

報告 湿式選別法による再生微粉末のセメント原料化

佐川 孝広^{*1}・平島 剛^{*2}・松村 宇^{*3}・若杉 伸一^{*4}

要旨：湿式選別法によりコンクリート廃材を処理し、セメント分が約 75%の再生微粉末を得た。この再生微粉末を原料の約 40%と置換しクリンカーを焼成した結果、鉱物組成が基準調合クリンカーとほぼ等しく、アルカリ、塩化物イオン量ともに JIS 規格内のクリンカーが得られた。品質、収率の安定と供給体制等実用化へ向けた課題は残されているものの、再生微粉末をセメント原料として多量に利用する可能性が示された。

キーワード：コンクリート廃材, リサイクル, 湿式選別法, 再生微粉末, セメント原料化

1. はじめに

わが国のコンクリート廃材は平成 12 年度において約 3500 万トン排出されており、主に路盤材や埋戻し材としての再利用が行われている。しかし、今後高度経済成長期に建設されたコンクリート構造物が更新時期を迎え、現在の処理能力を超える多量のコンクリート廃材が発生することが予測される。従来の用途を変更したワッペイ処理としての再利用ではなく、コンクリート廃材の完全リサイクルが急務となってきた。

現在、コンクリート廃材に関しては数多くの検討がなされ、一部では高品質な再生骨材を生産するプラントが稼働している^{1),2)}。しかし、骨材を取り出した後の微粉末(以後、再生微粉末)については、各種検討が行われているものの、そのほとんどは有効利用されていないのが現状である。たとえば再生微粉末のセメントクリンカー原料への利用については、微粉末中の骨材混入量が多いため、セメント原料への混和量は粘土代替として 5%程度までが限度と結論されている³⁾。これに関し、飯田らはセメント分の多い再生微粉末を得ることで、石灰石代替として多量に使用できる可能性を示唆しているが⁴⁾、

その具体的精製方法や再生セメントの品質については言及していない。

筆者らは現在、数種の湿式選別方式の組み合わせによるコンクリート廃材の全量リサイクルに関する研究を行っている⁵⁾。ここでは高品質な再生骨材を得ると同時に、再生微粉末についても湿式分級処理によりこれを精製し、セメント原料として再利用する検討を行っている。

本報告では、湿式選別法により得られた再生微粉末を用い、セメントクリンカーの試製、評価を行いセメント原料としての利用について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 湿式選別法の概要

湿式選別法による再生細骨材および再生微粉末の回収プロセスを図-1に示す。本プロセスは、アトリッションミル、ジグ、ハイドロサイクロンの3つの工程からなる。まず所定水分に調整したコンクリート廃材(5mm以下)をすり磨き作用によりセメント硬化体と骨材に分離する剥離工程(アトリッションミル)。本報告では試料の水分を 15%とした。次にこの工程で得られ

*1 日鐵セメント(株) 研究開発部 研究開発チーム (正会員)

*2 北海道大学大学院工学研究科 環境資源工学専攻 工博

*3 北海道立北方建築総合研究所 生産技術部 技術材料開発科 (正会員)

*4 日鐵セメント(株) 研究開発部 研究開発チーム

表－１ 原コンクリート配合および骨材の物性

記号	呼び強度 (N/mm ²)	W/C (%)	空気量 (%)	単位量(kg/m ³)							粗骨材(平均)		細骨材(平均)	
				セメント	水	混和剤※	粗骨材1 (碎石)	粗骨材2 (陸砂利)	細骨材1 (陸砂)	細骨材2 (陸砂)	絶乾密度 (g/cm ³)	吸水率 (%)	絶乾密度 (g/cm ³)	吸水率 (%)
A1	40	38.4	4.5	419	161	0.84	847	212	278	409	2.58	2.19	2.61	1.14
B1	21	58.5	4.5	286	167	0.72	-	1009	409	416	2.55	2.64	2.59	1.75

