



NO<sub>x</sub>

SO<sub>x</sub>



Kiln operation



Eco Cement & its clinker

## 4) Aggregate recycling

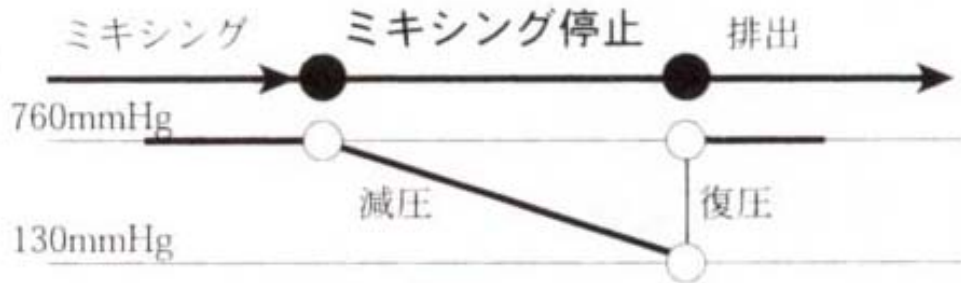
Aggregate recycling from waste concrete becomes small business.

Many problems must be solved.

How to gather proper quality ? Ex. Alkali-silica reaction

How to improve the surface of gravel ?

Ex. Vacuum mixing



Void on surface of gravel

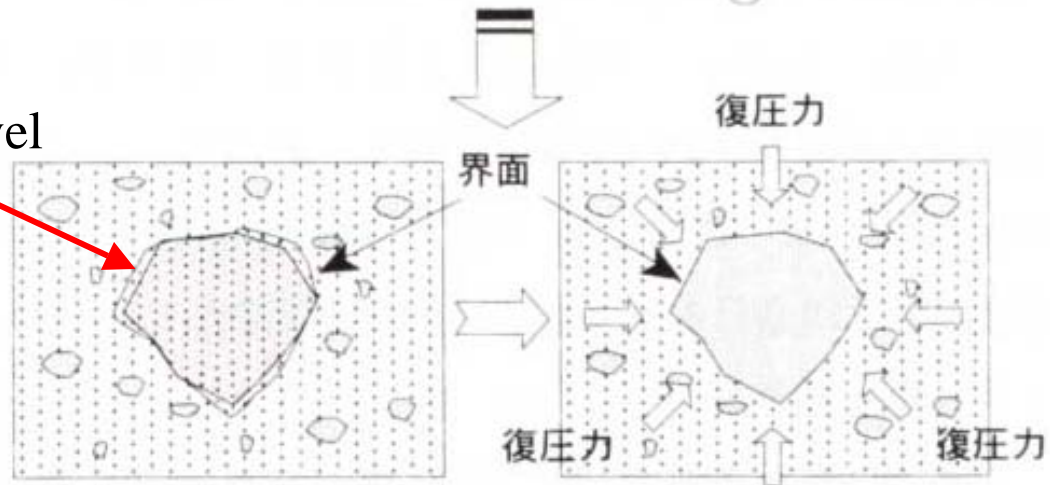
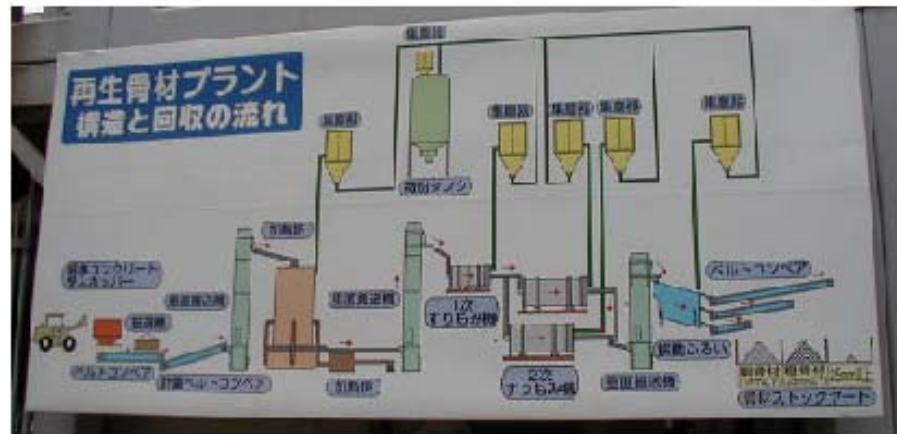


