

# XAFSによる廃棄物解析

文化財／スペクトロスコピー合同研究会  
東京文化財研究所 セミナー室

2012年3月14日（水）

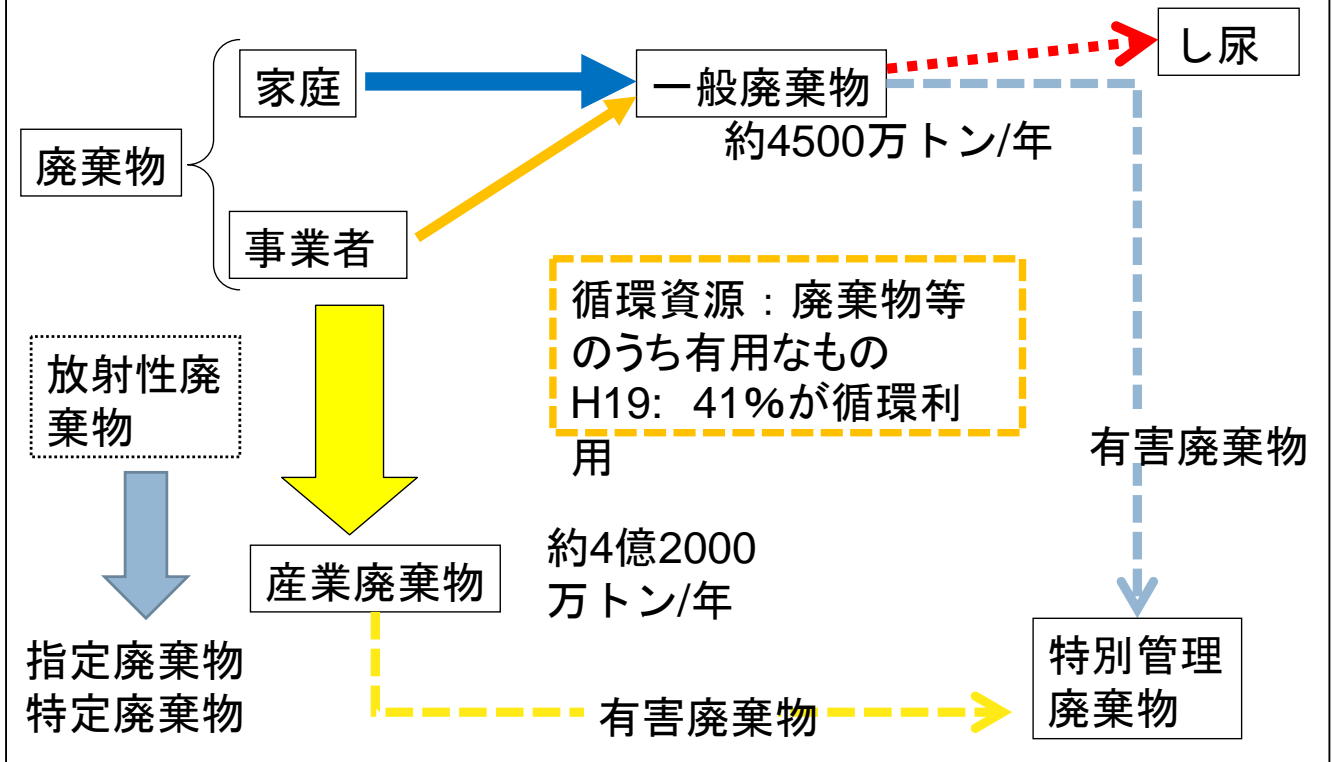
京都大学大学院工学研究科  
都市環境工学専攻  
教授 高岡昌輝



## 本日の内容

- 廃棄物・循環資源問題
- 廃棄物・循環資源問題へのXAFS利用
  - なぜ、XAFSが必要か？
  - ダイオキシン類生成プロセスの解明
  - 下水汚泥中ヒ素の挙動

