

浄化用鉄粉の経年的な腐食皮膜形成と脱塩素反応の持続性について

大成建設 正会員 ○根岸 昌範
 大成建設 正会員 太田 綾子
 大成建設 正会員 深澤 道子

1. はじめに

金属還元剤である鉄粉を利用し、有機塩素系溶剤を還元的に脱塩素無害化する技術は、汚染地下水の拡散防止対策である透過性地下水浄化壁に应用されて既に10年以上が経過している。浄化壁に対しては、地下水が通過する滞留時間のうちに、流入濃度を浄化目標まで低減する機能が求められるが、鉄粉の腐食皮膜生成による経年的な反応性の減衰について、現状では十分な知見が得られていない状況である。

ここでは、長期室内試験および実汚染サイトから回収した鉄粉サンプルについて、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) を利用した腐食皮膜の直接観察と反応性の関係について検討した。

2. 検討方法

(1) 長期カラム試験による検討

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、GC/MS(Agilent社製)によりTCE濃度を定量した。

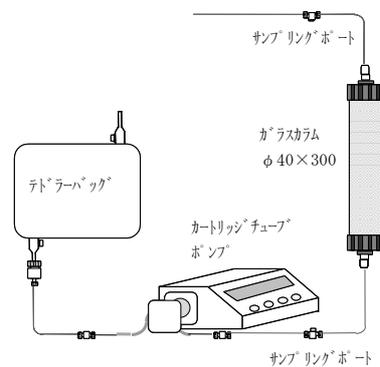


図-1 カラム試験概要

鉄粉試料に対して、X線光電子分光(XPS)分析を実施した。XPS分析は試料に入射させたX線により発生する光電子を測定対象とするもので、化学形態により結合エネルギーに変化がある点を利用して形態分析が可能である。また、試料の深さ方向の分析を実施するため、アルゴンイオンによる表面スパッタリングを併用しつつ測定した。

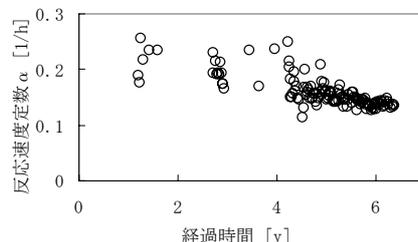
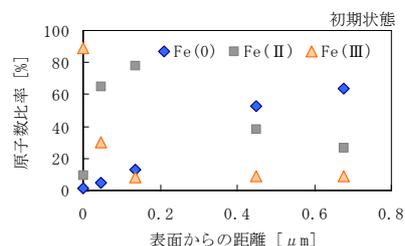


図-2 反応速度定数の経年変化

鉄粉試料を空気に触れないように真空乾燥させたものについて、エポキシ樹脂で固定し、硬化後に検査面を研磨し、鉄粉の断面を観察できるような試料を作成した。SEM/EDSにより鉄粉断面の観察や酸化皮膜に対する元素組成分析などを実施した。

(2) 実汚染サイトから回収した鉄粉に対する検討

施工後4年が経過した浄化壁内部からボーリングサンプルを採取し、図-1に示すカラム試験を実施し、事前設計時の試験結果と比較した。また、(1)と同様に樹脂埋めした鉄粉断面のSEM/EDS観察も実施し、腐食皮膜の形成状況を確認した。



3. 試験結果

(1) 長期カラム試験による検討

反応速度定数の経時変化を図-2に示す。各経過時点の反応速度定数 α は、そのときの出入口濃度比 C/C_0 、カラム長さ $L=30\text{cm}$ 、通水速度 $v=1.25\text{cm/h}$ から、下式に従って計算した値である。

$$\alpha = -\frac{v}{L} \ln \frac{C}{C_0} \quad (1)$$

初期の α は $0.25[1/h]$ 程度であったが、6年程度で $0.15[1/h]$ 程度まで

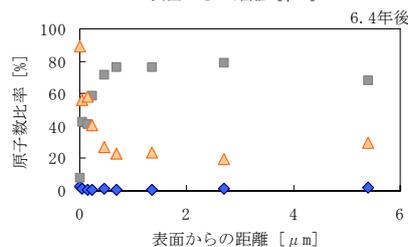


図-3 鉄粉表面のFe原子価組成

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

減衰している。図-3は試験前の鉄粉と6年後の鉄粉の表面 μm オーダーでの鉄原子価の組成を示す。初期状態の鉄粉でも空気酸化などの影響で表面近傍は金属態ではなく、二価あるいは三価の鉄が検出されるが、 $1\mu\text{m}$ 以内で零価の金属態が主体となる。一方、室内長期カラム試験で6.4年経過したサンプルでは、長時間エッチングし $5\mu\text{m}$ 以上の深さに至っても、金属態のFeは1%未満である。実際、カラムから取り出した鉄粉を真空乾燥し、樹脂埋め後に研磨した断面をSEMで観察すると図-4のようであり、平均して $10\mu\text{m}$ 以上の腐食皮膜を形成していることがわかった。

