

論文 骨材種類と空隙率がポーラスコンクリートの NO_x 除去性能に及ぼす影響

向 泰尚^{*1}・中澤 隆雄^{*2}・今井 富士夫^{*3}・尾上 幸造^{*4}

要旨: 連続空隙を有するポーラスコンクリートにゼオライトを混入し、さらに光触媒酸化チタンを混入あるいは塗布することにより、大気中の窒素酸化物 (NO_x) などの汚染物質を除去できることが知られている。本研究では、使用骨材の種類および空隙率がポーラスコンクリートの NO_x 除去性能に及ぼす影響について実験的な検討を行った。また、Fe 型人工ゼオライト混入の有無およびポーラスコンクリート表面への光触媒酸化チタンの塗布の有無の影響についても併せて検討した。

キーワード: ポーラスコンクリート、窒素酸化物、光触媒酸化チタン、人工ゼオライト、骨材、空隙率

1. はじめに

近年の自動車交通量の増大とともに、窒素酸化物 (NO_x) による大気汚染が深刻な問題となっており、大気環境基準の達成は依然として困難な状況にある。この問題を解決すべく、光エネルギーにより有機化合物や細菌等の有害物質を酸化・除去できる光触媒が注目され、様々な分野に応用されている。

光触媒機能を有する物質として、酸化チタン、酸化亜鉛といった金属酸化物、CdS のような金属硫化物、CdSe のような金属カルコゲナイトのようなものがあり、その中でも特に酸化チタンは食品、化粧品などに数多く使用されているという安全性の高さ、ほとんどの酸・塩基・有機溶媒に侵されないという化学的安定性に優れるという観点から、光触媒技術の研究・応用開発には酸化チタンがほとんど用いられている¹⁾。

酸化チタンは大気中の水蒸気の存在下で、波長 400nm 以下の紫外線が照射されると、その表面に強力な酸化力を有する活性酸素を生成する。これにより、 NO_x は酸化されて硝酸、亜硝酸イオンとなり、酸化チタン表面に固定される。表面に多量の硝酸、亜硝酸イオンが固定されると酸化チタンの活性は一時的に低下するが、酸化チタン表面が超親水性を有するためにこれらは容易に雨に洗い流され、再び活性化される²⁾。

近年の研究により、酸化チタン光触媒をセメント・コンクリート分野に応用することで、 NO_x 除去効果が期待できることが分かってきた。玉井ら³⁾は骨材に人工ゼオライトを用いて表面部に酸化チタンを添加した多孔質コンクリートが NO_x を吸着・除去することを示した。戸田ら⁴⁾は光触媒を付着させたポーラスコンクリートの空隙特性、透水性、強度特性、吸音性および NO_x 分解効果について検討し、設計空隙率が 20~25%までは空隙率と NO_x

分解効率は比例関係にあるが、30%では付着量が少なくなり、効果が低下することを示した。村田ら⁵⁾は光触媒を舗装用インターロッキングブロックに適用し、1 年半の屋外曝露試験で NO_x 除去量が $2.0 \text{mmol}/\text{m}^2 \cdot 12\text{h}$ を維持することを報告している。添田ら²⁾は空隙率 25%のポーラスコンクリートに合成ゼオライトおよび人工ゼオライトを混入し、さらに酸化チタン光触媒を混入あるいは塗布した場合の NO_x 除去性能について検討し、酸化チタンを混入したポーラスコンクリートが NO_x 除去性能を示すこと、また、酸化チタンとゼオライトを併用することによって確実に硝酸、亜硝酸イオンまで酸化することが可能となり、酸化チタンのみを混入したものより高い NO_x 除去性能が得られること、さらに、酸化チタンを混入するより塗布した場合に、より高い NO_x 除去性能があることを示した。

上述のような既往の研究により、空隙を有し表面積の大きいポーラスコンクリートに吸着作用のあるゼオライトを混入し、さらに光触媒酸化チタンを混入あるいは塗布することで NO_x 除去性能を付与することが可能であることが明らかとなっている。しかしながら、ポーラスコンクリートの空隙率が異なる場合や、使用骨材を変化させた場合における検討例はあまり見当たらない。

