

## 粒子充填カラムにおけるモデルコロイド粒子の沈着過程 Deposition process of model colloidal particles in a column

○小林幹佳\*, 大川優\*\*, 山田将一\*\*

Motoyoshi KOBAYASHI, Masaru OOKAWA, Shouichi YAMADA

### 1. はじめに

水処理における濁質成分の深層ろ過や土壌中のコロイド輸送を予測し制御する上では、粒子充填カラム内でのコロイド粒子の輸送・沈着過程を十分に理解することが有効となる。

これまでの理論的・実験的な研究から、カラム充填粒子とコロイド粒子間ならびにコロイド粒子間の電気二重層 (EDL) 相互作用および流体力学的相互作用が、沈着過程に多大な影響を及ぼすことが指摘されている。しかしながら、粒子充填カラムにおける沈着の後期過程において、上記の相互作用の影響を系統的に調べた実験例は見当たらない。

そこで本研究では、表面電位が pH に依存するジルコニアボールのカラム充填層においてモデルコロイドであるラテックス粒子の沈着実験を行い、沈着過程に与える pH すなわち静電相互作用の影響を検討した。

### 2. 方法

#### 2. 1. 試料

カラム充填粒子にはジルコニアボール (東ソー製, 直径  $d_c=0.326$  mm) を、コロイド粒子には sulfate 基を持つラテックス (IDC 製, 直径  $2.0$   $\mu\text{m}$ ) と carboxyl 基を持つラテックス (IDC 製, 直径  $0.51$   $\mu\text{m}$ ) を用いた。sulfate ラテックスの表面電荷密度は pH, イオン強度によらずほぼ一定である。これに対して、ジルコニアボールと carboxyl ラテックスの荷電は pH に依存する。ジルコニアボールは、1 M の NaOH 溶液, 次いで純水により洗浄し乾燥した。次いで  $600$   $^{\circ}\text{C}$  で加熱後, 室温で保管しておいたものを使用した。

#### 2. 2. 荷電特性

ジルコニアとラテックスの荷電特性は電気泳動移動度 (EPM) の pH 依存性より評価した。EPM は ZetaSizer-NANO (Malvern 製) を用いて測定した。ジルコニアの EPM 測定はビーズの原料であるジルコニア粉末 (東ソー製, 直径  $0.34$   $\mu\text{m}$ ) について行った。

#### 2. 3. 沈着実験

アクリルカラム (内径  $1.8$  cm) に、ジルコニアボールを水中充填した。次に、充填カラムを密栓し、取り付けしたチューブを通して、ペリスタルティックポンプ (Iwaki 製, PST-050) を用いてカラムへ送液した。この際、カラムを飽和状態にするために流れは上向きとした。送液時の流量は  $0.15$   $\text{cm}^3/\text{s}$  であった。実験時の充填層の高さは  $3.1$  cm, 間隙率は  $0.37$  であった。

送液は、ラテックスを含まない所定の pH で  $1$  mM KCl 溶液を流した後、同様の pH,  $1$  mM KCl に調整したラテックス懸濁液を流した。流入液の粒子濃度  $C_0$  は sulfate ラテックスで  $75$  mg/L, carboxyl ラテックスで  $100$  mg/L とした。所定の時間間隔ごとにカラムからの排出液の吸光度を分光光度計により測定し、吸光度から排出液の粒子濃度  $C$  を求め、ブレイクスルーカーブ (BTC)

を得た。同様の実験を pH を系統的に変化させて実施した。

## 2. 4. 理論的解析

コロイド粒子の沈着過程を組み込んだ次元の移流分散方程式により BTC の実験結果を解析した。沈着過程の記述には、ろ過理論に基づく初期沈着速度と random sequential adsorption (RSA) 型の動的ブロッキング関数を用いた。理論値と実験値との比較から、コロイド粒子と充填粒子との沈着効率 $\alpha_{pc}$ 、多層沈着効率 $\alpha_{pp}$ 、最大被覆率 $\theta_{max}$  に関係付けられるブロッキングパラメータ $\beta$ が評価できる。

