第58回下水道研究発表会
N-6-1-3
2021/08/19

下水処理場における防食被覆層の劣化要因としての各所の有機酸濃度・組成の実態

日本下水道事業団 (JS)
○橋本敏一・細川和也(現・横浜市)・瀧本由樹・糸川浩紀

Japan Sewage Works Agency

背景および目的

有機酸による劣化の可能性のある事例 (濃縮汚泥受槽)▼

背景

- 近年、ビルピットに施工された塗布型ライニング工法における、有機酸に起因する劣化の発生(防食被覆層の膨れや破損など)が報告されている。
- 下水道施設においても、汚水や汚泥の腐敗などにより、有機酸が高濃度となり得る施設では、有機酸による防食被覆層の劣化が発生する可能性がある。
  ⇒ H29年12月にJS防食技術マニュアル※を改訂し、防食被覆層に耐有機酸性を求める場合の品質規格を新たに規定。

※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

- 下水道施設における有機酸の発生箇所や濃度などの知見は十分でないのが実状である。

目的

- 下水道施設各所における有機酸の濃度や組成を把握することにより、有機酸による防食被覆層の劣化への対応策の確立に資する。

分析試料の採取

調査処理場の概要と試料採取箇所

処理場名	A	B	C	D
処理能力(日最大)	21,760 m^3/日	48,900 m^3/日	44,905 m^3/日	22,100 m^3/日
排除方式	分流式	分流式(一部合流)	分流式	合流式
水処理方式	標準活性汚泥法	標準活性汚泥法	標準活性汚泥法	標準活性汚泥法
汚泥処理フロー	生汚泥 余剰汚泥 ↓ 重力濃縮 ↓ 機械濃縮 ↓ 消化 ↓ 脱水	生汚泥 余剰汚泥 ↓ ↓ 重力濃縮 機械濃縮 ↓ 消化 ↓ 脱水	生汚泥 余剰汚泥 ↓ ↓ 重力濃縮 機械濃縮 ↓ 消化 ↓ 脱水	生汚泥 余剰汚泥 ↓ 機械濃縮 ↓ 脱水
試料採取箇所	[水処理工程] 流入下水、最初沈殿池越流水(沈後水)、最初沈殿池スカム [汚泥処理工程] 上記フローに示す各所の汚泥、重力濃縮槽スカム、脱水分離液[A、Bのみ]			

- 4箇所の下水処理場において、水処理および汚泥処理工程の各所から試料を採取。

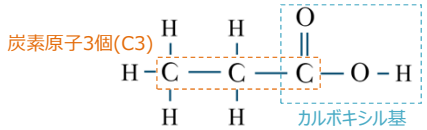
分析項目および方法

分析項目および方法

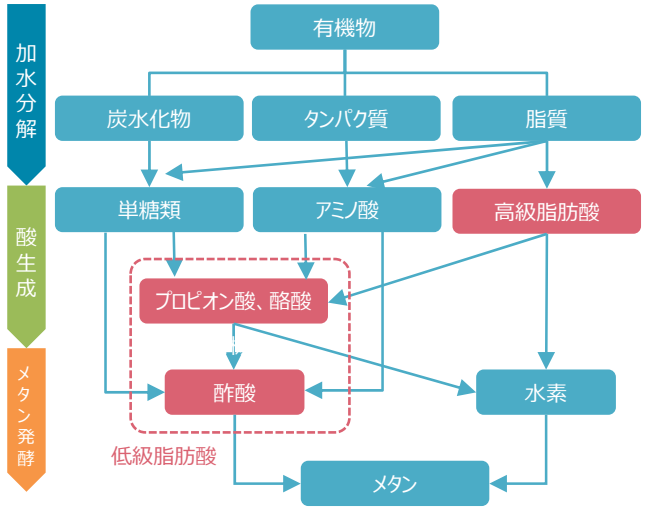
分析項目	対象数	代表例の略号および示性式	分析方法
低級脂肪酸 (C1～6)	8 種類	酢酸(C2:0)： CH_3COOH プロピオン酸(C3:0)：CH_3CH_2COOH 酪酸(C4:0)： $CH_3(CH_2)_2COOH$	• 遠心分離上澄液を孔径0.45μmメンブレンフィルターでろ過。 • ろ液をイオンクロマトグラフ法で分析。
高級脂肪酸 (C12～22)	20 種類	パルミチン酸(C14:0)：$CH_3(CH_2)_{12}COOH$ ステアリン酸(C18:0)：$CH_3(CH_2)_{16}COOH$ オレイン酸(C18:1)： $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$	• NaCl共存下でヘキサン抽出。 • 三フッ化ホウ素メタノール法で誘導体化。 • ガスクロマトグラフ質量分析法で分析。

