

S 5 - 1 8 原位置フェントン化学酸化法の安定化に関する研究

○大澤 武彦
株式会社 アイ・エス・ソリューション

1.はじめに

最近の汚染サイトにおける原位置浄化法の適用件数は増加しつつあることは環境省の調査¹⁾に見ることが出来る。平成16年度の原位置浄化件数(バイオレメディエーション、化学酸化、土壌ガス吸引、地下水揚水の合計)は78件であったが、翌年17年度では約1.3倍の104件である。しかし、この他に企業が自主的に行った浄化対策があり、これを含めれば浄化対策の件数はかなり増加していることは想像に難くない。原位置浄化適用の内訳では、地下水揚水が他の技術に比べ多いが、中でも化学酸化の適用が増加している傾向が窺える。化学酸化法で使用される主な酸化剤は過マンガン酸塩(KMnO_4^-)、フェントン氏薬剤 [$\cdot\text{OH}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 、 HO_2 、 HO^{\cdot}]、オゾン(O_3 、 $\cdot\text{OH}$)、過硫酸($\cdot\text{SO}_4^{2-}$)であり、中ではフェントン氏薬剤(以下F薬剤という)が使われるケースが多いであろう。

フェントン法はF薬剤から生成される非常に酸化力の高いヒドロキシルラジカル($\cdot\text{OH}$)を利用するので、揮発性有機塩素化合物(以下、VOCという)やベンゼン(以下、Bzという)などを短時間で分解する非常に良い化学酸化法である。

浄化工法としての現状の原位置フェントン法(以下、F-ISCOという)はF薬剤を注入井戸を介して、地盤中の汚染ブルームに浸透させるので、フェントン反応は速くて激しいので、薬剤注入のコントロールが難しいことがある。

また、フェントン反応を効率的に進行させるためには、反応系を酸性(pHが2.5~4)に維持することが必須の条件であるので、F薬剤注入先の地盤は酸性環境となる。長期に亘り地盤が酸性状態となるのかは、pH調整剤として鉱酸を使うのか、有機酸を使うのかにより酸性である期間は異なるのであろう。有機酸の場合、微生物分解により中性化に進むと思われる。

F薬剤により地盤が酸性となることに対し、地盤中の金属が溶出するという指摘がある²⁾。

土壌浄化分野においてVOC、BTEX、TPHなどの分解に対して、現状のF-ISCOは良いISCO浄化技術であるが、技術改善のニーズもあり、注入コントロールがしやすい安定したフェントン反応とすること、更に金属の溶出を抑制する、中性でも安定的に反応が進むF-ISCO技術が期待されている。

フェントン反応の基本はFe(II)が H_2O_2 を $\cdot\text{OH}$ と OH^- とに分解する反応であるから、反応に関与するFe(II)量が制御できるフェントン反応系にすればよい。その反応系を制御する方法にFe(II)のキレート化がある。

そこで、本研究では反応系をキレート剤としてクエン酸ナトリウムを用い、Fe(II)とFe(II)・クエン酸キレート(以下、Fe·Cという)及び H_2O_2 が共存するキレート・フェントン反応系(以下、C-Fenton: C-Fという)にすることにより、“穏やかな反応”と“中性下でも反応が進行する”ことが可能であることを従来の伝統的フェントン反応(以下、T-Fenton: T-Fという)との比較において検討する。

2. 実験

2.1 T-F 及び C-F 反応における酸素ガス生成量

T-F反応は複雑で数ステップの反応から成り立っている。反応ステップの一つに、酸素が生成する反応があり、図4の(3)式である。

表1の条件で調整した反応液で生成される O_2 ガスを水上置換により捕集し、体積を経時的に測定した。

表-1 Fenton 反応における酸素ガス生成試験条件

| 試薬名・配合 | T-F | C-F |
|--------------------------------------|--------|--------|
| ミネラルウォーター | 1L | 1L |
| 10%クエン酸.soln | 10ml | — |
| 10%クエン酸・Na.soln | — | 8.5ml |
| 28% FeSO_4 soln | 3.0ml | 2.8ml |
| 30% H_2O_2 | 16.4ml | 16.5ml |
| Fe(II)/ H_2O_2 (モル比) | 1:50 | 1:50 |
| H_2O_2 濃度 | 0.5% | 0.5% |

Studies on Stabilization of Chelate-Fenton Reaction for In-Situ Chemical Oxidation

Takehiko Ohsawa (In Situ Solutions Co., Ltd)

