

浄化用鉄粉の脱塩素反応持続性に対する水質要因の影響について

大成建設 正会員 ○岩崎 広江
 大成建設 正会員 根岸 昌範
 大成建設 正会員 樋口 雄一

1. はじめに

金属還元剤である鉄粉を利用し、トリクロロエチレンをはじめとする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、流入した汚染物質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¹⁾。

本報告では、地下水中の溶存成分であるカルシウムイオン、溶存シリカ、重炭酸イオンなどが鉄粉周囲に生じる腐食被膜に対してどの程度取込まれ反応性に影響を及ぼすかなどについて、長期カラム試験を中心に検討した。

2. 試験方法

カラム試験は、内径40mm長さ300mmの円筒形ガラスカラムに、母材と試薬鉄粉(関東化学薬品)を一定の重量比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12時間の条件で通水した(図-1)。流路は全てテフロン製とし、カラム出入口にテフロン製のサンプリングポートを設け、マイクロシリンジで採取した試料をGC/MS(Agilent社製)によりTCE濃度を定量した。なお、母材としてはケイ素成分を含有する珪砂ではなく樹脂ペレットを使用した。カラム内にはほぼ一定量(およそ62g)の鉄粉が存在するように充填し、表-1に示すように模擬汚染水の溶存成分やpHを変化させたものを通水した。また、一部のカラムを解体し、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、カルシウムあるいはシリカ含有量の化学分析やエネルギー分散型X線分析装置付走査型電子顕微鏡(SEM/EDS)による鉄粉の断面観察を実施した。

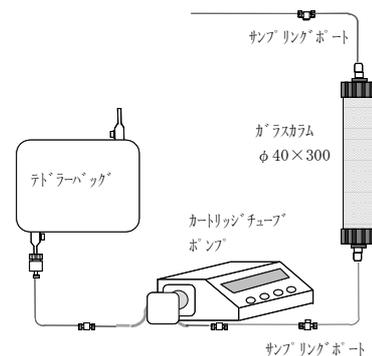


図-1 カラム試験概要

表-1 試験ケースと溶存成分組成

| Case No. | pH [-] | カルシウム [mg-Ca/L] | 溶存シリカ [mg-Si/L] | 重炭酸イオン [mg-HCO ₃ /L] |
|----------|--------|-----------------|-----------------|---------------------------------|
| 1 | 6 | 50 | 0 | 100 |
| 2 | 6 | 50 | 10 | 100 |
| 3 | 8 | 50 | 0 | 100 |
| 4 | 8 | 50 | 10 | 100 |
| 5 | 6 | 100 | 10 | 500 |
| 6 | 8 | 100 | 10 | 100 |
| 7 | 8 | 100 | 10 | 500 |

3. 試験結果

(1) 溶存シリカの影響

溶存シリカの有無によるカラム試験経過を図-2に示す。横軸にカラム内空隙の置換回数(No. of pore volume)を、縦軸に反応速度定数を示す。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 $v=2.5\text{cm/h}$ から、擬一次反応を仮定した(1)式に従って計算した値である。

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

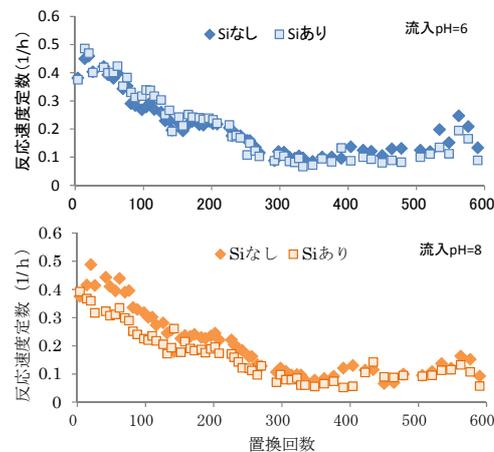


図-2 Si有無と反応速度定数の変化

キーワード 透過性地下水浄化壁, 脱塩素反応性, 鉄粉, 腐食被膜

連絡先 〒163-0606 東京都新宿区西新宿1-25-1 大成建設株式会社 環境本部 土壌・環境事業部 TEL03-5381-5194

pH6 の場合 (Case1, Case2), 溶存シリカの有無に関わらず同様の傾向を示し, 試験開始から置換回数 300 回程度までは反応速度の減少し, それ以降は横這いの傾向であった。pH8 (Case3, Case4) については置換回数 200 回程度までで溶存シリカのある場合に反応定数の減少が顕著である傾向が見られた。pH の違いによる溶存シリカのカラム内鉄粉への蓄積量を図-3 に示す。pH6 に比較すると pH8 のカラムへの溶存シリカ蓄積量が多い結果となった。

