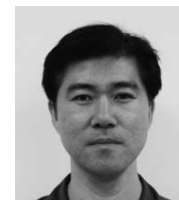


# レコサールの長期暴露試験結果

中央技術研究所 化学研究所 先端材料グループ きはら つとむ  
木原 勉



## 1. はじめに

「レコサール」は、石油精製の工程で副生する硫黄を有効利用した新たな土木系材料として当社が独自に開発し、2008年度から本格的に販売を開始したサルファーコンクリートである。その名称は、図1に示す通り、レコサールの特徴を表すキーワード、副産物の有効利用「リサイクル」、環境に優しい「エコロジー」、硫黄の特性を利用「サルファー」の頭文字を取ったものである。

本報では、レコサールの事業化を視野に入れて5年余り前から実施した、下水道環境への長期暴露試験の結果について述べる。



図1 レコサールの名称

## 2. レコサールの製造

レコサールは、硫黄に添加剤を加えて製造した「改質硫黄」とフィラーおよび骨材を練り混ぜて、冷却・固化させたものである。製造フローを図2に示す。

硫黄の改質は、熔融させた硫黄とオレフィン系の添加剤を液相で熱共重合させ、一部をポリスルフィドにする工程で、これにより難燃性と耐硫黄酸化細菌性が向上する。改質した硫黄は、骨材を結合する役割を果たす。次に、レコサールの強度と難燃性をさらに高めるために、熔融した改質硫黄にフィラー（通常はフライアッシュ）を投入し、混練する。この混合物（以下、硫黄中間資材と呼ぶ）は消防法上の非危険物であり、貯蔵・運搬に関する制約を大きく低減できる。硫黄中間資材が熔融した状態で、骨材と混練し、型枠へ流し込み、冷却・脱型することによりレコ

サールを製造している。なお、骨材は通常、砂や砂利等の無機物質を用いるが、レコサールの使用目的に応じて適切に選択する必要がある。



図2 レコサールの製造フロー

## 3. レコサールの特徴と用途

レコサールは、セメントコンクリートと比較して、耐酸性<sup>1)</sup>や遮水性が圧倒的に高い他、耐摩耗性や耐塩水性にも優れるため、それらの強みを最も生かせる耐酸・耐腐食用途、中でも下水道関連用途に注力した販売モデルを構築している。この場合、製造に関しては、耐酸性の高い骨材、例えば珪砂等を使用することが一つのポイントとなる。

## 4. 下水道環境への長期暴露試験

### 4.1 試験の背景・経緯

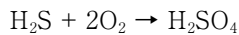
下水道関連施設では、硫酸によるコンクリートの腐食が大きな問題となっている。硫酸の生成は、次のようなメカニズムで進行する。

①密閉され水が滞留するような環境下で嫌気性になると、下水中の硫酸塩が硫酸塩還元菌により還元され、硫化水素が生成する。



②これが液相から気相に放散され濃縮された後、コンクリート表面の結露水中で再溶解し、好気性の硫黄酸化

細菌によって酸化され、硫酸が生成する。



硫酸による劣化は速度が非常に速く、また補修には莫大な費用がかかるため、耐硫酸性が高く、長寿命でライフサイクルコストが低い材料の開発が期待されている。

このような背景の中、既に当社では、2002年度に、東京都下水道局新河岸水再生センターの汚泥濃縮槽返水柵において、レコサールの下水道用材料としての適用予備試験を行って良好な耐酸性を確認した。さらに、2003年9月から、同局および(株)大林組との共同研究として同返水柵をレコサルで補修すると共に、同年12月から同返水柵内で、レコサルおよびセメントコンクリート検体の長期暴露試験を開始した。以下では、紙面の関係もあり、当該検体の暴露試験結果の概要を報告する。

#### 4.2 長期暴露試験の内容

下水道施設の腐食環境を論ずる際には、設備気相部の硫化水素濃度が指標になり、特に50ppm以上は最も環境が厳しい分類に入る<sup>2)</sup>。今回の暴露試験は、この硫化水素濃度が50ppmを超える環境で行い、長期の耐酸性データを採取した。

