

論文 コンクリートから発生するアンモニアガスの低減に関する研究

柳田 克巳*1・神本 良一*2・武廣 絵里子*2・澤田 瑞恵*2

要旨：コンクリートから発生するアンモニアガスの低減を目的として、セメント・骨材・化学添加剤などをパラメータとした実験室実験を行った。本研究の特徴は、廃棄物を溶解・結晶化して生成される結晶化石材を骨材として使用した場合と、アンモニアに対する吸着・化学反応が期待できる化学添加剤を混入した場合について、アンモニアガス低減効果を検討したことである。実験の結果、各パラメータのアンモニアガス発生量に及ぼす影響が明らかになり、最適な組合せによってアンモニアガス発生量を普通骨材使用コンクリートの1/3~1/10に低減できることがわかった。

キーワード：コンクリート，アンモニア，結晶化石材，セメント，化学添加剤

1. はじめに

コンクリートから発生するアンモニアガスは、美術館・博物館における文化財の変色やクリーンルームにおける半導体製品の歩留り低下の原因であることがわかっている¹⁾。コンクリートからアンモニアガスが発生する主要な原因は、既往の研究²⁾³⁾から

(1)セメント起源:セメント中に含有される窒素成分，増量材として混入されるスラグや石膏など

(2)骨材起源:骨材の表面に付着した含窒素化合物，骨材中に含まれる窒素成分

の2つであり、それぞれに対して有効な対策を講じる必要のあることが明らかにされている。これまで、(1)に対しては不純物の少ない低熱ポルトランドセメントや早強セメントを使用する対策⁴⁾、(2)に対しては骨材を酸洗浄や加熱して使用する対策³⁾などが考案されている。また、コンクリート硬化後に表面に吸着シートを設置する対策⁵⁾なども報告されている。

本研究では、セメント・骨材の種類，調合(水セメント比)，化学添加剤をパラメータに設定して、各パラメータがアンモニアガス発生量に及ぼす影響を検討することにした。

骨材については、下水汚泥や焼却灰などの廃

棄物を原料として高温条件下で溶解・結晶化されて製造される結晶化石材⁶⁾に着目し、結晶化石材を骨材として使用した場合のアンモニアガス低減効果について重点的に検討した。これは、結晶化石材の製造工程において加熱により窒素分が除去され、アンモニアガスの発生が抑制されることを期待したためである。

また、さらなるアンモニア低減効果を得る目的で、コンクリート中に混入することでアンモニアに対して吸着または化学反応することが期待される化学物質(以下、化学添加剤)を選定し、これらの使用によるアンモニアガス低減効果についても検討した。なお化学添加剤がコンクリートの基礎物性(強度や耐久性)に及ぼす影響については、今回はあえて考慮しないこととした。この理由は、コンクリートの基礎物性に対する悪影響があった場合でも、アンモニアガス低減効果が確認された次の段階で、アンモニアガス低減の機構を維持しつつ、悪影響のある成分だけを無害な成分に置換するなどの化学添加剤の改良が可能であると考えたためである。

2. 実験計画

2.1 実験の目的

実験の目的は、次の2項目とした。

*1 鹿島建設(株) 技術研究所建築技術研究部 (正会員)

*2 鹿島建設(株) 技術研究所建築技術研究部

(1)使用材料・調合・化学添加剤等が、コンクリートからのアンモニアガス発生量に及ぼす影響を把握する。

(2)使用材料や調合の組合せによって、コンクリートからのアンモニアガス発生量がどこまで低減できるか確認し、実際の建築物への適用性について検証する。

2.2 実験の概要

実験は、使用材料や調合の異なるコンクリートまたはモルタル試験体を作製し、試験体からのアンモニアガス発生量を測定・比較することによって行った。表 - 1 に試験体の種類を示す。実験はシリーズ - 及び に分けて実施した。

シリーズ- では、セメントの種類、骨材の種類、水セメント比をパラメータとし、コンクリートの試験体を作製した。セメントの種類としては、一般的に使用される普通ポルトランドセメントに対して、増量材の含有量が少ないことからアンモニアガス低減効果が期待できる低熱ポルトランドセメント及び高ピーライト系セメント（中庸熱ポルトランドセメントの

