

論文 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

瀬古繁喜*1・大野定俊*2・米澤敏男*2・石黒武*3

要旨: コンクリートから発生するアンモニアガスに関して, 評価試験方法, ならびにコンクリートの構成材料が及ぼす影響について検討した. 流通法によるアンモニアガスの測定は, 一定以上の発生面積を持つ試験体を用いることにより単位面積・時間あたりの発生量で評価できることが明らかとなった. セメント, 細骨材, 混和剤によってアンモニア発生量は大きく影響を受け, これは各材料に含まれる窒素化合物が原因と考えられた. また, セメントを構成する材料の中でクリンカー, セッコウ, 添加材によっても発生量は影響を受け, 同一銘柄のセメントでも生産工場によって発生量に差があることが明らかとなった.

キーワード: アンモニアガス, 発生量, 流通法, 材料の種類, 原材料

1. はじめに

コンクリートから発生するガスのうち, アンモニアガスによる美術館・博物館の収蔵品の劣化現象, およびクリーンルームでの半導体の製造不良発生といった問題が指摘されるようになってきている. こうした空気質環境にコンクリートから発生するアンモニアガスが与える影響を正確に評価するためには発生量の定量的な評価が重要となる. 既往の研究ではコンクリートから発生するアンモニアガスの原因は, 骨材やセメントの影響が大きいことが指摘されているが^{1),2),3)}, その評価方法は必ずしも統一されたものとはなっていない. 本論文では, 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試験体の寸法と養生条件を因子として, 適正な評価方法について検討すると共に, セメント, 細骨材, 混和剤の種類などがアンモニア発生量に及ぼす影響について評価を行った. とくに, アンモニア発生量に与える影響が大きいと評価されたセメントに関しては, クリンカー, セッコウ等の構成要素レベルにまで着目して評価を行った.

2. アンモニアガスの測定方法に関する検討

2. 1 実験概要

アンモニアガスの測定方法は, 静置法, 流通法, ラージチャンパー法などがある. ここでは, 常温で揮発しやすいガスを捕集するのに適するとされるデシケーター流通法⁴⁾をベースにし, 実際の部材からの発生を評価できるような適正な試験条件について検討を行った.

(1)実験の因子と水準

実験因子は, 試験体寸法(ガス発生面積および試験体厚さ), 養生方法および測定材齢とした. 実験因子の水準と組み合わせは表-1~表-2に示すとおりである. 試験体は図-1に示すような円柱形状で, 実部材からのアンモニアガス発生を想定し, 上面のみ開放とした.

一方, アンモニアガス発生のパテンシャルを評価するには, コンクリート内の高アルカリ環境下で進行するアンモニアガスの生成条件や,

表-1 試験体寸法の水準

実験因子	因子の水準		
発生面の面積(cm ²)	25.6,	89.9,	192
試験体厚さ(cm)	2,	4,	8

*1(株)竹中工務店技術研究所生産研究開発部 工修 (正会員)

*2(株)竹中工務店技術研究所生産研究開発部主任研究員 Ph.D. (正会員)

*3(株)竹中工務店技術研究所生産研究開発部

表-2 試験体の養生方法と測定材齢

養生方法	測定材齢(日)		
	7	14	28
気中養生	○	—	○
蒸気養生	○	○	—

※蒸気養生: 60度-5時間、その後気中養生
※○印を実施

セメント水和反応の進行によって変化する微細構造の変化の両者を考慮する必要がある。早期に評価結果を得るためには初期材齢での測定が望ましいが、コンクリートの硬化物性の影響が考慮されない可能性がある。そこで本実験では、蒸気養生の有無と測定材齢を因子として比較検討した。

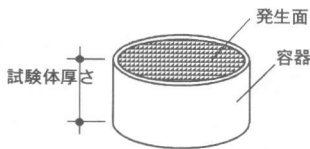


図-1 試験体の概要

(2)実験方法

実験にはモルタル試料を用いた。材料は普通ポルトランドセメントと葛生産石灰砕砂を用い、調合は水セメント比50%、セメント砂比1:2.5とした。流通法による測定方法を図-2に示す。デシケーターから排出されたガスはポンプまでの間に設置したインピンジャーの吸収液(純水)に溶解させてアンモニウムイオンを6時間で捕集した。吸収液はイオンクロマトグラフィーで定量分析し、アンモニア発生量を算出した。

