

下水処理場におけるコンクリートの劣化に関する調査研究

STUDY ON THE CORROSION OF CONCRETE
IN MUNICIPAL WASTEWATER TREATMENT PLANTS

中本 至*・谷戸善彦**

By Itaru NAKAMOTO and Yoshihiko YATO

This paper deals with the investigation of corrosion of concrete in four wastewater treatment plants which are located at coastal and hot spring regions. Various chemical analyses and experiments, which consist of analysis of treated wastewater and sludge, and experiments of the reduction progress employing raw sludge, hydrogen sulfuric acid production using sulfuroxidizing bacteria, are conducted in order to clarify the corrosion environment to concrete. Hydrated cement minerals of the concrete taken from the above mentioned plants were also examined by the chemical analysis apparatus of XRD, DTA-TG, IR and so forth. Results to be emphasized among them were that corrosion environment in both the sludge storage tank and the thickner tank in four plants was too severe for concrete to resist high concentration of sulfuric acid.

Keywords: corrosion, concrete, wastewater, plant, sulfuric acid, sulfuroxidizing bacteria

1. はじめに

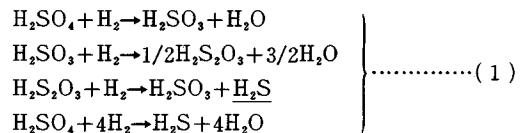
コンクリートは多くの長所をもった建設材料であり、長期間にわたって耐久性に優れていることが実証されているが、近年、塩害やアルカリ骨材反応等による早期劣化が顕在化し、特殊な条件下では必ずしも十分な耐久性をもたない事例が報告されている。

本報文は、このようなコンクリート構造物の劣化問題のうち、“下水処理場を対象としたコンクリートの微生物・化学的劣化に関する耐久性”について、実構造物調査から得られた知見を述べたものである。この種の既往の研究は、ほとんどが下水管に関するものであり、下水処理場本体構造物の劣化に関する研究はほとんど報告されていないのが現状である。したがって本報告では、下水処理場における微生物活動による劣化環境の把握およびこれがコンクリートの劣化に及ぼす影響を明らかにすることを目的として、供用下水処理場コンクリートの劣化状況調査、処理水・汚泥の性状調査（硫酸還元菌、硫酸酸化菌の活性調査を含む）、採取したコアの分析による劣化部のセメント水和物の変質状況調査等を実施し

た。

2. 既往の研究

一般に、“下水管内での下水の流速の低下に伴い増加する管内堆積物”および“下水処理場の各槽内で沈殿・堆積する汚泥”の還元化によって、その水面下は嫌気性となる。すると水面下の管壁や側壁のスライム中に生息している硫酸還元菌の活性が高まり、汚水・汚泥中に含まれている硫酸イオンや硫黄を含む有機化合物（以下、「硫黄化合物」と略記）を式（1）のように、硫酸還元菌が還元して硫化水素を生成する。

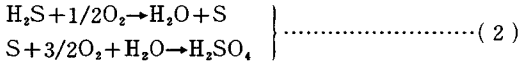


生成した硫化水素は、pH7程度で解離していない硫化水素（ H_2S ）と解離した硫化水素イオン（ HS^- ）の状態と同程度存在するが、有機酸の蓄積等によるpHの低下、流水の乱れなどにより硫化水素ガスとして気相中に移行する。気化した硫化水素ガスの一部は、下水管または処理水槽の水面より上部のコンクリート壁に付着した結露水中に溶解し、この部分で好気性の硫酸酸化菌によって式（2）のように、酸化されて硫酸になると考え

* 正会員 日本下水道事業団理事（〒105 港区虎ノ門2-3-13）

** 正会員 建設省都市局公共下水道課課長補佐（〒100 千代田区霞ヶ関2-1-3）

られている。



こうして微生物によって生成された硫酸によりコンクリートの劣化が生じる（以下「微生物劣化」と略記）。

この種の劣化問題は、古くから海外において、特に温暖な地域の下水管について報告されていた¹⁾。

Parker²⁾は1945年にオーストラリアのメルボルン市の下水管路システムについて、上記のような微生物学的劣化のメカニズムを報告した。その後1970年代にハンブルグ市で発見された侵食により、通常の気候のもとでも生物学的に生成された硫酸によってコンクリートの劣化が生じることが明らかになった。G. Ruffert³⁾は、下水管のコンクリートの劣化について、その原因として微生物劣化を挙げ、それに対する保護手法をそれぞれ報告している。W. Sandら^{4),5)}は微生物による硫酸劣化に対するコンクリートの耐久性、劣化過程究明のために、温度、湿度、硫化水素濃度、暴露する硫酸化菌の種類等の試験条件を制御できる促進試験装置を開発するとともに、再現性をもって促進試験を行い、コンクリートの劣化はT. thiooxidansという硫酸化菌の量と相関があることを報告している。

わが国でも比較的近年になって、下水道施設のコンクリートの微生物劣化が重要視されはじめている。岳南排水路では管渠、人孔等の水面より上部において、この種の劣化がみられたことが昭和57年に報告⁶⁾されている。これによると、劣化の激しい部分では供用開始後6年でコンクリート表面が剝離し、鉄筋の露出・発錆が認められており、硫化水素ガスが多く発生している地点での管壁からは、硫酸化菌の生息が確認されている。日本下水道事業団でも沖縄県下の下水管路の劣化調査を実施し、劣化部コンクリートの溶出試験および組成分析から、原因は硫酸による劣化であることを確認し、硫酸生成のメカニズムを微生物活動により説明している。また、吉本⁷⁾は下水管内の硫黄化合物から生成する硫化水素量によるコンクリートの劣化速度の予測法を示している。

3. 構造物の調査概要

(1) 構造物の概要

調査した実構造物は、A市の第一、第二処理場、B市の下水処理場およびC市の下水処理場（以下それぞれ第一処理場、第二処理場〔総称する場合はA処理場〕、B処理場およびC処理場と略記）である。各処理場の供用年数、使用コンクリートおよび処理水を表-1に示す。各処理場とも海浜に位置しており、A処理場およびC処理場は、その流入下水は海水を含んだ温泉水と生活排水といった複合環境下にあることを特徴としてい

る。これに対しB処理場は、生活排水のみが流入している。供用年数は第二処理場、B処理場がともに約3年で等しく、次いでC処理場の約16年、第一処理場の約22年の順になっている。使用コンクリートは、第二処理場のみ高炉セメントを使用した軽量骨材コンクリートであり、他の3か所の処理場は普通ポルトランドセメントを使用した普通骨材コンクリートである。第二処理場とB処理場における使用コンクリートの示方配合を表-2に示す。

