

$$\text{運転費}[\text{yen/yr}] = 750 [\text{kW}] \times (\text{二酸化炭素圧縮量}/1500 [\text{Nm}^3])^{0.7} \times 24 [\text{hr/day}] \times 300 [\text{day/yr}] \times 10[\text{yen/kWh}]$$

5.3.2.13 炭酸カルシウム製造工程

炭酸カルシウムは微粉①を炭酸水処理することで得られるカルシウムから製造するとした。5 mm アンダーの炭酸水処理で得られるカルシウム抽出溶液を用いないのは、この処理における使用水量が非常に多くカルシウム濃度が低いいため析出塔が巨大になるためである。また炭酸水処理とボールミル処理②から得られる微粉は、量が少なくかつカルシウム含有率が低い(5%以下)ため、これらも炭酸カルシウム製造には用いないこととした。

高純度な炭酸カルシウムの製造プロセスのフローを Figure 5-5 と Table 5-5 にしめす。ボールミル処理後に分離した微粉①は、別途炭酸水処理することでカルシウムを抽出する(炭酸水処理②)。このときの処理条件は細骨材再生プロセスにおける炭酸水処理①と同じとする。続いてこのカルシウム抽出溶液を析出塔に移す。析出塔は大気圧下で攪拌を行うことで飽和溶解量以上のカルシウムを炭酸カルシウムとして析出させる装置で、ここでは種結晶を投入することで析出を促進させる。回収した炭酸カルシウムは再結晶法により高純度化を行う(炭酸水処理③、炭カル再析出)。本高純度炭酸カルシウム製造についての詳細、勝山ら^[5]の報告に基づいた。勝山らの提案している高純度炭酸カルシウム製造プロセスで使用している廃セメント微粉のカルシウム含有率は27.3 wt-%である。本研究のボールミル処理①で発生する微粉は元素分析の結果カルシウム含有率が13%と低いが、勝山ら手法と同様のカルシウム抽出率が達成可能であると仮定し計算を行った。

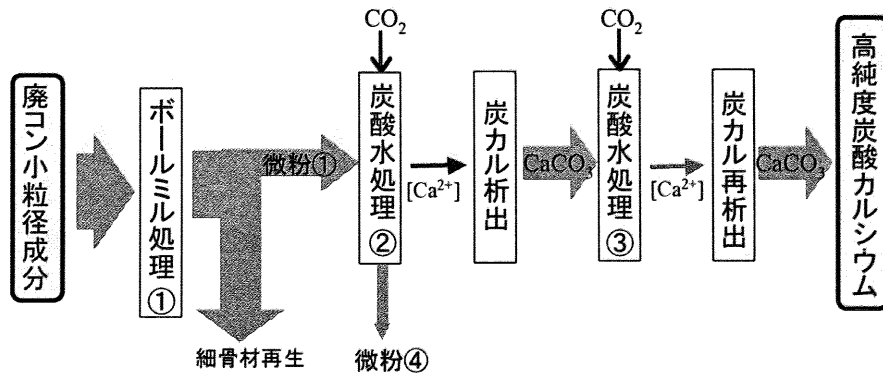


Figure 5-5 炭酸カルシウムの製造プロセスのフロー

Table 5-5 炭酸カルシウム製造工程におけるフロー

	微粉処理量	二酸化炭素消費量	カルシウム抽出量	CaCO ₃ 製造量	使用水量
CaCO ₃ 製造プロセス [kg/hr]	4459	510	464	1159	27876

5.3.2.13.1 微粉①からのカルシウム抽出工程

①抽出反応塔の設備費

微粉①の処理速度から勝山ら^[5]の方法を参考に必要な容器サイズを算出し、細骨材再生工程における炭酸水処理設備と同様の耐圧性能を有するとして JIS より必要材料量を算出し、その 5 倍が建築費に掛かるとして計算した。

②抽出反応塔の動力費・運転費

細骨材再生工程における炭酸水処理設備と同じとした。

5.3.2.13.2 抽出溶液からの炭酸カルシウム析出工程

①析出塔の設備費

勝山らの方法を参考に、耐圧 5 気圧の攪拌装置を想定し抽出反応塔と同様に算出した。

②析出塔の動力費・運転費

細骨材再生工程における炭酸水処理設備と同じとした。

5.3.2.13.3 炭酸カルシウムの再溶解・再析出工程

勝山らが提案するプロセスを参考に設計した。

5.3.2.14 その他の支出

5.3.2.14.1 水道費・廃水処理費

プロセスで使用する水は水道水(60 yen/m³)を使用し、排水は既存排水処理施設を利用して 1 m³あたり 205 円で処理するとした。また、炭酸水処理では抽出水量の百分の一のみをバッチ処理毎に交換した。

5.3.2.14.2 重機類

重機は一律 3000 万円として 5 年で減価償却するとした。

5.3.2.14.3 サイロ

製造した炭酸カルシウムおよび副産物の残渣を保管するためのサイロについて見積もりを行った。設備費は容量 10 トンのもので 300 万円としてべき乗則により計算した。

5.3.2.14.4 人件費

処理場にて必要な人員は、オペレーター 4 名、重機作業員 2 名、間接要員 1 名の計 7 名で、一律年間 400 万円が人件費として必要であるとし次式で計算した。

$$\text{人件費}[\text{yen/yr}] = 400 \text{ 万 yen/人} \times 7 \text{ 人}$$

5.3.2.14.5 輸送費

未処理 5 mm アンダー、再生細骨材、炭酸カルシウム、残渣にかかる輸送費は一律トンあたり年間 1500 円を計上した。

5.3.2.2 収入

5.3.2.2.1 炭酸カルシウム

炭酸カルシウムは製紙、樹脂、塗装などにおいて需要の大きい物質であり、純度や分粒体のサイズによって価格が大きく異なる。検討プロセスで得られると仮定した純度 98%以上の高純度なものは、市場調査の結果を踏まえ 1 トンあたり 27000 円で販売できるとした。

5.3.2.2.2 炭素税

炭素税は二酸化炭素の排出そのものに課税することで、排出量削減に経済的インセンティブを与える手法であり、すでにヨーロッパ各国では導入が進められている。税率は国によって異なり、また燃料、使用目的ごとに細かく設定されている。本研究では、炭素税の税率を 6000 yen/t-C とした。これは特定非営利活動法人「環境・持続社会」研究センター(JACSES)の炭素税研究会が日本国内への炭素税率として提案している 6000—12000 yen/t-C の中で最も低いものである。この税率はヨーロッパ諸国においても一般的な値である。

5.3.3 コスト試算結果

試料・ケース別のコスト試算結果を以下に示す。

Table 5-6 プロセスのコスト試算結果

工程	項目	試料 A	試料 B		
		ケース①	ケース①	ケース②	
		yen/t-細骨材			
支出	細骨材再生 関連	炭酸水処理装置設備費	1480	24019	24019
		炭酸水処理装置運転費	224	3630	3630
		炭酸水処理装置水道費	59	5770	5770
		保守費	148	2402	2402
		廃水処理	203	3286	3286
		ボールミル運転費	0	262	262
		ボールミル設備費	0	137	137
	CaCO ₃ 製造関連	設備費	0	911	0
		運転・保守・ 水道・廃水処理費	0	1611	0
	二酸化炭素回収		0	2864	1354
	二酸化炭素圧縮	設備・運転費	997	7420	6919
	その他	輸送費	3330	9837	9144
		人件費	569	1549	1549
		サイロ・重機	142	2048	2048
		残渣処理	0	4553	0
支出合計		7153	70300	60521	
収入	CaCO ₃ 販売収益	0	0	12469	
	炭素税	0	0	333	
収入合計		0	0	12802	
総合収支		7153	70300	47719	

5.3.4 考察

5.3.4.1 機械すりもみ式再生細骨材(試料 A)からの骨材再生

支出を項目別に見ると、輸送費と人件費が全体の半分以上を占めており、細骨材再生工程における炭酸水処理設備費と二酸化炭素圧縮費が残りの約6割を占めていることが分かる。このことから、炭酸水処理時間の短縮や、試料/水比を低下させることによって、抽出反応塔のサイズを小型化し、二酸化炭素量圧縮量を減少させることで、プロセス全体のコストの大幅な低下が可能であると考えられる。

再生細骨材1tあたりのコスト7153円は、現在の細骨材価格1500-2000円の約4倍、既存骨材再生技術の加熱すりもみ処理による骨材再生コストは4000yen/tの約1.8倍となっている。加熱すりもみ処理のコスト試算におけるバウンダリーが不明であるが、輸送費を除いた骨材再生工程の設備・運転費のみに着目した場合のコストは約4000yen/tであり、これをもって比較すれば本プロセスの経済性は既存技術と同程度となる。

5.3.4.2 未処理5mmアンダー(試料 B)からの骨材再生

試料Bからの骨材再生コストを工程別にみると、骨材再生工程における炭酸水処理工程と水道費、輸送費、残渣処理費(ケース①のみ)などが大きなウェイトを占めていることが分かる。骨材再生工程については炭酸水処理が長時間に及ぶことによる装置の大型化および使用水量の増加がコスト増の原因と考えられ、試料Aの場合と同様に処理時間の短縮、試料/水比の増大で大きく削減できると予想される。試料Aと同様の年間処理量にも関わらず輸送費が3倍となっているのは、細骨材の収率が試料Aの91%に対して30%と1/3となっているため、骨材1tあたりのコストという指標では差が生じていることによる。

一方、ケース②については炭酸カルシウムの売却益が同製造費を大きく上回ることで、残渣処理費が発生しないため収支は大幅に改善される。また炭素税による収益の寄与は支出合計額の約1/16とわずかであり、収支改善の影響は小さかった。

5.3.5 コスト評価手法のまとめ

輸送や人件費なども含めた5mmアンダーからの細骨材再生プロセスについてコスト試算を行う手法を開発した。現在の細骨材実売価格が1500-2000yen/tであることから考えると、本プロセスによる骨材再生コストは割高であると言える。しかし、試料Aについては、輸送費を除いた骨材再生プロセスのみでのランニングコストは約4000yen/tとなり、このコストで比べれば既存技術と同程度の経済性を有している。一方、試料Bについては輸送費を除き炭酸カルシウムの製造販売を行ったとしても40000円弱の製造コストとなり、炭酸水処理時間や試料/水比などの処理条件の最適化によるコスト削減を目指す必要があると考えられる。

5.4 結言

本章では、5mmアンダーからの細骨材プロセスのコスト/エネルギーを評価するプラットフォームを構築し、第4章の実験データを用いて試料・ケース別に試算を行った。機械すりもみ式再生骨材からは既存技術と比較しても少ない投入エネルギーで骨材再生を行うことができ、輸送費を除いたランニングコストは現在の細骨材価格の約2倍であるものの、既存技術と比較すれば同等であることが示された。一方、未処理5mmアンダーからの骨材再生の場合のエネルギー消費量は約2倍となることが示され、またコストについては、微粉から炭酸カルシウムを製造・販売したとしても既存技術による再生骨材価格を大幅に上回ることが示された。

これらの試算結果を工程別にみると、骨材再生工程の炭酸水処理とそれに関連する二酸化炭素圧

縮の寄与が非常に大きく、炭酸水処理条件を緩和することプロセスのエネルギー/コストを大幅に改善できることが示唆された。

参考文献

- [1] 地球温暖化の対策技術 公害資源研究所 地球環境特別研究室編
- [2] Martin M. Halmann, Meyer Steinberg; Greenhouse Gas Carbon Dioxide Mitigation science and Technology; LEWIS PUBLISHERS, 1999
- [3] グローバルエネルギー戦略
- [4] JEMAI 製品環境宣言/PEAD Prov.12 2001.05.25 (<http://www.jemai.or.jp>)
- [5] Yasuro Katsuyama, Akihiro Yamasaki, Atsushi Iizuka, Minoru Fujii, Kazukiyo Kumagai, and Yukio Yanagisawa; Development of a Process for Producing High-Purity Calcium Carbonate (CaCO₃) from Waste Cement Using Pressurized CO₂; Environmental Progress, 24 (2005) 162-170

第6章 未処理5 mm アンダーからの骨材再生プロセスの最適化

6.1 緒言

第5章では細骨材再生プロセスのエネルギー/コスト評価を行うプラットホームを構築し、機械すりもみ式再生細骨材(試料 A)と未処理5 mm アンダー(試料 B)からの骨材再生に必要なエネルギー/コストそれぞれについて試算を行った。その結果、試料 A についてはエネルギー/コスト共に既存の骨材再生技術である加熱すりもみ法と比較して同等の値となったが、逆に試料 B についてはこれを大きく上回ることが示された。試料 B からの骨材再生プロセス(ボールミル処理(0.5 hr)→炭酸水処理(1 hr×6)→ボールミル処理(0.5 hr))を工程別にみると、炭酸水処理工程に投入するエネルギー/コストが全体に占める寄与が大であることが示された。

本章では試料 B からの骨材再生プロセスのエネルギー/コストを削減するために優先的に緩和すべきパラメータをプラットホームを用いた試算により探り、これを実験的に検討することでプロセスの最適化を進める。

6.2 処理条件最適化の進め方

最適化にあたっては、当然ながら、処理条件を緩和するほどプロセスの必要エネルギー/コストは低下するが、これをむやみに行えば前提条件である JIS 吸水率 3.5% を満たす再生細骨材が得られなくなる可能性が高い。そこで処理条件の検討方法としては、まずプロセスに含まれる種々の処理条件の中から一つのパラメータを選び、まずこれについて検討を行う。処理条件には炭酸水処理時間、試料/水比、二酸化炭素分圧などのパラメータがあり、これらを変化させた時のプロセス全体のエネルギー/コストへの影響の大きさは異なる。まずはこれら種々のパラメータの中でプロセス全体のエネルギー/コストへの寄与が大きいものをプラットホームを用いた試算により選択し、そのパラメータがどこまで緩和可能であるかを実験により検討する。また、このとき得られる実験データを解析することで再生細骨材の吸水率に影響を与える要素を探り、セメント水和物が除去されるメカニズムを考察する。得られる知見から、他の処理パラメータを含めた目標品質の骨材を得るための必要条件(必要なカルシウム抽出率など)を検討し、より精度の高い最適処理条件の検討を行えるようにする。

6.3 プロセス最適化の前提

6.3.1 基準となる試験条件

種々のパラメータを検討するにあたって、基準となる試験条件は次の通りである(第4章のプロセス B 参照)。

Table 6-1 炭酸水処理、ボールミル処理それぞれの標準処理条件

炭酸水処理条件		ボールミルの処理条件	
		①	②
試料仕込み量	4.6 g	10 g	3.8 g
水仕込み量	800 mL		50 mL
抽出温度	50°C		100 rpm
攪拌速度	300 rpm		0.5 hr
二酸化炭素分圧	3 MPa		

バッチ処理時間	1 hr
バッチ処理回数	6 回

注 炭酸水処理の試料仕込み量はボールミル処理①に収率46%を掛けて算出

6.3.2 炭酸水処理条件を変更した時のカルシウム抽出量の算出について

炭酸水処理条件の検討の際に炭酸水処理時間などのパラメータを変化させると、カルシウム抽出量が増える。カルシウム抽出量は、抽出溶液中の化学平衡に変化させることで溶解する二酸化炭素量に影響を与え、その結果、プロセス全体のコスト/エネルギーへの寄与の大きい二酸化炭素圧縮に必要なエネルギーを増減させる。Table 4-7 よりボールミル処理後の炭酸水処理におけるカルシウム抽出量は少なく、この寄与は小さいと考えられるが、正確を期するためには炭酸水処理条件を変化させた場合のカルシウム抽出量は、実験またはカルシウム抽出速度式を用いた計算によって得られる値を使用すべきである。しかし、ここでは種々の炭酸水処理条件の中でカルシウム抽出量に影響を与えるのは炭酸水処理におけるカルシウム抽出量は試料/水比、バッチ処理時間によらずバッチ回数のみとし、その量を次のように計算した。

$$Ca \text{ 抽出量 [mg]} = \text{バッチ処理回数} \times Ca \text{ 抽出濃度平均値 [ppm]} \times \text{水量 [kg]}$$

カルシウム抽出量の平均値は実験で取得したデータ(Table 6-2)の単純平均値 48.3 [ppm]を用いた。実際のバッチ処理におけるカルシウム抽出量は、バッチ処理回数が少ない場合に過小評価する。

6.3.3 ボールミル処理試験条件について

ボールミル処理条件が再生細骨材の品質に与える影響は大きいと考えられるが、プロセスのエネルギー消費量に与える寄与が小さいことから炭酸水処理条件の検討を優先させることとし、ここでは検討を行わないこととした。

6.4 エネルギー消費量の観点からの処理条件検討

ここでは、炭酸水処理における①炭酸水処理時間、②試料/水比、③二酸化炭素分圧、④攪拌速度の検討を行う。温度については、想定するプロセスで水の昇温エネルギーは排熱で賄うとしていることから、ここでは検討を行わない。検討対象以外のパラメータは、Table 6-1 の標準処理条件に設定した。

6.4.1 パラメータの検討

6.4.1.1 炭酸水処理時間の検討

バッチ処理時間を1時間で固定し、バッチ回数を変化させることで炭酸水処理時間を6時間、4時間、2時間とした時のプロセスの消費エネルギーを計算した(Figure 6-2)。炭酸水処理時間を短縮することでカルシウム抽出量は単純に減少する。試算の結果、処理時間短縮に伴って水の使用量が減少することで二酸化炭素の分離回収および圧縮に必要なエネルギーが削減された。また並列処理台数が減少するため、攪拌に必要な電力も削減された。

6.4.1.2 試料/水比の検討

未処理 5 mm アンダー仕込み量を固定し、水仕込み量を変えることで試料/水比を 10/800、10/400、10/200 と変化させた場合の消費エネルギーを計算した(Figure 6-3)。装置の制約から、水仕込み量の

上限はおよそ 800 mL であり、また 200 mL 以下となると攪拌翼が気相中に露出するためここでは上記のような比率を設定した。また、水量ではなく試料量を変化させた場合、ボールミル処理における処理条件が変わり、結果に影響を及ぼす可能性が考えられるため水比の変更を行った。試料/水比を減少させた場合、溶液中濃度が大きくなるため一回のバッチ処理で抽出可能なカルシウム量も減少するため、同等のカルシウム抽出率を得るために必要な処理時間は増加すると予想される。試算の結果、水の使用量が減少することで二酸化炭素の分離回収および圧縮に必要なエネルギーが大幅に削減される。しかしながら、仮定により並列処理台数が変化しないため、攪拌に必要なエネルギーは等しかった。

