

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年4月9日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22360380

研究課題名（和文）地圏環境修復のための動電型反応性バリアシステムの開発

研究課題名（英文）Development of electrokinetic/permeable reactive barrier system for remediation of contaminated groundwater/soils

研究代表者

新苗 正和 (NIINAE MASAKAZU)

山口大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：50228128

研究成果の概要（和文）：汚染土壌を掘削除去することなく原位置で硝酸イオン、六価クロムにより汚染された地下水または土壌を浄化するために、原位置浄化技術である動電学的土壌浄化法と反応性バリア工法を組み合わせた動電型反応性バリアシステム構築のための基礎データを実験を通して取得した。

研究成果の概要（英文）：The fundamental datum for constructing in-situ electrokinetic/permeable reactive barrier system for remediation of groundwater/soils contaminated with nitrate and hexavalent chromium could be obtained through the experiments.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	7,800,000	2,340,000	10,140,000
2011年度	4,600,000	1,380,000	5,980,000
2012年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
総計	13,700,000	4,110,000	17,810,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学、地球・資源システム工学

キーワード：地層汚染修復、汚染土壌浄化技術

1. 研究開始当初の背景

(1) 土壌汚染対策法が平成15年に施行（平成22年改正）されたように、土壌・地下水汚染問題が顕在化し、その対策技術の開発が強く望まれていた。

(2) 揮発性有機化合物などに対する原位置浄化技術は確立されつつあったが、重金属等（第二種特定有害物質）汚染土壌に対しては掘削・除去法のみで実用的な原位置浄化技術は全く確立されていない状況にあった。

(3) 重金属等汚染土壌の原位置浄化技術で

最も期待されるものとして動電土壌浄化法があったが、その技術は確立されておらず、特に六価クロムやヒ素のようなオキシメタルアニオンや硝酸イオンで汚染された土壌・地下水の効果的な浄化は困難であった。

(4) 動電学的土壌浄化技術による硝酸イオンやオキシメタルアニオンを効率的に浄化するためには浄化壁工法など他の原位置浄化技術とのハイブリッド化が強く望まれていた。

2. 研究の目的

- (1) 反応性バリア壁内で効率的に硝酸イオンや六価クロムを無害なアンモニウムイオンや三価クロムにまで還元する還元材の選定および反応条件の決定。
- (2) 動電型反応性バリアシステムを用いた場合の汚染物質の浄化挙動の把握。
- (3) 動電型反応性バリアシステムの構築

3. 研究の方法

- (1) バッチ式試験による各種還元材による硝酸イオン、六価クロムの還元
- (2) バッチ式試験による還元反応に与える pH、還元材濃度等諸因子の影響検討
- (3) カラム式動電型反応セバリア実験装置による浄化性に与える操作因子の影響評価
- (4) 取得データの解析および総合評価によるシステムの構築。

4. 研究成果

(1) 0 価鉄粉により硝酸イオン濃度が初期濃度に比べ約半分減少した。また、窒素の物質収支から、還元された硝酸イオンはほぼ 100%アンモニウムイオンに還元されていることも分かった。一方、マグネタイト、ヘマタイトそしてパイライトを還元材として用いた場合には硝酸イオンの濃度はほとんど変化しない。これらのことから、本研究で用いた 4 種類の還元材のうち、硝酸イオンの還元材として有効なのは 0 価鉄粉のみであり、他の 3 種類の還元材は有効性が低いことが分かった。固液比および初期水相の pH が硝酸イオンの還元に与える影響を検討した結果、pH を 4.5 とした場合では、加える 0 価鉄粉量を多くすることで（固液比を大きくすることで）より多くの硝酸イオンが還元されることが分かった。しかし、40 g の 0 価鉄粉を加えても硝酸イオンの還元率は 50%程度であった。一方、pH を 2.5 とした場合は、固液比に係わらずほぼ 100%の硝酸イオンが還元された。これらの結果から、固液比と水相 pH は 0 価鉄粉と硝酸イオンとの反応に大きな影響を与える因子であり、pH を低くすることで 0 価鉄粉による硝酸イオンの還元反応が促進されることが分かった。また、主な反応生成物はアンモニウムイオンであった。反応終了後の鉄粉の表面は黒い反応生成物に被われていた。この黒い反応生成物は硝酸イオンを加えないブランク実験では生成されなかったことから硝酸イオンと鉄 (Fe^0 または Fe^{2+}) の酸化還元反応により生成されたと考えられる。XRD を用いて反応後の鉄粉を測定した結果、表面反応生成物のスペクトルはマグネタイトのスペクトルパターンとよく一致しており、この結果から鉄粉表面に形成された黒い表面反応生成物はマグネタイトであることが分かった。初期水相中の第一鉄イオン濃度が硝酸イオンの還元に及ぼす影響を検討し

