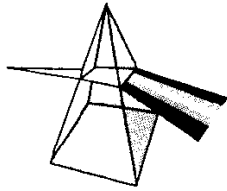


【技術報告】



アスファルト固化処理施設の火災爆発事故における火災原因の検討

小山 智造 柴田 淳広 佐野 雄一

アスファルト固化処理施設火災・爆発事故原因究明・再発防止対策班

資料番号：107-3

Causal Study of the Fire in the Fire and Explosion Incident at the Bituminization Demonstration Facility

Tomozo KOYAMA Atsuhiko SHIBATA Yuichi SANO

Investigation Group for Bituminization Demonstration Facility Incident

1997年（平成9）3月11日、東海事業所アスファルト固化処理施設において、火災・爆発事故が発生した。本事故について、火災の原因、爆発の原因、放出放射能の評価等、さまざまな検討を進めてきた。本稿は、その中で火災原因に関する検討結果を報告するものである。

火災原因の検討のため、過去の各種技術開発報告や運転報告、事故前後の運転記録を調査・解析するとともに、事故時の処理廃液・使用した試薬や原料アスファルト等の分析を行った。その結果、発熱反応物質となる異物の混入や試薬の誤調整、エクストルーダ（混練機）の加熱蒸気の過剰供給等は生じていなかった。

しかし、運転員の観察結果や確認試験結果から、火災を起こした固化体は、すでにエクストルーダから充てんする時点で通常時より温度が高くなっていたと判断される。その原因としては、事故時エクストルーダの高トルクが観測されており、エクストルーダ内での摩擦による物理的発熱が考えられる。また、実固化体の赤外吸光分析結果によれば、空気中の酸素による酸化反応での化学的発熱が生じた可能性が高い。しかし、硝酸塩とアスファルトとの反応の活性化の可能性等、今後なお検討すべき課題は少なくない。

A fire and explosion occurred at the Bituminization Demonstration Facility in the Tokai Works on March 11 1997. About detailed investigations have been made on the cause of the fire, explosion, and release of radioactivity into the environment. This report describes the results of investigations on the cause of the fire.

We investigated all reports of bituminization technology development and operational records, and analyzed in detail the operational records near the time of the incident.

Chemical analyses were made of all substances near the incident including waste solution, reagent, and bitumen material. The results proved that exothermic reaction, incorrect preparation of reagent, or excessive supply of heating steam did not occur. However, from observations by the operators and results of tests, the filling temperature seemed to have been higher than usual for the drum that spontaneously combusted. As a higher torque was observed at the time of the incident the cause of the higher temperature is thought to have been physical heating by friction. Also infrared absorption analysis of the bituminized product suggests that chemical heating occurred by oxidation reaction with oxygen from the air.

Several issues remain to be investigated including the possibility of a activation of reaction between sodium nitrate and bitumen.

キーワード

アスファルト、廃液、火災、爆発、事故、原因、発熱反応、摩擦熱、硫酸塩
 Bituminization, Waste Solution, Fire, Explosion, Incident, Cause, Exothermic Reaction, Frictional Heat, Sodium Nitrate

1. はじめに

東海事業所アスファルト固化処理施設は、再処理施設の分離精製工場等から発生した低/中レベルの放射性廃液をアスファルトとともに安定な形態に減容固化する施設である。この施設において、1997年（平成9）3月11日10時6分頃、充てん室内のドラムから火災が発生した。水消火を行った結果炎は消え、すべての作業員は現場から退避した。その約10時間後の20時4分頃爆発が発生し、2～3時間にわたり黒煙が確認された。

この火災・爆発事故の原因を究明するため科学技術庁では「東海再処理施設アスファルト固化処理施設における火災爆発事故調査委員会」（以下、「事故調」という）を発足させた。事故調は3月13日以来、30回にわたり会合をもった。動燃事業団もこれに協力するべく、「アスファルト固化処理施設火災・爆発事故原因究明・再発防止対策班」（以下、「究明班」という。平成10年6月に「再処理施設安全対策班」に改称）を組織して調査検討を行い、その結果を「事故調」の会合資料として順次提出した。

「事故調」は、平成9年12月15日に報告書を取りまとめた。報告書において指摘された教訓と提言等の具体的な対応を図るため、「究明班」は現在も活動を継続中であり、科学技術庁原子力安全局でもフォローアップチームを設置し検討を続けている。

2. 原因究明上重要と考えられる過去の知見

アスファルト固化体の基本的性質やアスファルト固化処理施設のこれまでの運転状況を把握するため、過去の技術開発報告書及び運転報告書の大部分を調査した。得られた知見のなかから、今回の事故原因に関連が深いと考えられるものを以下に示す。

- ① アスファルト固化体は、原料アスファルトと硝酸ナトリウム/亜硝酸ナトリウム等からなる塩の混合物である。温度が高くなると硝酸ナトリウム/亜硝酸ナトリウムは分解を起こし酸素を放出、すなわち酸化剤として働きアスファルトを酸化するが、この反応が激しくなると暴走反応となり、温度が急激に上昇し発火に至ることが知られている¹⁾。今回の火災でもこの暴走反応が生じたと考えられる。
- ② エクストルーダからドラムへの充填時の温度は通常180℃程度であるが、これを室温近くまで自然冷却するのに数十時間を要するほど、アスファルト固化体は熱伝導度が小さく蓄熱性が