(2) 劣化の状況

各処理水槽から採取したコンクリートコアのフェノールフタレインによるコンクリート中性化深さ測定結果をまとめて表-3に示す。

第一処理場の最初沈殿池では、コンクリート表面にモルタルの保護層が施してあり、劣化は確認されなかった。しかし、ポンプ井、汚泥貯留槽ではコンクリート表面の軟化・膨張が20~30mmの厚さで認められ、特に天井部分はポンプ井、汚泥貯留槽ともに、かぶりコンクリートが膨張・剝落して鉄筋が露出・発錆していた。写真-1に第一処理場の汚泥貯留槽内部の状況を示す。コア供試体のX線回折（後述）の結果から膨張部分の生成物は二水石膏であることが確認された。

第二処理場は供用年数が短いため、各処理水槽でのコンクリートの中性化深さも浅く、汚泥貯留槽を除いて健全であると判断された。特に第二処理場では中性化しやすい高炉セメントを使用しているにもかかわらず、曝気槽での中性化深さが他の処理場と比較して小さいのは、

表-1 下水処理場構造物概要

	第一処理場	第二処理場	B処理場	C処理場
立地条件	海浜地域	海浜地域	海浜地域	海浜地域
供用年数	約22年	約3年	約3年	約16年
使用材料	普通骨材 コンクリート	軽量骨材 コンクリート + 高炉セメント	普通骨材 コンクリート + 普通ポルトランドセメント	普通骨材 コンクリート
流入下水	海水を含む 温泉水 + 生活排水	海水を含む 温泉水 + 生活排水	生活排水	海水を含む 温泉水 + 生活排水

表-2 コンクリートの示方配合

処理場	粗骨材の最大寸法 (mm)	スラブ (cm)	空気量の範囲 (%)	水セメント比 W/C (%)	細骨材率 S/A (%)	単位量 (kg/m ³)				
						水 W	セメント C	細骨材 S	粗骨材/注1) G	混和剤注2)
第二	15	12	7	45	45.0	156	347	786	375	868
B	25	8	4±1	56	44.3	160	286	833	1067	286

注1)第二処理場では造粒型人工軽量骨材(単位: f/m³)を、B処理場では川砂利(単位: kg/m³)を使用した。
注2)第二処理場では遅延形減水剤(使用量: C×0.25%)およびメラミンスルフォン酸系流動化剤、B処理場では減水剤(使用量: C×0.10%)を使用した。

表-3 中性化深さ〔平均値〕測定結果 (単位: mm)

		中 性 化 深 さ 注1, 2)				
		第一処理場	第二処理場	B処理場	C処理場	
処 理 水 槽	ポンプ井 または 着水井	+8.7	1.0 ~2.2	0.7	10.0	
	最初沈殿池	常時水面 より上部	0 注3)	—	—	+0.8 ~+2.0 最初沈殿池 からの 流出路
		常時水面 より下部	0 注3)	—	—	—
	曝 気 槽	常時水面 より上部	—	0.5 ~0.7	6.3 ~11.7	4.7 ~14.3
常時水面 より下部		—	1.3 ~2.2	2.0 ~4.5	1.3 ~2.0	
汚 泥 貯 留 槽	常時水面 より上部	+0 ~3.3	+3.3 ~+1.3	4.3 ~7.3	14.3 ~14.7	
	常時水面 より下部	2.0 ~3.7	+0.8 ~+1.8	0.5 ~0.7	7.3	

注1)中性化深さの+は劣化部脱落后の境界面からの中性化深さを示す。
 注2)範囲で示した値は数本のコアのうちの最大値および最小値を示す。
 注3)第一処理場の最初沈殿池は表面に約1.0cmのモルタル層が存在。

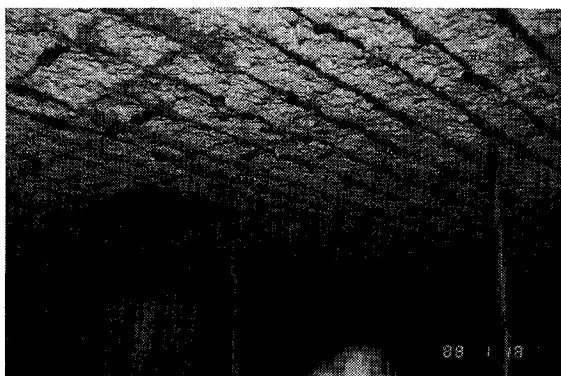


写真-1 第一処理場の汚泥貯留槽内部の状況

軽量骨材を使用したこと、水セメント比を耐久性・施工性を考慮して45%と低くおさえたこと等⁸⁾によると考えられる。しかしながら、汚泥貯留槽ではすでにコンクリート表面の軟化・膨張が10mm程度の厚さで観察された。汚泥貯留槽の換気管から採取した結露水の成分を分析をした結果、硫酸イオン濃度13000mg/l、pH1.2と、高濃度の硫酸が生成されていることが確認された。

B処理場も第二処理場と同様に供用年数が短いため、曝気槽を除いて中性化深さは比較的小さい。しかし、B処理場でも汚泥貯留槽ではすでにコンクリートの軟化・膨張が認められた。表-3中のB処理場における汚泥貯留槽の、“常時水面より上部”では劣化部が脱落していないため、中性化深さは劣化部の厚さを含めた深さである。この結果では、2本のコアで7mm以上中性化していることが確認されており、普通骨材コンクリートを使用したB処理場でも第二処理場と同程度の劣化が生じていた。

C処理場は供用年数が約16年と長いため、着水井、

曝気槽での中性化深さが大きい。また、最初沈殿池流出水路、汚泥濃縮槽では激しい劣化が確認された。特にC処理場の汚泥貯留槽表面には、エポキシによる保護層が施されていたが、処理水の越流部より上部ではほとんどの保護層が剥離しており、剥離した部分には白色の膨張生成物が認められた。エポキシによる保護層が剥離していない部分でも、その裏面は14mm以上中性化がしており、X線回折によりこの部分に二水石膏が確認された。このようにC処理場で激しい劣化が生じた原因としては、供用年数が高いこと、汚泥処理工程が他の処理場と異なり最終沈殿池からの余剰汚泥を最初沈殿池に返送し、沈殿させた後、引き抜いて濃縮槽に送る工程を採用しており、汚泥を高濃度に管理していることが考えられる。

