T2R2 東京工業大学リサーチリポジトリ Tokyo Tech Research Repository

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 靜雄
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しての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、これまでに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。

i

「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

要旨

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、「温和な機械的破砕」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	
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料	济末 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
	106
6.2 実験に用いた細粒分	100
6.3 招音波振動に上ろ再生細骨材製造実験	1107
631 実験に用いた招告波振動機	110
	110
0.0.4 一大 耐大 ノノ 1ム	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 SiO₂ and CaCO₃.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しての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)

0 20,000 40,000 60,000 80,000 100,000 120,000 1 3 5 7 年度 9 11 13 15 17 19 21

道路事業費(億円)

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、先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 ることとした。

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 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 砕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 φ 5cm×10cmに成形し,50℃水中養生を3ヶ月間行った後に粉砕・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。

	SiO2	Al2O3	Fe2O3	CaO	MgO	SO3	Cl2O	Na2Oeq
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

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%)

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

+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、純水で洗浄を繰返し、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にろ過・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℃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。

EPMA	Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	K2O	CaO	Fe2O3	CuO	
	3.0	1.2	17.0	67.0	0.94	3.6	5.5	1.8	
	・SiO ₂ ーQuartz(石英)								
Ⅴ绚同长	•CaAl₂Si₂Oଃ一Anorthite(灰長石)								
へ称凹が	•Na(Si₃Al)O₅ーAlbite(曹長石) •(K,Na)(Al,Mg,Fe)₂(Si₃₁Al₀₅)O₁₀(OH)₂ーMuscovite(白雲母)								

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%)

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%)

FDMΔ	MgO	Al2O3	SiO2	CaO	TiO2	MnO2	CaO	Fe2O3	CuO	ZnO
	0.74	1.4	1.8	0.44	4.4	1.2	0.44	87.2	1.4	1.4
	•Fe+2Fe2+3O4-Magnetite(磁鉄鉱)									
X 線回折	・QuartzーSiO₂(石英)									
	•(Ca,Na)(Si,Al)₄O₀-Anorthite,sodian(灰長石)									



(1)マイクロスコープの画像

(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。

EDMA	Al2O3	SiO ₂	SO3	CaO	Cl2O	CuO			
LEIMA	1.9	65.4	9.2	13.1	5.9	4.5			
	•Quartz-SiO₂(石英)								
X 線回折	・CaSO4!0.15H2O-Calcium Sulfate Hydrate(水和物)								
	•NaAlSi3O8-Albite(曹長石)								

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%)



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

種類	類 溶解時の状況 塩酸溶		不溶残分の内訳
廃コンクリート微粉末	·CO2と微量の H2 発生	鮮わかた黄色	骨材を由来とする 主に石英、長石類
セメント微粉末	·発熱	mr (// ·o A L	主にケイ酸塩類

表 2.5 微粉末の溶解における状況の比較

(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と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

FPMA	SiO2	Cl2O	CuO		
EPMA	95.9	1.9	2.2		
又给同七	・SiO2-Silicon Oxide(シリコン酸化物)				
入旅回打	•CaCO3 — Calcite				

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%)



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。

2M 塩酸 100ml に対する	養生温度・ゲル化時間							
微粉末重量	20°C	40°C	60°C	80°C	100°C			
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			

表 2.7 塩酸溶解液のゲル化時間

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	SiO2	SO₃	CaO	P2O5	Fe2O3	Cl ₂ O	ZnO
	29.3	2.1	7.6	12.3	1.9	22.8	18.4	5.7
	•CaSO4!0.67H2O—Calcium Sulfate Hydrate							
X 線回折	•CaCO3—Calcite-III							
	•NH₄CI-	-Salamn	noniac					



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 FeCl2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 Fe(OH)2や赤褐色の Fe(OH)3のゲル状沈殿を生成する。 Fe(OH)2 は水溶液中の酸素によって容易に酸化されて、Fe(OH)3に変化していくため、溶液は赤褐色となる。

 $4Fe(OH)_2$ (緑白色) + O_2 + $2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 \downarrow$ (赤褐色ゲル)

水溶液中のアルミニウムイオン Al³⁺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 Al(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。

AlCl₃ + 3NH₃ + 3H₂O \rightarrow Al(OH)₃ \downarrow (白色ゲル) + 3NH₄Cl

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 CO2 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、CaCO3)であった。

