

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：14501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25740038

研究課題名(和文)フライアッシュとセメントを混合した硫化物イオン吸着材の開発

研究課題名(英文)Development of an adsorbent, coal fly ash and cement mixture to remove hydrogen sulfide

研究代表者

浅岡 聡 (ASAOKA, Satoshi)

神戸大学・内海域環境教育研究センター・助教

研究者番号：60548981

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：閉鎖性水域で発生する硫化物イオンは、しばしば漁業被害や悪臭、青潮をもたらしている。硫化物イオンを除去するため、石炭火力発電所から発生するフライアッシュにセメントを混合し反応させた、FAC吸着材を作成した。本研究ではフライアッシュとセメントの最適な混合比率を明らかにした。フライアッシュの混合比率が87および95wt.%で硫化物イオンの除去速度が最大に達した。一方、フライアッシュの混合比率が95wt.%以上では、現場に施用を想定した強度が保てないことがわかった。以上より、フライアッシュとセメントの最適な混合比率は、強度と硫化物イオンの除去速度の兼ね合いから、87：13であることがわかった。

研究成果の概要(英文)：Hydrogen sulfide exerts a negative impact on aquatic organisms. However, a high level of hydrogen sulfide is observed in eutrophic marine sediment pore waters throughout the world. Therefore, it is very important to remove hydrogen sulfide in sediments to maintain healthy ecosystems and support sustainable aquaculture activities. To remediate enclosed water bodies, FAC adsorbent was made by mixing fly ash from coal electric power plants with cement. FAC adsorbents with different mixing ratios of fly ash and cement were prepared and evaluated in terms of hydrogen sulfide removal performances. The removal rate of hydrogen sulfide reached the maximum when fly ash was mixed with the cement at ratio of 87 or 95wt.%. On the one hand, when the mixing ratio of fly ash exceeded 95%, the compressive strength of the materials was significantly decreased for field application. Thus the optimum mixing ratio of fly ash to produce FAC adsorbent was 87wt.%.

研究分野：環境学

キーワード：石炭灰 硫化物イオン 硫化水素 閉鎖性水域 環境修復 リサイクル 富栄養化

1. 研究開始当初の背景

大都市圏に隣接する閉鎖性海域では有機物含有量が多い底泥が堆積している。その底泥が分解される過程で海水中の溶存酸素が消費され、しばしば貧酸素水塊が発生する。貧酸素環境では硫酸還元菌が海水中の硫酸イオンを還元し、生物に有毒な硫化水素が発生し、底生生態系や漁業は壊滅的な打撃を被る。また、硫化水素が表層付近に湧昇し酸化されると青潮となったり、腐卵臭を放ち、大きな環境問題となっている。したがって、底泥中の硫化物イオン濃度の低減は環境保全や漁業生産維持の観点から重要である。

これまで研究代表者は石炭火力発電所から大量に副生する石炭灰の一種であ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よって、閉鎖性水域の底泥間隙水中の硫化物イオンを除去することを目的とした研究に取り組んできた(Asaoka et al. 2009)。フライアッシュとセメントを混合すると、フライアッシュのシリカ、アルミナがセメントの水酸化カルシウムと反応し組織が緻密になる。この反応をポゾラン反応と呼び、コンクリート構造物の強度発現に重要である。これまでの先行研究では、建設資材の観点から、フライアッシュの量に対してコンクリートの混合比が過剰である条件においては圧縮強度などについて調査されている。しかし、本研究課題のように吸着材の開発の観点からコンクリートに対してフライアッシュの量が過剰である混合比率におけるポゾラン反応の最適化について検討した例は皆無である。また、ポゾラン反応と吸着サイトの活性化機構、および吸着材に最適なフライアッシュとセメントの混合比率も明らかになっていない。

2. 研究の目的

フライアッシュ (Fly Ash) とセメント (Cement) の混合比率を変化させ、ポゾラン反応させた材料 (以下、材料の頭文字をとって、FAC 吸着材) を作製し、硫化物イオンの吸着サイトの活性化機構を解明し、硫化物イオンの除去性能が最も高くなる最適なフライアッシュとセメント混合比率を決定し、高性能な FAC 吸着材を作製する。特に、以下の 2 点について明らかにする。

