

資源循環・環境浄化研究を支えるXAFS分析

所 千晴

早稲田大学 理工学術院

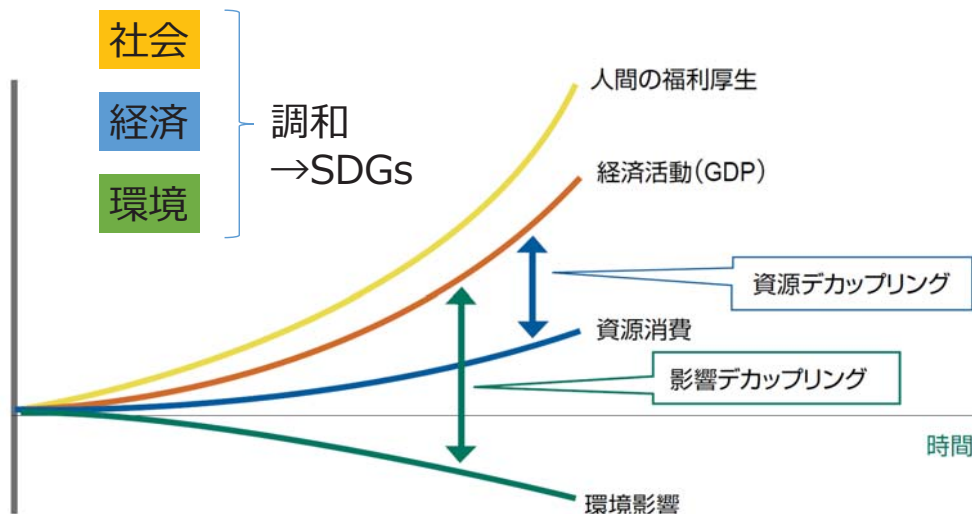
東京大学大学院 工学系研究科

tokoro@waseda.jp

<http://www.tokoro.env.waseda.ac.jp/>



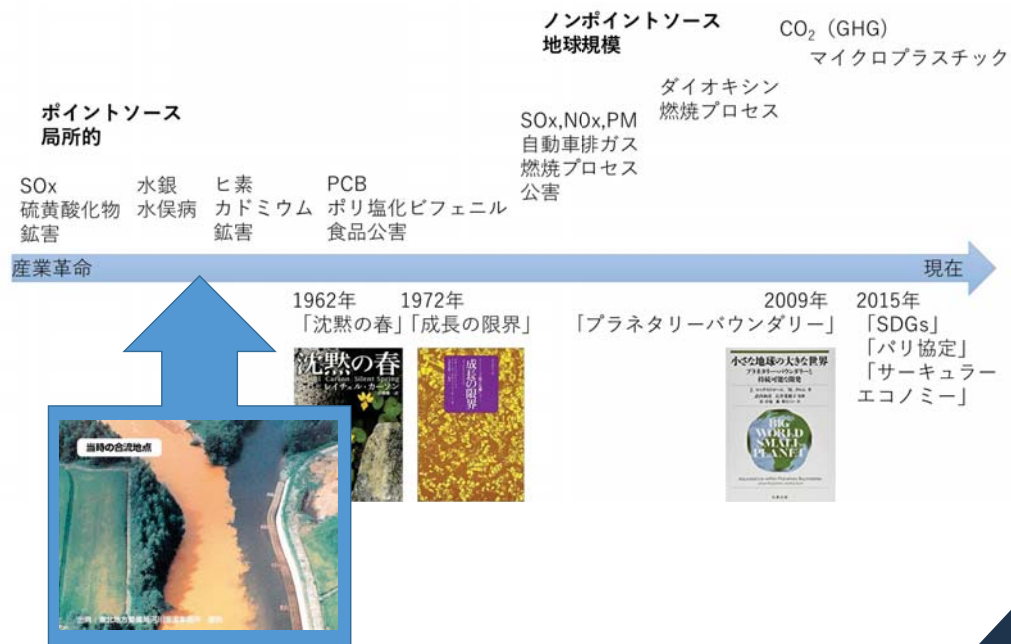
経済成長と資源消費と環境負荷のデカップリング



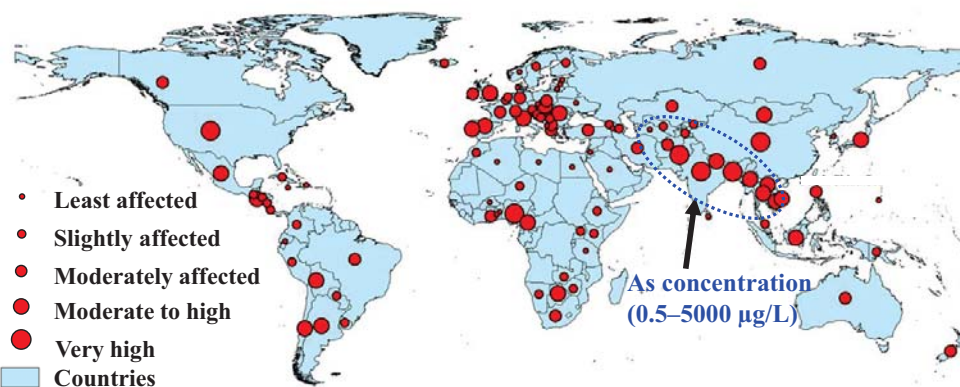
https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/7585/Resource_Efficiency_SPM_JP.pdf?sequence=4&isAllowed=y



