

下水処理施設におけるコンクリート構造物及び防食技術の評価手法に関する研究

研究予算：運営費交付金

研究期間：平 29～令 3

担当チーム：材料資源研究グループ

研究担当者：西崎到、重村浩之、古賀裕久、新田弘之、
富山禎仁、岡安祐司、宮本豊尚、加藤祐哉、
高橋啓太、島袋智尋

【要旨】

下水道施設の予防保全型維持管理のための技術の整備が求められている中、①下水道施設におけるコンクリート構造物の劣化実態の把握、②耐有機酸を目的とした耐久性向上・補修等に係る材料等の評価手法、③下水処理施設におけるコンクリート構造物の劣化メカニズムの解明及び求められる性能を明らかにすることを目標に研究を実施した。全国の下水道管理者に対してアンケート調査を行い、酸素活性汚泥法では約半数、疑似嫌気好気法においては約 10%超の処理場から劣化報告を得た。耐有機酸性を有さない一般的な耐硫酸ライニング材は、酢酸等の有機酸が浸入し質量増加及び曲げ強さが低下することが明らかとなった。また、現地調査により異なる下水処理方法が処理水中の侵食性遊離炭酸濃度に与える影響を把握し、pH 6-7 付近における炭酸の大きな平衡移動の影響が示唆された。さらに、侵食性遊離炭酸により相対的に劣化が生じやすい水処理方法を抽出した。

キーワード：コンクリート構造物、防食被覆、有機酸、侵食性遊離炭酸

1. はじめに

1970 年の下水道法改正により下水処理場の設置が義務付けられてから約 50 年が経過し、全国の処理場でコンクリート構造物の老朽化も顕在化してきている。下水道施設の改築更新は古くから整備された大都市を中心に実施されているが、近年では、中小市町村でも改築更新需要が発生している（図 1）。一方、施設当たりの維持管理費が減少していること等から、下水道施設の維持管理が十分に行われていない現状がある¹⁾。

下水道施設において、硫化水素や硫酸によるコンクリート腐食については、古くからその問題が認識されており²⁾、メカニズムの解明や防食技術の検討がなされているが、近年では下水中に含まれる有機物の発酵により生成する有機酸による腐食が懸念される報告がされるようになってきている⁴⁾。また、好気条件下でも、下水処理工程で有機

物の酸化により発生する二酸化炭素(侵食性遊離炭酸)が原因と考えられる、コンクリート構造物の劣化の事例も報告された例もある³⁾。

本研究では、①下水道施設におけるコンクリート構造物の劣化実態の把握、②耐有機酸を目的とした耐久性向上・補修等に係る材料等の評価手法、③下水処理施設におけるコンクリート構造物の劣化メカニズムの解明及び求められる性能を明らかにすることを目標に研究を実施した。①コンクリート構造物の劣化実態の把握を行うため、劣化が生じている可能性が高いと想定される処理方法を採用している下水処理場を保有する地方公共団体にアンケート調査を実施した。②耐有機酸を目的とした耐久性向上・補修等に係る材料等の評価手法については、全国アンケート調査により劣化に関する実態を把握するとともに、耐有機酸を目的とした耐久性向上・補修等に係る材料等の評価手法の開発に向けて、従来の防食ライニング材料と耐有機酸型の防食ライニング材料の有機酸による劣化挙動を把握するための浸せき実験を実施した。③新たに顕在化した劣化メカニズムの解明及び求められる性能等に関する調査については、下水処理施設におけるコンクリート構造物の劣化メカニズムの解明及びコンクリートに求められる耐劣化性能把握に向けて、水処理方法による侵食性遊離炭酸の挙動を調査し、劣化が生じやすい条件について把握した。

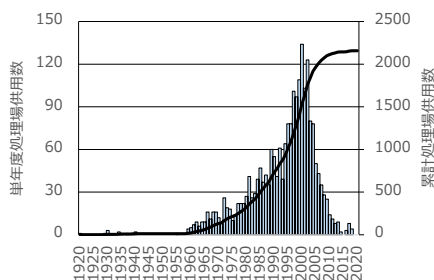


図 1 下水処理場の年度別供用箇所数（令和元年度末現在）²⁾

2. 下水道施設におけるコンクリート構造物の劣化実態

2.1 研究内容

下水処理場のコンクリート躯体で経年劣化が報告されているものとしては、文献調査やヒアリングによると、酸素活性汚泥法や疑似嫌気好気法で下水を処理している施設が確認された（例えば⁵⁾等）。また、下水中の窒素除去のために用いられる硝化反応は、アンモニアの消費に伴い pH が低下する反応であり⁶⁾、コンクリート躯体に影響を与える可能性がある。そこで、酸素活性汚泥法・疑似嫌気好気法・循環式硝化脱窒法のいずれかを処理方法として採用している下水処理場に対して、コンクリート躯体の劣化状況に関するアンケート調査を実施した。

2.2 酸素活性汚泥法を採用している処理場

酸素活性汚泥法は、温泉排水や産業由来の高負荷排水が流入するか、あるいは敷地に制約がある処理場で採用されている。同法では空気ではなく酸素を用いるため、窒素が含まれている空気を用いる標準活性汚泥法などと比べ気相部の二酸化炭素濃度が高く、液相部でも分圧が高いため、侵食性遊離炭酸による劣化が促進される可能性が高い。ただし流入下水には高濃度の硫化水素等が含まれる可能性もあり、硫酸など侵食性遊離炭酸以外の要因による劣化の可能性も否定できない処理方法である。アンケート調査では同法を採用している全国の13処理場のうち、11の処理場から回答を得た。

反応タンクは、酸素活性汚泥法の特性上、開口部を小さくする必要があるため、日常点検ではコンクリート躯体内部の状況を確認している処理場はなく、長寿命化計画策定などのタイミングで6処理場において点検がされていた。そのうち3処理場でコンクリート表面の摩耗や粗骨材の露出等の報告があった。一方、最終沈殿池については9処理場で点検がなされており、うち5処理場で劣化報告があった。処理場ごとで流入水質が大きく異なり、また点検実績が少ないという点を考慮しても、約半数の処理場で劣化報告があることから、コンクリート躯体に何らかの影響が及ぶ処理方法である可能性が示唆された。当処理方法を実施している処理場の劣化事例⁷⁾を図2に示す。



図2 酸素活性汚泥法を採用している処理場における侵食性遊離炭酸によると推測される劣化例

2.3 疑似嫌気好気法を実施している処理場

下水処理場においては、水域の水質改善を図るため、富栄養化の原因となる窒素・リンの除去を目的とした高度処理の導入を進めているものの、既存施設が標準活性汚泥法等で稼働している場合は、施設の耐用年数や厳しい財政状況等から、高度処理の導入に向けた全面的な増改築は当面見込めないケースがある⁸⁾。そのため一部の処理場においては、既存施設を活用した部分的な施設・設備の改造や運転管理の工夫により、処理水質を向上させる取り組みが進められている⁸⁾。その中で既存の標準活性汚泥法等で整備された反応タンクの流入部における曝気量等を絞り、嫌氣的雰囲気を生成することにより窒素やリンの除去を行う処理が行われており、ここでは疑似嫌気好気法と呼ぶ。同法は局所的に嫌気条件が形成され、その後で曝気されることにより液相中の硫化水素が解放されやすいため、曝気槽が嫌気環境を想定せずに設計されているため防食が不十分な可能性が想定された。

疑似嫌気好気法を実施している処理場は、334処理場あった。当処理方法を実施している処理場の劣化状況別処理場数を表1に示す。劣化報告割合は、反応タンク嫌気槽において、防食被覆層が形成されている場合は10.9%、形成されていない場合は14.0%であった。防食被覆層が形成されている場合は、形成されていない場合と比較しコンクリート躯体の劣化報告割合が少ないが、1割以上の処理場で劣化報告があった。また、反応タンク好気槽では11.7%、最終沈殿池では10.6%の処理場で劣化報告があり、硫酸

表1 疑似嫌気好気法を採用している処理場における劣化状況

※該当処理場数

劣化状況	反応タンク嫌気槽			反応タンク好気槽	最終沈殿池
	防食被覆層有り	防食被覆層無し	防食被覆状況不明		
骨材露出	5	14	0	17	16
鉄筋露出	2	0	1	3	6
劣化していない又は極軽微な劣化	57	86	5	151	185
不明	33	78	53	163	127
計	97	178	59	334	334
劣化報告割合(%)	10.9%	14.0%	-	11.7%	10.6%

※疑似嫌気好気法を実施している処理場のみ対象

※劣化報告割合(%) = 骨材又は鉄筋露出の報告があった処理場数 ÷ 当処理方法を実施している処理場数 × 100



図3 疑似嫌気好気法を採用している処理場における劣化例（反応タンク嫌気槽）

が生成されやすいと想定される嫌気槽以外においても 1 割以上の処理場で劣化報告があった。当処理方法を実施している処理場の劣化事例を図 3 に示す。

2.4 循環式硝化脱窒法を採用している処理場

循環式硝化脱窒法(循環式硝化脱窒型膜分離活性汚泥法、凝集剤併用型循環式硝化脱窒法も含む)を採用している処理場は 135 処理場あった。

当処理方法を採用している処理場の劣化状況別処理場数及び pH (中央値) を表 3 に、凝集剤添加有無別の pH (中央値) を表 4 に示す。表 3 より劣化報告割合は当処理方法を採用している処理場の 5%程度であった。当処理方法を採用している処理場の劣化事例を図 4 に示す。また、表 4 より、反応タンク好気槽において、凝集剤を添加している場合は、添加していない場合より pH が低い値となっていた。

