

## アルミニウム系廃棄物の有効利用に関する研究

前川 明弘\*, 村上 和美\*, 湯浅 幸久\*, 門谷 正雄\*\*, 富井 奎司\*\*

### Effective Utilization of Aluminum Dross Wastes

by Akihiro MAEGAWA, Kazumi MURAKAMI, Yukihisa YUASA,  
Masao MONTANI and Keishi TOMII

Prototype alumina cement was manufactured from the two kinds of wastes, i.e., aluminum dross ash and oyster shells, by burning mixture of the wastes. The occupying amount of wastes in starting materials was 100 per cent, and the burning conditions were set to be 1100~1300°C in the electric furnace. The alumina cement was manufactured in a rotary kiln, based on the preliminary test result in an electric furnace's. The burning temperature was the same as that of exhaust gas.

The results obtained from the present study are as follows:

Main components of obtained prototype alumina cement were  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  and  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , which were formed by burning at 1100 to 1300°C. Compressive strength of hardened prototype cement mortar reached at 51.9 N /  $\text{mm}^2$  in 28 day. The refractoriness of the alumina cement reached at 1480°C. There seems to be a chance that the alumina cement can be used for refractory brick, unreinforced concrete, and so on.

Key words : aluminum dross ashes, oyster shells, alumina cement, CA, recycling

#### 1. はじめに

現在、我が国では様々な分野から多種多様な廃棄物が発生しその処理に苦慮している。アルミカンなどのスクラップアルミニウムを再溶解し、アルミニウム二次合金を生産している工場などからはアルミニウム残灰が発生している。アルミニウム残灰は、アルミニウム溶解時に発生する鉍滓からさらにメタルアルミニウム分を回収した残りの灰である。これらの主な成分は、Al, AlN,  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (spinel: 以下, MAとする)などでアルミニウム成分を多く含有する。アルミニウム残灰の発生量のうち、廃棄物処分場などでの処理量は年間約10万トンといわれている<sup>1)</sup>。

一方、食用カキの養殖場などからはカキ殻が大量に発生する。カキ殻の主な成分は炭酸カルシウムで、他に若干の有機物, Cl,  $\text{SiO}_2$ などが

含有される。これらは、時間経過と共に悪臭や害虫を発生させるといった問題を引き起こす。カキ殻の具体的な発生量は把握できていないが、我が国の貝殻発生量が年間65万トン<sup>2)</sup>であることから相当量あるものと推察される。

上記の2種類の廃棄物処理に関して、現在までにいくつかの有効利用方法が提案されている<sup>3,4,5,6)</sup>。本研究においても、資源の有効活用などの観点からアルミニウム残灰とカキ殻を原料にしたアルミナセメントの製造に関する検討をおこなった。アルミナセメントはアルミニウム残灰とカキ殻を混合、焼成することにより得た。焼成はアルミナセメントの主要鉍物である  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (以下, CAとする)が良好に生成する条件を得るまでを電気炉にて行い、その後の実用的な実験は中規模の回転式焼却炉においておこなった。また、焼成温度はクリンカーの粉碎に必要なエネルギーも考慮し、通常の焼成温度より低い1300°C以下とした。

\* 応用材料グループ

\*\* (株)大紀アルミニウム工業所

## 2. 実験方法

### 2. 1 使用材料

原料には、アルミニウム残灰およびカキ殻を使用した。

アルミニウム残灰に含有するアルミニウム成分は、AlとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の状態が存在している。本実験に使用したアルミニウム残灰は、合金系地金生産工程から発生する総アルミニウム含有量 (AlとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の総量)の低い残灰と軽圧系地金生産工程から発生する総アルミニウム含有量の高い残灰の2種類を使用し、順に合金系残灰、軽圧系残灰とした。合金系残灰および軽圧系残灰に含有するAlがセメント中に残留した場合、水和時に水素ガスが発生し硬化体の著しい圧縮強度の低下を引き起こす。したがって、本実験で使用した2種類のアルミニウム残灰は、Al除去のためあらかじめ酸化させてから使用した。酸化後の合金系残灰をADA-1、軽圧系残灰をADA-2とする。

一方、カキ殻は的矢カキを生産している三重県鳥羽市浦村から発生 (発生量年間5700トン)したものを使用した。原料には、雨水により付着した塩分や砂などを洗浄するため屋外に5か月程度放置したものを、270~300℃で乾燥して使用した。

