

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 20 日現在

機関番号：11501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656484

研究課題名（和文） 廃コンクリートからの新しい骨材リサイクルプロセスの開発

研究課題名（英文） Development of a new recycling process of the aggregate recovered from waste concrete

研究代表者

長谷川 政裕 (HASEGAWA MASAHIRO)

山形大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：50007209

研究成果の概要（和文）：本研究は、コンクリートの化学的劣化反応と粉砕操作を利用した廃コンクリートからの骨材の新しいリサイクルプロセスを提案するものである。すなわち、廃コンクリートを種々の酸性溶液等に浸漬して劣化させた後、攪拌ミル粉砕操作を行い骨材の分離回収率を検討した。その結果、酸浸漬は骨材の回収率向上に有効であり、特に硝酸浸漬後の粉砕で回収率は約 70%に達すること、ここで得られた再生骨材は使用制限のない良質な骨材に分類されることなどが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：A new recycling process of the aggregate from waste concrete was suggested by using the chemical degradation of concrete and the grinding operation. After the waste concrete was immersed into some acid solutions and then was ground autogenously by a stirred-mill, the recovery ratio of the aggregate was investigated. The results were revealed that the recovery ratio increased effectively with the acid immersion, and especially was attained to about 70% in the case of a nitric acid immersion. The aggregate recovered was also confirmed to be high quality aggregate without usage restrictions.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：プロセス工学

科研費の分科・細目：化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：粉粒体操作・リサイクル・骨材・廃コンクリート・酸溶液・劣化反応・攪拌ミル

1. 研究開始当初の背景

(1)わが国の産業廃棄物の中でコンクリート構造物を解体した廃コンクリート材は、年間約 4,000 万トン強の膨大な量が発生している。現在、その再利用率は現在 90%を

越えているが、その用途のほとんどは、舗装用路盤材や埋戻し・裏込め材であり、一定以上の品質が求められるコンクリート構造物にはほとんど使用されていないのが現状である。しかも、廃コンクリートは今後

も増加する一方であり、将来的に廃コンクリートの処分量をゼロにするには、再利用の原則に戻る以外にはない。すなわち、建築物に使われていたものは建築物に使うことであり、骨材の完全なリサイクルがキーポイントになる。

(2)これまで、廃コンクリートからの骨材の再生技術に関しては、粉碎前にマイクロ波加熱や熱風加熱により脆弱化させた後、すりもみ粉碎が比較的効果的で70%の骨材の回収が可能であると報告されている。しかし現在までにこのような再生技術はあるものの、再生骨材が実際に広く利用されない原因は、付着モルタルや付着セメントペーストによる品質劣化にあるとされている。またさらに、この加熱すりもみ法の熱処理による骨材への影響が考慮されていないこと、また何よりも経済面からみて多くの熱エネルギーが必要であることなどの経済的な問題もある。

(3)現代社会におけるインフラ整備のためには、今後ともコンクリート建築物の新設または更新等でコンクリートの需要は減少することは考えられず、コンクリート材料の骨材や細骨材そのものの資源不足も顕在化してきている。これらの状況を考えると、廃コンクリートからの骨材や細骨材の完全再生技術の開発は、21世紀の社会において極めて重要なテーマであり、また社会的意義の極めて大きいテーマである。

(4)骨材のリサイクルは固体の単体分離操作であり、著者はこれまで様々な粉碎操作に関する研究を継続してきており、乾式・湿式粉碎および粉碎助剤に関する知見や固体表面の界面科学に関する多くの知見等が十分に蓄積されている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、コンクリート劣化現象を利用し、廃コンクリートから骨材や細骨材を可能な限り完全に再生可能な技術を開発することにある。そのために本研究では、コンクリートの劣化現象に着目してそれを逆手に利用し、また単体分離度の向上のための粉碎操作を組み入れたリサイクルプロセスを開発しようとするものである。特に

酸性物質や硫酸イオン等との接触による化学的劣化反応に着目し、種々の酸性物質等を用いて、その劣化現象を観察や溶出物質の測定を行い、そのメカニズムを解明し効果的な化学的劣化法を検討する。その後、劣化したコンクリート片を自生攪拌ミルによる粉碎を行い、その粉碎効果および骨材回収率を調査し、廃コンクリートからの新しい骨材リサイクルプロセスを提案するものである。