CO2 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、CO2 吹込みに代えて炭酸アンモニウム水溶液を滴下した。CO2 吹込みで得られた CaCO3 と、炭酸アン モニウム滴下で得られた CaCO3 を比較して写真 2.8 に示す。

CO2 吹込みで得られた CaCO3 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 CaCO3 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 2~4 µ m 程度で揃っていた。CaCO3 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、CaCO3 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 CaCO3 は、CO2 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。

EPMA	P2O5	SO3	Cl2O	CaO	CuO	
	1.8	2.7	2.6	89.9	3.0	
X 線回折	•Calcite — CaCO3					
	•Vaterite — CaCO3					

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



(1)CO2 吹込み

(2)炭酸アンモニウム滴下



なお、炭酸アンモニウム混合によって得られた球状の CaCO₃ 結晶を再び純水に投入し、80℃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、CaCO3 は溶液の濃度、CO2 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。CaCO3 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 CO2 と反応させることによって得られる CaCO3 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 CaCO3 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 CO2 吹込みにより析出した CaCO3のX線回折図形



写真 2.9 CaCO3 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

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 2.4 廃コンクリート微粉末の素材分離基礎プロセス

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、試験体も解体現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、速やかに塩酸に溶け切らなかった不溶 残分を吸引ろ過し、溶液を分離した。

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	

表 2.10 塩酸濃度と廃コンクリート微粉末の組合せ

(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℃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。

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		

表 2.11 廃コンクリート微粉末投入後の塩酸溶解液の pH

(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、薄く黄色がかっていた。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、Fe²⁺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 Fe(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 Fe(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 Fe(OH)2 が酸化して Fe(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

計些の話話	分析結果					
武木中の大王大臣	MgO	P2O5	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		

表 2.12 析出した炭酸カルシウムの内訳(酸化物換算・mass%)

今回得られた CaCO3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。

塩酸濃度						
	2.5	5.0	7.5	10.0		
2M	カルサイト : 88	カルサイト : 100	カルサイト : 100	カルサイト : 100		
	ハ゛テライト:12	ハ゛テライト:0	ハ゛テライト:0	ハ゛テライト:0		
4M	አ ルサイト : 40	カルサイト : 100	カルサイト : 100	カルサイト : 100		
	ハ゛テライト:60	ハ゛テライト:0	ハ゛テライト:0	ハ゛テライト:0		
6M	カルサイト : 85			カルサイト : 100		
	ハ・テライト:15	ハ゛テライト:58	ハ゛テライト:28	ハ゛テライト:0		
8M	አ ሥታイト : 16	カルサイト : 4	カルサイト : 96	_		
	ヾ゙テライト:84	ハ゛テライト:96	ハ゛テライト:4	_		

表 2.13 CaCO3のX線回折分析結果(カルサイトとバテライトの割合)

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 CaCO3 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 溶解した場合では、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大きいほど、Fe、Al ゲルなどの不純物の割合は低下する傾向である。

(4) CaCO₃

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、CaCO3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で 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

CaCO3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。




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。

佑融津庄	百日	廃コンクリート微		微粉末重量	如粉末重量(g)	
	項日	2.5	5.0	7.5	10.0	
	不溶残分の分離	0	0	0	×	
214	ケイ酸のゲル化時間	8日	4日	3日	24:00	
2.101	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	
	不溶残分の分離	0	0	0	Δ	
4M	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	
	不溶残分の分離	0	0	0	0	
GM	ケイ酸のゲル化時間	6:30	4:30	4:00	0.45	
UW	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	
	不溶残分の分離	0	0	0	×	
014	ケイ酸のゲル化時間	2:25	2:00	1:00	0:10	
OIVI	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	—	

表 2.14 処理プロセスの評価

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℃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、CaCO3を析出さ せた。

	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	
遭 由 GM の 右 靴 50	廃コンクリート微粉末 5.0g	30	60	180	
辰皮 om の塩酸 som	廃コンクリート微粉末 7.5g	30	60	180	

表 2.15 塩酸溶解における攪拌時間の試験条件

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、 わずかしか減少しなかった。
- 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 CaCO3 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実際的である。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	Hq	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、試薬塩酸を用いての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。

 No.
 廃塩酸量(ml)
 廃コンクリート微粉末量(g)

 1
 2.5

 2
 50

 3
 7.5

 4
 10.0

表 3.2 廃塩酸と廃コンクリート微粉末の混合割合

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℃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 3.4 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℃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℃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。



O:廃塩酸 □:6N 試薬塩酸

表3.3 ケイ酸沈殿物の分析値(酸化物換算・mass%)

