

B-11

腐食の進行した下水道構造物表面のpHの解析

八戸工業大学 正 ○佐藤 久、佐々木 裕一

北海道大学大学院 正 岡部 聡

1. はじめに

下水道構造物は大半が鉄とコンクリートで構成されており、これらの耐久性を向上することは下水道施設の維持管理費の削減につながる¹⁾。下水道構造物は他のコンクリート構造物と比較し、非常に激しい腐食環境に曝されている。下水道構造物における様々な腐食反応のうち、硫酸塩還元細菌と硫黄酸化細菌が関与する硫酸による腐食は著しく進行が速い腐食反応として知られている。このような生物学的腐食の機構解明は下水道構造物の防食を考える上で極めて重要である。しかしながら、硫黄酸化反応はコンクリート表面に形成された生物膜内や結露水中といった微小領域で生ずるため、機構解明には高い空間的解像度を有する解析手法が必要である。以上の背景から、本研究ではpH微小電極を用いて、腐食が進行している下水道構造物表面に形成された生物膜内および石膏内のpH分布を測定し、酸生成反応を解析した。これらの結果を基にコンクリート構造物の腐食機構を検討した。

2. 実験装置と実験方法

本研究では青森県八戸市東部終末処理場の汚泥濃縮槽からの返流水が流入するマンホール内に形成された生物膜および石膏を用いて実験を行った。このマンホールは汚泥濃縮槽より約10m下流に位置する。マンホールの底面から高さ約50mmまでの部分は常時返流水が満たされており、返流水は間欠的に流入するため、水深は約50mmから約200mmまで周期的に変動する。このマンホール内にモルタル供試体(早強ポルトランドセメントおよびセメント強さ試験用標準砂を用いて作製、高さ480mm×40mm×40mm)を固定した。マンホール内を流れる返流水の水質を2002年5月から12月の間測定した。測定項目は NH_4^+ 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 O_2 、pH、 H_2S 、COD、DOC、水温、ORP、および気相中の H_2S ガスとした。

設置から約12ヶ月後、供試体表面に形成された生物膜内および石膏内のpH分布をpH微小電極を用いて以下の手順により測定した。供試体を実験室に持ち帰り、微小電極測定用培地(4L)が満たされた容器内に、測定する供試体の表面を上にして固定した。測定用培地の組成(mM)は、 MgCl_2 (0.45)、 CaCl_2 (0.04)、 NH_4Cl (1.0)、 NaCl (1.0)、 KH_2PO_4 (0.1)、 NaHCO_3 (0.1)、EDTA(0.27)とし、pHを約7.0または約3.0に調整した。酸生成速度を測定する場合には、培地中にチオ硫酸(0.16mM)を添加した。微小電極を生物膜表面から0.1mm間隔で生物膜内に挿入し、物質濃度分布を測定した。測定中は培地をスターラーで攪拌し生物膜表面に約50mm/sの流速を与えた。

3. 実験結果と考察

3. 1 返流水水質・・・マンホール内を流れる返流水中には $6.2 \pm 2.2 \text{ mg-S/L}$ (平均濃度±標準偏差)の H_2S が存在していた。返流水中の O_2 濃度は $2.4 \pm 0.6 \text{ mg/L}$ 、ORPは $-4 \pm 24 \text{ mV}$ であった。返流水中のCODは $190 \pm 60 \text{ mg/L}$ 、DOCは $100 \pm 40 \text{ mg/L}$ 、 SO_4^{2-} は $6.5 \pm 6.5 \text{ mg-S/L}$ であった。マンホール内の気相中には $30 \pm 20 \text{ ppm}$ の H_2S ガスが存在していた。以上の結果から、マンホール内には H_2S と O_2 が共存していることが明らかとなった。

3. 2 モルタル供試体の状況・・・マンホール内に供試体を設置してから約12ヶ月後、マンホールの底面から高さ約200mmまでの返流水に直接接する部分がゲル状の生物膜で覆われていた。ゲル状生物膜は薄い灰色であり、底部に向かうほど厚かった。底面から約50mm～約200mmの周期的に返流水と接する部分には、ゲル状生物膜の表面に白色の糸状性生物膜が形成された。底面から約50mmまでの常時返流

水に浸漬している部分には糸状性生物膜は付着していなかった。返流水と直接接しない底面から約300mm以上の部分には白色の固形物が付着していた。この付着物は触れると容易に剥離し、この水溶液中には SO_4^{2-} が検出されたことから、石膏であると推察された。以上の結果から、供試体表面の状況は大きく3種類に分類できること、底面から約300mm以上の供試体のみが腐食したことが明らかとなった。