3. 研究の方法

廃コンクリートを構成する骨材の種類やサイズによって、結果が影響されないように、骨材および細骨材はあらかじめ粒度分布等を調査し、添加量・サイズ共に既知の骨材を用いて一般的な手順で疑似コンクリートを作製した。すなわち、市販の川砂利粒径5.6~11.2mmの粗骨材、0.21~2.0mmの川砂を細骨材とし、セメント：細骨材：粗骨材の比を3：4：6、水／セメント比を0.4とした。なお、ここでは実験室規模を考慮し、10mm以上の骨材および0.2mm以下の細骨材を加えず、回収対象の骨材は5~10mmの粗骨材とした。実験には28日間以上養生した疑似コンクリートを用いた。ジョークラッシャーで粗砕し、5~20mmのコンクリート片を用いた。

実験は大きく二つのテーマ、すなわち(1)酸性溶液等の浸漬によるコンクリートの劣化および(2)劣化処理後の廃コンクリート片の粉碎による骨材回収に関して調査を行った。

(1)酸性溶液等の浸漬によるコンクリートの劣化：ここで用いた試験試料は、上記の配合組成で円柱状の疑似コンクリート試料(直径40mm×高さ80mm)である。コンクリートの特性は主に消石灰の量によって決まるとされており、酸性物質の水溶液中でのコンクリートの劣化現象の調査には、pH変化や原子吸光により溶出するカルシウムイオン濃度を調査した。同時に劣化状態や劣化過程を詳細に観察した。さらに、酸浸漬後の破壊強度を調査することで、酸浸漬による強度低下の程度を合わせて検討した。(2)劣化処理後の廃コンクリート片の粉碎

による骨材回収：実験試料は、破壊強度試験に用いた試料と同じ配合比であり、養生は 170mm×100mm×30mm の容器に入れ空気中で 28 日以上行ったものである。この疑似コンクリートを粗砕し、5～20mm のコンクリート片を実験に用いた。なお、コンクリート片の粉碎に関するデータは少ないため、予備実験として種々粉碎装置で粉碎実験を行った。その結果、粉碎性および骨材の回収に関しては攪拌ミルによる自生粉碎がより効果的であるとの知見を得た。したがって、本報告では図 1 に示す攪拌ミルによる自生粉碎を湿式および乾式で行い、粉碎性および骨材の回収率を比較した。攪拌ミルの粉碎容器は容積 5L、試料量 3.5kg、攪拌棒回転速度 34rpm、湿式の場合の水の量は 1.5L である。粉碎性は所定時間毎の粉碎産物の粒度分布で測定し、骨材の分離は目視により行った。

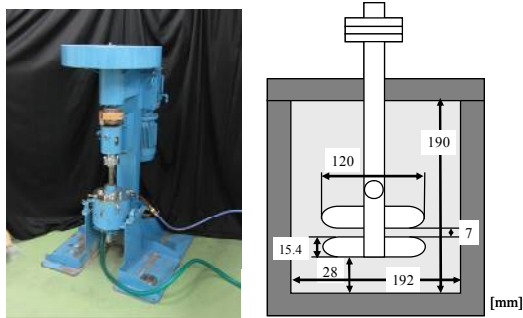


図 1 攪拌ミル

図 2 に再生骨材およびモルタル付着骨材の代表的な例を示す。なお、骨材回収率 [%] は、以下の式で定義したものである。
骨材回収率 = (得られた再生骨材の質量 [g]) / (試料中の骨材の質量 [g]) × 100



図 2 再生骨材(左)とモルタル付着骨材(右)

4. 研究成果

(1) 酸性溶液等の浸漬によるコンクリートの劣化：円柱状のコンクリート試料を 1.0 mol/L の塩酸、硝酸および硫酸に浸漬した場合の pH の経時変化を図 3 に、また溶出した Ca²⁺濃度変化を図 4 に示す。

