

論文 活性炭を用いた浄水施設のコンクリートの劣化

大脇英司*¹・花元隆司*²・橋本利明*³・岡本礼子*⁴

要旨：実証プラントの粒状活性炭処理槽において、供用約6年の間にコンクリート表面の剥落などが生じた。化学組成と水和生成相の分析、空隙率とビッカース硬さの測定の結果、化学的な変質深さが表面から約3cm、物理的な劣化深さが約1cmであることが分かった。カルシウムの溶出による化学的な変質が先行し、溶出量がしきい値を越えると物理的な劣化を生じることを定量的に示した。一連の劣化は活性炭に起因する酸性雰囲気や流動化などによる活性炭との摩擦により促進されている可能性があることを指摘した。

キーワード：コンクリート、粒状活性炭、劣化機構、溶出、水和生成相、ビッカース硬さ

1. はじめに

飲料水の水源となる湖沼やダムでは富栄養化の進行に伴ってかび臭が発生し、河川では水の高度な反復利用が行われ化学物質、農薬等による水質汚染が懸念されている。一方、塩素消毒の副生成物であるトリハロメタン等による健康への影響も社会問題となっている。特にかび臭については、1989年～93年の統計で毎年約1100万人～2100万人に被害を及ぼしており[1]、飲料水の総合的な水質改善のためオゾン処理、活性炭処理、生物処理など、高度浄水処理を付加する水道事業体が急増している(図1)。

一方、これらの高度浄水処理の歴史は浅く、処理槽として使用されるコンクリート構造物の耐久性に与える影響について十分に明らかになっていない。特に活性炭は腐食性が強く、鋼製の圧力容器を用いる場合にはライニングやコーティングを行う必要性が示されており[2]、コンクリートに対しても影響を与えることが考えられ、早急に影響の有無を確認する必要がある。

筆者らが高度浄水処理実証プラントの粒状活性炭を用いた吸着槽のコンクリートを調査したところ、コンクリートの表面に軟化や剥落などの現象が観察されたため、化学組成、水和生成相に関する化学的な分析と硬さ測定などの物理的性質の測定を行い、劣化状況の把握と劣化の機構について検討を行った。その結果について報告する。

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。

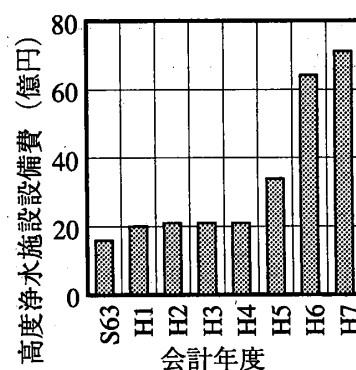


図1 施設の整備に関わる国家予算の推移

2. 活性炭吸着槽の現地調査

2. 1 活性炭吸着槽の概要

-
- * 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 阪神水道企業団建設部建設課設計第二係係長
 - * 3 阪神水道企業団建設部建設課設計第二係
 - * 4 大成建設(株)技術研究所土木材料研究室研究員

高度浄水処理実証プラントは図2に示すシステムを持ち、1989年に建設され同年4月から連続運転を開始した。本システム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できる構成

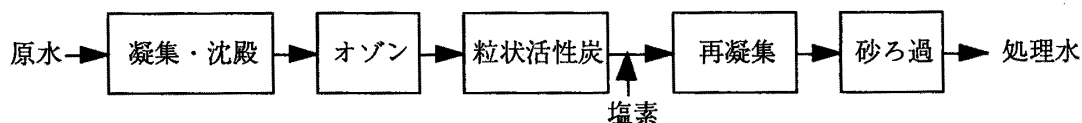


図2 実証プラントの高度浄水処理システム

になっている。調査した活性炭吸着槽は鉄筋コンクリート構造で、石炭系の粒状破砕炭を用いた上向流の流動層方式であった(図3)。コンクリートの表面には樹脂塗装などを行っておらず、コンクリートは直接活性炭や処理水と接していた。吸着槽に用いたコンクリートの使用材料と配合を表1と表2に示す。

