

# 論文 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

大脇英司\*<sup>1</sup>・岡本礼子\*<sup>2</sup>・長塩大司\*<sup>3</sup>

**要旨：**オゾンを利用しカビ臭などを除去する高度浄水施設が建設されているが、オゾンがコンクリートの耐久性に及ぼす影響は十分には明らかでない。7年半運転したオゾン接触槽の水中部の鉄筋コンクリートについて調査を行った。表面近傍ではセメントの溶出、微小硬さの低下などが観察されたが、鉄筋やコンクリートに劣化は認められなかった。高炉セメント水和物の変色は見かけ上、拡散則に従い拡散係数は $1.06 \times 10^{-6} \text{mm}^2/\text{sec}$ であった。懸念されたオゾンの鉄筋腐食への影響は早期には生じないと推察された。

**キーワード：**コンクリートの劣化、鉄筋の腐食、オゾン処理、色彩測定、ピッカース硬さ

## 1. はじめに

近年、原水水質の低下により、オゾン処理、活性炭処理、生物処理などの高度浄水施設を付加した浄水場の建設事例が増えている。特にオゾン処理は、オゾンの酸化力を利用し、原水のカビ臭などの除去や消毒のために適用されている。

一方、これらの処理方式を実際の施設へ適用したのは比較的最近で、使用しているコンクリートの耐久性に及ぼす影響など十分に明らかになっていない点も多い。筆者らは活性炭処理施設のコンクリートでは、活性炭に起因するセメント成分の溶出の著しい促進と物理的な摩擦の2つの作用により、表面からしだいに軟化、剥離して行くことを定量的に明らかにした[1]。オゾン処理施設ではオゾンの酸化力により鉄筋コンクリート中の鉄筋が早期に腐食することが懸念されるが、鉄筋コンクリートの劣化に関する報告はあまりみられない。

高度浄水処理実証プラントのオゾン接触・反応槽のうち鉄筋コンクリート構造のオゾン接触槽について、常時水中に没している部分からコンクリート試料を採取する機会を得た。この試料の分析結果について報告する。なお、本論文では化学的、物理的な性質の変化を"変質"として、変質により要求機能や性能の低下が確認あるいは容易に予想される場合は"劣化"として記述した。

## 2. オゾン接触槽の現地調査

### 2.1 オゾン接触槽の概要

調査した高度浄水処理実証プラントは異臭味物質やトリハロメタン前駆物質を効果的に除去出来る構成になっており(図1)、1989年4月から連続運転を開始した。今回調査したオゾン接触槽は既報[1]の活性炭吸着槽の前段に位置しており、3段接触方式を採用した鉄筋コンクリート構造物で、最大注入率 $3.0 \text{mg/l}$ でオゾンガスを散気管により注入する溶解装置である(図2)。コンクリートは樹脂による表面被覆などをされておらず処理水と直接接触していた。接触水の溶存オゾン濃度は $0.5 \text{mgO}_3/\text{l}$ 程度であり、それ以外は河川表流水から懸濁成分を取り除いたものと同

\* 1 大成建設(株)技術研究所土木材料研究室研究員、工修(正会員)

\* 2 大成建設(株)技術研究所土木材料研究室研究員

\* 3 阪神水道企業団建設部建設課設計第二係

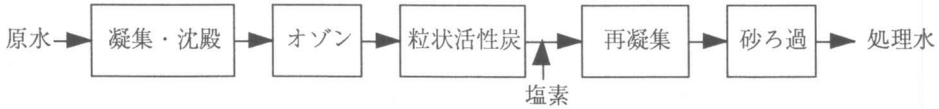


図1 実証プラントの高度浄水システム

表1 オゾン接触槽のコンクリートに使用した材料

|      |               |                                     |
|------|---------------|-------------------------------------|
| セメント | 高炉B種          | 比重; 3.04                            |
| 水    | 上水            |                                     |
| 細骨材  | 日比産海砂<br>(除塩) | 表乾比重; 2.55、粗粒率; 2.70<br>塩分; 0.04%以下 |
| 粗骨材  | 箕面産碎石         | 表乾比重; 2.72、粗粒率; 6.70                |
| 混和剤  | A E 減水剤       | リグニンスルホン酸化合物<br>ポリオール複合体            |