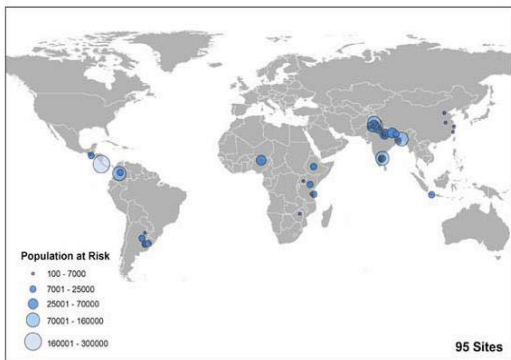
経済・環境・社会の調和の変遷



世界のヒ素汚染



Chromium Pollution from Tanneries



- ❖ 95 sites around the world is affected.
- ❖ More than **155 old fashioned tannery** in Bangladesh

✓ とにかく安く簡単な手法で処理したい。
→ありふれた物質 = 鉄での処理法の開発

坑廃水処理鉱山位置図

- 義務者不存在 24鉱山
- ▲ 義務者存在 56鉱山 (第4次長期計画調べ)



B 鉱山:
As 10 mg/L
T-Fe 370 mg/L

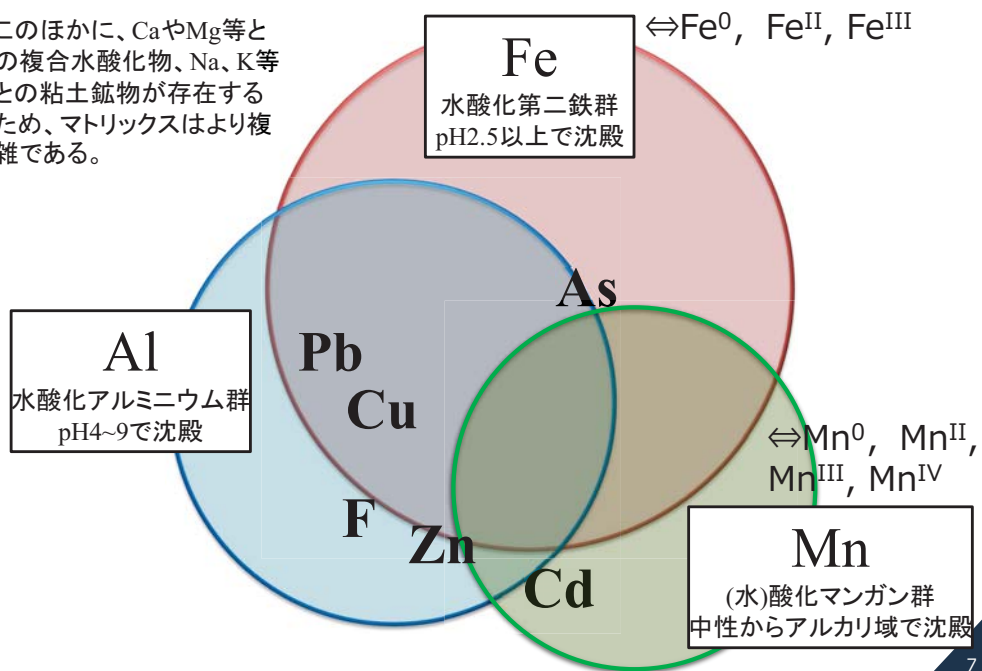
A 鉱山:
As 1 mg/L
T-Fe 230 mg/L

※排水基準値 As : 0.1 mg/L
Fe : 30 mg/L

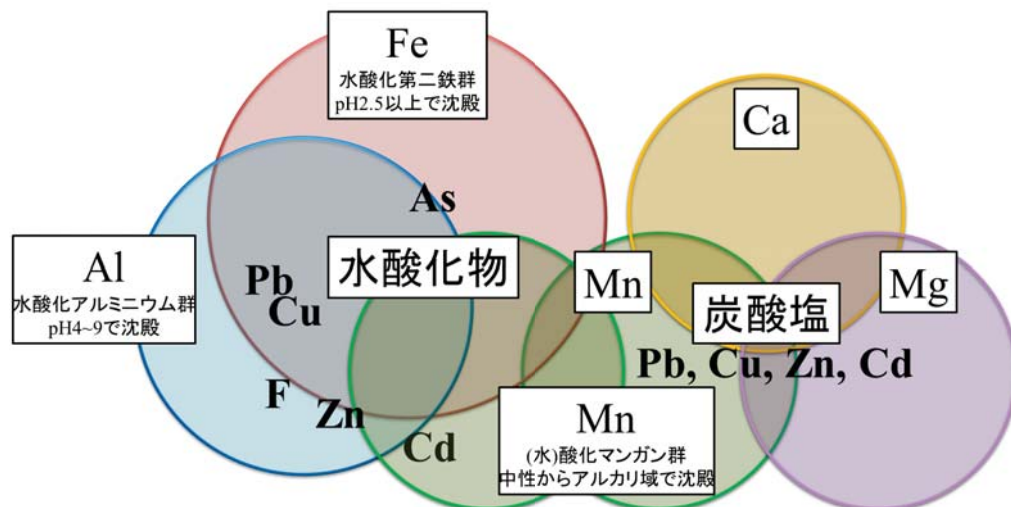
国内の休廃止鉱山からは、ヒ素やフッ素、ホウ素等の陰イオンや、鉛や亜鉛、カドミウム等の陽イオンが含まれて酸性坑廃水が流出している箇所が存在し、その処理の更なる効率化が求められている。

鉱山廃水処理に関するマトリックス群

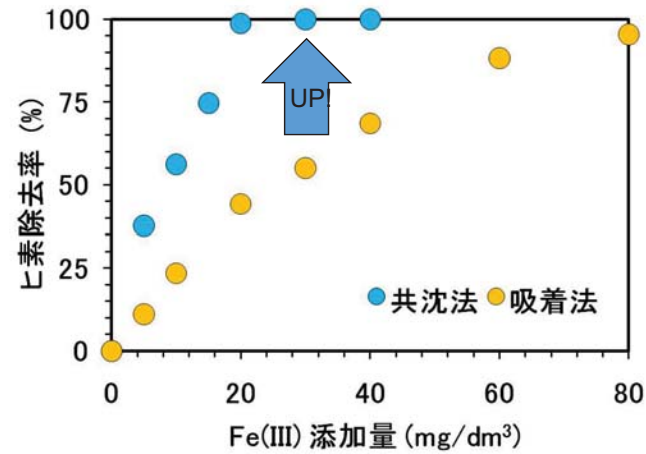
このほかに、CaやMg等との複合水酸化物、Na、K等との粘土鉱物が存在するため、マトリックスはより複雑である。



