

論文 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

吉田 夏樹*1・中山 健一*2・山中 明彦*3・鎌田 敏郎*4

要旨: 本研究では、コンクリート製の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て採取手法を検討し、水分の分析データに基づき劣化機構を考察した。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、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を明らかにした。化学的侵食が懸念される環境では、環境分析データに基づいた検討を進めることの重要性を改めて指摘した。

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

コンクリートを化学的に劣化させる物質に硫酸 (H_2SO_4) や硫酸塩 (Na_2SO_4 , MgSO_4 など) がある。筆者は室内実験において、pH および SO_4^{2-} 濃度を様々に調整した溶液に供試体を浸漬させた結果から、作用する溶液の pH および SO_4^{2-} 濃度によって劣化機構 (硫酸劣化, 硫酸塩劣化) や侵食 (本論では、劣化因子 (SO_4^{2-}) の浸透を指す) 速度が異なることを報告した¹⁾²⁾。また、この結果から、化学的侵食が懸念される構造物においては、コンクリートを劣化させる外部環境の化学分析データに基づいて劣化機構などを解明する必要性を指摘した。

コンクリートが化学的侵食を受ける構造物の代表例として、下水処理施設や下水管路では、 H_2SO_4 に起因したコンクリートの劣化現象が生じることが知られている³⁾。下水中に含まれる SO_4^{2-} が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 が下水管内のコンクリート表面の水分 (結露水など) に溶け込むと、硫黄酸化細菌の働きにより H_2SO_4 が生じ、下水面より上部のコンクリート表面を劣化させるものと考えられている。ただし、現状では、管路内の H_2S 濃度の分析は行われるものの、劣化を直接的に導くコンクリート表面の水分はあまり分析されないことから、劣化環境の実態や劣化機構の詳細については、必ずしも明確ではない。

そこで本研究では、大阪市内の下水管路を研究対象とし、コンクリートを直接的に劣化させる表面水の分析に主眼を置いた新たな調査手法を立案することや、環境濃度と下水管路の劣化現象との関係について新たな知見を得ることを目的とし、詳細な検討を行った。

2. 試料の採取方法および分析方法

2.1 コンクリート表面の水分

(1) 水分の採取方法

本研究では、コンクリート表面の水分分析に着目し、大阪市内の下水管路の 37 箇所から水分を採取した。試料の採取は、十分に換気を行ったマンホール内に作業員が入り、手の届く範囲で行った (写真-1)。作業環境の過酷さから、採取位置は 1 箇所あたり 1 点のみとし、下水管路内の主に天井部分より採取した。なお、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



写真-1 マンホール内における作業の様子

*1 (一財) 日本建築総合試験所 材料部材料試験室 主査 博 (工) (正会員)

*2 (一財) 日本建築総合試験所 材料部材料試験室

*3 パシフィックコンサルタンツ (株) 環境創造事業部水事業推進室 室長

*4 大阪大学大学院工学研究科 地球総合工学専攻 教授 博 (工) (正会員)

