

多孔質媒体中のコロイドの移行過程における付着係数の評価手法

鎮守浩史* 油井三和*

放射性廃棄物地層処分の安全評価において、コロイドのフィルトレーション現象が与える影響を考慮する際に必要となる、コロイドの固相表面への付着の程度を表すパラメータを決定するための新たな手法を検討した。コロイドの付着現象を平行平板間流れ場の系で観察し、得られた付着量に関する結果から、多孔質媒体中でのコロイドの移行過程における付着係数を決定した。本手法により独立して決定された付着係数の値と、カラム実験から得た破過曲線にコロイド移行モデルでフィッティングさせるという従来の手法により決定された付着係数の値の相違は、2倍以内程度となった。

Keywords: コロイド移行, フィルトレーション, 付着

A new method was discussed to define parameters indicating the extent of colloid deposition onto solid surface, which are important to evaluate the effects of colloid filtration on radionuclide transport in a radioactive waste repository. The deposition coefficients for colloid transport in porous media were determined by the observation of colloid deposition in a parallel-plate channel. The values that were independently derived did not exceed twice as much as deposition coefficients determined by ordinary method, in which the colloid transport model was fitted to colloid breakthrough data obtained from column experiments.

Keywords: colloid transport, filtration, deposition

1 緒言

放射性廃棄物地層処分の安全評価では、核種が真性コロイドまたは擬似コロイドの状態が存在する場合、これらのコロイドの移行挙動を考慮する必要性が指摘されている。地下水中の核種は、コロイド化することにより、熱力学的に予測されるイオンとしての溶解平衡濃度以上に液相中に存在し、その移行が促進される可能性がある。一方、コロイドが固相表面に捕えられるフィルトレーション現象により核種の移行が遅延する、あるいは、固相表面に付着したコロイドが核種の固相への吸着に影響を与えることが考えられる。これらのコロイドが与える核種移行への影響の中で、フィルトレーション現象については、従来の安全評価モデル[1]では考慮されていないが、モデルの高度化と評価の不確実性の低減のためには、その必要性も含めて十分に検討すべきである。このような観点から、フィルトレーション現象を考慮した核種移行モデルによる解析が行われている[2]。

フィルトレーション現象が与える核種移行への影響を評価する場合、コロイドの固相表面への付着の程度を表すパラメータが必要となる。従来の地質媒体中でのコロイド移行モデルでは、コロイドの移行挙動を移流分散式で記述し、コロイドの付着および脱離を表す項におけるパラメータを、カラム実験により得られた破過曲線のフィッティングで決定している場合が多い。例えば、本研究で対象とする多孔質媒体中でのコロイドの移行挙動に関する既往の研究[3, 4]では、コロイド - 固相表面間物質移動過程を特徴付ける付着係数と脱離係数を用いた、次式のようなコロイド移行モデルが提案されている。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - U \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\partial S}{\partial t} \quad (1)$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} = k_d C - k_r S \quad (2)$$

C : 液相コロイド濃度
 D : 分散係数
 U : 流速 (溶液フロントの速度)
 S : 固相に付着しているコロイド濃度
 t : 時間
 x : 流れ方向の座標
 k_d : 付着係数
 k_r : 脱離係数

このコロイド移行モデルは、本研究で対象としているコロイド、固相共に表面が負に帯電している条件では、(1)式の移流分散式および(2)式の付着コロイド量の時間変化を表す式からなり、コロイド - 固相表面間の付着および脱離現象を一次反応として扱っている。付着係数と脱離係数の決定は、コロイドの移行挙動を調べるカラム実験により得られた破過曲線に、(1)式と(2)式による計算結果をフィッティングさせる方法で行われることが多い。しかし、この方法は、カラム実験における流出液中のコロイド濃度変化の測定結果のみに依存しており、付着現象の直接的な観察による現象の理解に基づいた決定法ではないため、核種移行評価モデルに適用するには信頼性が十分ではない。