◆有機酸：酸性を示す有機化合物の総称。

◆脂肪酸：カルボキシル基を1個もち、炭素原子が鎖状に連結した有機酸の総称。



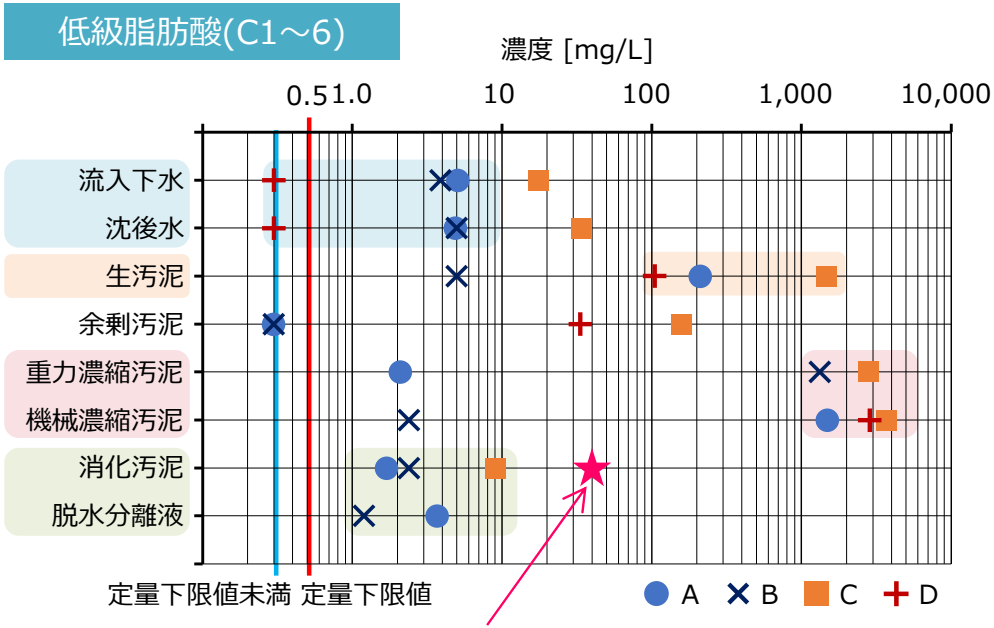
脂肪酸の構造式の例:プロピオン酸(C3:0)

