

# 論文 高度浄水施設のオゾン接触槽および活性炭吸着槽におけるコンクリートの劣化

宮原 茂禎<sup>\*1</sup>・大脇 英司<sup>\*2</sup>・岡本 知久<sup>\*3</sup>・花元 隆司<sup>\*4</sup>

**要旨:** 運転開始後 6~7 年経過時にコンクリートの調査を行った高度浄水の実証プラントのオゾン接触槽および活性炭吸着槽について追跡調査を行った。運転開始後 18 年でコアを採取し、表面から内部へ向かって水和物、空隙率、ビッカース硬さの変化を測定した。その結果、オゾン接触槽は表面から 10mm、活性炭吸着槽は 20mm の深さまで水酸化カルシウムが失われており、セメントの溶脱が生じていた。ただし、溶脱の深さは実証プラントの他の水槽と比べて深いものではなかった。ビッカース硬さは両槽ともに 10mm 程度の深さまで低下していた。また、変質の速度は前回の調査結果と比較して緩やかになっている傾向がみられた。

**キーワード:** 高度浄水, コンクリート, オゾン接触槽, 活性炭吸着槽, 水和生成物, ビッカース硬さ

## 1. はじめに

近年、ダム、湖沼や河川から飲料用に採取される原水の水質低下が懸念されており、高度浄水施設を付加した浄水場の普及が進んでいる。オゾン接触槽はオゾンの酸化力を利用して原水のカビ臭の除去や消毒等を行う目的で設置される水槽である。活性炭吸着槽はオゾン接触槽の下流に、有機物やカビ臭の除去を目的として設置される。

著者らはこれまでに、高度浄水施設の実証プラントにおいて供用 6 年および 7 年後にオゾン接触槽および活性炭吸着槽の調査を実施し、その劣化状況やメカニズムに関して報告している<sup>1)2)</sup>。その後、オゾンや活性炭がコンクリートを劣化させる原因に関する報告があり、オゾン接触槽では、オゾンとコンクリート中の混和剤の反応により生じる酸が原因となる可能性が指摘されている<sup>3)</sup>。活性炭吸着槽では、生物活性炭を使用する場合には生物反応により生じた炭酸イオンがセメントの溶脱を促進する可能性があること<sup>3)</sup>、活性炭の流動による磨耗作用が溶脱により軟化した部位の剥落を加速する可能性があること<sup>2)</sup>などが指摘されている。

今回、運転開始後 18 年における両水槽の追跡調査としてコア試料を採取し、化学分析や水和生成物の分析、およびビッカース硬さ測定を行った。この分析結果に基

づき高度浄水施設のオゾン接触槽および活性炭吸着槽におけるコンクリートの劣化メカニズムや劣化速度について考察した。

## 2. 実証プラントの変質状況

### 2.1 実証プラントの構成

調査の対象とした実証プラントは図-1 のようなシステムで異臭味物質やトリハロメタン前駆物質を効果的に除去できる構成となっている。1989 年に建設され同年 4 月から連続運転を開始した。図-2 にオゾン接触槽および活性炭吸着槽の概要を示す。オゾン接触槽は 3 段接触方式が採用され、オゾンガスが散気管により最大注入率 3.0mg/l で注入される。活性炭吸着槽は石炭系の粒状破碎炭を用いた上向流の流動層方式が採用されている。下部整流装置にスライムや浮遊物質 (SS) が付着するのを防止する目的で通常 1 日 1 回、SS 排除操作 (空気・水併用洗浄) が行われる。

オゾン接触槽、活性炭吸着槽ともに RC 構造物でありコンクリート表面に防水層などの表面保護工は施されていない。表-1 および表-2 に使用したコンクリートの材料および配合を示す。両水槽とも同一の材料、配合のコンクリートを使用しており、セメントには高炉セメント B 種が使用されていた。

