

R1225

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(2)

Regeneration of adsorption sites for hydrogen sulfide on recycled remediation agents for sediments (Part 2)

浅岡 聡^a, 岡村秀雄^a, 斉藤 直^b, 片山真祥^c, 稲田康宏^c
Satoshi Asaoka^a, Hideo Okamura^a, Tadashi Saitoh^b, 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中国電力, ^c立命館大学生命科学部

^aResearch Center for Inland Seas, Kobe University, ^bThe Chugoku Electric Power Co., Inc., ^cCollege of Life Sciences, Department of Applied Chemistry, Ritsumeikan University

石炭灰造粒物を閉鎖性水域の底泥に敷設した現場試験では5年以上にわたって硫化物イオンが抑制された。この長期的な硫化物イオン抑制効果の持続は、夏期の成層期(嫌気条件)、秋期の鉛直混合期(好気条件)が繰り返される現場において吸着サイトが再生されるためと推察する。本申請課題では、石炭灰造粒物の吸着サイト、すなわち鉄、マンガンの酸化還元反応をXAFS分析することで吸着サイトが再生されるかどうかを実証することを目的とした。石炭灰造粒物表面では硫化物イオンの酸化に伴いマンガン酸化物は還元された。還元されたマンガン酸化物の一部は再び好気条件に移行すると酸化され、吸着サイトの再生が確認できた。

In field experiments, granulated coal ash applied into the sediment in enclosed water bodies has suppressed hydrogen sulfide for over 5 years. This long term suppression might be considered to be regeneration of the adsorption sites for hydrogen sulfide under natural conditions which changes from oxic to anoxic conditions annually. The purpose of this study was to reveal the regeneration of the adsorption sites by proving redox reaction of iron and manganese on the surface of the granulated coal ash using XAFS. The manganese oxide in the granulated coal ash was reduced with the oxidation of hydrogen sulfide. The reduced manganese oxide was partially oxidized when the redox condition changed from anoxic to oxic, indicating that the adsorption sites were partially regenerated.

Keywords: Environmental remediation, Granulated coal ash, Fe K-XANES, Mn K-XANES

背景と研究目的:

これまで申請者らは石炭灰造粒物などのリサイクル材に含まれるマンガン酸化物が硫化水素を酸化し[1], 石炭灰造粒物を閉鎖性水域の底泥に敷設した現場試験では5年以上にわたって硫化物イオンが抑制されることを確認してきた。この長期的な硫化物イオン抑制効果の持続は、夏期の成層期(嫌気条件)、秋期の鉛直混合期(好気条件)が繰り返される現場において石炭灰造粒物に吸着した硫化物イオンが秋期の好気条件で酸化され、吸着サイトが再生されるためと推察する。本申請課題では、石炭灰造粒物の吸着サイト、すなわち鉄、マンガンの酸化還元反応をXAFS分析することで吸着サイトが再生されるかどうかを実証することを目的とした。ひいては、吸着効果の持続性メカニズムを解明する。

実験:

・吸着実験操作(1): 夏場の嫌気条件を想定
100 mLのDOビンに窒素ガスで予め脱気して調製した50 mLの100ppm硫化物イオン溶液(Tris 30 mM添加しpHを8.2に調整)を入れ、0.2 gの石炭灰造粒物(平均粒径 5 mm)を添加し、DOビンのヘッドスペースを窒素ガスで置換し密栓後、30 rpm, 25°Cで2日間振とうした。その後、石炭灰造粒物を溶液から取り出し、窒素ガス雰囲気下で乾燥させ、石炭灰造粒物の鉄、マンガンのK吸収端のXAFSを測定した。

・吸着実験操作(2): 夏から秋以降の好気条件を想定

操作(1)の吸着実験を行った後、DOビンにDO濃度が飽和した純水を50 mL入れ、好気条件に移行させた。DOビンの口をガス交換可能

なシリコン栓で蓋をし、30 rpm, 25°Cで2日間振とうした。その後、石炭灰造粒物を溶液から取り出し、窒素ガス雰囲気下で乾燥させ、石炭灰造粒物の鉄、マンガンのK吸収端のXAFSを測定した。

