

(様式第4号)

**実施課題名** ※ XAFS 法による産業系リサイクル材を活用した閉鎖性水域の有機質底泥改善材表面における酸化還元反応の解明

**English:** XAFS analyses of redox reactions on the surface of industrial recycled materials used to remediate organically enriched marine sediments in enclosed water bodies

**著者氏名:** 浅岡 聡<sup>1)</sup>, Kyung-Hoi Kim<sup>2)</sup>, 山本民次<sup>2)</sup>

**English:** Satoshi ASAOKA<sup>1)</sup>, Kyung-Hoi Kim<sup>2)</sup>, Tamiji YAMAMOTO<sup>2)</sup>

**著者所属** 1) 広島大学環境安全センター, 2) 広島大学大学院生物圏科学研究科

**English** 1) Environment Research and Management Center, Hiroshima University

2) Graduate School of Biosphere Science, Hiroshima University.

※ 長期利用課題は、実施課題名の末尾に期を表す (I)、(II)、(III) を追記すること。

## 1. 概要

製鉄の副産物である鉄鋼スラグは有毒な硫化水素を吸着および酸化することがわかっている。本課題の目的は鉄鋼スラグへの硫化水素を吸着および鉄鋼スラグ表面における硫化水素の酸化メカニズムの解明することである。硫化水素の酸化に関与すると予想される鉄鋼スラグ中のマンガンについて硫化水素吸着前後の化学形態をについて XAFS 分析を行った。鉄鋼スラグに硫化水素を吸着させると、マンガンが還元されることが明らかになった。したがって、鉄鋼スラグのマンガンによって硫化水素が酸化されると考えられた。

### (English)

Our previous study revealed that steel slags from steel industries could adsorb and oxidize hydrogen sulfide hence, the purpose of this study is to investigate the adsorption and oxidation mechanisms of hydrogen sulfide on the steel slags. Manganese K edge XAFS showed that the manganese contained in the steel slag was reduced after adsorption of hydrogen sulfide. It was concluded that the hydrogen sulfide on the steel slag was oxidized by manganese.

## 2. 背景と研究目的:

東京湾, 広島湾, 有明海などの閉鎖性水域では貧酸素水塊, 硫化水素が発生し, しばしば漁業に壊滅的な打撃を与えている。健全な漁業生産を維持するためには貧酸素水塊の解消と底泥中の硫化水素の低減が重要である。

これまでの申請者らの研究によって鉄鋼業から副生する鉄鋼スラグが海水中の硫化水素を吸着し, 貧酸素水塊の軽減に有効であることがわかっている(Asaoka and Yamamoto, 2010)。鉄鋼スラグを底質改善材として現場へ有効利用するにあたり, 鉄鋼スラグへの硫化水素の吸着メカニズムの解明が必要である。硫化水素は鉄鋼スラグ表面で鉄, マンガン, 亜鉛などと硫化物を形成している可能性, および酸化されている可能性がある(浅岡ら, 2009)。今回は, ビームタイムの制約上, 硫化水素の酸化に関与すると予想されるマンガンを焦点を絞り, 硫化水素吸着前後の鉄鋼スラグのマンガンの XAFS 測定を行い, 吸着前後のマンガンの化学形態を比較する。ひいては, 鉄鋼スラグ表面での硫化水素の酸化メカニズムを明らかにすることを本課題の目的とした。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

#### 1) 供試材料

実験に用いた鉄鋼スラグは2-5 mm径の製鋼スラグである (日新製鋼株). 主な組成はTable 1に示す. マンガンの含有量は4.8%である.

Elements	Percent composition (%)
CaO	45.93
SiO <sub>2</sub>	15.48
Total-Fe	13.75
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.97
MgO	5.28
MnO	4.85
P	0.61
Cr	0.17
Na	0.04
C	0.26
S	0.05
F	0.37

#### 2) 試料の調製

予め窒素ガスで脱気した超純水に500 mLにNa<sub>2</sub>S・9H<sub>2</sub>OおよびTris-HCl緩衝液の濃度がそれぞれ200 mg-S L<sup>-1</sup>, 30 mmol L<sup>-1</sup>となるように添加した. その後, pHを海水の値と同じ8.2 に調整した. 硫化水素溶液100 mLをバイアルビンに入れ, 製鋼スラグ0.2 gを添加し, ヘッドスペースを窒素ガスで置換後, 密閉し25°C, 60 rpmで8日間振とうした. 8日後, 製鋼スラグを取り出し窒素ガス雰囲気下で乾燥させ, XAFS分析まで密閉して保存した.

