

海水の緩衝作用を考慮した三次元pHシミュレーションモデル

東亜建設工業(株)	正会員	○五十嵐 学	(独)国立環境研究所	正会員	肴倉 宏史
大阪市立大学大学院	正会員	水谷 聡	J F E スチール(株)	正会員	高橋 克則
新日鐵住金(株)	正会員	木曾 英滋	新日鐵住金(株)		平井 直樹
五洋建設(株)	正会員	金山 進	東亜建設工業(株)	正会員	津田 宗男

1. はじめに

海域において、鉄鋼スラグ製品を用いて浅場造成等の施工を検討する際、鉄鋼スラグ製品からのアルカリ溶出に伴い pH が上昇することがある。施工時の対策検討において、pH の時空間変動の予測はできるだけ現場条件に即したものであることが望ましい。

本検討では、肴倉¹⁾や金山²⁾を参考にして海水の緩衝作用を考慮した三次元pHシミュレーションモデルを構築した。そのモデルを用いて宮崎³⁾が行った人工海水を用いた鉄鋼スラグ製品からのアルカリ溶出に関する大規模水槽実験の再現計算を実施し、計算結果の妥当性を検証した。さらに、溶出面積とアルカリ度分布との関係を検討した。

2. モデルの概要

pHシミュレーションモデルは、海水中の炭酸マグネシウムを含む炭酸イオン平衡やホウ酸イオン平衡の解離を考慮して pH の計算を行った。pH の計算は、炭酸カルシウムや水酸化マグネシウム等の析出は考慮せず、全炭酸、全ホウ酸、全マグネシウムの値は常に一定としてアルカリ度を保存物質とする移流拡散計算を行い、アルカリ度から pH を求めた。アルカリ度の移流拡散計算は、宮崎³⁾の水槽実験で得られたアルカリの発生原単位を負荷として与えた。

(1) 海水中のイオン平衡と電荷収支

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。

$$\begin{aligned} 2[Ca^{2+}] + 2[Mg^{2+}] + [K^+] + [Na^+] + [H^+] \\ = 2[SO_4^{2-}] + [Cl^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] + [H_2BO_3^-] \end{aligned} \quad (1)$$

ここで、[]は化学種のモル濃度を示す。式(1)は式(2)のように変形される。

$$\begin{aligned} 2[Ca^{2+}] + [K^+] + [Na^+] - (2[SO_4^{2-}] + [Cl^-]) \\ = [OH^-] - [H^+] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [H_2BO_3^-] - 2[Mg^{2+}] \end{aligned} \quad (2)$$

式(2)の左辺は、海水中の強電解質の陽イオン総電荷量と陰イオン総電荷量の差 ($[D_{C-A}]$) である。

一方、全炭酸 C_T 、全ホウ酸 B_T および全マグネシウム Mg_T はそれぞれ式(3)~(5)のように表わされる。

$$C_T = [H_2CO_3^0] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] + [MgCO_3^0] \quad (3)$$

$$B_T = [H_3BO_3^0] + [H_2BO_3^-] \quad (4)$$

$$Mg_T = [Mg^{2+}] + [MgCO_3^0] \quad (5)$$

ここで、化学種の右肩上付きの⁰は、溶存態(価数0)を示す。 $[D_{C-A}]$ は式(5)を用いて式(6)のように表わされる。

$$[D_{C-A}] = [OH^-] - [H^+] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [H_2BO_3^-] + 2[MgCO_3^0] - 2Mg_T \quad (6)$$

