骨材としてアルミニウムドロス残灰を用いた レジンコンクリートの作製とその特性

上原 赫*・水谷 潔**・大西 忠一***

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 48, No. 6 (1998), pp. 276-281

Preparation and properties of resin concrete using aluminum dross wastes as aggregates

Kaku UEHARA*, Kiyoshi MIZUTANI** and Tadakazu OHNISHI***

The unsaturated polyester resin concretes using the aluminum dross wastes as aggregate were prepared and their mechanical properties and water resistance were examined. Four types of dross wastes were used; the waste pre-treated with water, the non-treated waste, the dust waste and the chloric waste. When the mixing between the resin and the waste was satisfactorily achieved, the resin concretes with the strength and the water resistance equal to or above the commercially available products could be obtained. The aluminum-nitride contained in the waste seemed to contribute to strengthening of the resin concrete owing to the formation of aluminumhydroperoxide acting as an initiator of polymerization, although an excessive content damages the water resistance. The dust waste could be also used to prepare a resin concrete, but the chloric waste could not be used.

(Received October 1, 1997)

Keywords: aluminum dross, resin concrete, mechanical properties, water resistance, polymerization

1. 緒 言

アルミニウムを溶解したときに生じる残滓はドロスと呼ばれ、含まれるメタル分を回収した残りは残灰または単に灰と称される。アルミニウム材料の溶解に当たってドロスの発生は避けることができず、その発生量は1994年の推計で約36万トン、残灰量は約20余万トンに達する¹⁾。残灰は溶解原料に含まれる各種元素、溶解雰囲気や溶湯処理剤に含まれる元素、および炉材や原料に混入した付着物から入る元素などの酸化物、窒化物、塩化物等々からなり、その組成は非常に複雑かつ多岐にわたるとともに、溶解合金種や溶解方法、あるいはドロスの処理方法などによっても異なり、組成は一定しない。

残灰は管理型の産業廃棄物であって、約半量が鉄鋼産業における脱酸剤や造滓剤として再利用されているが、残りの有効な再利用用途は多くの努力にもかかわらず十分には見出し得ておらず、多くは埋立などによって廃棄処分されている。この際の主な問題は、残灰中に含まれる窒化物、塩化物、炭化物やメタル分などが雨水などとの間で起こす分解反応で、アンモニア、塩素、メタン、水素ガスなどが発生して公害問題を引き起こす恐れがあるとともに、これらの反応がいずれも発熱反応であることから蓄熱すると発火の恐れもあることなどである。したがって、廃棄するに際しても無害化を図る必

要がある。

通常、残灰はあらかじめ水と反応させて（水処理という）有害成分を分解させ、無害化を図った後に廃棄または再利用へと廻される。水処理は比較的安価であるが、分解率が十分ではなく²⁾、廃棄後における問題が皆無とはいえない。また、種々用途への再利用を図るにも窒素分や塩素分の残留が障害となることが多く^{1), 2)}、これらのより完全な除去が求められることも多いが、経済性との両立が難しく、多くは検討の段階を出ていない。さらには、廃棄物再利用の社会的有用性から経済性を度外視するとしても、残灰を利用した製品の多くが独自の有用性を発揮できる場合は少なく、代替品の域を出ないことも問題である。しかしながら、産業廃棄物の減量化、再利用の促進は地球環境の保全を目指す昨今の社会状況からみて極めて重要な課題であり、アルミニウムドロス残灰についても有効な再利用用途を早急に見出す必要がある。

そこで本研究では、まだ検討例のないレジンコンクリートの骨材として残灰を使う可能性について検討することとした。セメントコンクリートに合成樹脂を混ぜたもの、あるいは碎石や珪砂などの骨材を合成樹脂で固めたものを総称してプラスチックコンクリートといい、特に後者を狭義のプラスチックコンクリートあるいはレジンコンクリートと呼んでいる。レジンコンクリートは一般モルタル、マーブル（大理石）、テラゾ（人造大理石）などとして土木建設資材、建築

* 大阪府立大学先端科学研究所（〒599-8570 堺市学園町1-2）。Research Institute for Advanced Science and Technology, Osaka Prefecture University (1-2, Gakuencho, Sakai-shi, Osaka 599-8570)。

