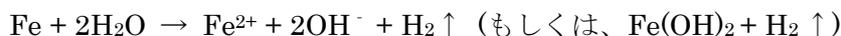


## 経年劣化した地下水浄化用鉄粉に対するリフレッシュ薬剤の室内選定試験

大成建設(株) 正会員 ○太田 綾子  
 大成建設(株) 正会員 根岸 昌範  
 大成建設(株) 正会員 深澤 道子  
 大成建設(株) 正会員 有山 元茂

### 1. はじめに

汚染地下水の拡散防止策として汎用されつつある透過性地下水浄化壁工法は、揮発性有機塩素化合物に汚染された地下水に対しては、反応剤として還元力の強い金属鉄粉を使用することで脱塩素無害化し、事業所などの敷地外へ通過する地下水の汚染物質濃度を環境基準値以下にしようとするものである。浄化用鉄粉は、溶存酸素の少ない環境下でも経年的に嫌気性腐食が下式に従って進行することが知られており<sup>1)</sup>、溶解した鉄イオンの一部は水酸化第一鉄として鉄粉周囲に腐食皮膜を形成することになる。



一般に、嫌気環境下での腐食速度は年間数  $\mu\text{m}$  のオーダーとされ比較的緩やかであるが、既に浄化壁設置から10年以上経過したサイトもあり、汚染源対策など浄化壁への流入負荷低減措置がとれないサイトでは、浄化壁における鉄粉の反応性回復措置などのニーズも生じている。

本研究では、腐食皮膜を除去することで鉄粉の脱塩素反応速度を回復させるためのリフレッシュ薬剤として、4種類の還元剤に関する適用性を室内試験により比較検討した。

### 2. 試験方法

#### 2.1 試験用鉄粉の採取

室内試験用試料は、4号珪砂に鉄粉(アトマイズ鉄粉、平均粒径およそ  $80\mu\text{m}$ )を重量比で20%混合した浄化剤を充填したガラスカラムに、トリクロロエチレン(以下、TCE)模擬汚染水を3年程度連続通水した試料とした。カラムから浄化剤を取り出し、劣化が進行しないよう真空乾燥させ、 $250\mu\text{m}$ ふるいでふるい分けした。4号珪砂の粒径は99%以上が  $300\mu\text{m}$ 以上であることから、 $250\mu\text{m}$ ふるい通過分を劣化鉄粉として試験に用いた。写真-1にカラム試験前の鉄粉(以下、初期鉄粉)、写真-2に劣化鉄粉の光学顕微鏡画像および走査型電子顕微鏡画像(以下、SEM画像)をそれぞれ示す。劣化鉄粉には初期鉄粉特有の金属光沢がなく黒色あるいは茶褐色の腐食物質で覆われている。SEM画像から、表面が滑らかな初期鉄粉と比べて、劣化鉄粉では表面に腐食物質が付着し、凹凸ができていていることが見てとれる。

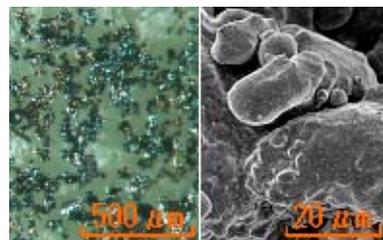


写真-1 初期鉄粉

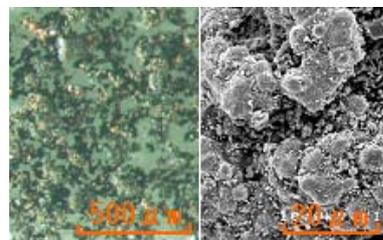


写真-2 劣化鉄粉

#### 2.2 腐食皮膜除去試験

表-1に示す還元剤①~④をリフレッシュ薬剤として劣化鉄粉の皮膜洗浄試験を実施した。試験方法は、劣化鉄粉12gを各還元剤の1mol/L溶液100mLに浸漬し、10分間振とう後静置した。所定の時間経過ごとに上澄み液を1mL採取し5分間振とう後再び静置させ、浸漬から6時間後に  $0.45\mu\text{m}$ のろ紙を用いて吸引ろ過し溶液と鉄粉を分離した。分離後の鉄粉は真空乾燥し、浸漬した薬剤溶液は鉄粉の腐食皮膜除去効果を確認するため、pH、ORP(酸化還元電位)および鉄濃度を分析した。

表-1 使用した還元剤

還元剤①	亜ジチオン酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ )
還元剤②	チオ硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )
還元剤③	アスコルビン酸( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ )
還元剤④	ヒドラジン-水合物( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )

キーワード 地下水浄化, 鉄粉, 腐食皮膜

連絡先 〒245-0051 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 TEL045-814-7217

2.3 分解試験

鉄粉の腐食皮膜除去試験による効果を確認する為、鉄粉による TCE 分解試験を実施した。試験に用いる鉄粉は初期鉄粉、劣化鉄粉、各還元剤に浸漬した鉄粉とした。模擬汚染水は 10mg/L 程度の TCE 溶液とし、容量 30mL の茶褐色バイアル瓶に各鉄粉 2g をとり模擬汚染水 20mL を分注後、テフロンライナー付ブチルゴム栓とアルミシールで密閉した。回転型振とう機により連続的に反応させ、試験開始後 0,1,3,8,14[day]に TCE 濃度、塩素イオン濃度を分析した。