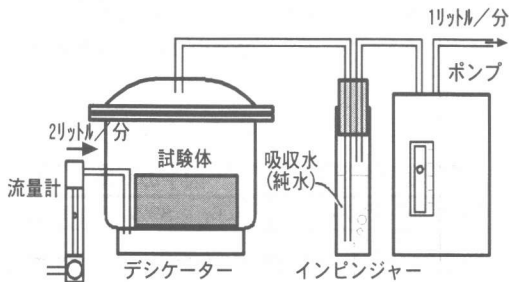


図-2 流通法による測定装置の概要

2. 2実験結果と考察

(1)試験体寸法と発生量の関係

試験体厚さと単位面積あたりのアンモニア発生量の関係を図-3に示す。試験体厚さが2cmの薄い試験体は発生するアンモニアガスの絶対量が少ないため単位面積・時間あたりの発生量はバラツキが大きくなっている。試験体厚さが4cm以上と厚くなると、単位面積・時間あたりのアンモニア発生量は40~60 $\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$ となり、発生面の面積に関係なくほぼ一定値に近づく傾向にある。また、発生面の面積が大きい方が単位面積あたりの発生量は約40 $\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$ で安定している。以上より、測定には十分なガス発生面積を有し、厚さが4cm程度以上の試験体を用いることが望ましく、この場合アンモニア発生量は単位面積・時間あたりの発生量として評価することができる。なお、これらの結果が発生量は主に体積に依存するとされる黒坂らの報告⁵⁾とは異なるのは、試験体厚さなどの条件の違いによることが考えられる。

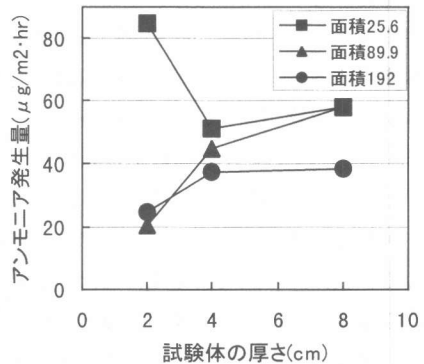


図-3 試験体の厚さと発生量の関係

(2)試験体の養生方法と発生量の関係

養生方法と測定材齢の違いによるアンモニア発生量を図-4に示す。蒸気養生材齢7日の発生量は気中養生の材齢7日や28日の発生量に比べて大きく、蒸気養生材齢14日では気中養生材齢7日の場合と大差がない。

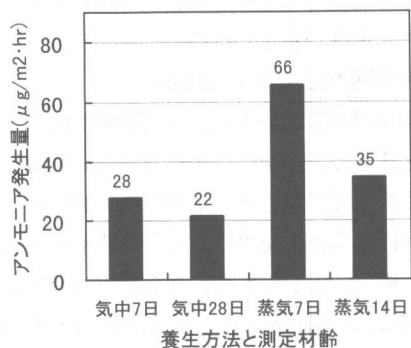


図-4 試験体の養生方法と発生量

蒸気養生材齢 7 日での測定は、気中養生の試験体による測定に比べて水和反応が進行したセメント硬化体としての評価ができ、また大きな測定値のレベルで可能であるといえる。このため試験体の養生条件は蒸気養生とし材齢 7 日で測定することとした。

3. コンクリートの構成材料に関する実験

コンクリートを構成する水、セメント(混和材)、骨材、化学混和剤のうち、ここでは主な発生原因と言われるセメントと細骨材、および化学混和剤の種類の違いが及ぼすアンモニア発生量への影響を、コンクリート試験体を用いた実験により検討した。

3.1 実験の概要

(1) 実験の因子と水準

実験の因子は、同一銘柄のセメント種類、細骨材種類、混和剤種類の三つとした。実験因子の水準を表-3に示す。また材料の組み合わせによる試験体の種類を表-4に示す。

(2) 実験方法

コンクリートの調合は水セメント比 60%、

表-4 材料の組み合わせによる試験体の種類

No.	実験因子	セメント種類	細骨材種類	混和剤種類
1	セメント種類	OPC	山砂	SP-1
2		H		
3		BB		
4		L		
5	細骨材種類	L	山砂	SP-1
6			海砂	
7			川砂	
8	混和剤種類	L	海砂	SPなし
9				AE-1
10				SP-1
11				SP-2