上記のADA-1、ADA-2およびカキ殻の化学組成を表1に示す。

### 2. 2 アルミナセメントの作製条件

#### 2. 2. 1 電気炉による焼成実験

CAが良好に生成する条件を得るため、電気炉を使用した少量実験をおこなった。

アルミニウム残灰の酸化のため、1000℃で1時間の仮焼をおこなった。この結果、仮焼物は塊状となり、Alの残留も確認できたため、仮焼物を再粉砕し、1000℃で1時間処理した。このとき、仮焼物は塊とならなかったため、続けて1200℃で2時間酸化させ、ADA-1、ADA-2を得た。

アルミナセメントは、ADA-1またはADA-2とカキ殻を一定割合で混合することにより作製した。廃棄物の混合割合は、CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の重量割合が0.25~1.0となるようにした。混合は遊星

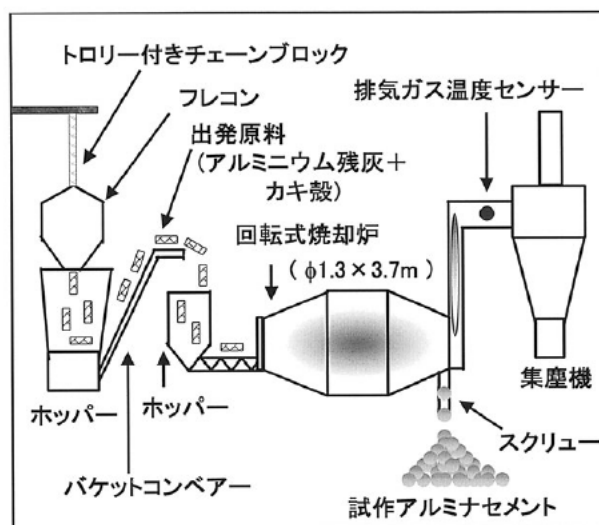


図1 回転式焼却炉によるアルミナセメントの製造工程

型ボールミルを用い、200rpmで2時間の条件で乾式粉砕しながら混合した。

焼成は混合物を10g分取し、電気炉内で焼成温度を1100~1300℃に設定しておこなった。焼成時間は、1000℃で混合物原料を投入し、10℃/minで設定温度まで昇温させた後、2時間固定とした。焼成終了後、炉内温度が1000℃になった時点で炉外に取り出し、室温まで急冷した。得られた焼成物は、ボールミルにおいて200rpmで2時間粉砕することにより分析用試料とした。

#### 2. 2. 2 回転式焼却炉による中規模焼成実験

2.2.1の電気炉実験の結果得られたCAの最適生成条件で、回転式焼却炉を使用した中規模的な実験をおこなった。使用した回転式焼却炉を図1に示す。1回の焼成で用いる混合廃棄物原料は100kgとし、ADA-1、ADA-2およびカキ殻はあらかじめ105mm以下にまで粉砕したものを使用した。混合は、廃棄物原料を1バッチ100kgの能力を持つ混合機で10分間処理した。焼成温度は図1に示した温度センサーにより測定された排気ガス温度とし、1000および1080℃に設定した。焼成時間は炉内滞留時間とし、原料供給速度を100kg/hrと設定するとおよそ2時間となった。また、炉の回転数は1.5rpmとした。

表1 出発原料の化学組成 (重量%)

	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Cl	Ig.loss	Total
ADA-1	1.51	14.44	68.54	2.72	10.63	0.53	0.32	0.08	0.01	-	98.78
ADA-2	1.22	5.12	86.73	1.34	4.42	0.42	0.21	0.01	-	-	99.47
カキ殻	54.30	0.24	0.18	-	0.46	-	0.26	-	0.37	44.0	99.81

2. 3 分析・評価

本実験に関する主な分析および評価は以下の方法に従っておこなった。廃棄物原料などの化学組成は蛍光X線分析装置を使用して決定し、CAなどの生成はX線回折装置を使用して確認した。また、試作したアルミナセメントの物性などについても検討した。試作セメントモルタルの圧縮強度試験はJIS R2521(1995)に、セメント耐火度試験はJIS R2204(1991)に準じた方法により調べた。

