

亜臨界水を用いた環境調和型 アスファルト抽出試験に関する実験的検討

秋葉正一¹・加納陽輔²

¹正会員 博(工) 日本大学教授 生産工学部土木工学科 (〒275-8575 千葉県習志野市泉町一丁目 2-1)

E-mail : akiba.shouichi@nihon-u.ac.jp

²正会員 博(工) 日本大学助教 生産工学部土木工学科 (〒275-8575 千葉県習志野市泉町一丁目 2-1)

著者らは、これまで安全性や簡便性、経済性に優れたアスファルト抽出試験の開発に取り組んでおり、既報の研究では超・亜臨界水のアスファルト抽出溶媒としての応用の可能性を明らかにしている。ただし、超・亜臨界水を用いた抽出試験の実用化に際しては、耐圧容器の製造・管理や高温高压の制御等に関連した技術的課題が未解決である。本研究では、300℃以上 350℃以下の亜臨界水に焦点を絞り、アスファルト抽出試験としての実用に適した溶媒条件、試験方法及び測定精度について検討した。この結果、350℃の亜臨界水によってストレートアスファルトや改質アスファルトの抽出が短時間で完了し、冷却時に浮上法を取り入れることで、既往方法と同程度のアスファルト量及び骨材合成粒度の測定精度が得られることを確認した。

Key Words : *Extraction Test of Asphalt, Quality Control, Sub-critical Water, Asphalt Content*

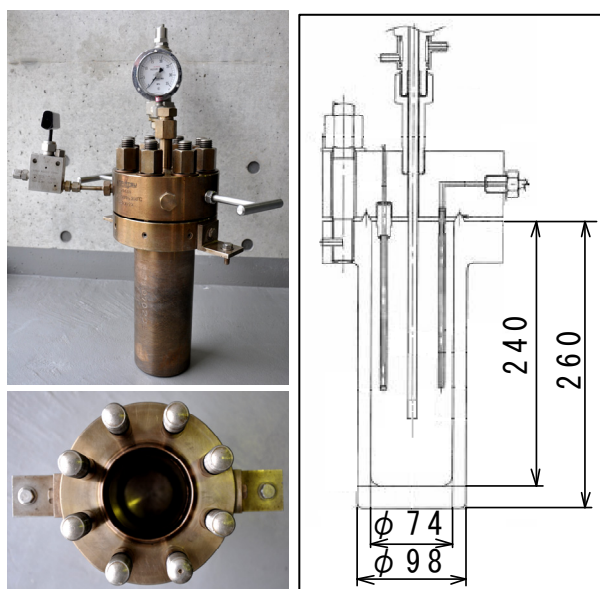
1. はじめに

道路舗装の表層及び基層に用いられるアスファルト混合物や上層路盤に用いるアスファルト安定処理混合物等に関しては、新材、再生材を問わず、品質・出来形管理のためのアスファルト量と骨材合成粒度の規格値が設けられている¹⁾。このため、アスファルト混合所においては、アスファルト混合物や再生骨材の品質管理を目的としたアスファルト抽出試験（以下、抽出試験）の実施が、材料の製造・管理上、重要な位置付けとなっている²⁾。

現行の抽出試験方法には、減圧式または常圧式ソックスレー抽出法や自動遠心分離抽出法、強制循環式自動抽出法等があり、使用される装置及び溶剤は、機関によって様々である³⁾。特に溶剤に関しては、三塩化エタンの1995年以降全廃止（Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer：1987年）を受けて、毒性や引火性に留意したd-リモネンやテトラリン、1-ブロモプロパン等の代替溶剤が使用されている^{4)~6)}。しかしながら、新たに開発された装置及び溶剤は、比較的高価なものが多く、使用済み溶剤の再生・処分や改質アスファルトへの適用性等の課題を残している。いずれにしても抽出試験は、溶剤によってアスファルト混合物からアスファルトを抽出し、配合を直接確認する日常的な品質管理試験であることから、試験精度をはじめ、安全性や簡便性、更には経済性等への配慮が不可欠と言える。

