

論文 高 pH 溶液中への二酸化炭素ガスの溶解速度に関する研究

石田 剛朗^{*1}・邵 静^{*2}・河合 研至^{*3}・佐藤 良一^{*4}

要旨：本研究では細孔溶液中への CO_2 の溶解を実験的に再現することを試み、種々の pH を有する模擬細孔溶液 (NaOH 溶液) を 2% および 10% の CO_2 濃度環境下に曝露し、pH や溶存 CO_2 濃度の経時変化から高 pH 溶液中への CO_2 の溶解性状を検討した。実験結果に基づき、Henry 則から計算される飽和溶存 CO_2 濃度と、その時点での溶存 CO_2 濃度との差に比例する形で溶解速度式を構築し、また液相での CO_2 の移動を一次元拡散と見なして数値計算を行った。解析結果は実験結果と概ね一致しており、提案したモデルにある程度の妥当性があることを確認した。

キーワード：二酸化炭素ガス，溶解速度，Henry 則，溶存 CO_2 ，拡散

1. はじめに

鉄筋コンクリート構造物における主要な経年劣化の一つとして、炭酸化による鉄筋腐食が挙げられる。既存の構造物に対して適切な補修、補強を行うため、あるいは新規の構造物に対してその耐久性能を評価するために、より正確な劣化進行予測を行う手法が求められており、多くの研究が行われている。

コンクリートの炭酸化を考えるうえでは、細孔溶液の pH の低下やセメント水和物の分解を考慮することが重要であるが、二酸化炭素ガスの細孔溶液中への溶解性状について検討を行った例はあまり多くはない。

小西、植木らは二酸化炭素ガスの溶液中への溶解実験を行い、二酸化炭素ガスの溶解速度が非常に速く、またその速度が大気中の二酸化炭素濃度に依存することなどを指摘している¹⁾が、溶解実験に際しては、1% もしくは 10% の二酸化炭素ガスを溶液中に直接送り込む手法 (バブリング) を取っており、実際の細孔溶液中への二酸化炭素ガスの溶解過程と実験条件が異なっている可能性も否定できない。また、数値計算に

際しては、Henry 則に基づくあるいは見かけ上 Henry 則に従うとして、二酸化炭素の溶解量が与えられることが多い^{2), 3)}。これは気相と液相の二酸化炭素の平衡が瞬時に満たされるとの仮定に基づいているものの、この仮定については検証が十分でなく、二酸化炭素の溶解性状に関して未だ検討の余地が残されていると考えられる。

本研究では、まず気相から液相へ二酸化炭素ガスが溶け込む過程を実験的に再現することを試みた。すなわち試薬を用いて模擬細孔溶液を作製し、これを炭酸化促進槽内に曝露することで二酸化炭素ガスの溶解性状について実験的に検討を行った。さらに実験結果に基づいて溶解速度式を構築し、二酸化炭素の溶解および溶液中での拡散について数値計算を行い、実験結果との比較を行った。

2. 実験概要

模擬細孔溶液の作製には、試薬の水酸化ナトリウム (NaOH) を用いた。実際の細孔溶液中には他に K^+ や Ca^{2+} , SO_4^{2-} や Cl^- など含まれるが、まずは現象を単純化して議論を行うために

*1 広島大学 大学院工学研究科助手 工修 (正会員)

*2 広島大学 大学院工学研究科博士課程前期 (非会員)

*3 広島大学 大学院工学研究科助教授 工博 (正会員)

*4 広島大学 大学院工学研究科教授 工博 (正会員)

NaOH のみを用いた。初期の pH は実構造物を想定し、また溶液の組成の影響を考慮して 12.8, 13.0 および 13.2 の三種類とした。プラスチック製の長方形容器に作製した模擬細孔溶液 80ml を加え、これを試料とし、作製後直ちに炭酸化促進槽内で曝露を開始した。CO₂ 濃度は 2% および 10% とし、炭酸化促進槽内の雰囲気には、二酸化炭素と窒素の混合気体を用いた。CO₂ 濃度は槽内に流入するガス流量で管理した。また、槽内の湿度と気圧については一定の条件は設けず、気温は 20℃ 一定とした。ただし、気圧については CO₂ ガスの溶解速度に大きく影響を与えることが考えられるため、実験の前後で測定を行った。その結果、気圧の変動は $0.0985 \pm 0.0003 \text{ MPa}$ の範囲内にとどまっており、CO₂ ガスの溶解速度および溶解量に影響を及ぼすほどの気圧の差は無いと考えられる。実験の概念図を図-1 に示す。

