

建築材料から発生する化学物質濃度の予測と応用事例

原 嶋 寛 住 吉 栄 作

Prediction and Practical Examples of Chemicals Generated from Building Materials

Hiroshi Harashima Eisaku Sumiyoshi

Abstract

Chemical substances generated from building materials can cause a variety of problems. For example, it has been pointed out that the ammonia generated from concrete has adverse effects on semiconductor manufacturing processes and artwork. Predicting the concentration and emission rate of chemicals is an effective way to study these issues. Prediction techniques make it possible to consider appropriate measures in advance. However, related techniques have not yet been fully established. This study focuses on the ammonia generated from concrete materials and proposes a prediction method. It is confirmed that the prediction results of the chamber experiment using the proposed method are reasonably accurate. To demonstrate the applications of this method, the prediction results of seasoning processes and concentration distribution in a real-scale model room are shown. In this study, we focus on the seasoning process for building materials. However, we believe that this technique can also be applied to the risk assessment of indoor environments.

概 要

建築材料から発生する化学物質は様々な問題を引き起こす。例えば、コンクリートから発生するアンモニアは、半導体の製造プロセスや美術品などに悪影響を及ぼすことが指摘されている。濃度や発生量の予測技術は、こうした問題に対応するための有効な手法の一つである。予測技術を活用した事前検討により、適切な対応策などを把握することが可能になると考えられる。しかしながら、それら予測技術は十分に確立されているとは言い難い状況である。そこで、本報ではコンクリートから発生するアンモニアに着目し、その予測方法を提案する。提案された予測方法を用いたチャンバー実験の再現計算を実施し、実用上十分な再現精度を確認した。その上で、実スケールのモデル室内における枯らし工程の検討事例や濃度分布の予測結果を示す。本報では、建築材料の枯らし工程を題材としているが、その手法は室内環境のリスク評価等への展開が可能な技術である。

1. はじめに

建築材料（以下、建材）から発生する化学物質は様々な問題を引き起こす。一般建築物では、建材等から発生する揮発性有機化合物もしくは総揮発性有機化合物は、シックハウス症候群等の原因物質とされ、濃度指針値が定められている。しかしながら、未規制物質による新たな空気汚染問題が確認されるなど、問題は完全に解決していないことが指摘する報告もある¹⁾。また、コンクリートから発生するアンモニアも問題となりやすい。例えば、クリーンルームでは、アンモニアが半導体の製造プロセスに悪影響を及ぼすことが指摘されている²⁾。美術館などでは、アンモニアによる展示物の変質や劣化を引き起こすことが指摘されている^{3,4)}。

こうした建材から発生する化学物質の問題を解消または低減する対応策は、2つに大別される。一つは化学物質の発生面になんらかの対策を施し、化学物質そのものを室内側に発生させないことや、化学物質の発生量が小さいまたは発生しない建材の選定といった建材側での対策である。もう一つは室内を換気し、建材内に存在する化学物質を積極的に発生させる、いわゆる枯らし工程（シー

ズニング）の実施など、空間側での対策である。

前者について、大林組ではコンクリート表面に直接アンモニア吸着シートを張り付け、コンクリートから発生するアンモニアを化学的に吸着除去する工法を開発しており、実物件への適用実績も多数ある⁵⁾。

後者については、化学物質濃度をモニタリングしながら、許容値以下となるまで作業を継続することになるが、場合によっては作業期間が想定よりも長くなる、もしくは枯らし工程期間が限られるなどの問題が挙げられる。その問題の解決策としては、予測技術を活用した事前検討を行い、適切な対応策などを把握することが有効と考えられる。しかしながら、事前検討を可能とする予測技術は十分に確立されているとは言い難い状況にある。

そこで本報では、コンクリートから発生するアンモニアガスを比較的簡易に予測する方法を提案し、過去に大林組で実施されたコンクリート試験体から発生するアンモニアガスを対象としたチャンバー実験結果の再現計算を行い、提案された予測手法の精度を確認する。その上で、実空間を想定したモデル室内における枯らし工程の検討事例および室内空気環境のリスク評価への応用事例を示す。

