

陽イオン交換反応が飽和多孔質媒体中のコロイド輸送に与える影響

Effects of Cation Exchange on Colloid Transport in Saturated Porous Media

○東陸太郎 濱本昌一郎 西村拓

○Rikutaro Higashi, Shoichiro Hamamoto, and Taku Nishimura

1. はじめに

自然土壌中には粘土鉱物や腐植などの様々なコロイド粒子(ナノ・マイクロスケールの微粒子)が存在している。比表面積が大きく、表面荷電を有しているという特徴により、コロイド粒子が、粒子表面に重金属イオンなどの汚染物質を吸着し輸送担体として働く事例が報告されている。従って、土壌(多孔質媒体)中におけるコロイド粒子の輸送特性の把握は環境工学上重要な課題である。これまで、コロイド粒子の輸送特性は間隙水の pH やイオン強度、存在するイオンの価数によって影響を受けることが知られている(Zhou et al., 2011)。一方で、土壌内で陽イオン交換反応が生じる際のコロイド粒子の沈着・脱離などの挙動については未解明な点が多い。そこで本研究では豊浦砂を充填したカラムを用いたコロイド輸送実験を行い、 Ca^{2+} と Na^+ の陽イオン交換反応を伴うコロイド粒子の流出特性を明らかにすることを目的とした。

2. 試料および実験方法

実験に用いたコロイド粒子は平均粒径 500 nm 及び 200 nm のカルボキシラテックス粒子(CL)である。2 または 0.5 mM に調整した CaCl_2 水溶液に対して CL を添加し、コロイド粒子濃度が 10.25 mg L^{-1} の CL 懸濁液を作成した。pH は NaHCO_3 を添加することで 7.8 に調整した。充填試料には平均粒径 200 μm の豊浦砂を用いて、直径 5.0 cm、高さ 6.0 cm のカラムに、間隙率 0.39 となるように水中充填した。

豊浦砂を充填したカラムに CL 懸濁液と同じ pH 及びイオン強度に調整(pH の調整には NaHCO_3 、イオン強度の調整には CaBr_2 を使用)したコロイドを含まない電解質水溶液(バックグラウンド水溶液, BG 水溶液)を通水し、その後 CL 懸濁液(Phase 1)、BG 水溶液(Phase 2)、純水(Phase 3)の順で通水した。続けて豊浦砂表面において陽イオン交換反応を生じさせるため、 NaCl 水溶液をカラムに通水した(Phase 4)。

NaCl 濃度は 10 または 50 mM とし、pH は NaHCO_3 の添加により 7.8 に調整した。最後に再び純水を通水し、豊浦砂粒子表面に沈着した CL の洗い流しを行った(Phase 5)。実験条件及び各 Phase で通水した溶液のまとめを表 1 に示した。一定フラックス条件($6.03 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$)で通水し、CL 懸濁液の通水開始から約 0.3 PV(PV: 流出流量/間隙体積)ごとに流出液を採取した。その後流出液の pH, 電気伝導度, 吸光度, イオン濃度を測定した。なお予備試験結果から、波長 420.0 nm の吸光度(平均粒径 500 nm の CL)及び波長 350.0 nm の吸光度(平均粒径 200 nm の CL)と、コロイド粒子濃度に明確な線形関係が得られたことから、本研究では吸光度から流出液のコロイド粒子濃度を算出して用いた。

表 1: 実験条件および通水溶液のまとめ

Experimental Conditions and Chemical Property of Solutions

実験条件	【Ctrl】	【High-Na】	【Low-Ca】	【Sml-CL】
コロイド粒子平均粒径	500 nm		200 nm	
Phase 1 CL懸濁液 (CaCl_2)	2 mM	2 mM	0.5 mM	2 mM
Phase 2 BG水溶液 (CaBr_2)	2 mM	2 mM	0.5 mM	2 mM
Phase 3	純水 (Pure Water)			
Phase 4 NaCl水溶液	10 mM	50 mM	10 mM	10 mM
Phase 5	純水 (Pure Water)			

東京大学大学院農学生命科学研究科 Graduate School Agricultural and life Sciences, The University of Tokyo

キーワード コロイド・粘土, 溶質移動, 土壌の物理化学的性質

3. 結果と考察

図1にカラム通水実験によって得られたCLの流出濃度曲線を示す。まず Control (Ctrl) 条件では Phase 1 においてCL懸濁液通水中、相対濃度0.03-0.04のCLの流出が見られた。Phase 3 において純水を通水すると、Phase 切り替えからおよそ1 PVの、カラム内部の間隙水のイオン強度が減少した時点で相対濃度0.53をピークとするCLの流出が確認された。

