論文　高 pH 溶液中への二酸化炭素の溶解に及ぼす温度の影響

石田　剛朗[*1]・市場　大伍[*2]・河合　研至[*3]，上杉勇太[*4]

要旨：本研究では炭酸化促進環境（CO_2 濃度 0.5 および 5.0%，温度 25，40 および 55℃）において高 pH 溶液中への CO_2 の溶解に及ぼす温度の影響を実験的に検討するとともに，数値解析的な検討を行った。pH の低下速度および溶液中の全炭酸濃度の増加速度に及ぼす温度の影響は，本研究の範囲内においては大きくはなかった。ただし，水のイオン積や炭酸の解離定数の温度依存性により，同一の全炭酸濃度であっても温度が上昇すれば pH が低下するため，pH の評価には注意が必要である。全炭酸濃度の終局値にはやや温度依存性が見られ，より実環境に近い CO_2 濃度下で顕著となる可能性が考えられるため，今後の検討が必要である。

キーワード：CO_2，溶解，温度依存性，水のイオン積，活量係数，炭酸の解離定数，Bunsen の吸収係数

1. はじめに

鉄筋コンクリート構造物において，炭酸化による鉄筋腐食は避けることのできない経年劣化の一つである。既存の，あるいは新規の構造物に対してその耐久性能を適切に評価するために，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。

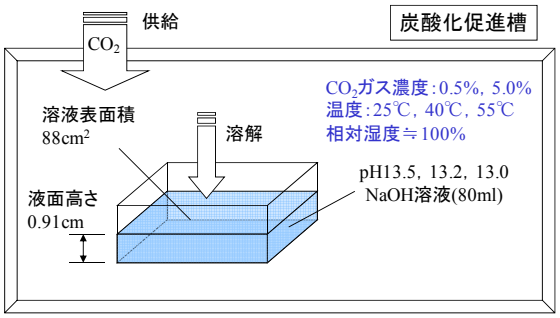
コンクリートの炭酸化進行予測においては，細孔溶液の pH の低下やセメント水和物の分解を考慮することが必要となるが，二酸化炭素ガスの細孔溶液中への溶解性状について検討を行った例は少ない。そこで筆者らは，気相から液相へ二酸化炭素ガスが溶け込む過程を実験的に再現することを目的の一つとして，試薬を用いて作製した高 pH 溶液を炭酸化促進槽中に曝露することによる二酸化炭素ガスの溶解実験を行い，速度論に基づく高 pH 溶液中への二酸化炭素ガス溶解モデルを構築，提案してきている[1), 2)]。しかし，温度に関しては一定の条件下（20 あるいは 25℃）で実験を行っており，二酸化炭素ガス溶解性状の温度依存性に関しては検討を行っていない。

温度は炭酸化反応に強く関連し，一般的に温度が高くなると炭酸化が促進すると言われている。魚本らは 10℃～40℃での環境下での中性化試験結果をアレニウス式を用いて整理し，温度が高くなるほど中性化速度が大きくなるとしている[3)]。一方，石田らは 10℃～50℃での炭酸化進行に対して数値計算を行い，30℃での炭酸化反応進行が最も速くなることを示している[4)]。コンクリートの炭酸化進行に温度が及ぼす影響は，水の蒸発や各種物質の移動係数，化学反応の平衡定数や速度定数に対してなど多岐に渡る。また，化学反応速度のように温度が高くなるほど炭酸化を促進するものもあれば，二酸化炭素ガスの溶解度のように温度が高くなるほど減少するものもあり，その全体像を直感的に理解することは非常に困難である。

本研究では，コンクリートの炭酸化現象の一つとして二酸化炭素ガスの細孔溶液中への溶解を取り上げ，温度を変化させた炭酸化促進槽中における高 pH 溶液試料の曝露実験を行い，高 pH 溶液中への二酸化炭素の溶解に及ぼす温度の影響を検討した。主として着目する点は，pH 遷移に及ぼす各種定数（水のイオン積，活量係数，炭酸解離定数），二酸化炭素ガスの溶解速度や飽和溶解量の温度依存性であり，本研究は，これらを考慮した二酸化炭素ガスの溶解速度モデルの構築を最終的な目的としている。

