

回収アスファルトに含まれる油の 油種推定方法

国土技術政策総合研究所 空港研究部 河村 直哉
坪川 将丈
日鉄テクノロジー株式会社 渡邊 緩子

背景

- 空港As舗装の表基層を切削オーバーレイして半年後に、ひび割れと、**異臭を放つ液体の染出し**が発生した
- この現象は、特定の日に施工した、ある区画に集中
- 原因は不明だが、水以外に、**舗設時に施工機械から油が漏れ、それが影響した可能性**

不具合箇所の路面状況(3m×2m)

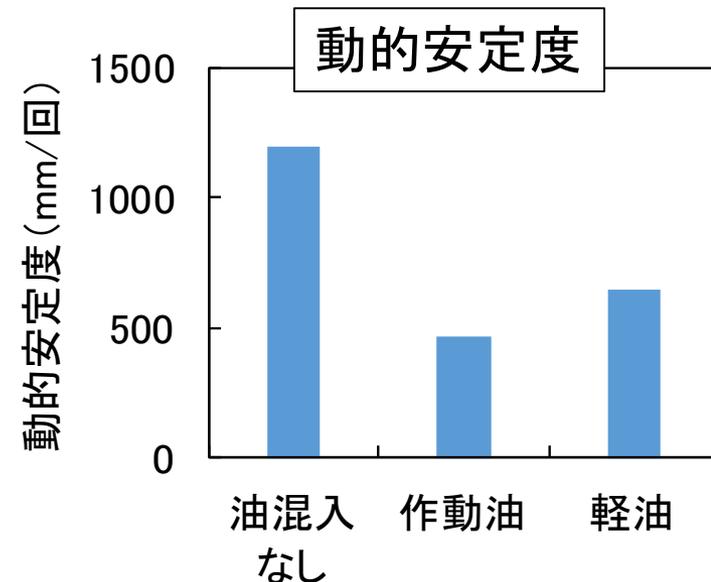
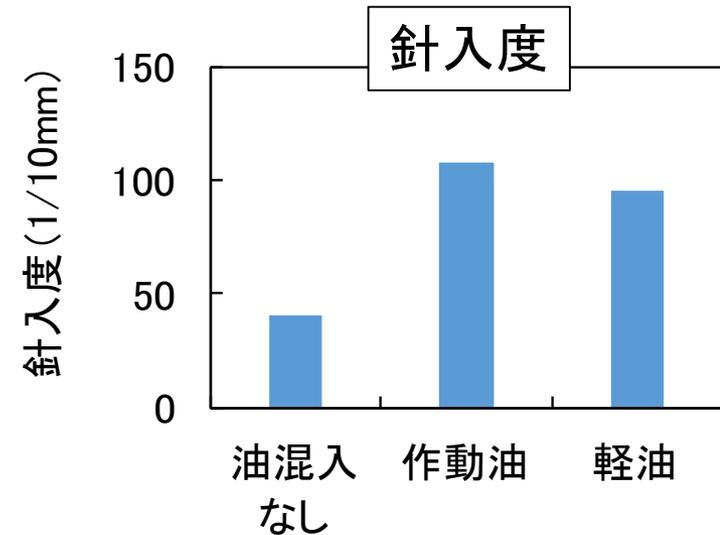


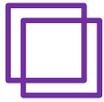
拡大写真(液体の染出し)



背景

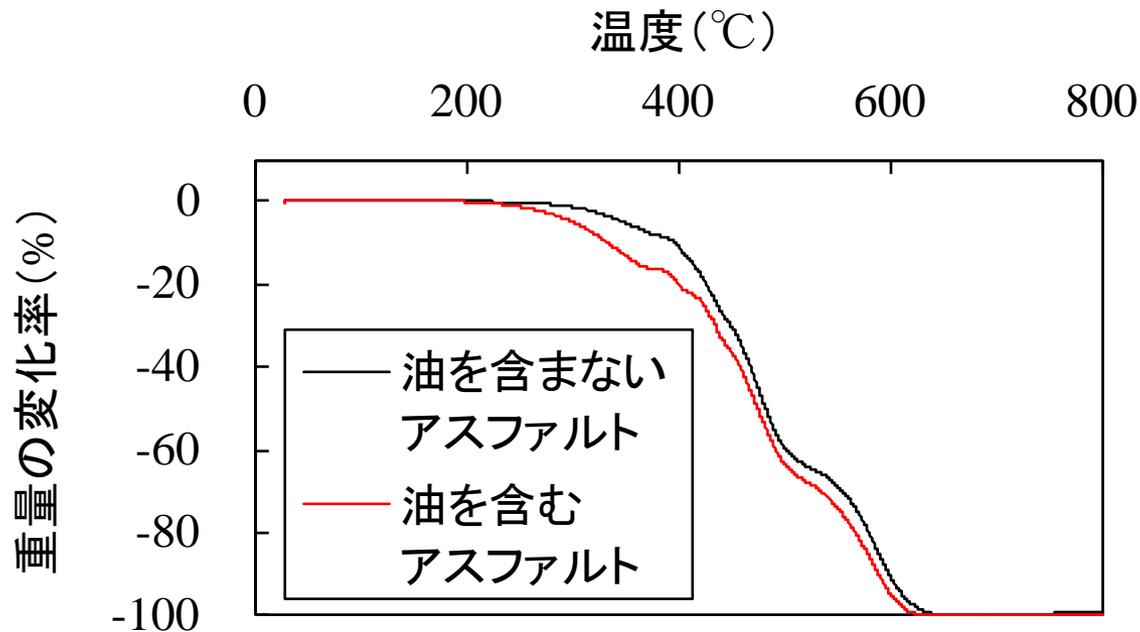
- 油を含むアスファルトでは、針入度が高くなり、動的安定度と圧裂強度が小さくなる
→ 劣化の範囲や補修の必要性は判断できる
- 油が原因であるかは分からない
→ 原因究明が困難





