## 平成 25 年度

# 環境研究総合推進費補助金 研究事業

### 総合研究報告書

# 硫化処理した廃棄物系バイオマスを用いためっき廃液から の高選択的レアメタル分離回収技術の開発

(3K113029)

# 平成 26 年 3 月

# 千葉大学 和嶋 隆昌

補助事業名 環境研究総合推進費補助金研究事業(平成23年度~平成25年度)

所管 環境省

国庫補助金 11,624,085 円(複数年度の総計)

- 研究課題名 硫化処理した廃棄物系バイオマスを用いためっき廃液からの 高選択的レアメタル分離回収技術の開発
- 研究期間 平成 23 年 4 月 1 日 ~ 平成 25 年 3 月 31 日
- 研究代表者名 和嶋 隆昌(千葉大学)

# 目 次

総合研究報告書概要 ····································
本文
第1章 緒論
1.1 研究背景   ····································
1.2 研究目的
第2章 製紙スラッジからの硫黄処理吸着材の作成と評価・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・10
2.1 緒言
2.2 実験方法
2.3 結果と考察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・13
2.4 結言 ···································
第3章 重油灰からの硫黄処理吸着材の作成と評価
3.1 緒言
3.2 実験方法
3.3 結果と考察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
3.4 結言
第4章 廃棄物系バイオマスからの硫黄処理吸着材の作成と評価 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・34
4.1 緒言
4.2 実験方法
4.3 結果と考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
4.4 結言
第5章 結論
参考文献 ······ 48
研究発表
論文発表
学会等発表
知的財産権の取得状況 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
【研究概要図】 ····································
【英文概要】

#### 環境研究総合推進費補助金研究事業総合研究報告書概要

研究課題名:硫化処理した廃棄物系バイオマスを用いためっき廃液からの 高選択的レアメタル分離回収技術の開発

研究番号 : 3K113029

国庫補助金清算所要額:11,624,085 円(複数年度の総計)

**研究期間:** 平成 23 年 4 月 1 日 ~ 平成 26 年 3 月 31 日

研究代表者名: 和嶋 隆昌(千葉大学)

#### 研究目的

近年、電子機器や自動車産業などの発展に伴い金属めっき表面処理が多く行われており、使用済みの めっき廃液が大量に発生している。めっき廃液は、現在、中和凝集沈殿法を用いて混合スラッジとして 処理されており、有価金属である銅、亜鉛やニッケル、モリブデン等のレアメタルを大量に含んでいる が、クロム等の有害重金属も含んでいるため、有害で処理困難な廃棄物として埋立処分されている。産 業廃棄物処理場の容量は年々逼迫しており、めっきスラッジの削減と有効利用技術の開発が急務となっ ている。現在、我が国は、レアメタルをはじめとする多くの金属資源を国外からの輸入に依存しており、 使用済み家電・工業製品から金属を溶出させた液や廃水中に含まれる金属資源を効率的に選択・濃縮・ 回収する技術の開発は重要な課題である。申請者は、これまでの研究で、ヤシ殻や石炭を原料として硫 化水素雰囲気で炭化処理を行うことで硫黄を担持した吸着材を作成し、活性炭に比べて高選択的・高容 量で亜鉛、鉛などの金属を吸着する性能をもつことを見出した。本研究では、廃木材、製紙スラッジな どの廃棄物系バイオマスから同様の方法で、重金属に対して高選択性・高吸着容量・高吸着速度を有す る金属吸着材を製造し、これを用いてめっき洗浄廃液などの様々な金属を含む溶液からレアメタルを選 択的に分離・回収する処理プロセスを検討する。

#### 研究方法

1) 製紙スラッジからの硫黄処理吸着材の作成と評価

製紙スラッジを原料として硫黄処理吸着材を作成し、硫黄処理の還元温度と重金属吸着能の関係、各 種重金属への吸着能とpH 依存性、ニッケル・鉛への吸着能・吸着速度を検討した。

2) 重油灰からの硫黄処理吸着材の作成と評価

重油灰を原料として K<sub>2</sub>S 溶液を用いた硫黄処理吸着材と KOH 溶液を用いたアルカリ処理吸着材を作成し、還元温度と硫黄含有量、比表面積、重金属吸着能の関係の比較・検討および、得られた硫黄処理吸着材の鉛の吸着能、銅-鉛-亜鉛混合液での分離吸着能を検討した。

3) 廃棄物系バイオマスからの硫黄処理吸着材の作成と評価

廃棄物系バイオマスとして稲わら、もみ殻、杉皮を原料として、K<sub>2</sub>S 濃度、浸漬時間などによる硫黄 処理吸着材の物性への影響、各種金属への吸着量、ニッケルメッキ廃液への利用を検討した。

吸着材の作成と評価は以下の実験手順で行った(Fig. 1)。

① 前処理

製紙スラッジは乾燥後 500 µ m 以下に粉砕・分級した後、塩酸により洗浄を行った。重油灰は、乾燥器 にて一晩乾燥を行った。本研究では、秋田県内で発生したもみがら、稲わら、杉皮をバイオマス廃棄物 として用いた。稲わらと杉皮は、はさみを利用して1 cm 角に切り、もみがらは1 cm 程度の粒状であっ たのでそのまま用い、それぞれの試料は水道水にて水洗し、十分に乾燥させて使用した。

② 硫黄添加処理

前処後の試料を K<sub>2</sub>S 溶液に一定時間浸漬した後に、ろ過・乾燥させ硫黄を充填した試料を調製した。 ③ 還元処理

硫黄を充填した試料をセラミックボードに入れ、内径 0.45 mm、 長さ1mの透明石英管内に設置した。 その後、管内に N<sub>2</sub> ガスを 1.0 L/min で 30 min 流すことで管内を窒素雰囲気に置換した。N<sub>2</sub> ガスを 1.0 L/min で流したまま昇温時間を約1h、 設定温度を 100~1000 °C、 保持時間を1hに設定した管状炉で加熱処 理を行った。加熱後、室温まで自然放冷し、還元処理した試料を調製した。

④ 水洗

還元処理した試料を蒸留水に添加後、攪拌し、吸引ろ過を行い、乾燥させ最終の試料を生成物として調 製した。



Fig. 1 Flow chart of preparation of sulfur-impregnated adsorbent.

また、得られた生成物の重金属イオンの吸着は、調製した各種重金属水溶液に得られた生成物を加え、 振盪器による振盪や撹拌器による撹拌を行い、吸着実験を行った。実験前後における溶液中の重金属濃 度を測定し、重金属吸着能(q)、重金属除去率(R)を算出し生成物の吸着性能の評価を行った。吸着量は以 下の式により計算した。

 $q = (C_o - C_e) V/w$ 

 $q : 重金属吸着量 (mmol/g)、C_o: 重金属初期濃度 (mmol/L)、C_e: 吸着実験後の重金属濃度 (mmol/L)、w: 吸着材の重量 (g)$ 

また、除去率は以下の式により計算した。

 $R = (M_o - M_e) / M_o \times 100$ 

R :重金属除去率 (%)、M<sub>o</sub>:重金属初期濃度 (mmol/L)、M<sub>e</sub>:吸着実験後の重金属濃度 (mmol/L)

#### 結果と考察

1) 製紙スラッジからの硫黄処理吸着材の作成と評価

製紙スラッジの各処理工程における生成物の様子を Fig. 2 に示す。製紙スラッジ(Fig. 2(a))、酸処理後の製紙スラッジ(Fig. 2(b))、硫黄浸漬後の製紙スラッジ(Fig. 2 (c))はほとんど様子が変わらないが、還元処理後の生成物は炭化し炭素材料となっていることが確認された(Fig. 2 (d))。

各処理温度における製紙スラッジから作成した吸着材の鉛、ニッケルの除去能を Fig. 3 に示す。鉛、ニッケルとも 400°C で最も高い除去率を示した。



Fig. 2 Photos of (a) PS, (b) PS-W, (c) PS-WS and (d) Product-S800.



各処理温度で得られた Product-SW の FT-IR スペクトルを Fig. 4 に示す。処理温度が 100 - 400 °C のスペ クトルでは、1200 - 1050 cm<sup>-1</sup>付近に =C=S に関するピークが確認された。しかし、500 °C 以上の処理を 施した生成物では確認されなかった。これより、Product-SW の重金属除去能には、この官能基に関係す ると考えられる。各処理温度で得られた Product-SW の比表面積を Fig. 5 に示す。比表面積は 0 - 300 °C の 処理温度では 5 m<sup>2</sup>/g 程度であるが、400 °C で 40 m<sup>2</sup>/g まで急激に増加し 600 °C 以上では 60 m<sup>2</sup>/g 程度でほ ぼ一定となった。これらの結果から、重金属吸着に関係すると考えられる硫黄官能基が存在し比表面積 が高くなる 400 °C で最もよい重金属吸着材が得られると考えられる。



Fig. 4 FT-IR spectra of Product-SW100 - 1000.



Fig. 5 Specific surface areas of Product-SW100 - 1000.

調製された Product-SW400 と比較として用いた市販の活性炭(Wako)の各重金属に対する吸着能を Fig. 6 に示す。活性炭の重金属吸着能では、10%以上の除去率を示したのが  $AsO_4^{3}$ : 18.3%、 $VO_4^{3}$ : 14.3%、 $MoO_4^{2}$ : 50.7%、 $Cr_2O_7^{2}$ : 48.5%の4種類のみであり、他はすべて10%以下の値を示した。一方、 Product-SW400 では、 $Zn^{2+}$ : 47.3%、 $Cu^{2+}$ : 24.0%、 $Ni^{2+}$ : 66.7%、 $Pb^{2+}$ : 71.7%、 $Co^{2+}$ : 33.3%、 $Fe^{3+}$ : 25.0%と活性炭が10%以下だった金属イオンに対しても吸着能が高いことがわかった。これらのことより、めっき廃液中に含まれる亜鉛、銅、鉛、ニッケルなどの回収に利用できる可能性が示唆された。



Fig. 6 Removal abilities of commercial activated carbon and Product-SW400 for various ions.

製紙スラッジから作成した重金属吸着材の水溶液中における鉛の吸着挙動を Fig. 7 に示す。吸着剤を投入後、約1時間程度で約0.6 mmol/g に達し、その後ほぼ一定になった。このことより、生成物の重金属吸着速度は早いと考えられる。また、この結果を Lagergren の擬二次反応速度式モデルを用いて解析を行った結果、擬二次反応速度式に従うことがわかった。

製紙スラッジから作成した重金属吸着材の水溶液中におけるニッケルの吸着等温線を Fig. 8 に示す。 Ni 濃度が高くなるにつれて吸着材の吸着量は増加し、約 0.6 mmol/g でほぼ一定になった。この結果を、 Langmuir 吸着等温線モデルと Freundlich 吸着等温線モデルを用いて解析した結果、相関係数は、Langumir model: 0.95 > Freundlich: 0.81 であり吸着材の吸着反応は Langmuir モデルに従うと考えられる。また、最 大吸着量は、0.63 mmol/g であり、吸着材 1 g で 37 mg のニッケルを吸着できることがわかった。 製紙スラッジから作成した重金属吸着材の水溶液中における各重金属に対する吸着能の pH 依存性を Fig. 9 に

示す。平衡 pH により吸着能が高い重金属が異なり pH の増加とともに、Fe  $\rightarrow$  Pb  $\rightarrow$  Cu  $\rightarrow$  Zn  $\rightarrow$  Ni の順に 吸着能が高くなった。このことより、pH により各重金属を分離吸着回収できる可能性が示された。



Fig. 7 Lead adsorption on the adsorbent.



Fig. 8 Isotherm plot for nickel adsorption on the adsorbent.



Fig. 9 pH dependence on the adsorbent for heavy metal ions.