** 大阪府立産業技術総合研究所（和泉市）。Technical Research Institute of Osaka Prefecture (Izumi-shi, Osaka)。

*** 大阪府立大学工学部（堺市）。Faculty of Engineering, Osaka Prefecture University (Sakai-shi, Osaka)。

内外装材, 各種機器部材などに広く用いられており, 用いる骨材と合成樹脂の種類や比率などによって広範な特性と用途が得られる。本研究では, 取扱いが容易で, 骨材との馴染みがよく, 含浸後には骨材を強固に接合する能力を有し, かつ, 安価でもある不飽和ポリエステル樹脂を用いたレジンコンクリートについて検討した。また, 有害成分を完全に分解除去した残灰 (ほぼ低品位アルミナになる) は, 骨材として常用されているアルミナの代替となりうるということが容易に想像できるので, 本研究では無処理および水処理材について検討した。

2. 実験方法

用いたアルミニウム残灰は Table 1 に示した14種類である。いずれの残灰も実際の製造工程で発生したもので, 表中の A, B, C は入手先を表す。() 内の N は水処理していないもの, T は水処理したもの (水処理後, 乾燥されている。N と T は必ずしも同じドrossからのものではなく, 水処理条件も同じではない), D は炉前で集塵されたいわゆる集塵灰で, 重金属等を含む可能性があるため, 通常は遮断型の廃棄物として処分されるものである。C は塩素分を多量に含む塩素灰と称されるもので, 溶湯中の脱ガス, 介在物除去, 脱マグネシウムなどを目的に塩素処理された溶湯から発生したものである。末尾の数字は試料番号である。いずれの残灰もメタル分を搾った後のもので, 主成分は Al_2O_3 であるが, 組成は極めて複雑である。Table 1 には主なもののみを示した。水処理によって AlN , Al_4C_3 などの減少していることがわかるが, 必ずしも十分ではない。また, 合成樹脂との混合および緻密な充填には骨材粒度に適度な粒度分布のあることが望ましいが, 残灰はメタル分を搾るほど微粒化する傾向にあり, 粒度調整は難しい。本実験で用いた残灰はいずれも粒

径 1 mm 以下の粉末状のものである。

用いた合成樹脂はスチレン分35~45%の不飽和ポリエステル樹脂, スチレン分65~75%の低収縮剤, ナフテン酸コバルトを主成分とする促進剤, メチルエチルケトンパーオキシドを主成分とする硬化剤である。

レジンコンクリートの製造手順は以下のようである。まず, 樹脂, 低収縮剤, 促進剤を所定量秤量, 混合した後, 硬化剤と残灰の所定量を混合した。通常, この樹脂は硬化剤混合後15 min 程度で硬化を始めるので, その間に減圧容器中で脱泡処理し, 5 mm の間隔を空けた2枚のガラス板の間に注型した。樹脂の重合固化反応は発熱を伴うので, 発熱の終了を待って, 重合を促進し完全固化させるために60°Cで1 h のプレキュア, 80°Cで3 h のポストキュアを施した。

完全固化させた試料は適当な寸法に切断後, バーコル硬さ (JIS K 7060), 曲げ強さ, 圧縮強さ, シャルピー衝撃強さの測定および外観検査を行った。レジンコンクリートは水に触れる環境下で使用されることが多く, 耐水性が重要な特性の一つとなるので, 沸騰水中に3 h 浸漬した後の重量変化, 硬さの変化および外観検査も行った。

3. 実験結果

3.1 強度特性

樹脂100部に対し残灰150部 (150 phr: parts per hundred parts of resin) を混合したレジンコンクリートの強度特性を Table 2 に示す。比較材として, 不飽和ポリエステルと珪砂からなる市販のレジンコンクリートの一般的特性も示している (市販材の樹脂量は通常10数%, 骨材には粒径の異なる炭酸カルシウム, 珪砂, 碎石などを用いている)。

Table 2 から, A 試料は市販材と同等かそれ以上の優れた

Table 1 Chemical compositions of samples as aggregate (mass%) (only main ingredients)

