α -Fe・Fe₃O₄複合粒子によるトリクロロエチレンの脱塩素反応

沖 中 健 二* 沖 田 朋 子** 角 屋 浩 司*
上 神 雅 之* 河 野 潤 一*

Dechlorination Reaction of Trichloroethylene Using α -Fe and Fe₃O₄ Composite Particles

Kenji OKINAKA*, Tomoko OKITA**, Koji KAKUYA*,
Masayuki UEGAMI* and Junichi KAWANO*

* Toda Kogyo Corporation, 1-1-1 Shinoki, Onoda, Yamaguchi 756-0847, Japan

** Toda Kogyo Corporation, 1-4 Meijishinkai, Otake, Hiroshima 739-0652, Japan

Abstract

The dechlorination reaction of an aqueous solution of trichloroethylene (TCE) with α -Fe・Fe₃O₄ composite particles which included 500~4500 ppm sulfur was carried out using shaking and stationary methods. As a result, the following reaction mechanism was obtained. cis-1,2-dichloroethylene (DCE) was produced as the intermediate product at the first step of the dechlorination of TCE, and cis-1,2-DCE was converted into four types of sulfonated hydrocarbon through the reaction. Such a substitution of Cl in cis-1,2-DCE to S proceeded catalytically at the surface of magnetite including in composite particles and S atoms only acted as the promoter of dechlorination without the formation of hydrogen sulfide. These sulfonated hydrocarbons converted to seven types of hydrocarbon as the main products by the successive reactions.

Key words: trichloroethylene, ground water, dechlorination, iron-magnetite composite, sulfur effect

1. はじめに

我が国の化学工業は高度経済成長期に急速な生産規模の拡大を達成し、多様な精密化学製品が市場に供給できるようになって、化学技術がもたらす豊かな恩恵を享受できるようになったが、それら新規な化学製品が環境汚染の原因物質になっている事例が相次いで発生し、約二十年前から次々と対応策が強化されてきた。2000年度までに環境基準を超える土壌が574件以上確認されており、その半数はトリクロロエチレン(TCE)、ベンゼンなどの揮発性有機塩素化合物(VOCs)による汚染となっている¹⁾。このような土壌汚染を背景にして、「土壌汚染対策法」²⁾が2003年2月より施行されたことによって、汚染土壌の修復技術の確立が緊急課題となってきた。このような土壌汚染ならびにそれに基因する地下水汚染を背景にして、VOCsからの脱塩素・無害化処理剤としては、炭化水素類の化学反応に対して優れた接触機能を持つ遷移金属類が有効であると考えられるが、その中でも低価格である金属鉄の分解機能に関しては極めて多数の基礎的、工業的研究が展開されてきたので、本論文の主題である金属鉄によるTCEの分解反応に関する文献のみを紹介することにする。

先崎らは電解鉄粉³⁾、および金属鉄粉にNiおよびCuをメッキした複合材⁴⁾によるTCEの分解を行い、分解速度およ

び分解機能に関して基礎的な事項を明らかにしている。

伊藤ら⁵⁾は回分法で還元鉄粉によるTCEの分解速度を測定して、操作因子と分解速度との相関性を求め、根岸ら⁶⁾は市販鉄粉によるTCEの分解を回分法、充填層による通水式カラム実験および実用化のための土壌実験を行い、鉄粉の高分解能を確認し、連続処理における分解能低下も明らかにした。

海外の工業先進国も我が国同様、化学物質による土壌汚染が頻発して、それらの浄化技術の開発が活発に行われてきた。RobertおよびStephanie⁷⁾は、TCEその他の塩素化炭化水素類の電解鉄による分解反応を回分法および充填塔による流通式で行い、それらの分解反応速度が擬一次で、塩素数と電解鉄の比表面積の増加により大きくなり、自然分解速度より10桁大きいとしている。さらに、ScottおよびRobert⁸⁾はTCEの電解鉄による分解反応を充填塔による流通式によって、SiO₂、CaCO₃およびCO₂を溶解した模擬地下水について行い、擬一次反応であり、分解生成物はC₂H₄が主成分であるが、C₁-C₄炭化水素も少量生成し、初期TCE中の3.0~3.5%のClが塩素化炭化水素として残留し、TCEは電解鉄表面に吸着されて分解反応は完結するとしている。Farrellら⁹⁾はTCEの金属鉄による分解反応を充填塔による流通式によって、CaSO₄とCaCl₂またはCa(NO₃)₂を溶解する模擬地下水について2年間に亘って行い、金属鉄の不動