所定の曝露期間が経過した後、溶液をビーカーに移して素早く攪拌し、pH メーターにより pH を、溶存 CO₂ 計により、溶存 CO₂ 濃度を測定した。すなわち、溶液中には垂直方向に pH および溶存 CO₂ 濃度の分布があると考えられるが、測定値に関してはその平均値である。

3. 実験結果および考察

pH および溶存 CO₂ 濃度の経時変化を図-2 および図-3 に示す。溶存 CO₂ 濃度に関しては、Bunsen の吸収係数 (=0.88, 20℃) を用いて計算した平衡状態の値を併せて示す。

図-2 より、各溶液の pH は炭酸ガスの溶解過程において常に $13.2 > 13.0 > 12.8$ (pH の初期値) となっており、気相と液相の CO₂ が平衡状態に達したと考えられる 36 時間の時点でも、同じ傾向である。つまり平衡状態での pH は、その初期値に影響されていることがわかる。本研究で用いた模擬細孔溶液は NaOH 溶液であるため、pH の初期値を決定しているのは Na⁺ 濃度であり、正確には溶液中の Na⁺ 濃度によって pH の終局値が異なるといえる。また CO₂ 濃度 10% での pH 値は、一部を除きほとんど全ての時間において CO₂

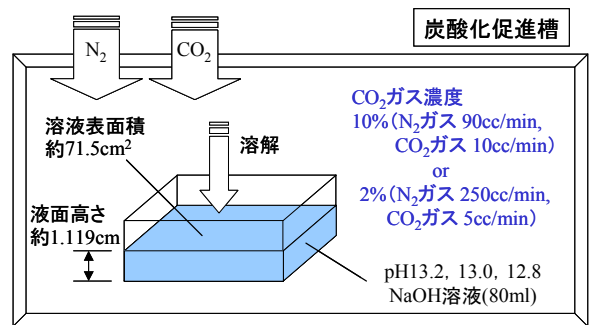


図-1 二酸化炭素ガス溶解実験の概念図

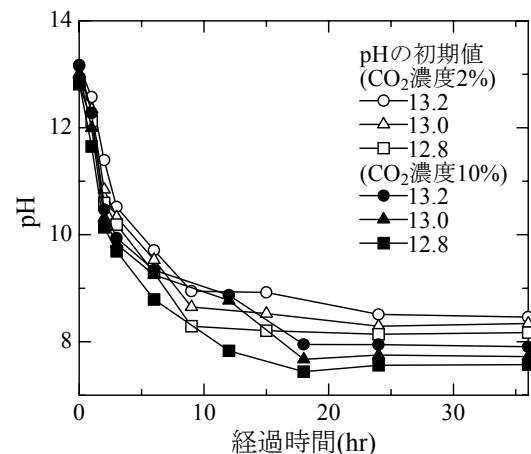


図-2 pH の経時変化

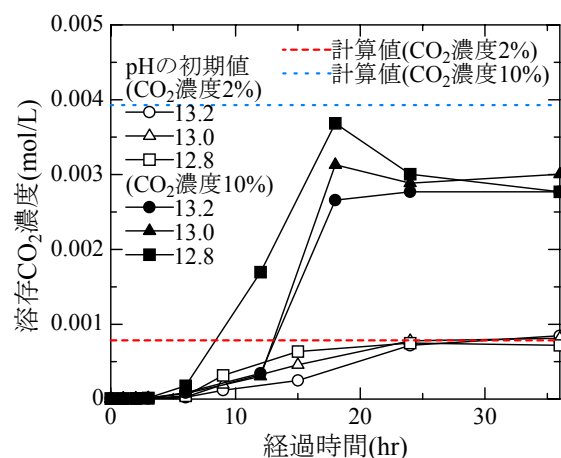


図-3 溶存 CO₂ 濃度の経時変化

濃度 2% での値を下回っている。

一方、図-3 より、溶存 CO₂ 濃度に関しては、9～24 時間の間は pH の初期値で比較して $12.8 > 13.0 > 13.2$ と図-2 とは逆の傾向を示し、その後平衡に達すると各溶液間の差は殆どなくなる。このような傾向が CO₂ 濃度 2% および 10% の双方に見られた。これは、溶存 CO₂ 濃度の存在比率が、pH が低下する程大きくなることに起因すると考えられる。また CO₂ 濃度 2% での終局値は、

Bunsen の吸収係数による計算値とほぼ一致しているが、CO₂ 濃度 10%における実験値は計算値をやや下回っている。Henry 則は希薄溶液についてのみ成立するため、CO₂ 濃度 10%では適用の範囲外である可能性もあり、今後さまざまな CO₂ 濃度下での実験と併せて検討が必要であると考えられる。また、CO₂ 濃度 10%では約 20 時間経過後に溶存 CO₂ 濃度の低下が見られるが、この理由について本研究の範囲内で明らかとすることはできなかった。

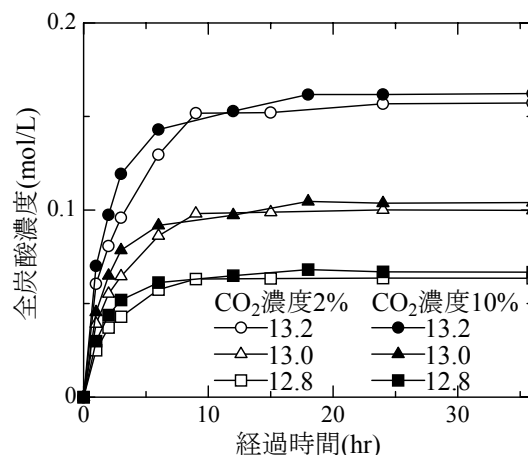


図-4 全炭酸濃度の経時変化（逆算値）

4. pH 遷移および炭酸解離モデル

