

多硫酸カルシウムを用いた六価クロムの低減効果

デンカ(株) 正会員 ○今敬太 非会員 渡辺雅昭 正会員 佐々木崇
正会員 森泰一郎 正会員 盛岡実

1. はじめに

六価クロムは有害性を持つ重金属であり、強い酸化力を持つためがん、皮膚炎、気道障害を引き起こすことが知られている。セメントでも六価クロムは、セメントクリンカを製造する際に原料を由来する三価クロムの一部がキルン焼成時に酸化されて生成するといわれている。そのため欧州では 2003 年 6 月に欧州指令(2003/53/EC)で、セメントからの六価クロム溶出量は 2 ppm 未満と規定された。我が国のセメント業界でもセメント中の六価クロムの含有量に関して、20 ppm を超えないよう自主管理基準を設定して含有量の低減に努めている。

セメントからの六価クロム溶出を抑える方法として、セメントクリンカを粉砕して最終製品にする際に六価クロム低減剤を添加したり、あるいはセメントから溶出される六価クロムをセメント水和物によって固定化することが検討されている¹⁾。前者に対しては六価クロム低減剤として、硫化第一鉄や硫酸スズが用いられ、これら金属硫酸塩は酸化・還元反応から溶出される六価クロムを無害な三価クロムに還元する方法である。²⁾³⁾。しかし、金属を用いてセメント中の六価クロムを低減するとセメントを排出した際の金属と、有機物の反応から生じる有機金属による環境への負荷が懸念される。

そこで本実験では、カルシウム塩で還元性を有する多硫酸カルシウムを用いた六価クロムの低減効果と、フローや圧縮強さに与える影響有無を調べた。

2. 実験概要

2.1 六価クロム溶出量の簡易評価

本実験では表 1 に示す海外セメントクリンカと二水石膏を用いた。海外セメントクリンカは、六価クロムの含有量が日本のそれに比べて多いと予想される新興国で製造

表 1 本実験での使用材料

材料	化学成分(mass%)						密度 (g/cm ³)
	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	
クリンカ	55.8	6.5	31.5	1.2	1.4	1.8	3.20
二水石膏	32.2	0.2	0.0	0.1	45.6	0.0	2.32

されたクリンカである。海外セメントクリンカに対して外割りで 3.5%の二水石膏、同じく海外セメントクリンカに対して多硫酸カルシウムを添加し、振動ボールミルを用いてブレン比表面積が 3500 cm²/g 前後となるように粉砕した。表 2 に多硫酸カルシウムの添加率と、得られたセメントのブレン比表面積を示す。

得られたセメントに対して水セメント比が 20 となる量の純水を加え 1 分間、手混合した。その後、6 時間静置してセメントは全て沈殿していることを目視確認後、上澄み液中の六価クロムをジフェニルカルバジド比色法によるバックテストを用いて、標準色との対比から簡易測定した。

表 2 試製したセメントのブレン比表面積

記号	多硫酸 カルシウム (mass%)	ブレン 比表面積 (cm ² /g)
CPS0	0	3700
CPS0.1	0.1	3700
CPS0.3	0.3	3980

2.2 フロー試験

2.1 で得られたセメントを用いて JIS R 5201 に準じてフロー試験を行い、モルタルフローに与える多硫酸カルシウムの影響有無を調査した。

キーワード：六価クロム，多硫酸カルシウム，フロー，圧縮強さ

連絡先：〒949-0393 新潟県糸魚川市大字青海 2209 デンカ株式会社青海工場 セメント・特混研究部 TEL 025-562-6306

2.3 圧縮強さ試験

同じく 2.1 で得られたセメントを用いて、JIS R 5201 に準拠して圧縮強さを試験した。

3. 実験結果

3.1 六価クロム溶出量の簡易評価

多硫酸カルシウムの添加量と六価クロム溶出量の関係を図 1 に示す。多硫酸カルシウムを添加しない場合、海外セメントからの六価クロム溶出量は 0.5 ppm であった。これに対して多硫酸カルシウムを 0.1%添加すると、六価クロム溶出量は 0.1 ppm に低減でき、0.1%以上では一定値を示した。多硫酸カルシウムを 0.1%添加すると、海外セメントからの六価クロム溶出量は無添加に比べて五分の一に低減されていることから、多硫酸カルシウムは六価クロムの低減効果があると考えられる。以上の結果を踏まえてフロー試験と圧縮強さ試験は、多硫酸カルシウムを海外セメントに対して無添加の場合と、0.1%添加の場合で比較評価した。