(2) 実汚染サイトから回収した鉄粉の評価

浄化壁を施工後4年経過したサイトから回収した浄化材について、図-1で示したカラム試験を実施した結果を図-5に示す。計画時のカラム試験で得られた反応速度定数 $0.258 [1/h]$ と比較して、 $0.17 [1/h]$ 前後と60%以上の反応性は維持していることがわかった。計算上は24hの滞留時間で98%以上の分解率が得られることになる。腐食皮膜は図-6に示すように、厚い部分では $10\mu\text{m}$ 程度生成していた。鉄粉層および皮膜層それぞれの元素組成を表-1に示す。鉄粉層はほぼFeで占められており、反応性向上のために添加しているNiなども検出している。その他の非金属元素は、皮膜層との境界の影響や、エポキシ樹脂(CとOを含有)などを検出している可能性がある。また、皮膜層については、FeおよびOの他に、Si, Ca, Alなどが検出されており、地盤からの溶存成分が鉄粉周辺に水酸化鉄などとともに沈積していることがわかる。図-6のSEM画像中に黄色で示したラインに沿った、主要元素組成の測定結果を図-7に示す。腐食皮膜の部分では酸素が50%程度を占めている。鉄に対する珪素の比率はおよそ半分程度で、皮膜の外側に近づくにつれて若干増加している。

4. 浄化壁反応性の経時変化について

浄化壁反応性の経過年数と初期に対する相対値の関係を図-8に示す。Case 1は、平均粒径 $100\mu\text{m}$ の浄化用鉄粉を使用し、嫌気性腐食の文献値 $1\mu\text{m}/\text{y}$ で腐食が進行した際の反応面積減少のみを考慮した浄化壁反応性の相対値をプロットしたものである。一方、Case 2は、(2)式に示すように粒径減少による反応面積減少と、皮膜形成による拡散障壁をあわせて考慮したものである。具体的には、これまでの検討¹⁾を参考に、腐食速度を $0.72\mu\text{m}/\text{y}$ 、拡散障壁の成長速度を $2.02\mu\text{m}/\text{y}$ としている。また、初期の鉄粉半径 $r_0=50\mu\text{m}$ 、初期の拡散皮膜厚さ $L_0=0.625\mu\text{m}$ を採用している。

$$\frac{\alpha}{\alpha_0} = \left(\frac{r}{r_0}\right)^2 \left(\frac{L}{L_0}\right)^{-0.209} = \left(1 - \frac{0.72t}{r_0}\right)^2 \left(1 - \frac{2.02t}{L_0}\right)^{-0.209} \quad (2)$$

現状では、腐食速度および拡散障壁の形成ともに均一条件を仮定しているが、図-7および表-1などから、実地盤のサンプルでは腐食皮膜に溶存シリカなどが沈積しており、長期的には腐食反応を抑制していくことも考えられる。今後さらに精度の高い浄化壁反応性の経時変化モデルを構築し、汚染流入負荷の減衰傾向と考え合わせて、汚染源対策の要否やその実施時期の判断に活用していきたい。

参考文献

1) 根岸昌範他, 第13回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集, S2-12, 2007

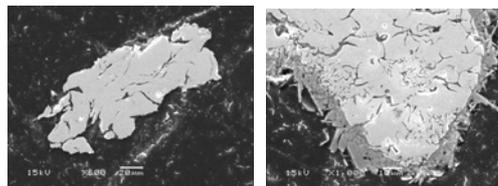


図-4 鉄粉のSEM画像(左:初期,右:6.4年後)

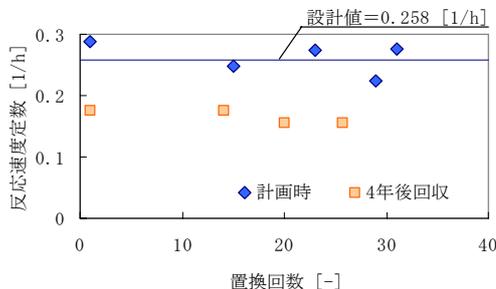


図-5 反応速度定数の比較

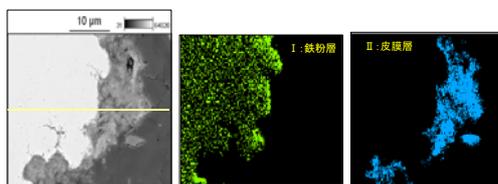


図-6 サイト回収鉄粉の腐食皮膜部分

表-1 鉄粉部分と皮膜部分の元素組成

元素	C	O	Al	Si	Ca	Fe	Ni	Total
I: 鉄粉層	2.3	0.6	—	0.8	0.1	94.5	1.7	100
II: 皮膜層	12.5	34.3	2.4	11.1	1.6	37.7	0.4	100

(単位:重量%)

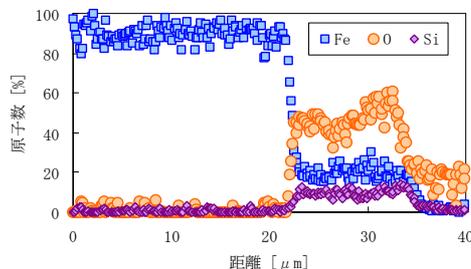


図-7 線分析結果

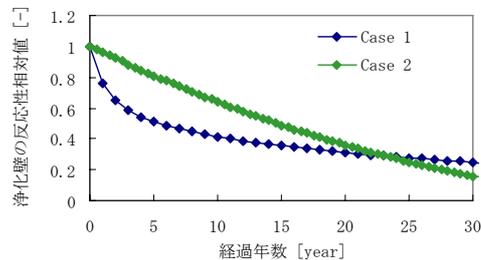


図-8 浄化壁反応性の減衰予測