そこで本研究では、使用骨材および空隙率がポーラスコンクリートの NO_x 除去性能に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。すなわち、骨材として微細空孔を有し表面積の大きい火山性軽量骨材である「ぼら」、全国的に良質な鉱山が分布していることから一般的に用いられる石灰石、産業副産物の有効活用の観点から選定したフェロニッケルスラグの 3 種類の材料を用い、空隙率の異なる数種類のポーラスコンクリートを作製してこれらの NO_x 除去特性について検討した。また、人工ゼオライ

*1 宮崎大学大学院 工学研究科 博士後期課程システム工学専攻 修士（工学）（正会員）

*2 宮崎大学工学部 土木環境工学科教授 工博（正会員）

*3 宮崎大学工学部 土木環境工学科教授 工博（正会員）

*4 宮崎大学工学部 土木環境工学科助教 博士（工学）（正会員）

トや酸化チタンの有無がNO_x除去性能に及ぼす影響についても併せて検討した。

著者らは既報⁶⁾において、同一材料を用いてポーラスコンクリートを作製し、そのNO_x除去性能について検討した。その際、試験体として40×40×160mm角柱の中央部から40×40×20mmのブロックを切り出し、NOガスと接触する面において骨材の断面が露出した状態で試験を行った。今回の検討では後述するように40×40×160mm角柱の両端部から40×40×20mmのブロックを切り出し、NOガスと接触する面において骨材がペーストで被覆された状態で試験を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料

表-1に本研究で使用した材料の物性を示す。結合材として普通ポルトランドセメントを用いた。骨材として、「ばら」(Pumice fall), 石灰石碎石(Limestone), およびフェロニッケルスラグ(FNS)を使用した。ここにばら(写真-1)は、南九州に多く産出する火山性軽骨材であり、多孔質な材料である。ゼオライトと同様なトンネル状の孔路を有し、活性炭のような空隙構造となっているため、NO_x吸着効果を期待できると考えた。また、ゼオライトとしてフライアッシュから合成したFe型人工ゼオライトを用いた。

2.2 配合および供試体の作製方法

表-2にポーラスコンクリートの配合条件および単位量を示す。配合は水粉体比を30%で固定し、目標空隙率を20%, 25%および30%と変化させた。人工ゼオライトを混入した配合では人工ゼオライトをセメントの内割で20%（容積比）混入した。

コンクリートの練混ぜにはオムニミキサを使用し、セ

メント、骨材、および人工ゼオライト（混入する場合）を投入し2分間の空練りを行った後、所要量の2/3の水を投入して60秒間練り混ぜ、その後残りの水を投入してさらに30秒間練り混ぜた。

練混ぜ直後のフレッシュコンクリートについて、ペーストが骨材の表面に均一に分散していることを確認した

表-1 使用材料の物性

材料	種類	物性
セメント	普通ポルトランドセメント	密度:3.15g/cm ³
ゼオライト	Fe型人工ゼオライト	密度:2.48g/cm ³ 細孔直径6Å
骨材	ばら	表乾密度:1.38g/cm ³ 吸水率104% 直径5~10mm 実積率58.3%
	石灰石	表乾密度:2.67g/cm ³ 吸水率1.33% 直径5~10mm 実積率57.9%
	FNS	表乾密度:2.93g/cm ³ 吸水率1.70% 直径2.5~5mm 実積率59.0%



写真-1 本検討で使用した「ばら」

表-2 ポーラスコンクリートの配合条件および単位量

骨材種類	記号		W/P(%)	目標空隙率(%)	配合(Kg/m ³)			
	酸化チタン塗布あり	酸化チタン塗布なし			水	セメント	骨材	ゼオライト
ばら	P-20T	P-20	30	20	94	313	835	-
	P-25T	P-25		25	70	232	835	-
	P-30T	P-30		30	45	151	835	-
	P-20TZ	P-20Z		20	92	256	835	50
	P-25TZ	P-25Z		25	68	190	835	37
	P-30TZ	P-30Z		30	44	124	835	24
石灰石	S-20T	S-20	30	20	121	404	1487	-
	S-25T	S-25		25	97	323	1487	-
	S-30T	S-30		30	73	242	1487	-
	S-20TZ	S-20Z		20	119	330	1487	65
	S-25TZ	S-25Z		25	95	264	1487	52
	S-30TZ	S-30Z		30	71	198	1487	39
FNS	F-20T	F-20	30	20	113	378	1658	-
	F-25T	F-25		25	89	297	1658	-
	F-30T	F-30		30	65	216	1658	-
	F-20TZ	F-20Z		20	111	309	1658	61
	F-25TZ	F-25Z		25	87	243	1658	48
	F-30TZ	F-30Z		30	63	176	1658	35

