

複雑なスケール析出現象を仮想実験できるメソスケール・ スケール・シミュレータの開発

高羽 洋充

工学院大学

概要

逆浸透膜(RO 膜)は、海水の淡水化や水処理プロセスにおいて広く利用されている。これらのプロセスでは、難溶性塩が飽和溶解度を超えると膜面に析出し、スケールを生成して膜性能を低下させる。そのため、海水淡水化 RO 膜などでは、スケール防止剤などを用いた適切な前処理が必要とされているが、水の回収率向上や濃縮倍率の増加に伴い、スケール生成の問題はさらに複雑化している。また、地下水のかん水処理や簡便な水処理プロセスでは、スケール成分となる無機塩類に加え、生物由来の有機物が含まれる場合が多い。このような場合、多価イオンによりスケールが促進されるだけでなく、有機物が核となってスケール生成が進行することがある。このように、実際の RO 膜プロセスにおけるスケール生成は非常に複雑であり、解析モデルの構築が困難となることもある。さらに、スケールの中には数年間かけて徐々に形成されるものもあり、最適な処理条件の探索には膨大な時間がかかるという課題もある。したがって、短時間でスケール析出を模擬できるようなシミュレータの開発が求められている。

本申請では、数値シミュレーションを組み合わせることにより、メソスケール(μm オーダー)で RO 膜表面上のスケール形成過程を模擬できるシミュレータを開発した。スケール生成のメカニズムには、過飽和、核発生、析出、堆積といった段階があるが、本研究ではその初期段階に注目し、複雑系の挙動を再現可能な現象論的シミュレータを構築した。

具体的には、現象論的なシミュレーション技法であるダイナミック・モンテカルロ法(DyMC)を用いて、スケール成分の拡散、反応、析出をメソスケールで再現するシミュレータを開発した。シミュレータに必要なスケール粒子の拡散係数や表面付着確率については、できる限り経験に頼らず、理論に基づいて決定する方法を明らかにした。さらに、RO 膜表面でのシリカスケールの実験結果とシミュレーション結果を比較し、シミュレータの妥当性を検証した。その結果、表面シリカ濃度が低い条件では既報の実験値と良好に一致した。一方、高濃度条件では一致せず、これは多層吸着の影響によるものと推察された。

開発したシミュレータは、pH や第三成分を考慮した複雑なスケール生成モデルの組み込みも可能であり、今後はこうした複雑系への適用を進めることで、スケールが析出しない最適な運転条件の探索に役立つツールとなることが期待される。

1. 研究目的

RO 膜は海水の淡水化や水処理プロセスなどで広く利用されている。これらのプロセスでは、難溶性塩が飽和溶解度を超えると膜面に析出してスケールを生成し、膜性能を低下させる。そのため、海水淡水化 RO 膜などではスケール防止剤などによる適切な前処理が必要とな

っているが、水の回収率の向上や濃縮倍率を上げることが行われており、スケール生成の問題も複雑化している。また、地下水のかん水処理や簡便な水処理プロセスでは、スケール成分となる無機塩類に加えて、生物由来の有機物などが含まれる場合が多い。この場合、多価イオンによってスケールが促進されるとともに、有機物などを

核としてスケール生成が促進する。このように実際の RO 膜プロセスのスケール生成は複雑化しており、解析モデルを構築することが困難な場合がある。また、数年間かけて生成するスケールもあり、最適な処理条件の探索には膨大な時間がかかってしまう問題点がある。そのため、短時間でスケール析出を模擬できるようなシミュレータが必要となっている。

本申請では、数値シミュレーションを組み合わせることによって、メソスケール(μオーダー)で RO 膜表面上でのスケール形成過程を模擬できるシミュレータを開発する。スケール生成メカニズムとして過飽和、核発生、析出、堆積があるが、スケール生成の初期段階に注目した複雑系を模擬できる現象論的なシミュレータを開発する。

具体的には、現象論的なシミュレーション技法であるダイナミック・モンテカルロ法(DyMC)を利用して、スケール成分の拡散や反応、析出をメソスケールでシミュレーションできるシミュレータを開発した。シミュレータに必要な、スケール粒子の拡散係数や表面付着確率について、なるべく非経験的に理論に基づいて決定できる方法を明らかにした。また、シミュレーション結果を Thompson ら^[1]の RO 膜表面でのシリカスケールの実験結果と比較することでシミュレータの妥当性を検証した。

