

変異荷電モデルによる土の緩衝能の評価

Evaluation of Soil Buffering Capacity using a Variable Charge Model

○ 陳 代文

Chen Daiwen

取出伸夫

Toride Nobuo

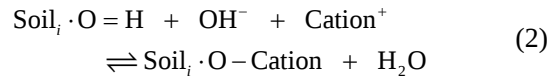
1.はじめに 石灰系固化材により脱水処理した建設汚泥を埋設に再利用する際、周辺地域へのアルカリ成分溶出を抑制するため、緩衝能の高い火山灰土を敷土にする埋設方法が提案されている。土がアルカリ性や酸性溶液に対して緩衝能を持つ原因は、土中溶液の pH と濃度に依存して発現する変異荷電である。本研究では、土の表面反応基に対する H^+ の解離と付加反応を定義し、変異荷電量の pH と溶液濃度の依存性をモデル化した。モデルのパラメータを滴定実験、あるいは変異荷電量の pH 依存性の既往データから決定し、土の緩衝能の評価を行った。

2.1 変異荷電モデル pH の高いアルカリ性で発現する変異正荷電は、土の表面反応基から H^+ が解離して生じる。本研究では、表面反応基の解離は、溶液の pH と陽イオン総濃度のみに依存すると仮定した。そして、解離した H^+ は溶液中の OH^- と結合して H_2O となり、生じた表面負荷電に対しては陽イオンと H^+ が静電的に吸着して電気的中性を保つ。ここで、価数 ν の陽イオン $M_i^{\nu+}$ の荷電モル濃度 ($mmol/cm^3$) すなわち当量濃度を $[M_{i,1/\nu}^+]$ とし (たとえば 2 価の Ca^{2+} では $[Ca_{1/2}^+]$)、 n 種の陽イオンの総濃度を $[M^+]$ と表記し、 H^+ を加えた陽イオン総濃度 $[Cation^+]$ を定義する。

$$[Cation^+] = \sum_{i=1}^n [M_{i,1/\nu}^+] + [H^+] = [M^+] + [H^+] \quad (1)$$

土の表面反応基 i を $Soil_i \cdot O=H$ と表示し、結合状態にある H は 2 重線、陽イオン交換が生じる

静電的吸着は 1 本線で表示して H^+ の解離反応を次の平衡式で表す。



$$K_{va-i} = \frac{[Soil_i \cdot O-Cation]}{[Soil_i \cdot O=H][OH^-][Cation^+]} \quad (3)$$

K_{va-i} は平衡定数、表面反応基の濃度単位は $mmol/g$ soil、また、表面反応基 i のトータル濃度 S_{va-i} は、解離反応の前後で一定である。

$$[Soil_i \cdot O=H] + [Soil_i \cdot O-Cation] = S_{va-i} \quad (4)$$

n 種の表面反応基が存在する変異負荷電すなわち交換性陽イオン容量 CEC_v ($mmol/g$ soil) は、全反応基における陽イオン吸着量の総和であり、水のイオン積、pH の関係式、(1)、(3)、(4)、(5)式を用いると、pH と $[M^+]$ の関数で与えられる。

$$CEC_v = \sum_{i=1}^n [Soil_i \cdot O-Cation] = \sum_{i=1}^n \frac{K_{va-i} S_{va-i} 10^{pH-14} \{ [M^+] + 10^{-pH} \}}{1 + K_{va-i} 10^{pH-14} \{ [M^+] + 10^{-pH} \}} \quad (5)$$

酸性で発現する変異正荷電も、(2)式と同様に表面反応基に対する H^+ の付加反応を定義して表現できる。

2.2 滴定実験 船橋砂質土(Sandy soil)と関東ローム(Kanto loam)を用いて乾土重 $a=5g$ と $V_0=150ml$ 蒸留水の HCl (pH=0.84)及び NaOH (pH=12.23)を $V(ml)$ 加えて滴定実験を行い、上澄み液の pH を測定した。

NaOH の滴定において Na^+, H^+, OH^- 以外イオンが無視できるとき(1)式は、

$$[\text{Cation}^+] = [\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] \quad (6)$$

初期状態の変異荷電量が十分に小さいと仮定すると, Na^+ の質量保存により,

$$V[\text{Na}^+]_0 = (V + V_0) \cdot [\text{Na}^+] + a \sum_{i=1}^n [\text{Soil}_i \cdot \text{O} - \text{Na}] \quad (7)$$

