

# 低品質再生細骨材及び副産微粉の再資源化に向けた多角的アプローチ

096077 岩本直大

## 0. はじめに

コンクリート建造物の更新期に差し掛からんとし、今後年間4000万tを超える莫大な量の廃コンクリートが発生すると予測されており、コンクリートの再資源化は不可欠であると考えられる。このため、コンクリートを再資源化する新しいアプローチが求められている。

廃コンクリートの再資源化の大きな課題は2つある。1つは骨材とそれに付着したセメントペーストを分離すること、そしてもう1つは分離した際に副産する微粉の処理である。

まず骨材とセメントペーストの分離技術は、再生粗骨材においては既にいくつかの方法が確立され実用に至っている。しかし再生細骨材については未だ実用に至っている技術は確立されていない。これは主として粒径が小さいことが影響しており、物理的な処理が難しいことが原因として挙げられる。次に副産微粉の処理技術は、セメント代替材等で検討が進められているものの未だ有効な手立てがないことが現状である。

このような現状を踏まえて本研究では再生細骨材の原骨材とセメントペーストを分離させる方法及び副産微粉の有効な再資源化の方法を多角的に検討し、今後の研究のシーズとなるような新規のアプローチとその有効性を示した。

再生細骨材に対しては以下の2点に関して検討した。

- 炭酸超微細気泡と再生細骨材の高品質化
- 炭酸カルシウムの結晶多形制御

そして副産微粉に対しては以下の2点に関して検討した。

- 超音波処理による
- 炭酸超微細気泡とペースト溶解

さらにこれらを実用化することを考慮に入れ、リサイクルに必要な各工程のエネルギー、コスト等を試算し、アプリケーションとして提案した。

## 1. 炭酸超微細気泡と再生細骨材の高品質化

### 1.1 炭酸超微細気泡の有効性

再生細骨材の処理は物理的なアプローチだけでは限界がある。物理的に効率良くペーストを剥離するためには、ペーストを脆弱化させるための化学的なアプローチを併せて行うことが有効であると考えられる。本研究ではペーストの脆弱化のために、コスト面でも環境面でも利点の大きい炭酸水を使用することとした。さらに炭酸水を作用させるに際し、その炭酸ガス供給方法を超微細気泡とすることに有効性があるのかを検討した。

#### 1.1.1 実験方法

試料は廃コンクリートガラをジョークラッシャー及びロサンゼルス試験機にて破碎したものを粒度篩い分けした後得られた再生細骨材のうち粒度2.5-5mmのものを利用した。試料を容器に300g入れ水を毎分1、炭酸ガスを毎分0.1 供給を行った。炭酸供給法は炭酸ガスをポンベからそのままバブリングする方法、及び超微細気泡として供給する方法の2通りを行った。処理期間は5日間とし、規定時間処理を行った試料を60分間ボールミルですりもむことで骨材からどの程度ペーストが剥離したのかを塩酸溶解法によって測定した。

#### 1.1.2 実験結果及び考察

各水準の最終的なペースト付着率をTable.1.1に示す。

Table.1.1 各水準の最終的なペースト付着率

処理	洗浄のみ	炭酸水	超微細気泡
付着量	27.6%	18.0%	14.7%

Table.1.1より超微細気泡によって炭酸ガスを供給することは単純にバブリングするよりもペースト剥離性状を35%程度向上させる効果があるといえる。これは超微細気泡として炭酸ガスを供給したほうが炭酸ガスの溶解性状が向上することが主因として考えられる。しかし超微細気泡には他にも特異な性質を有しており、微細な気泡として作用させたことによる変化の要因を今後検討していく必要がある。

### 1.2 超微細気泡の浸透性状

1.1の結果を受けて超微細気泡がペースト内部に浸透していない懸念があったため、検証を行った。

#### 1.2.1 実験方法

w/c50%の大きさ40×40×160mmセメントペースト試験体を2本作成し、側面の1面以外をアルミテープで覆った。その内一方を中性化促進槽へ入れ、一方を炭酸ガス超微細気泡で処理した。