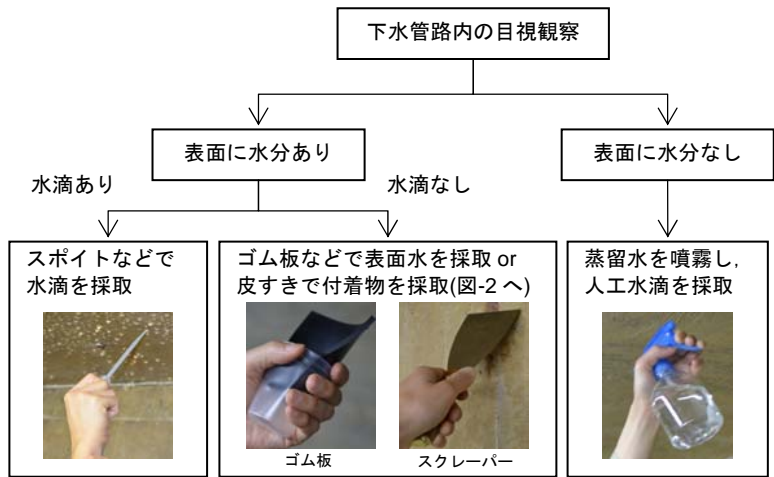


図-1 下水管路内表面の水分の採取フロー

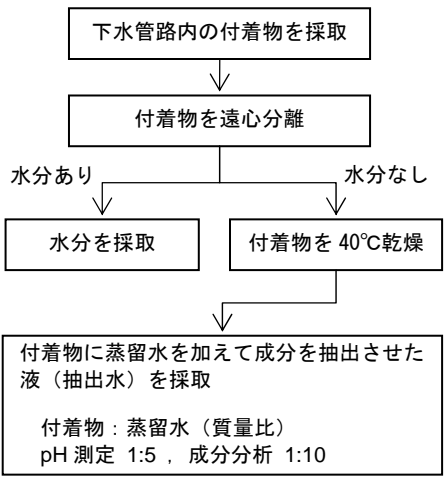


図-2 付着物の分析フロー

着物の遠心分離で水分が採取できない場合、付着物を 40°C の空气中で乾燥させたのち、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、地盤工学会が示す土の分析方法（JGS0211 および 0241）を参考に、pH 測定は 1：5、成分分析は 1：10 とした。管路内に表面水や付着物がない場合、蒸留水を噴霧してできた水滴（以下、「人工水滴」と呼ぶ）を直ちに採取することとした。採取方法の違いによる分析値の関係を確認するため、表面水と抽出水を採取したうちの数箇所、人工水滴を同時に採取した。

(2) 水分の分析方法

各試料を 0.20μm のフィルターでろ過して不純物を取り除いたのち、pH は、少量の水滴で測定できる pH 計で測定し、SO₄²⁻濃度は、ろ紙に試料を 50μl 滴下して乾燥後、蛍光 X 線分析装置 (XRF) で各種元素の定性分析 (FP 法による半定量分析) を行った。なお、硫黄 (S) についてのみ定量分析を行ったのち、採取水の中で全ての S が SO₄²⁻に酸化されていると仮定し SO₄²⁻濃度に換算した。

2.2 コンクリートコア

(1) コアの採取方法

コンクリート表面の水分分析を終えたのちに、改めてコアの採取を計画し、水分の pH が 1~3 および pH7 付近の環境（本論では、前者を酸性域、後者を中性域と呼ぶ）から、それぞれ 3 箇所および 6 箇所（計 9 箇所）の採取場所を選定した。採取場所の詳細は後述する。採取位置について、水分を採取した管路内の天井部分ではなく、採取作業および補修作業の容易さを考慮し、マンホールの側壁からコアを採取することとした。

(2) コアの分析方法

採取したコアについて、外観観察及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、点分析および面分析を行った。

3. 分析結果および考察

3.1 コンクリート表面の水分分析

(1) 水分の SO₄²⁻濃度と pH の関係

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。下水管路のコンクリートは H₂SO₄ によって侵食されると考えられていることから、まずは、各採取水の pH と SO₄²⁻濃度を測定した結果を図-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。

SO₄²⁻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ていた。SO₄²⁻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、SO₄²⁻濃度が 5.24% と、極めて厳しい環境条件も見られた。さらに、pH3 以下の強酸性域の試料について、SO₄²⁻濃度は図中に示した純粋な硫酸に含まれる SO₄²⁻の理論濃度よ