2. 研究方法

2.1 スケール生成模擬シミュレータ

DyMC 法は、nm から μm サイズの粒子の拡散や反応を確率論的に基づいてシミュレーションする方法である^[2, 3]。本申請では、粒子の RO 膜表面への拡散現象や堆積現象をシミュレーションでつぎるように DyMC 法を拡張した。シミュレータ全体のイメージを Fig. 1 に示した。ここでは数十 μm サイズの RO 膜表面を考え、濃度分極層や過飽和も考慮した膜面濃度に基づいてスケール粒子の発生頻度を求め、膜表面に拡散してくるスケール粒子のダイナミクスをシミュレーションする。スケール粒子の移動速度は、運転条件で決まる流量から決定する。表面の付着確率を設定して表面への堆積をシミュレーションすることでスケール過程を再現する。付着確率は、反応機構に基づく量子化学計算から非経験的に決定した。シミュレーションからスケール成分の表面堆積状態の時間的推移を解析することができる。

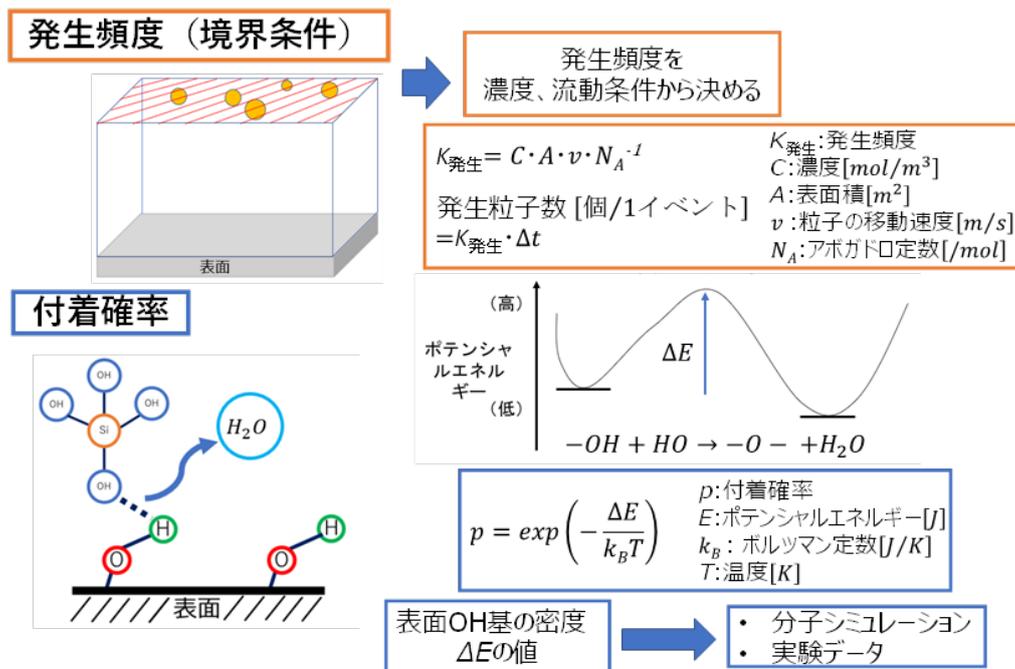


Fig. 1 開発するスケール生成模擬シミュレータの設計概念図

2.2 シミュレーション条件

DyMC では、空間をメッシュで区切り、粒子はメッシュに沿って移動すると仮定する。メッシュ間を移動させる頻度 (k) [1/s] を次式で定義する。

$$k = t^{-1} = \frac{6D}{L^2}$$

ここで、 D は粒子の拡散係数 [m^2/s] であり、 L はメッシュ間の距離である。今回は、スケール粒子としてシリカ粒子を想定し、ストークス・アインシュタインの式から拡散係数を算出した。また、一回の移動によって加算される時間 (Δt) [s] を次式により計算する。