本モデルは炭酸マグネシウムの解離を考慮するため、式(6)右辺の第1項から第6項の構成要素をアルカリ度 (ALK_T) と定義する。このとき、 $[D_{C-A}]$ と ALK_T の関係は式(7)のように表わされる。

$$[D_{C-A}] = ALK_T - 2Mg_T \quad (7)$$

一方、海水中の水の解離平衡、炭酸平衡およびホウ酸平衡は、式(8)~(12)と表-1のように整理される。

$$\text{【水の解離平衡】} \quad [H_2O] \Leftrightarrow [H^+] + [OH^-] \quad K_w = a_{H^+} \cdot a_{OH^-} \quad (8)$$

$$\text{【炭酸平衡】} \quad [H_2CO_3^0] \Leftrightarrow [H^+] + [HCO_3^-] \quad K_1 = a_{H^+} \cdot a_{HCO_3^-} / a_{H_2CO_3} \quad (9)$$

$$[HCO_3^-] \Leftrightarrow [H^+] + [CO_3^{2-}] \quad K_2 = a_{H^+} \cdot a_{CO_3^{2-}} / a_{HCO_3^-} \quad (10)$$

$$[Mg^{2+}] + [CO_3^{2-}] \Leftrightarrow [MgCO_3^0] \quad \beta_{MgCO_3} = a_{MgCO_3} / a_{Mg^{2+}} / a_{CO_3^{2-}} \quad (11)$$

$$\text{【ホウ酸平衡】} \quad [H_3BO_3^0] \Leftrightarrow [H^+] + [H_2BO_3^-] \quad K_B = a_{H^+} \cdot a_{H_2BO_3^-} / a_{H_3BO_3} \quad (12)$$

ここで、 A 、 a_A 、 γ_A をそれぞれ化学種、活量および活量係数とすると、これらの関係は式(13)のように表わされる。

$$a_A = \gamma_A [A] \quad (13)$$

キーワード 鉄鋼スラグ, pH, 海水の緩衝作用, シミュレーションモデル

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)モデルの計算手順

モデルの計算は、移流拡散計算において①アルカリ度の初期値を0とし、さらにアルカリの負荷を一部の格子に与えて、前計算ステップに対する各計算格子上でのアルカリ度増分 (ΔALK_T) を計算する。次に、化学平衡計算において②pHの初期値から $[D_{C-A}]$ の初期値 ($[D_{C-A}]_{ini}$) を求め、③これに前述の ΔALK_T を加えて各計算格子上での $[D_{C-A}]$ を計算し、④Newton-Raphson 法により pH を計算する。以下、計算ステップ毎に①、③、④を繰り返す。

3. モデルによる再現計算

(1) 計算条件

図-1 に本検討の計算モデルを、表-2 に計算条件を示す。ここでは、宮崎ら³⁾の水槽実験のうち CASE2 (スラグ粒径: 15~30mm) の再現計算を行った。水平方向の計算領域は X, Y 方向それぞれ 6.0m, 0.5m, 計算格子間隔はいずれも 0.1m とし、鉛直方向の計算格子間隔は水深 1.0m を 20 分割して 0.05m とした。水槽左端および右端の境界条件として、流速は 0.01m/s を、アルカリ度は 0.0mg/L を与えた。なお、アルカリ度の計算は格子点 (格子中央) で行った。アルカリ発生原単位は、水槽実験でアルカリ濃度分布が実験開始 56 分後に一様となったことから、 $6.60 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^2/\text{s}$ とした。アルカリ溶出範囲は Y 方向へ一様に与え、計算ケースに応じて X 方向の範囲を設定した。初期 pH は 8.23 とした。

(2)計算結果

図-2 に Y 方向中央断面上の X=0.05m および 3.05m における pH の鉛直分布を示す。いずれの pH の計算結果も実験結果と良好に一致しており、本モデルの pH の再現性は高いといえる。図-3 に Y 方向中央断面上の X=3.05m および 4.45m における、CASE2-0 のアルカリ度増分に対する各計算ケースのアルカリ度増分の比 (以下、アルカリ比) の鉛直分布を示す。アルカリ比はいずれの計算ケースも概ね溶出面積比に収束する傾向となった。しかし CASE2-3 や CASE2-4 の Z=0.2~0.3m 付近では、アルカリ比が溶出面積比よりも大きい傾向が X=0.0m に近い点ほど顕著に確認された。これは、X 方向の溶出範囲が大きいほど水塊がそこを流下する時間が増大し、その間にアルカリ度が鉛直方向へ拡散していくためと考えられる。

