

高 pH 溶液中への二酸化炭素ガス溶解モデルに関する数値解析的検討

広島大学大学院工学研究科	正会員	石田	剛朗
広島学大学院工学研究科	学生会員	○市場	大伍
広島大学大学院工学研究科	正会員	河合	研至
中国電力（株）エネルギー総合研究所	正会員	清木	祥平
中電技術コンサルタント（株）測量・調査部	法人会員	沖元	浩見

1. はじめに

コンクリートの炭酸化進行予測においては、1)気相における二酸化炭素ガスの拡散、2)液相中への二酸化炭素ガスの溶解、3)液相に溶解した二酸化炭素の解離による液相組成変化（pH の変化を含む）、4)液相組成変化によるセメント水和物の分解、といった炭酸化プロセスにおける諸現象をモデル化することが必要である。近年では、 $\sqrt{t}$ 則に代表される経験式や見かけの拡散係数などに依らず、より理論的なアプローチに基づいた、あるいは実現象により近い構造を持った劣化予測モデルが構築されつつある。一方、上記のような炭酸化の諸現象のうち、細孔溶液の pH の低下やセメント水和物の分解に関しては多くの研究が行われているが、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。

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⁾。しかし、溶解実験に際しては、1%もしくは10%の、比較的高濃度な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は否定できず、またバブリングによる二酸化炭素ガスの溶解速度は実際のものを大きく上回っていると考えられる。一方、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、前述のようにこの仮定についての実験的な検証は十分でなく、二酸化炭素の溶解性状およびそのモデル化に関しては、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 溶液を炭酸化促進槽中へ曝露することによる二酸化炭素ガスの溶解実験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（溶解速度式）を提案している⁴⁾。本研究では、筆者らの提案する溶解速度モデルと、平衡モデル（本研究では、FEM での計算上、気相と接する液相要素で瞬時に二酸化炭素ガスの溶解が平衡状態に達するとして表現）とを用いて FEM による高 pH 溶液中への二酸化炭素ガスの溶解シミュレーションを行い、数値計算結果と実験値を比較することで、各モデルの相違や妥当性の検証を行った。

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、溶液の初期 pH は 13.2 とした。プラスチック製の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%、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。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℃一定とした。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。また、促進環境とは別に、室内環境における溶解実験も行った。促進環境の場合と同様に NaOH 溶液を試料として用い、溶液の初期 pH は 13.2、溶液量は 80ml とした。環境の CO₂ 濃度に関しては、実験中、ガス検知管を用いて断続的に測定を行ったが、ほぼ 0.06%で一定であった。室内の相対湿度は特に管理していないが、

気温は 20℃一定とした。曝露終了後には炭酸化促進槽の場合と同様に、pH を測定した。また、室内環境条件では水の蒸発が避けられないため、試料重量を経時的に測定し、水の蒸発量を求めた。実験の概念図を図-1 に示す。

3. 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。

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

ここで、[OH⁻]については水の解離定数 (K_w) 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) 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。

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

また、次の式に従って炭酸は二段階に解離する。

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3^*]} = 4.37 \times 10^{-7} \quad (3) \quad K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4.79 \times 10^{-11} \quad (4)$$

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℃)。また、[H₂CO₃^{*}]は全溶存 CO₂ 濃度である。全溶存 CO₂ は溶存 CO₂ と炭酸 (H₂CO₃) の和であるが、全溶存 CO₂ 濃度はほぼ溶存 CO₂ 濃度に等しい。式(3)および(4)を用いて、式(2)を変形すれば、

$$[HCO_3^-] = \frac{K_1 \cdot [H^+]}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1 \cdot K_2} \cdot S \quad (5) \quad [CO_3^{2-}] = \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1 \cdot K_2} \cdot S \quad (6)$$

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、電気的中性条件式(1)は以下の式(7)のように表され、全炭酸濃度 S (すなわち液相中へ供給された CO₂ の量) が与えられれば[H⁺]について解くことができる。

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

また、水および炭酸の解離に関しては、活量係数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⁵⁾。

4. 液相中への二酸化炭素ガス溶解モデル

筆者らの提案する CO₂ の溶解速度モデルにおいては、気相から液相への CO₂ の溶解速度式として以下に示す式を用いる。

$$q_{CO_2} = k_{CO_2} \cdot ([CO_2(aq)]_{SAT} - [CO_2(aq)]) \quad (8)$$

ここで、q_{CO₂}:CO₂ の溶解速度 (mmol/cm²/day), k_{CO₂}:CO₂ の溶解速度係数 (cm/day), [CO₂(aq)]_{SAT}:Henry 則 (Bunsen の吸収係数) から算出される液相の飽和溶存 CO₂ 濃度 (mmol/cm³), [CO₂(aq)]:液相の溶存 CO₂ 濃度 (mmol/cm³) である。また、Bunsen の吸収係数の値は 25℃において 0.7586, 20℃において 0.8729 とした⁶⁾。

