

論文 既設濃縮余剰汚泥貯留槽の調査結果に基づく防食被覆工法の有効性の検討

今井 隆太*1・千々和 伸浩*2・藤澤 健一*3・藤井 学*4

要旨： 下水道コンクリート構造物では、硫酸によるコンクリート腐食の対策として防食被覆工法が採用されているが、長期供用後の実構造物に対し行った調査・分析の報告は少ないのが現状である。本研究で行った調査から、防食被覆層が残っている部分では、コンクリートが露出している部分と比較しコンクリート内部の硫黄濃度は低く、表層部のビッカース硬度の低下は生じていないことが分かった。これらの調査・分析結果に基づき、防食被覆工法の有効性を検討した結果、供用開始から 20 年経過した実環境下においても防食被覆層は硫酸によるコンクリート腐食の抑制に寄与し続けていることを確認できた。

キーワード： 濃縮余剰汚泥貯留槽, 防食被覆, 硫酸腐食, EPMA, 硫黄濃度分布, ビッカース硬さ

1. はじめに

下水道コンクリート構造物は、10 年を待たずして防食工事を再度実施する事例¹⁾がある。その原因は、硫酸によるコンクリートの腐食である。日本の下水道構造物での硫酸腐食は、1980 年以降に顕在化し相次いで報告されている。この事態を受けて、1987 年に日本下水道事業団がコンクリート腐食対策の技術基準であるコンクリート防食塗装指針(案)を制定した。そして、2002 年に設計・施工・維持管理にわたる総合的な腐食対策を明確化した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(以下、防食マニュアル)を制定した。

防食マニュアル²⁾では、コンクリート表面の被覆及びコンクリート自身の耐硫酸性向上の 2 種類がコンクリートへの対策として制定されている。コンクリート表面の被覆工法のうち、塗布型ライニング工法の施工実績が多い³⁾。しかしながら、防食対策が実施されても硫酸による腐食環境からコンクリート構造物が遮断されず、コンクリート腐食につながった事例⁴⁾がある。また、橋本ら⁵⁾が行った調査でも、防食被覆層の劣化を報告している。これらの表面異常の発生が部分的であったことや作業が困難な箇所で見られたことから、橋本らは経年劣化ではなく施工不良の可能性を指摘している。しかしながら、防食被覆層の劣化や剥離の有無によるコンクリートへの影響を技術的に評価・検討した研究はほとんどない。

そこで、防食被覆層によりコンクリートの硫酸腐食の抑制効果を検討することを本稿の目的とした。初めに、20 年間供用されたコンクリート構造物を対象とし、防食被覆層の有無に関わらず気相部や液相部の部材ごとに調査及びコア採取を行った。そして、採取したコアに対し、力学性能を評価するための強度評価試験を行うとともに、

硫黄の侵入深さを検討するために EPMA 試験を行った。これらの調査・試験に基づき、実構造物における硫酸腐食に対する防食被覆層の有効性を検討する。

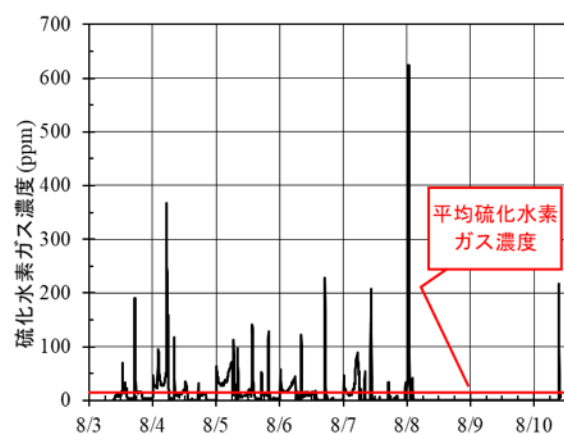
2. 下水処理場における調査

2.1 調査対象施設の概要

調査対象施設は、汚泥処理過程の濃縮余剰汚泥貯留槽である。防食マニュアルでは、硫化水素ガスが発生しやすい箇所として取り上げられている。この貯留槽では、2001 年に防食工事が行われ、槽全面を範囲としてエポキシ樹脂を用いた防食被覆(エポキシ樹脂+補強材 1 プライ積層、硬化後厚さ 0.7mm 以上)が行われた。そして、工事後 20 年経過した 2021 年に調査及び防食工事を実施した。