既往研究

- **アスファルトに含まれる油の油種を、示差熱分析(TG-DTA)により推定しようとした検討がある(峰岸, 2003)**
 - 曲線形状の類似性で評価
- アスファルトの組成等も曲線形状に影響し、類似性での推定は難しい





目的・検討概要

目的

回収アスファルト中の油の油種を推定する方法を提案すること

検討概要

- 1) 舗装調査・試験法便覧に記載の方法の活用
- 2) 示差熱分析(TG-DTA)の応用
- 3) 油による汚染水に関する分析方法(GC/MS)の応用

結果



…×

…△

…○

アスファルトに関する既存の分析手法

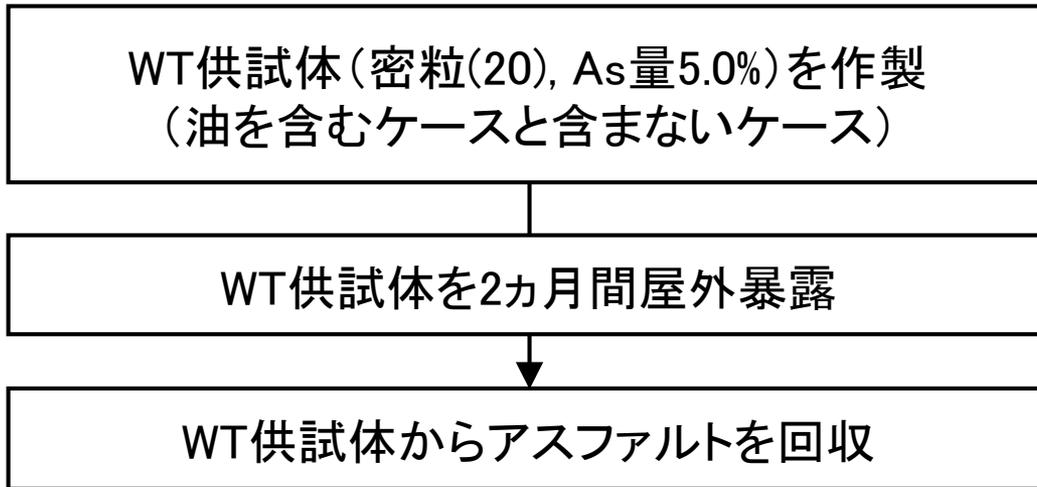


目次

1. 油を含む回収アスファルトの作製
2. 舗装調査・試験法便覧に記載される方法
(組成分析、FT-IR)
3. 示差熱天秤-質量分析(TG-DTA/MS)
4. 熱分解-ガスクロマトグラフ-質量分析
5. まとめ



油を含む回収アスファルトの作製



油の混入状況



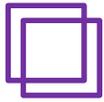
分析 サンプル

サンプルの種類		呼称
機械作動油(VG46)単体		作動油
軽油単体		軽油
回収 アスファルト	油を含まない	アスファルト
	作動油を2.7%含む	As作動油2.7%
	作動油を5.4%含む	As作動油5.4%
	軽油を2.7%含む	As軽油2.7%
	軽油を5.4%含む	As軽油5.4%



目次

1. 油を含む回収アスファルトの作製
2. 舗装調査・試験法便覧に記載される方法
(組成分析、FT-IR)
3. 示差熱天秤-質量分析(TG-DTA/MS)
4. 熱分解-ガスクロマトグラフ-質量分析
5. まとめ

