

コロイドの固相表面への付着現象を考慮した多孔質媒体中での  
コロイドの移行メカニズムの解明および核種移行評価モデルの開発

(研究報告)

2003年4月

核燃料サイクル開発機構  
東海事業所

本資料の全部または一部を複製・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49

核燃料サイクル開発機構

技術展開部 技術協力課

電話：029-282-1122 (代表)

ファックス：029-282-7980

電子メール：jserv@jnc.go.jp

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:

Technical Cooperation Section,

Technology Management Division,

Japan Nuclear Cycle Development Institute

4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184, Japan

© 核燃料サイクル開発機構  
(Japan Nuclear Cycle Development Institute)

2003

コロイドの固相表面への付着現象を考慮した多孔質媒体中でのコロイドの  
移行メカニズムの解明および核種移行評価モデルの開発

(研究報告)

鎮守 浩史

要 旨

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量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、カラム試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。

# A Study on Colloid Deposition onto Solid Surfaces during Migration through porous Media

— Development of a method for determining a deposition coefficient —

(Research Document)

Hirofumi CHINJU

## Abstract

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.

---

Barrier Performance Research Group, Waste Isolation Research Division, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Tokai Works

## 目 次

1	はじめに	1
2	核種移行評価モデルの開発における重要因子の抽出と整理	2
2.1	概要	2
2.2	コロイド移行モデルの分類	2
2.3	コロイド移行モデルの比較検討	4
3	コロイドの付着量に関する検討	9
3.1	平行平板間流れ場	9
3.2	多孔質媒体中の流れ場	10
3.3	試験における流速設定	10
4	試験方法	14
4.1	付着現象観察	14
4.2	カラム試験	14
5	結果と考察	16
5.1	付着現象観察結果	16
5.2	カラム試験結果	16
5.3	付着係数の評価	16
6	おわりに	21
7	参考文献	22

## 目 次

Fig. 1	Mass transfer between solid, liquid, and colloid phases during solute and colloid migration. ....	6
Fig. 2	Mass transfer between solid, liquid, and colloid phases during colloid migration. ....	7
Fig. 3	Schematic description of the flow field in a parallel-plate channel (a) and the flow field on the surface of a single solid particle in a packed-bed column (b). ....	12
Fig. 4	Evaluation procedure of deposition coefficients in colloid transport. ....	13
Fig. 5	Schematic description of the parallel-plate flow cell. ....	15
Fig. 6	Schematic description of the parallel-plate flow cell. ....	15
Fig. 7	Colloid particles deposited on glass plate. (NaCl concentration: $10^{-2}$ M, time: 240 min.) ....	18
Fig. 8	Number of deposited latex particles $N$ (particles/ $100 \mu m^2$ ) as a function of time (min.). The drawn line is the best fit of Eq. (14) to the data points. (NaCl concentration: $1 \times 10^{-2}$ M) ....	19
Fig. 9	Number of deposited latex particles $N$ (particles/ $100 \mu m^2$ ) as a function of time (min.). The drawn line is the best fit of Eq. (14) to the data points. (NaCl concentration: $1 \times 10^{-1}$ M) ....	19
Fig. 10	Breakthrough curve of the latex particles (solid circles) with fitting results by the colloid transport model with different value of $k_d$ (lines). (NaCl concentration: $10^{-2}$ M, column length: 30 cm) ....	20
Fig. 11	Breakthrough curve of the latex particles (solid circles) with fitting results by the colloid transport model with different value of $k_d$ (lines). (NaCl concentration: $10^{-1}$ M, column length: 10 cm) ....	20

## 表 目 次

Table 1	Hypotheses on mass transfer in studies dealing with colloid migration Available in the literature.....	8
---------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------	---

## 1 はじめに

放射性廃棄物地層処分の安全評価において、核種が真性コロイドまたは擬似コロイドの状態で存在する場合に、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、または、固相表面に付着したコロイドが核種の固相への取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は、従来の安全評価モデル<sup>1)</sup>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<sup>2)</sup>。

フィルトレーション現象による核種移行への影響を評価する場合は、コロイドの固相表面への付着量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、コロイドの付着と脱離を表す項におけるパラメータを、カラム試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<sup>3, 4)</sup>においては、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、本研究の対象となっている、コロイド、固相共に表面が負に帯電している条件下では、(1)式の移流分散式と(2)式の付着コロイド量の時間変化を表す式とで構成され、コロイド-固相表面間の付着と脱離の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試験で得られた破過曲線に、(1)式と(2)式の計算結果をフィッティングさせて行われるのが一般的である。しかし、この方法は、カラム試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結果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際には、信頼性が十分でない。

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ための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の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、その結果を用いて付着係数を評価する手法について検討した。

## 2 核種移行評価モデルの開発における重要因子の抽出と整理

### 2.1 概要

本研究の全体としての目的は、コロイドの固相表面への付着メカニズムに基づいて、この現象を考慮した核種移行モデルを開発することである。従来、付着現象には不明な点が多いことから、核種移行の性能評価モデルでは、コロイドの存在自体を考慮しない場合や、コロイドと核種との相互作用を考慮しても、コロイドと固相との相互作用は考慮しない場合が多い。また、核種移行モデルに関する既往の研究においては、コロイドと固相との相互作用を考慮している場合でも、その現象についての十分な知見に基づいた取り扱いをしているとは限らないと考えられる。ここでは、これまでに報告されたコロイド移行モデルやコロイドの影響を考慮した核種移行モデルのうちの主要なものについて、対象としている系、考慮している相、各相間の物質移動の取り扱い方、それぞれの報告においての成果と問題点等を調査し、本研究において着目する点と関連させ、核種移行評価モデルの開発上重要な因子について検討した。なお、付着現象を核種移行モデルに取り込む方法について検討するため、多孔質媒体の系のみでなく、亀裂媒体の系についても調査の対象とした。