2.2 硫化水素ガスの発生状況

硫化水素ガス濃度の測定では、株式会社ガステックの拡散式硫化水素測定器(GHS-7AT)を用いた。測定条件



図一 硫化水素ガス濃度測定結果

*1 東京工業大学 環境・社会理工学院土木・環境工学系 (学生会員)

*2 東京工業大学 環境・社会理工学院土木・環境工学系准教授 (正会員)

*3 日本ジッコウ株式会社 技術研究所

*4 東京工業大学 環境・社会理工学院土木・環境工学系准教授



図-2 気相部の劣化状況

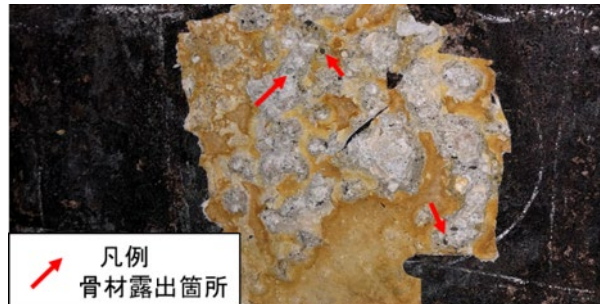


図-3 壁面の劣化状況



図-4 防食被覆層の表面の様子

は、ロギング間隔 5 分間で各測定区間の最大値を記録した。測定期間は、2021 年 8 月 3 日 9 時から 2021 年 8 月 10 日 10 時までの 7 日間である。

測定結果を図-1 に示す。平均硫化水素ガス濃度は、14.01ppm となった。この平均濃度から、調査施設の腐食環境は、防食マニュアルより腐食環境Ⅱ類に相当する。また、測定期間内において、8 月 8 日 0 時台に最大硫化水素ガス濃度 624ppm を観測し、この変動の大きさは筆者らが行った返流水槽での観測結果⁶⁾と同じ傾向である。最大硫化水素ガス濃度を観測した後、濃度の変化が起きていない原因は、8 日午前中の降雨により汚泥・汚水中の溶存酸素が多くなり嫌気性細菌である硫酸塩還元細菌の活性度が低下したためだと考えられる。

2.3 濃縮余剰汚泥貯留タンクの内部状況

濃縮余剰汚泥貯留槽内部の劣化状況を図-2 に示す。

気相部においては、梁及び柱の出隅部において防食被覆層の剥離が生じ、コンクリート腐食及び断面欠損に繋がっていた。また、天井及び壁面においても部分的に同様の現象が生じ、骨材が露出していた（図-3）。

気相部の防食被覆層表面及びコンクリートが露出している箇所の表面 pH を pH 試験紙により測定した。その結果、防食被覆層表面の pH は 1 程度で、コンクリート表面も同様 pH は 1 程度であった。

水位変動部や液相部での防食被覆層は、大きな膨れや剥離などの変状はなかったが、図-4 に示す小さなふくれが多数存在していた。防食被覆層の表面を pH 試験紙で、防食被覆層背後のコンクリートの pH をフェノールフタレイン溶液で測定した。防食被覆層表面は pH7 程度、

