

下水管路内表面の水分分析に着目した コンクリートの劣化調査

吉田 夏樹・山中 明彦・鎌田 敏郎

下水環境では、下水から発生する硫化水素に起因したコンクリートの硫酸劣化が生じる。今回の調査では、硫酸劣化のメカニズムを念頭に、下水管路においてコンクリートを直接的に劣化させる下水管路内表面の水分に着目し、水分の pH および SO_4^{2-} 濃度を分析したうえで、コンクリートの劣化現象との関係を考察した。下水管路内表面の水分の pH は中性から強酸性の範囲に広く分布し、各 pH 域で比較的高い SO_4^{2-} 濃度の環境が存在していた。コアの分析を行った結果、酸性域では酸と SO_4^{2-} 、中性域では SO_4^{2-} の作用による劣化が生じているものと推察され、既往の室内実験の結果と同様に、水分の pH や SO_4^{2-} 濃度で劣化機構や侵食速度が異なることが分かった。

キーワード：下水管路, 表面水, pH, SO_4^{2-} 濃度, 硫酸劣化, 硫酸塩劣化

1. はじめに

下水環境では、下水中から発生する硫化水素 (H_2S) に起因したコンクリートの化学的劣化現象が生じる。メカニズムを概説すると、下水中には、生活排水や雨水などに由来する硫酸イオン (SO_4^{2-}) が含まれる。この SO_4^{2-} が下水中の硫酸塩還元細菌により還元されると、硫化水素ガス (H_2S) が発生する。次に、この H_2S が下水施設内天井表面の水分（結露水など）に溶け込むと、硫黄酸化細菌の働きにより硫酸が生じる。この硫酸が、下水面より上部のコンクリート表面を劣化させる¹⁾。硫酸によるコンクリートの劣化現象は硫酸劣化 (sulfuric acid attack) と呼ばれるが、特に下水環境における劣化現象は細菌が深く関与することから、コンクリートの微生物腐食 (Microbial corrosion) と呼ばれることもある。

この硫酸劣化のメカニズムについて、吉田と中山^{2), 3)} は、セメントペーストやモルタル供試体を用いた室内実験の結果から、作用する溶液の pH や SO_4^{2-} 濃度に応じて劣化機構や侵食速度が異なることを報告した。これより、実環境においても外部環境（コンクリートに作用する水分）の pH や SO_4^{2-} 濃度を測定し、コンクリートの劣化現象を検討する重要性を指摘した。一方、下水環境においては、 H_2S 濃度の測定は行われるものの、コンクリートを直接的に劣化させるコンクリート表面の水分の分析はほとんど行われないことから、劣化環境の強弱やコンクリートの劣化機構の詳細

は明らかではなかった。

そこで筆者らは、コンクリートを直接的に劣化させるコンクリート表面の水分（主に結露水）を採取して化学分析を行ったうえで、pH および SO_4^{2-} 濃度とコンクリートの劣化機構や侵食速度との関係を考察することを目的とし、大阪市内の下水管路でコンクリートの劣化調査を行った^{4), 5)}。本稿では、調査結果の概要を紹介する。

