

土壌浄化用鉄粉

Iron Powder for Remediation of Contaminated Soil

尾野 友重 ONO Tomoshige JFE スチール スチール研究所 鉄粉・磁性材料研究部 主任研究員(課長)
中丸 裕樹 NAKAMARU Hiroki JFE スチール スチール研究所 表面処理研究部 主任研究員(課長)・Ph. D.
加藤 嘉英 KATO Yoshiei JFE テクノリサーチ 技術情報事業部 調査研究第一部 主査(部長)・工博

要旨

揮発性有機化合物(VOC)で汚染された土壌の浄化に適したS含有鉄粉を開発した。製法の異なるS含有鉄粉を作製し、そのVOC分解能と構造の違いを調査した。これらS含有鉄粉は、いずれも純鉄粉に比べ、高いVOC分解性を示した。アトマイズ法で得られたS含有鉄粉は、鉄粉粒子中にSが局在化して析出していた。一方、還元法によって得られた鉄粉では、Sは鉄粉表面に均質に分散しており、0.04 mass%と低いS含有率で高い浄化速度を示した。鉄粉表面の局部電池構造が、VOCの分解を促進していると考えられる。

Abstract:

Sulfur containing iron powder has been developed for a remediation of soil contaminated with volatile organic compounds (VOC). Two types of S containing powders prepared by different methods were investigated. These iron powders showed higher degradation rates of VOC than that of pure iron powder. In S containing powder prepared by an atomizing method, S was deposited locally on an surface of particles. On the other hand, in the powder prepared by a reduction method, S was uniformly dispersed on the surface area of iron particles. And the latter showed high degradation rate even at a low S content as 0.04 mass%. It seems that a local cell structure on the surface of iron particles accelerates the degradation of VOC.

1. はじめに

土壌汚染対策法(平成14年法律第53号)が、2003年2月15日より施行された。これに先立ち、1990年代から工場跡地などの有害物質による土壌汚染が社会的問題となっており、その対策が求められていた。これに対し、総合工事業者各社、環境関連業者などは、種々の汚染形態に対応した浄化方法の開発を進めてきた。

土壌汚染は、重金属汚染と揮発性有機化合物(VOC)汚染に大別される。後者の多くは、機械洗浄などに使われた有機塩素系化合物で、揮発性が高い反面、比重が水より高いため、土壌中に浸透すると、地下水層下部に堆積し、長期間に渡る地下水汚染をもたらす。また、浸透したVOCは、土壌空間が地下水で満たされない場所においても原液のまま、もしくは土壌粒子に吸着した形で存在する。

VOCに汚染された土壌および地下水の浄化方法としては、汚染された地下水を揚水し、曝気処理によって、水中に溶解したVOCを気化させ清浄になった水を再び戻す揚水曝気法や、土壌中に吸着もしくは滞留するVOCをガスとして吸引して浄化する土壌ガス吸引法などが知られてい

る。これらに対し、0価の鉄を用いて有機塩素化合物を脱塩素分解して無害化する方法が開発され、その浄化期間の短さ、比較的安い処理費用の点で脚光を浴びた^{1,2)}。この方法では、鉄が酸化される際に放出する電子により、有機塩素化合物が還元分解され、脱塩化物と塩素イオンが生成する。

この鉄を用いたVOCの浄化法では、その浄化速度を向上させる目的で種々の鉄が検討されてきた。初期には、鉄表面における分解反応であるため、反応表面積を大きくすると分解速度が速くなることが確認され^{3,4)}、その後、鉄表面にNiやPdのような貴金属を析出させ、電極反応を増進させる方法³⁻⁵⁾などが提唱されてきた。

上記のような方法では、その副原料が高価であり、また、Niのような重金属は、状況によっては環境汚染物質となる可能性があるため、適用が特殊な場合に限られていた。今回、JFEスチールは、これら重金属を用いずに、かつ電極反応を促進する物質としてSに着目し、Sを含有させた鉄粉を新規に開発した。