・吸着実験操作(3)：再び、夏場の嫌気条件を想定

操作(2)の試験を行った石炭灰造粒物に対して後、再び操作(1)を行い石炭灰造粒物の鉄、マンガン測定した。

・XAFS分析

操作(1)~(3)で得られた試料の鉄、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 δ -MnO₂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：

各レッドクス条件における石炭灰造粒物のマンガンのXAFSスペクトルをFig. 1に示す。石炭灰造粒物のマンガンは主に酸素と結合した酸化物であることがわかっていることから、概ねピークトップのエネルギーが低エネルギー側にシフトすると還元、高エネルギー側にシフトすると酸化と判断することにした。

硫化物イオン吸着前の石炭灰造粒物(Initial)と硫化物イオン吸着後(H₂S 1st)を比較するとH₂S 1stではピークトップのエネルギーが低エネルギー側にシフトしており、石炭灰造粒物のマンガン酸化物が還元されたことがわかる。これは、これまで報告したとおり、石炭灰造粒物の +III 価のマンガン酸化物の還元に伴い硫化物イオンを硫黄へ酸化する結果と調和的であった[1]。

硫化物イオンを吸着させた後、好気条件にした試料(Oxic condition)を比較すると、Oxic conditionの方が、ピークトップのエネルギーが高エネルギー側にシフトしており、石炭灰造粒物のマンガン酸化物が酸化されたことがわかる。しかし、Oxic conditionとInitialを比べると、Oxic conditionのピークトップのエネルギーはInitialまではシフトしなかった。したがって、硫化物イオンを酸化したマンガン

(吸着サイト)の内、一部の吸着サイトのみが再生したと推察できる。さらに、再び硫化物イオンを吸着させた試料(H₂S 2nd)とOxic conditionを比較するとピークトップのエネルギーが低エネルギー側にシフトしており、石炭灰造粒物のマンガン酸化物が還元されたことがわかった。また、H₂S 2ndのピークトップエネルギーはH₂S 1stと同じであるため、1回目および2回目の硫化物イオンの吸着において還元されたマンガンの量は同じ程度といえる。ただし、感度不足は否めず、今後の課題として質の良いスペクトルを得る方法の検討が必要である。

鉄についてはInitial, H₂S 1st, H₂S 2ndいずれも吸収端のエネルギーやピークトップのエネルギーの有意なシフトは認められず、鉄の形態は変化していないと考えられた(図省略)。この結果は、石炭灰造粒物の鉄は硫化物イオンの酸化に関与していないという結果と符合した[1]。

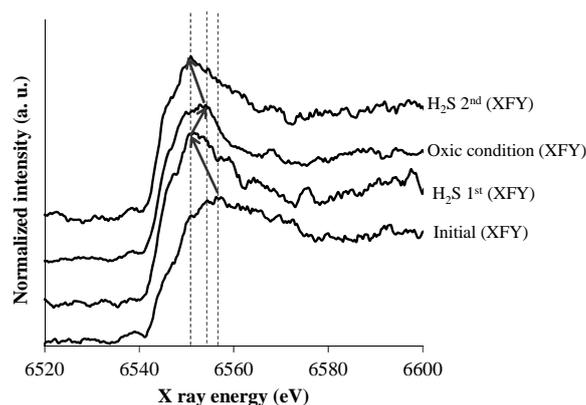


Fig. 1 The oxidation and reduction of manganese oxide on the granulated coal ash.

文献

- [1]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)

- ・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)
- ・浅岡 聡, 斉藤 直, 岡村秀雄, 早川慎二郎：好気・嫌気環境の繰り返しによる石炭灰造粒物への硫化物イオンの吸着機構の解明, 分析化学討論会 (ポスター発表予定)