XAFSを用いた廃棄物分野における金属の状態評価

SPring-8利用推進協議会　金属材料評価研究会（第7回）
―XAFSの基礎・応用ならびに金属関連研究トピックス―

2012年10月5日（月）
於：研究社英語センタービル　地下2階　大会議室

京都大学大学院工学研究科
都市環境工学専攻
教授　高岡昌輝

本日の発表内容

- 廃棄物中には様々な金属が含有される。人々の健康や環境に影響を 及ぼすものや、貴重であるがゆえに資源回収が求められるものなどがある。いずれの金属においてもその評価は金属の化学状態・形態などに依存する。本講演では、これら廃棄物中金属をXAFSにより 分析した事例を報告する。

- 金属資源と廃棄物
- 廃棄物中の金属の化学形態分析手法
- 廃棄物熱処理残渣中の鉛の化学形態分析

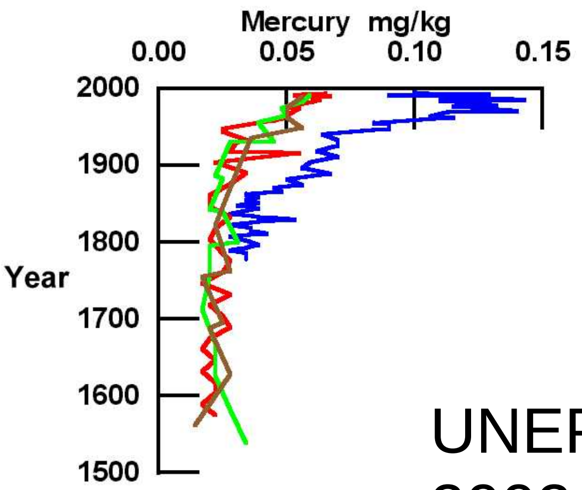
金属の有害性

水俣病など・・ローカルな汚染

⇩

地球全体への低濃度汚染・・・グローバルな汚染

日本における反応
2003年6月　厚生労働省による魚類への摂食注意の勧告
2005年6月　耐用摂取量3.4 から2.0μg/kg/weekへの引き下げ



UNEP: 2002

極地（ノルウェー）海域底質のHg濃度増加

汚染に対して国際的な対策が必要とされる。HgはPOPsと同様の対策が必要
→UNEPによる水銀排出削減計画のスタート
<u>来年、水銀条約制定予定</u>

2050年での金属資源

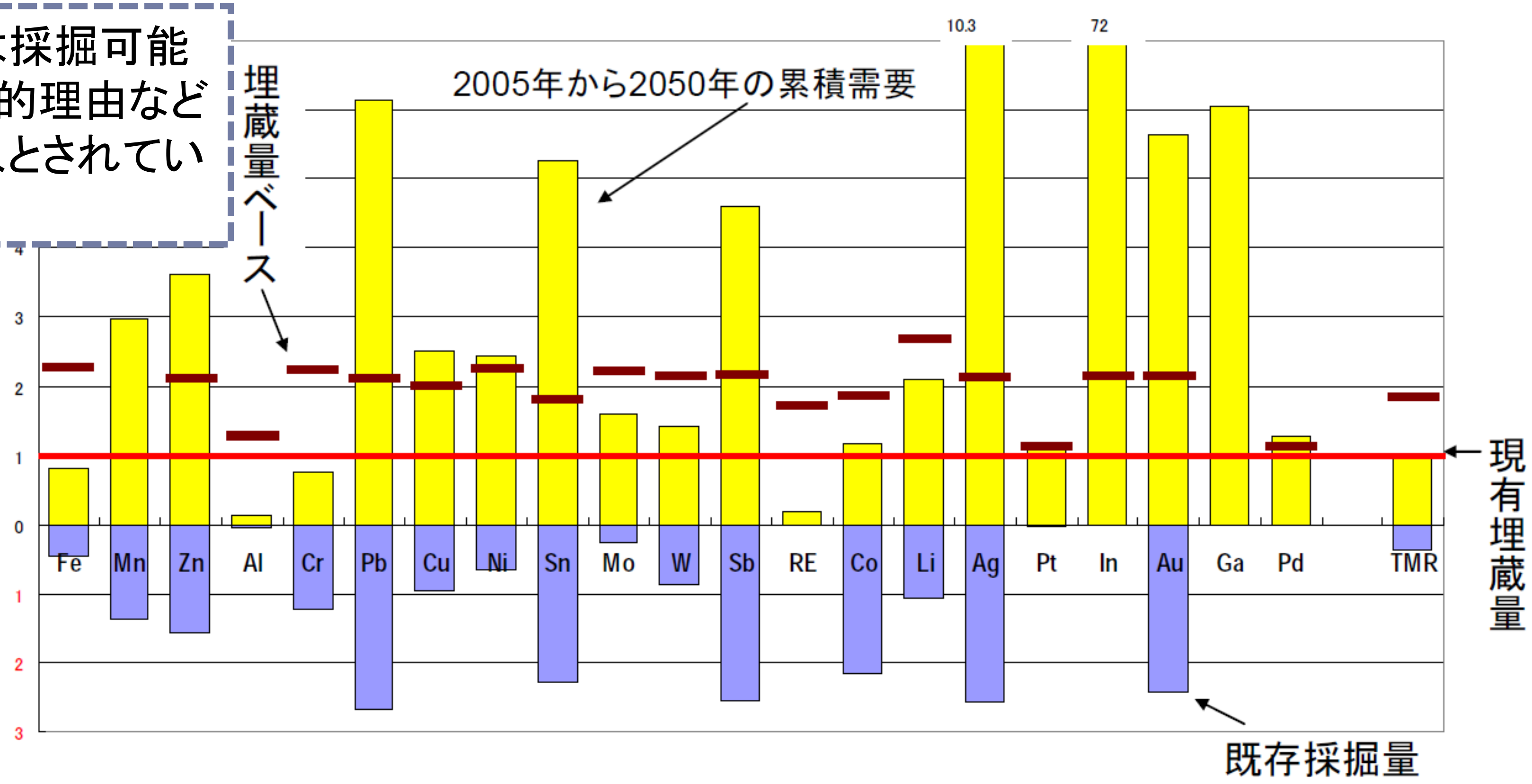
2050年には現有埋蔵量の数倍の金属資源が必要になる。

2050年に現有埋蔵量をほぼ使い切るもの:　Fe,Mo,W,Co,Pt,Pd

2050年までに現有埋蔵量の倍以上の使用量となるもの:　Ni,Mn,Li,In,Ga

