

# 下水道施設等における有機酸とその防食被覆材への影響

宮本豊尚・島袋智尋・岡安祐司・富山禎仁

## 1. はじめに

下水道法改正により下水処理場の設置が義務付けられてから約50年が経過し、全国の処理場でコンクリート構造物の老朽化が顕在化してきている。下水道施設においては、生物反応により発生する硫化水素や硫酸によるコンクリート腐食について古くから認識されており<sup>1)</sup>、メカニズムの解明や防食技術の検討がなされている。

下水道施設では硫酸以外にも有機酸がコンクリートを腐食しうる物質として知られており、下水管路における腐食の事例報告がなされている<sup>2)</sup>。また下水処理場においても、耐硫酸性を有する防食被覆の中に有機酸が浸入しているという報告がある<sup>4)</sup>。有機酸による防食被覆の劣化影響については、まだ十分な検討が行われておらず、定まった評価方法もないのが現状である。

このため土木研究所では有機酸による防食被覆の劣化挙動の把握に向けた研究を実施している。この研究に関連し本報では、下水道施設及び関連施設における有機酸濃度に関する分析例を紹介するとともに、代表的な有機酸である酢酸を用いた劣化促進試験を行い、防食被覆材への有機酸の浸入状況について検討を行った結果を紹介する。

## 2. 下水道及び関連施設における有機酸

### 2.1 有機酸の供給メカニズムと不具合事例

有機酸とは、有機化合物のうち酸性を示すもの<sup>5)</sup>で、下水中には酢酸やプロピオン酸等のカルボン酸が典型的な物質である。本稿ではこれらを指す用語として使用する。

下水道施設中の有機酸は、主に有機酸そのものの流入と、下水中に含まれる有機物の分解に伴う有機酸の生成の2つに起因する。

有機酸そのものの流入については、下水道法による規制がなされている。著しく下水道施設の機能を妨げ又は施設を損傷する恐れのある下水の基

準として、法令でpH5以下又は9以上と定められている。しかしながら、実際には高濃度の有機酸が流入する事故が発生している。pH2程度の透析排水が流入した例では、コンクリート製の公共ます、取付管、本管が損傷し、付近では空洞が発生したとのことである<sup>2)</sup>。

一方、下水中には自由水面があるものの、水中に有機物が多量にあるため、溶存酸素は容易に消費され、硝酸還元、マンガン(IV)還元、鉄(III)還元、硫酸還元が段階的に進行する。(逐次還元)<sup>6),7)</sup>。さらに嫌気環境が続くと糖や脂質等を分解して有機酸を生成するプロセスに至る可能性もあり、局所的に有機酸が内部生産されることも考えられる。このような場所では定常的に有機酸が存在するため、有機酸による土木施設の劣化の可能性についても検討がなされるべきと考える。

### 2.2 有機酸の分析例

#### 2.2.1 下水処理場における分析例

流入下水中の有機酸濃度は、東京都の合流式下水道でのモニタリング事例によると、降雨時にほぼ0mg/Lまで低下するが、8月には40mg/L程度まで上昇すること、2月は20mg/L程度までしか上昇しないことが報告されている<sup>8)</sup>。

処理場内の有機酸濃度については、橋本ら<sup>9)</sup>が実施した研究結果を示す。4か所の処理場において実測した結果、流入下水および最初沈殿池流出水の代表的な有機酸である脂肪酸(※脂肪酸は鎖式構造を持つモノカルボン酸の総称<sup>10)</sup>)の濃度は、1か所の処理場を除き、低級脂肪酸(ここではギ酸、酢酸、プロピオン酸、イソ酪酸、ノルマル酪酸、イソ吉草酸、ノルマル吉草酸、ノルマルカブロン酸)の合計値は10mg/L以下であり、消化汚泥以外の汚泥試料と比べ、全体的に見て低い傾向にあった。最初沈殿池汚泥や濃縮汚泥の有機酸濃度は、一部試料を除き、百数十～数千mg/Lの高濃度であった。最初沈殿池汚泥や濃縮汚泥の有機酸濃度は、各所での汚泥の滞留時間が長い処理場ほど、高くなる傾向が認められ、特に低級脂肪酸の濃度増加が顕著であった。このことから、

処理工程の各所において、汚泥の滞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、低級脂肪酸が高くなることが示唆されたとしている。

筆者らが実施した調査例では、最初沈殿池汚泥を重力濃縮した試料では、酢酸が800mg/L程度、プロピオン酸は500mg/L程度であった。このように下水道施設中の有機酸は酢酸が占める割合が支配的であることが一般的である。