表 3 循環式硝化脱窒法を採用している処理場における劣化状況別処理場数及び pH

施設名	劣化状況	該当処理場数	pH (中央値)	劣化報告割合
反応タンク好気槽	骨材露出	4	6.65	6.1%
	鉄筋露出	0	-	
	劣化していない又は極軽微な劣化	62	6.60	
	不明	69	-	
	計	135	-	
最終沈殿池	骨材露出	3	6.80	4.5%
	鉄筋露出	0	-	
	劣化していない又は極軽微な劣化	64	6.70	
	不明	68	-	
	計	135	-	

※循環式硝化脱窒法を採用している処理場のみ対象

※劣化報告割合(%) = 骨材又は鉄筋露出の報告があった処理場数 ÷ 当処理方法を採用している処理場数 × 100 (劣化状況が不明の処理場は対象外)

表 4 凝集剤添加有無別の pH

凝集剤添加有無	該当処理場数	pH (中央値)	
		反応タンク好気槽	最終沈殿池
凝集剤添加有り	102	6.59	6.70
凝集剤添加無し	33	6.70	6.70
計	135	-	-

※循環式硝化脱窒法を採用している処理場のみ対象



図 4 循環式硝化脱窒法を採用している処理場における劣化例

2.5 まとめ

全国アンケート調査の結果、以下の項目が明らかとなった。

- 1) 酸素活性汚泥法を採用した処理場数は少ないが、点検が実施された処理場のうち約半数で劣化報告があった。

- 2) 疑似嫌気好気法を実施している処理場では、1 割以上の処理場で劣化報告があった。また、硫酸が生成されやすいと想定される嫌気槽以外の反応タンク好気槽、最終沈殿池においても 1 割以上の処理場で劣化報告があった。
- 3) 循環式硝化脱窒法を採用している処理場において、劣化報告割合は 5%程度であった。また、反応タンク好気槽で凝集剤を添加している場合は、添加していない場合より pH が低下した。

3 耐有機酸を目的とした耐久性向上・補修等に係る材料等の評価手法

3.1 全国の防食被覆の現況把握

3.1.1 研究内容

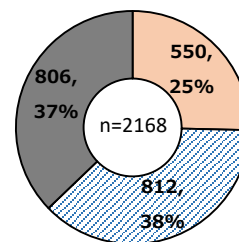
微生物の作用により過酷な腐食環境となる下水処理場では、硫化水素に起因する硫酸が代表的な劣化因子として挙げられる。そのため 1980 年代から下水道コンクリート防食に関する指針が示され、耐硫酸の防食被覆工法による対策が実施されてきたが、昨今では下水中の有機物の分解などで生じる有機酸による防食被覆層の劣化が生じている可能性が示唆されている。

しかし、防食被覆の劣化実態に関する網羅的な調査は実施されておらず、全国の実態は明らかとなっていない。そこで、全国的な実態や傾向について把握することを目的とし、全国の処理場を対象としたアンケート調査を実施した。

3.1.2 調査結果

3.1.2.1 全国的な劣化傾向

全国の 2171 処理場を対象にアンケート調査を行い、2168 処理場から回答を得た。防食被覆層の劣化報告有無の内訳を図 5 に示す。防食被覆層の劣化報告があった処理場は 550 処理場 (25%)、劣化報告がなかった処理場は 812 処理場 (38%)、不明となっているのは 806 処理場 (37%) であった。処理場における防食被覆層の劣化事例を図 6 に示す。なお、劣化報告があった処理場のうち、44 処理場で液相部の劣化報告があった。



■ 劣化報告有 ■ 劣化報告無 ■ 不明

図 5 防食被覆層の劣化報告有無



図6 防食被覆層の劣化事例（膨れ）

施設の種類別における防食被覆層の劣化報告件数を図7に、またその施設における劣化箇所（液相・気相部）の内訳を図8に示す。なお、防食被覆層の劣化報告件数を施設の種類別で集計した場合、全2168処理場分の合計値が10件以上該当した施設のみを抽出した。水処理施設は計243件（28%）、汚泥処理施設は計448件（51%）、汚水ポンプ・その他施設は計185件（21%）で劣化報告があった。水処理施設の劣化報告件数は、最初沈殿池が144件と最も多く、次いで反応タンクが61件となっており、汚水ポンプ・その他施設では沈砂池が50件と最も多く、次いでポンプ井が36件となっていた。また、図8より水処理施設では、反応タンク及び最終沈殿池と比較し最初沈殿池では98.6%と気相部の割合が高く、汚水ポンプ・その他施設では流入渠・水路、着水井、沈砂池、ポンプ井、スカムピットが気相部のみ劣化が生じている。処理場の流入部に位置する施設（流入渠・水路、着水井、沈砂池、ポンプ井、最初沈殿池など）の気相部は、流入下水中に硫化物が含まれている場合、防食被覆層が硫酸による被害を受けている可能性が考えられる。一方で好気的環境下である反応タンクと、後段にある最終沈殿池は硫酸による被害を受けにくいと考えられるが、気相部、液相部共に劣化が報告されていることから、防食被覆層に硫酸以外に起因する劣化も生じている可能性が示唆された。なお、反応タンクでの劣化報告件数のうち18%程度が液相部であり、同様に最終沈殿池では16%程度が液相部であった。

汚泥処理施設の劣化報告件数は、図7より汚泥貯留槽が241件と最も多く、次いで重力濃縮槽が135件となっていた。重力濃縮槽は汚泥を12時間程度滞留させて沈降・圧密・濃縮させるので滞留時間が長く、硫化物の生成は避けたい。汚泥貯留槽は次の工程（脱水など）との関係にもよるが、数時間（あるいは数日）の汚泥の滞留が見込まれるので、同様に硫化物が生成される可能性が高いとされている⁹⁾。

また、図8より受泥槽、汚泥貯留槽、重力濃縮槽、汚泥消化槽での防食被覆層の劣化報告は気相部だけでなく、

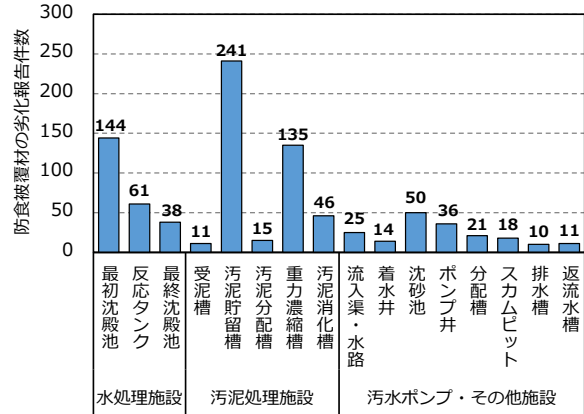


図7 施設別の劣化報告件数

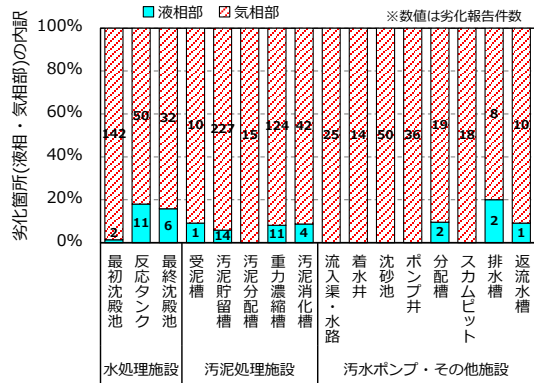


図8 劣化箇所(液相・気相部)の内訳

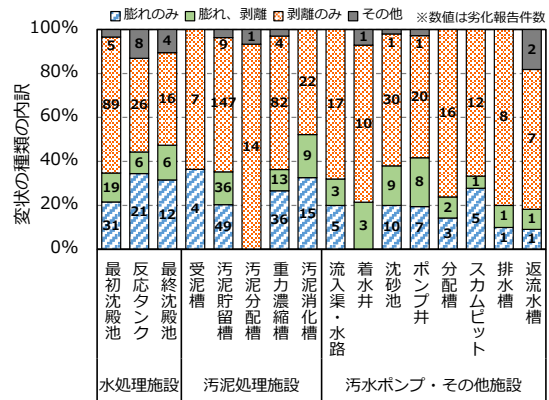


図9 変状の種類の内訳

10%弱は液相部であった。液相部では、汚泥中の有機物が分解し発生する有機酸により防食被覆層が劣化したり、液相と気相部の界面付近で浮遊している汚泥やスカム等が付着し、硫酸や有機酸等が生成することにより防食被覆層が劣化する可能性が考えられる。施設別における防食被覆層の劣化状況の内訳を図9に示す。変状の種類として最も多いのは剥離のみであった。なお、剥離のみの割合は汚泥分配槽が約93%と最も多くなっている。

3.1.2.2 供用年数別・排除区分別の劣化傾向

処理場の供用年数別¹⁰⁾で分類した防食被覆層の劣化報告の有無(劣化状況が不明であると報告があった処理場は除く)を図10に示す。なお、供用期間内における補修の履歴は不明である。処理場の供用開始後10年未満の処理場からの劣化報告はなかったが、20年以上の処理場のうち約半数から劣化報告があった。また、供用開始後50年までは経過年数が増えるに従い劣化報告割合が増加する傾向にあるが、供用開始後50年を超える場合は劣化報告割合が若干減少している。これは、処理場において防食被覆層の補修・改築が行われていることが一因と考えられる。