上で、所定量のコンクリートを型枠に詰め、テーブルバイブレーターで振動締固め（締固め時間：10秒）を行うことにより供試体の作製を行った。圧縮強度の測定用として $\phi 100 \times 200\text{mm}$ の円柱供試体、曲げ強度の測定用として $100 \times 100 \times 400\text{mm}$ の角柱供試体を作製した。また、 $40 \times 40 \times 160\text{mm}$ の角柱供試体を作製し、その両端から $40 \times 40 \times 20\text{mm}$ のサイズに切り出したブロックを NO_x 除去性能評価のための試験体に用いた。

供試体は材齢24時間で脱型後、空隙率を測定したのち材齢28日まで水中養生した。

光触媒酸化チタンを含有したセメント系塗材を塗布する場合については、測定用供試体を切り出したのち大気中で自然乾燥させ、プライマーで下塗り（塗布量： 0.3kg/m^2 、塗布回数：1時間おきに2回）を行い、光触媒酸化チタンを含有したセメント系仕上げ塗材をはで供試体のすべての表面に塗布（塗布量 0.5kg/m^2 ）した。

2.3 空隙率の測定

空隙率の測定は、JCI-SPO2「ポーラスコンクリートの空隙率試験方法（案）」⁷⁾に準拠し、容積法で全空隙率と連続空隙率の測定を行った。測定結果を表-3に示す。全空隙率および連続空隙率とともに目標空隙率にほぼ近い値を達成することができた。

2.4 圧縮強度および曲げ強度の測定

材齢28日におけるポーラスコンクリートの圧縮強度および曲げ強度をそれぞれJIS A 1108およびJIS A 1106に準拠して測定した。

2.5 NO_x 除去性能

測定前に試験体の前処理を行った。試験面にUVランプで10W以上の紫外線を5時間以上照射した後、蒸留水に2時間浸漬した。その後、乾燥炉にて 60°C の定温で1時間以上乾燥させ、試験体に付着した水分を取り除いた。

本研究では、JIS R 1701-1「ファインセラミックスー光触媒材料の空気浄化性能試験方法—第1部：窒素酸化物の除去性能」を参考とし、所定濃度（10ppm）のNOガスを循環系の装置内で試験体に接触させ、 NO_x 濃度の経時変化を測定することによりポーラスコンクリートの NO_x 除去性能を評価した。図-1に本実験で使用した NO_x 除去性能測定装置の模式図を示す。

実験手順の概略は以下の通りである。

- (1) 装置内に乾燥空気を約 2L/min で10分間流し、内部を完全に置換する。
- (2) テドラー・バッグを取り付け、乾燥空気を 2L/min で正確に5分14秒間封入する。
- (3) 純水を注射器で注入して系内の相対湿度を50%に調整する。
- (4) NO標準ガス（1020ppm）100mlを注入する。
- (5) ポンプのスイッチをONにして系内のガスを1時間循

表-3 空隙率の測定結果

骨材種類	目標空隙率(%)	ゼオライトあり		ゼオライトなし	
		全空隙率(%)	連續空隙率(%)	全空隙率(%)	連續空隙率(%)
ばら	20	20.8	19.4	21.2	19.3
	25	24.8	23.5	24.2	22.3
	30	31.5	30.7	29.5	27.9
石灰石	20	19.9	19.6	20.9	20.4
	25	23.2	23.1	25.6	25.3
	30	32.4	32.3	29.5	29.4
FNS	20	18.6	17.2	19.6	17.7
	25	25.5	24.3	23.9	22.8
	30	28.9	28.0	27.9	26.3