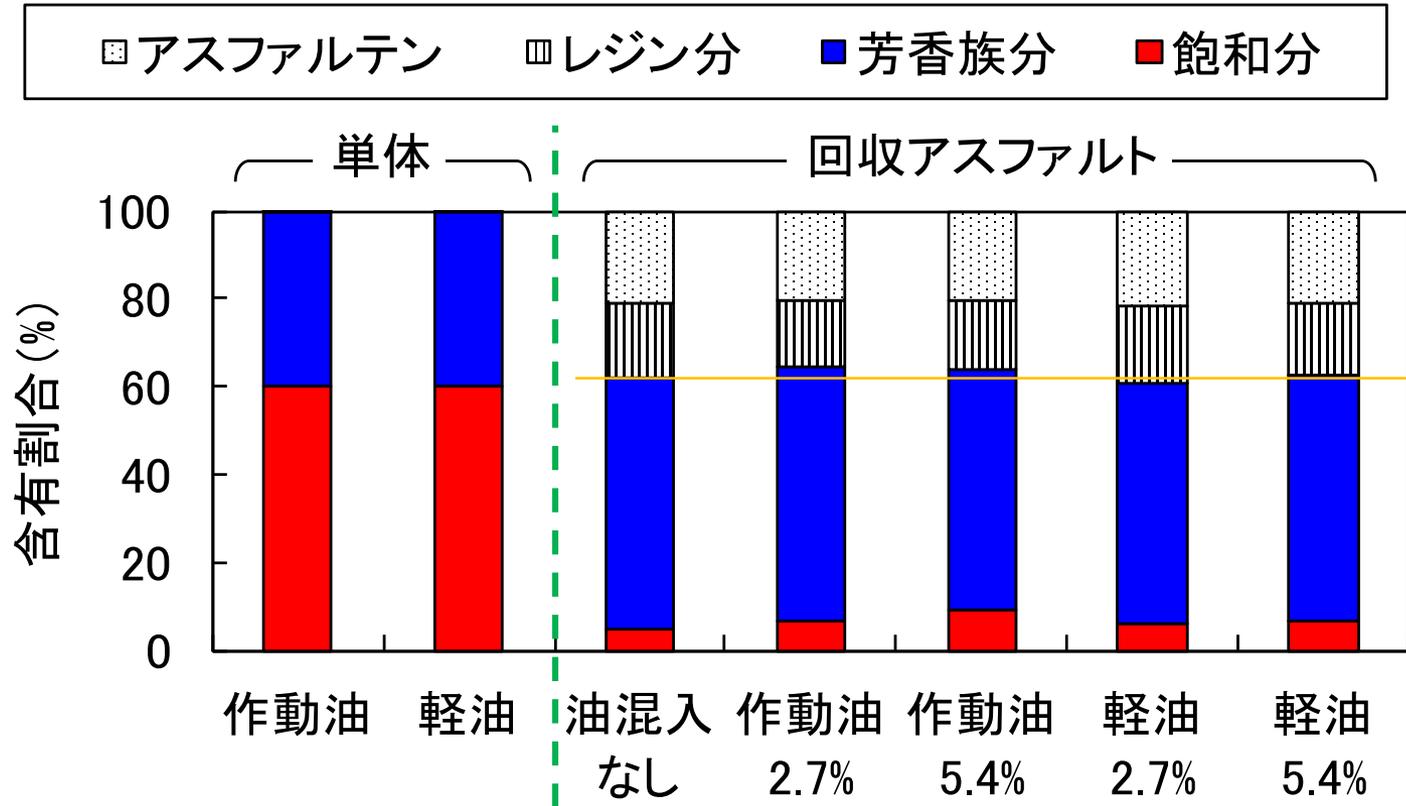


舗装調査・試験法便覧に記載の方法の活用

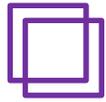
- 1) 組成分析(TLC/FID法)
アスファルトを四成分に分離し、その構成比率を定量化する
- 2) 赤外吸収スペクトル(FT-IR(ATR法))
含まれる成分の分子構造・官能基を調べる



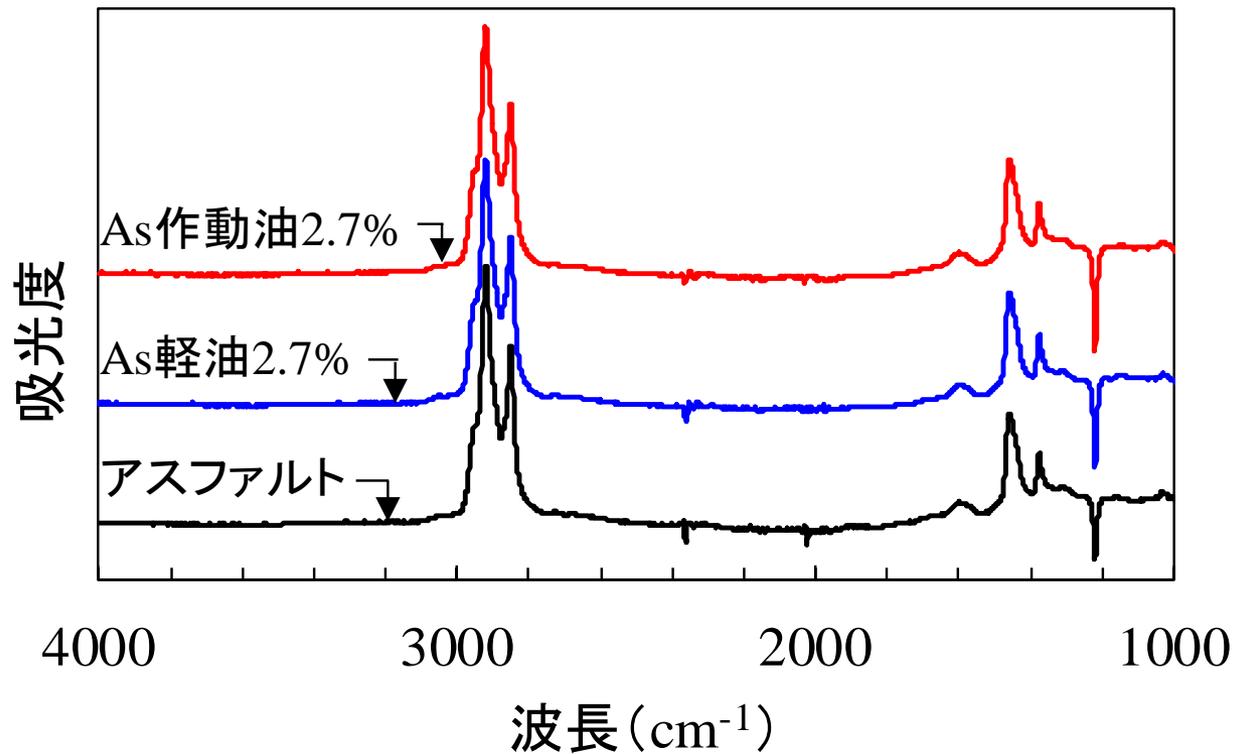
組成分析(TLC/FID法)の結果



油混入により、芳香族分＋飽和分が最大でも2%増加
 → 油の混入割合は最大でもAs量の5.4%のため、
油がアスファルトの組成に及ぼす影響は小さかった



赤外吸収スペクトル分析の結果



アスファルトに対して、作動油と軽油に特有の官能基は確認されなかった



目次

1. 油を含む回収アスファルトの作製
2. 舗装調査・試験法便覧に記載される方法
(組成分析、FT-IR)
3. 示差熱天秤-質量分析(TG-DTA/MS)
4. 熱分解-ガスクロマトグラフ-質量分析
5. まとめ