液相の硫化水素の濃度および硫酸イオン濃度はそれぞれ, 溶存態硫化物検知管法 (光明理化学工業, 200SA, 200SB), イオンクロマトグラフ (Ion PacAS12A, DIONEX) にて測定した. なお, 硫酸イオンの測定は測定操作時等の硫化物イオンの酸化を防止するため, 液相に残った硫化物イオンを酢酸亜鉛で固定して行った (伊藤, 1996).

#### 3) マンガンのXAFS測定

BL-11にてマンガンのEXAFS (6400-7075 eV; K殻吸収端 6538 eV)をSi(111)の2結晶モノクロメーターを用いてステップスキャンモードで測定した. 標準試料 (MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MnSO<sub>4</sub>, MnS) はBNで希釈し厚さ1 mmの錠剤を成型し透過法にて測定した. Io (17 cm)およびI (31 cm)チャンバーにはN<sub>2</sub>/He(N<sub>2</sub> 30%), N<sub>2</sub> 100%のガスを導入した. エネルギー校正はδ-MnO<sub>2</sub>のpre-edgeのピークを6545 eVに校正した. 製鋼スラグ試料については, 19素子SSD蛍光検出器(CANBERRA: GL0110S, 19-7905-15/S)にて蛍光法でEXAFS測定を行った.

EXAFS振動の解析にはREX2000 (リガク社製)を用いた. また, 試料の Mn-O間の結合距離はMnSO<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>について, Web ATOMS version 1.8 (Ravel, 2005)および, FEFF7 (FEFF Project)によって位相シフトと後方散乱強度を計算し, フィッティングすることで求めた.

### 4. 実験結果と考察

硫化物イオン吸着前の製鋼スラグのマンガンの XANES は Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> でフィッティングできた (Fig. 1). また, 製鋼スラグのマンガンの吸収端は 6552.0 eV であり, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の吸収端すなわち 6551.3 eV に近かった. したがって, 製鋼スラグのマンガンは主として 3 価で, 一部は 2 価で存在していることが示唆された. 一方, 硫化物イオン吸着後の製鋼スラグのマンガンの吸収端は 6542.6 eV へと低エネルギー側へシフトするとともに, 6546.8 eV, 6550.1 eV 付近にそれぞれ, MnS, MnSO<sub>4</sub> のピークと一致

するピークが認められた (Fig. 1). したがって、製鋼スラグに硫化物イオンが吸着すると、マンガンが2価へ還元され、 $MnS$  や  $MnSO_4$  が生成すると考えられた。

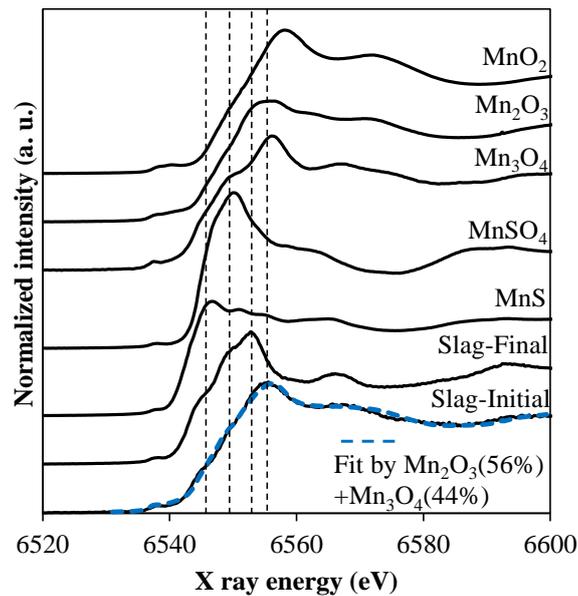


Fig. 1 Mn K-edge XANES spectra of the steel slag.

