[Regular Paper]

Recovering Effect of Hydrothermal Decomposition on Aged Bitumen

Kengo AKATSU*, Yousuke KANOU, and Shoichi AKIBA

Civil Engineering, Graduate School of Industrial Technology, Nihon University,
1-2-1 Izumi-cho, Narashino, Chiba 275-8875, JAPAN

(Received September 17, 2019)

Recently, high-temperature and high-pressure water technology ("hydrothermal decomposition") has been applied to various fields, suggesting the potential for recovery technology for aged bitumen. This study investigated the recovering effect of sub-critical water on aged bitumen based on evaluation of the physical properties, chemical properties, and dynamic rheology. Asphalt reacted for 15 min at 350 to 360 °C showed a significant recovering and modifying effects on physical properties such as penetration, softening point and ductility. Similar effects were found in bitumen with different composition. In addition, the chemical properties confirmed that bitumen recovered by the hydrothermal decomposition method has lower molecular weight and reduced oxidation. Bitumen after hydrothermal decomposition had improved fatigue crack resistance and flow resistance compared to virgin asphalt, indicating the potential of hydrothermal decomposition for recycling asphalt mixtures.

Keywords

Asphalt pavement waste, Recycling technology, Aqueous pyrolysis technology, Sub-critical water, Hydrolysis, Rheological property

1. はじめに

わが国では、主に加熱アスファルト混合物（以下、混合物）を用いたアスファルト舗装が施工性や走り心地の良さから広く普及しており、現在、全舗装の95%を占めている。また、その再資源化技術は1970年代より用いられている¹⁾。現行の混合物は、舗装工事により発生する既設舗装材（以下、発生材）を機械破碎および分級により粒状化し、アスファルトコンクリート再生骨材（以下、再生骨材）に再資源化しており、結果として量的に高水準な再資源を実現している。また、再生骨材は所要の品質が得られるよう再生用添加剤、新規アスファルトおよび新規骨材を加えて加熱混合した再生加熱アスファルト混合物（以下、再生混合物）へと再生利用されている。現在、再生骨材の配合割合は全国平均で50%、再生混合物の出荷量は全出荷量の75%である²⁾。一方で、舗装に用いる資材に関しては、環境保全の観点から新規骨材の生産が、経済的観点から新規アスファルトの供給がそれぞれ縮小されている。したがって、再生骨材の需要はますます増加するとともに、劣化と再生を複数回繰り返した再生骨材は今後増えることが予想されている。この劣化と再生を複数回繰り返した再生骨材の利用は懸念されており、既に室内試験により劣化と再生を3回以上繰り返した旧アスファルトは酸化劣化が蓄積し、再生混合物は疲労ひび割れ抵抗性が低下する可能性が指摘されている^{3),4)}。以上から、今後、

混合物の持続的な循環利用のため、質的に高水準な再資源化技術の開発が急務となっている。

筆者らはこれまで、環境に配慮した混合物の持続的な循環利用を目的とし、骨材とアスファルトを分離して、それぞれを再生利用する技術の開発に取り組んできた。その中で、発生材を80℃の熱水中で攪拌することにより、1mm以上の骨材から旧アスファルトと1mm未満の微粒分を含有する旧アスファルトを概ね分離して回収できることを確認した⁵⁾。これにより、1mm以上の骨材が新規骨材と同等の取り扱いができることを確認している。しかしながら、1mm未満の微粒分を含有する旧アスファルトには前述の通り劣化が蓄積されており、持続的な循環利用に課題を残している。

そこで、筆者らは、亜臨界水域（200～350℃）の高温高圧水を用いた劣化アスファルトの再生を検討した。亜臨界水は、超臨界水（374℃以上、22.1MPa以上）と比較して、温度と圧力の低い液体を示し、この高温高圧水は有機化合物の分解や無害化の研究が進められている⁶⁾。筆者らは、アスファルトの軟質化の可能性が期待でき、超臨界水より低温での取り扱いが容易な200～350℃の高温高圧水による“水を用いたアスファルトの再生”を検討した⁷⁾。その結果、劣化したアスファルトの性状は反応温度350℃・反応時間15分において、新規アスファルトの規格に近づくことを確認した。しかしながら、反応温度350℃・反応時間15分が、劣化アスファルトを元の性状に回復させるのに最適な反応条件があるのか。ストレートアスファルトは原油の産地、採取時期や蒸留方法が異なれば、基本物理性状が同程度のストレートアスファルトでも化学的性状が異なることが知られており^{8),9)}、そのようなストレートアスファ

DOI: doi.org/10.1627/jpi.63.79

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: k.akatsu0620@gmail.com

Fig. 1 Relationship between Temperature and Water Properties

ルトでも元の性状に回復させることが可能であるのか。現在、再生混合物に用いられている再生用添加剤による劣化アスファルトの回復と比較して、高温高圧水による回復の優位性はどのようなものなのか。仮に、高温高圧水により回復させたアスファルトを混合物に適用した場合、混合物の評価として最も重要な疲労ひび割れ抵抗性や耐流動性については問題がないのか。以上のような課題が未解決であった。そこで、本研究では、既報研究⁷⁾で用いたストレートアスファルト 60-80 と異なる構成成分比率のストレートアスファルト 60-80 を劣化させ、前述した課題の検討を実施した。

