

令和元年6月13日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K00609

研究課題名(和文) 硫黄処理バイオマス炭の金属イオン吸着機構の解明

研究課題名(英文) Metal adsorption on sulfur-impregnated carbonaceous adsorbent prepared from biomass

研究代表者

和嶋 隆昌 (Wajima, Takaaki)

千葉大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：00380808

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、バイオマスを硫化物イオン溶液に浸漬し熱分解することで得られる硫黄担持炭の特異的な重金属吸着能を明らかにする。3種類の硫黄溶液に浸漬後もバイオマスのセルロース構造は残り、熱分解後に非晶質化し吸着能が発現した。Na₂Sに浸漬した硫黄担持炭がもっとも多孔質化し高い吸着能を示した。ニッケルを吸着した硫黄担持炭を窒素雰囲気下で800℃以上で加熱した結果、Na₂Sで作成した硫黄担持炭の表面には金属ニッケルが析出し、K₂Sで作成した硫黄担持炭の表面には硫化ニッケルが析出した。竹粉末から作成した硫黄担持炭は、模擬汚染土壌中の鉛イオンを硫黄担持炭表面に硫黄化合物として析出させ、除去・不溶化できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

学術的意義として、バイオマスへの新たな硫黄官能基の導入反応と導入した官能基の金属との吸着・還元に関する反応特性が新たに示されたこと、が挙げられる。これらは、硫黄に関する材料の生成や特性、その利用に関する新たな知見となる。社会的意義として、高価であった硫黄含有重金属吸着用活性炭を簡易にバイオマス廃棄物から製造できる可能性や重金属廃液から効率的に金属を除去・回収できる可能性、汚染土壌処理などにおける不溶化材としての利用の可能性、を示していることである。これらは、我が国の循環型社会の形成に寄与でき、重金属廃水で深刻な問題を抱えているアジア・アフリカ諸国における環境汚染対策の一助として期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this study, specific properties of sulfur-impregnated carbonaceous biomass prepared by pyrolysis via immersion into sulfide ion solution was examined. Regardless of sulfide-type of solution on immersion, while the cellulose structure of biomass is remained after immersion, the product after pyrolysis has amorphous structure with heavy metal adsorption. The product using Na₂S indicates the highest nickel adsorption and specific surface area. After nickel adsorption, nickel metal can be deposited on the surface of the product using Na₂S while nickel sulfide deposited on the surface of the product using K₂S, by heating above 800°C under N₂ atmosphere. Sulfur-impregnated carbonaceous bamboo prepared using K₂S solution can immobilize lead ion in artificial contaminated soil, due to the formation of sulfur minerals.

研究分野：環境・リサイクル

キーワード：硫黄担持炭 バイオマス廃棄物 リサイクル 重金属除去能 金属回収

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

水質汚染物質の吸着による除去は世界的に使われている方法である。吸着材の一つとして活性炭は盛んに使われており、現在世界で生産されている活性炭の8割程度が水処理に使われている。しかしながら、一般的な活性炭は主に有機化合物の吸着を得意としており、重金属イオンの吸着に不向きである場合が多い。

そのような中で、研究代表者は重金属イオンと反応性の高い硫黄に着目し、稲わらなどのバイオマスに硫化物イオンを浸漬させた後に窒素ガス中で加熱し炭化(熱分解)することで、市販の活性炭より高い重金属吸着能をもつ吸着材(硫黄担持炭)の作成に成功している。硫黄担持炭は活性炭にない特異的な重金属吸着能をもつこれまで報告例のない新規材料であり、その特徴を活かすことで簡易かつ低コストに新たな重金属廃水処理や廃水からの選択的金属分離回収プロセスの構築が期待できる。しかしながら、硫黄担持炭の物性や金属吸着との関係など吸着のメカニズムに関してはまだ未解明のことが多く残されている。

2. 研究の目的

本研究は、バイオマス廃棄物を硫化物イオンに浸漬し熱分解することで得られる硫黄担持炭の特異な重金属吸着能の発現メカニズムとその重金属吸着メカニズムを明らかにすることを目的としている。

3. 研究の方法

(1) セルロース粉末から作成した硫黄担持炭の重金属吸着

バイオマス廃棄物の主成分であるセルロース粉末を用いて、硫黄担持炭の作成を行った。硫黄担持炭の作成は、試料を硫黄溶液に浸す浸漬処理と、浸漬後の試料を炭化物として吸着能を発現させる熱分解処理の二つの工程で行った。