### 2.2.2 関連施設における有機酸

昨今では、施設の集約・統合や消化ガス増産の観点から浄化槽汚泥や生ごみ等の有機性資材との混合処理を実施する事例が増加している。これらの資材について、有機酸の分析結果を示す。

#### (1) し尿・浄化槽汚泥

し尿・浄化槽の混合汚泥は、地域の浄化槽への転換状況や各家庭での浄化槽等の管理状況、日ごとの収集状況により性状が異なることが予想される。筆者らが測定したし尿・浄化槽汚泥の混合汚泥では、酢酸が1,000mg/L程度、プロピオン酸は400mg/L程度であり、下水道施設と同程度と考えてよい結果となった。

適切な管理がなされている浄化槽では、曝気により好気処理されているため、有機酸濃度が低いと考えられる。し尿単独では、有機酸濃度が高く、酢酸で約1,800mg/L、プロピオン酸では約1,000mg/Lであったという報告<sup>11)</sup>もあり、し尿を浄化槽汚泥で希釈していると考えてよい。

#### (2) 生ごみ

生ごみを実際に受け入れて、混合メタン発酵を行っている処理場では、家庭から回収された生ごみを収集・運搬し、処理施設にて破袋・破砕・スラリー化してから消化槽に投入される。筆者らが調査した処理場では、破袋から投入まで半日～1日程度の時間を要しており、この間に有機物の分解が進むことになる。提供いただいたデータや筆者らの調査結果では、生ごみの破砕液と下水汚泥等との混合液は、乳酸が約10,000mg/L、酢酸も数千mg/L程度の値となっていた。下水道施設において、通常乳酸はあまり含まれていないが、食品廃棄物のメタン発酵施設（約500～700kg/day規模）において、生ごみ溶解槽中の乳酸が3,000～12,000mg/L、酢酸が1,000～4,000mg/Lとなる液体が生成されたと報告されており<sup>12)</sup>、分析結果

と同等の結果となっている。また、酢酸についても下水道施設より高濃度となっている。

### 2.3 小括

現時点での調査結果では、一般的な環境下における下水道施設中の有機酸は、高くても数千mg/Lとの結果であり、これはし尿・浄化槽汚泥でも大差ない値となっている。しかし、今後増加することが見込まれる生ゴミとの混合処理においては乳酸が高濃度で発生する可能性が示され、耐有機酸性のうち乳酸に対する特性を確認する必要があることが明らかとなった。一方でこれらの乳酸や酢酸は、適切なpHであれば細菌の作用によりメタンに転換され、エネルギーを取り出すことが可能な重要な物質でもある。生ごみを混合処理する系列においては、適切な防食被覆の施工や、有機酸による影響を受けない耐食性金属などの素材を用いることが肝要となる。

## 3. 防食被覆材に対する有機酸の浸入実験

### 3.1 研究内容

筆者らは、有機酸が防食被覆に用いられるエポキシ樹脂を劣化させることを浸せき試験により確認してきた。例えば酢酸水溶液（5mass%、40℃）による90日間の浸せき試験を実施し、耐硫酸+耐有機酸型の樹脂では外観変化は見られなかったが、耐硫酸型の樹脂では、全面でゆず肌状の膨れが生じるなど顕著な外観変状を示すことを把握した（図-1）<sup>13)</sup>。

樹脂内部での有機酸の拡散浸透が速いと、早期に母材コンクリートまで到達し、コンクリートの劣化を引き起こす懸念がある。しかし有機酸の樹脂内部への浸入は、硫酸イオンの浸入の観察に用いられる電子プローブマイクロアナライザー（EPMA）等の方法では評価しにくいことが課題であった<sup>14)</sup>。そこで、ライニング材の有機酸浸入深

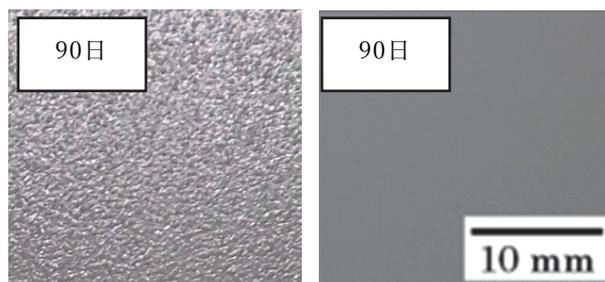


図-1 酢酸水溶液浸せき後の外観（90日）  
（左：耐硫酸型、右：耐硫酸+耐有機酸型）

さを評価するため、酢酸水溶液に浸せきした試験片を表面から徐々に削り出して試料を採取し、それぞれの試料に含まれる酢酸をイオンクロマトグラフ（以下「IC」という。）により定量することで、試験片の深さ方向における酢酸の濃度分布を把握することを試みた<sup>15)</sup>。

