

水熱分解法を応用した劣化アスファルトの性状回復技術に関する実験的検討

日大生産工(院) ○飯山 和輝 赤津 憲吾 佐久間 達也
日大生産工 秋葉 正一

1. はじめに

アスファルト舗装発生材（以下、発生材）の約99%はアスファルトコンクリート再生骨材（以下、再生骨材）等として再利用されている。しかし、再生骨材は舗装材料の多様化や繰り返し利用に伴い、品質の確保が一層困難となりつつある。そのため、舗装材料の持続的利用と長寿命化に向けた課題を多く残している。

著者らは、発生材中の骨材と旧アスファルトを分別して回収する分別再生技術の開発に取り組んでおり、既報研究から熱水すりもみ法によって分別回収した骨材は、素材同様の管理と利用が可能であることを確認している。しかし、同時に分別回収される旧アスファルト含有微粒分（以下、SR1-0）は、経年劣化のためバインダーとしての利活用が困難である。

本研究室では、亜臨界水によるアスファルト抽出試験を開発する過程で、抽出した旧アスファルトが、軟質化する可能性を確認した。

そこで、本研究では、SR1-0および劣化アスファルト（以下、劣化As）の水熱分解法を確立するとともに、劣化性状の回復効果を確認した。

2. 実験概要

高温高压水反応の手順を図-1に、実験装置の概要を表-1に示す。試料は長期供用した発生材から熱水すりもみ法により分別回収したSR1-0を使用した。SR1-0の性状および外観を表-2に示す。また、SR1-0から回収できるアスファルトは少量であり、物理性状を試験する量の確保ができないため、新規ストレートアスファルト60-80（以下、新規As）を163℃・5時間の回転式薄膜加熱試験（RTFOT）および、100℃・2.1MPa・23時間の加圧劣化試験（PAV）で針入度が20となるように促進劣化させ、供用劣化を再現した劣化Asを使用した。劣化Asおよび新規Asの性状を表-3に示す。

本研究では、冷却方法が反応後の試料に及ぼす影響、反応温度と反応時間が各試料の性状に及ぼす影響を確認した。以下に、各検討の概要を述べる。

(1) 冷却方法が反応後の試料に及ぼす影響

抽出試験を目的とした検討では、反応後の試料を厳密に回収する必要がある。そこで、水冷管を用いて容器内上部を急冷（以下、水冷）し、アスファルトを膜状に固化して分離した。ここではSR1-0を用い、冷却条件を、水冷またはアスファルトの分離を生じない冷風機を用いた放冷（以下、空冷）により装置を冷却し、

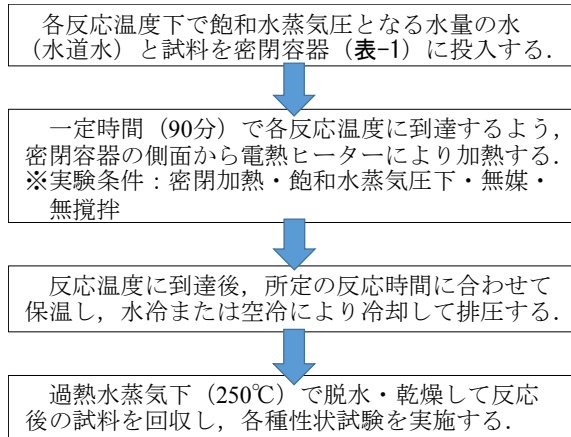


図-1 高温高压水反応の手順

表-1 装置の概要

反応槽内容積	1000ml
最高使用圧力	19MPa
最高使用温度	350℃
容器材質	SUS316
ヒーター	アルミブロックヒーター
適用法規	小型圧力容器



表-2 SR1-0の性状および外観

粒径(mm)		SR1-0
アスファルト含有量(%)		13.4
針入度(1/10mm)		11
通過 (質量 %) 百分率	13.2	100
	9.5	100
	4.75	100
	2.36	83.2
	0.6	58.3
	0.3	31.2
	0.075	18.5

