

## S3 - 19 埋設配管等に与えるフェントン氏試薬の腐食性評価に関する実験的検討

大澤武彦<sup>1</sup>・小林裕一<sup>1</sup>・中間哲志<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>株式会社 アイ・エス・ソリューション

### 1. はじめに

昨今、町を走っていて、ガソリンスタンド（以後SSと言う）が閉鎖されている光景を目にすることがあり、それは、平成7年に59990軒あったSSの内、毎年1000軒程が営業を止め、平成17年にはその数約47,600軒<sup>1)</sup>に減じていることにあるのであろう。

SSを閉鎖しその土地を改変する場合、土壤汚染の調査を義務付けている自治体もあるが、現在の土地取引の商習慣では必ず汚染調査が行われている。その汚染調査においてベンゼン汚染が判明することは少なくない。

閉鎖SSで汚染が判明することがあるのであるから、稼動中のSSにおいても汚染問題が内在していることは想像に難くない。

最近では、企業のコンプライアンス意識の高い石油元売企業各社は自社直轄運営中のSSの土壤汚染のリスク管理に深い関心を持ち、全社を挙げSSの汚染調査を行っている。その過程で汚染が判明した場合には、汚染が与えるリスクの程度に応じて汚染の除去を行っている。

営業中SSでの汚染除去であるので、汚染土壌の掘削除去の適用は難しく、原位置汚染除去技術の適用ということになる。原位置汚染除去技術となれば、土壤ガス吸引法、揚水曝気法があるが、汚染除去が長期間になることもあり、最近ではフェントン原位置浄化法（以下F-FISCO: Fenton - In Situ Chemical Oxidationという）は汚染除去を短期間で出来るなどの長所から、SSの浄化に適用されつつある。

営業中SSにF-FISCOを適用した場合に懸念されることは、フェントン氏薬剤という酸化剤がSSの埋設配管やタンクなどの鉄製施設に触れた場合の金属腐食への影響である。

そこで本研究では、フェントン薬剤が鉄の腐食へ与える影響を原位置浄化技術の視点から実験的に検討した。

### 2. 実験の方法

#### 2.1 腐食試験の概要

腐食試験の方法は営業中SSにおいてベンゼン土壌汚染があり、その除去に対してF-FISCOを適用することを想定した。その浄化においては、まずフェントン薬剤が注入できる注入井戸を浄化範囲内に設置し、その井戸を介してフェントン薬剤を注入する。標準的なフェントン薬剤の注入回数は20~25日毎で3回とする（図1）。ここでいうフェントン薬剤とは過酸化水素水、2価の鉄として硫酸第一鉄溶液及び反応環境を酸性に調整するためのクエン酸溶液とする。

本試験では、フェントン薬剤を3回に分けて注入することに合わせ、腐食試験溶液を20日毎に2回交換することにした。

埋設状態の配管はその機能を保持するための強度或いは肉厚が問題となるので腐食性は全面腐食を想定した腐食試験から得られた腐食速度（1年間での腐食の深さを表す腐食侵食度 mm/年）で評価した。その試験の概要を図2に示す。

腐食試験は大きく腐食促進試験と腐食抑制試験から構成され、その目的は前者からはフェントン反応環境下に於ける鉄の腐食性に関する知見を後者からは腐食を抑制する方法とその効果を実験的に確認することである。

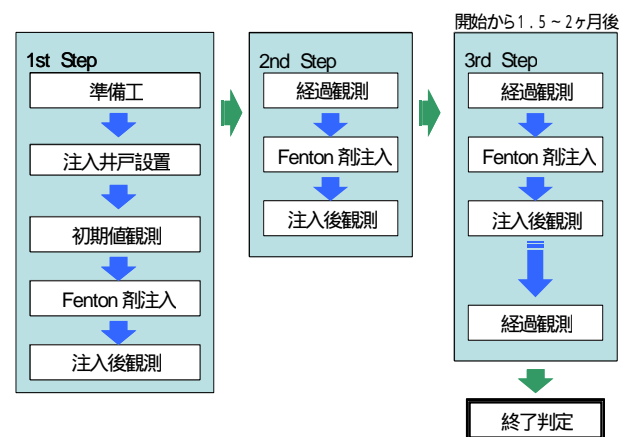


図 1 標準的原位置フェントン薬剤注入フロー

Experimental Study on Underground Pipes Corrosivity with Fenton's Reagent.