2. 2 コンクリートのおかれる環境

流動層式活性炭吸着槽では活性炭を均一に流動させることが重要である。このため、通常1日1回、下

表1 活性炭吸着槽のコンクリートに用いた材料

セメント	高炉B種	比重; 3.04
水	上水	
細骨材	日比産海砂(除塩)	表乾比重; 2.55、粗粒率; 2.70 塩分; 0.04%以下
粗骨材	箕面産碎石	表乾比重; 2.72、実積率; 6.70
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

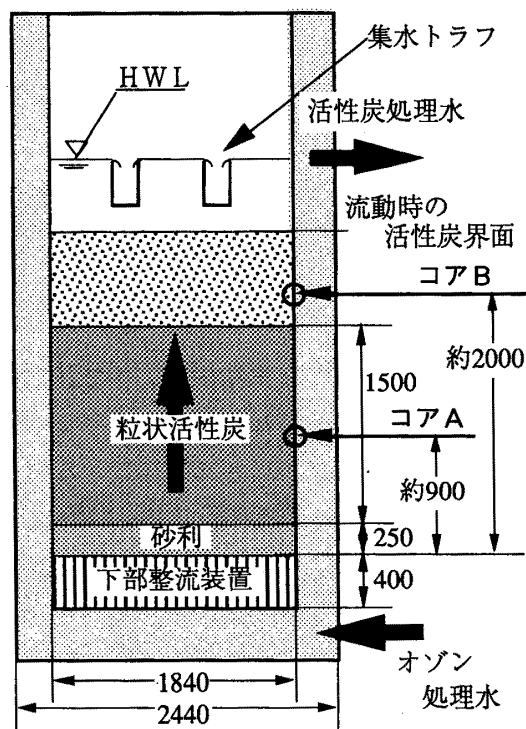


図3 活性炭吸着槽の概観

表2 活性炭吸着槽に用いたコンクリートの配合

配合条件			配合						
呼び強度 (kgf/cm ²)	スラブ (cm)	空気量 (%)	水/ セメント比	細骨材率	単位量 (kg/m ³)				
					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

部整流装置へのスライムの形成や浮遊物質(SS)の蓄積を防止する目的でSS排除操作(空気・水併用洗浄)を行っている。この操作や活性炭の流動により活性炭は摩耗、細粒化し、一部が槽外へ流出している。このような摩擦がコンクリートの表面を摩耗することもあると考えられる。

新炭と使用炭の表面のpH値を平面電極法で測定した。pH値はそれぞれ4.3と5.7で酸性であった。これらの活性炭を蒸留水に浸漬した場合の浸漬液のpH値は、新炭の場合3.9、使用炭では6.3であった。したがって、活性炭と接触するコンクリートは酸性の雰囲気下にある可能性があった。

2. 3 現地での目視観察の結果

現地調査の時点で運転開始後約6年が経過していた。運転開始1年後に活性炭を抜き取り壁面を調査した結果、すでに壁面が削られているような痕跡が認められた。今回の目視観察の結果、コンクリートにはつぎのような劣化現象が観察された。

a) 表面が全体に茶褐色～暗褐色に変色し細骨材が目立つようになっており、セメント成分

が溶出していることが明らかであった。

b) 活性炭が常時接触する面では表層部が2mm程度剥落し、粗骨材が露出していた。

c) 流動時に活性炭と接触する面では表層部が軟化しており、2～3mm程度の深さまで容易に掻き取ることができた。

図3に示す2カ所からコアボーリングにより $\phi 50 \times 50 \sim 70$ mmの供試体を各3本採取した。また、軟化していた表層部を掻き採り、試料とした。供試体は採取後直ちにポリエチレン袋で密封した。

3. 分析および測定の方法

3. 1 化学組成および鉱物組成の分析

採取したコアは、表面から内部まで所定の深さ毎に各約2mmの厚さで切断した。切片はステンレス乳鉢で軽く粉砕し粗骨材を取り除きモルタル試料とした後、メノウ乳鉢で微粉砕した。表面から掻き採った試料は粗骨材が認められなかったので、全量を微粉砕し分析に供した。