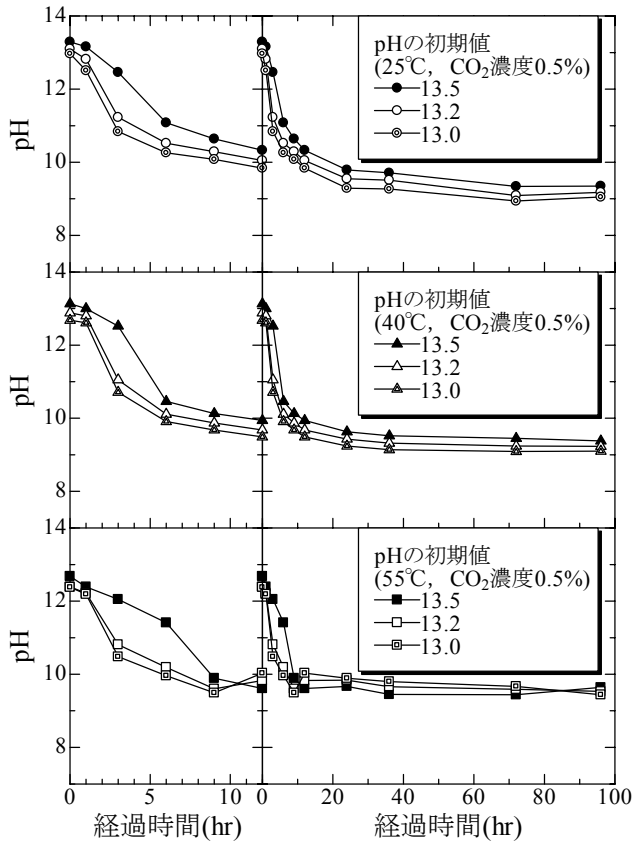
2. 実験概要

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 13.0，13.2 および 13.5 の三種類とした。初期 pH は目標値であり，活量係数を無視してそれぞれの pH にあたる NaOH 量（25℃）を計算し，計量した試薬を純水に添加して作製した。実験の概念図を**図－1** に示す。作製した溶液は，電熱器により所定の温度まで加熱し，これをプラスチック製の長方形容器に

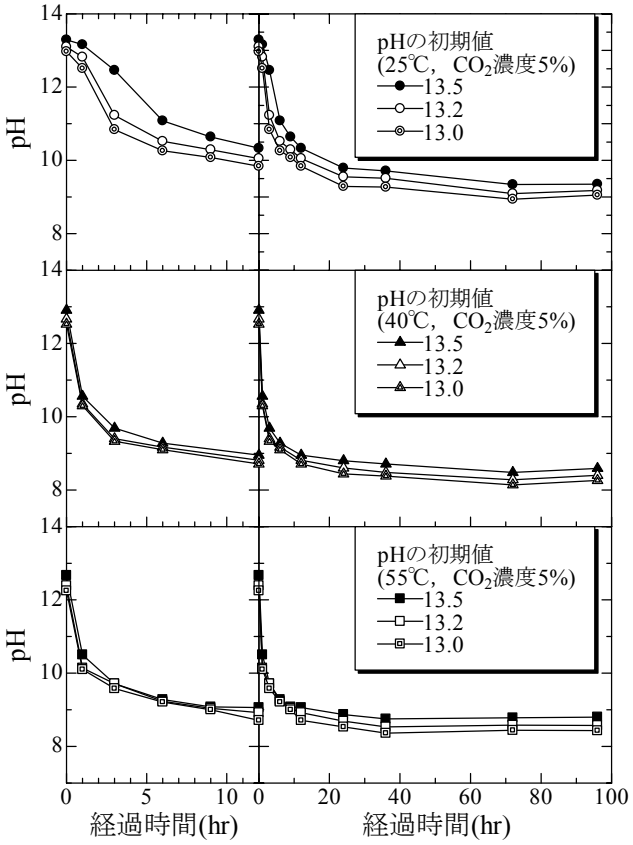


図－1　二酸化炭素ガス溶解実験の概念図

*1 広島大学　大学院工学研究科助教　工修　(正会員)
*2 広島大学　大学院工学研究科　(非会員)
*3 広島大学　大学院工学研究科准教授　工博　(正会員)
*4 広島大学　工学部第四類　(非会員)



図－2　液相の初期 pH が pH の経時変化に及ぼす影響 (CO_2 濃度 0.5%)