Ohsawa Takehiko<sup>1</sup>, Yuichi Kobayashi<sup>1</sup>, Tetsushi Nakama<sup>1</sup> ( <sup>1</sup>In Situ Solutions Co., Ltd. )

連絡先：千代田区神田須田町 2-3-16 千代田パリオビル 6F E-mail : ohsawa@enbiotec.co.jp

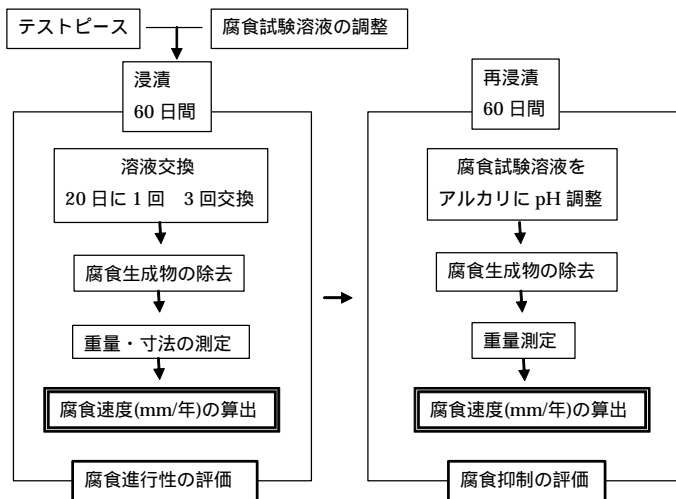


図 2 腐食試験の概要

1) 腐食促進試験 (表 1.1)

実験 No.1 はフェントン薬剤成分のうち Fe( )を添加していない実験系である。試験片浸漬期間は 60 日で、その間の試験溶液の交換はしていない。

実験 No.2~5 はフェントン薬剤の過酸化水素の濃度は 2%, 4% 及び 6% とし, Fe( )と過酸化水素のモル比は 1:10 とした。

試験片浸漬期間は 60 日とし, その間 20 日目及び 40 日目に開始時と同一条件の溶液と交換した。これは標準的なフェントン薬剤注入頻度を 20~25 日間隔 (図 1) で行なっていることに対応させている。尚 No.3 は 60 日目に腐食生成物を除去し, 寸法, 重量を計測後, 溶液を Ca(OH)<sub>2</sub> で中和し, 試験片を中和溶液に再度 60 日間浸漬させた。再浸漬期間の試験を No.8 実験とした。

実験 No.4 は 20 日及び 40 日目に溶液を交換し 60 日目で寸法, 重量を計測後, 60 日における溶液のまま更に 60 日浸漬を継続している。

2) 腐食抑制試験 (表 1.2)

実験 No.6, 7 は 60 日までは試験溶液を 20, 40 日の 2 回交換, 60 日目に試験片を取り出し, 腐食生成物を除去後寸法, 重量を計測した。浸漬容器中の溶液は炭酸ナトリウム或いは水酸化カルシウムで中和をし, この中和溶液に腐食生成物を除去及び計測後の試験片を 60 日間浸漬した。そして中和溶液浸漬 60 日後の試験片の腐食生成物を除去後, 寸法, 重量を計測した。

2.2 供試材料

試験片はSGP管よりフライス加工により所定の大きさに削り出し, 全面研削研磨したものを用いた。試験片の 1 個は 40×20×3 mm (総表面積は 19.6 cm<sup>2</sup>) で, それを 3 個の試験片が接触しない保持方法により試験溶液に浸漬した (写真 1, 図 3)。

2.3 腐食試験溶液と試験の操作・手順

2.3.1 試験溶液の調製条件

実験No.1~8 の腐食試験溶液量は 1200 ml で, 腐食試験で一般的な比液量を試験片の表面積 1 cm<sup>2</sup>あたりの試験溶液を 20 ml として計算した<sup>2)</sup>。