化学組成は、微粉砕したモルタル試料を $\phi 30 \times 3$ mmに加圧成形し、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成分分析を行った。酸化カルシウム(CaO)と酸化ケイ素(SiO_2)の量をそれぞれセメントと骨材の含有量の指標とし、骨材は剥落以外には損失しないとしてモルタルのCaO/ SiO_2 比からセメントの溶出挙動について検討した。

鈴木らの提案する方法[3]にしたがい水和生成相の分析を行った。微粉砕したモルタル試料を重液で水和物と骨材に分離し、それぞれの試料に対して粉末X線回折、示差熱-熱重量測定などを適宜組み合わせて行い、ケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)の組成、生成量とその他の共存相の生成量を直接あるいは間接的に求めた。提案では、アルミニウムのC-S-Hへの固溶を考慮してアルミナゲルなどのアルミネート相の定量分析を行っているが、本報告では固溶しないものとして分析した。また、AFt相(エトリンガイト)の定量にはエチレングリコール・メタノール抽出法[4]を採用しているが、十分な試料量が確保できなかったため、つぎに示す手順でこれを求めた。

まず試料の硫酸塩含有量を硫酸バリウム比濁法で定量した。次に示差走査熱量曲線の130℃付近の吸熱量から2水石膏の量を求めた。最後に硫酸塩のうち2水石膏として存在するものを除き、残りの硫酸塩はAFt相であるとしてその生成量を計算した。本試験の試料には硫酸塩含有化合物はAFt相と2水石膏以外には認められなかったため、この方法は有効であると判断された。深さ方向に沿った2水石膏とAFt相の生成量の変化は粉末X線の回折強度の変化と良く対応した。

3. 2 空隙率およびピッカース硬さの測定

前項と同様に厚さ約2mmの供試体を切出し105℃で乾燥した後、マイクロメーターと化学天秤で外形および質量を測定し、かさ比重を求めた。この試料の見かけ比重をヘリウムガスを用いたピクノメーターで測定した後、微粉砕し再度ガスピクノメーターを用い真比重を測定した。かさ比重と見かけ比重から求まる空隙を"開いた空隙"とし、見かけ比重と真比重から求まる空隙を"閉じた空隙"とし、両者の和を"総空隙"とした。空隙量は供試体に含まれる骨材量の影響を受け、一般に粗骨材量が多いと空隙量は少なくなる。各試料の大きさは $\phi 50 \times 2$ mm程度であり、粗骨材に比べて十分な大きさを有していないため、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。このため前項と同様にCaO含有量をセメントの含有量の指標と考え、空隙率をCaO含有量で除して粗骨材量のばらつきによる影響を排除した。

深さ方向に沿ってピッカース硬さを測定できるように供試体を切断し、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でビッカース硬さを測定した。測定位置はマイクロメーターで計測した。表面近傍では空隙が多く測定が不可能であった。これを硬さ"0"として記録した。

4. 活性炭吸着槽に用いられるコンクリートの劣化

4. 1 化学的な変質挙動

化学組成と水和生成相の分析の結果、コアA、Bとも同様な傾向を示した。表面が剥落していた部分から採取したコアAについて図4に示す。セメント含有量の指標となるモルタルのCaO/SiO₂比は表面近傍で急激に減少しており、カルシウムに代表されるセメント成分の溶出が著しいことを示した。

この溶出により表面では水和生成相はほとんど溶解し、わずかにアルミナゲルとシリカゲルが残るのみであった。主要な生成相であるケイ酸カルシウム水和物(C-S-H)および水酸化カルシウムは、セメント成分と同様な傾向で溶出していた。C-S-HのCaO/SiO₂比は溶出の著しい表面近傍で急激に小さくなっていたが内部ではおよそ0.6前後で一定であった。本構造物にはB種高炉セメントが使用されたが、スラグセメント中のC-S-HのCaO/SiO₂比の一般的な値が1.6程度であること[5]と比較して小さな値であった。

一方、2水石膏は水酸化カルシウムなどとは異なり、表面付近でのみ生成量が減少しAFt相へ変化していることが認められた。表面付近の炭酸カルシウムの生成は炭酸化反応によるものと考え、内部での生成はコアの断面の観察から海砂に含まれた貝殻であると判断した。

