

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	廃酸を活用した廃コンクリート微粉末の処理と再生細骨材製造プロセスの開発
Title(English)	
著者(和文)	竹本喜昭
Author(English)	Yoshiaki Takemoto
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第8781号, 授与年月日:2012年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:林 静雄
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第8781号, Conferred date:2012/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

廃酸を活用した廃コンクリート微粉末の処理と
再生細骨材製造プロセスの開発

東京工業大学

竹本 喜昭

要旨

地球温暖化は、ここ近年になって我々の身近な問題として取り上げられるようになってきており、二酸化炭素の排出量削減や資源のリサイクルに対する関心が高まっている。建築物については、高度成長期に建設されたコンクリート構造物が 30 年から 40 年経過しており、これらの更新における解体に伴って廃棄物が発生する。このコンクリート塊は、再資源化率が 98%とされているが、ほとんどが再生砕石と再生砂となり、主に路盤材として利用にとどまっている。一方、コンクリート塊からの再生骨材を製造する試みは、これまでも多方面で取組まれてきたが、コンクリート骨材としての再資源化はほとんど進んでいない。その理由の一つとしては、再生骨材を製造する過程において、骨材表面から削り落されるセメントを主成分とする廃コンクリート微粉末が大量に排出される点があげられる。したがって、コンクリート塊から再生骨材を製造するプロセスにおいては、廃コンクリート微粉末を排出しないことが理想的であるといえる。

そこで、この研究では、再生骨材製造において廃コンクリート微粉末を排出しない処理方法を開発することを最終的な目的とする。そのためには、最初に廃コンクリート微粉末そのものを化学的な処理によって、一般工業に使用可能な原料水準までの素材に分離するプロセスを検討する。そのうえで、この廃コンクリート微粉末の処理プロセスを応用することで、廃コンクリート微粉末を排出しない再生骨材製造プロセスの構築を目指す。

本論文は、以下の全 7 章より構成されている。

「第 1 章 序論」では、建設物解体で発生するコンクリート塊における資源化の現状と、コンクリート塊から再生骨材を製造する技術における問題点を背景として述べ、研究・開発に至った経緯と目的について説明する。

「第 2 章 廃コンクリート微粉末の処理プロセス構築」では、再生骨材を製造する過程で排出される廃コンクリート微粉末の基礎的な処理プロセスを構築した。この章では、塩酸を用いて廃コンクリート微粉末を処理することで、含有するいくつかの素材を分離してゆくことになる。ここでは、処理プロセスにおける塩酸濃度、廃コンクリート微粉末の投入量、攪拌時間などの最適化のポイントを説明する。

「第 3 章 廃塩酸を用いた処理プロセス構築」では、2 章で構築した基礎的な処理プロセスに従って、試薬塩酸に代えて廃塩酸を用いた廃コンクリート微粉末の処理について検討した。ここでは、廃棄物である廃コンクリート微粉末を、同じく廃棄物である廃塩酸で処理することで、工業的に価値のある有化物を得ることを目的としている。また、それぞれの廃棄物に費やされている処理エネルギーを一つにすることで、処理エネルギーの低減が図ることができる。

「第4章 硫酸および廃硫酸を用いた処理プロセス構築」では、国内では酸として最も生産量の多い硫酸を用いた処理プロセスを構築した。ただし、廃コンクリート微粉末の処理に硫酸を用いた場合は、溶液中のカルシウム分が短時間で反応して石膏として析出するため、通常は骨材の微粒分である不溶残分と石膏を分離できない。そこで、試行錯誤の結果、廃コンクリート微粉末を投入する硫酸の濃度を 0.05mol/L と薄くすることで、石膏の析出を遅らせることができ、不溶残分と分離できることが分かった。さらに廃硫酸を用いても、同様に不溶残分と石膏を分離できた。

「第5章 硫酸を用いた再生細骨材の製造」では、これまでの廃コンクリート微粉末の処理プロセスを応用し、再生骨材製造の課題である廃コンクリート微粉末を排出しない処理プロセスの基礎を構築した。ここでは、処理工程が簡略化できる硫酸による処理に限定し、得られる再生細骨材に対する石膏の含有率や細骨材の品質などから、処理プロセスの問題点と課題を抽出した。さらには、再生細骨材製造プロセスの酸を用いた化学的アプローチに加え、「温和な機械的破碎」として超音波処理についても検討した。

「第6章 超音波振動を用いた再生細骨材処理の能力向上」では、5章での超音波振動を用いた処理における再生細骨材の処理能力の向上を図る実験を行った。ここでの実験では、粒径 5mm 以下の細粒分を処理する超音波振動機の最大出力を向上し、1回での処理量を増加させた実験を行った。ここで得られた実験結果について考察し、超音波振動を用いた再生細骨材処理におけるポイントを抽出した。そのうえで、超音波振動を用いた再生細骨材製造システムを提案した。

「第7章 結論」では、各章で得られた研究成果を要約し、本研究の結論を述べた。

目次

第1章 序論	1
1.1 研究の背景	2
1.2 研究の目的	4
1.3 既往の研究	5
第2章 廃コンクリート微粉末の処理プロセス構築	6
2.1 はじめに	7
2.2 塩酸による素材分離プロセス検討	7
2.2.1 実験に用いた廃コンクリート微粉末	7
2.2.2 実験方法	8
2.3 実験結果	9
2.3.1 廃コンクリート微粉末の溶解	9
2.3.2 アンモニア水による中和とゲルの分離	15
2.3.3 ゲル分離後のアンモニア中和液の炭酸化	17
2.4 素材分離プロセス検討のまとめ	19
2.4.1 素材分離の手順	19
2.4.2 収率の検討	19
2.5 分離プロセスの効率化検討実験	20
2.5.1 実験方法	21
2.5.2 実験結果	23
2.6 収率の検討	27
2.7 処理プロセスの評価	29
2.8 塩酸溶解時の攪拌時間検討実験	31
2.8.1 実験方法	32
2.8.2 実験結果	33
2.9 まとめ	35
3章 廃塩酸を用いた処理プロセス構築	36
3.1 はじめに	37
3.2 実験に用いた試料	38
3.3 分離プロセスの検討	39

3.3.1	基本プロセス	39
3.3.2	試料の混合割合	40
3.3.3	分離手順	40
3.4	各物質の回収量と収率	45
3.5	排水処理作業軽減化のためのプロセスの改良	47
3.5.1	検討プロセスの考え方	47
3.5.2	試料の混合割合	48
3.5.3	実験方法	48
3.5.4	最終溶液の分析結果	50
3.5.5	分離素材の回収量と収率	51
3.6	まとめ	52
4章	硫酸を用いた処理プロセス構築	53
4.1	はじめに	54
4.2	実験に用いた試料	55
4.3	分離プロセスの検討	55
4.3.1	基本プロセス	55
4.3.2	実験に使用した硫酸の濃度	56
4.3.3	試験体の混合割合	56
4.3.4	実験方法	57
4.3.5	各物質の収率と処理プロセスの考察	61
4.4	硫酸を用いた最適な硫酸濃度の検討	63
4.4.1	実験に用いた硫酸	63
4.4.2	実験方法	63
4.4.3	実験結果	64
4.4.4	最適な硫酸濃度のまとめ	66
4.5	硫酸を用いた最適な溶解時間の検討	67
4.5.1	実験に用いた硫酸と廃コンクリート微粉末	67
4.5.2	実験方法	67
4.5.3	実験結果	68
4.6	収率の改善検討	70
4.6.1	実験方法	70
4.6.2	実験結果	72

4.6.3 収率の改善検討まとめ	74
4.7 硫酸を用いた処理プロセスのまとめ	74
4.8 廃硫酸を用いた素材分離の検討	75
4.8.1 使用した廃硫酸	75
4.8.2 実験に用いた廃硫酸の濃度	75
4.8.3 実験方法	76
4.8.4 実験結果	77
4.9 廃硫酸を用いた収率の改善検討	79
4.9.1 実験方法	79
4.9.2 実験結果	79
4.9.3 廃硫酸を用いた処理プロセスのまとめ	81
4.10 まとめ	82
5章 硫酸を用いた再生細骨材の製造	83
5.1 はじめに	84
5.2 研究の目的	85
5.3 実験に用いた細粒分	86
5.4 攪拌による再生細骨材製造実験	87
5.4.1 実験方法	87
5.4.2 実験結果	88
5.5 超音波振動を用いた処理実験	93
5.5.1 実験に用いた超音波振動機	93
5.5.2 超音波振動を用いた実験手順	94
5.5.3 超音波振動を用いた実験結果	95
5.6 再生細骨材の品質	99
5.7 まとめ	104
第6章 超音波振動を用いた再生細骨材処理の能力向上と処理システムの提案	105
6.1 はじめに	106
6.2 実験に用いた細粒分	107
6.3 超音波振動による再生細骨材製造実験	110
6.3.1 実験に用いた超音波振動機	110
6.3.2 実験方法	111

6.4	超音波振動を用いた実験結果	112
6.5	超音波振動実験結果の考察	125
6.6	超音波振動を用いた処理システムの提案	129
6.7	まとめ	132
7章	結論	133
	参考文献	136
	研究に関連して著者が発表した論文	139
	謝辞	141

Abstract

The measure which manufactures high quality recycled aggregate from the concrete block produced at the time of building demolition is taken. In this process, the waste concrete fine powder is produced in large quantities. However waste concrete fine powder does not have the available usage and waste concrete fine powder that is residue after aggregates recycling of demolished concrete is disposed as a low material of value.

This study aimed at construction of the reproduction aggregate manufacturing process which does not discharge waste concrete fine powder.

First, I made the process which divides waste concrete fine powder into SiO_2 and CaCO_3 . Then, from a viewpoint of processing efficiency, I optimized acid concentration, the balance of waste concrete fine powder and dissolution time.

Next, I used waste acid water that is used for acid cleaning of rusted steel plates. Waste concrete fine powder and waste acid are valueless substance. However, there is possibility for obtaining some valuable materials from the two wastes by applying chemical reaction between them, because the former is alkaline substance and the latter is acid solution. Then, the production process of obtaining valuable materials from the wastes was developed.

Next, I developed the handling process of waste concrete fine powder using waste sulfuric acid. By using this handling process, plaster of Paris with high purity was separable from waste concrete fine powder. Then, waste sulfuric acid was able to carry out neutralization processing.

I have developed the process of dividing waste concrete fine powder into a material by using acid.

In this paper, the process of waste concrete fine powder was applied and the manufacturing process of recycled fine aggregate which does not discharge waste concrete fine powder was developed. And by using ultrasonic for this recycled-fine-aggregate process, it succeeded in the quality of recycled fine aggregate, and improvement in processing efficiency.

第 1 章 序論

1.1 研究の背景

地球温暖化は、ここ近年になって我々の身近な問題として取り上げられるようになってきており、二酸化炭素の排出量削減や資源のリサイクルに対する関心が高まっている。建築物については、高度成長期に建設されたコンクリート構造物が30年から40年経過しており、これらの更新における解体に伴って廃棄物が発生する。図1.1には、平成17年度における国土交通省の資料に基づいた建設廃棄物の品目別排出量を示す。ここ数年の建設廃棄物量は全体的に徐々に減少傾向にあるが、内訳で多くの割合を占めるコンクリート塊の排出量は年間3,000万トンを超えている。このコンクリート塊の再資源化内訳については、平成17年度の建設副産物実態調査によると図1.2に示すとおりであり、再資源化率は約98%と極めて高い。ところが、このコンクリート塊は、3,220万トンのうち約3,150万トンが再生砕石や再生砂となっており、その主な用途は路盤材となっている。一方、再生コンクリート骨材としての利用は数万トンとされており、コンクリート塊に対して極めて少ない。ところが、図1.3に示す国土交通省道路統計年報によると、ここ数年における道路事業費は減少傾向にあり、これから先も大幅な道路建設の増加は期待できない。これらの背景から、コンクリート塊から製造する再生コンクリート骨材の利用率向上は、今後の重要な課題であると考えられる。

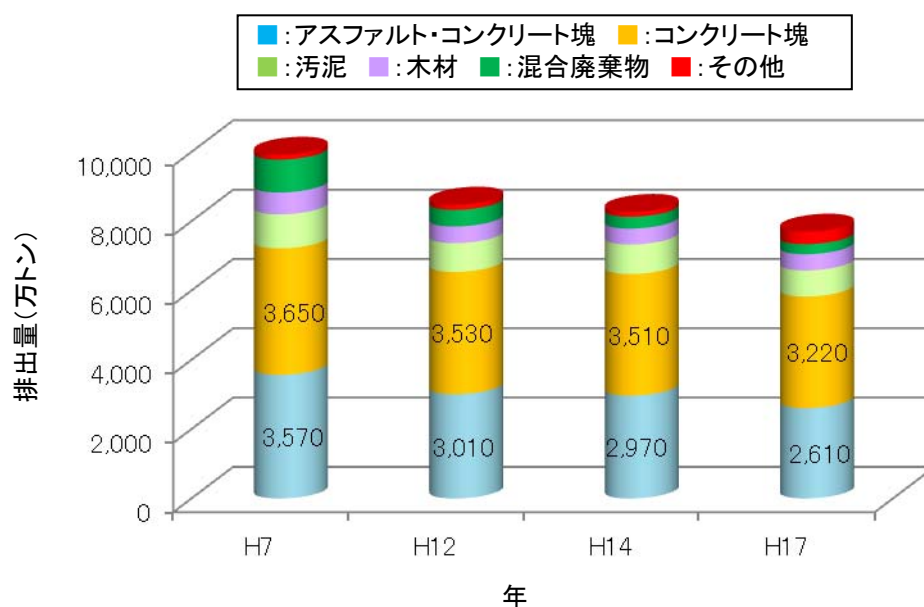


図1.1 建設廃棄物の品目別排出量(国土交通省資料)

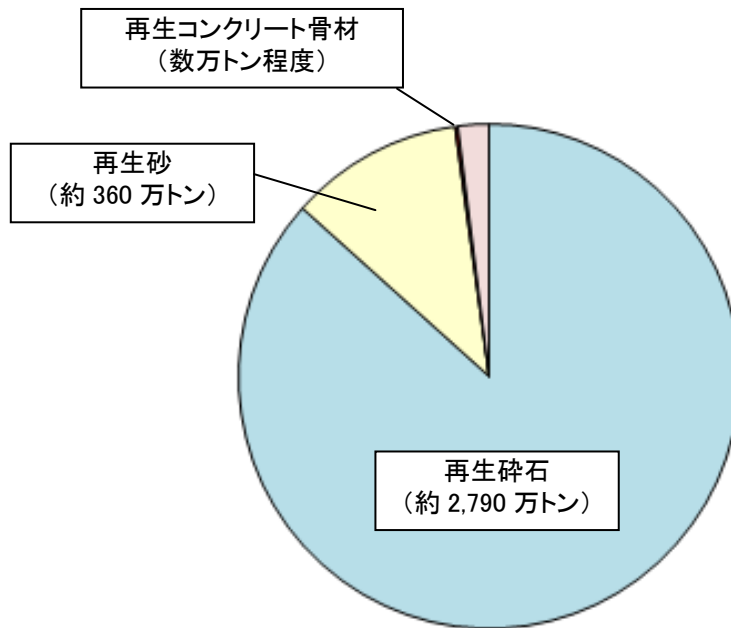


図 1.2 コンクリート塊の資源化内訳(平成 17 年度建設副産物実態調査)

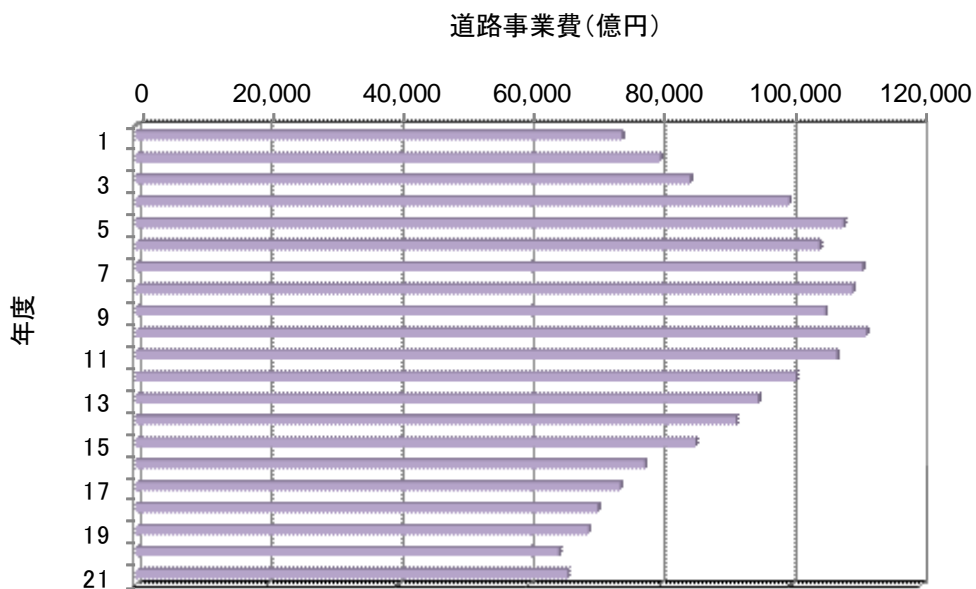


図 1.3 道路事業費の推移(国土交通省道路統計年報 2011)

1.2 研究の目的

コンクリート塊から再生骨材を製造するには、骨材表面に付着しているセメント水和物と骨材を分離する必要があり、これまでも、再生骨材を製造する等いくつかの取り組みがなされている。しかし現状と同程度のコンクリートを作るために、再生骨材も高品質のものが望まれる傾向にあるため、骨材に付着しているセメント水和物をできるだけきれいに除去されることが求められている。そのため、物理的な力によってセメント水和物を除去すると同時に骨材表面も擦り落とされるため、セメント水和物と骨材の微細粉が混合した、いわゆる廃コンクリート微粉末が増え、結果として現状では、元のコンクリート塊のおおよそ 40%もの量が廃コンクリート微粉末として排出されることになる。この廃コンクリート微粉末の用途として、建材の原料に混入したり、あるいは地盤改良材として利用したりする方法が数多く提案されているが、汎用技術としては不十分と思われる。したがって、廃コンクリート微粉末は廃棄物として処理するケースが多く、再生骨材製造におけるネックの一つとなっている。

以上より、この研究は、再生骨材製造において廃コンクリート微粉末を排出しない処理方法を開発することを最終的な目的とした。そのためには、まずは廃コンクリート微粉末そのものを化学的な処理によって、一般工業に使用可能な原料水準までの素材に分離するプロセスを検討し、そのうえで、この処理プロセスを応用し、廃コンクリート微粉末を排出しない再生骨材製造技術につなげることにした。

1.3 既往の研究

廃コンクリート微粉末の処理に関する既往の研究としては、CO₂を炭酸塩として固定するミネラルリゼーション技術の研究開発が検討されている。その方法のうちの一つは、廃コンクリート微粉末を高圧炭酸水で処理し、炭酸カルシウムを析出させる方法が提案されている。この方法は気密反応槽を用いるため処理システムを大きくすることが難しく、バッチ方式となるため大量の処理を必要とする廃コンクリート微粉末には向いていないと思われる。また、他の方法としては、図 1.4 に示すように、塩化アンモニウム水溶液を加温することでアンモニアを気化して酸性とし、カルシウムを含む廃棄粉末を投入・溶解してイオン化し、溶液を炭酸化することによって炭酸カルシウムを析出する方法がある。この方法は、溶液を繰返し使用することができるため、環境負荷が低いとされているが、溶液の酸性が低いことから、不純物が多くカルシウム分が少ない廃コンクリート微粉末の処理には適していない。以上より、本研究では図 1.4 のミネラルリゼーション技術を参考として、廃コンクリート微粉末を酸で分解・処理を行うことによって、含有しているカルシウムやケイ素、および酸に溶解しない骨材の微粒分などの素材をそれぞれに分離する検討を行った。

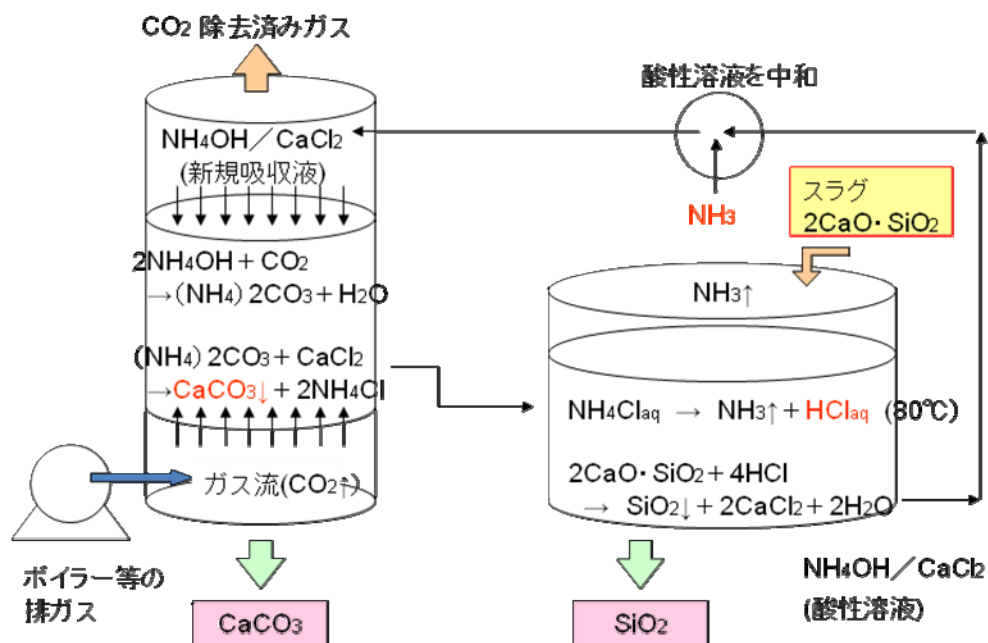


図 1.4 ミネラルリゼーション技術の研究開発例

第2章

廃コンクリート微粉末の処理プロセス構築

2.1 はじめに

廃コンクリート微粉末は、多量のセメント成分を含むため、水に溶解すると強いアルカリ性を示す。この章では、図 1.4 で図示した炭酸塩の処理プロセスを参考として、廃コンクリート微粉末を酸によって溶解させるプロセスを検討し、最終的に工業用途に使用できる水準の炭酸カルシウムとケイ酸を製造する基礎プロセスの確立を目標とする。この章ではその第一段階として、コンクリート塊から再生骨材を製造する際に排出した廃コンクリート微粉末の素材分離方法を検討し、さらには分離のための適切な条件を明らかにすることを目的とする。

2.2 塩酸による素材分離プロセス検討

2.2.1 実験に用いた廃コンクリート微粉末

実験に用いた廃コンクリート微粉末は、実現場の廃コンクリート塊を 300℃に加熱し、すりもみ機械を用いて高品質再生粗骨材と高品質再生細骨材を回収した際に副産した廃コンクリート微粉末を、0.15mm の篩いに通したものである。この実験では、比較用としてセメントペーストを微粉碎したセメント微粉末を準備した。このセメント微粉末は、W/C=40%のセメントペーストをφ5cm×10cm に成形し、50℃水中養生を3ヶ月間行った後に粉碎・乾燥し、0.15mm の篩いを通したものである。

表 2.1 には、EPMA によって分析した廃コンクリート微粉末と、比較としてポルトランドセメントの成分内訳を示す。廃コンクリート微粉末は、骨材表面に付着したセメント成分を擦り落とすことにより排出されるため、骨材の削り屑が多く混入する。したがって、廃コンクリート微粉末はケイ素分 (SiO₂) がポルトランドセメントよりも多くなり、逆にカルシウム成分 (CaO) が少ないのが特徴である。

表 2.1 廃コンクリート微粉末とポルトランドセメントの内訳(酸化物換算・mass%)

種類	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Cl ₂ O	Na ₂ Oeq
廃コンクリート微粉末	50.8	10.1	2.7	23.5	1.3	0.8	0.015	1.94
ポルトランドセメント	21.2	5.2	2.8	64.2	1.5	2.0	0.005	0.63

2.2.2 実験方法

実験方法は、廃コンクリート微粉末およびセメント微粉末を酸に溶解させ、処理の過程でそれぞれの成分を分離し、最終的にはカルシウムに二酸化炭素を固定化させて、炭酸カルシウムを析出させる実験を行った。手順は以下のとおりである。図 2.1 には、実験の流れを示す。

(1) 廃コンクリート微粉末の溶解

廃コンクリート微粉末およびセメント微粉末それぞれ 2.5g を、濃度 2M の塩酸 100ml に少しずつ投入し、十分に溶解させるために約 18 時間攪拌した。

(2) アンモニア水による中和

十分に攪拌した塩酸解溶液を吸引ろ過機でろ過し、溶解しない不溶残分を分離した。得られた溶液に市販のアンモニア水（28%濃度）を少しずつ滴下して、pH を徐々に上昇させながら pH7 まで滴下を行った。アンモニア水を滴下しながら溶液の変化を観察し、析出物が発生した場合は分離した。ここで得られた不溶残分や析出物は、純水で洗浄を繰り返す、オーブンで乾燥させた。

(3) 溶液の炭酸化

アンモニア水滴下後ろ過・分離した中和液に CO₂ を吹込み、十分に炭酸化した。得られた析出物は遠心分離により溶液と分離した後、110°Cオーブンで乾燥させた。

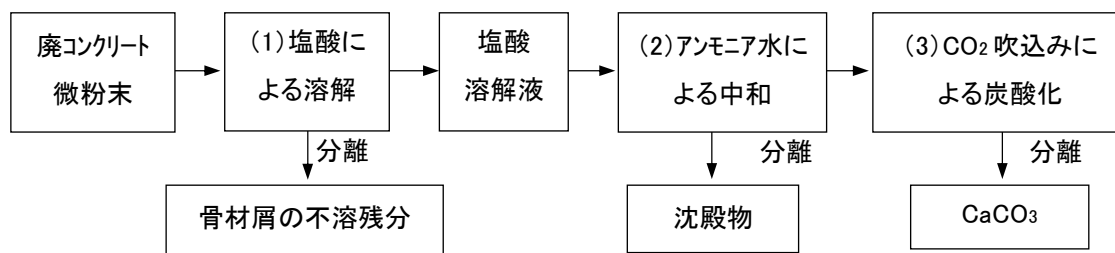


図 2.1 廃コンクリート微粉末を用いた実験手順

2.3 実験結果

2.3.1 廃コンクリート微粉末の溶解

廃コンクリート微粉末の溶解工程では、廃コンクリート微粉末をいくつかの素材に分離することができた。溶解工程における各分離素材と、実験で観察された内容について以下にまとめた。

(1) 不溶残分

塩酸に投入した廃セメント微粉末とセメント微粉末は、発熱しながら発泡して溶解した。このガスを、ガス検知管によって簡易的に成分を確認したところ、高濃度の CO₂ とごく僅かの H₂ であることが確認された。CO₂ は、炭酸化した微粉末の溶解によるものであると考えられる。以下、廃コンクリート微粉末とセメント微粉末を用いた溶解実験について、内容をそれぞれまとめた。

① 廃コンクリート微粉末を用いた実験

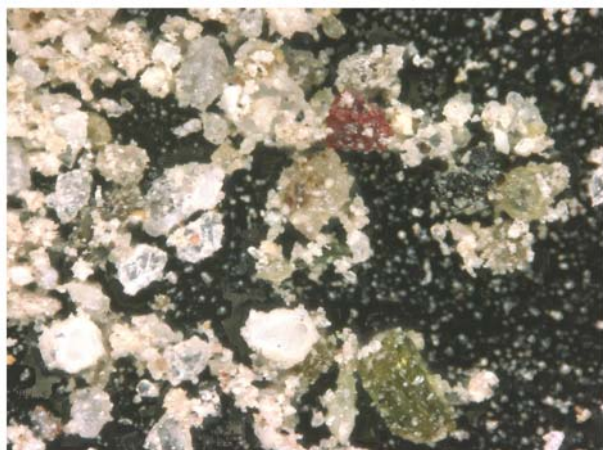
廃コンクリート微粉末を用いた実験では、塩酸溶液に溶解しなかった不溶残分が多く得られた。また、スターラーの回転子には、微量の黒色の砂鉄が付着していた。廃コンクリート微粉末の不溶残分と砂鉄の EPMA と X 線回折分析結果を表 2.2 と表 2.3 に示す。この不溶残分は、骨材の削り屑である石英、長石および雲母類であるケイ酸の化合物であった。また、回転子に付着していた砂鉄は、鉄分が主成分である磁鉄鉱（砂鉄）や石英と長石類であり、蒸留水で洗浄した後に再び塩酸に投入したが溶解しなかった。写真 2.1 と写真 2.2 には、不溶残分と砂鉄の顕微鏡観察結果を示すが、不溶残分には数種類の色を持つガラス質の結晶が見られた。

表 2.2 EPMA および X 線回折による廃コンクリート微粉末における不溶残分の成分内訳(酸化物換算・mass%)

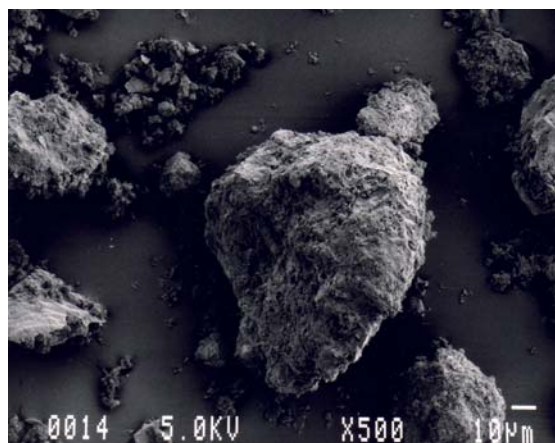
EPMA	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	CuO
	3.0	1.2	17.0	67.0	0.94	3.6	5.5	1.8
X 線回折	<ul style="list-style-type: none"> ・SiO₂—Quartz(石英) ・CaAl₂Si₂O₈—Anorthite(灰長石) ・Na(Si₃Al)O₈—Albite(曹長石) ・(K,Na)(Al,Mg,Fe)₂(Si_{3.1}Al_{0.9})O₁₀(OH)₂—Muscovite(白雲母) 							

表 2.3 EPMA および X 線回折による廃コンクリート微粉末における砂鉄の成分内訳(酸化物換算・mass%)

EPMA	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	TiO ₂	MnO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	CuO	ZnO
	0.74	1.4	1.8	0.44	4.4	1.2	0.44	87.2	1.4	1.4
X 線回折	<ul style="list-style-type: none"> ・Fe+2Fe₂+3O₄—Magnetite(磁鉄鉱) ・Quartz—SiO₂(石英) ・(Ca,Na)(Si,Al)₄O₈—Anorthite,sodian(灰長石) 									



(1) マイクロ스코ープの画像



(2) SEM 画像

写真 2.1 廃コンクリート微粉末に含まれる不溶残分

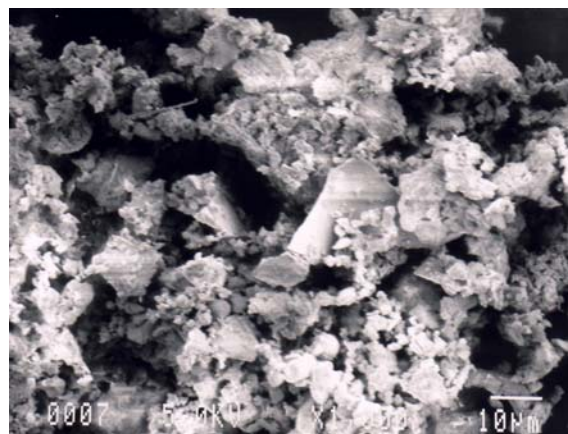
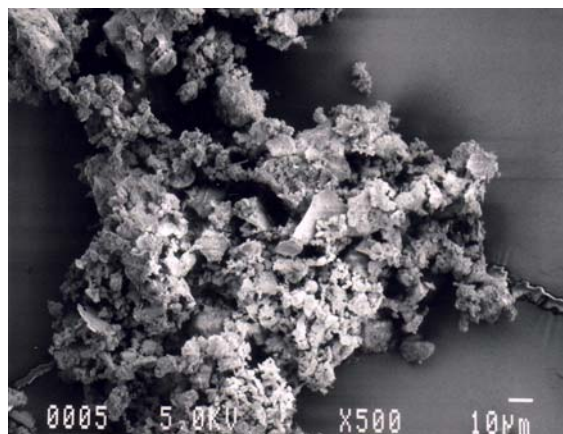


写真 2.2 廃コンクリート微粉末に含まれる砂鉄の SEM 画像

②セメント微粉末を用いた実験

セメント微粉末を塩酸に溶解した場合の不溶残分は、廃コンクリート微粉末の不溶残分と比較すると、極めて量が少なかった。表 2.4 には、セメント微粉末を塩酸に溶解した場合に発生した不溶残分を EPMA および X 線回折によって分析した結果を示す。この不溶残分は、ケイ酸を主成分とする石英や長石類であり、セメント成分に由来する硫化カルシウムの水和物が見られた。廃コンクリート微粉末で得られた砂鉄は見られなかった。写真 2.3 には、セメント微粉末の実験で得られた不溶残分の SEM 画像を示す。

表 2.4 EPMA および X 線回折によるセメント微粉末の不溶残分成分内訳 (酸化物換算・mass%)

EPMA	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	CaO	Cl ₂ O	CuO
	1.9	65.4	9.2	13.1	5.9	4.5
X 線回折	<ul style="list-style-type: none"> ・Quartz—SiO₂(石英) ・CaSO₄·0.15H₂O—Calcium Sulfate Hydrate(水和物) ・NaAlSi₃O₈—Albite(曹長石) 					

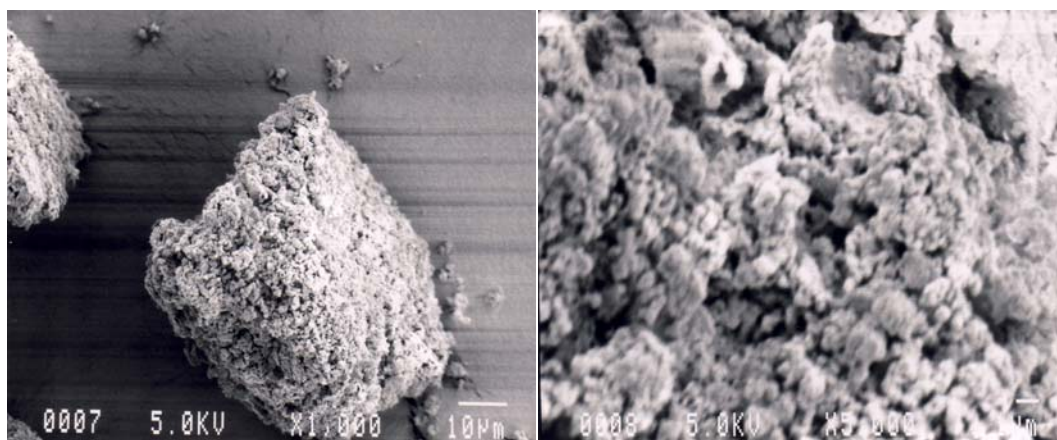


写真 2.3 セメント微粉末の実験で得られた不溶残分の SEM 画像

不溶残分を分離した塩酸溶解液は、セメント微粉末と廃コンクリート微粉末のどちらも、写真 2.4 に示すように鮮やかな黄色であった。表 2.5 に塩酸溶解における状況を比較して示す。



写真 2.4 廃コンクリート微粉末を溶解した後の塩酸溶液

表 2.5 微粉末の溶解における状況の比較

種類	溶解時の状況	塩酸溶解液	不溶残分の内訳
廃コンクリート微粉末	<ul style="list-style-type: none"> ・CO₂と微量の H₂ 発生 ・発熱 	鮮やかな黄色	骨材を由来とする 主に石英、長石類
セメント微粉末			主にケイ酸塩類

(2) 塩酸溶解液のゲル化と分離

不溶残分を分離した黄色の塩酸溶解液は、室内に放置しておく時間の経過と共にゆっくりとゲル化する性質を持つことが分かった。そこで、このゲル化した塩酸溶解液を、溶液とゲル状物質に分離し、純水で繰り返し洗浄すると写真 2.5 に示すように白色半透明のゲル状物質が得られた。この白色半透明のゲル状物質を数回蒸留水で洗浄し、乾燥・粉砕した粉末を EPMA と X 線回折で分析した結果を表 2.6 に示す。分析の結果、この白色半透明のゲルは、若干の不純物は見られるが、ほぼ純粋なケイ酸であることが分かった。これは、セメント成分の C-S-H が塩酸によって溶解し、シリカ分が酸性溶液中でゲル化したと考えられる。写真 2.6 には、粉末としたゲル状物質を示す。



写真 2.5 ゲル状物質の分離

表 2.6 EPMA と X 線回折によるゲル状物質の成分分析結果(酸化物換算・mass%)

EPMA	SiO ₂	Cl ₂ O	CuO
	95.9	1.9	2.2
X 線回折	<ul style="list-style-type: none"> • SiO₂— Silicon Oxide(シリコン酸化物) • CaCO₃— Calcite 		

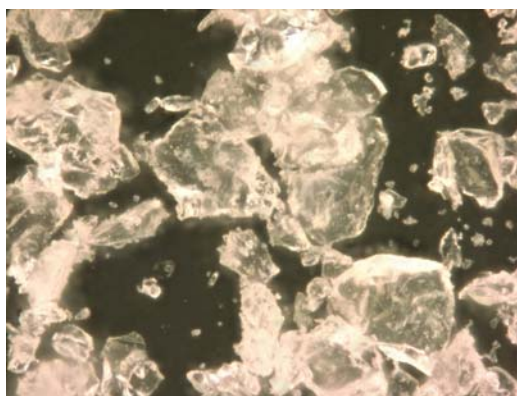


写真 2.6 乾燥後のゲル状物質

ここで、塩酸溶解液の養生温度とケイ酸のゲル化速度との関係を把握する目的で、濃度 2M の塩酸 100ml に廃コンクリート微粉末の重量を変えて溶解させる実験を行った。これまでの手順と同様に、不溶残分を分離した塩酸溶解液は、蓋付きの試験管に密封した状態とし、養生温度を変えることで、塩酸溶解液のゲル化速度を目視で観察した。実験結果を表 2.7 に示す。ケイ酸のゲル化は、塩酸濃度と温度に依存する傾向が見られたが、微粉末の投入量が 2.5g の場合は 3 日間から 30 日間と極めて長い時間がかかり、また養生温度を 100℃としても約 12 時間かかり、ゲル化速度は遅いことが分かった。

表 2.7 塩酸溶解液のゲル化時間

2M 塩酸 100ml に対する 微粉末重量	養生温度・ゲル化時間				
	20℃	40℃	60℃	80℃	100℃
2.5g	約 30 日	約 25 日	4 日	4 日	3 日
5.0g	約 30 日	6 日	4 日	2 日	約 18 時間
10.0g	6 日	4 日	3 日	1 日	約 12 時間

2.3.2 アンモニア水による中和とゲルの分離

ケイ酸ゲルを分離した後の塩酸溶解液は、透明で鮮やかな黄色であった。この溶液にアンモニア水を徐々に滴下していくと、pH2あたりから全体が褐色のゲル状となり、pH3あたりではやや白くなりながらさらにゲル化が進み、急激に流動性を失った。この赤褐色ゲルを遠心分離機で分離し、純水で洗浄した後に乾燥させ、その成分を分析した結果を表2.8に示す。その結果、この赤褐色ゲルは、鉄分とアルミニウムが主成分であることが分かった。その他の塩素、カルシウムは、鉄とアルミニウムがゲル化した際に塩酸溶解液を取り込んだものであり、洗浄によって除去できなかったと考えられる。写真2.7には、実験で得られた赤褐色ゲルを乾燥させた粉末のSEM画像を示す。

表 2.8 EPMA および X 線回折による赤褐色ゲルの成分分析結果(酸化物換算・mass%)

EPMA	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	CaO	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	Cl ₂ O	ZnO
	29.3	2.1	7.6	12.3	1.9	22.8	18.4	5.7
X 線回折	<ul style="list-style-type: none"> • CaSO₄·0.67H₂O—Calcium Sulfate Hydrate • CaCO₃—Calcite-III • NH₄Cl—Salammoniac 							

