

開催日 : 2021.10.08

# PHREEQCによる 地球化学シミュレーション技術の紹介

株式会社コベルコ科研  
高砂事業所 化学分析センター  
増田 薫

1

©2021 KOBELCO RESEARCH INSTITUTE, INC.

株式会社コベルコ科研

## 1. はじめに

- 化学反応を伴うプロセスの解析において熱力学理論に基づく化学平衡計算が有効です。
- 脱炭素社会に向けては、各種の新しいプロセス開発も求められ、これらへの適用も期待されます。
- 本日は、当社が保有する化学平衡計算の適用技術を紹介し、とくに、水溶液の組成推算が得意な、地球化学シミュレーションコード：PHREEQCによる計算事例を紹介します。
- その中で、カーボンニュートラル技術に関連して、CO<sub>2</sub>貯留への適用事例を紹介いたします。

2

©2021 KOBELCO RESEARCH INSTITUTE, INC.

## 1.1 化学平衡計算

熱力学理論に基づき、系の安定な組成を求める(推測する)

HSC Chemistry

気体

燃焼ガスの組成推算  
必要酸素量の推定  
NO<sub>x</sub>やSO<sub>x</sub>の生成

溶液

PHREEQC  
地球化学：地下水組成、岩石・鉱物の溶解・析出  
産業用途：反応生成物の推定、廃液処理

固体

FACTSAGE  
合金組成の推定  
生成スラグ組成

3

©2021 KOBELCO RESEARCH INSTITUTE, INC.

## 1.2 PHREEQC

- アメリカ地質調査所 (USGS、US Geological Survey) において公開  
<https://www.usgs.gov/software/phreeqc-version-3>

Description of Input and Examples for  
PHREEQC Version 3—A Computer  
Program for Speciation, Batch-Reaction,  
One-Dimensional Transport, and Inverse  
Geochemical Calculations

By David L. Parkhurst and C.A.J. Appelo<sup>1</sup>

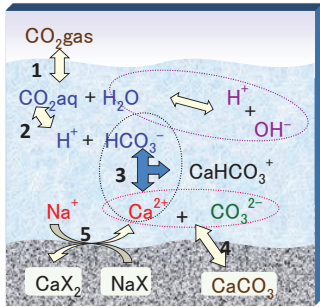
- 計算機能
  - 水溶液内の化学平衡・・・pHや酸化還元考慮し以下の内容を含み計算  
鉱物の溶解・析出  
イオン交換反応  
表面吸着反応
  - 反応速度の考慮
  - 1次元の物質移動計算機能

4

©2021 KOBELCO RESEARCH INSTITUTE, INC.

## 2 PHREEQCとは 2.1 何をするのか

- 何をするのか
  - 溶液内化学平衡計算
    - 与えられた条件の下、安定な状態(化学組成)はどのようなものか？



1. 気体の溶解・蒸発  
 $CO_2(gas) \rightleftharpoons CO_2(aq)$
2. 酸塩基反応  
 $CO_2(aq) + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$
3. 錯形成反応  
 $Ca^{2+} + HCO_3^- \rightleftharpoons CaHCO_3^+$
4. 沈殿の析出・溶解  
 $CaCO_3 \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-}$
5. イオン交換  
 $Ca_2 + 2NaX \rightleftharpoons CaX_2 + 2Na^+$

5

©2021 KOBELCO RESEARCH INSTITUTE, INC.

## 2.1 何に使うのか ~ 使用動機例

- 反応の予測
  - 化学分析や化学実験、プラント解析等の場面で遭遇
- 分離(分析の前処理、プラント条件設定等)の参考
  - 沈殿分離、イオン交換分離などのときのpHの影響、共存化学種の影響を考える
  - 何倍の試薬をいれたら十分なのか？
  - CO<sub>2</sub>を吸収させたい。溶液から脱炭酸したい・・・
  - 2種類や3種類ならなんとか予想ができて、さすがに5つも6つも混ざったら・・・
- 液性をコントロールしたい。どうしたらいいか
  - 廃液処理とかで、塩酸を水酸化ナトリウムで中和する⇒中和点を超えるときかなりアルカリ性に・・・ほかの方法ないか？とか
- 単なる元素分析ではなく詳細が知りたい
  - Fe〇〇ppm, N:〇〇ppmという答えでは満足できない、Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>の比は？
    - Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NH<sub>3</sub>
- 変な結果が出た
  - 沈殿ができてしまって、思ったような組成の液が調整できてないとか？
  - その他思わぬ結果がでた・・・たとえば、pHコントロールを間違えたかもしれない・・・
- 溶液の性質を知りたい
  - アルミナの溶解度に関して、pHの影響を知りたい
  - 溶液中のヒ素の形態がpHでどのように変化するのか知りたい
  - もし、この溶液を蒸発させたら、何が最初に析出して来るだろうか？

6

©2021 KOBELCO RESEARCH INSTITUTE, INC.