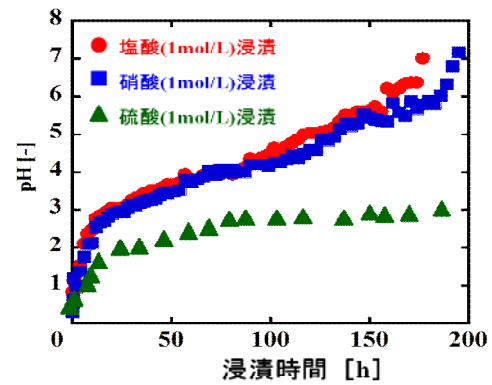


図 3 酸浸漬による pH の変化

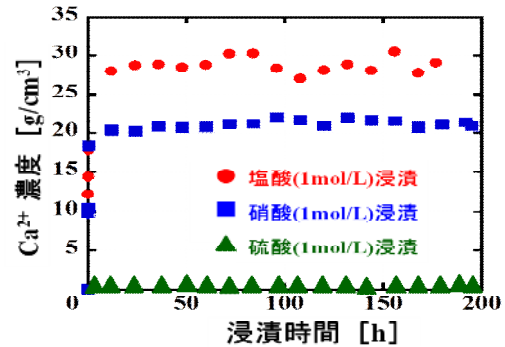
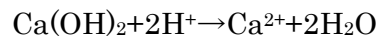
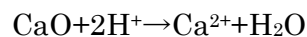


図 4 酸浸漬による溶出 Ca²⁺の濃度変化

塩酸および硝酸の場合では約 200 時間で中和点に達するが、硫酸では中和点になるまで約 2000 時間かかることがわかった。これは、塩酸や硝酸が比較的溶解度の高いカルシウム塩を生成するのに対し、硫酸は水に難溶の硫酸カルシウムを生成するためである。このことは溶出する Ca²⁺濃度の低さからもわかる。塩酸および硝酸では、約 12 時間までの pH 変化が大きく、その後 pH の変化は緩やかになる。これは、浸漬中に表面に生成される析出物により中和反応が抑制されるためと考えられる。

コンクリートの主成分は CaO および Ca(OH)₂ であり塩基性である。したがって、以下のように酸と中和反応が進行し、



Ca²⁺が液中に溶出する。特に硝酸、塩酸などの溶解度の比較的高いカルシウム塩を生成する酸はコンクリートを腐蝕する能力が高いとされ、酸に腐蝕されると溶出しにくい Si, Al, Fe などの成分が表面に残り、多孔質の酸化物腐蝕層を形成して強度は低下することになる。

次に、円柱状のコンクリート試料をそれぞれの酸に中和点になるまで浸漬させた後、洗浄した

試料の表面状態を図5に示した。酸浸漬したものはオリジナルに比べセメント成分が溶け、骨材の一部が露出している部分も多数観察された。また、硫酸の場合には塩酸・硝酸の浸漬時間の10倍であったことから、試料内部の空洞も観察された。

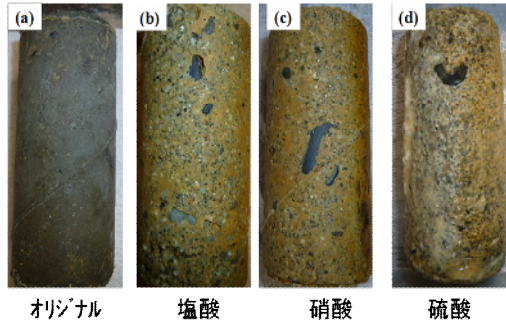


図5 酸浸漬後の試験試料の表面状態

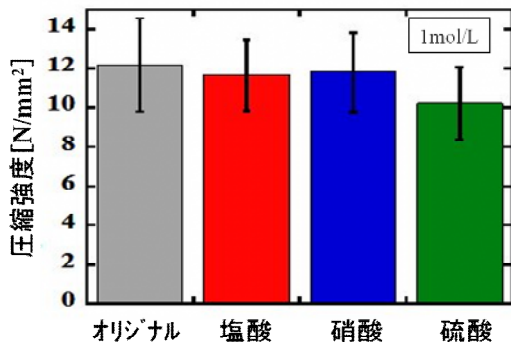


図6 酸浸漬による破壊強度の変化

これらのコンクリート試料を圧縮試験機で破壊強度を測定した結果を図6に示した。破壊強度は10本の試料の平均値であるが、酸浸漬をしていないオリジナルのものに比べて、酸浸漬処理により破壊強度は明らかに低下することが分かる。その低下率は、塩酸、硝酸および硫酸浸漬でそれぞれ4%、3%および16%であった。また、酸浸漬の回数を2回と増加させることで、破壊強度はさらに小さくなり、塩酸および硝酸ではそれぞれ22%および18%もの低下率を示した。