### 2.2 コロイド移行モデルの分類

一般に、コロイド移行モデルおよびコロイドの影響を考慮した核種移行モデルは、対象としている系で考慮するコロイドおよび核種の存在形態（相）を設定しており、これら幾つかの相間の物質移動に関する質量保存式と、コロイドと核種についての移流分散式で構成される。ここでは、このようなモデルで想定される系、相、相間の物質移動を統一的な図で示し、既報の各モデルが、これらをどのように考慮しているかを比較できるように表にまとめた。

多くのモデルが対象としている系は、地質媒体中の空隙が地下水により飽和している系であり、空隙率が地質媒体全体で均一と考える場合と、空隙率が比較的大きな領域と小さな領域に分けて考える場合がある。前者は、均質な多孔質媒体を想定しており、後者は、亀裂媒体または移流に関して有効な空隙と無効な空隙を考慮した（**dual-porosity**）多孔質媒体を想定している。後者において空隙率の比較的大きな領域を「可動領域」または「移流領域」と呼び、空隙率の比較的小さい領域を「不動領域」または「拡散領域」と呼ぶ。なお、亀裂媒体の場合は、前者が亀裂部に、後者が岩盤部に相当する。また、モデル上では、空隙率が地質媒体全体で均一の場合には、二種類の空隙率を考慮する場合の特別な場合と考えることができる。

亀裂媒体または二重空隙率（**dual-porosity**）多孔質媒体において、想定される系、相、相間の物質移動がどのようなものであるかを **Fig. 1** および **2** に示す。**Fig. 1** は、核種の含まれる相を示し、溶存核種（以下、溶質と記述する）、溶質の凝集により生成する真性コロイド、溶質のコロイドへの収着により生成する擬似コロイドの相がある。**Fig. 2** は、コロイドのみの相について示し、コロイドは **Fig. 1** 中のコロイドを含め、人工バリア起源のコロイドと地下水中の天然コロイドに大きく分けられる。一般に、これらの各相は、可動領域（流れのある空隙部または亀裂部）、不動領域（流れのない空隙部または岩盤部）、両領域の境界面（流れのある空隙部と流れのない空隙部の境界面または亀裂表面）に存在し得ると考えられる。**Fig. 1** および **2** では、これらそれぞれの領域に存在する相を図形で示し、凡例は **Fig. 2** にまとめて示した。ただし、既報の移行モデルには、以上の相および相間の物質移動の中で、無視できると確認されていることや単純化を理由にして、ある相または相間の物質移動を考慮していないものもある。

**Fig. 1** および **2** には、今回調査した既報の移行モデルで考慮している相間の物質移動について、**A**～**M** で示した。**Table 1** は、今回調査した既報の移行モデルについて、考慮している各相間の物質移動を示したものである。文献 2) および 5)～12) は地質媒体中の二種類の空隙率を考慮した



場合であり、文献 4)および 13)～20)は空隙率が地質媒体全体で均一と考えた場合を扱っている。前者では文献 5)を除き全て亀裂媒体を、後者では全て多孔質媒体を対象としている。亀裂媒体はその性状から(亀裂部と岩盤部より成る)二重空隙率媒体に分類されているが、多孔質媒体は多くのモデルが単一空隙率媒体として扱っている。Fig. 1 および 2 に示したそれぞれの物質移動を化学反応として捉えた場合は、これらの反応を可逆的/不可逆的、さらに、瞬時反応/非瞬時反応のいずれかに分類することができる。瞬時反応を仮定した場合には、各相の存在比率である分配係数を導入して、移動前後の相における濃度の関係が、線形あるいは非線形(非線型の例: Langmuir 型/Freundlich 型)であると仮定して各相での存在量を求める。この場合は、反応が平衡状態にあると考えるため、Table 1 では e (equilibrium) と表記した。非瞬時反応を仮定した場合は、一次または二次反応であると仮定するか、あるいは、各モデル独自の考え方により、各相における存在量の時間変化を記述する。この場合は、反応を速度論的に扱うため、Table 1 では k (kinetic) と表記した。可動/不動領域間(亀裂部/岩盤部間)の物質移動については、幾つかの扱いがあるが、拡散係数で表される値を比例係数として両領域間の濃度差に比例する形で記述されることが多いため、Table 1 では d (diffusion) と表記した。Table 1 を用いると、これらの文献のそれぞれのモデルにおいて、A～M の相間の物質移動が、どのように記述されているかを容易に比較することができる。

### 2.3 コロイド移行モデルの比較検討

一般的に、地質媒体に亀裂が存在する場合には、そこが卓越した溶質の移行経路となる可能性があるため、放射性核種などの汚染物質である溶質の移行モデルは、亀裂媒体を対象とする場合が多い。今回調査したコロイドの移行に関する既往の研究においても、溶質の移行を含むモデルは、亀裂媒体を対象としたものが多かった(物質移動過程 A～D を考慮)。一方で、亀裂媒体に比べて多孔質媒体は、媒体が同程度の大きさの場合は固相の全表面積が大きく、移行物質と固相との相互作用の影響が顕著に現れることから、現在十分に理解されていないコロイドの固相への付着現象について、実験室規模のコロイドの移行試験の結果とモデル解析の結果との比較を行うためには適しているので、多孔質媒体を対象とした既往の研究では、コロイドと固相の相互作用に着目している傾向が伺えた。

相間の物質移動の取り扱いは、瞬時反応の平衡状態を仮定する方が非瞬時反応を仮定するよりも容易となるために、瞬時反応と見なせるかどうかが重要である。Table 1 から、物質移動過程 A と E (溶質-固相間)は瞬時反応として扱われることが多く、物質移動過程 B～D はモデルにより扱い方が異なることが分かる。物質移動過程 B, C (溶質-コロイド間)については、溶質およびコロイドの物質により収着メカニズムが異なるため、対象とする物質に対して適切な仮定をすることが必要とされる。物質移動過程 D, H, I, K は、本研究の主な検討対象であるが、文献 2)および 5)～12)では、現象のメカニズムに基づいた仮定がされていない。一方、多孔質媒体を対象としたモデルでは、コロイド-固相間の物理化学的相互作用を考慮した物質移動過程を仮定しており、その解析結果と移行試験結果との比較が行われている。

