

鉄粉の帯水層中における長期反応性に関する検討

大成建設(株) 技術センター都市基盤技術研究部 正会員 根岸 昌範

1. はじめに

米国環境保護局(US EPA)の実証サイトで金属還元剤(零価の鉄粉)が塩素化エチレンなどによる地下水汚染対策に適用されたのは1994年からであり¹⁾, わが国においての実施適用も既に20年が経過している²⁾. 特に, 汚染地下水の拡散防止対策である浄化壁としての実績が多く, 揚水対策に代替するメンテナンスフリーの対策工法として国内外で多数の施工実績を積んできたと考えられる³⁾. 一方で, 鉄粉の長期反応性について, 室内試験による報告例はあるものの, 施工後の浄化サイトでの追跡調査例は少ない.

ここでは, 浄化壁を施工したサイトから経年変化した鉄粉を回収し, 腐食皮膜の形成状況や反応性の変化などについて検討した結果について報告する.

2. 試験方法

2.1 試料の採取と前処理

実際のサイトから9年経過時点および19年経過時点の2回にわたってボーリング採取した浄化材を試料とした. 試料採取位置は, 浄化壁の中央部分で地下水面から3m下とした. 採取直後に酸素に触れないように真空乾燥し, 篩い分けて透水性母材(碎石)と鉄粉とに分離し, 回収した鉄粉を密閉容器にアルゴンガスを充填して保管した.

2.2 反応性試験

蒸留水にテトラクロロエチレン(PCE)濃度をおよそ10 mg/Lに調整した模擬溶液を準備した. 茶褐色バイアル瓶に, 2.1で作成した鉄粉試料10gを分取し, 模擬溶液100 mLを分取し, テフロンライナー付きゴム栓で密栓した. 20℃の試験室内で, 回転型振とう装置により, 毎分10回転(10 rpm)の条件で反応させ, 養生開始から, 一定時間ごとのPCE濃度およびその分解生成物の濃度変化をガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)によって測定した.

2.3 腐食皮膜の観察

観察試料は2.1で準備した鉄粉粒子をそのまま用いる方法と, エポキシ樹脂に包埋・硬化した後に, 鉄粉断面を観察できるように自動研磨装置を使用して表面を研磨処理する2種類の方法で準備した. 電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)による観察および付属のエネルギー分散型蛍光X線装置(EDS)により, 鉄粉断面の観察および被膜組成の分析などを実施した.

3. 試験結果

3.1 反応性の変化

図1に反応性試験結果を示す. また, PCEの濃度減衰を擬一次反応で近似した際の反応速度定数を表1に示す. 19年経過の試料では, 擬一次反応速度定数が50%程度であり, PCEの脱塩素反応が遅くなった. また, 中間体であるシス1,2-ジクロロエチレン(*cis*-1,2-DCE)の残存量も若干増加した. 更に, 新規規制項目である塩化ビニルモノマー(VCM)の経時変化も19年経過試料で確認したが, 地下水環境基準に合致する濃度レベルで推移した.

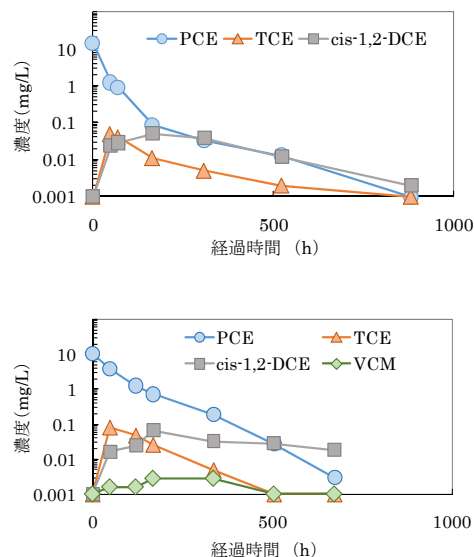


図1 サイト回収鉄粉のPCE分解試験
(上: 9年経過, 下: 19年経過)

表1 反応速度定数

鉄粉試料	反応速度定数(h ⁻¹)
9年経過	0.033
19年経過	0.017

キーワード 鉄粉, 塩素化エチレン, 浄化壁, 腐食皮膜, 経年変化

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 TEL045-814-7240

3.2 腐食皮膜の観察結果

(1) 粒子表面の腐食皮膜の状況

図2に経年変化した粒子表面のSEM画像を、表2に図中に①～④で示した箇所を点分析することで得られた元素組成を示す。鉄粉粒子表面が全体的に腐食皮膜で覆われている状況であり、鉄粉表面から蛍光X線を照射して元素組成を把握した結果から、腐食皮膜は鉄酸化物が主体であった。ただし、②あるいは④ではケイ素(Si)が多く含まれており、その他アルミニウム(Al)あるいは硫黄(S)など、土壌や地下水の構成成分も取り込まれていることがわかった。

