

防食被覆層有機酸劣化及びコンクリート炭酸劣化に関する調査

日本下水道事業団
技術戦略部 技術開発企画課 山森隼人



調査の概要（１）

背景

- 下水道施設におけるコンクリート構造物の主な劣化要因：硫化水素に起因する「硫酸」
- JSでは、硫酸によるコンクリート腐食を対象に腐食対策技術の開発および技術基準の整備を実施。

課題

- 下水道施設における硫酸以外の劣化要因：有機酸、炭酸、硝酸、塩酸、オゾン 等
- 近年、「**有機酸による防食被覆層の劣化**」や「**炭酸によるコンクリート劣化**」事例が報告されているが、これらについての十分な知見がない。
- 硫酸以外の劣化要因に着目した下水道施設における総合的な腐食・劣化対策技術が必要。

目的

- 実施設での現地調査や室内試験をとおして有機酸および炭酸に係る調査を行い、**有機酸による防食被覆層の劣化および炭酸によるコンクリート劣化に関する基礎的な知見**を得る。

調査の概要（２）

～これまでの取り組み～

有機酸環境 実態調査

- ・ 下水道施設における有機酸の濃度や組成の実態調査（２か年）。
- ・ 下水道施設４箇所の水処理施設および汚泥処理施設から試料を採取し分析。

防食被覆材 浸漬試験

- ・ 防食被覆工法で使用する防食被覆材を浸漬させ、耐有機酸性能に関する試験を実施（３か年）。
- ・ 防食被覆材メーカー５社・１０種類の防食被覆材を使用。

炭酸劣化 実態調査

- ・ 炭酸によるコンクリートの劣化環境および劣化状況に関する実態調査（３か年）。
- ・ 下水道施設６箇所において、コンクリートの劣化環境に係る各種環境測定・水質分析、コンクリート劣化状態の調査を実施。

調査の背景と目的

◆防食被覆材浸漬試験

【背景】

- ・ 近年、エポキシ樹脂を用いた防食被覆層の施工箇所（ビルピットなど）において、有機酸に起因する劣化が発生。
- ・ 下水処理場内でも、有機酸濃度が高くなり得る施設があるため、H29年度に「JS防食マニュアル」※１を改定し、耐有機酸性を求める場合の品質規格を新たに設定。
- ・ 有機酸による防食被覆層の劣化現象や劣化に伴う物性変化などについては、十分な知見がないのが実情。

※１：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



有機酸による劣化の可能性のある事例
（濃縮汚泥槽）

【目的】

- ・ 防食被覆材の酢酸浸漬試験により、**有機酸による防食被覆層の劣化に関する基礎的な知見を得る。**

ビルピットと下水処理場の有機酸濃度の例

ビルピット内汚泥※２	約200,000mg/L
重力濃縮槽汚泥※３	約4,000mg/L

※２ 吉田ら：ビルピット内物質の成分分析と浸漬試験によるライニング材劣化要因の特定、日本建築学会構造系論文集、第80巻、第717号、1621-1628、2015。
※３ JS 有機酸環境実態調査結果より

調査の方法（1）～浸漬材料・条件～

◆防食被覆材浸漬試験

【浸漬試験】

- 浸漬試験とは、試験体を所定の溶液に一定期間浸漬し、その前後の外観変化や重量変化、物性変化等を観察・測定し、試験体の機能持続性等を確認するもの。
- 浸漬溶液は、下水道施設で確認される有機酸の代表成分である酢酸とした。
- エポキシ樹脂※を試験体として用いた。
- 防食被覆材メーカーから調達した材料（表左下）を所定の寸法に整形し、防食被覆材料毎にJS防食マニュアルの品質規格で定める試験条件（表右下の赤太字）等で浸漬試験を実施。



試験体の浸漬状況

※ エポキシ樹脂の「一般型」と「耐有機酸型」との相違点は、硬化剤の種類。

浸漬試験で使用了材料

番号	樹脂の種類	略称 (記号)	番号	樹脂の種類	略称 (記号)
1	エポキシ樹脂（一般型）	N1	7	エポキシ樹脂（一般型）	N4
2	エポキシ樹脂（耐有機酸型）	A1	8	エポキシ樹脂（耐有機酸型）	A4
3	エポキシ樹脂（一般型）	N2	9	エポキシ樹脂（一般型）	N5
4	エポキシ樹脂（耐有機酸型）	A2	10	エポキシ樹脂（耐有機酸型）	A5
5	エポキシ樹脂（一般型）	N3			
6	エポキシ樹脂（耐有機酸型）	A3			