以上の既報の移行モデルの調査から、本研究の全体としての目的である、コロイドの固相表面への付着現象を考慮した核種移行モデルの開発の際には、既報の多孔質媒体を対象としたモデルで仮定されている、コロイド-固相間物質移動の取り扱い方(瞬時反応、一次または二次反応と仮定する等)についての検証と、適切な溶質-コロイド間物質移動の取り扱い方の仮定が重要であると考えられる。本研究の主な検討対象であるコロイド-固相間物質移動については、既往の研究では、その取り扱い方の仮定が、実際の現象の観察により得られた知見に基づいているとは限らない。このことは、固相が不均質な場合だけでなく均質な場合についてもいえることであると考えられる。そこで、コロイドの固相への付着現象をその場観察して、観察結果をコロイド-固相間の物質移動の取り扱い方に反映させるため、付着の程度を表すパラメータを決定する手法

の開発を行うこととした。

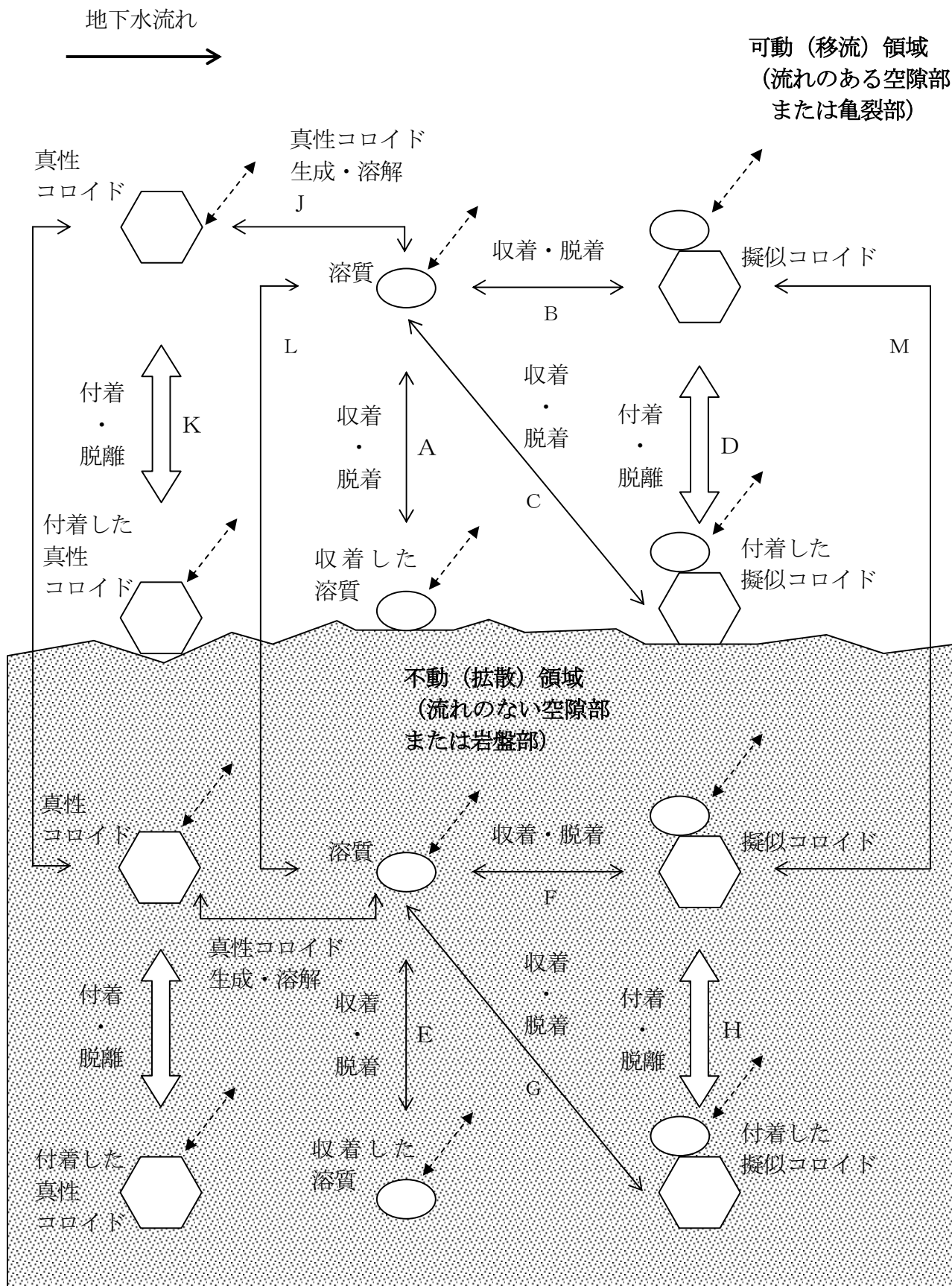


Fig. 1 Mass transfer between solid, liquid, and colloid phases during solute and colloid migration.