著者らは、これまで改質アスファルトへの適用を前提に、安全性や簡便性、経済性に優れた抽出試験の開発に取り組んでおり、既報の研究では、水の臨界点（374.2℃・22.1MPa）を上回る非凝縮性流体である超臨界水と、これをやや下回る高温高压液体の亜臨界水が、ともにアスファルト抽出溶媒としての応用の可能性を有することを明らかにしている^{7),8)}。しかし、超・亜臨界水を用いた抽出試験の実施に際しては、装置の製造や高温高压の制御等に関連した技術的課題が未解決であり、実用に適した溶媒条件や試験方法、試験精度に関する具体的な検討が必要である。

以上を踏まえて、超臨界水に比べて温度及び圧力が低く、前述の技術的、更には経済的な課題を回避できると考える350℃（16.5MPa）以下の亜臨界水に着目した。本研究では、亜臨界水を用いた抽出試験の実用化を視野に入れ、溶媒温度及び圧力等の溶媒条件、供試体質量や試料回収に関する試験方法、アスファルト量と骨材合成粒度等の測定精度について実験的に検討したものである。なお、本実験でアスファルト抽出溶媒として用いる水は、我々の生活に最も密着した安全かつ経済的な溶媒であり、多様な物質を溶かすことのできる機能的な溶媒である⁹⁾。このことから、本研究が提案する亜臨界水を用いた抽出試験は、人体や環境への安全性に配慮した環境調和型技術であり、日常業務としての簡便性と経済性を兼ね備えた品質管理試験の開発を目的としている。



内容積	1000ml
最高使用圧力	19MPa
最高使用温度	350℃
加熱用ヒーター	マイクロリングヒーター
適用法規	小型圧力容器

図-1 亜臨界水実験用耐圧容器

2. 実験概要

既報の研究においては、ストレートアスファルト60-80及びポリマー改質アスファルトⅡ型ともに、水の臨界温度374.2℃、及び臨界圧力22.1MPaを上回る超臨界水を用いることで、短時間でのアスファルト抽出が可能であり、アスファルトや混合物の種類に影響されないアスファルト抽出溶媒としての適用性を確認した。しかしながら、既報の研究で使用した実験装置は、内容積が60ccであり、試料質量が約20gであったことから、実際の抽出試験に比べてスケールが小さく、品質管理試験としての実用性を検討するには至っていない。このため、耐圧容器の大型化を含め、実用化に際しての技術的または経済的な課題に対処するには、超臨界水に比べて温度・圧力の制御や抽出溶媒としての取り扱いが容易な亜臨界水に着眼した検討が重要と考える。

以上から、本研究における溶媒の温度・圧力の範囲は、臨界点を下回る300℃以上350℃以下の各飽和蒸気圧とし、図-1の耐圧容器（内容積：1リットル）を用いて抽出実験を行った。なお、供試体は表-1に示す密粒度アスファルト混合物（最大粒径：13mm）の骨材配合に対し、実験目的に応じて表-2に示すストレートアスファルト60-80またはポリマー改質アスファルトH型を重量比で6.0%混合して作製した。

表-1 供試体の骨材配合

骨材名	6号 碎石	7号 碎石	砕砂	粗砂	石粉	計
配合比（%）	36	21	33	5	5	100.0
通過重量百分率（%）	26.5	100	100	100	100	100.0
	19	100	100	100	100	100.0
	13.2	98	100	100	100	99.3
	4.75	0	92	100	100	62.3
	2.36	0	7	86	95	39.7
	0.6	0	0	40	50	20.7
	0.3	0	0	20	30	13.1
	0.15	0	0	11	7	8.9
	0.075	0	0	5	3	6.3

表-2 アスファルトの性状

試験項目	ストレート アスファルト 60-80	ポリマー改質 アスファルト H型
針入度(25℃) (1/10mm)	62	54
軟化点 (℃)	49.0	95.5
伸度(15℃) (cm)	100以上	100以上
引火点 (℃)	362	333
薄膜加熱質量変化率 (%)	+0.10	+0.03
薄膜加熱針入度残留率 (%)	64	83.6
密度 (g/cm³)	1.041	1.024

抽出実験は、実用に適した具体条件を検討するため、加熱・抽出・冷却工程に大別し、以下の手順で実施した。
 加熱工程：耐圧容器に水と供試体を入れて密閉し、各溶媒温度・圧力となるまで加熱する。なお、加熱時の昇温制御は、60分で目標温度に到達するように事前に設定温度を確認し、実施した。
 抽出工程：溶媒温度に到達後、所定の時間を抽出時間として保温する。
 冷却工程：耐圧容器の内部が常温・常圧になるまで冷却し、内容物を回収する。
 ここで、溶媒温度・圧力や抽出時間、供試体質量、その他の詳細条件については、各実験の目的に合わせて決定したため、それぞれの実験方法にて後述する。

