

論文 コンクリートにおけるアンモニアの発生機構

小林一輔^{*1}・安 伸二^{*2}

要旨:美術館や博物館などで、新設の収蔵庫のコンクリートから発生するアンモニアによる文化財の変色現象が問題となっている。本研究は、不活性ガス中空素分析装置によるセメント中の全窒素量の分析ならびに昇温試験による窒素放出温度の確認を通じて、セメントの焼成過程で窒化物が生成していることを突き止めた。一般に窒化物は水と反応してアンモニアガスを発生する。普通ポルトランドセメントを用いたコンクリートを作製して、実際にアンモニアガスが発生することを確認した。以上から、コンクリートから発生するアンモニアはセメント中に生成している窒化物に起因する可能性が高いと結論した。

キーワード:アンモニア、コンクリート、文化財の変色現象、窒化物、セメント

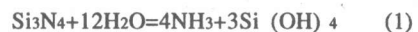
1. はじめに

美術館や博物館などでは約30年前から、新設のコンクリート収蔵庫に収納された油絵、染色品、絹類などの文化財の変色現象が問題になっている。原因として指摘されていたのは、コンクリートやモルタルから発生する臭気を伴う気体であったが、この気体がアンモニアであることを実験によって突き止めたのは、黒坂¹⁾であった。黒坂は多くの実験を重ねた結果、アンモニアの発生源の1つがセメントであることを確かめている²⁾。現在、この悪影響を避けるため、建物の竣工後半年から1年間の「コンクリート木枯らし期間」をおき、アンモニアガスの発散が収まるのを待ってから文化財が収納されている。最近では、コンクリート表面にアンモニアを吸収する特殊シートを張り付けるなどの工法³⁾や空調機にアンモニア吸収剤を設置する方法⁴⁾などの研究開発も行われている。しかし、コンクリート中のセメントからアンモニアが発生するメカニズムについては解明されていない。本文は、セメントの焼成過程でアンモニア発生の原因となる窒化物が形成される機構について考察し、これを実験によって確認した。また、同様な窒化物はフライアッシュや高炉スラ

グ微粉末においても存在している可能性が高いことを指摘した。

2. セメント焼成と窒化物の生成機構

コンクリート中でアンモニアガスが発生する可能性がある物質としては窒化アルミニウム(AIN)、または窒化ケイ素(Si₃N₄)などの窒化物がある。窒化ケイ素の場合を例にとると、式(1)のような反応によってアンモニアが生成する。



このような窒化物は以下の2つの条件が満足されなければ生成されない。

1) AlまたはSiの酸化物を含む材料が高温処理される際に還元されること。

2) その場に活性度の高い窒素が存在すること。まず、1)の条件について検討してみる。セメント中には珪酸3石灰、珪酸2石灰、アルミン酸3石灰及び鉄アルミン酸4石灰中として、いずれの酸化物も存在する。また、セメントを焼成の際には一酸化炭素が燃焼ガス中に0.07~0.3%程度(釜尻CO)含まれている⁵⁾。問題はこれらの還元特性である。金属酸化物の安定性を定量的にあらわす方法としては、酸化物生成の際の結合エネルギーと

*1 千葉工業大学教授 工学部土木工学科 工博 (正会員)

*2 大成建設(株) 技術研究所 仕上材料研究室 主任研究員 博士(工学) (正会員)

いう化学熱力学的な指標を用いる図-1がある。

図-1は、主な金属が酸素ガスと反応して金属酸化物を生成する際の自由エネルギー変化量 ΔG° を標準生成自由エネルギーと呼び、これと温度との関係を表している。この図から、一酸化炭素によって Al_2O_3 が還元される温度は2,000℃以上、 SiO_2 が還元される温度は1,500℃以上であることが分かる。セメントクリンカーの焼成温度は1,450℃であることから、 Al_2O_3 が還元される可能性はない。キルンの焼成温度が1,500℃前後となることから、還元されるとすれば SiO_2 である可能性が高い。

2)の条件に関しては、微粉炭の燃焼に伴うFuel NOxまたはThermal NOxの発生過程で過渡的に式(2)のように活性度の高い窒素が生成することを指摘できる。