$$\Delta t = -\left(\frac{\ln\sigma}{k}\right)$$

ここで、 σ は一様乱数である。

DyMC 計算では、Fig. 1 の左上に示されるのシミュレーション・セルを設定し、セル上面からスケール粒子を含む供給液が流入すると考えた。このとき、セル上面におけるスケール粒子の流入頻度 ($K_{\text{発生}}$) は粒子濃度 (C) と流量 (V) の関数として次式で求められる。

$$K_{\text{発生}} = C \times A \times v \times N_A^{-1}$$

ここで、 N_A はアボガドロ定数を表す。発生した粒子はセル内をメッシュに沿って移動する。移動は分子拡散あるいはブラウン運動に従うと仮定するので、拡散方向はランダムである。表面に付着せず、セル上面位置に達した粒子はセル外に流出したと判定し、セルから削除した。以上の操作により、セル内のスケール粒子濃度を一定に保つことができる。

2.3 付着確率の見積もり

RO 膜表面へのスケール収支の付着確率は、分子モデルから求めた。まず、RO 膜とシリカ分子の反応モデルを仮定し、量子化学計算の一つである密度汎関数法 (DFT) で反応速度定数を求めた。DFT 計算では、ケイ酸とカルボン酸の OH 基の反応を想定し遷移状態を決めて活性化エネルギーを求めた。さらに、代表的な RO 膜である MPD-TMC の膜表面モデルを分子動力学法で作製し、反応点となる OH 基の膜表面密度を求めた。これらのパラメータを、シミュレータの入力パラメータとした。

3. 研究結果と考察

3.1 RO 膜表面へのシリカ粒子付着

RO 膜の供給液中のシリカは、モノマーのケイ酸として存在しており、そのため核発生が起きないとされている^[1]。したがって、スケール生成は膜表面に存在する OH 基とケイ酸のシラノール基が脱水反応して起こると考えられる。脱水反応で生成したシリカは表面を被覆し、やがてお互いに重合することで、不浸透性で硬いガラスのようなスケール形成すると考えられる (Fig. 2 参照)。そこで、本シミュレータでは $\text{Si}(\text{OH})_4$ が膜表面と脱水反応してスケールが形成されると想定した。

脱水反応の活性化エネルギーの値を決める際に、反応の遷移状態構造を求める必要がある。 $\text{Si}(\text{OH})_4$ と一般的な RO 膜として知られる phenylene diamine (MPD) と trimesoyl chloride (TMC) の重合膜との反応を想定して遷移状態を求めた。今回の DFT 計算で用いた膜モデル (MPD) とスケール粒子 $\text{Si}(\text{OH})_4$ の、反応前後の分子構造および遷移状態の分子構造を Fig. 3 に示した。MPD-TMC 膜中のアミド結合していないカルボキシル基が、ケイ酸と脱水反応を起こすと考えられる。そこで、DFT 計算には RO 膜を MPD1 分子で代表させた。Fig. 3 に示されるように、遷移状態ではケイ酸と MPD 分子のカルボキシル基が反応して新しい結合が形成され、その近傍に水1分子が生成された。この脱水反応の活性化エネルギーは、83.89 kJ/mol と求められた。さらに絶対反応速度論にもとづいて、付着確率を求めたところ反応点一つあたり 0.00304 と求められた。