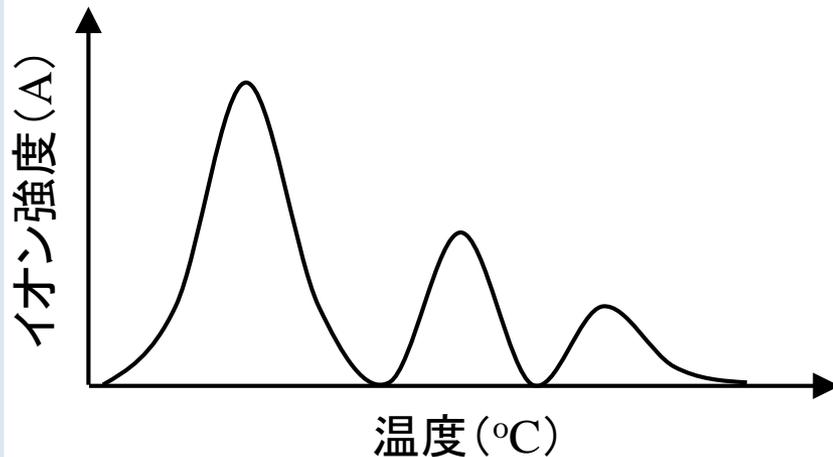


示差熱天秤-質量分析(TG-DTA/MS)

- ・ 加熱によるサンプルの重量変化(TG-DTA)と、
加熱による気化成分の化学構造を分析(MS)
- ・ 昇温速度20°C/min、測定雰囲気気をヘリウム

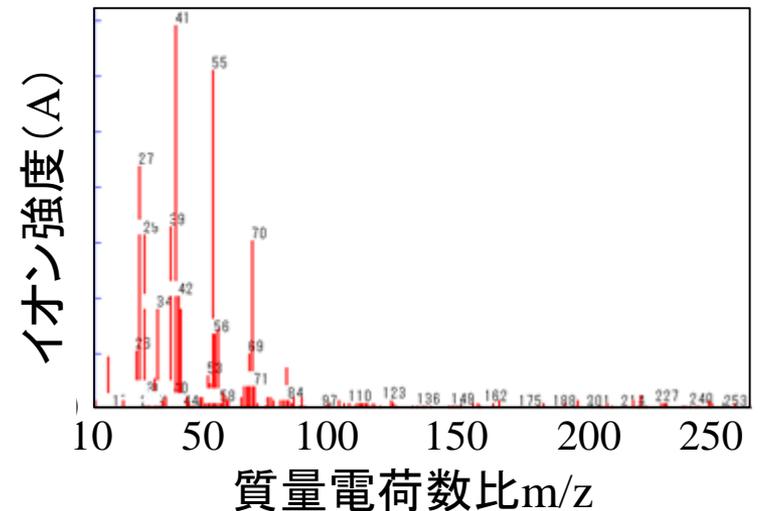
MS分析イメージ

トータルイオンクロマトグラム
(TIC)



どの温度で気化が起きているか

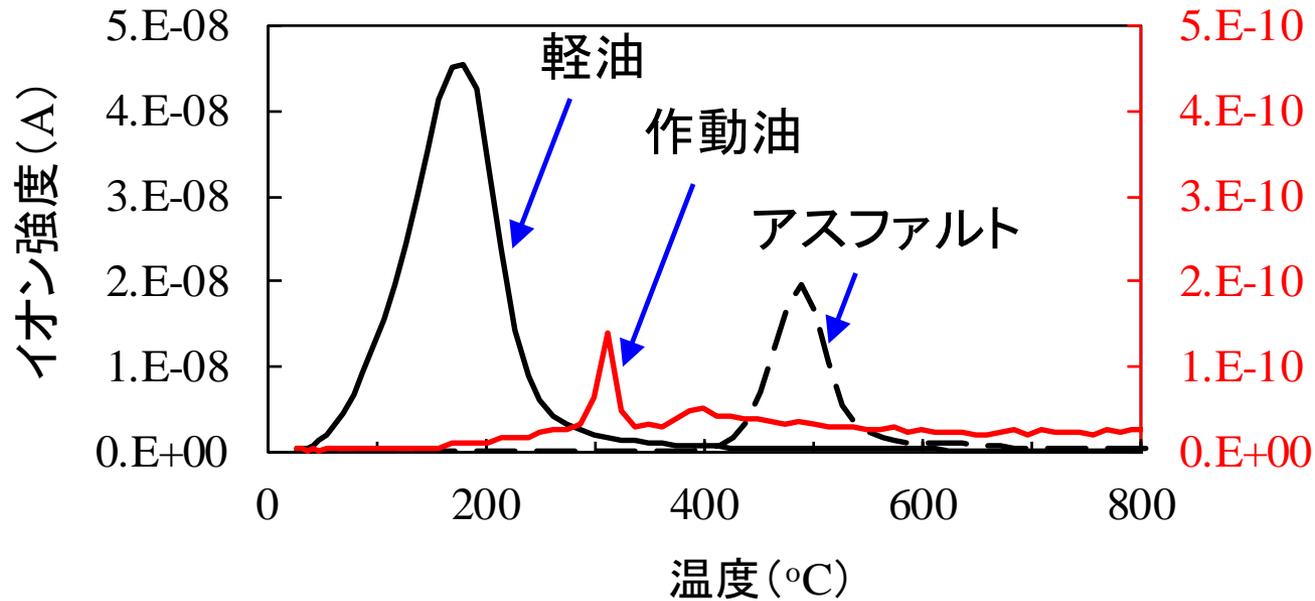
マススペクトル



任意温度における気化成分の化学構造を調べる

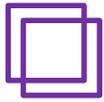


単体のトータルイオンクロマトグラム (TIC)

