

高精度変位解析によるコンクリート腐食現象に関する研究

大木 宜章 (土木工学科) 保坂 成司 (土木工学科)
石田 哲朗 (東洋大学) 朱 偉 (河海大学)

はじめに

本年度も昨年同様、主題に沿って3テーマの実験を行った。下記に3テーマについてその概要を記載する。

1. 高精度変位解析によるコンクリート腐食現象に関する研究
2. 中国における下水汚泥の安定化処理技術の開発
3. 消化工程より分離した菌体の代謝活性による有機酸生成能力の検討

1. 高精度変位解析によるコンクリート腐食現象に関する研究

平成19年11月に国土交通省から『管路施設の硫化水素対策の実地および点検状況に関する調査の結果について』の報告書によると、下水道事業を実施中の全国すべての都道府県、政令指定都市及び市町村で点検を実施した1412施設のうち、約4割(545施設)の施設に腐食の発生が見られた(図1)。我われは過去に東京都下水道局の協力を得て、分析を行った(図2)。

グラフより60%弱が東京都の設定したCランクまで腐食しており、さらに本調査で新たに加えたDランクを加えると全体の90%以上が腐食を受けている。また早期に再構築が必要なA・Bランクは10路線に約4路線の割合で存在することがわかる。

この原因である腐食プロセスのうち①硫黄酸化細菌の生成プロセス、②硫酸によるコンクリート腐食プロセスは理論的には解明されていないため、硫化水素ガス濃度と腐食深度に関する経験式を用いた評

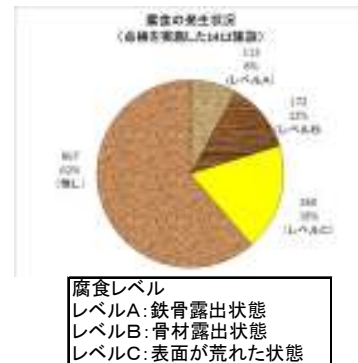
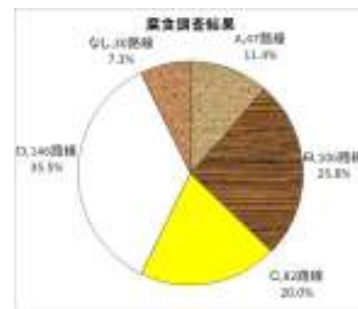


図1 腐食の発生状況

(H.19年国交省下水道部報告書より)



ランク	状態
A	鉄筋露出状態
B	骨材露出状態
C	表面が荒れた状態
D	表面が腐食していると思われる状態

図2 腐食調査結果

価に留まっているのが現状である。このため本実験は前記した理論的に未解明である硫化水素や硫黄酸化細菌から発生するH₂SO₄によるコンクリートの腐食プロセスを高精度変位解析により現象解明するものである。

○実験方法

実験は標準砂を用いた普通ポルトランドセメント供試体(40×40×40 mm)をpH2.0に調整した硫酸水溶液(400ml)中に浸漬し、パラフィルムにて密閉した容器

に入れ、25℃に設定した恒温槽内に静置して行った。なお、この硫酸溶液は二日毎に入れ替えた。分析は溶液の入れ替えと同時に水溶液から取り出し、乾燥させた後、重量、硫酸水溶液の pH、顕微鏡による視的観察、高精度レーザー変位計を用いたコンクリート供試体の形状の画像化を行った。

酸性下におけるコンクリートの現象変化は、膨張と腐食脱落の 2Phase で表されるため膨張現象が見られる 25 日頃までを Phase1 とし、それ以降の腐食脱落を Phase2 として結果および検討をした。

①Phase1 における現象変化

pH、重量減少率、容積減少率の現象変化を図 3 に示す。コンクリートは硬化にとともに Ca(OH) が遊離し pH12 以上の高アルカリ性となる。

このコンクリートのアルカリ分である水酸化カルシウムが硫酸と反応し、硫酸カルシウムすなわち二水石膏と C-S-ゲルとの反応からシリカゲルをも作る。また二水石膏は硬化コンクリート中に存在する遊離水酸化カルシウムにより針状結晶物のエトリングaitを生ずる。すなわちこのエトリングaitは高 pH 領域で生成される。しかし、pH が低下すると二水石膏に戻る。しかも $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ で表される様に 32 の結晶水を有するので 3 ~ 4 倍に膨張する。

