

NO_xを吸着する人工ゼオライトを用いた 吸音性コンクリート

SOUND ABSORBING CONCRETE USING ARTIFICIAL ZEOLITE
WITH CHARACTERISTICS OF NO_x ABSORPTION

玉井元治*・計良善也**・橋本圭司***・古南 博****・沖中知雄****

by Motoharu TAMAI, Yoshiya KERA, Keiji HASHIMOTO,
Hiroshi KOMINAMI and tomoo OKINAKA

1. 目的

多孔質コンクリートは、連続した空隙を有し内部表面積が大きいことから種々の機能を持たせたコンクリートとして利用することができ、特に環境関連用の材料として環境負荷低減型多孔質コンクリートと生物対応型多孔質コンクリートとしての適用が注目されている¹⁾。

近年、都市内部の主要道路や高速道路周辺部では、走行する自動車から発生する排ガスと騒音が大きな社会問題となっている。大阪西淀川の公害訴訟で国は敗訴した。この元凶は国道43号線と阪神高速道路公団神戸線を通る通行車両から発生する騒音・振動と排気ガスである。交通体系が自動車を中心とした社会において、これに類する事例は東京環状7号線沿いを始めとした大都市圏においても見られるように、益々各地で提起されるものと予想される。こ

のような状況に対応する方法として、発生元を抑制する方法や道路舗装面をアスファルトの排水性舗装として一部の周波数帯を吸収し騒音を低減させる方法もあるが、車両から発生する騒音・振動および排気ガスを吸収する材料を開発することが切望されている。

本研究は、NO_xを吸着する粒状化した人工ゼオライトを骨材として用いた多孔質コンクリートの吸音および強度特性につき検討し、更に、ゼオライトの単体及びゼオライト・セメント混合系のNO_x吸着能と酸化チタン(TiO₂)の強い光触媒作用による酸化力を用いてNO_xを除去する方法につき示した。これらの結果から骨材にゼオライトを用い表面部に酸化チタンを添加した多孔質コンクリートは、自動車の排ガスに含まれるNO_xを吸着・除去する吸音性コンクリートとしての利用が可能なることを示唆した。

表1 ゼオライトの物理的性質および化学分析結果(%)

Kind of materials	Specific gravity	Void ratio	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O
Artificial zeolite	1.75	43.5%	48.25	21.52	7.52	5.22	3.25	1.06
Natural zeolite	2.14	42.3%	71.86	13.28	3.81	6.96	0.79	3.31

表2 多孔質コンクリートの配合(kg/m³)

Kind of aggregate	Grain size(mm)	Portland cement	Water	Aggregate (zeolite)	Super-plasticizer
(Z ₁)	2 - 5	176	52.8	952	0.52
(Z ₂)	5 - 10	172	51.6	956	0.51

2. 実験の概要

2.1 使用材料

使用したセメントはO社製のポルトランドセメント(C)比重(SG:3.16)を、高性能減水剤はナフタリン系(Ad)を、骨材はフライアッシュから合成した人工ゼオライト(Z)とし粒径の相違する2種類(2~5mm), (5~10mm)

*近畿大学教授 理工学部 土木工学科(〒577大阪府東大阪市小若江3-4-1)、**近畿大学教授 理工学部 応用化学科***大阪市工業研究所 主幹、****近畿大学 理工学部 助手

を用いた。NO_xの吸着試験には比較のため天然産のゼオライトも使用した。ゼオライトの物理的性質および化学分析結果を表1に示す。また吸音および強度試験用供試体の配合の一例(水/セメント:30%、結合材/空隙:25%)を表2に示す。結合材のコンシステンシーの管理は、骨材から結合材が垂れ落ちず、しかも均質にまぶせ、供試体が形成された状態で均等な空隙を形成させるための条件として必要である。その試験法にはJIS R 5201により行い、セメントペーストのフロー値は240~250mmとした。

2.2 供試体の作成と養生

コンクリートの作成は、JIS型モルタルミキサーを用い、セメントペーストを3分間練り混ぜ後、所定の骨材を計量し同じミキサーで3分間混練した。吸音率測定用供試体は、厚さと吸音周波数との関係があるため、φ98mmを一定として、厚さ50mmでは一層で、75mm, 100mmでは2層で作成した。圧縮強度試験用供試体はφ50mm×100mmを用いて作成し、供試体の養生は空气中養生とし試験材令は28日以上とした。