細骨材率 46.5%、単位水量 175kg/m³とした。混和剤の使用量は、一般的に適正なワーカビリティとなる使用量とするのが適当であるが、本実験では凝結などに悪影響を及ぼさない範囲で、混和剤の種類に関係なく一定の使用量(セメント質量×0.7%)とした。コンクリート試料は直径 20cm×深さ 8cm の塩ビ容器に詰め、60℃-5 時間で蒸気養生を実施したあと 7 日間の気中養生とした。流通法による測定方法は 2.2(2)と同じである。

3.2 実験結果と考察

(1) セメント種類と発生量の関係

セメント種類の違いによるアンモニア発生量を図-5に示す。セメント種類では、高炉セメ

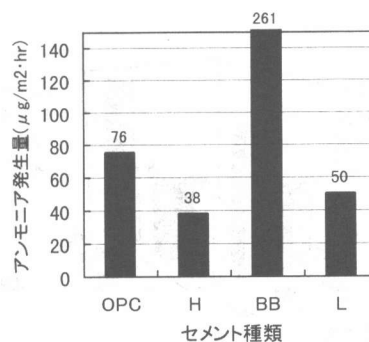


図-5 セメント種類の違いによる発生量

表-3 実験因子の水準

実験因子	因子の水準			
セメント種類	普通(OPC)	早強(H)	高炉B種(BB)	低熱(L)
細骨材種類	君津産山砂	大分産海砂	大井川産川砂	
混和剤種類	なし(SPなし)	リグニン系(AE-1)	ホリエーテル系(SP-1)	カルボキシル基+スルホン酸(SP-2)

ント B 種の発生量は著しく多く、次に普通セメント、低熱セメントが少なく、早強セメントが最も少ない。

高炉セメントからの発生量が著しく高いのは高炉スラグに含まれる窒素化合物が影響していることが、黒坂¹⁾、小林ら²⁾によって指摘されている。JIS G 1228「鉄および鋼-窒素定量方法」により用いたセメントと高炉スラグの窒素量を分析した結果では、高炉セメント 0.009%、高炉スラグ 0.029%の含有量あった。高炉スラグに含有される窒素化合物は他のセメントに含まれる量に比べ著しく多く、これらの窒素化合物の一部が分解しアンモニアガスとなったことが考えられる。

(2)細骨材種類と発生量の関係

細骨材種類の違いと混和剤の種類の違いによるアンモニア発生量を図-6に示す。細骨材種類では、川砂が最も発生量が多く、次に海砂、山砂の順で少ない。骨材に起因するアンモニアガス発生要因としては含有鉱物などの影響も考えられるが、黒坂の報告¹⁾によると川砂の場合には表面に付着した含窒有機物の影響が大きいとされる。一般に有機物が多いと言われる山砂に比べて、川砂とともに海砂の発生量が多いの

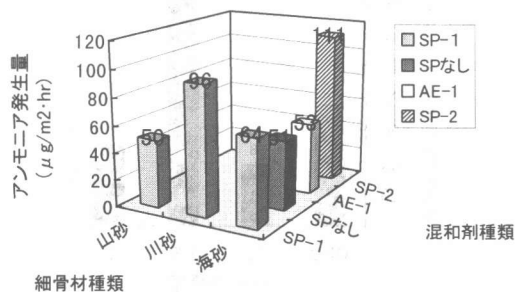


図-6 細骨材種類と混和剤種類による発生量

は、窒素を含むような有機物が細骨材表面に付着した可能性が考えられる。

(3)混和剤種類と発生量の関係

混和剤種類の違いでは、混和剤を使用しない場合と比べて、AE-1のAE減水剤を使用した場合に発生量はほとんど差がない。SP-1の高性能AE減水剤を使用した場合は若干発生量が多く、SP-2の高性能AE減水剤では発生量が高い。SP-2の高性能AE減水剤を蒸留・電極法でアンモニウムイオン濃度を測定した結果、ほかの混和剤と比べて高い濃度を示した。混和剤中の窒素化合物は、製造過程における混入の可能性があり、その量が多い場合にはコンクリートのアンモニア発生量に影響を及ぼすと考えられる。

