

## 石炭灰造粒物による硫化物イオンの除去

浅岡 聡<sup>\*,\*\*</sup> 山本 民次<sup>\*</sup> 早川 慎二郎<sup>\*\*\*</sup>

### Removal of Hydrogen Sulfide Using Granulated Coal Ash

Satoshi ASAOKA<sup>\*\*,</sup> Tamiji YAMAMOTO<sup>\*</sup> and Shinjiro HAYAKAWA<sup>\*\*\*</sup>

\* Graduate School of Biosphere Science, Hiroshima University, Kagamiyama 1-4-4, Higashi-Hiroshima 739-8528, Japan

\*\* Present address: Graduate School of Science, Hiroshima University, Kagamiyama 1-3-1, Higashi-Hiroshima 739-8526, Japan

\*\*\* Graduate School of Engineering, Hiroshima University, Kagamiyama 1-4-1, Higashi-Hiroshima 739-8527, Japan

#### Abstract

Hydrogen sulfide is highly toxic and fatal to benthic organisms. It also depletes dissolved oxygen and generates blue tide when oxidized. Therefore, it should be controlled to maintain healthy ecosystems. The purpose of this study is to evaluate the removal of hydrogen sulfide from seawater using granulated coal ash produced from coal thermal electric power stations. The batch experiments revealed that the removal kinetics of hydrogen sulfide were expressed as a first-order rate equation and that the adsorption maximum of hydrogen sulfide was  $108 \text{ mg-S} \cdot \text{g}^{-1}$ . The K-edge X-ray adsorption fine structure spectra of sulfur adsorbed by granulated coal ash indicated that hydrogen sulfide was adsorbed as sulfur and formed  $\text{FeS}_2$  when the hydrogen sulfide concentration was high. Results imply that applying granulated coal ash to organically enriched sediment can effectively reduce the concentration of hydrogen sulfide in interstitial water.

**Key words:** adsorption, enclosed water body, coal ash, hydrogen sulfide, sediment

#### 1. はじめに

閉鎖性水域の底泥の酸化還元電位は堆積した有機物の分解に伴う酸素消費などによって一般的に低い場合が多い。硫黄化合物は酸化還元電位によって+VIから-IIまで様々な形態を取るが還元的环境では主として-IIの形態として存在する。底質における硫化物や硫化水素の生成は有機物の微生物分解や硫酸還元菌による $\text{SO}_4^{2-}$ の還元が挙げられる<sup>1)</sup>。生成した硫化水素は海水中で酸化され青潮や貧酸素水塊の発生など底質および水質悪化をもたらす。例えば昭和54年～平成15年において東京湾や伊勢湾では毎年2～25件の青潮が確認されている<sup>2)</sup>。また、硫化水素は生物毒性が強いことから生態系への影響や漁業被害も懸念されている。

従来の底質改善技術として代表的な手法の1つに覆砂があるが、海砂採取先では藻場の喪失、貧酸素水塊の形成、海域の濁り、底生生態系の崩壊、CODの増加などの懸念から、瀬戸内海では2006年3月以降、海砂採取は全面的に禁止となり<sup>3)</sup>新たな砂代替材あるいは底質改善材の開発が急務となっている。これまでに硫化水素の低減手法については、底泥のpHの上昇に伴う硫酸還元菌の失活、鉄やカルシウムとの硫化物の生成、覆砂効果を期待した鉄鋼スラグ<sup>4)</sup>の施用や、硫酸還元菌の失活を期待した石灰の施用<sup>5)</sup>、牡

蠣殻による硫化物イオンの吸着<sup>6)</sup>などが報告されている。これらはいずれも硫化水素の吸着機構の解明や定量的な議論には至っておらず、現場に施用した際の硫化水素の低下を予測することが困難であった。

電力事業や一般産業から産生する石炭灰の発生量<sup>7)</sup>は1994年度で653万トン、1999年度で760万トン、2006年度では1,097万トンと増加傾向にある。また、今後も石炭火力発電所の新・増設が続くことから石炭灰の排出量の増加が見込まれている<sup>8)</sup>。したがって、循環型社会形成および資源の効率的な活用のために石炭灰の新たな有効利用方法を提案する必要がある。本研究では、石炭灰造粒物を底泥中の間隙水中の硫化物イオンを低減する底質改善材として利用することを想定し、室内実験によって石炭灰造粒物が硫化物イオンを極めて効率よく吸着することが明らかとなったので報告する。また、著者らは微粉炭燃焼方式の石炭火力発電所から産生するフライアッシュ<sup>9)</sup>に高炉セメントを10～15%添加して造粒した石炭灰造粒物のキャラクターゼーションを行い、その結晶組成は石英およびアルミノケイ酸塩を主とした無機成分から成っており、環境規制元素（重金属類およびホウ素、シアン、フッ素）の溶出は環境基準を満たすことを確認している<sup>10)</sup>。