2050年までに埋蔵量ベースをも超えるもの:　Cu,Pb,Zn,Au,Ag,Sn

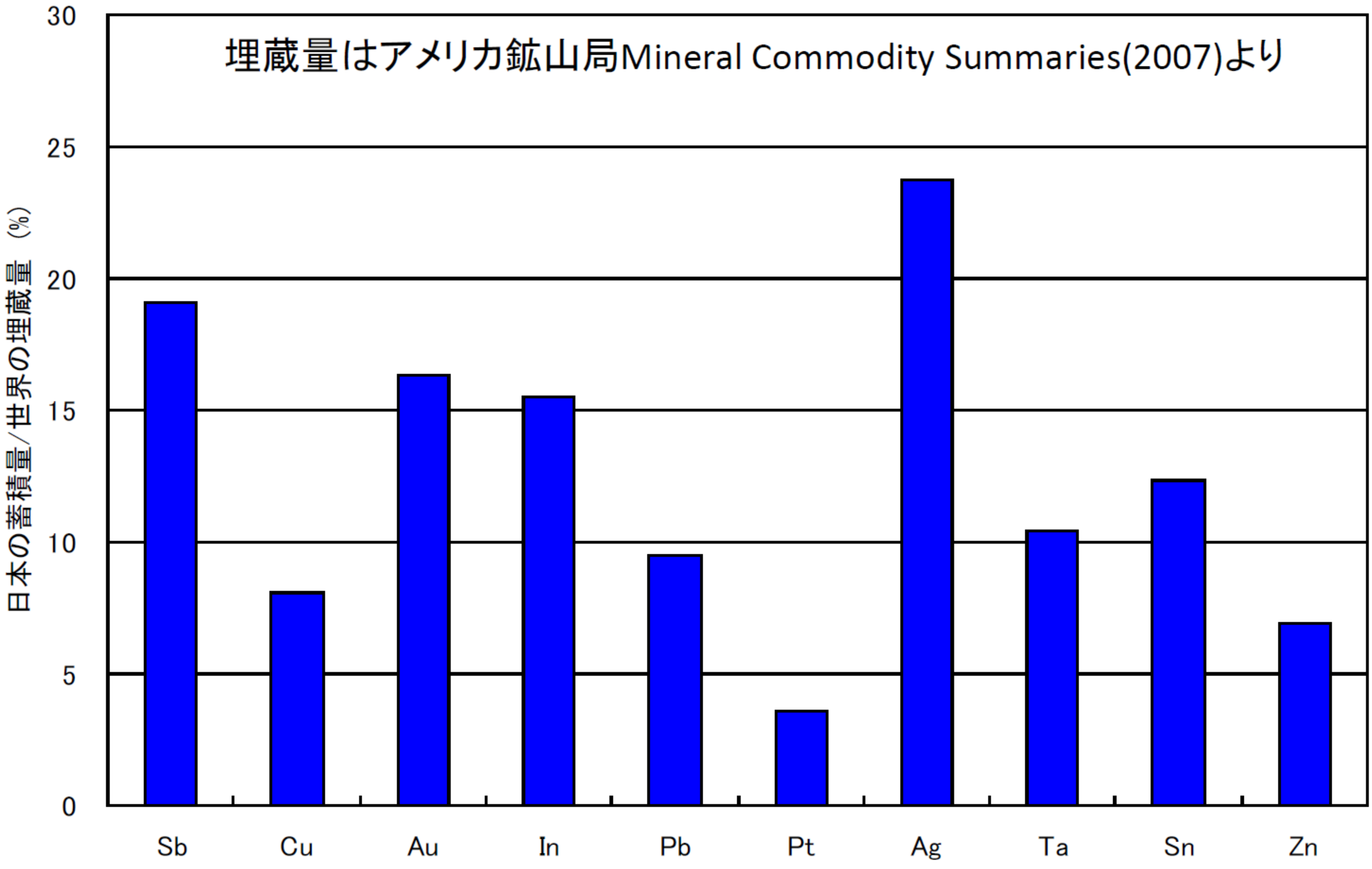
技術的には採掘可能だが、経済的理由などで採掘対象とされていない



現有埋蔵量に対する2050年までの累積需要量

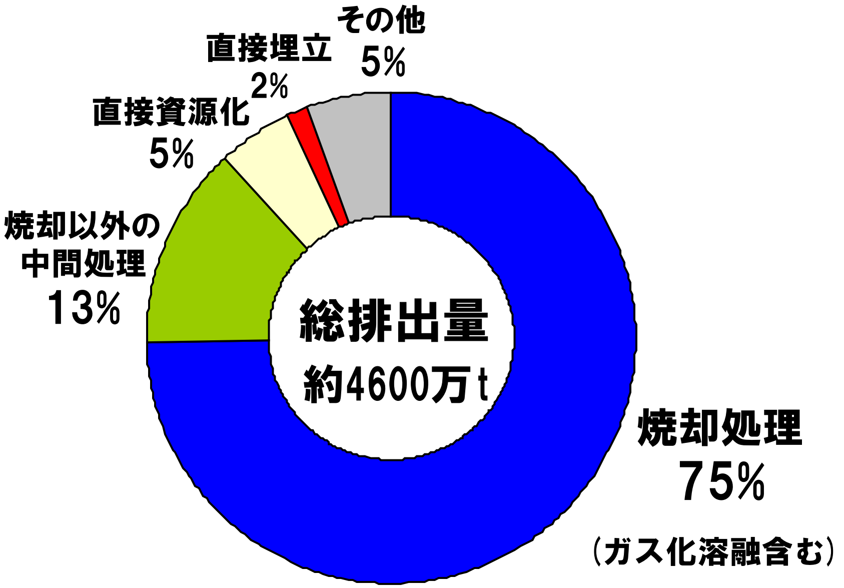
原田幸明ら:2007

都市鉱山の可能性

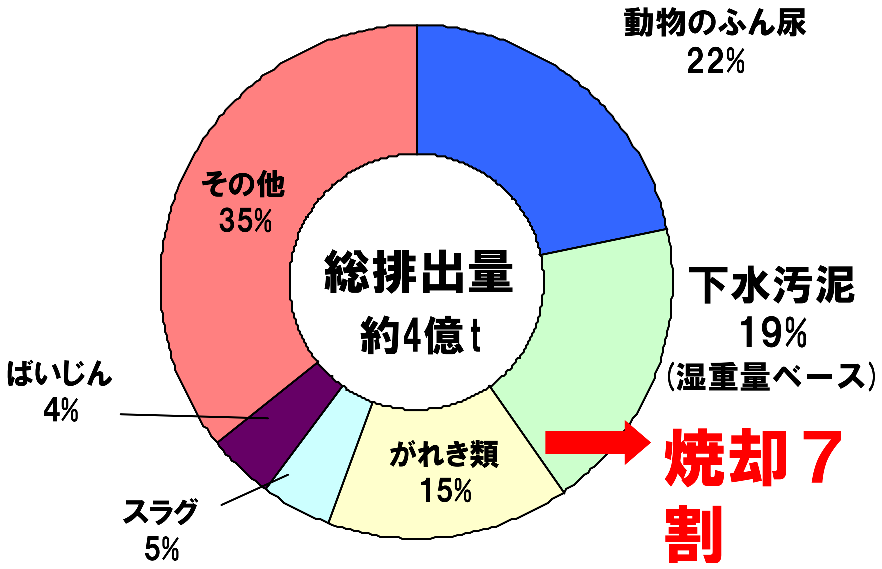


原田幸明ら:2008

廃棄物熱処理の現状



都市ごみの処理状況（平成21年度）



産業廃棄物の処理状況（平成20年度）

廃棄物の主要な処理方法として焼却処理が行われている

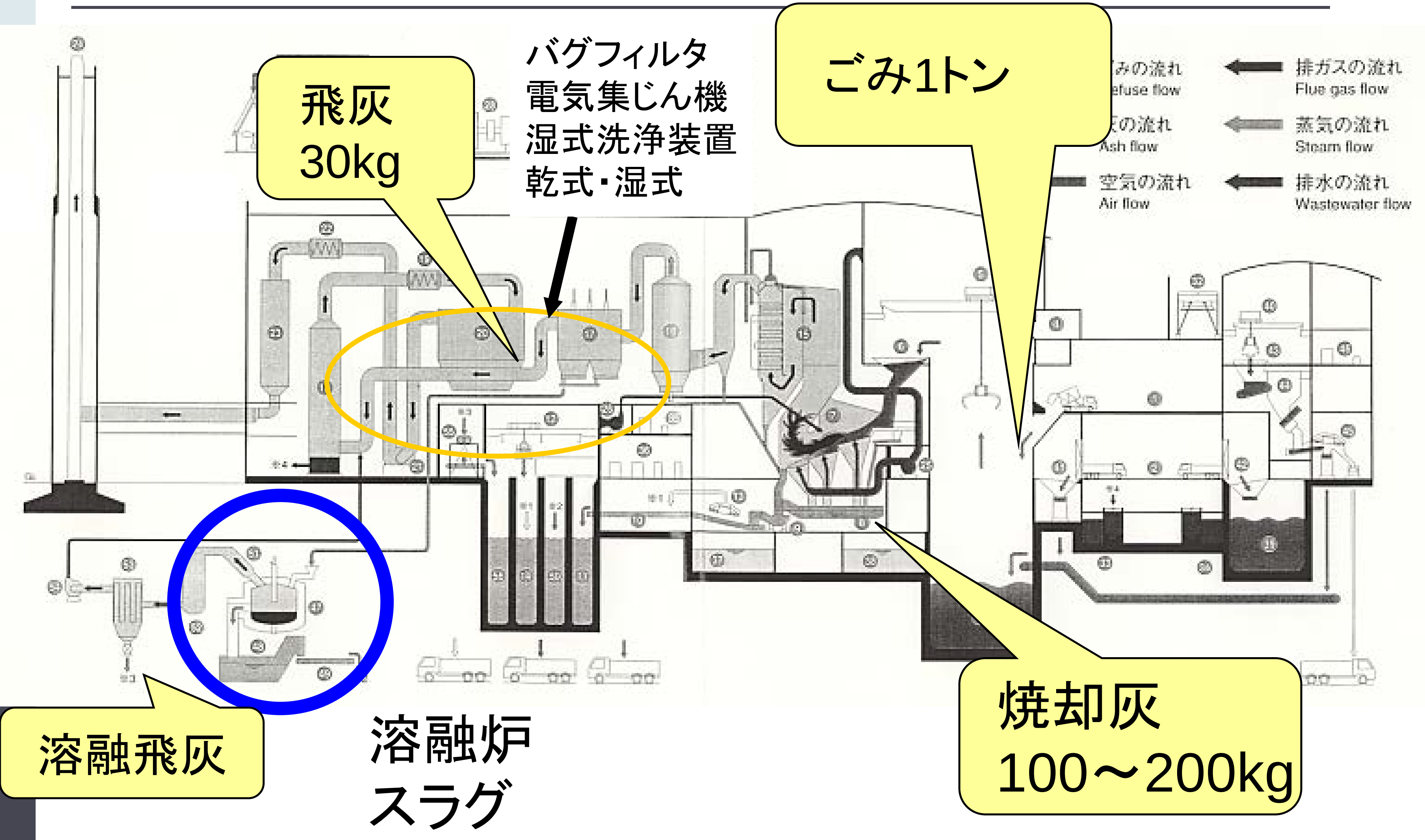
焼却残渣の組成

焼却灰:
鉱物成分が多い。
溶融飛灰:
塩類、重金属高い。

温度による元素の分配

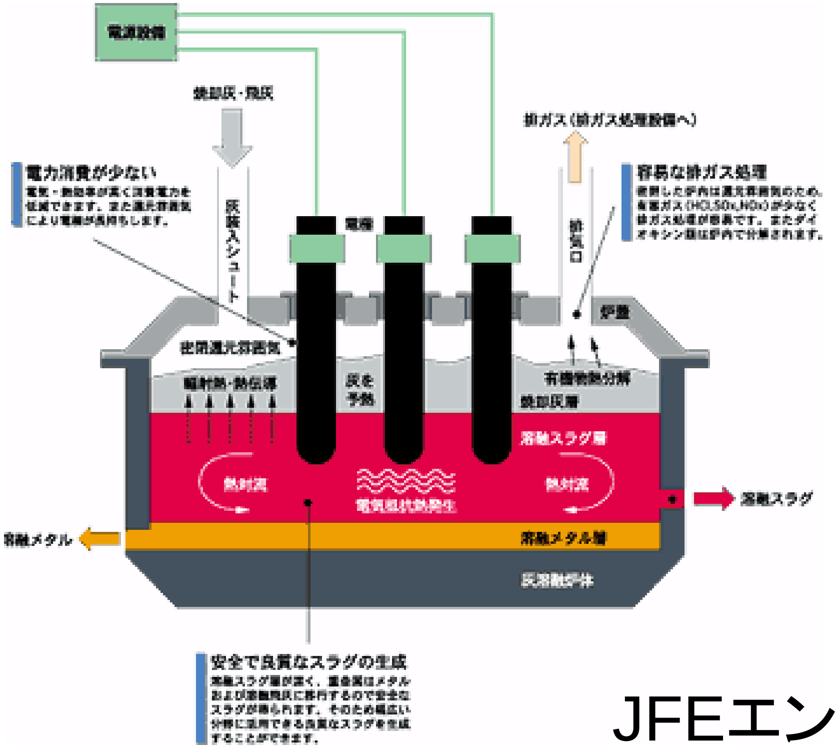
元素	単位	焼却灰	焼却飛灰	溶融飛灰
O	wt%	47	34	22
Ca	wt%	21	22	11
Cl	wt%	0.95	13	28
K	wt%	0.76	5.6	11
Si	wt%	9.8	4.6	1.0
Na	wt%	1.3	3.5	11
Al	wt%	4.7	2.7	0.22
Fe	wt%	6.8	1.9	0.17
Ti	wt%	1.3	1.8	0.025
Zn	wt%	0.34	1.6	5.8
Mg	wt%	1.4	1.5	0.14
P	wt%	1.1	0.51	0.61
Pb	wt%	0.11	0.24	1.4
Cu	wt%	0.38	0.12	0.14
Mn	mg/kg	980	790	110
Cr	mg/kg	420	260	390