下添え字 0 は初期値を示す。ここで, 単位土重量あたりの NaOH の添加量 P (mmol/g soil) を定義すると,

$$P = \frac{V[\text{OH}^-]_0}{a} = \frac{V}{a} 10^{\text{pH}_0 - 14} \quad (8)$$

変異荷電モデルの(5)式と(6), (8)式を(7)式に代入して整理すると, NaOH の添加量と pH の関係が得られる。

$$P \left\{ 10^{\text{pH}_0 - 14} - 10^{\text{pH} - 14} \right\} = \frac{V_0}{a} 10^{\text{pH}_0 + \text{pH} - 28} + 10^{\text{pH}_0 - 14} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{K_{va-i} S_{va-i} 10^{2\text{pH} - 28}}{1 + K_{va-i} 10^{2\text{pH} - 28}} \quad (9)$$

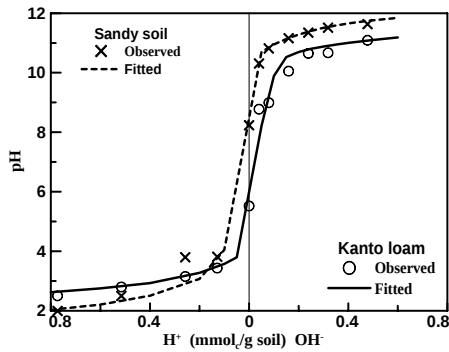


Fig.1 関東ロームと砂質土の滴定曲線

HCl を添加したときの添加量と pH の関係も同様に得られる。

3.適用例 変異荷電モデルにおける土のパラメータである K_{va-i} と S_{va-i} は, (9)式を滴定実験, あるいは(5)式を変異荷電特性に適合することで決めることができる。なお, 正負荷電ともに 2 種類の表面官能基を仮定することで, 実測値への良い適合が得られた。Fig.1 は, 関東ロームと砂質土の滴定曲線と(9)式の適合値, Fig.2 は, 得られたパラメータ値を用いた(5)式に基づく変異正荷電特性である。Fig.3 は, 黒ボク土の荷電特性の文献値(和田, 1984)に対し, 変異荷電モデルを適合した結果であり, Fig.4 は, 得られたパラメータ値と(9)式による滴定曲線である。現実の土では複数の官能基が存在するが, 2 種類の表面官能基による変異荷電モデルにより, 多くの土の変異荷電特性と緩衝能を評価することが可能であると考え。

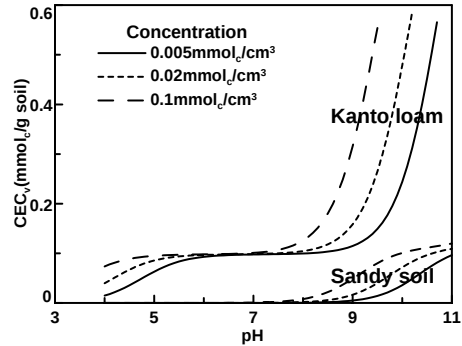


Fig.2 関東ロームと砂質土の変異正荷電特性

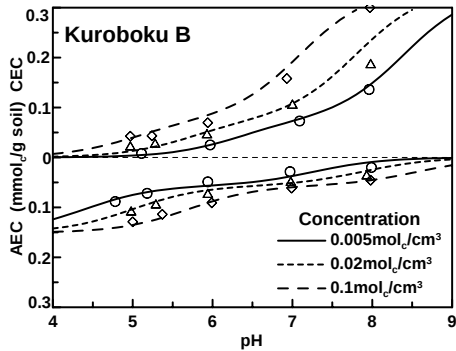


Fig.3 黒ボク土の変異荷電特性

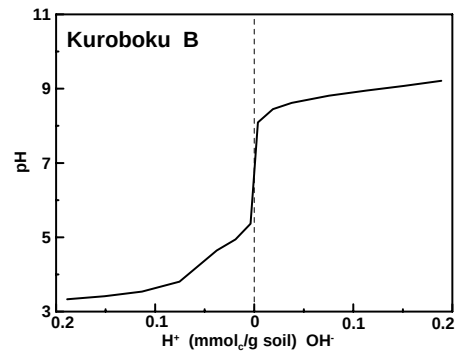


Fig.4 黒ボク土の滴定曲線