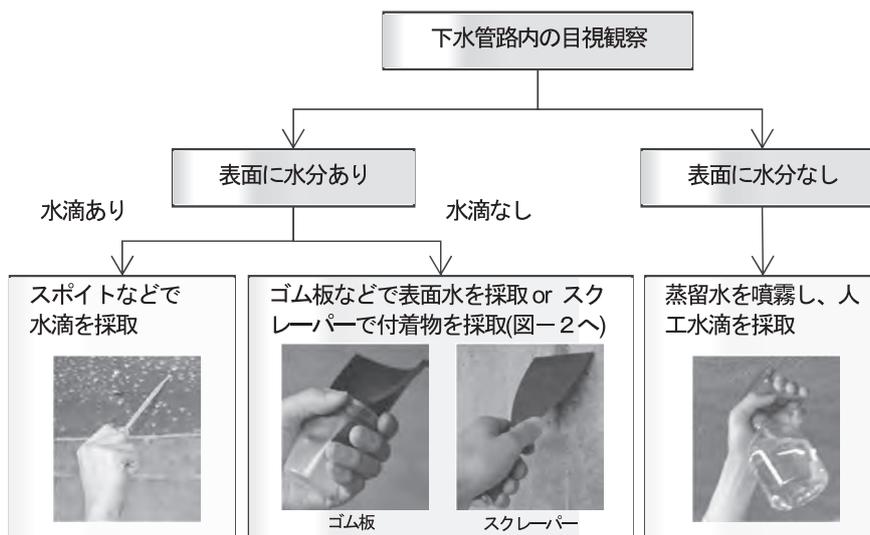
2. 試料の採取方法および分析方法

(1) コンクリート表面の水分

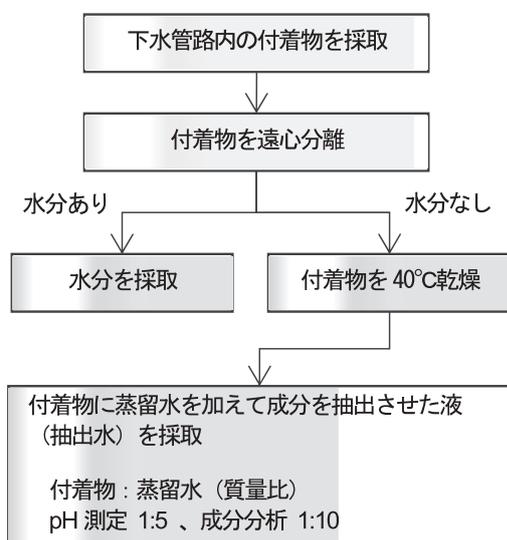
大阪市内の下水管路の 37 箇所において、コンクリート表面の水分を採取して化学分析を行った。

当初は結露水の採取を想定していたが、調査時に結露水が見られない箇所が多くあったため、図—1 および図—2 のフローに示す採取方法を計画した。

管路表面に水滴がある場合、スポイトなどで水分を採取した。水滴がない場合、ゴム板で表面の水分をかき集めるか、管路表面の付着物（コンクリートの劣化により生成した物質や下水中の物質と思われる）をスクレーパーで採取したのち、遠心分離器にかけて水分を採取した（以上の方法で採取した水分を、「表面水」と呼ぶ）。付着物の遠心分離で水分が採取できない場合、付着物を 40℃ で乾燥させたのち、蒸留水を加えて成分を抽出した（以下、「抽出水」と呼ぶ）。抽出時の質量比（付着物：蒸留水）は、pH 測定では 1：5、



図一 下水管路内表面の水分の採取フロー



図二 付着物の分析フロー

成分分析では 1 : 10 とした。管路内に表面水や付着物が無い場合、蒸留水を噴霧して水滴を作り（以下、「人工水滴」と呼ぶ）、直ちに採取することとした。

分析方法について、pH は、少量の水滴で測定できる pH 計で測定し、 SO_4^{2-} 濃度は、ろ紙に試料を $50 \mu l$ 滴下して乾燥後、蛍光 X 線分析装置 (XRF) で測定した。

(2) コンクリートコア

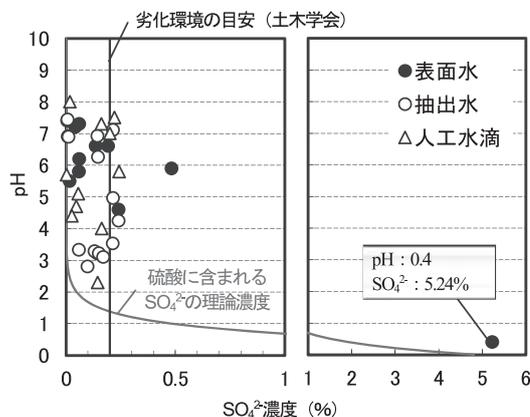
コアの採取方法について、水分の pH が 1 ~ 3 および pH7 付近の環境から、それぞれ 6 箇所および 3 箇所 (計 9 箇所) の採取場所を選定した。

採取したコンクリートコアについて、外観観察および電子線マイクロアナライザ (EPMA) による分析を行った。EPMA 分析は、コアの断面を対象とし、鏡面研磨した後にカーボン蒸着させ、分析を行った。

