

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 16 日現在

機関番号：32678

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420464

研究課題名(和文)クローズドリサイクルの実現に向けた酸溶解液の選定と回収骨材の品質確認

研究課題名(英文) Selection of optimal acid solution for closed recycling of concrete and quality confirmation of obtained recycled aggregate

研究代表者

栗原 哲彦 (KURIHARA, Norihiko)

東京都市大学・工学部・准教授

研究者番号：50262746

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,600,000円

研究成果の概要(和文)：ギ酸水溶液(濃度15、20%)及び塩酸水溶液(濃度10%)を用いてコンクリートを14日間溶解させた結果、JIS規格のH相当の再生粗骨材を、L相当の再生細骨材を回収することができた。溶解開始3日まででかなりの溶解が進み、その後は徐々に溶解が進行することが分かった。また、ギ酸と塩酸の混合溶液を用いた場合、再生粗骨材では溶解3日で絶乾密度2.57g/cm³、吸水率2.16%となり、JIS規格のH相当品を得ることができた。再生細骨材の場合も溶解3日で絶乾密度2.52g/cm³、吸水率3.10%が得られ、H相当品となった。以上より、短期間でコンクリートをリサイクルするシステムを構築できる可能性を得た。

研究成果の概要(英文)：Concrete pieces were dissolved 14 days by using formic acid solution (concentration 15, 20%) and hydrochloric acid solution (concentration 10%). In consequence, recycled coarse aggregate of H class of JIS standard and recycled fine aggregate of L class of JIS standard were made. The dissolution of the concrete piece is considerably progressed in the first 3 days and then the dissolution gradually proceeded. Also, when using the mixed solution of formic acid and hydrochloric acid, the density in oven dry condition and the water absorption of recycled coarse aggregate after 3 days were 2.57 g/cm³ and 2.16% respectively. In case of recycled fine aggregate, the density in oven dry condition and the water absorption after 3 days were 2.52 g/cm³ and 3.10% respectively. A possibility to build a recycle system for concrete in a short period of time was obtained in this study.

研究分野：コンクリート工学

キーワード：ギ酸 塩酸 酸溶解 再生骨材 密度 吸水率

1. 研究開始当初の背景

現在排出されている建設廃棄物は、平成17年度から平成20年度の3年間で2/3に縮減されたが、コンクリート塊はこの間で増量している。コンクリート塊の多くは路盤材や埋戻し材に再利用されており、一見、再利用率が高いように見えるが、路盤材や埋戻し材の今後の需要増加は見込めず、いずれコンクリート塊の再利用率も低下すると予想される。したがって、今後廃棄されるコンクリート塊の新たな再利用用途の開発が急務である。こうした動きの中でコンクリート塊から再生骨材を製造し、再度コンクリートへ利用する取り組みはすでに行われており、JIS化(JIS A 5002、JIS A 5021)も完了している。コンクリート塊から再生骨材を製造する方法には、加熱擦り揉み方式、偏心ロータ方式、機械式擦り揉み方式、湿式選別方式、パルスパワー放電式などがあるが、微粉分の大量発生などの課題点もある。著者は、コンクリート中からより効率よく骨材を回収する方法はないか模索し、酸性溶液でコンクリートを溶解されることができれば、骨材だけを効率よく回収できるのではないかと思いついた。この着想をもとに、2009年度から乳酸を利用したコンクリートの溶解実験を開始し、乳酸溶液濃度20%で、1週間程度の浸漬でコンクリートを溶解させることができ、回収した粗骨材(一例:密度2.53g/cm³、吸水率2.17%)はJIS規定のH規格相当品であった。以上の背景をもとに、より効果的な酸溶解による骨材回収を検討した。

2. 研究の目的

機械的に付着モルタルやセメントペーストを除去する高エネルギー消費型の製造システムではなく、化学的に付着モルタルやセメントペーストを除去する新たな再生骨材製造方法を検討する。具体的には、酸性の水溶液によりセメントペーストを溶解させ、コンクリート内の粗骨材・細骨材を回収する骨材のリサイクルシステムに関して、各種酸の水溶液に対するモルタルの溶解状況の確認、各種酸の水溶液に骨材への影響、酸溶解により製造した再生粗・細骨材の複数回利用の可否について検討する。