以上より、化学的な変質はセメント成分の溶出により生じると考え、その深さはコアA、Bとも表面から約3cmであった。したがって、化学的な変質深さを3cmとした。

また、一般のコンクリートと比較して特徴的な元素は含まれておらず、吸着槽の表面が褐色に変色していたのは、流入水に微量に含まれる重金属によるものではなく、微細な活性炭の沈着による着色であると推察した。

4. 2 物理的な劣化挙動

空隙率とビッカース硬さの測定結果を、コアAについて図5に示す。セメント成分の溶出の著しかった表面近傍で空隙が増えていることが分かる。表面では開いた空隙の割合が高く、その内側では閉じた空隙の割合が高くなっている。

内部から表面の方向に空隙量とビッカース硬さの関係をみると、閉じた空隙の生成量が多くな

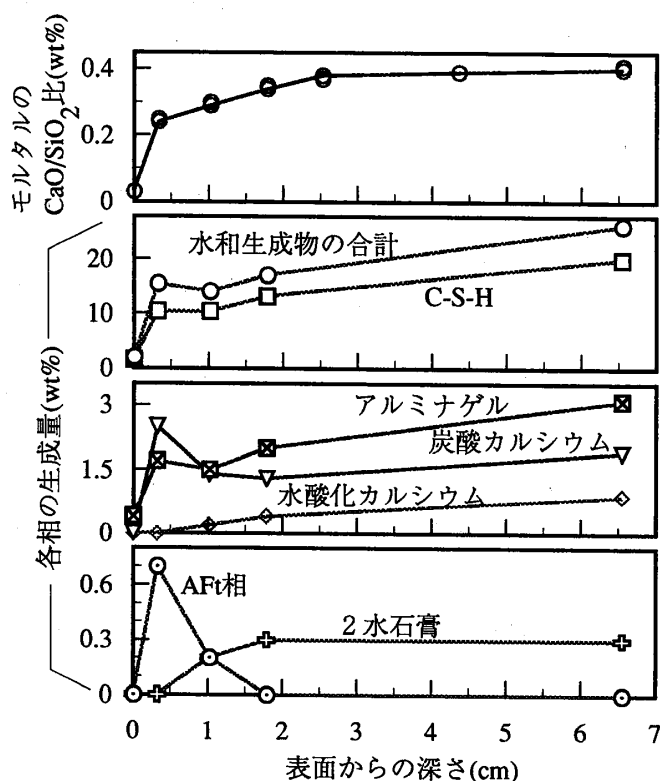


図4 セメント成分の分布と水和生成相
表面は掻き採り試料のデータ

る深さ1cm以浅でビッカース硬さは小さくなり始め、開いた空隙の量が増える領域で急激に小さくなっている。また表面から深さ2~4mmの範囲では空隙量が多く硬さ測定が不可能な場所があった。さらに表面に近い部分は研磨中に剥落した。空隙量の変化の認められない内部でのセメントペーストのビッカース硬さは20 (Hv300) 程度で、既往の報告[6]と比較して妥当な値であった。

ビッカース硬さは水和組織の微構造

を反映するもので、硬さの低下は機械的な性能を損なうことから、“劣化”と考えた。コアA、Bについて劣化深さを求めると、それぞれ約1cmであった。これは化学的な変質深さが約3cmであったことに比較して小さく、化学的な変質が先行して起っていることを示している。

4. 3 劣化機構の推定

活性炭吸着槽のコンクリートの劣化はセメント成分の溶出に起因することが分かった。この溶出の指標となるモルタルのCaO/SiO₂比と機械的な劣化を示すビッカース硬さの関係を図6に示す。CaO/SiO₂比の変化とビッカース硬さの変化を示す近似曲線(図4、5)を用い、両者の関係をプロットした。モルタルのCaO/SiO₂比が0.32以下になると急激にビッカース硬さが小さくなり劣化が進行することが分かり、化学的変質と劣化の関係を定量的に関係付けることができた。