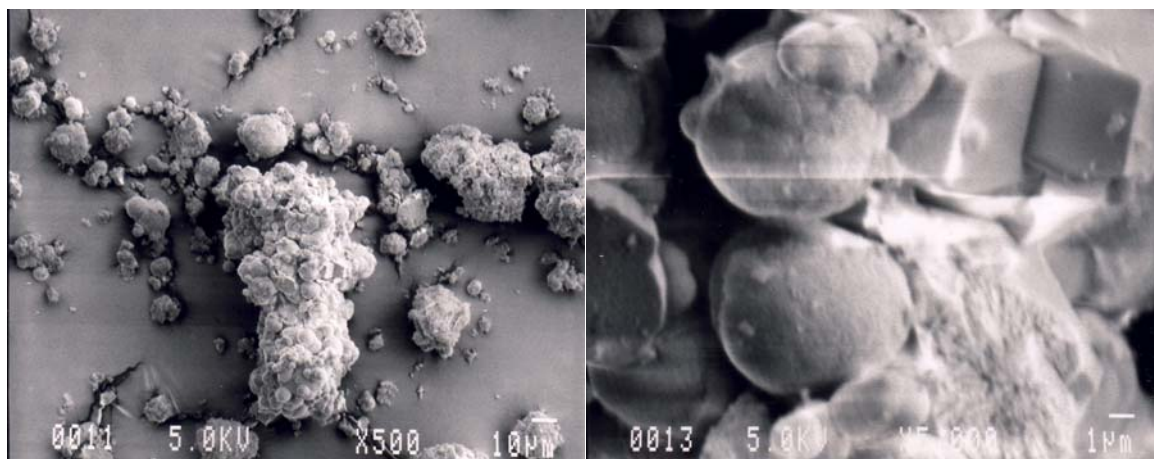


写真 2.7 赤褐色ゲルの SEM 画像

アンモニア水の滴下によって、黄色の塩酸溶液が褐色のゲル状となったのは、溶液中に存在していた鉄分やアルミニウムイオンによるものである。鉄を希塩酸に溶かすと FeCl_2 の水溶液となり、これにアンモニア水を加えると、緑白色の $\text{Fe}(\text{OH})_2$ や赤褐色の $\text{Fe}(\text{OH})_3$ のゲル状沈殿を生成する。 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ は水溶液中の酸素によって容易に酸化されて、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ に変化していくため、溶液は赤褐色となる。



水溶液中のアルミニウムイオン Al^{3+} にアンモニア水を加えると、白色ゲル状の水酸化アルミニウム $\text{Al}(\text{OH})_3$ が沈殿する。この水酸化アルミニウムは過剰のアンモニア水には溶解しないとされている。



図 2.2 に、鉄イオンとアルミニウムイオンの溶解度と pH の関係を示す。この図より、pH2 あたりで溶液の色が赤褐色となりゲル化したのは鉄分であり、pH3 あたりでゲルがやや白くなり、流動性を失ったのはアルミニウムのゲル化によるものであると考えられる。

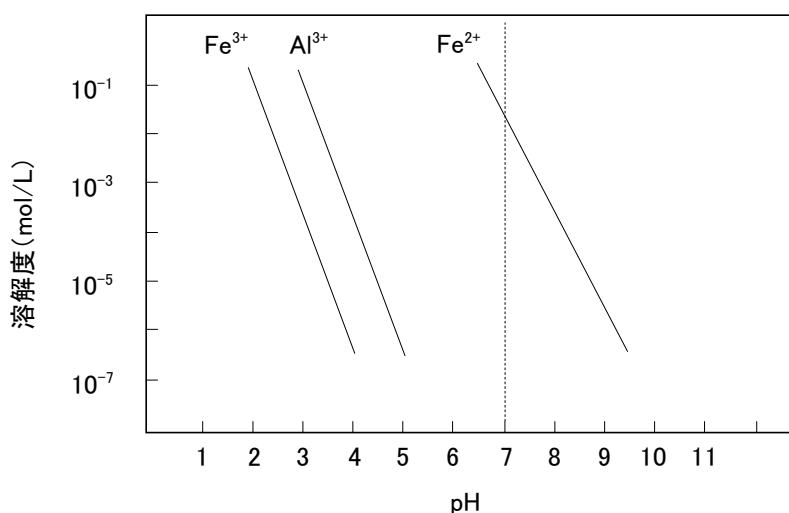


図 2.2 鉄、アルミニウムイオンの溶解度⁴⁾

2.3.3 ゲル分離後のアンモニア中和液の炭酸化

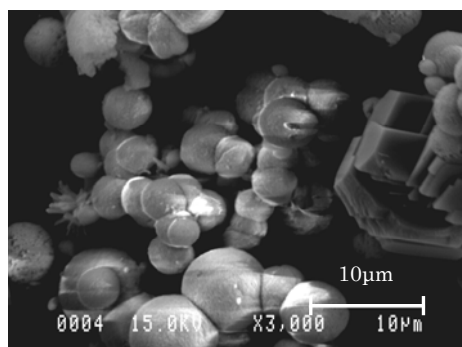
赤褐色ゲルを分離した後のアンモニア水による中和液は、無色透明となった。これに CO_2 を吹込んで炭酸化すると、中和液が徐々に白濁した。中和液を十分に炭酸化させ、得られた白色析出物を遠心分離し、十分に洗浄・乾燥させた。この白色析出物を EPMA および X 線回折によって分析したところ、表 2.9 に示すようにほぼ純粋な炭酸カルシウム（以下、 CaCO_3 ）であった。

CO_2 吹込みによってアンモニア水による中和液を炭酸化するには時間がかかり、また、炭酸化の程度が判断しにくい。そこで、アンモニア中和液を短時間で、より確実に炭酸化させるため、 CO_2 吹込みに代えて炭酸アンモニウム水溶液を滴下した。 CO_2 吹込みで得られた CaCO_3 と、炭酸アンモニウム滴下で得られた CaCO_3 を比較して写真 2.8 に示す。

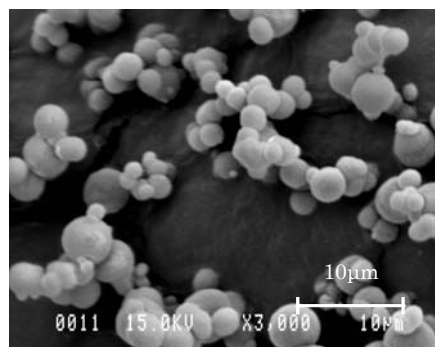
CO_2 吹込みで得られた CaCO_3 は、X 線回折で分析すると図 2.3 に示すようにカルサイトとバテライトであった。炭酸アンモニウム滴下で得られた CaCO_3 を同様に X 線回折で分析したところ、ほとんどがバテライトであり、約 $2\sim 4\mu\text{m}$ 程度で揃っていた。 CaCO_3 は、アンモニアの存在下ではバテライトとなりやすいとされている。また、 CaCO_3 には、カルサイト、アラゴナイト、バテライトの 3 つの結晶構造があり、カルサイトが最も安定相で、バテライトは不安定相である。したがって、写真 2.8 (1) に示す CaCO_3 は、 CO_2 吹き込みの影響により、バテライトから安定相のカルサイトに一部変化したと考えられる。

表 2.9 EPMA および X 線回折による分析結果(酸化物換算・mass%)

EPMA	P_2O_5	SO_3	Cl_2O	CaO	CuO
	1.8	2.7	2.6	89.9	3.0
X 線回折	<ul style="list-style-type: none"> • Calcite — CaCO_3 • Vaterite — CaCO_3 				



(1) CO_2 吹き込み



(2) 炭酸アンモニウム滴下

写真 2.8 析出した CaCO_3 の結晶

なお、炭酸アンモニウム混合によって得られた球状の CaCO_3 結晶を再び純水に投入し、 80°C に保った状態で約 18 時間攪拌の後に遠心分離・乾燥した結晶を写真 2.9 に示す。結晶のほとんどが針状結晶に変化していることが分かる。

以上のように、 CaCO_3 は溶液の濃度、 CO_2 の吹込み速度、反応液の液性や溶解しているイオンなどによって結晶形状、寸法が変化することが知られている。 CaCO_3 の工業的製法においては、この様に Ca を一旦イオン化させて CO_2 と反応させることによって得られる CaCO_3 を合成炭酸カルシウムと呼び、シーリング材や塗料のフィラー材、洋紙の表面改質材、歯磨き粉の様な研磨剤、食品のカルシウムの補充剤など、幅広く使用されている。寸法が小さく、粒が揃っているほど高額である。今回、析出した CaCO_3 は形状の検討を行っていないが、工業材料として利用することは十分可能である。

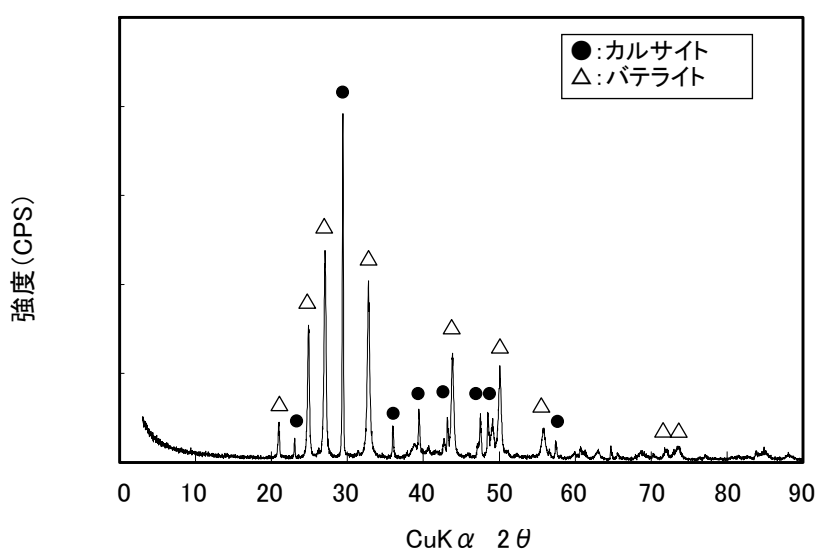


図 2.3 CO_2 吹込みにより析出した CaCO_3 の X線回折図形

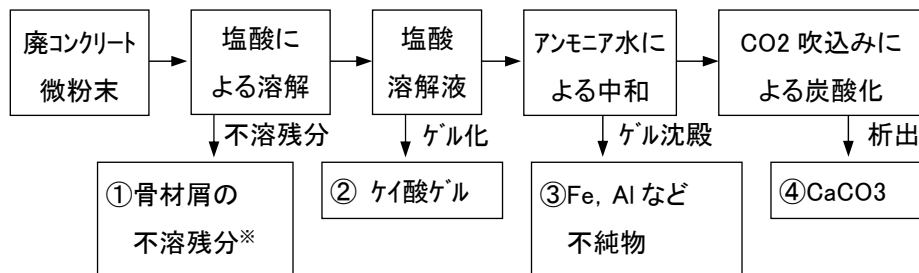


写真 2.9 CaCO_3 の針状結晶

2.4 素材分離プロセス検討のまとめ

2.4.1 素材分離の手順

廃コンクリート微粉末から、①骨材微細屑の不溶残分 ②ケイ酸ゲル ③鉄分とアルミニウムを主成分とする不純物 ④CaCO₃ が分離できた。図 2.4 にその手順を示す。



※ケイ酸を主成分とする石英、長石類

図 2.4 廃コンクリート微粉末の素材分離基礎プロセス

2.4.2 収率の検討

分離した各素材の収率を図 2.5 に示す。廃コンクリート微粉末からは 35.9%の不溶残分が発生し、43.1%の CaCO₃ が析出した。セメント微粉末は、不溶残分が 2.5%とほとんどないことから、CaCO₃ が 70.9%得られた。

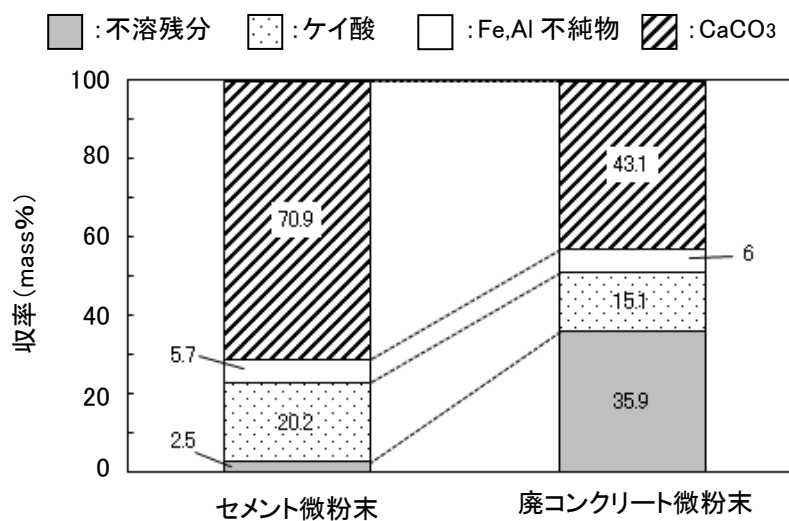


図 2.5 分離した素材の収率

2.5 分離プロセスの効率化検討実験

2.4では、廃コンクリート微粉末から、各素材を分離する基本的なプロセスを構築する検討を行った。これらをさらに工業化するには、素材分離をできるだけ短時間で行い、かつ、無駄な処理を抑える必要がある。その観点から分離プロセスを見ると、廃コンクリート微粉末を溶解し、不溶残分を除去した後に行うケイ酸のゲル化には相当な時間がかかっており、処理プロセスとしては検討の余地がある。また塩酸は、廃コンクリート微粉末を溶解させた後はアンモニア水によって中和するため、可能な限り廃コンクリート微粉末を溶解させることが、無駄な処理を抑えることとなる。ここでは、効率よい処理が可能となる塩酸濃度と廃コンクリート微粉末の割合を把握することを目的とした実験を行った。実験手順は2.4で示したプロセスで行い、試験体も解体现場から発生した廃コンクリート塊の処理において排出された、これまでの実験で用いたものと同じ廃コンクリート微粉末を用いた。

2.5.1 実験方法

(1) 廃コンクリート微粉末の溶解

廃コンクリート微粉末を溶解させる塩酸は、市販の塩酸を用いて調整し、濃度を2M～8Mの4種類を準備した。これらの塩酸50mlに、廃コンクリート微粉末を2.5～10.0gに計量して投入した。組合せ数は表2.10に示す16通りである。

濃度の高い塩酸に、廃コンクリート微粉末を大量に投入すると、大量の溶解熱が発生する。温度の上昇は、溶解反応に影響を与える可能性が考えられたため、ここでは、溶液の温度が上昇しないようにビーカーは水浴状態とした。樽谷の研究によると、溶液中のケイ酸イオンのゲル化速度は、酸の濃度とケイ酸イオンの濃度に依存するとされ、塩酸濃度が高いほど、溶解しているケイ酸イオンが多いほど、ゲル加速度が速くなるとされている。今回の試験では、攪拌中のゲル化をできるだけ少なくするために、攪拌時間を5分間とした。攪拌後は、速やかに塩酸に溶解しなかった不溶残分を吸引ろ過し、溶液を分離した。

表 2.10 塩酸濃度と廃コンクリート微粉末の組合せ

塩酸濃度	塩酸 50ml に対する廃コンクリート微粉末の重量 (g)			
2M	2.5	5.0	7.5	10.0
4M	2.5	5.0	7.5	10.0
6M	2.5	5.0	7.5	10.0
8M	2.5	5.0	7.5	10.0

(2) ケイ酸のゲル化

ケイ酸のゲル化については、以下の手順で実験を行った。

- ①不溶残分を除去した塩酸溶解液は、蓋付きの試験管に入れて 40°Cの温水中に入れて養生した。
- ②塩酸溶解液のゲル化状態は目視で観察し、ゲル化の状態と時間を記録し、溶解液全体がゲル化するまで観察を継続した。なお、ケイ酸のゲル化が終了したことを目視で厳密に判断するのは困難ではあるが、次の処理段階としてゲル化したケイ酸と塩酸溶解液に分離することが可能であれば良いことから、試験管を傾けるなどして全体が十分にゲル化した事が判断できる、最も簡便な目視観察でゲル化時間を測定した。
- ③溶解液全体がケイ酸のゲル化によって流動性を失った後に、ケイ酸と溶解液を分離した。強固に全体がゲル化したケイ酸は試験管の内側に付着しているため、ここでは、溶解液の pH を低い状態で維持するために、2M の塩酸を 50ml 準備し、試験管に数回に分けて入れながら試験管をよく振り、十分に取り除いた。
- ④ビーカーに入れた溶解液は、さらに攪拌してケイ酸を十分にほぐした後に、遠心分離機でケイ酸と溶解液に分離した。

(3) 塩酸溶解液の中和

ケイ酸を分離した塩酸溶解液は、アンモニア水をゆっくりと滴下して徐々に pH を上昇させ、中性とした。この滴下の途中で発生する沈殿物は、遠心分離機でアンモニア中和液と沈殿物に分離した。

(4) 溶液の炭酸化

中和によって発生した沈殿物を除去したアンモニア中和液には、炭酸アンモニウム水溶液を滴下して、CaCO₃を析出させた。

2.5.2 実験結果

(1) 廃コンクリート微粉末の溶解

廃コンクリート微粉末を塩酸に溶解し、不溶残分を除去した塩酸溶解液の色は、写真 2.10 示すように、塩酸濃度が高いほど、廃コンクリート微粉末の投入量が多いほど、鮮やかな黄色が濃くなる傾向が見られた。表 2.11 には、廃コンクリート微粉末投入後の各溶解液の pH を示す。塩酸濃度 2M では、廃コンクリート微粉末の投入量が多くなるほど pH が上昇する傾向であり、塩酸濃度 4M でも 10.0g 投入した際には pH の上昇が見られた。これは、廃コンクリート微粉末が溶解する事によって中和作用が発現し、低濃度の塩酸では pH が上昇したと考えられる。

この他、不溶残分の分離に関しては以下の点について知見を得た。

- ①濃度 2M と 4M の塩酸 50ml に、廃コンクリート微粉末を 10.0g 溶解したものでは、不溶残分に粘りがあり、吸引ろ過にかなりの手間がかかった。これは、廃コンクリート微粉末が多いため、酸によって十分に溶解できなかったためと考えられる。特に、濃度 2M の塩酸 50ml に廃コンクリート微粉末を 10.0g 溶解したものは、pH が 2.56 まで上昇し、2 章で見られたように鉄分のゲル化が始まったため、不溶残分がやや褐色となった。濃度 6M の塩酸 50ml に廃コンクリート微粉末を 10.0g 溶解したものは、不溶残分が容易にろ過できた。
- ②濃度 8M の塩酸 50ml に廃コンクリート微粉末を 10.0g 溶解したものでは、攪拌後の塩酸溶解液全体が流動化を失い、不溶残分と溶解液の分離が十分に行えなかった。

表 2.11 廃コンクリート微粉末投入後の塩酸溶解液の pH

塩酸濃度	塩酸 50ml に対する廃コンクリート微粉末の重量 (g)			
	2.5	5.0	7.5	10.0
2M	0.05	0.15	0.44	2.56
4M	0.00 以下	0.00 以下	0.00 以下	0.24
6M	0.00 以下	0.00 以下	0.00 以下	0.00 以下
8M	0.00 以下	0.00 以下	0.00 以下	分離不可能

(2) ケイ酸のゲル化

図 2.6 には、各組合せにおけるケイ酸のゲル化時間を示す。ケイ酸のゲル化は、試験管の内側にゲル状の物質が少しずつ付着し始め、徐々に塩酸溶解液全体がゲル化する様子が観察された。また、塩酸濃度 2M と 4M 以上ではゲル化時間に大きな差が見られ、2.3 での実験で見られたように、塩酸濃度 2M ではゲル化時間が極端に長い。これは、樽谷の研究に示されている塩酸濃度と溶解液中のケイ酸のゲル化時間の傾向と一致している。処理効率を考慮すると、このゲル化時間は短い方がよいが、極端に短い場合は不溶残分を分離する前にゲル化が始まってしまう可能性があり、不溶残分と塩酸溶解液の分離が困難となる。したがって、今後の工業的な展開を考え、現段階において、ゲル化時間は 4 時間から 6 時間が適当と判断される。

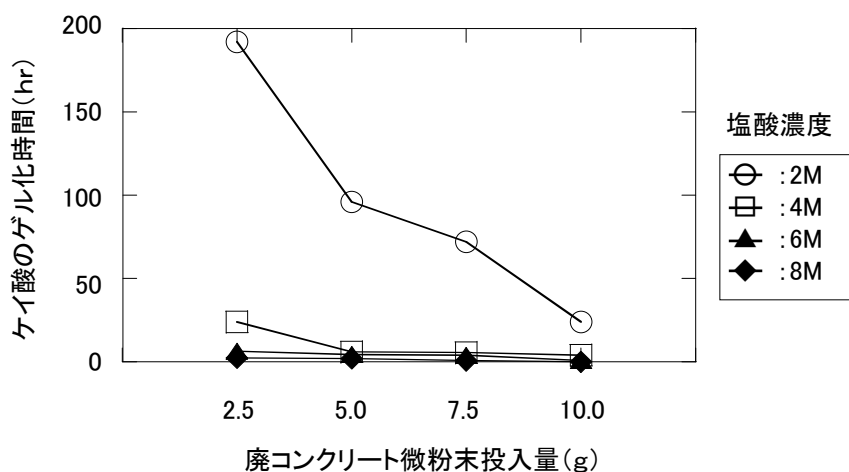


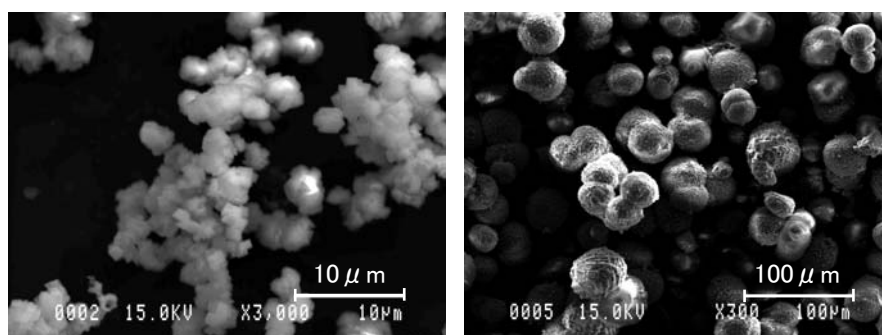
図 2.6 塩酸濃度とケイ酸のゲル化時間の関係

(3) 塩酸溶解液の中和

廃コンクリート微粉末を溶解させた塩酸溶解液は、全ての組合せにおいて pH2~3 あたりで褐色の水酸化鉄(III)ゲルが発生し、pH3~4 から白色の水酸化アルミニウムのゲル沈殿が発生した。鉄やアルミニウムのゲルなどを除去した中和液はほぼ透明となったが、塩酸の濃度が高く、廃コンクリート微粉末の投入量が多いほど、薄く黄色がかった。この中和液を炭酸化する前にろ過しても、溶液の色は完全には無色透明にはならなかった。これは前に示したように、 Fe^{2+} は pH7 あたりでは中和液中に存在している可能性が高い。2 価の水酸化鉄 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ は緑白色であるが、水中で酸化して褐色の 3 価の水酸化鉄 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ に変化することから、この溶液の薄い黄色は、ごく僅かの $\text{Fe}(\text{OH})_2$ が酸化して $\text{Fe}(\text{OH})_3$ に変化することによって見られる現象であると考えられる。

(4) 溶液の炭酸化

鉄とアルミニウムゲルを分離した溶解液は、炭酸アンモニウム水溶液を滴下してすることで溶液を炭酸化して、CaCO₃の白色結晶を析出させた。ここで得られたCaCO₃は、試験体によって溶液中での沈殿速度や、乾燥時の状態が異なっていたため、電子顕微鏡による形状観察とEPMA分析を行った。測定に用いたのは、CaCO₃の状態が明らかに異なった、濃度2Mの塩酸50mlに廃コンクリート微粉末を7.5g溶解したものと、濃度8Mの塩酸50mlに廃コンクリート微粉末を7.5g溶解したものである。写真2.10にそれぞれの形状を示す。塩酸濃度2MのCaCO₃は、立方体状の結晶が集まって3μm程度の球状となっていることが分かる。塩酸濃度8MのCaCO₃も、立方体状の結晶が集まって球状となっているが、一つの大きさが30μm程度もあり、塩酸濃度2Mより10倍ほど大きい。このCaCO₃のEPMAによる分析結果を表2.12に示すが、マグネシウムとリンが多少含まれるが、純度の高いCaCO₃が得られた。なお、分析結果に現れているCuは、試験体を付着させている試料台を検出した可能性が高い。



(1)濃度 2M の塩酸 50ml
廃コンクリート微粉末 7.5g

(2)濃度 8M の塩酸 50ml
廃コンクリート微粉末 7.5g

写真 2.10 析出した炭酸カルシウムの形状

表 2.12 析出した炭酸カルシウムの内訳(酸化物換算・mass%)

試料の種類	分析結果			
	MgO	P ₂ O ₅	CuO	CaO
濃度 2M の塩酸 50ml 廃コンクリート微粉末 7.5g	0.31	1.72	—	98.0
濃度 8M の塩酸 50ml 廃コンクリート微粉末 7.5g	0.89	1.40	2.44	95.3

今回得られた CaCO_3 のX線回折の結果では、表 2.13 に示すように安定相であるカルサイトと、太線で囲んだ組合せにおいてはカルサイトとバテライトが検出された。今回の実験においては、中和に使用したアンモニア水が多いほどバテライトになりやすい傾向となっている。特に、塩酸濃度 8M に廃コンクリート微粉末 2.5g と 5.0g 投入した組合せでは、ほとんどがバテライトとなった。

表 2.13 CaCO_3 のX線回折分析結果(カルサイトとバテライトの割合)

塩酸濃度	塩酸 50ml に対する廃コンクリート微粉末の重量 (g)			
	2.5	5.0	7.5	10.0
2M	カルサイト:88 バテライト:12	カルサイト:100 バテライト:0	カルサイト:100 バテライト:0	カルサイト:100 バテライト:0
4M	カルサイト:40 バテライト:60	カルサイト:100 バテライト:0	カルサイト:100 バテライト:0	カルサイト:100 バテライト:0
6M	カルサイト:85 バテライト:15	カルサイト:42 バテライト:58	カルサイト:72 バテライト:28	カルサイト:100 バテライト:0
8M	カルサイト:16 バテライト:84	カルサイト:4 バテライト:96	カルサイト:96 バテライト:4	—

2.6 収率の検討

図 2.7 には、分離できた各素材、中和に用いたアンモニア水および CaCO_3 を分離した後の塩化アンモニウム水溶液の収率について示す。それぞれについて検討した内容を以下に示す。

(1) 不溶残分

全ての塩酸濃度においては、廃コンクリート微粉末の投入量が多いほど、不溶残分の割合が多くなる傾向である。このうち塩酸濃度 6M は、他の濃度と比較して不溶残分の割合が少ない傾向であり、最も良く廃コンクリート微粉末を溶解させたと考えられる。塩酸濃度 8M に廃コンクリート微粉末を 7.5g 溶解した場合には、ケイ酸のゲル化が速やかであり、不溶残分にケイ酸が含まれている可能性がある。

(2) ケイ酸

塩酸濃度 2M は、他の塩酸濃度と比較すると、ケイ酸の割合が大きい。塩酸濃度 8M が他の濃度より少ないのは、攪拌時にケイ酸が不溶残分に混入した影響と考えられる。塩酸濃度 2M に廃コンクリート微粉末を 10.0g 溶解した場合、廃コンクリート微粉末が十分に溶け切らないために、ケイ酸の割合が極端に低下している。

(3) Fe、Al ゲルなど不純物

廃コンクリート微粉末の投入量が多いほど、Fe、Al ゲルなどの不純物の割合は低下する傾向である。

(4) CaCO_3

全ての塩酸溶解液においては、廃コンクリート微粉末の投入量が多いほど、 CaCO_3 の割合は低下する傾向である。このうち、塩酸濃度 6M は、比較的他の濃度よりも割合が高い傾向が見られる。

(5) 中和に使用したアンモニア水

塩酸の濃度が同じ場合は、廃コンクリートの投入量が多いほど、中和に用いたアンモニア水の量は少なくなる。これは、廃コンクリートを溶解したことによって、塩酸の中和効果が発揮されたことと、中和前の溶解液の量が少なくなっているためである。同じ廃コンクリート微粉末の投入量と比較すると、塩酸濃度が高くなるにしたがって、中和に必要なアンモニア水の量は多くなる傾向である。

(6) 炭酸化後の塩化アンモニウム水溶液

CaCO_3 を除去した後の無色透明の溶液は、塩化アンモニウム水溶液である。同じ塩酸濃度では、廃コンクリート微粉末の量が多いほど、塩化アンモニウム水溶液の量は減少する傾向である。これは、分離素材の量が多いほど、分離の際に溶液が減少することと、中和に用いたアンモニア水が少ないためである。

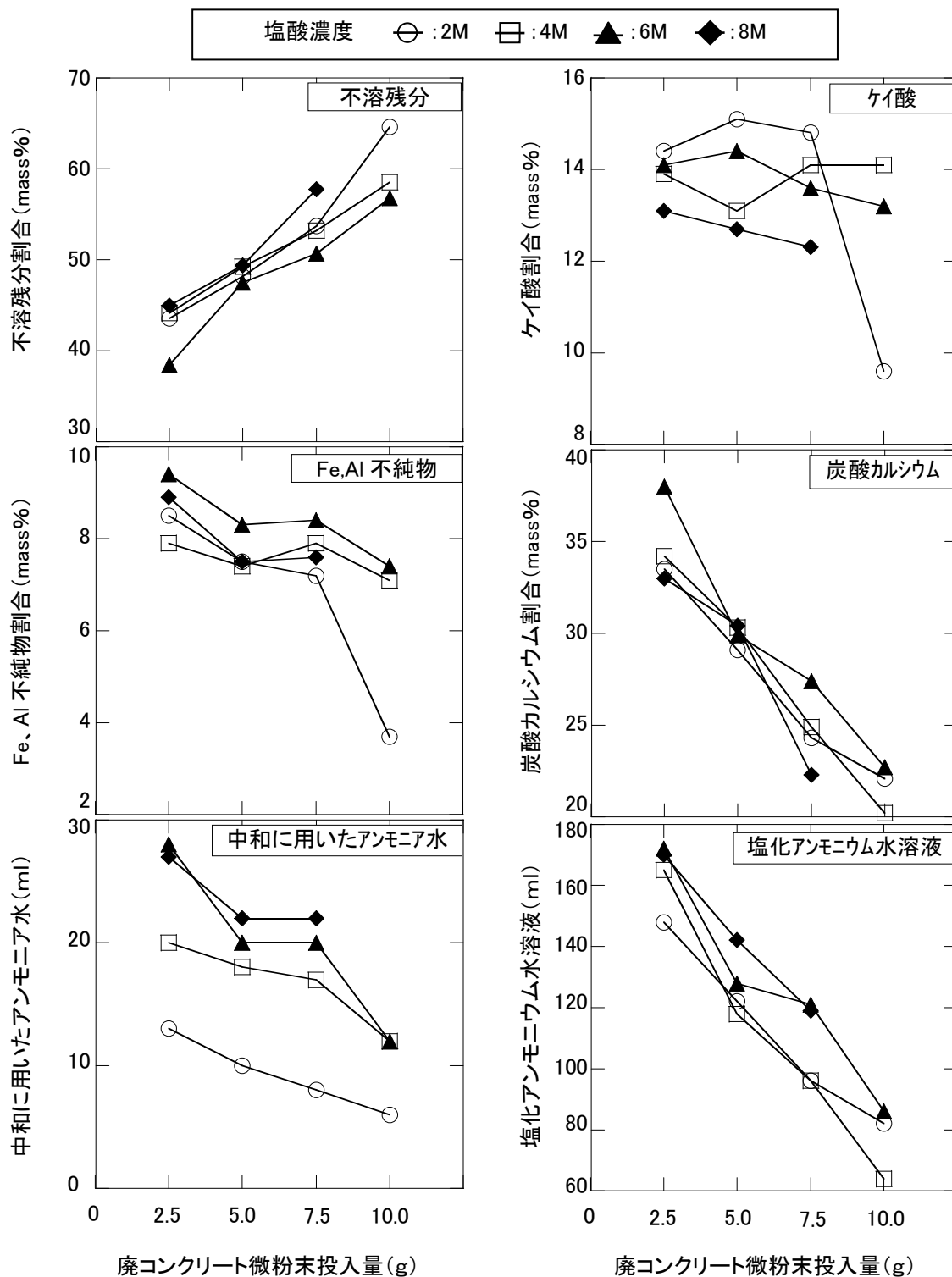


図 2.7 分離素材の収率と溶液の量

2.7 処理プロセスの評価

廃コンクリート微粉末処理のプロセスについて、反応効率や作業時間および塩酸濃度と廃コンクリート微粉末の投入量のバランスをまとめると表 2.14 の様になる。以下に内容をまとめた。

- (1) 塩酸濃度 2M の場合、ケイ酸のゲル化に時間がかかる。また、投入する廃コンクリート微粉末を塩酸 50ml に対して 10.0g とすると、十分な溶解が進まず、塩酸溶解液と不溶残分の分離に手間がかかるようになる。また、液性が pH2 以上に上昇するため、塩酸溶解液中の鉄分がゲル化する。
- (2) 濃度 4M の塩酸 50ml に対して廃コンクリート微粉末 10.0g 溶解した場合は不溶残分が分離しにくくなる以外は、比較的扱いやすい。作業効率、収率および溶液の量より、濃度 4M の塩酸 50ml に対して廃コンクリート微粉末は 5.0g~7.5g が良いと考えられる。
- (3) 濃度 6M の塩酸 50ml では、全ての廃コンクリート微粉末の投入量に対して十分に溶解させるが、廃コンクリート微粉末 2.5g では投入量が少ないため、中和に必要なアンモニア水の量が多くなる。また、廃コンクリート微粉末 10.0g ではケイ酸のゲル化が速すぎるため、廃コンクリート微粉末は 5.0g~7.5g が良いと考えられる。
- (4) 塩酸濃度 8M の場合、ケイ酸のゲル時間が速過ぎて溶液との分離が困難である。また、中和に用いるアンモニア水の量が多い。

以上より、塩酸濃度と廃コンクリート微粉末の組み合わせは、表中で囲った範囲が、不溶残分と塩酸溶解液との分離作業をスムーズに行い、ケイ酸をゲル化させて次の工程に移る手順が無理なく行うことができ、かつ、中和に用いるアンモニア水の量が比較的少ないと言った観点で、バランスが良いと考えられる。

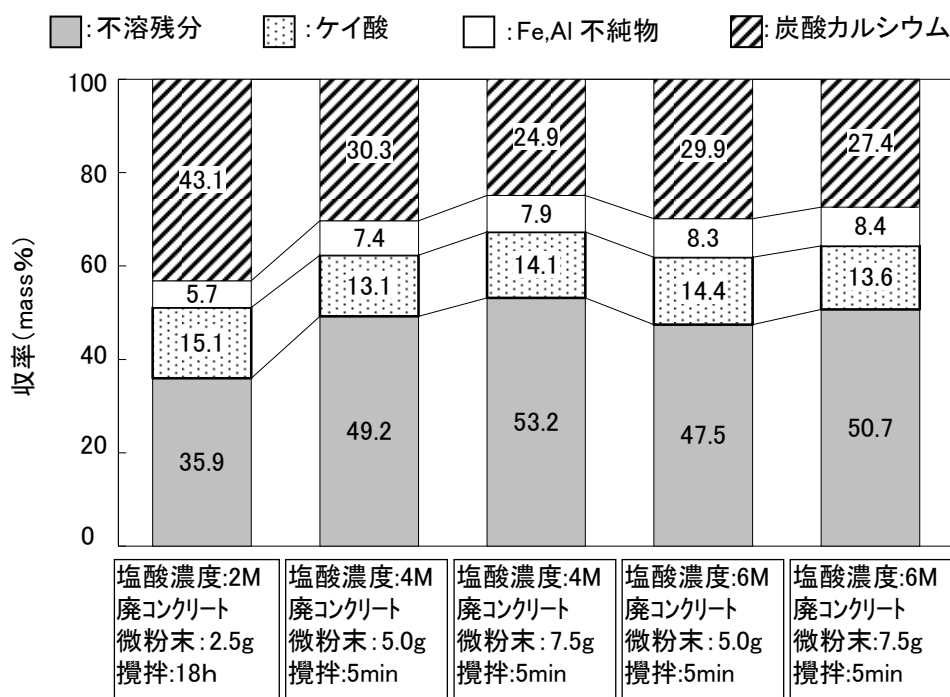
表 2.14 処理プロセスの評価

塩酸濃度	項目	廃コンクリート微粉末重量(g)			
		2.5	5.0	7.5	10.0
2M	不溶残分の分離	○	○	○	×
	ケイ酸のゲル化時間	8日	4日	3日	24:00
	中和に用いたアンモニア水量(ml)	13	10	8	6
	塩化アンモニウム水溶液(ml)	148	122	96	82
4M	不溶残分の分離	○	○	○	△
	ケイ酸のゲル化時間	24:00	6:00	5:30	4:00
	中和に用いたアンモニア水量(ml)	20	18	17	12
	塩化アンモニウム水溶液(ml)	165	128	96	64
6M	不溶残分の分離	○	○	○	○
	ケイ酸のゲル化時間	6:30	4:30	4:00	0.45
	中和に用いたアンモニア水量(ml)	28	20	20	12
	塩化アンモニウム水溶液(ml)	172	128	121	86
8M	不溶残分の分離	○	○	○	×
	ケイ酸のゲル化時間	2:25	2:00	1:00	0:10
	中和に用いたアンモニア水量(ml)	27	22	22	—
	塩化アンモニウム水溶液(ml)	170	142	119	—

注) 不溶残分の分離 ○：可能 △：可能だが手間がかかる ×：不可能

2.8 塩酸溶解時の攪拌時間検討実験

2.7で行った試験では、塩酸濃度と投入する廃コンクリート微粉末の量によって、ケイ酸のゲル化が極端に速くなることを考慮して、攪拌時間を短く5分間に設定した。ところが、図2.8に示すように、濃度2Mの塩酸50mlに廃コンクリート微粉末2.5g投入し、約18時間攪拌した試験の収率と、3章でバランスの良いとした組合せの収率を比較すると、後者は不溶残分が多く、炭酸カルシウムの割合が小さい。工業的な展開を考慮するならば、処理後の収率は、不溶残分が少なく、炭酸カルシウムが多いほうが望ましい。しかし、濃度2Mの塩酸50mlに廃コンクリート微粉末2.5g投入する場合は、2.3で実験したように溶解時間とケイ酸のゲル化時間には全部で数日間かかる事になり、工業的な処理を考慮すると効率は極めて悪い。したがってここでは、処理プロセスの評価においてバランスが良いと判断された塩酸濃度と廃コンクリート微粉末との組合せにおいて、攪拌時間を変えることによって、収率がどの様に変化するかの検討を行った。



注)廃コンクリート微粉末は、塩酸 50ml に対する重量

図 2.8 収率の比較

2.8.1 実験方法

実験に用いた試験体は、これまでの実験で使用してものと同じ廃コンクリート微粉末である。表 2.15 に示すように、濃度 4M と 6M の塩酸 50ml に、廃コンクリート微粉末 5.0g と 7.5g をそれぞれ投入し、攪拌時間を 30 分から 180 分（3 時間）まで変えた 12 種類の実験を行った。

実験手順はこれまでと同様に、以下の手順で行った。

- ①塩酸に廃コンクリート微粉末を少しずつ投入し、設定した時間まで攪拌し、速やかにろ過して不溶残分と塩酸溶解液に分離した。
- ②塩酸溶解液を蓋付きの試験管に移してから 40°C で養生し、ケイ酸をゲル化させた。ゲル化したケイ酸は、濃度 2M の塩酸 50ml を加えながら良く振り、試験管内に付着したケイ酸を全てビーカーに移した。ビーカー内で攪拌の後、遠心分離によりケイ酸と溶液に分離した。
- ③分離した塩酸溶解液を、アンモニア水で中和させ、その過程で発生する鉄とアルミニウムゲルを遠心分離により、アンモニア中和液と分離した。
- ④得られたアンモニア中和液に、炭酸アンモニウム水溶液を滴下する事により、 CaCO_3 を析出させた。