3. 研究の方法

(1) コンクリート溶解に適した酸溶液の特定実験

W/C=50%のモルタルにより角柱試験体(40×40×160mm)作製し、養生後、40×40×40mmの大きさにコンクリートカッターにて切断・成型した。塩酸、硝酸、硫酸は濃度1%、3%、5%、10%の4パターン、乳酸、ギ酸、酢酸、亜硫酸は濃度5%、10%、15%、20%の4パターンの酸水溶液により溶解実験を行った。試験片1片をビーカーに入れ、それぞれの酸水溶液400mlに浸漬させた。なお、1日1回、溶液の攪拌と溶解状況の確認を行った。溶解期間は最長で30日とした。

溶解時の溶液とモルタル片の状況観察を

目視により行うとともに、酸水溶液の温度変化を計測した。溶解開始30日後にモルタル片の残質量を計り、溶解前の質量と比較することで溶解状況の進行具合を確認した。

(2) ギ酸・塩酸水溶液によるコンクリート溶解実験

W/C=50%の普通コンクリートにより円柱試験体(100×200mm)を20本作製し、14日間の水中養生を行った。養生後、円柱試験体を金槌にて25mm以下まで破碎し、これを溶解対象とした。濃度15%、20%のギ酸水溶液および濃度10%の塩酸水溶液を用いてコンクリートの溶解実験を行った。溶解期間は14日間と、1日1回の攪拌作業を行った。溶解時には1日1回、溶液の温度とpHの計測を行い、溶解の進行具合を確認した。溶解終了後には回収した骨材の物性試験を実施し、密度及び吸水率を測定した。

(3) ギ酸溶解時の再生骨材の物性値変化

W/C=50%の普通コンクリートにより円柱試験体(100×200mm)を36本作製し、28日間の水中養生を行った。養生後、円柱試験体を金槌で25mm以下になるまで破碎し、試験片を回収した。25mm以下に破碎した試験片を5mmを超えたもの10.5kg、5mmを超えないもの2.3kg、濃度20%のギ酸水溶液24.4kgをプラスチック容器の中に入れた。均等に溶解を進行させるため12時間ごとに攪拌を行った。溶解開始から3、5、7日において試験片を取り出し、水洗後、表乾密度・絶乾密度・吸水率(粗骨材に対し溶解7日終了後)を測定した。

(4) 2種混合溶液を用いたモルタル溶解実験

H25~26年度において、単独の酸の水溶液にてコンクリートの溶解実験を行ったが、H27年度では弱酸と強酸の組み合わせによる2種混合の酸溶液によるコンクリート溶解実験を試みた。普通コンクリートの配合から粗骨材を除外した配合にてモルタル供試体(40×40×160mm)を作製した。養生後、モルタル供試体を同一質量(約35g)にコンクリートカッターでカットした。H26年度まででコンクリートの溶解に適している酢酸、ギ酸、塩酸により混合溶液を作製した。作製した混合溶液の濃度を表-1に示す。攪拌は常時攪拌機を使い、2日間の溶解を行った。1日ごとに試料の質量を計測し、溶解率を算出した。

表-1 混合溶液の種類と濃度

濃度(%)	種類	混合比率(質量比)
10	塩酸, 蟻酸	8:2, 5:5, 2:8
15	塩酸, 蟻酸	8:2, 5:5, 2:8
20	塩酸, 蟻酸	8:2, 5:5, 2:8
20	酢酸, 塩酸	8:2, 5:5, 2:8
25	酢酸, 塩酸	8:2, 5:5, 2:8
30	酢酸, 塩酸	8:2, 5:5, 2:8