3. 3 供試体の腐食状況・・・Fig.1にマンホール深さ方向のモルタル供試体浸食深さの分布を示した。解析したモルタル供試体はマンホール内に約12ヶ月設置したものである。ゲル状生物膜および糸状性生物膜が付着していた部分は腐食していなかった。マンホールの底面から約300mmの地点以上に形成された石膏を剥離させたところ、供試体が浸食されていたことが明らかとなった。浸食が最も激しかったのはマンホール底面から約400mmの地点で、浸食深さは約5mmであった。このことから、最大浸食速度は約5mm/年であることが明らかとなった。マンホール底面から約280mm～約400mmの部分において、上部ほど浸食が著しかった理由として、上部に向かうほど供試体に下水飛沫があたらないために生成された酸が希釈および中和されなかったことが考えられた。これに対し、マンホール底面から約400mm～約480mmの部分において、下部ほど浸食が著しかった理由として、上部から取り込まれた大気により H_2S ガスが希釈されたことが考えられた。

3. 4 生物膜内および石膏内のpH・・・微小電極を用いて生物膜内および石膏内のpH分布を測定した。Fig.2に、マンホール底面から約330mm、約160mm、約10mmの部分に形成された、石膏内、糸状性生物膜内、ゲル状生物膜内のpH分布を示した。pHは測定用培地中において約7.0であった。pHは石膏表面において急激に低下し(pH=4.7)、石膏内において深さ方向にさらに減少し、深さ1mmの地点において約2.7にまで低下した。糸状性生物膜表層においてもpHは測定用培地中よりも低かった。しかしながら、この地点におけるpHは約6.8であり、石膏内に比べてpHの低下は穏やかだった。糸状性生物膜の下部(深さ約0.5mm以深)に存在したゲル状生物膜内ではpHは低下しなかった。これに対し、ゲル状生物膜表面では測定用培地中に比べてpHは僅かに増加し、pHは7.3であった。既往の研究において、下水道コンクリート施設の腐食は気相部において激しく進行する、コンクリート構造物は表面で酸生成反応が生じた結果腐食する、という知見が得られているものの、これらの機構については未知の部分が多い。本研究では、 H_2S と O_2 が共存するマンホール内の気相部に接する構造物表面において酸が生成しており、その結果腐食が進行したことを実験的に明らかにした。加えて以上の結果は、下水に接する構造物表面には生物膜が形成され、たとえ糸状性生物膜内で酸が生成されたとしても、ゲル状生物膜の緩衝作用により構造物表面の急激なpHの低下が抑制され、腐食は進行しなかったことを示している。