Cd	mg/kg	16	180	330
Ag	mg/kg	21	61	70
Pd	mg/kg	0.131	0.097	0.005
Au	mg/kg	1.2	0.57	0.75
Pt	mg/kg	0.077	0.080	0.020

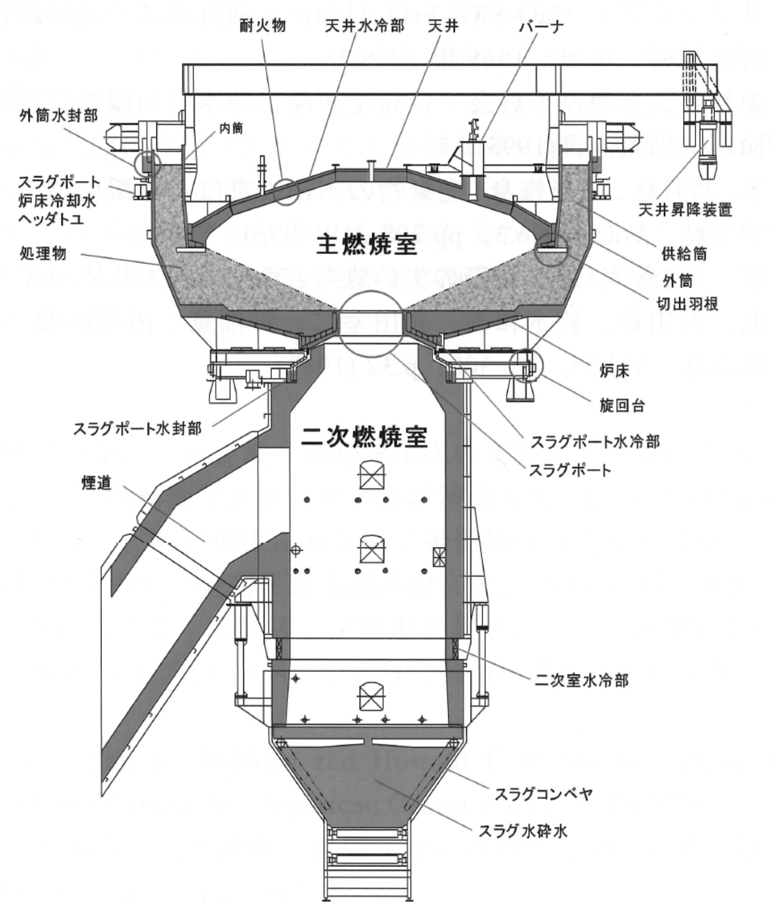
都市ごみ焼却灰，飛灰，スラグ



溶融炉

高温で廃棄物を溶かして、ガラス状のスラグにし、ダイオキシン類を分解し
重金属を安定化する





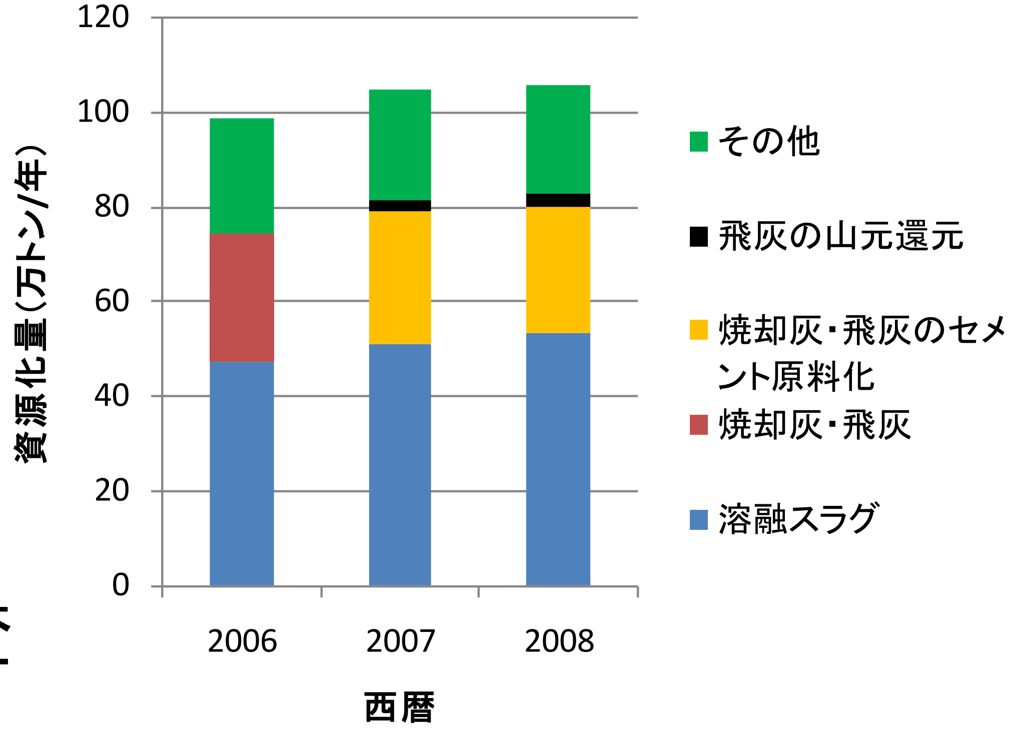
クボタ

JFEエンジニアリング

廃棄物熱処理残渣からの金属回収事例

□都市ごみ熱処理残渣

溶融飛灰の山元還元
(亜鉛，鉛)
全国6事業所で実施
(2009年)



□産業廃棄物熱処理残渣

溶融飛灰からの金回収

2008年から，長野県の汚泥溶融施設から排出される汚泥溶融飛灰が金精錬業者に年間1000万円以上で売却される

廃棄物中元素に関する情報

- 従来は量の情報のみ．管理する場合は含有量あるいは含有量に対する溶出量で管理（環境庁告示13号法、46号法など）
- 化学形態によりその性質は異なる
  - 毒性（Cr^{6+}＞＞ Cr^{3+}，As^{3+}＞＞As^{5+} ．．．．．）
  - 環境への移行性（塩化物，硫化物．．．．．）
  - 反応性（触媒活性．．．．．）
- 廃棄物試料のような複雑なマトリックス内に存在する微量元素の化学形態に関する情報は得にくい

各種形態分析手法

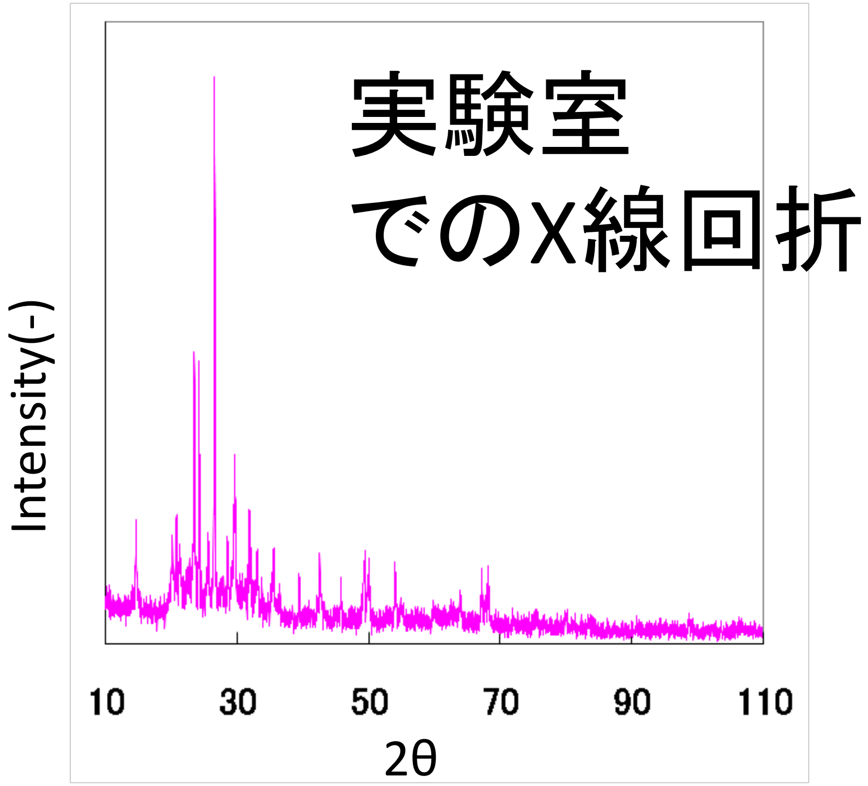
- 溶媒を用いた抽出法（破壊）
  - 逐次抽出法（SCE）
  - 溶出試験
  - pH依存性試験
  - 土壌含有量試験
  - アベイラビリティ試験