3. 分析結果および考察

(1) コンクリート表面の水分分析

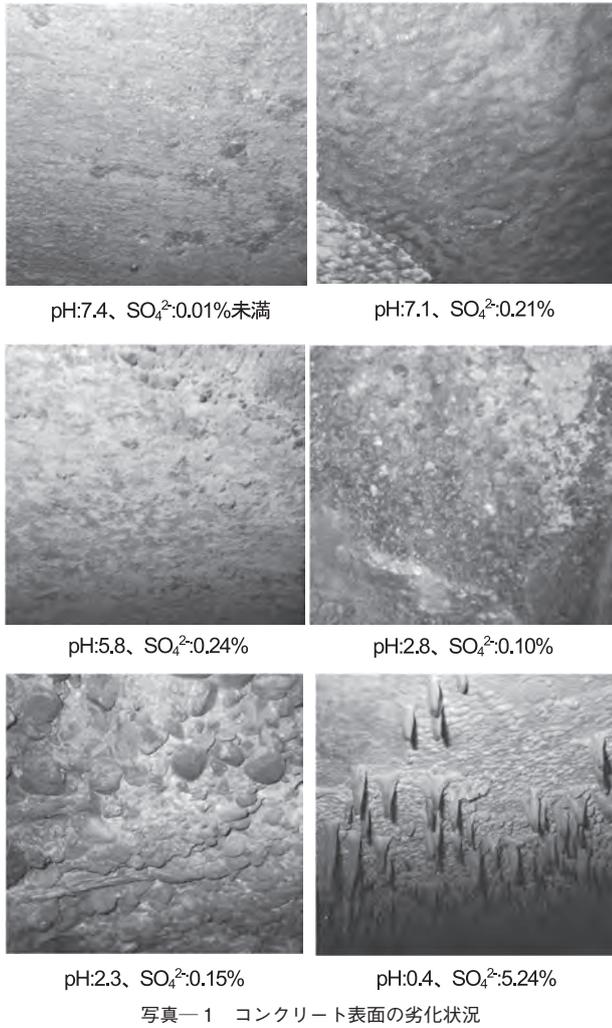
コンクリート表面の水分について、12 箇所から表面水、14 箇所から抽出水、11 箇所から人工水滴を採取した。分析結果を図一 3 に示す (● : 表面水, ○ : 抽出水, △ : 人工水滴)。この結果、各試料の pH は中性から強酸性の範囲に広く分布し、下水管路内は様々な環境に曝されていることが明らかとなった。



図一 3 SO_4^{2-} 濃度 (定量値) と pH の関係

SO_4^{2-} 濃度について、土木学会のコンクリート標準示方書に示される劣化環境の目安 (0.2%) に相当する、もしくはこれを上回る環境が多く存在した。 SO_4^{2-} 濃度が高い環境は、酸性域だけではなく、中性域に多く存在することが明らかとなった。また、表面水の pH が 0.4、 SO_4^{2-} 濃度が 5.24% と、極めて厳しい環境条件も見られた。

なお、抽出水と人工水滴は実環境濃度を正確に表すものではないが、定性的には環境条件の強弱を評価で



きているものとする。

下水管路表面の外観の一例を写真-1に示す。総じて、pH3以上の環境では、劣化は見られるものの、劣化状態は相対的に穏やかであった。一方、pH3以下の環境では相対的に劣化が大きく、粗骨材の露出が見られる箇所もあった。

(2) コンクリートコアの分析

採取場所の詳細（表面水の分析結果、コア採取場所の周辺施設、布設後の供用年数）を表-1に示す。以降、各コアは表-1に示す名称で表記する。

各コア表面の外観を写真-2に示す。全てのコアでコンクリート表面の劣化（スケーリング（表層の剝離）や粗骨材の露出）が確認された。酸性環境では相対的に劣化が進んでおり、酸-3～5では、露出した粗骨材が観察された。なお、コアの側面を見ると、酸-2、4、6では、表層に補修跡と思われる被覆層が見られた（写真-3）。ただし、補修履歴の詳細は不明である。

各コアの分析を行った結果を表-2に示す。典型

表-1 コア採取場所の環境

名称	水分分析結果		採取水種別	周辺施設*	供用年数
	pH	SO ₄ ²⁻ (%)			
中-1	7.3	0.15	人工水滴	BP	78
中-2	7.1	0.21	抽出水	-	78
中-3	5.8	0.24	人工水滴	BP	53
酸-1	3.3	0.12	抽出水	BP	44
酸-2	3.2	0.15	抽出水	伏越	80
酸-3	3.1	0.17	抽出水	圧送近	8
酸-4	2.8	0.10	抽出水	圧送	21
酸-5	2.3	0.15	人工水滴	BP	35
酸-6	0.4	5.24	表面水	圧送	12

* BP：ビルピット排水管。腐敗しやすいビルピットの排水からは、多量のH₂Sが発生しやすい。
 圧送：圧送管の吐出し口。圧送する下水の質や、圧送距離により、多量のH₂Sが発生しやすい。
 圧送近：圧送管の吐出し口付近。