カーボンニュートラルでますます複雑になるマトリックス群

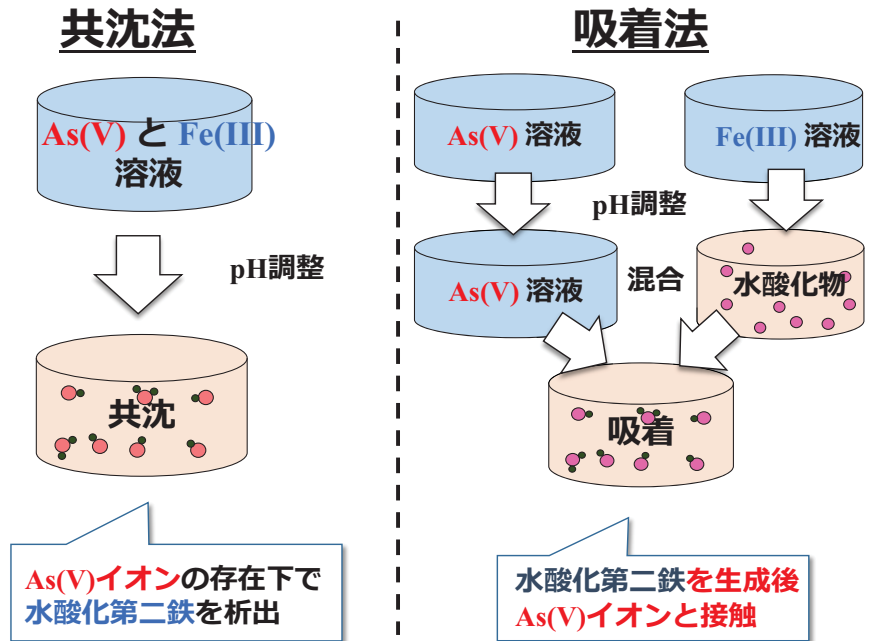


プロセスの違いによる除去効率の違い：共沈法と吸着法

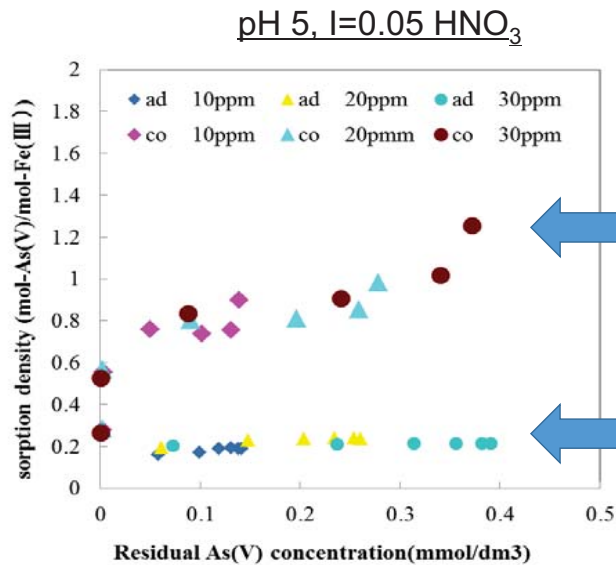


吸着法：あらかじめ作成した吸着剤を利用して、ヒ素を除去する。
 共沈法：吸着剤の作成とヒ素の除去を同時に行う。
 → 表面沈殿が生成し、除去効率が大幅に上昇。

共沈法と吸着法 (例：As(V))