表 2.15 塩酸溶解における攪拌時間の試験条件

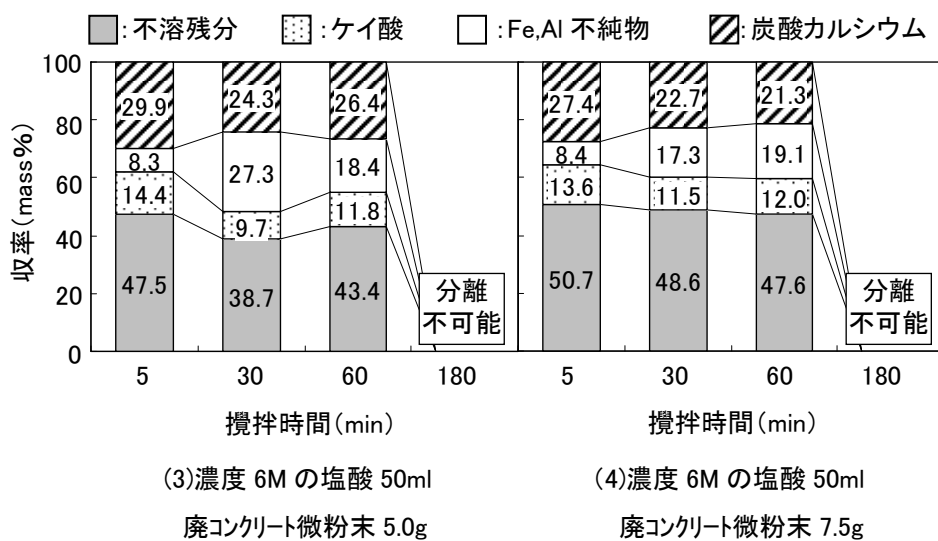
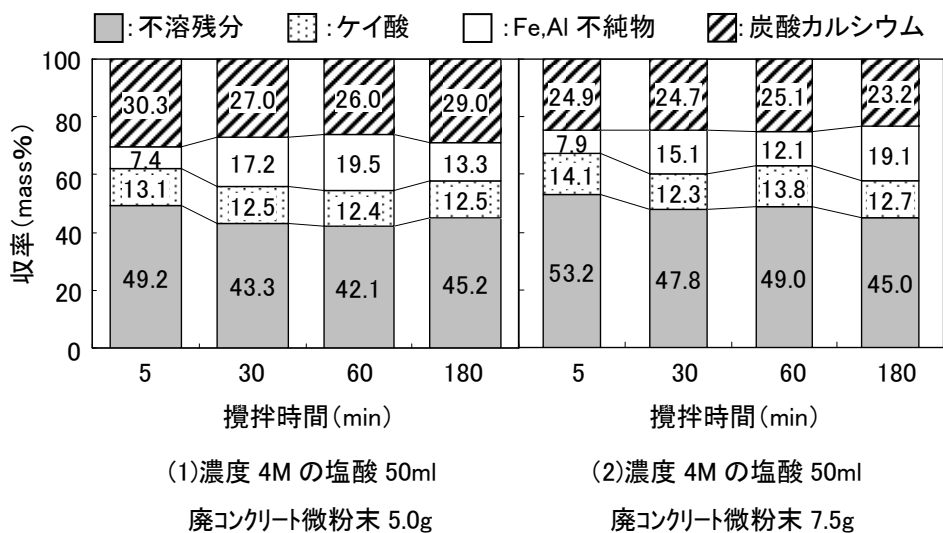
組合せ		攪拌時間(min)		
濃度 4M の塩酸 50ml	廃コンクリート微粉末 5.0g	30	60	180
	廃コンクリート微粉末 7.5g	30	60	180
濃度 6M の塩酸 50ml	廃コンクリート微粉末 5.0g	30	60	180
	廃コンクリート微粉末 7.5g	30	60	180

2.8.2 実験結果

得られた各素材の収率を図 2.9 に示す。以下に得られた結果をまとめた。

- ①不溶残分は、全ての組合せにおいて攪拌時間を 30 分以上としても、攪拌時間 5 分間と比較して、わずかしき減少しなかった。
- ②ケイ酸は、全ての組合せにおいて不溶残分と増減の傾向が似ているが、攪拌時間による割合の変化は、他の分離素材と比較するとあまり大きくない。
- ③Fe、Al ゲルなどの不純物は、攪拌時間による割合の変化が大きい。濃度 4M の塩酸 50ml に、廃コンクリート微粉末 5.0g の組合せでは、拡販時間 60 分で最も多くなり、その後は減少している。濃度 6M の塩酸 50ml に廃コンクリート微粉末 7.5g の組合せでも、30 分が最大となっている。したがって、この範囲においては不溶残分に含まれる Fe や Al が塩酸に溶解していると考えられる。
- ④CaCO₃ は、Fe、Al ゲルなどの不純物が増加する場合は減少し、Fe、Al ゲルなどの不純物が減少する場合は増加する傾向である。これは、CaCO₃ は手順として、Fe、Al ゲルなどの不純物を除去した後の溶液を使用することが影響していると考えられる。すなわち、攪拌によって不溶残分に含まれているカルシウムも塩酸に溶解しているが、Fe、Al のゲルが多く発生する場合は、カルシウムが溶解している塩酸溶液を取り込んでしまうため、最終的に析出する CaCO₃ が少なくなっているためと考えられる。

以上より、実験に用いた組合せでは、攪拌時間を 5 分より長くすることによって、不溶残分の割合は若干減らすことはできたが、大幅に改善することはできなかった。不溶残分が減少した分は、Fe、Al 不純物が増加し、CaCO₃ は減少する傾向であった。Fe、Al 不純物は現在のところ、分離しても利用方法が見出せないため、割合を増加させる必要はなく、不溶残分として分離する方が良い。したがって、攪拌時間の検討を行った組合せでは、5 分の攪拌時間で十分であるといえる。



※ 攪拌時間 180 分はケイ酸のゲル化により分離不可能

図 2.9 攪拌時間による収率の比較

2.9 まとめ

コンクリート塊から再生骨材を製造する際に排出した廃コンクリート微粉末の素材分離基礎プロセス構築と、さらには分離のための適切な条件を明らかにすることを目的とした実験を行い、以下の知見を得た。

- (1) 廃コンクリート微粉末に含まれる素材を、不溶残分、ケイ酸、鉄とアルミニウムの不純物、および CaCO_3 に分離する基礎的な処理プロセスを作成した。
- (2) 分離プロセスの効率や、使用する試薬と最後に残る溶液の量を比較することによって、塩酸濃度と投入する廃コンクリート微粉末のバランスの良い組合せを以下の通りに見出した。
 - ①濃度 4M の塩酸 50ml に対して廃コンクリート微粉末 5.0g~7.5g
 - ②濃度 6M の塩酸 50ml に対して廃コンクリート微粉末 5.0g~7.5g
- (3) バランスが良いとした塩酸濃度と廃コンクリート微粉末の組合せにおいては、攪拌時間は 5 分間で十分であることが分かった。

第 3 章

廃塩酸を用いた処理プロセス構築

3.1 はじめに

2章では、廃コンクリート微粉末の処理プロセスについての基礎を構築した。一方、金属系工業製品製造過程でも、ほとんどの製品では塗装やめっき等の仕上げのため、金属素地の酸洗いが必要であり、この処理過程で多量の廃酸が排出されている。この廃酸は、ごく一部の大型プラントでは回収再利用されることもあるが、多くの製造工場では再利用されることのないまま、中和処理、不純物除去後、排水系へと流出されるのが一般的である。2章では、前述の廃コンクリート微粉末を酸により分解・処理を行うことにより、炭酸カルシウム、ケイ酸といった工業原料としての素材分離が可能であることを示した。この実験では、新規の試薬塩酸を用いて素材分離を行ったが、この代替として処理に問題のかかえているこれら廃酸を利用できれば、廃棄物の再利用という観点からは望ましいプロセスとなる。すなわち3章では、図3.1に示すように再生骨材製造過程から排出された廃コンクリート微粉末と、鋼材錆び除去過程から排出された廃塩酸から、すなわち廃棄物同士から工業的に有用な原材料を取得するためのプロセスを作り上げることを目的とする。ただ一般的に、物質の高純度化はそれ専用の装置とプロセスが必要とされる。従って高度の高純度化はその各々の専門に任せる方が实际的である。そのため、3章では過度の高純度物質を得るというよりは、廃棄物からその前段階として、ある程度の水準、おおよそ95%程度の純度の素材分離プロセスの開発を目標とする。

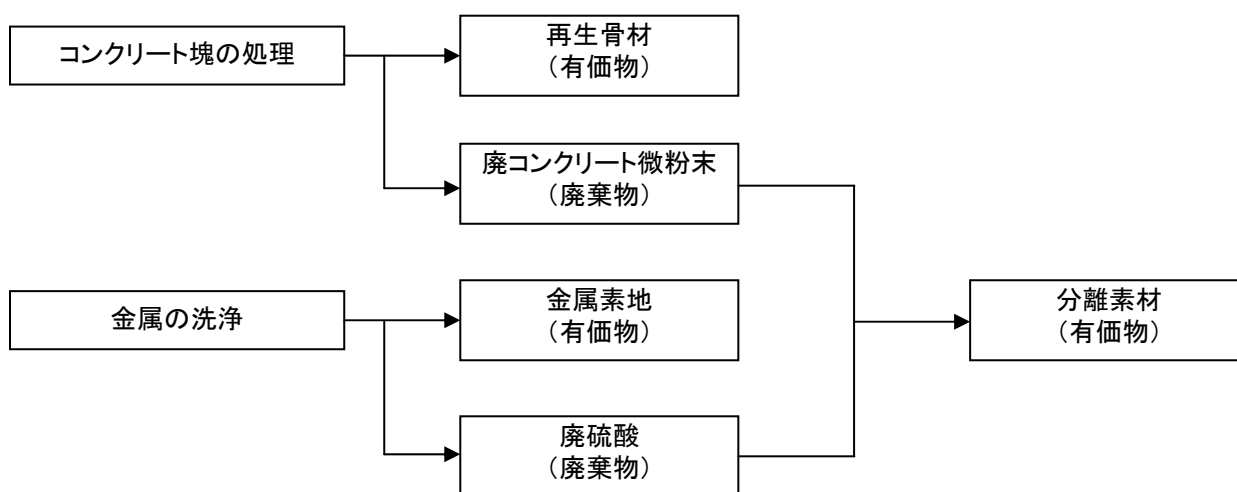


図 3.1 廃酸と廃コンクリート微粉末の処理イメージ

3.2 実験に用いた試料

(1) 廃コンクリート微粉末

実験に用いた廃コンクリート微粉末は、2章で用いたものと全く同じものであり、鉄筋コンクリート建物の解体現場から入手した廃コンクリートを原材料としている。

(2) 廃塩酸

今回用いた廃塩酸は、屋外に放置された鋼材の錆び除去に使用された後のものである。この廃塩酸は、写真 3.1 に示すように、鋼材表面に付着した錆を塩酸に浸漬することで錆を溶解・除去する作業で排出した。



(1) 屋外に放置された鋼材の錆

(2) 塩酸に浸漬した状況



(3) 塩酸から出して鋼材表面を洗浄

(4) 洗浄後の鋼材

写真 3.1 鋼材の錆除去作業

表 3.1 には、鋼材の洗浄作業によって排出した、錆び除去後の廃塩酸の分析値を示す。除錆作業は JIS Z 2383-1998 「大気環境の腐食性を評価するための標準金属試験片およびその腐食度測定方法」に準拠して行われたため、錆び除去剤として塩酸以外にも、ヘキサメチレンテトラミンが微量含まれている。今回は、鋼板試験体洗浄用途で排出された廃塩酸を用いたが、同様に鉄製品の表面を洗浄する目的で使用される塩酸は多量であると言われている。

表 3.1 廃塩酸の分析値

酸濃度	pH	溶解鉄分量	ヘキサメチレンテトラミン
5.08mol/L	0.01 以下 (測定限界以下)	1.7g/L	3.5g/L

3.3 分離プロセスの検討

3.3.1 基本プロセス

2章では、試薬塩酸を用いた廃コンクリート微粉末からの素材分離について検討しているが、ここではそのプロセス中、新品の試薬塩酸を用いているところを、廃塩酸に置き換えることを基本とし、廃塩酸を用いた場合でも素材分離が可能かどうかを検討する。そのための基本プロセスを図 3.2 に示す。

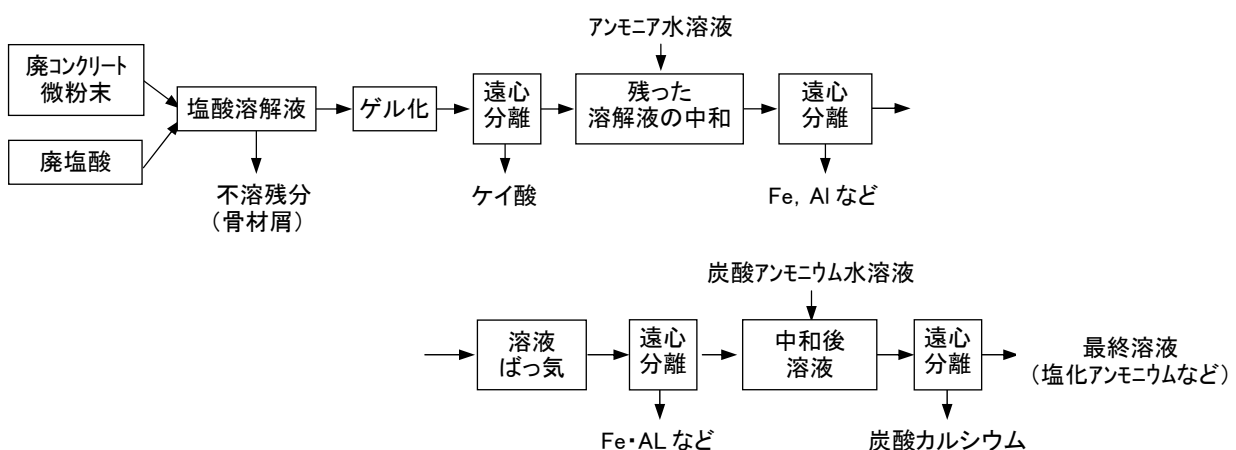


図 3.2 素材分離基礎プロセス

3.3.2 試料の混合割合

分離プロセス作成のためには、廃塩酸と廃コンクリート微粉末の最適な混合割合を明らかにする必要がある。そのために2章で検討した新品の試薬塩酸を用いた実験を参考に、両者の混合割合を変えた表3.2に示す4種類を試料とした。

表 3.2 廃塩酸と廃コンクリート微粉末の混合割合

No.	廃塩酸量(ml)	廃コンクリート微粉末量(g)
1	50	2.5
2		5.0
3		7.5
4		10.0

3.3.3 分離手順

(1) 廃コンクリート微粉末の廃塩酸による溶解過程

廃塩酸 50ml に廃コンクリート微粉末を少しずつ溶解させた。廃コンクリート微粉末は、発熱しながらガスを発生し、かなりの部分が廃塩酸に溶解した。これを5分間攪拌した後、吸引ろ過を行い、塩酸溶解液と不溶残分を分離し、分離後の不溶残分は純水で洗浄の後に110°Cのオーブンで乾燥させた。乾燥後の不溶残分は、粒子の細かい粉末であり、蛍光 X 線分析で成分を調べたところ図3.3に示すように Si が最も多く、さらに X 線回折により鉱物を調べたところ図3.4に示すように、それらは石英、長石であり、骨材由来の鉱物と推定された。一方、廃塩酸溶解液はやや濁った黄色であり、pH は全ての試料で pH メーターの測定範囲を超える 0.01 以下の強い酸性であった。

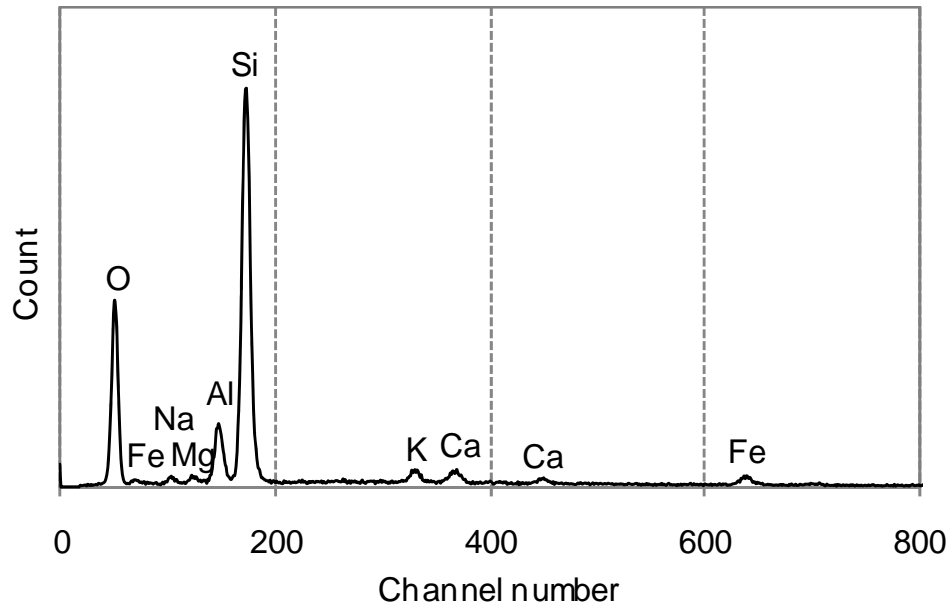


図 3.3 不溶残分の蛍光 X 線分析結果

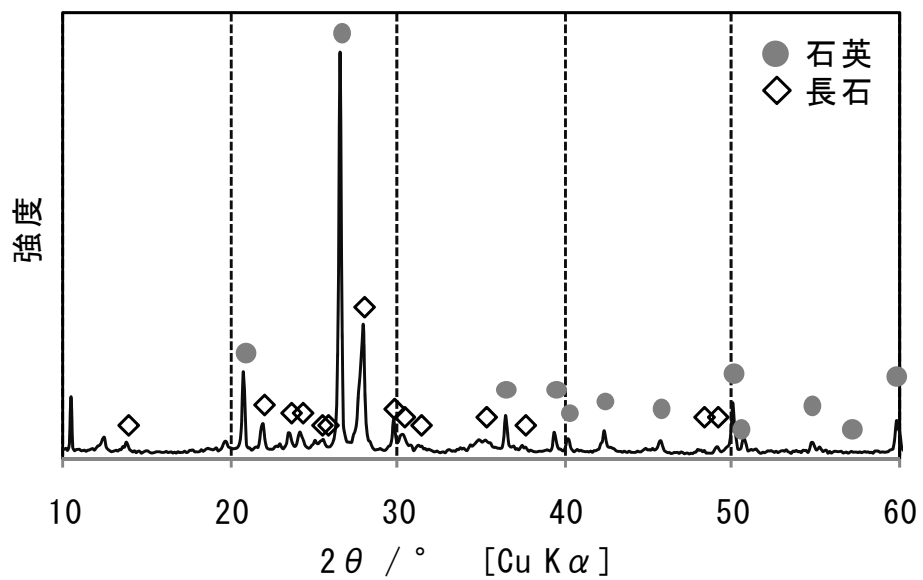


図 3.4 不溶残分の X 線回折による鉱物分析結果

(2) ケイ酸のゲル化

次に不溶残分を除去した廃塩酸溶解液を蓋付き試験管に移し、40°Cのオーブンに入れ、ケイ酸をゲル化させた。ケイ酸のゲル化は、塩酸の濃度や pH および溶解しているケイ酸の濃度などによって、ゲル化時間が大きく変化する性質を利用したものである。この廃塩酸溶解液に溶解しているケイ酸が、時間の経過とともに徐々に進行する状況を目視で観察すると同時に、それぞれの試験体のゲル化時間を測定した。図 3.5 に各試料のゲル化時間を、2章で行った 6N の新品の試薬塩酸を用いた時のゲル化時間も合わせて示す。廃塩酸に対する廃コンクリート微粉末量の混合率増加に伴い、ゲル化時間は早まる傾向が見られた。ただし新品の試薬塩酸を用いた場合と比較して、廃塩酸を用いたことによるケイ酸のゲル化時間への大きな差は見られなかった。

(3) ケイ酸の分離

ケイ酸がゲル化した後、ゲルを試験管から取り出した。この時試験管側壁にはゲルが付着しているため、純水を用意し、数回に分けて試験管に流し込み、ゲルすべてを取り出した。取り出したゲルは遠心分離機によって廃塩酸溶解液とケイ酸ゲル分とに分離した。なお、この過程で使用した洗浄水は全て廃塩酸溶解液に戻した。

分離したケイ酸ゲルは、純水で洗浄・遠心分離を繰り返し、半透明の白いゲル状態としてから、110°Cのオーブンで乾燥させた。これの成分を蛍光 X 線分析で調べた結果を表 3.3 に示す。ケイ酸が 97.3%であり、比較的純度の高いものであることが分かった。

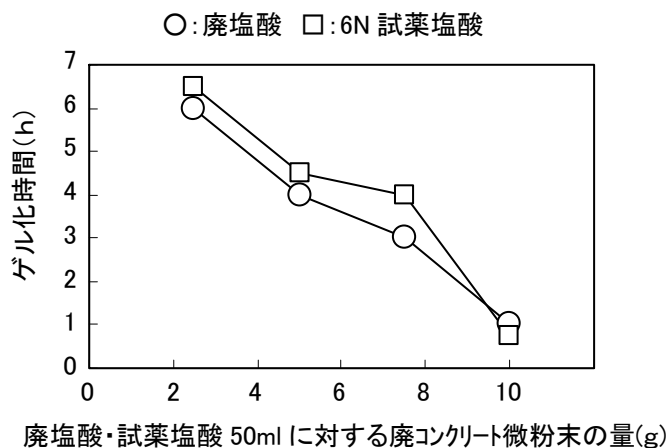


図 3.5 ケイ酸のゲル化時間比較

表 3.3 ケイ酸沈殿物の分析値 (酸化物換算・mass%)

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Cl ₂ O
97.3	0.6	0.8	1.1

(4) 鉄分等の分離

次の過程として、中和のために分離した廃塩酸溶解液に、アンモニア水（28%濃度）を攪拌しながら少しずつ滴下し、pHメーターで確認しながらpHを徐々に上昇させ、鉄分等の分離を行った。アンモニア水の滴下に伴い、写真3.2に示すように濃い緑色の沈殿物が生じてきた。pHが7になった時点で、沈殿物を遠心分離機で中和液から分離した。

この沈殿物について、試料 No.2 を代表として蛍光 X 線分析を行い、沈殿物の分析を行った。分析値を表3.4に示すが、鉄分が67.4%であり最も多かったことから、濃い緑色は廃塩酸に溶解していた多くの鉄分が沈殿したことに由来すると推定された。

この溶液にはまだ鉄分等が溶解している可能性があり、その除去を目的に、溶液を攪拌する事により2日間ばっ気した。この操作によりわずかであるが、褐色の沈殿物が生じたため、これを遠心分離により分離した。この沈殿物の蛍光 X 線分析による分析値を表3.5に示すが、ばっ気によって発生した褐色の沈殿物は、96.8%まで高純度化した鉄分であった。また、アルミニウムは検出されなかった。

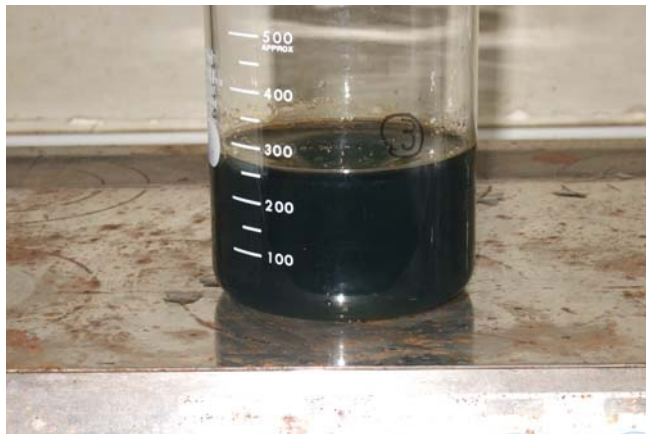


写真 3.2 中和によって発生した濃い緑色の沈殿

表 3.4 濃い緑色の沈殿物の分析値(酸化物換算・mass%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	ZnO	P ₂ O ₅	Cl ₂ O
0.2	8.4	67.4	1.1	1.6	0.1	0.2	19.4

表 3.5 褐色の沈殿物の分析値(酸化物換算・mass%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	Cl ₂ O
0.36	測定限界以下	96.8	0.03	0.06	0.98

(5) 炭酸カルシウムの分離

次にこの中和後の溶液に炭酸アンモニウム水溶液を滴下し、溶液を炭酸化することによって炭酸カルシウムを沈殿させ、遠心分離により分離した。得られた炭酸カルシウムを純水で洗浄した後、110℃のオーブンで乾燥させ、蛍光 X 線分析で分析した結果を表 3.6 に示す。カルシウム分が 95.9% であり、ほとんどが炭酸カルシウムであった。得られた炭酸カルシウムの電子顕微鏡写真を写真 3.3 に示す。結晶はほとんどが球状であり、約 2 μm ~ 4 μm 程度の大きさであった。また X 線回折結果を図 3.6 に示すが、結晶系はカルサイトとバテライトの混合物であった。

表 3.6 析出した炭酸カルシウムの分析値(酸化物換算・mass%)

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Cl ₂ O
0.2	0.5	95.9	2.2	0.02	0.07

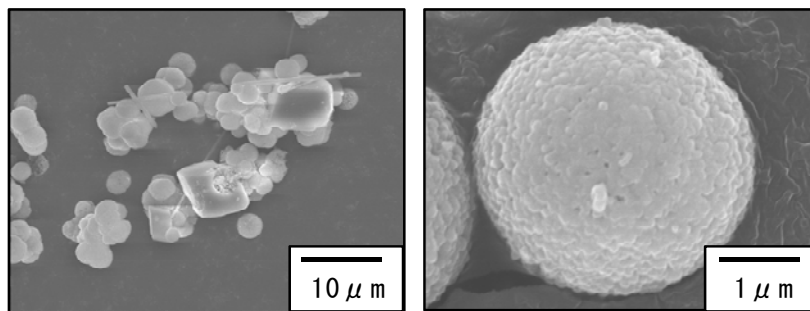


写真 3.3 得られた炭酸カルシウムの電子顕微鏡写真

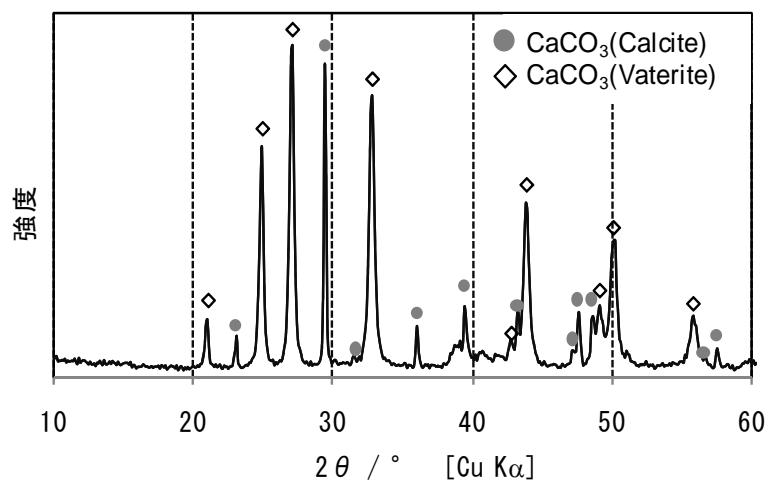


図 3.6 炭酸カルシウムの X 線回折図

3.4 分離素材の回収量と収率

分離素材の回収量を図 3.7 に、それを基にして作成した各素材の収率を図 3.8 に示す。各素材の中で最も量が多いのは骨材由来の不溶残分であり、全体の 1/3 程度を占め、炭酸カルシウムも多くの量が回収できた。また、使用した廃塩酸は鋼材の錆び除去に用いたものであるため、鉄系を多く含む物質も、かなりの量を占めた。ケイ酸は全体の 1 割程度であった。また廃塩酸に対する廃コンクリート微粉末量の混合割合を変えると、回収される物質の割合が変化するが、ケイ酸や炭酸カルシウムといった素材として直接利用可能な物質の収率で判断すると、試料 No.3 が最も高かった。鉄分・アルミニウム分などに関しては、廃コンクリート微粉末の投入量が増加しても、回収量はほとんど変化していない。これは、廃硫酸には多くの鉄分が溶解していたため、廃コンクリート微粉末に由来する鉄分がこれ以上溶解しなかったと考えられる。

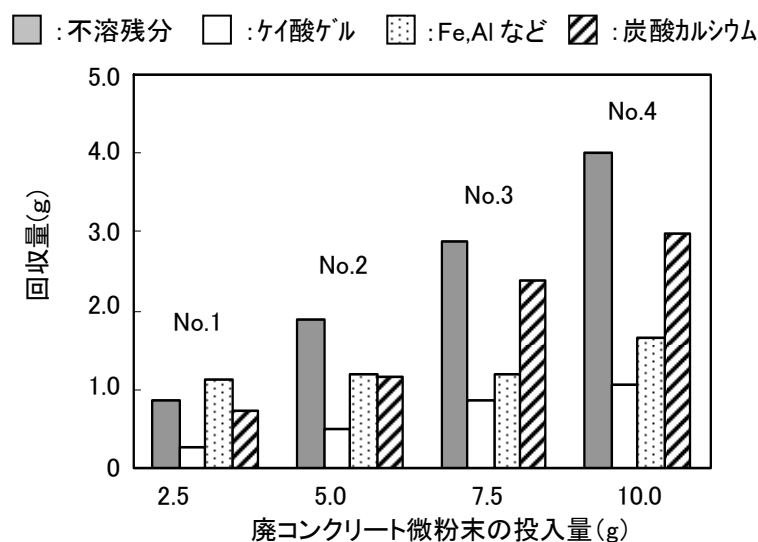


図 3.7 各物質の回収量

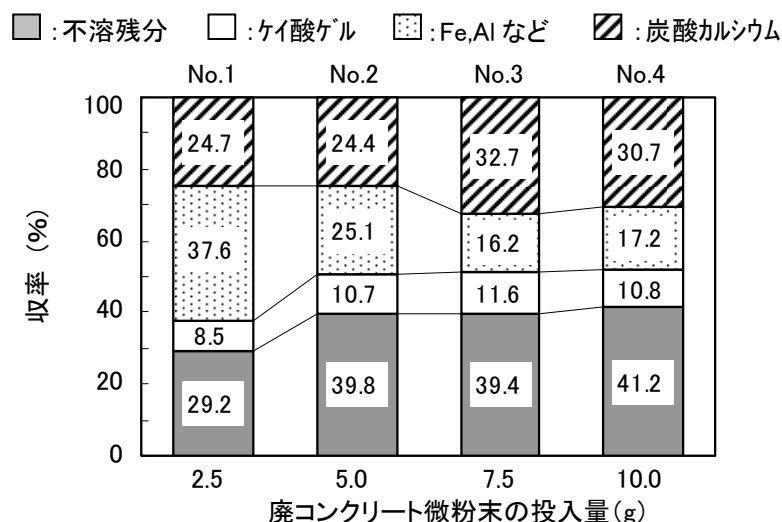


図 3.8 各物質の収率 (mass%)

なお、このプロセスにおける最後工程でもなお溶液が残る。この溶液の ICP 分析結果を表 3.7 に、さらにこれを蒸発固化させた粉末の X 線回折図を図 3.9 に示す。Ca や Si はごく微量であり、この溶液のほとんどは塩化アンモニウムであると判断された。ただ塩化アンモニウム水溶液の廃棄方法は、大量の水に攪拌しつつ排水するか、あるいは pH を中性に調整した後、固体と液体を分離して、危険物廃棄物として処理するかの方法によるのが推奨されている処理方法である。しかし、いずれも前者では膨大な水を必要とし、後者では危険物廃棄物が残り、その後の処理にさらなる作業が必要とされる。

表 3.7 最終溶液の ICP 分析結果

元素	Ca	Si	Al	Fe
濃度 (ppm)	1.1	3.7	測定限界 以下	測定限界 以下

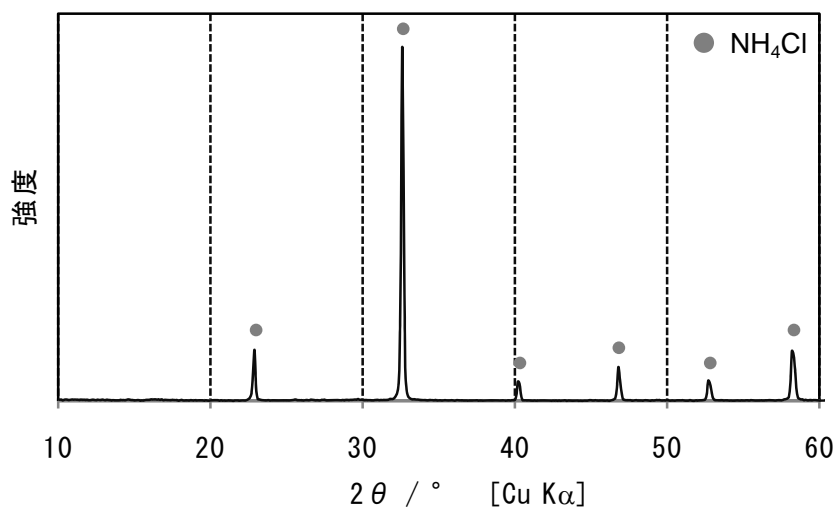


図 3.9 最終溶液の粉末の XRD 回折図

3.5 排水処理作業軽減化のためのプロセスの改良

3.5.1 検討プロセスの考え方

前述のとおり、最終溶液として塩化アンモニウムは、さらなる処理作業が必要となるため、さらにこの部分の負担の軽減化を検討した。基本的には各段階での中和のためにアンモニア水や炭酸アンモニウム水溶液を使用しているため、この部分をナトリウムをベースとする水溶液に置換することを考えた。この考え方による改良プロセスを図 3.10 に示す。このプロセスでは、ケイ酸除去後の溶解液中和のためのアンモニア水溶液の代わりに水酸化ナトリウム水溶液、Fe、Al などの沈殿物除去後の水溶液中和のための炭酸アンモニウム水溶液の代わりに、炭酸ナトリウム水溶液が用いられる。

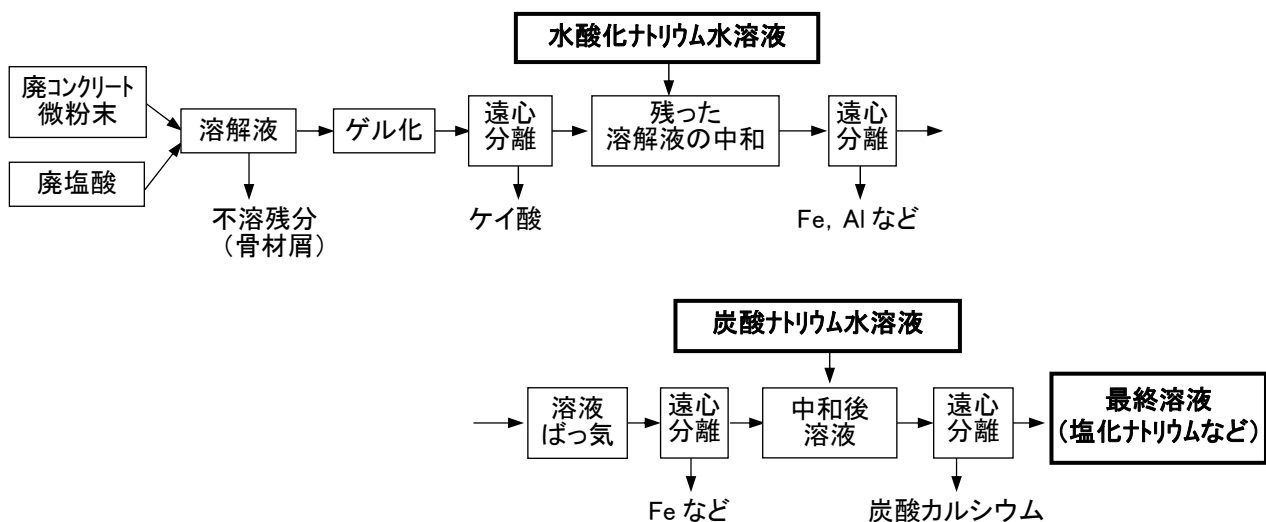


図 3.10 改良した素材分離プロセス

3.5.2 試料の混合割合

表 3.8 には、実験に用いた廃塩酸と廃コンクリート微粉末の混合割合を示す。前節の試料 No.1～No.4 までの実験の結果、廃塩酸に対する廃コンクリート微粉末量を多くするに従って、総量としての回収物質も増加する傾向にあるが、その上限は見られていない。そのことを考慮し、今回の実験では、試料 No.7 のように廃コンクリート微粉末量の極端に多い試料も含めた。

表 3.8 廃塩酸と廃コンクリート微粉末の混合割合

試料 No.	廃塩酸量 (ml)	廃コンクリート微粉末量 (g)
5	50	5.0
6		10.0
7		20.0

3.5.3 実験方法

廃コンクリート微粉末の廃塩酸による実験方法は以下のとおりである。

(1) 廃コンクリート微粉末の廃塩酸による溶解過程、ケイ酸のゲル化、ケイ酸分離

ここまでの過程は図 3.10 に示す素材分離プロセスと全く同じである。ただし、この中で廃コンクリート微粉末量の多い試料 No.7 は、廃コンクリート微粉末の溶解中にケイ酸のゲル化が進行してしまい、不溶残分とケイ酸ゲルを分離することができず、その後のプロセスの実験をすることができなかった。

(2) 鉄分等の分離

この過程で中和のために、アンモニア水溶液の代わりに水酸化ナトリウム水溶液を用いた。操作としては、pH を測定しながら水酸化ナトリウム水溶液（濃度 14%）を徐々に滴下した。水酸化ナトリウム水溶液の滴下に伴い、濃い緑色の沈殿物が生じてきた。pH が 7 になった時点で、沈殿物を遠心分離機で中和液から分離した。さらに、主に鉄分を分離させるために溶液を攪拌して 2 日間ばっ気し、この操作による沈殿物を遠心分離機で分離した。

(3) 炭酸カルシウムの分離

中和後溶液からの炭酸カルシウムの取り出しには、炭酸アンモニウム水溶液の代わりに、炭酸ナトリウム水溶液を用いた。この操作により得られた炭酸カルシウムを遠心分離により分離し、純水で洗浄の後に 110°C のオーブンで乾燥させた。この炭酸カルシウムを蛍光 X 線分析で分析した結果を表 3.9 に、電子顕微鏡写真を写真 3.4 に示す。カルシウム分が 95.6% であり、ほとんどが 5 μm 程度の細長い米粒状の形状をしていた。また、図 3.11 に示すように、その結晶系はほぼ炭酸カルシウムの安定相であるカルサイトであった。

表 3.9 炭酸カルシウムの分析値(酸化物換算・mass%)

CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O
95.6	1.1	2.0	1.3

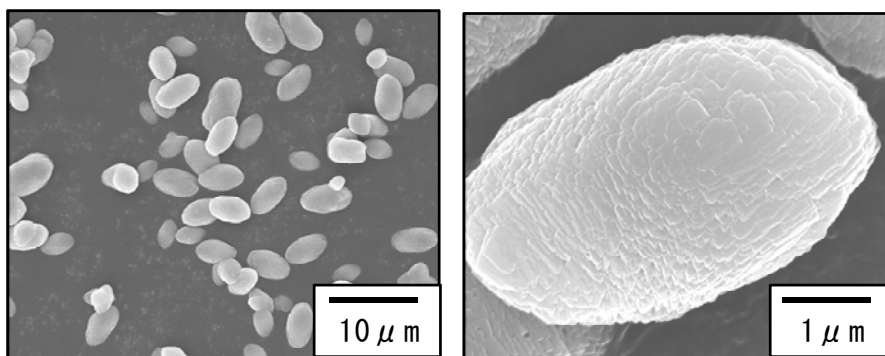


写真 3.4 得られた炭酸カルシウムの電子顕微鏡写真

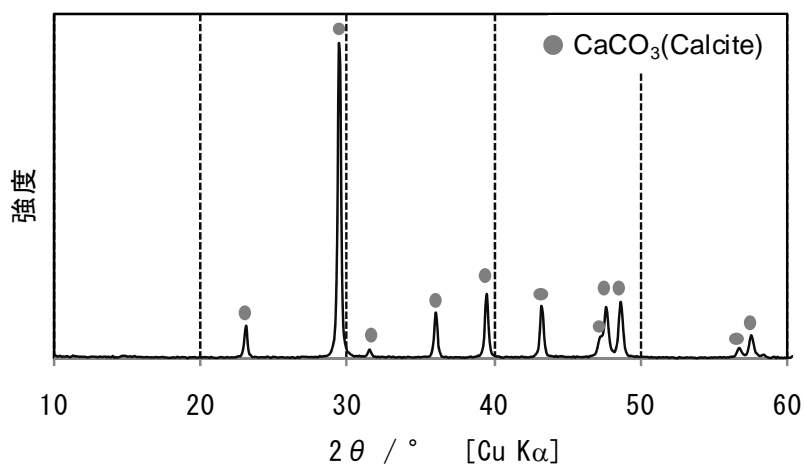


図 3.11 炭酸カルシウムの X 線回折図

3.5.4 最終溶液の分析結果

残りの溶液が排水となるが、この溶液の ICP 分析結果を表 3.10 に、さらにこれを蒸発固化させた粉末の X 線回折測定による回折図を図 3.12 に示す。溶液を蒸発固化させた粉末は、微量の炭酸ナトリウムを含むが、ほとんどは塩化ナトリウムであった。したがって改良プロセスによって得られた最終溶液は、環境への負担が非常に少ない溶液となっていることが分かった。ただし、pH 値が 10 程度とやや高いため、排水系への直接の排水には多少の pH 調整が必要とされる。

