

R1347

フライアッシュとセメントの混合比率を変化させた硫化物イオン吸着材の 吸着サイトの化学形態と硫化物イオン吸着能との関係

Identifying adsorption sites of chemical species of hydrogen sulfide on coal fly ash and cement mixtures with different mixture ratios to reveal their adsorption capacity

浅岡 聡^a, 岡村秀雄^a, 中野勝允^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, Katsuyoshi Nakano^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, Ritsumeikan University

閉鎖性水域の硫化物イオン低減を目的として石炭火力発電所由来のフライアッシュとセメントの混合率を変化させた硫化物イオン吸着材を作製し硫化物イオンの吸着能および作製した吸着材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。フライアッシュの混合比率が 70%以上で顕著に硫化物イオンの吸着速度が速くなった。硫化物イオン吸着前に比べて、吸着後のピークトップのエネルギーが低エネルギー側へシフトしており、吸着材に含まれるマンガン酸化物が還元されたことが示唆された。しかし、フライアッシュとセメントの混合比率とピークトップのエネルギーのシフトの間には関係性を見出すことはできなかった。

The adsorption performance for hydrogen sulfide and identifying the manganese species in coal fly ash and cement mixture with different mixture ratio were studied. The adsorption rate for hydrogen sulfide significantly increased when the mixture ratio of the coal fly ash were over 70%. The peak top energy for manganese XANES of the each mixture shifted to low energy after the adsorption of hydrogen sulfide, indicating that manganese in the mixtures was reduced by hydrogen sulfide. However, there is no relationship between the mixture ratio and the manganese XANES peak top energy shift.

Keywords: Hydrogen sulfide, Coal fly ash, Manganese K edge-XANES

背景と研究目的：

内湾など閉鎖性海域ではヘドロの分解に伴う貧酸素化や有毒な硫化水素が生成し、生態系の崩壊や漁業被害が報告されてきた。水産用水基準では底泥の硫化物濃度は 0.2 mg/g 以下と定められているが、多くの閉鎖性水域がこの基準を満たしておらず、底泥中の硫化物イオンの除去は環境保全や漁業生産維持の観点から重要である。これまで課題申請者らは石炭火力発電所から副生するフライアッシュにセメントを混合して作製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し、水中から硫化物イオンを除去できることを明らかにしてきた[1]。しかし、石炭灰造粒物は本来、建設資材としての利用を目

的とした材料であり、硫化物イオンの吸着材の開発の観点から最適なフライアッシュとセメントの混合率は明らかにされていない。

本研究の目的はフライアッシュとセメントの混合率を変化させた硫化物イオン吸着材を作製し、硫化物イオンの吸着サイトであるマンガン酸化物の化学形態を明らかにし、硫化物イオンの吸着性能との関係を考察する。

実験：

(1)試料の作製

石炭火力発電所の排ガス処理プロセスから生じるフライアッシュの重量に対してポルトランドセメントを0~100%の範囲で段階的に混合し、連続式のみキーサーにて粒径5 mmに

造粒し、1か月間、大気雰囲気中で養生したものを吸着材として供試する。各々の試料0.2 gに対して、50 mLの10 mg-S L⁻¹硫化物イオン溶液(30 mM-Tris緩衝液pH8.2)を加え100 rpm、25°Cで振とうして継時的に硫化物イオン濃度を測定した。また、XANES測定用試料は硫化物イオン濃度を100 mg-S L⁻¹にして同様に実験を行った。

(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のプレッジのピークを6540 eVにエネルギー校正した。

結果と考察：

フライアッシュとセメントの混合比率を変化させた吸着材についての硫化物イオンの吸着速度を Fig. 1 に示す。フライアッシュの混合比率が70%以上で顕著に硫化物イオンの吸着速度が速くなった。これまでの研究より吸着材に含まれるマンガン酸化物が硫化物イオンを硫黄へ酸化していることがわかっており[1]、フライアッシュの混合比率が高い吸着材のほうが吸着材に含まれるマンガン酸化物の量が多いためであると考えられる。

フライアッシュとセメントの混合比率を変化させた吸着材について硫化物イオン吸着前後のマンガンのK殻のXANESおよびマンガンの標準物質のXANESを(Fig. 2)に示す。硫化物イオンの吸着前後の各種吸着材のマンガンのK殻のXANESスペクトルを比較すると、硫化物イオン吸着前に比べて、吸着後のピークトップのエネルギーが低エネルギー側へシフトしており、吸着材に含まれるマンガン酸化物が還元、すなわち硫化物イオンが酸化されたことが示唆された。硫化物イオンの吸着速度が速い、すなわち、フライアッシュの混合比率が高い吸着材のほうがマンガン酸化物の還元に伴うピークトップのエネルギーのシフトが大きいと予想したが、フライアッシュとセメントの混合比率とピークトップのエネルギーのシフトの間には関係性を見出すことはできなかった。この理由として、硫化物イオンの酸化に関与する吸着材のマンガン酸化物の量が、吸着材に含まれるマンガン酸化物の絶対量に対して少ないためであると考えら

れる。

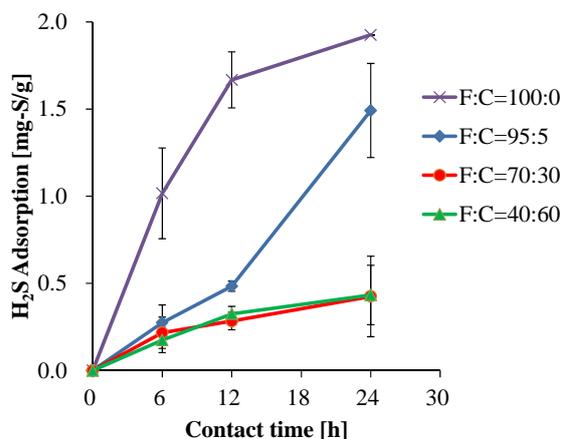


Fig. 1 Adsorption kinetics for hydrogen sulfide by fly ash and cement mixture with different mixture ratios

F: coal fly ash; C: cement

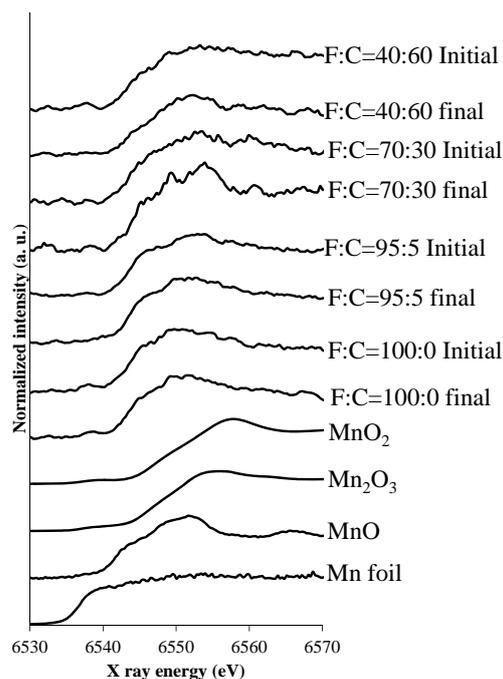


Fig. 2 Mn XAFS of the fly ash and cement mixtures with and without hydrogen sulfide adsorption

Initial: before adsorption of hydrogen sulfide; Final; after adsorption of hydrogen sulfide; F: coal fly ash; C: cement

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。