4. 劣化の原因

下水処理場におけるコンクリートの劣化環境ならびに劣化原因を明らかにするため、各処理場について流入下水、処理水および汚泥の分析を実施した。

(1) 分析項目

a) 性状分析

最初沈殿池の入口と最終沈殿池の出口の2か所の水質について一般無機成分(S, SO₄²⁻等)および酸化還元物質の特性(pH, 溶存酸素量DO, 酸化還元電位Eh, 化学的酸素要求量COD, 等)の分析を実施した。また、汚泥の還元化特性を知る目的で各処理場の酸化還元物質の挙動(pH, DO, Eh, COD, S²⁻→SO₄²⁻, NO₃⁻→NH₄⁺, 低級脂肪酸, 等)を中心に、単位処理工程ごとの汚泥性状の変化を調査した。

b) 処理工程における汚泥の性状変化

① 実験(I)〔生汚泥の還元化進行特性実験〕

濃縮槽・貯留槽へ送られる汚泥の還元化進行特性を把握する目的で、生汚泥と余剰汚泥の経時変化を分析した。測定は汚泥3lを5lポリビンに投入し、気相部にN₂ガスを封入した嫌気状態で3日間攪拌培養し、経時的に試料を採取した。測定はpH, Eh, S²⁻→SO₄²⁻, NO₃⁻→NH₄⁺, 低級脂肪酸, H₂Sについて行った。

なお、以降の分析は処理水が対照的(表-1参照)で、供用年数の等しい、第二処理場とB処理場について行った。

② 実験(II)〔貯留槽内汚泥からの硫化水素発生実験〕

貯留槽内汚泥について硫化水素の発生特性(硫酸還元菌の活性)を検討した。測定は3lの汚泥を5lポリビンに投入し、気相部にN₂ガスを封入した嫌気状態で2日間攪拌培養し経時的に、pH, Eh, SO₄²⁻, H₂S等を測定した。

③ 実験(III)〔硫黄酸化菌による硫酸生成実験〕

貯留槽表面に付着した汚泥を用いて硫酸生成能力（硫酸酸化菌の活性）を検討した。測定は300gの汚泥と表—4に示す培地1lを3lのピーカーに投入し、20°Cで7日間攪拌培養した後、経時的にpH、SO₄²⁻の測定を行った。

(2) 分析結果

a) 性状分析

① 処理水の性状 採取した下水の分析結果を表—5に示す。流入下水の無機成分に顕著な差が現われているのは、SO₄²⁻、Cl⁻、Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺である。A処理場、C処理場では温泉水の混入の影響で、これらのイオン濃度が1桁高い値になっているのに対し、B処理場では通常の都市下水を処理する終末処理場の平均的な値となっている。

流入下水中の硫酸イオンや硫酸化合物が多いことは、硫化水素発生量が多く、コンクリート劣化を進行させる潜在能力が高いことを示すものであり、A処理場およびC処理場ではこれらの値が高い。特にA処理場では

表—4 培地 (単位:g/l)

KH ₂ PO ₄	3.0
MgC ₂ H ₃ O ₂ ·6H ₂ O	0.1
CaC ₂ H ₃ O ₂	0.1
NH ₄ Cl	0.1
粉末イオウ	5

表—5 下水処理場に流入する下水の水質調査結果

分析項目	第二下水処理場		B 下水処理場		C 下水処理場	
	最初沈澱池入口	最終沈澱池出口	最初沈澱池入口	最終沈澱池出口	最初沈澱池入口	最終沈澱池出口
水温(°C)	22.3	24.4	19.4	19.5	26.2	27.1
pH	7.2	6.4	7.1	6.9	7.0	6.5
DO(mg/l)	5.3	4.3	2.9	6.4	1.2	5.1
Eh(mV)	+20	+165	±0	+40	-160	+240
全酸度	26.5	27.5	26.5	18.0	21.0	13.5
Mアルカリ度	85.0	33.0	96.0	43.5	63.0	25.5
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	230	178	42	50	238	222
TOC(mg/l)	54.7	15.7	54.9	10.2	52.9	35.8
COD(mg/l)	280	18	250	43	120	13
T-N(mg/l)	16	8	23	19	13	8
NH ₄ ⁺ (mg/l)	51.0	37.8	3.3	6.2	5.0	2.0
NO ₂ ⁻ (mg/l)	N.D	N.D	N.D	25.9	13.6	6.5
NO ₃ ⁻ (mg/l)	N.D	29.0	N.D	N.D	N.D	10.1
T-Fe(mg/l)	1.00	N.D	1.30	N.D	0.56	N.D
Fe ²⁺ (mg/l)	0.20	N.D	0.15	0.10	0.10	N.D
Cl ⁻ (mg/l)	612	754	64	76	664	734
Ca ²⁺ (mg/l)	207	245	26	27	122	142
Mg ²⁺ (mg/l)	11.6	11.5	4.5	4.4	35.6	37.0
Na ⁺ (mg/l)	265	316	62	67	390	421
K ⁺ (mg/l)	15.0	15.0	8.4	8.2	10.0	9.2
T-S(mg/l)	127	—	40	—	200	—
S ²⁻ (mg/l)	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D

N. D: 検出されず (Not Detected)

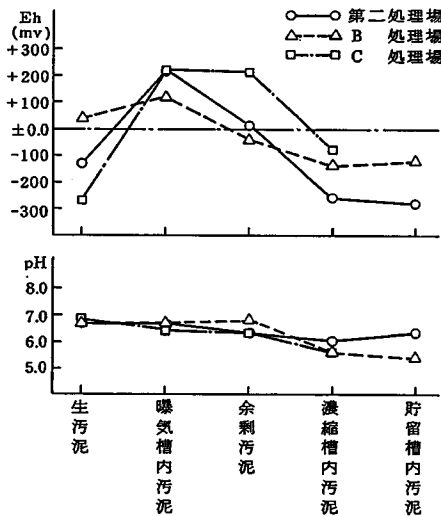
CODで表わされる有機物量も多く、コンクリートを劣化させる環境が強いといえる。

② 処理汚泥の性状 ここではEh, pH, SO₄²⁻、低級脂肪酸の分析結果について述べる。

図—1にEh, pHの分析結果を示す。Ehは各処理場とも濃縮槽、貯留槽において、それぞれ-80~-260 mV、-120~-280 mVと硫酸の還元化雰囲気(0~-190mV)に対して十分に低い値となっている。pHは工程が進むにつれて低くなる傾向にある。pHが低下すると、硫化水素は分子状のH₂Sとして占める割合が高くなり、ガスとして気相中に放出されやすくなるが、イオン解離曲線からpH6以下の濃縮槽、貯留槽では還元された硫化水素の大部分がH₂S分子として存在しているといえる。

