

本資料は 年 月 日付けで登録区分、  
変更する。 2001. 6. 20 [技術情報室]

## 石油アスファルトの液相酸化基礎試験

1994年5月

動力炉・核燃料開発事業団  
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大字村松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)  
2001

こは  
こう  
なさ



## 石油アスファルトの液相酸化基礎試験

牧野 鉄也, 福本 雅弘  
宮本 陽一, 中西 芳雄

### 要 旨

再処理施設から発生するアスファルト固化体を減容・無機化して、貯蔵・処分の合理化を図ることの可能性を確認するため、石油アスファルトの液相酸化基礎試験を実施した。

アスファルト固化体のマトリックスである石油アスファルトのみ、およびアスファルト固化が高硝酸塩濃度溶液を固化対象とするため、硝酸ナトリウムを50wt%含む石油アスファルトを、過酸化水素-酸化銅触媒にて48時間液相酸化した。

その結果、赤外分光分析 (FT-IR) スペクトルからは酸化劣化を示す指標であるカルボニル基の吸収ピーク ( $1700\text{cm}^{-1}$ ) が認められ、微量の石油アスファルトの酸化分解を示したが、重量変化および溶液中の無機・有機成分の分析では顕著な変化がみられなかった。また、硝酸ナトリウムの添加は液相酸化反応には、ほとんど影響しなかった。

# 目 次

1. はじめに .....	1
2. 試験方法 .....	1
2.1 アスファルト・試薬 .....	1
2.1.1 アスファルト .....	1
2.1.2 試薬 .....	2
2.2 液相酸化試験装置・分析装置 .....	2
2.3 液相酸化試験方法 .....	3
2.4 分析方法 .....	3
2.4.1 アスファルトの重量減少率測定方法 .....	3
2.4.2 アスファルトの組成分析・元素分析方法 .....	3
2.4.3 溶液中の無機および有機成分の分析方法 .....	4
2.4.4 発生ガス量およびガス中CO, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> 濃度の測定方法 .....	4
3. 試験結果 .....	5
3.1 液相酸化試験結果 .....	5
3.2 アスファルトの重量減少率測定結果 .....	5
3.3 アスファルトの組成分析・元素分析結果 .....	5
3.4 溶液中の無機および有機成分の分析結果 .....	6
3.5 発生ガス量およびガス中CO, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> 濃度の測定結果 .....	8
4. 考 察 .....	9
5. ま と め .....	9
6. 参考文献 .....	10
添付1. 酸化反応時間に関する予備試験 .....	24
添付2. 酸化反応時のNO <sub>x</sub> およびSO <sub>x</sub> の発生に関する予備試験 .....	27

## 表 一 覧

表-1	アスファルト中の無機不純物の分析結果	2
表-2	重量減少率	5
表-3	アスファルトの組成分析結果	5
表-4	アスファルトの元素分析結果	6
表-5	溶液中の $H_2O_2$ 濃度	6
表-6	アスファルト試験溶液中の陰イオンおよび有機酸の分析結果	7
表-7	溶液中のTOC分析結果	7
表-8	溶液中の溶出金属の分析結果	8
表-9	発生ガス量	8
表-10	発生ガス中のCO、CO <sub>2</sub> 、O <sub>2</sub> 濃度	8

## 図 一 覧

図-1	液相酸化試験装置	11
図-2	液相酸化試験初期状態	12
図-3	液相酸化試験終期状態	13
図-4	試験前アスファルトのFT-IRスペクトル	14
図-5	試験後アスファルトのFT-IRスペクトル	15
図-6	試験前50wt%NaNO <sub>3</sub> 含有アスファルトのFT-IRスペクトル	16
図-7	試験後50wt%NaNO <sub>3</sub> 含有アスファルトのFT-IRスペクトル	17
図-8	アスファルト試験溶液の陰イオンIC測定チャート	18
図-9	アスファルト試験溶液の有機酸IC測定チャート	19
図-10	50wt%NaNO <sub>3</sub> 含有アスファルト試験溶液の有機酸IC測定チャート	20
図-11	空試験溶液のGC-MSスペクトル	21
図-12	アスファルト試験溶液のGC-MSスペクトル	22
図-13	50wt%NaNO <sub>3</sub> 含有アスファルト試験溶液のGC-MSスペクトル	23

## 1. はじめに

現在、再処理施設より発生するアスファルト固化体は200ℓドラムの形状で貯蔵されており将来は地層等に処分されると考えられ、その処分方法についての研究も進められている。しかし、アスファルト固化体は多量の塩を含み減容比も小さいため貯蔵、処分への負荷が大きくなってしまふ。さらに、マトリックスである石油アスファルト（以下アスファルトと言う）が有機物であるため、処分時の有機成分の劣化等を評価する必要がある。このような観点からアスファルト固化体を焼却炉により燃焼無機化する研究<sup>(1)</sup>も行われたが、Naを含む被覆が形成されて内部が燃焼しきれない、残渣が炉内へ付着する等の課題が抽出された。よって、アスファルト固化体の減容・安定化の観点から、アスファルト固化体の液相酸化分解・無機化 → 高塩濃度廃液からの核種除去 → 放射性核種の高減容固化のプロセスを想定し、ここでは基礎試験としてアスファルトの過酸化水素による液相酸化について検討した。

## 2. 試験方法

### 2.1 アスファルト・試薬

#### 2.1.1 アスファルト

##### (1) アスファルトの仕様

試験に用いたアスファルトの仕様を下記に示す。

メーカー	: 昭和シェル石油（株）
商品名	: ADコンパウンド
タイプ	: ブローンアスファルト
軟化点	: 358±5 K
針入度	: 40±5×10 <sup>-4</sup> m (298K)
引火点	: > 533K
伸度	: > 3 cm
比重	: 1.025±0.025×10 <sup>3</sup> kg/m <sup>3</sup>

##### (2) アスファルトの無機不純物分析

アスファルトの無機不純物分析は、灰化後、高純度カーボンと混ぜ固体発光分光分析計に導入し、スパーク放電し発光スペクトルを写真乾板に写し出し、標準スペクトルと照らし合わせて分析した。

試験に供したアスファルトの無機不純物の分析結果を表-1に示す。

表-1 アスファルト中の無機不純物の分析結果

単位：ppm

元素/試料	アスファルト	元素/試料	アスファルト
Li	<0.01	Zn	2
Be	<0.01	Ga	<0.01
B	5	Ge	<0.01
Na	5	As	<0.01
Mg	1	Sr	<0.01
Al	10	Zr	<0.01
Si	0.5	Mo	1
P	<0.01	Ag	0.01
K	0.5	Cd	<0.01
Ca	2	In	<0.01
Ti	<0.01	Sn	0.5
V	300	Sb	<0.01
Cr	0.1	Ba	<0.01
Mn	0.1	W	<0.01
Fe	50	Au	<0.01
Co	<0.01	Tl	<0.01
Ni	30	Pb	0.2
Cu	1	Bi	0.5

## 2.1.2 試薬

- ① 硝酸ナトリウム：純正化学製の試薬特級を、磨り潰して用いた。
- ② 過酸化水素水：電子工業用（EL）過酸化水素水（関東化学製、濃度30 wt%）をイオン交換水で希釈した、15wt% $H_2O_2$  溶液を用いた。
- ③ 酸化第二銅：CuO（関東化学製）試薬特級（粉状）を用いた。  
その他の分析用試薬はすべて試薬特級を用いた。なお、液相酸化試験に用いた水は、イオン交換水をさらにヤマト製ピュアラインにより精製したものを使用した。

## 2.2 液相酸化試験装置・分析装置

図-1 にアスファルトの液相酸化試験に用いた装置を示す。反応器の上部には、溶液の温度を計測するための棒状水銀温度計、溶液および発生ガスをサンプリングするためのフッ素樹脂製チューブ、溶液の留出を防ぐための還流冷却器、さらに発生ガスを採取するエアバッグなどを取りつけた。

分析装置は、以下のものを用いた。

- ① イオンクロマトグラフィー（IC）：ダイオネックス製2020I
- ② 全有機炭素計（TOC計）：島津製TOC-5000
- ③ 誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP-MS）：VG Elemental製ICPMSPI
- ④ フーリエ変換赤外分光分析装置（FT-IR）：ニコレー製Model730
- ⑤ ガスクロマトグラフ質量分析装置（GC-MS）：日本電子製 JMS-DX303
- ⑥ 固体発光分光分析装置：島津製GEW-170



### 2.3 液相酸化試験方法

図-1に示す試験装置を用いて、48hのアスファルト液相酸化試験を行った。液相酸化試験は①アスファルト ②50wt%NaNO<sub>3</sub>含有アスファルトの2種類に対して行った。②の50wt%NaNO<sub>3</sub>含有アスファルトはNaNO<sub>3</sub>粉末をパウダー状に磨り潰し、363Kに加熱したアスファルトと混練して作製した。

液相酸化試験はまずアスファルト25gを攪拌ピースに付着させて秤量した後、反応器に入れる。次に、15wt%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液を250cm<sup>3</sup>、CuOを1g反応器に入れ、溶液を攪拌しながら溶液温度を363Kまで加熱し持続させる。

48hの連続試験の途中で必要に応じ、溶液およびガスをサンプリングして分析に供する。24h経過後、再び反応器内に30wt%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液を125cm<sup>3</sup>注入して試験を継続した。

### 2.4 分析方法

#### 2.4.1 アスファルトの重量減少率測定方法

反応終了後のアスファルトは反応器から、まずブロック状態のアスファルトを取り出し、ビーカーに入れる。次に、反応器壁に付着したアスファルトをベンゼンで洗浄し、洗浄液をビーカーに入れ、約333～343Kに加熱しベンゼンを蒸発させる。その後、378Kで2h乾燥し水分を除去する。ブロック状態のアスファルトについても同様に、378Kで2h乾燥し水分を除去する。

アスファルト重量減少率は、反応終了後のアスファルトから、水分を除去した重量と初期のアスファルト重量から次式により算出する。

$$\text{重量減少率 (wt\%)} = \frac{(\text{初期アスファルト重量} - \text{残渣})}{\text{初期アスファルト重量}} \times 100$$

#### 2.4.2 アスファルトの組成分析・元素分析方法

##### (1) アスファルトの組成分析

未処理および処理後のアスファルトを、日本石油学会規格JPI-5S-22-83「アスファルトのカラムクロマトグラフィーによる組成分析法」に準じて、飽和分、芳香族分、レジン、アスファルテンの重量比を求めた。

##### (2) アスファルトの赤外分光分析 (FT-IR)

未処理および処理後のアスファルトを加圧成形して数μm厚の薄膜にした試料をFT-IRで分析した。FT-IRの分析条件は以下のとおりである。

分解能 : 8 cm<sup>-1</sup>  
 検出器 : MCT (mercury-cadmium-telluride)  
 測定モード : 顕微モード