6.4.1.3 二酸化炭素分圧の検討

供給する二酸化炭素分圧を装置の耐圧上限以下である 1、2、3 MPa と変化させた場合の消費エネルギーを計算した(Figure 6-4)。分圧を低下させると水溶液中の化学平衡が変化し、飽和濃度が減少するためカルシウム抽出量は減少する。これに伴い、同等のカルシウム抽出率を得るために必要な処理時間は増加する。Appendix A の結果では、分圧が 2 MPa 以上の場合カルシウム溶出速度は変化せず、1 MPa では若干低下することが示された。このため、分圧は 1 MPa 程度まで低下させても抽出挙動に大きな変化は起こらないと予想される。試算の結果、分圧を低下させると水中に溶存するガスの量が減少し、圧縮に必要な電力が削減された。分離回収に必要なエネルギーは大気圧下で抽出溶液に溶解している二酸化炭素量であるため、抽出反応時の供給圧力の影響を受けない。また攪拌動力へも影響を与えないことから、二酸化炭素分圧がプロセス全体の消費エネルギーに与える寄与は小さいことが示された。

6.4.1.4 攪拌速度の検討

Appendix A よりカルシウム抽出速度は攪拌速度を 300 rpm 以上としても変化が見られなかったため、ここではそれ以下の 100、200、300 rpm について消費エネルギー計算を行った(Figure 6-5)。実験では攪拌速度が 100 rpm となるとカルシウム溶出速度は大きく減少するため、同等のカルシウム抽出率を得るために必要な処理時間は増加する。試算の結果、攪拌に必要な消費電力は攪拌速度の 3 乗に比例するため、速度の低下に伴って炭酸水処理の消費エネルギーに顕著な減少が見られた。しかしその他の工程への影響はなく、プロセス全体としての削減幅は大きくないことが示された。

6.4.2 まとめと条件的検討の方向性

以上の試算結果より、炭酸水処理時間を短縮することで、二酸化炭素圧縮工程および炭酸水処理工程のエネルギー消費量の両方を大きく削減し、プロセス全体の消費エネルギーを大きく減らすことのできるパラメータであることが示された。試料/水比、攪拌速度はそれぞれ二酸化炭素圧縮工程、炭酸水処理工程の消費エネルギーを大きく削減するが、これら両方を削減するパラメータは炭酸水処理時間のみであり、これを優先的に検討すべきであると結論付けた。

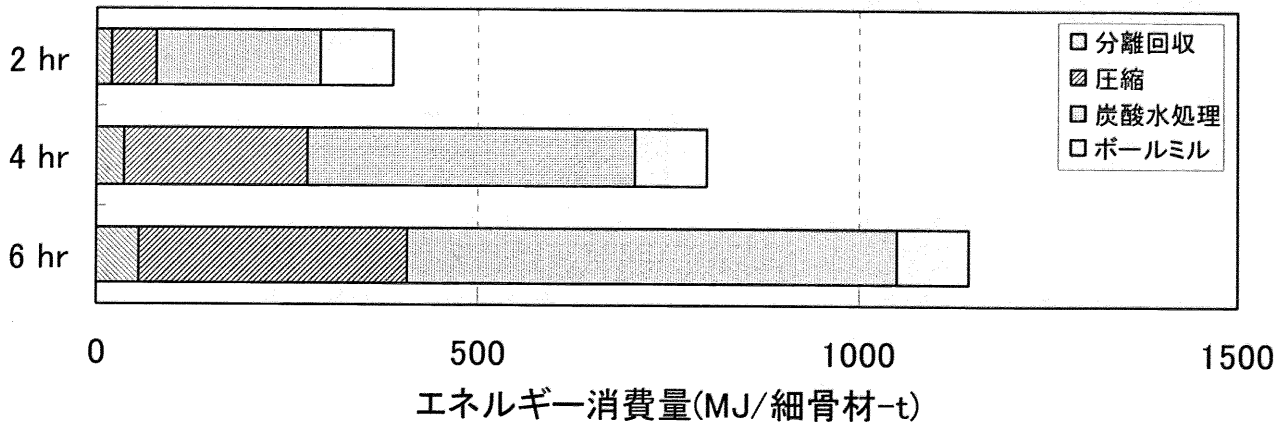


Figure 6-2 炭酸水処理時間を変化させた場合の細骨材再生プロセスの消費エネルギー。バッチ処理時間は1時間で固定して処理回数を2、4、6回とすることで、炭酸水処理時間を2、4、6時間と設定した。

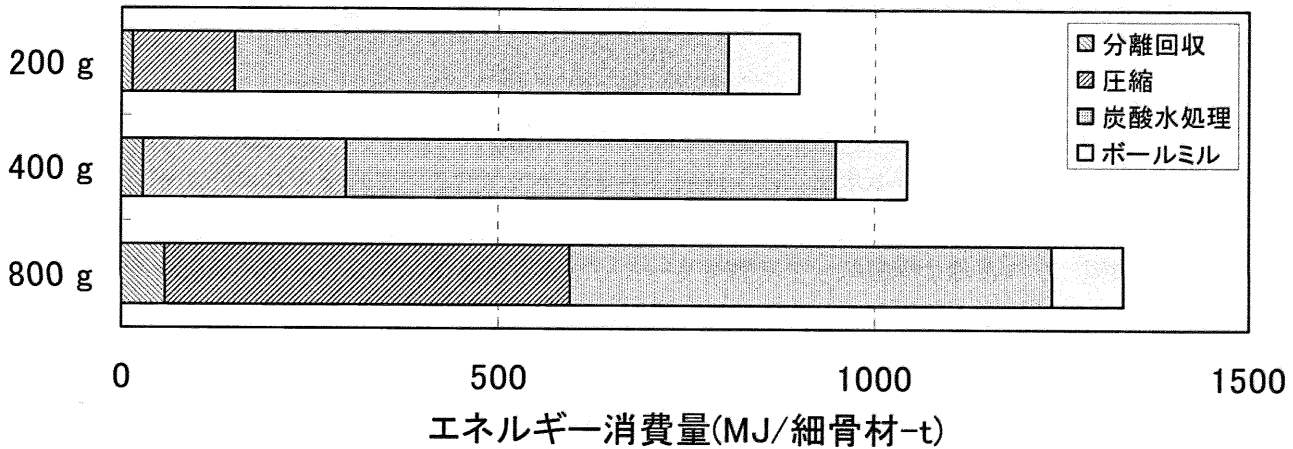


Figure 6-3 試料/水比を変化させた場合の細骨材再生プロセスの消費エネルギー。ここでは試料の投入量は固定し、水仕込み量を200、400、800gとして試料/水比を変えた。

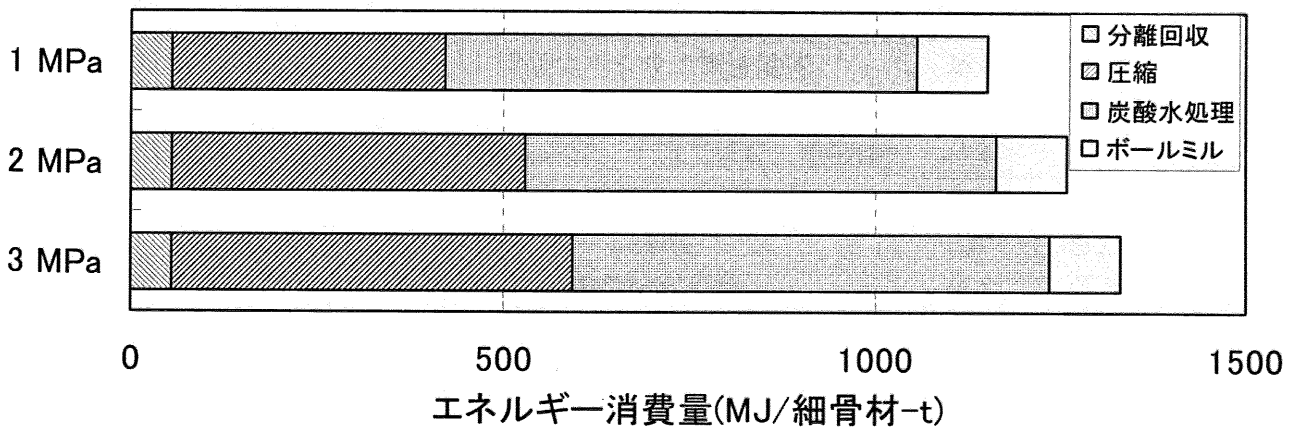


Figure 6-4 供給する二酸化炭素分圧を1、2、3 MPa と変化させた場合の消費エネルギー

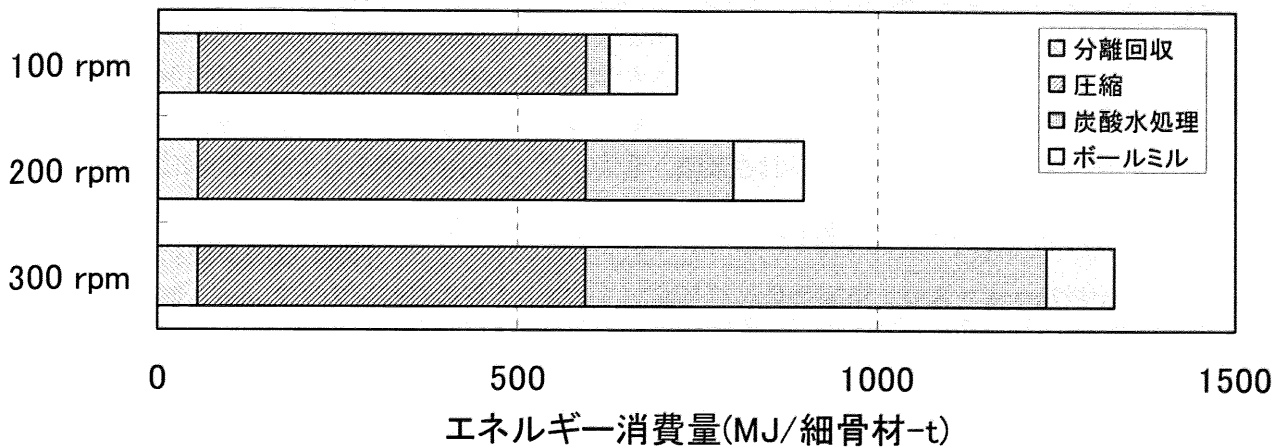


Figure 6-5 攪拌速度を300、200、100 rpm と変化させた時の細骨材再生プロセスの消費エネルギー

6.5 コストの観点からの処理条件検討

プロセスのコストを削減するための処理条件を検討する。エネルギー消費量の試算と同様に種々のパラメータを個別に動かして試算を行い、最も効果的にプロセス全体のコストを削減できるパラメータを選ぶ。またここでは最適化するパラメータを選ぶことが目的であるので、炭酸カルシウム製造プロセスや輸送費、人件費などを除き、細骨材再生プロセスのみの条件検討のみの評価を行った。第5章の試算結果からボールミル処理に掛かるコストの割合は小さいため、先ほどと同様に炭酸水処理条件の検討を行った。検討するパラメータはエネルギー消費量計算と同様に、炭酸水処理における①炭酸水処理時間、②試料/水比、③二酸化炭素分圧を対象とする。温度については廃熱利用を仮定しておりコストへの影響がないことから検討しないとした。また攪拌速度は炭酸水処理装置の運転費のみに影響を与えるパラメータであり全体への寄与が小さいことからこれも除外した。計算では、処理条件を変えた時の再生細骨材の収率を一定と仮定し、また細骨材再生プロセスに関連のある部分のみを対象とした。今回の評価から除外する項目とコストは次の通りである。

Table 6-2 試験条件検討において固定される収入・支出

支出	炭酸カルシウム製造関連	36.4	百万円/y
	輸送費	177.8	百万円/y
	その他(人件費、土工工事費、重機類)	65.4	百万円/y
収入	炭酸カルシウム販売収益	225.4	百万円/y
	炭素税	6.0	百万円/y
	細骨材販売額	36.1	百万円/y

6.5.1 パラメータの検討

6.5.1.1 炭酸水処理時間の検討

炭酸水処理時間を変化させた場合の細骨材再生関連工程のコスト試算を行った(Table 6-7)。ここではバッチ処理時間を1時間に固定しバッチ処理回数を2、4、6回として、合計処理時間を変化させた。水使用量の減少により抽出塔が小型化できるため、水道・排水処理費とプラント設備費である減価償却費・保守費が大きく削減できることが示された。その他、炭酸水処理装置の運転費、二酸化炭素分離回収および圧縮費用についても大きく削減されることが示された。

6.5.1.2 試料/水比の検討

未処理5 mm アンダー仕込み量を一定として水仕込み量を変化させることで試料/水比を10/800、10/400、10/200と変化させ試算を行った(Table 6-8)。炭酸水処理時間短縮の場合と同様に水使用量が削減されることで抽出塔が小型化できるため、設備費が大きく低下した。試料水比を増大させた時の費用削減効果は、全体的に炭酸水処理時間を短縮した場合と同様の傾向を示した。

6.5.1.3 二酸化炭素分圧の検討

二酸化炭素分圧を1、2、3 MPaとしたときのプロセスのコスト試算を行った(Table 6-9)。分圧の低下に伴い抽出塔の壁面厚を小さくできることから設備費が削減される。また化学平衡が変化することで溶存二酸化炭素量が減少し、ガス圧縮に必要なコストが削減される。しかし使用する水量は変化しないため、プロセス全体のコスト削減効果は大きくない。

6.5.2 まとめと処理条件最適化の方向性

以上の試算結果より、細骨材再生プロセス全体のコスト削減に効果的なパラメータは、炭酸水処理時間および試料/水比であることが示された。これらは共に、プロセスのコストの大きな割合を占める炭酸水処理プラント減価償却・保守費および二酸化炭素回収圧縮費を含むすべての肯定のコストを大きく削減する。一方で、二酸化炭素分圧は水道・排水処理費を削減しないため、全体へのコスト削減効果はやや小さいと思われた。以上より、コスト削減の観点からは炭酸水処理時間または試料/水比を優先的に検討すべきであると結論した。

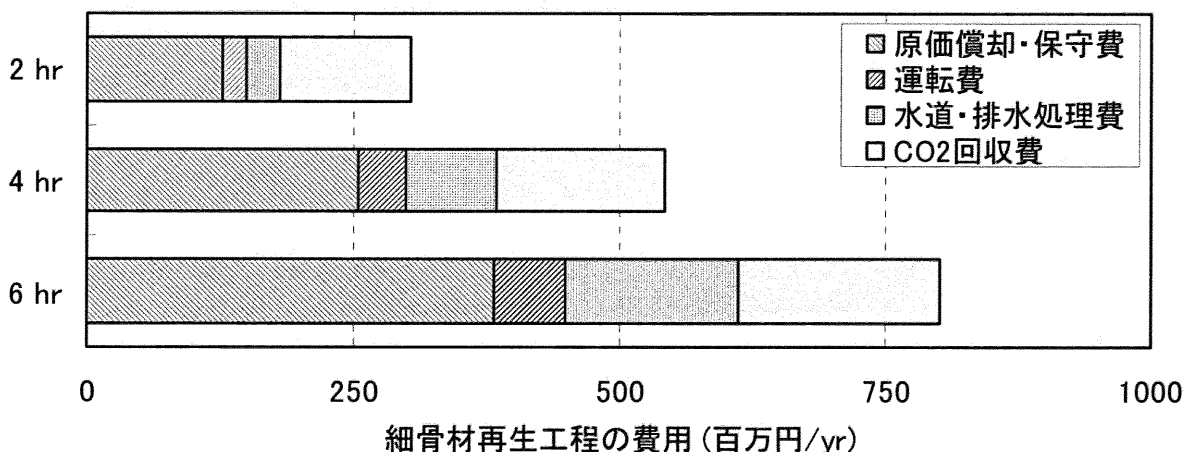


Figure 6-6 炭酸水処理時間を変化させた場合の細骨材再生関連工程のコスト。バッチ処理時間は1時間で固定し処理回数を2、4、6回とした。

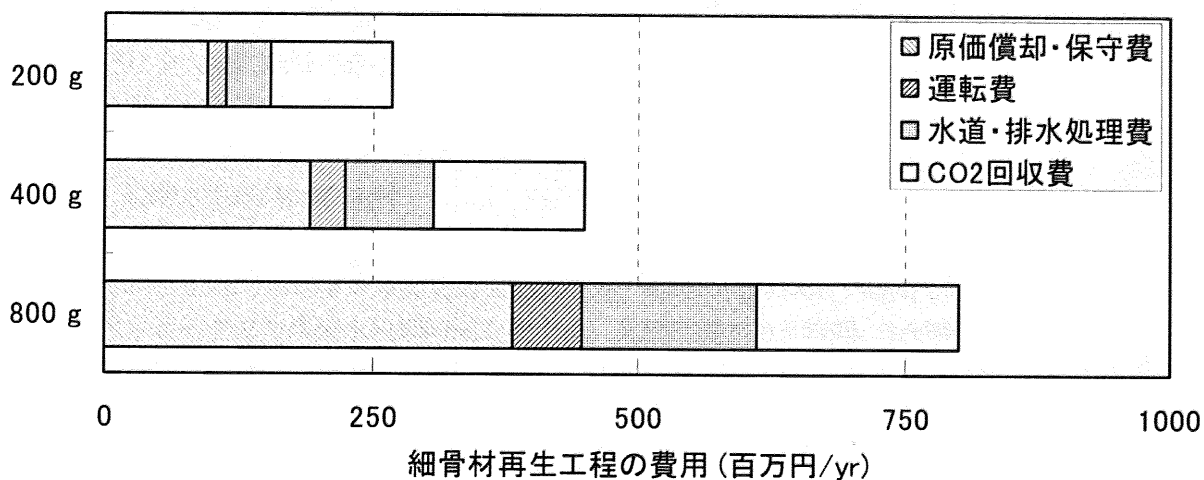


Figure 6-7 試料/水比を変化させた場合の細骨材再生プロセスのコスト。ここでは試料の投入量は固定し、水仕込み量を200、400、800gとすることで試料/水比を変えた。