4. セメントの構成材料に関する実験

セメントの構成材料がコンクリートから発生するアンモニアガスに及ぼす影響について、アルカリ溶液中にクリンカーやセッコウなどの材料を浸漬させたときのアンモニア発生量を検出した報告³⁾はあるが、セメント硬化体からの発生量を評価した報告はこれまでなされていない。ここではセメントの構成材料の種類の違いがアンモニア発生量に及ぼす影響について、モルタル試験体による実験を行ない検討した。

4. 1 実験の概要

(1)実験の因子と水準

セメントを構成する材料のうち、本論文ではクリンカーの種類とセッコウの種類、粉砕助剤(ジ・エチレン・グリコール：以下 DEG)の種類を実験因子とした。実験因子の水準と実験の組み合わせを表-6に示す。なお、普通セメントは、5%までの割合でセメントに含まれる添

表-6 実験因子の水準と組み合わせ

実験因子	因子の水準	組み合わせ
クリンカー種類	普通(OPC,CL), 早強(H,CL), 低熱(L,CL)	① クリンカー種×セッコウ種 (普通セメントとの比較)
セッコウ種類	チタン, 排脱, 天然二水	
粉砕助剤種類	助剤なし, 工業製品, 特級試薬	② L,CL×粉砕助剤+チタンセッコウ

加材の影響を評価するための基準とした。

(2)実験方法

モルタルの調合は、水セメント比 50%、セメント砂比 1:2.5 とし、細骨材には葛生産石灰砕砂を用いた。セッコウの添加量はセメント質量の 3%とした。試験体寸法、養生方法、アンモニアガスの測定方法は 3.1 と同様である。

4. 2 実験結果と考察

(1)クリンカーおよびセッコウの種類の影響

3 種類のクリンカーにセッコウ 3 種類を組み合わせた場合のアンモニア発生量を図-7 に示す。クリンカー種類では、低熱ポルトランドクリンカーがやや発生量が多く、次に普通ポルトランド、早強ポルトランドの順で発生量が少ない。図-5 と比較すると、普通ポルトランドと早強ポルトランドはセメントの場合に比べて約半分の発生量であるが、低熱ポルトランドの発生量はセメントの場合と大差がない。クリンカーとセッコウを組み合わせた場合とセメントの発生量の差(普通ポルトランドで $40 \mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$ 程度)は、セメントに含まれる 5%までの添加材によるものと考えられ、その影響は比較的大きいといえる。低熱ポルトランドではクリンカーとセメントの発生量の差が小さいことから添加材の種類や量によって発生量が異なることが推察される。

セッコウの種類では、早強ポルトランドと低熱ポルトランドにおいてチタンセッコウを用いた場合に発生量が少ない。特に早強ポルトランドクリンカーにチタンセッコウを組み合わせ、

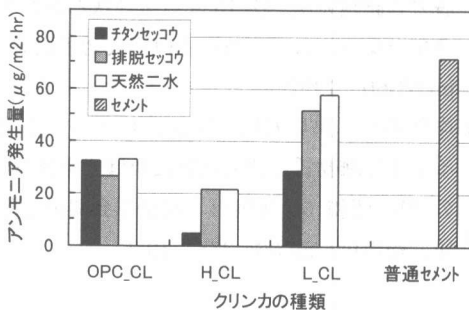


図-7 クリンカーとセッコウによる発生量

添加材を調整した場合には、アンモニア発生量の少ないセメントとなる可能性がある。

(2)粉砕助剤の影響

クリンカーの粉砕時に粉砕助剤を使用しない場合と、通常の粉砕に用いられる工業製品の DEG を用いた場合、特級試薬による DEG を用いた場合のアンモニア発生量を図-8 に示す。発生量はいずれも $34\sim 42 \mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$ の範囲にあり、測定の誤差などを考慮すると DEG によるアンモニア発生量への影響は見られない。