本論文では、まず本研究で用いた高温高圧水による水熱分解法および実験概要について説明した。次に、水熱分解後のアスファルトの針入度、軟化点、伸度による結果を示し、物理的な性状を把握した。また、酸化劣化の評価に有効なデータの得られる CI 値¹⁰⁾、構成成分比率、分子量分布による結果を示し、化学的な性状を把握した。さらに、DSR 試験による動的粘弾性状の結果を示し、混合物への利用の可能性を検討した。なお、各性状とも新規アスファルト、劣化アスファルトに一般的な再生用添加剤を添加したもの、市販の改質アスファルトを比較試料として検討を実施した。

2. 水熱分解法

水の比誘電率とイオン積の関係¹¹⁾を Fig. 1 に示す。これより、極性を表す比誘電率は温度の上昇とともに減少する。また、水素イオン・水酸化イオン濃度の程度を表すイオン積は、250℃付近で増大し、臨界温度を境に急激に減少する。ここで、亜臨界域に着目すると、比誘電率は臨界点付近になるにつれアスファルトに用いる有機溶媒に匹敵する値となる。また、高温により有機物質は分解反応（熱分解）が起きると考えられている¹²⁾。さらに、水素イオンおよび水酸化イオン濃度の積であるイオン積は、常温では 1.0×10^{-14} 程度であるのに対し、亜臨界域では 1.0×10^{-11} 程度まで増大するので、有機物の加水分解が促進するといわれており¹³⁾、亜臨界域の高温高圧水が有する溶媒、熱分解、加水分解の相互作用を利用し、食品およびプラスチック廃材から石炭並みの固形燃料を生成するなどの研究が進められている¹⁴⁾。

以上の背景から、筆者らは、亜臨界域の高温高圧水が劣化アスファルトを回復させる可能性が高いと考え、亜臨界域の高温

Volume	1000ml	
Allowable pressure	19MPa	
Allowable temperature	360°C	
Container material	SUS316	
Heater method	Aluminum block heater	
Applicable law	Small pressure vessel	

Fig. 2 Overview of Equipment

高圧水による劣化アスファルトの再生技術の水熱分解法と定義し、開発を試みた。以下に本研究で用いる水熱分解法を説明する。

装置の概要を Fig. 2 に示す。水熱分解法は、まず 1000 mL の密閉容器内に試料（50 g）と各反応温度の飽和水蒸気圧となる水量（水道水）を入れ、気泡のたまりがないことを確認した後、密閉する。密閉容器側面にアルミブロックヒーターを設置し、昇温速度 $3.5^\circ\text{C}/\text{min}$ で各反応温度まで加熱する。各反応温度到達後から保温時間とし、各反応時間まで保温する。試料の回収は高温で空気に触れることを避けるために、自然放冷（70～90 分）により常温まで冷却した後、試料を容器から取り出す。なお、冷却後の試料は水分を含んでいるため、過熱水蒸気下（200℃・5 分）で脱水・乾燥することで反応後の試料を回収した。

3. 試験概要

3.1. 試料条件

本研究で使用するストレートアスファルト（以下、ORG）を Table 1 に示す。また、劣化アスファルト（以下、AGI）は均質な試料とするため、既報研究と同様、舗装調査・試験法便覧（JIS K 2207）を参考に、ORG を回転式薄膜加熱試験（RTFOT）で 5 時間、加圧劣化試験（PAV）で 29 時間反応させることよって針入度の目標値が 20 となるよう促進劣化した¹⁵⁾。なお、Table 1 に参考として既報研究⁷⁾によるストレートアスファルトの性状を併記した。これより、ORG は既報研究のストレートアスファルトと比較して、アスファルテン分、レジン分が多く、芳香族分が少ない特徴を有しており、物理的性状においても多少異なるアスファルトとなっている。

本研究の水熱分解法の条件は既報研究⁷⁾を参考とし、反応温度を 350℃と、その近傍においてイオン積が低い比誘電率が低く有機物の溶媒性能が高いと考えられる 360℃、比誘電率が高いイオン積が高く加水分解性能が高いと考えられる 340℃とした。また、各反応温度での最適な反応速度を確認するために、反応時間は 10、15、20 分とした。比較試料として、ORG、AGI、AGI に再生用添加剤を用いて針入度 60 まで再生した再生アスファルト（以下、Pen60）、ポリマー剤（熱可塑性エラストマー）をストレートアスファルトに加熱混合し、軟化点や粘度を向上させた市販品のポリマー改質 II 型アスファルト（以下、Type 2）およびポリマー改質 III 型アスファルト（以下、Type 3）を用いた。なお、使用した再生用添加剤の性状は

Table 1 Properties of Straight Asphalt (60-80) (ORG)

			Main research (ORG)	Previous report ⁷⁾
Penetration at 25 °C	[1/10 mm]		70	68
Softening point	[°C]		46.0	47.0
Ductility at 15 °C	[cm]		100(+)	100(+)
Toluene solubles	[%]		99.92	99.98
Flash point	[°C]		356	362
Mass change rate after thin film oven test	[%]		(-)0.02	(+)0.10
Penetration ratio after thin film oven test	[%]		63.2	70.0
Penetration ratio after loss on heating	[%]		92	93
Density	[g/cm ³]		1.037	1.035
Composition	Saturates	[%]	3.4	5.0
	Aromatics	[%]	64.6	66.0
	Resin	[%]	17.2	16.3
	Asphaltenes	[%]	14.7	12.7