## 2.2 コベルコ科研での利用

- きっかけは原子力の地層処分研究において利用  
約25年

- 地中処分が検討されている放射性廃棄物
- 地下水との接触による廃棄物成分の溶解析出反応

- 金属容器の腐食反応
- セメント環境からのアルカリ成分溶出
- 岩盤からの成分溶出
- 岩盤への吸着



対象廃棄物成分の  
溶解・析出反応



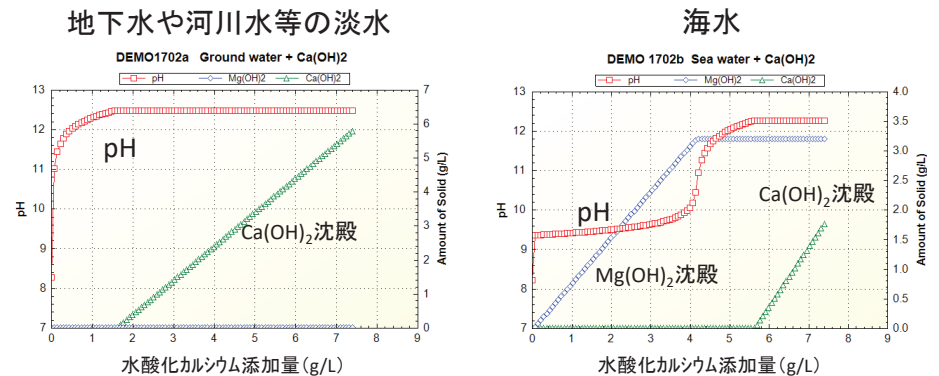
Bern大学での研修記録

7

©2021 KOBELCO RESEARCH INSTITUTE, INC.

## 2.3 計算事例1

- 基本的・初歩的な事例 (酸・塩基滴定、pH計算)



Ca(OH)<sub>2</sub>をアルカリ源とする固体を水に添加する際は、淡水では、ただちに高pHに変化するが、海水では、なかなか、pHが上昇しない。その要因のひとつとして、海水中に多量に含まれるMgイオンの影響であることが示される。  
→ 鉄鋼スラグを利用した漁礁等の海域利用

8

©2021 KOBELCO RESEARCH INSTITUTE, INC.

### 2.3.1 計算事例2

#### • 反応速度過程を含む計算事例

核燃料の再処理工程で発生する硝酸塩(NaNO<sub>3</sub>)を含む廃棄物があり、処分後の地下水漏洩挙動を把握する必要がある。  
硝酸イオンは、還元反応によってNO<sub>2</sub><sup>-</sup>やNH<sub>3</sub>等に変化する。

様々な基礎研究結果に基づき、日本原子力機構(JAEA)が硝酸塩の変遷反応モデル(NEON)を開発。



反応モデルNEONにおいて考慮する還元反応

(1) 金属腐食(鉄の酸化)と対になって硝酸イオン(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)が還元される。



(2) 地下の嫌気性微生物による脱窒反応によって、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>がN<sub>2</sub>に変化する。