図 3.5 ケイ酸のゲル化時間比較

SiO2	Fe2O3	CaO	Cl2O
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、それの除去を目的に、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

SiO ₂	Al2O3	Fe2O3	CaO	SO₃	ZnO	P2O5	Cl2O
0.2	8.4	67.4	1.1	1.6	0.1	0.2	19.4

表 3.4 濃い緑色の沈殿物の分析値(酸化物換算・mass%)

表 3.5 褐色の沈殿物の分析値(酸化物換算・mass%)

SiO2	Al2O3	Fe2O3	CaO	SO3	Cl2O
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 μ m~4 μ m 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	Fe2O3	CaO	MgO	SO3	Cl2O
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。





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。

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

表 3.7 最終溶液の ICP 分析結果



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量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。

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

表 3.8 廃塩酸と廃コンクリート微粉末の混合割合

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℃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 5µm 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。

CaO	Fe2O3	MgO	Na2O		
95.6	1.1	2.0	1.3		

表 3.9 炭酸カルシウムの分析値(酸化物換算・mass%)



写真 3.4 得られた炭酸カルシウムの電子顕微鏡写真



49

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。

元素	Ca	Si	AI	Fe
濃度	47	0.70	測定限界	測定限界
(ppm)	4./	0.72	以下	以下

表 3.10 最終溶液の ICP 分析結果



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ったため、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った。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。







51

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て処理することは、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。

 $Ca^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2 H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O(s)$

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℃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℃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(SiO₂)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(CaSO4・1/2H2O)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(CaCO₃)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。



(1)AのX線分光分析図

(2)BのX線分光分析図

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℃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℃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

				-
硫酸濃度	SiO2	CaO	Al2O3	SO3
2M	93.9	_	_	6.14
0.05M	8.4	53.9	2.6	35.1

表 4.1 ゲルと白色沈殿の組成分析値 (酸化物換算・mass%)

(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なわず、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℃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。

Fe2O3	Al2O3	SiO2	SO3	P2O5	Na2O
30.3	28.4	18.7	11.4	3.9	2.34

表 4.2 褐色沈殿の組成分析値(酸化物換算・mass%)

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%)

CaO3	SiO2	Na2O	SO₃	MgO	K2O
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(CaCO3:分子量 100)が焼石膏(CaSO4・1/2H2O: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)
SiO2	—	10.0	10.7
焼石膏	9.5	_	_
CaCO3	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℃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





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℃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%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	Ι
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℃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℃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℃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分の撹拌時間は濃度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	pН
-------	---------	-------	-------	--------	--------	--------	----

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℃のオーブンに入れ、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℃のオーブ 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℃のオーブ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。

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

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

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。

①0.05M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	Р	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 (SO4^{2·}):リン酸イオン (PO4^{3·}) \Rightarrow 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=2:1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

Ca	S	Fe	Р	Si	AI			
53.3	39.4	2.6	2.3	1.3	1.2			

表 4.11 組成分析値(mass%)



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・分離の手順を繰返した。

4.9.2 実験結果

繰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(Cas(PO4)2)は水に溶けにくいが、 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酸した 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。

$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4$

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 繰り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

繰返し回数	S	Ρ	Si	AI	Mg	Fe	Ca	к
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

表 4.12 各繰返しにおける最終溶液の分析結果(ppm)

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、機械的な破砕・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、「温和な機械的破砕」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砕・磨砕によるエネルギーが作用しにくいが、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。



(1)既存の再生骨材製造プロセス

(2)塩酸を利用した製造プロセス

(3)硫酸を利用した製造プロセス

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。



(1)実体顕微鏡像

(2)二次電子像

写真 5.2 白色結晶の顕微鏡写真

SO3	CaO	SiO2	Fe2O3	その他
53.1	46.7	0.0584	0.0443	0.1

表 5.1 白色結晶の SEM-EDX 分析値(酸化物換算 mass%)

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(CaSO4・2H2O)を 130~160℃で加熱する と焼石膏(CaSO4・1/2H2O)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℃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 焼石膏の中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





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。





(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(SO4²)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(CaSO4・2H2O)であり、120℃~ 150℃で穏やかに加熱すると半水和物(CaSO4・1/2H2O)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℃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、JISA 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、JISA 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。

92



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。







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 µ 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 % 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。

 $800 \times 0.53/100 = 4.32$ kg (CaSO₄·2H₂O)