#### 2) 重油灰からの硫黄処理吸着材の作成と評価

重油灰に硫黄処理を施し熱分解処理を行い吸着材(HOA-S)の作成を行った。比較として硫黄処理の代わりにアルカリ処理を施し熱分解処理を行った吸着材(HOA-KOH)を作成し物性を比較した。

重油灰に硫黄溶液で処理をした試料とアルカリ溶液で処理した試料を 100 - 1000 ℃ で熱分解処理し得 られた生成物の鉛除去能を Fig. 10 に示す。硫黄処理した重油灰を熱分解処理した生成物の鉛除去能は、 熱分解処理温度が 300 ℃ まで上昇し(除去率: 100 %)、その後、600 ℃ まで減少した。600 ℃ 以上の熱分 解温度の生成物の鉛除去率は 30 - 40 %程度の除去率になった。一方で、アルカリ処理した重油灰からの 生成物は、100 ℃ の熱分解生成物の鉛除去率が 20 %程度と低く、さらに、熱分解温度が 600 ℃ まで上昇 するにつれて生成物の鉛除去率は減少した。また、600 ℃ 以上の熱分解温度の生成物の鉛除去率は 20 % 程度の除去率になった。このことより、硫黄処理を施すことでアルカリ処理に比べて高い鉛除去能を持 つ生成物が得られ、300 ℃ の熱分解で最も高い除去能を持つ生成物が得られることがわかった。

硫黄処理を行った重油灰に 300 ℃ で熱分解を施した生成物の鉛の吸着等温線を Fig. 11 に示す。鉛濃度 が高くなるにつれて吸着材の吸着量は増加し、約 0.7 mmol/g でほぼ一定になった。この結果を、Langmuir 吸着等温線モデルと Freundlich 吸着等温線モデルを用いて解析した結果、相関係数は、Langumir model: 0.955 > Freundlich: 0.789 であり吸着材の吸着反応は Langmuir モデルに従うと考えられる。また、最大吸 着量は、0.87 mmol/g であり、吸着材 1 g で 180 mg の鉛を吸着できることがわかった。

硫黄処理を行った重油灰に 300 °C で熱分解を施した生成物を用いて  $Zn^{2+}$ 、  $Cu^{2+}$ 、  $Pb^{2+}$ 混合溶液におけ る重金属除去能とその pH 依存性を調べた。結果を Fig. 12 に示す。混合溶液は pH 4 程度であるが生成物 の添加により酸性になる傾向が見られた。生成物は、 pH 3 – 6 の範囲では  $Pb^{2+}$ と  $Cu^{2+}$ に対して吸着能を示 し、 $Zn^{2+}$ に対しては吸着能を示さなかった。3 種類の金属イオンの中では  $Pb^{2+}$ に対して最も吸着能を示し ており、 pH 3 – 4 では  $Pb^{2+}$ のみが除去され、 pH の上昇とともに除去率も上昇した。一方で、 $Cu^{2+}$ では pH 3 – 4.5 付近では吸着能を示さないが、 pH 4.5 以上で吸着能を示し除去率が増加する傾向が確認された。 今回の pH 範囲では  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$ であり、各種重金属イオンの吸着には pH 依存性が確認された。こ れにより、各種金属を分離吸着できる可能性が期待される。





1



Fig. 10 Lead removal of the adsorbent from HOA-S and HOA-KOH.

Fig. 11 Isotherm plot for leadFig.adsorption on the adsorbent.adso

Fig. 12 Removal of the adsorbent for  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  in the mixed solution.

3) 廃棄物系バイオマスからの硫黄処理吸着材の作成と評価

各原料と硫黄浸漬後の試料および各熱分解処理温度で得られた生成物の Ni 除去能を Fig. 13 に示す。原料の もみがらは全く Ni 除去能を示さないが、稲わらは約 20 %、杉皮は約 10 %の除去能を示した。その後、硫黄の 浸漬により、もみがらは約 20 %、稲わらは約 35 %、杉皮は約 55 %の除去能まで上昇し、300 - 400 ℃で熱分 解処理することで、さらに除去能が向上した。最も高い除去能は、もみがらは 300 ℃で約 60 %、稲わらと杉 皮は 400 ℃で約 80 %と 85 %を示した。

最も吸着能が高かった生成物を用い、秋田県の企業より廃出された Ni めっき洗浄廃液を使用して、実際の Ni めっき廃液に対する得られた生成物の Ni 除去能を調べた。Ni 洗浄廃液の化学組成を Table 1 に示す。Ni 洗 浄廃液は Ni を希薄に含みリン酸イオンを多く含んでいる。生成物を 0.05g 用いて 10 mL の Ni 洗浄廃液を処理 した結果、すべて Ni 除去率は 100 %を示した。この結果から、得られる生成物は Ni 洗浄廃液に対しても Ni 吸着能を示すことが明らかになった。



Table	1	Chemical	composition	and	pН	of
Ni wa	sh	ing solutio	n.			

	Ni washing solution (mmol/L)
Ni	0.2
Fe	0.007
Р	2.2
pН	6.3

Fig. 12 Removal ability of nickel from aqueous solution using raw materials, sulfur-treatment materials and the product pyrolyzed at various temperatures.

#### 環境政策への貢献

現在、めっき廃液は主に中和凝集沈殿法によってスラッジ化されて、有害で処理困難な廃棄物として 埋立処分されている。めっき廃液には、銅、鉛、亜鉛などの有価なベースメタルとともにニッケルなど のレアメタルが高濃度で含まれることが多いが分別が難しく、混合スラッジとして排出せざるを得ない のが現状である。本研究では、もみ殻、杉皮など農業、林業などから大量に排出されている廃棄物系バ イオマスに硫化処理を施すことで簡易に重金属吸着材を作成することに成功しており、現在、各金属元 素への吸着挙動を解析している。吸着挙動の違いを用いてめっき廃液から主要含有金属ごとに分離・回 収することが可能となれば、スラッジ発生量を減少させ、スラッジ中の有価金属を選択的に回収できる と考えられる。これにより、国土の狭い我が国における最終処分場の延命、環境保全のみならず、資源 の乏しい我が国における金属資源の確保に貢献できると期待される。

#### 研究成果の実現可能性

廃棄物系バイオマスは大量に安価に手に入り、硫黄添加に用いる硫黄も浸漬に繰り返し使用すること が可能と考えられ、また、300-400 ℃ 程度の比較的低温での処理であるため、重金属吸着材の製造プロ セスや廃水からの金属回収プロセスの実現が期待できる。実際のめっき廃液処理に利用するためには輸 送費等が問題となるため、現地で廃棄物系バイオマスを重金属吸着材に処理できる簡易な装置と処理す るめっき廃液の発生地、製錬所の距離が実現のための重要なポイントとなると考えられる。

#### 結論

産業廃棄物である製紙スラッジ、重油灰と廃棄物系バイオマスである稲わら、もみ殻、杉皮に硫黄処 理と還元処理を施し重金属吸着材の作成を行い、その評価を行った。その結果、以下のようなことがわ かった。

・製紙スラッジに硫黄処理を施すことで重金属吸着能の高い吸着材が作成できた。還元処理温度が400℃ で鉛、ニッケルに対して最も高い除去能を示し、様々な重金属、特に遷移金属に対して市販の活性炭よ り高い除去能を示した。さらに、鉛、ニッケル水溶液を用いて調べた結果、吸着速度が速く、吸着容量 も大きいことがわかった。また、pHにより各重金属に対する吸着能が異なることがわかった。

・重油灰を硫化カリウム溶液に浸漬することで重油灰中に硫黄を含有させることができ、熱分解処理することで従来のアルカリ処理により得られた吸着材よりも鉛に対して高い重金属吸着能を持つ吸着材を作成することができた。また、300 °C で熱分解処理した生成物が最も高い吸着能を示し、鉛に対して高い選択性を示した。 $Pb^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ に対しては pH 3 – 6 の範囲で  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$ の順に吸着能を示し、各種金属イオンに対する吸着能の pH 依存性が確認された。

・廃棄物系バイオマスである稲わら、もみ殻、杉皮から高い重金属吸着能をもつ吸着材を作成可能な条件は、熱分解処理温度:もみがらが 300 °C、稲わらと杉皮が 400 °C であり、浸漬する K<sub>2</sub>S 溶液濃度:1 mol/L、 浸漬時間:1時間で十分であることが分かった。また、生成物による Ni 洗浄廃液からの Ni の吸着も可能 であることが明らかになった。

以上のように、本研究によって硫黄処理を用いて様々な廃棄物から重金属吸着材を作成でき、得られ た吸着材は重金属に対する高い分離吸着性能を持ち、得られた吸着材を用いてニッケルメッキ洗浄廃液 からニッケルを回収できることがわかった。

7

#### 第1章 緒論

#### 1.1 研究背景

資源の乏しい我が国において、有価金属を様々な廃水から分離・濃縮・回収し再利用する技術の開 発は重要な課題である。廃水からの重金属の回収方法としては、水酸化物沈殿法、イオン交換樹脂 法、膜分離法などが挙げられる。しかしながら、水酸化物法では、必要な捕集剤や中和剤の量が膨 大であること、イオン交換樹脂法では、イオン交換樹脂が高価であること、膜分離法では、長期間 の使用により膜表面が目詰まりすること、微生物汚染されることなど、コストや手間がかかること が問題として存在し、大量な廃水の処理と資源回収を考慮するといずれも高コストな方法である。 このような背景から、効率的な処理・回収方法として安価な吸着材を用いた吸着法による処理方法 が期待されている。

低コストで効率的な廃水処理方法として、活性炭を用いた吸着法が挙げられる。活性炭はヤシガ ラ、石炭など種々の炭素原料から安価に大量に生産することが可能であり、その製造方法や利用に 関する様々な研究・開発が行われている<sup>[1-3]</sup>。利点としては、炭素原料として有機系廃棄物が利用可 能であること、低コストで大量生産が可能であることなどがあり、そのため、活性炭による廃水処 理に関する多くの報告がある<sup>[4-12]</sup>。しかしながら、活性炭は非極性物質で主に有機化合物の吸着を目 的としているため、金属イオンなどの極性物質の吸着には不向きであることが知られている。その ため、活性炭による重金属処理のためには、この重金属除去能の向上が望まれる。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目的としており、そこで、重金属吸着を目的とした吸着 剤を安価かつ簡易に製造する従来の活性炭製造プロセスとは異なった新たなプロセスが望まれる。 そのような中で、著者は重金属と反応性の高い硫黄に着目し、ヤシガラ、石炭を原料として、H<sub>2</sub>S

ガスや K<sub>2</sub>S 粉末を用いた処理により亜鉛、鉛などの重金属イオンに対し市販の活性炭に比べて大きな吸着能・保持能を持つことを明らかにしてきた<sup>[13-15]</sup>。この硫黄処理を用いて有機系廃棄物、特に 発生量が多い廃棄物系バイオマスから重金属吸着材を作成することで廃水からの金属資源の回収を 可能とする重金属処理プロセスが期待できると考えた。

一方で、金属資源回収・処理が望まれている廃水として、めっき廃液が挙げられる。めっき廃水 に含まれる重金属イオンは、銅、鉛、亜鉛などのベースメタルとともにニッケルなどのレアメタル など貴重な資源が多い。現在、めっき廃水の処理としては、アルカリを加えて水酸化物の形で分離 する水酸化物法で処理することが多いが、生成するスラッジは様々な重金属の混合物であるため再 資源化に適さず、最終的に埋め立て処分されている。一部では、アメリカ、ドイツなどで利用され ているイオン交換法を利用しているが、重金属イオンを吸着したイオン交換樹脂を酸で溶離・再生 しても、溶離液には、余剰の酸が多量に混入し、酸と重金属の分離が必要となるため、溶離液中の 重金属がほとんど再資源化されず、結局はほとんどの場合においてアルカリ凝集沈殿処理され、埋 め立てられている。このようにスラッジを生成させ、埋め立て処分している現状は、資源を無駄に しているとともに、埋め立て処分場においてスラッジ中の重金属が酸性雨で徐々に溶出して環境汚 染に進展する恐れが十分に考えられる。また、国土の狭い我が国の埋立処分場を逼迫しており、新 たな解決策が求められている。

