

覆砂材に活用される石炭灰造粒物による硫化物イオン吸着機能と吸着サイト再生機構

中国電力（株） エネルギー総合研究所 正会員 ○中本 健二
 中国電力（株） 電源事業本部 正会員 樋野 和俊
 神戸大学 内海域環境教育研究センター 浅岡 聡

1. 研究目的

火力発電所から発生するフライアッシュを造粒・固化した石炭灰造粒物は、硫化物イオンに対して吸着能を有することが明らかになっている。石炭灰造粒物を有機泥に覆砂すると長期にわたって硫化物イオンの濃度上昇が抑制されている。この持続効果は石炭灰造粒物の硫化物イオン吸着サイトが再生しているためと推察できる。本研究では、長期にわたる持続効果の定量的把握とそのメカニズムを実験的に明らかにした。

2. 嫌気・好気条件の繰り返しによる硫化物イオンの吸着試験

有機泥が堆積した閉鎖性水域では、①夏期（成層期）に貧酸素状態が継続し硫化物イオンが石炭灰造粒物表面に吸着され、②季節が夏から秋へ移行し鉛直混合期に入ると水底（底層）へ酸素が供給され、石炭灰造粒物表面の硫化物イオン吸着サイトが再生し、次の季節を迎え、再び硫化物イオンを吸着すると考えられる。この嫌気・好気条件を模擬した室内試験により、硫化物イオンの吸着試験を実施した。実験①：嫌気条件（夏期の成層期を想定）により、予め窒素ガスをパージし酸素を脱気した硫化物イオン溶液へ石炭灰造粒物を添加、密栓し、100 rpm, 25°C(pH8.2; 30 mM Tris 緩衝液)で振とうさせながら経時的に硫化物イオンを測定した。実験②：好気条件（夏季→秋期の鉛直混合期を想定）として、嫌気実験終了後に緩衝液に入れ替え、通気可能な条件により1日間、100 rpm, 25°Cで振とうした。このように嫌気条件にて硫化物イオンを石炭灰造粒物に「吸着」させ、その後、好気条件とし石炭灰造粒物に吸着した硫化物イオンを脱着させ、吸着サイトを「再生」させる操作を1サイクルとする。硫化物イオン初期濃度 100 mg-S/L の実験条件で10サイクルを繰り返しサイクル毎の硫化物イオンの吸着速度を測定し吸着性能の持続性を評価(図-1)した。

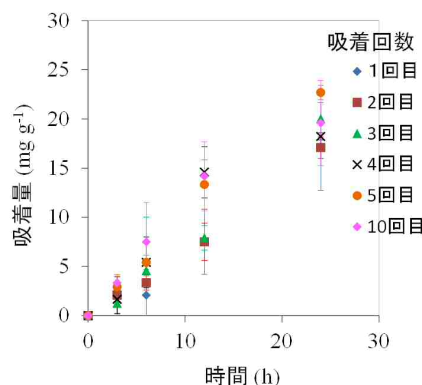


図-1 硫化物イオン吸着量の経時変化

好気・嫌気条件を繰り返し、吸着サイトを繰り返し再生させても、少なくとも10回までは吸着量や吸着速度は低下せず、吸着能が持続することが明らかになった(図-1)。吸着・再生を繰り返すと実験容器の底に硫黄の白色沈殿が生じることから、石炭灰造粒物表面に吸着した硫黄が吸着・再生を繰り返す過程で一部が剥がれ、石炭灰造粒表面が露出すると考えられた(図-2)。

3. 嫌気・好気条件による硫化物イオン吸着性能評価

好気・嫌気条件を繰り返し、吸着サイトを繰り返し再生させても、少なくとも10回までは吸着量や吸着速度は低下せず、吸着能が持続することが明らかになった(図-1)。吸着・再生を繰り返すと実験容器の底に硫黄の白色沈殿が生じることから、石炭灰造粒物表面に吸着した硫黄が吸着・再生を繰り返す過程で一部が剥がれ、石炭灰造粒表面が露出すると考えられた(図-2)。

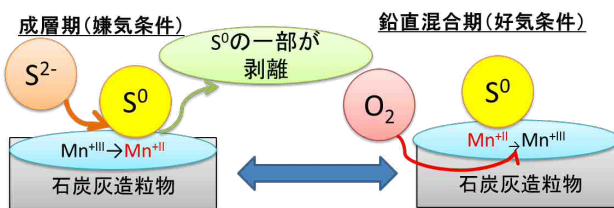


図-2 石炭灰造粒物の硫化物イオン吸着サイト再生機構

4. 石炭灰造粒物吸着サイトの再生メカニズム

造粒物に吸着した硫化物イオンの化学形態および、酸化、吸着サイトの再生に関与すると想定された鉄やマンガン形態変化(酸化還元反応に伴う価数変化)をX線吸収微細構造分析(XAFS)で測定し、鉄・マンガンの価数変化から吸着サイトの再生について評価した。硫化物イオンを吸着後、好気条件で吸着サイトを再生したときの造粒物表面のマンガンおよび、標準試料(MnS, MnSO₄, Mn₂O₃)のXAFSスペクトルを図-3に示す。従来の研究から、石炭灰造粒物の+III価のマンガン酸化物が+II価へ還元されるのに伴い硫化物イオン

