

平成23年 3月 3日現在

研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2008年度～2009年度
 課題番号：20760291
 研究課題名（和文）
 負圧の作用する溶液中への二酸化炭素ガスの溶解に関する基礎的研究
 研究課題名（英文）
 Fundamental study on the dissolution of carbon dioxide gas in the solution under negative pressure
 研究代表者
 石田 剛朗（Ishida Takeo）
 広島大学・大学院工学研究科・助教
 研究者番号：60420501

研究成果の概要（和文）：溶液中への二酸化炭素ガスの溶解に及ぼす負圧の影響は、存在するものと考えられ、二酸化炭素ガスの溶解速度の増加および飽和溶存 CO₂ 濃度の低下が、負圧の作用によって生じている可能性が高い。ただし、本研究の範囲内において、負圧の影響によって生じる変化の度合いは小さく、より低い CO₂ 濃度環境下における検討、およびより大きい負圧を作用させた条件での検討が必要である。

研究成果の概要（英文）：It is thought that the effect of negative pressure on the dissolution of CO₂ gas in NaOH solution exist. There is a high possibility that the increase of dissolution rate of CO₂ gas and the decrease of saturated dissolved CO₂ concentration occur. However, changes due to the effect of negative pressure are little. Therefore, advanced studies under the lower CO₂ gas concentration and the lower negative pressure are needed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,000,000	600,000	2,600,000

研究分野：コンクリート工学

科研費の分科・細目：土木工学，土木材料・施工・建設マネジメント

キーワード：コンクリート，炭酸化，細孔溶液，負圧，二酸化炭素ガス

1. 研究開始当初の背景

塩害や炭酸化によって引き起こされる鉄筋腐食は大きな社会問題となっており、塩分浸透や炭酸化進行、鉄筋腐食に至るまで多くの劣化予測モデルが提案されている。近年では、経験式や見かけの拡散係数に依らず、熱力学等の、より理論的なアプローチに基づいた劣化予測モデルも構築されつつあるが、必

ずしも確立されたものとはいえない。

一般的にコンクリート中での化学反応は、拡散などの物質移動に比べ非常にその速度が速く、常に平衡状態にあると見なされる。二酸化炭素ガスの細孔溶液中への溶解についても同様に、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のもと取り扱われている場合が多い。数値計算に際して

も、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。しかし、これらの仮説の検証実験では溶液中に比較的高濃度の二酸化炭素ガスを直接送り込む（バブリング）手法が取られているため、二酸化炭素ガスの溶解過程が実際とは異なり、また溶解や化学反応の速度も実際のもの大きく上回っていると考えられる。よって、モデルの適用範囲や平衡状態の仮定には疑問が残り、反応速度や溶解速度に関する議論は十分ではないと考える。以上の背景の下、研究代表者らは主に速度の観点から、二酸化炭素ガスの細孔溶液中への溶解や炭酸化によるセメント水和物の分解について実験・検討を行い、一定の再現性を持った、速度論に立脚する炭酸化モデルを提案している。

一方、コンクリート中の細孔においては、気液界面において表面張力が発生し、これに起因する負圧が細孔溶液に作用していると考えられている。

これは、コンクリートに収縮を引き起こす要因の一つとして広く認識されているが、実際に負圧の作用する環境下で細孔溶液中の化学反応や、細孔溶液中へのガス溶解を検討した例は皆無に等しい。溶液に圧力が作用するという観点からいえば（細孔溶液とは圧力の作用方向が反対ではあるが）、化学分野において超高压下での化学反応に関する検討は多く行われており、例えば圧力の変化に応じて溶液中のイオンの活量係数が変化すること等が知られているが、これはあくまで超高压下にて問題となる現象であり、例えば $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ の細孔半径において $-1.5 \sim -0.15\text{Mpa}$ 程度（ラプラスの式によって、液体を水、接触角をゼロ、 20°C として試算）のコンクリート中での負圧ではあまり問題にならないとも考えられる。しかしながら、コンクリート中の細孔溶液に作用する負圧の特徴は、気相の圧力は大気圧でありながら、液相には負圧が作用する点である。よって、液相中における化学反応の平衡点（平衡定数）はほとんど変化しないと考えられるが（反応速度はその限りではない）、液相と気相間のやりとり、すなわちガスの溶液中への溶解挙動に関しては、平衡値および溶解速度について通常状態のそれとは異なる可能性があると考えられる。液状水と水蒸気の関係においては、ケルビン式によって表される飽和水蒸気圧の変化がよく知られているが、このような何らかの変化が、二酸化炭素などのガスの液相中への溶解に関しても生じる可能性は否定できない。