## 3. 結果と考察

Fig. 1 に、EPM の実験結果を示す。この図から、ジルコニアの EPM は pH に依存し、pH が 6.5 以下では正に、7.5 以上では負に帯電していることがわかる。また、carboxyl ラテックスの EPM も pH に依存し pH が 3 以上で負に帯電していること、sulfate ラテックス粒子の EPM が pH によらずほぼ一定で負に帯電していることがわかる。

Fig. 2 に一例として pH 5 付近における sulfate ラテックスの BTC の実験結果 (○) と計算結果 (実線) を示す。この pH では、ラテックスは負に、ジルコニアは正に帯電しているので、初期にはラテックスがジルコニア表面に沈着する。しかし沈着が進むと、沈着したラテックスが、次に衝突してくるラテックスの沈着を阻害する、いわゆるブロッキング効果が現れる。そのため、流出するラテックスの濃度が徐々に流入濃度に近づく。適切なブロッキングパラメータ $\beta$ を選ぶことにより、計算値は BTC の実験値を表現できていることがわかる。

Fig. 3 には、ブロッキングパラメータ $\beta$ から算出した最大被覆率 $\theta_{max}$  が pH に対してプロットされている。記号 (○, ●) は実験からの推定値であり、実線と破線は RSA によるシミュレーション結果と EDL 相互作用を組み合わせた計算値を表す。 $\theta_{max}$  は sulfate ラテックスでは pH によらずほぼ一定であるのに対して、carboxyl 粒子では pH の増加とともに小さくなっている。これは pH の増加により、carboxyl ラテックス間の EDL 斥力が増加し、沈着した粒子間の距離が広くならざるを得なくなったためと考えられる。また、実験値は RSA による計算値よりも小さい。これは流体力学的相互作用の影響による shadow 効果が現れたためと考えられる。

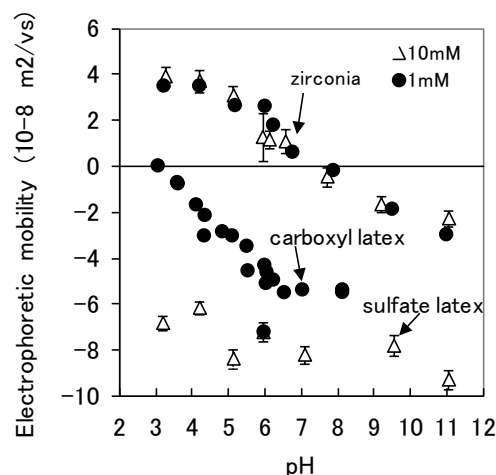


Fig.1 Electrophoretic mobility vs. pH.

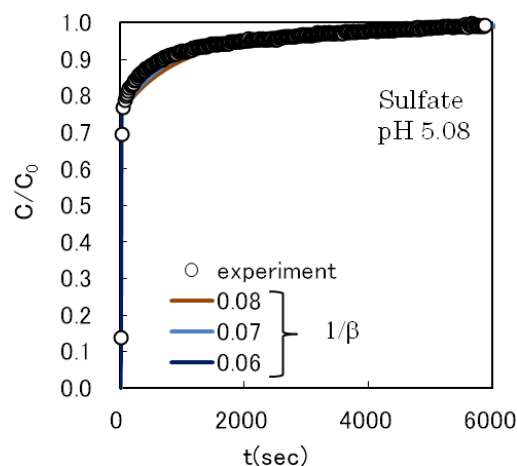


Fig.2 Breakthrough curve of sulfate latex.

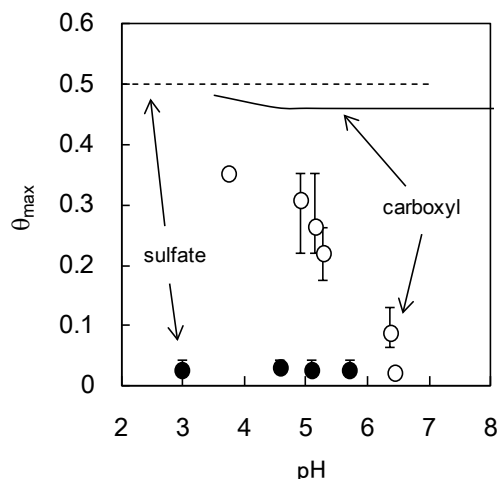


Fig.3 Maximum surface coverage vs. pH.