* 戸田工業株式会社小野田事業所事業開発グループ 〒756-0847 山口県小野田市新沖1-1-1

** 戸田工業株式会社創造本部技術開発グループ 〒739-0652 広島県大竹市明治新開1-4

態化に基づく反応速度の経時変化を明らかにしている。

Geigerら¹⁰⁾はTCEのNanoまたはMicroスケールの金属鉄をH₂O、トウモロコシ油および界面活性剤によって形成されたエマルジョンとして、回分法および流通式で分解反応を行い、金属鉄をエマルジョンとして使用する場合は反応特性を示している。さらに、金属鉄中に含まれる硫黄がTCEの分解反応に寄与することをHassan¹¹⁾が示しており、金属鉄はH₂を生成させ、添加したFeSはTCEのH₂による脱塩素反応を接触的に進行させるとしている。

本研究は原子状で均一に分散した硫黄を含有し、従来から著者らが脱塩素機能を確認してきたFe₃O₄^{12~14)}から構成される α -Fe・Fe₃O₄複合粒子によるTCEの分解反応を振とう法および静置法で行い、TCEからの脱塩素速度の大きいことを示すと共に、脱塩素の反応機構を検討したものである。

2. 実験方法

2. 1 α -Fe・Fe₃O₄複合粒子の調整

攪拌機を取り付けた反応槽にNa₂CO₃およびNaOH水溶液を仕込み、次いでFeSO₄水溶液を添加してFeCO₃水溶液を生成させた。この水溶液に空気を吹き込んで酸化反応を行い、ゲーサイト(α -FeO(OH))の微粒子を析出させた¹⁵⁾。

この α -FeO(OH)を濾過、水洗した後、乾燥を行い、この α -FeO(OH)を加熱状態においてH₂による還元を行って α -Feを調整した。この α -Feを常温まで冷却した後、イオン交換水中に浸漬し、表面部分を酸化して α -Fe・Fe₃O₄複合粒子を調整した。複合粒子中の α -FeとFe₃O₄との比率はイオン交換水中での浸漬時間及び水温で調節し、 α -Feが0~80wt%の複合粒子を調整した。なお、複合粒子中の両成分重量比は振動試料磁力計によって複合粒子の飽和磁化値¹⁶⁾を測定し、 α -FeおよびFe₃O₄の理論飽和磁化値が217.6 emu・g⁻¹および91.2 emu・g⁻¹であることから、加成性を仮定して算出した。

本複合粒子のFe成分としてはFeSO₄を使用したもので、析出する α -FeO(OH)中にはSO₄の形態でSが含まれるが、複合粒子中のS含有量としては500~4500ppmのものを調整したので、Sの高濃度域の複合粒子を調整する場合には、 α -FeO(OH)結晶の析出後にH₂SO₄水溶液を添加して、SO₄を α -FeO(OH)結晶表面に吸着させて、複合粒子中のS含有量を調節した。

2. 2 振とう法によるTCEの分解

内容積68mlの褐色バイアル瓶にイオン交換水30ml、TCE(関東化学製)1 μ l、複合粒子1gを添加した後、フッ素ライナー付きゴム栓およびアルミシールで密栓をして、24℃に保持してペイントシェイカーで3h振とうを行った。その後バイアル瓶内のヘッドスペースガスを採取して、GC/MSによってTCE濃度を測定し、バイアル瓶内の水溶液中TCEとの気液平衡関係から水溶液中の残存TCE濃度を算出して、TCE反応率を算出した。なお、バイアル瓶内の溶液温度は恒温槽において24℃に設定したが、3hの反応後には振とうによる摩擦熱、反応熱などによって、26℃程度に上昇した。