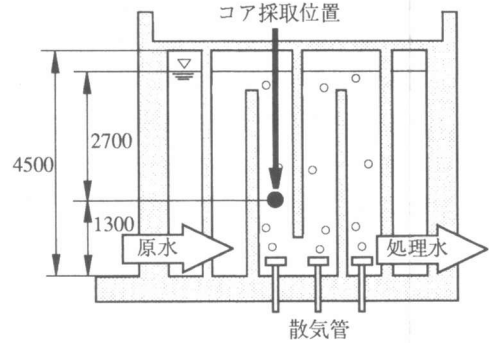


図2 オゾン接触槽の断面図

表2 オゾン接触槽に用いたコンクリートの配合

| 配合条件                           |              |            | 配合         |       |                          |     |     |      |      |
|--------------------------------|--------------|------------|------------|-------|--------------------------|-----|-----|------|------|
| 呼び強度<br>(kgf/cm <sup>2</sup> ) | スランブ<br>(cm) | 空気量<br>(%) | 水<br>セメント比 | 細骨材率  | 単用量 (kg/m <sup>3</sup> ) |     |     |      |      |
|                                |              |            |            |       | セメント                     | 水   | 細骨材 | 粗骨材  | 混和剤  |
| 210                            | 12           | 4±1        | 59%        | 45.2% | 292                      | 172 | 798 | 1031 | 0.73 |

等の水質で、特にコンクリートに対して有害と考えられる化学成分は含まれていなかった。使用したコンクリートの材料と配合を表1と表2に示したが、これらは活性炭吸着槽[1]のものと同様であった。

## 2. 2 現地での観察の結果

運転開始から7年半経過後に調査を実施した。表面の目視観察を行い、直径50mm、長さ60～70mmのコア試料を4本採取した(図2)。採取試料は必要な観察の後、直ちにポリエチレン製の袋で密封した。壁面と4本のコアおよび抜き取り痕に露出した鉄筋の観察結果をまとめる。

- 表面に褐色の付着物が認められたが、拭き取ると容易に除去できた。エネルギー分散型蛍光X線元素分析装置で分析した結果、凝集塊に含まれるアルミニウムとけい素、原水に含まれるマンガンと鉄が主成分であり、これらの合計は酸化物換算で約90wt%であった。
- 表面の剥離やひび割れの発生は認められず、打診により堅牢であることを確認した。
- フェノールフタレインの1%アルコール溶液を用いた中性化深さの判定の結果、コアの中性化深さは表面から2～3mmであった。
- 表面から深さ6～8mmまでは黄土色に変色しており、さらに深い部分では高炉セメントの特徴である濃緑青色を呈していた。
- コアを深さ方向に平行に切断し、さらに詳細な観察を行うと深さ6～8mm以深の部分も深さ20mm程度までは、鮮明な変化ではないが変色していた。
- 抜き取り痕に露出した鉄筋は純かぶり70mmであり、発錆は認められなかった。

以上のように、オゾン接触槽ではコンクリートの変色などの変質は生じていたが、堅牢であ

ったことからコンクリートの劣化は生じていないと考えた。また、鉄筋についても発錆が認められなかったことから劣化は生じていないと考えた。

### 3. 分析および測定の方法

#### 3. 1 化学組成の分析

採取したコアのうち代表的な1本について、表面から内部まで所定の深さ毎に1~5mmの厚さで切断した。切片はステンレス乳鉢で軽く粉碎し粗骨材を取り除いてモルタル試料とした後、メノウ乳鉢で微粉碎した。105℃で乾燥し $\phi$ 30mm×2mmに加圧成形した試料をエネルギー分散型蛍光X線元素分析装置を用いて真空中で化学組成を分析した。

また、微粉碎した試料を比重2.3のプロモホルム=メタノール混液で重液分離した。浮遊画分を水和物相とし[2]、その化学組成について検討した。化学組成はモルタル試料と同様に蛍光X線元素分析装置を用いて分析した。

#### 3. 2 空隙率およびピッカース硬さの測定

前項と同様に試料を切り出し105℃で乾燥した後、見かけ比重をヘリウムガスを用いたピクノメータで測定した。さらに微粉碎し再度ピクノメータを用いて真比重を測定した。見かけ比重と真比重の差から空隙率を求めた。空隙率は試料の粗骨材量の影響を受け、一般に粗骨材量が多いと空隙量が少なくなる。各試料の大きさは0.3~7cm<sup>3</sup>で、粗骨材に比較して十分な大きさを有していなかったため試料間の粗骨材量のばらつきが大きく、これが測定結果に反映された。このため、おもに水和物相で構成される重液分離による浮遊画分をセメントの含有量の指標と考え、空隙率を浮遊画分の量で除して粗骨材の含有量の差による影響を排除した。