(1) FAC 吸着材のキャラクタリゼーション

セメントとフライアッシュの混合比率と FAC 吸着材のポゾラン反応率との関係を明らかにする。

(2) フライアッシュとセメントの混合比率の最適化

フライアッシュとセメントの混合比率を変化させた FAC 吸着材について、硫化物イオンの吸着試験を行い、硫化物イオンの吸着、酸化速度が最大になる最適な混合比率を決定する。

以上、(1)、(2)より、最適なフライアッシュ

と高炉セメントの混合比率を決定する。

3. 研究の方法

(1) FAC 吸着材の作製およびキャラクタリゼーション

石炭火力発電所で副生するフライアッシュに高炉セメントを 0~100wt.% の比率で混合し (表 1)、その混合物の重量に対して 20% の水を添加し、ロータリー造粒機で、粒径 5 mm に造粒した。その後、十分にポゾラン反応をさせるため 10 か月間、室内で養生した。

FAC 吸着材について、結晶構造、比表面積、走査型電子顕微鏡写真、表面の pH、圧壊強度、ポゾラン反応率を以下の方法で測定した。

表1 フライアッシュと高炉セメントの混合比

	フライアッシュ(wt.%)	高炉セメント(wt.%)
FAC吸着材 1	95	5
FAC吸着材 2	87	13
FAC吸着材 3	70	30
FAC吸着材 4	40	60
FAC吸着材 5	0	100

結晶構造

粉末 X 線回折法により、コバルトの $K\alpha$ 線、X 線出力、40 kV、200 mA、スキャン範囲 20 5-90 ° にて、X 線回折装置 (RAD-RU300; Rigaku) で測定した。また、得られた X 線回折パターンから、結晶組成を統合粉末 X 線解析ソフトウェア (PDXL; Rigaku) で半定量した。

比表面積

FAC 吸着材に窒素ガスを吸着させる BET 法にて、相対圧 0.05~0.30 の範囲で多点法を用いて、BET 比表面積を比表面積測定装置 (ASAP2020; Micromeritics) で測定した。

走査型電子顕微鏡写真

FAC 吸着材をカーボンテープでサンプルホルダーに固定し、カーボン蒸着後、加速電圧 15.0 kV にて、試料の比較的平らな部分の二次電子像を走査型電子顕微鏡 (JXA-8200; JEOL) にて撮影した。

表面の pH

コンパクト pH 計 (LAQUA twin pH; HORIBA) の電極部分に CMF フィルター (Y100A13; Advantec) を敷き、そのフィルターの上に FAC 吸着材を乗せ、超純水を 2.3 滴落として試料を湿らせた後、pH を測定した。

圧壊強度

圧壊強度測定機 (LD-01D; Shinohara) で FAC 吸着材の粒子が破壊されたときの強度を測定した。

ポゾラン反応率

FAC 吸着材の原料、すなわち、フライアッシュと高炉セメントおよび、ポゾラン反応後の FAC 吸着材のポゾラン量の差からポゾラン反応率を求めた。

ポゾラン量は、狩野ら (2002) の方法を参考に求めた。粉碎した FAC 吸着材 1 g を精秤し、1 mol L⁻¹ の塩酸を適宜、滴下し pH2 に保つ

た 200 mL の純水に溶解させ、20 分間撹拌した。その後、定量ろ紙 No. 40 で FAC 吸着材を捕捉した。さらに、1000 で 30 分間強熱し、残分をポゾラン量とした。

(2) フライアッシュとセメントの混合比率の最適化

トリス塩酸緩衝液(30 mmol L⁻¹, pH=8.2)を窒素ガスで脱気し、溶存酸素濃度を 0.2 mg L⁻¹ 以下とした後、硫化ナトリウム・9 水和物(和光純薬)を溶解させ 10 あるいは 100 mg-S L⁻¹ の硫化物イオン溶液を調製した。その硫化物イオン溶液 50 mL を 100 mL のシールバイアル瓶に穏やかに分注した後、FAC 吸着材を 0.2g 添加し、バイアル瓶内の気相を窒素ガスで置換し密栓した。その後、25、100 rpm で穏やかに振とうし、溶存硫化物用検知管により硫化物イオン濃度を経時的に測定した。また、FAC 吸着材を添加しない対照区を設けて同様に実験した。