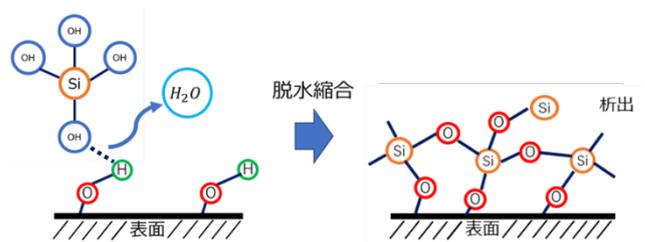


Fig. 2 シリカスケール生成メカニズム

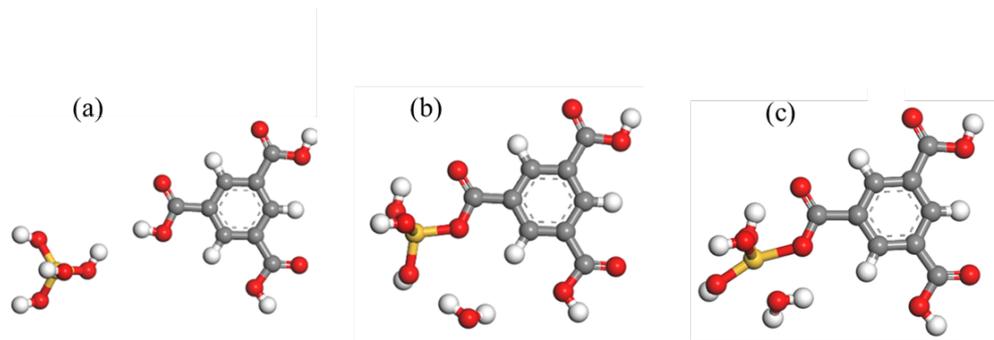


Fig. 3 シリカ(Si(OH)_4)とMPDの反応モデル。
(a)反応前, (b)反応後, (c)遷移状態

反応点は表面に露出しているカルボキシル基である。シミュレーションに必要な反応点の表面密度を求めるために、MPD-TMC膜の分子構造を分子動力学(MD)法で作成し、表面構造に露出しているカルボキシル基を直接カウントした。**Fig. 4**にはMPD-TMCの膜表面分子モデルを示した。MPD-TMC膜は、MPD-TMCモノマーの11量体モデル(架橋度15%)を複数、MD計算の単位セルに配置することで作成した。この構造は、1 atm, 293.15 Kでエネルギー的に安定化した。その結果、ポリマー鎖はランダムに絡み合い、密度一定のポリマー構造が得られた。

さらに、表面構造を作成するために単位セル中に高さ約20 Åの真空層を形成し、グランドカノニカル・モンテカルロ法で液体状態になるように水分子を複数挿入した。この表面構造をさらにMD法計算でエネルギー的に構造緩和させて、水相に露出したMPD-TMC膜表面モデルを作成した。膜表面ではMPD-TMCのカルボキシル基が露出していることが確認された。親水性のカルボキシル基が膜表面に露出することで表面を安定化していると考えられる。

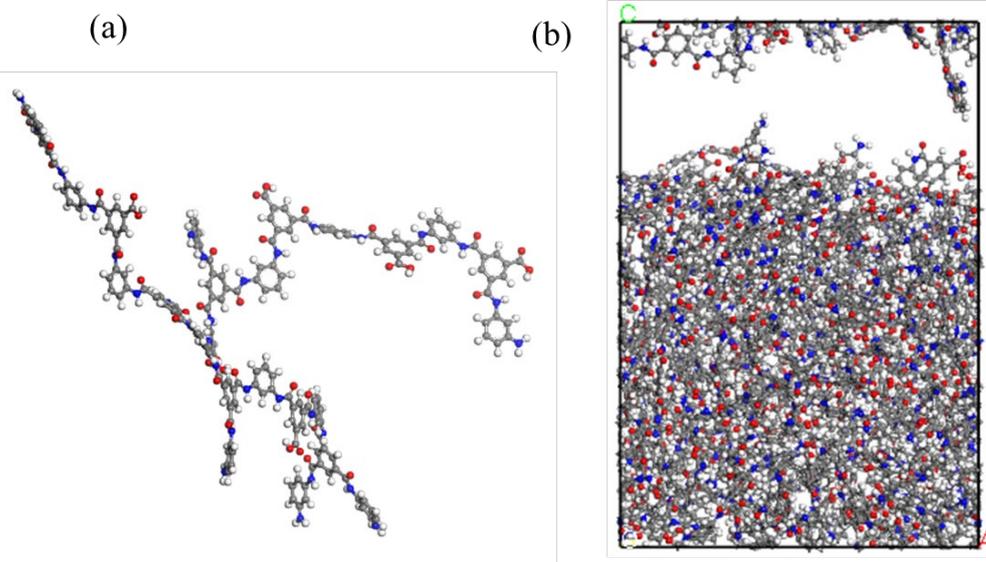


Fig. 4 MPD-TMCの表面分子モデル。
(a)MPD-TMCの11量体モデル(架橋度15%)
(b)11量体モデルの複数鎖で構成したMPD-TMC膜の分子構造モデル
(MD法計算から求めた単位セルの側面図、簡略化のために水分子は非表示としている)

