

酸化機能を強化した環境改善材料における硫化物イオン酸化機構の解明

Removal mechanisms (oxidation) of hydrogen sulfide using improved environmental remediation agents

浅岡 聡^a, Waqar Azeem Jadoon^a, 片山真祥^b, 稲田康宏^b
Satoshi Asaoka^a, Waqar Azeem Jadoon^a, Misaki Katayama^b, Yasuhiro Inada^b

^a 神戸大学 内海域環境教育研究センター, ^b 立命館大学生命科学部

^a Research Center for Inland Seas, Kobe University,

^b College of Life Science, Department of Applied Chemistry, Ritsumeikan University

e-mail: s-asaoka@maritime.kobe-u.ac.jp

石炭火力発電所から発生する石炭灰とセメントを反応させた石炭灰造粒物(GCA)に酸化銅、酸化ニッケルをそれぞれ添加し、硫化物イオンの除去性能の向上を図った。本課題では、硫化物イオンの除去性能の向上させた GCA について XAFS 測定を行い、硫化物イオン吸着前後で酸化銅、酸化ニッケルの化学形態を比較して硫化物イオンの除去速度が向上したメカニズムを明らかにすることを目的とした。酸化銅を添加した GCA に硫化物イオンを吸着させると、新たに硫化銅(I)が生成した。したがって、硫化物の形成によって硫化物イオンが除去されたと考えられた。一方、酸化ニッケルは硫化物イオン吸着前後で XANES スペクトルに変化は認められなかった。したがって、酸化ニッケルは硫化物イオンの除去に直接関与していないと考えられた。

The granulated coal ash, 'GCA' - a mixture of coal fly ash (87wt%; from a coal electric power plant) and blast furnace cement (13wt%) can effectively remove hydrogen sulfide from marine sediments. This study aims to enhance the hydrogen sulfide removal rate and understand the hydrogen sulfide removal mechanism using CuO and NiO containing GCA prototypes. New GCA prototypes were prepared by adding 0.1, 1 and 10wt% of CuO or NiO in coal fly ash and blast furnace cement mixture. The copper K edge spectra of the GCA prototype containing 1wt% CuO on treating with 100 mgS L⁻¹ hydrogen sulfide solution showed the combination of CuO (28%) and Cu₂S (72%). This implies that hydrogen sulfide was removed by the formation of Cu₂S. On the contrary, the K edge spectra of nickel oxide (NiO 1wt%) were similar before and after the hydrogen sulfide removal indicating that nickel may not directly involved in hydrogen sulfide reduction.

Keywords: Coal fly ash, Cu K-XANES, Environmental remediation, Eutrophication, Ni K-XANES

背景と研究目的

これまでの研究で火力発電に伴う副産物である石炭灰とセメントを混合した環境改善材(石炭灰造粒物:GCA)は、閉鎖性水域の底泥から発生する有害な硫化物イオンを酸化除去できることがわかった。すなわち、GCAに含まれる石炭灰由来の3価のマンガン酸化物がGCAの表面に吸着した硫化物イオンを0価の硫黄へ酸化する反応であることが硫黄およびマンガンのXAFS測定より明らかになっている[1,2]。

本研究ではGCAの硫化物イオン除去材料としての用途を閉鎖性水域の底質環境改善のみならず、地熱発電所、下水処理場、原油精製プラントへと拡大するため、新たにGCAに銅、ニッケル、リボフラビンを添加し、硫化物イオンの除去速度の向上を試みた。本研究の目的は、添加した銅、ニッケルの化学形態をXAFS分析で明らかにし、硫化物イオンの除去速度が向上するメカニズムを解明することである。

実験

(1) 石炭灰造粒物の作製

石炭火力発電所からのフライアッシュ:高炉セメントを重量比で 87:15 に混合し、フライアッシュと高炉セメント混合物の重量に対して、酸化銅、酸化ニッケル、リボフラビンを 0~10% の範囲で段階的に添加した。その後、混合物に水を加え、パン型造粒機で粒径が概ね 5 mm となるように造粒した。