本報では、今回開発した製法の異なる2種類のS析出鉄粉の性状およびそのVOC分解性能に関して試験した結果を示す。

2. 実験

2.1 S析出粉の製造方法

2.1.1 水アトマイズ法

電解鉄およびFeSを所定量で配合したものを、20 kg 溶解炉で溶解後、水圧 15 MPa で水アトマイズし、供試粉を得た。得られた鉄粉の平均粒径は約 80 μm であった。S 量を調整して、Table 1 に示すような試料を作製した。

2.1.2 還元法

ミルスケールおよび鉱石を鉄原とし、コークスを還元剤として用いた。耐火物容器中にコークスで鉄原をはさむ形で層状に充填し、大気雰囲気下 1130°C で加熱還元した。ガス中のCO濃度を測定し、COが出なくなった時点で還元が終了したものと判断した。比較材は、還元剤にコークスと石灰(CaCO₃)を混合したものを使用して同様の熱処理を行い、作製した。

Table 2 に作製した鉄粉のSを含む微量成分の分析結果を示す。

2.1.3 VOC分解実験

上記のように作製した試料のVOC分解性能を、以下の2つの方法で評価した。ここにおいて、VOC汚染で最も一般的なトリクロロエチレン(TCE)を浄化の対象物質として用いた。

(1) 水振盪実験

VOCを溶解した水と鉄粉を混合し、振盪して定期的に残存VOC量を測定する水振盪実験を行った。水振盪法では、内容積120 mlのバイアルびんに鉄粉5gを入れ、これに50 mlの電解液(CaCO₃: 40 mg/l, Na₂SO₃: 80 mg/l)を加え、1000 mg/mlのTCEメタノール溶液を250 μl添加し、速やかにテフロンコーティングしたブチルゴム栓をはめ、さらにアルミシールで密封した。各実験条件ごとに、このような試料を測定数の分用意し、23°Cに調整した恒温室内において

振盪数180 rpmで一斉に振盪させた。所定時間経過後、1本ずつ抜き取り、TCE濃度を測定した。なお、比較材として鉄粉を入れない試料も用意し、同様の測定を行った。

(2) 土壌実験

水振盪実験と同様に、VOCを溶解した水を含有する土壌と鉄粉を混合し、定期的に残存VOC量を測定する土壌実験を行った。内容積120 mlのバイアルびんに、あらかじめ乾燥した砂質土壌(千葉県東金市採取)40gと鉄粉1gを入れ、よく混合した。これに1000 mg/lのTCE水溶液を加え、含水率10%、土壌中のTCE濃度を100 mg/kg-乾燥土壌となるように調整した。速やかにテフロンコーティングしたブチルゴム栓をはめ、さらにアルミシールで密封した。各実験条件ごとに、このような試料を測定数の分用意し、23°Cに調整した恒温室内暗所に静置した。所定時間経過後、1本ずつ抜き取りTCE濃度を測定した。なお、比較材として鉄粉を入れない試料も用意し、同様の測定を行った。

(3) VOC濃度測定

前述の方法では、水中もしくは土壌中にあるTCE濃度は、その上部空間(ヘッドスペース)中のTCE濃度と比例関係にあると仮定し、気層中のTCE濃度をガスクロマトグラフで測定し、その値を「VOC濃度」とした。使用したガスクロマトグラフは、GC HP5890(ヒューレット・パッカード社製)で、使用カラムは、Aquatic 0.32 mm I. D. × 60 m × 1.4 μm(ジエールサイエンス社製)、使用条件は、初期温度60°C(0.1 min)、昇温4°C/min、最終温度120°C(1.0 min)とした。

得られた測定結果は、所定時間経過後のTCE濃度をC_t、初期TCE濃度をC_iとしたとき、横軸に時間を、縦軸にC_t/C_iを対数表示して示した。この際、結果は、ほぼ直線関係となるため、TCE濃度に対して擬一次反応として取り扱うことができる。この直線の傾きより、見掛けの反応速度定数を算出した。

