

飽和豊浦砂中のコロイドシリカの輸送における荷電特性の影響
 Effect of surface charge characteristics on the transport of colloidal silica in
 saturated Toyoura sand

○藤田洋輔、小林幹佳

Yosuke Fujita, Motoyoshi Kobayashi

1. 背景

土壤汚染の原因物質は難溶性であるものが多く、汚染物質が単体で移動する可能性は低い。しかし、汚染物質が移動性のあるコロイド粒子に付着した場合、粒子の移動に伴い汚染物質は土壤中を速やかに移動する。汚染物質の拡散予測や土壤浄化の効率的実施には、土壤中のコロイド輸送現象を明らかにすることが求められる。

土壤中のコロイド輸送現象は、移流・分散によるコロイド粒子の移動と土壤マトリックスへの沈着の2つの過程に分けることができる。このうち、沈着過程はコロイド粒子と土壤マトリックスの間に作用する van der Waals 引力と静電的反発力の大きさに依存する。溶液のイオン強度が増加する、もしくは粒子の荷電が減少すると、静電的反発力が減少し粒子の沈着が起こる。

土壤マトリックスに対する粒子の沈着が進行するにつれて、既にマトリックスに沈着した粒子が後続する粒子の沈着過程に影響を与える。先に沈着した粒子が後から流入する粒子の沈着を妨げる現象をブロッキングという。Kuhnen ら(2000)は砂と鉄酸化物粒子を用いたカラム実験を行い、実験結果を移流分散方程式によって解析することでブロッキング現象に対するイオン強度の影響を明らかにした。

しかし、ブロッキングに関する先行研究において、コロイド粒子と土壤マトリックスの荷電特性に着目した例は少ない。そこで本研究では荷電量をコントロールしたカラム実験を行い、ブロッキング現象に対する荷電特性の影響を考察する。

2. 実験試料及び方法

カラム充填材(コレクター粒子)として豊浦砂(平均直径 $274 \pm 49.8 \mu\text{m}$)を、コロイド粒子として日本触媒製のシリカ粒子(KEP-10)を用いた。両者とも主成分は二酸化ケイ素であり、pHに依存する負電荷を持つ。また、動的光散乱法により測定したシリカ粒子の流体力学的直径 $2a_p$ は $128.2 \pm 0.96 \text{ nm}$ であった。カラム実験に用いたシリカ懸濁液の濃度 C_0 を 200 mg/L とし、NaCl 及び NaHCO_3 を利用して、イオン強度を 1 mM に調整した。ブロッキング現象に対するコロイド粒子と土壤マトリックスの荷電の影響を検討するために HCl を用いて pH を調整し、pH が 4、5、6、7.4 の懸濁液を準備した。高さ 11.5 cm 、内径 3.2 cm のカラムに、砂層の高さが 8.5 cm 、間隙率が 0.43 となるように水中落下で豊浦砂を充填した。間隙流速が $1.3 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ となるようにチューブポンプで調整し、懸濁液をカラムに供給した。カラム排出液は分光光度計(APEL, PD-303)内に取付けたフローセルに送液した。波長 340 nm で吸光度を測定し、検量線をもとに吸光度をシリカ粒子の濃度 C に換算した。

3. 実験結果

実験結果を図1に示す。縦軸はカラム内への初期流入濃度をカラム排出口での濃度で除した相対濃度、横軸はカラム内への積算流入量をカラム内の水の体積で除したポアボリューム(以下 PV)である。高 pH

条件では PV=1 付近で相対濃度 C/C_0 がほぼ 1 に達するが、低 pH 条件ではシリカ粒子の流出開始が遅くなった。また低 pH 条件の場合、PV の増加につれて相対濃度が徐々に上昇する様子が観測された。

4. 解析

飽和多孔質体中のコロイド輸送現象は、次式の移流分散方程式で表される。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \bar{u} \frac{\partial C}{\partial x} - f \left[\frac{\eta^f \alpha_{pc} U}{4} B(\theta_s) + \frac{\eta^f \alpha_{pp} U}{4} \theta_s \right] C \quad (1)$$

