骨材除去後の廃コンクリート微粉末からの素材分離
MATERIAL SEPARATION OF WASTE CONCRETE FINE POWDER竹本 喜昭*, 橋田 浩**, 黒田 泰弘***, 榎本 尚也****
赤津 隆*****, 田中 享二*****Yoshiaki TAKEMOTO, Hiroshi HASHIDA, Yasuhiro KURODA,
Naoya ENOMOTO, Takashi AKATSU and Kyoji TANAKA

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 (WCFP) is produced in large quantities. However WCFP does not have the available usage. In this study, we first made the process which divides WCFP into SiO_2 and CaCO_3 . Next, from a viewpoint of processing efficiency, we optimized acid concentration, the balance of WCFP and dissolution time.

Keywords : Waste concrete fine powder, Material separation, CO_2 , Calcium carbonate, Material balance
廃コンクリート微粉末、素材分離、二酸化炭素、炭酸カルシウム、マテリアルバランス

1. はじめに

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。建築物についても高度成長期に建設された構造物が 30 年から 40 年経過し、これらの更新によって発生するコンクリート塊の急激な増大が見込まれている。この問題に対しては、これまでも例えば解体コンクリートからセメント水和物と骨材を分離して、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り、その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。そうすると当然骨材表面も擦り落とされるため、さらに廃コンクリート微粉末も増え、結果として現状では、元のコンクリートのおおよそ 40% の量が微粉末として残されている¹⁾。これの用途として、建材の原料に混入あるいは地盤改良材として利用する方法が提案されているが、汎用技術としては不十分と思われる。そこで、この廃コンクリート微粉末を一般工業に使用可能な原料水準までの素材に分離できれば、その処理に困窮している微粉末の用途を格段に広めることが可能となる。これを背景に本研究は、微粉末が多量のセメント水和物を含むため強いアルカリ性で

あることを踏まえ、これを酸によって溶解させるプロセスを基本として、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技術の確立を目標とするが、特に本報告ではその第一段階として、骨材除去後の廃コンクリート微粉末の素材分離方法を検討し、適切な分離のための条件を明らかにすることを目的とする。

既往の研究として、 CO_2 を炭酸塩として固定するミネラル化シオン技術の研究開発が検討されており、廃コンクリートがその一原料として検討されている。その方法の一つに、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²⁾が提案されているが、気密反応槽を用いるため、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、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である³⁾。この方法は、溶液を繰返し使用することができるとされているが、溶液の酸性が低いため、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。

そのため本研究では新しい手法として、多量の廃コンクリート微粉末を、一旦、酸によって分解・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などの他、酸に溶解しない骨材の屑など

* 清水建設株式会社 研究員・工修

** 清水建設株式会社 上席研究員・博士(工学)

*** 清水建設株式会社 主任研究員・工修

**** 九州大学大学院工学研究院応用化学部門
准教授・博士(工学)***** 東京工業大学応用セラミクス研究所
准教授・博士(工学)

***** 東京工業大学建築物理研究センター 教授・工博

Research Engineer, Technology Development Div., Shimizu Corporation, M. Eng.
Chief Research Engineer, Institute of Technology, Shimizu Corporation, Dr. Eng.
Senior Research Engineer, Institute of Technology, Shimizu Corporation, M. Eng.
Assoc. Prof., Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu Univ., Dr. Eng.
Assoc. Prof., Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology, Dr. Eng.
Prof., Structural Engineering Research Center, Tokyo Institute of Technology, Dr. Eng.

の素材をそれぞれに分離する検討を行った。検討は以下のとおりに進めた。

(1) 素材分離のプロセス検討：廃コンクリート微粉末から、素材を分離するプロセスを構築するための検討を行った。

(2) プロセスの最適条件検討：構築したプロセスの最も効率よい条件について検討した。

(3) マテリアルバランス検討：プロセスの最適条件によって得られた分離素材のマテリアルバランス（本論文では、分離素材の合計に対する各分離素材の割合とする）を比較し、さらに改善するよう検討を行った。