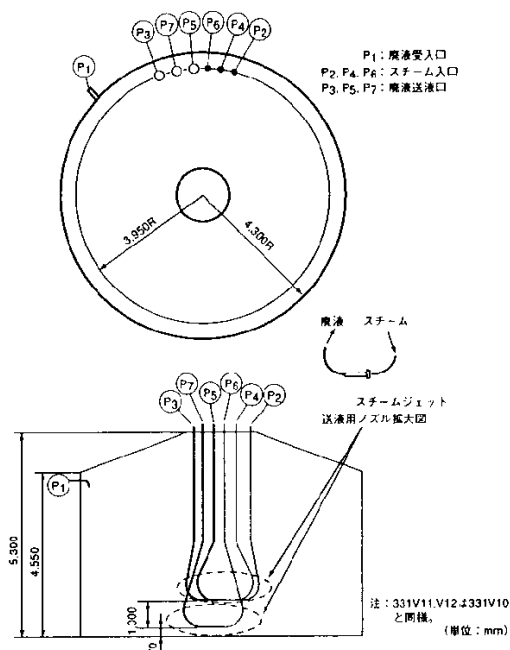


図1 廃棄物処理場（AAF）の低放射性濃縮廃液貯槽 311V10の概略

高い。このため固化体内で弱い発熱が生じると、長時間をかけて徐々に温度が上昇する場合がある。

- ③ アスファルト固化を行う中レベル廃液は東海再処理工場の廃棄物処理場（Auxiliary Active waste Facility、以下 AAF）から送られてくるが、払い出しを行う AAF の低放射性濃縮廃液貯槽（331V10～12）は、槽内上下2系統の送液用スチームジェットを有する（図1）。以前は上側のスチームジェットのみを使用していたが、1994年（平成6）から槽底に近い下側のジェットの使用を開始した²⁾。このスチームジェットにより送液された廃液中に、当時アスファルト固化処理施設で沈殿物が目視確認されている。このためアスファルト固化処理施設でこの液を受ける廃液受入貯槽（V21）には、今でも沈殿物が存在すると考えられる。
- ④ エクストルーダ（図2参照）のゾーン8の内部には1984年（昭和59）に温度計が設置された。エクストルーダの構造上、混合物自体の温度を測定できるのはこの温度計だけである。しかし、この温度計の測定値は近年明らかに異常値を示しており、真の混合物温度を測定したのは設置後しばらくの間に限られると考えられる。この

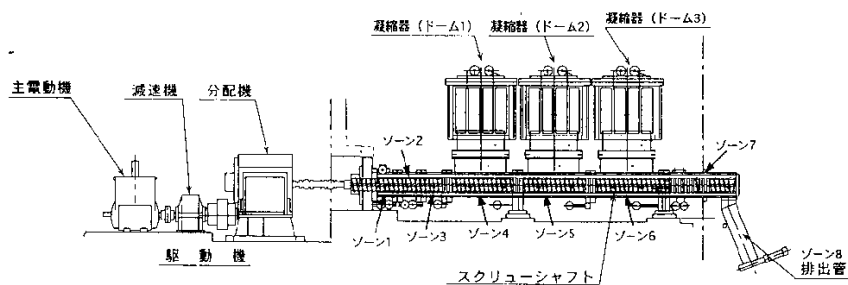


図2 エクストルーダ概略図

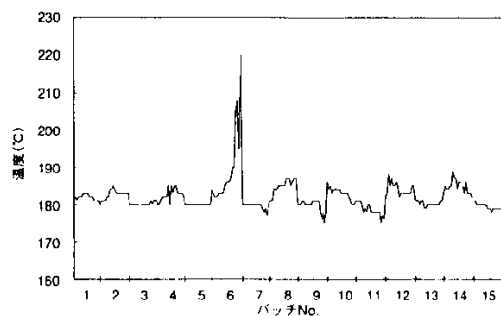


図3 59-MAW-8thキャンペーンにおけるゾーン8内部の温度

温度計ではその当時200℃を越える高温が数回測定されている³⁾。一例を図3に示す。この時、高トルクも観測されており、高充填温度と高トルクに相関があると思われる。

3. 運転記録及び分析結果の検討

火災を起こしたドラム缶は、廃液供給バッチで第29、第30バッチに相当する。

事故前から事故にかけての各種の運転記録や観察記録、また関連試料の化学分析結果及び熱分析結果から、まず以下のことがいえる。

- ① アスファルト固化処理施設内に残留している廃液、AAFの廃液、及び廃溶媒処理技術開発施設 (Solvent Waste Treatment Demonstration Facility、以下ST) の廃液の化学分析を行った結果、リン酸トリブチル (TBP)、リン酸ジブチル (DBP) 等の油分の濃度はいずれも数百 ppm と低く、アスファルト固化体、原料アスファルト、各種試薬にも異常な有機物は認められなかった⁴⁾。試薬添加量にも異常はなかった。このため発熱反応等に直接関わる反応物質の混

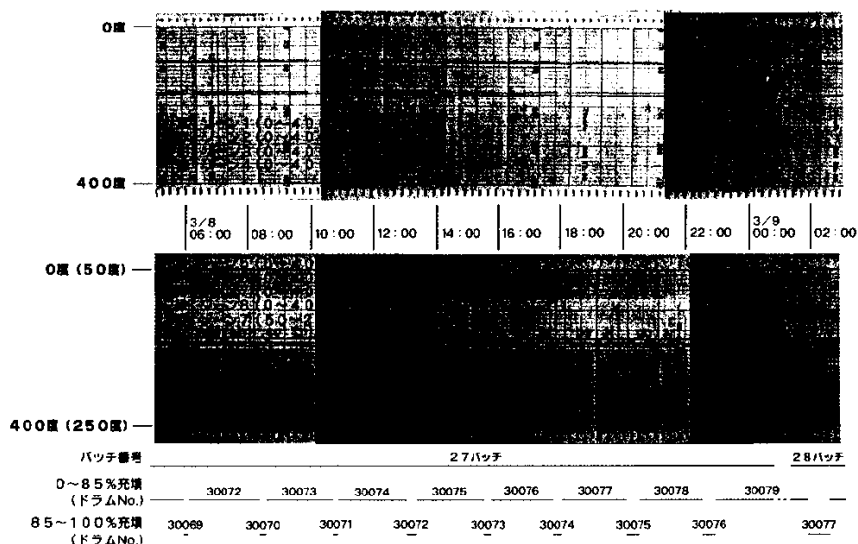


図4 エクストルーダ温度計 (ゾーン1～8) の変化

表1 運転員によるアスファルト混合物の観察状況

	27バッチ	28バッチ	29バッチ	30バッチ
混合物の軟らかさ	普通	軟らかい	非常に軟らかい	非常に軟らかい
泡の発生	少ない	多い	非常に多い	非常に多い
蒸気物質の発生	少ない	多い	非常に多い	非常に多い
固化体表面の状態	普通	硬い	非常に硬い	非常に硬い