※AE減水剤標準形Ⅰ種，リグニンスルホン酸塩系

たモルタル状の混合物のうち、0.6mm以上の粒子を脈動水中の移動速度の差により選別する比重選別工程(ジグ)。ここで得られた重比重粒子が再生骨材となる。最後に0.6mm以下の粒子を含むスラリーを骨材とセメント硬化体に分離する湿式分級工程(ハイドロサイクロン)である。なお、本報告の範囲は図－１中の再生微粉末作製プロセスのみとした。

2.2 再生微粉末の作製

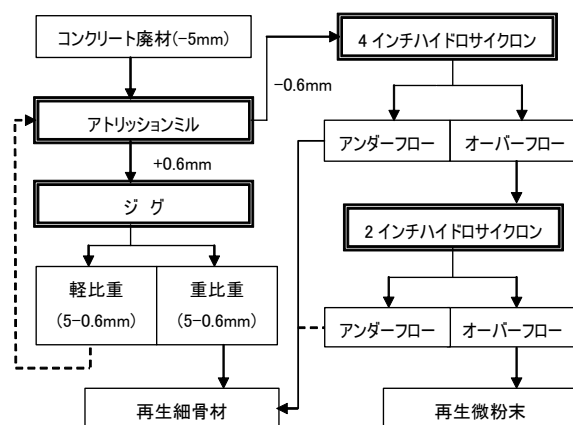
実験に用いた原コンクリートは、材齢１年程度の、呼び強度および単位セメント量の異なる２種類とした。配合および骨材の物性を表－１に示す。セメントの種類はいずれも普通ポルトランドセメントとした。原コンクリートをジョークラッシャーで破碎後、ふるい分け、5mm以下を実験用試料とした。再生微粉末は、アトリッションミル処理後、0.6mm以下の粒子を含むスラリーを４インチと２インチハイドロサイクロンで２段分級し作製した。各工程の操作条件は配合A1、B1で同一とした。

ハイドロサイクロンプロセス中の試料はいずれも105℃乾燥、秤量後、蛍光X線分析にて化学組成分析を行った。また、セメント原料に用いた再生微粉末は、セメント協会標準試験方法CAJS I-11 調合原料およびダストの化学分析方法に準拠した分析もあわせて行った。

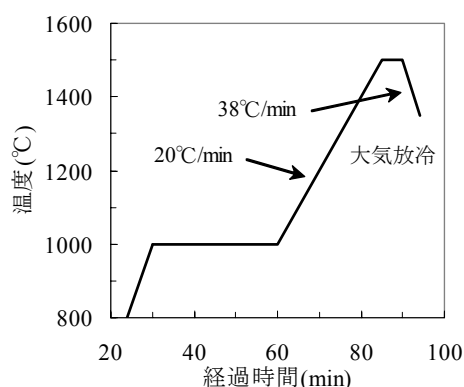
2.3 再生微粉末のセメント原料化

(1) クリンカーの焼成

実験に用いた原料は、工場調合原料およびハイドロサイクロン２段分級後の再生微粉末２試料とした。調合条件は、水硬率(HM=2.18)、珪酸率(SM=SiO₂/(Al₂O₃+Fe₂O₃)=2.80)、鉄率(IM=Al₂O₃/Fe₂O₃=1.64)とし、再生微粉末を用いない基準調合、再生微粉末２試料をそれぞれ混



図－１ 湿式選別法のプロセス



図－２ クリンカー焼成プログラム

和した３調合のクリンカーを焼成した。再生微粉末は、計算上混和し得る最大量とした。クリンカーの焼成は、調合原料をペレット成形し、電気炉で図－２に示すプログラムで行った。

(2) 鉱物組成

クリンカーから鏡面研磨試料を作製し、反射顕微鏡にて5000点程度のポイントカウンティングを行いクリンカー鉱物を定量した。

また、クリンカーを振動ミルで粉碎後、X線回折の測定を行い、リートベルト法を用いてクリンカー鉱物を定量した。X線回折の測定条件を表－２に示す。リートベルト解析には、泉が配布しているRIETAN-2000を用いた⁶⁾。なお、

表－2 X線回折測定条件

ターゲット	Cu-K α
管電流, 管電圧	40mA, 40kV
発散スリット, 散乱スリット	1°
受光スリット	0.3mm
ステップ幅, 積算時間	0.02° 2 θ , 1sec

