

## MT 酸化鉄を用いた CVOC 分解効果

Dehalogenation Effect of CVOCs Using “MT Iron Oxide”

桜井 薫 (さくらい かおる)

石原産業㈱資源化技術開発グループ マネージャー

佐々木 謙 一 (ささき けんいち)

石原産業㈱資源化技術開発グループ グループリーダー

## 1. はじめに

トリクロロエチレン (TEC) 等の揮発性有機塩素化合物 (CVOC) による土壌・地下水汚染に対して、近年、透過性地下水浄化壁、あるいは原位注入法等、いわゆる浄化用資材の化学活性に着目した多くの工法が提案され、実施されている。しかしながら、浄化用資材として広く用いられている金属鉄粉は比重が7.1前後と高いことや、粒子サイズの点で実施工上の取扱いの難しさが指摘されている。

また、金属鉄粉による脱塩素反応のメカニズム<sup>1)~3)</sup>は、 $Fe^{2+}$  イオンの溶出を伴うことから、溶出した  $Fe^{2+}$  イオンが地下水等に溶存している酸素と結合して酸化鉄の沈殿を生成し、地下水が赤く着色する、いわゆる「赤水」発生という二次環境汚染を引き起こす懸念を理論的に排除できないという問題を有している。本報告は、これら金属鉄が包含している潜在的な問題点を解決すべく、酸化鉄 (比重4.3前後) を用いた新たな VOC 分解材の開発研究にかかわるものである。

## 2. 酸化鉄の反応性

一般に鉄粉は水溶液中の溶存酸素の存在によって酸化鉄、ないし水酸化鉄の不動態を形成して不活性化するとされている。しかしながら、Matheson らは  $Fe^{2+}$  が  $Fe^{3+}$  に酸化される際にも脱塩素反応を引き起こす経路を提案しているものの、反応活性はきわめて低い (註; 原文 generally quite slow) と指摘している<sup>4)</sup>。また、 $Fe^{2+}$  が酸化される際に生じる還元種の脱塩素化速度に及ぼす影響についての Stumm の示唆は興味深い<sup>5)</sup>。我々はこの点に着目し、 $Fe^{2+}$  を含む酸化鉄の反応活性を可及的に高めることによって金属鉄の分解能に匹敵する酸化鉄系 VOC 分解材の開発を試みた。

## 3. 実験

$Fe^{2+}$  を含む酸化鉄としてはマグネタイト ( $Fe_3O_4$ ) が一般的である。マグネタイトは  $Fe^{2+}$  溶液にアルカリを加えて酸化することで容易に合成できるが、我々は当社の工場 Zero-emission 運動の一環として酸化チタン製造工程で副生する含鉄硫酸から合成したマグネタイト系酸化チタン副生成酸化鉄 (平均粒子径、約0.07  $\mu m$ ) に活性化処理を施した MT 酸化鉄を用いて VOC 分解効果の検討を行った。

反応系は20 ml バイアル瓶 (容積24 ml) 内に脱イオン水を蒸留した水10 ml および10 g のまさ土 (三重県四日市地区内で採取したものを含水比18%に調整) を準備し、上記酸化鉄および比較参照として電解鉄粉 (市販試薬特級) を添加し、ヘッドスペースを窒素で十分に置換した後、テフロンライナー付きプチルゴムセプタムおよびアルミシールで封入した。その後、セプタムを通じて一定量の CVOC を注入する方法で作成した。試験に用いた CVOC 類として、工業用洗浄剤として広く使用されている TCE のほか、テトラクロロエチレン (PCE)、トランス1.2ジクロロエチレン (trans1.2DCE)、シス1.2ジクロロエチレン (cis1.2DCE)、1.1ジクロロエチレン (1.1DCE)、ジクロロメタン (DCM) およびトリクロロエタン (MC) を用いた。

これらの試薬は市販の水質分析用標準原液 (1000 ppm メタノール溶媒) を用いた。分解試験は25°Cに設定した室内にてシーソー回転式攪拌器上に試料を封入したバイアル瓶をセットし、回転速度40 rpm で実施した。