3. 溶媒条件に関する検討

はじめに、亜臨界水のアスファルト抽出溶媒としての実用性を検討するにあたり、標準的なストレートアスファルトの抽出に要する溶媒温度、抽出時間等の溶媒条件について確認した。

表-3 溶媒条件と水の仕込量

溶媒温度 (°C)	飽和蒸気圧 (MPa)	密度 (g/cm ³)	仕込水量 (g)
300	8.6	0.713	707.5
325	12.0	0.658	652.8
350	16.5	0.580	574.5

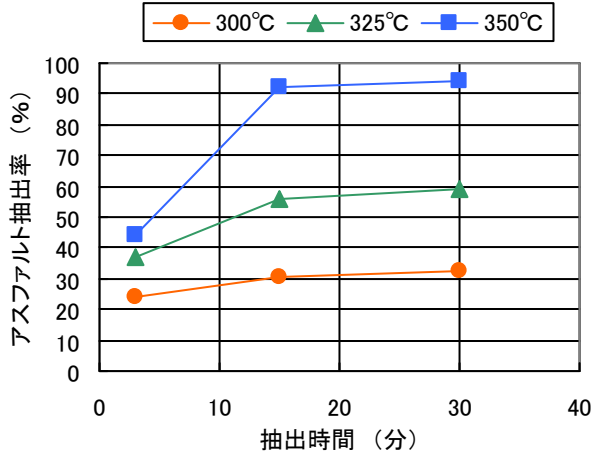


図-2 アスファルト抽出率と抽出時間

(1) 実験方法

溶媒条件に関する実験は、既報の研究においてアスファルト抽出溶媒としての応用の可能性を確認した300°C、325°C、350°Cの各飽和蒸気圧に対し、抽出時間をそれぞれ3分、15分、30分の計9条件で実施した。供試体は、一般的に用いられているストレートアスファルト60-80を表-1の骨材配合に6.0%混合して作製し、100gを抽出実験に供した。なお、内容積1リットル、供試体100gに対する各溶媒温度下での水の仕込量は、表-3に示すとおりであり、飽和水蒸気圧となるよう次式より算出した。ここで、供試体の体積は、配合した骨材及びアスファルト、石粉の質量と密度から求めるが、実用上、これらの値が把握できない場合は、供試体の質量または水置換法などによって体積を概算し、水の仕込量を算出する。ただし、ここで求めた水の仕込量に多少の増減があっても、亜臨界水では結果に大きく影響しないことを確認している。

$$M_W = \rho_W \times (V_T - V_S) \quad (1)$$

ここに、 M_W : 水の仕込量 (g)
 ρ_W : 各温度における水の密度 (g/cm³)
 V_T : 加熱密閉槽の容積 (cm³)
 V_S : 供試体の体積 (cm³)

実験終了後の容器内には、抽出されたアスファルト分が水面付近で膜状となって固化するため、これを取り除いてから内容物（水、骨材、石粉など）を回収し、炉乾

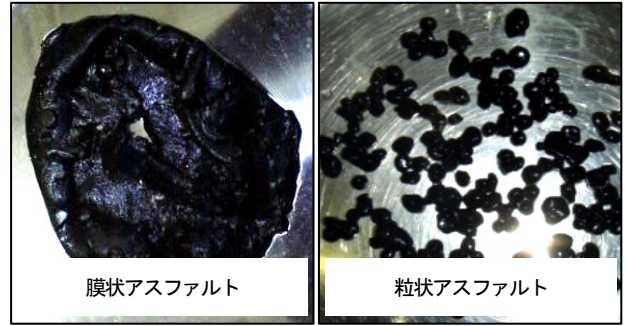


図-3 実験後のアスファルト

燥した。また、各溶媒条件によるアスファルト抽出性能は、供試体の実験前後における乾燥質量差から次式によってアスファルト抽出率を求めて評価した。

$$R_A = \frac{M_S - M'_S}{M_A} \times 100 \quad (2)$$

ここに、 R_A : アスファルト抽出率 (%)
 M_A : 供試体作製時のアスファルト質量 (g)
 M_S : 実験前の供試体質量 (g)
 M'_S : 膜状アスファルトを除いた回収質量 (g)

