

(S2-23) 特殊鉄粉による BHC の処理

○横山圭一¹・鎌田雅美²・上原大志²

¹ジオテクノス株式会社・²DOWA エコシステム株式会社

1. はじめに

ヘキサクロロシクロヘキサンはベンゼンヘキサクロリド（以下、BHC と表記）とも呼称される。BHC は 8 種の立体異性体が存在し、中でも γ -BHC(1 α ,2 α ,3 β ,4 α ,5 α ,6 β -benzenhexachloride：リンデンと呼ばれる)は殺虫効果を見いだされて以来、農薬として広く用いられていた。

国内では γ -BHC は単体ではなくその他の異性体との混合物として商品化されたが、 β -BHC は γ -BHC と比べて殺虫効果は低い、毒性は数倍高く問題視されている。また、BHC は自然環境下において分解性が低い。

農薬として用いられた場合、食物連鎖によって人体へ摂取される可能性があることから国内では 1971 年より使用が禁止された。

筆者らはこれまで、BHC が残留した土壌や地下水に対して、適切かつ低コストで浄化が実現できる処理技術について研究を行い、鉄粉による BHC 処理は有用であると考えた。

本研究では特殊鉄粉による BHC 処理方法を既報¹⁾に引き続き紹介するとともに、分解阻害要因及び処理効率の向上について検討を行ったので報告する。

2. BHC 分解用特殊鉄粉

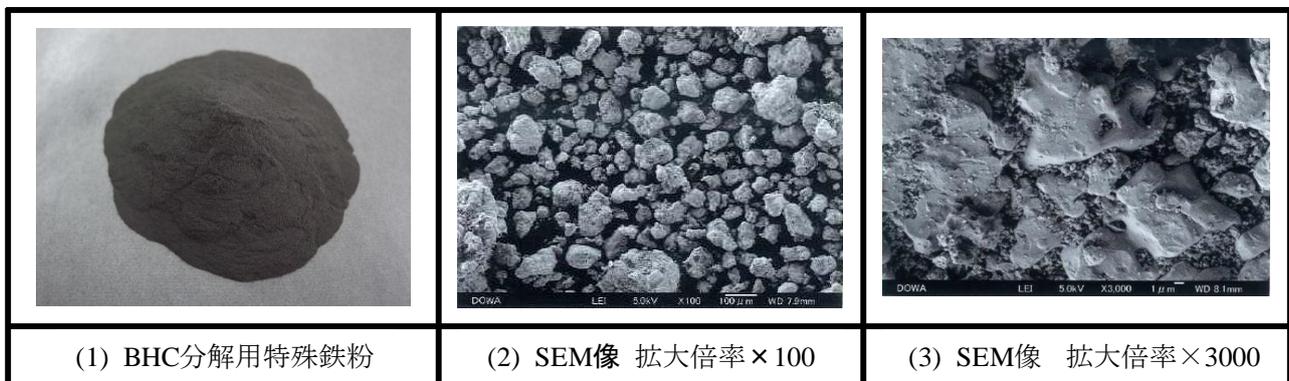
2.1 BHC 分解用特殊鉄粉の特徴

筆者らは BHC 分解処理が可能な鉄粉について開発を行ってきた。これまで開発を行ってきた VOCs 分解鉄粉の原料鉄粉の性状及び加工法の中から再検討し、BHC 分解用特殊鉄粉を作製した。本研究で使用した特殊鉄粉の基本物性を下記表 1 に、外観及び SEM 像を下記表 2 に示す。

表 1 BHC 分解用特殊鉄粉の基本物性

BET [m ² /g]	嵩密度 [g/mL]	粒度分布 [μm]		
		D10	D50	D90
2.0	2.3	9.1	30.2	34.0

表 2 BHC 分解用特殊鉄粉とその SEM 像



Dechlorination process of hexachlorocyclohexane by specialty iron powder

¹Keiichi Yokoyama, ²Masami Kamada, ²Taishi Uehara (¹GEOTECHNOS CO.,LTD., ²DOWA ECO-SYSTEM CO., LTD.)