### 3.2 実験方法

試験には、下水処理施設のコンクリート防食工法において一般的に用いられている耐硫酸性の防食被覆材と、耐硫酸性に加え耐有機酸性の機能を持つ防食被覆材の2種類を用いた。それぞれの樹脂を、円筒状（φ30mm×30mm）の型枠に流し込み、約1週間室温で養生し硬化させ試験片とした。硬化後、温度23、40℃、浸せき期間3、6、9週間の条件で5mass%酢酸水溶液に浸せきした。浸せき条件を表-1に示す。なお、浸せき前後で試験片の質量測定を行い、変化率を求めた。浸せき後の質量は、酢酸水溶液から取出した直後に表面の水滴を拭い、速やかに測定した。

試験片の上底面から浸入する酢酸の影響を排除するため、端部の5mm程度を切り落とし、残った試験片の外径を溶出試験に必要な試験片量を確保するため0.5mmずつ旋削し、切りくずを回収した（図-2）。回収した切りくず0.1gに対して純水を10mL加え、30分間超音波処理を行い、24時間静置させ樹脂（切りくず）中の酢酸イオンを溶出させた。溶出作業後、ICを用いて、純水に溶出した酢酸の濃度を測定した。

表-1 浸せき条件

項目	条件
浸せき液	酢酸水溶液（5 mass%）
浸せき温度	23℃、40℃
浸せき期間	3週、6週、9週

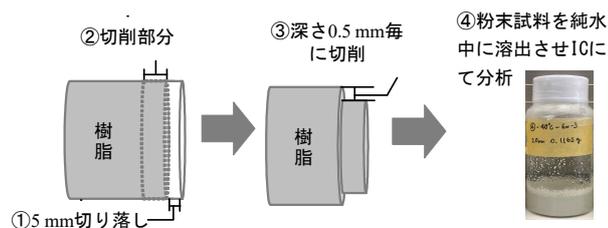


図-2 溶出試験用試料の作成手法

### 3.3 実験結果

#### 3.3.1 質量変化

浸せき前後の樹脂の質量変化を図-3に示す。耐硫酸型および耐硫酸+耐有機酸性の樹脂ともに、

浸せき期間が長くなるまたは浸せき温度が高くなるにつれ質量変化率が大きくなった。また、同じ浸せき温度で比較すると耐硫酸型に比べ耐硫酸+耐有機酸性の質量変化が小さいことがわかった。

#### 3.3.2 有機酸浸入深さ

ICにて検出された酢酸の濃度を表-2に示す。なお、ICの検出限界から、1mg/Lを下回る値は参考値である。

いずれのタイプの樹脂においても、浸せき温度、期間にかかわらず、表面から0~0.5mmの深さにおいて酢酸の浸入が認められた。また、全ての条件において浸せき9週間で酢酸が検出された。一方、厳しい環境における防食被覆の設計厚みは1mmを超えることが多いが、0.5~1mmの範囲でも酢酸濃度がわずかに上昇している。実験期間では表面近傍の0.5mmよりもかなり狭い範囲に有機酸が高濃度で存在していることが推測される一方で、防食被覆全体に時間の経過に伴って侵入・拡散が進行することも推測された。

同じ浸せき条件で比較すると、耐硫酸型防食被覆材よりも耐硫酸+耐有機酸性防食被覆材の方が酢酸の浸入が少ない結果となった。

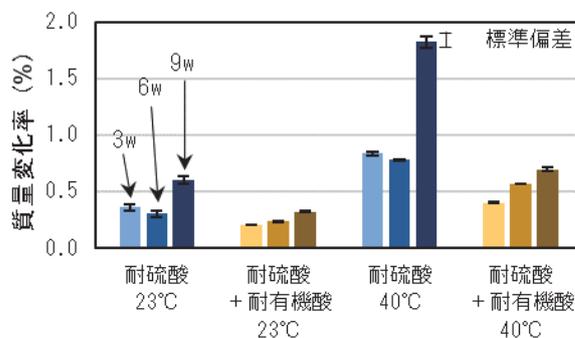


図-3 浸せき試験による質量変化

表-2 深さ方向における溶出液中の酢酸濃度（40℃での浸せき 表中単位:mg/L）

深さ	耐硫酸樹脂			耐硫酸+耐有機酸性樹脂		
	3週経過	6週経過	9週経過	3週経過	6週経過	9週経過
	0~0.5mm	43	140	170	9.7	21
0.5~1.0mm	0.0	1.2	1.6	0	0.7	0.8
1.0~1.5mm	0.0	1.0	0.2	0	0.3	0.2
1.5~2.0mm	0.0	0.8	0.2	0	0.3	0.2
2.0~2.5mm	0.0	0.3	0.1	0	0.2	0.2

