

光触媒作用を有するポーラスコンクリートの NOx 除去性能に関する基礎実験

福岡大学大学院 学生会員 田浦 靖知

福岡大学 正会員 添田 政司

福岡大学 正会員 大和 竹史

1. はじめに

現在、大都市地域における窒素酸化物（NOx）による大気汚染は深刻な状況にあり、大きな社会問題となっている。これまで、大気汚染防止法や自動車NOx・PM法等の施策が実施されてきたが、自動車の交通量の増大等により、二酸化窒素に係る大気環境基準の達成は依然として困難な状況にある。

そこで本実験では、光エネルギー（紫外線）だけで、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の酸化除去性能とゼオライトの吸着性能に着目し、光触媒として酸化チタンおよび2種類のゼオライトを組み合わせで混入した6種類のポーラスコンクリートの強度特性およびNOx除去性能について基礎的な検討を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

結合材として普通ポルトランドセメント（密度 3.16g/cm^3 略号C）を、粗骨材として6号砕石（密度 2.79g/cm^3 粒径 $5\sim13\text{mm}$ 略号G）混和材としてシリカフューム（密度 1.29g/cm^3 略号SF）混和剤としてポリカルボン酸系の高性能AE減水剤（略号SP）を用いた。また、光触媒として酸化チタン（密度 0.25g/cm^3 略号T）を用いた。ゼオライトは一般に市販されている合成ゼオライト（略号GZ）とフライアッシュから合成したFe型人工ゼオライト（略号FeZ）の2種類を用いた。ゼオライトの性質を表-1に示す。

配合は水結合材比30%、空隙率25%、ペーストフロー値 $200\pm10\text{cm}$ とした。ゼオライトはセメントの内割で20%（体積比）混入し、酸化チタンはセメントの外割で混入した。ポーラスコンクリートの配合表およびゼオライトと酸化チタンの組み合わせを表-2に示す。なお、Nは基準となる無混和のポーラスコンクリートである。

表-1 ゼオライトの性質

種類	密度 (g/cm^3)	細孔直径 (Å)	水分吸着量 (wt%)
GZ	0.50	9	26
FeZ	2.48	6	10

表-2 ゼオライトと酸化チタンの組み合わせおよびポーラスコンクリートの配合表

組み合わせ				配合										
条件	GZ	FeZ	T	W/P (%)	空隙率 (%)	単位量 (kg/m ³)				SP (P%)	T (kg)	^ -スライド値 (mm)		
						W	C	SF	GZ				FeZ	G
N	-	-	-	30	25	85	265	18	-	-	1596	0.5	-	201
G	-	-	77			233	16	9	-	1596	0.8	-	202	
Fe	-	-	83			220	15	-	43	1596	1.5	-	209	
T	-	-	85			265	18	-	-	1596	0.9	6.4	206	
GT	-	-	77			233	16	9	-	1596	1.3	6.4	193	
FeT	-	-	83			220	15	-	43	1596	2.2	6.4	191	

2.2 試験方法

圧縮強度試験は材齢に28日における円柱供試体（ $\phi 10 \times 20\text{cm}$ ）に両面キャッピングを施し、JIS A 1108に準じて行った。また、曲げ強度試験は材齢に28日における平板供試体（ $30 \times 30 \times 60\text{cm}$ ）をJIS A 5304に準じて行った。

NOx除去性能の測定は光触媒材料の大気浄化性能試験方法（案）に準拠し、図-1に示すような固定層流通式の試験装置¹⁾を用いて行った。供試体（ $5 \times 10 \times 2\text{cm}$ ）を設置した反応容器内にNO濃度 1.05ppm のモデル汚染空気を 1000mL/min で供給した。60分後に6Wブラックライトによる光照射を開始し、古くから大気モニタリングに使われてきたザルツマン法²⁾を用いて、反応容器の出口におけるNOおよびNO₂濃度の測定を15分毎に行った。さらに、240分後に反応容器より速やかに供試体を取り出して30分間純水に浸し、硝酸、亜硝酸イオンを溶出させた。この操作をもう一度繰り返し、この溶出液をイオンクロマトグラフを用いて分析を行った。