8

#### 1.2 研究目的

近年、電子機器や自動車産業などの発展に伴い金属めっき表面処理が多く行われており、使用済 みのめっき廃液が大量に発生している。めっき廃液は、現在、中和凝集沈殿法を用いて混合スラッ ジとして処理されており、有価金属である銅、亜鉛やニッケル、モリブデン等のレアメタルを大量 に含んでいるが、クロム等の有害重金属も含んでいるため、有害で処理困難な廃棄物として埋立処 分されている。産業廃棄物処理場の容量は年々逼迫しており、めっきスラッジの削減と有効利用技 術の開発が急務となっている。現在、我が国は、レアメタルをはじめとする多くの金属資源を国外 からの輸入に依存しており、使用済み家電・工業製品から金属を溶出した液や廃水中に含まれる金 属資源を効率的に選択・濃縮・回収する技術の開発は重要な課題である。申請者は、これまでの研 究で、ヤシ殻や石炭を原料として硫化水素雰囲気で炭化処理を行うことで硫黄を担持した吸着材を 作成し、活性炭に比べて高選択的・高容量で亜鉛、鉛などの金属を吸着する性能をもつことを見出 した。本研究では、廃木材、製紙スラッジなどの廃棄物系バイオマスから同様の方法で、重金属に 対して高選択性・高吸着容量・高吸着速度を有する金属吸着材を製造し、これを用いてめっき洗浄 廃液などの様々な金属を含む溶液からレアメタルを選択的に分離・回収するプロセスを検討する。

#### 第2章 製紙スラッジからの硫黄処理吸着材の作成と評価

#### 2.1 緒言

製紙スラッジは製紙工場から大量に排出される産業廃棄物である。製紙スラッジの大部分は焼却 され、焼却灰として埋め立て処分されているが、最終処分場の枯渇問題が深刻化している現在、製 紙スラッジの有効利用が求められている。製紙スラッジの主成分は再生困難になったセルロース、 ヘミセルロースなどの繊維状の有機物である。廃棄物である有機物を有効利用する方法として有機 系廃棄物を原料とした活性炭の製造が挙げられる。

環境中の重金属は、人に健康被害を及ぼす最も重要な汚染物質である。そのため、近年、重金属 に対する規制は厳しくなっている。重金属の除去方法としては、水酸化物法、イオン交換樹脂法、 膜分離法などが挙げられるが、大量な廃水の処理にはいずれも高コストな方法であり、低コストで 重金属処理を行う方法が望まれている。そのような中で、我々は石炭に硫黄添加処理を施した硫黄 添加炭による重金属イオンの吸着について検討し、硫黄添加炭が市販の活性炭より、亜鉛、鉛、カ ドミウムなどの重金属イオンに対し大きな吸着能・保持能を持つことを明らかにしてきた。この硫 黄処理を用いて廃棄物から重金属吸着剤を作成することで低コストかつ資源の有効利用を可能とす る重金属処理プロセスが期待できる。

そこで、本研究では紙のリサイクルにおいて排出される産業廃棄物である製紙スラッジを原料と して、硫黄処理による重金属吸着剤の作成を試みた。

#### 2.2 実験方法

#### 2.2.1 試料

実験には、佐賀県の製紙工場より排出された製紙スラッジを乾燥器で十分に乾燥させ、乳鉢で粉 砕する工程を数回繰り返した後に、篩にかけ、500 µm 以下に分級した試料を用いた。

#### 2.2.2 硫黄処理吸着材の作成

吸着材の調製は、前処理である塩酸処理、硫黄処理プロセスである硫黄添加処理と熱分解処理を 行い、最後に試料を蒸留水にて洗浄して試料を調製した(Fig. 2-1)。まず、前処理として製紙スラッ ジ(PS)中に多く含まれている無機成分を除去するために塩酸にて処理をおこなった。10gの製紙スラ ッジ(PS)を5 mol/L に調整した HCl 溶液100 mL にいれ、マグネチックスターラーで24 h 攪拌し た。その後、吸引濾過し、80 °C の乾燥器中で24 h 乾燥することで無機成分が除去された試料(PS-W) を調製した。次に、無機成分を除去し有機成分を多く含む製紙スラッジに硫黄成分を添加するため、 前処理をして得られた PS-W に対して K<sub>2</sub>S 溶液にて処理を行った。10 g の PS-W を 1 mol/L に調整し た K<sub>2</sub>S 溶液 100 mL にいれ、マグネチックスターラーで24 h 攪拌した。その後、吸引濾過し、80 °C の乾燥器中で24 h 乾燥することで硫黄を添加した試料(PS-WS)を調製した。このようにして調製し た PS-WS に熱分解処理を行った。用いた実験装置図を Fig. 2-2 に示す。硫黄処理後の PS-WS 1 g を セラミックボードに入れ、内径 0.45 mm、長さ 1 m の透明石英管内に設置した。その後、管内に N<sub>2</sub> ガスを 1.0 L/min で 30 min 流すことで管内を窒素雰囲気に置換した。N<sub>2</sub>ガスを 1.0 L/min で流したま ま昇温時間を約 1 h、設定温度を 400 °C、保持時間を 1 h に設定した管状炉で熱分解処理を行った。 熱分解処理後、室温まで自然放冷し、熱分解処理した試料(Product-S)を調製した。1 g の Product-S を 350 mLの蒸留水に入れ、その後、攪拌し、吸引ろ過を行い、80 ℃の乾燥器中で乾燥させ最終試料 (Product-SW)を調製した。また、硫黄添加の影響を明確にするため、PS-W に対して同様の還元処理 を行った Product-noS を作成し比較した。



Fig. 2-1 Flow chart of adsorbent preparation.



Fig. 2-2 Experimental apparatus for pyrolysis.

2.2.3 重金属吸着能の評価

各種重金属への吸着能評価

得られた生成物の重金属イオン吸着能は、以下のように調べた。10 mmol/L に調製した各種重金属 水溶液を用いて吸着実験を行った。各試料 0.1 g と各重金属水溶液 10 mL を 50 mL の遠沈管に加え、 振盪器にて 24 h 振盪した。その後、遠心分離を行い、上澄み溶液中の重金属濃度を測定し、重金属 除去率を算出した。除去率の計算式は以下に示す。

 $R = (M_o - M_e) / M_o \times 100$ 

- *R* : 重金属除去率 (%)
- *M<sub>o</sub>*: 重金属初期濃度 (mg/L)

M<sub>e</sub>: 吸着実験後の重金属濃度 (mg/L)

なお、すべての実験による pH 変化は小さく除去に大きく影響を与えない範囲であった。

②鉛の吸着速度

50 mg の生成物を 100 mL の 1 mM Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液に添加し、室温にてマグネティックスターラーで 撹拌した。撹拌中、溶液の一部(2 mL)を採取し、メンブランフィルターでろ過した濾液を測定し、 鉛の吸着挙動を調べた。測定した Pb 濃度から以下の式により所定時間における Pb 吸着量を計算し た。

 $q = (C_o - C_e) V / w$ 

- *q* : 重金属吸着量 (mmol/g)
- $C_o$ : 重金属初期濃度(mmol/L)
- $C_e: 吸着実験後の重金属濃度(mmol/L)$
- w: 吸着材の重量 (g)
- また、実験前後の溶液の pH を pH メーターで測定した。

③ ニッケルの吸着容量

0.1gの生成物を10 mLの1-20 mM Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液とともに 50 mLの遠沈管に投入し、室温で振盪 器にて 72 h 振盪した。振盪後、遠心分離を行い、上澄み溶液中の Ni 濃度を測定した。測定した Ni 濃度から前述と同様の計算により生成物の Ni 吸着量を計算した。また、実験前後の溶液の pH を pH メーターで測定した。

④ 重金属吸着能の pH 依存性

Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>について各水溶液を調整し各重金属に対する 吸着能のpH 依存性を調べた。各溶液は5 mM の濃度に調整し、硝酸により初期 pH を 1 – 7 に調整 して実験を行った。調整した各溶液 10 mL と生成物 0.1 g を 50 mL の遠沈管に投入し、室温で振盪器 にて 24 h 振盪した。振盪後、遠心分離を行い、上澄み溶液中の各金属濃度を測定した。測定した金 属濃度から以下の計算により各 pH における生成物の重金属除去率を①と同様の方法で計算した。ま た、実験前後の溶液の pH を pH メーターで測定した。

#### 2.3 結果と考察

作成工程における各試料の鉱物組成と化学組成を Fig. 2-3、Table 2-1 に示す。

PS は炭素含有量が 15%あるが無機物のピークが大きく有機物のピークは同定できなかった。炭素 含有量は還元処理を施す前は、15-18%とほぼ同じ含有量であったが、還元処理を施すことで約半 分の 8.3%なり、その後の処理では変わらなかった。このことより、一連の処理により PS 中の約半 分の炭素成分が吸着材の炭素成分として残ることがわかった。

無機成分の変化に着目すると、PS は Calcite (CaCO<sub>3</sub>)、Kaolinite (Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>)、Talc (Al<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>8</sub>)からなり、主に Ca、Si、Al を含んでいるが、PS を HCl により洗浄した PS-W は Calcite のピークが消失し、Ca の含有量が 1 桁に減少した。HCl により Calcite が溶解し、減少したと考えられる。また、HCl 処理の影響で Cl 含有量も増加した。

その後、PS-WをK<sub>2</sub>Sにより処理した PS-WSでは、PS-Wとほぼ同じピークが確認されたが、K<sub>2</sub>S による処理により S の含有量が増加しており、Sulfur (S)のピークが新たに確認された。このことから、K<sub>2</sub>S 処理により、硫黄成分が十分に含浸されることが確認された。800 ℃ で還元処理した Product-S800 では、Sulfur のピークが消失し、新たにわずかな gypsum (CaSO<sub>4</sub>)のピークが確認された。また、PS-WS の S 含有量が 17.3 wt%だったのに対し、Product-S800 の S 含有量は 3.2 wt%と減少していた。水洗した Product-SW800 は鉱物組成、化学組成ともに Product-S800 と変化は見られなかった。これらのことより、一連の処理により炭素成分からなる硫黄を含む材料を作成できることがわかった。なお、硫黄処理を行わず PS-W を還元処理して得られた Product-noS800 は、還元前の PS-W とほぼ同様の化学組成を示し、鉱物組成は Talc のピークのみ確認された。

G 1	C					Ash				
Sample	C	Ca	Si	Al	Cl	K	S	Mg	Fe	Р
PS	15.0	59.2	16.4	16.8	0.2	0.2	0.4	4.7	1.8	0.2
PS-W	18.0	4.9	44.4	27.8	8.5	0.2	0.5	10.3	1.4	N.D
PS-WS	15.6	3.3	34.6	23.5	0.8	9.1	17.3	8.9	1.2	N.D.
Product-S800	8.3	3.7	41.4	28.4	0.2	10.5	3.2	9.6	1.3	0.1
Product-WS800	9.9	3.9	41.7	28.5	0.4	10.2	4	9.9	1.3	N.D.
Product-noS800	6.2	4.4	47.8	33.1	0.2	0.2	0.2	11.1	1.3	0.1

Table 2-1 Chemical compositions of PS, PS-W, PS-WS, Product-S800, Product-SW800 and Product-noS800.

 $\times$  N.D. : Not determined.



Fig. 2-3 XRD patterns of (a) PS, (b) PS-W, (c) PS-WS, (d) Product-S800, (e) Product-SW800 and (f) Product-noS800.

作成過程における試料の FT-IR スペクトルを Fig. 2-4 に示す。PS のスペクトルには Calcite のピーク が見られたが、PS-W ではそのピークは消失している。このことからも、HCl 処理により Calcite が 除去されている事がわかる。さらに硫黄処理を施した PS-WS には K<sub>2</sub>S のピークが確認され、このこ とからも K<sub>2</sub>S が含まれていることが確認された。



Fig. 2-4 FT-IR spectra of (a) PS, (b) PS-W, (c) PS-WS, (d) Product-S800, (e) Product-SW800 and (f) Product-noS800.

