

Ca₄Al₂Fe₂O₁₀-CaCrO₄-CaSO₄ 系の水和生成物と その水和生成物によるクロム酸イオンの固定

大宅 淳一・小西 洸*・新 大軌*・三五 弘之・宮内 雅浩*・坂井 悦郎*
(日本大学理工学部一般教育化学教室, *東京工業大学大学院理工学研究科材料工学専攻)

Hydrated Products of Ca₄Al₂Fe₂O₁₀-CaCrO₄-CaSO₄ System and Immobilization of Chromate Ion by Their Hydrated Products

Junichi OHYA, Hiroshi KONISHI*, Daiki ATARASHI*, Hiroyuki SANGO,
Masahiro MIYAUCHI* and Etsuo SAKAI*

(Course of Chemistry, Department of Liberal Arts and Science, College of Science and
Technology, Nihon University, 7-24-1 Narashinodai, Funabashi-shi, Chiba 274-8501;

*Department of Metallurgy and Ceramics Science, Graduate School of Science and Technology,
Tokyo Institute of Technology, 2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552)

In this study, we investigated about hydrated products synthesized from Ca₄Al₂Fe₂O₁₀ (C₄AF), gypsum, CaCrO₄ and water. Moreover, immobilization behavior of CrO₄²⁻ ions by their products was examined. Various calcium aluminate mono phases (AFm phase) containing SO₄²⁻ and/or CrO₄²⁻ ion were formed. The basal spacing *d*₀₀₃ of AFm phase was gradually increased with increasing in the mixing ratio of CaCrO₄ to C₄AF. When 50 and 75 mol% of CaCrO₄ to C₄AF were mixed in the sample, part of C₄AF was remained and a small amount of ettringite (Ca₆Al₂(OH)₁₂·3SO₄·26H₂O) was formed. When 100 mol% of CaCrO₄ was mixed in sample, part of C₄AF was remained and a small amount of Ca₆Al₂(OH)₁₂·3CrO₄·26H₂O was formed.

At the soaking test of their products, almost all CrO₄²⁻ ions were immobilized in the hydrated products when less than 50 mol% of CaCrO₄ to C₄AF were contained in the sample. When more than 75 mol% of CaCrO₄ was added, almost 80% of CrO₄²⁻ ion was immobilized, and CrO₄²⁻ concentrations in the liquid phase were more than 2.0 mg/L. The fixation ability of CrO₄²⁻ by hydrates generated from C₄AF was better than that due to Ca₃Al₂O₆.

(Received May 22, 2013)

(Accepted Jun. 24, 2013)

Key words : C₄AF, AFm phase, Calcium aluminate hydrated products, Hexavalent chromium

1 はじめに

近年, 日本では循環型社会形成のため, 持続可能な循環型の産業システムの構築や廃棄物の最終処分の減量などに取り組んでいる。セメント産業においても, 他産業からの廃棄物や副産物などを原料やエネルギー源として多く活用しており, セメント原料として使用する廃棄物処理量の増加が望まれている^{1),2)}。しかし, 近年のセメント生産量は減少傾向にあるため, 廃棄物処理量を増加するためには廃棄物の使用原単位をさらに増大させる必要がある。セメント原料として使用する廃棄物である各種焼却灰や石炭灰や下水汚泥な

どは, 普通ポルトランドセメントと比較してアルミニウム成分(以下 Al 成分)を多く含むことから, 廃棄物使用量をさらに増大させるとセメントクリンカーに占める間隙相量が多くなるものと思われる。このため, 間隙相量の増加に関連した検討は多くされており, とくに, 水和初期における反応性が高い Ca₃Al₂O₆(以下 C₃A)に着目した検討³⁾が多くされてきた。一方, C₃Aと同じく間隙相を構成する化合物である Ca₄Al₂Fe₂O₁₀(以下 C₄AF)に着目した例⁴⁾は少ない。鉄成分(以下 Fe 成分)を添加することによって, 増加した Al 成分とともに C₄AF の生成を促すことが, 間隙相量をさらに増加させることを考えた場合における処方の一つ