本報では、室内実験によって石炭灰造粒物による硫化物イオンの除去機構の解明を行うことを目的とした。

\* 広島大学大学院生物圏科学研究科環境循環系制御学専攻水城循環制御論講座 〒739-8528 広島県東広島市鏡山1-4-4

\*\* 現所属：広島大学大学院理学研究科地球惑星システム学専攻表層環境地球化学研究室 〒739-8526 広島県東広島市鏡山1-3-1

\*\*\* 広島大学大学院工学研究科応用化学講座応用分析化学研究室 〒739-8527 広島県東広島市鏡山1-4-1

## 2. 方法

### 2.1 供試材料

石炭灰造粒物は微粉炭燃焼方式の石炭火力発電所から産生するフライアッシュ<sup>9)</sup>に高炉セメントを10~15%添加し、粒径5 mmに造粒した小野田Hiビーズ<sup>11)</sup>(株式会社エネルギア・エコ・マテリア製)を供試した。供試した石炭灰造粒物の組成をTable 1に示す。主たる成分はケイ素、無機炭酸およびアルミニウムであり、それらの含有量は乾燥重量あたりそれぞれ395 g·kg<sup>-1</sup>、133 g·kg<sup>-1</sup>、126 g·kg<sup>-1</sup>であった。また、ファンダメンタルパラメーター法によって得られた3つの異なる製品ロットにおける元素の組成比の変動係数はSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、K<sub>2</sub>O、TiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SrOそれぞれ、8.50、16.4、6.59、12.8、10.3、18.2、21.9、43.2、21.3%であった<sup>10)</sup>。微量元素についてはV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fについて173、173、111%と組成比の変動係数が大きかったのを除き、2.6~38.4%であった<sup>10)</sup>。また、環境規制元素(重金属類およびホウ素、シアン、フッ素)の溶出は環境基準を満たすことを確認している<sup>10)</sup>。

### 2.2 硫化物イオンの吸着試験

ガラス繊維ろ紙(GF/C; Whatman)にて濾過した広島県呉港表層海水(塩分濃度; 3.3%)を窒素ガスでパージし、溶存酸素(DO)が2 mg·l<sup>-1</sup>以下とした後、Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>Oを8(現場の濃度を想定)、80 mg·S·l<sup>-1</sup>となるように添加し、0.1N-HClにてpH=8.2±0.1に調整した。この海水50 mlを100 mlのフランビンに穏やかに移し入れ、石炭灰造粒物を0.2 g添加し(石炭灰造粒物添加に伴うpH上昇が8.6程度に収まる添加量)、フランビン内の気相を窒素ガスで置換して密栓した。25°C、100 rpmで穏やかに振とうし、硫化物イオン濃度を経時的に溶存硫化物用検知管(北川式ガス検知管200SA、200SB; 光明理化学工業)で測定した。この検知管は溶液に浸漬すると硫化物イオン濃度に対応して着色帯が形成され、溶液中の硫化物イオンの濃度を定量でき、メーカーによると精度は±15%以内である。また、石炭灰造粒物を添加しない対照区を設けて同様に試験を行った。また、飽和量を明らかにするため、200 mg·S·l<sup>-1</sup>について同様に試験を行い、濃度が検出限界以下となったら、新たに調製した200 mg·S·l<sup>-1</sup>溶液に入れ替えて、飽和に達するまで何度も繰り返し試験を行った。

### 2.3 硫化物イオン吸着前後のX線吸収微細構造(XAFS)分析

海水由来の硫酸イオンの影響を排除するため、XAFS分析では超純水にNa<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>Oを溶解させ試験した。超純水を窒素ガスでパージし、DOが2 mg·l<sup>-1</sup>以下とした後、Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>Oを500 mg·S·l<sup>-1</sup>となるように添加し、1N-HClにてpH=8.2±0.1に調整した。その後、50 mlを100 mlのフランビンに穏やかに移し入れ、石炭灰造粒物を0.2 g添加し、フランビン内の気相を窒素ガスで置換し密栓した。25°C、100 rpmで穏やかに14日間振とうし、硫化物イオンを十分吸着させ2日間風乾した試料を供試した。

硫黄の形態分析は広島大学放射光科学研究センター(HiSOR)のBL11に設置されたXAFS測定装置を用いて測定を行なった。偏向磁石からの放射光をSi(111)2結晶分光器で分光し、試料をHe置換された試料室に設置してXAFS測定を行なった。試料は中空(15 mm径)の銅板中央に両面テープ(ナイスタック NW-K15; ニチバン)で固定した。

