



Title	土壌によるアルカリ性溶液中和に関する研究
Author(s)	朝倉, 宏; 肴倉, 宏史; 田中, 信壽 他
Description	第7回衛生工学シンポジウム (平成11年11月11日 (木) -12日 (金) 北海道大学学術交流会館) . 2 廃棄物 2 . P2-7
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 7, 70-75
Issue Date	1999-11-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/7267
Type	departmental bulletin paper
File Information	7-2-7_p70-75.pdf



2-7

土壌によるアルカリ性溶液中和に関する研究

○朝倉 宏、肴倉 宏史、田中 信壽、松藤 敏彦（北海道大学）

1.はじめに

1-1.背景と目的

最終処分場の用地不足から、焼却灰の焼成物や溶融スラグなど、廃棄物を高熱で安定化処理した物を資材として利用することが提案されている。ただし、これらの処理物と接触した水は pH8~11 程度のアルカリ性を呈するので、植生への影響や、両性重金属の再溶出が懸念される。しかし一方で、土壌は OH⁻イオンを中和する能力を持つことが知られている。そこで、OH⁻イオンの土壌による中和を支配する要因の検討と、中和量の予測を研究の目的とした。

1-2.土壌によるアルカリ中和の理論

土壌によるアルカリ中和は、表1に示されるように、2種類が示されている¹⁾²⁾。①では、アルカリ液中の陽イオンと土粒子表面の陽イオンとのイオン交換に起因するものである。この理論は、水酸化カルシウム水溶液 (Ca(OH)₂) について説明されたものである。このため、より陽イオンの交換されにくい水酸化ナトリウム(NaOH)では、中和されにくいと予想される（ホフマイスターの進入能によると、イオンが土粒子の表面に結びつく電気的な引力の強さは Na<H<Mg<Ca の順序である³⁾）。また②では、pH の変化に伴う pH 依存荷電発現として起こる反応である。この反応は、土壌と OH⁻イオンとの反応のため、中和量はアルカリ液の陽イオンの種類に依存しないと考えられる。以上の検討のため、アルカリ液として NaOH、Ca(OH)₂ を用いて実験した。

表1 土壌によるアルカリ性溶液中和の理論

① 陽イオン交換による中和 アルカリ液中の陽イオンが土粒子表面の陽イオンと交換吸着され、土粒子表面の陽イオンは水溶液中に放出される。放出された陽イオンのうち Mg ²⁺ や H ⁺ は、水溶液中の OH ⁻ イオンを中和する。 $\text{Mg}^{2+} + 2 \text{OH}^{-} = \text{Mg}(\text{OH})_2$ $\text{H}^{+} + \text{OH}^{-} = \text{H}_2\text{O}$
②土粒子表面の荷電発現にともなう中和 土粒子を構成する粘土鉱物や腐食の末端が OH ⁻ イオンを直接中和する。 (粘土鉱物) $-\text{SiOH} + \text{OH}^{-} = -\text{SiO}^{-} + \text{H}_2\text{O} \quad (1)$ $-\text{AlOH}^{1/2+} + \text{OH}^{-} = -\text{AlO}^{1/2-} + \text{H}_2\text{O} \quad (2)$ (腐植) $-\text{COOH} + \text{OH}^{-} = -\text{COO}^{-} + \text{H}_2\text{O} \quad (3)$ $-\text{OH} + \text{OH}^{-} = -\text{O}^{-} + \text{H}_2\text{O} \quad (4)$

2.試料土及び実験方法

1)試料土

まさ土、シルト、黒ボク土、砂質土、粘性土、有機質土の合計6種類の試料土を使用した。

2)実験方法

①CEC と交換性陽イオンの測定

CEC (陽イオン交換容量) は pH7 における土壌の持つ負電荷の総量である。また、交換性陽イオンとして Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺ の4種類の測定を行った。

