

石灰安定処理土中の石灰量の測定法

—土の化学的改良に関する研究（第3報）—

喜田大三
中田礼嘉

概要

生石灰あるいは消石灰によって、関東ロームおよび九州灰土などの火山灰および火山碎屑岩に由来する粘性土地盤の工学的性質を改良する石灰安定処理工法では、施工管理上、石灰材の混入量を常時測定しなければならない。従来からその測定法として“塩酸中和滴定法”が一般に採用されているが、筆者らの石灰安定処理に関する室内試験および現場試験の経験から、その方法の操作は非常に簡易であるが、その測定値は実際の混入量より低い値を示し、しかも条件によってその値が著しくバラツクことが判明した。現場で簡易迅速にしかも正確に石灰量を測定する方法について検討し、“塩酸溶解—キレート滴定法”を確立することができた。本法によれば、被処理土の種類や量、石灰量や処理後分析までの養生時間などとは無関係に、実際の混入量の±5%の精度で、10数分以内で石灰材の混入量を測定することができる。

1. まえがき

関東ロームあるいは九州灰土のような火山灰および火山碎屑岩に由来する粘性土における道路施工では、特に練返しによる施工機械のトラフィカビリティーの低下および良質で安価な路床材料の不足などが大きな問題となっている。その解決法の一つとして、近年、石灰安定処理工法が注目されている。

筆者らも、既に報告したように、東名高速道路愛鷹西工区²⁾での搬入路、関越自動車道清瀬工区^{2,3)}および九州縦貫自動車道植木工区³⁾での盛土で、石灰安定処理に関する現場試験を行ない、その有効性を認めた。

ところで、石灰安定処理では石灰材の混入量と処理土の工学的諸性質との間に密接な関係があるため、施工管理上、石灰材の混入量を常時測定しなければならない。そのため従来から3.に後述の“塩酸中和滴定法”が一般に採用されている。この方法は非常に簡易であるため、筆者らも上述の現場試験において、この方法を用いて石灰材の混入量を測定したのであるが、その測定値は実際の混入量よりも低い値を示し、しかも測定条件によってその測定値が著しくバラツクことに気付いた。このことは室内試験によっても確認されたため、その方法は不適当であると判断した。

そこで、その方法に代わるものとして、現場で簡易迅速にしかも正確に石灰材混入量を測定する方法について検討した結果、4.に後述の“塩酸溶解—キレート滴定法”を確立することができた。

なお、本報文の内容を1969年9月に開催された土木学会第24回年次学術講演会（第Ⅲ部門）¹⁾にも報告している。

2. 試料調製

塩酸中和滴定法および塩酸溶解—キレート滴定法で分析に供した試料の調製は次のようにして行なった。

石灰材：現場試験で用いた生石灰 (CaO) および消石灰 (Ca(OH)₂) を乳鉢中で乳棒を用いて1mm以下に粉碎し、炉乾燥 (110°C) したものを供試した。

土	採取場所	土性	自然含水比	主なる粘土鉱物	pH	
					水浸	KCl液浸
立川ローム	東京都清瀬町	火山灰の風化粘土	127%	アロフェン	6.7	5.6
灰土	熊本県植木町	火山碎屑岩の風化粘土	52	ハロイサイト	6.8	4.3
三方ヶ原土	静岡県浜松市	洪積粘土	27	ゼオライト、ハロイサイト	4.6	4.1
マサ土	愛知県豊田市	(1mm以下)	10	(メタ)ハロイサイト	5.5	4.2

表-1 被処理土の概要

被処理土：表-1に示した4種類の土を炉乾燥したのち、乳鉢中でゴムをかぶせた乳棒を用いて1mm以下に粉碎したものを供試した。

処理土：気乾土および湿潤土（自然含水比）状態の被処理土に所定量の石灰材を混合し、所定時間養生後、炉乾燥 (110°C) した。それを被処理土の場合と同様に粉碎し、これを供試した。この際、特に1mm以上の砂分中に石灰材が残存していないことを確認した。