入や、反応槽に供給する試薬の誤調整による発熱反応で固化体温度が上昇したとは考えられない。

- ② エクストルーダ温度記録より、エクストルーダの本体温度は設定範囲内に維持されていたといえる⁵⁾。このため加熱用蒸気の制御を失敗してアスファルト混合物を過熱させたとは考えられない。しかし、第27、28バッチでゾーン7の温度は上昇し冷却操作を行っており（図4）、蒸気の供給過多以外の何らかの原因で発熱があったと考えられる。
- ③ アスファルト充てん室内には特に加熱機器はなく、基本的にドラムを外部から加熱しての発火とは考えられないが、自然発火したドラムからの加熱が他ドラムの燃焼の原因のひとつであった可能性は残る。
- ④ 第28バッチからアスファルト混合物は柔らかくなり、第29バッチから泡や白い蒸気のようなもの及び固化体表面の硬膜が顕著に観察された⁵⁾（表1）ことから、アスファルト混合物にはこの頃から変化が生じたと考えられる。

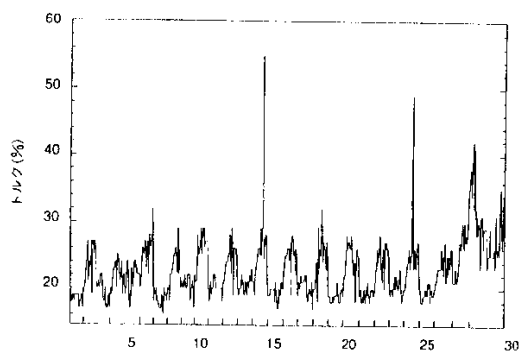
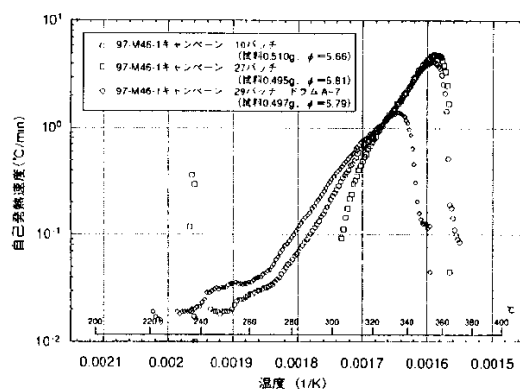


図5 エクストルーダのトルクの変化

図6 アスファルト固化体の自己発熱速度の比較
(試料容器(Bomb)での測定値、約200～400℃の範囲の発熱)

- ⑤ 第27バッチから事故発生時までエクストルーダのトルクがやや高くなっている⁵⁾（図5）。
- ⑥ 第29バッチの固化体の加速速度熱量計（Acc-

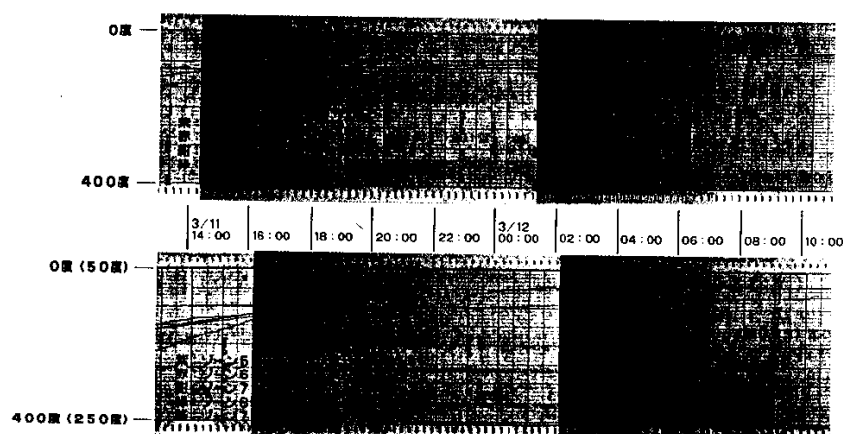


図7 エクストルーダ温度計（ゾーン1～8）の変化

elerating Rate Calorimeter, 以下ARC) による熱分析結果では、第27バッチや第10バッチに比べ低温からの発熱反応が認められた²⁾(図6)。また、アスファルト固化施設内に残存する廃液の乾固物とアスファルトの混合物のARCによる熱分析結果でも、ばらつきがあるものの低温からの発熱反応が認められている。しかし、その原因は現在不明である。

- ⑦ 廃液受入貯槽(V21)から反応槽への廃液移送は通常、攪拌後最低数時間後に行われていたが、第29バッチでは攪拌終了後3分で移送が行われた²⁾。
- ⑧ 爆発時から2.5時間にわたり、エクストルーダのゾーン8の温度計が高い値を記録しており(図7)、また、屋外カメラの映像に煙が2～3時間写っていたことから、爆発後2～3時間火災が続いていたと考えられる。図7のピークを見ると、数本のドラムが一斉に発火したのではなく、最初のドラムが発火してから1時間程度後に燃焼を開始したドラムがあると考えられる。

次に、運転記録の詳細な調査を行った結果、以下のことが明らかになった³⁾。

- ① 発火原因を特定するような異常な運転状態の変動は認められない。ただし廃液供給速度は、当初の予定通り運転操作に応じて200ℓ/hから

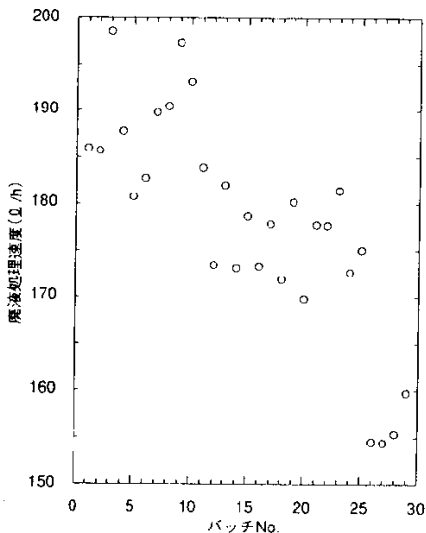


図8 廃液処理速度の変化

ここでは、廃液供給量/処理時間を廃液処理速度とした廃液供給量及び処理時間は、エクストルーダ運転データシート(供給槽供給量、原料アスファルトフィードスタート時間及びストップ時間)の値を使用

