

金属還元剤の脱塩素反応持続性に関する実験的評価手法について

大成建設株式会社 正会員 ○根岸 昌範
 正会員 深澤 道子
 京都大学工学研究科 正会員 高岡 昌輝

1. はじめに

金属還元剤である鉄粉を利用してトリクロロエチレン（以下TCE）を始めとする有機塩素系溶剤を脱塩素無害化する技術は、土壌地下水汚染の分野では一般的な対策手法となりつつある。そのなかで、汚染地下水の漏洩防止対策である透過性地下水浄化壁の浄化剤として適用する場合には、脱塩素反応の持続性が浄化壁の耐久性評価に不可欠であるが、現状では長期耐久性に関する十分な知見は得られていない状況である。

本報告では、脱塩素反応の持続性について、長期間の連続通水試験を実施して TCE に対する濃度低減傾向の経年変化を追跡するとともに、エネルギー分散型 X 線分析装置付走査型電子顕微鏡（SEM/EDS）を利用して、経年変化後の鉄粉周囲に形成される腐食皮膜を直接観察する手法を検討した。

2. 試験方法

(1) カラム試験

カラム試験は図-1 に示すとおり、内径 40mm 長さ 300mm のガラスカラムに、4 号珪砂と試薬鉄粉（関東化学薬品）を重量比 8:2 で混合した浄化材を充填し、上向流方式で事前に調整した TCE 濃度 1mg/L の模擬汚染水を滞留時間 24 時間の条件で通水した。カラム出入口の流路にテフロン製のサンプリングポートを設け、マイクロシリンジにより試料採取したうえ、GC/MS（Agilent 社製、GC6890 および MS5973N）により TCE 濃度を定量した。

(2) SEM/EDS による鉄粉の観察

数年経過したガラスカラムより浄化材を取り出し、空気に触れないように真空乾燥させたものについて、円筒形の型枠を用いてエポキシ樹脂で固定した。樹脂が硬化した後に検査面を研磨し、鉄粉の断面が観察できるような試料を作成した。円筒状に成形したものを作成した。試料を白金コーティングして導通を確保し、走査型電子顕微鏡（JSM-5600T；日本電子）にて観察した。元素分析には付属のエネルギー分散型蛍光 X 線装置（JED-2300M）を使用し、酸化皮膜の厚さや鉄粉断面に対する面分析および線分析を実施した。

3. 試験結果

(1) カラム試験

カラム入口濃度および出口側濃度の経時変化を図-1 に示す。通水開始から 4 年後程度までは、流入濃度 1mg/L 前後に対して、出口側濃度は概ね 0.001mg/L の定量下限値付近で推移していた。その後、出口側濃度が上昇する傾向がみられ、出口側濃度が環境基準値である 0.03mg/L 程度で安定する挙動を示した。これまでの長期耐久性に関するカラム試験では、Klausen らによる報告⁹⁾があるが、接触時間 4.2 時間のやや加速的な条件でおよそ 700 日間の連続通水を実施し、カラム出入口濃度比が始め 0.01 であったものが 0.3 程度まで上昇する結果（図-1 で 0.3mg/L に相当）であった。本研究では、実際の地下水流動を反映して接触時間 24 時間の試験であるため、6.4 年（およそ 2300 日）経過しても出口側で 0.03mg/L 程度を維持していた。

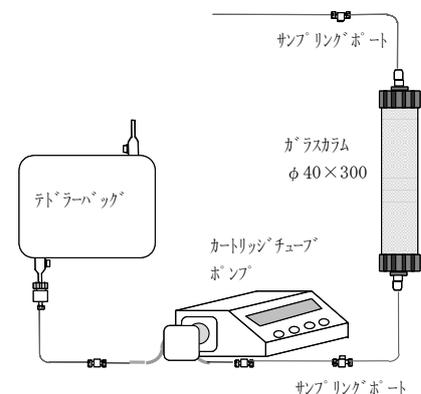


図-1 カラム試験概要

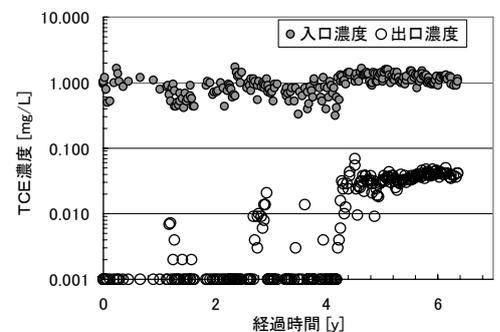


図-2 カラム試験結果

キーワード 鉄粉, 脱塩素反応, 耐久性, SEM/EDS

連絡先 〒244-0051 神奈川県横浜市戸塚区名瀬町 344-1 大成建設(株)技術センター 045-814-7217

(2) SEM/EDS による鉄粉の観察

鉄粉断面の SEM 画像を図-3 に示す. 左が鉄粉元試料で右がカラム試験で 6.4 年経過した鉄粉である. 経年変化した鉄粉に関して, 付属の EDS で鉄および酸素の元素分析を実施した結果得られた画像を図-4 に示す. 面分析結果から鉄粉の外周で鉄の強度が小さくなっており, 逆に酸素については鉄粉を取り囲むように帯状で強い強度が観測されている. SEM 画像や線分析結果とあわせて考えると, 最大 $15\mu\text{m}$ 程度の酸化皮膜が生成していると考えられた. このように経年変化した鉄粉では, 金属鉄部分は明確に残っている一方で酸化鉄を主体とする酸化皮膜が形成されており, 粒径減少による反応面積の低減に加えて酸化皮膜が生成することによる電子授受反応の阻害も考えられた.