2.3 試験方法

(1) 骨材の比重、吸水率

軽量骨材の比重、吸水率の測定法は JIS A 1134に準じた。

(2) 圧縮強度試験

両面キャッピングを行い JIS A 1108に準じて行った。

(3) 吸音率の測定と解析方法

図1に示すようなB&K型垂直入斜吸音率測定装置(JIS A 1405 に対応)を用い測定した²⁾。細管(定在波)のスピーカー⑥から所定の音波を送ると、スピーカー側より試料方向へ進む音と試料⑦より反射して、反対側へ進む音との間に干渉を生じる。これら境界面に入射したエネルギーE_iは反射エネルギーE_rおよび壁体中の熱変換エネルギーE_tとに収支される。

従って、これらエネルギーの関係から、

$$\text{エネルギー反射率: } |R|^2 = E_r/E_t,$$

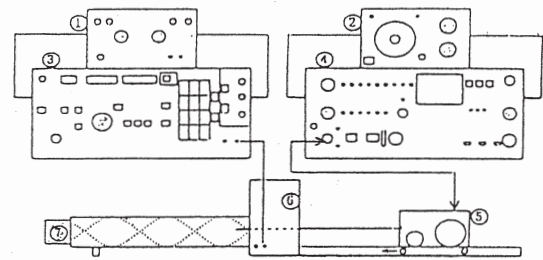
$$\text{吸音率: } X = 1 - |R|^2 = (E_t - E_r)/E_i \text{ となる。}$$

本装置はスピーカー面および試料面へそれぞれ進む音厚振をA、Bとし管内音圧が(A+B)、(A-B)すなわち最大、最小となるところが、λ/4ごとに、交互に表れる定在波をつくり、管内マイクロホンの移動による音圧の極大、極小点を求め、その比をnとして垂直入射吸音率を求めた。

$$X = 4/(n+1/n+2)$$

$$n = |P|_{\min}/|P|_{\max}$$

$$= (A-B)/(A+B) \text{ ——— (1)}$$



(1) Generator, (2) Band pass filter
(3) Power amplifier, (4) Amplifier
(5) Platform car, (6) Speaker, (7) Test specimen

図1 B&K型垂直入斜吸音率測定装置

(4) NO_xの吸着量の測定

所定の割合の試料をろ紙上に担持させ、セパラブルフラスコ内に固定した。暗室状態とブラックライト(BL)照射下、NO:100ppm, O₂:18%(N₂ バランス)のガス(72cm³/min)を導入して層内からの流出ガス中のNO_xの濃度は、Yanaco製5-5-ELC-77A化学発光式NO_x計を用いて測定した。光照射とNO_x測定装置を図2に示す。なお光源には10Wの蛍光灯を用いた。

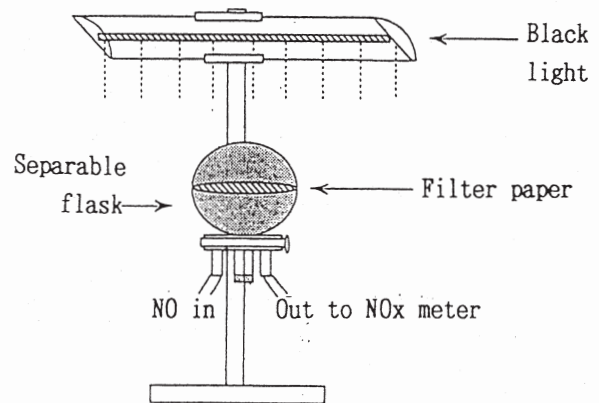


図2 光照射とNO_x測定装置

3. 結果および考察

3.1 多孔質コンクリートの特性

(1) 吸音特性

図3は表2の配合のうち、Z₁を用いて供試体厚さを

変えた場合、吸音率と周波数帯に如何に影響するかを示した。この結果は、供試体厚さを厚くすると低周波数帯域の吸音特性が良くなり、薄くすると高周波数帯域の吸音特性が良好になることを示す³⁾。

図4は、前述と同じ材料を用い、骨材空隙に対し結合材の体積比(B/V)を20%に減じ、供試体空隙を34.8%に上昇させた場合の吸音特性を示した。これらの結果から結合材量を低くし材料の空隙率を高くすると吸音率は上昇することを示す。しかし後述するように強度は低下するので相関性を考慮して配合を決定する必要がある。