# 日本における廃棄物・循環資源

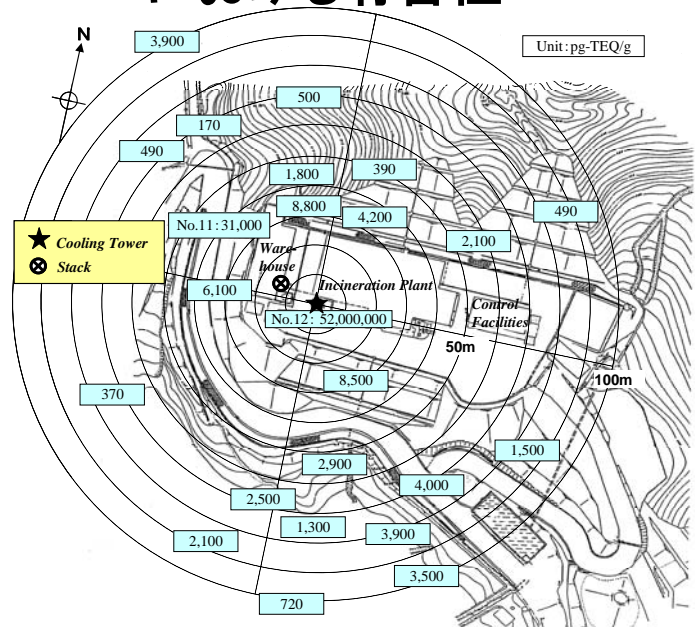


# 廃棄物の有害性

- 廃棄物そのものの有害性

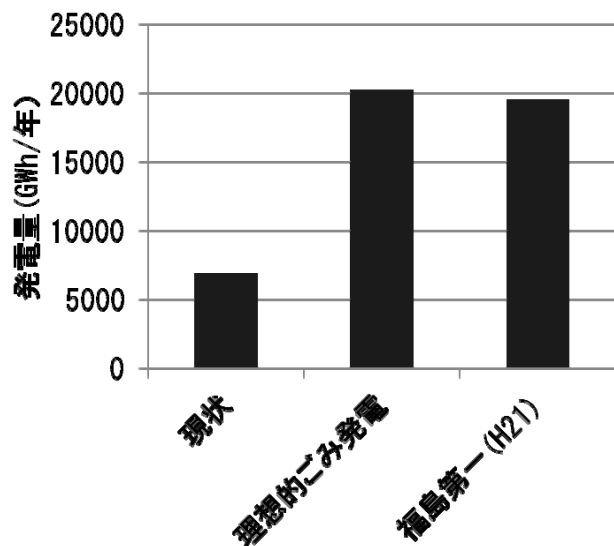


- 廃棄物処理プロセスにおける有害性

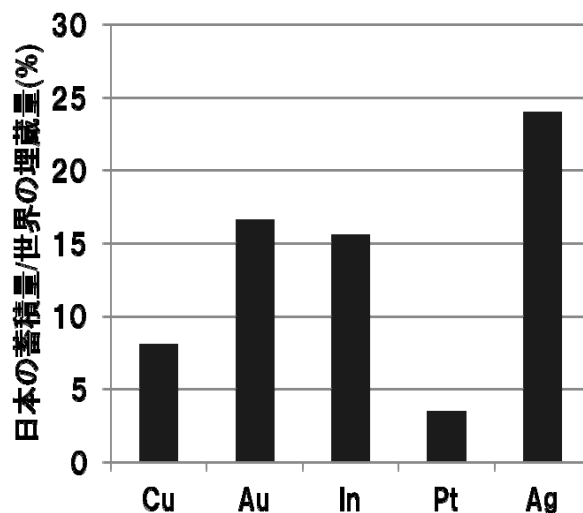


# 廃棄物の資源性

## □ バイオマス系廃棄物



## □ 都市鉱山

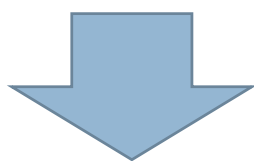


原田ら,2008

なぜ、XAFSが必要か？

# 廃棄物サンプルの特徴

- 移動性の高いものは移動性の低いものへ
- 静脈系システム
- 人間のライフスタイル
- 処理・処分の多様性



- 極めて複雑なマトリックス中の元素の挙動を相手にする必要がある
- 微量でも有害性・資源性において注目される

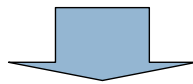
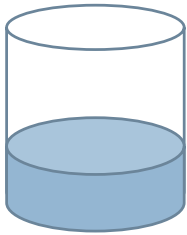
## 焼却残渣の組成

- n 一般廃棄物：4514万トン@H20年度
- n 焼却率：79.2%（3574万トン）
- n 焼却残渣：457万トン
- n 産業廃棄物：4億1900万トン@H19年度
- n 燃えがら：203万トン
- n ばいじん：1696万トン

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

# 廃棄物中有害元素に関する情報

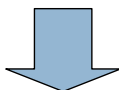
- 従来は含有量の情報のみ、管理する場合は含有量あるいは含有量に対する溶出量で管理。
- 化学形態によりその性質は異なる
  - 毒性( $\text{Cr}^{6+} \gg \text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{As}^{3+} \gg \text{As}^{5+}$  . . . . . )
  - 環境への移行性(塩化物, 硫化物. . . . . )
  - 反応性(触媒活性. . . . . )



様々な処理・処分における安全性を保証するために、形態の情報が必要。

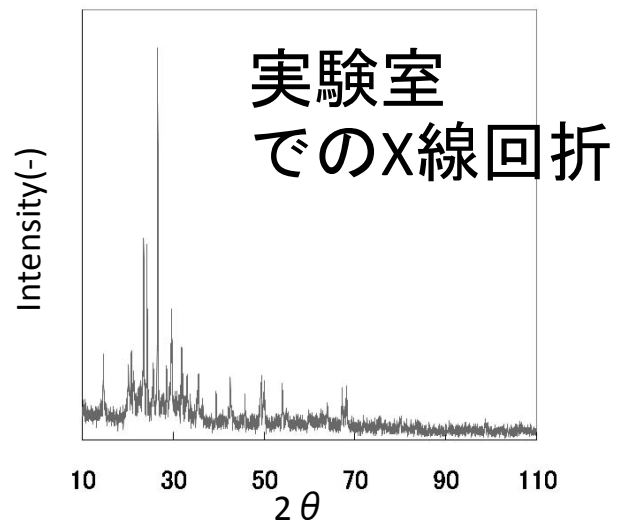
## 従来型の状態分析法の問題点

- 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

➡ XAFS



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

# 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<sub>4</sub>抽出態：酢酸NH<sub>4</sub>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

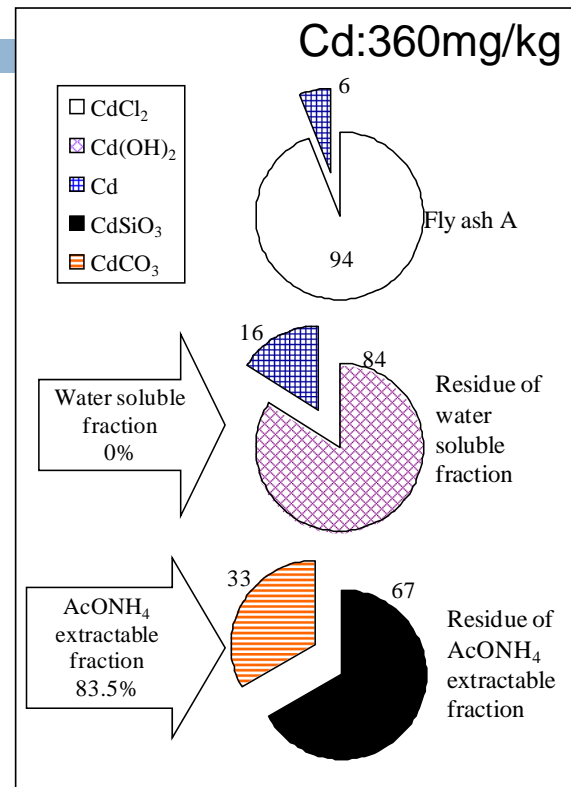
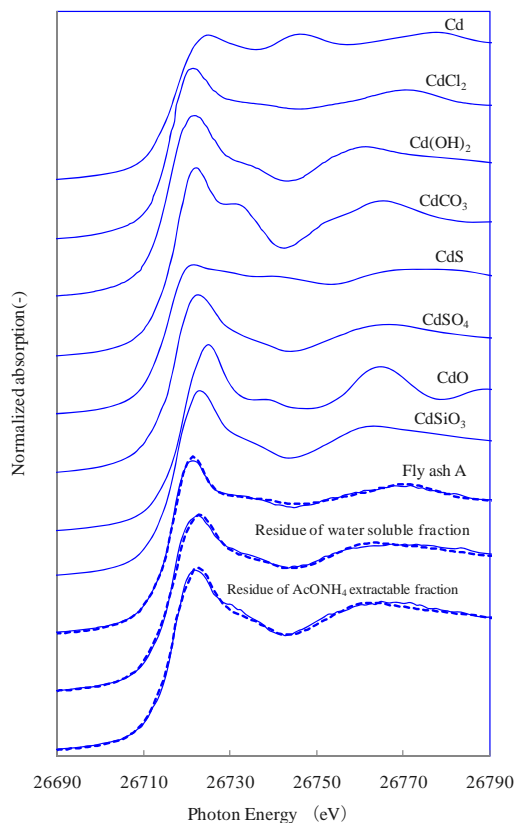
4) 酸化物態：FeあるいはMn酸化物に吸着あるいは共沈している画分