そこで、本研究では、コロイド - 固相表面間物質移動過程に関する係数を決定する、より直接的な別の方法として、コロイド溶液の流れる平行平板間流れ場中にある固相表面を観察することにより、固相表面に付着しているコロイドの数の経時変化を測定し、その結果から付着係数を評価する手法について検討した。

2 理論

本研究では、付着現象の観察を平行平板間流れ場の系で実施し、得られた付着量についての結果から、多孔質媒体

Evaluation of deposition coefficients in colloid transport through porous media, by: Hirofumi Chinju (chinju@tokai.jnc.go.jp), Mikazu Yui
 * 核燃料サイクル開発機構 東海事業所 処分研究部 Waste Isolation Research Division, Tokai Works, Japan Nuclear Cycle Development Institute 〒319-1194 茨城県那珂郡東海村村松 4-49

中でのコロイドの移行過程における、付着係数を評価する。その際、流れ場の異なる系における付着現象を比較することになるため、それぞれの流れ場での付着量について、理論的な検討が必要となる。そこで、平行平板間流れ場と多孔質媒体を模擬する均一固相球充填媒体中の流れ場における固相表面への物質移動をシャーウッド数 Sh で評価することとした。シャーウッド数は、固相表面での濃度勾配を表す無次元数であり、流れ場における固相表面への物質移動速度の指標として用いられる。ここで、流れ場の違いのみによる物質移動量の違いに着目するため、コロイドが固相表面の近傍にあり、両者の表面間距離が $\sim 10^2$ nm 程度で働くと考えられる DLVO 力等の表面間力については考慮せず、固相表面への単位時間、単位面積当りの物質移動量を付着フラックスとして評価した。

平行平板間流れ場における固相平板表面への物質移動量 Sh_{theo} は、ペクレ数 Pe を用いて、(3)式のように表される [5] (Fig. 1 (a)参照)。

$$Sh_{theo} = \frac{1}{\Gamma(4/3)} \left(\frac{2Pe}{9\bar{x}} \right)^{1/3} \quad (3)$$

ただし、

$$\Gamma(4/3) = 0.89 \quad (4)$$

であり、流れ方向の座標 x 、平行平板間隔 $2b$ 、平均流速 v_{mean} 、コロイドの半径 a 、コロイドの拡散係数 D_c 、流量 Q 、流れ場の幅 W 、ボルツマン定数 k 、絶対温度 T 、溶液（純水）の粘性係数 μ を用いて、

$$\bar{x} = x/b \quad (5)$$

$$Pe = \frac{3v_{mean}a^3}{2b^2D_c} \quad (6)$$

$$v_{mean} = \frac{Q}{2bW} \quad (7)$$

$$D_c = \frac{kT}{6\pi\mu a} \quad (8)$$

である。ここで、平行平板間流れ場における固相平板表面への付着フラックス j_{theo} は、この系において定義されるシャーウッド数 Sh_{def} との関係式を用いれば、(9)式のように表される。そこで、(9)式により、(3)式で求めた Sh_{theo} の値を Sh_{def} に代入することで j_{theo} を求めることができる [6]。

$$j_{theo} = \frac{D_c C}{a} Sh_{def} \quad (9)$$

一方、多孔質媒体を模擬する均一固相球充填媒体の系については、媒体中の単一固相球への付着現象を考える。局所の付着フラックスを固相球全表面について積分することにより、単位時間、単一固相球当りの付着コロイド数 I は、固相球の半径 R 、流れ方向の軸に対する角度 θ 、固相球が充填されていることによる流れ場への影響を表すパラメータ A_s [7] を用いて、(10)式のように表される [8]。した

