

Ⅶ-218

土壌によるアルカリ性溶液中和に関する研究

北海道大学大学院工学研究科

学 肴倉 宏史

朝倉 宏

正 松藤 敏彦

正 田中 信壽

1. はじめに

都市ごみ熔融スラグや焼却灰焼成物などの溶出液はアルカリ性を呈するため、これらを資材として有効利用する場合、溶出液の周辺環境への影響が懸念される。一方、土壌はアルカリ性溶液を中和する能力を有する。そこで本研究は、土壌によるアルカリ性溶液中和機構の解明と各種土壌のアルカリ性溶液中和能力の把握を研究の目的とした。

なお土壌の中和能力は、アルカリ性溶液の種類や土壌と溶液の接触形態などに影響を受ける可能性が考えられる。そこで本研究では、消石灰水溶液（ $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{aq}$ ）と水酸化ナトリウム水溶液（ NaOHaq ）の2種類のアルカリ性溶液を用いて、固液接触形態の異なる3種類の方法によって実験を行った。

ここで溶液の種類の影響に関連して中和機構に関する2種類の仮説を表1に示す。仮説1は陽イオン交換後の液相中和で¹⁾、これによれば $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{aq}$ では、 OH^- のカウンターイオンである Ca^{2+} はホフマイスターの進入能²⁾（イオンの土粒子表面の吸着のされやすさ； $\text{Na}^+ < \text{H}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+}$ ）に従って土粒子表面の Mg^{2+} や H^+ と交換され、これらのイオンが OH^- を中和する。また NaOHaq においては Na^+ は交換されにくいため、 $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{aq}$ よりも OH^- 中和量は低下すると予想される。一方、仮説2は pH 依存荷電の発現機構を示したもので³⁾、 OH^- は土粒子に直接中和されるため、 OH^- 中和量はカウンターイオンの種類に依存しないと予想される。

2. 試料および実験方法

- 1) 試料土：使用した6種類の試料土の特性として、熱灼減量、粘土分および陽イオン交換容量（CEC）の測定結果を表2に示す。ここで熱灼減量は 600°C で2時間熱灼後の重量減少分で、有機物含有量の指標であり、また粘土分は粒径 $5\mu\text{m}$ 以下相当粒度の重量割合である。CECは $\text{pH}7.0$ での試料土の持つ負荷電量を表している。
- 2) 実験方法：3種類の実験の概要を表3に示す。アルカリ性溶液は、 $\text{pH}13$ 前後の NaOHaq または $\text{pH}12.7$ 前後の飽和 $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{aq}$ を使用した。なおカラム通水実験で NaOHaq を使用した際、通水が著しく困難となったため、水溶液は $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{aq}$ のみ使用した。また繰り返し洗い出し実験とカラム通水実験（ $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{aq}$ ）では、今回は、まさ土とシルトのみ使用した。

表3 実験の概要*

	実験方法	アルカリ性溶液	測定項目
中和滴定	試料土約20gと蒸留水200mLを500mLビーカーに取り、ガラス棒でかき混ぜ懸濁液とする。ビュレットより懸濁液中にアルカリ性溶液を滴下する。	NaOH ($\text{pH}13.0$) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($\text{pH}12.8$)	pH （中和滴定のみ随時測定）、 電気伝導度、 無機炭素濃度、 Ca , Na , K , Mg , Fe , Al , Si , Cl^- , SO_4^{2-}
繰り返し洗い出し	4もしくは5倍ずつ濃度の異なるアルカリ性溶液200mLを5段階用意する。試料土約20gを300mL三角フラスコに取り、はじめに最も濃度の薄い溶液を加え、手でよく振とうし、10分静置後に固液分離し（遠心分離＋吸引過）、ろ液を採取する。遺沈管やろ紙に残った試料をフラスコに戻し、以降、1段階ずつ濃い溶液を加え同様の操作を繰り返す。	NaOH または $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (pH は7.5～13.0で試料土によって調整)	
カラム通水	試料土100gを内径6.5cmのカラム（底部はガラスろ紙製）に充填し、アルカリ性溶液を100mL前後ずつカラム上部より加える。底部より吸引機で吸引して通過水を100mLごとに採取する。	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($\text{pH}12.6$)	

* 予備実験の結果、 pH は3分程度で安定したことから固液接触時間は3分以上を目安とした。

キーワード：土壌、 pH 、アルカリ性溶液、中和

連絡先 〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目北海道大学大学院工学研究科 廃棄物処分工学分野

TEL: 011-706-6830, FAX: 011-707-6585, E-mail: sakana@atmos-er.eng.hokudai.ac.jp

3. 結果と考察

1) アルカリ性溶液の種類の影響

図1に、繰り返し洗い出し実験における振とう操作前後のカウンターイオン濃度変化を、シルトについて示す。この図から、NaOHaqでは、洗い出し前後でNa⁺濃度の低下はほとんど無いが、Ca(OH)₂aqではCa²⁺濃度の明らかな低下が観察された。一方、このときのpHの変化(図2)は両溶液でほぼ同じ傾向を示した。この結果より、OH⁻中和機構は表1の仮説1のみでは説明できず、仮説2が大きく寄与していると考えられる。すなわちOH⁻イオンの中和は、主に、土粒子表面における吸収(化学的吸着)による可能性が高い。

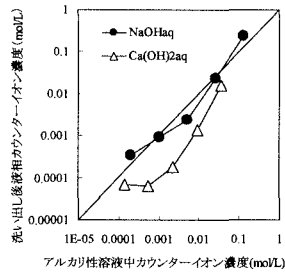


図1 洗い出し操作前後のカウンターイオン濃度変化(シルト, 洗い出し実験)