なお、一般に石灰材の混入量は全乾土当たりの重量百分率で設計されるので、被処理土中の1mm以下の

土粒子の割合および石灰材の含水比を求めて、1mm以下の乾土当たりの石灰材(110°C乾燥)の混入量を計算しておく必要がある。

3. 塩酸中和滴定法

本法は、石灰安定処理土を水浸し、カルシウムに起因するアルカリ性を塩酸で中和滴定し、それを処理土中の石灰材の混入量に換算する。

3.1. 試薬

- (1) 6N 塩酸溶液
- (2) フェノールフタレン指示薬

3.2. 石灰材中のカルシウム量の測定

- (1) 110°C乾燥の石灰材(1mm以下)3gを精秤し、ビーカーに入れる。
- (2) 蒸留水約30mlを加え、ガラス棒でカクハシしたのち、フェノールフタレン指示薬を2~3滴加える。ビーカー内の液は赤色に着色する。
- (3) この赤色が無色あるいは黄色に変わるまで、ビューレットを用いて塩酸溶液を滴下する。
- (4) この液をヒーター上で5分間加熱し、沸騰させたのち、蒸留水約50mlを加える。液は再び赤色に着色する。そこで、この赤色が無色あるいは黄色になるまで、さらに塩酸溶液を滴下する(注1)。
- (5) この液をヒーター上で1~2分間沸騰させたのち、室温になるまで放冷する。そして、液が赤色となる場合には、さらに塩酸溶液で滴定する。加熱しても液が赤色にならなくなるまで、この操作を繰返す。しかしのち、滴定に要した塩酸溶液の総量を求める。
- (6) この測定実験を3連制で行ない、滴定に要した塩酸溶液量の平均値T₁(ml)を計算する。
- (7) 石灰材中のカルシウム量C₁(%, CaOとして)は次式より算出する(注2)。

$$C_1 = 5.608 T_1$$

3.3. 処理土中のカルシウム量の測定

- (1) 110°C乾燥の処理土(1mm以下)10gを精秤し、ビーカーに入れる。
- (2) 操作3.2の(2)から(5)まで行なう。この測定実験を3連制で行ない、塩酸溶液量の平均値T₂(ml)を求める。
- (3) 処理土中のカルシウム量C₂(%, CaOとして)は次式より算出する。

$$C_2 = 1.682 T_2$$

3.4. 処理土中の石灰材の混入量の計算

処理土(1mm以下)中の石灰材の混入量は乾土内割重量百分率と乾土外割重量百分率で表示する。設計をする際、後者が用いられることが多い。

- (1) 乾土内割重量百分率C₄(%)は次式より算出する。

$$C_4 = (C_2/C_1) \times 100 = 30T_2/T_1$$

- (2) 乾土外割重量百分率C₅(%)は次式より算出する。

$$C_5 = 100 C_4 / \{(100 - (K \cdot C_4))\}$$

ここでKは石灰材の重量変化率である(4.5.3.に後述)。

(注1) フェノールフタレン指示薬が分解して液の色が判定しにくいとき、さらに指示薬を2~3滴加える。

(注2) 6N塩酸溶液1mlはCaO 0.1682gに相当する。

4. 塩酸溶解キレート滴定法

本法は、石灰安定処理土中のカルシウムを塩酸で溶解し、このカルシウムをEDTA溶液によるキレート滴定で定量し、それを処理土中の石灰材の混入量に換算する。

4.1. 試薬

- (1) 約0.01M EDTA(エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム二水塩)溶液 本液の力価(F)を標準カルシウム溶液を用いて定める。
- (2) 約2N水酸化カリウム溶液
- (3) 5%硫化ナトリウム溶液
- (4) 20%トリエタノールアミン溶液
- (5) ドータイトNN
- (6) 特級濃塩酸
- (7) 希アソニヤ水(1:10)

4.2. 石灰材中のカルシウム量の測定

- (1) 110°C乾燥の石灰材(1mm以下)1gを精秤し、ビーカーに入れる。
- (2) 濃塩酸約10mlを駆込ピペットで加え、発砲が止んだらガラス棒で時々カクハシしながら希アソニヤ水約150mlをメスシリンドーでゆっくり加える。これをメスフラスコに移し、蒸留水で全量を1lにし、メスフラスコを反転振とうし、よく混合する。
- (3) 本液5mlをホールピペットで三角フラスコに加入する。
- (4) 蒸留水で全量を約50mlにしたのち、駆込ピペットで水酸化カリウム溶液、硫化ナトリウム溶液、トリエタノールアミン溶液をそれぞれ約5ml加え(図-1),混合する。
- (5) ドータイトNN 0.1~0.2gをスプーンで加え(図-2),混合する。三角フラスコ内の液は赤紫色に着色する。
- (6) EDTA溶液をビューレットにとり、上記三角フラスコを手で軽く振とうしながらEDTA溶液を滴下する(図-3)。三角フラスコ内の液が赤紫色から純