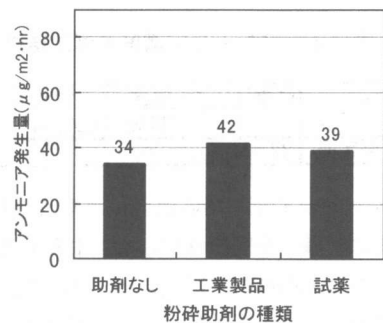


図-8 粉砕助剤の種類と発生量

5. 材料の評価・選定に関する一検討

上述の実験結果からも明らかなようにコンクリートを構成するセメントや細骨材、混和剤の種類は、コンクリートからのアンモニア発生量に大きな影響を及ぼす。このため、コンクリートから発生するアンモニアガスを抑制するためには材料の評価・選定が重要な技術であると考えられる。実際の工事において使用材料を評価・選定する場合、流通法のような特殊な測定装置を要する方法は現実的でない場合がある。ここでは、ガス検知管を用いて簡易に測定ができる静置法によるセメントの評価を試みた。

5. 1 実験の概要

実験の因子は同一銘柄における生産工場(4 水準)とした。使用したセメントは普通ポルトランドセメント、水セメント比は 35%とした。静置法によるアンモニア発生量の測定は、容量 10 リットルのデシケーターに蒸気養生(60℃・5 時

間)を行った 4×4×16cm のセメントペースト試験体 1 体を練り上がりから約 24 時間後より設置し、3 日・7 日後のデシケータ内の濃度をガス検知管(測定範囲 30ppm 以下)で測定した。

5. 2 実験結果と考察

実験の前に、3. 1 で使用したのと同じの普通セメントを用いた試験体を 3 日・7 日後でアンモニア濃度を測定した結果を表-7 に示す。流通法による $76 \mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ の発生量は、7 日後の濃度では 26.3ppm に対応している。

表-7 アンモニア濃度の測定結果

	静置法による濃度		流通法 ($\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$)
	3日後	7日後	
測定値	22.5ppm	26.3ppm	76

セメントの生産工場の違いによる 7 日後のアンモニア濃度を図-9 に示す。生産工場によるアンモニア濃度の差は大きい。4. 2 に示した結果から、これらの差はセメント製造における原材料などの違いが一因と考えられる。材料の評価・選定など、相対比較の場合には静置法によっても発生量の評価が可能であり、こうした手法による事前の材料評価は重要といえる。

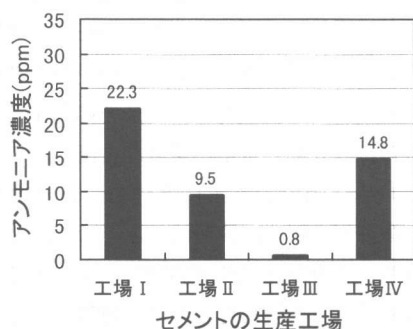


図-9 生産工場の違いによるアンモニア濃度

6. まとめ

コンクリートから発生するアンモニアガスに関して得られた知見を以下にまとめる。

① 流通法による測定では、試験体の蒸気養生を行うことで水和水が進行した状態で測定で

き、十分大きな試験体であれば単位面積・時間あたりの発生量で評価できる。

- ② セメント、細骨材、混和剤の種類が、アンモニアガス発生量に及ぼす影響は大きく、混和材の窒素化合物や骨材表面に付着した有機物の種類、混和剤製造過程での窒素化合物の混入が原因と考えられる。
- ③ セメントの構成材料のうち、クリンカーやセッコウの種類はアンモニア発生量に影響を及ぼし、またセメントに含まれる 5%までの添加材の影響も種類や量によっては比較的大きいといえる。
- ④ 同一銘柄の同じ種類のセメントでもアンモニア発生量は大きな差があり、発生するアンモニアガスの抑制には、使用材料の評価・選定技術は重要と考えられる。

参考文献

- 1) 黒坂五馬：コンクリートから発生するアンモニアの発生機構の研究，古文化財の科学，Vol.37, pp.46-53, 1993
- 2) 小林一輔，安伸二：コンクリートにおけるアンモニアの発生機構，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.20, No.2, pp.793-798, 1998
- 3) 田中勲ほか：クリーンルーム構成材料からのアンモニア発生抑制に関する研究，第 16 回空気性状とコンタミネーションコントロール研究大会予稿集，pp.51-54, 1998
- 4) 呂俊民ほか：クリーンルーム構成材からの脱ガス試験方法，第 15 回空気性状とコンタミネーションコントロール研究大会予稿集，pp.57-60, 1997
- 5) 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 9)，昭和 52 年度日本建築学会関東支部研究報告集，pp.365-368, 1977