## (3) アスファルトの元素分析

未処理および処理後のアスファルトをそのままCHN-O分析計に導入してC、HおよびNは酸素ガスによって燃焼した後、CはCO<sub>2</sub>として、HはH<sub>2</sub>Oとして、またNは窒素酸化物をN<sub>2</sub>に還元し、熱伝導度検出器によって検出する。そして、Oは燃焼した後のCO<sub>2</sub>を非分散型赤外分析計で検出する。また、Sは燃焼ガスのSO<sub>2</sub>を非分散型赤外分析計で検出する。

## 2.4.3 溶液中の無機および有機成分の分析方法

反応過程における溶液中のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度は、逐次反応器内からサンプリングした溶液1gを三角フラスコに分取して、KI約2gと2N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 200cm<sup>3</sup>を加えて、遊離したI<sub>2</sub>を0.1N-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>標準溶液で滴定し、デンプン溶液を指示薬として滴定量との当量計算によって求めた。

溶液中の塩化物イオン(CI<sup>-</sup>)、硝酸イオン(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)、硫酸イオン(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)などの陰イオンおよび酢酸イオンや蟻酸イオンなどの有機酸は、試料溶液をそのままICに導入し定量分析を行った。また、金属成分などは試料溶液をそのままICP-MSに導入し、定量分析を行った。

一方、全有機炭素の分析は、試料溶液をそのままTOC計に導入して行った。用いたTOC計は、試料溶液中の無機炭素分を分離した後、触媒燃焼によって有機炭素をCO<sub>2</sub>に変化させ、そのCO<sub>2</sub>を非分散型赤外分析計で分析して全有機炭素を求めるものである。また、試料溶液をそのままGC-MSに導入して有機化合物の分析を行った。GC-MSにおける分析条件は以下のとおりである。

イオン化法	: 電子衝撃法(EI)法
イオン化電圧	: 70V
イオン化電流	: 300μA
試料加熱条件	: 313K → 673K (50K/min)
真空度	: 10 <sup>-6</sup> Torr

2.4.4 発生ガス量およびガス中CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>濃度の測定方法

発生ガスをエアバッグに採取した後、湿式積算流量計に導入し発生ガスの総量を測定した。また非分散型赤外線CO、CO<sub>2</sub>自動分析計に導入し、発生ガス中の濃度を測定した。

## 3. 試験結果

## 3.1 液相酸化試験結果

液相酸化試験開始後、反応器内の温度が約 333K に上昇した時点で、 $H_2O_2$  の急激な分解反応が起こった。酸素発生を伴うこの分解反応は約 20 min 持続した。その後、分解反応は緩慢になり、24 h 後の反応器内は固液が分離した状態であった。さらに、2 回目の  $H_2O_2$  導入後も  $H_2O_2$  の分解反応は起こるものの、短時間で分解してしまい、その後の分解反応は緩慢な状態であった。図-2～-3 に液相酸化試験状態の写真を示す。

## 3.2 アスファルトの重量減少率測定結果

試験後のアスファルトを 353K で 10 h 予備乾燥し（一部の試料についてはベンゼンやイオン交換水で洗浄・溶解した後、353 K で 10 h 予備乾燥）378 K で 2 h 乾燥を行い、試験前後の重量差から重量減少率を求めた。結果を表-2 に示す。

表-2 重量減少率

項目 / 試料	アスファルト	50wt%NaNO <sub>3</sub> 含有アスファルト
減少率 wt%	< 1	< 5

## 3.3 アスファルトの組成分析・元素分析結果

## (1) アスファルトの組成分析

試験前後のアスファルトの組成分析結果を表-3 に示す。

表-3 アスファルトの組成分析結果

項目 / 試料	アスファルト		50wt%NaNO <sub>3</sub> 含有アスファルト	
	試験前	試験後	試験前	試験後
飽和分 wt%	23.1 (23.7)	17.5 (20.4)	10.2 (20.2)	14.5 (19.7)
芳香族分 wt%	31.3 (32.1)	20.2 (23.6)	15.1 (29.9)	15.3 (20.8)
レジン分 wt%	20.1 (20.6)	25.2 (29.4)	13.4 (26.5)	21.3 (29.0)
アスファルテン wt%	23.0 (23.6)	22.7 (26.6)	11.8 (23.4)	22.4 (30.5)
回収率 wt%	97.5 (100)	85.6 (100)	50.5 (100)	73.5 (100)

( ) 内は回収率を 100 wt% とした場合の換算値を示す。

## (2) アスファルトの赤外分光分析 (FT-IR)

試験前後のアスファルトの FT-IR スペクトルを図-4～-7 に示す。

## (3) アスファルトの元素分析

試験に供したアスファルトの炭素分 (C)、水素分 (H)、窒素分 (N)、硫黄分 (S)、および酸素分 (O) の分析結果を表-4 に示す。

表-4 アスファルトの元素分析結果

単位: wt%

試料 / 元素	C	H	N	S	O
アスファルト試験前	84.5	10.2	0.5	3.8	1.0
アスファルト試験後	82.7	10.2	0.5	3.8	2.3
50wt%NaNO <sub>3</sub> 含有アスファルト試験前	(43.0)	(5.2)	(8.5)	(0.6)	(27.1)
50wt%NaNO <sub>3</sub> 含有アスファルト試験後	(63.6)	(7.6)	(0.7)	(3.0)	(12.4)

( ) 内はNaNO<sub>3</sub>の影響により、測定値の変動がみられたため、参考値として記載する。

## 3.4 溶液中の無機および有機成分の分析結果

48 hの液相酸化試験で、試験開始後2、10、23、26および48 h経過後に溶液(試験液)を採取し、分析に供した。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液については、24 h経過後に2回目の導入をしている。

(1) 過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)濃度の測定

溶液中のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度を測定した。結果を表-5に示す。

表-5 溶液中のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度

単位: wt%

時間/試料	アスファルト	50wt%NaNO <sub>3</sub> 含有アスファルト
0 h	1.5	1.5
2 h	0.3	0.3
10 h	0.1	0.1
23 h	0.1	0.1
26 h	0.2	0.2
48 h	0.1	0.1

## (2) 陰イオンおよび有機酸の分析

溶液中の陰イオンおよび有機酸の分析結果を表-6に示す。また図-8~-10にIC測定チャートを示す。

表-6 アスファルト試験溶液中の陰イオンおよび有機酸の分析結果

項目/試料 h	アスファルト試験溶液					50wt%NaNO <sub>3</sub> 含有アスファルト試験溶液				
	2	10	23	26	48	2	10	23	26	48
Cl <sup>-</sup> ppm	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	-	-	-	-	-
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ppm	1.8	2.0	2.0	2.0	2.0	>100	>100	>100	>100	>100
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ppm	0.1	0.1	0.2	0.3	0.3	-	-	-	-	-
酢酸 ppm	7.4	6.6	7.8	2.9	2.9	8.2	-	-	-	-
蟻酸 ppm	0.5	0.5	1.0	2.3	1.0	1.0	-	-	-	-

-はピークの重なりのため、測定が困難であったことを示す。

(3) 全有機炭素 (TOC) の分析

溶液中のTOCの分析結果を表-7に示す。

表-7 溶液中のTOC分析結果

項目/試料 h	アスファルト試験溶液					50wt%NaNO <sub>3</sub> 含有アスファルト試験溶液				
	2	10	23	26	48	2	10	23	26	48
TOC ppm	12	15	19	10	15	16	18	21	10	13

(4) GC-MSによる溶液中の有機物の分析

48h経過後に採取した溶液について、GC-MSで溶液中の有機物の分析を行った。GC-MSは自然乾燥した残渣物を673Kまで加熱していく中で揮散および発生してくるもの(水、窒素、一酸化炭素、二酸化炭素、および直鎖の有機化合物のほとんどはイオン化されて、検出されるときC<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, 71であられるので質量数71と、ベンゼン環C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 78-1=77の質量数77で代表される有機物)について、昇温時および昇温終了後も含めて12min各質量数を70回スキャンし強度の測定を行った。併せてトータルイオンとしての変化についても、データを整理した。各GC-MSスペクトルを図-11~13に示す。

(5) 溶液中の溶出金属の分析

48h経過後に採取した溶液について、ICP-MSによって溶出金属の分析を行った。結果を表-8に示す。

表-8 溶液中の溶出金属の分析結果

項目/試料	アスファルト試験溶液	50wt%NaNO <sub>3</sub> 含有アスファルト試験溶液
V ppm	<0.01	<0.01
Ni ppm	0.01	0.003
Zn ppm	0.02	0.01
Pb ppm	<0.01	<0.01
Cu ppm	1	0.8
Na ppm	0.3	>1000

3.5 発生ガス量およびガス中CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>濃度の測定結果

## (1) 発生ガス量の測定

液相酸化試験時に発生するガスの全量をエアバッグで採取し、採取したガスの全量を湿式積算流量計に導入し測定した。結果を表-9に示す。

表-9 発生ガス量

項目 / 試料	アスファルト	50wt%NaNO <sub>3</sub> 含有アスファルト
発生ガス量 (dm <sup>3</sup> )	24	24

(2) 発生ガス中のCO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>濃度の測定

発生ガス量24 dm<sup>3</sup>の一部を非分散型赤外線CO、CO<sub>2</sub>計に導入し、CO、CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>濃度を測定した。結果を表-10に示す。

表-10 発生ガス中のCO、CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>濃度

項目 / 試料	アスファルト	50wt%NaNO <sub>3</sub> 含有アスファルト
CO ppm	60	50
CO <sub>2</sub> ppm	800	700
O <sub>2</sub> vol%	>35	>35

#### 4. 考 察

液相酸化試験前後のアスファルトについて、組成分析、元素分析を行い組成変化を調べた結果、表-3に示す芳香族分、レジン分、アスファルテンに差がみられた。試験前に比べ試験後は、レジン分およびアスファルテンが増加し、芳香族分の減少傾向がみられた。

また、表-4に示す元素分析では、試験後で酸素(O)が若干増加した。FT-IRスペクトルにおいても、試験後のアスファルトおよび50wt%NaNO<sub>3</sub>含有アスファルトから酸化劣化を示す指標であるC=O(カルボニル基)の吸収ピーク(1700 cm<sup>-1</sup>)が認められた。FT-IRの検出感度から考えて、おおむね10wt%程度アスファルトが酸化されているものと推定できる。

発生ガス中にNO<sub>x</sub>およびSO<sub>x</sub>は、添付2の予備試験から、ほとんど含まれないことを確認した。液相酸化試験時における発生ガスの全量は24 dm<sup>3</sup>であるが、そのほとんどは過酸化水素水の分解によって発生した酸素(O<sub>2</sub>)であった。だが少量のCOとCO<sub>2</sub>はアスファルトの分解によって生じたものと考えられる。