Table 2 Properties of Additives

Dynamic viscosity at 60 °C		[mm ² /s]	1870
Flash point		[°C]	254
Dynamic viscosity ratio after thin oven test at 60 °C		[-]	1.3
Mass change rate after thin oven test		[%]	-0.4
Density at 15 °C		[g/cm ³]	1.0
Composition	Saturates	[%]	46.6
	Aromatics	[%]	48.2
	Resins	[%]	5.2
	Asphaltenes	[%]	0.0

Table 2に示す。

3.2. 試験条件

各試料について、物理的性状、化学的性状、動的粘弾性状により確認した。

3.2.1. 物理的性状

各試料の物理的性状に及ぼす影響を針入度、軟化点、伸度(15 °C)より確認した。なお、各試験は舗装調査・試験法便覧(JIS K 2207)に準拠した¹⁶⁾。

3.2.2. 化学的性状

各試料の化学的性状に及ぼす影響を赤外吸光度、組成分析、分子量分布より確認した。

赤外吸光度は、フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) を用いた全反射測定法 (以下、ATR 法) により測定した。ここでは、酸化劣化に伴う酸素含有官能基 (カルボニル基) の増加に着目し¹⁰⁾, Eq. (1) からカルボニル・インデックス (以下、CI) を求めて評価した。

$$CI = \frac{\log(I_{01}/I_1)}{\log(I_{02}/I_2)} \quad (1)$$

ここで、 I_1 および I_2 は、それぞれ 1700 cm⁻¹ 付近と 1600 cm⁻¹ 付近におけるピークスpekトルの透過率であり、 I_{01} および I_{02} は、それぞれ上記波数に対応するバックグラウンドの透過率である。

CI は、劣化に影響しない 1600 cm⁻¹ 付近 (C=C 結合) のピーク高さと、劣化により増加する 1700 cm⁻¹ 付近 (C=O 結合) のピーク高さとの比であり、酸化劣化の度合いを表す指標となる。

なお、ピーク高さを算出するベースラインは、吸光度スペクトルの変曲点に設定した。

組成分析は、薄膜クロマトグラフ法 (以下、TLC/FID 法) (JPI-5S-70-2010) により構成成分比率を測定した¹⁷⁾。

分子量分布は、ゲル浸透クロマトグラフィー (以下、GPC 法) により相対的な分布の変化を評価した。GPC 法の測定条件を Table 3に示す。

なお、Type 2 および Type 3 は、含有するポリマー剤が試験機のカラムやロットに詰まる恐れがあるため、組成分析および分子量分布の測定は行っていない。

3.2.3. 動的粘弾性状

各試料の動的粘弾性状に及ぼす影響をダイナミックシアレオメータ試験 (以下、DSR 法) より確認した。なお、試験は舗装調査・試験法便覧 (JIS K 2207) に準拠した¹⁸⁾。測定は、試験温度が 0 ~ 30 °C では φ8 mm の平行プレート、40 ~ 70 °C では φ25 mm の平行プレートを用い、試験条件として、角速度を 0.1 ~ 100 rad/sec、ひずみを 10 ~ 70 °C で 5 %, 0 °C で 2 % に設定し実施した。測定後、複素弾性率 G^* 、位相角 δ 、疲労ひび割れ抵抗性の参考として $|G^*| \cdot \sin \delta$ 、耐流動性の参考として $|G^*|/\sin \delta$ を比較評価した¹⁹⁾。なお、動的粘弾性状は、各反応温度において、水熱分解法により針入度が最も回復したアスファルトを代表試料とし、比較試料とともに評価した。

4. 試験結果

4.1. 物理的性状

針入度の結果を Fig. 3に示す。以降、各図表における反応後

の試料の凡例は、反応温度に括弧書きで反応時間を付す（たとえば、350℃・15分を350（15））。また、本研究で使用したストレートアスファルト（60-80）、改質Ⅱ型アスファルトおよび改質Ⅲ型アスファルトの基本性状に関する品質規格²⁰⁾を**Table 4**に示す。これより、水熱分解後のアスファルトの針入度は、全ての反応条件においてAGIと比べ大幅に増加し、回復効果を確認できた。なお、Pen60に用いた再生用添加剤は、AGIを針入度60まで回復させている。一方、水熱分解後のアスファルトはORG、Pen60に及ばないものの、Type 2、Type 3と同程度の値となった。各反応条件における回復効果は、反応温度340℃で反応時間20分、反応温度350℃、360℃で反応時間15分が最も効果があると認められた。ただし、反応温度340℃においては、反応時間20分以降での針入度がさらに増加する可能性が考えられ、今後の検討課題である。

軟化点の結果を**Fig. 4**に示す。これより、水熱分解後のアスファルトの軟化点は、全ての反応条件においてAGIと比べ低下した。なお、Pen60に用いた再生用添加剤はAGIを軟化点49.5℃まで回復させ、**Table 4**に示すストレートアスファルトの規格値を満足させることを確認した。各反応条件における回復効果は、反応条件が異なってもあまり大きな差異が認められない結果となった。