微量な濃度まで測定可能であるが、サンプルの変質・共存物質に注意

- X線・電子線を用いた分析法（非破壊）
  - X線光電子分光分析（XPS、ESCA）
  - 粉末X線回折分析（XRD）
  - 電子線マイクロアナリシス（EPMA、SEM-EDS）
  - X線吸収微細構造（XAFS）

従来型の状態分析法

- 破壊的分析（溶出試験など）
- 有効であるがいくつかの限界
  - 対象相の不完全な溶解
  - 対象としていない元素の除去
  - 再吸着
  - 再沈澱
  - 酸化状態の変化



- 直接的に、非破壊で測定する必要あり
- 環境中での挙動やプロセスの能力を測定するために新たなTOOLが必要

しかし、通常の実験室レベルでの分析では、対象元素が微量であることから不可能。
環境基準・規制は、数mg/L～数μg/Lのものを対象

廃棄物熱処理残渣中の鉛の化学形態分析

- **国際的な化学物質管理戦略(SAICM)**:
  リスク低減のために<u>**2020 年までに不当な又は制御不可能なリスクをもたらす物質の製造・使用を中止、排出の最小化**</u>
- <u>**鉛は次の国際的規制物質候補**</u>

- 飛灰に含まれる重金属の中でも，鉛は比較的濃度が高く，高いものでは数万mg kg^{-1}程度含まれており，生体への有害性高い

逐次抽出法，XANES (X-ray absorption near edge structure)分析及びEXAFS (Extended X-ray absorption fine structure)分析の3種類の分析手法のうち，いずれの手法が，焼却飛灰及び溶融飛灰中の鉛の化学形態について定量的な情報を得ることができるか検討した.

環境性疾病負荷

障害調整生存年(DALY)

Certainty of the assessment

Public health impact	High	Medium	Low
High	Particulate air pollution (6000-10 000)		
Medium	Second hand smoke (600-1200) Radon (600-900)	Traffic noise (500-1100) Lead (100-500)* Ozone (40-200)	Dioxins (<500)
Low	Benzene (2-4)		Formaldehyde (0-2)*

Source: Hänninen & Knol (2011) Environmental Perspectives on Environmental Burden of Disease

各種灰の元素組成

Sample	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	Unit
Cd	360	58	180	470	310	44	120	210	130	130	480	390	330	mg kg^{-1}
Cr	130	160	120	110	440	570	150	ND	65	ND	ND	ND	ND	
Cu	310	540	480	1400	1400	5000	7800	2300	16000	2400	1000	920	850	
Fe	9800	9600	8300	10000	6000	18000	18000	2000	13000	900	2500	1800	1500	
Mg	4200	18000	6700	9800	9200	25000	11000	1200	3100	2500	810	600	2300	
Mn	860	450	320	800	620	3000	910	100	150	ND	ND	ND	ND	
P	2500	4700	6600	5600	5300	25000	1600	1200	920	580	760	25000	14000	
Pb	6600	1100	1100	5000	4900	2900	16000	13000	19000	16000	7800	30000	18000	
Ti	580	8700	6700	11000	8000	31000	1700	160	260	390	150	110	610	
Zn	14000	9100	6600	24000	21000	9500	74000	35000	49000	53000	38000	130000	89000	
Ca	32	19	18	9.8	17	16	15	8.5	29	29	20	4.9	7.6	wt%
Cl	20	23	25	16	15	11	4.3	34	28	14	27	23	24	
K	5.1	9.6	11	4.6	8.1	9.5	9.9	15	6.5	3.3	8.8	12	11	
Na	3.6	10	6.5	9.0	7.0	4.1	6.2	17	5.4	2.9	10	11	12	
O	30	15	18	20	21	25	14	18	15	40	24	24	23	
S	1.6	2.3	1.6	2.8	2.7	1.6	1.4	1.4	0.84	1.7	2.0	1.4	0.42	
Si	1.7	3.5	6.6	5.5	2.0	10	2.9	0.43	0.43	0.26	1.5	1.3	3.3	

AからEはストーカ式処理施設から，Fは流動床炉式処理施設から採取された**都市ごみ焼却飛灰**.