連絡先: 〒101-0041 東京都千代田区神田須田町2-3-16 千代田パリオンビル 6F 大澤 武彦

TEL: 03-5297-7288 FAX: 035297-0242

2.2 ベンゼン、TPH の分解性試験

2.2.1 ベンゼンの分解性試験

ミネラルウォーターに所定の濃度となるように Bz を添加した溶液を調製し、これを母液として表-2 の条件の反応液を調製した。反応液を所定の時間静置し、その液中の Bz 濃度をヘッドスペース/GC/MS により測定した。T-F と C-F は H_2O_2 %、Fe (II) と H_2O_2 のモル比は同一条件とした。T-F ではクエン酸により pH を 3~4 に調整した。C-F におけるキレート剤にはクエン酸ナトリウムを用い、Fe (II) とクエン酸ナトリウムのモル比が異なる 3 ケースとした。

表-2 ベンゼン分解試験溶液の調整条件

| 反応系 | 初期 Bz (mg/L) | H_2O_2 % | Fe (II) / H_2O_2 | Fe (II) / C | pH |
|----------|--------------|------------|--------------------|-------------|-----|
| C-F I系 | 3.5 | 0.5 | 1/50 | 0.5 | 3.8 |
| C-F II系 | 3.4 | 0.5 | 1/50 | 1.0 | 5.8 |
| C-F III系 | 6.2 | 0.5 | 1/50 | 2.0 | 6.7 |
| T-F | 6.0 | 0.5 | 1/50 | — | 2.9 |

2.2.2 TPH の分解性試験

某所の灯油を含む地下水を TPH 分解性検討の対象試料とした。表-3 に T-F と C-F の試験条件を示す。

表-3 TPH のフェントン分解試験条件

| 反応系 | 初期 TP (mg/L) | H_2O_2 % | Fe (II) / H_2O_2 | Fe (II) / C | pH |
|-------|--------------|------------|--------------------|-------------|-----|
| C-F 系 | 1250 | 1.0 | 1/30 | 1 : 1 | 6~7 |
| T-F 系 | 1200 | 1.0 | 1/30 | — | 3~4 |

2.3 Pb の溶出性試験

2.3.1 試験フローと試験条件

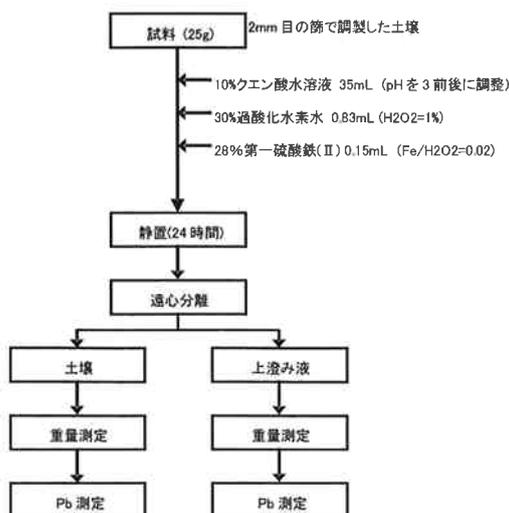
本試験では、Pb を含有してはいるが、公定法による溶出試験では Pb の溶出は認められない某工場跡地の土壌を試験対象試料とした (表-4)。

表-4 溶出試験供試土壌の初期値

| 項目 | 単位 | 分析値 | 方法 |
|---------|-------------|--------|-------------------------|
| 含水率 | % | 2.1 | 土質試験法に準拠 重量法 |
| pH | — | 7.9 | 電極法 |
| Pb (含有) | mg/kg (wet) | 200 | JISK0102.54.4 : ICP 分析法 |
| Pb (溶出) | mg/kg (wet) | <0.001 | JISK0102.54.4 : ICP 分析法 |