期間を16日とし、1、2、4、8、16日に、フェノールフタレイン液によって中性化深さを調べた。

その際、炭酸ガス超微細気泡によって処理を行った試験体表面にゲル状の物質が発生したため、採取し蛍光X線分析を行った。

#### 1.2.2 実験結果及び考察

中性化促進槽へ入れた試験体の中性化は進行したが、超微細気泡によって処理した試験体の中性化は進行しなかった。これは試験体表面に発生したゲル状の物質が原因と考えられる。その表面物質の元素マッピングの様子を示す。

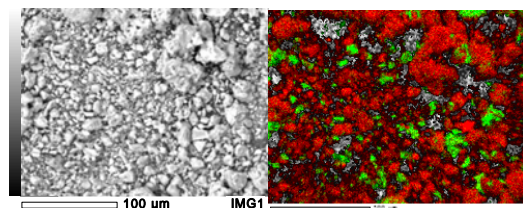


Fig.1.1 表面物質(左)とその元素マッピング(右) 500倍

Fig.1.1より表面物質の主成分はケイ素であり、炭酸化によってCSHが崩壊してできたシリカゲルであることがわかった。通常気中炭酸化では水酸化カルシウムが残存する状態でCSHの崩壊が始まることは稀である。つまり本実験では内部の水酸化カルシウムからカルシウムイオンが溶出するよりも早くCSHが炭酸化されてしまうという特異な現象が生じていると考えられる。

### 1.3 繰り返し処理の有効性

1.2より超微細気泡はその強力な炭酸化作用のためにペースト内部に浸透していないことがわかった。そこで付着ペーストにおける、物理的処理によるマイクロクラックの

発生、化学的処理による脆弱化の2つアプローチの相乗効果を狙い、繰り返し処理の有効性を検討した。

### 1.3.1 実験方法

合計処理時間が同じになるようにボールミルによる30分の処理、炭酸ガス超微細気泡による処理2.5日を2回繰り返して行った。

### 1.3.2 実験結果及び考察

Fig.1.2に処理ごとのペースト付着率の推移を示す。

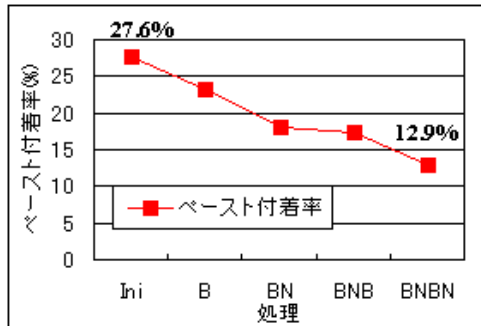


Fig.1.2 処理ごとのペースト付着率の推移

複数回の処理によってペーストを初めの53.3%を剥離させることができた。物理的及び化学的アプローチの相乗効果を最大限に高めるための最適な各処理を行う時間が存在すると考えられるので、今後検討していく必要がある。

## 2. 炭酸カルシウムの結晶多形制御

炭酸カルシウムにはカルサイト、バテライト、アラゴナイトと呼ばれる3種類の結晶多形がある。その中でもアラゴナイトは密度の大きい針状の結晶構造をしており、空隙率の小さい構造をしている。したがって物理的な衝撃に対しては3種類の結晶多形の中でアラゴナイトが最も脆い。

水酸化カルシウムを炭酸化させ、アラゴナイトに形態を制御する技術は既にいくつか報告されている。それによれば結晶多形の決定に支配的な要素は、炭酸化する際の溶液の温度やpH、添加物やイオン濃度である。特にアラゴナイトの生成に寄与する条件は、温度が60℃以上であること、pHが10.5近傍であること、不純物としてマグネシウムなどのイオンを添加すること、高いイオン濃度であることが挙げられる。