連絡先：〒136-0071 東京都江東区亀戸 2-22-17 日本生命ビル 3 階 ジオテクノス株式会社

TEL : 03-3683-5141 FAX : 03-3683-5142 E-mail : yokoyak6@dowa-eco.jp

2.2 BHC 分解能力の確認

BHC 分解用特殊鉄粉の分解性能評価を図1の方法にて行った。

残留農薬試験用として入手が可能である α 、 β 、 γ 、 δ の4種類の異性体を用いて実施した。

α 、 β 、 γ 、 δ -BHC それぞれ 2 mg/L の試験用模擬水を調製し、分解試験を行った。

BHC の分解については、BHC 濃度の経時変化及び脱塩素化に伴う副生成物(ベンゼン)の生成によって評価した。

本研究での特殊鉄粉による BHC の分解反応は既報^{1)・2)}と同様に一次反応で表わせると仮定する。

$$C = C_0 \times e^{-kt}$$

C_0 : BHC 初期濃度

C : 反応時間 t における BHC 濃度

t : 反応時間[h]

k : 見かけ上の反応速度定数[h⁻¹]

上記式より算出した各異性体の分解速度定数・半減期及び分解率を表3に示す。

また図2に β -BHCの分解とそれに伴うベンゼンの生成について示す。

表3 特殊鉄粉による BHC の分解能力

異性体	分解速度定数 k [h ⁻¹]	半減期[h]	分解率[%]
α -BHC	1.5	1.0	99.9
β -BHC	1.6	1.1	99.1
γ -BHC	1.6	1.1	99.9
δ -BHC	1.5	1.0	98.9

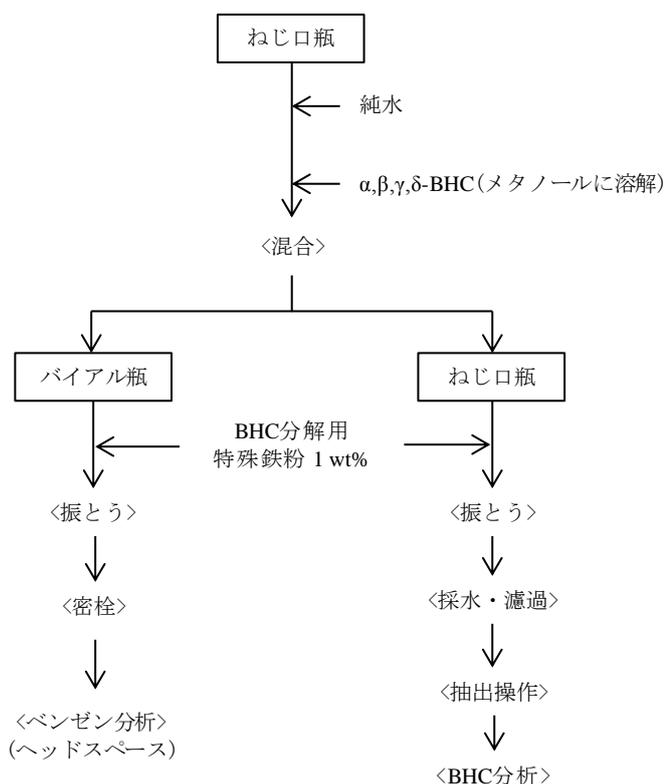


図1 BHC分解試験フロー図

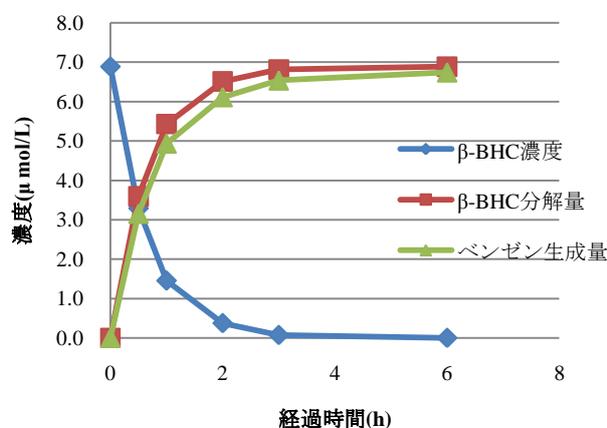


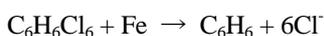
図2 特殊鉄粉による BHC 分解とベンゼンの生成の関係

2.3 特殊鉄粉による BHC の分解機構

特殊鉄粉による BHC 分解反応での副生成物はベンゼンの他に環状化合物や直鎖化合物、それらに塩素が結合した化合物も想定されるが、BHC の分解速度が速く、ベンゼン以外の副生成物をターゲットにしたリアルタイムの分析が困難であった。図2の結果より時系列の BHC の分解量推移に対してベンゼンの生成量推移が同一測定時においてわずかに少なく、BHC からベンゼンへと分解する際に、一時的に何らかの中間体を經由している可能性も考えられる。

