FFC国際フォーラム2009

Decontamination of Lake Bottom Sludge by FFC Ace/Ceramics FFC エース・セラミックスは湖沼のヘドロを浄化できるか?



Yoichi Nakano

1.はじめに

FFCエースは農耕地の土壌の改質、ヘドロ化し た海域、河川などのヘドロの浄化、アマモ場の底 質改善などが報告されている。FFCエースに存在 する Fe²⁺ および Fe³⁺ がどのようにそれらの底質改 善に寄与しているのだろうか?FFCエースの底質 改善機構を調べるために、ヘドロとして湖沼およ



び河口干潟の底質を採取し、実験室内でその浄化 機能を調べた。また、Fe²⁺ および Fe³⁺ の存在状態 を分析することが可能な、メスバウアー分光分析 法によって底質中の鉄イオンの状態についても検 討した。

また、蒸留水中の FFC エース中の Fe²⁺ および Fe³⁺の溶出、構造変化についても検討した。これ らの結果から、FFC エースにおける湖沼のヘドロ が浄化できるか、その可能性について検討した。

2. 実験方法

① FFCエースの添加による底質中の酸化還元電位、 硫化水素発生に対する影響

湖沼の底質は水槽に FFC 添加系列と無添加系列に 100 リットルずつ投入した。FFC 添加系列には 7 リットルの FFC エースを重層した。深さ方向の酸 化還元電位の挙動を調べた。(写真 1)メスバウアー 分光分析法によって底質中の Fe²⁺ および Fe³⁺ の存

Department of Chemical and Biological Engineering, Ube National College of Technology Yoichi Nakano and Shiro Kubuki

宇部工業高等専門学校物質工学科 中野 陽一、久冨木 志郎



Shiro Kubuki

1. Introduction

FFC Ace, Ferrous Ferric Chloride, is reported to have effects of improving farmland soil and of purifying polluted sea or river bottom sediments. However, the effects of Fe²⁺ and Fe³⁺ contained in FFC Ace on polluted materials have not been revealed.

In order to investigate the purifying mechanism of FFC Ace on the polluted materials, Oxidation-Reduction Potential (ORP) and H_2S concentration were respectively measured for sediments of Lake sediment and River sediment.

The structural change of FFC Ace occurred by mixing with the sediments was investigated by ⁵⁷Fe-Mössbauer Spectroscopy and X-ray diffractography (XRD).

2. Experimental

1) ORP and H_2S concentration measurements of Lake and River sediments after adding FFC Ace One hundred litter sediment taken from Lake was poured into a water bath. After FFC ace (7L per bath) was added into the sediment, ORP was measured in depth direction. In the case of H_2S concentration measurement, River sediment and sea water were installed into a 500 ml planter. H_2S concentration of interstitial water was measured in order to investigate the mechanism of ORP increasing effect.

2) Chemical Environment of Fe²⁺ and Fe³⁺ in FFC Ace revealed by ⁵⁷Fe-Mössbauer Spectroscopy and X-ray diffractography(XRD) 在状態を分析した。FFCエースを添加後酸化還元 電位が回復する機構として、硫化水素(H₂S)と Fe²⁺ との反応に注目した。硫化水素が発生しやす い条件にするために、河口干潟の底質を 500ml の プランターに移し、海水水槽に静置した。底質の 間隙水中の硫化水素濃度を測定した。構造解析で は FFCエースの鉄イオン (Fe²⁺、Fe³⁺)の含有割 合をメスバウアー分光法を用いて測定した。また 常盤湖の底質に FFCエースを添加し、その底質の 構造変化についてメスバウアー分光分析、粉末 X 線回折 (XRD) を行った。

② FFC エースが水質に与える影響と Fe イオンの 構造変化

FFCエースの Fe イオンに着目しており、蒸留水に 浸漬させることで Fe²⁺ および Fe³⁺ イオンがどのよ うに状態変化するかを ⁵⁷Fe-Mössbauer 分光にて測 定した。