図-1 圧力履歴および骨材・ペースト界面の変化



# Aggregate recycling at construction job-site



### 3 Chemical admixtures

#### 1) Introduction

Chemical admixture is one kind of **surfactant** to get --

-- better workability of RMC

-- better durability of hardened concrete

Because chemical admixture can contribute to :--

-- **water reduction** of RMC, finally hardened concrete

-- introduce **small air-bubble** properly

-- prolong **working time** of RMC, e.g. slump & flow life

Chemical admixture react cement particles by :--

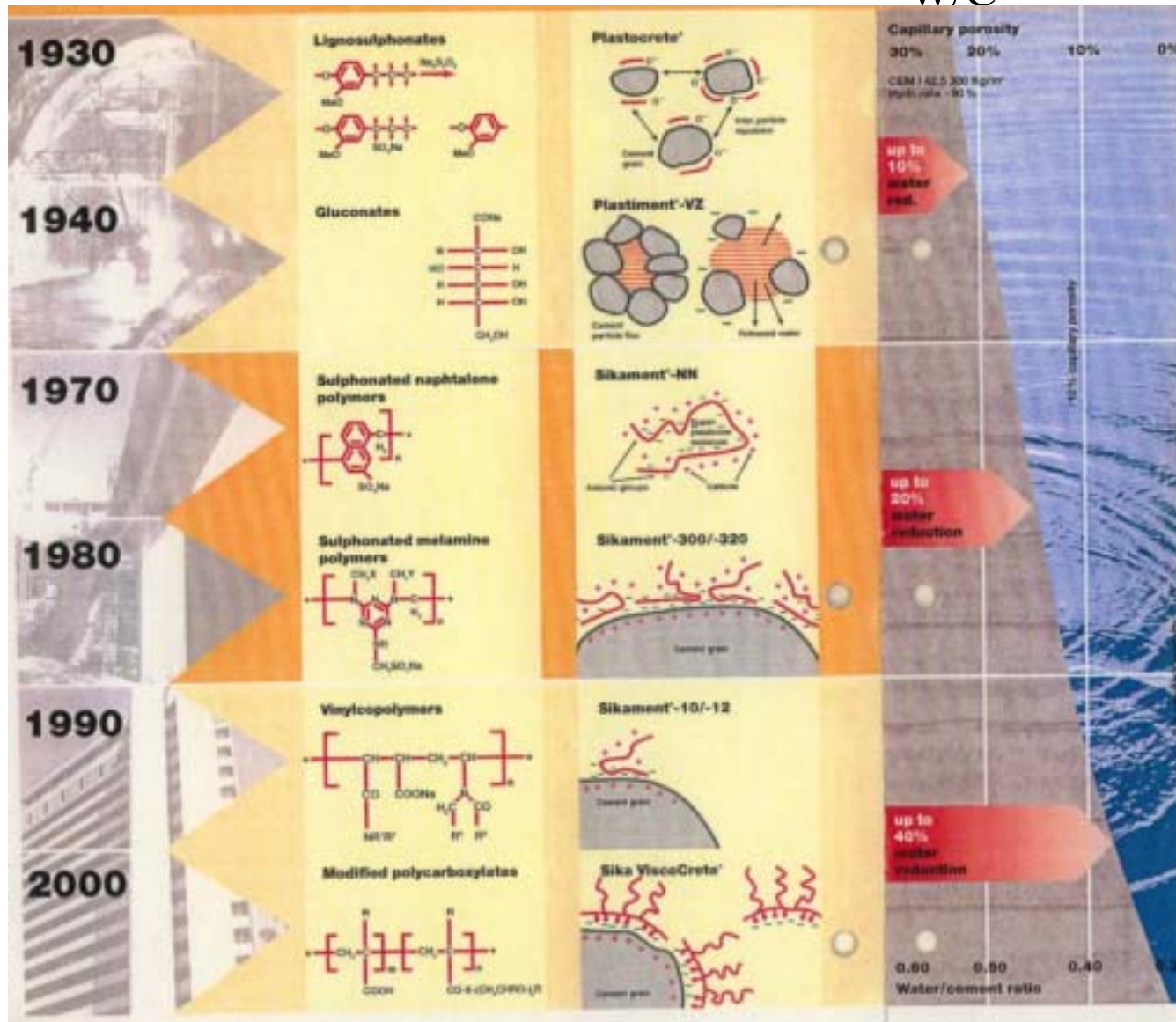
-- electrostatic repulsive force

-- chelate effect

-- steric hindrance

# 2) History

Year      Chemical      Function      Water reduce  
W/C



## 現在使用中の主要な混和剤

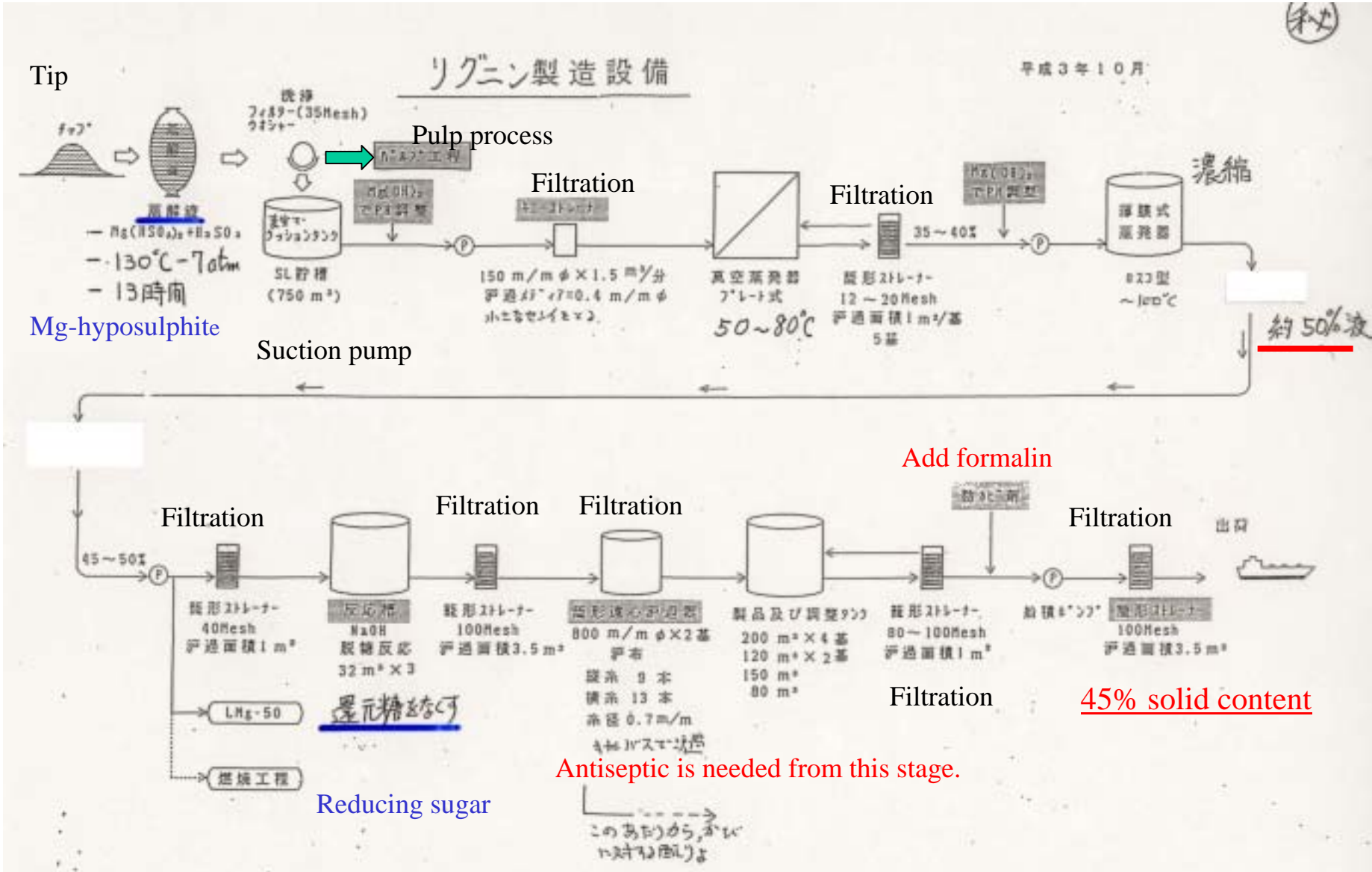
年代	混和剤の基本原料	備考	作用機構
1920	リグニンスルホン酸塩	パルプ副産物精製	静電反撥
1930	グルコン酸ソーダ ('31)	ブドウ糖の醗酵	静電反撥
1960	ナフタレンスルホン酸塩 ('65)	ナフタレンの縮重合	静電的反撥
	メラミンスルホン酸塩 ('68)	メラミンの縮重合	静電的反撥
1980	ポリカルボン酸塩 ('82)	(メタ)アクリル酸	静電反撥 + 立体障害
	アミノスルホン酸塩 ('85)	アミノスルホン酸	静電反撥 + 立体障害
1990	改良(櫛形)ポリカルボン酸塩	開発競争中	立体障害