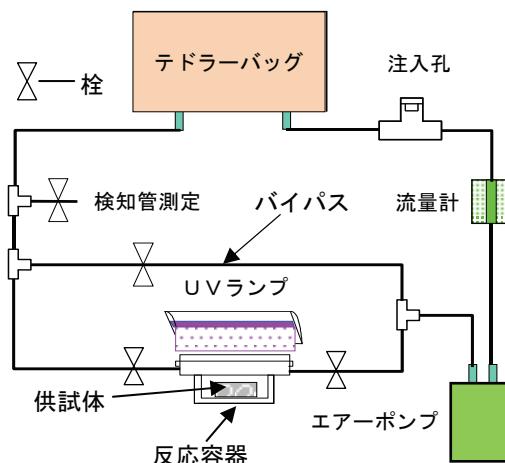


図-1 循環型 NO_x 除去性能試験装置

環させる。

- (6) 検知管（精度：0.01ppm）で NO_x 濃度を測定する。
- (7) ガス流路のバイパス部を閉じ、供試体を入れた反応容器内にガスを循環させる。
- (8) UVランプのスイッチをONにし紫外線（4W）の照射を開始する。
- (9) 20分毎に検知管で NO_x 濃度を測定する。
- (10) 120分後にガスの循環を止め、供試体を取り出す。

一つの配合につき異なる供試体を用いて試験を3回ずつ行った。以下、本論文における試験結果は3回の平均値で示す。なお、光触媒酸化チタンを含有したセメント系仕上げ塗材を塗布しない場合であっても、UVランプの照射を行った。

3. 実験結果

3.1 強度試験結果

図-2に本実験で作製したポーラスコンクリートの材齢28日における圧縮強度を、図-3に同材齢における曲げ強度を示す。横軸の記号と数字は骨材の種類（P：ばら、L：石灰石、F：フェロニッケルスラグ）および空隙率（%）を表す。材料の種類によらず、空隙率が高いほど圧縮強度・曲げ強度は低下する傾向にある。空隙率ごとに骨材の種類で比較すると、石灰石碎石を用いた場合

に圧縮強度・曲げ強度が高い。参考までに JIS A 5416「軽量気泡コンクリートパネル」で規定される圧縮強度の規定値は 3.0N/mm^2 以上（ただし密度は 450kg/m^3 を超え 550kg/m^3 未満との規定あり）であり、JIS A 5371「プレキヤスト無筋コンクリート製品」付属書2推奨仕様2-3「インターロッキングブロック」で透水性ブロックの曲げ強度および圧縮強度の規定値はそれぞれ 3.0N/mm^2 以上および 17.0N/mm^2 以上、植生用ブロックの曲げ強度の規定値は 4.0N/mm^2 以上と規定されている。これらを踏まえると、今回検討したポーラスコンクリートの用途として、L-20 がインターロッキングブロックの透水性ブロックの規定に近く、他の配合（P-25, P-30 は除く）はコンクリートパネルとして用いることが想定される。今回はポーラスコンクリートの NO_x 除去性能に及ぼす骨材種類および空隙率の影響について基礎的な検討を行ったものであり、強度や密度から規定される用途先については特に考慮しなかったが、今後この点についても検討を行う必要があると考えている。

人工ゼオライトの混入が圧縮強度と曲げ強度に及ぼす影響について、今回セメント内割 20%（容積比）で置換したため、人工ゼオライトを混入した場合にはポーラスコンクリートの強度が低下すると予想したが、試験結果は人工ゼオライトの混入によって強度が増加する場合もあることを示しており、今回の実験条件下において人工ゼオライトの混入による強度への影響は明確でなかった。

3.2 骨材単体の NO_x 除去性能試験結果

骨材のみを試験容器に敷き詰めた実験により、骨材単体の NO_x 除去性能について検討を行った。図-4 に試験結果を示す。試験開始後 120 分までで比較すると、ばらの NO_x 除去量が最も大きいことが分かる。これはばらに存在する微細空隙が、 NO_x をより効果的に吸着することを示しているものと考えられる。