腐食侵食度は浸漬前及び 60 日浸漬後, 腐食生成物を除去した試験片の寸法及び重量を計測し, 1.3.3 に記した計算法から算定した。

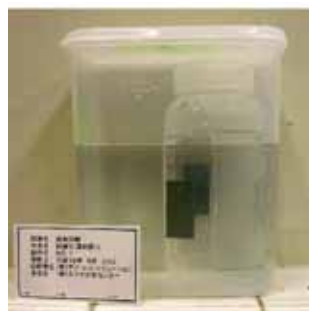


写真 1 浸漬状況

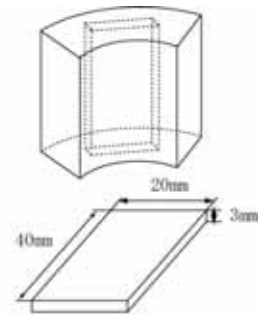


図 3 試験片

表 1.1 腐食試験条件 - 腐食促進試験 -

腐食促進試験				
実験 No.	試験条件			測定項目
	溶液	温度	浸漬期間	
1	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (4%), pH 3 以下に調整	室温	60 日	開始時: pH, DO 60 日: pH, DO, 重量
2	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (2%), pH 3 以下に調整 Fe( )添加, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe モル比 = 1/10	室温	60 日	開始時: pH, DO 60 日: pH, DO
3 (10)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (4%), pH 3 以下に調整 Fe( )添加, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe モル比 = 1/10	室温	60 日	開始時: pH, DO 60 日: pH, DO
4	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (4%), pH 3 以下に調整 Fe( )添加, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe モル比 = 1/10	室温	120 日	開始時: pH, DO 90 日経過後: DO 60 日及び 120 日後: pH, 寸法, 重量
5	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (6%), pH 3 以下に調整 Fe( )添加, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe モル比 = 1/10	室温	60 日	開始時: pH, DO 60 日: pH, DO, 寸法, 重量
備考: 浸漬液の交換 No. 2, 3, 4 及び 5 溶液は浸漬開始 20 日, 40 日後の 2 回, 開始時の溶液と同一調製条件の溶液と交換する。				

表 1.2 腐食試験条件 - 腐食抑制試験 -

腐食抑制試験				
実験 No.	試験条件			
	溶液	温度	浸漬期間	測定項目
6	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (4%), pH 3 以下に調整 Fe( ) 添加, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / Fe モル比 = 1/10 [溶液 2 回交換 : 20 日, 40 日経過後]  60 日間浸漬した溶液を Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> で中和  試験片を中和溶液浸漬	室温	60 日	開始時 : pH, DO 60 日経過時 : pH, DO, 重量 90 日経過時 : DO 120 日終了時 : pH, DO, 寸法, 重量
7	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ( 4% ), pH 3 以下に調整 Fe( ) 添加, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / Fe モル比 = 1/10 [溶液 2 回交換 : 20 日, 40 日経過後]  60 日間浸漬した溶液を Ca(OH) <sub>2</sub> で 中和  試験片を中和溶液浸漬	室温	60 日	開始時 : pH, DO 20, 40 日経過時溶液交換後 : DO 60 日 : pH, 重量 90 日経過時 : DO 120 日終了時 : pH, DO, 寸法, 重量
8 (3)	表 - 1.1 No.3 溶液を Ca(OH) <sub>2</sub> で中和  試験片を中和溶液浸漬	室温	60 日	開始時 : pH, DO 20, 40 日経過時溶液交換後 : DO 60 日 : pH 90 日経過時 : DO 120 日終了時 : pH, DO, 寸法, 重量

### 2.3.2 腐食生成物の除去方法

試験溶液に 60 日及び 120 日浸漬後, 試験片を取り出し, 腐食生成物の除去をした。試験片をクエン酸水素二アンモニウム水溶液 (10%wt) に浸漬して, スタ - ラ - で攪拌して腐食生成物を除去する。腐食生成物除去の途中で歯ブラシを使い, 生成物を擦り取り, 再びクエン酸水素二アンモニウム水溶液へ浸漬させる。これを繰り返して, 生成物を除去し, 最後にアセトンで脱脂をした。

### 2.3.3 腐食速度 (腐食侵食浸食度) の計算法<sup>3)</sup>

腐食速度は単位時間当たりの侵食深さで表す侵食度 (mm/年) で表示することにする。侵食度は浸漬試験の試験片の寸法及び重量変化から下記の式より算出した。

$$\begin{aligned} \text{侵食度 (mm/年)} &= \frac{(W_1 - W_2)}{d \cdot S} \cdot \frac{365 \times 24}{H} \times 10 \\ &= \frac{W}{d \cdot S \cdot H} \times 87600 \end{aligned}$$