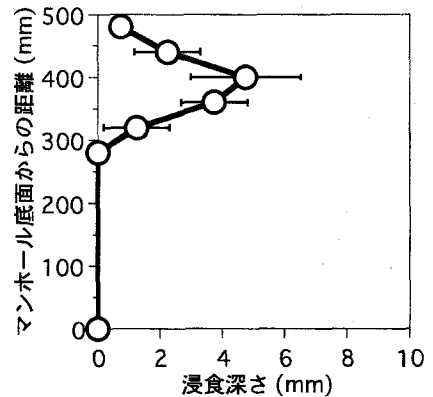


Fig.1 マンホール深さ方向のモルタル供試体浸食深さの分布

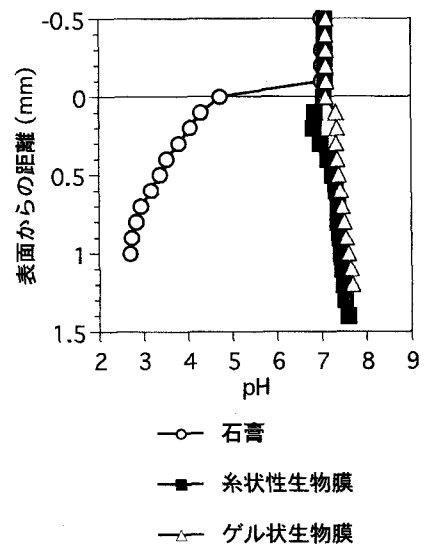


Fig.2 モルタル供試体表面に形成された生物膜内および石膏内のpH分布

3. 5 石膏内の H^+ の挙動・・・マンホール内において石膏は気相中に位置しており、下水に触れていない。しかしながら、上記のようにpH微小電極を用いて石膏内のpH分布を測定する際には、石膏を測定用培地に投入する必要がある。石膏を液体に浸すことによる石膏内 H^+ 濃度分布への影響を調査するため、石膏を測定用培地に投入した後、経時的に石膏内の H^+ 濃度分布を測定した(Fig.3A)。さらにこれらの H^+ 濃度分布から、石膏単位体積当たりの酸生成速度を算出した(Fig.3B)。石膏を測定用培地に投入してから15分後では、石膏表面から深さ約0.8mmの地点まで H^+ 濃度が増大し、それ以深では減少した。石膏内の最大 H^+ 濃度は4600 μM であった。投入から65分後には石膏内の H^+ 濃度は低下し、最大 H^+ 濃度は2700 μM であった。投入から120分後には石膏内の H^+ 濃度はさらに低下した。以上の結果から、石膏を測定用培地に投入すると、石膏内に蓄積していた H^+ が徐々に放出することが明らかとなった。 H^+ が放出したのは、石膏表面のpH(約2.0)よりも測定用培地のpH(約3.0)が低いため、石膏表面付近に H^+ の濃度勾配が発生したことによる。このことは、pH微小電極で測定した H^+ 濃度は実際の石膏内の H^+ 濃度よりも低いことを示している。以上の結果から、実際の石膏内の H^+ 濃度分布を最も良く再現しているのは投入から15分後の H^+ 濃度分布であるといえる。投入から15分後の酸生成速度分布から、石膏内の深さ約0.5mm～約0.9mmにおいて酸が生成されていることが明らかとなった(Fig.3B)。

3. 6 石膏内の酸生成反応・・・以上の結果から、腐食速度は酸生成速度と関連していることが明らかとなった。そこで、石膏内の酸生成反応を解析した(Fig.4)。約24時間石膏を培地内に浸漬させた結果、石膏内の H^+ 濃度は約100 μM まで減少した。その後チオ硫酸を添加し H^+ 濃度を測定したところ、石膏内の H^+ 濃度はさらに減少した。この結果から、石膏内の酸生成速度は極めて低いことが明らかとなった。この理由として、硫黄酸化細菌の菌体密度が低いこと、硫黄酸化細菌がチオ硫酸を利用できなかったことが考えられた。

4. まとめ

本研究では腐食が生じているマンホール内に形成された生物膜内および石膏内のpH分布および石膏内の酸生成反応を解析した。マンホール内に約12ヶ月設置したモルタル供試体の浸食深さは最大約5mm/年であった。供試体表面のpHは腐食が進行していた部分でのみ低下しており、腐食していなかった部分は中性であった。

【参考文献】 1) 三品文雄・編(2003)基礎から応用までさらに詳しい下水道腐食対策講座、環境新聞社。

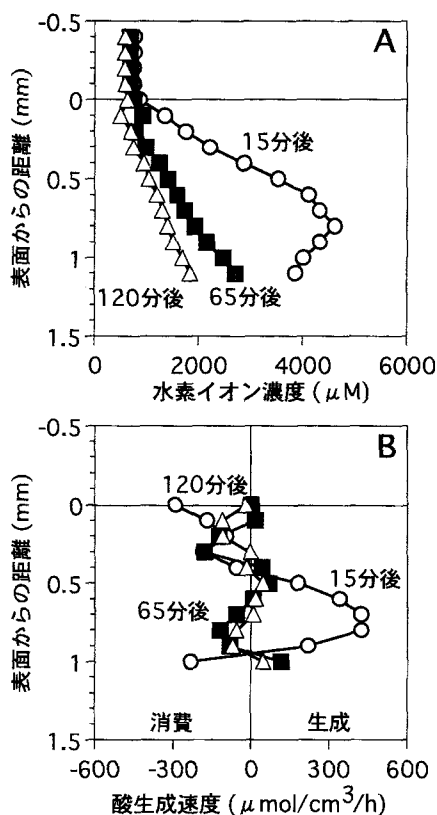


Fig.3 石膏内の水素イオン濃度(A)および酸生成速度(B)の経時変化

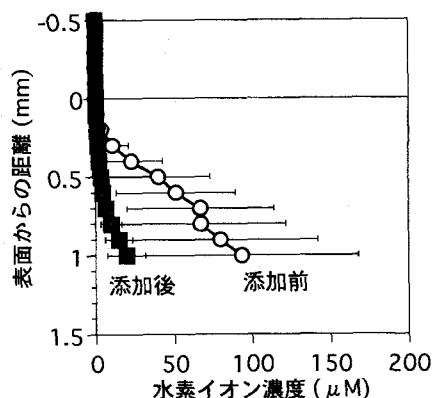


Fig.4 チオ硫酸添加前 および添加後の石膏内水素イオン濃度分布