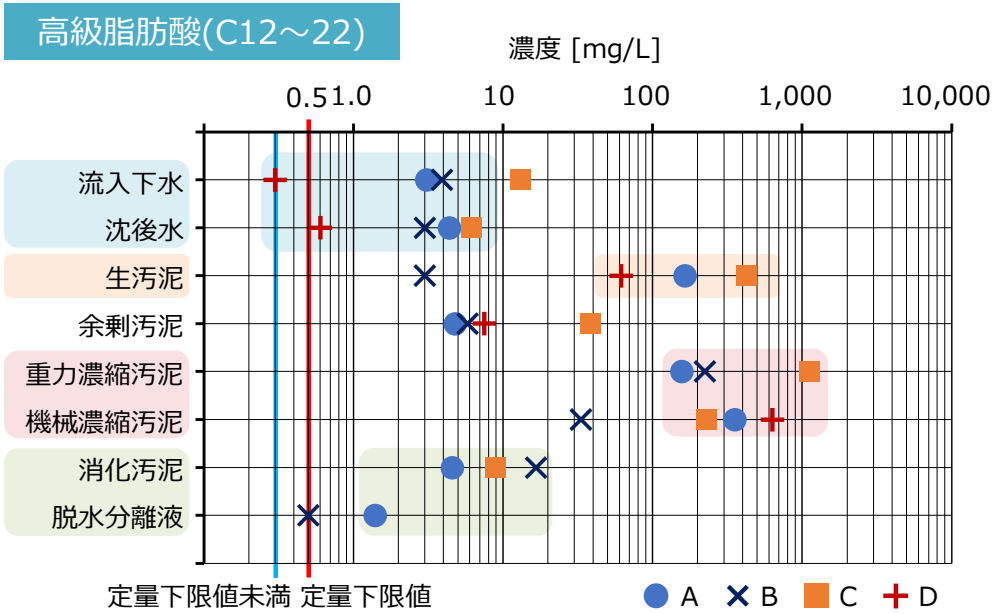


[参考]嫌気性消化における主な有機物分解経路

- 有機物の分解過程で生じる有機酸である脂肪酸を分析対象とした。
- ビルピット内の防食被覆層の劣化に関する既往文献での排水および浮遊物(オイルボール)の分析結果を参考にして、低級脂肪酸(C1～6)8種類、高級脂肪酸(C12～22)20種類の計28種類の脂肪酸を定量分析。定量下限値はいずれも0.5mg/L。
- 総脂肪酸濃度＝低級脂肪酸濃度＋高級脂肪酸濃度 で算出。

水試料および汚泥試料中の脂肪酸濃度(1)





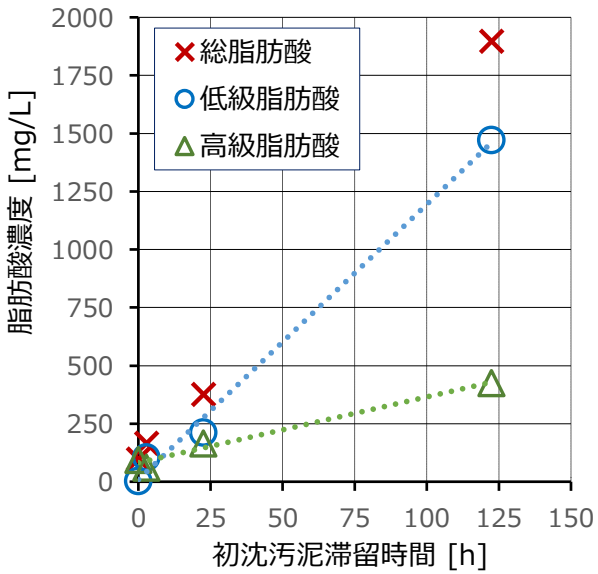
正常状態の消化汚泥中の低級有機酸濃度:40mg/L以下

脂肪酸濃度の分析結果(水・汚泥試料)

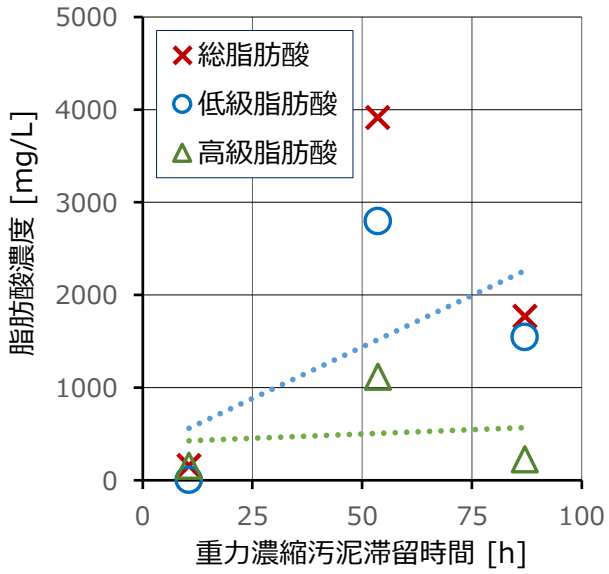
- 流入下水や沈後水は、C処理場を除き、低級・高級脂肪酸ともに10mg/L以下。
- 生汚泥や濃縮汚泥は、一部を除き、百～千mg/Lのオーダーであり、特に濃縮汚泥の低級脂肪酸の濃度が高かった。
- 消化汚泥や脱水分離液は、低級・高級脂肪酸ともに低く、流入下水や沈後水と同程度。
  (消化汚泥)