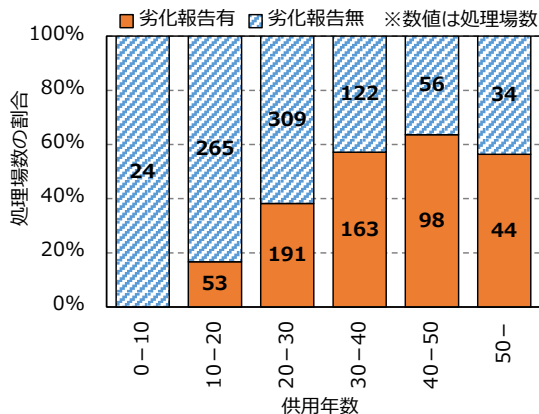


図10 供用開始年数別の劣化報告

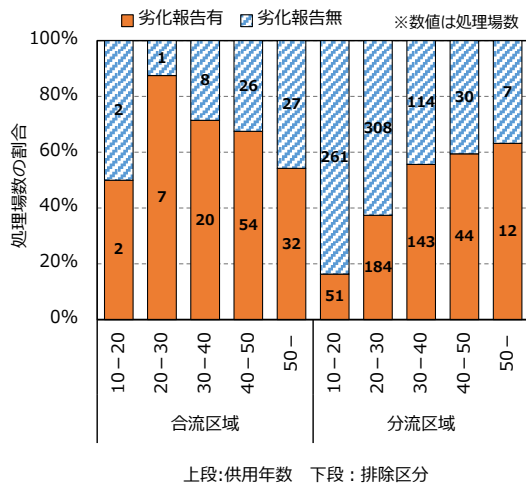


図11 排除区分・供用年数別の劣化報告

排除区分・供用年数別で分類した防食被覆層の劣化報告の有無(劣化状況が不明であると報告があった処理場は除く)を図11に示す。なお、排除区分は完全に分流式かどうかで区分することとし、合流一部分流及び分流一部分流の区域も合流区域に含めた。供用年数が50年以上の場合を除き、合流区域は分流区域と比較し防食被覆層の劣化報告割合が高い傾向にあることが分かった。分流区域は、供

用年数が経過するに従い劣化報告割合が増加する傾向にあるが、合流区域では供用年数が経過しても増加する傾向はみられず、年数以外の要因が影響していることが考えられる。合流区域の方が、劣化報告割合が高い理由として、雨天時と晴天時の水位変動に伴い施設の壁面に付着した汚泥やスラム等から硫酸や有機酸が生成することや、雨天時に処理場へ流入する土砂などにより防食被覆層が摩耗することなどが考えられる。

3.1.3 まとめ

アンケート調査の結果、以下の項目が明らかとなった。

- 1) 防食被覆層の劣化報告件数を施設の種類別で集計すると、10件以上の報告があった施設のうち、汚泥処理施設が約半数を占めた。水処理施設における劣化報告は、最初沈殿池が最も多く、次いで反応タンクであった。汚泥処理施設は、汚泥貯留槽が最も多く、次いで重力濃縮槽であった。
- 2) 反応タンク、最終沈殿池、汚泥受泥槽、汚泥貯留槽、重力濃縮槽、汚泥消化槽では、防食被覆層の劣化報告件数のうち6~18%程度が液相部であり、硫酸以外の腐食因子により防食被覆層が劣化する可能性も示唆された。
- 3) 処理場の供用開始後10年未満は防食被覆層の劣化報告はなかったが、20年以上の処理場のうち約半数から劣化報告があった。
- 4) 合流区域は分流区域と比較し、劣化報告割合が高い傾向にあった。また分流区域は、供用年数に応じて劣化報告件数が増加する傾向にあるが、合流区域では供用年数による増加の傾向はみられず、年数以外の要因が影響していることが考えられる。

3.2 防食被覆に対する酢酸の影響⁷⁾

3.2.1 研究内容

3.1の全国アンケート調査により、硫酸以外の腐食因子により防食被覆層が劣化する可能性が示唆された。下水中には生活や産業由来の有機物が含まれており、これらは微生物の働きにより分解され、酸素が少ない環境下においては酢酸をはじめとする有機酸が生成・蓄積している。有機酸はコンクリートを腐食することができる物質であり、下水管路の例であるが、実際に人工透析や食品工場由来の排水により引き起こされた事例が報告されている^{11),12)}。

さらに、ビル排水を貯留するビルピットにおいては、耐硫酸性を有するライニング材が劣化した事例が報告されている¹³⁾。また下水処理場においても、耐硫酸性を有する防食被覆の中に有機酸が浸入しているという報告がある³⁾。下水処理場内では有機酸濃度が数百ppm程度まで増

加する可能性があるが¹⁴⁾、そのような場所は日常的な点検が困難な場所でもある。pHが局所的に低くなる可能性もあり、防食被覆の劣化に伴うコンクリート躯体への影響が懸念されている。加えて有機酸による防食被覆の劣化影響については、まだ十分な検討が行われておらず、定まった評価方法もないのが現状である。このため有機酸劣化への対応策について、より詳細な検討を行う必要がある。

上記のように十分な検討が行われていない有機酸による防食被覆の劣化挙動を把握するため、まずは代表的な有機酸である酢酸を用いた材料の劣化促進試験を行い、塗布型ライニング材の物性変化について検討を行った。

3.2.2 実験方法

3.2.2.1 試験片の作製

今回の実験では、下水処理施設のコンクリート防食で一般的に使用されている塗布型ライニング材として、下水道事業団の規格に適合する耐硫酸性のエポキシ樹脂（以下、「耐硫酸型」という。）1種類と、有機酸にも耐性を持つように開発されたエポキシ樹脂（以下、「耐硫酸+耐有機酸型」という。）2種類を用いた。浸せきによる樹脂自体の変化を評価しやすくするため、樹脂単体を板状に成形し、ここから精密切断機によって80×25×2mmの試験片を切り出し試験に用いた（表5）。

表5 試験に用いた塗布型ライニング材

材料	製品のタイプ	樹脂の種類
A	耐硫酸型	エポキシ樹脂
B	耐硫酸+耐有機酸型	〃
C	〃	〃

3.2.2.2 浸せき試験

有機酸による影響を評価するため、浸せき試験を実施した。浸せき条件を表6に示す。浸せき液は、下水処理場内で存在する有機酸のうち最も濃度が高く一般的に存在する酢酸を使用し、比較として硫酸、イオン交換水も用いた。浸せき温度は40℃とし、浸せき期間を0～90日とした。ただし、硫酸とイオン交換水は、浸せき期間を0日と90日のみ実施した。今回の浸せき条件では、劣化を促進させるため、通常実施されている品質試験（23℃）¹⁵⁾よりも浸せき温度を高くするとともに、より劣化が進行した状態にするため、浸せき期間も長く設定した。

浸せき試験は、図12に示すとおり、セパラブルフラスコ（2L）内の浸せき液に試験片（5枚×4セット）を浸せきした。恒温水槽内にセパラブルフラスコを設置して試験温度を一定に制御し、フラスコ容器上部に還流冷却器を取

り付け、浸せき液の蒸発を防いだ。所定の浸せき期間が経過した時点で試験片を取り出し、水道水で水洗後、乾いたウェスで水分を拭き取り、30～60分程度大気中に放置した後、試験片の質量測定および曲げ試験を行った。

表6 浸せき条件

項目	条件
浸せき液	酢酸（5mass%）、硫酸（5mass%）、イオン交換水
浸せき温度	40℃
浸せき期間	0日（ブランク）、30日、60日、90日



図12 浸せき試験状況

3.2.2.3 試験片の評価方法

浸せき試験前後の試験片の変化を外観観察、質量測定および曲げ強さによって把握した。評価項目および方法を表7に示す。曲げ強さは、JIS K 7171:2016に規定される3点曲げ試験（試験速度2mm/min.）によって求めた。

表7 評価項目および方法

評価項目	方法
試験片外観	目視観察（写真撮影）
質量	電子天びんで0.01mg単位まで測定
曲げ強さ	JIS K7171（プラスチックー曲げ特性の求め方ー）に準拠した3点曲げ試験

3.2.3 実験結果

3.2.3.1 試験片の外観

酢酸に浸せき後の試験片外観写真を図13に示す。耐硫酸型であるAでは、浸せきから30日後の時点で表面にわずかな膨れが発生しており、60日後には膨れが全面に広がっていた。90日後には、膨れの密度がさらに増大した。一方で、耐硫酸+耐有機酸型であるBおよびCでは、所定の浸せき期間を通じていずれも膨れの発生はなく、外観変化は見られなかった。硫酸やイオン交換水に浸せきした場合には、製品のタイプに関わらず、膨れなどの外観変化は確認できなかった。

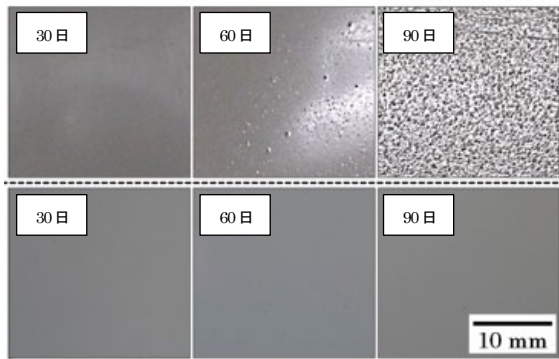


図 13 酢酸浸せき後の外観(上段:耐硫酸型、下段:耐硫酸+耐有機酸型)

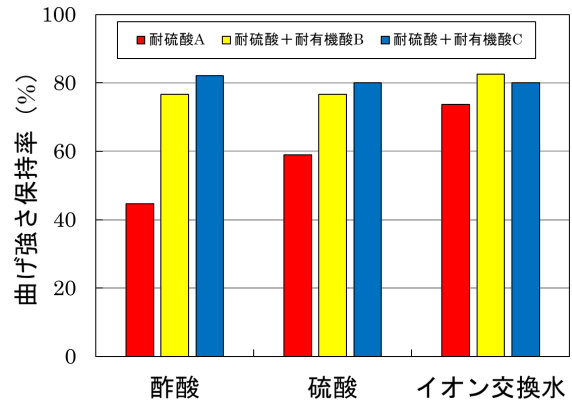


図 15 浸せき 90 日後の曲げ強さ保持率

3.2.3.2 質量変化

浸せき開始から 90 日後の質量変化率（湿潤状態）を図 14 に示す。質量測定は、浸せき液から引き上げた直後に行った。酢酸に 90 日間浸せきした後の質量変化率は A が最も大きく、5%程度まで増加した。B、C については、いずれも 1%程度の増加であった。なお、硫酸浸せきでは、A が 2%程度の増加、B、C は 1%程度の増加であった。一方で、イオン交換水浸せきでは、製品のタイプによる質量変化率の差はなく、いずれも 1%程度の増加にとどまった。