2. 建材から発生する化学物質の濃度予測に関する課題

建材から発生する化学物質に由来する室内濃度の予測を行う場合、チャンバー実験等で得られた化学物質発生量 $[g/m^2 \cdot s]$ と物質収支式より求めることが一般的である。しかしながら、化学物質発生量は、発生面近傍に形成される流れ場（物質伝達性状）に大きく影響する。発生量を把握するために実施されるチャンバー実験は、実空間の流れ場性状を再現するのは非常に難しく、そこで得られた発生量をそのまま実空間の評価に適用すると危険側の評価となる場合がある。この点に関しては、流体計算により流れ場を可能な限り正確に予測する必要があると共に、流れ場の影響を組み込んだ発生量のモデル化が必要である。

また、化学物質が建材内に存在し、建材内を拡散しながら室内環境中へと放散されるような現象を予測する方法も確立されていない。特に、空気建材界面の境界条件の取り扱いは議論の余地がある。

そこで本報では、建材内を拡散する化学物質濃度の定式化や建材および空気側界面濃度を用いた境界条件を整理する。また、物質伝達率は流体計算によるチャンバー実験の流れ場を再現して求めた値を用いる。

3. 予測モデル及び境界条件

3.1 建材内拡散モデル

建材から発生する化学物質に由来する室内濃度を精度良く予測するためには、建材内部での化学物質の拡散現象を考慮する必要がある。本報では、多孔質建材（以下、建材）内のガス相化学物質の内部拡散現象の予測に関して、式(1)の拡散方程式での再現を試みる。本報では、建材内での化学物質の相変化は考慮しないため、温度影響は小さいと考えられ、無視した。式(1)の有効拡散係数 D_{eg} は、建材内の空隙を介して拡散する化学物質の見かけの拡散係数であり、物質固有の値となる。

$$\frac{\partial C_{mg}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{eg} \frac{\partial C_{mg}}{\partial x} \right) + S_g \quad (1)$$

ここで、

C_{mg} : 建材内のガス相に関する化学物質濃度 $[g/m^3]$

t : 時間 $[s]$

D_{eg} : ガス相の有効拡散係数 $[m^2/s]$

S_g : その他のソース項

計算条件の詳細は4章で述べるが、チャンバー実験の再現計算では、コンクリート内のアンモニアガス濃度の初期値を規定して計算を行うため、式(1)の S_g に組み込まれるその他の現象は考慮しない($S_g = 0$)。しかしながら、コンクリートから発生するアンモニアに関しては、コンクリート内部での化学反応により生成されるとの指摘があ

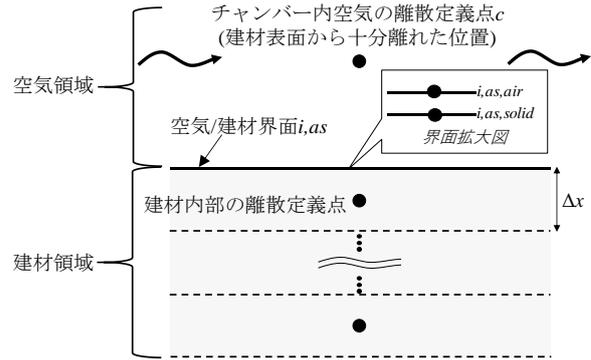


Fig. 1 空気建材界面のイメージ

Image of Interface between Air and Building Material

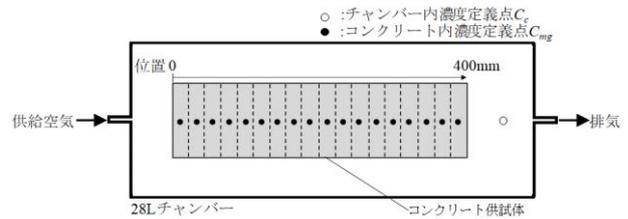


Fig. 2 計算対象モデル

Geometry for This Calculation

Table 1 計算および境界条件

Calculation and Boundary Conditions

空間離散化	有限体積法
メッシュ数	1000
時間離散化	完全陰解法
時間刻み $[s]$ (計算継続時間 $[日]$)	1000 (100)
試験体寸法 $[cm]$	10×10×40
換気量 $[L/min]$ (換気回数 $[1/h]$)	1.0 (2.5)
物質伝達率 $\alpha[m/s]$	0.013
分配係数 $K[-]$	1.9 ⁶⁾
有効拡散係数 $D_{eg}[m^2/s]$	5.14×10^{-10} ⁷⁾