Table 1 Composition of atomized iron powders

	(mass%)			
	Si	Mn	S	O
A1	0.07	0.19	0.056	0.41
A2	0.05	0.19	0.100	0.55
A3	0.08	0.20	0.480	0.43
A4	0.06	0.20	0.900	0.52
Reference	0.08	0.20	0.005	0.50

Table 2 Composition of reduced iron powders

	(mass%)			
	Si	Mn	S	O
K1	0.03	0.20	0.040	1.06
Reference	0.02	0.21	0.010	1.04

3. 結果

3.1 S含有鉄粉の性状

水アトマイズ法で得られた鉄粉の走査型電子顕微鏡(SEM)写真をPhoto 1に示す。

これら鉄粉には表面に細かい突起状の構造が見られる。電子線マイクロアナライザー(EPMA)像により、この突起部には平坦部にはないSの存在が確認された。還元法で得られた鉄粉では、水アトマイズ法で得られたような微細構造は見られない。また、そのEPMA像より、鉄粉表層全体にSが均一に分散している状態が確認された。

これら、鉄粉の表面構造をさらに細かく分析する目的で、

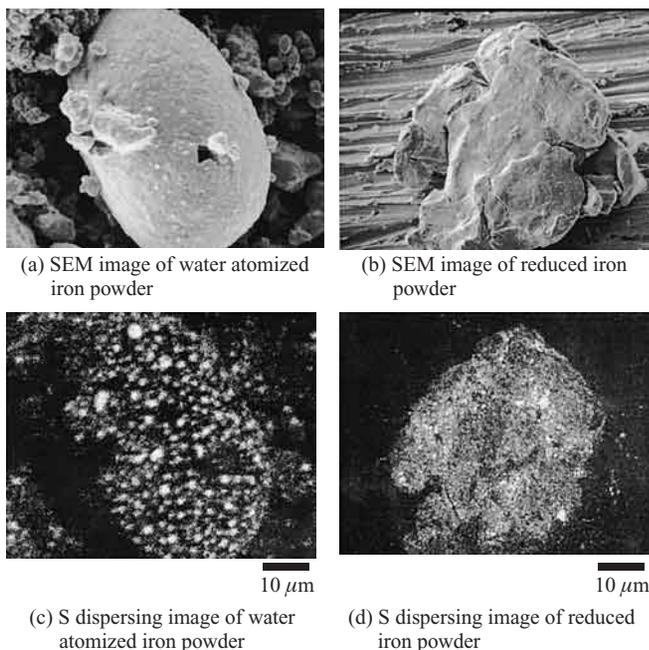


Photo 1 SEM and EPMA images of S containing iron powders

マイクロオージェ電子分光分析(μ -AES)を行った。

Fig. 1 に 2 種類の鉄粉の表面から深さ方向における S の濃度分布を示す。水アトマイズ法で得られた鉄粉では、その突起部において表面に高濃度の S が観測された。一方、