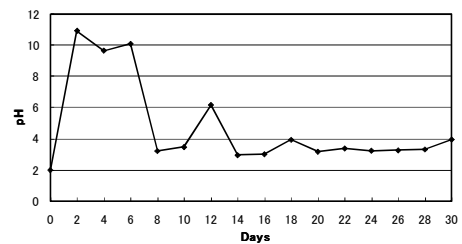
②Phase2 における現象変化

20 日目以降 (図 4) は Phase1 と異なり腐食現象が始まってくる。まず pH 変動はコンクリート中からのアルカリ分の溶質が少なく、ほぼ pH3 にとどまっている。

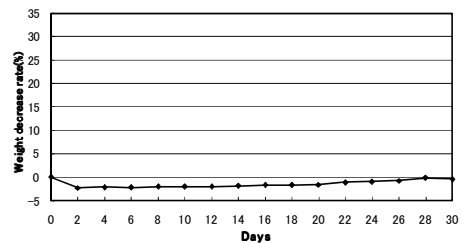
また本実験では 2 日毎に硫酸を補給しているため表面の二水石膏とその内部のエトリングait層はさらに深部へ進行している。この表面の二水石膏は pH1~2 ではパテ状となり剥離して沈殿していく。

○高精度分析による現象変化

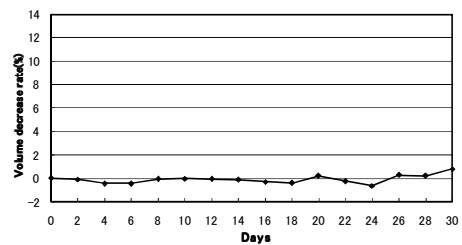
①Phase1、2 における試料表面現象



試験溶液 pH の変化

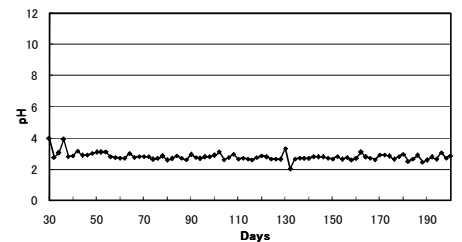


供試体質量減少率

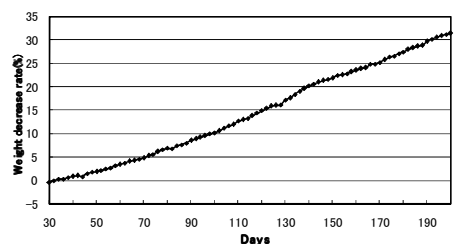


供試体体積減少率

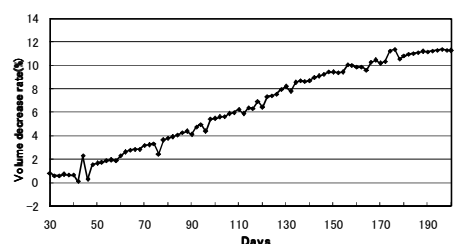
図 3 膨張期 (0~30 日) の試料現象



試験溶液 pH の変化



供試体質量減少率



供試体体積減少率

図 4 減少期 (30~200 日) の試料現象

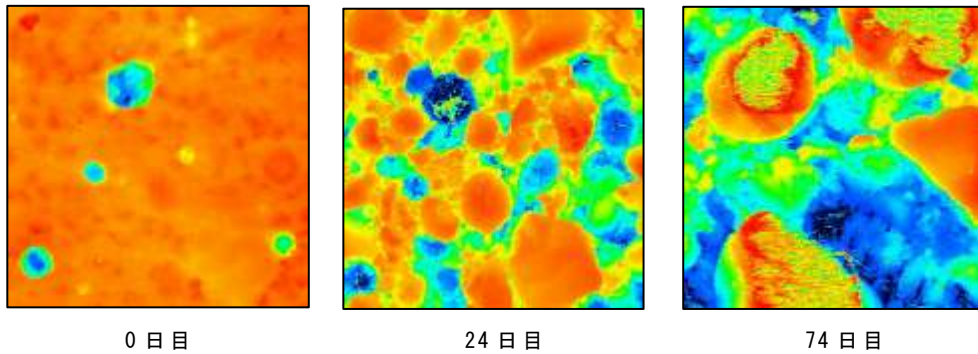


図5 LT画像による供試体上部形状の推移

高性能レーザー変位計計測面(2500×2500μm)による試料の腐食表面解析画像結果を図5に示す。

