

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（2）

- pH 希釈混合モデルの妥当性検証結果について -

東亜建設工業 栗原 明夫 東洋建設 藤尾 良也
東亜建設工業 早川 淳 若築建設 藤村 貢

1. はじめに

固化材に起因するアルカリ性は、硬化体が長期的に安定な強度特性を確保する上で重要であり、一部有害物質の溶出抑制効果、 Ca^{2+} による汚濁の早期沈降効果など環境浄化に寄与するところも大きい。しかしながら、過剰なアルカリ液の希釈拡散が予想されるような条件下では、その拡散状況を事前に把握することは水域の環境保全の観点から非常に重要となっている。

海水中での pH の希釈混合を考える場合には、溶液中に存在する各種イオンによる緩衝効果に加え、大気や水中に存在する物質間との平衡を考慮することが必要である。これらの緩衝効果を考慮した予測モデルでは、当然のことながら予測精度の向上が見込めるが、その妥当性を検証するのが難しいという問題がある。一方、これらの緩衝作用を考慮しない予測モデルでは、予測値が高めに算出されるもののその妥当性を比較的容易に検証することが可能である。筆者らは、後者の方法による pH 希釈混合モデルを採用し、実験結果と比較することによってその妥当性について検証した。本稿では、pH の希釈混合モデルの概要とその検証結果について報告する。

2. 希釈混合モデルの概要

希釈混合モデルは、海水中のイオン平衡を近似することによって得られるアルカリ度の保存条件と海面での二酸化炭素交換がないことを前提とした全炭酸量の保存条件を考慮したモデルとした。

(1) アルカリ度と全炭酸量

海水中の主要イオンに対して電荷収支を考慮すると近似的に式 1 が得られる。

$$(2Ca^{2+} + 2Mg^{2+} + K^+ + Na^+) - (2SO_4^- + Cl^-) = HCO_3^- + 2CO_3^{2-} + OH^- - H^+ \quad (\text{式 1})$$

この式で、左辺は強塩基の合計から強酸の合計を引いたものであり、海水のアルカリ度と見なすことができる¹⁾。また、海水は弱アルカリ性であることから、式 1 右辺の H^+ は無視できるとして、最終的にアルカリ度は式 2 で定義される。一方、海水中の全炭酸量は、海水中に溶解している炭酸類の合計として式 3 で定義される。

$$\text{アルカリ度} = HCO_3^- + 2CO_3^{2-} + OH^- \quad (\text{式 2})$$

$$\text{全炭酸量} = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (\text{式 3})$$

(2) 炭酸イオン平衡モデル

海水中の炭酸平衡、水の解離平衡に関しては以下の 3 式が成立する。ここで、 K_1 、 K_2 、 K_w および γ は、水温、塩分およびイオン強度などによって定義される定数である。

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \quad , \quad [HCO_3^-] = K_1 \times [H_2CO_3] / [H^+] \quad (\text{式 4})$$

$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-} \quad , \quad [CO_3^{2-}] = K_2 \times [HCO_3^-] / [H^+] \quad (\text{式 5})$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad , \quad K_w = [H^+] [OH^-] \quad (\text{式 6})$$

(3) 希釈混合モデル

アルカリ度および全炭酸量は、上記の式を整理することにより以下の 2 式で表すことができる。

$$\text{アルカリ度} = [H_2CO_3] (K_1 / [H^+] + 2K_1 \cdot K_2 / [H^+]^2) + K_w / ([H^+] \cdot \gamma) \quad (\text{式 7})$$

$$\text{全炭酸量} = [H_2CO_3] (1 + K_1 / [H^+] + K_1 \cdot K_2 / [H^+]^2) \quad (\text{式 8})$$

キーワード 固化材, pH, 拡散

連絡先 〒102-8451 東京都千代田区 4 番町 5 東亜建設工業(株) 土木本部 設計部 TEL 03-3262-5105

希釈混合計算では、対象となる海水の塩分条件およびイオン強度などから計算に必要な定数 K_1 , K_2 , K_w および β を設定すれば、式 7 および式 8 を連立させて未知数 2 つを求めることができる。実際には、海水中の $[H_2CO_3]$ を直接測定することはできないため、 $[H_2CO_3]$ は計算によって求めるのが現実的である。