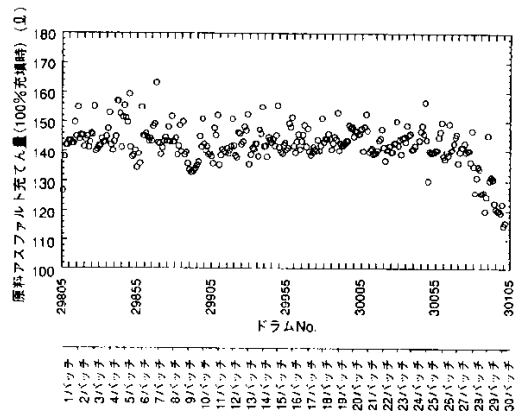


図9 100%充てん時におけるドラムあたりの原料アスファルト供給量

原量アスファルト充てん量は、ドラム充てん記録の値(原料アスファルト供給流量及び充てん時間)より計算

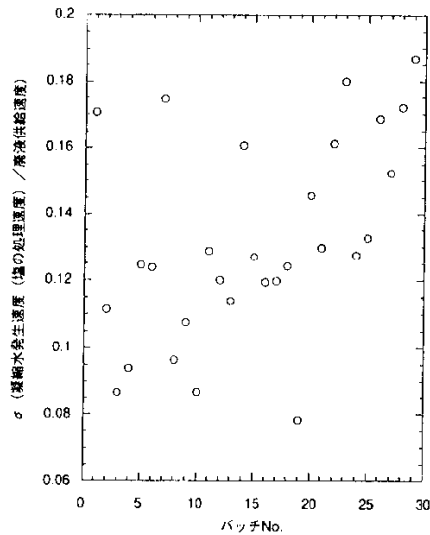


図10 単位廃液供給速度あたりの凝縮水発生速度(塩処理速度)の標準偏差の変化

廃液供給速度、凝縮水発生速度は、エクストルーダ運転データシート(同時刻における供給槽レベル、凝縮水受槽レベル)の値(凝縮水受槽から凝縮液貯蔵(V23)に払い出し中を除く)を使用

180ℓ/h(第11バッチより)、160ℓ/h(第26バッチより)へと低下している(図8)。

- ② 第28～30バッチにおいてドラムあたりのアスファルト供給量が小さい(図9)。少ないアスファルト供給量で所定の充てん高さに到達したということは、固化体内に気体を多く含んでいる可能性が高い。
- ③ 廃液供給速度あたりの固形分発生速度のばらつきが第29バッチで最も大きい(図10)。塩の

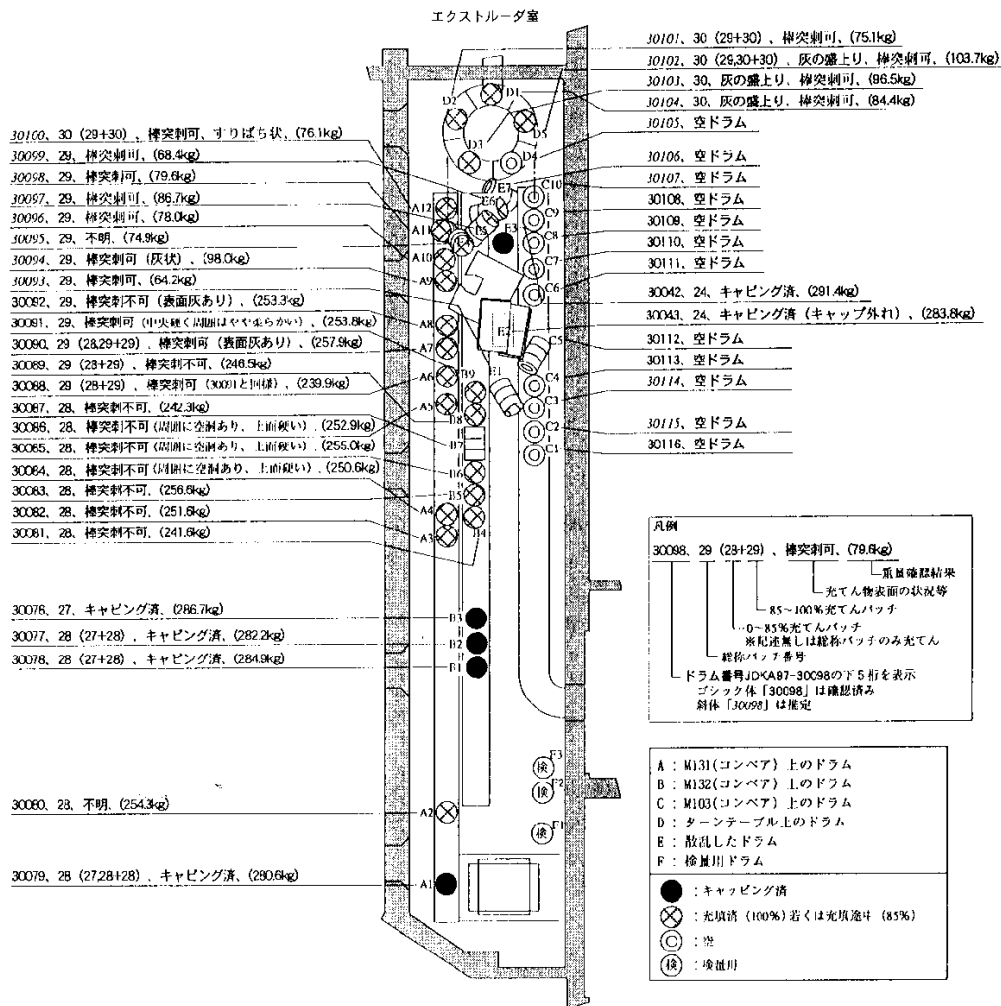


図11 アスファルト充てん室内のドラムの燃焼状況の調査及び重量測定結果

偏析の可能性がある。

また、アスファルト充填室内のドラムの燃焼状況の調査、重量測定を実施したところ、以下のことが判明した（図11）。

- ① 第29バッチのNo.30093ドラム以降はすべて激しく燃焼し、重量はほぼ100kg以下に減少している。これ以前のドラムは通常時の充てんドラムと同様にすべて250kg程度の重量があるため著しい燃焼はしていないと考えられる。
- ② 未燃焼のドラム数本には上部に空洞が認められた。

