

京都大学 学生員 ○福島 奈緒 京都大学 正会員 服部 篤史
 京都大学 フェロー 宮川 豊章 京都大学 フェロー 津野 洋

1. はじめに

染色工場などからの高負荷な流入下水に対して、強い酸化力を有し、消毒や高度処理としての脱色に優れたオゾン処理法が導入された下水処理施設がある。そのような施設において、処理槽のコンクリートに溶出や軟化・剥離といった劣化現象が発生した事例が報告されている。一方、有機材料はオゾンに影響を受け劣化するものが多いが、無機材料であるコンクリートは耐オゾン材料と目されることもある¹⁾。材料選定は、オゾンの使用状況（濃度、乾湿・オゾン水、他の共存物の存在など）に応じて行う必要があると考えられる。コンクリートに関しては、ひび割れの存在やそれを經由した鋼材への影響も検討する必要がある。しかし、この劣化のメカニズム・予測や予防・事後対策については十分な検討がなされていない。

本研究では、高濃度オゾンガス注入によるオゾン水中にモルタルを浸せきし、その劣化状況を把握する基礎的な実験を行った。

2. 実験概要

2.1 モルタル 市販のISOモルタルテストピース（70×70×20mm，W/C=0.5，C:S=1:3，混和剤は含まない）を湿式切断し、約20mm角の供試体を36個作成した。同時期に作成された40×40×160mm供試体による曲げ・圧縮強さはそれぞれ 11.2N/mm^2 ・ 68.6N/mm^2 であった。

2.2 浸せき槽 図1に示す内径φ200×全長2,300mmでステンレスメッシュの仕切りにより4室を有する透明塩ビ製のカラムを作成し、耐オゾン性に富むテフロン製のチューブ・バルブなどを用いて、半回分式（オゾンは一方方向出入、液体：水道水約40ℓは加減無）・向流接触（オゾンと水道水の流れが逆、ポンプ流速は適宜）で実験を行った。オゾンガスは酸素PSA(Pressure Swing Adsorption)付き発生器で発生させ、濃度100mg/ℓ，流量3~4ℓ/分で下部から注入し塩ビ製多孔フィルターで散気した。なお、事前にカラムの流動特性と溶解特性（総括オゾン移動容量係数 K_La ）を調査し、それぞれ水道水中にオゾンが完全混合しているとみなせること、60分程度でほぼ平衡状態となることを確認した。

2.3 モルタルの浸せき 個々を区別するため、ステンレス製とされる市販のカゴとステンレス線（φ0.45mm）を用いて区分けするとともに、文字を掘り込んだ塩ビ片を貼り付け、液相1・2室に各18個ずつ、14日間浸せきした（図2）。

2.4 測定項目 モルタルについて、外観観察のほか、質量、寸法およびフェノールフタレイン溶液による切断面の中性化深さなどを測定した。また、オ

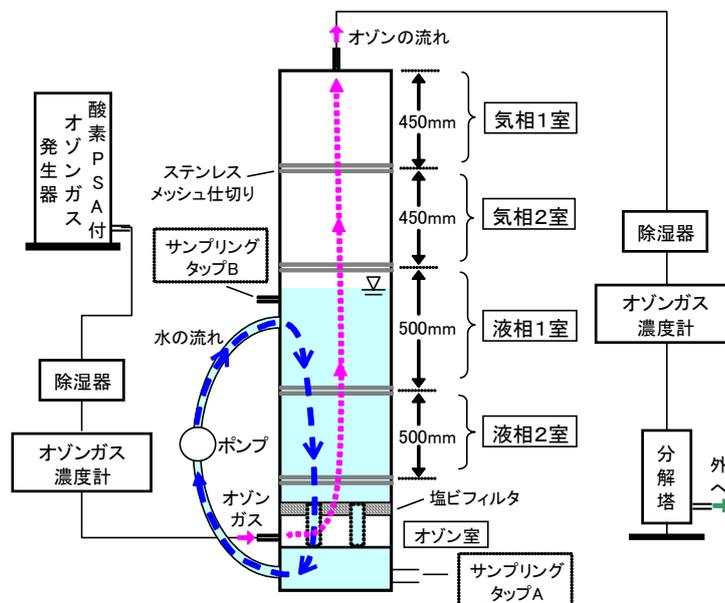


図1 カラムおよびオゾン回路



図2 モルタルの浸せき状況

ゾン水について、水温、pH、インジゴ法による溶存オゾン濃度(mg/l), EDTA 滴定による溶存 Ca 濃度・量(mg/l・mg)および ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: 誘導結合プラズマ質量分析) による溶存金属の濃度(mg/l) を測定した。また、上記の注入オゾンガス濃度は事前に測定により調整し、試験中は排オゾンガス濃度(mg/l) を測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 モルタルの測定 外観では、軟化やひび割れ・剥離は見られなかったが、期間経過とともにオゾン水が茶褐色となり、伴ってモルタル表面に黒色の物質が生成した。モルタルを 14 日後に取り出し、水道水中保管の後気中で乾燥させたところ、乾燥中に薄茶色に変化した(図 4)。表層を削り取り、ICP-MS 分析したところ、表 1 の相対量となり、金属酸化物が付着した可能性が考えられた。一方、質量・寸法とも顕著な減少は認められず、中性化深さも 0mm であった。