(3) 硫化鉄鉱物等によってNO<sub>3</sub><sup>-</sup>が還元される。

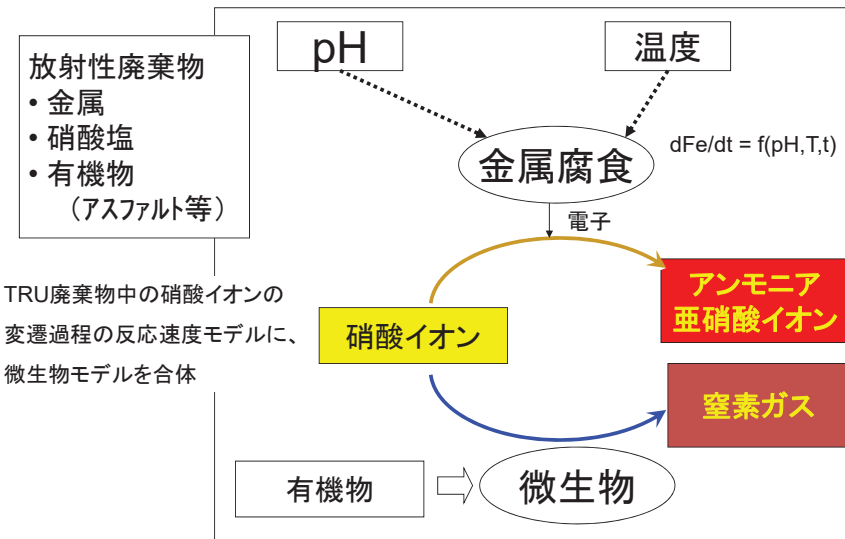
これらの反応過程は、すべて「速度論的過程(時間の関数)」である。

→ PHREEQCおよびPHAST(PHREEQC+2次元物質移動計算)に実装して運用されている。  
(阿部ら、原子力バックエンド研究,27(1), p.3 (2020))

9

©2021 KOBELCO RESEARCH INSTITUTE, INC.

### 2.3.1 計算事例2の反応全体像

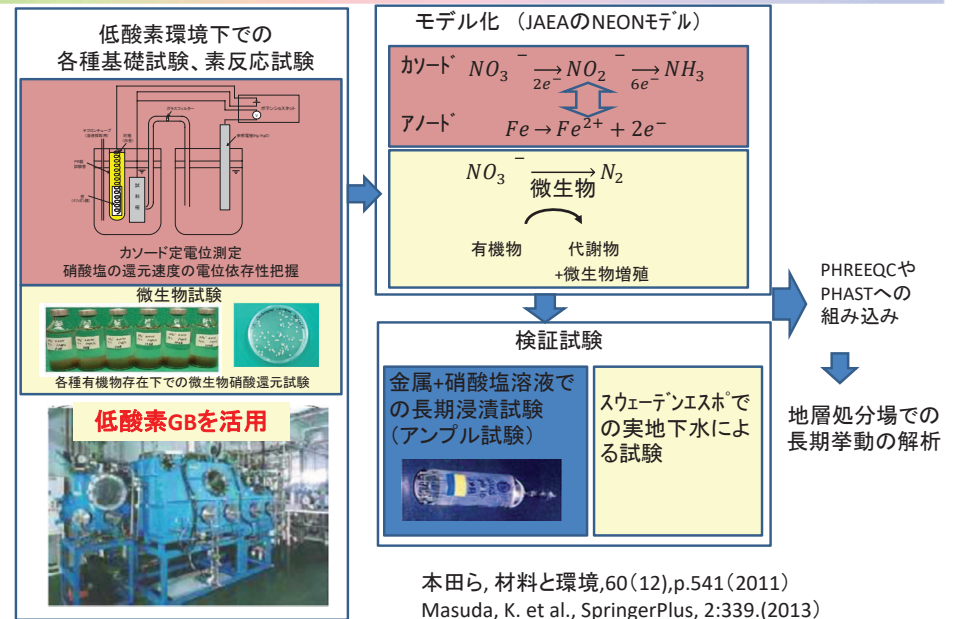


増田、加藤、本田JNC TN8400 2005-021

10

©2021 KOBELCO RESEARCH INSTITUTE, INC.

### 2.3.1 事例2 モデルの裏付けとなる実験データ取得



本田ら、材料と環境,60(12),p.541(2011)

Masuda, K. et al., SpringerPlus, 2:339.(2013)

11

©2021 KOBELCO RESEARCH INSTITUTE, INC.

