18117

メカノケミカル処理を活用した硫黄担持吸着炭の創製
Preparation of Sulfur-impregnated Carbonaceous Adsorbent Using
Mechanochemical Treatment

研究代表者 Research leader: 和嶋 隆昌 Takaaki WAJIMA

千葉大学大学院工学研究院 准教授

Graduate School of Engineering, Chiba University, Associate Professor

E-mail: wajima@tu.chiba-u.ac.jp

抄 録

硫化水素ガス雰囲気におけるメカノケミカル処理を用いて硫黄担持吸着炭の創製を試みた。竹を窒素雰囲気下の400°Cで熱分解することで竹炭化物を作成し、遊星ボールミルを用いて10%の硫化水素ガス雰囲気下でメカノケミカル処理を施した。その結果、硫化水素ガス雰囲気下でのメカノケミカル処理により、熱分解していない竹からはニッケル吸着能をもつ硫黄担持吸着材が得られなかったが、熱分解した竹炭化物からは高いニッケル除去能をもつ硫黄担持吸着炭が得られた。得られた硫黄担持吸着炭のニッケル吸着等温線はフロイントリッヒモデルよりもラングミュアモデルに従い、計算された最大吸着量は0.186 mmol/gであった。

ABSTRACT

We attempted to prepare the sulfur-impregnated carbonaceous adsorbent from bamboo using mechanochemical treatment under hydrogen sulfide atmosphere. Bamboo was pyrolyzed at 400°C under N₂ atmosphere to obtain the carbonaceous bamboo, and was treated with planetary ball mill under 10% H₂S atmosphere for mechanochemical treatment. As a result, sulfur-impregnated carbonaceous adsorbent with high nickel removal ability can be prepared from carbonaceous bamboo using mechanochemical treatment under H₂S atmosphere, while the bamboo without pyrolysis cannot be converted into the sulfur-impregnated bamboo with high nickel removal. The adsorption isotherm for nickel ion was found to be applicable to Langmuir model rather than Freundlich model, and the calculated maximum adsorption amount was 0.186 mmol/g.

研究背景と目的

我が国では「バイオマス・ニッポン総合戦略」が閣議決定され、豊富に存在するバイオマス資源の新たな有効利用技術の開発が課題となっ

ている。その中で、竹産業は需要の減少や輸入品の増加により衰退し、国内にある竹林面積の約40万haのうち約35万haは放置竹林となっている。竹の繁殖力は他の樹木と比べてはるかに早く、その繁殖力のため、放置竹林による既存

の森林の破壊や地滑りの誘発、住宅敷地内での繁殖といった被害が予想される。一方で、その繁殖力をうまく活用すれば、竹は枯渇しない天然資源として利用可能である。

著者は、稲わらや杉皮などのバイオマス廃棄物を硫化水素雰囲気下や硫化カリウム共存下で熱分解処理することで、活性炭よりも重金属吸着能の高い硫黄担持炭を作成することに成功している (Wajima T., 2007, 2017a, 2017b, 2018a, 2018b)。バイオマス廃棄物の新たな有効利用法として期待されるが、バイオマス廃棄物の処理における最大の問題はコストであり、コスト削減のためにも簡易な処理装置の開発が必要不可欠となる。

そこで、簡易かつ低エネルギーに硫黄官能基を付与する方法としてメカノケミカル処理に注目した。メカノケミカル処理は、粉碎機（ミル）による衝撃・摩擦などの機械的エネルギーを用いて、個体粒子表面に化学変化を起こすことが可能であり、粉碎や改質に用いられている (Zhang Q and Saito F, 1998, 2012)。従来の方法に比べて簡易かつ低エネルギーな処理でバイオマス廃棄物の表面に重金属吸着能に関わる硫黄官能基を生成し、吸着能を持たせることができる可能性がある。

本研究では、バイオマス廃棄物として竹粉を選定し、竹粉に硫化水素雰囲気下でメカノケミカル反応を施すことで表面改質を行い、表面に硫黄官能基を持ち重金属イオンに対して高い吸着性能を持つ硫黄担持炭を創製することを目的とする。

研 究 方 法

1. 試料

実験では、千葉県産の約 3 mm 以下に粉碎された竹粉末を自然乾燥させた竹を使用した。実験に用いた竹粉末の写真と化学組成を図 1 と表 1 に示す。なお、本実験で用いた竹中に硫黄は検出されなかった。

Fig. 1 Photo of bamboo powder used in this study.