表-1 コアの採取箇所

箇所	劣化の有無
気相部	劣化部
	健全部
水位変動部	劣化部
	健全部
液相部	健全部

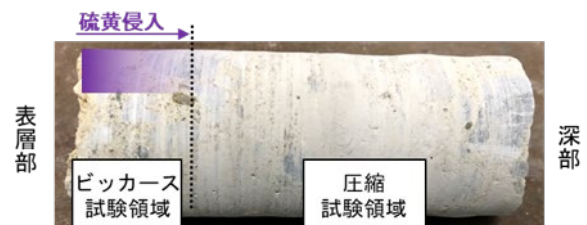


図-5 圧縮強さ試験体の採取位置

防食被覆層背後のコンクリートは pH9 以上であった。

2.4 採取コアの概要

コアは、壁面から表-1 に示す箇所から採取した。壁面からの劣化有無に関して、コンクリートが露出している箇所を「劣化部」、防食被覆層が残存している箇所を「健全部」と評価する。また採取コアの直径は 45 mm である。各試験では、対象箇所から複数採取したものを試験ごとに分けて使用し、試験体の再使用はしない。

3. 試験目的及び概要

3.1 圧縮強さ試験

硫酸腐食の影響を受けていない箇所（図-5）のサンプルに対し圧縮強さ試験を行い、使用されたコンクリート

本来の力学性能を評価する。一方、硫酸腐食の影響がある表層部については、圧縮強さ試験が困難であることから、ビッカース試験によって力学性能を評価する。

試験方法に関しては、JIS A 1107 及び JIS A 1108 に従った。試験体サイズが直径 45mm で高さ 90mm となるように、圧縮強度が表層部の劣化程度に左右されない深部から圧縮強さ試験体を採取した。また、载荷中のひずみより JIS A 1149 に基づき静弾性係数を算出した。

3.2 EPMA 試験

硫酸によるコンクリート腐食深さを評価するために EPMA 試験を行った。日本電子株式会社の電子プローブマイクロアナライザー (EPMA) を用い、硫黄元素、カルシウム元素及び鉄元素の濃度を、面分析により測定を行った。EPMA 試験の測定条件を表-2 に示す。

試験試料は端部及び劣化部保護のためにアクリル樹脂によって樹脂埋めを行い、乾式カッターにより切断した後、粒度 80, 180, 320, 400, 600, 800, 1200 番の順に研磨を行った。研磨後、表面の異物除去のために超音波洗浄を行った。

「硫黄侵入深さ」と「劣化深さ」を図-6 のように定義する。EPMA 試験から得られる硫黄の到達深さは、「硫黄侵入深さ」である。「劣化深さ」は、「硫黄侵入深さ」と劣化部コンクリートの表層部の剥落した「剥落深さ」の和とする。なお、調査時、腐食の進行が激しい箇所があり、施工当時のコンクリート表面位置を推定できなかったため、劣化部において「劣化深さ」は「硫黄侵入深さ」と一致せず、「劣化深さ」は「硫黄侵入深さ」よりも大きいことに注意が必要である。

3.3 ビッカース試験

硫酸イオンの侵入によりセメント硬化体の微小構造は

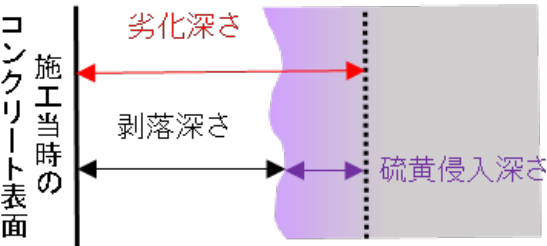


図-6 「劣化深さ」と「硫黄侵入深さ」の関係

表-2 EPMA 測定条件

試料分析サイズ	35×45 mm
プローブ径	100 μm
ピクセルサイズ	100×100 μm
単位測定時間	50 ms
加速電圧	15.0 kV
照射電流	100 nA
測定元素	S, Ca, Fe

変化するため、ビッカース試験によりコンクリート表層部の微小領域の硬度を測定し、力学特性の変化を検討する。

株式会社島津製作所の微小硬度計 (HMV-G31D-HC) を用い、試験力 980.7mN, 荷重保持時間 15 秒の条件で試験を行った。圧子には、対面角 136° のビッカース圧子を用い式(1)からビッカース硬さを測定した。

$$HV = 0.1891 \frac{F}{d^2}$$
 (1)

ただし、HV : ビッカース硬さ
F : 試験力(N)
d : くぼみの対角線長さの平均(mm)