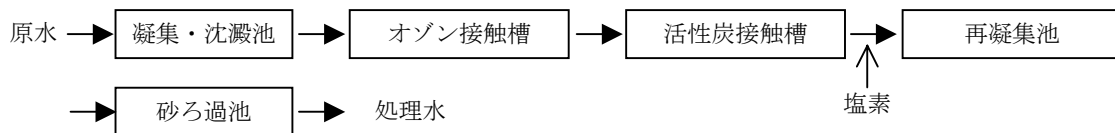


図-1 実証プラントの高度浄水システム

\*1 大成建設 (株) 土木技術研究所 土木構工法研究室 工修 (正会員)

\*2 大成建設 (株) 土木技術研究所 水域・環境研究室 工博 (正会員)

\*3 阪神水道企業団 技術部 浄水管理課 (非会員)

\*4 阪神水道企業団 技術部 浄水管理課 (非会員)

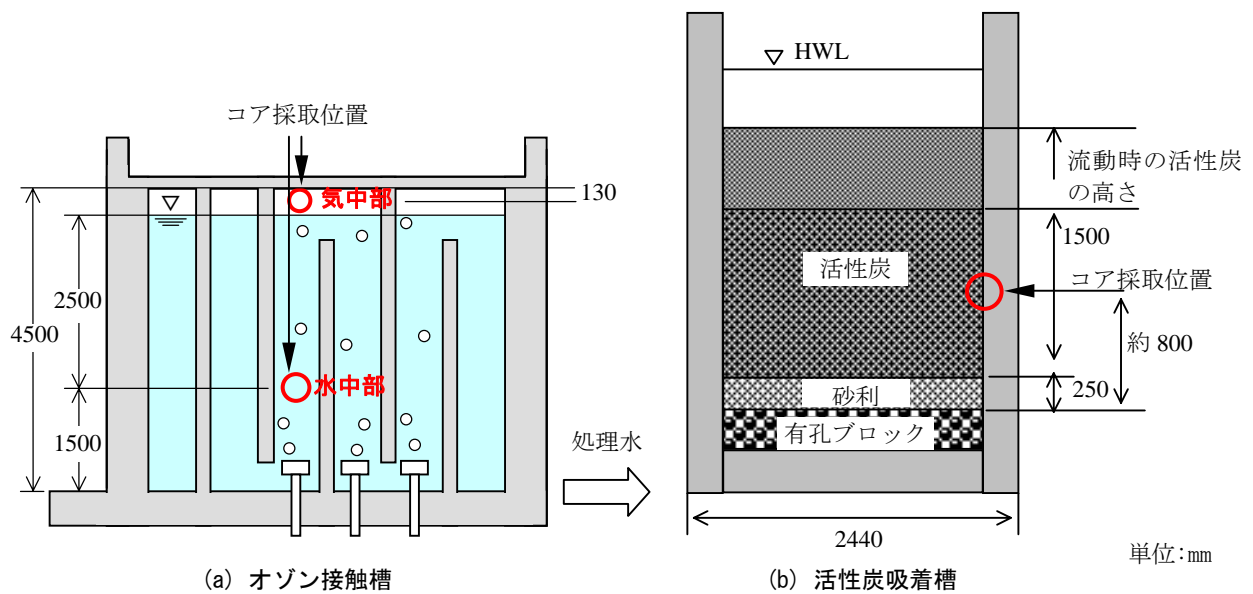


図-2 オゾン接触槽および活性炭吸着槽の概観

表-1 使用材料

記号	材料	種別・産地	仕様
C	セメント	高炉 B 種	密度 ; 3.04 g/cm <sup>3</sup>
W	水		上水
S	細骨材	日比産海砂 (除塩)	密度 ; 2.55g/cm <sup>3</sup> , 粗粒率 ; 2.70 塩分 ; 0.04%以下
G	粗骨材	箕面産砕石	密度 ; 2.72 g/cm <sup>3</sup> , 粗粒率 ; 6.70
Add	混和剤	AE 減水剤	リグニンスルホン酸化合物 ポリオール複合体