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

Tessierら, 1974  
高岡ら, 2001

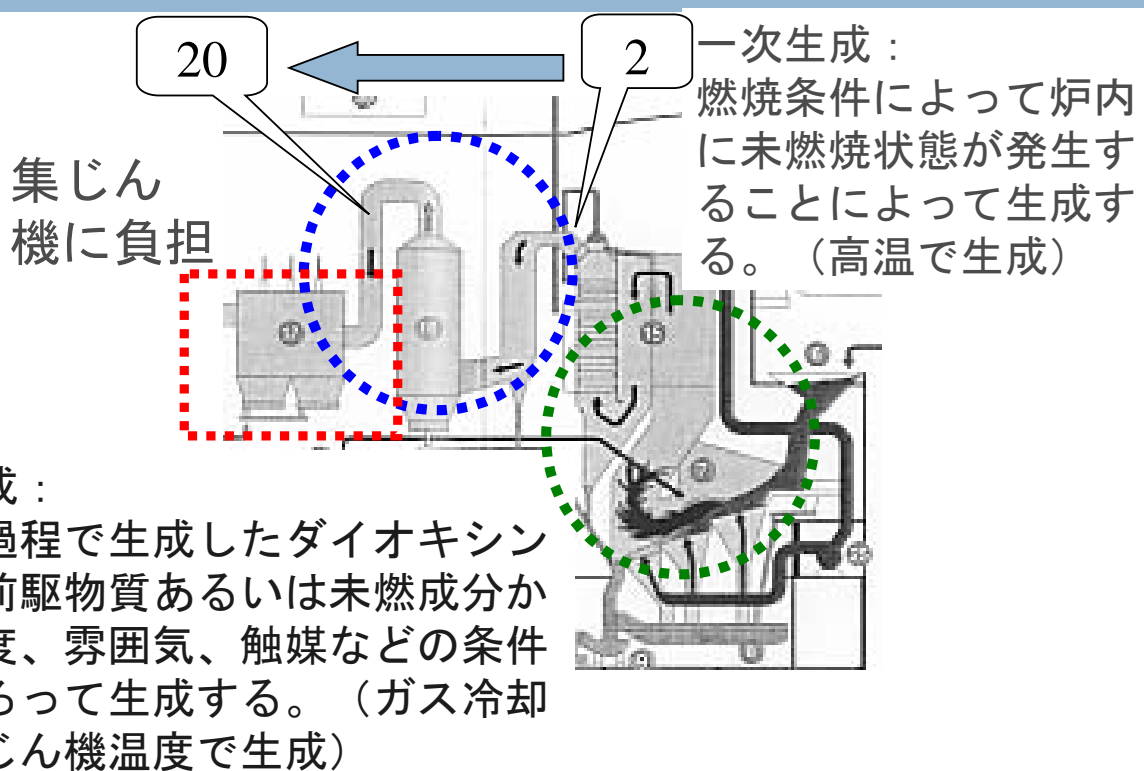
## 飛灰抽出前後のCdの形態変化



船附ら, 2010

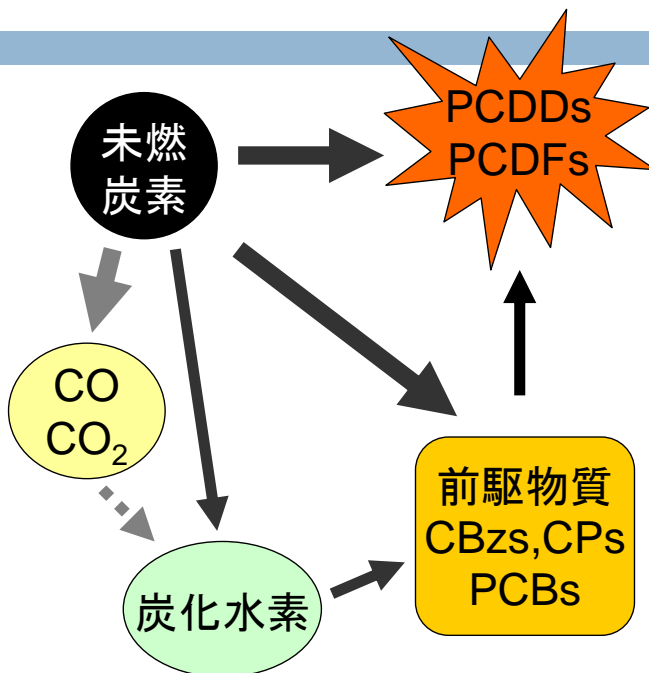
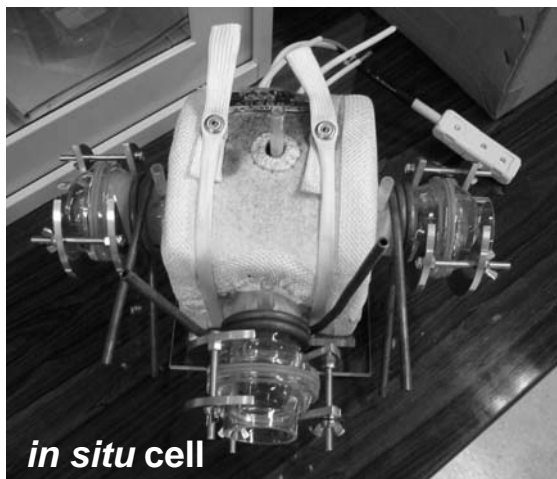
## ダイオキシン類生成プロセスの解明