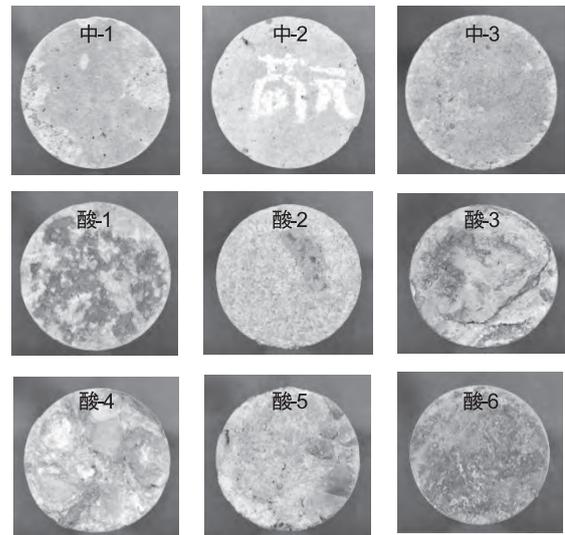


写真-2 各コアの表面側の外観

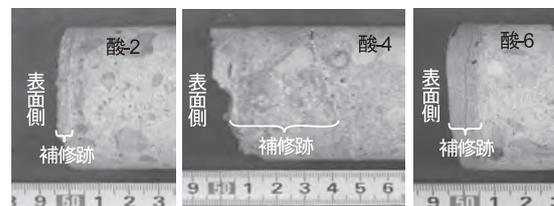


写真-3 一部のコアに見られた補修跡

的な硫酸や硫酸塩による劣化現象が生じている場合には、特徴的な生成物（二水セッコウ（Gyp）とエトリンガイト（Ett））が確認される^{2), 3)}。Gypに富んだ層の生成は、典型的な硫酸劣化の特徴であるが^{1) ~ 3)}、酸-1、酸-2において、この特徴が観察された。酸性環境下の酸-3～6ではGyp層は検出されなかったが、酸性環境下では硫酸劣化が生じる前提で推察す

表一 2 コアの分析結果

名称	外観観察	EPMA 点分析結果*
中-1	スケーリング	Ett
中-2	スケーリング	Ett
中-3	スケーリング	Ett
酸-1	スケーリング	Gyp 層 (3 mm 厚), Ett
酸-2	スケーリング, 補修跡	Gyp 層 (5 mm 厚), Ett
酸-3	粗骨材露出	Ett
酸-4	粗骨材露出, 補修跡	Ett
酸-5	粗骨材露出	Ett
酸-6	補修跡	Ett

* Gyp : 二水セッコウ ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
 Ett : エトリンガイト ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$)

ると、補修時(酸-4, 6)にGyp層が取り除かれた可能性や、管内流水の影響を受け、脆弱なGyp層が欠損した可能性が考えられた。

各コアの断面について、EPMAによりS元素の面分析を行った結果を図一4に示す。コンクリートの侵食速度を比較するため、図一4からSの浸透深さを判断し、下水管路の供用年数から見掛けの侵食速度係数を算出した結果を表一3に示す。管内流水の影響を受けることと、既往の室内実験の結果^{2), 3)}を考

表一 3 コンクリートの見掛けの侵食速度係数

名称	y : 硫黄の浸透深さ (mm)	t : 供用年数 (年)	a : 見掛けの侵食速度係数 (mm/年)
中-1	3.8	78	0.05
中-2	10.5	78	0.13
中-3	8.1	53	0.15
酸-1	23.6	44	0.54
酸-2	9.6	(80)	0.12 (参考値)
酸-3	22.7	8	2.84
酸-4	3.3	(21)	0.16 (参考値)
酸-5	22.1	35	0.63
酸-6	23.9	(12)	1.99 (参考値)

註) 侵食速度は時間に比例すると仮定した ($y = at$)

慮し、浸透深さは時間に比例すると仮定した。被覆層が見られた酸-2, 4, 6(補修時期不明)は被覆層を除いて算出した結果を、参考値として示す。

中性域では典型的な硫酸塩劣化が、酸性域では典型的な硫酸劣化が生じているものと推察されるが、中性域では侵食速度は相対的に穏やかである一方、酸性域では侵食速度は相対的に大きい結果となった。室内実験の結果と同様に、pHが低く、 SO_4^{2-} 濃度が高くなるほど侵食速度が大きくなるデータが得られた。

