

2 - 3 硫黄固化体の耐腐食性能調査

計画調整部技術開発課

鈴木 建，藤橋知一

西部第二管理事務所新河岸処理場

井上尚武，石本幸裕

(旧) 同

斉藤 進

(現) 北部第二管理事務所小台処理場

1. 調査目的

セメントコンクリートは長期の耐久性を有する経済的な構造材料として多く用いられてきたが、下水道施設ではコンクリート構造物の腐食による劣化が見られ、その原因が微生物の働きで生成された硫酸によるものであることが判ってきた。これらの腐食を防止し下水道施設を健全な状態で管理するため、下水道の腐食性環境の改善とともに構造物の耐腐食性能を高めることが必要である。

硫黄固化体の製造方法を図1に示す。
約 120～160 で溶融状態の硫黄と乾燥した骨材とを混合し自然冷却した硫黄固化体は、セメントコンクリート(以下「コンクリート」)に比べて高強度で遮水性に優れ、かつ耐酸性の高い材料である^{1)～4)}。

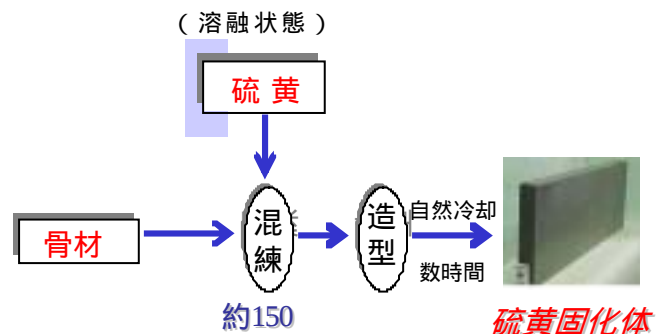


図1 硫黄固化体の製造方法

硫黄を取り巻く状況を図2に示す。硫黄は石油製品原料中から除去されるもので、環境保全への要望が強くなる中、大気汚染防止などのため将来硫黄の抽出量増加が予想されている。従って、硫黄固化体の利用は、低環境負荷型の石油燃料を要望する東京都の方針に沿うものと考えられる。

本調査では、下水道施設の腐食環境における硫黄固化体の耐腐食性能を検証した。

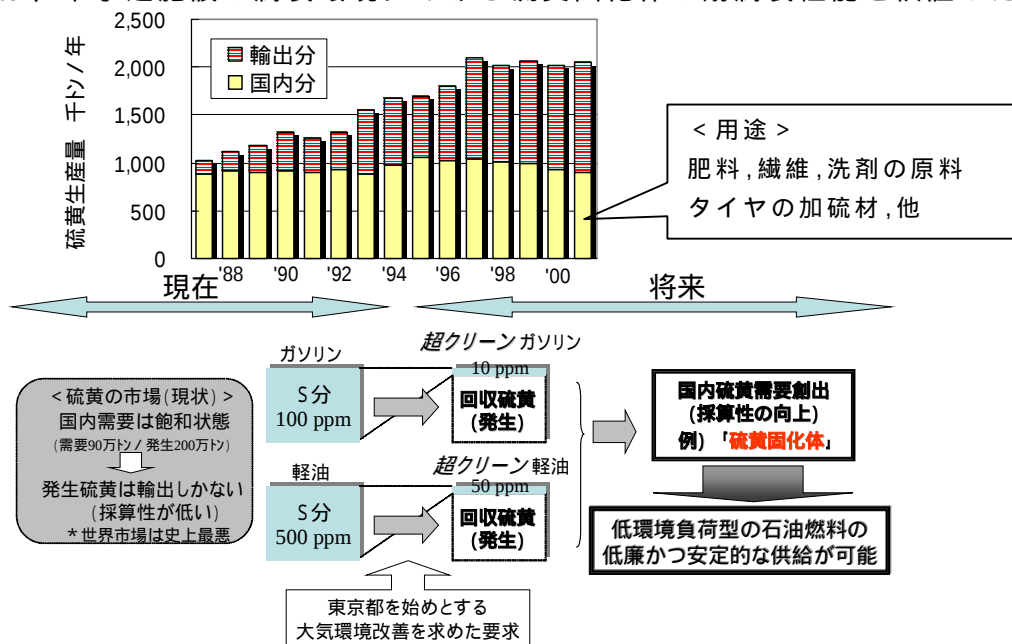


図2 硫黄を取り巻く状況(上：硫黄の国内生産量の推移、下：現在と将来)

2. 調査内容

2.1 暴露試験時期と場所

平成 14 年 6 月から平成 15 年 3 月まで、新河岸処理場内の汚泥濃縮槽第 4 号返水ますの気相部に供試体を暴露し腐食状況を追跡した。暴露場所は、濃縮分離液が落下し常に霧状の水分を含んだ空気が接触する環境である。

2.2 暴露供試体

2.2.1 供試体の種類（配合）

暴露試験を行なった供試体の種類と基礎物性を表 1 に示す。硫黄固化体 A 及び C は、熔融状態の硫黄を石油系オレフィンの添加により硫黄ポリマーに改質し、A は、石炭灰と珪砂を、C は、高炉スラグを混合したものである。硫黄固化体 B は、熔融状態の硫黄に石炭灰と珪砂を混合したものである。