(5)2 種混合溶液を用いたコンクリートの溶解実験

上記(4)で溶解結果が良かった濃度 15%のギ酸8:塩酸2混合溶液を用いたコンクリートの溶解実験を行った。W/C=50%のコンクリートにより円柱試験体(100×200mm)を12本作製し、養生後、25mm以下に破碎した。試験片を、質量比で「5mmを超えるもの:5mmを超えないもの=5:1」となるように、プラスチック容器に入れ、濃度 15%のギ酸 8:塩酸 2 混合溶液で溶解させた。溶解期間は1および3日とし、溶解終了後、試験片を取り出し、表乾密度・絶乾密度・吸水率を測定した。

4. 研究成果

(1)コンクリート溶解に適した酸溶液の特定実験

亜硝酸の水溶液では、コンクリートと反応している様子を確認できなかった。亜硫酸以外の水溶液では気泡を発生している様子を確認でき(写真-1)モルタル片と各水溶液が反応していることが確認できた。約4週間で濃度 10%の塩酸、濃度 15%、20%のギ酸においてモルタル片が全溶解した(写真-2)。また、濃度の低い(特に強酸:1%,弱酸:5%)溶液については、3日目以降から目視ではモルタル片の変化が見られなかった。

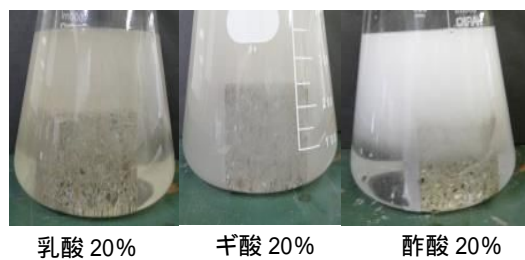
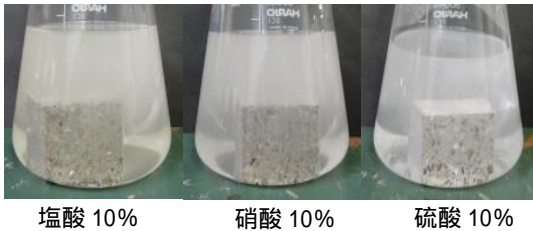


写真-1 溶解開始直後の様子

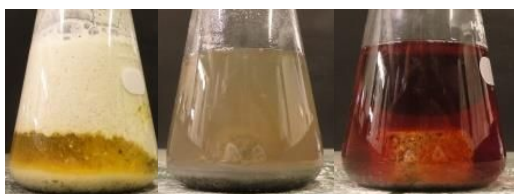
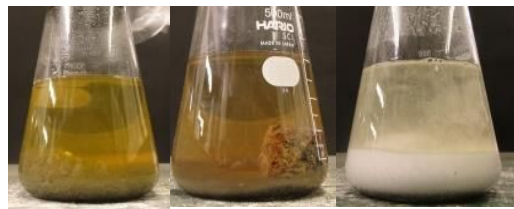


写真-2 溶解開始 30 日後の様子

溶解前と溶解終了後のモルタル片の質量変化の結果を溶解した割合(%)とともに表-2に示す。溶解開始から30日後の結果を見ると塩酸 10%、ギ酸 15%、20%においてモルタル片が全溶解した。次に溶解したのは硝酸 10%、ギ酸 10%で約6割の溶解量となった。塩酸 5%、硫酸 10%、酢酸 15%、10%、の4パターンは約4~5割程度の溶解割合となった。以上の結果から溶解速度に着目すると塩酸 10%、ギ酸 15%、20%の3パターンの溶液がコンクリート溶解に適していることが確認できた。

表-2 モルタル片の質量変化

濃度	塩酸			硝酸		
	溶解前(q)	30日後(q)	溶解割合(%)	溶解前(q)	30日後(q)	溶解割合(%)
1%	86.0	85.3	0.8	82.0	78.3	4.5
3%	86.0	68.8	20.0	80.0	75.7	5.4
5%	86.0	45.0	47.7	82.0	68.0	17.1
10%	86.0	0.0	100.0	82.0	32.4	60.5