JIS 規格値に適合、ピーラート含有量を高めた高強度・高流動用セメント）を選定した。骨材の種類については、普通骨材（砂利・砂及び碎石・砕砂）と結晶化石材を選定した。普通骨材としては、碎石・砕砂、川砂利・山砂、海砂、加工砂（風化花崗岩を砕いて砂としたもの）等を 4 組選定した。結晶化石材は 粒径 5～20mm の粗骨材と 5mm アンダーの細骨材を用意したが、細骨材については粒度が荒いため粒径の小さい珪砂と混合使用するケースと粉碎し粒度調整した上で使用するケースの 2 通りを設定した。水セメント比については、30%と 60%の 2 水準を設定した。試験体数は表 - 1 に示すとおり 1 調合につき 3 体を原則とした。

シリーズ- では、化学添加剤の種類を実験パラメータとし、モルタルの

試験体を作製した。化学添加剤としては、アンモニウムイオンの吸着効果が期待される化学添加剤（粉体）として 3 種類（ゼオライト粉末、ゼオライト粉末を酸洗浄したもの、活性炭）、化学反応が期待できる化学添加剤（液体）として 2 種類（オゾン水、次亜塩素酸ナトリウム）の合計 5 種類を選定した。試験体数は、1 調合につき 1 体とした。化学添加剤の混入量については、粉体添加剤の場合セメント重量の 10%を細骨材と置換し、液体添加剤の場合セメント重量の 5%を水と置換して使用した。使用するセメント・細骨材は、化学添加剤の効果が顕著にわかるようにアンモニア発生量の比較的多い普通ポルトランドセメントと山砂の組合せとした。

アンモニアガス発生量の測定は、すべての試験体について材齢 1 週および 4 週で行い、材齢 4 週時点でアンモニア低減効果の高かったものなど代表的な試験体数個を選定し、発生量が測定限界付近に低減するまでの間、適宜継続して行った。

表 - 1 試験体の種類

シリーズ	No	記号	形式	セメント	粗骨材	細骨材	水セメント比	化学添加剤	試験体数
I	1	NA-60	コンクリート試験体	普通ポルトランド(N)	碎石 (GA)	砕砂 (SA)	60		1
	2	NB-60			川砂利 (GB)	山砂 (SB)			1
	3	NC-60			碎石 (GA)	海砂 (SC)			3
	4	ND-60			碎石 (GA)	加工砂 (SD)			3
	5	NE-60			結晶化石材 (GE)	結晶化石材のみ*1(SE)			3
	6	NEF-60				結晶化石材+珪砂*2(SE+SF)			3
	7	LEF-60		低熱ポルト(L)	結晶化石材 (GE)	結晶化石材+珪砂(SE+SF)	60		3
	8	LEF-30					30		2
	9	HFEF-60		高ピーライト(HF)	結晶化石材 (GE)	結晶化石材+珪砂(SE+SF)	60		3
II	1	MNB0	モルタル試験体	普通ポルト(N)	-	山砂 (SB)	60	なし	1
	2	MNBa						活性炭 (a)	1
	3	MNBb						ゼオライト (b)	1
	4	MNBc						酸洗浄ゼオライト(c)	1
	5	MNBd						次亜塩素酸ナトリウム(d)	1
	6	MNBe						オゾン水 (e)	1

*1: 結晶化石材5mmアンダー製品(SE)を粉碎し、細骨材の粒度分布に適合する粒度に調整して使用

*2: 結晶化石材5mmアンダー製品(SE)と珪砂5、6、7号(SF)をブレンドして使用
ブレンド比率は、結晶化石材:珪砂5号:珪砂6号:珪砂7号=4:2:2:2

2.3 試験体の作成方法

試験体は、100×100×100mm の立方体とし、透明塩ビ製型枠を使用し、剥離材は使用しなかった。試験体は、打設翌日に脱型し、20・60% RH の室内環境で測定材齢に達するまで気中養生した。

