

# アルミニウム残灰とカキ貝殻を原料とした特殊セメントの低温合成に関する研究

前川明弘\*, 湯浅幸久\*, 村上和美\*

## Experimental Study on Low-firing Cement by Using Aluminium Dross Ashes and Oyster Shells

by Akihiro MAEGAWA, Yukihiisa YUASA and Kazumi MURAKAMI

Aluminium dross ashes are industrial waste products from aluminium recycling plants. On the other hand, oyster shells are discarded from oyster farms. In this study, Mayenite ( $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ) were manufactured as experiments from aluminium dross ashes and oyster shells. After aluminium dross ashes and oyster shells mixed, they were treated with acids and alkalies. Katoite ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) was formed by using the mixture in hydrothermal suspensions with  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO} = 7/12$  at temperatures  $20 \sim 180^\circ\text{C}$ . Mayenite were partly obtained by burning katoite. The burning conditions were set to be  $200 \sim 1000^\circ\text{C}$ . Hydrothermal products and burning products were characterized by means of XRD and XRF. Hydration of prototype mayenite was confirmed on a small scale experiment.

Key Words: aluminium dross ashes, oyster shells, mayenite, hydrothermal treatment, burning

### 1. はじめに

スクラップアルミニウムを再熔融し、アルミニウム二次合金を生産している工場からはアルミニウム残灰が、一方、カキ養殖場からはカキ貝殻が廃棄物として発生している。著者らは、これまでに上記の廃棄物を原料にしてアルミナセメントやアーウィンセメントの製造に関する研究を行ってきた<sup>1,2)</sup>。しかしながら、これらはすべて $1000^\circ\text{C}$ 以上の加熱処理が必要であったことから、本研究では $500^\circ\text{C}$ 程度の低温加熱処理による水硬性材料作製の可能性について検討した。作製を試みた水硬性材料は、速硬性が期待できるカルシウムアルミネートである Mayenite ( $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ) とした。

### 2. 実験方法

#### 2.1 使用材料

Mayenite のアルミニウム源に2種類のアルミニウム残灰を、カルシウム源にカキ貝殻を使用した。アルミニウム残灰は、アルミニウム含有量の少ないものをAD-1とし、多いものをAD-2とした。これらの化学組成を表1に示す。

#### 2.2 Mayeniteの作製条件

Mayenite を作製するために、アルミニウム残灰とカキ貝殻の  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  モル比が  $7/12$  かつ合計重量が  $0.5\text{g}$  になるようそれぞれを計量した。計量したアルミニウム残灰は、主として含有する金属アルミニウムを溶解させるため  $5\text{ml}$  の  $2\text{mol/l}$  の  $\text{NaOH}$  で、カキ貝殻はカルシウム成分の活性をあげるため  $5\text{ml}$  の  $2\text{mol/l}$  の  $\text{HNO}_3$  で1時間処理した。1時間

\* 材料技術グループ

表 1 廃棄物原料の化学組成 (wt %)

	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>	MnO	ZnO	CuO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Ig.loss
AD-1	2.90	11.39	61.16	1.41	17.16	0.81	0.33	0.39	0.69	0.24	0.25	-
AD-2	0.44	0.87	84.62	0.27	2.12	0.28	0.05	0.01	0.01	1.13	0.13	-
カキ貝殻	54.3	0.24	0.18	-	0.46	-	-	-	-	0.26	-	44.00

後,これらの混合物を内容積25mlのテフロン製圧力反応容器に投入した.反応容器は20~180℃の電気乾燥機中で1~18時間水熱処理した.水熱処理終了後,反応を停止させるため容器を直ちに水中投入し,1時間放置した.得られた反応生成物は蒸留水で洗浄,濾過,乾燥をおこなった.

さらに,水熱処理生成物を電気炉で200~800℃で加熱処理した.本実験で得られた焼成物などは,X線回折装置(以下,XRDとする)で分析することにより確認した.

### 3. 結果と考察

#### 3.1 水熱処理による生成物の確認

AD-1とカキ貝殻を20~180℃で水熱処理してできた生成物のXRDパターンを図1に,AD-2とカキ貝殻を同処理したXRDパターンを図2に示す.