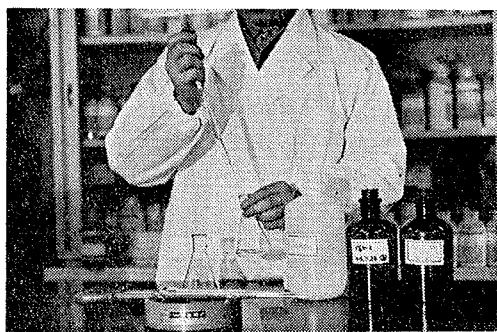


図-1 駆込ビペットで水酸化カリウム溶液、硫化ナトリウム溶液、トリエタノールアミン溶液をそれぞれ約 5mL 加える (4.2(4))

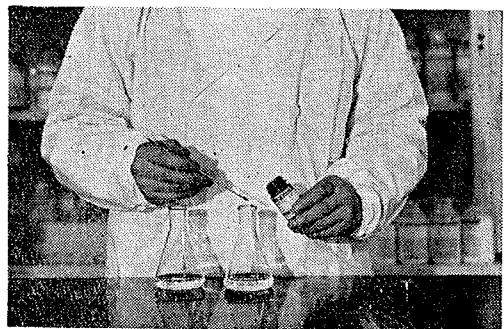


図-2 ドータイト NN 0.1~0.2g をスプーンで加える (4.2(5))

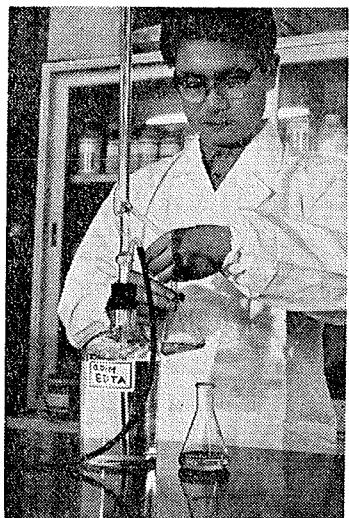


図-3 EDTA 溶液で滴定する (4.6(6))

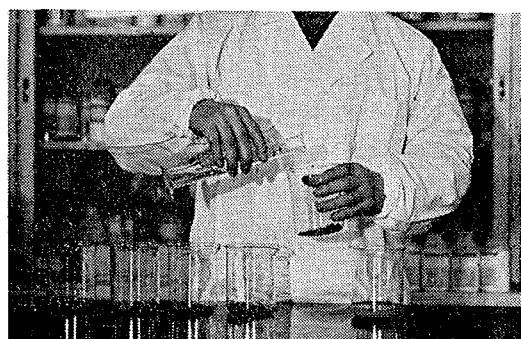


図-4 濃塩酸 20mL をメスシリンドーで加える (4.3(2))

青色に変わったときを終点とする。測定は 2 連制で行ない、滴定に要した EDTA 溶液量の平均値 T_3 (mL) を求める (注 1)。

(7) 石灰材中のカルシウム量 C_1 (%、CaO として) は次式より算出する (注 2)。

$$C_1 = 11.22FT_3$$

4.3. 処理土中のカルシウム量の測定

(1) 石灰材の混入量に応じて 1~5g の範囲で所定量 W (g) の 110°C 乾燥の処理土 (1mm 以下) を精秤し、ビーカーに入れる。

(2) 濃塩酸 20mL をメスシリンドーで正確に加え (図-4)，約 5 分間ガラス棒でカクハシする。発泡が止んだらガラス棒で時々カクハシしながら希アンモニヤ水 180mL を正確にメスシリンドーで徐々に加える (図-5)。そして pH 試験紙で本液の pH が 7~9 にあることを確認する。pH が酸性のときは希アンモニヤ水をさらに正確に 50mL 加える。