Table 1 Chemical composition of the granulated coal ash used in the present study

| Main elements (g·kg <sup>-1</sup> -dw) |      | Trace elements (mg·kg <sup>-1</sup> -dw) |      |    |      |
|--|------|--|------|----|------|
| SiO <sub>2</sub>                       | 395  | Ba                                       | 397  | Rb | 28.8 |
| CO <sub>3</sub>                        | 133  | MnO                                      | 329  | Co | 28.6 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>         | 126  | Zr                                       | 298  | Cr | 27.2 |
| CaO                                    | 55.4 | N  | 200  | Ga | 20.6 |
| C                                      | 27.4 | V  | 111  | Nb | 34.4 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>         | 22.5 | Zn                                       | 88.9 | Sc | 14.5 |
| MgO                                    | 8.11 | Ce                                       | 69.7 | Th | 12.7 |
| K <sub>2</sub> O                       | 6.09 | Cu                                       | 58.9 | Hf | 6.7  |
| H                                      | 5.2  | Y  | 52.6 | W  | 5.2  |
| TiO <sub>2</sub>                       | 5.68 | Nd                                       | 34.4 | U  | 4.2  |
| Na <sub>2</sub> O                      | 2.50 | La                                       | 34.2 | Yb | 3.9  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>          | 1.86 | Pb                                       | 29.3 | Cs | 3.2  |
| Sr                                     | 0.40 | Ni                                       | 29.2 |    |      |

試料からの転換電子を測定するために、試料表面から8 mmの位置にポリカーボネート膜にCuを100 nm蒸着した電極を設置し、50 Vの電圧を印加した。試料表面に対して20°の角度でビームを照射し、硫化物吸着前後の石炭灰造粒物からの蛍光X線収量と放出電子によるHeのイオン化に起因する転換電子収量を同時に測定した<sup>12)</sup>。また、標準試料として、硫酸銅・五水和物(CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O: 片山化学)、硫化アルミニウム(Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: ALDRICH)、硫化カルシウム(CaS: ALDRICH)、硫化鉄(FeS: 和光純薬)、硫黄(片山化学)を同様に測定した。硫酸銅試料について転換電子収量法で得られたスペクトルのメインピークが2.4816 keVとなるようにエネルギーを校正した<sup>13)</sup>。

### 2.4 硫化物イオン吸着前後の走査型電子顕微鏡写真

XAFS測定用試料と同様に作製した試料についてカーボンコーティング処理を行い、電子プローブマイクロアナライザー(JXA-8200; 日本電子)にて加速電圧15 kVで二次電子像を撮影した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 硫化物イオンの吸着試験

初期濃度が8 mg·S·l<sup>-1</sup>および80 mg·S·l<sup>-1</sup>における硫化物イオン濃度の経時変化をそれぞれFig. 1, 2に示す。対照区についても濃度を測定する際にフランビンの蓋を開けるなどの操作で空気の混入による酸化などによって若干、硫化物イオン濃度が減少しているが明らかに、対照区に比べ石炭灰造粒物区では顕著に硫化物イオンの減少が認められた。硫化物イオン濃度は、初期濃度が8 mg·S·l<sup>-1</sup>のとき、石炭灰造粒物添加後から44時間で、初期濃度が80 mg·S·l<sup>-1</sup>のとき96時間で検出限界以下(<0.1 mg·S·l<sup>-1</sup>)まで低下した。石炭灰造粒物を添加すると初期濃度が8 mg·S·l<sup>-1</sup>においても硫化物イオンの減少が顕著に認められ、低濃度領域の平衡吸着量は大きいと考えられる。つまり、低濃度領域においても石炭灰造粒物の硫化物イオン吸着能は優れており、石炭灰造粒物は底泥間隙水中の硫化物イオン濃度の低減に有効であると考えられる。

硫化物イオン濃度の減少を(1式)の一次反応速度式で示す(Fig. 3)。初濃度が8 mg·S·l<sup>-1</sup>のときの一次反応速度定数はk=0.043と一定であったが、80 mg·S·l<sup>-1</sup>のときは石炭灰造

$$[C] = [C]_0 e^{-kt} \quad (1)$$

$[C]$ :  $t$ における硫化物イオン濃度,  $[C]_0$ : 硫化物イオンの初濃度,  $t$ : 時間(h),  $k$ : 一次反応速度定数( $h^{-1}$ )

粒物添加直後から38時間までは $k=0.014$ , 以降,  $k=0.063$ に加速した。このことから, 高濃度領域では, 後述するように吸着だけでなく,  $FeS_2$ やSulfurの生成など複合的なプロセスによって硫化物イオン濃度が低下していると考えられる。

飽和吸着量を明らかにするため, 200  $mg\cdot S\cdot l^{-1}$ について同様に試験を行い, 濃度が検出限界以下となったら, 新たに調製した200  $mg\cdot S\cdot l^{-1}$ 溶液に入れ替えて, 飽和に達するまで何度も繰り返した(Fig. 4)。初期濃度を200  $mg\cdot S\cdot l^{-1}$ に変更した理由は, 予備実験から飽和吸着量が大きいと判断したためである。長時間試験を継続すると, 対照区においても酸化などの影響により硫化物イオン濃度が減少することから, 対照区と石炭灰造粒物区の硫化物イオン濃度の減少に統計的に有意差が認められなくなった点を飽和吸