となると思われる。このような場合、既往のポルトランドセメントと比較してFe成分を多く添加することにより、セメント焼成温度が低くなることも予想でき、エネルギー使用の観点からも有効である可能性が高い。

一方、C₄AFを多く含むセメントが初期の水和反応性や流動性、耐久性以外の物性に関しても既存のポルトランドセメントと同程度の機能をもつ必要がある。とくに検討すべき重要な性能の一つとして、セメントの水和生成物によるCrO₄²⁻イオンの固定能が挙げられる。これは天然由来の主原料や廃棄物などのセメント原料には少量のクロムが含まれているが、このクロムの一部がセメント焼成過程を経るとCrO₄²⁻イオンに変化してしまうためである。また、このCrO₄²⁻イオンがセメントの水和時に硬化体から周囲環境に溶出してしまう事例が、たびたび問題となっている。このために、セメント系材料を地盤改良および改良土に利用する場合にはあらかじめ溶出試験を行い、六価クロムの溶出量が環境基準値を超えないことを確認することが義務付けられている。

筆者らはすでにC₃Aの水和生成物であるAFm相がイオン交換によりCrO₄²⁻イオンを固定化することを報告⁵⁾しており、また盛岡ら⁶⁾はC₄AFなどのカルシウムアルミノフェライト系化合物の水和にともなう六価クロムの固定を検討している。しかし、C₄AFに関しては、セッコウが共存するなどのセメント中での水和反応を模した検討はほとんど行われていない。

そこで、本報告ではC₄AFおよびセッコウの水和生成物による六価クロムの固定能について明らかにすることを目的とした。また、C₄AFの水和反応については、AFm相以外にFe(OH)₃や無定形のα-Fe₂O₃(hematite)⁷⁾またはFeとCaおよびH₂Oからなるゲル状水和物の生成⁸⁾などが知られている。これらのC₄AFの水和反応にともなって生成するFeを含んだ生成物についても検討した。

2 実 験

2.1 実験試料

実験で使用したC₄AFはCaCO₃、Al₂O₃およびFe₂O₃(いずれも試薬特級、和光純薬工業社製)をモル比4:1:1で混合し、1380°Cで2時間保持を3回繰り返すことにより合成した。この合成したC₄AFは、あらかじめ粉末X線回折(XRD)測定により単一相であることを確かめた。

続いて、このC₄AFと試薬特級のCaSO₄·2H₂OおよびCaCrO₄·2H₂Oを表1の割合で混合し、水粉体質量比0.6で20°Cの条件で28日間水和させた。所定期間経過後、多量のアセトンに浸漬させながら粉碎し

Table 1 Mixing ratio of C₄AF, gypsum and CaCrO₄·2H₂O in molar.

	C ₄ AF	Gypsum	CaCrO ₄ ·2H ₂ O
0%Cr	1.0	1.0	0.0
25%Cr	1.0	0.75	0.25
50%Cr	1.0	0.50	0.50
75%Cr	1.0	0.25	0.75
100%Cr	1.0	0.0	1.0

た。その後、固液分離した固相を、20°C 9.7×10⁻³ Paの条件で24時間減圧乾燥を行い、水和生成物の検討などを行った。なお、これらの試料をCaCrO₄の置換率を用いて、それぞれ0%Cr, 25%Cr, 50%Cr, 75%Cr, 100%Crと表記した。

2.2 水和生成物の観察および同定

各試料の生成相は、XRD(BrukerAXS社製)により同定を行った。また、SEM(KEYENCE社製)を用いて生成物の観察を行った。さらに、表面を研磨した試料を反射電子像で観察したうえで、EDX(KEYENCE社製)により研磨面における試料表面の元素分布を分析した。