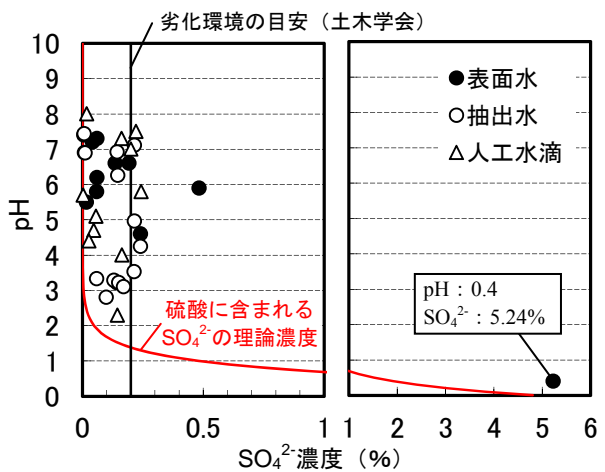


図-3 SO₄²⁻濃度（定量値）と pH の関係

りも高いことから、硫酸だけではなく硫酸塩が混在することによって、 SO_4^{2-} 濃度が高まっていると考えられた。

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。同一箇所において採取した表面水と人工水滴の分析値の関係を図-4に、抽出水と人工水滴の分析値の関係を図-5に示す。図-4では人工水滴の SO_4^{2-} 濃度の方が低くなる傾向が見られ、図-5では幾つかのデータで人工水滴のpHが中性に近づく傾向と、人工水滴の SO_4^{2-} 濃度の方が低くなる傾向が見られる。これより、図-3に示した抽出水と人工水滴の値は、実際にはpHはさらに低く、 SO_4^{2-} 濃度はさらに高い場合があるものと推察される。ただし、表面水、抽出水、人工水滴の間には概ね相関関係があり、抽出水および人工水滴ともに、定性的には環境条件の強弱を評価できているものと考えられる。

(2) 水分の SO_4^{2-} 以外のイオン濃度とpHの関係

SO_4^{2-} 以外の分析値について、 Cl^- 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} の濃度とpHとの関係を図-6に示す。 Cl^- 濃度について、

顕著に高い環境は認められなかった。陽イオンについて、相対的に Ca^{2+} 濃度が高いことから、 SO_4^{2-} と共存する H^+ 以外の陽イオンは主に Ca^{2+} と推察される。 Na^+ が2箇所でも相対的に高いが、これを除くと Na^+ と K^+ 濃度は全体的に低い。また、 MgSO_4 は特有な劣化($\text{Mg}(\text{OH})_2$ やM-S-Hの生成を伴う脆弱化)を導くことが知られているが⁴⁾、 Mg^{2+} の含有量が顕著に高い箇所は認められなかった。 SO_4^{2-} 以外のイオン濃度について、化学的侵食と関連し、特筆すべき特徴は認められなかった。

(3) pHおよび SO_4^{2-} 濃度と管路表面の外観との関係

下水管路表面の外観の一例を写真-2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、粗骨材の露出や、つららが見られる箇所もあった。なお、つららの成分や形成メカニズムの詳細は、本研究の範囲内では明らかにならなかった。既往の室内実験の結果¹⁾²⁾と照らし合わせると、pH3以下の範囲では、主に酸と SO_4^{2-} の作用(典型的な硫酸劣化)、pH3以上の範囲では、主に SO_4^{2-} の作用による劣化(典型的な硫酸塩劣化)が懸念された。