3. 試験結果

3.1 腐食皮膜除去試験結果

表-1 に初期および鉄粉浸漬から 6 時間後の還元剤溶液の性状を、図-1 に浸漬時間と鉄溶解率（試験系内鉄粉量 $W_0=12g$ に対する溶解鉄量 $W$ の割合）の関係を示す。pHは還元剤①で中性域、還元剤②,④でアルカリ性、還元剤③で酸性となった。ORP は還元剤①,②,④では負に値を示し、還元雰囲気形成されている。図-1 から鉄溶解率は還元剤①,③で数%の値を示し、還元剤②,④では、ほとんど溶解していないことがわかる。還元剤①に浸漬した場合には短時間で鉄が溶解し、時間の経過に伴う溶解量の増加はほとんど見られなかったが、還元剤③では 6 時間経過時点でも溶解量の増加傾向は継続している。鉄の溶解とともに pH 上昇が見られる還元剤③では、腐食皮膜溶解速度の濃度依存性などに関する追加検討が必要である。写真-3,4 に還元剤①および③浸漬後鉄粉の光学顕微鏡画像と SEM 画像を示す。還元剤①に浸漬した鉄粉は茶褐色の腐食物質が残っているものの、劣化鉄粉に比べて金属光沢が増している。SEM 画像から鉄粉表面に結晶状の析出物が確認できた。還元剤③に浸漬した鉄粉は初期鉄粉に見られる金属光沢が再現し、腐食皮膜が除去されたことが見てとれる。SEM 画像では初期鉄粉に見られる鉄粉表面の滑らかさはないものの、劣化鉄粉に比べて細かい凹凸は減少している。

3.2 リフレッシュ薬剤浸漬後の脱塩素反応特性

経過時間と TCE 濃度比の関係を図-2.1 に、経過時間と塩素イオン濃度の関係を図-2.2 に示す。図-2.1 より、還元剤①に浸漬した鉄粉は初期鉄粉とはほぼ同じ浄化効率まで回復していることがわかる。還元剤③に浸漬した鉄粉は初期鉄粉に比べて初期活性は低いものの、擬一次反応式による近似曲線との相関は非常に高く、安定的に脱塩素反応が進行している。図-2.2 より、時間の経過とともに塩素イオン濃度の上昇を確認し、TCE 濃度低下との塩素収支で95%以上となったことから、脱塩素の証左がえられた。

4. まとめ

経年劣化によって脱塩素無害化機能が低下した鉄粉を亜ジチオン酸ナトリウム（還元剤①）およびアスコルビン酸（還元剤③）に浸漬し、還元的に酸化皮膜を除去することにより、鉄粉の浄化機能を回復できることがわかった。今後は最適な薬剤濃度、薬剤自体の周辺影響、現地での薬剤投入方法等について検討する必要がある。

【参考文献】 H.H.ユーリック, R.W.レヴィー：『腐食反応とその制御』, pp.92-123 (1968)

表-2 鉄粉処理前後の還元剤溶液の性状

	pH		ORP(mV)	
	初期	6時間後	初期	6時間後
還元剤①	6.1	5.7	-570	-180
還元剤②	11.2	10.5	-700	-690
還元剤③	1.9	3.5	230	-100
還元剤④	10.6	10.2	-80	-40

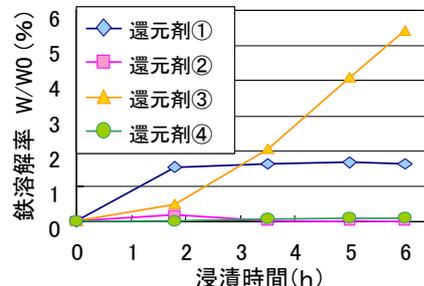


図-1 浸漬時間と鉄溶解率の関係

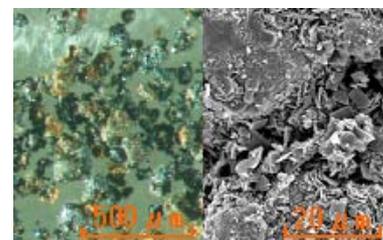


写真-3 還元剤①浸漬後鉄粉

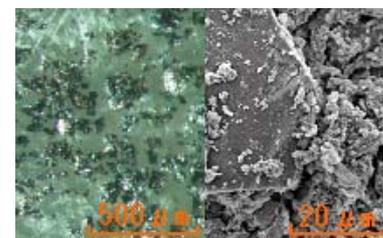


写真-4 還元剤③浸漬後鉄粉

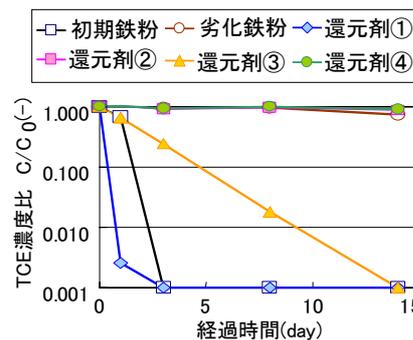


図-2.1 経過時間と TCE 濃度比の関係

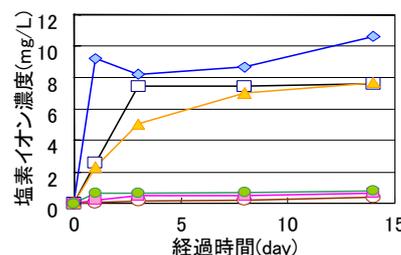


図-2.2 経過時間と塩素イオン濃度の関係