図－3　液相の初期 pH が pH の経時変化に及ぼす影響 (CO_2 濃度 5.0%)

80ml 加えたものを試料として，直ちに炭酸化促進槽内で曝露を開始した。炭酸化促進槽内の CO_2 濃度は 0.5, 5.0% とした。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，雰囲気の温度は 25℃，40℃および 55℃とした（誤差±1℃程度）。

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撹拌し，pH メーターにより pH を測定した。すなわち，溶液中には垂直方向に pH 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。

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，本研究は基礎的な検討の段階に位置づけされるものである。

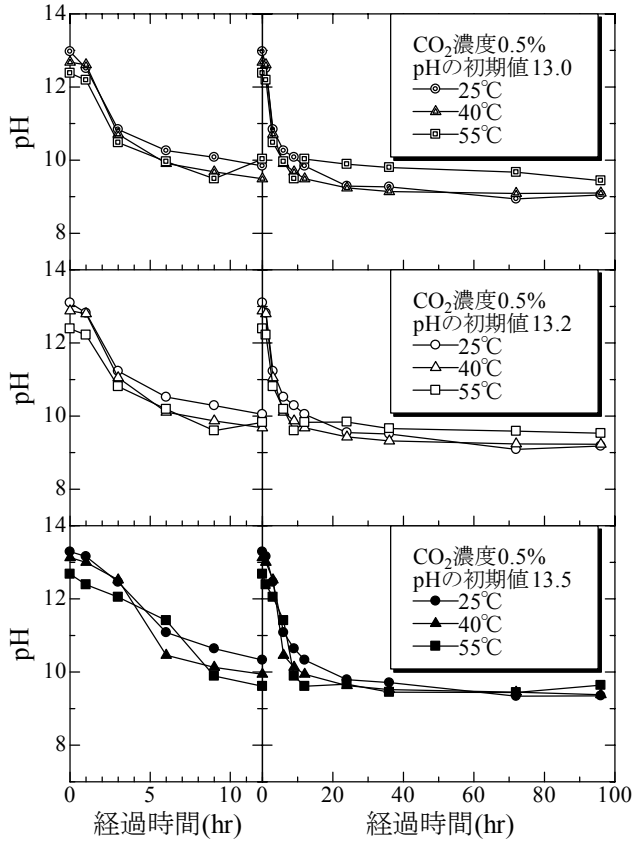
3. 実験結果および考察

温度一定の環境下で液相の初期 pH が pH の経時変化に及ぼす影響について**図－2**，**図－3** に示す。曝露初期の変化が大きいが，曝露期間全体（0～96 時間）の図では判別しづらいため，曝露初期（0～12 時間）に関しては横軸を拡大した図を併せて示している。

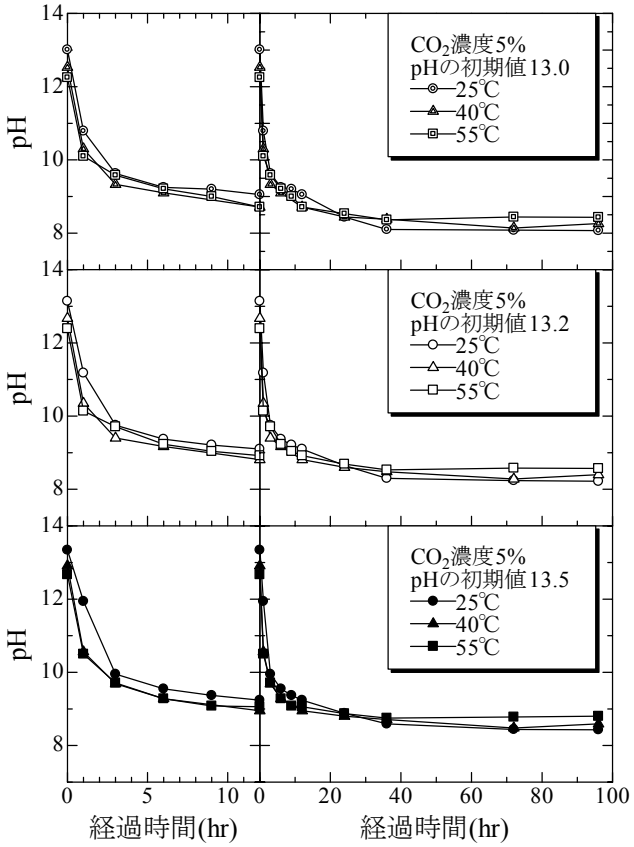
液相の pH は，55℃・CO_2 濃度 0.5%環境以外では，CO_2 ガスの溶解過程において常に 13.5＞13.2＞13.0（pH の初期値）となっており，気相と液相の CO_2 が平衡に近い最終値においても，同様である。本研究で用いた摸擬細孔溶液は NaOH 溶液であるため，pH の初期値を決定しているのは Na^+濃度である。実際のコンクリート細孔溶液においてはアルカリとして K^+が加わるが，細孔溶液の pH を決定しているのがアルカリ（Na^+，K^+）濃度であることは変わりがなく，アルカリ量によって pH の終局値が異なると考えられる。また，平衡に至るまでに要する時間に関しては，すべての温度環境下で Na^+濃度による相違はほとんどないといえる。55℃・CO_2 濃度 0.5%環境では，初期 pH13.2 および 13.0 について，9～12 時間の間に pH の上昇が見られるが，この理由については現時点では明らかとすることはできなかった。