表-2 配合

呼び強度 (N/mm <sup>2</sup> )	スランプ (cm)	空気量 (%)	W/C (%)	細骨材率 (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )				
					C	W	S	G	Add
21	12	4±1	59	45.2	292	172	798	1031	0.73

表-3 オゾン接触槽表層削り取り試料の  
化学組成 (mass%)

元素	搔取り部 0~1.8 mm	参考:内部 50-55mm
Na <sub>2</sub> O	1.160	1.583
MgO	1.822	2.171
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32.48	10.39
SiO <sub>2</sub>	50.67	54.16
CaO	1.890	24.71
MnO	4.572	0.221
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.496	2.128

## 2.2 目視観察による変質状況

運転開始 18 年におけるオゾン接触槽内部のコンクリート表面は図-3(a)に示すように茶褐色に変色し、約 2mm の厚さで、スクレーパーで容易に削り取ることができる程度まで脆弱化していた。表-3 にオゾン接触槽表層の削り取り試料の蛍光 X 線分析による化学組成を示す。この脆弱化な部位にはマンガンや鉄の酸化物が内部よりも多く含まれており、茶褐色の変色は原水に含まれていたそれらの金属イオンがオゾンで酸化されて沈積したものと推察される。活性炭吸着槽内部のコンクリート表面は図-3(b)に示すように、黒~褐色に変色しており、一部ではセメント分を失い粗骨材が露出していた。

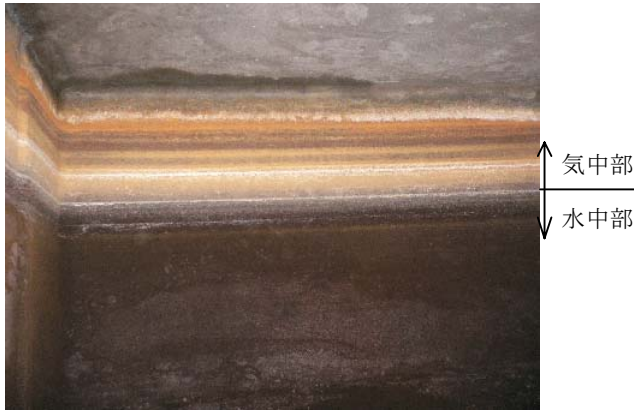
これらの変質の状況は、運転開始 6~7 年後の観察結果<sup>1),2)</sup>と大きな相違は無く、外観上は前回の調査から変

質や劣化はそれほど進展していなかった。

## 3. 試験方法

### 3.1 試験体の採取

目視観察後に図-2 に示すオゾン接触槽の水中部と気



(a) オゾン接触槽



(b) 活性炭吸着槽

図-3 水槽内部のコンクリート表面の状況

中部、活性炭吸着槽内で常時活性炭と接触している部位からコアを採取した。両水槽ともに表面部が脆弱化しておりコア採取時に脱落することが懸念されたため、あらかじめ表面の脆弱部を削り取ったのちにコアを採取した。削り取った試料は最表面部の試料として分析した。また、比較のためにオゾン接触槽の上流に設置されている凝集・沈澱池(図-1)からもコアを採取した。

### 3.2 分析項目および分析方法

分析項目は、化学組成分析、水和生成物分析、空隙率測定、ビッカース硬さ試験とした。なお本論文では、前報に従い<sup>1)</sup>、化学組成、水和生成物や空隙率が変化していた場合を「変質」、ビッカース硬さが低下していた場合を「劣化」として記述した。

#### (1) 化学組成および水和生成物の分析方法

化学組成および水和生成物は、現地で削り取った表面の脆弱部および削り取った後のコアの表面から 0~5、5~10、10~15、15~20、50~55mm の 5 水準の深さから切り出したスライス片を用いて分析した。