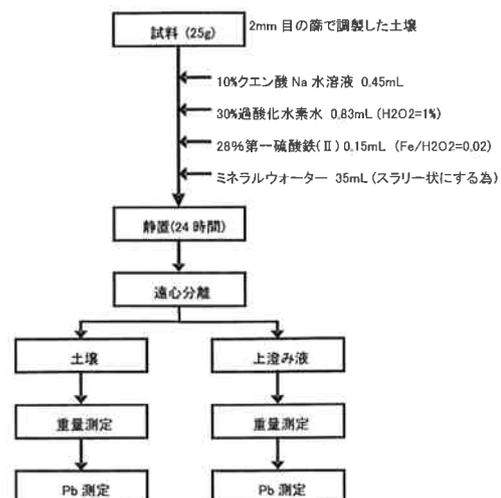
試験は図-1
及び図-2 のフ

ローに従い実施した。所定時間静置後に遠心分離を行い、分離水と土壌の Pb 濃度を測定した。



尚、対照として添加試薬量と同量のミネラルウォーターを添加した

図-1 T-Fenton フロー



尚、対照として添加試薬量と同量のミネラルウォーターを添加した

図-2 C-Fenton フロー

結果と考察

(1) Fe(II)・キレート形成と pH

硫酸第一鉄水溶液の pH は酸性であり、クエン酸ナトリウム水溶液の pH はアルカリ性であるからその2種の溶液を混合し Fe(II) をキレート化することにより、キレート溶液の pH を調節できることを認めた (図-3)。

Fe(II) : クエン酸 (モル比) を 0.5~2.0 の範囲とすることにより pH を 3.8~6.8 の範囲に調整できることを示している。

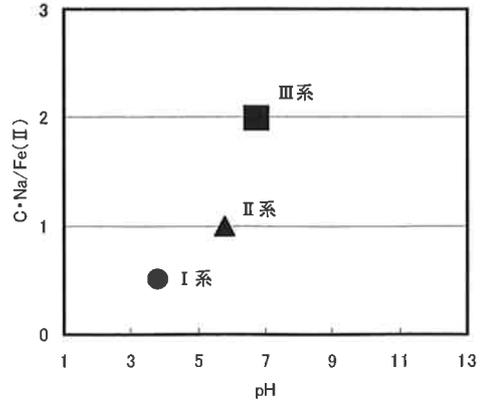


図-3 C-F系における C/Fe(II) と pH の関係

(2) O₂ 生成量

T-F 反応の図-4 (3) 式に示すように、T-F 反応の過程で O₂ ガスを生成する。T-F 反応および C-F 反応における経時的な生成量の変化を図-4 に示す。O₂ ガスの生成は T-F 反応では約 10 時間で終了し、C-F 反応では 50 時間弱で終了している。両反応に於いても H₂O₂ 濃度および Fe(II) / H₂O₂ 比は同一条件としているので O₂ の生成量は同体積と考えられ、本試験の H₂O₂ 濃度条件における O₂ 生成量は標準状態を仮定すれば約 1600mL となる。C-F 反応は図-4 (A) 式であるので、系に存在する Fe(II) は徐々に H₂O₂ を分解するので、T-F 反応に比べ O₂ の生成速度は緩やかになると考えられる。これは C-F 反応と T-F 反応において、両反応の反応終了時までの総・OH 生成量は同じであるが、ただ・OH の生成速度は緩やかになるということを示唆しているであろう。これを言い換えれば、・OH と汚染対象物質が反応して反応生成物となる速度は緩やかになるが C-F 反応の活性化状態の持続性が長いということでもある。