液相の初期 pH，気相の CO_2 濃度が一定のもとで，温度が pH の経時変化に及ぼす影響について**図－4**，**図－5** に示す。**図－2**，**図－3** と同様に曝露初期（0～12 時間）を拡大した図を併せて示している。

初期 pH（添加した NaOH 量）を揃えているにも関わらず，0 時間の pH 値に差があるが，これは温度の影響によるものであると考えられ，詳細な考察に関しては後述する。pH の低下速度に関しては，曝露初期において 55℃・40℃が 25℃に比べてやや速くなっている。一方，気相と液相の CO_2 が平衡に近い最終値においては，55℃



図－4　温度 が pH の経時変化に与える影響
(CO_2 濃度 0.5%)



図－5　温度 が pH の経時変化に与える影響
(CO_2 濃度 5.0%)

の pH 値が若干高い値となっている。これらの理由についても後に考察するが，全体的な傾向として pH の低下速度に及ぼす温度の影響は，本研究の範囲内ではそれほど大きくはないといえる。

4. 数値解析による検討

4.1 pH 遷移および炭酸解離モデル

ここではまず，各種定数（水のイオン積，活量係数，炭酸解離定数）の温度依存性が pH 遷移に及ぼす影響を検討する。数値解析には以下のモデルを用いる。

電気的中性条件を CO_2 ガスの溶解実験に適用すると，以下の式を得る。

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

$[OH^-]$については水のイオン積から$[H^+]$を用いて表すことができる。

$$K_W=[H^+][OH^-] \quad (2)$$

ここで，Kw は水のイオン積であり，文献[5]より 25℃で 1.008×10^{-14}，40℃で 2.917×10^{-14}，55℃で 7.295×10^{-14} とした。

$[Na^+]$に関しては，炭酸ナトリウム（Na_2CO_3）および炭酸水素ナトリウム（$NaHCO_3$）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。実験における Na^+濃度の初期値（mol/L）は，初期 pH13.5 で 3.17×10^{-1}，初期 pH13.2 で 1.58×10^{-1}，初期 pH13.0 で 1.0×10^{-1} である。

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。

$$S=[H_2CO_3^*]+[HCO_3^-]+[CO_3^{2-}] \quad (3)$$

一方，次の式に従って炭酸は二段階に解離する。

$$K_1=\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3^*]} \quad (4)$$

$$K_2=\frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (5)$$

ここで，K_1：炭酸の第一解離定数，K_2：炭酸の第二解離定数である。炭酸の解離定数の温度による変化に関しては Plummer, Busenberg[6]による以下の式を用いて計算を行った。

$$\log K_1 = -356.3094 - 0.06091964\,T + 21834.37/T + 126.8339\log T - 1684915./T^2 \quad (6)$$

$$\log K_2 = -107.8871 - 0.03252849\,T + 5151.79/T + 38.92561\log T - 563713.9/T^2 \quad (7)$$

ここで，T：絶対温度(K)である。これより，炭酸の第一および第二解離定数は，25℃で 4.45×10^{-7} および 4.69×10^{-11}，40℃で 5.04×10^{-7} および 6.00×10^{-11}，55℃で 5.17×10^{-7} および 6.96×10^{-11} となる。

