



ご当地の化学 兵庫県/近畿支部 石炭灰を用いた閉鎖性水域の環境の改善

浅岡, 聡

(Citation)

化学と教育, 64(1):30-33

(Issue Date)

2016

(Resource Type)

journal article

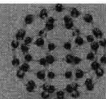
(Version)

Version of Record

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/90003455>





石炭灰を用いた閉鎖性水域の環境の改善

ASAKA Satoshi

浅岡 聡

神戸大学内海域環境教育研究センター 助教

閉鎖性水域において海底に堆積した底泥から発生する硫化物イオンは生物に有毒である。多くの閉鎖性水域では硫化物イオンによって広範囲にわたって生物が棲み難い環境になっている。底泥から発生する硫化物イオンを除去するため、石炭火力発電所で石炭を燃焼させる際に発生する石炭灰にセメントを混合し反応させた底質環境改善材料（石炭灰造粒物）を合成した。室内実験、閉鎖性水域を模擬した大型水槽を用いたセミフィールド試験、数値計算、実際の閉鎖性水域に石炭灰造粒物を施用した現場実証試験などから、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硫黄へと酸化し、かつ硫化物イオンの吸着サイトが再生するため、実際の現場において、長期にわたって硫化物イオンの低減効果が持続することが明らかになった。石炭灰造粒物は、日本国内で年間およそ 1,300 万トン発生する石炭灰を有効利用し、閉鎖性水域の環境改善を図ることができるため、サステナブルマテリアルである。

1 はじめに

閉鎖性水域は地形的要因で水の交換が悪いため、陸域から河川などを通じて流入する生活排水や工場排水に含まれる窒素、リンなどの栄養塩や有機物が留まりやすい。そのため、豊富な栄養塩をもとに植物プランクトンが大増殖する富栄養化が起りやすい。やがて、大増殖した植物プランクトンは死滅し、海底に堆積する。海底に堆積した植物プランクトンの死骸や有機汚濁物質、いわゆるヘドロ（底泥）が分解される過程で底層水の溶存酸素が消費される。特に夏では、表層付近で温められた海水は底層の冷たい海水よりも密度が小さくなるため、冷たい底層水の上に温かい表層水が重なり成層する。成層期には表層水の方が軽い表層水と底層水が鉛直混合せず、表層水とともに海底まで酸素が供給されにくく、海底では、貧酸素水塊^{*1}が発生する。このような嫌気的条件下では硫酸還元菌が海水に含まれる硫酸イオンを硫化水素へ還元する。硫化水素は通常の生物にとっては非常に有毒であり、多くの生物種では $2.93 \sim 59 \mu\text{mol L}^{-1}$ で低酸素症と同様の症状を引き起こす¹⁾。

日本では、大都市に隣接した東京湾、伊勢湾、大阪湾などの閉鎖性水域において硫化物イオン濃度が高いところが多くある。例えば、著者らの広島湾や大阪湾の奥部海域の調査では、底泥の粒子間を満たしている間隙水から最大で 30 mg L^{-1} および 100 mg L^{-1} の硫化物イオンが検出されるなど、広範囲にわたり生物が棲み難い環境になっている²⁾。したがって、閉鎖性水域において、健全な生態系の維持や持続可能な漁業を営むためには、海底に厚く堆積した底泥からの硫化物イオンの発生抑制が必要である。著者らの研究グループでは底泥からの硫化物イオンを除去するために、石炭を燃焼した際に生成する石炭灰とセメントを反応させて合成した底質改善材すなわち、石炭灰造粒物に

ついて研究開発を行ってきた。

石炭灰はボトムアッシュとフライアッシュに分類される。ボトムアッシュはボイラーの底に堆積した灰であり、フライアッシュは脱窒、電気集塵、脱硫などの排ガス処理プロセスによって回収される灰である。石炭灰のおよそ9割がフライアッシュであり、日本国内では電力事業者および他の事業者から年間およそ 1,300 万トン（東京ドーム 10 杯分以上）の石炭灰が発生している。今後の日本の電力事情を鑑みても、石炭火力発電所からの石炭灰の発生量は増加することが予測され、安定的な石炭灰の有効利用方法の検討が必要である。

石炭灰造粒物は石炭火力発電所からのフライアッシュに高炉セメントを混合して合成した（図 1）。

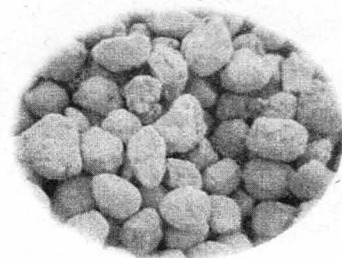


図 1 石炭灰造粒物の写真

フライアッシュとセメントを混合すると、フライアッシュに含まれるケイ素やアルミニウムの酸化物が、セメント由来の水酸化カルシウムと反応（ポゾラン反応）し、カルシウム・シリケート水和物が生成し、組織が細密化するとともに、圧壊強度が向上する。