本研究においては、pH の遷移および炭酸の解離について以下に示すモデルを用いる。

まず電気的中性条件を CO₂ ガスの溶解実験に適用すると、以下の式を得る。

$$[Na^+] + [H^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] \quad (1)$$

ここで、[OH⁻]については水の溶解度積から[H⁺]を用いて表すことができる。また、[Na⁺]に関しては、炭酸ナトリウム (Na₂CO₃) の溶解度が非常に高いことから、初期値さえ与えられればその後値は変化しないものと見なすことができる。

炭酸の解離に関しては、まず全炭酸濃度を S として以下のように定義する。

$$S = [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (2)$$

一方、次の式に従って炭酸は二段階に解離する。

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3^*]} = 4.4 \times 10^{-7} \quad (3)$$

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 5.6 \times 10^{-11} \quad (4)$$

ここで、K₁：炭酸の第一解離定数、K₂：炭酸の第二解離定数である（25℃）。また、[H₂CO₃^{*}]は全溶存 CO₂ であり、

$$[H_2CO_3^*] = [CO_2(aq)] + [H_2CO_3] \quad (5)$$

として表される。ここで CO₂(aq)は溶存 CO₂、H₂CO₃ は炭酸であり、これらの平衡に関して次

式が成り立つ。

$$K = [CO_2(aq)] / [H_2CO_3] \quad (6)$$

$$K_{H_2CO_3} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \quad (7)$$

ここで、K は 25℃で 650 程度の値である⁴⁾。また、式(3)、(5)および(6)から K₁ と K_{H₂CO₃} の関係は次式で表される。

$$K_1 = \frac{K_{H_2CO_3}}{1 + K} \cong \frac{K_{H_2CO_3}}{K} \quad (8)$$

すなわち、一般的に式(3)などで「炭酸」として用いられている「H₂CO₃」は、正確には「全溶存 CO₂」（「H₂CO₃^{*}」）であり、存在比率では「溶存 CO₂」（「CO₂(aq)」）がそのほとんどを占める。ただし、溶存 CO₂ の水和速度は非常に速く、式(6)で示される平衡状態が常に成り立つと仮定できる⁴⁾ことから、実用上は H₂CO₃^{*}を用いて計算を行っても問題はない。よって、本研究においても計算には H₂CO₃^{*}を用いることとするが、表記に関しては混乱を避けるために、厳密に行うこととする。