化学組成は、スライス片を軽く粉砕して粗骨材を取り除いたモルタル試料を微粉砕した後、波長分散型蛍光 X 線元素分析装置により分析した。

水和生成物の分析には鈴木らの方法<sup>4)</sup>を用いた。図-4に示すように、微粉砕した試料を重液により浮遊物と沈降物に分画した。浮遊物は主に水和生成物から、沈降物は主に骨材と未水和セメントから構成されるため、水和生成物の定量分析が比較的容易になる。主に水和生成物から構成される浮遊物に対して粉末 X 線回折、TG-DTA、選択溶解などを組み合わせて、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、エトリンガイト、ケイ酸ゲルを定量した。また、二水セッコウ量を化学組成から計算により求めた。すなわち、粉末 X 線回折により、浮遊物中には  $SO_3$  を含む鉱物としてエトリンガイトと二水石こうが同定され、ほとんどの試料でモノサルフェートなどその他の硫酸塩含有鉱物は検出限界以下であったため、蛍光 X 線分析

で求めた  $SO_3$  量からエトリンガイトに含まれる  $SO_3$  量を差し引き、残りが全て二水セッコウに含まれるものとして二水セッコウ量を求めた。主に骨材で構成される沈降物については、TG-DTA により炭酸カルシウム量と、分画が不完全で微量の水酸化カルシウムが沈降する場合にはその量を測定した。二水セッコウ量は蛍光 X 線分析で求めた  $SO_3$  量から算出した。なお、沈降物には粉末 X 線回折図形からエトリンガイトやモノサルフェートが共存しないことを確認している。定量した水和生成物量を浮遊物と沈降物の画分比にあわせて合算して、重液分離前のモルタル試料に対する各水和生成物の質量割合として表した。なお、炭酸カルシウムは細骨材に含まれるものとセメント水和物が中性化して生成したものの両者が含まれるが、分離は不可能であるためあわせて定量値で評価を行うこととした。

結晶性の水和物の生成量の変化は、粉末 X 線回折図形

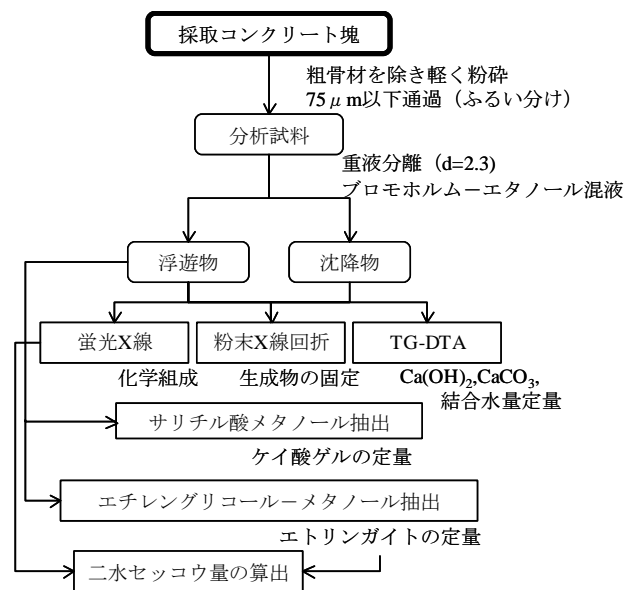


図-4 水和生成物の分析方法<sup>4)</sup>

における回折強度の変化として観察できる。回折強度の変化は、重液分離を適用して求めた定量値の変化と良い対応を示しており、高炉セメントを使用したコンクリートにおいても有効な手法であると判断した。

## (2) 空隙率およびピッカース硬さの測定方法

空隙率は水銀圧入法により測定した。化学組成や水和生成物を分析した場合と同一の深さから切り出したスライス片を6mm角の立方体に切断し、D-dry法にて7日間乾燥したのち測定に供した。

ピッカース硬さは、表面から内部へ向かう方向に沿って断面が観察できるように平板試料を切り出し、測定面を研磨したのち、微小硬さ計を用いて測定した。荷重条件は2.942N(300gf)とし、顕微鏡で観察しながらセメントペースト部分について測定した<sup>5)</sup>。