3. 結果及び考察

FFCエースを湖底の底質に添加することにより表 層から 10cm までの酸化還元電位が回復した。(図 1)FFCエースを蛍光X線分析にて組成分析を行っ た結果、SiO₂ が 67.2 %、Al₂O₃ が 14.9 %、Fe₂O₃ が 4.9%、CaO が 4.5%、K₂O が 2.7%、Na₂O が 2.4%、 MgO が 1.5%、その他として 1.9%であった。この ことから、FFCエースは鉄含有ケイ酸塩鉱物であ ることがわかった。しかし、常盤湖の底質試験で は Fe³⁺のみが存在していた。その結果は、FFCエー スと Fe²⁺ と底質中の硫化水素などに反応した可能 The structural change of FFC Ace after adding it into the polluted sediments was evaluated by ⁵⁷Fe-Mössbauer spectra and XRD patterns. ⁵⁷Fe-Mössbauer spectra were measured by a constant acceleration method. ⁵⁷Co(Rh) was used as the Mössbauer source, and an α -Fe foil as a reference of the isomer shift. The XRD pattern was recorded from $2\theta = 10$ to 90° at a scanning rate of 6 degree min⁻¹, using the Cu-K α X-rays generated by setting the tube voltage and the current to 40 kV and 40 mA, respectively.

3. Results and Discussion

When FFC Ace was mixed with the sediment of Lake, ORP value increased from -300 mV to 0 mV after 7 days. The reproducibility was confirmed for the same system. From the result of qualitative analysis, both Fe^{2+} and Fe^{3+} were contained in original FFC Ace. However, only Fe^{3+} was detected when it was mixed with the sediment. These results show that the Fe^{2+} in FFC Ace was reacted with the H_2S in the polluted water.

 $\rm H_2S$ concentration was decreased from 58 mg/ l to 5 mg/l in 30 min when 3 g of FFC Ace was mixed with 20 ml of interstitial water prepared by River sediment and Sea water. It can be considered that FFC Ace declines the toxicity of organisms by decreasing the $\rm H_2S$ concentration.



Fig. 1. The ORP profile of varied depths of lake sediment before and after adding FFC Ace.





Fig. 2. The concentration change of H2S in interstitial water of sediment before and after adding FFC Ace.

性を示唆した。硫化水素との関係を明らかにする ために、河口干潟の底質を海水中で培養し、間隙 水中の硫化水素の濃度は 58mg/l だったが、FFC エースを 20ml の間隙水に対して 3g の FFC エー スを添加すると 30 分で 5mg/1 まで減少した。(図 2)

図 3 に蒸留水に浸漬させたときの pH および ORP の経時変化を示す (値は溶出試験前と 10 日目のも のを示す)。蒸留水での溶出試験では、pH は 6.60 \rightarrow 7.98、ORP は 427mV \rightarrow 289mV となった。また、 それぞれの溶出量は次のようになった (値は 10 日 目のものを示す)。Na⁺ (mg/l) = 1.86、Ca²⁺ (mg/l) = 23.0、Fe イオン、Al³⁺ は共に溶出していなかった。 水に浸漬することで FFC エースの Fe が構造変化 を起こしていることから、イオンの溶出ではなく、 FFC エース自体が反応している可能性が高いもの と思われる。

4. まとめ

FFCエースは酸化還元電位を回復させ、硫化水素 を除去できることが明らかになった。このことよ り、底質の生態系を改善できヘドロの浄化につな がると考えられる。その反応は FFCエース中で行 われていると考えられる。 From the Mössbauer spectrum of the Lake sediment mixed with FFC Ace, only Fe^{3+} was detected. A slight larger isomer shift value of 0.34 mm s⁻¹ was observed as compared with that obtained for the original FFC Ace (0.32 mm s⁻¹). Although Fe^{2+} was not detected as a form of FeS in the treated water, this result shows that the FFC Ace stimulated Fe ion dissolving into the water.

It can be concluded from a series of the experimental results that FFC Ace changes ORP values into healthier by dissolving Fe²⁺ into the polluted waters.



Fig. 3. The time courses of pH and ORP changes in distilled water added with FFC Ace