がって、単位時間、単位面積当りの付着コロイド数 (I の平均値) i は、(11)式のように表される (Fig. 1 (b)参照)。

$$I = \frac{A_s^{1/3} D_c C R^{4/3}}{1.15} \left(\frac{3U}{4D_c} \right)^{1/3} \cdot 2\pi \cdot \int_0^\pi \frac{\sin^2 \theta}{\left(\theta - \frac{\sin 2\theta}{2} \right)^{1/3}} \quad (10)$$

$$i = \frac{I}{4\pi R^2} \quad (11)$$

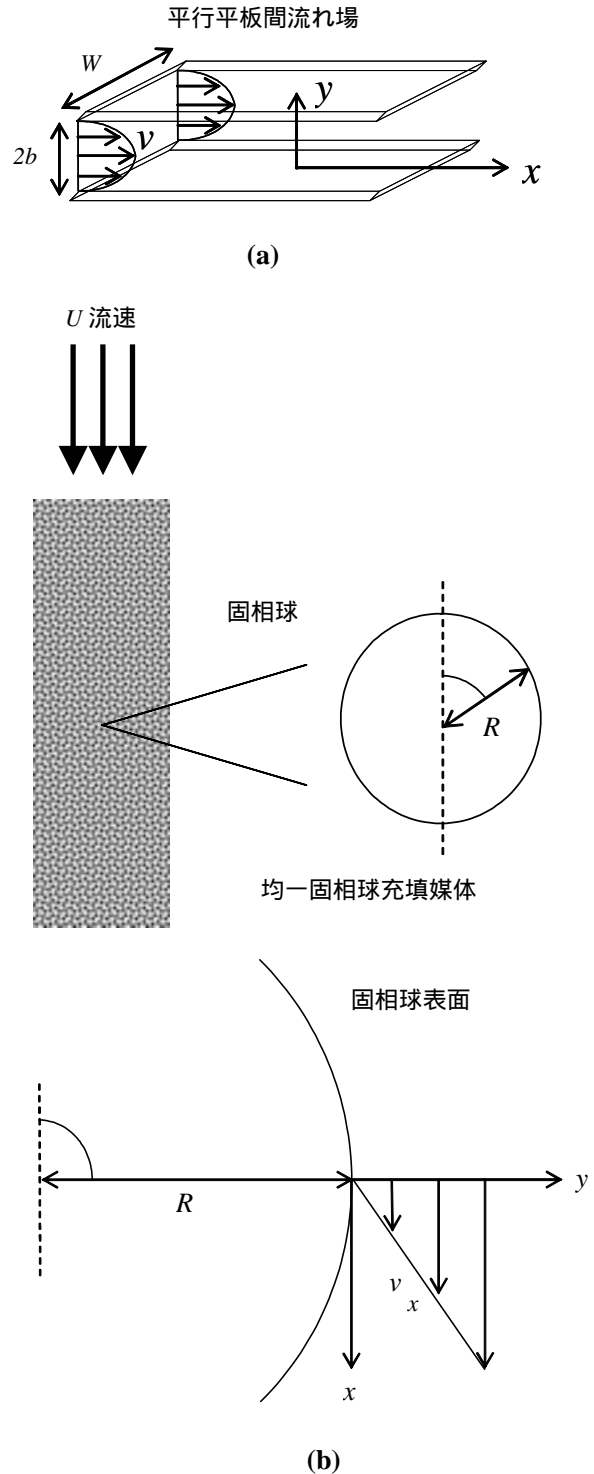


Fig. 1 Schematic description of the flow field in a parallel-plate channel and the flow field on the surface of a single solid particle in a packed-bed column.

なお、コロイドは、単層で不規則に分散して固相表面に付着することが、後述の付着現象観察において確認されており、また、液相中に含まれるコロイドの数に比べて、付着するコロイドの数は十分に少ないことから、局所の付着フラックスを固相球全表面について積分するという方法は、妥当であると考えられる。

以上の解析結果から、平行平板間流れ場における固相平板表面への付着フラックス j_{theo} と、均一固相球充填媒体中の単一固相球表面への単位時間、単位面積当りの付着コロイド数 i が一致するような実験条件では、これらの流れ場の異なる系における付着フラックスが等しいと考えることができる。このような実験条件を設定するためには、実験における流速を、 j_{theo} と i が一致するように決めればよい。しかし、本研究では、固相表面近傍での流速が与えるコロイドの脱離への影響を考慮して、固相表面での速度勾配に着目した。固相表面に付着したコロイドは、流れ場から受ける流体力学的な力により脱離する可能性がある。そこで、流れ場の異なる系における脱離の影響の差を小さくするために、以下のように実験での流速を設定した。平行平板間流れ場中の放物線状の速度分布における固相表面での速度勾配は、平均流速を用いて(12)式のように表される[5]。また、均一固相球充填媒体中の単一固相球の表面に着目すると、流れ方向の軸に対して 90° の位置での速度勾配は、(13)式のように表される[8]。これらの固相表面近傍での速度勾配が一致するように、付着現象観察およびカラム実験での流速を設定した(Fig.1 参照)。