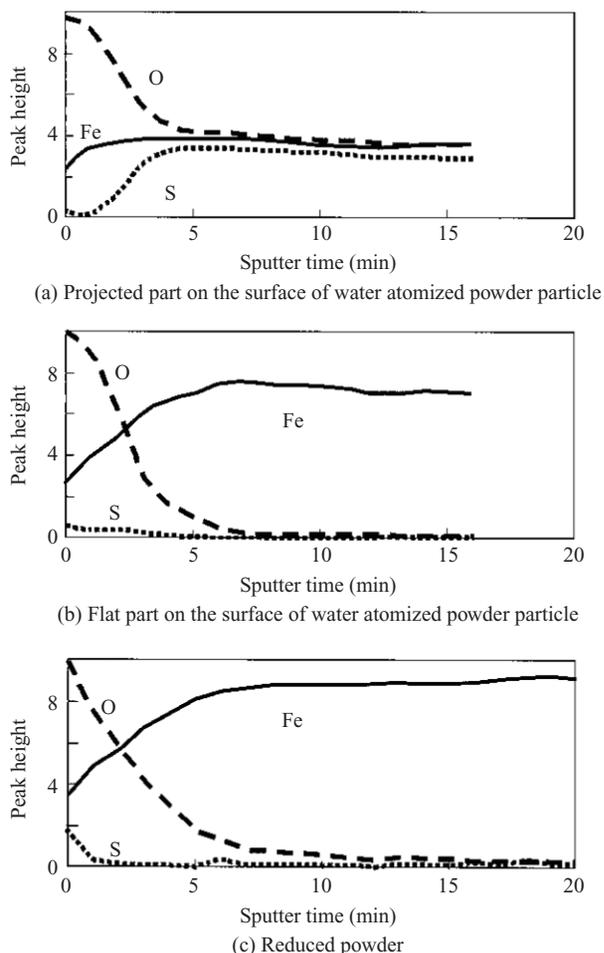


Fig.1 Micro-AES depth profiles of S containing iron powders

還元法で得られた鉄粉では、ごく表層に S が観測されたが、その絶対量はアトマイズ法によるものに比べ少なかった。

このように、S 含有鉄粉では、S は FeS として局在していることが分かった。また、水アトマイズ法と還元法を比較すると、後者の方がより細かく分散しているものが得られることが分かった。

3.2 S 含有鉄粉の VOC 浄化性能

3.2.1 水振盪実験結果

水アトマイズ法で作製した S 含有鉄粉と純鉄粉による TCE 分解能を比較した。Fig. 2 に TCE 残存率の経時変化を示す。S 含有鉄粉の場合は、純鉄粉の場合に比べ、残存率の低下が速い。また、S 含有量が多い鉄粉ほど、その分解速度は速くなる。Fig. 3 には、擬一次反応として求めた反応速度定数に及ぼす S 濃度の影響を示した。この結果が S を鉄粉に含有させることにより、VOC の分解能が向上することが分かる。しかし、その効果は、S 濃度が 0.5 mass% 程度で飽和し、それ以上添加しても、あまり大きな速度上昇は見られない。

