

フenton反応による揮発性有機化合物の分解速度

田熊 保彦^{*1)} 加藤 茂^{*2)} 小島 紀徳^{*2)}

Reaction Rate in Decomposition of Volatile Organic Compounds Using Fenton's Reaction

Yasuhiko Takuma^{*1)}, Shigeru Kato^{*2)}, Toshinori Kojima^{*2)}

キーワード: 土壌汚染, フenton反応

Key word : Soil pollution, Fenton's reaction

1. はじめに

トリクロロエチレン(TCE)やテトラクロロエチレンなどの揮発性有機化合物 (VOCs: Volatile Organic Compounds)は、不燃性の液体で脂質の溶解能が高いことから、IC 基盤や電子部品の洗浄、金属部品の前処理洗浄、ドライクリーニング等、様々な事業所や生産工程で用いられてきた。しかし、これらは不適切な取り扱い等により環境中に漏洩し、土壌・地下水の汚染の原因物質となっている。このような汚染は、人の健康に悪影響を及ぼす危険性があるのはもちろんのこと、土地の再開発等を妨げる要因にもなっている。

揮発性有機化合物による土壌・地下水汚染への対策としては、原位置抽出と掘削除去が主に用いられているが、これらの方法では抽出・掘削後の汚染物質の除去・無害化が必要になる。また、掘削除去については建築物の存在する場所では使用しにくいという問題もある。このようなことから、近年ではバイオレメディエーションや化学的酸化分解といった原位置分解法も徐々に使用されるようになってきている。

著者らはこれまで、化学的酸化分解のひとつであるフenton反応による TCE 汚染土壌・地下水の浄化についての研究を行ってきた^{(1),(2)}。これらの結果から、 Fe^{2+} によりフenton反応を生じさせた場合、TCE を高速度に分解することができ、また過酸化水素が存在すれば、 Fe^{2+} が消費された後も、表 1⁽³⁾の(6)及び(7)の反応が生じるため、反応速度は低下するものの、TCE の分解反応が継続して生じる可能性を示した。このことは、 Fe^{3+} を使用した場合でも、 Fe^{2+} を使用した場合と同様の反応が生じることを示す。ただし、 Fe^{3+} を用いた場合、 Fe^{2+} によるフenton反応とは異なる反応が生じているという報告⁽⁴⁾もある。このため、本報では Fe^{3+} を用いた場合の実験結果と、前報⁽²⁾の結果を比較することで、使用するイオンの違いによる反応の違いを検討した。

2. 実験方法

濃度の異なる過酸化水素水溶液(0.09, 0.18, 0.44, 0.88, 1.8mol/L) 5mL を試験管に入れ、そこに TCE(7.7mmol/L)を含有した硫酸第一鉄水溶液(1.0, 2.0, 4.0, 20, 40mmol/L)もしくは TCE を含有した硫酸第二鉄水溶液(1.0, 2.0, 4.0mmol/L) 5mL を混合した。この時間を反応開始時間とした。ここで、以上に示した濃度は試料調製時のものであり、反応中の濃度はこの半分となる。これらの溶液は実験に際して水浴中で反応温度である 25°C に保った。

指定時間後、ヘキサン 5mL で残留 TCE を抽出した。抽出した残留 TCE を、GC-FID(島津製作所 GC-12A)を用いて定量分析した。

3. 結果と考察

フenton反応による TCE 分解反応における、TCE 残留濃度比の経時変化を図 1 に示した。 Fe^{2+} を用いた場合の反応では、反応初期(反応時間 0 秒)で TCE 残留濃度が大きく減少しているが、 Fe^{3+} を使用した場合にはこのような減少は見られない。 Fe^{2+} を使用した場合に TCE 濃度が大きく減少する理由として、前報⁽²⁾では表 1 の反応 1 が比較的高速度の反応であり、また OH ラジカルによる TCE の分解反応(反応 3)

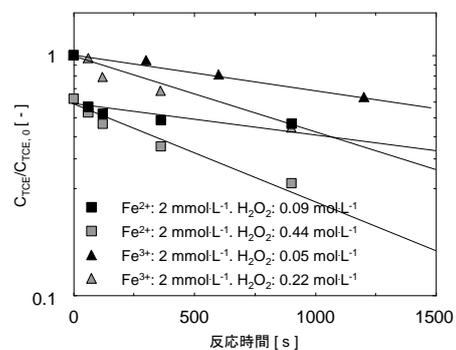


図1. フenton反応におけるトリクロロエチレンの経時変化

^{*1)}資源環境グループ^{*2)}成蹊大学理工学部物質生命理工学科

表1. フェントン反応⁽³⁾

No.	Equation	Rate Constant ($l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)
(1)	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^- + HO\cdot$	37 - 76
(2)	$Fe^{2+} + HO\cdot \rightarrow Fe^{3+} + HO^-$	2.3 - 5×10^8
(3)	$HO\cdot + TCE \rightarrow Products$	3.3 - 4.4×10^9
(4)	$H_2O_2 + HO\cdot \rightarrow H_2O + HO_2\cdot$	1.2 - 4.5×10^7
(5)	$Fe^{2+} + HO_2\cdot \rightarrow Fe^{3+} + HO_2^-$	0.72 - 1.2×10^6
(6)	$Fe^{3+} + HO_2 \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2$	0.2 - 10×10^5
(7)	$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2\cdot + H^+$	10^{-3} - 10^{-2}