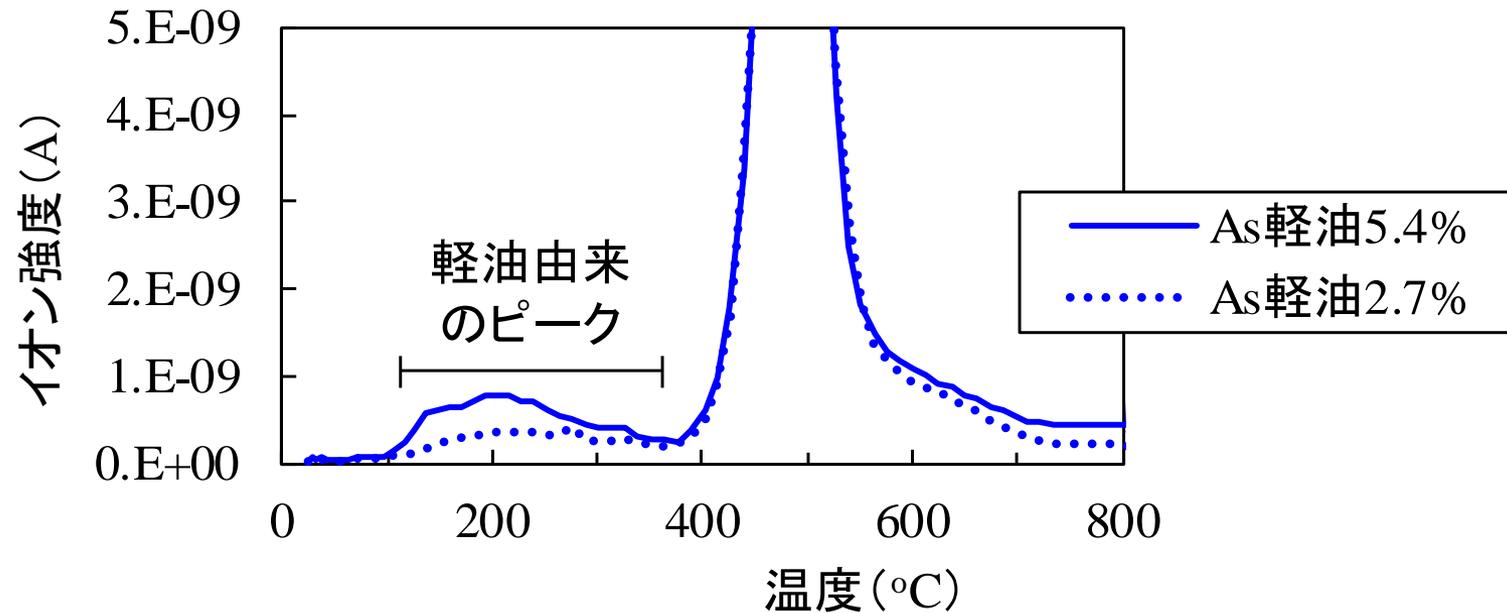


気化のピーク温度	{	軽油	170°C
		作動油	320°C
		アスファルト	490°C

軽油・作動油の気化温度は、アスファルトよりも低い



As軽油のTIC



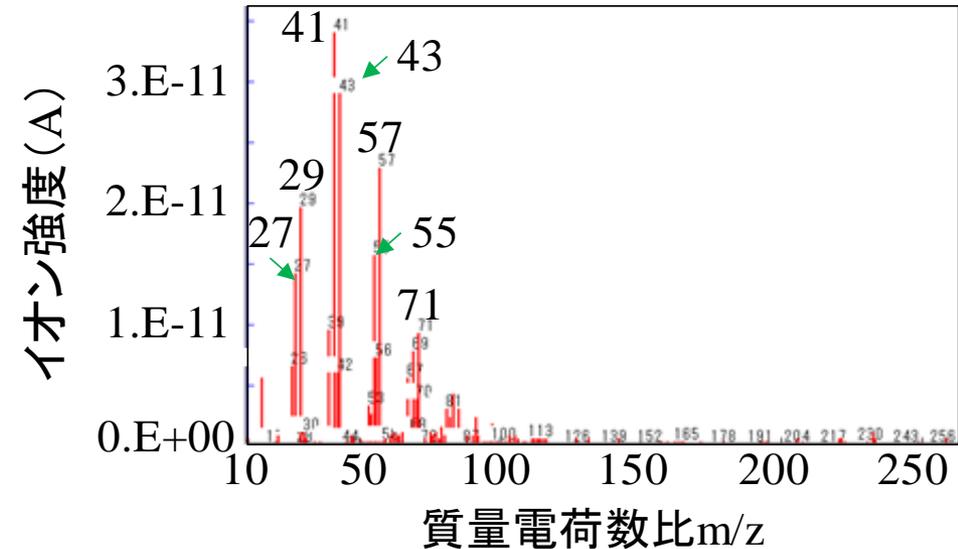
軽油単体の気化温度のピーク付近(170°C)で強度が増加傾向

→ アスファルトに含まれる軽油の影響



170°CにおけるAs軽油のマスペクトル

- 軽油の各成分のマスペクトルが合成された、複雑なマスペクトル
 - アルカン C_nH_{2n+2} が確認される
(石油由来の油に含まれる炭化水素)
 - 何らかの油が含まれることは分かる
-
- アルカンの炭素数 n が分かれば、油種を推定できる可能性
 - 油を構成する個々の炭化水素を分離しMS分析する必要