2. 素材分離プロセス検討

2.1 試験計画

2.1.1 試験試料

試験に用いたのは廃コンクリート微粉末と、比較用のためにセメントペーストを微粉碎したセメント微粉末である。廃コンクリート微粉末とは、実際の解体現場において重機によって大きな塊に砕いた後に、破砕機によって粒径 40mm 以下とした廃コンクリートを 300℃に加熱し、すりもみ機械を用いて粗・細骨材を分離・回収した際に副産したセメント水和物の粉末である。試験体として用いたのは、この廃コンクリート微粉末を 0.15mm の篩に通したものである。比較用のセメント微粉末は、W/C＝40％のセメントペーストをφ5cm×10cm に成形し、50℃水中養生を 3 ヶ月間行った後に粉砕・乾燥し、0.15mm の篩を通したものである。表 1 には、電子線マイクロ分析器（以下、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¹⁾。廃コンクリート微粉末は、骨材表面に付着したセメント水和物を擦り落とすことにより排出されるため、骨材の削り屑も多く混入する。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が少ないのが特徴である。

表 1 ポルトランドセメントと廃コンクリート微粉末の内訳 (mass%)

種類	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Cl	Na ₂ O _{eq}
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
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

2.1.2 試験方法

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、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。

(1) 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 2N の塩酸 100ml に少しずつ投入し、十分に溶解させるために約 18 時間攪拌した。

(2) アンモニア水による中和

十分に攪拌した塩酸溶解液をろ過し、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）を攪拌しな

がら少しずつ滴下して、pH メーターで確認しながら pH を徐々に上昇させ、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、付着している塩酸溶解液を洗い流すため純水で洗浄し、110℃に設定した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、純水で洗浄した後に 110℃に設定したオーブンで乾燥させた。

2.2 試験結果

2.2.1 微粉末の溶解

(1) 不溶残分（沈殿物）

セメント微粉末と廃コンクリート微粉末は、発熱しながらガスを発生して塩酸に溶解した。このガスを捕捉し、検知管で簡易的に調べたところ CO₂ と微量の H₂ であった。セメント微粉末の不溶残分は微量であり、EPMA と X 線回折で成分分析したところ、SiO₂ が 65.4％と最も多く、石英とカルシウム水和物であった。廃コンクリート微粉末は塩酸に溶解しない不溶残分（沈殿物）が多く、これを純水で洗浄・乾燥した後に EPMA と X 線回折で成分を調べたところ、SiO₂ が 67.0％と最も多く、石英、長石類および白雲母などであった。これらは、骨材を由来とする鉱物と考えられる。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鮮やかな黄色であった。表 2 に塩酸溶解における状況を比較して示す。

表 2 微粉末の溶解における状況の比較

種類	溶解時の状況	塩酸溶解液	不溶残分の内訳
セメント微粉末	・CO ₂ と微量の H ₂ 発生	鮮やかな黄色	石英、カルシウム水和物
廃コンクリート微粉末	・発熱		石英、長石類、白雲母など

(2) 塩酸溶解液とゲルの分離

この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確認された。このゲル化した塩酸溶解液を遠心分離し、純水で十分に洗浄すると白色半透明のゲル状物質が得られた。これを 110℃に設定したオーブンにより乾燥させ EPMA によって成分を分析したところ、約 96％が SiO₂ であった。これは、塩酸によって溶解したケイ素分が、酸性溶解液中でゲル化したと考えられる。

ここで、塩酸に廃コンクリート微粉末の重量を変えて溶解し、不溶残分を分離した塩酸溶解液を蓋付きの試験管に密封した状態とし、養生温度を変えてゲル化速度を調べた。結果を表 3 に示す。ゲル化は濃度と温度に依存する傾向が見られたが、100℃の加熱状態でも約 12 時間～3 日かかり、ゲル化速度は遅いことが分かった。

表 3 塩酸溶解液のゲル化時間

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

2.2.2 ゲル分離後の塩酸溶解液のアンモニア水による中和とそれにより生じたゲルの分離

ゲル化したケイ酸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・乾燥して成分を分析した結果を表4に示す。この赤褐色ゲルは、鉄分とアルミニウムが主成分であった。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、純水による洗浄で除去できなかったと考えられる。