表 3.10 最終溶液の ICP 分析結果

元素	Ca	Si	Al	Fe
濃度 (ppm)	4.7	0.72	測定限界以下	測定限界以下

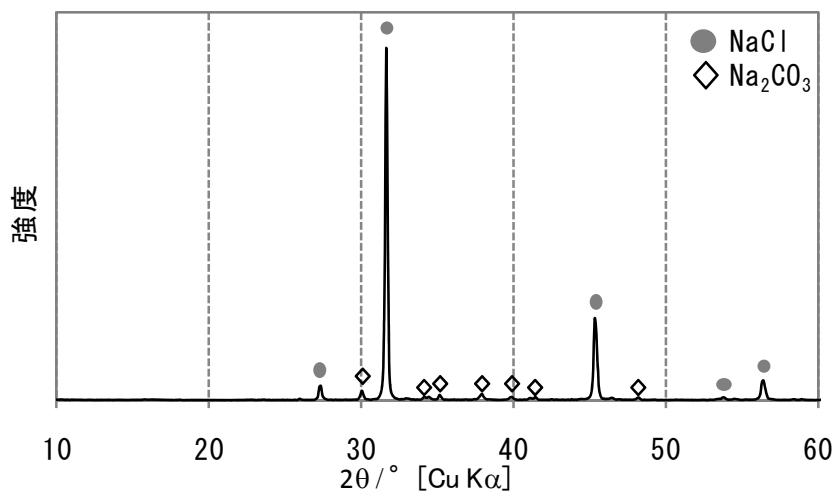


図 3.12 最終溶液中の粉末の XRD 回折図

3.5.5 分離素材の回収量と収率

改良プロセスによる分離素材の回収量を図 3.13 に、それを基にして作成した収率を図 3.14 に示す。この中で試料 No.7 は、廃塩酸に廃コンクリート微粉末を投入して溶解している過程でケイ酸のゲル化が進行してしまい、不溶残分とケイ酸を分離することができなかつたため、その後のプロセスの実験をすることができず、物質の回収はできなかつた。試料 No.5 と No.6 の結果から判断すると、中和に水酸化ナトリウム水溶液を用い、溶液の炭酸化に炭酸ナトリウム水溶液を用いた改良プロセスでも、中和にアンモニア水を用いたプロセスによる試料 No.2 と No.4 とほぼ同量の炭酸カルシウムを回収することができた。またケイ酸や炭酸カルシウムといった、素材として利用可能な物質の収率で判断すると、試料 No.6 の廃塩酸 50ml に対して廃コンクリート微粉末を 10.0g 溶解させる割合が、適当であると見られた。

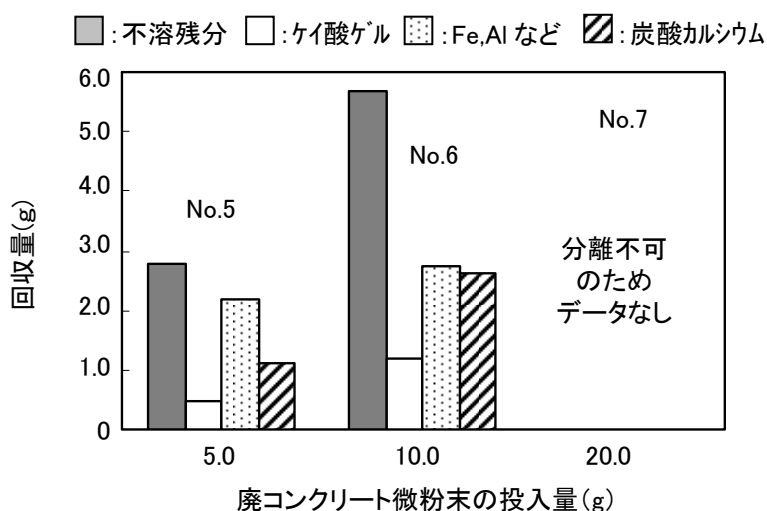


図 3.13 改良プロセスによる各物質の回収量

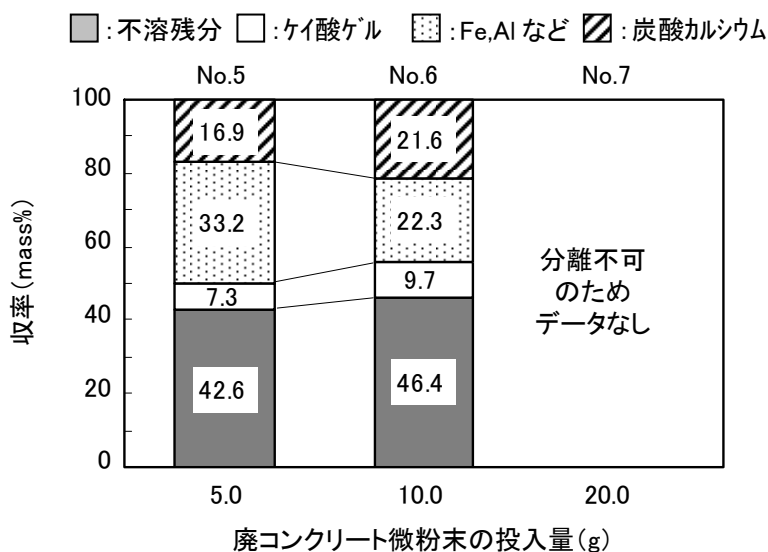


図 3.14 改良プロセスによる各物質の収率

3.6 まとめ

再生骨材製造過程から排出された廃コンクリート微粉末と、鋼材錆び除去過程から排出された廃塩酸を組み合わせ、廃棄物同士から工業的に有用な原材料を取得するためのプロセスを作り上げることを目的とした実験を行い、以下の知見を得た。

- (1) 2章で開発した素材分離プロセスを用いることにより、廃コンクリート微粉末と廃塩酸とを原材料としても、ケイ酸や炭酸カルシウムを回収することが可能であることを示した。
- (2) ただこのプロセスでは、最終溶液の処理に負担がかかることも明らかになり、さらにそれを改良したプロセスを開発した。
- (3) この改良プロセスでも、同様に廃コンクリート微粉末と廃塩酸から、ケイ酸や炭酸カルシウムを回収することができ、最終溶液も環境への負担を少ないものにすることができた。
- (4) 鋼材の錆び除去に使用された後の廃塩酸を用いた今回の実験では、廃塩酸に対する廃コンクリート微粉末量が多くなるほど、ケイ酸や炭酸カルシウム回収率は高くなるが、過度の混入はかえって、素材分離作業の効率が悪くなることが分かった。また本実験のスケールにおいては、廃塩酸 50ml に対して廃コンクリート微粉末 10.0g の組み合わせが適当であると思われた。

第 4 章

硫酸および廃硫酸を用いた処理プロセス構築

4.1 はじめに

2章では、廃コンクリート微粉末を塩酸に溶解・処理することによって、ケイ酸や炭酸カルシウムなどの工業原料として利用できる素材に分離できることを示した。また、3章では、溶解に使用する塩酸を工業活動で排出された廃塩酸に置き換えても素材分離が可能であり、さらには中和に用いる塩基性溶液を検討し、最終溶液処理の環境負荷を少なくすることができた。一方、これまでは塩酸を用いた検討を行ってきたが、国内で生産されている酸で最も多いのは硫酸である。経済産業省の平成20年度統計では、塩酸の生産量は約230万トン（35%換算）であるのに対し、硫酸は3倍以上の約700万トン（100%換算）となっている。その1/3以上は肥料や薬品での利用で最も多く、その他、化学繊維の製造にも広く利用されている。また、金属加工などの洗浄用としても利用されており、排出される廃硫酸の一部は再生利用されているが、中和処理される硫酸は膨大であるといわれている。また、硫酸の主原料は、主に銅や鉛など非鉄金属の精錬ガスや原油の脱硫による硫黄であり、工業活動による副産物である。したがって、この副産物から製造される硫酸と、再生骨材製造における副産物である廃コンクリート微粉末を組み合わせることは、工業活動において望ましいプロセスと言える。さらには、廃硫酸も廃塩酸と同様に廃コンクリート微粉末の処理に利用できれば、工業活動において排出される廃酸の処理可能範囲が格段に広がり、環境負荷低減の観点からより望ましいプロセスになると言える。

4章では、これまでの研究で行った試薬塩酸および廃塩酸を用いた廃コンクリート微粉末の素材分離プロセスにしたがって、廃硫酸を用いた廃コンクリート微粉末を素材分離することと、同時に廃硫酸も中和処理できる処理プロセスの開発を目的とした。手順としては先ず試薬硫酸（以下、硫酸）を用いた実験を行って基礎分離プロセスを構築し、次に廃硫酸を用いた検討を行った。

4.2 実験に用いた試料

実験に用いた廃コンクリート微粉末は、2章と3章で用いたものと全く同じものであり、鉄筋コンクリート建物の解体現場から排出されたものを入手した。

4.3 分離プロセスの検討

4.3.1 基本プロセス

試薬塩酸を用いての廃コンクリート微粉末からの素材分離については、2章で検討している。ここでは、図4.1に示す試薬塩酸で構築した処理基礎プロセスを、溶解に用いる酸を硫酸に置き換えて実験を行った。

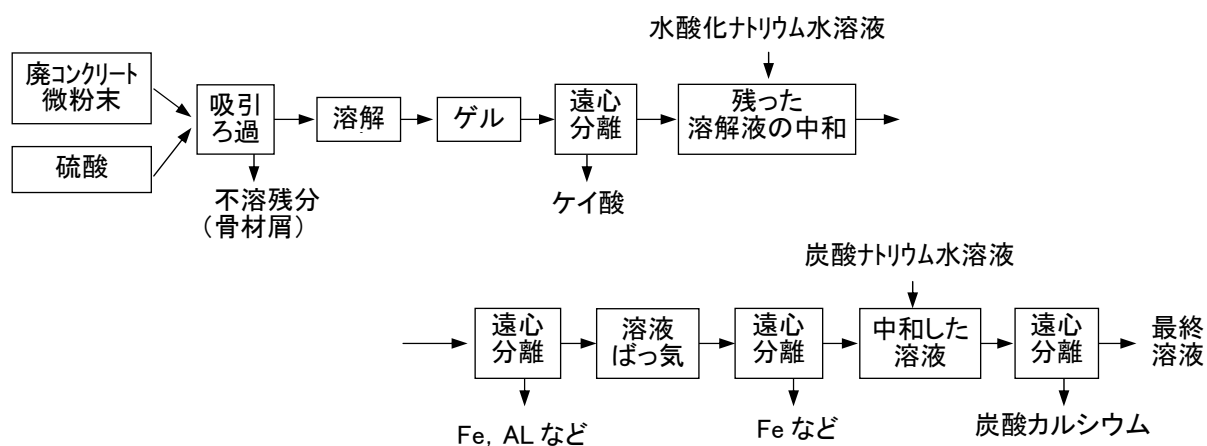
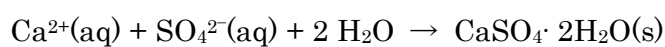


図 4.1 硫酸を用いた廃コンクリート微粉末の素材分離基礎プロセス

4.3.2 実験に使用した硫酸の濃度

カルシウム塩の水溶液に希硫酸を加えると、以下の化学式により水にほとんど溶解しない石膏が沈殿することが分かっている。したがって、廃コンクリート微粉末を硫酸に溶解した場合においても、溶解工程において石膏が析出し、不溶残分と一緒に沈殿すると考えられた。そこで、ここでは硫酸の濃度を幅広く設定することによって、不溶残分と石膏が分離できる可能性を検討した。実験に使用した硫酸の濃度は、0.05M、0.5M、2Mの3種類であり、98%濃度の試薬を所定の濃度に希釈した。



4.3.3 試料の混合割合

硫酸と廃コンクリート微粉末の混合割合は、2章と3章の実験を参考として、硫酸50mLに対して廃コンクリート微粉末2.5gを溶解させることとした。

4.3.4 実験方法

(1) 硫酸による廃コンクリート微粉末の溶解

各濃度の硫酸に廃コンクリート微粉末を少しずつ溶解させ、5分間攪拌した。この硫酸への溶解においては、廃コンクリート微粉末は細かい泡を出しながら反応し、2Mの硫酸に溶解した場合は約3°Cの温度上昇が見られた。0.05Mと0.5Mの濃度においては反応が極めて穏やかであり、温度の上昇はほとんど見られなかった。なお、ここでは廃コンクリート微粉末を硫酸に溶解し、吸引ろ過して得られるろ液を硫酸溶解液と言う。すなわち2M硫酸溶解液とは、廃コンクリート微粉末を処理した2M硫酸を吸引ろ過して得たろ液のことである。

それぞれの濃度の硫酸に廃コンクリート微粉末を溶解させ、その硫酸懸濁液を吸引ろ過することによって硫酸溶解液と不溶残分を分離し、分離後の不溶残分は純水で洗浄の後に110°Cのオーブンで乾燥させた。乾燥後の不溶残分は、粒子の細かい粉末であり、X線回折により鉱物を調べたところ、図4.2に示すように全ての試験体においてケイ酸(SiO_2)が最も強いピークとなっており、骨材由来の鉱物と考えられる長石類も見られた。また、0.5M以上の硫酸を用いた不溶残分には焼石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$)が検出されているが、0.05Mの硫酸を用いた不溶残分には焼石膏は見られず、炭酸カルシウム(CaCO_3)のピークが見られた。溶解前の廃コンクリート微粉末(WCP)では、炭酸カルシウムのピークがあり、焼石膏は無いことから、0.5M以上の硫酸を用いた不溶残分には、廃コンクリート微粉末から溶解したカルシウム分が、石膏として析出して混入したと考えられる。

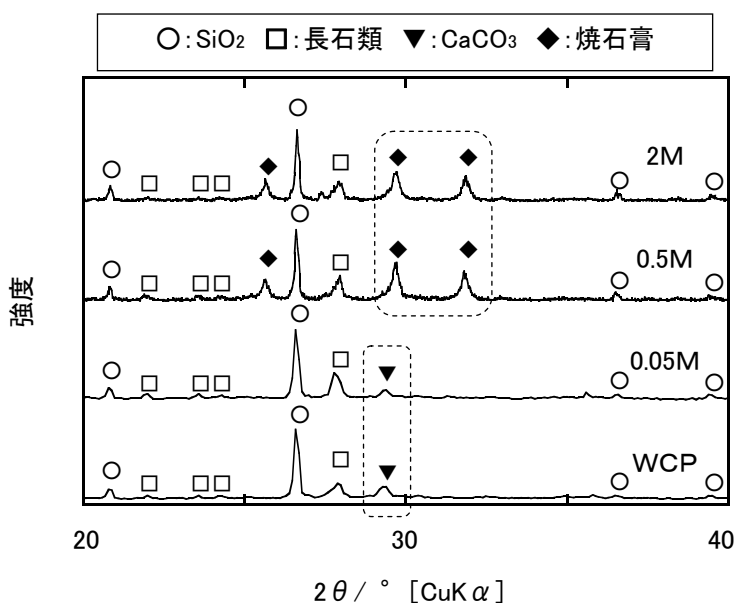


図 4.2 各硫酸濃度における不溶残分のX線回折図

一例として、2Mの硫酸を用いた試験体において分離した不溶残分の電子顕微鏡写真を写真4.1に示す。電子顕微鏡観察は加速電圧15kVで行い、同時に局所および全体からの組成分析も行った。比較的平滑なAの部分はケイ素が主成分の粒子であることが分かる。また、細かい平面形状の物質が重なり合っているBの部分は硫黄とカルシウムが主成分であることから、焼石膏であると考えられる。したがって、この様に骨材由来のケイ酸や長石類の不溶残分の表面に、析出した焼石膏が付着した様な状態の粒子を分離することは極めて手間の掛かる作業となる。

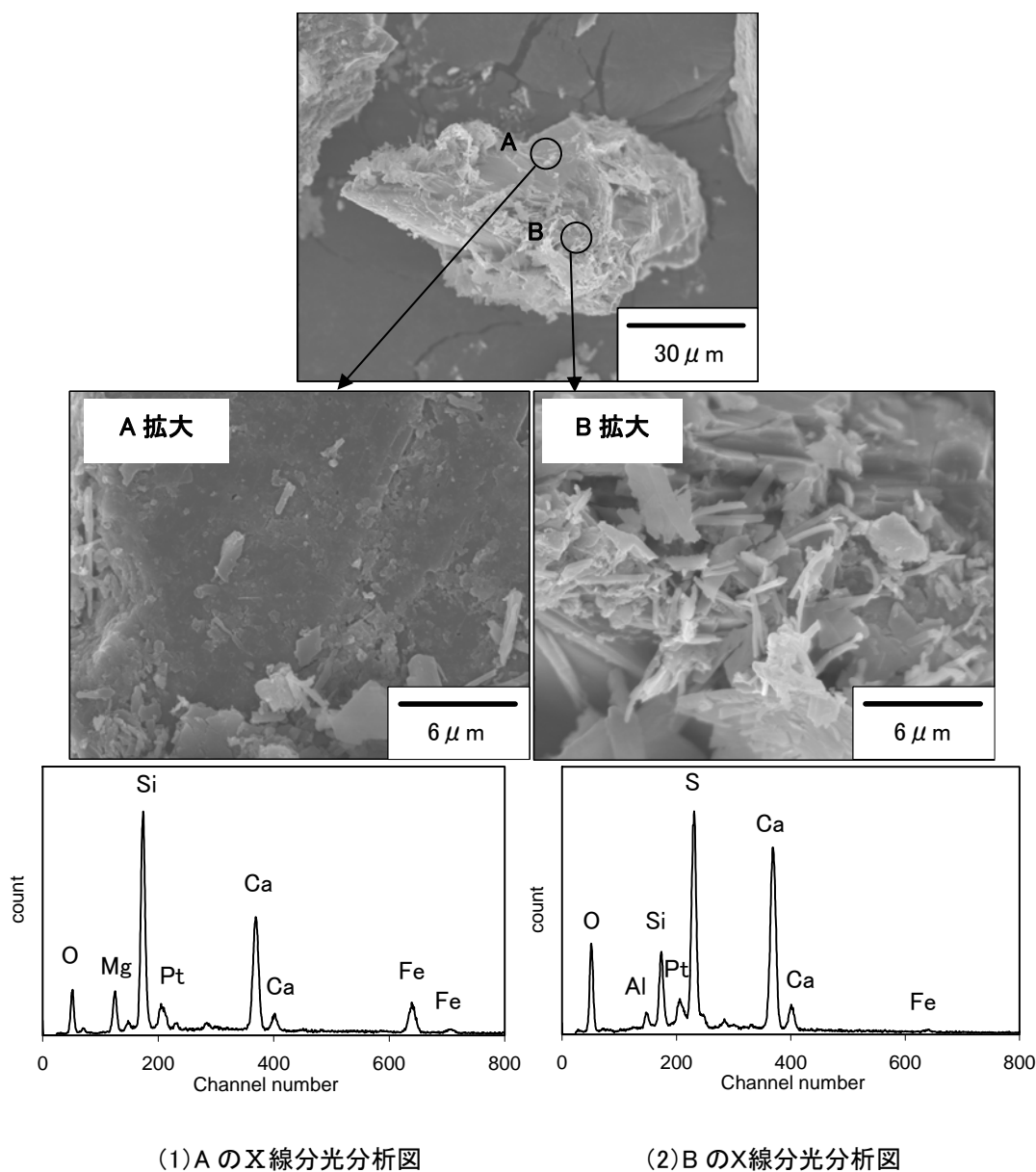


写真 4.1 不溶残分の電子顕微鏡写真とX線分光分析図

(2) ケイ酸のゲル化

不溶残分を除去した硫酸溶解液は無色透明であった。この硫酸溶解液を蓋付きの試験管に移して40°Cのオーブンに入れ、硫酸溶解液の変化を観察した。その結果、1日間で反応は完了し、0.05M硫酸溶解液は白色沈殿が発生し、2M硫酸溶解液は半透明のゲル状物質が沈殿した。0.5M硫酸溶解液では無色透明の状態に変化はなかった。

(3) ゲルおよび白色沈殿の分離

ゲルと白色沈殿が発生した0.05Mと2M硫酸溶解液の試験管に常温の純水200mlを数回に分けて流し込み、よく振って全て取り出した。取り出したゲルと白色沈殿は遠心分離機によって硫酸溶解液と分離し、純水で洗浄・遠心分離を繰り返し110°Cのオーブンで乾燥させた。なお、ここで使用した洗浄水は全て元の硫酸溶解液に戻した。

得られたゲルと白色沈殿をX線回折で調べた結果を図4.3に示す。2M硫酸溶解液で得られたゲルは分析ピークが明確でなく、非晶質であることが分かる。一方、0.05M硫酸溶解液によって析出した白色沈殿は焼石膏であることが分かった。非晶質のゲルと焼石膏を組成分析した結果

(HITACHI社製FE-SEM使用)を表4.1に示す。ここで得られたゲルは93.9%の高純度なケイ酸であり、若干の硫黄が含まれていた。また、焼石膏は89.0%が石膏成分であることが分かった。

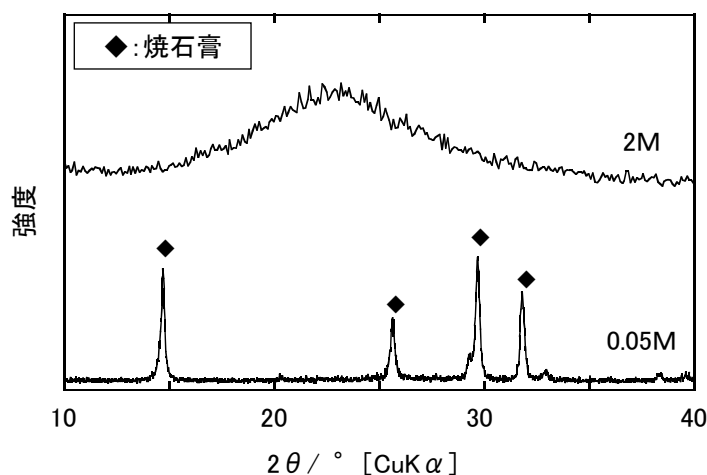


図4.3 ゲルと白色沈殿のX線回折図

表4.1 ゲルと白色沈殿の組成分析値（酸化物換算・mass%）

硫酸濃度	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	SO ₃
2M	93.9	—	—	6.14
0.05M	8.4	53.9	2.6	35.1

(4) 鉄分等の分離

ここでは、不溶残分と分離した硫酸溶解液を中和する作業を行うが、0.05M 硫酸溶解液は pH8.2 と中性に近かったため中和作業を行わなかった。また、0.5M 硫酸溶解液は沈殿などの変化が見られなかったため、以降のプロセス検討を行わず、ここでは2M 硫酸溶解液のみ中和作業を行った。なお、2M 硫酸溶解液は中和前では pH1.2 と強い酸性であった。

ゲルを分離した 2M 硫酸溶解液に、4M の水酸化ナトリウム水溶液を攪拌しながら少しずつ滴下し、pH メーターで確認しながら pH を徐々に上昇させたところ、pH の上昇に伴い濃い褐色の沈殿物が生じた。pH が 7 になった時点で中和作業を止め、得られた沈殿物は遠心分離機で分離した後、純水で洗浄・分離を繰り返した。なお、ここでの洗浄液は元の硫酸溶解液に戻した。この褐色の沈殿物について組成分析を行った結果を表 4.2 に示すが、鉄分とアルミニウムの他に、ケイ素や硫黄も比較的多く含まれていることが分かった。なお、硫酸溶解液を中和して得られた溶液を、ここでは中和溶液と言う。すなわち 2M 中和溶液とは、2M 硫酸溶解液を水酸化ナトリウム水溶液で中和した溶液のことである。

(5) 炭酸カルシウムの沈殿・分離

0.05M 硫酸溶解液と褐色の沈殿物を除去した後の 2M 中和溶液に炭酸ナトリウム水溶液(10%濃度)を滴下し、それぞれの溶液を炭酸化させた。その結果、いずれの溶液からもごく微量の白色沈殿が析出したため、この白色沈殿を分離して純水で洗浄した後、110°C のオーブンで乾燥させた。一例として 0.05M 硫酸溶解液の白色沈殿を組成分析した結果を表 4.3 に示すが、カルシウム分が 90.5% であり、高純度の炭酸カルシウムであることが分かった。

表 4.2 褐色沈殿の組成分析値(酸化物換算・mass%)

Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅	Na ₂ O
30.3	28.4	18.7	11.4	3.9	2.34

表 4.3 溶液の炭酸化による白色沈殿の組成分析値(酸化物換算・mass%)

CaO ₃	SiO ₂	Na ₂ O	SO ₃	MgO	K ₂ O
90.5	2.32	2.1	1.9	1.8	1.4

4.3.5 各物質の収率と処理プロセスの考察

処理プロセスによって得られた各物質の収率を図 4.4 に示す。0.5M の硫酸は途中で作業を中断したためグラフから外した。なお、2M の硫酸の収率合計は 100% を超えているが、これは例えば炭酸カルシウム (CaCO_3 : 分子量 100) が焼石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$: 分子量 145) に変化して質量が増加したためである。以下、物質ごとに結果をまとめた。

(1) 不溶残分：0.05M の硫酸では 80% 以上、2M の硫酸では 90% 以上となった。これは、過去行った塩酸を用いた場合での不溶残分が 55% 程度であったことと比較するとかなり多い。

(2) ケイ酸ゲル：2M の硫酸ではケイ酸ゲルが 10% 程度得られた。

(3) Fe、Al などの析出物：2M の硫酸では 8% 得られた。

(4) 炭酸カルシウム：0.05M と 2M の硫酸において微量得られた。

(5) 焼石膏：0.05M の硫酸のみ焼石膏が 9.5% 得られた。0.5M と 2M の硫酸では、廃コンクリート微粉末の溶解過程で焼石膏が不溶残分に混入していることが分かった。

ここで、処理プロセスをケイ酸、焼石膏、炭酸カルシウムに注目してまとめたのが表 4.4 である。比較のため、過去に行った塩酸を用いた場合の結果も示してある。塩酸の場合は、処理プロセスの最後の工程である溶液の炭酸化で炭酸カルシウムが析出した。ところが、0.5M 以上の硫酸の場合は、廃コンクリート微粉末の溶解工程において石膏が析出し、骨材由来である不溶残分に混入した。ただし、0.05M の硫酸においては不溶残分に石膏は混入せず、不溶残分を除去した後の硫酸溶解液において、石膏が徐々に沈殿することが分かった。すなわち、濃度が 0.05M 程度の硫酸においては、不溶残分と焼石膏の分離が可能であると考えられる。

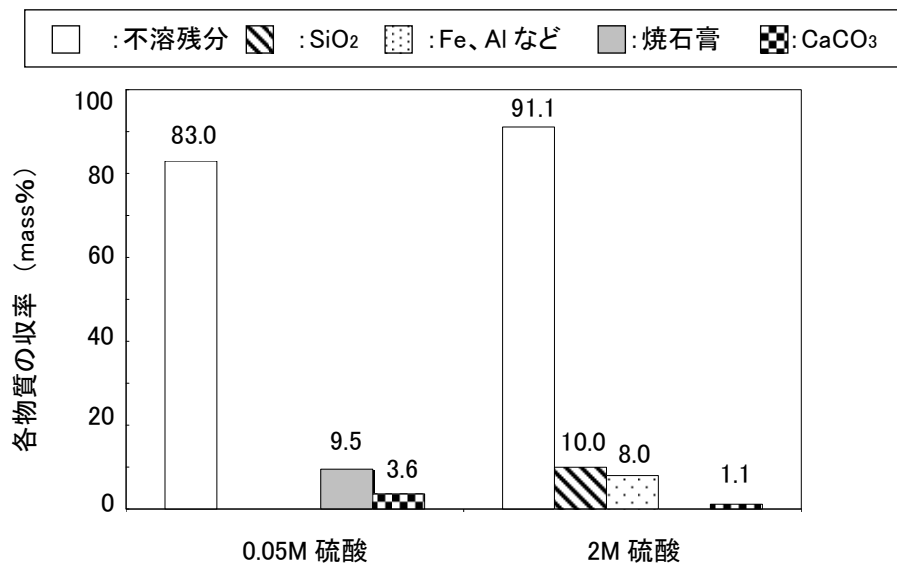


図 4.4 硫酸濃度における物質の収率

表 4.4 分離物質の収率比較 (mass%)

分離物質	0.05M 硫酸	2M 硫酸	4M 塩酸(参考)
SiO ₂	—	10.0	10.7
焼石膏	9.5	—	—
CaCO ₃	3.6	1.1	25.0

4.4 硫酸を用いた最適な硫酸濃度の検討

4.4.1 実験に用いた硫酸

4.3では、0.05Mの硫酸に廃コンクリート微粉末を溶解させた場合、不溶残分と焼石膏を分離することが可能であることが分かった。そこで、焼石膏の分離に注目し、不溶残分と石膏を分離できる最適な硫酸濃度を把握するための実験を行なった。実験に用いた硫酸の濃度を表4.5に示すが、0.5M以下の5種類の濃度を設定した。

表 4.5 実験に使用した硫酸の濃度

硫酸濃度 (mol/L)				
0.025	0.05	0.1	0.3	0.5

4.4.2 実験方法

不溶残分と石膏を分離する実験の手順は以下の通りである。

- ①各濃度の硫酸 50mL に対して廃コンクリート微粉末 2.5g を投入し、5 分間攪拌した。
- ②5 分間攪拌の後に硫酸溶解液と不溶残分を吸引ろ過で分離した。
- ③硫酸溶液は、蓋付きの試験管に移して 40℃のオーブンに入れ、析出物の沈殿が終了するまで観察した。また、分離した不溶残分は、110℃のオーブンにて乾燥させた。

4.4.3 実験結果

硫酸を用いた最適な硫酸濃度に関する実験結果を以下にまとめた。

(1) 不溶残分

得られた不溶残分についてX線回折にて分析した結果を図4.5に示す。この結果から、硫酸に溶解した廃コンクリート微粉末のカルシウム分は0.1M以上において焼石膏として不溶残分に混入していることが分かった。また、0.1M以下においては炭酸カルシウムが不溶残分に残存していることが分かった。すなわち、廃コンクリート微粉末に元々含まれているカルシウム分のうち、炭酸カルシウムに注目すると、0.1M以上では溶解して石膏として析出したことが分かった。

ここで、不溶残分量と硫酸濃度の関係について図4.6に示す。不溶残分量は0.05Mにおいて最も少なくなり、その後0.1M以上では不溶残分量が増加した状態ではほぼ一定となった。これは、析出した石膏が不溶残分に混入したためである。したがって、廃コンクリート微粉末の溶解工程において、石膏が析出して不溶残分に混入するのは硫酸濃度が0.1M以上であることが分かった。

(2) 硫酸溶解液からの石膏の析出

不溶残分と分離した硫酸溶解液は、0.05M、0.1M、0.3Mの濃度では白色沈殿が見られたが、0.025Mと0.5Mの濃度では沈殿は見られなかった。得られた白色沈殿を純水で洗浄し、110°Cのオーブンで乾燥させた。これらの得られた物質を組成分析したところ、純度の高い焼石膏であることが分かった。また、一例として0.05Mの硫酸によって得られた物質の電子顕微鏡写真を写真4.2に示すが、主に針状の結晶であった。

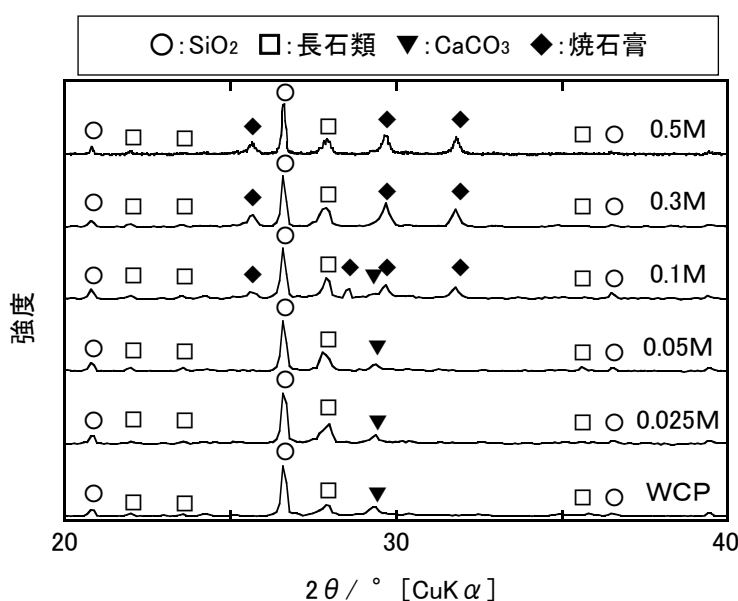


図4.5 各硫酸濃度における不溶残分のX線回折図

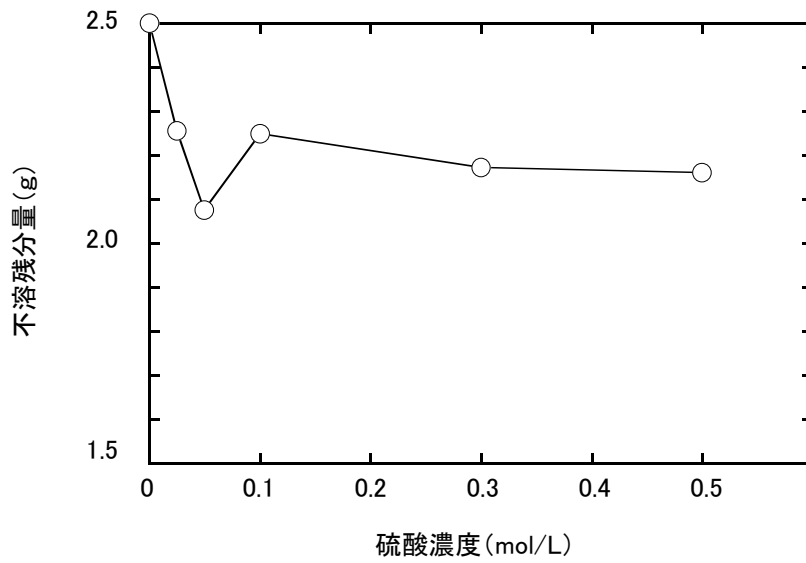


図 4.6 硫酸濃度と不溶残分量の関係

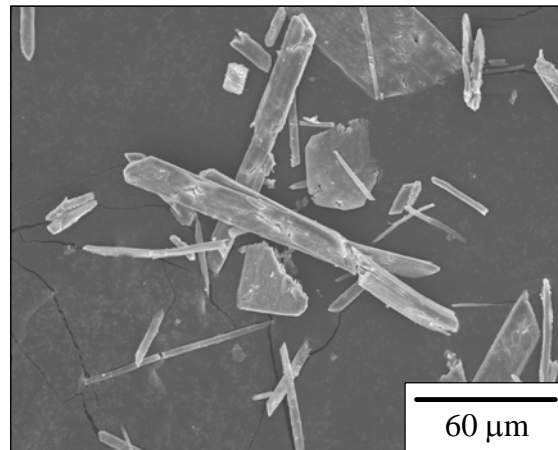


写真 4.2 焼石膏の電子顕微鏡写真(0.05M 硫酸)

4.4.4 最適な硫酸濃度のまとめ

表 4.6 には、硫酸濃度に対する不溶残分と焼石膏の収率および石膏を分離した後の硫酸溶解液の pH を比較して示す。不溶残分は、0.05M の硫酸において 83.0% と最も少なくなった。また、不溶残分を分離した硫酸溶解液を 40°C で養生すると、0.05M ~ 0.3M で石膏が沈殿し、その沈殿量が最も多かったのは 0.05M で 10.0% であった。また、石膏を除去した後の硫酸溶解液の pH は、石膏が比較的多く沈殿した 0.05M と 0.1M では pH7.2 と pH6.8 で、ほぼ中性であったのに対し、0.3M と 0.5M では pH1.8 と pH0.8 と強い酸性であった。また、0.025M では pH9.3 とアルカリ性となっている。したがって、0.05M と 0.1M の石膏を分離した後の硫酸溶解液は、酸性溶液を中和処理する意味においても都合が良い状態となっている。以上より、不溶残分と焼石膏が分離でき、かつ不溶残分が最も少なく、分離できる焼石膏が最も多いのは、0.05M の硫酸に廃コンクリート微粉末を溶解させた場合であり、石膏を除去した後の硫酸溶解液はほぼ中性であることが分かった。

表 4.6 硫酸濃度に対する不溶残分と焼石膏の収率および石膏分離後の硫酸溶解液の pH

硫酸濃度 (mol/L)	0.025	0.05	0.1	0.3	0.5
不溶残分 (%)	90.2	83.0	90.0	86.9	86.4
焼石膏の収率 (%)	—	10.0	4.0	0.04	—
石膏分離後の硫酸溶解液の pH	9.3	7.2	6.8	1.8	0.8

4.5 硫酸を用いた最適な溶解時間の検討

4.5.1 実験に用いた硫酸と廃コンクリート微粉末

攪拌時間の長さは、硫酸に対する廃コンクリート微粉末の溶解量に関わる要因である。これまでの実験では、過去に行った塩酸を用いた処理プロセスにしたがって、攪拌時間を5分間としてきたが、ここでは、硫酸に対する最適な攪拌時間を把握するための検討を行った。実験に用いた硫酸は最適な濃度である0.05Mとした。

4.5.2 実験方法

不溶残分と石膏を分離する最適な溶解時間の実験方法は以下のとおりである。

- ①0.05Mの硫酸50mLに、廃コンクリート微粉末を2.5g投入し、3分、5分、10分および30分の4通りの攪拌時間で実験を行なった。
- ②所定の時間で攪拌を行なった後、不溶残分と硫酸溶解液を吸引ろ過で分離した。
- ③硫酸溶解液は、蓋付きの試験管に移して40°Cのオーブンに入れ、石膏を沈殿させた。その後、遠心分離機で沈殿した石膏を分離し、純水で洗浄した後に110°Cのオーブンで乾燥させた。硫酸溶液と分離した不溶残分は、110°Cのオーブンで乾燥させた。

4.5.3 実験結果

得られた不溶残分について、X線回折にて分析した結果を図 4.7 に示す。この図から、攪拌時間が 10 分までは不溶残分に焼石膏のピークは見られないが、攪拌時間が 30 分の不溶残分では焼石膏のピークがわずかに見られていることが分かった。

表 4.7 には、攪拌時間に対する不溶残分と焼石膏の収率および石膏を分離した後の硫酸溶解液の pH を比較して示す。不溶残分の収率は攪拌時間が 5 分において最も低くなり、焼石膏は 3 分、5 分および 10 分においてほぼ同じであるが、5 分間の攪拌時間において最も収率が高くなった。石膏除去後の硫酸溶解液は、全ての試験体においてほぼ中性であった。以上より、不溶残分の収率が最も低く、かつ焼石膏の収率が最も高いのは、攪拌時間が 5 分間であることが分かった。ただし、この結果から 5 分の攪拌時間は濃度 0.05M の硫酸では最適であるが、他の濃度において硫酸量がおなじになるように溶液量を調整した場合、異なる攪拌時間で高い焼石膏の収率が得られる可能性も考えられる。本研究では、段階的に処理プロセスの検討を進めることから、廃コンクリート 2.5g に対して、0.05M の硫酸を 50mL 投入して炭酸カルシウムを回収する場合には、この攪拌時間が最適であるとした。

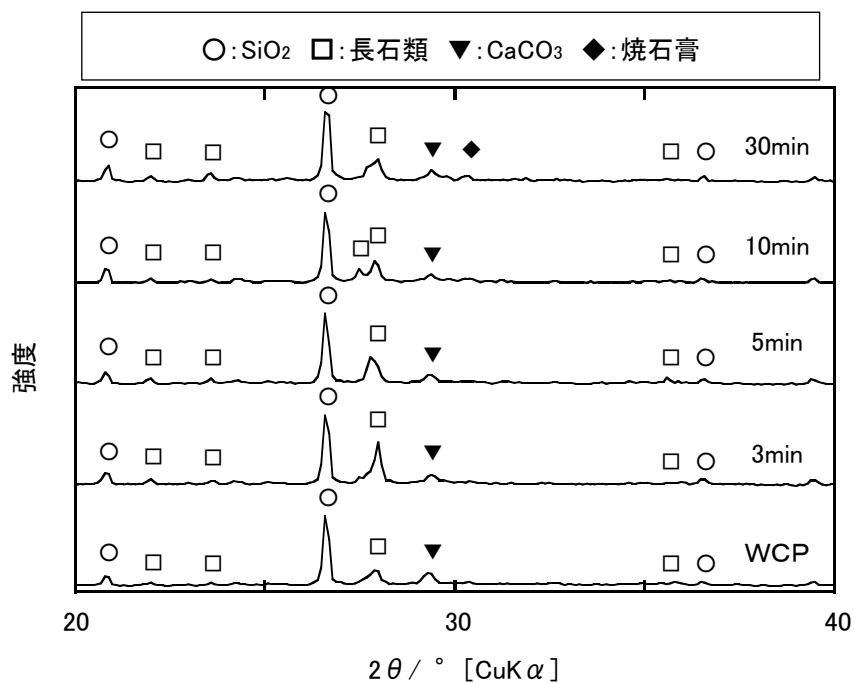


図 4.7 攪拌時間による不溶残分の X 線回折図

表 4.7 攪拌時間に対する不溶残分と焼石膏の収率および石膏分離後の硫酸溶解液の pH

攪拌時間(min)	3	5	10	30
不溶残分(%)	83.2	83.0	84.7	86.4
焼石膏の収率(%)	9.3	10.0	9.2	5.4
石膏分離後の硫酸溶解液の pH	7.6	7.2	7.1	7.6