石炭灰造粒物の主たる化学組成は、ケイ素、炭酸塩、アルミニウム、カルシウム、鉄から成っており、有機炭素は 3% 以下である（表 1）。また、環境省が定める土壤汚染

に関する環境規制元素の溶出試験結果は環境基準を満たしていた³⁾。ただし、石炭灰の組成は炭種の違いによっても異なるため、予め化学組成や環境規制元素の含有量について調べておくことが重要である。

表1 石炭灰造粒物の主たる化学組成

物質名	含有量(g kg ⁻¹)
二酸化ケイ素	395
炭酸塩	133
酸化アルミニウム	126
酸化カルシウム	55.4
有機炭素	27.4
酸化鉄	22.5
他:Mg, K, Ti, Na, P, Sr, Ba, Mn	

石炭灰造粒物を用いた閉鎖性水域の環境改善方法について次の4項目について実験を行った(図2)。(1)室内実験:石炭灰造粒物のキャラクタリゼーション・硫化物イオンの除去性能の評価と、そのメカニズムを解明した。(2)セミフィールド試験:野外の大型水槽に石炭灰造粒物と閉鎖性水域から採取した底泥を混合し、大型水槽に海水をかけながして閉鎖性水域を再現し、石炭灰造粒物の硫化物イオン除去性能を評価した。(3)数値シミュレーションモデルの作製:現場およびセミフィールド試験にて石炭灰造粒物を底泥に施用した際の硫黄のフローを計算するための数値モデルを作製し、硫化物イオンの低減効果を定量的に予測した。(4)現場試験:実際の現場の底泥に石炭灰造粒物を施用し硫化物イオン濃度の低減効果と耐用年数を検証した。

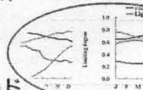
(1)室内実験



パラメータ

- 組成・構造解析
- 吸着特性評価

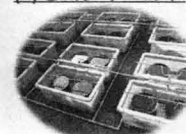
(3)数値モデル クロスチェック



(4)現場試験



(2)セミフィールド



- 効果の評価と予測
- 物質フローの再現
- 最適な改善法の提案

- 現場実証試験
- 耐用年数評価

パラメータ

- 閉鎖性水域を再現
- 環境改善プロセスの追跡

図2 石炭灰造粒物を用いた底質改善実験の概要

2 室内実験

脱気した初期濃度8および80 mg L⁻¹の硫化物イオン溶液(50 mL)に石炭灰造粒物(0.2 g)を添加し、振とうさ

せ、硫化物イオンの濃度を経時的に測定した。硫化物イオンは有毒であるため、実験は保護具を着用し、ドラフトチャンバー内で行うなど直接、硫化水素を吸わないように細心の注意を払って操作を行う必要がある。室内実験の結果、石炭灰造粒物を添加しない対照区に比べて、石炭灰造粒物を添加した試験区では、硫化物イオン濃度が顕著に低下し、初期濃度8~80 mg L⁻¹それぞれ、2~4日以内に硫化物イオンが完全に除去できた(図3)⁴⁾。

石炭灰造粒物による硫化物イオンの除去メカニズムを解明するために硫化物イオン吸着実験前後の石炭灰造粒物表面の硫黄、マンガン、鉄の化学形態をX線吸収微細構造分析(XAFS)^{*2}で明らかにした。図4には硫化物イオン吸着前後の石炭灰造粒物の硫黄および各種硫黄の標準物質のスペクトルを示す。X線吸収のエネルギーは価数(酸化数)が大きいほど高くなるため、ピークの位置から概ね価