PS、PS-W、PS-WS と得られた Product-S800 と Product-noS800 の写真を Fig. 2-5 に示す。Product-S800、 Product-noS800 は原料である PS を処理した PS-W、PS-WS の有機成分が炭化し、炭素材料となって いる様子がわかる。これらの結果から、一連の手順で炭素材料に硫黄を含有した吸着材が作成でき たと考えられる。



Fig. 2-5 Photos of (a) PS, (b) PS-W, (c) PS-WS, (d) Product-S800 and (e) Product-noS800.

各工程で得られた生成物の Pb<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>に対する吸着能(除去率)を Fig. 2-6 に示す。未処理の PS の 除去率は Pb<sup>2+</sup>: 36.7%、Ni<sup>2+</sup>: 28.2%であったが、塩酸処理した PS-W の除去率は Pb<sup>2+</sup>: 1.3%、Ni<sup>2+</sup>: 0.2% とどちらも除去率が低かった。これより PS の重金属に対する除去能は Calcite に起因するものと推 察される。次に、硫黄を含浸した PS-WS では、Pb<sup>2+</sup>: 81.3%、Ni<sup>2+</sup>: 53.3%と高い除去率を示した。こ れは含浸した K<sub>2</sub>S との反応によるものと考えられる。硫黄処理を施し還元処理した Product-S800 で は、Pb<sup>2+</sup>: 38.2%、Ni<sup>2+</sup>: 20.0%であり、水洗した Product-SW の除去率は、Pb<sup>2+</sup>: 28.4%、Ni<sup>2+</sup>: 11.4%と なった。なお、硫黄処理を施さず還元処理した Product-noS800 の重金属除去率は、Pb<sup>2+</sup>: 16.8%、Ni<sup>2+</sup>: 4.7%であり、Product-SW の除去率に比べ、約 10%除去率が低いことがわかった。これにより、硫 黄処理を施すことで重金属除去能が付加されることがわかった。



Fig. 2-6 Removal abilities of (a) PS, (b) PS-W, (c) PS-WS, (d) Product-S800, (e) Product-SW and (f) Product-noS800.

各処理温度で還元処理した Product-SW の鉱物組成変化を Fig. 2-7 示す。還元処理温度 100 °C では PS-WS と同じ Calcite、Kaolinite、Talc、Sulfur のピークが確認された。200~400 °C の鉱物組成は Sulfur のピークが消失し、Calcite、Kaolinite、Talc のピークが確認された。500 °C からは Kaolinite のピーク が消失し、Gypsum (CaSO<sub>4</sub>)のピークが確認された。600 °C では Calcite のピークが消失した。800 °C からは Talc のピークが消失し、Gypsum のピークだけが残った。また、900 °C からは Gypsum のピー クが消え、新たに Calcium silicate (CaSiO<sub>3</sub>)のピークが確認された。



Fig. 2-7 XRD patterns of (a) Product-SW100, (b) Product-SW200, (c) Product-SW300, (d) Product-SW400, (e) Product-SW500, (f) Product-SW600, (g) Product-SW700, (h) Product-SW800, (i) Product-SW900 and (j) Product-SW1000.

各処理温度で還元処理した Product-SW の重金属吸着能を Fig. 2-8 に示す。Product-SW の重金属吸 着能は、100 ℃ で Pb<sup>2+</sup>: 20.0 %、Ni<sup>2+</sup>: 40.9 %であり、処理温度が上昇するに連れて除去率も上昇して いき 400 ℃ で Pb<sup>2+</sup>: 71.7 %と Ni<sup>2+</sup>: 66.6 %どちらも高い除去率を示した。しかしながら、処理温度が 400 ℃ からは、処理温度が上昇するに連れ重金属吸着率は減少した。Product-SW の重金属除去率の 最大値は処理温度が 400 ℃ の時であり、900 ℃ 以上になるとどちらの除去率も 10 %付近になり、最 大値に比べて重金属除去率が約 60 %減少した。

各温度処理で得られた Product-SW の炭素含有量と硫黄含有量を Fig. 2-9 に示す。炭素含有量は PS-WS では 15.6 %あるが 200 - 400 ℃ にかけて急激に減少し、その後 10 %程度で一定となった。一方、硫黄含有量は、400 ℃ まで温度が上昇するに連れ減少していき、その後一定となった。重金属 吸着実験より、還元温度 400 ℃ で調製された Product-SW400 が最も高い除去率を示したが、硫黄含 有量は 400 ℃ では低い値を示したことより、重金属除去率は硫黄含有量によらないと考えられる。



Fig. 2-8 Removal abilities of Product-SW100 - 1000 for  $Pb^{2+}$  and  $Ni^{2+}$ .



Fig. 2-9 Carbon and sulfur contents of the product-SW100-1000.

各処理温度で得られた Product-SW の FT-IR スペクトルを Fig. 2-10 に示す。処理温度が 100 - 400 ℃ のスペクトルでは、1200 - 1050 cm<sup>-1</sup>付近に =C=S に関するピークが確認された。しかし、500 ℃ 以上の処理を施した生成物では確認されなかった。これより、Product-SW の重金属除去能には、この 官能基に関係すると考えられる。また、500 ℃ 以上では、これらの硫黄が Gypsum などの形態に変 わるため重金属吸着能が減少していくと推察される。



Fig. 2-10 FT-IR spectra of Product-SW100 - 1000.

各処理温度で得られた Product-SW の比表面積を Fig. 2-11 に示す。比表面積は 0 - 300 ℃ の処理温度 では 5 m<sup>2</sup>/g 程度であるが、400 ℃ で 40 m<sup>2</sup>/g まで急激に増加し 600 ℃ 以上では 60 m<sup>2</sup>/g 程度でほぼ一 定となった。



これらの結果から、重金属吸着に関係すると考えられる硫黄官能基が存在し比表面積が高くなる 400 ℃で最もよい重金属吸着材が得られると考えられる。

調製された Product-SW400 との比較として用いた市販の活性炭(Wako)の各重金属に対する吸着能を Fig. 2-12 に示す。活性炭の重金属吸着能では、10%以上の除去率を示したのが AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>: 18.3%、VO<sub>4</sub><sup>3-</sup>: 14.3%、MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: 50.7%、Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>: 48.5%の4種類のみであり、他はすべて 10%以下の値を示した。 方、 Product-SW400 では、Zn<sup>2+</sup>: 47.3%、Cu<sup>2+</sup>: 24.0%、Ni<sup>2+</sup>: 66.7%、Pb<sup>2+</sup>: 71.7%、Co<sup>2+</sup>: 33.3%、Fe<sup>3+</sup>: 25.0%と活性炭が 10%以下だった金属イオンに対しても吸着能が高いことがわかった。これらのこ とより、めっき廃液中に含まれる亜鉛、銅、鉛、ニッケルなどの回収に利用できる可能性が示唆された。



Fig. 2-12 Removal abilities of commercial activated carbon and Product-SW400 for various ions.

Product-SW400の水溶液中における鉛の吸着挙動を Fig. 2-13 に示す。吸着剤を投入後、約1時間程度で約0.6 mmol/g に達し、その後ほぼ一定になった。このことより、生成物の重金属吸着速度は早いと考えられる。この結果を Lagergren の擬二次反応速度式モデルを用いて解析を行った。モデル式は以下の式である。

 $t/q_t = 1/(k_2 \cdot q_e^2) + t/q_e$ 

ここで、t: 反応時間 (h)、q<sub>t</sub>: 経過時間における吸着量 (mmol/g)、q<sub>e</sub>: 飽和吸着量 (mmol/g)、k<sub>2</sub>: 吸 着速度定数 (g/ (mol·h))である。解析結果を Table 2-2 に示す。相関係数が 0.988 と高く吸着反応は二 次反応に近いと考えられる。



Fig. 2-13 Lead adsorption on the adsorbent.

Table 2-2 Parameters of pseudo second order kinetics model.

q <sub>e</sub>	0.62
k <sub>2</sub>	8.35
$R^2$	0.988

Product-SW400の水溶液中におけるニッケルの吸着等温線を Fig. 2-14 に示す。Ni 濃度が高くなるに つれて吸着材の吸着量は増加し、約 0.6 mmol/g でほぼ一定になった。この結果を、Langmuir 吸着等 温線モデルと Freundlich 吸着等温線モデルを用いて解析した。Langmuir 吸着等温線モデルは、

 $C_e \, / \, q_e = 1 \, / \, (q_{max} \cdot K_L) \, + C_e \, / \, q_{max}$ 

Freundlich 吸着等温線モデルは、

 $\ln(q_e) = \ln(K_F) + (1/n) \cdot \ln(C_e)$ 

を用いた。ここで、q<sub>e</sub>: 平衡吸着量(mmol/g)、q<sub>max</sub>: 最大吸着量(mmol/g)、C<sub>e</sub>: 平衡濃度(mmol/L)、K<sub>L</sub> は Lngumir 定数、K<sub>F</sub>、n は Freundlich 定数である。結果を Table 2-3 に示す。相関係数は、Langumir model: 0.95 > Freundlich: 0.81 で吸着材は Langmuir モデルに従うと考えられる。また、最大吸着量は、0.63 mmol/g であり、吸着材 1 g で 37 mg のニッケルを吸着できることがわかった。



Fig. 2-14 Isotherm plot for nickel adsorption on the adsorbent.

Table 2-3 Isotherm parameters for Langmuir and Freundlich models.

Lang	gmuir	Freu	ndlich
<b>q</b> <sub>max</sub>	0.63	n	1.85
K <sub>L</sub>	0.34	K <sub>F</sub>	0.13
$\mathbf{R}^2$	0.95	$\mathbf{R}^2$	0.81

製紙スラッジから作成した重金属吸着材の水溶液中における各重金属に対する吸着能の pH 依存性 を Fig. 2-15 に示す。平衡 pH により吸着能が高い重金属が異なり、pH の増加とともに Fe  $\rightarrow$  Pb  $\rightarrow$  Cu  $\rightarrow$  Zn  $\rightarrow$  Ni の順に吸着能が高くなった。このことより、pH により各重金属を分離吸着回収できる可能性が示された。



Fig. 2-15 pH dependence on the adsorbent for heavy metal ions.

製紙スラッジは、有機物と無機物から成るが硫黄が無機物である Calcite と反応するため除去する 必要があったが、HCl により処理を行うことで大部分の Calcite を除去することができた。また、処 理による製紙スラッジの成分変化は、熱分解前までの処理過程である HCl による処理と K<sub>2</sub>S による 処理では、炭素含有量はほとんど変わらず、硫黄含有量が K<sub>2</sub>S 処理により増加することから、一連 の処理により吸着材の母体となる炭素成分を保持したまま Calcite を除去し硫黄を含浸させることが できると考えられる。

酸処理後にも残る無機物である Kaolinite は 600 ℃ 付近で分解し、Talc は 950 ℃ で分解する。その ため、硫黄処理を行っていない PS-W を 800 ℃ で熱分解処理して得られた Product-noS では Kaolinite が消失し、Talc のみが含まれていた。一方、硫黄処理を行った PS-WS を熱分解した生成物は、硫黄 を含むため異なる反応が起こると考えられる。PS-WS には Sulfur が含まれるが、硫黄の融点が 115.21 ℃ であることから、融解し製紙スラッジ中の有機物または無機物と反応すると考えられる。400 ℃ 以下では有機物と反応し官能基 =C=Sを生成するものがあるが、硫黄の沸点が 444.6 ℃ であるため、 500 ℃ 以上の熱分解処理では硫黄が蒸発により減少し、また、官能基の分解が起こり PS-WS 中の無 機成分と化学反応を起こし、Gypsum などの硫酸塩鉱物として析出すると考えられる。

有機物自体は 400 ℃ 付近で熱分解が進み比表面積は増加する。比表面積が増加することで、表面の官能基や含まれる粒子との接触確率は増加するため、官能基が含まれる 100 - 400 ℃ において除去能が増加すると考えられる。また、400 ℃ 以上では官能基が分解し、硫黄の形態が反応性の低いGypsum になるため比表面積が高いにも関わらず除去能が低くなると考えられる(Fig. 2-16)。



Fig. 2-16 Summary of the property change of the product by pyrolysis.