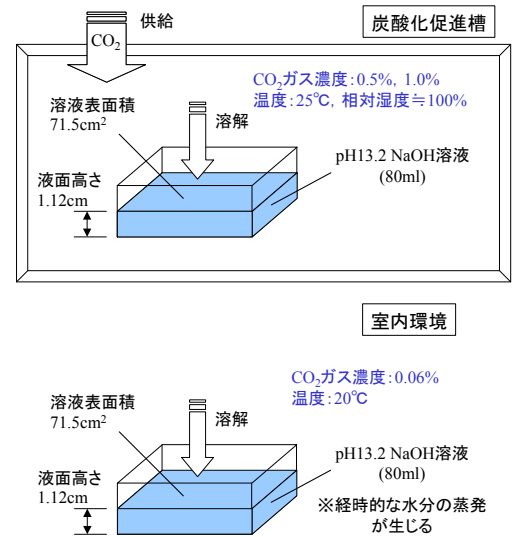


図-1 二酸化炭素ガス溶解実験の概念図

本研究における数値解析には FEM を用いるが、溶解速度モデルにおいては、式(8)により気相に接する液相要素への CO₂ 供給量が計算され、供給された CO₂ はその後解離を伴いながら溶液中を拡散していくことになる。

一方、本研究における平衡モデルでは、気相に接する液相要素は瞬時に CO₂ の溶解平衡に達するとするため、解析開始時点から常に溶存 CO₂ 濃度が飽和状態とならねばならない。このとき式(7)を用いれば、与えられた全炭酸濃度に対する溶存 CO₂ 濃度は計算できる。そこで、Bunsen の吸収係数から計算される各気相 CO₂ 濃度における飽和溶存 CO₂ 濃度に一致するような全炭酸濃度を、繰り返し計算によって近似的に求め、これを気相に接する液相要素に入力値として与えた。なお、Bunsen の吸収係数による飽和溶存 CO₂ 濃度と、繰り返し計算結果から得られる飽和溶存 CO₂ 濃度との誤差は、0.0001%以下となるように繰り返し計算を行った。また、気相に接する液相要素中の CO₂ は溶液中に拡散していくことになるが、数値計算上、気相に接する液相要素中の CO₂ 濃度は変化しない（すなわち、常に平衡状態にある）ように計算を行った。

5. 数値解析概要

液相中での移動を考慮する物質は CO₂（炭酸種それぞれに異なる拡散係数を与えることはせず、拡散に関してはまとめて取り扱う）および Na⁺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 71.5cm² であり、液面の高さは 1.12cm である。時間増分 DT は 0.00001day (=0.864sec) とし、一次元要素の長さ DX は 0.01cm とした。速度モデルにおいては、溶解速度式(7)を境界条件として使用し、平衡モデルでは境界でのフラックスは与えていない。解析で用いた液相中での CO₂ および Na⁺の拡散係数は 2.0×10^{-5} cm²/sec、CO₂ の溶解速度係数は 35cm/day であり、各条件に依らず一定値とした。

Na⁺に関しては、室内環境条件においてのみ、水の蒸発に伴って気液界面側からイオン等の濃縮が生じるため移動を考慮しなければならない。水の蒸発速度は実験時の測定値から与え（測定点間は直線近似）、有限要素法上では、一要素分の水の蒸発が生じた時点で気相に接する要素を消去し、消去された要素中に含まれる物質を隣の要素へ移動させることで水の蒸発とイオン等の濃縮を表現した。よって、物質を移動させた隣の要素が、新たに気相に接する要素となる。

6. 数値解析結果および考察

pH の経時変化について、溶解速度モデルおよび平衡モデルによる解析値と実験値を図-2 から図-4 に示す。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。また、室内環境条件においては、水の蒸発の影響を含むため、単純に促進環境条件と比較ができない。さらに、本研究の平衡モデルにおいては気相に接する要素の全炭酸濃度（平衡値）を繰り返し計算から得なければならないが、濃縮により初期値から変化した、気液界面付近の Na⁺濃度を実測するのは困難である。そこで、室内環境条件における溶解速度モデルと平衡モデルとの比較は、水の蒸発を無視した数値計算結果により行うこととした。

まず、実験値と速度モデルとを比較すると、速度モデルにおける全体的な pH の変化傾向や最終値は実験値と概ね一致しており、速度モデルはある程度、現象の再現性を有しているといえる。しかし、実験値において炭酸化初期の急激な pH 低下後に見られる、緩やかな pH の低下が表現できておらず、特に室内環境下（CO₂ 濃度 0.06%）の場合に解析値と実験値の乖離が大きく、pH の低下速度を律速する何らかの要因が、現時点ではモデルに不足しているものと考えられる。この要因としては、例えば、拡散係数の濃度依存性が考えられる。