$$\left. \frac{\partial v}{\partial y} \right|_{y=0, 2b} = \frac{3v_{mean}}{b} \quad (12)$$

$$\frac{\partial v_x}{\partial y} \Big|_{y=0} = \frac{3A_s U}{2R} \quad (13)$$

v : 平行平板間流れ場中の速度

v_x : 固相球充填媒体中の流れ場における球表面での速度の x 成分

実験では、平行平板間流れ場の系で実施した付着現象の観察結果から得られた付着フラックスを、カラム実験で用いる固相球充填カラム単位体積中の全固相球表面積倍し、多孔質媒体単位体積当りの付着コロイド数の時間変化を求め、付着係数を評価した。この際、実験における流速の設定において、 j_{theo} と i が一致していないことに対する補正を行った(4. 結果と考察参照)。

Fig. 2 には、付着係数の評価手順を示した。室内実験では、均質系に限らず不均質系においても、従来のカラム実験による手法とは独立して、付着現象観察と付着量の理論的考察による手法を用いて付着係数を得ることができる。今後、原位置の地質媒体を用いたカラム実験結果の解析に、これらの二通りの手法により評価された付着係数を適用することで、精度の高い核種移行評価モデルの検証が可能となる。

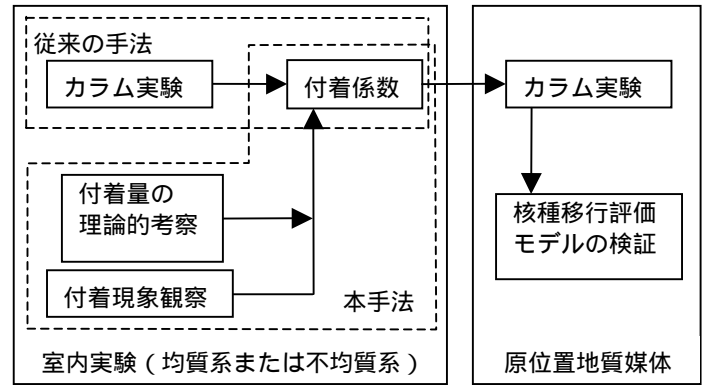


Fig. 2 Evaluation procedure of deposition coefficients in colloid transport.

3 実験方法

3.1 付着現象観察

平行平板間流れ場の系において付着現象の観察を行った。付着現象観察装置概略図を Fig. 3 に示す。コロイドを付着させる固相として 2 枚のガラス平板 (49 mm×29 mm×厚さ 1 mm) を用い、これらを厚さ 1 mm のゴム板を介して挟んで固定して、固相に付着したコロイドの観察用フローセルを作製した。コロイドには粒径 940 nm の蛍光球形ポリスチレンラテックスコロイド (Duke Scientific Corporation) を用い、 10^{-1} M または 10^{-2} M の NaCl 水溶液に 20 mg/l の濃度で分散させた溶液として使用した。コロイド溶液は、送液ポンプによりセルの一端から 1.3 ml/min の流量で流入させ (観察部での平均流速は 16 cm/min)、その反対側から流出させるようにした。使用したコロイドは表面基がサルフェート基であり、実験に用いる溶液中ではガラスと同様に表面は負に帯電していると考えられる。こ