油種	n-アルカンの炭素数n
軽油	7~26

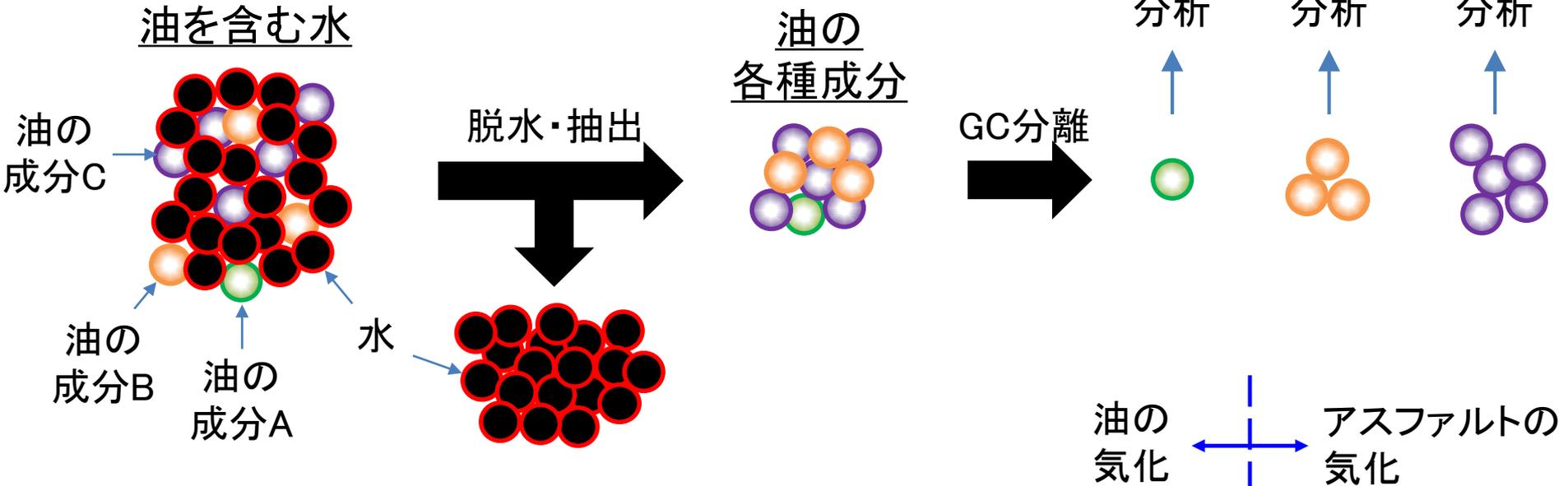


目次

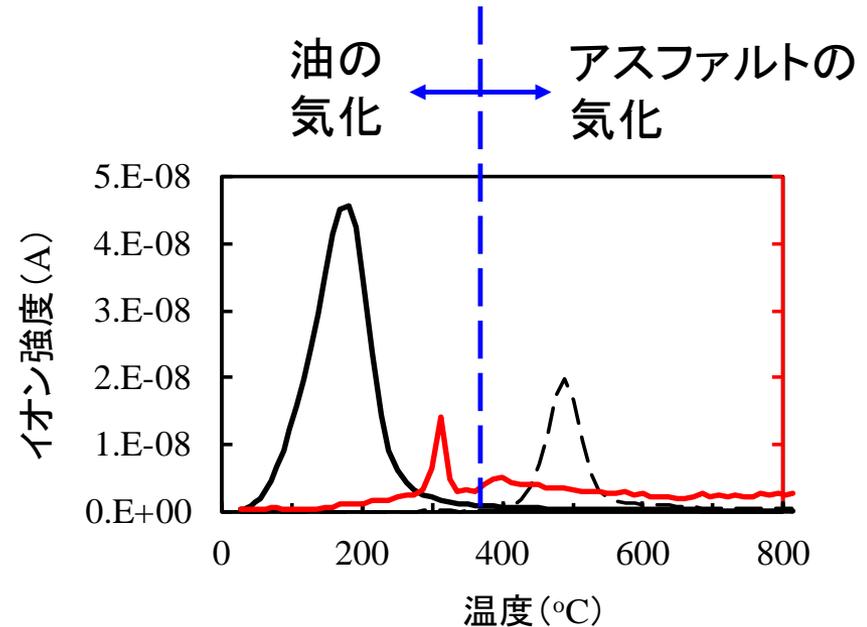
1. 油を含む回収アスファルトの作製
2. 舗装調査・試験法便覧に記載される方法
(組成分析、FT-IR)
3. 示差熱天秤-質量分析(TG-DTA/MS)
4. 熱分解-ガスクロマトグラフ-質量分析
5. まとめ

ガスクロマトグラフ-質量分析 (GC/MS)