4. 研究成果

(1) FAC 吸着材の作製およびキャラクターゼーション

FAC 吸着材の結晶組成は、主としてフライアッシュ由来のムライト、石英、高炉セメント由来のケイ酸カルシウムから構成されていた。フライアッシュとセメントを混合した FAC 吸着材の内、フライアッシュを 70wt.% 混合した FAC 吸着材が最もケイ酸カルシウムの組成比が高くなった。これは後述するが、フライアッシュを 70wt.% 混合した FAC 吸着材のポゾラン反応率が最も高かったことに起因するものと考えられる。

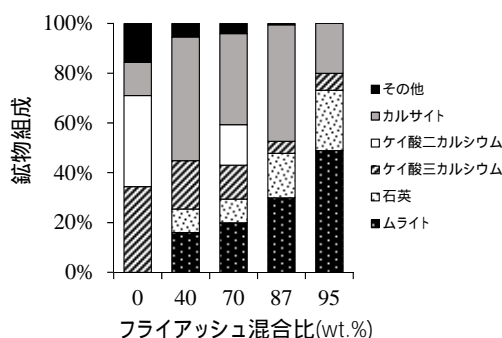


図1. FAC吸着材の結晶組成

FAC 吸着材の比表面積は、フライアッシュの混合比率が 0wt.% すなわち、セメントのみが 7.7 m² g⁻¹ と最も小さく、フライアッシュの混合比が 70wt.% で、20.8 m² g⁻¹ とピークに達し、70wt.% 以上フライアッシュを添加すると減少した。

ポゾラン反応率は、FAC 吸着材の内、フライアッシュの混合比率が 70wt.% で 15% と最も高かった。これは、比表面積がフライアッシュの混合比率が 70wt.% で最大に達したことと符合した。したがって、ポゾラン反応によって、FAC 吸着材の組織が細密になり、比

表面積が大きくなったと考えられる。また、フライアッシュを 70wt.% 混合した FAC 吸着材の走査型電子顕微鏡写真では、ポゾラン反応によって生成されたと考えられる針状結晶が確認された。

FAC 吸着材の表面の pH は、フライアッシュを 87 および 95wt.% 混合した FAC 吸着材で、それぞれ、pH10.8、10.2 であった。一方、フライアッシュを 0、40、70wt.% 混合した FAC 吸着材では、pH11.7、11.6、12.2 であった。フライアッシュを 0、40、70wt.% の混合比では、図 1 で示すようにケイ酸カルシウムの組成比がフライアッシュを 87 および 95wt.% 混合した FAC 吸着材に比べて大きく、ケイ酸カルシウムの溶解に伴って生じる OH⁻ によって表面の pH が上昇することが考えられる。

FAC 吸着材の圧壊強度は、閉鎖性水域の底泥に FAC 吸着材を施用する際に、重機による運搬・施工時に、破碎しない程度の強度、すなわち、1.2 N mm⁻² 以上が必要である。FAC 吸着材の圧壊強度は、高炉セメントの混合比率が大きくなるに伴い上昇した(図 2)。また、フライアッシュを 87wt.% 混合した FAC 吸着材では、1.3 N mm⁻² であったが、フライアッシュを 95wt.% まで混合すると、圧壊強度は 0.1 N mm⁻² まで低下し、少しの衝撃でも粒子が崩壊した。