4. 火災原因の検討

前述のようにアスファルト混合物の温度が十分に上昇すると、混合物中の硝酸/亜硝酸塩とアス

ファルトとの酸化還元反応が始まり、暴走反応、自然発火へと至る。アスファルト混合物の温度上昇要因を考えた場合、エクストルーダ内での昇温とドラム内での昇温とに大別される。

4.1 充填中のアスファルト混合物の温度

ーエクストルーダ内での昇温ー

一般的にアスファルトは高温になると流動性が増す。運転員の目視による観察結果によれば、充填中の混合物は第28バッチから次第に柔らかくなり、第29、30バッチでは水のようにであったことから、充填時にすでにある程度温度が高くなっていた可能性がある。

この点をさらに検証するため、模擬アスファルト混合物の流下試験を行った⁶⁾。その結果、以下の

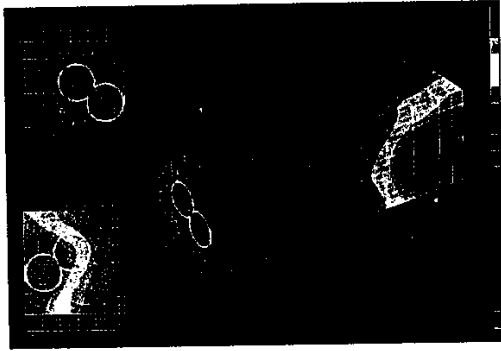


図12 ゾーン7部分の温度分布図

ことが判明した。

- ① 高温になるにつれ、アスファルト混合物は流動性が良くなる。事故当時の運転員が流下試験を観察した結果の証言によれば、流動性の点で通常時に比べ事故時の充填温度は数十度高い。
- ② 高温になるにつれ、アスファルトから白煙と泡が発生する。泡はアスファルト表面の下で滞留し泡層を形成しやすく、泡層厚さは温度上昇とともに大きくなる。充填温度が高くなり多量の泡が発生すると、この泡層の分だけアスファルトの液位が上昇するため、ドラム充填量が低下すると考えられる。泡は、消えると白煙を生じ臭気を放つこと、再び加熱流下させると減少することから、アスファルトの熱分解/揮発によるガスと考えられる。

よって、流動性が増し白煙を生じた点及びドラムへの充填量が減少した点の2点から、第28バッチ以降の充填温度は通常より高かった、すなわちエクストルーダ内で加熱昇温されていたと考えられる。未燃焼のドラム上部に空洞が認められたのは、高温のための多量の泡によると思われる。

ただ、その場合第28バッチ後半以降エクストルーダの温度計、特にゾーン7の温度計が高温を示していないことが矛盾となる。この温度計の感度の評価をエクストルーダの熱解析を汎用非線形構造解析コード「FINAS」を用いて実施した⁷⁾。

第27バッチ以降のトルク増加に相当する発熱量8 kwの熱源をゾーン7温度計から遠い箇所（ゾーン7末部）に置いた場合のゾーン7温度計設置位置の温度変化を計算したところ、180℃程度にしか到達しなかった（図12）。また、第29バッチのゾーン7測定温度である約180℃を温度計近辺の温度とし、その時スクリーシャフト/アスファルト混合物域の到達可能温度を計算したとこ

ろ、250℃以上となった。

以上よりゾーン7温度計は混合物自体の温度を測定しにくく、エクストルーダ本体の高温も発熱位置によっては検知できないと考えられる。

4.2 ドラム内固化体の温度—ドラム内での昇温—

最初の火災では、ドラムに85%充填を終了してから約10～20時間程度経過した後に燃焼している。長時間経過後に自然発火したということは、ドラム内で発熱反応が生じていたことを示す。固化体の蓄熱効果のため、小さな発熱が徐々に固化体の温度を上げ、燃焼に至ったと考えられる。

ドラム内の温度挙動を理解するため、ARCで測定した反応定数を用いてドラムの熱解析を汎用熱流体解析コード「FLUENT4.4」により行った¹⁵⁾。その結果、充填温度が220～230℃程度あれば、ドラム内で徐々に温度上昇が起こることが確認された。

最初の火災では、1本のドラムが自然発火し、その後1分以内に引き続き7本程度のドラムが燃焼したと思われる。充填終了後経過時間の異なるドラム7本がすべてこのような短時間で燃焼を開始したということは、これらがすべてかなり高温に到達していたことを意味する。すなわち、これらのドラムには最初の発火ドラムと同様の火災原因が存在していたと考えられる。

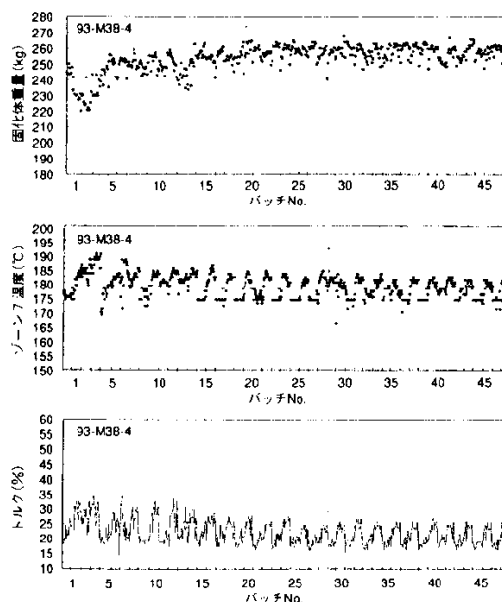


図13 充填量／ゾーン7温度／トルクの過去の挙動 (93-M38-4キャンペーン)

4.3 昇温原因の検討

エクストルーダ内及びドラム内での昇温、すなわち発熱の原因は、以下のように物理的原因と化学的原因に大別できると考えられる。

(1) 物理的な発熱原因

エクストルーダは、シャフトに抵抗が発生した場合は電動機電流を増加させることによりスクリュシャフトの回転数を一定に保って運転する。この場合付加電気エネルギーを増加することになるが、このエネルギー増分は最終的には熱に変換される。摩擦抵抗であれば摩擦熱となる。