3.3 ポーラスコンクリートの NO_x 除去性能試験結果

NO_x 除去特性について、図-5 に光触媒酸化チタンを塗布しない場合、図-6 にこれを塗布した場合の試験結果を

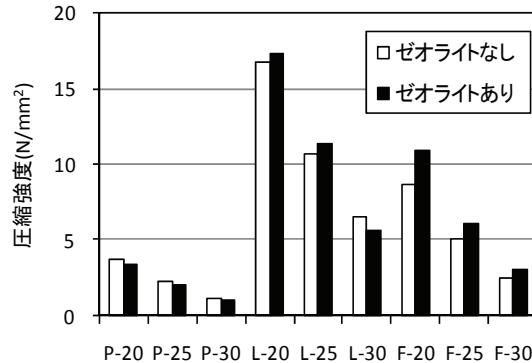


図-2 圧縮強度試験結果

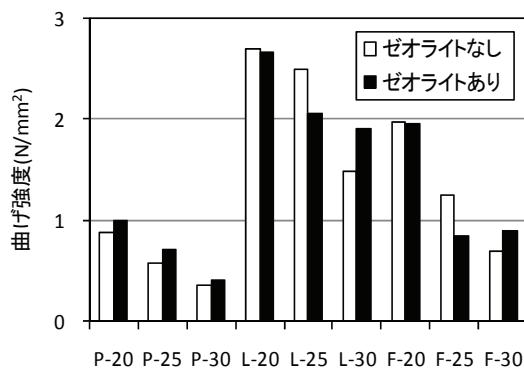


図-3 曲げ強度試験結果

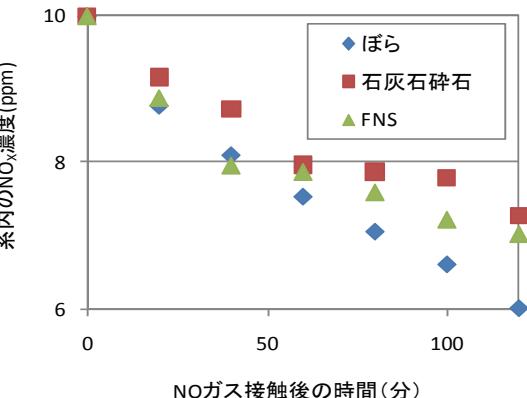


図-4 骨材単体の NO_x 除去特性

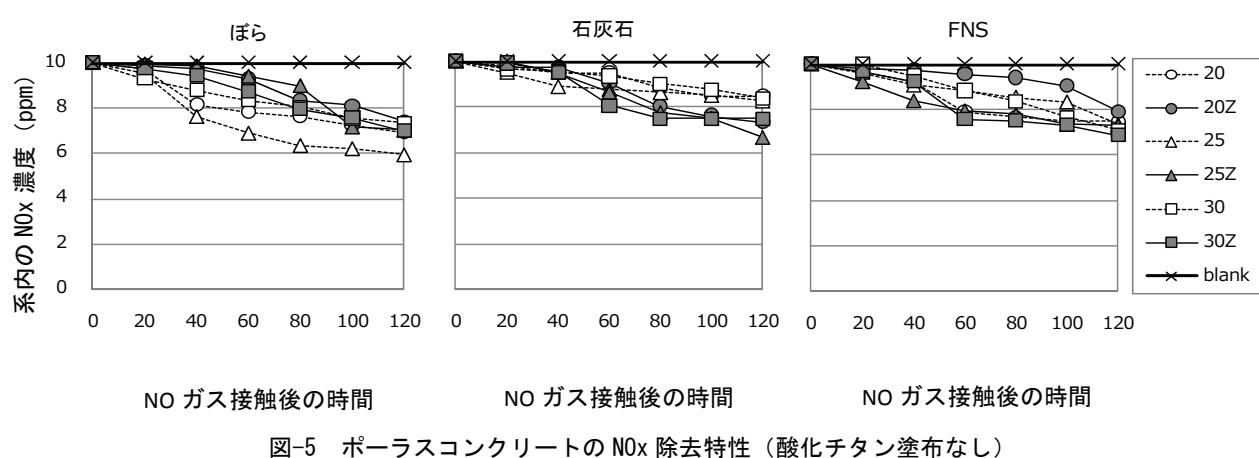


図-5 ポーラスコンクリートの NO_x 除去特性（酸化チタン塗布なし）

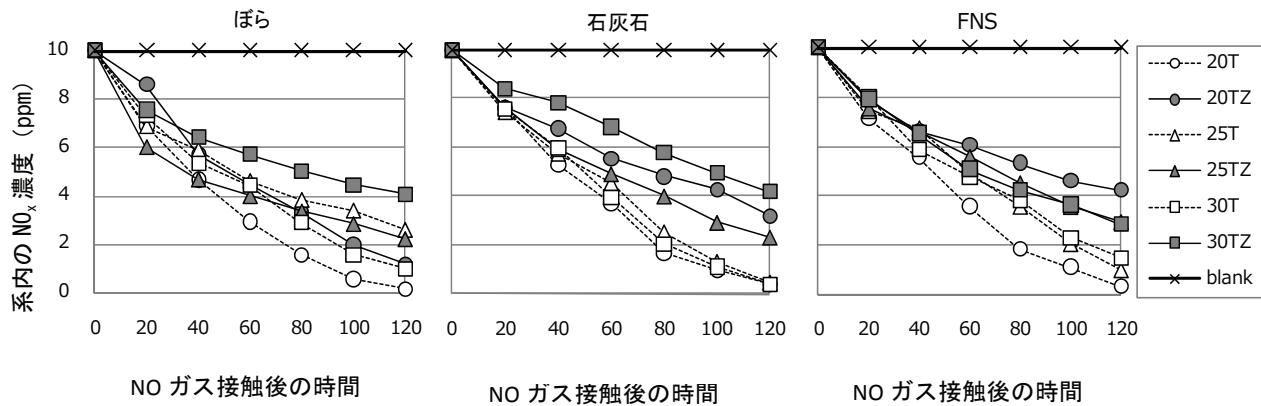


図-6 ポーラスコンクリートの NO_x 除去特性（酸化チタン塗布あり）

示す。ポーラスコンクリート試験体を設置しない場合（blank）には系内 NO_x 濃度が減少せず、ポーラスコンクリート試験体を設置した場合にはいずれの実験ケースについても NO ガスと接触後は時間の経過とともに系内 NO_x 濃度が減少した。また、光触媒酸化チタンをポーラスコンクリートの表面に塗布することで、NO_x 除去性能が大幅に向上了することが読み取れる。ただし、光触媒酸化チタンを塗布しない場合であっても系内 NO_x 濃度は減少しており、今回作製したポーラスコンクリートはそれ自体で NO_x 除去性能を有しているといえる。

