



好気性および嫌気性条件下における石炭灰造粒物による硫化物イオン除去特性

浅岡, 聡
及川, 隆仁

(Citation)

硫酸と工業, 73(5・6):53-61

(Issue Date)

2020-05

(Resource Type)

journal article

(Version)

Version of Record

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/90007227>



好気性および嫌気性条件下における石炭灰造粒物による 硫化物イオンの除去特性*

浅岡 聡¹, 及川 隆仁²

1. 緒言

周囲を陸地に囲まれた内湾・内海などを閉鎖性海域という。閉鎖性海域では地形的要因で外海との海水交換が滞るため汚濁物質が留まりやすい。特に大都市域に隣接した閉鎖性海域では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蓄積し, 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問題となってきた。富栄養化対策として, 例えば瀬戸内海では1973年に瀬戸内海環境保全臨時措置法, 1978年に瀬戸内海環境保全特別措置法, 1979年に第1次総量削減基本方針が策定され, 産業系の排水に係る化学的酸素要求量(COD)の削減目標が定められた。2001年の第5次水質総量規制策定においてCODに加えて, リンと窒素が総量規制の対象項目として追加された。2016年には2019年度を目標年度とした第8次総量削減基本方針が策定された。これらの施策によって, 一日あたりの瀬戸内海へのCOD, 窒素, リンの発生負荷量は1979年度にはそれぞれ, 1010, 710, 66トンであったが, 2009年度には1/2程度(それぞれ, 468, 433, 28.0トン)まで減少した¹⁾。また, 瀬戸内海の年間の赤潮発生件数は1976年の299件のピーク時と比べると2014年には97件に減少した²⁾。このように富栄養化に関する施策によって赤潮の発生抑制には一定の成果をもたらした。

た。しかし, 瀬戸内海の赤潮の発生件数は1987年以降, 年間100件前後で推移し減少していない²⁾。この原因は海底に堆積した有機物の分解による水柱への栄養塩の回帰が挙げられる。例えば, 燈灘や周防灘では陸域からのリンの流入負荷と同等程度あるいはそれ以上のリンが底泥から溶出する³⁾。

富栄養化によって大増殖した植物プランクトンは, やがて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)が微生物分解される過程で水中の溶存酸素が消費される。特に成層期では鉛直混合によって海底まで酸素が供給されにくく, 海底では貧酸素水塊が発生し, 酸欠状態となり底生生態系を破壊する。また, 貧酸素環境下では硫酸還元菌が海水に含まれる硫酸イオンを還元することで硫化水素が発生する。硫化水素は通常の生物にとっては非常に有毒であり, 低酸素症と同様な症状を起こす。多くの生物種では硫化水素濃度が2.93~59 μMで影響を受けることが報告されている⁴⁾。

昨今, 瀬戸内海では栄養塩不足による貧栄養化問題が脚光を浴びているが⁵⁾, 大阪湾の奥部や, 港湾, 入江など, 部分的には依然として富栄養化対策が必要な海域がある。著者らの大阪湾の奥部海域の調査では, 底泥間隙水から最大で100 mg L⁻¹ほど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。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。従来の底質改善法のひとつに覆砂がある。覆砂はヘドロなどが堆積した海底面を砂等により覆う底質改善方法であるが, 莫大な費用がかかるものの耐用年数が短いことや, 覆砂に用い

* Removal characteristics of hydrogen sulfide with granulated coal ash under aerobic and anaerobic conditions.

1: ASAOKA Satoshi, Ph.D., Assistant Professor, Research Center for Inland Seas, Kobe University, 神戸大学 内海環境教育研究センター 助教

2: OIKAWA Takahito, General Manager, Energia Research Institute, The Chugoku Electric Power co.,inc. 中国電力株式会社 エネルギー総合研究所 マネージャー

る砂の採取地の環境破壊などが懸念されている。瀬戸内海においては2006年3月をもって海砂採取は終了し、覆砂を実施する場合には今後、新たな海砂代替材の開発が望まれている。

このような背景を受け、著者らの研究グループでは底泥中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、造粒した底質改善材すなわち、石炭灰造粒物 (Granulated coal ash: GCA) について研究開発を行ってきた⁶⁻¹⁰⁾。