### ダイオキシン類の生成場

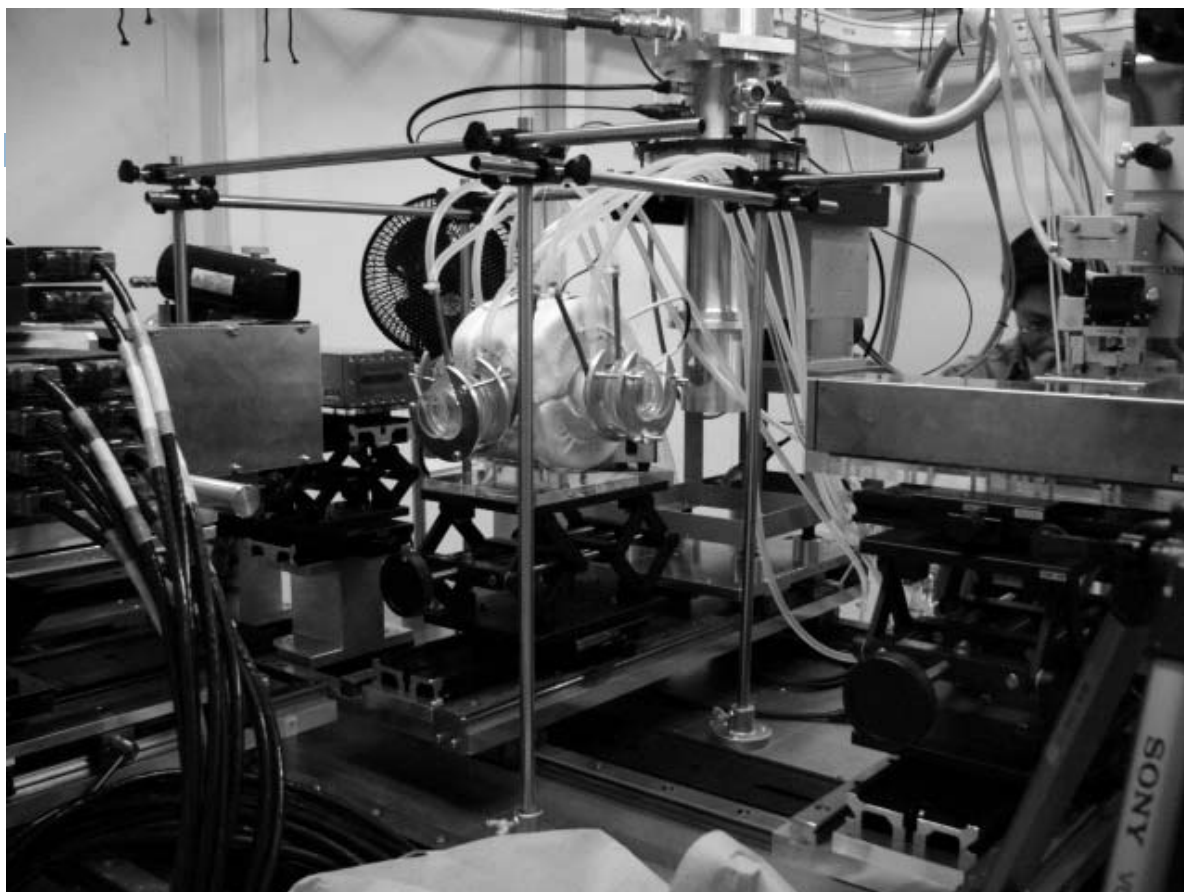


# 重金属と有機汚染物質の相互作用

飛灰上でのダイオキシン類の生成に重金属が触媒として作用することが実験的に示されているが、その反応中にどのような変化が生じているかは推測の域である。

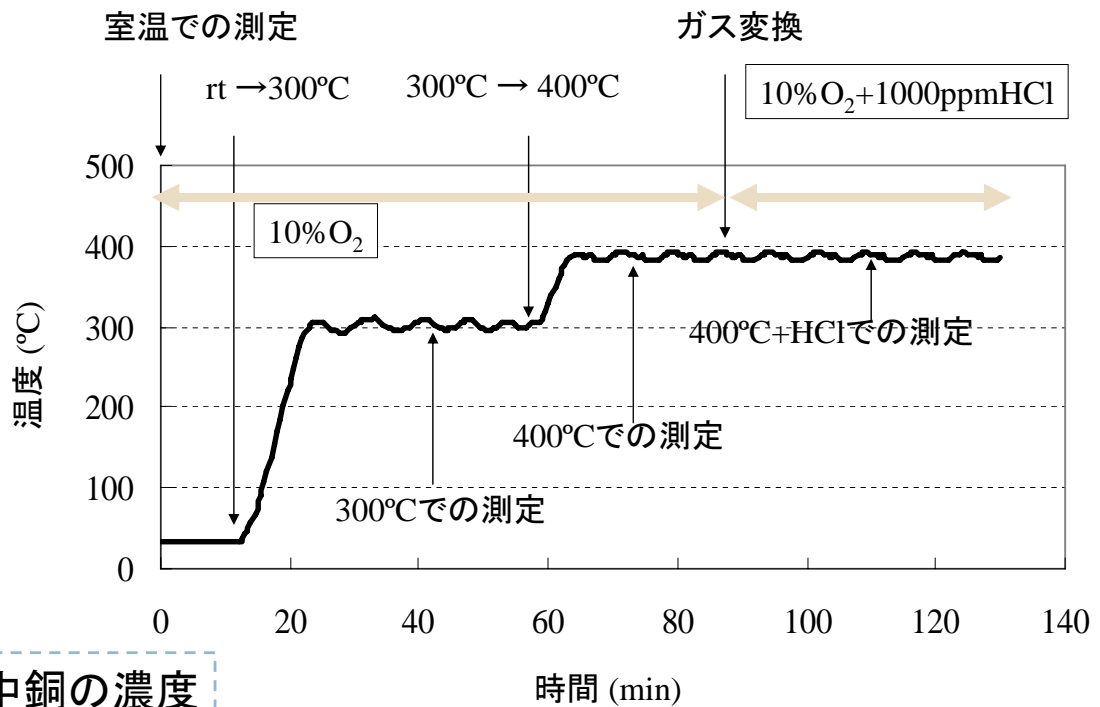


*in situ* XAFS実験を行い、まさにその温度および雰囲気下での銅の化学形態変化をとらえる