4. おわりに

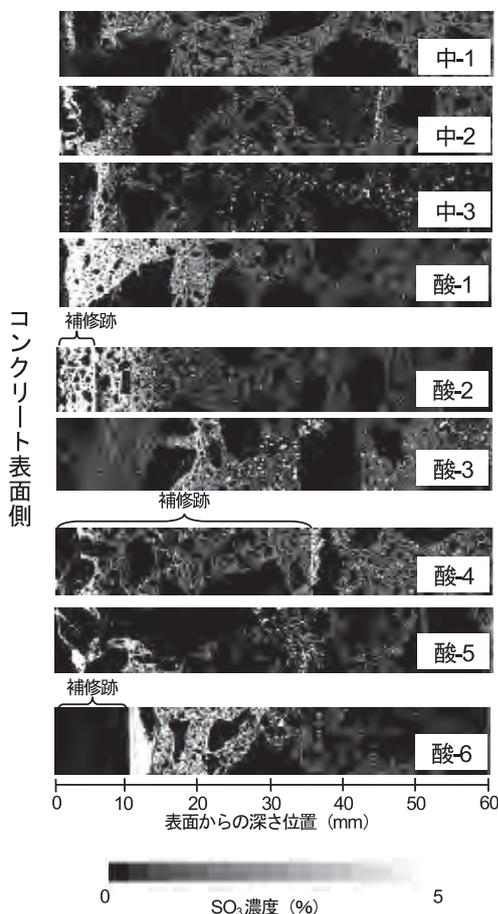
本検討の成果を以下にまとめる。

- (1) 下水管路内表面の水分のpHは、中性から強酸性の範囲に広く分布し、 SO_4^{2-} 濃度は、土木学会が示す劣化環境の目安(0.2%)以上の環境が多く存在することが分かった。
- (2) 下水管路内の外観について、pH3以上の環境では劣化状態が相対的に穏やかであり、pH3以下の環境では粗骨材の露出などが見られた。
- (3) コンクリートコアの分析結果から、中性環境では、侵食速度は相対的に穏やかである一方、酸性環境では侵食速度が大きい結果が得られた。中性域では典型的な硫酸塩劣化、酸性域では典型的な硫酸劣化が生じているものと推察された。

今後も検討を継続し、下水管路内表面の水分分析に着目した下水管路の維持管理手法を提案したいと考えている。

謝 辞

本研究は、大阪市建設局と筆者らとの共同研究「大阪市下水道管路施設を対象とした劣化予測手法の研究」の一環として実施したものである。大阪市建設局



図一 4 EPMAによる硫黄の面分析結果

の関係者各位には、多大なるご協力と貴重なご意見を頂戴した。ここに記して感謝の意を表する。

J C M A

《参考文献》

- 1) 田崎和江, 野中資博, 森忠洋, 野田修司: 微生物腐食を受けたコンクリートの鉱物学的研究 (2) モルタルの微生物腐食実験, 粘土科学, Vol.30, No.3, pp.178-186, 1990.
- 2) 吉田夏樹, 中山健一: H_2SO_4 および Na_2SO_4 の作用によるコンクリートの化学的侵食, 土木学会論文集 E2, Vol.71, No.2, pp.97-106, 2015.4.
- 3) 吉田夏樹, 中山健一: 硫酸および硫酸塩によるコンクリートの化学的侵食に関する一考察, コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, pp.715-720, 2013.
- 4) 吉田夏樹, 中山健一, 山中明彦, 鎌田敏郎: 表面水の成分に基づく下水管路の劣化機構に関する基礎的検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.38, No.1, pp.777-782, 2016.
- 5) 吉田夏樹, 中山健一, 山中明彦, 鎌田敏郎: コンクリート製下水管路の化学的侵食に及ぼす表面水成分の影響, 第53回下水道研究発表会講演集, pp.755-757, 2016.

【筆者紹介】

吉田 夏樹 (よしだ なつき)
 (一財)日本建築総合試験所
 試験研究センター 材料部 材料試験室
 室長代理 博士 (工学)



山中 明彦 (やまなか あきひこ)
 パシフィックコンサルタンツ(株)
 大阪本社 環境創造事業部 水事業推進室
 技術部長兼室長



鎌田 敏郎 (かまだ としろう)
 大阪大学大学院工学研究科 地球総合工学専攻
 教授 博士 (工学)