図5は表2の配合のうち、粒径の大きい Z_2 を用いB/V=25%とした場合の吸音特性を示した。この結果も前述と同様の傾向となるが、吸音率がやや低下することと、吸音周波数帯が狭くなり、 Z_1 を用いたものが優位であることが分かった。これらは多孔質コンクリートの粒径や結合材量が吸音特性に与える影響に関する過去の筆者等の研究と同様の結果が得られた⁴⁾。

以上のように多孔質板の吸音特性は板の厚さを変化することにより吸音周波数帯が移動する。従って道路騒音の周波数帯域(400~1000Hz)を吸音するには使用する多孔質材の吸音特性を解析後、板厚を交互に変化することによって対応できる。例えば、厚さ5cm,7cm,10cmの面積比を1/3づつにしたり、5cmと10cmの面積比を1/2づつにする等、種々の意匠を考慮して製作することが可能である。

(2) 強度特性

表2の配合の内 Z_1 を用いた供試体の材令28日の圧縮強度は1.95MPa、 Z_2 を用いると1.24MPaとなり、強度特性も Z_1 が優位となった。表3は骨材として Z_1 、 Z_2 を用いW/C=30%とした結合材をそれぞれの骨材の空隙に20%、25%、30%充填した場合の圧縮強度試験結果を示す。なお、軽量気泡コンクリートパネル(鉄筋強度)JIS A 5416によるコンクリートの圧縮強度規定値は2.94N/mm²(2.94MPa)であることか

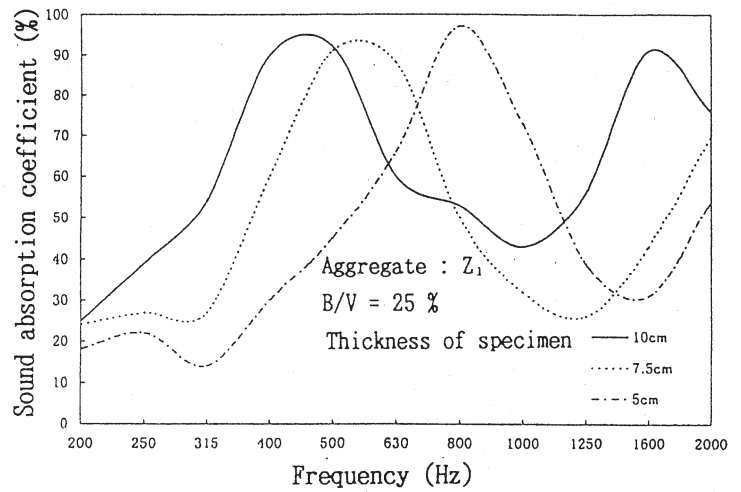


図3 吸音率と吸音周波数の関係(Z_1 使用, B/V=25%)

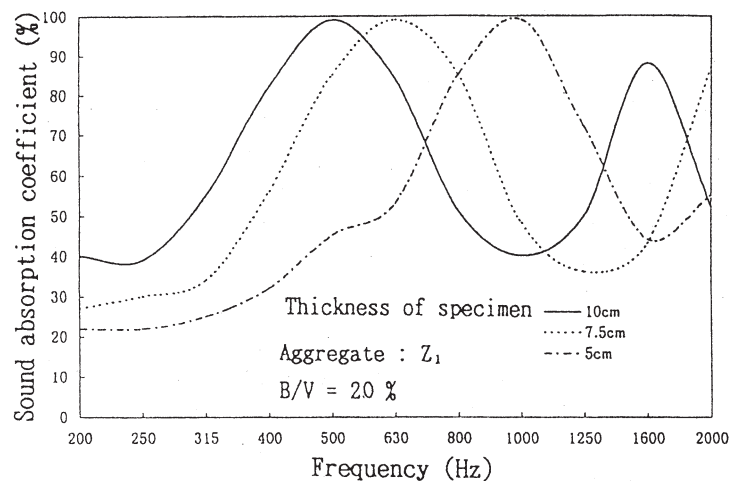


図4 吸音率と吸音周波数の関係(Z_1 使用, B/V=20%)