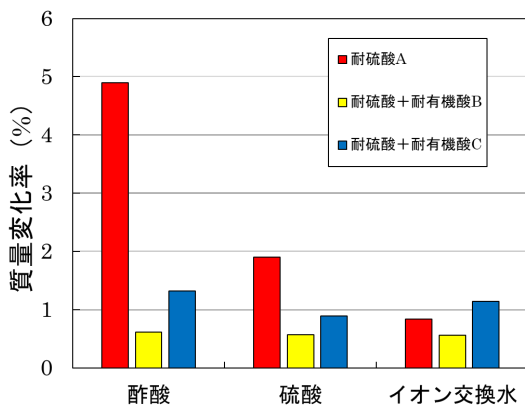


図 14 浸せき 90 日後の質量変化率

3.2.3.3 曲げ強さの変化

浸せき開始から 90 日後の曲げ強さ保持率を図 15 に示す。いずれの浸せき液においても曲げ強さの低下が見られた。イオン交換水に浸せきした場合、製品のタイプによらず、いずれも曲げ強さは浸せき前の 80%程度となった。耐硫酸型の A では、硫酸浸せきの場合に 60%程度、酢酸浸せきの場合に 40%程度まで曲げ強さが低下した。一方、耐硫酸+耐有機酸型の B、C では、いずれの浸せき液においても浸せき前の 80%程度の曲げ強さを保持する結果となった。

3.2.4 まとめ

浸せき試験により、塗布型ライニング材に対する酢酸の影響を評価し、以下の結果が得られた。

- 1) 一般的な耐硫酸型エポキシ樹脂を酢酸に浸せきすると、膨れが発生する場合がある。
- 2) 一般的な耐硫酸型エポキシ樹脂を酢酸に浸せきすると、質量が増加する。これは、樹脂内部に酢酸が浸入することによるものと考えられる。
- 3) 一般的な耐硫酸型エポキシ樹脂を酢酸に浸せきすると、曲げ強さが大きく低下する。これは、樹脂内部に浸入した酢酸が影響を及ぼしたものと考えられる。

以上のことから、同種の樹脂であっても製品のタイプによって、有機酸環境下で生じる外観変状や強度低下に大きな差異があることがわかった。

3.3 有機酸の種類による防食被覆への影響の違い¹⁷⁾

3.3.1 研究内容

3.2 では、酢酸による影響を確認したが、下水中に含まれる有機酸は酢酸以外にも様々な種類がある¹⁸⁾。そこで、有機酸として酢酸とプロピオン酸及びそれらの混合液に対する影響を確認するため、浸せき試験を行い、質量や強度の変化を確認した。

3.3.2 実験方法

3.3.2.1 試験片の作製

今回の試験では、表 8 に示す市販の塗布型ライニング材を用いた。材料は 4 種類であり、下水処理場で一般的に使用されている耐硫酸性エポキシ樹脂（以下、「耐硫酸型」という。）1 種類（A）と、有機酸にも耐性を持つよう開発されたエポキシ樹脂（以下、「耐硫酸+有機酸型」という。）3 種類（B、C、D）を用いた。浸せきによる樹脂自体の変化を評価しやすくするため、樹脂単体を板状に成形し、ここから精密切断機によって 80×25×2mm もしくは、40×25×2mm の試験片を切り出し試験に用いた。

表8 試験に用いた塗布型ライニング材

材料	製品のタイプ	樹脂の種類
A	耐硫酸型	エポキシ樹脂
B	耐硫酸+耐有機酸型	〃
C	〃	〃
D	〃	〃

表9 浸せき条件

項目	条件
浸せき液	酢酸 (5 mass%)、プロピオン酸 (5 mass%)、 複合酸 (酢酸 2.5 mass%+プロピオン酸 2.5 mass%)
浸せき温度	23°C、40°C、55°C
浸せき期間	0日、30日、60日、90日

表10 評価項目および方法

評価項目	方法
質量	電子天びんで0.01mg 単位まで測定
曲げ強さ	JISK7171 (プラスチック-曲げ特性の求め方-) に従って3点曲げ試験を実施

3.3.2.2 浸せき試験

浸せき条件を表9に示す。浸せき液には、有機酸として酢酸、プロピオン酸、および酢酸とプロピオン酸とを混合した複合酸の水溶液を使用した。浸せき試験は「3.2.2 浸せき試験」と同様に、恒温水槽内に設置した

セパラルフラスコ (2L) 内の浸せき液に試験片 (5枚×4セット) を浸せきすることで行った。浸せき液の蒸発による濃度変化を防ぐために、フラスコ上部に還流冷却器を取付け、浸せき期間を通じて還流し続けた。浸せき液の温度は23°C、40°C、55°C一定にそれぞれ保ち、浸せき日数は0~90日とした。所定の浸せき期間が経過した時点で試験片を取り出し、水道水で水洗後、乾いたウエスで水分を拭き取り、30~60分程度大気中に放置した後、試験片の質量測定および曲げ試験を行った。

3.3.2.3 試験片の評価方法

浸せき試験前後の試験片の変化を質量測定および曲げ強さによって把握した。評価項目および方法を表10に示す。曲げ強さは、JISK7171:2016に規定される3点曲げ試験 (試験速度2mm/min.) によって求めた。

3.3.3 実験結果

3.3.3.1 有機酸の種類による影響

図16、17に有機酸の種類を変えて浸せき試験を行った場合の、質量変化 (湿潤状態)、曲げ強さ保持率の変化を示す。質量変化のプラスは質量増を、マイナスは質量減を表す。まず、耐硫酸型のライニング材であるAは質量変化、曲げ強さ保持率変化ともに耐有機酸性を持つように開発された材料よりも変化が大きくなった。なお、質量変化は樹脂内部への浸せき液の浸入によるもので、樹脂の溶解や欠損等は見られなかった。また、有機酸の違いによる変化の差は、Aにおいてプロピオン酸での変化が最も大きく

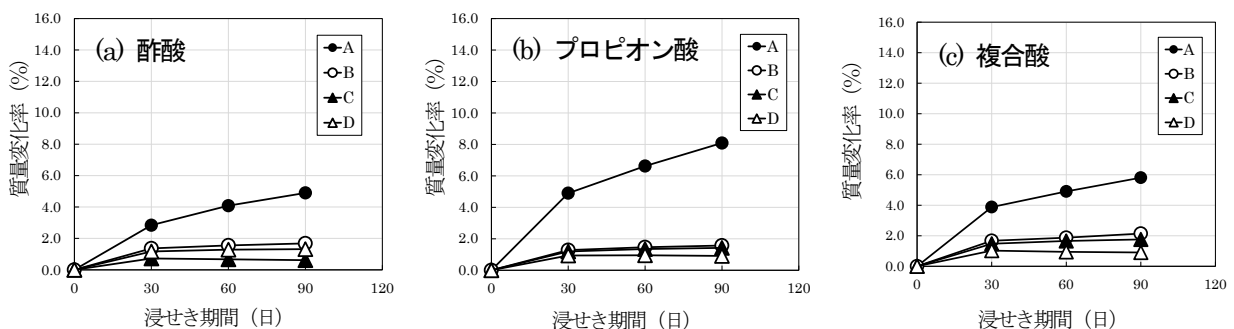


図16 浸せき試験(40°C)における質量変化 (湿潤状態)

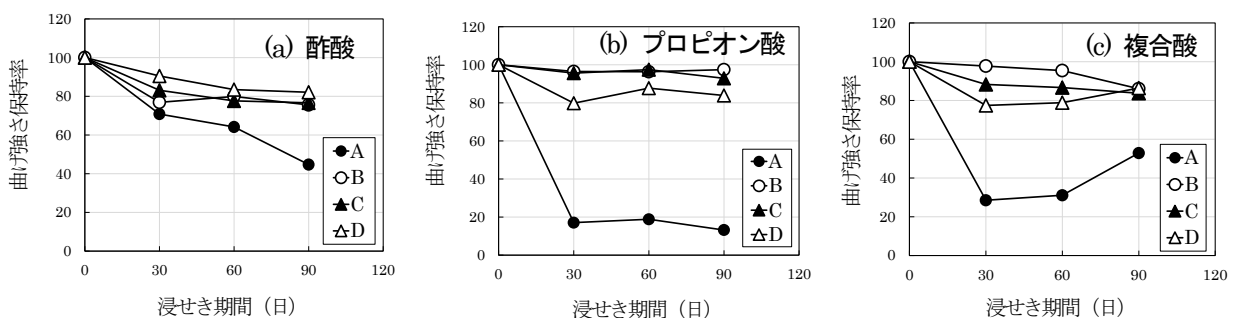


図17 浸せき試験(40°C)における曲げ強さ保持率の変化

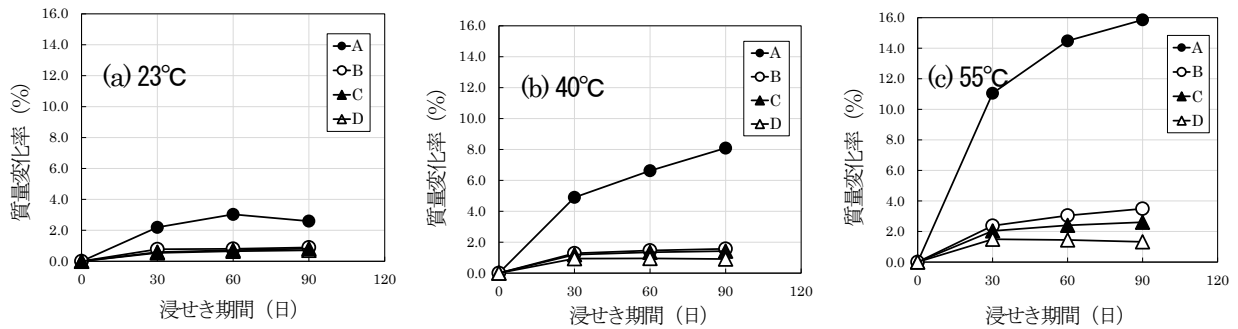


図 18 浸せき試験における質量変化(湿潤状態)の温度による影響 (プロピオン酸浸せき)