#### 2.4 結言

産業廃棄物である製紙スラッジに硫黄処理し、還元処理することで重金属吸着材の作成を試みた。 その結果、今回の調製方法によって、製紙スラッジに対して K<sub>2</sub>S 溶液を含浸させ硫黄を添加するこ とができ、さらに還元処理を施すことで炭素材料に硫黄が含まれる吸着材が作成できた。この吸着 材に対して重金属吸着実験を行ったところ、Pb<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>に対して良好な除去能を示した。還元処理温 度 400 ℃ で処理した生成物が最も高い重金属除去率 Pb<sup>2+</sup>: 71.7 %、Ni<sup>2+</sup>: 66.6 %を示した。重金属吸 着能には、吸着材中の硫黄含有量よりも、官能基など硫黄の形態と比表面積が影響を与えることが わかった。400℃ の還元処理で得られた生成物は、Zn<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>などのベースメタル、Ni<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup> などのレアメタル、AsO<sub>2</sub><sup>-</sup>、Cr<sup>3+</sup>などの有害金属に対して、市販の活性炭より高い吸着能を示した。 重金属に対する吸着速度は早く擬 2 次反応に従うことや吸着能も高く Langmuir model に従うことが わかった。また、pH により各重金属に対する吸着能が異なることがわかった。

#### 第3章 重油灰からの硫黄処理吸着材の作成と評価

#### 3.1 緒言

重油火力発電所では、重油を燃焼することで熱回収し発電を行っているが、その際、重油燃焼飛灰 (以下、重油灰とする)が発生している。重油灰の一部は、現在、セメントキルンの燃料などとし て有効利用されているが、その需要は十分ではなく大部分は埋め立て処分されている。重油灰から の重金属の溶出や埋め立て処分場の不足などが問題となっており、新たな用途開発が望まれている。 重油灰は未燃炭素(60-90%)を多く含み多孔質形状をしていることが知られており、その特性を 生かし重油飛灰を原料として多孔質・高比表面積をもつ高性能な活性炭の製造に関する研究が行わ れている。このことより、著者の方法により硫黄を用いて重油灰から高性能な重金属吸着用活性炭 の製造が可能であると考えられる。一方で、メッキ廃液などからの金属回収に硫化物沈殿法が用い られている。硫化物沈殿法では金属元素の種類により沈殿が生成する溶液のpHは異なることが知ら れており、その性質を用いた分離回収が検討されている。本研究で製造する硫黄添加活性炭も、廃 液のpH調整により各種金属を分離吸着できる可能性が高い。

これらのことより、本研究では、廃棄物である重油灰を用いた廃水中の有価金属連続分離回収プロ セスの構築を目指し、重油灰を原料とした重金属吸着剤の製造、製造した吸着剤の重金属吸着特性 の評価を行ったので、その結果を報告する。

#### 3.2 実験方法

#### 3.2.1 試料

秋田火力発電所2号機から排出された重油灰を利用した。Fig. 3-1 に試料の鉱物組成を、Table 3-1、 3-2 に化学組成を示す。鉱物組成は粉末X線回折装置(XRD, Ultima IV, Rigaku)、炭素・水素・窒素・ 硫黄含有量は、有機微量元素分析装置(CHNS/O, 2400II, Perkin Elmer)、灰分の化学組成は、蛍光X線 分析装置(XRF, Primini, Rigaku)を用いて測定した。重油灰は炭素成分が79.5 wt.%とほぼ炭素成分か ら構成されており、鉱物組成として(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>とMgCl<sub>2</sub>を含んでいるため水素、窒素、硫黄も1.2 wt.%、 4.4 wt.%、4.0 wt.%、と比較的に高い値を示している。また、灰分が7.7 wt.%含まれているが、無機 成分の化学組成としては、Ni、Fe、V、Zn などの重金属を多く含んでいる。

Fig. 3-2 に、試料の電子顕微鏡写真(SEM, S-2400, HITACHI) を示す。試料は、数μm程度の穴をもつ 10 - 100 μm程度の多孔質な粒子であることが確認され、多孔質吸着材の原料として有効である と思われる。

Table 5-1 Offinate and proximate analyses of neavy off asi.							
	Ultimate [wt. %, d.a.f.] Proximate [wt. %,						wt. %, d. b.]
	C H N S diff. V. M. Ash				Ash		
Heavy oil ash	79.5	1.2	4.4	4.0	10.9	19.0	7.7

Table 3-1 Ultimate and proximate analyses of heavy oil ash.

	Oxide (wt. %)
NiO	29.9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.8
SO <sub>3</sub>	14.1
SiO <sub>2</sub>	7.7
CaO	6.2
$V_2O_5$	5.6
Na <sub>2</sub> O	5.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.8
ZnO	3.2
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5
MgO	1.1
K <sub>2</sub> O	0.9
$P_2O_5$	0.7
SrO	0.3
BaO	0.3
CuO	0.3
MnO	0.3
MoO <sub>3</sub>	0.2
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1

Table 3-2 Inorganic chemical composition of heavy oil ash



Fig. 3-1 Mineralogical composition of heavy oil ash.



Fig. 3-2 SEM photo of heavy oil ash.

3.2.2 吸着材の調製

本研究のフローチャートを Fig. 3-3 に示す。本研究では、重油灰に硫黄処理を施し熱分解処理を行い吸着材の作成を行った。比較としてアルカリ処理を施し熱分解処理を行った吸着材を作成し物性を比較した。



Fig. 3-3 Flow chart of our experiment.

#### ·硫黄処理 (Sulfur impregnation)

硫黄成分を添加するため、重油灰に対して K<sub>2</sub>S 溶液の処理を行った。10gの Oil ash を 1 mol/L に調 整した K<sub>2</sub>S 溶液 100 mL にいれ、マグネチックスターラーで 24 h 攪拌した。その後、吸引濾過し、 80 ℃ の乾燥器中で 24 h 乾燥することで硫黄添加した試料 OA-S を調製した。

・アルカリ処理 (Alkaline treatment)

アルカリ処理を KOH 溶液を用いて行った。10gの Oil ash を 2 mol/L に調整した KOH 溶液 100 mL にいれ、マグネチックスターラーで 24 h 攪拌した。その後、吸引濾過し、80 ℃ の乾燥器中で 24 h 乾燥することでアルカリ添加した試料 OA-KOH を調製した。

・熱分解処理 (Pyrolysis)

熱分解処理は第2章と同様の装置を用いて以下のように行った。硫黄処理後のOA-Sとアルカリ処理後のOA-KOHに対して熱分解処理を行った。試料1gをセラミックボードに入れ、内径0.45 mm、長さ1mの透明石英管内に設置した。その後、管内にN<sub>2</sub>ガスを1.0 L/min で 30 min 流すことで管内を窒素雰囲気に置換した。N<sub>2</sub>ガスを1.0 L/min で流したまま昇温時間を約1h、設定温度を100-1000  $^{\circ}$ C、保持時間を1hに設定した管状炉で熱分解処理を行った。熱分解処理後、室温まで自然放冷し、熱分解処理した試料 Product-S と Product-KOH を調製した。

・水洗処理 (Water washing)

1gの Product-S と Product-KOH を 350 mL の蒸留水に入れ、その後、攪拌し、吸引ろ過を行い、80 ℃ の乾燥器中で乾燥させ、最終試料の Product-SW と Product-KOHW を調製した。

3.2.3 重金属吸着能

Pb<sup>2+</sup>に対する吸着実験

Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を用いて 10 mmol/L に調整した鉛水溶液を吸着実験用の重金属水溶液として作成した。試料 0.1 g と重金属水溶液 10 mL を 50 mL の遠沈管に加え、振盪器にて 24 h 振盪した。振盪後、遠心 分離を行い、上澄み溶液中の重金属濃度を測定し、求めた重金属濃度から重金属除去率を算出した。 除去率の計算式は以下に示す。

 $R = (M_o - M_e) / M_o \times 100$ 

- R :重金属除去率(%)
- M<sub>o</sub>:重金属初期濃度(mg/L)
- M<sub>e</sub>:吸着実験後の重金属濃度(mg/L)

また、実験前後の pH を pH メーターにて測定した。

・Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>混合液に対する吸着の pH 依存性

Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を用いて各金属イオン濃度を1mmol/Lに調整した混合水溶液を吸 着実験用の重金属混合水溶液として作成した。試料 0.1gをpHを NaOHで調整した重金属混合水溶 液 10 mL とともに 50 mL の遠沈管に加え、振盪器にて 24 h 振盪した。振盪後、遠心分離を行い、上 澄み溶液中の重金属濃度を測定し、求めた重金属濃度から重金属除去率を算出した。また、実験前 後の pH を pH メーターにて測定した。

#### 3.3 結果と考察

重油灰に硫黄溶液で処理をした試料(HOA-S)とアルカリ溶液で処理した試料(HOA-KOH)の XRD パ ターンを Fig. 3-4 に示す。両方の試料において重油灰に含まれていた(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> と MgCl<sub>2</sub>のピークは 消失しており、HOA-S においては硫黄(S)のピークが HOA-KOH においては K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> のピークが確認さ れた。このことから、K<sub>2</sub>S 溶液による硫黄処理で重油灰に硫黄を含有できることがわかった。



Fig. 3-4 XRD patterns of HOA-S and HOA-KOH.

重油灰に硫黄溶液で処理をした試料(HOA-S)とアルカリ溶液で処理した試料(HOA-KOH)を100-1000 ℃で熱分解処理し得られた生成物の XRD パターンを Fig. 3-5 に示す。Fig. 3-4 で確認された硫 黄や硫酸カリウムのピークは確認されず、目立ったピークは確認されなかった。このことより、生 成物は、主に非晶質の炭化物から構成されると考えられる。また、硫黄処理した重油灰を1000 ℃で 熱分解した場合とアルカリ溶液で処理した重油灰を 700 ℃ 以上で熱分解処理した場合には、重油灰 に多く含まれる重金属であるニッケルと鉄(Table 3-2)が還元され、金属ニッケル、金属鉄として確認 されることがわかった。



Fig. 3-5 XRD patterns of the final products from (a) HOA-S and (b) HOA-KOH.

重油灰に硫黄溶液で処理をした試料とアルカリ溶液で処理した試料を 100 - 1000 ℃ で熱分解処理 し得られた生成物の炭素・硫黄含有量を Fig. 3-6 に示す。炭素含有量は両試料とも同様の傾向を示し、 熱分解前の 45-50%に比べて 60-70%と高い値を示した。このことから、硫黄処理やアルカリ処理 を施した重油灰を熱分解することで良好な炭化物が得らることがわかった。硫黄含有量は硫黄処理 した重油灰では熱分解前に約 10%含まれ、100 ℃ の熱分解ではほぼ同様であるが、200 ℃ で 5%程 に減少し、200 ℃ 以上の温度でも 4-7%でほぼ同様であった。一方で、アルカリ処理した重油灰で は熱分解前で 2%程度と低く熱分解後も 1-4%と硫黄処理した重油灰に比べて低かった。このこと より、硫黄処理した重油灰を熱分解処理することで硫黄を多く含有する生成物が得られることがわ かった。



Fig. 3-6 Carbon and sulfur contents of the final products from HOA-S and HOA-KOH.

重油灰に硫黄溶液で処理をした試料とアルカリ溶液で処理した試料を 100 - 1000 ℃ で熱分解処理 し得られた生成物の鉛除去能を Fig. 3-7 に示す。硫黄処理した重油灰を熱分解処理した生成物の鉛除 去能は、熱分解処理温度が 300 ℃ まで上昇し(除去率: 100 %)、その後、600 ℃ まで減少した。600 ℃ 以上の熱分解温度の生成物の鉛除去率は 30 - 40 %程度の除去率になった。一方で、アルカリ処理し た重油灰からの生成物は、100 ℃ の熱分解生成物の鉛除去率が 20 %程度と低く、さらに、熱分解温 度が 600 ℃ まで上昇するにつれて生成物の鉛除去率は減少した。また、600 ℃ 以上の熱分解温度の 生成物の鉛除去率は 20 %程度の除去率になった。このことより、硫黄処理を施すことでアルカリ処 理に比べて高い鉛除去能を持つ生成物が得られ、300 ℃ の熱分解で最も高い除去能を持つ生成物が 得られることがわかった。



Fig. 3-7 Lead removal of the final products from HOA-S and HOA-KOH.