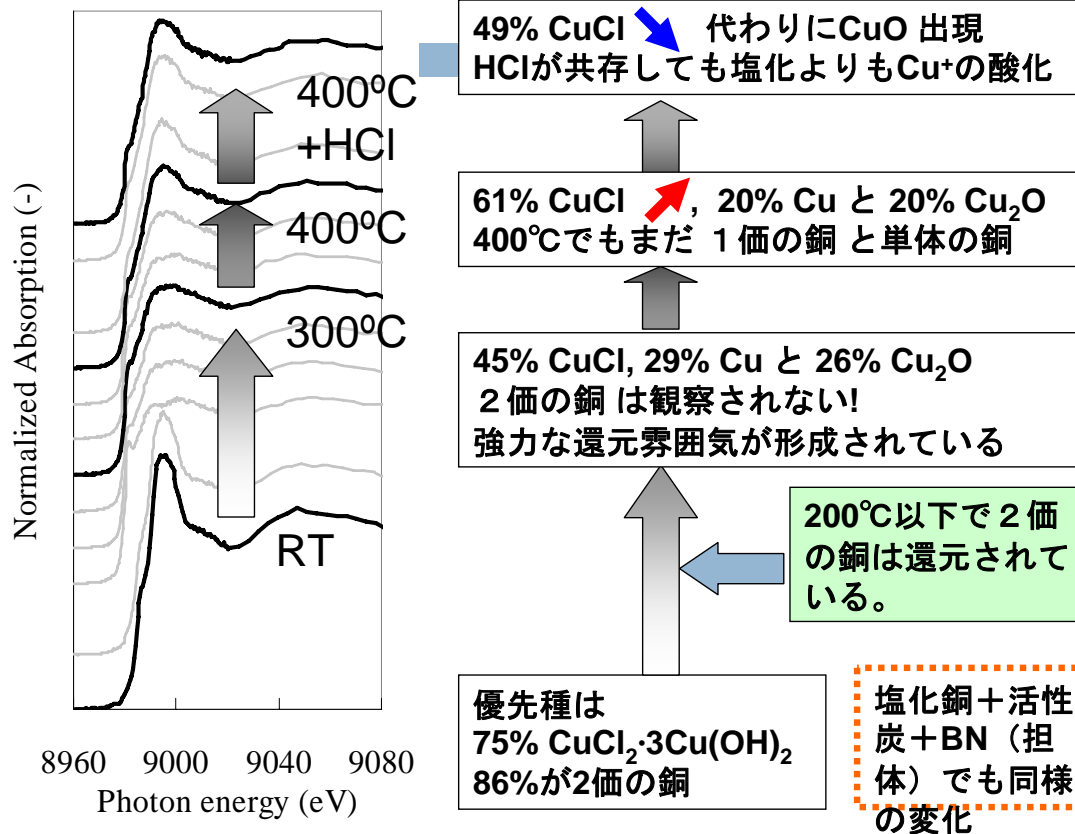


# 昇温プログラム

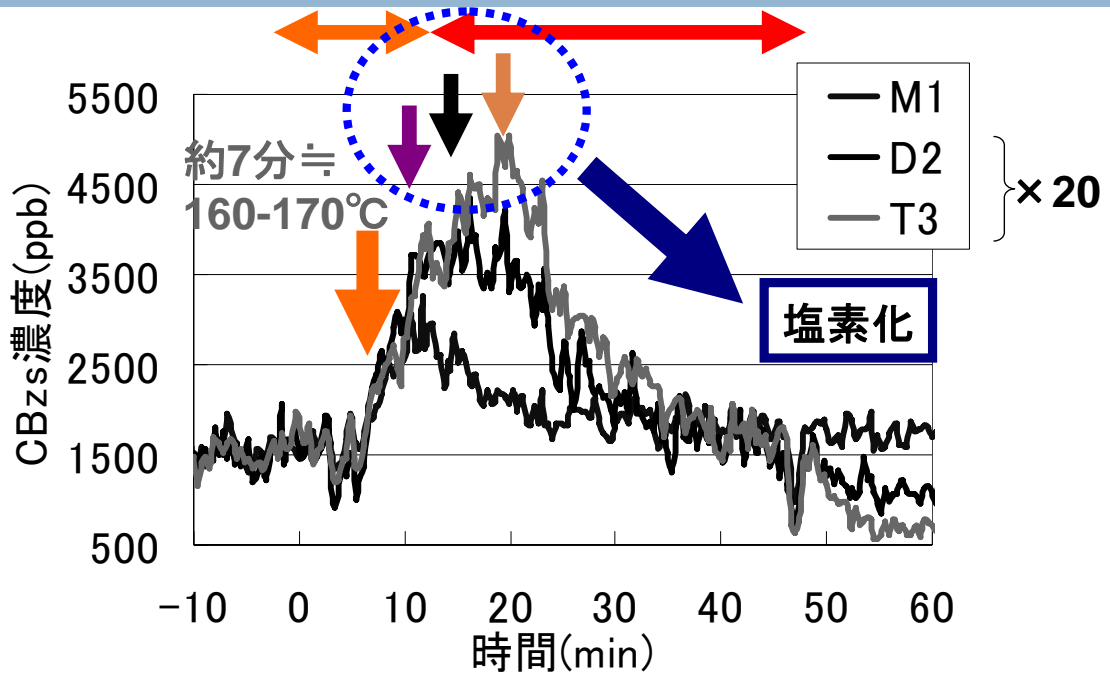


実灰中銅の濃度  
2000mg/kg程度

## 飛灰加熱時の銅の化学形態変化

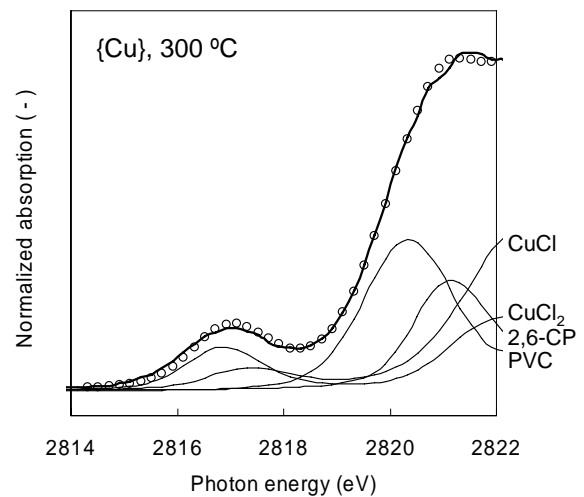
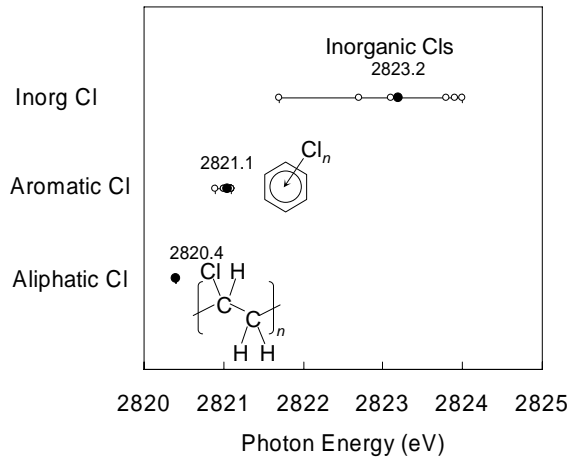