濃度	硫酸			乳酸			
	溶解前(q)	30日後(q)	溶解割合(%)	溶解前(q)	30日後(q)	溶解割合(%)	
1%	83.0	83.0	0.0	5%	88.0	84.5	4.0
3%	83.0	81.2	2.2	10%	88.0	75.8	13.9
5%	84.0	73.9	12.0	15%	88.0	70.3	20.1
10%	83.0	44.0	47.0	20%	88.0	64.9	26.3

濃度	ギ酸			酢酸			
	溶解前(q)	30日後(q)	溶解割合(%)	溶解前(q)	30日後(q)	溶解割合(%)	
5%	90.0	71.4	20.7	5%	85.0	73.8	13.2
10%	92.0	35.4	61.5	10%	85.0	61.4	27.8
15%	94.0	0.0	100.0	15%	84.0	50.4	40.0
20%	96.0	0.0	100.0	20%	85.0	50.2	40.9

(2)ギ酸・塩酸水溶液によるコンクリート溶解実験

溶解開始直後はいずれの溶液においても気泡を発生しながら溶液の温度を上昇させ、溶液とコンクリート塊が反応しているのが確認できた。溶解時の溶液の温度とpHの変化を図-1に示す。溶液の温度はいずれも2日目以降は16~17に落ち着いた。また、pH値も時間の経過とともに上昇しギ酸水溶液は5.1、塩酸水溶液は1.0に12日目から14日目で一定になった。

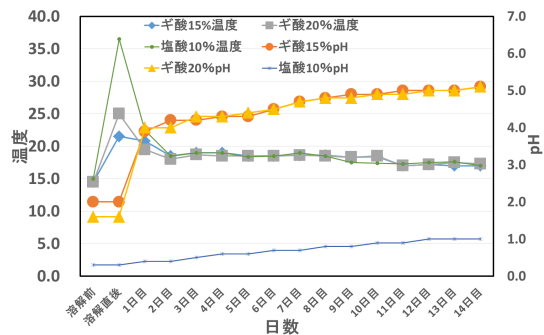


図-1 溶液の温度とpHの変化

回収した粗・細骨材とともに未溶解のモルタルが付着しているのが確認できた。回収した粗骨材の密度と吸水率の関係をバージン骨材の値とともに図-2に示す。密度、吸水率試験の結果は全ての溶液で回収したいずれの骨材もJISが定めるH規格に該当するものであった。

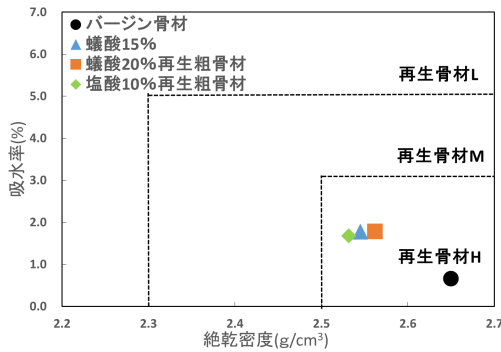


図-2 密度と吸水率の関係(粗骨材)

回収した細骨材の密度と吸水率の関係を図-3に示す。密度、吸水率試験の結果は全ての溶液で回収したいずれの骨材もJISが定める規格に該当するものであった。特に吸水率に関してはバージン骨材と比較すると約6倍の値を示した。これは、回収後の骨材に、骨材と分別困難な未溶解のセメントが多く含まれていたためだと考えられる。

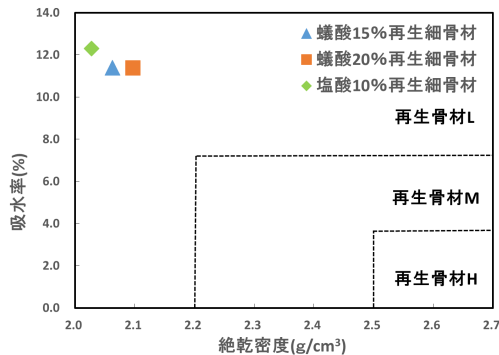


図-3 密度と吸水率の関係(細骨材)

