

MD計算による水 - 二酸化炭素超臨界混合流体の構造と塩の添加効果

(上智大理工) 宮井康多、杉本和子、内田寛、板谷清司、幸田清一郎

【序】 近年超臨界水を反応溶媒として用いる技術開発が行われており、実際の廃液処理過程において塩が析出し、管を詰まらせることが問題となっている。処理過程において廃液が水 - 二酸化炭素 - 塩に分解されることがわかっているが、塩析出の詳細は未だ明らかになっていない。

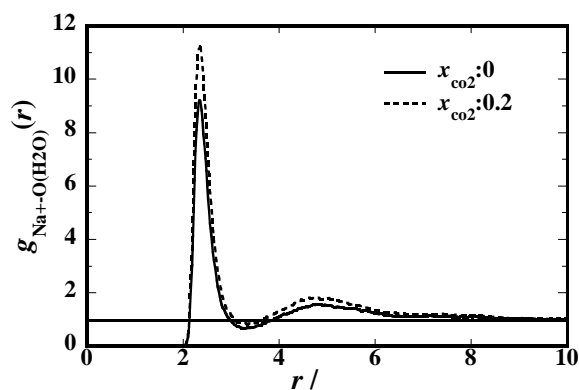
我々は特に水 - 二酸化炭素超臨界混合流体の構造に注目し、ラマン分光法¹⁾および古典 MD 計算²⁾を用いて検討を行ってきた。混合流体中の超臨界条件下における水の構造は二酸化炭素の組成に依存せず、臨界点近傍で水の密度ゆらぎにより水がクラスター化すると、二酸化炭素近傍の水局所密度がわずかに低下していることが示された^{1), 2)}。現在まで H₂O - NaCl 系の計算が行われ塩析出について議論されているが、二酸化炭素存在下における知見は得られてない。以上より本研究では水 - 二酸化炭素混合流体における NaCl の溶媒和構造について検討した。

【計算方法】 H₂O-CO₂ 混合流体の構造を、温度 673 および 606 K、密度 0.001-0.04 mol cm⁻³、CO₂ モル分率 x_{CO_2} を 0 と 0.2 の条件で計算し、さらに Na⁺ と Cl⁻ を加えることによる流体構造の変化を調べた。ポテンシャルはクーロンポテンシャルと Lennard-Jones (L-J) ポテンシャルを用いた。それらのパラメータを表 1 に示す。H₂O-H₂O 間は SPC/E モデル、CO₂-CO₂ 間は MSM3 モデル³⁾、Na⁺-Cl⁻ 間は Smith and Dang モデル⁴⁾ を用い、異種原子間の L-J パラメータは Lorentz-Berthelot 則で算出した。MD 計算は NVT アンサンブルで行い、温度制御は Berendsen 法、クーロン力の補正は Ewald 法、運動方程式は Leapfrog 法を用いた。計算時間は 1 step = 0.5 fs とし、平衡化 100 ps を経て、サンプリングを 250 - 500 ps 行った。

表 1 ポテンシャルパラメーター

atom	σ (Å)	ϵ/k (K)	q/e
O(H ₂ O)	3.166	78.2	-0.8476
H(H ₂ O)	0	0	0.4238
C(CO ₂)	2.785	29.0	0.594
O(CO ₂)	3.014	83.1	-0.297
Na ⁺	2.35	65.42	1
Cl ⁻	4.40	50.32	-1

【結果と考察】 温度 673 K、H₂O 205 個、CO₂ を 0 個または 51 個 (CO₂ モル分率 0 と 0.2 に対応) の流体に Na⁺ と Cl⁻ を各 1 個入れて計算を行い、流体構造の CO₂ の有無による違いを検討した。全密度 0.02 mol cm⁻³ における Na⁺ - O(H₂O) 間の動径分布関数を図 1 に示す。2.4、4.8 Å に二つのピークが見られた。これらはイオンに直接配位した水と二層目の水に対応すると考えられる。第一ピーク、第二ピークとも CO₂ モル分率によらずピークの位置はほぼ同じであった。Cl⁻ - O(H₂O) 間の動径分布関数についても同様の特徴がみられた。一方、O(H₂O) - O(H₂O) の動径分布関数を図 2 に示す。2.2、5.5 Å に 2 つのピークが見られた。イオン-水間と水-水間の動径分布関数を比較すると、第一ピークと第二ピーク間の極小値がイオン-水間では 1 を下回り、イオン周辺の水はバルクの H₂O より構造化されていることが示された。また CO₂ の有無による大きな差は見られなかった。

