

令和 5 年 5 月 15 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K12234

研究課題名（和文）硫黄担持炭表面における貴金属還元析出機構の解明とリサイクル技術への活用

研究課題名（英文）Reduction-precipitation mechanism of precious metals on surface of sulfur-impregnated carbonaceous adsorbent and its application for recycling

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） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、日本に豊富に存在するバイオマス資源である竹粉から硫黄担持炭を調製し強酸性溶液からの貴金属回収における特異な貴金属吸着還元能を明らかにする。竹粉をNa₂S溶液に浸漬し800℃で熱分解することで多孔質・高比表面積で硫黄を含む硫黄担持炭を調製した。強酸性溶液中のAuとPdは硫黄担持炭の表面に迅速に金属析出し、反応時間の経過とともに金属粒子は成長した。高濃度の共存金属を含む廃電子機器模擬廃液中の貴金属を選択的に回収できた。金を回収した硫黄担持炭は太陽光熱変換材料として利用可能であった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

学術的意義として、バイオマスに硫黄を導入した硫黄担持炭における強酸性溶液中の貴金属の吸着・還元に関する新たな反応特性が示されたこと、貴金属ナノ粒子や貴金属担持触媒の創製などにも応用が可能であること、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、これらは我が国における廃棄物からの貴金属回収による循環型社会の形成に寄与でき、海外の鉱山における貴金属の回収率向上にもつながり、我が国の資源の安定確保とともに国際的な資源の安全保障につながると期待できる。

研究成果の概要（英文）：In this study, sulfur-impregnated carbon was prepared from bamboo powder, which is an abundant biomass resource in Japan, via immersion in Na₂S solution to pyrolyze at 800 °C for recovering precious metals from strong acidic solution. Sulfur-impregnated carbon had porous structure, high specific surface area and sulfur content. Gold (Au) and palladium (Pd) could be recovered from strong acidic solution by precipitation of Au and Pd metals on the surface of sulfur-impregnated carbon. The adsorption and reduction reaction on the surface of sulfur-impregnated carbon occurred rapidly, and it was observed that metal particles were larger as the reaction time increased. Sulfur-impregnated carbon was able to recover precious metals selectively from simulated electric waste extracted solution containing precious metals with high-concentration of other metals. The gold-supported sulfur-impregnated carbon was found to be useful as a photothermal conversion material for solar evaporation.

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 貴金属回収 還元析出 吸着 貴金属還元

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

金属資源に乏しい我が国において貴金属のリサイクルは重要である。しかし、廃棄物中の金属組成は複雑であるため、貴金属を他元素と効率的に分離する必要がある。申請者はこれまでに、炭化物表面に硫黄を担持することで、従来の活性炭に比べて高い金属イオン吸着能をもつ硫黄担持炭が作成できることを明らかにしてきた。そして、一連の研究を進める過程において、強塩酸溶液中の貴金属が硫黄担持炭表面で選択的に還元析出する現象を見出している。このことから、硫黄担持炭を利用することで強酸性溶液に溶解した貴金属を選択的に回収できると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、硫黄担持炭表面における貴金属析出現象の発現メカニズムに関する研究を行い、高性能貴金属回収材の創製と自動車触媒・廃電子基板溶解液からの貴金属回収の可能性を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 竹粉末からの硫黄担持炭の調製