4. おわりに

本モデルによる pH の計算結果は、実験結果を良好に再現していることが確認された。また、溶出面積とアルカリ度分布との関係は、移流だけではなく鉛直方向の拡散にも依存することが確認された。

謝辞: 本検討は、(一社)日本鉄鋼連盟「海域用途向け鉄鋼スラグ製品の環境影響に関する規格化検討 SG」各位のご指導・ご協力を頂いた。ここに記して深く感謝の意を表す。

参考文献: 1) 肴倉宏史: 海水による pH 緩衝能の計算方法, 私信, 7p. 2012. 2) 金山進ほか: 海水中に積層された製鋼スラグからのアルカリ溶出に関する検討, 土木学会論文集 B3 (海洋開発), Vol.70, 2014 (投稿中). 3) 宮崎哲史ほか: 海域における鉄鋼スラグ製品からのアルカリ溶出に関する大規模水槽実験, 土木学会論文集 B3 (海洋開発), Vol.69, No.2, pp.1042-1047, 2013.

表-1 計算係数

係数	値	単位
K_w	1.0×10^{-14}	mol^2/L^2
K_1	4.6×10^{-7}	mol/L
K_2	4.4×10^{-11}	mol/L
β_{MgCO_3}	7.6×10^2	/mol/L
K_B	5.8×10^{-10}	mol/L

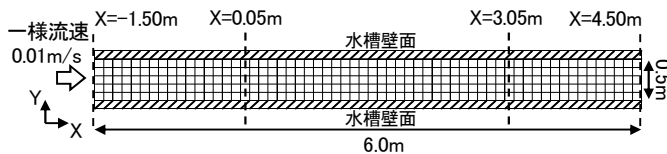


図-1 計算モデル

表-2 計算条件

CASE	pH	X方向溶出範囲(m)	溶出面積比
2-0	8.23	-0.5~0.0	1.0
2-1		-0.1~0.0	0.2
2-2		-0.3~0.0	0.6
2-3		-1.0~0.0	2.0
2-4		-1.5~0.0	3.0

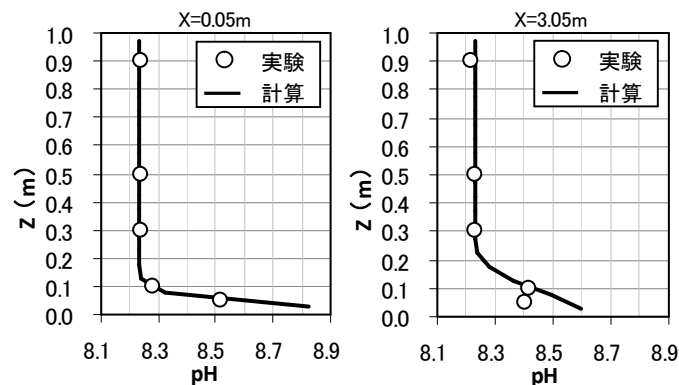


図-2 pH の鉛直分布 (CASE2-0: 実験開始 56 分後)

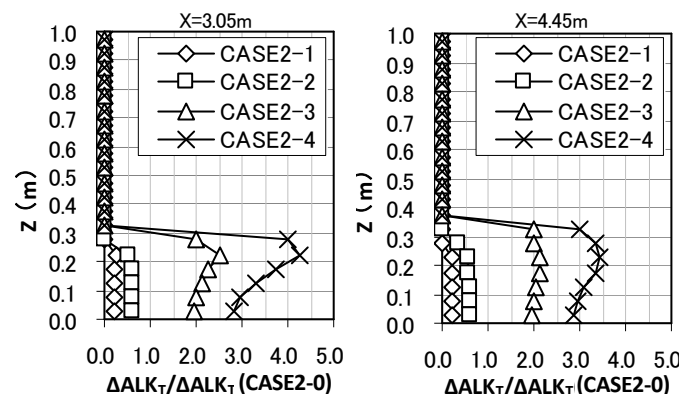


図-3 アルカリ比の鉛直分布 (実験開始 56 分後)