油による汚染水の分析イメージ

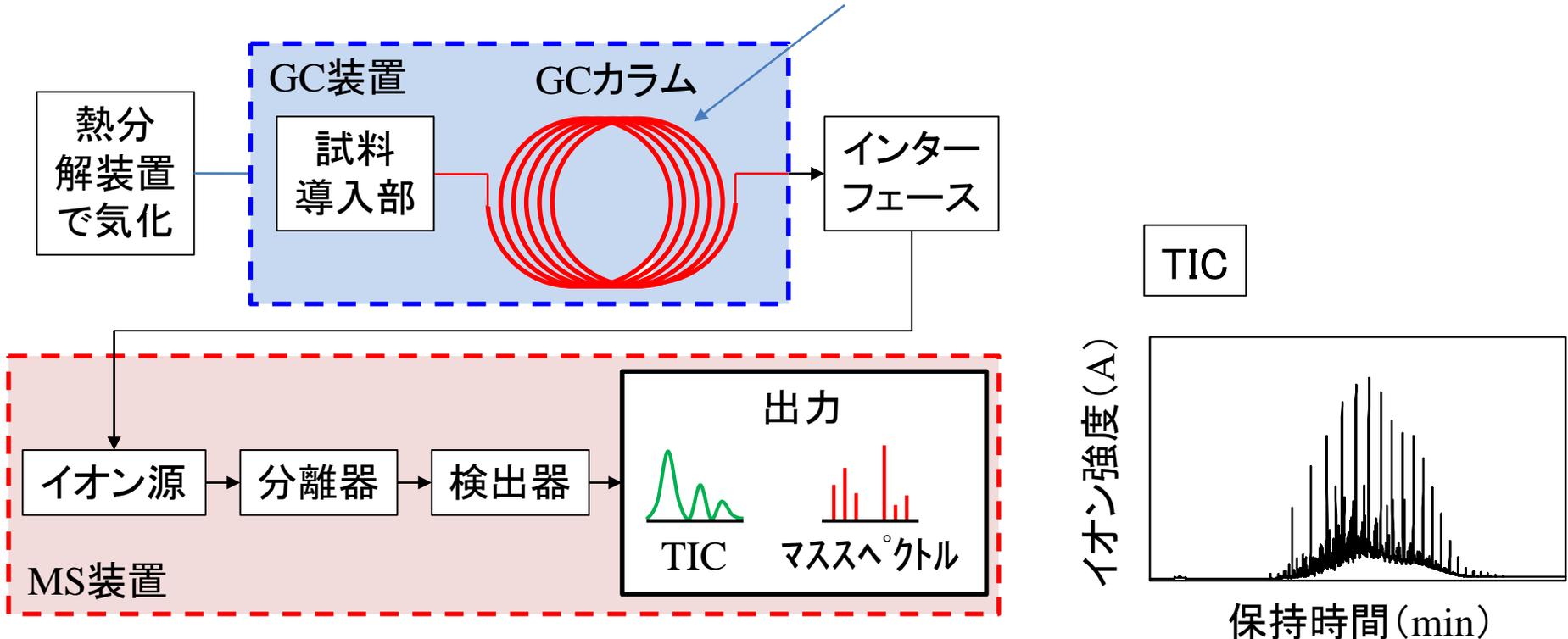


油とアスファルトの分離が必要
→加熱により分離
→**熱分解-GC/MS分析**
(固体試料を分析可)



熱分解-GC/MS分析 (Pyro-GC/MS)

成分ごとの移動時間の違いで分離

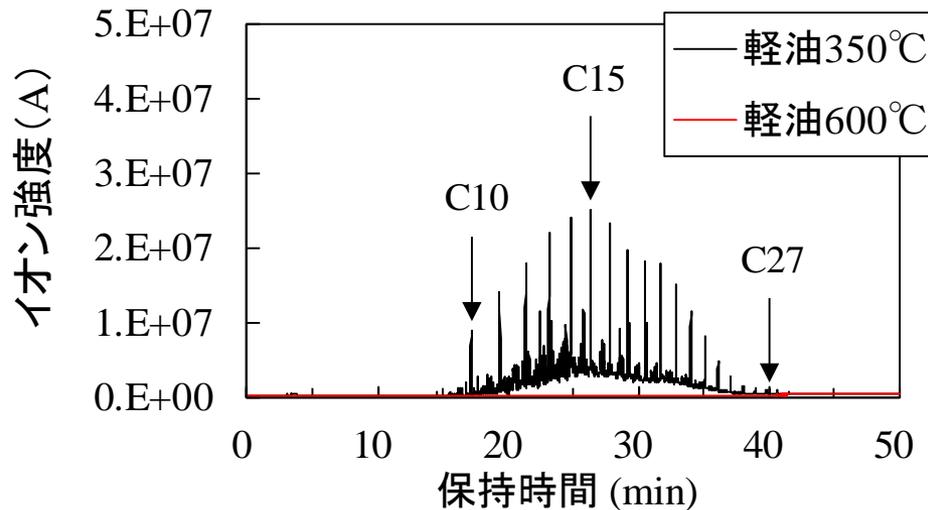


- ・ 加熱は、二段階方式
 - 350°Cの加熱で、軽油or作動油を気化
 - 600°Cの加熱で、アスファルトを気化
- ・ 加熱雰囲気は、不活性ガス(ヘリウム)
- ・ GCのカラムは、DB1ms (60m × 0.25mm × 0.25mm, J&W製)



