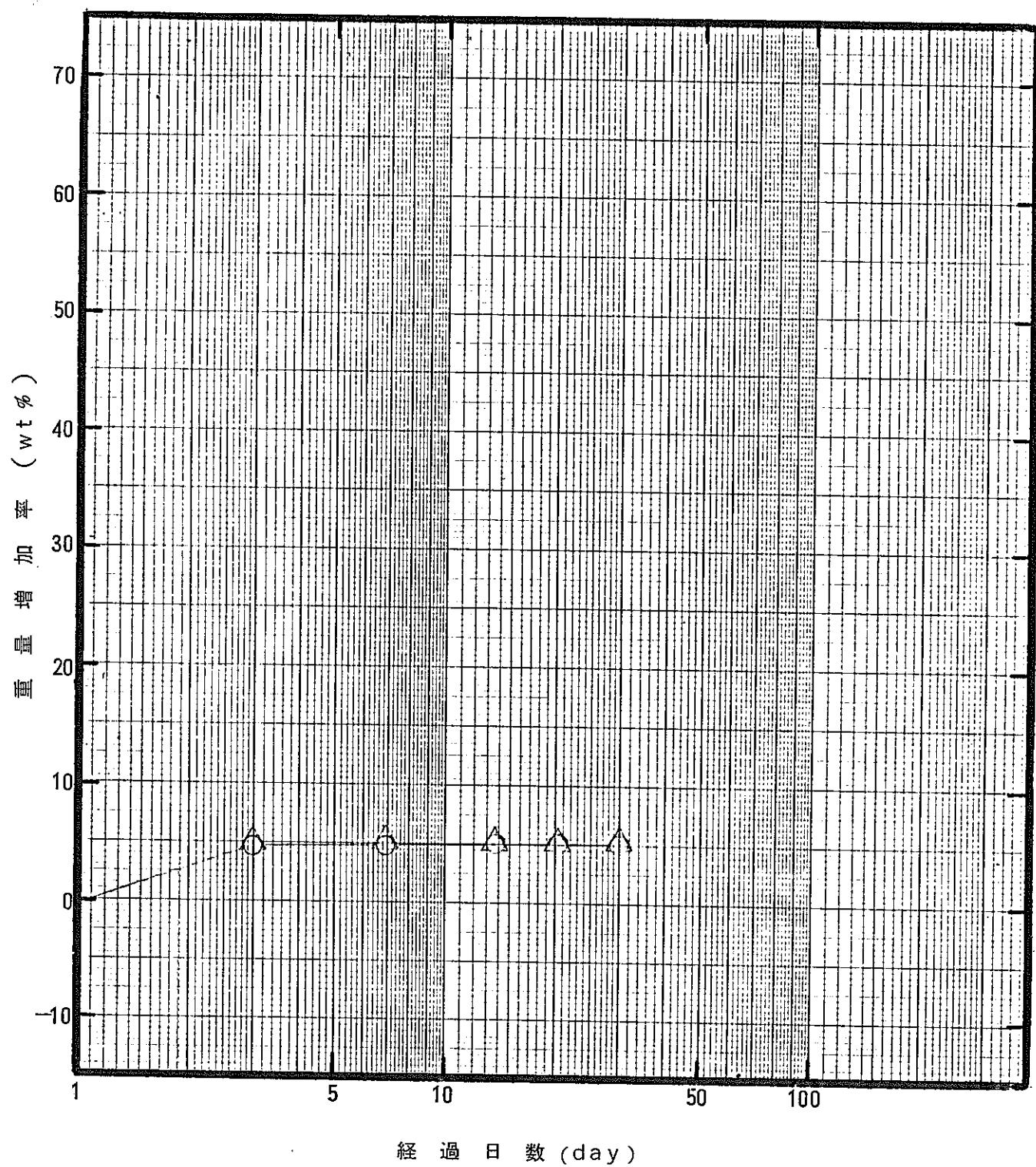
圖-46 浸漬膨潤試驗結果



試料	12-L
混合比	50/50
NaOH	1.0 N

—○— 1
 —△— 2

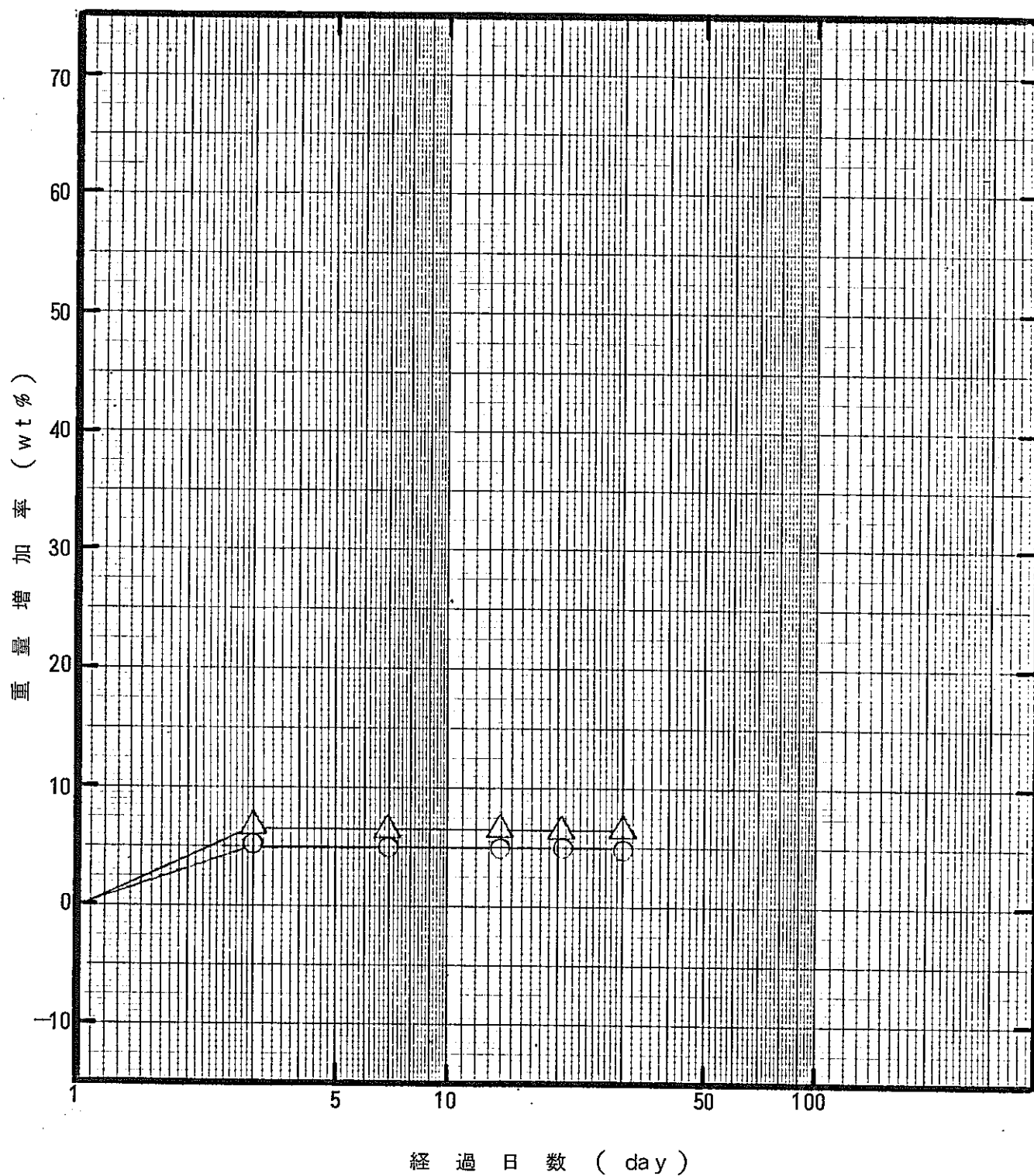
図-47 浸漬膨潤試験結果



試料	13-L
混合比	30/70
NaOH	1.5 N

 1
 2

圖-48 浸漬膨潤試驗結果



試料	14-L
混合比	40/60
NaOH	1.5 N

 1
 2

図-49 浸漬膨潤試験結果

2.2.4 固化体の熱分析

試料No 1～14の全アスファルト固化体について示差熱分析（以下DTA）を行い、補足試験としてシェル石油製ブローンアスファルトR85/40、各固化体からのキシレン抽出固形分および各模擬廃液の蒸発乾固品について、DTA試験を試みた。この結果を図-50～61に示す。

(1) アスファルト

アスファルトとしてシェル石油製ブローンアスファルトR85/40を採用した。DTA試験の結果、約370℃にてわずかな発熱サブ・ピークが認められ、引き続いて約540℃に燃焼反応と考えられる大きな発熱主ピークが認められた。

一般に、アスファルトは約540～560℃にて燃焼による発熱ピークが現われる傾向を示す。

ブローンアスファルトについては製造工程にて、軽質分使用によるブローン化処理をしているため、軽質分が多少残存している可能性があり、これが約370℃でのわずかな発熱サブ・ピークを生じる原因とも考えられる

（図-50 参照）。

なお、アスファルトの着火温度（物質を空気または酸素中で加熱していくとき、燃焼を開始する最低の温度）は概略、引火点+50～100℃とされている。⁸⁾

これによりR85/40（引火点312℃）の着火温度は約360℃～410℃程度と推定される。すなわち、前述の370℃での発熱サブピークは着火点そのものを示すと考えるのが妥当であろう。

(2) キシレン抽出固形分

CASE No 1～14のアスファルト固化体全てについて、キシレンによる抽出処理を行い、残渣固形分のDTA試験を行った（図-51～55 参照）。

いずれのサンプルも共に、主成分 NaNO_3 のMelting Pointによる吸熱の主ピークが295～310℃に、さらに吸熱サブ・ピークが275℃に認められ。⁵⁾ 後者の吸熱サブ・ピークは NaNO_3 特有のものである。

CASE No 1～7については、吸熱の主ピークが310℃であったが、CASE No 8～14の高アルカリ廃液処理サンプルについては、295～307℃へとやや低温側へシフトしていた。