2.3 水和生成物の浸漬試験

溶液/粉体質量比が100になる割合で飽和Ca(OH)₂溶液と各試料を混合し、20°C条件下で1週間かくはんした。なお、かくはん後の溶液のpHは12付近であった。この溶液中の全クロム濃度をICP発光分析(TELENDYNE INSTRUMENTS社製)により測定し、固相に固定化されているクロムの量を求めた。なお、溶液のpHはすべて11以上の値を示していたことから、液相のクロムイオンは水酸化クロムを生成する。しかし、水酸化クロムの溶解度積は6.3×10⁻³¹であるために、液相のクロムイオンの濃度はきわめて小さいと考えられる。したがって、ICP発光分析により求めた全クロム濃度が、実質的には六価クロムの濃度に相当すると判断した。

3 実験結果と考察

3.1 C₄AFの水和反応

水和物試料(0%Cr)研磨面の反射電子像を図1に示す。図中には輝度の高い領域とその周囲にある輝度の低い領域が確認できた。走査型電子顕微鏡測定での反射電子像において、画像のコントラストは粒子中の平均原子番号に依存したものであることから、これらのコントラストは組成の違いによるものといえる。そこで、EDXによる面分析の結果を図2に示す。なお、図2において明度が高いほど各元素の濃度も高くなっている。図中の反射電子像(図2(d))中の輝度の高



Fig. 1 Backscattered electron image of hydrated C_4AF and gypsum by SEM.

—: 20.0 μm

い部位では、Fe 元素(図 2(c))と Ca 元素(図 2(a))を含むが、Al 元素(図 2(b))の含有量が少なかった。一方、同図内の輝度の低い粒子は Ca や Al を多く含むものの Fe 元素をほとんど含んでいなかった。なお、XRD による定性分析ではモノサルフェート水和物($Ca_4Al_2(OH)_{12} \cdot SO_4 \cdot 6H_2O$, $AFm(SO_4)$)のみが同定できた。この結果、図 1 や図 2 において輝度の高い粒子の周囲に生成した輝度の低い粒子は、 $AFm(SO_4)$ であるものと思われる。また、福原ら⁸⁾は C_4AF -二水セッコウ系の水和反応の際に C_4AF の形骸粒子として Fe を多く含むゲル状水和物が残存することを報告し

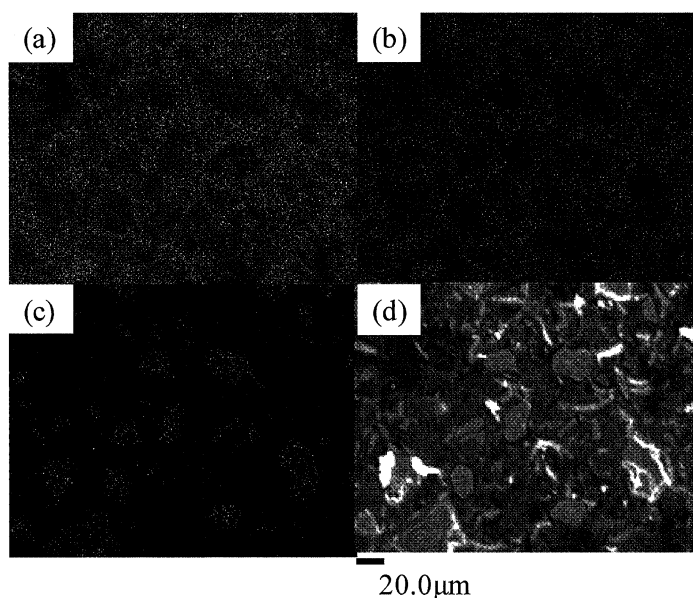


Fig. 2 Element distribution of hydrated C_4AF and gypsum by EDX ((a) : Ca, (b) : Al, (c) : Fe, (d) : Backscattered electron image of polished surface).

