

(S6-03) ナノ鉄粉 / 活性炭複合材の調製とその TCE 反応特性の基礎的検討

○今井知之¹・鈴木和明¹・松井敏樹²・尾張新吾³・長谷川武⁴¹中村基礎・²戸田工業・³ジオラフター・⁴エコルネサンス・エンテック

1. 背景および目的

化学処理による原位置浄化を効率的に進めるためには、対象とする地質構造や地下水流動を十分に把握し、薬剤を措置実施範囲に効率的に広げる注入条件や混合条件を設定することが必要¹⁾である。このためには、薬剤と汚染物質の接触機会をできるだけ高めるような施工を選択するアプローチが重要となる。

一方で、汚染物質が薬剤近傍に速やかに移動できるよう物質移動を高める薬剤設計面からのアプローチも考えられる。我々は、既往^{2),3),4)}のナノ鉄粉の原位置浄化性能をさらに向上させる目的で、活性炭の VOC との親和性と吸着性能に着目し、該ナノ鉄粉と活性炭とを複合化することで VOC の物質移動を高めた薬剤の設計を考えた。土壌・地下水浄化用のナノ鉄粉と活性炭との複合材としては、活性炭に鉄塩を含浸させ処理することで、ナノ鉄粉が添着された活性炭を得る報告^{5),6)}がある。

我々は、注入や混合攪拌による施工を前提にするとスラリー状の形態が望ましいと考え、ナノ鉄粉と活性炭を複合化したスラリーを調製し、原位置浄化剤としての実用化を検討中である。

本報では、実験室レベルで調製したナノ鉄粉と活性炭との複合化スラリーの構造・物性評価と、それらの TCE に対する還元的脱塩素反応の基礎的検討結果について報告する。

2. 実験手法

2.1 材料

ナノ鉄粉（以下、nFe）として、既往^{2),3),4)}の原位置浄化用ナノ鉄粒子（粒子径 70 nm、BET 比表面積 30 m²/g）を、活性炭（以下、AC）として、市販ヤシ殻粉末状活性炭（セラケム製、粒度 200 メッシュ通過 80 %以上、BET 比表面積 658 m²/g）を用いた。

2.2 nFe と AC の複合材（以下、nFe/AC）スラリーの調製

図 1 に、2 段階の湿式混合処理より成る調製フローを示す。所定量の nFe、AC そしてイオン交換水をまずジャーテスターにて 1 分間一次混合を行い、続いてその混合品を、縦型のバッチ式湿式ビーズミル（アイメックス製、有効体積 800 mL、粉碎メディア 2 mm φ ガラスビーズ）で粉碎混合処理を行い、複合化された nFe/AC のスラリーを調製した。nFe 量、AC 量及び粉碎混合処理における処理時間を検討

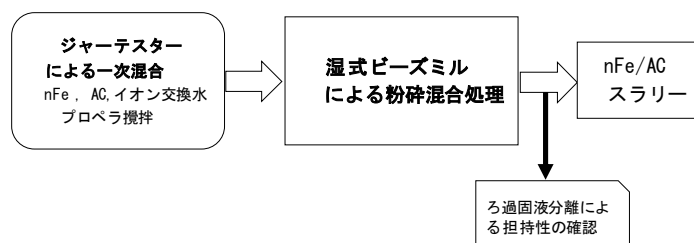


図 1 nFe/AC スラリーの調製フロー

要因として各種調製条件の検討を行った。nFe/AC スラリーは、5C ろ紙（アドバンテック製、孔径 1 μm）で固液分離した後、40 °C で乾燥して nFe/AC 粒子を取り出し、構造・物性評価を行った。尚、上記固液分離後のろ液が無色透明であったことから、nFe が AC へ全量担持されていることが示唆された（一次混合品の固液分離操作後のろ液は、黒色を呈した）。

2.3 nFe/AC の構造・物性評価

2.3.1 走査型電子顕微鏡（以下、SEM）観察、及び細孔分布測定

検討水準を変化させて調製した nFe/AC 粒子の SEM 観察と、エネルギー分散型 X 線分光分析（以下、EDS）

Preparation, characterization and reactivity of nanoscale iron/activated carbon composite for TCE reductive dechlorination