式(4)および(5)を用いて，式(3)を変形すれば，

$$[HCO_3^-] = \frac{K_1 \cdot [H^+]}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1 \cdot K_2} \cdot S \tag{8}$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1 \cdot K_2} \cdot S \tag{9}$$

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。式(2)，式(8)および式(9)を式(1)に代入すれば，以下の式になる。

$$[Na^+] + [H^+] = \frac{K_1[H^+] + 2K_1K_2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} \cdot S + \frac{K_W}{[H^+]} \tag{10}$$

以上より，式(10)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る。

また，水および炭酸の解離に関しては，活量を用いて計算を行った。活量係数の推定方法としては，Davies 法を用いた（適用範囲はイオン強度 I<0.5 程度）[7]。

$$\log \gamma_i = -AZ_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0.3I\right) \tag{11}$$

また，式(11)中の A は式(12)[8]のように，I は式(13)のように表される。

$$A = \frac{1.8246 \times 10^6}{(\varepsilon T)^{3/2}} \tag{12}$$

$$I = \frac{1}{2}\left(\sum c_i Z_i^2\right) \tag{13}$$

ここで，Z_i：イオンの価数，I：イオン強度，ε：溶媒（本研究では水）の比誘電率，T：絶対温度(K)，c_i：イオンの濃度(mol/L)である。水の比誘電率は温度によって以下のように変化する[9]。

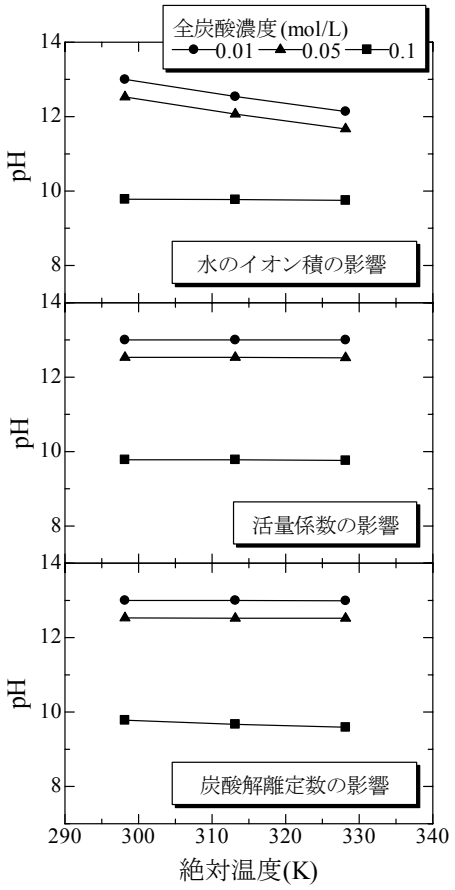
$$\varepsilon = 87.740 - 0.40008t + 9.398 \times 10^{-4} t^2 - 1.410 \times 10^{-6} t^3 \tag{14}$$

ここで，t：セルシウス温度(℃)である。

4.2 水のイオン積，活量係数，炭酸解離定数の温度依存性が pH に及ぼす影響

以上のモデルを用いて水のイオン積，活量係数，炭酸解離定数の温度依存性が pH 遷移に及ぼす影響を，それぞれ試算した。検討温度は実験と同じく 25，40，55℃とし，温度依存性の検討対象とする係数以外の 2 つの係数に関しては 25℃の値を用いた。全炭酸濃度は 0.01, 0.05, 0.1mol/L を与えた。それぞれの試算結果を，**図－6** に示す。なお，ここでの pH は H^+の活量から計算されている（実験に使用した pH メーターも，厳密には H^+の活量を測定している）。

図より，全炭酸濃度が低い，すなわち pH が高い状況では水のイオン積の影響が大きく，温度が高いほど pH は低くなっている。一方で，全炭酸濃度が高い，すなわち pH が低い状況では炭酸の解離定数の影響が大きく，温度が高いほど pH は低くなっている。また，活量係数の温度依存性が pH に及ぼす影響はほとんどないといえる。以上より，これらの係数の温度依存性により，全炭酸濃度が同じであっても温度が高くなるほど pH は低下することがわかる。実験値において，0 時間の pH 値が温度が高いほど低くなっているのは，このためであると考えられる。



