

R1311

現場に敷設した環境改善材料の XAFS による鉄・マンガン の化学形態分析 および硫化物イオン除去機構の解明

Identifying iron and manganese species in environmental remediation agents applied to sediments in enclosed water bodies and revealing its hydrogen sulfide removal mechanisms by XAFS

浅岡 聡^a, 岡村秀雄^a, 稲田裕輔^b, 中本健二^c, 樋野和俊^c, 片山真祥^d, 稲田康宏^d
Satoshi Asaoka^a, Hideo Okamura^a, Yusuke Akita^b, Kenji Nakamoto^c, Kazutoshi Hino^c,
Misaki Katayama^d, Yasuhiro Inada^d

^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中国電力株式会社, ^d立命館大学生命科学部

^aResearch Center for Inland Seas, Kobe University, ^bFaculty of maritime Sciences, Kobe University,

^cThe Chugoku Electric Power Co., Inc.,

^dCollege of Life Sciences, Department of Applied Chemistry, Ritsumeikan University

閉鎖性水域の硫化物イオン低減を目的として現場に敷設した石炭灰造粒物に含まれるマンガン酸化物の化学形態を XAFS で明らかにした。石炭灰造粒物のマンガンの XANES のピークトップのエネルギーと底泥の酸化還元電位との間には正の相関が認められ、現場の底泥の酸化還元電位に応じて石炭灰造粒物のマンガン酸化物の価数が変化していることが明らかになった。すなわち、現場においても酸化的環境になるとマンガン酸化物が酸化され、硫化物イオンの吸着サイトが再生することが示唆された。

The manganese species in granulated coal ashes used to remove hydrogen sulfide from several enclosed water bodies were identified using XAFS. A positive correlation between the peak top energy of manganese XAFS in the granulated coal ashes and the oxidation and reduction potential (ORP) of the sediments applied with granulated coal ashes was observed, indicating that the valence of manganese oxide in the granulated coal ash changed depending on the ORP of the sediments. Consequently, the adsorption site for hydrogen sulfide on the granulated coal ash might be regenerated under oxic conditions in the real environment.

Keywords: Hydrogen sulfide, Granulated coal ash, Manganese K edge-XANES

背景と研究目的：

内湾などの閉鎖性水域では有機質リッチな底泥、いわゆるヘドロが堆積し、硫酸還元菌によって硫化水素が生成される。硫化水素は生物に有毒であり、しばしば漁業被害や青潮、悪臭などをもたらしている。したがって漁業生産や閉鎖性水域の環境を保全するためには底泥中の硫化水素の低減が有効である。これまで申請者らは石炭火力発電所からの副産物であるフライアッシュをセメントで造粒した石炭灰造粒物に含まれるマンガン酸化物が硫化物イオンを酸化することを明らかにしてきた[1]。また、室内実験にて硫化物イオンを吸着・酸化した石炭灰造粒物を酸化的環境に移行させると吸着サイトが再生することを確かめている。本課題の目的は、実際の現場にお

いても同様の反応プロセスによって吸着サイトが再生されるかどうかを明らかにすることである。

実験：

(1)試料の採取

これまで小野田沖（山口県）、田布施沖（山口県）、京橋川（広島県）、海田湾（広島県）、中海（島根県）の底泥の上に石炭灰造粒物を施用しており、これらの石炭灰造粒物をダイバーによって採取・水中で水封し、直ちに実験室に冷暗を保って持ち帰り、窒素ガス雰囲気乾燥させ、XAFS分析まで真空パックで保存した。XAFS分析は主として、硫化物イオンを酸化する石炭灰造粒物のマンガン酸化物について行った。

(2)X線吸収微細構造によるマンガンの形態分析

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、現場から採取した石炭灰造粒物のマンガン(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、標準試料は窒化ホウ素で希釈し厚さ1 mmの錠剤を成型し透過法にて測定した。 δ -MnO₂のプレエッジのピークを6540 eVにエネルギー校正した。