(2) 実験結果

溶媒温度ごとの抽出時間とアスファルト抽出率の関係を図-2に示す。各溶媒温度とも、抽出時間15分まではアスファルト抽出率が増加する傾向にあるが、以降30分まで大きな変化は見られない。抽出時間15分から30分までのアスファルト抽出率は、300°Cで35%、325°Cで60%、350°Cで95%程度であり、350°C以下の亜臨界水は、溶媒温度の上昇とともにアスファルト抽出性能が向上する結果となった。なお、実験後の供試体に関して、特に350°Cでは、骨材表面に残存したアスファルトは見られなかったものの、各温度とも回収した骨材中に図-3（右図）のような粒状のアスファルトが僅かながら混在していた。このため、各溶媒温度の結果でアスファルト抽出率が100%に満たない原因には、骨材表面に残存したアスファルトのほかに、分離したにもかかわらず、粒状となって骨材中に混在したアスファルト分によるものと考えられる。

4. 試験方法に関する検討

3. の溶媒条件に関する検討から、350°C以下の亜臨界水を用いたアスファルト抽出は、概ね15分程度の抽出時間で完了し、溶媒温度の上昇に伴ってアスファルト抽出率が向上することを確認した。ここで、アスファルト抽出試験としての実用を考えた場合、既往方法の供試体質量は約1000gを標準としており、压力容器に関する法規的

表-4 供試体質量と水の仕込量

	仕込量(g) (1リットル:350℃・16.5MPa)		
供試体	300.0	400.0	500.0
水	523.8	498.5	473.1

な制約（労働安全衛生法施行令第一条第五号）等を踏まえると、350℃（16.5MPa）の溶媒条件に対しては、耐圧容器の内容積を1リットルとして、小型圧力容器の範囲内の許容供試体質量を確認する必要がある。

(1) 実験方法

3.の実験結果から、溶媒条件は350℃（16.5MPa）、抽出時間を15分として、供試体質量がアスファルト抽出性能に与える影響を検討した。ここで供試体は、実用上、抽出が比較的困難と考えられるポリマー改質アスファルトH型を表-1の骨材配合に6.0%混合し、供試体質量が300g、400g、500gにおけるアスファルト抽出率を比較した。なお、3.の結果で見られたとおり、膜状または粒状で回収されるアスファルトの状態が、供試体質量によって影響される可能性がある。このため、実験後に膜状のアスファルトを取り除いた他の内容物から湿式比重選別によって粒状のアスファルトを採取し、膜状のアスファルトと粒状のアスファルトに区別してそれぞれのアスファルト抽出率及びこれらを合計した全体のアスファルト抽出率を求めた。ここで、膜状のアスファルト抽出率は式(3)より、粒状のアスファルト抽出率は式(4)より求め、これらを合わせた百分率を全体のアスファルト抽出率として評価した。

$$R_{Af} = \frac{M_S - (M_S'' + M_{Ag})}{M_A} \times 100 \quad (3)$$

ここに、 R_{Af} : 膜状のアスファルト抽出率 (%)
 M_A : 供試体作製時のアスファルト質量 (g)
 M_S : 実験前の供試体質量 (g)
 M_S'' : 膜状及び粒状のアスファルトを除いた回収質量 (g)
 M_{Ag} : 粒状のアスファルト質量 (g)

$$R_{Ag} = \frac{M_{Ag}}{M_A} \times 100 \quad (4)$$

ここに、 R_{Ag} : 粒状のアスファルト抽出率 (%)
 M_A : 供試体作製時のアスファルト質量 (g)
 M_{Ag} : 粒状のアスファルト質量 (g)