Sample*	metal-Al	Al_2O_3	AlN	Al_4C_3	Cl
A(N)1	20.2	39.9	23.4	0.61	—
A(N)2	22.2	38.7	22.1	0.39	—
A(N)3	19.8	39.2	23.8	0.42	—
A(T)1	0.11	61.0	1.3	0.07	—
A(T)2	0.45	58.5	1.0	0.07	—
A(T)3	0.70	62.7	0.9	0.11	—
B(N)1	7.2	50.8	13.3	1.1	—
B(N)2	1.1	41.5	14.7	1.6	—
B(N)3	8.5	41.5	8.1	1.4	—
B(T)1	4.7	52.8	7.9	0.38	—
B(T)2	5.3	46.4	6.7	0.42	—
B(T)3	3.9	40.3	1.4	0.16	—
C(D)1	23.0	22.23	5.15	2.30	4.85
C(C)1	1.43	7.95	1.08	0.10	49.19

* A, B, C: means of acquisition

(N): non-treatment, (T): pretreatment with water,

(D): dust waste and (C): chloric waste

1, 2, 3: sample number

Table 2 Mechanical properties of resin concretes (mixing ratio: 150 parts per hundred parts of resin: phr)

Specimen	Barcol hardness number	Bending strength (MPa)	Bending modulus of elasticity (GPa)	Compressive strength (MPa)	Charpy impact value (kg·cm/cm ²)
A(N)1	58	62.5	10.6	132.3	2.6
A(N)2	57	62.6	10.3	132.3	3.8
A(N)3	57	58.7	10.4	132.3	3.0
A(T)1	51	38.8	6.8	99.0	2.0
A(T)2	47	37.6	7.1	105.8	2.1
A(T)3	44	38.5	6.8	100.9	2.1
B(N)1	56	50.7	10.1	130.3	3.5
B(N)2*	0	15.2	1.1	42.5	2.1
B(N)3*	—	—	—	—	—
B(T)1*	0	2.8	0.3	12.4	4.1
B(T)2	49	38.2	7.3	102.9	2.3
B(T)3*	27	24.3	4.6	72.9	1.7
Ref.**		25~30		90~100	

* Inferior dross waste having low powder density

** Resin concrete on the market. Ratio of resin was about 10 to 15%, and usually crushed stone, silica particle, calcium carbonate, etc., were used as aggregate

Fig. 1 Examples of the resin concrete using the aluminum dross wastes as aggregate.

強度特性を持っていることがわかる。特に、水処理する前の残灰を用いた A(N) 試料の強度は優れており、市販品を大きく上回っていた。水処理後の A(T) 試料においても市販品同等以上となっていた。A(T) が A(N) よりいくぶん強度的に劣るのは、水処理後の残灰は乾燥されているとはいえ、数%の水分を保持しており、これが樹脂の重合反応を阻害するとともに、生成した樹脂ポリマー分子と残灰粒子との結合を切る剥離剤として作用したためと考えられる³⁾。発生経路の異なる B 試料においても、B(N)1 と B(T)2 試料では市販品相当以上の強度特性となっていた。B(N)2 と B(N)3、および B(T)1 と B(T)3 では十分な強度が得られず、特に、B(N)3 では満足な板状試料が得られなかった。これは、これらの残灰のかさ密度が他に比べて非常に低く、残灰の充填量 150 phr では十分な混合接着が果たされなかったためである。後に示すように、十分に混合できれば同様の優れた強度特性が得られるものと推測される。なお、残灰のこうしたかさ密度の違いや性状の差異は残灰の発生状況や処理状況によって生じるもので、現状の工業的取扱いでは均一な性状にすることは難しい。

Table 2 は、樹脂と残灰が十分に混合でき、均一な成形ができれば、現在用いられている市販品と同等以上の優れた強度特性を持つレジンコンクリートが作製できることを示している。特に、通常は除くことが要求される窒素分や炭化物などが比較的少量に残っている水処理前の試料 A(N) や B(N) において、優れた特性の得られていることは特筆すべきことである。

得られた試料の例を Fig. 1 に示す。

3.2 耐水性

Table 2 に示した試料の耐水試験結果を Table 3 に示す。試験後の試料の重量変化、80℃で 3 h 乾燥させて吸着水分を除去した後の重量変化、硬さ変化および外観検査によるふくれの有無を示している。

