

論文 細孔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}・河合 研至^{*2}・佐藤 彰紀^{*3}・市場 大伍^{*4}

要旨:本研究では、種々の pH を有する模擬細孔溶液 (NaOH 溶液および NaOH 溶液に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を加えたもの) を 0.5% および 1.0% の CO_2 濃度環境下に曝露し、細孔溶液中への CO_2 ガスの溶解性状 (特に溶解速度) を検討するとともに筆者らの提案するモデルの解析結果と比較を行った。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を加えることにより pH の低下が遅延されること、ならびに Henry 則の適用に関してはある程度の妥当性があることを実験的に確認したが、数値計算においては特に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を加えた場合に実験値との乖離が大きく、今後の検討が必要である。

キーワード: 二酸化炭素ガス, 溶解速度, Henry 則, 水酸化カルシウム, 溶解度積

1. はじめに

鉄筋コンクリート構造物において避けることのできない経年劣化の一つに、炭酸化による鉄筋腐食がある。既存の、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においては、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となるが、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少ない。例えば、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、いくつかの知見を得ている¹⁾が、溶解実験に際して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とが異なっている可能性は否定できない。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)}が、この仮定についても検証が十分とはいえず、二酸化炭素の溶解性状に関しては未だ検討の余地が残されていると考え

られる。

そこで筆者らは、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目的の一つとして、試薬を用いて作製した高 pH 溶液中への二酸化炭素ガスの溶解実験 (曝露環境の CO_2 濃度は 2% および 10%) を過去に行っており、ある程度の再現性を持った二酸化炭素ガスの溶解モデルを提案している⁴⁾。

本研究では、より低濃度の CO_2 環境下 (0.5% および 1.0%) において曝露を行うとともに、固相物質として水酸化カルシウムを加えた模擬細孔溶液を用いて二酸化炭素ガスの溶解実験を行った。また、二酸化炭素の溶解および溶液中での拡散、炭酸カルシウムの沈殿と水酸化カルシウムの溶解などについて数値計算を行い、筆者らの提案するモデルの妥当性について検証を行った。

2. 実験概要

実験に使用した溶液の作製には、試薬の水酸化ナトリウム (NaOH) を用いた。溶液組成の影響を検討するために、溶液の初期 pH は 12.8, 13.0 および 13.2 の三種類とした。プラスチック製の

*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 大学院工学研究科助教授 工博 (正会員)

*3 広島大学 大学院工学研究科 (非会員)

*4 広島大学 工学部 (非会員)

長方形容器に作製した溶液 80ml を加えたものを試料とし、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 0.5% および 1.0% とし、炭酸化促進槽内の雰囲気は、二酸化炭素および空気である。溶液の初期 pH=13.2、CO₂ 濃度 1% の条件においては、固相物質として 1.0g の水酸化カルシウム (Ca(OH)₂) を加えた試料に関しても同様に実験を行った。また、槽内の相対湿度は溶液からの水の蒸発を防ぐためにほぼ 100% で一定とし、気温は 25°C 一定とした。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、炭酸ガス電極 (測定範囲 $3 \times 10^{-5} \sim 10^{-2}$ mol/L、誤差 5~10% 程度) 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。Ca(OH)₂ を加えた試料に関しては、曝露終了後ただちに吸引ろ過を行い、溶液と残渣に分離した。溶液に関しては、上記の他にフレイム原子吸光光度計により Ca²⁺ 濃度を測定し、残渣に関しては 24 時間以上の脱気乾燥を行った後、DTG により Ca(OH)₂ 量および炭酸カルシウム (CaCO₃) 量を定量した。

なお、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への適用の際には他の共存イオンや水和物の分解、細孔径分布の影響などを考慮しなければならず、本研究の位置づけは基礎的な検討の段階にあることを付記しておく。

3. 実験結果および考察

pH の経時変化を図-2 および図-3 に、溶存 CO₂ 濃度の経時変化を図-4 に示す。溶存 CO₂ 濃度に関しては、Bunsen の吸収係数 (=0.765, 25°C) を用いて計算した平衡状態の値を併せて示す。