また、重量減少は極少量である。

これらのことから、アスファルトの過酸化水素水による酸化は若干しか起こっていないと考えられる。

アスファルト試験溶液および50wt%NaNO<sub>3</sub>含有アスファルト試験溶液共に、微量のTOCを検出したがTOC値および有機酸量に顕著な差はみられなかった。過酸化水素水は、試験開始後および24h経過後の2回目の導入直後共に、短時間で分解し48h後では0.1wt%程度に減少していた。

また、元来アスファルトに含有しているVやNiなどの金属イオンの溶出はほとんどみられなかった。Cuは添加したCuOの微量が溶解したものを、また、NaはNaNO<sub>3</sub>の溶解したものを検出したと考えられる。

GC-MSでは水、窒素、一酸化炭素、二酸化炭素、質量数71(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)および質量数77ベンゼン環(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 78-1)で代表される有機物のいずれの成分も、空試験溶液と比較して顕著な強度差はみられなかった。

#### 5. まとめ

48hの液相酸化試験で、アスファルトは微量酸化分解を示したものの、重量変化および溶液中の成分分析では顕著な変化、顕著な成分を検出することはできなかった。またNaNO<sub>3</sub>の添加は酸化反応にほとんど影響していないものと考えられる。

本方法がアスファルト固化体の貯蔵・処分時の合理化に有効となるためには、本方法によりアスファルト固化体が含有する核種の飛散等の散逸なく液相分解され、その後その分解液からの核種除去が有効に行われ、大幅に減容された無機固化体が得られる必要がある。本試験によりそのプロセスの前提となるアスファルトの液相酸化分解が、今回の方法では有効でないことが判明した。

そのため本試験方法に準じてアスファルトを液相酸化分解するには、酸化反応促進のため反応器内への連続的な $H_2O_2$ の注入や、酸化触媒（硫酸第二鉄<sup>(2)</sup>、硫酸第二銅<sup>(3)</sup><sup>(4)</sup>、硫酸第一鉄<sup>(5)</sup>、塩化第二鉄や塩化第二銅など）を添加すること、紫外線と組み合わせること<sup>(6)</sup><sup>(7)</sup>によって、酸化反応を一層強力にする必要があると考えられる。

## 6. 参考文献

- (1) 舛井忠信他、プラスチック固化体焼却試験（I）：PNC I 8410 89-023(1989)
- (2) 市橋利夫他、使用済みイオン交換樹脂の化学分解：日本原子力学会年会要旨集（1982）
- (3) 幸田豊安他、廃イオン交換樹脂の湿式酸化分解：昭和57年秋の分科会予稿集(1982)
- (4) 市橋利夫他、使用済みイオン交換樹脂の無機化減容技術の開発（1）：日本原子力学会年会要旨集(1984)
- (5) 伊藤正皓他、廃溶媒の過酸化水素による酸化分解：日本原子力学会年会要旨集（1987）
- (6) 男成妥夫他、有機塩素系溶剤類の酸化分解による無害化技術に関する研究：三重県工業技術センター研究報告No.15(1991)
- (7) VENKATADRI R, Chemical Oxidation Technologies:Ultraviolet Light/Hydrogen Peroxide:B0013B(0882-5696)Hazard Waste Hazard Mater Vol10, No.2, pp. 107~149(1993)



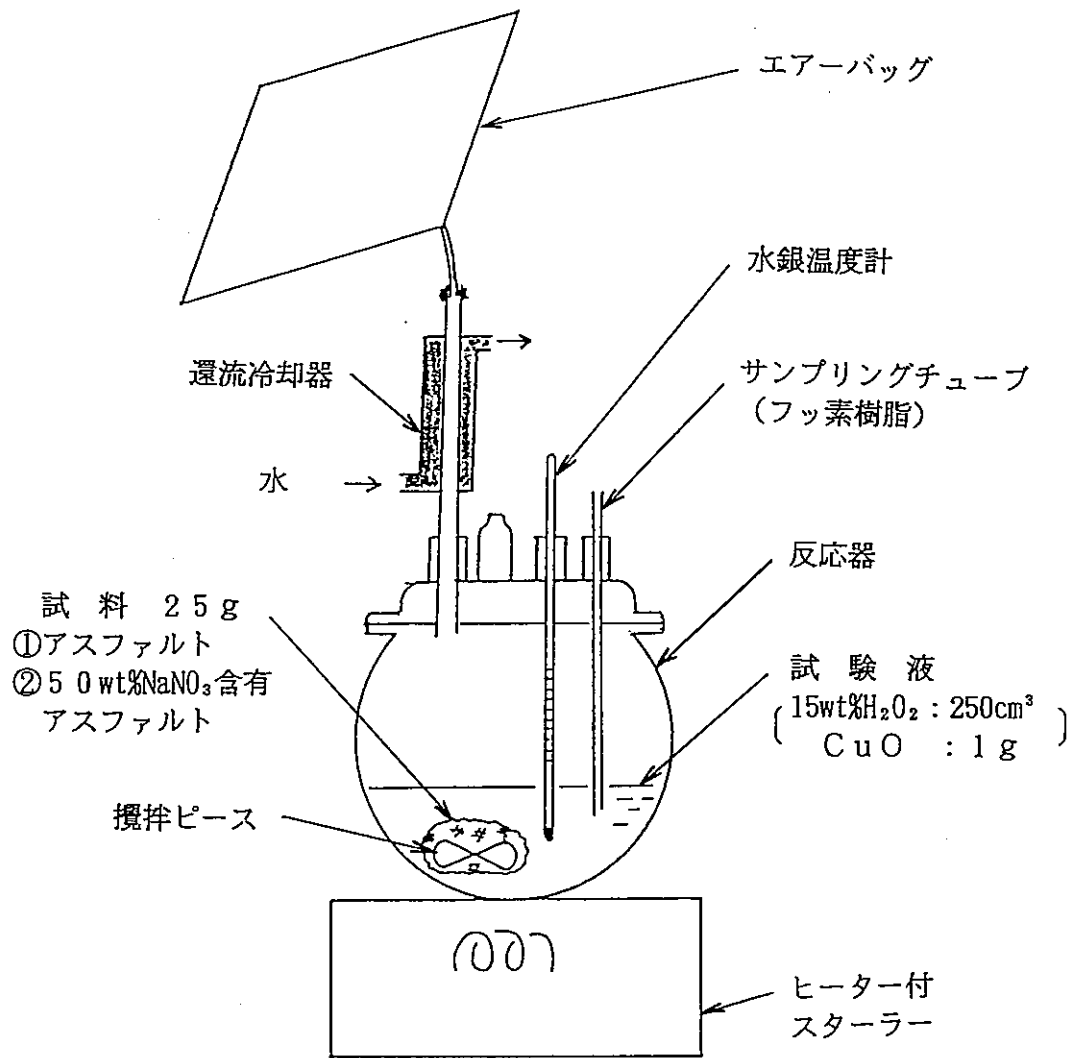
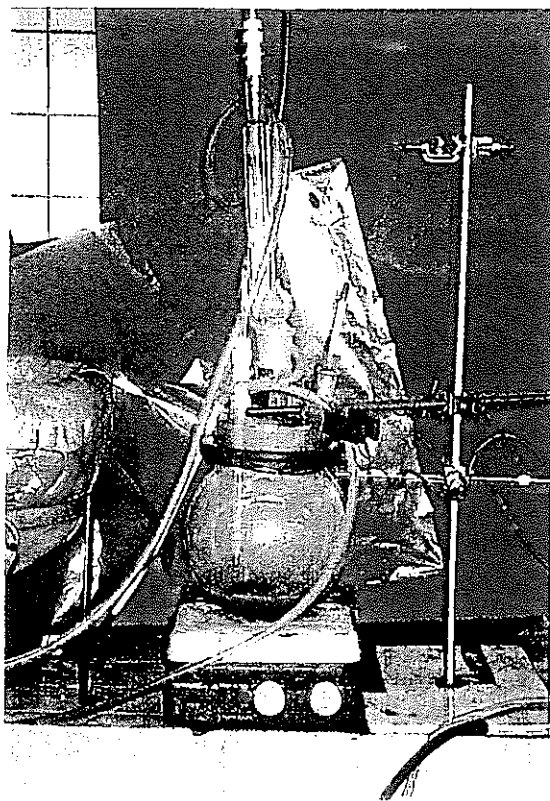


図-1 液相酸化試験装置

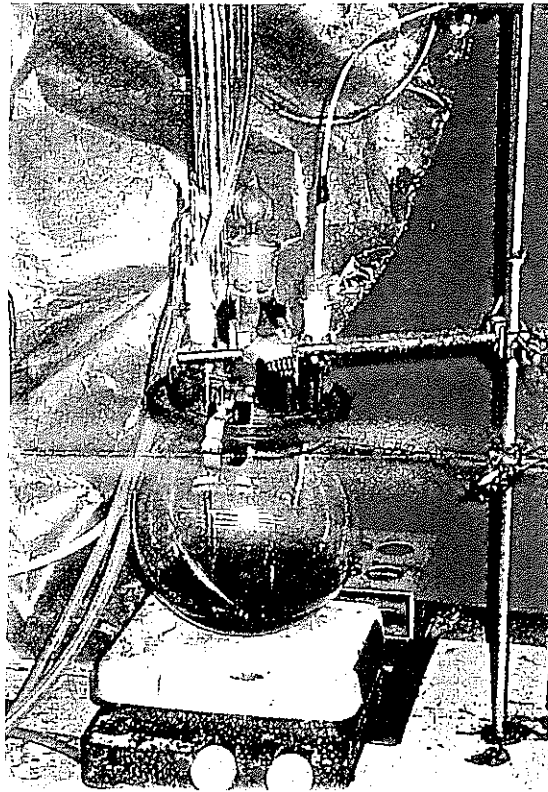


(1) 初期状態

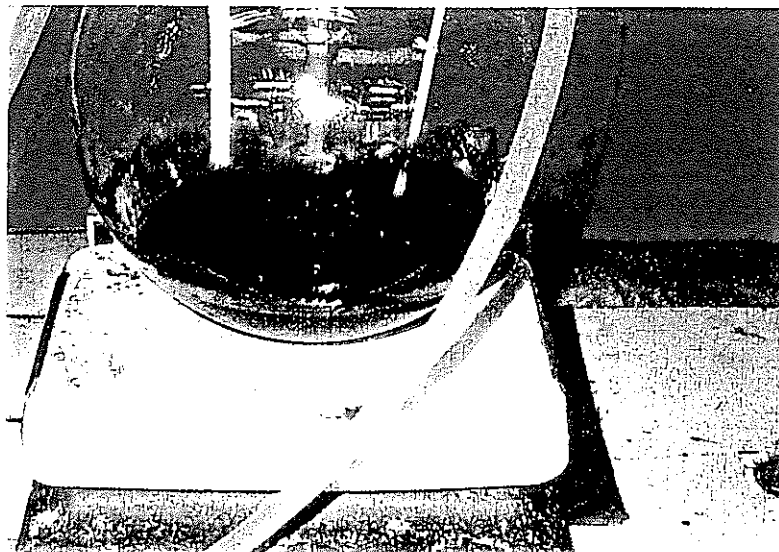


(2) 昇温時 ( 333K程度)