TCEの分解実験は24℃の設定温度においてのみ行い、

α -Fe/Fe₃O₄重量比に対するTCE分解率、および複合粒子中のS含有量に対するTCE分解率の測定を行った。

2. 3 静置法によるTCEの分解

振とう法によるTCE分解はその速度が大きいために、分解によって生成するガス成分の経時変化が測定し難かったので、静置法によって低速度で分解反応を行い、溶液相および気相における生成成分とpHの経時変化を測定した。

1系列あたり4個の前記バイアル瓶にそれぞれイオン交換水中30ml、TCE5および10 μ lを添加し、複合粒子は4.2g・l⁻¹を添加した2系列の試料に付いてTCEの分解実験を行った。各バイアル瓶は24℃に保持してTCEの分解反応を行わせ、0,75,150および300hが経過した時点で、溶液相および気相中の組成をGC/MSによって測定した。なお、静置法による分解実験は恒温槽で行ったので、分解反応は24℃一定で進行した。

3. 結果と考察

3. 1 α -Fe・Fe₃O₄複合粒子の特性

水溶液反応における反応晶析によって析出した α -FeO(OH)はFig.1に示すような紡錘状結晶で、短軸径50nm程度の微細粒子である。このような α -FeO(OH)を450℃でH₂雰囲気中において還元する過程で、 α -Feがもっている本来のbcc構造に基づく等方的な粒子成長によって、70nm程度の α -Fe粒状粒子に変換した。この α -Feをイオン交換水中に浸漬すると、Fig.2のような α -Fe・Fe₃O₄複合粒子が得られた。この反応は次式のようにH₂を生成させながら、 α -Feの一部が酸化されて起る。

また、浸漬前の α -Feは微粒子で活性が高いので、次式に示す別の反応もイオン交換水中に浸漬している間に起って、pHは7から9程度に変化する。

Fig.1 SEM photograph of goethite

Fig.2 SEM photograph of α -Fe・Fe₃O₄ composite particles

Fe-H₂O系の電極電位-pH線図に対するFeの平衡形態はFig.3¹⁷⁾に示すようなものであるから、微細な α -Feをイオン交換水に浸漬すれば、(3)式によりOH⁻とH₂を生成しながら、Fe₃O₄とH₂が生成すると考えられる。

なお、Fe₃O₄の生成量は試料重量増加および飽和磁化値の減少により算出した。Fig.2でみられるように、これらの複合粒子は粒径70nm、比表面積30m²・g⁻¹程度の微細粒子である。また、この複合粒子中には500~4500ppmのSが含まれているが、このS成分はFeSO₄水溶液から α -FeO(OH)が析出する際に、SO₄の分子形態で結晶中に取り込まれたものと、 α -FeO(OH)析出後に添加したH₂SO₄の結晶表面への吸着によるものである。このような α -FeO(OH)結晶中のSO₄がH₂による還元反応によって、強い還元性をもった原子状Sとなって、 α -Fe $\cdot$ Fe₃O₄複合粒子に均一に分散していることから、(2)式および(3)式による α -FeとH₂Oとの反応によるH₂生成速度の促進、およびFe₃O₄によるTCE脱塩素、水素添加反応を接触的に加速するものと考えられる。

3. 2 振とう法によるTCEの分解

S含有量が4100ppmの複合粒子の飽和磁化値を変化させた、すなわち α -FeとFe₃O₄の重量比を変化させた試料に対するTCEの反応性をFig.4に示す。前述したように、Fe₃O₄の理論飽和磁化値は91.2emu・g⁻¹、 α -Feのそれは217.6emu・g⁻¹であり、複合粒子の飽和磁化値には両者の加性があると考えられるので、TCEの分解実験は α -Feの重量分率が0~0.8の複合粒子について行ったことになる。

さらに、本研究で調整した70nm径の微細粒子の α -Feは、空気および水に対する酸化反応性が大きいので、これをTCEのような土壌汚染物質の分解剤として使用する場合は、酸化防止のために特別な対応策を行う必要がある。しかし、本複合粒子のように粒子表面層をFe₃O₄化すれば、塩素化炭化水素類に対して優れた脱塩素機能を持つFe₃O₄の接触作用^{14~16)}も発現され、酸化に対しても安定化するの取り扱いが容易になる。