図-2 および図-3 より、NaOH 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) となっている。平衡状態に

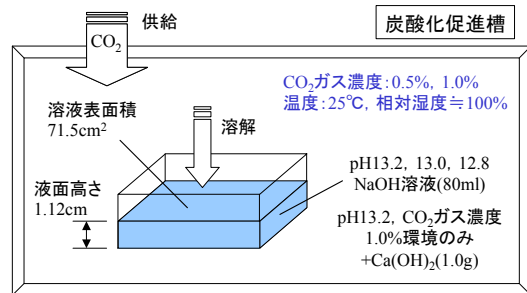


図-1 二酸化炭素ガス溶解実験の概念図

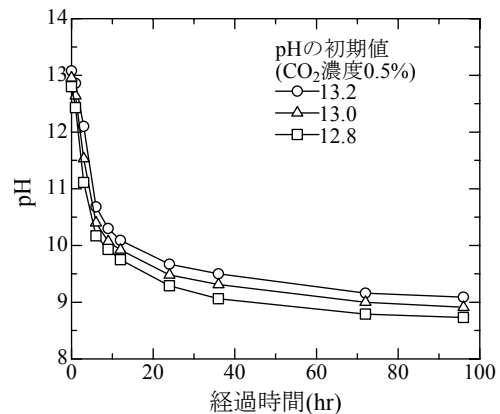


図-2 pH の経時変化 (CO₂ 濃度 0.5%)

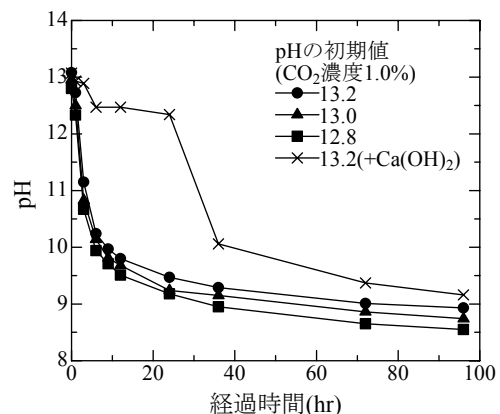


図-3 pH の経時変化 (CO₂ 濃度 1.0%)

近い 96 時間経過後も同様の傾向が見られ、溶液中の Na⁺ 濃度によって pH の終局値が異なると考えられる。また CO₂ 濃度 0.5% と 1.0% の間の差は大きくないことがわかる。Ca(OH)₂ を加えた条件に関しては、特に曝露初期において pH の低下に遅れが見られる。

一方、図-4 より、NaOH 溶液の溶存 CO₂ 濃度に関しては、pH の初期値で比較して概ね 12.8 > 13.0 > 13.2 と図-2 および図-3 とは逆の傾向を示し、その後平衡に近づくと各溶液間の差は小さくなっている。また 96 時間経過後の値を見る

と、CO₂濃度 0.5%では、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 1.0%では、実験値はいずれも増加傾向にあり未だ平衡には達していないと考えられる。しかしながら Henry 則の適用に関しては、概ね妥当性があるものと考えられる。

Ca²⁺濃度、Ca(OH)₂量およびCaCO₃量の経時変化を図-5、図-6 および図-7 にそれぞれ示す。図-6 および図-7 における縦軸の単位は、残渣全体に対する質量%である。

Ca²⁺濃度は曝露開始後すぐに検出不可能な濃度にまで低下したが、36 時間経過後からは再び濃度の上昇が見られる。これは、CaCO₃の一部が溶液中に溶解したものと推察される。

Ca(OH)₂量は曝露開始後 24 時間で 0 となり、逆にCaCO₃量は24時間経過後ほぼ一定値となっている。pH (図-3) と比較すると、Ca(OH)₂の消失後に pH が急激に低下していることがわかる。

4. pH 遷移および炭酸解離モデル

本研究において用いた、pH 遷移および炭酸解離モデルについて以下に示す。

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。

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

ここで、[OH⁻]については水の解離定数から[H⁺]