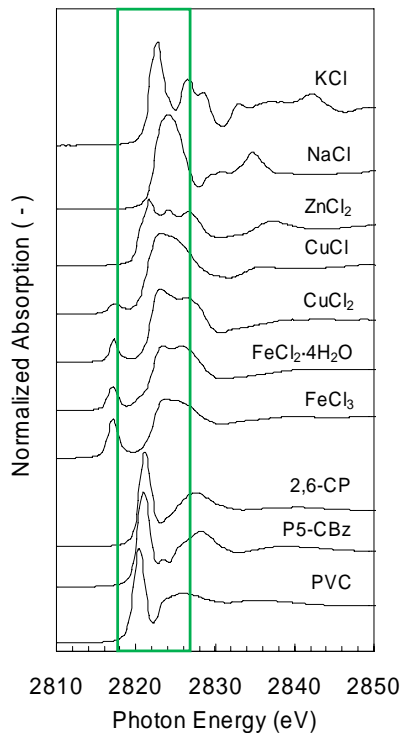


# CBzsの経時変化(昇温300°C)



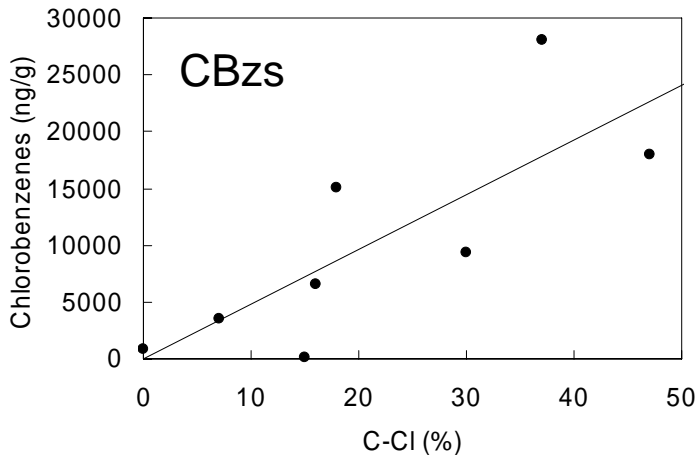
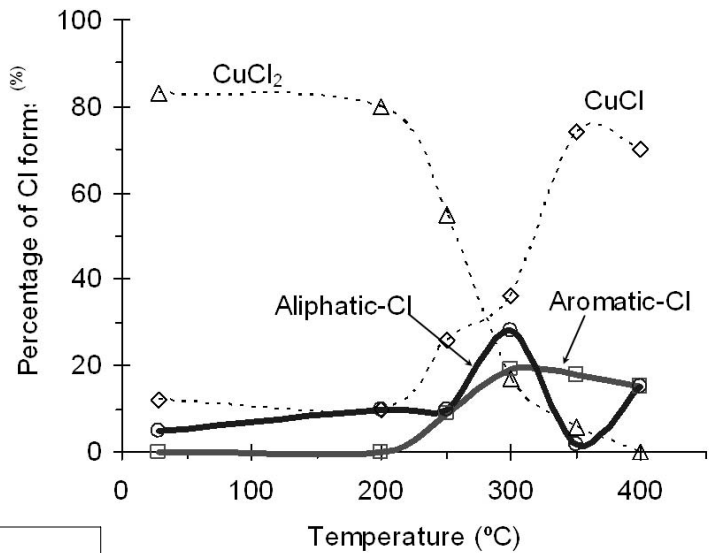
VUV-TOFMSのCBzsのリアルタイム測定からも約170°C付近になれば、CBzsが生成し始めることが確認。

