静置法におけるナノ 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速度特性

沖 中 健 二*
角 屋 浩 司*

沖 田 朋 子**
上 神 雅 之*

Characteristics of Dechlorination Rates of Trichloroethylene with α -Fe and Fe₃O₄ Composite Nanoparticles Determined by Static Method

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

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

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

Abstract

From the catalytic dechlorination rates of trichloroethylene with four types of iron particle determined by the static method, it was confirmed that the reaction rates of these particles can be expressed as a pseudo-first-order reaction and that α -Fe-Fe₃O₄ composite nanoparticles showed the highest reaction rate. As determined by static method, the “specific” reaction rate constants of iron nano- and microparticles tended to remain at certain values. Whereas they tended to decrease when the load of the particles increased. The reaction rate and “specific” reaction rate constants of iron nano- and microparticles decreased when the initial TCE concentration was high increased. The reaction rate constants of iron nanoparticles decreased markedly at a low pH and they increased at a high pH. However, the reaction rate constants of iron microparticles hardly depended on pH.

Key words: trichloroethylene, ground water, dechlorination, iron-magnetite composite nanoparticles, reaction mechanism

1. はじめに

我が国においては土壌汚染対策法が2003年2月15日に施行され、汚染土壌に対する関心が高まるなかで、汚染浄化、修復技術の開発が活発に行われている。汚染物質の中でも最も広範囲な分野で使用されている揮発性有機塩素化合物(CVOC)に関する修復技術としては掘削除去とその加熱分解法、原位置での地下水揚水および土壌からのCVOCガス吸引による処理法などの基礎的ならびに原位置での実証試験が多数報告されている。^{1~5)}

CVOCの分解に関しては、常温近傍における反応速度を促進させるための触媒開発が課題となっている。周期律表でVIII族の元素は総じて触媒活性が大きい、中でもFeはクラーク数が4.70と埋蔵量が豊富なために低価格であることから、汚染土壌浄化用としては鉄触媒に関する研究が主流となっている。

特に最近では、1.スラリー状として地層中へ注入する場合の流動性、2.大きい比表面積、3.低温での高速反応性、4.他金属との複合化による反応性の促進、等の高性能化

が期待できるために、nanoスケール化した鉄粒子に関する研究が多数発表されている。^{6~10)}

これら触媒粒子の活性評価法として、一般的にバイアル瓶を使用する静置法あるいは振とう法が採用されており、この両法で得られる分解速度は活性の指標としては有効であるが、汚染土壌または汚染地下水の浄化施工計画を定量的に作成しようとする場合には、両法で測定されたCVOCの分解速度定数は適用しにくいのが実情である。

すなわち、振とう法では完全混合状態での分解速度を、静置法では溶液相および粒子層中でのCVOCの分子拡散速度も含む複合速度過程における分解速度を測定しているため、原位置での施工における反応条件とは異なるためである。

CVOC分解触媒に関する大多数の論文では、その触媒活性評価法としてバイアル瓶を使用した振とう法が用いられており、CVOCの分解反応が擬一次反応であることを確認するとともに、それらの見掛けの反応速度定数を算定して、性能評価が行われている。

* 戸田工業(株) 小野田事業所事業開発グループ 〒756-0847 山口県山陽小野田市新沖1-1-1

** 戸田工業(株) 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

しかし、分解反応が速い系では、中間生成物の経時変化が測定し難くなり、汚染地下水中に鉄微粒子を注入してCVOCを分解させる実際の施工では、完全混合状態での反応は想定し難く、CVOC分子の拡散過程が含まれると考えられるので、分解反応速度が遅くなる静置法が使用されている。

伊藤ら^{11,12)}は鉄粉によるトリクロロエチレン(TCE)、塩素化エタンおよびメタンの分解を静置法で行い、反応溶液中の酸素の溶存量およびpHの上昇により分解反応は抑制されること、分解反応は擬一次反応であること、および生成中間物の種類を明らかにしている。さらに、伊藤ら⁵⁾は各種鉄粒子によるTCEの分解反応を振とう法で行い、それらの反応特性を明らかにした後、鉄粉を添加したTCEによる汚染土壌を200lカラムに充填してTCEの分解速度を測定した。さらに、それらの実験結果に基づいて、鉄粉を1wt%、水分を40wt%含む50tonsのTCEによる汚染土壌でon-siteパイルを造成して実証試験を行い、基礎実験から推測されるものと同等な分解性能を確認している。