### 脚注

年代は各基本原料が開発された年 **当然開発以後も改良が継続**  
 例えばリグニン系混和剤の場合、基本原料のリグニン自身の開発以降、  
 その改良及び添加剤技術で特性は除々に向上。現在でも全混和剤の  
**50%以上を占めている**  
 またポリカルボン酸系は**現在でも主ポリマー自体が開発競争中にある**

# 3) Lignosulfonate (LS) based admixture

## (1) Production process of LS





## (2) Use of LS as concrete admixture

105 k ton = Admixture (67k t) + Dye disperser (8k t) +.....

in 1997( Solid content base)

Ca,Na,Mg based high molecular electrolyte. (anion type)

Molecular weight of LS : ~ 10,000 or more

Long history, i.e. already established technology.

Less technical progress now. ~~→~~ Mainly Delivery & Marketing

Still main product, especially in civil engineering works.

In Tokyo area, demands for LS decreases because of aggregate.

Base of cement dispersion is electrostatic repulsion.

Raw material contains sugar, which is effective for retardation.

### (3) Example of formulation of LS based admixture

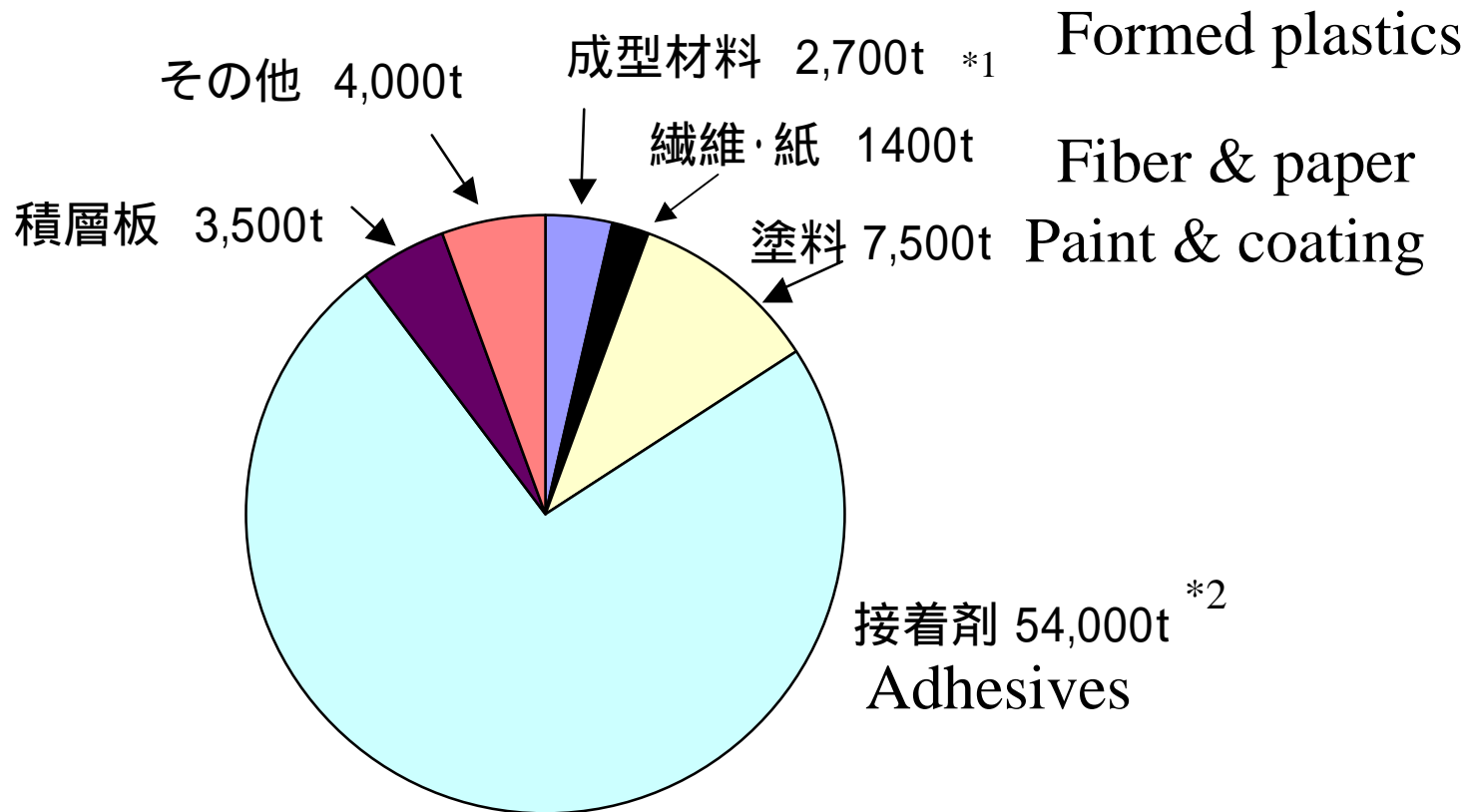
#### **Full season type**

Mg-LS (45% solid content)	98.2%
TEA (80% solution)	1.6%
Tri-butyl phosphate	0.15%
Formalin (37% solution)	0 ~ 0.4% (Seasonal adjustment)
Antiseptic	0 ~ 0.035% (Seasonal adjustment)