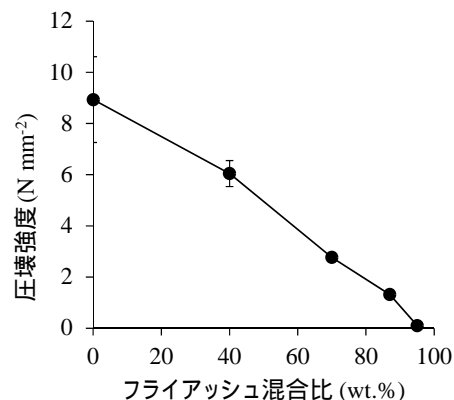


図2. FAC吸着材の圧壊強度

(2) フライアッシュとセメントの混合比率の最適化

硫化物イオンの除去速度は一次反応速度で表現することができた。硫化物イオンの初期濃度が 10 mg-S L⁻¹ のときの硫化物イオンの除去速度定数(h⁻¹)は、対照区に比べて FAC 吸着材区の方が高くなった(ANOVA; p:<0.01;図 3)。また、フライアッシュの混合比率が 87 および 95wt.% では、硫化物イオン除去速度定数が、フライアッシュの混合比が 40 および 70wt.% に比べて有意に大きくなった(ANOVA; p:<0.01-0.05)。フライアッシュの混合比が 87 および 95wt.% では硫化物イオン除去速度定数は統計的な有意差は認められなかった。

硫化物イオンの初期濃度が 100 mg-S L⁻¹ のときの硫化物イオンの除去速度定数は、対

照区に比べて FAC 吸着材区の方が高くなった(ANOVA; $p < 0.01$; 図 4)。また,フライアッシュの混合比が 40 wt.%を超えると,硫化物イオン除去速度定数が有意に大きくなった(ANOVA; $p < 0.01$)。また,87 および 95wt.% 混合した FAC 吸着材では,硫化物イオン除去速度定数が,フライアッシュの混合比が 40 および 70wt.%に比べて有意に大きくなった(ANOVA; $p < 0.01$)。フライアッシュの混合比が 87 および 95wt.%では硫化物イオン除去速度定数は統計的な有意差は認められなかった。

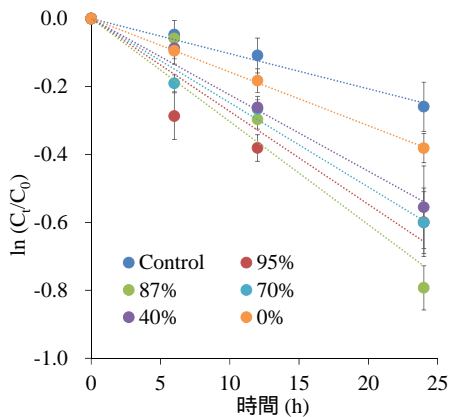


図3. FAC吸着材による硫化物イオンの除去速度(初期濃度10 mg-S L⁻¹)

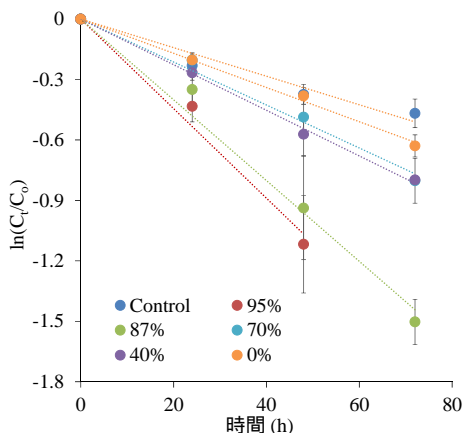


図4. FAC吸着材による硫化物イオンの除去速度(初期濃度100 mg-S L⁻¹)

硫化物イオン除去速度定数は, FAC 吸着材のフライアッシュ混合比率と正の相関 ($r=0.9574$ 初期濃度 10 mg-S L⁻¹ および $r=0.8431$ 初期濃度 100 mg-S L⁻¹) が認められた(図 5)。これは,石炭灰に含まれるマンガン酸化物が硫化物イオンを酸化するためと考えられる(Asaoka et al., 2012)。一方, FAC 吸着材の表面の pH と硫化物イオン除去速度定数は負の相関を示した ($r=0.9232$ 初期濃度 10 mg-S L⁻¹ および $r=0.9143$ 初期濃度 100 mg-S L⁻¹; 図 6)。FAC 吸着材の表面の pH が上昇すると HS-と OH-との間で競合吸着が起こるため,硫化物イオン除去速度が低下するためと考えられる。