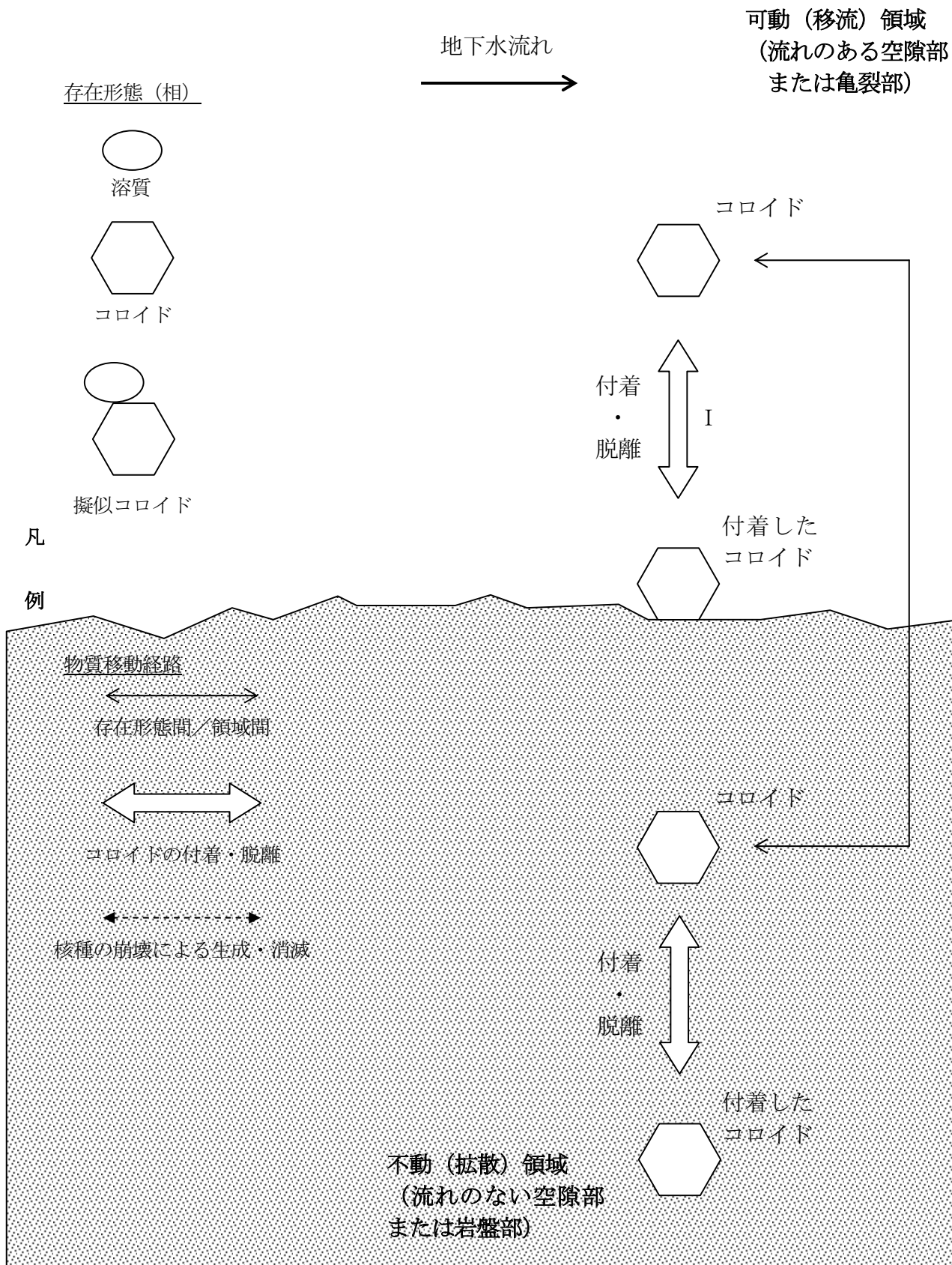


Fig. 2 Mass transfer between solid, liquid, and colloid phases during colloid migration.

Table 1 Hypotheses on mass transfer in studies dealing with colloid migration available in the literature.

注) P, F はそれぞれ, 多孔質媒体, 亀裂媒体に対応

Reference Pathway		5	2	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	4
		P	F	F	F	F	F	F	F	F	P	P	P	P	P	P	P	P	P
可動領域	A	e	e k	e	e	e e	e e	e	-	e	e k	-	-	-	-	-	-	-	-
	B	k	e k	e	e	e e	e k	-	-	e	e k	-	-	-	-	-	-	-	-
	C	k	e k	e	e	-	-	-	-	e	e k	-	-	-	-	-	-	-	-
	D	k	k	e	k	e e	-	-	-	-	-	e k	-	-	-	-	-	-	-
不動領域	E	e	e	e	e	e e	e e	e	-	e	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	F	k	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	G	k	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	H	k	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
コロイド	I	k	k	e	k	e e	-	-	e k	-	e k	k	k	k	k	k	k	k	k
	J	-	-	-	-	- e	-	e	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	K	-	-	-	-	- e	-	e	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
可動／不動	L	d	d	d	d	d -	d d d	d	-	d	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	M	d	-	-	-	-	-	-	-	-	/	/	/	/	/	/	/	/	/

A~M はそれぞれ, Fig. 1, 2 中の物質移動過程に対応

e, k, d はそれぞれ, 瞬時反応, 非瞬時反応, 拡散過程に対応 (複数の仮定をしている文献有り)

### 3 コロイドの付着量に関する検討

本研究では、付着現象のその場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を、多孔質媒体中のコロイドの移行過程における付着現象の物質移動係数の評価に適用することとした。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、それぞれの流れ場中の付着量を調べておく必要がある。そこで、平行平板間流れ場と多孔質媒体を模擬する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。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 力等の表面間力を考慮せずに、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。

#### 3.1 平行平板間流れ場

まず、付着現象観察を実施する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<sup>21)</sup> (Fig. 3 (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  $x$ 、平行平板の間隔  $2b$ 、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  $T$ 、溶液の粘性係数  $\mu$  (純水のものを代用) 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、平行平板間流れ場中の固相平板表面への付着フラックス  $j_{theo}$  は、この流れ場で定義されるシャーウッド数  $Sh_{def}$  との関係式<sup>22)</sup>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。

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

### 3.2 多孔質媒体中の流れ場

多孔質媒体を模擬する固相球充填媒体については、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  $\theta$ 、固相球が充填されていることが与える流れ場への影響を表すパラメータ  $A_s$ <sup>23)</sup>を用いて、(10)式のように表される<sup>24)</sup>。簡単のため、固相球表面にコロイドが均一に付着していると考え、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. 3 (b)参照)。

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

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

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、4.1「付着現象観察」において確認されており、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ため、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。

### 3.3 試験における流速設定

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、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  $i$  が一致するような試験条件下では、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。このような条件を設定するためには試験における流速を  $j_{theo}$  と  $i$  が一致するように決定すればよい。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、固相表面上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、流体力学的な力を流れ場から受けることにより脱離する可能性がある。そこで、流れ場の異なる系での影響の差を小さくするために、以下のように試験における流速を設定した。