図-2 液相酸化試験初期状態



(3) 終期状態



(4) 終期拡大

図-3 液相酸化試験終期状態

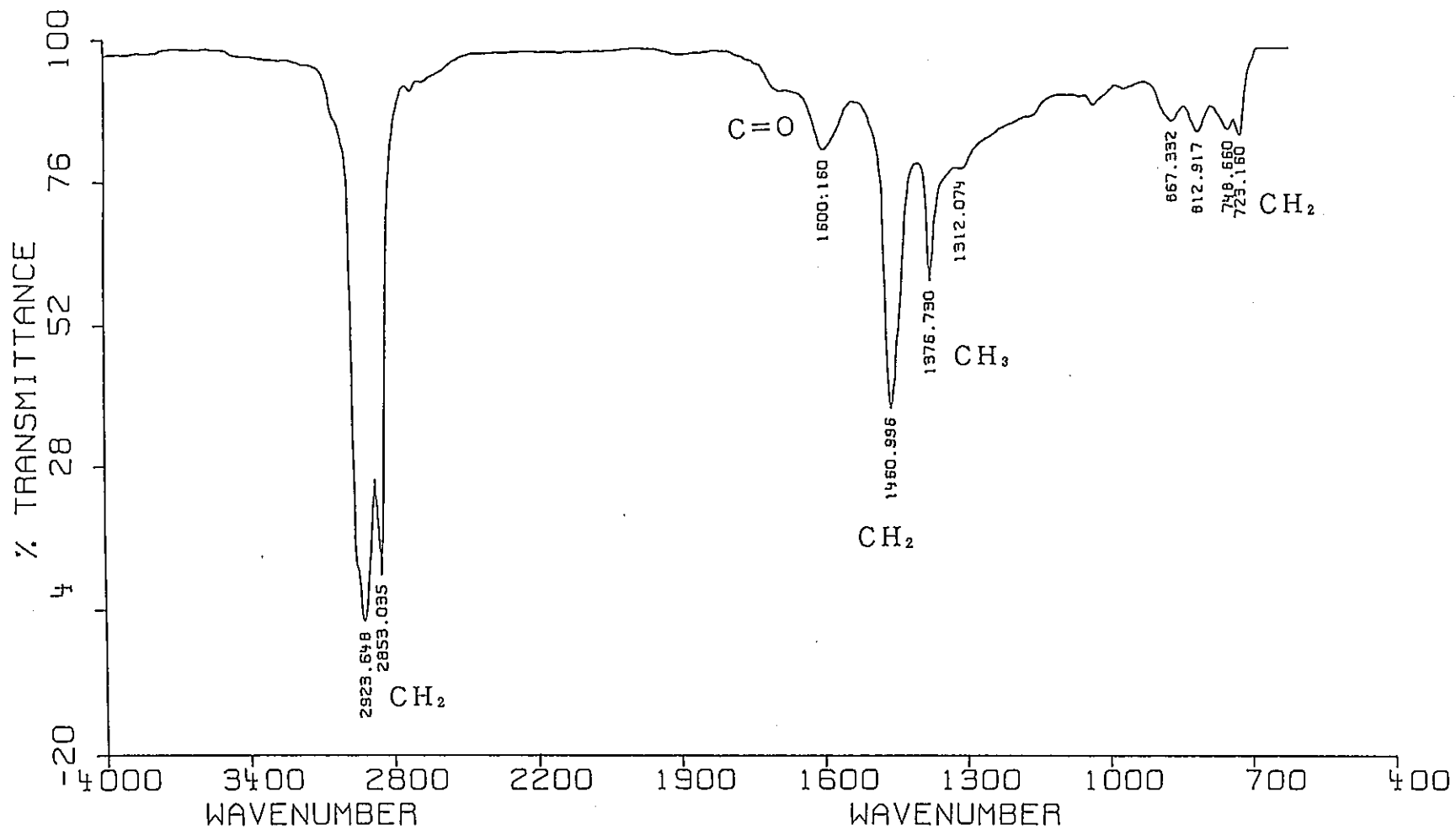


図-4 試験前アスファルトのFT-IRスペクトル

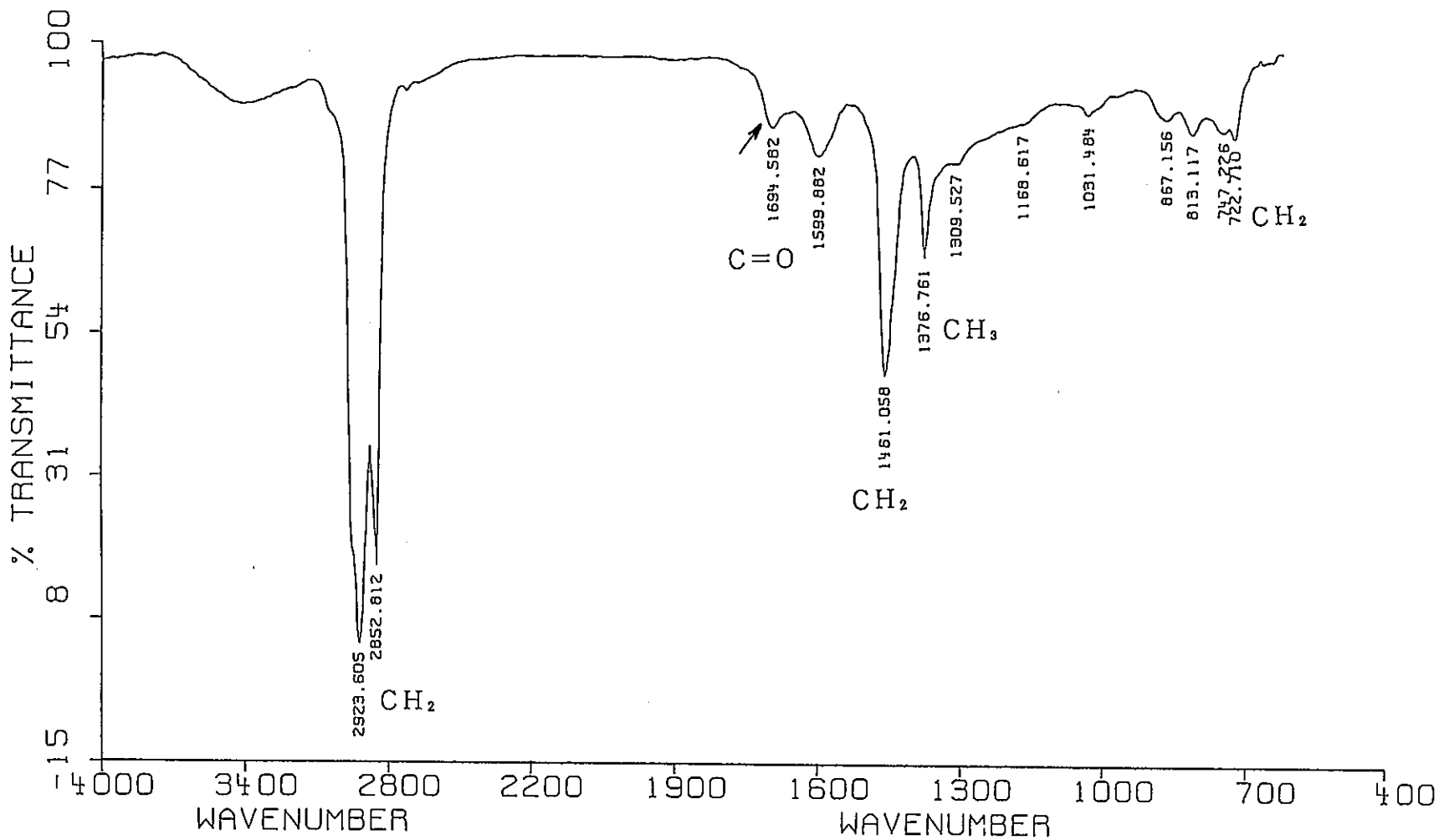


図-5 試験後アスファルトのFT-IRスペクトル