浸漬処理では異なる濃度の三種類(K_2S 、 Na_2S 、 $NaHS$)の硫黄溶液を用い、セルロース粉末20gを200mLの溶液に12時間浸漬した。その後濾過して残渣を乾燥し浸漬物とした。熱分解処理では電気管状炉を用いて、浸漬物0.1gを窒素雰囲気下で400℃にて1時間加熱し硫黄担持炭を作成した。各条件において作成した硫黄担持炭を用いてニッケル吸着実験を行った。10mmol/Lの $Ni(NO_3)_2$ 水溶液10mLに所定量の硫黄担持炭を加え、振盪器にて24時間振盪した。振盪後は濾過し、濾液と残渣に分けた。振盪後の濾液中のニッケル濃度を原子吸光分析装置(AAS)(AAAnalyst200, Parkin Elmer)により測定し、ニッケルの吸着率を計算した。残渣は電気管状炉を用いて窒素雰囲気下で1000℃にて還元処理を施し、ニッケル金属の回収を検討した。各条件で作成した浸漬物と硫黄担持炭、吸着後、還元後の残渣は、粉末X線回折装置(XRD)(MiniFlex600, Rigaku)による鉱物組成の同定と走査型電子顕微鏡(SEM)(JSM6510A, JEOL)による表面観察を行った。

(2) コットンからの硫黄担持吸着材の作成と吸着したニッケルの還元析出挙動

市販の脱脂綿(コットン)を試料として用いた。試料は約1gとなるように長方形に切り、50℃で乾燥させ実験に用いた。硫黄担持炭化物フィルターの作製では、硫黄溶液への浸漬処理を行い、電気管状炉による熱分解処理を行う2つの工程で行った。

浸漬処理では、0.5または1.0mol/Lの硫化ナトリウムと硫化カリウムの水溶液に脱脂綿を浸し、50℃で乾燥させて浸漬物を得た。得られた浸漬物は、電気管状炉を用いて熱分解処理を施した。石英管の中に浸漬物を設置し、1L/minで窒素ガスを30分間流して管の中を置換し、その後、設定温度400℃まで30分かけて昇温し、設定温度に達してから1時間保持することで熱分解処理を行った。熱分解後は室温まで自然冷却し、得られた炭化物は蒸留水で水洗、乾燥し、生成物を得た。なお、熱分解および自然冷却の間も1L/minで窒素ガスを流し続けた。

得られた硫黄担持炭化物フィルターを用いてカラム式のニッケル吸着実験を行った。

カラム式吸着実験はシリンジを用いて行った。30mLのシリンジにガラスウールと各条件で得られた硫黄担持炭化物フィルターをそれぞれ0.5g程度詰め、通水後の液体が中性になるまで蒸留水を通水し洗浄した。その後、10mmol/Lの硝酸ニッケル水溶液を10mL通水する操作を8回行った。通水後の液体中のニッケル濃度をAASで測定し、吸着容量を算出した。また、pHをpHメーターで測定した。

カラム式吸着実験でニッケルを飽和吸着させた硫黄担持炭を用いて吸着したニッケルの還元実験を行った。還元処理には熱分解処理に用いた電気管状炉を用いた。石英管の中にニッケルを吸着した硫黄担持炭を設置し、1L/minで窒素ガスを30分間流して管の中を置換した。その後、設定温度1000℃まで2時間で昇温し、1時間保持することで還元処理を施した。還元後は室温まで自然冷却し、得られた還元物は走査型電子顕微鏡で表面構造を観察し、同時にエネルギー分散型X線分析(energy dispersive X-ray spectrometer, EDS)(JEOL, EX-94300S4L1Q)を行い表面の構成元素を調べた。また、XRDで表面に析出した金属の鉱物相を同定した。なお、還元および自然冷却の間も1L/minの窒素ガスを流し続けた。

(3) 竹からの硫黄担持炭の作成と鉛不溶性

本研究では、千葉産の竹を粉碎処理し、50℃に設定した乾燥器で2日間乾燥した。なお、水分計(MA35)で測定した水分は、10.7%であり、CHN分析装置で測定した化学組成は、C: 50.2%、H: 6.4%、N: 0.3%であった。