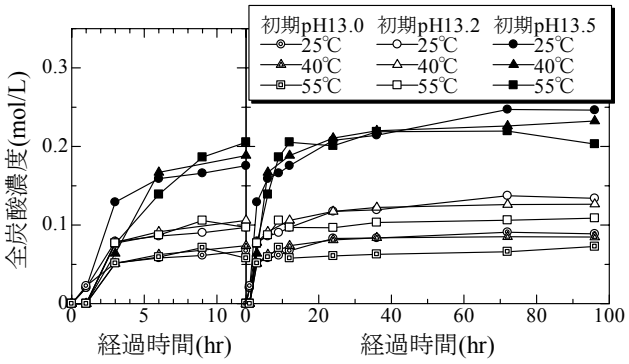
図－6　水のイオン積，活量係数，炭酸解離定数の温度依存性が pH に及ぼす影響

また，係数の温度依存性により，全炭酸濃度が同じであっても温度が変化すれば pH が変化するということは，温度が変化する場合，厳密にいえば，CO_2 ガスの溶解量の多寡を pH 値では議論できないことを意味する。そこで，前述のモデルを用いて，pH（H^+活量）の測定値から全炭酸濃度を逆算し，比較を行うこととした。

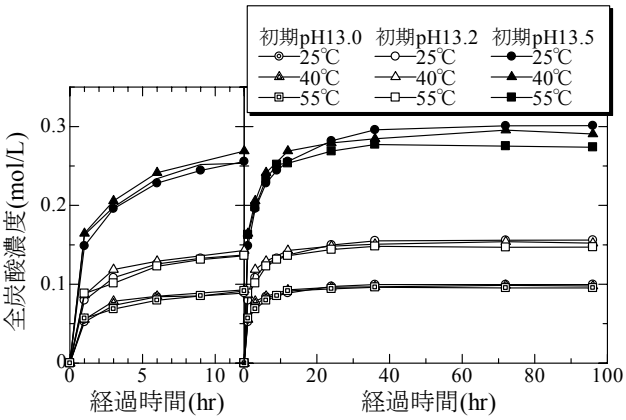
4.3 全炭酸濃度に関する検討

式(10)を用いて pH の測定値から計算した全炭酸濃度の経時変化を**図－7**，**図－8** に示す。曝露初期（0～12 時間）を拡大した図も併せて示している。

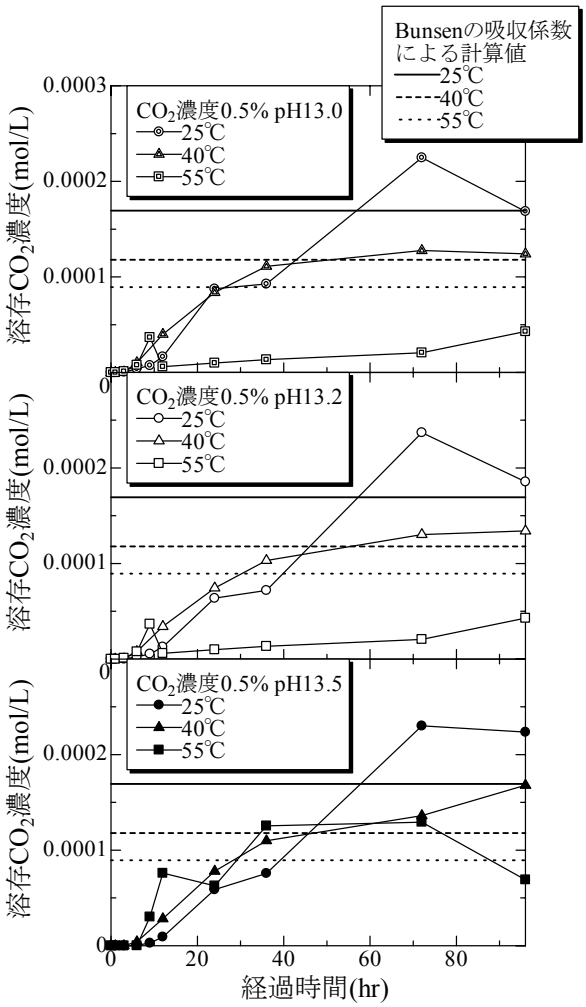
全炭酸濃度は気相から供給された二酸化炭素ガスの液相中での濃度に等しいが，本研究の実験条件の範囲内では，気相から液相への CO_2 供給速度に及ぼす温度の影響は小さいといえよう。しかし，全炭酸濃度の終局値に関しては 25℃・40℃と比べ 55℃では低い値を示している。