図-3 の SEM 画像に対して線分析を実施したときの, 鉄と酸素のスペクトル強度を図-5 に示した. 線分析におけるスペクトル強度が Fe と O の原子数の比率をあらわしているものと考え, Fe に対して O が過剰になるまでの部分を実質腐食厚さとし, Fe と O の強度比が逆転して O が過剰になりベースの酸素濃度と同等程度となるまでの全体を拡散障壁厚さとした. 以上のような観点から, SEM 画像観察した試料から視野を変えながら線分析を複数実施し, 実質腐食厚さと全体の拡散障壁厚さを測定した結果を表-1 に示す. 観察した鉄粉の数を視野数とし, 線分析の数を測定数とした. カラム試験で 1 年間連続通水したときの实質腐食厚さの平均は $1.7\mu\text{m}$ であり, 拡散障壁全体では $4.4\mu\text{m}$ であった. 6.4 年間連続通水したサンプルについては, 実質腐食厚さの平均は $4.5\mu\text{m}$ であり, 拡散障壁全体の厚さは $13.6\mu\text{m}$ であった.

4. まとめと今後の課題

鉄粉による脱塩素反応の持続性を評価する目的で, 通常の評価手法であるカラム試験のほかに, 鉄粉の酸化皮膜を直接観察する手法を検討した. カラム試験では, 流入 TCE 濃度 1mg/L に対し出口側で環境基準レベルの処理が継続しているものの, 経年的な出口濃度の上昇がみられた. また, 6.4 年経過時点では鉄粉表面に $10\mu\text{m}$ を超える酸化皮膜を形成していることがわかった.

今後更に鉄粉種別や実汚染サイトなどから回収した試料に関しても同様の評価を進めていく必要がある.

謝辞

本研究の実施にあたり, 国立大学法人京都大学工学研究科技術員である塩田憲司氏には, SEM/EDS を利用した分析評価に関して多大なご協力を頂きました. 改めてここに感謝の意を表させていただきます.

参考文献

- 1) US-EPA : Evaluation of Permeable Reactive Barrier Performance, EPA/542/R-04/004, 2004
- 2) Klausen, J., Vikesland, P., Kohn, T., Burriss, D., Ball, W. and Roberts L. : Longevity of Granular Iron in Groundwater Treatment Processes: Solution Composition Effects on Reduction of Organohalides and Nitroaromatic Compounds, Environmental Toxicology and Chemistry, Vol.37, pp.1208-1218, 2003

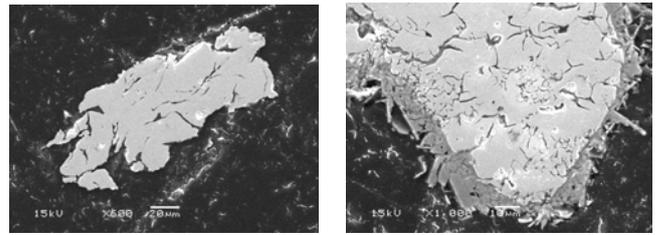


図-3 鉄粉の SEM 画像 (左: 初期, 右: 6.4 年後)

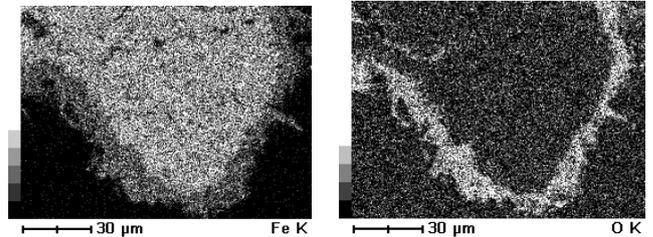


図-4 元素分析結果 (左: 鉄, 右: 酸素)

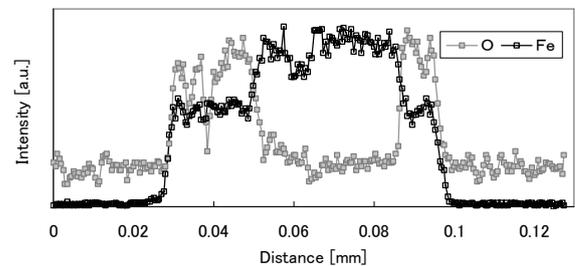


図-5 線分析結果

表-1 腐食皮膜厚さの平均値

	実質腐食厚さ [μm]	拡散障壁厚さ [μm]	測定数 (視野数)
連続通水期間1年	1.7	4.4	14 (6)
連続通水期間6.4年	4.5	13.6	21 (8)