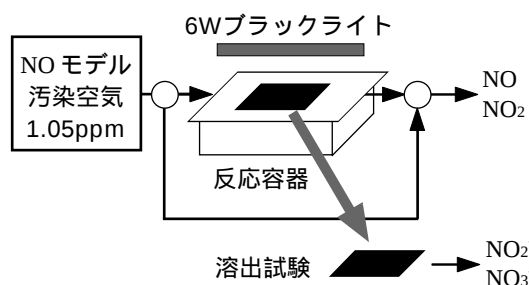


図-1 NOx 除去性能測定装置図

キーワード 窒素酸化物、光触媒、酸化チタン、ゼオライト、ポーラスコンクリート

連絡先 〒814-0180 福岡県福岡市城南区七隈8丁目19番1号 福岡大学コンクリート実験室 TEL092-871-6631

3. 実験結果および考察

3.1 強度特性

材齢28日における圧縮強度試験および平板の曲げ強度試験結果を図-2に示す。圧縮強度、曲げ強度ともに、無混和に比べてゼオライトおよび酸化チタンを混入したものは若干低下する傾向にあり、なかでも、合成ゼオライトを混入したものは比較的大きな強度低下を示した。しかし、FeがNよりも高い曲げ強度を示し、Fe、T、FeTが10N/mm²以上の圧縮強度を示したことから、Fe型ゼオライトおよび酸化チタンの混入による強度への影響は小さいと考えられる。

3.2 NO_x 除去性能

反応容器の出口におけるNO濃度の経時変化を図-3に示す。N、G、Feは紫外線照射開始後にわずかに濃度低下を示した。しかし、この濃度低下は、NOが紫外線によりNO₂に酸化されたことによるものと考えられ、ゼオライト混入によるNO吸着性能を確認できなかった。一方、T、GT、FeTは紫外線照射開始後に大きな濃度低下を示し、酸化チタン混入によるNO酸化除去性能を確認できた。さらに、酸化チタンとゼオライトを混入したGT、FeTがより大きな除去性能を示しており、ゼオライトのみでは吸着しないが、併用することにより大きな除去性能を示すことがわかった。これは、ゼオライトが酸化チタン表面にNOを引き寄せる補助材として働いたため、さらには、酸化チタン表面上に酸化され捕集された硝酸、亜硝酸イオンやNO₂を吸着したために酸化チタンが活性を失うことなく、常に高い活性を維持できたことによるものと考えられる。

反応容器の出口におけるNO₂濃度すなわちNOが酸化されて生成したNO₂の濃度の経時変化を図-4に示す。NO₂生成量は図-3に対応した傾向にあり、酸化チタンを混入したT、GT、FeTが多くNO₂を生成した。しかし、TはGT、FeTのNO濃度低下とNO₂生成量の関係と比較すると、比較的多量のNO₂を生成した。

溶出試験から得られた硝酸、亜硝酸イオンの溶出量を図-5に示す。硝酸、亜硝酸イオンの溶出量も同様に酸化チタンを混入したT、GT、FeTから多量に検出されており、酸化チタンのみおよび酸化チタンとゼオライトを混入したポーラスコンクリートのNO_x除去性能を確認できた。しかしながら、TからはGT、FeTに比べて比較的少量しか検出されなかった。TがGT、FeTに比べ、比較的多量のNO₂を生成し、Tから比較的少量の硝酸、亜硝酸イオンが検出されたことから、酸化チタンのみよりも、ゼオライトと酸化チタンを併用した方が確実に硝酸、亜硝酸イオンまで酸化することができると考えられる。したがって、NO₂生成量が小さく、硝酸、亜硝酸イオンが多く検出された酸化チタンとFe型ゼオライトを混入したポーラスコンクリートが最も大きなNO_x除去性能を示したと考えられる。