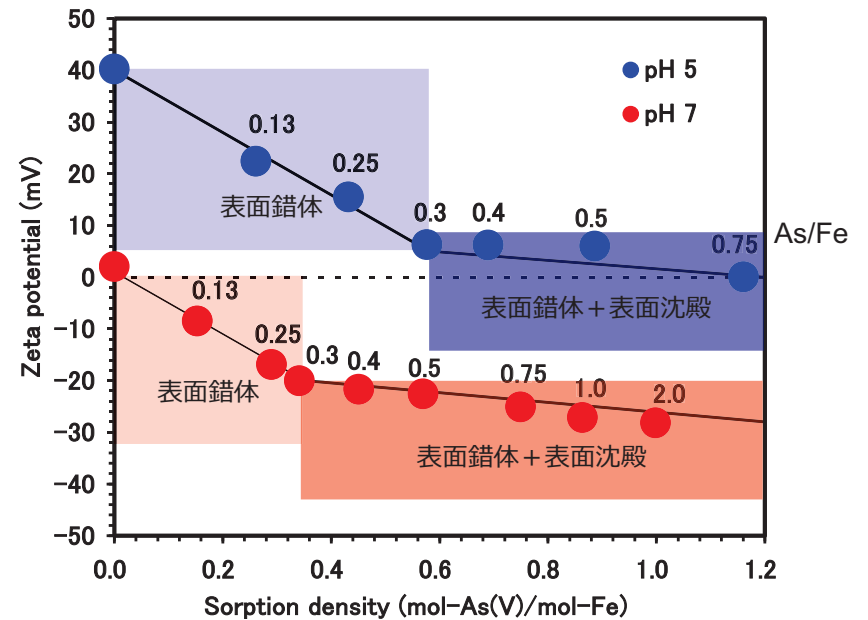
吸着等温線の違い



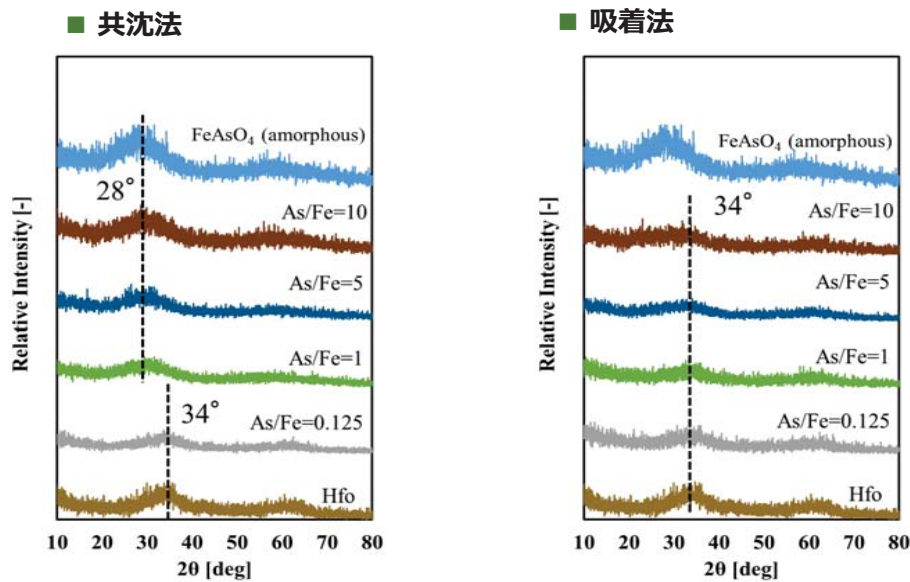
共沈法：BET型
 表面沈殿による
 ヒ素除去

吸着法：Langmuir型
 単層吸着による
 ヒ素除去

ゼータ電位から認められる形態変化

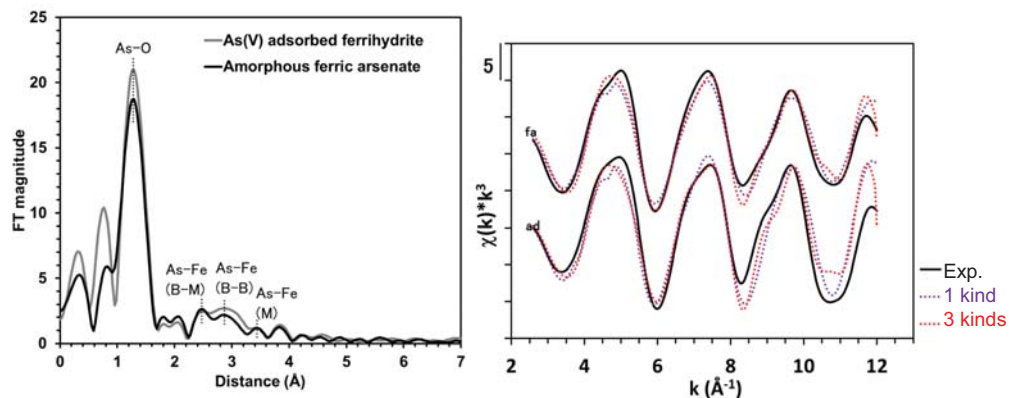


As(V)-ferrihydrite XRDパターン



13

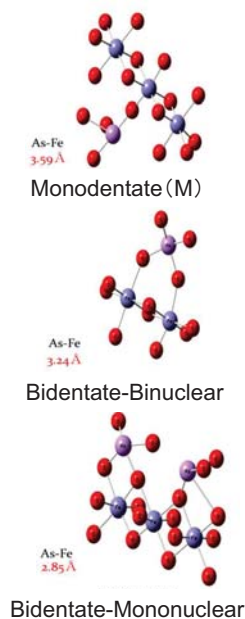
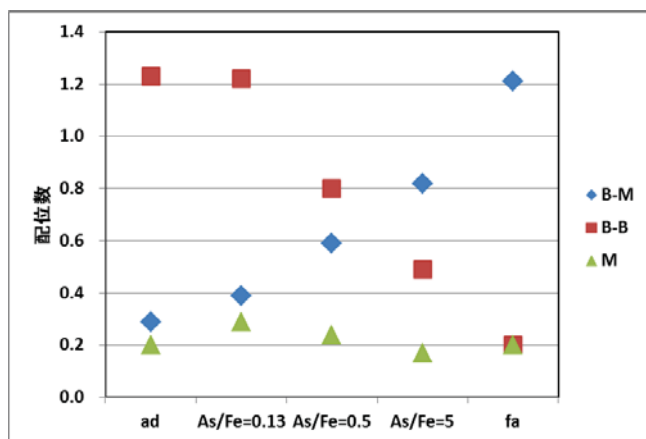
3種のAs-Fe結合形態を考慮したEXAFSフィッティング



| Bonding | Symbol | As-Fe atomic distance (Å) |
|-----------------------|--------|---------------------------|
| Monodentate | M | 3.59 |
| Bidentate-binuclear | B-B | 3.24 |
| Bidentate-mononuclear | B-M | 2.85 |