コンクリート劣化は酸との反応ばかりでなく、硫酸イオンとの反応でも生じることが知られている。すなわち、硫酸イオンの存在でエトリングaid ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) が生成するが、その生成過程で取り込む多くの結晶水によって膨張性のクラックを生じて劣化が進行する。そこで次に、コンクリート試料を、硫酸アンモニウム水溶液に浸漬して同様の実験を行った。その結果、60日以上浸漬で明らかにクラックの発生を

確認し、また90日浸漬後の試料の強度低下率は22%に達した。このように、酸ばかりでなく、硫酸塩水溶液に浸漬しても、コンクリートの化学的劣化が進行し、骨材回収プロセスに大きく寄与することが示唆された。

(2) 攪拌ミルによるコンクリートの粉砕および骨材回収率

実際の酸浸漬後の骨材回収実験に先立ち、攪拌ミルの操作条件を種々検討した。まず攪拌ミルへのコンクリート片の供給サイズに関しては、実際の粉砕産物の粒子径分布および骨材のサイズを考慮して5~20mmが適当であると判断し、酸浸漬処理後のコンクリート片の試料サイズを5~20mmとした。

次いで、乾式および湿式と粉砕様式の比較を行った。粉砕後の粒子径分布から、湿式粉砕の方が乾式粉砕に比べて2mm以下の微粉生成量が多くなっており、水の添加により乾式粉砕で生じやすいミル壁への微粉の付着やクッションング効果が抑制され微粉砕が進行したものと考えられる。図7にはこの時の粉砕時間と骨材回収率の関係を示した。

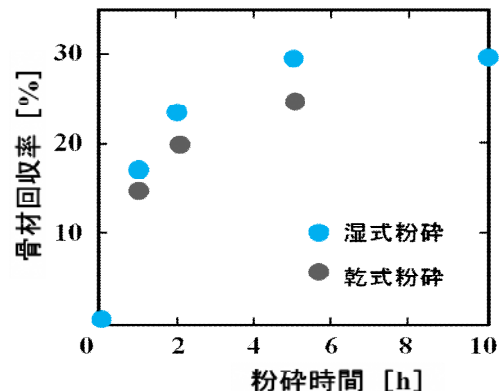


図7 乾式および湿式粉砕の骨材回収率

回収率は乾式および湿式いずれも粉砕時間10時間で30%となった。しかし、短時間のデータを比較すると、明らかに湿式粉砕の方が回収率が高く、より短時間で一定値に達しており、プロセス全体を考慮すれば、湿式粉砕の方が骨材回収には適していると考えられ、以後はすべて湿式粉砕で行った。

コンクリート片を1.0 mol/Lの塩酸、硝酸および硫酸に浸漬したときのpHの経時変化を図8に示した。塩酸・硝酸ではいずれも円柱状のコンクリート試料と同様に、pH3付近で一度pHの上昇が抑制されるが、20時間程度で中和点になる。一方、硫酸ではpHの上昇が

極めて小さく、50 時間程度で pH3 程度となり、その後上昇が抑制されるが、400 時間程度で中和点に達する。破壊強度を調査した時の円柱状コンクリート試料の場合と中和点になるまでの時間が大きく異なるが、これはここでの試料が粗粉砕された 5~20mm のコンクリート片であり、明らかに試料の表面積が大きく、細分化されたコンクリート片の方が反応速度は速く、より短時間で中和点に達したと考えられる。この時溶出した Ca^{2+} の濃度変化を図 9 に示す。 Ca^{2+} 濃度は塩酸、硝酸および硫酸でそれぞれ約 30, 20 および 0.3 g/dm^3 となり、コンクリート試料の場合とほぼ同じ濃度で一定となった。いずれの酸との反応においてもコンクリート表面に析出物が確認された。