た結果を図 1 に示す。初期水相中の第一鉄イオン濃度が高いほど硝酸イオンの還元が促進することがわかる。この結果は、水相中に第一鉄イオンを加えることにより硝酸イオンの還元に必要な電子が供給されることを意味するが、その電子供給源が水相に加えた第一鉄イオンなのか鉄粉なのかを判断するため、図 1 に示したデータに基づき、第一鉄イオンを加えることによって増加した硝酸イオンの還元量を計算した。その結果から、第一鉄イオンを加えることで硝酸イオンの還元が促進されるものの、その際の主な電子供給源は第一鉄イオンではなく 0 価鉄粉であると考えられた。

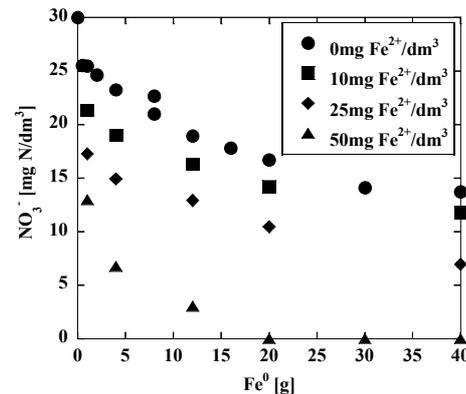


図 1 初期水相中第一鉄イオン濃度が硝酸イオンの還元に及ぼす影響

(2) 反応性バリアにおける 0 価鉄粉の割合が硝酸イオンの還元効率に与える影響を検討するため、0 価鉄粉の割合が 80% (80%反応性バリア) と 5% (5%反応性バリア) の場合でカラム型動電型反応性バリア実験を行った。例として、80%反応性バリアを用いた場合の結果を図 2 に示す。80%反応性バリアを用いた場合は、窒素のほとんどは陰極槽にてアンモニウムイオンとして回収され、約 80 時間で窒素の回収が完了していることがわかる。この実験結果は、負の電荷を持つ硝酸イオンがイオン移動により陽極槽に向かって移動し、反応性バリアを通過する過程で 0 価鉄粉により還元され、還元生成物であるアンモニウムイオンが再びイオン移動によって今度は陰極槽方面に移動、そして最終的には陰極槽で回収されていることを示している。さらに、陽極槽で硝酸イオンがほぼ検出されていないことから、80%反応性バリアを用いた場合は NO_3^- が反応性バリアを通過する間にほぼ全ての硝酸イオンがアンモニウムイオンへと還元されていることがわかる。5%反応性バリアを用いた場合も、80%反応性バリアを用いた場合とほぼ同様に、100 時間通電すること

で窒素の回収が完了した。しかし、80%反応性バリアを用いた場合と異なり、陽極槽で全窒素の約 30%に相当する硝酸イオンが回収された。このことから5%反応性バリアを用いた場合は、硝酸イオンが反応性バリアを通過する間に0価鉄粉と硝酸イオンとの還元反応が十分に起こらず、その結果、約 30%の硝酸イオンが反応性バリアを通過したことがわかる。

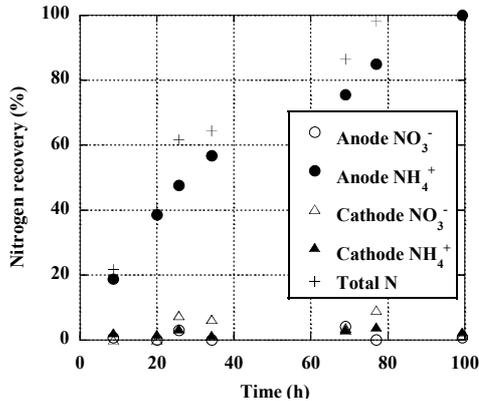


図2 陽極槽と陰極槽における窒素の回収率 (80%反応性バリア, 陽極槽の初期 pH 2.5)

