

固化材と接触した海水の pH 希釈混合モデルの基礎的検討（1）

—固化材と接触した海水の pH 基本特性について—

東亜建設工業 ○坂本 暁紀 佐伯建設工業 小川 元
五洋建設 河村 健輔 みらい建設工業 高羽 泰久

1. はじめに

固化材は CaO を主要な成分としており、その反応過程で $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が生成されることによって、接触した海水の pH を上昇させる¹⁾。一方、沿岸域の海水は約 3.2% の塩類を含む比較的濃厚な電解質溶液であり、その溶解物質の大部分はイオンとして存在している。このため、固化材から溶出する Ca^{2+} や OH^- は、海水に存在する Mg^{2+} や CO_3^{2-} と反応し、水酸化物として沈殿するなどの反応を示す（以下 pH 緩衝効果という）²⁾。そこで、固化材と接触した海水の pH 特性を明らかにすることを目的に、数種類の基礎的実験を実施した。

2. 試験条件

海水には、人工海水と比較のための天然海水（横浜港採取）を用いた。人工海水は、表-1 に示す配合（初期 pH 約 8.1 に調整）で作成した（一部、アクアマリン S、八州薬品を代用）。固化材には、高炉 B 種セメントを用いた。また、試験時の水温は、約 20℃ とした。

3. 試験結果と考察

3.1 試験 I

(1) 試験方法

固化材から溶出した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が海水に飽和した場合の pH を検証した。固化材と人工海水は、固液比（固化材質量/海水質量）が 0.01～0.5 となるように容器内に投入し、容器内の空隙は CO_2 による中和反応を防止するために Ar で置換した。pH の測定は、5 分程度攪拌して 4 時間静止したものと 12 時間振とう後 1 時間静止したものについて行った。また、12 時間振とうした溶液は、沈殿生成物をろ過（メンブレンフィルター、孔径 0.45 μm ）してアルカリ度（pH4.8, CaCO_3 換算）を測定した。

(2) 試験結果

固液比と pH およびアルカリ度の関係を図-1 に示す。12 時間振とうした pH およびアルカリ度は、固液比の増加に伴って上昇し、固液比が 0.1 以上の領域で両者の値はほぼ一定値に収束した。このときの pH は約 12.6、アルカリ度は約 3,000mg/l である。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の水への溶解度(1.29g/l, 25℃)から求めた飽和溶液の pH が 12.55 であることを考えると、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ についてはほぼ飽和状態にあったと考えられる³⁾。一方、4 時間静止したケースでは 12 時間振とうしたケースよりも pH が小さく、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ で飽和するには長い接触時間を確保するか、固液比を高く設定する必要がある。

3.2 試験 II

(1) 試験方法

試験 II では、pH の上昇に対して CaCO_3 および $\text{Mg}(\text{OH})_2$ がそれぞれどのような pH 領域で生成するかを検証した。試験は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が飽和した溶液（以下飽和溶液という）を人工海水で 1～1500 倍に希釈し、5 分程度混合した後に沈殿生成物をろ過して、ろ過溶液中の Mg 濃度および Ca 濃度を ICP-MS で測定した。なお、人工海水と飽和溶液の分析結果を表-2 に示す。

表-1 人工海水の配合(1ℓあたり)

項目	重量(g)
NaCl	28.5
MgSO ₄ 7H ₂ O	6.82
MgCl ₂ 6H ₂ O	5.16
CaCl ₂ 2H ₂ O	1.47
KCl	0.725
NaHCO ₃	0.2
Na ₂ CO ₃	pH調整に適量

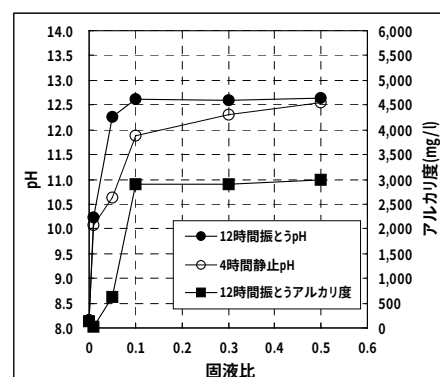


図-1 固液比と pH およびアルカリ度

キーワード 固化材, pH, 拡散

連絡先 〒230-0035 横浜市鶴見区安善町 1-3 東亜建設工業(株) 技術研究開発センター TEL 045-503-3741

(2) 試験結果

表-2 に示す飽和溶液と人工海水の Ca および Mg 濃度から、希釈後の計算上の濃度をそれぞれ求め、実測濃度/計算濃度と pH の関係について整理した（図-2）。実測濃度/計算濃度の値にはばらつきが見られるが、ここでは 0.95~1.05 に分布するものについては実測濃度=分析濃度とみなした。図-2 より、Ca については計算濃度と実測濃度は一致しており、 CaCO_3 の生成による明確な Ca 濃度の減少が見られなかった。この要因としては、人工海水中に遊離した CO_3^{2-} 濃度が不足している、反応時間が不十分である等が考えられる。一方、Mg については、pH に多少のぶれがあるものの pH9.7 前後で Mg 濃度が極端に減少している。