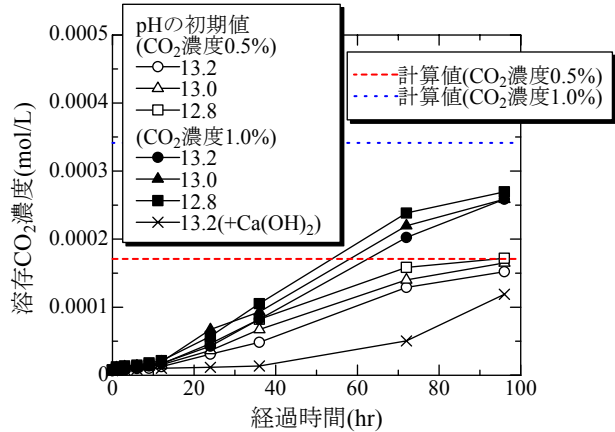


図-4 溶存 CO₂ 濃度の経時変化

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) および重炭酸ナトリウム (NaHCO₃) の溶解度がともに高く、沈殿は生じないと考えられることから、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。

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3^*]} = 4.37 \times 10^{-7} \quad (3)$$

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4.79 \times 10^{-11} \quad (4)$$

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°C)。また、[H₂CO₃^{*}]は全溶存 CO₂ であり、

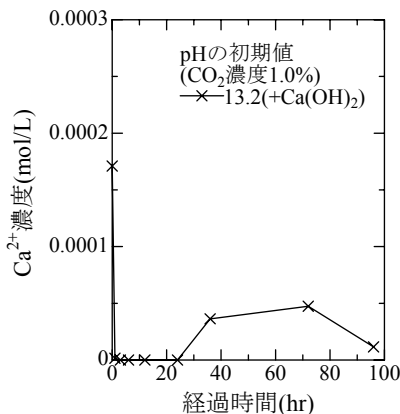


図-5 Ca²⁺濃度の経時変化

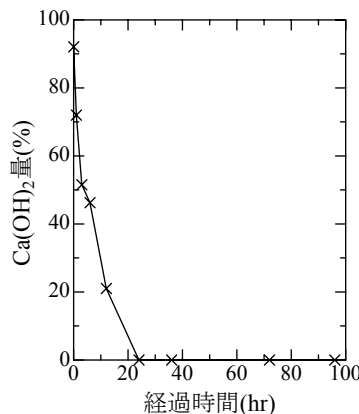


図-6 Ca(OH)₂量の経時変化

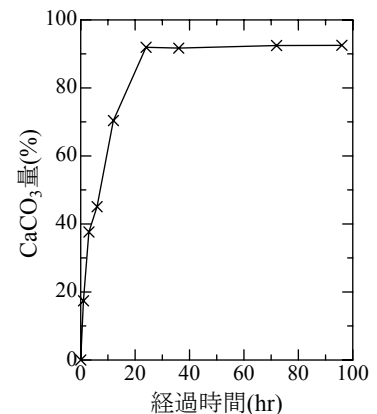


図-7 CaCO₃量の経時変化

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

として表される。ここで $CO_2(aq)$ は溶存 CO_2 , H_2CO_3 は炭酸であり、これらの平衡に関して次式が成り立つ。

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

ここで、 K は $25^\circ C$ で 650 程度の値である⁵⁾。溶存 CO_2 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⁵⁾ことから、実用上は $H_2CO_3^*$ を用いて計算を行っても問題はないと考えられる。よって、本研究においても計算には $H_2CO_3^*$ を用いることとする。

式(3)および(4)を用いて、式(2)を変形すれば、

$$[HCO_3^-] = \frac{K_1 \cdot [H^+]}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1 \cdot K_2} \cdot S \quad (7)$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1 \cdot K_2} \cdot S \quad (8)$$

となり、 $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$ 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 および $[Ca^{2+}]$ が与えられれば $[H^+]$ について解くことができる。 Ca^{2+} の取り扱いについては、固相との関係を含めて後述する。