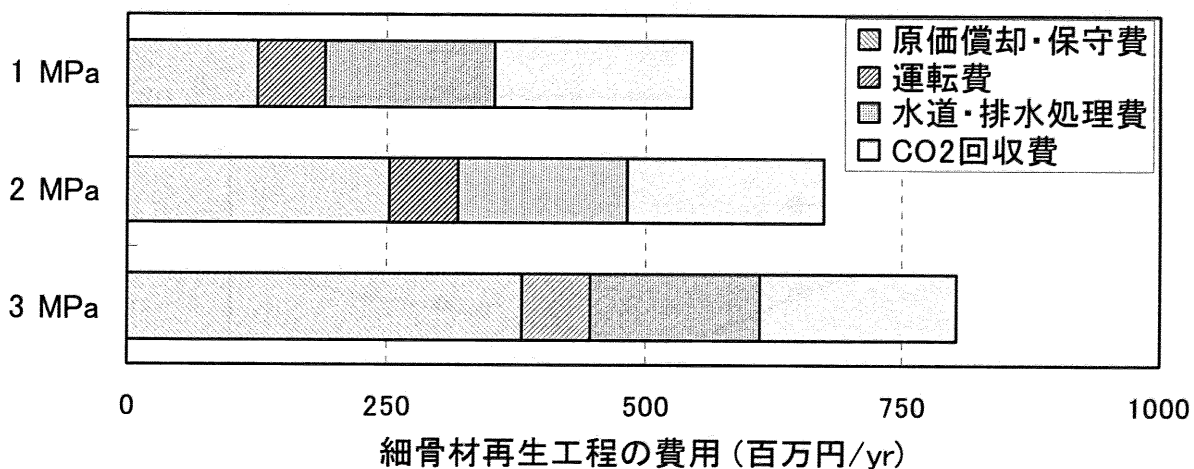


Figure 6-8 供給する二酸化炭素分圧を1、2、3 MPa と変化させた時のコスト

6.6 プロセスの処理条件緩和の実験的検討

プロセスの各種処理条件と全体のエネルギー/コストの関係を評価した結果、エネルギー消費量の観点からは炭酸水処理時間、コストの観点からは炭酸水処理時間および試料/水比を検討することで、それぞれを大幅に削減できることが示された。そこで、これらに共通する炭酸水処理時間の短縮をまずは実験的に検討することとした。

6.6.1 炭酸水処理時間の検討

ボールミル処理(30 min)→炭酸水処理→ボールミル処理(30 min)というプロセスにおいて、炭酸水処理時間を0.5hから6hまで変化させる。バッチ処理時間は原則1時間で固定してバッチ処理回数を変化させることで炭酸水処理時間を変えた。処理時間が0.5時間、1.5時間の場合は30分のバッチ処理をそれぞれ1回ずつ行った。ボールミルの試験条件は固定した。

6.6.2 処理条件

処理装置、手順は第4章と同じとした。また実験条件についてはTable 6-1と同じとする。

6.6.3 試験結果

試験結果をFigure 6-9に示す。炭酸水処理を2時間程度まで短縮した場合でもJIS吸水率3.5%を満たす再生細骨材が得られることが示された。また炭酸水処理を4時間以上行った場合、吸水率は下げ止まることが示された。また結果から、カルシウム抽出率、得られる再生細骨材の吸水率、および収率の三者間には相関が見られた。

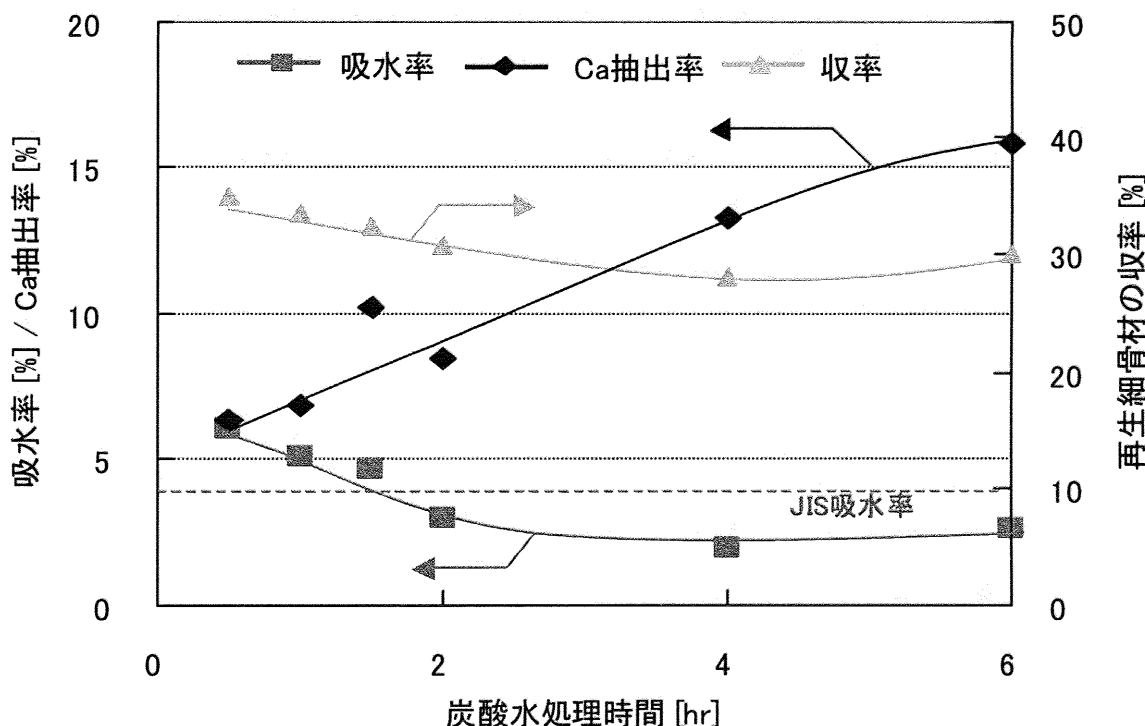


Figure 6-9 ボールミル処理(30 min)→炭酸水処理→ボールミル処理(30 min)において炭酸水処理時間を変えた場合の試験結果。カルシウム抽出率は炭酸水処理において抽出される投入試料に含まれるカルシウムに対する割合。吸水率、収率はプロセスすべての処理終了後に得られる再生細骨材のもの。

プロセス全体のエネルギー/コストについてみると、炭酸水処理を2時間まで短縮することで大幅に減少する(Table 6-3 および 6-4)。再生細骨材1トンあたりの総エネルギー消費量は388 MJ/t、二酸化炭素排出量は40 kg-CO₂/tでこれは第6章で紹介した既存の骨材再生技術である加熱すりもみ法の734 MJ、56 kg-CO₂と比較して小さい。またコストについては1トンあたり約16000円/tであるが、輸送費と人件費を除いて骨材再生工程の設備・運転費のみに着目した場合は約5000円/tとなり、加熱すりもみ法の4000円/tと大差のない水準になる。

Table 6-3 炭酸水処理時間を6時間と2時間とした時のプロセスのエネルギー消費量比較

工程	炭酸水処理時間 [6 hr]		炭酸水処理時間 [2 hr]	
	電力	熱	電力	熱
	[MJ/t-細骨材]		[MJ/t-細骨材]	
CO ₂ 分離回収	-	56	-	19
CO ₂ 圧縮	536	-	60	-
炭酸水処理	638	0	214	0
ボールミル	96	-	96	-
合計エネルギー消費量	1270	56	369	19
二酸化炭素発生量 [kg-CO ₂ /t-細骨材]	134	4	39	1

Table 6-4 炭酸水処理時間を6時間から2時間に短縮した時のプロセスのコスト比較

工程	項目	試料 B(ケース②)		
		炭酸水処理時間 [hr]		
		6	2	
支出	細骨材再生 関連	炭酸水処理装置設備費	24018	8006
		炭酸水処理装置運転費	3630	1210
		炭酸水処理装置水道費	5770	641
		保守費	2402	801
		廃水処理	3286	1095
		ボールミル運転費	262	262
		ボールミル設備費	137	137
	CaCO ₃ 製造関連	設備費	0	0
		運転・保守・水道・廃水処理費	0	0
	二酸化炭素回収		1355	593
二酸化炭素圧縮	設備・運転費	6919	3207	
その他	輸送費	9144	9144	
	人件費	1549	1549	
	サイロ・重機	2048	2048	
	残渣処理	0	0	
支出合計		60519	28694	
収入	CaCO ₃ 販売収益	12468	12469	
	炭素税	333	333	
総合収支		47717	15891	

6.6.4 考察

Figure 6-9 のカルシウム抽出率、再生細骨材の吸水率、および収率の3者間の相関を調べるためこれらをプロットした。Figure 6-10 は吸水率とカルシウム抽出率をプロットしたのだが、これらにはある程度の相関があることが分かった($R^2=0.548$)。また Figure 6-11 は再生細骨材の吸水率と収率をプロットしたものであり、こちらは非常に良い相関が認められた($R^2=0.964$)。Ca 抽出率(α)、再生細骨材の収率(β) および吸水率(γ)とするとこれらの関係はそれぞれ次のように記述できる。

$$\gamma = -0.344 \alpha + 7.34 \quad [\text{Eq.6-1}]$$

$$\gamma = 0.630 \beta - 16.05 \quad [\text{Eq.6-2}]$$

ここで Ca 抽出率(α)と吸水率(γ)の相関について考察する。2 回目のボールミル処理で除去されるセメント水和物は、炭酸水処理でカルシウムが抽出され強度が低下した部分であると考えられる。このため、カルシウム抽出率が低ければ、カルシウムがみ抽出のセメント水和物の残量が増え、その結果ボールミル処理後に残存するセメント水和物の量が多くなることで、吸水率が大きくなる。(Figure 6-12)。吸水率とカルシウム抽出率の相関係数が高くない原因としては ICP-AES による測定誤差、試料中に石灰石などセメント水和物以外のカルシウム溶出源の存在、などが考えられる。

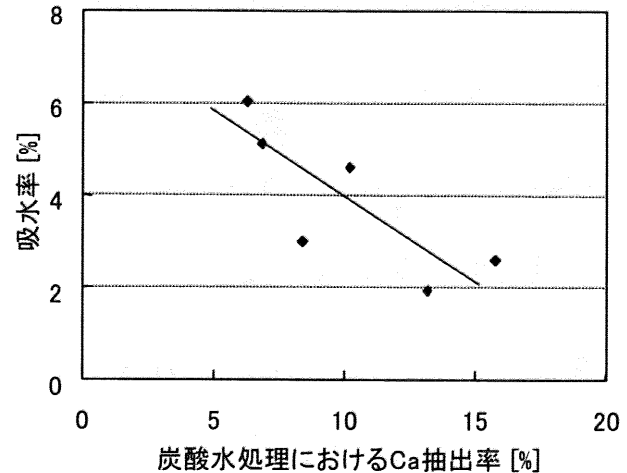


Figure 6-10 Figure 6-9 の吸水率とカルシウム抽出率をプロット。

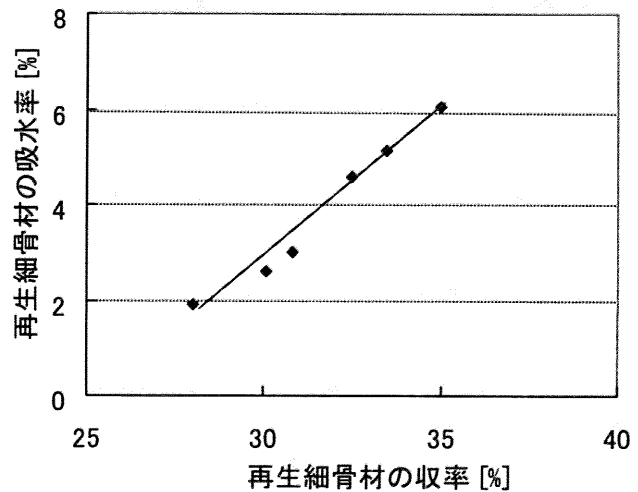


Figure 6-11 Figure 6-9 の再生細骨材の収率と吸水率をプロット。

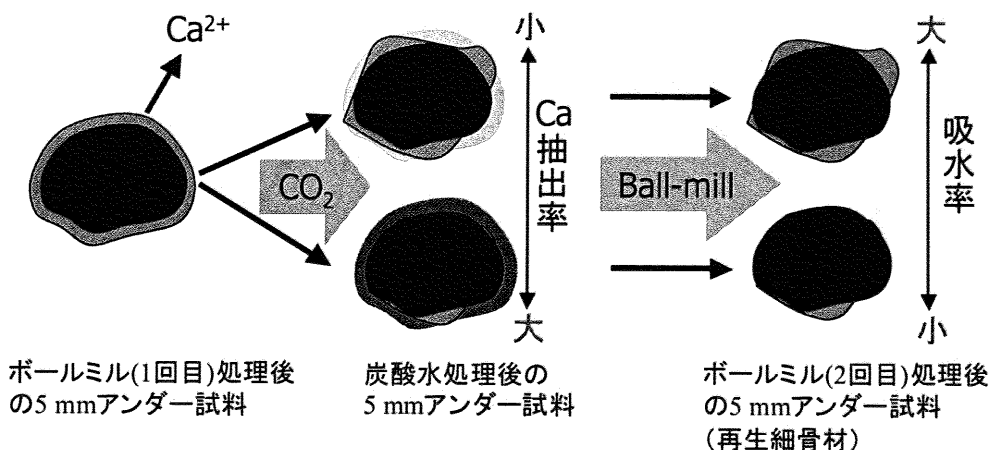


Figure 6-12 試料 B からの骨材再生プロセス「ボールミル処理→炭酸水処理→ボールミル処理」における炭酸水処理のカルシウム抽出率と再生細骨材の吸水率が相関するメカニズム。

次にCa抽出率(α)と再生細骨材の収率(β)の相関について考察する。5 mm アンダー中の骨材成分はボールミル処理によってある割合で失われるものの、その割合は炭酸処理時間の影響を受けないと考えられる。つまり炭酸水処理時間を変えたときに生じる収率の差は、残存しているセメント水和物の量に起因し、収率が大きいほどセメント水和物の含有割合が高い。このため収率と吸水率は正に相関するものと考えられる。

以上のように、炭酸水処理におけるカルシウム抽出率(α)および再生細骨材の収率(β)は、再生細骨材の吸水率(γ)にそれぞれ相関することから、これらは再生細骨材再生プロセスのエネルギー/コストをさらに改善する処理条件を設計する際の指標となりうることが示唆された。

ここで収率と吸水率の関係式 Eq.6-2 の適用範囲について考察する。Figure 6-11 に異なる処理プロセスによる処理結果をプロットした(Figure 6-12)。プロット◆はB(YTZ 10 mm)+C+B(YTZ 10 mm)で炭酸水処理時間のみを変化させた場合、※はB(YTZ 5 mm)+C(2 hr)+B(YTZ 5 mm)の場合、▲と■はそれぞれB(YTZ 10 mm)、B(YTZ 5 mm)のみによる処理でボールミル処理時間のみを変化させたプロセスにそれぞれ対応している(Table 6-5を参照)。異なる処理プロセスのプロットはそれぞれ異なる直線上に配列する傾向が示された。粒径の異なるボールでボールミル処理のみを行った▲と●は直線性が高くないののほぼ同じ傾きを持つ直線上に配列することが示唆された。またプロセスB+C+Bで粒径の異なるボールを用いた◆と※は同一直線上に配列しなかった。また、Appendix A-3-5-4-3 から処理プロセス◆では、ボールサイズを統一すれば、炭酸水処理時間、ボールミル処理時間および試料/水比をそれぞれ変化させた場合も、再生骨材の吸水率と収率は同一直線上に配列した(Appendix A Figure A-11)。

これらのことから再生細骨材の収率と吸水率が同一直線に配列するための条件として、同一のプロセスで処理すること、および同一粒径のボールを使用ことが挙げられる。

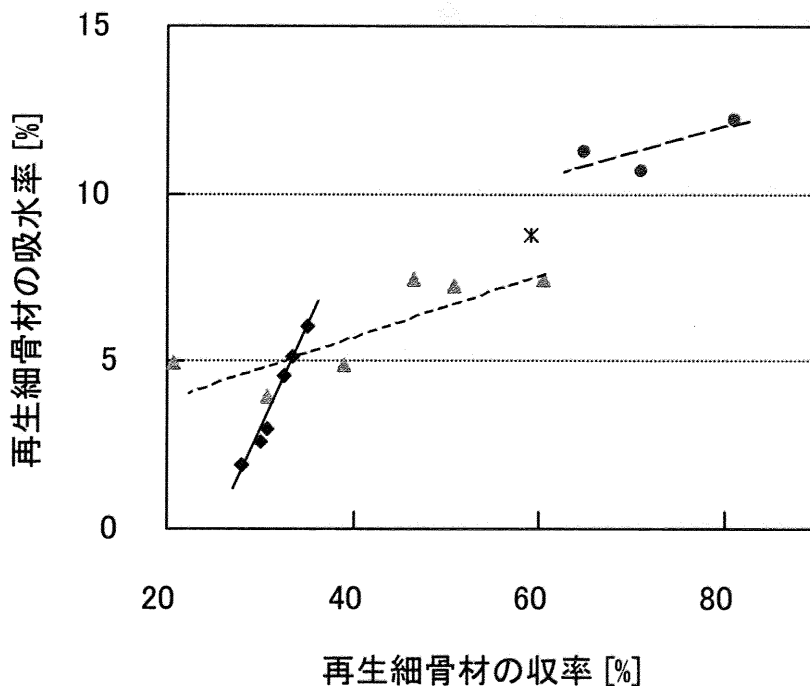


Figure 6-12 異なる処理プロセスにおける収率と吸水率の相関関係の比較。プロットと処理プロセスの対応は Table6-5 を参照。

Table 6-5 Figure 6-12 のプロットと処理プロセスの対応表。Figure 6-12 中の同一形状のプロットは左から右に向かって、本 Table 中の対応するプロットの行の上から下に順に対応。

プロット	処理プロセス B:ボールミル処理 C:炭酸水処理	ボール粒径 [mm]	炭酸水 処理時間 [hr]	合計ボール ミル処理時間 [min]	収率 [%]	吸水率 [%]	参照
◆	B+C+B	10	4	60	28	1.9	Figure 6-9
			6	60	30.1	2.6	
			2	60	20.8	3.0	
			1.5	60	32.5	4.6	
			1	60	33.5	5.1	
			0.5	60	35	6.0	
※	B+C+B	5	2	60	59	8.8	Appendix A-3-5-4-3
▲	B	10	-	360	20.7	4.9	Figure 4-5
			-	120	30.6	3.9	
			-	60	39.0	4.9	
			-	30	46.5	7.4	
			-	20	50.7	7.3	
			-	10	60.4	7.4	
●	B	5	-	200	64.7	11.3	Appendix
			-	60	70.9	10.7	A Figure
			-	10	80.8	12.2	A-4