表4 赤褐色ゲルの成分内訳 (mass%)

Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cl ₂ O [*]	CaO	SO ₃	ZnO	SiO ₂	P ₂ O ₅
29.3	22.8	18.4	12.3	7.6	5.1	2.1	1.9

※酸化物換算値

鉄やアルミニウムイオンは、溶液のpHによって溶解度が変化する性質を持っている。図1に示すように、3価の鉄イオン(Fe³⁺)はpH2あたりから赤褐色のFe(OH)₃として、3価のアルミニウムイオン(Al³⁺)は、pH3あたりから白色のAl(OH)₃としてゲル状沈殿となる性質がある。鉄とアルミニウムはセメントに由来する成分であり、強酸に溶解した後にアンモニア水の中和によってpHが上昇することによってゲル化したと考えられる。

図1 鉄、アルミニウムイオンの溶解度⁴⁾

2.2.3 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によって分析したところ、表5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。

表5 白色析出物の成分内訳 (mass%)

CaO	CuO	SO ₃	Cl ₂ O [*]	P ₂ O ₅
89.9	3.0	2.7	2.6	1.8

※酸化物換算値

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1

に示す。

写真1 析出したCaCO₃の結晶

CO₂吹込みで得られたCaCO₃は、X線回折で分析すると図2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2~4μm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⁵⁾。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1(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。

CaCO₃を分離した後の溶液は、無色透明であった。これは、塩化アンモニウムの水溶液である。

図2 CO₂吹込みにより析出したCaCO₃のX線回折図形

2.3 素材分離プロセス検討のまとめ

2.3.1 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 ②ケイ酸 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3にその手順を示す。

※ケイ酸を主成分とする石英、長石類、白雲母など

図3 廃コンクリート微粉末の素材分離基礎プロセス

2.3.2 マテリアルバランスの検討

分離した各素材のマテリアルバランスを図4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 4 分離した素材のマテリアルバランス

3. 分離プロセスの効率化検討試験

2 章では、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やり、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試験を行った。試験手順は 2 章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、これまでの試験で用いたものと同じ廃コンクリート微粉末を用いた。

3.1 試験方法

3.1.1 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 2N～8N 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 6 に示す 16 通りである。

表 6 塩酸濃度と廃コンクリート微粉末の組合せ

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

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⁶⁾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。

3.1.2 ケイ酸のゲル化

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。溶解液は目視で観察し、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続けた。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。

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、2N 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。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。

3.1.3 塩酸溶解液の中和

ケイ酸を分離した塩酸溶解液に、アンモニア水をゆっくりと滴下して徐々に pH を上昇させて中和液とした。この滴下の途中で発生する沈殿物を観察した。発生した沈殿物は遠心分離機で分離した。

3.1.4 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炭酸アンモニウム水溶液を滴下して、CaCO₃ を析出させた。

3.2 試験結果

3.2.1 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、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 7 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 2N 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 4N 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。

表 7 廃コンクリート微粉末投入後の塩酸溶解液の pH

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

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 2N と 4N 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 2N 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 6N 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 8N 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。

3.2.2 ケイ酸のゲル化

図 5 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 2N と 4N 以上ではゲル化時間に大きな差が見られ、2 章での実験で見られたように、塩酸濃度 2N ではゲル化時間が極端に長い。これは、樽谷の研究⁶⁾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 5 塩酸濃度とケイ酸のゲル化時間の関係

3.2.3 塩酸溶解液の中和

廃コンクリート微粉末を溶解させた塩酸溶解液は、全ての組合せにおいて pH2～3 あたりで褐色の水酸化鉄(III)ゲルが発生し、pH3～4 から、白色の水酸化アルミニウムのゲル沈殿が発生した。

鉄やアルミニウムのゲルなどを除去した中和液はほぼ透明となったが、塩酸の濃度が高く、廃コンクリート微粉末の投入量が多いほど、薄く黄色がかった。この中和液を炭酸化する前にろ過しても、溶液の色は完全には無色透明にはならなかった。これは前出の図 1 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。