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。

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

表 5.2 SEM-EDX による成分内訳



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

第5章 硫酸を用いた再生細骨材の製造



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。

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	

表 6.1 実験に用いた細粒分の種類と品質



(1) 路盤材用細粒分



(2)コンクリート用細粒分



(3) モルタル粉砕細粒分 写真 6.1 実験に用いた細粒分の状況



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 右側に示すヒールッシャー(Hielscher) 社製超音波プロセッサーUPI1000hd 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 ϕ 22mm を使用し、 接続したブースターによって振幅を約 170 μ 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 ϕ 50mm を使用し、振幅を 40 μ 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:ヒールッシャー社製)

製造メーカー	ヒールッシャー	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 ϕ 22mm(最大出力 1,000W の超音 波振動機)と ϕ 50mm(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。 ϕ 22mm 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、 ϕ 50mm では、ビーカー内の細粒分は ϕ 22mm ほど動かなかったため、できるだけ細粒 分が一様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 Ø22mm ホーンでの細粒分の動き



写真 6.4 Ø 50mm 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) φ 22mm と φ 50mm を比較すると、pH の変化は φ 22mm の方が大きい。したがって、φ 22mm
 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)



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

- ・ φ 22mm 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。 φ 50mm 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、 φ 22mm 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、φ22mm ホーンとφ50mm 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
- ・ φ 22mm 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。φ 50mm ホーンを用いた処理では、密度 2.40・吸水率 7.48%であり、φ 22mm 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、φ22mm ホーンとφ50mm 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砕され、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。
- 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。

No.	細粒分種類	項目	初期	<i>ф</i> 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	密度	ح No.2	2.42	
	(300℃加熱)	吸水率(%)	同じ	6.77	
4	モルタル粉砕	密度	2.22	2.31	
	(300°C加熱)	吸水率(%)	13.49	10.19	

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



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 φ22mmホーン処理後(密度:2.35 吸水率:7.13%)



③ φ50mm 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



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 ¢22mm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



写真 6.6(4) モルタル粉砕細粒分(300℃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



再生細骨材の粒径(mm)



(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



(各粒径が全体に占める割合)



図 6.5(5) モルタル粉砕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)

破砕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 くが、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 で廃セメント微粉抹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 破砕・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。 ¢ 22mm 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、 ¢ 50mm 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 Ø22mm ホーンのキャビテーションの状況



写真 6.8 φ50mm 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、 ¢22mm 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、 ¢50mm 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。 ϕ 22mm ホーンでは、 5 分間 の振動によって水温は約 40℃になったのに対し、 ϕ 50mm ホーンでは約 50℃となり、約 10℃の温 度差が見られた。したがって、 ϕ 50mm ホーンの方が ϕ 22mm 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 の出力は以下のようになる。

 $\phi 22 \text{mm} \ \pi - \mathcal{V} : 1.1 \ \times \ 1.1 \ \times \ \pi \ \times \ \mathbf{I} \ \times \ 4.25 \ = \ 5.14 \ \times \ \pi \ \times \ \mathbf{I} \quad (W)$

 $\phi 50 \text{mm} \ \pi - \mathcal{V} : 2.5 \ \times \ 2.5 \ \times \ \pi \ \times \ \mathbf{I} = 6.25 \ \times \ \pi \ \times \ \mathbf{I} \quad (\mathbf{W})$

※I: φ50mm ホーンの単位表面強度 [W/cm²]

したがって、φ22mm ホーンの方が単位表面強度は大きいが、ホーンの出力はφ50mm ホーンの 方が多いことになる。したがって、水温はφ50mm ホーンの方が高くなり、φ22mm 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、φ22mm 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φ50mm 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。

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

ここで、	Ap	:粒子の振幅
	AI	: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(Obar)と比較すると、例えば振幅100µmでホーンの単位表面強度が100(W/cm²)の場合、セル内部の圧力を3barとすると、単位表面強度は200(W/cm²)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あり、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。

- 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、「温和な機械的破砕」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) ト部吉庸: 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. 查読付論文
- 1) <u>竹本喜昭</u>、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 靜雄、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
- 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、<u>竹本喜昭</u>、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、<u>竹本喜昭</u>、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、<u>竹本喜昭</u>、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、<u>竹本喜昭</u>、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(ものつくり大 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ィアを与えて下さり、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った新島瞬氏(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)、劉霊芝氏、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った日比野陽先生(東京工業大学助教)、 アリャントアリス氏、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頂きます。

平成24年2月