試験直後ではいずれの試料も水分の吸着によって重量増加を示しているが、乾燥させると水処理前の残灰を用いた (N) 試料は重量増加を、水処理後の残灰を用いた (T) 試料は重量減を示した。また、前者では試料表面に少量の微細なふくれが認められたが、後者にふくれは生じなかった (B(T)3 は残灰性状に問題があるので除く)。(N) 試料の重

Table 3 Results of water resistant tests of resin concretes (mixing ratio: 150 phr)

Specimen	Weight change (before drying) (%)	Weight change (after drying) (%)	Barcol hardness number ((): before test)	Blister
A(N)1	+2.11	+0.81	50(58)	observed
A(N)2	+2.38	+0.90	49(57)	observed
A(N)3	+2.26	+0.93	51(57)	observed
A(T)1	+1.24	-0.25	46(51)	non
A(T)2	+0.84	-0.25	46(47)	non
A(T)3	+1.53	-0.08	42(44)	non
B(N)1	+3.61	+1.16	41(56)	observed
B(N)2*	+3.72	+0.80	35(0)	observed
B(N)3*	—	—	—	—
B(T)1*	+2.98	-0.25	0(0)	non
B(T)2	+1.84	-0.34	48(49)	non
B(T)3*	+4.36	-1.41	28(27)	observed

* Inferior dross waste having low powder density

量増加は、残灰中に含まれる多量の AlN などが水分を吸収し、反応することに起因すると思われ、その結果として反応ガスによるふくれが認められることになったものと考えられる。(N) 試料では耐水試験後の硬さもかなり低下しており、レジンコンクリートとしての利用中における安定性、信頼性の観点からは、水処理しない残灰を用いることには若干の問題がある。

一方、(T) 試料においてはわずかな重量減が認められるものの、ふくれを生じず、硬度変化もほとんどない。Table 2 に示したように、(T) 試料の強度特性は (N) 試料に比べてわずかに劣るが、市販品に比べれば十分であり、耐水試験の結果を併せると、前処理によってある程度分解性の AlN などを減少させる方がレジンコンクリートへの利用にとっては望ましいといえる。

なお、AlN などの含有許容限がいくらであるかは、今後検討すべき課題である。

Table 4 Mechanical properties of resin concretes (mixing ratio: 100 phr)

Specimen	Barcol hardness number	Bending strength (MPa)	Bending modulus of elasticity (GPa)	Compressive strength (MPa)	Charpy impact value (kg·cm/cm ²)
C(D)1	49	40.9	6.4	99.0	2.8
C(C)1	—	—	—	—	—
A(N)3	51	56.8	7.9	117.8	3.1
A(T)1	48	35.5	5.3	91.8	2.0
B(N)3	31	28.8	4.1	74.9	1.8

3.3 残灰の性状と混合率の影響

Table 4 に (D) および (C) 試料 (いずれも水処理されていない), すなわち, 炉前で集塵された集塵灰と塩素分を多量に含む塩素灰の使用結果, ならびに, いくつかの (N) と (T) 試料の 100 phr の混合比によるレジコンクリートの強度特性を示す。また, これらの耐水試験結果は Table 5 に示す。集塵灰を使った C(D)1 試料は良好な強度を持っているが, 耐水試験においては重量増加がやや大きく, 強度も低下しふくれも生じている。したがって, あまりよいとはいえない特性であるが, 集塵灰は溶解時に発生する有害成分や重金属分などの濃縮されていることが多く, 場合によっては遮断型の産業廃棄物として処分せざるを得ないものであるから, これがレジコンクリートとして固化成形できる可能性を持つことは, 残灰の処理と再利用にとっての意義は大きい。

C(C)1 は塩素化合物を多量に含む残灰の場合である。こうした残灰はスクラップ溶解時などにおける脱 Mg の必要性等から塩素処理された場合に多く発生する。塩素は公害発生の恐れを生じることや再利用時の障害にもなり, 潮解性もあるので処分するにも再利用するにも塩素除去の前処理が必要となる。Table 4 からわかるように, この塩素灰は不飽和ポリエステルを重合固化を阻害し, 固化成形できなかった。したがって, 不飽和ポリエステルを用いたレジコンクリートへの利用はできない。なお, 樹脂には種々の種類があり, 塩素の存在下で重合するものも多くあるので, そうした樹脂を選べば利用可能になるかもしれない。