BHC の分解、及び副生成物であるベンゼンの生成が停止した時点で分析を行ったところ、ベンゼン・塩化物イオン以外の副生成物は検出されなかった。

BHC の特殊鉄粉による脱塩素反応は下記のように想定される。



BHC の特殊鉄粉による分解の過程において一時的にベンゼン以外の化合物を經由する可能性もあるが、最終的にはベンゼンと塩化物イオンに分解され、その他の副生成物はごくわずかである。

3. 鉄粉による BHC 分解の阻害要因

特殊鉄粉による BHC 分解の阻害要因として考えられる pH・溶存イオン及び TOC が与える影響について調査を行った。

試験方法を図 3 に、試験条件を表 4 に示す。

試験液の pH 調整には塩酸及び水酸化ナトリウム、イオン添加には硫酸ナトリウム及び硝酸カリウム、TOC 調整には有機炭水化物を使用した。

表 4 阻害要因検討試験条件

要因	試験水準
pH	4/6/8/10/11/12
溶存イオン (SO ₄ ²⁻ /NO ₃ ⁻)	0/0.001/0.01/0.1(mol/L)
TOC	0/200/400(mg/L)

BHC 分解についてはベンゼンの生成量にて判断した。図 4~7 に pH・溶存イオン・TOC の影響によるベンゼン生成量(BHC 分解量)を示す。

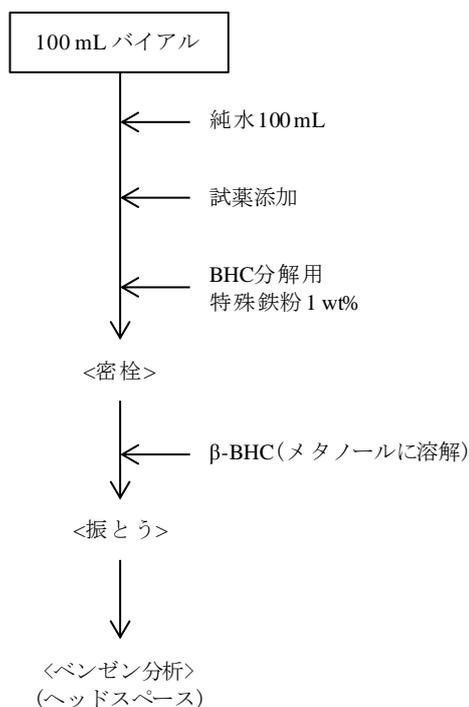


図 3 阻害要因検討試験フロー図

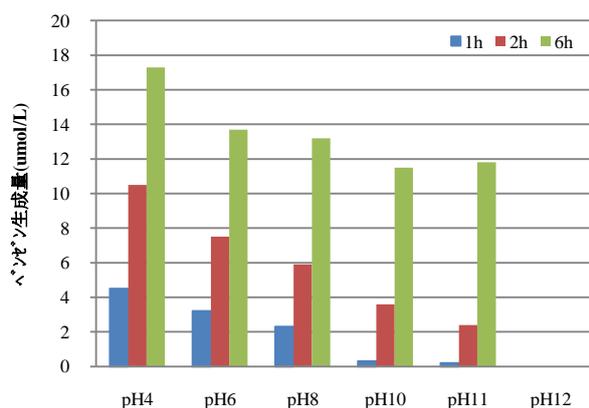


図 4 pH の影響

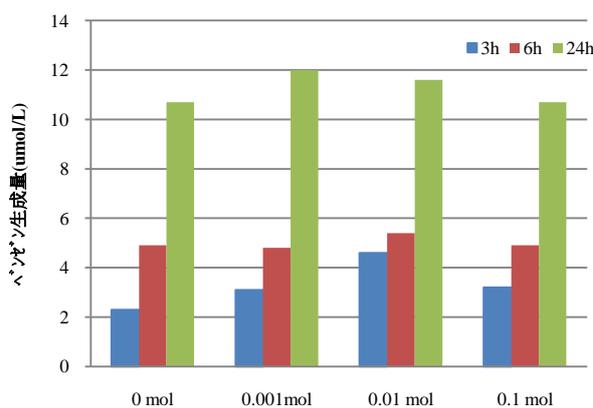


図 5 SO₄²⁻ の影響

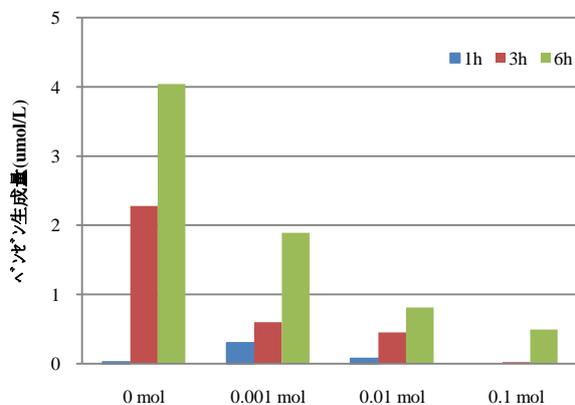


図 6 NO₃⁻ の影響

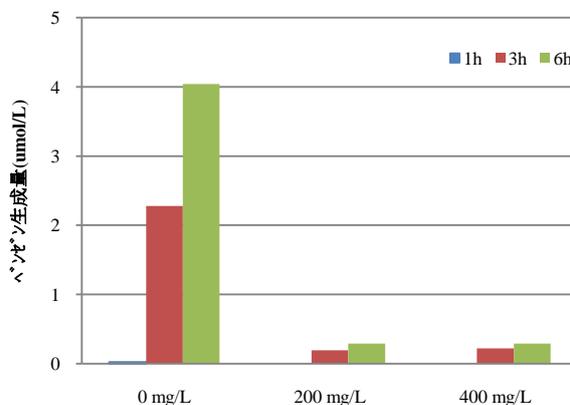


図 7 TOC の影響