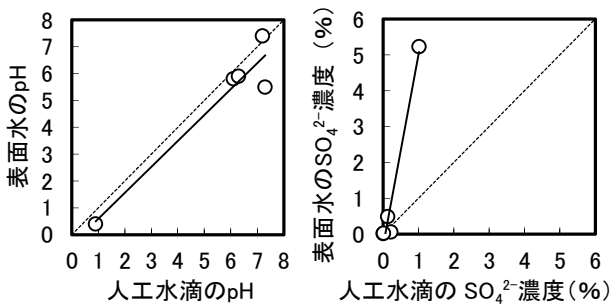


図-4 表面水と人工水滴の分析値の関係

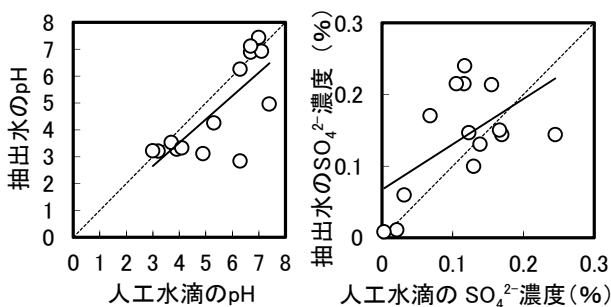


図-5 抽出水と人工水滴の分析値の関係

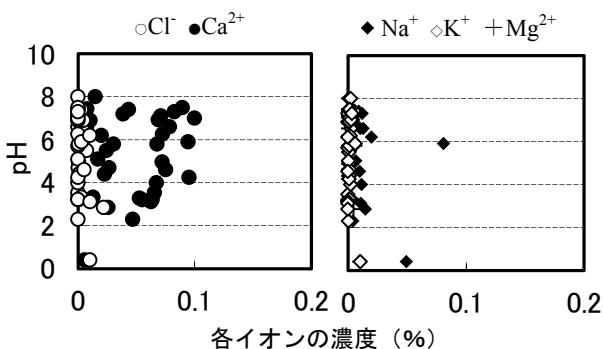


図-6 各イオン濃度(半定量値)とpHの関係



pH:7.4, SO_4^{2-} :0.01%未満

pH:7.1, SO_4^{2-} :0.21%



pH:5.8, SO_4^{2-} :0.24%

pH:2.8, SO_4^{2-} :0.10%



pH:2.3, SO_4^{2-} :0.15%

pH:0.4, SO_4^{2-} :5.24%

写真-2 コンクリート表面の劣化状況(一例)

3.2 コンクリートコアの分析

(1) コアの採取場所

水分の分析結果を考慮し、図-7 に示すとおり、中性域の環境から3箇所、酸性域の環境から6箇所を選定し、コアの採取を行った。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。

(2) コアの外観観察

各コアのマンホール内表面側の外観を写真-3 に示す。全てのコアでコンクリート表面の劣化（スケーリングや粗骨材の露出）が確認された。酸性環境は相対的に劣化状態が大きく見え、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-4）。ただし、補修履歴の詳細は不明であった。

(3) コアの EPMA 分析による劣化現象の考察

各コアの断面について、コア表面から深さ 60mm までの範囲を対象とし、EPMA により S 元素の面分析を行った結果を図-8 に、面分析結果から描いたセメントペースト中の濃度分布（30mm 範囲）を図-9 に示す。いずれのコアにも S が浸透しており、浸透深さなどに異なる点が