$W_1$ : 浸漬前の試験片重量 (g)

$d$ : 密度 (g/cm<sup>3</sup>)

$W_2$ : 60 日浸漬後或いは 120 日浸漬後の試験片重量 (g)

$S$ : 試験片表面積 (cm<sup>2</sup>)

$W$ : 重量変化 (=  $W_1 - W_2$ ) (g)

$H$ : 浸漬時間 (hr)

## 3. 結果及び考察

### 3.1 腐食性の評価

侵食度は異なる腐食環境におかれた同一材料の試験片の腐食速度を相対評価することができる。ここでの侵食度は全面腐食を想定した実験より求めたものであるため, 孔食, 粒界腐食などの局部腐食にかかわる情報とはならない。

### 3.1.1 腐食速度（侵食度）

表 1.1 及び 1.2 に対応する腐食試験溶液組成（実験 No.）ごとについての腐食速度を表 2 に示す。試験片を異なる腐食環境に 60 日間浸漬した場合を「腐食促進試験期間」とし、引き続き腐食促進試験溶液を pH 調整し、60 日間浸漬した計 120 日間を「腐食促進 + 腐食抑制期間」とし、「腐食抑制試験期間」とは pH 調整した溶液に浸漬させた 60 日間をいう（表 2）。

実験 No.2, 3, 4 及び 5 は試験片を 20 日毎に新しいフェントン溶液に浸漬するという過酷な腐食環境である。

No.1 の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度は 4% で pH は酸性であるが Fe( ) が添加されていないのでフェントン反応は起こっていない。それに引き換え No.3 の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度は No.1 と同じであるが Fe( ) が存在しているためにフェントン反応が起こっており且つ開始時を含め 3 回新しいフェントン溶液と接触している。この侵食度の極端な違いはフェントン反応の結果生ずるヒドロキシルラジカルをはじめその他のイオン種が影響していると考えられる。

No.2~5 では H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の濃度が 2%, 4%, 6% と増加する腐食環境では腐食侵食度はおおよそ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度の増加に対応した腐食侵食度の増加が認められる。これはフェントン反応が腐食進行に関与していると考えられる。

No.2~5 のフェントン反応では Fe( ) / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> のモル比が 1/10 となるように硫酸第一鉄溶液を添加しているので硫酸イオン濃度は H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度増に対応して No.2 < No.3 = No.4 < No.5 の順に高くなっている。

硫酸イオンの濃度増に対応した腐食侵食度は No.2 < No.3 = No.4 < No.5 の順に増加している。

腐食に対する溶存酸素の影響を表 2 と表 3 からみると、腐食促進期間中では浸漬溶液中の溶存酸素と腐食侵食度との関連は明確には認められない（表 3）。むしろ腐食侵食度には pH の影響がある（表 2, 表 4）。

pH を中和した腐食抑制期では溶存酸素が 0.5 mg/l 以下となっているのは、中和操作時に発熱したため、酸素が系外に移行した結果と思われる。

No.6, No.7 及び No.8 の浸漬溶液を中和したケ - スでは腐食侵食度は減少している。

表 2 腐食侵食度（mm/年）

実験 No.	腐食侵食度（mm/年）		
	腐食促進期間 [0 ~ 60 日]	腐食促進 + 腐食抑制 [0 ~ 120 日]	腐食抑制期間 [60 ~ 120 日]
1	0.00035		
2	0.630		
3 (8)	1.155		
4	1.146		
5	1.573		
6			
7		0.616	
8 (3)	1.155	0.1212	0.0496

表 3 試験期間中の溶存酸素

実験 No.	腐食促進試験			腐食抑制試験			
	開始時 DO (mg/l)	60 日経過, 終了 DO (mg/l)	特記事項 (溶液交換の有無, 時期)	腐食抑制試験を開始するに当たって の溶液 pH 調整	90 日経過 DO (mg/l)	120 日終了 DO (mg/l)	
1	測定不能	測定不能	溶液交換なし				
2	3.2	4.0 (終了)	20 日, 40 日目に開始時と同条件の溶液と交換 [腐食抑制試験へ継続]				
3 (8)	1.6	2.5 (終了)					
4	1.7	2.9 (継続)		pH 調整無し, 60 日以降継続	2.7	3.8	
5	1.2	1.7 (終了)			-	-	
6	1.5	2.7 (継続)		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> で pH 調整	0.41	0.43	
7	1.9	2.7 (継続)		Ca(OH) <sub>2</sub> で pH 調整	0.38	0.43	
8 (3)	1.6	2.5 (継続)		No.3 に同じ	Ca(OH) <sub>2</sub> で pH 調整	0.35	0.37