伸度の結果を**Fig. 5**に示す。これより、水熱分解後のアス

ファルトの伸度は、全ての反応条件においてAGIと比べ大幅に増加した。特に、340（20）は**Table 4**に示すストレートアスファルトの規格値を満足する結果となり、水熱分解後のアスファルトは一部の条件において、ORG、Type 2、Type 3と同程度となった。一方、Pen60に用いた再生用添加剤は73となり、AGIより大幅に増加したものの、**Table 4**に示すストレートアスファルトの規格値を満足する結果とはならなかった。各反応

Fig. 4 Softening Point

Fig. 3 Penetration

Fig. 5 Ductility

Table 3 Measurement Conditions for Gel Permeation Chromatography

Measuring equipment	LC-10ADvp (Shimadzu)
Detector	Refractive index detector (Shimadzu RID-6A)
Column	TSKgel GMH _{HR} -M (Tosoh)
Mobile phase	Tetrahydrofuran (THF)
Mobile phase temperature	40 °C
Mobile phase flow rate	1 mL/min
Concentration	1.1 wt%
Sample volume	20 μL

Table 4 Quality Standards for Paving Asphalt

		Straight asphalt (60-80)	Modified asphalt (Type 2)	Modified asphalt (Type 3)
Penetration at 25 °C	[1/10 mm]	60-80	40 ~	40 ~
Softening point	[°C]	44.0-52.0	56.0 ~	70.0 ~
Ductility at 15 °C	[cm]	100 ~	30 ~	50 ~

Fig. 6 Carbonyl Index

条件における回復効果は、反応温度 340 °C, 350 °C で反応時間 20 分, 反応温度 360 °C で 15 分が最も効果があると認められた。ただし、反応温度 340 °C, 350 °C においては、反応時間 20 分以降での伸びがさらに増加する可能性が考えられ、今後の検討課題である。

以上から、水熱分解後のアスファルトの物理的性状は既報研究⁷⁾と異なるアスファルトを劣化させても大幅な回復傾向を示し、特に針入度および伸びは改質アスファルトに近い結果となることを確認した。なお、既報研究の結果⁷⁾において、水熱分解法により回復したアスファルトの物理的性状は、新規ストレートアスファルトの規格値を概ね満足するような結果が得られているのに対し、本実験ではそこまでの回復効果が得られていない。これは、原油の産地、採取時期や蒸留方法が異なれば、物理的性状が同程度のストレートアスファルトでも構成成分比率が異なるので、劣化過程が同じでも使用された元のストレートアスファルトが違えば回復効果が異なることを示した結果と考えられる。

4.2. 化学的性状

酸化度合いを表す CI, および参考として C=O 結合の量を表す波数 1700 cm⁻¹ のピーク高さを Fig. 6 に示す。水熱分解後のアスファルトの CI は、全ての反応条件において AGI と比べ大幅に低下し、C=O 結合の量も CI と同様の傾向が見られた。これは、水熱分解法の有する溶媒、熱分解、加水分解の相互作用により、酸化還元反応が起こったために、アスファルトの酸化度合いが減少したものと考えられる。一方、Pen60 の CI は、AGI と大きな差異はない。これは、Pen60 は、再生用添加剤により AGI を軟質化させるが、アスファルトの劣化の原因の一つとされる酸化物の蓄積を減少させる効果がほとんどないことを示しており、これは繰り返し再生を行った場合に酸化物が蓄積する可能性があるという利用への課題となる。また、Type 2, Type 3 は、製造過程においてストレートアスファルトとポリマー剤を加熱混合する際に酸化劣化が生じ²¹⁾、CI が増加したものと考えられる。これより、水熱分解後のアスファルトは ORG と同程度まで回復しないものの、Type 2, Type 3 と同程度となった。各反応条件における回復効果は、反応温度 340 °C, 350 °C で反応時間 20 分, 反応温度 360 °C で反応時間 10 分が最も効果があると認められた。ただし、反応温度 340 °C, 350 °C

Fig. 7 Composition

においては、反応時間 20 分以降でも CI が低下する可能性が考えられ、今後の検討課題である。

構成成分比率を Fig. 7 に示す。まず、AGI は ORG と比べ、芳香族分が 8.8 % 減少し、レジン分が 8.7 % 増加した。これは、劣化により高分子成分（酸化物）が増加したことを示している。これに対して、水熱分解後のアスファルトの構成成分比率は、全ての条件において芳香族分が増加、レジン分が減少する回復の傾向を示した。これは、水熱分解法の有する溶媒、熱分解、加水分解の相互作用により、高分子成分が低分子成分に分解したためと考えられる。一方、Pen60 の構成成分比率は再生用添加剤により、Table 3 に示すように飽和分、芳香族分を多く含む再生用添加剤を用いているため、AGI の芳香族分を相対的に増加させ、レジン分を減少させているものと考えられる。また、各反応条件において、アスファルテン分の増加が見られる。これは、試験後の容器内には朱色に懸濁した水が見られ、開閉時に臭気があることから AGI が水熱分解中に、低分子成分が水に溶解、または気化したため、または再重合したためアスファルテン分が増加した可能性が考えられる。また、既報研究⁷⁾では、水熱分解後のアスファルテン分は減少する結果となっているが、本実験結果より、この現象は全てのストレートアスファルトに起こるわけではないと思われる。これより、各反応条件における回復効果は、反応条件が異なってもあまり大きな差異が認められない結果となったが、水熱分解後のアスファルトは ORG に近似しないものの、芳香族分とレジン分の割合は Pen60 と同程度となった。なお、水熱分解によるアスファルトの減少は 5 % 未満である。