ここで C はコロイド懸濁液の濃度、 D_e は分散係数、 \bar{u} は間隙流速である。右辺第 1 項と第 2 項はそれぞれ分散と移流による粒子の輸送を表し、右辺第 3 項は土壌マトリックスへの沈着を表す。 U は断面平均流速、 f は単位間隙体積あたりのコレクターの表面積である。(1) 式ではコロイド粒子の沈着を、コレクター粒子表面への沈着と、コレクターに沈着したコロイド粒子に対する沈着の 2 段階に分けて考える。コロイド粒子の沈着速度は反発力が作用しない条件下での、コレクター粒子のコロイド捕捉効率 η^f 及び、衝突した粒子の中で実際にコレクターに沈着する粒子の割合である沈着効率 α の積として表される。ここではコレクターへの沈着効率を α_{pc} 、コレクターに沈着した粒子への沈着効率を α_{pp} と表す。また、粒子の沈着が進行するにつれて、コロイドが沈着可能なコレクターの面積が減少する。沈着可能な面積の割合を表面被覆率 θ_s の関数として表したものが次式で表される動的ブロッキング関数 $B(\theta_s)$ である。

$$B(\theta_s) = 1 - 4\beta\theta_s + \frac{6\sqrt{3}}{\pi}(\beta\theta_s)^2 + \left(\frac{40}{\sqrt{3}\pi} - \frac{176}{\pi^2}\right)(\beta\theta_s)^3 \quad (2)$$

ここで、 β は最大表面被覆率 θ_{smax} の逆数を 0.44 倍にした ($\beta = \frac{0.44}{\theta_{smax}}$) ブロッキングパラメーターである。また、表面被覆率の時間変化は次式で表す。

$$\frac{\partial \theta_s}{\partial t} = \frac{\eta^f \alpha_{pc} U}{4} B(\theta_s) \pi a_p^2 C \quad (3)$$

(2) 式を代入した (1) 式と (3) 式を数値的に解いた。静電的反発力の影響を反映する α_{pc} 、 α_{pp} 、 θ_{smax} をパラメーターとし、実験結果と理論解が適合する値を求めた。図 1 より図 2 に示すパラメーターを用いて計算した理論値 (実線) と実測値 (記号) が良好に一致していることが読み取れる。pH が低下し粒子の荷電量が減少するにつれて、粒子とマトリックス間の静電的反発力が減少し、それぞれの衝突効率が上昇している。加えて、粒子の最大表面被覆率も pH の低下に伴い増加している。高 pH 条件では粒子の沈着が起きにくいいため、シリカ粒子はカラム内から速やかに流出する。一方、低 pH 条件では流入初期段階において、粒子の沈着が起これば相対濃度の上昇が生じないが、沈着が進むにつれてブロッキングが顕著になり、相対濃度が徐々に増加していると考えられる。

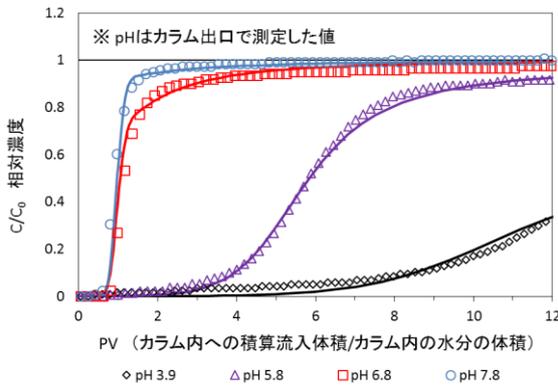


図 1 シリカ懸濁液の破過曲線 (実線は計算値、記号は実験値)

Fig. 1 Breakthrough curves of silica particles.

参考文献

- 1) F. Kuhnén, et al. (2000) *J. Colloid Interface Science*, 231(1), 32-41.

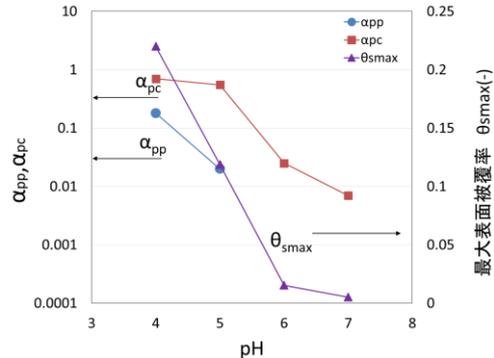


図 2 沈着効率と最大表面被覆率に対する pH の影響
Fig. 2 Capture efficiency and maximum surface coverage as a function of pH.