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1300万トン（東京ドーム10杯分以上）の石炭灰が発生している。2020年以降の気候変動問題に関する国際的な枠組み「パリ協定」の達成のため各国で脱石炭に向けたエネルギー政策の方針転換が活発に議論されているが、国内では石炭火力発電はベースロード電源として位置付けられていることから、今後も石炭火力発電所からの石炭灰の有効利用方法の検討が必要である。

本稿で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配合して造粒した硫化物イオン除去機能を有する石炭灰造粒物について、硫化物イオンの除去特性を中心にこれまで発表した論文をレビューし解説する。

2. 石炭灰造粒物とは

フライアッシュとセメントを配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ポゾラン反応し、ケイ酸カルシウム水和物やアルミン酸カルシウム水和物などが生成し、組織が細密化するとともに、圧壊強度が向上する。

石炭灰造粒物は微粉炭燃焼式の石炭火力発電所



Fig.1 Photograph of Granulated Coal Ash (GCA)

で発生するフライアッシュとB種高炉セメントを87:13の配合比で混合物の質量に対して20%程度の水を加えながら、造粒パンで、5 mm 径に造粒後、10か月間養生を行い造粒した (Fig. 1)。石炭灰造粒物の主たる化学組成はケイ素、アルミニウム、カルシウム、鉄などの酸化物や炭酸塩である (Table 1)¹¹⁾。この他、微量成分として、マグネシウム、カリウム、チタン、ナトリウム、リン、ストロンチウム、バリウム、マンガン、ジルコニウム、窒素、バナジウムなどを含有している¹¹⁾。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¹¹⁾。ただし、石炭灰の組成は炭種の違いによって異なるため、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。

Table.1 Chemical composition of Granulated Coal Ash (GCA)

Main Substances	Concentration (g kg ⁻¹)
SiO ₂	395
Carbonate	133
Al ₂ O ₃	126
CaO	55.4
Organic Carbon	27.4
Fe ₂ O ₃	22.5

3. フライアッシュと高炉セメントの配合比の最適化

3-1 フライアッシュと高炉セメントの配合比を変化させた石炭灰造粒物の物理化学的性質

石炭火力発電所由来のフライアッシュと高炉セメントの配合比を変化させた石炭灰造粒物を数ケース作製し、それらの物理化学的性質を評価した (Table 2)¹²⁾。各配合ケースの石炭灰造粒物の BET 比表面積は、フライアッシュの配合比が 70% のときに 20.8 m² g⁻¹ と最も大きくなった。これはフライアッシュと高炉セメント間のポゾラン反応率が最も高い配合比と符合した。表面の pH はフライアッシュと高炉セメントがポゾラン反応して生成した、Ca₃SiO₅ や Ca₂SiO₄ などのカルシウムシリケートの解離によって生じる OH⁻ に起因すると考えられる^{13, 14)}。フライアッシュの配合比が 0-70% のとき、87-95% に比べて、カルシウムシリケートの生成量が多くなるため、表面の pH が上昇したと考えられた¹²⁾。圧壊強度はフライアッシュの混合比率が高くなるほど低下した。石炭灰造粒物を現場に施工する際に重機等で運搬できる圧壊強度として、1.2 N mm⁻² 以上の強度が必要である。フライアッシュの配合比が 87% を超えると、圧壊強度の目安である、1.2 N mm⁻² を下回った。

3-2 石炭灰造粒物の硫化物除去性能試験

各配合ケースの石炭灰造粒物の硫化物イオンの除去速度を評価するため、硫化物イオン除去試験をバッチ法で行った¹²⁾。100 mL のスクリュートップバイアルビンに、硫化物イオン濃度を 10 mg-S L⁻¹ および 100 mg-S L⁻¹ に調製した硫化物イ

オン溶液 50 mL (予め窒素ガスにて溶存酸素濃度を < 0.2 mg L⁻¹ とした、pH 8.2 Tris-HCl 30 mM 緩衝液) に各配合ケースの石炭灰造粒物 0.2 g を添加し、バイアルビンのヘッドスペースを窒素ガスで置換し密栓し、25°C、100 rpm で振とうし、経時的に硫化物イオン濃度を溶存硫化物イオン検知管 (200SA, 200SB: 光明理化学工業) で測定した¹²⁾。