#### **Summer type**

Ca-LS (48% solid content)	98.5% (High sugar content)
TEA (80% solution)	0.8%
Tri-butyl phosphate	0.35%
Formalin (37% solution)	0 ~ 0.5 % (Seasonal adjustment)
Antiseptic	0 ~ 0.05% (Seasonal adjustment)

## (4) Melamine is widely used in our life.



2000年度 メラミンの用途 (総計 73,100t)

\*1 食器などが減り 91年の 1/3に落ち込む

\*2 ホルマリン規制で91年の40%増

## (5) Formaldehyde problem happen in Swiss

In 1990 formaldehyde problem was pointed out by Swiss government with data, if concrete, mixed with melamine & naphthalene based admixture, is wasted at near the source of water-supply.

Swiss Admixture Association (FSHBZ) checked the contents of complaint and re-tested.

Submitted the opposition report with the proposal.

Proposal says all criteria, covered from production to waste, are checked by 3<sup>rd</sup> party.

FSHBZ label is allowed if all check points are approved by auditor.

This is self-control norm.

➔ There is limitation. Ex. Formalin content  $< 0.5\%$



## 5) Sodium gluconate (SG) based admixture

(1) SG is biologically produced.

(2) SG shows strong chelate effect with Ca-ion and forms protective layer of hydrated cement particle, which causes retardation.

(3) Example of formulation (wt.%)

Sodium gluconate	30
------------------	----

Water	70
-------	----


Antiseptic	0.02
------------	------

Coloring	balance (e.g. LS)
----------	-------------------

## Info.

From labor accident report, one worker died during the work of admixture tank cleaning in Miyagi Prefecture in 1994

Report says there remained rotten admixture :

Sodium gluconate	3.98%		Mixture of SG & LS
Na-lignosulfonate	9.08%		
Triethanolamine	0.08%		
Formalin	0.12%		
Water	Balance		

## **7) Polycarboxylic acid (PA) polymer based admixture.**

- (1) Many chemicals are reported, e.g. polycarboxylate ether, maleic acid co-polymer, since end of 1980s.
- (2) Those may be produced by a few chemical companies.
- (3) In 1984 Nippon Scokubai invented the base of this admixture.  
Copolymer of polyalkylene glycol ester monomer and (meth)acrylic acid.
- (4) This kind of polymer is still under development and their details are closed, which causes strong confidentiality even to MSDS.
- (5) Basically their function is carboxylic ion part.
- (6) Most of polymer based HRWRs are formulated using 2-3 or polymers to meet customer needs.

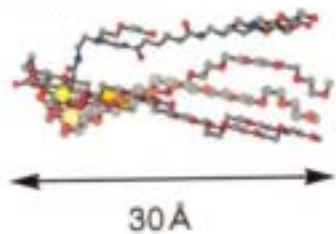
## (7) Example of formulation (wt.%)

Product name	80N	80S	
Polymer-600	37.1	22.3	) Polymer combination
Polymer-700	-----	29.7	
Ethylenediamine	1.2	1.2	
TEA	0.8	0.8	
Coloring	0.3	0.3	
Water	59.4	44.6	
AE agent	0.2	0.2	
AF agent	1.0	0.9	

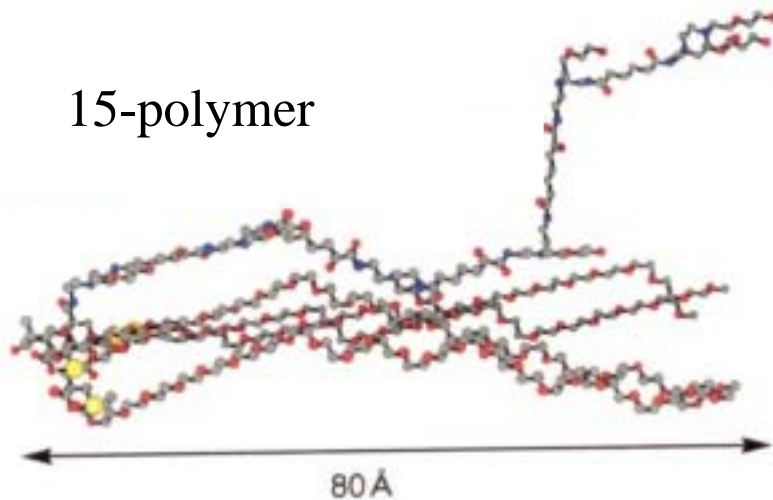
  
 To get longer workable time



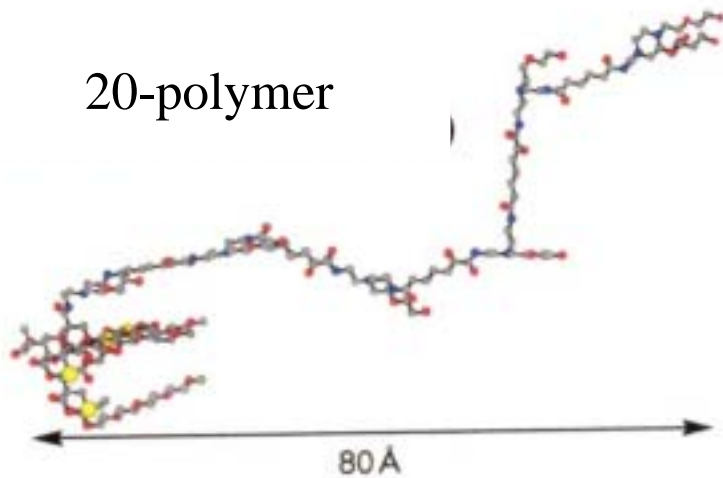
22-polymer



15-polymer



20-polymer



- : Carbon (C)
- : Oxygen (O)
- : Nitrogen (N)
- : Sodium (Na)