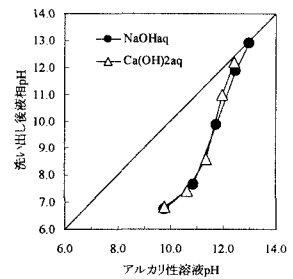


図2 洗い出し操作前後のpH変化(シルト, 洗い出し実験)

2) 土壌と溶液の接触形態の影響

図3に、3種類の実験方法における実験操作後の液相OH⁻濃度(=10^{pH-14})と試料土へのOH⁻吸収量の関係を、シルトを例に示す。この図から中和滴定実験と繰り返し洗い出し実験においては両者の結果がよく一致していることがわかる。また、他の試料土でも同様の関係が得られた。すなわち中和滴定や洗い出しなどのバッチ条件では、試料土へのOH⁻の吸収量は、主に、液相OH⁻濃度との平衡関係によって決まると考えられる。一方、カラム通水実験では通水開始直後(図3の低濃度側のプロット)で高いOH⁻吸収量を示したが、通水400mL前後で急激に液相濃度が上昇し、バッチ条件の結果に漸近した。これは、通水初期はカラム上部で高濃度の平衡関係が成立するためOH⁻が吸収され、カラム下部でpHは低下したが、その後、吸収能力が限界となりOH⁻が破過したためと思われる。

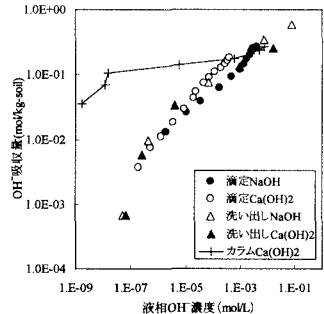


図3 各種実験方法における液相OH⁻濃度とOH⁻吸収量の関係(シルト)

3) 各種試料土の中和能力

OH⁻中和能力を各種試料土について比較した例として、図4に、NaOHaq中和滴定実験における液相OH⁻濃度と試料土へのOH⁻吸収量の関係を示す。この図から、いずれの試料土のプロットも両対数軸においてほぼ直線の関係が見られるが、それぞれの中和能力には差異があることがわかる。そこで土壌へのOH⁻吸収を吸着現象として捉え、吸着等温式を適用し、試料土の中和能力の比較を試みる。土壌のように不均質な吸着体の場合、液相吸着は、吸着力の異なる多分子吸着層を想定したFreundlich式を近似的に適用できる⁴⁾。

$$[\text{OH}^- \text{吸収量}(\text{mol/kg-soil})] = K \times [\text{液相OH}^- \text{濃度}(\text{mol/L})]^n$$

ここでKは吸着平衡定数、nは吸着指数を表す。なおこの式よりOH⁻吸収量と液相OH⁻濃度は両対数軸において直線の関係が得られる。また一般に、土壌の場合、ある物質のKと有機炭素含有量は比例することが知られている⁵⁾。これをOH⁻についても検討するために、各種実験結果よりFreundlich式を適用し、Kを試料土の熱灼減量(有機物含有量の指標)に対して整理したものを図5に示す。図では、誤差(図の誤差範囲は幾何標準偏差を示した)は大きいですが、両者には正の相関が見られる。すなわち、OH⁻に関して、熱灼減量の大きい試料土ほど吸着平衡定数Kは大きく、OH⁻吸収能力も高いと予想される。

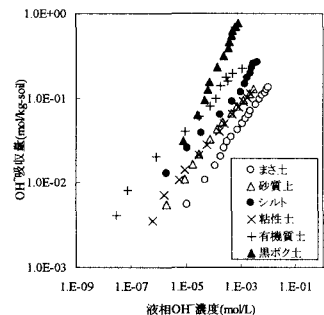


図4 各種試料土の液相OH⁻濃度とOH⁻吸収量の関係(NaOHaq, 中和滴定)

4. まとめ

(1) NaOHaqとCa(OH)₂aqのpH低下がほぼ一致したことからOH⁻の土壌による中和は土粒子表面での化学的吸着の可能性が高い。(2) バッチ条件では、試料土へのOH⁻の吸収は液相OH⁻濃度との平衡関係で決まると考えられる。(3) 液相OH⁻濃度とOH⁻吸収量は両対数軸で直線関係が得られた。Freundlich式を適用した結果、吸着平衡定数Kは熱灼減量と正の相関が見られた。課題として、カラム実験や実際の状況でのpHの破過挙動の予測が挙げられる。

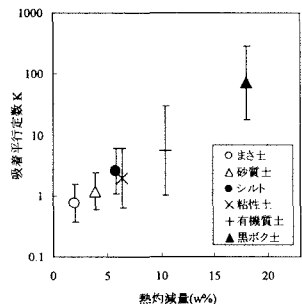


図5 各種試料土の熱灼減量と Freundlich 吸着平衡定数Kの関係

参考文献 1) 三木博史ら; 土のアルカリ中和能力及び土中でのアルカリ浸透深さに関する試験, 土木学会第49回年次学術講演会概要集III, pp.1534, 1994. 2) 木次恭一; 軟弱地盤改良技術と環境問題, セメント・コンクリート, No. 511, pp.104-115, 1989. 3) 岩田達平ら; 土の物理化学と土質工学への応用, 土と基礎, Vol. 33, No. 4, 1985. 4) 岡崎正規; 土の汚染, 季刊化学総説 No. 4 土の化学, 学会出版センター, p.170, 1989. 5) 日本環境協会編; 化学物質の物理化学性状測定法, p.38-39, 1987.