Phase 4 においてNaCl水溶液を通水中、すなわち豊浦砂表面においてCa²⁺とNa⁺の陽イオン交換反応が進行中、CLの流出は確認できなかった。一方、Phase 5 で再び純水を通水し間隙水のイオン強度を下げると、相対濃度3.40をピークとするCLの流出が確認された。

以上のCtrl条件でみられたCLの沈着・脱離の挙動はHigh-Na条件、Low-Ca条件、Small-CL (Sml-CL) 条件でカラム通水実験を行った際も同様であった。

各Phaseにおいて異なる水溶液通水中のコロイド粒子と豊浦砂粒子の相互作用エネルギーを、DLVO理論を用いて、ファンデルワールス引力と静電的斥力の和として計算した。計算の結果Phase 4を代表する10 mM NaCl水溶液中において二次極小の存在が確認された。これにより陽イオン交換反応進行中もCLは豊浦砂表面に沈着し、Phase 4において流出が確認できなかったと考えられる。(図2)

平均粒径200 nmのCLと豊浦砂の相互作用エネルギーについても同様の結果が得られた(結果非掲載)が、10 mMのNaCl下での二次極小の値の絶対値が小さくなっており、200 nmより小さい粒径のコロイド粒子を使用することでNa⁺の存在下、つまり陽イオン交換反応の進行中コロイド粒子が流出する可能性もある。

4. まとめ

本研究では、豊浦砂表面において陽イオン交換反応が進行している際、CLは沈着しており、陽イオン交換反応終了後、間隙水のイオン強度が下がれば、脱離するという流出特性を確認した。またCLの沈着には二次極小との関連があることが考えられる。今後は流速やコロイド粒子の種類といった実験条件についても検討する予定である。

参考文献: Zhou, D. M., Wang, D. J., Cang, L., Hao, Z., and Chu, L. Y. (2011): Transport and re-entrainment of soil colloids in saturated packed column: effects of pH and ionic strength, J Soils Sediments, 11, 491-503

謝辞: 本研究は文科省卓越研究員事業, JSPS 科学研究費助成(18H01530)の補助を受けた。ここに記してお礼申し上げます。

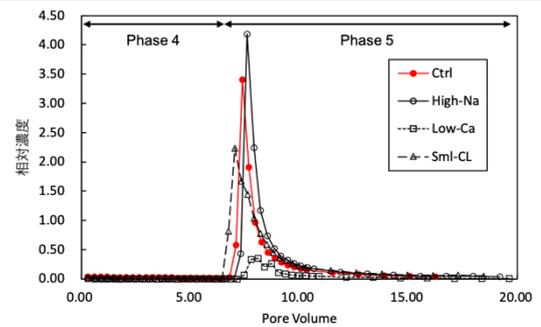
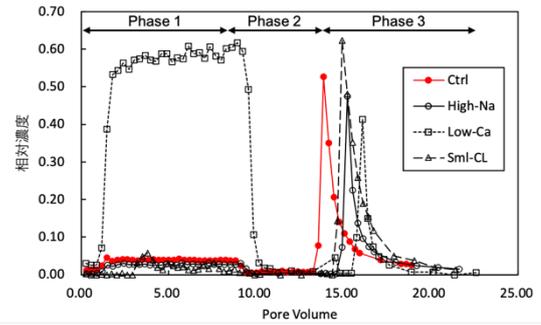


図 1: コロイド粒子の相対濃度流出曲線
Phase 1-3(上), Phase 4-5(下)

Representative breakthrough curves for CL

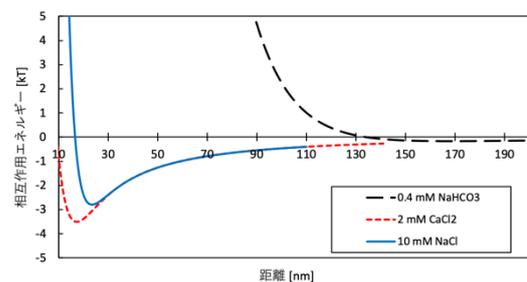


図 2: 500 nmCLと豊浦砂表面間の相互作用エネルギー
豊浦砂表面から10 nm-200 nmの領域
Total DLVO interaction energy: secondary minimum for
500 nm CL-Toyouura sand interaction