-COONa →

## 製品安全データシート

製品及び会社情報

会社名：日本油脂株式会社 千島工場  
 住 所：川崎市川崎区千島町3-3  
 担当部門：千島工場 管理課  
 TEL 044-288-2153 FAX 044-288-7957

改訂(6)年月日 平成13年7月20日

### MSDS of polymer from NOF

Chemical name



組成、成分情報

製品名 マリアリム AKM-60F

化学名 α-アリル-ω-メトキシポリオキシエチレン・  
マレイン酸共重合物の水溶液

成分及び含有量 主成分 58~62%

化学式又は構造式 省略

Japanese TSCA number



官報公示整理番号 (6)-2030

CAS No. なし

TSCA なし

EINECS ポリマーに関する適用除外物質

労働安全衛生法 該当物質なし

PRTR法 該当物質なし

毒物劇物取締法 該当物質なし

危険有害性の要約 分類の名称 分類基準に該当しない。  
 危険性 特になし  
 有害性 酸性なので付着すると炎症を起こす恐れがある。

応急措置 目にはいった場合：直ちに流水で十分、洗眼する。痛みや充血などの症状が有れば医師の診断を受ける。  
 皮膚についた場合：水で洗い流す。

# 製品安全データシート

## 1. 製品及び会社情報

製品の名称:

レオビルド SP8SV

コード No.14720

供給者名称: 株式会社エヌエムビー

住所: 〒106-0032 東京都港区六本木 3-16-26

担当部署: 品質保証管理部

電話番号: 03-3582-5166

FAX番号: 03-3585-5056

担当者: 山岡 真木

## 2. 組成、成分情報

製品の区別: (単一物質・混合物) 複合体水溶液

No chemical name

成分: ポリカルボン酸エーテル系化合物

No Japanese TSCA number

## 3. 危険有害性の要約

最重要危険有害性: 有害性は低いと考えられるが、接触により刺激性を有する可能性がある。

有害性の分類: 危険有害化学物質の分類基準に該当しない。

\*平成13年 厚生労働省/経済産業省告示 第二号 (平成13年3月30日)

## 4. 応急措置

目に入った場合: 多量の清浄な水で眼を洗浄した後、医師の診断を受ける。

洗浄の際は、まぶたを指でよく開き、眼球、まぶたのすみずみまで水がよく行きわたるように洗浄する。

皮膚に付着した場合: 製品に触れた部分を水又は微温湯を流しながら洗浄した後、石鹸を使ってよく落とす。

外観に変化がみられたり、痛みがある場合は医師の診断を受ける。

吸入した場合: 鼻をかみ、よくうがいをする。清浄な空気の場合へ移動して安静にする。

必要に応じて医師の診断を受ける。



## 製品安全データシート

データシートNo. 2058

### 1 化学物質等及び会社情報

製品名 : シーカメント 1100NT  
会社名 : 日本シーカ株式会社  
住所 : 神奈川県平塚市長静1-1 (〒254-0021)  
担当部門 : EHSマネージャー  
電話番号 : 0463-23-6014  
Fax番号 : 0463-21-6742  
緊急連絡先 : 0463-23-6014  
作成 : 2001年 6月 8日

### 2 組成、成分情報

単一製品・混合物の区別 : 混合物  
化学名 : コンクリート用化学混和剤  
危険有害成分 : なし  
成分及び含有量  
水 : 約77%  
ポリオキシエチレンポリアミドポリアミンポリカルボン酸エーテル : 約23%