式(3)および(4)を用いて、式(2)を変形すれば、

$$[HCO_3^-] = \frac{K_1 \cdot [H^+]}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1 \cdot K_2} \cdot S \quad (9)$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1 \cdot K_2} \cdot S \quad (10)$$

となり、[HCO₃⁻]、[CO₃²⁻]は全炭酸濃度 S と[H⁺]の式として表される。以上より、式(1)は、全炭酸濃度 S が与えられれば[H⁺]について解くこと

ができ、 $[H^+]$ が与えられれば全炭酸濃度 S について解くことができる。

図-4 に実験における pH の測定値から逆算した全炭酸濃度の経時変化を示す。全炭酸濃度は気相から供給された二酸化炭素ガスの液相中での濃度に等しいが、終局値や供給速度に関して、 CO_2 濃度 2% および 10% の間に大きな差は見られない。Henry 則で表される平衡状態は溶存 CO_2 と気相の CO_2 ガスの間で成り立つものであるが、式(11)より、溶存 CO_2 濃度は pH に依存してその存在比率が変化し、pH が小さくなる程存在比率は大きくなる。

$$[H_2CO_3^*] = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1 \cdot K_2} \cdot S \quad (11)$$

そのため、 CO_2 濃度 2% および 10% の間で平衡状態での溶存 CO_2 濃度には 5 倍の差があっても、全炭酸濃度には僅かな差しか表れない。

また、全炭酸濃度の終局値は初期の pH に依存して大きくなるが、平衡に至るまでの時間に関しては大きな差はない。

図-5 および図-6 に pH の測定値から逆算した溶存 CO_2 濃度の経時変化を測定値と併せて示す。逆算値は概ね実験値を上回っているものの、実験値の傾向はよく捉えている。

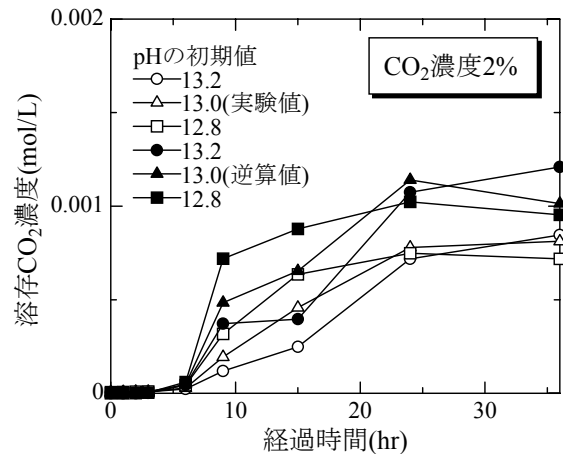


図-5 溶存 CO_2 濃度の経時変化
(逆算値と実験値との比較, CO_2 濃度 2%)

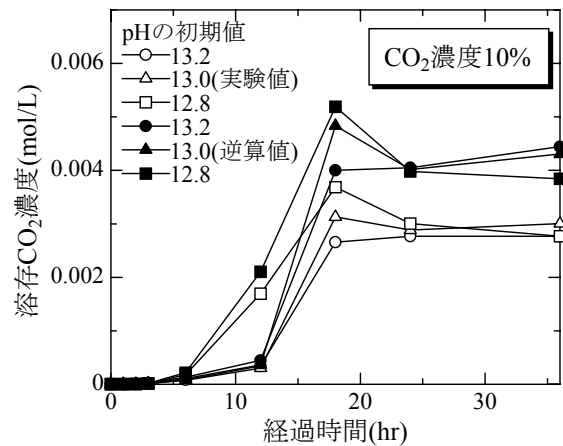


図-6 溶存 CO_2 濃度の経時変化
(逆算値と実験値との比較, CO_2 濃度 10%)