6.6.5 実験的検証まとめ

第4章で設計した細骨材再生プロセス「ボールミル処理(30 min)→炭酸水処理→ボールミル処理(30 min)」において炭酸水処理時間は2時間程度まで短縮可能であることを示した。このときのプロセスのエネルギー/コストは Figure 6-3、Figure 6-4 に示すように大幅に削減された。骨材1トンあたり消費エネルギーについては既存骨材再生技術である加熱すりもみ法を下回り、コストについても、輸送費および人件費を除けば同程度の水準となることが示された。

また、炭酸水処理におけるカルシウム抽出率および再生細骨材の収率は、再生細骨材の吸水率にそれぞれ相関することから、これらを指標としてよりエネルギー/コストを改善する処理条件を設計する指標となりうる可能性が示唆された(Figure 6-10、Figure 6-11)。カルシウム抽出率は、吸水率との直線性は高くないものの、カルシウム抽出速度式(Appendix C)を用いることで種々の炭酸水処理条件を変更した場合でも定量的な予測が可能であることから、処理条件設計の有用な指標であると考えられる。また処理条件設計には利用できないものの、再生骨材の収率は吸水率を高い精度で予測可能であり、処理後の試料の吸水率を迅速に予想する指標となりうることを示唆される。

6.7 実験結果のフィードバックによる炭酸水処理条件最適化

6.7.1 炭酸水処理条件最適化方法の提案

前節で示したプロセス「ボールミル処理(30 min)→炭酸水処理→ボールミル処理(30 min)」における炭酸水処理のカルシウム抽出率(α)と再生細骨材の吸水率(γ)の相関関係を用いて、JIS 吸水率 3.5%を満たす再生細骨材を得る処理条件を設計する方法を示す。ここではボールミル処理条件は固定し、Eq.6-1 および 6-2 が完全に成り立つと仮定する。

まず、吸水率 3.5%の再生細骨材を得るために必要なカルシウム抽出率を Eq.6-1 より 11%と求める(Figure 6-14 ①)。次にこのカルシウム抽出率を達成するための炭酸水処理条件をカルシウム抽出速度式(Appendix C)より設計する(Figure 6-14 ②)。ここでは試料/水比、バッチ処理時間、バッチ処理回数がパラメータとなる。設計した炭酸水処理条件からプロセスのエネルギー/コストを計算し(Figure 6-14 ③)、Eq.6-2 より計算した骨材収率(Figure 6-14 ④)から、細骨材 1 トンあたりの必要エネルギー/コストが求まる((Figure 6-14 ⑤と⑥))。

この方法の操作変数は炭酸水処理条件であり、これを自由に設定ながらアウトプット変数である細骨材再生に必要なエネルギー/コストが最小化されるような処理条件を選択し、最後に実験によりその条件における骨材再生の可否を確認すればよい。

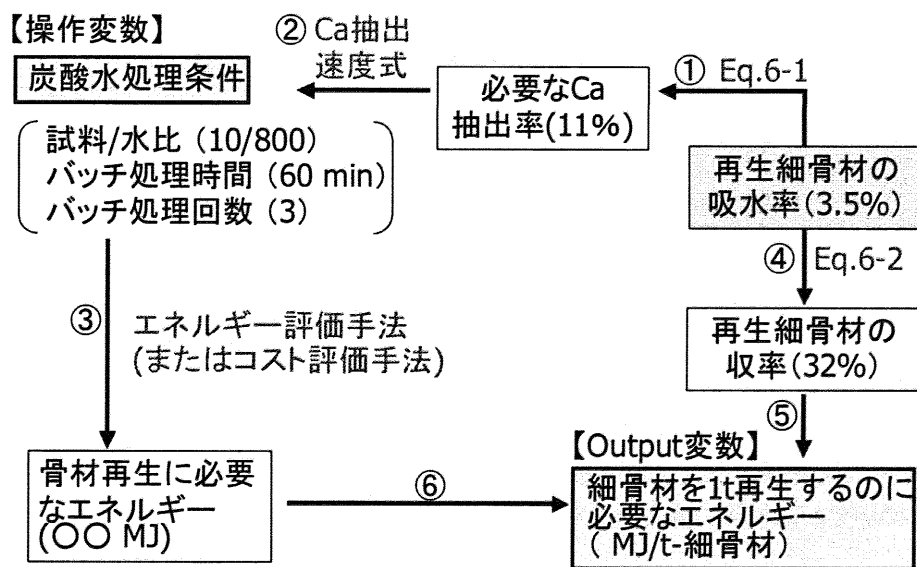


Figure 6-14 試料Bからの骨材再生プロセス「ボールミル処理→炭酸水処理→ボールミル処理」における炭酸水処理条件最適化手法

6.7.2 炭酸水処理条件の設計例

試料 B からの細骨材再生プロセスにおける炭酸水処理条件の最適化例を示す。ここでは吸水率 3.5%の細骨材を再生するために必要な 2 時間の炭酸水処理におけるカルシウム抽出率を 8%(Figure 6-9 より)として、これと同じ抽出率を達成する炭酸水処理条件を、炭酸水処理のバッチ水仕込み量 [mL]、バッチ処理時間 [min]、バッチ処理回数 [-]をパラメータとしてカルシウム抽出速度式を用いて計算し、さらに対応するエネルギー/コストを計算した(Table 6-6)。バッチ処理回数はカルシウム抽出率(8±5%)%を得ることができるように設定した。結果、検討した範囲内では、前述のパラメータがそれぞれ 800 [mL]、30 [min]、2 [-](処理 ID=2)の時にエネルギーが、200 [mL]、30 [min]、3 [-](処理 ID=8)の時にコストがそれぞれ最小化されることが示された。

Table 6-6 カルシウム抽出率 8%を達成する炭酸水処理条件の設計と対応するエネルギー/コスト

処理 ID	バッチあたり水量 [mL]	バッチあたり処理時間 [min]	バッチ処理回数 [-]	再生細骨材 1 トンあたりの消費エネルギー [MJ/t]		再生細骨材 1 トンあたりのコスト [円/t]
				電力	熱	
1		60	2	370	19	15891
2	800	30	2	303	23	12552
3		10	9	657	88	49226
4		60	2	369	10	8828
5	400	30	3	383	16	10389
6		10	8	578	39	23526
7		60	3	497	8	7411
8	200	30	4	451	11	7977
9		10	9	582	22	15286

6.7.3 炭酸水処理条件の設計まとめ

再生骨材の収率と炭酸水処理におけるカルシウム抽出率が相関するとした Eq.6-1 を利用して、コスト/エネルギーを最小化する観点から炭酸水処理条件を最適化する方法を提案した。実際には、Eq.6-1 の相関係数があまり高くないこと、カルシウム抽出速度式による実験結果の再現性が十分に確認されていないことから、Table 6-6 に示した種々の炭酸水処理条件で吸水率 3.5%の試料が得られるとは必ずしも限らず、実験による確認が不可欠である。

6.8 結言

本章では第 5 章で構築した未処理 5 mm アンダーからの細骨材再生プロセスのコスト/エネルギー評価手法を用いて、炭酸水試験条件における処理時間および試料/水比がこの両者に大きな影響を与えていることを示した。そして実験的にこれが 2 時間に短縮できることを示した。また、このときの実験データから再生細骨材の吸水率は炭酸水処理におけるカルシウム抽出率および再生細骨材の収率に相関があることを示した。

参考文献

なし

第7章 結言

7.1 本研究の成果

本研究では、発生経路の異なる二種類の廃コン小粒径成分(5 mm アンダー)に対して、セメント水和物脆弱化処理としての炭酸水処理と機械的処理としてのボールミル処理を組み合わせることで、コンクリート原料として再利用可能な JIS 吸水率 3.5%以下を満足する再生細骨材が得られることを示した。これらの 5 mm アンダーは、将来に廃コンから高品質骨材の再生が進められることに伴って大量発生することが予想される。5 mm アンダーからの細骨材再生技術は、建設リサイクル法で定められた再資源化率を将来に渡って維持するため今後大きな需要が発生すると考えられる。本研究は産業廃棄物である二酸化炭素を用いて 5 mm アンダーを処理し、骨材再生と同時に二酸化炭素を炭酸カルシウムとして固定する「廃棄物を用いた廃棄物削減プロセス」であり、循環型社会の構築に貢献する成果であると考えられる。

7.2 検討課題

7.2.1 プロセスの処理条件緩和

第6章では骨材再生工程の炭酸水処理時間を短縮することで、プロセスのコスト/エネルギーを大きく低下させたが、処理条件の最適化の余地はまだ大きいと考えられる。処理条件をさらに緩和するためには、炭酸水処理条件以外にボールミル処理条件を検討する必要がある。ボールミル処理は、炭酸水処理と比較して消費エネルギー/コストとも小さく処理速度も早いことから、ボールミル処理時間を増やし炭酸水処理時間を短くする方向で検討することが望ましいと考えられる。

7.2.2 炭酸水処理と機械的処理の同時処理プロセスの設計

本研究では炭酸水処理とボールミル処理を繰り返し行うことで骨材を再生したが、処理速度を向上させ、骨材再生に必要なエネルギー/コストをさらに削減することを目的として、炭酸水処理と機械処理を同時に行い、かつ連続的に処理を行う装置を検討していく必要があると考えられる。

7.2.3 微粉の有効利用

本プロセスで発生する微粉のうち、カルシウムが抽出されたセメント水和物残渣の再利用方法に関する研究はなされていない。コンクリートのトータルリサイクルを考える上でこの微粉の再資源化は不可欠であり、今後の検討課題である。

謝辞

本研究室の柳沢幸雄教授には、談話会、ディスカッション、プログレスミーティングを通して、本研究についての的確なアドバイスをいただいたのみならず、プレゼンテーションの方法、論理的な思考方法など、研究遂行に必要な種々の要素について多くの助言をいただきました。深く感謝いたします。

産業技術総合研究所の山崎章弘主任研究員には、談話会、ディスカッション、プログレスミーティングを通して、本研究に関して多くの助言をいただいたのみならず、研究のあり方についても多くの議論をしていただきました。またデータの解釈を通して、論理的な思考方法についても多くの助言をいただきました。深く感謝いたします。

本研究室の熊谷一清助手には、談話会、ディスカッションを通して、本研究のみならず、研究成果の社会への還元に関する考え方を教えていただきました。また、進路についても数々の助言をいただきました。深く感謝いたします。

国立環境研究所の藤井実研究員には、会議や学会発表において、本研究の方針について鋭い助言をいただきました。深く感謝いたします。

環境健康システム学分野研究室の吉永淳助教授には談話会を通して、本研究についての的確な助言をいただきました。深く感謝いたします。

工学部応用化学分析実験室の栄慎也様には、研究遂行に必要な機器分析について多くの助言をしていただきました。深く感謝いたします。

共同研究を行った鹿島建設、中国電力の方々には、本研究について多くの助言をいただいたのみならず、企業としての研究開発に対する姿勢について、多くのことを学ばせていただきました。深く感謝いたします。

本研究室博士課程の飯塚淳さんには、本研究について多くの助言をいただいたのみならず、論理的な思考方法や、物事に対する着眼点や洞察方法など、多くのことについて学ばせていただきました。深く感謝いたします。

最後になりましたが、本研究室の皆様には、研究に関する助言のみならず、研究生活全般において私を励まし支えていただきました。深く感謝いたします。

2006年2月28日 中川政和

Appendix A 5 mm アンダーの炭酸水処理・ボールミル処理条件検討

A-1 緒言

本試験における炭酸水処理、ボールミル処理それぞれの処理条件の検討を、未処理 5 mm アンダーを用いて行った結果を報告する。検討したパラメータは、炭酸水処理については抽出温度、攪拌速度、二酸化炭素分圧、試料/水比、ボールミル処理についてはボール粒径である。

A-2 炭酸水処理条件の検討

A-2-1 実験装置

4.2.1.1 に同じとした。

A-2-2 炭酸水処理手順

4.2.1.2 に同じとした。

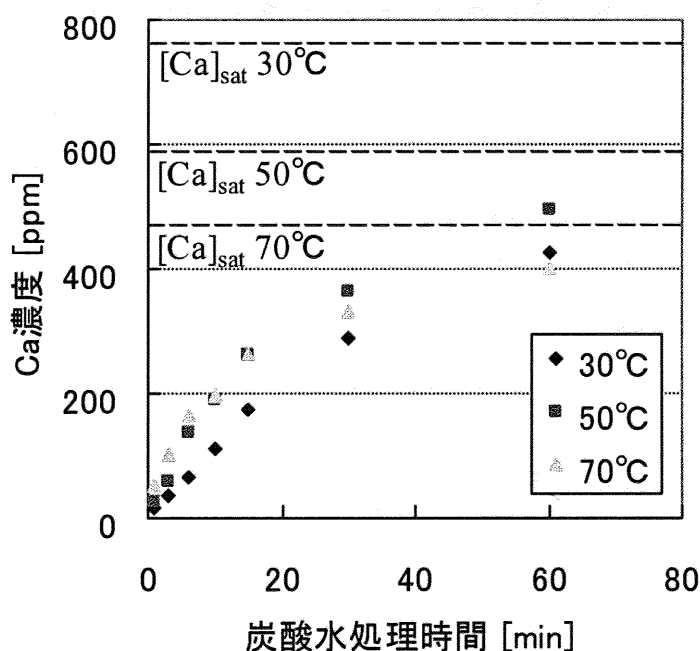
A-2-3 カルシウム抽出挙動の温度依存性

抽出温度は、①カルシウムの溶解反応速度、②境膜中の物質移動速度、③溶液中飽和カルシウム濃度に影響を与えると考えられる。これらはいずれも増加することで抽出速度に対して正の影響を与えるが、抽出温度を上げた場合、①と②は増加するが③は減少することから、抽出速度は温度に対して単調に増加または減少するのではなく、ある温度において最大値をとるものと考えられる。

ここでは 30、50、70°C のそれぞれについてカルシウム抽出試験を行った。結果を Figure A-1 に示す。処理開始後 10 分程度までの抽出初期においては温度が高いほど抽出速度は大きい、飽和溶解度の最も小さい 70°C の抽出では溶解速度が徐々に低下し、抽出開始 60 分の時点では

50°C において最も抽出量が多かった。

この結果から、カルシウム抽出速度を最大化するためには、抽出時間に応じて温度を選択する必要があることが示された。



【処理条件】

試料仕込み量	10 g
水仕込み量	800 mL
抽出温度	30, 50, 70°C
攪拌速度	300 rpm
二酸化炭素分圧	3 MPa

Figure A-1 炭酸水処理における反応温度と抽出溶液中カルシウム濃度。グラフ中の $[Ca]_{sat}x^{\circ}C$ は $x^{\circ}C$ における炭酸カルシウム飽和濃度。

A-2-4 カルシウム抽出挙動の攪拌速度依存性

攪拌速度は次のパラメータに影響を与えることで、カルシウム抽出速度を変化させると考えられる。

- ・ 二酸化炭素の水への溶解速度
- ・ 水中で粒子表面に形成される境膜の厚さ
- ・ 抽出されたカルシウムの水相全体への拡散速度

攪拌速度を上げれば、これらはいずれもカルシウム抽出速度を増大させる方向に働くが、その影響には上限があると考えられる。その最大の原因は、5 mm アンダー粒子が攪拌容器内部に固定されていないため、粒子周囲の流速はある攪拌速度において上限に達し、それ以上の速度で攪拌しても、境膜厚さが変化せず、ここでの物質移動が律速となるためである。一方、攪拌に必要なエネルギーは攪拌速度の3乗に比例することから、攪拌速度を大きくすると消費エネルギーは急激に増大する。

ここでは攪拌速度 100、300、600 rpm で抽出試験を行った。結果を Figure A-2 に示す。攪拌速度を 100 rpm から 300 rpm に上げた場合、抽出速度は増大するが、300 rpm 以上の速度ではほぼ変化が見られなかった。このことより、5 mm アンダー粒子周囲の水流速は攪拌速度約 300 rpm で上限に達し、更なる抽出速度向上のためには邪魔板を取り付けるなどする必要があると考えられた。

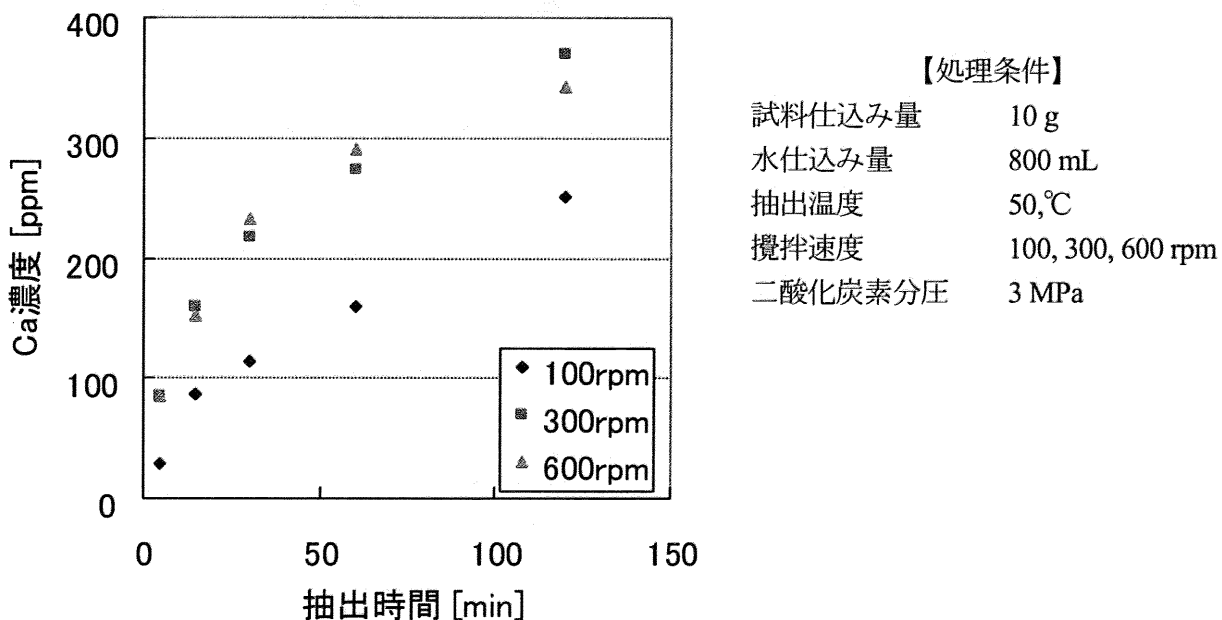


Figure A-2 炭酸水処理における攪拌速度と抽出溶液中カルシウム濃度

A-2-5 カルシウム抽出挙動の試料/水比依存性

均質な試料の場合、試料/水比と単位水量あたりの試料表面積は比例関係にあるため、抽出初期の試料/水比とカルシウム抽出速度(水溶液中のカルシウム濃度増加速度)は比例する。