G及びHは直接溶融炉式から，I及びJは表面溶融炉式処理施設から，KからMはプラズマ溶融炉式処理施設から採取された**溶融飛灰**

逐次抽出法

存在形態別に適当な抽出試薬を用いることによって選択的に、逐次段階的に抽出する方法

1)蒸留水態：水に溶出する画分

2)酢酸NH_4抽出態：酢酸NH_4で抽出される画分（イオン結合している）

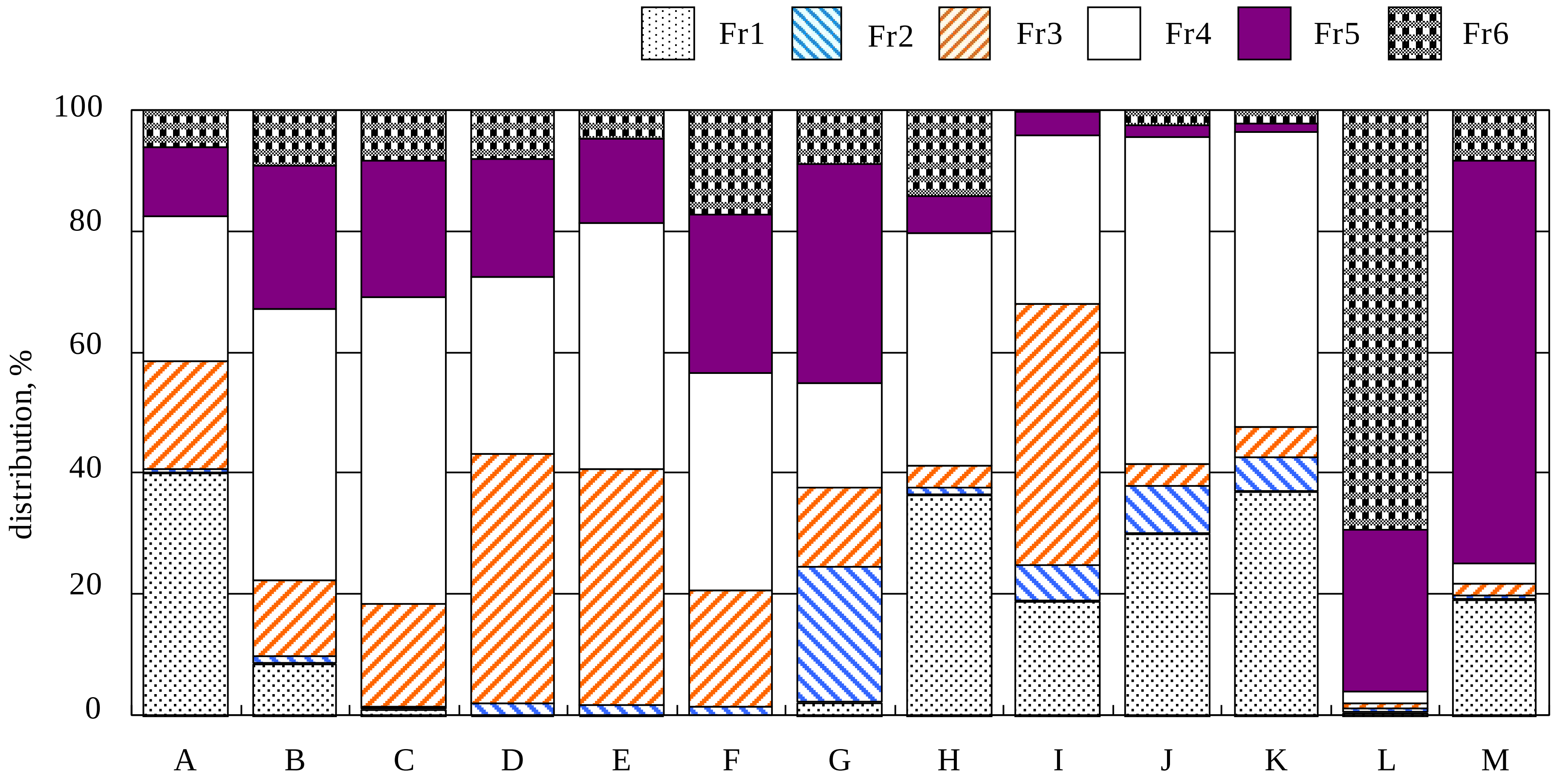
3)炭酸塩態：炭酸塩と結合している画分

4)酸化物態：FeあるいはMn酸化物に吸着あるいは共沈している画分

5)有機物/硫化物態：有機物体、硫化物と結合している画分

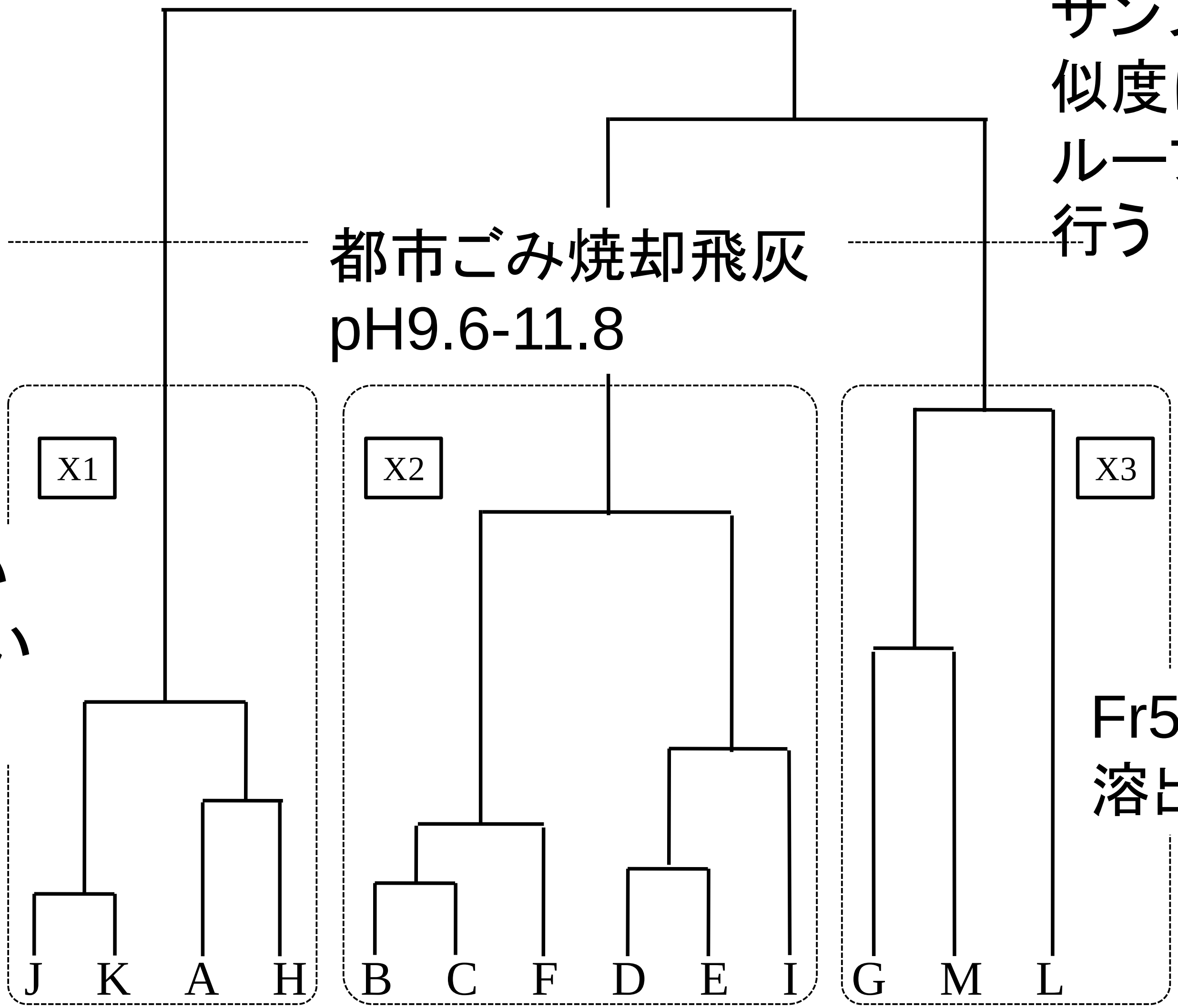
6)残留物態：結晶構造中に保持された画分

逐次抽出法結果


Fr1
Fr2
Fr3
Fr4
Fr5
Fr6
100
80
60
40
20
0
distribution, %
A
B
C
D
E
F
G
H
I
J
K
L
M