計算の流れを例題をもとに説明する

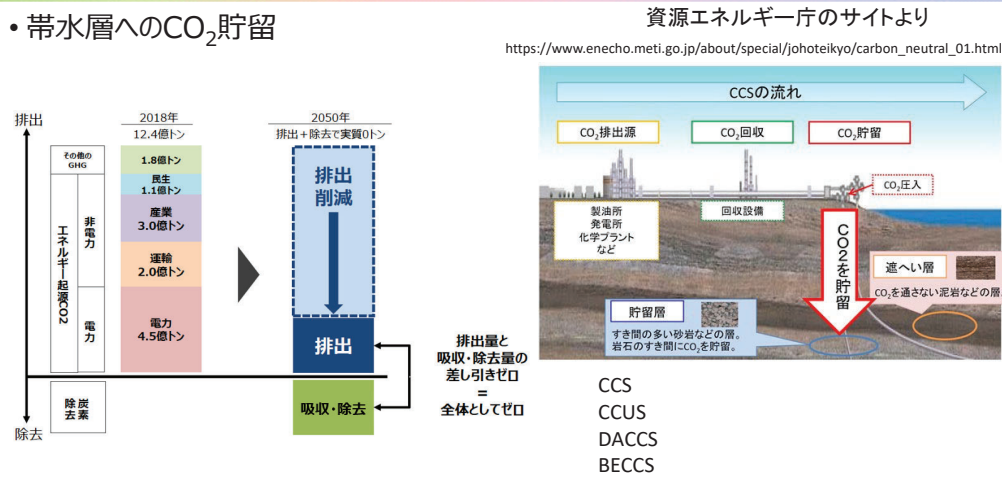
題材：帯水層へのCO<sub>2</sub>貯留

12

©2021 KOBELCO RESEARCH INSTITUTE, INC.

### 3 具体的な計算手順 - 帯水層へのCO<sub>2</sub>貯留を例に

#### • 帯水層へのCO<sub>2</sub>貯留



不透水性の岩盤に挟まれた帯水層にCO<sub>2</sub>を封入する  
 超臨界CO<sub>2</sub>として存在 + 地下水に溶けた状態 + 炭酸塩

13

©2021 KOBELCO RESEARCH INSTITUTE, INC.

### 3.1 むずかしさ

CO<sub>2</sub> かなり複雑な挙動をする物質

• 気体の水への溶解過程が複雑  
 溶解度: 温度、圧力、溶液組成に依存する

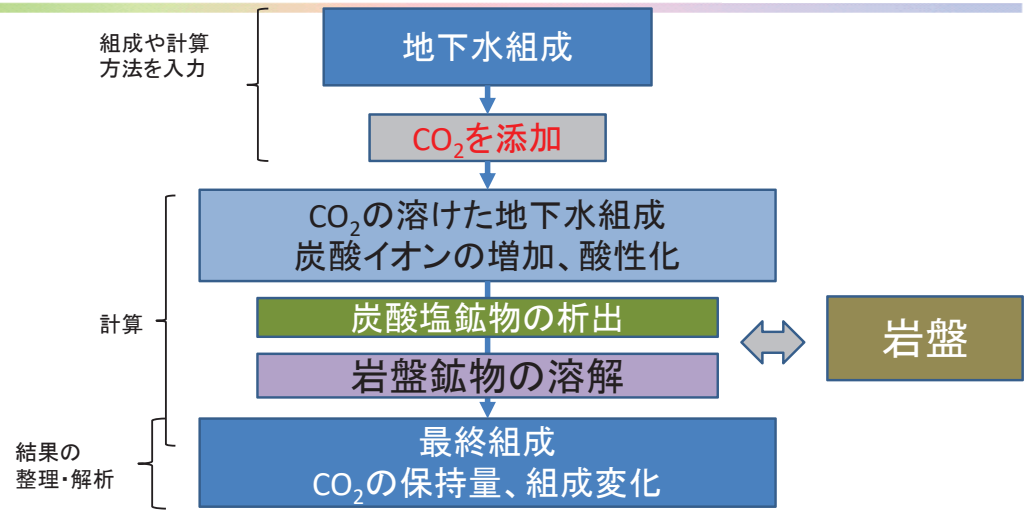
• 水に溶けて変化  
 CO<sub>2</sub> / HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> / CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>  
 • 加えて、金属イオンとの反応

• 炭酸塩として固体に変化  
 逆に固体からの溶解も考慮必要  
 例: Ca<sup>2+</sup> + CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> → CaCO<sub>3</sub>↓

14

©2021 KOBELCO RESEARCH INSTITUTE, INC.