この膜表面モデルを用いて、表面に露出しているカルボキシル基密度を求めた。Fig. 5 には、MD 計算から求めた MDP-TMC 膜表面の分子構造を示した。MD 計算では分子の熱運動をシミュレーションするため、表面に露出しているカルボキシル基の数も MD 計算の進展に伴い変化すると考えられる。Fig. 5 には 500 ps から 800 ps の各時

間における表面構造のスナップショットを示した。カルボキシル基の位置が若干変化していることがわかる。しかしながら、表面に露出しているカルボキシル基の数は 12 で一定であった。この MD 計算の結果から、スケール生成の反応点となる OH 基の表面密度を 0.707 個/ nm^2 と決定した。

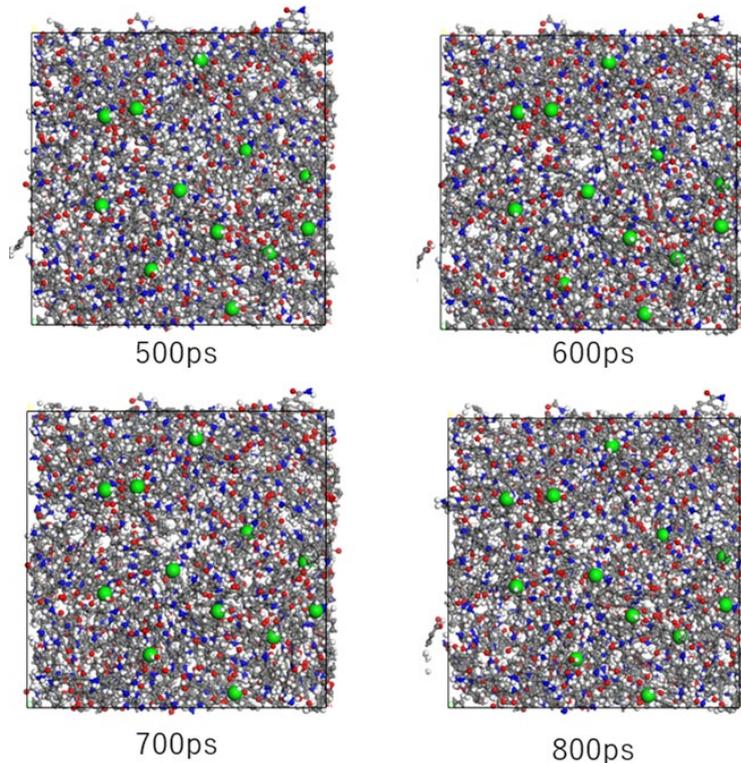


Fig. 5 MD 計算から求められた MDP-TMC 膜表面の分子構造(上面図)。各表面図の下部数字は MD 計算での時間を示す。緑球は表面に露出しているカルボキシル基の場所を示している。

3. 2 スケール生成

作成したシミュレータを用いてシリカスケール粒子の生成シミュレーションを実施した。文献[1]の実験結果と比較するために、実験条件と同じ流速 (0.042 m/s) とした。Table 1 は、シミュレーションで想定したシリカ濃度をまとめたものである。これらの値は、RO 膜表面でリアルタイムに直接測定された値^[1]を参考に決めた。RO 膜表面近傍には濃度分極層が存在し、局所的にシリカ濃度は過飽和状態となっていると想定されている。リアルタイム計測による膜面シリカ濃度の測定値に基づいて、膜面でのシリカ飽和指数 (SI_m) が求められている。 SI_m が 1 を超えていることから、膜表面でのシリカ濃度は溶解度を超

えていることがわかる。今回は、 SI_m から換算した膜面シリカ濃度条件でシミュレーションを行った。なお、シリカスケールによるフラックス低下への寄与は 5~10% であると報告されている。

Table 1 RO 膜面でのシリカ濃度とシリカ飽和指数 (SI_m)

濃度 [mol/m^3]	SI_m
2.576×10^{-3}	3.50
3.106×10^{-3}	2.72
3.434×10^{-3}	2.10
4.386×10^{-3}	1.93
5.365×10^{-3}	1.60

Fig. 6 には、スケール生成シミュレーションの結果を示した。図では、RO 膜面の時間毎のスナップショットが示されており、球状粒子がシリカスケールを表している。なお、 SI_m は 1.60 であり、今回の条件の中では最もシリカ濃度が低い条件である。この図に示されているように、数十時間スケールでの堆積シミュレーションが可能であり、