図 1. Na⁺ - O(H₂O) 動径分布関数

次に、 H_2O 205 個、 CO_2 51 個、 Na^+ と Cl^- を各 1 個入れ、密度による構造の変化を計算した。 Na^+ - $\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ 間と Na^+ - $\text{C}(\text{CO}_2)$ 間の動径分布関数の密度依存性を図 3、図 4 にそれぞれ示す。図 3 と図 4 を比較すると、水の配位圏である Na^+ 近傍 2 - 6 Å において Na^+ - $\text{C}(\text{CO}_2)$ の動径分布関数が 1 より小さいことから、 Na^+ イオンは水和しているためイオン近傍に CO_2 が時間平均としてもほとんど存在しないことが分かった。また密度依存性については、 Na^+ - $\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ 間に見られる 2 つのピークは密度とともに減少し、特に第一ピークの高さはほぼ密度の逆数に比例した。一方 Na^+ - $\text{C}(\text{CO}_2)$ 間の動径分布関数は変化しなかった。このことは、 Na^+ イオンが全密度 0.01 mol cm^{-3} において十分水和され、密度を上げて第一水和圏には影響がなく、一方 CO_2 は密度に比例した量がイオン近傍にあるということを示すと考えられる。以上より、イオンは水と二酸化炭素のうち水側に選択的に分布することが示された。また全密度 0.01 mol cm^{-3} のような低密度でもイオンが水をひきつけるため H_2O - CO_2 の構造をより分離させる効果があると予想される。

塩の添加による H_2O - CO_2 流体構造の変化を見るために、 H_2O 205 個、 CO_2 51 個、対臨界温度 $T_r = 1.01$ に対応する温度 606 K、全密度 0.02 mol cm^{-3} において、 Na^+ と Cl^- を各 0 個および 5 個入れた計算を行い比較した。 $\text{C}(\text{CO}_2)$ - $\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ の動径分布関数を図 5 に示す。4 Å 付近のピークは CO_2 から見た最近接の水に対応する。イオンの存在により、ピークの位置はほとんど変化しないが、全体的に若干値が減少した。このことはイオンの存在によって、 CO_2 周りの H_2O が減少していることを示唆している。

- 1) K. Sugimoto et al., *J. Supercrit. Fluid.*, **32**, 293 (2004).
- 2) 杉本和子、日本化学会第 85 春季年会 (2005).
- 3) J. Brodholt et al., *Am. Mineral.*, **75**, 558 (1993).
- 4) D. E. Smith et al., *J. Chem. Phys.*, **100**, 3757 (1994).

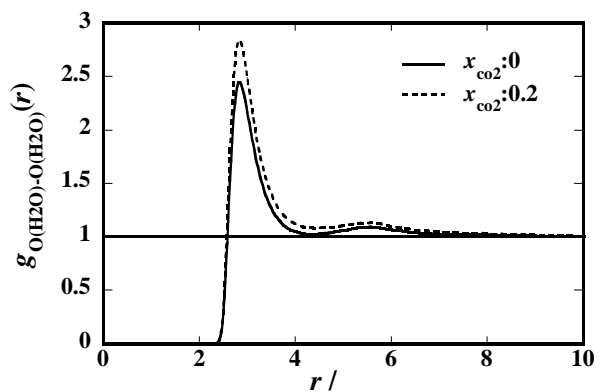


図 2. $\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ - $\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ 動径分布関数

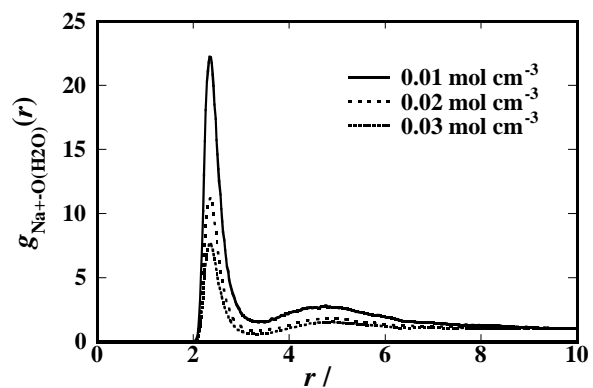


図 3. Na^+ - $\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ 動径分布関数

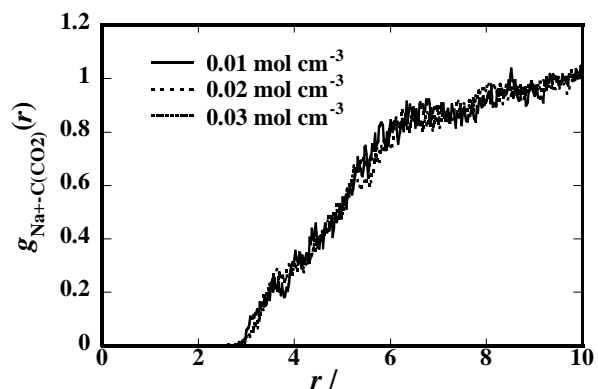


図 4. Na^+ - $\text{C}(\text{CO}_2)$ 動径分布関数

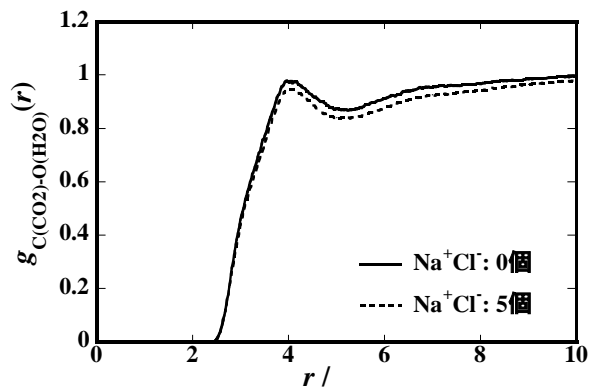


図 5. $\text{C}(\text{CO}_2)$ - $\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ 動径分布関数