5. 解析概要

液相中での移動を考慮する物質は CO_2 および Ca^{2+} とした。液相中における物質の移動に関して、空間に対しては有限要素法を、時間に対してはクランク・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 $71.5cm^2$ であり、液面の高さは $1.12cm$ である。時間増分 DT は $0.000001day$ とし、一次元要素の長さ DX は $0.001cm$ 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。

$$q_{CO_2} = k_{CO_2} \cdot (S_{CO_2lq} - C_{CO_2lq}) \quad (9)$$

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 ($mmol/cm^3$)

式(9)により気液界面に最も近い要素への CO_2 供給量が計算され、その後 CO_2 は溶液中を拡散していくことになる。

また、 $CaCO_3$ の沈殿および溶解については、以下の溶解度積に従うものとし、反応は瞬時に平衡に達すると仮定して計算を行った。

$$K_{S1} = [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = 4.7 \times 10^{-9} \quad (10)$$

$Ca(OH)_2$ の溶解 (本研究の条件では炭酸化開始後に新たに沈殿は生じないものとする) に関しても同様に、以下の溶解度積に従うものとした。

$$K_{S2} = [Ca^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 5.5 \times 10^{-6} \quad (11)$$

なお、固相物質に関しては、気液界面から最も遠い要素 (実験上は容器の底にあたる) のみ存在するものとした。すなわち、 $CaCO_3$ の沈殿に関する計算は全ての要素に関して行い、各要素において生じた $CaCO_3$ はただちに底面に沈殿するものと仮定した。また、 $CaCO_3$ および $Ca(OH)_2$ の溶解は底面要素内の固相-液相間でのみ生じるものとした。よって、本研究では、計算上固相物質の体積を無視していることになる。

6. 解析結果および考察

pH および溶存 CO_2 濃度について、解析値と実験値との比較を図-8 から図-11 に示す。解析で用いた CO_2 および Ca^{2+} の液相中での拡散係数は $2.0 \times 10^{-5}cm^2/sec$, CO_2 の溶解速度係数は $2000cm/day$ であり、溶液の初期 pH 値や気相の CO_2 濃度、固相の $Ca(OH)_2$ の有無に依らず一定とする条件のもと、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。

$NaOH$ 溶液における pH の経時変化に関しては、実験値の傾向 (pH の初期値で比較して常に $13.2 > 13.0 > 12.8$) を表現できているものの、溶存 CO_2 濃度に関しては、 CO_2 濃度 1.0% で実験値の傾向 (pH の初期値で比較して概ね $12.8 > 13.0 >$

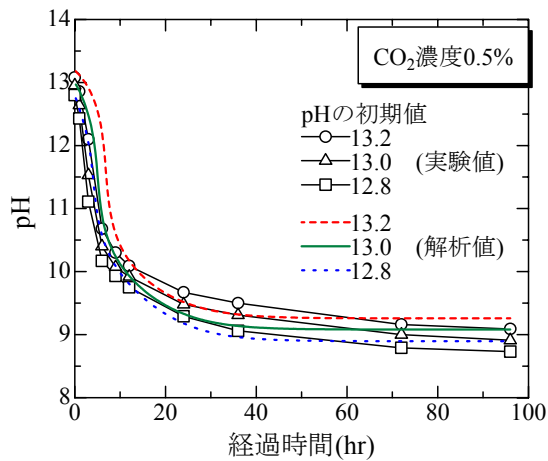


図-8 pHの経時変化

(解析値と実験値との比較, CO₂濃度 0.5%)

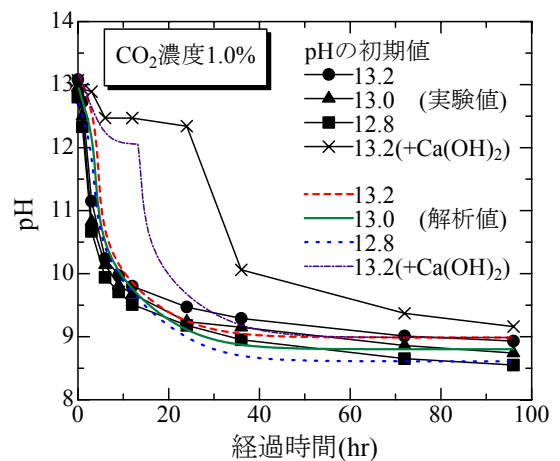


図-9 pHの経時変化

(解析値と実験値との比較, CO₂濃度 1.0%)

