

R1224

リサイクル底質環境改善材表面での硫化物イオン吸着サイト 再生機構の解明(1)

Regeneration of adsorption sites for hydrogen sulfide on the recycled remediation agents for sediment (Part 1)

浅岡 聡^a, 森澤亮介^b, 岡村秀雄^a, 片山真祥^c, 稲田康宏^cSatoshi Asaoka^a, Ryosuke Morisawa^a, Hideo Okamura^a, Misaki Katayama^c, Yasuhiro Inada^c^a神戸大学内海域環境教育研究センター, ^b神戸大学海事科学部, ^c立命館大学生命科学部^aResearch Center for Inland Seas, Kobe University, ^bFaculty of maritime sciences, Kobe University,^cCollege of Life Sciences, Department of Applied Chemistry, Ritsumeikan University

閉鎖性水域では、しばしば有毒な硫化水素が発生し生態系に悪影響を及ぼしている。これまでの研究より産業系副産物である石炭灰造粒物や鉄鋼スラグなどのリサイクル材料によって硫化物イオンが吸着されることがわかっている。本研究では、炭酸化製鋼スラグの表面の鉄やマンガン酸化物による硫化物イオンの吸着と酸化機構を推定するため XAFS 測定を行った。硫化物イオンは炭酸化製鋼スラグ表面でパイライトを形成し固定されたり、マンガン酸化物の還元に伴い硫黄へ酸化された。

Hydrogen sulfide generation in enclosed water bodies has sometimes negative impacts on ecosystems since it is toxic to organisms. Our previous studies have revealed that recycled industrial materials such as granulated coal ash and steel slags could adsorb hydrogen sulfide effectively. The purpose of this study is to investigate adsorption and oxidation mechanisms of hydrogen sulfide by iron and manganese oxide on the surface of the carbonated steel slag using XAFS analyses. Results revealed that hydrogen sulfide was oxidized by manganese as well as incorporated as pyrite on the surface of the carbonated steel slag.

Keywords: Carbonated steel slag, Environmental remediation, Fe K-XANES, Mn K-XANES

背景と研究目的：

閉鎖性水域では堆積した有機物が酸化的に分解される過程で溶存酸素が消費される。嫌気的環境下では、硫酸還元菌が海水中の硫酸イオンを還元し、生物に有毒な硫化水素が発生する。硫化水素は強い毒性を持ち、底生生態系は壊滅的な打撃を受け、漁業生産力が低下する。したがって漁業生産や閉鎖性水域の環境を維持するためには底泥中の硫化水素の低減が必要である。

これまで申請者らは石炭灰造粒物や鉄鋼スラグなどの産業系リサイクル材料が優れた硫化物イオンの吸着能を有することを明らかにしてきた[1-3]。石炭灰造粒物では石炭灰に含まれるマンガン酸化物が硫化物イオンを主として硫黄へ酸化することが昨年度の申請課題で明らかになった[4]。本申請課題(1)では、まず、炭酸化製鋼スラグへの硫化物イオンの吸着、酸化メカニズムを明らかにすることを目的とした。申請課題(2)では最終目標である、

季節変動によって絶えず好気条件（鉛直混合期）、嫌気条件（成層期）が繰り返される現場環境における吸着サイトの再生メカニズムを解明する。

実験：

(1)硫化物イオン吸着試料の作製

トリス塩酸緩衝液を超純水で希釈し30 mMとし、その溶液を窒素ガスで脱気し、溶存酸素濃度が0.25 mg L⁻¹以下とした後、硫化ナトリウム五水和物を現場の濃度を想定して10, 100 mg-S L⁻¹となるように添加し、0.1 mol L⁻¹-HClあるいは0.1 mol L⁻¹-NaOH溶液で海水のpHであるpH=8になるよう調整した。この溶液50 mLを容量150 mLのバイアル瓶に穏やかに且つ速やかに移し入れ、炭酸化製鋼スラグ（粒径0.8-5 mm）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で穏やかに振とうし、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、炭酸化製鋼スラグを添加しない対照区を設けて同様に実験を行った。