Tomoyuki Imai¹, Kazuaki Suzuki¹, Toshiki Matsui², Shingo Owari³ and Takeshi Hasegawa⁴ (¹Nakamurakiso, ²Toda Kogyo, ³Georafter, ⁴Ecorenaissance Entech)

連絡先：〒735-0006 広島県安芸郡府中町本町 1-12-21 (株) 中村基礎 今井知之

TEL 082-286-1079 FAX 082-285-7834 E-mail t-imai@nakamurakiso.co.jp

を行い、nFe/AC 粒子の複合化状態、Fe 元素分布状態等を観察した。また、水銀圧入法による細孔分布分析を行った。さらに、調製時の作業性や調製後の nFe/AC スラリーの粘性等を勘案し、最適な nFe/AC スラリー調製条件を決定した。

2.3.2 nFe/AC の TCE 反応特性評価

3.3 g/L の nFe/AC 粒子を、47.5 mg/L の TCE とイオン交換水とともに、100 mL バイアル瓶中に全容量 40 mL となるように調製し、30℃の恒温水槽中で静置し、所定反応時間後にバイアル瓶中のヘッドスペースからガスを 0.5 mL 採取し、ガスクロマトグラフ（SRI 製 GC8610、PID 検出器、30 m キャピラリーカラム）で反応時間に対する TCE の濃度を分析した。また比較として、材料の nFe、AC についても、同じ量で TCE 反応特性を評価した。

3. 結果と考察

3.1 nFe/AC の組成とその構造

3.1.1 nFe/AC の組成

種々の調製条件の検討後、実用的に使用可能な nFe/AC スラリーの組成を、以下のように選定した。

1) nFe 含有量 28 wt.%、AC 含有量 72 wt.%。

2) nFe/AC スラリー濃度 28 wt.%。

この nFe 含有量は、Mackenzie らの報告⁵⁾にある含浸鉄塩の還元による nFe 添着 AC の nFe 含有量 20 wt.% から 30 wt.% の範囲内にあった。

3.1.2 nFe/AC 粒子の構造・物性

1) SEM 観察

図 2 に複合化前の AC 粒子と nFe 粒子、及び、複合化後の nFe/AC 粒子の SEM 写真をそれぞれ示す。

複合化前の数十 μm 程度の AC 粒子と、0.1 μm 以下（一次粒子径 70 nm）の nFe 粒子を湿式粉碎混合処理（複合化）することにより、AC 粒子は、10 μm ～ 20 μm 程度に細かく粉碎された。また複合化後の nFe 粒子は、図 2 右下写真に示すように、AC 粒子の表面と、1 μm 程度の細孔（マクロ孔⁷⁾、⁸⁾）内部の両方に存在していることが確認できた。