### 3.2 計算の流れ



参考事例

「二酸化炭素地中貯留における地球化学反応特性について」、三戸、薛、大隅、地学雑誌(2008)  
 「二酸化炭素の地中貯留環境シミュレーション」、コベルコ科研HP

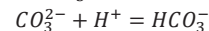
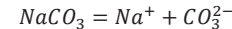
15

©2021 KOBELCO RESEARCH INSTITUTE, INC.

### 3.3 PHREEQCの計算原理

• 例題：炭酸ナトリウムを溶かした水溶液の組成とpHを求める

基本反応式



数量関係 (計算条件)

1 物質収支 ~ 炭酸ナトリウム添加濃度と溶液種濃度の関係

$$C = [Na^+] \quad (1)$$

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

2 電気的中性原理

$$[Na^+] + [H^+] = 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [OH^-] \quad (3)$$

3 平衡定数

$$K = \frac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}][H^+]} \quad (\text{炭酸イオンの平衡定数}) \quad (4)$$

$$K_w = [H^+][OH^-] \quad (\text{水のイオン積} \approx 10^{-14}) \quad (5)$$

⇒ 未知の変数5つ ([Na<sup>+</sup>],[H<sup>+</sup>],[OH<sup>-</sup>],[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>],[HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>])と5つの方程式  
 → 解の求まる連立方程式を解く

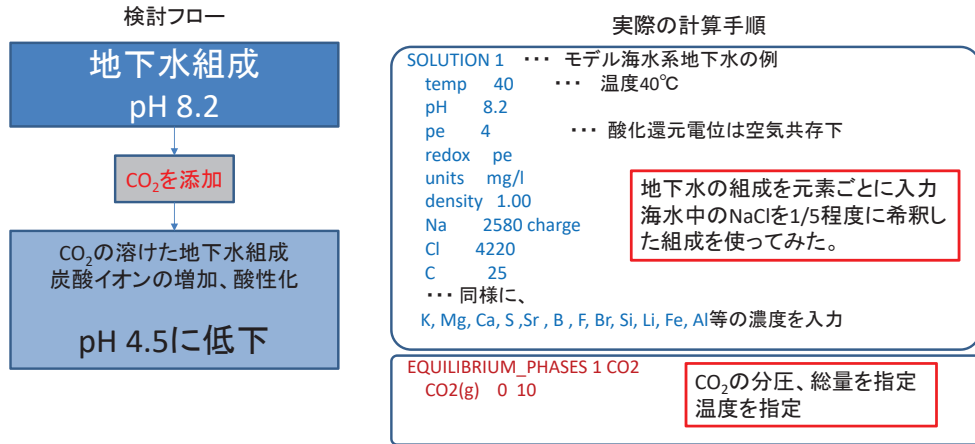
(1)、(2)、(3)は入力データから導かれる。

(4)と(5)は、指定されたデータベースから読み込まれる。

16

©2021 KOBELCO RESEARCH INSTITUTE, INC.

### 3.4 計算手順1 初期組成とCO<sub>2</sub>の添加



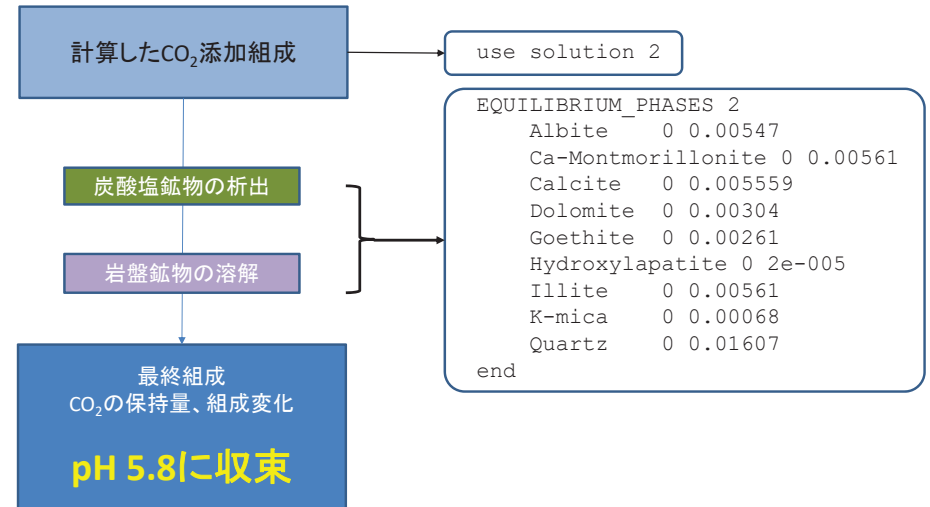
入力された元素濃度を拘束条件とし、  
入力された元素から考えられる溶液化学種と平衡定数をデータベースから読み取り  
平衡組成、pH、酸化還元電位と飽和指数が計算される。