14

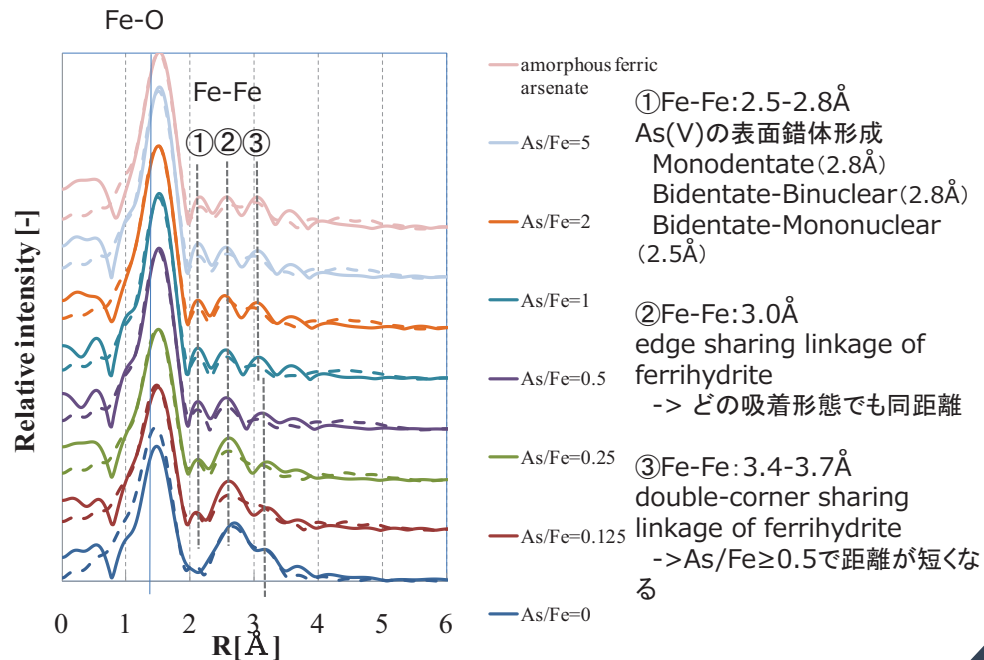
単核二座構造表面錯体を前駆体として表面沈殿生成



吸着プロセス → 二核二座構造が主
 共沈プロセス (低いAs含有率) → 二核二座構造が主
 共沈プロセス (高いAs含有率) → 単核二座構造が主
 非晶質ヒ酸鉄

15

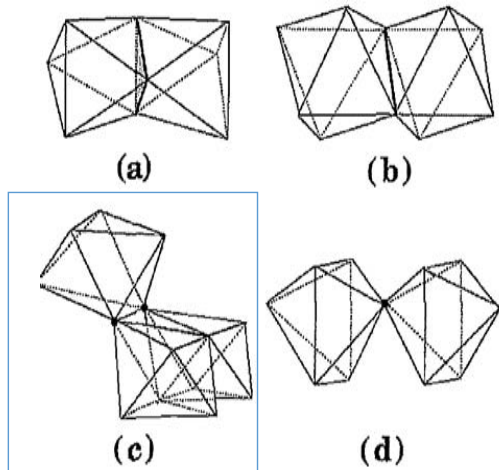
Fe edge EXAFS



- ① Fe-Fe: 2.5-2.8 Å
As(V)の表面錯体形成
Monodentate (2.8 Å)
Bidentate-Binuclear (2.8 Å)
Bidentate-Mononuclear (2.5 Å)
- ② Fe-Fe: 3.0 Å
edge sharing linkage of ferrihydrite
-> どの吸着形態でも同距離
- ③ Fe-Fe: 3.4-3.7 Å
double-corner sharing linkage of ferrihydrite
-> As/Fe ≥ 0.5 で距離が短くなる

16

As(V)高濃度取り込みによるFerrihydriteの構造変化



- (a) 0.289 nm: the face sharing linkage
- (b) 0.297 nm-0.308 nm : the edge sharing linkage
- (c) 0.337 nm- 0.370 nm: the double-corner sharing linkage
- (d) 0.390 nm: the single-corner sharing linkage

この形態がferrihydriteへの高効率な As(V)に関係している
As(V)がこの形態へ高濃度に取り込まれ、徐々に非晶質ヒ酸鉄へ変化する。

17

固液界面における汚染物質の不動化機構

沈殿生成

…溶液中で溶解度積を満たし、沈殿を生成する。

表面沈殿生成

…バルク溶液中では溶解度積を満たしていないにもかかわらず、固液界面において局部的に溶解度積を満たし、沈殿を生成する。

収着

…溶液中のイオンが、固液界面上に濃縮される。

表面錯体形成

…金属(水)酸化物や粘土鉱物のエッジにて生じる。
静電的な力で固液界面上に濃縮したイオンが固相表面との化学的な結合力により表面に収着し、自身も電位決定イオンとなる。

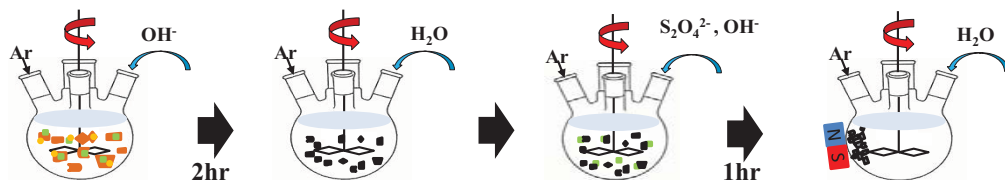
イオン交換

…主に粘土鉱物にて生じる。
結晶構造中の原子の同型置換により生じた電荷を打ち消すためにイオンを収着する。

18

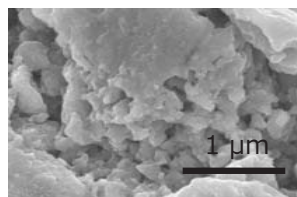
Fe⁰-Fe₃O₄ (ZVI-MNCs)によるヒ素除去実験

磁性の持つZVI-MNCsを合成し、As(III)およびAs(V)に対して除去実験を実施

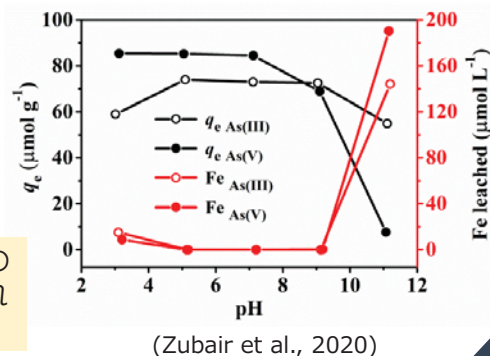


- Fe³⁺ ● Fe²⁺ ● Fe₃O₄ ● Fe⁰-Fe₃O₄ (ZVI-MNCs)