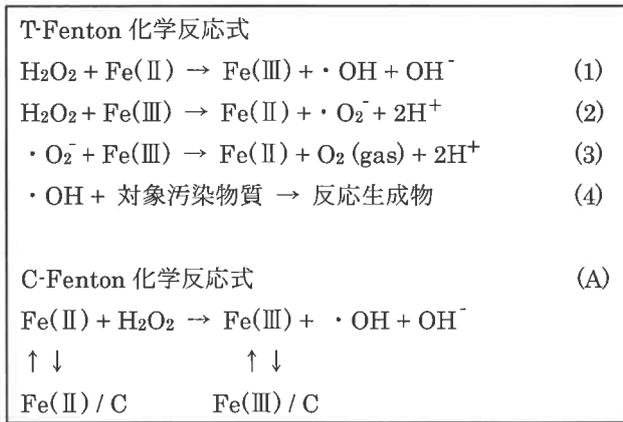


図-4 T-Fenton 及び C-Fenton の化学反応式

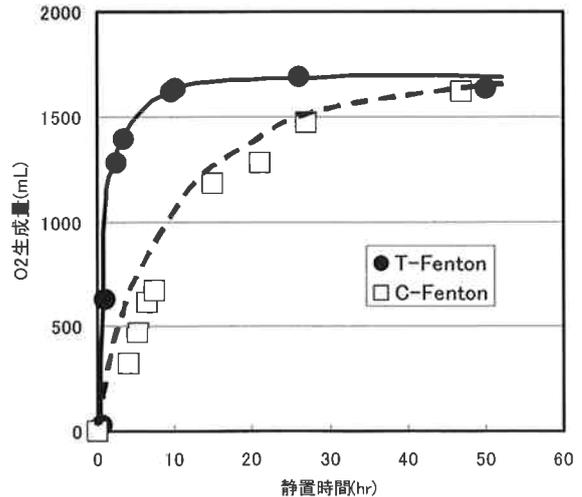


図-5 Fenton 反応における O₂ ガス生成量

(3) C-Fenton の反応性

Bz を Fenton 反応における分解対象とした場合の Bz 濃度の経時的減衰 (図-6) をみると、圧倒的に T-F 反応での Bz は瞬時に減衰している。それに引き換え C-Fenton では減衰が緩やかで、pH が 7 に近づくほど更に緩やかな減衰を示している。反応系の pH が中性でも Bz は分解されることが認められた。C-F 反応は一次反応と仮定した場合の反応速度定数を表-5 に示す。

C-F 系の反応速度は pH が 4~7 の範囲では pH 及び C/Fe(II) に依存している (図-7、図-8)。前述したように、pH が 4~7 の間では C/Fe(II) (モル比) と pH の間には相関が認められている。C/Fe(II) (モル比) が反応速度と関連していることは図-4 の (A) 式においてフリーの Fe(II)

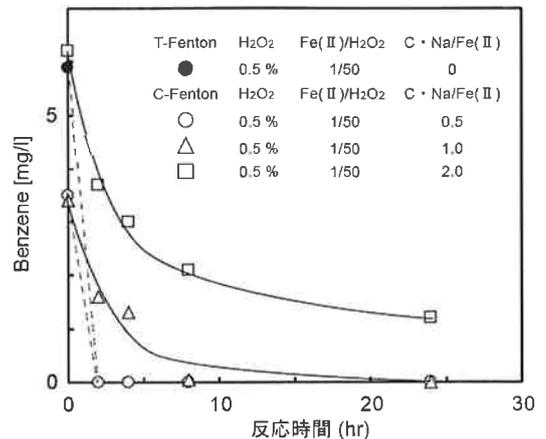


図-6 Fenton 反応による Bz 濃度の減衰

量の多少が反応速度に影響していることが示唆される。

表-5 C-F系におけるBz分解の反応速度定数

| 反応系 | C/Fe(II) | pH | 反応速度定数: $-k(h^{-1})$ |
|----------|----------|-----|----------------------|
| C-F I系 | 0.5 | 3.8 | 2.5×10^0 |
| C-F II系 | 1 | 5.8 | 5.2×10^{-1} |
| C-F III系 | 2 | 6.7 | 1.7×10^{-1} |

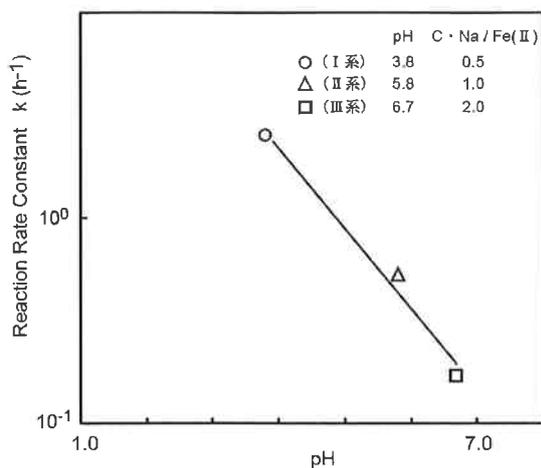


図-7 反応速度とpHの関係

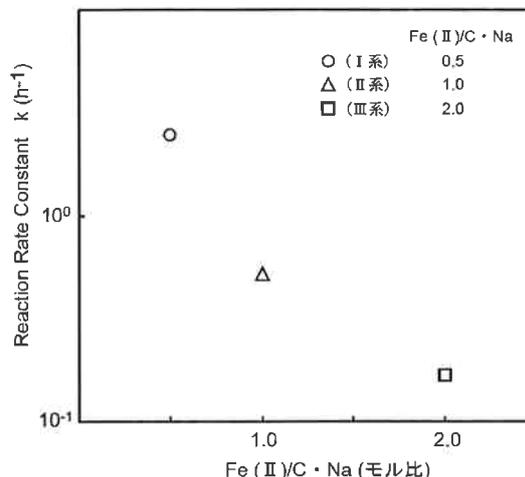


図-8 反応速度とC/Fe(II)(モル比)の関係

Fe(II)・キレートのC-F反応系ではフリーのFe(II)量はpHが酸性では多量に存在するが、pHが中性に近づくに従いその量は減る傾向があり、それに引き換えFe(II)キレートは中性になるほどその量は増加するとする報告がある³⁾(図-9)。