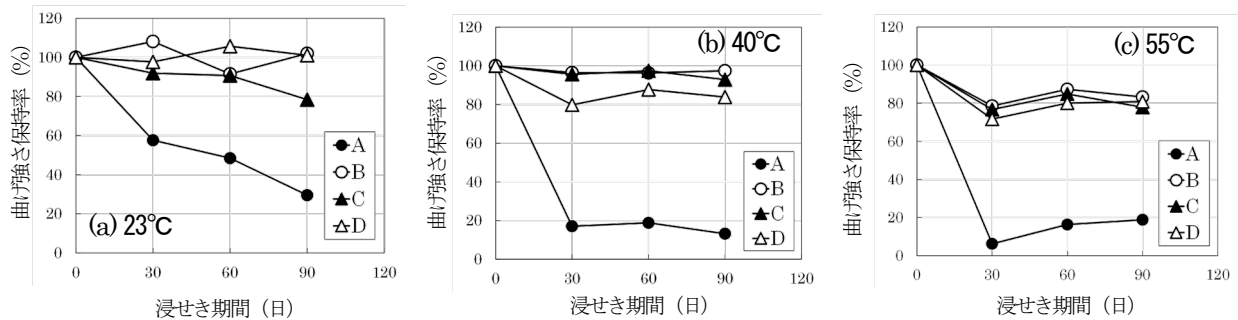


図 19 浸せき試験における曲げ強さ保持率変化の温度による影響 (プロピオン酸浸せき)

なった。B、C、D においては、それぞれの材料による差がみられ、必ずしもプロピオン酸が最も変化しやすい酸というわけではなかったが、A と比べていずれも変化は小さかった。

3.3.3.2 浸せき温度による影響

図 18、19 に浸せき温度を変えて実験した結果を示す。ここでは、酸の種類で変化が最も大きかったプロピオン酸での結果を示す。まず、質量変化(湿潤状態)をみると、いずれの材料でも温度が高いほど変化が速くなる傾向にあった。55°Cになると、耐硫酸+耐有機酸型である B、C、D においても変化が多少大きくなった。また、曲げ強さ保持率の変化をみると、A では 23°C で浸せき期間に応じて徐々に低下していくのに対し、40°C、55°C では 30 日の時点ですでに大きく低下しており、その後の変化は小さくなった。これは、浸せき開始から 30 日までの間に強度がほぼ下がり切ったためと考えられる。B、C、D においても、温度が高いほど曲げ強さの低下が大きくなる傾向が見られた。しかし A とは違い、55°C で 90 日間浸せきしても、曲げ強さは初期のおよそ 80% を保持していた。

3.3.4 まとめ

有機酸による塗布型ライニング材への影響を検討した結果、以下のことが分かった。

- 一般的な耐硫酸型のエポキシ樹脂では、有機酸により質量変化や強度低下を起し、特にプロピオン酸の影響が大きかった。

- 温度が高くなるほどエポキシ樹脂の質量変化や強度低下は速くなった。特に一般的な耐硫酸型エポキシ樹脂では 40°C 程度でも速やかに強度低下し、浸せき開始から 30 日までの間に強度はほぼ下がり切った。

3.4 防食被覆材に対する有機酸の浸入¹⁹⁾

3.4.1 研究内容

3.2 及び 3.3 において、有機酸がエポキシ樹脂内部に浸入することを浸せき試験により確認した。樹脂内部での有機酸の拡散浸透が速いと、早期に母材コンクリートまで到達し、コンクリートの劣化を引き起こす懸念がある。そこで、ライニング材の有機酸浸入深さを評価するため、酢酸に浸せきした試験片を表面から徐々に削り出して試料を採取し、それぞれの試料に含まれる酢酸をイオンクロマトグラフにより定量することで、試験片の深さ方向における酢酸の濃度分布を把握することを試みた。

3.4.2 実験方法

試験には、下水処理施設のコンクリート防食工法において一般的に用いられている耐硫酸性のエポキシ樹脂と、耐硫酸性に加え耐有機酸性の機能を持つエポキシ樹脂の 2 種類を用いた。それぞれの樹脂を、円筒状(φ30 mm×30 mm)の型枠に流し込み、約 1 週間室温で養生し硬化させ試験片とした。硬化後、温度 23、40°C、浸せき期間 3、6、9 週間の条件で 5 mass% 酢酸水溶液に浸せきした。浸せき条件を表 11 に示す。なお、浸せき前後で試験片の質量測定を行い、変化率を求めた。浸せき後の質量は、酢酸

水溶液から取出し直後に表面の水滴を拭いた直後に測定した。

図 20 にイオンクロマトグラフ用試料の作製手順を示す。まず、試験片の上底面から浸入している酢酸の影響を排除するため、端部の 5 mm 程度を切り落した。残った試験片を精密旋盤にセットし、試験片の外径を 0.5 mm ずつ旋削し、試料となる切りくずを回収した。回収した切りくず 0.1 g に対して純水を 10 mL 加え、30 分間超音波処理を行い、24 時間静置させ樹脂（切りくず）中の酢酸イオンを溶出させた。超音波処理および静置の時間は予備検討のうへ決定した。溶出作業後、イオンクロマトグラフ分析装置を用いて、純水に溶出した酢酸の濃度を測定した。

表 11 浸せき条件

項目	条件
浸せき液	酢酸 (5 mass%)
浸せき温度	23°C、40°C
浸せき期間	3 週、6 週、9 週

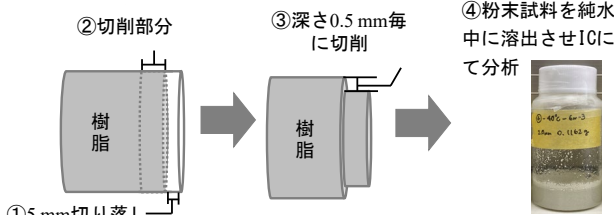


図 20 試料作製の流れ

3.4.3 実験結果

3.4.3.1 質量変化

浸せき前後の樹脂の質量変化を図 21 に示す。耐硫酸型および耐硫酸+耐有機酸型の樹脂ともに、浸せき期間が長くなるまたは浸せき温度が高くなるにつれ質量変化率が大きくなった。また、同じ浸せき温度で比較すると耐硫酸型に比べ耐硫酸+耐有機酸型の質量変化が小さいことがわかった。

3.4.3.2 有機酸浸入深さ

イオンクロマトグラフにて検出された酢酸の濃度を図 22、23 に示す。横軸は試験片表面からの深さであり、縦軸は検出された酢酸の濃度である。グラフ上に記載の数値はそれぞれの検出値を示しており、酢酸が検出されなかった条件は検出値の表示を省略した。また、イオンクロマトグラフの検出限界値 1 mg/L を下回る値は参考値として赤字で示しており、酢酸が検出されたことを示すに留まる。

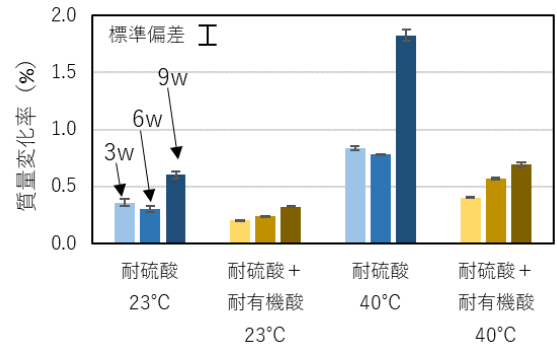


図 21 浸せき試験による質量変化

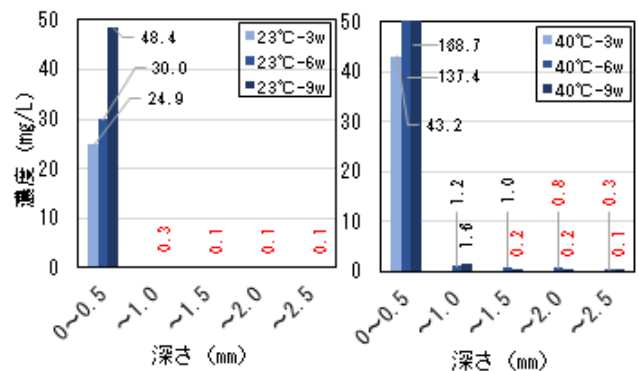


図 22 耐硫酸型樹脂の深さ方向における酢酸の濃度分布

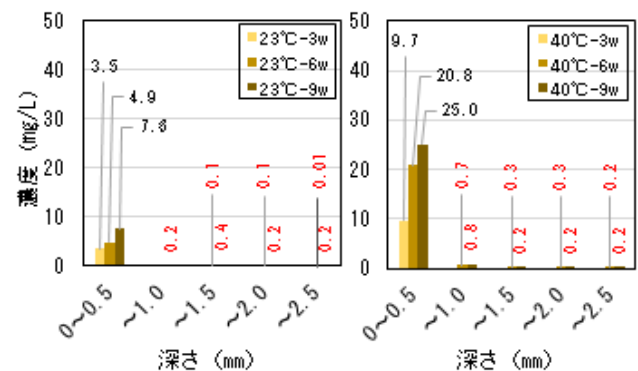


図 23 耐硫酸+耐有機酸型樹脂深さ方向における酢酸の濃度分布

いずれのタイプの樹脂においても、浸せき温度、期間にかかわらず、表面から 0~0.5 mm の深さにおいて酢酸の浸入が認められた。また、全ての条件において浸せき 9 週間で酢酸が検出された。同じ浸せき条件で比較すると、耐硫酸型樹脂よりも耐硫酸+耐有機酸型樹脂の方が酢酸の浸入が少ない結果となった。