略称の数字が同じものは同じ防食被覆材メーカーのもの。

浸漬試験条件

浸漬試験体寸法	70×70×2mm
酢酸水溶液濃度	0%（水中）、 5%、10%
水温	23℃（±2℃）
浸漬時間	60日

赤文字：JS防食マニュアルにおける耐有機酸性の品質規格で定める条件

調査の方法（2）～測定内容～

◆防食被覆材浸漬試験

【測定内容】

- 7日程度に1回、浸漬溶液から試験体を取り出し、外観の観察、外形寸法、厚み、重量を測定。（試験体を取り出した際、浸漬液を全量交換。）
- 60日間の浸漬後、試験体の定められた範囲を試験片として切り出し(右下図)、曲げ強さおよびバーコル硬さを測定。



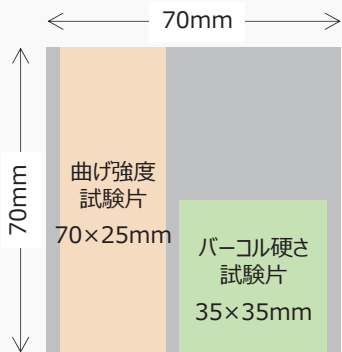
曲げ強さ測定状況



バーコル硬さ測定状況

測定内容および測定頻度

測定項目	測定内容	測定頻度
外観	目視（写真撮影）	1回/7日
幅・長さ	ノギスで0.01mm単位まで測定	
厚み	ゲージで0.01mm単位まで測定	
重量	はかりで0.01g単位まで測定	
曲げ強さ	プラスチック-曲げ特性の求め方(JIS K 7171)	60日浸漬後
バーコル硬さ	ガラス繊維強化プラスチックのバーコル硬さ試験方法(JIS K 7060)	



試験片の概要図

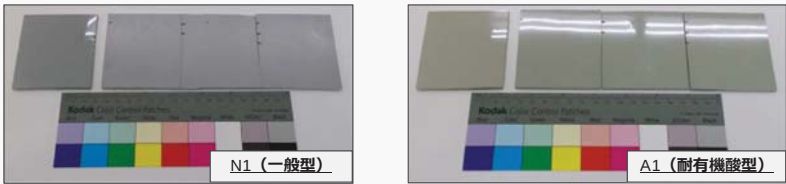
調査の結果（1）外観

◆防食被覆材浸漬試験

- ① 2種類の耐有機酸型エポキシ樹脂（A1・A2）を除く、すべての樹脂で何らかの外観変化（共通して光沢の消失）がみられた。
- ② 5社のうち、2社（1・2）では、一般型と耐有機酸型で変化に顕著な違いがみられたが、残り3社（3・4・5）においては、顕著な違いはみられなかった。
- ③ 変化がみられた樹脂において、酢酸水溶液濃度が10%の条件になると、5%と比較して、外観変化の発現が早くなる傾向が確認された。

表4 外観変化（酢酸水溶液濃度：5%、水温：23℃）

樹脂	外観変化		
	7日目	35日目	60日目
N1	少し光沢が消失	膨潤	少し軟化
A1	外観変化無し		
N2	ほんの少し光沢が消失	少し光沢が消失	少し軟化
A2	外観変化無し		
N3	ほんの少し光沢が消失	空気跡発生	少し空気跡が増加
A3	〃	〃	〃
N4	〃	〃	〃
A4	〃	〃	〃
N5	変化無し	ほんの少し光沢が消失	ほんの少し光沢が消失
A5	変化無し	空気跡が発生	ほんの少し光沢が消失 空気跡が増加