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。最も濃いアルカリ性溶液の pH は、試料土ごとに異なるが 12.5 から 13 であった。試料土約 20g を 300mL 三角フラスコにとり、始めに最も濃度の薄い溶液を加え、手でよく振とうして 10 分静置後に固液分離し（遠心分離+吸引ろ過）、ろ液を採取する。このろ液の pH を測定する。その後、遠沈管やろ紙上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。

③中和滴定

試料土約 20g を 500mL ビーカーにとり、蒸留水 100mL を加えた後ガラス棒でかき混ぜ懸濁液とする。30 分静置後、ビュレットより懸濁液中にアルカリ液 NaOH を滴下する。滴下量は、始めに pH13 のアルカリ液を合計 1,2,5,10,50mL まで、次に pH14 のアルカリ液を 1,2,5,10,50,100,200mL までとした。かき混ぜて 5 分静置後、懸濁液の pH を測定する。pH の測定にはガラス電極を用いた。また、測定値が pH13 以上の懸濁液では、電極による測定に誤差が見られることから、懸濁液から 1mL 採取し、10 倍に希釈して pH を測定した。

3.結果と考察

3-1. CEC と交換性陽イオンの測定

CEC と交換性陽イオン（金属イオン）の測定結果を表 2 に示す。また、試料土の特性値として熱灼減量と粘土分（粒径 $5\mu\text{m}$ 以下の土粒子重量割合）をあわせて示した。CEC は黒ボク土、粘性土、有機質土が高い値を示した。まさ土は最も低い値を示し、黒ボク土、粘性土、有機質土の半分程度である。また、交換性陽イオン量は、粘性土や有機質土は CEC と同程度であり、黒ボク土については CEC の 1/6 程度である。

表 2 試料土の特性

試料名	CEC meq/100g	金属イオン量 meq/100g	熱灼減量 (%)	粘土分 (%)
まさ土	8.2	9.0	2.0	10.6
シルト	11.2	9.4	5.8	30.6
砂質土	12.5	13.4	3.9	14.8
黒ボク土	19.7	3.4	18.0	28.0
粘性土	21.3	17.0	6.4	60.9
有機質土	25.8	23.0	10.4	40.5

3-2.繰り返し洗い出し

図 1 に繰り返し洗い出し実験の結果を、シルトについて示す。図は、それぞれのイオンの添加量に対する液相残存量（試料土によるアルカリ液中和後のろ液中に存在する物質の量）を表している。図中の点線はアルカリ添加量に対し、中和や交換吸着が行われないうちの液相残存量である。この図から、 Na^+ は Ca^{2+} に比べて添加量に対する液相残存量が多い傾向にあり、土粒子表面に交換吸着される量が少ないことが分かる。

特に Na^+ は図の点線上にあることから、ほとんど吸着されることなしに OH^- の中和が起きていることが分かる。

以上のことから、表 1 の理論について検討してみる。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は、 Ca^{2+} イオンの減少と共

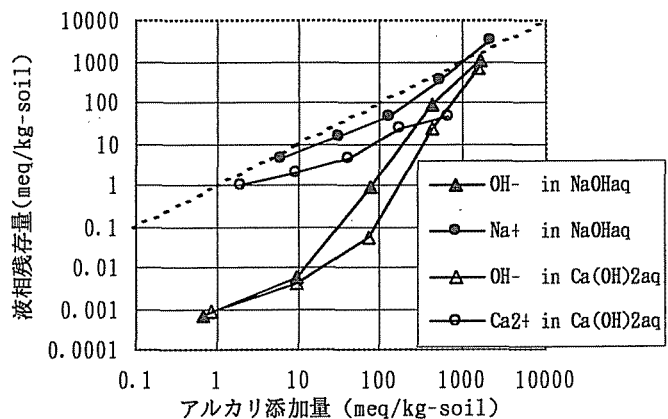


図 1 添加量と液相残存量の関係（シルト）

に OH⁻の中和が起こっていると見ることができ、①の反応理論で説明可能である。しかし、NaOH は Na⁺の減少がほとんど見られないのに OH⁻の中和が起こっているため、①の反応理論のみで説明することはできない。一方②の反応理論では、アルカリ液の陽イオンの反応に関わらず OH⁻の中和が起こるため、この両溶液で OH⁻が中和されたことについて説明可能である。