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<sup>21)</sup>。一方で、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  $90^\circ$  の位置での速度勾配は、(13)式のように表される<sup>24)</sup>。これらの固相表面近傍における速度勾配が一致するように、付着現象観察およびカラム試験での流速を設定した。

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

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

$v$  : 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

試験では、平行平板間流れ場の系で実施した付着現象観察の結果として得られた付着フラックスを、カラム試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、試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 (5「結果と考察参照」)。

Figure 4 には付着係数の評価手順を示した。室内試験では、均質系に限らず不均質系においても、従来のカラム試験による手法とは独立して、付着現象観察および付着量の理論的考察による手法を用いることで、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試験結果の解析に、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。



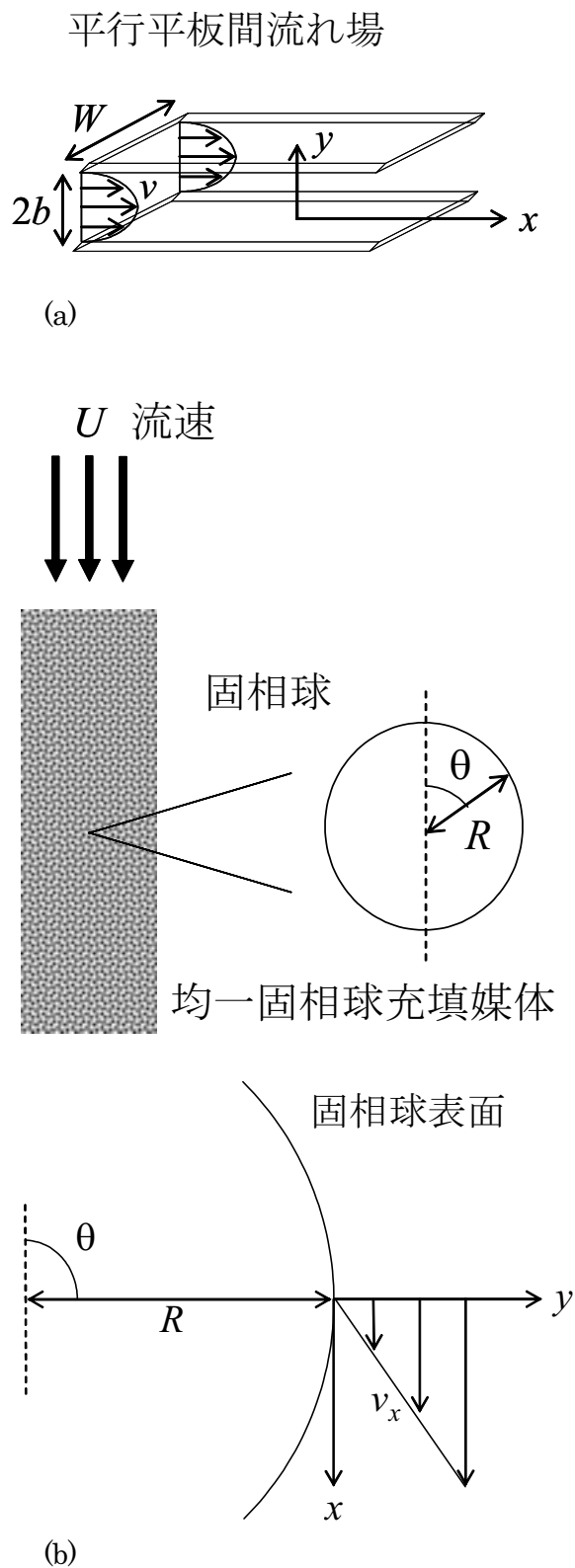


Fig. 3 Schematic description of the flow field in a parallel-plate channel (a) and the flow field on the surface of a single solid particle in a packed-bed column (b).

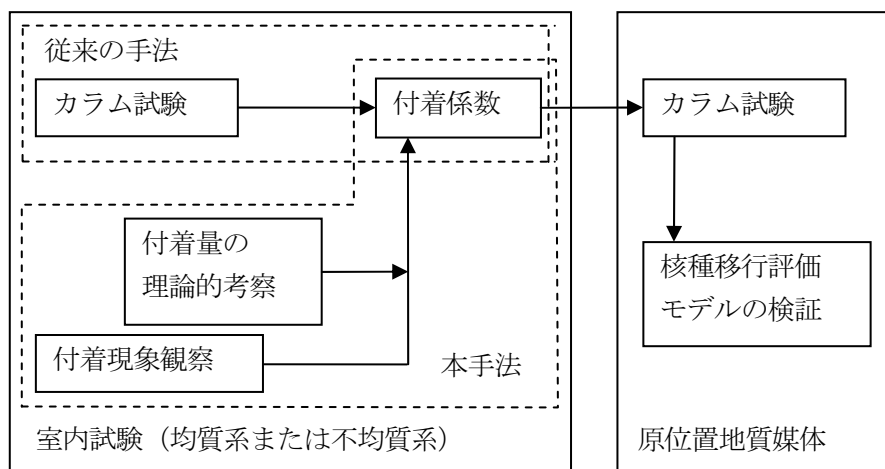


Fig. 4 Evaluation procedure of deposition coefficients in colloid transport.