2.4 使用材料及び調査

使用材料を表 - 2 に、コンクリート及びモルタルの調査を表 - 3 に示す。

2.5 アンモニアガス発生量の測定方法

図 - 1 のとおり、コンクリートまたはモルタル試験体を 10L のガラス製デシケーターに入れ、1 時間通気させた後にサンプリングを行った。サンプリングは、デシケーター内のコンクリートから放出されたアンモニアを含む空気を、ポンプによって流量 400ml/min で 24 時間吸引し、2 連のインピンジャーに入れた超純水（各々 40ml）中を通過させることによって、アンモニウムイオンとして超純水中に捕集した。サンプリングは、気温 23℃、湿度 60% RH の恒温恒湿室内において行った。捕集液はイオンクロマトグラフィーで分析・定量し、試験体からのアンモニアガスの発生量を $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ の単位で算出した。

3. 実験結果と考察

3.1 シリーズ の測定結果

材齢 7~28 日までのアンモニアガス発生量について、各パラメータの影響がわかるようにまとめたグラフを図 - 2 ~ 図 - 4 に示す。1 つの調査で複数の試験体を作製したもののについては、平均値を表示した。

図 - 2 は、セメントの種類がアンモニアガス発生量に及ぼす影響を示した図である。アンモニアガス発生量は、普通ポルトランドセメントを使用した場合と比較して、高ピーライト系セメントを使用した場合は若干低減し、低熱ポルトランドセメントを使用した場合は約半分まで低減した。これは、高ピーライト

表 - 2 使用材料

区分	記号	種類	メーカー・産地など	
セメント	N	普通ポルトランドセメント	T社製(密度3.16g/cm ³)	
	L	低熱ポルトランドセメント	T社製(密度3.22g/cm ³)	
	HF	高ピーライト系セメント	T社製(密度3.20g/cm ³)	
粗骨材	GA	砕石	O市産硬質砂岩(表乾密度2.66g/cm ³)	
	GB	川砂利	N市産(表乾密度2.73g/cm ³)	
	GE	結晶化石材(5~20mm)	K市産(表乾密度2.95g/cm ³)	
細骨材	SA	砕砂	O市産硬質砂岩(表乾密度2.60g/cm ³)	
	SB	川砂	N市産(表乾密度2.63g/cm ³)	
	SC	海砂	G市産(表乾密度2.55g/cm ³)	
	SD	加工砂 ^{*1}	H市産(表乾密度2.56g/cm ³)	
	SE	結晶化石材(≦5mm)	K市産(表乾密度2.81g/cm ³)	
	SF	珪砂(5.6.7号)	U市産(表乾密度2.55g/cm ³)	
化学混和剤	-	高性能AE減水剤	ポリカルボン酸系、P社製	
	-	AE減水剤	リグニンスルホン酸系、P社製	
化学添加剤	a	活性炭	化学薬剤添着型	
	b	粉体	ゼオライト	S社製 モルデナイト系ゼオライト粉末
	c	液体	酸洗浄ゼオライト	bを酸洗浄したもの
	d	液体	次亜塩素酸ナトリウム	有効塩素6%
	e	液体	オゾン水	0.5mg/L相当

*1加工砂:風化石崗岩を砕いて砂にしたもの。中国地方で主に使われている。

表 - 3 コンクリート及びモルタルの調査

シリーズ	No	記号	水セメント比 (%)	細骨材率 (%)	空気量 (%)	m ³ 調査(kg/m ³)						
						水	セメント	細骨材	粗骨材	化学混和剤 ^{*1}	化学添加剤	
I	1	NA-60	60	48	4.5	180	300	849	937	0.50%	-	
	2	NB-60						855	965	0.25%		
	3	NC-60						832	937	0.25%		
	4	ND-60						836	937	0.35%		
	5	NE-60						917	1043	0.35%		
	6	NEF-60						916	1043	0.35%		
	7	LEF-60						920	1046	0.35%		
	8	LEF-30	30	45				600	744	955		0.35%
	9	HFEF-60	60	48				300	919	1045		0.35%
II ^{*2}	1	MNB0	60	-	4.5	180	300	855	-	-	-	
	2-4	MNBa,b,c						825	-	-	30	
	5-6	MNBd,e						855	-	-	15	