水試料および汚泥試料中の脂肪酸濃度(2)

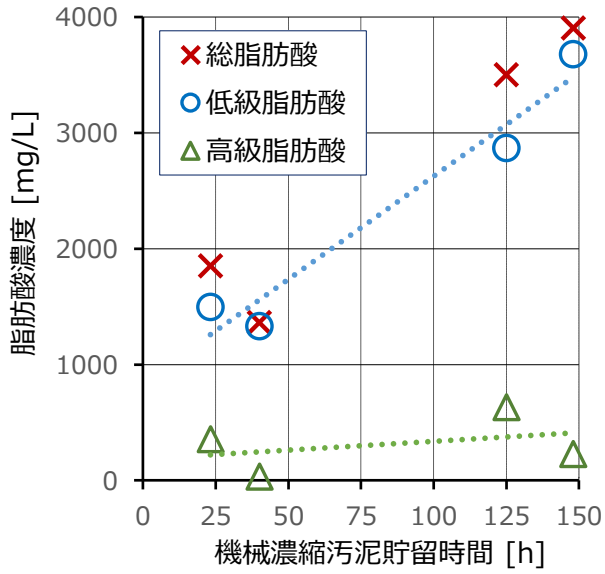
生汚泥



重力濃縮汚泥



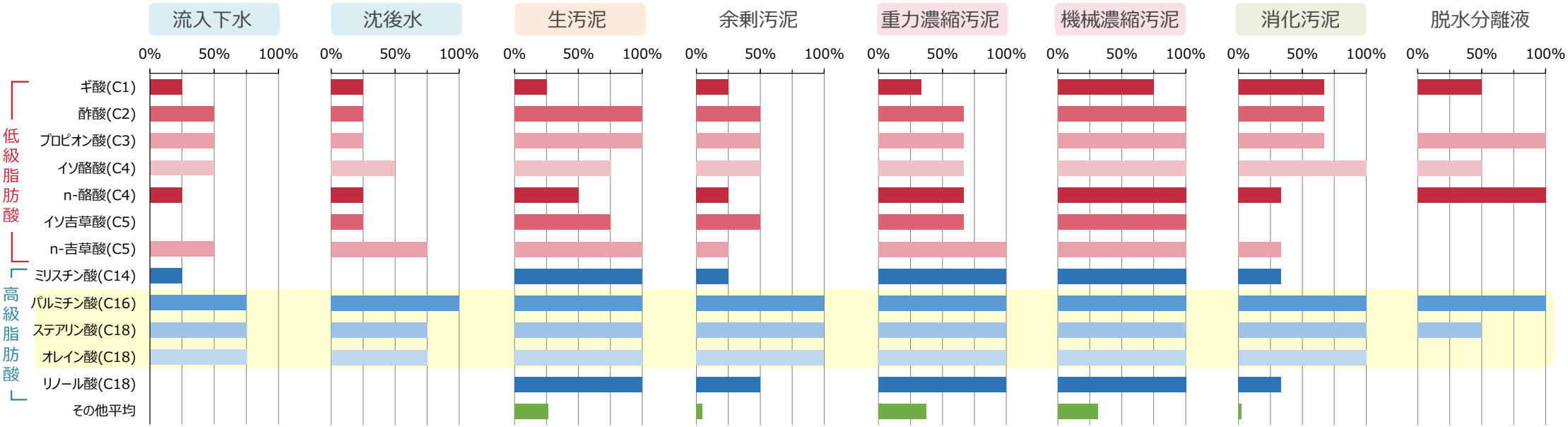
機械濃縮汚泥



各所の汚泥滞留時間と脂肪酸濃度の関係

- 生汚泥や濃縮汚泥の脂肪酸濃度は、各所の汚泥滞留(貯留)時間が長くなるほど、高くなる傾向が認められ、その傾向は低級脂肪酸の方が顕著であった。
- 汚泥の滞留(貯留)時間が長くなるほど、汚泥の腐敗が進行することにより、有機物が分解され、脂肪酸濃度が高くなることが要因と考えられる。