も同様に高速度の反応であることから、 Fe^{2+} と過酸化水素水溶液との混合とほぼ同時に TCE が分解するためであると推定した。このことは、 Fe^{3+} を使用した場合に、そのような濃度減少が生じないことから支持される。

また、前報では TCE 残留濃度減少の傾きから擬 1 次反応速度定数を求めた(ただし、図 1 のように初期の減少分は除外し、直線的に減少している部分を使用した)が、ここでの反応は「1.はじめに」でも記したように、表 1 の(6)及び(7)により生じた Fe^{2+} により反応が進行しているものと推定した。この場合、鉄イオン(Fe^{2+} 又は Fe^{3+})の違いは、反応速度に影響を与えない(すなわち、同濃度の鉄イオンでは、 Fe^{2+} 又は Fe^{3+} のどちらを用いた場合でも、同等の反応速度が得られる)。このため、以下ではいくつかの鉄イオン濃度及び過酸化水素濃度での反応速度の比較を行なう。

図 2 に擬 1 次反応速度定数と過酸化水素濃度の関係を示す。反応速度定数は鉄イオンの種類によらず、過酸化水素濃度に対して同一直線上にプロットされる。

次に、 Fe^{2+} または Fe^{3+} 濃度と擬 1 次反応速度定数の関係を図 3 に示した。過酸化水素濃度が異なるため、反応速度の直接の比較はできないが、 Fe^{2+} と Fe^{3+} のどちらを用いた場合でも、鉄イオン濃度の上昇に対して、反応速度定数はほぼ同一の傾きとなった。

以上のように、 Fe^{2+} 及び Fe^{3+} のいずれでも、それぞれの反応種の濃度変化に対して、反応速度の変化は同様であることから、2つの反応は同様のものと考えられる。すなわち、 Fe^{2+} を用いた場合は、反応の開始段階で(1)及び(3)の反応により、TCE 濃度が急速に減少するという違いはあるものの、それ以外の部分では Fe^{2+} と Fe^{3+} のどちらでも同様の反応が生じているものいえる。

4. まとめ

反応(6)及び(7)により、 Fe^{3+} が Fe^{2+} になるためにフェントン反応が継続していることを確認した。短時間での土壌処理が必要とされる場合には、 Fe^{2+} を投入し続け、反応速度を維持する必要があるが、それが不要な場合には、反応(6)及び(7)を有効に利用し、環境中への鉄イオンの投入量を抑えるといった適用方法も考えられ、目的に応じた処理方法を提案できる可能性がある。同時に反応の管理を適切に行なうことで環境への負荷を低減できる可能性もある。

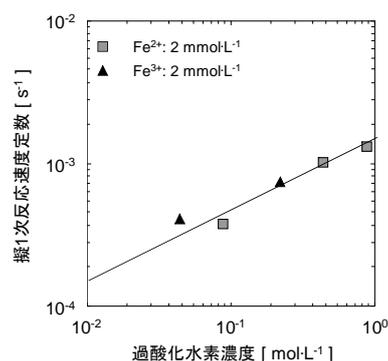
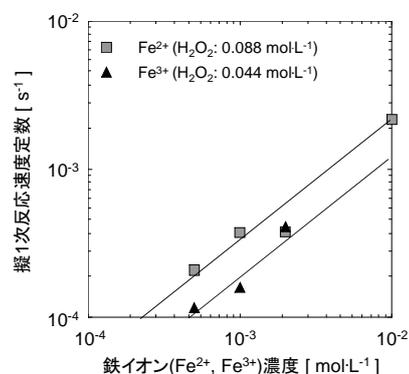


図2. 過酸化水素濃度と反応速度の関係

図3. 鉄イオン(Fe^{2+} 又は Fe^{3+})濃度と反応速度の関係

(平成 20 年 7 月 4 日受付, 平成 20 年 7 月 23 日再受付)

文 献

- (1)田熊保彦, 加藤茂, 小島紀徳:「フェントン反応によるトリクロロエチレン分解の反応速度式推定」, 環境技術, Vol.36, No.3, pp.198-205 (2007)
- (2)田熊保彦, 福田加代子, 川田幸平, 加藤茂, 里川重夫, 小島紀徳:「鉄粉を用いたフェントン反応によるトリクロロエチレンの分解反応速度」, 化学工学論文集, Vol.34, No.2, pp.309-312 (2008)
- (3)Weeks, Katherine R., Bruell, Clifford J. and Mohanty, Nihar R.: "Use of Fenton's reagent for the degradation of TCE in aqueous systems and soil slurries", Soil and Sediment Contamination, Vol.9, No.4, pp.331-345 (2000)
- (4)Teel, Amy L., and C. P. Huang: "Degradation of carbon tetrachloride by modified Fenton's reagent", Journal of Hazardous Materials, Vol.B94, pp.179-189