ここでは水仕込み量を 800 mL で一定として、5 mm アンダー仕込み量を 5、10、40 g と変化させた時のカルシウム抽出挙動を測定した。結果を Figure A-3 に示す。溶液中カルシウム濃度は抽出初期においてはほぼ直線的に増加しており、溶出速度は投入試料量の増加に伴って大きくなることが確認された。次にこのデータから、抽出開始 15 分の時点でのカルシウム抽出速度とカルシウム抽出率を 5 mm アンダー試料仕込み量ごとに算出した(Table A-1)。抽出速度は抽出初期において一定である仮定して、抽出したカルシウムの重量を抽出時間で単純に割ることで算出した。また抽出率はカルシウム抽出重量を試料のカルシウム含有量で割ることで算出した。抽出速度は試料仕込み量の増加に対して係数約 0.75 で比例し、試料仕込み量が少ないほど試料量あたりのカルシウム抽出量、すなわち抽出率は大きくなることが示された。この理由として、同時刻における水溶液中カルシウム濃度が試料/水比によって異なることや、試料仕込み量の増加に伴い水中での試料の挙動が変化した結果、物質移動速度が低下するなどのことが考えられる。

以上の結果から、同じ抽出時間でより高いカルシウム抽出率を得たい場合は、試料/水比を小さくする必要があることが示された。

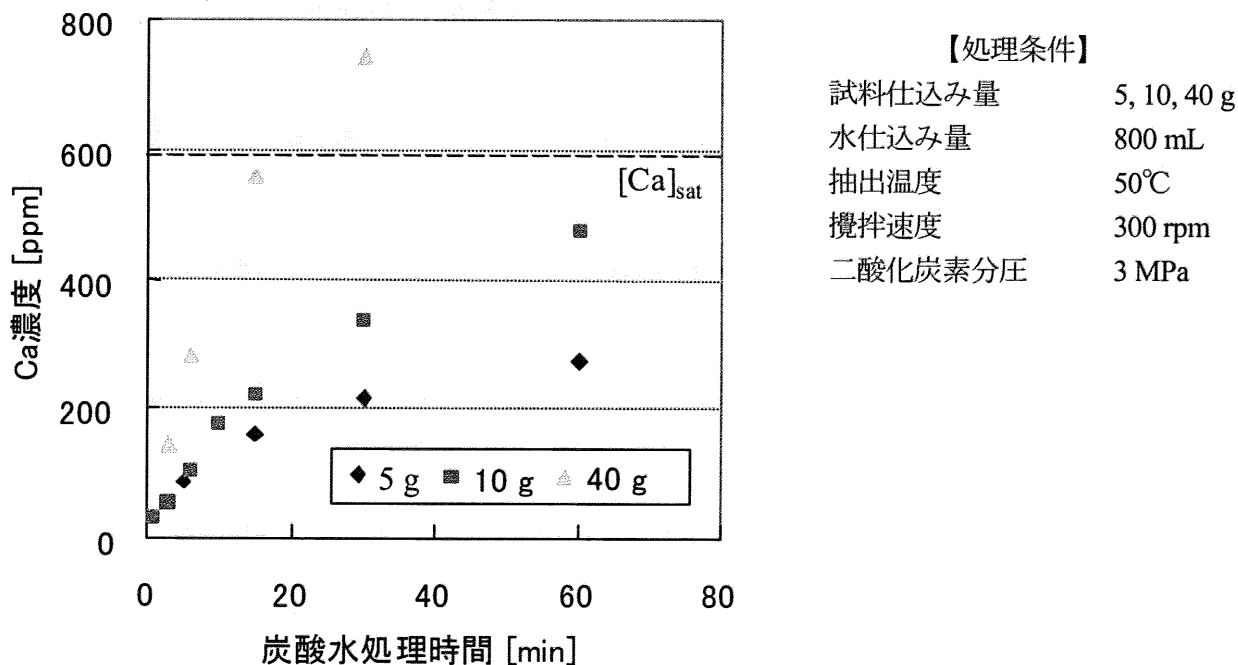


Figure A-3 炭酸水処理における 5 mm アンダー/水比と抽出溶液中カルシウム濃度

Table A-1 試料/水比がカルシウム抽出速度およびカルシウム抽出率に与える影響

	炭酸水処理時間	5 mm アンダー仕込み量		
		5 g	10 g	40 g
Ca 抽出速度 [mg/min]	15 min	8	12	30
Ca 抽出率 [%]		23	16	10

A-2-6 カルシウム抽出挙動の二酸化炭素分圧依存性

二酸化炭素分圧を上げることで、水相へのガス溶解速度が増大し、また水中の炭酸種濃度が増加することから、カルシウム抽出速度は増加すると考えられる。

ここでは、二酸化炭素分圧を装置の装置の耐圧上限である 3 MPa 以下の 1、2、3 MPa と設定し、それぞれにおけるカルシウム抽出挙動を測定した。結果を Figure A-4 に示す。1 MPa での抽出の場合、カルシウム抽出速度は 2 MPa と比較して若干小さく、3 MPa では 2 MPa とほぼ等しい抽出挙動が得られた。1 MPa では、より高圧の場合と比較して抽出初期(~20 min)のカルシウム溶解速度が小さいことが分かるが、これは二酸化炭素の水中溶解速度の差に起因すると考えられる。このとき 2 MPa と 3 MPa における抽出速度の差は小さく、この圧力領域において二酸化炭素の溶解速度は律速となっていないことを示している。

実験結果から、抽出時間 120 分において二酸化炭素分圧が 1-3 MPa の範囲では抽出速度に大きな影響は与えないことが示された。

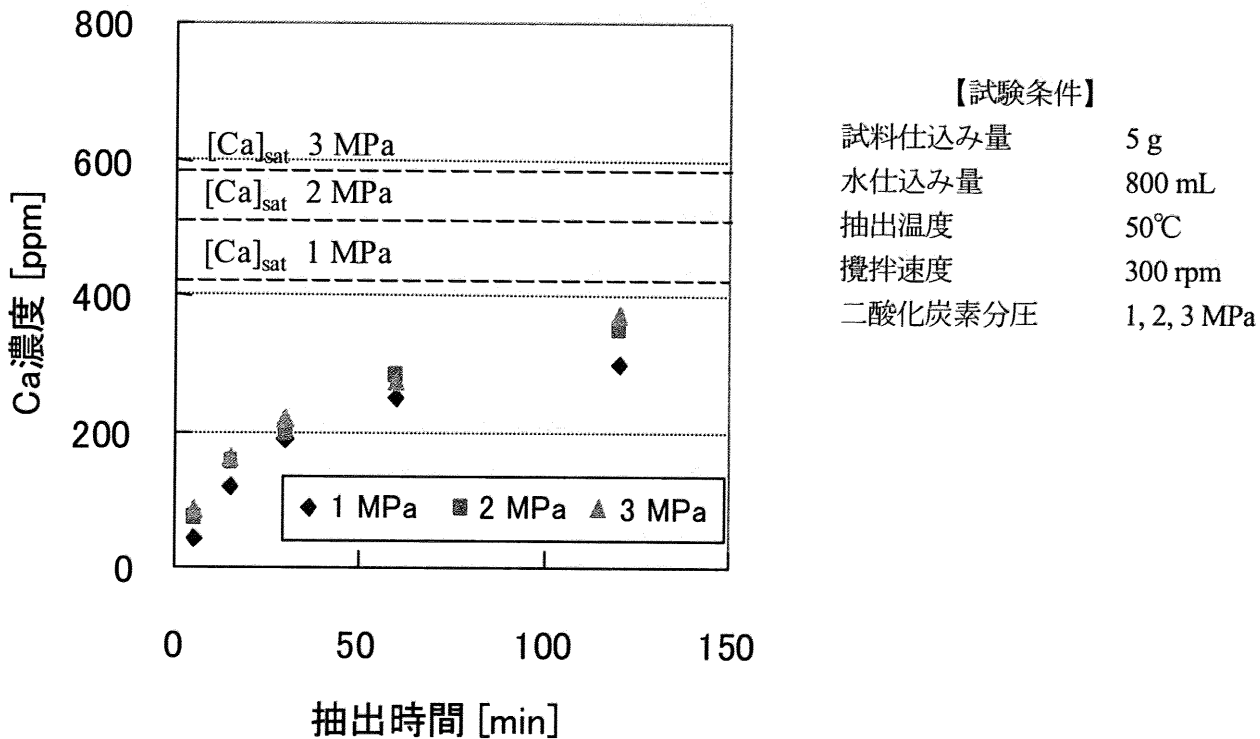


Figure A-4 炭酸水処理における二酸化炭素分圧と抽出溶液中カルシウム濃度

A-2-7 炭酸水処理のバッチ処理時間

炭酸水処理を長時間行った時のカルシウム抽出率(抽出カルシウム量/カルシウム含有量)およびカルシウム抽出速度の時間変化をそれぞれ Figure A-5 および A-6 に示す。抽出速度は処理時間の延長に伴い指数関数的に減少する。120 分間の処理で抽出率は 52%に達するものの、抽出率および抽出効率を更に高めるためには、処理の途中で水を交換し、バッチ処理を繰り返す方が効率的であると考えられる。

同じ合計抽出処理時間でも、短時間のバッチ処理を多く行った方が抽出速度は大となるものの、実際には水交換時間の分抽出効率は低下し、水使用量も大きくなる分エネルギー/コスト的に不利になると考えられる。カルシウム抽出効率とエネルギー/コストを両立させるバッチ処理時間の決定には、様々な要素を考慮する必要がある。

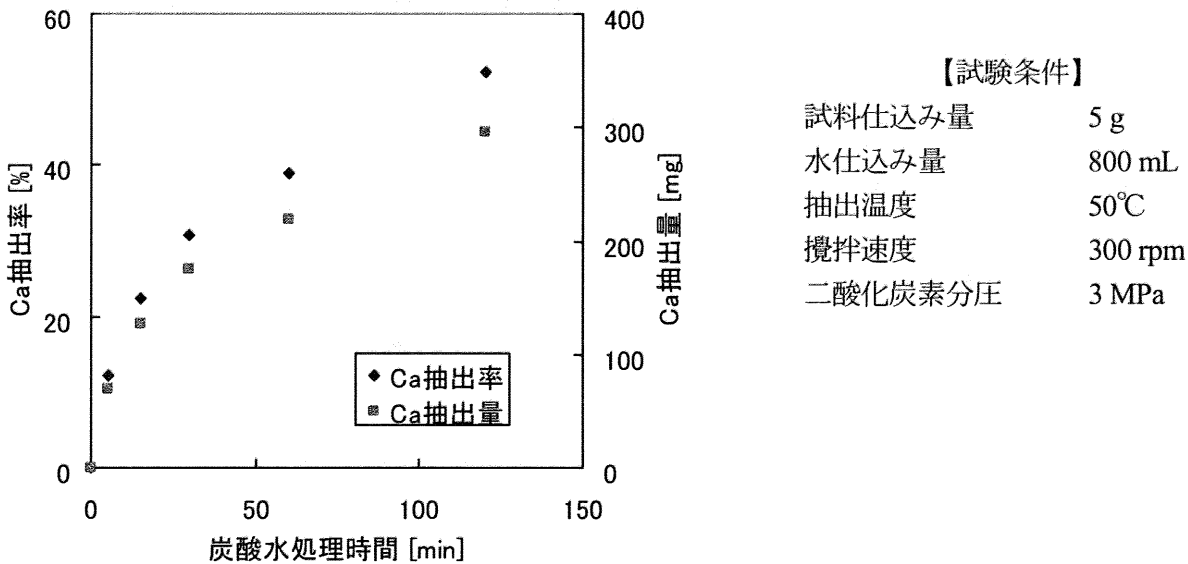


Figure A-5 炭酸水処理によるカルシウム抽出率の時間変化

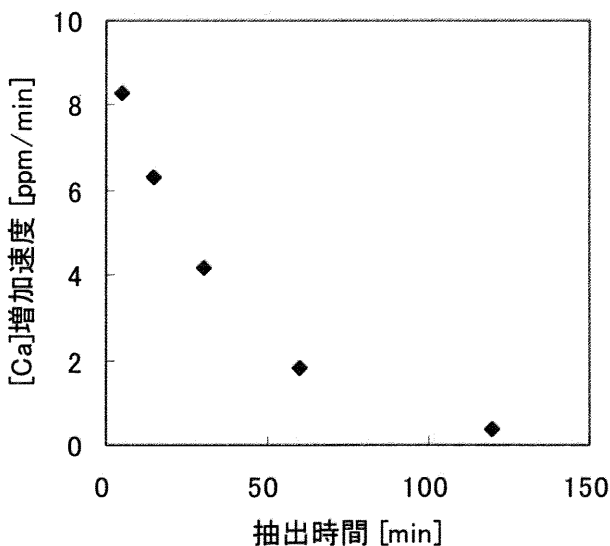


Figure A-6 炭酸水処理によるカルシウム抽出速度の時間変化

A-2-8 炭酸水処理条件検討のまとめ

以上の結果から、本研究においてプロセス設計を行う炭酸水処理条件は、カルシウム抽出速度を最大化する観点から次のように設定した。

試料/水比については、処理後に行う吸水率測定試験で一定量の試料を確保する必要があることから、5 mm アンダー仕込み量は 10 g で行うことにした。また二酸化炭素分圧については暫定的に 3 MPa と設定した。バッチ処理時間についても暫定的に 60 分と設定した。

Table A-2 プロセス設計を行う時の炭酸水処理条件

処理条件	値
未処理 5 mm アンダー仕込み量	10 g
水仕込み量	800 mL
抽出温度	50 °C
攪拌速度	300 rpm
二酸化炭素分圧	3 MPa
バッチあたり処理時間	60 min

A-2-9 窒素下攪拌試験

炭酸水処理による吸水率の低下は、カルシウム抽出によるセメント水和物の構造変化と、攪拌の水洗作用による粒子表面のセメント水和物および付着している微粉の損失の二つの寄与が考えられる。これらの寄与を切り分けるため窒素雰囲気下で攪拌試験を行った。実験手順等は炭酸水処理の場合と同じ。結果を Figure A-7 に示す。

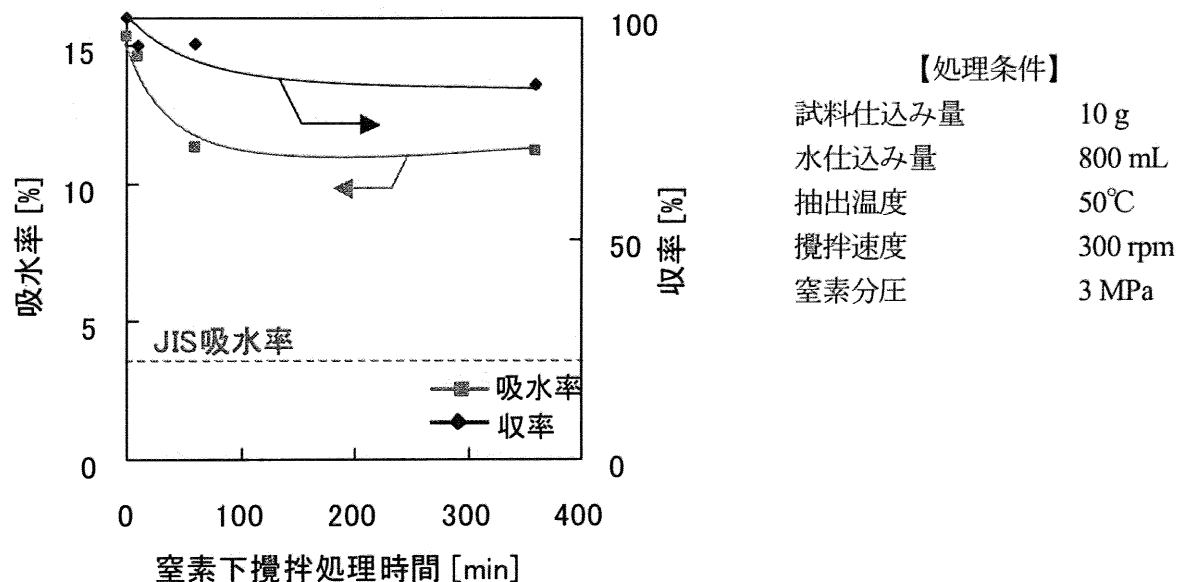


Figure A-7 高圧窒素雰囲気下における攪拌試験結果

炭酸水処理を 360 分行った時点での収率は、窒素下攪拌処理を同時間行った場合より約 20% 小さい。これは、炭酸水処理ではカルシウム抽出以外に試料全体のおよそ 10 wt-%程度が窒素下攪拌処理の場合よりも多く失われていることを示している。これはセメント水和物が攪拌時

の羽根との接触および水洗作用によって失われたことによると考えられ、これが炭酸水処理のみに大きくみられることから、カルシウム抽出がセメント水和物を脆弱化させていることを示唆していると考えられる。

吸水率を炭酸水処理の結果と比較すると、処理時間全域に渡ってほぼ同じ値となっていることが分かる。両処理とも処理開始直後に吸水率が大幅に低下するのは、セメント水和物の微粉が水洗効果で除去されることが原因であると考えられ。その後吸水率は横ばいとなるが、これは窒素下攪拌では微粉が除去された試料がそれ以上セメント水和物を失わないためであるのに対し、炭酸水処理の場合はカルシウム抽出後のセメント水和物残渣が吸水に大きく寄与しているためと推察される。炭酸水処理ではセメント水和物が窒素下攪拌処理と比較して 10 wt-%ほど多く除去されているにも関わらず、吸水率がほぼ同じであることから残渣の単位体積あたり吸水量はカルシウム抽出前と比べ増加しているものと考えられる。

A-3 ボールミル処理条件の検討

5 mm アンダー試料に対する機械的処理はボールミルを用いて行った。ボールミルは円筒形の容器(ポット)に試料と破砕媒体であるボールを仕込み架台上で回転させることで、本来は試料を粉砕する装置であるが、本研究では試料の表面摩耗を目的として使用した。

