

リサイクル材表面での硫化水素と鉄・マンガンの酸化還元反応の解明

Redox reactions between iron, manganese and hydrogen sulfide on the surface of recycled industrial materials using XAFS analyses

浅岡 聡^a, Kyung-Hoi KIM^b, 山本民次^b, 片山真祥^c
Satoshi Asaoka^a, Kyung-Hoi KIM^a, Tamiji Yamamoto^a, Masaki Katayama^c

^a 広島大学環境安全センター, ^b 広島大学大学院生物圏科学研究科, ^c 立命館大学 SR センター
^a Environmental research and management center, Hiroshima University, ^a Graduate School of Biosphere Science, Hiroshima University, ^b The SR Center, 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は壊滅的な被害を被っている。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、これらの素材表面の鉄、マンガンと溶液中の硫化物イオンとの酸化還元反応を推定するため XAFS 測定を行った。石炭灰造粒物表面では硫化物イオンはマンガンによって酸化されるのに対し、鉄鋼スラグ表面では硫化マンガンを形成し除去された。

Hydrogen sulfide generation in enclosed water bodies almost always has 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 redox reactions between iron, manganese and hydrogen sulfide on the surface of recycled industrial materials using XAFS analyses. Results revealed that hydrogen sulfide was oxidized by manganese on the surface of the granulated coal ash, while it was precipitated as MnS on the surface of the steel slag.

Keywords: enclosed water bodies, granulated coal ash, oxidation, steel slag

背景と研究目的：

入り江などの閉鎖性水域では堆積した有機物が酸化的分解される過程で溶存酸素が消費され、底泥は還元的になる。還元環境下では、硫酸還元によって生物に有毒な硫化水素が発生し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、健全な漁業生産を維持するためには底泥中の硫化水素の低減がキーポイントとなる。

これまで著者らはリサイクル材（石炭灰造粒物・スラグ等）が優れた硫化水素吸着能を有することを明らかにしてきた[1-3]。例えば、硫化物イオンは石炭灰造粒物表面で硫黄へ酸化され固定されることがわかっている[1]。本研究ではリサイクル材表面における硫化物イオンの酸化にリサイクル材に含まれる鉄やマンガンを寄与（酸化還元反応）しているかどうかを明らかにし、リサイクル材表面における硫化物イオンの吸着・酸化メカニズムを解明することを目的とする。

実験：

窒素ガスでパージし酸素を脱気した超純水

に、 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を200 mg-S \cdot l $^{-1}$ となるように添加し、0.1N-HClにて海水のpHである8.2に調整した。この硫化物イオン溶液50 mLをバイアルビンに穏やかに移し入れ、石炭灰造粒物あるいは鉄鋼スラグを0.2 g添加し（鉄鋼スラグの場合はTris緩衝液を30 mMとなるよう添加）、バイアルビン内の気相を窒素ガスで置換して密栓した。25°C、100 rpmで5日間、穏やかに振とうし、リサイクル材に硫化物イオンを吸着させた。

放射光測定は立命館大学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リサイクル材に含まれる鉄(7080-7250 eV)およびマンガンの(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: δ -MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄, MnSO₄·5H₂O, MnS; Fe: Fe₂O₃, FeO, FeO(OH), FeS₂, FeS, FeSO₄·7H₂O)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、および、考察:

硫化物イオン吸着前後の石炭灰造粒物 (GCA) のマンガンの K 吸収端を Fig. 1 に示す。硫化物イオン吸着前の石炭灰造粒物のマンガンの K 殻のピークは 6554 eV であり、 Mn_2O_3 のピークと一致した。したがって、初期の石炭灰造粒物の主たるマンガンの価数は 3 価であることが示唆された。一方、硫化物イオン吸着後ではピークが 6551 eV へと低エネルギー側にシフトしていた。このピークは $MnSO_4$ のピークと一致したが、 MnS のピークとは一致しなかった。硫化物イオン吸着後の石炭灰造粒物の XANES は硫化物吸着前の石炭灰造粒物および $MnSO_4$ でフィッティングできた。したがって、硫化物イオンが吸着するとマンガンは 2 価に還元され硫化物イオンは酸化されることが示唆された。