##### (1) 検体の種類

- (a) 珪砂系レコサル: 改質硫黄 22%、珪砂 3号 36.1%、珪砂 7号 32%、石炭灰 9.9%
- (b) セメントコンクリート: 水/セメント = 55%

##### (2) 検体設置方法

検体をプラスチックケースに入れてロープで固定し、写真1に示す通り、当該ケースを返水柵上部からロープで吊るした。



写真1 暴露試験の検体設置状況

##### (3) 検体設置期間と暴露雰囲気

検体設置期間は、2003年12月～2008年12月(5年)である。その一部の期間における温度および硫化水素濃度を図3に示す。硫化水素の濃度は、かなり変動したが、平均すると200ppm強の濃度で推移した。

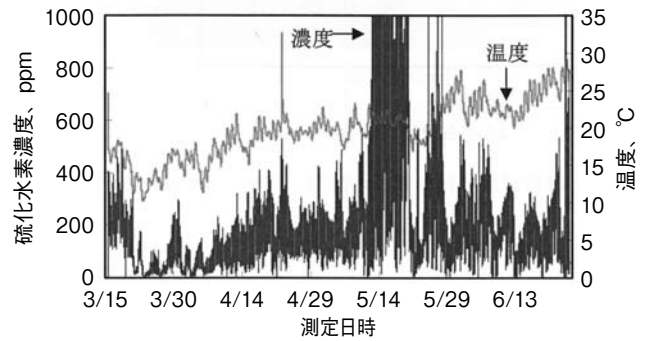


図3 暴露雰囲気中の温度と硫化水素濃度の推移(一部期間)

##### (4) 分析試験項目

回収した暴露検体の表面を洗浄後、次の分析試験を実施した。

##### (a) 外観(円柱、φ100×200mm)

外観を観察し、写真として記録した。

##### (b) 重量(円柱、φ100×200mm)

室温で完全に表乾状態とした後、重量を測定し、暴露前後での変化率を算出した。

##### (c) 圧縮強度(円柱、φ100×200mmおよびφ50×100mm)

JIS A1108で規定された方法で圧縮強度を測定した。

##### (d) 酸浸入深さと鉄筋腐食(鉄筋入り角柱、150×150×300mm)

軸に垂直に検体中心部を切断し、レコサールの横断面には、メチルオレンジ(※1) 1%溶液(エタノール希釈)を、セメントコンクリートの断面にはフェノールフタレイン(※2) 1%溶液(エタノール希釈)を噴霧して、呈色状態から酸の浸入深さを推定した。さらに、検体を破砕して鉄筋を抜き出し、腐食の有無を観察した。

※1: pH3.1以下で赤色、pH4.4以上で橙色

※2: pH8.3以下で無色、pH10.0以上で紅色

#### 4.3 長期暴露試験の結果

##### (1) 外観

レコサルおよびセメントコンクリート(円柱、φ100×200mm)の外観の推移を図4に示す。レコサルはセメントコンクリートと比べ、外観上極めて高い耐酸性を示した。ただし、暴露2年間までは認められなかった、いわゆるポップアウト現象が若干観察された。これは、暴露雰囲気からの吸湿等によって骨材が膨張し、破裂する現象である。

レコサル系	暴露前 	2年間暴露後 	5年間暴露後 
コンクリート	暴露前 	2年間暴露後 	

図4 暴露試験検体の外観変化(円柱、φ100×200mm)

## (2) 重量

レコサルおよびセメントコンクリート (円柱、 $\phi 100 \times 200\text{mm}$ ) の重量の推移を図5に示す。(1)で述べたポップアウト現象による表面の剥落のため、レコサルも若干の重量減少が見られたが、セメントコンクリートは2年間暴露で50%以上の減少を示しており、レコサールの耐酸性性能が圧倒的に高いことを示す結果であった。