## 4. オゾン接触槽および活性炭吸着槽の分析結果および考察

### 4.1 化学的な変質状況

蛍光X線分析により求めたモルタル部分の化学組成から計算したCaO/SiO<sub>2</sub>比を図-5に示す。以降、表面からの深さは採取コアの表面からの深さに表面の脆弱部を削り取った深さを補正した値を示す。削り取った深さは、オゾン接触槽水中部は1.8mm、気中部は2.7mm、活性炭吸着槽が0.1mmであった。

データに多少のばらつきはあるが、オゾン接触槽の水中部では表面からおよそ10~20mmまでが内部と比較してCaO/SiO<sub>2</sub>比が小さくなっており、溶脱によりカルシウムイオンが失われていることがわかる。気中部では水中部とは反対に表面からおよそ7mmの深さまでのCaO/SiO<sub>2</sub>比が大きくなった。カルシウムが外部から供給されたと考えるより、カルシウムの溶脱と比較してケイ素の溶脱が若干、大きかったと考えるほうが良いものと思われる。これには後述するように、カルシウムが比較的溶解度の小さな炭酸カルシウムとして存在していることと対応しているものと思われる。活性炭吸着槽はオゾン接触槽とほぼ同様の傾向を示し、表面から10~20mmまでの範囲でCaO/SiO<sub>2</sub>比が内部と比べて小さくなった。

図-6に各採取位置における深さ方向の水和生成物の変化を示す。いずれのケースも最表面部分は重液分離後の浮遊物の量が少なくケイ酸ゲルの定量分析は実施できなかった。

オゾン接触槽の気中部では表面に多量の炭酸カルシウムが生成していた。図-5において表面のCaO/SiO<sub>2</sub>比が高くなったことに対応していると思われる。

オゾン接触槽の水中部では、およそ20mmの深さまで水酸化カルシウムの溶脱が生じており、特に表面近傍

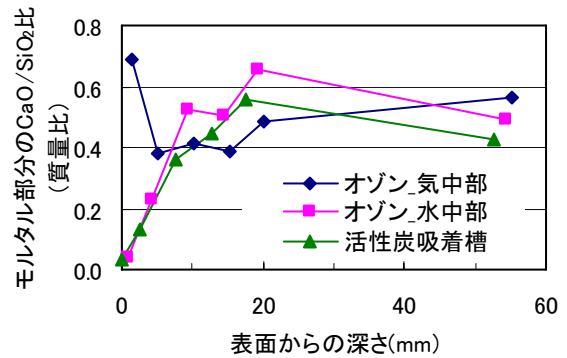
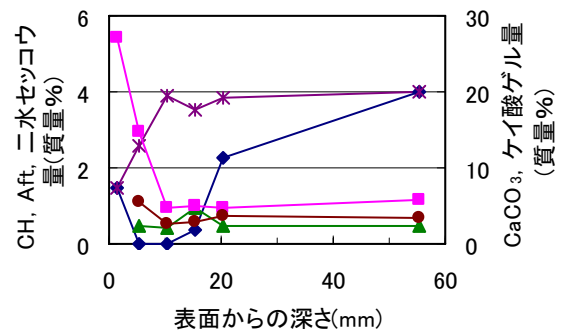
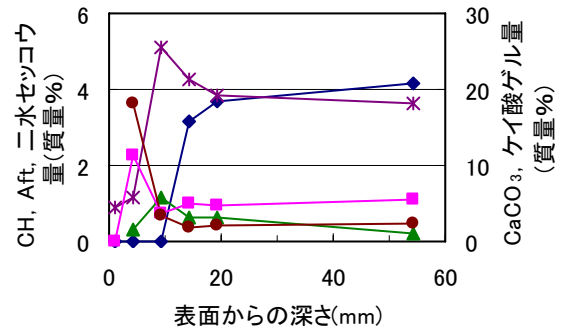