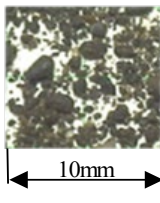


表-3 劣化Asおよび新規Asの性状

項目	針入度(1/10mm)	軟化点(℃)	伸度(cm)
劣化As	20.3	64.9	5.7
新規As	67.3	47.3	100+

外観および性状を確認した。温度・時間条件は抽出試験を参考に250・350℃、15分とした。反応後の試料から抽出したアスファルトを用いて組成分析を実施、薄

Experimental Study on Property Recovery Technique of Degraded Asphalt Using Hydrothermal Decomposition Method

Kazuki IIYAMA, Kengo AKATSU, Tatsuya SAKUMA and Shouichi AKIBA

表-4 ゲル浸透クロマトグラフィーの測定条件

装置	LC-10ADvp (島津製作所)
検出器	屈折率検出器 (島津製作所 RID-6A)
カラム	TSKgel GMHHR-M (東ソー)
移動相	テトラヒドロフラン (THF)
移動相温度	40℃
移動相流量	1mL/min
濃度	1.1wt%
試料の量	20μL

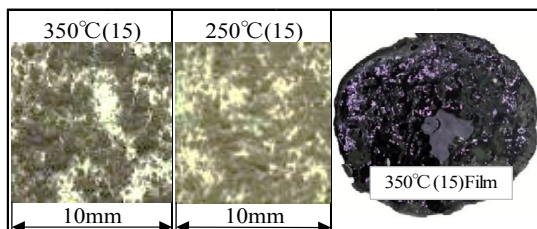


図-2 反応後の試料外観

膜クロマトグラフ法 (以下, TLC/FID法) により構成成分比率を測定した。

(2) 反応温度と反応時間が回復効果に及ぼす影響

高温高圧水の溶媒特性は, 主に反応温度に依存する。ここでは試料に劣化Asを使用し, 200・250・300・350℃で各々15分間反応後と, 250・350℃で各々0・15・45分間反応後の試料で, 以下a) に示す化学性状およびb) に示す物理性状を試験した。

a) 化学性状

反応条件がアスファルトの化学性状に及ぼす影響を分子量分布, 赤外吸光度, 構成成分比率より確認した。

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法の測定条件を表-4に示す。

赤外吸光度は, フーリエ変換赤外分光光度計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, 式(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。

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

ここに, I_1 , I_2 : それぞれ1700cm⁻¹付近と1600cm⁻¹付近におけるピークスペクトルの透過率, I_{01} , I_{02} : 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1600cm⁻¹付近 (C=C結合) のピーク高さと, 劣化により増加する1700cm⁻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, 前述のTLC/FID法により実施した。

b) 物理性状

反応条件がアスファルトの物理性状に及ぼす影響を針入度, 軟化点, 伸度 (15℃) より確認した。なお, 各試験は, 舗装調査・試験法便覧 (JIS K2207) に準拠した。

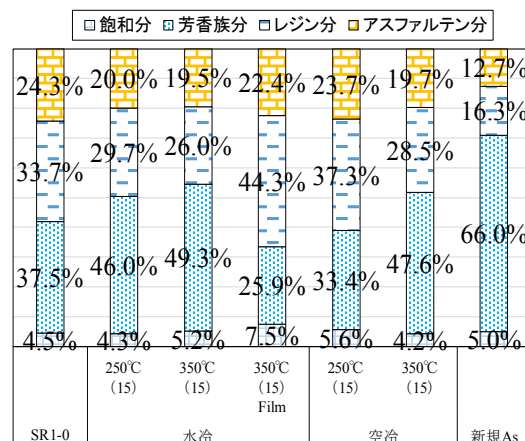


図-3 構成成分比率 (SR1-0 250・350℃・15分)

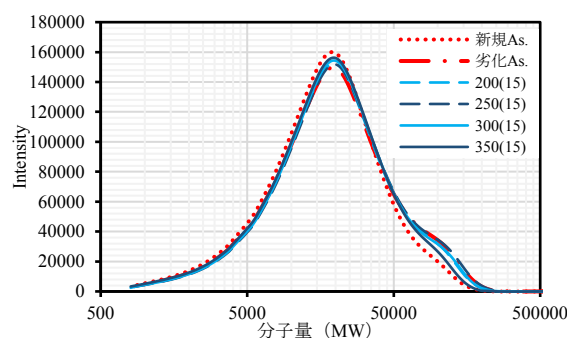


図-4 分子量分布 (劣化As 200～350℃・15分)