*1: LEF-30のみ高性能AE減水剤、他はAE減水剤使用。いずれもセメント重量に対する比率表示

*2: モルタル調査はコンクリート1m³あたりの単位量から粗骨材の単位量を差し引いた形式で表示

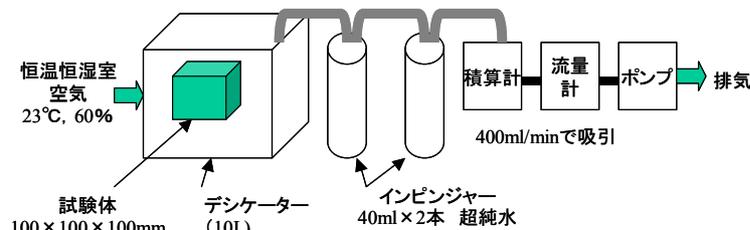


図 - 1 アンモニアガスの測定方法

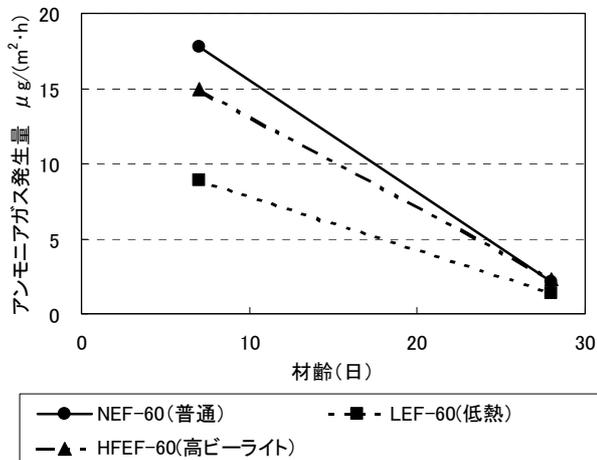


図 - 2 セメント種類とアンモニアガス発生量

系セメントや低熱ポルトランドセメントでは増量材等の含窒素化合物を含む割合が小さいことによると考えられる。

図 - 3 は、骨材の種類がアンモニアガス発生量に及ぼす影響を示した図である。普通骨材を使用した 4 種類の試験体からの発生量は、材齢 7 日時点で 31.0 ~ 141.8 $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ であり同じ普通骨材でもその種類によって大きく異なる結果を示した。結晶化石材を使用したコンクリートからの発生量はいずれの普通骨材コンクリートよりも小さくなった。また結晶化石材と珪砂を混合して使用した場合に比べ、結晶化石材を単味で使用した場合のほうが、アンモニアガス発生量がさらに小さくなった。

図 - 4 は、水セメント比がアンモニアガス発生量に及ぼす影響を示した図である。アンモニアガス発生量は、水セメント比 60% (単位セメント量 $300\text{kg}/\text{m}^3$) のコンクリートよりも水セメント比 30% (単位セメント量 $600\text{kg}/\text{m}^3$) のコンクリートの方が大きくなった。これは両者の調合において単位水量を同一とし、単位セメント量を変動させていることから、アンモニアガスの発生起源であるセメント量の大小の影響を受けたものであると考えられる。ただし、他の文献³⁾によると、水セメント比が小さいほどコンクリート中の自由水が少なく、密実な水和組織が形成されることから、とくに長期材齢においてアンモニアガスの発生量が小さくなるという報告もある。水セメント比の影響について明確な結論を得るためには、さらなる検討が必要であると考える。

シリーズにおける各種パラメータの影響度を比較するために、材齢 7 日 ~ 28 日までのアンモニアガス累積発生量を対象として数量化 類による多変量解析を行った結果を図 - 5 に示す。累計発生量は、材齢 7 日 ~ 28 日の間の発生量を直線補間することによって算出した。図 - 5 より、影響度としては、骨材の種類の影響が最も強く、セメントの種類の影響は小さかった。また、アンモニアガス発生量を増大させる影響が