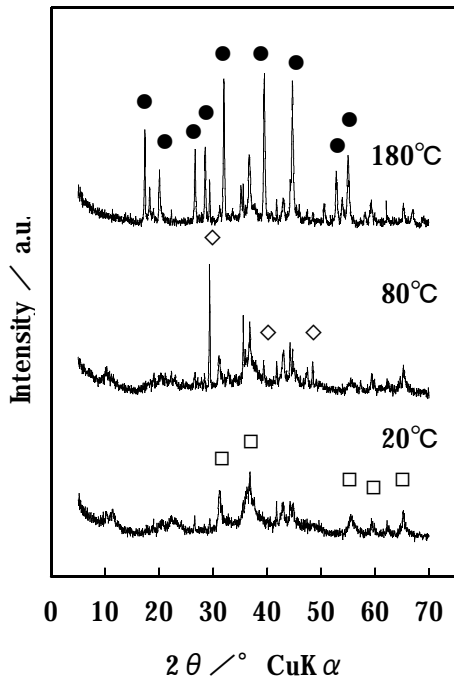


図1 AD-1 およびカキ貝殻を水熱処理して得られた生成物の XRD パターン

● : Katoite, □ : Spinel, ◇ : Calcite

図1より,20℃処理では Spinel (MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)や

Periclase (MgO)のピークと同定できないブロードなピークが現れた.

80℃処理では,20℃の場合と大きくは変化しなかったが, Calcite (CaCO<sub>3</sub>)のピークが強く出現していた.これは,カキ貝殻に含有する Calciteが残留したのではなく,薬品による処理で水酸化カルシウムなどに变化したものが炭酸化したものであると考えられる.これらのXRDパターンは,120℃程度の処理まで同様の傾向であった.

180℃処理では Calcite, Spinel のピークの外, Katoite (3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O)のピークが出現した.また, Katoite のピークは140℃程度から現れていた.

図2より,20℃および80℃で処理してできた生成物のXRDパターンには, Calcite, Corundum(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)のピークの外,10° 付近に同定できないピークが出現した.

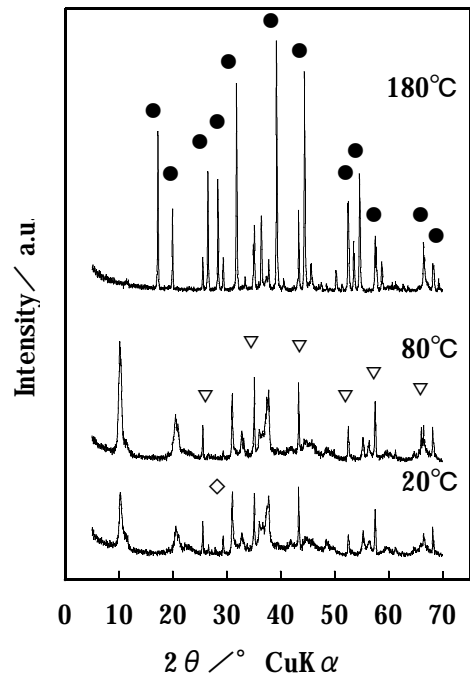


図2 AD-2 およびカキ貝殻を水熱処理して得られた生成物の XRD パターン

● : Katoite, ▽ : Corundum, ◇ : Calcite

Calcite はAD-1と同理由で出現したものであり, Corundum はAD-2の残留物である.また,同定でき

ないピークは, **Calcium Aluminum Silicate Hydrate** か **Calcium Aluminum Oxide Hydrate** ではないかと思われる.

180°C処理におけるXRDパターンはAD-1と同様, **Katoite**のピークが出現しており, このピークは140°C程度から出現した.

以上より, アルミニウム残灰に含有する **Spinel**, **Corundum** は分解されにくく水熱処理後においても残留するが, 140°C程度以上で処理すれば **Katoite** が生成することが確認できた. 100°C程度以下の処理における水熱処理生成物は, アルミニウム残灰の化学組成の違いが大きく影響するようで, 異なったものとなっていた.

### 3. 2 水熱生成物の加熱処理

AD-1とカキ貝殻を180°Cで水熱処理してできた生成物を, さらに, 200~800°Cで加熱処理して得られた焼成物のXRDパターンを図3に, AD-2とカキ貝殻を同処理したXRDパターンを図4に示す.