3. 実験結果および検討

(1) 冷却方法が反応後の試料に及ぼす影響

以降の凡例は, 各反応温度に括弧書きで反応時間を記す。

水冷による350℃の反応後試料は, 旧アスファルトの一部が膜状となり, 分離した。このため, 膜状のアスファルト (以下, 350℃(15)Film) を回収し, 反応後試料の一部として構成成分比率を確認した。反応後の試料の外観を図-2に, 構成成分比率を図-3に示す。

SR1-0と比較すると, 水冷による250℃(15), 350℃(15)は, いずれもアスファルテン分が4.0%程度, レジン分が4.0～6.7%減少し, 芳香族分が8.5～11.9%増加した。ただし, 350℃(15)Filmには, 劣化した場合の組成変化が見られ, 高温高圧下の薄膜状態で酸化が進行したと考えられる。

一方, 空冷による250℃(15)は, アスファルテン分が0.6%, 芳香族分が4.1%減少し, レジン分が3.6%増加した。350℃(15)では, アスファルテン分が3.9%, レジン分が5.2%減少して芳香族分が10.1%増加した。

水冷では, 旧アスファルトの一部が膜状となり, 劣化することから, 性状回復の検討では空冷が適当と考える。よって, 以降の検討では, 空冷により実験を行った。

(2) 反応温度が回復効果に及ぼす影響

a) 化学性状

分子量分布 (MWD) を図-4に示す。新規Asは, 20,000

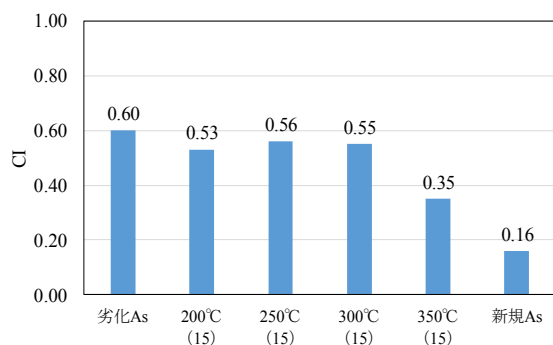


図-5 CI (劣化As 200～350℃・15分)

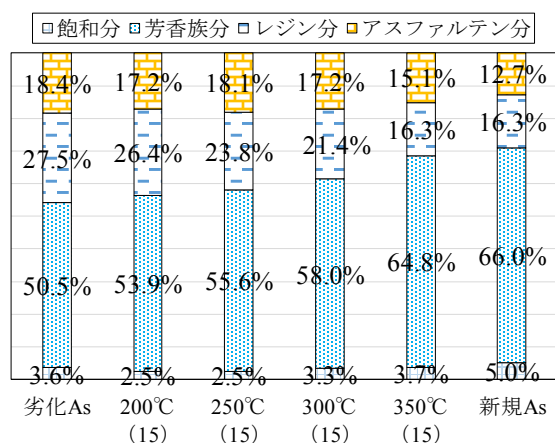


図-6 構成成分比率 (劣化As 200～350℃・15分)

(MW) をピークとした単分散であり、劣化Asには、劣化に伴う酸化重合や重縮合が高分子側にショルダーとなって表れている。

一方、水熱分解法による反応後は、250℃を除く条件で、劣化Asとは逆にショルダーが減少し、ピークがやや低分子側に移動した。この傾向は、350℃で大きく、新規Asと同様の正規分布に近づいた。

CIを図-5に示す。劣化Asは、新規Asに比べてCIが0.44増加し、酸化劣化が進行したことを示している。水熱分解法による反応後は、200～300℃のCIが劣化Asに比べて僅かに減少し、350℃(15)では0.25減少して酸化劣化の度合いが半減している。

構成成分比率を図-6に示す。新規Asと比較して、劣化Asでは、アスファルテン分・レジン分が増加し、芳香族分が減少する一般的な劣化傾向が見られる。一方、水熱分解法による反応後には、反応温度の上昇に伴いこれを回復する効果が見られ、特に350℃(15)では、アスファルテン分が3.3%・レジン分が11.2%減少し、芳香族分が14.3%と大きく増加しており、分子量分布やCIと同様、回復効果が顕著である。

b) 物理性状

物理性状に関する試験結果を表-5に示す。針入度は、200～300℃にかけて緩やかに増加する傾向が見られ、

表-5 物理性状 (劣化As 200～350℃・15分)