多相解析を行うにはパラメーター数が足りなかったため、RIETAN-2000の内部パラメータを拡張した。結晶構造データの初期値は、文献7)～9)の値を修正して用いた。

(3) 化学組成

JIS R5202 ポルトランドセメントの化学分析方法および、セメント協会標準試験方法 JCAS I-01 遊離酸化カルシウムの定量方法に準じて、電気炉焼成により得られたクリンカーの化学組成分析を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 再生微粉末の作製

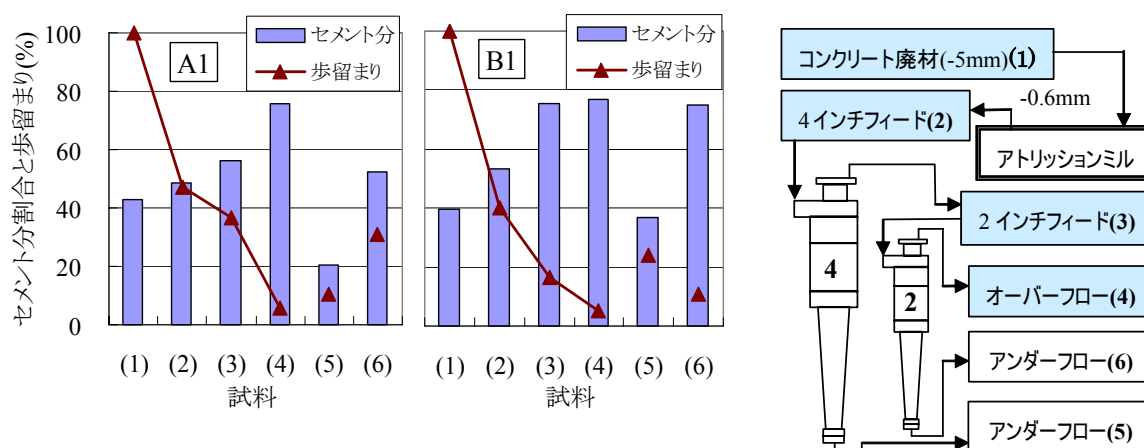
蛍光X線分析結果から、ハイドロサイクロン分級プロセスにおける微粉末中の骨材分とセメント分の割合を算出した。ここで、微粉末中のCaOは硬化セメントのみに由来し、セメントのCaOを65%、セメント質量の20%の水が反応したと仮定した。図－3に分級プロセス中のセメント分の割合と歩留まりを示す。

A1 配合(W/C38.4%)の微粉末中のセメント分は、アトリッシュンミル処理後の49%が4イン

チサイクロンにより56%に増加し、2インチサイクロンでさらに76%にまで増加した。一方B1配合(W/C58.5%)では、アトリッシュンミル処理後の53%が4インチサイクロン1度の処理で76%にまで増加したが、2インチサイクロンではあまり変化せず77%だった。A1, B1配合いずれも、ハイドロサイクロン処理により微粉末中の骨材量を低減できることがわかる。既往の研究では、再生微粉末は再生骨材製造時に副生する微粉部分という位置づけであったが、このように湿式分級を行うことで骨材分とセメント分が分離され、再生微粉末中のセメント分を多くすることが可能である。

再生微粉末をセメント原料として用いるためには、できるだけセメント分が多く骨材分が少ないことが望ましい。ここでセメント分が75%程度以上の微粉をセメント原料に使用するとすれば、A1のセメント原料用再生微粉末の歩留まりは5.7%、B1は2インチサイクロンアンダーフローも骨材量が少ないことから、歩留まりは16.3%となる。このようにサイクロン2段分級後の再生微粉末の品質は同等であるものの、原コンクリートの配合により収率と分級過程が異なった。これは、原コンクリートの強度レベルや単位セメント量が、骨材分とセメント分の剥離状態に影響していることが考えられる。

すなわち、水セメント比の小さいA1配合のセメントペーストは強度が高いため剥離されに



図－3 プロセス中のセメント分の割合と歩留まり

表－３ 再生微粉末の化学組成(%)