特徴的な微細構造を持つ

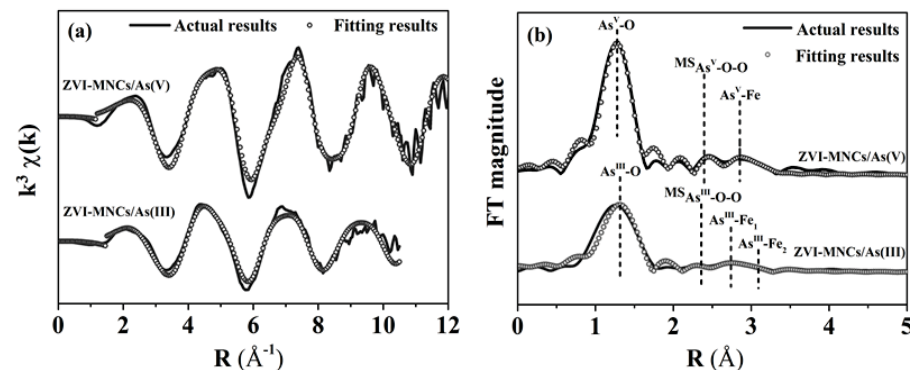


一般的な吸着剤であるFe(OH)₃と同等の除去能を持ちながら、固液分離性に優れた材料であることを確認



19

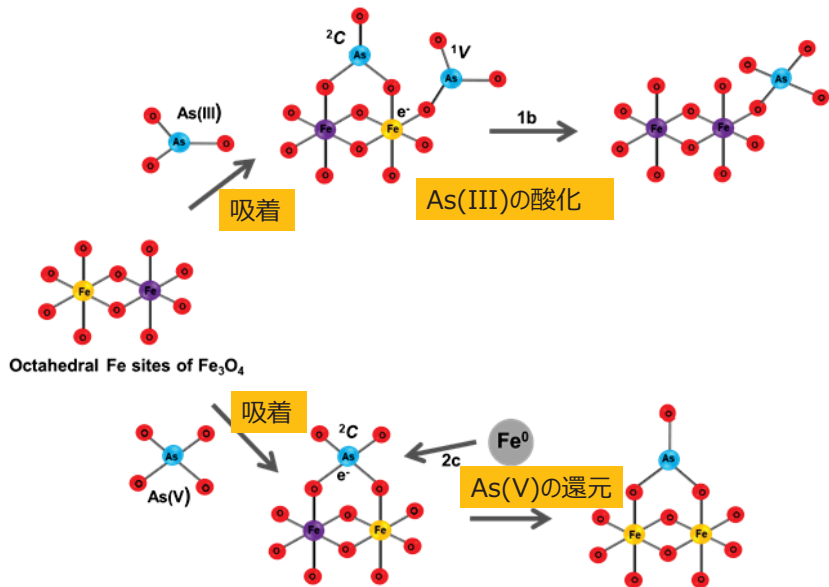
EXAFS (As K-edge)分析による機構考察



| sample | Shell | CN | R (Å) | σ ² (Å ²) | ΔE ₀ (eV) | R-factor |
|------------------|----------------------------------|------|-------|----------------------------------|----------------------|----------|
| ZVI-MNCs/As(III) | As-O | 2.96 | 1.74 | 0.004 | 8.17 | 0.018 |
| | MS _{Asⁿ-O-O} | 6.00 | 3.19 | 0.004 | | |
| | As-Fe | 0.87 | 3.31 | 0.008 | | |
| | As-Fe | 2.02 | 3.50 | 0.008 | | |
| ZVI-MNCs/As(V) | As-O | 3.98 | 1.68 | 0.001 | 5.31 | 0.019 |
| | MS _{Asⁿ-O-O} | 12.0 | 3.09 | 0.001 | | |
| | As-Fe | 2.05 | 3.37 | 0.009 | | |