石炭灰造粒物の鉄の K 殻 XANES は硫化物イオン吸着前後とも、 FeO 、ヘマタイト、 $FeO(OH)$ でフィッティングできた (Fig. 2)。硫化物イオン吸着前後ではそれらの組成比に大きな変化は認められず、かつ硫化物イオン吸着前後の吸収端は、それぞれ 7119.5 eV, 7120.9 eV であり、 FeO の吸収端 7119.5eV に近い。したがって、石炭灰造粒物の主たる鉄の価数は 2 価であり、2 価鉄を還元するには強力な還元剤が必要であることから、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考えられた。

紙面の都合上、図は省略するが、硫化水素吸着前後の鉄鋼スラグの鉄の XANES は水酸化鉄(III)62%と Fe_2O_3 38%でフィッティングでき、吸着による変化は見られなかった。

硫化水素吸着後の鉄鋼スラグのマンガンの XANES は吸着前の鉄鋼スラグのマンガン 56%と MnS 44%でフィッティングできた。したがって、製鋼スラグに硫化水素が吸着すると、 MnS が生成すると考えられた。石炭灰造粒物表面では MnS が生成されなかったが、鉄鋼スラグ表面では MnS の生成が認められた。硫化物イオン固定のメカニズムは石炭灰造粒物と鉄鋼スラグでは異なっていることが考えられ、この違いを明らかにすることが今後の課題である。

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.Asaka, T. Yamamoto, I. Yoshioka, H. Tanaka, *J. Hazard. Mater.*,172 (2009) 92

論文・学会等発表 (予定)

- [4]S. Asaoka, S. Hayakawa, K. H. Kim, K.Takeda, M.Katayama, T. Yamamoto, *J. Colloid. Interf. Sci.* (2012) accepted

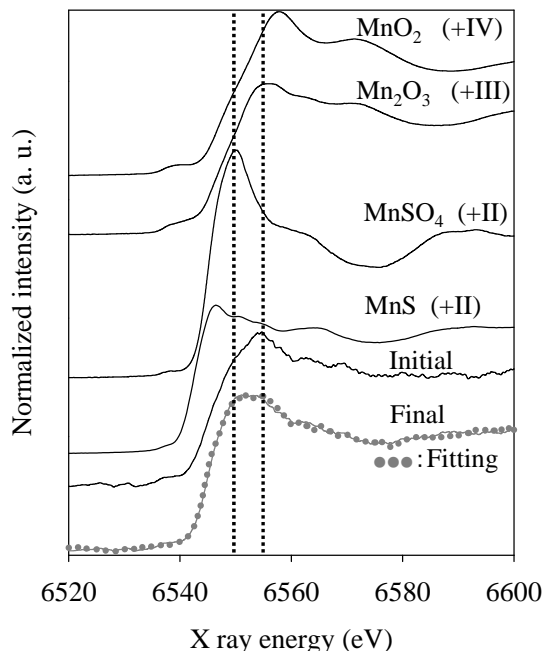


Fig.1 Manganese K edge XANES spectra of the GCA and several manganese standards
Initial and Final are the GCA without hydrogen sulfide adsorption and the GCA with hydrogen sulfide adsorption, respectively [4].

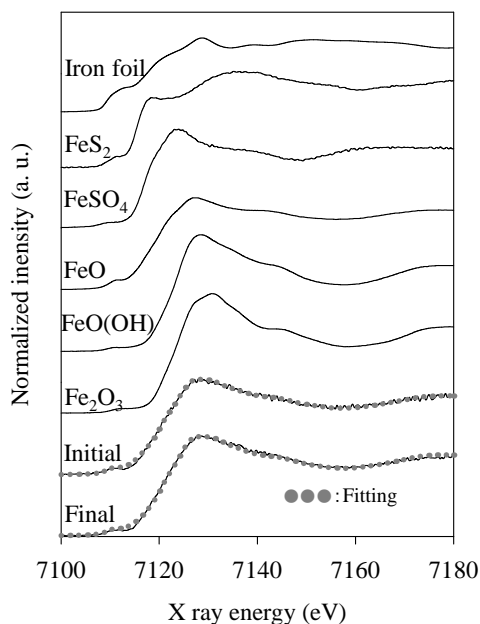


Fig. 2 Iron K edge XANES spectra of GCA and several iron standards
Initial and Final are the GCA without hydrogen sulfide adsorption and the GCA with hydrogen sulfide adsorption, respectively [4].