

水を用いた旧アスファルトの若返り技術



日本大学 生産工学部
准教授 加納 陽輔

近年、舗装発生材の繰り返し利用に伴う再生資材の品質確保が危惧されるなか、持続可能な再資源化技術や長寿命化技術の開発とともに、カーボンニュートラルの実現を目指した多面的な技術改善が求められている。高温高压水を溶媒とした抽出・分解技術は、新たな環境調和型プロセスとして様々な分野で実用段階にあり、本稿では旧アスファルトの若返り技術として応用の可能性を検討した。

1. はじめに

わが国において、舗装発生材を利活用するための技術開発は、既に半世紀近くの歴史がある。近年では、再生混合物の繰り返し利用を支える様々な経験と知見が蓄積されつつあるものの、再生用添加剤や再生骨材配合率の適性には未だ不明確な点もあり、持続可能性を担保するには至っていない。他方、素材供給の観点からは、産地の保全と開発を背景に良質骨材の確保が容易でない現状に加え、原油の重質化と白油化技術の進展に伴い、アスファルトの需給バランスが締まる可能性も危惧されている。引き続き、再生混合物の品質と供給を保持するには、現行法による繰り返し利用と併行し、持続可能な再資源化技術の確立を目指していかなければならない。

高温高压水の溶媒特性を活かした水熱分解技術(以下、水熱分解法)は、現在、オイルサンドビチューメンの改質プロセス等にも応用されており、著者らは亜臨界水を溶媒としたアスファルト抽出試験(以下、亜臨界水抽出法)の開発過程で、

旧アスファルトの性状が回復する効果(以下、若返り効果)を確認した²⁾。本稿では、水の溶媒特性を概説したうえで、実用例が多い亜臨界域における実験結果から、旧アスファルトの若返り技術としての応用の可能性を考察する。

2. 水の溶媒特性

水は温度や圧力に関係した分子間相互作用と運動エネルギーとの兼ね合いから、図-1のように個体・液体・気体へと状態が変化し、臨界

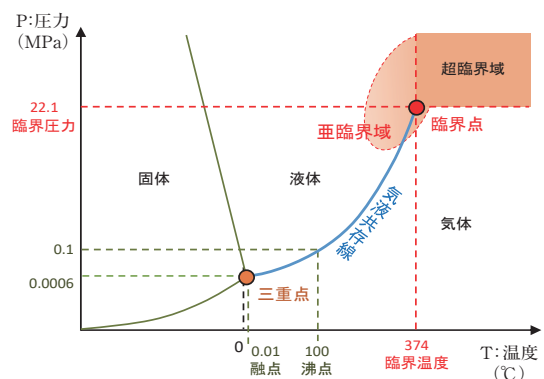


図-1 水の相図 (P-T 線図)

点を越えた高温高压水は気液界面を持たない超臨界流体となって、常温の水と全く異なる特性を發揮する。

高温高压水の溶媒特性は、極性を表す比誘電率と加水分解能を表すイオン積を指標に、図-2の温度変化に伴う挙動から概略理解される。周知のとおり、常温の水は極性の小さい有機物質をほとんど溶解せず、いわゆる「水と油の関係」を示す。ところが、図-2(実線)のように温度上昇に伴い水の比誘電率は減少し、臨界温度付近では有機溶媒に匹敵する値となってアスファルトを含む多様な有機物質を溶解する。なお、反応後の高温高压水は、温度低下に伴い再び有機物質に対して貧溶媒化するため、相分離して容易に回収される。