図 3 暴露場所

表 1 各供試体の種類と基礎物性

		硫黄 固化体 A	硫黄 固化体 B	硫黄 固化体 C	コンクリート ^{*5)}	備 考
配 合	改質硫黄 ^{*1}	21	-	20	鉄筋 コンクリート用 配合	質量の割合
	硫黄	-	22	-		
	珪砂 ^{*2}	69	68	-		
	石炭灰 ^{*3}	10	10	13		
	高炉スラグ ^{*4}	-	-	67		
密度 (g/cm ³)		2.2	2.2	2.50 ¹⁾ 2.4	2.3	
空隙率 (容量 l %)		-	-	< 1 ¹⁾	4 (空気量)	計算値
強 度	圧縮 (N/mm ²)	54.9 69.3	50.6	96.7 ¹⁾ 82.2 85.9	35	JIS A 1108 (φ 100mm) JIS A 1108 (φ 50mm) "
	割裂 (N/mm ²)	4.38	-	5.2 ¹⁾ 4.62	3	JIS A 1113 (φ 100mm)
	曲げ (N/mm ²)	10.1	-	10.8 ¹⁾ 11.0	6	JIS A 1106 (100×100×400mm)
静弾性係数 (kN/mm ²)		-	-	42 ¹⁾	31～38	
ポアソン比		-	-	0.28 ¹⁾	0.2～0.3	
線膨張係数 (×10 ⁻⁶ K ⁻¹)		18.0	-	8.1 ¹⁾ 18.7	10～20	-22～24 JIS A 1108 (-10～60)
吸水率 (重量 %)		<0.1	-	< 0.1 ¹⁾	9	
透水性 拡散係数 (×10 ⁻⁵ cm ² /sec)		0.00 浸透なし	-	-	1.33	コンクリートの透水性試験 インプット法 (0.5MPa)

*1 熔融状態の硫黄に石油系オレフィンを添加剤として加え、硫黄の一部を硫黄ポリマーに改質したもの
効果：改質しない硫黄を用いた硫黄固化体に比べ、圧縮強度が大きくなっている。

*2 3 号珪砂 (0.60～2.36mm) と 5 号珪砂 (0.106～0.60mm) を混合したもの
組成：SiO₂ (約 95 重量 %) Al₂O₃ (約 3 %) その他 (約 2 %)

*3 9 割以上が 0.1mm 以下の微粉
密度：真密度 2.15 g/cm³ かさ密度 1.15 g/cm³
組成：SiO₂ (約 51 重量 %) Al₂O₃ (約 36 %) Fe₂O₃ (約 6 %) CaO (約 4 %)

*4 高炉スラグ
密度：真密度 2.76 g/cm³ かさ密度 1.95 g/cm³
粒度：< 0.15mm (2.9 重量 %) 0.15～0.6mm (18.7 %) 0.6～2.36mm (45.8 %) 2.36～4.75mm (32.6 %)
組成：CaO (約 66 重量 %) SiO₂ (約 18 %) MgO (約 8 %) Al₂O₃ (約 7 %)

*5 水セメント比 = 46 %、C=350kg/m³、スランプ：10±2cm、材料：ポルトランドセメント、砂、砂利、水

2.2.2 供試体の寸法と設置方法

暴露試験に用いた供試体は、角柱供試体（10cm×10cm×20cm、各暴露期間に1本）と円柱供試体（φ5cm×10cm、各暴露期間に3本）である。樹脂製ケース内の供試体の配列を図4に、曝露状況を図5に示す。