前章に示したようにゾーン7温度計は、混合物自体の温度より低い温度を示していた。また、摩擦抵抗発生位置がエクストルーダ前半であれば発生した熱は廃液中の水分の蒸発に消費され、単に加熱用蒸気流量を少なくするだけの影響しかもたらさないとも考えられる。よって、トルク高は必ずしもアスファルトの昇温を意味しないが、過去4年間のキャンペーンを調査すると、トルク高/ゾーン7高温/充填量小が同時に発生したことが数回あること(一例として、93-M38-4キャンペーンにおける変動を図13に示す)、さらに、1984年(昭和59)のゾーン8内部の温度計設置直後の測定温度とトルクの関係(図14)からは、トルクが30%を超える場合には測定温度上昇との相関があること⁹⁾からも、摩擦熱によりアスファルトが高温で充填されることはあり得ると考えられる。今回のキャンペーンで第27バッチ以降のトルク値の増加分は5～15%程度であるが、平均をとって10%のトルク上昇を、電動機特性等を考慮し軸出力上昇分として換算すると、約8kwとなる。このエネルギーによりエクストルーダ本体とアスファルト混



写真1 ベルギーにおけるエクストルーダ内付着物



写真2 事故後のドーム3内部

合物が加熱された可能性が高いと考えられる。

通常時に比べて大きな摩擦抵抗をもたらす原因は、エクストルーダ内で塩等が析出蓄積すること等が考えられる。ベルギーのアスファルト固化処理施設での蓄積例を写真1に示す。ドームの上から撮影した写真であるが、シャフトの周囲に付着物が蓄積している様子がわかる。動燃事業団のアスファルト固化施設で事故後にドーム3の上から撮影したものを写真2に示す。

(2) 化学的な発熱原因

アスファルト固化体や廃液の化学分析では、発熱反応物質となるような異常な成分は検出されていない。TBP、DBPや消泡剤等の有機物が高濃度で存在すれば発熱するが、有機成分はごくわずかであった⁹⁾。

しかしアスファルト固化体のARCによる熱分析では、200℃を越える領域からの発熱が検出されている。ドラムへ充填後長時間経過してから発火していることから、ドラム内で発熱反応が生じていたことは明らかであるが、この発熱反応の開始時期はエクストルーダ内からか、充填中からか、充填終了後からかは不明である。

可能性があると考えられる以下の2種類の化学反応について検討した。

1) 空気中の酸素によるアスファルトの酸化反応

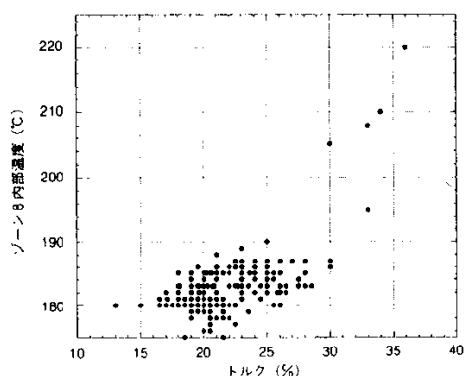


図14 59-MAW-8thキャンペーンにおけるトルクとゾーン8内部温度の関係

アスファルトの硬化を目的に、200～300℃程度の高温度で触媒を加え数時間空気を吹き込んでブローンアスファルトを製造することが工業的に行われている。これは空気中の酸素を取り込んでの酸化重合反応を利用したものであり、ブローイング反応と呼ばれている。ブローイング反応は発熱反応であり、また、反応の結果アスファルトは高分子化し、針入度の低下、軟化点の上昇、粘度の増加等を生じる。触媒としては五酸化ニリン等が用いられるが、一般的には酸化重合反応の触媒は鉛、マンガン、コバルト等の金属の酸化物/水酸化物が知られている⁸⁾。

1984年（昭和59）5月18日、アスファルト固化処理施設の試験運転中にエクストルーダ排出管付近で発煙を生じ水噴霧を行ったが、この原因はブローイング反応と考えられている。この時には排出管の閉塞防止のため排出管内に空気を供給していた。

今回の事故でもブローイング反応がまず疑われる。

今回の事故において、ブローイング反応を促進する3要素a)空気、b)高温、c)触媒が存在したか否かを検討した。

a) 空気

エクストルーダ内では基本的に本体とシャフトの間の空隙でアスファルト混合物が練られ、3つのドームでのみ気体と接触し得る。通常は廃液の水分が蒸発しておりドーム内は水蒸気雰囲気と考えられる。

しかし、今回は廃液供給速度を通常よりも2割低下させており、一方各ドームでは単に測定温度

により蒸気流量をフィードバック制御して供給熱量を設定しているにすぎず、したがってドーム1、2での供給熱量、すなわち水分の蒸発量は通常の廃液供給速度の場合と大差ないと思われる。これによりドーム3では蒸発すべき水分の量が減少し、ドーム内の水蒸気濃度が極めて低かった可能性がある。図15に各ドームの蒸気供給弁開度を示すが、第27バッチ頃からは蒸気供給量が極めて少ないことがわかる。

以上より、ドーム3内で槽類換気系内に存在する空気とアスファルト混合物が接触していた可能性がある。

エクストルーダを用いるプラスチック工業界等では、混練物内に気体を泡として取り込んでしまう現象を経験しており、今回の状況では空気中の酸素がアスファルト混合物内に取り込まれる可能性が十分考えられる。

b) 高温

前述のように、アスファルト混合物充填時の温度は通常（180℃）より高かったと考えられる。

模擬アスファルト混合物を作成し、空気と接触させながら200℃程度に保つ試験を行ったところ、わずかであるが発熱が認められた（触媒なし）⁹⁾。この時、空気と接触させた後窒素雰囲気下で測定してもわずかな発熱が認められた。

c) 触媒

基本的には触媒物質は廃液や試薬には含有されていない。しかし、廃液受入貯槽V21やAAFの低放射性濃縮廃液貯槽の底には沈殿物が存在しており、化学分析の結果、鉄等の金属成分が検出されている。白金族系金属は検出限界以下であった⁶⁾。

今回のキャンペーンではV21でのエアスパーキングによる攪拌を行うたびにエクストルーダのトルクが上昇している⁹⁾。特に第29バッチでは攪拌直後に反応槽へ送液しており、沈殿物が多量に混入していた可能性が考えられ、この沈殿物が触媒となった可能性がある。