測定箇所は、コンクリート表面から 0.1 (劣化部コアのみ)、0.3, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10.0, 15.0 (mm) の合計 14 点である。1 測定点につき 30 回測定を行い各測定位置において、95%信頼区間「平均値±1.96×標準偏差」を基に分布の歪み(非対称性)を考慮した「第 1 四分位値—0.983×四分位範囲」以上、「第 3 四分位値—0.983×四分位範囲」以下の範囲に存在する測定値を平均した。四分位値及び四分位範囲を用いた理由は、今回の試験データが正規分布に従わず、外れ値に影響を受けないように考慮したためである。

4. 試験結果及び考察

4.1 圧縮強さ試験

5 か所(表-1)のコアでの圧縮強度の平均値は 38.2N/mm², 変動係数は 0.18, 静弾性係数の平均値は 28.6kN/mm², 変動係数は 0.035 となった。圧縮強度の最も低かった箇所は水位変動部の劣化部で、設計基準強度 24.0N/mm² の 119%程度となった。硫酸による腐食を受けていない健全なコンクリートは、設計で想定した力学性能を満足する状態を維持できている結果となった。

圧縮強度及び静弾性係数と天井部からの深さとの関

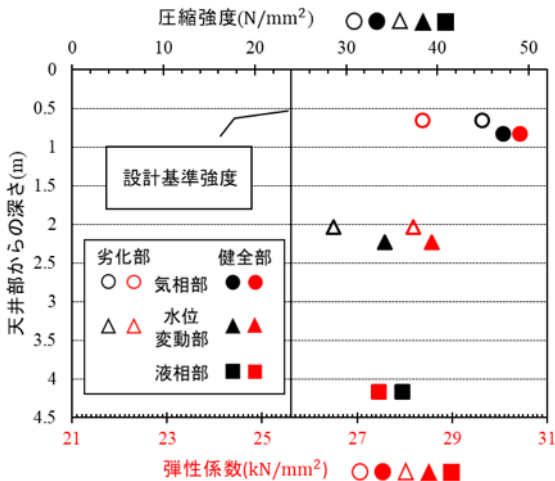


図-7 圧縮強度及び静弾性係数と深さの関係

係を図-7 に示す。圧縮強度は水位変動部あるいは液相部で低い結果となった。静弾性係数は、気相部が最も高く液相部で最も低い結果となった。この原因として、静弾性係数が液相部で最も小さいことからコンクリート中に何らかの要因で微細ひび割れが発生していた可能性や、液相部の圧縮強度が水位変動部よりわずかに高いことから施工時の打継ぎによるコンクリート特性に違いがある可能性などが考えられるが、本研究の範囲では特定することが出来なかった。

4.2 EPMA 試験

図-8 に硫黄の侵入状況、図-9 にカルシウムの溶脱状況を示す。健全部の結果において、劣化因子侵入面側で直線状に硫黄が分布している箇所は防食被覆層の領域である。EPMA の面分析結果を元にした、コンクリート表面から深さ 10mm までの濃度分布を図-10 に示す。

気相部の硫黄侵入深さは、劣化部で 7.2mm、健全部で 3.8mm となった。劣化部では、硫黄濃度が 5.0%に達して

いる領域で、カルシウムの溶脱が 3.2mm の深さまで見られた。この領域では、S/Ca モル比から、エトリンガイト及び二水石膏の生成が推定できたため、コンクリート腐食はかなり進行していると考えられる。健全部では、防食被覆層背後のコンクリート部分に濃度の高い箇所があるが、図中の上側は濃度が高くないため、防食被覆層が剥離していた箇所から硫酸が拡散してきたかピンホールなどの欠陥部分から硫酸が拡散した可能性がある。この硫黄が侵入している領域では、S/Ca モル比からモノサルフェートの生成が推定されたため、コンクリート腐食を引き起こす量の硫酸は侵入していないと考えられる。したがって、防食被覆層が残り、なおかつ欠陥がない箇所では、硫酸腐食は抑制できている。