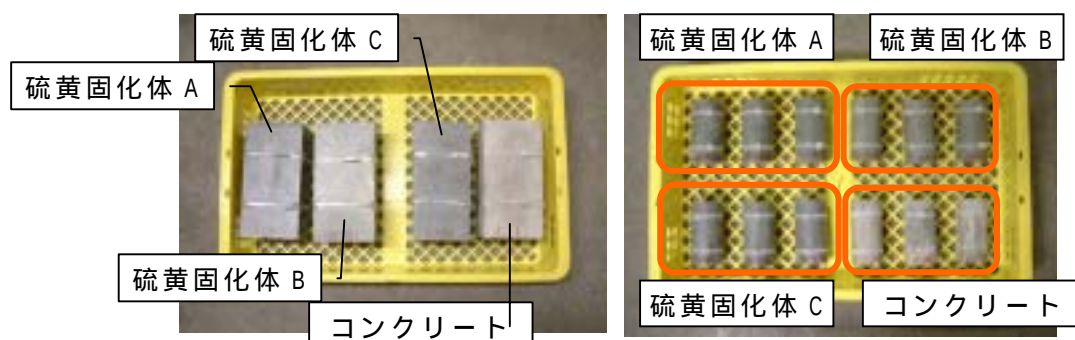


図4 ケース内の供試体配列（左：角柱供試体、右：円柱供試体）

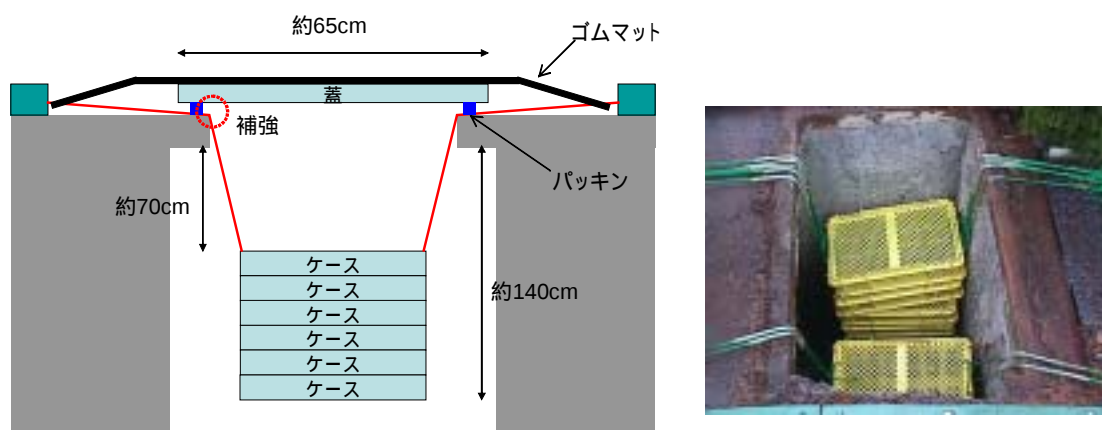


図5 供試体の曝露状況（左：模式図、右：上部からの写真（蓋を開けた状態））

2.3 暴露環境の調査計画

2.3.1 硫化水素濃度

硫化水素濃度の測定は以下に示す方法で行った。

- (1) 暴露場所の蓋を閉じたままゴムマットを剥がし、隙間よりチューブを暴露供試体設置位置まで挿入する。
- (2) ガスシリンジを用いて2～3回吸引することでチューブ内空気を雰囲気ガスと置換した後、硫化水素測定器に取り付けた検知管をチューブ端に密着して装着する。
- (3) 硫化水素濃度を連続測定する。

平成15年1月から、硫化水素濃度の経時変動を拡散式硫化水素測定器（センサー測定範囲：0～500ppm（精度±25ppm、分解能1ppm））にて連続的（15分間隔、2月19日以降は5分間隔）に測定した。

2.3.2 酸性度(pH)

回収した供試体表面に付着した水滴へpH試験紙を接触させ酸性度を調べた。

2.3.3 好気性細菌数

回収した供試体に着着した泥水分を採取し、これを希釈した後、寒天培地プレート上に塗布し、3日後の好気性菌コロニー数を測定した。

2.4 供試体の調査項目

設定暴露期間(3、6、9ヶ月)に達した供試体のケースを暴露環境の最下部より回収し、供試体を取り出して観察した。

2.4.1 表面観察(外観写真、顕微鏡写真)

回収した暴露供試体及び軟化部分を水洗除去した供試体の外観を観察し、写真で記録した。また、回収した3ヶ月及び9ヶ月暴露供試体(角柱供試体)を洗浄した後、表面を顕微鏡にて観察し、写真として記録した。(倍率210倍)

2.4.2 切断面観察

硫黄固化体A及びコンクリートの、3ヶ月、6ヶ月及び9ヶ月暴露供試体(角柱供試体)を図6に示すように切断し、断面を観察した。

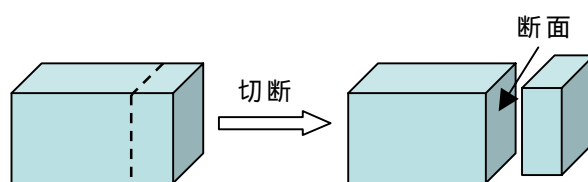


図6 角柱供試体の切断

2.4.3 侵食深さ

切断した6ヶ月及び9ヶ月暴露供試体(角柱供試体)断面の寸法をノギスで測定した。コンクリート供試体(角柱供試体)は、断面にフェノールフタレイン1%アルコール溶液を噴霧して、中性化深度を調べた。硫黄固化体A、B及びCの角柱供試体は、断面にメチルオレンジ0.1%アルコール溶液を噴霧して、酸性化深度を調べた。

なお、硫黄固化体はほぼ中性の固体であり、アルカリ領域で変色するフェノールフタレイン指示薬での観察はできない。そこで、図7に示すとおり硫黄固化体への強酸の侵食を酸性領域で変色するメチルオレンジを用いて観察した。