以上を総合すると、空気、高温、触媒の点で今回の事故時条件は通常のブローイング反応の生起条件に近い。また、ブローイング反応によりアスファルトはコークス化し、表面に硬膜を生じるとの報告があるが、こうした現象は運転員の観察結果と一致する。

しかし、十分な高温であったか、また十分な触媒の量があったかという点では一連の反応としてのブローイング反応すべてが生じたとは断定しえるか否かは微妙である。ブローイング反応は数多くの反応の総称であるが、以下にブローイング反応の

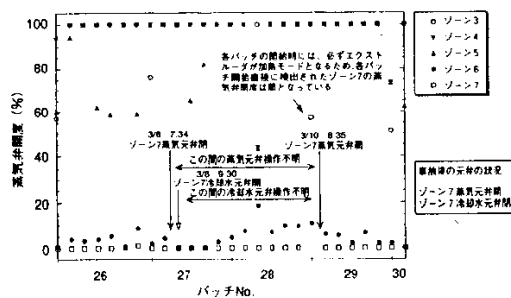


図15 97-M46-1キャンペーンの最後の5バッチにおける蒸気弁開度変化

ゾーン7蒸気弁が開の場合、ゾーン7の蒸気ラインは何も流れない状態、もしくは冷却水が流れる状態となり、冷却水が流れている時点では、ゾーン7の蒸気弁開度は冷却水弁としての開度を表すことになる。実際には、27～28バッチにおいて冷却水を流した時点での弁開度は検出していないため、値はすべて0となっている。

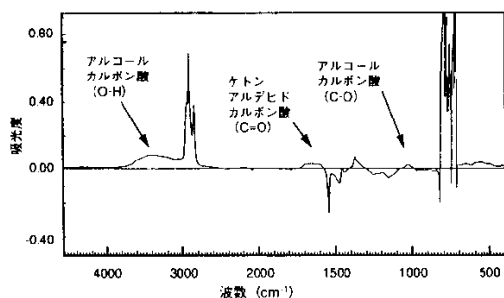


図16 29Bにおいて製造された固化体より得られた赤外吸収スペクトル

一部の反応だけが生じた可能性について検討した。

空気存在、やや通常より高温という点では、今回は以下のようにヒドロパーオキシドやパーオキシドが生成・蓄積し得る条件であると考えられる¹⁰⁾。

$RH \rightarrow R \cdot$ (Rはアルキル基、 $\cdot$ はラジカルを示す。以下同様)

$R \cdot + O_2 \rightarrow ROO \cdot$

$ROO \cdot + RH \rightarrow R \cdot + ROOH$

(ヒドロパーオキシド)

$ROO \cdot + R \cdot \rightarrow ROOR$ (パーオキシド)

$2 ROO \cdot \rightarrow ROOR + O_2$

これらは例えばFe等の触媒により分解される。

$ROOH + Fe^{2+} \rightarrow RO \cdot + Fe^{3+} + OH^-$

$ROOH + Fe^{3+} \rightarrow RO \cdot + Fe^{2+} + H^+$

そして $ROO \cdot$ は前述のように再びヒドロパーオキシド/パーオキシドを生成する。触媒の鉄は2価と3価を行き来しながら繰り返し反応し続ける。

すなわち、空気中の酸素でヒドロパーオキシドやパーオキシドが生成し鉄等の触媒存在下で分解される一連の反応が連鎖的に生じ得る。これらは発熱反応である。

この反応が生じるとアルデヒド、ケトン、アルコール、カルボン酸等が生成する。よってこの反応の有無を確認するため第29、27、10バッチの固化体について赤外吸収分析を行い比較した¹¹⁾。その結果、第29バッチの固化体では他に比べこれらの生成が多く観察された(図16)。なお、第10バッチの固化体でもアルコールの生成が観察されている。

これらより、空気中の酸素を用いてのヒドロパーオキシドやパーオキシドを経由する酸化反応は通常でも若干生じているが、第29バッチではより活発であったと考えられる。すなわち、この反応による発熱の寄与が十分考えられる。

2) 硝酸塩/亜硝酸塩とアスファルトとの酸化還元反応¹²⁾

アスファルト混合物が300℃を越える高温になればこの反応が進行することを、模擬アスファルト混合物を用いた熱分析で確認した。しかし実試料の熱分析で確認された低温域から生じる発熱反応が、前述の空気中の酸素を用いた酸化反応であるか、この硝酸塩/亜硝酸塩の反応であるかは不明である。

ヒドロパーオキシドやパーオキシドを経由する酸化反応が触媒の存在下で生じていたとすれば、同様の触媒により、硝酸塩/亜硝酸塩反応の反応開始温度の低下が考えられる。

模擬アスファルト混合物に Fe_2O_3 、 $Fe(OH)_3$ 、二酸化マンガン、パラジウム、ロジウム、ルテニウムを各々多量に加えて熱分析を行ったところ、パラジウム、ロジウム、ルテニウムについては発熱ピークの低温側へのシフトが観察された¹³⁾。しかし、実廃液/実沈殿物/アスファルトの混合物では異常な発熱は観察されなかった⁹⁾。

また、第27バッチの固化体では塩の粒径が数10 μm であったが、第29バッチでは塩の粒子を確認できないくらい小さかったとの報告がある⁹⁾。自治省消防庁消防研究所では粒径減少による反応開始温度の低下を確認している¹⁰⁾。廃液供給速度の低下によりエクストルーダ内で塩の析出が早期に生じたとすれば、固体塩の混練をより長時間行っていたことになり、塩の微細化はあり得ると考えられる。

さらに、塩/アスファルト比(S/B比)が高くなる、すなわち塩含有率が高くなると反応性も高くなることが確認されている¹⁴⁾。このためドラム単位ではS/B比は45/55前後に保たれているが、図10に示したように塩の偏析の可能性が考えられる。よってこれら塩の存在形態による影響を今後検討する必要がある。

4.4 爆発後の火災

アスファルト充填室の壁等の状況、各ドラムの燃焼後の状況等から、爆発後の火災はターンテーブル上のドラムによるものと考えられる。

ターンテーブル上のドラムのうち、No.30101ドラムは85%まで第29バッチであるが、その他のドラム(No.30102～No.30104)はほぼ第30バッチである。燃焼後の様子は、No.30102～No.30104は灰が盛りあがっておりNo.30101は盛りあがりが少ない。