3. 実験結果および考察

3. 1 CAの合成

3. 1. 1 電気炉によるCAの生成条件

(1) 軽圧系残灰とカキ殻を使用したCAの生成条件  
 廃棄物原料に軽圧系残灰(ADA-2)およびカキ殻を使用し、混合割合をCaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=0.25~1.00に調整した混合物を、電気炉内において1300、2時間の条件で処理した焼成物のX線回折パターン(以下、XRDパターンとする)を図2に示す。図2より、CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(以下、C/Aとする)の重量比が0.43~0.67の範囲においてCAに一致するピークが確認できた。これらのXRDパターンには、同時に、MA、2CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・SiO<sub>2</sub>(以下、

C<sub>2</sub>ASとする)のピークも確認できた。MA、C<sub>2</sub>ASは、原料中に含有していたMgO、SiO<sub>2</sub>成分がAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO成分と反応することにより生成したものである。図2の結果より一番良好となった条件は、MA、C<sub>2</sub>ASのピーク高さも考慮し、C/A=0.67と判断した。

また、C/A=1.0では12CaO・7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(以下、C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>とする)、Ca<sub>20</sub>Al<sub>26</sub>Mg<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>68</sub>に一致するピークが、C/A=0.25ではCaO・2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(以下、CA<sub>2</sub>とする)、-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に一致するピークが現れているにとどまった。したがって、C/A=0.25、1.00での混合条件では、CAのピークは確認できず、これは焼成温度を変化させても同様であった。

図2より得られた最適条件C/A=0.67で、焼成温度を1100~1300まで変化させたときのXRDパターンを図3に示す。図3より、すべてのXRDパターンにCAのピークが確認できた。焼成温度が1100のXRDパターンにはC<sub>12</sub>A<sub>7</sub>の強いピークが確認でき、焼成温度が増加するに従いそのピークは弱まっていった。このとき、CAのピークは逆に増加しており、C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>が温度上昇につれてCAに変化したものと思われる。C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>のピーク高さから、焼成温度は1300が最適となった。

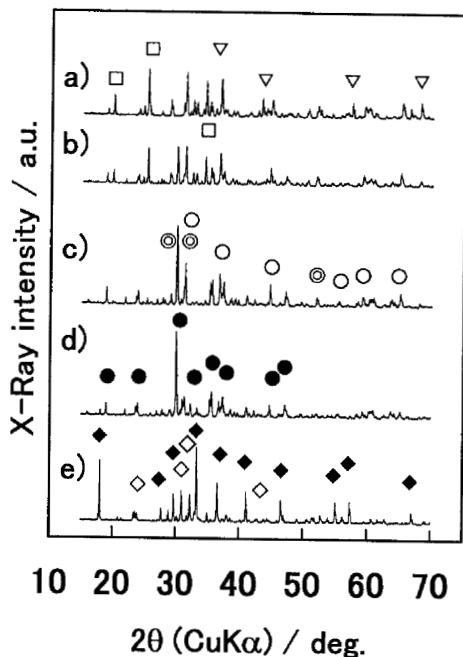


図2 ADA-2およびカキ殻を1300 で焼成して得られた生成物のXRDパターン (C/Aの混合割合: a)0.25, b)0.43, c)0.54, d)0.67, e)1.0)  
 :CA, :CA<sub>2</sub>, :MA, :C<sub>2</sub>AS, : -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 :Ca<sub>20</sub>Al<sub>26</sub>Mg<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>68</sub>, :C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>

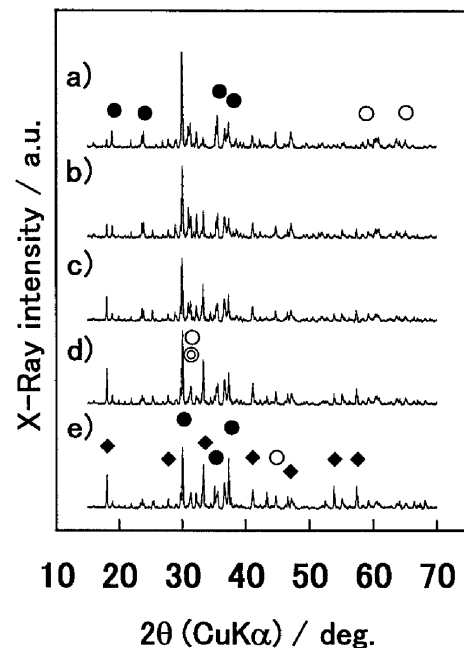


図3 ADA-2およびカキ殻を1100~1300 で焼成して得られた生成物のXRDパターン (C/Aの混合割合: 0.67)  
 焼成温度: a)1300, b)1250, c)1200, d)1150, e)1100  
 :CA, :MA, :C<sub>2</sub>AS, :C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>