試料	Ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	SO ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Cl
微粉A1	22.31	26.66	7.03	4.07	34.84	2.95	0.04	1.44	0.66	0.55	0.56	0.040
微粉B1	23.79	25.16	6.17	3.80	35.34	3.51	0.05	1.60	0.56	0.31	0.38	0.021

くく、水セメント比の大きい B1 は強度が低く剥離されやすい。その結果、再生微粉末の歩留まりは A1 が低く、B1 が高くなったものと推察される。ただし、本報告は図－１の実線で示すプロセスで得られた再生微粉末であり、点線に示すようにジグで選別した軽比重物をアトリッションミルにフィードバックさせることで、歩留まりは大きく改善するものと思われる。

ところで、アトリッションミル、ハイドロサイクロンのプロセスは全て湿式処理であるため、セメント分に含まれる水酸化カルシウムの溶脱が認められた。本報告では、湿式処理水は回収や循環を行っておらず、これを回収あるいは循環させた場合、再生微粉末中のセメント分の割合はさらに高くなることも考えられる。

3.2 再生微粉末のセメント原料化

(1) 再生微粉末の品質

再生微粉末の CAJS I-11 による化学組成分析結果を表－３に、クリンカーの調合割合を表－４に示す。本報告の再生微粉末は、セメント分が多くなることでアルカリ、塩化物イオン量とも既往の研究に比べ少なく³⁾、セメント原料中に 40%以上調合することができた。このように再生微粉末をセメント原料中に多量に用いることが可能であれば、コンクリート廃材の完全リサイクルが達成されるのみならず、石灰石原料の削減によりセメント製造時に排出する CO₂ 量を削減することが可能である。表－３の化学組

表－４ 調合割合(%)

調合	石灰石	珪石	スラグ	鉄さい	微粉A1	微粉B1
Base	72.24	6.06	16.96	4.74	－	－
A1	56.06	0.88	－	－	43.06	－
B1	52.02	0.36	1.08	－	－	46.54

成から、再生微粉末は CaO 以外の化学成分も含まれており、再生微粉末の混和量がそのまま石灰石の削減量にはならず、珪石、スラグ、鉄さいといった他の原料代替としても調合されていた。CO₂ 削減量の試算は今後の課題であるが、本報告では基準調合にスラグを用いているため、スラグを用いない基準調合に比較し石灰石の割合が少ない。したがって、再生微粉末を用いることによる石灰石の削減割合は、基準となる調合の原料種や化学組成により相当に異なることが考えられる。

(2) 鉱物組成

得られたクリンカーについて、鉱物の定量を行った。図－４にリートベルト解析結果を、表－５にボーグ式法、リートベルト法、ポイントカウンティング法によるクリンカー鉱物の定量結果をそれぞれ示す。粉末 X 線回折リートベルト法による鉱物の定量は、対象試料の構造モデルを仮定して回折プロファイル強度を計算し、パターン全体をフィッティングする方法である。図－４の X 線回折測定値と計算値の残差は小さく、本報告でのリートベルト解析は十分なフィ

表－５ クリンカー鉱物の定量結果

調合	ボーグ式法 (%)				リートベルト法 (%)				ポイントカウンティング法 (%)		
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A+C ₄ AF
Base	51.8	26.0	8.1	9.4	63.1	21.0	4.9	8.6	68.0	18.4	13.6
A1	47.0	29.7	8.4	9.2	57.4	25.7	7.3	7.3	62.4	23.3	14.3
B1	49.1	27.0	8.8	8.7	60.0	23.6	6.4	6.6	65.7	20.8	13.5