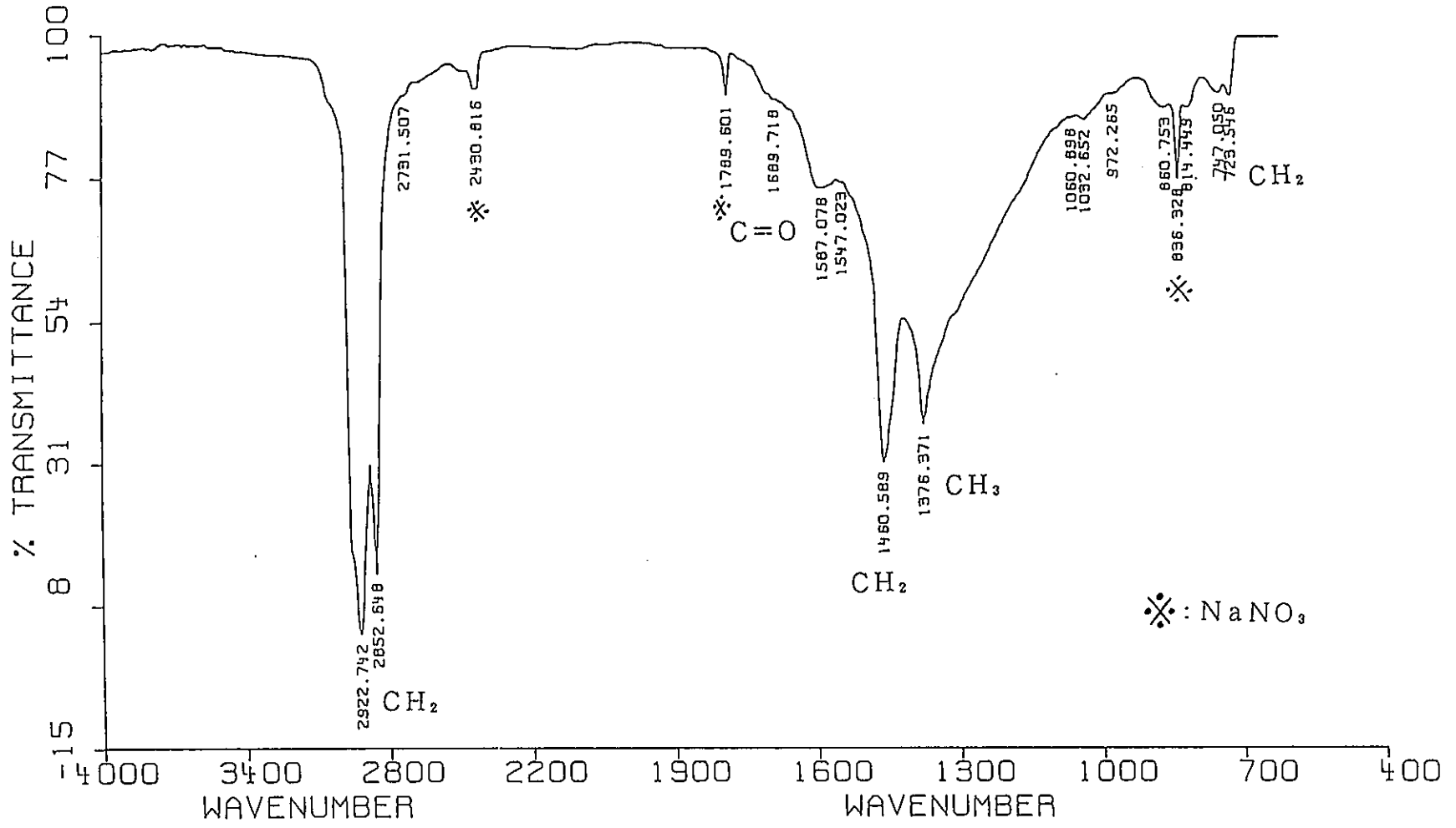


図-6 試験前50wt%NaNO<sub>3</sub>含有アスファルトのFT-IRスペクトル

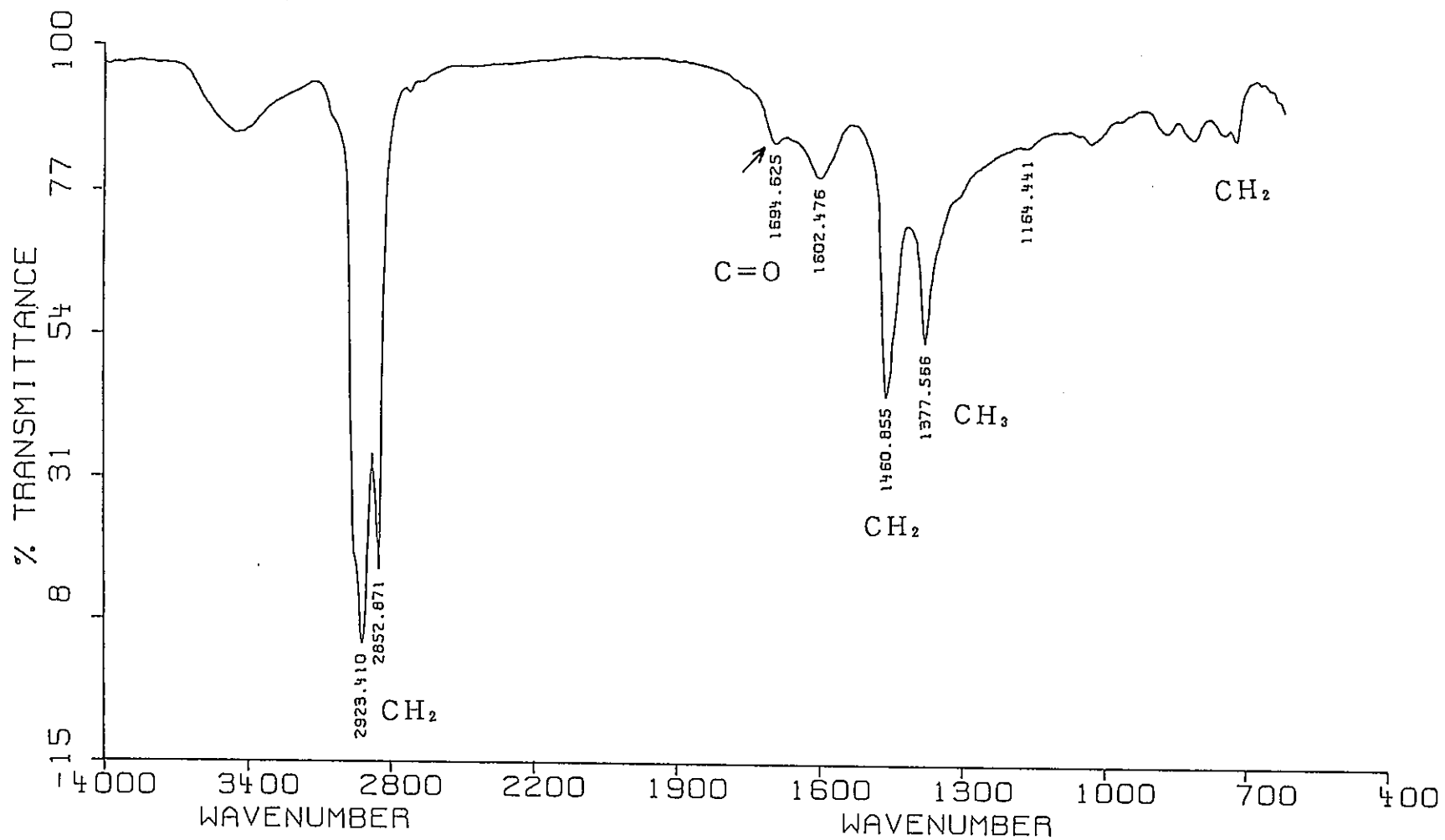


図-7 試験後50wt%NaNO<sub>3</sub>含有アスファルトのFT-IRスペクトル

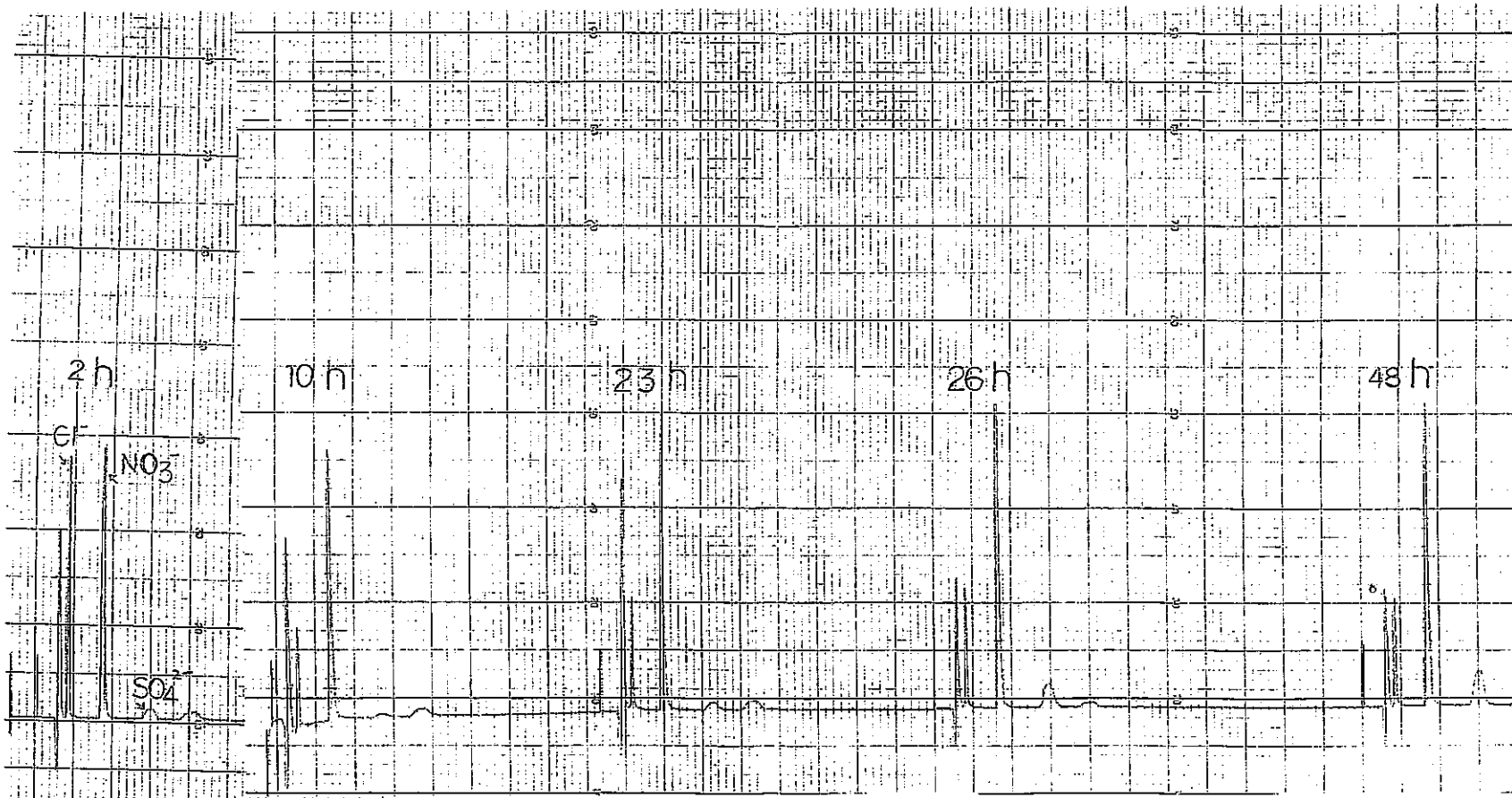