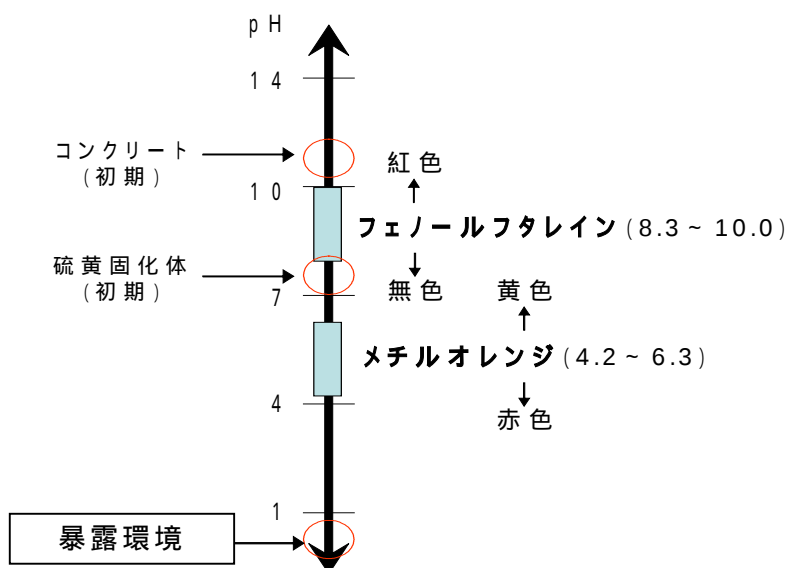


図7 pHと指示薬変色域

2.4.4 質量変化

回収した暴露供試体の軟化部分を水洗除去した後、室温にて約1週間放置して表面乾燥状態とした供試体の質量を暴露前と比較した。

2.4.5 強度変化

曝露後回収した円柱供試体の軟化部分を水洗除去した後、室温にて約1週間放置して表面乾燥状態とした供試体の圧縮強度をJIS A 1108の規定により測定した。

3. 調査結果

3.1 暴露試験環境

3.1.1 硫化水素濃度

ガス検知管による暴露場所の硫化水素濃度測定結果を以下に示す。

平成 14 年 9 月 24 日 : 200 ppm

平成 14 年 11 月 6 日 : 180 ppm

平成 14 年 12 月 19 日 : 80 ppm

平成 15 年 1 月 22 日 : 35 ppm

1 月 23 日以降行なった硫化水素濃度の拡散式硫化水素測定器による連続的測定結果例を図 8 に示す。硫化水素濃度は、大きく経時変動していた。

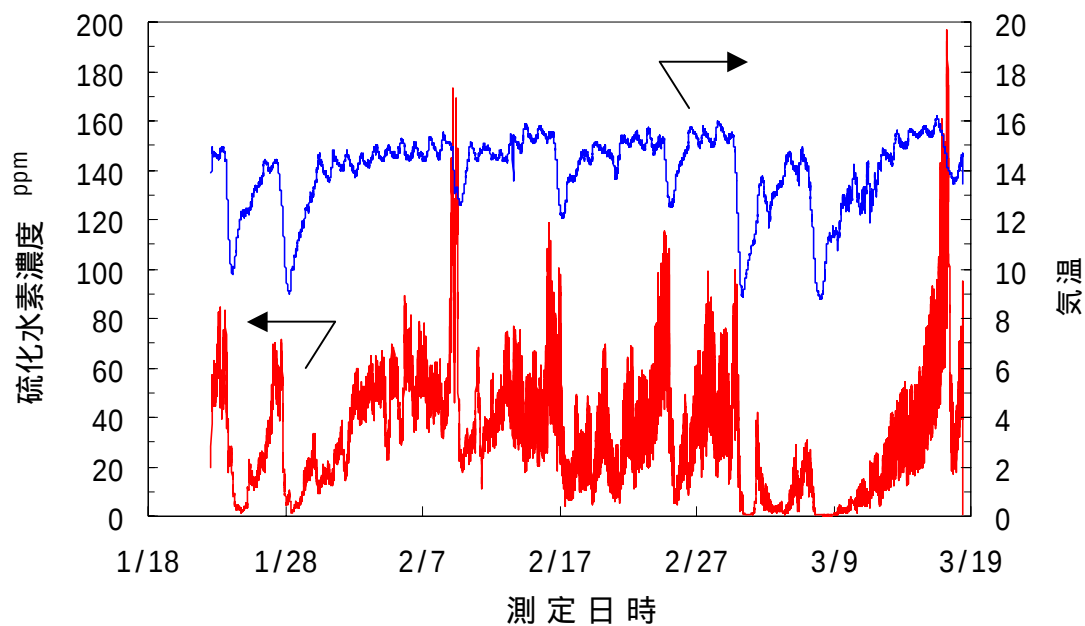


図 8 暴露環境の硫化水素濃度と返水ます気相部の気温の推移

3.1.2 酸性度 (pH)

供試体表面に付着した水滴の pH は、1.0 (測定日: 9 月 24 日) 未満であった。

3.1.3 好気性細菌数

供試体表面の好気性細菌数は 3.8×10^7 個/mL (測定日: 11 月 6 日) であった。

供試体表面には好気性細菌によって硫化水素が酸化され硫酸が生成しており強い腐食環境となっているものと推測される⁵⁾。

3.2 暴露供試体の試験結果

3.2.1 表面観察

暴露開始 3 ヶ月後及び 9 ヶ月後の供試体の外観写真を図 9 ~ 12 に示す。

図 9 及び 11 の 3 ヶ月後の時点でコンクリートは腐食され骨材が現れている。さらに、図 10 及び 12 の 9 ヶ月後の時点で、硫黄固化体 A 及び B の表面が外観上全く腐食を受けおらず、硫黄固化体 C の表面がやや腐食されている程度であるが、コンクリートは原形を留めていない。9 ヶ月曝露後のコンクリート円柱供試体全 3 本を図 13 に示す。