竹粉末(20g)を1mol/Lの硫化カリウム溶液に添加し、15分浸漬した後、ろ過し、50℃に設

定した乾燥器で1日乾燥し、浸漬物を調製した。調製した硫黄浸漬物 1.0 g をセラミクスボードに載せ、反応器内に設置し、窒素ガスを 1.0 L/min で 30 分間流入することで装置内を窒素ガス雰囲気にした。その後、窒素ガスを流したまま電気管状炉で 400 °C まで加熱し、400 °C に達した後、1 時間保持することで、熱分解を行った。加熱後、窒素ガス雰囲気ですべて自然冷却し、残渣を回収した。残渣は水洗、濾過、乾燥した後に粉碎し、粒径 250 μm の篩を用いて分離することで粉末状の生成物を得た。

模擬鉛汚染土壌を以下のようにして調製した。市販の赤玉土、鹿沼土、黒土、川砂を 2 mm の篩を通過させ、それぞれ 30 g を 1000 mg/L の硝酸鉛溶液 300 mL に混合し、室温で 6 時間振とうした。振とう後、室温で 7 日間静置した後に試料をろ過し、濾液を原子吸光分析し、液中に残った鉛濃度から模擬汚染土壌に含まれる鉛量を計算した。残渣は室温で 7 日間風乾することで、模擬汚染土壌とした。調製された鉛の模擬汚染土壌 1 g に 0.01-0.1 g の生成物を混合し、10 mL の蒸留水とともに 50 mL の三角フラスコに入れ、50 °C で 6 時間振とうした。振とう後、濾過を行い、濾液中の鉛濃度を原子吸光分析装置で測定した。

4. 研究成果

(1) セルロース粉末から作成した硫黄担持炭の重金属吸着

各条件で作成した硫黄担持炭のニッケル吸着率を図 1 に示す。すべての硫黄溶液を用いて作成した硫黄担持炭でニッケルの吸着を確認できた。また、浸漬に用いる硫黄溶液の濃度が増加するにつれてニッケル吸着率も高くなった。特に、Na₂S を用いて作成した硫黄担持炭ではニッケル吸着率が他の二つに比べて高かった。

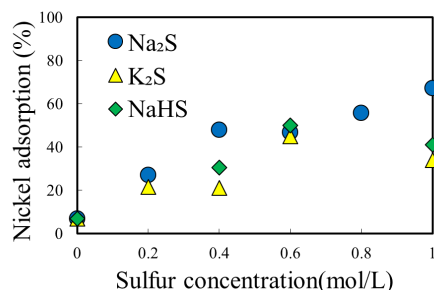


図 1 ニッケル吸着率

図 2 に異なる溶液の浸漬物とそれから作成した硫黄担持炭の XRD パターンを示す。なお、溶液の濃度は 1.0 mol/L である。すべての種類の硫黄溶液由来の浸漬物からセルロースのピークを確認でき、熱分解後にはブロードなピークへと変化する同様の XRD パターンを確認した。このことより、溶液の種類に関わらず浸漬処理により結晶構造に変化はないが、熱分解処理により非晶質化することが分かった。

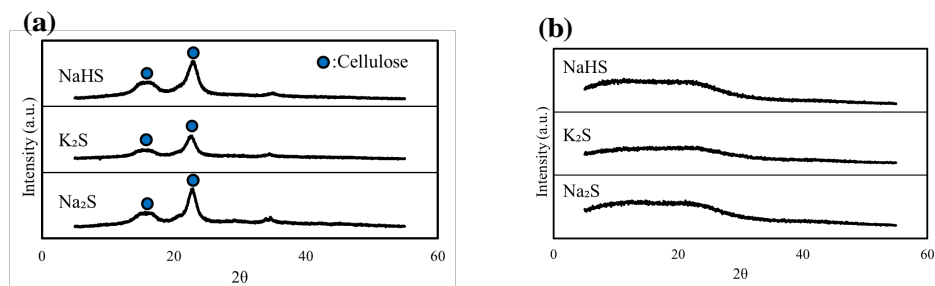


図 2 異なる溶液を用いて作成した(a) 浸漬物と(b) 硫黄担持炭の XRD パターン

図 3 に異なる濃度の Na₂S 溶液への浸漬物と硫黄担持炭の XRD パターンを示す。全ての濃度において、浸漬物からセルロースのピークを確認でき、熱分解後はブロードなピークへと変化する同様の XRD パターンを確認した。このことにより、浸漬する硫黄溶液の種類・濃度により、得られる浸漬物と硫黄担持炭の組成に大きな違いはないことが確認された。