3-3. 中和滴定

図 2 に中和滴定の結果を示す。図はアルカリ液添加後の懸濁液の液相 OH⁻濃度(pH)に対する OH⁻中和量(= (滴下 OH⁻含有量 - 液相中 OH⁻イオン量) / 土量(kg)) を表している。この図から、ある中和反応後の懸濁液 pH に対する OH⁻中和量には、試料土ごとに差が見られることが分かる。同じ懸濁液 pH では、OH⁻中和量はまさ土が最も低く、黒ボク土や有機質土が高い値を示すことが分かった。また、いずれの試料土においても液相 OH⁻濃度 10meq/L 以下 (pH12 以下に相当) では両対数軸で直線的な関係を持つ傾向が見られた。

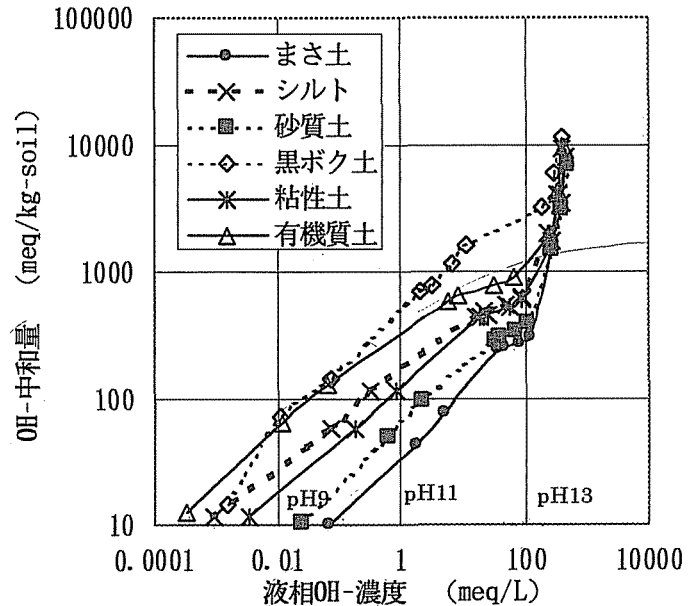


図 2 各試料土の液相 OH⁻濃度と OH⁻中和量の関係

液相 OH⁻濃度 10meq/L ~ 100meq/L (pH12 ~ pH13) においては、全ての試料土について OH⁻中和量が頭打ちになる傾向がある。そして液相 OH⁻濃度 100meq/L 以上 (pH13 以上) では、OH⁻中和量が急激に上昇している。これは、pH13 付近において土壌がその構造を損なわずに発揮できる OH⁻中和能力が限界に達し、pH14 以上では、土粒子構成成分が溶解しているのではないかと考えられる。

表 3 試料土のアルカリ最大中和能力(eq/kg-soil)

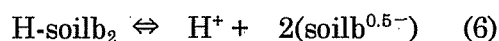
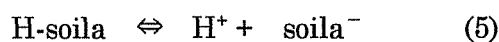
以上の仮定において、土壌のアルカリ最大中和能力(eq/kg-soil)を決定する。ここで土壌のアルカリ最大中和能力を、土壌がその構造を損なわずに発揮できる OH⁻最大中和能力と定義する。従って土壌のアルカリ最大中和能力の算出法は、液相 OH⁻濃度 10meq/L ~ 100meq/L (pH12 ~ pH13) において二次の放物線 $x=ay^2+by+c$ (データは対数値) で近似し、pH14 での OH⁻中和量の近似式による算出値とした。表 3 にこの結果を各試料土について示す。

