HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	微小電極を用いた下水道構造物の腐食機構の検討
Author(s)	佐藤, 久; 佐々木, 裕一; 小山田, 浩之; 岡部, 聡
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 11, 69-72
Issue Date	2003-10-31
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/7048
Type	bulletin (article)
Note	第11回衛生工学シンポジウム（平成15年11月6日（木）-11月7日（金） 北海道大学学術交流会館）. 一般セッション. 1 上下水道事業と施設管理. 1-4
File Information	11-1-4_p69-72.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

1－4　微小電極を用いた下水道構造物の腐食機構の検討

○ 佐藤　久 (八戸工業大学)、佐々木　裕一 (八戸工業大学大学院)、小山田　浩之 (エヌエス環境)、
岡部　聡 (北海道大学大学院)

1．はじめに

下水道構造物におけるコンクリート腐食が問題となって久しい。コンクリート腐食に関してはこれまでに多数の研究がなされ、様々な腐食対策が考案されてきた。しかしながら、コンクリート腐食環境は多様であり、必ずしも所期の効果を発揮できない場合があることが明らかとなってきた。このため、対処療法ではない、総合的なコンクリート腐食対策の確立が急務となっている[1)]。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、硫酸塩還元反応および硫黄酸化反応はコンクリート表面に形成された生物膜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施設内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。供試体を容器内に固定した後、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、pH濃度分布を測定した。測定中は培地をスターラーで撹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±2.2mg-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±0.6mg/L、ORPは-4±24mVであった。このことから、H_2Sは

マンホール内で生成されたものではないと考えられた。返流水中のCODは190±60mg/L、DOCは100±40mg/L、SO_4^{2-}は6.5±6.5mg-S/Lであったことから、H_2Sはマンホールの約10m上流に存在する汚泥濃縮槽において硫酸塩還元反応により生成されたと推察された。マンホール内の気相中には30±20ppm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触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触する部分には、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積している部分には糸状性生物膜は付着していなかった。返流水と直接接触しない底面から約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ヶ月間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。

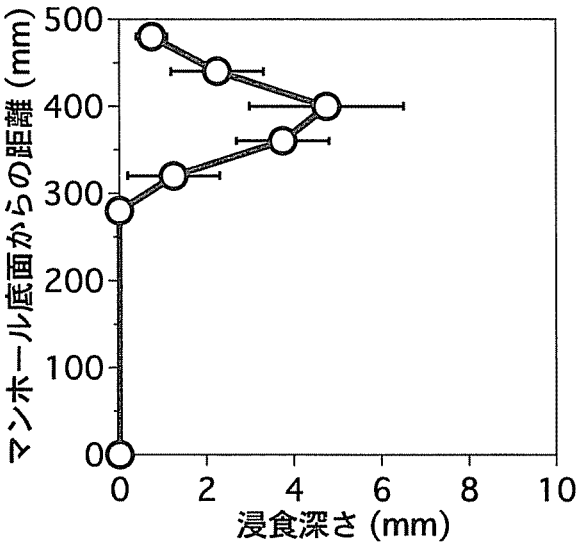

Fig.1マンホール深さ方向の モルタル供試体浸食深さの分布

3．4生物膜および石膏内の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、深さ約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は約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。

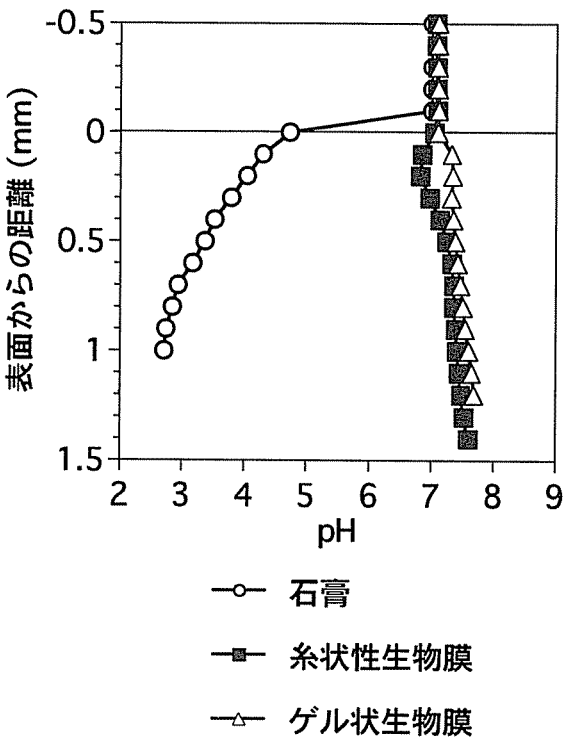

Fig.2モルタル供試体表面に形成された生物膜内および石膏内のpH分布

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H^+濃度分布から、Fickの拡散第2法則を用いて石膏の各深さにおける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、それ以深において減少した。石膏内の最大H^+濃度は4600μMであった。投入から65分後には石膏内のH^+濃度が低下し、最大H^+濃度は2700μM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、最大H^+濃度は1800μMであった。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。従って、pH微小電極を用いて石膏内のH^+濃度を測定する場合には、測定用培地に投入してから出来るだけ早く測定を開始することが望ましいといえる。以上の結果から、実際の石膏内のH^+濃度分布を最も良く表していると考えられるのは投入から15分後のH^+濃度分布である。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。