実験には、千葉県産の竹廃材を約 3 mm 以下に粉碎し風乾した竹粉末(BP)を用いた。

硫黄担持炭の調製は、竹粉末の硫化物溶液への浸漬処理と浸漬物の熱分解処理によって行った。竹粉末(10 g)を 1.0 mol/L の Na_2S 水溶液(200 mL)に入れ室温にて 24 h 静置することで浸漬を行い、一晚乾燥させることで硫黄浸漬物を得た。硫黄浸漬物の熱分解は電気管状炉を用いて行った。硫黄浸漬物(1.0 g)をセラミックポートに乗せ石英管内に設置し、 N_2 ガスを 1 L/min で 30 min 流すことで管内を N_2 雰囲気とした。その後、 N_2 ガスを 1 L/min で流したまま 1 h かけて 800 °C まで昇温し、1 h 保持することで熱分解を行った。熱分解後、 N_2 ガスを流したまま室温まで自然冷却し、得られた炭化物を乳鉢で 250 μm 以下に粉碎した後に蒸留水で十分に水洗し、一晚乾燥することで硫黄担持炭(BC-S)を得た。また、浸漬処理を行っていない竹粉末から同様の操作で竹炭(BC)を調製した。生成物について、比表面積を BET 比表面積測定装置(Macrosorb 1210、MOUNTECH)で、硫黄含有量を蛍光 X 線分析装置(XRF、Epsilon1、Malvern Panalytical)で、表面形状を走査型電子顕微鏡(SEM、JSM-6510A、JEOL)で、表面元素組成をエネルギー分散型 X 線分光器(EDS、EX-94300S4L1Q、JEOL)で、鉱物相を粉末 X 線回折装置(XRD、D8 ADVANCE、Bruker AXS)で調べた。

(2) 貴金属の回収

硫黄担持炭(BC-S)、竹炭(BC)、250 μm 以下に粉碎した竹粉末(BP)、市販の活性炭(AC、Wako)による強酸性溶液からの貴金属回収挙動を、以下の(a) - (d)のバッチ式吸着実験により調べた。貴金属溶液は、貴金属が塩酸中にクロリド錯体として溶解した強酸性(pH < 1)の溶液を用い、実際の廃棄物浸出液からの貴金属回収と近い条件で実験を行った。

(a) 20 - 1000 mg/L の Au 溶液、5 - 400 mg/L の Pd 溶液、5 - 100 mg/L のイリジウム(Ir)溶液、5 - 100 mg/L のルテニウム(Ru)溶液を用いて、吸着等温線を作成した。各試料(50 mg)を各溶液(40 mL)の入った 50 mL の遠沈管に加え、3 h の振盪を行った。振盪後、遠心分離し、上澄み液の pH を pH メーター(D-73、HORIBA)で、Au、Pd 濃度を原子吸光分析装置(AAS、AAnalyst200、PerkinElmer)で、Ir、Ru 濃度を誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-OES、Avio 500、PerkinElmer)で測定し、(1)式から Au、Pd、Ir、Ru の吸着量(q)を算出した。

$$q = (C_0 - C) V / w \quad (1)$$

ここで、 C_0 : 初期濃度(mg/L)、 C : 測定濃度(mg/L)、 V : 溶液体積(L)、 w : 試料重量(g)である。

(b) 100 mg/L の Au 溶液および 50 mg/L の Pd 溶液を用いて、吸着速度を調べた。各試料(20 mg)を Au 溶液(40 mL)または各試料(50 mg)を Pd 溶液(40 mL)の入った 50 mL の遠沈管に加え、0 - 3 h の振盪を行った。振盪後、遠心分離し、上澄み液の pH を pH メーターで、Au、Pd 濃度を AAS で測定し、(2)式から Au、Pd 回収率(R)を算出した。

$$R = (C_0 - C) / C_0 \times 100 \quad (2)$$

また、回収後の試料は XRD、SEM、EDS により分析した。

(c) 100 mg/L の Au と 100 - 5000 mg/L のアルミニウム(Al)、銅(Cu)、および 50 mg/L の Pd と 50 - 5000 mg/L の Al、Cu が共存する混合溶液を用いて、貴金属の吸着選択性を調べた。各試料(20 mg)を Au の混合溶液(40 mL)または各試料(50 mg)を Pd の混合溶液(40 mL)の入った 50 mL の遠沈管に加え、3 h の振盪を行った。振盪後、遠心分離し、上澄み液の pH を pH メーターで、各金属濃度を AAS で測定し、(2)式から回収率(R)を算出した。

(d) 携帯電話浸出液の模擬廃液からの Au、Pd 回収実験を行った。模擬廃液は、Au、Pd に対し高濃度の Cu、Al、クロム(Cr)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、亜鉛(Zn)が共存する強酸性溶液であり、それぞれ塩化物を溶解して調製した。組成を表 1 に示す。各試料(20 - 200 mg)を模擬廃液(40 mL)の入った 50 mL の遠沈管に加え、3 h の振盪を行った。振盪後、遠心分離し、上澄み液の pH を pH メーターで、各金属濃度を AAS で測定し、(2)式から回収率(R)を算出した。