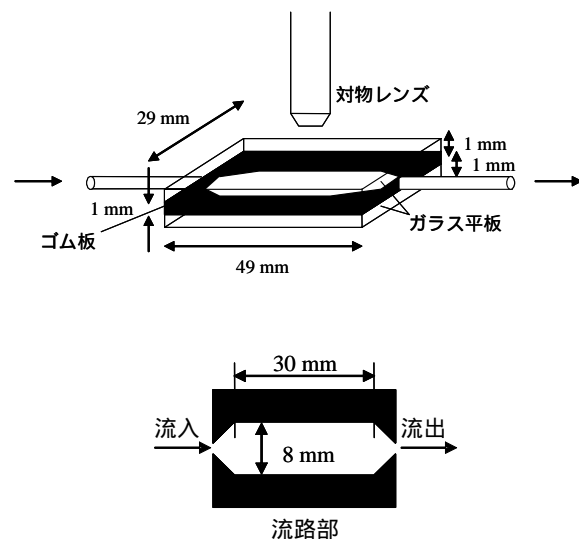


Fig. 3 Schematic description of the parallel-plate flow cell.

これは、地下環境で想定される条件と同様である。観察は、落射式蛍光装置を搭載した光学顕微鏡 (Nikon ECLIPSE E400) に倍率 10 倍または 50 倍の長作動距離対物レンズ (Nikon LU Plan) を装着して行った。この際、蛍光コロイド粒子の励起波長である 468 nm 付近の波長のみを透過するフィルタを通して光を照射し、508 nm の発光波長で蛍光を発するコロイドを観察した。観察の対象としたのは上側のガラス平板表面に付着したコロイドで、光学顕微鏡に接続したデジタルカメラ (Nikon COOLPIX 995) で観察画像を適時撮影した。観察画像はパーソナルコンピュータにより画像解析を行い、付着コロイド数を求めた。なお、本実験におけるレイノルズ数 Re は、溶液の動粘性係数を用いて、 $Re = 2bv_{mean}/\nu = 2.7$ であり、本実験は、(3)式の適用に必要な定常の層流という流体力学的条件を満たしている。また、観察箇所についての制限はないが、流路の入口および出口部での流れの乱れを避けるため、流路の中央部を観察した。これは、既往の研究[6]と同様である。

3.2 カラム実験

多孔質媒体を模擬した固相球充填カラムを用いてカラム実験を行った。カラム実験装置概略図を Fig. 4 に示す。ガラスビーズは実験で使用する前に、超音波洗浄器の水浴内で、 3×10^{-1} M の HCl 溶液と純水による洗浄をそれぞれ順に行った後に、60 の恒温槽内で乾燥させた。固相球には、平均の直径が 0.39 mm のガラスビーズ (東新理興) を用い、内径 1cm のガラスカラム (柴田科学) に、カラム長さ 30 cm の場合は 35g、10cm の場合は 12g を充填した。コロイド溶液には、付着現象観察の場合と同様に、粒径 940nm のコロイドを、 10^{-1} M または 10^{-2} M の NaCl 水溶液に 20mg/l の濃度で分散した溶液を用いた。流速は、前述した手法により、3.2 mm/min (流量は 0.10 ml/min) と設定した。流出液をフラクションコレクターで分取後、分光光度計によりコロイド濃度を測定した。

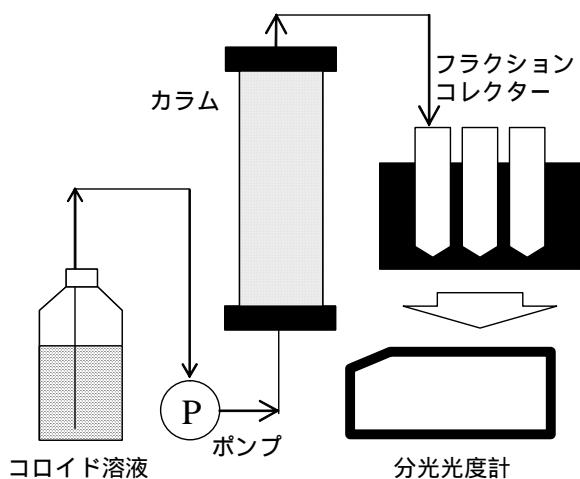


Fig.4 Schematic description of the packed-bed column experiment.