またセメント化学では、炭酸化によって水酸化カルシウムはカルサイトへの変化が支配的であるが、CSH崩壊初期にはバテライトへの変化が支配的であると教えている。これはセメント水和物の結晶構造の違いにより、カルシウムイオンの供給速度が異なるためと考えられる。これらセメント水和物由来の炭酸カルシウムの結晶多形制御ができれば技術的に有用性が高いと考えられる。

よって本研究ではこの結晶多形制御をペースト脆弱化に繋げるために、セメント水和物のカルサイトやバテライトへの変化をアラゴナイトに制御することを目的とする。

### 2.1 本章共通の実験概要

試験体は普通ポルトランドセメントを用いた水セメント比50%のセメントペーストで、水中50℃で1週間養生した。大きさは40×40×160mmの柱状のセメントペーストを40×40×10mmの板状に切断したものである。

次に実験で行った処理であるが、組み合わせがわかりにくいいため主要な処理は記号で表すこととする。これは本章中で共通とする。

### ・炭酸供給方法について

F：ポンペに接続したチューブを直接純水に差し、実験中に炭酸ガスを流入させ続ける方式である。炭酸ガスの流入速度は約毎分0.1ℓである。

D：ポンペに接続したチューブを直接純水に差し、炭酸ガスを流入させることで予め飽和炭酸水を作成しておき、それを実験に用いる。実験中に炭酸を供給することはない。N：炭酸ガスを超微細気泡として純粋に流入させることで予め飽和炭酸水に炭酸ガス超微細気泡が含有している溶液を作成しておき、それを実験に用いる。

### ・温度調節について

T：温度を80℃に制御している。制御方法はホットプレートを用いたものとチャンパーを用いた場合とがある。

### ・添加物について

M：マグネシウムの処理を行ったことを示す。ただしマグネシウムの処理は2つの相反する観点から2通りの方法を実施している。一方はマグネシウムの浸漬と同時に炭酸供給を行ったもの。他方は炭酸処理前に試験体に十分にマグネシウムを浸漬させたものである。濃度をMの前に示す。

### ・中性化について

C：中性化を行った試験体を用いていることを示している。温度20℃、湿度60%、炭酸ガス濃度10%で6日間促進中性化を行った。

1つの試験体に対して溶液150mlを入れて1水準につき3時間の処理を行った。またビーカーの口を覆い過度な水の蒸発を防ぐ工夫をした。

### ・時間について

h:時間、d:日である。

またアラゴナイトの確認はXRDを用いて行った。

## 2.2 アラゴナイト生成に寄与する因子の特定

セメントペースト内部においてアラゴナイトの生成に大きく寄与する因子は化学分析レベルで得られた知見とは異なる可能性がある。本実験ではその検証を行った。

### 2.2.1 pH調整の影響

溶液のpHをアンモニアで10.5に調整し炭酸ガスをFで供給したがアラゴナイトは確認されなかった。

### 2.2.2 温度調整の影響

TF1h、TF2h、TD1dを行いTF1h、TF2hにアラゴナイトが確認されたがTD1dでは確認されなかった。

### 2.2.3 添加物としてのマグネシウムの影響

まず建材利用を考えると塩化物を使えないことや溶解度等から添加物としてMg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oを使用した。水準は10%MF1h、10%MF1h、5%MD12h、5%MD1d、1%MD1dを行い5%MD1dのみアラゴナイトの生成が確認された。

### 2.2.4 アラゴナイト制御に寄与する因子のまとめ

1. pHは寄与しない。2. 温度は長時間で炭酸濃度を低下させてしまうが、短時間では反応を活性化させアラゴナイトの生成に寄与する。3. マグネシウムイオンは5%程度の濃度で1日以上浸漬すれば効果がある。

## 2.3 中性化・炭酸供給方法・温度の影響

前述の実験結果を踏まえ、アラゴナイトの生成を最も促進する最適な方法を見つけることを目的として実験を行った。

まず温度には他の要素との相乗効果があることを期待して温度に水準を設けた。さらに実際の廃コンクリートを処理することを考えると中性化が進行し、水酸化カルシウムが残存していないことも十分に考えられる。したがって上記の水準に中性化の有無も水準に加え、それぞれの要素とアラゴナイトの生成の関係を把握することを目的とする。