2) nFe/AC 上の元素分布分析

図 3 に、EDS により得られた nFe/AC 粒子の炭素(以下、C)と、鉄（以下、Fe）の元素の分布写真を、SEM 二次電子像とともに示す。

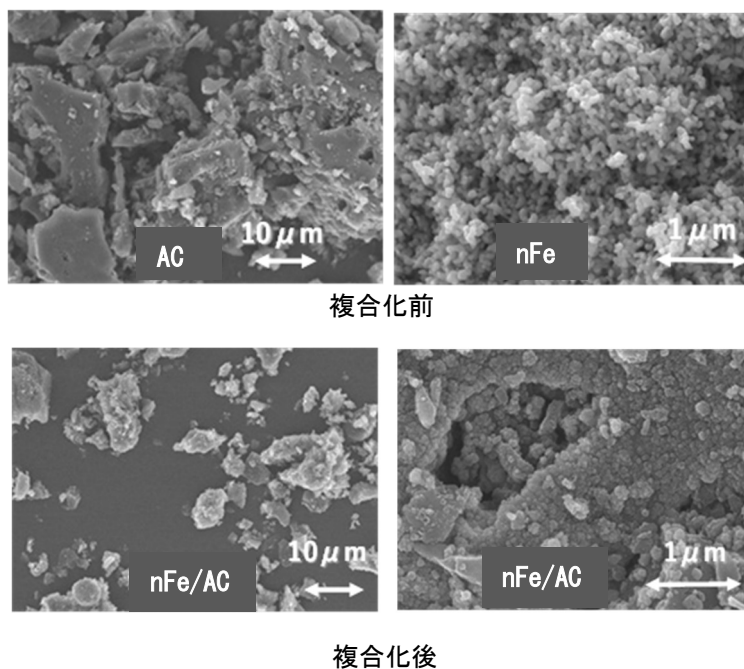


図 2 AC、nFe、及び nFe/AC の SEM 写真

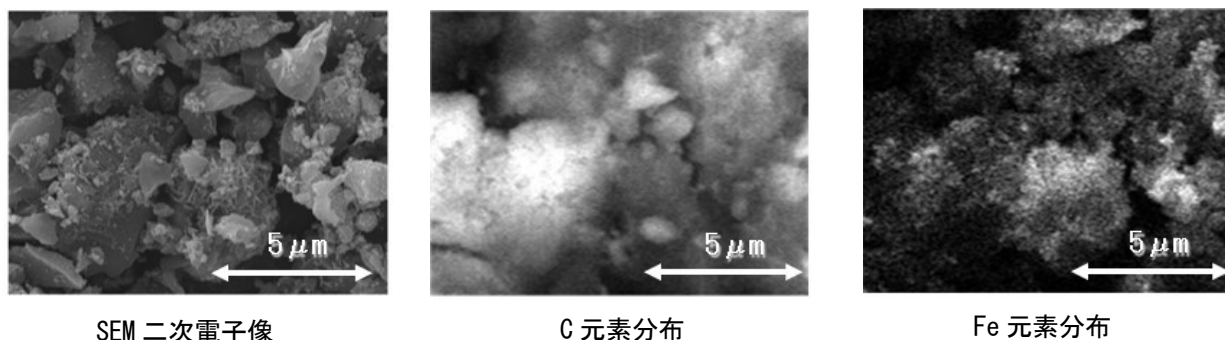


図 3 nFe/AC 上の C と Fe 元素の分布

元素分布分析結果からも、nFe 粒子は、AC 粒子の表面、及び、AC 粒子の細孔付近の両方に集中して分布していることが分かる。

3) 細孔分布分析

図 4 に、AC 粒子と nFe/AC 粒子についての水銀圧入法による細孔分布曲線（総細孔容積分布、及び、ピーク細孔径）を示す。総細孔容積分布においては、細孔径が $0.5\ \mu\text{m}$ から $5\ \mu\text{m}$ のマクロ孔の範囲で、顕著に nFe/AC 粒子の細孔容積が小さい値となっている。また、下のピーク細孔径のグラフでは、nFe/AC 粒子の細孔径のピーク値が、AC 粒子の値より顕著に小さくなっている。

これらの細孔容積とピーク細孔径の減少は、nFe 粒子が AC 粒子のマクロ孔内に存在していることを示唆するものである。

AC 粒子におけるマクロ孔は、吸着分子を外部から粒子内へ速やかに輸送する役割を果たし⁷⁾、吸着速度を支配する⁸⁾とされている。したがって、マクロ孔に nFe 粒子が存在することで、TCE の nFe 粒子との速やかな接触が可能になると考えられる。