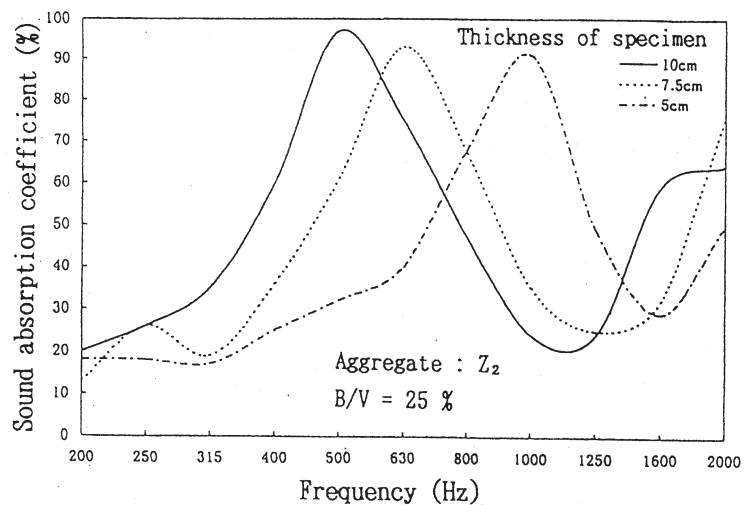


図5 吸音率と吸音周波数の関係(Z_2 使用, B/V=25%)

ら、これらの材料を吸音版として利用することは充分可能と思われる。

骨材の性状と結合材の体積率を一定として多孔質コンクリートの強度増加を画する方法は、結合材の強度を上げることである。その一つの方法は高性能減水剤を用いW/Cをできるだけ下げ更にシリカフェームのような超微粒なボゾラン質を添加することである⁹⁾。なお結合材量がB/V=30vol.%以上になると強度は急激に増加するがZをシールする結合材厚さを増すことになりNO_x吸着量を低下させることになる。従ってNO_xの吸着を目的としている本研究の範囲ではB/V=25%以下が望ましいと考えられる。

3.2 NO_xの吸着性能

(1)ゼオライト単体およびセメント-ゼオライト混合物のNO_x吸着性能

Zの単体およびZ・C混合系の層内に、所定の濃度に調節したNOおよびNO₂を導入した場合、それらガスの吸着除去率を経時的に示すと、図6および図7のようになる。比較のため天然モルデナイト(NM)、Zを各種金属イオンでイオン交換したゼオライト(M-Z)の吸着性能も示した。

NOの吸着除去率は、NM、Z、M-ZおよびCZの何れにおいても約10%もしくはそれ以下の低い値であり、試料間での大きな差異は認められない。

一方、NO₂の吸着除去率は全体的に高く、試料間での差異は大きい。HCl水溶液で処理して、脱金属イオン化した天然モルデナイト(HCl-NM)ではNO₂の吸着性能は大きく減少する。Cuイオン交換ゼオライト(Cu-Z)ではNOの吸着能は増加しFeイオン交換ゼオ

表3 Z1およびZ2を用いた多孔質コンクリートの圧縮強度(MPa)

Kind of aggregate(mm)	B/V (%)		
	20	25	30
(Z1) 2 - 5	0.97	1.95	2.58
(Z2) 5 - 10	0.78	1.24	1.87

ライト(Fe-Z)では減少する傾向が認められた。TiO₂を混合したセメント-ゼオライト混合物(TiO₂-Z₂O)では80%を越える高い定常的除去率を示した。これはセメントのアルカリ性による効果が加わったものと考えられる。

上記結果のように、NOの吸着除去率は概して7~10%となるが、NO₂の吸着除去率は70~85%となる。このようにNOよりNO₂の吸着が大きいが分かる。即ち、NOからNO₂に変換してから吸着させることが合理的である。

(2)セメント-ゼオライト混合物へのTiO₂粉末の混合と照射によるNO除去

B/V(結合材/骨材空隙)が20、25、30%になるようにセメント-ゼオライト(CZ₂0-30)を混合試料として、これに市販のTiO₂粉末(P-25)を重量比で1:2、1:1および2:1で混合して粉碎し、ろ紙上に均一に広げ、このろ紙を実験項で記載した方法によりセパラブルフラスコ中にガスを導入し、排出口中のNO濃度の時間経過による影響をNO_xメータで測定した。