4.6 収率の改善検討

4.6.1 実験方法

これまでに、硫酸の濃度と攪拌時間について検討を行い、最適値を求めてきた。しかし、最適値においても不溶残分の収率は80%以上であり、一方、焼石膏の収率は10%と低い。ところが、過去に行なった塩酸を用いた処理プロセスにおいては、最終的な炭酸カルシウムの収率は20%以上であった。したがって、硫酸を用いた場合でも焼石膏の収率を20%近くまで上げることは可能であると考えられる。前出の表4.7では、石膏を分離した後の硫酸溶解液はほぼ中性であることから、廃コンクリート微粉末の溶解に用いた硫酸が廃コンクリート微粉末によって中和されたことが分かる。つまり、不溶残分はこれ以上溶解しない状態である。以上より、収率を改善する方法として、図4.8に示すように、硫酸溶解液から分離した不溶残分を、再び新たな硫酸に溶解させる手順を繰り返す実験を行った。実験手順は以下の通りである。

【1 サイクル目】

- ・0.05M 硫酸 50ml に廃コンクリート微粉末 2.5g を投入し、5 分間攪拌した。
- ・その後、吸引ろ過により不溶残分と硫酸溶解液に分離し、硫酸溶解液は蓋付きの試験管に移して 40℃のオープンに入れ、石膏を析出させた。

【2 サイクル目】

- ・分離した不溶残分を再び新たな 0.05M の硫酸 50mL に投入し、5 分間攪拌した。
- ・その後、不溶残分と硫酸溶解液に分離し、硫酸溶解液は蓋付きの試験管に移して 40℃のオープンに入れ、石膏を析出させた。

以下、同様に前サイクルにおける不溶残分を 0.05M 硫酸 50ml に溶解させ、ここで分離した硫酸溶解液を蓋付きの試験管に移して 40℃のオープンに入れて石膏を析出させるサイクルを 4 サイクルまで繰り返し行った。

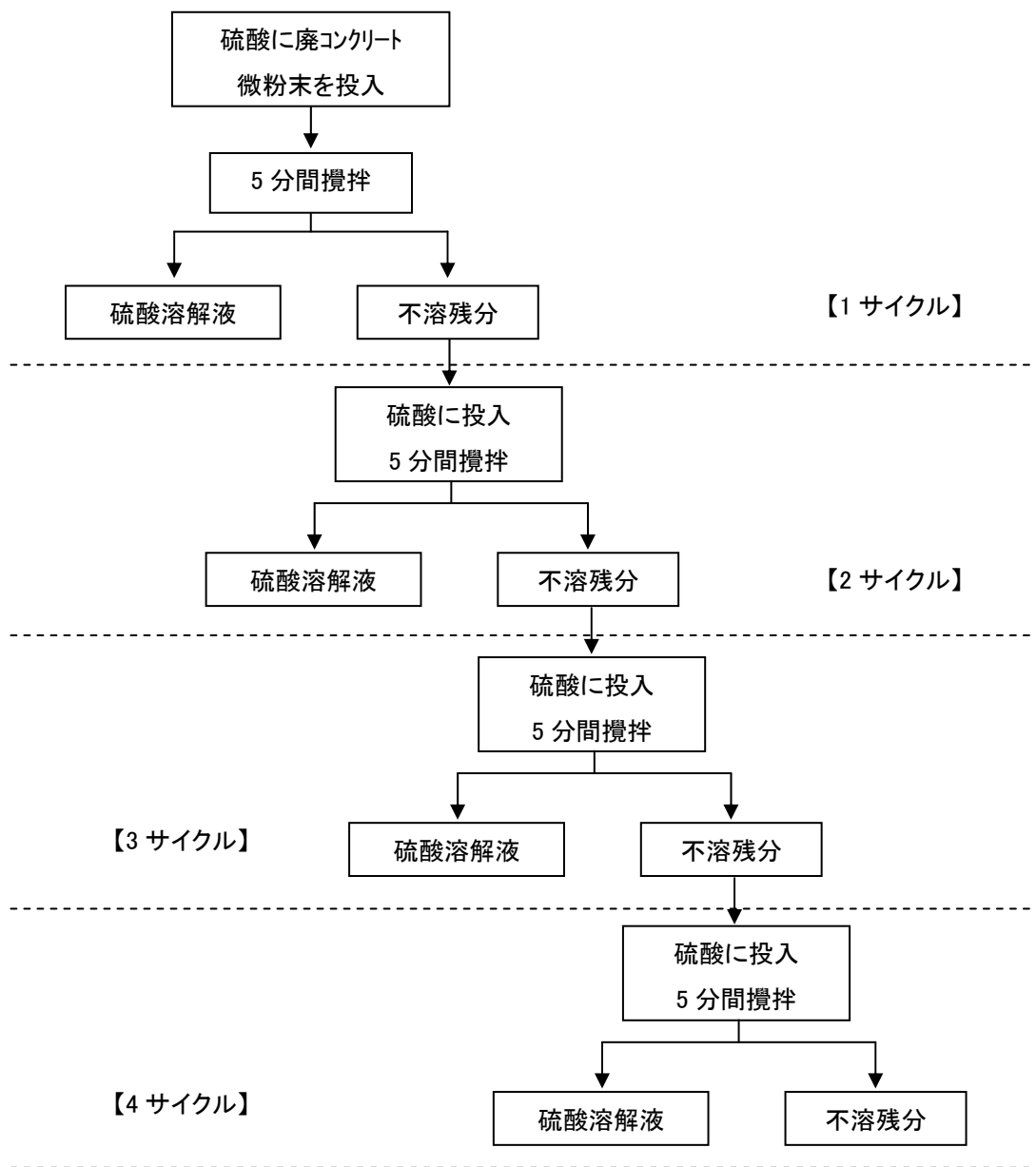


図 4.8 収率の改善実験手順

4.6.2 実験結果

(1) 不溶残分

図 4.9 には、各サイクルにおける不溶残分量を示す。この図より、不溶残分は新たな硫酸への溶解を繰り返すたびに、徐々に減少していることが分かった。図 4.10 には、各サイクルの不溶残分を X 線回折にて分析した結果を示す。この結果から、不溶残分に含まれる炭酸カルシウムは 2 サイクルまでわずかにピークが見られたが、3 サイクルからはほとんど見られなくなった。

(2) 各サイクルにおける焼石膏の沈殿

各サイクルにおける焼石膏の沈殿量と、焼石膏の累積量を図 4.11 に示す。不溶残分と分離した硫酸溶解液は、3 サイクルまでは焼石膏が沈殿したが、4 サイクルでは焼石膏の沈殿が見られなかった。焼石膏の沈殿量は 2 サイクルから 3 サイクルにおいて大きく低下した。

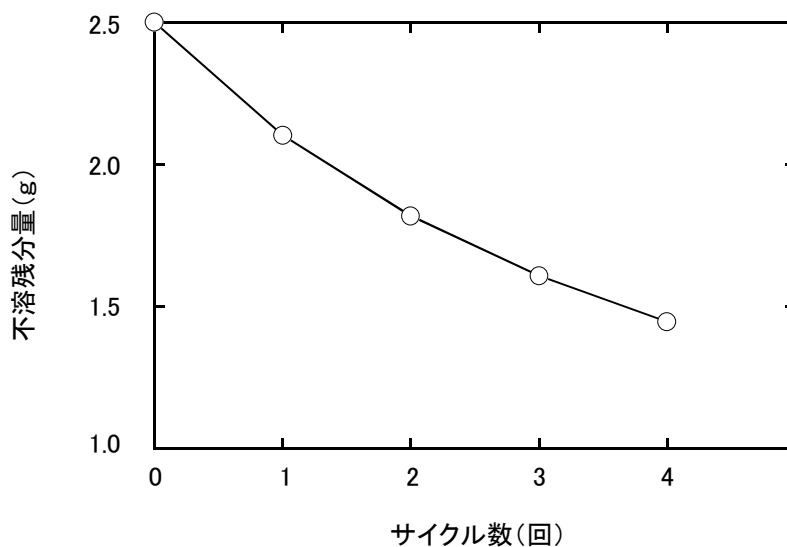


図 4.9 サイクル数と不溶残分量の関係

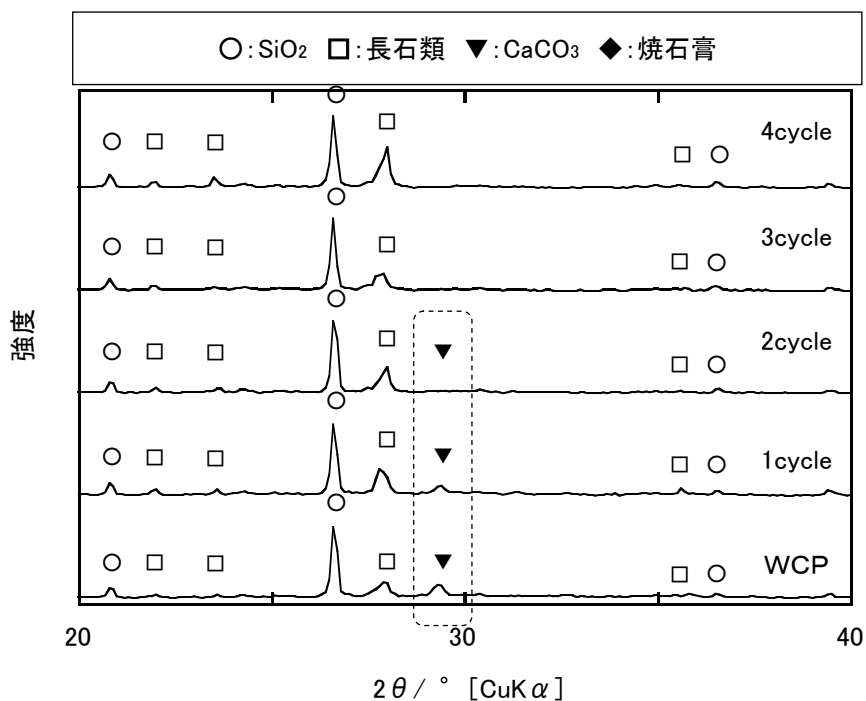


図 4.10 各サイクル数における不溶残分の X 線回折図

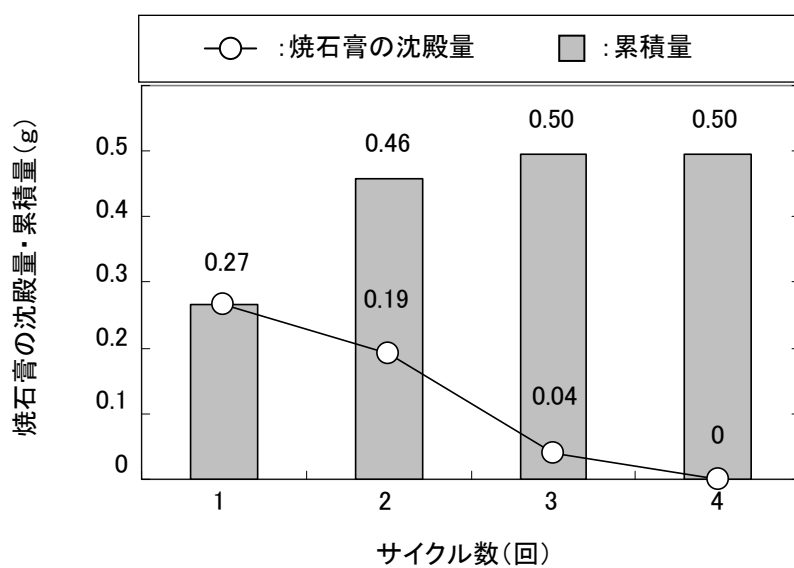


図 4.11 各サイクル数における焼石膏の沈殿量と累積量

4.6.3 収率の改善検討まとめ

表 4.8 には、各サイクルにおける不溶残分と焼石膏の収率および石膏を分離した後の硫酸溶解液の pH を比較して示す。不溶残分は、処理サイクルを繰り返すと徐々に収率が減少し 4 サイクルでは 57.8% となったが、焼石膏は 2 サイクルと 3 サイクルではわずかに増加し、4 サイクルでは焼石膏は得られなかった。したがって、焼石膏の収率から見ると、廃コンクリート微粉末の硫酸による溶解工程は、3 サイクルまで行えば良いと言える。

表 4.8 サイクル数における不溶残分と焼石膏の収率および石膏分離後の硫酸溶解液の pH

サイクル数	1	2	3	4
不溶残分(%)	84.0	72.7	64.3	57.8
焼石膏の収率(%)	10.6	18.3	19.9	19.9
石膏分離後の硫酸溶解液の pH	7.4	5.0	3.2	1.9

4.7 硫酸を用いた処理プロセスのまとめ

硫酸を用いた廃コンクリート微粉末の処理プロセスをまとめると、以下のとおりである。

- ① 0.05M の硫酸 50ml に廃コンクリート微粉末 2.5g 投入し、5 分間攪拌する。
- ② 攪拌の後、不溶残分と硫酸溶解液を分離し、硫酸溶解液は蓋付きの試験管に移して 40℃ で養生し、石膏を析出させる。
- ③ 分離した不溶残分は、0.05M の硫酸 50mL で溶解・分離を 3 回繰り返す。この繰り返しによって、不溶残分の収率を下げることができ、得られる焼石膏の収率を十分に上げることができる。

4.8 廃硫酸を用いた素材分離の検討

4.8.1 使用した廃硫酸

これまでの検討では、試薬硫酸を用いて廃コンクリート微粉末の処理プロセスの構築を行ってきた。ここでは、金属メッキの前処理として使用した際に排出された廃硫酸を用い、廃コンクリート微粉末の処理を行い、これまでに構築したプロセスの検討を行った。

実験に用いた廃硫酸は、硫酸 50%程度とリン酸 10%程度の溶液で、微量の界面活性剤が含まれている。pH メーターの測定では pH1.2 であり、水酸化ナトリウム水溶液による中和では、濃度は 2.0mol/L であった。表 4.9 には、実験に用いた廃硫酸の誘導結合高周波プラズマ発光分光分析（以下、ICP）による定量分析結果を示す。

表 4.9 廃硫酸の定量分析結果(g/L)

S	P	Fe	Na
29.0	9.7	5.8	0.01

4.8.2 実験に用いた廃硫酸の濃度

表 4.10 に示す 5 種類の濃度に、廃硫酸を調整して実験に用いた。これまでの試薬硫酸を用いた検討では、0.05M の硫酸が最適濃度であったが、ここで用いる廃硫酸は硫酸とリン酸が混合されている。つまり、廃硫酸を使用する場合は、試薬硫酸を使用する場合とは若干の濃度の影響が出ると考えられた。したがって、以下のように濃度の設定を行った。

廃硫酸の定量分析結果より、硫黄 29.0g/L、リン 9.7g/L であったことから硫酸イオン (SO_4^{2-}) : リン酸イオン (PO_4^{3-}) $\approx 3 : 1$ と考えられる。硫酸は 2 価の酸でリン酸は 3 価の酸であるから、廃硫酸中 H^+ の割合は、硫酸 : リン酸 = $6 : 2 = 3 : 1$ と算出される。したがって、廃硫酸中の硫酸濃度を試薬硫酸の 0.05M に合わせるために、 $0.05 \times 3/2 = 0.075$ より、0.075M の濃度を実験に加えた。

表 4.10 実験に用いた廃硫酸の濃度

廃硫酸濃度 (mol/L)				
0.025	0.05	0.075	0.1	0.2

4.8.3 実験方法

実験は、これまでと同じ以下の手順で行った。

- (1) 各濃度の廃硫酸 50ml に廃コンクリート微粉末 2.5g を投入し、5 分間攪拌した。
- (2) 攪拌後の廃硫酸溶解液を吸引ろ過し、不溶残分と廃硫酸溶解液に分離した。不溶残分は純水で洗浄の後、110℃のオーブンで乾燥させた。廃硫酸溶解液は蓋付きの試験管に移して 40℃のオーブンに入れ、石膏を沈殿させた。この沈殿は、およそ 1 日で完了した。
- (3) 沈殿した石膏を分離し、純水で洗浄の後に 110℃で乾燥させた。

4.8.4 実験結果

分離した不溶残分のX線回折図を図4.12に示す。これまでの実験と同様に、不溶残分に焼石膏が含まれるのは0.1M以上であり、0.075M以下において焼石膏は見られなかった。また、炭酸カルシウムは0.1Mまでピークが見られている。得られた白色沈殿のうち、0.075Mのものを一例としてX線回折図を図4.13に、組成分析結果を表4.11に示す。また、この白色沈殿の電子顕微鏡写真を写真4.3に示す。その結果、白色沈殿は針状の結晶が発達した焼石膏であり、その石膏成分は92.7%と高純度であることが分かった。

不溶残分と焼石膏の収率を図4.14に示すが、0.075Mにおける不溶残分の収率が最も低く、焼石膏の収率は最も高い結果となった。すなわち実験に使用した廃硫酸では、試薬硫酸の0.05Mに相当する0.075Mの濃度が最適であることが分かった。

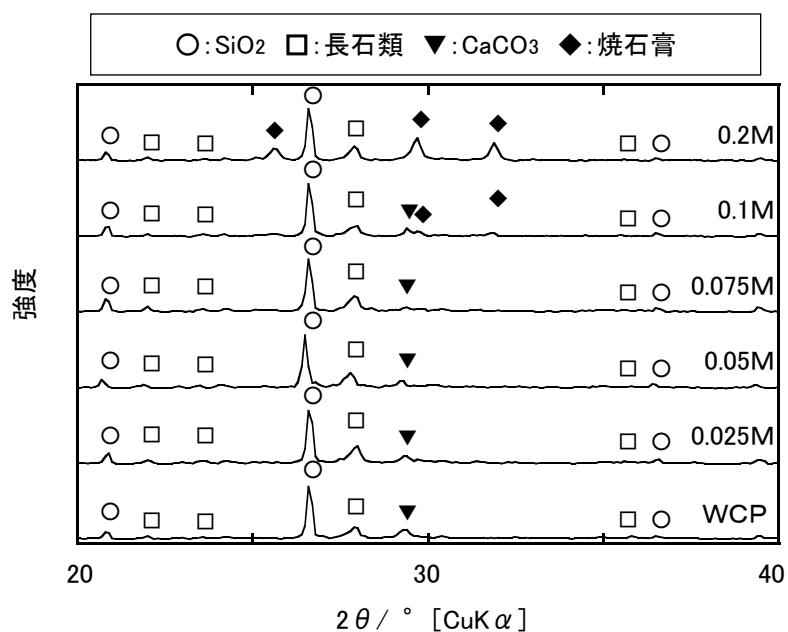


図4.12 廃硫酸における不溶残分のX線回折図

表4.11 組成分析値(mass%)

Ca	S	Fe	P	Si	Al
53.3	39.4	2.6	2.3	1.3	1.2

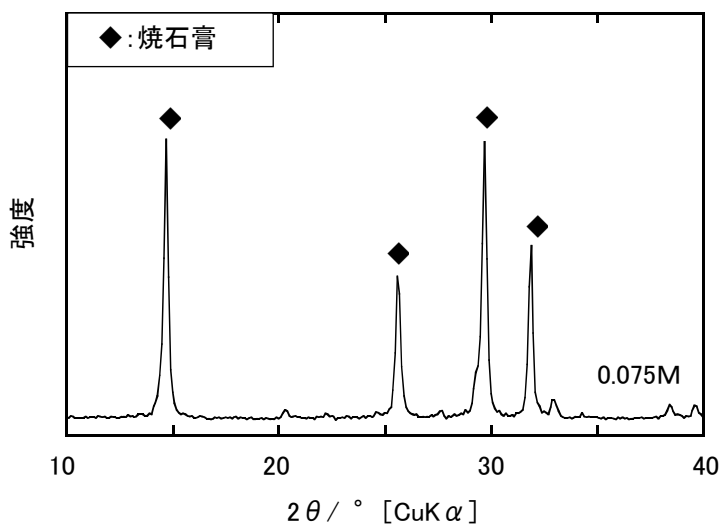


図 4.13 0.075M の廃硫酸による白色沈殿の X 線回折図

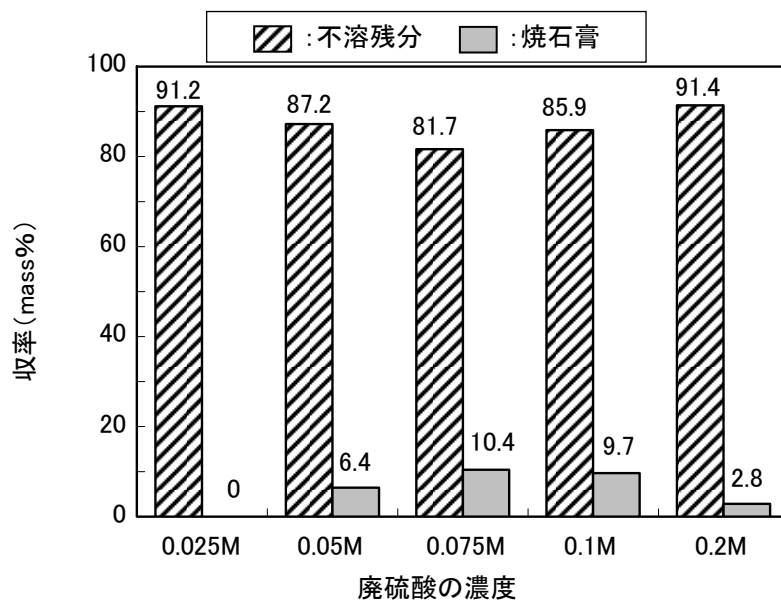


図 4.14 廃硫酸による不溶残分と焼石膏の収率

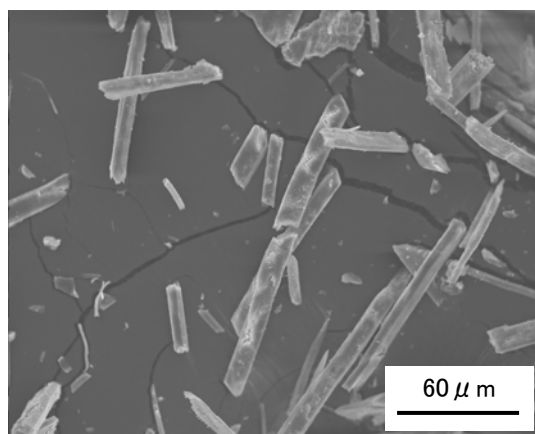


写真 4.3 白色沈殿の電子顕微鏡写真

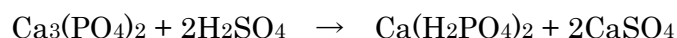
4.9 廃硫酸を用いた収率の改善検討

4.9.1 実験方法

試薬硫酸を用いた場合と同じく、廃コンクリート微粉末の溶解・分離を繰り返すことによって、収率の改善を行なった。実験方法は4.3.1と同じであり、廃硫酸 50mL に投入し、5 分間攪拌の後に分離した不溶残分を、再び新たな廃硫酸 50ml に投入し、攪拌・分離の手順を繰り返した。

4.9.2 実験結果

繰り返しサイクルにおける不溶残分と焼石膏の収率および石膏を分離した後の廃硫酸溶解液（以下、最終溶液）の pH を図 4.15 に示す。不溶残分は 4 サイクルまで徐々に収率が低下し 60%以下となった。焼石膏は 2 サイクルで 20%以上となったが 3 サイクルではほとんど変化がなく、4 サイクルでは焼石膏は析出しなかった。最終溶液の pH は 1 サイクルでは pH6.3 と中性に近くなっているが、2 サイクルは pH2.5、3 サイクルは pH1.9 と徐々に強い酸性となった。表 4.12 には、各サイクルにおいて石膏を沈殿・分離した後の最終溶液の ICP による分析結果を示す。この結果から、硫酸やリン酸に由来する硫黄とリンはサイクル数にしたがって増加しており、特にリンは 1 サイクルから 2 サイクルにかけて濃度が大きく増加した。リン酸カルシウム ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) は水に溶けにくいですが、硫酸で処理すると以下の化学式に示す様に水溶性のリン酸二水素カルシウムと硫酸カルシウムの混合物となる。したがって、1 サイクルでは硫酸が中和され、石膏とリン酸カルシウムが沈殿したが、2 サイクル以降は硫酸が残っているため、廃コンクリート微粉末から溶出したカルシウム分が優先的に石膏として沈殿し、リンの濃度が高くなったと考えられる。



参考までに、最終溶液を環境負荷低減の観点から見ると、環境省の一律排水基準は pH5.8 以上～pH8.6 以下、リン 16ppm および溶解性鉄 10ppm が限度となっている。1 回目の最終溶液では溶解性鉄が基準を超えているが、元々の廃硫酸中の鉄分の濃度が約 400ppm であったことを考えると、廃コンクリート微粉末を処理することによって大きな濃度低減効果が得られていると言える。したがって、最終溶液は鉄分の除去処理によって排水基準を満たすことができると言える。

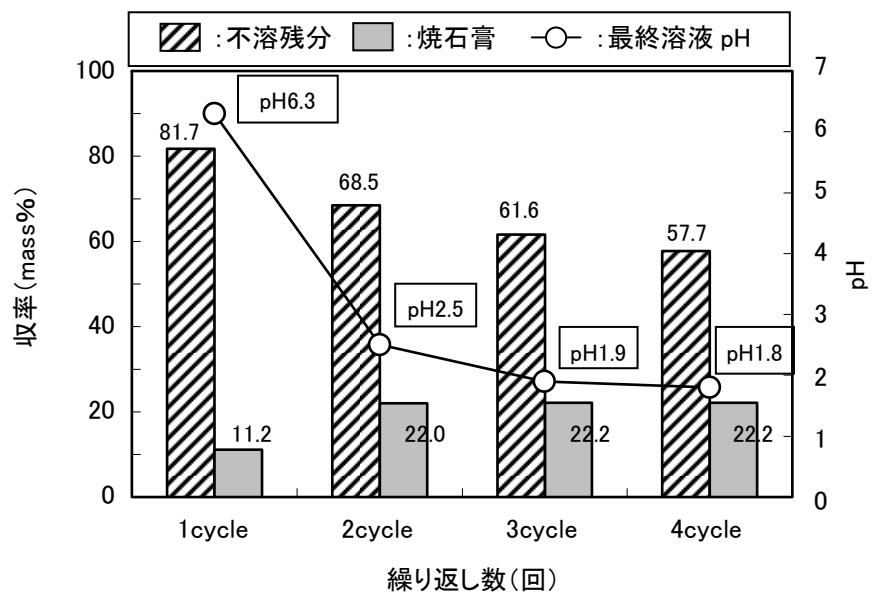


図 4.15 繰返しサイクルによる不溶残分と石膏の収率および最終溶液の pH

表 4.12 各繰返しにおける最終溶液の分析結果 (ppm)

繰返し回数	S	P	Si	Al	Mg	Fe	Ca	K
1	560	15	560	30	28	28	55	20
2	820	220	390	29	29	92	72	9.3
3	1900	740	71	140	9.6	310	58	3.9
4	2000	750	14	62	9.0	470	28	3.5

4.9.3 廃硫酸を用いた処理プロセスのまとめ

図 4.16 には、廃硫酸を用いた廃コンクリート微粉末の処理プロセスを示す。繰返し処理における石膏を沈殿させた後の最終溶液は、1 サイクル後は鉄分の除去処理によって排水基準を満たすことができ、2 サイクル以降は元の廃硫酸に戻し、再び廃コンクリート微粉末を溶解させることが可能である。

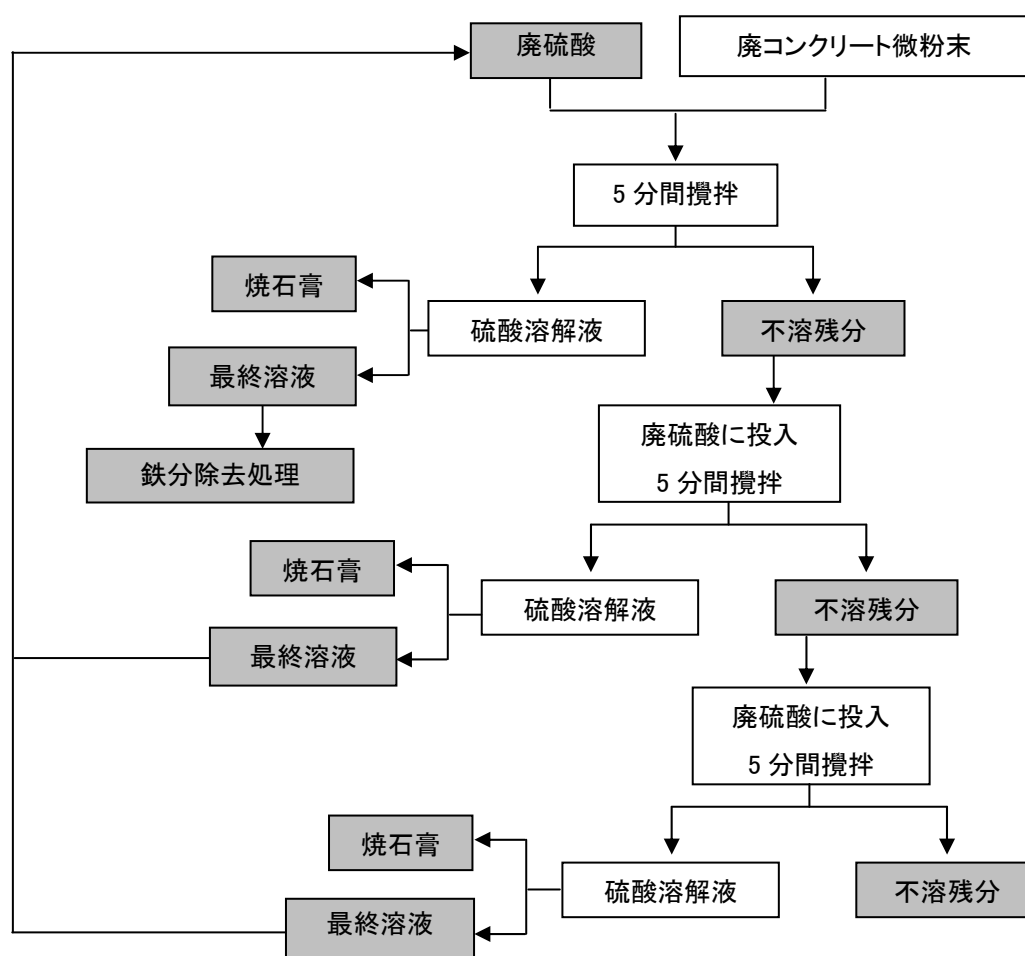


図 4.16 廃硫酸を用いた廃コンクリート微粉末の処理プロセス

4.10 まとめ

硫酸および廃硫酸を用いた廃コンクリート微粉末を素材分離する処理プロセス構築目的として実験を行い、以下の知見を得た。

- (1) 廃コンクリート微粉末を硫酸に溶解することにより、不溶残分と焼石膏に分離回収することが可能であることを示した。
- (2) この不溶残分と焼石膏を分離するために、最適な硫酸濃度および攪拌時間を設定した。
- (3) さらに、分離した不溶残分を新たな硫酸で溶解するプロセスを繰り返すことにより、不溶残分の収率を下げ、焼石膏の収率を上げることができた。
- (4) 以上のプロセスを用いて、廃硫酸を用いて廃コンクリート微粉末を不溶残分と焼石膏に分離できた。また、pH1.2の廃硫酸がpH5.8以上～pH8.6以下である条件範囲内で中和処理できた。

5 章

硫酸を用いた再生細骨材の製造

5.1 はじめに

再生骨材製造技術については、建設に関連する研究機関を中心にいくつかの取組みがある。その一つは加熱すりもみ方式によって再生骨材を製造する方法で、高品質の再生粗骨材と再生細骨材が製造できる。海外においても、高速で回転する羽によって骨材に強い衝撃を与えて再生細骨材を製造し、同時に分離した微細粉塵を吸引回収する研究がある。ところがこれらの方法は、骨材の表面に付着しているセメント分を取り除くことで再生骨材の品質を向上させることを目的としているが、処理においてはセメント分と一緒に骨材表面も削り取ることになり、処理量全体の約40%がセメント分と骨材の微粒分が混合した廃コンクリート微粉末として排出される。4章までの検討では、この廃コンクリート微粉末の成分のうち、およそ半分が骨材の微粒分であったことから、多くのエネルギーが骨材表面を削り取る効果に費やされていると言える。さらに、この廃コンクリート微粉末は、現状では有効な活用方法が見出されていないため、廃棄物として処理されることがほとんどであり、再生細骨材製造におけるネックとなっている。

このように、骨材表面を削り取る既往の再生骨材製造プロセスにおいては、機械的な破碎・磨砕によって過剰なエネルギーを投入し、処理し難い廃コンクリート微粉末を大量に発生させているのが現状である。これに対し、この研究では化学的なアプローチを取り入れ、酸を用いた低エネルギープロセスにより、微粉ゼロエミッションでの細粒分改質と高付加価値化を目指している。さらに、工業的廃棄物としての廃酸も利用して、相乗的なリサイクルを目論んできた。ここでは、再生細骨材製造プロセスの酸を用いた化学的アプローチに加え、「温和な機械的破碎」として超音波処理についても検討した。

5.2 研究の目的

5章では、4章までに行った塩酸や硫酸を用いた廃コンクリート微粉末の処理プロセスを応用し、廃コンクリート微粉末を排出しない、省エネルギー化を目指した再生細骨材を製造する基礎プロセス構築を目的とした。また、再生細骨材製造においては、さらに処理の効率化を図る目的で、これまで溶解工程で用いてきた攪拌に代わり、超音波振動を利用した。この章での検討において再生細骨材を対象としたのは、過去の研究において、粗骨材を分離した後の細粒分は粒径が小さく、既往の再生骨材製造プロセスでは骨材表面に破碎・磨砕によるエネルギーが作用しにくい、酸を用いた場合は、粒径が細かくても処理効果が得られやすいと考えたためである。酸を用いた再生細骨材製造プロセスとしては、図5.1に示すように塩酸を用いる方法と硫酸を用いる方法の2通りがあるが、ここでは、製造プロセスが簡略化できる硫酸を用いた実験を行った。また、硫酸は非鉄金属の精錬で副産する流化ガスや、原油の脱硫によって副産する硫黄を主原料としていることから、コンクリート塊から副産する廃コンクリート微粉末を含む細粒分との組み合わせによる処理は、工業的に有用なプロセスとなると言える。

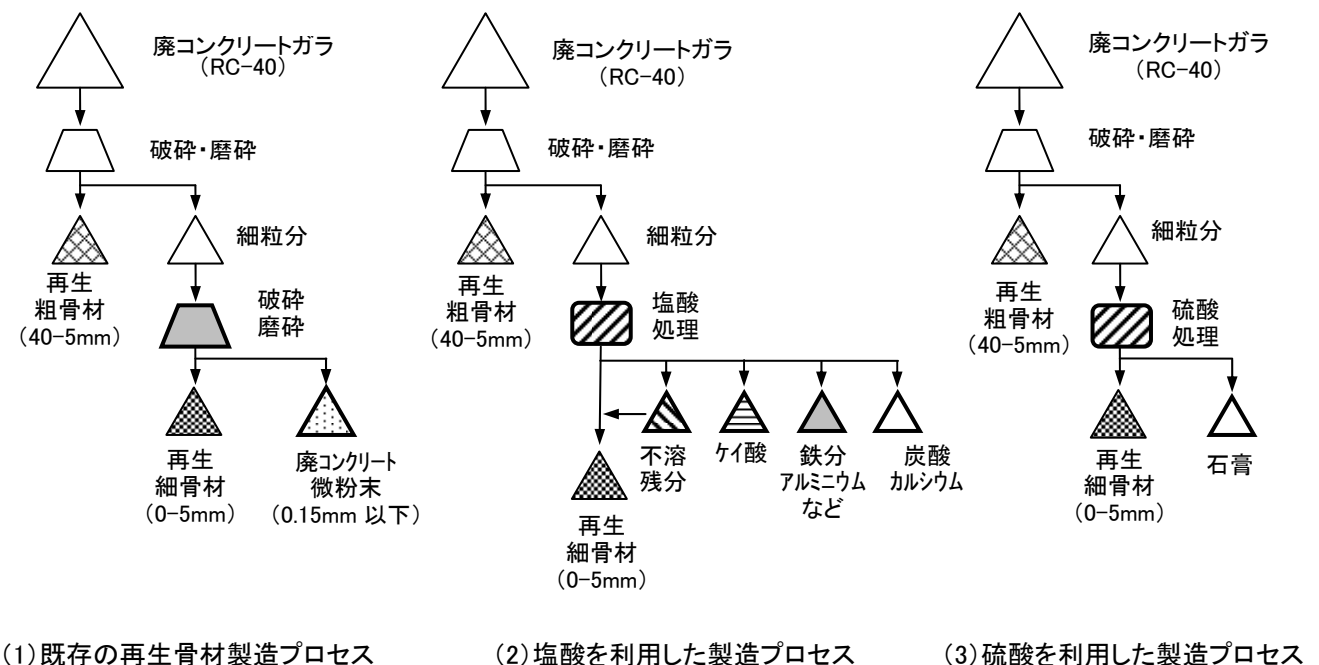


図 5.1 再生骨材製造プロセスの比較

5.3 実験に用いた細粒分

実験に用いた細粒分は、事業として再生骨材を製造している工場より採取した。この細粒分は路盤材用として製造されており、鉄筋コンクリート構造物の解体に伴って発生したコンクリート塊を、写真 5.1 のように重機で粉砕し、再生骨材製造機にて破砕・磨砕したのちに篩いにかけてたものである。この細粒分を、実験用として再度 5mm の篩いをかけ、110℃の加熱炉で十分に乾燥させた。この細粒分は、事前の品質試験を行ったところ密度 2.14、吸水率 15.54%であった。



写真 5.1(1) 再生骨材製造工場での重機による破砕



写真 5.1(2) 処理後の再生細骨材

5.4 攪拌による再生細骨材製造実験

カルシウム塩を含んだ水溶液に希硫酸を加えた場合は、水にほとんど溶解しない石膏が沈殿する。そこで 4 章では、廃コンクリート微粉末を 0.05M の薄い硫酸に溶解させた場合は、溶液中での石膏の析出が遅れることを利用して、不溶残分と石膏を分離する処理プロセスを構築した。ここでも 0.05M の硫酸を用い、廃コンクリート微粉末の場合と同様に、攪拌によって細粒分を溶解することで、再生細骨材と石膏の分離を試みた。

5.4.1 実験方法

4 章の硫酸と廃コンクリート微粉末の素材分離では、硫酸 50ml に対して廃コンクリート微粉末 2.5g を溶解させた場合が、最も効率よく不溶残分と石膏に分離できた。再生細骨材の実験においても同様に、0.05M の硫酸 250ml に細粒分 12.5g の割合で実験を行った。廃コンクリート微粉末の実験よりも投入する細粒分の量を増やしたのは、粒径が大きくなったことによる結果のばらつきを抑えるためである。実験の手順は以下の通りである。

- (1) ビーカーに入れた硫酸に細粒分を投入し、固定型のミキサーを用いて攪拌した。攪拌時間は、1 分、3 分、5 分、7 分、10 分の 5 通りとした。
- (2) 攪拌後は、即座に吸引ろ過機で再生細骨材と硫酸溶液に分離した。
- (3) 分離した硫酸溶液は蓋付きの容器に移し、40℃で養生した。
- (4) 分離した再生細骨材は、純水でろ紙からビーカーに落とし、110℃の加熱炉にて乾燥させた。

5.4.2 実験結果

(1) 硫酸溶液中の析出物

それぞれの攪拌時間後に分離した硫酸溶液には、約 1 日後に白色結晶が析出した。この白色結晶は、吸引ろ過によってろ過し、純水でビーカーに移した後、110℃の加熱炉で十分に乾燥させ粉末とした。得られた白色結晶は、5 分間攪拌した試験体の白色結晶を一例として写真 5.2 に示すが、ほとんどが針状であった。この白色結晶の SEM-EDX 分析値を表 5.1 に示すが、石膏成分が 99.8% である純度の高い石膏であることが分かった。

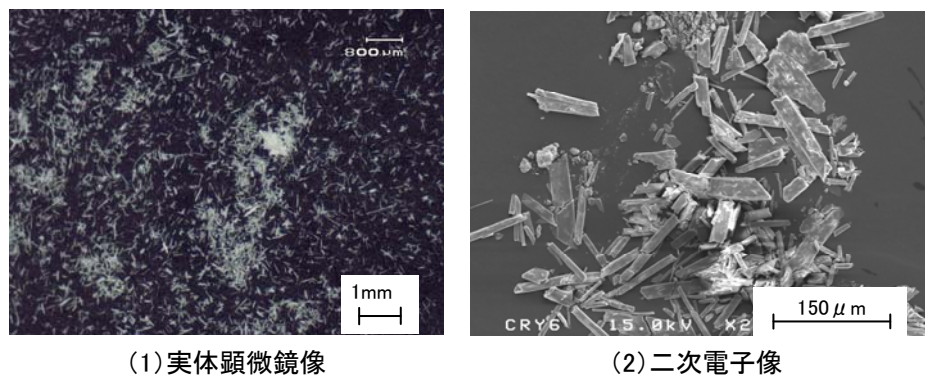


写真 5.2 白色結晶の顕微鏡写真

表 5.1 白色結晶の SEM-EDX 分析値(酸化物換算 mass%)