表 1 模擬廃液の化学組成 (mg/L)

	Au	Pd	Al	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn
Content (mg/L)	160	5	5200	1400	6800	3400	64000	3500

in 1 mol/L HCl

(3) 貴金属回収後の硫黄担持炭の利用

貴金属回収後の硫黄担持炭の利用として太陽光の熱変換材料に着目し、水の蒸発実験を行った。Au 回収後の BC-S(BC-S-Au)、BC-S、AC、BC、BP(50 mg)と蒸留水(20 g)を発泡スチロールで囲んだシャーレに入れ、白熱光を 3h 照射した。電子天秤でシャーレ内の水の重量を測定し、式(4)を用いて水の蒸発率(e)を算出した。

$$e = (w_0 - w) / w_0 \times 100 \quad (4)$$

ここで、 w_0 : 初期重量(g)、 w : 測定重量(g)である。また、白熱光に代わり太陽光についても、同様に実験を行った。なお、BC-S-Au には、2.3(b)において、100 mg/L の Au 溶液を用いて 5 s の振盪を行った後、濾過、乾燥した試料を用いた。

4. 研究成果

(1) 硫黄担持炭の調製

BC-S、BC、BP、AC の比表面積と硫黄含有量を表 2 に示す。Na₂S 水溶液への浸漬と 800 °Cでの熱分解により、高比表面積・高硫黄含有量の BC-S が得られた。

表 2 比表面積と硫黄含有量

	比表面積 (m ² /g)	硫黄含有量 (wt.%)
BC-S	650.2	7.9
BC	179.3	0.4
BP	0.7	0.1
AC	1520.7	0.4

(2) 貴金属の回収

各試料の Au、Pd、Ir、Ru の吸着等温線を図 1 に示す。Au の吸着では、Au 濃度の増加に伴い吸着量は増加し、その後ほぼ一定となった。BC-S は AC とほぼ同様の吸着挙動を示し、BC、BP よりも高い吸着能を示した。BC-S による Au の最大吸着量は約 370 mg/g であった。また、対象となる廃棄物浸出液中の Au 濃度に近い 100 mg/L 以下の濃度域では、BC-S は AC よりも高い吸着能を示した。Pd の吸着では、Pd 濃度の増加に伴い吸着量は増加し、その後ほぼ一定となった。BC-S は AC、BC、BP よりも高い吸着能を示し、その最大吸着量は約 120 mg/g で AC の約 2 倍の吸着量を示した。Ir、Ru の吸着では、BC-S は AC、BC、BP よりも高い吸着能を示し、最大吸着量は約 12 mg/g であった。なお、いずれの場合も振盪後の溶液の pH は振盪前と変わらず 1 以下であり強酸性であった。一般に吸着材として用いられる市販のイオン交換樹脂の Amberlite IRC 718 と Duolite GT-73 における強酸性溶液からの Au の吸着容量はそれぞれ約 137 mg/g、約 115 mg/g、Pd の吸着容量はそれぞれ約 58 mg/g、約 28 mg/g であり、BC-S は高い貴金属吸着能を持つと言える。