式(1)に基づいて算出した各供試体質量に対する水の仕込量を表-4に示す。

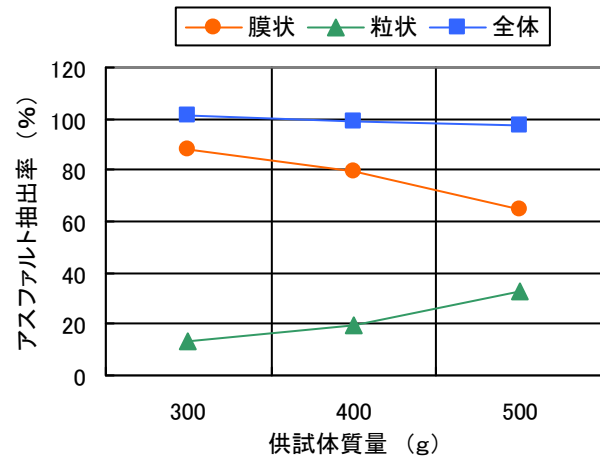


図-4 供試体質量とアスファルト抽出率



図-5 気泡連行法によるアスファルトの浮上実験

(2) 実験結果

供試体質量と膜状・粒状・全体のアスファルト抽出率の関係を図-4に示す。供試体質量の増加に伴い、粒状のアスファルト抽出率が増加する傾向が見て取れる。しかしながら、供試体質量が300gから500gにおいては、膜状及び粒状を合わせた全体のアスファルト抽出率がいずれも100%±3%の範囲である。このことから、供試体質量が300gから500gでは、供試体質量によって回収されるアスファルトの状態が変化するものの、全体のアスファルト抽出率には影響しない。すなわち、いずれの供試体質量においても、粒状のアスファルトを容易に、かつ確実に回収することができれば、同程度の測定精度が得られると言える。なお、実験後に回収したアスファルトに対して抽出試験を行った結果、重量比で2%前後の細粒分(150 μm通過質量百分率が90%程度)が回収アスファルト中に混入していることを確認した。これは、分離したアスファルトに亜臨界水中を浮遊する細粒分が接触したためと考えられるが、この程度の含有量が後述する試験結果に与える影響は僅かと考える。ただし、これらが混入する理由を含め、アスファルトの分離メカニズムに関しては、亜臨界水の溶媒物性や骨材を沸騰の核とした剥離作用等の影響が考えられるが、詳細は試験方法の確立と併せて引き続き検証したい。