表 4 試験期間中の pH の変化

実験 No.	腐食促進試験段階		腐食抑制試験段階			
	開始 (薬液調整時) pH	溶液交換の時期		60 日 pH	溶液の pH 調整事項 (再開始時)	120 日 終了 pH
		20 日経過	40 日経過			
1	3.1	なし	なし	3.0 (終了)	pH 調整なし、試験は継続	-
2	3.2	交換	交換	3.2 (終了)		-
3	3.2	交換	交換	3.0 (終了)		-
4	3.1	交換	交換	2.9 (継続)	pH 調整なし、試験は継続	3.6
5	3.0	交換	交換	2.9 (終了)		-
6	3.1	交換	交換	- (終了)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> で pH 調整	6.8
7	3.1	交換	交換	- (終了)	Ca(OH) <sub>2</sub> で pH 調整	7.4
8 (3)	60 日経過後の No.3 溶液を次段階の試験に用いる				Ca(OH) <sub>2</sub> で pH 調整	7.2

### 3.1.2 Fe( )モルと腐食速度の関係

フェントン薬液溶液浸漬では腐食侵食度はH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の濃度に関係していることは 2.1.1 で述べた。この場合のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度は反応開始時或いは溶液入れ替え初期時の濃度であり、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>はフェントン反応の初期過程で大半は消費され、若干量は自己分解するため、少なくとも 24 時間以降ではH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>としては存在しないであろう。それに引き換えフェントン反応においてFe( )触媒として添加する硫酸第一鉄の硫酸イオンは消費されることも、分解されることもなく、浸漬中その濃度は変化することなしに存在する。

そこで、硫酸イオンを腐食のパラメーターとすると、硫酸イオンモル濃度に対する腐食侵食度の関係には直線関係が認められた(図 3)。本図において許容できる腐食侵食深さ (mm/年) を指定すれば、そのときの硫酸イオンのモル濃度が分かると同時に Fe( )及び過酸化水素のモル濃度が分かる。図 3 の関係は管材の腐食を考慮する場合の注入フェントン薬液の濃度設計に応用できる。

### 3.2 アルカリ環境と腐食抑制効果

防食技術において、腐食を抑制するために腐食環境をアルカリ環境へ変化させることが一般に行われている。

そこで、本研究においても酸性環境にあった試験片をアルカリ環境とした場合の腐食進行(表 2)を見ると、実験 No.8 ではフェントン溶液環境下で腐食侵食度が 1.15 mm/年からアルカリ環境とすることで 0.05 mm/年となっている。その他のケ - スでも腐食侵食度(侵食深さ)は激減することが認められた。

実験 No.6 及び No.7 では腐食侵食度を腐食促進期間と腐食抑制期間を通し算定しているが、腐食抑制期間のみの侵食度は減少していると推察される。

フェントン薬液注入後、水酸化カルシウムや炭酸ナトリウムで土壤環境を中和することは防食上有効である。

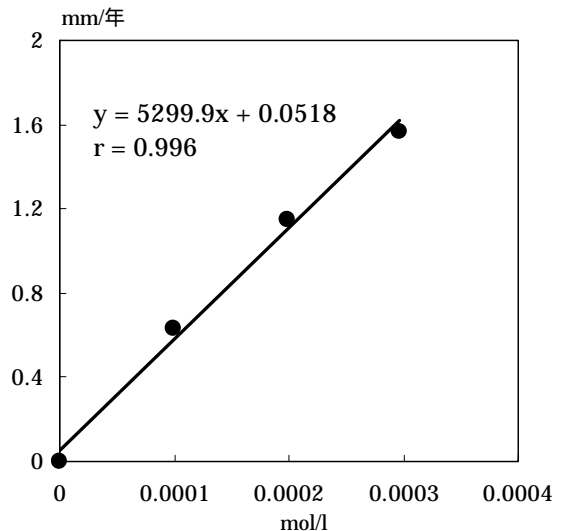


図 3 腐食速度とSO<sub>4</sub>イオンモル濃度の関係

### 3.3 防食上安全なフェントン薬液の濃度条件

原位置フェントン浄化においては、フェントン薬液が埋設配管などと接触しないように注入井戸を配置すること、実際の浄化工事に際しては薬液が埋設配管に到達しないような注入量及び薬液濃度を適正に管理することには論をまたない。

