

(様式第5号)

セメント硬化体中の Cr(VI)及び Cr(III)の定量 Determine the Cr(VI) and Cr(III) in hardened cement

平本真也、木山将一
S.Hiramoto, S.Kiyama

日鉄住金高炉セメント(株) 技術開発センター
Technology and Development Laboratories, Nippon Steel & Sumikin Blast Furnace
Slag Cement CO., LTD.

- ※1 先端創生利用(長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース)課題は、実施課題名の末尾に期を表す(I)、(II)、(III)を追記してください。
- ※2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二年以内に研究成果公開(論文(査読付)の発表又は研究センターの研究成果公報で公表)が必要です。(トライアルユース、及び産学連携ユースを除く)

1. 概要 (注: 結論を含めて下さい)

ポルトランドセメントに含まれている微量のCr(VI)は水和過程において生成する水和物に固定されるため、硬化体からの溶出は抑制されている。しかし、水和過程におけるCrの形態の変化は十分に検討されておらず、溶出及び抑制メカニズム解明のために把握することは重要である。

本研究では普通ポルトランドセメントを水和固化させた試料を用いて、反応の進行によるCrの形態変化について調査した。その結果、セメント中のCr(VI)及びCr(III)の割合は水和反応過程や養生方法に関係なく一定であった。

(English)

A trace of Cr(VI) contained in the portland cement is fixed to the cement hydrate produced in hydration process. Accordingly, elution of Cr(VI) from the hardened cement is inhibited. However, study of change state of Cr in hydration process is less, it's important to clarify the elution and inhibition mechanism.

The aim of this study was to clarify how a state of a trace of Cr contained in the hardened ordinary portland cement changed with hydration process. As a result, Cr(VI) and Cr(III) percentage of cement and hardened cement was constant regardless of hydration process and curing method.

2. 背景と目的

ポルトランドセメント中のCr(VI)はセメントクリンカーの焼成過程において、原料に含まれているCrが酸化することで生成するが、水和過程においてエトリンガイトやモノサルフェートなどに固定¹⁾されるため溶出は抑制されている。しかし、水和過程においてCrが化学的のどのような形態に変化するのかを検討した事例^{例えば²⁾}は少ない。

セメント硬化体中におけるCrの形態変化に与える様々な影響を把握する事は溶出及び抑制メカニズムの解明のために重要である。一般的にCrの形態を測定する分析方法³⁾はあるが、試験の前処理としてセメントなどは酸による溶解が必要となる。そのため、還元物質などが共存した場合、実際よりもCr(VI)濃度が低下してしまい、測定が困難となると予想される。

そこで本研究では、XAFSを用いて固相状態で測定を実施することで、セメントの水和や養生方法の違いがCrの形態変化に与える影響を調査する事を目的とした。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

測定試料は、普通ポルトランドセメントと水を質量比2:1で練混ぜ作成したペースト硬化体を材齢28日まで湿潤養生したもの(以下、N-28d)と、28日間の養生終了後、20°C、R.H60%環境下で28日間気中養生させた試験体(以下、N-28d-air)を用いた。各試料は所定の材齢時に湿度11%、CO₂濃度50ppm以下の環境下で水和停止させ、振動ミルを用いて微粉碎した。加えて、未水和セメント(以下、N)の測定も実施し、水和及び養生方法の違いにおけるCrの形態変化を分析した。また、標準試料として、セメント中におけるCrの状態と考えられる、クロム酸カリウム(K₂CrO₄)、水酸化クロム(Cr(OH)₃)、酸化クロム(Cr₂O₃)の測定も実施した。

XAFS測定はCr-K吸収端近傍のエネルギー領域に対して実施したが、測定対象であるCr(VI)及びCr(III)含有量が数十ppm程度と希薄であるため、検出器は19素子SSDを用い、蛍光法を選択した。また、試料中に数%程度含有しているFeなどの金属元素による妨害が懸念されたため、ゲルマニウムフィルターを用いた。測定方法は図-1に示すように、測定用セルに試料を挿入し、表面にポリエチレンシートでシールした状態で蛍光法用器具に設置した。標準試料に関しては窒化ホウ素を用いてペレットを作成し、透過法で測定した。

解析方法としては、標準試料のスペクトル形状を数値化し、測定対象の結果と最小二乗近似させることにより、試料中のCr(VI)及びCr(III)の割合を算出した。なお、データ解析は2回測定した結果の平均値を用いて実施した。



図-1 測定セル設置状況(上：表面、下：裏面)