図-8 アスファルト試験溶液の陰イオン I C 測定チャート



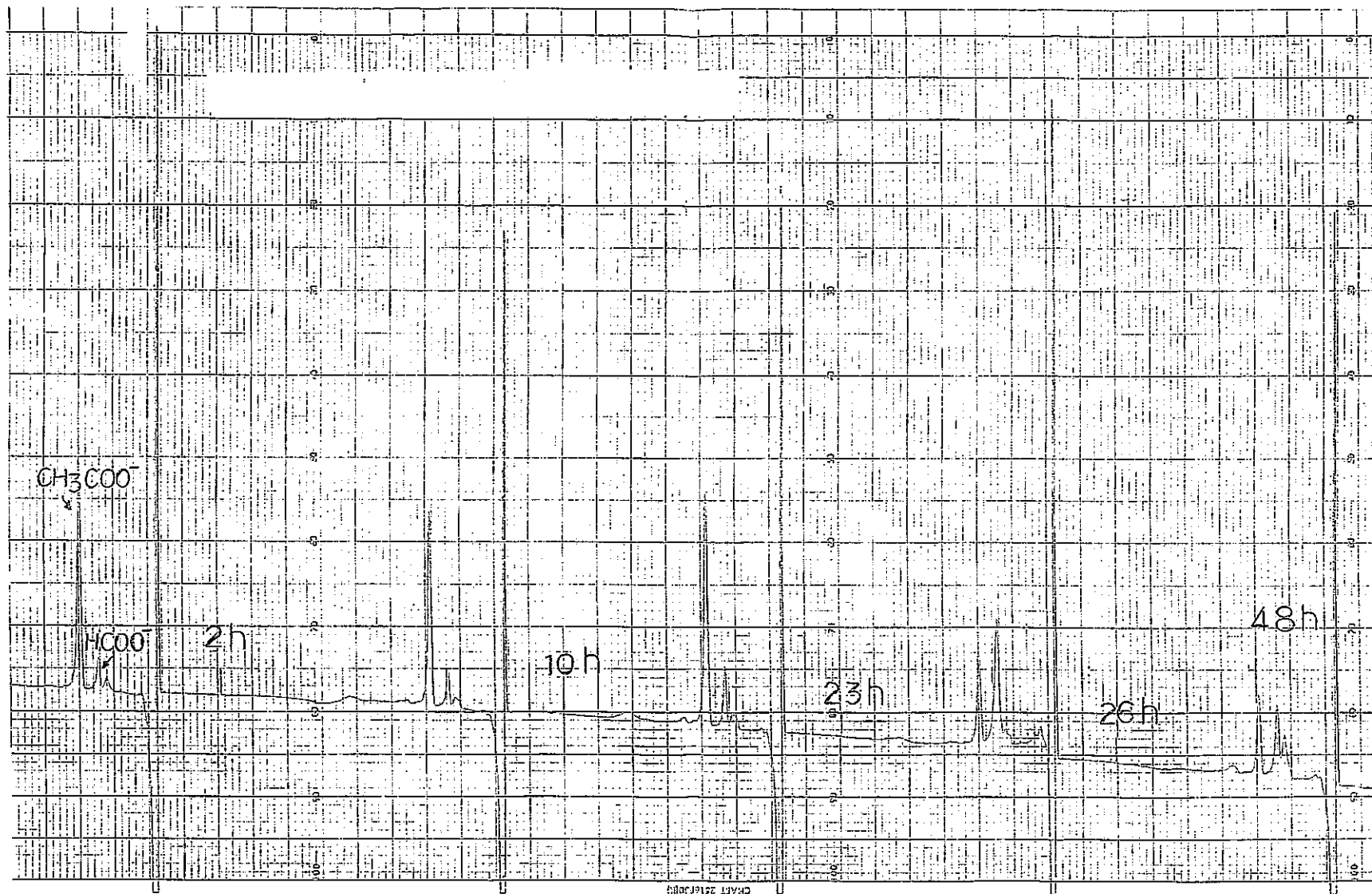


図-9 アスファルト試験溶液の有機酸 I C 測定チャート

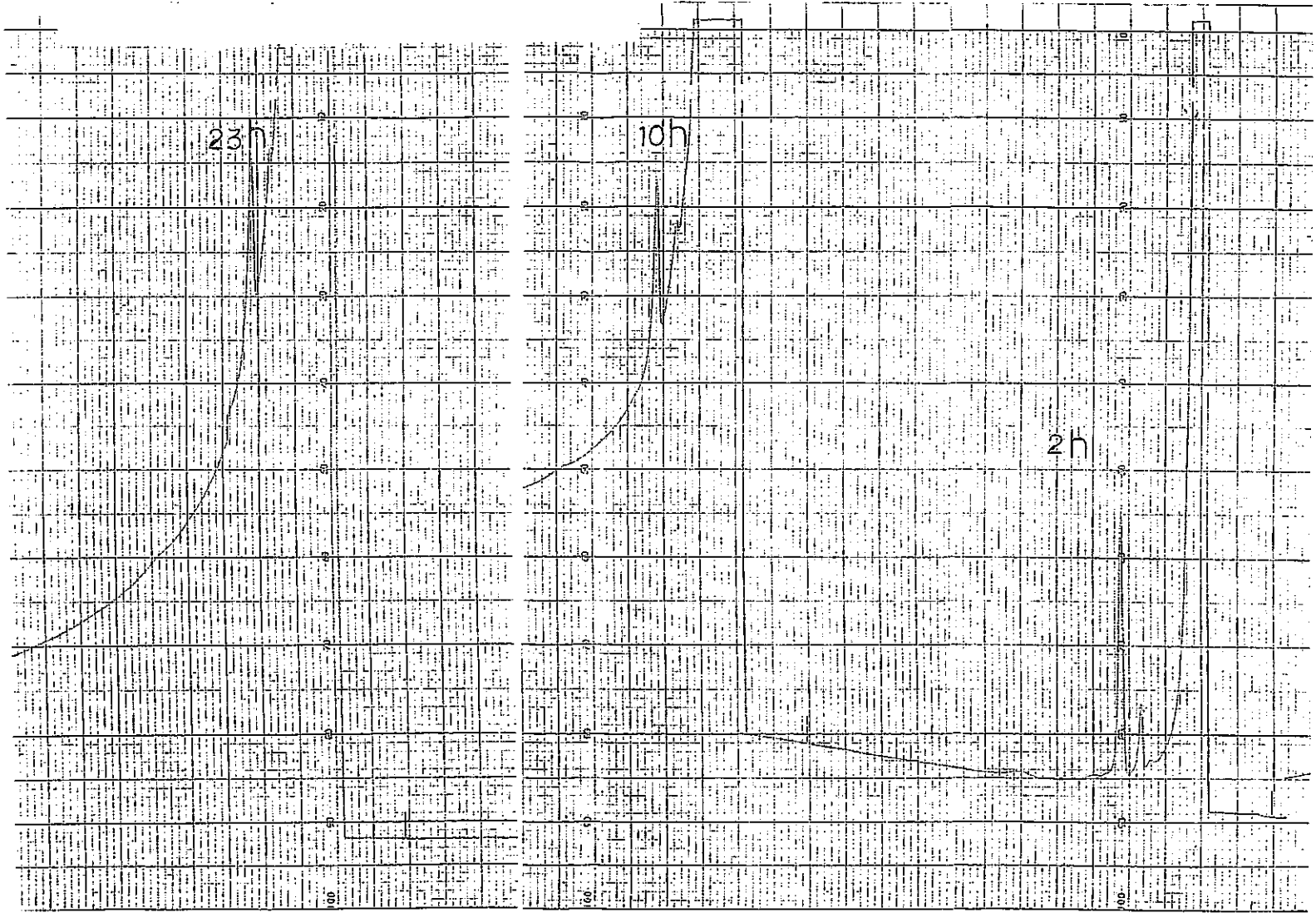
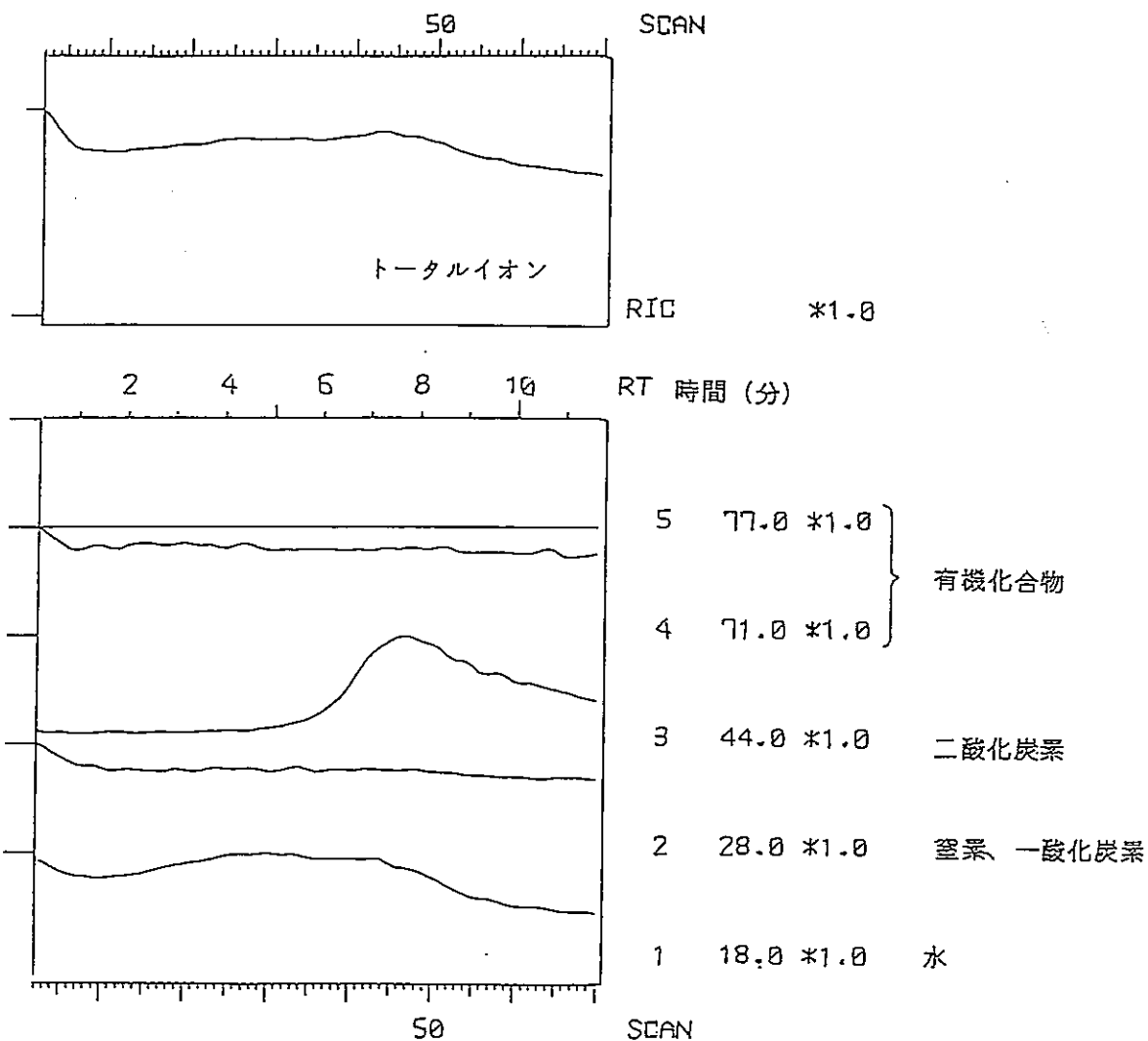