焼成温度を1150 に設定し, C/Aの重量比を0.25 ~ 1.00に変化させた時のXRDパターンには, C/A=0.43 ~ 0.67の範囲でCAのピークが確認できた. しかしながら, 図2の最適条件であるC/A=0.67の条件では, 急硬性のあるC<sub>12</sub>A<sub>7</sub>のピークが存在することやCAのピークもわずかに弱いことから, 焼成温度1150 ではC/A=0.54を最適条件とした.

(2) 合金系残灰とカキ殻を使用したCAの生成条件  
合金系残灰(ADA-1)およびカキ殻を使用し, C/A=0.25 ~ 1.00, 焼成温度1300 の条件で処理した焼成物のXRDパターンには, C/A=0.54 ~ 0.67の範囲においてCAのピークが確認でき, C/A=0.67で最大となった. これは, ADA-2を使用した場合(図2)と同様の結果であるが, ADA-1はMgO, SiO<sub>2</sub>などの不純物を多く含有しているためADA-2を使用した場合よりもCAのピークは弱く, 逆に, MA, C<sub>2</sub>ASのピークが強く現れていた.

また, 焼成温度を1150 にしC/Aの重量比を0.25 ~ 1.00に変化させた時のXRDパターンにおいても, CAのピークはC/A=0.43 ~ 0.67で確認でき, C/A=0.54のときが最も強く現れていた.

以上のことから, ADA-1の場合でも, CAの生成条件はADA-2と同様となった. しかしながら, ADA-2の場合よりもCAのピークは弱く, 原料中の不純物の影響からMA, C<sub>2</sub>ASのピークが強く現れていた.

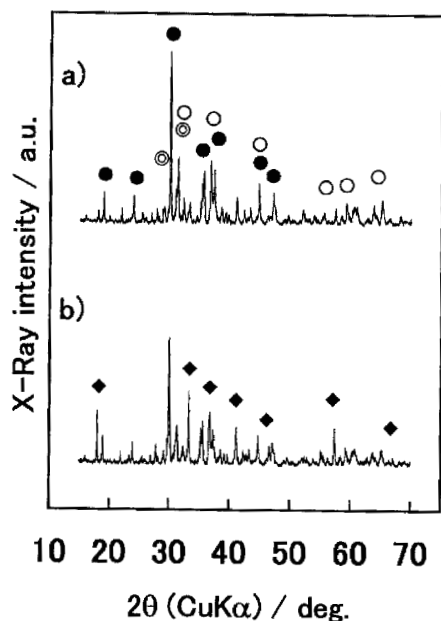


図4 ADA-2およびカキ殻を焼成して得られた生成物のXRDパターン  
(C/Aの混合割合: 0.67)  
焼成温度: a)1080, b)1000  
○:CA, ●:MA, ◆:C<sub>2</sub>AS, ■:C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>

### 3. 1. 2 回転式焼却炉による中規模実験

3.1.1の結果より, XRDパターンに現れたCAのピークが最大となった条件は, 原料にADA-2とカキ殻を使用し, 混合割合C/A=0.67, 焼成温度1300 とした場合であった. したがって, 回転式焼却炉を使用した中規模焼成実験は, C/A=0.67に調整したADA-2とカキ殻を100kg用意し, 排ガス温度を1000 または1080 に設定した条件でおこなった. 焼成後に得られた生成物のXRDパターンを図4に示す. 図4より, 排気ガス(焼成)温度に関わらずCAのピークが現れ, 同時に, MA, C<sub>2</sub>ASのピークも確認できた. しかしながら, これら2つのXRDパターンを比較すると, 1000 で焼成したXRDパターンは, 1080 で焼成したXRDパターンよりCAのピークは弱く, 逆に, C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>のピークが強く現れていた. 図4をC<sub>12</sub>A<sub>7</sub>およびCAのピークに着目して, 電気炉焼成のXRDパターン(図3)と比較した. その結果, 排ガス温度1000 に現れていた2種類のピークは電気炉焼成の1150 ~ 1200, 1080 に現れていたピークは電気炉焼成の1250 ~ 1300 のピーク強さに近いものであった. 本実験の回転式焼却炉を使用する場合, 焼成温度の設定は排気ガス温度でおこなうため炉内温度を正確に把握することが難しいが, 上記の結果より回転式焼却炉の炉内温度は, 排気ガス温度の設定値から150 ~ 200 程度高い温度であると推測できた.