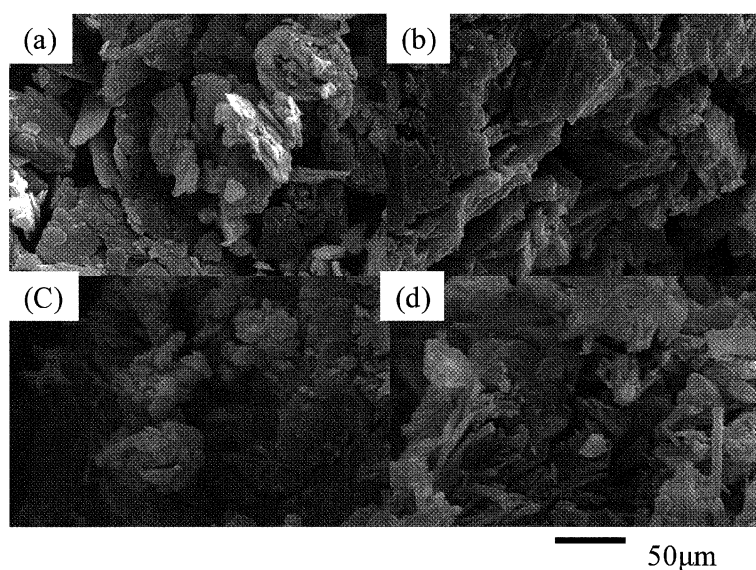


Fig. 3 SEM micrograph of hydrated products ((a) 0%Cr, (b) 25%Cr, (c) 50%Cr, (d) 100%Cr).

ているが、反射電子像において輝度が高く、Fe および Ca を多く含む領域は福原らの示したゲル状水和物であるものと推察できる。

3・2 C₄AF-CaSO₄-CaCrO₄ 系における水和生成物

C₄AF-CaSO₄-CaCrO₄ 系の水和生成物について SEM を用いて観察した結果を図 3 に示す。いずれの試料でも板状結晶が観察できた。また、50%Cr と 100%Cr では、少量の針状結晶を観察できた。そこで、生成相を明らかにするために、各試料の XRD パターンより同定した結果を表 2 に、また、図 4 には各試料の XRD パターンを示す。なお、表および図中では層間の陰イオンとして SO₄²⁻ イオンおよび CrO₄²⁻ イオンが共存している AFm 相 (Ca₄Al₂(OH)₁₂·xCrO₄·(1-x)SO₄·6H₂O) および同陰イオンが CrO₄²⁻ イオンのみである AFm 相 (Ca₄Al₂(OH)₁₂·CrO₄·6H₂O) を各々 AFm(SO₄, CrO₄) および AFm(CrO₄) と記した。また、CrO₄²⁻ イオンを含まず SO₄²⁻ イオンのみを含むエトリンサイト (Ca₆Al₂(OH)₁₂·3SO₄·26H₂O) を AFt(SO₄)、一方 CrO₄²⁻ イオンのみを含むエトリンサイト系水和物 (Ca₆Al₂(OH)₁₂·3CrO₄·26H₂O) を AFt(CrO₄) と表記した。

いずれの試料でも AFm 相を同定できた。また、50%Cr、75%Cr および 100%Cr では、少量の C₄AF の残存および少量のエトリンサイト系水和物の生成が確認でき、50%Cr および 75%Cr では AFt(SO₄)、100%Cr では AFt(CrO₄) の生成が認められた。これらの試料では未反応の C₄AF が残存しているため、生成する AFm 相に対する CaSO₄ および CaCrO₄ のモル比が 1.0 を超え、同モル比が 3.0 であるエトリンサイト系水和物が生成したと思われる。

本検討において、CaCrO₄ 添加量の多い試料ほど未

反応の C₄AF が残存していた。また、盛岡らの報告⁶⁾においても、CrO₄²⁻ イオンを含んだ場合のカルシウムアルミノフェライトの水和反応が遅延していたことから、CrO₄²⁻ イオンの添加はカルシウムアルミのフェライト相の水和反応を遅延させるものと考えられる。