図-10 50wt%NaNO<sub>3</sub>含有アスファルト試験溶液の有機酸IC測定チャート

MASS CHROMATOGRAM  
 SAMPLE : MIZU BLANK  
 RANGE 0'00" TO 11'40" SMOOTHING POINT 3 NORM.-MAX. PE

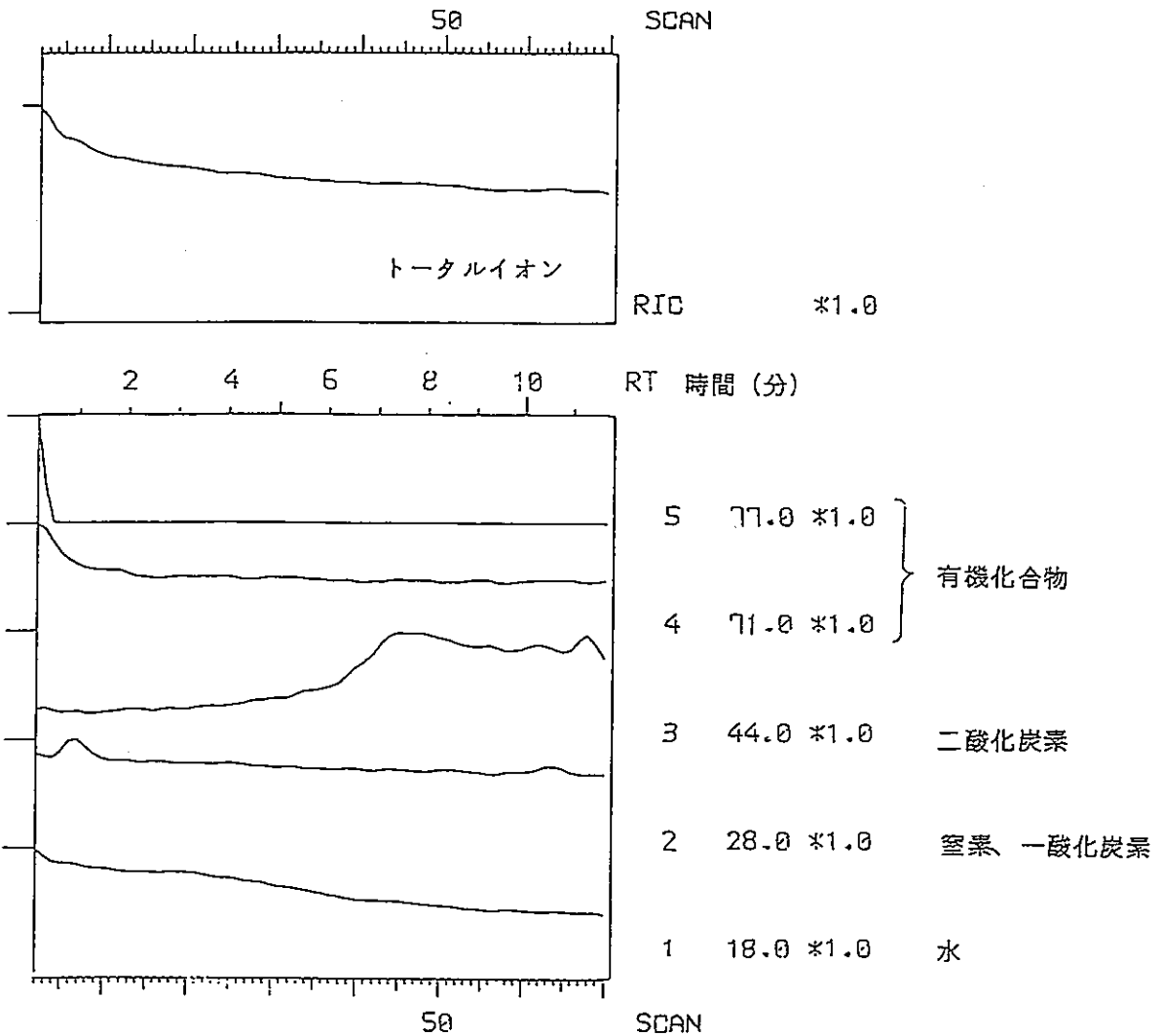


MASS CHROMATOGRAM (A)  
 SAMPLE : MIZU BLANK  
 RANGE 0'00" TO 11'40" SMOOTHING POINT 3 NORM.-MAX. PE

CH.	M/Z	MAX.	MIN.	RAW
1	18.0	3303	1498	52.109
2	28.0	2697	1044	41.641
3	44.0	1143	102	17.654
4	71.0	288	207	4.516
5	77.0	0	0	0.000
RIC		15108	10877	

図-11 空試験溶液のGC-MSスペクトル

MASS CHROMATOGRAM  
 SAMPLE : MIZU 1-1  
 RANGE 0'00" TO 12'10" SMOOTHING POINT 3 NORM -MAX. PE

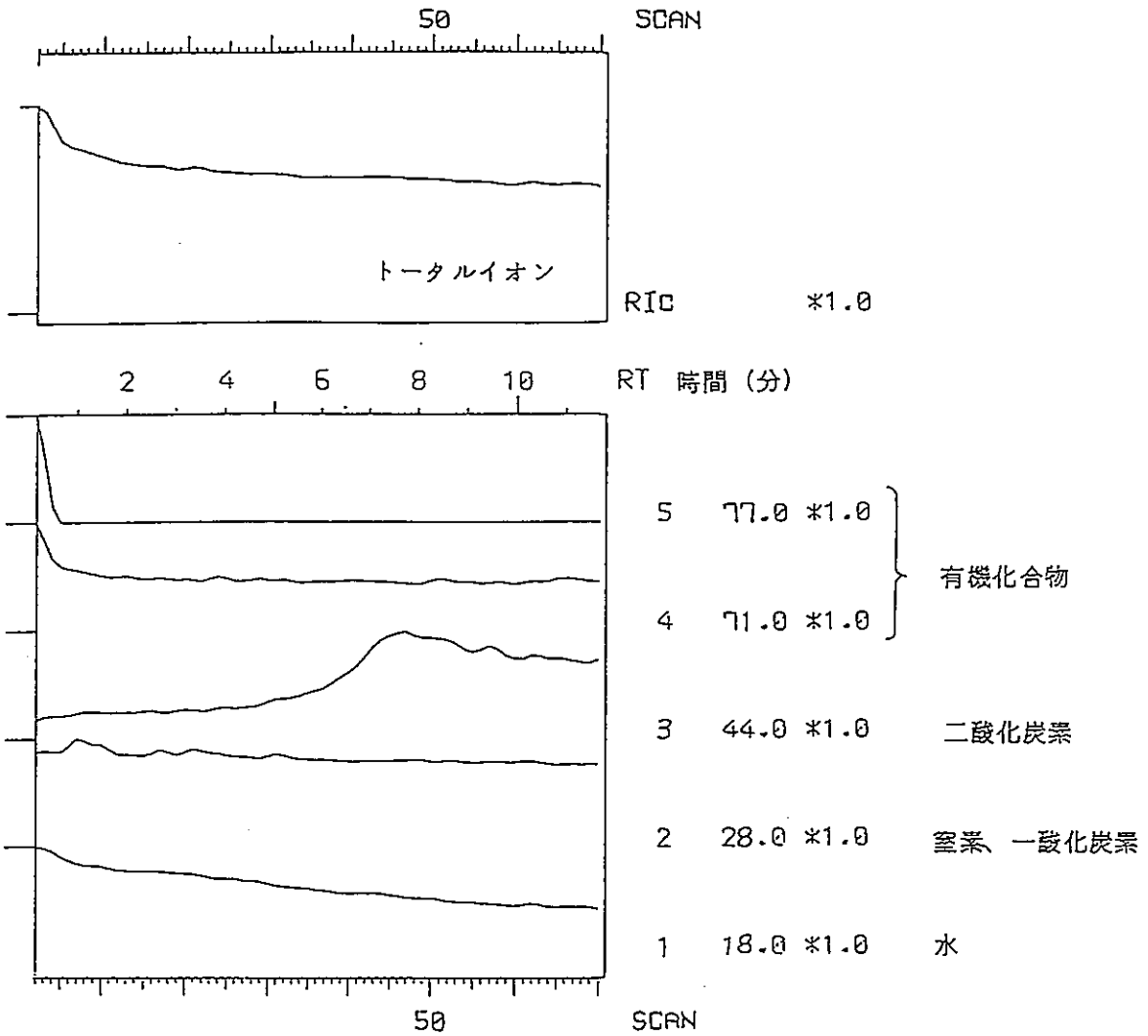


MASS CHROMATOGRAM (A)  
 SAMPLE : MIZU 1-1  
 RANGE 0'00" TO 12'10" SMOOTHING POINT 3 NORM. -MAX. PE

CH.	M/Z	MAX.	MIN.	RAW
1	18.0	3638	1424	57.755
2	28.0	2688	842	44.058
3	44.0	367	87	5.012
4	71.0	430	189	5.522
5	77.0	9	0	0.213
RIC		17771	10272	

図-12 アスファルト試験溶液のGC-MSスペクトル

MASS CHROMATOGRAM  
 SAMPLE : MIZU 2-2  
 RANGE 0'00" TO 11'40" SMOOTHING POINT 3 NORM.-MAX. PE



MASS CHROMATOGRAM (A)  
 SAMPLE : MIZU 2-2  
 RANGE 0'00" TO 11'40" SMOOTHING POINT 3 NORM.-MAX. PE

CH.	M/Z	MAX.	MIN.	RAW
1	18.0	3131	1354	48.233
2	28.0	2411	1023	39.291
3	44.0	383	74	6.134
4	71.0	415	173	6.881
5	77.0	34	0	0.625
RIC		16268	9853	

図-13 50wt%NaNO<sub>3</sub>含有アスファルト  
 試験溶液のGC-MSスペクトル

添付1. 酸化反応時間に関する予備試験

アスファルトの液相酸化反応において、 $H_2O_2$ 、 $CuO$ および $NaNO_3$ の添加による反応促進効果を調べるため、付図1.1の予備試験装置にて行った。溶液の留出を防ぐため、上部に還流冷却器を取り付けた反応器に試料、攪拌ピース、イオン交換水、 $H_2O_2$  および $CuO$ を入れ、底部のヒーター付きマグネットスターラーで攪拌および加熱して連続試験を行う。

1.1  $H_2O_2$ 、 $CuO$ および $NaNO_3$ の反応促進効果

反応試験液としてイオン交換水、15wt% $H_2O_2$  溶液、0.05wt% $CuO$ +15wt% $H_2O_2$  溶液を、試料としてアスファルト、50wt% $NaNO_3$  含有アスファルトを用いて酸化反応試験を24h行った。試験条件はアスファルトを2g、試験液量50cm<sup>3</sup>とした。