各反応時間による分子量分布 (MWD) の変化を Fig. 8 ~ Fig. 10 に示す。本試験による分子量の分布は 500 ~ 100,000 の範囲にあるが、文献²²⁾によればアスファルトの分子量は最大でも 100,000 という結果が得られていることから、本試験結果は概ねその範囲内にあり、妥当と考えられる。なお、各試料の特徴を明確にするため、分子量グラフのピーク付近を図中左上に、45,000 ~ 100,000 の部分を図中右下にそれぞれ拡大して示した。まず、AGI は ORG と比べて、ピークが低く、45,000 ~ 100,000 の分子量が多く膨らみが認められる。これは、劣化により高分子成分が増加したことを示している。これに対して、水熱分解後のアスファルトの分子量分布のほとんどは、AGI に

Fig. 8 Molecular Weight Distribution (340 °C)

Fig. 10 Molecular Weight Distribution (360 °C)

Fig. 9 Molecular Weight Distribution (350 °C)

比ベピークが高くなり、45,000～100,000の膨らみが減少し回復の傾向を示した。これは、水熱分解法の有する溶媒、熱分解、加水分解の相互作用により、高分子成分が低分子成分に分解したためと考えられる。一方、Pen60の分子量分布は、ピークが高いがORGと比べて右側にあり、45,000～100,000の膨らみはAGIに近いことを確認した。これは、AGIに再生用添加剤を混合すると、低分子が増加するが、劣化による酸化物の蓄積を減少させる効果がないことを示している。これより、水熱分解後のアスファルトの分子量分布はORGに近似しないものの、AGIおよびPen60に見られる高分子成分の増加が減少していることが確認できた。各反応条件における回復効果は、CIの結果と同様に反応温度340 °C、350 °Cで反応時間20分、反応温度360 °Cで反応時間10分が最も回復した。

以上から、水熱分解後のアスファルトの化学的性状は、水熱分解法の有する溶媒、熱分解、加水分解の相互作用により、劣化により蓄積した高分子成分が低分子化することを確認した。一方、再生用添加剤により再生したアスファルトは低分子成分を添加して低分子化しているものの、再生後も酸化物を蓄積しており、持続的な循環利用に課題を残していることを確認した。

4.3. 動的粘弾性状

時間温度変換則による複素弾性率のマスターカーブをFig. 11に、位相角のマスターカーブをFig. 12に、 $|G^*| \cdot \sin \delta$ の

マスターカーブをFig. 13に、 $|G^*|/\sin \delta$ のマスターカーブをFig. 14に示す。それぞれの図において、前述の通り、水熱分解後のアスファルトは、各反応温度条件において、最も針入度が回復した340 (20)、350 (15)、360 (15)を代表試料とし水熱分解後のアスファルトの比較結果を(a)図、最も針入度の回復した360 (15)を代表資料とし各試料との比較結果を(b)図として示した。各結果における、マスターカーブは20 °Cを基準として一つの曲線上となるよう各試験温度による結果の周波数を左右にシフトさせることで作製しており、0.1～100 rad/sより低周波数側が基準となる温度より比較的に高温域の結果から得られた値、高周波数側が基準となる温度より比較的に低温域の結果から得られた値となっている。そのため、本検討では、図に示すように低周波数域を高温域（およそ40～70 °C）、中間周波数域を常温域（およそ20～40 °C）、高周波数域を低温域（およそ0～20 °C）と定義し、考察を試みた。

Fig. 11の複素弾性率の結果において、まずFig. 11(a)より、高温域から低温域へと増加する傾向を確認した。これは、アスファルトが低温になるとともに硬化し、剛性が高くなることを示している。これより、同一周波数における各反応条件の剛性はあまり大きな差異が認められない結果となった。次に、Fig. 11(b)より、AGIは全ての温度領域において同一周波数における剛性が他の試料と比べて大きい。ORGおよびPen60は全ての温度領域において剛性がほぼ等しく、高温域で同一周波数における剛性が他の試料の剛性と比べて小さい結果となっている。また、Type 2およびType 3は高温域ではORGとAGIの間の剛性を有しており、常温域および低温域ではORGとあまり差異のない剛性値となっている。そのため、Type 2およびType 3は高温域ではORGより硬く、常温域および低温域ではORGと同程度の剛性を有するアスファルトであるといえる。一方、水熱分解後のアスファルト360 (15)は、全ての温度領域でType 2、Type 3と同程度の結果であった。

Fig. 12の位相角の結果において、まずFig. 12(a)より、位相角は高温域から低温域へと減少する傾向を示している。これは、高温域のアスファルトは粘性的性質が強く、低温になるとともに硬化し、弾性的性質が強くなることを示している。また、同一周波数における各反応条件の位相角は、常温域で多少の差