硫化水素発生のもととなる流入下水中のSO₄²⁻量は、図—2の分析結果に示すように、C処理場>A処理場>B処理場の順で多い。A処理場とB処理場との比較では生汚泥、余剰汚泥ともにA処理場のほうが約2倍高い。汚泥濃縮槽、汚泥貯留槽での残存SO₄²⁻濃度は両処理場ではほぼ同じであるから、負荷が大きいたけSO₄²⁻から硫化水素への還元量は多いと考えられる。C処理場では流入SO₄²⁻が多く、曝気槽での好気条件が強いので、余剰汚泥中のSO₄²⁻濃度も高い。C処理場の処理工程では、この余剰汚泥が最初沈澱池に戻されて生汚泥と一緒にになるが、汚泥中のSO₄²⁻濃度が118 mg/lに減少していることから、最初沈澱池でも硫酸の還元が生じており、これが最初沈澱池流出路の激しい劣化の原因であると考えられる。

有機物酸酵に伴う低級脂肪酸の蓄積は、汚泥濃縮槽、汚泥貯留槽で多くみられ、C処理場>B処理場>A処理場の順であった。このように各処理場の汚泥濃縮槽、汚



図—1 各処理工程における汚泥性状の変化 (1) (pH, Eh)

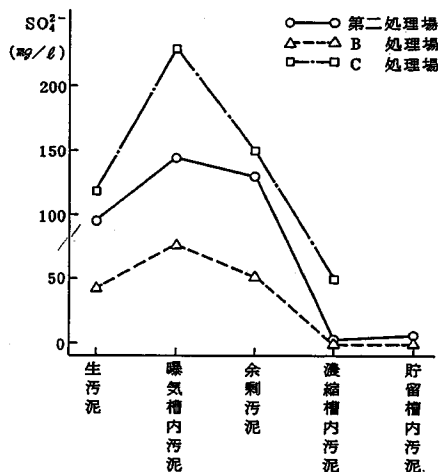


図-2 各処理工程における汚泥性状の変化 (2) (SO₄²⁻)

泥貯留槽には硫酸還元反応の維持に十分なレベルの水素供与体が存在しているといえる。

b) 汚泥性状の変化確認実験

汚泥の処理工程における酸化還元物質の変化をまとめて表-6 に示す。

① 実験 (I) [生汚泥の還元化進行特性実験]

Eh は、測定開始時から両処理場とも -200 mV 以下であり、十分に硫酸の還元化雰囲気になっていることを示している。両処理場とも有機物の低級脂肪酸への分解に伴い pH は 6 以下に低下しており、H₂S を放出しやすい状態となっている。このとき気相中の H₂S 濃度は、第二処理場の 2 500~4 250 ppm に対し B 処理場では 350~950 ppm であった。ただし、表-6 に示すように、SO₄²⁻、NH₄⁺、低級脂肪酸の変化は、いずれも第二処理

表-6 汚泥の処理過程における酸化還元物質の変化一覧

測定項目	実験	測定値	
		第二処理場	B 処理場
Eh (mV)	①汚泥還元化	-200 → -80	-250 → -200
	②H ₂ S 発生	-250 → -155	-185 → -160
pH	①汚泥還元化	6.4 → 5.3	6.3 → 5.8
	②H ₂ S 発生	6.2 → 5.5	5.3 → 5.2
	③H ₂ SO ₄ ²⁻ 生成	4.7 → 3.3	3.0 → 1.4
H ₂ S (ppm)	①汚泥還元化	2500~4250	350~950
	②H ₂ S 発生	6500~4750	250~1100
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	①汚泥還元化	開始時: 79 (減少: 緩やか)	開始時: 254 (減少: 急激)
	②H ₂ S 発生	0 → 0	0 → (0.2) → 0
	③H ₂ SO ₄ ²⁻ 生成	750~6200	2000~16000
NH ₄ ⁺ (mg/l)	①汚泥還元化	56~93 (還元速度: 遅い)	40~192 (還元速度: 速い)
	低級脂肪酸	①汚泥還元化	生成速度: 遅い

場のほうが緩やかであり、還元が進行しにくいと考えられる。

② 実験 (II) [貯留槽内汚泥からの硫化水素発生実験]

第二処理場、B 処理場における H₂S 濃度、Eh、pH に関する結果を図-3 に示す。気相中の H₂S 濃度は第二処理場で 6 500~4 750 ppm、B 処理場で 250~1 100 ppm となっており、第二処理場のほうが H₂S の発生は活発であった。この傾向は実験 (I) の結果とも一致している。貯留槽内の汚泥濃度は両処理場とも同程度であったが、表-6 に示したように、SO₄²⁻ は実験開始時からほとんどないので、この生成量の差は第二処理場のほうが汚泥有機物中の硫黄量が多いことに起因していると考えられる。一方、Eh は両処理場とも実験期間中 -150 mV 以下であり、実験 (I) 同様、硫酸の還元化雰囲気になっている。また、pH 5~6 の範囲にあり、両処理場とも十分に H₂S ガスを放出しやすい状態となっている。

③ 実験 (III) [硫酸酸化菌による硫酸生成実験]

pH、SO₄²⁻ の経時変化の測定結果を図-4 に示すとおりであり、両処理場とも硫酸酸化菌による硫酸生成が起こっていることが確認された。

硫酸イオンの生成量は第二処理場で 750→6 200 ppm、B 処理場で 2 000→16 000 ppm であった。

pH は第二処理場で 1、2 日目に若干上昇するが、両処理場とも SO₄²⁻ の増加に伴い低下し、第二処理場で 4.7 から 3.3 に、また B 処理場で 3.0 から 1.4 に低下した。第二処理場において 5~7 日目に、pH が 3.5 程度になった時点で、pH の低下、SO₄²⁻ の増加ともに鈍