(3) 硝酸溶解時の再生骨材の物性値変化

溶解開始直後は、試験片と硝酸水溶液が気体(CO₂と推測できる)を発生させながら激しく反応する様子を観察できた。その後は、時間の経過とともに、硝酸と付着モルタルが反応し、溶液が茶色く変色していった。硝酸水溶液の温度およびpHは、溶解開始前で13.1、2.1であったが、溶解開始2時間後には23.7まで上昇し、その後は低下した。また、pHは溶解終了後(7日)で3.3となった。pHの変化からも溶解反応が進行したことが分かる。

細骨材(5mmを超えない試験片)に関して、溶解前と溶解開始7日目を比較すると溶解前の細骨材はセメントペーストに覆われ全体が白色だったのに対して、溶解開始7日目ではセメントペーストが除去され、バージン材の色に近づいた。図-4から、表乾密度および絶乾密度はともに溶解前が最も低く、溶解期間を経るにつれ徐々に増加した。溶解開始3、5、7日における表乾密度は、それぞれ2.44、2.55、2.58g/cm³でありバージン材の94、98、99%であった。密度に関しては、溶解開始5日目の時点で再生骨材規格Hを満たす結果となった。これは、5mm以下に破碎されたペースト片や細骨材に付着したペースト部分が十分

に溶解されたためである。また、吸水率についてはバージン材が1.50%で最も小さく、溶解開始3、5、7日ではそれぞれ3.04、2.88、2.59%となり若干ではあるが溶解が進むにつれて小さくなった。吸水率はバージン材同等までには至らなかったが3日目の時点で再生骨材規格Hを満たす結果となった。吸水率に大きな回復が見られなかった原因として、回収した細骨材に微細なモルタル片が混ざり純粋な細骨材のみの回収が出来ていなかったためと考えられる。

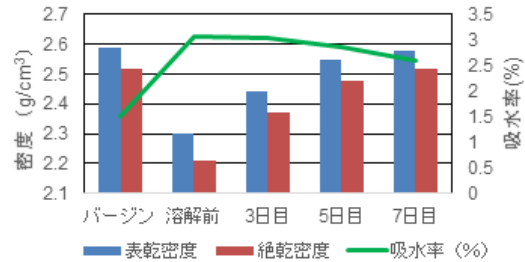


図-4 細骨材の密度・吸水率の関係

粗骨材(5mmを超えた試験片)に関して、細骨材同様に溶解が進むにつれて、付着モルタルが除去され、バージン材に近づいた。図-5から、表乾密度および絶乾密度はともに溶解前が最も低く、溶解期間が長くなると徐々に増加した。溶解開始3、5、7日における表乾密度はそれぞれ2.55、2.58、2.61g/cm³であり、バージン材の96、97、98%でバージン材のそれと同等の値が得られた。吸水率に関しても溶解開始3、5、7日ではそれぞれ2.62、1.97、1.43%となり溶解が進むにつれて小さくなった。粗骨材では密度、吸水率共に3日目の時点で再生骨材規格Hの値を満たす結果となった。

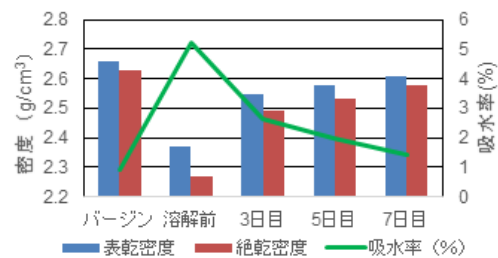
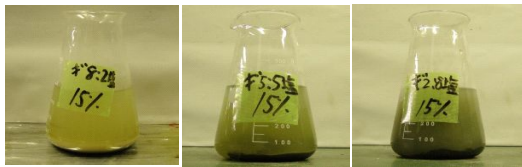


図-5 粗骨材の密度・吸水率の関係

(4) 2種混合溶液を用いたモルタル溶解実験

溶解開始直後からすべての溶液において気泡が発していたため、モルタル片と各酸溶液が反応しているということが目視にて確認することができた。溶液の色の変化は酸溶液の種類によって異なった。一例として、各溶液の溶解開始2日後の様子を写真-3~4に示す。