外観変化の例 左端：未浸漬、残り3枚（酢酸水溶液濃度：5%、水温：23℃の条件で浸漬）

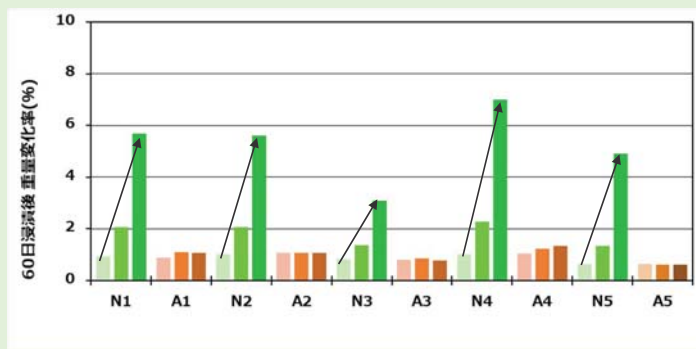
調査の結果（2）重量

◆防食被覆材浸漬試験

- 一般型エポキシ樹脂：酢酸水溶液に浸漬することで重量が増加する※が、酢酸濃度5%と比べて、10%で重量変化が顕著に表れた。
- 耐有機酸型エポキシ樹脂：酢酸水溶液濃度による重量変化は極めて小さかった。

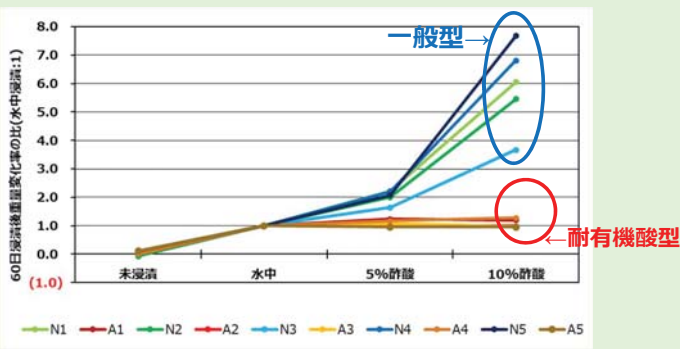
※水溶液が防食被覆材に浸透して膨潤する物理的变化と有機酸によって、樹脂そのものが化学的に劣化することによって重量が増加と言われている。

・60日浸漬後の重量変化率（水温：23℃）



色の濃淡：薄い⇒濃い順に左から、水中浸漬・5%酢酸浸漬・10%酢酸浸漬

・60日浸漬後の重量変化率の比（水中浸漬：1）



N1～N5：一般型（寒色系）、A1～A5耐有機酸型（暖色系）

調査の結果（3）曲げ強さ

◆防食被覆材浸漬試験

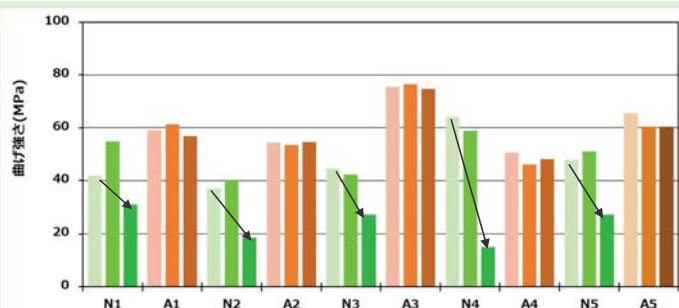
一般型エポキシ樹脂：

いずれの材料でも、水中浸漬と比較して、10%酢酸浸漬で強度低下が顕著であった。

5%酢酸浸漬においては、3つの材料（N1・N2・N5）で水中浸漬よりも曲げ強さが大きく発現した。

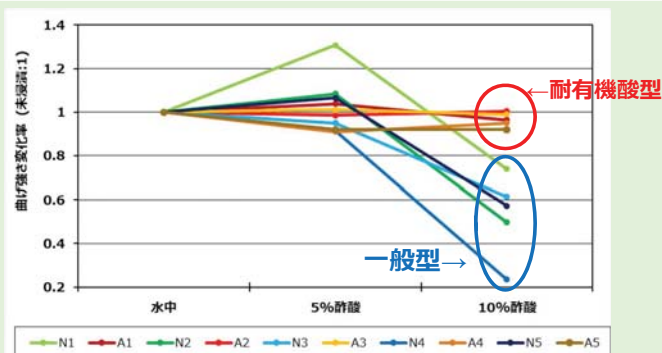
- 耐有機酸型エポキシ樹脂：水中浸漬と酢酸浸漬の曲げ強さは同程度で、酢酸浸漬による影響は認められなかった。