まさ土	0.31
シルト	0.80
砂質土	0.78
黒ボク土	5.84
粘性土	0.76
有機質土	1.28

3-5. 土壌による OH⁻イオン中和量予測

3-2 から土壌によるアルカリ中和は、表 1 の②による反応に起因するものが大きいことが予想された。そこで、表 1 の②に基づいて中和量をモデル式として表すことを試みる。

表 1 の②の反応式は、アルカリ液の OH⁻イオンと、土粒子表面の反応器の H⁺イオンとの反応と考えられる。そこで、H⁺イオンの溶液中への放出による OH⁻イオンの中和と考え、以下のように表す。



ここで(5)は表 1 中の②の反応(1),(3),(4)等の 1:1 反応であり、(6)はアルミニウム八面体シート結晶格子末端における反応(表 1 中の反応(2))を表現したものである。

(5),(6)の反応基には、 H^+ の他にも、様々な陽イオンが結合していると考えられる。ここでは簡単のために、反応基には H^+ または M^+ (一価の陽イオン)のみが結合していると仮定する。よって初期状態の反応基は $H\text{-soila}, H\text{-soilb}_2, M\text{-soila}, M\text{-soilb}_2$ のみである。試料土中の反応基 $soila, soilb$ の含有量をそれぞれ R_a, R_b (mol/kg-soil)、 M の含有量を R_M (mol/kg-soil)とする。この試料土 m (kg-soil)に AOH 水溶液 V (L)を混合した後の溶液の pH を考える。 A^+ は一価の陽イオンで AOH の解離土は 1 とする。混合前のアルカリ性溶液 AOH の濃度を a_1 (mol/L)とすると、解離度 1 であるので混合後においても次式が成り立つ。

$$[A^+] = a_1 \quad (7)$$

また、各反応基と M^+ との結合についても、混合溶液中の解離度は 1 とする。従って、次式が成り立つ。

$$[M^+] = \frac{m}{V} R_M \quad (8)$$

また、式(5),(6)の平衡定数はそれぞれ

$$K_a = \frac{[H^+][soila^-]}{[H-soila]} \quad (9)$$

$$K_b = \frac{[H^+][soilb_2^{0.5-}]^2}{[H-soilb_2]} \quad (10)$$

ただし、 $[soila^-], [H-soila], [soilb_2^{0.5-}], [H-soilb_2]$ は各反応基の状態についての水相換算濃度 (mol/L)を表す。反応基の総量の関係から次が成り立つ。

$$[soila^-] + [H-soila] = \frac{m}{V} R_a \quad (11)$$

$$[soilb_2^{0.5-}] + 2[H-soilb_2] = \frac{m}{V} R_b \quad (12)$$

水相中のイオン収支より次式が成り立つ。

$$[soila^-] + 0.5[H-soilb_2^{0.5-}] + [OH^-] = [H^+] + [M^+] + [A^+] \quad (13)$$

水の解離式より

$$K_w = [H^+][OH^-] \quad (14)$$

式(7)から(14)について a_1 について整理すると、

$$a_1 = \frac{K_a}{K_a + [H^+]} \frac{m}{V} R_a + \frac{-K_a + \sqrt{K_b^2 + 8[H^+]K_b \frac{m}{V} R_b}}{8[H^+]} + \frac{K_w}{[H^+]} - [H^+] - \frac{m}{V} R_M \quad (15)$$