2. 研究の目的

以上の背景に基づき、本研究では、負圧の作用する細孔溶液中への二酸化炭素ガスの

溶解に関して実験的・基礎的な検討を行うことを目的とする。実際のコンクリート細孔溶液は種々のイオンを含んでおり、多様な化学反応も液相中で生じているが、まずは現象を単純化するため模擬細孔溶液として水酸化ナトリウム溶液を用い、負圧を作用させた溶液中に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。

具体的な実験方法に関しては後述するが、キャピラリプレート（ μm オーダーの均一な毛細管が規則正しく配列された板状構造のガラスプレート）を溶液面に接触させることで毛細管張力（負圧）を発生させた試料を、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実験を行う。キャピラリプレートの毛細管径をパラメータとして変化させて実験を行い、炭酸化促進槽内へ曝露した間の pH の経時変化を測定することで、負圧の作用が溶液中への二酸化炭素ガスの溶解挙動に与える影響を実験的に検討した。

また、実験手法上の制約などから、得られる測定データは pH の経時変化のみであるため、溶液中での二酸化炭素および各炭酸種イオンの移動（拡散）や、イオン解離・pH 変化などに関して数値計算を行い、さらに詳細な検討を加えた。これらの数値計算に関しては、研究代表者らの既往の研究において構築したモデルを準用した。

3. 研究の方法

本研究では、まず負圧を作用させた溶液中に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。

負圧を作用させた溶液中への二酸化炭素ガスの溶解実験用容器の概要を図-1 に示す。

$\phi 6$ 、および $25 \mu\text{m}$ の細孔を有するキャピラリプレートを容器上面に配し、容器内の溶液（NaOH 溶液）と接触させることで負圧を発

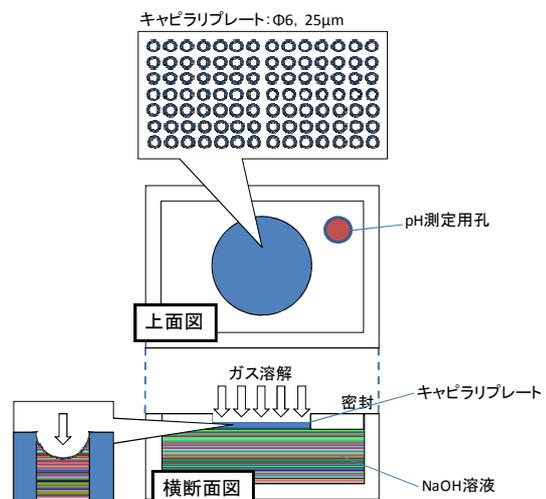


図-1

生させる。キャピラリプレートの細孔を通じてのみ二酸化炭素ガスが溶液中に溶解することを意図して、キャピラリプレート面以外は密封した。また負圧を生じさせた状態のまま測定を行うために、容器上面には pH 測定用孔を設け、pH 電極により経時的に pH を測定した。キャピラリプレートのサイズは有効径（細孔を有する部分の径）が 42mm、厚さが 2mm であり、容器容量は 100ml である。

上記の容器に NaOH 溶液を入れたものを炭酸化促進槽内に曝露することで、二酸化炭素ガス溶解実験を行う。炭酸化促進槽内の湿度はほぼ 100%、温度は 25°C 一定とする。環境の CO₂ 濃度は 0.5 および 5.0% とし、溶液の初期 pH は 11.0 とした（キャピラリプレートがガラス質のため、強アルカリ環境では溶解する恐れがあるため、一般的な細孔溶液の pH よりも低い、本質的な問題はない）。所定の時間が経過した後、炭酸化促進槽より試料を取り出し、pH 電極により溶液の pH を測定した。

4. 研究成果

6 および 25 μm のキャピラリプレートを使用した CO₂ 濃度 5.0% における pH の経時変化を、図-2 に示す。

図より、炭酸化開始後 8 時間程度までの間は 6 μm の方が 25 μm における pH 値よりも低下速度が大きい。しかし、8 時間以上経過すると、傾向が逆転し、25 μm における pH 値は 6 μm における pH 値を常に下回っている。このような傾向は、CO₂ 濃度 0.5% においても同様に見られた。