・60日浸漬後の曲げ強さ（水温：23℃）



色の濃淡：薄い⇒濃い順に左から、水中浸漬・5%酢酸浸漬・10%酢酸浸漬

・60日浸漬後の曲げ強さの比（水中浸漬：1）



N1～N5：一般型（寒色系）、A1～A5耐有機酸型（暖色系）

調査の結果（5）バーコル硬さ

◆防食被覆材浸漬試験

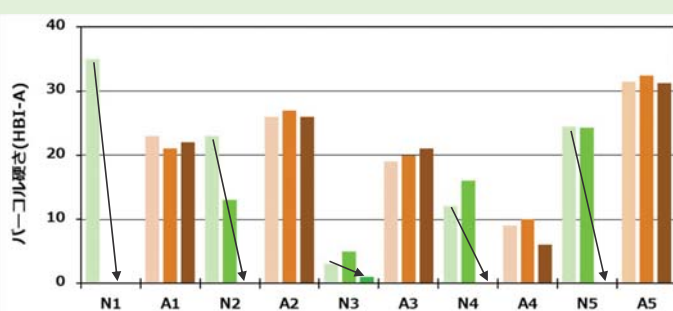
一般型エポキシ樹脂：

- いずれの材料でも、水中浸漬と比較して、10%酢酸浸漬で強度低下が（曲げ強さよりも）顕著であった。

- 5%酢酸浸漬においては、2つの材料（N3・N4）で水中浸漬よりもバーコル硬さが大きく発現した。

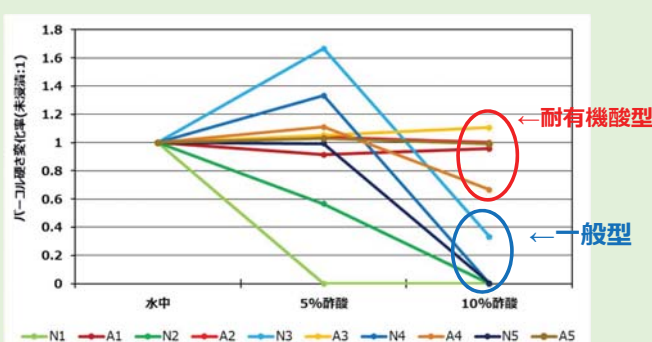
- 耐有機酸型エポキシ樹脂：A4を除いて、水中浸漬と酢酸浸漬のバーコル硬さは同程度で、酢酸浸漬による影響は認められなかった。

・60日浸漬後のバーコル硬さ（水温：23℃）



色の濃淡：薄い⇒濃い順に左から、水中浸漬・5%酢酸浸漬・10%酢酸浸漬

・60日浸漬後のバーコル硬さの比（水中浸漬：1）



N1～N5：一般型（寒色系）、A1～A5耐有機酸型（暖色系）

結果のまとめと考察

◆防食被覆材浸漬試験

- 外観においては、防食被覆材メーカー5社のうち、2社のエポキシ樹脂において、一般型では光沢の消失・軟化等の変化が見られたのに対して耐有機酸型では変化が見られなかった。一方で、残り3社においては、同じような外観変化（少しの光沢消失・空気跡の発生）であり、大きな違いは見られなかった。

一般型エポキシ樹脂：

- 5%酢酸浸漬よりも10%酢酸浸漬の条件において、重量変化（樹脂の重量の増加）・物性変化（曲げ強度およびバーコル強度の低下）が顕著に見られた。
- 物性試験において、水中浸漬と比べて、10%酢酸浸漬では強度が低下するのに対して、5%酢酸浸漬では強度が増加する防食被覆材が確認された。
- 耐有機酸型エポキシ樹脂：一般型と比べて、5%・10%酢酸浸漬どちらにおいても、重量変化および物性変化は小さい傾向にあり、有機酸（酢酸）の影響を受け難いことが分かった。

- ✓ 一般型と耐有機酸型で外観変化に違いが見られない防食被覆材があることから、**現行のJS防食マニュアルのように、外観変化のみで耐有機酸性を評価することは不十分**と言える。

- ✓ 水中浸漬した一般型と比べて、10%酢酸に浸漬した一般型では、バーコル硬さの著しい低下が見られた。したがって、**10%酢酸浸漬した防食被覆材に対して、バーコル硬さなど定量的な評価項目を用いた品質の評価が有効**と考えられる。