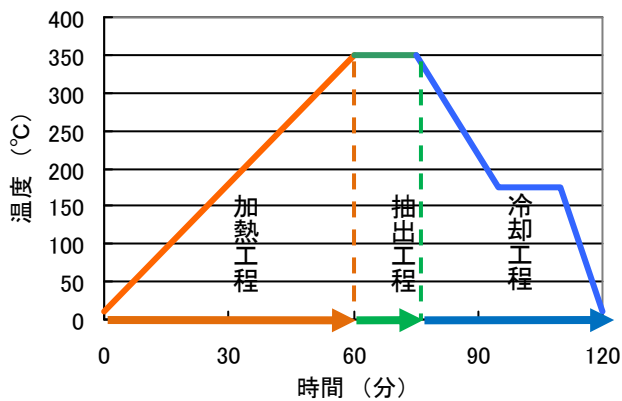


図-6 各実験工程における温度と時間の関係

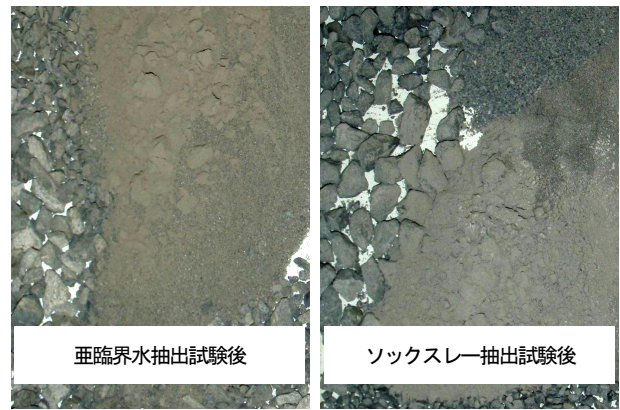


図-7 抽出試験後の供試体

5. 測定精度に関する検討

4. の試験方法に関する検討から、供試体質量の増加に伴って、実験後に回収されるアスファルトのうち、粒状のアスファルトの割合が増加する傾向を確認した。またここでは、供試体質量を増加しても全体のアスファルト抽出率は変化しないことを確認しており、粒状のアスファルトを何らかの方法で効率的に回収することができれば、供試体を増量することが可能となる。このことから、耐圧容器内の粒状アスファルトを収集する方法として、下水処理等に用いられる固液分離法のひとつである浮上法（気泡連行法）に着目し、図-5に示すガラス製耐圧ボトルを用いて確認実験を行った。この結果、溶媒温度が120℃～180℃程度において15分以上の保温時間を設けることで、粒状のアスファルトが沸騰で生ずる気泡とともに浮上し、水面にある膜状のアスファルトと一体化することを確認した。この現象を参考に、抽出実験手順のうち冷却工程において保温時間を追加し、全てのアスファルトを膜状で回収することを試みた。なお、アスファルト抽出に要する時間とともに、アスファルト量及び骨材合成粒度に対する抽出試験としての測定精度を、既往の常圧式ソックスレー抽出法と比較した。

(1) 実験方法

3. の溶媒条件に関する検討、及び4. の試験方法に関する検討の結果を踏まえて、加熱、抽出、冷却の各工程における温度と時間を図-6のとおり設定し、亜臨界水を用いた抽出試験の測定精度を評価した。なお、供試体は4. と同様にポリマー改質アスファルトH型を表-1の骨材配合に6.0%混合して作製し、500gを試験に供した。ただし、アスファルト量及び骨材合成粒度に関する測定精度の評価に際しては、既往方法における供試体質量が約1000gを標準とされていることを踏まえて、2回の抽出試験結果を合算し、参考として同質量の供試体に対する常圧式ソックスレー抽出法の結果と比較した。ここで、ソックスレー法については、ポリマー改質アスファルトに

表-5 アスファルト量の測定結果と抽出時間

	亜臨界水	ソックスレー
アスファルト量 (%)	5.8	6.2
抽出時間 (時間)	2.0	22.5

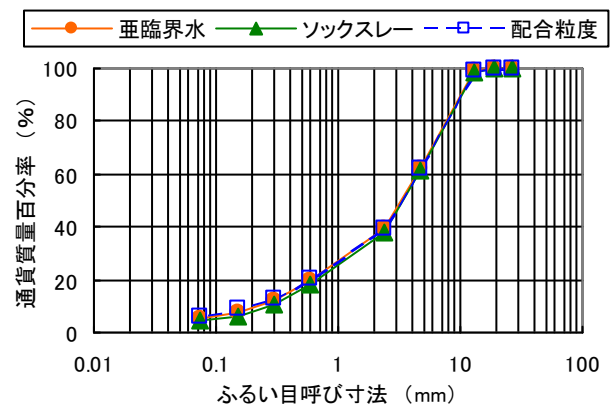


図-8 抽出試験後の骨材粒度

対する適応性が懸念されているが、現時点で他の抽出試験を含めて確実な方法はなく、実験の方法や装置が最も一般的なソックスレー抽出試験を参考として実施した。亜臨界水を用いた抽出試験によるアスファルト量の測定は、次式より算出した。

$$C_A = \frac{M_S - M'_S}{M_S} \times 100 \quad (5)$$

ここに、 C_A : アスファルト量 (%)

M_S : 実験前の供試体質量 (g)

M'_S : 膜状アスファルトを除いた回収質量 (g)

(2) 実験結果

亜臨界水を用いた抽出試験及び常圧式ソックスレー抽出試験後の供試体を図-7に示す。亜臨界水によってアス

ファルトを分離し、回収された骨材はトリクロロエチレンを用いた既往の常圧式ソックスレー抽出法によるものと外観的な差異がなく、いずれも骨材表面に残存したアスファルトや団粒状態の骨材等は見られなかった。

アスファルト量の測定結果とアスファルトの抽出に要した時間（加熱、冷却を含む）を表-5に示す。ポリマー改質アスファルトH型に対するアスファルト量の測定精度は、供試体のアスファルト量が6.0%であるのに対し、亜臨界水法では5.8%のアスファルト量が測定され、-0.2%の差異を確認した。ここで、亜臨界水法では濾紙等を用いずに密閉状態で試験が行えるため、抽出時の流出等による微粒分の損失を生じないといった利点が考えられるが、アスファルト量がやや少なく測定される結果から、抽出不足や粒状アスファルトの混在が誤差原因と考えられ、溶媒条件や抽出時間に改善の余地を残している。また、ポリマー改質アスファルトH型に対する抽出時間に関しては、亜臨界水法が試験開始から試料回収までを約2時間で完了したのに対し、ソックスレー抽出法ではアスファルトの抽出に22時間以上を要した。