CaO/SiO₂比が0.32より大きな範囲ではセメント成分の溶出があってもすぐに劣化は生じない。これは化学的な変質が先行していることに対応する。モルタルのCaO/SiO₂比に対する水和物の生成状況を見ると(図7)、水酸化カルシウムとC-S-Hはカルシウムの溶出によるCaO/SiO₂比の低下とともに生成量が減少するが、2水石膏とAFt相は、CaO/SiO₂比が低下しても0.32までは大きな変化はみられず、それ以下になると2水石膏の生成量が減少し、AFt相量が増

加し始める。このように水和物によりその挙動は異なった。空隙の生成は(図8)、2水石膏、AFt相と同様CaO/SiO₂比が0.32以下になると変化が見られ、まず閉じた空隙として測定される空隙量が増加し、さらに溶出が進むと開いた空隙と認識される空隙が生成する。図6と対比すると、閉じた空隙の量が増加し始める時ビッカース硬さが低下し始めることが分かる。

以上から、劣化の機構は図9のようにまとめることができ、セメント成分、特にカルシウムの

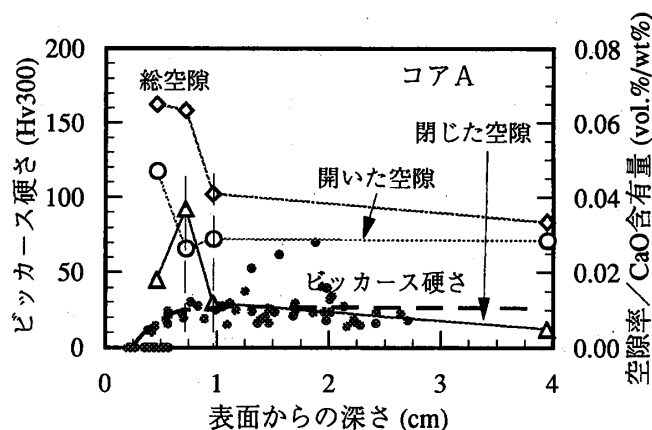


図5 空隙率とビッカース硬さの変化

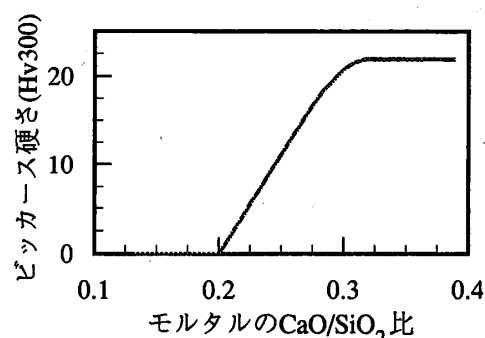


図6 モルタル組成とビッカース硬さ

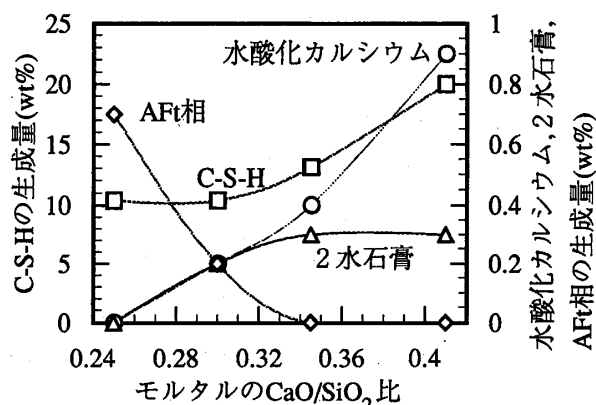


図7 モルタルの組成と生成鉱物の変化

溶出をきっかけに劣化が進む。塩分が存在する環境下ではカルシウムの溶出とともに塩化物イオンの浸入により初期の段階からアルミネート相が変化するが[7]、活性炭吸着槽では、外来イオンの影響がないためアルミネート相などの反応は劣化の進行過程の中期以降でのみ生じていた。また、溶解を促進する要因として活性炭に起因する酸性の雰囲気、剥落などの劣化を促進する要因として流動化などによる摩耗作用が指摘される。