従来のT-Fenton法におけるFe(II)源として硫酸第一鉄を使用しているが、キレート剤としてクエン酸ナトリウムを用いてFe(II)・クエン酸キレートをFe(II)源とすれば、反応系は安定し、且つコントロールしやすい原位置化学酸化浄化技術を構築することができることを以上の結果が示している。

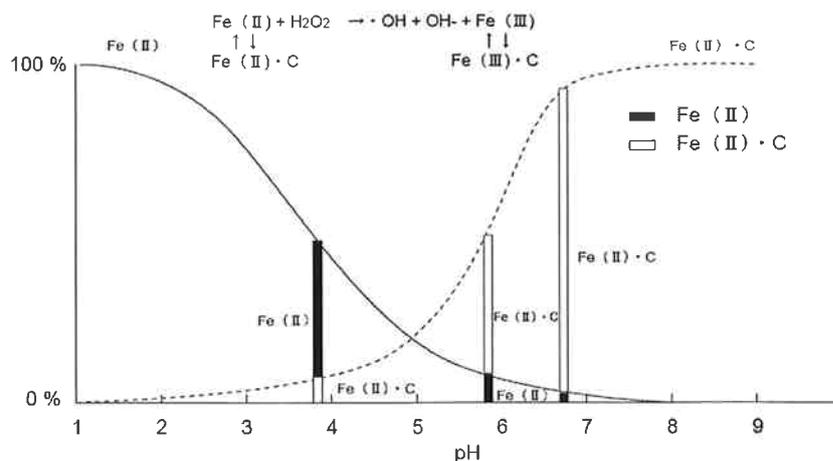


図-9 Fe(II) & Fe(II)キレート存在量とpHの関係³⁾

(4) C-Fentonの灯油【TPH】分解

地下水に含まれる灯油に対するC-Fによる分解について述べる。

反応前に約1200mg/LのTPHは8時間後にはT-Fにおいては550mg/L(56%減衰)、C-Fにおいては320mg/L(74%減衰)である。灯油に対してのFenton分解性を炭化水素数フラクションで見ると、DRO範囲のTPHに比べGRO範囲のTPHを分解していることが認められる(図-10)。これはT-F反応では一般的な傾向である。

TPH 分解については C-F と T-F は同等の分解能力を有していると評価できる。

(5) Pb の溶出性

本試験では土壌と Fenton 反応液は重量比で 1 : 1 であり、公定法の溶出試験に比べて過酷な溶出条件である。

分離液中の Pb 濃度は T-F 系で 23mg/kg、C-F 系では 0.07mg/kg であった (表-6)。

供試土壌中には 200mg/kg の Pb を含有しているが、その溶出濃度は測定限界以下であるので (表-4)、T-F 系分離水中の Pb は土壌中の Pb が酸性環境下で水相に溶出・移行したものと考える。T-F 系の Pb 溶出率は 13% である (図-11)。

C-F 系では Pb の溶出濃度は問題となる濃度ではない。pH が中性の C-F 系では Pb の溶出を抑止することが認められ、C-F は Pb 溶出に関しては安定した化学酸化法であると考えられる。