シェル石油製ブローンアスファルトR85/40

試料重量 10 mg
昇温速度 10 °C/min
雰囲気 AIR

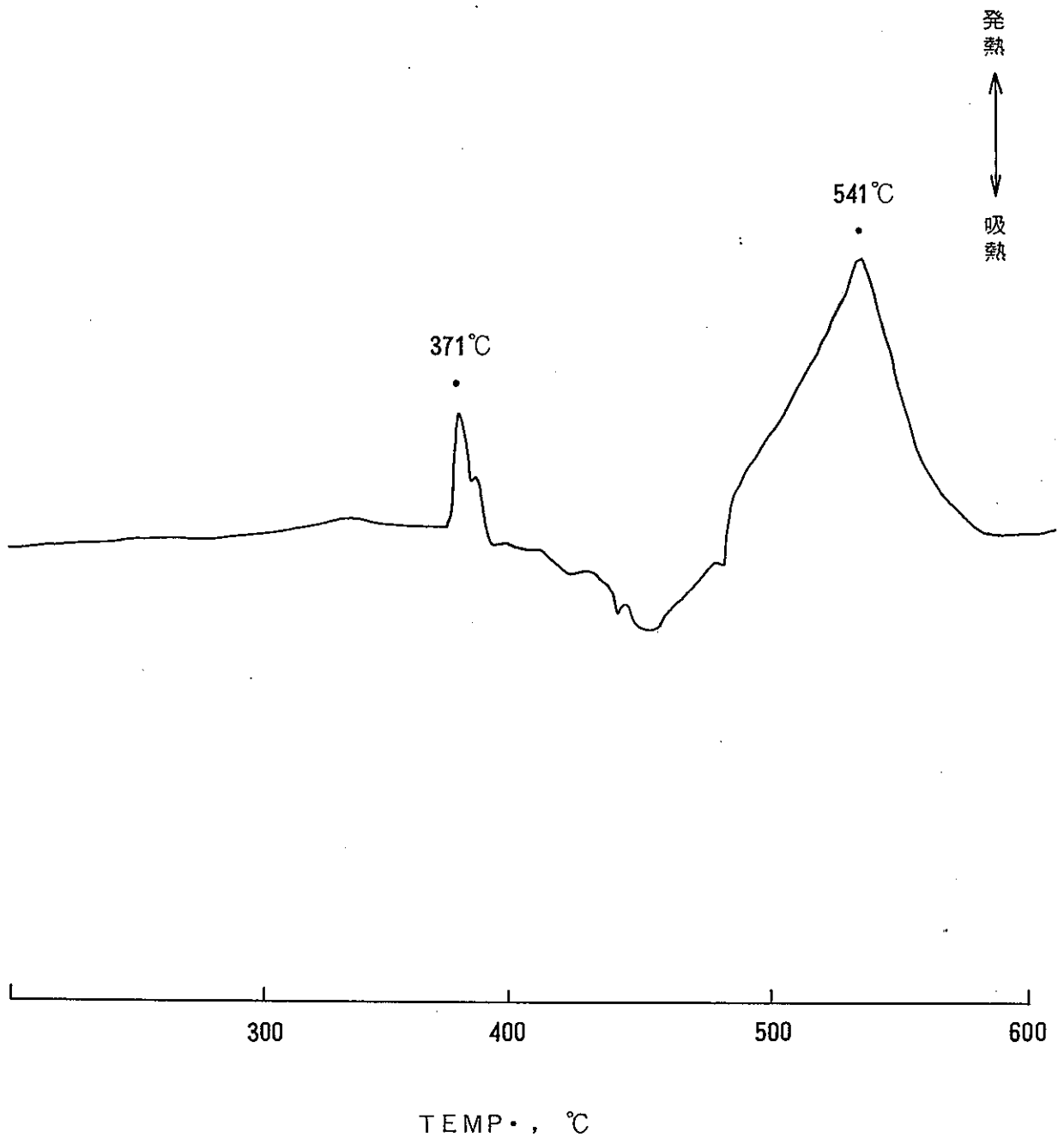


図-50 アスファルトの示差熱分析結果

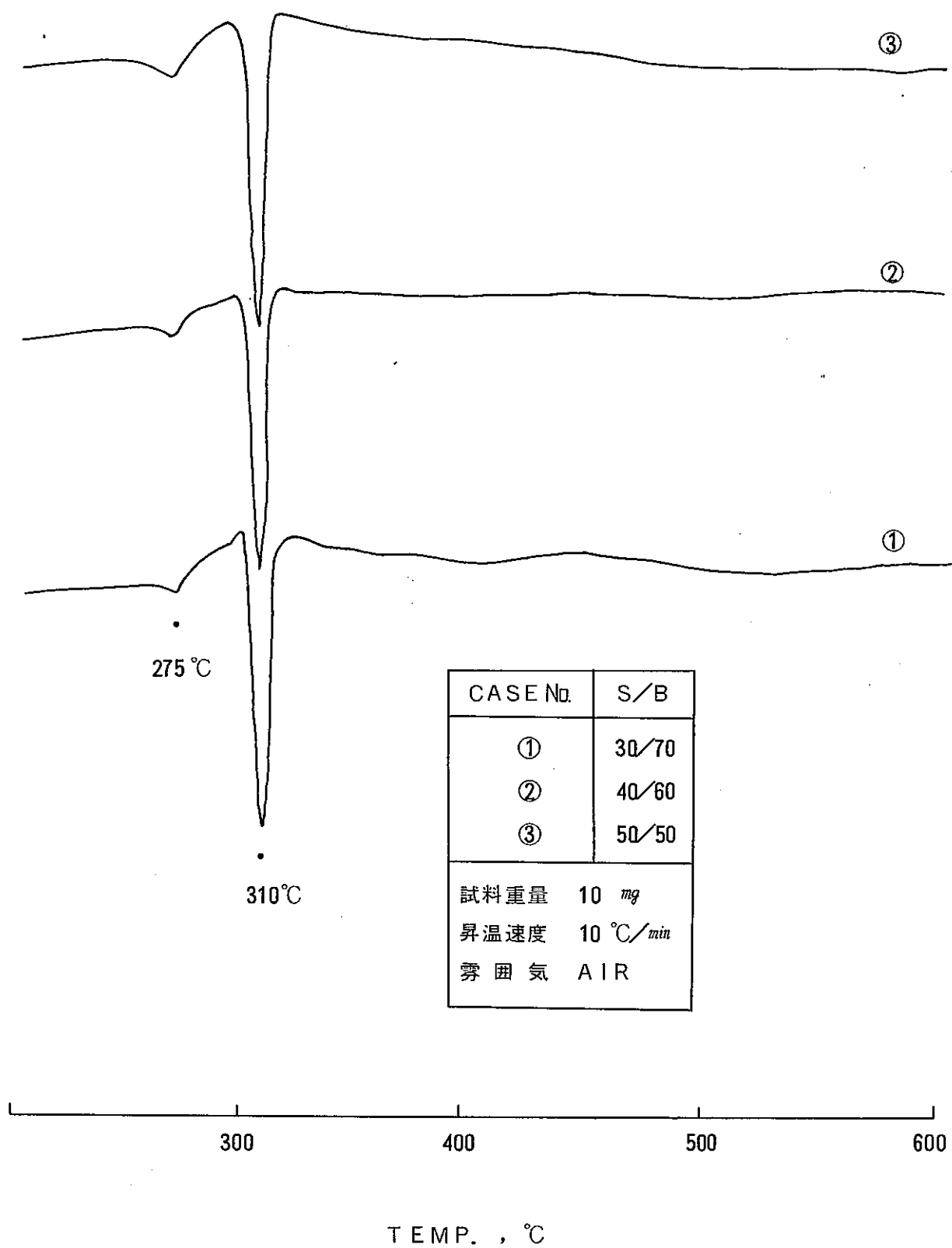


図-51 キシレン抽出固形分の示差熱分析結果

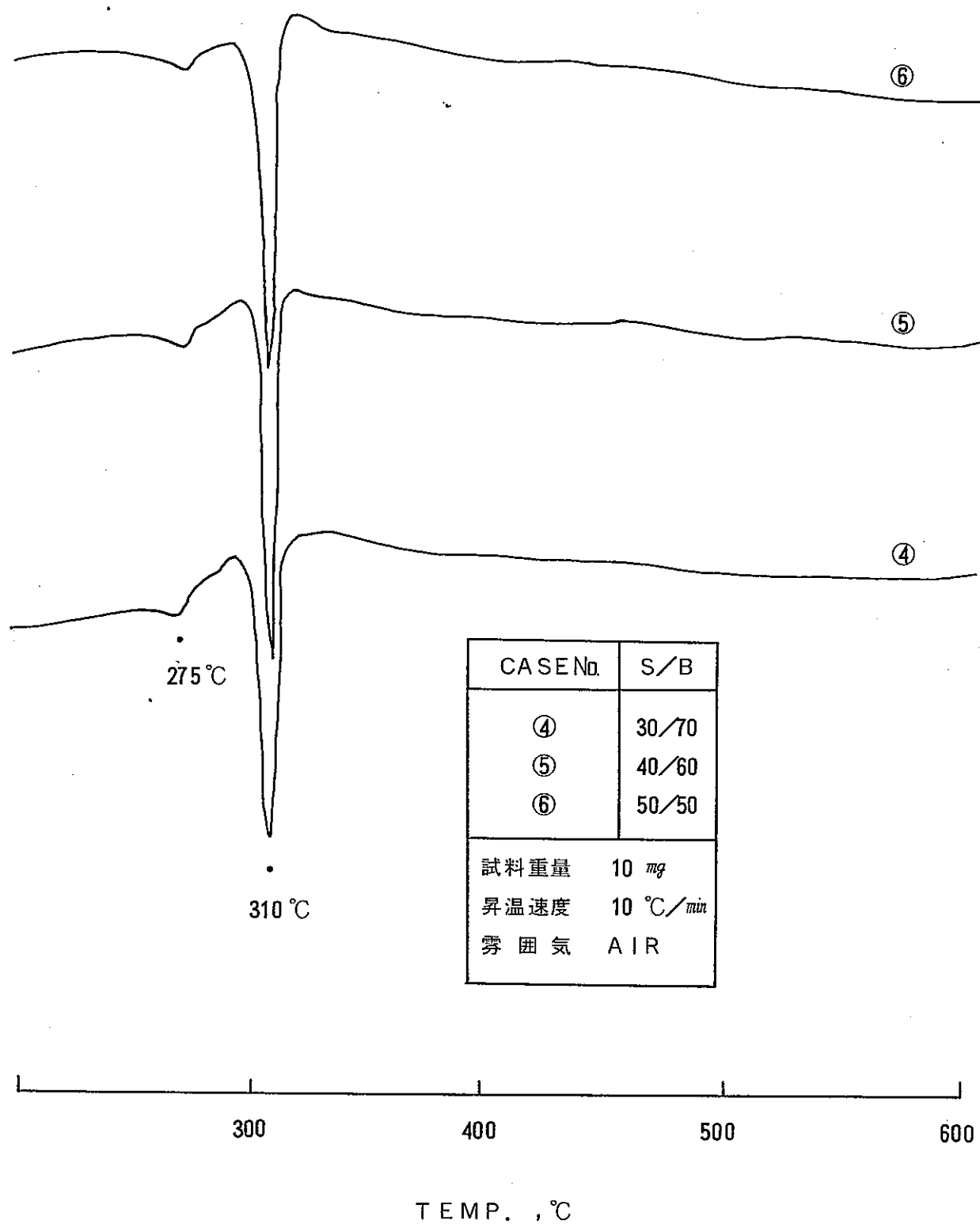


図-52 キシレン抽出固形分の示差熱分析結果

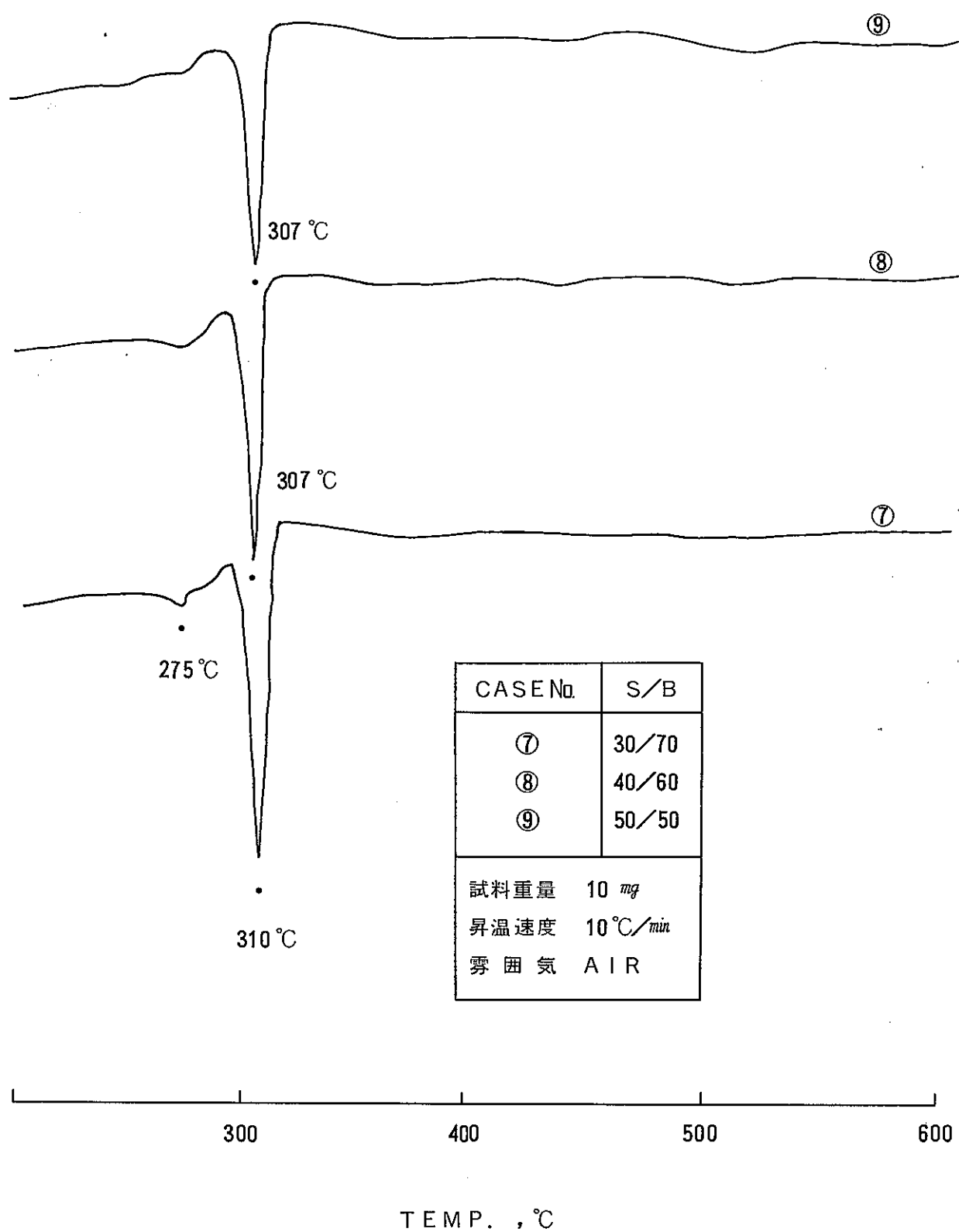


図-53 キシレン抽出固形分の示差熱分析結果

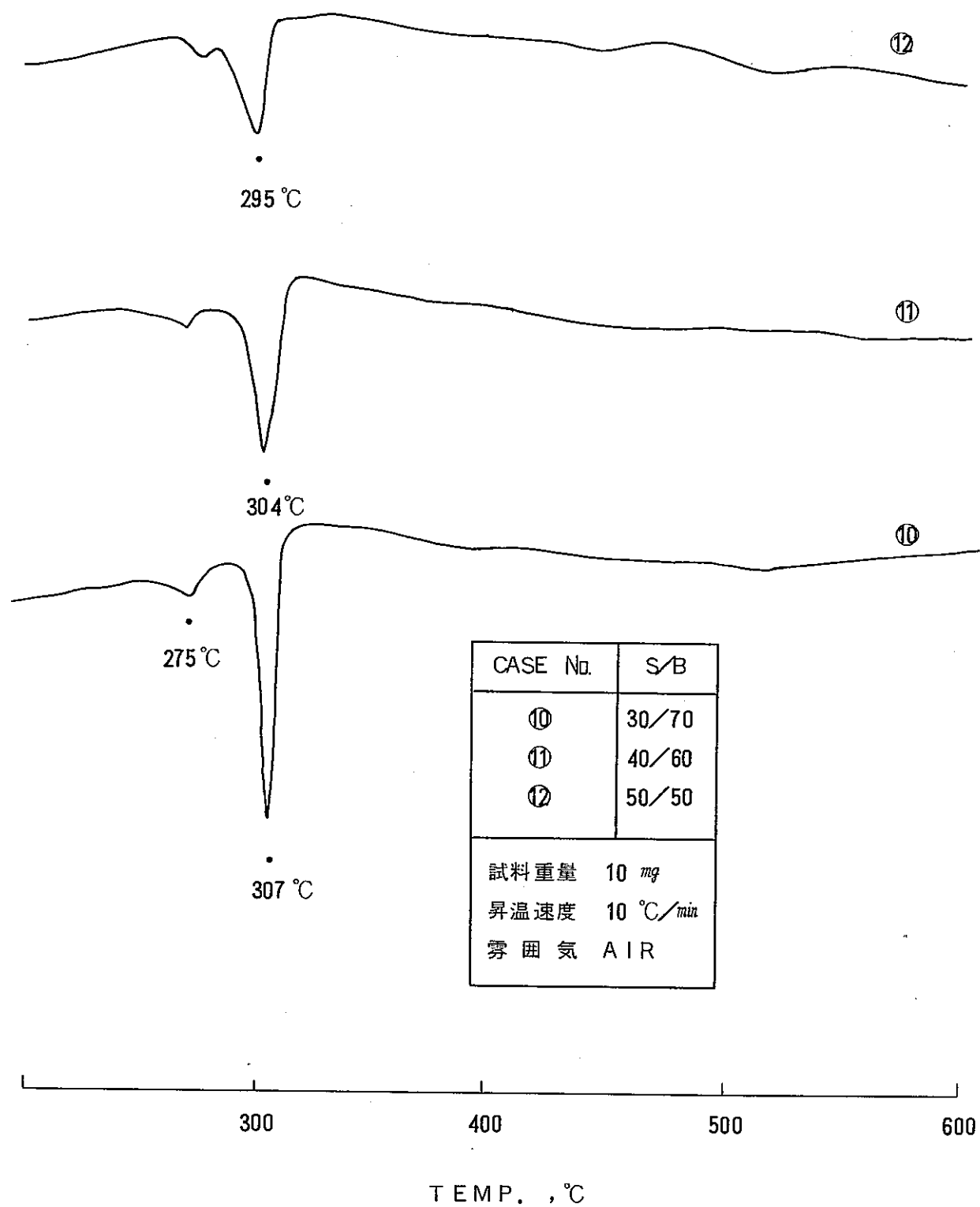


図-54 キシレン抽出固形分の示差熱分析結果

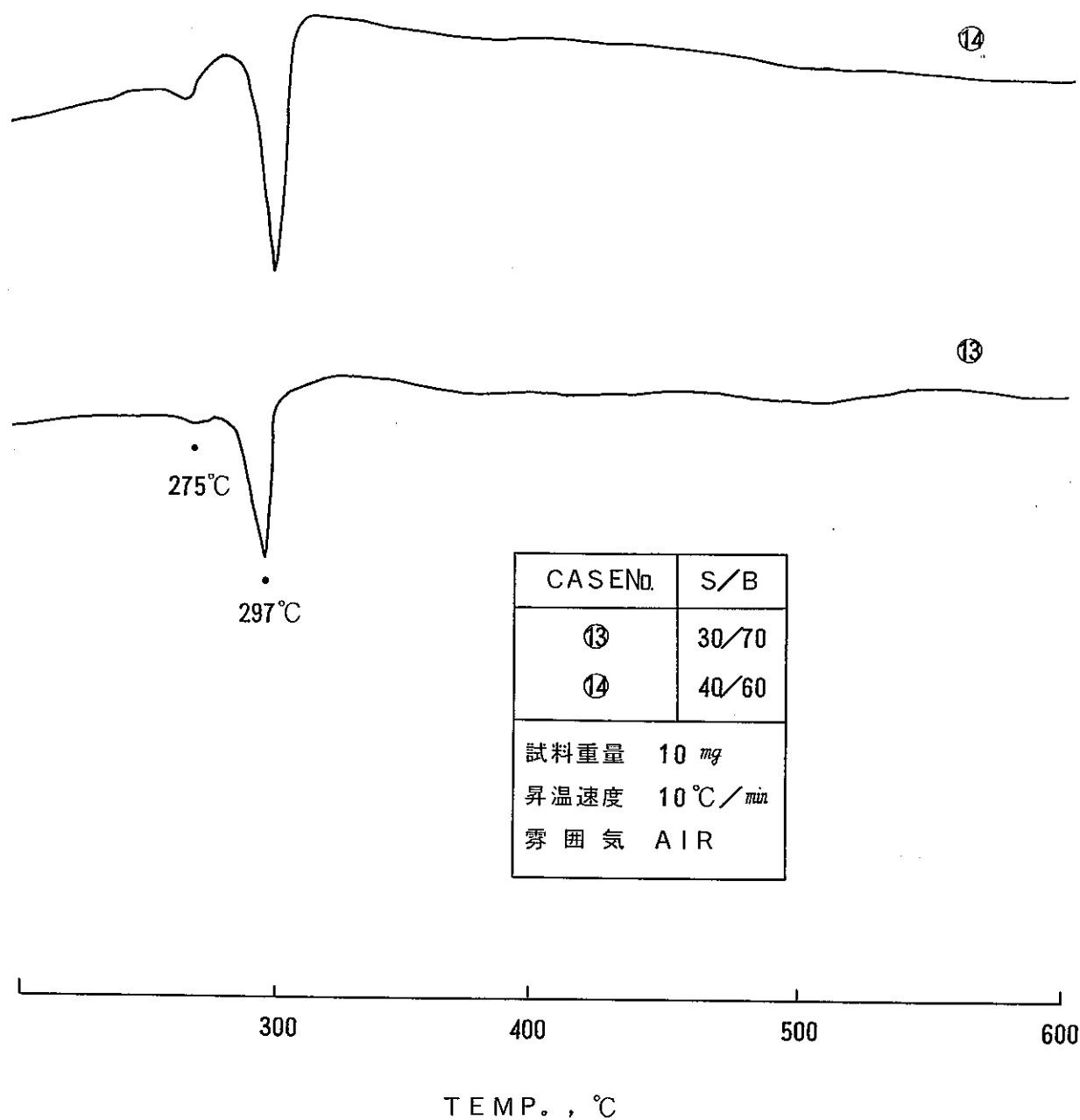


図-55 キシレン抽出固形分の示差熱分析結果

(3) 模擬廃液乾固品

6種類の模擬廃液（アルカリ濃度をNaOH 0.01, 0.1, 0.5, 1.0, 1.5 および2.0 Nに調製）を100℃にて蒸発乾固したものについて、DTA試験を試みた（図-56 参照）。

いずれのサンプルも共に、主成分 NaNO_3 のMelting Point（310℃）による吸熱主ピークが認められた。275℃での吸熱サブ・ピークも NaNO_3 特有のものであることは、以前の試験結果より判明している。⁵⁾

廃液乾固品である固形分のDTA試験からは、全て同じ結果が得られ、アルカリ濃度による影響は特に認められなかった。

(4) アスファルト固化体

CASE No 1～14のアスファルト固化体全てについてDTA試験を行った（図-57～61 参照）。前述の（1）～（3）項での実験結果を参考として、以下に得られた結果とそれに対する考察を記す。

いずれも392～472℃にて燃焼反応と考えられる大きな発熱ピークが現われた。さらに320℃近辺に発熱サブ・ピークが認められるものもあった。

傾向としては、処理した廃液のアルカリ濃度が高くなる程、また固化体中固形分濃度が大きい程、シャープな発熱ピークとなっいる。

すなわち、処理する廃液のアルカリ濃度が低い（NaOH 0.01N, PH=11.5）場合には、熱的安定度は大きい、高く（NaOH 0.1N以上, PH=12.5以上）なると固化体は単なる発熱反応ではなく、激しい燃焼反応を生ずることが分かった。

一方、（1）項で述べたアスファルト自体のDTA試験結果では、370℃と540℃にて燃焼反応と考えられる発熱ピークが認められている。

一般に、硝酸塩類と有機物との混合物に点火すると、急激な燃焼を生ずる可能性が大きい⁹⁾とされている。今回の NaNO_3 を含むアスファルト固化体は、これに該当するものであり、 NaNO_3 含有率が増加する程、急激な燃焼が生じて大きな発熱反応となるのであろう。

W. Hild は300℃近辺にて硝酸塩とアスファルトとの間にコントロール不可能な発熱反応を生ずる危険性があるため、固化処理温度は200℃を超えてはならない、と述べている。¹⁰⁾

ちなみに、エクストルーダー方式の混和温度は、加熱用蒸気温度がMax. 210℃であり、この急激な発熱ピークが生ずる温度（390℃以上）より、十分に低いため安全面では問題ないと言える。

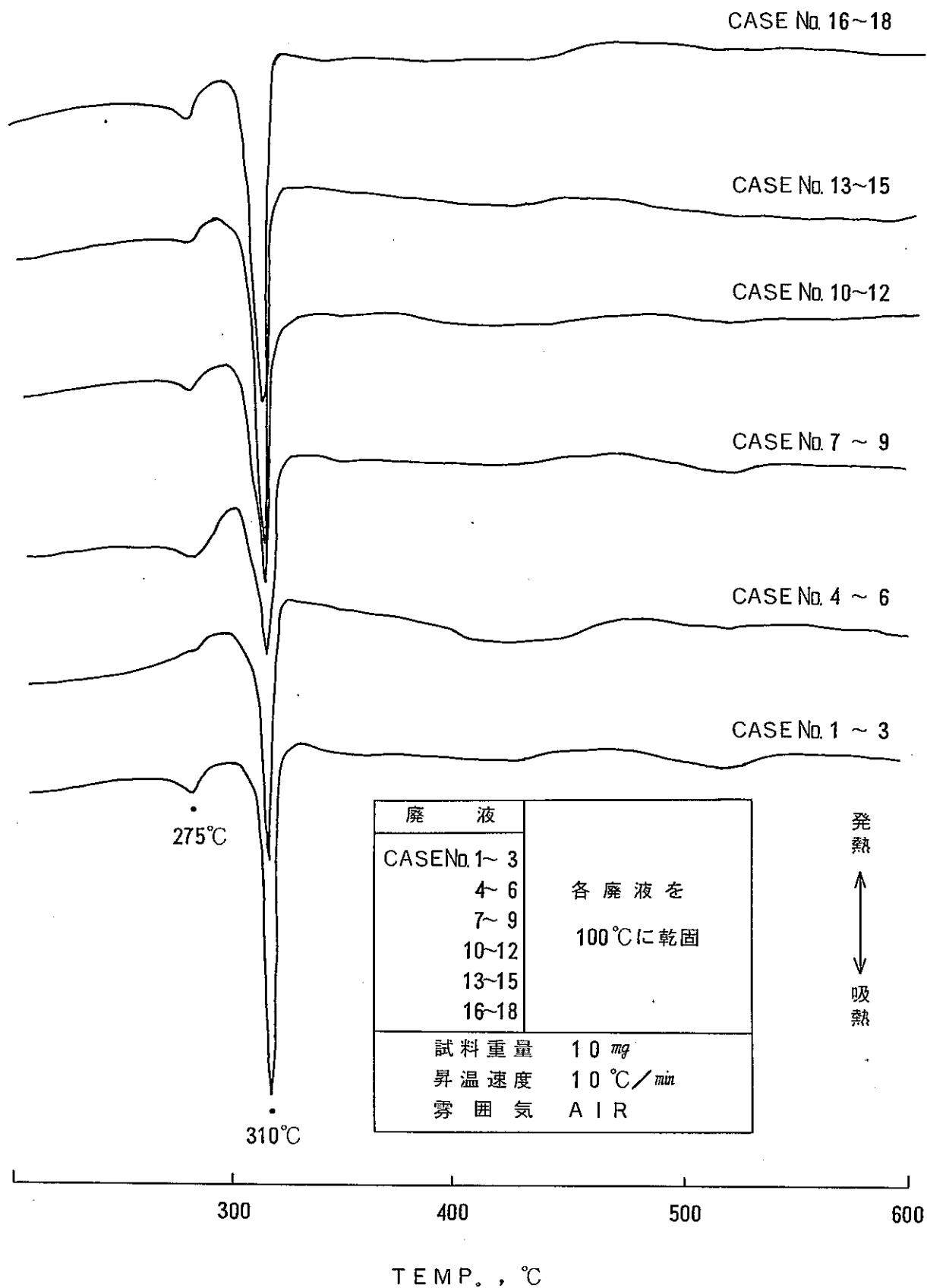


図-56 模擬廃液乾固品の示差熱分析結果

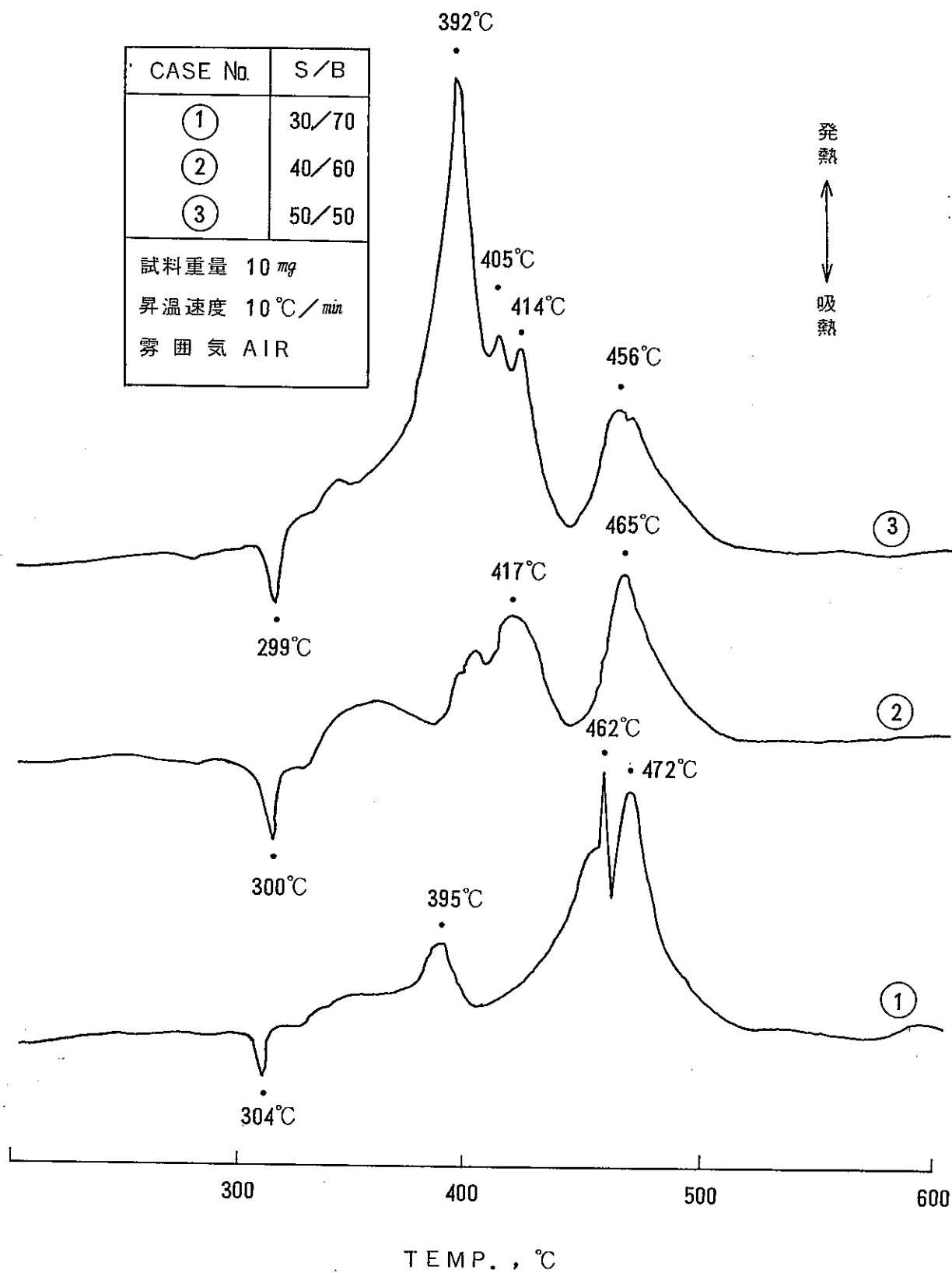


図-57 アスファルト固化体の示差熱分析結果

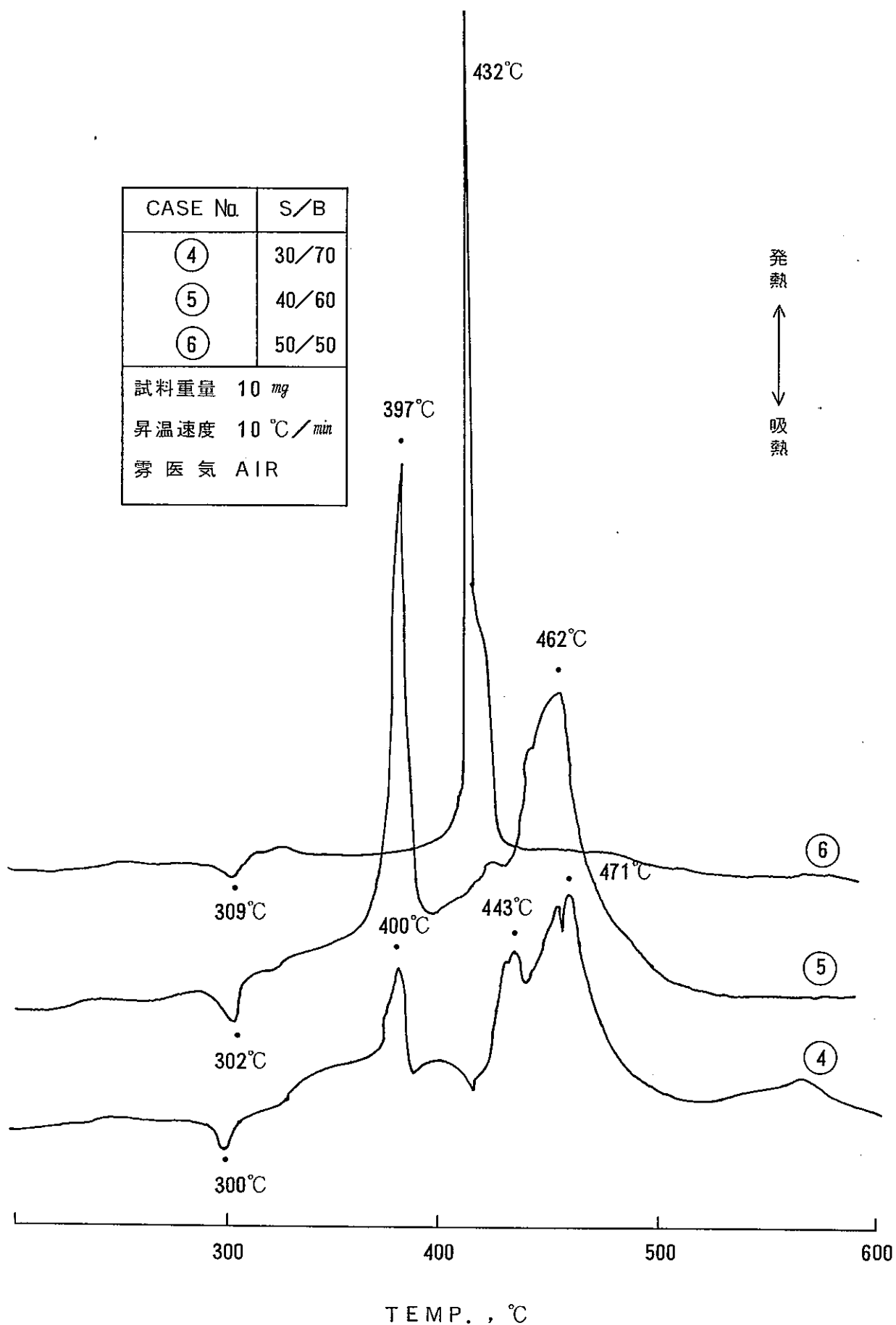


図-58 アスファルト固化体の示差熱分析結果

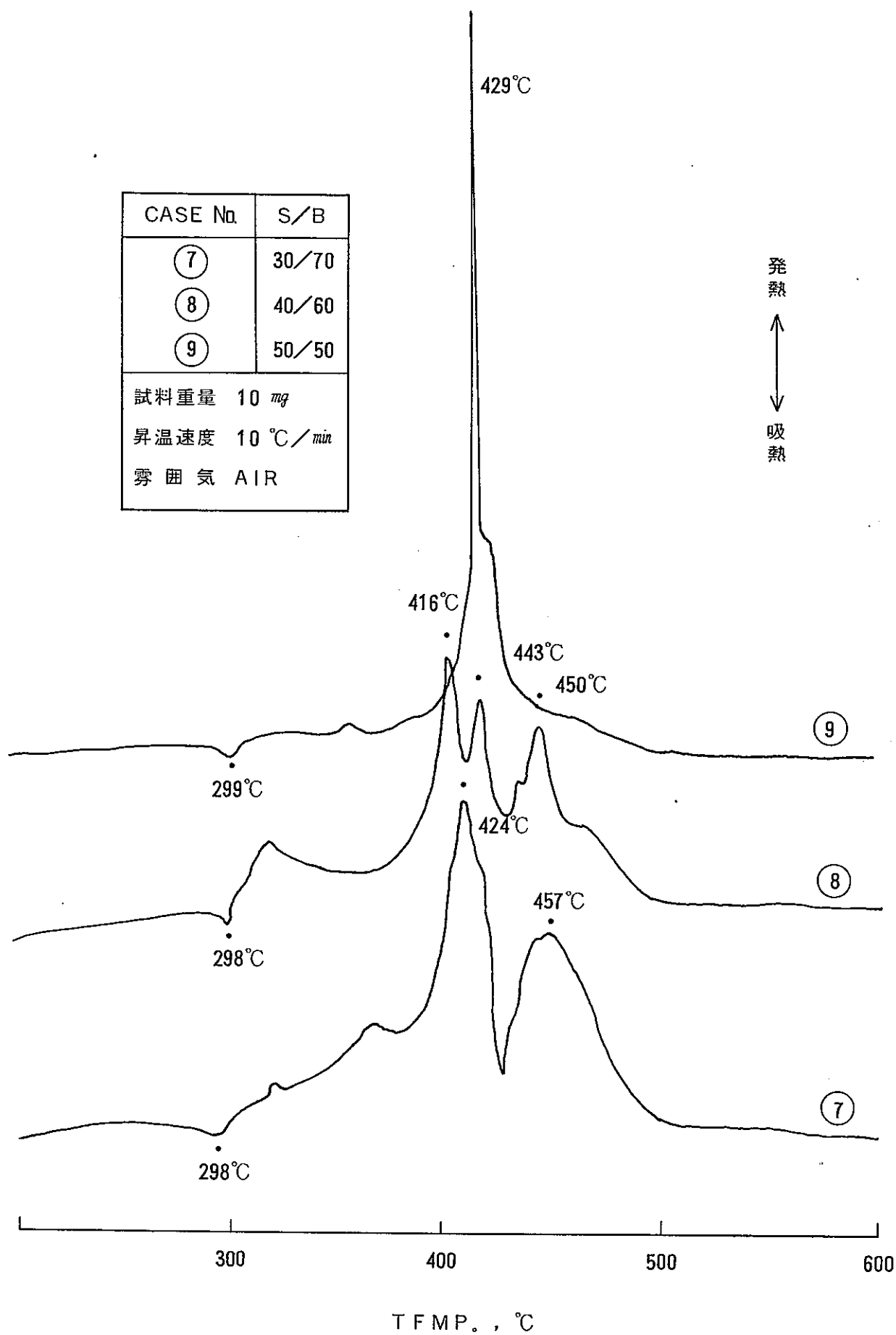


図-59 アルファルト固化体の示差熱分析結果

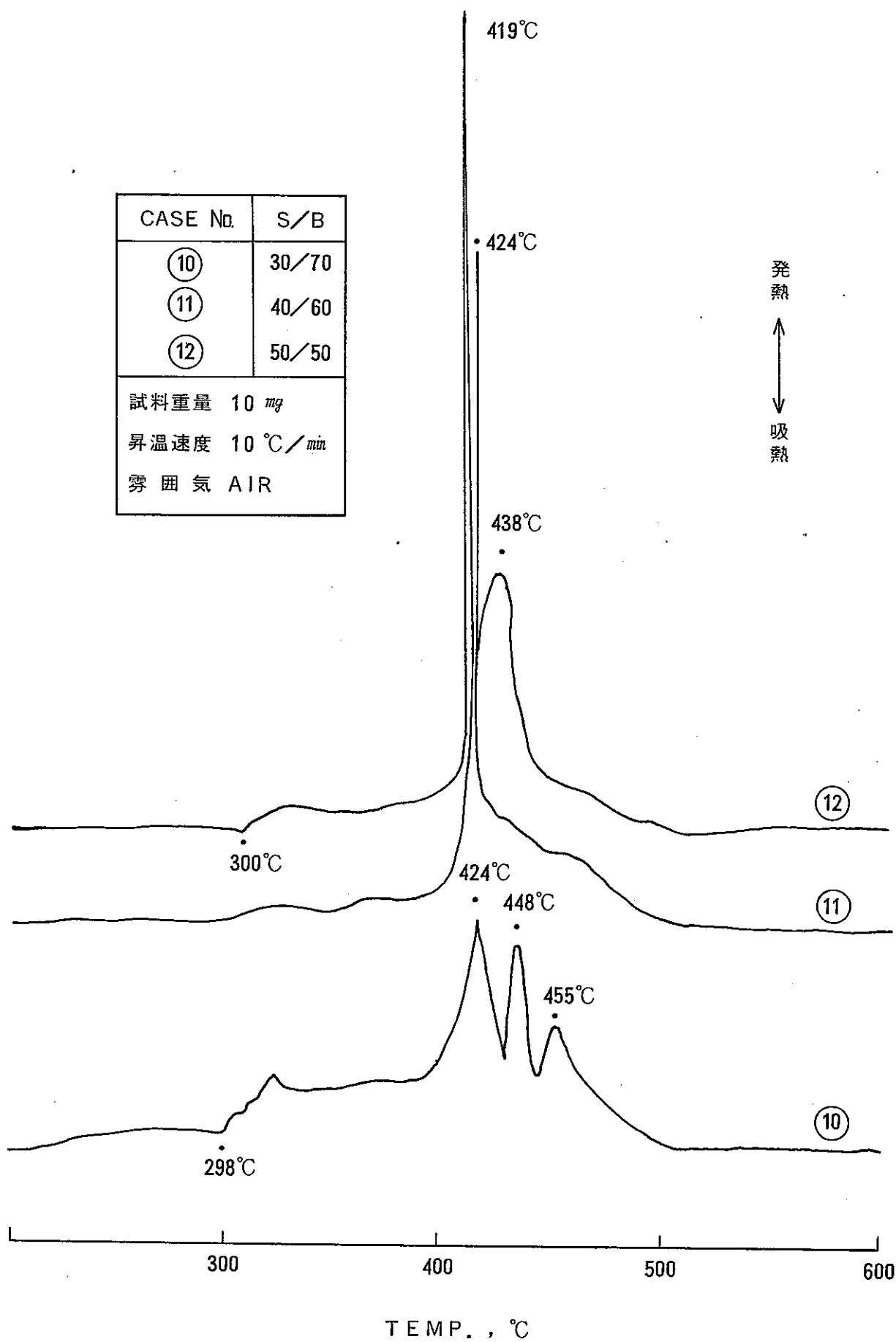


図-60 アスファルト固化体の示差熱分析結果

CASE No.	S/B
⑬	30/70
⑭	40/60
試料重量 10 mg	
昇温速度 10 °C/min	
雰囲気 AIR	

発熱
↑
↓
吸熱

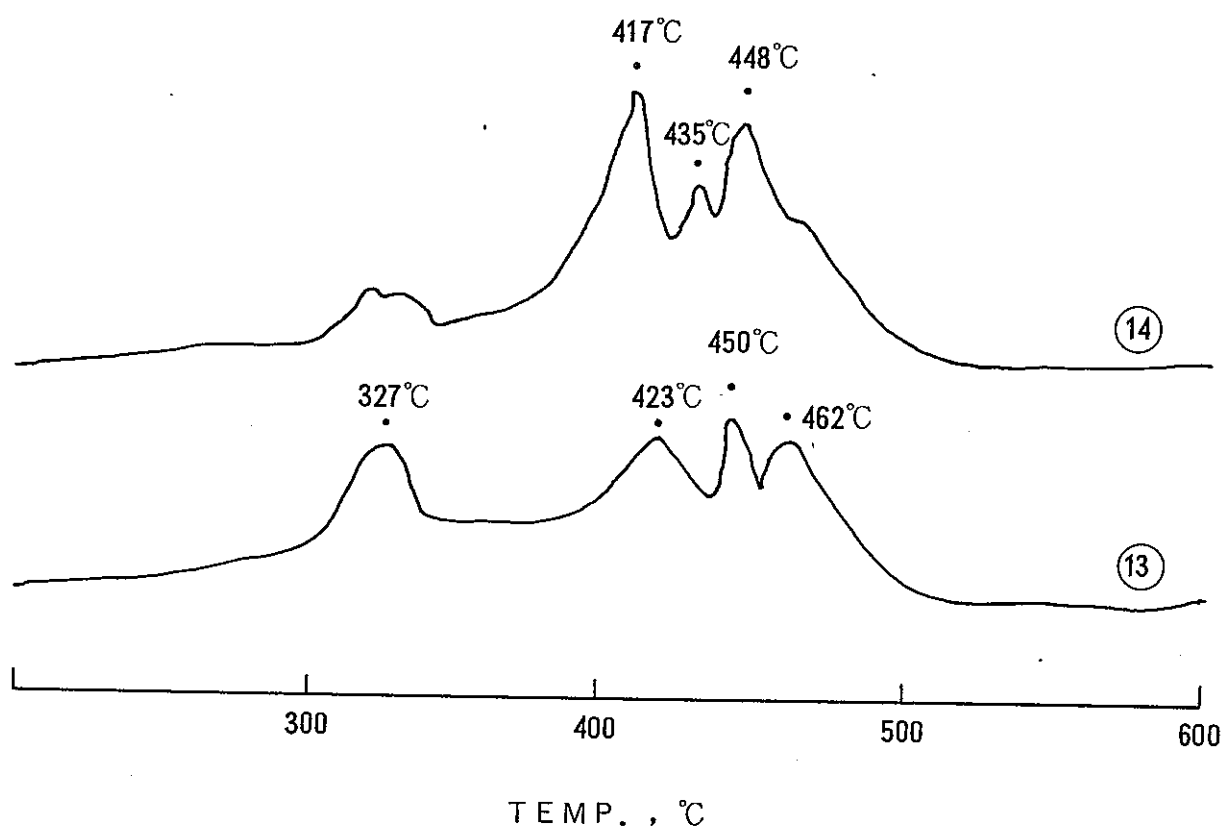


図-61 アスファルト固化体の示差熱分析結果

2.2.5 固化体の断面観察

アスファルト固化体断面における塩の形状、粒子径および分散状況を把握する
目的で電子顕微鏡写真撮影を実施した。

写真CASE No22～26に固化体断面写真を示す。

300倍、500倍および1000倍にて観察したところ、Max. 100～120 μm 程度以下
のほぼ球状物質の存在が認められた。

廃液種類による粒子形状或いは粒子サイズへの影響は特になかった。

11)