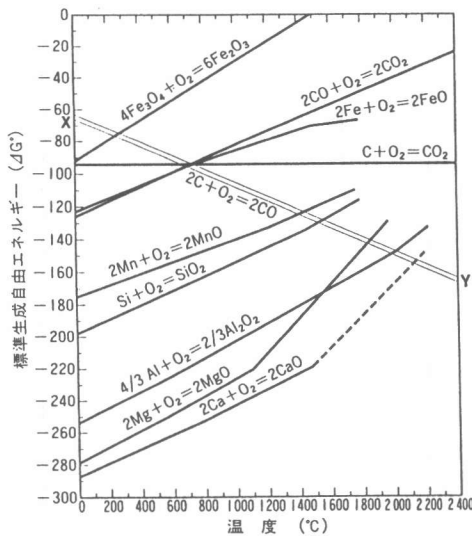


図-1 標準生成自由エネルギーと温度との関係

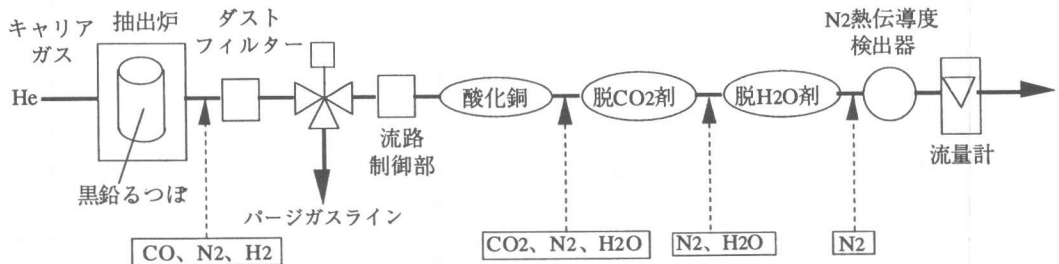


図-2 不活性ガス中窒素分析装置による分析系統図



還元されたSiは、この活性度の高い窒素と反応して、窒化ケイ素(Si_3N_4)が生成される。

3. セメント中の窒化物の確認

セメント中に存在する上記の窒化物は、ppmオーダーの微量と考えられる。これを通常の化学分析または電子線分析によって定量することは極めて困難である。そこで、セメントを高温で加熱して式(3)のように窒化物を分解させ、放出させた窒素を定量することによって間接的に窒化物の存在を確認することにした。



用いた装置は金属やセラミックスなどの固体材料中の窒素をppmオーダーで定量できる不活性ガス中窒素分析装置(堀場製作所製:EMGA-552)であって、その基本原理はJIS G 1228「鉄及び鋼-窒素定量方法」付属書4「不活性ガス融解-熱伝導法」に示されている通りである。図-2は、本装置による分析系統図を示したもので、試料約30mgを黒鉛ルツボに入れ、不活性ガス(He)気流中で融解して、発生した窒素ガスを熱伝導検出器を用いて定量する。試料として用いたセメントは市販の4銘柄の普通ポルトランドセメント及びクリンカーの合計5試料である。分析結果を表-1に示す。表-1から、セメント中には60ppm~130ppmのレベルの窒素が含まれていることが分かる。

4. セメント中における窒化ケイ素の確認

上記の分析では、セメント中に窒素が存在す

表-1 セメント中の窒素含有量

セメントの 銘柄	窒素含有量 (N)		Nの 平均値
	(ppm)		
A	134.1, 136.2, 122.5	130.9	
B	90.0, 105.0, 103.8	99.6	
C	72.6, 71.0, 74.8	72.8	
D	60.7, 59.6, 58.4	59.6	
E*	59.8, 67.7, 62.7	63.3	

* クリンカー

ることは確認できても、それが窒化ケイ素から発生したものであることは分からない。これを調べるために、不活性ガス中窒素分析装置による昇温試験を行った。窒化物の種類によって熱分解温度を調べることによって窒化物を同定するものである。試験は、試料を一定速度(10℃/sec)で2,500℃まで加熱していき、窒素ガスの抽出ピークが現われる温度を調べるのである。窒化ケイ素には結晶構造の異なる α 型(低温相)