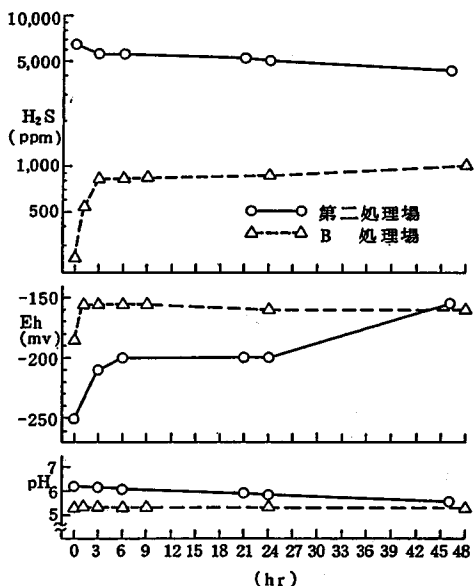


図-3 貯留槽内汚泥からの硫化水素発生実験

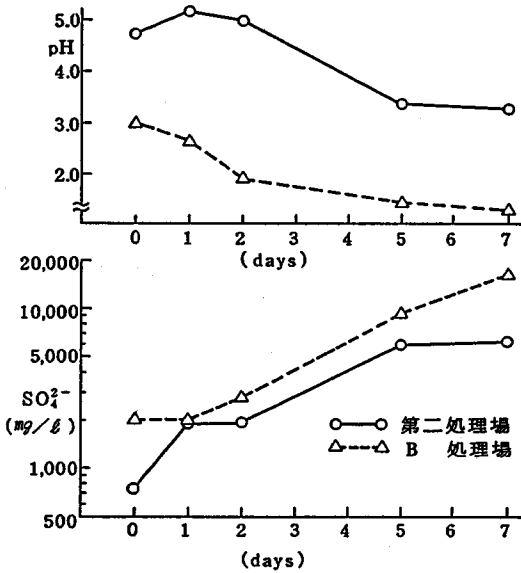


図4 硫酸化細菌による硫酸生成

ている。これに対して B 処理場では、pH が 3 程度から始まり 2 日目で 1.9 まで急激に低下する。SO₄²⁻ についても 1 日目で降着実に増加している。これらの傾向から両処理場における硫酸化菌の種類が異なっていると考えられる。すなわち、第二処理場では中性付近で増殖する *T. thioparus* 等（増殖域 pH 4.5~8.0）、B 処理場では pH 1 以下にも耐え得る *T. thiooxidans* 等（増殖域 pH 1.0~6.0）が増殖しているものと考えられる⁹⁾。しかし、第二処理場の 2~5 日目と B 処理場の 1~4 日目までは、SO₄²⁻ の増加速度が同等であり、初期菌体濃度差を無視すれば、両処理場の硫酸化能力は同程度であると推察される。

(3) コンクリートの劣化との関係

限られた試料による結果であるが、汚泥の還元化、硫化水素の発生、硫酸生成の観点から、第二処理場と B 処理場について実験結果を総括すると次のとおりである。

- ・ 汚泥濃縮槽以降の汚泥の Eh は、両処理場ともに硫酸還元にとって十分な還元化雰囲気にある。
 - ・ 汚泥濃縮槽以降の汚泥の pH は 5~6 程度の弱酸性であり、両処理場とも H₂S ガスを気相中に放出する条件は同等である。
 - ・ 処理場に流入する SO₄²⁻ および T-S（トータル S 量）は第二処理場のほうが多いため硫化水素への還元量は第二処理場のほうが多いと考えられる。
 - ・ 硫酸生成実験において最終硫酸生成量には差があったが、硫酸化細菌種の生成活動が活発であると考えられる pH 域での硫酸生成速度は同等であった。
- 下水処理場における汚泥処理工程での硫酸の生成量

は、流入負荷、有機物の還元化速度、貯留時間、処理水槽の構造寸法などによって影響を受けると考えられる。しかし、本調査結果から、硫酸の還元化雰囲気、硫化水素が気相中に放出される条件、硫酸生成速度等が同等であることが確認され、また各処理場において高濃度の硫酸が検出されたことから、コンクリートの劣化という観点においては、各処理場とも同等の劣化環境にあると判断される。

5. セメント水和物の分析による劣化の評価

コンクリートの表面劣化部から内部の非劣化部にかけて存在する反応生成物やセメント水和物の種類を、鉱物学的および化学的分析により明らかにし、コンクリートの劣化過程について検討した。

(1) 分析項目

a) セメント水和物の分析

各下水処理場において採取したコンクリートコアより、セメント分を表面から深さ別に採取し、0.074 mm ふるいを通過するように微粉碎した試料について、粉末 X 線回折 (XRD)、示差熱分析・熱重量測定 (DTA-TG)、赤外分光分析 (IR) を行った。

b) 化学分析

コンクリートコアを表面から 5 mm 間隔でスライスし、0.150 mm ふるいを通過する粉碎試料について pH 測定および水溶性成分の分析を実施した。

(2) 分析結果および考察

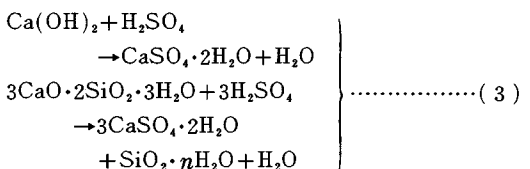
a) セメント水和物

第二処理場と B 処理場に関するセメント水和生成物の XRD, DTA, IR の結果をまとめて表-7 に示す。

健全なコンクリート中には水酸化カルシウムやカルシウムシリケート水和物（以下「CSH」と略記）のようなセメント水和物が存在する。健全部が炭酸化を受けると炭酸カルシウムを生成するとともに、CSH からは二酸化ケイ素が分解される。

また、田沢ら¹⁰⁾によれば、コンクリート中のカルシウムサルフォアルミネート（モノサルフェート七水塩）は炭酸化により炭酸カルシウム、硫酸カルシウム二水塩（二水石膏）、水酸化アルミニウムに分解される。

同様に式 (3) に示すように、健全なコンクリートに硫酸イオン (SO₄²⁻) が作用した場合、水酸化カルシウム、CSH からは二水石膏が生成するとともに、CSH からは二酸化ケイ素が分解される。