(a) Comparison of Asphalt Modified by Each Reaction Temperature

(b) Comparison of Various Asphalts

Fig. 11 Master Curve of Complex Modulus (G^*)

が認められるものの、全体としてあまり大きな差異が認められない結果となった。次に、**Fig. 12(b)**より、ORGおよびPen60の位相角は他の試料と比較し、全ての温度領域において、同一周波数で位相角が大きい。ただし、Pen60の常温域付近の位相角はORGより低くなっているが、これはPen60内に残存する劣化による酸化物が影響し弾性的性質を強めているものと考えられる。AGI、Type 2およびType 3は全ての温度領域において、他の試料より弾性的性質が強い。なお、Type 2およびType 3の高温域付近の位相角はAGIより低くなっているが、これは改質アスファルトに含有する熱可塑性エラストマーにより耐熱性が向上したため⁹⁾、高温域での弾性的性質が保たれ位相角を低下させたものと考えられる。一方、水熱分解後のアスファルト360(15)は、全ての温度領域において概ねPen60とAGIの間の位相角を示しており、水熱分解後のアスファルトはORGやPen60と比較して、弾性的性質の強いアスファルトであることを確認した。

Fig. 13の $|G^*| \cdot \sin \delta$ の結果において、 $|G^*| \cdot \sin \delta$ は混合物の疲労ひび割れ抵抗性と関連が深いものとして、Strategic Highway Research Program (SHRP, 米国戦略的高速道路プログラム)で提案している規格 (SUPERPAVE) では、PAVによる劣化後のアスファルトに対し用い、混合物の供用による疲労ひび割れ抵抗性の評価を間接的に行っている¹⁹⁾。本研究では各試料の劣化後のアスファルトの測定を行わず、水熱分解後の劣化アスファ

(a) Comparison of Asphalt Modified by Each Reaction Temperature

(b) Comparison of Various Asphalts

Fig. 12 Master Curve of Phase Angle (δ)

ルトを再生させなければ混合物への利用が困難であるAGIおよび混合物への利用が既に行われているORG、Pen60、Type 2、Type 3と比較することで初期状態の疲労ひび割れ抵抗性を確認し、混合物の材料としての可能性を評価した。SHRPの試験結果によると、 $|G^*| \cdot \sin \delta$ が大きいほど疲労ひび割れ抵抗性が低く、小さいほど疲労ひび割れ抵抗性が高いとしている²³⁾。なお、**Fig. 13(b)**の図中には、混合物の疲労ひび割れ抵抗性と特に関連があるのは低温域であることから、低温域を拡大して示した。また、低温域の疲労ひび割れ抵抗性というのは、前述した通り、本研究では低温域0～20℃としているので、SUPERPAVEのバインダー仕様に用いているBBR試験による低温ひび割れ (−30～0℃)¹⁹⁾ではないので注意されたい。

これより、まず**Fig. 13(a)**より、各反応条件の $|G^*| \cdot \sin \delta$ について、全ての温度領域における350(15)と360(15)は、同一周波数での大きな差異が認められず、340(20)と比べて小さい。これより、350(15)と360(15)は、340(20)より疲労ひび割れ抵抗性に影響する低温域での効果が高い結果となった。次に、**Fig. 13(b)**より、AGIは全ての温度領域において、同一周波数における $|G^*| \cdot \sin \delta$ が高く、疲労ひび割れ抵抗性が他の試料と比べて低い結果となった。これは劣化により増加した酸化物が位相角を低下させたことから、延性が低下し、結果としてAGIの疲労ひび割れ抵抗性を低下させたものと考えられる。ORGは高温域から常温域途中まで最も高い疲労ひ

(a) Comparison of Asphalt Modified by Each Reaction Temperature

(b) Comparison of Various Asphalts

Fig. 13 Master Curve of $|G^*| \cdot \sin\delta$

び割れ抵抗性を有しており、低温域になるにつれ AGI と同程度の結果となっている。次に、Pen60 は高温域から常温域で ORG と同程度の疲労び割れ抵抗性を有しており、低温域では AGI や ORG より疲労び割れ抵抗性の高い結果となっている。また、Type 2 および Type 3 は、常温域で ORG と Pen60 と同程度の疲労び割れ抵抗性を有しており、低温域になるほど疲労び割れ抵抗性が他の試料と比べてやや高くなる結果となっている。一方、水熱分解後のアスファルト 360 (15) は、高温域から常温域で Type 2, Type 3 と同程度の疲労び割れ抵抗性を有しており、低温域では ORG, AGI より低く、Pen60 と同程度の結果であった。

Fig. 14 の $|G^*|/\sin\delta$ の結果において、 $|G^*|/\sin\delta$ は $|G^*| \cdot \sin\delta$ と同様に、SHRP の規格に用いられ、混合物の耐流動性との関連が深いとされている¹⁹⁾。こちらでも、 $|G^*| \cdot \sin\delta$ のように、水熱分解後のアスファルトを各試料と比較することで初期状態の耐流動性を確認し、混合物の材料としての可能性を評価した。