図8は、触媒試料表面上へのNOガス導入とそれに続く光照射によるNOの濃度レベル変化の一例を示

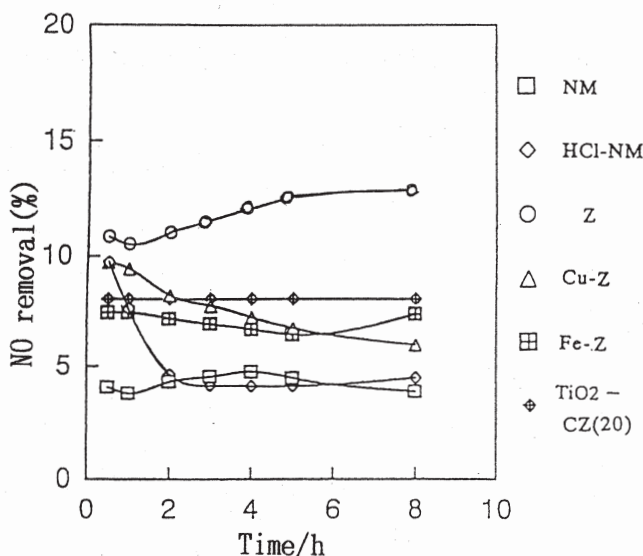


図6 種々のモルデナイトと人工ゼオライトへのNOの吸着または除去特性

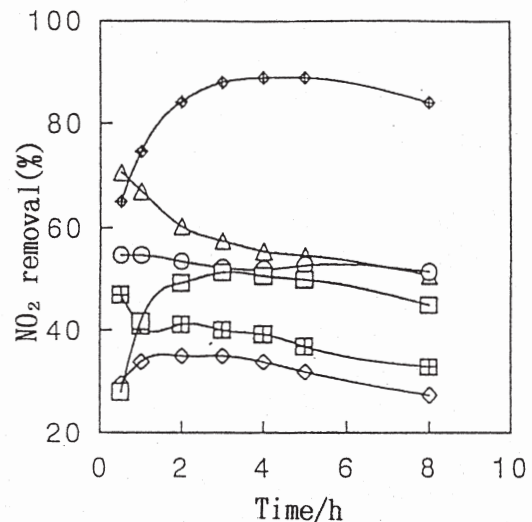


図7 種々のモルデナイトと人工ゼオライトへのNOの吸着または除去特性

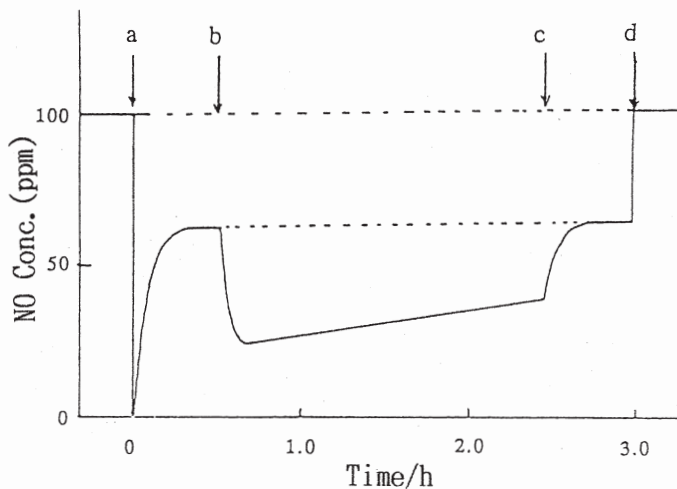


図8 NOガス導入と光照射によるNOの濃度レベル変化の

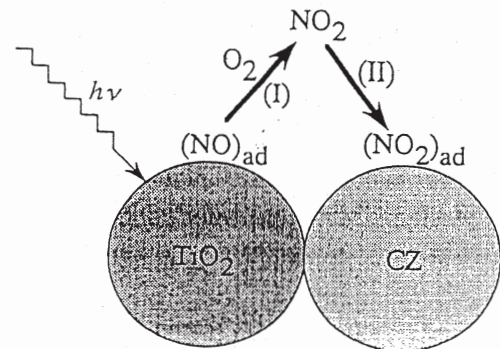


図9 NOからNO₂に移行する反応機構の模式図

す。a点で100ppmのNOガスを触媒容器内に導き、定常値に達した後、b点で光照射を開始した。その結果NO濃度の急激な低下がみられた。c点が光照射を停止するとNOレベルはもとの定常値に戻った。TiO₂の粉末のみではNOの吸着も、光照射による変化もみられないことを確認している。また、CZでは、NOの吸着による定常値は示すが、光照射による濃度変化は認められなかった。