硫化物イオン濃度の経時変化を一次反応速度式で近似した (式1)。

$$[C_t] = [C_0]e^{-kt} \dots (1)$$

[C_t]: 時間 t における硫化物イオン濃度 (mg-S L⁻¹), [C₀]: 硫化物イオンの初期濃度 (mg-S L⁻¹), t: 時間 (h), k: 一次反応速度定数 (h⁻¹)。

硫化物イオンの初期濃度が 10 mg-S L⁻¹ のとき、フライアッシュの混合比が 87% までは、統計的有意 (p < 0.05) にフライアッシュの配合比が高くなるほど硫化物イオンの除去速度は大きくなった (Fig. 2a)¹²⁾。初期濃度が 100 mg-S L⁻¹ のとき、フライアッシュの配合比が 87% を超えると統計的有意 (p < 0.01) に、硫化物イオンの除去速度は大きくなった (Fig. 2b)¹²⁾。今回の石炭灰造粒物への硫化物イオンの吸着について主たる支配的要因は表面の pH であることが明らかになっている¹²⁾。フライアッシュの配合比が 87 および 95% の石炭灰造粒物の表面の pH が他の配合ケースに比べて低く、硫化物イオン (HS⁻) が吸着する際に、OH⁻ との競争が小さく、硫化物イオンの除去速度が大きかったと考えられた。

以上より、圧壊強度として、1.2 N mm⁻² 以上か

Table.2 Physicochemical properties of the Granulated Coal Ash (GCAs) .

Fly ash (%)	Specific surface area (m ² g ⁻¹)	Surface pH	Crushing strength (N mm ⁻²)	Pozzolanic reaction (%)
95	8.53	10.8	0.102	2.8
87	11.4	10.2	1.32	8.1
70	20.8	11.7	2.77	15
40	7.44	11.6	6.04	10
0	7.70	12.2	8.93	-

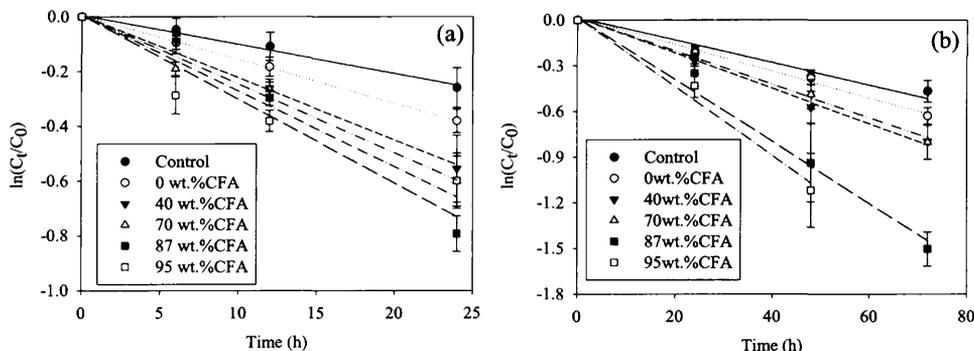


Fig.2 Removal kinetics of hydrogen sulfide by the GCAs.¹²⁾
 (a) and (b) are initial concentrations of 10 and 100 mg-S L⁻¹, respectively.
 Error bars show standard deviations. CFA is coal fly ash.

つ、高い硫化物イオン除去速度が得られるフライアッシュと高炉セメントの配合比、87:13が最適であることがわかった¹²⁾。

4. 好気及び嫌気的条件下における石炭灰造粒物による硫化物イオンの除去性能

4-1 実験方法

実際の閉鎖性水域の海底では、溶存酸素濃度が主として夏季の成層期では貧酸素状態となり、季節が移り替わり、成層構造が崩れ、鉛直混合期では飽和状態まで変動することから、好気および嫌気条件下における石炭灰造粒物による硫化物イオンの除去性能を以下の通り評価した¹⁵⁾。

30 mM に調製した Tris-HCl 緩衝液 (pH8.2) に窒素ガスをパージし、Tris-HCl 緩衝液の溶存酸素濃度を $<0.2 \text{ mg L}^{-1}$, 4 mg L^{-1} に調整した。以降の操作は、窒素ガスに置換されたグローブボックス内で行った。30 mM Tris-HCl 緩衝液に硫化物イオン濃度が、閉鎖性水域の底泥間隙水中の硫化物イオン濃度を想定して、2, 10, 130 mg-S L⁻¹ となるように Na₂S · 9H₂O を溶解させた。これらの硫化物イオン溶液 50 mL を 100 mL のスクリュートップバイアルビンに分注し、石炭灰造粒物 (フライアッシュ : 高炉セメント = 87:13) 0.2 g を添加し密栓した。スクリュートップバイアルビンに真空パックした後、スクリュートップバイアルビ