Table 5 Results of water resistant tests of resin concretes (mixing ratio: 100 phr)

Specimen	Weight change (before drying) (%)	Weight change (after drying) (%)	Barcol hardness number ((): before test)	Blister
C(D)1	+5.86	+1.22	25(49)	observed
C(C)1	—	—	—	—
A(N)3	+6.41	+0.38	25(51)	observed
A(T)1	+1.58	-0.38	40(48)	non
B(N)3	+6.05	-0.01	20(31)	non

A(N)3, A(T)1 と B(N)3 は混合比 100 phr の特性例である。Table 2, Table 3 (混合比 150 phr) と比較すればわかるように, 樹脂分の多い分だけわずかに強度特性が劣るものの, 十分な特性を有している。B(N)3 試料は 150 phr の混合比で残灰の性状に起因して十分な成形のできなかった試料であるが, 樹脂分を増やすことによって成形でき, やや劣るもののレジコンクリートとしての利用可能な性質が得られている。このことは, 残灰の性状に合わせて十分に混練でき, 固化成形できるような配合比を選ぶことで, アルミニウムドross 残灰がレジコンクリートの骨材として利用可能であることを示している。

混合比の影響は Table 6 および Table 7 にまとめた。100 phr から 200 phr の範囲で大きな差異は認められない。したがって, レジコンクリートとしての固化成形が可能になる範囲で適切に配合することにより, 市販品と同等, ないしはそれ以上の特性を持つレジコンクリートが作製できると考えられる。

4. 考 察

アルミニウムドross 残灰を骨材とした不飽和ポリエステル樹脂を用いるレジコンクリートにおいて, 珪砂や碎石を骨材とした市販品よりも高い強度特性の得られたことについて, 若干の考察を加える。

市販品の多くは樹脂分が 10 数%程度で, 本実験試料と直接的な比較はできないが, 曲げ強さおよび圧縮強さともに市販材を上回ることより, 残灰を骨材とすることによって普通に

Table 6 Mechanical properties of resin concretes (mixing ratio: X phr)

Specimen	Mixing ratio of waste (X)	Barcol hardness number	Bending strength (MPa)	Bending modulus of elasticity (GPa)	Compressive strength (MPa)	Charpy impact value (kg·cm/cm ²)
A(N)3	100	51	56.8	7.9	117.8	3.1
A(N)3	150	57	58.7	9.9	132.3	3.0
A(T)1	100	48	35.5	5.3	91.8	2.0
A(T)1	150	51	38.8	6.8	99.0	2.0
A(T)1	200	48	28.3	6.8	89.5	1.8
B(N)3	100	31	28.8	4.1	74.9	1.8
B(N)3	150	—	—	—	—	—
B(N)3	200	—	—	—	—	—

Table 7 Results of water resistant tests of resin concretes (mixing ratio: X phr)

Specimen	Mixing ratio of waste (X)	Weight change (before drying) (%)	Weight change (after drying) (%)	Barcol hardness number ((): before test)	Blister
A(N)3	100	+6.41	+0.38	25(51)	observed
A(N)3	150	+2.26	+0.93	51(57)	observed
A(T)1	100	+1.58	-0.38	40(48)	non
A(T)1	150	+1.24	-0.25	46(51)	non
A(T)1	200	+1.57	-0.75	45(48)	non
B(N)3	100	+6.05	-0.01	20(31)	non
B(N)3	150	—	—	—	—
B(N)3	200	—	—	—	—

用いられる骨材以上に強度改善の実現することは確かである。これは、残灰に含まれる AlN などの成分が重合促進剤として寄与するとともに、生成したポリエステル樹脂ポリマーが残灰粒子と強く結合するためと考えられる。