ちなみに、H. Eschrich¹¹⁾によれば、実プラントの稼働しているユーロケミ
ックでは、配合比が NaNO_3 / 不溶性塩類 / アスファルト = 28.0 / 23.4 /
48.6のアスファルト固化体中に分散している塩分粒子サイズは40～200 μm の範
囲にある（但し、アスファルトとしてMexphalt R90/40を使用）。

2.3 追加試験とその結果

(NaNO_3 , NaNO_2 を使用しない模擬廃液の固化試験)

2.2 項で、廃液のアルカリ濃度、すなわち NaOH 含有量の違いによって、固化処理運転性能および固化体物性が大きく異なる結果が得られた。

これらの原因究明のため、主成分である NaNO_3 , NaNO_2 を含有せず、 NaOH 濃度の異なる廃液を処理した場合について検討を行った。

2.3.1 固化処理運転

表-14に示した廃液組成にて固化処理運転を行った。

RUN No X A-1~6 のアスファルト流量、廃液流量および温度分布は2.2 項での CASE No 1~18 廃液を固化処理した場合の $S/B=50/50$ と同様の条件を採用した。

(1) トルク変動、温度制御および流動性

写真CASE No 6, 7 に示したようにCASE No 4~18 廃液を処理した固化体

X A-2~X A-6 は、アルカリ濃度の低いCASE No 1~3 廃液を処理した固化体 X A-1 と比較すると、硬くて流動性が良くない。

固化処理運転中のトルク値についても、X A-2~X A-6 は上昇している。しかしながらトルクの変動巾はそれほど大きくなく、全体的にはほぼ安定な運転であったと考えられる(表-17, 図-62 参照)。

温度分布は2.2 項と同様の条件を採用したものの、復水比は廃液供給口側(上流側)での負荷が大きくなる傾向を示した(表-15 参照)。

温度分布よりは復水比の結果に合わすようにすべきであったかも知れない。

しかしながら、後述する2.3.2 項での含水率が異常に高かったことより、今回採用した条件は適切であったとも言える。

何故ならば、固化体中含水率を低下する目的で、下流側での発生蒸気量を減少させることは、一般に行われる方法であり、この方法を採用しても含水率低下は難しいことが判明したことになる。

(2) 発泡現象

RUN No X A-1 (NaOH 0.01N)~X A-5 (NaOH 1.5N) の運転では、いずれも発泡現象は認められなかった。

ところがXA-6 (NaOH 2.0N) では、廃液供給口側に近いドーム-1にて発泡現象が観察されたため、消泡剤をアスファルトに対し約3%を添加したところ発泡を抑制することができた。

(3) 除染係数

凝縮水中の Na^+ 濃度を測定することでDFを求めたところ、 $\text{DF} = 75 \sim 71,000$ が得られた(図-63 参照)。

廃液のアルカリ濃度が高くなる程、DFはほぼ直線的に上昇する傾向が認められた。

凝縮水のPHについては、概略PH値7~10が得られ、全般的にアルカリ性に片寄っていた(図-64 参照)。

RUN No XA-2~XA-6では廃液のアルカリ濃度が高く、固化体出口サイド程、凝縮水のPH値は高くなった。

ところがXA-1では、固化体出口サイドの凝縮水PH値の方が低く、これは2.2項で記述した NaNO_3 、 NaNO_2 を含有したCASE No 1~3 廃液を処理したケースと一致している。

凝縮水中の油分濃度については、概略30~850 mg/ℓが得られた(図-65参照)。

廃液供給口サイドでは30~65mg/ℓ、固化体出口サイドでは210~850 mg/ℓの範囲にあった。

以上の結果より、固化処理運転で発生する凝縮水の挙動は、廃液中にNaOHを含有するとDF(Na^+)が増大する一方、PH値も高くなることが分かった。油分濃度については、廃液中のアルカリ濃度の影響は特に認められなかった。

表-14 NaNO_3 , NaNO_2 を含有しない模擬廃液
(XA) の基本組成

RUN No	アスファルト	廃液組成	
		NaOH (kg)	H ₂ O (kg)
XA-1	R85/40	0.4	800
2	↓	4	800
3	↓	20	800
4	↓	40	790
5	↓	60	770
6	↓	80	750

表-15 X A 運転条件および運転結果

RUN No.	アスファルト	流 量		温 度 分 布						
		アスファルト (kg/hr)	廃 液 (ℓ/hr)	(℃)						
				D-1	D-2	D-3	D-4	排出口		
XA-1	R85/40	4.8	10.3	140	135	160	180	140		
2	↓	4.8	10.3	135	130	160	180	140		
3	↓	3.7	7.6	125	120	170	180	140		
4	↓	3.4	6.75	115	110	170	180	140		
5	↓	3.4	6.75	120	115	170	180	140		
6	↓	3.4	8.05	120	115	160	180	140		
RUN No.	アスファルト	復水量 (ℓ/hr)	復 水 比				復 水 量 (ℓ/hr)			
			D-1	D-2	D-3	D-4	D-1	D-2	D-3	D-4
XA-1	R85/40	10.2	7.6	2.4	0	0	7.8	2.4	0	0
2	↓	10.2	7.8	2.1	0.1	0	8.0	2.1	0.1	0
3	↓	7.5	8.8	1.0	0.2	0	6.6	0.8	0.1	0
4	↓	6.6	5.2	4.1	0.5	0.2	3.4	2.7	0.3	0.2
5	↓	6.5	4.3	4.3	0.7	0.2	3.1	2.8	0.5	0.1
6	↓	7.8	2.9	2.9	1.6	0.3	4.1	2.3	1.2	0.2

表-16 NaNO_3 , NaNO_2 を含有しない模擬廃液 (XA) における温度変動表

CASE No	F-1 (TIC-3A)		F-2 (TIC-5A)		F-3 (TIC-7A)		F-4 (TIC-9A)	
	設定温度(℃)	変動巾(℃)	設定温度(℃)	変動巾(℃)	設定温度(℃)	変動巾(℃)	設定温度(℃)	変動巾(℃)
XA-1	140	137~161	135	150~179	160	184~187	180	183~190
2	135	139~151	130	151~159	160	184~187	180	187~189
3	125	125~147	120	163~171	170	187~189	180	187~189
4	115	120~124	110	128~140	170	171~180	180	184~189
5	120	122~140	115	138~146	170	174~178	180	184~188
6	120	122~140	115	132~138	160	161~172	180	184~189

表-17 NaNO_3 , NaNO_2 を含有しない模擬廃液 (X A)

におけるトルク変動表

CASE No	NaOH 濃度	アスファルト	トルク変動巾
X A - 1	0.01 N	R 85/40	8 ~ 11 %
2	0.1	↓	15 ~ 16 %
3	0.5	↓	15 ~ 16 %
4	1.0	↓	14 ~ 16 %
5	1.5	↓	15 ~ 16 %
6	2.0	↓	12 ~ 14 %

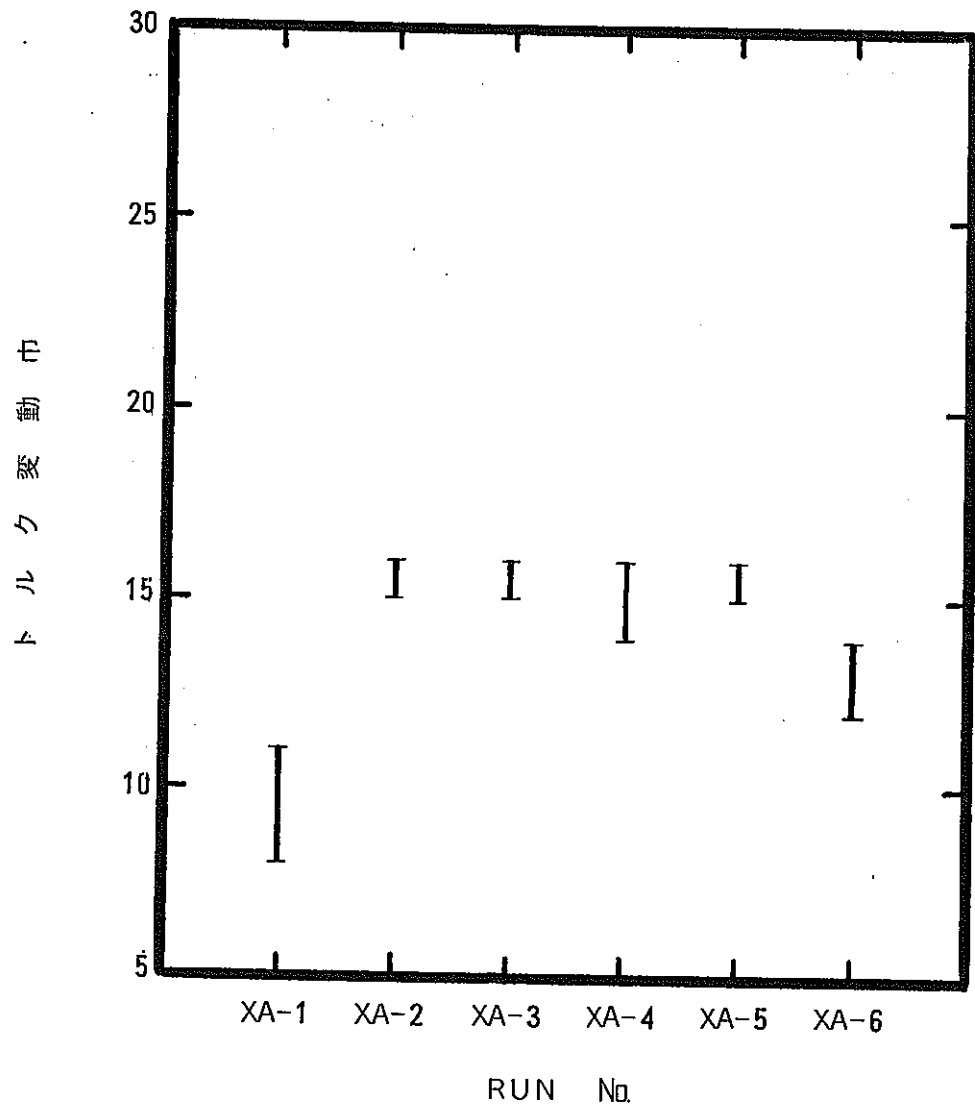


図-62 NaNO_3 , NaNO_2 を含有しない模擬廃液 (XA) におけるトルク変動巾

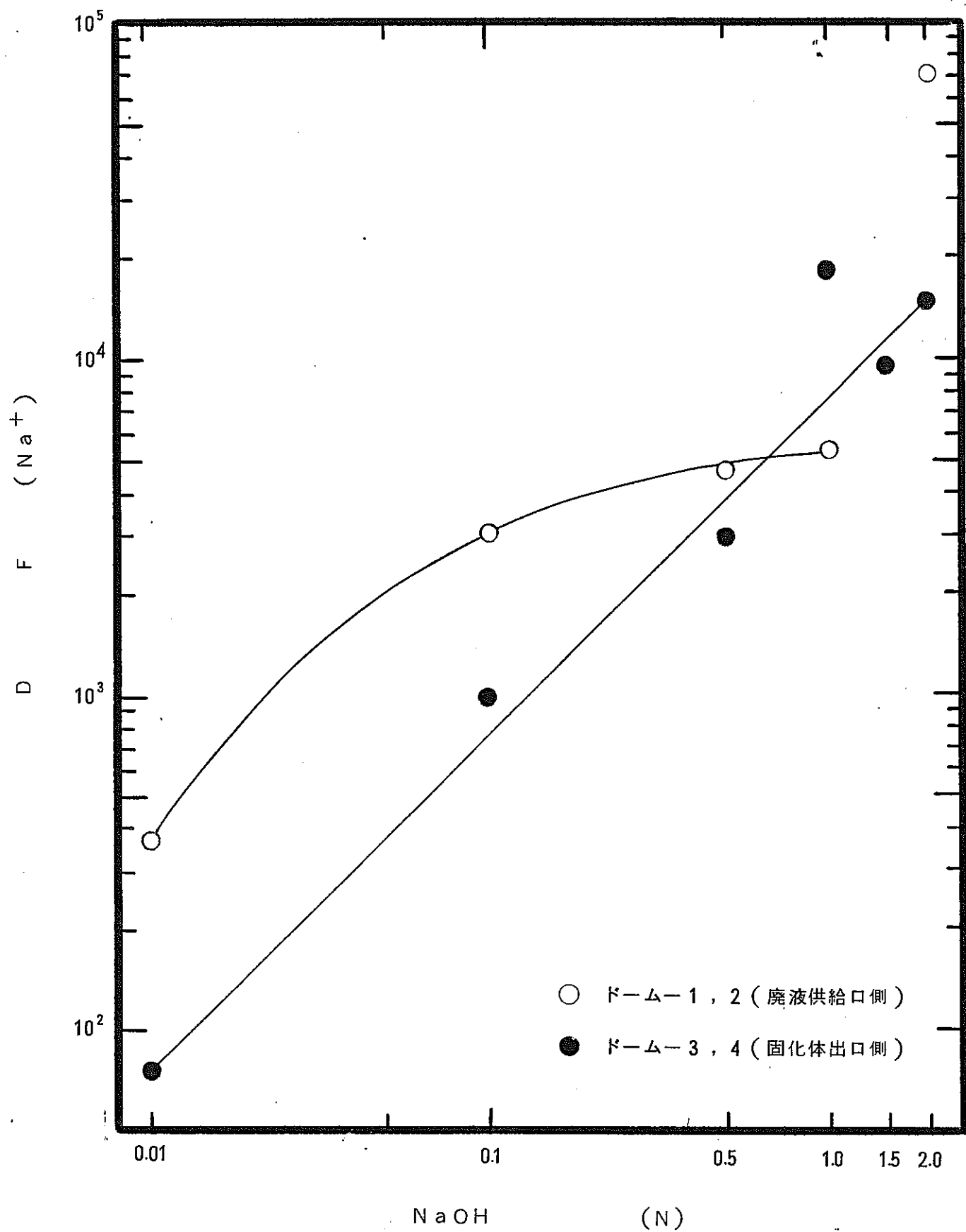
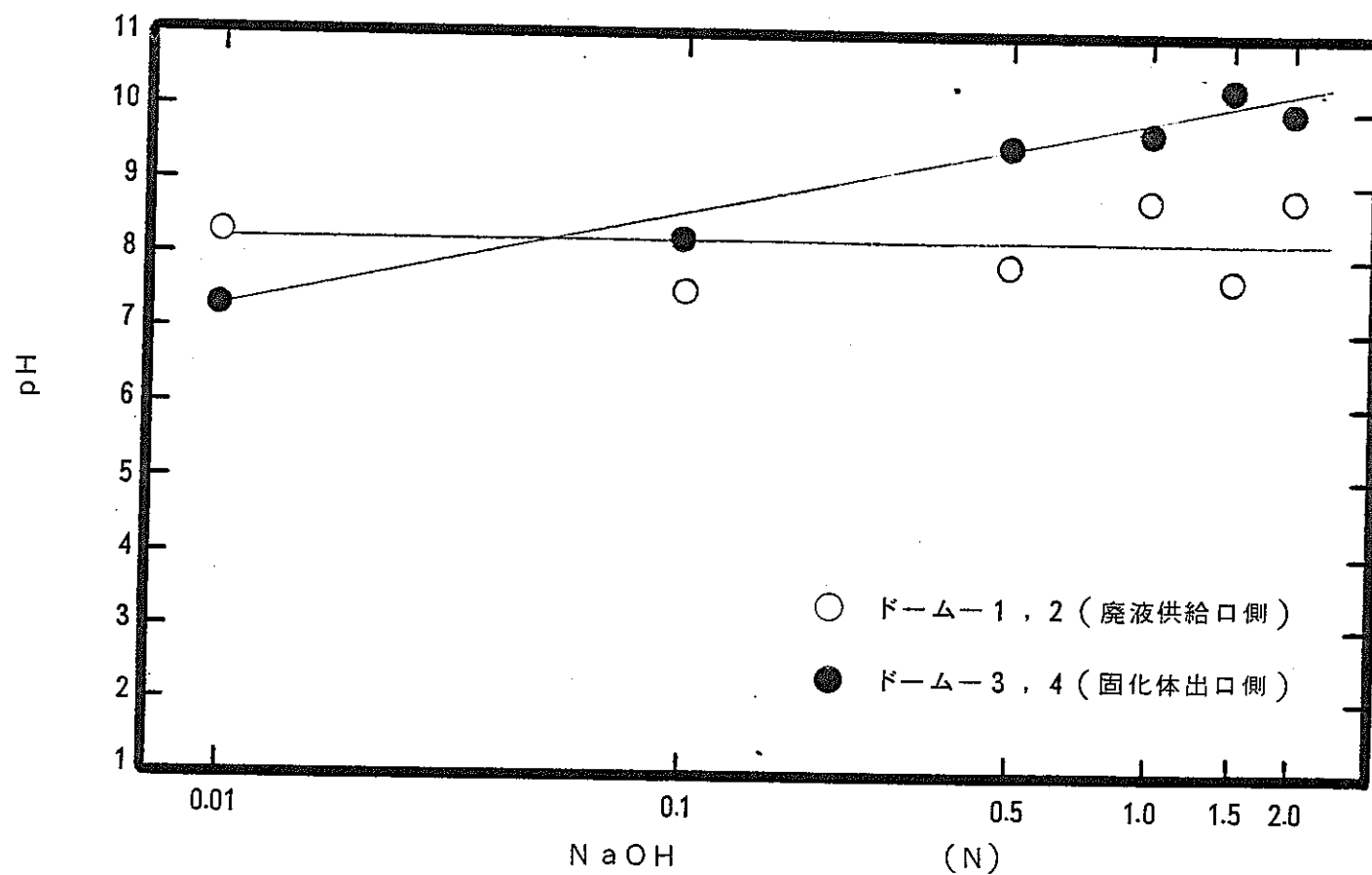


図-63 NaNO_3 , NaNO_2 を含有しない模擬廃液 (XA) におけるアルカリ濃度と凝縮水 DF との関係



図ー64 NaNO_3 , NaNO_2 を含有しない模擬廃液 (XA) におけるアルカリ濃度と凝縮水PHとの関係

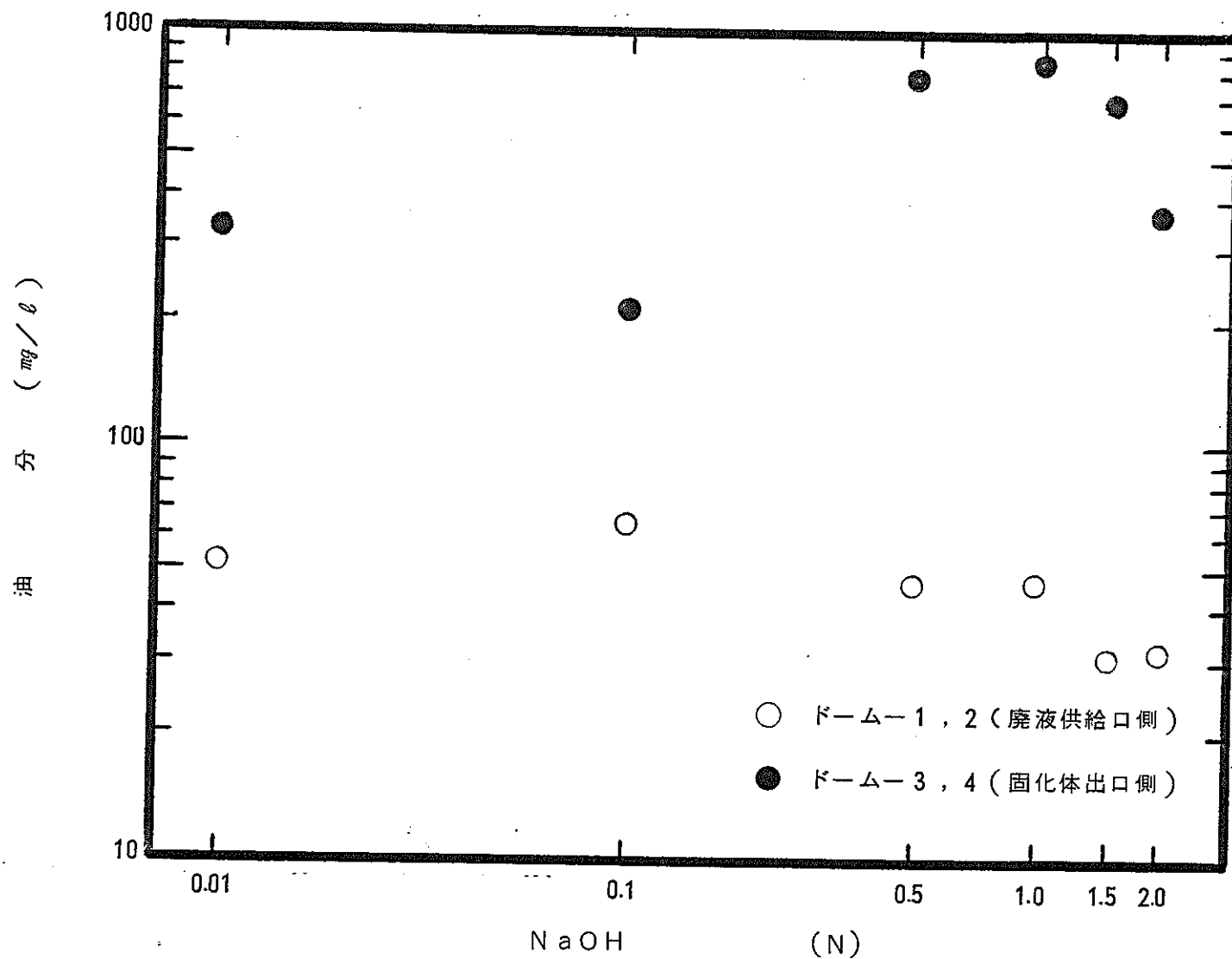


図-65 NaNO_3 , NaNO_2 を含有しない模擬廃液 (XA) におけるアルカリ濃度と凝縮水油分との関係

2.3.2 固化体物性

2.2 項で廃液中 NaOH 含有量が増加すると、固化処理されて生成する固化体が硬く、流動性の良くない結果が得られている。

そこで、2.3.1 項で製作した固化体一般物性として特に針入度、軟化点および含水率について検討を行った。

(1) 針入度、軟化点

廃液のアルカリ濃度と固化体針入度との関係を図-66に、廃液のアルカリ濃度と固化体軟化点との関係を図-67に示す。

針入度は16~21の値が得られ、原料アスファルトの針入度40よりは小さく、すなわち硬くなったが、廃液のアルカリ濃度による影響は認められなかった。

固化体の軟化点はXA-1 (NaOH 0.01N) が 102.5℃, XA-2 (NaOH 0.1N) ~ XA-6 (NaOH 2.0N) が 160℃以上であった。

やはり2.2 項でも記述したように、アルカリ濃度の高い廃液を処理した固化体の硬化現象は NaOH の存在と深い関係があるものと思われる。

アスファルトが高アルカリ廃液と接触することにより変質(劣化)し、硬くなったものと考えられる。詳細については今後の検討が必要である。

(2) 含水率

廃液のアルカリ濃度と固化体含水率との関係を図-68に示す。

固化体含水率は処理する廃液のアルカリ濃度が高くなる程、増加傾向を示した。すなわちXA-1 (NaOH 0.01N) — 0.1wt%, XA-2 (NaOH 0.1N) — 0.1wt%, XA-3 (NaOH 0.5N) — 1.7wt%, XA-4 (NaOH 1.0N) — 4.7wt%, XA-5 (NaOH 1.5N) — 5.7wt%およびXA-6 (NaOH 2.0N) — 7.1wt%であった。

原因としては、 NaOH そのものの吸湿性によるもの、および(1) 項でも記述したアスファルトの変質が含水率を増加させる何らかの働きをしている可能性が考えられる。