## 4 試験方法

### 4.1 付着現象観察

Figure 5 に付着現象観察装置概略図を示した。コロイドを付着させる固相には 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、固相表面に付着したコロイドの観察用フローセルを作製した。コロイドには粒径が 940 nm の蛍光球形ポリスチレンラテックスコロイドを用いて、 $10^{-1}$  M または  $10^{-2}$  M の NaCl 水溶液中に、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 1.3 ml/min (観察部での平均流速は 16 cm/min) の流量でセルの一端から流入させ、その反対側から流出させるようにした。観察は、落射式蛍光装置を搭載した光学顕微鏡に倍率 10 倍または 50 倍の長作動距離対物レンズを装着して行った。この際、蛍光コロイド粒子の励起波長である 468 nm 付近の波長の光のみを透過するフィルタを通して光を照射することにより、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で観察画像を適宜撮影した。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。固相表面へのコロイドの付着フラックスは、既往の研究で報告された、付着コロイド数の時間変化を表すモデル (5.1 「付着現象観察結果」参照) を用いてフィッティングすることにより求めた。なお、本試験系におけるレイノルズ数  $Re$  は、溶液の動粘性係数  $\nu$  を用いて、 $Re = 2bv_{mean}/\nu = 2.7$  であり、(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に、流路の中央部を観察した。これは、既往の研究<sup>22)</sup>と同様である。

### 4.2 カラム試験

Figure 6 にカラム試験装置概略図を示した。固相球には、平均の直径が 0.39 mm のガラスビーズを用い、内径 1 cm のガラスカラムに、カラム長さが 30 cm の場合は 35 g、10 cm の場合は 12 g を充填した。なお、ガラスビーズは試験での使用前に、超音波洗浄器の水浴内において、 $3 \times 10^{-1}$  M の HCl 水溶液と純水による洗浄をそれぞれ順に行った後に、60°C の恒温槽内で乾燥させた。コロイド溶液には、付着現象観察の場合と同様に、粒径 940 nm のコロイドを、 $10^{-1}$  M または  $10^{-2}$  M の NaCl 水溶液中に 20 mg/l の濃度で分散した溶液を用いた。流速は 3.3 「試験における流速設定」で述べた手法により、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した後に、分光光度計によりコロイド濃度を測定した。さらに、流入溶液を、コロイド溶液の溶媒と同様であり、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。

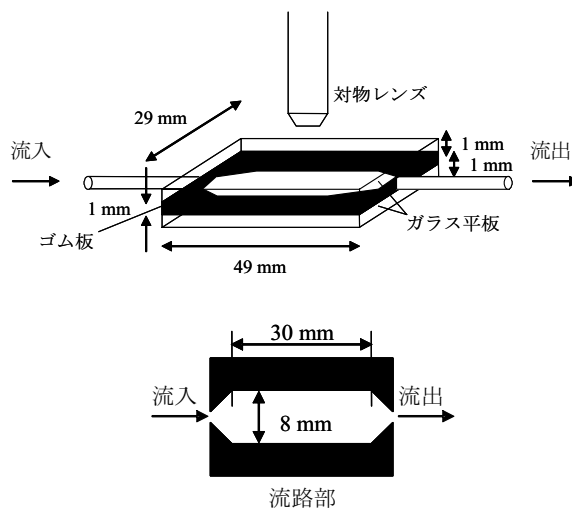


Fig. 5 Schematic description of the parallel-plate flow cell.

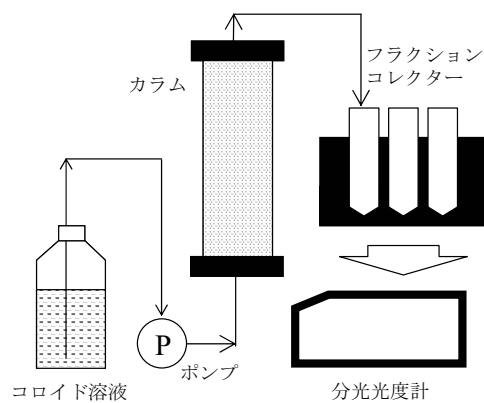


Fig. 6 Schematic description of the parallel-plate flow cell.

## 5 結果と考察

### 5.1 付着現象観察結果

Figure 7に観察画像の例 (NaCl 濃度が  $10^{-2}$  M, 時間が 240 min の場合) を示した。この画像で確認できるように, 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。この観察結果から, コロイドのガラス平板表面への付着フラックスを以下のように求めた。既往の研究<sup>25)</sup>によると, 固相表面の単位面積当たりの付着コロイド数は, 固相に付着したコロイドの脱離現象や, 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, (14)式のように表すことができる。

$$n(t) = \frac{j_0}{\beta} (1 - e^{-\beta t}) \quad (14)$$

- $n(t)$  : 固相表面の単位面積当たりの付着コロイド数
- $j_0$  : 初期の付着フラックス
- $\beta$  : 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. 8 および 9 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. 8) と  $10^{-1}$  M の場合 (Fig. 9) で, 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, (14)式によりフィッティングした曲線を Fig.8 および 9 中に示した。このフィッティングにより求めた  $j_0$  と  $\beta$  の値はそれぞれ, 溶液の NaCl 濃度が  $10^{-2}$  M の場合では,  $j_0 = 1.6 \times 10^{-3}$  particles/min  $\cdot 100 \mu\text{m}^2$ ,  $\beta = 1.9 \times 10^{-3}$  1/min であって, 溶液の NaCl 濃度が  $10^{-1}$  M の場合では,  $j_0 = 1.0 \times 10^{-2}$  particles/min  $\cdot 100 \mu\text{m}^2$ ,  $\beta = 6.9 \times 10^{-4}$  1/min であった。

### 5.2 カラム試験結果

一方, Fig. 10 および 11 にはカラム試験の結果を示した。試験結果は, 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で示した。それぞれの結果は, 溶液の NaCl 濃度が  $10^{-2}$  M の場合 (Fig. 10) と  $10^{-1}$  M の場合 (Fig. 11) である。Fig. 10 および 11 には, (1)式および(2)式で表されるコロイド移行モデルの数値解析結果を示した。本試験では流入溶液を, 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 水溶液に切替え, 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。そのため, (13)式の脱離の項  $k_d S$  を無視し,  $k_d$  の値のみをフィッティングで求めた。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した。

### 5.3 付着係数の評価

付着現象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たり, 単位時間当たりの付着コロイドの増加数であるので, これをカラム試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して, (2)式の  $dS/a$  に相当する, 多孔質媒体単位体積当たりの付着コロイド数の時間変化を