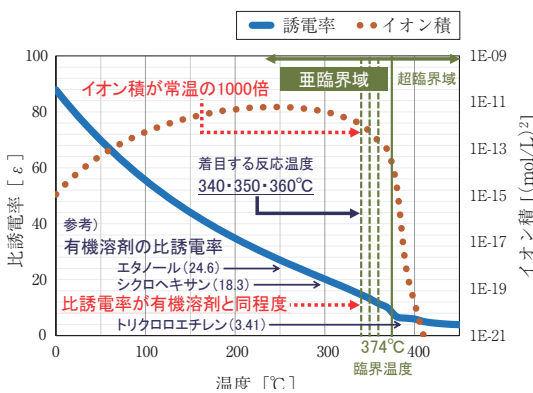


図-2 水の比誘電率とイオン積

他方、水のイオン積は同図(破線)のように温度上昇に伴い緩やかに増大し、亜臨界域では常温の1000倍程度となって水自体が強酸・強アルカリの性質を有するため、無触媒で加水分解が進行する³⁾。この特性は、既にプラスチックのケミカルリサイクル等でも応用されており⁴⁾、本研究では比誘電率が小さく、かつ加水分解能を發揮する“臨界点近辺の亜臨界水”に着目した。

3. 実験概要

水熱分解法による実験手順を図-3、装置の

概要を表-1に示す。反応温度・圧力は、既報研究から若返り効果が認められた350°Cを中心に340°Cと360°Cの各飽和水蒸気圧とし、反応時間が10・15・20分後の各種性状を評価した。

供試体は、一般的なストレートアスファルト60-80(以下、ORG)を標準試料として、針入度が20となるよう回転式薄膜加熱試験で5時間、加圧劣化試験で29時間促進劣化したアスファルト(以下、AGI)を供した。

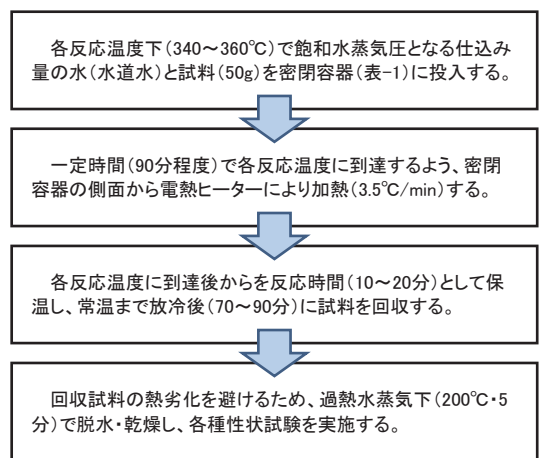


図-3 水熱分解法の実験手順

表-1 水熱分解装置の概要

反応槽内容積	1,000ml	
最高使用圧力	19MPa	
最高使用温度	350°C	
容器材質	SUS316	
ヒーター	アルミブロックヒーター	
適用法規	小型压力容器	

4. 試験結果

(1) 工学的性状

亜臨界水反応後の若返りアスファルト(以下、REJ)の針入度(25°C)、軟化点、伸度(15°C)を表-2に示す。REJの凡例は、反応温度に括弧書きで反応時間を付し、比較試料として同AGIを

表-2 工学的性状試験の結果

試料		針入度 (1/10mm)	軟化点 (℃)	伸度 (cm)
REJ	340 (10)	47	53.7	50
	340 (15)	47	53.8	72
	340 (20)	49	53.0	100+
	350 (10)	45	53.7	47
	350 (15)	52	53.2	87
	350 (20)	51	52.6	96
	360 (10)	51	53.0	89
	360 (15)	54	53.4	92
	360 (20)	51	53.0	90
ORG		70	47.9	100 +
AGI		22	59.5	6
Pen 60 (再生 60-80)		60 (60-80)	49.5 (44-52)	73 (100+)
Type 2 (改質II型)		54 (40以上)	63.5 (56以上)	100+ (30以上)
Type 3 (改質III型)		52 (40以上)	86.5 (70以上)	100+ (50以上)

再生用添加剤により針入度を60に調整した再生アスファルト(以下、Pen 60)、ポリマー改質アスファルトII型およびIII型(以下、Type 2、Type 3)の測定値と各規格値を括弧書きで併記した。

REJの針入度には、反応温度の上昇に伴う若返り効果の向上が見られ、350℃以上では反応時間が15分でいずれも最大値となった。軟化点に反応温度・時間による差異は見られず、概ね53℃前後に低下した一方、伸度には特に反応時間の増大に伴う若返り効果の向上が見られ、各温度とも反応時間が20分で90cm以上まで回復した。