表一七 コア供試体 X線回折, DTA, IR 分析結果^{注1),2)}

処理水種	注3) 分析深さ (mm)	注4) pH	CH	CSH	C \bar{C}	AF		cSH ₂	SH _n
						t	m		
第一 ポンプ井	0~1 1~10 10~20	7.9* 9.4 11.7	W● W●	△●○ △●○	W●○ W●○	M		M W ○	△ ○
	0~2 2~10 10~20	9.5* 10.7 12.4	M● S●	△●○ △●○	W●○ W●○	S W		M W ○	○
第二 曝気槽 常時水面 より上部	0~1 1~10 10~20	9.3* 10.4 11.8	W● W●	△●○ △●○	W●○ W●○	M W	M W	S ○	○
	0~2 2~10 10~20	8.1* 9.7 11.7	W●	△●○ △●○	M●○ W●○	W			△ △ ○
第二 曝気槽 常時水面 より下部	0~1 1~10 10~20	9.3* 10.4 11.8	W● W●	△●○ △●○	W●○ W●○	M W	M W	S ○	○
	0~2 2~10 10~20	8.1* 9.7 11.7	W●	△●○ △●○	M●○ W●○	W			△ △ ○
第二 汚泥貯留槽 常時水面 より上部	A B +0~+1 +1~+10 +10~+20	3.0 2.7 8.2* 10.0 12.0	W● W●	△●○ △●○	W●○ ○	W		S S S S S	△ △ ○ ○ ○
	0~+1 +1~+10 +10~+20	9.5* 10.3 11.8	W● W●	△●○ △●○	W●○ ○	W		S M ○	△ △ ○
第二 汚泥貯留槽 常時水面 より下部	A B +0~+1 +1~+10 +10~+20	3.0 2.7 8.2* 10.0 12.0	W● W●	△●○ △●○	W●○ ○	W		S S S S S	△ △ ○ ○ ○
	0~+1 +1~+10 +10~+20	9.5* 10.3 11.8	W● W●	△●○ △●○	W●○ ○	W		S M ○	△ △ ○
第三 着水井	0~0.5 0.5~5 5~15	10.7* 10.7 12.4	W●	△●○ △●○	○ S●○ S●○ W●○	W W		W ○	○ ○
	0~2 2~15 15~25	9.2* 10.8 12.0	W●	△●○ △●○	S●○ S●○ M●○	W W			○ ○
第三 曝気槽 常時水面 より上部	0~0.5 0.5~5 5~15	9.0* 9.0 12.0	W●	△●○ △●○	W●○ M●○	W			△ △ ○
	0~0.5 0.5~5 5~15	9.0* 9.0 12.0	W●	△●○ △●○	W●○ M●○	W			△ △ ○
第三 汚泥貯留槽 常時水面 より上部	A B +0~+1 +1~+10 +10~+20	7.7 8.7* 8.7 11.6 12.2		○ ○ ○	○ ○	W M M		S S S S S	△ △ ○ ○ ○
	0~1 1~5 5~10 10~15	7.7 8.7* 8.7 11.6 12.2		○ ○ ○	○ ○	W M M		S S S S S	△ △ ○ ○ ○
第三 汚泥貯留槽 常時水面 より下部	0~0.5 0.5~8 8~15	10.9* 10.9 12.6	W● M●	△●○ △●○	W●○ W●○	W W	W W	○	
	0~0.5 0.5~8 8~15	10.9* 10.9 12.6	W● M●	△●○ △●○	W●○ W●○	W W	W W	○	

注1) X線回折結果は下記のように示した。
S, M, W: 各相の特定の回折線の相対強度を強, 中, 弱の3段階に分類
△: ハローの確認
注2) DTA, IR において熱変化または吸収が確認されたものをそれぞれ, ●, ○で示した。
注3) 表面または劣化部境界面(この場合は+を表示)からの深さを表示した。劣化部分は表面から順にA, Bとした。
注4) *は測定上pH値がそれ以下であると考えられる。
注5) 化合物の各記号は, それぞれ下記の組合せによる。
C: CaO, S: SiO₂, H: H₂O, C: CO₂
S: SO₃, n: 結合数不定の場合
AF_t: カルシウムアルミネート複塩(トリサルフェート)
AF_m: (モノサルフェート)

[CSH を 3CaO·2SiO₂·3H₂O で代表]

また, 健全なコンクリート中の 3CaO·Al₂O₃ やカルシウムアルミネート水和物に SO₄²⁻ イオンが作用した場合は, エトリンガイトやモノサルフェートのカルシウムサルフォアルミネートを生成した後, さらに供給される SO₄²⁻ イオンにより, 二水石膏と水酸化アルミニウム (Al(OH)₃) に分解されると考えられる。

以上のように, 健全なコンクリートが外部から化学的作用を受けると, その程度により表層から順に存在するセメント水和物に変化してゆく。表一七に示した分析の結果では, すべての下水処理場の汚泥貯留槽の“常時水面より上部”で, 表層の pH がその内部と比較して急激に低下しており, 強度の二水石膏が検出された。表層よ

り内側では内部に入るに従い pH が上昇し, 二水石膏の検出強度も減少しており, 深層部では検出されなかった。

pH の高いコアの深層部では, 水酸化カルシウム, CSH が確認され, 比較的健全であると考えられる。しかし, 分析を行った範囲では, 深層部の健全と考えられる部分でも, 大部分の試料でエトリンガイトやモノサルフェートが検出され, シリカゲル(表中では SH_n で表示)も検出されたことから, 劣化部境界以深でも SO₄²⁻ イオンが浸透しているとともに CSH の分解が始まっているものと推察される。水溶性成分の分析結果からも, この部分で SO₄²⁻ イオンが検出された。

エトリンガイト, モノサルフェートに関しては, 二水石膏が検出された劣化部との境界付近の健全部で, ほとんどすべての試料からエトリンガイトが検出されたが, モノサルフェートが検出される場合は, エトリンガイトと同位置またはその内部において検出された。これより次の変化が推察される。

コンクリートの表層では, 外部から作用した SO₄²⁻ イオンのほとんどが消費されて二水石膏が生成し, 劣化部の境界面が形成される。境界面の内側では微量の SO₄²⁻ イオンの浸透によりエトリンガイトが生成されるが, このうち境界面近傍では SO₄²⁻ イオンの供給によりエトリンガイトのまま維持される。しかし, 内部の SO₄²⁻ イオンの供給が十分でない部分では, 外部から浸透した SO₄²⁻ イオンによって生成したエトリンガイトがモノサルフェートに移行する。

ポンプ井(または着水井), 最初沈殿池においても生成相と同様の傾向があり, 劣化調査で健全であると判断されたポンプ井でも程度の差があるものの, 微生物による硫酸生成およびコンクリートの劣化が生じていると考えられる。曝気槽では曝気の影響により, 炭酸カルシウムが表層部から内部まで生成していた。しかし, エトリンガイトやモノサルフェートが検出されたにもかかわらず, 第二処理場を除いて二水石膏は検出されなかった。曝気槽内は好気条件下にあり, 汚泥から硫化水素が還元されないことから, これは処理水中の SO₄²⁻ イオンが浸透してエトリンガイト等が生成したのと考えられる。

また, 第二処理場だけで二水石膏が検出されたのは, 先に示したコンクリートの表層での反応と同様の機構による生成のほかに, 生成しているエトリンガイトやモノサルフェートが, 密封された曝気槽内に充満した二酸化炭素により分解されて生成した場合が考えられる。

ただし, すべての分析結果において, SO₄²⁻ イオン, 二酸化炭素の浸透により, 二水石膏とシリカゲルに分解されている試料でさえ, カルシウムアルミネートの水和物の分解によるアルミナゲルの存在は確認されなかつ