次に、各原料組成で生成した AFm 相の 003 面の面間隔値の変化を図 5 に示す。すでに、筆者らは CrO₄²⁻ イオンおよび SO₄²⁻ イオンを層間に共存する AFm 相の面間隔は、各々のイオンの組成比によって変化することが報告している⁵⁾。本報告では、C₄AF-CaSO₄·2H₂O-CaCrO₄ 系で生成した AFm 相の面間隔について検討した。既報の C₃A-CaSO₄-CaCrO₄ 系水合反応で生成した AFm 相の場合と比較すると⁵⁾、未反応の C₄AF および AFt 系水和物の生成によって出発原料の組成からのずれがあるものの、AFm 相の面間隔の変化はほぼ同様の傾向を示しており、CaCrO₄ 量の増加に伴い 003 面の面間隔が大きくなることが確認できた。なお、2θ = 31~32° (CuKα) 付近に現れる 110 面の面間隔はほとんど変化しておらず、AFm 相中の CrO₄²⁻ イオン含有量が増加するにしたがい、c 軸方向の面間隔のみが大きくなった。

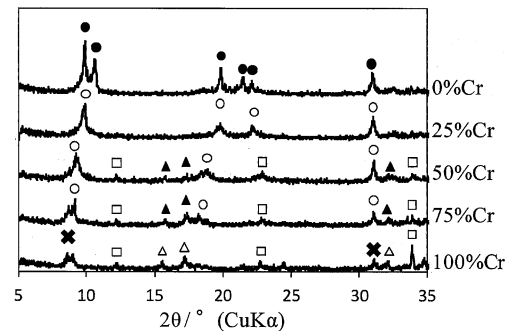


Fig. 4 XRD patterns of hydrated products in C₄AF-CaSO₄-CaCrO₄ system.

● : AFm(SO₄), ○ : AFm(SO₄, CrO₄)
 ✕ : AFm(CrO₄), ▲ : AFt(SO₄)
 △ : AFt(CrO₄), □ : C₄AF

Table 2 Hydrated products in Ca₃Al₂O₆-CaSO₄-CaCrO₄ system detected by XRD.

	0%Cr	25%Cr	50%Cr	75%Cr	100%Cr
AFm(SO ₄)	○	×	×	×	×
AFm(SO ₄ , CrO ₄)	×	○	○	○	×
AFm(CrO ₄)	×	×	×	×	○
AFt(SO ₄)	×	×	△	△	×
AFt(CrO ₄)	×	×	×	×	△
C ₄ AF	×	×	△	△	○

Peak intensity ○ : Strong, △ : Weak, × : not detected.
 AFm(SO₄) : Ca₄Al₂(OH)₁₂·SO₄·6H₂O
 AFm(SO₄, CrO₄) : Ca₄Al₂(OH)₁₂·(SO₄, CrO₄)·6H₂O
 AFm(CrO₄) : Ca₄Al₂(OH)₁₂·CrO₄·6H₂O
 AFt(SO₄) : Ca₆Al₂(OH)₁₂·3SO₄·26H₂O
 AFt(CrO₄) : Ca₆Al₂(OH)₁₂·3CrO₄·26H₂O
 C₄AF : Ca₄Al₂Fe₂O₁₀

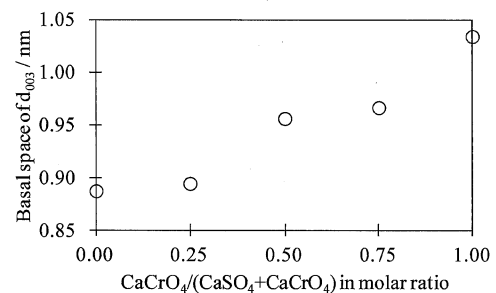
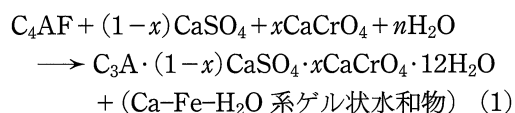


Fig. 5 Influence of CrO₄ on the Basal space of AFm d₀₀₃.