SO ₃	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	その他
53.1	46.7	0.0584	0.0443	0.1

図 5.2 には、攪拌 5 分間で得られた白色沈殿の X 線回折図を示す。この白色結晶は、X 線回折結果によると 0.5~0.67 水和の石膏であった。二水石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を $130\sim 160^\circ\text{C}$ で加熱すると焼石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) となるが、この実験では、吸引ろ過にて硫酸溶液と分離した石膏分は、 110°C で乾燥させているため、この石膏分の形としては、乾燥温度から考えると、二水石膏と焼石膏の間のようなものではないかと考えられる。なお、図 5.3 には、骨材表面を分析した X 線回折図を示すが、石膏分は明確に分析できなかった。

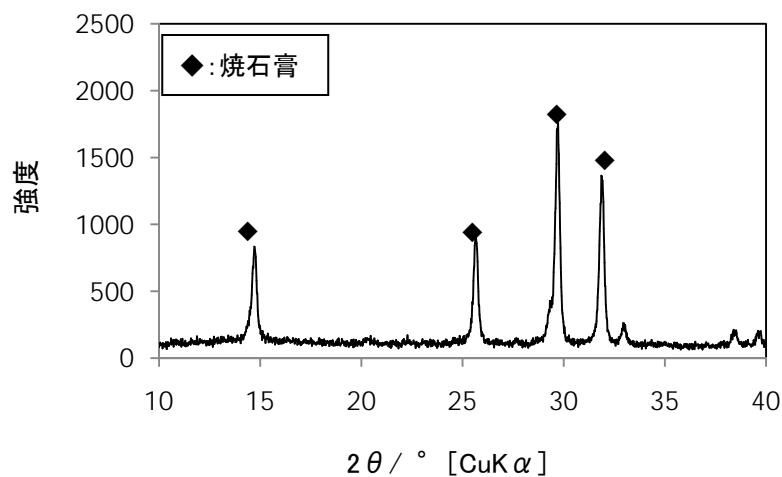


図 5.2 析出した石膏の X 線回折図

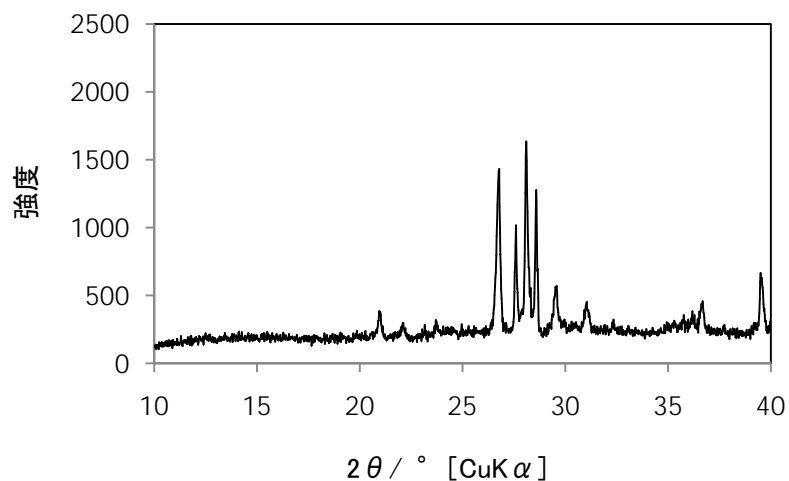


図 5.3 骨材表面の X 線回折図

硫酸溶液中で析出した石膏以外の成分については、以下にまとめた。

(1) セメント分に含まれているケイ酸は、塩酸を用いた場合と同じく硫酸溶液中に溶出する。硫酸に溶解しているケイ酸は、図 5.4 に示すように、塩酸と比較するとゲル化速度が遅いとされている。この図の硫酸の濃度は 3N (1.5M) で、ケイ酸濃度は 600g/L であるが、今回の実験で使用している硫酸は 0.05M で、セメント分から溶出したケイ酸の濃度も低いと考えられるため、ケイ酸のゲル化速度が極端に遅いと考えられる。以上より、セメント分から溶出したケイ素分は硫酸溶液中に溶解したままであると考えられる。

(2) セメント分に含まれている鉄分は、硫酸溶液中に溶出するが、処理後の硫酸溶液の pH が 3 ~4 であるため、鉄分が水酸化物としてゲル化するにはやや pH が低いと考えられ、硫酸溶液中に溶解していると考えられる。なお、析出した石膏は、極めて薄く黄色がかっており、鉄分の影響であると考えられる。

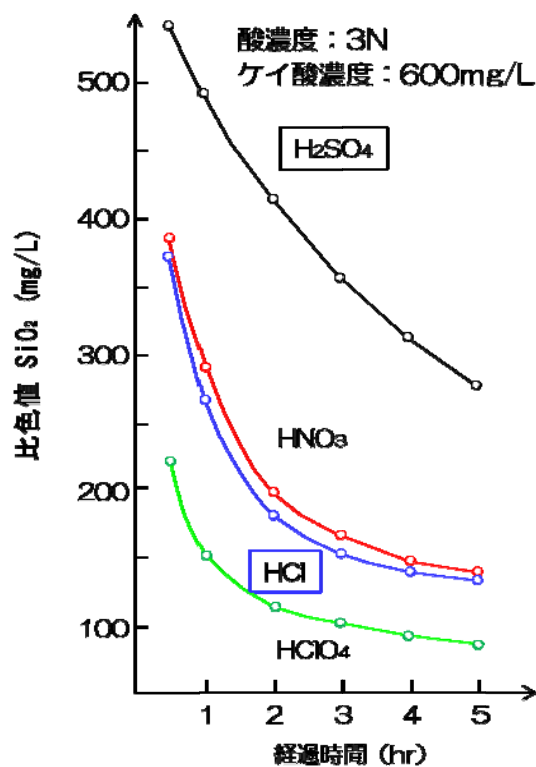


図 5.4 酸の種類によるケイ酸のゲル化速度比較

(樽谷俊和:水中におけるケイ酸に関する研究より抜粋)

(2) 再生細骨材と石膏の収率

各攪拌時間における再生細骨材と、析出した石膏の収率の変化を図 5.5 に示す。また図 5.6 には、各攪拌時間における再生細骨材分離後の硫酸溶液の pH を示す。再生細骨材の収率は攪拌時間 5 分間で最も低くなり、石膏の収率も攪拌時間 5 分間で最も高くなった。これは、廃コンクリート微粉末を硫酸に投入した場合と同様の傾向である。攪拌時間が 5 分以上では、再生細骨材と石膏の収率にはあまり変化が見られない。一方、再生細骨材分離後の硫酸溶液の pH は、攪拌時間 5 分間で pH2.50 と最も高くなり、これ以降はあまり変化が見られなかった。このことから、攪拌時間 5 分間以降は、硫酸と細粒分の反応がほとんど進んでいないと考えられる。

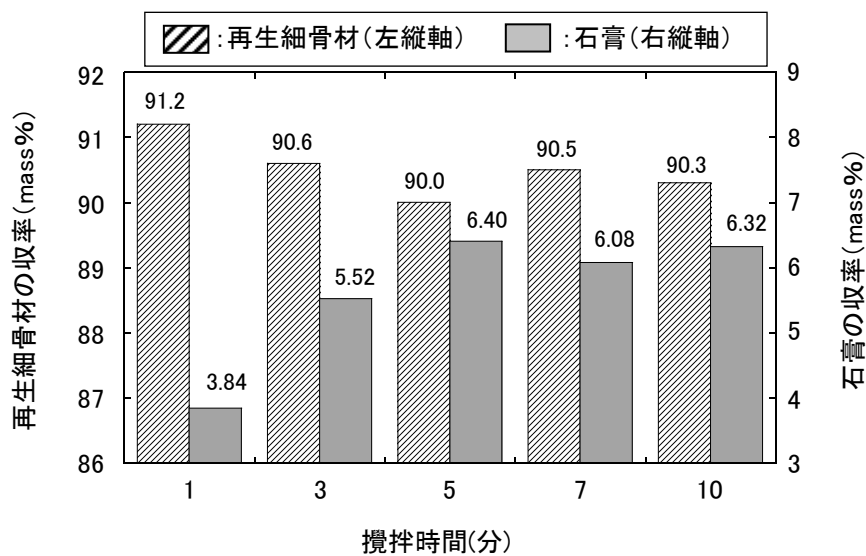


図 5.5 攪拌時間による再生細骨材と石膏の収率の変化(12.5g(/250mL)処理)

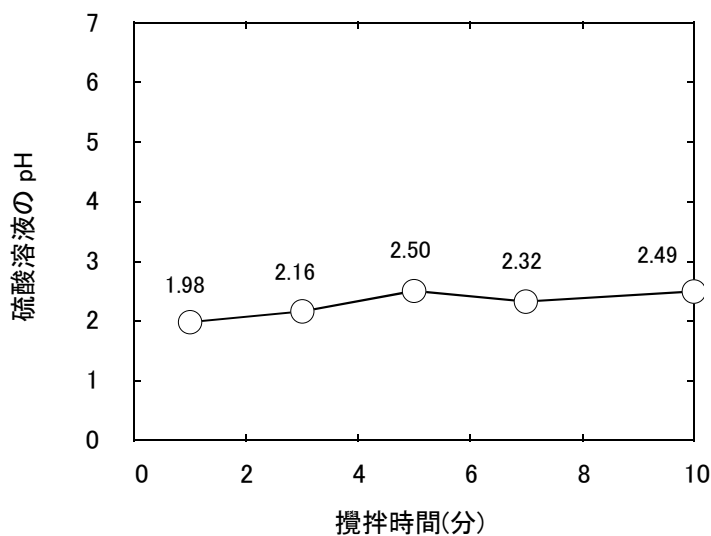


図 5.6 細骨材分離後の硫酸溶液の pH の変化(12.5g(/250mL)処理)

(3) 再生細骨材の品質

図 5.7 には、ICP 発光分光法にて分析した、各攪拌時間後に再生細骨材と分離した硫酸溶液に含まれる硫酸イオン量 (SO_4^{2-}) の変化を示す。硫酸イオン量は、溶液中の硫黄質量濃度から硫酸イオン量に換算している。図より、攪拌時間 5 分間までは硫酸濃度は直線的に低下しているが、7 分では硫酸イオン量がやや上昇し、10 分では再び低下していることが分かる。この溶液中の硫酸イオンの減少分は、細粒分との反応で石膏として析出したと考えられる。したがって、硫酸イオンの減少量から算出される石膏全量から、溶液中で析出した石膏量を引き算すると、再生細骨材に含まれる石膏量を算出できる。

図 5.8 には、溶液中の硫酸イオン量より算出した石膏全量と析出した石膏量および再生細骨材に対する石膏含有率を示す。なお、SEM および SEM-EDS の結果より、再生細骨材表面に付着していると考えられる石膏について X 線回折による同定を試みたが、細骨材成分の回折線との重なりのため、明確な同定はできなかった。石膏は、常温では 2 水和物 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) であり、 $120^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ で穏やかに加熱すると半水和物 ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) となる。この実験では、再生細骨材を乾燥させた加熱炉の温度が 110°C であったことから、ここでは、溶液中の硫酸イオン量から算出した石膏や析出した石膏および再生細骨材に含まれる石膏を、全て 2 水和物として計算した。

図より、最も再生細骨材の収率が低く、石膏の収率が高かった攪拌時間 5 分においては、再生細骨材に対する石膏含有率が 2.76% となった。コンクリートに使用されるセメントには、反応速度を調節するために石膏を加えており、その割合は約 3% とされているが、製造工場の状態によって上下動がある。また、石膏はセメントの反応を抑える働きを持つ一方で、水に対して膨張する性質を持つことから、再生細骨材に含まれる石膏の量は、できるだけ抑える必要がある。得られた再生細骨材は、JIS A 1102 にしたがって品質を確認したところ、密度 2.32、吸水率 9.34 (%) であった。これは、JIS A 5023 に規定される再生細骨材の L 品質に相当する。

以上より、再生細骨材の処理実験においては、攪拌時間 5 分で再生細骨材の収率が最も低く、析出する石膏の収率は最も高くなることが分かった。ところが、攪拌 5 分以降は再生細骨材と析出する石膏の収率に大きな変化は見られず、石膏を除去した後の硫酸溶液も、pH2.50 程度ではほぼ一定となった。したがって、攪拌 5 分では、硫酸と細粒分の反応が十分に進んでおらず、得られた再生細骨材は、低い品質にとどまる結果となったと考えられる。

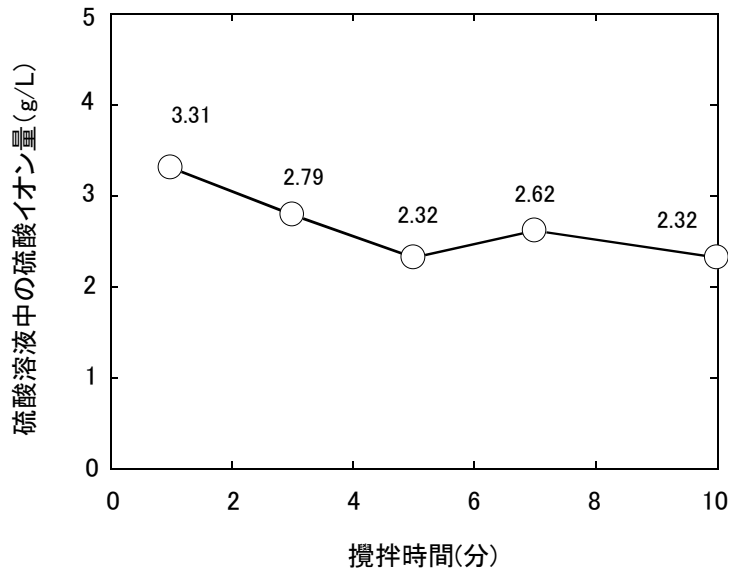


図 5.7 攪拌時間による硫酸溶液中の硫酸イオン(SO₄²⁻)量の変化

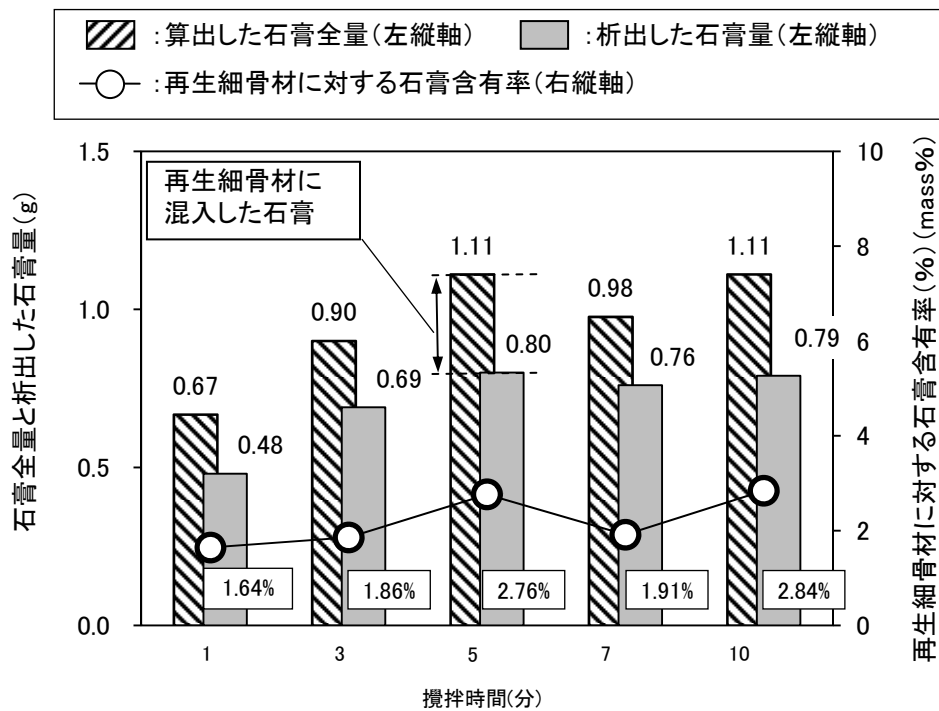


図 5.8 算出した石膏全量と析出した石膏量および再生細骨材に対する石膏含有率の変化

5.5 超音波振動を用いた処理実験

5.5.1 実験に用いた超音波振動機

5.4では、細粒分の処理に攪拌による方法を用いたが、より短時間で大きなエネルギーを細粒分に与える方法として、ここでは超音波振動を用いた実験を行った。超音波振動は、液体に微細な振動を与え、キャビテーション崩壊で発生する衝撃波によって表面の汚れを落としたり、物質の反応を促進したりすることができる。実験に使用した超音波振動機は、写真5.3に示すBRANSON社製ホモジナイザーModel-450Dで、最大出力は400Wであり、3/4インチソリッド型ホーンを使用した。この超音波振動機のホーン先端における出力と振幅の関係を図5.9に示す。



写真 5.3 実験に使用した超音波振動機

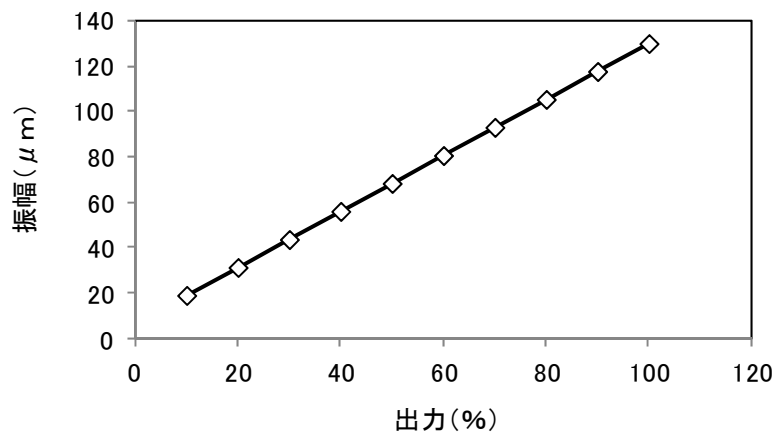


図 5.9 超音波振動機の出力とホーン先端の振幅の関係

5.5.2 実験方法

(1) 振動時間の検討

超音波振動を用いた実験の状況を図 5.10 に示す。各実験における条件を統一するため、超音波振動器のホーン先端位置は、ビーカーの液面から 3cm とした。また、超音波振動を与えることで溶液温度が上昇するため、ビーカーを氷水に浸した。実験は、超音波振動機の最大発振周波数 20kHz と最大振幅約 $90\mu\text{m}$ で行った。実験における超音波振動の出力は、150W~170W であった。

はじめに、振動時間を変えた実験を行った。攪拌と同じく 0.05M 硫酸 250ml を 300ml ビーカーに入れ、細粒分を 12.5g 投入し、直ぐに振動を与えた。振動時間は、0.5 分、1 分、2 分、3 分、5 分の 5 通りである。振動を与えた後は、吸引ろ過にて再生細骨材と硫酸溶液に分離し、硫酸溶液は蓋付きの容器に移して密封し、40℃で養生した。また、分離した再生細骨材は純水でろ紙からビーカーに落とし、110℃の加熱炉にて乾燥させた。

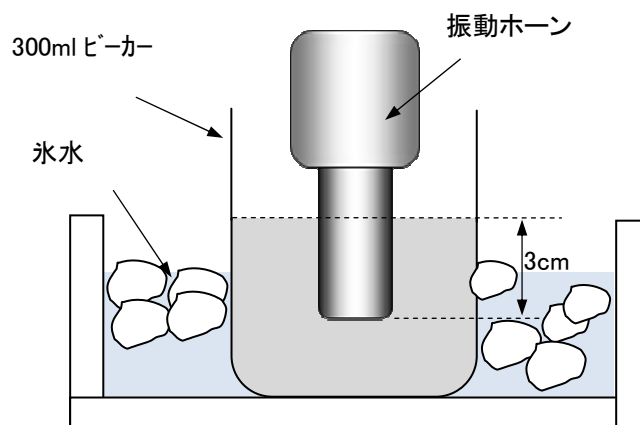


図 5.10 超音波振動実験の状況

(2) 投入する細粒分量の検討

超音波振動の処理では、攪拌よりも効率よく細粒分が処理できる可能性が考えられた。そこで、ここでは、0.05M 硫酸 250ml に対して投入する細粒分をこれまでの 2 倍の量となる 25.0g とし、振動時間を 0.5 分、1 分、2 分として実験を行った。

5.5.3 超音波振動を用いた実験結果

(1) 振動時間

図 5.11 には、超音波振動によって得られた再生細骨材と、硫酸溶液中に析出した石膏の収率の変化を示し、比較のため、攪拌を用いた場合に最適であった 5 分間の結果を並べて示してある。再生細骨材の収率は、振動時間 0.5 分から 2 分までは 88.5%~88.6% でほぼ一定であり、2 分以降は徐々に収率が増加した。一方、硫酸溶液から析出した石膏は、振動時間 1 分で 9.5% と最も多くなり、その後は収率が減少した。これは、振動時間 1 分以降は、析出した石膏が、再生細骨材に混入していると考えられる。攪拌を用いた場合の 5 分間の結果と比較すると、再生細骨材の収率は、攪拌では 90.0% に対して 88.6% と減少し、析出した石膏は、攪拌の 6.4% に対して 9.5% と増加している。また、再生細骨材を分離した後の硫酸溶液の pH を図 5.12 に示すが、超音波振動を用いた場合の硫酸溶液の pH は、振動時間 1 分において pH3.79 であり、攪拌 5 分における pH2.50 よりも高くなっている。したがって、超音波振動を用いた処理は、攪拌よりも効率よく処理が行えていることが分かった。

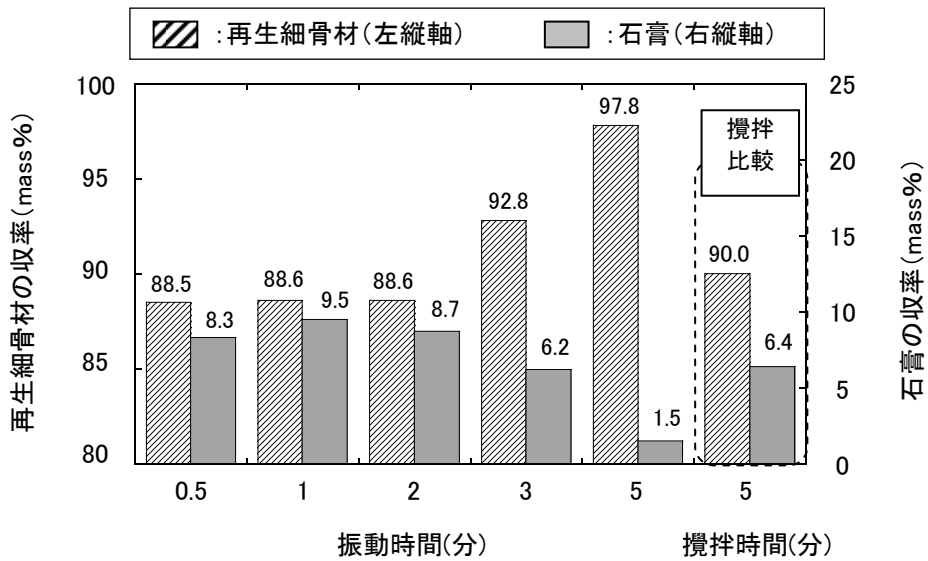


図 5.11 超音波振動による再生細骨材と石膏の収率の変化 (12.5g(/250mL) 処理)

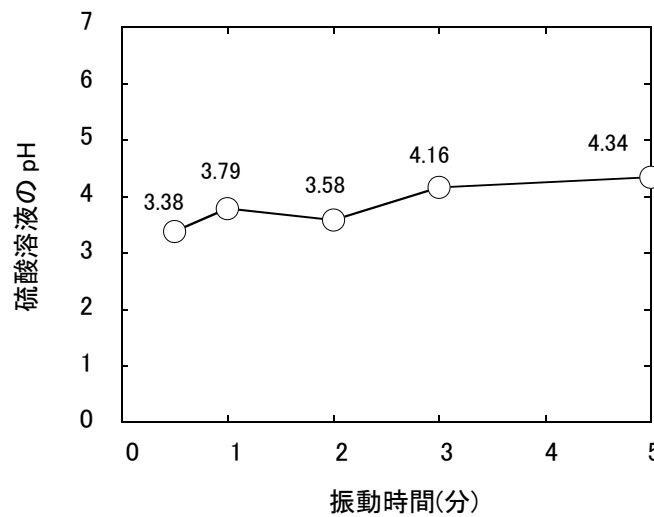


図 5.12 細骨材分離後の硫酸溶液の pH の変化 (12.5g(/250mL) 処理)

(2) 投入する細粒分量

図 5.13 には、0.05M 硫酸 250ml に細粒分を 25.0g 投入した際の、各振動時間における再生細骨材と石膏の収率を示す。再生細骨材の収率は 0.5 分で 94.1% となり最も少なく、振動時間が増加すると再生細骨材の収率は増加する傾向であった。石膏の収率は 5.5% が最も多いが、細粒分を 12.5g 投入した場合の石膏の収率が 9.5% であったことから、石膏の収率は減少した。一方、再生細骨材を分離した後の硫酸溶液の pH を図 5.14 に示すが、振動時間 1 分で pH5.70 と中性に近い値となった。以上より、細粒分を 25.0g 投入した場合は、硫酸と細粒分の反応が短時間で進み、石膏の析出速度が速く、再生細骨材と石膏の分離が十分に行えないことが分かった。したがって、超音波振動を用いた細粒分の処理においては、0.05M 濃度の硫酸 250ml に対して、細粒分を 12.5g 投入する割合が最適であり、振動時間 1 分において、再生細骨材の収率が最も少なくなり、石膏の収率が最も多くなることが分かった。これは、攪拌による処理と比較すると、処理時間が短縮され、再生細骨材と石膏の収率が改善できたことになる

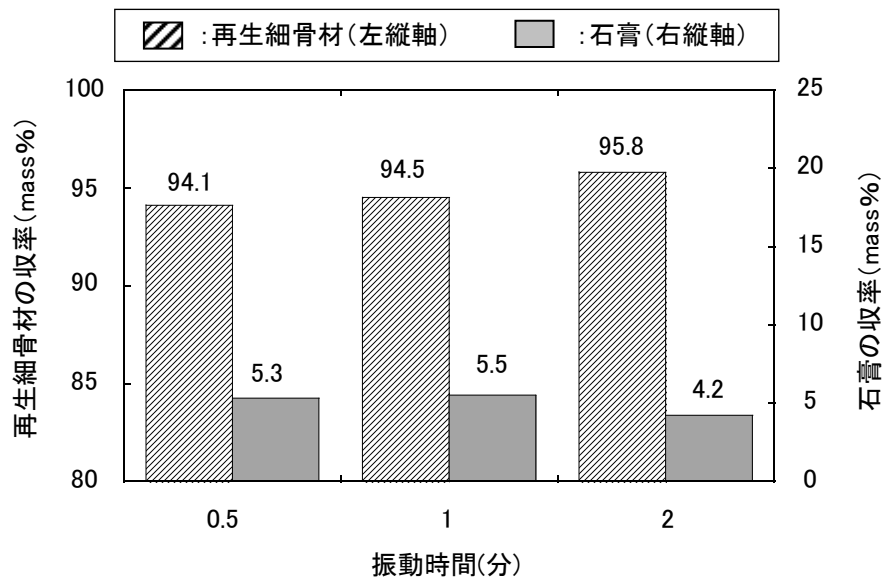


図 5.13 超音波振動による再生細骨材と石膏の収率の変化 (25.0g(/250mL) 処理)

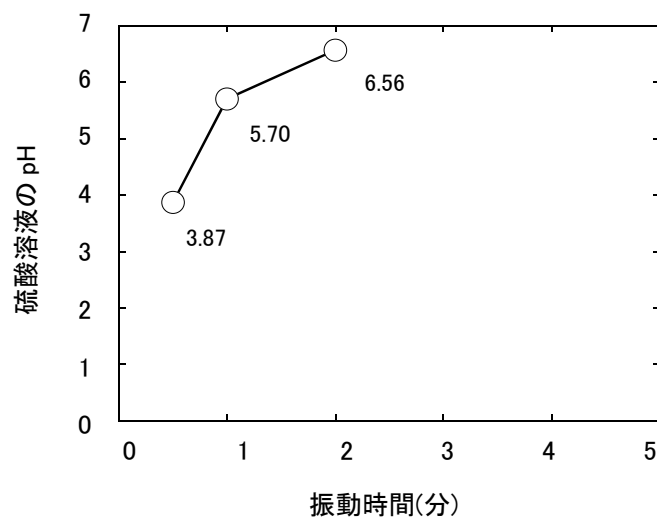


図 5.14 細骨材分離後の硫酸溶液の pH の変化 (25.0g(/250mL) 処理)

5.6 再生細骨材の品質

図 5.15 には、0.05M 濃度の硫酸 250ml に細粒分 12.5g を投入し、所定の振動時間後に再生細骨材を分離した後の硫酸溶液に含まれる硫酸イオン量の変化を示す。硫酸溶液中の硫酸イオンは振動時間 3 分で最も少なく 1.57 (g/L) となっており、攪拌を用いた場合は 5 分間において 2.32 (g/L) であったことから、超音波振動では攪拌より多くの硫酸が反応したことが分かる。

この結果をもとにして、反応した石膏量と、再生細骨材に対する石膏の含有率の変化を示したものが図 5.16 である。振動時間 1 分では、再生細骨材に含まれる石膏の割合が 0.54% と最も少なくなり、その後は 3 分間で 5.75%、5 分間で 9.66% と直線的に増加した。攪拌 5 分における再生細骨材に対する石膏含有率が 2.76% であったことと比較すると、超音波振動 1 分では再生細骨材に対する石膏含有率が大幅に改善できた。

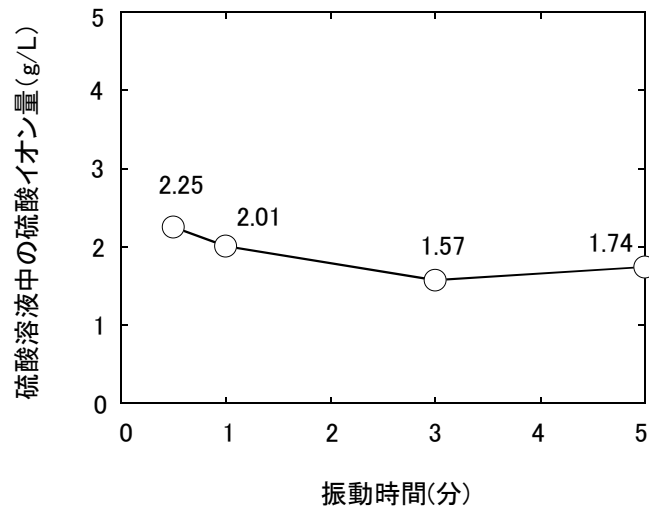


図 5.15 振動時間による硫酸溶液中の硫酸イオン(SO₄²⁻)量の変化

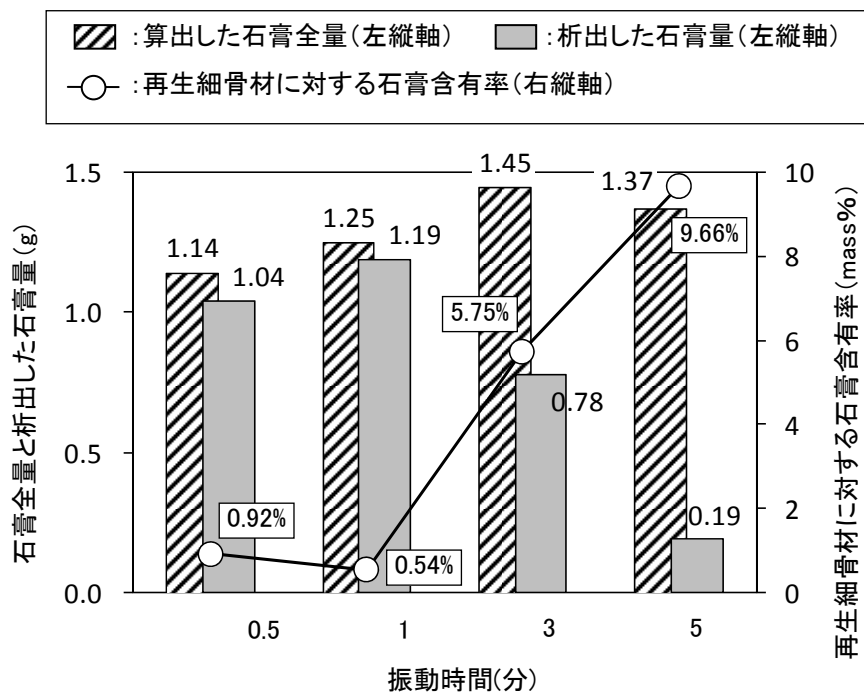


図 5.16 超音波振動処理において算出した石膏全量と析出した石膏量および再生細骨材に対する石膏含有率

ここで、再生細骨材に含まれている石膏含有率について以下のように考察した。

JIS R 5210-2009：普通ポルトランドセメントでは、三酸化硫黄は3.5%以下とされている。普通ポルトランドセメントに含まれる石膏分（三酸化硫黄：SO₃）は、2001年～2010年の太平洋セメントのデータによると、平均で2.1%であった。したがって、コンクリートとして許容される石膏分は、

$$3.5\% - 2.1\% = 1.4\% \text{ である。}$$

ここで、コンクリート1m³を構成する際の配合を、以下の通りとする。

セメント：350kg　再生細骨材：800kg　粗骨材：1,000kg　水：175kg

したがって、再生細骨材に含まれる石膏分（CaSO₄・2H₂O）は、以下の式により4.32kgである。

$$800 \times 0.53 / 100 = 4.32 \text{kg} \quad (\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$$

この石膏分は、2水和物で算出しているため、三酸化硫黄（SO₃）に換算すると、

$$4.32 \times (80/172) = 2.01 \text{kg}$$

よって、セメント分に含まれる三酸化硫黄に換算すると、

$$2.01 / 350 \times 100 = 0.57\% < 1.4\%$$

以上より、再生細骨材に含まれる0.54%の石膏分は、コンクリートに使用した際には問題のない量である。また、今回の実験で得られた再生細骨材は、硫酸溶液との分離の際に洗浄しておらず、硫酸溶液が付着した状態で乾燥させている。したがって、再生細骨材と硫酸溶液の分離の際に洗浄すれば、石膏の含有率はさらに減少できると考えられる。

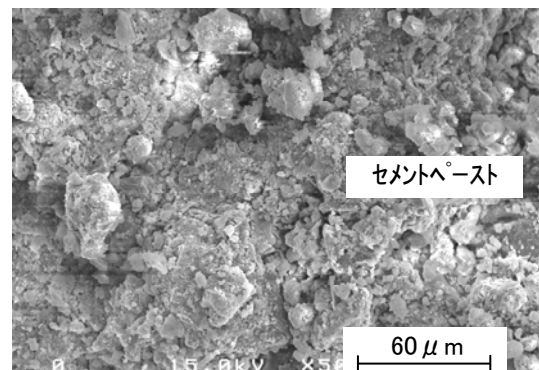
写真 5.4 と写真 5.5 には、処理前の細粒分、攪拌 5 分間および超音波振動による各振動時間の再生細骨材表面を電子顕微鏡で観察した結果を示す。また、表 5.2 には再生骨材表面の SEM-EDX による成分内訳を示す。以下に、その内容をまとめて示す。

- (1) 処理前の細粒分は、セメントペースト成分の Ca、O が多く、部分的に骨材成分である Si、Al が検出された。
- (2) 攪拌 5 分では、セメントペースト、再生細骨材表面、炭酸カルシウム結晶、石膏結晶が混在して見られた。
- (3) 超音波振動 0.5 分と 1 分では、針状の石膏結晶が観察された。その他の個所では、骨材成分の他に Ca も検出されたが僅かであったことから、セメントペーストの溶解によって、きれいな骨材表面が露出していると考えられる。

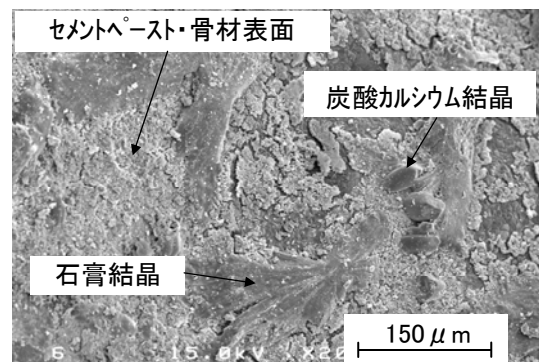
表 5.2 SEM-EDX による成分内訳

項目	検出された主成分
セメントペースト・骨材表面	Si、Al、Ca、O
炭酸カルシウム結晶	Ca、C、O
石膏結晶	Ca、S、O

処理前の
細粒分



攪拌 5 分

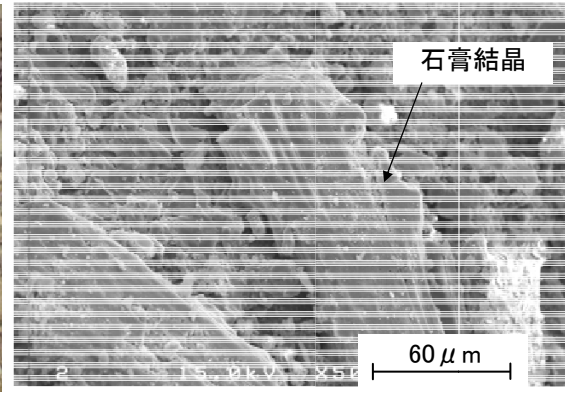
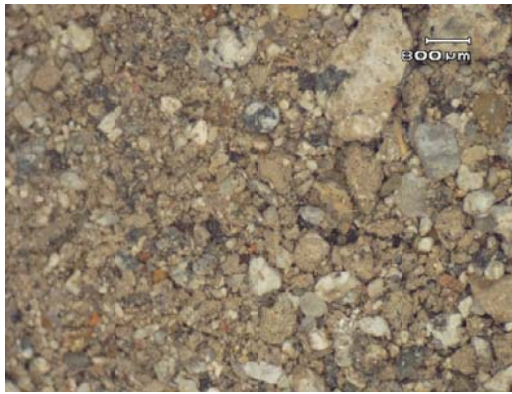


実体顕微鏡像

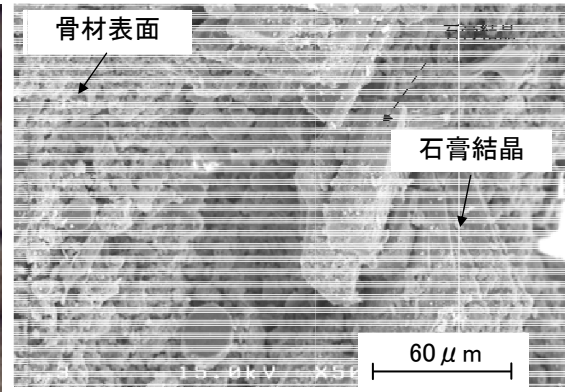
SEM 像

写真 5.4 細粒分および再生細骨材の表面状態比較

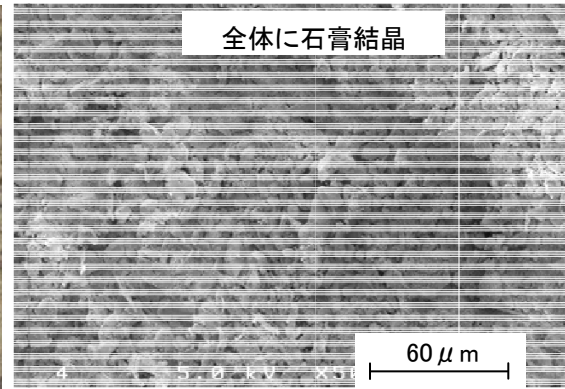
超音波振動
0.5分



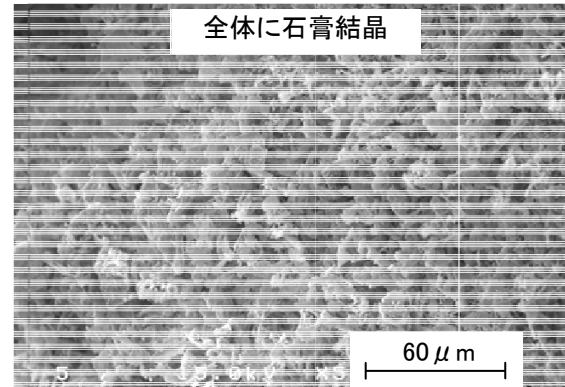
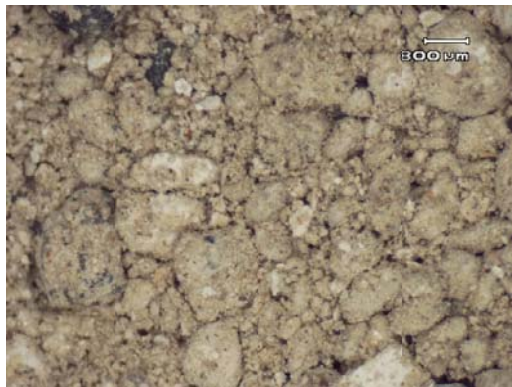
超音波振動
1分