20

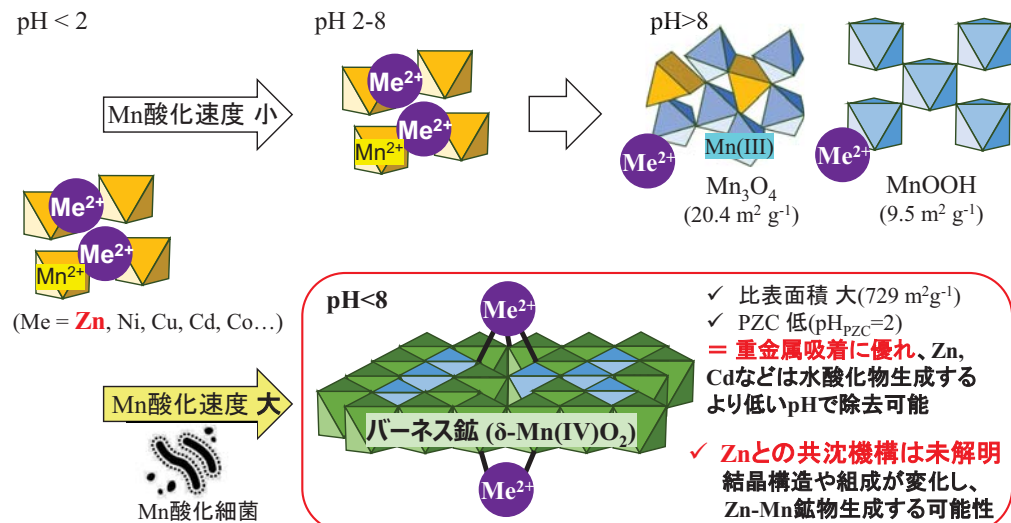
推定される反応機構



ZVI-MNCs表面で酸還元反応を促進することで、効果的にAs(III), As(V)を除去できる

21

Mn酸化物生成と金属元素除去プロセス



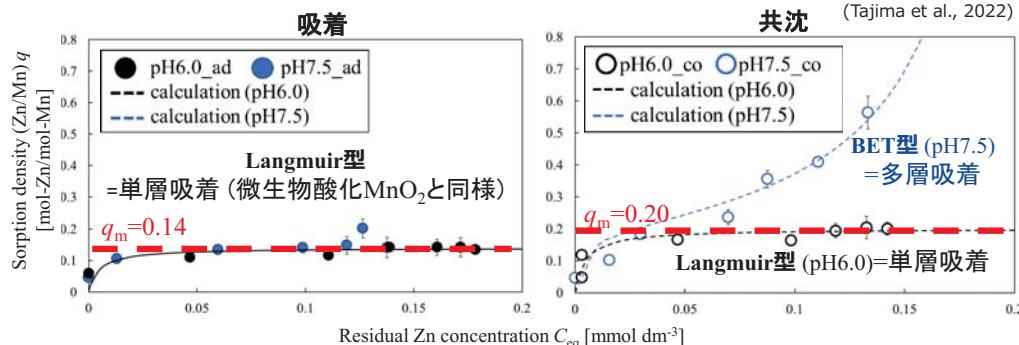
(例) Grangeon et al., 2012.

$\delta\text{-Mn(IV)O}_2$ を用いることで、ZnやCdの効率的除去に利用できる可能性

22

MnO₂によるZn除去実験

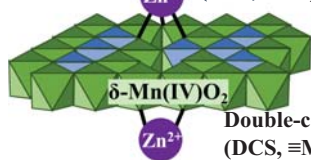
実験室で $\delta\text{-MnO}_2$ を合成し(pH 6), Cdの吸着・共沈効果を検証



いずれのpHも共沈時におけるZn収着密度の方が吸着時比べて大きかった

吸着機構 = 表面錯体形成

Triple-corner-sharing (TCS, $\equiv \text{Mn}_2\text{O}^{2/3+}$)



Double-corner-sharing (DCS, $\equiv \text{MnOH}^{-1/3}$)

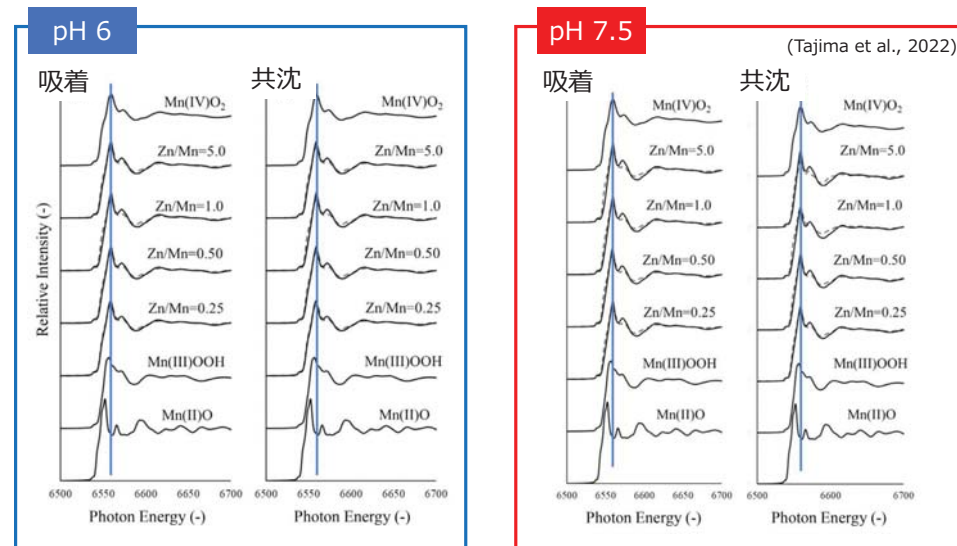
共沈機構 = 表面錯体形成 + α

pHによって共沈機構は異なり、pH7.5では3次元的な取り込みが起きている可能性

(Grangeon et al., 2012; Manceau et al., 2002; Li et al., 2020.)