No Japanese TSCA number

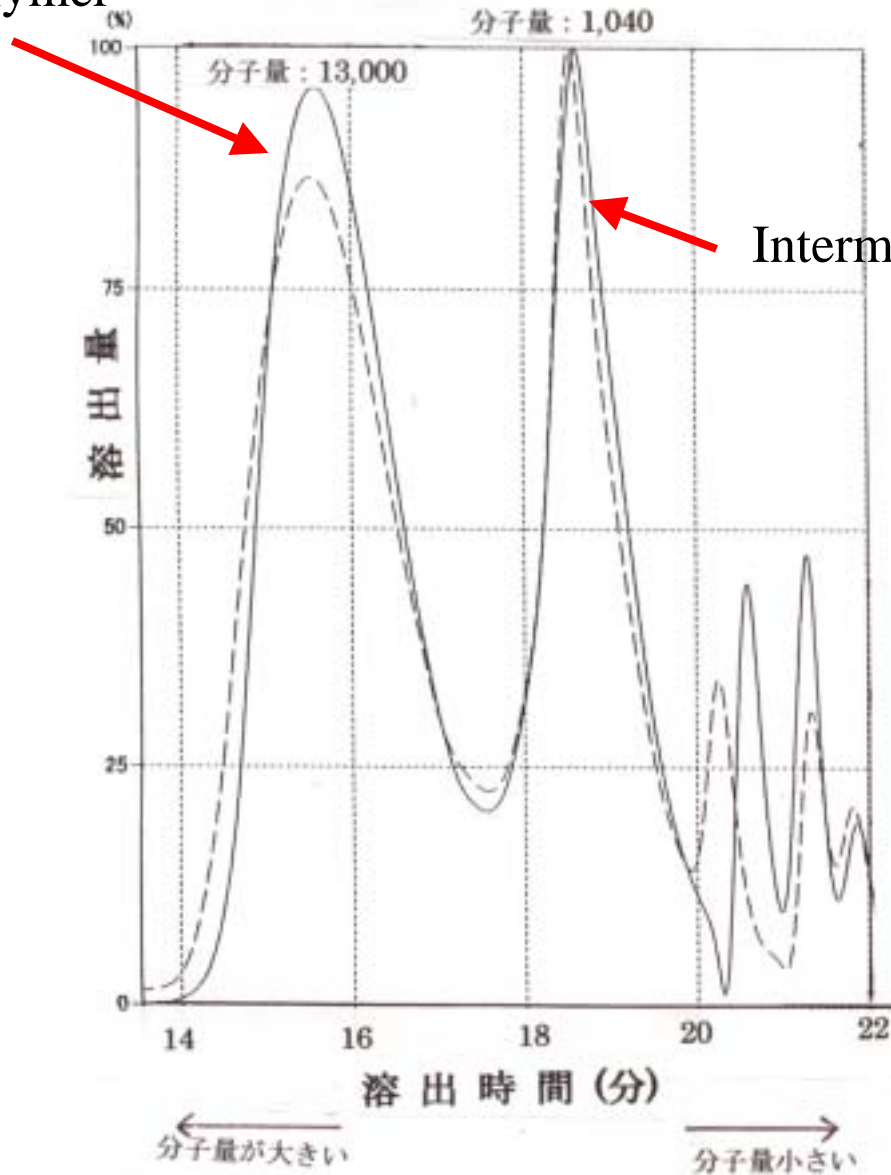
### 3 危険有害性の要約

最重要危険有害性及び影響 : 危険有害性の分類基準に該当しない  
人の健康に対する有害な影響 : 皮膚、粘膜に触れると、刺激性がある。  
環境への影響 : 情報なし  
物理的及び化学的危険性 : 特になし

### 4 応急措置

吸入した場合 : 空気の新鮮な場所に移る。何か症状が出たら医師の診断を受ける。  
皮膚に付着した場合 : 石鹸と大量の水で十分に洗い落とす。  
炎症、かゆみなどが出た場合、医師の診断を受ける。  
目に入った場合 : 清浄な流水で15分以上洗浄し、医師の診断を受ける。  
飲み込んだ場合 : 水や牛乳を飲ませて吐き出させ、医師の診断を受ける。

Main polymer



Intermediates and others

## 4 Gas emission from concrete

### 1) Formaldehyde emission

Concrete Cement (300 kg/m<sup>3</sup>)

AEWR (**LS type** containing 0.3% of 37% of formalin)

Others (Sand / Gravel / Water) Dosage = C x 1%

$$300 \text{ kg/m}^3 \times 1\% \times 0.3\% \times 37\% = \underline{3.3 \text{ g/m}^3 \text{ in concrete}}$$

Concrete Cement (400 kg/m<sup>3</sup>)

HRWR (**MS type** containing 0.4% of formalin)

Others (Sand / Gravel / Water) Dosage = C x 1%

$$400 \text{ kg/m}^3 \times 1\% \times 0.4\% = \underline{16 \text{ g/m}^3 \text{ in concrete}}$$

If its 1% emit from this concrete, applied to floor of room with 10cm of thickness, which is 10m<sup>2</sup> of area x 2m of height,

$$\text{Emission volume } 16 \text{ g/m}^3 \times 1\% \div 20\text{m}^3 = \underline{8,000 \text{ } \mu\text{g/m}^3}$$

## 2) Ammonia emission from concrete

### (1) Study might come from art museum construction

コンクリートからのアンモニアガス発生文献

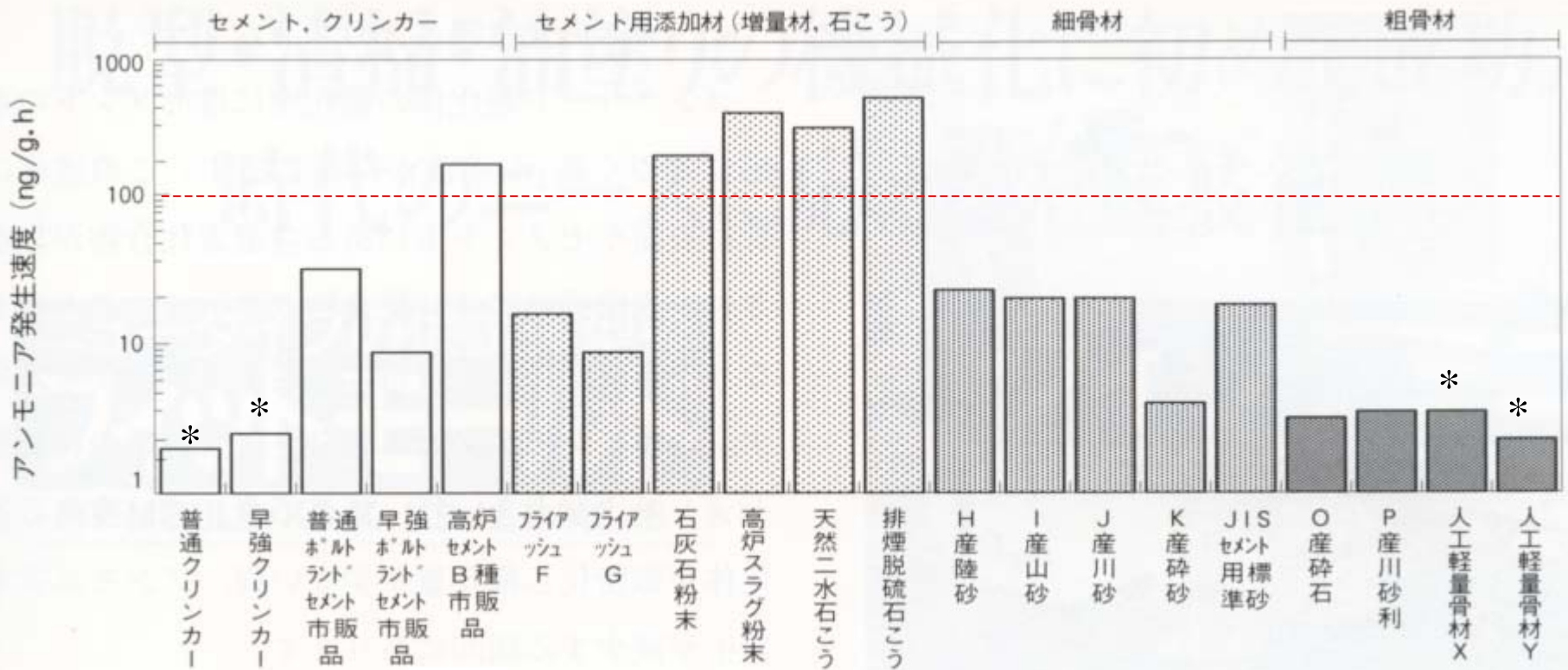
研究機関	分析対象物	濃度(ppm)	分析法及びコメント
千葉工大・大成(技研) 文献 1	安山岩 花崗岩 砂岩 石灰岩 頁岩 川砂 海砂	40 34 210 10 440 43 12	JIS G1228に準拠した不活性ガス加熱抽出室素分析装置
千葉工大・大成(技研) 文献 2	普通ポルトランドセメント 低熱ポルトランドセメント 高炉スラグ微粉末 フライアッシュ コンクリート	40-44 15 400 370 ---	JIS G1228に準拠した不活性ガス加熱抽出室素分析装置 中空円柱供試体の中を空気を流通させ累積アンモニア量を測定 砂岩では半月後に発生のピークなど
竹中(技研) 文献 3	シリカフューム(0,,20,30%)コンクリート	18-19	デシケータ中に直径20cm 高さ8cm 気中養生供試体を7日間静置後測定 同一セメント会社でも工場間で 0.5-22ppmとバラツキている
竹中(技研) 文献 4	コンクリート(セメント/細骨材/混和剤 を変えて検討)	放出速度	直径20cm高さ8cm円柱供試体を60C-5hr蒸気養生後7日間気中養生し、 デシケータに入れ6時間のアンモニア発生量を測定 同一セメント会社でも工場間で 0.5-22ppmとバラツキ 高性能AE減水剤ではAE減水剤より発生量多い