5. 解析概要

液相中における CO_2 の移動に関して、空間に対しては有限要素法を、時間に対してはクラנק・ニコルソン差分を用い、一次元濃度拡散(Fickの第2法則)として計算を行った。実験に用いた溶液の表面積は約 $71.5(cm^2)$ であり、液面の高さは約 $1.119(cm)$ である。時間増分 DT は $0.000001(day)$ とし、一次元要素の長さ DX は $0.001(cm)$ とした。

気相から液相への CO_2 の溶解速度式には以下に示す式を用いた。

$$q_{CO_2} = k_{CO_2} \cdot (S_{CO_{2lq}} - C_{CO_{2lq}}) \quad (12)$$

ここで、 q_{CO_2} : CO_2 の溶解速度($mmol/cm^2/day$)

k_{CO_2} : CO_2 の溶解速度係数(cm/day)

$S_{CO_{2lq}}$: Henry 則から算出される液相の

飽和溶存 CO_2 濃度($mmol/cm^3$)

$C_{CO_{2lq}}$: 液相の溶存 CO_2 濃度($mmol/cm^3$)

6. 解析結果および考察

pH, 全炭酸濃度および溶存 CO_2 濃度について、解析値と実験値(全炭酸濃度については逆算値)との比較を図-7 に示す。解析で用いた CO_2 の拡散係数は $6.0 \times 10^{-5}(cm^2/sec)$, CO_2 の溶解速度係数は $1000(cm/day)$ であり、溶液の初期 pH 値や気相の CO_2 濃度に依らず一定とした。拡散係数および溶解速度係数の値については、解析値と実験値との比較から決定した。なお、解析値に関しては、実験値との比較のために全要素の平均値を計算して示している。