# Cl-K XANES による解析



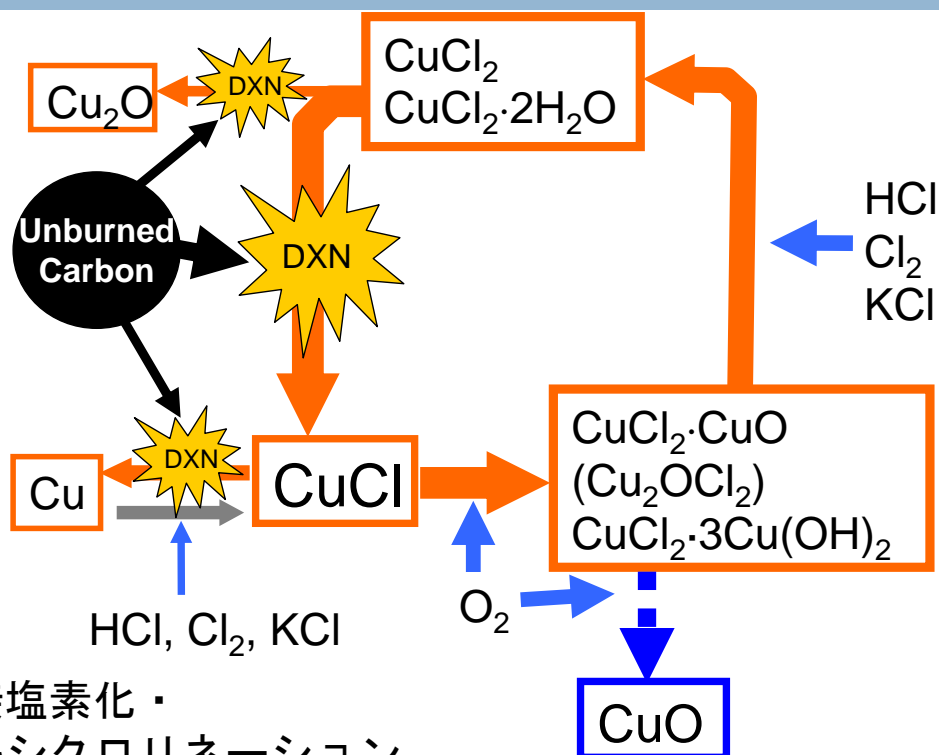
# C-Cl結合の割合の変化

n C-Clの割合は300°Cで最大



□ CBzs量の変化と有機塩素を表わすC-Clの割合は対応

# ダイオキシン生成時の銅の挙動



直接塩素化・オキシクロリネーション

## 下水汚泥中ヒ素の挙動

## 下水汚泥あるいは焼却灰中 有害金属問題

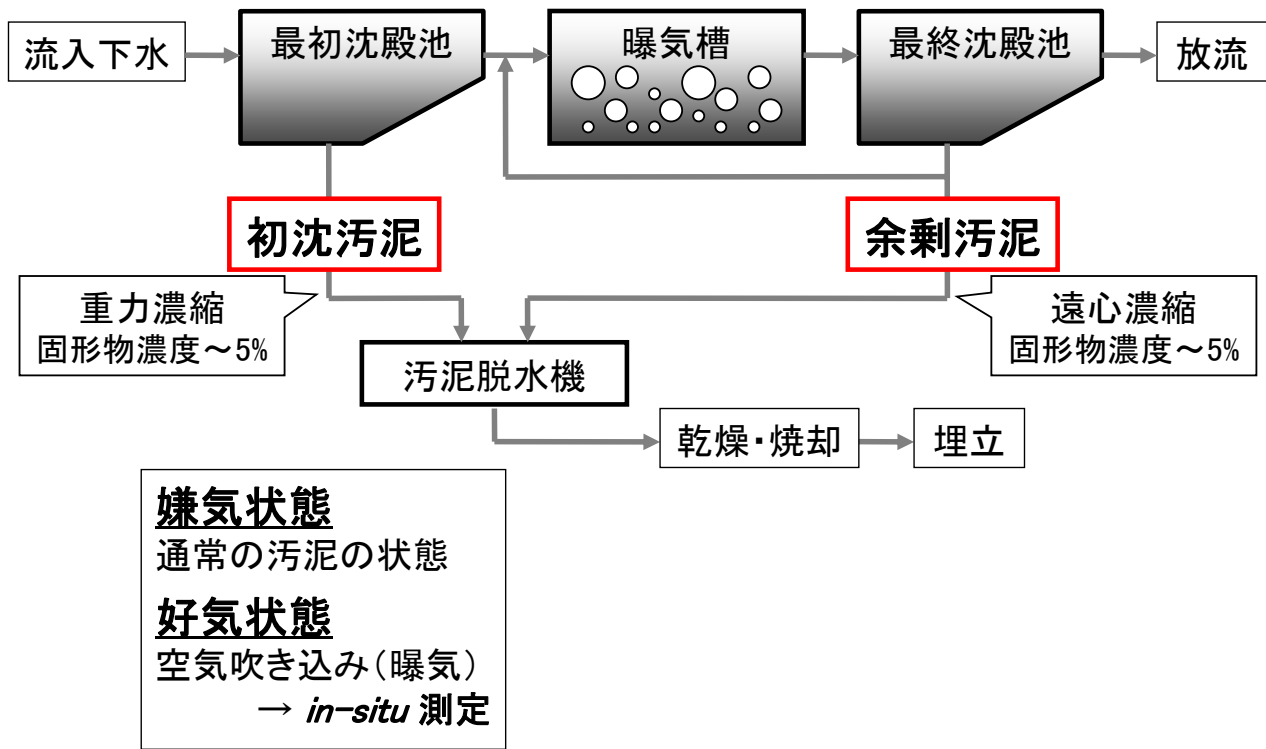
- 下水汚泥は産業廃棄物で最大
- 汚泥には有害金属が含有
- 汚泥の農業利用（土壌還元）
  - 土壌中の重金属濃度増加
  - 複合汚染
  - 作物種間差
  - 重金属形態
- 焼却灰の建設資材利用
  - リサイクルの基準を合致する必要あり
  - 溶出傾向は存在状態に依存する
  - 処理プロセス内の挙動

日本の土壌溶出基準

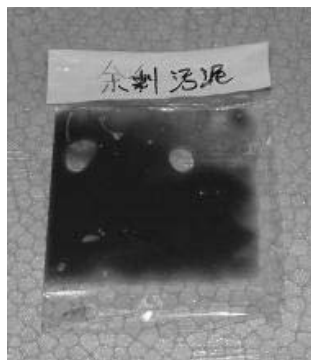
	Unit	Recycle Material	Landfill
Cr(VI)	mg/L	0.05	1.5
As	mg/L	0.01	0.3
Se	mg/L	0.01	0.3