以上から、若返り効果が顕著であった反応温度350℃以上、反応時間15分以上によるREJは、比較試料に対してPen 60とType 2の中間的な工学的性状を有することが認められた。

(2) 動的粘弾性状

ダイナミックシアレオメータ試験(以下、DSR試験)による複素弾性率、位相角、 $|G^*| \cdot \sin \delta$ および $|G^*|/\sin \delta$ の各マスターカーブを図-4、5、6、7に示す。DSR試験では、前述の工学

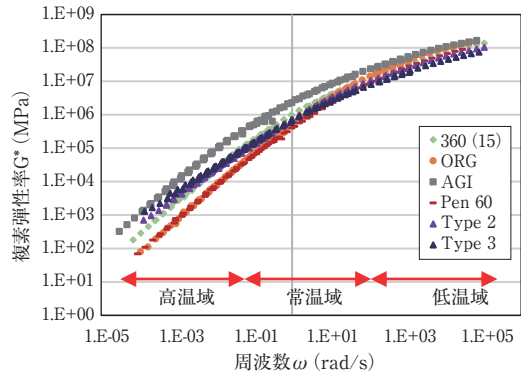


図-4 複素弾性率

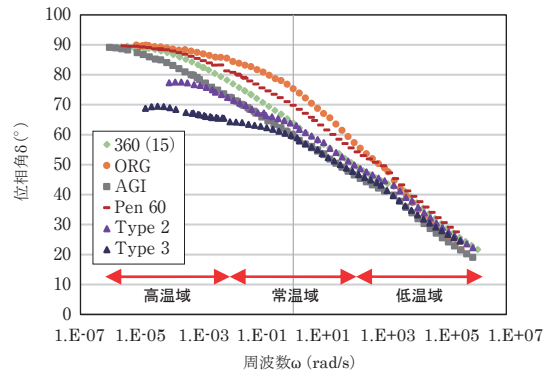


図-5 位相角

的性状から若返り効果が認められた360(15)を代表試料として、試験温度0～30℃でφ8mm、40～70℃でφ25mmの平行プレートを用い、角速度を0.1～100rad/sec、ひずみを10～70℃で5%、0℃で2%に設定して評価した。

なお、各マスターカーブは20℃を基準に一つの曲線上となるよう、各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図しており、低周波数域を高温域(およそ40～70℃)、中間周波数域を常温域(およそ20～40℃)、高周波数域を低温域(およそ0～20℃)と定義して考察する。

図-4の複素弾性率は、AGIが全ての温度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Pen 60は全ての温度域で剛性がほぼ等しく、高温域で同一周波

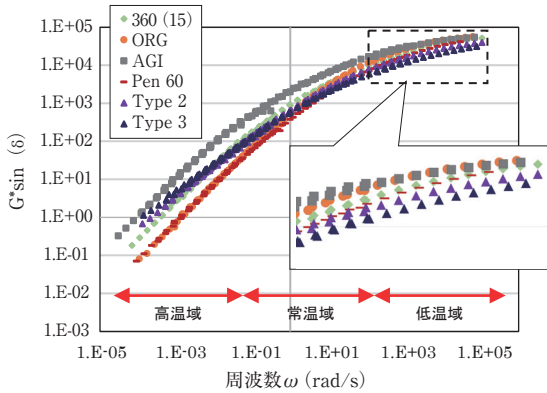


図-6 $|G^*| \cdot \sin \delta$

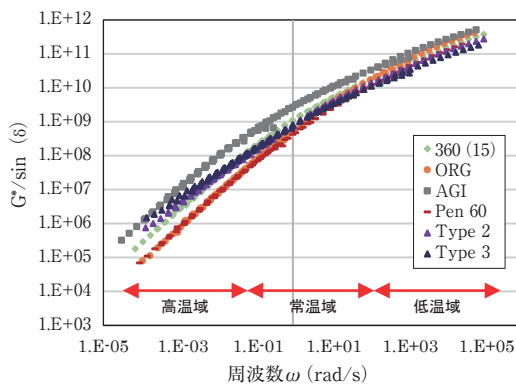


図-7 $G'/\sin \delta$

数における剛性が他の試料の剛性と比べて小さい。また、Type 2 および Type 3 は高温域で 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 と概ね差異のない剛性値となっている。そのため、Type 2 と Type 3 は高温域で 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といえる。一方、360 (15) は全ての温度域で Type 2、Type 3 と同程度の結果であった。