(3) この液をロ過し、ロ液を三角フラスコで受ける (図-6)。このロ液 5mL をホールピペットで三角フラスコに入れる (図-7)。そして、4.2. の(4)から(6)までの操作を行なう。ただし、EDTA 溶液量の平均値を T_4 (mL) とする (注 1)。

(4) 処理土中のカルシウム量 C_2 (%、CaO として) は次式より算出する。

$$C_2 = 0.01122FT_4V_1/W$$

ここで V_1 : 濃塩酸と希アンモニヤ水の含量 (mL)

4.4. 被処理土中のカルシウム量の測定

(1) 110°C 乾燥の被処理土 (1mm 以下) 10g を精秤し、ビーカーに入れる。

(2) 操作 4.3. の(2)から(3)まで行なう。ただし、EDTA 溶液量の滴定値を T_5 (mL) とする。

(3) 被処理土中のカルシウム量 C_3 (%、CaO として) は次式より算出する。

$$C_3 = 0.001122FT_5V_2$$

ここで V_2 : 濃塩酸と希アンモニヤ水の含量 (mL)

4.5. 処理土中の石灰材の混入量の計算

処理土 (1mm 以下) 中の石灰材の混入量は乾土内割重量百分率と乾土外割重量百分率で表示する。設計をする際、後者が用いられることが多い。

(1) 乾土内割重量百分率 C_4 (%) は次式より算出する。

$$C_4 = \{(C_2 - C_3)/C_1\} \times 100$$

$$= (10T_4V_1 - T_5V_2W)/100T_3W$$

(2) 乾土外割重量百分率 C_5 (%) 率は次式より算出する。

$$C_5 = 100C_4/\{(100 - (K \cdot C_4)\}$$

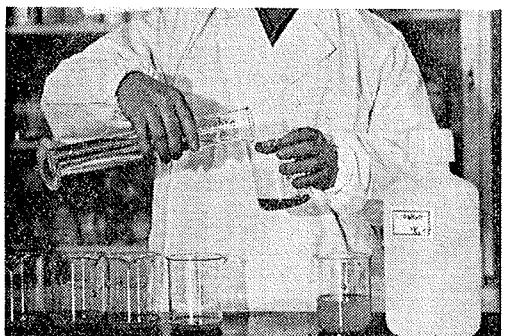


図-5 希アソニヤ水 180ml をメスシリンドーで加える (4.3(2))

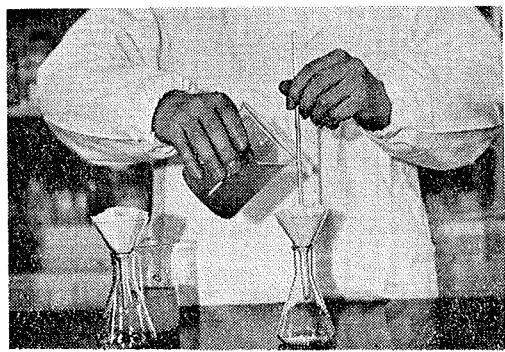


図-6 口過する (4.3(3))

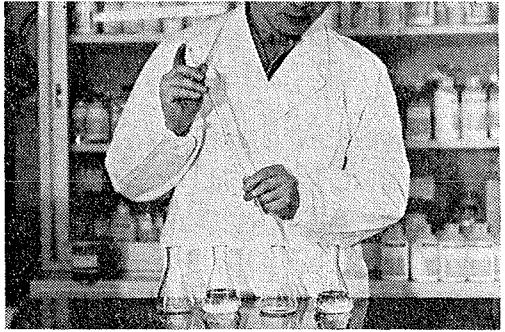


図-7 口液 5ml をホールピペットで三角フラスコに入れる (4.3(3))

ここで K は石灰材の重量変化率である((3.)参照)。

(3) 石灰材の重量変化率 K は次式より算出する。

$$K = \frac{\text{反応後の石灰材の重量}(110^{\circ}\text{C} \text{乾燥})}{\text{反応前の石灰材の重量}(110^{\circ}\text{C} \text{乾燥})}$$

石灰材は土中水、土粒子およびコロイド成分などの反応によって各種のカルシウム化合物（鉱物）となるために、反応前にくらべて、110°C 乾燥時の重量が変化する。石灰材の混入量を乾土内割重量百分率で表示する場合は、この重量変化を考慮しなくとも良いが、乾土外割重量百分率で表示する場合は必要である。