キーワード 石炭灰造粒物, 硫化物イオン, 底質改善, 石炭灰有効活用, 覆砂材

連絡先 〒739-0046 東広島市鏡山3-9-1 中国電力(株) エネルギー総合研究所 TEL050-8202-5270

が硫黄へ酸化することが知られている。本研究では造粒物のマンガン酸化物を硫化物イオンの吸着サイトとして、マンガン酸化物のピークが低エネルギー側にシフトすると「吸着サイトへの吸着（還元）」、高エネルギー側にシフトすると「吸着サイトの再生（酸化）」と定義し、嫌気（吸着）・好気（再生）条件を繰り返して再生機構を明らかにした。

硫化物イオン吸着前の石炭灰造粒物と吸着 1 回目を比較すると吸着後はピークが低エネルギー側にシフト（図-3）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。次に、好気条件にした「再生 1 回目」を比較すると、「吸着 1 回目」に比べ、ピーク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。ただし、「再生 1 回目」と吸着前を比べるとピークは「吸着前」まではシフトせず、一部の吸着サイトが再生したと考えられた。同サイクルによる実験で吸着サイト機能再生が明らかとなった。

5. 石炭灰造粒物表面の鉄の化学形態

硫化物イオンの吸着および吸着サイトの再生を繰り返したときの造粒物表面の鉄の XAFS スペクトルを図-4 に示す。吸着・再生を繰り返しても、吸収端のエネルギーやピークのエネルギーについて有意なシフトは認められず、石炭灰造粒物表面の鉄の形態は変化していない。よって、石炭灰造粒物表面の鉄は硫化物イオン吸着や吸着サイト再生に関与していないと考えられた。

6. 石炭灰造粒物に吸着された硫化物イオンの化学形態

吸着・再生を繰り返したときの石炭灰造粒物表面の硫黄、および標準物質（0 価および+6 価の硫黄）の XAFS スペクトルを図-5 に示す。硫化物イオン吸着前の造粒物には 2482 eV 付近に +6 価の硫酸塩を示すピークが認められた。硫化物イオン吸着後（吸着 1 回目）では新たに 2472 eV 付近に 0 価の硫黄のピークが認められ、硫化物イオン吸着後、好気条件にした「再生 1 回目」においても 0 価の硫黄のピークが認められた。これは再生操作を繰り返しても消失せず、硫化物イオンは吸着されると好気条件移行後も硫黄の化学形態は安定していることを示している。

7. 結論

硫化物イオンは石炭灰造粒物表面でマンガン酸化物によって硫黄へ酸化され石炭灰造粒物表面に吸着される。表面に形成された硫黄の一部は剥がれ石炭灰造粒物の表面が露出する。好気条件ではマンガン酸化物が酸化され吸着サイトが再生される。このように好気・嫌気の繰り返しによる石炭灰造粒物の硫化物イオン吸着機能は 10 サイクル（10 シーズン）後も有効であると考えられる。

参考文献

- Asaoka et al.,(2012)Combined absorption and oxidation mechanisms of hydrogen sulfide on granulated coal ash”,J.Colloid. Interf. Sci.,377,284-290
- Asaoka et al. (2014) Regeneration of manganese oxide as adsorption sites for hydrogen sulfide on granulated coal ash, Chem. Eng. J. 254, 531-537.

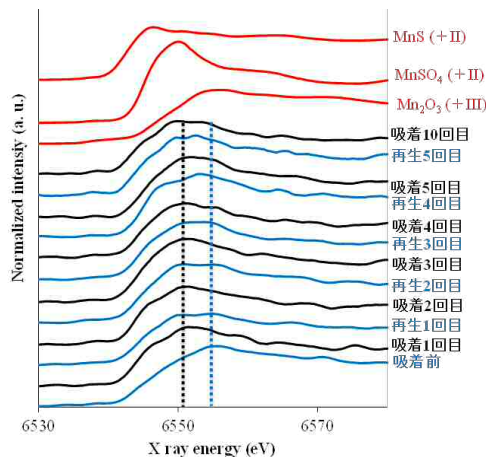


図-3 マンガンの XAFS スペクトル (造粒物表面)

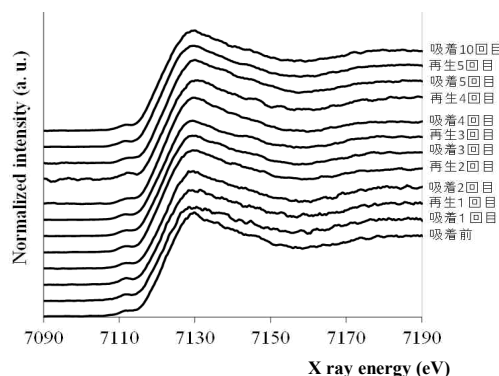


図-4 鉄の XAFS スペクトル (造粒物表面)

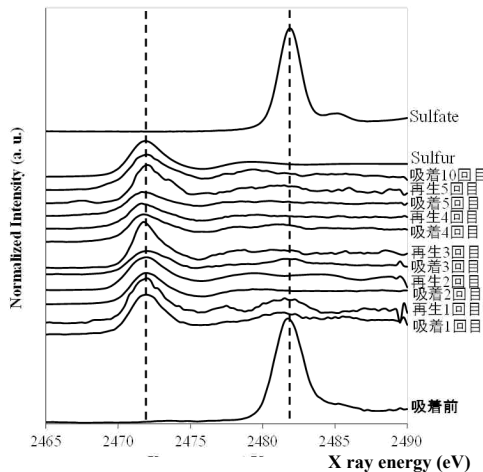


図-5 硫黄の XAFS スペクトル (造粒物表面)