図 9 3 ヶ月暴露後の角柱供試体
（上：洗浄前、下：洗浄後）

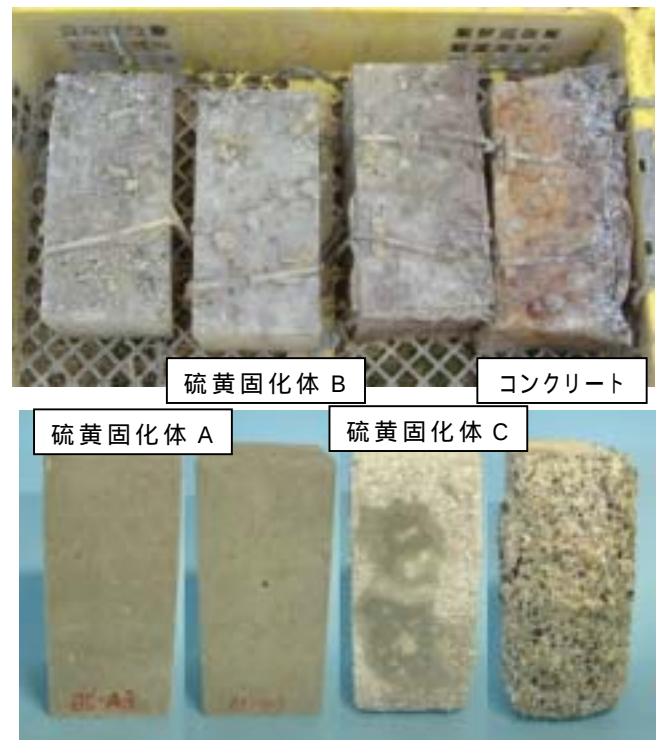


図 10 9 ヶ月暴露後の角柱供試体
（上：洗浄前、下：洗浄後）



図 11 3 ヶ月暴露後の円柱供試体
（上：洗浄前、下：洗浄後）



図 12 9 ヶ月暴露後の円柱供試体
（上：洗浄前、下：洗浄後）



図 13 9 ヶ月暴露後のコンクリート円柱供試体
（ほとんど原形をとどめていない）

供試体表面の顕微鏡写真（9 ヶ月）を図 1 4 に示す。

硫黄固化体 A 及び B の表面は、非常に緻密で、硫酸による侵食の形跡がない。

硫黄固化体 C は、表面の一部に白色状のものが析出している。骨材として使った鉄鋼スラグが供試体表面で硫酸の侵食を受けたものと考えられる。

一方、コンクリート表面では、セメント部分の表面が侵食され、骨材が残っていることが分かる。

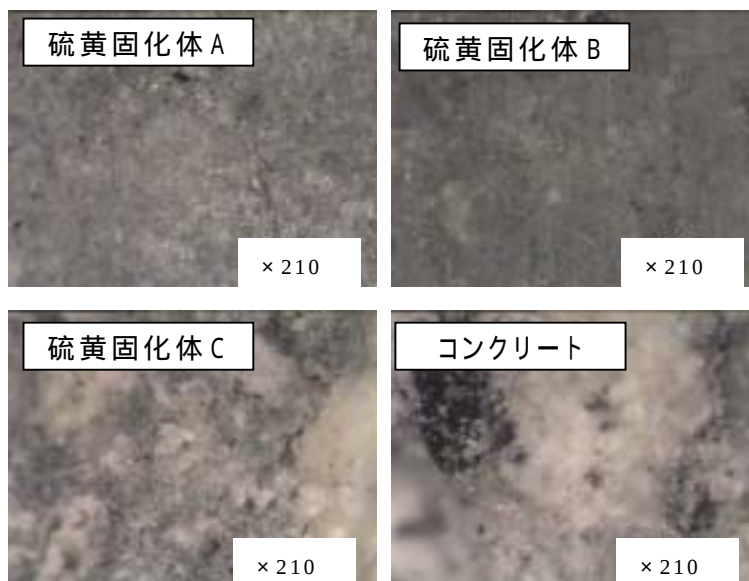


図 1 4 供試体表面の顕微鏡写真（9 ヶ月後）

3 . 2 . 2 切断面観察

硫黄固化体 A 及びコンクリートの断面写真を図 1 5、1 6 に示す。硫黄固化体 A の断面を観察すると内部方向への侵食は全く見られない。一方で、コンクリートは表面より内部に向かって徐々に侵食を受けていることが分かる。

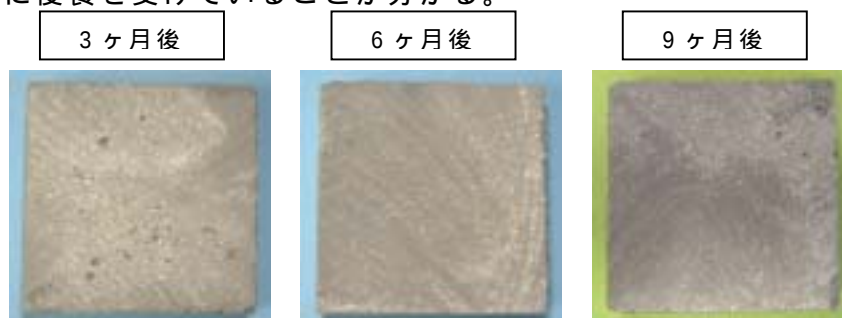


図 1 5 硫黄固化体 A の断面



図 1 6 コンクリートの断面

3 . 2 . 3 侵食深さ

切断面観察で侵食が見られたコンクリート（6、9 ヶ月）について、断面をフェノールフタレイン滴定することで、中性化深度を調べた結果を図 1 7 に示す。また、硫黄固化体（9 ヶ月）についても、断面をメチルオレンジ滴定することで、酸性化深度を調べた結果を図 1 8 に示す。