3.2 オゾン水の測定 図 3 に示すように、水温は初期の 26.4℃から 30℃以上に上昇した。ポンプの熱によるものと推定される。

pH は 7 強であり、モルタルを浸せきしているにもかかわらず中性域にある。

図 3 に示す EDTA 滴定による溶存 Ca 量は、水道水に含まれる量を差し引いた結果、経時的に増加傾向にある。表 2 に ICP-MS 分析による溶存金属の濃度を示す。同様に Ca 濃度の増加が認められる。オゾン水中やオゾン水が接している物質を考慮すれば、溶存 Ca の増加はモルタル起源である可能性が高い。なお、Cr や Ni の増加は、ステンレスに起源するものと推察される。

3.3 オゾン消費と反応機構 図 3 に示すように、注入オゾンガス濃度 100mg/l に対し、排オゾンガス濃度は 30mg/l 程度となった。オゾン水が中性域にあることから、中性～アルカリ性で自己分解しやすいオゾン¹⁾が自己分解により減少した側面がある。このため、モルタルとの直接・間接的な反応に消費されたかどうかは不明である。しかし、オゾンがオゾン水中の物質(N: 空気より, S: セメント・混和剤より, など)の酸化に消費され、硫酸などの酸性物質が発生し、モルタルによる水道水のアルカリ性を中和するとともに、さらにCa(OH)₂やC-S-Hを溶解した可能性が考えられる。

4. まとめ

高濃度オゾンガスの注入によりオゾン水とした水道水中でモルタル起源と推察される Ca の溶存が認められた。

謝辞 本研究は京都市上下水道局との共同研究であり、その遂行にあたり京都大学都市環境工学専攻・山田春美非常勤研究員、西村文武准教授、日高 平助教、博士後期課程 1 年 長谷川絵里氏、ならびに日本オゾン協会には多大なるご協力・ご助言をいただいた。また、ICP-MS 分析では、同専攻・米田 稔教授、中山亜紀助教、塩田憲司・楠田育成技術職員、博士後期課程 2 年 隋 鵬哲氏にご協力いただいた。ここに記して謝意を表します。

参考文献 1) 日本オゾン協会：オゾンハンドブック，サンユー書房，第 4 章・第 22 章，2004.10.

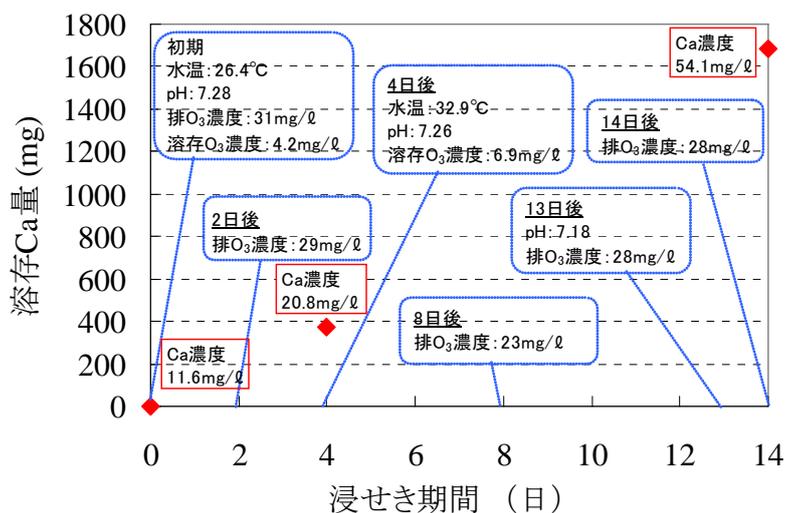


図 3 環境の経時変化



図 4 取り出したモルタルの外観 (乾燥後)

表 1 モルタル付着物の ICP-MS 分析結果 (mg/l)

期間	Mg	Al	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ba
14日	12.5	32.4	1.9	129.5	2.0	11.6	55.1	261.4	14.6	15.6	2.8

表 2 オゾン水溶存金属の ICP-MS 分析結果 (mg/l)

期間	Mg	Al	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ba
0日	2.1	0.1	1.2	6.7	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1
14日	2.3	1.3	7.2	42.5	22.8	2.2	9.5	5.5	1.2	9.9	0.4
増分	0.2	1.2	6.0	35.8	22.8	2.2	9.4	5.4	1.2	9.7	0.3