以上のことから, 回転式焼却炉を使用した中規模実験においてもCAの確認ができ, アルミナセメントを連続的(工業的)に製造できる可能性が見出せた.

### 3. 2 試作したアルミナセメントの分析・評価

#### 3. 2. 1 試作アルミナセメントモルタルの圧縮強度試験

3.1の結果より, CAが良好に生成した条件でアルミナセメントを試作した. 試作したアルミナセメントは, 電気炉実験で得られた条件を4種類, 回転式焼却炉での条件を2種類おこない, それぞれPAC-1 ~ 6とした. PAC-1 ~ 6の作製条件を表2に示す. また, PAC-1 ~ 6のモルタル圧縮強度試験結果を図5に示す. 図5より, ADA-1(合金系残灰)とカキ殻を原料にしたアルミナセメントモルタル(PAC-1, PAC-2)の圧縮強度は, 1300 で焼成したPAC-1の方が高く, 材齢28日で34.8N/mm<sup>2</sup>であった.

ADA-2(軽圧系残灰)とカキ殻を原料にしたアルミナセメントモルタル(PAC-3, PAC-4)の圧

縮強度についても ADA-1と同様で、1300℃で焼成した PAC-3の方が高く、材齢28日で51.4N/mm<sup>2</sup>であった。

回転式焼却炉で作製したアルミナセメントモルタル(PAC-5, PAC-6)の圧縮強度は、焼成温度の高い1080℃で焼成した PAC-5の方が高く、材齢28日で51.9N/mm<sup>2</sup>であった。PAC-6はPAC-1～5と異なり、モルタル作製の際、急硬性のあるC<sub>12</sub>A<sub>7</sub>を多く含有していたためすぐに硬化し、圧縮強度の結果も良好とはならなかった。以上より、本実験の範囲ではアルミニウム残灰にはADA-2を使用し、高温で焼成した方がより高い強度が得られた。圧縮強度の結果は、XRDパターンに現れていたCAのピーク高さによく一致しており、アルミナセメントの圧縮強度がCAの含有量に依存していることをよく示していた。また、PAC-2およびPAC-5の圧縮強度より、電気炉と回転式焼却炉により得られたセメントモルタルの結果はよく一致しており、電気炉で得られた条件を回転式焼却炉の焼成条件として利用できることが明らかとなった。今後、アルミナセメントの転化<sup>7)</sup>などについても検討をおこなうことで使用用途が広がるものと思われる。

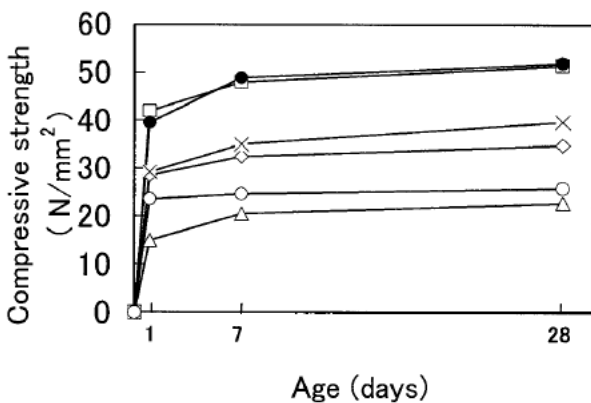


図5 試作アルミナセメントモルタルの材齢と圧縮強度との関係 ◇: PAC-1, △: PAC-2, □: PAC-3, ×: PAC-4, ●: PAC-5, ○: PAC-6

3. 2. 2 試作アルミナセメントの耐火度試験  
アルミナセメントの特長の一つに、高耐火性があり耐火ブロックなどとして使用されている。

したがって、PAC-1～5の耐火度試験をおこない、その結果を表3に示す。表3より、試作アルミナセメントの耐火度は1460～1500℃となった。電気炉で焼成したPAC-1～4について、合金系および軽圧系残灰ともに1150℃で処理し