5. まとめ

高度浄水処理実証プラントの活性炭吸着槽において、運転開始後約6年間に、コンクリートの表面の軟化、剥落などの劣化現象が観察された。これはカルシウムに代表されるセメント成分の溶出により生じた。劣化の先駆けとなるカルシウムの溶出深さは6年間で表面から約3cm、続いて起るコンクリートの劣化はピッカース硬さの変化で、約1cmの深さまで進行していた。カルシウムの溶出量がある割合に達すると2水石膏などの生成相の変化を伴いながら、急激に軟化して行くことが定量的に明らかになった。コンクリートの表面の剥離に至る一連の劣化現象には、活性炭がもたらす酸性の雰囲気、活性炭の流動などによる摩耗作用が関係していることが推察された。

参考文献

- [1]厚生省, 日本水道協会: 水道統計の経年変化, 水道協会誌, Vol.64, No.8, pp55-93, 1995.8
- [2]公害防止の技術と法規編集委員会: 公害防止の技術と法規, 産業公害防止協会, pp168-169, 1990
- [3]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
- [4]Uchikawa, H. and Uchida, S.: The Analysis of Ettringite in Hardened Cement Paste, Cement and Concrete Research, Vol.4, pp821-834, 1974
- [5]Taylor, H.F.W : Cement Chemistry, ACADEMIC PRESS, p284, 1990
- [6]Saito, M. and Kawamura, M.: Resistance of the Cement-Aggregate Interfacial Zone to the Propagation of Cracks, Cement and Concrete Research, Vol.16, pp653-661, 1986
- [7]Fujiwara, Y., Maruya, T. and Owaki, E.: Degradation of Concrete Buried in Soil with Saline Ground Water, Nuclear Engineering and Design, Vol.138, No.2, pp143-150, Dec. 1992

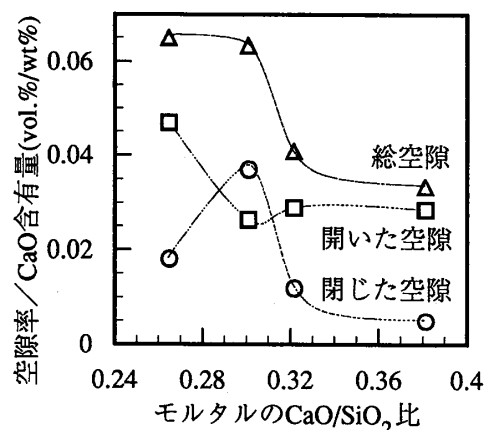


図8 モルタルの組成と空隙の生成

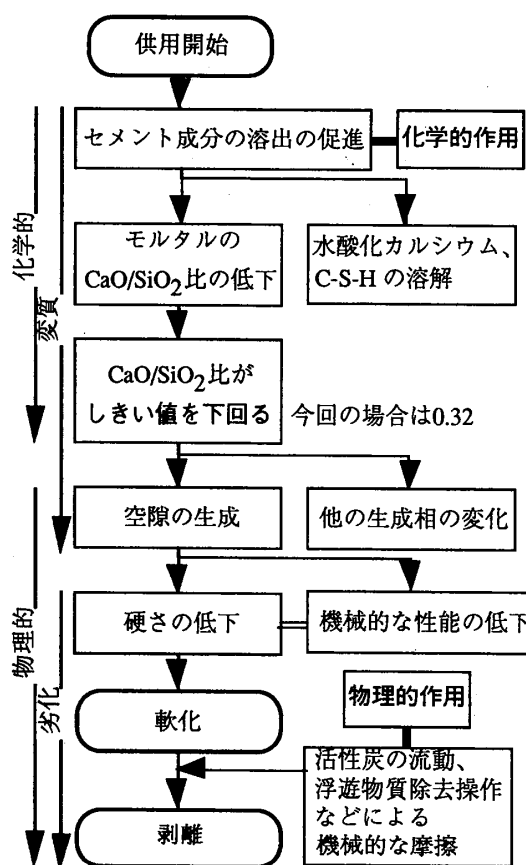


図9 活性炭吸着槽に用いられたコンクリートの劣化機構