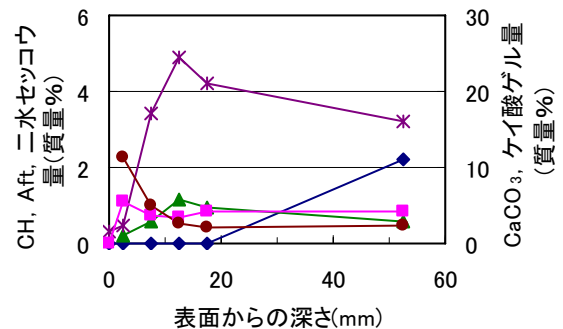
図-5 モルタル部分のCaO/SiO<sub>2</sub>比



(a) オゾン接触槽 気中部



(b) オゾン接触槽 水中部



(c) 活性炭吸着槽

凡例 ((a)~(c)で共通)

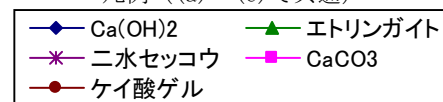


図-6 水和生成物の生成量

10mmの範囲では水酸化カルシウムは消失していた。表面からの深さが2~10mmの範囲では炭酸カルシウム、二水セッコウやケイ酸ゲルおよび、少量のエトリンガイトの生成が認められるが、表面から2mmまでの範囲、すなわち表面の脆弱部ではそれらは溶脱しており、水和生成物はほとんど存在しなかった。また、二水セッコウやエトリンガイトは表面から2~10mmの範囲では内部よりも生成量が若干増加していた。

活性炭吸着槽はオゾン接触槽の水中部の場合と同様の傾向を示したが溶脱の深さはやや大きく、表面から20mmまでの水酸化カルシウムはほぼ消失していた。

以上の結果から、オゾン接触槽水中部および活性炭吸着槽では主に溶脱により水和物に変質している。ただし、溶脱の深さの侵入速度は18年で20mm程度であり、急激な変質は生じていないと考えることができる。

#### 4.2 物理的な変質・劣化状況

水銀圧入法により測定した各試料の3nm~350μmにおける空隙量を図-7に示す。オゾン接触槽の気中部では表面は内部と比較して空隙量の変化は小さい。オゾン接触槽および活性炭吸着槽の常時水中環境にあるコンクリートは、表面からそれぞれ14mmおよび18mmの範囲で空隙量が増大しており溶脱による影響が確認された。

図-8にビッカース硬さの測定結果を示す。図中の赤

点は、各点の表面からの深さに対し±0.5mmの範囲にある測定値の平均値を示す。例えば、5mmに記された点は4.5~5.5mmでの測定値の平均を示している。ただし60Hv以上の測定点は骨材の硬さを表している可能性が高いため平均から除外している。また、空隙や遷移帯付近を試験した場合には測定値が小さくなっている可能性があるが、ここではそれも含めた平均値とした。表面からの劣化深さはこの平均値が低下し始める深さとし、1mm単位で判断した。オゾン接触槽気中部のビッカース硬さは表面から内部までほぼ一定であった。オゾン接触槽水中部と活性炭吸着槽はともに表面から10mmの範囲においてビッカース硬さが低下している。