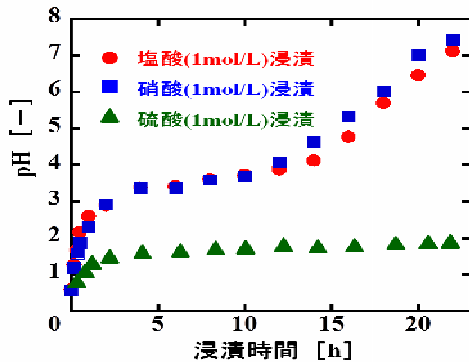


図 8 酸浸漬による pH の変化

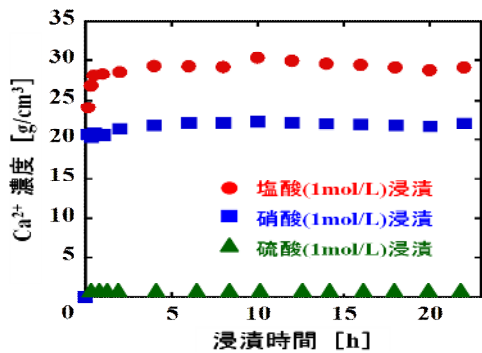


図 9 酸浸漬による溶出 Ca^{2+} の濃度変化

次に、1mol/L の塩酸、硝酸および硫酸に中和点まで浸漬処理をしたものを湿式粉砕して得られた骨材回収率を図 10 に示す。粉砕時間 0 時間で回収率が 0 となっていないのは、酸浸漬によってモルタルが除去され骨材が回収できたことを表している。酸の種類によって若干差はあるが、約 5% 程度の回収率である。粉砕時間 10 時間の骨材回収率は、浸漬なしでは 30% であるのに対し、塩酸および硝酸ではそれぞれ 35% および 40% であった。一方硫酸では 27% と最も小さな値を示し

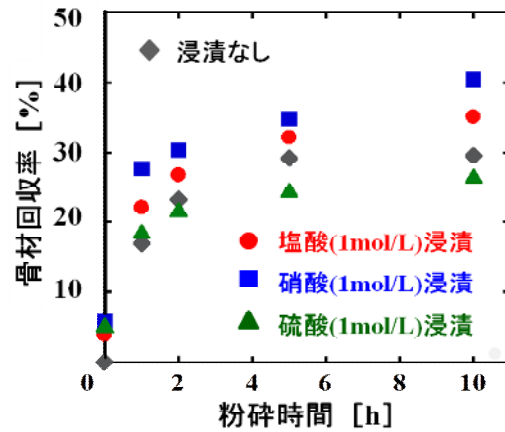


図 10 酸浸漬処理後の骨材回収率(1)

た。破壊強度測定では硫酸が最も強度を低下させたが、骨材回収には逆効果の結果となった。これは、攪拌ミルの粉砕機構が主に剪断・摩擦であり、恐らく浸漬時に生成した大量の硫酸カルシウムがコンクリート表面やクラックに存在し、試料どうしの剪断や摩擦を阻害しているものと考えられる。

このように、塩酸および硝酸の浸漬処理によって骨材の分離度は若干向上するが、40% 程度の回収率では実用化にはほど遠い。そこで、次に塩酸および硝酸を用いて中和点までの浸漬回数を増加させた。さらに、これらの酸の濃度を 3mol/L と増加させて浸漬処理を行った。1mol/L の塩酸および硝酸を用いてそれぞれ 3 回浸漬を行ったが、pH 変化から浸漬回数を重ねるごとに中和点に達する時間は長くなること、浸漬回数を増やしても Ca^{2+} は 1 回目と同程度溶出していることがわかった。すなわち、浸漬回数を増加させることで、コンクリートの劣化はさらに進行すると判断される。また、塩酸および硝酸を 3mol/L と濃度を増加させると、溶出 Ca^{2+} 濃度もそれぞれ 80 および 60 g/cm^3 と増加するが、中和点に達する時間も 600 時間と長くなることがわかった。なお、これらの酸浸漬時の溶液の攪拌の有無についても検討を加えたが、攪拌操作は中和反応にあまり影響しないことも判明した。

図 11 は塩酸と硝酸への浸漬回数をそれぞれ 3 回とした場合およびそれらの濃度を 3mol/L と増やして浸漬処理をした後、攪拌ミルでの粉砕を行い、骨材回収率を検討した結果である。