3.⑧で述べた爆発後のゾーン8温度計の記録及びこの燃焼の様子ドラム間の差異から、爆発後

の火災の説明としては、以下のケースが考えられる。

- ① No.30101 は爆発時に自然発火し、No.30102～No.30104 はこれにより単に加熱されて発火した。
- ② No.30101 が自然発火し、No.30102～No.30104 も内部で発熱反応により昇温していたため No.30101 の燃焼により昇温が加速され発火した。
- ③ No.30101 は最初の火災で燃焼しており、爆発で灰が吹き飛んだ。爆発時には No.30102～No.30104 のドラムが燃焼した。

以上の各ケースでは第30バッチのドラムが自然発火したか否かに大きな違いがある。火災原因が第30バッチに存在しなければ①となる。エクストルーダ内の摩擦、硝酸塩/亜硝酸塩の反応性については第29/30バッチ間に差異はないが、触媒すなわち沈殿物の移行量は違いがあると考えられる。

今後、残存する第30バッチ用廃液及びエクストルーダ内混合物の化学分析/熱分析により第30バッチの発熱性を確認するとともに、ドラム間の熱的影響度解析により単なる外部加熱で発火する可能性の評価を行い、検討を進めるべきと考えられる。

5. 火災原因検討結果のまとめと今後の課題

以上をまとめると、火災はアスファルト混合物の加熱昇温のために生じたが、その原因については以下の2点の可能性が高いと考えられる。

- ① エクストルーダ内での物理的な発熱
- ② ハイドロパーオキシサイドやパーオキシサイドを経由した、空気中の酸素を取り込んでの酸化反応等による化学的な発熱

充填温度が通常より高かったのはほぼ確実である。過去の経験では高トルク時に充てん温度が高く、今回も高トルクが測定されている。よって物理的原因によりエクストルーダ内で昇温された可能性が高い。また、充てん後長時間経過した後に発火したため、化学的な発熱がドラム内で生じていたと考えられる。化学反応は複数と考えられるものの、赤外吸光分析という証拠がある点で、空気中の酸素による酸化反応の可能性がより高い。

これら物理的及び化学的な発熱によりエクストルーダ内及びドラム内でアスファルト混合物が加熱され、蓄熱性の高い固化体の温度が徐々に上昇し、硝酸塩/亜硝酸塩とアスファルトとの酸化還元反応が開始され、暴走反応となって発火に至ったと考えられる。

しかし以下の点について、今後さらに検討を行う必要がある。

- ① 分析で確認された廃液中の金属化合物の濃度で生じる、空気中の酸素によるアスファルトの酸化反応の触媒効果
 - ② 塩の粒径変化/偏析の有無と、その反応性への寄与の度合
 - ③ コンベア上ドラムの温度の経時変化
 - ④ 第30バッチの発熱性と、ターンテーブル上ドラム間の熱的影響度評価
- これらは充填室内に残った固化体/エクストルーダ内の混合物/各槽内の廃液等の詳細な化学分析/熱分析、各種熱解析、各種試験により実施していく予定である。

参考文献

- 1) 山本正男, 宮尾英彦, 他: “放射性廃棄物のアスファルト固化処理 アスファルト固化体の安全性評価試験”, PNC TN 841-73-17, (1973).
- 2) 柴田淳広, 佐野雄一, 他: “廃液受入貯槽V21 への異物混入の可能性～火災原因に係わる調査～アスファルト固化処理施設火災爆発事故の原因究明・再発防止に関する調査・検討”, PNC TN841098-016, (1997).
- 3) 柴田淳広, 佐野雄一, 他: “火災原因に係わる調査(7)～充填時のアスファルト混合物温度～”, 日本原子力学会1998春の年会, M23, (1998).
- 4) 藤田秀人, 北嶋卓史, 他: “原因究明のための運転状況調査～アスファルト固化処理施設火災爆発事故の原因究明・再発防止に関する報告(4/7)～”, PNC TN8410 98-047, (1998).
- 5) 柴田淳広, 佐野雄一, 他: “アスファルト固化処理施設の運転記録の解析～火災原因に係わる調査～アスファルト固化処理施設火災爆発事故の原因究明・再発防止に関する調査・検討”, PNC TN8410 98-015, (1998).
- 6) 加藤良幸, 吉田誠, 他: “高温アスファルトの流下試験”, PNC TN8410 97-319, (1997).
- 7) 三浦昭彦, 鈴木美寿, 他: “火災原因に係わる調査(9)～エクストルーダ内の熱解析～”, 日本原子力学会1998春の年会, M25, (1998).
- 8) 金崎健児, 岡田富男: “アスファルト”, 日刊工業新聞社, (1963).
- 9) 米谷雅之, 重留義明, 他: “火災原因に係わる調査(6)～模擬アスファルト混合物の熱量測定～”, 日本原子力学会1998春の年会, M22, (1998).
- 10) 大勝靖一: “自動酸化の理論と実際”, 化学工業社, (1992).
- 11) 佐野雄一, 小山智造: “火災原因において考慮すべき化学的要因の調査・検討～アスファルト固化処理施設火災爆発事故の原因究明・再発防止に関する調査・検討～”, 公開資料登録手続き中
- 12) XU YUANCHAO, WANG SHIJUAN, “He Huaxue Yu Fangshe Huaxue,” Vol 2, No 3 p168, (1990).
- 13) 東海再処理施設アスファルト固化処理施設における火災爆発事故調査委員会第22回会合資料「事業団作成成分」, PNC TN8410 98-002, (1998).
- 14) アスファルト固化体の燃焼, 消火実験報告書, PNC TJ8710 97-001, (1972).
- 15) 鈴木美寿, 三浦昭彦, 他: “火災原因に係わる調査(10)～ドラムの熱解析～”, 日本原子力学会1998春の年会, M26, (1998).
- 16) 長谷川和俊, 李永富: “動燃アスファルト固化処理施設の火災爆発原因に関する一考察～アスファルト固化体の反応速度およびドラム内でのこれらの発熱性～”, 第30回安全工学研究発表会, (1997).