水位変動部の硫黄侵入深さは、劣化部で 7.8mm、健全部で 0.6mm となった。劣化部において、気相部に比べ硫黄濃度が低い理由は、コア採取時あるいは供用中に表層部の硫黄濃度の高い脆弱層が剥離したため、硫黄濃度の

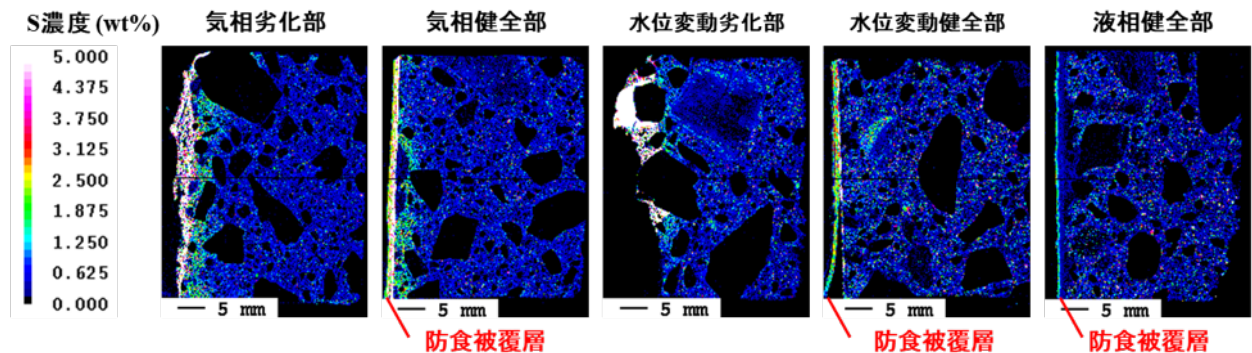


図-8 硫黄元素の侵入状況（劣化因子侵入面：左側）

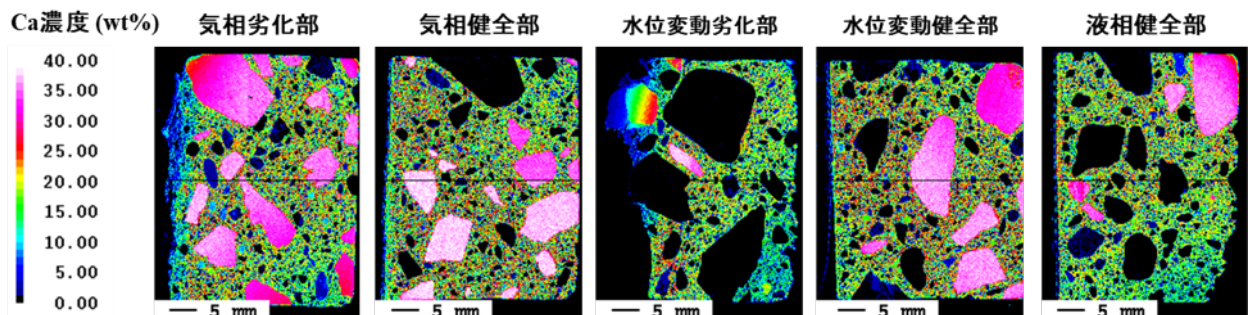


図-9 カルシウム元素の溶脱状況（劣化因子侵入面：左側）

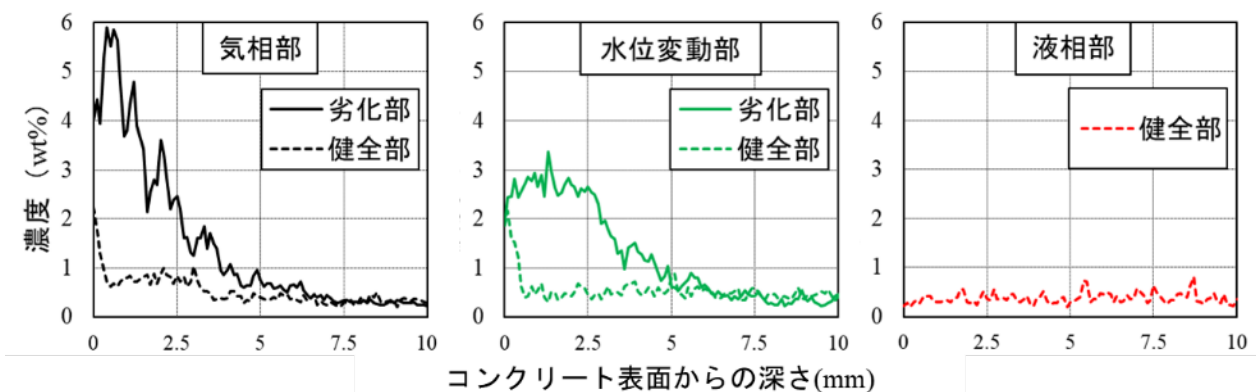


図-10 硫黄濃度分布

低い領域が表面に露出したためだと考える。劣化部に比べ健全部は、気相部と同様に硫黄濃度が低いため、防食被覆層により硫酸腐食環境から遮断できていると考えられる。

液相部では、コンクリート中へ硫黄の侵入が起きておらず、防食被覆層表面で一部濃度が高い領域がありつつも硫黄の侵入はその表層部に限られている。したがって、液相部では、汚泥が嫌気状態で硫酸分子が硫化物に還元されるため硫酸が生じにくかった可能性が考えられる。