ポーラスコンクリートの NO_x 除去性能に及ぼす骨材および空隙率の影響を比較するため、試験開始後 120 分までの平均的な NO_x 減少速度 (ppm/min.) を算定した。

図-7～図-9 は人工ゼオライトや酸化チタンの有無に対する NO_x 減少速度 (3 データの平均値) を図示したものである。図には各供試体でのバラツキも判るように、エラーバーにて最大値、最小値を併記している。

図-7 は人工ゼオライトなし・酸化チタンなしについて示したものである。石灰石ではすべての空隙率または FNS では 25% の空隙率に大きなバラツキもみられるが、このバラツキも考慮して、3 者を比較すると、空隙率については 20% と 25% ではばらが、30% ではばらと FNS が NO_x 減少速度は大きく、すべての空隙率で石灰石の低減効果は少ないことが判る。また、全体では 25% のばらが最も優位となっている。これは、図-4 で示されるように、ばら自体の NO_x 吸着性能が高いためと考えられる。

図-8 に人工ゼオライトあり・酸化チタンなしのケースを示す。ここでのバラツキは図-7 より小さくなっている。人工ゼオライトはばらや FNS では NO_x 除去の効果はむしろ低減しているが、石灰石では大きく向上しており、人工ゼオライトは骨材を石灰石とした場合には効果的と考えられる。また、空隙率はいずれも 25% が適切なものとなっている。