著者ら¹⁰⁾は先に $\alpha\text{-Fe}\cdot\text{Fe}_3\text{O}_4$ 複合粒子によるTCEの脱塩素反応特性を振とう法および静置法によって測定し、優れた脱塩素機能のあることを報告した。本報では汚染地下水に $\alpha\text{-Fe}\cdot\text{Fe}_3\text{O}_4$ 複合粒子をスラリー状で注入した場合のTCE分解挙動に近いと考えられる、バイアル瓶による静置法によってTCEの分解速度特性を検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 $\alpha\text{-Fe}\cdot\text{Fe}_3\text{O}_4$ 複合粒子の調整

静置法によるTCEの分解特性を詳細に検討するために使用した $\alpha\text{-Fe}\cdot\text{Fe}_3\text{O}_4$ 複合粒子は前報¹⁰⁾と同様な方法によって調整した。micro鉄粒子としては還元鉄と電解鉄（関東化学製）、nano鉄粒子としては、湿式還元鉄粒子（自作）と $\alpha\text{-Fe}\cdot\text{Fe}_3\text{O}_4$ 複合粒子を使用した。それらの鉄粒子の平均粒径と比表面積をTable 1に示す。

2.2 各種鉄粒子のTCE分解における活性評価

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)49mg $\cdot\text{l}^{-1}$ 、各鉄粒子をそれぞれ3.3g $\cdot\text{l}^{-1}$ 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、静置状態でTCE分解速度を測定した。各バイアル瓶は24℃に保持してTCEの分解反応を行わせ、所定時間が経過した時点（24h～503h）で、バイアル瓶内のヘッドスペースガスを採取し、GC/MSによってそれらのTCE濃度の経時変化を測定した。

2.3 $\alpha\text{-Fe}\cdot\text{Fe}_3\text{O}_4$ 複合粒子および電解鉄粒子によるTCEの詳細な分解速度特性の測定

内容積68mlの褐色バイアル瓶にイオン交換水30ml、TCEをそれぞれ49、98および242mg $\cdot\text{l}^{-1}$ 、 $\alpha\text{-Fe}\cdot\text{Fe}_3\text{O}_4$ 複合

粒子を0.7、1.3、3.3および33.3g $\cdot\text{l}^{-1}$ 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、静置状態でTCE分解速度を測定した。各バイアル瓶は24℃に保持してTCEの分解反応を行わせ、24、48、72および144h経過した時点で、バイアル瓶内のヘッドスペースガスを採取し、GC/MSによってそれらのTCE濃度の経時変化を測定した。さらに、nano鉄粒子である $\alpha\text{-Fe}\cdot\text{Fe}_3\text{O}_4$ 複合粒子との性能比較を行うために、micro鉄粒子である電解鉄粒子を用い、TCEを49および242mg $\cdot\text{l}^{-1}$ として、電解鉄粒子濃度、および反応時間を144、240、384および720hとし、TCE分解速度を測定した。

2.4 TCE分解速度に及ぼすpHの影響

内容積68mlの褐色バイアル瓶にイオン交換水(pH=6.5)30ml、TCE49mg $\cdot\text{l}^{-1}$ 、 $\alpha\text{-Fe}\cdot\text{Fe}_3\text{O}_4$ 複合粒子または電解鉄粒子を3.3g $\cdot\text{l}^{-1}$ 充填し、初期pHを4.5(HC調整)、6.2、8.5(NaOH調整)に調整して、静置法によってTCE分解を行い、溶液のpH経時変化とTCEの分解を擬一次反応として各直線の勾配から求めた見掛けの反応速度定数 $K_{\text{obs}}[\text{h}^{-1}]$ および鉄粒子単位重量当りのそれを $K_g[\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}]$ を算出した。

次いで、一例としてイオン交換水30ml、TCE485 mg $\cdot\text{l}^{-1}$ 、 $\alpha\text{-Fe}\cdot\text{Fe}_3\text{O}_4$ 複合粒子 4.2 g $\cdot\text{l}^{-1}$ を封入した試料について、24℃における静置法によってTCEの接触分解を行い、TCE分解率、溶液pHおよび H_2 ガス発生量の経時変化を測定した。