重油灰に硫黄溶液で処理をした試料とアルカリ溶液で処理した試料を 100 – 1000 ℃ で熱分解処理 し得られた生成物の比表面積を Fig. 3-8 に示す。重油灰と硫黄溶液で処理をした試料とアルカリ溶液 で処理した試料の比表面積は約 6 m<sup>2</sup>/g でほとんど変わらなかったが、熱分解処理により増加した。 熱分解処理後の生成物は熱分解温度に関わらず、アルカリ溶液で処理した生成物の比表面積は 15-20 m<sup>2</sup>/g と硫黄溶液で処理した生成物の 5-10 m<sup>2</sup>/g より高い値を示した。



Fig. 3-8 Specific surface areas of the product obtained at various pyrolysis temperatures.

重油灰、硫黄溶液に浸漬し 300℃ で処理して得られた生成物、アルカリ溶液に浸漬し 300℃ で処 理して得られた生成物を Fig. 3-9 に示す。もともとの重油灰のスポンジ状の粒子形態が生成物でも観 察され、多孔質の形態が生成物でも保たれていることが確認された。



Fig. 3-9 SEM photos of (a) raw ash, (b) Product-K<sub>2</sub>S obtained at 300 °C and (c) Product-KOH at 300 °C.

300°C で得られた Product-K<sub>2</sub>S の水溶液中における鉛の吸着等温線を Fig. 3-10 に示す。Pb 濃度が高 くなるにつれて吸着材の吸着量は増加し、約 0.7 mmol/g でほぼ一定になった。この結果を、Langmuir 吸着等温線モデルと Freundlich 吸着等温線モデルを用いて解析した。Langmuir 吸着等温線モデルは、  $C_e/q_e = 1/(q_{max} \cdot K_L) + C_e/q_{max}$ 

Freundlich 吸着等温線モデルは、

 $\ln(q_e) = \ln(K_F) + (1/n) \cdot \ln(C_e)$ 

を用いた。ここで、q<sub>e</sub>: 平衡吸着量(mmol/g)、q<sub>max</sub>: 最大吸着量(mmol/g)、C<sub>e</sub>: 平衡濃度(mmol/L)、K<sub>L</sub> は Lngumir 定数、K<sub>F</sub>、n は Freundlich 定数である。結果を Table 3-3 に示す。相関係数は、Langumir model: 0.955 > Freundlich: 0.789 で吸着材は Langmuir モデルに従うと考えられる。また、最大吸着量は、0.87 mmol/g であり、吸着材 1 g で 180 mg の鉛を吸着できることがわかった。



Fig. 3-10 Isotherm plot for lead adsorption on the product-K<sub>2</sub>S.

Lanş	gmuir	Freundlich		
q <sub>max</sub>	0.87	n	1.92	
K <sub>L</sub>	1.09	K <sub>F</sub>	0.35	
$R^2$	0.96	$R^2$	0.79	

Table 3-3 Isotherm parameters for Langmuir and Freundlich models.

硫黄処理を行った重油灰に 300 °C で熱分解を施した生成物を用いて Zn<sup>2+</sup>、 Cu<sup>2+</sup>、 Pb<sup>2+</sup>混合溶液 における重金属除去能とその pH 依存性を調べた。結果を Fig. 3-11 に示す。混合溶液は pH 4 程度で あるが生成物の添加により酸性になる傾向が見られた。生成物は、 pH 3 – 6 の範囲では Pb<sup>2+</sup>と Cu<sup>2+</sup> に対して吸着能を示し、Zn<sup>2+</sup>に対しては吸着能を示さなかった。3 種類の金属イオンの中では Pb<sup>2+</sup> に対して最も吸着能を示しており、 pH 3 – 4 では Pb<sup>2+</sup>のみが除去され、 pH の上昇とともに除去率も 上昇した。一方で、Cu<sup>2+</sup>では pH 3 – 4.5 付近では吸着能を示さないが、 pH 4.5 以上で吸着能を示し除 去率が増加する傾向が確認された。今回の pH 範囲では Pb<sup>2+</sup> > Cu<sup>2+</sup> > Zn<sup>2+</sup>であり、各種重金属イオン の吸着には pH 依存性が確認された。これにより、各種金属を分離吸着できる可能性が期待される。





#### 3.4 結言

本研究では、廃棄物である重油灰を用いた廃水中の有価金属連続分離回収プロセスの構築を目指し、 重油灰を原料とした高性能な重金属吸着剤の製造、製造した吸着剤の重金属吸着特性の評価を行っ た。その結果、硫化カリウム溶液に浸漬することで重油灰中に硫黄を含有させることができ、熱分 解処理することで従来のアルカリ処理により得られた吸着材よりも鉛に対して高い重金属吸着能を 持つ吸着材を作成することができた。300 °C で熱分解処理した生成物が最も高い吸着能を示し、鉛 に対して高い選択性を示した。 $Pb^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ に対してはpH3-6の範囲で $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$ の順 に吸着能を示し、各種金属イオンに対する吸着能の pH 依存性が確認された。

#### 第4章 廃棄物系バイオマスからの硫黄処理吸着材の作成と評価

#### 4.1 緒言

現在、めっき工場では材料をめっき溶液に浸し、洗浄、乾燥させてめっき製品を製造している。 その際にニッケルなどを含むめっき洗浄廃液が大量に発生している。現在、めっき洗浄廃液は中和 凝集沈殿処理によって処理されており、有害難処理性廃棄物に分類されるめっきスラッジを発生さ せている。これらは有害な廃棄物として埋立処分されているが、処分場の確保などが困難になって きている。さらに、中和凝集沈殿処理ではニッケルなどのレアメタルが廃棄物として処理されてい る。

一方、秋田県は米や木材(杉)などの生産量が非常に多く、日本国内における年間の生産量は、米: 約53万t (全国第3位)、杉:約84万m<sup>3</sup>(全国第2位)である。これらの生産では、米の生産におい てはもみがら、稲わら、木材では杉皮などのバイオマス廃棄物が大量に発生している。これらのバ イオマス廃棄物は、ほとんどが未利用のまま廃棄されており、資源の有効利用の観点からこれらの バイオマス廃棄物の有効利用が求められている。

バイオマス廃棄物の有効利用法の一つとしてバイオマス廃棄物からの活性炭の作成が考えられる。 活性炭は高比表面積の多孔質物質であり、吸着能力をもち吸着材として利用されている。活性炭の 利点は低コストで大量生産ができることである。バイオマス廃棄物の炭化処理により活性炭の作成 が可能であり、得られた活性炭はめっき廃液の処理に利用できる可能性が考えられる。しかし、活 性炭は一般的に有機物の吸着に向いており、金属イオンなどの吸着に不向きであるという欠点があ る。我々の研究室では、その改善方法として廃棄物に金属と親和性が高い硫黄を添加し、炭化処理 することで吸着能の高い重金属吸着材を作成する研究を行ってきた。この重金属吸着材はニッケル 洗浄廃液からのニッケルの回収に利用できる可能性がある。バイオマス廃棄物を硫黄処理後に炭化 処理することで重金属吸着材を作成し、ニッケル洗浄廃液からニッケルを回収できれば、製錬所で 金属ニッケルとして回収できる可能性がある。これが可能になれば、ニッケルの回収、スラッジの 発生抑制、バイオマス廃棄物の処理と有効利用を同時に達成することができる。

そこで、本研究では、もみがら、稲わら、杉皮を原料として、硫黄処理を含めたプロセスにより ニッケル吸着材の作成を行った。具体的には、熱分解処理温度、硫黄浸漬濃度、浸漬時間を変えて 試料の調製を行い、最も高いニッケル吸着能をもつ吸着材を得るための作成条件を調べた。

#### 4.2 実験方法

#### 4.2.1 試料

本研究では、秋田県内で発生したもみがら、稲わら、杉皮をバイオマス廃棄物として用いた。稲 わらと杉皮は、はさみを利用して1 cm 角に切り、もみがらは1 cm 程度の粒状であったのでそのま ま使用した。それぞれの試料は水道水にて水洗し、十分に乾燥させて使用した。それぞれの原料の 写真を Fig. 4-1 に、化学組成を Table 4-1 示す。

34



Fig. 4-1 Photos of raw materials: (a) rice husk, (b) rice straw, (c) cedar bark

		-		
	С	H	Ν	S
<b>Rice husk</b>	39.7	5.8	0.3	0.7
<b>Rice straw</b>	39.2	6.3	0.6	0.8
Cedar bark	42.8	5.5	0.7	0.7

Table 4-1 Chemical composition of samples (wt. %)

#### 4.2.2 吸着材の調製

本実験では、次のような手順でバイオマス廃棄物から重金属吸着材を作成した。

·硫黄処理

硫黄成分を添加するため、各試料 20gを 0.1-3 mol/L に調整した K<sub>2</sub>S 溶液 200 mL に入れ 0-48 h 浸漬した後、ろ過・乾燥させて試料に硫黄を含浸した。

·熱分解処理

熱分解処理は、横型固定床式反応器を用いて行った (Fig. 1)。各条件で硫黄を含浸した試料 1 g を セラミックボードにのせ、透明石英管内に設置した。その後、管内に N<sub>2</sub>ガスを 1.0 L/min で 30 min 流すことで管内を窒素雰囲気に置換した。N<sub>2</sub>ガスを 1.0 L/min で流したまま昇温時間を 1 h、設定温 度を 100~700 °C、保持時間を 1 h に設定した管状炉で加熱処理を行った。加熱後、窒素ガスを流し たまま室温まで放冷し、熱分解処理した試料を調製した。

·水洗処理

熱分解処理した試料 0.3gを 150 mLの蒸留水に入れ 30分攪拌し、ろ過・乾燥させ、水洗処理した。

·粉砕処理

熱分解処理を行った各試料を乳鉢にて粒径 106 µm 以下に粉砕、分級し、各条件において調製した 最終試料を得た。

#### 4.2.3 Ni 吸着実験

各条件で得られた試料のNi吸着能は以下のような実験方法で調べた。なお、実験には、Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・ 6H<sub>2</sub>Oを用いて10 mmol/Lに調整したNi水溶液を用いた。各最終試料0.1gまたは0.05gと10 mLの Ni水溶液を50 mLの遠沈管に加え、振盪器にて24h振盪した。振盪後、遠心分離を行い、上澄み溶 液を1 mL採取し、50 mLにメスアップし、Ni濃度を分析した。測定した濃度をもとに各試料のNi 除去率を計算した。また、秋田県の企業より廃出されたNiめっき洗浄廃液を用いて、実際のNiめ っき廃液に対する得られた生成物のNi除去能を調べた。Ni洗浄廃液の化学組成とpHをTable 4-2 に示す。実験はNi水溶液をNiめっき洗浄廃液に変えて同様の手順により行いNi除去率を計算した。

	Ni washing solution (mmol/L)
Ni	0.2
Fe	0.007
Р	2.2
pН	6.3

Table 4-2 Chemical composition and pH of Ni washing solution.