と β 型(高温相)がある。図-3は、日本セラミックス協会の標準試料(JCRM R003)による窒化ケイ素の昇温試験結果である。この図から α - Si_3N_4 の分解温度(不活性ガス中)は約1,500℃であり、 β - Si_3N_4 温度(不活性ガス中)は約1,900℃であることが分かる。さらに、 α 型と β 型の中間に抽出ピークが存在する。これは、 α 型と β 型の混在型と考えられ、その分解温度(不活性ガス中)は、約1,750℃である。セメントの昇温試験を行い、これらの温度で窒素の抽出ピークが確認できれば窒化ケイ素の存在が確認されたことになる。図-4~5は普通ポルトランドセメント、図-6はクリンカーの昇温試験結果であるが、これらの図から、セメントの不活性ガス中の窒素放出温度は、1,700℃~1,750℃であることが分かる。この結果から、セメント中に存在している窒化物が、 α 型と β 型との混在型の窒化ケイ素であると考えられる。このような混在型の解明は今後の課題である。

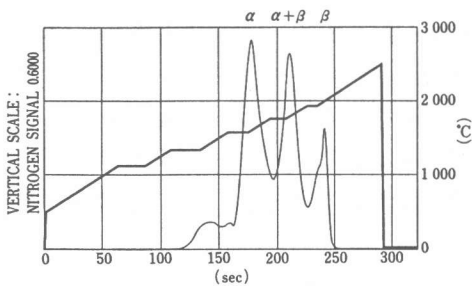


図-3 窒化ケイ素(Si_3N_4)の昇温試験結果

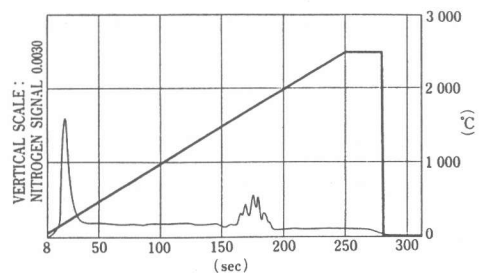


図-5 セメントCの昇温試験結果

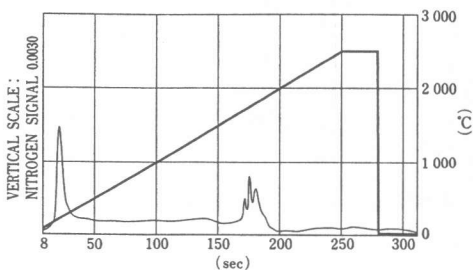


図-4 セメントAの昇温試験結果

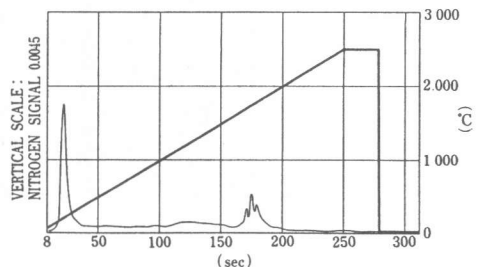


図-6 クリンカーの昇温試験結果

5. 混和材に起因するアンモニアガスの発生

コンクリートからのアンモニアの発生が、セメント製造の際の原料焼成過程で生成する少量の窒化物に起因するとすれば、同様な高温処理を経て得られるフライアッシュや高炉スラグ微粉末のような混和材の場合にも窒化物が形成されている筈である。黒坂は、1978年にスラグ量の異なる高炉セメントを用いたコンクリートから発生するアンモニア量を測定し、スラグ量の多いものほどアンモニア発生量が多いことを確認している²⁾。一方、ドイツでは、火力発電所における接触触媒法によるNO_x低減策と関連してフライアッシュ中に生成するアンモニアがコンクリートに及ぼす影響について検討を行っている⁷⁾。本研究では、市販のフライアッシュと高炉スラグ微粉末各1銘柄について、全窒素量を不活性ガス中窒素分析装置によって分析した。その結果、フライアッシュでは440ppm、高炉スラグ微粉末では560ppmの窒素が検出された。これらは、いずれもセメントの場合と同様な窒化物として存在していると考えられ、現在、昇温試験などにより確認を行っている。