図-11 に気相劣化部及び水位変動劣化部における鉄元素のEPMAの面分析結果を示す。硫酸によるコンクリート腐食は二水石膏及びエトリンガイトの境界面にFe層が形成される²⁾が、本試験においてはFe層の形成は見られなかった。

4.3 ビッカース試験

図-12 にビッカース硬度分布を示す。深さ0mmに関して、劣化部ではコンクリートの剥落が起きているため、施工当時のコンクリート表面位置ではない。健全部では、コンクリートの剥落が起きていなかったため、施工当時のコンクリート表面を表す。

気相部の劣化部だけ、硬度低下が2か所(図-12中の①と②)で生じている。1か所目(①)は、コンクリート表面から0.1mm付近である。この領域では、硫酸イオンの侵入による膨張性化合物の破壊、溶脱による強度低下が生じていることに起因している可能性がある。2か所目(②)は、7~8mmの領域である。この硬度低下の原

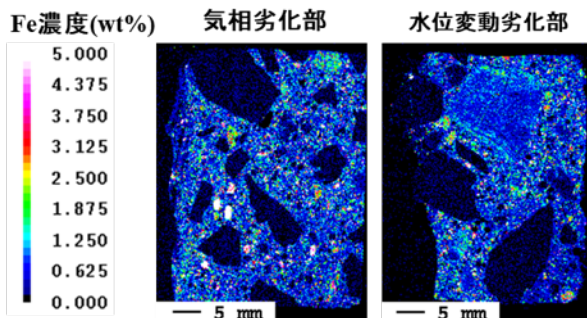


図-11 鉄元素の分布状況(劣化因子侵入面:左側)