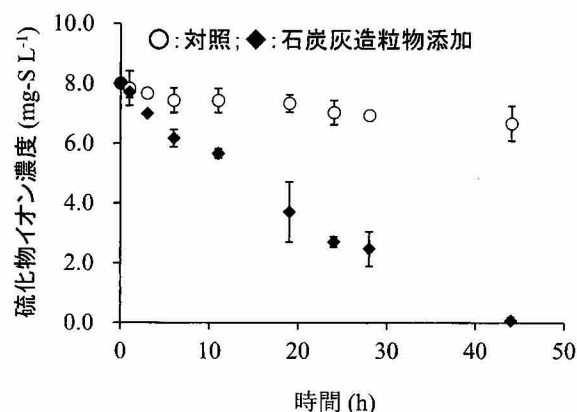


図3 硫化物イオン濃度の経時変化 (初期濃度 8 mg-S L⁻¹)⁴⁾

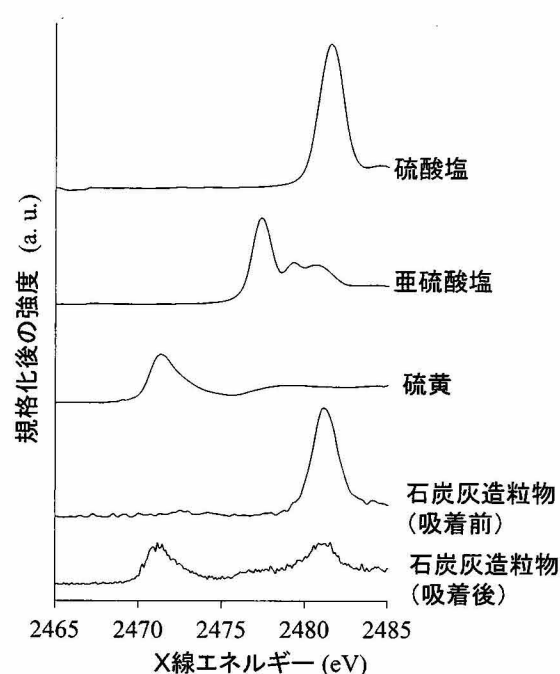
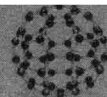
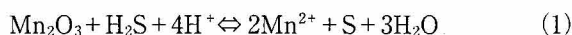


図4 硫化物イオン吸着前後の石炭灰造粒物の硫黄の XAFS スペクトル



数が推定できる。硫化物イオン吸着前の石炭灰造粒物では硫酸塩の位置にピークが認められた。これは石炭由来の硫酸塩のピークである。一方、硫化物イオン吸着後では新たに硫黄に合致するピークが認められた。したがって、酸化数が-2の硫化物イオンは石炭灰造粒物表面で酸化数が0の硫黄へ酸化されて吸着されることがわかった。同様に、マンガン、鉄の XAFS 分析の結果から、石炭灰造粒物のマンガン酸化物が硫化物イオンを酸化していることがわかった⁵⁾。鉄は硫化物イオンの酸化に関与していなかった。推定される反応式は式(1)のとおりである⁵⁾。



さらに、硫化物イオンを酸化するマンガン酸化物は繰り返し再生できることがわかった。吸着サイトの再生機構は図5に示す。嫌気状態では石炭灰造粒物の3価のマンガン酸化物が硫化物イオンを酸化するのに伴い2価へ還元される。好気条件では還元された石炭灰造粒物のマンガン酸化物が再び3価へ酸化されて再生する。実際の現場では、前述の通り夏期の海底は嫌気条件になるが、秋からは、表層水が冷やされ海底へ下降し鉛直混合するため、海底へも表層水とともに酸素が供給され好気条件となる。したがって、現場に施用された石炭灰造粒物のマンガン酸化物も鉛直混合期に移行すると再び酸化され再生するものと考えられる。詳細な機構は参考文献に記載している⁶⁾。

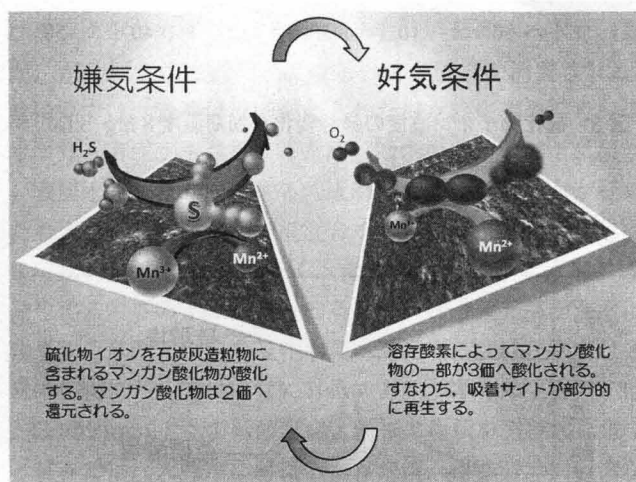


図5 吸着サイトの再生機構

3 セミフィールド実験

富栄養化した広島湾奥部から採取した底泥に石炭灰造粒物を実験水槽(100 L)内で混合し、実験水槽に砂ろ過海水をかけながし、閉鎖性水域を再現した(図6)。書面の制約上、底泥50 Lに対して等容の石炭灰造粒物を混合した試験区ではヘドロのみの対照区に比べて、ヘドロの間隙水に含まれる硫化物イオン濃度が77~100%減少した(図