4.2.4 分析方法

本実験では以下の方法を用いて分析を行った。

・化学組成の測定

各試料の鉱物相を粉末 X 線回折装置(XRD)(Ultima IV、Rigaku) (条件:開始角度 5°、終了角度 60°、 サンプリング幅 0.02°、スキャンスピード 10°/min、電圧 40 kV、電流 40 kV)を用いて同定した。

・鉱物組成の同定

各試料の化学組成を蛍光 X 線分析装置(XRF)(Primini、Rigaku)を用いて測定をした。元素はすべて酸化物換算で求めた。

・炭素含有量と硫黄含有量の測定

各試料の炭素含有量と硫黄含有量を有機微量元素分析装置(CHNS/O)(2400 II、PerkinElmer)を 用いて測定をした。

・比表面積の測定

試料の比表面積を自動比表面積/細孔分布測定装置(BELSORP-mini II、BEL Japan Inc)を用いて測定をした。

・重金属濃度の測定

溶液中の各重金属濃度は ICP 発光分析装置(SPS 5510, SII Nanotechnology Inc) を用いて測定をした。

・pH の測定

重金属吸着実験前後の溶液を pH メーター(pH/ION METER D-53, HORIBA)を用いて測定した。

#### 4.3 結果および考察

各原料と硫黄浸漬後の試料および各熱分解処理温度で得られた生成物の Ni 除去能を Fig. 4-2 に示 す。熱分解処理温度を 100 - 700 °C に設定し、浸漬する K<sub>2</sub>S 溶液濃度を 1 mol/L、浸漬時間を 24 h の 調製条件で実験を行うことで、熱分解処理温度と Ni 吸着能の関係を調べた。なお、Ni 吸着に使用す る試料は 0.1 g で行った。Fig. 4-2 が示すように、原料のもみがらは全く Ni 除去能を示さないが、稲わら は約 20 %、杉皮は約 10 %の除去能を示した。その後、硫黄の浸漬により、もみがらは約 20 %、稲わら は約 35 %、杉皮は約 55 %の除去能まで上昇し、300 - 400 °C で熱分解処理することで、さらに除去能が 向上した。最も高い除去能は、もみがらは 300 °C で約 60 %、稲わらと杉皮は 400 °C で約 80 %と 85 % を示した。この結果より、最も Ni 吸着能が高い熱分解処理温度はもみがらは 300 °C、稲わらと杉皮 は 400 °C であることが分かった。



Fig. 4-2 Removal ability of Ni from aqueous solution using raw materials, sulfur-treatment materials and the products pyrolyzed at various temperatures.

各条件で調整した試料の鉱物組成を Fig. 4-3 に示す。3 つの試料でも原料、硫黄添加後、100 ℃、200 ℃ で Cellulose のピークが見られたが、300 ℃、400 ℃ 付近でセルロースのピークが消失し、それ以上の温度では非晶質と思われるブロードなピークを示した。すべての試料において吸着能が最も高かった 300 - 400 ℃ 付近で原料の成分である Cellulose の構造が分解されることが分かった。 Cellulose のピークの消失が生成物の高い Ni 吸着能に寄与していると推測される。また、300℃以上で得られた生成物は黒色であり非晶質の炭化物であると推察される。



Fig. 4-3 XRD patterns of raw materials, sulfur-treatment materials and the products pyrolyzed at various temperatures. (a) rice husk (b) rice straw (c) cedar bark

各条件で調整した試料の炭素・硫黄含有量を Fig. 4-4 に示す。3 つの試料とも炭素含有量は原料、 硫黄添加後、100 ℃、200 ℃ まで変わらず 300 - 400 ℃ 付近から増加した。セルロースのピークが消 失する温度と一致しており、この温度で有機物が熱分解され炭化されると考えられる。一方で、硫 黄含有量も 300 ℃ 付近から徐々に増加する傾向が見られた。しかしながら、硫黄の増加とニッケル の除去能に相関は見られないため、硫黄含有量はあまり影響していないと考えられる。



Fig. 4-4 Contents of carbon and sulfur in raw material, sulfur-treatment material and the products pyrolyzed at various temperatures.

各 K<sub>2</sub>S 溶液濃度で浸漬し、得られた生成物の Ni 除去能を Fig. 4-5 に示す。熱分解処理温度はもみ がらでは 300 °C、稲わらと杉皮では 400 °C に設定し、浸漬する K<sub>2</sub>S 溶液濃度を 0.1 - 3 mol/L、浸漬 時間を 24 h の調製条件で実験を行った。なお、Ni 吸着に使用する試料は 0.05 g で行った。0.1 mol/L に浸漬した試料は除去能が低いが、1 mol/L まで濃度が増加するにつれて除去能は上昇し、1 mol/L 以上では除去能は増加しなかった。最も高い除去能の生成物は、すべての試料において K<sub>2</sub>S 溶液濃 度が 1 mol/L の際で、もみがらは約 35 %、稲わらは約 25 %、杉皮は約 30 %の除去能を示した。



Fig. 4-5 Removal ability of the product from waste biomass using K<sub>2</sub>S solution with various concentrations.

各条件で調整した試料の鉱物組成を Fig. 4-6 に示す。稲わら、杉皮で不明な小さいピークが確認されるが、3 つの試料でほぼ同様に Cellulose のピークが消失し、非晶質と思われるブロードなピークを示した。

各条件で調整した試料の炭素・硫黄含有量を Fig. 4-7 に示す。炭素含有量は K<sub>2</sub>S 濃度の増加ととも にもみ殻ではほぼ一定であり、稲わら、杉皮はわずかな減少傾向を示した。一方で、硫黄含有量は 3 つの試料とも K<sub>2</sub>S 濃度の増加とともに増加する傾向が見られた。熱分解温度の影響と同様に、硫黄 の増加とニッケルの除去能に相関は見られないため、硫黄含有量はあまり影響していないと考えら れる。



Fig. 4-6 XRD patterns of the product from (a) rice husk (b) rice straw and (c) cedar bark using  $K_2S$  solution with various concentrations.



Fig. 4-7 Contents of carbon and sulfur in the product from waste biomass using  $K_2S$  solution with various concentrations.

K<sub>2</sub>S 溶液浸漬時間を変えて試料の調製を行い、最も高い Ni 吸着能をもつ吸着材を得るための作成 条件を調べた。本実験では、浸漬する K<sub>2</sub>S 溶液浸漬濃度を1 mol/L、浸漬時間を1-48 h、熱分解処 理温度はもみがらでは 300℃、稲わらと杉皮では 400℃ に設定して吸着材を調製し、実験を行った。 各 K<sub>2</sub>S 溶液浸漬時間で浸漬し、得られた生成物の Ni 吸着能を Fig. 4-8 に示す。なお、すべての試料 の Ni 吸着実験は 2 回ずつ行い、2 つの結果をプロットした。3 つの試料において浸漬時間に関わら ず得られた生成物の吸着能は一定であり、1 時間の浸漬で重金属吸着能を発現させるために十分な硫 黄を含浸できると考えられる。



Fig. 4-8 Removal ability of the product from waste biomass using K<sub>2</sub>S solution with various immerse time.

各条件で調整した試料の鉱物組成を Fig. 4-9 に示す。3 つの試料において浸漬時間 1 時間以降でほ とんど変化が見られないことが確認された。

各条件で調整した試料の炭素・硫黄含有量を Fig. 4-10 に示す。炭素含有量、硫黄含有量とも浸漬時間に関わらずほぼ一定であった。このことより、廃棄物系バイオマスから重金属吸着材を作成するための浸漬時間は1時間程度で十分であると考えられる。



Fig. 4-9 XRD patterns of the product from (a) rice husk, (b) rice straw and (c) cedar bark using  $K_2S$  solution with various immerse time.



Fig. 4-10 Contents of carbon and sulfur in the product from waste biomass using K<sub>2</sub>S solution with various immerse time.

杉皮を1 mol/LのK<sub>2</sub>S 溶液に24時間浸漬し400℃で得られた生成物の各重金属水溶液中における吸 着等温線を Fig. 4-11、4-12 に示す。各重金属で等温線が異なっており、重金属の種類によって吸着 能が異なること、また、Fig. 4-12 から陰イオンの影響はあまりなく2 価の鉄が3 価の鉄より吸着さ れやすいことがわかった。この結果を、Langmuir 吸着等温線モデルと Freundlich 吸着等温線モデル を用いて解析した。Langmuir 吸着等温線モデルは、

 $C_e \ / \ q_e = 1 \ / \ (q_{max} \cdot K_L) + C_e \ / \ q_{max}$ 

Freundlich 吸着等温線モデルは、

#### $\ln(q_e) = \ln(K_F) + (1/n) \cdot \ln(C_e)$

を用いた。ここで、q<sub>e</sub>: 平衡吸着量(mmol/g)、q<sub>max</sub>: 最大吸着量(mmol/g)、C<sub>e</sub>: 平衡濃度(mmol/L)、K<sub>L</sub> は Lngumir 定数、K<sub>F</sub>、n は Freundlich 定数である。結果を Table 4-3 に示す。相関係数はすべての重 金属において、Langumir model > Freundlich model で吸着材は Langmuir モデルに従うと考えられる。 また、最大吸着量は、各重金属によって異なり、 $Fe^{3+} < Ni^{2+} < Cd^{2+} < Zn^{2+} < Cu^{2+} < Fe^{2+} < Pb^{2+}$ であり、 3 価の鉄では低く 2 価の鉄や鉛では高かった。

	-	Langmui	ſ	Freundlich			
	q <sub>max</sub> K <sub>L</sub>		$R^2$	n	K <sub>F</sub>	$R^2$	
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.34	-17.60	1.00	-136.99	0.35	0.37	
FeCl <sub>3</sub>	0.30	2.81	0.99	-24.33	0.30	0.12	
FeCl <sub>2</sub>	0.68	2.16	0.99	13.81	0.53	0.88	
$Ni(NO_3)_2$	0.45	2.35	1.00	7.56	0.31	0.94	
$Cu(NO_3)_2$	0.56	10.19	1.00	8.16	0.44	0.88	
$Zn(NO_3)_2$	0.55	1.54	1.00	10.31	0.40	0.99	
$Cd(NO_3)_2$	0.50	-7.25	1.00	49.50	0.49	0.28	
$Pb(NO_3)_2$	0.74	9.45	1.00	5.96	0.53	0.67	

Table 4-3 Isotherm parameters for Langmuir and Freundlich models.



Fig. 4-11 Isotherm plots for various heavy metal adsorption on the product.



Fig. 4-12 Isotherm plots for various iron adsorption on the product.

秋田県の企業より廃出された Ni めっき洗浄廃液を用いて、実際の Ni めっき廃液に対して得られ た生成物の Ni 除去能を調べた。生成物は最も吸着能が高かった条件である熱分解温度はもみがらを 300 ℃、稲わらと杉皮を 400 ℃ に設定した。浸漬する K<sub>2</sub>S 溶液濃度は 1 mol/L、浸漬時間は 24 h で試 料を調製した生成物を用いて、Ni 吸着実験を行った。なお、Ni 吸着に使用する試料は 0.05 g で実験 を行った。

結果を Table 4-4 に示す。もみがら、稲わら、杉皮すべて Ni 吸着率は 100 %を示した。この結果から、Ni 洗浄廃液は Ni を希薄に含みリン酸イオンを含んでいるが、得られる生成物は Ni 洗浄廃液に対しても Ni 吸着能を示すことが明らかになった。

	Ni除去率(%)
もみがら	100
稲わら	100
杉皮	100

Table 4-4 Ni removal from Ni washing solution using the products from waste biomass.