CVOC の分析および濃度はガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) を使用し、ヘッドスペース法 (JIS K 0125) にて求めた。なお、装置上はサブ ppb までの測定が可能であるが、本試験では、保証下限値を0.01 ppm とし、それ以下の測定結果については0.01>、また、VOC 類が検出されない場合は ND と表記した。

## 4. 結果と考察

## 4.1 予備試験

CVOC 分解試験に先立ち、MT 酸化鉄の  $Fe^{2+}$  溶出試験を行った。試験方法はカラム内にまさ土に重量比10%の MT 酸化鉄および電解鉄粉を混合したものを充填し、脱イオン水を蒸留した水を定量供給し、カラム出口の  $Fe^{2+}$  濃度を  $Fe^{2+}$  試験紙によって確認した。その結果を表1に示したが、MT 酸化鉄には  $Fe^{2+}$  の溶出がないことを確認した。

表1  $Fe^{2+}$  溶出性確認試験

	まさ土	まさ土 電解鉄粉	まさ土 MT 酸化鉄
分解材	-		
$Fe^{2+}$ 濃度	ND	5ppm	ND

ND: 検出されず

4.2 水系における MT 酸化鉄の反応性

MT 酸化鉄の反応活性を確認する目的で TCE を用いて分解試験を実施した。実験は脱イオン水を蒸留した水に対し 25 g/l の MT 酸化鉄および 2 mg/l の TCE を添加して実施した。結果を図-1 に示す。

この図から MT 酸化鉄の反応性は酸化チタン副生酸化鉄に比べ大幅に改善され、対比とした電解鉄粉と比べても優れていることが判明した。

しかしながら、図-1 に見られる大きな濃度変化が分解によるものか、吸着によるものかを検証するために、n-ヘキサンを用いた抽出試験を行った。試験は MT 酸化鉄と、対比として、吸着による VOC 処理材として広く使われている活性炭（試薬特級）を用い、それぞれ 25 g/l の濃度に脱イオン水を蒸留した水 10 ml を加えて調製した検液を 20 ml バイアル瓶に封入し、そこに 2 μg の TCE を注入して 24 時間振盪撹拌した後、n-ヘキサンを注入して抽出を行い n-ヘキサン層中の TCE 濃度を GC-MS にて測定し、分解前の TCE 濃度との対比を行った。結果を表-2 に示す。

この結果から、図-1 で見られる MT 酸化鉄の TCE 濃度低下は吸着でなく分解に起因したものと推察される。

分解生成物としては、GC-MS チャートからは分解生成物として塩化エチレン (VC) と推定されるピークが検出されている以外、11DCE, cis12DCE, DCM, CHCl<sub>3</sub> といった有害とされる副生物の生成は認められていない。

また、VC のピークも分解時間の経過により徐々に低下していくことを確認している。このことから、MT 酸化鉄の TCE 分解機構については VC を経由してエチレン等に至る経路が想定される。また、図-1 の TCE 減少曲線が一樣に指数関数的なことから、MT 酸化鉄による分解反応も鉄粉と同様、疑一次反応式(1)で表すこと

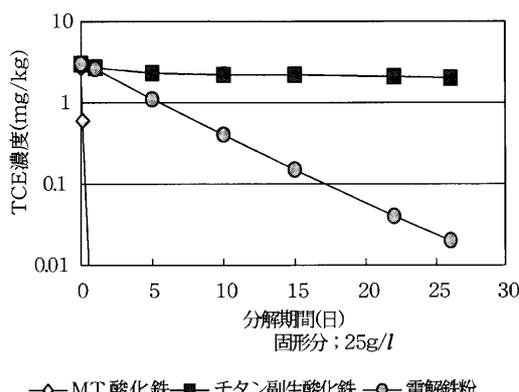


図-1 MT 酸化鉄の TCE 分解曲線

表-2 n-ヘキサン抽出試験

	(単位 μg)		
	分解前	24時間分解後(2点採取)	
MT酸化鉄	2.0	0.02	0.02
活性炭	2.0	1.0	1.3
ブランク*	2.0	2.0	1.3