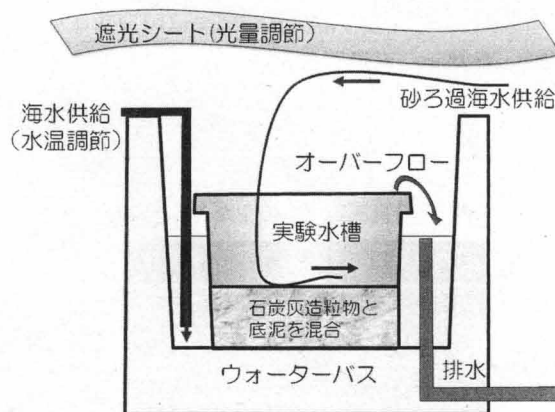


図6 セミフィールド試験の概念図

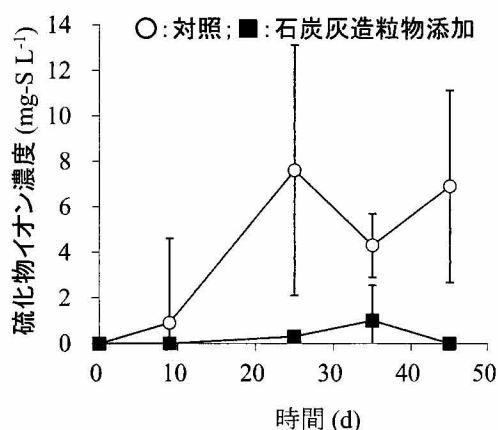


図7 底泥間隙水中の硫化物イオン濃度の経時変化⁷⁾

7)⁷⁾。この原因は前述の石炭灰造粒物による硫化物イオンの酸化のみならず、硫酸還元菌の失活によることがわかった。この他、富栄養化の原因であるヘドロからのリンの溶出が37~44%減少した。リンの溶出抑制のメカニズムはリン酸カルシウムの生成であることがわかった。

4 数値シミュレーションモデル

セミフィールド試験における硫黄のフローについて数値シミュレーションモデルで見積もった(図8)⁸⁾。図8の括弧内は対照区および石炭灰造粒物施用区の1日平均の硫黄のフローを示す。図8より1日あたり底泥1 kg(湿重)あたり0.65 mgの硫化物イオン(図8は硫黄換算値)が硫酸還元菌による硫酸還元によって生成した。対照区では硫化物イオンの内、0.60 mgが海水中の溶存酸素を消費しながら、硫黄、チオ硫酸、硫酸イオンなどへ酸化された。石炭灰造粒物を施用すると硫化物イオンの酸化が0.044 mgへと対照区に比べて92.7%減少した。したがって、石炭灰造粒物を施用することにより、硫化物イオンの酸化に伴う酸素消費が抑制されるため、貧酸素水塊の形成を軽減できると考えられた。同時に、石炭灰造粒物区では0.59 mgの硫化物イオンが石炭灰造粒物の表面へ吸着し、硫黄へと酸化

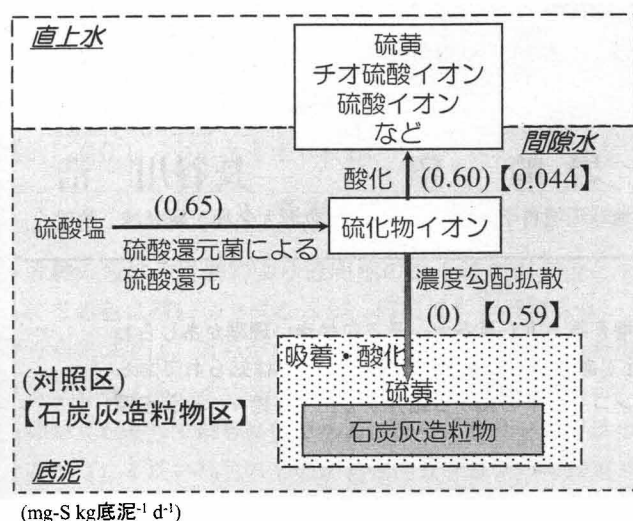


図8 コンテナ試験の硫黄のフローの日平均値⁸⁾

されるため、底泥間隙水中の硫化物イオン濃度も低下した。

5 現場実験

2005年に中国地方の閉鎖性水域の現場に石炭灰造粒物を厚さ20 cm、縦横110 m×140 mの区画を仕切って敷設した。その後5年経過した2010年に現場を調査した結果を示す(図9)。対照区は現地地盤、山砂区は現地地盤に覆砂し、従来の底質改善法を模擬した。石炭灰造粒物区は前述のとおり石炭灰造粒物施用区である。調査は石炭灰造粒物を施用したから5年後、かつ底質が最も悪化する夏期に行った。対照区および山砂区は夏期で水温が上昇かつ貧酸素水塊が発達するとともに、底泥間隙水中の硫化物イオン濃度が上昇したが、石炭灰造粒物区は硫化物イオン濃度