回転するポット内部ではボールが落下運動を繰り返しており、その時の機械的な衝撃で試料は粉砕・摩耗されると考えられる。粉砕効率は用いるボール重量に大きく依存し、例えば同じ材質のボールで粒径を半分とした場合、ボール重量は 1/8 となるため、単純には試料へ加えられるエネルギーの大きさは 1/8 となる。また衝撃を受け取る試料の重量(粒径)が小さいほど、単位体積あたりの受け取るエネルギー量(力積)が増大するため粉砕効果が大きくなると考えられる。このため小粒子が優先的に粉砕されていくと予想される。

一方、5 mm アンダー試料の耐粉砕力には圧縮強度が大きく影響していると考えられる。一般的な天然骨材の圧縮強度は 800~1000 kgf/cm² 程度(78~98 N/mm²)^[1]であるのに対し、普通ポルトランドを用いたセメント水和物では水/セメント比=30%の場合で 80 N/mm² であり大差はない。そのため、形状が同じであれば骨材とセメント水和物を選択的に粉砕することは困難であると予想される。炭酸水処理はカルシウムの抽出によってセメント水和物の強度を低下させる処理であり、この処理によって初めてセメント水和物の選択的粉砕が可能となる。そのためボールミル処理は、炭酸水処理前の試料に対しては不十分と思われる程度の処理条件で行うことが望ましいと考えられる。

A-3-1 ボールミル処理条件

4.3.2.1 と同じとした。検討した破砕媒体の材質は、比重が大きく摩耗の少ないジルコニア(YTZ: Y₂O₃-ZrO₂, 6.0 g/cm³)製と密度の小さいアルミナ(HD: Al₂O₃, 3.6 g/cm³)製の二種類である。ボール仕込み量については、常に体積比でポットの 40%となる量を仕込んだ。

Table A-3 ボールミル処理条件

ポット容量	0.4 L			
回転速度	100 rpm			
ボール材質/粒径	YTZ10 mm	YTZ5 mm	HD 3 mm	HD 1 mm
ボール仕込み量	544 g	560g	344 g	(67 g)

注: HD 1 mm ボールを用いた処理は予備試験のみ実施

A-3-2 ボールミル処理手順

4.3.2.2 と同じとした。

A-3-3 ボールの検討

本試験では粒径 5 mm と 10 mm の YTZ ボールと粒径 3 mm と 1 mm の HD ボールをそれぞれ用いてボールミル処理を行った。

A-3-3-1 粒径 10 mm の YTZ ボールを用いた場合

4.3.2.3.1 を参照。

A-3-3-2 粒径 5 mm の YTZ ボールを用いた場合

5 mm のボールを用いた処理で得られた試料の吸水率および収率と粒径別重量割合をそれぞれ Figure 3-7、3-8 に示す。収率および吸水率の挙動は 10 mm の場合と類似しているが、それぞれ 65%、11%程度で横ばいとなることが示された(Figure A-8)。

処理後試料の粒径別重量割合(Figure 3-8)から、小粒径の粒子に対する破碎効果が僅かに大きい。粒子の「粉碎」はほとんど発生していないことが分かる。発生する粒径 0.6 mm 以下の粒子は、大粒子表面の構造的に脆い部分の破壊にもなって発生したものであると考えられる。

以上より、5 mm のボールは粒径 0.15 mm 以上の試料に対する粉碎効果はほとんどないことが示された。

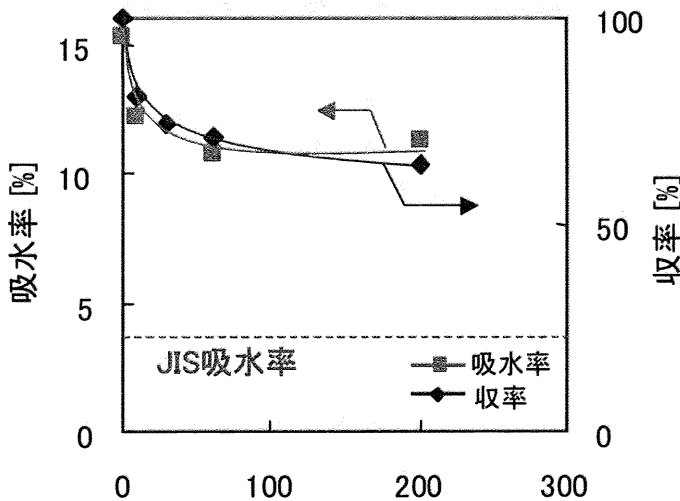


Figure A-8 粒径 5 mm の YTZ ボールを用いたボールミル処理結果

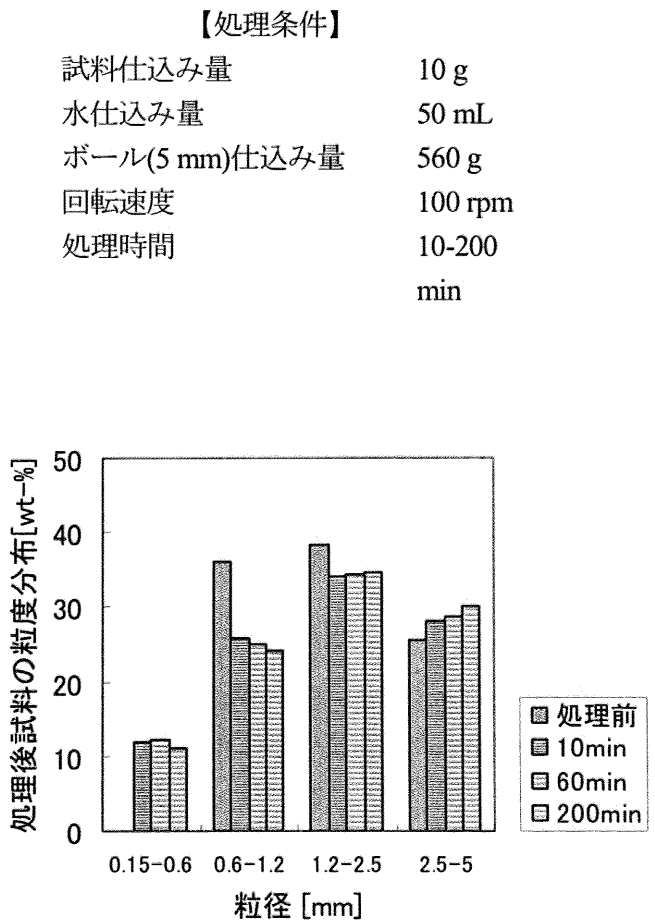


Figure A-9 5 mm のボールを用いたボールミル処理後試料の粒度分布

A-3-3-3 粒径 3 mm の HD ボールを用いた場合

結果を Table A-4 に示す。HD 3 mm ボールの粉砕能力は小さく、30 分の処理では微粉に対する効果はほとんど見られなかった。炭酸水処理後に行った場合(A-)ではある程度の破砕効果が見られるが、JIS 吸水率 3.5%の達成は困難であると考えられた。

Table A-4 HD 3 mm を用いたボールミル処理結果

処理方法	処理時間 [min]	吸水率 [%]	収率 [%]
ボールミル (HD 3 mm)	30	13.4	98

A-3-3-4 粒径 1 mm の HD ボールを用いた場合

処理後の 5 mm アンダー試料と分離することができず処理効果は評価不能であった。目視による確認では微粉の発生量が少なく、粉砕・表面摩耗効果はごく小さいと思われた。

A-3-4 微粉末のキャラクタリゼーション

コンクリートのトータルリサイクルを考える上で、骨材再生に伴って大量発生する微粉の有効利用は重要であり、そのためには化学組成を把握することが必要となる。また、微粉に含まれる骨材成分量から処理の粉砕効果に関する情報も得られるが、これはボールミル処理条件を最適化する有用な知見になることが期待される。

ここでは、未処理 5 mm アンダーを 10 mm のボールで処理した際に発生する微粉をエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置(EDXRF)を用いて元素分析を行った。また処理は水を加えず乾式で行った。

A-3-4-1 30 分のボールミル処理で発生する微粉の元素分析

結果を Table A-5 に示す。考察は 4.3.2.4.1 を参照。

Table A-5 主要元素の微粉全量に対する重量比率

Al	Si	Ca	Fe	K	S	Mg
5.2	37.8	15.0	3.80	nd	nd	nd

A-3-4-2 ボールミル処理で発生する微粉の含有元素の時間変化

A-3-4-1 と同じ処理を中で、今度は 10 分毎に微粉を回収し元素分析を行った。微粉の回収は、ポットからボールと試料を取り出しイオン交換水を用いて 0.15 mm のふるいを通過する微粉を捕集し、ふるい上の試料およびボールは 80°C で乾燥させた後繰り返しボールミル処理を行った。処理は水を加えない乾式で行った。結果を Table A-6、Figure A-10 に示す。

Table A-6 未処理 5 mm アンダーのボールミル処理で 10 分毎に微粉末を回収し元素分析

処理方法	微粉末採取時間 [min]	微粉量 [g]	主要元素の含有率[wt-%]						
			Al	Si	Ca	Fe	K	S	Mg
ボールミル(YTZ 10 mm)	10	3.070	1.54	7.42	18.35	5.12	0.28	0.08	0.36
	20	1.090	1.47	8.87	14.42	5.02	0.43	nd	0.27
	30	0.626	1.54	10.59	12.51	4.98	0.52	nd	0.42

処理の進行に伴ってカルシウム含有率は単調に減少し、ケイ素含有率は逆に単調に増加している。これは処理の初期においてはセメント水和物が主に微粉末として回収されているものの、時間の経過と共に骨材成分が増加しているためと考えられる。

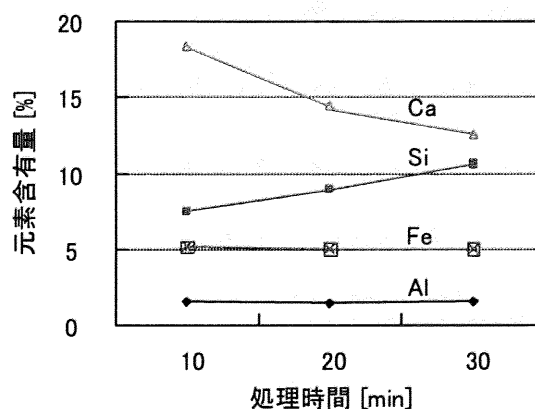


Figure A-10 ボールミル処理10分毎に回収した微粉の主要元素含有比[wt-%]。Table A-6 のデータのプロット。

A-3-5 炭酸水およびボールミルの複合処理

A-3-5-1 緒言

炭酸水処理とボールミル処理を組合わせて、未処理 5 mm アンダーから JIS 吸水率 3.5% を下回る細骨材を再生するプロセス設計を行った。ここでは第 4 章で用いた粒径 10 mm の YTZ ボール以外のボールを用いた場合や、ボールミル処理条件時間を変更した場合の処理結果について報告する。

A-3-5-2 検討プロセス①

炭酸水処理に続いてボールミル処理を行うプロセスである。4-3-3-2-1 を参照。

プロセス①： 炭酸水処理 + ボールミル処理

A-3-5-2-1 処理方法および手順

炭酸水、ボールミルの処理方法および手順は第 4 章に同じとした。

A-3-5-2-2 処理結果

ここでは炭酸水処理に続いて、粒径 3 mm の HD ボールによるボールミル処理を行った。ボールミル処理単独では収率が 97% 以上と粉砕効果は弱く吸水率も低下しないが(Table A-7 試

験 ID=B3)、10 分の炭酸水処理で含有カルシウムの 15%(収率換算で約 1.6%)を除去することで吸水率、収率ともに減少幅が増大した(B4)。さらに 6 時間の炭酸水処理で含有カルシウムの 93%(収率換算で約 10%)を除去することで、吸水率、収率は大きく減少した(B5)。カルシウム抽出率を変化させた時の収率の減少幅は、粉碎能力の大きい YTZ ボールを用いた場合と比較して顕著に見られた。処理による収率低下は、カルシウム除去および試料の粉碎微粉化によって起こる。炭酸水処理でカルシウムを抽出することで重量は減少するが、収率はそれ以上の割合で減少していることから、カルシウム抽出によって試料が脆弱化し、これがボールミル処理で粉碎除去されていることが分かる。粉碎除去されている微粉は、元素分析でカルシウム含有量が少なく、目視による確認で茶色であることから、カルシウムが抽出されたセメント水和物残渣を中心とする成分であると考えられる。

Table A-7 プロセス①による処理結果

試験 ID	処理方法		吸水率 [%]	収率 [%]
	C: 炭酸水処理 B: ボールミル処理	ボール材質/サイズ		
B1	C (10 min)	-	13.7	91.1
B2	C (1 h×6)	-	10.0	67.0
B3	B (30 min)	HD 3mm	13.4	97.8
B4	C (10 min) + B (30 min)	HD 3mm	11.3	89.8
B5	C (1 h×6) + B (30 min)	HD 3mm	6.0	52.4

A-3-5-3 検討プロセス②

検討プロセス②は炭酸水処理の前後にボールミル処理を行うプロセスである。第 6 章で炭酸水処理時間を 6 時間から 2 時間に短縮しても JIS 吸水率を満たす再生細骨材が得られたため、ここでは炭酸水処理時間を固定して他の処理条件の検討を行った。プロセス設計の詳細については 4-3-3-3-1 を参照。

プロセス②： ボールミル処理 + 炭酸水処理 + ボールミル処理

A-3-5-3-1 処理方法および手順

炭酸水、ボールミルの処理方法および手順は第 4 章に同じとした。

A-3-5-3-2 処理結果

骨材再生プロセスにおける骨材収量あたりのエネルギー/コストを削減するためには、処理時間の短縮などの条件緩和と同時に再生細骨材の収率向上を目指すことも効果的である。再生骨材の収率に最も大きく影響するのはボールミル処理であるため、処理時間の短縮と小粒径ボールの使用について検討した。2 回のボールミル処理時間を 30 分から 20 分に短縮したところ、収率は約 6%増加したものの、吸水率も 6.5%となった(Table A-8 試験 ID=B6)。ボールサイズを 10 mm から 5 mm とした場合収率は 59%と大きく向上したが、吸水率は 8.8%となり(B7)、いずれの場合も JIS 吸水率を満足する再生細骨材を得ることはできなかった。

試料/水比は炭酸水処理時間に次いでプロセスのコスト/エネルギーに対する影響の大きい処

理パラメータである。そこで試料/水比をこれまでの2倍の20 gとして処理を行ったが、吸水率は7.2%となりJISを満足しなかった(B8)。

次にこれらの結果を、吸水率と収率の相関を示したTable 6-11にプロットした(Figure A-11)。Table 6-11はボールミル処理条件を固定し炭酸水処理時間のみを変化させた場合の結果のプロット(Figure A-11の◆)が直線上に現れることを示したものだが、同じ粒径・材質のボールを用いればボールミル処理時間と試料/水比を変えた場合(それぞれB6、B7)でも同一直線状に乗ることが示された。しかし、ボールの粒径を変えた場合は直線から大きく外れた(B8)。このことから収率と吸水率の相関関係を適用するための条件は、同一プロセス(B+C+B)であること、同じサイズ(および材質)のボールを用いることであり、処理時間と試料/水比には依存しないことが示された。

Table A-8 炭酸水処理時間最適化後のプロセス②におけるボールミル処理条件検討結果

試験 ID	処理方法 C: 炭酸水処理 B: ボールミル処理	ボール材 質/サイズ	吸水率 [%]	収 率 [%]	備考
B6	B (20 min) + C (1 h×2) + B (20 min)	YTZ 10 mm	6.5	36	
B7	B (30 min) + C (1 h×2) + B (30 min)	YTZ 5 mm	8.8	59	
B8	B (30 min) + C (1 h×2) + B (30 min)	YTZ 10 mm	7.2	37	試料/水比 20/800
B9	B (30 min) + C (1 h×2) + B (30 min)	YTZ 10 mm	2.6	30	基準ケース(試料/水比 10/800)

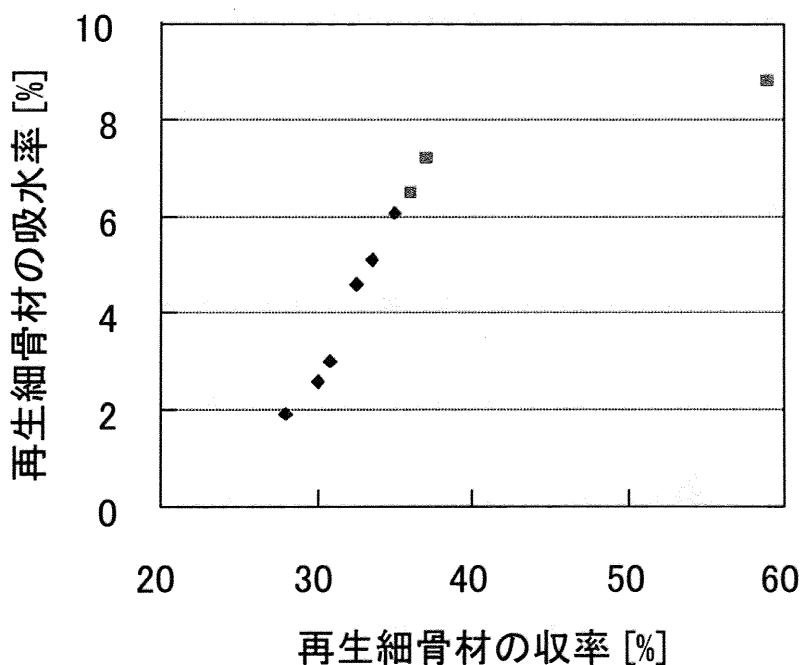


Figure A-11 Figure 6-11にTable A-8のプロットを追加。
◆は追加前のプロット。■は左から順に試料ID=B6、B8、
B7を示している。

A-3-6 炭酸水およびボールミルの複合処理のまとめ

未処理 5 mm アンダー試料に対して、5 mm のボールはすべての粒径の粒子に対しても破砕効果が僅かであったのに対し、10 mm のボールでは 0.6 mm 以下の粒子に対してある程度の粉砕効果が見られた。また Figure 3-11 と 3-12 いずれの場合でも、吸水率と収率の曲線が 120 分付近で交差しているが、これは処理による収率と吸水率それぞれの減少割合が変化した点であり、ここを境としてこれ以降は、収率が低下する一方で品質はそれ以前ほど向上しなくなる状態となる。このため、プロセス検討でのボールミル処理は 60 分程度行うこととした。