た。使用コンクリートの異なる両処理場の分析結果を比較すると次のとおりである。

- ・微生物活動による劣化と考えられる汚泥貯留槽上部に関しては、第二処理場、B 処理場ともに劣化部分は二水石膏のみに分解されており、その厚さが約 10 mm 程度であった。深さ別分析より第二処理場の劣化部境界面から深さ 10 mm までに弱い二水石膏が検出されたのに対し、B 処理場では深さ 5 mm までが劣化膨張部であり、それより内部の 5~10 mm の範囲で強度の二水石膏が検出された。
- ・ポンプ井 (B 処理場では着水井) に関しては、第二処理場の方が二水石膏、エトリンガイト等の硫酸による生成物が強く検出された。しかし、これは処理場の構造寸法的な差異によるものと考えられる。第二処理場のポンプ井には一部に普通骨材コンクリート (普通ポルトランドセメント使用) 部分が存在したため、同一環境内で比較したところ、両試料とも表面部分に中程度の二水石膏が検出され、表面から 10 mm の範囲では中~強度のエトリンガイトが検出された。また、同じ深さの pH、水酸化カルシウム量は普通骨材コンクリートの方が高く、多かったが、これはセメント中に含まれる CaO 量が多いためであり、同一環境下では使用セメント、骨材の違いによる劣化の差異は確認されなかった。

以上のように第二処理場、B 処理場ともに、ほぼ同程度の状態であり使用セメント、骨材の違いによる劣化の差異はないといえる。

(3) セメント水和物の安定度

セメント水和物および反応生成物の存在領域を知る目的で、本分析で得られた pH を指標に、全試料の X 線回折結果をセメント水和物ごとに回折強度比で図示した後、全プロットを包絡する線で結んで図-5 を得た。また、表-7 より CSH およびシリカゲルも考慮し、その存在範囲を模式的に図-6 に示した。

両図は限られたデータから得られたもので、指標とし

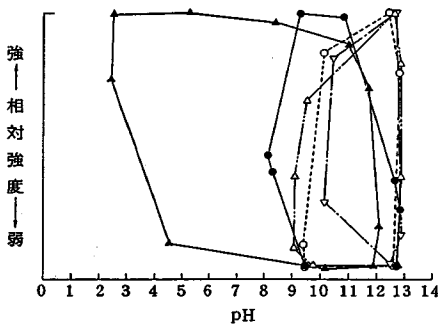


図-5 各生成相の領域 (全処理場)

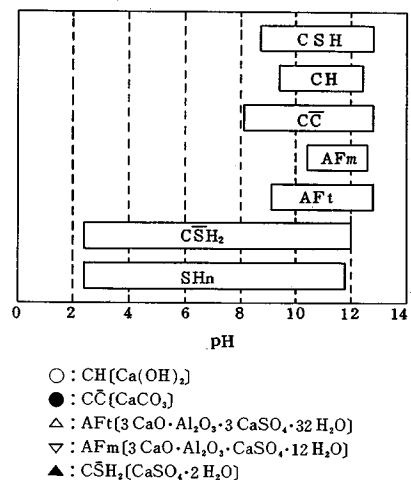
た pH ごとのセメント水和物の存在領域を十分に表現しているとはいいがたいが、これにより以下の傾向がつかめる

pH が 12.5 以上では水酸化カルシウム、エトリンガイト、モノサルフェートが強度に存在する。しかし、pH が 12.5 より低下するにつれて、これらの水和物の回折強度は減少し始める。これに対応して炭酸カルシウムの回折強度が増加し始めるとともに、pH 12 以下では二水石膏の回折強度が急激に増加する。さらに pH が低下すると、pH 10 でモノサルフェートの回折強度が急激に減少し始める。同様に pH 9.5 で水酸化カルシウムの回折強度が急激に減少し、pH 9 でエトリンガイトの回折強度が急激に減少する。炭酸カルシウムは先に述べたように pH 12.5 程度で回折強度が増加し始めて、pH 10.5~9 間で強度に検出され、pH 8 程度で検出されなくなっている。

二水石膏は pH 12 程度で回折強度が急激に増加した後、pH 10~2.5 で強度に検出される。

以上の傾向から、 SO_4^{2-} イオンの作用により、ほとんどすべての水和物は pH 8~9 以下で二水石膏に分解されているものと推察される。Ghorab ら¹¹⁾ はエトリンガイトの煮沸試験を実施し、エトリンガイトが分解する過程で、pH 9 程度では二水石膏と多少の半水石膏と炭酸カルシウムのみで分解するという結果を得ており、条件の違いがあるものの、上記分析結果とほぼ一致している。

図-7、8 は、さらに低い pH 領域でのセメント水和物の安定性を調べる目的で実施したセメントペースト供試体による試験結果を示したものである。試験は普通ポルトランドセメントおよび高炉セメント (普通ポルトランドセメントに高炉スラグ 45% 混入) の W/C=50% のペースト供試体 (40 mm×20 mm×160 mm) を 7 日



- : CH[Ca(OH)₂]
- : C-C[CaCO₃]
- △ : AFt[3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·32H₂O]
- ▽ : AFm[3CaO·Al₂O₃·CaSO₄·12H₂O]
- ▲ : CSH₂[CaSO₄·2H₂O]

図-6 pH 値による各相の生成領域

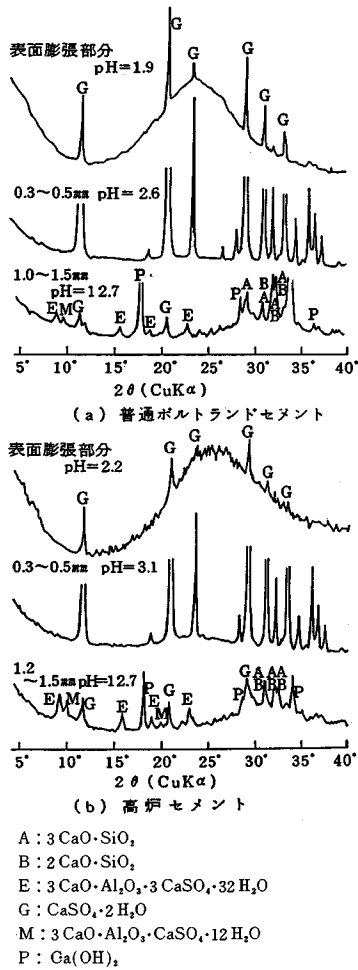


図-7 セメントペースト試験 (XRD 結果)