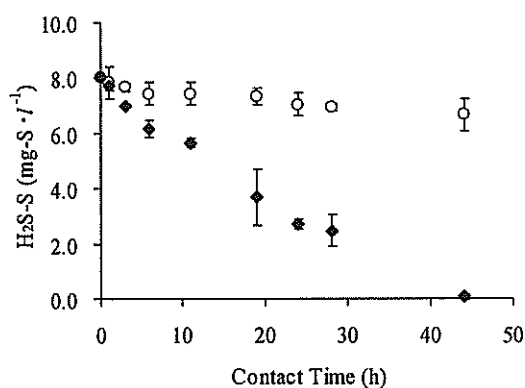


Fig. 1 Change in  $H_2S\text{-S}$  with 8  $mg\cdot S\cdot l^{-1}$  initial concentration added with granulated coal ash ( $\blacklozenge$ ) and without granulated coal ash or control ( $\circ$ ). Granulated coal ash of 0.2 g was added to 50 ml  $N_2$  purged seawater with pH 8.2 and agitated at 25 °C. The error bars are standard deviations conducted in triplicates.

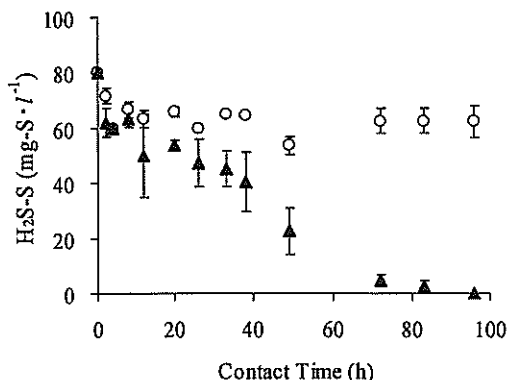


Fig. 2 Change in  $H_2S\text{-S}$  with 80  $mg\cdot S\cdot l^{-1}$  initial concentration added with granulated coal ash ( $\blacktriangle$ ) and without granulated coal ash or control ( $\circ$ ). Granulated coal ash of 0.2 g was added to 50 ml  $N_2$  purged seawater with pH 8.2 and agitated at 25 °C. The error bars are standard deviations conducted in triplicates.

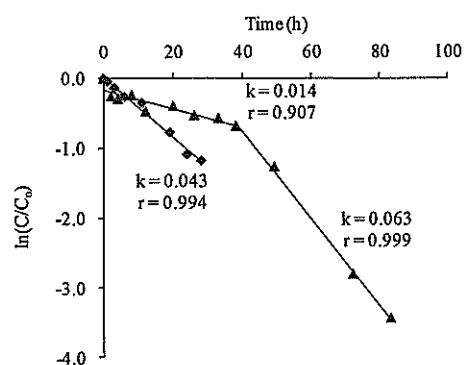


Fig. 3 First order rate constant for reducing kinetics of  $H_2S\text{-S}$ .  $\blacklozenge$ : Initial concentration is 8  $mg\cdot S\cdot l^{-1}$ ,  $\blacktriangle$ : Initial concentration is 80  $mg\cdot S\cdot l^{-1}$

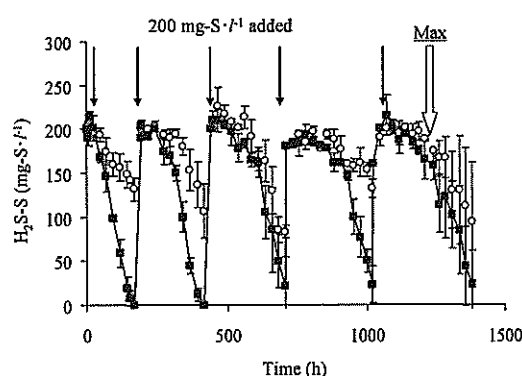


Fig. 4 Change over time of  $H_2S\text{-S}$  concentrations with multiple additions of  $H_2S$ ; granulated coal ash ( $\blacksquare$ ) and without granulated coal ash; control ( $\circ$ ). Granulated coal ash of 0.2 g was added to 50 ml  $N_2$  purged seawater with an initial concentration of 200  $mg\cdot S\cdot l^{-1}$ , pH 8.2 and agitated at 25 °C. The error bars are standard deviations conducted in triplicates.