水試料および汚泥試料の各脂肪酸の検出率

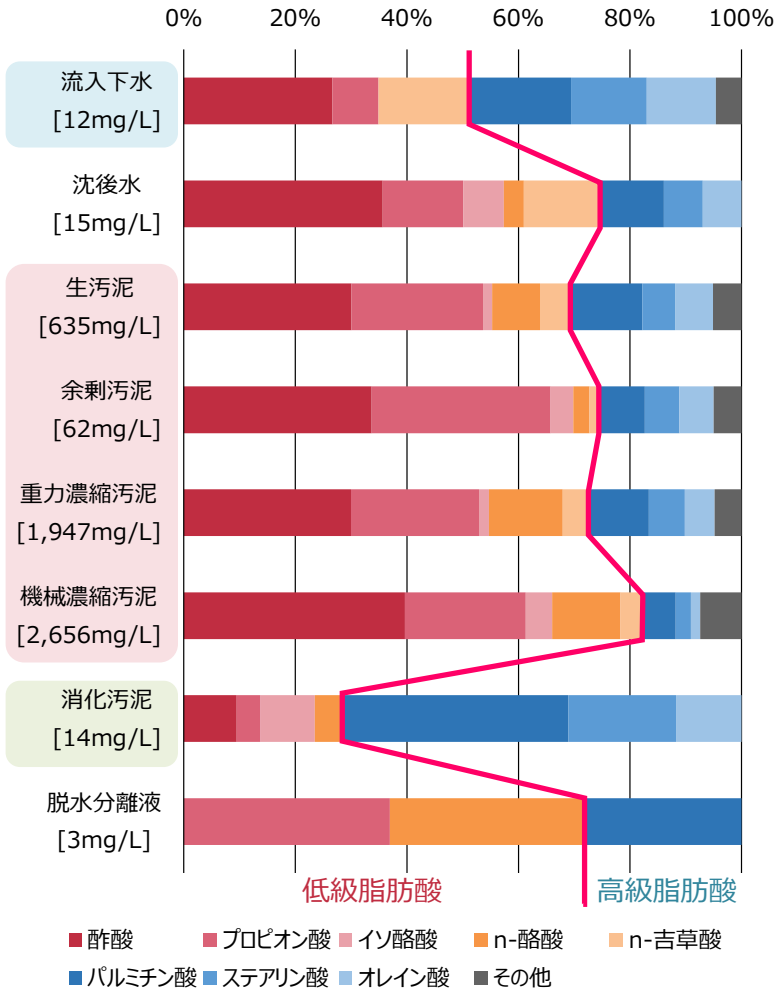


※ 検出率[%]=定量下限値以上の分析試料数/分析試料数×100

水・汚泥試料における各脂肪酸の検出率

- 水試料は、汚泥試料と比較して、各脂肪酸の検出率は全体的に低かった。一方、生汚泥や濃縮汚泥(特に機械濃縮汚泥)は、各脂肪酸の検出率が全体的に高かった。
- パルチミン酸、ステアリン酸、オレイン酸の3種の高級脂肪酸は、全ての汚泥試料で検出され、水試料における検出率も高かった。また、汚泥試料(特に生汚泥、濃縮汚泥)では、3種以外の複数の高級脂肪酸が検出された。