ブランク：脱イオン水を蒸留した水+TCE2μg

ができると推測される。

$$\ln C/C_0 = -K_{obsd}t \dots\dots\dots(1)$$

C：濃度

C<sub>0</sub>：初期濃度

K<sub>obsd</sub>：見掛けの反応速度定数 (hr<sup>-1</sup>)

t：反応時間 (hr)

表-3 に見掛けの反応速度定数 (K<sub>obsd</sub>) の見積りをを行った結果を示した。この結果をみると、MT 酸化鉄の反応性は酸化チタン副生酸化鉄に比べ大幅に改善され、対比とした電解鉄粉と比べても優れていることが判明した。

TCE 以外の CVOC 類についても見掛けの反応速度定数 (K<sub>obsd</sub>) を検討したところ、表-4 に示した結果を得た。

この結果から、個々の VOC によって MT 酸化鉄の分解能力は異なることから、分解性能の低い化合物への対応が今後の課題として取り上げられる。

これらの試験に用いた CVOC 濃度は 2 mg/l であったが、濃度を 20 mg/l, 200 mg/l と高濃度にした場合でも、表-5 に示したように 2 mg/l の場合と同様 1 日の分解期間で TCE を大幅に低減化できることが判明し、幅広い濃度領域に対応できる可能性が見出された。

4.3 土壌系における MT 酸化鉄の反応性

次に、本手法が土壌の汚染浄化に適用可能であるかについて、含水比 18% および 31% に調整したまさ土に対し 50 g/kg の MT 酸化鉄および 2 mg/kg の TCE を添加し分解試験を実施した。なお、MT 酸化鉄および TCE はいずれもまさ土乾燥重量に対する添加量とした。結果を図-2 に示す。

また、比較のために、含水比 18% のまさ土に TCE を 2 mg/kg 加えた系と、脱イオン水を蒸留した水 10 ml に MT 酸化鉄を 50 g/l 及び TCE を 2 mg/l 加えた系の分解試験も併せて実施した。これらの結果を比べると、含

表-3 見掛けの反応速度定数 (K<sub>obsd</sub>)

	MT 酸化鉄	チタン副生酸化鉄	電解鉄粉
K <sub>obsd</sub> (hr <sup>-1</sup> )	4.1 × 10 <sup>-1</sup>	4.0 × 10 <sup>-4</sup>	8.1 × 10 <sup>-3</sup>

MT 酸化鉄濃度：25g/l

表-4 各種 CVOC 類の見掛けの反応速度定数 (K<sub>obsd</sub>)

	TCE	PCE	t-12DCE	c-12DCE	11DCE	DCM	MC
K <sub>obsd</sub> (hr <sup>-1</sup> )	4.11	2.70	3.72	9.81	4.51	1.56	1.70
	× 10 <sup>-1</sup>	× 10 <sup>-1</sup>	× 10 <sup>-1</sup>	× 10 <sup>-2</sup>	× 10 <sup>-1</sup>	× 10 <sup>-2</sup>	× 10 <sup>-2</sup>