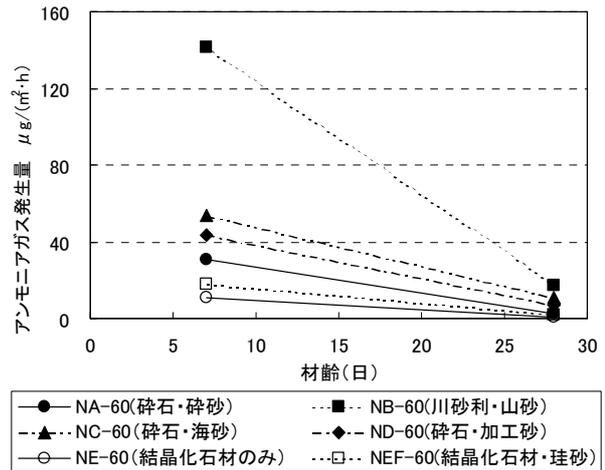


図 - 3 骨材種類とアンモニアガス発生量

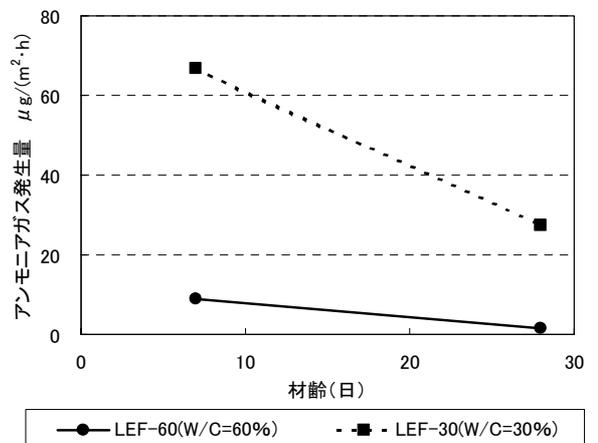


図 - 4 水セメント比とアンモニアガス発生量

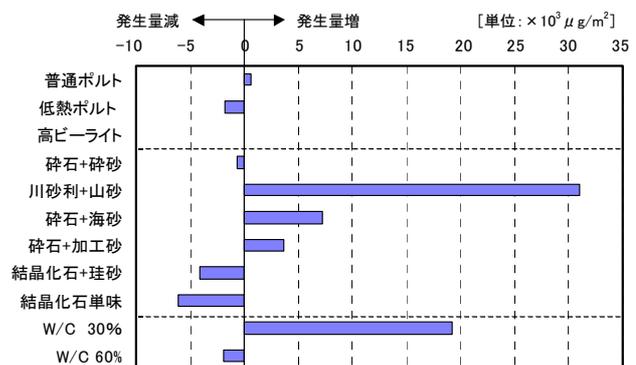


図 - 5 各パラメータがアンモニアガス発生量に及ぼす影響度

強かったものは、「川砂利+山砂」と「水セメント比 30%」の 2 項目であり、逆に発生量を低減させる影響の強かったものは「結晶化石材」であった。

材齢 28 日経過時点で、普通骨材を使用した試験体 2 種類 (アンモニアガス発生量が最大の NB-60 と標準的な ND-60) と結晶化石材を使用し

た試験体 4 種類 (NE-60, NEF-60, LEF-60, HFEF-60) を選定し, 検出限界付近まで測定を継続した。その結果を図 - 6 に, 材齢 7 日 ~ 75 日までの累積発生量の算定結果を図 - 7 に示す。

図 - 6 から, 初期材齢においては普通骨材 2 種に対して結晶化石材 4 種のアンモニアガス発生量は小さかったが, 材齢 40 日以降においてはすべての試験体からの発生量が検出限界付近まで低減し, ほとんど同じ結果を示した。今回は, 試験体が小規模で乾燥も早いためにアンモニアガス発生量が材齢 28 日でかなり低減したが, 実構造物からの発生量は実大規模の試験体によって確認する必要がある。