これより、 $|G^*|/\sin\delta$ が大きいほど耐流動性が高く、小さいほど耐流動性が低いとしている²⁴⁾。まず **Fig. 14(a)** より、 $|G^*| \cdot \sin\delta$ と同様、全ての温度領域において 350 (15) と 360 (15) は、同一周波数での大きな差異が認められず、340 (20) と比べて小さい。これより、350 (15) と 360 (15) は、340 (20) より耐流動性に影響する高温域での効果が低い結果となった。次に **Fig. 14(b)** より、AGI は、全ての温度領域において同一周

(a) Comparison of Asphalt Modified by Each Reaction Temperature

(b) Comparison of Various Asphalts

Fig. 14 Master Curve of $|G^*|/\sin\delta$

波数における $|G^*|/\sin\delta$ が高く、耐流動性が他の試料と比べて高い結果となった。これは劣化により増加した酸化物が位相角を低下させ、結果として AGI の耐流動性を向上させたと考えられる。ORG および Pen60 は高温域において耐流動性がほぼ等しく、同一周波数における耐流動性は、他の試料と比べて低い結果となっている。また、Type 2 および Type 3 は高温域で ORG と AGI の間の耐流動性を有する結果となっている。一方、水熱分解後のアスファルト 360 (15) は、高温域で Type 2 および Type 3 と同程度の耐流動性状を有する結果であった。

以上から、水熱分解後のアスファルトの動的粘弾性状は、位相角こそ改質アスファルトに含まれる熱可塑性エラストマーの影響により高温域で大きく異なるものの、常温域から低温域において改質アスファルトと近い性状を有している。また、疲労び割れ抵抗性の参考となる $|G^*| \cdot \sin\delta$ は、常温域で改質アスファルトと同程度、低温域で ORG および AGI より低く、Pen60 と同程度となった。耐流動性の参考となる $|G^*|/\sin\delta$ は、高温域において ORG より高く、改質アスファルトと同程度となった。結果として、水熱分解後のアスファルトは ORG より高い動的粘弾性状を有していることを確認した。

5. まとめ

本研究では、水熱分解法により回復した劣化アスファルトの性状について、物理的性状、化学的性状、動的粘弾性状により

確認した。以下に得られた知見を示す。

(1) 水熱分解後のアスファルトは、反応温度350～360℃、反応時間15分程度で各性状とも大幅に回復することを示した。ただし、反応温度340℃でも、反応時間増加に伴う回復の増加傾向が認められたことから、この温度における20分以上での検討を行う必要がある。

(2) 新規ストレートアスファルトは、原油の産地、採取時期や蒸留方法が異なれば、基本的な物理的性状に大きな差異がなくとも分子構造が異なるので、劣化過程が同じでも水熱分解法による回復効果に差異が生じる可能性があることを確認した。

(3) 水熱分解後のアスファルトは、水熱分解法の有する溶媒、熱分解、加水分解および相互作用により、劣化により蓄積した高分子成分が低分子化し、酸化物が酸化還元することを確認した。一方、再生混合物に用いている再生用添加剤は低分子成分を増やすことで劣化したアスファルトのしなやかさを取り戻しているが、劣化により蓄積した酸化物の解消ができない。したがって、水熱分解後のアスファルトの利用は、再生用添加剤を用いた劣化アスファルトの再生利用と比べ、繰り返し利用に対して優位であることを確認した。

(4) 水熱分解後のアスファルトは、疲労ひび割れ抵抗性の参考となる $|G^*| \cdot \sin\delta$ の低温域において、ORGより低く、再生用添加剤を用いて回復したアスファルトと同程度の性状回復効果が認められ、また耐流動性の参考となる $|G^*|/\sin\delta$ の高温域において、ORGより高く、改質アスファルトと同程度の性状回復効果が認められ、再生混合物へ利用できる可能性があることを示唆した。

以上から水熱分解後のアスファルトは反応温度350～360℃、反応時間15分程度の反応条件で基本的な物理的性状において回復が期待でき、また従来の再生技術と比較して、化学的性状において優位性があることを確認した。また、水熱分解後のアスファルトは動的粘弾性状より、再生混合物への利用の可能性を示唆した。

今後、水熱分解法を用いた場合に、様々な性状を有する劣化アスファルトに対して、一定の回復性状が得られるようにするため、触媒の利用を含めた反応手法の検討や、実用性を考慮した試験機の改良などを検討する必要がある。また、水熱分解法の従来の再生技術との優位性を明確にするため、劣化と再生を繰り返したアスファルトの再生に関する検討を行う必要があると考えている。