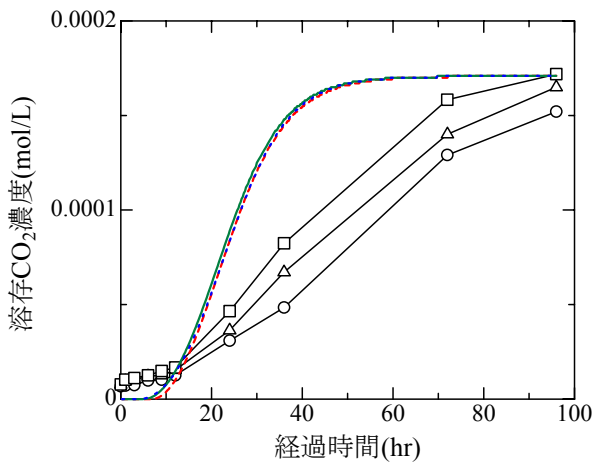


図-10 溶存 CO₂ 濃度の経時変化

(解析値と実験値との比較, CO₂濃度 0.5%)

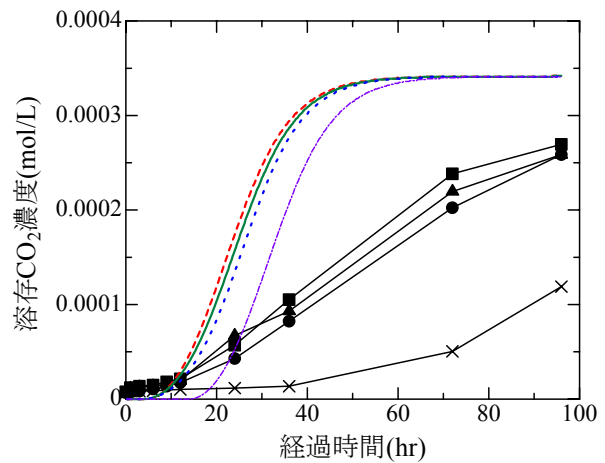


図-11 溶存 CO₂ 濃度の経時変化

(解析値と実験値との比較, CO₂濃度 1.0%)

13.2) を表現できていない。

また, Ca(OH)₂ を加えた条件では, pH, 溶存 CO₂ 濃度ともに NaOH 溶液のみの場合と比べて実験値と解析値の乖離が大きく, 数値計算において液相中への CO₂ の供給量を過大に与えているためと考えられる。

Ca²⁺濃度, Ca(OH)₂ 量および CaCO₃ 量について, 解析値と実験値との比較を図-12, 図-13 および図-14 にそれぞれ示す。

Ca²⁺濃度に関しては, 曝露初期の挙動はほぼ一致しているものの, 36 時間経過以降の濃度の上昇が表現できていない。数値計算上では CaCO₃ の溶解は生じているものの, 明確な Ca²⁺濃度の上昇につながるほどの溶解量ではないという結果であった。

Ca(OH)₂ 量および CaCO₃ 量に関しては, Ca(OH)₂ の消失の時期は概ね実験値に近いが, Ca(OH)₂ の減少および CaCO₃ の増加曲線の形状が実験値とは異なる。

以上より, 特に Ca(OH)₂ を加えた条件では, 解析値と実験値に一致しない部分が見られた。数値計算上では, より小さい拡散係数および溶解速度係数を設定すれば, pH などの値は実験値に近づくが, 溶液の組成そのものは Ca(OH)₂ を加えた場合でもそれ程大きな変化はなく, 実現象として拡散係数や溶解速度係数が明らかに低下するとは考え難い。よって, 本研究のモデルでは考慮できていない要因があると考えられるが, 例えば, 図-15 に示すように各炭酸種の濃度は, 炭酸化が進むにつれ大きく変化する。こ