3.4.4 まとめ

エポキシ樹脂を酢酸に浸せきした場合の、樹脂内部への酢酸の浸入深さを評価した。質量変化にもとづく評価では、耐硫酸型エポキシ樹脂に比べ耐硫酸+耐有機酸型エポキ

樹脂の変化率が小さかったことから、後者では酢酸の浸入が抑制されていることが示された。

イオンクロマトグラフにおいては、浸せき温度、期間にかかわらず試験片表面から深さ 0.5 mm までの範囲に比較的高濃度の酢酸が検出された。また、浸せき温度が高く、浸せき期間が長くなるほど、酢酸の浸入が促進されることがわかった。

4. 下水処理施設におけるコンクリート構造物の劣化メカニズムの解明及び求められる性能

下水処理場は過酷な環境にあり、硫黄が硫酸塩等の形態で常時供給されており、またりん除去等の目的で硫酸塩を含んだ凝集剤も使用されている。これらの硫酸塩を嫌気性細菌が利用することで硫化水素が発生し、気相部において硫酸が生成される。さらに微生物による有機物の分解では、二酸化炭素も発生している。これらの原因に起因し、下水処理施設のコンクリート躯体においては、硫酸に起因すると想定される腐食や、好気槽における侵食性遊離炭酸による腐食が報告されている^{20), 21)}。

そこで、異なる下水処理方法がコンクリート躯体に影響を与える因子について調査を行うとともに、特に侵食性遊離炭酸による劣化がコンクリート躯体に与える影響と求められる性能について検討を行った。

4.1 異なる下水処理方法が処理水中の硫化水素濃度及び侵食性遊離炭酸濃度に与える影響²²⁾

4.1.1 研究内容

処理方法の違いにより、腐食因子である硫化水素や侵食性遊離炭酸等の挙動が変化することが想定されるが、その比較検討に関する報告事例は知られていない。そこで、4種類の異なる下水処理方法を採用している X 処理場の分水槽・初沈（最初沈殿池）越流水流下水路・反応槽及び最終沈殿池における現地調査を行い、下水処理方法が処理水中の硫化水素濃度及び侵食性遊離炭酸濃度に与える影響について検討した。なお、X 処理場では、事前に実施した地上からの目視では、目立ったコンクリート躯体の劣化は確認されなかった。

4.1.2 調査方法

4.1.2.1 調査対象処理場の概況

調査対象とした X 処理場の放流先は閉鎖性水域であり、窒素及びりん除去が求められている。そのため、X 処理場では、凝集剤添加型標準活性汚泥法、嫌気無酸素好気（A2O）法、修正 Bardenpho 法、凝集剤併用型循環式硝化脱窒法の 4 種類の水処理方法が採用され、汚水処理が

実施されている（図 24）。凝集剤は、凝集剤添加型標準活性汚泥法ではポリ塩化アルミニウム（PAC）が、凝集剤併用型循環式硝化脱窒法ではポリ硫酸第二鉄（ポリ鉄）が使用されている。また、X 処理場では、最初沈殿池・初沈越流水流下水路・反応槽・最終沈殿池は同一の建屋に設置されている。覆盖は分水槽から反応槽にかけて、好気槽のごく一部を除いて設置されており、最終沈殿池には設置されていない。

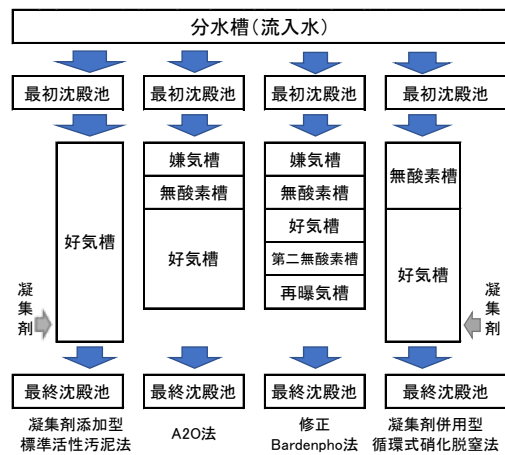


図 24 X 処理場の水処理フロー

4.1.2.2 調査項目と手法

1 週間ほど晴天の続いた冬季の休日の翌日に現地調査を行い、採水及び水質分析を行った。初沈越流水については代表して 1 系列のみを測定した。気相中の H₂S および CO₂ は、検知管（気体採取器 GASTEC 社製 GV-100S、H₂S 検知管 No.4LT、CO₂ 検知管 No.2LC）により濃度を測定した。CO₂ の測定範囲は 100～4000 ppm、H₂S の測定範囲は 0.05～4.0 ppm である。液相は、柄杓やバケツにより所定量を採取し、pH（TOADKK 社製 HM-31P）、ORP（HORIBA 社製 D-75）のほか、全炭酸及び侵食性遊離炭酸（下水試験方法（2012 年版）に準拠）、溶存硫化水素（環境庁告示 9 号「特定悪臭物質の測定の方法」第 3 排出水中における濃度の測定に準拠）、SO₄²⁻（Thermo Fisher Scientific 社製 Dionex Integrion RFIC）を測定した。なお、活性汚泥の影響を排除するため、全炭酸及び侵食性遊離炭酸、並びに溶存 H₂S 及び SO₄²⁻については、10 分間汚泥を沈降させた後の上澄み液を採取し、分析に供した。コンクリート躯体の壁面の pH については、リトマス試験紙により測定した。

4.1.3 調査結果

4.1.3.1 硫化水素の挙動

図 25 に各処理方法における、気相中の H₂S 及び液相中の ORP、溶存 H₂S、SO₄²⁻ の測定結果を示す。

分水槽 (流入水)	H ₂ S(G) 0.3ppm				ORP 71mV				H ₂ S(L) 0.013mg/L				SO ₄ ²⁻ 42.0mg/L			
初沈越流水 流下水路	H ₂ S(G) 0.05ppm未満				ORP -5mV				H ₂ S(L) 0.014mg/L				SO ₄ ²⁻ 40.7mg/L			
嫌気槽 無酸素槽 好気槽 (凝集剤添加前) 第二無酸素槽 再曝気槽	凝集剤添加型標準活性汚泥法				A2O法				修正Bardenpho法				凝集剤併用型循環式硝化脱窒法			
	H ₂ S(G)	ORP	H ₂ S(L)	SO ₄ ²⁻	H ₂ S(G)	ORP	H ₂ S(L)	SO ₄ ²⁻	H ₂ S(G)	ORP	H ₂ S(L)	SO ₄ ²⁻	H ₂ S(G)	ORP	H ₂ S(L)	SO ₄ ²⁻
	ppm	mV	mg/L	mg/L	ppm	mV	mg/L	mg/L	ppm	mV	mg/L	mg/L	ppm	mV	mg/L	mg/L
	0.05未満	27	0.001未満	-	0.05未満	-32	0.001未満	-	0.05未満	44	0.001未満	-	0.05未満	24	0.001未満	-
	0.05未満	27	0.001未満	-	0.05未満	-8	0.001未満	-	0.05未満	-55	0.001未満	-	0.05未満	86	0.001未満	-
終沈流入水 うち凝集剤由来 差分	0.05未満	67	0.001未満	44.3	0.05未満	55	0.001未満	40.4	0.05未満	52	0.001未満	41.9	0.05未満	78	0.001未満	64.5
				1.7				(添加無)				(添加無)				22.1
				42.6				40.4				41.9				42.4

※ ハッチング箇所については定量下限値を示す。H₂S(G)は気相の分析結果、H₂S(L)は液相の溶存H₂Sの分析結果である。

図 25 気相中の H₂S 及び液相中の ORP、溶存 H₂S、SO₄²⁻

分水槽 (流入水)	CO ₂ (G) 500ppm				pH 7.2				全炭酸(L) 190mg/L				侵食性遊離炭酸 3.3mg/L			
初沈越流水 流下水路	CO ₂ (G) 1850ppm				pH 7.1				全炭酸(L) 170mg/L				侵食性遊離炭酸 12mg/L			
嫌気槽 無酸素槽 好気槽 (凝集剤添加前) 第二無酸素槽 再曝気槽	凝集剤添加型標準活性汚泥法				A2O法				修正Bardenpho法				凝集剤併用型循環式硝化脱窒法			
	CO ₂ (G)	pH	全炭酸	侵食性 遊離炭酸	CO ₂ (G)	pH	全炭酸	侵食性 遊離炭酸	CO ₂ (G)	pH	全炭酸	侵食性 遊離炭酸	CO ₂ (G)	pH	全炭酸	侵食性 遊離炭酸
	ppm		mg/L	mg/L	ppm		mg/L	mg/L	ppm		mg/L	mg/L	ppm		mg/L	mg/L
	1800	6.5	67	22	200	6.9	130	12	500	6.8	110	17	100	6.6	96	24
	1800	6.5	67	22	500	6.8	100	15	1200	6.8	110	18	2500	6.3	49	29
終沈流入水	650	6.5	62	26	800	6.6	71	22	500	6.7	84	26	900	6.3	52	31

※ ハッチング箇所については定量下限値を示す。CO₂(G)は気相の分析結果である。

図 26 気相中の CO₂ 及び液相中の pH、全炭酸、侵食性遊離炭酸

①分水槽と初沈越流水流下水路

気相部壁面の pH は、分水槽では pH=3、初沈越流水流下水路では pH=2 であり、壁面において硫酸生成が示唆される環境であった。

一方、気相の H₂S は、流入水で 0.3ppm 検出されたが、初沈越流水流下水路では検知管の検出下限値を下回っていた。液相における溶存 H₂S については、流入水と初沈越流水では値はほとんど変化しなかった。SO₄²⁻は初沈越流時点で若干減少しているものの、水質変動や水質調査・分析の誤差範囲内と考えるのが妥当である。また、ORP は初沈越流水において -5mV となっているものの、管路の維持管理において ORP が -100 mV 以上であれば硫化物が検出されないという目安が示されている²³⁾。