る³⁾。コンクリート内部でのアンモニアの反応および生成現象のモデル化は課題であるが、何らかの反応生成モデルを S_g に組み込むことができれば内部での反応生成量の予測も簡易的には可能と思われる。この点は、今後の課題である。

3.2 境界条件

ガス相に関する空気建材界面での物質移動は式(2)のフラックス保存式を適用する。チャンバー内濃度は質点系の物質収支式より求めるため、式(2)の右辺は式(3)となる。空気建材界面の濃度は式(4)に示す分配係数 K を用いて算出する。空気建材界面のイメージをFig. 1に示す。 K は、空気側と建材側への化学物質の移動特性を簡易に表す平衡定数であり、これにより空気建材界面での化学物質の移動を予測することが可能となる。化学物質の移動方向に関しては、空気側と建材側の濃度勾配により

決定されるため、双方向の移動が考慮できる。式(3)中の物質伝達率 α は風速に依存するモデル定数である。

$$D_m \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{air\ side} = D_{eg} \frac{\partial C_{mg}}{\partial x} \Big|_{solid\ side} \quad (2)$$

$$D_m \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{air\ side} = \alpha (C_{i,as,air} - C_c) \quad (3)$$

$$C_{i,as,solid} = KC_{i,as,air} \quad (4)$$

ここで、

C : 空気側化学物質濃度[g/m³]

C_c : チャンバー内の代表濃度[g/m³]

α : 物質伝達率[m/s]

D_m : 空気に対する化学物質の分子拡散係数[m²/s]

$C_{i,as,solid}$: 空気建材界面での建材側化学物質濃度[g/m³]

$C_{i,as,air}$: 空気建材界面での空気側化学物質濃度[g/m³]

K : 分配係数[-]

4. チャンバー実験の再現計算

4.1 計算概要

3章で提案された定式化や境界条件の妥当性を検証するため、既報のチャンバー実験⁴⁾の再現計算を実施する。チャンバー実験では、アンモニアの発生を抑制する吸着シートを張り付けた供試体による実験結果が中心に報告されているが、本報ではシート等を張り付けないコントロール実験を対象とする。計算モデルをFig. 2に、計算および境界条件をTable 1に示す。チャンバー実験は100日間におよぶ長期間の実験であり、計算負荷等を鑑み、本報ではチャンバー内は質点系による物質収支式かつコンクリートは一次元モデルでの再現計算を検討した。本計算は一次元モデルであるが、空気建材界面は全て式(2)の境界条件を設定した。

計算手順は、最初にコンクリートの供試体表面に均一濃度を与えた流体計算を行い、供試体表面の物質伝達率を求める。その後、求めた物質伝達率を反映した一次元計算を行う。

分配係数とコンクリート内のガス相のアンモニアの有効拡散係数は、既往研究を参考とした^{6,7)}。

アンモニアの初期値は、実験結果を参考に0.8[g/m³]がガス相でコンクリート内に均一に分布すると仮定した。

4.2 計算結果

4.2.1 流れ場の計算結果 事前に実施した流れ場の計算結果をFig. 3に示す。供給口から相対的に高風速の気流が供試体に衝突する様子が確認されるものの、それ以外は非常に低風速な流れとなっていることがわかる。本報の計算では、チャンバー内濃度は代表濃度として扱うため、供給空気の影響による影響の再現はできないが、