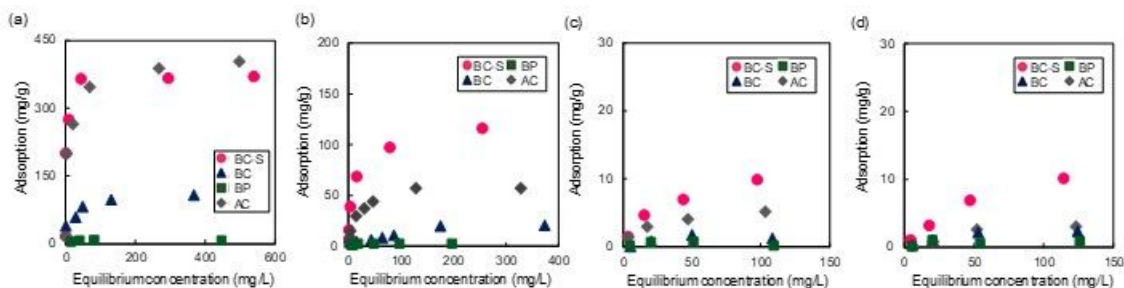


図 1 (a)Au、(b)Pd、(c)Ir、(d)Ru の吸着等温線

各試料の 100 mg/L の Au 溶液および 50 mg/L の Pd 溶液からの吸着速度を図 2 に示す。BC-S による Au 回収率は 5 s で約 70 %、10 min で約 95 %まで増加し、その後ゆるやかに 100 %まで増加した。BC-S による Au 回収速度は AC よりも速かった。BC-S による Pd 回収率は 5 s で 50 %以上に達し、その後ゆるやかに 100 %まで増加した。一方、AC による Pd 回収率は約 75 %でほぼ一定となった。なお、振盪後の溶液の pH は振盪前と変わらず 1 以下であり、強酸性であった。

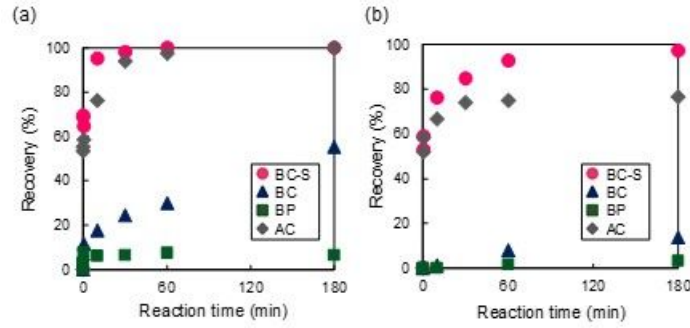


図2 (a) Au と(b) Pd の吸着速度

100 mg/L の Au 溶液および 50 mg/L の Pd 溶液からの回収前後の BC-S と AC の XRD 図を 図 3 に示す。Au、Pd 回収前の BC-S、AC では、ブロードなピークが見られた。振盪時間に依らず Au、Pd 回収後の試料では金属 Au、金属 Pd のピークが確認された。吸着後、Au、Pd は金属 Au、金属 Pd に還元され、また硫黄担持炭表面における Au、Pd の吸着・還元反応は迅速に起こると考えられる。

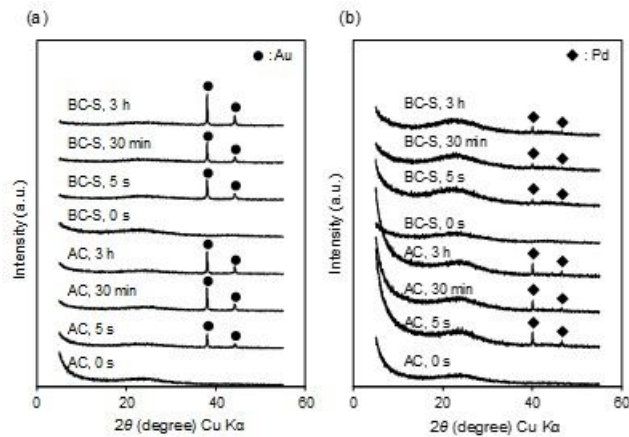


図3 (a) Au と(b) Pd の回収前後の XRD 図

100 mg/L の Au 溶液および 50 mg/L の Pd 溶液からの回収後の BC-S、AC の SEM 画像を 図 4 に示す。振盪時間に依らず、BC-S と AC の表面に白い粒子が観察され、EDS 分析より Au、Pd の成分が検出された。Au、Pd が金属粒子として炭化物表面に還元析出していると考えられる。BC-S と AC のいずれの場合でも、振盪時間の増加に伴い粒子の大きさが増大した。また、BC-S 表面では AC 表面と比べて Au、Pd がより小さな粒子として分散して析出していた。Au、Pd は炭化物表面において金属粒子として還元析出した後、凝集すると考えられ、BC-S では AC と比べて凝集が抑制されていると推察される。