指導教員 野口貴文 准教授

### 2.3.1 実験方法

実験条件の組み合わせと試験体のIDをTable.2.1に示す

Table.2.1 実験条件の組み合わせと試験体の ID

ID	2M-D	2M-TD	C-2M-D	C-2M-TD
温度調整	-		-	
中性化	-	-		
炭酸供給	D	D	D	D
ID	2M-N	2M-TN	C-2M-N	C-2M-TN
温度調整	-		-	
中性化の	-	-		
炭酸供給	N	N	N	N

### 2.3.2 実験結果

実験結果をTable.2.2に示す。参考に2MとCも併せて示す。C: Calcite, A: Aragonite, V: Vaterite, B: Brucite, P: Portlandite を表している。

Table.2.2 実験結果

ID	C	A	V	B	P	比率	
						A/C	A/B
2M	-	-	-	-	-	-	-
C						17	-
2M-D		-	-			-	-
2M-TD						-	1.5
C-2M-D						26	-
C-2M-TD			-			13	-
2M-N			-			6	-
2M-TN			-			-	8.2
C-2M-N			-			21	-
C-2M-TN		-	-		-	-	-

まず温度について と の比較であるが温度が上がると反応活性は上がるが炭酸ガスの溶解度が下がるためそのトレードオフを考えなくてはならない。 と では温度を上げたことによる反応活性の方の効果が勝っているといえる。同じ中性化していないもので炭酸供給を N にした と では、 と 比較し は表面の水酸化マグネシウムが溶解してなくなっていることがわかる。これに対しては水酸化マグネシウムがまだ残っている。これは常温の方が強力な酸性であったこと、即ち炭酸の活性度が温度を上げていない の方が強いということである。炭酸供給方法 D では高温の方が活性があるが、炭酸供給方法 N では常温の方が活性があるという逆の傾向を示した。中性化している水準でも同様の比較を行うと、 と はカルサイトに対してアラゴナイトの割合が温度を上げることによって半分になっている。この場合は炭酸供給方法 D でも常温の方が良いという結果が出ている。しかしこの結果に有意差があるかどうかはXRDの測定精度上明確に判断はできない。 と に関しては顕著に違いが出ており、温度をあげるとアラゴナイトの生成にとって良くないという傾向が明確に出ている。これより導き出せる答えはまず超微細気泡は温度上昇に弱いということである。この理由を以下のように考えた。超微細気泡とは溶液中に気泡がたくさん分散している状態である。そして温度が上昇した際に炭酸ガスは液層から気層に逃げようとする。もしこれが普通の炭酸水であれば気液界面は液面しかなく容易には逃げら

れない。しかし超微細気泡溶液は気液界面が溶液中に分散している。したがって容易に気泡中に炭酸ガスは逃げることができ、液中の炭酸濃度が簡単に下がってしまうのである。つまり超微細気泡溶液を高温にすると炭酸の活性が低下するということである。このような超微細気泡の温度特性に言及した研究はなく、これは大変有意な知見であるといえる。

次に中性化の有無について比較を行うと と では中性化している の方でのみアラゴナイトが確認される上、 と では中性化した直後である よりもアラゴナイトは増加しているの、中性化を行った方がアラゴナイトが生成されやすいということになる。これはカルシウムイオン濃度が大きいほうが、アラゴナイトができにくいということを示す。既往文献<sup>[1]</sup>でもアラゴナイトの生成にはCa:Mgが4:1以上でなくてはならないとの記述があるが、カルシウムの溶出速度が速い水酸化カルシウムが残存していると、炭酸カルシウム生成域においてMg<sup>2+</sup>の濃度がCa<sup>2+</sup>の濃度に対して小さくなってしまい、アラゴナイトが生成されにくい可能性がある。したがってカルシウムイオンの溶出速度が遅いCSHの方がアラゴナイトへの制御が容易であるという結論が導き出せる。この傾向は と や と といった組み合わせにも表れている。なお、 と の組み合わせが当てはまらないのは炭酸ガス超微細気泡が高温下で反応の活性に寄与しないという前述の指摘による。