超音波振動
3分



超音波振動
5分



実体顕微鏡像

SEM像

写真 5.5 細粒分および再生細骨材の表面状態比較

超音波振動によって得られた再生細骨材の品質は、密度 2.36 で吸水率は 8.18%であった。図 5.17 には、細粒分、攪拌による再生細骨材および超音波振動による再生細骨材の密度と吸水率の関係を比較して示す。細粒分の吸水率は 15.54%であり、攪拌 5 分の吸水率は 9.34%であるのに対し、超音波振動 1 分では 8.18%と再生細骨材の品質が改善できた。ただし、超音波振動によって得られた再生細骨材の品質は、攪拌と同様に L 品質であり、十分な処理効果が得られたとは言えない。これは、細粒分は路盤材用として製造されたサンプルであり、コンクリート塊の他に木材の小片や細かい土などが混入していたため、処理前の品質が低過ぎたことが原因の一つと考えられる。また、今回使用した超音波振動器の出力は 150W~170W であり、細粒分の処理としては与えるエネルギーが小さかったと考えられる。ただし、超音波振動機の出力は簡易に上げることが可能であるため、再生細骨材の品質をさらに向上できる可能性がある。

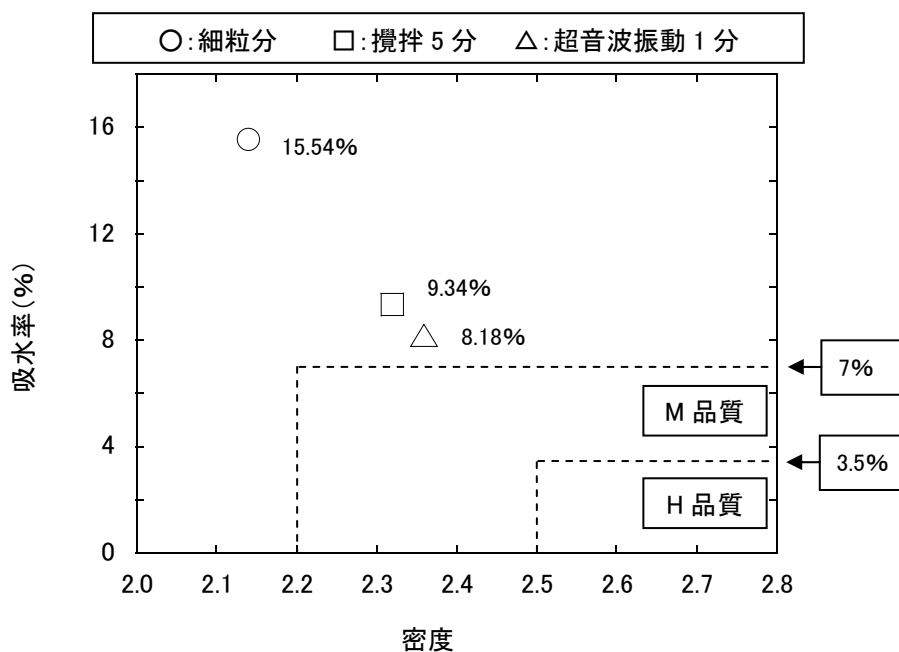


図 5.17 密度と吸水率の関係

5.7 まとめ

廃コンクリート微粉末を排出しない、省エネルギー化を目指した再生細骨材を製造する基礎プロセス構築を目的として、細粒分の処理実験を行い、以下の知見を得た。

- (1) 攪拌による処理では、0.05M 硫酸 250mL に対して細粒分 12.5g を投入した場合に、5 分の攪拌時間において再生細骨材の収率が最も少なく、石膏の収率が最も多くなった。
- (2) 攪拌よりも処理効率を上げるため、超音波振動を用いた処理を行った。その結果、超音波振動では、1 分間の振動時間において再生細骨材の収率が攪拌よりも少なく、石膏の収率は攪拌よりも多くなった。したがって、超音波振動による処理は、攪拌よりも処理時間が短縮でき、さらに再生細骨材と石膏の収率を改善できた。
- (3) 超音波振動を用いた再生細骨材の品質は、攪拌を用いた場合よりも改善できた。さらに、超音波振動による処理では、得られた再生細骨材に対する石膏の含有率を低く抑えることができた。

第 6 章
超音波振動を用いた再生細骨材処理の能力向上と
処理システムの提案

6.1 はじめに

5章では、再生細骨材の処理効率を向上させる目的で、超音波振動を用いた処理実験を行った。その結果、超音波振動では、1分間の振動時間において再生細骨材の収率が5分間の攪拌よりも少なく、石膏の収率はよりも多くなった。また、超音波振動を用いた再生細骨材の品質は、攪拌を用いた場合よりも改善でき、さらに、得られた再生細骨材に対する石膏の含有率を低く抑えることができた。ただし、得られた再生細骨材の品質は、吸水率で8.18%とJISで規定するL品質であり、さらなる骨材品質の向上が必要である。

この章では、再生細骨材の品質改善と1回の処理における処理量の増加を目的として、超音波振動機の出力を上げ、再生細骨材製造実験を行った。

6.2 実験に用いた細粒分

実験に用いた細粒分は、5章で用いたものと同じであり、事業として再生骨材を製造している工場より採取した。今回の実験では、5章での実験結果を踏まえ、前回と同じ路盤材用として製造している低品質の細粒分に加え、主に捨てコンクリートなどに使用されているコンクリート用の細粒分を試験体とした。ここでは、さらなる骨材品質の向上を目的として、コンクリート用の細粒分を300℃で加熱した試験体も加えた。また、事前に品質が確認できている細骨材を用いてW/C=40%のセメントペーストをφ5cm×10cmに成形し、50℃水中養生を3ヶ月間行った後に、小型ジョークラッシャーで5mm以下に粉砕・乾燥した試験体も加えた。このモルタル試験体も300℃で加熱した後に実験を行った。表6.1には、実験に用いた細粒分の品質を示す。写真6.1と図6.1には、実験に用いた細粒分の状況と粒度曲線を示す。以下に、それぞれの細粒分の特徴を示す。

- (1) 路盤材用細粒分：粒度曲線はコンクリート用細粒分とほとんど差が見られないが、細かい粒子が飛散しやすく、粒径の大きい骨材表面は全体的に白い。また、木片や紙のような小片の混入が見られた。
- (2) コンクリート用細粒分：路盤材用と比較して、細かい粒子の飛散は少なく、骨材表面は比較的黒い。木片などの小片は混入していない。
- (3) モルタル粉砕細粒分：粒度曲線に見られるように、2.5mm～5.0mmの粒径の大きい粒子が多い。モルタルを粉砕しただけであるため、角のあるモルタル塊が多く見られた。

表 6.1 実験に用いた細粒分の種類と品質

No.	細粒分種類	項目	初期
1	路盤材用 (5章で用いたものと同じ)	密度	2.13
		吸水率(%)	15.30
2	コンクリート用	密度	2.29
		吸水率(%)	10.14
3	コンクリート用・300℃加熱	No.2と同じ	
4	モルタル粉砕・300℃加熱 (密度・吸水率は加熱前の値)	密度	2.22
		吸水率(%)	13.49



(1)路盤材用細粒分

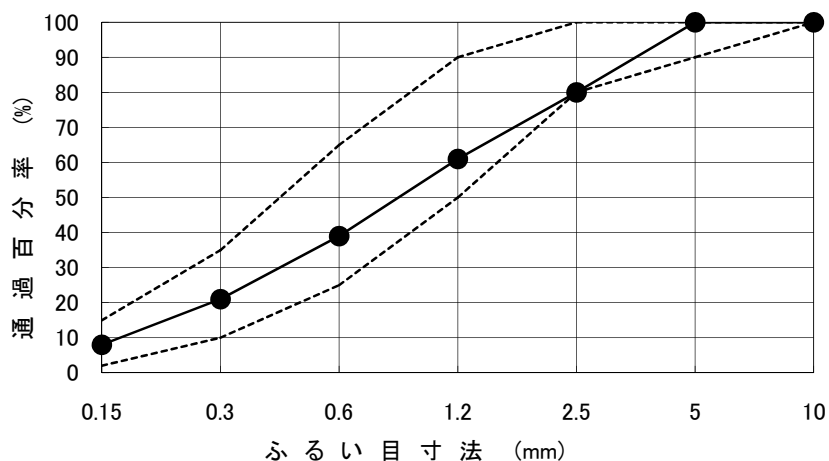


(2)コンクリート用細粒分

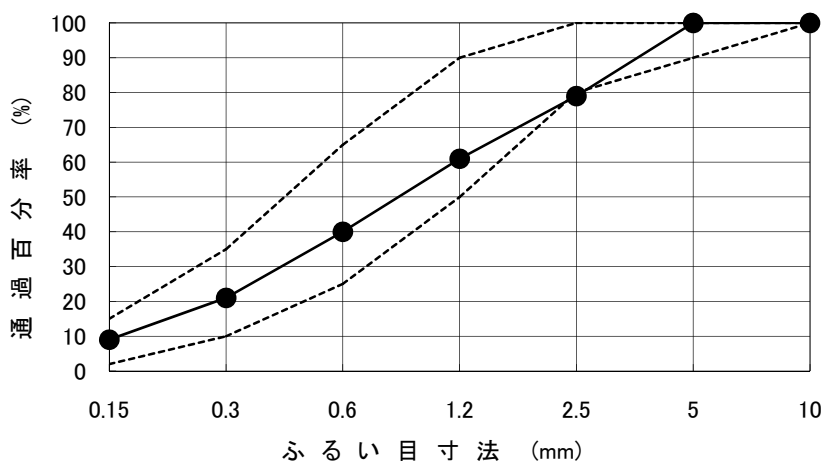


(3)モルタル粉碎細粒分

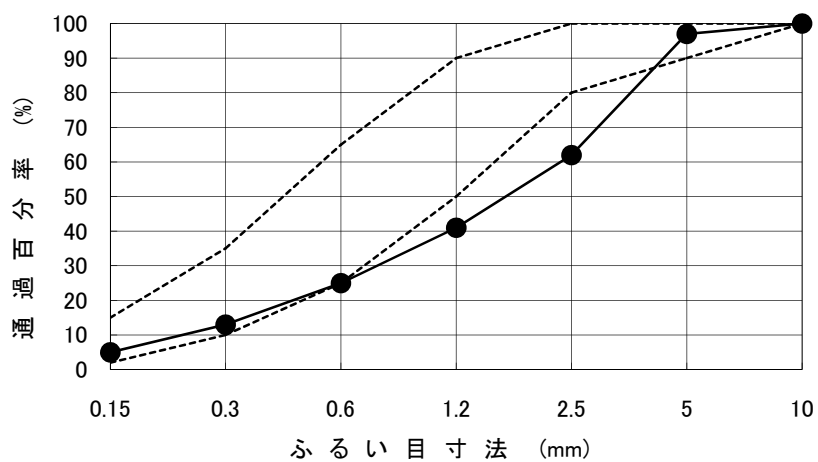
写真 6.1 実験に用いた細粒分の状況



(1)路盤材用細粒分の粒度曲線



(2)コンクリート用細粒分の粒度曲線



(3)モルタル粉砕細粒分の粒度曲線

図 6.1 実験に用いた細粒分の粒度曲線

6.3 超音波振動による再生細骨材製造実験

6.3.1 実験に用いた超音波振動機

5章では、最大出力400Wの超音波振動機を用いたが、ここでは、最大出力1,000Wおよび1,200Wの2種類の超音波振動機を用いて実験を行った。実験に用いた超音波振動機の一つは、写真6.2の右側に示すヒールツシャー（Hielscher）社製超音波プロセッサ UIP1000hd で、最大出力は1,000Wである。この超音波振動機には、5章で使用したホーンの径とほぼ同じ $\phi 22\text{mm}$ を使用し、接続したブースターによって振幅を約 $170\mu\text{m}$ とした。もう一つの超音波振動機は、写真6.2の左側に示すギンセン社製超音波分散機 GSD1200AT で、最大出力は1,200W、振動ホーンは $\phi 50\text{mm}$ を使用し、振幅を $40\mu\text{m}$ とした。実験に用いた超音波振動機の仕様を表6.2に示す。



写真 6.2 実験に使用した超音波振動機

（左側：ギンセン社製 右側：ヒールツシャー社製）

表 6.2 実験に使用した超音波振動機の仕様一覧

製造メーカー	ヒールツシャー	ギンセン
型名	UIP1000	GSD1200AT
最大出力(W)	1,000	1,200
周波数(kHz)	20	20
振幅(μm)	約 170	40
ホーン径(mm)	22	50

6.3.2 実験方法

超音波振動を用いた実験の概要を図 6.2 に示す。各実験においては、超音波振動機のホーン先端位置をビーカー内の液面から約 3cm の深さとした。超音波振動機の出力は、ホーン先端の位置が液面より深いほど、また粘度の大きい液体であるほど負荷がかかることになり、超音波振動機の出力が大きくなる。今回の実験では、最大出力が 1,000W の超音波振動機において、機械の表示値で約 800W を超えると振動が自動的に停止したため、実験においてはそれぞれの超音波振動機の出力ができるだけ 800W に近づくように調整して実験を行った。

5章での実験においては、最大出力 400W の超音波振動機を用いた場合、機械の出力は 150W～170W であった。今回の実験では、機械の出力を約 800W としたため、試験体のボリュームを 5章での実験の 4 倍とした。以下、実験の手順を示す。

- (1) 0.05M 硫酸 1,000ml を 2,000ml ビーカーに入れ、細粒分を 50.0g 投入し、1 分間の振動を与えた。ビーカー内には pH メーターと温度計を挿入し、実験ごとの pH と温度の変化を記録した。
- (2) 1 分間の振動を与えた後は、直ちに吸引ろ過にて再生細骨材と硫酸溶液に分離した。
- (3) 分離した再生細骨材は純水でろ紙からビーカーに落とし、110℃の加熱炉にて乾燥させた。
- (4) 処理後の再生細骨材の重量を 1kg 以上としたため、各条件での実験は、(1)～(3) までの手順を 25 回繰り返した。

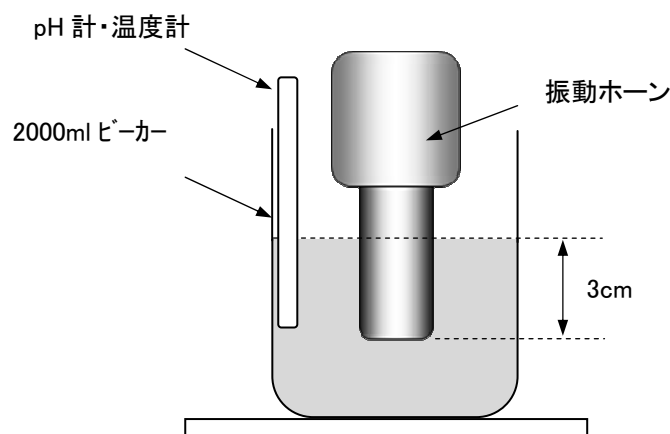


図 6.2 超音波振動実験の状況

6.4 超音波振動を用いた実験結果

写真 6.3 と写真 6.4 には、超音波振動をかけた場合における $\phi 22\text{mm}$ （最大出力 1,000W の超音波振動機）と $\phi 50\text{mm}$ （最大出力 1,200W の超音波振動機）のビーカー内の様子を示す。 $\phi 22\text{mm}$ では、ビーカー内の細粒分は全体的に激しく動き、部分的に大きなキャビテーションの泡が見られた。一方、 $\phi 50\text{mm}$ では、ビーカー内の細粒分は $\phi 22\text{mm}$ ほど動かなかつたため、できるだけ細粒分が一樣に動くようにビーカーの位置を動かしながら実験を進めた。



写真 6.3 $\phi 22\text{mm}$ ホーンでの細粒分の動き



写真 6.4 $\phi 50\text{mm}$ ホーンでの細粒分の動き

図 6.3 には、各実験における 1 分間の振動後の硫酸溶液の pH を示す。以下、結果の内容をまとめた。

- (1) $\phi 22\text{mm}$ と $\phi 50\text{mm}$ を比較すると、pH の変化は $\phi 22\text{mm}$ の方が大きい。したがって、 $\phi 22\text{mm}$ の方が、セメント成分の溶解反応が進んでいることが分かる。
- (2) 路盤材用の細粒分の pH の変化は、コンクリート用の細粒分の pH よりも大きい。これは、路盤材用の細粒分には、より多くのセメント成分が混入しており、超音波振動によって溶解が進んだと考えられる。
- (3) モルタルを粉砕した細粒分は、大きい粒子が多いが pH の変化が比較的大きい。これは、処理場から採取してきた路盤材用やコンクリート用の細粒分は十分に時間が経過しているのに対して、モルタルを粉砕した試験体は作製からそれほど時間が経過しておらず、反応に関与する CaO や Ca(OH)_2 が多いためと考えられる。

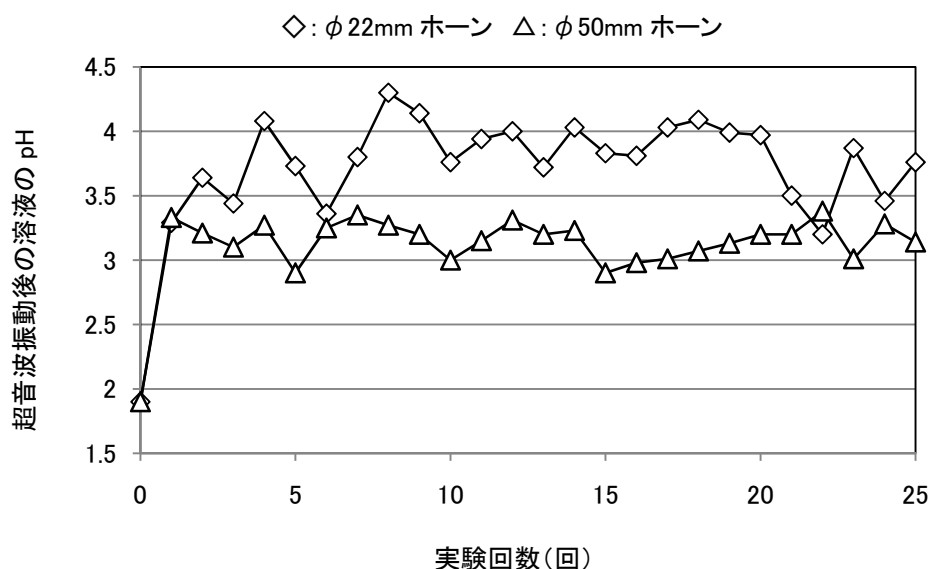


図 6.3(1) 超音波振動後の溶液の pH(路盤材用細粒分)

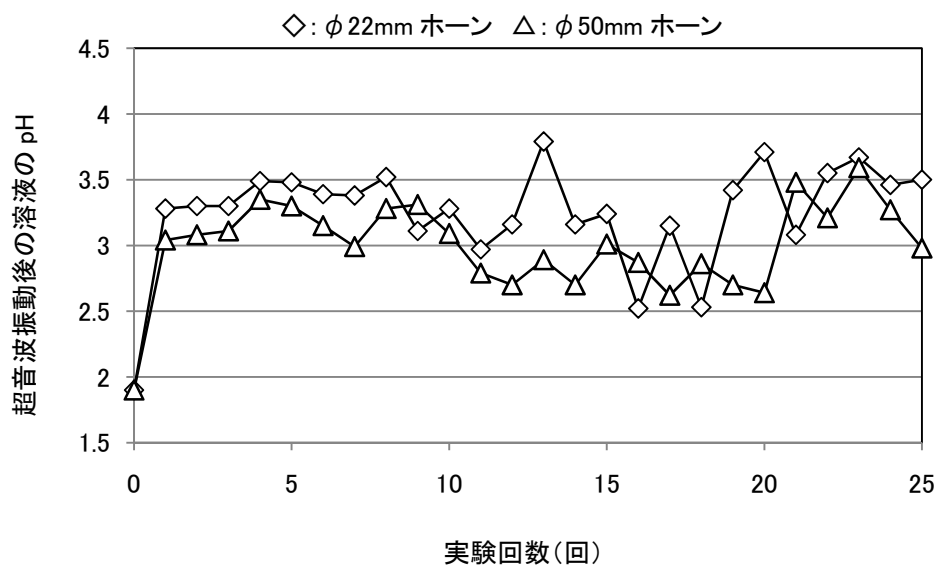


図 6.3(2) 超音波振動後の溶液の pH(コンクリート用細粒分)

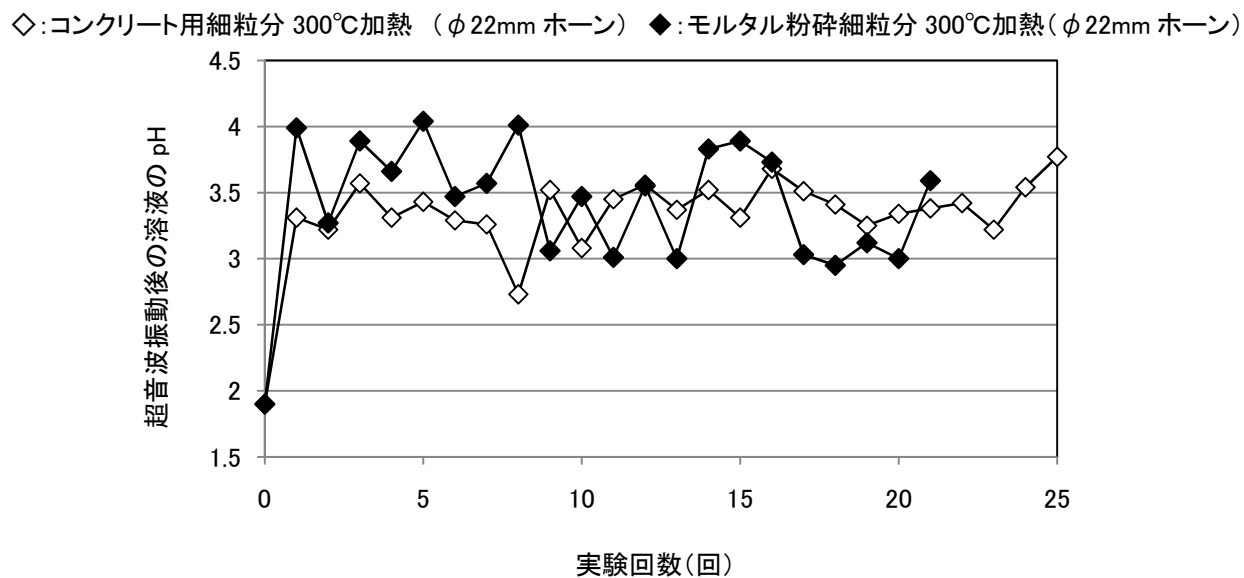


図 6.3(3) 超音波振動後の溶液の pH
(コンクリート用細粒分 300°C加熱とモルタル粉砕細粒分 φ22mm ホーン使用)

超音波振動によって処理した後に再生細骨材と分離した硫酸溶液は、写真 6.5 に示すように析出した石膏で白濁し、時間の経過とともに容器の底には石膏が沈殿した。



写真 6.5 分離した硫酸溶液内に析出した石膏

超音波振動機を用いた処理実験によって得られた、再生細骨材の品質試験結果を表 6.3 および図 6.4 に示す。また、実験によって得られた再生細骨材の状況を写真 6.6 に、粒度曲線を図 6.5 に示す。以下に結果の内容をまとめた。

1) 路盤材用細粒分

- ・ $\phi 22\text{mm}$ ホーンを用いた場合では、密度 2.35・吸水率 7.13%であり、5章の実験結果よりも向上した。 $\phi 50\text{mm}$ ホーンを用いた場合では、密度 2.32・吸水率 8.19%であり、5章の実験結果と同等であった。この結果より、超音波振動の出力を上げることで、1回における処理量を増やすことができ、 $\phi 22\text{mm}$ ホーンにおいては、再生細骨材の品質が向上した。
- ・ 粒度曲線では、 $\phi 22\text{mm}$ ホーンと $\phi 50\text{mm}$ ホーンに差が見られず、処理前の細粒分と比較すると 0.15mm~1.2mm において減少し、その分、1.2~5mm の割合が増加した。したがって、超音波振動による処理は、粒子の小さい領域での反応が、優先的に進んだと考えられる。
- ・ 目視観察では、処理前と比較して全体的に骨材の色が濃くなり、特に粒径の大きい骨材表面が黒くなった。

2) コンクリート用細粒分

- ・ $\phi 22\text{mm}$ ホーンを用いた場合では、密度 2.39・吸水率 7.43%であり、路盤材用細粒分の結果とほぼ同等であった。 $\phi 50\text{mm}$ ホーンを用いた処理では、密度 2.40・吸水率 7.48%であり、 $\phi 22\text{mm}$ ホーンの結果とはそれほど大きな差が見られなかった。これは、路盤材細粒分と比較すると、処理前の粒径の小さい範囲にセメント分が少なかったためと考えられる。
- ・ 300℃加熱後の試験体は、密度 2.42・吸水率 6.77%であり、JIS で規定する再生細骨材の M 品質となった。
- ・ 粒度曲線では、 $\phi 22\text{mm}$ ホーンと $\phi 50\text{mm}$ ホーンに差が見られず、処理前の細粒分と比較すると 0.15mm 以下~1.2mm において減少し、1.2~5mm の割合が増加した。一方、300℃加熱後の試験体の粒度曲線は、0.15mm~0.6mm において増加し、0.15mm 以下と 0.6~1.2mm の粒径が減少した。これは、300℃加熱後の試験体は、骨材に付着しているモルタル分が加熱によって脆弱化したため、超音波振動によってモルタルの一部は破碎され、0.15mm~0.6mm では増加したが、粒径の小さい範囲で溶解も進んだため、吸水率は改善したと考えられる。
- ・ 目視観察では、処理前と比較して粒径の大きい骨材表面が黒くなり、全体的にも処理が進んだと思われる。そのため、モルタルの塊が目立つようになった。

3) モルタル粉砕細粒分

- ・300℃加熱後のモルタル粉砕細粒分は、密度 2.31・吸水率 10.19%であり、他の試験体と比較して、超音波振動による十分な処理効果が得られなかった。
- ・粒度曲線では、0.15mm 以下と 0.6～1.2mm および 2.5～10mm において減少し、0.15mm～0.6mm の割合が増加している。これは、コンクリート用細粒分の 300℃加熱の場合と同様に、処理によってモルタル分が粉砕され、細かい粒子が増加したと考えられるが、粒径の大きいモルタル粒が多かったため、吸水率は路盤材用細粒分やコンクリート用細粒分と比較して、十分に向上しなかったと考えられる。
- ・目視観察では、処理前と処理後に差は見られなかった。

以上より、今回の超音波振動による処理では、以下の点が明らかになった。

- 1) 超音波振動の出力を向上することで、1 回の処理量を増やすことができた。
- 2) 超音波振動による処理は、粒度の小さい領域での反応が優先的に進むと考えられる。
- 3) 今回の実験では、超音波振動によって骨材表面に付着しているモルタルや、モルタル塊を完全に粉砕するまでには至らなかった。ただし、300℃に加熱した試験体では、モルタルが脆弱化していることによる多少の粉砕効果が確認できた。

表 6.3 超音波振動機による実験で得られた再生細骨材の結果

No.	細粒分種類	項目	初期	φ 22mm	φ 50mm
1	路盤材用 (5 章で用いたものと同じ)	密度	2.13	2.35	2.32
		吸水率(%)	15.30	7.13	8.19
2	コンクリート用	密度	2.29	2.39	2.40
		吸水率(%)	10.14	7.41	7.48
3	コンクリート用 (300℃加熱)	密度	No.2 と 同じ	2.42	
		吸水率(%)		6.77	
4	モルタル粉砕 (300℃加熱)	密度	2.22	2.31	
		吸水率(%)	13.49	10.19	

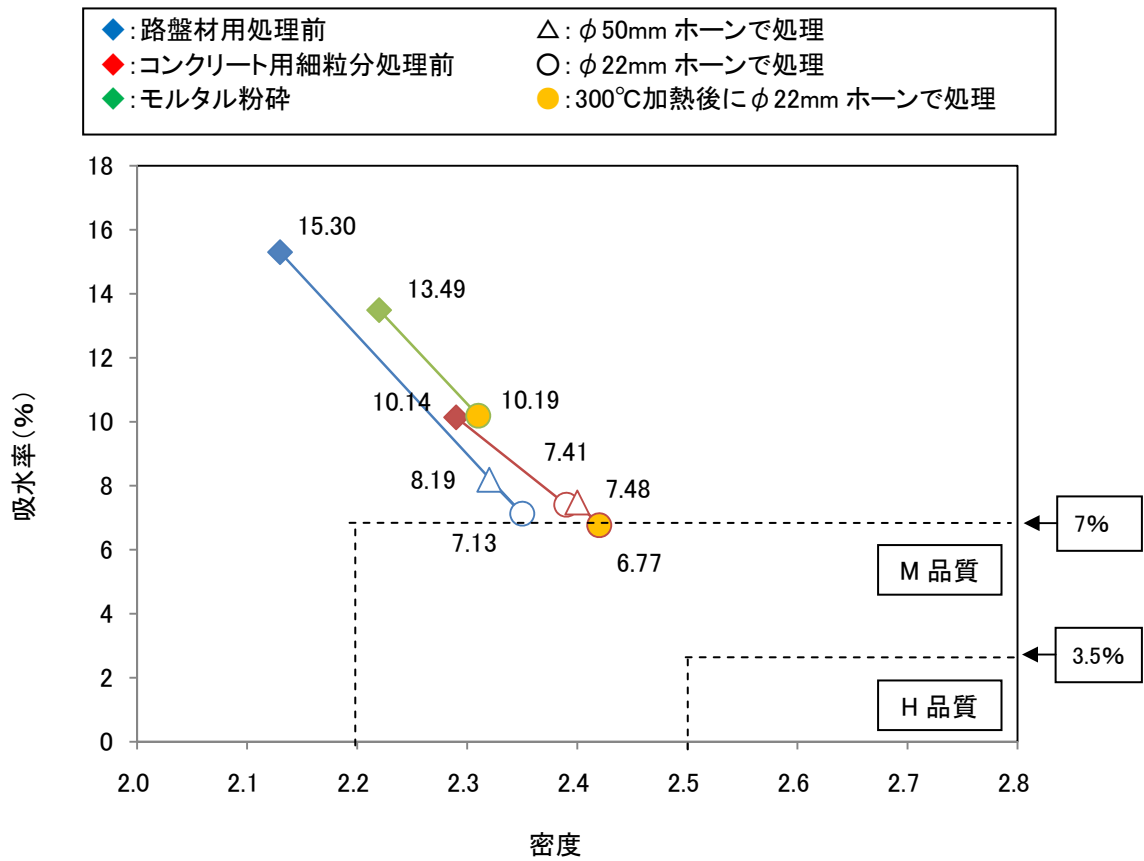


図 6.4 超音波振動機による実験で得られた再生細骨材の結果



① 処理前 (密度:2.13 吸水率:15.30%)



② ϕ 22mm ホーン処理後 (密度:2.35 吸水率:7.13%)



③ ϕ 50mm ホーン処理後 (密度:2.32 吸水率:8.19%)

写真 6.6(1) 路盤材用細粒分の状況



① 処理前 (密度:2.29 吸水率:10.14%)



② φ22mm ホーン処理後 (密度:2.39 吸水率:7.41%)



③ φ50mm ホーン処理後 (密度:2.40 吸水率:7.48%)

写真 6.6(2) コンクリート用細粒分の状況



① 処理前 (密度:2.29 吸水率:10.14%)



② φ22mm ホーン処理後 (密度:2.42 吸水率:6.77%)

写真 6.6(3) コンクリート用細粒分(300℃加熱)の状況



① 処理前 (密度:2.22 吸水率:13.49%)



② ϕ 22mm ホーン処理後 (密度:2.31 吸水率:10.19%)

写真 6.6(4) モルタル粉碎細粒分(300°C加熱)の状況

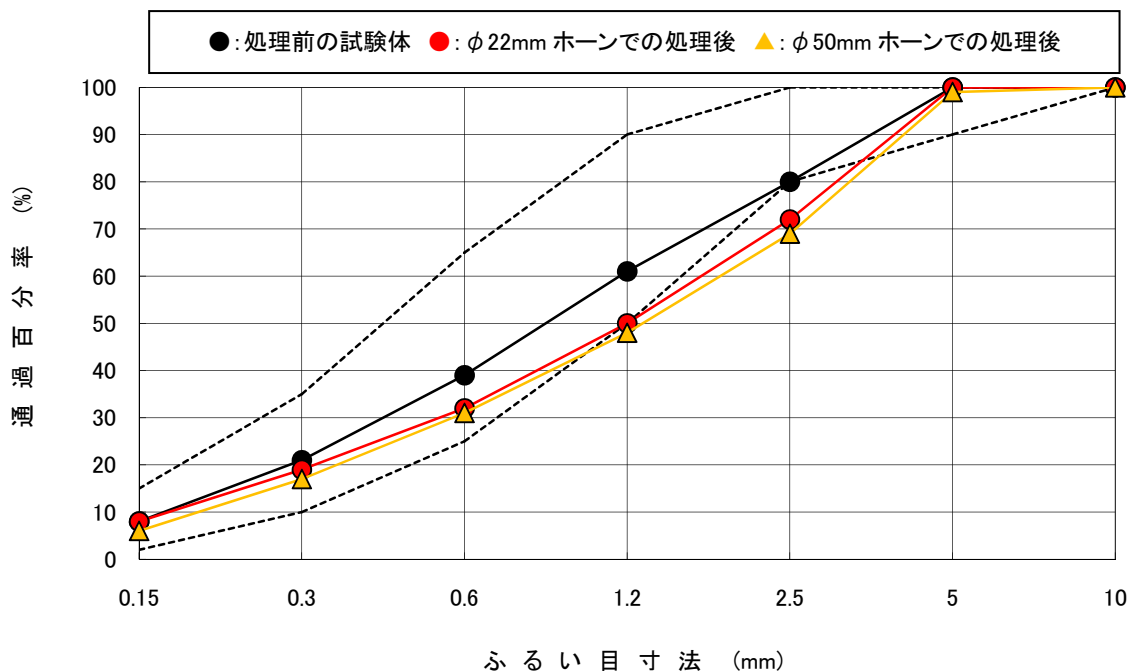


図 6.5(1) 路盤材用細粒分と処理で得られた再生細骨材の粒度曲線比較

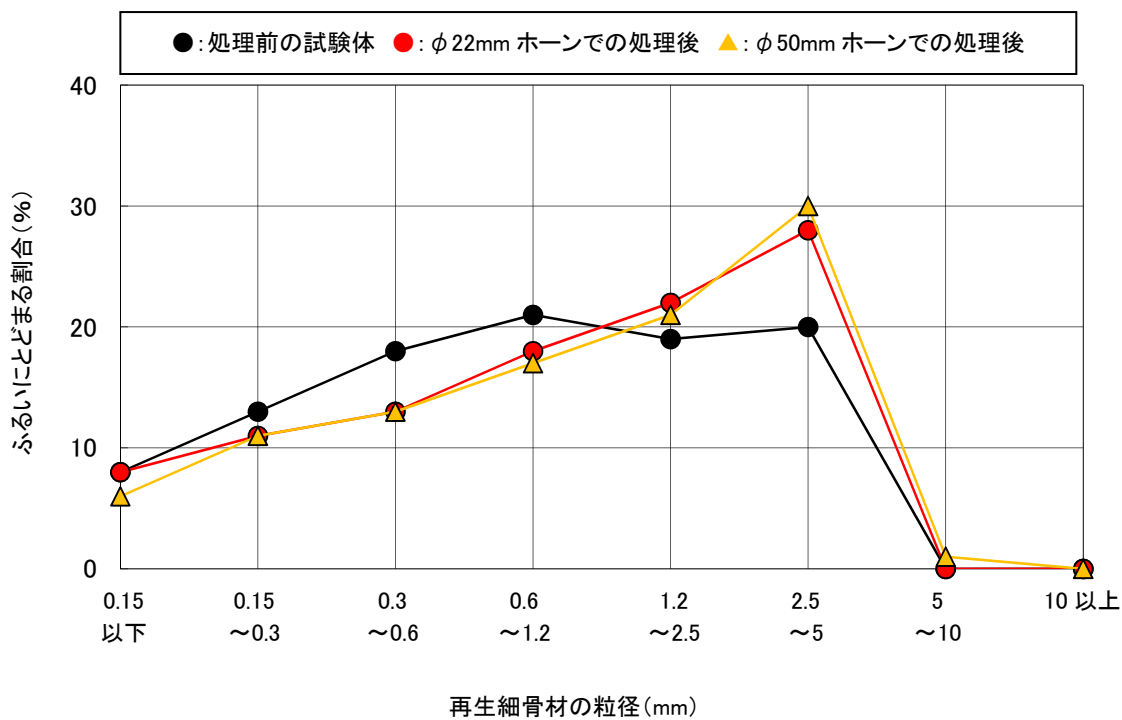


図 6.5(2) 路盤材用細粒分と処理で得られた再生細骨材の粒度曲線比較

(各粒径が全体に占める割合)

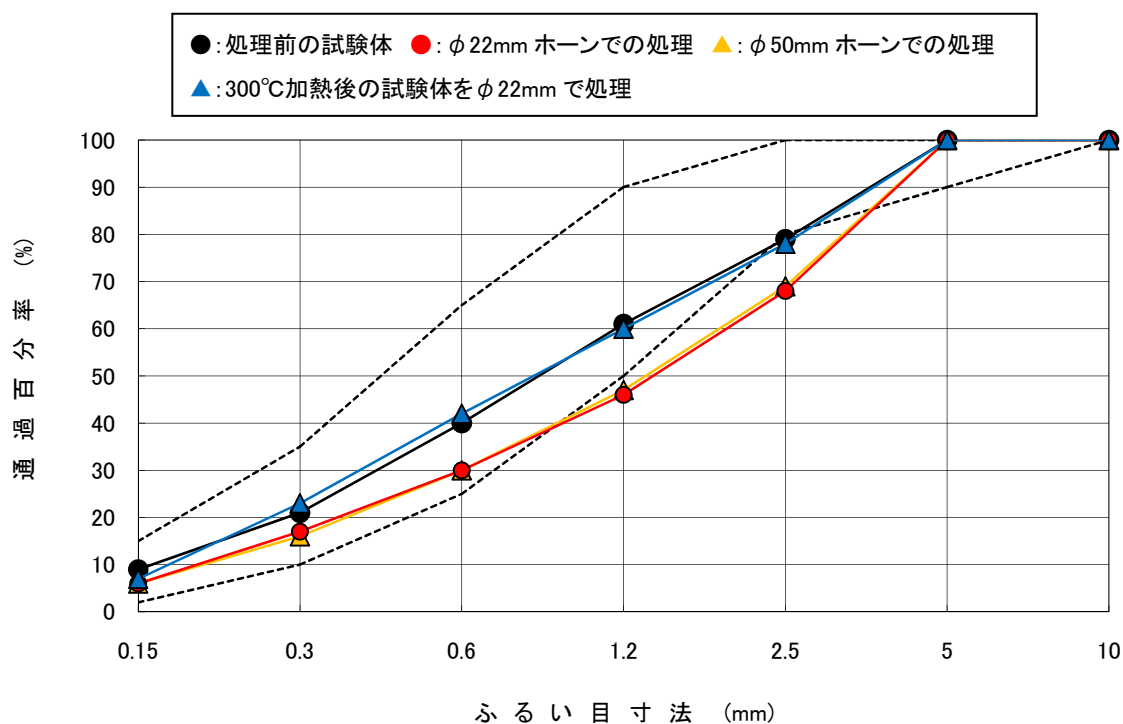


図 6.5(3) コンクリート用細粒分と処理で得られた再生細骨材の粒度曲線比較

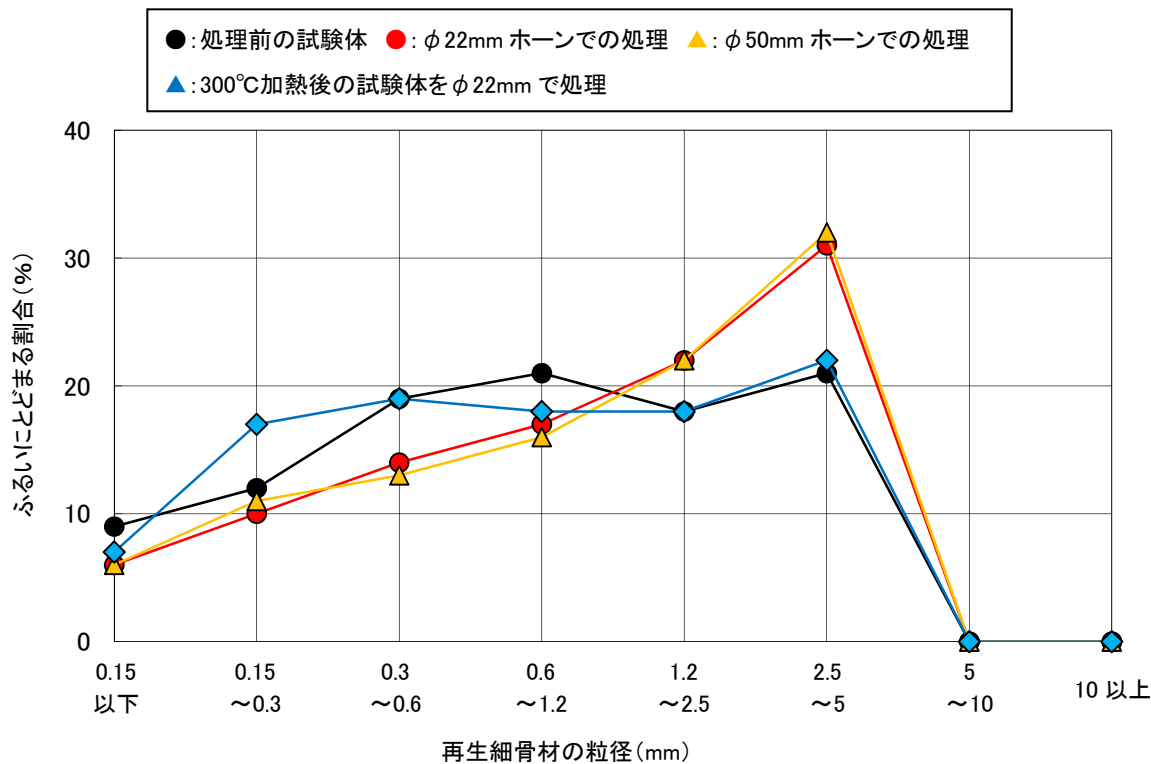


図 6.5(4) コンクリート用細粒分と処理で得られた再生細骨材の粒度曲線比較

(各粒径が全体に占める割合)