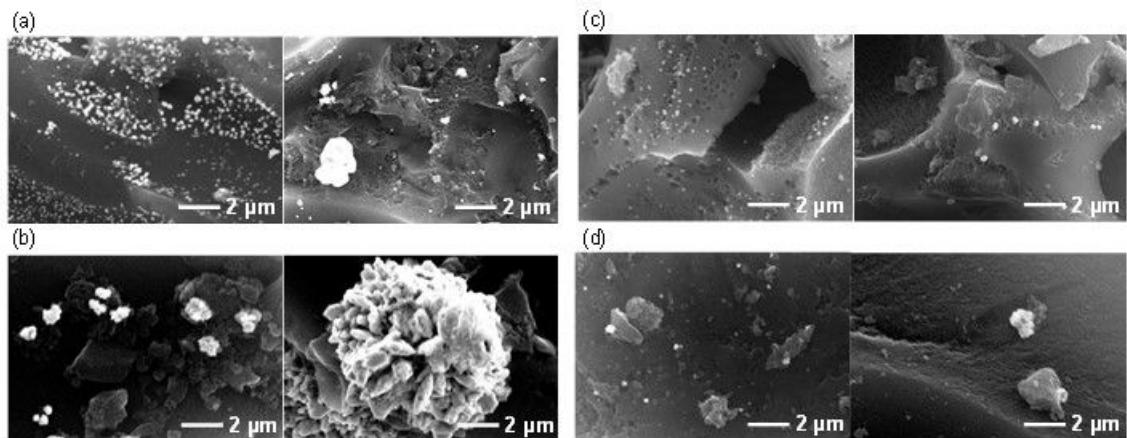


図4 5秒(左)と3時間(右)の反応後の試料の SEM 画像:
(a) BC-S、Au、(b) AC、Au、(c) BC-S、Pd、(d) AC、Pd

Au / (Al, Cu)、または Pd / (Al, Cu)の混合液における BC-S、AC の各金属の回収率を図 5 に示す。Au について、(Al, Cu) / Au 比が 1 - 10 の場合、BC-S と AC による Au 回収率は 100 % だったが、(Al, Cu) / Au 比の増加に伴い Au 回収率は減少した。(Al, Cu) / Au 比が 500 の場合、AC では Au 回収率が大幅に減少したが、BC-S では約 85 %、約 95 % の高い Au 回収率を示した。Pd について、(Al, Cu) / Pd 比の増加に伴い Pd 回収率は減少したが、BC-S は AC よりも高い Pd 回収率を示した。また、Al、Cu 回収率はいずれの場合でも非常に低い値を示した。高濃度の Al、Cu が存在する強酸性溶液において、BC-S は AC よりも高い貴金属選択性を持つと考えられる。なお、振盪後の溶液の pH は振盪前と変わらず 1 以下であり強酸性であった。

模擬廃液からの Au、Pd の回収率を図 6 に示す。BC-S による Au 回収率は 20 mg で約 50 %、100 mg で約 95 % であり、AC とほぼ同様の高い回収率を示した。BC-S による Pd あり、AC とほぼ同様の高い回収率を示した。BC-S による Pd 回収率は 200 mg で約 30 % を示し、AC、BC、BP より高い吸着能を示した。なお、いずれの場合も Al、Cr、Fe、Ni、Cu、Zn 回収率は約 0-5 % と低い値を示した。BC-S は AC よりも高い Pd 選択性をもち、強酸性の廃液から Au、Pd を選択的に回収できることが示唆された。なお、振盪後の溶液の pH は振盪前と変わらず 1 以下であり強酸性であった。