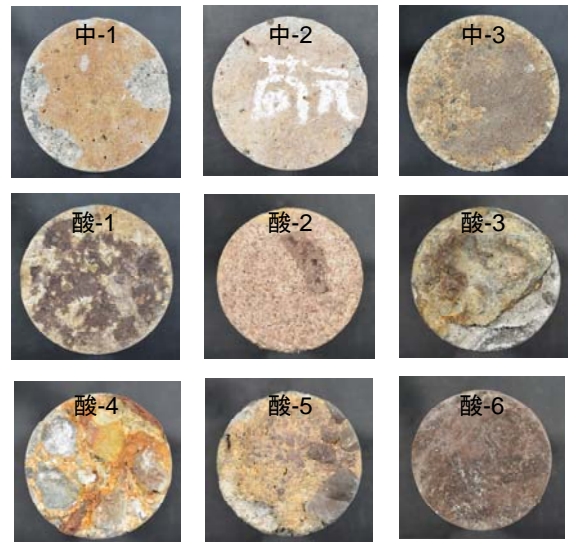


写真-3 各コアのマンホール内表面側の外観

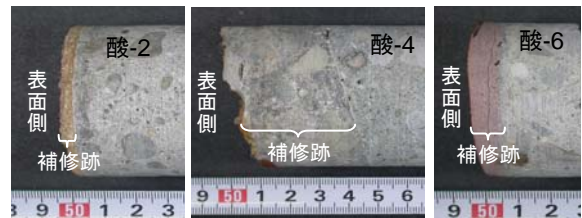


写真-4 一部のコアに見られた補修跡

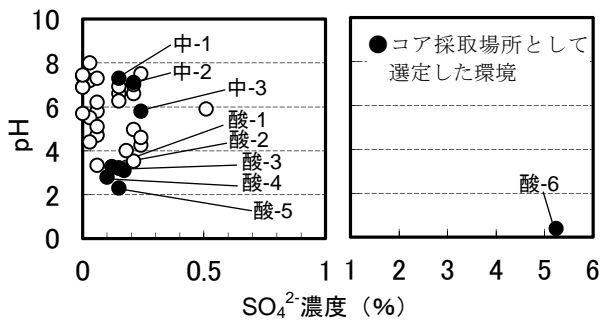


図-7 コア採取場所と水分の分析結果との関係

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。

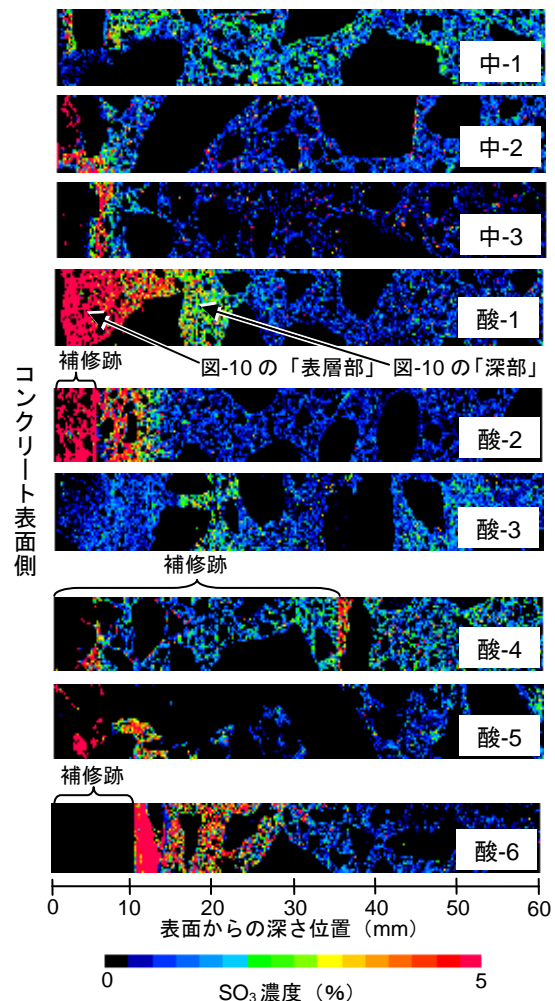


図-8 EPMAによる各コアのSO₃の面分析結果

見られた。以下に、詳細な分析結果を示す。

典型的な硫酸や硫酸塩による劣化現象では、特徴的な生成物（二水セッコウ（Gyp）とエトリンガイト（Ett））が見られる¹⁾²⁾。酸-1を例に、EPMAにより点分析を行った結果を図-10に示す。表層部にはGyp（CaO：SO₃=1：1）が脈をなして生成し、それより深部では、Ett（CaO：Al₂O₃：SO₃=6：1：3）と推察される物質が生成していた。Gypに富んだ層の生成は、典型的な硫酸劣化の特徴である¹⁾²⁾³⁾。なお、硫酸塩劣化では、このようなGyp層は観察されない。このようにして各コアの分析を行った結果を表-2にまとめる。酸-1、酸-2において、典型的な硫酸劣化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ると、補修時（酸-4、6）に