着量とした。対照区の酸化などの影響による硫化物イオン濃度の減少分を差し引き正味の飽和吸着量を計算したところ108  $mg\cdot S\cdot g^{-1}$ であった。水中の硫化物イオンの飽和吸着量の知見がないので,  $H_2S$ ガスの飽和吸着量と比較すると, 活性炭<sup>14,15)</sup>で2.3~71  $mg\cdot S\cdot g^{-1}$ , ゼオライト系のモンモリロナイト<sup>16)</sup>で0.53~12.0  $mg\cdot S\cdot g^{-1}$ , 触媒(酸化)機能を有した活性炭<sup>17)</sup>で14~1,530  $mg\cdot S\cdot g^{-1}$ である。

### 3.2 硫化物イオン吸着前後のXAFS分析

硫化物イオン吸着前後の石炭灰造粒物の硫黄のXAFSスペクトルをFig. 5に示す。硫化物イオン吸着前では2.482 keVに石炭灰造粒物由来の硫酸塩(+6価)によるピーク<sup>18)</sup>が認められた。硫化物イオン吸着後は, 2.471, 2.472, 2.476~2.478 keV付近に新たなピークが認められた。石炭灰造粒物中の主成分組成から硫化物生成の候補と考えられる元素の硫化物 ( $Al_2S_3$ ,  $CaS$ ,  $FeS$ ,  $FeS_2$ ) についての吸収スペクトルをFig. 6に示す。ただし,  $FeS_2$ はデータベースとして公開されているものを用いた<sup>19)</sup>。2.471 keVはパイライト系の二硫化物( $FeS_2$ )の吸収端を示す<sup>20,21)</sup>。Fig. 5に示した硫化物イオン吸着後の石炭灰造粒物の2.471, 2.472 keVのピークは,  $FeS_2$ のピーク<sup>19)</sup>と良く一致した(Fig. 6)。したがって, パイライト ( $FeS_2$ ) が形成されたと考えられる。しかし, 石炭灰造粒物の鉄の含有量はTable 1よりモル濃度に換算すると0.28  $mmol\cdot g^{-1}$ である。これらが全てパイライ

ト( $\text{FeS}_2$ )に変化したときのパイライト態硫黄の生成量の最大値は $0.56 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  ( $18 \text{ mg} \cdot \text{S} \cdot \text{g}^{-1}$ )である。実際には、それ以上の吸着量を示すので、パイライトの形成以外によって硫化物イオンが減少していることになる。

パイライトの形成以外の可能性として、硫化物、硫黄、二硫化物などが $2.472 \text{ keV}$ 付近にピークを持つことが知られている。 $2.472 \text{ keV}$ にピークが見られるのは、 $\text{Al}_2\text{S}_3$ である(Fig. 6)。ただし、 $\text{Al}_2\text{S}_3$ は $2.475 \text{ keV}$ にもシャープなピークが認められるが、硫化物イオン吸着後の石炭灰造粒物には顕著なピークは認められない(Fig. 5)。したがって、 $\text{Al}_2\text{S}_3$ が形成されている可能性は低い。 $\text{CaS}$ は $2.473 \text{ keV}$ 以降ブロードなピークが認められ(Fig. 6)、硫化物イオン吸着後の石炭灰造粒物とは大きく異なっている(Fig. 5)。 $\text{FeS}$ は $2.469 \text{ keV}$ 付近にピークが認められ<sup>21)</sup>(Fig. 6)、(ただし、 $2.482 \text{ keV}$ のピークは $\text{FeS}$ の表面の一部が酸化(硫酸塩化)したことによる)、硫化物イオン吸着後の石炭灰造粒物のピーク( $2.471 \text{ keV}$ )とずれている(Fig. 5)。 $2.4695 \sim 2.470 \text{ keV}$ の吸収は遷移金属のモノ硫化物の吸収端<sup>20)</sup>であるが、この付近には、硫化物イオン吸着後の石炭灰造粒物では、ピークが認められない(Fig. 5)。したがって、石炭灰造粒物の遷移金属との間でモノ硫化物が生成された可能性は低い。

硫黄のK殻の吸収端は $2.472 \text{ keV}$ に認められる<sup>20)</sup>。硫化物イオン吸着後の石炭灰造粒物と硫黄の試薬のXAFSスペクトルをFig. 7に示す。硫化物イオン吸着後の石炭灰造粒物とSulfur ( $\text{S}^0$ )の $2.472 \text{ keV}$ のS吸収端のスペクトルおよび $2.476 \sim 2.478 \text{ keV}$ にかけてのブロードなピークはほぼ一致し石炭灰造粒物表面でSulfur( $\text{S}^0$ )の生成が考えられる。

石炭灰造粒物はケイ酸アルミニウム系の結晶構造<sup>10)</sup>をしておりゼオライトの硫化水素の吸着および酸化反応における触媒作用<sup>22)</sup>や、石炭灰造粒物には鉄が $22.5 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 含まれていることから、鉄による硫化物の酸化の促進<sup>23)</sup>が可能性として考えられる。したがって、触媒反応によってFig. 2,3に示したように、対照区よりも石炭灰造粒物区で硫化物イオン濃度の減少速度が加速されたと考えられる。ただし、現場では、石炭灰造粒物を取り巻く底泥中の間隙水中の硫化物イオン濃度は $8 \text{ mg} \cdot \text{S} \cdot \text{l}^{-1}$ 程度である。今後の課題として、底泥に混合した後の石炭灰造粒物のXAFS測定によって現場における硫化物イオンの低減機構についても検証する必要がある。