図-5の位相角は、ORG および Pen 60 が他の試料に比べ、全ての温度域において同一周波数で位相角が大きい。ただし、Pen 60 の常温域付近の位相角は ORG より低く、これは劣化により増加した高分子成分が影響し、弾性的性質を強めたものと考えられる。AGI、Type 2 および Type 3 は全ての温度域において、他の試料より

弾性的性質が強い。なお、Type 2 と Type 3 の高温域付近の位相角は AGI より低くなったが、これは含有する熱可塑性エラストマーにより耐熱性が向上し、高温域での弾性的性質が保たれたことで位相角を低下させたと考えられる。一方、360 (15) は、全ての温度域において概ね Pen 60 と AGI の間の位相角を示しており、REJ は ORG や Pen 60 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。

図-6の $|G^*| \cdot \sin \delta$ は、SHRPの結果によると、 $|G^*| \cdot \sin \delta$ が小さいほど疲労ひび割れ抵抗性が高いとされており⁵⁾、混合物の疲労ひび割れ抵抗性には特に低温域が関係することから、図中に低温域を拡大して示した。ただし、本研究では低温域を0～20℃と定義したため、SUPERPAVEのバインダー仕様で用いられるBBR試験による低温ひび割れ(-30～0℃)と異なることに注意されたい。

AGIは全ての温度域において、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。これは劣化により増加した高分子成分が位相角を低下させ、延性が低下したことで、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 と同程度となった。一方、360 (15) は、高温域から常温域で Type 2、Type 3 と同程度の疲労ひび割れ抵抗性を有し、低温域では ORG、AGI より低く、Pen 60 と同程度である。

図-7の $G'/\sin \delta$ 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関連が深く、 $G'/\sin \delta$ が大きいほど耐流動性が高いとされている⁶⁾。

AGIは、全ての温度領域において同一周波数における $G'/\sin \delta$ が高く、耐流動性が他の試料

と比べて高い。これは劣化により増加した高分子成分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Pen 60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。一方、360 (15)は高温域でType 2およびType 3と同程度の耐流動性を有する結果となった。

以上から、REJの動的粘弾性状は位相角こそ熱可塑性エラストマーを含有するType 2、Type 3と高温域で異なるものの、常温域から低温域において、これらに近似した性状を有している。また、疲労ひ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、Pen 60と同程度であり、耐流動性の参考となる $|G^*| / \sin \delta$ は、高温域でORGより高く、Type 2およびType 3と同程度であり、REJはORGよりも高い動的粘弾性状を有することが認められた。

(3) 化学的性状

水熱分解法が化学的性状に及ぼす影響に関して、フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) を用いた全反射測定法により赤外吸光度を測定した。ここでは、酸化劣化に伴う酸素含有官能基の増加に着目し、劣化に影響しない 1600 cm^{-1} 付近 (C=C結合) のピーク高さ、劣化により増加する 1700 cm^{-1} 付近 (C=O結合) のピーク高さの比から、酸化度合いの指標となるカルボニル・インデックス (以下、CI) を求めて評価した。

図-8にCIおよびC=O結合の量を表す 1700 cm^{-1} のピーク高さを参考として示す。REJのCIは、全ての反応温度・時間でAGIに比べ大幅に低下し、C=O結合の量もCIと同傾向となった。これは、水熱分解法による熱分解と加水分解の相互作用により、酸化還元反応が生じたことで劣化アスファルトの酸化度合いが減少