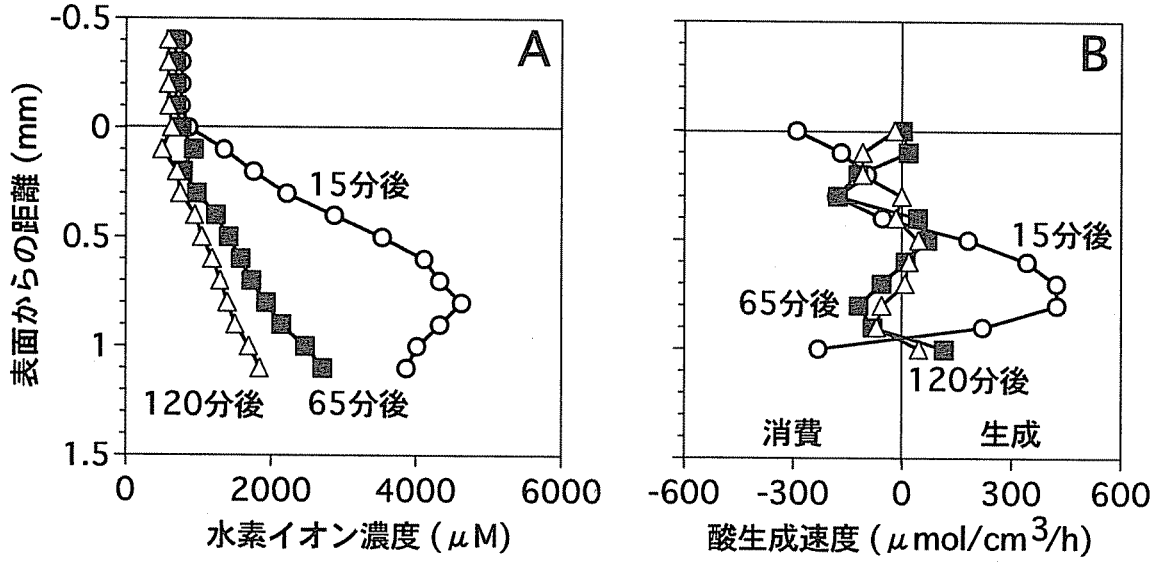

Fig.3石膏内の水素イオン濃度(A)および酸生成速度(B)の経時変化

3．6石膏内の酸生成速度

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速度を解析した(**Fig.4**)。O_2と硫黄を共存させるため、硫黄酸化細菌のエネルギー源としてH_2Sの代わりにチオ硫酸を用いた。約24時間石膏を培地内に浸積させた結果、石膏内のH^+濃度は約100μM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、等が考えられた。

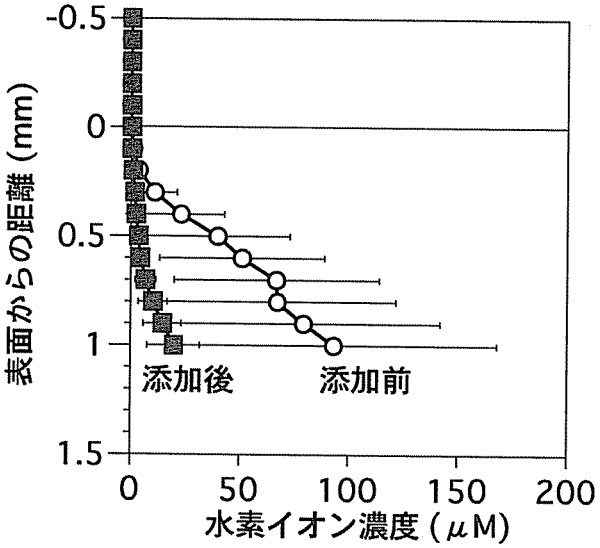

Fig.4チオ硫酸添加前 および添加後の石膏内水素イオン濃度分布

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速度を解析した。マンホール内の約12ヶ月設置したモルタル供試体の浸食深さは最も激しく腐食した部分において約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。石膏内の酸生成速度は低いことが明らかとなった。

[参考文献] 1) 日本下水道事業団・技術評価委員会・防食専門委員会 (2002) 下水道構造物に対するコンクリート腐食抑制技術及び防食技術の評価に関する報告書、水、**44(1)**、32-40.