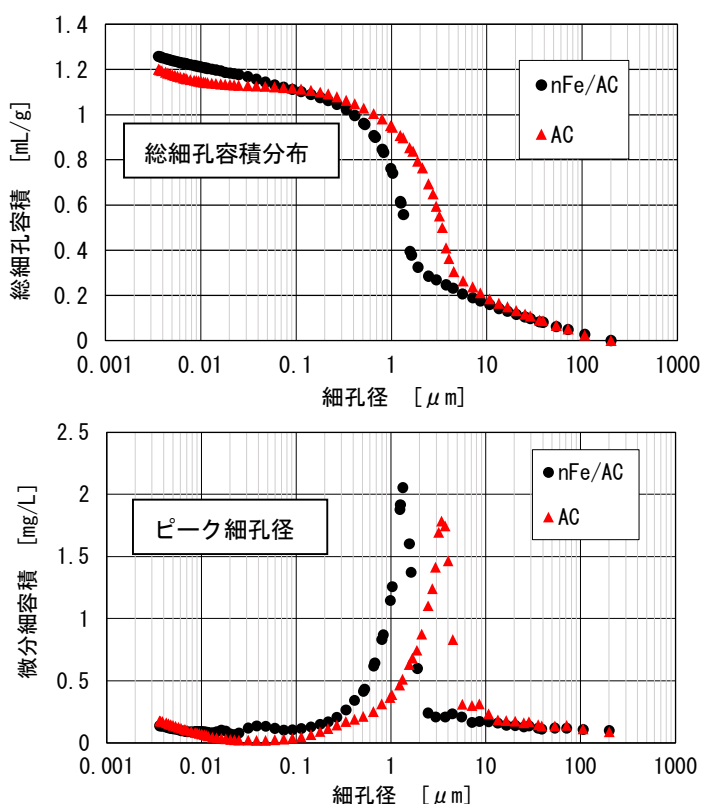


図 4 細孔分布曲線

3.2 nFe/AC の TCE 反応特性

3.2.1 TCE 濃度変化

図 5 に、nFe/AC の反応時間に対する TCE の濃度変化を、原料の nFe と AC との比較で示す。nFe/AC の濃度変化は、反応初期段階では AC とほぼ同様の挙動を示し、TCE 初期濃度に対し $1/1000$ の濃度迄まで低下に要する時間は、50 時間程度であった。その後、nFe/AC と AC の濃度変化挙動は乖離し、AC がほぼ横這いに推移したのに対し nFe/AC の TCE 濃度は、定量下限値に向けて徐々に低下した。一方、nFe は、擬一次反応速度式で表される TCE 還元的脱塩素反応挙動^{2),3),4)}で、緩やかな濃度減衰を示し TCE 初期濃度に対し $1/1000$ 濃度に達する迄に 270 時間程度を要した。

nFe/AC は、TCE の吸着と脱塩素反応の両方が起こっていると考えられる。

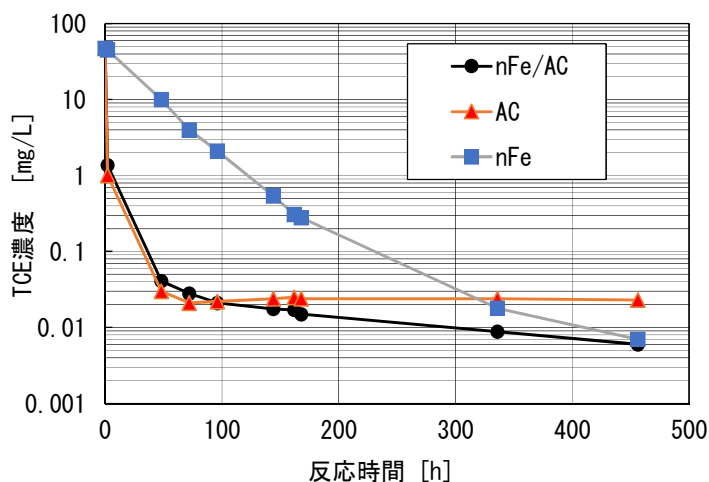


図 5 反応時間に対する TCE 濃度変化

3.2.2 nFe/AC の TCE 還元的脱塩素反応

nFe/AC の TCE に対する反応特性は、AC の吸着作用による初期濃度を急速に一定濃度迄減少させる性質と、一定濃度迄減少した後にも、nFe の還元的脱塩素反応により停滞の無い更なる TCE 濃度減少が継続する性質を有することが分かった。

含浸鉄塩の還元による nFe 添着 AC では、nFe から放出された電子や生成した活性水素が、AC により全体に伝播され、nFe と接触していない TCE も脱塩素と、スピルオーバー効果による水素化分解が起こると報告されている⁹⁾。