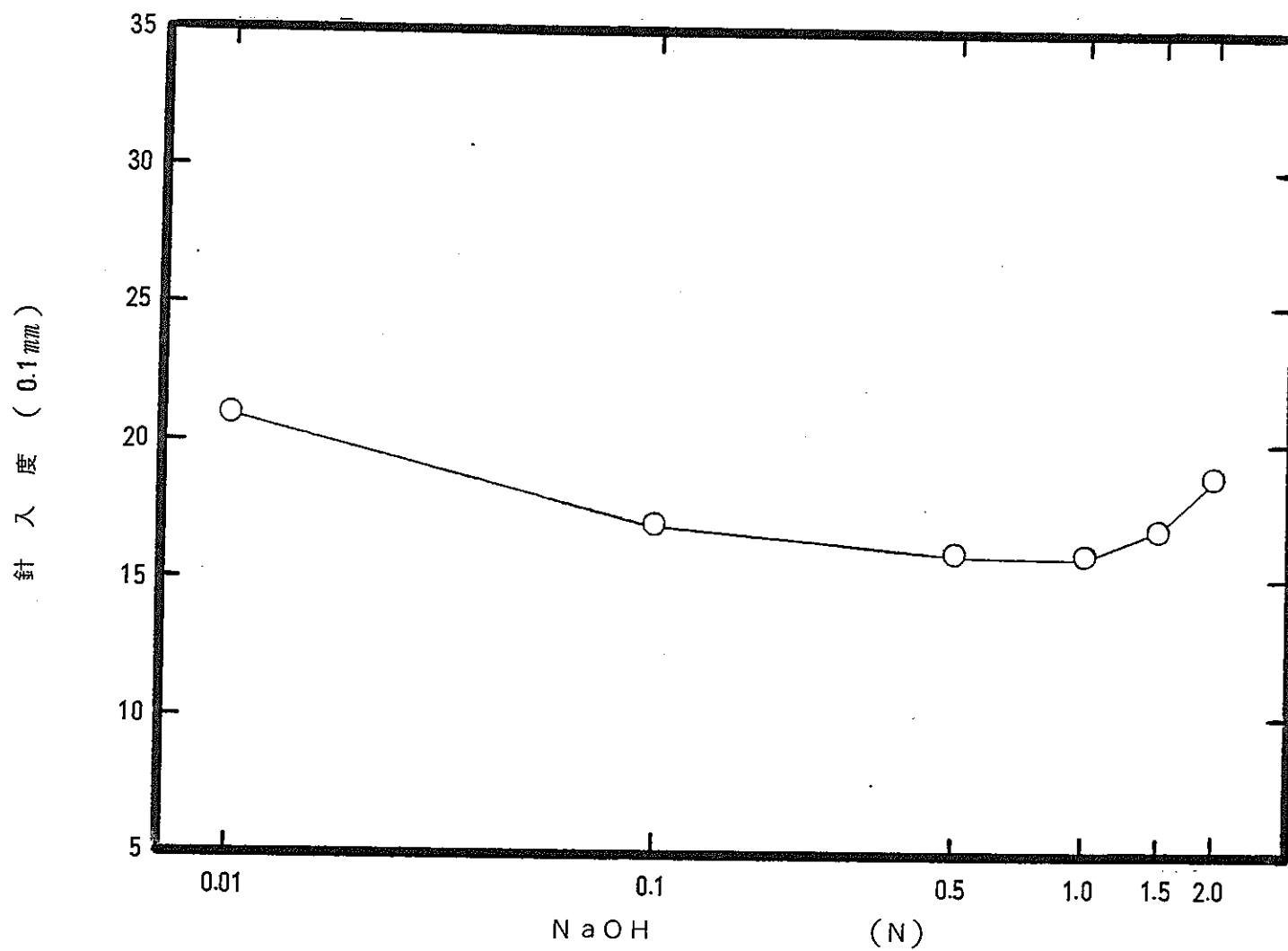


図-66 NaNO_3 , NaNO_2 を含有しない模擬廃液 (XA) の
アルカリ濃度と固化体針入度との関係

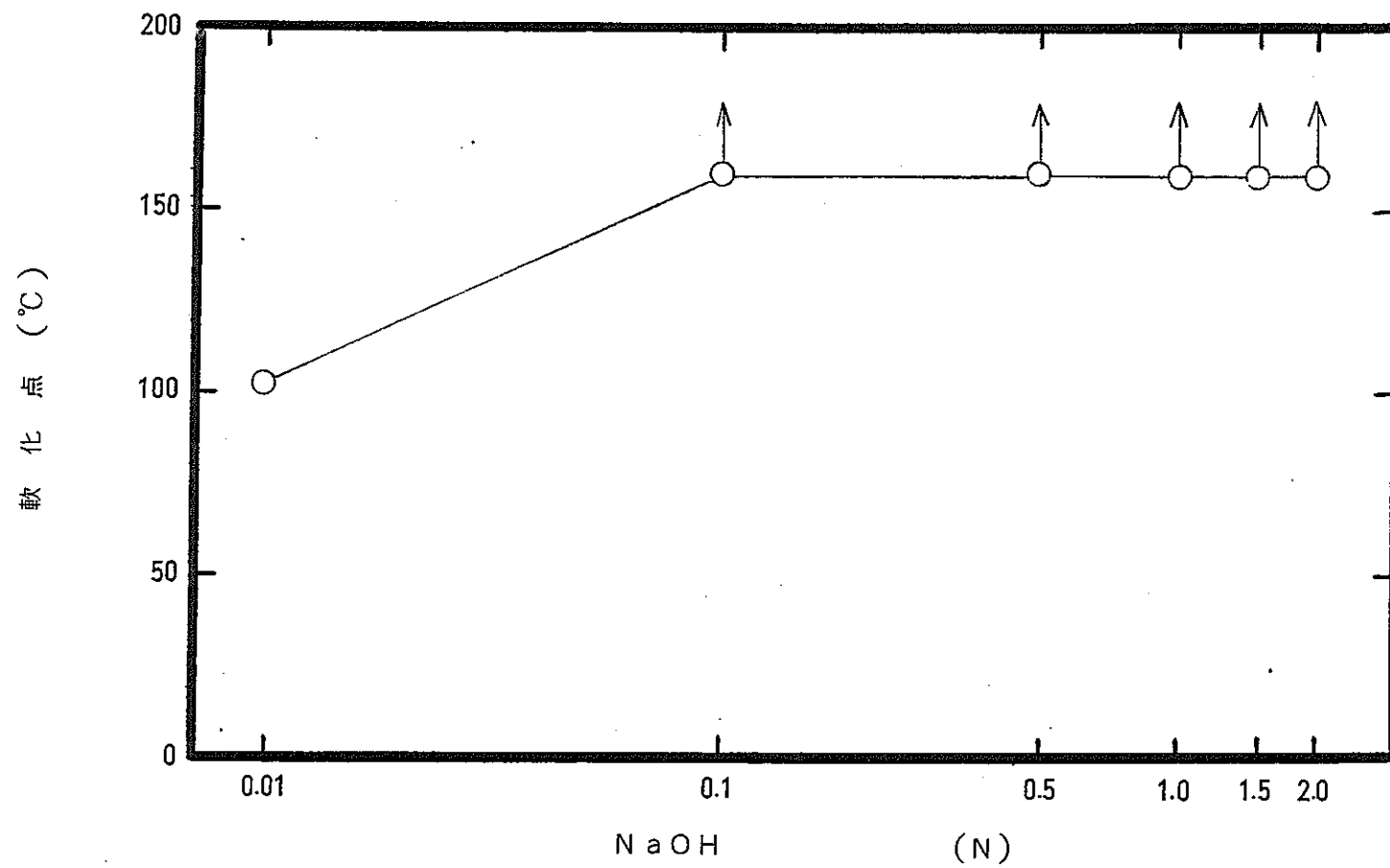


図-67 NaNO_3 , NaNO_2 を含有しない模擬廃液 (XA) のアルカリ濃度と固化体軟化点との関係

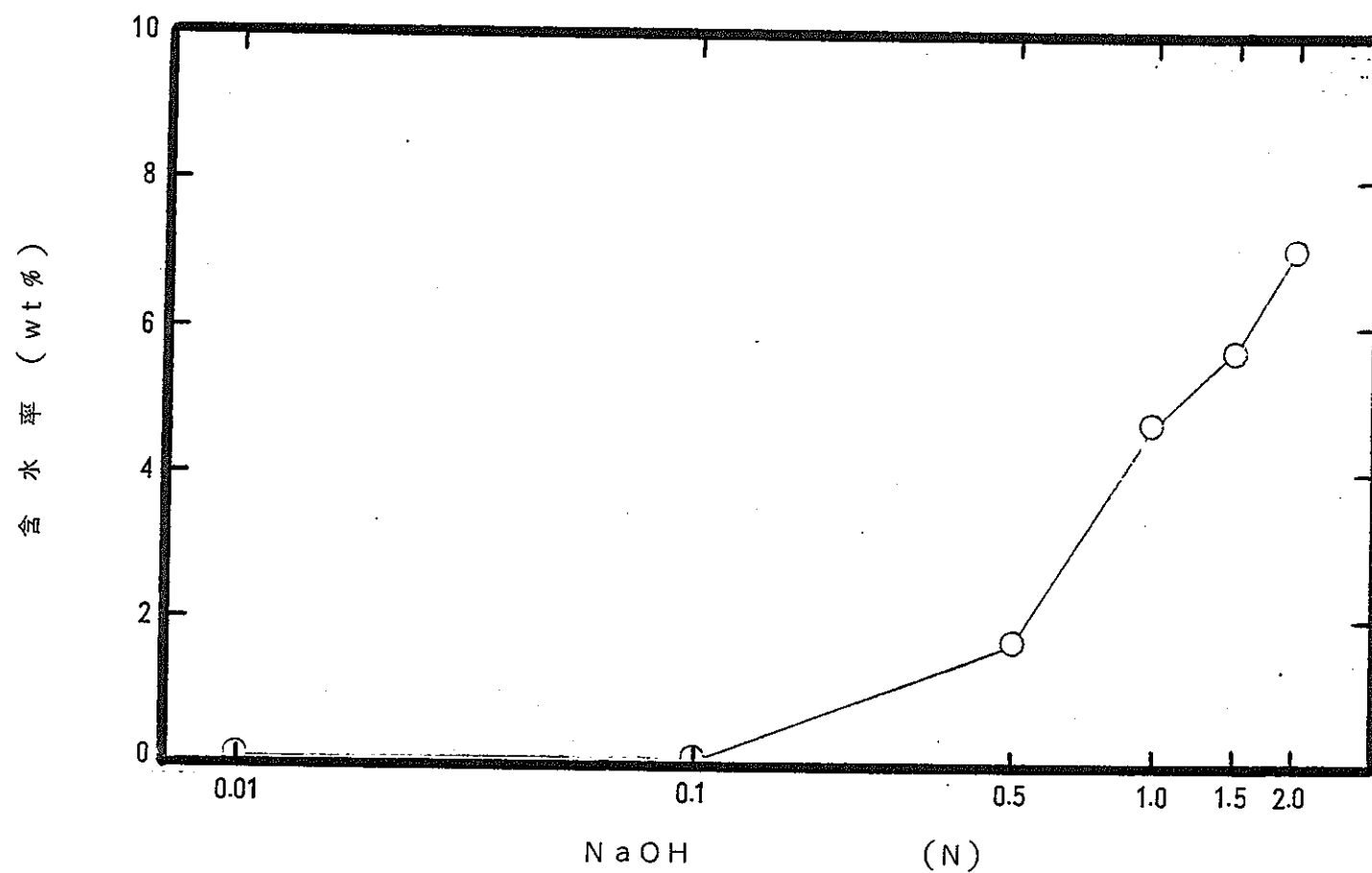


図-68 NaNO_3 , NaNO_2 を含有しない模擬廃液 (XA) の
アルカリ濃度と固化体含水率との関係

2.4 今後の検討課題

高アルカリ性廃液のアスファルト固化試験において、今後検討が必要と考える項目を以下に記す。

(1) 固化体の耐水性試験

今回の耐水性試験では、30日目までのデータをもとに処理廃液のアルカリ濃度および固形分／アスファルト比の影響について論じている。

浸漬膨潤性については、現時点で明らかな重量増加或いは重量減少を示すものは見当たらない。

一方、浸出性については全供試固化体が 10^{-3} ml / ml · day 桁以下の浸出率であり、いずれも経過日数につれて低下傾向を示している。

耐水性試験を今後も継続すれば、ある時期に到達したところで飽和状態に達すると推定される。したがって、長期にわたる耐水性を確認するため、30日目以降についても試験を行い、飽和状態に達する時間の検討を行うべきであろう。

さらに、浸漬水として今回はイオン交換水を使用したのが、海洋投棄を想定した海水使用も検討する必要があるだろう。

(2) 流動性、発泡現象の改善

アルカリ濃度の高い廃液を固化処理すると、運転中に発泡現象を生じ、不均一な固化体が不連続に生成する結果が得られている。

発泡を防止するために消泡剤を添加すれば、発泡現象を抑制できる場合もあるが、100%効果があるわけではない。また、発泡を抑制できたとしても生成する固化体は硬く、流動性の低いものとなる。したがって、今回使用した消泡剤（信越化学製シリコンオイル KM-83A）以外にも種々検討の必要があるだろう。

さらに、改善策として考えられるものにアスファルト種類の検討がある。

今後の検討課題の予備試験として、アスファルト種類の影響について、おおよその見当をつけるために、シェル石油製ブローンアスファルト R85/25 および日本石油製ストレートアスファルト 40/60 を用いて NaOH 1N 濃度廃液にて、あたり実験としての固化処理を行ったところ、いずれのケースも発泡現象が認められなかった。流動性については前者がやや低かったものの、後者は良好であった。

今回採用したシェル石油製ブローンアスファルト R 85/40 は高アルカリ廃液と接触することにより変質（劣化）し、硬くなったものと推定される。

一方、シェル石油製 R 85/25 と日本石油製ストレート 40/60 は変質しにくいアスファルトと言えよう。

今後はこれらの知見をもとにした詳細な見当が必要と考える。

第3章 結 論

3.1 固化処理運転

廃液のアルカリ濃度が低い (NaOH 0.01N) 場合, $S/B=30/70$, $40/60$, $50/50$ のいずれのケースも発泡現象は認められず, 流動性の良い固化体を得られた。

一方, 廃液のアルカリ濃度が高い (NaOH 0.1N) 程, さらに固形分濃度が増加する程, 発泡現象が観察された。消泡剤を添加すれば, 発泡を抑制できる場合もあるが完全ではない。発泡を抑制して生成した固化体 (NaOH 0.1N以上, $S/B=40/60$ 以上) は流動性が悪く, 硬いものであった。

改善策としてアスファルトおよび消泡剤の種類についての見当が必要と考える。なお, 2.4項今後の検討課題の予備試験結果から, シェル石油製ブローンアスファルト R85/25と日本石油製ストレートアスファルト40/60が有望であるとの感触を得ている。アスファルト種類については, これらの知見をもとにした詳細な検討が必要となろう。

また, 凝縮水中の Na^+ 濃度を測定することで除染係数 (DF) を求めたところ, $DF=1,800 \sim 46,600$ が得られた。

3.2 固化体の一般物性

原料アスファルトの一般物性 (比重, 針入度, 軟化点, 粘度) および製作した固化体の一般物性 (比重, 針入度, 軟化点, 含水率, 固形分濃度) 試験を実施した。測定結果を概括すると次のとおりである。今回採用したブローンアスファルト R85/40は軟らかいアスファルト物性を示している。比重は全ての固化体が1.20以上であった。

針入度は14~32であり, 軟化点は $107 \sim 160$ °C以上であり, 処理した廃液のアルカリ濃度が高く (NaOH 0.1N以上), 固化体中固形分濃度が高いと, 針入度は小さくなり, 軟化点は上昇した (NaOH 0.1N, $S/B=50/50$ および NaOH 0.5N以上, $S/B=30/70$ 以上での固化体軟化点は全て 150 °C以上となる)。

含水率は約1~3wt%の範囲にあり, 廃液のアルカリ濃度による影響は特に認められなかった。なお, 含水率測定時において処理した廃液のアルカリ濃度が高い

(NaOH 0.1N以上, S/B=50/50固化体) 場合, その試料をキシレン共沸蒸留中に異常沸騰が認められた。

一般に硝酸塩類と有機物との混合物に点火すると, 急激な燃焼反応を生ずる可能性が大きいとされている。

硝酸塩とアスファルトとの間にも 390℃以上にて急激な燃焼反応を生ずる危険性があるものの, エクストルーダー方式の混和温度は加熱用蒸気温度がMax・210℃であり, 温度が十分に低いため安全面では問題ないと言える。

3.3 固化体の耐水性

将来の海洋処分或いは陸地処分の基準に, 膨潤性に関する定量的な規制がうたわれることはないと考えられるが, 逆に膨潤しない範囲内に固形分濃度を抑えることが要請される可能性がある。

30日目経過後の浸漬膨潤性および浸出性について以下の結果を得た。

全ての固化体は見掛け上 0~6.5 wt%重量増の範囲内にあったが, 測定技術上の問題もあり, 明らかな重量増加を示したと思われるものは見当たらなかった。また, 浸出性については 10^{-3} cm³/cm²・day 桁以下のNa⁺浸出率であり, いずれも経過日数につれて低下傾向を示している。

耐水性試験は30日目を経過したばかりであり, 今後も継続して長期にわたる耐水性を確認する必要がある。

さらに, 固化処理運転時の発泡を抑制するためのアスファルト或いは消泡剤種類の変更があれば, これに関連した耐水性試験が必要となろう。

3.4 固化体の熱分析

製作した固化体の熱的性質を知るために, 示差熱分析試験を行った。

いずれのアスファルト固化体も 392~472℃にて燃焼反応と考えられる大きな発熱ピークが現われた。さらに 320℃近辺に発熱サブ・ピークが認められるものもあった。傾向としては, 処理した廃液のアルカリ濃度が高くなる程, また固化体中固形分濃度が大きい程, シャープな発熱ピークとなっている。

試験結果より, 処理する廃液のアルカリ濃度が低い (NaOH 0.01N, PH=

11.5以上) 場合には、熱的安定度は大きい、高く (NaOH 0.1N以上, PH=12.5以上) となると、固化体の燃焼反応が大きくなることが分かった。しかしながら、エクストルーダー方式の混和温度は加熱用蒸気温度がMax. 210℃であり、この急激な発熱ピークが生ずる温度 (390℃以上) より十分に低いため安全面では問題ないと言える。

3.5 固化体の断面観察

アスファルト固化体断面における塩の形状、粒子径および分散状況を把握する目的で電子顕微鏡写真撮影を実施した。

300倍、500倍および1000倍にて観察したところ、Max. 100~120 μm 程度以下のほぼ球状物質の存在が認められ、廃液種類による粒子形状或いは粒子サイズへの影響は特になかった。

引用文献

- 1) Technical Report Series No.82 'Treatment of Low and Intermediate-level Radioactive Waste Concentrates' (IAEA 1968)
- 2) E. D. Hespe, Atomic Energy Review, 9 No.1 195 (1971)
- 3) 横山ら, 日本原子力学会, 昭和54年 年会要旨集 J 47
- 4) 佐々木, 紙パルプ技術タイムス, 昭和41年 6月号別冊
- 5) 動力炉核燃料開発事業団, アスファルト固化技術開発—
エクストルーダーを用いたアスファルト固化処理確性試験—
PNC-SJ 126, 81-02 (1981年 9月)
- 6) M. Demonie, "Commissioning and start-up tests of Eurochemics waste Bituminization Facility", Seminar on the Bituminization of Low and Medium Level Radioactive wastes, Antwerp
18-19 May 1976 P. 56-76
- 7) 「化学大辞典」 共立出版(株)
- 8) E. J. Barth: Asphalt P.320 (1962)
- 9) 危険物の化学 P.215 (1979) 海文堂
- 10) W. Hild, Nuclear Engineering International, october 1981 P.97 ~
100

- 11) H. Eschrich, " The Bituminization of radioactive waste solutions. at Eurochemic ", Seminar on the Bituminization of Low and Medium Level Radioactive wastes, Antwerp 18-19 May 1976 P. 26-50

JOB CODE

SHEET OF

PHOTOGRAPHIC RECORD



FUJICOLOR HP 83

ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 1

左 中 右

配合比 30/70 40/60 50/50

NaOH 0.01N → →



FUJICOLOR HP 83

ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 2

左 中 右

配合比 30/70 40/60 50/50

NaOH 0.01N → →



FUJICOLOR HP 83

ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 3

左 中 右

配合比 30/70 40/60 50/50

NaOH 0.5N → →

JOB CODE ----

SHEET OF

PHOTOGRAPHIC RECORD



FUJICOLOR HR 83

ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No. 4

左 中 右

配合比 30/70 40/60 50/50

NaOH 1.0N → →



FUJICOLOR HR 63

ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No. 5

左 右

配合比 30/70 40/60

NaOH 1.5N →

ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

JOB CODE

SHEET OF

PHOTOGRAPHIC RECORD



ITEM No.	PHOTO No.
FILM No.	
DATE TAKEN	
DESCRIPTION	
CASE No 6	
處理廢液組成	
	左 中 右
NaOH (kg)	0.4 4 20
H ₂ O (kg)	800 → →



ITEM No.	PHOTO No.
FILM No.	
DATE TAKEN	
DESCRIPTION	
CASE No 7	
處理廢液組成	
	左 中 右
NaOH(kg)	40 60 80
H ₂ O (kg)	790 770 750

ITEM No.	PHOTO No.
FILM No.	
DATE TAKEN	
DESCRIPTION	

JOB CODE

SHEET OF

PHOTOGRAPHIC RECORD



FUJICOLOR 84

ITEM No.	PHOTO No.

FILM No.	
----------	--

DATE TAKEN	
------------	--

DESCRIPTION

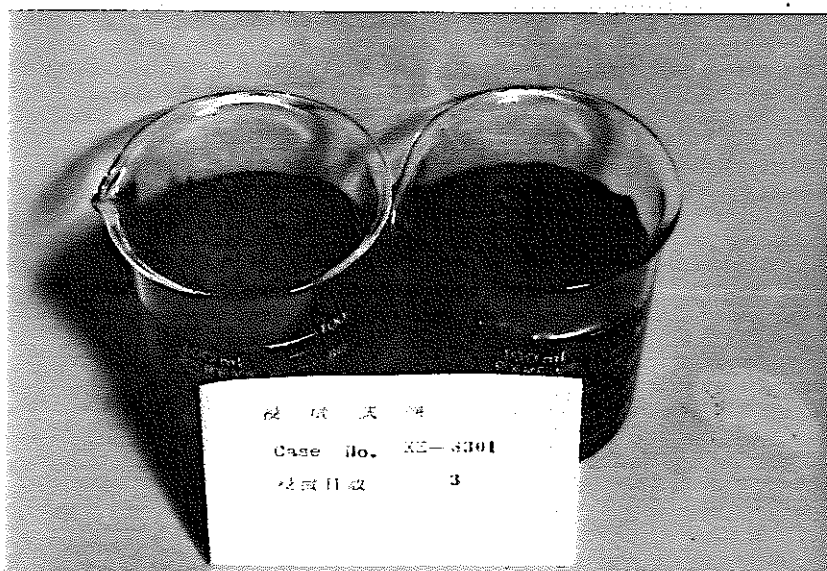
CASE No. 8

RUN No. XZ-8301

配合比 30/70

NaOH 0.01N

浸漬 第0日目



FUJICOLOR 84

ITEM No.	PHOTO No.

FILM No.	
----------	--

DATE TAKEN	
------------	--

DESCRIPTION

CASE No. 8

浸漬 第3日目



FUJICOLOR 84

ITEM No.	PHOTO No.

FILM No.	
----------	--

DATE TAKEN	
------------	--

DESCRIPTION

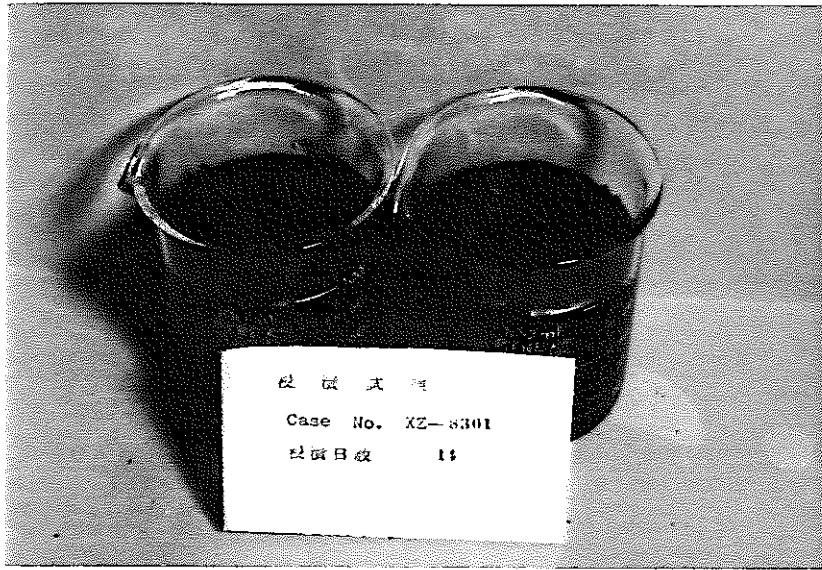
CASE No. 8

浸漬 第7日目

JOB CODE

SHEET OF

PHOTOGRAPHIC RECORD



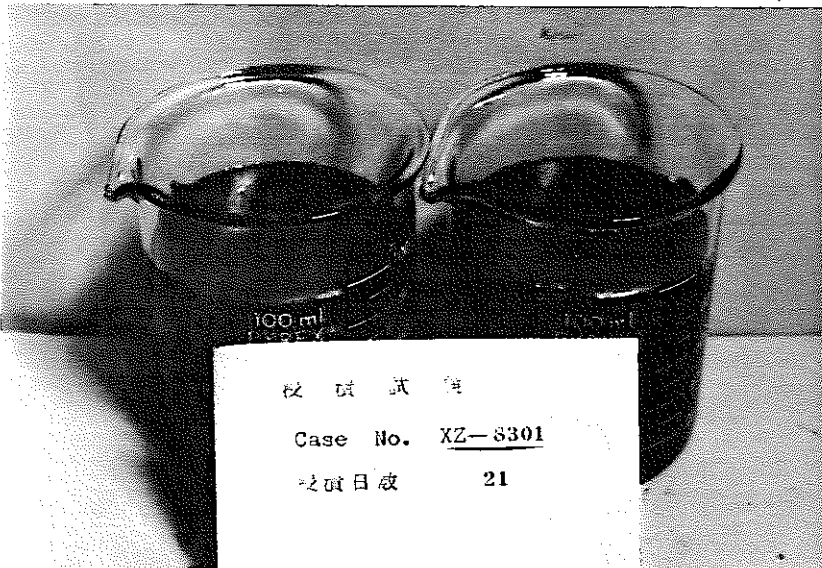
FUJICOLOR 84

ITEM No.	PHOTO No.
FILM No.	
DATE TAKEN	

DESCRIPTION

CASE No 8

浸漬 第14日目



FUJICOLOR 84

ITEM No.	PHOTO No.
FILM No.	
DATE TAKEN	

DESCRIPTION

CASE No 8

浸漬 第21日目



FUJICOLOR 84

ITEM No.	PHOTO No.
FILM No.	
DATE TAKEN	

DESCRIPTION

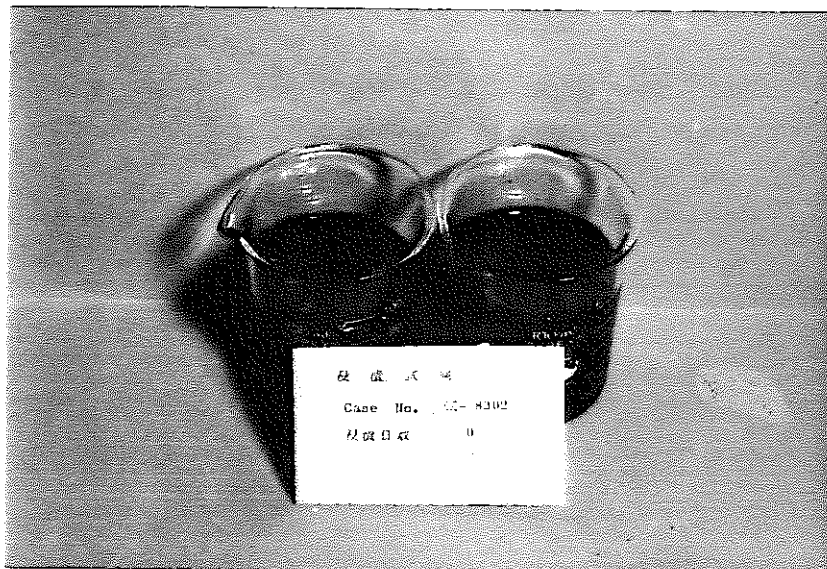
CASE No 8

浸漬 第30日目

JOB CODE

SHEET OF

PHOTOGRAPHIC RECORD



FUJICOLOR 84

ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

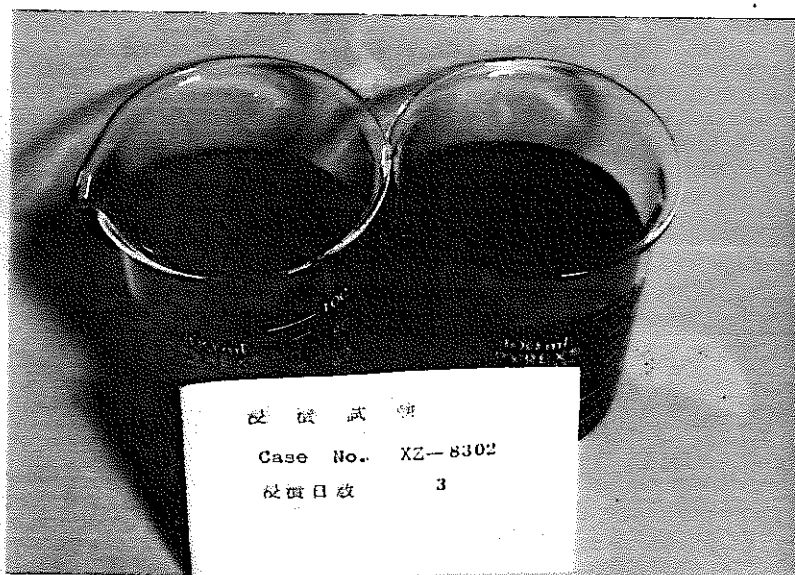
CASE No 9

RUN No XZ-8302

配合比 40/60

NaOH 0.01 N

浸漬 第0日目



FUJICOLOR 84

ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 9

浸漬 第3日目



FUJICOLOR 84

ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 9

浸漬 第7日目

JOB CODE

--	--	--	--	--	--

SHEET OF

PHOTOGRAPHIC RECORD



FUJICOLOR HP 84

ITEM No.	PHOTO No.
----------	-----------

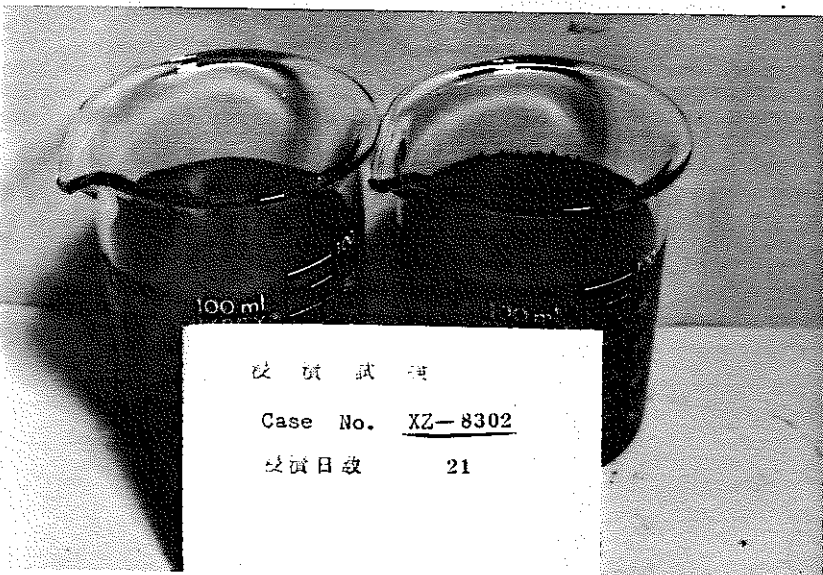
FILM No.	
----------	--

DATE TAKEN	
------------	--

DESCRIPTION

CASE No. 9

浸漬 第14日目



FUJICOLOR HP 84

ITEM No.	PHOTO No.
----------	-----------

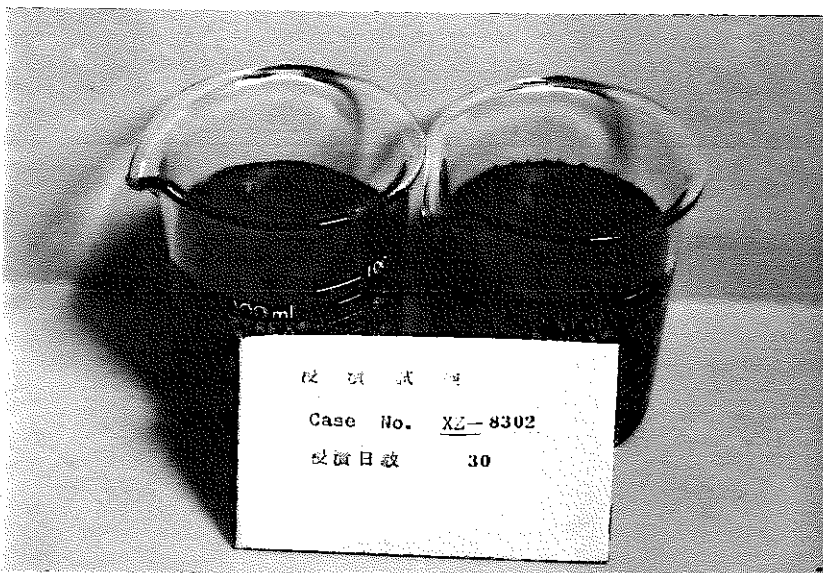
FILM No.	
----------	--

DATE TAKEN	
------------	--

DESCRIPTION

CASE No. 9

浸漬 第21日目



FUJICOLOR HP 84

ITEM No.	PHOTO No.
----------	-----------

FILM No.	
----------	--

DATE TAKEN	
------------	--

DESCRIPTION

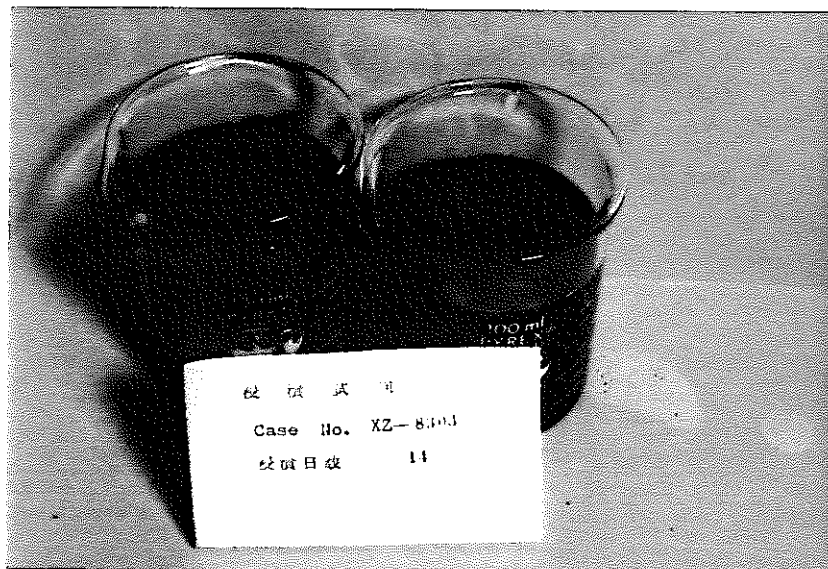
CASE No. 9

浸漬 第30日目

JOB CODE

SHEET OF

PHOTOGRAPHIC RECORD



FUJICOLOR HP 84

ITEM No. PHOTO No.