汚泥が次なるリサイクルがなされる場合、  
含有有害重金属に対する安全性をどう確保するか？

# 下水汚泥試料



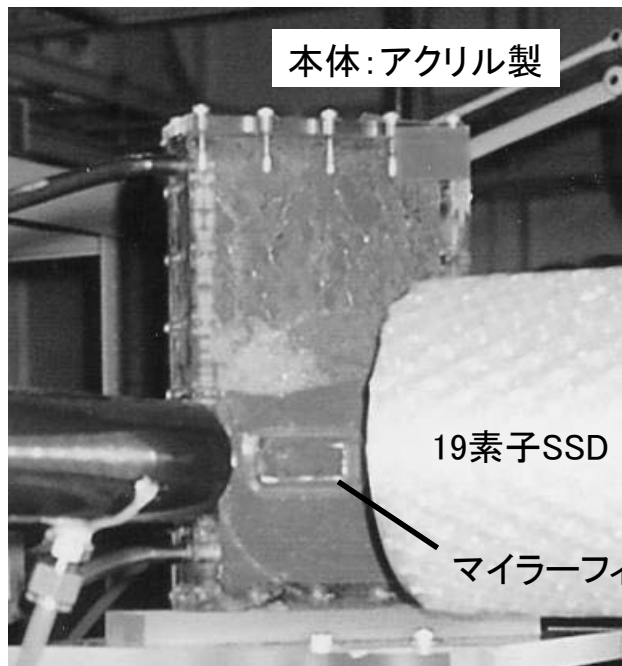
# 汚泥サンプル



嫌気状態測定用試料

放射光 →

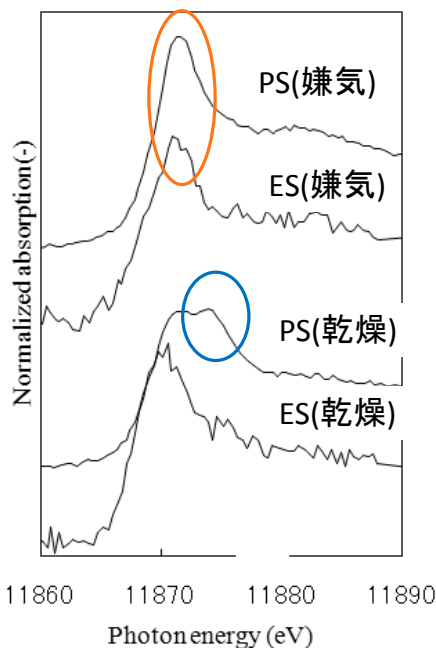
空気吹き込み →



# 灰・汚泥の組成

Element	Unit (dry basis)	Ash A	Ash B	Ash C	Ash D	Ash E	Primary sludge F	Excess sludge F
O	%	49	43	47	29	45	-	-
Si	%	9.9	10	13	11	8.3	-	-
Al	%	6.6	6.5	8.4	5.2	5.6	-	-
Ca	%	5.4	6.2	3.7	29	9.2	1.2	0.8
Fe	%	4.6	11	9.7	6.5	5.3	0.4	0.4
P	%	13	12	7.0	3.7	10	-	-
K	%	1.9	3.8	3.7	0.94	1.3	-	-
Na	%	1.1	0.62	1.3	0.27	1.3	-	-
Mg	%	3.4	2.3	1.7	1.2	1.6	-	-
Ti	%	0.50	0.51	0.67	0.29	2.0	-	-
S	%	0.29	0.40	0.22	1.3	0.49	0.74	0.70
Zn	%	0.12	1.1	0.14	0.13	1.2	0.32	0.32
Cu	%	0.25	0.29	0.25	0.060	1.1	0.32	0.32
Cr	mg/kg	140	190	1600	370	8500	1300	1300
As	mg/kg	23	18	23	28	21	<5	<5
Se	mg/kg	3.5	2.1	5.8	5.0	8.5	<5	<5

# 汚泥中のヒ素の状態



As in PS : <0.27mg/L

As in ES : <0.27mg/L

	嫌気	乾燥
PS	As(III) (ORP=-230mV)	As(V)とAs(III) の混合
ES	As(III) (ORP=-307mV)	As(III)

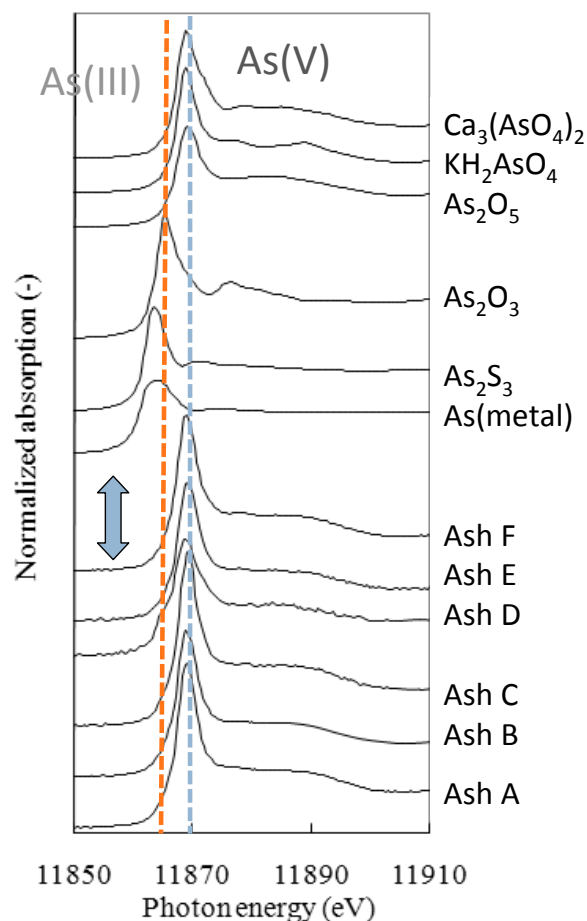
- 嫌気状態下でのヒ素のピークは、3価の位置で観察された。
- 初枕汚泥では、乾燥することにより、一部が3価から5価へ変化した。
- 乾燥汚泥を焼却することにより、完全に5価に変化した。
- プロセスによる違いが現れる。

# 灰中のヒ素

- スペクトルのピーク位置は酸化状態および結合している元素に強く影響を受ける。
- すべてのサンプルで、主なAs化合物は5価の化合物である。
- C灰・D灰においては、やや低エネルギー側にショルダーピークが現れる。
- 3価化合物の割合は15%以下



不溶化・安定化法の評価



# まとめ

- 廃棄物サンプルは非常に多種多様で、対象元素の濃度が希薄でありながら、有害性の観点からその挙動に対する評価が必要である。
- XAFSは廃棄物の処理過程の評価法として極めて重要かつ有効なものである。
- 静的な評価においても、従来法を捕捉するための方法と位置づけられ、科学的妥当性を提示しうるものである。



**ご清聴ありがとうございました。**

ご興味のある方は

[takaoka.masaki.4w@kyoto-u.ac.jp](mailto:takaoka.masaki.4w@kyoto-u.ac.jp)へ