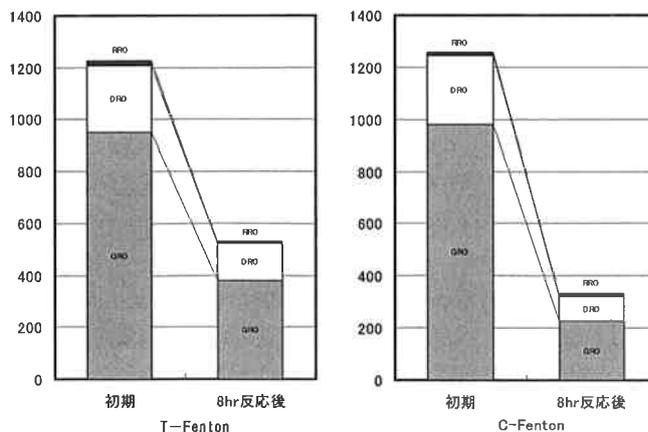


図-10 地下水灯油・炭化水素の減衰

表-6 Pb 溶出濃度と溶出量

| T-Fenton系 | | | | | | |
|-----------|-----|-----|-----|------|-------------|-------|
| 分析項目 | | 含水率 | pH | 重量 | Pb | Pb |
| 単位 | | % | — | g | mg/kg (wet) | μg/試料 |
| 対照 | 分離水 | — | 7~8 | 29.9 | 0.06 | 1.6 |
| | 土壌 | 31 | 7~8 | 30.8 | 140 | 4381 |
| 反応 | 分離水 | — | 2~3 | 30.6 | 23 | 704 |
| | 土壌 | — | — | 31 | 150 | 4759 |

| C-Fenton系 | | | | | | |
|-----------|-----|-----|-----|------|-------------|-------|
| 分析項目 | | 含水率 | pH | 重量 | Pb | Pb |
| 単位 | | % | — | g | mg/kg (wet) | μg/試料 |
| 対照 | 分離水 | — | 7~8 | 31.1 | 0.08 | 2.5 |
| | 土壌 | 30 | 7~8 | 30 | 150 | 4590 |
| 反応 | 分離水 | — | 7~8 | 29.8 | 0.07 | 2.1 |
| | 土壌 | 33 | 7~8 | 30.8 | 160 | 4951 |

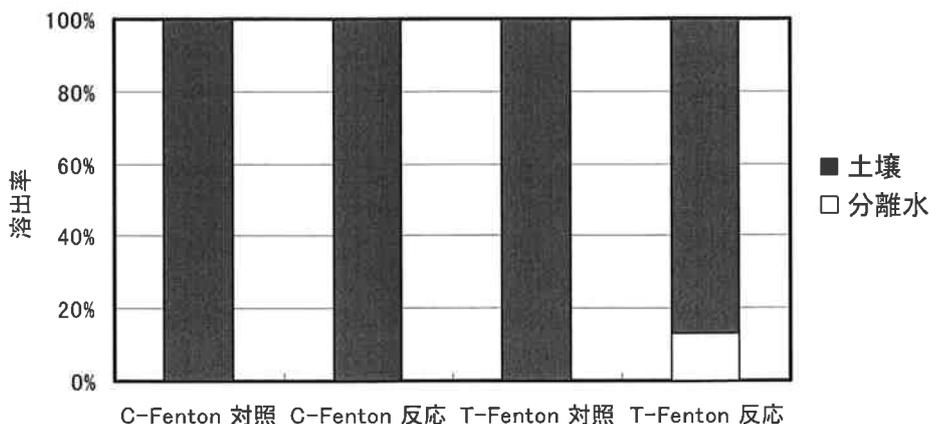


図-11 Fenton 反応における Pb の溶出率の比較

3.まとめ

1. フェントン反応における Fe (II) 源を硫酸第一鉄とクエン酸ナトリウムとのキレート化 Fe (II) とした「キレートフェントン法」は中性 pH 環境でも有機性汚染化合物（有機性塩素化合物、BTEX、TPH）を分解できることを実験的に確認した。
2. 「キレートフェントン法」のベンゼン、TPH に対する分解能力は「伝統的なフェントン法」と同等である。
3. 「キレートフェントン法」の分解効果の持続性は「伝統的なフェントン法」より長い。
4. 「キレートフェントン法」は土壤中 Pb の溶出を抑止する効果があることを確認した。

4.引用文献

- 1) 環境省 「平成 17 年度土壌汚染対策法の施行状況及び土壌汚染調査・対策事例等に関する調査」
- 2) 「酸化分解法の pH による VOC 低減効果と環境影響への検討」
仲山 賢治、 河合 達司、 川端 淳一 土木学会第 62 回年次学術講演会（平成 19 年 9 月）
- 3) Engineering Issue In-Situ Chemical oxidation EPA/600/R-06/072 August 2006
- 4) Kinetics Studies of Trichlorophenol Destruction by Chelate-Fenton Reaction
YongChao Li etal ENVIRONMENTAL ENGINEERING SCIENCE VOL 22, No6 2005

謝辞

本研究の試験操作・分析の実施において多大な支援を頂いた株式会社 ダイヤ分析センターの杉田 和俊氏、三ッ國 亨氏及び金井 良太氏に本紙面を借り、感謝の意を表します。