図 - 7 から, 結晶化石材及び各種セメントを組合せた試験体からのアンモニアガス累積発生量は, 普通骨材を使用した試験体と比較して 1/3 ~ 1/10 にまで低減できることがわかった。

3.2 シリーズ の測定結果

図 - 8 は, 化学添加剤がアンモニアガス発生量に及ぼす影響を示した図である。化学添加剤のうち, 効果が見られたのは, 活性炭, 次亜塩素酸ナトリウム及びオゾン水の 3 種であった。ゼオライト系添加剤については, 発生量が材齢 7 日において基準モルタルを上回ったが, この理由は期待していたアンモニア吸着効果よりも, ゼオライト自体に含まれる含窒素化合物の影響が強かったためであると推測される。

3.3 発生量の許容値に関する考察

アンモニアガス発生量をどのレベルまで低減すれば実際の美術館において有効と言えるのか, アンモニアガス発生量の許容値に関する試算を行った。試算にあたっては, 室内空気濃度算定式 (1) に基づき⁷⁾, A 美術館の収蔵庫や展示室の設計条件をモデルとして, 美術館設計時に一般的に使用されている室内アンモニア濃度基準値⁸⁾ から許容値を逆算した。

表 - 4 にアンモニアガス発生許容値の試算結果を示す。この結果から, 室内濃度目標値を 25 ~ 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と仮定した場合, アンモニアガス発生許容値の平均値は 6.8 ~ 17 $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ と算定