結果と考察：

各現場から採取した石炭灰造粒物のマンガンのK殻のXAFS (Fig. 1)および、現場の底泥の酸化還元電位、間隙水中の硫化物イオン濃度、ピークトップのエネルギーをTable 1にそれぞれ示す。Table 1, Fig. 1より潮汐によって潮位が低い時間帯には干出する京橋川の底泥の酸化還元電位は、供試した試料の中で最も高く酸化されており、マンガンのXAFSのピークトップのエネルギーも他の現場試料に比べて高かった。一方、地形が入り組み広島市・海田町などの都市からの流入負荷を受ける海田湾の底泥の酸化還元電位は低く、最も還元的でマンガンのXAFSのピークトップのエネルギーも低エネルギー側にシフトしていた。マンガン酸化物の酸化還元反応は、本来であればマンガンのXAFSスペクトルのプレエッジで議論すべきであるが、石炭灰造粒物のマンガン酸化物の結晶構造が不明なため、ここではピークトップのエネルギーのシフトによって議論する。現場の底泥の酸化還元電位と石炭灰造粒物のマンガンのXAFSのピークトップのエネルギーは、正の相関が認められ、現場の底泥の酸化還元電位に応じて、石炭灰造粒物のマンガン酸化物の価数が増えたと考えられる(Fig. 2)。すなわち、現場においても、酸化的環境にシフトすると吸着サイトが再生することが示唆される。一方、間隙水中の硫化物イオン濃度とマンガンのXAFSスペクトルのピークトップのエネルギーの間には相関は認められなかった。これは、石炭灰造粒物が硫化物イオンを吸着・酸化するため、相関が認められなかったと考えられる。

文献

[1] Asaoka, et al., (2012) J. Colloid. Interf. Sci., 377, 284-290

論文・学会等発表

学会発表1件, 国際誌1報を予定している。

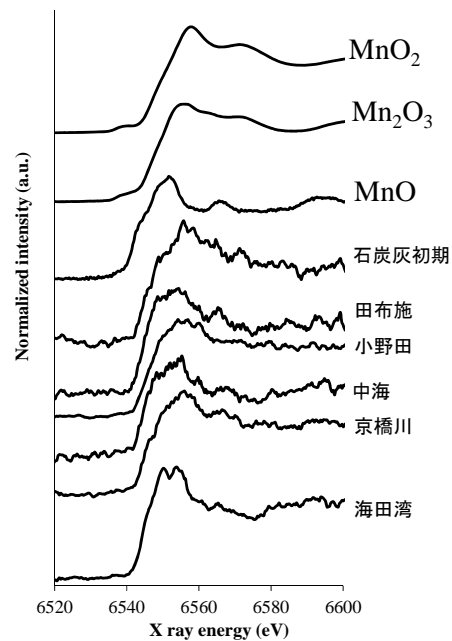


Fig. 1 Mn XAFS of the granulated coal ash collected from several enclosed water bodies

Table 1 ORP of the sediments, hydrogen sulfide concentration in pore water and Mn XANES peak top energy

採取地点	Peak top (eV)	Eh (mV)	H ₂ S(mg/L)
京橋川	6555.38	362	0
小野田	6553.58	56.0	欠測
海田湾	6553.26	-14.9	0
中海	6554.63	207	11.6-13.6
田布施	6554.45	175	0.21-0.36

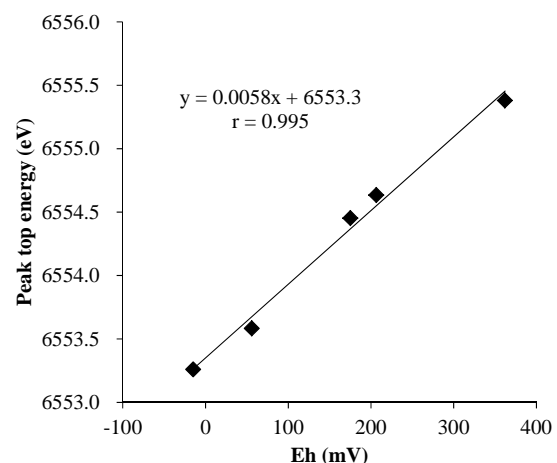


Fig. 2 Positive correlation between the peak top energy of manganese XAFS in the granulated coal ashes and the oxidation and reduction potential of the sediments