表面から内部に向かう方向に沿ってピッカース硬さが測定出来るように試料を切断し、測定面を鏡面研磨した。微小硬さ計を用い、顕微鏡で観察しながらセメントペースト部分について荷重条件300gでピッカース硬さを測定した。測定位置はマイクロメータで計測した。空隙の生成のため硬さが測定できない部位は硬さ“0”とした。

#### 3. 3 コンクリートコアの色彩の測定

ピッカース硬さ測定のために切り出した試料の深さ方向の色彩の変化を測定した。対向する2方向から投光し試料表面の凹凸による影を無くし、不要な反射光の入射を防ぐため偏光フィルターを装着した35mm一眼レフカメラで、色と長さの基準となるカラーチャートと定規を試料と同時に撮影した。現像したカラーネガフィルムをフィルムスキャナーで600dpiの解像度でコンピュータに読み込み、市販の画像処理ソフトを用いて色彩の測定を行った。色彩はL\*a\*b\*表色系(CIE1976、JIS Z 8729)で、セメントペーストと認められる部分について試料上の $\phi$ 0.6mmの領域毎に測定した。カラーチャートの色彩を色彩色差計を用いて測定し、コンピュータで処理した値を校正した。色彩色差計で計測したカラーチャートのL\*、a\*、b\*の各値と、ネガフィルムを走査してデジタル処理したカラーチャートの各値は良好な相関性を有していた。

### 4. オゾン接触槽に用いられる鉄筋コンクリートの劣化

#### 4. 1 化学的な変質挙動

セメント成分の溶脱の様子を知るために、コンクリートから分取したモルタルのCaO/SiO<sub>2</sub>比を検討することは有効である[1]。CaO含有量をセメントの含有量、SiO<sub>2</sub>含有量を細骨材の含有

量の指標とし、一般に細骨材は容易に溶解しないことを考慮するとCaO/SiO<sub>2</sub>比の減少はセメント成分の溶脱を示す。

採取したモルタルのCaO/SiO<sub>2</sub>比を図3に示す。表面から8~9mm以浅の範囲ではCaO/SiO<sub>2</sub>比が低下しており、セメント成分が溶脱していることが分る。

水和物相について化学組成の変化から検討した。重液分離により得た浮遊画分の化学組成の分析結果を図4に示す。内部から表面に向かって、カルシウムの割合が減少し、けい素、アルミニウムなどの成分の割合が増加している。これは水和物中のカルシウムが優先的に溶解し、溶解の遅い成分の相対的な割合が増加したものとする。水和物中のカルシウムの溶解はコンクリートの表面から8~9mm以浅の範囲で生じており(図3, 4)、モルタルのCaO/SiO<sub>2</sub>比の減少の傾向と一致した。

約7年半の運転の間に、オゾン接触槽のコンクリートは表面からセメント成分の溶脱による変質が8~9mm程度進行していた。これは水和物中のカルシウムの優先的な溶解により生じていると考えられた。

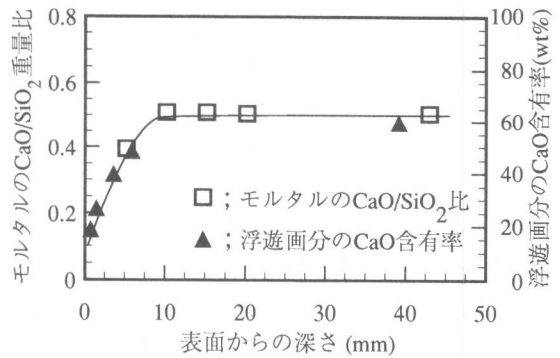


図3 モルタルのCaO/SiO<sub>2</sub>比と浮遊画分のCaO含有率の変化

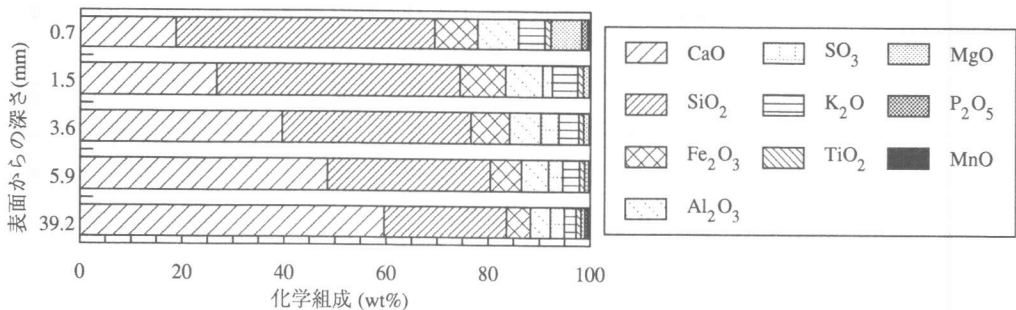


図4 浮遊画分の化学組成の変化

#### 4. 2 物理的な変質挙動

現地でのコンクリートの観察の結果、コンクリートは堅牢であり特に劣化現象は観察されなかった。ここでは物理的な変質について空隙率の変化とビッカース硬さの変化から検討した。空隙率の変化はセメント成分の溶脱について検討する際に、ビッカース硬さの変化は機械的性質の変質の範囲を特定する際に有効である[1]。