## 3. 超音波処理による副産微粉の成分分離

副産微粉はこれまでその実態が正確に把握されない状態で研究が為されていた。副産微粉について化学的な成分を報告した例はあるものの、そのベースト由来成分であるカルシウムと原骨材由来成分であるケイ素が分離しているのか否かについての議論は全くされていない。これら成分の分離性状が再資源化において重要な要素であることはいうまでもない。したがって本研究では副産微粉の成分が初めにどの程度分離しているのか、分離していないのであればどのようにして分離することができるのかについて論じる。

### 3.1 副産微粉の成分分離の程度

#### 3.1.1 実験方法

副産微粉を粒径毎に150 μm以下、150-300 μm、300-600 μmで篩い分け、それぞれを樹脂に埋め込んだ。その樹脂を微粉の断面が出るまで研磨しSEMで観察を行った。その際に蛍光X線分析を併せて行い元素マッピングを行った。これらによって得られた像を比較し、1つ1つ粒を調べることにより、副産微粉の成分分離の程度を統計的に把握した。

#### 3.1.2 実験結果及び考察

Fig.3.1に実験結果を示す。

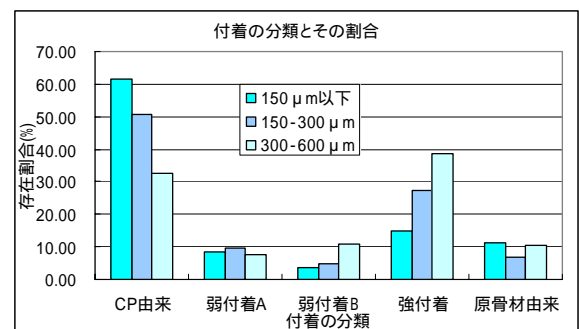


Fig.3.1 付着の分類とその割合



付着しているか否かに対して恣意性を排除するためにグループ分けを行った。分類の方法を以下に述べる。

CP由来：SEM像において粒子内で明らかな粗密の差異がなく、マッピング像においても粒子のほとんどがCa分であるもの。

弱付着：マッピング像において付着ペースト膜厚が原骨材半径の50%の部分がないと判断されたもの

強付着：マッピング像において付着ペースト膜厚が原骨材半径の50%の部分があると判断されたもの

原骨材由来：SEM像において粒子内で明らかな粗密の差異がなく、マッピング像においても粒子のほとんどがSi分であるもの。

さらに弱付着を以下のように分類した。

弱付着A：表面をペーストが50%以上覆っていないもの。

弱付着B：表面をペーストが50%以上覆っているもの

この上でFig.3.1を見ると以下のことがわかる。まず副産微粉は粒径300-600 μmで約50%、粒径150-300 μmで約30%が付着しており、粒径150 μm以下になるとおよそ付着している割合はおよそ20%しかない。粒径によって付着している割合が異なるこの事実は粒径によってリサイクルの工程を変えるべきであることを示唆している。

またセメントペースト由来成分は粒径が小さくなるにつれて増加し、粒径300-600 μmで約30%、粒径150-300 μmで約50%、60%程度であることや体積の過半が原骨材である粒子は粒径に依らずおよそ20%程度含有していることなどがわかり、副産微粉の成分の分離の程度が把握できる。