(2) 硫化物イオン除去試験方法

硫化物イオン溶液は次のように調製した。トリス塩酸緩衝液(pH=8)を超純水で希釈し 30 mM とし、その溶液を窒素ガスで脱気し、溶存酸素濃度が 0.2 mg L^{-1} 以下とした後、硫化ナトリウム五水和物を $10, 100 \text{ mg-S L}^{-1}$ となるように添加した。この溶液 50 mL を容量 100 mL のバイアル瓶に穏やか且つ速やかに移し入れ、石炭灰造粒物(GCA)を 0.2 g 添加し、バイアル瓶内の気相を窒素ガスで置換し、密栓した。その後、 25°C , 100 rpm で振とうし、硫化物イオン濃度を経時的に溶存硫化物用検知管で測定した。また、石炭灰造粒物を添加しない対照区を設けて同様に実験を行った。

(3) X線吸収微細構造分析

硫化物イオン吸着後の GCA の銅、ニッケル、マンガンの XAFS 分析は立命館大学 SR センター-BL3 にて行った。放射光を Si(220)の 2 結晶モノクロメーターで分光し、硫化物イオン吸着前後の GCA の銅(8950-9050 eV)、ニッケル(8300-8420 eV) およびマンガン(6500-6620 eV)の K 殻の XANES スペクトルを 3 素子 SSD 蛍光検出器にて測定した。また、それぞれの元素の標準試料は BN で希釈し厚さ 1 mm の錠剤を成型し透過法にて測定した。銅箔、 $\delta\text{-MnO}_2$ のプレッジのピークをそれぞれ、8980 eV, 6540 eV に、ニッケル箔の K 吸収端の変曲点のエネルギーを 8331.6 eV にそれぞれ校正した。

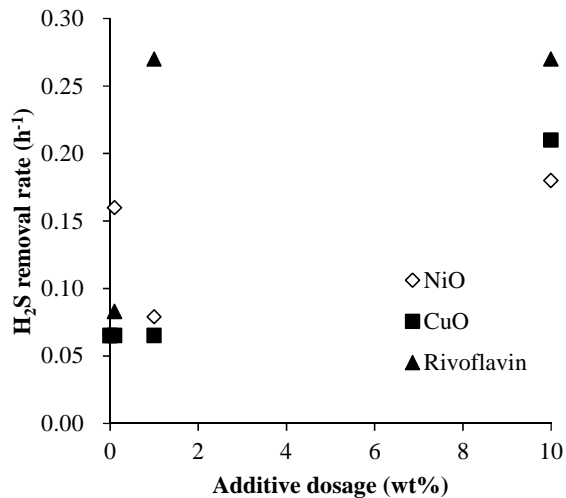


Fig.1 Removal rate of hydrogen sulfide obtained by the GCA prototypes .

結果、および、考察：

酸化銅、ニッケル、リボフラビン添加の GCA の硫化物イオンの除去速度定数(初期濃度 10 mg-S L^{-1}) を Fig. 1 に示す。酸化銅の添加量が 0.1, 1wt% までは、硫化物イオンの除去速度について、無添加の場合と比べて統計的有意差は認められなかった。

酸化ニッケル添加 GCA は、酸化ニッケルの添加量が 0.1, 10wt.% で硫化物イオンの除去速度が酸化ニッケル無添加の場合と比べて 2.5~2.7 倍へ向上した。

リボフラビン添加 GCA は、リボフラビンの添加量が 1wt% までは硫化物イオンの除去速度が向上し、リボフラビン無添加の場合に比べて 4.1 倍に達した。しかし、10wt% では 1wt% 添加と統計的な有意差は認められず、除去速度は頭打ちとなった。

硫化物イオン吸着前後の酸化銅および酸化ニッケル添加 GCA の XANES をそれぞれ Figs.2,3 に示す(硫化物イオンの初期濃度 100 mg-S L^{-1} の場合)。酸化銅添加 GCA について、硫化物イオン吸着前の組成比は酸化銅(II)100%であったが、硫化物イオン吸着後は、硫化物イオンの初期濃度が 10