項目	劣化As	0分	15分	45分	新規As
針入度(1/10mm)	20.3	24.3	28.7	25.3	67.3
軟化点(℃)	64.9	60.3	59	60.7	47.3
伸度(cm)	5.7	8.3	9.0	9.0	100

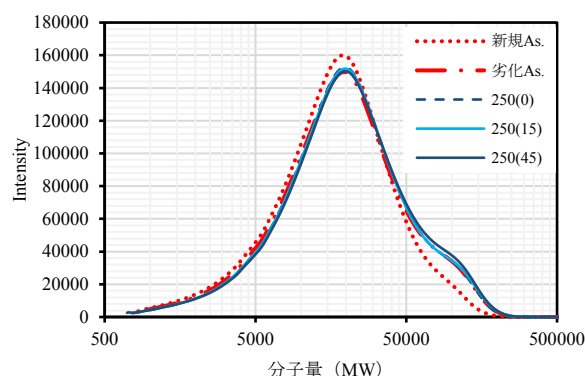


図-7 分子量分布 (劣化As 250℃・0～45分)

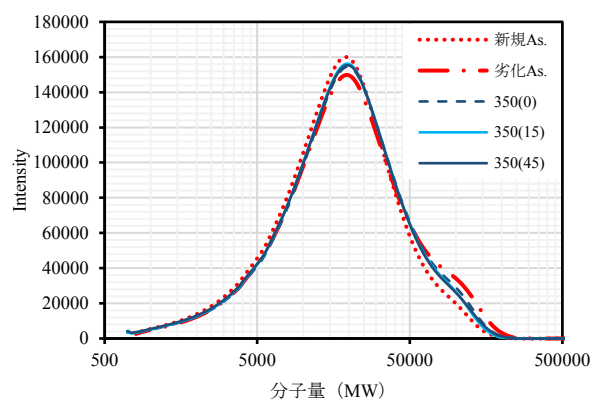


図-8 分子量分布 (劣化As 350℃・0～45分)

350℃(15)で大きく増加し、新規Asの規格値まで回復した。また、軟化点、伸度に関しても同様の回復効果が認められ、350℃(15)の軟化点および伸度は、新規Asの規格値を満足する。

以上から、水熱分解法の回復効果は、反応温度に影響され、300～350℃にかけて大きく向上することを確認した。

(3) 反応時間が回復効果に及ぼす影響

a) 化学性状

反応時間による分子量分布の変化を温度別に図-7、図-8に示す。劣化Asと比較して、250℃(0)、250℃(15)ではピークよりも低分子側が減少し、ピーク付近が僅かに高くなる。250℃(45)は、0分と15分よりも低分子側が減少する分、高分子側のショルダーが増大した。この変化は、熱反応性の大きい芳香族分とレジン分が重縮合によりアスファルテンに移行したものと考える。一方、350℃では、350℃(0) に比べて350℃(15)のショルダ

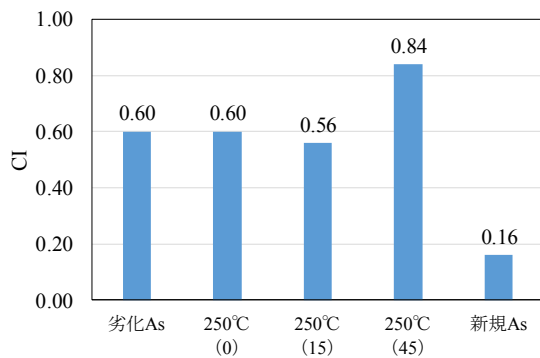


図-9 CI (劣化As 250°C・0～45分)

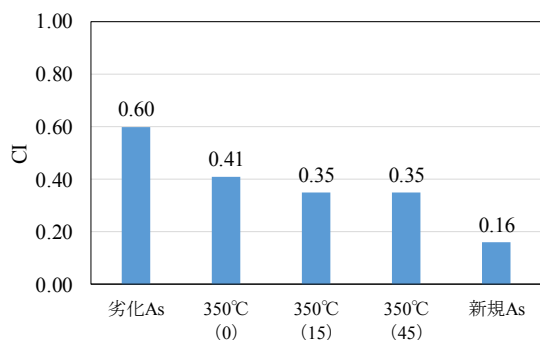


図-10 CI (劣化As 350°C・0～45分)