時間経過とともに、膜面でのスケール粒子数が増加する結果が得られていることがわかる。**Fig. 7** には、 SI_m が 3.50 での結果を示した。**Fig. 6** と同様に、時間の経過とともにスケール粒子が表面に析出している。**Fig. 6** と比較してみると、粒子の分布は異なっているが、スケール粒子数には大きな変化がみられない。

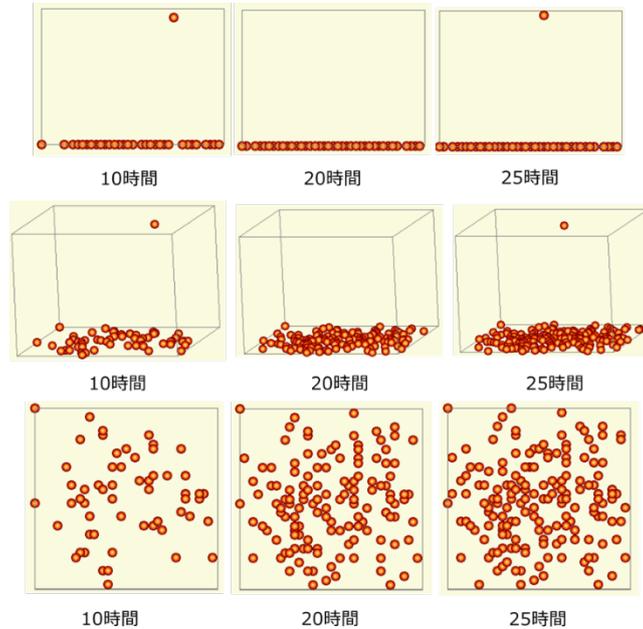


Fig. 6 スケール生成シミュレーション結果から得られた RO 膜面のスナップショット。球状粒子がシリカスケールを表す。(上段, 中断) 側面図, (下段) 上面図。($SI_m = 1.60$)

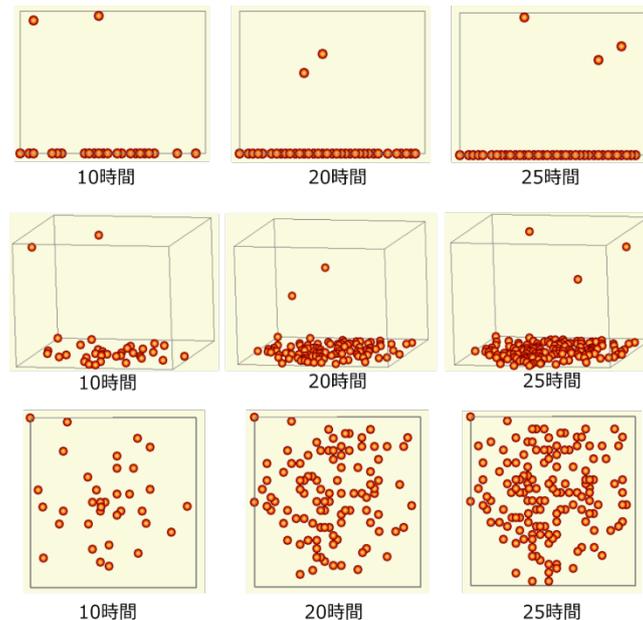


Fig. 7 スケール生成シミュレーション結果から得られた RO 膜面のスナップショット。球状粒子がシリカスケールを表す。(上段, 中断) 側面図, (下段) 上面図。($SI_m = 3.50$)

異なるシリカ濃度におけるシミュレーション結果から、シリカスケール粒子の表面被覆率の濃度依存性を求めた。その結果を Fig. 8 に示す。いずれのシリカ濃度でも表面被覆率は時間とともに線形に増加しているが、シリカ濃度に対する依存性はみられなかった。Fig. 9 には、表面被覆率のシミュレーションと実験値[1]との比較結果を示した。シミュレーションによる表面被覆率は、 SI_m が 1.60~2.10 の低濃度においては、実験値とほぼ一致していることがわかる。しかしながら、それより高濃度領域では、実験値の被覆率は時間経過とともに大幅に増加しており、シミュレーション結果とは大きな乖離がみられた。