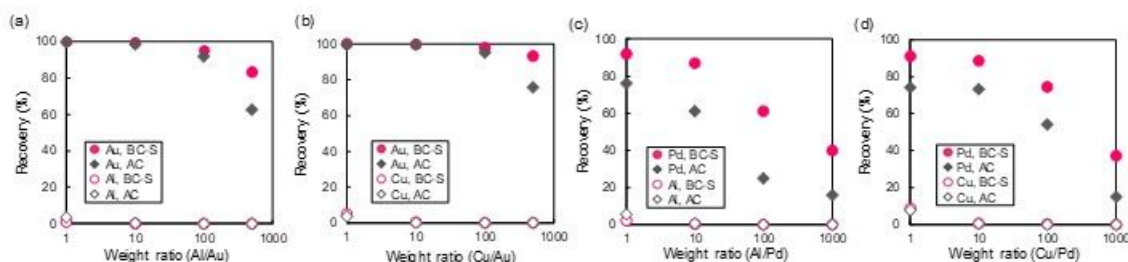


図 5 混合溶液からの各貴金属回収率: (a) Au/Al、(b) Au/Cu、(c) Pd/Al、(d) Pd/Cu

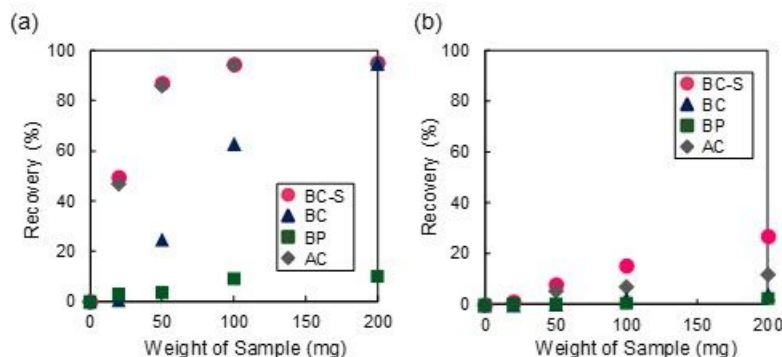


図 6 模擬廃液からの(a)Au と(b)Pd の回収率

(3) 貴金属回収後の硫黄担持炭の利用

白熱光の照射による水の蒸発率を図 7 に示す。蒸発率は炭化物の添加によって増加し、BC-S-Au が最も高く、次いで BC-S > AC ≈ BC の順に高かった。太陽光においても、同様の傾向が見られた。硫黄の付加、Au の還元担持により炭化物の熱伝導性や光熱変換能が高まり、水の蒸発量が増加したと考えられる。これより、貴金属回収後の硫黄担持炭を、太陽光熱変換材や熱伝導材として利用でき、海水淡水化などに応用できる可能性が示唆された。

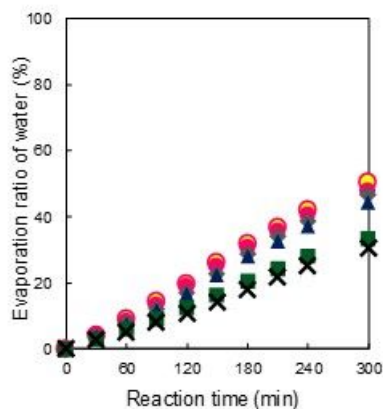


図 7 水の蒸発率

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 T. Wajima	4. 巻 11
2. 論文標題 Removal of hydrogen sulfide gas using agricultural wastes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 International Journal of Chemical Engineering and Applications	6. 最初と最後の頁 63-66
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.18178/ijcea.2020.11.2.781	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 T. Wajima	4. 巻 19
2. 論文標題 Lead Immobilization in Artificial Contaminated Soil Using Sulfur-Impregnated Carbonaceous Bamboo	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 International Journal of Geomate	6. 最初と最後の頁 69-75
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.21660/2020.76.9298	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 T. Wajima	4. 巻 8
2. 論文標題 Carbonaceous adsorbent derived from sulfur-impregnated heavy oil ash and its lead removal ability from aqueous solution	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Processes	6. 最初と最後の頁 1484
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/pr8111484	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 橋川遼人、和嶋隆昌
2. 発表標題 竹から調製した硫黄担持炭による強酸性溶液からの金回収
3. 学会等名 化学工学会秋田大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ryoto Hashikawa, Takaaki Wajima
2. 発表標題 Recovery of gold from strong acidic solution using sulfur-impregnated carbonaceous bamboo,
3. 学会等名 The ninth International Conference on Materials Engineering for Resources (ICMR2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 橋川遼人、和嶋隆昌
2. 発表標題 竹の炭化物による貴金属回収挙動
3. 学会等名 資源・素材学会春季大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関