図3より, 300°Cから **Mayenite** に一致するピークが確認できた. 図4においても同様の結果となったが, この場合には廃棄物に含有する **Corundum** がそのまま残留していた. 上記より, 300°C程度の加熱処理でも **Mayenite** の生成が確認できたが, 三五らの報告<sup>3)</sup>によると, 本実験で得られた **Mayenite** は一部が  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の形になっていることや,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  も同時に含有している可能性も考えられる. しかしながら, 300°C程度の加熱処理により **Mayenite** が生成したことは明らかである.

今回は乾燥機を利用した少量の実験であったため, 得られた **Mayenite** の強度などの物性値を測定することができなかったが, 加水することで発熱と共にかなり早い時間で固まることは確認できた.

### 4. まとめ

本実験の知見は以下の通りである.

- 1) アルミニウム残灰とカキ貝殻の混合物を180°Cで水熱処理すると, **Katoite** などのカルシウムアルミネート系水和物が生成した.
- 2) 原料であるアルミニウム残灰の種類にかかわらず, 水熱処理で得られた **Katoite** を300°C程度で処理す

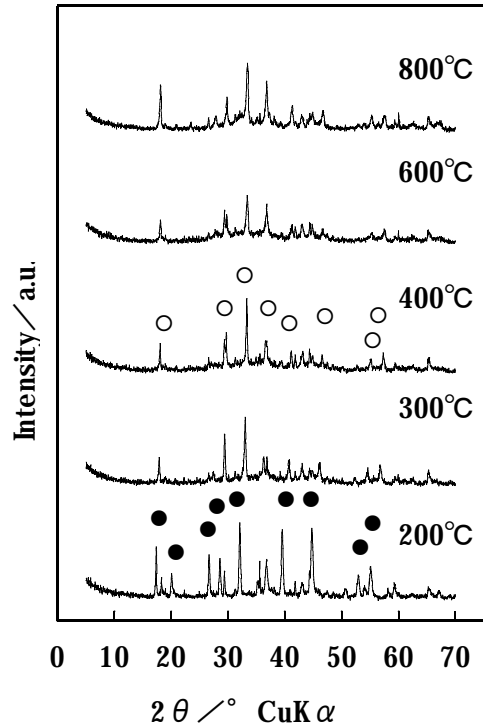


図3 AD-1 およびカキ貝殻から得た水熱生成物の加熱による変化

● : Katoite, ○ : Mayenite

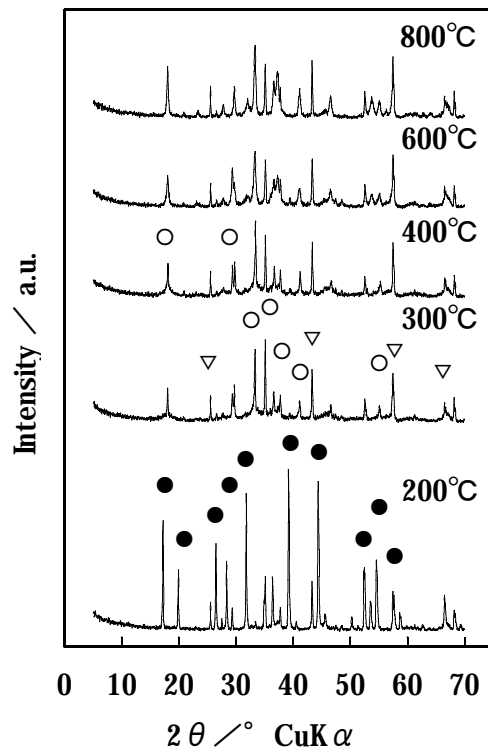


図4 AD-2 およびカキ貝殻から得た水熱生成物の加熱による変化

● : Katoite, ○ : Mayenite, ▽ : Corundum

ると、一部 **Mayenite** が生成することが確認できた。  
今回は、非常に小規模スケールの実験であったなどの理由により、今後の検討課題も多い。しかしながら、有効活用の1つの可能性は見いだせたのではないかと思われる。

### 参考文献

1) 前川明弘ほか：“アルミニウム残灰とカキ貝殻を原料としたアルミナセメントの製造”。

**Jornal of the Society of Inorganic Materials, 7,p699-706(2000)**

2) 前川明弘ほか：“アルミニウム残灰の特殊セメントの原料化に関する研究”。平成11年度三重県科振工研報, No. 24, p113-115 (2000)

3) 三五弘之ほか：“常圧水溶液法による  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の合成とその加熱脱水物の再水和”。**Gypsum & Lime, No. 207, p88-98(1987)**