一が小さく、0～15分にかけて低分子化がさらに進行している。

反応時間によるCIの変化を温度別に図-9、図-10に示す。250°Cでは、CIが0～15分で0.04減少したものの、15分～45分で0.28の増加に転じている。一方、350°Cでは、0分で0.19減少し、0～15分にかけてさらに0.06減少して以降45分には変化が見られない。

反応時間による構成成分比率の変化を図-11に示す。250°C、350°Cとも0～15分にかけてアスファルテン分が3.0～4.8%・レジン分が4.3～6.2%減少し、芳香族分は7.2～9.6%増加した。しかし、15～45分では、両温度ともアスファルテン分・レジン分が増加し、芳香族分が大きく減少している。

b) 物理性状

物理性状に関する試験結果を温度別に表-6、表-7に示す。針入度、軟化点、伸度は、いずれも反応時間が15分による回復効果が大きい。また、15～45分にかけては、化学性状と同様に劣化が進行する結果となった。

以上から、水熱分解法の回復効果は、反応時間に影響され、0～15分にかけて大きく向上することを確認した。このことは、特に回復効果が認められた350°Cにおいて、0～15分の水熱分解法によりアスファルトが再生される可能性を示唆している。

4. まとめ

本研究では、高温高压水の溶媒性能に着目し、水熱分解法による旧アスファルトの性状回復効果を検証した。今回の検証から得られた知見を以下にまとめる。

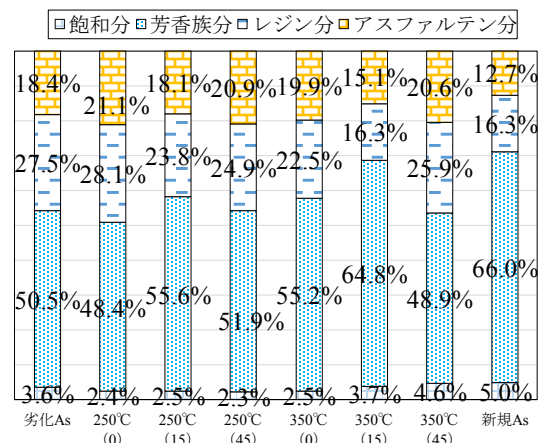


図-11 構成成分比率 (劣化As 250・350°C・0～45分)

表-6 物理性状 (劣化As 250°C 0～45分)

項目	劣化As	0分	15分	45分	新規As
針入度(1/10mm)	20.3	24.3	28.7	25.3	67.3
軟化点(°C)	64.9	60.3	59	60.7	47.3
伸度(cm)	5.7	8.3	9.0	9.0	100+

表-7 物理性状 (劣化As 350°C 0～45分)

項目	劣化As	0分	15分	45分	新規As
針入度(1/10mm)	20.3	42.3	60.3	49.3	67.3
軟化点(°C)	64.9	51.0	48.7	50.4	47.3
伸度(cm)	5.7	62.7	100+	69.3	100+

(a) 水熱分解法の性状回復効果は、反応温度と反応時間で変化し、350°C・15分による反応後はアスファルテン分・レジン分が減少し、芳香族分が大きく増加する。

(b) (a)の一因として、劣化(酸化)により生成されたアスファルテン分とレジン分が還元され、芳香族分に変化したことが考えられる。

(c) 350°C・15分による反応後は、針入度、軟化点、伸度が新規アスファルト(60～80)の規格値を満足した。

(d) 350°C・0～15分による反応後では、劣化(酸化)により生じたC=O(カルボニル基)が減少しており、還元反応が生じたと推察される。

以上の知見から、水と熱のみを用いた水熱分解法によって旧アスファルトが低分子化、さらには酸化還元され、化学性状、物理性状とも概ね素材状態に還元される可能性を確認した。今後は、性状回復技術としての最適条件を究明するとともに、より効率的かつ経済的なシステムの構築に向けて検討を重ねたい。

「参考文献」

- 1) 佐久間達也, 赤津憲吾, 加賀田成, 秋葉正一, 高温高压水による旧アスファルト含有微粒分の改質効果, 平成30年度全国大会第73回年次学術講演会, (2018)