#### 3.4 小括

防食被覆材を酢酸に浸せきした場合の、樹脂内部への酢酸の浸入深さを評価した。質量変化にも

とづく評価では、耐硫酸型の防食被覆材に比べ耐硫酸+耐有機酸型の防食被覆材の変化率が小さかったことから、後者では酢酸の浸入が抑制されていることが示された。

酢酸の進入状況については、浸せき温度、期間にかかわらず試験片表面から深さ0.5mmまでの範囲に比較的高濃度で検出された。また、浸せき温度が高く、浸せき期間が長くなるほど、酢酸の浸入量が増加することがわかった。

#### 4. おわりに

下水道では、流入下水中に数十mg/L、処理場内の施設で数千mg/Lの有機酸の存在が報告されており、今後実施が増加することが予想される生ごみ等との混合処理においては10,000mg/L(1%)を超える有機酸が存在しうる状況となっていた。

実験室で行った防食被覆材に対する有機酸の浸入実験では、耐硫酸型の防食被覆材に比べ耐硫酸+耐有機酸型の防食被覆材では質量変化が小さくなるなど、後者では酢酸の浸入が抑制されていることが示された。

土木研究所では、令和4年度より始まった第5期中長期計画において、「下水道施設における劣化対策技術の適用性評価手法に関する研究」を実施している。本研究では、下水道施設等で使用される樹脂を用いた防食材料や更生管について、耐有機酸性やクリープ等の課題に対する性能評価手法や、防食工法の設計手法を提案し、使用環境を踏まえた要求性能を明らかにすることを目的としている。前中長期計画に引き続き処理場等の現地調査を行い、劣化に関する知見を蓄積しながら、実態を明らかにしていきたいと考えており、全国の下水道処理場を管理されている皆様におかれましては、情報提供をお願いしたい。

#### 謝 辞

下水試料及び分析データを提供いただいた下水処理場の関係各位に謝意を表します。

#### 参考文献

- 1) 中本 至：下水道施設におけるコンクリート構造物の化学的劣化、土木学会論文集、No.472/V-20、pp.1~11、1993
- 2) 三好曜子ほか：酸性排水が管きよに及ぼす影響について～下水道施設の損傷事例～、第56回下水道研究発表会講演集、pp.734~736、2019
- 3) 西浜完治ほか：汚水管腐食の2、3の事例、第26回下水道研究発表会講演集、pp.161~163、1989
- 4) 清水克祐ほか：有機酸によるコンクリート防食被覆層の腐食に関する施設調査、第56回下水道研究発表会講演集、pp.860~862、2019
- 5) 日本化学会：標準化学用語辞典、p.634、1991
- 6) 宗林由樹ほか：海と湖の化学、pp.175~176、2005
- 7) Takai, Y. et al: The mechanism of reduction in waterlogged paddy soil, Folia Microbiologica, vol.11, pp.304-313,1966 1
- 8) 佐久間真理子ほか：合流式下水処理場のリン除去に及ぼす流入有機酸濃度の影響、第39回下水道研究発表会講演集、pp.644~646、2002
- 9) 橋本敏一ほか：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、第58回下水道研究発表会講演集、pp.488~490、2021
- 10) 日本化学会：標準化学用語辞典、p.272、1991
- 11) 岡山安幸：下水処理場内の酢酸の挙動、第27回下水道研究発表会講演集、pp.248~250、1990
- 12) 遠藤正史ほか：食品廃棄物を対象としたバイオガス化実証事業、第18回日本エネルギー学会大会講演要旨集、pp.34~35、2009
- 13) 宮本豊尚ほか：下水処理場におけるコンクリート劣化と防食被覆の有機酸劣化、土木技術資料、第63巻、第4号、p.8~11、2021
- 14) 久保内昌敏ほか：アルカリ前処理を利用したエポキシライニング材への有機酸浸透深さ評価手法、第55回下水道研究発表会講演集、pp.866~868、2018
- 15) 島袋智尋ほか：下水処理施設におけるコンクリート防食材料への酢酸浸入深さの評価、第77回土木学会年次講演会講演集、2022

宮本豊尚



土木研究所 材料資源研究  
グループ 主任研究員  
MIYAMOTO Toyohisa

島袋智尋



土木研究所 材料資源研究  
グループ 研究員  
SHIMABUKURO Chihoro

岡安祐司



土木研究所 材料資源研究  
グループ 上席研究員、博  
士(工学)  
Dr. OKAYASU Yuji

富山禎仁



土木研究所 材料資源研究  
グループ 上席研究員、博  
士(工学)  
Dr. TOMIYAMA Tomonori