耐有機酸性の品質規格

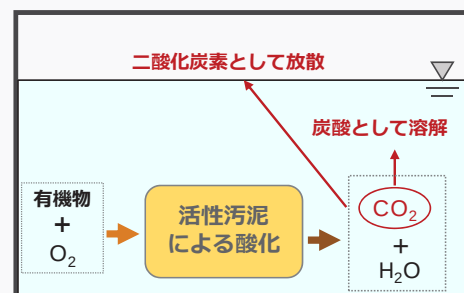
評価項目	品質規格
浸漬後の外観	5%の酢酸水溶液（23℃±2℃）に、60日間浸漬しても、被覆にふくれ、割れ、軟化、溶出がないこと

調査の背景と目的

■炭酸劣化実態調査

【背景】

- ・ 下水処理場の反応タンクにおいて、生物反応によって生成される二酸化炭素によるコンクリートの劣化の事例が報告されている。
- ・ 二酸化炭素は気相部では炭酸ガス、液相部では浸食性遊離炭酸の形態でコンクリートの劣化を促進させることが知られている。しかし、これらの発生状況や炭酸劣化の進行状況等に係る知見は少ない。



【目的】

- ・ 実際の下水道施設で現地調査を行うことによって、**炭酸によるコンクリートの劣化環境や劣化状況**等を把握する。

調査の方法（１）概要

■炭酸劣化実態調査



- ・稼働池：稼働している反応タンク系列の1池
- ・劣化環境調査：炭酸ガスなどの炭酸劣化に係るとされる劣化因子の調査



劣化環境調査の例（炭酸ガス測定）



- ・休止池：設備更新工事等に伴って空になった状態の反応タンク1池
- ・劣化状況調査：中性化深さ測定等による劣化進行状況の調査



劣化状況調査の例（中性化深さ測定）

※稼働池と休止池は同系列

Japan sewage Works Agency

13

調査の方法（２）内容

■炭酸劣化実態調査

調査内容		調査項目	備考
(1) 気相部調査	劣化環境	炭酸ガス濃度	ポータブル濃度計による 1 週間連続測定
	劣化状況	中性化深さ	JIS A 1152(研りによる方法) 1箇所あたり 3 測点の平均値
		外観・表面異常	目視・指触、テストハンマーによる検打 等
(2) 液相部調査	劣化環境	侵食性遊離炭酸濃度、 全炭酸濃度、pH、アルカリ度	下水試験方法
	劣化状況	中性化深さ	JIS A 1152(研りによる方法) 1箇所あたり 3 測点の平均値
		外観・表面異常	目視・指触、テストハンマーによる検打 等
(3) その他共通調査		気温・湿度、水温、ORP	—
		施設運転状況	ヒアリング 等

Japan sewage Works Agency

14

調査の方法（３）調査対象箇所

■炭酸劣化実態調査

- ✓ 基本的に、反応タンクの上流側と下流側の気相部および液相部で実施
- ✓ 処理方式・反応タンク形状等によって適宜調査対象箇所を変更



Japan sewage Works Agency

15

調査の方法（４）調査対象施設の諸元

■炭酸劣化実態調査

項目	処理場A	処理場B	処理場C	処理場D	処理場E	処理場F
処理能力 (日最大)	114,200 m ³ /日	49,000 m ³ /日	216,000 m ³ /日	319,000 m ³ /日	116,000 m ³ /日	9,700 m ³ /日
処理方式 (劣化状況 調査箇所)	標準活性汚泥法	標準活性汚泥法 (疑似嫌気好気)	凝集剤併用型 ステップ流入式 多段硝化脱窒法	凝集剤添加 循環式硝化脱窒 法	標準活性汚泥法 (疑似嫌気好気)	標準活性汚泥法
供用年数 (調査時点)	25年	42年	25年	29年	29年	32年
曝気方式	旋回流	全面曝気	旋回流	旋回流	全面曝気	全面曝気
調査時期	R2.3	R2.2	R3.1	R2.12	R3.10	R3.11