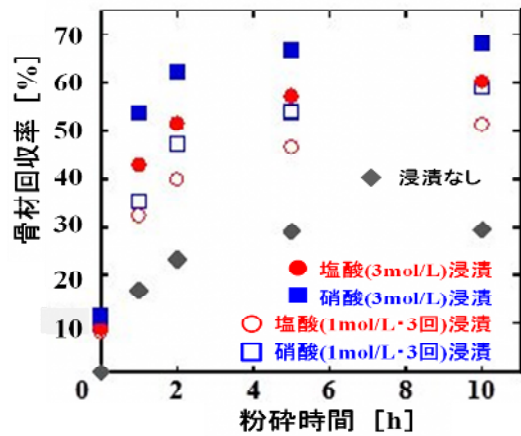


図 11 酸浸漬処理後の骨材回収率(2)

塩酸および硝酸 3 回浸漬では、1 回浸漬に比べて回収率がそれぞれ 1.5 倍に増加し、浸漬なしに比べて硝酸では回収率が 2 倍になることがわかった。また、酸の濃度を 3 倍にして 1 回浸漬した場合の骨材回収率は、1mol/L 3 回浸漬よりもさらに増加し、塩酸で 60%、硝酸で 68%を示した。すなわちより酸性の強い溶液に長時間浸漬することで、コンクリートの劣化がより進行したためである。ここで、塩酸および硝酸浸漬処理後の粉碎で得られた 60~70%の骨材回収率には、疑似コンクリートを粗粉碎する際にも回収される骨材は含まれていない。本実験では疑似コンクリートの粗粉碎段階でも 10%程度の回収が可能であった。したがって、プロセス全体を考えれば、70~80%程度の骨材回収率となり、既往の加熱もみすり法の回収率と同等あるいはそれ以上の回収率となることは明らかである。

なお、酸性溶液に変えて 2 種類の硫酸塩水溶液（硫酸アンモニウム、硫酸ナトリウム）1mol/L にコンクリート片を 90 日間浸漬させた後、攪拌ミルで粉碎して同様に骨材の回収率を検討した。しかし、いずれの水溶液に浸漬した場合でも骨材回収率は 30%前後の値であり、酸性溶液ほどの処理効果は見られないことがわかった。硫酸塩による劣化は膨張性のクラックの発生であり、コンクリート片全体が劣化するわけではないため、攪拌ミルによる粉碎操作ではそれほど大きな効果を示さなかったものと考えられる。

最後に、本研究で提案した新しい骨材回収プロセスで得られた再生骨材の評価を行った。再生骨材の評価は JISA5021 において、

吸水率 3%以下で使用箇所の制限のない再生骨材 H に分類することができると定められている。そこで、JISA1109 の粗骨材吸水率測定法に基づき得られた再生骨材の吸水率を測定した。その結果を図 12 に示す。

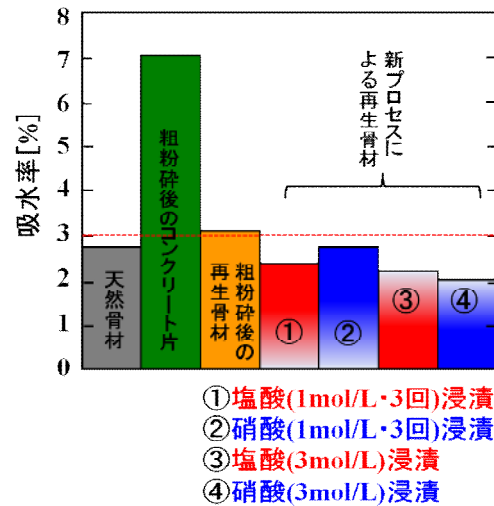


図 12 再生骨材の吸水率

図より、提案した新プロセスによる再生骨材はいずれも吸水率 3%以下であり、再生骨材 H に分類できることがわかった。

以上の研究成果から、酸性溶液浸漬後の攪拌ミルによる自生粉碎操作は、廃コンクリートからの新しい骨材リサイクルプロセスとしての極めて有用であることを立証できたものと考えられる。

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 1 件)

渡部剛士・小竹直哉・木俣光正・長谷川政裕、酸浸漬による廃コンクリートからの粗骨材の回収、化学工学会第 44 回秋季大会、2012 年 9 月 19 日、東北大学 (仙台市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長谷川 政裕 (HASEGAWA MASAHIRO)

山形大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：50007209