化学的な変質深さを水酸化カルシウムが溶脱を開始

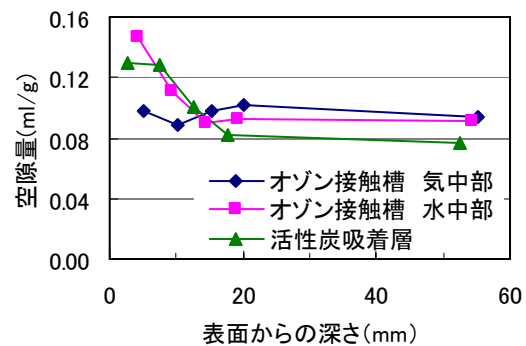


図-7 空隙率の測定結果

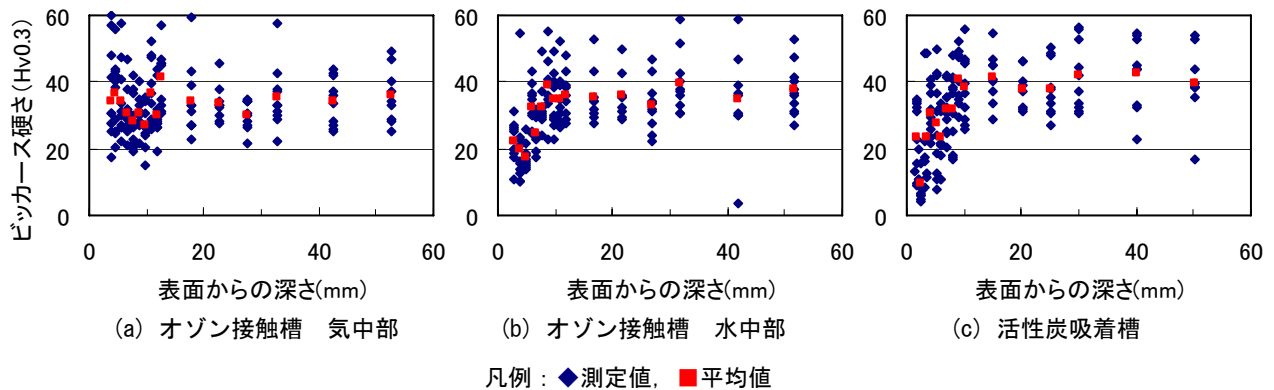


図-8 ビッカース硬さ試験結果

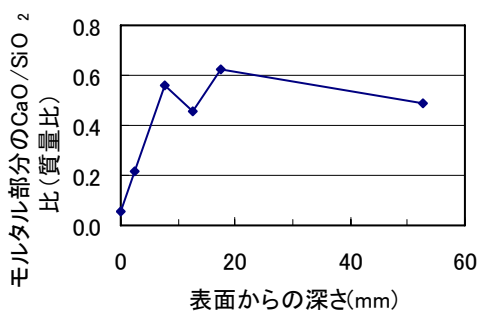


図-9 凝集・沈澱池コアのモルタル部分のCaO/SiO<sub>2</sub>比

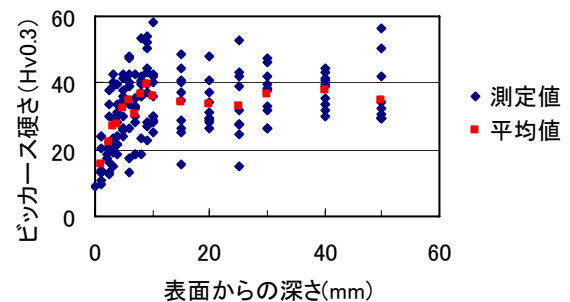


図-10 凝集・沈澱池のビッカース硬さ試験結果

した先端と定義すると、オゾン接触槽の水中部および活性炭吸着槽では、化学的な変質深さ>空隙率の減少深さ>ビッカース硬さ低下深さとなり、水和物の変質・溶解により空隙が増加してゆき、それに次いで微小領域の機械的強度が低下していく様子が確認された。これは既報で提案している劣化メカニズムと一致した<sup>1),2)</sup>。セメント成分の溶脱やそれに伴う微小領域の強度低下が表面から生じているが、その深さは部材の厚さやかぶり厚さと比較して浅いものであり、構造的な機能としては健全な状態を維持していると考えられる。