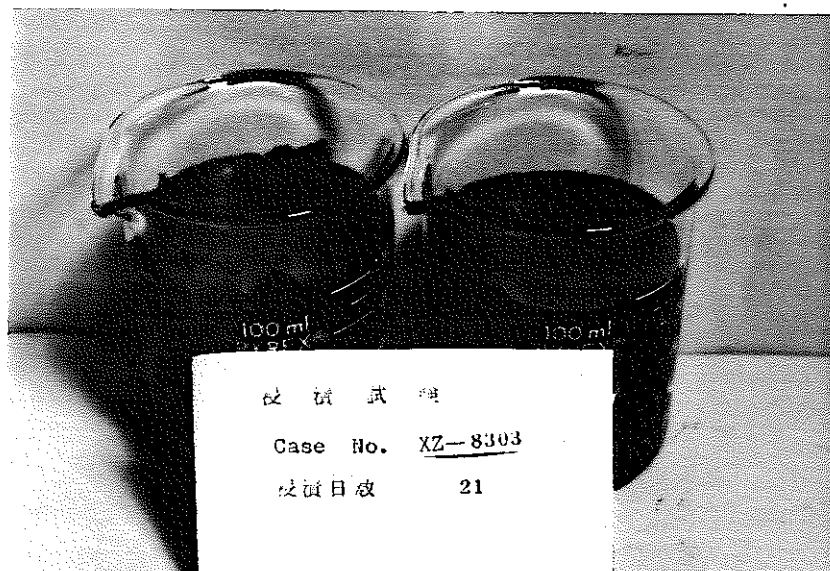
FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 10

浸 漬 第 14 日 目



FUJICOLOR HP 84

ITEM No. PHOTO No.

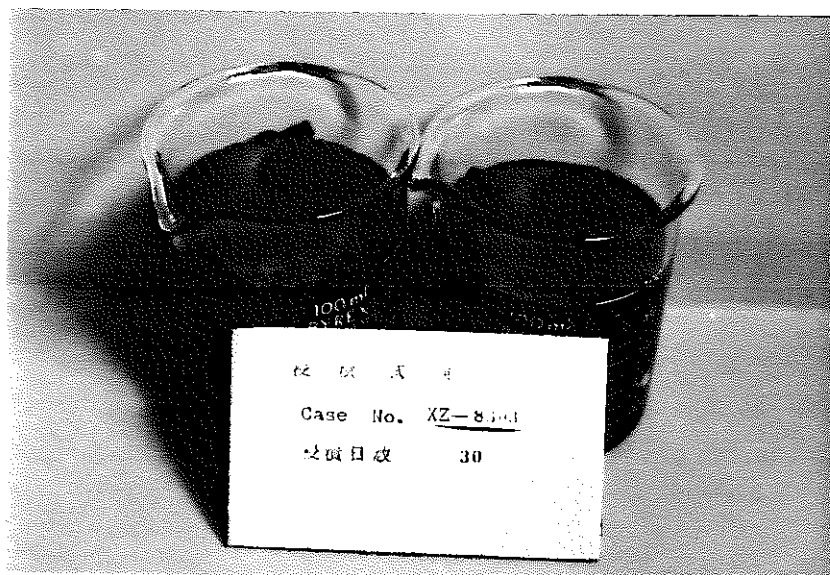
FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 10

浸 漬 第 21 日 目



FUJICOLOR HP 84

ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE N 10

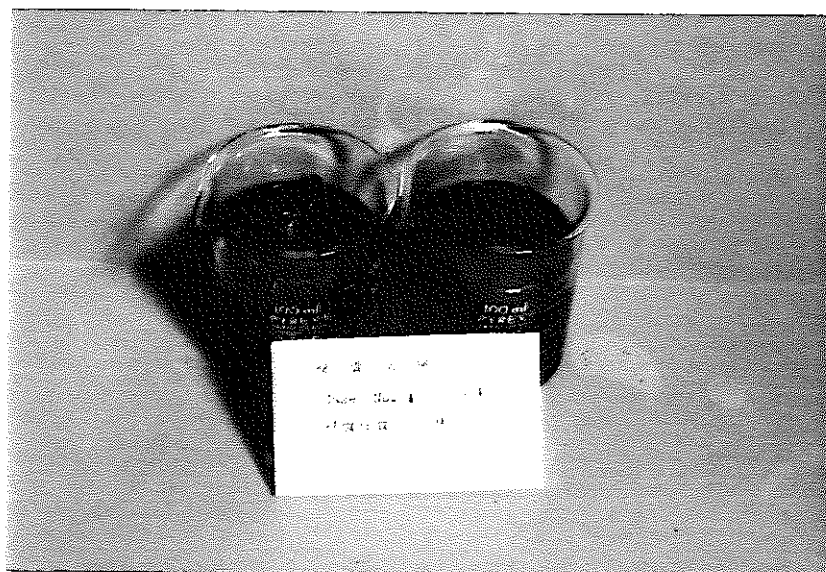
浸 漬 第 30 日 目

JOB CODE

--	--	--	--	--	--	--	--

SHEET OF

PHOTOGRAPHIC RECORD



FUJICOLOR HP 84

ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

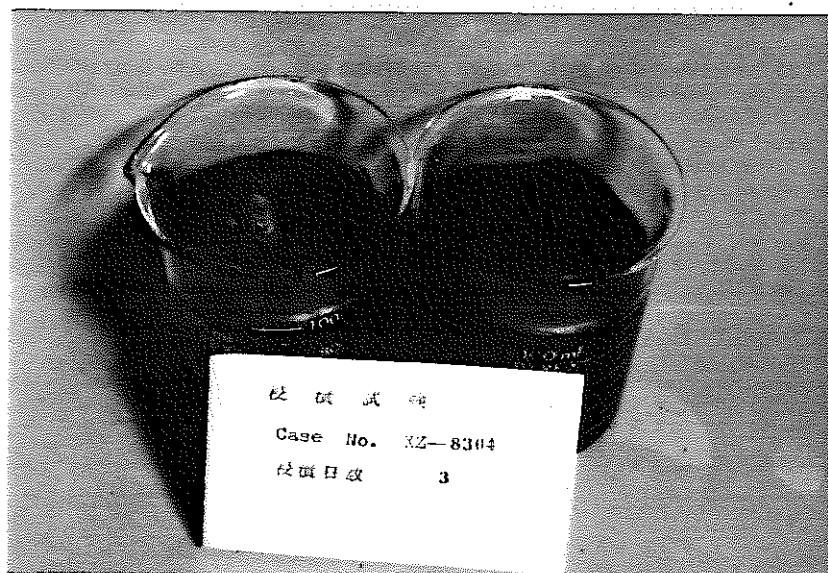
CASE No 11

RUN No XZ - 8304

配合比 30 / 70

NaOH 0.1 N

浸漬 第 0 日目



FUJICOLOR HP 84

ITEM No. PHOTO No.

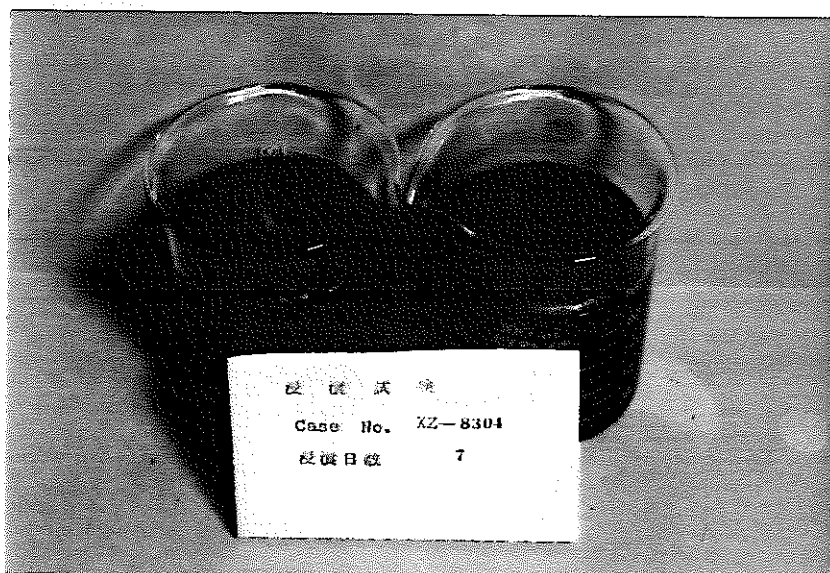
FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 11

浸漬 第 3 日目



FUJICOLOR HP 84

ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 11

浸漬 第 7 日目

JOB CODE

--	--	--	--	--	--	--	--

SHEET OF

PHOTOGRAPHIC RECORD



FUJICOLOR HP 84

ITEM No. PHOTO No.

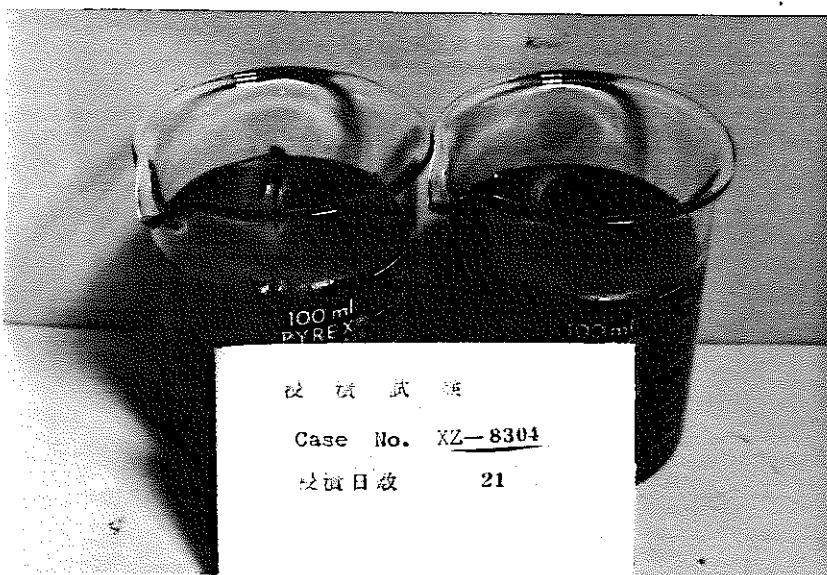
FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 11

浸漬 第14日目



FUJICOLOR HP 84

ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 11

浸漬 第21日目



FUJICOLOR HP 84

ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 11

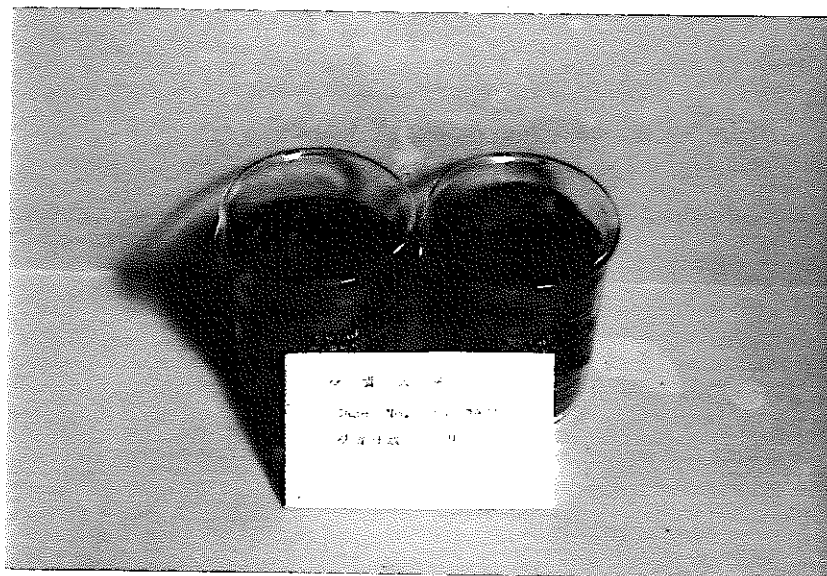
浸漬 第30日目

JOB CODE

--	--	--	--	--	--	--	--

SHEET OF

PHOTOGRAPHIC RECORD



FUJICOLOR HP 84

ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

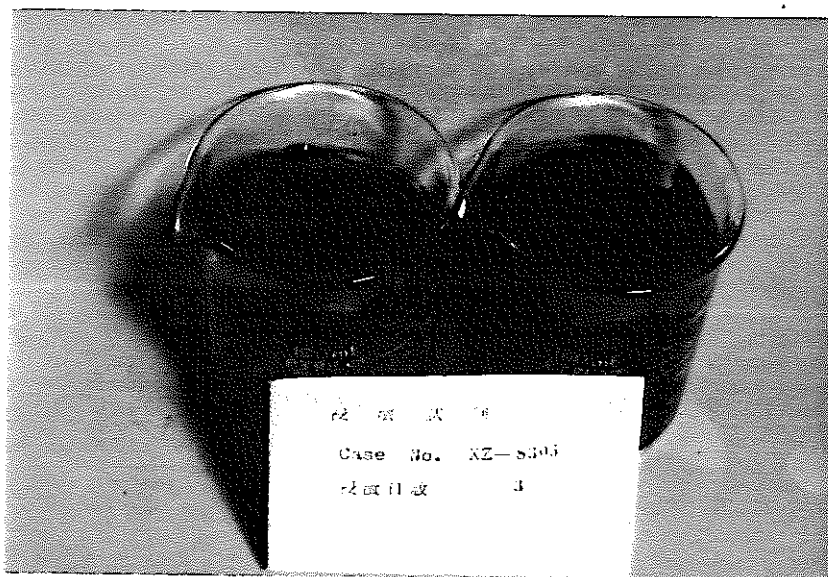
CASE No 12

RUN No XZ-8305

配合比 40/60

NaOH 0.1 N

浸漬 第0日目



FUJICOLOR HP 84

ITEM No. PHOTO No.

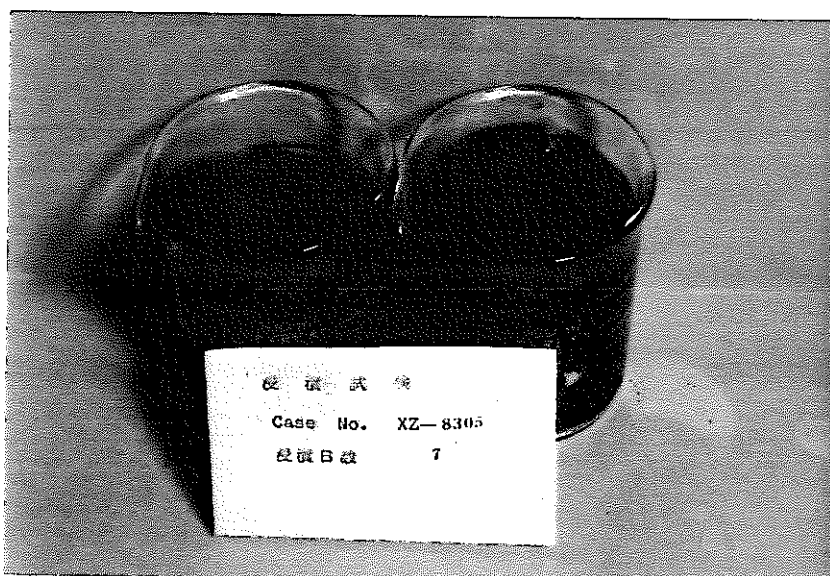
FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 12

浸漬 第3日目



FUJICOLOR HP 84

ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 12

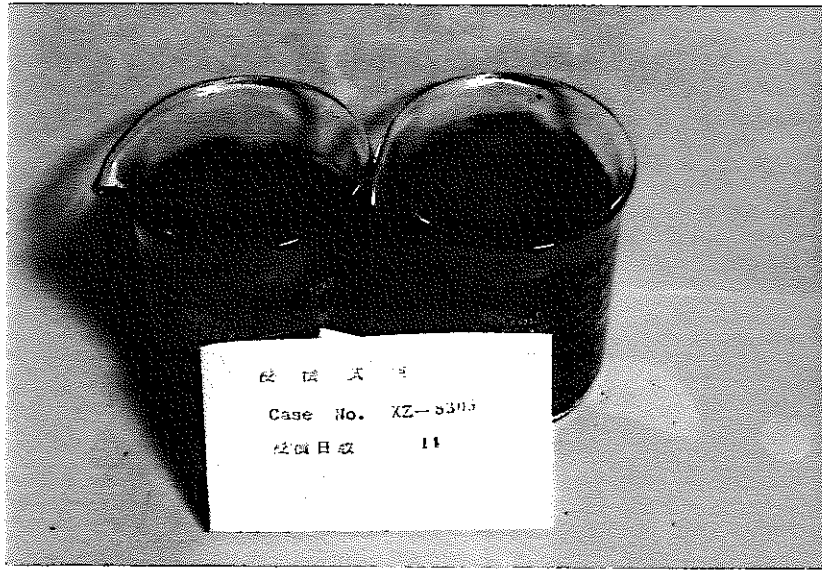
浸漬 第7日目

JOB CODE

--	--	--	--	--	--	--	--

SHEET OF

PHOTOGRAPHIC RECORD



FUJICOLOR HP 84

ITEM No. PHOTO No.

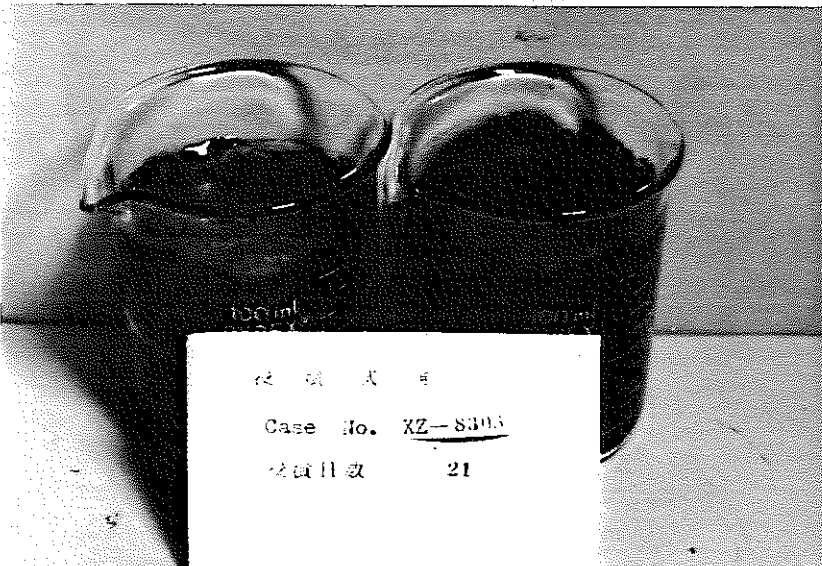
FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 12

浸漬 第14日目



FUJICOLOR HP 84

ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 12

浸漬 第21日目



FUJICOLOR HP 84

ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

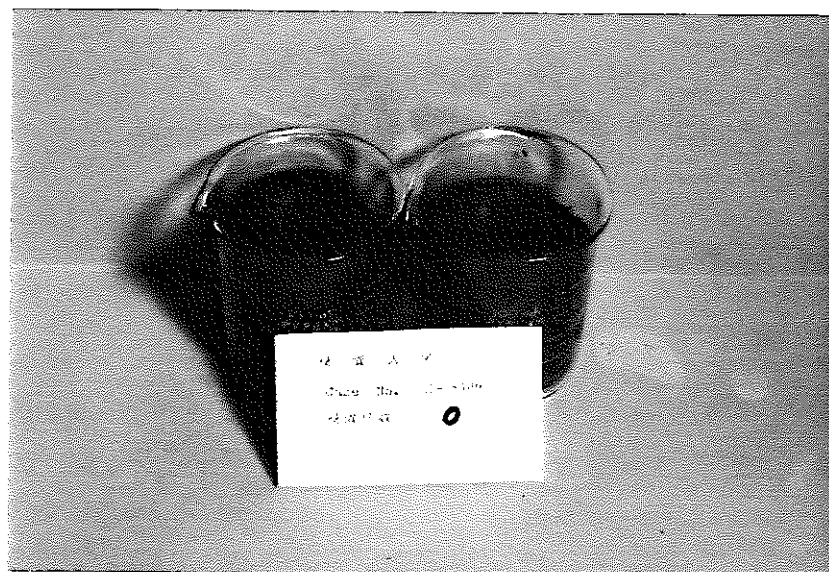
CASE No 12

浸漬 第30日目

JOB CODE

SHEET OF

PHOTOGRAPHIC RECORD



FUJICOLOR HP 84

ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

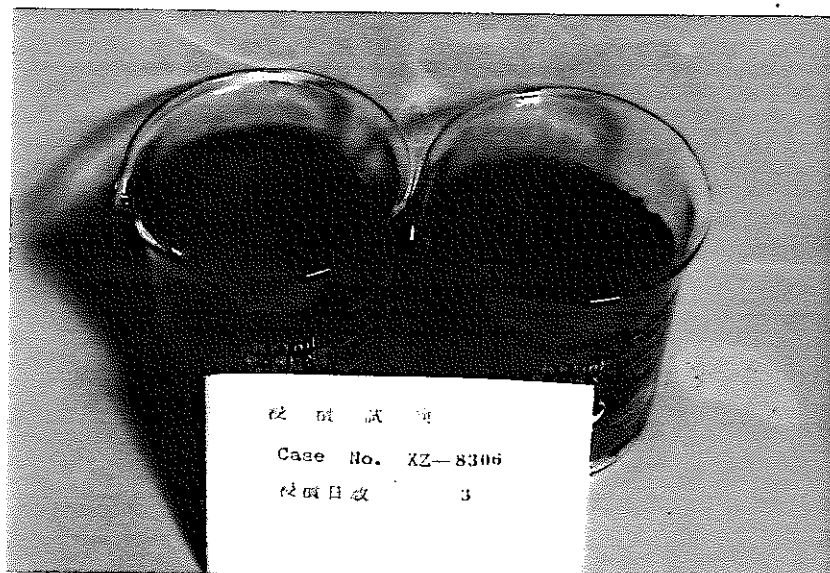
CASE No 13

RUN No XZ-8306

配合比 50/50

NaOH 0.1N

浸漬 第0日目



FUJICOLOR HP 84

ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 13

浸漬 第3日目



FUJICOLOR HP 84

ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 13

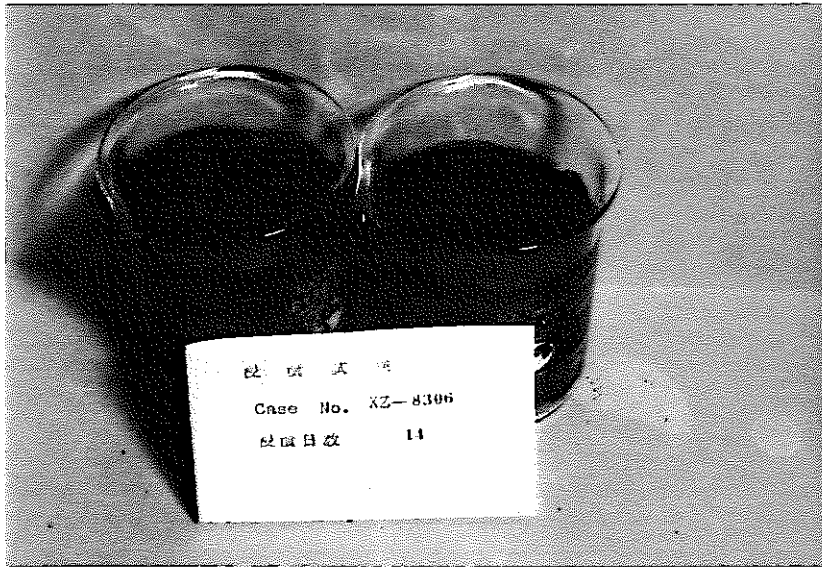
浸漬 第7日目

JOB CODE

--	--	--	--	--	--	--	--

SHEET OF

PHOTOGRAPHIC RECORD



FUJICOLOR HP 84

ITEM No. PHOTO No.

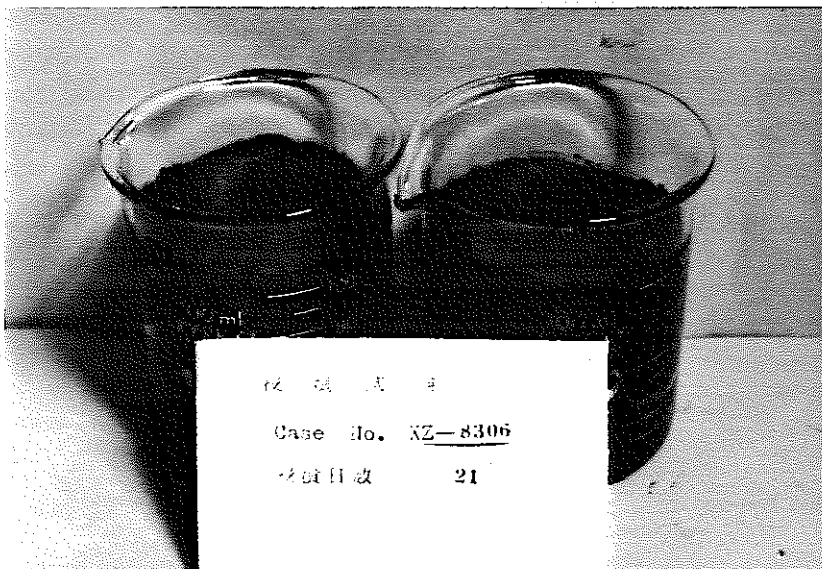
FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 13

浸漬 第14日目



FUJICOLOR HP 84

ITEM No. PHOTO No.