3.2 フロー試験

図 2 にフロー試験の結果を示す。多硫酸カルシウムを海外セメントに対して 0.1%添加した時のフローは 182 mm であり、無添加の時と同等であった。

3.3 圧縮強さ試験

図 3 に多硫酸カルシウムの添加による海外セメント供試体の圧縮強さを示した。圧縮強さは多硫酸カルシウムの添加による違いは示さなかった。このことから多硫酸カルシウムはセメントの圧縮強さに影響しないと考えられる。

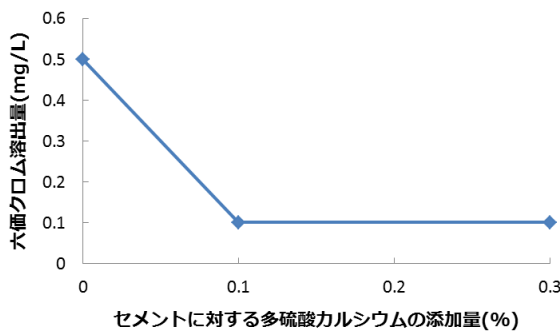


図 1. 海外セメントにおける六価クロム溶出量の変化

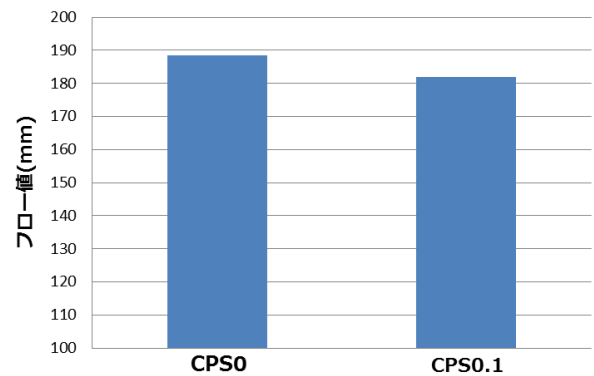


図 2. フロー試験の結果

4. まとめ

本実験では海外セメント中の六価クロム低減剤として多硫酸カルシウムを検討した結果、次の点が明らかになった。

(1) 海外セメントに対して粉砕時に多硫酸カルシウムを 0.1%添加すると、六価クロム溶出量は五分の一に低減される。

(2) 多硫酸カルシウムを海外セメントに対して 0.1%添加した時、フローと圧縮強さは無添加と同等である。

- 1) 牛山宏隆ほか:セメント水和物による六価クロム固定化による研究、セメント・コンクリート論文集、No. 54、pp. 123-128(2000)
- 2) 新井 甲一ほか:硫化第一鉄による六価クロム水溶液の還元、日本鉱業会誌、Vol. 91、No. 1054(1975)
- 3) マイグサムナーほか:欧米の 6 価クロム規制の現状および規制に対応する硫酸スズ系 6 価クロム低減剤、第 63 回セメント技術大会講演要旨、pp. 150-151 (2009)

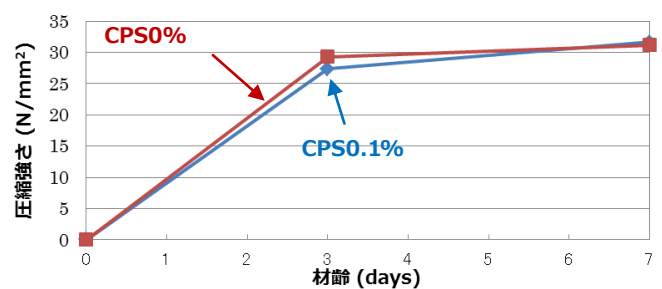


図 3. 圧縮強さ試験の結果