#### 文献

- 1 コンクリートにおけるアンモニアの発生機構
- 2 コンクリートにおけるアンモニアの発生機構
- 3 コンクリートから発生するアンモニアガスに関する研究
- 4 コンクリートから発生するアンモニアガスに関する研究

小林一輔 等  
小林一輔 等  
大野、世故等  
大野、世故等

建築学会大会講演梗概集 1999  
建築学会構造系論文集 No.532 27-33 2000年6月  
建築学会大会講演梗概集 1999  
コンクリート工学年次論文報告集 Vol.21 973 (1999)



コンクリート構成材料からのアンモニア発生  
(セメント・コンクリートp10, No.60 Jun. 2000)

Dr.Tanaka, Shimizu Corporation

\* After heat treatment



## (2) Image of ammonia gas emission

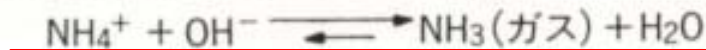
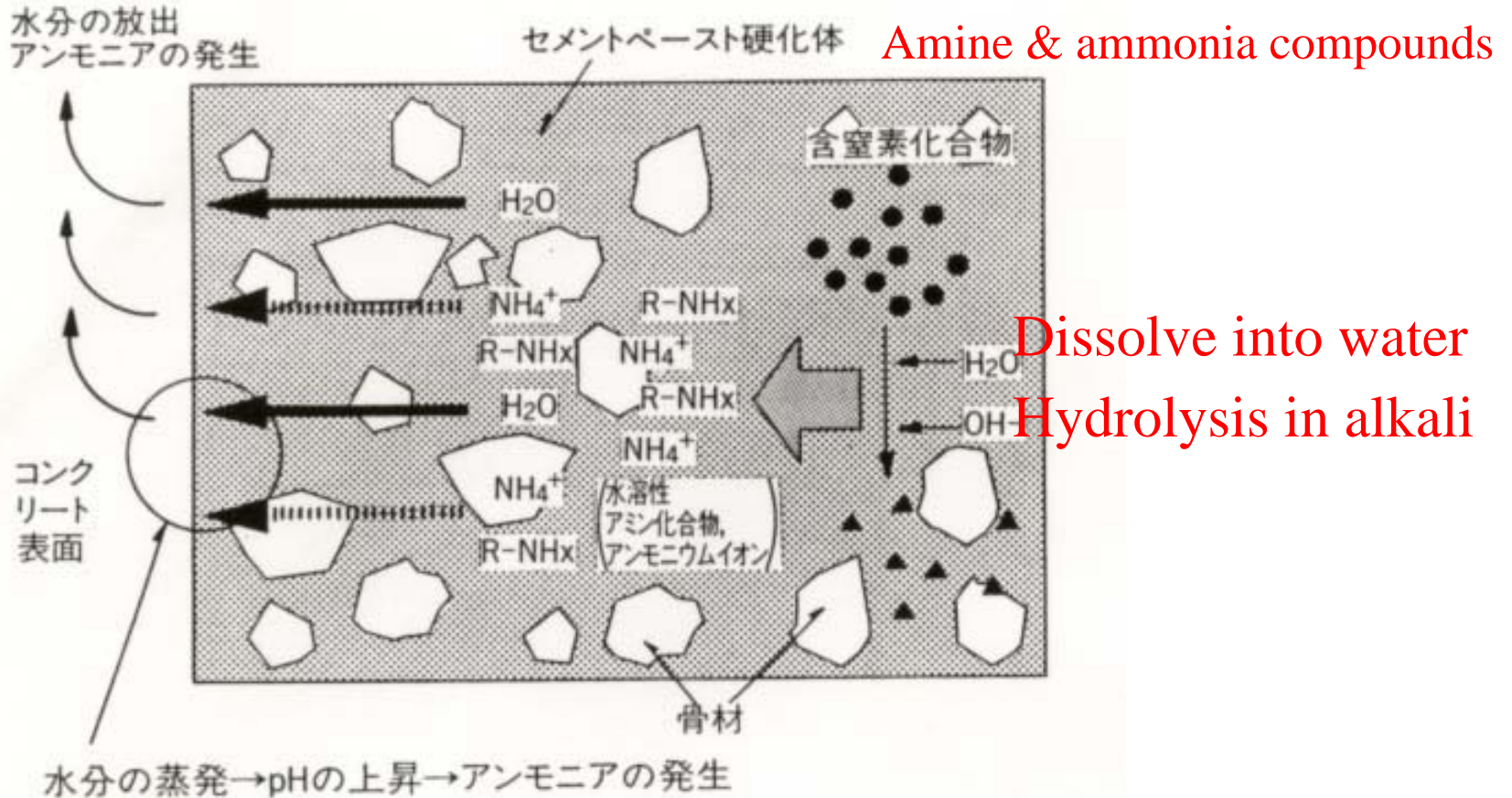