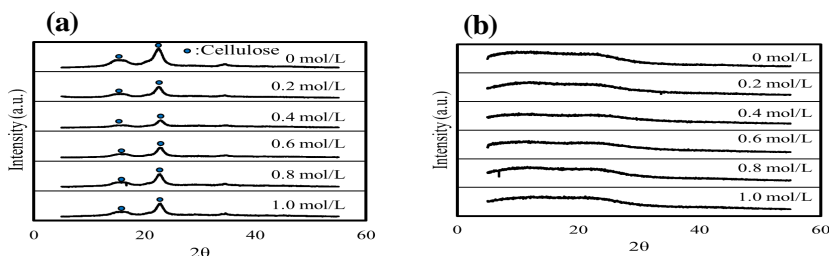


図 3 異なる濃度の Na₂S 溶液を用いて作成した(a) 浸漬物と(b) 硫黄担持炭の XRD パターン

図4にセルロースと三種類の硫黄溶液への浸漬物のSEM画像、図5に三種類の硫黄溶液を用いて作成した硫黄担持炭のSEM画像を示す。図4から、浸漬物の表面は、浸漬前のセルロースとほぼ同様な構造であることが確認された。図5から、 K_2S や $NaHS$ を用いて作成した硫黄担持炭の構造は浸漬物とほぼ同様で、異なる部分は表面に多少のひび割れが観察されるのみであった。それに対し Na_2S を用いて作成した硫黄担持炭では多孔質な構造が確認され、これが Na_2S を用いて作成した硫黄担持炭の高いニッケルの吸着に影響していると考えられる。

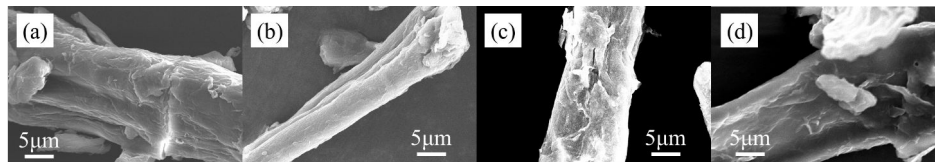


図4 (a) セルロース、(b) Na_2S 、(c) K_2S 、(d) $NaHS$ 溶液への浸漬物のSEM画像

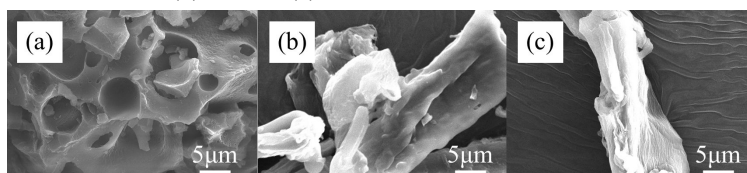


図5 (a) Na_2S 、(b) K_2S 、(c) $NaHS$ 溶液を用いて作成した硫黄担持炭のSEM画像

図6にニッケル吸着前後と還元処理後の硫黄担持炭のXRDパターンを示す。吸着前後ではXRDパターンに大きな違いがみられないため、ニッケルは硫黄担持炭の表面に吸着されていることが分かった。また還元後には、ニッケルのピークが確認できたため、ニッケルが硫黄担持炭に吸着されており、還元処理によりニッケルが金属として析出することがわかった。

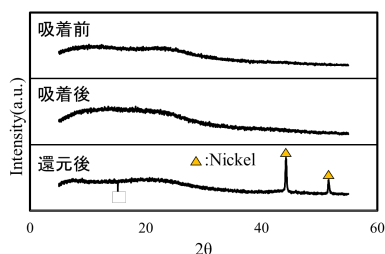


図6 ニッケル吸着前後と還元処理後のXRDパターン

図7に Na_2S 由来の硫黄担持炭の還元前後のSEM画像を示す。還元前には表面上に観察できなかったニッケルが、還元後は金属結晶として表面に析出している様子を確認できた。以上のことより、ニッケル吸着後の硫黄担持炭から還元処理により吸着したニッケルを金属として析出できることがわかった。