謝辞

なお、本研究を進めるにあたり懇切なご指導を賜った国立研究開発法人土木研究所の新田弘之氏、川島陽子氏に感謝の意を表する。

References

- 1) Ministry of Land, Infrastructure, "Transport and Tourism, Road Statistics Annual Report 2018," (2018).
国土交通省, "道路統計年報2018," (2018).
- 2) Japan Asphalt Mixture Association, "Asphalt Mixture Material Statistics Annual Report 2017," (2017).
- 3) Kanou, T., Akiba, S., Kanou, Y., Yuzawa, S., Tayu, F., *J. Jpn. Soc. Civil Eng.*, **71**, (3), 1-73 (2015).
- 4) Kawakami, A., Kawashima, Y., Nitta, H., Terada, M., Yabu, M., *J. Jpn. Soc. Civil Eng.*, **73**, (3), 1-155 (2017).
- 5) Kanou, Y., Akatsu, K., Akiba, S., *J. Jpn. Soc. Civil Eng.*, **72**, (3), 1-61 (2016).
- 6) Okajima, I., Noguchi, H., Sako, T., *J. Jpn. Soc. Waste Management Experts*, **17**, (6), 387 (2006).
- 7) Kanou, Y., Akatsu, K., Akiba, S., *J. Jpn. Soc. Civil Eng.*, **74**, (3), 1-53 (2018).
- 8) Japan Asphalt Association, "ASPHALT 191," Japan Asphalt Association, Tokyo (1997), pp. 1-33.
日本アスファルト協会, "アスファルト 191," 日本アスファルト協会, 東京 (1997), pp. 1-33.
- 9) Nakajima, S., Deguchi, T., Saitou, A., *Society Rubber Sci. Technol. J.*, **72**, (1), 10 (1999).
- 10) Kawashima, Y., Nitta, H., Nishizaki, I., *Hosou*, **51**, (6), 29 (2016).
- 11) The Japan Society of Mechanical Engineers, "JSME Steam Tables 1999," Maruzen Co., Tokyo (1999), p. 22, p. 25.
日本機械学会, "蒸気表 1999," 丸善, 東京 (1999), p. 22, p. 25.
- 12) Sato, N., Daimon, H., Fujie, K., *J. Jpn. Soc. Waste Management Experts*, **13**, (1), 1 (2002).
- 13) Goto, M., *J. Jpn. Soc. Food Eng.*, **19**, (1), 1 (2018).
- 14) Okajima, I., Kawase, N., Shimizu, T., Tamura, K., Kanno, N., Kawajiri, S., Sako, T., *J. Jpn. Inst. Energy*, **91**, (10), 998 (2012).
- 15) Japan Road Association, "Pavement Design and Implementation Guideline," Maruzen Publishing Co., Tokyo (2019), pp. [2]306-315.
日本道路協会編, "舗装調査・試験法便覧," 丸善出版, 東京 (2019), pp. [2]306-315.
- 16) Japan Road Association, "Pavement Design and Implementation Guideline," Maruzen Publishing Co., Tokyo (2019), pp. [2]145-172.
日本道路協会編, "舗装調査・試験法便覧," 丸善出版, 東京 (2019), pp. [2]145-172.
- 17) JPI Standard, "JPI-5-S-70-2010," Jpn. Petrol. Inst., Tokyo (2010).
石油学会規格, "JPI-5-S-70-2010," 石油学会, 東京 (2010).
- 18) Japan Road Association, "Pavement Design and Implementation Guideline," Maruzen Publishing Co., Tokyo (2019), pp. [2]335-345.
日本道路協会編, "舗装調査・試験法便覧," 丸善出版, 東京 (2019), pp. [2]335-345.
- 19) Japan Asphalt Association, "ASPHALT 190," Japan Asphalt Association, Tokyo (1997), pp. 3-18.
日本アスファルト協会, "アスファルト 190," 日本アスファルト協会, 東京 (1997), pp. 3-18.
- 20) Japan Road Association, "Pavement Design and Construction Guideline," Maruzen Co., Tokyo (2006), pp. 222-223.
日本道路協会編, "舗装設計施工指針," 丸善, 東京 (2006), pp. 222-223.
- 21) Uesaka, K., Sugiura, M., Yamanokuchi, H., Maruyama, T., *J. Jpn. Soc. Civil Eng.*, **11**, 155 (2006).
- 22) Shell bitumen, "The Shell Bitumen Handbook fifth edition," Thomas Telford Publishing, London (2003).
- 23) Maehara, H., Takahashi, O., Akutagawa, N., *J. Jpn. Soc. Civil Eng.*, **12**, 73 (2007).
- 24) Nitta, H., Nishizaki, I., Konagai, A., Ito, M., *J. Jpn. Soc. Civil Eng.*, **10**, 233 (2005).

要 旨

劣化アスファルトに対する水熱分解の回復効果

赤津 憲吾, 加納 陽輔, 秋葉 正一

日本大学大学院生産工学研究科土木工学専攻, 275-8875 千葉県習志野市泉町1-2-1

近年、高温高圧水技術（以下、水熱分解法）が様々な分野で利用されており、アスファルトの回収技術への応用も提案されている。本研究では、物理的性状、化学的性状および動的粘弾性状から、劣化したアスファルトに対する水熱分解の回復効果を確認した。その結果、まず反応温度350～360℃、反応時間15分程度の水熱分解後のアスファルトは、針入度、軟化点、伸度の物理的性状において、大きな回復効果を示した。また、異なる構成成分比率のアスファルトにおいても、水熱分解法に

より物理的性状が同程度の回復傾向を示した。次に、化学的性状において水熱分解後のアスファルトは、水熱分解法の有する溶媒、熱分解、加水分解の相互作用により、劣化により蓄積した高分子が低分子化し、従来の再生方法では減少しなかった酸化度合いの減少が確認された。さらに、動的粘弾性状において、水熱分解後のアスファルトは、疲労ひび割れ抵抗性および耐流動性が新規アスファルトと比較して向上しており、再生加熱アスファルト混合物への利用の可能性を示唆した。

.....