硫化物イオン吸着前の石炭灰造粒物の二次電子像をFig. 8に、硫化物イオン吸着後の石炭灰造粒物の二次電子像をFig. 9にそれぞれ示す。また、Fig. 10は硫化物イオン吸着後の石炭灰造粒物の表面を拡大した写真である。硫化物吸着前後を比較すると硫化物吸着後の方が石炭灰造粒物の表面の凹凸が顕著であり、表面部分で何らかの反応が起こった形跡が認められた。

以上より、石炭灰造粒物による硫化物イオン濃度の低下はパイライトの形成や石炭灰造粒物に吸着した後、触媒作用による酸化など複数の反応が関与していると推定された。

#### 4. 結 論

石炭灰造粒物への硫化物イオン吸着試験を行い、下記のことから明らかになった。硫化物イオンの減少速度は一次反応速度式で表現され、高濃度領域においては石炭灰造粒物

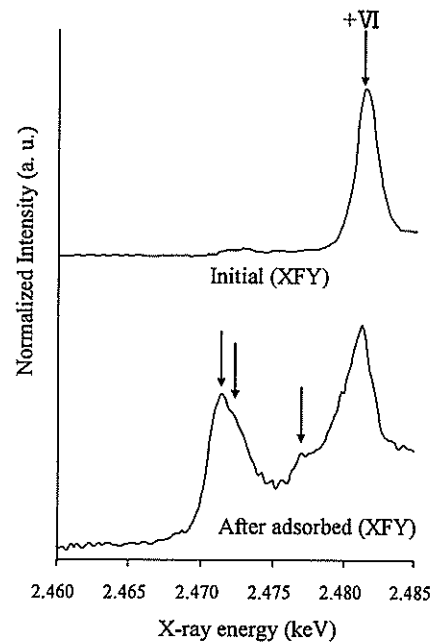


Fig. 5 Sulfur K-edge XAFS spectra of granulated coal ash with and without  $\text{H}_2\text{S}$  adsorption by X-ray fluorescence yield method.

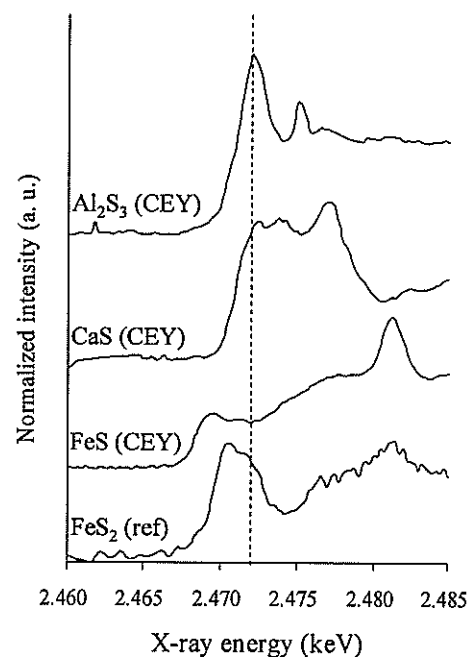


Fig. 6 Sulfur K-edge XAFS spectra of several sulfide compounds by conversion electron yield method.

の硫化物イオン低減機構は吸着だけではなく、パイライト( $\text{FeS}_2$ )の形成やSulfur ( $\text{S}^0$ )の生成によるものであった。したがって、飽和吸着量は $108 \text{ mg} \cdot \text{S} \cdot \text{g}^{-1}$ と大きく石炭灰造粒物は高濃度の硫化物イオン除去に有効であることが示された。また、硫化物イオンが低濃度の場合においても、硫化物イオンの減少が顕著に認められた。低濃度領域においても石炭灰造粒物の硫化物イオン吸着能は優れているので、石炭灰造粒物は底泥間隙水中の硫化物イオン濃度の低減に有効であると考えられる。

今後の課題として、現場の間隙水中の硫化物イオン濃度は $8 \text{ mg} \cdot \text{S} \cdot \text{l}^{-1}$ 程度であるので、底泥に混合した後の石炭灰

造粒物のXAFS測定によって、現場における硫化物イオンの低減機構についても検証する必要がある。

以上より、石炭灰造粒物は間隙中の硫化物イオンの除去、ひいては底質中から放出される硫化物イオンの低減に有用であることが示された。ただし、石炭の炭種や原産国によって石炭灰中の環境規制元素の含有量は異なると考えられる。したがって、石炭灰を有効利用するためには、組成分析や環境規制元素の溶出試験を行い、安全性を確認した後に現場へ適用すべきである。環境基準を満たさない石炭灰は施用すべきではない。

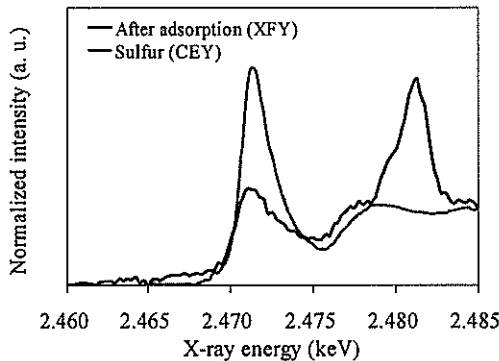


Fig. 7 Sulfur K-edge XAFS spectra of sulfur and granulated coal ash after  $H_2S$  adsorption. Sulfur was determined by conversion electron yield method. The granulated coal ash after  $H_2S$  adsorption was determined by X-ray fluorescence yield method.