#### 4.3 変質速度に関する検討

オゾン接触槽の水中部や活性炭吸着槽のコンクリートの変質を、一般的な水槽である凝集・沈殿池のコンクリートの場合と比較した。モルタル部分のCaO/SiO<sub>2</sub>比とビッカース硬さを測定した結果を図-9および図-10に示す。CaO/SiO<sub>2</sub>比の低下している範囲は表面から10mm前後、ビッカース硬さの場合は10mm弱であり、オゾン接触槽や活性炭吸着槽と比較して大きな差はない。オゾン接触槽や活性炭吸着槽では1.はじめに述べたような、オゾン接触槽の酸による劣化や活性炭の流動による磨耗などの特有な変質機構も指摘されているが、運転開始から約18年が経過した本実証プラントでは、機構の相違による変質や劣化への影響は確認されなかった。

同様の調査をオゾン接触槽の水中部は運転開始から7年半で、活性炭吸着槽では6年において実施しており<sup>1),2)</sup>、本調査とあわせて2回の調査データを得ることができた。第一回調査でのビッカース硬さの低下範囲を今回と同様な方法で評価するとオゾン接触槽は表面から6mm、活性炭吸着槽は7mmであった。本調査結果を加えても測定点数が少ないため定量的な評価は難しいが、時間の経過とともに劣化の進行は緩やかになっている傾向が確認できた(図-11)。例えば、硫酸などの強酸の場合のように鉱物の溶解が激しく、表面の後退速度が劣化速度となるような場合には、表面の後退と時間の経過は比例し、両者は線形関係にて表現できる<sup>9)</sup>。一方、反応による生成物が脱落せず、劣化因子の内部への拡散が劣化の深さを決める場合には劣化速度は時間の経過に対して一定ではなく、次第に低下する<sup>7)</sup>。今回の場合は、表面の軟化、剥落が支配要因ではないことがわかる。

#### 5. まとめ

運転開始から18年が経過した高度浄水施設の実証プラントのオゾン接触槽および活性炭吸着槽からコアを

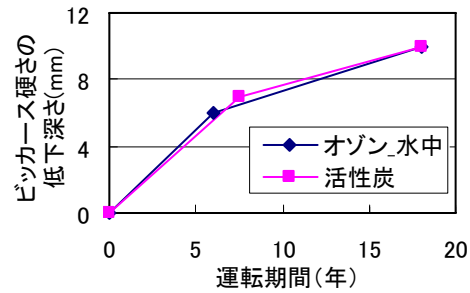


図-11 ビッカース硬さによる劣化深さ

採取し、表面から内部へ向かう水和生成物量、空隙率、ビッカース硬さの変化を測定した。得られた結果を以下に示す。

- ・ オゾン接触槽は表面から10mm、活性炭吸着槽は20mmの範囲で水酸化カルシウムが減少し、溶脱が生じていた。それにより、両水槽とも表面から10mmの範囲でビッカース硬さが低下していた。
- ・ オゾン接触槽や活性炭吸着槽の劣化程度は、一般的な水処理を行う凝集・沈殿槽と比較して特に著しいわけではなく、劣化速度は運転開始6~7年の調査時の速度よりも緩やかになっていた。

#### 参考文献

- 1) 大脇英司ほか：高度浄水施設におけるオゾン接触反応槽のコンクリートの劣化，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.19，No.1，pp.979-984，1997
- 2) 大脇英司ほか：活性炭を用いた浄水施設のコンクリートの劣化，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.18，No.1，pp.903-908，1996
- 3) 星野行宏ほか：高度浄水処理に伴うコンクリート構造物への影響調査，第57回全国水道研究発表会講演集計画部門，pp.88-89，2006
- 4) 鈴木一孝ほか：コンクリートの耐久性評価を目的とした水和組織の分析手法に関する研究，コンクリート工学論文集，Vol.11，No.2，pp.39-49，1990
- 5) 大脇英司ほか：コンクリート構造物の耐久性評価へのビッカース硬さ測定法の応用，セメント・コンクリート，No.638，pp.36-41，2000
- 6) 佐々木彰ほか：耐硫酸性を有するコンクリートの下水環境における耐久性，コンクリート工学年次論文集，Vol.30，No.1，pp.633-638，2008
- 7) セメント協会：セメント硬化体研究委員会報告書，pp.226-228，セメント協会，2001