図4 コンクリートからのアンモニアの発生メカニズムのイメージ

### (3) Influence of HRWRs on ammonia gas emission

Concrete condition

Sand : Mountain sand    Gravel : Crashed limestone

HRWR : 3 brands (commonly used in Tokyo area)

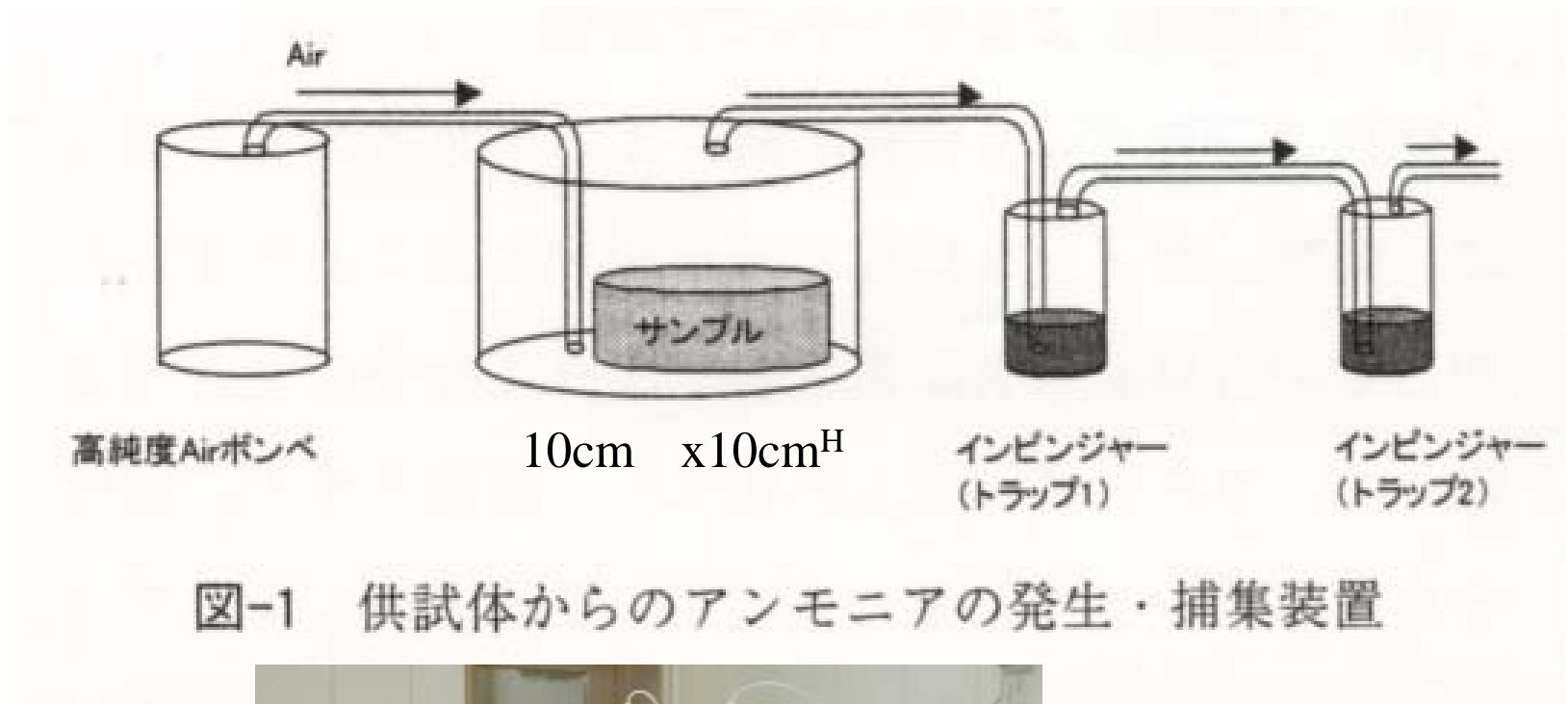
W/C	Concrete Materials (kg/m <sup>3</sup> )				
	Water	N-PC	Sand	Gravel	HRWR
30	165	550	828	850	C x 1.5%
36.3	200				without

Test Method : Next slide

Results

	Ammonia gas ( $\mu\text{g}/\text{m}^2/24\text{h}$ )		
	3 days	12 days	30 days
HRWR	1730	1130	522
Without	696	242	

As Tanaka says, ammonia emits for long period.




### 3) NO<sub>x</sub> gas emission

If admixture contains nitrate & nitrite salts, NO<sub>x</sub> gas may emit from concrete & others.

Anti-freezing & hardening accelerator admixture contain them.

Big trouble happened in Sapporo in 1992.

In winter, anti-freezing agent was used for construction, in which nitrite & nitrate chemicals were contained. Next summer NO<sub>x</sub> gas problem happened.  Air ventilation fan

Worker died during admixture tank cleaning, in which hardening accelerator remained for a long time.

## 5 Conclusions

Existing R&D on concrete mainly focuses on durability, better performance, easier application, etc.

But we must pay attention to :--

- (1) In concrete materials, unexpected additives, which would effect on environment & health, might be added with or without intention.
- (2) Negligence of importance of Japanese TSCA
- (3) Possibility of gas emission from concrete, HCHO, NH<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub> ....
- (4) Efficiency & profitable without professional ethics