(2)X線吸収微細構造による炭酸化スラグのマンガン、鉄の形態分析

硫化物イオン吸着後の炭酸化製鋼スラグの鉄、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炭酸化製鋼スラグに含まれる鉄(7080-7250 eV)およびマンガン(6400-6725 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、標準試料(Mn: $\delta\text{-MnO}_2$, Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, MnS ; Fe: Fe_2O_3 , FeO , FeO(OH) , FeS_2 , FeS , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)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。ヘマタイトおよび $\delta\text{-MnO}_2$ のプレエッジのピークをそれぞれ、7112 eV, 6540 eVにエネルギー校正した。

結果と考察:

標準試料と硫化物イオン吸着前後および炭酸化製鋼スラグの鉄のK殻吸収端付近のスペクトルをFig. 1に示す。硫化物イオン吸着前の炭酸化製鋼スラグの鉄の組成は、 Fe(OH)_2 : 7.2%, FeO : 69.4%, FeO(OH) : 23.4%であった。一方、硫化物イオン吸着後の炭酸化製鋼スラグの組成は、 Fe(OH)_2 : 10.5%, FeO : 54.5%, FeO(OH) : 29.5%, FeS_2 : 5.6%であった。硫化物イオン吸着後の炭酸化製鋼スラグの表面にパイライトを示唆するスペクトルが認められた。また、別の申請課題で硫黄のXAFSにおいても硫化物イオン吸着後の炭酸化製鋼スラグの表面にパイライトが形成されることが明らかになっており、鉄と硫黄のXAFS結果は調和的であった。従って、硫化物イオン吸着後の炭酸化製鋼スラグの表面でパイライトが生成することがわかった。

マンガンについては感度不足のため十分なスペクトルが得られなかったので結果を省略する。他機関での測定により、炭酸化製鋼スラグに含まれる+II価および+III価のマンガン酸化物の内、+III価のマンガンが+II価へ還元されたと考えられた。

以上より、硫化物イオンは炭酸化製鋼スラグに含まれる鉄とパイライトを形成し、炭酸化製鋼スラグ表面に固定されるとともに、マンガン酸化物により硫黄へ酸化され除去される。

文 献

- [1]浅岡 聡, 山本民次, 早川慎二郎, 水環境学会誌, 31 (2009) 363
- [2]S. Asaoka, T. Yamamoto, Mar. Poll. Bull., 60 (2010) 573
- [3]S. Asaoka, T. Yamamoto, I. Yoshioka, H. Tanaka, J. Hazard. Mater., 172 (2009) 92
- [4]S. Asaoka, S. Hayakawa, K. H. Kim, K. Takeda, M. Katayama, T. Yamamoto, J. Colloid. Interf. Sci. 377(2012) 284

論文・学会等発表 (予定)

- S. Asaoka, H. Okamura, R. Morisawa, H. Marakami, K. Fukushi, T. Okajima, M. Ksatayama, Y. Inada, T. Ohta, C. Yogi, M. Ogawa: Removal of hydrogen sulfide using carbonated steel slag (国際誌投稿準備中)
- 森澤亮介, 浅岡 聡, 岡村秀雄, 福士恵一, 村上 裕: 炭酸化製鋼スラグの硫化物イオン除去メカニズム, 第47回日本水環境学会年会 (口頭発表予定)
- 浅岡 聡, 岡村秀雄, 山本民次, 早川慎二郎, 竹田一彦, 片山真祥: 産業系リサイクル材料各種による閉鎖性水域の環境改善効果の比較, 平成24年度広島地区分析技術講演会 (口頭発表予定)

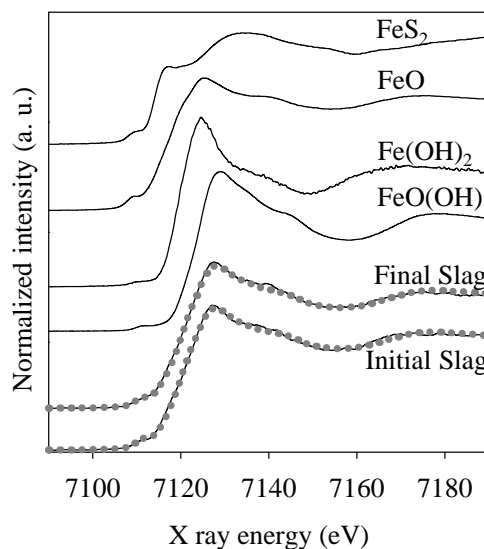


Fig. 1 The iron K edge XANES spectra of the initial and final slags (after adsorption of hydrogen sulfide) and iron standards. The dotted lines are curve fitting results using standard spectrum.