抽出試験後に測定した骨材粒度を図-8に示す。亜臨界水法によって測定した骨材粒度は、供試体作製時の配合粒度と大きな差異はなく、高精度の測定が可能である。

6. まとめ

本研究では、300℃以上350℃以下の亜臨界水に焦点を絞り、亜臨界水を用いた抽出試験の実用化を視野に入れた溶媒条件、試験方法及び測定精度について具体的に検討した。溶媒温度及び圧力等の溶媒条件に関する検討、供試体質量や試料回収についての試験方法に関する検討、アスファルト量と骨材合成粒度等の測定精度に関する検討の結果を以下に取りまとめる。

- (a) 300℃以上350℃以下における亜臨界水のアスファルト抽出性能は、温度上昇に伴って向上し、15分以上の抽出時間（図-2）を設けることでアスファルトの抽出作用は概ねで完了する。
- (b) 実験後に回収されるアスファルトの状態は、供試体質量によって変化し、供試体の増加とともに、粒状

のアスファルトが増加した。

- (c) アスファルト抽出後の冷却過程において、170℃前後で15分程度保温することで、沸騰に伴う気泡連行法により粒状のアスファルトが水面に浮上する。
- (d) 亜臨界水による350℃15分の抽出工程、170℃15分の冷却工程による一連の抽出実験から測定したアスファルト量及び骨材合度は、ソックスレー法と同等の精度である。

以上の結果から、本研究が提案する亜臨界水を用いた抽出試験は、一切の溶剤を用いることなく、人体や環境への安全性に配慮した環境調和型技術として、簡便性と経済性を兼ね備えた品質管理試験としての実用の可能性を有している。

今後は、その他の改質アスファルトや再生骨材等を対象とした実験を行うとともに、亜臨界水を用いた抽出試験の実用化に向けて、試験方法の確立と試験装置の開発を進めていきたい。

参考文献

- 1) (社)日本道路協会：舗装設計施工指針，pp.263-273，2001.
- 2) (社)日本道路協会：舗装再生便覧，pp.205-215，0000.
- 3) (社)日本道路協会：舗装試験法便覧別冊，pp.174-189，1996.
- 4) 山之口浩，荒井孝雄：アスファルト抽出試験の新しい溶剤の検討，道路建設，No.5/8，pp.63-68，1993.
- 5) 白浜幸則，奥平真誠：塩素系溶剤を用いない抽出試験に関する一検討，道路建設，No.6/1，pp.58-64，1994.
- 6) 武田昭，加藤進，渡辺孝志，幡野彰一：炭化水素系溶剤を用いた自動アスファルト抽出試験の検討，舗装，No.31-2，pp.19-24，1996.
- 7) 加納陽輔，秋葉正一，栗谷川裕造，河合紘茲：高温・高圧水によるアスファルト混合物のバインダー除去，J. Jpn. Petrol. Inst.，Vol.48，No.6，pp.358-359，2005.
- 8) 加納陽輔，秋葉正一，栗谷川裕造，河合紘茲：超臨界水を用いたアスファルト抽出試験に関する基礎検討，土木学会舗装工学論文集，No.10，pp.249-256，2005.
- 9) 阿尻 雅文：環境適合型プロセスとしての超臨界水の利用，資源環境対策，Vol.34，No.12，pp.24-30，1998.

A STUDY ON THE TEST FOR EXTRACTION OF ASPHALT FROM ASPHALT MIXTURE OF THE ENVIRONMENT BALANCE TYPE USING SUB-CRITICAL WATER

Shouichi AKIBA and Yousuke KANOU

We have already demonstrated that the utilization of the extracting solvent of super-critical water is effective to the execution of the test for extraction of asphalt from asphalt mixture of the various asphalt mixtures. However, to use the test by super-critical water is several technical problems, which relate to the manufacture of the pressure container and the control of the high temperature and high pressure, and so on. Therefore, to solve these problems, we attempted the use of sub-critical water on the condition of 350°C and below to the execution of the extraction test. As a result, the extraction test of straight asphalt and modified asphalt was mostly completed by using sub-critical water of 350°C in about 15 minutes. And, we confirmed that a result of the test could almost get the same precision with the general method by using the floatation method at the time of cooling.