K の算出法をさらに詳細に説明すれば次のようになる。まず、含水比 w (%) が既知である被処理土の所定量 W_1 (g) と、設計混入量に相当する石灰材量 W_2 (g, 110°C 乾燥) を混入し、処理土とほぼ同じ環境で養生する。つぎに、養生後の全重量 W_3 (g, 110°C 乾

燥) を測定する。これらの実測値から、養生後すなわち反応後の石灰材の重量 W_4 (g, 110°C 乾燥) は $W_3 - W_1 / (1 + w/100)$ であり、そして石灰材の重量変化率 K は次式より算出される。 $K = W_4 / W_2 = (W_3 - W_1 / (1 + w/100)) / W_2$

なお参考までに、表-2 に K の算出例を示す。

(生)石灰混入量 W_2	養生日数	養生後の全重量 W_3	養生後の石灰重量 W_4	K
10g	3 hrs	100.1g	12.1g	1.21
	7 day	100.5	12.5	1.25
	14 "	101.6	13.6	1.36
20g	3 hrs	110.9g	22.9g	1.15
	7 day	113.8	25.8	1.29
	14 "	116.9	28.9	1.45

(注) いずれの実験においても、含水比 116% (w) の立川ローム 190g (W_1) を供試した。

表-2 石灰材の重量変化率 K の算出例

(注 1) 測定は 2 制限で行ない、滴定値の差がその平均値の ± 2 % 以上であれば、実験を追加する。

(注 2) 0.01M EDTA 液 1ml は 0.4008mgCa、または 0.5608mgCaO に相当する。

5. 適用結果

石灰処理土中では、石灰材に由来するカルシウムは置換性カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウムおよびポゾラン反応による新鉱物の組成の一部などの形態で存在している。このうち塩酸中和滴定法（以下、中和法と略す）で測定できるものは置換性カルシウムおよび水酸化カルシウムだけであるが、塩酸溶解キレート滴定法（以下、キレート法と略す）ではそれらのすべてを測定できることが、以下の室内試験から判明した。

被処理土として表-1 に前述の 4 種類の土を選択し、その気乾土および湿潤土に対して石灰（生石灰、消石灰）処理を行ない、各処理土の石灰材の混入量を中和法およびキレート法で測定した。

測定結果を表-3 に示した。同表から明らかのように、中和法による測定値は設計値よりもきわめて低い値を示すが、キレート法のそれは設計値に近似し、設計値に対する測定値の割合は ± 5 % 以内である。すなわち、キレート法では石灰材の混入量をほぼ完全に測定できるが、中和法ではその一部しか測定できないことが判明した。

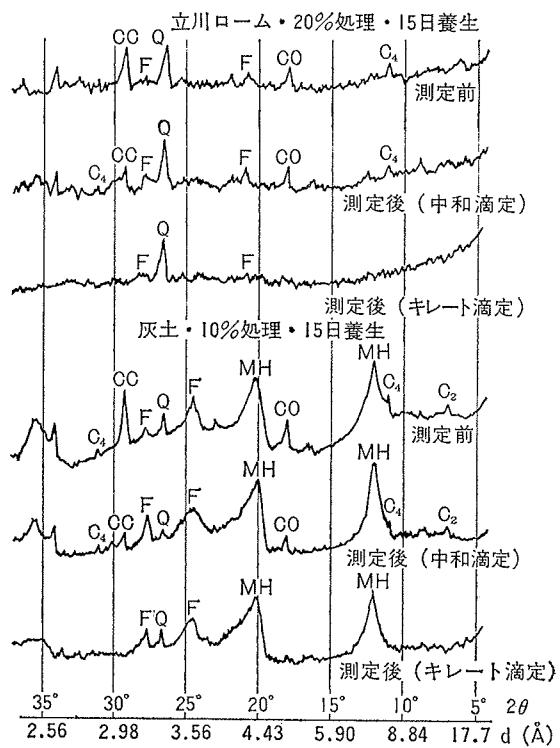
また中和法では、湿潤土の測定値は気乾土のものよりも小さく、さらに養生日数が長いほど小さくなっている。この事象は、ポゾラン反応が進行し、中和法における弱アルカリ性から中性の穏やかな滴定条件下で