式(11)に各パラメータを代入することで、 $[H^+]$ すなわち混合後の溶液の pH を計算できる。

ところで、 a_1 と $[OH^-]$ との差は試料土によって中和された $[OH^-]$ であるので、これを試料土あたりについて考えると、

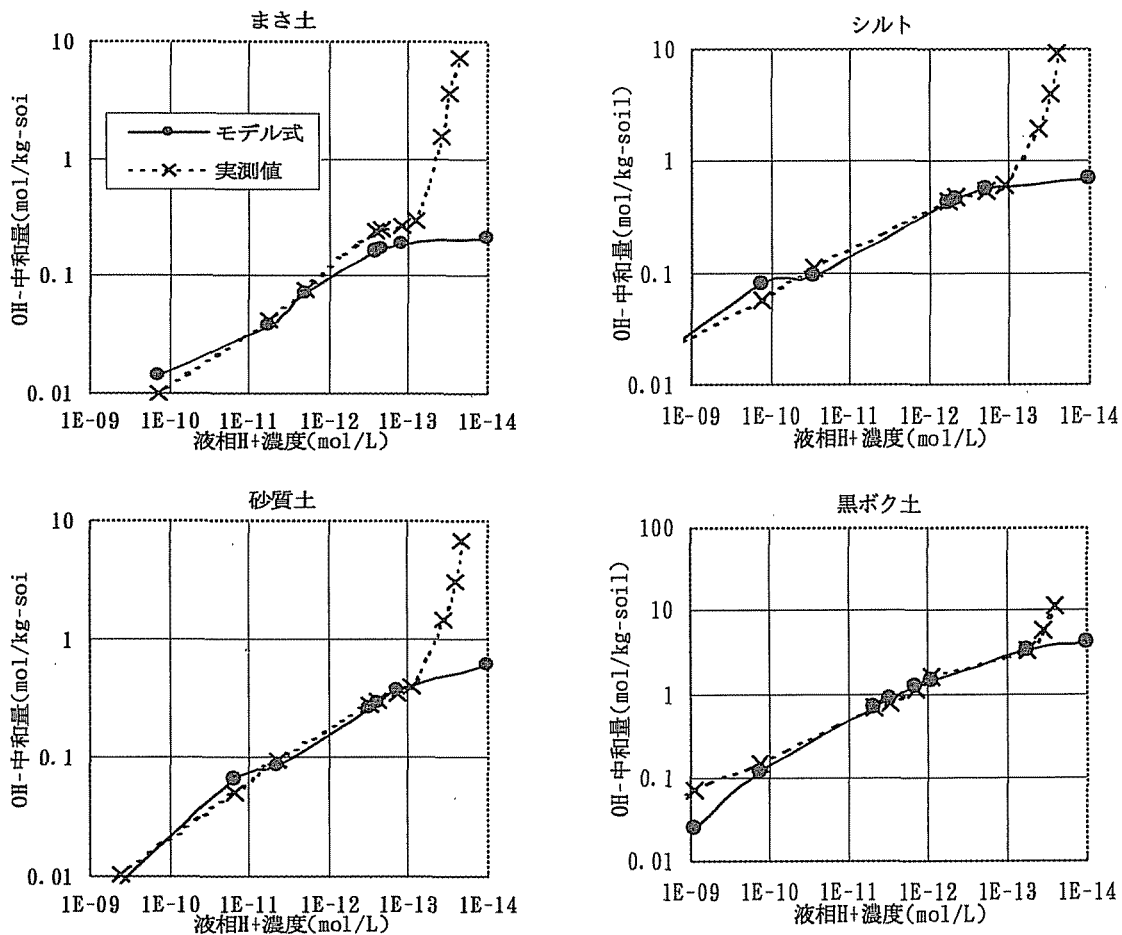
$$\Delta a = \frac{V}{m} (a_1 - [OH^-]) \quad (16)$$

$$\therefore \Delta a = \frac{K_a}{K_a + [H^+]} R_a + \frac{V}{m} \frac{-K_a + \sqrt{K_b^2 + 8[H^+]K_b \frac{m}{V} R_b}}{8[H^+]} - \frac{V}{m} [H^+] - R_M \quad (17)$$

となる。この中で未知のパラメータは、 K_a, K_b, R_a, R_b, R_M の5つである。しかし、全反応基の合計荷電量($R_a + 0.5R_b$)は土壌のアルカリ最大中和能力(eq/kg-soil)であるので、表3から決定することができる。また R_M (mol/kg-soil)は交換性陽イオンの測定(表2)から決定することができる。以上から、実測値として中和滴定の値を用いて式(17)のパラメータ K_a, K_b, R_a (もしくは R_b) を、シンプレックス法により推定した⁴⁾。パラメータ推定に使用した実測値データの範囲は液相 OH^- 濃度 0.01meq/L~10meq/L (pH9~pH12)である。表4にパラメータの推定値の結果を、図3に実測値による曲線と推定したパラメータによるモデル式(17)の曲線を示す。