4. まとめ

ポーラスコンクリートに酸化チタンを混入することによりNO_x除去性能を示すが、ゼオライトと併用した方がより高いNO_x除去性能を示すことがわかった。さらに、Fe型ゼオライトを用いる方が高いNO_x除去性能を示し、強度への影響も小さいことがわかった。

【参考文献】

- 1) 資源環境技術総合研究所：光触媒材料の大気浄化性能試験方法
- 2) 日本分析化学会関東支部：公害分析指針、共立出版株式会社(1972)

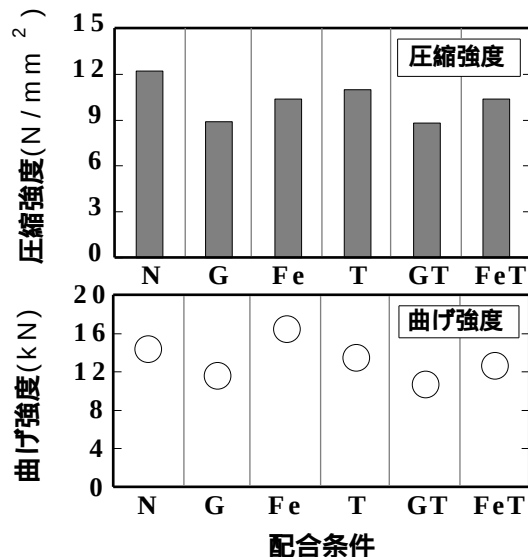


図-2 ポーラスコンクリートの強度特性

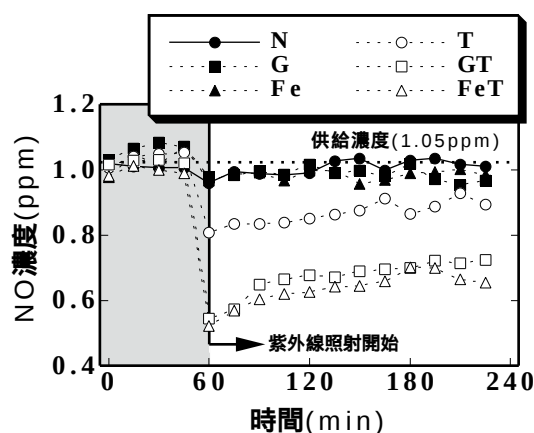


図-3 NO 濃度の経時変化

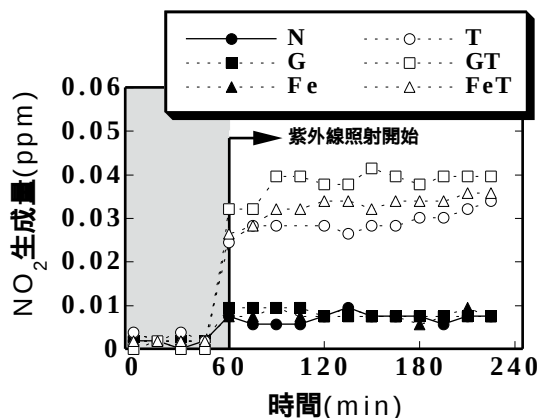


図-4 NO₂ 生成量の経時変化

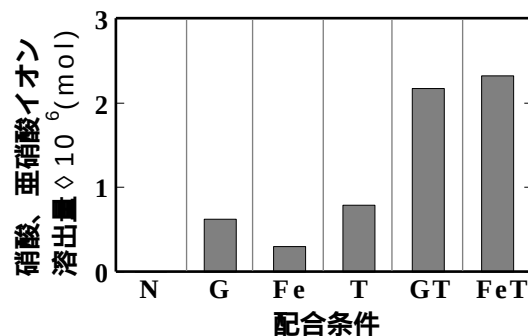


図-5 硝酸、亜硝酸イオン溶出量