間水中養生した後、第二処理場の結露水実測濃度である 13000 mg/l の硫酸に 1 か月浸漬した供試体を用いて実施した。

試験の結果、セメントの種類によらず下記の傾向が認められた。図-7 から、表面は pH 2 程度に低下し、表面の膨張部分は多少の二水石膏があるものの、大部分は非晶質の物質となっている。その下層の 1 mm 程度の深さまでは依然として pH 3~4 と低く二水石膏のみが検出される。深さ 1~1.5 mm で pH 12 以上に急激に上昇し、生成相も水酸化カルシウムが強度に検出されるほか、エトリンガイト、モノサルフェート等の水和物、Alite, Belite 等の未水和物が検出された。また、表面の 2 つの層を IR で同定したところ、図-8 に示す 1100~1200、および 800 cm⁻¹ 付近の吸収帯がシリカゲルの吸収に帰属された。第 2 層には二水石膏とシリカゲルに帰属される吸収がみられた。

さらに、供試体を浸漬した硫酸中の Al³⁺ イオン濃度

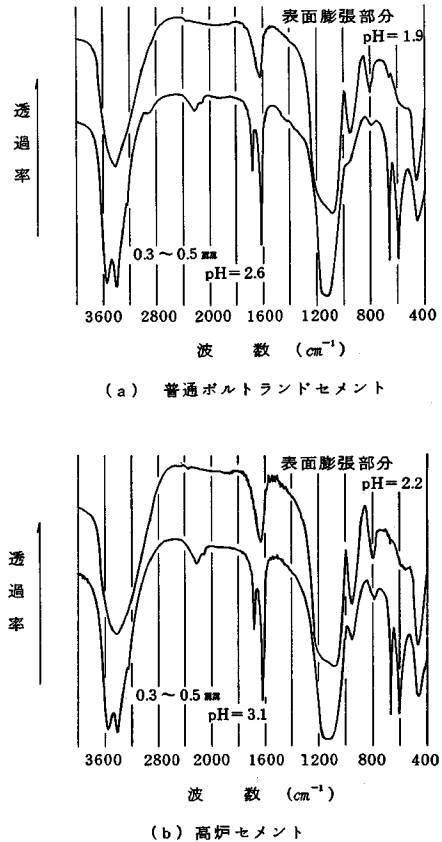


図-8 セメントペースト試験 (IR 結果)

を測定したところ、ばらつきがあるものの、時間経過に伴い Al³⁺ イオンが硫酸溶液中に溶出していることが確認された。

以上より、セメント水和物は pH が低下していくと二水石膏とシリカゲルに分解されるが、さらに pH が低下するとシリカゲルのみに分解されると考えられる。

6. 結 論

- (1) 高炉セメントを使用しても水セメント比を小さくすることによって中性化に対する抵抗性は増大する。
- (2) 汚泥貯留槽では 3 年の供用により表面 10 mm 程度が劣化していた。
- (3) 汚泥貯留槽では、pH 1.2、SO₄²⁻ イオン濃度 13000 mg/l の高濃度の硫酸が生成されていた。
- (4) 供用年数の長い処理場では激しいコンクリートの劣化が生じていた。
- (5) 温泉水の混入する下水には、硫酸イオンや硫酸化合物が多く、コンクリートを劣化させる潜在能力が高いことが明らかになった。
- (6) 汚泥の Eh は硫酸を還元するに十分な値であ

り、また、pH は濃縮槽・貯留槽における処理の進行につれて低くなっていることから、還元化された硫化水素は分子状の H_2S となって気相中に放出されることがわかった。

(7) 硫酸生成実験における最終硫酸生成量は処理場によって差があったが、硫黄酸化菌種の生成活動が活発であると考えられる pH 域での硫酸生成速度は同等であった。

(8) 濃縮槽・貯留槽におけるコンクリートの劣化環境は各処理場の流入下水、処理汚泥の違いにもかかわらず大差なく、同等の劣化環境にあった。

(9) 汚泥貯留槽上部表面部でコンクリートの劣化は最も激しく、pH の急激な低下、強度の石膏が検出された。

(10) 濃縮槽・貯留槽におけるコンクリートの劣化の主要原因は硫酸であり、これによってコンクリートの pH は 2 程度まで低下していた。

(11) セメント水和物の硫酸による劣化を示す石膏やシリカゲルは pH 12~2.7 の範囲で検出されており、きわめて pH の高い時点から劣化が始まっていることが明らかになった。また、炭酸化の指標である炭酸カルシウムは pH 12.6~8.1 の範囲で検出された。

(12) セメント鉱物学的には使用セメント、骨材の違いによるコンクリートの劣化の差は認められなかった。

(13) セメント水和物の劣化成分であるアルミナゲルはコンクリートからは検出されなかったが、ペーストの劣化促進試験における硫酸溶液中に溶出していることが確認された。

参 考 文 献

1) Hultman, B., Holmstrom, H. and Nyberg, F. : Doku-

mentation schwefelwasserstoffkorrosion bei zementgebundenen werkstoffen, Technisch-wissenschaftliche schriftenreihe der ATV, Band 7, GFA, St. Augustin, FRG, 1978.

- 2) Parker, C.D. : Isolation of a species of bacterium associated with the corrosion of concrete exposed to atmospheres containing hydrogen sulphide, Aust. J. Exp. Biol. Med. Sci., Vol. 23, pp. 81~91, 1945.
- 3) Ruffert, G. : Sanierung von Betonschaden an kommunalen Entsorgungsanlagen, Strassen Tiefbau, Vol. 41, No. 5, pp. 12~16, 1987.
- 4) Sand, W., Bock, E. and White, D.C. : Role of sulfur oxidizing bacteria in the degradation of concrete, International corrosion forum, No. 84-96, p. 11, 1984.
- 5) Sand, W., Bock, E. and White, D.C. : Biotest system for rapid evaluation of concrete resistance to sulfur-oxidizing bacteria; Materials Performance, Vol. 26, No. 3, p. 14, 1987.
- 6) 岳南排水路管理組合、岳南排水路運営委員会：岳南排水路の硫化水素ガスによる腐蝕と防止実験，1982.
- 7) 吉本国春：汚水管の中を流下する汚水中の硫化物濃度と与えるこう配の影響等に関する 2, 3 の考察，下水道協会誌，Vol. 24, No. 280, pp. 54~63, 1987.
- 8) 中本 至：鋼殻鉄筋コンクリートケーソン沈設工法（熱海市第二浄水管理センター建設工事），土木学会論文集，第 355 号，pp. 53~62, 1985.
- 9) 加茂和義ほか：硫化水素による下水管腐蝕について，第 22 回下水道研究発表会講演会，1985.
- 10) 田沢栄一・金子誠二・坂本全布・安 伸二：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，第 37 巻，pp. 374~377, 1983.
- 11) Ghorab, H. Y. and Kishar, E. A. : Studies on the stability of the calcium sulfoaluminate hydrates part 1 : effect of temperature on the stability of ettringite in pure water, Cement Concr. Res., Vol. 15, pp. 93~99, 1985.

(1988. 10. 13・受付)