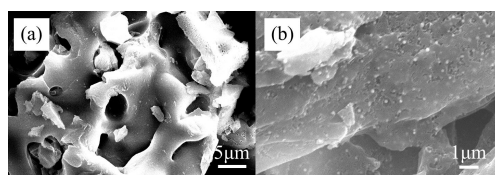


図7 (a)還元前、(b)還元後の硫黄担持炭のSEM画像

図8に0.5 mol/Lの硫化ナトリウムと硫化カリウムを用いて作製した硫黄担持炭化物フィルターのカラム式吸着実験における累積ニッケル吸着容量の変化を示す。どちらのフィルターを用いた場合でも吸着挙動はほぼ同様であり、ニッケル溶液の通液数が増えるにつれてニッケル吸着容量が増加し、5回ほどの通液で飽和した。また、最終的な累積吸着容量は両方とも約0.25 mmol/gであった。

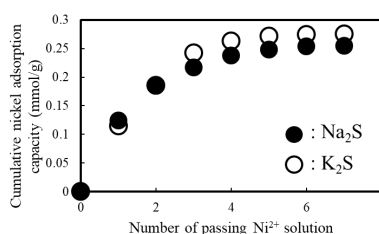


図8 0.5 mol/Lの硫化ナトリウムと硫化カリウムから作製した硫黄担持炭化物フィルターのニッケル吸着挙動

図9にニッケルを飽和吸着させた各条件で作製した硫黄担持炭化物フィルターの1000℃における還元処理後のXRDパターンを示す。0.5 mol/Lの硫化ナトリウムで作製した硫黄担持炭化物フィルターにおいて金属ニッケルのピークが確認できた。また、0.5 mol/Lと1.0 mol/Lの硫化カリウムで作製した硫黄担持炭化物フィルターでは硫化ニッケルのピークが確認できた。

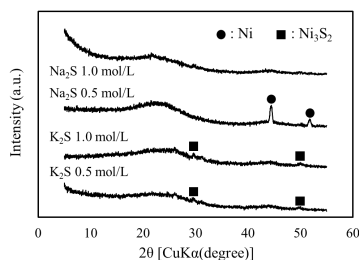


図9 ニッケルを飽和吸着させた (a) 0.5 mol/L、(b) 1.0 mol/L の硫化ナトリウム、(c) 0.5 mol/L、(d) 1.0 mol/L の硫化カリウムで作製した硫黄担持炭化物フィルターを還元処理した後のXRDパターン

(3)竹からの硫黄担持炭の作成と鉛不溶化能

図10に生成物の添加による各模擬汚染土からの鉛溶出量を示す。生成物が無添加の場合、各模擬汚染土からの鉛溶出量がそれぞれ67.5 mg/L(赤玉土)と62.9 mg/L(鹿沼土)であるが生成物の添加量の増加に伴い、液のpHは中性(約7)になり、鉛溶出量は減少した。生成物を0.1 g以上添加すると、鉛溶出量は溶出基準値(0.01 mg/L)以下となった。

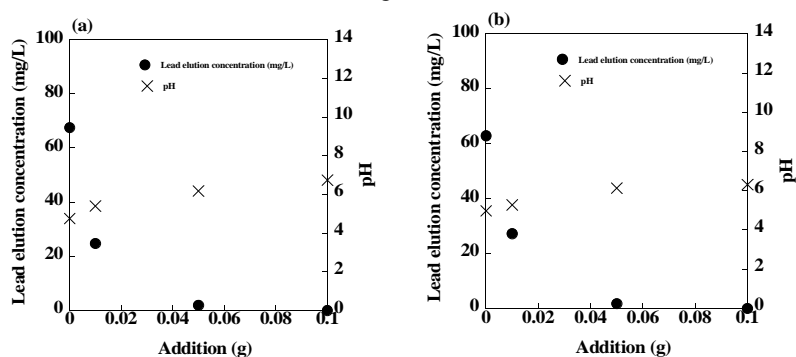


図10 生成物の添加による各土からの鉛溶出量: (a) 赤玉土、(b) 鹿沼土

5. 主な発表論文等

(研究代表者は下線)

[雑誌論文](計10件)

M. Iguchi, T. Wajima: Preparation of sulfur-impregnated carbonaceous filter with high heavy metal adsorption, Journal of Ion Exchange, Vol. 23, p. 153-157 (2018), 査読有

M. Iguchi, T. Wajima: Behavior of reduction precipitation of nickel adsorbed on the surface of sulfur-impregnated carbonaceous cotton, Journal of Engineering and Science Research, Vol. 2, p. 1-6 (2018), 査読有

T. Wajima: Lead immobilization in artificial contaminated soil using sulfur-impregnated carbonaceous material derived from rice straw, Proceedings of XXIX International Mineral Processing Congress, paper 118 (2018), 査読有