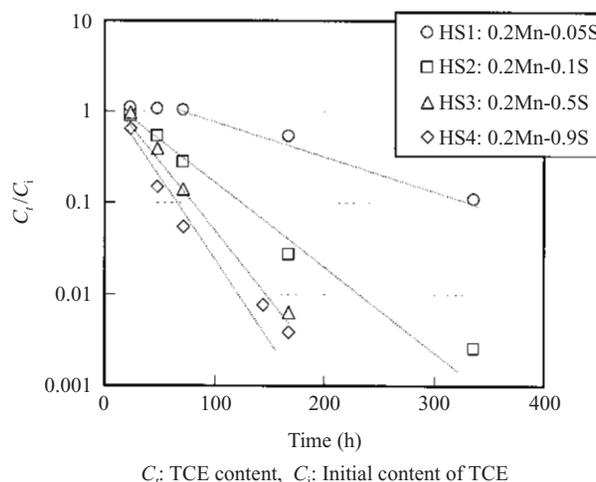


Fig.2 VOC degradation property of S containing water atomized iron powder

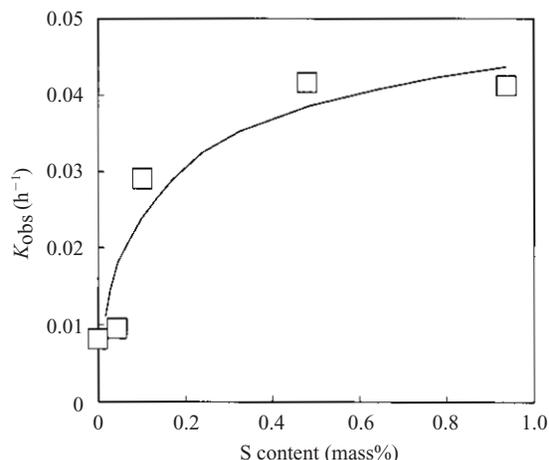


Fig.3 Apparent TCE degradation rate (K_{obs}) vs. S content

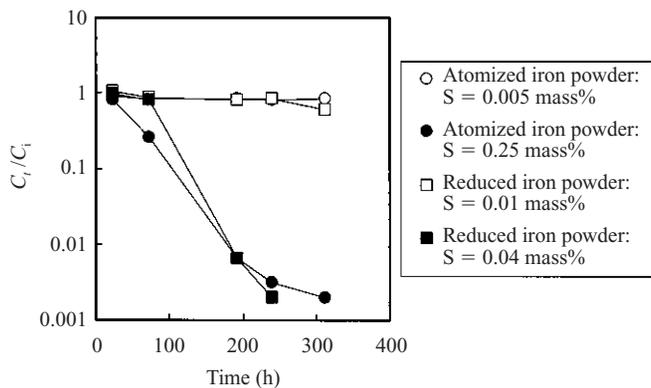


Fig. 4 TCE degradation property of S containing reduced iron powder

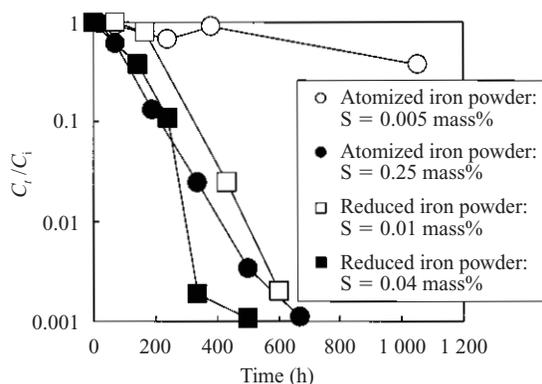


Fig. 5 TCE degradation property in soil

Fig. 4 には、還元法によって作製した S の分布状態が異なる鉄粉の TCE 分解能を示す。この方法で得られた S 含有鉄粉も、水アトマイズ法で得られた鉄粉と同様、TCE の分解を促進する。S を含有しない鉄粉は、ほとんど分解能はない。また、この方法で得られた鉄粉は、アトマイズ法で得られた鉄粉に比べ、低 S 量で優れた TCE 分解性を示している。

3.2.2 土壤実験結果

Fig. 5 に、アトマイズおよび還元法で得られた S 含有鉄粉の土壤中における TCE 分解能を示した。水中同様、S 含有鉄粉は製法に関わらず、土壤中でも TCE をよく分解する。一方、S を含有しない鉄粉では、アトマイズ鉄粉は、TCE をほとんど分解しないのに対し、還元鉄粉は比較的よく分解した。

4. 考察

3 章で示したように、今回得られた S 含有鉄粉のうち、水アトマイズ法で得られた鉄粉は、明らかに S が局在化した構造を有す。FeS は、そのものだけでも、VOC の分解性があることが確認されている⁶⁾。しかし、今回作製した鉄粉は、それら報告より、さらに速い分解性能を示しており、FeS もしくは鉄粉のみだけによる分解とは考えにくい。

一方、鉄粉表面に Cu や Ni のような貴金属を析出させ、局部電池反応を起こさせることで、VOC の分解速度を促進させる方法が検討され、その効果が確認されている。

今回、水アトマイズ法によって得られた鉄粉においても、鉄粉上の FeS が局部カソードとして働き、VOC の分解を促進していると推察される。

一方、還元法で得られた鉄粉では、その S 含有率が 0.04% と低いにもかかわらず、VOC 分解能は、アトマイズ法で得られる 0.5 mass% S 含有鉄粉と同等の性能を示した。EPMA 像および μ -AES より、還元鉄粉表層部に局在化する S は、アトマイズ鉄粉に比べて微細で、その分散状態は、より均一であった。このことより、還元法で得られた鉄粉では、そのカソード部となる FeS がより微分散化したことにより局部電池形成数が増加し、反応性が高くなったのではないかと推測される。

S を含有しない鉄粉に関しては、アトマイズ法で得られた鉄粉と、還元鉄粉とで大きな違いが見られる。前者は、水中および土壤中でほとんど TCE を分解しないのに対し、後者は土壤中において、比較的速い分解速度を示す。一般的に還元鉄粉の方が、アトマイズ鉄粉に比べ比表面積が大きく、表面反応には有利であると言われている。しかし、今回、これら鉄粉の比表面積を BET 法で測定すると、アトマイズ鉄粉は、 $0.472 \text{ m}^2/\text{g}$ 、還元鉄粉は $0.199 \text{ m}^2/\text{g}$ と土壤中における TCE の分解能と逆の傾向を示した。