6 および 25 μm における負圧の値をラプラスの式を用いて計算すると、それぞれ、-0.024 および -0.006MPa であり、これは -0.24 および -0.06 気圧に相当する。よって、負圧の影響の度合いとしては、6 μm の方が 25 μm の約 4 倍となる。ただし、キャピラリプレートの開口率には若干の差があり、6 μm

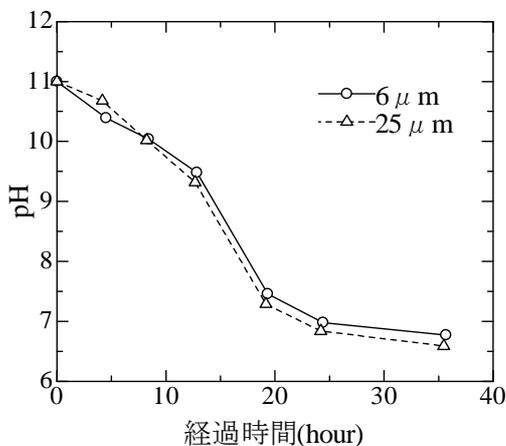


図-2

では 60% であるのに対して、25 μm では 63% であり、細孔を有する面積は、やや 25 μm の方が大きい。いずれにしても、6 および 25 μm における pH の経時変化に相違は見られるものの、その差異は大きな値ではないといえる。

次に、溶液中での二酸化炭素および各炭酸種イオンの移動（拡散）や、イオン解離・pH 変化などに関して数値計算を行い、実験結果に対して検討を加えた。これは、実験手法上の制約などから、得られる測定データが pH の経時変化のみに限られるためである。数値計算に関しては、研究代表者らの既往の研究において構築した、二酸化炭素ガスの溶解モデルを準用して行う。以下にモデルの概要を示す。

まず電気的中性条件を二酸化炭素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。一方、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。

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

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

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 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、

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

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

となり, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$ は全炭酸濃度 S と $[\text{H}^+]$ 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 $[\text{H}^+]$ について解くことができる.

液相中における CO_2 の移動に関しては, 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, 濃度拡散 (Fick の第 2 法則) として計算を行う.

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る.

$$q_{\text{CO}_2} = k_{\text{CO}_2} \cdot (S_{\text{CO}_2\text{liq}} - C_{\text{CO}_2\text{liq}}) \quad (7)$$

ここで, q_{CO_2} : CO_2 の溶解速度 ($\text{mmol}/\text{cm}^2/\text{day}$), k_{CO_2} : CO_2 の溶解速度係数 (cm/day), $S_{\text{CO}_2\text{liq}}$: Henry 則から算出される液相の飽和溶存 CO_2 濃度 (mmol/cm^3), $C_{\text{CO}_2\text{liq}}$: 液相の溶存 CO_2 濃度 (mmol/cm^3) である. 液相の飽和溶存 CO_2 濃度の計算には Bunsen の吸収係数を用いており, 25°C で 0.7586 とした.

式(7)により気液界面に接する要素への CO_2 供給量が計算され, その後 CO_2 が解離を伴いながら溶液中を容器底面方向へ拡散していく現象を計算することになる.

なお, 本研究では活量係数の推定に, 一般的によく用いられる, Davies の式を用いており, 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なった. 液相中での移動を考慮する物質は全溶存 CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} である. 液相中における物質の移動に関しては, 前述のように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て離散化を行い, 一次元濃度拡散 (Fick の第 2 法則) として計算を行った. ただし, 実験に用いた容器の構造上, 厳密には一次元の濃度拡散とは見なせず, 誤差が存在する. 実験に用いた溶液の溶液内における断面積は 52.8cm^2 であり, 液面の高さは 1.9cm である. キャピラリプレートの細孔を有する部分の断面積は, $6\mu\text{m}$ において 8.3cm^2 , $25\mu\text{m}$ において 8.7cm^2 である. 時間増分 ΔT は 0.00001day ($=0.864\text{sec}$) とし, 一次元要素の長さ ΔX は 0.01cm とした. 数値解析で用いた拡散係数, 溶解速度係数は気相 CO_2 濃度などの条件に依らず, 一定値とした. 数値解析に用いたインプットデータを表-1 に示す.