4. 実験結果と考察

図-2 に N 及び標準試料の Cr-K 吸収端における XANES 測定結果を示す。5992eV 付近に Cr(VI)の pre-edge ピークが確認されたことから、セメント中に Cr(VI)が存在していることが確認された。また、6000eV 以降のスペクトル形状から、Cr(III)の存在も確認された。前述した最小二乗近似により算出した Cr(VI)及び Cr(III)の存在割合を図-3 に示す。加えて参考値として、ICP 発光分光分析法により算出した結果も示す。ICP 測定結果では Cr(VI):Cr(III)=8:2 程度であったが、XAFS 測定結果では Cr(VI):Cr(III)=7:3 程度と Cr(VI)割合が若干低くなる傾向であった。これは、Cr 濃度が希薄なため、測定精度の影響でこのような差が生じたと推測される。

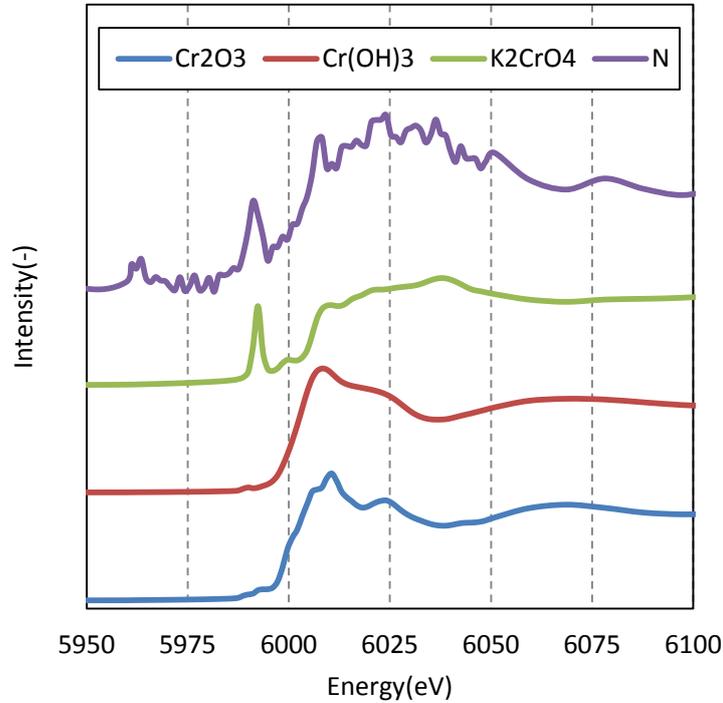


図-2 NのCr-K吸収端XANESスペクトル

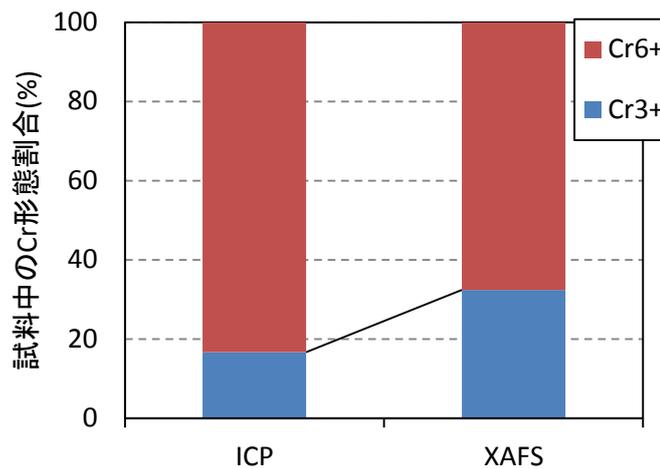


図-3 分析方法ごとのCr形態割合

図-4 に N、N-28d、N-28d-air の Cr-K 吸収端における XANES 測定結果を示す。全ての試料に対して、5992eV 付近に Cr(VI) の pre-edge ピークが確認され、6000eV 以降のスペクトル形状から、Cr(III) の存在も確認された。Cr(VI) のピーク強度としては N の測定結果が最も大きかった。この原因としては、N-28d 及び N-28d-air に関してはセメントと水を質量比 2:1 で混合しているため、セメントが希釈されているためであり、結合水量などを考慮するとピーク強度は同程度となると考えられる。図-5 に Cr(VI) 及び Cr(III) の存在割合を示す。全ての試料において、Cr(VI) 及び Cr(III) の割合は Cr(VI):Cr(III)=7:3 程度であり、水和反応及び気中養生は Cr の形態変化に大きな影響を与えないことが確認された。