※ 調査対象施設の共通条件として、反応タンクが「全面覆蓋」

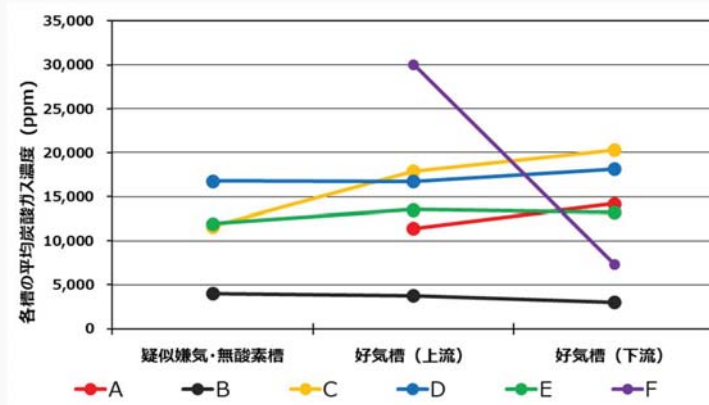
Japan sewage Works Agency

16

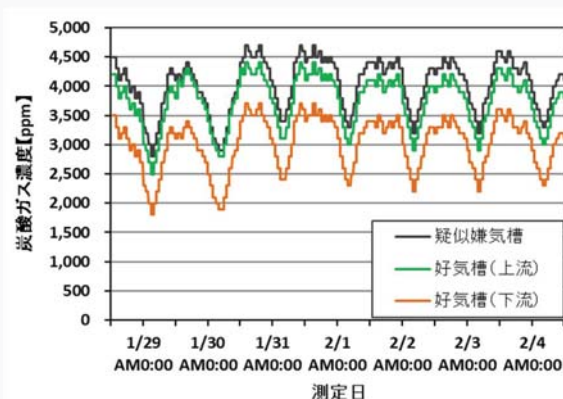
調査の結果（１）気相部：劣化環境（炭酸ガス濃度）

■炭酸劣化実態調査

- 槽毎の平均炭酸ガス濃度は、約3,000~33,000ppmであり、大気中の炭酸ガス濃度（400ppm前後）よりはるかに高い。
- 平面的な反応タンクの位置（反応タンク上下流）の違いによる、炭酸ガス濃度の違いに明確な傾向はみられなかった。
- 処理場Bでは、日間の規則的な変動を確認。ヒアリングでは、流入負荷が下がる夜間は曝気風量を絞った運転であることを確認。⇒運転状況に炭酸ガス濃度が追従。



各槽の平均炭酸ガス濃度の変化



処理場Bにおける1週間の炭酸ガス濃度変化

Japan sewage Works Agency

17

調査の結果（２）気相部：劣化状況

■炭酸劣化実態調査

- どの処理場でもコンクリートの中性化は確認できたが、処理場F以外目立った外観変化は見られなかった。
- コンクリート躯体の土被りを50mm、炭酸の侵入傾向を硫酸イオン（JS防食マニュアル：フェノールフタレイン溶液で呈色するが、硫酸イオンが侵入している範囲＝10～20mm）と同程度と仮定すると、処理場Cは、調査時点において、躯体内部の鉄筋まで炭酸が侵入していた可能性が高く、今後、鉄筋腐食が進むことが想定される。
- 中性化深さの差異に規則性は確認できず、調査箇所の違いや炭酸ガス濃度との関係性は認められなかった。

処理場ごとの平均中性化深さ等

処理場	処理場最大 中性化深さ 実測値【mm】	中性化深さ 最大となっ た槽	供用年数 【年】	（槽平均） 炭酸ガス濃度 【ppm】
A	6.1	好気槽 上流	25	11,430
B	16.1	好気槽 下流	42	3,700
C	29.9	好気槽 上流	25	17,900
D	7.2	好気槽 下流	29	18,124
E	11.7	好気槽 下流	29	13,224
F	2.8	疑似嫌気槽	32	30,057