以上のことから、 $C_4AF-CaSO_4-CaCrO_4$ 系では、 C_4AF が完全に水和反応した場合にはAFm相が生成し、さらに残存するCaとFeは水酸化物ゲルを生成すると考えられる。ここで、 $CaSO_4$ に対する $CaCrO_4$ の置換率を x とすると、次の(1)式が予想される。



ただし、未反応の C_4AF が残存した場合は一部のモノサルフェート水和物および $CaSO_4$ からエトリンガイト系水和物が生成する。なお、(1)式ではFeは全てゲル水和物中に含まれると仮定したが、その一部はAFm相やエトリンガイト系水和物中のAlと置換していると考えられる。

3.3 水和生成物からの CrO_4^{2-} イオンの溶出

2.1で合成した水和生成物における CrO_4^{2-} イオンの固定能を検討するために浸漬試験を行い、液相のクロム濃度および同濃度より求めた各試料中の CrO_4^{2-} イオンの固定化率を表3に示す。クロム含有量の少ない25%Crおよび50%Crでは、液相中のクロム濃度は $1.1 \times 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以下の非常に低い値を示し、固相へのクロムの固定率は99.98%以上の高い値を示した。これに対して、75%Crおよび100%Crではクロム含有量が多くなるにしたがい液相中に溶出したクロム濃度は高くなった。そこで、表2に示す固相中の生成相と表3に示す液相中のクロム濃度を比較すると、AFm相の層間に SO_4^{2-} イオンと CrO_4^{2-} イオンが共存している場合、とくにその層間中の CrO_4^{2-} イオンの量が少ない試料ほど CrO_4^{2-} イオンの液相への溶出量が少なかった。一方、AFm(CrO_4)および

Table 3 Immobilization ratio of CrO_4^{2-} ion in hydrated products.

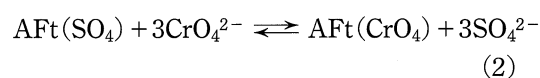
Sample	Concentration of Cr in liquid phase/ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$	Immobilization ratio of Cr/%
25%Cr	0.7×10^{-2}	99.98
50%Cr	1.1×10^{-2}	99.99
75%Cr	2.7	97.58
100%Cr	28.6	80.52

Table 4 Thermodynamic parameters^{10)~12)}.

Chemical formula	$\Delta_f G^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
AFt(SO_4)	-15,205.9
AFt(CrO_4)	-15,130.4
SO_4^{2-}	-744.53
CrO_4^{2-}	-727.75

AFt(CrO_4)が生成した場合において、含有するクロムの10%以上が溶出した。ただし、既報⁹⁾のモノサルフェート水和物に対して $CaCrO_4$ を添加した系では、水/固体質量比が30であるにもかかわらず水和生成物(AFm(SO_4, CrO_4))からのクロムの溶出濃度は $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ となり、本系での $1.1 \times 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以下の値と比較して非常に高い値を示した。これは、 $Fe(OH)_3$ のゲル状水和物は正電荷を帯びているために負電荷を帯びた陰イオンを凝斥することが知られているが、本系で生じたFeを多く含むゲル状水和物が CrO_4^{2-} イオンを液相より除去したことにより、AFm相のみで行った検討例⁹⁾と比較して液相中のクロム濃度が低い値となったものと考えられる。

ここで、 CrO_4^{2-} イオンの水和物への固定について、表4に示したエトリンガイト系水和物および CrO_4^{2-} イオン、 SO_4^{2-} イオンの標準ギブスエネルギーの値からさらに考察を加える。 CrO_4^{2-} イオンおよび SO_4^{2-} イオンが共存した条件でエトリンガイト系水和物が生成した50%Crおよび75%Crにおいては、(2)式のイオン交換反応を想定することができる。



(2)式の標準反応ギブスエネルギー($\Delta_r G^\circ$)は表4の値を用いると $25.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であることから、反応が右辺から左辺に進むことがわかる。このため、 CrO_4^{2-} イオンと SO_4^{2-} イオンを液相に共存した場合において生成したエトリンガイト系水和物には、 CrO_4^{2-} イオンよりも SO_4^{2-} イオンが固相に取り込まれやすいと考えられる。さらにXRDにより測定したエトリンガイト系水和物の各面間隔はAFt(SO_4)とほとんど変わらない値であったことから、50%Crおよび75%Crで生成したエトリンガイト系水和物中に CrO_4^{2-} イオンがほとんど取り込まれていないものと考えられる。以上より、 $C_4AF-CaSO_4-CaCrO_4$ 系における水和生成物中で CrO_4^{2-} イオンを取り込んでいる水和生成物は、50%Crおよび75%Crでは主にAFm相とFeを多く含むゲル状水和物であり、25%CrではAFm相とFeを多く含むゲル状水和物であると考えられる。また、100%Crでは SO_4^{2-} イオンが含まれていないため、 CrO_4^{2-} イオンはAFm相およびエトリンガイト系水和物とFeを多く含むゲル状水和物に取り込まれたものと考えられる。