3. モデルの妥当性検証結果

(1) 検証方法

モデルの妥当性を検証するために、室内試験を実施した。検証は、前報で示した配合の人工海水と高炉 B 種セメントを混合して作成した高アルカリ度・高 pH の海水（以下飽和溶液という）を 1~1500 倍に希釈し、溶液のアルカリ度（ $pH4.8, CaCO_3$ 換算値）と pH を測定して実測値と解析値を比較する方法を行った（水温 20℃）³⁾。

飽和溶液は、固化材と人工海水を質量比で 5:100 とし、容器の空隙を Ar 置換した後に 12 時間振とうし、ろ過（メンブレンフィルター、孔径 0.45 μm ）したものを用いた。表-1 に人工海水と飽和溶液の pH およびアルカリ度を示す。また、解析に使用した定数の一覧を表-2 に示す。

(2) 検証結果

希釈混合した溶液のアルカリ度と pH の実測値と解析値の関係を図-1 および図-2 に示す。図-1 より、アルカリ度は、解析値と実測値が良く一致しており、希釈混合後のアルカリ度が保存されていることが確認できた。

一方、pH については、図-2 より pH が概ね 9.7 を超える領域で解析値が実測値を上回った。これは、本モデルでは、 $Mg(OH)_2$ の沈降による緩衝効果を考慮していないことが主要因と考えられ、前報で示した Mg による pH 緩衝領域とも一致している³⁾。

4. まとめ

本モデルによって希釈混合直後の pH を求める場合 $Mg(OH)_2$ が生成する pH 領域（概ね $pH9.7$ 以上）を除けば、実測値と解析値は良く一致することが確認できた。したがって、 $Mg(OH)_2$ の生成する pH 領域を除けば、本モデルは海域の pH 影響予測に十分適用可能と考えられる。今後は適用 pH 領域の拡張に必要なモデルの改良と実測データの収集および蓄積に努めたい。

【謝辞】

本モデルの検討にあたっては、(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) (財)日本気象協会、「海洋観測指針（気象庁編）」、(財)日本気象協会、PP170、1990
- 2) Mehrbach C., C.H.Cuberson, J.E.Hawley and R.M.Pytkowicz, Measurement of apparent dissociation constant of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure.18:897 Limnology and Oceanography,1973
- 3) 坂本ら、「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 - 」、土木学会論文集、2005（投稿中）

表-1 溶液の pH とアルカリ度

項目	人工海水	飽和溶液
海水の初期pH	8.11	12.64
アルカリ度(mg/l)	130	2,900

表-2 計算定数²⁾

K_1	K_2	K_w	β
8.74E-07	5.61E-10	6.81E-15	0.59

イオン強度0.7としてデバイヒュッケルの式で求めた。

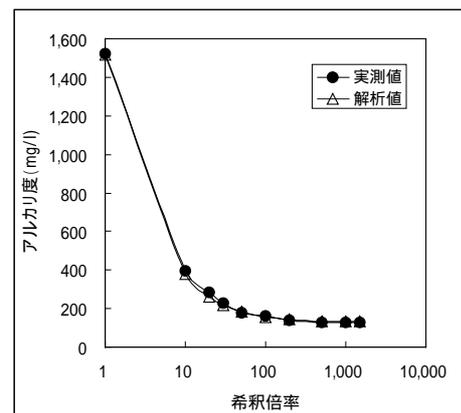


図-1 アルカリ度の検証結果

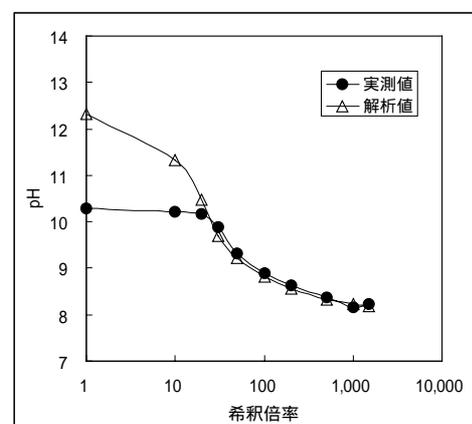


図-2 pH の検証結果