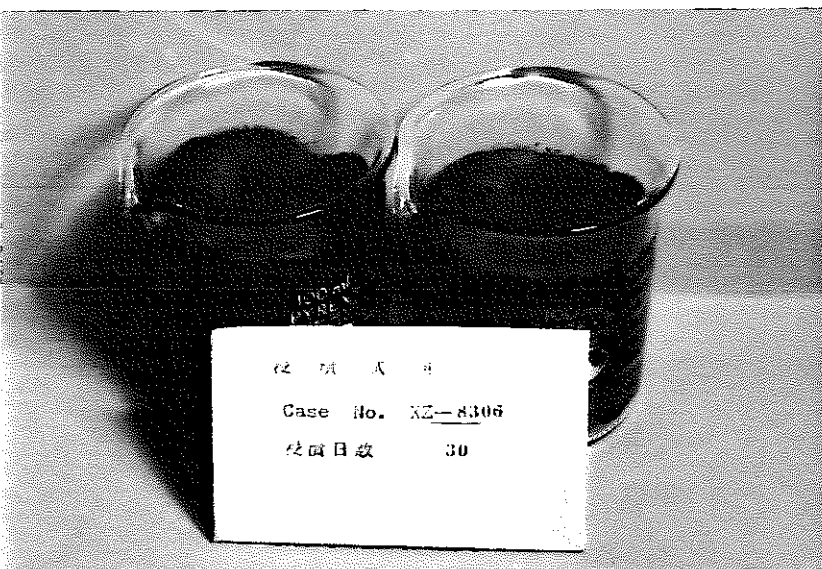
FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 13

浸漬 第21日目



FUJICOLOR HP 84

ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 13

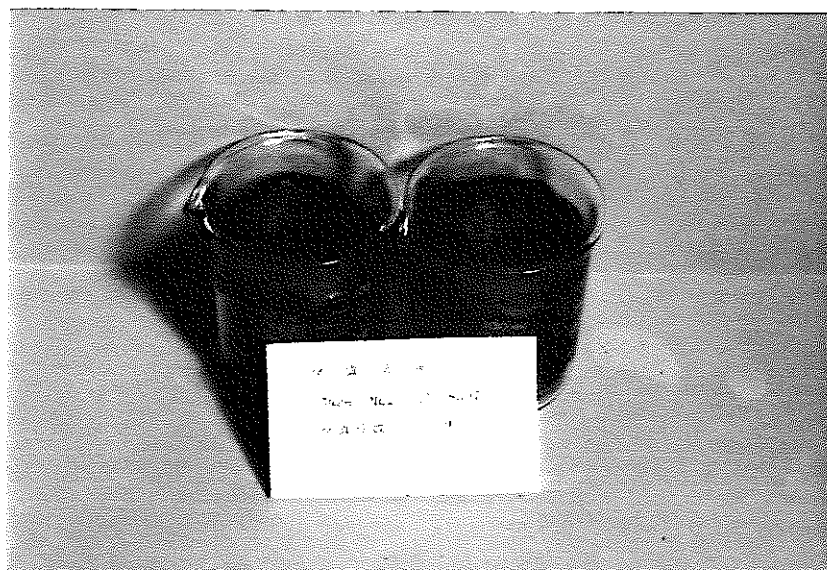
浸漬 第30日目

JOB CODE

□-□□□□-□-□-□□□□

SHEET OF

PHOTOGRAPHIC RECORD



FUJICOLOR 84

ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

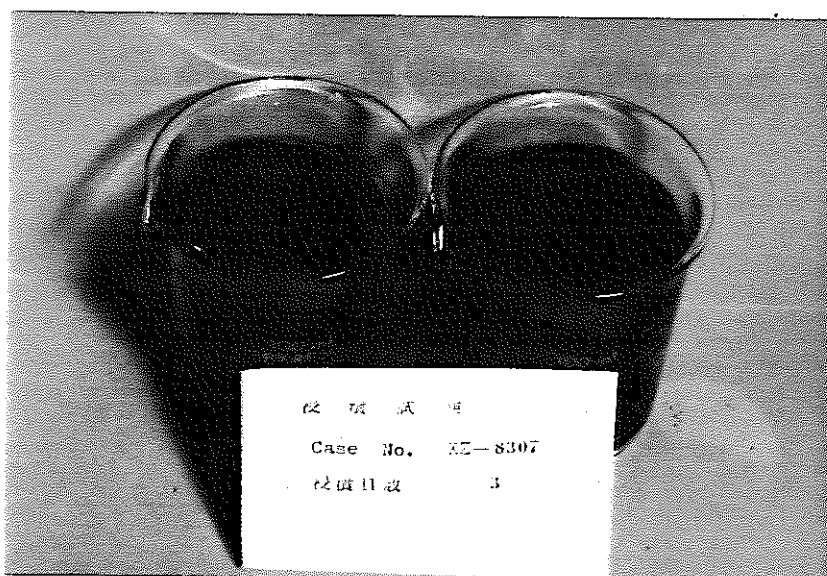
CASE No 14

RUN No XZ-8307

配合比 30/70

NaOH 0.5N

浸漬 第0日目



FUJICOLOR 84

ITEM No. PHOTO No.

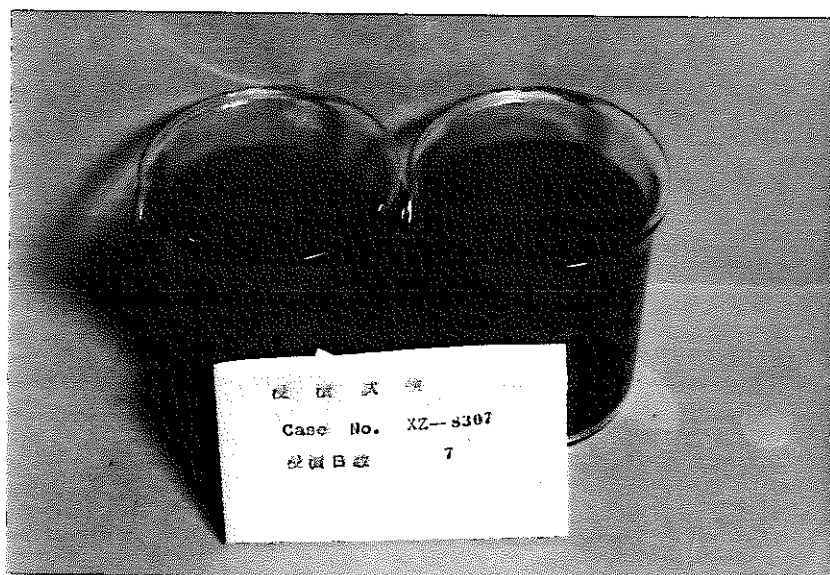
FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 14

浸漬 第3日目



FUJICOLOR 84

ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

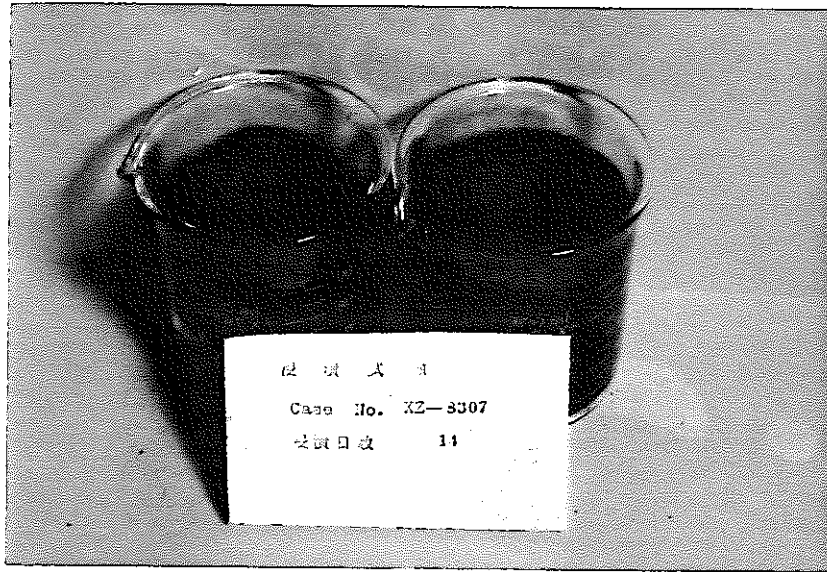
CASE No 14

浸漬 第7日目

JOB CODE ----

SHEET OF

PHOTOGRAPHIC RECORD



FUJICOLOR HR 84

ITEM No. PHOTO No.

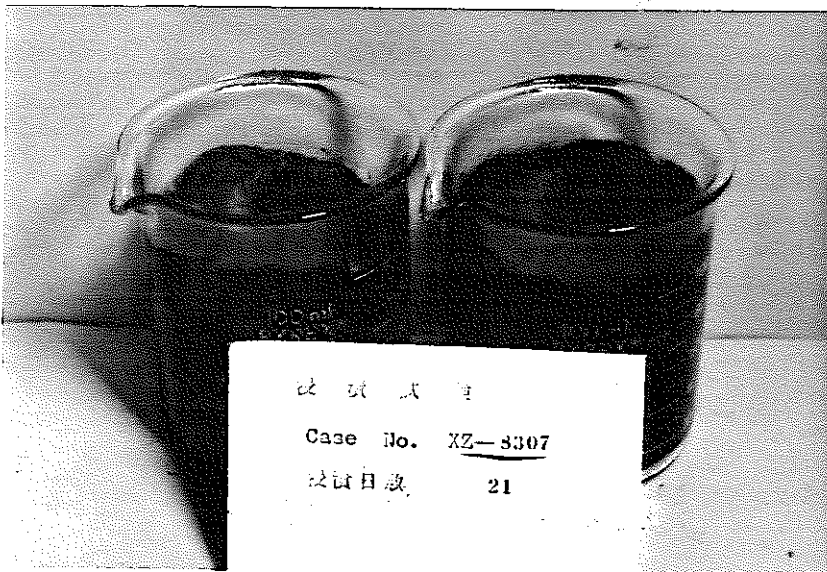
FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 14

浸漬 第14日目



FUJICOLOR HR 84

ITEM No. PHOTO No.

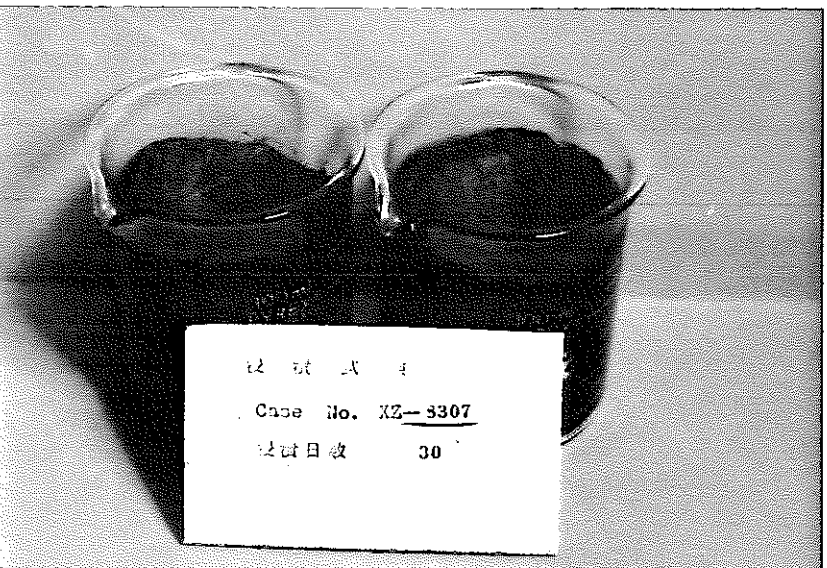
FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 14

浸漬 第21日目



FUJICOLOR HR 84

ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 14

浸漬 第30日目

JOB CODE

□-□-□-□-□-□

SHEET OF

PHOTOGRAPHIC RECORD



FUJICOLOR NR 84

ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

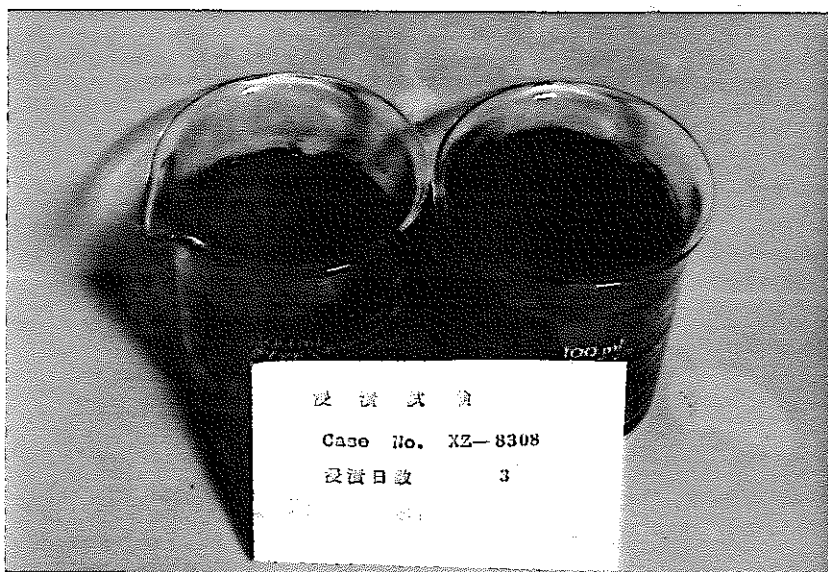
CASE No 15

RUN No XZ-8308

配合比 40/60

NaOH 0.5N

浸漬 第0日目



FUJICOLOR NR 84

ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 15

浸漬 第3日目



FUJICOLOR NR 84

ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 15

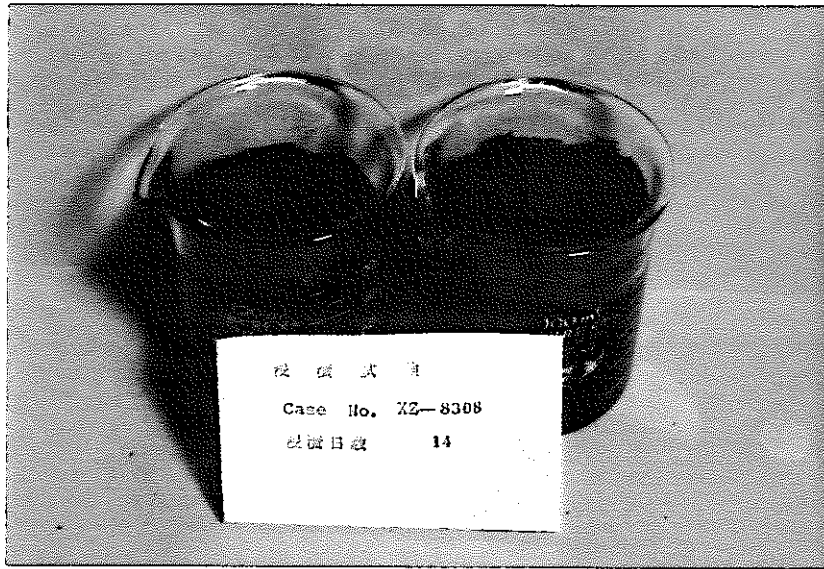
浸漬 第7日目

JOB CODE

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

SHEET OF

PHOTOGRAPHIC RECORD



FUJICOLOR HM 84

ITEM No. PHOTO No.

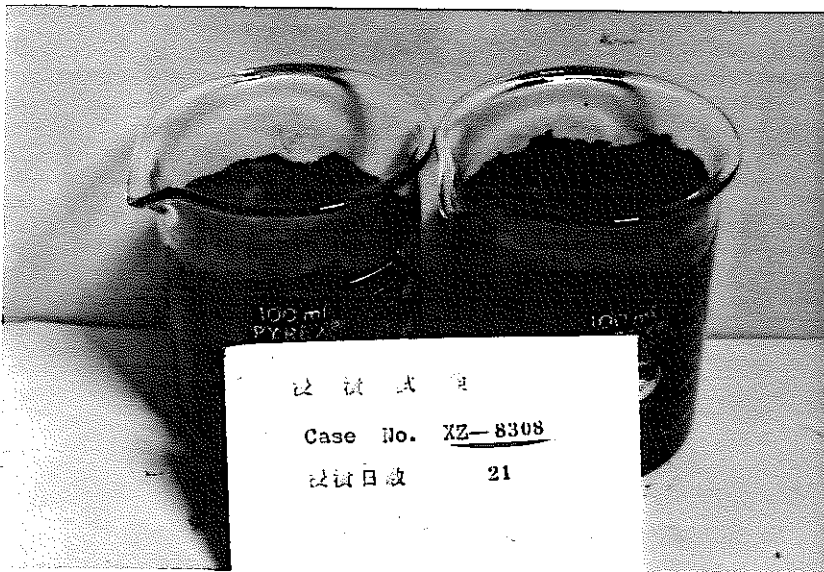
FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 15

浸漬 第14日目



FUJICOLOR HM 84

ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 15

浸漬 第21日目



FUJICOLOR HM 84

ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 15

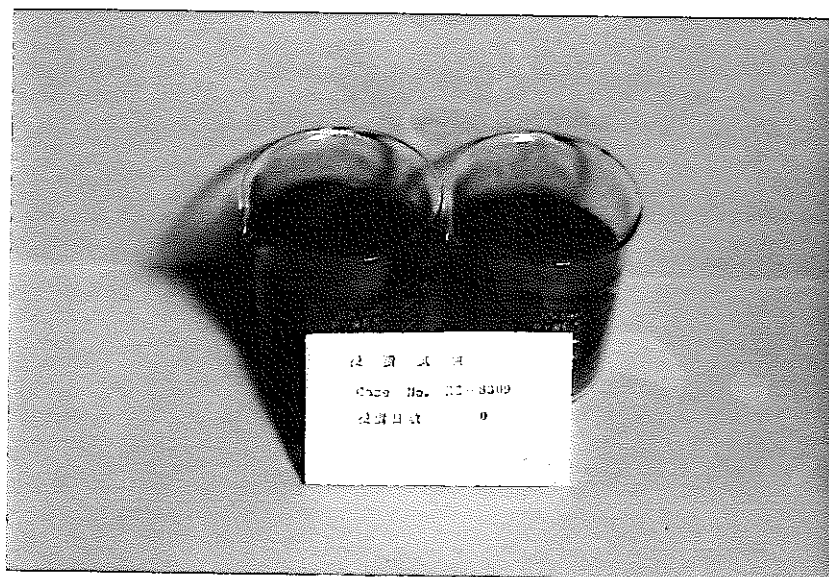
浸漬 第30日目

JOB CODE

--	--	--	--	--	--	--	--

SHEET OF

PHOTOGRAPHIC RECORD



FUJICOLOR HP 84

ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

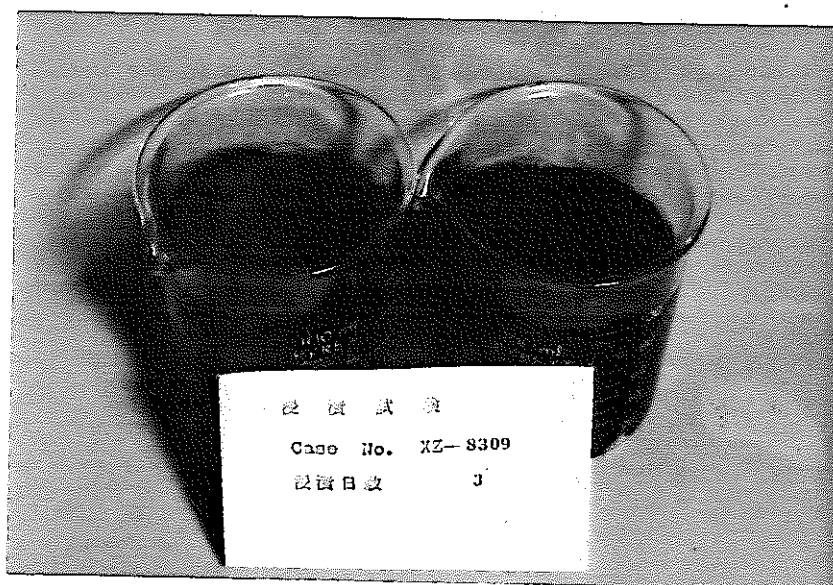
CASE No 16

RUN No XZ-8309

配合比 50/50

NaOH 0.5N

浸漬 第0日目



FUJICOLOR HP 84

ITEM No. PHOTO No.

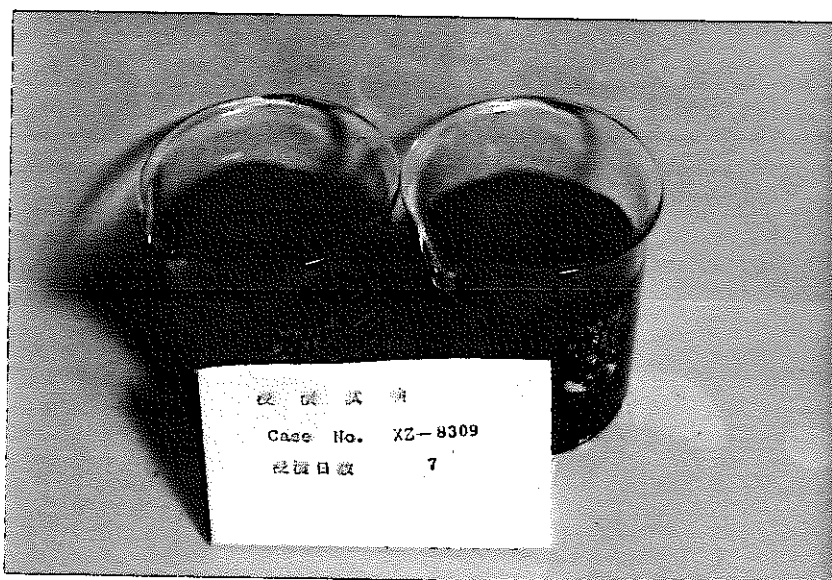
FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 16

浸漬 第3日目



FUJICOLOR HP 84

ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

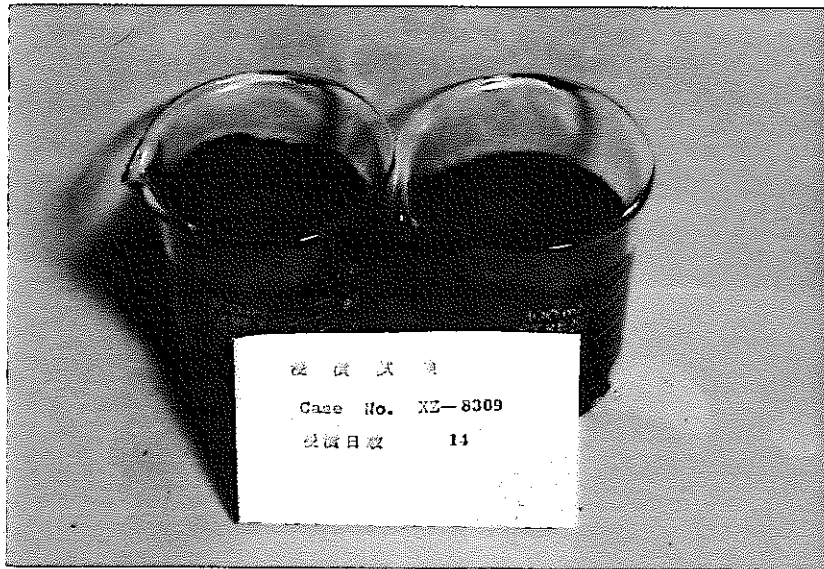
CASE No 16

浸漬 第7日目

JOB CODE

SHEET OF

PHOTOGRAPHIC RECORD

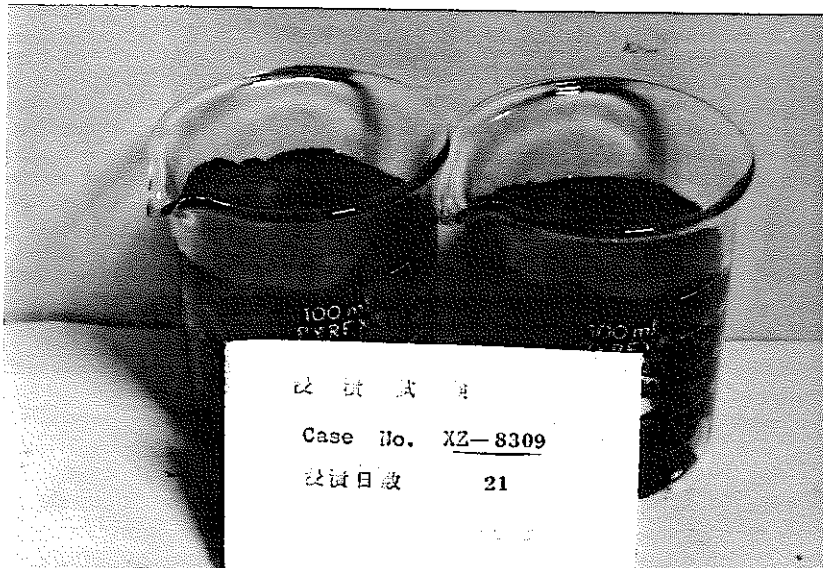


FUJICOLOR 84

ITEM No.	PHOTO No.
FILM No.	
DATE TAKEN	

DESCRIPTION

CASE No 16
浸漬 第14日目

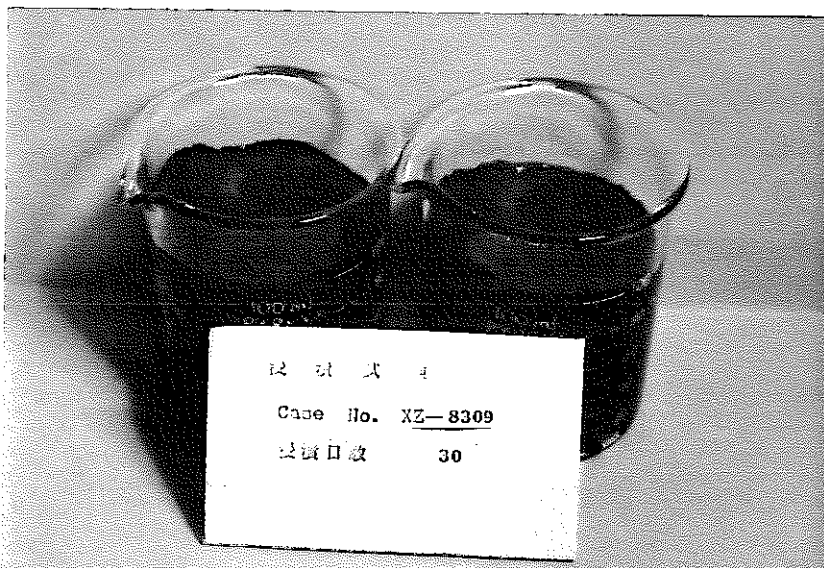


FUJICOLOR 84

ITEM No.	PHOTO No.
FILM No.	
DATE TAKEN	

DESCRIPTION

CASE No 16
浸漬 第21日目



FUJICOLOR 84

ITEM No.	PHOTO No.
FILM No.	
DATE TAKEN	

DESCRIPTION

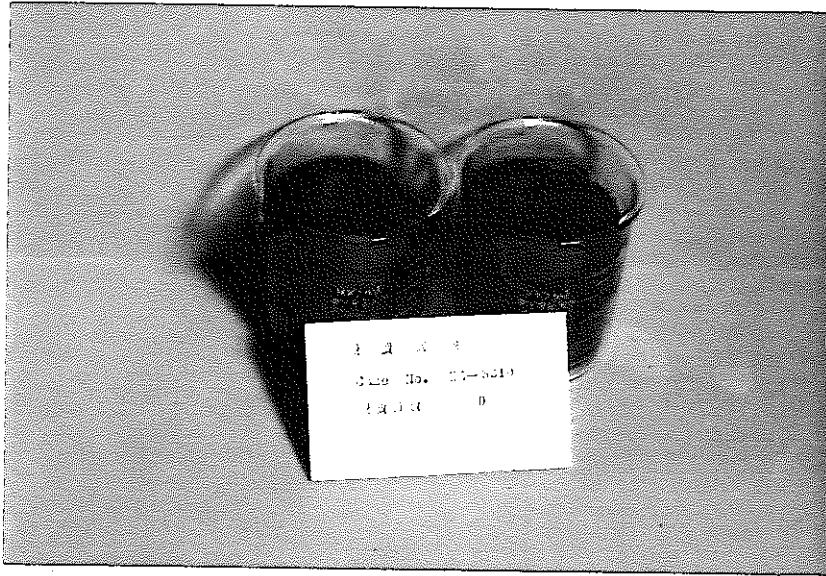
CASE No 16
浸漬 第30日目

JOB CODE

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

SHEET OF

PHOTOGRAPHIC RECORD



FUJICOLOR HP 84

ITEM No.	PHOTO No.
----------	-----------

FILM No.	
----------	--

DATE TAKEN	
------------	--

DESCRIPTION

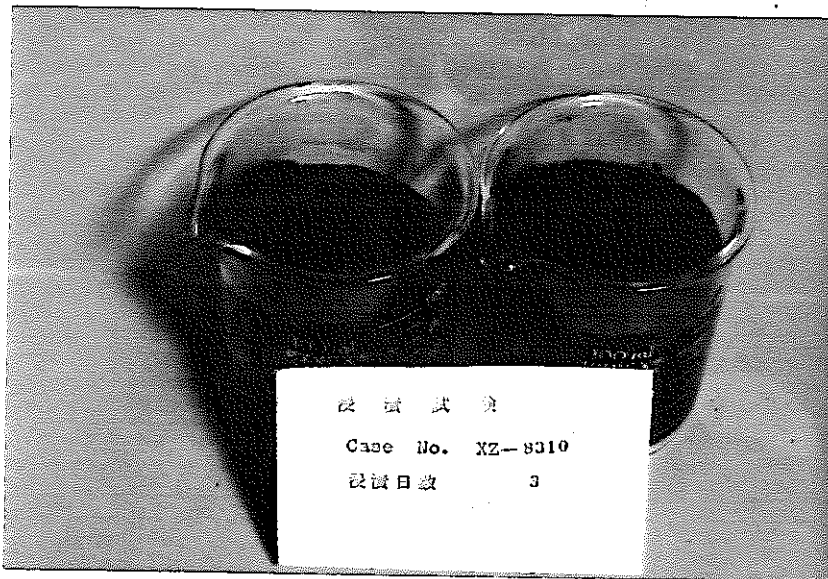
CASE No 17

RUN No XZ-8310

配合比 30/70

NaOH 1.0N

浸漬 第0日目



FUJICOLOR HP 84

ITEM No.	PHOTO No.
----------	-----------

FILM No.	
----------	--

DATE TAKEN	
------------	--

DESCRIPTION

CASE No 17

浸漬 第3日目



FUJICOLOR HP 84

ITEM No.	PHOTO No.
----------	-----------

FILM No.	
----------	--

DATE TAKEN	
------------	--

DESCRIPTION

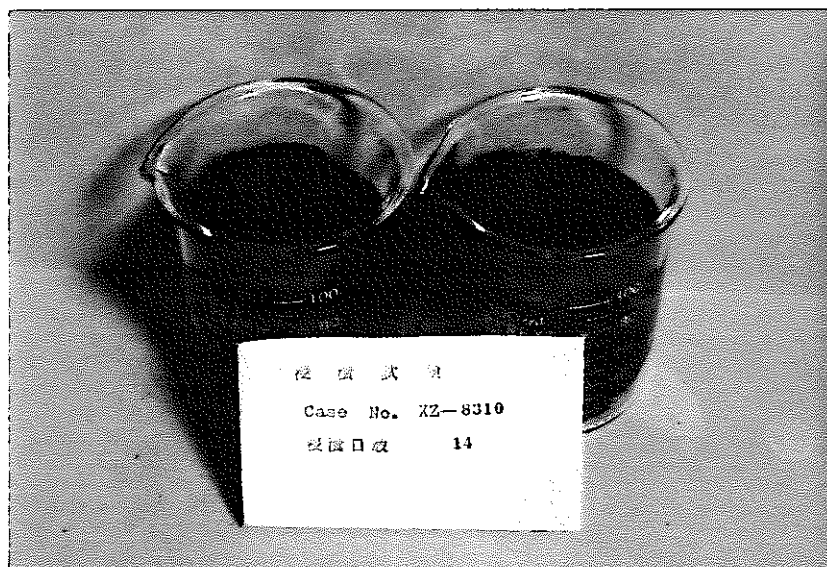
CASE No 17

浸漬 第7日目

JOB CODE -----

SHEET OF

PHOTOGRAPHIC RECORD



FUJICOLOR HP 84

ITEM No. PHOTO No.