求めた。この際に、試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 $j_0$ に乘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 $i$ に関する詳細な検討もさらに必要であるが、この補正は現時点ではおおむね妥当であると考えられる。また、カラム試験の結果より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、 $\delta/a$ 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 2に、カラム試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、付着現象観察結果を用いることにより、カラム試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るなど、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考えられる。

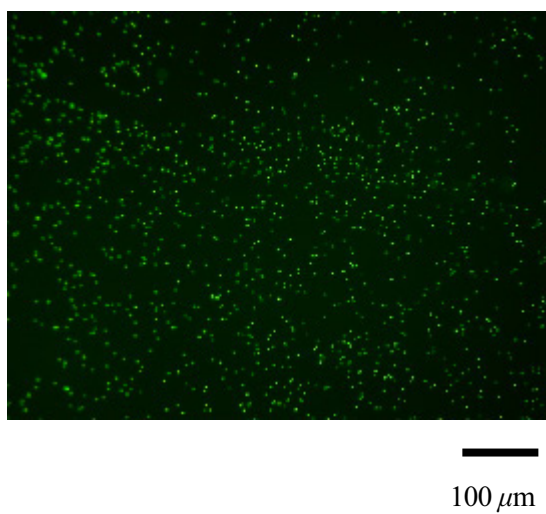


Fig. 7 Colloid particles deposited on glass plate. (NaCl concentration:  $10^{-2}$  M, time: 240 min)

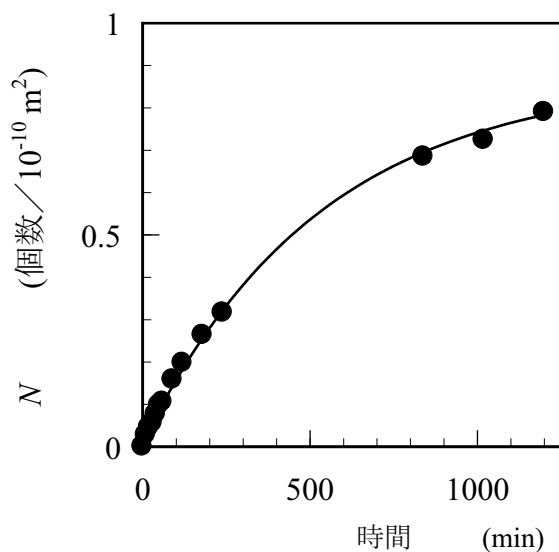


Fig. 8 Number of deposited latex particles  $N$  (particles/ $100\mu\text{m}^2$ ) as a function of time (min). The drawn line is the best fit of Eq. (14) to the data points. (NaCl concentration:  $1 \times 10^{-2}$  M)

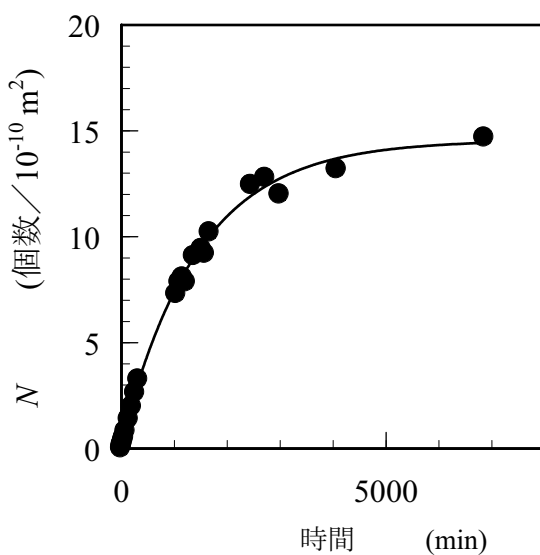


Fig. 9 Number of deposited latex particles  $N$  (particles/ $100\mu\text{m}^2$ ) as a function of time (min). The drawn line is the best fit of Eq. (14) to the data points. (NaCl concentration:  $1 \times 10^{-1}$  M)



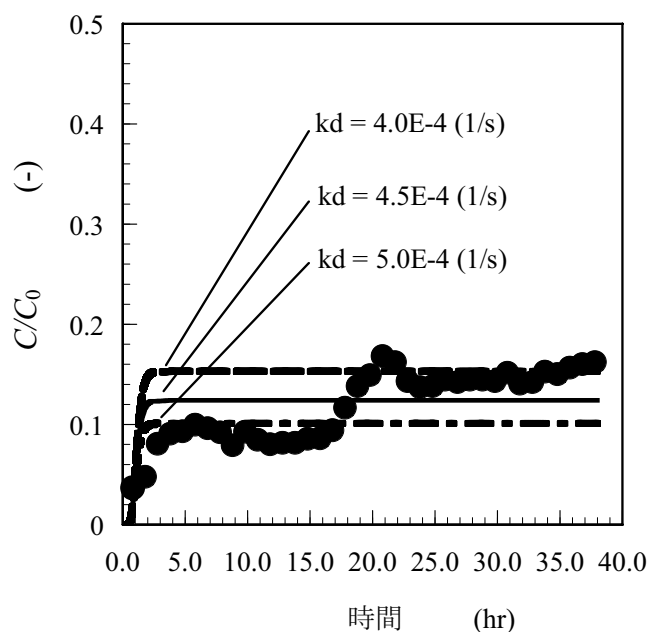


Fig. 10 Breakthrough curve of the latex particles (solid circles) with fitting results by the colloid transport model with different values of  $k_d$  (lines).  
(NaCl concentration:  $10^{-2}$  M, column length: 30 cm)