3.2.4 溶液の炭酸化

鉄とアルミニウムゲルを分離した溶解液を炭酸化することによって、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 2N 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 8N 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 にそれぞれの形状を示す。塩酸濃度 2N 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 8N 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 2N より 10 倍ほど大きい。

(1) 濃度 2N の塩酸 50ml
廃コンクリート微粉末 7.5g
(2) 濃度 8N の塩酸 50ml
廃コンクリート微粉末 7.5g

写真 2 析出した炭酸カルシウムの形状

この CaCO₃ の EPMA による分析結果を表 8 に示す。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。

表 8 析出した炭酸カルシウムの内訳 (mass%)

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

今回得られた CaCO₃ の X 線回折の結果では、表 9 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。すなわち、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 8N に廃コンクリート微粉末 2.5g と 5.0g 投入した組合せでは、ほとんどがバテライトとなった。

表 9 CaCO₃ の X 線回折分析結果 (カルサイトとバテライトの割合)

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

3.3 マテリアルバランスの検討

図 6 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マテリアルバランスについて示す。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

全ての塩酸の濃度において、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 6N 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 8N 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 2N 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 8N 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 2N に廃コンクリート微粉末を 10.0g 溶解した場合、廃コンクリート微粉末が十分に溶け切らないために、ケイ酸の割合が極端に低下している。

(3) Fe、Al ゲルなど不純物

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

(4) CaCO₃

全ての塩酸溶解液において、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 6N 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。

図 6 分離素材のマテリアルバランスと溶液の量

3.4 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 10 の様になる。以下に内容をまとめた。

表 10 処理プロセスの評価

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

注) 不溶残分の分離 ○:可能 △:可能だが手間がかかる ×:不可能

(1) 塩酸濃度 2N 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 4N 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、マテリアルバランスおよび溶液の量より、濃度 4N 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 6N 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 8N の場合、ケイ酸のゲル時間が速過ぎて溶液との分離が困難である。また、中和に用いるアンモニア水の量が多い。

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

4. 塩酸溶解時の攪拌時間検討試験

3 章で行った試験では、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 7 に示すように、濃度 2N 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マテリアルバランスと、3 章でバランスの良いとした組合せのマテリアルバランスを比較すると、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、処理後のマテリアルバランスは、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 2N 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 章で試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、マテリアルバランスがどの様に变化するかの検討を行った。

図 7 マテリアルバランスの比較

4.1 試験方法

用いた試験体は、これまでの試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 11 に示すように、濃度 4N と 6N 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 種類の試験を行った。

表 11 塩酸溶解における攪拌時間の試験条件

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

試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 2N 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ピーカーに移した。ピ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。

- ⑤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。

4.2 試験結果

得られた各素材のマテリアルバランスを図 8 に示す。以下に得られた結果をまとめた。

図 8 攪拌時間によるマテリアルバランスの比

- ① 不溶残分は、全ての組合せにおいて攪拌時間を 30 分以上としても、攪拌時間 5 分間と比較して、わずかしき減少しなかった。
- ②ケイ酸は、全ての組合せにおいて不溶残分と増減の傾向が似ているが、攪拌時間による割合の変化は、他の分離素材と比較するとあまり大きくない。
- ③Fe、Al ゲルなどの不純物は、攪拌時間による割合の変化が大きい。濃度 4N 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 6N 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、試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。

5. 結論

廃コンクリート微粉末の素材分離に関して、以下の結論を得た。

(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 4N 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 6N 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。

なお、今回は素材分離のプロセスを作成するために、廃コンクリート微粉末の溶解には純粋な塩酸を用いている。今後は、省エネルギーの観点から、工業活動によって排出・処理されている廃酸を用いた処理を計画している。

謝辞

本研究は、平成 19 年度東京工業大学応用セラミックス研究所共同利用研究「廃コンクリート微粉末の素材リサイクルに関する研究」によりました。また、国土交通省住宅・建築関連先端技術開発助成事業費補助金「高品質再生細骨材 H の製造をコアとしたコンクリートリサイクル技術の開発」の一部を利用しました。

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) 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
- 6) 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

(2008 年 3 月 10 日原稿受理, 2008 年 7 月 25 日採用決定)