逐次抽出結果のクラスター分析

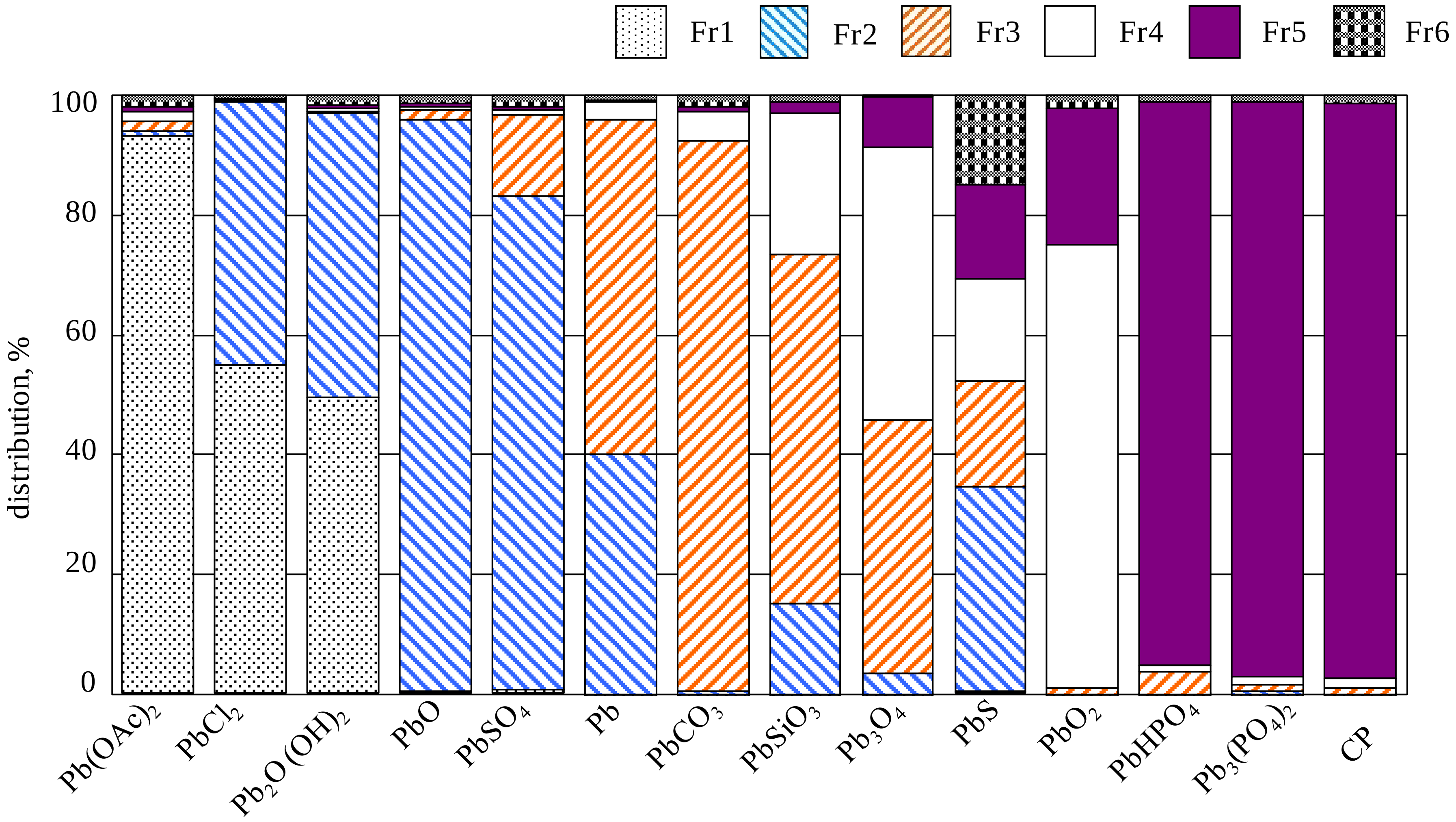
サンプルの類似度により、グループ分けを行う



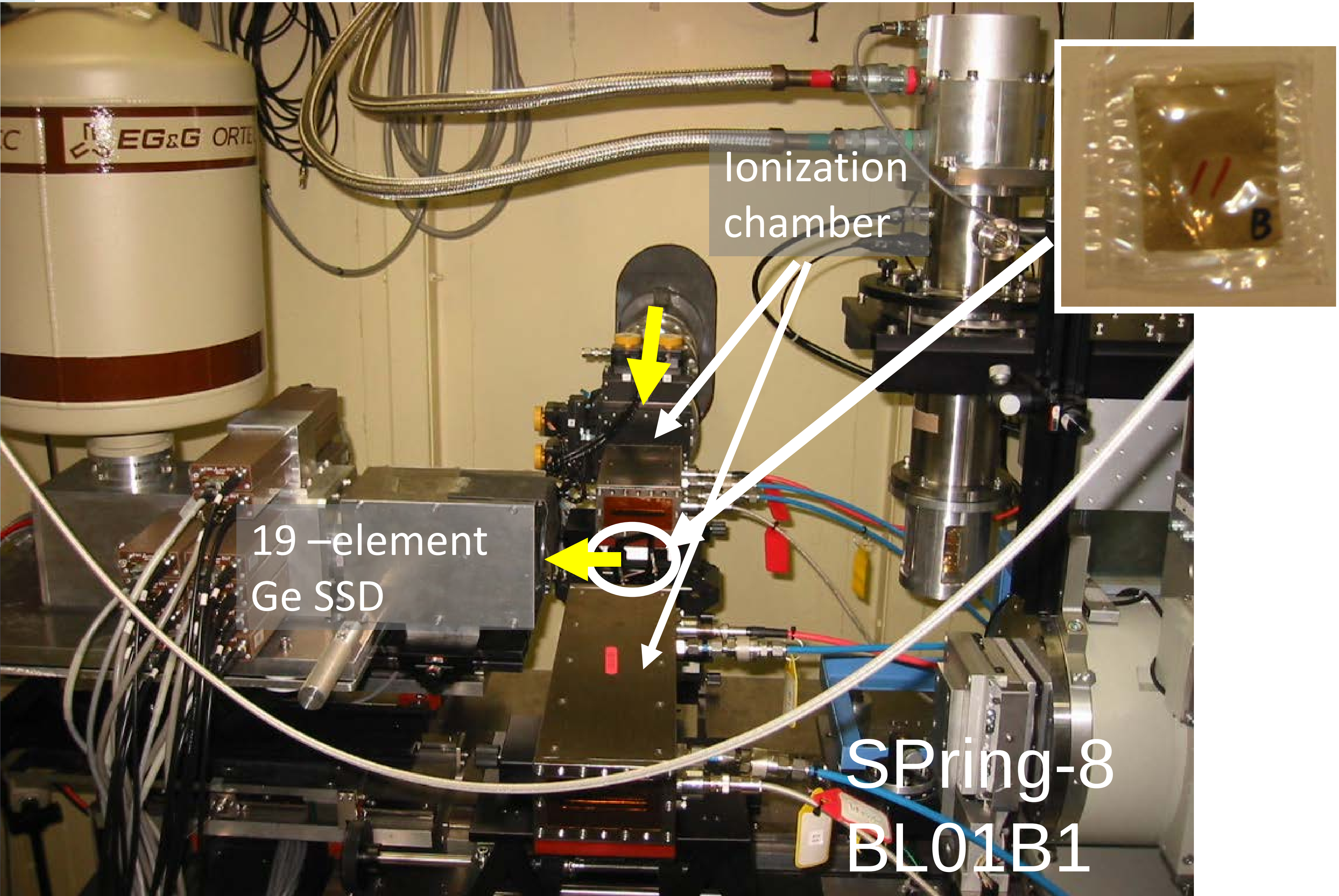
Fr1が大きい
溶出しやすい
pH12-12.4

Fr5,6が大きい
溶出しにくい

試薬（SiO_2に5%）の逐次抽出



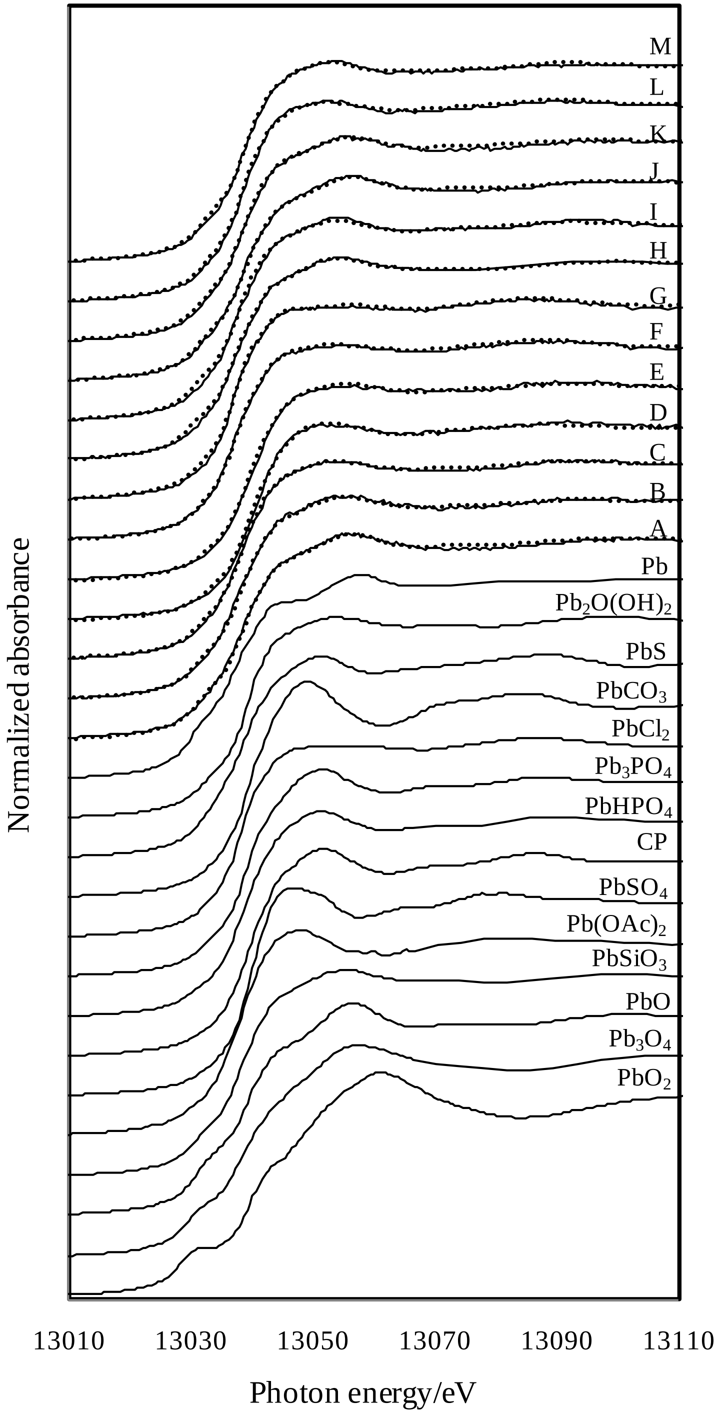
XAFS測定の実際


EG&G ORTE
Ionization
chamber
19 –element
Ge SSD
11
B
SPring-8
BL01B1

XANES結果

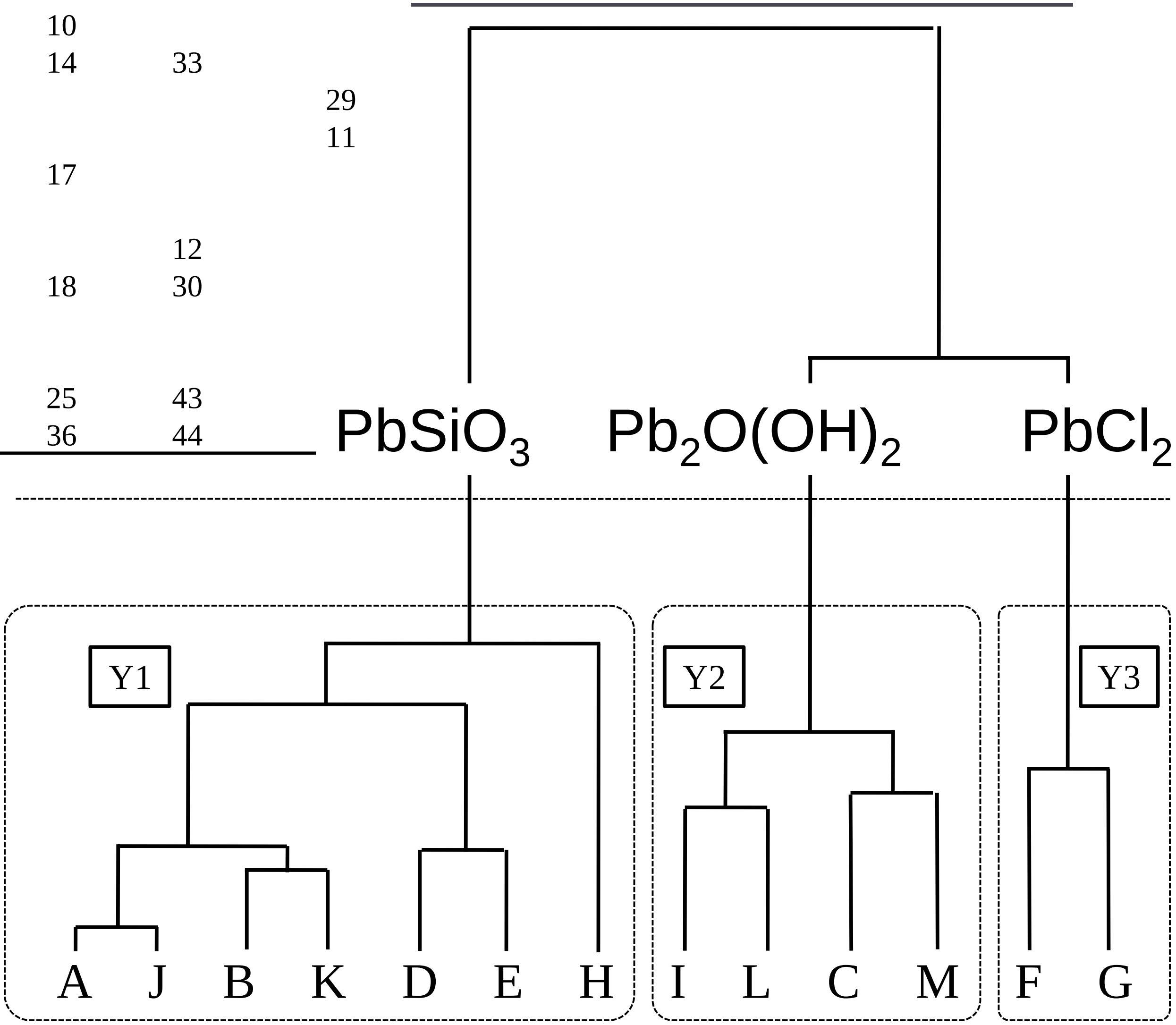
- PCAにより主成分は4成分まで
- (1)13055 eV付近にシャープな吸収端ピークがみられるもの(A, B, H, I, J及びK)
  → $PbSiO_3$+PbOの合計が60%以上
- (2)吸収端ピークが平坦であるもの(E, F及びG) → PbCl2が35%以上
- (3)それら以外のもの(C, D, L及びM)

sample	R	$PbSiO_3$	$PbCl_2$	PbO	Pb	PbS	$Pb_2O(OH)_2$	$PbCO_3$
A	0.009	48	17	21	15			
B	0.008	48	23	18		10		
C	0.006	32	21			14	33	
D	0.010	49	22					29
E	0.009	54	35					11
F	0.007	21	62			17		
G	0.008		90		10			
H	0.007	88					12	
I	0.009		24	27		18	30	
J	0.007	52	15	21	12			
K	0.008	51	28	10	11			
L	0.007		32			25	43	
M	0.006	20				36	44	