コンクリート表面は、6 ヶ月後に約 0.5 ～ 1 cm、9 ヶ月後には 1.5 cm 程度まで中性化が進行している。これより中性化速度を推算すると、約 2 cm/年と侵食速度は非常に速いことが

分かる。

硫黄固化体 A 及び B では、内部方向への侵食は全く見られない。

硫黄固化体 C では、水洗によって残った部分については、酸による侵食を受けていない。
酸による侵食を受けた部分は、軟弱化したため、水洗によって除去された。

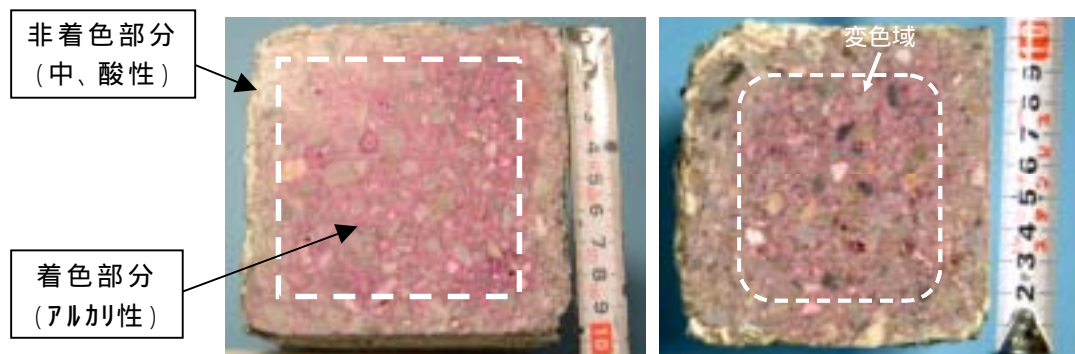


図 1 7 コンクリート（左：6 ヶ月後、右：9 ヶ月後）断面フェノールフタレイン滴定

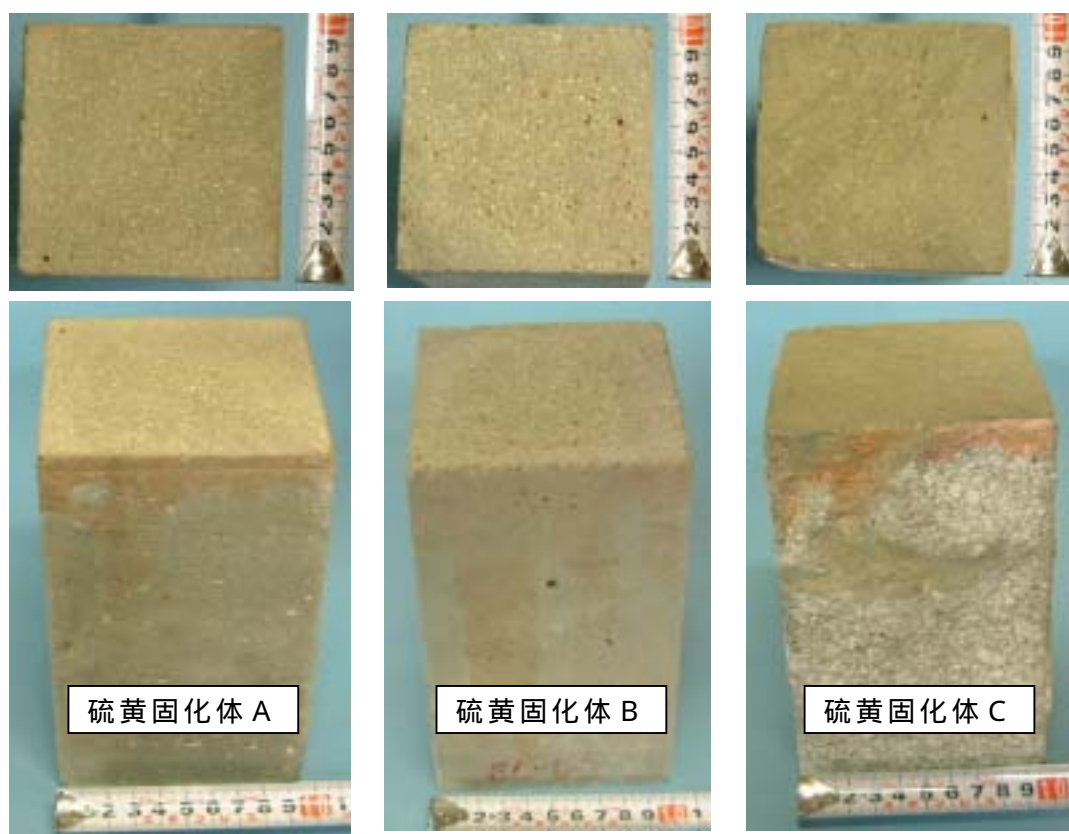


図 1 8 硫黄固化体（9 ヶ月）断面のメチルオレンジ滴定

（断面に赤色部分がなく全面が黄色に呈色。滴定液が垂れた側面(表面)のみが赤色に呈色。）

3 . 2 . 3 重量変化

角柱供試体の重量変化を表 2 に、円柱供試体の重量変化を表 3 及び図 1 9 に示す。

コンクリートの表面は 9 ヶ月間で徐々に侵食され、角柱供試体で 11%、円柱供試体で 34% 程度の重量が変化し減少しており、バインダーであるセメント部分がほとんど侵食を受け、

原形を留めていない。

硫黄固化体 A 及び B では重量変化はほとんど見られない。硫黄固化体 C は重量減少が見られ、侵食を受けていることが分かる。

表 2 角柱供試体の重量変化（洗浄後）

試料名	重量（g）		減少率（％）	重量（g）		減少率（％）	重量（g）		減少率（％）
	暴露前	3ヶ月後		暴露前	6ヶ月後		暴露前	9ヶ月後	
硫黄固化体 A	4,439	4,434	0.1	4,408	4,395	0.3	4,348	4,352	-0.1
硫黄固化体 B	4,520	4,516	0.1	4,386	4,376	0.2	4,426	4,436	-0.2
硫黄固化体 C	4,882	4,785	2.0	4,836	4,715	2.5	4,738	4,583	3.3
コンクリート	4,616	4,311	6.6	4,611	4,082	11.5	4,614	4,133	10.5