MT 酸化鉄濃度：25g/l

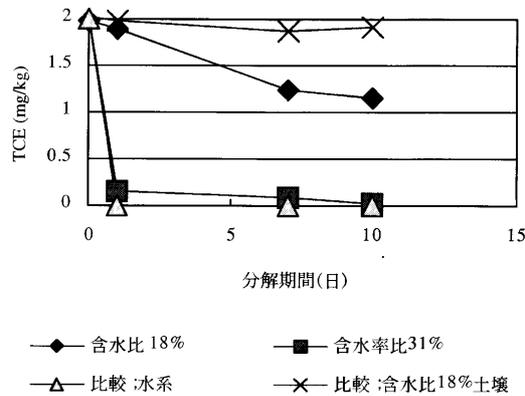
表-5 MT 酸化鉄の TCE 分解能力調査

初期濃度	2mg/l	20mg/l	200mg/l
1日後濃度	ND	ND	0.01mg/l >

ND：検出されず

MT 酸化鉄濃度：25g/l

## 論 文



図一 2 土壌含水比の MT 酸化鉄の TCE 分解性への影響

水比18%と含水比31%とで MT 酸化鉄の TCE 分解能力に大きな違いが生じていることが認められ、含水比31%系は水系に近い TCE 分解能力を示し、分解期間1日で大部分の TCE が分解しているに対し、含水比18%の系は、例えば分解期間1週間の時点においても全体の約1/2の分解に留まっていることが判明した。このことは MT 酸化鉄の CVOC 類の分解機構を解明する上で重要な示唆であると考えられる。

一般に、不飽和帯である土壌系では VOC の土壌表面への吸着や系内拡散が重要な因子であることが知られており、土壌系でのこれら VOC 類や MT 酸化鉄の挙動を把握することが今後の課題と考えられると共に、VOC 汚染土壌の土質や含水比といった、土壌の基本性状を的確に把握することも、実際の浄化作業にとっては重要な項目と考えられる。

## 5. ま と め

本研究をまとめると以下となる。

- 1) 酸化鉄系材料であっても、水系では鉄粉と同様 TCE をはじめとする CVOC 類を分解でき、反応は疑似一次反応で表現できる。また、鉄粉では見られる  $Fe^{2+}$  の溶出を酸化鉄系材料は抑制することができる。
- 2) 酸化鉄材料に活性化処理を施した、MT 酸化鉄の TCE 類の分解能力は、鉄粉と同等ないしそれ以上である。

- 3) 土壌系でも水系と同様に TCE 類の分解が認められるが、含水比や土質等の土壌の基本性状、あるいは土壌中におけるこれら TCE 等 VOC の挙動を的確に把握し、対処することが MT 酸化鉄の TCE 類の分解能力を引き出す重要な因子となる。

## 6. お わ り に

新しい法律の制定により地下水・土壌汚染に対する新たな枠が定められたことで、二次的な汚染等、環境への負荷をより軽減化した新たな浄化工法の開拓が必要となっている。

従来から使われてきた鉄粉による浄化工法には鉄粉の分解機構から懸念される  $Fe^{2+}$  の溶出、あるいは取扱い上の問題点があったとされ、それに代わりうる材料として、酸化鉄系の新しい VOC 分解材について研究を行い、基礎的な段階では十分に浄化が可能であることを確認した。今後は、本手法の実用化に向けた研究開発を行っていく所存である。

## 謝 辞

本研究の当初からご助言を賜りまっております応用地質(株)、奥村氏に対し感謝致します。又、CVOC 類の分析に対し尽力していただきました、石原産業(株)検査グループ、佐熊マネージャーに対し感謝致します。

## 参 考 文 献

- 1) 先崎哲夫・熊谷祐男：還元処理による有機塩素化合物の除去—鉄粉による1,1,2,2-テトラクロロエタンの処理—, 工業用水, 357, pp. 2~7, 1998.
- 2) 先崎哲夫・熊谷祐男：還元処理による有機塩素化合物の除去 (第2報)—鉄粉によるトリクロロエチレンの処理—, 工業用水, 369, pp. 19~25, 1989.
- 3) 先崎哲夫：—鉄粉によるトリクロロエチレンの処理 (その2)—, 工業用水, 391, pp. 28~29, 1991.
- 4) Matheson, L. J. and P. G. Tratnyek, Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal, Environ. Sci. Technol., 28, pp. 2045~2053, 1994.
- 5) Stumm, Chemistry of the Solid-Water Interface: Precess at the Mineral-Water and Particle-Water Interface of Natural Systems: Wiley, New York, 428, 1992.

(原稿受理 2002.6.3)