ギ酸8:塩酸2 ギ酸5:塩酸5 ギ酸2:塩酸8
写真-3 各溶液の溶解2日後の様子(濃度15%)



酢酸8:塩酸2 酢酸5:塩酸5 酢酸2:塩酸8
写真-4 各溶液の溶解2日後の様子(濃度25%)

各酸溶液における溶解率のまとめを表-3、表-4に示す。混合溶液においては、濃度15%の蟻酸8:塩酸2混合溶液、濃度15%、20%の蟻酸2:塩酸8混合溶液の3パターンにおいて、溶解率100%と、非常に良好な結果が得られた。これにより混合した場合の方が単体溶液より速い速度でモルタルが溶解することが分かった。良好な結果が得られた3パターンの中で、最も溶解に適した酸溶液を特定するため、溶解率の測定を30分ごととした再実験を行った。その結果を表6に示す。この結果より、コンクリート溶解に最も適した酸溶液は、濃度15%の蟻酸8:塩酸2混合溶液という結果となった。混合溶液において、単体溶液より良好な結果が得られた理由の特定はまだ出来ていないが、一つの可能性として錯体2)という現象が生じていることが考えられる。

表-4 混合溶液中における試料の溶解

混合比率	濃度	溶解率		
		溶解前	1日後	2日後
蟻酸8:塩酸2	10%	0%	11%	19%
	15%	0%	100%	100%
	20%	0%	86%	89%
蟻酸5:塩酸5	10%	0%	14%	24%
	15%	0%	82%	91%
	20%	0%	87%	92%
蟻酸2:塩酸8	10%	0%	29%	50%
	15%	0%	100%	100%
	20%	0%	100%	100%
酢酸5:塩酸5	20%	0%	73%	74%
	25%	0%	28%	82%
	30%	0%	25%	41%
酢酸2:塩酸8	20%	0%	13%	61%
	25%	0%	14%	43%
	30%	0%	79%	86%
酢酸8:塩酸2	20%	0%	4%	7%
	25%	0%	7%	9%
	30%	0%	17%	19%

表-5 混合溶液中における試料の溶解率(2回目)

	0分後	30分後	60分後	90分後
蟻酸8:塩酸2 15%	0%	21%	73%	81%
塩酸8:蟻酸2 15%	0%	11%	23%	32%
塩酸8:蟻酸2 20%	0%	11%	41%	50%

(5)2 種混合溶液を用いたコンクリートの溶解実験

溶解後1,3日目の粗骨材,溶解前粗骨材,バージン粗骨材を写真-5に,溶解後1,3日目の細骨材,溶解前細骨材,バージン細骨材を写真-6に示す。粗骨材に関しては,溶解前と溶解1,3日では骨材に付着しているセメント量が大きく異なっている。溶解1日では未溶解のセメントペーストがほとんどの骨材に付着している。それに対して溶解3日の粗骨材にはまばらにセメントペーストが付着している程度に留まり,より良好な溶解がなされていることが確認できる。細骨材に関しても粗骨材同様,溶解前と溶解1,3日では骨材に付着しているセメントペースト量が大きく異なっている。