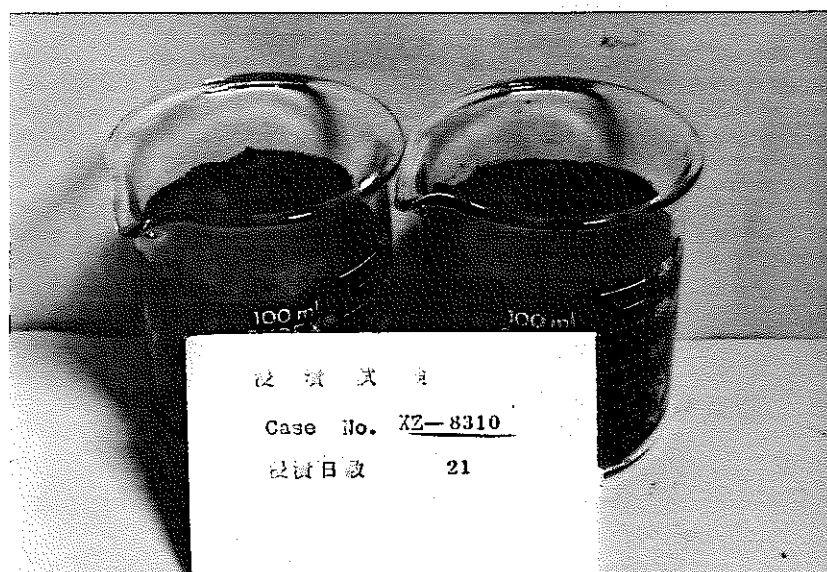
FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 17

浸漬 第14日目



FUJICOLOR HP 84

ITEM No. PHOTO No.

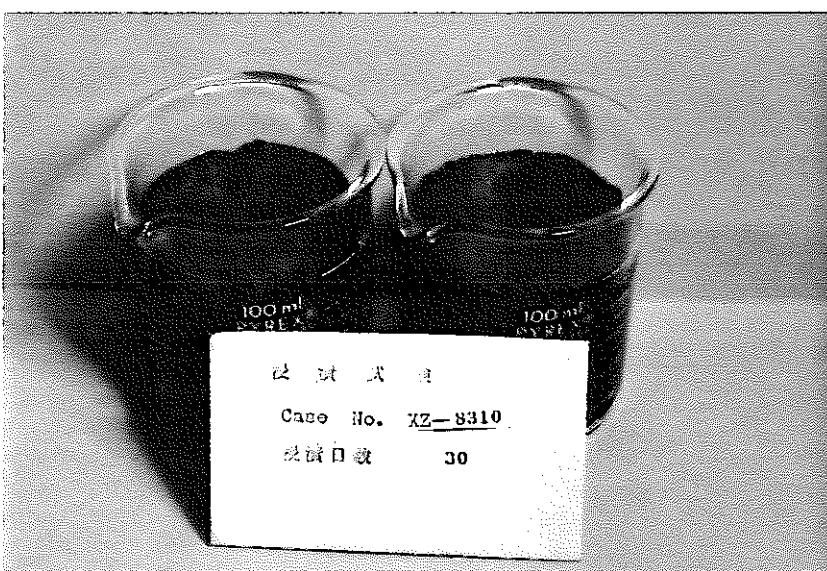
FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 17

浸漬 第21日目



FUJICOLOR HP 84

ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 17

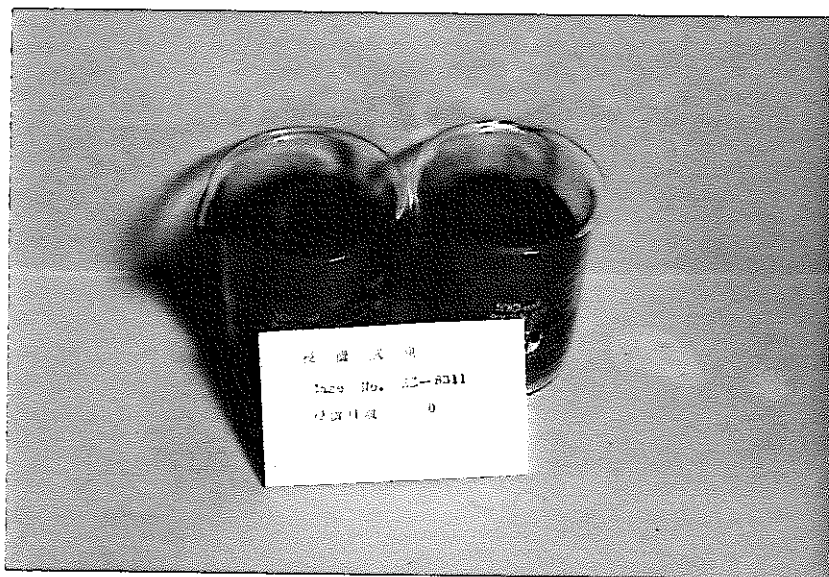
浸漬 第30日目

JOB CODE

--	--	--	--	--	--	--	--

SHEET OF

PHOTOGRAPHIC RECORD



FUJICOLOR HP 84

ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

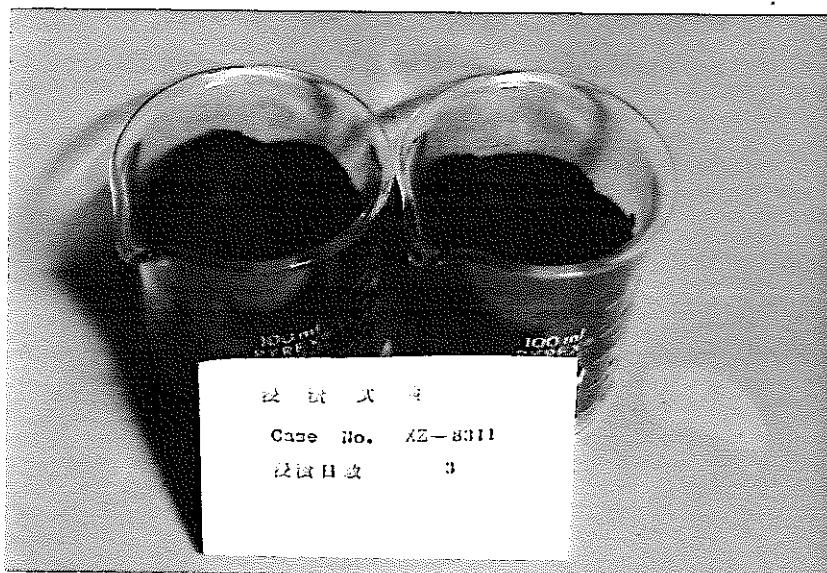
CASE No 18

RUN No XZ-8311

配合比 40/60

NaOH 1.0N

浸漬 第0日目



FUJICOLOR HP 84

ITEM No. PHOTO No.

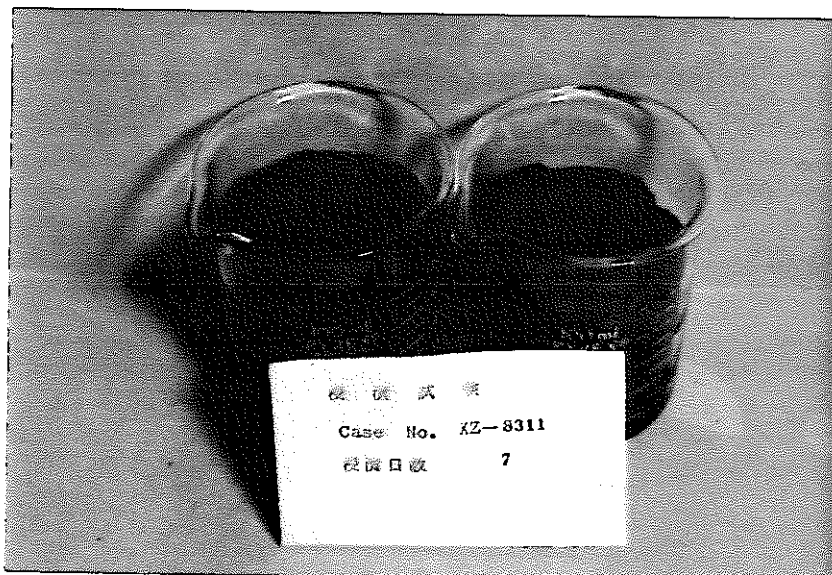
FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 18

浸漬 第3日目



FUJICOLOR HP 84

ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 18

浸漬 第7日目

JOB CODE ----

SHEET OF

PHOTOGRAPHIC RECORD



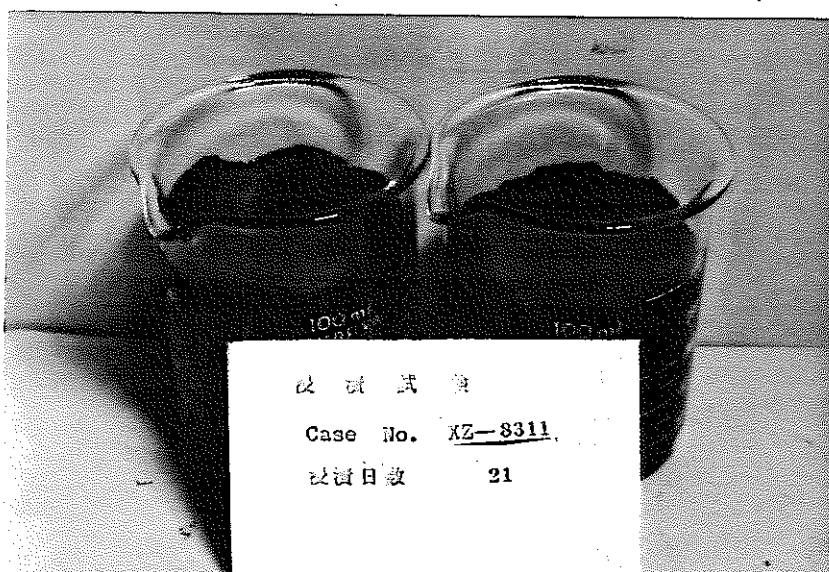
FUJICOLOR HP 84

ITEM No.	PHOTO No.
FILM No.	
DATE TAKEN	

DESCRIPTION

CASE No 18

浸漬 第14日目



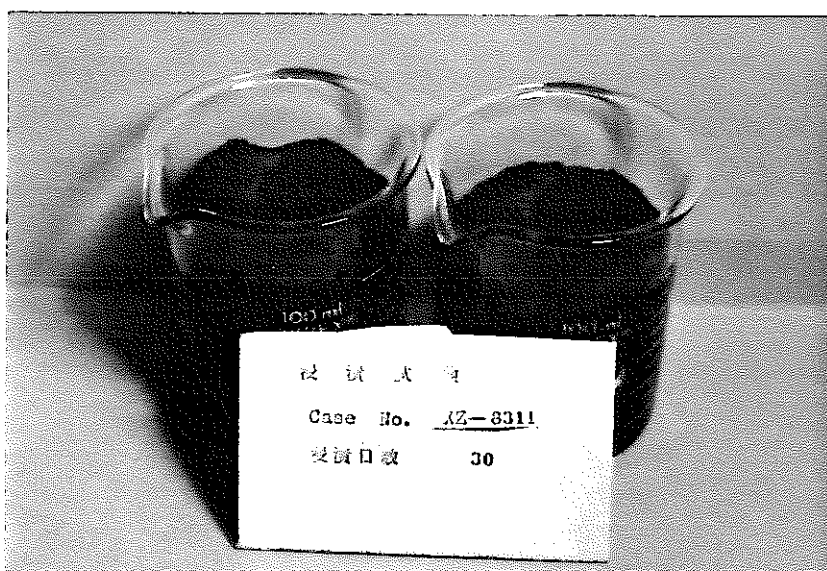
FUJICOLOR HP 84

ITEM No.	PHOTO No.
FILM No.	
DATE TAKEN	

DESCRIPTION

CASE No 18

浸漬 第21日目



FUJICOLOR HP 84

ITEM No.	PHOTO No.
FILM No.	
DATE TAKEN	

DESCRIPTION

CASE No 18

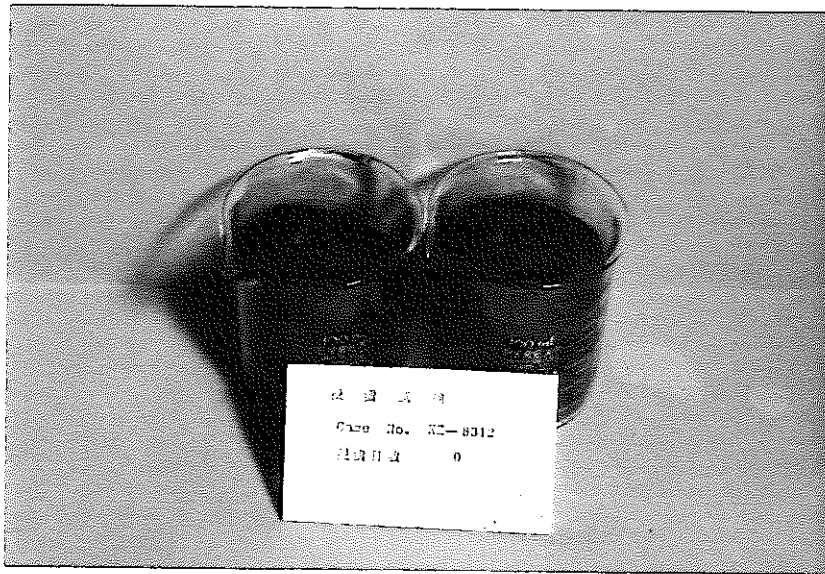
浸漬 第30日目

JOB CODE

□-□-□-□-□-□

SHEET OF

PHOTOGRAPHIC RECORD



FUJICOLOR HP 84

ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

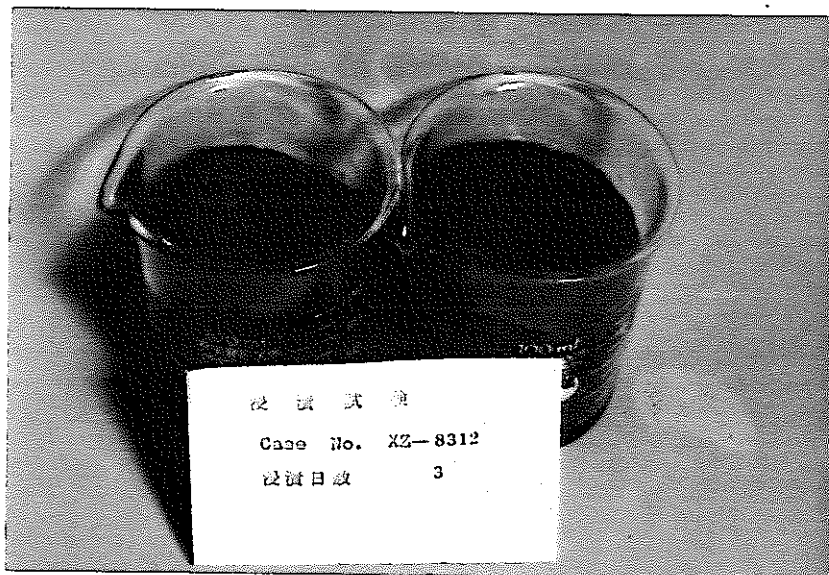
CASE No 19

RUN No XZ-8312

配合比 50/50

NaOH 1.0N

浸漬 第0日目



FUJICOLOR HP 84

ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 19

浸漬 第3日目



FUJICOLOR HP 84

ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 19

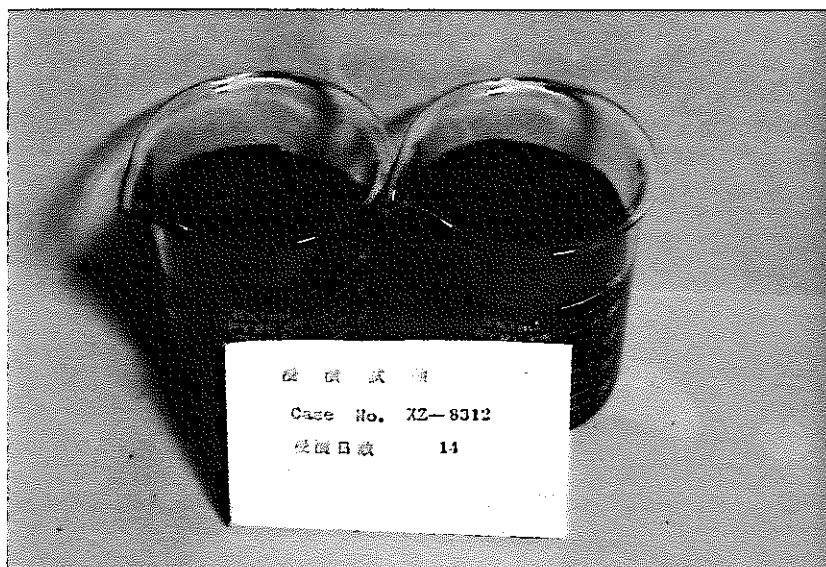
浸漬 第7日目

JOB CODE

--	--	--	--	--	--

SHEET OF

PHOTOGRAPHIC RECORD

FLUICOLOR **HP** 84

ITEM No.	PHOTO No.
----------	-----------

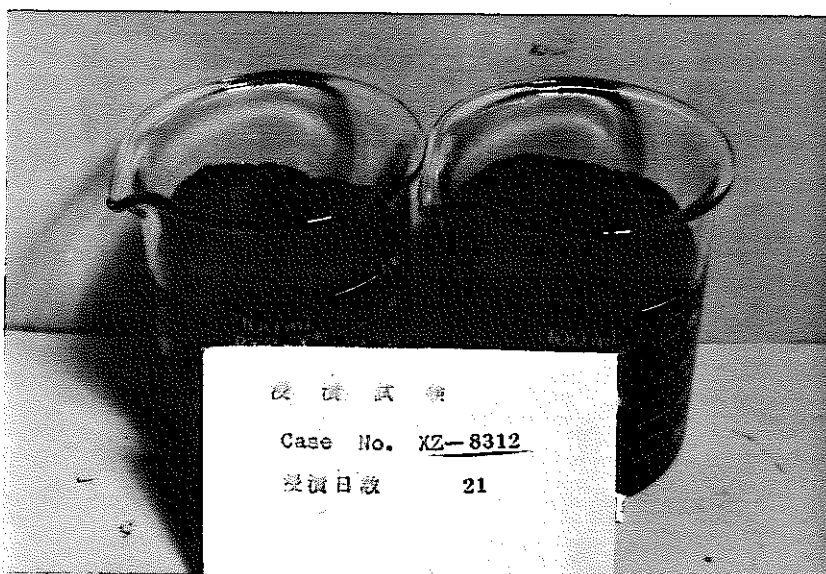
FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No. 19

漫 讀 第 14 日 目



FUJICOLOR 84

ITEM No.	PHOTO No.
----------	-----------

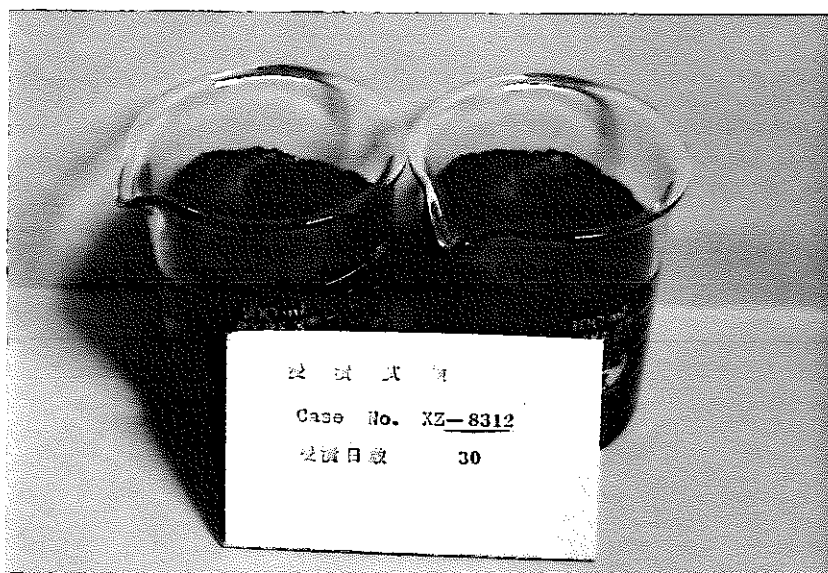
FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No. 19

漫 瀆 第 21 日 目



FUJICOLOR 100 35

ITEM No.	PHOTO No.
----------	-----------

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

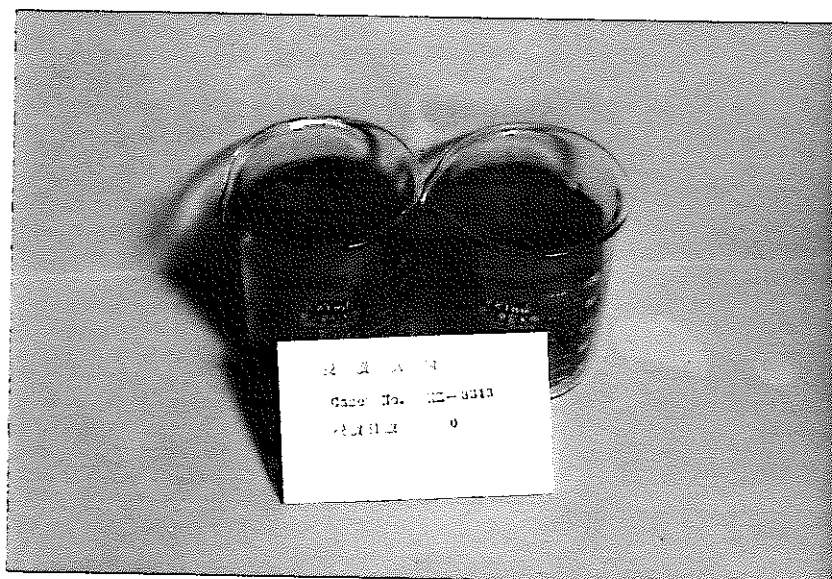
CASE No 19

浸漬 第30日目

JOB CODE

SHEET OF

PHOTOGRAPHIC RECORD



FUJICOLOR 84

ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

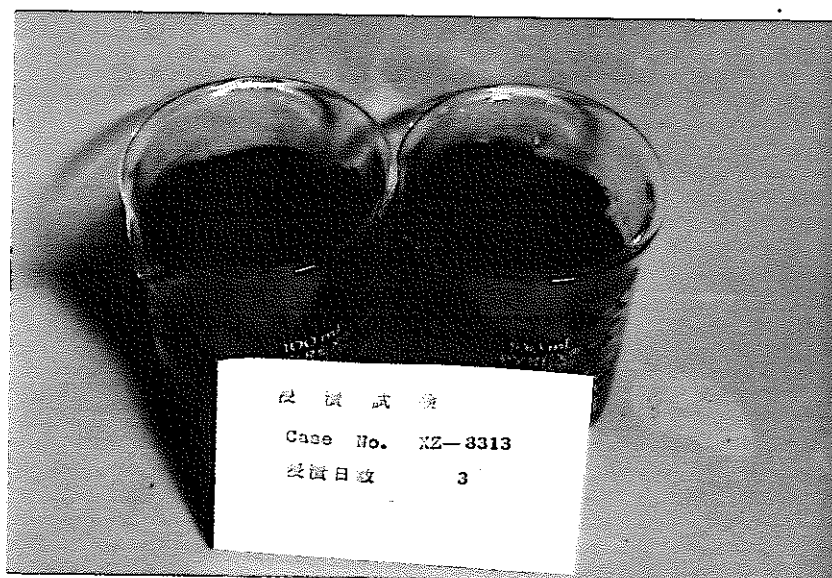
CASE No 20

RUN No XZ-8313

配合比 30/70

NaOH 1.5N

浸漬 第0日目



FUJICOLOR 84

ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 20

浸漬 第3日目



FUJICOLOR 84

ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 20

浸漬 第7日目

JOB CODE

--	--	--	--	--	--	--	--

SHEET OF

PHOTOGRAPHIC RECORD



FUJICOLOR HP 84

ITEM No. PHOTO No.