	K_a mol/L	K_b (mol/L) ²	R_a mol/kg-soil	R_b mol/kg-soil	R_m mol/kg-soil
まさ土	7.69×10^{-13}	9.47×10^{-10}	0.20	0.21	0.090
シルト	7.69×10^{-13}	9.46×10^{-10}	0.62	0.34	0.094
砂質土	1.51×10^{-13}	9.13×10^{-11}	0.58	0.40	0.034
黒ボク土	1.51×10^{-15}	3.77×10^{-13}	1.90	7.89	0.134
粘性土	1.30×10^{-12}	1.40×10^{-9}	0.53	0.44	0.170
有機質土	1.31×10^{-12}	1.94×10^{-9}	0.92	0.72	0.230

表4 試料土のパラメータ推定値



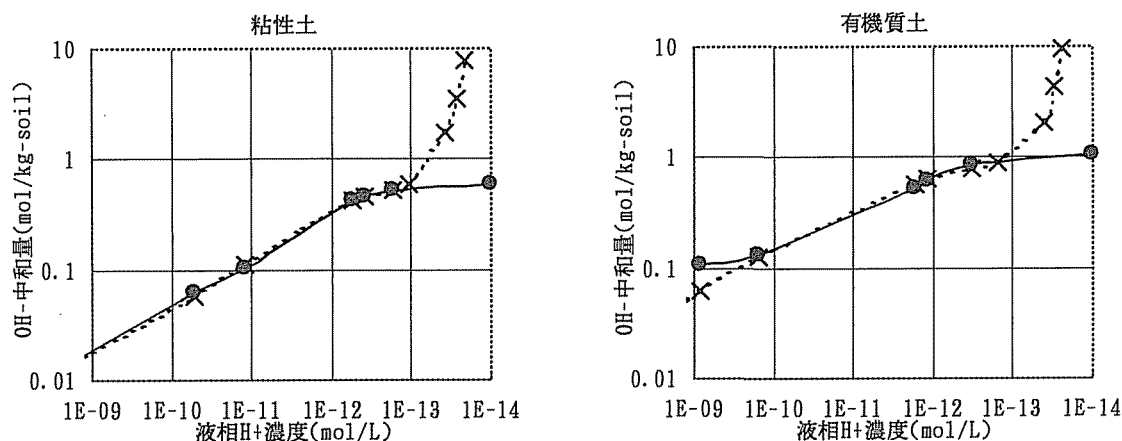


図3 実測値とモデル式

モデル式は表1の②の反応式に基づいているため、液相 H^+ 濃度 $1 \times 10^{-14} \text{ mol/L}$ で OH^- 中和量が最大値を示して頭打ちになっているのが分かる。モデル式は、液相 H^+ 濃度 $1 \times 10^{-9} \text{ mol/L} \sim 1 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$ (pH9~pH13) において、実測値とよく一致した。

4. 結論

- (1) 土壤による NaOH の中和により、イオン交換ではなく OH^- が土粒子表面で直接中和されることが考えられる。
- (2) OH^- の土粒子表面の荷電発現にともなう中和の反応式に基づいたモデル式は、実測値とよく一致した。式(15)に各パラメータを代入することで、土壤にアルカリ液を中和させた後の pH を計算する事ができる。

参考文献

- 1) 小川伸吉ら；土のアルカリ吸着能の研究、土木学会第 50 回年次学術講演会概要集Ⅲ、pp.1652,1995.
- 2) 岩田進午ら；土の物理化学と土質工学への応用、土と基礎、vol.33,No.4,1985.
- 3) 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.
- 4) 化学工学協会；化学工学プログラミング演習、pp.136-144,1976.