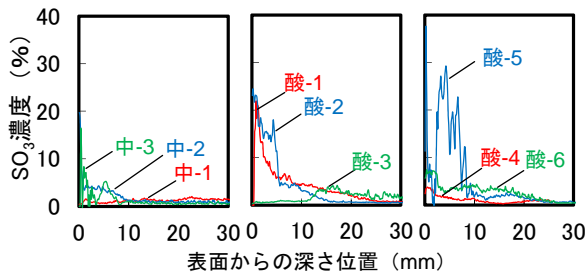


図-9 セメントペースト中の濃度分布（SO₃）
 註）酸-2、4、6は被覆層を除いて濃度分布を描いた。

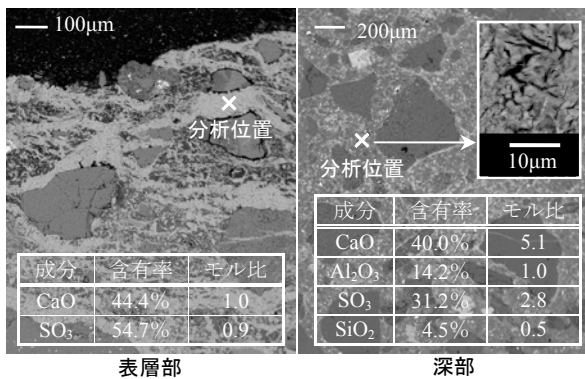


図-10 EPMAによる点分析結果（酸-1）

表-2 コアの外觀観察及びEPMA点分析結果

名称	外觀観察	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（3mm厚）、Ett
酸-2	スケーリング、補修跡	Gyp層（5mm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（CaSO₄・2H₂O）
 Ett：エトリンガイト（3CaO・Al₂O₃・3CaSO₄・32H₂O）

Gyp層が取り除かれた可能性や、管内流水のしぶきの作用を受け、脆弱なGyp層が欠損した可能性が考えられた。

次に、EPMA面分析結果から、ペースト中のAl₂O₃、Fe₂O₃の濃度分布を描いた結果を図-11に示す。硫酸の作用を受けたコンクリートでは、FeやAlがコンクリート内部で濃縮することが報告されており⁵⁾、細孔溶液のpHが1～2でFeが、2.5～3.5でAlが沈着するとされている。これを参考にすると、酸性環境下では、ほとんどの試料でFeとAlの濃縮が見られた。一方、中-3の環境においても濃縮が見られ、過去に硫酸の作用を受けたのちに、緩衝作用や希釈作用によって表面の水分が中性域となった可能性が示唆された。

(4) コンクリートの侵食速度の推定

コンクリートの侵食速度を比較するため、図-8および図-9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-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¹⁾²⁾を考慮し、侵食速度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

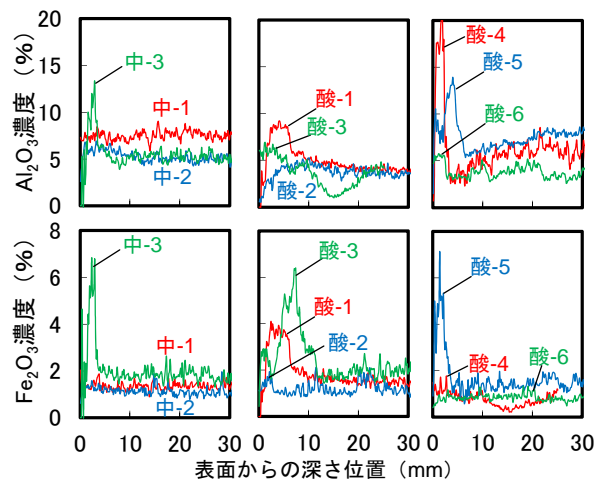


図-11 セメントペースト中の濃度分布（Al₂O₃（上段）、Fe₂O₃（下段））

表-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)