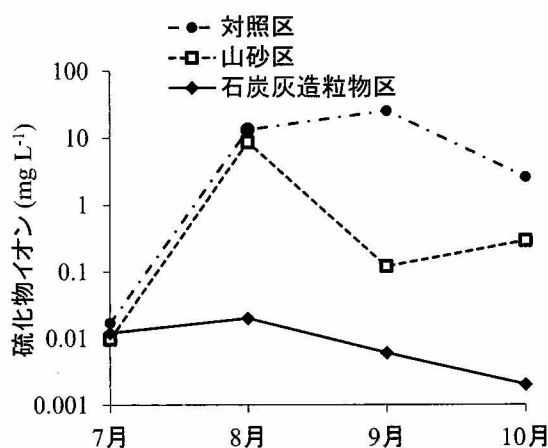


図9 現場試験における各試験区の底泥間隙水中の硫化物イオンの経月変化⁹⁾

の上昇が抑えられた。また、施用から5年経過しても効果が持続していることが確かめられた。

6 おわりに

閉鎖性水域の底泥から発生する硫化物イオンを除去するため、石炭火力発電所で石炭を燃焼させる際に発生する石炭灰にセメントを混合した石炭灰造粒物を合成した。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硫黄へと酸化し、かつ硫化物イオンの吸着サイトが再生することがわかった。これらの機構により、実際の現場において、石炭灰造粒物は長期にわたって硫化物イオンを低減できることが明らかになった。石炭灰造粒物は、日本国内で年間およそ1,300万トン発生する石炭灰を有効利用し、かつ閉鎖性水域の環境改善を図ることができるため、サステナブルマテリアルといえる。

謝辞

本研究は中国電力株式会社との共同研究で行われたものであり、お礼申し上げます。また、私が博士後期課程在学時にご指導いただいた広島大学大学院生物圏科学研究科の山本民次教授に深謝申し上げます。

参考文献

- 1) 丸茂恵右, 横田瑞郎, 海生研報 2012, 15, 23.
- 2) S. Asaoka, T. Yamamoto, Y. Takahashi, H. Yamamoto, K. H. Kim, K. Orimoto, *Interdisciplinary Studies on Environ. Chem.* 2012, 6, 345.
- 3) 浅岡 聡, 山本民次, 山本杏子, 水環境学会誌 2008, 31, 455.
- 4) 浅岡 聡, 山本民次, 早川慎二郎, 水環境学会誌 2009, 32, 363.
- 5) S. Asaoka, S. Hayakawa, K. H. Kim, K. Takeda, M. Katayama, T. Yamamoto, *J. Colloid Interf. Sci.* 2012, 377, 284.
- 6) S. Asaoka, H. Okamura, Y. Akita, K. Nakano, K. Nakamoto, K. Hino, T. Saito, S. Hayakawa, M. Katayama, Y. Inada, *Chem. Eng. J.* 2014, 254, 531.
- 7) S. Asaoka, T. Yamamoto, I. Yoshioka, H. Tanaka, *J. Hazard. Mater.* 2009, 172, 92.
- 8) S. Asaoka, T. Yamamoto, H. Yamamoto, H. Okamura, K. Hino, K. Nakamoto, T. Saito, *Mar. Poll. Bull.* 2015, 94, 55.
- 9) 水質環境改善方法, 特許公開番号 2012-223733 号.

用語解説

- *1 貧酸素水塊: 溶存酸素濃度が極めて低い(定義によって異なるが溶存酸素濃度が概ね2~3 mg L⁻¹以下)水塊であり、魚や底生生物の大量死をもたらす。
- *2 X線吸収微細構造分析(XAFS): X線照射により内殻電子の励起に起因して得られるX線吸収スペクトルであり、元素の価数や元素の局所構造(周囲の原子種、配位原子の数、原子間距離)に関する情報が得られる。

[連絡先] 658-0022 兵庫県神戸市東灘区深江南町5-1-1(勤務先)。