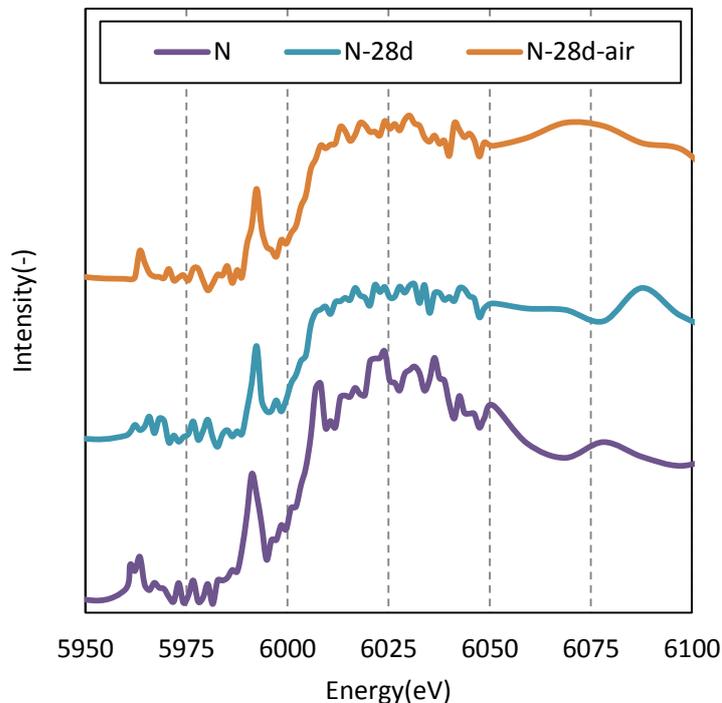


図-4 N、N-28d、N-28d-airのCr-K吸収端XANESスペクトル

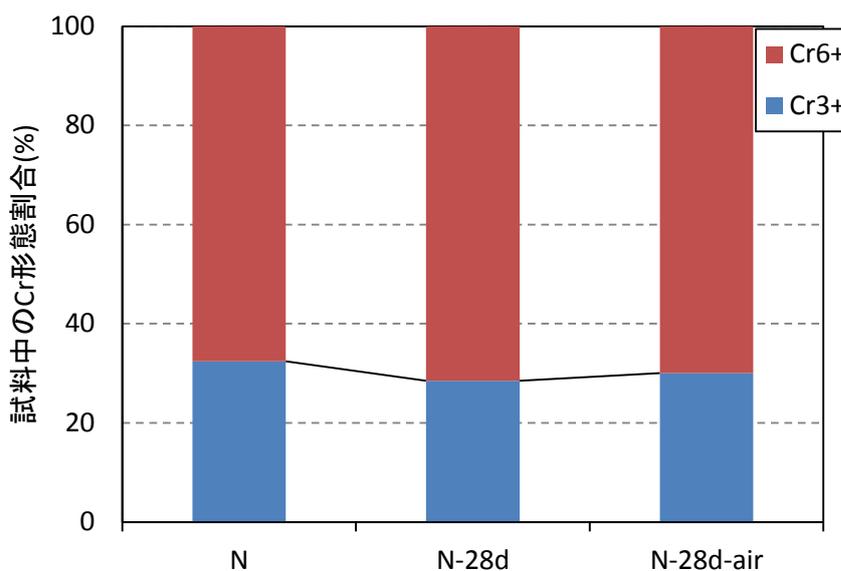


図-5 N、N-28d、N-28d-airのCr形態割合

図-6 に測定回数を変化させた場合の測定精度を把握するために、測定を 2、3、4 回繰り返した場合の平均値で算出した Cr-K 吸収端における XANES 測定結果を示す。対象試料は N-28d-air を用いた。また、図-7 に Cr(VI) 及び Cr(III) の割合を示す。測定回数を増やすことで、若干ノイズが減少していることから、測定精度は向上していることが確認された。しかし、Cr(VI) 及び Cr(III) の割合は測定回数の増加に関係なく同程度であることから、本研究内においては測定回数の増加が結果に与える影響は小さいと確認された。そのため、測定精度の向上には測定回数でなく測定時間を長くするなどの対応も必要であると考えられる。