T. Wajima: Preparation of carbonaceous sulfur-impregnated adsorbent from rice straw for nickel recovery from nickel plating waste solution, International Journal of the Society of Material Engineering for Resources, Vol. 23, 117-122 (2018), 査読有

T. Wajima: Preparation of sulfur-impregnated carbonaceous adsorbent from rice husk for heavy metal removal from aqueous solution, Vol. 9, p. 38-42 (2018), 査読有

和嶋隆昌: 硫酸処理によるバイオマス廃棄物からの重金属吸着材の作成と廃液処理への応用、硫酸と工業、71巻、p. 25-30 (2018), 査読無

T. Wajima: Preparation of carbonaceous heavy metal adsorbent from cedar bark using sulfur-impregnation, International Journal of Chemical Engineering and Applications, Vol. 8, p. 272-276 (2017), 査読有

T. Wajima: A new carbonaceous adsorbent for heavy metal removal from aqueous solution prepared from paper sludge by sulfur-impregnation and pyrolysis, Process safety and Environmental Protection, Vol. 112, p. 342-352 (2017), 査読有

和嶋隆昌: 硫黄処理したバイオマス廃棄物によるニッケル洗浄廃液からのニッケル回収、ケミカルエンジニアリング、62巻、p. 39-44 (2017), 査読無

T. Wajima: Preparation of carbonaceous adsorbent from rice straw using sulfur impregnation for nickel recovery from plating waste solution, Proceedings of XXVIII International Mineral Processing Congress, p. 106 (2016), 査読有

[学会発表](計12件)

井口誠也、和嶋隆昌: 硫黄担持炭化物フィルターを用いたニッケルの吸着・回収プロセス、平成31年度資源・素材学会秋季大会、2019.3.6-8、千葉

M. Iguchi, T. Wajima: Behavior of reduction precipitation of nickel adsorbed on the surface of sulfur-impregnated carbonaceous cotton, 2nd ASEAN Academic Network International Conference on Applied Engineering and Technology System 2018 (AICAETS2018), 2018.12.19-21, Bali, Indonesia

T. Wajima: Lead immobilization in artificial contaminated soil using sulfur-impregnated carbonaceous material derived from rice straw, XXIX International Mineral Processing Congress (IMPC2018), 2018.9.17-21, Moscow, Russia

M. Iguchi, T. Wajima: Preparation of sulfur-impregnated carbonaceous filter with high heavy metal adsorption capacity, The 7th International Conference on Ion Exchange (ICIE2018), 2018.9.11-13, Yogyakarta, Indonesia

井口誠也、和嶋隆昌: 硫黄担持炭化物フィルターを用いた海水からのニッケル回収、日本海水学会若手会第9回学生研究発表会、2018.3.9、東京

井口誠也、和嶋隆昌: 高い吸着能を持つ硫黄担持炭化物フィルターの開発、化学工学会東京大会、2017.8.9-10、東京

M. Iguchi, T. Wajima: Effect of sulfur immersion on heavy metal removal of sulfur-impregnated carbonaceous adsorbent derived from biomass, The 7th Asian Particle Technology Symposium (APT2017), 2017.7.30-8.3, Taoyuan, Taiwan

T. Wajima: Preparation of carbonaceous heavy metal adsorbent from cedar bark using sulfur-impregnation, 8th International Conference on Chemical Engineering and Applications (CCEA2017) (Invited speaker), 2017.6.25-27, Hong Kong, China

井口誠也、和嶋隆昌: バイオマス由来の硫黄担持炭による廃水からのニッケル回収、平成29年度資源・素材学会春季大会、2017.3.27-29、千葉

井口誠也、和嶋隆昌: 硫黄の浸漬処理が及ぼす硫黄担持炭の重金属吸着能への影響、第19回化学工学会学生発表会、2017.3.4、東京

T. Wajima: Preparation of carbonaceous adsorbent from rice straw using sulfur impregnation for nickel recovery from plating waste solution, XXVIII International Mineral Processing Congress (IMPC2016), 2016.9.11-15, Quebec, Canada

T. Wajima: A novel carbonaceous adsorbent prepared from paper sludge using sulfur impregnation for heavy metal removal from aqueous solution, The 9th Annual Conference on the Challenges in Environmental Science and Engineering (CESE2016), 2016.11.6-10, Kaohsiung, Taiwan

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

[その他]

ホームページ等:

<http://wajima-lab.tu.chiba-u.ac.jp/>