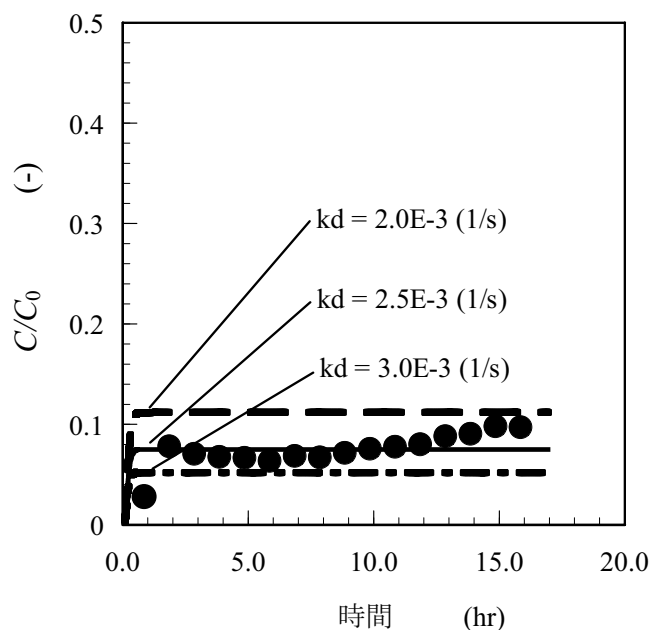


Fig. 11 Breakthrough curve of the latex particles (solid circles) with fitting results by the colloid transport model with different values of  $k_d$  (lines).  
(NaCl concentration:  $10^{-1}$  M, column length: 10 cm)

## 6 おわりに

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の時間変化を測定することで、カラム試験による従来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。

## 7 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) M. Ibaraki, E. A. Sudicky : “Colloid-facilitated contaminant transport in discretely fractured porous media 1. Numerical formulation and sensitivity analysis”, *Water Resour. Res.*, Vol. 31, No. 12, p. 2945 (1995)
- 3) M. Y. Corapcioglu, S. Jiang : “Colloid-facilitated groundwater contaminant transport”, *Water Resour. Res.*, Vol. 29, No. 7, p.2215 (1993)
- 4) J. E. Saiers et al. : “First- and second-order kinetics approaches for modeling the transport of colloidal particles in porous media”, *Water Resour. Res.*, Vol. 30, No. 9, p. 2499 (1994)
- 5) M. Y. Corapcioglu, S. Wang : “Dual-porosity groundwater contaminant transport in the presence of colloids”, *Water Resour. Res.*, Vol. 35, No.11, p. 3261 (1999)
- 6) I. Baek, W. W. Pitt Jr. : “Colloid-facilitated radionuclide transport in fractured rock”, *Waste Management*, Vol. 16, No. 4, p. 313 (1996)
- 7) A. Abdel-Salam, C. V. Chrysikopoulos : “Analysis of a model for contaminant transport in fractured media in the presence of colloids”, *J. Hydrol.*, Vol. 165, p. 261 (1995)
- 8) Hwang, et al. : “Analytic studies of colloid transport in fractured porous media”, *Mter. Res. Soc.*, Vol. 176, p. 599 (1990)
- 9) P. A. Smith, C. Degueldre : “Colloid-facilitated transport of radionuclides through fractured media”, *J. Contaminant Hydrol.*, Vol. 13, p. 143 (1993)
- 10) J. van der Lee et al. : “Modeling of colloidal uranium transport in a fractured medium”, *J. Hydrol.*, Vol. 139, p. 135 (1992)
- 11) C. V. Chrysikopoulos, A. Abdel-Salam : “Modeling of colloid transport and deposition in saturated fractures”, *Colloids Surfaces A*, Vol. 121, p. 189 (1997)
- 12) P. Grindrod : “The impact of colloids on the migration and dispersal of radionuclides within fractured rock”, *Contaminant Hydrol.*, Vol. 13, p. 167 (1993)
- 13) M. Y. Corapcioglu, S. Jiang : “Colloid-facilitated groundwater contaminant transport”, *Water Resour. Res.*, Vol. 29, No. 7, p. 2215 (1993)

- 14) A. Saltelli et al. : “Americium filtration in glauconitic columns”, Nucl. Technol., Vol. 67, p. 245 (1984)
- 15) J. Y. Chung, K. J. Lee : “Analysis of colloid transport and colloidal size effect using filtration theory”, Ann. Nucl. Energy, Vol. 19, No. 3, p. 145 (1992)
- 16) N. Sun et al. : “Sensitivity analysis and parameter identifiability for colloid transport in geochemically heterogeneous porous media”, Water Resour. Res., Vol. 37, No. 2, p. 209 (2001)
- 17) D. Grolimund, M. Borkovec : “Long-term release kinetics of colloidal particles from natural porous media”, Water Resour. Res., Vol. 33, p. 4054 (2001)
- 18) F. Compère et al. : “Transport and retention of clay particles in saturated porous media. Influence of ionic strength and pore velocity”, J. Contaminant Hydrol., Vol. 49, p. 1 (2001)
- 19) L. Song, M. Elimelech : “Dynamics of Colloid Deposition in Porous Media: Modeling the Role of Retained Particles”, Colloids Surfaces A, Vol. 73, p. 49 (1993)
- 20) P. R. Johnson, M. Elimelech : “Dynamics of Colloid Deposition in Porous Media: Blocking Based on Random Sequential Adsorption”, Langmuir, Vol. 11, p. 801 (1995)
- 21) Z. Adamczyk, T. G. M. van de Ven : “Deposition of particles under external forces in laminar flow through parallel-plate and cylindrical channels”, J. Colloid Interface Sci., Vol. 80, p. 340 (1981)
- 22) J. Sjollem, H. J. Busscher : “Deposition of polystyrene particles in a parallel plate flow cell. 1. The influence of collector surface properties on the experimental deposition rate”, Colloids Surfaces, Vol. 47, p. 323 (1990)
- 23) J. Happel : “Viscous flow in multiparticle systems: slow motion of fluids relative to beds of spherical particles”, Am. Inst. Chem. Eng. J., Vol. 4, p. 197 (1958)
- 24) V. G. Levich : Physicochemical Hydrodynamics, Prentice Hall, New Jersey, p. 80-87 (1962)
- 25) T. Dabros, T. G. M. van de Ven : “Kinetics of coating by colloidal particles.”, J. Colloid Interface Sci., Vol. 89, p. 232 (1982)