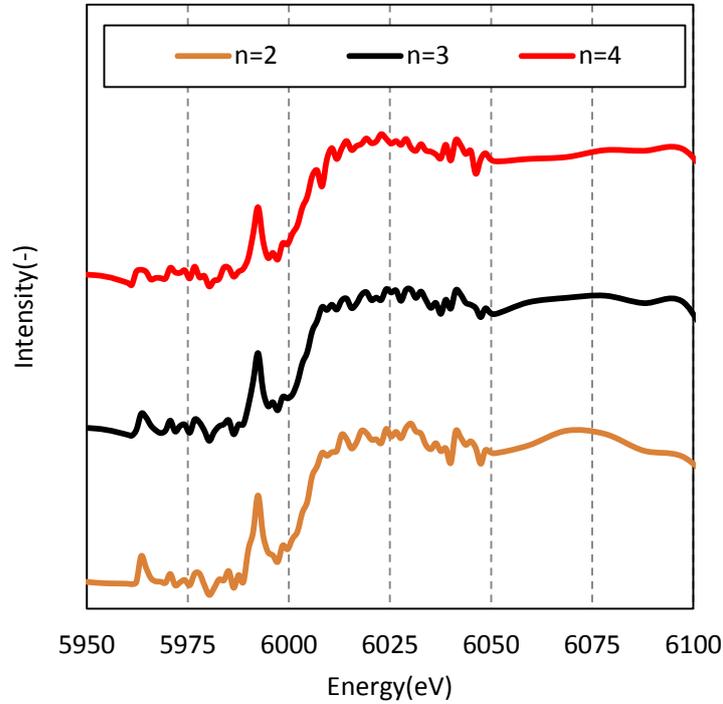


図-6 測定N数ごとのCr-K吸収端XANESスペクトル (N-28d-air)

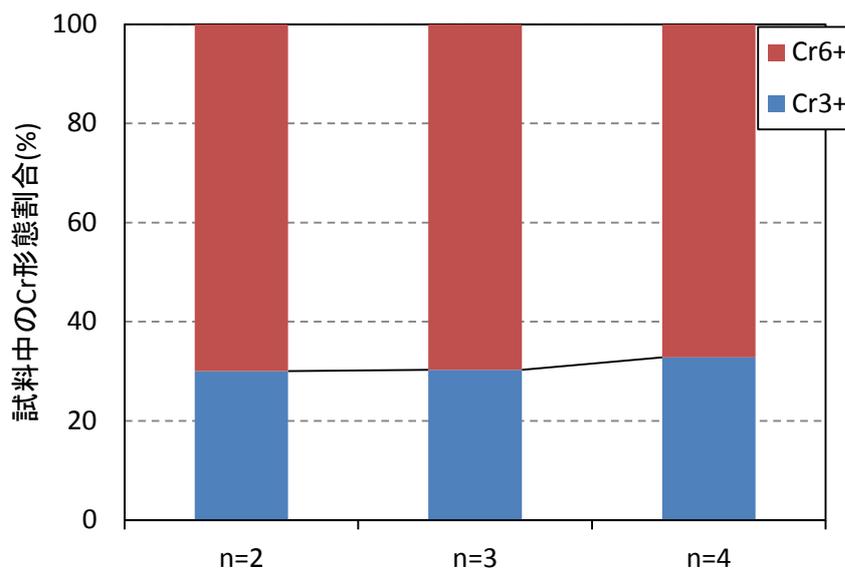


図-7 測定N数ごとのCr形態割合

今回の測定結果より、本試験条件内において水和反応の前後や養生方法が異なった場合でも、Cr(VI)とCr(III)の割合はすべて同程度であった。

5. 今後の課題

試験方法などに関しては、問題なく測定が実施できた。しかし、Cr濃度が希薄であるため、測定精度はやや低かったと考えられる。次回測定時には、測定時間を長くすることで、測定精度を向上させていきたい。また、今回試験に用いた試料には還元能力がなかったため、Cr(VI)及びCr(III)割合の変化を確認することができなかった。今後、還元効果が期待される試料(硫酸第一鉄(FeSO_4))、高炉スラグ微粉末などをセメントに混和した場合の調査が必要と考えている。

6. 参考文献

- 1.大宅淳一ほか:六価クロムの AFm 相への固定化と溶出挙動,Cement Science and Concrete Technology ,No.64,pp.35-41,2010
- 2.露本伊佐男ほか:X線吸収微細構造による標準ポルトランドセメント中の微量クロムの分析,Journal of the Ceramic Society of Japan 111 [8] ,pp.608-610,2003
- 3.日本規格協会:JIS k 0102 工場排水試験方法,pp.260-270

7. 論文発表・特許 (注:本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

なし

8. キーワード (注:試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

普通ポルトランドセメント、六価クロム、三価クロム、XAFS、蛍光法