今後、さらなる実験的検証が必要と考えるが、我々の nFe/AC も、同じような TCE に対する反応機構の可能性が考えられる。すなわち、図 6 に示す模式図のように、nFe/AC は、nFe と接触する TCE の還元的脱塩素反応^{2),3),4)}と、AC 表面とマクロ孔に担持された nFe から放出される電子と水素の AC 内伝播による nFe に接触していない TCE の還元的脱塩素反応⁶⁾の両方が起こり、TCE はエチレンやエタンまで最終的に変換される^{2),3),4)}と推測される。

4. まとめ

nFe の原位置浄化性能を向上させる目的で、nFe と AC の複合化材を調製して、nFe/AC の構造・物性を評価し、さらに、その TCE 反応特性を調べ以下の知見が得られた。

- (1) 湿式粉碎混合による複合化処理をして得られた nFe/AC は、nFe が AC 表面と、AC のマクロ孔周囲、及びその内部に分布する構造となっている。
- (2) AC 表面とマクロ孔周辺内部の nFe 分布により、nFe/AC は、nFe から放出された電子と水素が、AC 全体へ伝播することによる間接的な TCE 脱塩素反応と、nFe による直接的 TCE 脱塩素反応の両者の還元反応が誘引されている可能性が示唆された。
- (3) nFe/AC は、AC による汚染物質移動の制御機能と電子伝播機能を付与した原位置浄化薬剤の可能性を有すると考えられる。
- (4) nFe/AC の TCE 還元的脱塩素反応のさらなる詳細な検証と、nFe/AC のスケールアップ・量産化を進め、実汚染現場での浄化実証事例の蓄積が、今後の課題である。

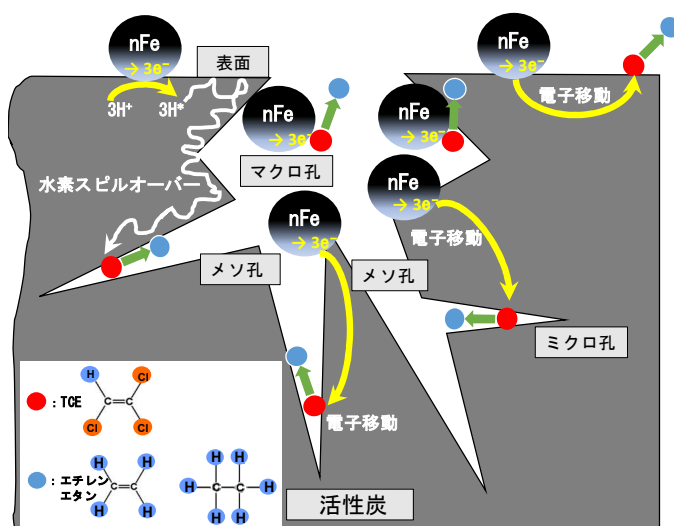


図 6 nFe/AC の nFe 分布と想定される TCE 反応機構

参考文献

- 1) 環境省(令和 2 年 4 月): 区域内措置優良化ガイドブック (改訂版), pp.88.
- 2) 沖中健二、沖田朋子、角屋浩司、上神雅之、今井知之(2003): 鉄粉類を利用した TCE 分解に関する基礎的研究, 第 9 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集, pp.186-187.
- 3) 沖中健二、沖田朋子、角屋浩司、上神雅之(2007): 静置法におけるナノ α -Fe・ Fe_3O_4 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, 水環境学会誌, 30, pp.33 - 37.
- 4) 松井敏樹、角屋浩司(2009): 汚染土壌・地下水を急速浄化するナノ鉄複合粒子, J. Jpn. Soc. Colour Mater., 82, pp.210-213.
- 5) K. Mackenzie, A. Shierz, A. Georgi, F-D. Kopinke(2008): Colloidal Activated Carbon and Carbo-Iron – Novel Materials for In-Situ Ground Water Treatment, Global NEST Journal, 10, pp.54-61.
- 6) F-D. Kopinke, G. Speichert, K. Mackenzie, E. Hey-Hawkins(2016): Reductive dichlorination in water: Interplay of sorption and reactivity, Applied Catalysis B: Environmental, 181, pp.747-753.
- 7) 芳倉太郎(1997): 活性炭による水処理、生活衛生, 41, pp.161-173.
- 8) 山下博史(1990): 活性炭の一般特性と用途について, 資源処理技術, 37, pp.82-86.