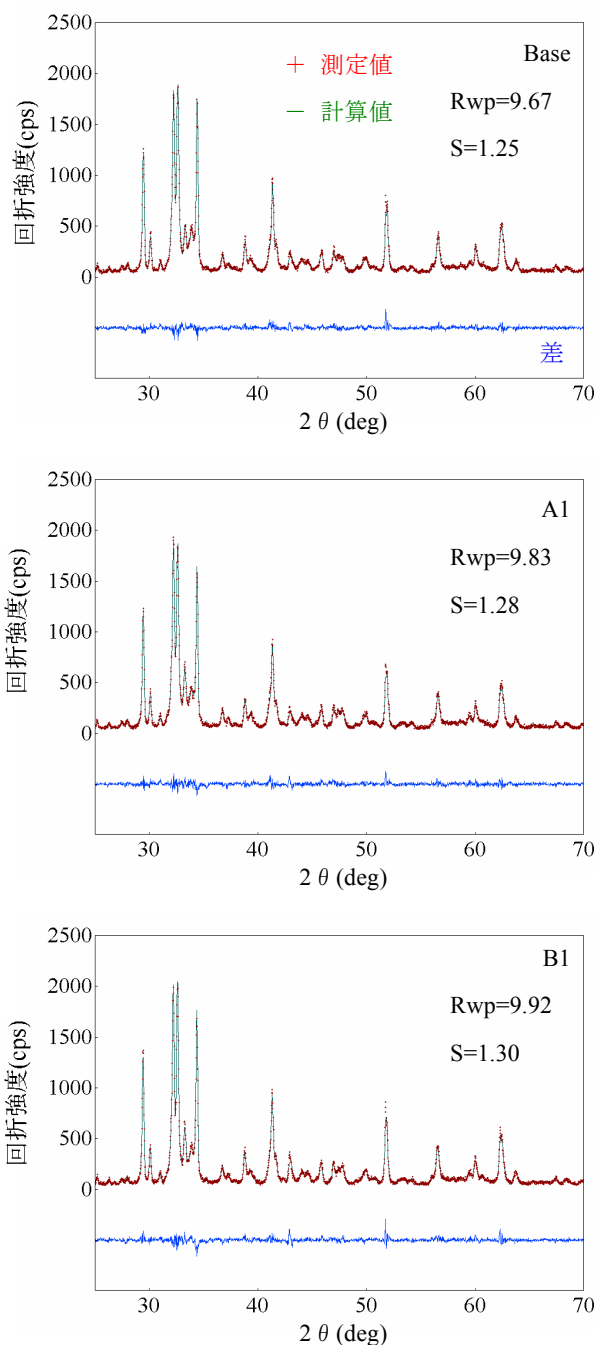
ッティングが得られているといえる。また、鉱物の定量に関し、ボーグ式法による定量値は微量成分等の影響で実際と異なる場合があること、ポイントカウンティング法による定量は長時間を要し、セメント等の粉体には適さないなどの問題が指摘されている。リートベルト法は比較的簡便に直接定量が可能であり、従来の定量方法に比べ十分な正確さを持っていると考えられる¹⁰⁾。

再生微粉末を混和したクリンカーは、基準クリンカーとはほぼ同程度の鉱物組成であったが、 C_2S 、 C_3A の増加、 C_3S 、 C_4AF の減少が認められた。鉱物組成の変動は、微量成分、特に MgO と SO_3 の影響が考えられる。 C_3A 定量値がボーグ式法とリートベルト法とで異なるのは MgO の影響¹⁰⁾、また C_2S の増加は SO_3 に起因するものと考えられる。しかし、これら微量成分量と鉱物組成変化との関係を明らかにすることで、再生微粉末を混和したクリンカーは、基準クリンカーにさらに近い鉱物組成とすることが可能であると思われる。

(3) 化学組成

表－6 に電気炉焼成によって得られたクリンカーの化学組成を示す。目標率係数を同一とした場合、再生微粉末をセメント原料中の 40% 程度用いても、クリンカーの鉱物組成が基準クリンカーと同程度となる化学組成であった。また、全てのクリンカーで $f\text{-CaO}$ 、 $Ig.loss$ はほぼ等しく、再生微粉末を用いてもクリンカーの焼成状態に大きな変化はなかったといえる。

微量成分については、 MgO は全てのクリンカーで同程度であった。原コンクリートの骨材種によって、再生微粉末を混和したクリンカーの MgO は異なってくるものと考えられる。本報告



図－4 リートベルト解析結果

では基準調合原料にスラグを用いているため MgO が多い。スラグを用いない基準調合と比較した場合、再生微粉末を混和したクリンカーの MgO は多くなる可能性がある。また、再生微粉