0日はほぼ様な画像色彩状態であることがわかる。しかし時間の経過とともに濃赤い集合した団粒化状態をなして行く。この色の変化から団粒化のピークは3週間後(18日)頃と確認され、32の結晶体が生成される時期であることと一致する。その後、団粒化した粒子形状回りに緑色を呈し始め、さらに青色濃く変化していく。74日目ではほぼ一面が群青となり試料内部まで腐食が進行している。すなわち二水石膏は腐食脱離をし、耐酸性であるシリカゲルが残っている状態となっている。

②Phase1、2における試料表面現象

図6に測定ピッチ100μm、移動速度25000μm/sでの試料断面経過形状結果を示す。図7は断面積形状変化を示す。この断面積は

$$Y=1.476X^2 - 43.07X + 45.95$$

で示される減衰曲線で表された。すなわち腐食は試料の先端(角)部分から剥離崩壊し、その後の進行は加速増加していくことが判明する。

以上の結果から、本実験は腐食プロセスを高精度な明視化による現象解明により、この化学変化を同時に現象確認できたものと思われる。しかも、この現象を映像だけでなく、これを経時的に数値化できた事

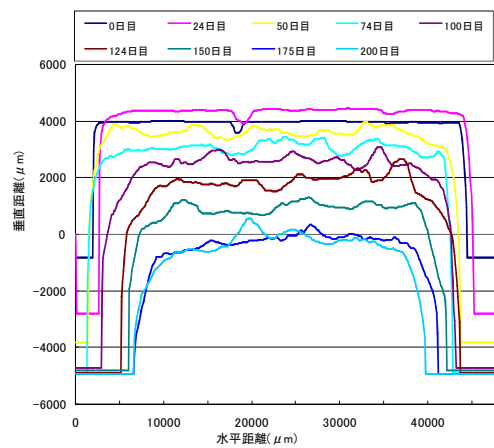


図6 LK-Gによる断面形状の推移

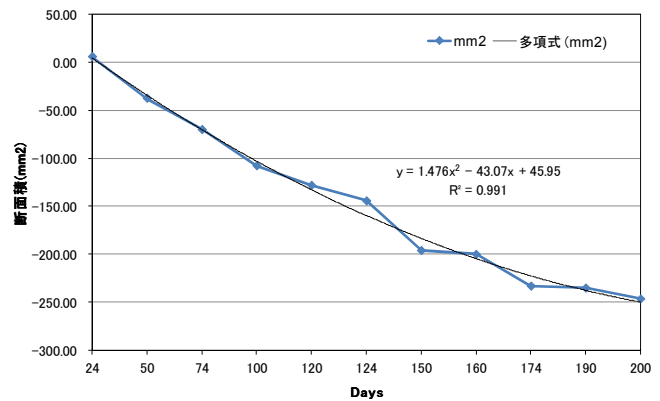


図7 断面積減少量の推移

は腐食現象の解明に大いに役立つものと期待される。

2. 中国における下水汚泥の安定化処理技術の開発

中国では水環境を改善するために、下水処理場の建設が急がれている。ただし、工業汚水、生活污水を処理すると同時に大量の下水汚泥が発生することは避けられない。今まで、中国では下水汚泥を適正処理