Fig.4のTCE分解実験はS含有量が4100ppmの複合粒子について行ったものであるが、飽和磁化値が90emu・g⁻¹、Fe₃O₄の重量比がほぼ1.0になった複合粒子の反応性は急低下し、ほぼ失活状態になる。この理由としては、Fe₃O₄

Fig.3 Potential-pH diagram of Fe-H₂O system

Fig.4 Reactivity of TCE with saturation magnetization of α -Fe $\cdot$ Fe₃O₄ at 24°C

Fig.5 Reactivity of TCE with sulfur content in α -Fe $\cdot$ Fe₃O₄ at 24°C

の重量割合が大きくなって、複合粒子の内部に分布している α -FeがFe₃O₄で被覆されて、(2)および(3)式によるH₂の発生が阻害されるためと考えられる。

Fig.5は重量比が α -Fe/Fe₃O₄=0.5/0.5の複合粒子について、S含有量に対するTCE分解率を示したものである。図から明らかなように、S含有量はTCEの反応性に大きな影響を持ち、4000ppm以上ではTCEの分解率はほぼ100%になる。S含有量が2000ppm近傍では試料毎の反応率の変動幅が大きくなっているため、調整条件の違いが活性に大きく影響するものと考えられる。しかし、本実験条件では300ppmに減少すればほぼ失活状態になった。本複合粒子中のSの機能としては、 α -FeO(OH)結晶中にSO₄として均一に分散しているものが、H₂による還元で原子状Sとなって分散し、この原子状Sが強い還元力をもっているため、Fe₃O₄の脱塩素接触機能と相俟って、TCEの脱塩素反応を促進すると考えられる。Sの機能についてはHassan¹¹⁾は添加したFeSがTCE脱塩素に対して接触作用をもつとしているが、本研究においては後述の反応機構の項で詳述するように、中間生成物としてC₂H₅SH、(C₂H₅)₂S、(C₂H₅)₂S₂および(C₂H₅)₂S(C₂H₅)などが生成することから、TCE中のClとSが置換反応を起すことによって、脱塩素反応が促進されるものと考えられる。

3. 3 静置法によるTCEの分解

Figs.6,7にはTCEが485mg・l⁻¹およびその半量の242mg・l⁻¹、Sが4100ppmの α -Fe $\cdot$ Fe₃O₄ 4.2g・l⁻¹の試料につき、気相および溶液相のTCE反応率、気相における主要中間生成物であるC₂H₄、C₂H₆およびH₂生成の経時変化を示す。

Fig. 6 TCE decomposition rates and C_2H_4 , C_2H_6 , H_2 production rates with the sample composed of TCE $485\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ and $\alpha\text{-Fe}\cdot\text{Fe}_3\text{O}_4$ $4.2\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ at 24°C

Fig. 7 TCE decomposition rates and C_2H_4 , C_2H_6 , H_2 production rates with the sample composed of TCE $242\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ and $\alpha\text{-Fe}\cdot\text{Fe}_3\text{O}_4$ $4.2\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ at 24°C

Fig. 8 TCE decomposition rates, pH change and total 1,1-DCE, cis-1,2-DCE production rates in solution and gas with the sample composed of TCE $485\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ and $\alpha\text{-Fe}\cdot\text{Fe}_3\text{O}_4$ $4.2\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ at 24°C

両相において測定したTCE分解速度がほぼ等しいことから、TCEの気液平衡に関してはRaoult¹⁸⁾の法則が成立することが明らかになったので、気相中のTCE濃度の測定によって、溶液相のTCE反応速度が求められることが確認できた。気相中の生成物としてはTCEのClがHで置換した C_2H_4 が主成分で、 C_2H_4 がさらに水添された C_2H_6 の生成は起り難いようである。 H_2 の濃度は小さいので別目盛で示したが、TCE脱塩素反応は H_2 雰囲気中で継続しているこ

とが明らかになった。なお、 C_2H_4 、 C_2H_6 および H_2 の水に対する溶解度は小さいので、これら3種類のガス成分はほぼ全量が気相中に存在すると考えられる。