この光照射によるNOの著しい濃度低下は、先ずTiO₂がCZの混在下において、TiO₂の光触媒効果によりNOが酸化されてNO₂となり、同時にCZの優れたNO₂吸着能により固定化されるためと考えられる。その反応機構の模式図を図8に示す。

種々(TiO₂-CZ)混合系のNOの吸着時での定常濃度および光照射直後での定常濃度を図5の方法により求め、NOの除去率を算出した値を表4に示す。その結果、run1~4の比較から、CZの割合を増やす程NOの除去率は向上し、また、run4~6の実験の範囲から、Zに対するCの比率を増加する程NOの除去率は向上することを示した。

4. 製品化計画の概要

- (1)NOまたはNO₂の吸着性能の良好なフライアッシュから合成した人工ゼオライトと用いる。
- (2)人工ゼオライトをセメント系結合材によって吸音特性の良好な1~5mmの粒状化物としたものを用いる。
- (3)粒状化した人工ゼオライトを骨材(1~5mm)とし、セメント系材料によって多孔質コンクリートを作成する。コンクリートの配合はW/C=20~25%とし場合によってはシリカフェームをセメントに対し5~10%添加する。結合材のコンシステンシーは高性能減水剤によって調整する。(フロー値:250mm程度)B/V=20~25%とし骨材に付着する結合材の厚さを薄くして乾燥収縮によるヒビ割れを結合材に生せしめ直接骨材へのガス吸着を円滑にする。
- (4)吸着する周波数帯域を400~1600Hzとして多孔質コンクリートの板厚さを意匠を考慮して10~5cmに凹凸をつける。
- (5)多孔質コンクリート板の表面にゼオライト粉体、セメント、TiO₂、混合物(Z:C:TiO₂=1:1:1)のペースト状物を0.2~0.3mm厚で吸付け製品化する。

表4 ゼオライト・セメントにTiO₂を混合した系のNO除去に対する光照射の影響

run	sample	TiO ₂ /CZ(X)	NO concentration/ppm(removal/%)		
			initial	after adsorption	after irradiation
1	TiO ₂ - CZ(20)	0	104	76(27)	76(27)
2	TiO ₂ - CZ(20)	2.0	104	73(30)	40(62)
3	TiO ₂ - CZ(20)	1.0	104	75(28)	42(60)
4	TiO ₂ - CZ(20)	0.5	102	70(31)	36(65)
5	TiO ₂ - CZ(25)	0.5	98	67(32)	37(62)
6	TiO ₂ - CZ(30)	0.5	104	65(37)	31(70)

5. 結論

フライアッシュを苛性ソーダで処理し合成した人工ゼオライトは、NO_xの吸着能が良好な材料であることを示した。それをセメント系結合材によって粒状化した人工ゼオライトは多孔質コンクリートの骨材として利用でき吸音性コンクリートとして使用できることを明らかにした。しかもこの多孔質材料は自動車から排出されるガス中に含まれる特に有害なNO_xを吸収するコンクリートとして利用できることを示した。更に光触媒としてTiO₂を表面部に適量添加するとTiO₂が光触媒として作用し、太陽光によってNOをゼオライト・セメント混合系が吸収しやすいNO₂に変換させ、無害化する吸音性コンクリートの製造が可能なることを示唆した。

「謝辞」

本研究の一部は文部省科学研究費(平成9年度萌芽的研究)(課題番号:09875106)により行ったものであり、ここに記して謝意を表します。

「参考文献」

- (1) JCI(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、pp.1-78(1995)
- (2) 日本規格協会、JISハンドブック24 建築、pp.393-399(1993)
- (3) 玉井元治、田中光徳、軽石を用いたまぶしコンクリートの吸音特性、セメント・コンクリート論文集、No.46, pp.892-897(1992)
- (4) 玉井元治、田中光徳、軽石を用いた多孔質コンクリートの吸音特性、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.16, No.1, pp.711-716(1994)
- (5) M.TAMAI, Properties of No-fines Concrete Containing Silica Fume, ACI SP-114, pp.799-814 (1989)

(1997年5月28日受付 6月19日受理)