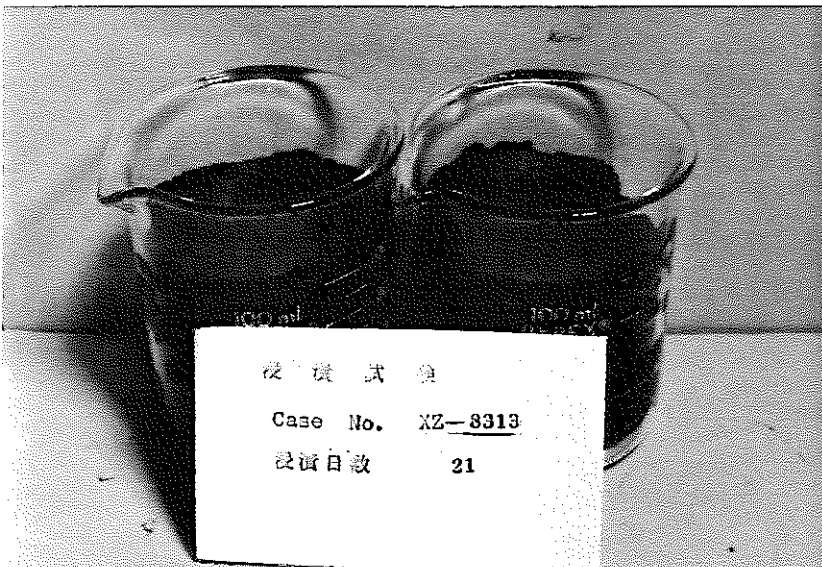
FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 20

浸漬 第14日目



FUJICOLOR HP 84

ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 20

浸漬 第21日目



FUJICOLOR HP 84

ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 20

浸漬 第30日目

JOB CODE

--	--	--	--	--	--	--	--

SHEET OF

PHOTOGRAPHIC RECORD



FUJICOLOR HP 84

ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

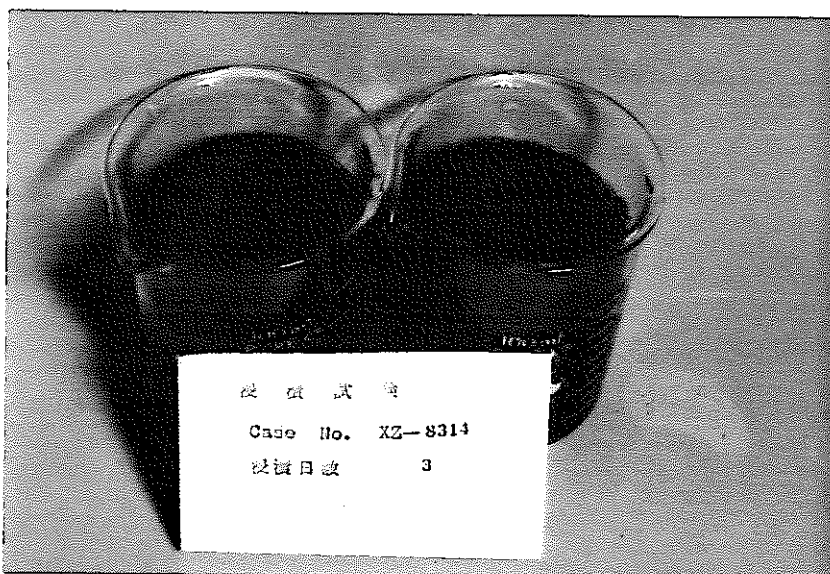
CASE No 21

RUN No XZ-8314

配合比 40/60

NaOH 1.5N

浸漬 第0日目



FUJICOLOR HP 84

ITEM No. PHOTO No.

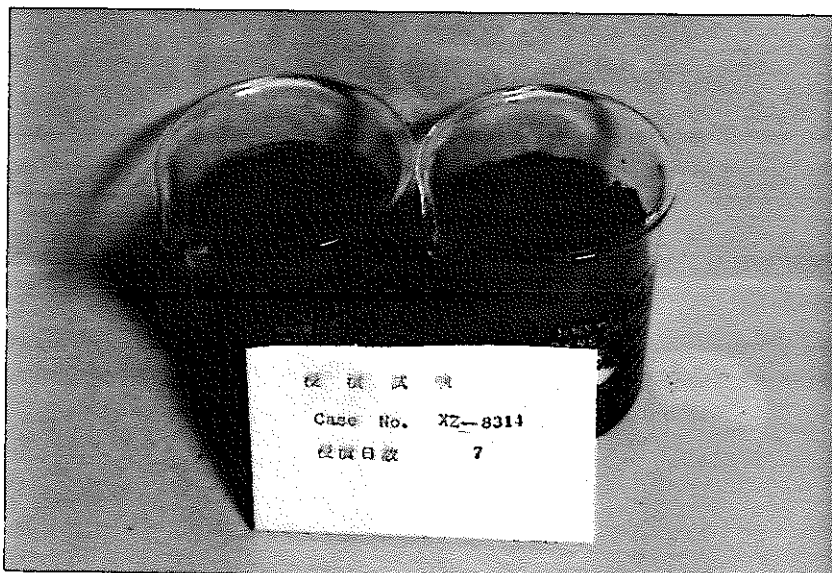
FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 21

浸漬 第3日目



FUJICOLOR HP 84

ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 21

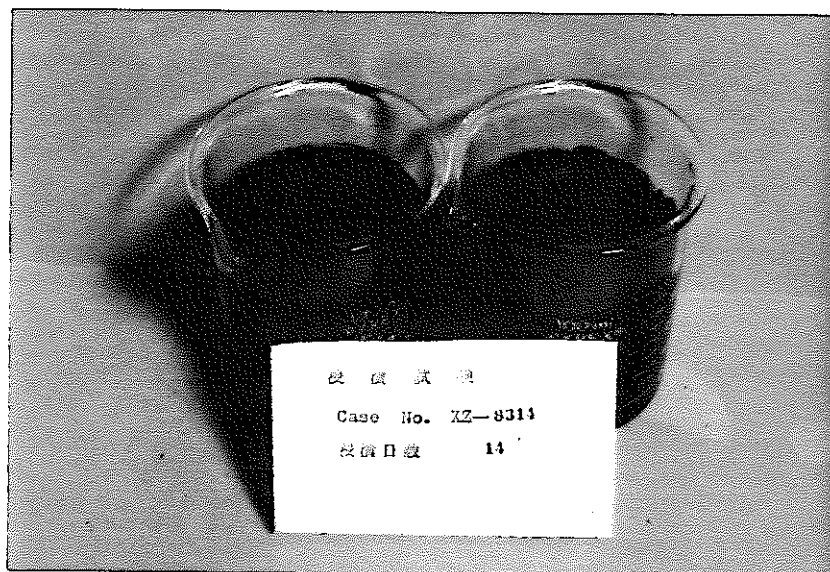
浸漬 第7日目

JOB CODE

--	--	--	--	--	--	--	--

SHEET OF

PHOTOGRAPHIC RECORD



FUJICOLOR MP 84

ITEM No. PHOTO No.

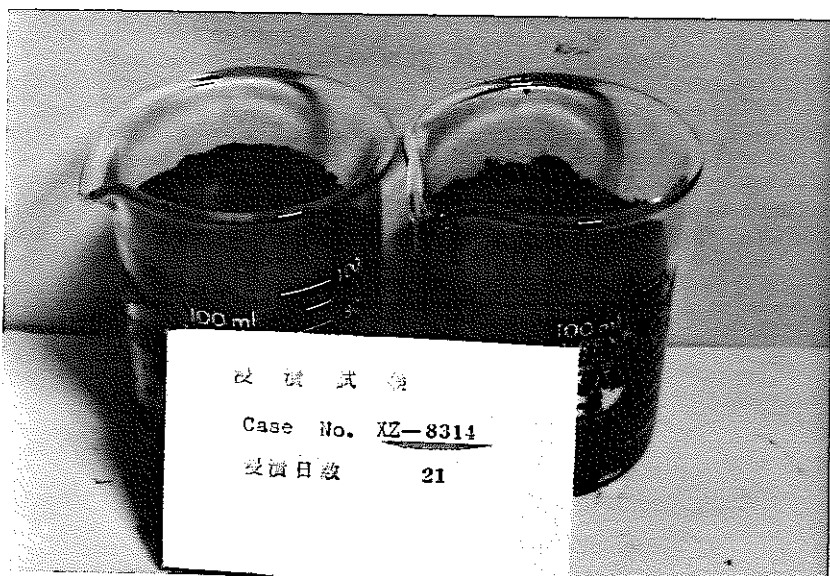
FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No. 21

浸漬 第14日目



FUJICOLOR MP 84

ITEM No. PHOTO No.

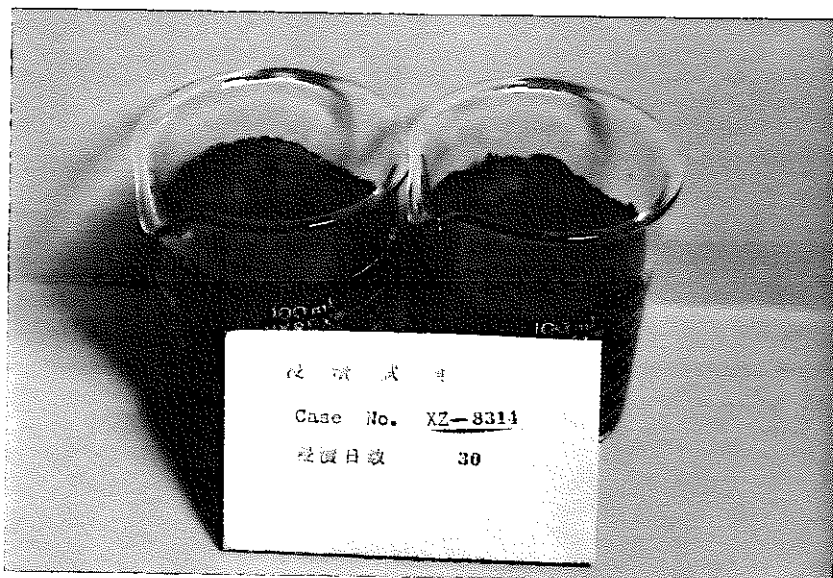
FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No. 21

浸漬 第21日目



FUJICOLOR MP 84

ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No. 21

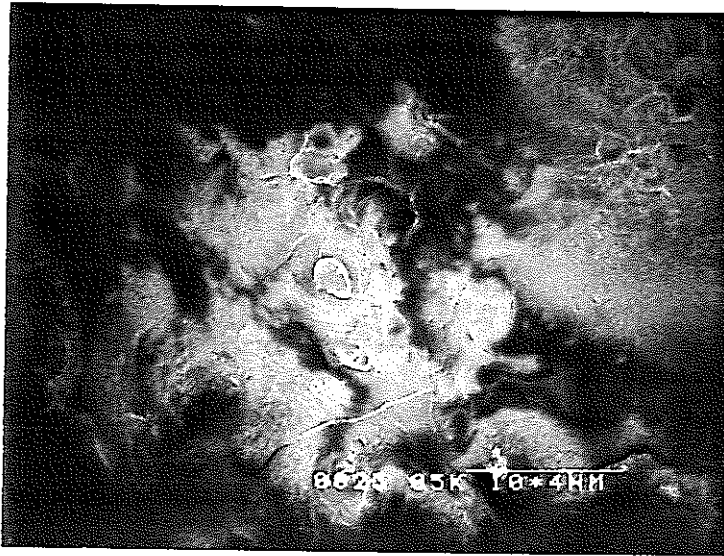
浸漬 第30日目

JOB CODE

□-□-□-□-□

SHEET OF

PHOTOGRAPHIC RECORD



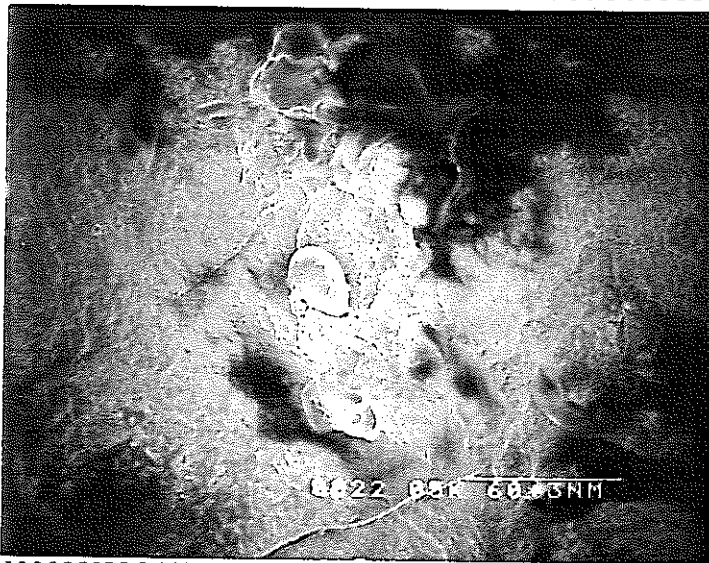
ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 22
 固化体断面
 試料 No 3
 S/B 50/50
 NaOH 0.01 N
 300 倍



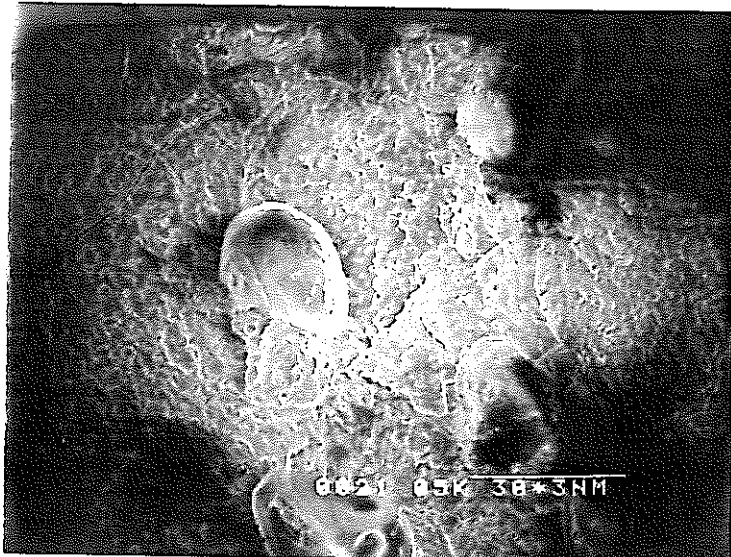
ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 22
 500 倍



ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

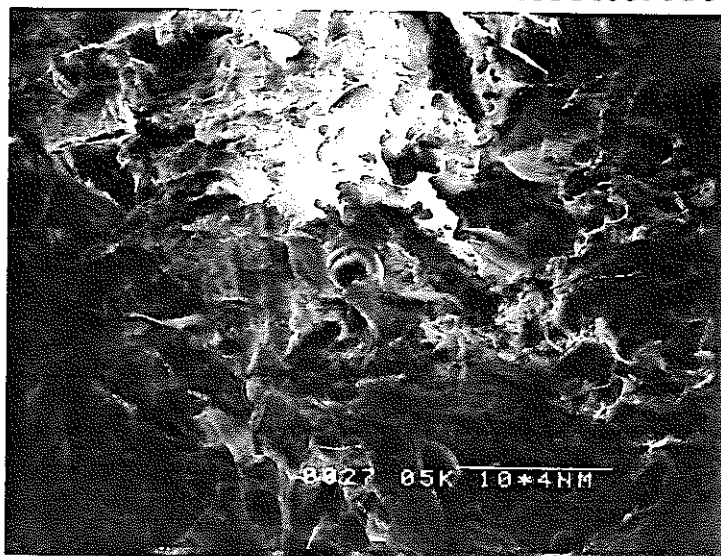
CASE No 22
 1000 倍

JOB CODE

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

SHEET OF

PHOTOGRAPHIC RECORD



ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 23

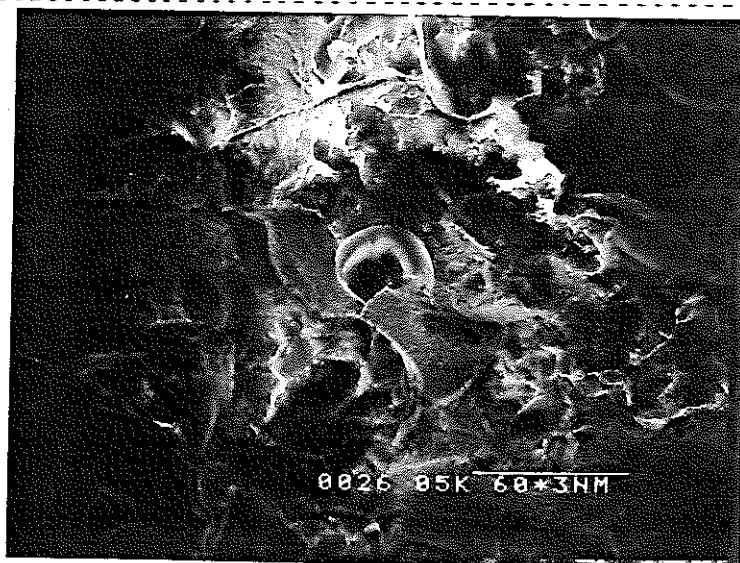
固化体断面

試料 No 6

S/B 50 / 50

NaOH 0.1 N

300倍



ITEM No. PHOTO No.

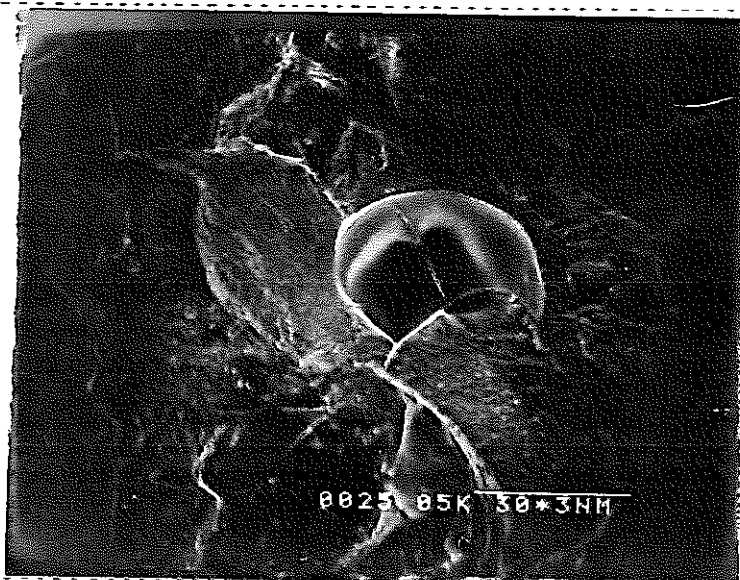
FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 23

500倍



ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 23

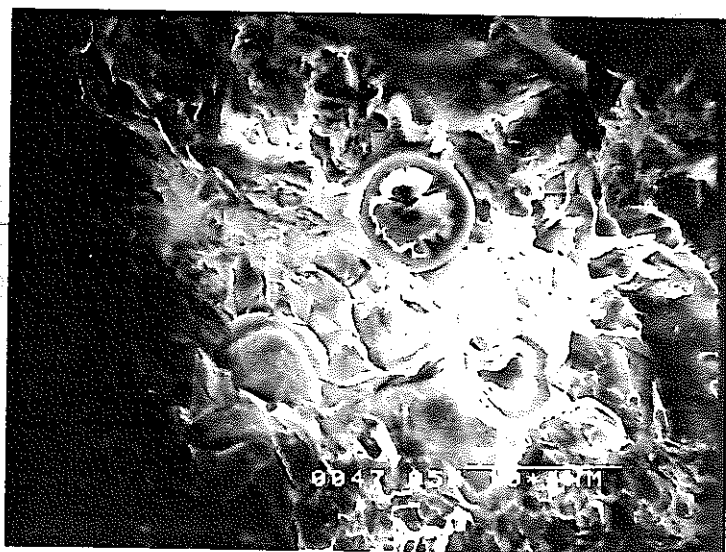
1000倍

JOB CODE

□-□-□-□-□-□-□-□

SHEET OF

PHOTOGRAPHIC RECORD



ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 24

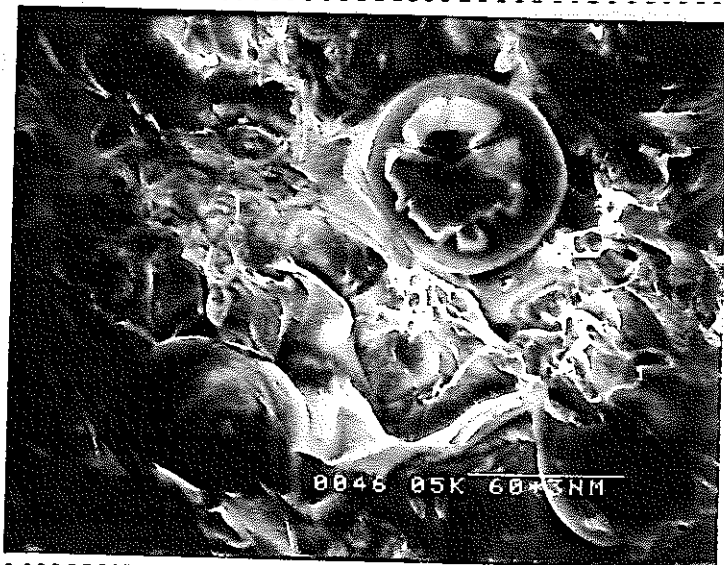
固化体断面

試料 No 9

S/B 50/50

NaOH 0.5 N

300倍



ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 24

500倍



ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 24

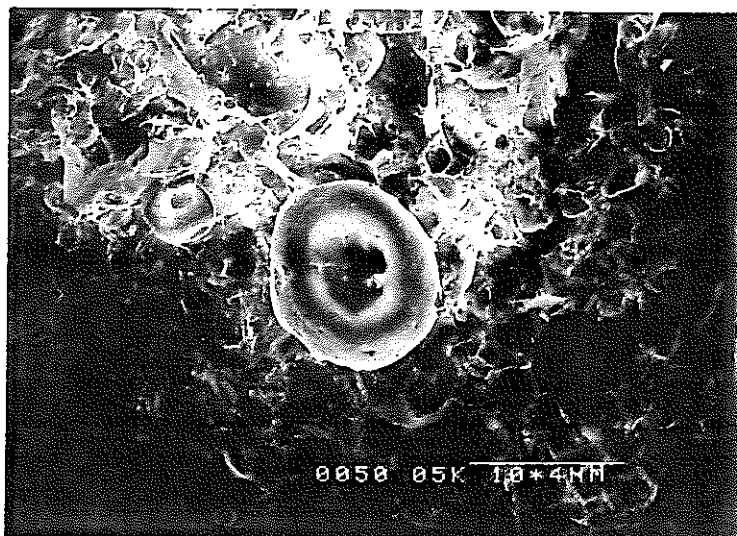
1000倍

JOB CODE

--	--	--	--	--	--	--	--

SHEET OF

PHOTOGRAPHIC RECORD



ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 25

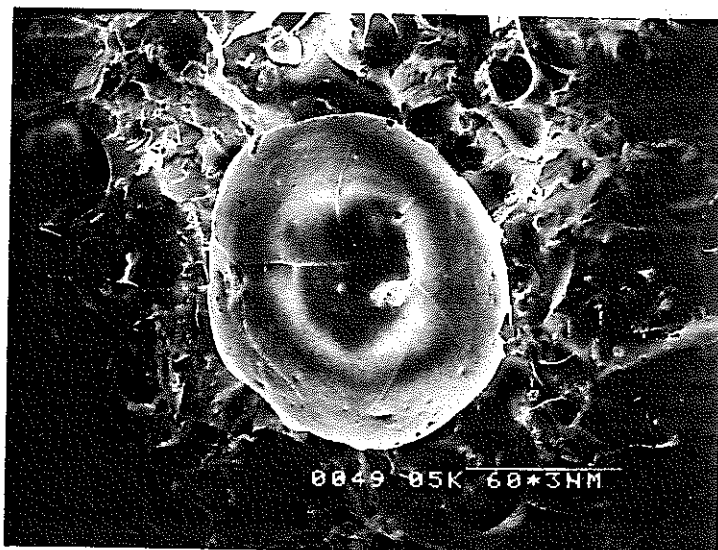
固化体断面

試料 No 12

S/B 50/50

NaOH 1.0N

300倍



ITEM No. PHOTO No.

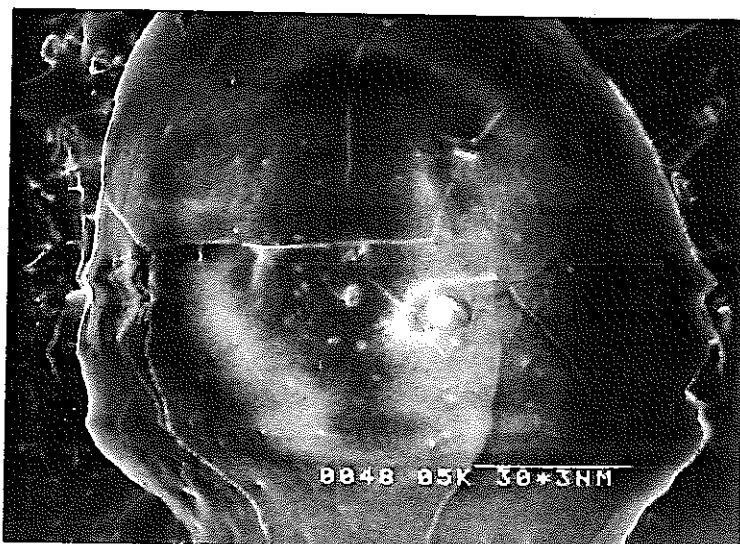
FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 25

500倍



ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 25

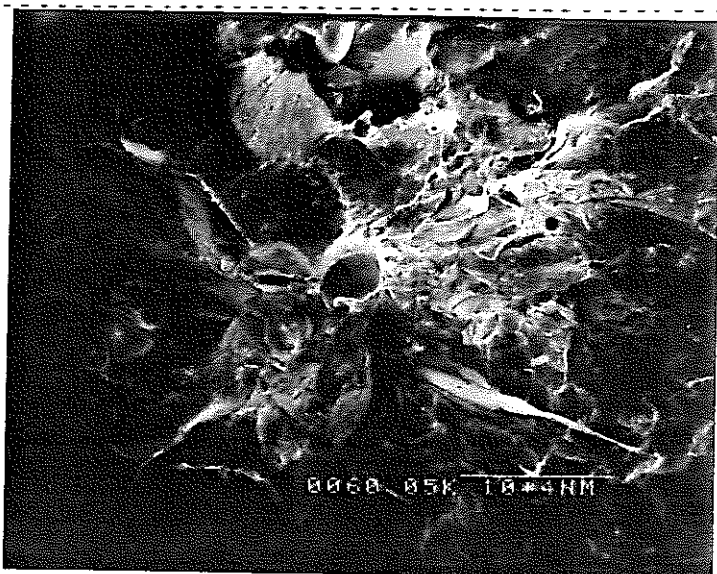
1000倍

JOB CODE

--	--	--	--	--	--	--	--

SHEET OF

PHOTOGRAPHIC RECORD



ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 26

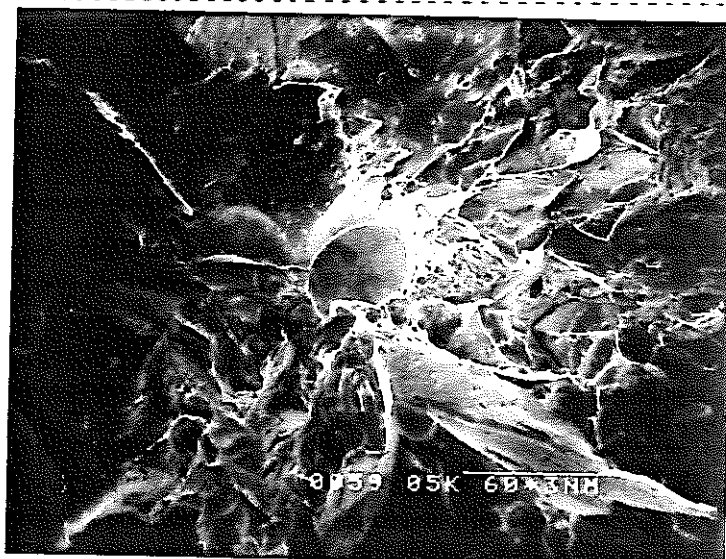
固化体断面

試料 No 14

S/B 40 / 60

NaOH 1.5N

300倍



ITEM No. PHOTO No.

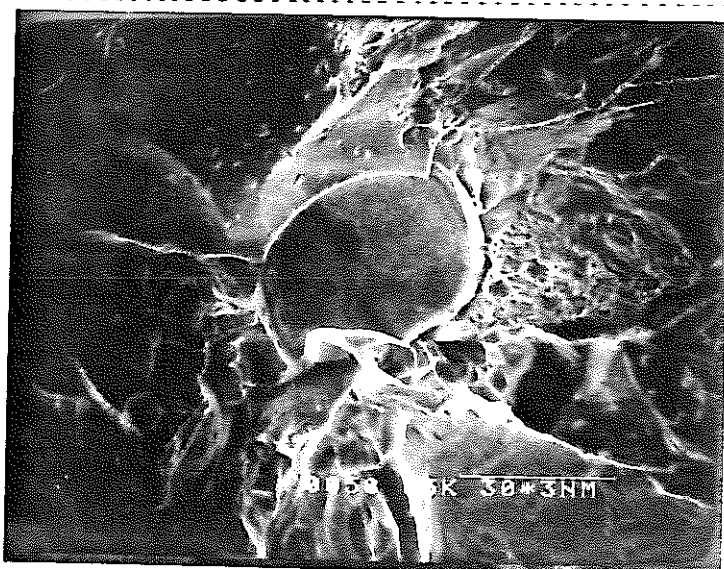
FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 26

500倍



ITEM No. PHOTO No.

FILM No.

DATE TAKEN

DESCRIPTION

CASE No 26

1000倍