しておらず、ごく一部が焚焼や堆肥化されているが、ほとんどの部分が管理されてなく随意処分されており、中国の国情に合う技術の開発が求められている。

○安定化処理技術

中国における状況から焚焼やコンポスト化などの先進諸国の技術をそのまま使用するのは困難であり、ローコストで、設備投資少ない、管理作業がしやすいという需要から安定化処理技術の開発を乗り出した。ここでの安定化処理という目標では物理性質の改良と化学性質の改良を狙っている。ただし、今まで使われた安定化、固化する添加剤はセメントが中心になっているが、下水汚泥を固化する場合に無機鉱物が少ないため、大量に添加しても性質がなかなか改良されないので、新しい添加剤の開発が必要となった。

○骨格構築による安定化処理

セメントで下水汚泥を固化してみたが、どうしても混合体が硬くならない。セメントの反応を妨害する原因は二つ考えられる。一つは下水汚泥中の重金属、有機イオンがセメントの反応を妨害する。もう一つはセメントが反応するが骨格とつながらず、有機の粒子が弱点となって全体の強度が上がらない。実務の操作性を考えた上、混合体に骨格ができるよう改良してみた。有機分が 80%も占める下水汚泥に粘土鉱物を混合させてセメント反応物と一緒に骨格を作れるようにする、この方法を骨格構築による安定化処理と名づけた。

○安定化処理の実験

実験に用いた下水汚泥の性質を表 1、添加剤として用いた粘土の性質を表 2 に示す。セメントは普通珪酸塩セメントを用いた。

決められた配合でミキサを利用し混合した後、一軸圧縮実験用の模型に詰め、恒温恒湿機で養生し、7日目に一軸圧縮などの物理実験および重金属溶出実験(EPAの実験基準に基づく)を行った。

表 1 下水汚泥の基本性質

含 水 率	密 度	比 重	pH	塑性 指数	有 機 分	Cu	Zn	Cd	Pb
/%	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$			/%	/%	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
75.	1.0	1.6	7.0	25.6	42.	199	505	26	116

表 2 添加剤としての粘土の基本的性質

Si	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O
/%	/%	/%	/%	/%	/%	/%	/%	/%	/%	/%	/%
70.	16.	2.0	2.7	1.8	0.2	0.1	0.0	0.8	0.1	0.0	5.57
膨張率	吸水率	CEC/mmole		粒度							
$\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	(2h)/%	$(100\text{g})^{-1}$		$(180\mu\text{m})/\%$							
9.5	≥180	79.2		95							

○処理効果

強度実験の結果から粘土の添加によってセメントの使用効率がよくなった。粘土を使わない場合には、重量半分程度のセメントを加えても混合体の強度が僅かであったが、粘土を加えることによって強度が10倍以上も上がった。セメント添加量を一定にして粘土を加えれば、強度が線形に比例して上昇する。粘土を添加することによってローコストで下水汚泥を固化することができるような結果となった。

溶出実験の結果から、異なる添加剤で固化した後の溶出実験では、粘土を加えたことによって Zn、Cu ともに溶出しにくいことが分かった。Zn について溶出率が著しく低下し、添加量が 0.2kg/kg 以上で安定した結果が得られた。Cu については一度上がったが、その後低下して安定する傾向を示した。

中国で下水汚泥処理が深刻になった問題に対して、骨格構築による安定化処理技術を開発しその効果を室内実験で確認した。粘土を加えることによって混合体の物理的性質が大きく変わり、少ない添加量で強度を向上することができた。それと同時に、重金属の安定性もよくなった。この技術の開発によって下水汚泥を安定化処理して埋め立てる可能性を生み出した。

3. 消化工程より分離した菌体の代謝活性による有機酸生成能力の検討

地球温暖化対策として資源循環型社会の一方策としてバイオエネルギーへの変換技術の開発が高まっている。我が国では資源エネルギー庁を中心として、2005年2月発効された京都議定書の世界的なCO₂削減による対策としての取り組みがされている。本研究は第1プロジェクトの協力により国家的プロジェクト開発の促進を計るべく、エネルギー変換技術での有機・無機的要因の現象解明を行うものである。本報告では2段階メタン発酵における消化工程より生物化学的に分離同定を行い、分離した菌体は純培養し、各菌体の増殖能力および代謝生成物について比較検討から優先菌の特定を行った。