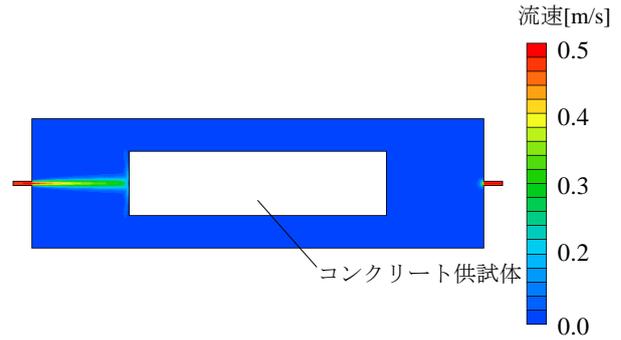


Fig. 3 流れ場に関する流体計算結果
Fluid Analysis Results for the Flow Field

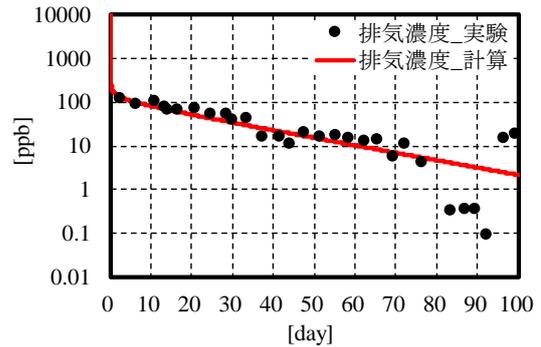


Fig. 4 チャンバー排気濃度の比較結果
Comparison of Chamber Exhaust Concentration

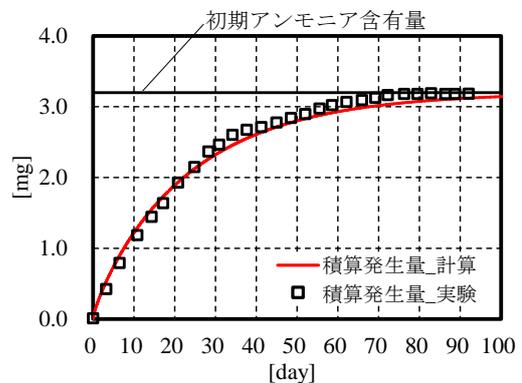


Fig. 5 アンモニアガス発生量の積算値
Integrated Value of Ammonia Gas Generation

衝突面は全体面積に対する割合は小さく、一次元計算モデルを用いても大きな影響はないと考える。

4.2.2 排気濃度の比較結果 チャンバー排気濃度の実験と計算の比較結果をFig. 4に示す。実験では、開始直後に最も濃度が高くなり、時間経過と共に濃度が減衰する傾向が確認されている。計算結果と比較すると、実験開始から約80日までは減衰傾向をよく再現しているが、80日以降の実験と計算と乖離がみられる。80日以降の排気濃度の計算精度等に関しては、今後の課題とする。また、実験では100日付近で濃度が再度上昇する結果がみられる。コンクリート内での化学反応によるアンモニア生成の可能性が推測されるが、現状では不明な点が多く本報では議論しない。

4.2.3 発生量の比較結果 アンモニアガス発生量の積算値の実験と計算の比較結果をFig. 5に示す。計算の発生量は、供試体各面からの発生量より求めている。こちらも実験値の傾向をよく再現する結果となった。

4.2.4 コンクリート内濃度分布の計算結果 コンクリート内のアンモニアガスの濃度分布の時系列変化をFig. 6に示す。表面積が大きい供試体端部から濃度が低くなり、時間経過につれて中心付近の濃度が下がっていく様子がわかる。100日後にはコンクリート内のアンモニアガスはほとんど空気へ放散している。