23

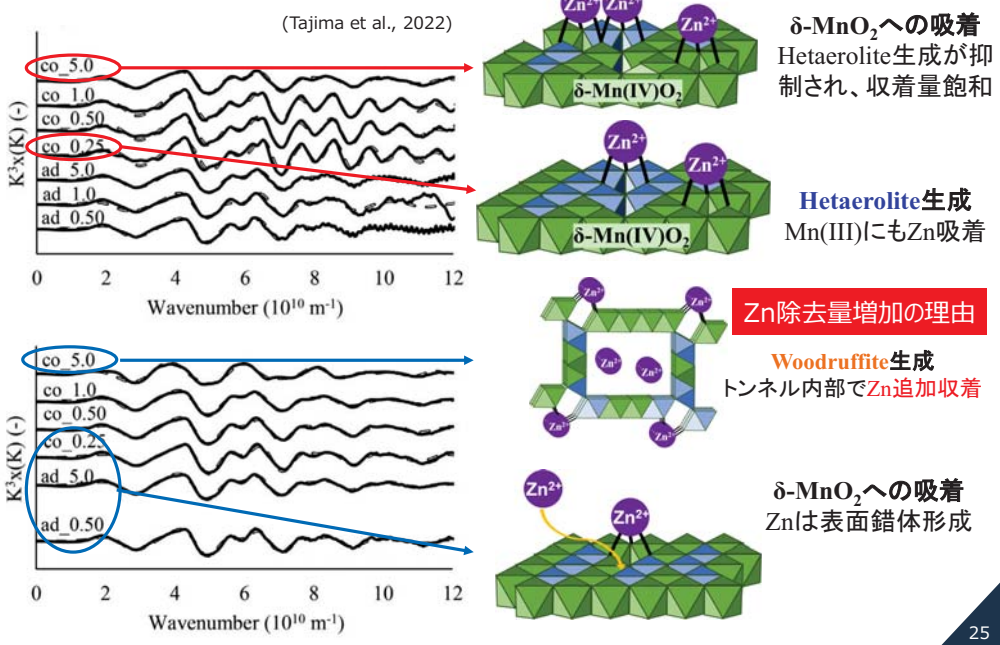
沈殿物のXANES (Mn K-edge) 分析結果



Mnの平均価数は3.8~3.9であり、高濃度のZnが共存している条件であっても、 $\delta\text{-MnO}_2$ が主な生成物であることを確認

24

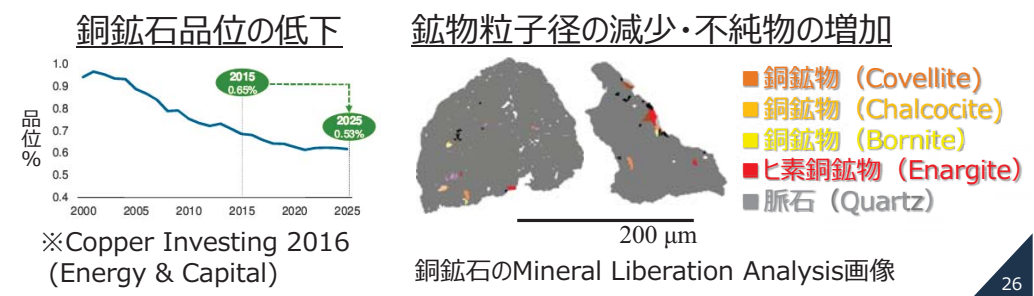
k³重み付き関数



○資源開発の優先順位

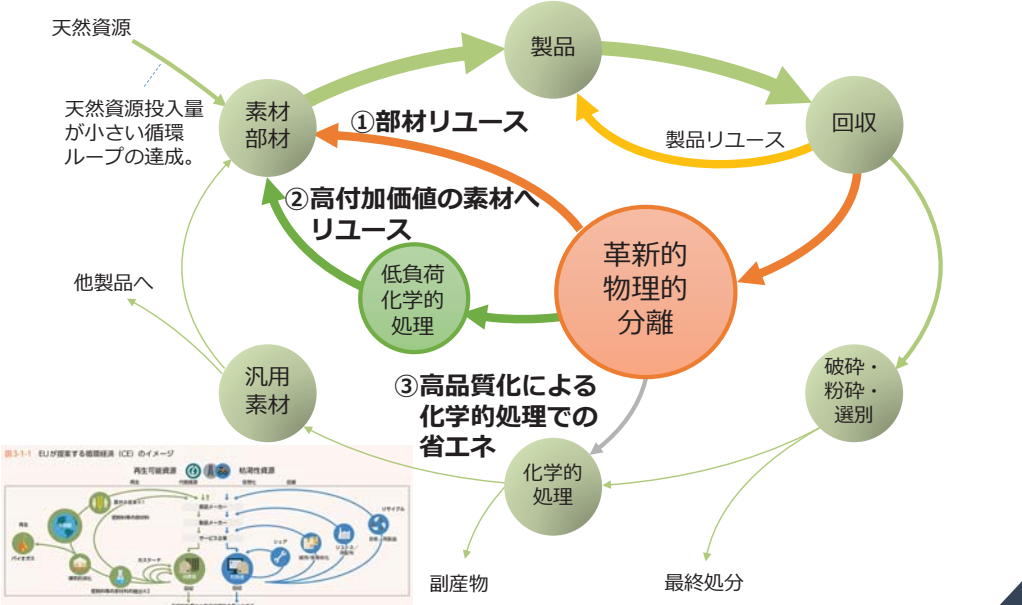


○鉱石の難処理化の例



資源循環に求められる高選択性・低環境負荷な分離技術

太く短い内側の多重ループによる循環生産システムの構築



まとめ

- 環境・経済・社会に調和した資源循環のための分離技術が求められている。
- 鉱山廃水や地下水汚染などに代表される無機廃水処理では、カーボン循環などの新しい要望と相まって、処理材（マトリックス）や処理プロセスが複雑化している。
- XAFS解析は処理材、汚泥、鉱石、廃棄物といった複雑な対象における着目元素の構造を定量的に詳細に知るのに適している。
- さらなる資源循環のために、高精度で低エネルギーが分離技術が求められており、XAFSによる構造解析はそのためにも有用である。

所千晴 自己紹介

早稲田大学理工学部卒業。

東京大学大学院工学系研究科にて博士(工学)を取得。

専門は資源循環工学・化学工学・粉体工学。

早稲田大学理工学術院助手、専任講師、准教授を経て2015年より教授。

早稲田大学では創造理工学部教務主任、理工学術院長補佐、ダイバーシティ推進室長を歴任。

現在、早稲田大学内では、カーボンニュートラル社会研究教育センター副所長、高等研究所副所長、SEES機構副機構長、循環バリューチェーンコンソーシアム会長等を担当。

クロスアポイントメントにて東京大学大学院工学系研究科システム創成学専攻教授、東京大学生産技術研究所特任教授兼任。

JX金属株式会社社外取締役を兼任。

日本学術会議第24期・第25期会員。「学術の動向」編集委員長。

経済産業省、環境省、東京都等の各種委員を歴任。

化学工学会、粉体工学会、資源・素材学会、環境資源工学会、エコデザイン推進機構、等の理事。

現在、JST未来社会創造事業等の研究代表者、20を超える企業との共同研究実施中。