残灰には種々の成分が含まれるが、なかで最も問題とされるのは AlN である^{1),2)}。AlN は水分と反応し、

なる反応を起こしてアンモニアガスを発生し、公害の元となったり、再利用の阻害要因になったりする。先に示した (N) 試料の耐水試験による強度低下やふくれの発生なども、試料中の AlN などが水と反応してガスを発生させることに一因があると思われる。しかし、AlN の水による分解反応を検討した椿野ら²⁾は、80℃以上の温度では、

なる反応によって AlOOH (アルミニウムヒドロペルオキシド) の生成することを認めている。こうした過酸化基 (-OOH) を持つ金属は、樹脂モノマーの重合開始剤としての役割を果たすことがすでに知られている⁴⁾。すなわち、Fig. 2 に示すように、不飽和ポリエステル樹脂中の不飽和基にスチレンが重合して架橋を起こすとき、過酸化物が触媒として働くことで重合が促進される。例えば、AlOOH とスチレンモノマーとの反応は (3)~(5) 式のように考えられる (X: フェニル基 C₆H₅-)。

本実験では、完全固化させるために 80℃でのポストキュアを行っている。したがって、AlN の分解が起きるとすれば、

Fig. 2 The example of the polymerization of unsaturated polyester resin with styrene. **Fig. 3** Schematic explanation of some interactions between the resin and the waste particle.

AlOOH の生成も推測され、(3)~(5) 式のような反応が生じることによって、ポリエステル樹脂の重合反応が加速されるとともに、骨材として用いたドross 残灰粒子の一部と樹脂とが直接に共有結合することで、レジコンクリートの強度に貢献するものと考えられる。

また、残灰にはアルミニウムが種々の状態で存在しているので、残灰粒子と樹脂の間には共有結合のほかに、例えば、イオン結合、配位結合、水素結合などの化学結合が予測される。これらの考えられる相互作用をまとめて模式的に Fig. 3 に示す。これらもまた、残灰粒子と樹脂間の結合強度に寄与するであろう。ただし、これらの相互作用は確認されたものではない。

5. 結 言

本研究では、不飽和ポリエステル樹脂との混合によるレジコンクリートの骨材に、アルミニウムドross 残灰を用いる可能性について検討した。残灰の性状によってはうまく混合できない場合もあったが、混合容積比などを調整することで十分な混合をなせば、市販品同等以上の強度特性と耐水性を持つレジコンクリートが得られた。

残灰に含まれる窒化物は、残灰の再利用あるいは廃棄処分にあたって、通常は存在することが嫌われ、除去することが

求められる。しかし、本実験の結果によれば、その存在はむしろ、レジコンクリートの強度向上に寄与していると考えられる。これは、AIN が80℃以上の温度で分解するときに生成される AlOOH が、樹脂の重合反応開始剤として働くためと考えられた。ただし、含有 AIN が多すぎると、作製したレジコンクリートの耐水試験中におけるふくれの原因となり、過剰な含有は好ましくないと思われる。

骨材としては、炉前で集塵されたいわゆる集塵灰も利用可能である。集塵灰は重金属等の有害成分を含む可能性があり、遮断型廃棄物として処理されているのが実状であるので、その利用が可能であることの意義は大きいと考えられる。

塩素分の多い残灰は、重合反応が阻害され、不飽和ポリエステル樹脂とのレジコンクリート化は不可能であった。

実用化に当たって検討すべき項目はまだ多くあるが、廃棄処分されていたアルミニウムドロス残灰が、市販品同等以上のレジコンクリートの骨材として利用可能であることが判

明したことは、資源の有効利用および環境問題への寄与の両面から意義あるものといえる。

最後に、本研究は、(株)軽金属協会が通商産業省の委託を受けて設置した「アルミニウムドロスの処理とリサイクルに関する調査研究委員会」における調査研究活動の一部として行われたものであることを付記し、関係各位に深甚の謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 平成7年度アルミニウムドロスの処理とリサイクルに関する調査研究報告書，軽金属協会，(1996)。
- 2) 平成8年度アルミニウムドロスの処理とリサイクルに関する調査研究報告書，軽金属協会，(1997)。
- 3) 波木 守，大浜嘉彦：プラスチックコンクリート，高分子刊行会，(1972)，205。
- 4) T. Nakata, T. Otsu and M. Imoto: J. Polymer. Sci., A3, (1965), 3383。