高濃度領域でシミュレーションと実験値に乖離がみられた要因について考察する。今回のシミュレータでは、膜表面に到達するシリカ粒子数は濃度に比例しており、低濃度と高濃度では、表面に到達するシリカ粒子は約 2 倍の違いがあり、付着確率が一定であることから表面被覆率は濃度に比例して増加するはずである。被覆率が濃度に比例しなかった要因としては、Fig. 7 にもみられるように今回のシミュレータでは単層吸着しか想定していなかったことがあげられる。堆積した粒子の上部に拡散してきた粒子は、付着せずにランダム方向に再拡散するものと仮定している。したがって、低濃度では実験値を良好に再現していることから、 $SI_m < 2.10$ の濃度条件で

は単層吸着が支配的であり、それより高濃度の条件では多層吸着が起こっていると想定される。膜表面の電子顕微鏡観察から、高濃度領域では粗大粒子が表面に析出していることが報告されている^[1]。つまり、表面に吸着したスケール粒子を核として多層吸着が起こり、さらに表面拡散によって粒子が非被覆表面にも広がることで、結果として高濃度条件では表面被覆率が増加していると考えられる。

多層吸着の影響を考察するために、表面被覆率への多層吸着の寄与を次式によって求めた。具体的には、今回求めた被覆率に、次式で示される多層吸着による被覆率増加分 θ_N を加算して評価した。

$$\frac{N \times x}{A} = \theta_N$$

ここで、 A はセルにおける膜表面積である。実験値とのフィッティングによって求められた x の値は、 1.34×10^{-2} ($SI_m=2.1$)、 1.73×10^{-2} ($SI_m=2.72$)、 2.23×10^{-2} ($SI_m=3.5$) であった。 x は SI_m が増加すると増加した。これらの値は今回シミュレーションで用いた膜面への付着確率よりも大きい。膜面での濃度分極が大きくなるような操作条件では、多層吸着の影響がスケール生成のモデル化において無視できないことがわかる。