6. コンクリート試料によるアンモニアガスの定量的把握に関する実験

6.1 概要

以上の検討を通じて、セメント、フライアッシュ及び高炉スラグ微粉末中にアンモニアの発生因となる窒化物が存在する可能性が高いことが明らかになったので、これらを用いたコンクリート供試体を作製し、発生するアンモニアを定量した。

6.2 実験方法

コンクリートから発生するアンモニアガスの測定に関しては、黒坂がインドフェノール法を用いて測定を行っている。著者らは図-7のような装置を用いて、コンクリートから発生するアンモニアガスをイオン交換水に溶解させ、アンモニウムイオンとして捕集した。アンモニウムイオンの定量はイオンクロマトグラフィー法によって行った。コンクリートの配合は水セメント比が40%、50%及び60%の3種で、これらはいずれも普通ポルトランドセメントを用いた。水セメント比が50%の配合では、高炉スラグ微粉末をセメント重量の30%、50%及び70%置き換えた場合ならびにフライアッシュを30%及び50%置き換えた場合について実験を行った。単位水量はフライアッシュを混和した場合(150kg/m³)を除き、一定(154kg/m³)とした。細骨材には珪砂を、粗骨材には最大寸法が20mmの砕石(砂岩)を使用した。また、練り混ぜ水に

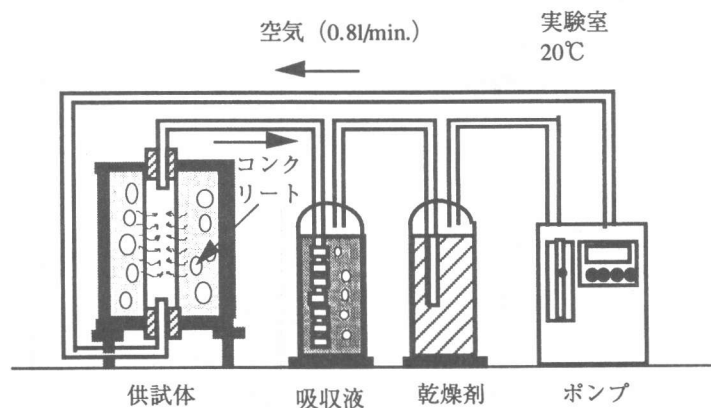


図-7 コンクリートから発生するアンモニアガスの捕集装置

はイオン交換水を用いた。

練り混ぜたコンクリートは、硬質塩化ビニール製の容器に直接打ち込み、外径145mm、内径49mm、高さ144mmの厚肉円筒形の供試体を作製した。この供試体では、アンモニアを内壁面から発生させることになる。コンクリート打ち込み4時間後から図-7の装置によってアンモニアの捕集を開始し、これを6日間継続した。このようにして捕集したアンモニウムイオンをイオンクロマトグラフィー法によって定量した。従って、得られた分析値はコンクリート打ち込み後6日間の累積値である。なお、図-7における吸収液の量は250mlとした。6日間で実験を打ち切った理由は、予備実験によりコンクリート打ち込みから6日間を経過するとアンモニアの発生量が急激に少なくなることが確認されたからである。

6.4 実験結果と考察

表-2に、アンモニウムイオンの分析結果を示す。まず、試料No.1、No.2及びNo.8について水セメント比の影響を見ると、アンモニウムイオン濃度は、W/C=50%の場合が最も大きく、以下、W/C=60%、W/C=40%の順となっている。試料中の窒素含有量が最も大きいW/C=40%の場合にアンモニウムイオンが最も小さくなったのは、コンクリート組織が緻密であり、毛管孔

隙を通じてのアンモニアの放出が抑制されたためと考えられる。また、試料No.2、No.4、No.5及びNo.6の結果から、高炉スラグ微粉末を用いた場合には、その置換率が增大するに従って、アンモニウムイオンの濃度も増加していることが分かる。その程度は、セメント単味の場合に比べて、2.4～9.1倍であり、試料中の窒素含有量の大小を反映した結果になっている。同様な傾向はフライアッシュを用いた場合にも認められる。これらの傾向は、黒坂が1978年に行った実験結果を裏付けたものである。