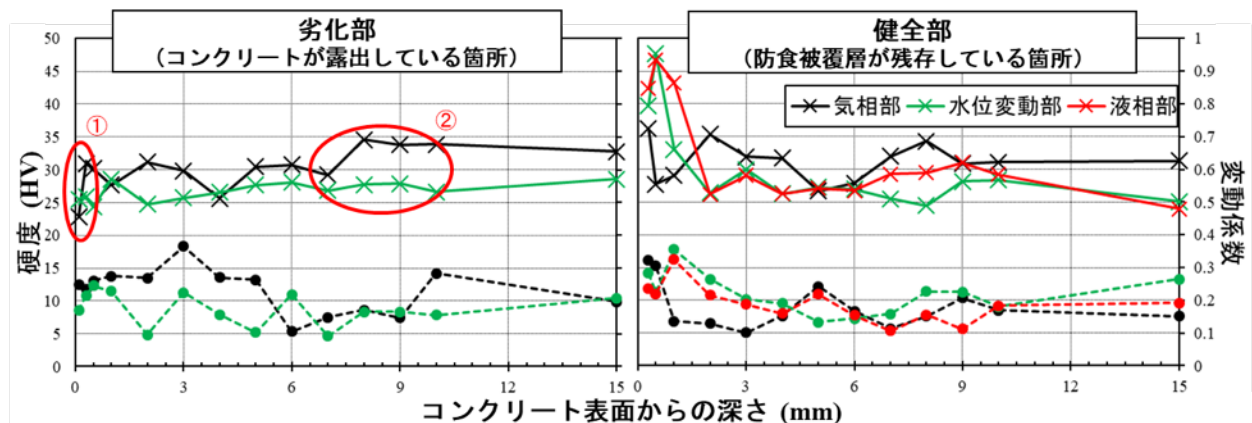


図-12 ビッカース硬度分布(実線:硬度, 点線:変動係数)

因は、硫黄浸透のフロント領域で起こる硬度増加により硫黄の侵入領域との間に硬度差が生じたためだと考えられる。前田らは硫酸イオンが初めて到達した場合、硬度は直ちに低下せずに、若干硬度が大きくなる傾向があることを報告している⁷⁾。EPMAの結果より、ビッカース試験体においても硫黄浸透が深さ8~10mmまで進行している可能性があるため、深さ7mmと比較し深さ8mmにおける硬度差が若干大きくなったと考える。

水位変動部の劣化部においては、気相部で見られた硬度変化は起きていなかった。水位変動部では、硬度低下が起きる表層部が外的作用により剥落したため硬度低下は起きなかったと考えられる。

健全部においては、試験箇所に関わらず、表層部の硬度が大きくなる傾向が見られた。硬度が大きくなった要因として、劣化部と比較しコンクリート表面が剥落せずに、硫酸の侵入初期による硬度上昇あるいは、施工時のコンクリート中の未水和セメントが供用期間中に樹脂内を透過してきた水分と反応し構造組織が緻密になった可能性が考えられる。

5. 調査・分析に基づく防食被覆工法の有効性

濃縮余剰汚泥貯留槽は、コンクリートの防食対策として、エポキシ樹脂による防食被覆工法が採用されていた。防食被覆工法の目的はコンクリート構造物をコンクリート腐食環境から遮断することである²⁾。本調査対象施設である汚泥貯留槽は、防食マニュアルにおいて硫酸によるコンクリート腐食への配慮が必要であるとしている。本調査施設においては、梁や柱の出隅部及び壁面のコンクリートが露出している箇所を除き、防食被覆層が残存している箇所では20年経過しても硫酸腐食環境から遮断されていた。

実際に壁面から採取したコアに対し実施した各種試験から、気相劣化部及び水位変動劣化部の表層部では、高濃度の硫黄が分布し、硬度の低下を引き起こしている。一方で、気相部の健全部でも硫黄の侵入が見られるが、

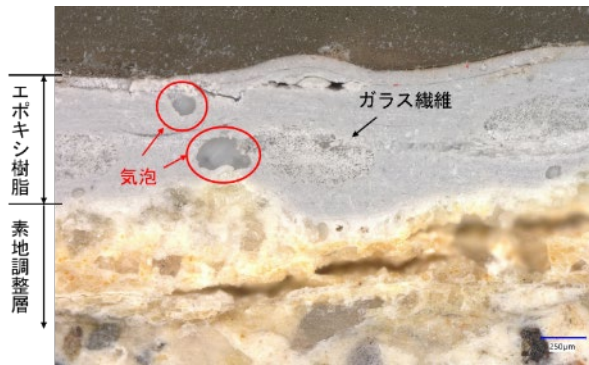


図-13 防食被覆層断面図

劣化部と比較し硫黄濃度は小さく、硬度低下は生じず、むしろ表層部の硬度が大きくなった。また、防食被覆層が残っている水位変動部や液相部では、硫酸によるコンクリート腐食の進行を抑制できていた。以上から、適切な施工によってエポキシ樹脂による防食被覆が実施されれば、コンクリート躯体を硫酸腐食環境から長期間保護することが可能だと考えられる。