#### 3.4(1)データベース（平衡定数）の例

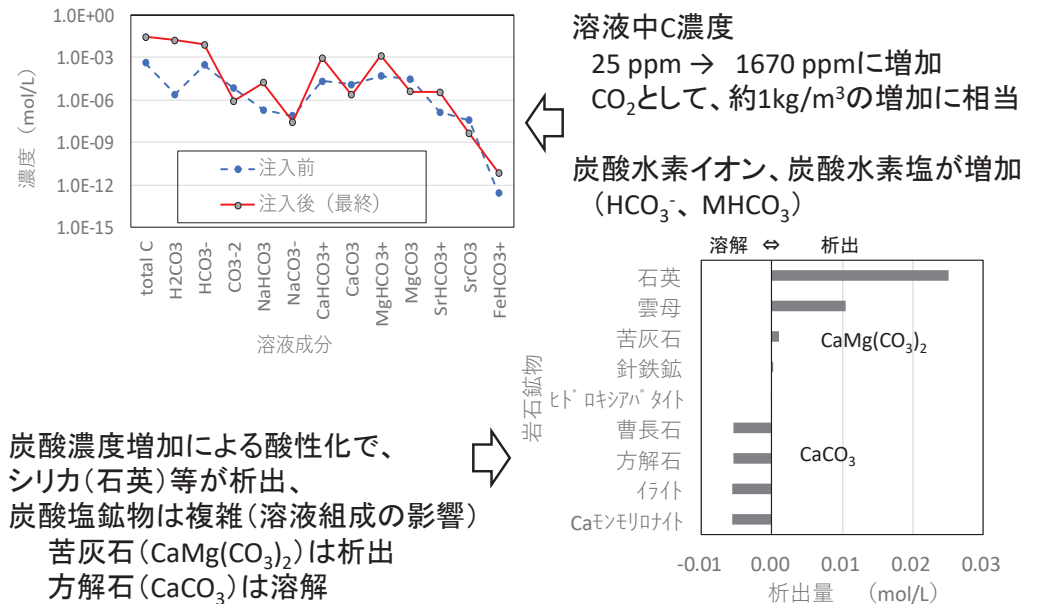
化学種	反応式	平衡定数	ΔH
		log_k	delta_h
溶存化学種の 生成定数	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H+ + CO3-2 = HCO3-	10.329 -14.6
	H2CO3 (分子状CO <sub>2</sub> )	2H+ + CO3-2 = H2CO3	16.681 -23.76
	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Ca+2 + H+ + CO3-2 = CaHCO3+	11.599 5.4
	CaCO <sub>3</sub>	CO3-2 + Ca+2 = CaCO3	3.2 16
固体の溶解度	Calcite	CaCO3 = Ca+2 + CO3-2	-8.48 -8.0
	Magnesite	MgCO3 = Mg+2 + CO3-2	-7.46 20
CO <sub>2</sub> の溶解度	CO <sub>2</sub> ガス	CO2 + H2O = 2H+ + CO3-2	-18.147 4.06

PHREEQCに同梱されているデータベース (MinteqV4)

### 3.5 計算手順2 溶解・析出を計算し、最終組成



### 3.6 計算結果





### 3.7 同様な計算事例

ここで、とりあげた計算例は、地中貯留という大きな話でしたが、ピーカーレベル、小プラントレベルへの適用も基本的には同じです。

#### 考えられる適用例

- アルカリ吸収液へのCO<sub>2</sub>吸収
  - アルカリ + 酸 (CO<sub>2</sub>)による中和反応
- アルカリ性の固体共存下でのCO<sub>2</sub>吸収
  - アルカリ性固体 → 水への溶解反応
  - 溶解したアルカリ成分とCO<sub>2</sub>の反応