表2 試作アルミナセメントの作製条件

試作セメント	出発原料	混合条件*	焼成装置	焼成温度	焼成時間
PAC-1	ADA-1+カキ殻	0.67	電気炉	1300℃	2時間
PAC-2	ADA-1+カキ殻	0.54	電気炉	1150℃	2時間
PAC-3	ADA-2+カキ殻	0.67	電気炉	1300℃	2時間
PAC-4	ADA-2+カキ殻	0.54	電気炉	1150℃	2時間
PAC-5	ADA-2+カキ殻	0.67	回転式焼却炉	1080℃**	2時間
PAC-6	ADA-2+カキ殻	0.67	回転式焼却炉	1000℃**	2時間

\*CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の重量比

\*\*排気ガス温度

表3 試作アルミナセメントの耐火度試験結果

	耐火温度
PAC-1	1480℃
PAC-2	1500℃
PAC-3	1460℃
PAC-4	1480℃
PAC-5	1480℃

た耐火度は、PAC-2, PAC-4の方が1300℃で処理したPAC-1, PAC-3をわずかに上回った。同様に、ADA-1を使用したPAC-1, PAC-2が、ADA-2を使用したPAC-3, PAC-4を上回っていた。これらの原因については、PAC-2, PAC-4の方がC/A比が小さく原料中のCaO量が少なかったことやPAC-1, PAC-2の方が原料中のMgO含有量が多く高融点成分であるMAをより多く生成させたためであると推測した。

以上の結果より、試作アルミナセメントは耐火ブロックとして十分利用できると思われ、アルミニウム再処理工場の炉壁材料などとして使用すれば、再処理工場内での完全リサイクルが実現するものと思われる。

4. まとめ

アルミニウム残灰およびカキ殻を原料とし、成分調製、焼成などの処理を行うことでアルミナセメントを試作した。その結果、以下の知見を得た。

- (1) アルミニウム残灰およびカキ殻のみを原料にし、これらを1100～1300℃で焼成することによりアルミナセメントの主成分であるCAを生成させることができた。このとき、原料中のMgO, SiO<sub>2</sub>の不純物は、強度に寄与しないMA, C<sub>2</sub>ASを生成させた。CAの生成が良好となった条件は、混合廃棄物原料のCaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>重量比が0.67, 焼成温度が1300℃であった。
- (2) 電気炉実験により得られたCAの生成条件を、回転式焼却炉を使用した中規模焼成実験に適用させた場合においてもCAの生成が確認できた。これにより、アルミナセメントを工業的に製造できる可能性が見出せた。
- (3) 本実験により得られたアルミナセメントの耐火温度は1480℃, 材齢28日におけるモルタルの圧縮強度は51.9N/mm<sup>2</sup>であった。これらは、耐火ブロックなどとして使用でき、今後、検討を重ねていけばアルミニウムの完全リサイクルも可能になるものと思われる。

本研究報告は、平成10年度に株式会社大紀アルミニウム工業所とおこなった産官共同研究事業による結果によるものであり、成果の一部については特許の出願(特願平11-252615)もお

こなった。

#### 謝辞

本研究を遂行する上で、財団法人・鳥羽市開発公社にはカキ殻を御提供いただきました。記して、謝意を表します。

#### 参考文献

- 1) 大西忠一: 嫌われたアルミ灰の行方, まてりあ, Vol.38, No.1, p.29-32(1999)
- 2) 笠井芳夫編著: コンクリート総覧, 技術書院, p.628(1999)
- 3) 薦田俊策ほか: アルミドロスを利用しためっきスラッジの無害化, めっき技術, Vol.12, No.1, p.25-28(1999)
- 4) 竹内章浩ほか: アルミドロスのプラズマ処理, 軽金属, Vol.46, No.11, p.592-596(1996)
- 5) 清水孝郎: 軽量骨材及び/又は強度骨材の製造方法, 特開平8-59317
- 6) 清水孝郎: リン吸着剤およびその製造方法, 特開平8-89795
- 7) 無機マテリアル学会: セメント・セッコウ・石灰ハンドブック, 技報堂出版, p.206-208(1995)