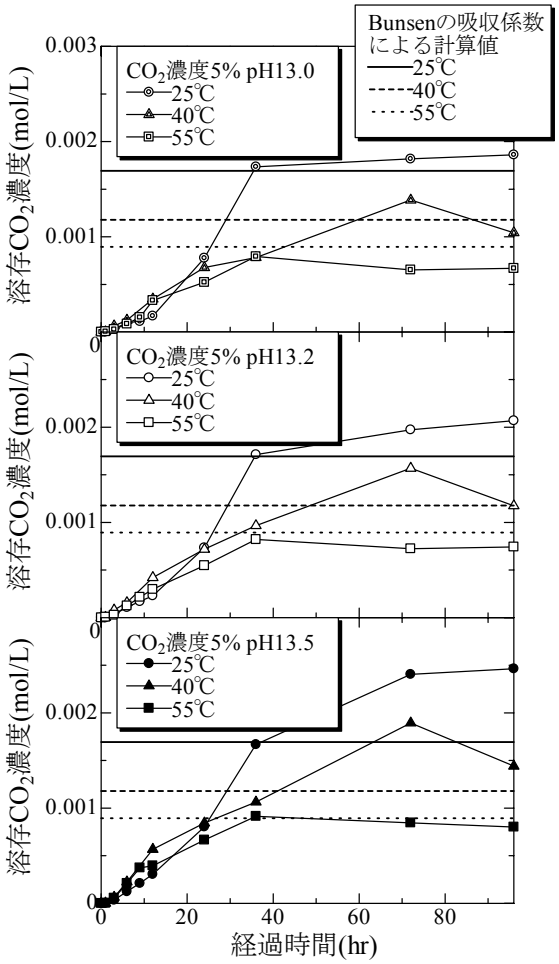
図－7　全炭酸濃度の経時変化(計算値，CO_2 濃度 0.5%)



図－8　全炭酸濃度の経時変化(計算値，CO_2 濃度 5.0%)



図－9　溶存 CO_2 濃度の経時変化(CO_2 濃度 0.5%，Bunsen の吸収係数による計算値との比較)



図－10　溶存 CO_2 濃度の経時変化(CO_2 濃度 5.0%，Bunsen の吸収係数による計算値との比較)

これは，温度が上昇すると CO_2 ガスの溶解量（厳密には気相と平衡する溶存 CO_2 濃度）が低下するためと考えられる。そこで，Bunsen の吸収係数を用いて計算される飽和溶存 CO_2 濃度と，全炭酸濃度と pH の測定値から計算される溶存 CO_2 濃度との比較を図－9，図－10 に示す。Bunsen の吸収係数は 25℃で 0.7586，40℃で 0.5280，55℃で 0.4003 であり [9]，温度が高くなると飽和溶存 CO_2 濃度は小さくなることになることがわかる。

図より，一部の環境条件においてはやや差異が認められるものの，モデルを用いて計算した溶存 CO_2 濃度の最終値は，Bunsen の吸収係数による計算値と概ね近い値を示しており，とくに温度が高くなるほど飽和溶存 CO_2 濃度が小さくなるという傾向はよく表れているといえる。なお，温度によって飽和溶存 CO_2 濃度に大きな差があるにも関わらず，飽和全炭酸濃度には大きな差が生じない理由は，溶存 CO_2 濃度が全炭酸濃度だけでなく pH によ

ってもその存在比率が変化する（pH が低下するほど存在比率が増加する）ためである。

一方，気相と液相の界面における CO_2 の溶解速度は，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と考えられるが，筆者らはこれを定式化し，液相中での CO_2 の拡散と併せて数値シミュレーションを行い，実験値とよく一致する結果を得ている[1), 2)]。この考えに従えば，温度が上昇すれば飽和溶存 CO_2 濃度が低下し，CO_2 の溶解速度が低下すると考えられる。しかしながら，前述のように全炭酸濃度の増加速度に及ぼす温度の影響は大きくはない。この理由としては，温度が上昇することによって溶液中の CO_2 の拡散係数が増加し，CO_2 溶解速度の低下の影響を打ち消している可能性が考えられる。石田らの提案する式[4)]によって計算を行うと，55℃における溶存 CO_2 の拡散係数は，25℃におけるそれの約 2.1 倍となる。この仮説の検証のためには数値シミュレーションを行う必要があるが，これに関しては今後の課題としたい。