pH に関しては、解析値と実験値は概ね一致し

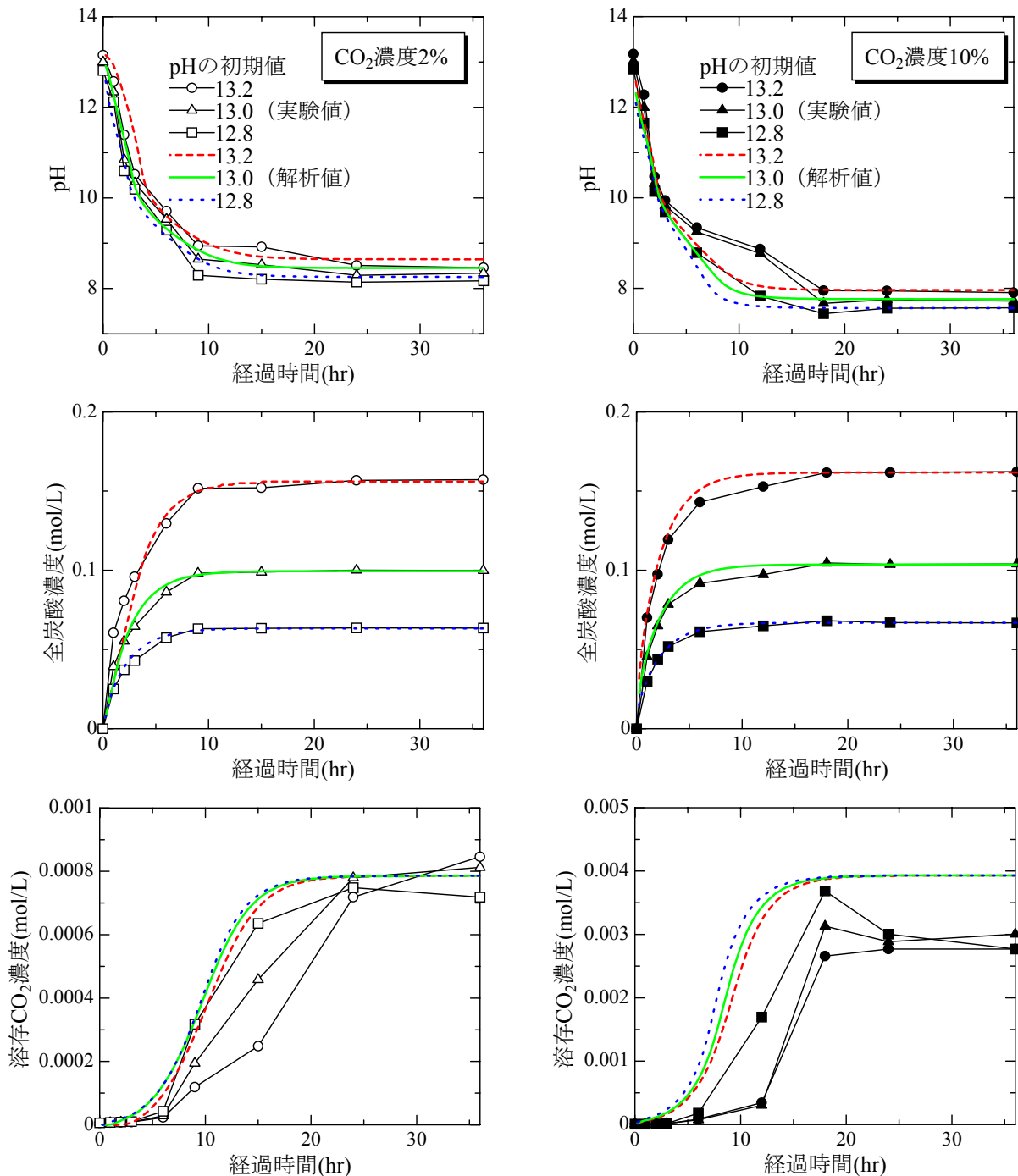


図-7 pH, 全炭酸濃度および溶存 CO₂ 濃度の経時変化
(解析値と実験値との比較, CO₂ 濃度 2%および 10%)

ており、また、全炭酸濃度に関しても解析値と逆算値にはよく一致が見られる。

溶存 CO₂ 濃度に関しては、実験値に比べて解析値の立ち上がりがやや早い、概ねの傾向は表現できているといえる。

図-8 に溶液内における全炭酸濃度分布および溶存 CO₂ 濃度分布の経時変化を示す。

図より本研究の範囲内では、溶液内での全炭酸濃度分布がほぼ一樣になるまでに約 12 時間を要していることがわかる。また、pH が低下しなければ存在比率が増加しないため、溶存 CO₂ ではさらに多くの時間を要している。