XANESのクラスター分析

sample	R	$PbSiO_3$	$PbCl_2$	PbO	Pb	PbS	$Pb_2O(OH)_2$	$PbCO_3$
A	0.009	48	17	21	15			
B	0.008	48	23	18		10		
C	0.006	32	21			14	33	
D	0.010	49	22					29
E	0.009	54	35					11
F	0.007	21	62			17		
G	0.008		90		10			
H	0.007	88					12	
I	0.009		24	27		18	30	
J	0.007	52	15	21	12			
K	0.008	51	28	10	11			
L	0.007		32			25	43	
M	0.006	20				36	44	

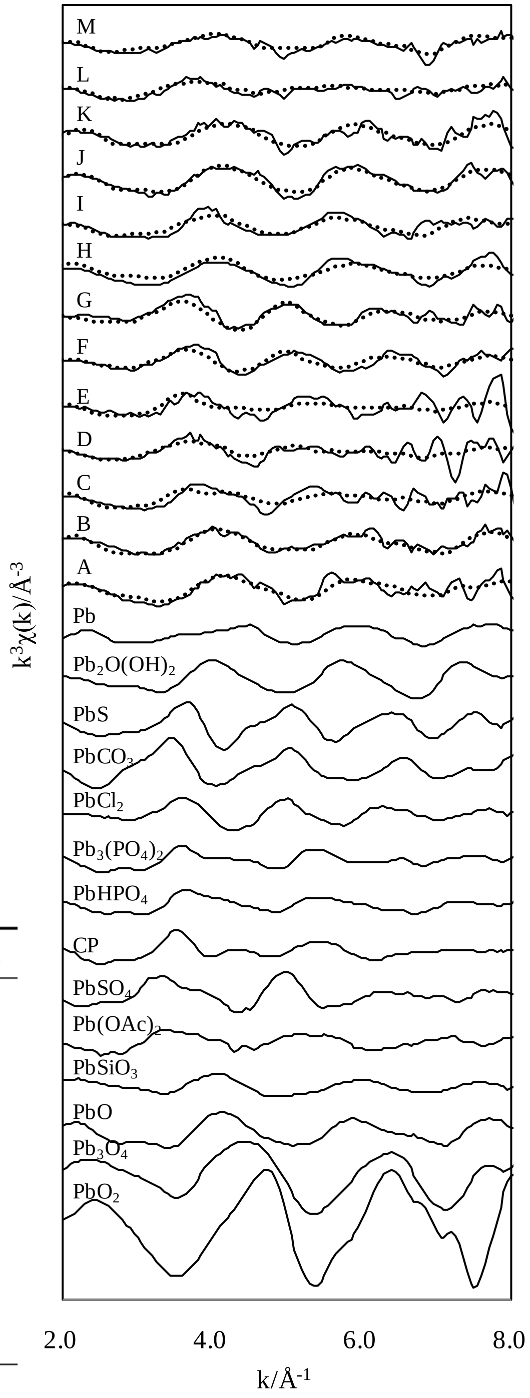


EXAFS結果

Pb-L3吸収端13037.7eV
Br-K吸収端13470eV
} EXAFS困難

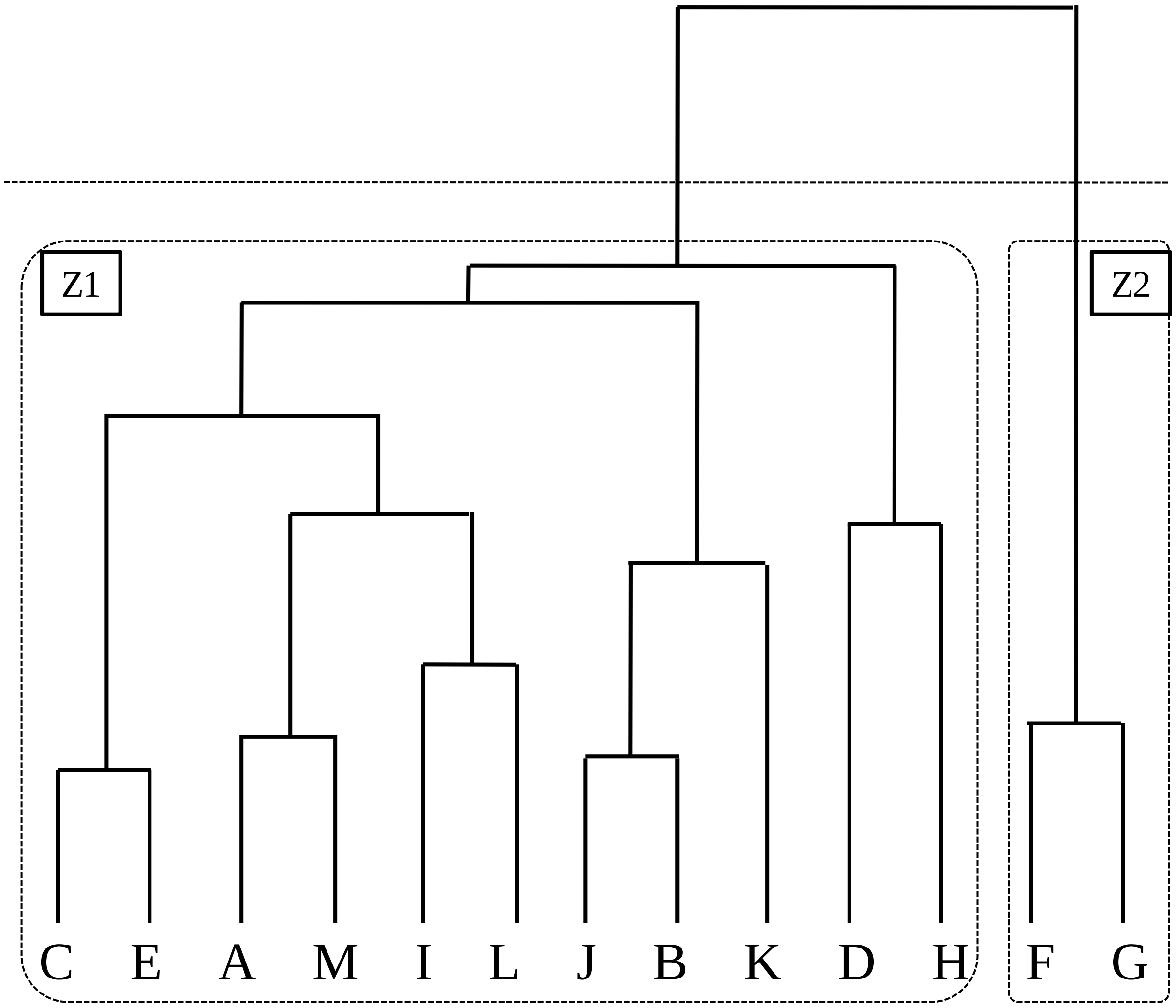
- PCAにより主成分は4(3)成分まで
- R：0.13-0.73　大きい
- $Pb_5(PO_4)_3Cl$, $PbHPO_4$, $Pb_3(PO_4)_2$などを含む場合が多い。→　熱力学的に？
- D, I, L：逐次抽出のFr5の％とマッチしない

Sample	R	PbO	$PbCl_2$	$Pb_2O(OH)_2$	CP	$PbHPO_4$	$Pb_3(PO_4)_2$	$Pb(OAc)_2$	$PbSO_4$	Pb	PbO_2	$PbSiO_3$	$PbCO_3$
A	0.32	41		33	15						10		
B	0.21	64	14			21							
C	0.57	33	10		32		25						
D	0.59	12				55			34				
E	0.73	15	27		38		19						
F	0.32	14	72					14					
G	0.22		63				16		21				
H	0.19	25				25						50	
I	0.27	18		34			32	16					
J	0.13	50		20						31			
K	0.31	48								52			
L	0.32	28	16				21	36					
M	0.25	34		40									25