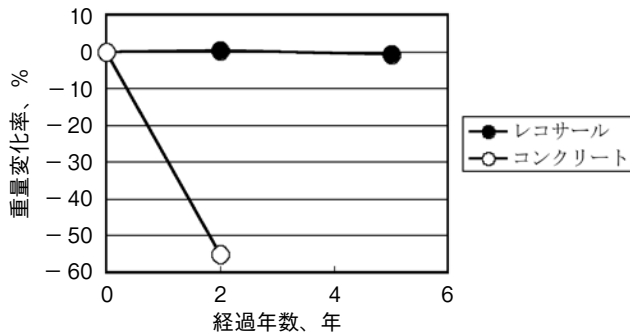


図5 暴露試験検体の重量の推移 (円柱、 $\phi 100 \times 200\text{mm}$ )

## (3) 圧縮強度

レコサル (円柱、 $\phi 100 \times 200\text{mm}$ 、 $\phi 50 \times 100\text{mm}$ ) およびセメントコンクリート (円柱、 $\phi 100 \times 200\text{mm}$ ) の圧縮強度の推移を図6に示す。レコサルは、 $\phi 100\text{mm}$ の検体については、若干低下傾向が見られた。これは、ポップアウトによる表層の剥落に起因するものと考えられる。一方、 $\phi 50\text{mm}$ の円柱検体は、2年間暴露時と比較して、特に強度低下は見られなかった。いずれも5年経過後の絶対値として、レコサルは高い圧縮強度を維持していることが確認された。セメントコンクリートは、浸食のため、1年間暴露で測定不可となった。

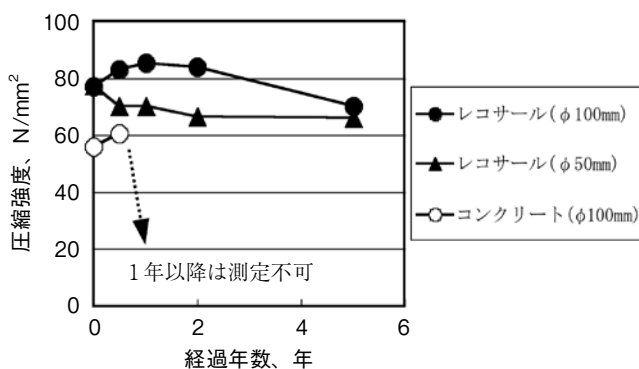


図6 暴露試験検体の圧縮強度の推移

## (4) 酸浸入深さと鉄筋腐食

図7に示すような構造を持ち、被り厚さが30mm、50mm、および70mmの位置に鉄筋を含むレコサールの5年間暴露検体の切断面にメチルオレンジ溶液を噴霧した時の呈色状態を図8に、同様に鉄筋を含むセメントコンクリートの暴露検体の切断面にフェノールフタレイン溶液を噴霧した時の呈色状態を図9に示す。なお、図7に示し

た保護用のエポキシ樹脂は、いずれの検体でも、腐食により全て消失した。

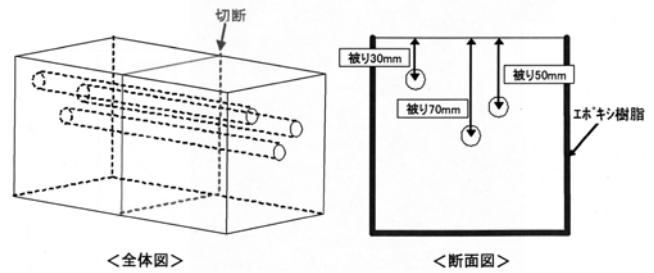


図7 鉄筋入り検体の構造と切断箇所

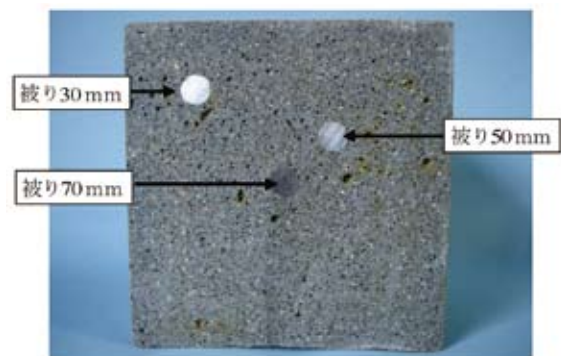


図8 鉄筋入り珪砂系レコサル ( $150\text{mm} \times 150\text{mm} \times 300\text{mm}$ ) の暴露試験後の断面 (断面にメチルオレンジ溶液噴霧)