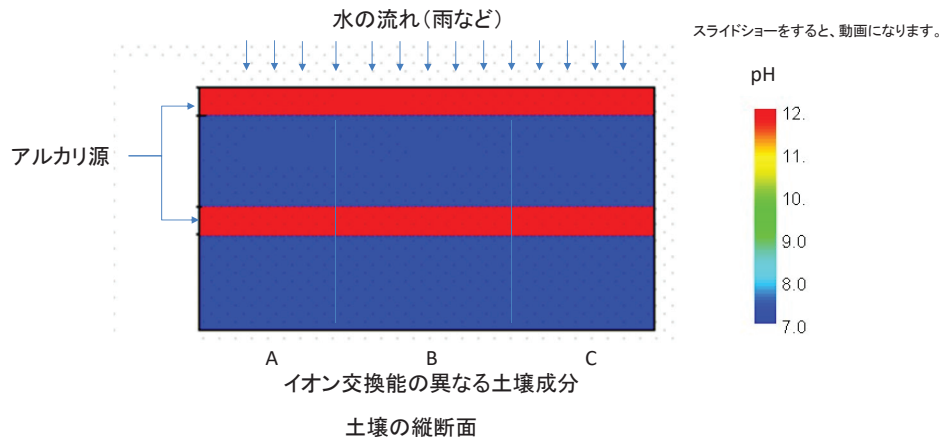
例えば、工場単位、地域単位でのCO<sub>2</sub>吸収のアイデアがあれば、その実証・理論的裏付け等に適用可能と思われます。

- 水中でのCO<sub>2</sub>の形態変化
- 溶液のpH等によるCO<sub>2</sub>の形態変化
- 溶液のpH変化による固体の溶解・析出
- 炭酸塩の溶解・析出

**PHREEQCを利用することにより、左記の現象を考慮した計算が可能**

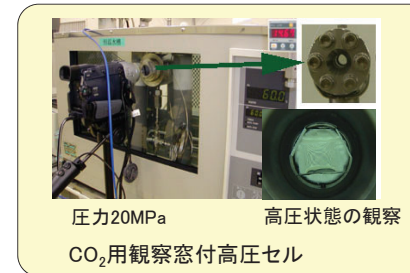
## 4 化学反応+物質移動

PHAST(USGS製)を利用  
化学反応計算に、PHREEQCの機能を備え、1~3次元の物質移動を計算  
但し、遅い流れに適用



## 余談 超臨界二酸化炭素適用技術

### 超臨界二酸化炭素試験装置の装置活用



高圧CO<sub>2</sub>(20MPaまで)の中の様子を窓ガラス越しに観察できる。



非常に高圧(80MPaまで)のCO<sub>2</sub>の抽出力を活用した抽出装置  
→ その条件での反応場としての活用

## 5.おわりに

- 溶液内の化学平衡計算手法PHREEQCの紹介をしました。
- カーボンニュートラルのテーマとして、CO<sub>2</sub>貯留を例にあげました。既に述べましたが、サイズダウンした形でのCO<sub>2</sub>吸収プラント、吸収装置等の検討にも役に立つと考えられます。
- また、今後、脱炭素化に向けて、新しいプロセス開発が求められる際に、化学反応を利用したプロセス検討が必要であれば、役に立つと思われます。また、その際は、今回の溶液内平衡計算に限らず、ガス組成や固体組成等により化学工学的なアプローチによる計算手法(例えば、燃焼ガス組成の推算(HSC Chemistry))等も適用可能です。
- PHREEQCは、無償で使える計算ソフトです。また、日本語の教科書(所千晴先生)も市販されています。必ずしも、弊社にご依頼いただくまでにお客様が直接計算することも可能です。
- ただし、それなりのノウハウがありますので、ご入用の際は弊社にご依頼いただくか、あるいは、下記のような教育プログラムのご提供も可能ですので、ご検討ください。

教育プログラムの例	(b) バッチ反応解析	(3) 参考事例
(1) PHREEQCの使い方	a) 沈殿生成	各種
(2) 実習	b) 滴定曲線	(4) まとめ
(a) 基礎計算	c) 酸性廃液の中和	
a) 各種溶液組成の作り方	d) 純水と海水の干渉能の比較	
b) 固相を加えた計算	(c) その他の計算	
c) 気相を加えた計算	pHダイアグラム	
d) 気・液・固を含む計算	各自の課題の実施方法議論	
	標準実習時間約2時間×2回	