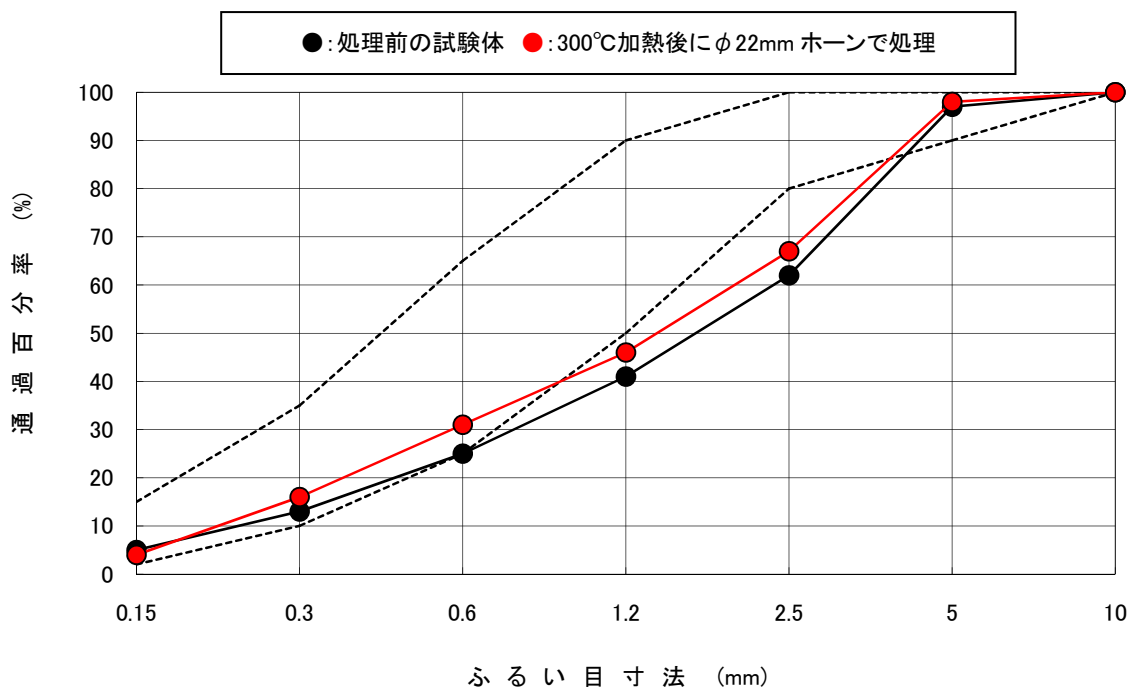


図 6.5(5) モルタル粉碎細粒分と処理で得られた再生細骨材の粒度曲線比較

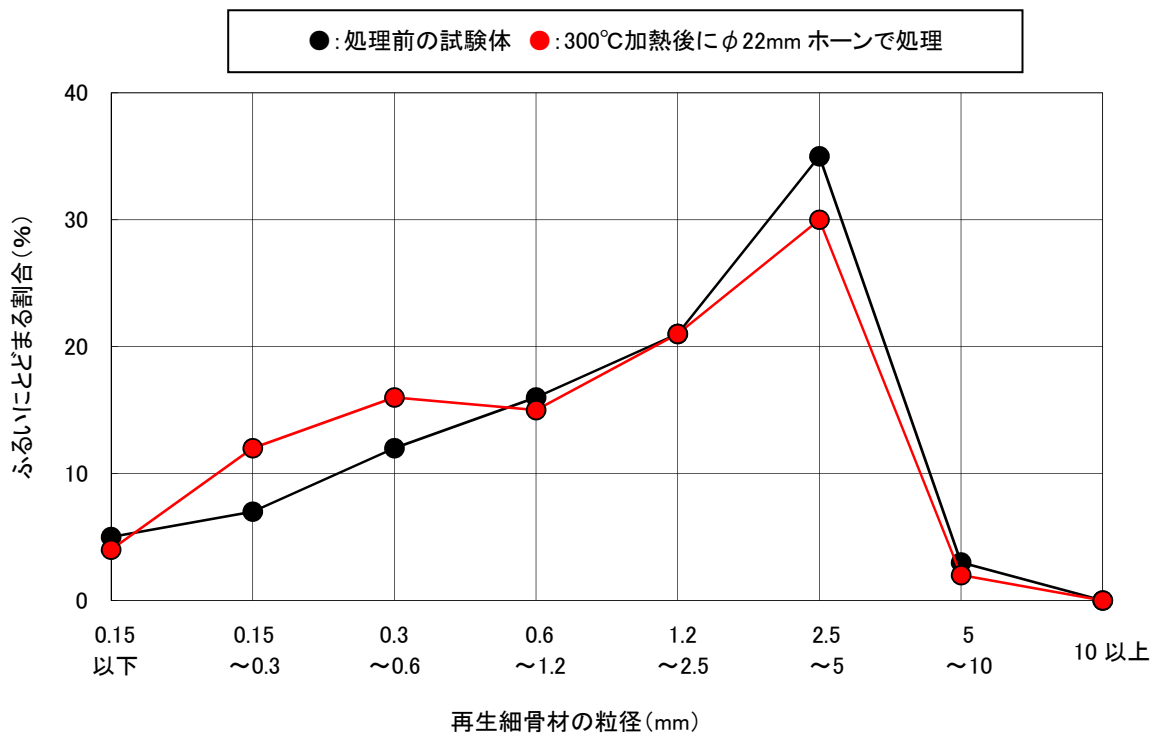


図 6.5(6) モルタル粉碎細粒分と処理で得られた再生細骨材の粒度曲線比較

(各粒径が全体に占める割合)

破碎や磨砕による物理的な処理においては、骨材表面に付着しているモルタル分を削り取ってゆくと、骨材表面までも削ることになるため、骨材の粒径は小さくなり、セメント分や骨材微細屑の混じった廃コンクリート微粉末が大量に発生する。この廃コンクリート微粉末は比表面積が大きく、水分を多く吸着するため、ここで得られた再生細骨材の吸水率を改善するには、吸引やふるいなどで廃セメント微粉末を取り除く必要がある。

一方、硫酸で処理した場合は、酸と反応しやすい廃コンクリート微粉末のセメント分から溶解し、硫酸溶液中にカルシウムイオンとして分離することで、再生細骨材の吸水率が改善される。今回の実験では、超音波振動を利用することで、攪拌と比較して処理時間の短縮できたが、吸水率は7%程度にとどまった。これは、骨材表面から除去できずに残ったモルタル分の影響と考えられる。以上の内容のイメージを図6.6に示した。

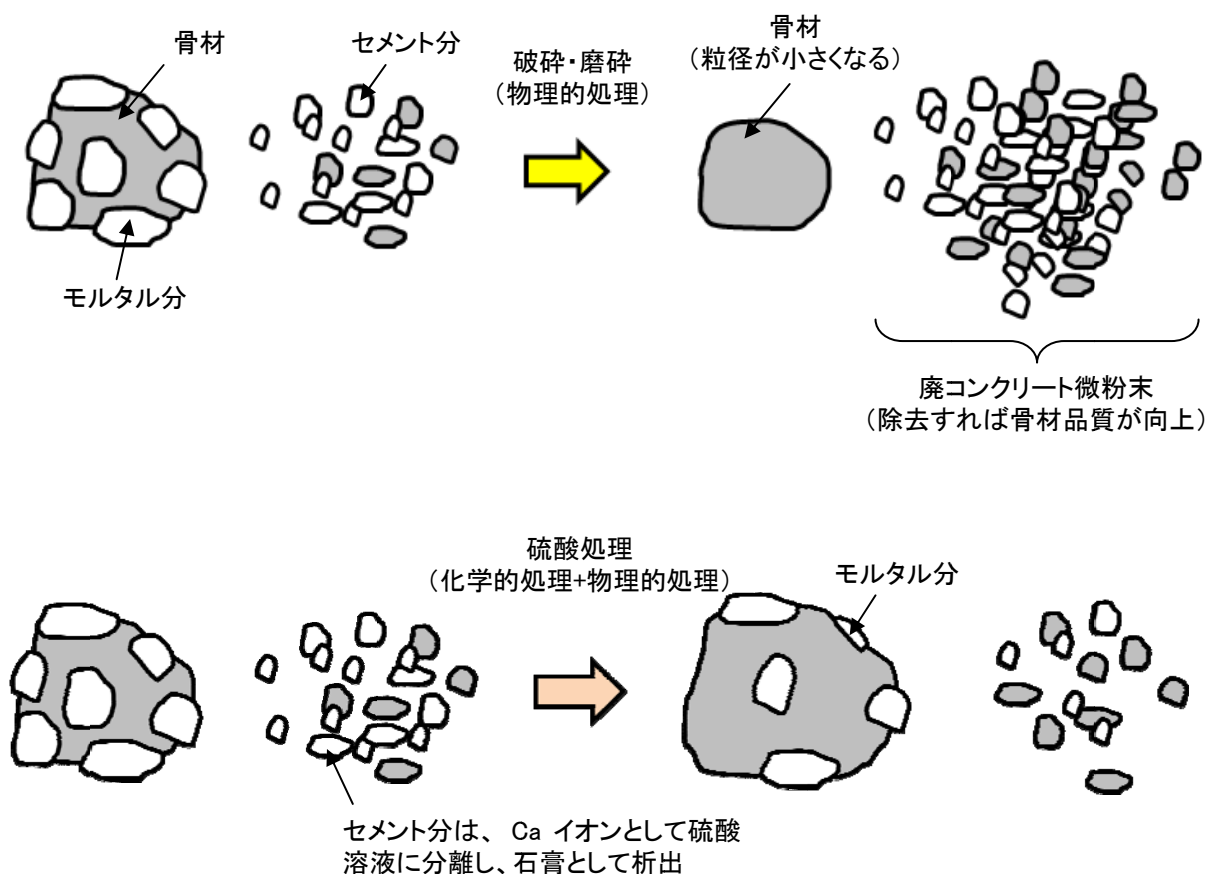


図 6.6 破碎・磨砕(物理的)と硫酸処理(化学的・物理的)で得られた再生細骨材の処理イメージ

6.5 超音波振動実験結果の考察

写真 6.7 と写真 6.8 には、蒸留水内でのホーン径によるキャビテーションの発生状態の違いを示す。超音波振動機は、ホーン先端が激しく振動することでキャビテーションをホーン直下に発生させる。今回の実験でも、キャビテーションは写真に見られるように、ホーン先端からビーカーの底に向かって発生していることが分かる。 $\phi 22\text{mm}$ ホーンにおいては、先端からほぼ直線的にキャビテーションが発生し、ビーカーの底に当たって全体的に拡散しており、水面が大きく揺れている。一方、 $\phi 50\text{mm}$ ホーンにおいては、ホーン中央から三角形状にキャビテーションが発生しており、ビーカーの底には細い線状となって当たっており、液面はあまり揺れていないことが分かる。



写真 6.7 $\phi 22\text{mm}$ ホーンのキャビテーションの状況



写真 6.8 $\phi 50\text{mm}$ ホーンのキャビテーションの状況

振動ホーンの周縁部では、電力強度の非常に強い超音波とキャビテーション領域が発生するが、これらは通過液によって直ちに強く吸引され、減衰してゆく。キャビテーション領域は、 $\phi 22\text{mm}$ ホーンのキャビテーションは、写真で見るとほぼ直線状にホーンの直下に伸びており、ビーカーの底まで到達してさらに拡散している。一方、 $\phi 50\text{mm}$ ホーンのキャビテーションの形状は三角形であり、ビーカーの底付近では細くなっている点が異なっている。

図 6.7 には、2,000ml のビーカーに蒸留水を 1,000ml 入れ、ビーカーの周囲を保温材で断熱して、それぞれの超音波振動機で振動を与えた場合の、経過時間と温度の関係を示したものである。いずれのホーンでも、水温は 5 分間までの経過時間に比例して上昇した。 $\phi 22\text{mm}$ ホーンでは、5 分間の振動によって水温は約 40°C になったのに対し、 $\phi 50\text{mm}$ ホーンでは約 50°C となり、約 10°C の温度差が見られた。したがって、 $\phi 50\text{mm}$ ホーンの方が $\phi 22\text{mm}$ ホーンよりも多くのエネルギーを水に与えていることになる。

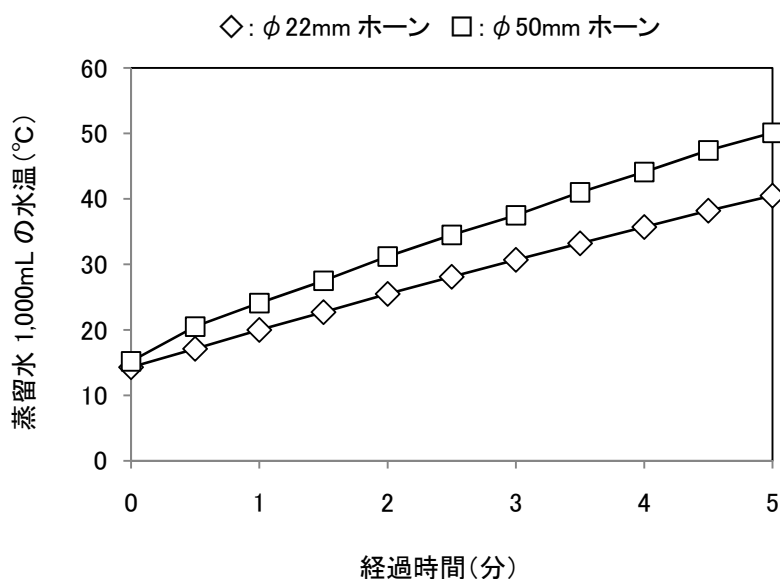


図 6.7 蒸留水 1,000mL に超音波振動を与えた場合の水温上昇

ホーンの出力は、ホーン周縁部の単位表面強度（Intensity [W/cm²]）とホーン表面積の積である。また、ホーンの単位表面強度は、図 6.8 に示すように、振幅と比例して大きくなるとされている。したがって、φ 22mm ホーンの振幅である 170 μ m は、φ 50mm ホーンの振幅である 40 μ m の 4.25 倍であるから、ホーンの単位表面強度も 4.25 倍である。

一方、ホーンの出力は、単位表面強度と面積の積であるから、φ 22mm ホーンと φ 50mm ホーンの出力は以下ようになる。

$$\phi 22\text{mm ホーン} : 1.1 \times 1.1 \times \pi \times I \times 4.25 = 5.14 \times \pi \times I \text{ (W)}$$

$$\phi 50\text{mm ホーン} : 2.5 \times 2.5 \times \pi \times I = 6.25 \times \pi \times I \text{ (W)}$$

※I : φ50mm ホーンの単位表面強度 [W/cm²]

したがって、φ 22mm ホーンの方が単位表面強度は大きいですが、ホーンの出力は φ 50mm ホーンの方が多くなる。したがって、水温は φ 50mm ホーンの方が高くなり、φ 22mm ホーンのキャビテーションは狭い範囲であるが強力であるため、減衰することなくビーカーの底まで到達したと考えられる。そのため、φ 22mm ホーンでは、細粒分とキャビテーション領域が接触する確率が高くなり、特に路盤材用細粒分においては φ 50mm ホーンより品質が良くなったと考えられる。また、超音波振動の振幅は、化学反応に影響するとされており、ホーンの振幅の大きい方が細粒分の処理に有利であると考えられる。

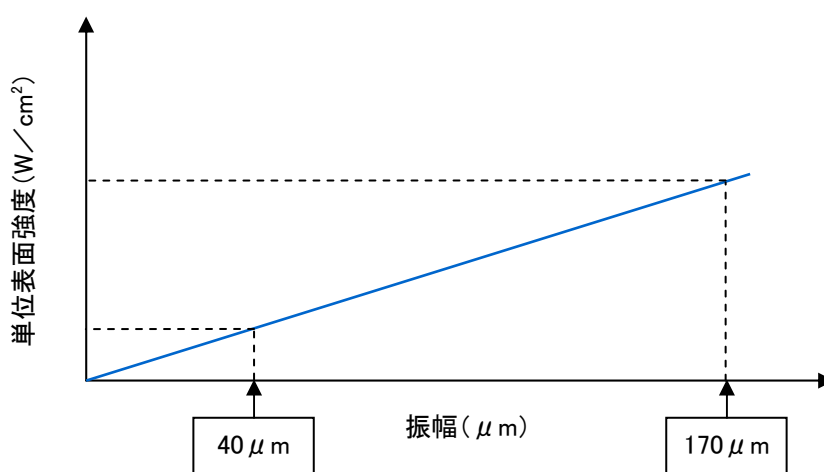


図 6.8 ホーンの振幅と単位表面強度の関係

今回の実験においては、超音波振動を用いることで、硫酸溶液の pH が攪拌よりも超音波振動の方が短時間で上昇していることから、化学的な反応の促進効果が得られている可能性が考えられる。超音波振動の化学的反応の促進は、以下の式 (Brandt-Hiehemann の式) により説明されている。

$$\frac{A_p}{A_l} = \frac{1}{\sqrt{1 + (\pi \rho f d^2 / 9\mu)^2}}$$

ここで、

A_p	: 粒子の振幅
A_l	: 媒質の振幅
f	: 周波数
ρ	: 粒子の密度
d	: 粒子の直径
μ	: 液体の粘度

化学反応に影響するのは、粒子と溶液の相対速度であり、粒子が重いほど粒子の振幅は小さくなり適当な周波数では粒子は静止し、小さな粒子は媒質とともに運動するなど、粒径によって異なった動きをするようになる。したがって、超音波振動は、周波数を適当に選ぶことで、微粒子と溶液の運動状態を制御することができるため、溶解や化学反応の促進に用いられている。

6.6 超音波振動を用いた処理システムの提案

超音波振動を用いた再生細骨材製造実験では、バッチ式での処理を行ったが、より処理能力を向上させるには連続的に処理を行う方式がよい。さらに、処理システムには、再生細骨材の品質をより向上させる工夫が求められる。超音波振動を用いた処理システムのポイントをまとめると、以下のようになる。

【超音波振動を用いた処理システムのポイント】

①キャビテーション領域に細粒分を確実に接触させる。

⇒処理対象物をホーンに近づける。

②細粒分をキャビテーション領域にできるだけ長く滞留させる。

⇒バッチ式の1分間に相当する滞留が行えるようにする。

③単位電力密度を高める。

⇒超音波振動の振幅を長くし、広範囲にキャビテーションを発生させる。

⇒溶液の圧力を高める。超音波振動機には、ホーン周囲をセルで囲い、ホーンに接触する溶液の圧力を高めることでホーンの単位表面強度を上昇させ、処理効果を向上させるシステムが実用化されている。フローセルと言われるこのシステムは、今回の実験の様な開放型のバッチ方式(0bar)と比較すると、例えば振幅 $100\mu\text{m}$ でホーンの単位表面強度が $100(\text{W}/\text{cm}^2)$ の場合、セル内部の圧力を 3bar とすると、単位表面強度は $200(\text{W}/\text{cm}^2)$ 以上に上昇するとされている。図 6.9 に、溶液の圧力による振幅と単位表面強度の関係を示す。

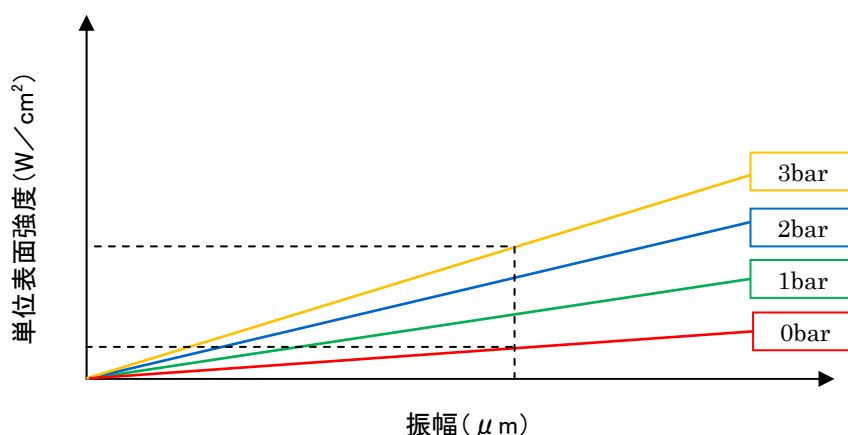


図 6.9 溶液の圧力による振幅と単位表面強度の関係

以上の超音波振動を用いた処理システムのポイントを踏まえ、以下の 2 つの案を提示する。

【A 案：フローセルタイプ】

図 6.10 に示すこの処理システムは、フローセル方式を改良したものである。流入する細粒分と 0.05M 硫酸の混合液を、圧力を高めた状態でホーンの下部から流入させ、確実に超音波振動から発生するキャビテーション領域に接触させる。ホーン周囲は、細粒分が滞留するスペースを設け、ある一定時間はこのスペースでキャビテーションと接触することになる。滞留・処理スペースから溢れた細粒分は、セルの下部から外部に排出される。

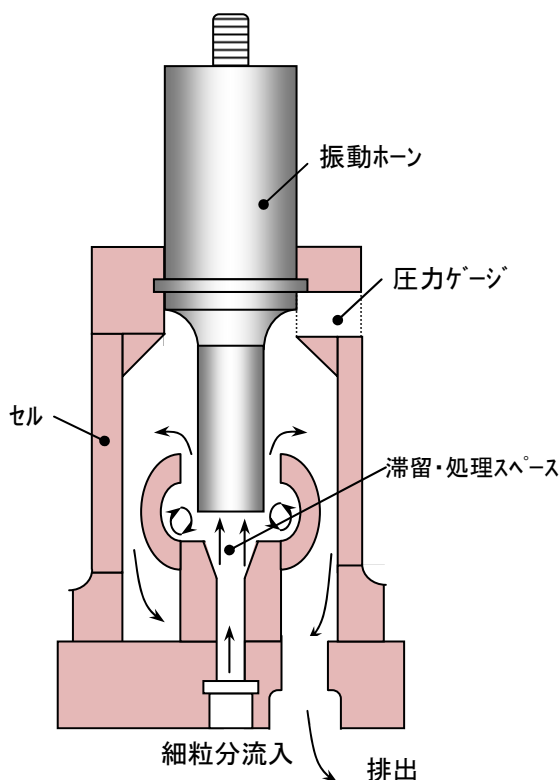


図 6.10 フローセルタイプの概要

【B案：貫流タイプ】

図 6.11 に示すこの処理システムは、細粒分と硫酸溶液を横方向に流す貫流方式である。ホーン先端は流れに向かって傾斜を取っており、圧力を高めた状態の細粒分溶液に確実にキャビテーションが当たるようになっている。流入した細粒分は、滞留・処理スペースで一定時間キャビテーションと接触し、同じ処理が繰り返されることで再生細骨材の品質の向上が図れる。

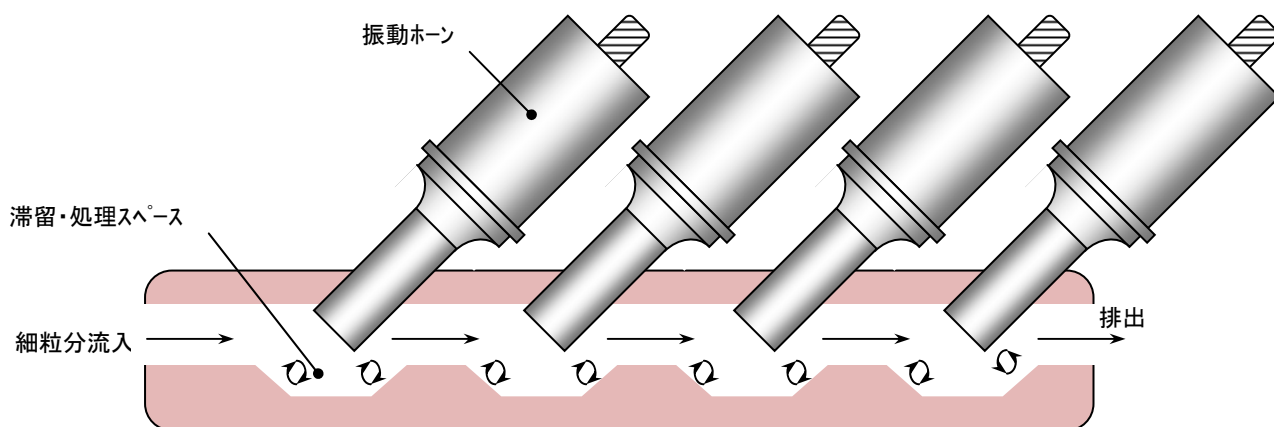


図 6.11 貫流タイプの概要

6.7 まとめ

再生細骨材の品質改善と1回の処理における処理量の増加を目的として、超音波振動機の出力を上げ、再生細骨材製造実験を行った。以下に得られた知見をまとめた。

- 1) 最大出力が1,000Wと1,200Wの2種類の超音波振動機を用い、1回での処理量を増加させて実験を行った。その結果、超音波振動機の最大出力を上げることで、1回の処理量を向上させることができた。さらに、実験によっては、得られた再生細骨材の品質を向上できた。
- 2) 最大出力を向上させた超音波振動実験の結果について考察し、超音波振動を用いた再生細骨材処理におけるポイントを抽出することで、超音波振動を用いた再生細骨材製造システムを提案した。この処理システムは、超音波振動によって発生するキャビテーションのエネルギーを確実に細粒分に伝えることができることから、得られる再生細骨材の品質のさらなる向上と、連続した処理が可能であることから処理量の向上も期待できる。

第 7 章 結論

本研究は、再生骨材製造において廃コンクリート微粉末を排出しない処理方法を開発を目的としたものである。以下に本研究の総括を行い、結論を述べる。

1) 廃コンクリート微粉末の処理プロセス構築

塩酸を用いて廃コンクリート微粉末を処理することで、含有するいくつかの素材を分離する実験を行い、再生骨材を製造する過程で排出される廃コンクリート微粉末の基礎的な処理プロセスを構築した。また、ここでは、処理プロセスにおける最適な条件として、塩酸濃度、廃コンクリート微粉末の投入量、攪拌時間などについて明確にした。(第2章)

2) 廃塩酸を用いた処理プロセス構築

ここでは、廃棄物である廃コンクリート微粉末を、同じく廃棄物である廃塩酸で処理することで、それぞれの廃棄物に費やされている処理エネルギーが低減できることに着目した。これまでに構築した廃コンクリート微粉末の基礎処理プロセスに従い、試薬塩酸に代えて廃塩酸を用いても廃コンクリート微粉末の処理が可能であることを示した。(第3章)

3) 硫酸および廃硫酸を用いた処理プロセス構築

廃コンクリート微粉末の処理に用いる酸として、国内では最も生産量の多い硫酸に着目した。廃コンクリート微粉末の処理に硫酸を用いた場合は、溶液中のカルシウム分が短時間で反応して石膏として析出することが問題であった。そこで、ここでは、廃コンクリート微粉末を投入する硫酸の濃度を 0.05mol/L と薄くすることで、石膏の析出を遅らせることができ、不溶残分と分離できる処理プロセスを構築できた。さらに廃硫酸を用いても、同様に不溶残分と石膏を分離できることを示した。(第4章)

4) 硫酸を用いた再生細骨材の製造

これまでの廃コンクリート微粉末の処理プロセスを応用し、再生骨材製造の課題である廃コンクリート微粉末を排出しない処理プロセスの基礎を構築した。ここでは、処理工程が簡略化できる硫酸による処理に限定し、得られる再生細骨材に対する石膏の含有率や細骨材の品質などから、処理プロセスの課題を抽出した。この課題を改善する目的で、超音波振動を用いた処理を行い、再生細骨材製造プロセスの酸を用いた化学的アプローチに加え、「温和な機械的破碎」についても検討した。その結果、攪拌を用いた処理よりも処理速度が上がり、さらに再生細骨材の品質を向上することができた。(第5章)

5) 超音波振動を用いた再生細骨材処理の能力向上

超音波振動を用いた処理において、再生細骨材の処理能力の向上を図る目的で実験を行った。ここでは、最大出力が1,000Wと1,200Wの2種類の超音波振動機を用い、1回での処理量を増加させて実験を行った。その結果、超音波振動機の最大出力を上げることで、1回の処理量を向上させることができた。さらに実験によっては、得られた再生細骨材の品質を向上できた。(第6章)

6) 超音波振動を用いた廃コンクリート微粉末を排出しない再生骨材処理システムの提案

最大出力を向上させた超音波振動実験の結果について考察し、超音波振動を用いた再生細骨材処理におけるポイントを抽出することで、超音波振動を用いた再生細骨材製造システムを提案した。この処理システムは、超音波振動によって発生するキャビテーションのエネルギーを確実に細粒分に伝えることができることから、得られる再生細骨材の品質のさらなる向上と、連続した処理が可能であることから処理量の向上も期待できる。(第6章)

一方、硫酸の主原料は、主に銅や鉛など非鉄金属の精錬ガスや原油の脱硫による硫黄であり、工業活動による副産物である。したがって、再生骨材製造における副産物である廃コンクリート微粉末が混入している細粒分と硫酸の組み合わせによる処理は、工業活動において望ましいと考えられる。

以上、本研究で提案した廃コンクリート微粉末を排出しない再生骨材処理システムの提案は、コンクリート構造物の解体に伴って発生するコンクリート塊のコンクリート用骨材としての資源化が望まれる今日、一つの解決手段として有用であると考えられる。

参考文献

【参考文献】

- 1) 内山伸, 黒田泰弘: 加熱すりもみ処理したコンクリート微粉末に関する研究(その 1 微粉末の製造条件および基本特性), 第 47 回日本学術会議材料研究連合講演会, pp.261-262, 2003
- 2) 勝山泰郎: 廃コンクリート微粉末からの炭酸カルシウム生成による二酸化炭素排出削減技術の開発, 東京大学大学院新領域創成科学研究科修士論文, 2004
- 3) 山田興一ほか: アルカリ土類金属を利用した新規 CO₂ 炭酸塩固定化システムの開発, RITE 化学研究グループ, 2006
- 4) 江藤良弘, 中原敏次: 現場で役立つ無機排水処理技術, 株式会社工業調査会, 2005
- 5) 卜部吉庸: 化学 I・II の新研究, 三省堂, 2005
- 6) 安江任ほか: バテライトの合成と形態制御, 石膏と石灰, No.247, pp.63-72, 1993
- 7) 樽谷俊和: 水中におけるケイ酸に関する研究 (第 2 報) ケイ酸コロイドの生成と平衡値について, 日本化学雑誌 77, pp.1721-1727, 1956
- 8) 飯塚淳, 藤井実: 廃セメントのリサイクルによる廃棄物・二酸化炭素排出量削減プロセス, 日本建築学会総合論文誌, No.1, pp.87-92, 2003.2
- 9) 硫酸と工業, 硫酸協会, Vol.62, No.3, 2009.3
- 10) 硫酸手帳: 硫酸協会, 2009
- 11) 島裕和, 立屋敷久志, 橋本光一, 西村祐介: 加熱すりもみ法によるコンクリート塊からの高品質骨材回収の LCA 評価, コンクリート工学年次論文集, Vol.23, No.2, pp.67-72, 2001
- 12) 羅哲成ほか: 高速回転衝撃及び微粉末分離の乾式生産方式による再生細骨材の物性評価, 日本建築学会大会学術講演梗概集 (中国), pp.1175-1176, 2008.9
- 13) 嵩英雄ほか: 高品質再生骨材の原子力発電所施設用コンクリートへの実用化に関する検討 (その 1) ~ (その 6), 日本建築学会大会学術講演梗概集 (北陸), pp.775-786, 2010.9
- 14) 池尾陽作ほか: 遊星ミルによる再生細骨材製造技術に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.32, No.1, pp.1427-1432, 2010
- 15) 超音波による油・水相溶液 (エマルジョン乳化液) 製造 [1] [2] 「化学装置」Vol.44 No.9, 11 抜刷, 日本シイベルヘグナー株式会社
- 16) 飯田康夫: SCIENCE & TECHNOLOGY ソノプロセスのはなし 超音波の化学工学利用, 日刊工業新聞社, 2006

研究に関連して発表した論文

1. 査読付論文

- 1) 竹本喜昭、橋田浩、黒田康弘、榎本尚也、赤津隆、田中享二：骨材除去後の廃コンクリート微粉末からの素材分離、日本建築学会構造系論文集、No.633、pp.1891-1898、2008.11
- 2) 竹本喜昭、新島瞬、榎本尚也、赤津隆、橋田浩、田中享二：骨材除去後の廃コンクリート微粉末と鋼材錆び除去後の廃塩酸からの素材分離、日本建築学会構造系論文集、No.647、pp.1-6、2010.1
- 3) 竹本喜昭、新島瞬、榎本尚也、赤津隆、橋田浩、田中享二：廃硫酸による廃コンクリート微粉末の処理プロセスの開発、日本建築学会構造系論文集、No.656、pp.1755-1763、2010.10
- 4) 竹本喜昭、榎本尚也、赤津隆、橋田浩、林 静雄、田中享二：超音波振動を用いた再生細骨材製造プロセス、日本建築学会構造系論文集（2011年10月10日投稿、12月8日に「採用」と「再査読」の査読結果）

2. 口頭発表

- 1) 竹本喜昭、橋田浩、榎本尚也、赤津隆、田中享二：廃セメント微粉末からの素材分離に関する基礎的研究、第50回日本学術会議材料工学連合講演会、pp165-166、2006.12
- 2) 竹本喜昭、橋田浩、榎本尚也、田中享二：廃セメント微粉末のCO₂固定による素材分離方法の検討、第61回セメント技術大会講演要旨、pp140-141、2007.5
- 3) 新島瞬、竹本喜昭、赤津隆、田中享二：骨材除去後の廃コンクリート微粉末と工業用廃酸からの素材分離、学生研究交流会講演論文集、2008.10
- 4) 新島瞬、竹本喜昭、赤津隆、田中享二：セメントペースト粉末からの素材分離、建築学会関東支部研究報告集、2009.3
- 5) 新島瞬、竹本喜昭、赤津隆、田中享二：セメントペースト粉末からの素材分離方法の検討、第63回セメント技術大会講演要旨、pp.172-173：2009.5
- 6) 新島瞬、竹本喜昭、赤津隆、田中享二：塩酸による骨材除去後の廃コンクリート微粉末からの素材分離、日本建築学会大会学術講演梗概集、pp.1179-1180、2009.8
- 7) 新島瞬、竹本喜昭、赤津隆、田中享二：廃酸と廃コンクリート微粉末からの素材分離、日本建築学会関東支部研究報告集、2010.3
- 8) 新島瞬、赤津隆、竹本喜昭、田中享二：廃硫酸による廃コンクリート微粉末からの素材分離、第64回セメント技術大会講演要旨2010、pp.264-365、2010.5
- 9) 新島瞬、赤津隆、竹本喜昭、田中享二：廃硫酸による廃コンクリート微粉末の処理プロセスの開発 その1 試薬硫酸による最適条件の検討、日本建築学会大会学術講演梗概集、pp.711-712、2010.9

- 10) 竹本喜昭、新島瞬、赤津隆、田中享二：廃硫酸による廃コンクリート微粉末の処理プロセスの開発 その 2 廃硫酸による処理プロセスの構築、日本建築学会大会学術講演梗概集、pp.713-714、2010.9

謝辭

謝辞

本論文は、平成 18 年度に廃コンクリート微粉末の処理に関する研究会を立ち上げて取り組んできた研究内容と、著者が東京工業大学大学院総合理工学研究科環境理工学創造専攻博士課程の社会人学生として、田中研究室に 1 年間、林研究室に 1 年間在籍した 2 年間で行った研究をまとめたものです。研究会においては、終始懇切なる御指導、御助言を賜りました、田中享二先生（東京工業大学名誉教授）、榎本尚也先生（九州大学准教授）、赤津隆先生（東京工業大学准教授）に心から深く感謝申し上げます。また、林静雄先生（東京工業大学教授）には、研究終盤のまとめにおいて、丁寧かつ的確なご指導を頂きました。心より感謝申し上げます。

また、本論の審査をして頂きました篠原保二先生（東京工業大学准教授）、坂井悦郎先生（東京工業大学教授）、安部武雄先生（東京工業大学准教授）、三上貴正先生（東京工業大学准教授）に深く感謝申し上げます。

研究の初期段階においては、研究に取り組む姿勢と心構えについてご指導下さいました、小野英哲先生（東京工業大学名誉教授）に深く感謝いたします。

建築材料系ゼミにおいては、横山裕先生（東京工業大学准教授）、高橋宏樹先生（ものづくり大学教授）、横井健先生（東海大学専任講師）、添田智美様（フジタ技術センター）ほか、多くの方々から研究に対する率直な疑問点や貴重なアドバイスを頂きました。深く感謝いたします。

実験の進め方について、論文の書き方について親身になって分かりやすく教えて下さった宮内博之先生（忠南大学助教授）に深く感謝いたします。

また、社会人として、研究者としての姿勢を教えて下さり、博士課程への道を開いて下さった、松本洋一氏（松本洋一建築事務所）に深く感謝いたします。

研究における最初のアイデアを与えて下さり、研究を任せて下さった橋田浩氏（清水建設技術研究所）、山崎庸行氏（清水建設技術研究所）、小野正氏（三星物産）に深く感謝いたします。

職場においては、太田達見氏、黒田泰弘氏、名知博司氏、川口正人氏、布施幸則氏、米丸啓介氏、松尾隆士氏（以上、清水建設技術研究所）に、公私ともに様々なアドバイスとサポートを頂きました。深く感謝いたします。

田中研究室に在籍中は、実験、分析をサポートして下さいました新島瞬氏（太平洋セメント中央研究所）ほか、岡本肇氏（竹中工務店技術研究所）、塚越雅幸先生（徳島大学助教）、劉靈芝氏、林涛氏、古澤洋祐氏、山本哲也氏に心より感謝いたします。

林・篠原研究室に在籍中は、研究活動をサポートして下さいました日比野陽先生（東京工業大学助教）、アリヤントアリス氏、大山聡太氏、桑野淳氏、佐野洋介氏、ムイグウェン氏、鈴木翔太氏、上坂宜嗣氏、戸谷航大氏、近藤慶一氏、名和涼太氏に心より感謝いたします。また、田中研究室と林・篠原研究室の両研究室においては、研究活動を進めるにあたっての様々なサポートを引き受けて下さ

いました石原沙織氏（東京工業大学研究員）に心より感謝いたします。

なお、本研究の一部は、平成18年度から22年度まで東京工業大学応用セラミックス研究所共同利用研究応セラ共同利用研究と、平成23年度東京工業大学応用セラミックス研究所長賞を受けて行ったものであります。ここに深く感謝いたします。

最後に、これまで私の研究活動を見守り続け、様々に協力して下さった両親、妻・敏子、息子・将大に心より感謝申し上げ、これを謝辞とさせていただきます。

平成 24 年 2 月