以上のことから、比較的反応時間が短い条件下（約 5 分）では、海水の pH 緩衝効果は Mg が担っており、その緩衝領域は pH9.7 以上である。また、沈殿生成物が $\text{Mg}(\text{OH})_2$ のみと仮定し、沈殿開始時の pH を 9.7 とすると海水中における $\text{Mg}(\text{OH})_2$ のみかけの溶解度積は、 $K_{sp}=6.2 \times 10^{-11}$ ($K_w=6.81 \times 10^{-15}$) と計算される。

3.3 試験Ⅲ

(1) 試験方法

試験Ⅱで CaCO_3 の生成を確認することができなかったため、海水中的炭酸類による緩衝効果を確認するために、 CO_2 交換の有無をパラメータとして pH の経時変化を測定した。海水には、人工海水（アクアマリン S、八州薬品）と比較のために天然海水を用いた。 CO_2 交換の防止は、対象海水をスクリーボトルに入れ、流動パラフィンを重ねた後、No.2 グラスフィルターを用いて Ar 置換を行った（約 30 分）。 CO_2 交換がある場合の試験条件は、容器開口面積/海水容積を 0.09 とした。また、Mg による pH 緩衝効果を除くため、初期 pH は約 9.1 に調整した。

(3) 試験結果

pH の経時変化を図-3 に示す。 CO_2 交換を防止したケースの pH は、人工海水および天然海水ともに時間の経過に伴って低下し、120~168 時間前後で収束する傾向を示した。pH の低下が CaCO_3 の生成によるものとすれば、溶存している炭酸類による緩衝作用は反応速度が比較的遅いものと考えられる。一方、 CO_2 交換を有する条件では、pH は最初の 72 時間迄に急激に低下した。特に最初の 24 時間の低下率が大きいことから、大気との接触による CO_2 中和は、比較的速やかに反応が進むものと考えられる。また、 CO_2 交換による中和効果は、大気との接触面積や攪拌条件によって反応速度が異なると考えられるが、静止条件下でも比較的高い中和効果が期待できる。

4. まとめ

固化材と接触した海水の pH は最大で 12.6 前後であり、アルカリ度は最大 3,000mg/l 程度である。また、海水の pH 緩衝効果は、Mg が pH9.7 以上の領域で迅速に緩衝作用を示すのに対し、溶存している炭酸類は pH 緩衝効果を発揮するのに比較的長い反応時間を必要とした。また、大気中の CO_2 中和作用は、静止条件下でも比較的速やかに反応が進行し、比較的即効性の高い中和効果が期待できる。今後は、さらにデータの蓄積を行いメカニズムの解明に努めたい。

【謝辞】

本実験にあたっては、(社)日本埋立浚渫協会「軟質土固化 WG」のご指導・ご協力を頂いた。関係各位にこの場を借りて厚く御礼申し上げます。

【参考文献】

- 1) (社)セメント協会, 「セメント系固化材による地盤改良マニュアル (第 3 版)」, 技報堂出版(株), PP19~59, 2003
- 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 Sept, pp104-115, 1989
- 3) 国立天文台, 「理科年表」, 丸善(株), pp499, 2003

表-2 使用溶液の分析結果

項目	人工海水	飽和溶液
アルカリ度 mg/l	130	2900
pH	8.11	12.63
Ca mg/l	380	3000
Mg mg/l	1300	0.11

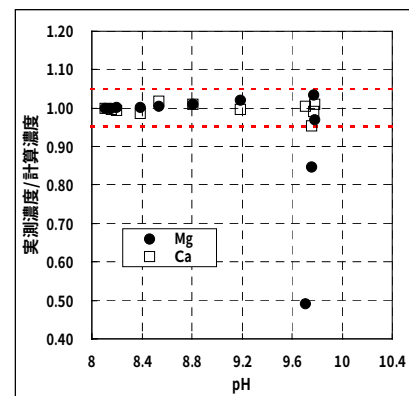


図-2 pH と Ca および Mg 濃度

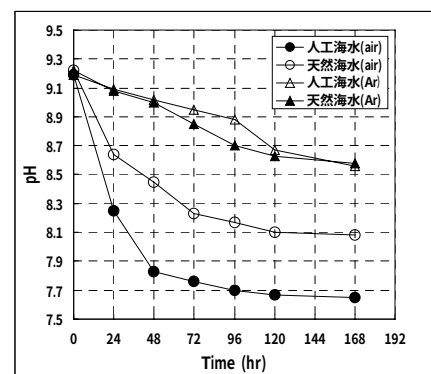


図-3 pH の経時変化