表面から8~9mm以浅では空隙率の増加が認められた(図5)。これはセメント成分が溶脱している範囲に対応することから、セメントの成分の溶脱により空隙が生じたものと考えた。

ビッカース硬さは表面から5mm以浅では硬さが低下していた(図6)。内部ではビッカース硬さは20~30 (Hv300) でほぼ一定であり、同材料、同配合のコンクリートを使用した活性炭吸着槽の劣化作用を受けていない部分の値[1]と良い一致を示した。

オゾン接触槽のコンクリートはセメント成分の溶解の影響を受け、表面から5~9mm以浅では空隙率が増加しビッカース硬さが低下していたので、物理的な変質は表面から5~9mm進行して

いると考えた。しかし、外観上異常がみられず、ビッカース硬さによる変質深さが5mmであったことから構造物の性能が損なわれたとは考え難く、総合的に考察し"劣化"ではないと判定した。

#### 4.3 コンクリートへのオゾンの浸入

オゾンは酸化力が強く鉄筋の腐食に影響を与えるため、オゾンの浸入の挙動を理解することが重要である。

採取したコアで濃緑青色から黄土色への変色が観察された。これは高炉セメントの水和物中で還元状態にあった遷移金属元素が酸化されることにより生じる[3]。一般には酸素の浸入などによるが、本構造物はオゾンの注入施設であるので溶存しているオゾンや酸素の浸入により変色したものと考えた。オゾンの浸入とセメントペースト部分の変色が1対1に対応すると仮定して、色彩の変化からオゾンの浸入について考察した。

$L^*a^*b^*$ 表色系において測定した色彩を、表色座標の原点からの距離； $E^* = [(L^*)^2 + (a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2}$

で示す(図7)。セメントペースト部分の測定値(■印)は表面から遠ざかるにつれ小さな値となり、30mm以深では $E^*=30$ 前後でほぼ一定の値となった。これは目視観察で非変色域が20mm以深であったことに対応し、目視観察の結果より深く変色していると判定された。この変色は表面から酸化物質の浸入と共に内部へ進行すると考えられ、これをFickの拡散則で整理した。式(1)で示されるFickの拡散則は、外部から拡散種が供給される境界条件で式(2)に示す解を持つ[4]。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

$$C(x, t) = \frac{1}{2} C_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} + C' \quad (2) \quad [4]$$

ここで、

$C$ ；拡散種の濃度 (ここでは $E^*$ )

$D$ ；拡散係数 ( $\text{mm}^2/\text{sec}$ )

$x$ ；拡散距離 (mm)

$t$ ；拡散時間 (sec)

(運転期間7.5年間であるので、 $t = 7.5 \times 365 \times 24 \times 3600$ とした)

$$\frac{1}{2} C_0 + C'; t > 0, X = 0 \text{ での拡散種の濃度}$$

$\operatorname{erfc} = 1 - \operatorname{erf}$

$\operatorname{erf}$ ；誤差関数

$C'$ ；媒体内の拡散種の初期濃度

式(2)を色彩変化の測定結果に適用すると、 $D = 1.06 \times 10^{-6} \text{mm}^2/\text{sec}$ 、 $C_0 = 67.8$ 、 $C' = 31.5$ となり、当てはめた曲線は色彩の変化によく一致した(図7)。ペーストの色彩を $E^*$ で表現すると変色が見かけ上拡散律速で進行していることを示している。これは変色の原因となるオゾンなどの酸化物質が拡散律速により浸入しているものと推察される。変色深さを30mmとすると曲線上では $E^*=38$ となる。鉄筋までの純かぶりを70mmとし、鉄筋の表面の位置で $E^*=38$ となり変色が始まる時間を計算すると、運転開始から約40年後、調査の時点から約30年後となった。