4 結果と考察

付着現象観察においては、コロイドが単層で不規則に分散してガラス平板表面に付着している様子が観察された。付着コロイドの観察結果から、コロイドのガラス平板への付着フラックスを以下のようにして求めた。既往の研究[9]によると、固相表面の単位面積当りの付着コロイド数は、付着したコロイドの脱離や、付着したコロイドが後続のコロイドの付着を阻害するブロッキングという現象を考慮すると、時間に対して非線型となり、(11)式のように表すことができる。

$$n(t) = \frac{j_0}{\beta} (1 - e^{-\beta t}) \quad (11)$$

$n(t)$: 固相表面の単位面積当りの付着コロイド数
 j_0 : 初期の付着フラックス
 β : 脱離およびブロッキングの効果を表すパラメータ

測定した付着コロイド数の経時変化を Fig. 5 および 6 に示した。それぞれの結果は、溶液の NaCl 濃度が 10^{-2} M の場合 (Fig. 5) と 10^{-1} M の場合 (Fig. 6) であり、観察領域はそれぞれ、 $720 \mu\text{m} \times 530 \mu\text{m}$ 、 $138 \mu\text{m} \times 104 \mu\text{m}$ の範囲であったが、ここでは $100 \mu\text{m}^2$ 当りの付着コロイド数 N として示してある。また、測定結果のプロットを(11)式によりフィッティングした曲線を Fig. 5 および 6 中に示した。このフィッティングにより求めた j_0 と β の値はそれぞれ、溶液の NaCl 濃度が 10^{-2} M の場合が $j_0 = 1.6 \times 10^{-3}$ particles/min $\cdot 100 \mu\text{m}^2$ 、 $\beta = 1.9 \times 10^{-3}$ 1/min であり、 10^{-1} M の場合が $j_0 = 1.0 \times 10^{-2}$ particles/min $\cdot 100 \mu\text{m}^2$ 、 $\beta = 6.9 \times 10^{-4}$ 1/min であった。

Fig.7 および 8 にはカラム実験の結果を示した。実験結果

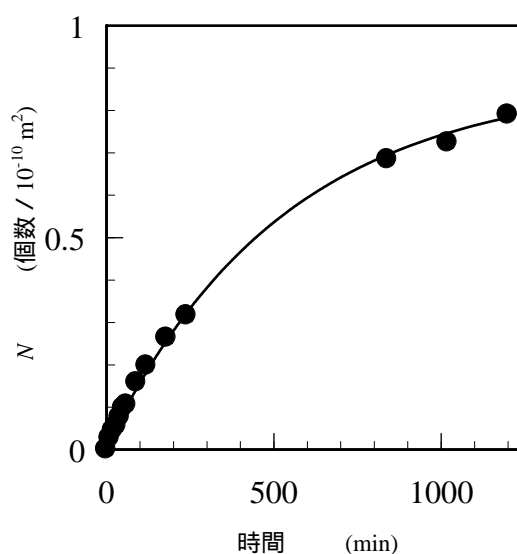


Fig.5 Number of deposited latex particles N (particles/ $100 \mu\text{m}^2$) as a function of time (min). The drawn line is the best fit of Eq. (11) to the data points. (NaCl concentration: 1×10^{-2} M)

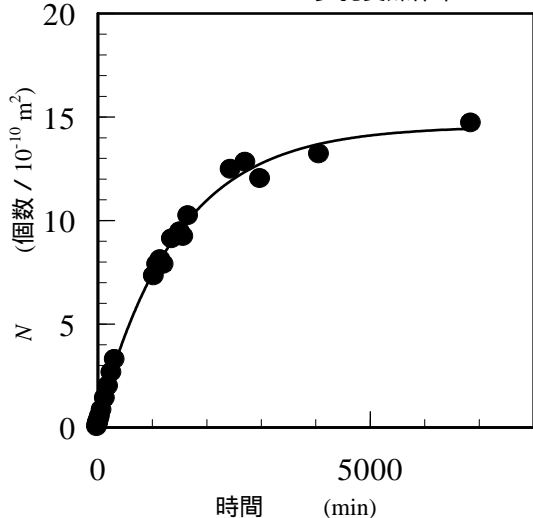


Fig.6 Number of deposited latex particles N (particles/ $100 \mu\text{m}^2$) as a function of time (min). The drawn line is the best fit of Eq. (11) to the data points. (NaCl concentration: 1×10^{-1} M)