陽極槽の初期 pH を 4.5 とすることで反応性バリアを通過する硝酸イオンの割合が増加した。そして、反応性バリアを通過する硝酸イオンの増加に伴い、陰極槽で回収されるアンモニウムイオンが減少していた。このことは、陽極槽の pH を 4.5 とすることで反応性バリア中の土壌 pH も高くなり、その結果、酸により促進される0価鉄粉と硝酸イオンとの還元反応が遅くなったことを意味している。動電学的土壌浄化法を用いた場合、陽極では水の電気分解により水素イオンが生成される。この動電学的土壌浄化法の特徴は、0価鉄粉による硝酸イオンの還元を考える際には好都合である。

(3) 還元材として鉄粉を用いた際の六価クロムの還元初期 pH が与える影響を検討した。初期 pH 2.5 の場合では、0.55m²/80ml と少量の鉄粉の添加量でほぼ 100%の六価クロムが還元されているのに対し、初期 pH 4.5 の場合は、約 20%しか還元されていないのがわかる。また、初期 pH に関らず、反応後の水相に三価クロムは検出されず、沈殿または共沈していると考えられるため、動電学的反応性バリア法に適用した際には還元された三価クロムをバリア内で回収することができると考えられる。

次に、還元材としてマグネタイトを用いた場合、鉄粉と同様に初期 pH を低くすることによって六価クロムの還元は進行した。また、反応終了後の水相には三価クロムは検出されなかったため、マグネタイトを用いても還

元された三価クロムをバリア内で回収することができると考えられる。しかし、同じ添加量と比較するとマグネタイトの還元能力は鉄粉に比べて劣るため、還元能力という観点からすると鉄粉の方がマグネタイトより優れていることが分かった。

図3に、六価クロムを添加せずに鉄粉あるいはマグネタイトから溶出する第一鉄イオンの量を測定した結果を示す。初期 pH が 2.5 の場合に鉄粉からは多量の第一鉄イオンが溶出しているのに対し、マグネタイトからは第一鉄イオンの溶出が起こらないことがわかる。

酸によって多量の第一鉄イオンを溶出する鉄粉の特徴は、以下に示す2つの理由から動学的反応性バリアに用いる還元材としては好ましくないと考えられる。まず一つ目の理由は、第一鉄イオン自体が赤水やサビの原因となることである。実際、このことが理由で、浄水においては鉄及びその化合物に対する環境基準 (0.3mgFe/L) が設定されている。そして二つ目の理由としては、第一鉄イオンによって六価クロムは容易に還元されることである。正電荷を有する第一鉄イオンは陰極方向へ移動し、陽極方向に移動してくる六価クロムと反応性バリア外で反応する。つまり、鉄粉を還元剤として反応性バリアに用いた場合は、三価クロムを反応性バリアの中で回収することは極めて難しいと考えられる。

一方、マグネタイトを還元剤として用いた場合は、第一鉄イオンの溶出がなかったことから六価クロムはマグネタイトの表面で還元されていると思われる。つまり、反応性バリア内にて三価クロムを回収することが可能と考えられた。

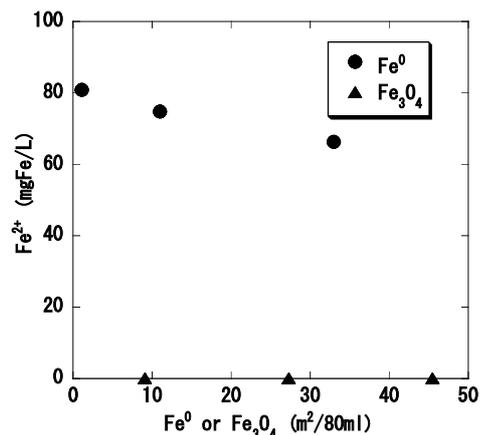


図3 酸により還元剤から溶出する Fe²⁺濃度 (六価クロムは未添加)

次に活性炭を還元剤として検討した。各 pH における六価クロムの水相残存濃度および水相中に放出された三価クロムの濃度を測定した結果、pH 1.0 では 30 分後にほぼすべて

の六価クロムが水相から除去されたのに対して、pH6.0では60分後でも約70%の六価クロムが水相に残存していた。つまり、六価クロムの水相からの除去速度はpHが低いほど早いことが分かった。さらに、三価クロムが沈殿物を形成しないpH1.0~pH3.0の範囲の実験で用いた活性炭に吸着している六価クロム(VI)をアルカリ抽出法(米国環境保護庁のEPA Method 3060A)により抽出し、活性炭に吸着した全クロムに六価クロムが占める割合を計算したところ、水相から除去された六価クロムの90%以上が三価に還元された状態で吸着していることが分かった。