拡散係数, 溶解速度係数には, 文献値を参考のうえ, 研究代表者らが過去に行った炭酸ガスの NaOH 溶液中への溶解実験 (負圧の影響

表-1

数値解析インプットデータ			
溶解速度係数 (cm/day)	拡散係数 ($\times 10^{-5}\text{cm}^2/\text{sec}$)		
	CO_3^{2-}	HCO_3^-	全溶存 CO_2
35	2.5	2.0	2.0

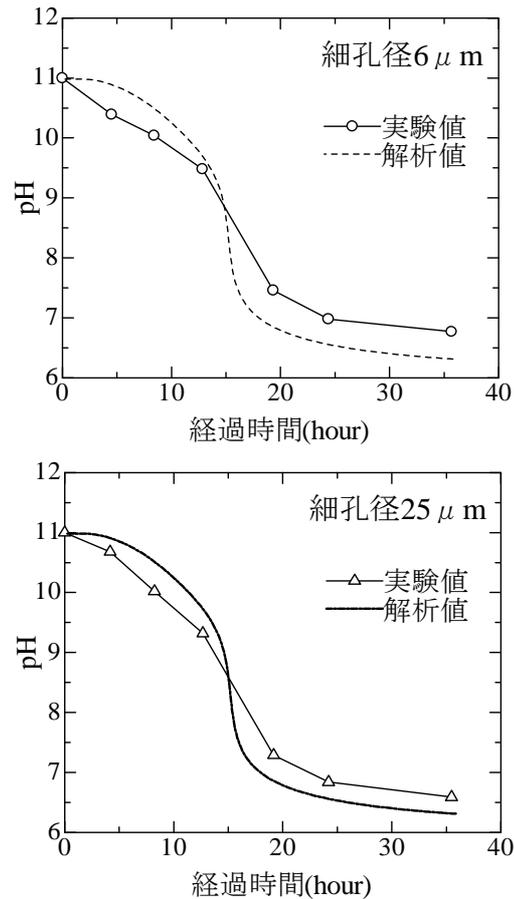


図-3

響は含まれない) に対して数値計算を行い, フィッティングした値を用いており, ある程度の信頼性を有した値である. よって, これらの値を用いた数値計算結果と, 本研究における実験結果を比較することにより, 負圧の影響を検討することができると考えられる.

6 および $25\mu\text{m}$ のキャピラリプレートを使用した CO_2 濃度 5.0% における pH の経時変化を, 数値解析結果と実験結果を比較して, 図-3 に示す.

負圧の影響を受けていると考えられる実験値と, 負圧の影響を無視して計算した解析値とを比較すると, 概ね両者の値が一致していることがわかる.

しかしながら, 経過時間 12 時間程度までの炭酸化初期においては解析値が実験値を上回っており, 二酸化炭素の溶解が平衡状態に近づいたと考えられる. 経過時間 20 時間程度以降は解析値が実験値を下回るという逆の傾向が見られる. この実験値と数値解析値との間に見られる傾向は, 実験値における $6\mu\text{m}$ と $25\mu\text{m}$ との間に見られる傾向と同様である. $6\mu\text{m}$ における負圧の作用が, $25\mu\text{m}$ におけるそれを 4 倍程度上回っていることと併せて考えると, 炭酸化初期における pH 低下速度の増加, および平衡状態における pH 値

の低下が、負圧の作用によってもたらされたものであると考えられる。

負圧の作用によって溶液中の二酸化炭素種の拡散係数が変化するとは考えにくい。よって、炭酸化初期における pH 低下速度の増加は二酸化炭素ガスの溶解速度係数の増加が、平衡状態における pH 値の低下は飽和溶存 CO₂ 濃度の低下が、負圧の作用によって生じていることを示唆するものと考えられるが、いずれも本研究の範囲内では、大きな差異とはいえなかった。

以上より、溶液中への二酸化炭素ガスの溶解に対する負圧の影響は、存在するものと考えられるが、今後はその影響度がより高い条件での検討が必要となるものと考えられる。すなわち、溶解速度が pH の低下速度に及ぼす影響がより小さくなる、実環境の CO₂ 濃度下 (0.05%程度) における検討が必要である。また、本研究の実施時点では、技術的な理由により入手が困難であったが、より径の小さいキャピラリプレートを用いた検討が必要であると考えられる。本研究で用いた 6 μm のキャピラリプレートにて発生する負圧は、前述のように気圧の 25%程度のものであり、10⁻¹ μm のオーダー以下の細孔径での検討が望ましいと考えられ、またこれは、コンクリート中の細孔径分布に含まれるものである。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石田 剛朗 (Ishida Takeo)
広島大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：60420501

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：