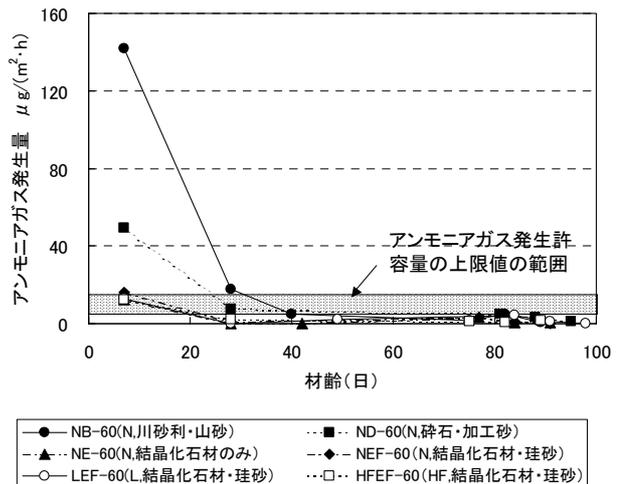


図 - 6 長期材齢におけるアンモニアガス発生量

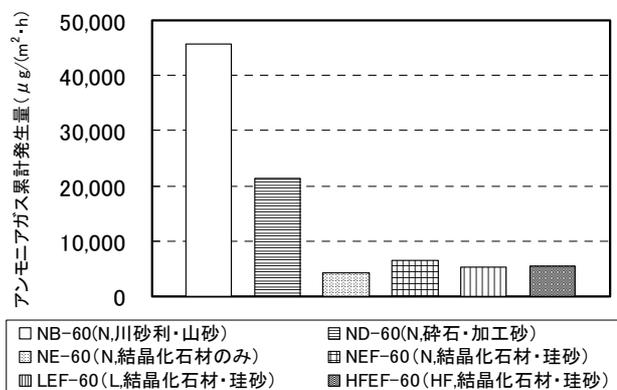


図 - 7 アンモニアガス累積発生量

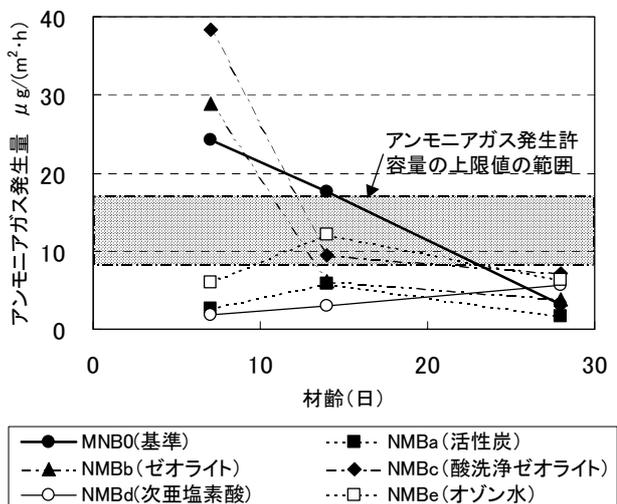


図 - 8 化学添加剤とアンモニアガス発生量

される。この値をアンモニアガス発生許容量の上限値の範囲として図 - 6 及び図 - 8 に示した。結晶化石材や一部の化学添加剤を用いた試験体からのアンモニアガス発生量は, 材齢 7 日の時点でも十分この許容値の範囲に入るものであると言える。

$$C = (KS) \cdot [1 - \exp(-T)] / V + C_0 \quad (1)$$

C : 室内濃度 (μg/m³)・・・25,40

K : 発生量 (μg/h・m²)

S : 対象面積 (m²)・・・表 - 4

: 換気回数 (回/h)・・・0.5 と仮定

T : 時間 (h)

V : 気積 (m³)・・・表 - 4 による

C₀ : 外気濃度 (μg/m³)・・・15 と仮定

表 - 4 アンモニアガス発生量の許容値

		(換気回数=0.5回/h)						
		収蔵庫1	収蔵庫2	収蔵庫3	展示室1	展示室2	平均値	
設計条件	床面積(m ²)	683	360	547	1080	227	-	
	壁面積(m ²)	540	453	714	507	63		
	その他面積(m ²)	836	463	697	1315	1315		
	総面積(m ²)	2059	1276	1958	2902	1605		1960
	気積(m ³)	3278	1728	2626	5184	1022		2768
発生量許容値 (μg/h・m ²)	室内濃度目標値 (μg/m ³)		収蔵庫1	収蔵庫2	収蔵庫3	展示室1	展示室2	平均値
		25	8	6.8	6.8	9	3.2	6.8
		40	20	17	17	22	8	17

4. まとめ

今回の実験によって得られた結論を下記にまとめらる。

アンモニアガス発生量は、骨材の種類による影響が最も大きく、これに比べると本実験の範囲ではセメントによる影響は小さかった。結晶化石材の使用はアンモニアガス発生量を低減する効果が最も高かった。

結晶化石材を使用したコンクリートからのアンモニアガス発生量は、普通骨材を使用したコンクリートと比較して 1/3 ~ 1/10 に低減することがわかった。

化学添加剤としてアンモニアガスの低減効果が認められたのは、活性炭、次亜塩素酸ナトリウム及びオゾン水の3種であった。

結晶化石材や一部の化学添加剤を用いた試験体からのアンモニアガス発生量は、試算したアンモニアガス発生量の許容値を初期から十分クリアするレベルであった。

今回の研究の実施にあたり、結晶化石材の適用に関しては月島機械(株)と共同で研究を実施した。また、化学添加剤の選定にあたっては電気化学工業(株)からの情報提供及び一部サンプル提供をいただいた。ここに感謝の意を表します。

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.37，1993年

- 2)小林一輔，安伸二他：コンクリートにおけるアンモニアの発生機構に関する研究，日本建築学会構造系論文集，第532号，2000年6月
- 3)田中勲，梶間智明：クリーンルーム構成材料からのアンモニアの発生の抑制に関する研究，第16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，1998年4月
- 4)瀬古繁喜，大野定俊他：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，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.21, No.2，1999年
- 5)三谷一房，岩波洋他：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.53，1996年
- 6)金子拓己，柳田克巳他：下水汚泥・焼却灰を再利用した外装壁タイルの開発(その1)溶融石材化スラグを用いた外装壁タイルの製造，日本建築学会学術講演梗概集，2000年9月
- 7)武廣絵里子，荒井良延他：集合住宅におけるホルムアルデヒドの部位別発生に関する研究(その3)実住宅での発生量に関する検討，第17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，1999年4月
- 8)佐野千絵：美術館・博物館の空気質の現状と望ましいレベル・対策，空気清浄第38巻1号，2000年5月