ンをインキュベーターに移し、25°C, 100 rpm で振とうし、経時的に硫化物イオン濃度を溶存硫化物イオン検知管 (200SA, 200SB: 光明理化学工業) で測定した。

溶存酸素濃度が 8 mg L^{-1} の条件については、窒素ガスパージは行わず、Tris-HCl 緩衝液に Na₂S · 9H₂O を溶解させ硫化物イオン溶液 50 mL を 100 mL のスクリュートップバイアルビンに分注し、石炭灰造粒物 (フライアッシュ : 高炉セメント = 87:13) 0.2 g を添加し密栓した。その後、スクリュートップバイアルビンをインキュベーターに移し、25°C, 100 rpm で振とうし、経時的に硫化物イオン濃度を溶存硫化物イオン検知管 (200SA, 200SB: 光明理化学工業) で測定した。石炭灰造粒物を添加しない条件を対照区とした。バッチ試験は3連で行った。

4-2 嫌気条件 (溶存酸素濃度 $<0.2 \text{ mg L}^{-1}$) における石炭灰造粒物の硫化物イオンの除去性能

硫化物イオン溶液の初期濃度が 2 mg-S L^{-1} のとき、対照区の硫化物イオン濃度は24時間で 1.3 mg-S L^{-1} に減少した (Fig. 3)¹⁵⁾。対照区の硫化物イオン溶液の酸化還元電位 (Eh) は -80 mV であり、嫌気条件下ではあるものの、この領域では硫化物イオンは不安定であることから、対照区の硫化物イオンは酸化によって濃度が減少したと考えられた。一方、石炭灰造粒物添加区は24時間で硫化

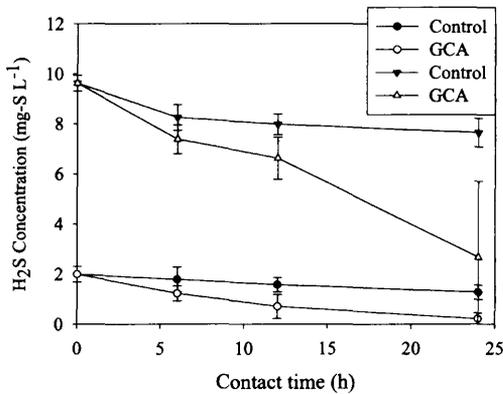


Fig. 3 Time course of hydrogen sulfide after addition of the GCA under anoxic condition.¹⁵⁾

Initial concentrations of hydrogen sulfide were 2 and 10 mg-S L⁻¹. Error bars show standard deviations.

物イオンが0.2 mg-S L⁻¹へ減少した¹⁵⁾。硫化物イオン溶液の初期濃度が10 mg-S L⁻¹のとき、24時間後には対照区では硫化物イオン濃度が7.6 mg-S L⁻¹へ減少したのに対し、石炭灰造粒物添加区では2.7 mg-S L⁻¹へ減少した (Fig. 3)¹⁵⁾。硫化物イオン溶液の初期濃度が130 mg-S L⁻¹のとき、48時間後には対照区では硫化物イオン濃度が110 mg-S L⁻¹へ減少したのに対し、石炭灰造粒物添加区では91 mg-S L⁻¹へ減少した (Fig. 4)¹⁵⁾。硫化物イオン濃度がいずれの場合も、対照区よりも石炭灰造粒物添加区で硫化物イオン濃度が顕著に減少した¹⁵⁾。

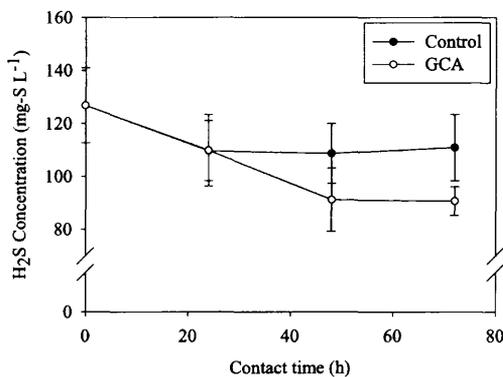


Fig. 4 Time course of hydrogen sulfide after addition of the GCA under anoxic condition.¹⁵⁾

Initial concentration of hydrogen sulfide was 130 mg-S L⁻¹. Error bars show standard deviations.