以上を総括するとフライアッシュと高炉セ

メントの最適な混合比率は,強度と硫化物イオンの除去速度の兼ね合いから,フライアッシュ 87wt.% ,高炉セメント 13wt.%であることがわかった。

本研究成果は,国内外で大量に発生するフライアッシュを高炉セメントとポゾラン反応させて,硫化物イオンを酸化する底質改善材を開発するアップサイクル(元の製品よりも価値の高い製品を生み出すこと)を実現するための一助となる点で意義がある。

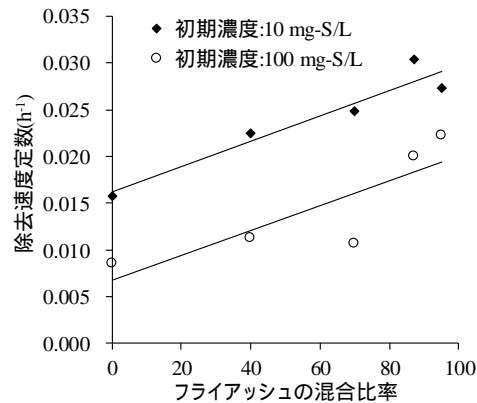


図5. FAC吸着材のフライアッシュ混合比率と硫化物イオンの除去速度定数との相関関係

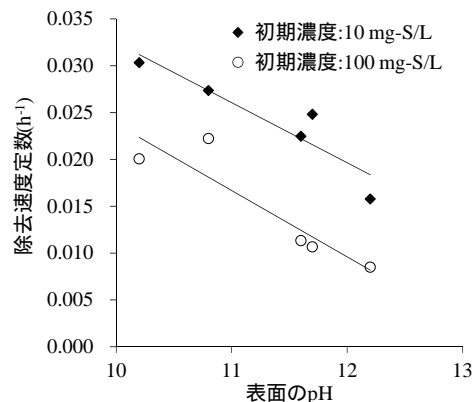


図6. FAC吸着材の表面のpHと硫化物イオンの除去速度定数との負の相関関係

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計6件)

井上 智子、中本 健二、樋野 和俊、浅岡 聡、覆砂材に活用される石炭灰造粒物の硫化物イオン吸着機能に注目した最適配合の検討、土木学会第 70 回年次学術講演会、2015.9.16 岡山大学(岡山県)

Satoshi ASAOKA, Hideo OKAMURA, Kenji NAKAMOTO, Kazutoshi HINO, Remediation of eutrophic coastal marine sediments using granulated coal ash, a by-product from coal electric power plants, Sustainable Materials Science and Technology, 2015.7.16, Paris(France)

Satoshi ASAOKA, Hideo OKAMURA, Shinjiro HAYAKAWA, Development of a coal fly ash and cement mixture for optimum removal of hydrogen sulfide from water, Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation, 2015.3.6, Higashi Hiroshima(Hiroshima, Japan)

浅岡 聡、岡村 秀雄、早川 慎二郎、中本 健二、樋野 和俊、柳楽 俊之、フライアッシュとセメントを混合した底質改善材による閉鎖性水域からの硫化物イオンの除去、日本分析化学会第63年会、2014.9.17、広島大学（広島県）

浅岡 聡、岡村 秀雄、中野 勝允、中本 健二、樋野 和俊、片山 真祥、稲田 康宏、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開発、立命館大学SRセンター研究成果報告会、2014.6.7、立命館大学（滋賀県）

Satoshi ASAOKA, Hideo OKAMURA, Katsuyoshi NAKANO, Kenji NAKAMOTO, Kazutoshi HINO, Coal ash and cement mixture can remove hydrogen sulfide from marine sediments in enclosed water bodies, ECSA54, 2014.5. 12, Sesimbra(Portugal)

6 . 研究組織

(1)研究代表者

浅岡 聡 (ASAOKA, Satoshi)

神戸大学 内海域環境教育研究センター・助教

研究者番号：60548981