強アルカリ性(pH>12)では特殊鉄粉による BHC の分解反応においてベンゼンの生成が確認できなかったが、BHC の残存がなかった。これはアルカリ性条件下で脱塩酸する BHC の特性が影響していると考えられ、強アルカリ下では特殊鉄粉による BHC の分解効果についての判断はできなかった。

pH9~pH11 の範囲ではベンゼンの生成が確認できているので特殊鉄粉による BHC の分解は起こっているが、pH12 条件の場合と同様に正確な分解量、速度についての議論は困難である。

また、本研究で試験した範囲の酸性側では特殊鉄粉による分解反応を阻害するような影響は見られなかった。

硫酸イオンについては大きな阻害は見られなかったが、硝酸イオンが過剰であると BHC の分解が起らない傾向にあった。TOC に関しても濃度が高いと BHC の分解を阻害する傾向にあった。

4. 土壌処理方法の検討

4.1 BHC 汚染土壌に対しての直接鉄粉混合

筆者らは既報¹⁾で、BHC 汚染土壌に特殊鉄粉を混合する処理方法では、水系より分解効果が小さいと発表した。BHC 分子は土壌中での移動が少なく、鉄粉との接触機会が少ないことから分解が進行しないことが主要因であると考えた。

鉄粉混合後に土壌の混練を繰り返すことにより、再度 BHC 分子と鉄粉の接触機会を作ることによって分解が進むという効果は得られたが、最終的な分解率は 90%程度と水系より劣る結果となった。

本研究では、特殊鉄粉による水系での BHC の高い分解性能に注目し、洗浄溶脱処理に適用できるか検討した。

4.2 BHC 汚染土壌の抽出処理

水系では上記の通り、特殊鉄粉による BHC の分解は高い効果が得られている。汚染土壌に特殊鉄粉を直接混合・混練するよりも BHC を抽出し、抽出液を洗浄する方が分解率及び処理効率上がるのではないかと考え、検討した。

図 8 のフローにて抽出試験を行った。抽出回数による BHC 濃度変化を図 9 に示す。

抽出液は特殊鉄粉により BHC 分解処理を行った。

抽出 1 回で BHC 濃度は 63%低減し、その抽出液中の BHC は特殊鉄粉混合により 99%分解できた。汚染土壌より洗浄処理を行った洗浄液の鉄粉処理は、標準液と同様の高い効果が得られることが確認された。