しかし、溶存酸素濃度が<0.2 mg L⁻¹のときの石炭灰造粒物の硫化物イオン最大除去容量は、5.1 mg-S g⁻¹であった¹⁵⁾。この硫化物イオン最大除去容量は、溶存酸素濃度が<2 mg L⁻¹のときの>108 mg-S g⁻¹よりも小さかった⁶⁾。この原因は、後述するが石炭灰造粒物に吸着した硫化物イオンは石炭灰造粒物に含まれるマンガン酸化物によって硫黄へと酸化されるが⁹⁾、硫化物イオンの酸化に関与したマンガン酸化物は、溶存酸素によって再生(酸化)されることがわかっている¹⁶⁾。溶存酸素濃度が<0.2 mg L⁻¹においては、石炭灰造粒物に含まれるマンガン酸化物が再生されないため、硫化物イオン最大除去容量が5.1 mg-S g⁻¹へ低下したと考えられた。

4-3 溶存酸素濃度と石炭灰造粒物の硫化物イオンの除去性能との関係

硫化物イオン濃度が10 mg-S L⁻¹のとき、対照区の硫化物イオン濃度は24時間後には、酸化などで7.2-7.6 mg-S L⁻¹へと減少した (Fig. 5)¹⁵⁾。それぞれの溶存酸素濃度で硫化物イオンの除去実験を行ったが、対照区では24時間後の硫化物イオン濃度について統計的な有意差は認められなかった。一方、石炭灰造粒物添加区では、溶存酸素濃度が<0.2 mg L⁻¹のとき硫化物イオン濃度は2.7 mg-S L⁻¹に、溶存酸素濃度が4 mg L⁻¹のとき硫化物イオ

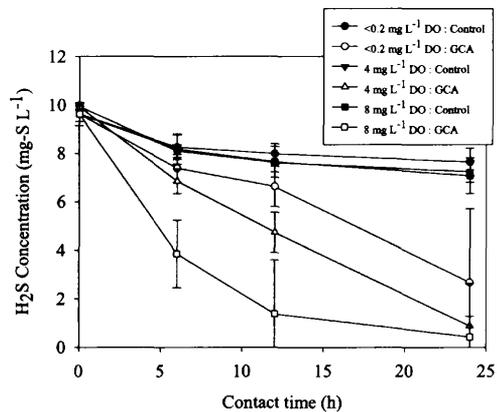


Fig. 5 Time course of hydrogen sulfide after addition of the GCA under different DO concentrations.¹⁵⁾

Initial concentrations of hydrogen sulfide were 10 mg-S L⁻¹. Error bars show standard deviations.

ン濃度は 0.9 mg-S L^{-1} に、溶存酸素濃度が 8 mg L^{-1} のとき硫化物イオン濃度は $<0.1 \text{ mg-S L}^{-1}$ へとそれぞれ減少した(Fig. 5)¹⁵⁾。硫化物イオン濃度の減少を一次反応速度式で近似し(式1)、一次反応速度定数を求めたところ、溶存酸素濃度に関わらず、対照区に比べて、石炭灰造粒物添加区で統計的有意($p<0.01$)に反応速度が大きくなった(Fig.

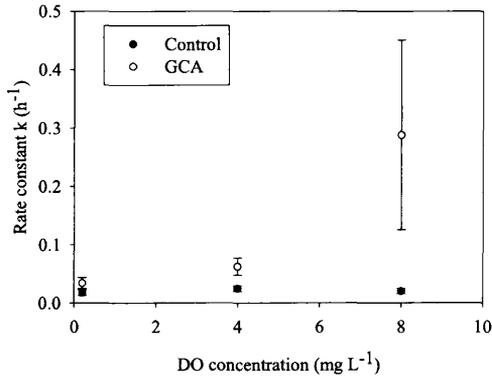


Fig. 6 Rate constant for removal of hydrogen sulfide with and without GCA (control) under different DO concentrations¹⁵⁾
Initial hydrogen sulfide concentration was 10 mg-S L^{-1} . Error bars show standard deviations.