実際のガソリンスタンドの埋設配管は水中に漬かっているのではないので、本試験の浸漬状態での侵食度 (mm/年) は過酷な数値と思われるが、埋設配管にフェントン薬液が接触しても安全なH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度を試験結果に基づいて試算をする。

試算するに当たった条件を「腐食は均一腐食」、管材はSGPで管厚は 3.8 mm、「腐食許容厚さは 2.7 mm (管厚の 70%)」、「耐用年数を 20 年」とすると、許容される年間あたりの腐食深さは 0.13 mm (0.13 mm/年)

となる。この腐食侵食度 0.13 mm/年を図 3 の硫酸イオンのモル数に対比させると、 $0.14 \times 10^{-4}$ モルとなる。この値を $H_2O_2$ 濃度に対応させると約 0.5%となる。

表 5 で示すように $H_2O_2$ が 0.5%で地下水中のベンゼンを分解することが出来ることをトリ - タビリティ - 試験で確認している。

表 5 地下水中 Bz の TR 試験結果

サイト	試験系		6 時間反応経過後	分析法
A サイト	$H_2O_2$ : 0.5%	対照	0.19 mg/l	ヘッドスペース GC/MS
	Fe( )/ $H_2O_2$ (モル比) = 1/20 pH : 3 ~ 4 に調整	反応	0.01 mg/l 以下	
B サイト	$H_2O_2$ : 1.0%	対照	0.26 mg/l	ヘッドスペース GC/MS
	Fe( )/ $H_2O_2$ (モル比) = 1/20 pH : 3 ~ 4 に調整	反応	0.01 mg/l 以下	

対照:対照にはフェントンは含まず、反応溶液のフェントン薬剂量と同一量のミネラルウォータを含む。

これらの知見より $H_2O_2$ の濃度は 0.5 % , Fe( )/ $H_2O_2$ のモル比は 1/10 以下にフェントン薬剤の濃度条件とすれば、既に腐食が進行し、孔が開く寸前の埋設配管でない限り、フェントン薬剤と接触することにより即座に配管に孔が開くということは無いと考える。

#### 4. おわりに

営業中の SS において F - ISCO を適用する場合、フェントン薬剤注入による埋設配管の腐食防止には注入井戸の配置設計や薬剤の濃度設計などの設計時点で配慮することおよび施工時においては配管に薬剤が接触しないような注入作業をすることがもっとも大事なことである。

埋設配管周囲のフェントン薬剤の濃度が $H_2O_2$ は 0.5 % , Fe( )/ $H_2O_2$ モル比が 1/20 以下となるような注入をすれば、何らかの原因でフェントン薬剤が配管に接触したとしても即座に配管の腐食は進行することは無いと考える。

更に、フェントン薬剤による腐食を抑制するには薬剤を注入した土壌をアルカリにすれば腐食は十分抑制することが可能であることを示した。

フェントン反応による有機物の酸化分解はFe( )と $H_2O_2$ の反応から生成されたヒドロキシルラジカルを開始剤とする複雑な連鎖反応である。本研究はこの複雑なフェントン反応系に電気化学的反応である金属腐食を考えなければならない非常に複雑すぎる系が対象であるため、試験容器の中で起こっていることはブラックボックスと考えざるを得ず、試験の結果とフェントン反応系で起こっていることとの因果関係は解明できていない。

#### 参考文献

1. (社)全国石油協会 都道府県別給油所数の推移 [http://sekiyu.or.jp/topics/data\\_a.html](http://sekiyu.or.jp/topics/data_a.html)
2. 腐食防食協会：腐食・防食ハンドブック，丸善，pp569~571
3. 北村 義治 鈴木 昭夫 (1997)：地人館，pp116~117