除いて算出した結果を、参考値として示す。

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が得られ、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結果が得られた。実環境下においても、筆者の室内実験の結果¹⁾²⁾と同様の結論を得ることができた。下水関連施設においては、 H_2S から微生物の作用により生成する H_2SO_4 による劣化が懸念されてきたが、実際には様々な環境が存在し、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た。化学的侵食が懸念される環境では、環境分析データに基づいた検討を進めることの重要性を改めて強調したい。

4. 今後の課題

本研究の中で、幾つかの不明な点が残されたため、今後の課題として以下に述べる。

図-12 に、酸-3 について EPMA により Mg および Ca の面分析を行った結果を示す。表層には Mg が浸透し、Ca が溶脱する様子が観察され、 Mg^{2+} が導く特有な劣化現象⁴⁾が懸念された。ただし、表面水中の Mg^{2+} の濃度は、約 0.002% と低い値であった。

図-13 に、酸-4 について EPMA により Cl の面分析を行った結果を示す。被覆層へと Cl が浸透する様子が観察され、周辺の管路では塩害が懸念された。ただし、表面水中の Cl の濃度は、約 0.03% と低い値であった。

また、前述したとおり、中性域と評価された環境においても、コアの分析では硫酸の作用を過去に受けたと思われるデータが得られた。

以上のように、表面水の分析結果とコアの分析結果が必ずしも一致しないケースが見られた。本検討で得られた水分の分析値は、水分を採取した一時点での分析結果

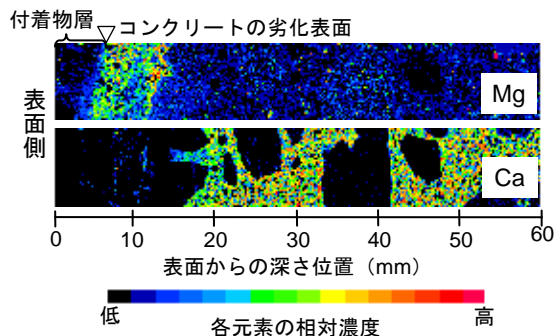


図-12 EPMAによるMgとCaの面分析結果(酸-3)

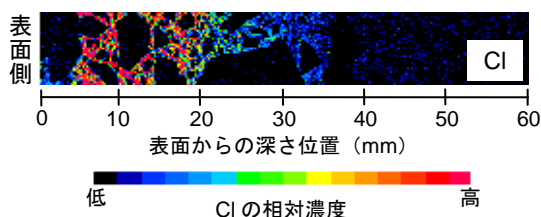


図-13 EPMAによるClの面分析結果(酸-4)

であるため、環境変化の履歴を捉えることはできない。今後、環境濃度と劣化現象の関係をより詳しく検討するには、経時的に変化する表面水の各種イオンの濃度を連続的に捉える方法の検討や、季節による温度変化、 H_2S 濃度の経時変化と関連した検討が必要と思われる。また、表面水の詳細な分析データを取得して下水管路の維持管理に活用する方策を検討することは、作業環境の過酷さからコアの採取が容易ではない下水管路においては有効な手段になり得るものと考えられる。

5. まとめ

本研究では、大阪市内の下水管路内からコンクリート表面の水分およびコンクリートコアを採取して分析し、以下に示す成果を得た。

- 下水管路内表面の水分分析に着目した新たな調査手法を示した。
- 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明らかとなった。
- 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やつららの形成が見られた。
- 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 SO_4^{2-} 、酸性域では酸と SO_4^{2-} の作用による劣化が生じているものと推察された。
- 化学的侵食が懸念される環境では、環境分析データに基づいた検討を進めることの重要性を指摘した。

参考文献

- 1) 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
- 2) 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
- 3) 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
- 4) 吉田夏樹, 中山健一: MgSO_4 および Na_2SO_4 溶液に浸漬させた各種モルタルの劣化現象, コンクリート工学年次論文集, Vol.37, No.1, pp.709-714, 2015
- 5) 上田洋, 高田潤, 立松英信: セメントペーストと酸との反応特性, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.17, No.1, pp.991-996, 1995