A-4 結言

セメント水和物の付着量が少ない機械すりもみ式再生細骨材に対しては、炭酸水処理のみを行うことで JIS 吸水率 3.5% を下回る細骨材が再生された。

一方、セメント水和物付着量の多い未処理 5 mm アンダーに対しては、同処理による吸水率の低下は一定以下とならず JIS 吸水率 3.5% を下回る細骨材は得られなかった。しかし、炭酸水処理における水洗作用および攪拌羽根との接触により生成する粒径 0.15 mm 以下の微粉の発生重量は、窒素下攪拌処理に比べて多かったことから、カルシウム抽出後に残存するセメント水和物残渣の強度は、抽出前と比較して低下していることが示唆された。

未処理 5 mm アンダーに対するボールミル処理は、5 mm のボールでは未処理 5 mm アンダー試料に対する破砕効果はわずかであったのに対し、10 mm のボールでは 0.6 mm 以下の粒子に対してある程度の破砕効果が見られた。

未処理 5 mm アンダーに対して、炭酸水処理とボールミル処理を組合わせた処理を行う場合、ボールミル処理(30 min)→炭酸水処理(60 min×6回)→ボールミル処理(30 min)というプロセスによって、JIS 吸水率 3.5% を満たす細骨材を再生することが可能であった。このことは、炭酸水処理のみでは粒子内部のセメント水和物からのカルシウムが困難かつ非効率的であることを示し、セメント水和物を十分に除去するためには、炭酸水処理に先立ってある程度セメント水和物を除去することが望ましいことを示唆した。

参考文献

- [1] 飛坂基夫: 高強度コンクリートに関する圧縮強度および静弾性係数に及ぼす骨材の影響; セメント・コンクリート, 394 (1979) 30-33
- [2] 飯塚淳、藤井実、山崎章弘、柳沢幸雄; 廃コンクリートを用いた新規な二酸化炭素固定プロセス; 化学工学論文集, 28 (2002) 587-592

Appendix B 吸水率測定方法について

B-1 骨材の品質評価手法としての吸水率

セメント水和物は吸水性の高い物質である。そのため骨材の様々な物性値の中で、セメント水和物の付着量をもっとも良く反映する指標であると考えられる。試料の乾燥時の密度もセメント水和物の含有量の影響を受けることから良い指標になり得るが、骨材成分の密度が不明な上、少量の試料の体積を厳密に測ることが困難であると予想されたことから、本試験では吸水率を用いて再生細骨材の品質評価を行った。骨材の吸水率は正式には JIS A1109 で定められた手法によって測定されるが、この手法では測定のために多量の試料(1 kg)を必要とすることから、少量の試料で実験を行う本研究には適さない。吸水率の測定方法には、JIS 法以外に簡易吸水率測定方法と呼ばれるいくつかの手法が提案されている。本研究では少量の試料で吸水率の推定を行うために二種類の簡易吸水率測定法を検討した。

B-2 簡易吸水率測定法の検討

B-2-1 乾燥加速度

B-2-1-1 原理

乾燥加速度法は、長時間水に浸漬させた湿潤状態の骨材試料を重量を測定しつつ乾燥させていき、この時の重量減少曲線を解析することで表乾状態(後述)の重量を求め、吸水率を計算する方法である。測定方法の概念図を Figure B-1 に示す。

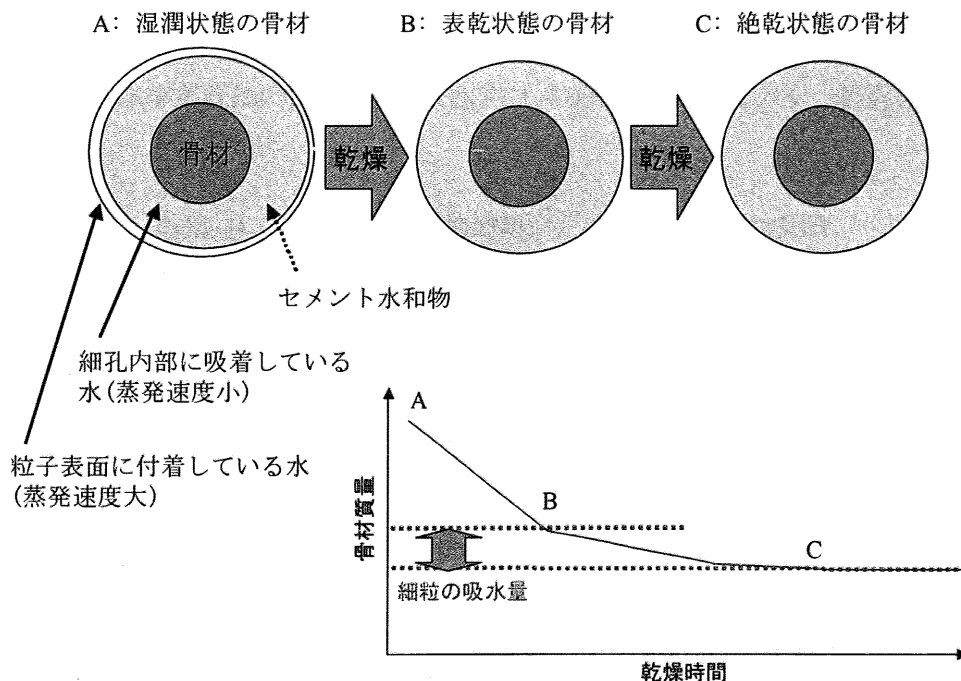


Figure B-1 乾燥加速度法の原理

粒子内部の空隙/粒子表面が完全に水で満たされた湿潤状態の骨材 A を乾燥させると、まず表面に付着した水が蒸発を始める (Figure B-1 の A から B)。表面水の蒸発が終了すると骨材の空

隙中に存在する水分の蒸発が始まるが、このときの蒸発速度はそれ以前と比較して遅いためグラフのBのような変極点が発生する。この点を表乾状態と定義する。この点Bにおける重量をグラフから読み取り、試料を完全に乾燥させた時(絶乾状態)の重量との差から吸水率を測定するのが「乾燥加速度法」の原理であり、これにより JIS とほぼ一致する値を得ることができると報告している^[1]。この方法の特徴としては、JIS 法と同じ定義の表乾状態を異なる手法で求めている点が挙げられる。

B-2-1-2 手順

報告では、数十 g の試料を電子天秤に載せ恒温恒湿槽中に設置し質量変化を記録することで、Figure B-1 のチャートを得る。本試験では実験上の制約から、乾燥および質量記録は日本理工製示差熱天秤 TGD-9600 を用いて設定温度 45 度、酸素・窒素ガス流量 30 ml/min の条件下で行った。また装置の制約により測定可能な試料は 1 g である。

1. 粒度分布を調整した 5 mm アンダー試料 1 g (乾燥質量) を水中で 24 時間以上吸水させる。
2. 試料をテフロン製セルに載せてピペットで余分な水分を除去する。
3. 試料を乾燥させ、質量変化をモニターする。質量減少曲線が漸近に十分近づいたら、乾燥時間を短縮するため試料を恒温乾燥機に移し 105℃にて 12 時間以上乾燥させて絶乾状態の質量①を測定する。
4. 得られた質量減少曲線に対して平滑化を行い、これを 2 階微分することにより乾燥加速度曲線を求め、この乾燥加速度が最大値を与える時刻において試料が表乾状態であると定義し、このときの質量を表乾状態の質量②とする。
5. 吸水率 $(②-①)/① \times 100$ (%) を算出する。

B-2-1-3 結果

JIS 法による吸水率が既知の試料 TG1-TG5(TG1 のみ推定値)を用いて、乾燥加速度法による測定を行った。

Table B-1 乾燥加速度法で用いた JIS 吸水率既知試料

試料 No.	試料名称	粒度分布	JIS による吸水率(%)
TG1	天然細骨材	0.15~5 mm	約 1
TG2	スーパーガオス再生細骨材	0.3~5 mm	3.7
TG3	炭酸水ボールミル処理試料	0.15~5 mm	11.28
TG4	未処理 5 mm アンダー①	1.2~5 mm	13.5
TG5	未処理 5 mm アンダー②	0.6~5 mm	15.5

結果を Table B-2 に示す。エラーバーは測定により得られたチャートの変極点を決定する際の誤差である。本方法により求めた吸水率は、直線性は高くないものの JIS 吸水率と正の相関を示すことが示された。TG4 が傾向から大きく外れているが、これは測定時の不手際起因すると考えられる。またコンクリートに未使用でセメント水和物が一切付着していない TG1 については他のプロットと傾向が異なっている。すなわち、測定に失敗したと考えられる TG4 を除け

ば本方法は再生骨材の吸水率測定に対して比較的有効な手段であることが予想される。直線性が高くならなかった原因としては、装置の制約から試料仕込み量が1gと少なかったことが考えられる。

また本方法は湿度・温度一定下で質量を連続測定することが大きな手間であり、一台の装置につき一試料しか測定ができない点が、研究を進めていく上での大きな制約になることが予想された。

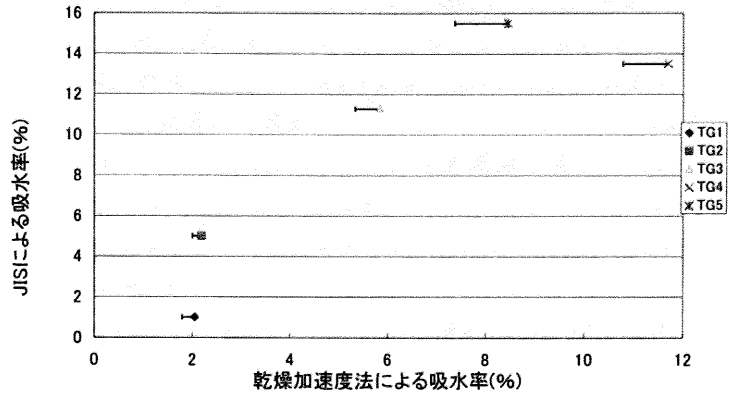


Figure B-2 乾燥加速度法による検量線

B-2-2 水蒸気吸着法

B-2-2-1 原理

水蒸気吸着法は水蒸気吸着率(試料絶乾重量あたりの吸湿量)を指標として、少量の試料で吸水率の推定を行う方法である。これは文献^[2]をヒントに考案した方法である。文献では、コンクリートに未使用な天然細骨材に対してこの方法で吸水率を測定し、JIS法による結果と相関が低いと結論している。しかし本研究で測定対象とする再生骨材には一定量のセメント水和物が付着している。セメント水和物はバルクの視点からみて均質であることから単位体積あたりの表面積と空隙体積の比は一定であると予想し、さらに比表面積、空隙体積ともに骨材よりも大きい場合、再生骨材においては吸水率と水蒸気吸着率の相関がみられると考えた。

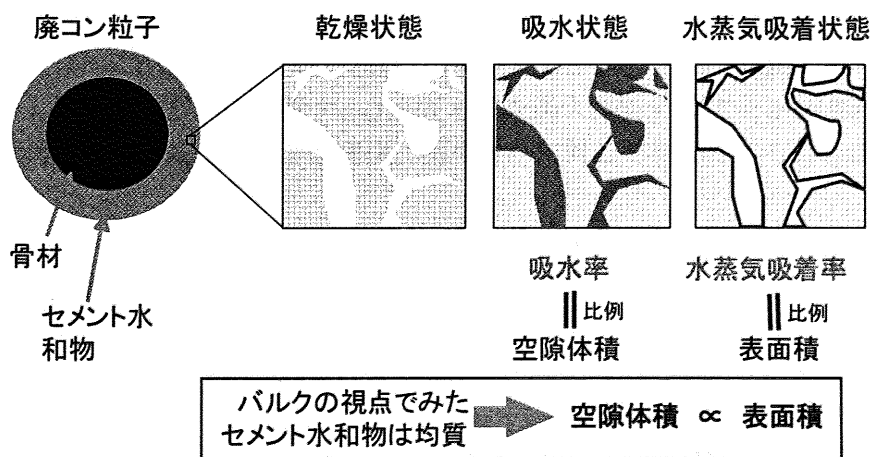


Figure B-3 水蒸気吸着法の原理

B-2-2-2 測定手順

水蒸気吸着率の測定手順は次の通りである。デシケータ内の温度・湿度はロガー(Onset 社製 HOBO H8)を用いて測定した。

1. 測定を行う 5 mm アンダー試料数 g をフラットシャーレに載せる。
2. 試料をオープン中 105°Cにて 24 時間乾燥させ絶乾状態とし、取り出した試料に素早くシャーレの蓋をかぶせ、減圧下(約 260 mmHg)でおおよそ 30 分放置し室温まで自然冷却する。
3. 試料の絶乾状態質量 X を測定する。
4. 蓋を外した試料と塩化ナトリウム飽和水溶液を入れた容器をデシケータに入れてデシケータの蓋を閉め、恒温槽中 35 度にて 24 時間に吸湿させる。(湿度のコントロールは塩類の飽和水溶液を用いて精度の高い湿度定点が実現できるという報告^[3]から NaCl を大過剰投入した飽和水溶液を用いた)
5. デシケータから取り出した試料に素早くシャーレの蓋をかぶせて重量測定し、水蒸気吸着重量 y を得る。
6. $(y-x)/x \times 100$ により水蒸気吸着率[%]を算出する。

B-2-2-3 結果

JIS 吸水率既知の 4 つの標準試料 A,B,C,D (Table B-2) の各試料は吸着開始後 24 時間で吸着平衡に到達する(Figure B-4)。それぞれの吸水率と吸着へ移行時の水蒸気吸着率をプロットした結果、これらの中に高い相関がみられた(Figure B-5)。これらを回帰分析することにより得た次式

$$\text{水蒸気吸着率[\%]} = 0.156 \times \text{JIS 吸水率[\%]} + 0.312$$

を検量線として処理後試料の水蒸気吸着率を吸水率に変換した。

これら 4 試料以外に天然骨材の水蒸気吸着率を測定したが、これは Figure B-5 の直線から予想される直線よりもかなり下に位置する(JIS 吸水率を過大評価する)ことが示された。このことから本吸水率測定方法は乾燥加速度法同様、再生骨材に対して有効であることが示された。

Table B-2 水蒸気吸着法で用いた JIS 吸水率既知試料

試料 ID	吸水率 [%]	試料説明(粒度分布)
A	3.7	機械すりもみ式再生細骨材(0.3-5 mm)
B	11.1	未処理 5 mm アンダー(2.5-5 mm)
C	13.5	未処理 5 mm アンダー(1.2-5 mm)
D	15.3	未処理 5 mm アンダー(0.6-5 mm)

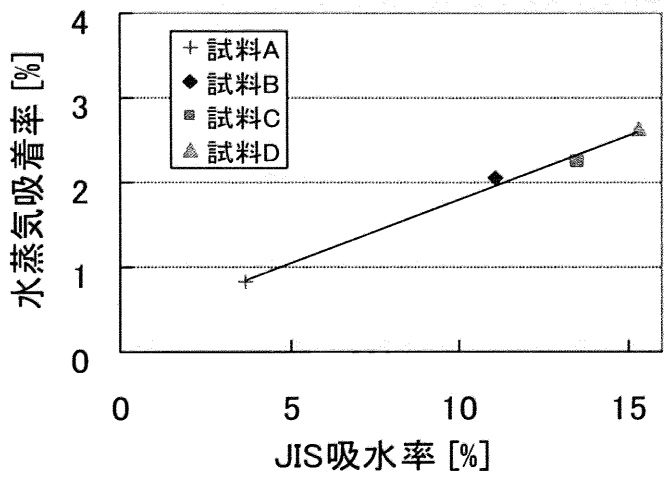


Figure B-5 標準試料を用いた JIS 吸水率と水蒸気吸着率の相関

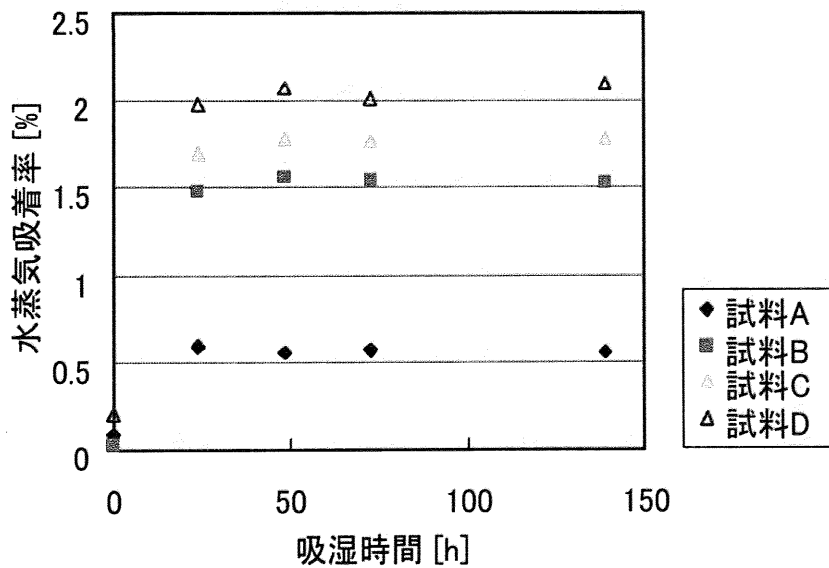


Figure B-4 標準試料の水蒸気吸着率の時間変化。24 時間でほぼ水蒸気吸着平衡に到達していることが分かる。

B-2-2-4 測定精度

JIS 吸水率と相関の高かった水蒸気吸着法に対して測定誤差範囲の評価を行った。実験は未処理 5 mm アンダー(0.6-5 mm、吸水率 15.3%) 5 g をシャーレに入れたサンプルを 9 個用意し、これらを 3 個ずつ 3 グループに分けて、同一グループの試料は同一デシケータ中で水蒸気吸着させ、計 3 回測定を行って得られた結果を比較することで行った(Table 3-5)。

グループ内における誤差は小さく RSD は 0.6-0.9 程度であった。しかし各グループの平均値を比較したグループ間誤差はやや大きく、RSD は 4.3% となった。また、全試料の吸水率平均値をみると 16% となっており、JIS 吸水率 15.3% よりも高い値となった。これより、相対的な比較としては、同一デシケータ内で同時に測定を行った試料については 1% 以内の高い精度で比較が行えるが、そうでない場合には 4-5% 以上の誤差を生じることが判明した。