Fig. 8にはFig. 6の試料におけるTCEの分解速度、溶液相および気相中における中間生成物としての全1,1-ジクロロエチレン (1,1-DCE) とシスジクロロエチレン (cis-1,2-DCE)、および溶液相のpH変化を示す。cis-1,2-DCEは170h後にTCEの2.5mol%に相当する極大量が生成し、それ以降は脱塩素が進行するために低下している。したがって、溶液相における1,1-DCEとcis-1,2-DCEの生成挙動もFig. 8に対応するものと考えられる。また、TCEの試料量を $485\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、および $242\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ としたFigs. 6, 7では、4成分についての経時変化に顕著な違いは見られなかった。

一方、1,1-DCE、trans-DCEおよびビニルクロライドはTCEの脱塩素反応中検出されていないので、TCEはcis-1,2-DCEを経過して C_2H_4 に変換すると考えられる。溶液pHは反応初期の6から反応終期には5程度に低下するが、TCEの脱塩素によってHClが生成した結果と考えられる。なお、実験終了時における溶液相のCl収率は95%の精度で確認できた。

3. 4 TCEの脱塩素機構

Figs. 6, 7, 8には $\alpha\text{-Fe}\cdot\text{Fe}_3\text{O}_4$ 複合粒子を添加したTCE水溶液における一部の反応挙動を示したが、Fig. 6の試料に

Fig. 9 Gas chromatogram (full scale 1,300,000) of $485\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ TCE aqueous solution added $4.2\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ $\alpha\text{-Fe}\cdot\text{Fe}_3\text{O}_4$ after the reaction time of 270 hours.

Fig. 10 Degradation pathways for TCE added $\alpha\text{-Fe}\cdot\text{Fe}_3\text{O}_4$ in gas and solution layers (both; gas and solution phases)

ついて270h反応を行った反応終了時の水溶液のガスクロマトグラフがFig.9である。この反応時点ではC₄H₈およびcis-1,2-DCEの生成が確認でき、C₂H₅SH、(C₂H₅)₂S、(C₂H₅)₂S₂の生成が溶液相のGC/MS分析によって確認できたことが特徴的である。なお、微量の(C₂H₅)₂S(C₂H₃)の生成が他の試料では確認された。この4種類の硫化物のうち、C₂H₅SHと(C₂H₅)₂Sは標準物質が規定されているので定量化できたが、それ以外のものは定量化できなかった。しかし、これらの硫化物の全体に占める割合は1mol%程度と極微量であった。

このようなTCEの脱塩素反応における、気相および溶液相中の生成物をガスクロマトグラフによって確認した結果、TCEの脱塩素機構としてはFig.10のような経路が考えられる。このような反応機構では4種類の硫化物が中間生成物として生成することが、既往の研究にはみられない特異な脱塩素反応と考えられる。脱塩素機能のあるFe₃O₄の表面で生成したcis-1,2-DCEが吸着されて、Fe₃O₄の接触作用によってSとClとの置換反応が起ることによって、cis-1,2-DCEからの脱塩素が加速されるものと考えられる。なお、TCEから直接硫化物が生成することも考えられるが、実験的には確認できなかった。また、溶液相および気相中にはH₂Sの生成が認められなかったが、中間生成物としての硫化物が、溶液相で微量しか検出されなかったため、SはFe₃O₄中に保持されたままで、脱塩素媒体として機能すると考えられる。

4. まとめ

1) TCEからの初期脱塩素によってはcis-1,2-DCEのみが生成し、1,1-DCEおよびtrans-DCEは生成しない。

2) S含有量の増加によりTCEの脱塩素反応は促進されるが、4000ppm以上の複合粒子ではTCEの完全な脱塩素が起る。

3) Sの脱塩素反応への寄与としては、Fe₃O₄の接触脱塩素機能によってSがClとの置換反応を行い、中間生成物としてC₂H₅SH、(C₂H₅)₂S、(C₂H₅)₂S₂および(C₂H₅)₂S(C₂H₃)を生成し、これらの中間生成物からの脱硫が行われて、各種炭化水素が生成する。