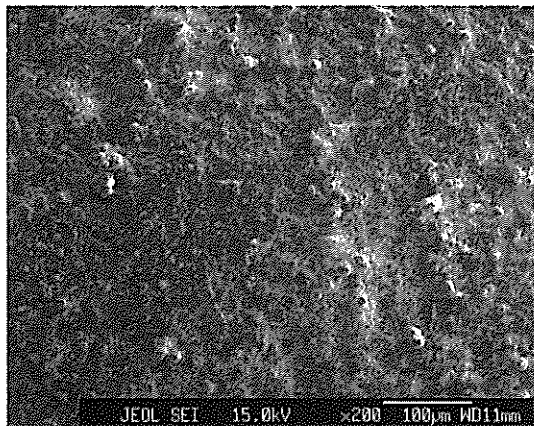


Fig. 8 Secondary electron image of granulated coal ash without  $H_2S$  adsorption (200x).

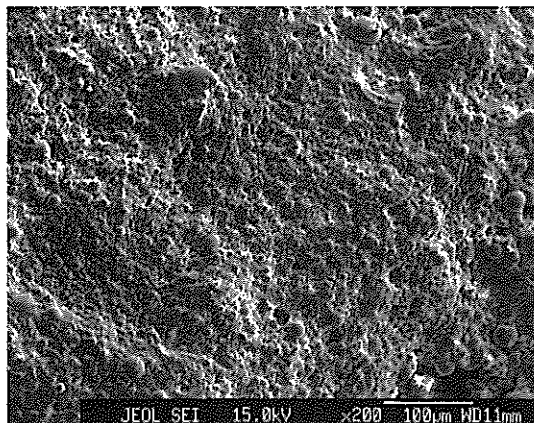


Fig. 9 Secondary electron image of granulated coal ash after  $H_2S$  adsorption (200x).

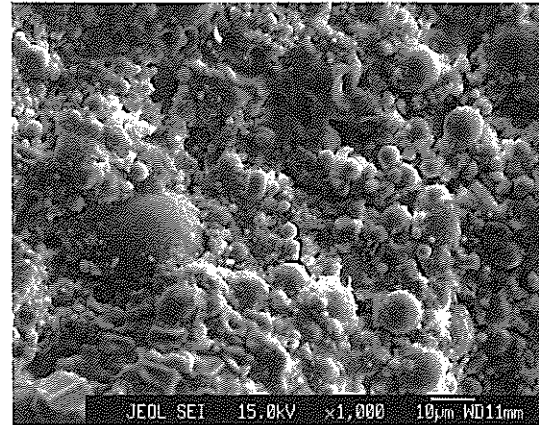


Fig. 10 Secondary electron image of granulated coal ash after  $H_2S$  adsorption (high magnification at 1000x).

### 謝辞

中国電力株式会社ならびに株式会社エネルギー・エコ・マテリアからは石炭灰についての助言および石炭灰造粒物を提供いただいた。また、HiSORでの実験は共同利用課題（課題番号08-A-34）として行われ、放射光センターの生天目博文副センター長から多大な協力を受けた。XAFS測定について広島大学工学研究科応用分析化学研究室の中村秀昭氏に助言いただいた。二次電子像については広島大学自然科学研究支援開発センター(N-BARD)の柴田恭宏技術員に撮影していただいた。ここに感謝の意を表す。

(原稿受付 2009年 2月16日)

(原稿受理 2009年 4月22日)