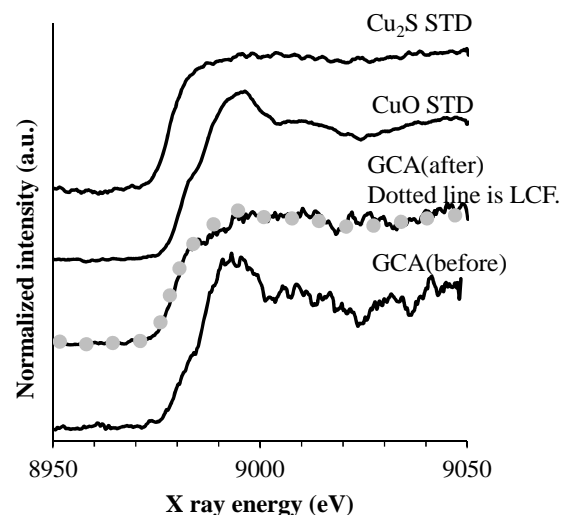


Fig.2 Cu K-edge XANES spectra of Cu mixed GCA before and after adsorption of hydrogen sulfide.

mg-S L⁻¹ のとき、酸化銅(II)、硫化銅(I)それぞれ、95%、5%であった。硫化物イオンの初期濃度が100 mg-S L⁻¹ のとき、酸化銅(II)、硫化銅(I)の組成比はそれぞれ、28%、72%であった(Fig. 2)。この結果は、硫黄の XANES および Eh-pH ダイアグラムと調和的であった。したがって、酸化銅添加 GCA は、硫化物形成によって硫化物イオン濃度が減少したと考えられた。

酸化ニッケル添加 GCA について、硫化物イオンの初期濃度が 10, 100 mg-S L⁻¹ の両条件とも硫化物イオンの吸着前後に関わらず、NiO 100%であった(Fig. 3)。酸化ニッケルは酸化銅とは異なり、硫化物の形成は認められなかった。この硫化物が形成されない結果は、硫黄の XANES および Eh-pH ダイアグラムと調和的であった。したがって、酸化ニッケルは硫化物イオンの酸化に直接的には関与していない可能性が示唆された。

リボフラビン添加 GCA について、マンガンの XAFS 測定を試みたが、濃度が低く SN 比の良いスペクトルが得られなかったため、議論は省略する。

酸化ニッケルやリボフラビンと GCA に含まれるマンガン酸化物が硫化物イオンの酸化に関与していると予想されるため、今後の課題としてマンガンの XAFS の高感度測定によって、GCA のマンガン酸化物の化学形態変化の追跡が必要である。

参考文献

- [1] S. Asaoka, S. Hayakawa, K.H. Kim, K. Takeda, M. Katayama, T. Yamamoto. J. Colloid Interf. Sci 377 (2012) 284.
- [2] S. Asaoka, H. Okamura, Y Akita, K. Nakano, K. Nakamoto, K. Hino, T. Saito, S. Hayakawa, M. Katayama, Y. Inada. Chem Eng. J. 254 (2014) 531.

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- 1)国際特許出願 (2016.6.27)水質改良材及びその製造方法並びに水質改良方法,【出願番号】PCT/JP2016/68953
- 2)特許出願(2016.6.27) 水質改良材及びその製造方法並びに水質改良方法,【出願番号】特願2016-126340

それぞれの現場・プラントに必要な硫化物イオン除去処理性能を有する GCA を製造するための基礎データの取得が本研究成果によって得られるため、各種環境条件に適した GCA の組成の最適化が達成できる。閉鎖性水域の環境改善材の用途に限定されず、プラント排水や汚染環境での環境改善材料として活用可能である。またさらなる研究により、下水処理場、地熱発電所、温泉、ダム湖等の硫化物イオン除去への用途拡大の可能性も高い。

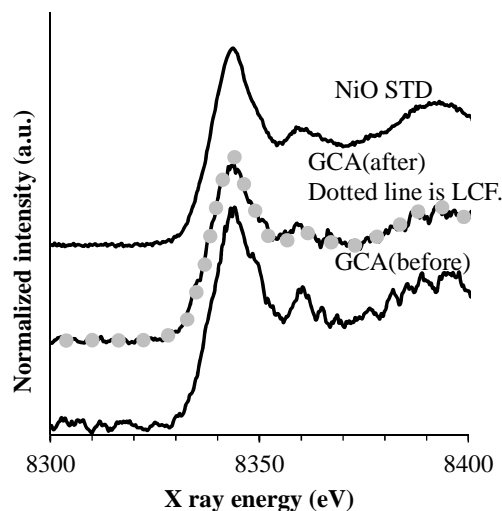


Fig.3 Ni K-edge XANES spectra of Ni mixed GCA before and after adsorption of hydrogen sulfide.