次に、室内環境条件における水の蒸発の影響を速度モデルによる解析値にて比較すると、pH の経時変化に関する限りは、ほとんど影響がないといえるが、pH の最終値ではやや相違が見られる。これは、水の蒸発によるイオン濃縮が時間が経過するほど増大するためと考えられる。pH の最終値が異なることは、濃縮により

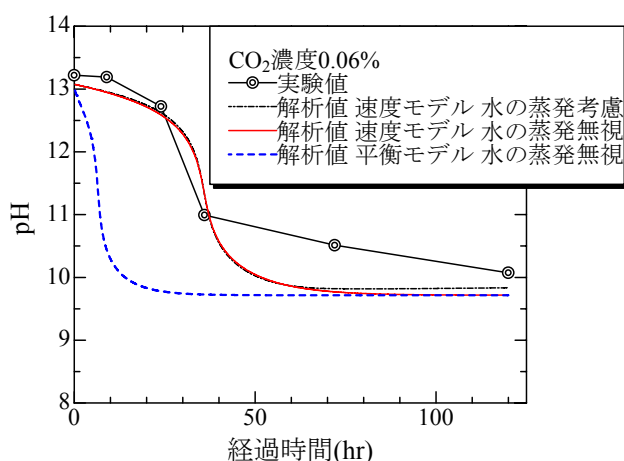


図-2 pHの経時変化 (CO₂ 濃度 0.06%)

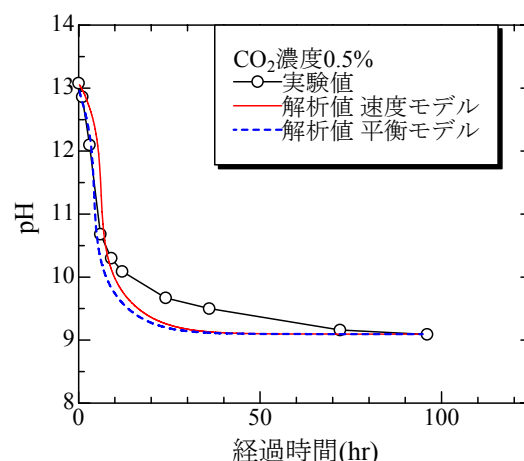


図-3 pHの経時変化 (CO₂ 濃度 0.5%)

Na⁺濃度が増加することを考えれば、式(7)より自明である。

最後に、速度モデルと平衡モデルによる解析値を比較すると、気相 CO₂ 濃度が低くなるほど、平衡モデルの pH 低下速度が大きくなり、速度モデルおよび実験値との乖離が大きくなっている。これは、気相 CO₂ 濃度が低くなるほど、本研究の平衡モデルにおける仮定（気相に接する液相要素は瞬時に CO₂ の溶解平衡に達する）が成り立たなくなるためであると考えられる。

7. 結論

筆者らの提案する速度モデルと、気相に接する液相要素は瞬時に CO₂ の溶解平衡に達すると仮定して表現した平衡モデルとを用いて FEM による高 pH 溶液中への二酸化炭素ガスの溶解シミュレーションを行い、数値計算結果を比較した。本研究における平衡モデルを用いた解析値では、気相 CO₂ 濃度が低くなるほど平衡モデルにおける仮定が成立しなくなり、速度モデルおよび実験値との乖離が大きくなった。よって、例えば、平衡論に基づいた CO₂ 溶解モデルを、大気中程度の低 CO₂ 濃度環境に適用する場合、促進環境における検証を行うだけでは、検証不足となる可能性があると考えられる。

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, 1999.6
- 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, 1990.2
- 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, 2000.5
- 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, 2006.7
- 5) 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
- 6) 日本化学会編: 化学便覧基礎編 II (改訂3版), 丸善, 1984.6

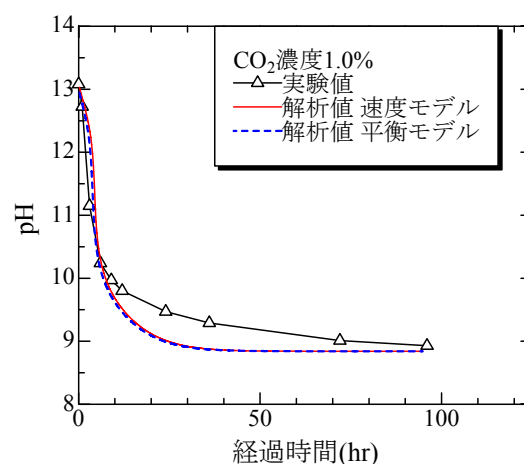


図-4 pHの経時変化 (CO₂ 濃度 1.0%)