水試料および汚泥試料中の脂肪酸組成



水・汚泥試料中の各脂肪酸の構成比率

[ ]内は平均的な総脂肪酸濃度を表す。

- 平均的な各脂肪酸濃度より各所の脂肪酸の平均的な構成を求めた。

各脂肪酸の構成比率[%]=平均的な各脂肪酸濃度/平均的な総脂肪酸濃度×100

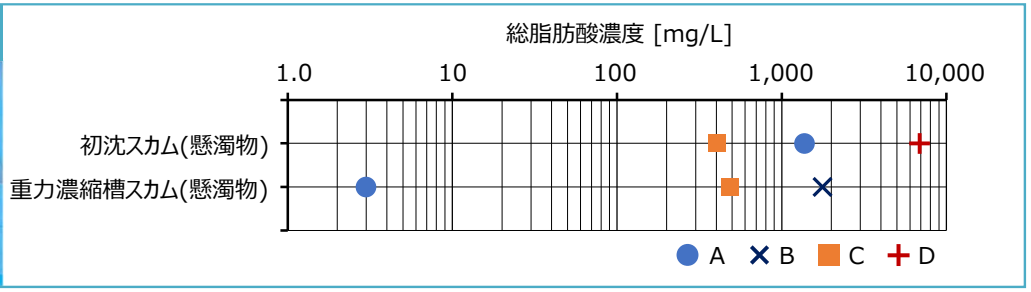
ここで、平均的な各脂肪酸濃度[mg/L]=定量下限値以上の平均値[mg/L]×当該脂肪酸の検出率[%]

平均的な総脂肪酸濃度[mg/L]=Σ(平均的な各脂肪酸濃度[mg/L])

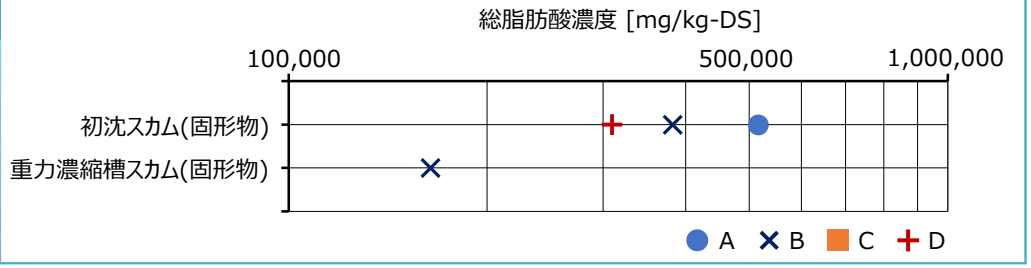
- 流入下水は、低級脂肪酸と高級脂肪酸の構成比率は同程度であった。
- 沈後水や消化汚泥以外の各所汚泥、脱水分離液は、低級脂肪酸が70～80%程度を占めていた。
  - 酢酸(30～40%程度)、プロピオン酸(20～30%程度)の2種で大部分を占めていた。
- 消化汚泥は、パルチミン酸、ステアリン酸、オレイン酸の3種の高級脂肪酸が全体の約7割を占めていた。

スカム中の脂肪酸の濃度および組成

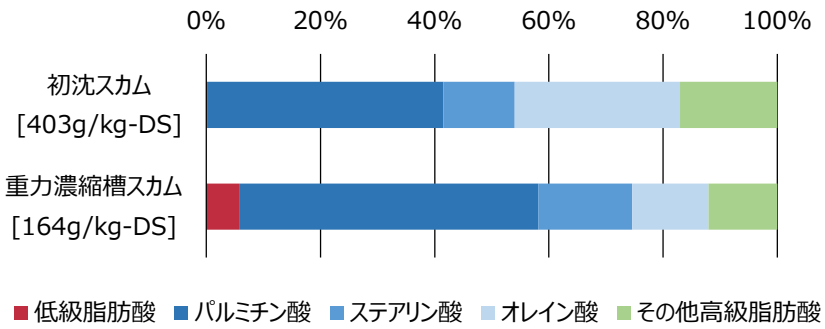
懸濁物状スカム



固形物状スカム



脂肪酸濃度の分析結果(スカム試料)



固形物状スカムにおける各脂肪酸の構成比率

[ ]内は平均的な総脂肪酸濃度を表す。

- 採取したスカムの試料状態により、濃度や組成に違いが認められた。
- 懸濁物状スカム
  - 濃度：生汚泥や濃縮汚泥と同程度以上(A処理場除く)。
  - 組成：生汚泥や濃縮汚泥と同様な傾向(データ非掲載)。
- 固形物状スカム
  - 濃度：水試料や汚泥試料と比較して極めて高濃度。
  - 組成：全試料から20種の高級脂肪酸が全て検出。
    パルミチン酸・ステアリン酸・オレイン酸の3種が全体の8割を占めていた。