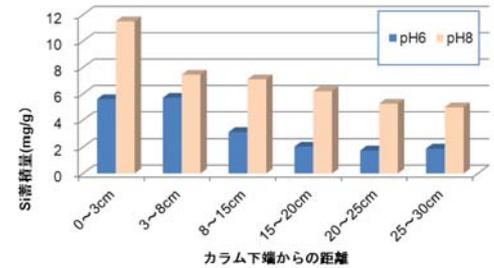


図-3 カラム内への Si 蓄積状況

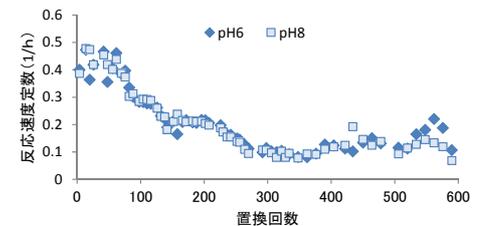


図-4 Case 5 および Case 7 の試験経過

(2) カルシウムイオン (Ca) の被膜中への固定化

Ca 固定化に対する pH および重炭酸イオン共存濃度の影響を評価した Case5 (pH6) および Case7 (pH8) のカラム試験経過を図-4 に示す。pH の違いによる反応性の違いは大きく変化していないことがわかる。一方, 図-5 に示すように流入 pH が高い場合はカラム内のカルシウム固定量が大きくなる傾向があった。また, Case6 の高 pH で重炭酸イオン濃度が低いケースではカルシウム固定量が減ることも別途確認した。

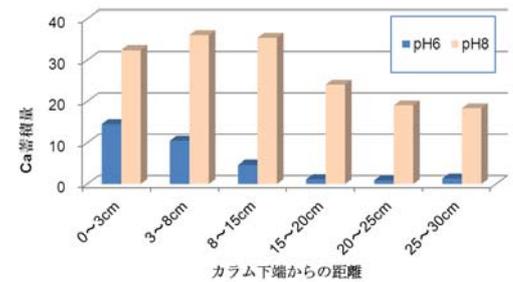


図-5 カラム内への Ca 蓄積状況

なお, 試験期間を通じて反応速度定数で 0.1 (1/h) 程度まで減衰していたが, 依然として 48 時間の滞留時間で 1/100 まで濃度低下できる反応性は維持していた。

(3) 腐食被膜の直接観察結果

特徴的な鉄粉の腐食状況として, Case7 のカラムから採取した鉄粉断面の SEM/EDX 画像を写真-1 に示す。左上が SEM 画像 (反射電子像), それ以外は付属の EDS 装置による面分析データを多変量解析し, EDS 波形が類似したエリアを抽出した画像である。

粒径 100 μm 程度の鉄粉粒子であるが, 鑄鉄粒子が有する亀裂などから溶存酸素が侵入し, 比較的早く腐食が進んでいた特徴的な粒子である。各画像の元素組成を確認すると, 輝度が高い部分が金属態の鉄が残存している部分であり, 針状に見える周囲の腐食被膜には鉄水酸化物にシリカが数%取込まれている状況が確認された。また, カルシウムは右下の画像のように局部的に析出する傾向をみせ, 元素組成からは炭酸カルシウムもしくは水酸化カルシウムと推定された。他の鉄粉粒子観察結果からも, カルシウムは離散的に析出し, 溶存シリカは鉄水酸化物主体の腐食被膜に面的に取り込まれており, 反応性の影響に違いが生じていることが推察された。

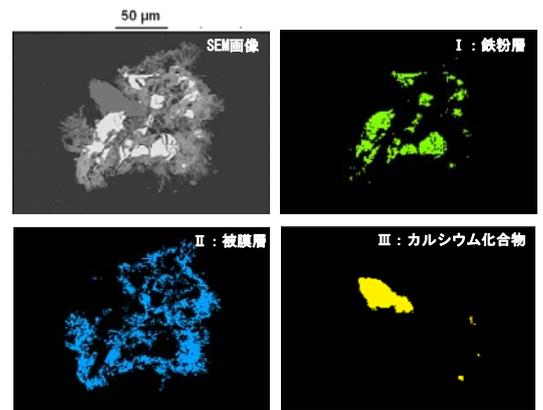


写真-1 代表粒子の SEM/EDS 観察結果

4. まとめ

水質要因まで考慮した鉄粉浄化壁の脱塩素反応に関する長期耐久性の評価を目的として, 連続通水試験および腐食皮膜形成状況の直接観察を実施した。溶存シリカは鉄水酸化物主体の腐食被膜に面的に取り込まれ, 流入 pH が高い場合にその固定量が増して, 反応性に低減影響を及ぼすことがわかった。カルシウムに関しては, 共存する重炭酸イオン量や pH 条件によってカラム内への蓄積量が大きくなったものの, SEM/EDS 観察結果から局部的にカルシウム化合物として析出する傾向を示し, 今回の試験期間では反応性に大きな影響はなかった。今後, 更に連続通水試験を継続しながら, 浄化壁耐久性に水質要因を考慮した耐久性モデルの構築などを検討していきたい。

参考文献

1) US EPA (2004) Evaluation of Permeable Reactive Barrier Performance, EPA/542/R-04/004.