3. 結果と考察

3.1 各種鉄粒子のTCE分解機構と速度

バイアル瓶内ヘッドスペースガス中のTCE濃度から、気液平衡関係によって溶液相中のTCE濃度を算出して求めた各種鉄粒子のTCE分解速度はFig.1のようになり、Semi-logプロットでほぼ直線性を示しているので、溶液相表面のTCE濃度（蒸気相TCE分圧に対応）変化が一次反応的挙動を示すことを意味する。したがって、バイアル瓶による静置法でのTCE分解速度は既報^{5,10~12)}の実験結果と同様に、擬一次反応として表されることが明らかになった。

Fig.1の各直線の勾配から求めた見掛けの反応速度定数 $K_{\text{obs}}[\text{h}^{-1}]$ および鉄粒子単位重量当りのそれを $K_g[\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}]$ とした結果をTable 2に示す。

Fig.1 TCE decomposition rates with four kinds of iron particles

Table 1 Particle diameters, specific surface areas of iron particles

Iron Particles	Mean diameter [μm]	Specific surface area [$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$]
Reduced iron by hydrogen	100	<0.1
Electrolytic iron	50	<0.1
Reduced iron by wet method	0.10	80
$\alpha\text{-Fe}\cdot\text{Fe}_3\text{O}_4$ composite	0.07	30

Table 2 Apparent reaction rate constants and specific apparent reaction rate constants of iron particles

Iron Particles	Apparent reaction rate constant K_{obs} [h ⁻¹]	Specific apparent reaction rate constant K_g [h ⁻¹ ·g ⁻¹]
Reduced iron by hydrogen	0.0008	0.008
Electrolytic iron	0.0009	0.009
Reduced iron by wet method	0.0021	0.021
α -Fe $\cdot$ Fe ₃ O ₄ composite	0.0300	0.300

各TCE分解実験は同一重量の鉄粒子を添加しているので、 K_{obs} と K_g の数値はそれぞれの触媒活性を表すことになる。さらに、 K_{obs} と K_g は鉄粒子の比表面積、触媒活性、およびpHによって決定されると考えられる。

K_{obs} および K_g の大きいnano湿式還元鉄粒子と α -Fe $\cdot$ Fe₃O₄複合粒子とを対比すれば、比表面積と K_g はそれぞれ80, 30[m²·g⁻¹]、0.0021, 0.03[h⁻¹]であるから、単位表面積当りの反応速度定数は、(0.03/30)/(0.0021/80)=38.1となるから、 α -Fe $\cdot$ Fe₃O₄複合粒子の触媒活性はnano湿式還元鉄粒子の38.1倍となり、優れた活性を持つことが明らかになった。

3.2 α -Fe $\cdot$ Fe₃O₄複合粒子およびmicro電解鉄粒子によるTCE分解速度特性

Fig.2 Relationship between the quantity of α -Fe $\cdot$ Fe₃O₄ added and K_{obs}

Fig.3 Relationship between the quantity of α -Fe $\cdot$ Fe₃O₄ added and K_g

TCE濃度および α -Fe $\cdot$ Fe₃O₄複合粒子添加量を3種類ずつ変化させて、TCE分解反応を行わせて求めた K_{obs} および K_g をFigs.2,3に示す。

振とう法によって測定した K_{obs} であれば、均一混合反応により、粒子添加量に比例して直線となる筈であるが、Fig.2で示すように、静置法によって測定した K_{obs} はTCE濃度で層別されてはいるが、何れも曲線となっている。同様に α -Fe $\cdot$ Fe₃O₄複合粒子の K_g と粒子添加量の関係は、Fig.3のように曲線となり、 K_g は粒子添加量が多い領域では一定値に収束する傾向がある。このことは静置反応系では不均一反応となり易く、必要以上に鉄粒子を添加してもTCEとの接触効率が悪化しTCEとの反応性が低下する領域が存在すること示している。また、TCE濃度に依存して3本の曲線になることについて、反応144hにおけるTCE49mg $\cdot$ l⁻¹の反応溶液ではpH5.5程度、98 mg $\cdot$ l⁻¹ではpH5.0~5.5程度、242mg $\cdot$ l⁻¹ではpH4.5~5.0程度であるので、Eq.(1)のようにTCE分解によって生じるH⁺(HCl)生成量は初期TCE濃度に依存し、初期TCE濃度が高いほど相対的にH⁺(HCl)生成量が多くpHが低下したため、表層の活性点が腐食され反応性が低下したと考えられる。