写真-5 粗骨材の様子

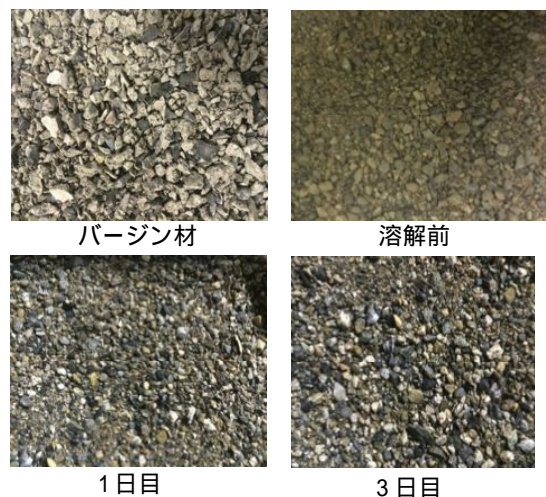


写真-6 細骨材の様子

溶解直後はギ酸同様,セメント分と混合溶液が激しく反応する様子が確認された。目視からの見解ではあるが混合溶液の方がギ酸よりも反応が激しかったように見えた。温度については,溶解反応が進むにつれ上昇し,溶解開始前では12.2だったが,2時間後には30.3まで上昇した。溶液の色は,溶解直後の薄茶色から時間の経過とともに濃い茶色に変化していった。ギ酸溶解と比較すると

色に大きな違いはなかったが、若干本実験の方が薄い色であった。

粗・細骨材の密度及び吸水率試験結果を図-6, 7 に示す。粗骨材は溶解1日で絶乾密度 2.53 g/cm^3 、吸水率 2.55%と JIS が示す再生骨材規格 H を満たす結果となった。溶解3日では絶乾密度 2.57 g/cm^3 、吸水率 2.16%とさらに溶解が進み良好な結果が得られた。細骨材は溶解1日で絶乾密度 2.41 g/cm^3 、吸水率 4.23%と再生骨材規格 M を満たす結果となった。溶解3日では絶乾密度 2.52 g/cm^3 、吸水率 3.10%と再生骨材規格 H を満たす結果となった。

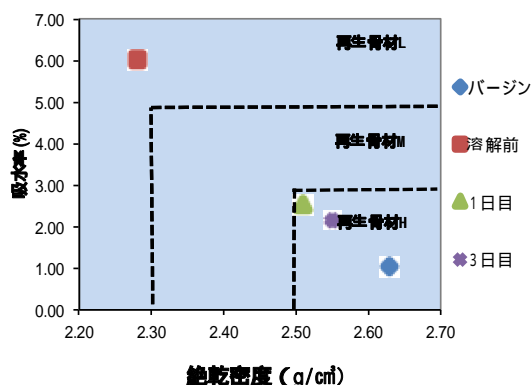


図-6 吸水率と絶乾密度との関係（粗骨材）

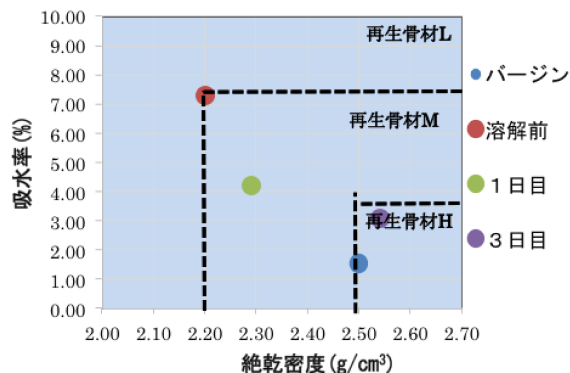


図-7 吸水率と絶乾密度との関係（細骨材）

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計 3件)

小川智彦、大下健祐、金指佑、栗原哲彦：
二種混合溶液を用いたモルタル溶解実験、
第 43 回土木学会関東支部技術研究発表
会講演概要集、V-51、2016 年 3 月 14～15
日、東京

小川智彦、栗原哲彦：ギ酸溶解で回収した再生骨材の物性値の変化、第 70 回土木学会年次学術講演会講演概要集、V-229、2015 年 9 月 16～18 日、岡山

宮本大輝、溝本優介、吉田亮太、水口勇希、栗原哲彦：ギ酸、塩酸水溶液により回収した再生骨材の品質及び溶液からの

カルシウムの分離、第 41 回土木学会関東支部技術研究発表会講演概要集、V-15、2014 年 3 月 13～14 日、新潟

6. 研究組織

(1) 研究代表者

栗原 哲彦 (KURIHARA, Norihiko)
東京都市大学・工学部都市工学科 准教授
研究者番号：5 0 2 6 2 7 4 6