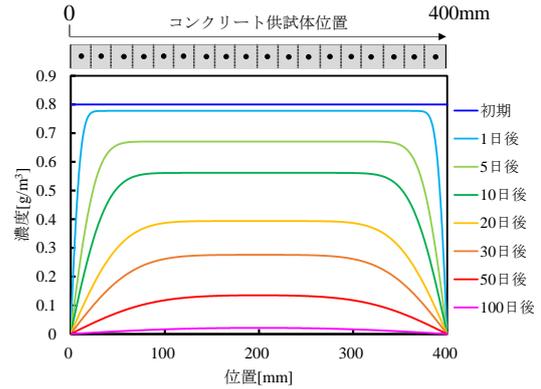


Fig. 6 コンクリート内アンモニアガス濃度の時系列
Time-Series of Gas-Phase Ammonia Concentration in Concrete Sample

5. 実スケール空間を対象とした応用事例

5.1 室内モデル

本章では、実スケールの室内モデルを題材に枯らし工程の検討や室内濃度分布の予測結果を報告する。対象とする室内モデルをFig. 7に示す。室内モデルの寸法は、4.0×5.0×3.0mであり、600mm角の給気口と排気口が一つずつ設置されている。床は厚みが500mmのコンクリートを想定し、コンクリート内のアンモニアガスは室内空気側のみへ移動すると仮定し、逆側のコンクリート面は濃度勾配0とする。Fig. 7の室内モデルを題材に床コンクリートの枯らし工程の検討や室内濃度分布を予測する。

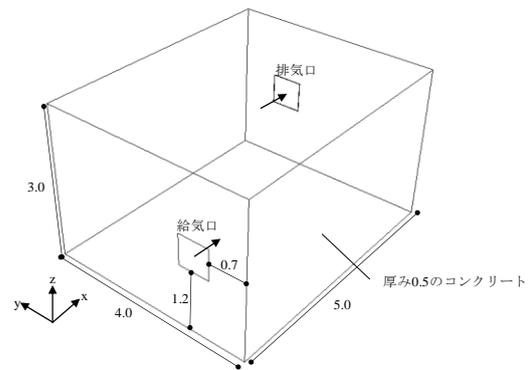


Fig. 7 室内モデル空間の概要 (図中の寸法単位[m])
Overview of the Indoor Model Space

5.2 計算プロセス

計算プロセスは、以下の通りである。

- ① 流体計算より流れ場を求める
- ② 流れ場を固定し、床面に均一な表面濃度を与え、物質伝達率 (床面の平均値) を求める
- ③ 前章で提案された一次元計算法により床コンクリート内の濃度分布を求める (その際に②で求め得た物質伝達率を用いる)
- ④ 一次元計算で求められた床コンクリート表面濃度を床面均一な境界条件として与えた非定常の流体計算より空間濃度分布を求める

5.3 検討ケース

検討ケースの一覧をTable 2に示す。Table 2には、流体計算より求めた物質伝達率も示す。ここでは、5つのケースを検討する。Case Aシリーズは、換気回数を2.5[1/h]に固定し、物性値である建材の有効拡散係数を変化させたケースである。Case BとCは、有効拡散係数を固定し、換気回数を変化させたケースであり、Case A-1の結果を含めて換気回数の影響を確認する。

流れ場の計算は、定常計算、乱流モデルはAbe-Kondo-Naganoモデル⁸⁾、圧力解法はSIMPLECおよび移流項の離散化精度はQUICKスキームを用いた。濃度場の計算は、流れ場を固定した非定常計算を行う。

5.4 流れ場の解析結果

吹出風速で無次元化された風速分布をFig. 8に示す。

Table 2 検討ケース一覧

List of Case Studies

Case	換気回数[1/h] (吹出風速[m/s])	物質伝達率 α [m/s]	有効拡散係数 D_{eg} [m ² /s]
A-1	2.5 (0.12)	0.005	5.14×10^{-10}
A-2			5.14×10^{-9}
A-3			5.14×10^{-8}
B	10 (0.46)	0.014	5.14×10^{-10}
C	100 (4.63)	0.116	