以上から、今回使用した機器及び調査条件・項目からは、硫化水素の発生に関する情報は得られなかった。

②反応槽と最終沈殿池

気相部壁面の pH はいずれも pH=6-7 と、硫酸生成が示唆されない環境であった。

気相の硫化水素については、処理方法や嫌気・好気条件に関わらず、いずれも検知管の検出下限値を下回っていた。液相中では、初沈の越流時点で 0.014 mg/L あった溶存 H₂S は、気相と同様に処理方法や嫌気・好気条件に関わらず、いずれも定量下限値を下回った。これは反応槽の最初に戻される返送汚泥による希釈効果や、返送汚泥が連行する溶存酸素や凝集剤由来の溶存鉄イオンによる硫化水素の酸化や不溶化の効果が想定される。この時、仮に初沈越

流水に溶存する硫化水素が全量硫酸イオンに変換されたと仮定すると、約 0.05 mg/L の硫酸イオンが増加することになる。凝集剤に含まれている硫酸イオンの影響を考慮しても、流入水と比べて最終沈殿池流入水中の硫酸イオン濃度はA2O法を除いて増加しているようにも見えるが、分析機器の精度を考慮すると、この現象については確認できていないと考えられる。

4.1.3.2 侵食性遊離炭酸

図26に各処理方法における、気相中のCO₂、及び液相のpH、全炭酸、侵食性遊離炭酸の測定結果を示す。

コンクリートの暴露環境とそれに応じたコンクリート配合の制限値を示しているEN206によると、化学的な反応性のある環境の指標の一つとして侵食性遊離炭酸を示しており、15 mg/L以上40 mg/L以下では「少し化学的な反応性のある環境 (Slightly aggressive chemical environment)」とされている²⁴⁾。また、腐食の発生した最終沈殿池における侵食性遊離炭酸は、酸素活性汚泥法の事例では18-40 mg/L、標準法では21-27 mg/Lと報告されている²⁵⁾。またそれより低い5-8 mg/Lでも液相部における表面の軟化や骨材の露出が確認された事例もある²¹⁾。

①分水槽と初沈越流水下水路

流入水及び初沈越流水はENの基準値と比べても小さな値となった。この場所では4.1で先述した通り気相部の硫化水素による影響が大きく、侵食性遊離炭酸による影響は相対的に小さいと考えられる。

②反応槽と最終沈殿池

今回の調査ではA2O法の嫌気環境(嫌気槽・無酸素槽)を除き、ENの「少し化学的な反応がある環境」とされる15-40 mg/Lに該当し、既存の腐食報告の濃度と類似した値となった。各系の好気槽や最終沈殿池は、前段の嫌気槽や無酸素槽と比べて概ね5-10 mg/L程度増加しているが、好気処理によるCO₂濃度の増加が影響していると考えられる。また、相対的にA2Oや修正Bardenpho法よりも凝集剤添加型標準活性汚泥法や凝集剤併用型循環式消化脱窒法において、侵食性遊離炭酸が多く存在している。この一因として、PAC(pH 3.5-5.0)やポリ鉄(pH 2.0-3.0)の添加によりpHの低下した返送汚泥により反応槽内のpHが低下し、pH 6-7付近における炭酸の大きな平衡移動に伴い、増加する遊離炭酸濃度が影響している可能性が考えられる(図27)。(例えばpHが7.0から6.5に変化すると、全炭酸が変化しなくても遊離炭酸は2.24倍に増加する。)

4.1.4 まとめ

気相部で硫酸の生成が想定される環境であっても、気相

のH₂S濃度等の周辺情報から判断することはできなかった。また、侵食性遊離炭酸に留意すべき箇所として、酸性の凝集剤を添加するなど、処理水のpHが低下している処理場の好気槽及び最終沈殿池が示唆された。

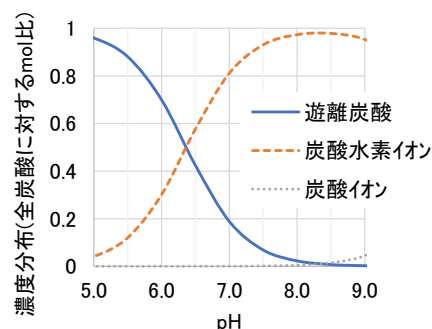


図27 pHに対する全炭酸の濃度分布(25°C)²⁶⁾

4.2 処理方法が与えるpHへの影響

4.2.1 研究内容

4.1において、同じ原水でも処理方法によって処理水中のpHはほとんどかわらないものの、溶存する炭酸の形態が大きく変化するpH 6~7の間に該当するため、侵食性遊離炭酸の存在量が大きく変化する可能性があることが示唆された。そこで、全国的なデータのある放流水のpHを指標として処理方法別の炭酸劣化の可能性について検討を行うため、代表的な処理方法を採用している処理場の年間放流水質を比較し、炭酸劣化が進みやすい処理方法の抽出を試みた。

4.2.2 検討方法

下水道統計(R1年度版)⁴⁾より、一処理場で単一の処理方法を採用し、かつ年間放流水質(pH)の値が1つのみ記載のあった処理場(ただし、年間放流水質(pH)の値が下水道法施行令に示されている5.8~8.6の範囲を外れたものは異常値として処理)について、対象処理場数、年間放流水質(pH)の中央値と平均値に対する整理を行った。なお酸素活性汚泥法を除いて、該当処理場数が10以上のものを選択した。

あわせて、放流水質の分布を正規分布とみなせるとして、標準活性汚泥法とその他の処理方法とのpHの平均値に違いがあるのか、母分散が等しくないと仮定してWelchの方法により検定を行った²⁷⁾。計算はMicrosoft Excelのデータ分析ツールにより実施した。

4.2.3 検討結果

結果を表12に示す。一般的な標準活性汚泥法の放流水のpHは約7.0を中心としており、オキシデーショナルディッチ法もほぼ同様である。5%の有意水準で標準活性汚泥法と放流水質の分布に差があるといえる処理方法は、回分

式活性汚泥法、嫌気好気ろ床法、土壌被覆型隣間接触法、ステップ流入式多段硝化脱窒法、好気性ろ床法、循環式硝化脱窒法、酸素活性汚泥法であった。このうち最も放流水の pH が低い処理方法は酸素活性汚泥法で中央値は約 6.5 であった。その他の有意差のあるとされた処理方法の中央値は pH が概ね 6.7~6.8 程度であった。

表 12 水処理別の放流水 pH の分布特性

水処理方法	該当処理場数	pH			t検定 両側確率	5%での検定(両側)
		中央値	平均値	標準偏差		
オキシデーションディッチ法	908	6.90	6.93	0.27	0.439	棄却されない
標準活性汚泥法	435	7.00	6.94	0.28	-	
回分式活性汚泥法	66	6.80	6.82	0.28	0.001	棄却される(有意な差がある)
高度処理オキシデーションディッチ法	60	6.99	6.98	0.31	0.419	棄却されない
長時間エアレーション法	46	6.90	6.97	0.39	0.628	棄却されない
嫌気好気ろ床法	42	6.74	6.79	0.27	0.001	棄却される(有意な差がある)
土壌被覆型隣間接触法	34	6.70	6.73	0.24	0.000	棄却される(有意な差がある)
ステップ流入式多段硝化脱窒法	27	6.70	6.72	0.31	0.001	棄却される(有意な差がある)
嫌気好気活性汚泥法	25	7.10	7.06	0.32	0.079	棄却されない
嫌気無酸素好気法	23	6.80	6.81	0.33	0.082	棄却されない
好気性ろ床法	23	6.70	6.71	0.29	0.001	棄却される(有意な差がある)
循環式硝化脱窒法	18	6.75	6.79	0.28	0.042	棄却される(有意な差がある)
回転生物接触法	12	6.85	6.85	0.46	0.510	棄却されない
膜分離活性汚泥法	13	6.90	6.94	0.21	0.957	棄却されない
接触酸化法	13	7.00	6.90	0.33	0.628	棄却されない
酸素活性汚泥法	8	6.45	6.52	0.31	0.007	棄却される(有意な差がある)
循環式硝化脱窒型膜分離活性汚泥法	6	7.10	7.13	0.10	0.005	棄却される(有意な差がある)
その他処理方法	25					

4.2.4 まとめ

図 27 で示した通り、25°Cでの全炭酸に占める遊離炭酸の割合は、pH が 6.5 で約 40%、6.8 では約 30%、7.0 では約 20%となる。放流水の pH と最終沈殿池の pH は大きく変わらないことが想定されるため、少なくとも最終沈殿池において、処理方法の違いにより遊離炭酸濃度が 1.5~2 倍になる可能性が示唆された。ただし、侵食性遊離炭酸については、水処理の違いによるカルシウム等の塩類の溶存状況は不明なため正確に言及できない。

4.3 時間的な炭酸劣化の進行推定

4.3.1 研究内容

2. の劣化実態調査において、侵食性遊離炭酸によってコンクリート躯体に大きな影響を及ぼすような劣化については確認できなかった。そこで、侵食性遊離炭酸によるコンクリートの侵食速度からコンクリート躯体に与える影響について推定を行った。

4.3.2 推定方法

文献調査により酸素活性汚泥法でのコンクリート劣化速度と、下水道施設の鉄筋までのかぶりを調査し、コンクリートのかぶりが消失するまでの時間を推定した。なお、炭酸によるコンクリートの劣化は、セメント水和物の炭酸化がまず起こり、更に CO₂ が供給されると炭酸水素カル