さて、分析したアンモニウムイオン濃度を、試料中の窒素が全てアンモニアとなり、250mlの吸収液に100%吸収されたとして求めた試料中のアンモニウムイオン濃度と比較すると、極めて大きな差がある。この原因を確かめるために、水セメント比が50%の配合のコンクリートをφ5×10cmの円柱体に成型し、6日間上記のコンクリート試料と同一の環境に置いて細孔溶液を抽出した。抽出液をイオンクロマトグラフィー法によって分析したところ、240ppmのアンモニウムイオンが定量された。この値は、試料中の窒素が全てアンモニアとなった場合の濃度の約80%に相当し、コンクリート中の窒素の大部分は細孔溶液中にアンモニウムイオンとして存在することが確認された。

表-2 コンクリート試料によるアンモニアの分析結果

試料 No.	W/C	高炉スラグ置換率(%)	フライアッシュ置換率(%)	アンモニウムイオン濃度(ppm)	試料中の窒素含有量(mg) ⁺	試料中のアンモニウムイオン濃度(ppm) [*]
1	40	0	0	0.95	70	360
2	50	0	0	1.44	56	289
3		30	0	3.44	154	792
4		50	0	7.23	222	1144
5		70	0	13.1	289	1488
6		0	30	4.05	130	668
7		0	50	5.76	177	910
8		60	0	0	1.38	47

+ セメント、高炉スラグ微粉末、フライアッシュなどの全窒素量から算出した値

* 試料中の窒素が全てアンモニアとなり、250mlの吸収液に100%吸収されたと仮定した場合の濃度

7. 結論

本研究によって得られた結果を要約すると以下のようである。

- 1) 普通ポルトランドセメント中には60~130 ppm程度の窒素が存在しており、この窒素は窒化ケイ素として存在していることが不活性ガス中窒素分析法によって確認された。窒化ケイ素は、水と反応してアンモニアガスを生成する。従って、普通ポルトランドセメントを用いたコンクリートからはアンモニアガスが発生する。
- 2) 普通ポルトランドセメントと同様な高炉処理を経て得られるフライアッシュや高炉スラグ微粉末においては4百から6百ppmの窒素が検出された。この場合も、普通ポルトランドセメントの場合と同様な窒化物が生成している可能性が高い。
- 3) 普通ポルトランドセメント、高炉スラグ微粉末、フライアッシュなどを用いたコンクリートからアンモニアが発生し、その発生量はほぼこれらの素材の窒素含有量を反映していることが実験によって確認された。

謝辞

金属酸化物の還元と窒化物の生成に関して、千葉工業大学金属工学科の茂木教授から有益な示唆を賜った。また、コンクリートから発生するアンモニアガスの測定方法に関しては黒坂五馬氏から細部にわたってご指導を頂いた。さらに、窒化物の熱分解に関しては、(株)堀場製作所科学計測開発部の林氏から貴重なアドバイス

を頂いた。ここに記して深甚の謝意を表す。最後に、本研究の実施に当たって終始ご協力を頂いた千葉工業大学土木工学科の森 弥広講師に心から感謝する。

参考文献

- 1) 岸谷孝一・黒坂五馬：コンクリートから出る空中遊離物質が他の物質に及ぼす影響(その8)、空中遊離アンモニア(1)、昭和51年度日本建築学会関東支部研究報告集、pp.385-388、1976
- 2) 黒坂五馬：コンクリートから出る空中遊離物質が他の物質に及ぼす影響(その10)、空中遊離アンモニア(3)、昭和53年度日本建築学会関東支部研究報告集、pp.357-360、1978
- 3) 三谷ほか：美術館・博物館におけるアンモニア抑制工法の開発、大林組技術研究所報、No.53、pp.99-104、1996
- 4) 小塩ほか：美術館用空調設備、第9回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会、pp.117-120、平成2年5月
- 5) 「SP、NSPキルンの耐火物に関する実態調査」セメント製造専門委員会報告、T-16、セメント協会、1985
- 6) Richardson, F.D. and Jeffrs, J.H.E : J.Iron Steel Inst., 160, 261, 1948
- 7) Backers, H. P. and Koch, H. J. : Eigenschaften von Beton mit NH₃-befrachter Steinkohlenflugasche, BETONWERK+FERTIGTEIL TECHNIK, HEFT 3, 1988