は、時間を横軸に、コロイドの流入濃度に対する流出濃度の比である C/C_0 を縦軸にとった破過曲線として示した。それぞれの結果は、溶液の NaCl 濃度が 10^{-2} M の場合 (Fig.7) と 10^{-1} M の場合 (Fig.8) である。また、(1)式と(2)式で表されるコロイド移行モデルの数値解析結果を Fig.7 および 8 中に示した。本実験においては、流入溶液を、それぞれのコロイド溶液の NaCl 濃度と同様で、コロイドの含まれない 10^{-1} M または 10^{-2} M の NaCl 水溶液に切り替えて、付着コロイドの脱離の状況を測定したが、コロイドの有意な脱離は観察されなかった。そこで、(2)式の脱離の項 $k_r S$ を無視して、 k_d の値のみをフィッティングにより求めた。なお、本研究では、これらの破過曲線における C/C_0 の時間変化についての厳密な検討までは行わず、コロイド溶液の流出の初期段階でフィッティングすることとした。

一方、付着現象の観察結果から求めた付着フラックス j_0 は、固相平板単位面積当り、単位時間当りの付着コロイドの増加数であるので、これを、カラム実験で用いた固相球充填カラム単位体積中の全固相球表面積倍することで、(2)式の S/t に相当する、多孔質媒体単位体積当りの付着コロイド数の時間変化を求めた。この際、実験における流速の設定において、 j_{theo} と i が一致していないため、 j_{theo} に対する i の比を j_0 に乗じるという補正を行った。厳密には、(9)式と(11)式により求められる j_{theo} と i に関して、詳細な実験的検討もさらに必要であるが、この補正については、現時点でおおむね妥当であると考えられる。また、カラム実験の結果から脱離が無視できると考えられることから、(2)式の脱離の項を無視し、 S/t が $k_d C$ に等しいものとして、 C の値にコロイド溶液の流入濃度を代入することで k_d を求めた。

Table 1 に、カラム実験と付着現象観察から得られた k_d の値を示した。これらの結果は、付着現象観察の結果を用

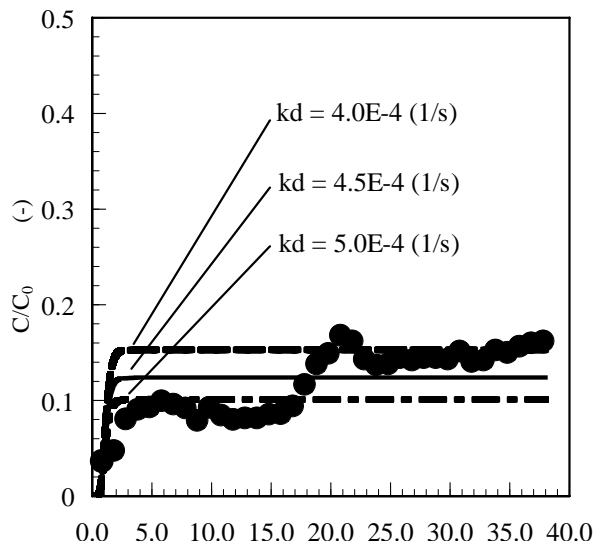


Fig.7 Breakthrough curve of the latex particles (solid circles) with fitting results by the colloid transport model with different values of k_d (lines). (NaCl concentration: 1×10^{-2} M, column length: 30 cm)