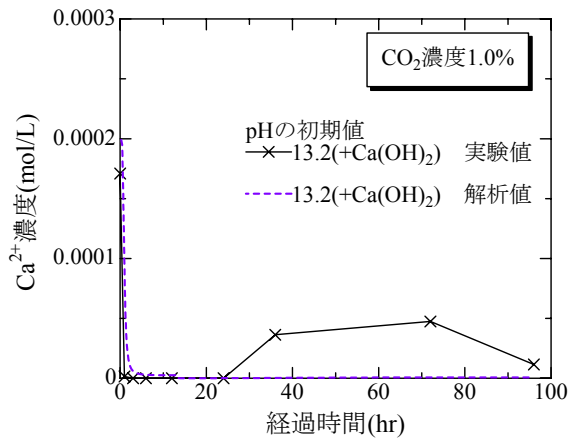


図-12 Ca^{2+} 濃度の経時変化
(解析値と実験値との比較)

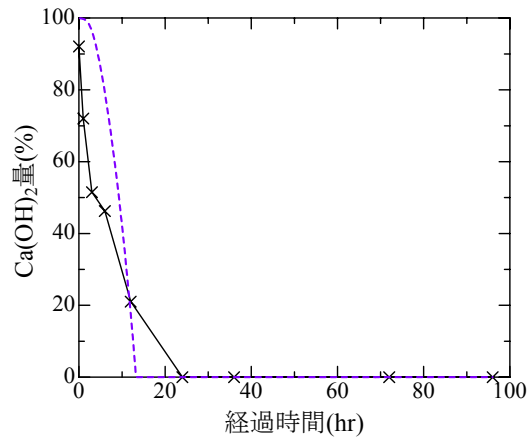


図-13 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量の経時変化
(解析値と実験値との比較)

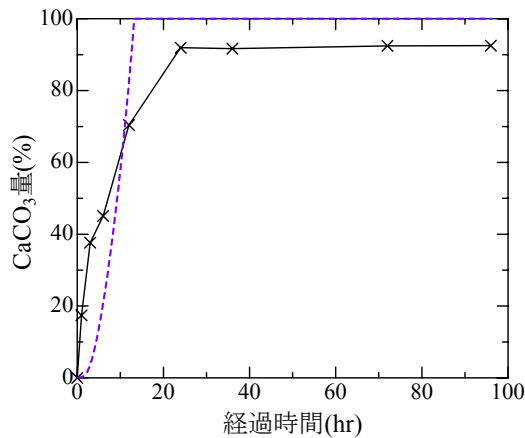


図-14 CaCO_3 量の経時変化
(解析値と実験値との比較)

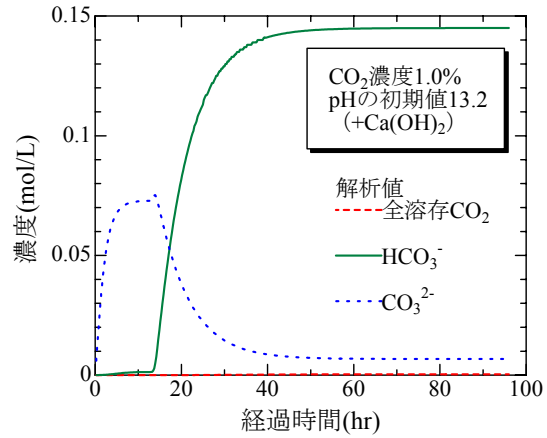


図-15 各炭酸種濃度の経時変化
(解析値のみ)

れら炭酸種のそれぞれについて、異なる拡散係数を設定する必要がある可能性が考えられる。

7. 結論

本研究では細孔溶液中への CO_2 ガスの溶解速度に着目し、実験的・解析的に検討を行った。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を加えることにより pH の低下が遅延されること、ならびに Henry 則の適用に関してはある程度の妥当性があることを実験的に確認したが、数値計算においては特に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を加えた場合に実験値との乖離が大きく、今後さらなる検討が必要である。

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) 石田剛朗, 邵静, 河合研至, 佐藤良一: 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, コンクリート工学年次論文集, Vol.28, No.1, pp.755-760, 2006
- 5) 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