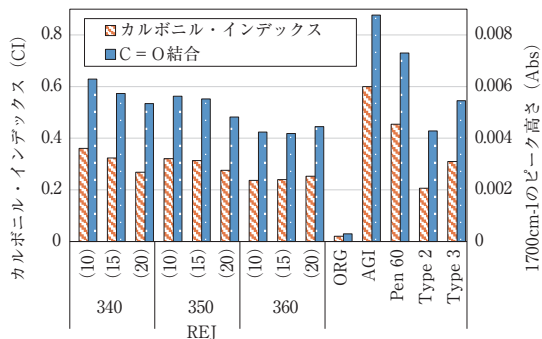


図-8 CIとC=O結合の量

したものと考えられる。一方、Pen 60のCIはAGIと大きな差異がなく、再生用添加剤にはアスファルトの劣化の原因の一つとされる酸化物を減少させる効果がほとんどないことを示している。これは、再生の都度、酸化物が蓄積する可能性があるという繰り返し利用における課題を示唆している。また、Type 2、Type 3は、ポリマー剤を加熱混合する製造過程において酸化劣化が生じ、CIが増加したものと考えられる。

以上から、REJの酸化度合いはORGと同等には回復しないものの、Type 2、Type 3と同程度となった。各反応条件による酸化度合いの回復効果は、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分において最も効果が認められた。ただし、反応温度 340°C と 350°C 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。

5. まとめ

本研究では、亜臨界水域における水の溶媒特性に着目し、水熱分解法による旧アスファルトの若返り効果を工学的性状、動的粘弾性状、化学的性状から評価した。以下に得られた知見を示す。

- ・ 反応温度 350°C 以上、反応時間15分以上の水熱分解法によって、劣化アスファルトの

工学的性状が Pen 60 と Type 2 の中間的な性状にまで回復することを確認した。

- ・水熱分解法により工学的性状を回復したアスファルトは、低温域の $|G^*| \cdot \sin \delta$ が ORG よりも低く、Pen 60 と同程度まで疲労ひび割れ抵抗性が回復することを確認した。また、高温域の $|G^*|/\sin \delta$ は ORG よりも高く、Type 2、Type 3 と同程度まで回復する効果が認められ、再生混合物へ利用できる可能性を示唆した。
- ・水熱分解後のアスファルトは、熱分解と加水分解の相互作用により、劣化による酸化度合いが低下することを確認した。このことは、水熱分解法による若返り技術が再生用添加剤による再生技術と比べ、繰り返し利用の観点から優位となる可能性を示唆する。

以上から、旧アスファルトの若返り技術として水熱分解法の応用の可能性が認められた。今後は、実状を踏まえて再生用添加剤により繰り返し再生された旧アスファルトに対する若返り効果を検証するとともに、様々な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、実用性を考慮した装置と方法の改良を検討する必要がある。



【謝辞】

以上は、JSPS 科研費 23760411 および 26820179 の知見に基づき、19H02219 の基礎実験を通じて得られた成果であり、この一部は大成ロテック株式会社、地崎道路株式会社との共同研究により結実したものである。ここに、深甚なる謝意を表す。

【参考文献】

- 1) 例えば、森本 正人、杉本 義一、佐藤 信也、鷹野 利公：重質油の超臨界水処理における水の溶媒効果、Journal of the Japan Petroleum Institute, Vol. 57, (1), pp.11-17, 2014.
- 2) 加納 陽輔、赤津 憲吾、秋葉 正一：水熱分解法を応用した旧アスファルトの性状回復技術に関する基礎研究、土木学会論文集 E1 (舗装工学)、Vol.74, No. 3, p. I_53-I_61, 2018.
- 3) 水の特性を生かした様々な活用 2 超臨界水：文部科学省ホームページ (http://www.mext.go.jp/b_menu/shingi/gijyutu/gijyutu0/shiryo/attach/1331584.htm)
- 4) 例えば、後藤 元信：超臨界流体を用いたポリエステル可溶媒分解によるケミカルリサイクル、高分子、Vol.57, No.5, p.354-357, 2008.
- 5) Maehara, H., Takahashi, O., Akutagawa, N., J. Jpn. Soc. Civil Eng., 12, p. 73, 2017.
- 6) 24) Nitta, H., Nishizaki, I., Konagai, A., Ito, M., J. Jpn. Soc. Civil Eng., 10, p. 233, 2005.