文献^[4]によると、JIS 法により細骨材の吸水率を測定測定した場合の RSD は同一測定者による繰り返しにおいて 6.1%、同一試料の測定者間において 5.6% である(試料・測定者の n 数は 5)。以上より本測定法は、測定による誤差という点においては優れていることが示された。

Table B-3 水蒸気吸着法

試料 ID	グループ ID	吸水率	グループ内 平均値	グループ内標 準偏差	グループ間 RSD [%]
1	A	16.17	16.7	0.15	0.9
2		16.81			
3		17.09			
4	B	14.79	14.9	0.09	0.6
5		15.25			
6		14.52			
7	C	16.21	16.6	0.09	0.6
8		16.54			
9		16.95			
グループ間			16.0	0.70	4.38

B-2-2-5 検討課題

同一デシケータにおいては同一試料の吸水率のばらつきはほぼ無視できることが示された (RSD1%以下)。しかし、測定を個別に行った場合には RSD4%以上の比較的大きな誤差が生じる。同時測定でない場合に誤差が増大する原因としては、湿度が一定となっていない可能性が考えられる。セメント水和物の吸着等温線 (Figure 3-3^[5]) を見ると、相対湿度 80% 前後では例えば湿度が 5% 違えば水蒸気吸着率に約 1% の差が生じ、これは吸水率に換算すると 7% という大きな差となる。逆に吸水率の誤差を 1% に抑えるために許容される相対湿度誤差は約 0.7% であり、本方法では非常に厳密な

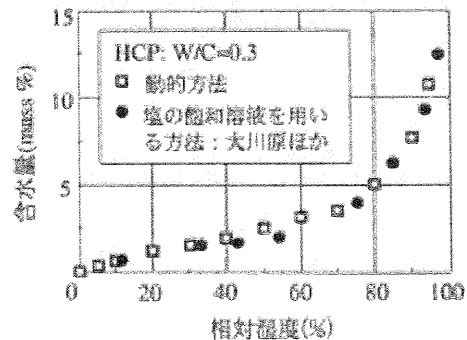


Figure B-6 セメントペースト(水/セメント比=0.3)の吸着等温線。●が実験測定結果

湿度コントロールが求められることが分かる。今回の測定による誤差が最大で1.7%であったことから、デシケータ内相対湿度の誤差は1.2%程度であることが分かる。他にも誤差を生じる原因として、電子天秤による測定誤差、試料取扱い(試料をデシケータから取り出し蓋をするまでの時間の差や、加熱後冷却中に吸湿する分など)による影響が考えられるが、今回これらについては考慮していない。

また目的とする再生細骨材の吸水率は3.5%以下のものであるが、これは Figure 3-2 の検量線では外挿となり精度面で疑問が残るが、JIS 吸水率が3.5%以下の再生細骨材が入手できず確認を行えなかった。この点についても今後の検討課題であると言える。

B-3 まとめ

JIS 以外の吸水率測定方法として乾燥加速度法と水蒸気吸着法の二種類の手法を検討した。その結果、両方法ともセメント分が付着している再生骨材については JIS 吸水率と比較的高い相関を示すことが示された。

本研究では、種々の検討課題はあるものの、精度がより高く複数試料の吸水率が同時測定可能な水蒸気吸着法を用いることとした。

参考文献

- [1] 坂田恭司ら; JIS A 1109 による吸水率とその意義、特にモルタル強度への影響について; 骨材資源, 71 (1986)
- [2] 坂田恭司ら; JIS A 1109 による吸水率とその意義、特にモルタル強度への影響について; 骨材資源, 71 (1986)
- [3] 北野寛、高橋千晴、稲松照子; 塩類の飽和水溶液による湿度定点の実現方法; 計測自動制御学会論文集, 23 (1987) 14-21
- [4] 吉兼亨、鯉江利夫、中島佳郎; 細骨材の吸水率測定におけるばらつきとその要因; セメント・コンクリート, 520 (1990) 38-44
- [5] 多田眞作、孫喜山、渡辺一正; セメント系硬化体の水蒸気吸着等温線の動的測定; コンクリート工学年次論文集, 22 (2000) 775-780

Appendix C 未処理 5 mm アンダー粒子からのカルシウム抽出速度式の構築

C-1 緒言

第4章では炭酸水処理とボールミル処理を組み合わせることでJIS吸水率3.5%を下回る細骨材が再生できることを示した。炭酸水処理後のボールミル処理では、カルシウムの抽出されたセメント水和物残渣は選択的に粉砕除去されるが、一方、カルシウムが未抽出のセメント水和物は残存し吸水に寄与している可能性が高いと考えられる。処理後試料の吸水率はセメント水和物からのカルシウム抽出率とある程度相関があると仮定すれば、目標品質の細骨材を得るような炭酸水処理の試験条件は、一定のカルシウム抽出率を達成することを前提に設計すれば良いことになる。このような、ある一定量のカルシウムを抽出することを目標に試験条件の設計を行う場合は、カルシウム抽出速度を数式化することが必要となる。

本章では、炭酸水処理におけるカルシウム抽出速度を構築する。これを用いてある一定量のカルシウムを抽出できるような処理条件を探ることで、より経済性・エネルギー効率に優れたプロセスの設計が可能となる。

C-2 カルシウム抽出モデル

未反応殻モデルを使ってカルシウムの溶出を考える。このモデルは粒子表面に反応で残留した固体分があり、中心に未反応部分がある固体反応でしばしば用いられる。

個々の5 mm アンダー粒子は、炭酸水に不活性な骨材の表面を、溶出可能なカルシウムを多く含む多孔性のセメント水和物が覆う構造となっている。ここではカルシウムの溶出が、カルシウム抽出の進行とともに生成する珪酸酸化物を主成分とするセメント水和物残渣部分（未反応殻: $r_p \sim r_p$ ）と、水中で粒子表面に形成される境膜内部（ $r_p \sim r_p + L$ ）をそれぞれの濃度勾配を駆動力として進行すると仮定した(Figure C-1)。

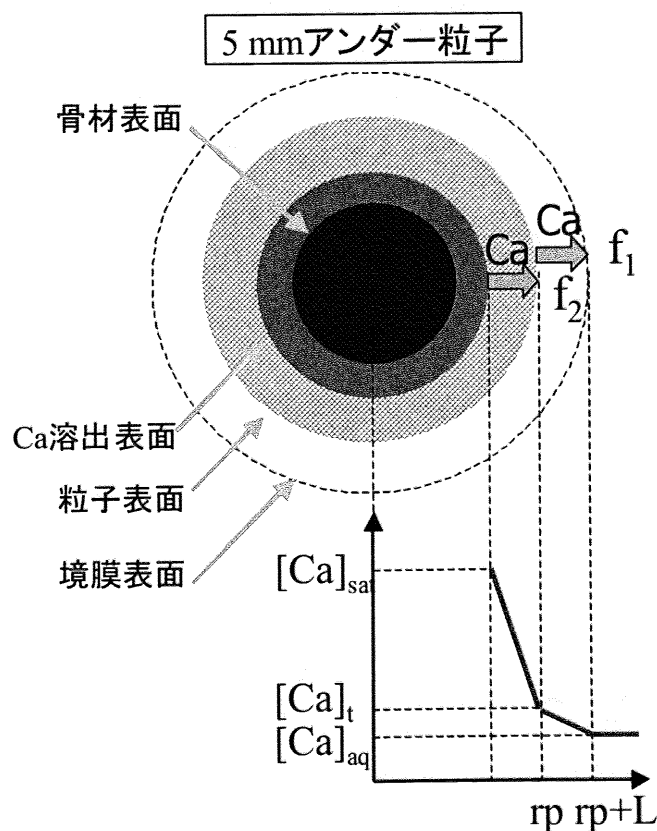


Figure C-1 未反応殻モデルによるカルシウムの溶出

C-3 計算式

濃度勾配を駆動力とするカルシウムの拡散流束は、境膜内($r_p \leq r \leq r_p + L$)では

$$f_1 = -D_1 \frac{([Ca]_{aq} - [Ca]_t)}{L} \quad (\text{Eq.C-1})$$

未反応殻内($r_i \leq r \leq r_p$)では

$$f_2 = -D_2 \frac{([Ca]_t - [Ca]_{sat})}{r_p - r_i} \quad (\text{Eq.C-2})$$

と表現される。ここで、 f_1 、 f_2 はそれぞれ境膜内・未反応殻内のカルシウムの流速 [mol/m²/s]、 D_1 、 D_2 、はそれぞれ境膜内・未反応殻内の拡散係数 [m²/s]、他の記号は Figure C-1 を参照。

一方、球体からのカルシウム溶出を考える時、中心から距離 r と $r+dr$ 球面におけるそれぞれの流束と表面積の積同士は等しいことから

$$4\pi r^2 \cdot -D \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=r} = 4\pi (r+dr)^2 \cdot -D \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=r+dr} \quad (\text{Eq.C-3})$$

が成立し、境界条件 ($r=r_p$ のとき $[Ca]=[Ca]_{sat}$ など) を使ってこれを解くと、Eq. C-1 と Eq. C-2 は r の関数としてそれぞれ Eq.C-4 と Eq.C-5 のように書くことができる。

$$f_1(r) = -D_1 \frac{r_p(r_p - L)([Ca]_{aq} - [Ca]_t)}{L} \cdot \frac{1}{r^2} \quad (\text{Eq.C-4})$$

$$f_2(r) = -D_2 \frac{r_p r_i ([Ca]_t - [Ca]_{sat})}{r_p - r_i} \cdot \frac{1}{r^2} \quad (\text{Eq.C-5})$$

さらに $r=r_p$ では $f_1=f_2$ であることから Eq.C-4=Eq.C-5 として

$$[Ca]_t = \frac{D_2 r_i L [Ca]_{sat} + D_1 (r_p + L)(r_p - r_i) [Ca]}{D_1 (r_p + L)(r_p - r_i) + D_2 r_i L} \quad (\text{Eq.C-6})$$

が求まる。

一方、カルシウム抽出の進行に伴って減少するカルシウム溶出半径 r_t は次のように表せる。

$$r_t = \sqrt[3]{r_p^3 - \frac{3m[Ca]_{aq}}{4\pi Na \times 10^6}} \quad (\text{Eq.C-7})$$

ここで m =水量 [g]、 N =粒子个数 [-]、 a =セメント水和物の体積あたりカルシウム含有量 [mol/m³]である。カルシウム抽出量の時間変化は、微分方程式を解析的に解くことができない。このためカルシウム抽出量の時間変化は式 Eq.C-4、C-6、C-7 の三式を用いて微小時間毎に繰り返し計算を行うことで算出した。また、モデルでは球と仮定している粒子は、実際には凹凸に富んだ表面形状を持ち、セメント水和物自体も多孔質であることから、計算では形状係数 ϕ (同体積の球の表面積/実粒子の表面積) を導入した。

この計算式の主なパラメータを Table C-1 に示す。

Table C-1 カルシウム抽出速度式におけるパラメータ

パラメータ No.	パラメータ名称	記号	値	単位
1	5 mm アンダー仕込み量	M	10	g
2	水仕込み量	m	800	g
3	二酸化炭素分圧	P	3	MPa
4	反応温度	T	323	K
5	攪拌速度	Z	300	rpm
6	粒子半径	r_p	1.0E-03	m
7	粒子周囲の流速	-	3.43	m/s
8	飽和 Ca 濃度	$[Ca]_{sat}$	900	ppm
9	形状係数	ϕ	1.3.E-05	[-]
10	粒子内拡散係数	D_2	8.00E-09	m ² /s
11	累積[Ca]抽出量	$[Ca]_{sum}$	0	ppm

この中でNo.1 から 5 は実際に行う炭酸水処理の試験条件と同様に設定した。No. 6 の粒子粒径は粒度分布の加重平均を考慮した平均半径、No. 7 の粒子周囲の流速は粒子の水中での終端速度を仮定、No. 8 の炭酸水中飽和カルシウム濃度 $[Ca]_{sat}$ は実際に達成されたことのある最大のカルシウム濃度としてそれぞれ設定した。未知数である No.9 の未反応殻内拡散係数 D_2 、No.10 の形状係数 ϕ は実験データとフィッティングすることで設定し、妥当性を検討した。また No. 11 の累積カルシウム濃度は、抽出溶液を交換してバッチ処理を繰り返し行う場合のある時点におけるカルシウム抽出速度を、その時点までのカルシウム抽出量を累積カルシウム濃度として入力することで算出できるようにしたものである。

C-4 実験データとのフィッティング

C-4-1 未知数の設定

計算式中の ϕ 、 D_2 を設定することで、実験で得られた 5 mm アンダー試料（粒径 0.6-5 mm）からのカルシウム抽出曲線とのフィッティングを行った。それぞれのパラメータは以下のように設定し、それぞれの妥当性を検討した。

- 形状係数 ϕ は 1.3×10^{-5} とした。この時のセメント水和物の比表面積と細孔径を計算したところ、それぞれ 338 m²/g、5.1 nm となった（セメント水和物の空隙率は 0.5 と仮定。計算方法は Appendix を参照）。I. Odler^[1]は、水蒸気吸着で求めた比表面積を 191-200 m²/g と報告しており、これらはオーダーとしては許容できる数字であると考えられる。
- 未反応殻内拡散係数 D_2 は D_2 が 8.0×10^{-9} とした。この値は境膜内の拡散係数 $D_f=1.3 \times 10^{-9}$ の約 5 倍であり、妥当な値であると考えられる。

C-4-2 処理繰り返しによるカルシウム抽出実験

5 mm アンダー試料 10 g に対する炭酸水処理で 60 分毎に水を交換することを繰り返し、計 3 回のバッチ処理を行った時の実験データを計算で再現した (順に Figure C-2 (A)~(C))。いずれの場合でも比較的良い精度で実験結果の再現が可能であったが、バッチ処理 2 回目、3 回目では抽出処理開始後 30 分以降で実験値との差が拡大した。この結果から、5 mm アンダー試料に対してバッチ処理を任意の時間・回数で行う場合について、カルシウム抽出率を算出することが可能であると考えた。

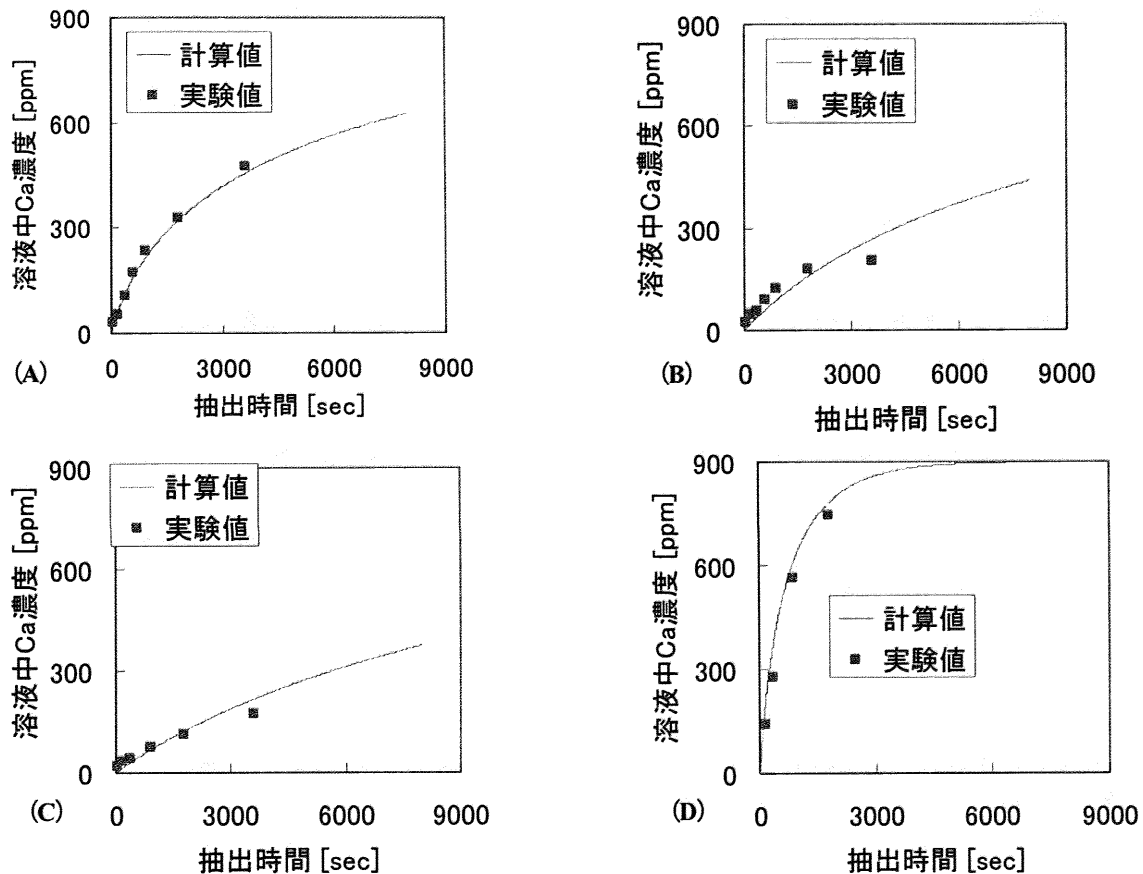


Figure C-2 算出したカルシウム水溶液中濃度と実験データのフィッティング。実験はいずれも未処理 5 mm アンダー試料(0.6-5 mm)を炭酸水 800 mL で処理。(A) : 試料量=10 g、(B): (A)処理後、水を交換し再処理、(C): (B)処理後、水を交換し再処理、(D): 試料量=40 g とした場合

C-4-3 試料仕込み量を変えた場合の抽出実験

Figure C-2 (D)は、5 mm アンダー試料の仕込み量のみを変更し 40 g とした場合であるが、この結果についても精度良く再現することができた。この結果から、任意の 5 mm アンダー/水比で炭酸水処理した場合についても、カルシウム抽出率を算出することが可能であると考えた。

C-4-4 フィッティングまとめ

以上の結果から、処理におけるバッチ処理時間、バッチ処理回数、5 mm アンダー/水比の3つのパラメータを任意に設定した場合について、このカルシウム抽出速度式を用いることで実験結果の予測が可能であると考えた。

C-5 結言

炭酸水処理におけるカルシウム抽出速度の計算式を確立した。この計算式はバッチ処理時間、バッチ処理回数、5 mm アンダー/水比の三つのパラメータについて実験結果が再現できることを確認した。

参考文献

[1] I.Odler; The BET-specific surface area of hydrated Portland cement and related materials; Cement and Concrete Research, 33 (2003) 2049-2056