#### 4.4 結言

熱分解処理温度、硫黄浸漬濃度を変えて試料の調製を行い、最も高い Ni 吸着能をもつ吸着材を得るための作成条件を調べた。その結果、最も吸着能の高い吸着材の作成に適した熱分解処理温度は、 もみがらが 300 ℃、稲わらと杉皮が 400 ℃であり、浸漬する K<sub>2</sub>S 溶液濃度は 1 mol/L が最適であるこ とが分かった。また、生成物による Ni 洗浄廃液からの Ni の吸着も可能であることが明らかになった。

以上のように、本研究によって Ni 洗浄廃液からの Ni の回収に利用可能な吸着材をバイオマス廃棄 物から作成できることがわかった。

#### 第5章 結論

産業廃棄物である製紙スラッジ、重油灰と廃棄物系バイオマスである稲わら、もみ殻、杉皮に硫黄 処理と還元処理を施し重金属吸着材の作成を行い、その評価を行った。その結果、以下のようなこ とがわかった。

・製紙スラッジに硫黄処理を施すことで重金属吸着能の高い吸着材が作成できた。還元処理温度が 400 ℃ で鉛、ニッケルに対して最も高い除去能を示し、様々な重金属、特に遷移金属に対して市販 の活性炭より高い除去能を示した。さらに、鉛、ニッケル水溶液を用いて調べた結果、吸着速度が 速く、吸着容量も大きいことがわかった。また、pH により各重金属に対する吸着能が異なることが わかった。

・重油灰を硫化カリウム溶液に浸漬することで重油灰中に硫黄を含有させることができ、熱分解処 理することで従来のアルカリ処理により得られた吸着材よりも鉛に対して高い重金属吸着能を持つ 吸着材を作成することができた。また、300 °C で熱分解処理した生成物が最も高い吸着能を示し、 鉛に対して高い選択性を示した。 $Pb^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ に対しては pH 3 – 6 の範囲で  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$ の 順に吸着能を示し、各種金属イオンに対する吸着能の pH 依存性が確認された。

・廃棄物系バイオマスである稲わら、もみ殻、杉皮から高い重金属吸着能をもつ吸着材を作成可能 な条件は、熱分解処理温度:もみがらが 300 ℃、稲わらと杉皮が 400 ℃ であり、浸漬する K<sup>2</sup>S 溶液 濃度:1 mol/L、浸漬時間:1時間で十分であることが分かった。また、生成物による Ni 洗浄廃液か らの Ni の吸着も可能であることが明らかになった。

以上のように、本研究によって硫黄処理を用いて様々な廃棄物から重金属吸着材を作成でき、得ら れた吸着材は重金属に対する高い分離吸着性能を持ち、得られた吸着材を用いてニッケルメッキ洗 浄廃液からニッケルを回収できることがわかった。

#### 参考文献

[1] Sanada Y., Suzuki M., Fujita K. Kasseitan-Kiso to Ouyou, Koudansha, Tokyo, 1992.

[2] Smisek M., Cerny S. Active Carbon Manufacture, Properties and Application. Elsevier, Amsterdam, 1970.

[3] Jankowska H. Swiatkowoski A. Choma J. Active Carbon, Ellis Horwood Limited and Wydawnictwa Nu-kowo-Technicze, Poland, 1991.

[4] Kirubakaran C. J., Krishnaiah K., Seshadri S. K. Experimental study of the production of activated carbon from coconut shells in a fluidized bed reactor. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1991, 30: 2411-2416.

[5] Abe I., Tatsumoto H., Ikuta N., Kawafune I. Abe I, Tatsumoto H, Ikuta N, Kawafune I. Preparation of activated carbon from pisthachio nut shell. Chemistry Express. 1990, 5: 177-180.

[6] Xiongzun Z., Famnao Z., Lie L., Qingrong L. A new technique to produce activated carbon (from saw dust of any humidity) by zinc chloride method, Journal of Nanjing Instute of Forestry, 1986, 1: 19-30.

[7] Khan A., Singh H., Bhatia A. K. Activated carbon from walnut shells, Res. Ind. 1985, 30: 13-16.

[8] Maniatis K., Nurmala M., Activated carbon production from biomass. Biomass Energy Ind. Environ. 1992, 274: 1034-1308.

[9] Hayashi J., Kazehaya A., Muroyama K., Watkinson A. P., Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K2CO3. Carbon, 2000, 32: 1873-1878.

[10] Guo J., Lua A. C. Characterization of adsorbent prepared from oil palm shell by CO2 activation for removal of gaseous pollutants, Mater. Lett., 2000, 55: 334-339.

[11] Guo J., Lua A. C. Textural and chemical characterization of adsorbent from palm shell by potassium hydroxide impregnation at different stages, J. Colloid Interface Sci. 2002, 254: 227-233.

[12] Guo J., Lua A. C. Textural and chemical properties of adsorbent prepared from palm shell by phosphoric acid activation, Mater.Chem. Phys. 2003, 80: 114-119.

[13] Sugawara K., Wajima T., Kato T., Sugawara T. Preparation of Carbonaceous Heavy Metal Adsorbent from Palm Shell using Sulfur Impregnation. Ars Separatoria Acta, 2007, 5: 88–98.

[14] Wajima T., Murakami K., Sugawara K. Preparation of Carbonaceous Heavy Metal Adsorbent from Coal using Sulfur Impregnation. Energy Sources A, 2009, 32: 442-449.

[15] Wajima T., Murakami K., Kato T., Sugawara K. Preparation of Carbonaceous Sulfur-impregnated Ad-sorbent using K2S, and its Ability to Remove Heavy Metals from Aqueous Solution. Journal of Environmental Sciences, 2009, 21: 1730-1734.

#### 研究発表

・論文発表

Takaaki Wajima, Katsuyasu Sugawara Adsorption behavior of mercury from aqueous solution using sulfur-impregnated adsorbent developed from coal *Fuel Processing Technology*, **92**, 1322-1327 (2011)

#### Riki Taguchi, Takaaki Wajima, Kenzo Munakata

Preparation of heavy metal adsorbent from paper sludge using sulfur treatment Proceedings of the 11<sup>th</sup> International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology (EARTH2011), 540-543 (2011)

#### Takaaki Wajima

Conversion of waste paper sludge into heavy metal adsorbent using sulfur impregnation *Advanced Materials Research*, **699**, 759-764 (2013)

#### Takaaki Wajima

Removing lead ions from aqueous solutions with sulfur-impregnated adsorbents *Advanced Materials Research*, **684**, 198-202 (2013)

#### Takaaki Wajima

Preparation of Carbonaceous Heavy Metal Adsorbent from Paper Sludge using Sulfur Impregnation Proceedings of 28th International Conference on Solid Waste Technology and Management (ICSW2013), 630-638 (2013)

#### Takaaki Wajima

Preparation of heavy metal adsorbent from heavy oil ash using sulfur-impregnation, and its removal ability for lead from aqueous solution

Proceedings of the 12<sup>th</sup> International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology (EARTH2013), 635-638 (2013)

#### Takaaki Wajima

Preparation of adsorbent wiht lead removal ability from paper sludge using sulfur-impregnation *APCBEE Procedia*, 280-285 (2014)

# ・国内学会発表 田口利規、和嶋隆昌、宗像健三 硫黄処理による製紙スラッジからの重金属吸着剤の作成 日本素材物性学会平成 23 年度年会, 2011 年 6 月 28 日, 秋田ビューホテル

#### 和嶋隆昌

硫黄を活用した製紙スラッジからの重金属吸着材作成法の開発 環境資源工学会第129回例会,2012年11月,山口

石井荘平, 和嶋隆昌, 宗像健三

硫黄を活用したバイオマス廃棄物を原料とするニッケル吸着材の作成と評価 第15回化学工学会学生発表会、2013年3月,米沢,山形

#### 和嶋隆昌

硫黄と廃棄物を用いた重金属回収法の開発 廃棄物資源循環学会 東北支部秋田講演会,2013年3月,秋田ビューホテル,秋田

#### ・国際会議発表

Riki Taguchi, Takaaki Wajima, Kenzo Munakata

Preparation of heavy metal adsorbent from paper sludge using sulfur treatment

The 11th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology (EARTH 2011), 2011 年 11 月 1 日, 高雄, 台湾

#### Takaaki. Wajima

Conversion of waste paper sludge into heavy metal adsorbent using sulfur impregnation 2013 International Conference on Materials Science and Chemical Engineering, 2013 年 2 月, シンガポール

Takaaki Wajima

Preparation of heavy metal adsorbent from waste biomass using sulfur impregnation 9th World Congress of Chemical Engineering, 2013 年 8 月,ソウル

Takaaki Wajima

Preparation of heavy metal adsorbent from heavy oil ash using sulfur-impregnation, and its removal ability for lead from aqueous solution

The 12th International Symposium on East Asian Resource Recycling Technology (EARTH2013), 2013 年 11 月, 張家界

#### Takaaki Wajima

Preparation of adsorbent with lead removal ability from paper sludge using sulfur-impregnation International Conference on Environmental Science and Development (ICESD2014), 2014 年 2 月, シンガポール ・その他

和嶋隆昌 環境資源工学会第129回例会「優秀ポスター賞」 硫黄を活用した製紙スラッジからの重金属吸着材作成法の開発

知的財産権の取得状況

・特許

なし

実用新案登録

なし

・その他

なし

【研究概要図】



#### 【英文概要】

•研究課題名 = 「Selective recovery of rare metals from plating waste solution using sulfur-impregnated adsorbent prepared from waste biomass」

・研究代表者名及び所属=Takaaki WAJIMA (Chiba University)

#### ・要旨

A novel carbonaceous adsorbent for removal of heavy metals was prepared from industrial wastes (paper sludge and heavy oil ash) and waste biomass (rice husk, rice straw and cedar bark) using sulfur impregnation for the recovery of rare metal (nickel) from nickel plating waste solution. In the case of paper sludge, sludge was treated with 5 M HCl to remove inorganic content, and then immersed in 1 M K<sub>2</sub>S solution to prepare sulfur-impregnated sludge. The immersed-sludge was heated at 100 - 1000 °C for 1 hour in nitrogen gas to the sulfur-impregnated adsorbent by pyrolysis. The properties and abilities of sulfur-impregnated adsorbent to remove the heavy metals were examined. The sulfur-immersed sludge with high sulfur content can be prepared by immersing in  $K_2S$  solution. The product pyrolyzed at 400 °C has a maximum removal ability for nickel and lead ion, which has high specific surface areas with sulfur-based functional. The product pyrolyzed at 400 °C indicates more effective removal for heavy metals of all cations, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup> and Cr<sup>3+</sup>, than commercial charcoal, while not effective for heavy metals of almost oxi-anions. The product shows the high removal ability for lead and nickel ions from aqueous solution, and high selective removal ability depending on pH of the solution. In the case of heavy oil ash, raw ash was immersed in 1 M K<sub>2</sub>S solution or 1 M KOH solution for 24 h, and then heated at 100 - 1000 °C for 1 h under N<sub>2</sub> atmosphere. After cooling to room temperature under N<sub>2</sub> atmosphere, the obtained solid was washed with distilled water, and dried in a drying oven to obtain the product. Regardless of pyrolysis temperatures, the sulfur content of the product using  $K_2S$  (Product- $K_2S$ ) is higher than that of the product using KOH (Product-KOH), and lead removal ability of Product-K<sub>2</sub>S is higher than that of Product-KOH, while specific surface area of Product-K<sub>2</sub>S is lower than that of Product-KOH. The product-K<sub>2</sub>S obtained at 300 °C (Product-K<sub>2</sub>S-300) shows the highest adsorption of lead from aqueous solution, and high selective removal for lead ions in ternary  $Pb^{2+}-Cu^{2+}-Zn^{2+}$  solution. The equilibrium capacity of the product-K<sub>2</sub>S-300 was extrapolated using Langmuir and Freundlich isotherm models, and the experimental data are found to fit Langmuir than Freundlich. In ternary  $Pb^{2+}-Cu^{2+}-Zn^{2+}$  solution, the order of adsorption using the product-K<sub>2</sub>S-300 is  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$ , and with increasing the pH of the solution the removal of  $Pb^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  increase. In the case of biomass wastes, these wastes were cut, and then immersed in K<sub>2</sub>S solution to prepare sulfur-immersed materials. The immersed-materials were heated at 100-700 °C in nitrogen gas to produce the sulfur-impregnated adsorbent by pyrolysis. The properties and abilities of sulfur-impregnated adsorbent to remove the heavy metals were examined. The sulfur-immersed materials with high sulfur content can be prepared by immersing in K<sub>2</sub>S solution. In pyrolysis, with increasing the heating temperature to 400 °C, sulfur content of the product decrease, and then above 400 °C those are almost constant, while carbon content of the product decrease between 400-600°C. The product prepared at 300-400 °C has a maximum removal ability for nickel ion, and can recover nickel ion from plating waste solution.

 $\cdot \neq - \neg \neg \vdash =$  Waste Biomass, Sulfur-impregnated adsorbent, Metal recovery, Plating waste solution, Selectivity