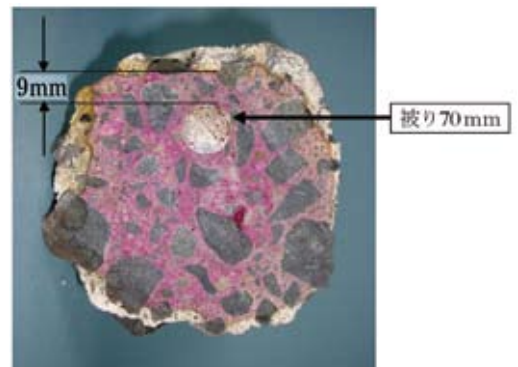


図9 鉄筋入りセメントコンクリート ( $150\text{mm} \times 150\text{mm} \times 300\text{mm}$ ) の暴露試験後の断面 (断面にフェノールフタレイン溶液噴霧)

レコサルは赤く着色した部位が表面から1mm程度で、この着色部位まで酸が侵入したと考えられる。ただし、上記のように外観、重量、圧縮強度の変化が認められなかったことから、酸は浸入したが、それによる浸食はほとんど起きなかったと推測される。一方、セメントコンクリートは、被り厚さ30mmの鉄筋は完全に消失、50mmは残存していたものの腐食が著しく、図10に示すように、検体からは簡単に脱落した。被り厚さ70mmは健全部(フェノールフタレインにより紅色に着色)を9mm残すのみとなっていた(写真上方向の健全部が9mmと最も短いのは、他の三方向には、暴露期間の途中まで、保護用エポキシ樹脂が残っていたためと考えられる)。



図10 鉄筋入りセメントコンクリートの暴露試験後の外観

切断したレコサルおよびセメントコンクリート検体を破碎し、鉄筋を抜き出して観察した。図11に示す通り、レコサルに覆われていた3本の鉄筋に錆の発生等の影響は見られなかった一方、図12に示す通り、セメントコンクリートの場合は被り70mmの鉄筋のみが錆びずに残っていた。



図11 レコサールの暴露試験検体から取り出した鉄筋



図12 セメントコンクリートの暴露試験検体から取り出した鉄筋

## 5. 考察とまとめ

レコサルは、平均して200ppm強の硫化水素環境に5年間の暴露を行っても、酸の侵入は1mm程度に留まることがわかった。なお、この結果と硫化水素によるコンクリート腐食の代表的な予測式である吉本・北川の予測式<sup>3)</sup>を用いて、さらに長期の酸の浸入深さを計算すると、10年で1.4mm程度、20年で約2mm、30年でも2.4mm程度となる。一方、今回の5年間の暴露では、外観、重量および圧縮強度の低下はほとんどなく、鉄筋への影響も

全くなかったことから、酸の侵入に起因する侵食はほとんどなかったと考えられる。しかし、今後、さらに厳格な耐酸性が求められる場合を想定し、骨材の耐酸性についてはより厳しい選別が必要と考えられる。それとは対照的に、セメントコンクリートは激しく侵食を受け、円柱検体(φ100×200mm)では、2年間暴露で50%以上の重量減少が見られた。これらのことから、下水道関連材料としてのレコサールの優位性がさらに明確なものとなった。

## 6. おわりに

レコサルは、セメントコンクリートと比較して、耐久性が高く、ライフサイクルコストの低減が可能になるだけでなく、改修する際、製品を工場へ返却し再溶融することで、硫黄中間資材と骨材・鉄筋を完全に分離でき、再生品としての利用が可能となる究極のリサイクル新素材である。今後、レコサルが下水道分野における耐酸材料のスタンダードとなり、さらに活躍の場が広がることが期待される。

本研究にご協力頂いた東京都下水道局および(株)大林組に感謝の意を表します。

## － 引用文献 －

- 1) 武井義久ら；検査技術，10，4，51(2005)
- 2) 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，日本下水道事業団，2002年，p12
- 3) 吉本国春、北川三夫；日本下水道事業団技術開発部報，1990年