硫酸腐食が進行している箇所を改めて見ると図-2 に示す通り梁や柱の出隅部、あるいは壁面で生じている。出隅部では構造的に防食被覆層の厚さが減少しやすい部位である。また採取したコアの防食被覆層断面部からエポキシ樹脂に内在される気泡が見つかった（図-13の赤丸）。このような局所的に施工厚が規定の厚さを満たさない場所では、硫酸がコンクリートに達するまでの時間が短くなり、防食被覆の早期の剥離剥落に繋がった可能性がある。今後、下水道施設を確実に延命化していくためには、このような施工などに起因したばらつきの影響を受けにくい防食工法の開発が急務であると考えられる。

6. まとめ

本論文では、濃縮余剰汚泥貯留槽で調査・コア採取を行い、採取したコアに対し分析を行った。調査・分析に基づき、防食被覆工法の有効性の議論を行った。得られた知見を以下に示す。

- (1) 濃縮余剰汚泥貯留槽は、エポキシ樹脂による防食被覆工法がコンクリート防食対策として実施されていた。しかしながら、梁・柱の出隅部や壁面の一部でコンクリートの露出が見られた。この槽内は、硫化水素ガスが平均 14.01ppm 発生し、防食被覆層表面及びコンクリート露出箇所の表面は pH が 1 に達している箇所もあったが、防食被覆層下のコンクリート表面はアルカリ領域であった。
- (2) 防食被覆層の有無による硫酸腐食の進行を確認するために、採取したコアで分析を行った。各種分析

を通し、防食被覆層がコンクリート表面に残っていることにより硫黄の侵入は抑制でき、表面硬度の低下は生じていないことが分かった。

- (3) 各種分析の結果より、防食被覆工法により 20 年間経過しても硫酸腐食環境からコンクリート腐食を抑制できることが分かった。一方で、腐食が起きている箇所は、構造的要因や内在される気泡により局所的に施工厚が規定の厚さを満たさないと考えられる。このような施工などに起因したばらつきの影響を受けにくい防食工法の開発が急務であると考えられる。

謝辞

本研究は、公益信託下水道振興基金の助成を得て実施したものである。検討にあたっては国立研究開発法人土木研究所の宮本豊尚様、日本ジコウ株式会社の倉田知一様にも有益なご助言を賜りました。また E PMA 試験では、東京工業大学オープンファシリティセンター分析部門にご協力いただきました。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) 大脇英司, 宮原茂禎, 荻野正貴, 新藤竹文: 耐硫酸コンクリートを活用した下水道施設の整備と再生, コンクリート工学, 54 巻, 12 号, pp.1169-1177, 2016
- 2) 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, 平成 29 年 12 月
- 3) 日本下水道事業団技術戦略部: 硫酸腐食対策の充実による施設長寿命化 (平成 29 年度～令和 3 年度), 令和 4 年 3 月
- 4) 久保田慶太, 河村翔太, 鈴木重聡, 三縄義和: 既存ポンプ場・処理場の躯体調査と硫化水素濃度測定に関する取り組み, 第 53 回下水道研究発表会, pp.296-298, 2016
- 5) 橋本敏一, 瀧本由樹, 山森隼人, 糸川浩紀: 長期間供用された耐硫酸防食被覆層の性能等の実態, 第 59 回下水道研究発表会, pp.649-651, 2022
- 6) 今井隆太, 千々和伸浩, 藤井学: 下水道コンクリートの実測環境状態を反映するための予測手法の提案, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文報告集, 第 21 巻, pp.277-282, 2021
- 7) 前田悦孝, 松藤泰典, 原田志津男, 米澤敏男: 硫酸酸性地盤に接する高品質コンクリートの暴露 7 年目の微小構造, コンクリート工学年次論文集, Vol.22, No.1, 2000