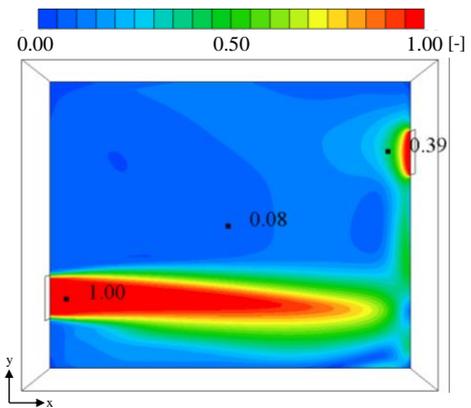


Fig. 8 無次元化風速分布 (床面から+1.5m位置)
Normalized Wind Speed Distributions

Fig. 8に示す通り、単純な給気口および排気口の設定条件で形成される風速分布は均一ではない。本来、物質伝達率は建材表面近傍の風速に比例し、建材からの発生量に影響すると予想される。しかしながら、本報で提案された一次元モデルでの解析手法で用いる物質伝達率は平均値であり、発生量もしくは発生速度の分布性状を高精度に予測することはできない。その影響に関しては、流体計算と固体内物質拡散モデルを連成させる必要があり、今後取り組む。

5.5 濃度場の解析結果

5.5.1 室内濃度の時系列変化 本報では、100日間換気を継続した状況を想定した。室内代表濃度の時系列をFig. 9に示す。Case A-1とB, Cの比較より、建材物性値が同様であれば室内代表濃度は、換気量が大きくなるほど低くなる。また、Case Aシリーズの比較より、建材物性値が異なると、室内代表濃度の時系列変化が異なる場合があることがわかる。

5.5.2 積算発生量 アンモニアガスの積算発生量の比較結果をFig. 10に示す。Case A-1とB, Cの比較より、有効拡散係数が同様の場合、アンモニアガスの積算発生量は換気量にほとんど影響しないことがわかる。また、Case Aシリーズより、換気量が同じでも有効拡散係数が大きいと、アンモニアガスの積算発生量は大きくなる。

5.5.3 建材の枯らし工程の難しさ 枯らし工程は室内濃度が低濃度になっても、コンクリート中にアンモニアが残存する可能性を示唆する結果を得た(Fig. 9と10)。本報では、床コンクリートに8[g](0.8[g/m³])のアンモニアが含有しているとの想定である。例えば、Case Cの室内濃度は、0.1ppbと非常に低い濃度であるが、約100日間の枯らし期間でアンモニアは約15%しかコンクリートから発生していない。これは、約85%がまだコンクリート内に残存していることを意味し、実際の運用時に換気回数を小さくすれば、室内のアンモニアガス濃度が徐々に上昇する可能性がある。また、Case A-3は、ほぼ全量が建材から発生しており、対象となる建材の物性値は枯らし工程に大きく影響する結果となった。

Fig. 11にCase A-1とA-3に関するコンクリート内のアンモニアガス濃度分布の推移を示す。Case A-1とA-3は、有効拡散係数が100倍異なる検討結果であり、コンクリート内の化学物質の拡散性が高いほど、発生速度が大きくなることがわかる。よって建材からの化学物質発生速度は、建材内に濃度分布が形成される状況下では、物質伝達率よりも建材内の化学物質の拡散速度が律速条件となる。例えば、拡散係数は温度に比例するため、室温を高くすれば、枯らし時間を短縮できる可能性はある。

建材の枯らし工程は、非常に難しい作業であることがここまでの検討結果を通して改めて確認できた。ゆえに、事前のチャンバー実験や予測により、実施計画を立案しておくことが重要となる。