4) TCEの脱塩素反応は反応期間中にH₂雰囲気下で行われ、H₂Sの生成はみられない。

5) 本脱塩素反応においては、有害なビニルクロライドは生成せず、分解生成物はエチレン、エタンが主であり、その他にはC₃~C₆化合物が生成する。

(原稿受付 2003年12月25日)

(原稿受理 2004年 5月19日)

参考文献

- 1) 中杉修身 (2003) 土壤汚染への対応と対策技術の動向, 化学工学, 67, 311-317.
- 2) 土壤汚染対策法, 施行 (<http://www.env.go.jp/water/dojo/law.html>)
- 3) 先崎哲夫, 熊谷裕男 (1988) 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 (22), 19-25.
- 4) 先崎哲夫 (1991) 還元処理による有機塩素化合物の処理 (第3報), 工業用水, No.391 (32), 29-35.
- 5) 伊藤裕行, 三ツ谷俊介, 須藤孝一, 井上千弘, 千田倍 (1998) 鉄粉によるトリクロロエチレン分解の検討, 用水と廃水, 40 (11), 987-992.
- 6) 根岸昌範, 李昌洋, 下村雅則, 松山明人, 今村聡 (1997) 鉄粉を用いた有機塩素化合物の浄化対策, 第2回環境地質工学シンポジウム, 35-40.
- 7) Robert W. Gillham and Stephanie F. O'Hannesin (1994) Enhanced Degradation of Halogenated Aliphatics by Zero-Valent Iron, *Ground water*, 32 (6), 958-967.
- 8) Scott W. Orth and Robert W. Gillham (1996) Dechlorination of Trichloroethene in Aqueous Solution Using Fe⁰, *Environ. Sci. Technol.*, 30 (1), 66-71.
- 9) Farrel J., Kason M., Melitas N. and Li T., Investigation of the Long-Term Performance of Zero-Valent Iron for reductive Dechlorination of Trichloroethylene, *Environ. Sci. Technol.*, 34 (3), 514-521.
- 10) Geiger C.L., Clausen C.A., Reinhart D.R., Brooks K., Clausen C., Huntley C., Filipek L., Krug T., O'Hara S., Majors D., and Quinn J. (2002) Reductive Dehalogenation of DNAPLs Using Emulsified Zero-Valent Iron, *Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, Proceedings of the Third International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds.
- 11) Hassan S.M. (2000) Reduction of Halogenated Hydrocarbons in Aqueous Media: I. Involvement of Sulfur in Iron Catalysis, *Chemosphere*, 40, 1357-1363.
- 12) Bhaskar T., Matsui T., Nitta K., Uddin Md. A., Muto A. and Sakata Y. (2002) Laboratory evaluation of Calcium-Iron and Potassium-Based Carbon Composite Sorbents for Capture of Hydrogen Chloride Gas, *Energy & Fuels*, 16, 1533-1539.
- 13) 松井敏樹, 沖田朋子, 藤井泰彦, 博多俊之, 今井知之, Uddin Md. A. (2002) 酸化鉄-炭素複合触媒の調整法とその脱塩素反応特性, 化学工学論文集, 28, 539-545.
- 14) Bhaskar T., Murai K., Brebu M., Matsui T., Uddin Md. A., Muto A. and Sakata Y. (2002) Thermal Degradation of ABS-Br Mixed with PP and Catalytic Debromination by Iron Oxide Carbon Composite Catalyst (Fe-C), *Green Chemistry*, 4, 603-606.
- 15) 黒川晴己 (1995) 題名, 粉体粉末冶金協会第76回春季年会講演予稿, p.82.
- 16) 社団法人日本化学会 (1993), 「改訂4版 化学便覧 基礎編II」, 社団法人日本化学会 (鈴木信夫), 508pp., 丸善, 東京.
- 17) 杉本克久 (1995), 腐食制御と表面改質, 「改訂5版 金属便覧」, 社団法人日本金属学会 (鈴木信夫), 852pp., 丸善, 東京.
- 18) 株式会社東京化学同人 (1994), 「化学辞典」, 大木道則, 大沢利昭, 田中元治, 千原秀昭 (小澤美奈子), 1485pp., 東京化学同人, 東京.