表 3 円柱供試体の重量変化（洗浄後）

試料名	重量（g）		減少率（％）	重量（g）		減少率（％）	重量（g）		減少率（％）
	暴露前	3ヶ月後		暴露前	6ヶ月後		暴露前	9ヶ月後	
硫黄固化体 A	430	429	0.2%	438	437	0.2%	426	427	-0.4
	436	435	0.2%	430	429	0.1%	429	430	-0.4
	434	434	0.0%	434	433	0.2%	440	441	-0.3
硫黄固化体 B	441	443	-0.5%	446	446	0.1%	445	447	-0.4
	452	453	-0.2%	439	438	0.1%	435	436	-0.3
	438	438	0.0%	438	437	0.1%	454	455	-0.2
硫黄固化体 C	466	446	4.3%	471	385	18.2%	470	448	4.6
	479	467	2.5%	480	439	8.5%	465	435	6.5
	471	454	3.6%	470	450	4.3%	460	424	7.7
コンクリート	459	398	13.3%	433	362	16.4%	453	402	11.2
	459	393	14.4%	443	376	15.2%	452	372	17.6
	445	345	22.5%	454	384	15.4%	440	121	72.6

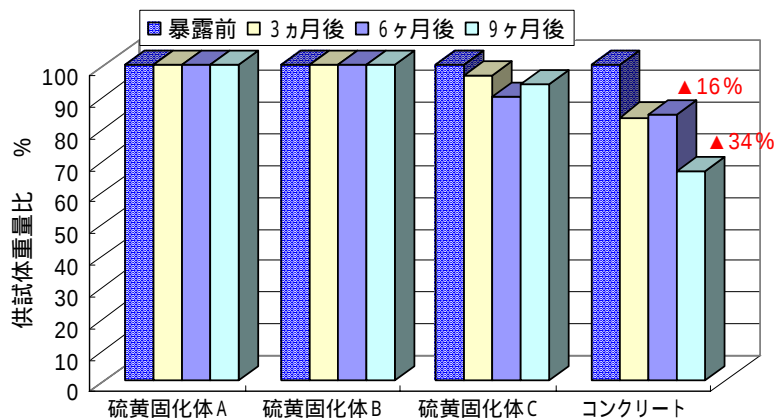


図 19 円柱供試体の重量変化（洗浄後）

3.2.4 強度変化

円柱供試体の圧縮強度の変化を表4及び図20に示す。

コンクリートは暴露9ヶ月で圧縮強度がなくなった。

改質した硫黄固化体Aは、平均値で僅かに低下しているが、50N/mm²以上の高強度を保っている。改質していない硫黄固化体Bでは、強度がやや減少したが、3.2.3の重量変化はほとんどなかった。

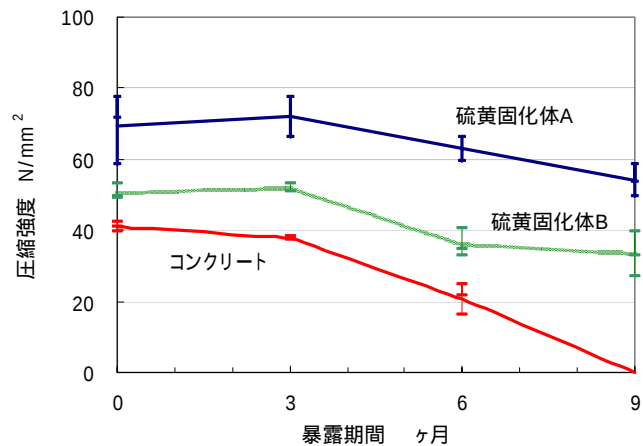


図20 円柱供試体の圧縮強度の変化

表4 円柱供試体の圧縮強度の変化 (単位: N/mm²)