5.5.4 室内空気環境のリスク評価への応用 ここま

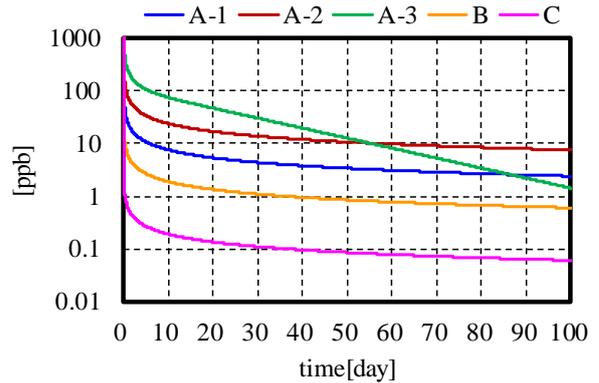


Fig. 9 室内代表濃度の時系列
Time-Series of Representative Indoor Concentrations

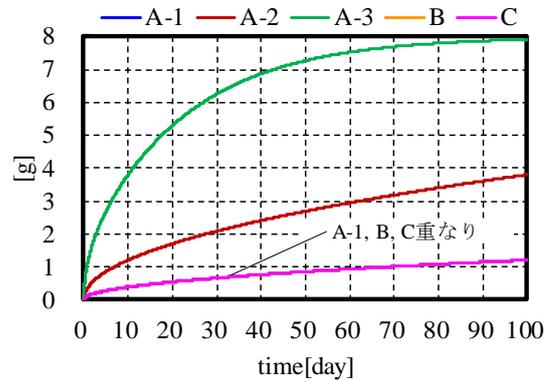
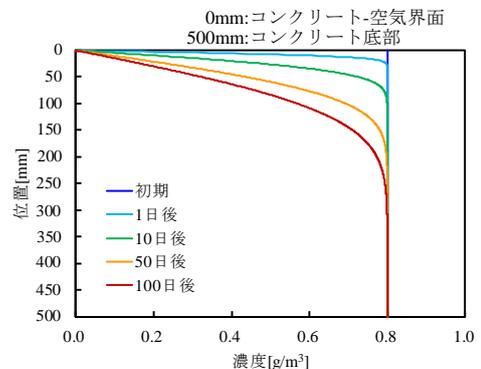
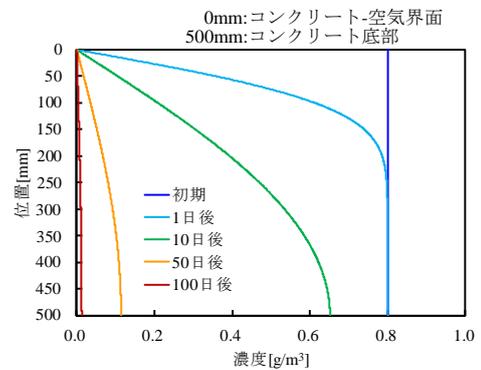


Fig. 10 アンモニアガスの積算発生量の比較
Comparison of Integrated Gas-Phase Ammonia Generation



a) Case A-1



b) Case A-3

Fig. 11 床コンクリート内のアンモニアガス濃度の推移
Gas-Phase Ammonia Concentration in Floor Concrete

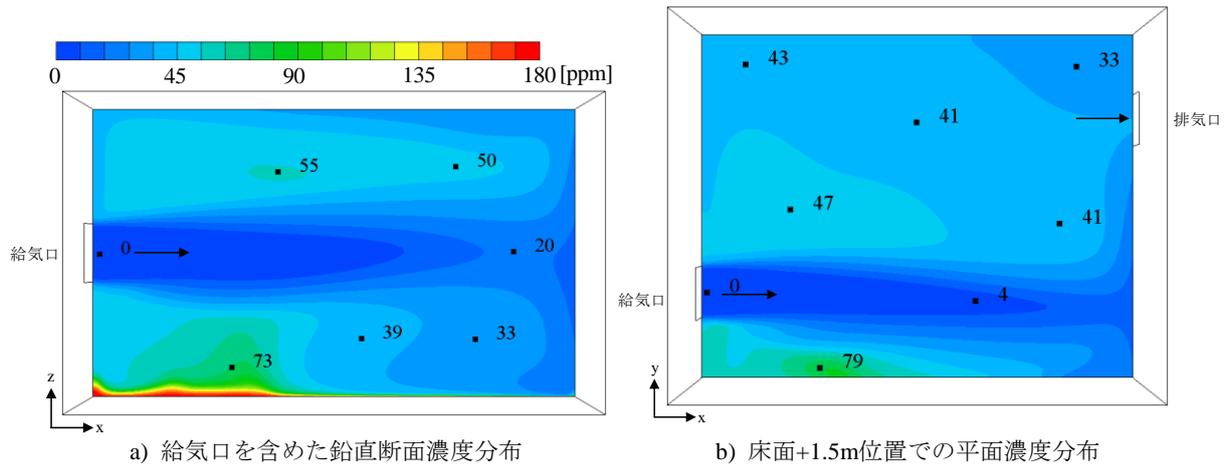


Fig. 12 10時間後における室内濃度分布 (Case A-1)
Concentration Distribution in the Room after 10 Hours (Case A-1)