6)¹⁵⁾。石炭灰造粒物添加区では、溶存酸素濃度が 8 mg L^{-1} のとき、溶存酸素濃度が $<0.2 \text{ mg L}^{-1}$ および、 4 mg L^{-1} のときに比べて、統計的有意($p<0.01$)に反応速度が大きくなった(Fig. 6)¹⁵⁾。硫化物イオン溶液のEhは、溶存酸素濃度が $<0.2 \text{ mg L}^{-1}$ のとき -127 mV 、溶存酸素濃度が 4 mg L^{-1} のとき -110 mV 、溶存酸素濃度が 8 mg L^{-1} のとき -90 mV であり、酸化還元電位が高いほど、硫化物イオンは酸化されやすい、かつ石炭灰造粒物のマンガン酸化物が再生されるため、石炭灰造粒物による硫化物イオンの酸化が促進されたと考えられる。

5. 石炭灰造粒物による硫化物イオンの除去メカニズム

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主要元素についてX線吸収微細構造分析(XAFS)で化学形態を同定した⁹⁾。石炭灰造粒物の硫黄とマンガンのK殻吸収端付近に大きな変化が認められた。硫化物イオン

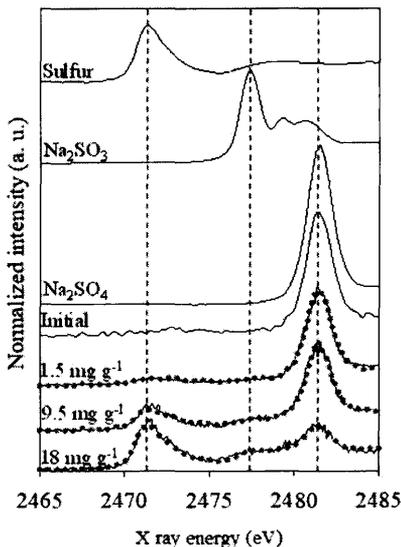


Fig. 7 Sulfur K edge XANES spectra of the GCA and several sulfur standards.⁹⁾

The gray dotted curves are observed spectra and curve fitting results. Initial is GCA without hydrogen sulfide adsorption; The value of $1.5, 9.5, 18 \text{ mg g}^{-1}$ are amount of hydrogen sulfide adsorbed onto the GCA.

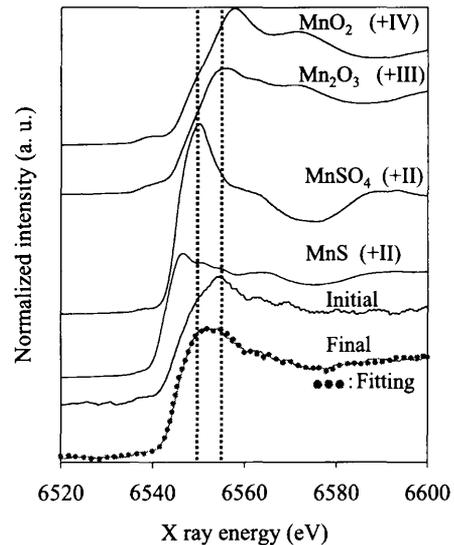


Fig. 8 Manganese K edge XANES spectra of the GCA and several manganese standards.⁹⁾

The dot curve is curve fitting result. Initial is the GCA without hydrogen sulfide adsorption; Final is the GCA with hydrogen sulfide adsorption.

吸着前後の石炭灰造粒物の硫黄およびマンガン、並びにそれらの標準物質のスペクトルを Fig.7および Fig. 8に示す⁹⁾。硫化物イオン吸着前の石炭灰造粒物では石炭由来の硫酸塩（+6価）を示すピークが同定された (Fig. 7)。一方、硫化物イオン吸着後では新たに硫黄（0価）に合致するピークが同定された。したがって、硫化物イオン（-2価）は石炭灰造粒物表面で吸着された後、硫黄（0価）へ酸化されることがわかった。石炭灰造粒物のマンガンのについては、硫化物イオン吸着前は、+3価を示すマンガン酸化物に合致するピークが同定された (Fig. 8)。硫化物イオン吸着後では、マンガン酸化物を示すピークは低エネルギー側へシフトし、新たに、+2価のマンガンを示すピークが認められた。硫黄、マンガンの XAFS 分析の結果から、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酸化することがわかった⁹⁾。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¹⁶⁾。すなわち、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 (Fig. 9)。