	暴露前		3ヶ月後		6ヶ月後			9ヶ月後		
	測定値	平均値	測定値	平均値	測定値	平均値	低下率	測定値	平均値	低下率
硫黄固化体A	58.7	69.3	66.0	71.9	59.5	62.9	▲9.3%	53.8	53.9	▲22.2%
	77.5		77.7		66.2			58.5		
	71.7		-		-			49.4		
	変動係数	11.3	変動係数	8.1	変動係数	-		変動係数	6.9	
硫黄固化体B	53.0	50.6	50.9	52.0	40.6	36.0	▲28.9%	27.2	33.3	▲34.2%
	49.3		53.0		34.5			39.6		
	49.5		-		32.8			33.1		
	変動係数	3.4	変動係数	2.0	変動係数	9.3		変動係数	15.2	
硫黄固化体C	85.9	57.3	85.8	76.9	44.1	43.9	▲23.4%	未測定		
	41.2		78.5		40.6			未測定		
	44.9		66.5		47.1			未測定		
	変動係数	35.4	変動係数	10.4	変動係数	6.1		変動係数		
コンクリート	42.2	40.9	37.3	37.7	21.6	20.8	▲49.1%	*	0.0	▲100%
	39.6		38.3		24.8			*		
	40.9		37.5		16.1			*		
	変動係数	2.6	変動係数	1.2	変動係数	17.3				

- : 供試体上面と底面が平行でなかったため試験時に変形破壊した

* : 供試体の形状が崩れ測定不能

4. まとめ

4.1 暴露環境

本試験の暴露環境は、材料の性状を維持するのに非常に厳しい腐食環境である。

4.2 暴露供試体の性状

コンクリートは、6ヶ月間暴露した供試体で外観上の劣化が激しく表面から内部まで中性化が進行し強度が半分以下に低下した。9ヶ月間暴露した供試体で外観上の劣化が著しく原形を留めていないものも見られた。Ca分を多く含むセメント部分が硫酸による化学反応で劣化、腐食し、石膏化したものと思われる⁵⁾。

硫黄固化体は、耐酸性を示し、特に硫黄固化体 A は、表面も全く侵食されていない。

硫黄固化体 B は、表面上は侵食を受けていないが強度にやや低下傾向が見られる。硫黄を改質していない硫黄固化体 B では、供試体に何らかの変化が起こった可能性がある。データのばらつき等も含め、今後の更なる観察が必要と思われる。

硫黄固化体 C では、供試体表面に出ている骨材として使用した高炉スラグの CaO (スラグ中に 66% 含有) が硫酸によって化学的に劣化、腐食したものと考えられる。骨材には、珪砂や一般の砂利、砂など耐酸性を持つ材料を選定する必要がある。

4.3 今後の研究課題

本試験では、硫黄固化体は、下水道施設の腐食性環境にける耐腐食性能の高い材料であることを確認した。硫黄固化体は、酸による攻撃を本質的に受けない骨材を用いることにより、下水道施設の腐食性環境における耐酸性材料として期待できる。

今後の研究課題は、以下のとおりである。

(1) 使用材料及び配合等の基礎的検討

一般コンクリート用骨材を含め用途に合った使用材料及び配合の検討

鉄筋を用いた場合の硫黄との付着性、ひびわれが生じた場合の耐腐食性能

(2) 適用箇所の検討

補修や防食が不要な材料としての活用

腐食性環境にある下水道施設で使用する二次製品として、側溝、U 字溝、ヒューム管、汚水ます、マンホール等

硫黄固化体によって造られた二次製品の信頼性

補修や防食用の材料

防食用のパネル等への活用、施工性、既存構造物との一体化

(3) 施工方法の検討

現場施工方法の開発

5. おわりに

本調査は、(株)大林組、新日本石油(株)の協力を得て実施したものである。ここに深く感謝の意を表する。

参考文献

- 1) 福井英人, 小野紘一, 杉浦邦征, 秋山正成: 硫黄・高炉スラグ固化体の力学的性状に関する実験的研究、平成 12 年度土木学会全国大会年次学術講演会概要集、V176, 2000, 9
- 2) 福井英人, 小野紘一, 杉浦邦征, 秋山正成: 硫黄・高炉スラグ固化体の基礎物性に関する実験的研究、コンクリート工学年次大会 2001 予稿集 vol.23, No.2, 2001
- 3) 秋山正成, 鯛谷将司: 鉄鋼スラグ・石炭灰を用いた硫黄固化体の海洋構造物への適用に関する基礎的研究、土木学会年次大会 2002 講演集
- 4) 秋山正成: 鉄鋼スラグ・石炭灰等を用いた硫黄固化体の開発、環境管理, Vol.39, No.3, 2003, p31
- 5) 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指針・同マニュアル、平成 14 年 11 月