では、建材の枯らし工程に焦点を当ててきたが、本報で提案された計算手法は、建材から発生する化学物質に由来する室内空気環境のリスク評価への展開が可能である。一次元計算により、空気建材界面濃度を求め、求めた値を流体計算の境界条件として与えることで室内濃度分布を求めることができる。Case A-1の10時間後の室内濃度分布の断面と平面分布をFig. 12に示す。日本産業衛生学会は、労働環境におけるアンモニアの許容濃度を25ppmと定めている⁹⁾。Fig. 12により、給気口周辺以外では許容濃度を上回る結果となった。枯らし等の対策が不十分であれば、許容濃度を超えた室内環境になりうる可能性を示唆しており、十分に注意する必要がある。

6. まとめ

本報では、コンクリートから発生するアンモニアガスを比較的簡易に予測する方法を提案し、過去に大林組で実施されたチャンバー実験結果の再現計算を行い、その精度を検証した。加えて、実空間を想定したモデル室内での枯らし工程の検討事例や室内空間の濃度分布の予測結果を示した。得られた知見を以下に示す。

- 1) 多孔質建材内の濃度分布を予測するための簡易なモデル化や境界条件を整理した。
- 2) 提案した予測モデルを用いて既往のチャンバー実験の再現計算を実施し、実用的な精度を確認した。ただし、コンクリート内での反応生成等の現象は無視しており、この点は注意しておく必要がある。
- 3) 応用事例として実スケール室内を題材とした枯らし工程の検討結果を示し、換気回数や物性値による影響を定量的に把握した。
- 4) 枯らし時間を短くするためには、有効拡散係数を大きくすることが有効であるとわかった。例えば、拡散係数は温度に比例するため、室温を上げて有効拡散係数を大きくできれば、枯らし時間を短く

できる可能性がある。

本報で提案された計算方法は、建材から発生する化学物質に由来する室内空気環境のリスク評価への展開も可能である。

参考文献

- 1) 石坂閣啓, 他: 室内空气中総揮発性有機化合物 (TVOC) 測定用パッシブサンプラーの開発研究, 環境化学, Vol. 28, No. 1, pp. 9-17, 2018
- 2) 斉木篤: 化学汚染の製造プロセスへの影響, 空気清浄, Vol. 36, No. 2, pp. 64-69, 1998
- 3) 田中勲, 他: コンクリートから発生するアンモニアの低減化に関する研究, 日本建築学会計画系論文集, No. 537, pp. 57-62, 2000
- 4) 三谷一房, 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, 1996.12
- 5) アンモニア抑制工法 (ダヴィンチ工法), https://www.obayashi.co.jp/solution_technology/detail/tech041.html (参照2021-07-07)
- 6) R. Luo and J. L. Niu: Determining Diffusion and Partition Coefficients of VOCs in Cement Using One FLEC, Building and Environment, Vol. 41, Issue 9, pp. 1148-1160, 2006.9
- 7) M. Tyra and T. Robl: Research in Ammonia Diffusivity in Portland Cement Based Mixes, International Ash Utilization Symposium, Center for Applied Energy Research, University of Kentucky, Paper#100, 2001
- 8) 安倍賢一, 他: はく離・再付着を伴う乱流場への適用を考慮したk-εモデル, 日本機械学会論文集B編, 58巻, 554号, pp. 3003-3010, 1992
- 9) 日本産業衛生学会: 許容濃度等の勧告(2020年度), 産業衛生学雑誌, Vol. 62, No.5, pp. 198-230, 2020.5