○実験概要

本実験は大きく2段階に分けられる。Step1では菌体の分離・同定の結果を、Step2では分離した菌体の純培養による代謝活性能力の比較検討を行った。図8に実験概要図を示す。

菌体の分離・同定(Step1)

本研究は消化工程における槽内の種汚泥をサンプルとした。培地には非選択性のLB、GAM、BHI、GYPを用いた。まず、寒天により減菌シャーレに固定した培地表面にサンプルを塗布し、35℃の恒温槽で3、4日嫌気培養した。その後、増殖した菌体ごとに新たな培地に塗布(スクリーニング)し嫌気培養した。これを3~4回繰り返し、菌体の分離を行った。

次に、塩基配列解読のためのDNAの増幅を目的にPCRを行った。PCR法の手順として、まず菌体からDNAの抽出を行ない、これをサンプルとして、サーマルサイクラーによりDNA増幅を行った。PCR産物はDNA精製キットを用いて精製した後、1.5%アガロースゲル電気泳動によりDNAバンドの確認および分光光度計を用いて

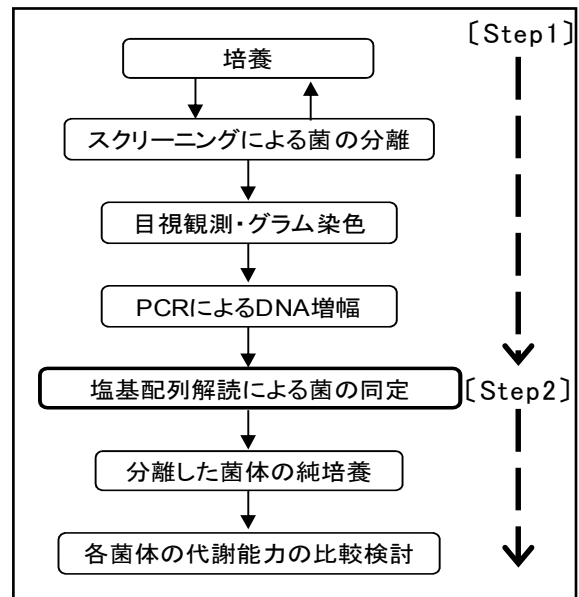


図8 実験概略図

DNA濃度の測定を行った。このPCR精製産物にシーケンス反応用のPCRを行った後、遺伝子解析システム(BECKMAN社製:CEQ8800)により塩基配列の解読を行った。解読した塩基配列は相同性検索プログラム[DDBJ:BLAST]を用いて、相同性の高い既知種を検索し菌の同定を行った。

純培養による比較検討(Step2)

[分離した菌体の純培養]

消化工程より分離した菌体は代謝能力の比較をすべく純培養を行った。まず、冷蔵保存した培地より菌体を活性化し、その後寒天培地にて平板培養を行った。なお、培地には嫌気性菌の培養に有効であり本実験においても各菌に培養実績があることからGAM培地を用いた。ここで、分光光度計により培養液の吸光度を測定し、各菌の増殖曲線の確認を行った。この増殖曲線から、各菌の植菌最適期間で拡大培養を行った。

[各菌体の代謝能力の比較検討]

GAM液体培地250mlの入ったねじ口びんに植菌した。菌量は250ml液体培地によって増殖した量とした。なお気相部アルゴンガス置換により内部を嫌気状態に保持した。サンプリングは12時間おきに行い

発生するガスの分析および培地の有機酸生成割合を GC および HPLC により測定した。

○結果および検討

菌体の分離・同定(Step1)