表－6 クリンカーの化学組成(%)

調合	Ig.loss	f-CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	SO ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cl
Base	0.24	0.15	22.64	5.02	3.10	64.51	3.25	0.19	0.20	0.28	0.14	0.12	0.13	0.0003
A1	0.28	0.15	22.69	5.11	3.03	63.90	3.06	0.05	0.69	0.27	0.34	0.34	0.10	0.0005
B1	0.26	0.15	22.30	5.15	2.87	63.70	4.06	0.07	0.69	0.26	0.22	0.27	0.10	0.0005

末を混和したクリンカーは、セメント中の石こうに起因すると思われる SO_3 の増加が認められた。

既往の研究では、再生微粉末をセメント原料とする場合、アルカリ、塩化物イオン含有量の問題から、セメント原料への混和量は粘土代替として 5%程度までが限界と結論している³⁾。しかし、本報告では再生微粉末をセメント原料中に 40%以上混和しているにも関わらず、アルカリ、塩化物イオン量とも増加傾向ではあるが、JIS 規格値(アルカリ 0.75%以下、塩化物イオン 0.02%以下)を満たすものであった。ただし、電気炉と実機では焼成条件等の相違から塩化物イオンの揮発量が異なる可能性があり、実機条件では JIS 規格値上限近くなることも考えられる。また、塩化物イオン量が JIS 規格値以下であってもセメント製造の操業上問題となることもあるため、脱塩素設備等の対策が必要となることも考えられる。

4. まとめ

湿式選別法により再生微粉末を作製しセメント原料へ適用した結果、以下のことが明らかとなった。

- (1)再生微粉末中のセメント分の割合は 75%程度であった。骨材分とセメント分の剥離、分級過程は、原コンクリートにより異なった。
- (2)再生微粉末をセメント原料の約 40%と置換しクリンカーを焼成した結果、基準クリンカーとほぼ等しい鉱物組成のクリンカーが得られた。また、アルカリ、塩化物イオン量とも JIS 規格値を満足した。

以上、本報告で得られた結果から、品質、収率の安定と供給体制等、実用化へ向けた課題は残されているものの、湿式選別法により得られた再生微粉末をセメント原料として多量に利用する可能性が示された。

謝辞：

本実験を行うにあたり、日鐵セメント(株)青

由起雄氏にご助力頂きました。また、リートベルト解析に関して電気化学工業(株)吉野亮悦氏に貴重なアドバイスを頂きました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1)中戸毅之：解体コンクリートから再生骨材の分離技術，粉体と工業，Vol.33，No.9，pp.51-57，2001
- 2)立松和彦ほか：比重選別による高品質再生骨材の製造とコンクリートの性質，セメント・コンクリート，No.634，pp.8-14，1999
- 3)セメント協会 建設副産物利用促進専門委員会：コンクリート塊から発生する微粉末の有効利用，セメント・コンクリート，No.621，pp.52-59，1998
- 4)飯田一彦，佐伯竜彦，長瀧重義：セメントを含めたコンクリートのリサイクル，コンクリート工学論文集，Vol.11，No.3，pp.139-144，2000
- 5)平島剛ほか：コンクリート廃材のリサイクル，資源・素材学会北海道支部春季講演会講演要旨集，pp.23-24，2002
- 6)F.Izumi and T.Ikeda：Mater. Sci. Forum，pp. 321-324，2000
- 7)F.Nishi and Y.Takeuchi：Tricalcium silicate $\text{Ca}_3\text{O}[\text{SiO}_4]$:The monoclinic superstructure，Zeit. Krist.,172,pp.297-314,1985
- 8)平野義信ほか：選択溶解法によるビーライトの分離とそのキャラクターゼーション，セメント・コンクリート論文集，No.45，pp.40-45，1991
- 9)鶴見敬章ほか：セメントクリンカー中のアルミネート相とフェライト相の選択抽出とその結晶構造解析，セメント・コンクリート論文集，No.46，pp.50-55，1992
- 10)吉野亮悦，住田守：Rietveld 法によるセメント鉱物の定量，セメント・コンクリート論文集，No.53，pp.84-89，1999