一方、micro電解鉄粒子についてTCE添加量49および242mg $\cdot$ l⁻¹の試料で分解試験を行い、 K_{obs} および K_g を求め

Fig.4 Relationship between the quantity of electrolytic iron particles added and K_{obs}

Fig.5 Relationship between the quantity of electrolytic iron particles added and K_g

た結果をFigs.4,5に示す。Fig.4の K_{obs} はFig.2のそれより二桁小さいが、曲線の形状には顕著な違いはみられない。同様に、 K_g についてもFig.3とFig.5の間には顕著な違いはみられないことから、micro鉄粒子であっても静置反応系ではnano鉄粒子同様に、必要以上に鉄粒子を添加してもTCEとの接触効率が悪化しTCEとの反応性が低下する領域が存在すること示している。

3.3 TCE分解速度と溶液pHの関係

褐色バイアル瓶にイオン交換水30ml, TCE49mg $\cdot$ l $^{-1}$, α -Fe $\cdot$ Fe $_3$ O $_4$ 複合粒子または電解鉄粒子を3.3g $\cdot$ l $^{-1}$ 充填し、初期pHを4.5(HCl), 6.2, 8.5(NaOH)に調整して、静置法によってTCE分解を行い、擬一次反応として求めた K_{obs} をFig.6に示す。

Fig.6 Relationship between pH and K_{obs} with the sample composed of 30ml/ ionized water, 49 mg $\cdot$ l $^{-1}$ TCE and 3.3 g $\cdot$ l $^{-1}$ α -Fe $\cdot$ Fe $_3$ O $_4$ or electrolytic iron at 24 $^{\circ}$ C

Fig.7 TCE dechlorination, pH change and H $_2$ gas production rates with the sample composed of TCE 485 mg $\cdot$ l $^{-1}$ and α -Fe $\cdot$ Fe $_3$ O $_4$ 4.2g $\cdot$ l $^{-1}$ at 24 $^{\circ}$ C

Table 3 HCl concentrations based on the stoichiometrical formation from TCE

TCE Conc.		HCl conc.[=H $^+$]		pH
[mg $\cdot$ l $^{-1}$]	[mmol $\cdot$ l $^{-1}$]	[mmol $\cdot$ l $^{-1}$]		[-]
49	0.37	1.12		3.0
242	1.84	5.53		2.3
485	3.69	11.07		2.0

α -Fe $\cdot$ Fe $_3$ O $_4$ 複合粒子の K_{obs} はpH4.5~8の間で急低下しており（初期pHが4.5, 6.2, 8.0の場合、実験終了時には5.6, 5.9, 4.1）、pHの低下でTCEの分解速度が急低下することが明らかになった。なお、初期pH8.0の場合、4.1まで低下したのは、アルカリ領域におけるTCE分解反応速度が大きく、TCE分解量も相対的に大きく、それにもなうH $^+$ (HCl)生成量が増加したものと考えられる。

一方、電解鉄粒子の K_{obs} は、 α -Fe $\cdot$ Fe $_3$ O $_4$ 複合粒子のそれより二桁小さく、 K_{obs} のpH依存性はほとんどないと言える。（初期pHが4.5, 6.2, 8.0の場合、実験終了時には4.2, 4.2, 4.3）

また、一例としてTCE485 mg $\cdot$ l $^{-1}$, α -Fe $\cdot$ Fe $_3$ O $_4$ 複合粒子4.2 g $\cdot$ l $^{-1}$ の試料についてのTCE分解率、溶液pH、発生H $_2$ ガス量の経時変化をFig.7に示す。ここで、TCE485 mg $\cdot$ l $^{-1}$ からClが全量離脱してHClになって溶液中に溶存すると仮定すれば、Table 3に示すようにpHは量論的には2となる。しかし、実際のpHはFig.7のように5近傍に収束するので、前述したEq.(1)で生成したH $^+$ がEq.(2)に示すような α -Feと水との反応で生成したOH $^-$ により、ある程度中和されているものと考えられる。