Fig. 6 に、これら鉄粉の μ -AES の結果を示す。アトマイズと還元鉄粉では、表面近傍の酸素の濃度分布が大きく異なる。表面近傍の酸素の存在は、酸化皮膜の形成を示していると考えられ、この皮膜の厚さは、アトマイズ粉の方が還元鉄粉より厚い。酸素皮膜は、TCE と鉄との接触を妨げると考えられ、このことが、両鉄粉の土壤中における TCE

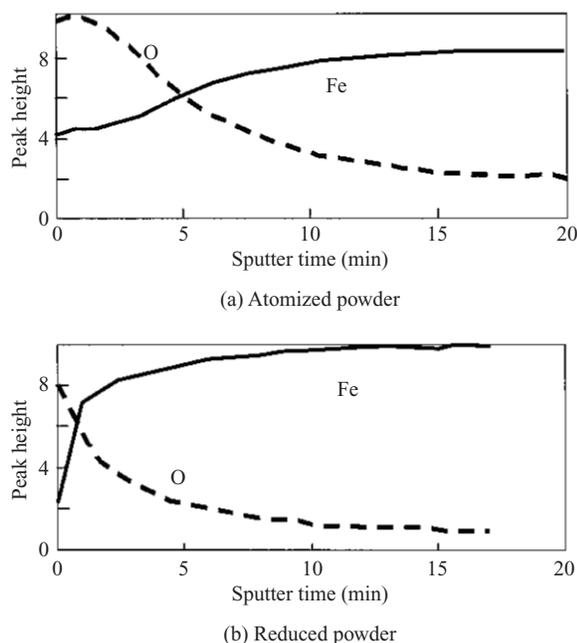


Fig. 6 μ -AES depth profiles of S containing iron powders

分解能の違いとなっていると考えられる。

5. おわりに

今回、VOCで汚染された土壌の浄化に適した鉄粉を開発した。鉄粉による土壌浄化は、年々その採用件数が増加しており、今回開発した鉄粉も今後この用途で使用されることが期待される。また、鉄粉は、重金属の浄化にも使用されている場合があり⁷⁾、この用途への適用も期待される。環境浄化への機運は、ますます高まっており、今後も、土壌浄化用鉄粉を糸口に、社会に貢献できる鉄製品開発を行っていく。

参考文献

- 1) 先崎哲夫, 熊谷裕男. 還元処理による有機塩素化合物の除去. 工業用水. no. 357, 1988, p. 2.
- 2) 先崎哲夫, 熊谷裕男. 還元処理による有機塩素化合物の除去(第2報). 工業用水. no. 369, 1989, p. 19.
- 3) 先崎哲夫, 熊谷裕男. 還元処理による有機塩素化合物の除去(第3報). 工業用水. no. 391, 1991, p. 29.
- 4) Johnson, Timothy L.; Scherer, Michelle M.; Trantyeck, Paul G. "Kinetics

of halogenated organic compound degradation by iron metal." Environ. Sci. Technol. 30, 1996, 2634.

- 5) Gillham, R. W.; O'Hannesin, S. F.; Odziemkowski, M. S.; Garcia-Delgado, R. A.; Fochi, R. M.; Matulewicz, W. H.; Rhodes, J. E. Enhanced degradation of VOCs. Laboratory and pilot-scale field demonstration, Int. Containment Technol. Conf. 1997. 858.
- 6) Sivavec, Timothy M.; Horney, David P.; Baghel, Sunita S. Reductive dechlorination of chlorinated ethenes by iron metal and iron sulfide minerals. Preprint extended abstract. American Chemical Society Atlanta, GA, 1995. 42.
- 7) 木村利宗. 鉄粉法による排水中の重金属などの有害物質の処理. PPM. 1982. 1.



尾野 友重



中丸 裕樹



加藤 嘉英