### 参考文献

- 1) 伊藤和男(1996)底質環境中の硫黄化合物の分析と動態, 寒川喜三郎, 日色和夫, 最新の底質分析と化学動態, pp.77-116, 技報堂, 東京.
- 2) 環境省環境管理局水環境部水環境管理課閉鎖性海域対策室(2006) <http://www.env.go.jp/doc/toukei/contents/data/es170515.xls>, (最終アクセス日, 2009, 1, 29).
- 3) 井内美郎, 多田邦尚, 高橋 暁, 藤原建紀(2008)海砂問題, 柳 哲雄, 瀬戸内海と海底環境, pp.89-126, 恒星社厚生閣, 東京.
- 4) 沼田哲始, 宮田康人, 藪田和哉, 高橋達人, 豊田恵聖, 佐藤義夫, (2002)鉄鋼スラグによる沿岸環境改善技術, NKK 技報, 177, 47-51.
- 5) 大和田紘一(1994)石灰散布等による底質改善の試み, 沿岸海洋研究, 32, 39-41.
- 6) 袋 昭太, 島多義彦(2005)カキ殻を利用した水環境改善技術の開発—カキ殻覆砂工法およびカキ殻フィルター工法—, フジタ技術研究報告, 41, 63-68.
- 7) (財)石炭エネルギーセンター, 石炭灰発生量, [http://www.jcoal.or.jp/coalash/pdf/CoalAsh\\_HI8productiondata.pdf](http://www.jcoal.or.jp/coalash/pdf/CoalAsh_HI8productiondata.pdf), (最終アクセス日, 2009, 1, 29).
- 8) (社)土木学会, エネルギー土木委員会, 新技術・エネルギー小委員会, 石炭灰有効利用分科会(2003) 石炭灰有効利用技術について—循環型社会を目指して—報告書, pp. 28-36, (社)土木学会, 東京.
- 9) 環境技術協会・日本フライアッシュ協会(2005)石炭灰ハンドブック, I-16~I-21, 環境技術協会・日本フライアッシュ協会, 東京.
- 10) 浅岡 聡, 山本民次, 山本杏子(2008)石炭灰造粒物を用いた沿岸底質環境改善材開発のための基礎的研究—栄養塩溶出試験およ

- び *Skeletonema costatum* の増殖試験へ, 水環境学会誌, **31**, 455-462.
- 11) 斉藤 直, 樋野和俊(2006) 石炭灰を利用した地盤改良工法の適用事例 (石炭灰造粒物; Hi ピーズ), 基礎工, **34**, 42-45.
- 12) Hayakawa, S., Hajima, Y., Qiao, S., Namatame, H. and Hirokawa, T. (2008) Characterization of calcium carbonate polymorphs with Ca K edge X-ray adsorption fine structure spectroscopy, *Anal. Sci.*, **24**, 835-837.
- 13) Backnaes L., Stelling J., Behrens H., Goettlicher J., Mangold S., Verheijen O., Beerkens R. G. C. and Deubener J. (2008) Dissolution mechanisms of tetravalent sulphur in silicate melts: evidence from sulphur K edge XANES studies on glasses, *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**, 721-727.
- 14) Guo, J., Luo, Y., Lua, A. C., Chi, R., Chen, Y., Bao, X and Xiang, S. (2007) Adsorption of hydrogen sulphide (H<sub>2</sub>S) by activated carbons derived from oil-palm shell, *Carbon*, **45**, 330-336.
- 15) Xiao, Y., Wang, S., Wu, D. and Yuan, Q. (2008) Experimental and simulation study of hydrogen sulfide adsorption on impregnated activated carbon under anaerobic conditions, *J. Hazard. Mater.*, **153**, 1193-1200.
- 16) Nguyen-Thanh, D., Block, K. and Bandosz, T. J. (2005) Adsorption of hydrogen sulfide on montmorillonites modified with iron, *Chemosphere*, **59**, 343-353.
- 17) Bashkova, S., Baker, F. S., Wu, X., Armstrong, T. R. and Schwartz, V. (2007) Activated carbon catalyst for selective oxidation of hydrogen sulphide: On the influence of pore structure, surface characteristics, and catalytically-active nitrogen, *Carbon*, **45**, 1354-1363.
- 18) Matsumoto, S., Tanaka, Y., Ishii, H., Tanabe, T., Kitajima, Y. and Kawai, J. (2006) Sulfur chemical state analysis of diesel emissions of vehicles using X-ray absorption, *Spectrochim. Ac.*, **B61**, 991-994.
- 19) International X-ray Adsorption Society, Welcome to the IXAS XAFS database!, <http://ixs.iit.edu/database/>, SPYR.084, (accessed 2009, 1, 27)
- 20) Fleet, M. E., Harmer, S. L., Liu, X. and Nesbitt, H. W. (2005) Polarized X-ray absorption spectroscopy and XPS of TiS<sub>2</sub>: S K-and Ti L-edge XANES and S and Ti 2p XPS, *Surf. Sci.*, **584**, 133-145.
- 21) Najiman., M. N., Kasrai, M. and Bancroft, G. M. (2004) Investigating binary oil additive systems containing P and S using X-ray absorption near-edge structure spectroscopy, *WEAR*, **257**, 32-40.
- 22) Karge, H. G. and Raskó, J. (1977) Hydrogen sulfide adsorption on faujasite-type zeolites with systematically varied Si-Al ratios, *J. Colloid. Interf. Sci.*, **64**, 522-532.
- 23) Nanba, K., Matsuo, T. and Nimura, Y. (2001) Enhancement of sulfide auto-oxidation by metal ion in artificial seawater and a seawater which is a possible source of aoshio, *Fish. Sci.*, **67**, 14-20.