図-9 に人工ゼオライトあり・酸化チタンありのケースを示す。ポーラスコンクリートの表面に酸化チタンを塗

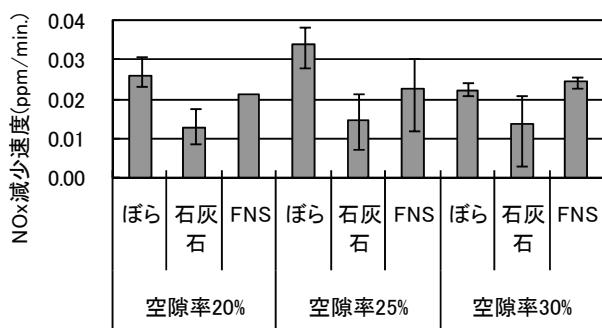


図-7 骨材および空隙率の違いによる NO_x 減少速度の比較（人工ゼオライトなし・酸化チタンなし）

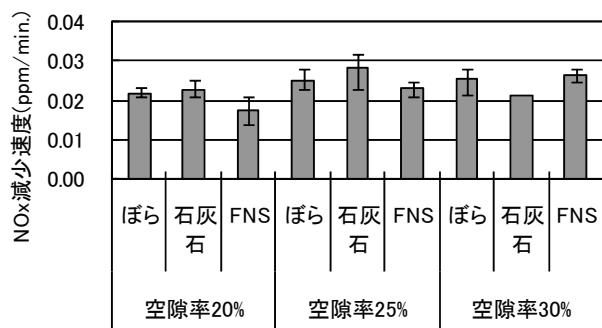


図-8 骨材および空隙率の違いによる NO_x 減少速度の比較（人工ゼオライトあり・酸化チタンなし）

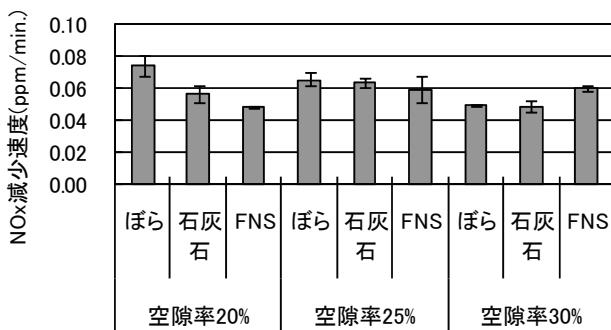


図-9 骨材および空隙率の違いによる NO_x 減少速度の比較（人工ゼオライトあり・酸化チタンあり）

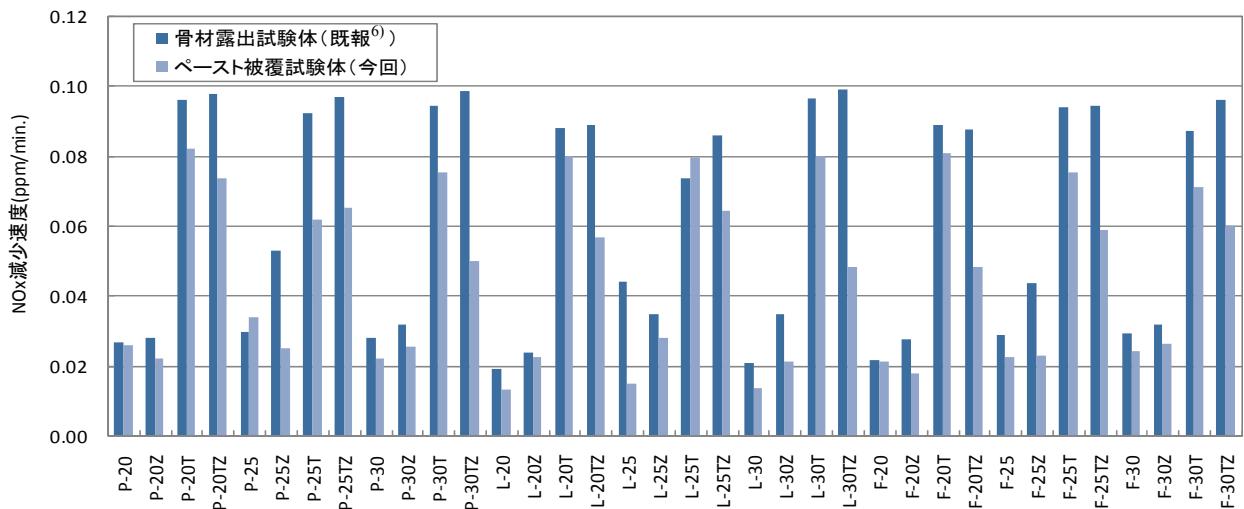


図-10 骨材表面の状態（露出またはペースト被覆）による NO_x 減少速度の比較

布することで、いずれの実験ケースにおいても NO_x 減少速度が著しく増大することが読み取れる。この場合の NO_x 減少速度で、0.06 ppm/min.と同程度あるいはそれ以上となるのは、空隙率 25%ではすべての材料で、20%ではなく、30%ではFNS となっている。

図-10に既報⁶⁾および今回の検討における NO_x 減少速度の比較を示す。NOガスと接触する試験体の表面に骨材が露出しているか、骨材表面がペーストで被覆されているかによって、その効果の違いが生じている。ほとんどの配合において、骨材がセメントペーストで被覆される場合には骨材が露出している場合に比べて NO_x 減少速度が減少しており、 NO_x 除去性能の低下が認められる。

4.まとめ

本研究で得られた知見を要約すると以下のようになる。

- (1) 使用骨材の種類によらず、空隙率が高いほどポーラスコンクリートの圧縮強度と曲げ強度は低下する傾向にある。
- (2) 骨材単体の NO_x 除去性能試験において、 NO_x 吸着に対するぼらの優位性が確認された。
- (3) 人工ゼオライトなし・酸化チタンなしの場合において、ぼらを用いたポーラスコンクリートの NO_x 除去性能が他の場合よりも大きいことが認められた。