硫化物イオン吸着前後の製鋼スラグおよび、 $Mn_2O_3$ 、 $MnSO_4$  のマンガンの EXAFS 振動をフーリエ変換して得られた動径構造関数を Fig. 2 に示す。硫化物吸着前の製鋼スラグの第一近接ピークは  $Mn_2O_3$  の Mn-O 間の結合距離とほぼ一致し、 $1.90 \text{ \AA}$  であった。一方、硫化物吸着後の製鋼スラグの第一近接ピークは  $2.05 \text{ \AA}$  へ伸び、 $MnSO_4$  の Mn-O 間の結合距離と一致した。第二近接ピークは、Mn-Mn の結合に対応し (Shiraishi et al, 1999), 硫化物イオン吸着前後でそれぞれ、 $3.02, 3.06 \text{ \AA}$  であり大きな結合距離の変化は認められなかった。これまでの実験より、硫化物イオンの吸着試験において、嫌気条件のみかかわらず製鋼スラグを添加すると、対照区に比べて液相の硫酸イオン濃度が上昇することがわかっている。硫化物イオン吸着前後の製鋼スラグの Mn-O 間の結合距離が大きくなった原因として、製鋼スラグに硫化物イオンが吸着されると、製鋼スラグのマンガン酸化物の酸素が硫化物イオンに供与され、製鋼スラグ表面で硫酸マンガンが形成されたため、あるいは  $Mn_2O_3$  の酸素の一部が硫黄と置換され結晶構造に歪みが生じたためと考えられる。今後、スラグに含まれるマンガンの酸素と硫化物イオンの硫黄との反応についての検証が必要である。

## 5. 今後の課題：

今回測定を行った製鋼スラグは産業系副産物である特性上、純物質ではないので、詳細なメカニズムを正しく解析するには限界がある。今後は、結晶構造が既知の試薬を用いて、同様の吸着試験を行い、EXAFS によって結合距離や配位数の変化を解析し、製鋼スラグ表面での硫化物イオンの酸化反応の素過程を解明する。

## 6. 論文発表状況・特許状況

今回のトライアルユースのみのデータで論文発表は予定していないが、今回の結果および今後予定しているビームタイムの成果を合わせて論文の投稿を考えている。

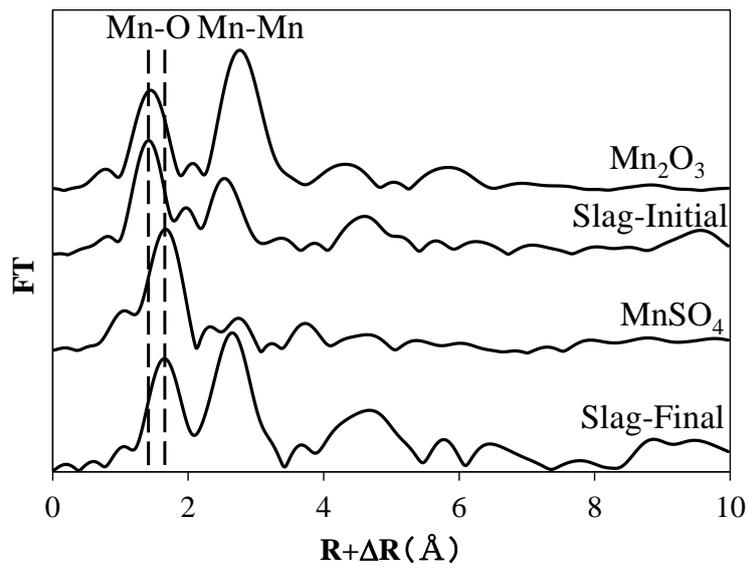


Fig. 2 Fourier transforms of  $k^3$  weighted Mn K-edge EXAFS spectra of the steel slag

## 7. 参考文献

浅岡 聡, 山本民次, 早川慎二郎(2009)水環境学会誌, 31(7), 363-368.

Asaoka, S., Yamamoto, T. (2010), Mar. Poll. Bull., 60(4), 573-578.

寒川喜三郎, 日色和夫編著 (1996) 最新の底質分析と化学動態, p.93, 技報堂

Ravel, B. (2005) Web ATOMS version 1.8, <http://cars9.uchicago.edu/cgi-bin/atoms/atoms.cgi>

Shiraishi, Y., Nakai, I., Tshubata, T., Himeda, T., Nishikawa, F. (1999) J. Power Sour., 81-82, 571-574.

## 8. キーワード (試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

- ・ 製鋼スラグ

銑鉄やスクラップから鋼を製造する製鋼工程で副生する。路盤材やコンクリート用骨材などに再利用されている。

- ・ 閉鎖性水域での硫化水素の発生

閉鎖性水域では海水交換が行われにくく堆積した有機物の分解によって酸素が消費され嫌気的になると、硫酸還元菌が海水中の硫酸イオンなどを還元することによって硫化水素が発生する。

## 謝辞

測定をご指導いただいた岡島敏浩先生, 大谷亮太先生に深く感謝いたします。