6. まとめ

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には、石炭火力発電所から生じるフライアッシュに高炉セメントを87：13の比率で配合、造粒した石炭灰造粒物が最適であることがわかった。石炭灰造粒物による硫化物イオンの除去機構は、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は、石炭灰造粒物を好気条件に曝すことで再生できる。石炭灰造粒物は好気条件および嫌気条件いずれにおいても硫化物イオンを除去することができた。硫化物イオンの最大除去容量は、溶存酸素濃度が $<0.2 \text{ mg L}^{-1}$ のとき 5.1 mg-S g^{-1} 、溶存酸素濃度が $<2 \text{ mg L}^{-1}$ のとき $>108 \text{ mg-S g}^{-1}$ であり、石炭灰造粒物は、優れた硫化物イオン除去性能を有する。

（謝辞）本研究は、平成19年度日本財団笹川科学研究助成金、2012年度 JST 研究成果展開事業 研究成果最適展開支援プログラム（フィージビリティスタディ・ステージ探索タイプ、AS242Z02839N）、平成25年度科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金、若手研究B、25740038）の助成および、中国電力株式会社との

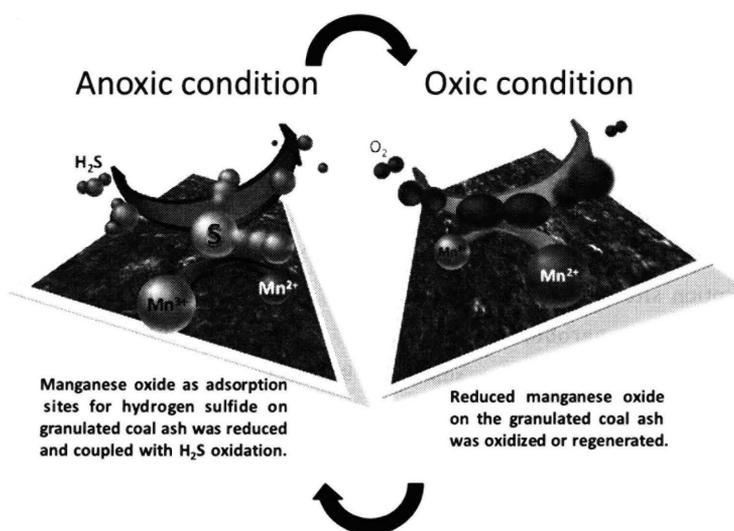


Fig. 9 Regeneration mechanisms of the adsorption site for hydrogen sulfide on the GCA.¹⁶⁾

共同研究行われたものである。

Abstract

Sediments lying under enclosed water bodies adjacent to large metropolis are affected by high organic sedimentation fluxes. Decomposition of organic matter in eutrophic sediments consumes large amount of dissolved oxygen from the water column. Hypoxic water mass is often formed during the stratified seasons. Under such anoxic condition, hydrogen sulfide that is highly toxic to benthic organisms is generated by sulfate reducing bacteria activities. Therefore, reducing hydrogen sulfide concentration in eutrophic marine sediments is crucial to maintaining healthy aquatic ecosystems. In order to remediate eutrophic marine sediments, granulated coal ash is produced through the granulation of coal fly ash from coal thermal electric power stations with added blast furnace cement as binder amounting to 13% of the final product. When coal fly ash is mixed with blast furnace cement, the silicon oxide and aluminum oxide in coal fly ash react with the calcium hydroxide in blast furnace cement, which increases the specific surface area and compression strength of the granulated coal ash. The granulated coal ash is mainly composed of silicon oxide, carbonate, aluminum oxide, calcium oxide, organic carbon and iron oxide. The granulated coal ash could remove hydrogen sulfide under both anaerobic and aerobic conditions. Hydrogen sulfide was adsorbed onto the granulated coal ash and successively oxidized by manganese oxide in the material. The adsorption site for hydrogen sulfide could be regenerated under aerobic condition. However, the maximum removal of hydrogen sulfide by granulated coal ash was only 5.1 mg-S g^{-1} under anaerobic conditions because the manganese oxide which oxidizes hydrogen sulfide to sulfur could not be regenerated. This study will propose new applications utilizing by-products from coal-fired

power plants and will contribute to further coal ash waste reduction and set the standard for industrial-scale recycling.