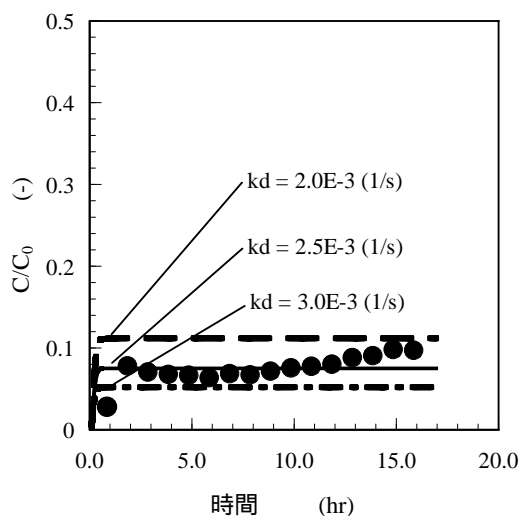


Fig.8 Breakthrough curve of the latex particles (solid circles) with fitting results by the colloid transport model with different values of k_d (lines). (NaCl concentration: 1×10^{-1} M, column length: 10 cm)

Table 1 Deposition coefficients k_d (1/s) evaluated with packed-column experiment and observation of colloid deposition in a parallel-plate channel.

NaCl 濃度	1×10^{-2} M	1×10^{-1} M
カラム実験	4.5×10^{-4} 1/s	2.5×10^{-3} 1/s
付着現象観察	2.5×10^{-4} 1/s	1.5×10^{-3} 1/s

いることにより、カラム実験結果の破過曲線にコロイド移行モデルでフィッティングさせるという従来の手法とは独立した手法で、多孔質媒体中のコロイドの移行挙動を記述する移流分散式中におけるコロイドの付着係数が得られ、これらの値と、従来の手法により得られた値との相違が2倍以内程度となったことを示している。このことから、本手法は適用可能性を有していると考えられる。

本研究では固相として均質媒体を用いたが、付着現象観察は、固相に岩石薄片などの不均質媒体を対象として行うことも可能であり、固相表面の凹凸と付着位置の関係を調べて付着現象についての知見を得るとともに、付着係数を推定することができると思われる。

5 まとめ

多孔質媒体中のコロイドの移行挙動を記述する移流分散式中のパラメータであるコロイドの付着係数は、平行平板間流れ場中での付着現象の観察により付着量を測定することで、カラム実験による従来の手法とは独立して決定できる可能性があることがわかった。今後の課題としては、脱離係数の定量的評価、不均質固相媒体への適用可能性の検討などが挙げられる。

参考文献

- [1] 核燃料サイクル開発機構: わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性 - 地層処分研究開発第2次取りまとめ - . JNC TN1400 99-020 (1999).
- [2] Ibaraki, M. and Sudicky, E. A.: Colloid-facilitated contaminant transport in discretely fractured porous media. 1. Numerical formulation and sensitivity analysis. *Water Resour. Res.* **31**, 2945-2960 (1995).
- [3] Corapcioglu, M. Y., and Jiang, S.: Colloid-facilitated groundwater contaminant transport. *Water Resour. Res.* **29**, 2215-2226 (1993).
- [4] Saiers, J. E., et al.: First- and second-order kinetics approaches for modeling the transport of colloidal particles in porous media. *Water Resour. Res.* **30**, 2499-2506 (1994).
- [5] Adamczyk, Z. and van de Ven, T. G. M.: Deposition of particles under external forces in laminar flow through parallel-plate and cylindrical channels. *J. Colloid Interface Sci.* **80**, 340-356 (1981).
- [6] Sjollema, J. and Busscher, H. J.: Deposition of polystyrene particles in a parallel plate flow cell. 1. The influence of collector surface properties on the experimental deposition rate. *Colloids Surfaces* **47**, 323-336 (1990).
- [7] Happel, J.: Viscous flow in multiparticle systems: slow motion of fluids relative to beds of spherical particles. *Am. Inst. Chem. Eng. J.* **4**, 197-201 (1958).
- [8] Levich, V. G.: *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice Hall, New Jersey, 80-87 (1962).
- [9] Dabros, T., van de Ven, T. G. M.: Kinetics of coating by

colloidal particles. *J. Colloid Interface Sci.* **89**, 232-244 (1982).