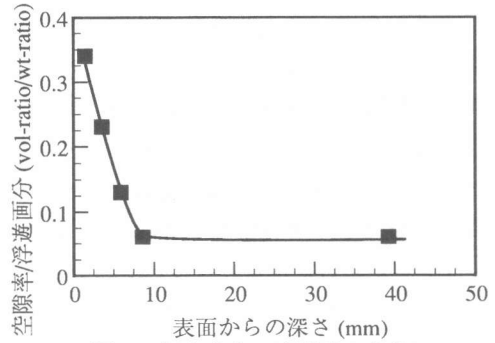


図5 深さ方向の空隙率の変化

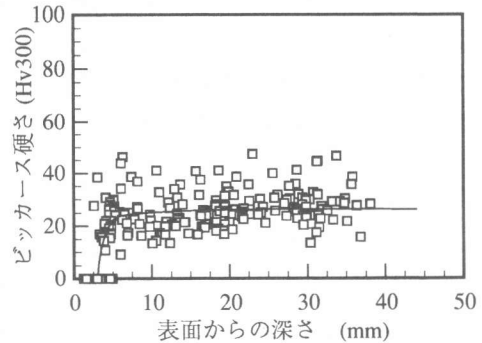


図6 深さ方向のビッカース硬さの変化

セメントペーストの変色がオゾン等の酸化物質の浸入と1対1に対応すると仮定すれば、鉄筋に酸化物質が到達するのは運転開始から数十年後となる。したがって、初期の施工欠陥などがなければ、通常の水処理施設の場合と同様に長期にわたり鉄筋は酸化力の強いオゾンの存在しない環境におかれると推察した。

また、この変色による強度低下は認められておらず[3]、変色深さが約30mmであるのに対し、ピッカース硬さが低下している範囲が表面から5mm以内であったことに対応した。したがって、オゾンの浸入は変色などの変質は引き起こすが劣化を生じるものではなく、コンクリートは十分な耐久性を保持していると考えられた。

## 5. まとめ

オゾン処理を採用した高度浄水施設のオゾン接触・反応槽のうち、オゾン接触槽の水中部にある鉄筋コンクリートについて調査を行った。

運転期間7.5年において、純かぶり70mmの位置にある鉄筋に腐食は認められず、コンクリートは堅牢で劣化は認められなかった。しかし、次に示すような変質現象を示した。

- (1) 表面から数mmまでの範囲では、中性化、セメント成分の溶出、空隙の生成、ピッカース硬さの低下が認められた。
- (2) 表面から内部に向かって、高炉セメントを用いたコンクリート特有の変色が生じていた。

この変色はオゾンなどの酸化物質の浸入により生じ、色彩の変化を $E^*$ で表すと、見かけ上拡散則に従い変色が進行していた。その速度は拡散係数で $D=1.06 \times 10^{-6} \text{mm}^2/\text{sec}$ であった。この変色がオゾンの浸入に対応すると仮定すると、運転開始後数十年はオゾンは純かぶり70mmの位置にある鉄筋に到達しない。また、ピッカース硬さの測定結果から、変色はコンクリートの劣化を引き起こさないことを確認した。

水中部のコンクリートはオゾンに対し十分な耐久性を保持していた。鉄筋についてはオゾンによる早期の腐食が懸念されたが、初期の施工欠陥などがなければ数十年間にわたり通常の水処理施設のコンクリート中と同等な環境におかれていると推察され、耐久性が確保されていると考えた。

## 参考文献

- [1]大脇英司、花元隆司、橋本利明、岡本礼子：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、pp903-908、1996
- [2]鈴木一孝、西川直宏、山出善章、谷口幾哉：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.1、No.2、pp39-49、1990.7
- [3]セメント協会：C&Cエンサイクロペディア、セメント協会、p186、1996
- [4]Crank, J.: The Mathematics of Diffusion, 2nd ed., OXFORD UNIVERSITY PRESS, p14, 1975

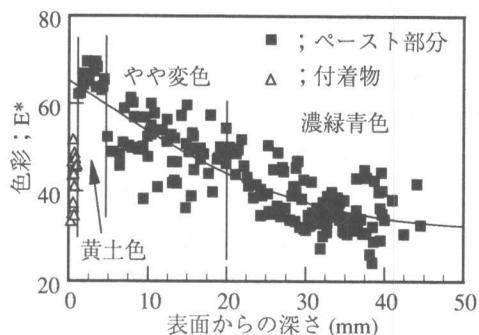


図7 コンクリートコアの切断面の色彩の変化

$$E^* = ((L^*)^2 + (a^*)^2 + (b^*)^2)^{1/2}$$

色彩に関する注釈は目視観察による