シウムとなって溶解性が増加することに起因するとされる²⁸⁾。そのため、劣化速度については時間に依存することなく一定であると仮定を行った。

4.3.3 推定結果

岡田ら²⁹⁾によると、酸素活性汚泥処理施設の3年間供用したコンクリートで、表面から 2-3 mm 軟化したと報告されていることから、劣化速度は概ね 1 年間に 1 mm 軟化すると仮定する。一方、下水道施設の最小かぶり厚さは 40 mm で施工誤差 10 mm を加えたとなっている事例が確認された³⁰⁾。そのためかぶり厚さを 50 mm と仮定すると、酸素活性汚泥処理施設においては約 50 年がかぶりコンクリートが消失する試算となった。

4.3.4 まとめ

約 50 年でのかぶりの消失は、コンクリート躯体の標準耐用年数とされる 50 年と同等であり³¹⁾、反応タンクや最終沈殿池に設置されている散気装置や汚泥掻き寄せ機などの機械設備の耐用年数 15 年³¹⁾よりも十分大きい。

さらに酸素活性汚泥法以外の処理方法については、遊離炭酸濃度が低く、軟化速度が遅いと考えられるため、かぶりコンクリートが消失するまでの時間は 50 年を超えることが想定される。すなわち一般的な標準活性汚泥法かつ覆蓋のないコンクリート躯体においては、直ちに問題が発生する可能性は低いと推定された。局所的には、欠落などの問題が発生する可能性があるものの、現在の知見においては、緊急を要する事態にはなっていないものと考えられる。そのため、実際の運用としては機器類の更新に合わせてコンクリート躯体壁面の点検を行い、断面修復などの必要な措置を行うことで必要な対応ができると想定される。この時、酸素活性汚泥法以外にも放流水の pH が標準法と比べて相対的に低い傾向にある嫌気好気ろ床法等(表 12)については、点検頻度に留意が必要であるといえる。

5. 結語

本研究では、下水道施設におけるコンクリート構造物の劣化実態の把握、現在採用されている対策技術の評価、さらに新たに顕在化した劣化メカニズムの解明及び求められる性能等に関する調査を行った。

①全国の下水道管理者に対してアンケート調査を行い、酸素活性汚泥法・疑似嫌気好気法におけるコンクリート構造物劣化について把握した。酸素活性汚泥法では約半数、疑似嫌気好気法においては約 10%超の処理場から劣化報告があった。

②全国の下水道管理者に対して防食被覆層の劣化状況に関するアンケート調査を行ったところ、汚泥処理に係る施

設からの報告がその約半数を占めており、そのうち汚泥貯留槽が最も多く、次いで重力濃縮槽で発生したものであった。従来の防食ライニング材料と耐有機酸型の防食ライニング材料の有機酸による劣化状況を評価するため、浸せき実験を実施した。一般的な耐硫酸型エポキシ樹脂を酢酸に浸せきすると質量増加や曲げ強さの大幅な低下だけでなく、膨れが発生する場合があった。浸せき温度が高く、浸せき期間が長くなるほど、酢酸の浸入が促進された。また、酢酸よりもプロピオン酸の方が影響は大きく表れた。引き続き、防食ライニング材料とコンクリートとの接着性に与える影響についての検討が必要と考えている。

③①のアンケート調査の結果や、異なる水処理方法を採用している処理場において、侵食性遊離炭酸の測定を行った結果、pH 6-7 付近における炭酸の大きな平衡移動に伴って増加することが想定される侵食性遊離炭酸が影響を及ぼす可能性が示唆されたが、施設の劣化に影響を与える場合は限定的であるとの知見を得た。また、侵食性遊離炭酸により相対的に劣化が生じやすい水処理方法として、酸素活性汚泥法のほか嫌気好気ろ床法などが抽出された。

謝辞

下水試料採取でお世話になりました X 処理場関係各位をはじめ、アンケート調査にご協力いただいた全国の下水道関係者各位に謝意を表します。

参考文献

- 国土交通省下水道部、日本下水道協会：下水道長期ビジョン実現に向けた中期計画、新下水道ビジョン、p.4.3、平成 26 年 7 月、2014
- 日本下水道協会：下水道統計（令和元年度版）、2021
- 中本 至：下水道施設におけるコンクリート構造物の化学的劣化、土木学会論文集、No.472/V-20、pp.1-11、1993
- 清水克祐ほか：有機酸によるコンクリート防食被覆層の腐食に関する実施調査、第 56 回下水道研究発表会講演集、pp.860-862、2019
- 川東 龍夫、鈴木 宏信、宮川 豊章、藤井 學：酸素活性汚泥処理法を用いた下水施設におけるコンクリートの腐食メカニズム、土木学会 論文集 No. 599/V-40、23-39、1998.8
- 日本下水道協会：下水道施設計画・設計指針と解説（後編）2019 年版、p.274、2019
- 宮本、高橋、重村、新田：下水処理場におけるコンクリート劣化と防食被覆の有機酸劣化、土木技術資料 Vol.63-4、p.8-11、2021
- 国土交通省 水管理・国土保全局 下水道部：既存施設を活用した段階的高度処理の普及ガイドライン（案）、2015 <https://www.mlit.go.jp/common/001097916.pdf>
- 日本下水道事業団：下水道コンクリート構造物の腐食抑制技術及び防食技術マニュアル、pp.27-32、47-50、2017
- 日本下水道協会：下水道統計（平成 30 年度版）、2020
- 三好曜子ほか：酸性排水が管きよに及ぼす影響について～下水道施設の損傷事例～、第 56 回下水道研究発表会講演集、pp.734-736、2019
- 西浜完治ほか：汚水管腐食の 2、3 の事例、第 26 回下水道研究発表会講演集、pp.161-163、1989
- 吉田真悟ほか：ビルピット用ライニング材の厨房排水による劣化機構に関する研究 その 1 排水と喫水面浮遊物の成分分析、日本建築仕上学会 2014 年大会学術講演会研究発表論文集、pp.27-30、2014
- 岡山安幸：下水処理場内の酢酸濃度、第 27 回下水道研究発表会講演集、pp.248-250、1990
- 日本下水道事業団：下水道コンクリート構造物の腐食抑制技術及び防食技術マニュアル、pp.64-68、2017
- JIS K 7171 プラスチックー曲げ特性の求め方一、2016
- 高橋啓太、宮本豊尚、新田弘之、重村浩之、富山禎仁：下水道施設に用いられる防食被覆材の有機酸による影響の検討、第 58 回下水道研究発表会講演集、pp.644-645、2021
- 橋本敏一ほか：下水処理場における防食被覆層の劣化要因としての各所の有機酸濃度・組成の実態、第 58 回下水道研究発表会講演集、pp.488-490、2021
- 島袋智尋、宮本豊尚、富山禎仁、新田弘之：下水処理施設におけるコンクリート防食材料への酢酸浸入深さの評価、第 77 回土木学会年次講演会講演集、2022（投稿中）
- 久保田慶太他：汚泥貯留施設を中心とした職員直営による躯体調査、第 54 回下水道研究発表会講演集、pp.702-704、2017 等
- 細川和也、橋本敏一：下水処理場におけるコンクリート構造物の炭酸劣化に関する実態調査、第 57 回下水道研究発表会講演集、pp.808-810、2020
- 宮本豊尚、大本拓、高橋啓太、加藤祐哉、重村浩之、古賀裕久：異なる下水処理方法が処理水中の硫化水素濃度及び侵食性遊離炭酸濃度に与える影響、第 58 回下水道研究発表会講演集、pp.641-643、2021
- 田中修司：下水道管渠学、pp.201-206、2001
- BS EN 206:2013, Concrete-Specification, performance, production and conformity
- ライフサイクルサポート研究会：コンクリートの侵食性炭酸腐食と対策、月刊下水道、Vol.27、No.1、pp.116-119、2004

- 26) JIS K 0101 : 工業用水試験方法、pp.91、1998
- 27) 石井他：確率統計の数理、p.105,裳華房,1995
- 28) 田沢、金子、坂本、安：酸素活性汚泥法施設に用いたコンクリートの表面劣化、セメント技術年報 Vol.37、pp.374-377、1983
- 29) 岡田、宮川、吉村：酸素活性汚泥法施設におけるコンクリートの腐食について、第6回コンクリート工学年次講演会論文集、pp.229-232、1984
- 30) 京都府 HP: : 構造細目共通図 (平成 29 年版)
<https://www.pref.kyoto.jp/gesuido/documents/12zumen2.pdf>
- 31) 国土交通省下水道事業課長通知：下水道施設の改築について、別表、H28.4.1.

RESEARCH ON EVALUATION METHODS FOR CONCRETE STRUCTURES AND ANTICORROSION TECHNOLOGIES AT WASTEWATER TREATMENT FACILITIES

Research Period: FY2017-2021

Research Team: Materials and Resources Research Group

Author: NISHIZAKI Itaru, SHIGEMURA Hiroyuki, KOGA Hirohisa,
NITTA Hiroyuki, TOMIYAMTA Tomonori, OKAYASU Yuji,
MIYAMOTO Toyohisa, KATO Yuya, TAKAHASHI Keita,
SHIMABUKURO Chihiro

Abstract: In this study, the following tasks were performed to develop a preventive maintenance method for concrete structures in sewerage facilities: (1) The actual deterioration of concrete structures in sewerage facilities was examined. (2) The repair materials with improve resistance against organic acids were evaluated. (3) The deterioration of concrete structures in sewage treatment facilities, specifically, the amount of erosive free carbonic acid, was investigated. A questionnaire-based survey was conducted among sewerage managers in Japan to elucidate the deterioration status of concrete structures and anticorrosion coatings in specific treatment methods. It was observed that the typical sulfuric acid-resistant lining material with no organic acid resistance was invaded by organic acids such as acetic acid. This lead to an increase the mass and reduction in the bending strength. Additionally, the effects of different sewage treatment methods on the erosive free carbonic acid concentration in the treated water were identified through field surveys.

Keywords: Concrete structures, Anticorrosion coatings, Organic acids, Erosive free carbonic acid