消化工程における菌体の分離・同定結果およびサンプル中で最も相同性の高かった塩基数を表 3 に示す。現段階で 16 のサンプルにおいて塩基配列の解読を行った。その結果各サンプル 600bp(98%)以上と高い精度で 5 種類の菌体の分離・同定が行えた。また本実験により分離された菌は *Clostridium* 属が多く、酸生成菌として考えられる *Bactericides* 属や *Lactobacillus* 属などの菌は得られなかった。

純培養による比較検討(Step2)

図 9 に吸光度の経時変化を示す。菌が増殖すると培養液は懸濁する。つまり吸光度の値は菌の増殖を示していることになる。結果より、各菌体の増殖速度には差異がみられた。Cbi は最も増殖が早く植菌直後から増殖し、6 時間目には定常期になった。Cbu および Cca は 15 時間目をピークに定常期となった。Stp は増殖期の時間が最も長く、27 時間後に定常状態となった。また、Csa は誘導期が最も長く植菌から 15 時間費やしたが、増殖期は 6 時間で、他の菌に比し最も短かった。この結果から、各菌とも 24 時間後には増殖を終え定常期に入ったといえる。したがって、効率的な拡大培養のための植え継ぎ期間は余裕をみて 2~3 日必要とする。

表 4 に培養 48 時間後における培養液の有機酸濃度を示す。結果より、各分離菌体の代謝能力には差異がみられた。有機酸の総生成量は Cca および Cbi が他の菌体に比し多く、Csa が最も少なかった。有機酸割合は各菌によって生成割合だけでなく生成物も異なった。Cbi および Stp は主に酢酸、プロピオン酸を生成し、その他にギ酸、酪酸、リンゴ酸を生成した。Csa は主にギ

表 3 消化工程における菌体の分離・同定

No. 略号	最近縁種	相同性の高かったサンプルの相同塩基数
[1]Cbu	<i>Clostridium butyricum</i>	709/712(99%)
[2]Cca	<i>Clostridium cadaveris</i>	712/723(98%)
[3]Csa	<i>Clostridium sartagoformum</i>	626/631(99%)
[4]Cbi	<i>Clostridium bifermentans</i>	709/718(99%)
[5]Stp	<i>Staphylococcus epidermidis</i>	712/723(98%)

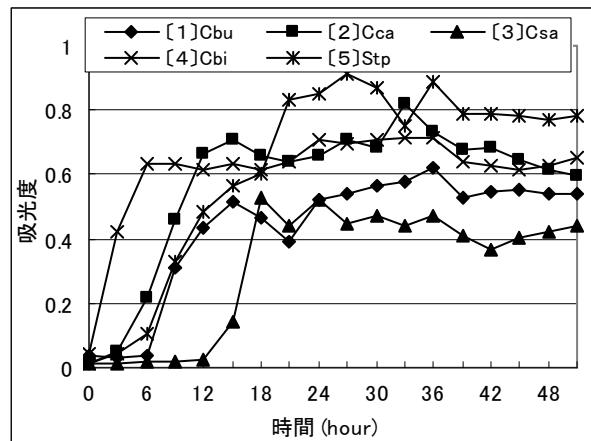


図 9 吸光度の経時変化

表 4 分離した菌培養 48 時間後の有機酸濃度

	[1]Cbu	[2]Cca	[3]Csa	[4]Cbi	[5]Stp
クエン酸	-	0.015	-	-	-
リンゴ酸	-	0.026	0.004	-	0.025
コハク酸	-	-	0.045	-	-
乳酸	-	0.020	-	-	-
ギ酸	0.040	0.035	0.330	0.043	0.030
酢酸	0.061	0.083	-	0.139	0.067
プロピオン酸	-	0.145	0.153	0.159	0.015
酪酸	0.050	0.050	-	0.044	-

(mol/l)

酸、酪酸、酢酸を生成した。また、Cbu および Cca の有機酸生成はギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸以外にクエン酸、リンゴ酸、コハク酸および乳酸等の計 7 種類の生成が行われた。

これらの結果より、[4] *Clostridium bifermentans* が他の菌体に比し増殖能力および代謝能力で優れていることから、消化工程における優先菌との結論に至った。