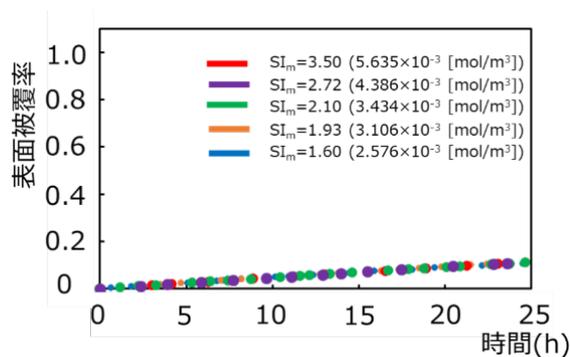


Fig. 8 異なるシリカ濃度での表面被覆率のシミュレーション結果

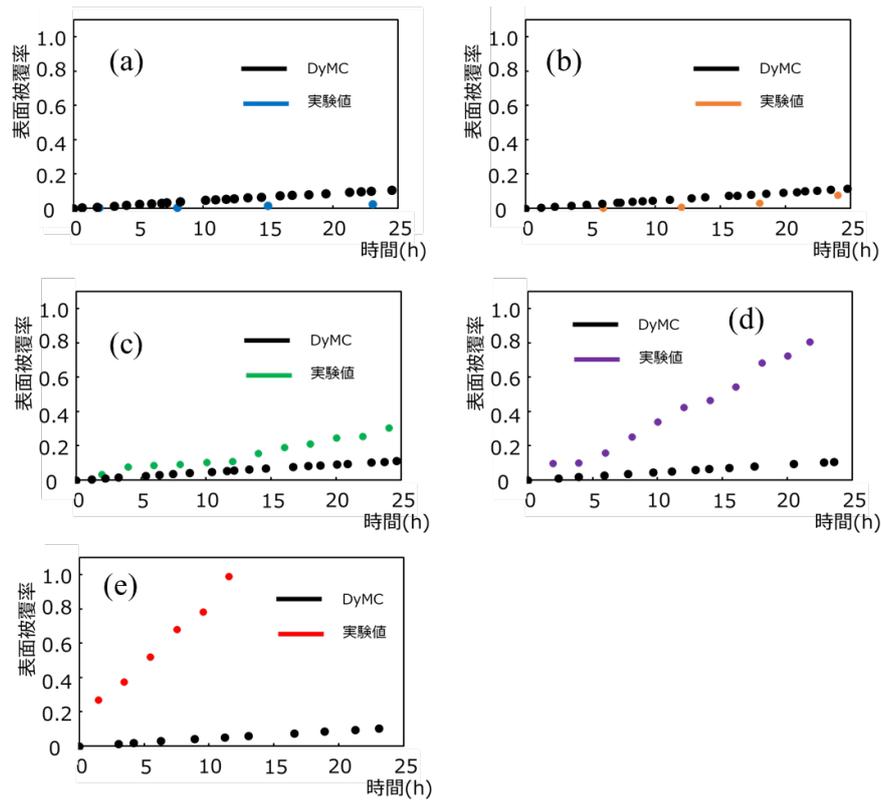


Fig. 9 異なるシリカ濃度での表面被覆率のシミュレーション結果と実験値^[1]の比較。
 (a) $SI_m = 1.60$, (b) $SI_m = 1.93$, (c) $SI_m = 2.10$, (d) $SI_m = 2.72$, (e) $SI_m = 3.50$ 。

4. 今後の課題

DyMC 法をベースとして、RO 膜面におけるスケール析出現象を再現し、解析することができるスケール生成模擬シミュレータを開発した。また、このスケールシミュレータに必要な入力パラメータである付着確率、および表面反応点密度を、分子動力学法と量子化学計算で非経験的に見積もった。RO 膜表面におけるケイ酸によるスケール生成を対象として、実験条件を模した RO 膜の表面被覆率の時間変化をシミュレーションした。シミュレーション結果は、表面シリカ濃度が低い条件では既報の実験値とよく一致した。一方、高濃度条件では一致せず、これは多層吸着の影響と推察された。

今後は多層吸着も考慮できるようにシミュレータを改良する必要がある。また、pH や第三成分を考慮した複雑なスケール生成モデルを組み込むことも可能であるので、そのような複雑系への適用を進めることで、将来的にはスケールが析出しない最適な運転条件の探索に有用なツールとなることが期待される。

5. 文献

1. J. Thompson, A. Rahardianto, S. Kim, S. Bilal, R. Breckenridge, Y. Cohen, *J. Membrane Sci.*, 528 (2017) 346–358.
2. H. Takaba, S. Nakao, *J. Chem. Eng. Japan*, 36 (2003) 1364-1369.
3. H. Takaba, T. Suzuki, S. Nakao, *Fluid Phase Equilibria*, 219 (2004) 11-18.

Development of a Mesoscale Scale Simulator for Virtual Experiments on Complex Scaling Deposition Phenomena

Hiromitsu Takaba

Kogakuin University

Summary

RO membranes are widely used in seawater desalination and water treatment. In such processes, sparingly soluble salts can exceed their solubility limit and precipitate on the membrane surface, forming scale that degrades membrane performance. Increasing water recovery and concentration ratio has made scale formation more complex. In brine treatment of groundwater and water purification process, organic substances from biological sources are often present along with inorganic salts. These organics can act as nucleation sites, while multivalent ions accelerate scaling. As a result, scale formation in practical RO processes involves complex interactions, making analytical modeling difficult. Additionally, some types of scale form over several years, requiring significant time to explore optimal treatment conditions. To address this, we developed a simulator that models scale formation on RO membrane surfaces at the mesoscale (micron size level). The simulator focuses on early-stage mechanisms such as supersaturation, nucleation, precipitation, and deposition. We employed the dynamic Monte Carlo (DyMC) method to simulate diffusion, reaction, and precipitation of scale components. Input parameters such as diffusion coefficients and surface attachment probabilities were derived theoretically by using computational chemistry methods. In this report, the simulation results were validated against experimental data on silica scaling. Good agreement was observed at low silica concentration conditions, while discrepancies at high silica concentration conditions suggested multilayer adsorption effects. Developed simulator can also incorporate factors such as pH and third-component effects, allowing application to more complex scaling systems. This tool is expected to contribute to the identification of optimal operating conditions that prevent scale formation in actual RO membrane processes.