### 3.2 成分を分離するための超音波によるアプローチ

3.1より副産微粉の成分の分離の程度が把握できたため、成分の分離を行うための方法の検討を行った。その結果超音波によるアプローチに効果があったため以下に示す。

#### 3.2.1 実験方法

市販されている超音波洗浄機に副産微粉5gを入れ10分間処理を行った。その試料を乾燥させ樹脂に埋め込み、3.1と同様の処理、分析を行った。

#### 3.2.2 実験結果

Fig.3.2に優れた効果のあった粒径150-300 μm実験結果を示す。

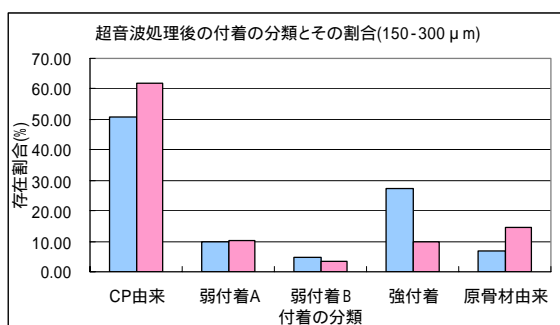


Fig.3.2 超音波処理前後の比較 150-300 μm

この粒径以外では一定の効果はあったもののFig.3.2で示されるような強付着の顕著な減少は見られなかった。超音波によるキャピテーションは周波数によって異なるため、この結果は粒径によって超音波処理を行う上で最適な周波数が存在することを示唆している。

## 4. 炭酸超微細気泡と副産微粉からの成分の抽出

3.2で示した副産微粉の成分を分離する方法は再資源化の技術としては不完全である。なぜなら成分を分離しただけ

では珪素とカルシウムが混在している状態だからであり、この状態の粉体から炭酸カルシウムの成分を抽出することを目的とする

### 4.1 実験方法

水30 に副産微粉300gを投入し、そこに炭酸ガス超微細気泡を流入させ、含有するカルシウム成分を全て溶解させた。その溶液をろ過し、ろ液を蒸発させ、ろ液に含まれる粉体の回収を行う。回収した粉体を蛍光X線分析にかけ、未処理の副産微粉と成分を比較した。

### 4.2 実験結果

Fig.4.1に実験結果を示す。

Table.4.1 処理前後の成分の比較

元素	Ca	Si	Fe	Al	K
処理前(%)	60.32	16.28	13.65	5.27	2.22
処理後(%)	90.77	4.31	-	-	1.16

Table.4.1をみると処理後のCaの割合が90%を超過しており、純度の高い炭酸カルシウムの回収に成功した。しかし回収率は11.5%程度に留まり、改善の余地がある。

## 5.アプリケーションの提案

本項目ではまず本稿でこれまでに述べた技術を実用化した際にどのようなプラントとなるのかをわかりやすく示した。またそのプラントを稼働させた際にどれほどのエネルギーを必要とするのかを、廃コンクリートtを処理するのにかかるエネルギーとして試算した。Table.5.1にその試算を行った結果を示す。比較のため碎石も併せて掲載した。

Table.5.1 提案技術のエネルギー効率の試算

	提案技術	碎石 1t
消費電力(kWh)	123.4	13.8

碎石に比較すると大きい値が出ている。分析の結果必要エネルギー量は超微細気泡発生装置の性能に依存していることがわかった。したがって装置の性能が向上すれば更に実用可能なエネルギー量となる。

## 6.まとめ

本研究で得られた知見を以下にまとめる。

炭酸ガス超微細気泡溶液による化学的処理はセメントペーストの脆弱化に効果があり、物理的な処理と併用するとなお効果的である。

水酸化カルシウムよりもCSHから溶出したCa<sup>2+</sup>の方がアラゴナイトに制御しやすい。したがってセメント水和物をアラゴナイトに制御する場合は中性化を完了させてから行ったほうが良い。

副産微粉の成分の分離の程度を統計的に把握し、超音波処理によって副産微粉の成分の分離が図れることを示した。

副産微粉を炭酸ガス超微細気泡溶液で処理することで、含有するカルシウムを炭酸カルシウムとして高い純度で回収できることを示した。

上述の提案技術のエネルギー効率を概算し、その実用性を検討した。

### 【参考文献】

[1] An-jian Xie, et al, " The role of Mg<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup>/amino acid in controlling polymorph and morphology of calcium carbonate crystal. " Materials Chemistry and Physics, 101, (2007), pp.87-92.