EXAFSのクラスター分析

Z1は
分類が
困難

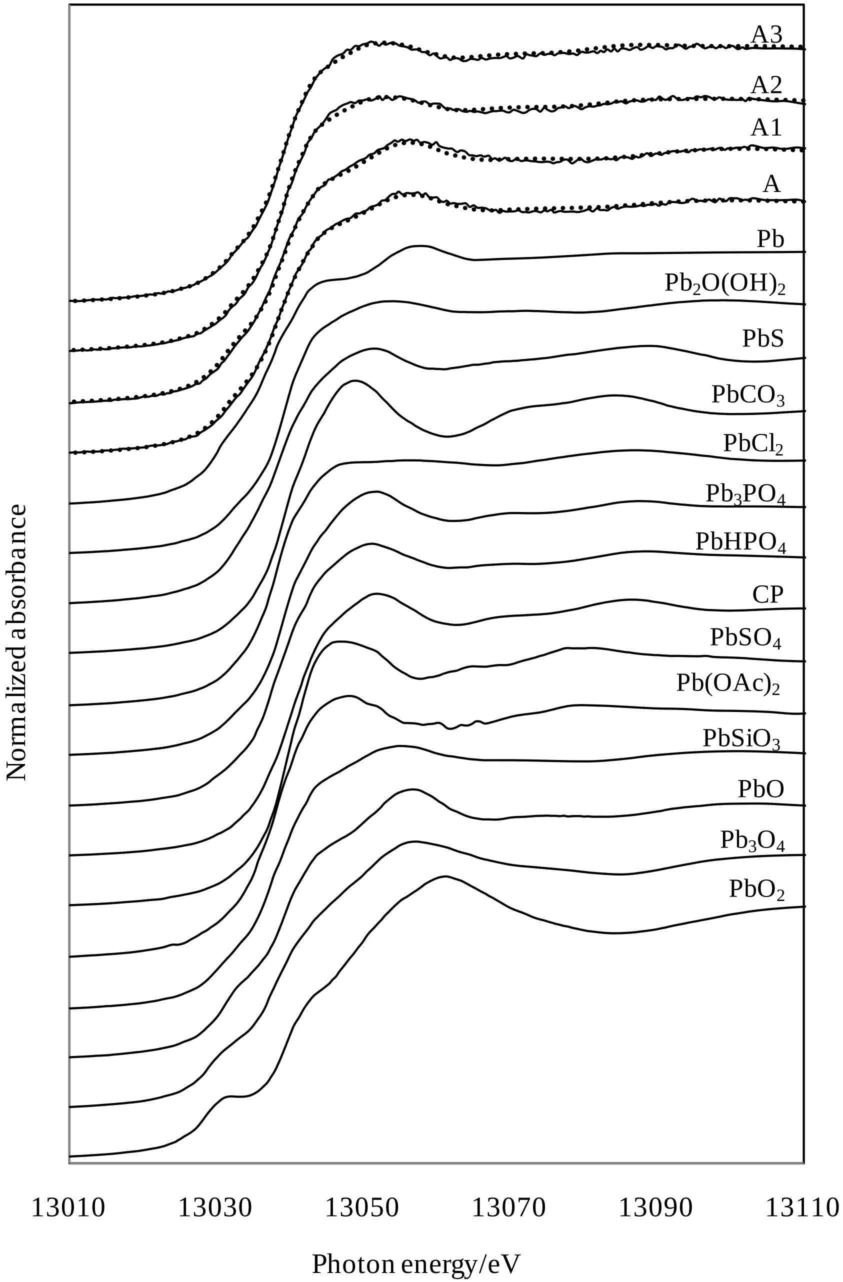


Z2は
XANES
のY3と
同じ

逐次抽出法における変化

- 試料Aに対する逐次抽出法の各抽出段階の残さを分析
- 飛灰(A),
- Fr1抽出後の残さ(A1)
- Fr2後の残さ(A2)
- Fr3後の残さ(A3)

- AとA1はPbOまたは$PbSiO_3$のものと類似.
- A2は$Pb_2O(OH)_2$と類似
- A3はA2から吸収端ピークの位置はあまり変化していないが，形状がややシャープ



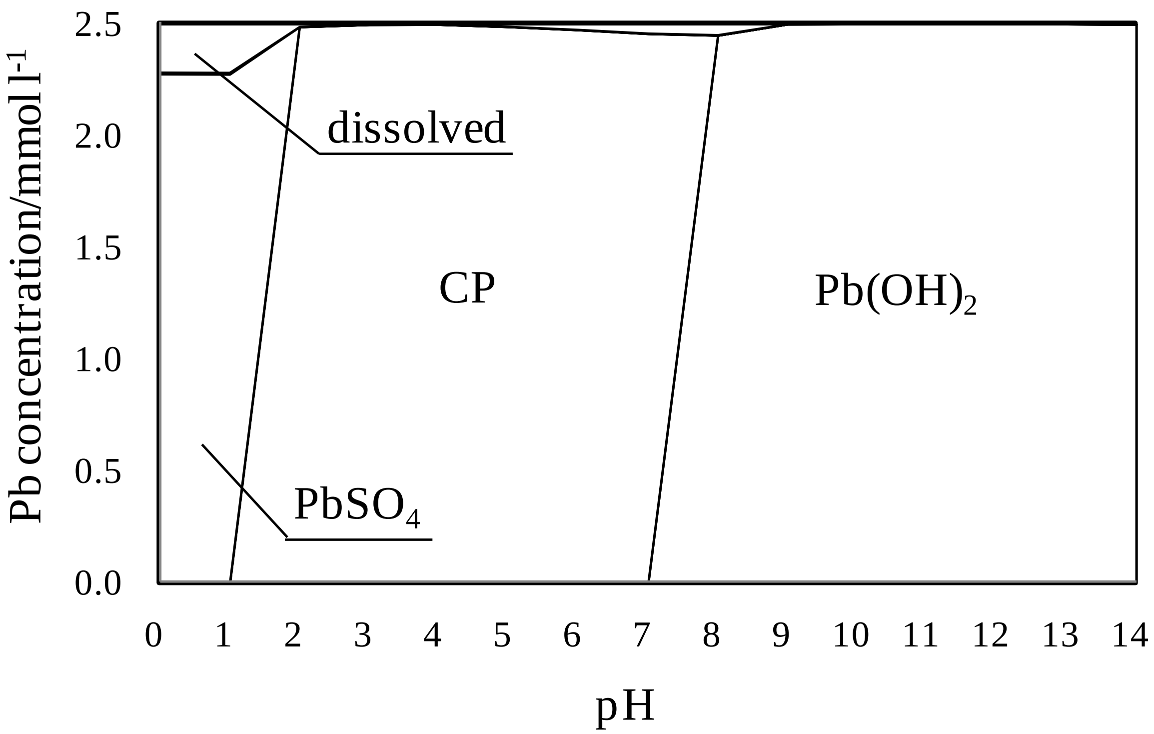
逐次抽出残渣中化学形態

Sample	*R*	$PbSiO_3$	$PbCl_2$	PbO	Pb	$Pb_2O(OH)_2$	CP	PbS
A	0.009	48	17	21	15			
A1	0.009	47 (28)		26 (16)	15 (9)	12 (7)		
A2	0.008					73 (44)		27 (16)
	0.009[a]				15 (9)	58 (35)	27 (16)	
A1	0.008					58 (24)	8 (3)	34 (14)
	0.009[a]				19 (8)	40 (16)	39 (17)	

- 括弧内の数値は元々のAに含まれる鉛を100％とした時の割合Fr1では40％が抽出，元々のAに含まれる鉛を100％とすると，A1では60％
- AとA1の結果から，Fr1抽出時にPbO及び$PbSiO_3$の一部並びに$PbCl_2$が溶解し，溶解したものの一部が水酸化物として再沈殿
- $PbSiO_3$及びPbOはFr1で抽出されていないが，高アルカリ性条件下では抽出されることを確認済み
- A2はA1からさらに水酸化物の割合が増大．PbSの存在は疑問？そのためPbSを標準試料から外し，改めてフィッティングしたところ，$Pb_5(PO_4)_3Cl$を27％含む．
- A3もA2と同様にPbSを標準に含めずにフィッティングしたところ$Pb_5(PO_4)_3Cl$を27％含む．

$Pb_5(PO_4)_3Cl$の生成可能性

- XANESの結果から，Fr2で$Pb_5(PO_4)_3Cl$が形成
- 化学平衡モデル計算(Visual MINTEQ)によって残さの化学形態を推定
- pH2-7では主に$Pb_5(PO_4)_3Cl$として沈澱する結果．$Pb_5(PO_4)_3Cl$は高い選択性をもってFr5で抽出されると考えられるが，Aの逐次抽出法の結果ではFr5に11％が分画＝16％（XANES)



Component	Concentration
Al^{3+}	16
Ca^{2+}	13000
Cd^{2+}	42
Cl^-	380
Cu^{2+}	27
Fe^{3+}	2.0
K^+	110
Mg^{2+}	1.2
Na^+	220
Zn^{2+}	1000
SO_4^{2-}	2200
CH_3COO^-	59000
NH_4^+	18000
Pb^{2+}	520
PO_4^{3+}	1200

まとめ

- XANESフィッティングによる化学形態推定と逐次抽出法の結果から，逐次抽出法の結果には，化学形態より抽出後溶液のpHが大きく影響していることがわかった．また，逐次抽出法では鉛の化学形態は以下のように推定された．
- [Fr1] $PbCl_2$及び$Pb_2O(OH)_2$が溶解する．高アルカリ性の場合は$PbSiO_3$，PbO及びPbの一部も溶解し，溶解したものの一部は水酸化物として再沈澱する．弱アルカリ性から中性の場合は溶解したものの多くは水酸化物として再沈殿する．
- [Fr2，Fr3] Pb，$Pb_2O(OH)_2$，$PbCO_3$及びPbO並びに一部のPbSが溶解する．試料に含まれるCaに対するPの比率が大きい場合，溶解した一部の鉛はCPとして再沈殿する．
- [Fr4] 一部のPbS及び残存している$PbSiO_3$ が溶解する．
- [Fr5] 残存しているPbS及び再沈澱したCP等が溶解する．
- Fr6に分画されるものは，難溶解性の複雑な構造に閉じ込められていると考えられるが，今回の結果から明らかにすることはできなかった．

逐次抽出法 vs XANES vs EXAFS

- 逐次抽出法，XANES法，EXAFS法の3つの方法を比較すると，逐次抽出法は，試料の性状，すなわちpHやP濃度等によっては種々の再沈澱が生じるため，得られた逐次抽出法の結果は試料の化学形態の情報を正しく反映せず，定量的な化学形態についての情報を直接的に得ることは難しい
- EXAFS法は，今回測定した条件ではノイズが多く，EXAFS振動の形状から化学形態を大まかには推定することができたが，定量的な評価をすることは困難．鉛の吸収端後に臭素の吸収端が現れることから，EXAFSのデータ採取領域が13460eV程度までしか設定することができない。
- XANES法は，マトリクス等に関わらず定量的な化学形態についての情報を直接的に得ることができる。

ご清聴ありがとうございました。

本研究におけるXAFS測定は、（財）高輝度光科学研究センターのSPring-8共用ビームライン利用課題研究（課題番号:2003A0451 、2004A0039、2009B1458）として宇留賀博士、谷田博士のご協力のもとで実施されました。この場を借りまして感謝の意を表します。

本研究の共同研究者
三重県科学捜査研究所:船附淳志
京都大学工学研究科都市環境工学専攻准教授:大下和徹
京都大学名誉教授:武田信生教授

Methods of Determining Lead Speciation in Fly Ash by X-ray Absorption Fine-Structure Spectroscopy and a Sequential Extraction Procedure

Atsushi FUNATSUKI, Masaki TAKAOKA, Kazuyuki OSHITA, and Nobuo TAKEDA

Analytical Sciences, 2012, 28(5), 481.