試料と試験液組成との関係を付表1.1に、試験後の溶液のTOC、溶出金属、陰イオンおよびアンモニウムイオンの分析結果を付表1.2に示す。

付表1.1 試料と試験液組成との関係

試験条件 / 試料	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6
アスファルト	○	○	○			
50wt% $NaNO_3$ 含有アスファルト				○	○	○
イオン交換水	○			○		
15wt% $H_2O_2$ 溶液		○			○	
0.05wt% $CuO$ + 15wt% $H_2O_2$ 溶液			○			○

付表1.2 TOC、溶出金属、陰イオンおよびアンモニウムイオンの分析結果

項目/試料	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6
TOC ppm	7	17	10	7	10	13
V ppm	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Ni ppm	0.006	0.1	0.006	0.001	0.007	<0.001
Zn ppm	0.08	0.07	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Pb ppm	<0.001	0.002	0.002	<0.001	<0.001	<0.001
Cu ppm	<0.001	<0.001	0.4	<0.001	<0.001	0.2
Cl <sup>-</sup> ppm	1	2	2	<1	—	—
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ppm	6	1	5	>1000	>1000	>1000
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ppm	1	14	3	1	1	—
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ppm	<1	<1	<1	—	—	—

—はイオンクロマトグラフ分析においてNO<sub>3</sub><sup>-</sup>のピークが当該イオン成分のピークと重なり分析が不可能になったことを示す。

酸化反応試験を開始後、反応器内の温度が約 333K に上昇した時点で、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の急激な分解反応が起こった。酸素発生を伴うこの分解反応は約 20 min 持続したがその後、分解反応は緩慢になり、24 h 後の反応器内は固液が分離した状態であった。アスファルトの酸化分解において生成する有機物量を定性的に表す TOC の分析では、試験液に H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> が含まれることによって TOC 値はイオン交換水の場合に比べて、約 1.5~2.5 倍に増加した程度で、10~20 ppm と微量であった。TOC の分析値を比較した中では、アスファルトの酸化分解反応に H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、CuO および NaNO<sub>3</sub> は大きく寄与しないものと推定される。

また、微量の Cu を検出したことにより、CuO の一部溶解も起こっていることがわかった。さらに、No. 1、2、3 の試料溶液から微量の Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> を検出した。この検出した Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> および SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> は反応過程でアスファルト中から単に溶出してきたものか、酸化反応によって新たに生成したものは不明である。

## 1.2 酸化分解反応時間

液相酸化反応の持続性を調べるため、試験液を0.05wt% CuO + 15wt% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液に、試料としてアスファルトおよび5.0wt% NaNO<sub>3</sub> 含有アスファルトを用いて、反応時間を24、72、168 hとして試験を行った。試験条件は試料2 g、試験液量50 cm<sup>3</sup>とし、反応終了後の溶液の分析を行った。

反応終了後の溶液の分析結果を付表1.3に示す。

付表1.3 反応時間の異なる溶液の組成分析結果

項目/試料	アスファルト			5.0 wt% NaNO <sub>3</sub> 含有アスファルト		
	24 h	72 h	168 h	24 h	72 h	168 h
TOC ppm	1.4	1.6	1.9	6	1.8	2.1
V ppm	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Ni ppm	<0.001	<0.001	0.002	0.001	<0.001	<0.001
Zn ppm	0.04	0.02	0.09	0.004	0.002	0.02
Pb ppm	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Cu ppm	0.2	0.4	1	0.3	0.4	0.5
Cl <sup>-</sup> ppm	2	1	7	—	—	—
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ppm	6	8	9	>1000	>1000	>1000
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ppm	6	17	13	2	—	—
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ppm	<1	<1	<1	—	—	—
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> wt%	0.7	0.6	0.5	0.5	0.5	0.3

—はイオンクロマトグラフ分析においてNO<sub>3</sub><sup>-</sup> のピークが当該イオン成分のピークと重なり分析が不可能になったことを示す。

TOC値は反応時間が長くなるにしたがい高い値を示した。金属および陰イオンは、特に反応時間によって溶出量が増加する傾向はみられなかった。また、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度は反応時間が長くなるにしたがい減少していく傾向がみられた。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> は反応初期でほとんど分解していることが確認できた。

以上の試験結果から、以後の試験における反応時間は48 hとした。



添付 2. 酸化反応時の $\text{NO}_x$  および $\text{SO}_x$  の発生に関する予備試験

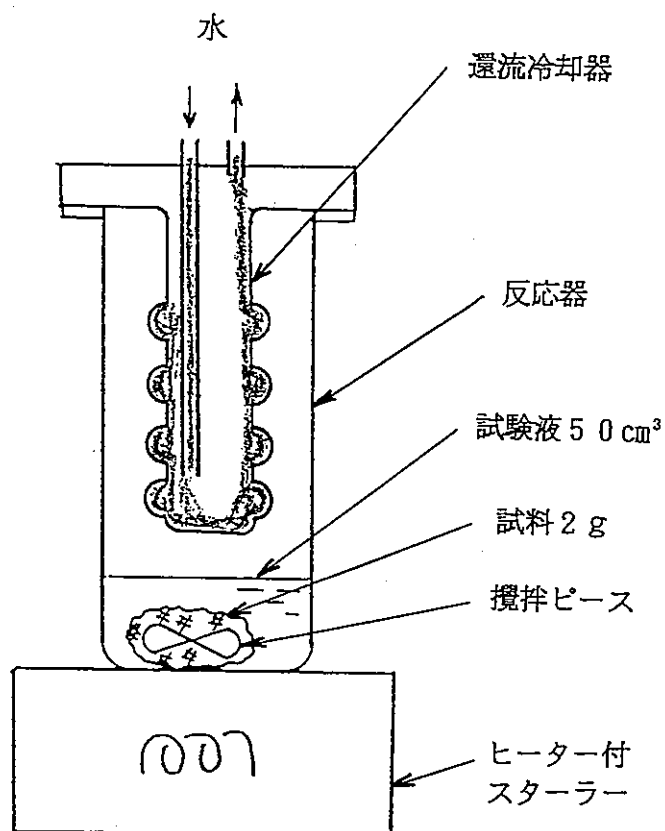
アスファルトの液相酸化反応において、反応生成ガスの窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) および硫黄酸化物 ( $\text{SO}_x$ ) を調べるため、付図 2.1 に示す採取方法により反応器内のガスを連続的に 0.1wt% $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液に吸収し、吸収液中の $\text{NO}_3^-$  および $\text{SO}_4^{2-}$  量をイオンクロマトグラフ法によって定量分析して評価した。

試験液として0.05wt% $\text{CuO}$ +15wt% $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液を、試料としてアスファルトおよび50wt% $\text{NaNO}_3$  含有アスファルトを用いて試験を行った。試験条件は試料 2 g、試験液量 50 $\text{cm}^3$ として、24 hの試験中に3回、反応器内のガスをそれぞれ1000 $\text{cm}^3$ サンプリングした。吸収液中の $\text{NO}_3^-$  および $\text{SO}_4^{2-}$  の定量値から換算して求めた $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}_2$ ) および $\text{SO}_x$  ( $\text{SO}_2$ ) ガス濃度を付表 2.1 に示す。

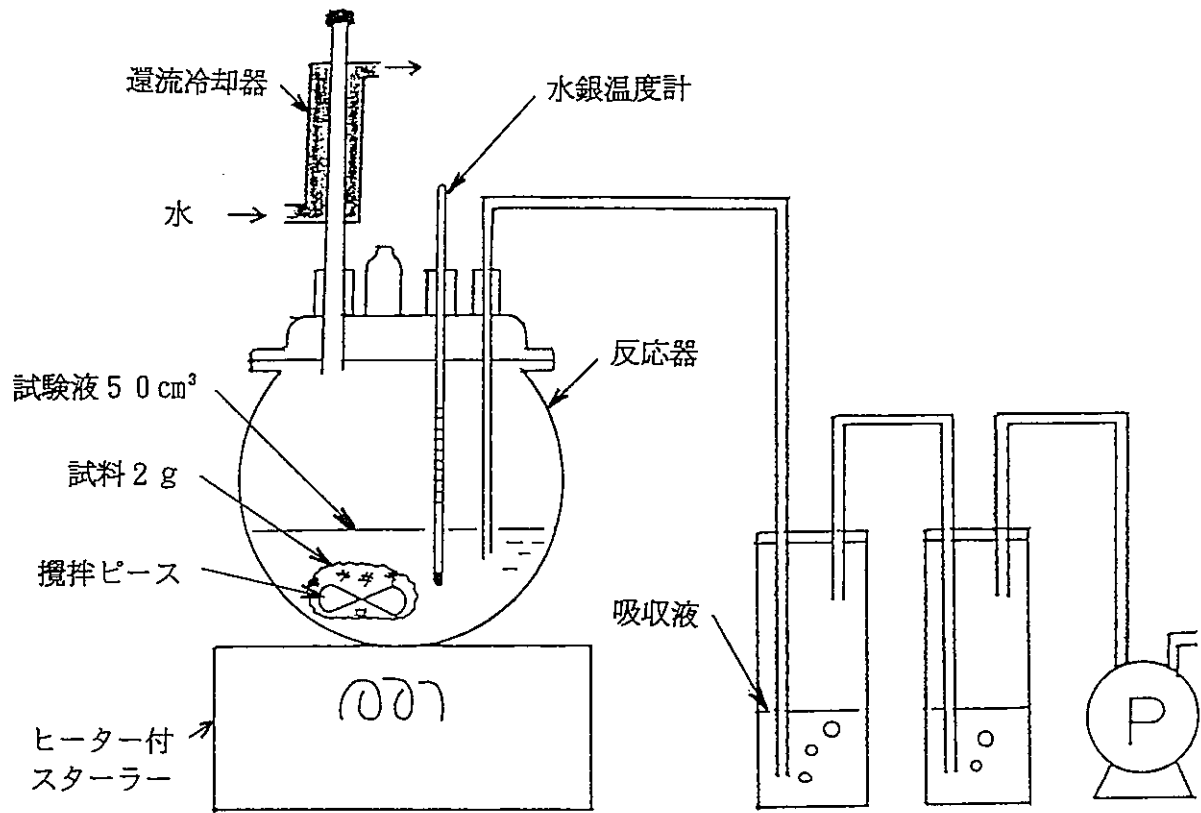
付表 2.1  $\text{NO}_x$  および $\text{SO}_x$  の発生量

ガス成分 / 試料	アスファルト			50wt% $\text{NaNO}_3$ 含有アスファルト		
	3 h	8 h	23 h	3 h	8 h	23 h
$\text{NO}_x$ ( $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ )	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
$\text{SO}_x$ ( $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ )	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1

付表 2.1 の結果から、アスファルトの酸化反応時には、窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) および硫黄酸化物 ( $\text{SO}_x$ ) などのガス発生はほとんどないと考えられる。



付図1.1 酸化反応予備試験装置



付図2.1 発生ガス (NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>) 採取方法