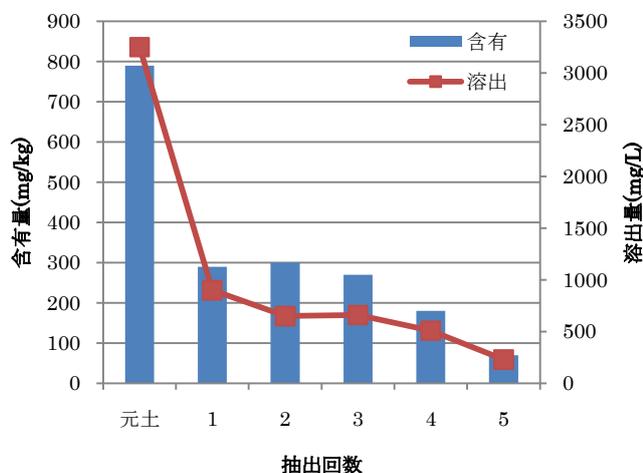


図 9 抽出回数による BHC 濃度変化

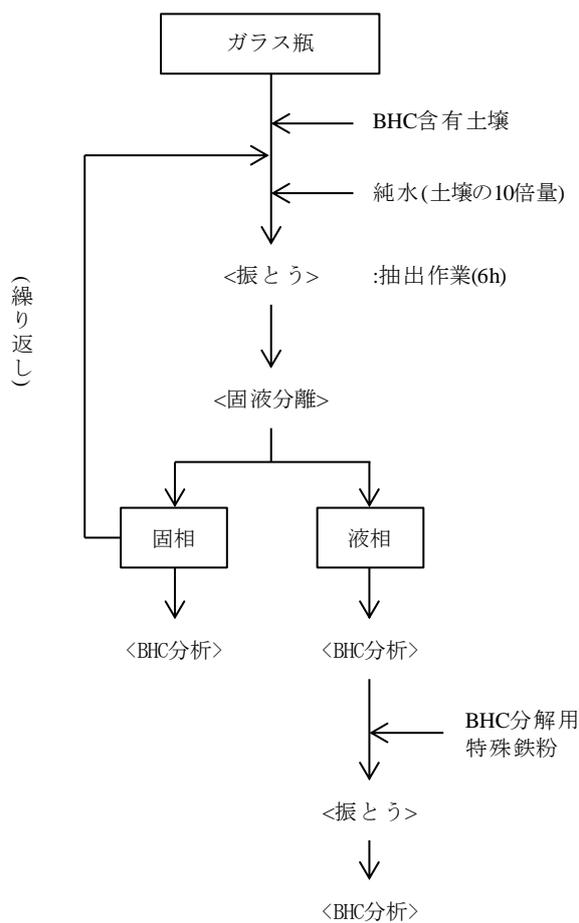


図 8 抽出試験フロー図

5. まとめ

- BHC 分解用特殊鉄粉は水系において α 、 β 、 γ 、 δ の 4 種類の異性体すべてで分解速度定数が大きく、BHC の分解効果があることが確認された。
- 特殊鉄粉による BHC 分解過程で発生する副生成物は最終的にはベンゼンと塩化物イオンであり、発生するベンゼンは微生物処理や吸着処理、または曝気処理などで除去することが可能である。
- 特殊鉄粉による BHC の分解処理において、水質(pH・溶存イオン・TOC)を考慮する必要がある。
- BHC 汚染土壌より水抽出を行った洗浄水中の BHC は、特殊鉄粉により標準液と同等の分解処理が可能である。また、液形態で処理を行うことにより副生成物であるベンゼンの除去もしやすくなり、BHC 汚染土壌の汚染低減が可能である。
- 特殊鉄粉での BHC の分解処理は汚染土壌に直接鉄粉を混合するよりも水系での処理の方が処理プロセスの簡便さ、分解に要する時間の観点で有利である。抽出効率を上げることができれば土壌としての処理効率も上げることが可能となるので、抽出方法、条件については引き続き検討を行う余地がある。

6. 参考文献

- 1) 上原大志ほか(2009):「農薬(HCH)汚染土壌の分解処理について」,第 15 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する講演集,p718-724
- 2) 鎌田雅美ほか(2005):「土壌浄化用鉄粉の分解性能について」,第 11 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する講演集,p261-264
- 3) S. S. Zinovyev, N.A. Shinkova, A. Perosa, P. Tundo(2004): Dechlorination of lindane in the multiphase catalytic reduction system with Pd/C, Pt/C and Raney-Ni, Applied Catalysis B:Environmental,47 27-36