4 ま と め

$C_4AF-CaSO_4-CaCrO_4$ 系における水和生成物による CrO_4^{2-} イオンの固定挙動について検討した結果、以下の結論を得た。

1) C₄AF-CaSO₄ 系の水和生成物として、モノサルフェート水和物(AFm(SO₄))が確認できたが、ヘマトイトなどのFeを含む結晶性物質は確認できなかった。

2) AFm相はいずれの水和試料においても確認でき、その003面の面間隔がCrO₄²⁻イオンの含有量の増加に伴い大きくなった。

3) SO₄²⁻イオンに対するCrO₄²⁻イオン置換率が50 mol%以下の試料においては、水和生成物の浸漬試験の結果、CrO₄²⁻イオンはほぼその全量が水和物中に固定され、液相に溶出したクロムはほとんど検出されなかった。

4) SO₄²⁻イオンに対するCrO₄²⁻イオン置換率が50 mol%以上の試料では、C₄AFの一部が残存し、さらにAFt相の生成が確認された。このAFt相は、SO₄²⁻イオンを含有する試料ではCa₆Al₂(OH)₁₂·3SO₄·26H₂Oの組成を示し、一方、SO₄²⁻イオンを含有しない試料ではCa₆Al₂(OH)₁₂·3CrO₄·26H₂Oが生成した。

5) CrO₄²⁻イオンをSO₄²⁻イオンに対して75 mol%以上置換した試料の浸漬試験の結果、液相のCr濃度は2.0 mg·dm⁻³以上の値となった。

6) C₄AFより合成した水和物は、カルシウムアルミネート系の水和物だけでなくFeを多く含むゲル状水和物を含んでいるため、C₃Aを用いた場合よりも液相のCrO₄²⁻イオン濃度が低くなるものと考えられた。

文 献

- 1) 坂井悦郎, 大門正機, セラミックス, **41**, 94-99 (2006).
- 2) 坂井悦郎, 未来材料, **6**, 38-43 (2006).
- 3) たとえば, T. C. Powers, "Properties of Fresh Concrete", John Wiley & Sons Inc., New York, (1968) p. 290-291.
- 4) 三隅英俊, 丸屋英二, 大崎雅史, 高橋俊之, セメント・コンクリート論文集, **63**, 135-141 (2009).
- 5) E. Sakai, J. Ohya, S. Takahashi, M. Daimon, *J. Soc. Inorg. Mater. Japan (Muki-Materiaru)*, **12**, 179-183 (2005).
- 6) M. Morioka, K. Nakamura, H. Sango, S. Tanaka, O. Machinaga, Y. Aoyama, *J. Soc. Inorg. Mater. Japan (Muki-Materiaru)*, **12**, 3-11 (2005).
- 7) たとえば, 荒井康夫, "セメントの材料化学", 大日本図書(1984) p. 37-138.
- 8) M. Fukuhara, S. Goto, K. Asaga, M. Daimon, R. Kondo, *Cem. Con. Res.*, **11**, 407-414 (1981).
- 9) 大宅淳一, 山本賢司, 三五弘之, 坂井悦郎, セメント・コンクリート論文集, **64**, 35-41 (2010).
- 10) B. Lothenbech, T. Matschei, G. Möshner, F. P. Glasser, *Cem. Con. Res.*, **38**, 1-18 (2008).
- 11) R. B. Perkims, C. D. Palmer, *Cem. Con. Res.*, **31**, 983-992 (2001).
- 12) R. B. Perkims, C. D. Palmer, *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, **63**, 1969-1980 (1999).

1) 坂井悦郎, 大門正機, セラミックス, **41**, 94-