また、気相との境界近傍に着目すると、CO₂ 濃度 10%では、早い段階で平衡状態に近くなっ

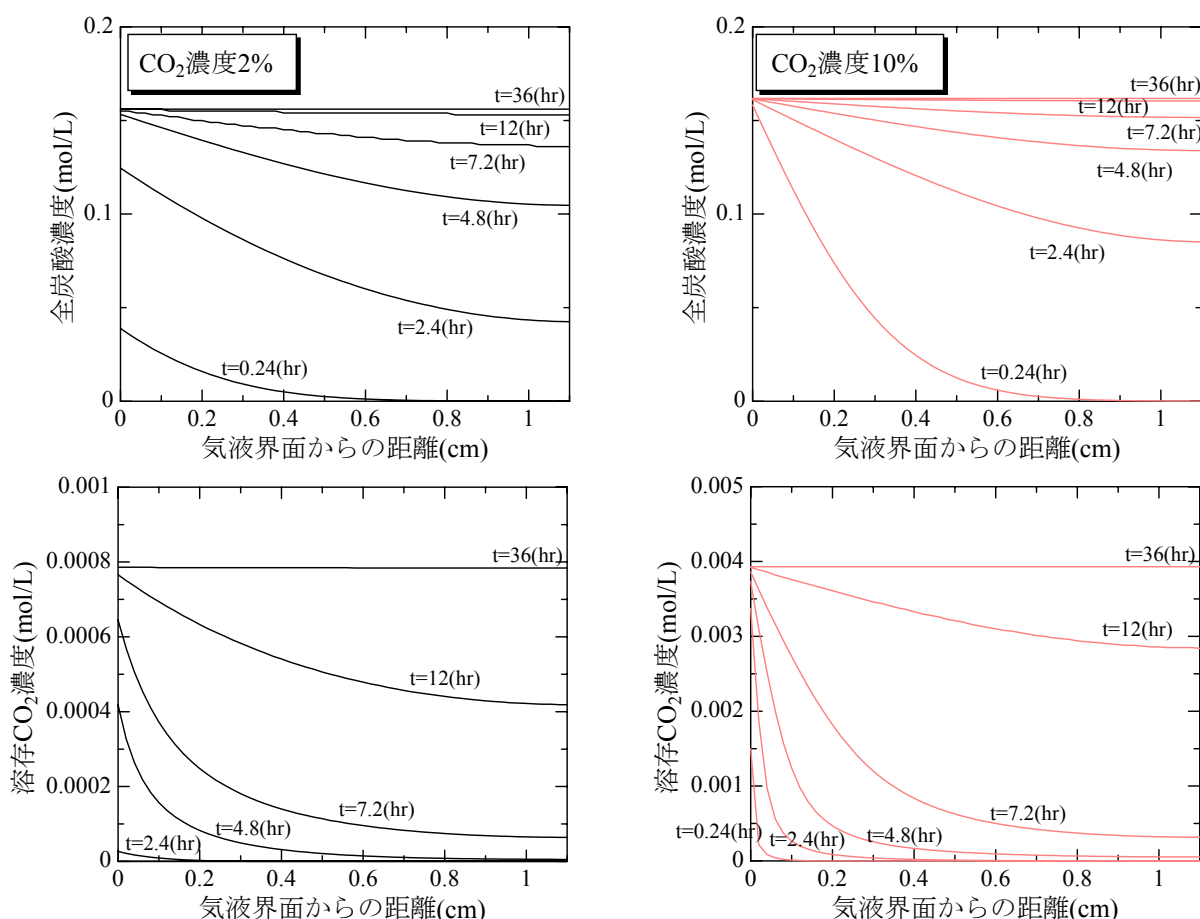


図-8 溶液内における全炭酸濃度分布および溶存 CO_2 濃度分布の経時変化
(解析値, CO_2 濃度 2%および 10%)

ている。しかし CO_2 濃度 2%では, CO_2 の供給速度に比べ拡散速度が速く, 気相との境界近傍であっても平衡状態に達するまでにはある程度の時間を要している。

ただし, 本研究における実験条件は単純化されており, 実際のコンクリートにおける細孔溶液への CO_2 の溶解に対して, 本研究で得られた知見が直ちに適用できるものではない。他の共存イオン (特に Ca^{2+}) や炭酸化による固相の水和物の分解を考慮し, また実環境に近い CO_2 ガス濃度下での検討も必要であると考えられる。

7. 結論

本研究では Henry 則から計算される飽和溶存 CO_2 濃度と, その時点での溶存 CO_2 濃度との差に比例する形で溶解速度式を構築し, 液相における CO_2 の移動を一次元拡散と見なして数値計算を行った。実験値と解析値は比較的一致して

おり, 本研究の範囲内においては, 提案した溶解速度式にある程度の妥当性があるものと認められた。

参考文献

- 1) 小西由人, 植木博, 後藤孝治, 石川陽一: コンクリート硬化体炭酸化モデル構築のための基礎的実験, コンクリート工学年次論文集, Vol.21, No.2, pp.1087-1092, 1999
- 2) 佐伯竜彦, 大賀宏行, 長瀧重義: コンクリートの中性化の機構解明と進行予測, 土木学会論文集, No.414/V-12, pp.99-108, 1990
- 3) 石田哲也, 前川宏一: 物質移動則と化学平衡論に基づく空隙水の pH 評価モデル, 土木学会論文集, No.648/V-47, pp.203-215, 2000
- 4) W.スタム, J.J.モーガン (安部喜也, 半谷高久訳): 一般水質化学 (上), pp.114-147, 共立出版, 1974