また，CO_2 濃度 5.0%の場合に比べ，0.5%の場合に温度の影響がより顕著に表れる傾向が全体的に見られた。より実環境濃度に近い CO_2 濃度下において同様の検討を行うことも今後の課題として考えられる。

なお，前述のように，本研究は基礎的な検討の段階にあり，実際のコンクリート中の細孔溶液と比べ実験条件は単純化されている。このため，例えば温度の影響による CO_2 の溶解速度の差が，実現象において工学的に有意であるか否かといった点については本研究の範囲内では論ずることはできず，本研究に基づいたモデルを構築したうえでコンクリートに対するシミュレーションを行わなければ議論はできない。しかし，pH 低下性状や CO_2 溶解性状の定性的な傾向や，溶存 CO_2 濃度における Bunsen の吸収係数による計算値と実験値の一致などは，実現象にも適用され得る知見であると考えられる。

5. 結論

本研究では，コンクリートの炭酸化現象の一つとして二酸化炭素ガスの細孔溶液中への溶解を取り上げ，高 pH 溶液中への二酸化炭素の溶解に及ぼす温度の影響を実験的・解析的に検討した。以下に結論を示す。

本研究における実験条件の範囲内（CO_2 濃度 0.5 および 5.0%，温度 25，40 および 55℃など）では，溶液中への CO_2 ガスの溶解による pH の低下速度に温度が及ぼす影響は大きくはない。ただし，水のイオン積および炭酸解離定数の温度依存性により，同一の全炭酸濃度であっても温度が上昇すれば pH は低下するため，厳密には pH を用いて CO_2 溶解量の多寡を比較はできない。

そこで，数値計算により実験結果から求めた全炭酸濃度を用いて比較を行ったが，全炭酸濃度の増加速度に温度が及ぼす影響は大きくはなかった。ただし，とくに CO_2 濃度 0.5%環境において，全炭酸濃度の終局値にやや温度の影響が見られ，温度が上昇するほど値は低下した。

これは，飽和溶存 CO_2 濃度が温度の上昇とともに低下するためであると考えられ，数値計算により実験結果から算出した溶存 CO_2 濃度の終局値と，Bunsen の吸収係数による飽和溶存 CO_2 濃度の計算値とはよく一致が見られた。

気相と液相の界面における CO_2 の溶解や液相中での拡散を含めた数値シミュレーションによる詳細な検討，および実環境濃度に近い CO_2 濃度下における検討を今後の課題としたい。

参考文献

1) 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, 2006.7
2) 石田剛朗，河合研至，佐藤彰紀，市場大伍：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，コンクリート工学年次論文集，Vol.29，No.1，pp.945-950，2007.7
3) 魚本健人，高田良章：コンクリートの中性化速度に及ぼす要因，土木学会論文集，No.451/V-17，pp.119-128，1992.8
4) 石田哲也，李春鶴：微細空隙構造と物質平衡・移動の熱力学強連成に立脚したコンクリートの炭酸化反応モデル，土木学会論文集 E，Vol.63，No.2，pp.274-286，2007.5
5) 日本分析化学会編：分析化学便覧（改訂 5 版），丸善，2003
6) L. Niel Plummer and Eurybiades Busenberg: The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO_2-H_2O solutions between 0 and 90 ^oC and an evaluation of the aqueous model for the system $CaCO_3$-CO_2-H_2O, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol.46, pp.1011-1040, 1982
7) 細川佳史，山田一夫：各種活量係数推定法が熱力学的相平衡に基づく液相組成の算定に及ぼす影響についての一考察，第 61 回セメント技術大会講演要旨，pp.248-249，2007.5
8) R. A. Robinson and R. H. Stokes : Electrolyte Solutions Second Revised Edition, DOVER PUBRICATIONS, 2002
9) 日本化学会編：化学便覧基礎編Ⅱ（改訂 3 版），丸善，1984