(2) 断面観察での腐食皮膜の変化

9年経過時点および19年経過時点における、代表的な鉄粉断面画像の比較を図3に示す。画像の中央で輝度の高い部分は、零価の金属鉄が残存している部分を示し、いずれの場合も鉄粉周囲に腐食皮膜を形成していた。腐食皮膜の厚さは鉄粉周囲で一定の厚さではないものの、9年経過時点では平均的には10 μ m未満であり、19年経過後の時点では更に2倍程度の腐食皮膜が形成されていた。

(3) 皮膜成分の化学組成

19年経過時点の断面画像を鉄粉部分と腐食皮膜部分に相分析(蛍光X線スペクトル形状の類似点で区分)した画像を図4に示し、各相の化学組成を表3に示す。鉄粉相は90%以上がFeであり、ほぼ純粋な鉄が残存していることがわかった。一方で、皮膜相からは表2で検出されたSiやAlに加えて、カルシウム(Ca)やマグネシウム(Mg)などの硬度成分が含まれていた。また、炭素(C)含有量が7.4%と比較的多く、地下水中の重炭酸イオンが硬度成分や鉄の一部などと結びついたものと考えられる。硫黄(S)は、地下水中の硫酸イオンに由来するものと考えられる。

4. まとめ

帯水層中で経年変化した鉄粉を実際の施工サイトから回収し、塩素化エチレンの脱塩素反応性試験を実施した結果、19年経過後も一定の反応性は維持しており、中間体として生成する塩化ビニルモノマーなどもごく僅かであることを確認した。鉄粉自体は腐食皮膜に全体的に覆われており、腐食皮膜は鉄酸化物のみではなく、SiやAlなどの土壌構成成分、CaあるいはMgといった硬度成分や炭酸イオン由来のCなどの地下水由来成分も含めて構成されていた。

今後は、反応性の変化と腐食皮膜の生成状況の関係を明らかにすることで、サイト水質要因等に応じた長期反応性の詳細評価を実施していく予定である。そこから得られた知見を浄化壁を設置したサイトにおける拡散防止対策のマネジメントに活用していきたい。

参考文献

- 1) Puls, R.W., Powell, R.M. and Paul, C.J. : 209th National ACS meeting, Anaheim, CA, pp.788-791, 1995
- 2) 根岸昌範, 今村聡 : エコインダストリー, vol. 5, No.6, pp.18~25, 2000
- 3) The Interstate Technology Council. : Permeable Reactive Barriers: Lessons Learned/New Directions, 2005

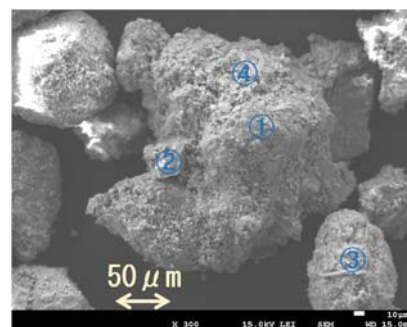


図2 経年変化した鉄粉の外観

表2 測点①～④の元素組成

No.	C	O	Al	Si	S	Fe
①	0.8	30	<0.1	0.5	0.6	68
②	1.4	50	0.73	19	<0.1	29
③	2.8	21	<0.1	1.4	<0.1	74
④	1.8	57	0.56	36	<0.1	5.3

(単位: 重量%)

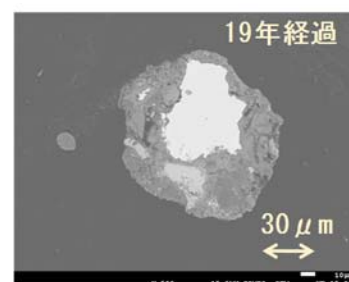
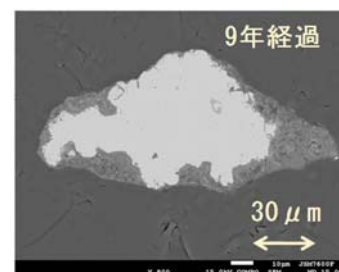


図3 鉄粉断面のSEM画像

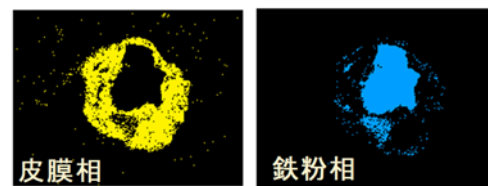


図4 鉄粉断面の相分析結果

表3 断面の化学組成

元素	Fe	C	O	Si	Al	Ca	Mg	S	Na
皮膜相	31	7.4	37	15	5.6	1.6	1.2	0.7	0.7
鉄粉相	93	1.7	4.0	1.2					

(単位: 重量%)