活性炭のような粉体還元材による六価クロムの還元反応においては、六価クロムが活性炭に吸着するプロセス、そしてその後の吸着した六価クロムが活性炭によって還元される2つのプロセスを考える必要がある。活性炭への六価クロムの吸着は、低いpH条件下で促進され、それは活性炭の表面電荷、および負の電荷を有する六価クロムの吸着において競合を起こす水酸化物イオンの濃度の両観点から説明することができる。また、活性炭の表面にはフェニール基などの還元能力を有する種々の官能基が存在し、六価クロムのこれらの反応基との反応は低いpH条件下にて促進されることが知られている。このように、六価クロムの還元速度に与えるpHの影響は、クロム(VI)の活性炭への吸着の観点からも、活性炭との酸化還元反応の観点からも支持されるものである。

三価クロムが沈殿物を形成しないpH1.0~3.0の範囲で60分後に水相に放出された三価クロム(III)の濃度を見ると、pH1.0では水相から除去された六価クロムの約80%に相当する40mg/Lの三価クロムが水相に放出されたのに対して、pH2.0では約60%に相当する30mg/Lの三価クロムが、pH3.0では約6%に相当する2.9mg/Lの三価クロムが水相に放出された。このことから、生成した三価クロムの活性炭への吸着性は、pHが高くなるにつれて大きくなることが分かった。これは、先ほど述べた六価クロムの活性炭への吸着と同様に、活性炭の表面電位および正電荷を有する三価クロムと競合を起こす水素イオンの濃度の観点から説明できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

① 鈴木祐麻、守部真以、森脇康平、新苗正和、動電学的反応性バリアシステムを六価クロム汚染土壌の処理に適用する際に用いる還元材の選定、Journal of MMIJ、査読有、Vol.129、No.1、2013、pp.36-41

② Tasma Suzuki、Yukinori Oyama、Mai Moribe、Masakazu Niinae、An Electrokinetic/Fe⁰ permeable reactive barrier system for the treatment of nitrate-contaminated subsurface soils、Water Research、査読有、Vol.46、2012、pp.772-778

③ Tasma Suzuki、Mai Moribe、Yukinori Oyama、Masakazu Niinae、Mechanism of nitrate reduction by zero-valent iron: Equilibrium and kinetics studies、Chemical Engineering Journal、査読有、Vol.183、2012、pp.271-277

[学会発表] (計9件)

① 守部真以、動電学的反応性バリア法による六価クロム処理のための還元材の選定、環境資源工学会第129回例会、2012年11月15日、山口大学吉田キャンパス(山口市)

② Tasma Suzuki、electrokinetic / reactive barrier system for the treatment of nitrate in groundwater、XXVI International Mineral Processing Congress、2012年9月25日、ニューデリー市、インド

③ 鈴木祐麻、動電学的反応性バリア法による土壌・地下水浄化、資源・素材2012、2012年9月13日、秋田大学(秋田市)

⑤ 守部真以、動電学的反応性バリア法による六価クロムの還元処理、資源・素材学会平成24年度春季大会、2012年3月27日、東京大学本郷キャンパス(東京都)

⑥ Tasma Suzuki、Electrokinetic / Reactive Barrier System for the Treatment of Nitrate in Ground Water、East Asian Resources Recycling Technology、2011年11月1日、高雄市、台湾

⑦ 守部真以、鉄粉による硝酸イオンの還元メカニズム、資源・素材2011、2011年9月28日、大阪府立大学百舌鳥キャンパス(堺市)

④ 大山幸記、動電型反応性バリア法による硝酸イオンの還元処理、資源・素材2011、2011年9月28日、大阪府立大学百舌鳥キャンパス(堺市)

⑧ 大山幸記、動電型反応性バリアシステムによる硝酸イオンの還元、環境資源工学会第126回例会、2011年6月2日、関西大学千里キャンパス(吹田市)

⑨ 守部真以、鉄粉による硝酸イオンの還元反応におけるpHおよびFe²⁺濃度の影響、環境資源工学会第126回例会、2011年6月2日、関西大学千里キャンパス(吹田市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

新苗 正和 (NIINAE MASAKAZU)

山口大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：50228128

(2) 研究分担者
なし ()
研究者番号 :

(3) 連携研究者
なし ()
研究者番号 :