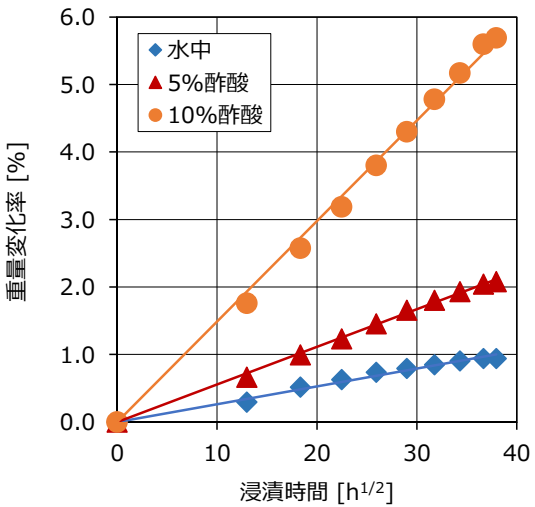
考察とまとめ

有機酸劣化に関する既往知見

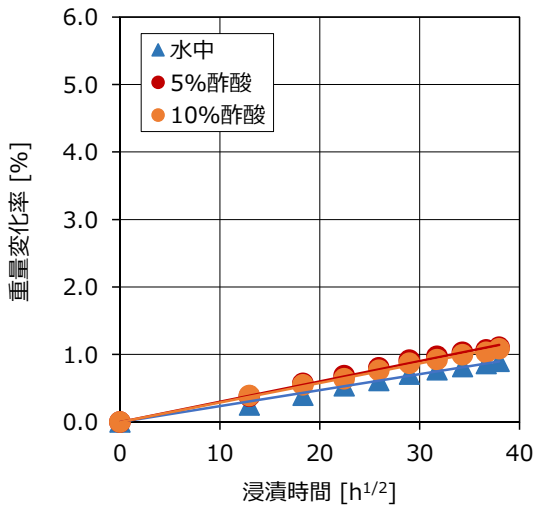
- 有機酸は防食被覆層内に侵入し、膨潤といった物理的劣化や加水分解等の化学的劣化を生じる場合がある。
- 防食被覆層への有機酸の侵入速度は濃度依存性が高い。
  - ➢ 右図例では、直線の傾きが侵入速度に相当。
- 分子量の大きい有機酸(高級脂肪酸)の方が侵入速度が大きい。

- 既往知見より、有機酸が高濃度となる場合や高級脂肪酸と接触する場合、有機酸劣化に対する留意が必要。

一般型エポキシ樹脂
(耐有機酸性なし)



耐有機酸型エポキシ樹脂
(耐有機酸性あり)



・侵入速度は浸漬時間の平方根に比例(硫酸と同様)。
・耐有機酸性のない一般型樹脂では、酢酸濃度が高いほど、傾き＝侵入速度が大きい。
・耐有機酸型樹脂は、酢酸水溶液浸漬でも水中浸漬と傾きはほぼ同等。

[参考] 酢酸浸漬試験結果の例

出典: 橋本ら(2020)防食被覆層の有機酸劣化に関する基礎的検討,
第57回下水道研究発表会講演集　※図一部改変

考察とまとめ (続き)

調査結果の総括

- 生汚泥、濃縮汚泥の脂肪酸濃度が高く、酢酸とプロピオン酸が70～80%を占め、これと3種の高級脂肪酸で大部分を占めた。
  各所の汚泥滞留(貯留)時間が長くなるほど、脂肪酸濃度が高くなる傾向が認められた。
- 固形物状スカムの脂肪酸濃度が極めて高く、高級脂肪酸が大部分を占めていた。

＋有機酸劣化に関する既往知見

今後の課題等

- 汚泥やスカムが長時間滞留する可能性がある施設や部位(重力濃縮槽、汚泥貯留槽、スカムピットなど)については、防食被覆層の有機酸劣化への対応(耐有機酸型樹脂の採用、汚泥腐敗防止など)を検討する必要があることが示唆された。
- 今後さらに有機酸劣化に関する知見を蓄積し、JS防食技術マニュアルに反映する。

調査にご協力頂きました自治体の関係者各位に感謝申し上げます。

ご清聴ありがとうございました

Japan Sewage Works Agency

Hashimotot@jswa.go.jp

https://www.jswa.go.jp/g/gi.html