すなわち、nano α -Fe $\cdot$ Fe $_3$ O $_4$ 複合粒子の場合、密閉系における静置反応系ではTCE分解にともない生成するH $^+$ (HCl)生成量とTCE分解反応速度は密接な関係にあり、TCE分解途上で反応pHがアルカリ側であれば、反応速度は向上するが、酸性側であれば極端に反応速度が低下することが明らかになった。

4. まとめ

- 1) 各種鉄粒子によるTCEの分解活性をバイアル瓶による静置法で測定した結果、それらの分解能には顕著な違いがあり、nano α -Fe $\cdot$ Fe $_3$ O $_4$ 複合粒子が最大の活性を持つ。
- 2) 静置法におけるnanoおよびmicro鉄粒子の比見掛け反応速度定数 K_g の値は、粒子添加量が増加すると低下傾向を示しながら一定値に収束する傾向がある。
- 3) 初期TCE濃度が高いと、nanoおよびmicro鉄粒子の K_{obs} および K_g の値は相対的に小さくなる。
- 4) nano鉄粒子では、pHがアルカリ側であれば K_{obs} は向上するが、酸性側であれば K_{obs} が極端に低下し、micro鉄粒子では K_{obs} のpH依存性ほとんどない。

(原稿受付 2006年 2月27日)

(原稿受理 2006年11月 6日)

参考文献

- 1) Carl M. Young, Larry Milner, Joseph Chittet, Andreas Jazdanian and Vinitha Weerasooriya (2002) In situ Remediation of Coul Tar-Impacted Soil by Polymer Surfactant Flooding, *Proceeding of the third conference on Remediation and Recalcitrant Compounds* ISBN 1-57477-132-139.
- 2) Robert W. Gillham (1996) In situ Treatment of Groundwater, Metal-Enhanced Degradation of Chlorinated Organic Contaminants, *Ground water*, **34**, 249-274.
- 3) Daniel I. Kaplan, Kirk J. Cantrell, Thomas W. Wietsona and Margaret A. Potter(1996) Retention of Zero-Valent Iron Colloids by Sand Columns, Application to Chemical Barrier Formation, *J.Environ Qual*, **25**, 1086-1094.

- 4) Wei-Xian Zhang(2003) Nanoscale iron particles for environmental remediation, An Overview, *J. Nanoparticles Reseach*, **5**, 323-332.
- 5) 伊藤裕行, 西山徹, 井上千弘, 千田悟 (2000) 鉄粉を用いた有機塩素化合物汚染土壌の分解浄化, 土壌環境センター技術ニュース, **1**, 1-6.
- 6) Bettina Schrich, Jennifer L. Blough, A. Daneel Jones and Thomas E. Mallouk(2002) Hydrodechlorination of Trichloroethylene to Hydrocarbons using Bimetallic Nickel-Iron Nanoparticles, *Chem. Matsz.* **14**, 5140-5147.
- 7) Evance K. Nyer and David B. Vance (2001) Nano-scale Iron for Dehalogenation, *Treatment Tech.* 41-46.
- 8) David B. Vance (2003) Treatment of Chlorinated Hydrocarbon Contaminated Groundwater with Injectible Nanoscale Reactive Particles, [http://www.2 the 4.net/collid Ing.htm](http://www.2the4.net/collid Ing.htm), 1-10.
- 9) Gregory V. Lowry and Kathleen M. Johnson (2004) Congener-specific dechlorination of Dissolved PCBs by Microscale and Nanoscale Zerovalnet Iron in a Water/Methenol Solution, *Environ. Sci. & Tech.* **38**, 82-90.
- 10) 沖中健二, 沖田朋子, 角屋浩司, 上神雅之, 河野潤一 (2004) α -Fe $\cdot$ Fe₃O₄複合粒子によるトリクロロエチレンの脱塩素反応, 水環境学会誌, **27**(7), 481-485.
- 11) 伊藤裕行, 西山徹, 井上千弘, 千田悟 (2003) 鉄粉による塩素化エタンおよびメタンの分解, 水環境学会誌, **26**(10), 637-642.
- 12) 伊藤裕行, 三ツ谷俊介, 須藤孝一, 井上千弘, 千田悟 (1998) 鉄粉によるトリクロロエチレン分解の検討, 用水と排水, **40**(11), 25-30.
- 13) 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