処理場A・B（好気槽上流側）の躯体状況



処理場F（好気槽上流側）の躯体状況（↓表面脆弱化）



Japan sewage Works Agency

18

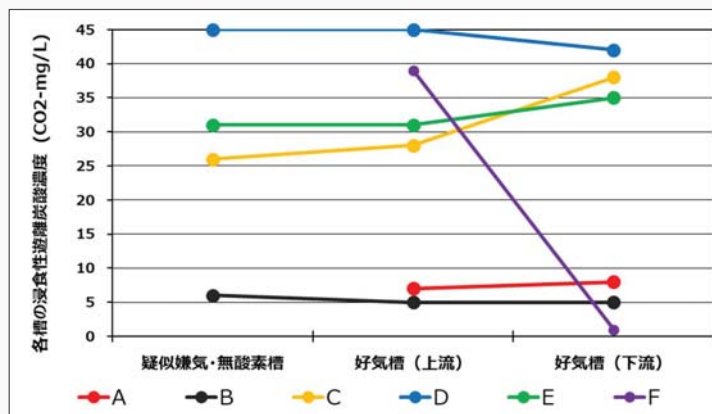
調査の結果（３）液相部：劣化環境

■炭酸劣化実態調査

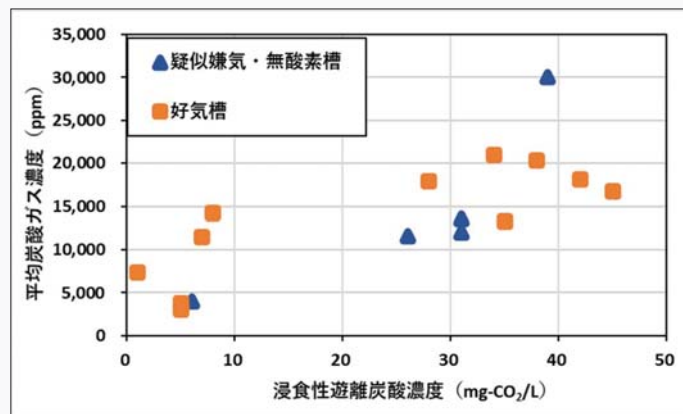
- 浸食性遊離炭酸濃度は、4施設（C～F）において、劣化が発生している施設での測定事例(18～40mg/L)※と同等であった。

※ 公益社団法人日本下水道協会：下水道施設計画・設計指針と解説後編-2019年版- 参照

- 平面的な反応タンクの位置（反応タンク上下流）の違いによる、浸食性遊離炭酸濃度の違いに明確な傾向はみられなかった。しかし、炭酸ガス濃度の変化と同様な傾向を示していた。
⇒気相部の炭酸ガス濃度は、液相部の浸食性遊離炭酸濃度に左右される傾向にある。



各槽の浸食性遊離炭酸濃度の変化



各槽の浸食性遊離炭酸濃度と平均炭酸ガス濃度との関係

Japan sewage Works Agency

19

調査の結果（４）液相部：劣化状況

■炭酸劣化実態調査

- 6施設すべてにおいて、中性化が見られた。
- 6施設のうち、4施設で表面脆弱化や骨材露出の外観変化が確認された。
- 気相部と同様、**中性化深さの差異に規則性は確認できず**、調査箇所の違いや**浸食性遊離炭酸濃度との関係性は認められなかった**。

処理場ごとの最大中性化深さと外観状況

処理場	処理場最大中性化深さ実測値【mm】	中性化深さ最大となった槽	中性化深さ最大となった断面位置	浸食性遊離炭酸濃度【mg-CO ₂ /L】
A	9.8	好気槽上流	浅相部	7
B	10.8	好気槽上流	浅相部	5
C	16.6	好気槽上流	浅相部	28
D	9.5	無酸素タンク	深相部	45
E	11.4	好気槽上流	深相部	31
F	7.5	好気槽下流	深相部	1

処理場A（好気槽下流側）の躯体状況（表面脆弱化）



処理場B（好気槽上流側）の躯体状況（骨材露出）



処理場C（好気槽中流）の躯体状況（表面脆弱化）



処理場D（好気槽下流側）の躯体状況（表面脆弱化）



Japan sewage Works Agency

20

- 気相部において、中性化自体は確認されたが、処理場E以外の5施設では外観に顕著な劣化現象は見られなかった。
- 液相部においても、中性化自体は確認され、4施設で表面脆弱化や骨材の露出が見られた。
- 気相部・液相部ともに、中性化深さの差異に規則性は確認できず、中性化深さと炭酸ガス濃度および浸食性遊離炭酸濃度との関係性は認められなかった。

- JS防食マニュアルでは、硫酸によるコンクリート腐食部分の除去について、コンクリート構造物としての健全性を確保する観点から、フェノールフタレイン法により呈色しない中性化領域までの除去を規定している。
- 今回の調査によって、**気相部・液相部ともに、炭酸による中性化が見られたことから、覆蓋を有する反応タンクにおいては、中性化深さの測定等による劣化状況の確認を行い、必要に応じて劣化部除去・断面修復を行うなどの対策を行うことが望ましいと考えられる。**

調査にご協力頂きました関係者各位に感謝申し上げます。

ご視聴ありがとうございました。