被処理土	処理土	(実測値/設計値)×100				
		生石灰		消石灰		
		中和法	キレート法	中和法	キレート法	
立川	乾土+石灰	% %	% %	% %	% %	
	5	37.4	98.7	38.3	98.4	
	10	54.9	102.1	55.6	96.6	
ロム	湿土+石灰 (処理直後)	20	77.8	100.5	58.2	95.9
	5	14.5	101.4	13.4	103.8	
	10	45.3	99.4	28.8	102.3	
灰土	湿土+石灰 (処理15日後)	20	63.3	104.7	29.7	101.6
	5	tr	104.3	4.4	104.0	
	10	5.5	103.9	11.3	103.1	
土	湿土+石灰 (処理15日後)	20	8.6	102.0	20.4	102.9
	乾土+石灰	5	84.7	103.2	93.8	98.4
	10	98.6	99.5	90.5	104.1	
美方ヶ原土	湿土+石灰 (処理直後)	5	61.2	102.4	60.0	102.2
	10	90.4	101.8	73.4	103.5	
	湿土+石灰 (処理15日後)	5	2.2	104.0	36.4	103.0
マサ	乾土+石灰	10	13.1	102.1	37.2	102.4
	湿土+石灰 (処理直後)	5	75.2	101.2		
	10	72.2	96.7			
土	湿土+石灰 (処理直後)	5	49.0	95.0		
	10	50.6	102.5			
	湿土+石灰 (処理15日後)	5	49.0	102.0		
	10	50.6	105.0			
マサ	乾土+石灰	5	97.0	95.6	93.8	101.8
	10	94.8	97.8	94.5	95.3	
	湿土+石灰 (処理直後)	5	78.4	104.4	83.0	98.2
土	湿土+石灰 (処理直後)	10	66.6	103.1	87.8	95.9
	湿土+石灰 (処理15日後)	5	70.4	96.0	62.2	103.7
	10	60.8	104.3	66.9	102.5	

表-3 石灰処理土における中和法およびキレート法による石灰量の測定結果の比較

分解されない各種鉱物、たとえばアルミン酸カルシウム水和物 ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$) あるいは加水ゲーナイト ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) などが処理土中に生成するためである。一方、キレート法では、強酸性という過酷な条件下で一次鉱物に由来するカルシウム以外のカルシウム化合物を分解・溶出するので、混入した全カルシウム量いいかえれば石灰材の全混入量を測定することができる。このことは図-8に示す石灰量測定前後におけるX線回折曲線の変化から明らかである。同図には、立川ロームおよび灰土の生石灰処理の一例として、それぞれ20%, 10%混入、15日養生の場合を示した。

ところでポゾラン反応が生じにくい試料(気乾土+石灰)においても、中和法による測定値は設計値よりも低い。立川ロームでは、それがもっとも顕著である。これは単なる無処理土のpHが酸性であることだけで説明できない現象である。恐らく、滴定時における石灰材中のカルシウムと粘土鉱物との化学反応が、特に非晶質粘土鉱物アロフェンを多く含む立川ロームで迅速に行なわれているものと思われる。



MH: (メタ)ハロサイト, Q:石英, F:長石, CO:水酸化カルシウム, CO:炭酸カルシウム, C₂:加水ゲーナイト, C₄:アルミン酸カルシウム水和物

図-8 石灰量測定前後のX線回折曲線図

なお、上述のように中和法で石灰材の混入量を完全に測定できないことは、逆に、ポゾラン反応にともなう新鉱物生成による地盤改良に関する石灰安定処理の効果を裏付けている。これに関しては別に報告する。

さて、キレート法による測定所要時間は、試料数が1個では10数分であるが、試料数が4個以上では1個につき5分以内となり、迅速に石灰材の混入量を測定できる。

以上から、キレート法は現場で石灰材の混入量を正確に簡易迅速に測定するのに適していると判断した。

謝辞

当技術研究所の佐藤寛一職員ならびに大林道路株式会社の原田政太職員が実験に従事した。記して謝意を表する。

参考文献

- 喜田・中田・原田: 土木学会第24回年次学術講演会, III-75, 211, (1969)
- 喜田・中田: 大林組技研報, No. 2, 155, (1968)
- 喜田・中田・原田: 第4回土質工学研究発表会講演集, 399, (1969); 粘土科学, Vol. 9, No. 1~2, 28, (1969)