- (4) 人工ゼオライトの混入による NO_x 除去性能は、石灰石では向上が期待できるが、ぼらやFNSに対してはむしろ低減するものとなった。
- (5) 酸化チタンの塗布はいずれの骨材においても、 NO_x 除去性能を大幅に向上させる。
- (6) NOガスとの接触面において、骨材がペーストで被覆される場合には、骨材が露出している場合よりも NO_x 除去性能が低下する。

以上の結果から、ぼらやFNSに酸化チタンを塗布すれ

ば、ある空隙率によって NO_x 除去性能を有することが明らかとなった。ぼらは南九州地域に広く産出する火山性軽量骨材であり、FNSは産業副産物であり、本結果はこれらの NO_x 除去への使用性に期待でき、使用性の薄い材料の有効利用の途を開くものとなった。

参考文献

- 1) 中村朝徳：光触媒酸化チタンを用いたコーティング材、テクノコスモス、Vol.14, pp.34-39, 2001
- 2) 添田政司、田浦靖知、大和竹史：酸化チタンおよびゼオライトを用いたポーラスコンクリートの NO_x 除去性能に関する基礎実験、セメント・コンクリート論文集、No.56, pp.311-316, 2002
- 3) 玉井元治、計良善也、橋本圭司： NO_x を吸着する吸音コンクリート、セメント・コンクリート論文集、No.51, pp.870-875, 1997
- 4) 戸田勝哉、河野豊、塩永亮介、池谷眞也：光触媒を付着させたポーラスコンクリートの基礎的性状、日本コンクリート工学協会 ポーラスコンクリートの設計・施工法と最近の適用例に関するシンポジウム論文集, pp.115-120 (2002)
- 5) 村田義彦、飛内圭之：光触媒を利用した透水性インターロッキングブロックの NO_x 除去性能に及ぼす各種要因の影響、日本建築学会構造系論文集、Vol.555, pp.9-15 (2002)
- 6) 向泰尚、中澤隆雄、尾上幸造：光触媒酸化チタンを用いたポーラスコンクリートの NO_x 除去性能に及ぼす使用骨材および空隙率の影響、セメント・コンクリート論文集、No.62, 2008 (登載決定)
- 7) 日本コンクリート工学協会：エココンクリート研究委員会報告書 (1995)