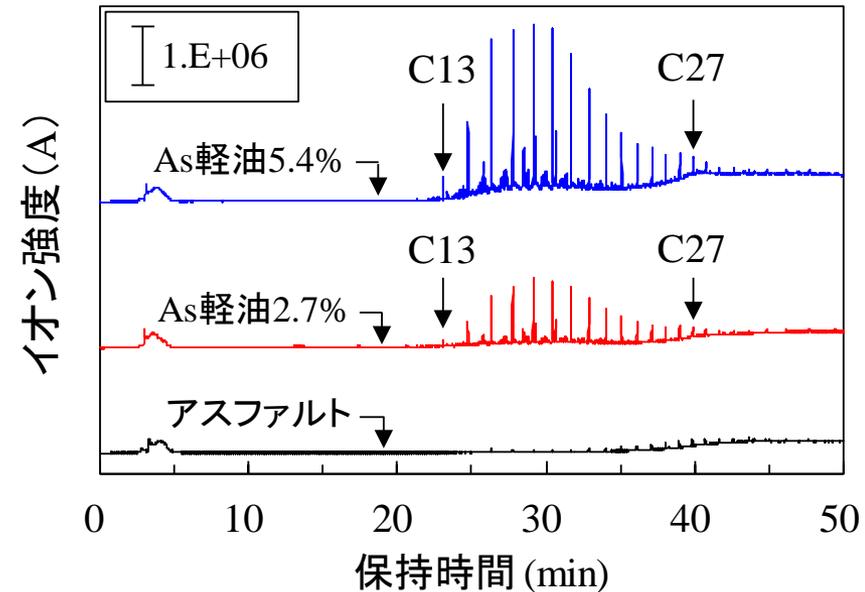
軽油に関する分析結果

軽油単体



保持時間が15～40分にシャープなピークが等間隔で連続
→ 炭素数10～27のn-アルカン

軽油を含む回収アスファルト

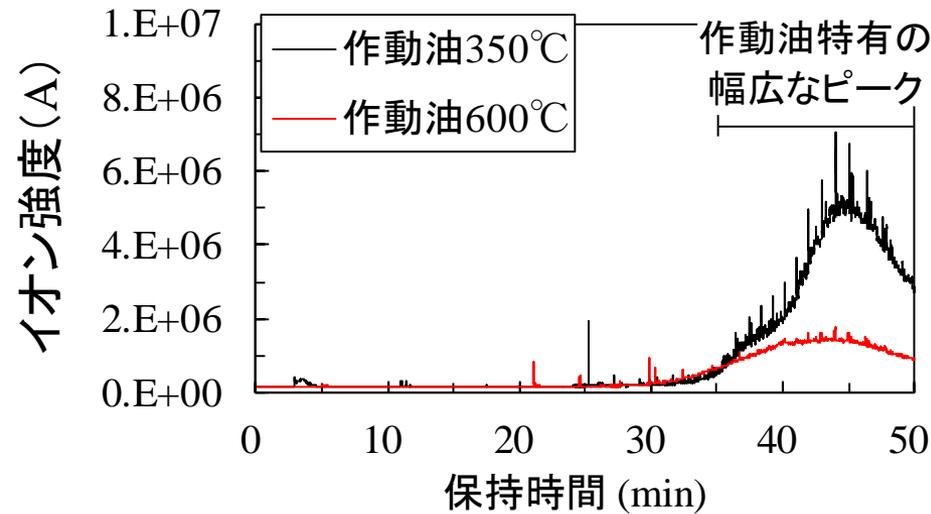


- ・ 軽油単体の結果と同様
- ・ ただし、炭素数12以下のn-アルカンが検出されず
→ サンプル作製過程で揮発



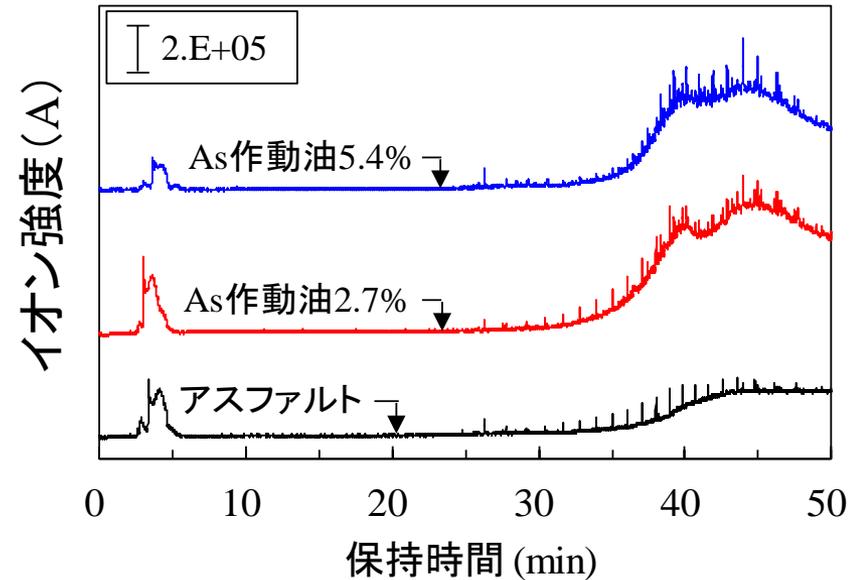
作動油に関する分析結果

作動油単体



保持時間が35～50分に幅広なピーク
→アルカンとその異性体由来

作動油を含む回収アスファルト



作動油単体と同様の傾向
(作動油特有の幅広なピークを確認)



各種鉱物油のアルカンの炭素数

油種	n-アルカンの炭素数n
ガソリン	5~12
灯油	6~17
軽油	7~26
A重油	9~27
C重油	9~34

Pyro-GC/MSでの分析
×
○
○ (n=12以下は揮発するため、区別は難しい)
○

炭素数12以下は、アスファルトを回収するまでの過程で揮発
 → Pyro-GC/MS分析では、ガソリンの特定は難しいが、
 灯油、軽油、重油は特定できるものと考えられる



まとめ

- 組成分析と赤外吸収スペクトルでは、軽油・作動油の有無の判別はできない
- TG-DTA/MSでは、油の構成成分であるアルケンとアルカンの断片化イオンが確認されるため、何らかの油を含むことを推定できる
- Pyro-GC/MS分析では、アスファルトが作動油を含む場合、保持時間35～50分にn-アルカン等に由来するピークが現れる。アスファルトが軽油を含む場合、炭素数13～27のn-アルカンに由来するピークが現れる。