引用文献

- 1) 兵庫県：瀬戸内海におけるCOD、窒素、リンの発生負荷量の推移, <https://www.kankyo.pref.hyogo.lg.jp/JPN/apr/kankyodata/odakufuka/odakufuka.pdf> (最終アクセス日, 2020年4月1日)
- 2) 環境省：せとうちネット, 赤潮の発生状況, https://www.env.go.jp/water/heisa/heisa_net/setouchiNet/seto/g2/g2cat01/akashio/index.html (最終アクセス日, 2020年4月1日)
- 3) 山本民次：瀬戸内海底泥からのリン・窒素の溶出, 柳 哲雄編, 瀬戸内海 of 海底環境, 恒星社厚生閣, p 61-75, 2008.
- 4) 丸茂恵右, 横田瑞郎：青潮と硫化水素の生物影響に関する文献調査, 海生研研報, 15, 23-40, 2012.
- 5) Yamamoto, T. : The Seto Inland Sea--eutrophic or oligotrophic?, Marine Pollution Bulletin, 47(1-6), 37-42, 2003.
- 6) 浅岡 聡, 山本民次, 早川慎二郎：石炭灰造粒物による硫化物イオンの除去, 水環境学会誌, 32(7), 363-368, (2009)
- 7) Asaoka, S., Yamamoto, T., Yoshioka, I., Tanaka, H. : Remediation of coastal marine sediments using granulated coal ash. Journal of Hazardous Materials, 172(1), 92-98, 2009.
- 8) Asaoka, S., Yamamoto, T. : Characteristics of phosphate adsorption onto granulated coal ash in seawater. Marine Pollution Bulletin, 60(8), 1188-1192, 2010.
- 9) Asaoka, S., Hayakawa, S., Kim, K. H., Takeda, K., Katayama, M., Yamamoto, T. : Combined adsorption and oxidation mechanisms of hydrogen sulfide on granulated coal ash. Journal of Colloid and Interface Science, 377(1), 284-290, 2012.

- 10) Asaoka, S., Yamamoto, T., Yamamoto, H., Okamura, H., Hino, K., Nakamoto, K., Saito, T. : Estimation of hydrogen sulfide removal efficiency with granulated coal ash applied to eutrophic marine sediment using a simplified simulation model. *Marine Pollution Bulletin*, 94(1-2), 55-61, 2015.
- 11) 浅岡 聡, 山本民次, 山本杏子 : 石炭灰造粒物を用いた沿岸底質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～, *水環境学会誌*, 31(8), 455-462, (2008)
- 12) Asaoka, S., Okamura, H., Kim, K., Hatanaka, Y., Nakamoto, K., Hino, K., Oikawa, T., Hayakawa, S., Okuda, T. : Optimum reaction ratio of coal fly ash to blast furnace cement for effective removal of hydrogen sulfide. *Chemosphere*, 168, 384-389, 2017.
- 13) Garrault, S., Nonat, A. : Hydrated layer formation on tricalcium and dicalcium silicate surfaces: experimental study and numerical simulations. *Langmuir*, 17(26), 8131-8138, 2001.
- 14) Bullard, J.W., Flatt, R.J. : New insights into the effect of calcium hydroxide precipitation on the kinetics of tricalcium silicate hydration. *Journal of American Ceramic Society*, 93(7), 1894-1903, 2010.
- 15) Asaoka, S., Jadoom, W. A., Ishidu, T., Okamura, H., Oikawa, T., Nakamoto, K.: Removal of hydrogen sulfide with granulated coal ash under aerobic and anaerobic conditions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 4665-4670, 2018.
- 16) Asaoka, S., Okamura, H., Akita, Y., Nakano, K., Nakamoto, K., Hino, K., Saito, T., Hayakawa, S., Katayama, M., Inada, Y. : Regeneration of manganese oxide as adsorption sites for hydrogen sulfide on granulated coal ash. *Chemical Engineering Journal*, 254, 531-537, 2014.

(2020年（令和2年）4月13日受理)