Table 1 Chemical composition of bamboo used in this study (wt.%).

Moisture	Ash	Fixed carbon and volatile matter		
		C	H	N
11	2	44.9	5.4	0.2

2. 炭化物の調製

竹粉末 1 g をセラミックボートにのせ石英製の横型反応器に入れ、窒素を 1 L/min の流量で 30 分間流し、反応器内を窒素で置換した。その後、窒素を流したまま、電気管状炉で 400°C まで昇温し 1 時間加熱を行った。加熱後、窒素を流し続けたまま反応器を自然冷却し、竹炭化物を回収した。

3. メカノケミカル処理

メカノケミカル処理は、ボールと試料の衝突により粉碎改質を行う遊星型ボールミル (P-6, Fritsch) を用いて行った。予備実験でステンレス製ボールの径、回転数による粉碎状況を確認した結果、ステンレス製のポット (45 mL) に竹粉または竹粉炭化物 (1 g) とステンレス製のボール (φ 1 cm, 7 個) を加え密封し、窒素または 10% H₂S (N₂ balance) を 200 mL/min で 20 min 流し込むことで容器内を置換した後、600 rpm で 1 h の処理を行うことでメカノケミカル処理を施した。

4. Ni 吸着能

重金属としてニッケルを選定し、各試料のニッケル吸着能を次のように調べた。

各試料 (0.2 g) を 5 mmol/L の $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 (20 mL) に添加し、室温で 3 h 振とうした。振とう後、遠心分離し、上澄み液の pH とニッケル濃度を測定した。各試料のニッケル除去率は式 (1) を用いて計算した。

$$R = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

ここで、 R : ニッケル除去率 [%], C_0 : 初期ニッケル濃度 [mmol/L], C : 振とう後のニッケル濃度 [mmol/L] を示す。

また、各試料の吸着等温線を以下のようにして調べた。各試料 (0.1 g) を 0–5 mmol/L の $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 (20 mL) に添加し、室温で 3 h 振とうした。振とう後、遠心分離し、上澄み液

の pH とニッケル濃度を測定した。ニッケル吸着量は式 (2) を用いて計算した。

$$q = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{w} \quad (2)$$

ここで、 q : 吸着量 [mmol/g], C_0 : 初期ニッケル濃度 [mmol/L], C : 振とう後のニッケル濃度 [mmol/L], w : 試料の重量 [g], V : 溶液量 [L] を示す。

5. 分析方法

試料の表面構造の観察を走査型電子顕微鏡 (SEM) (JSM-6510A, JEOL) を用いて、表面の化学組成をエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS) (EX-94300S4L1Q, JEOL) を用いて、比表面積の計測を BET 比表面積計 (MacSorbModel-12, MOUNTECH) を用いて、それぞれ行った。溶液の pH は pH メーター (C-

Fig. 2 XRD patterns of bamboo, carbonized bamboo, H_2S -bamboo, and H_2S -carbonized bamboo.

Fig. 3 Nickel removal of bamboo (Bm), H₂S-bamboo (H₂S-Bm), carbonized bamboo (CBm), and H₂S-carbonized bamboo (H₂S-CBm).

73, Horiba) で、溶液中のニッケル濃度は原子吸光光度計 (AAAnalyst200, PerkinElmer) を用いて測定した。

研究 成 果

N₂ 中でメカノケミカル処理した竹粉 (Bamboo) と竹炭化物 (Carbonized bamboo), H₂S 中でメカノケミカル処理した竹粉 (H₂S-bamboo) と竹炭化物 (H₂S-carbonized bamboo) の XRD パターンを図 2 に示す。すべての試料がブロードなピークで示される非晶質構造であると考えられ、メカノケミカル処理による新たな鉱物相の生成は確認されなかった。

N₂ 中でメカノケミカル処理した竹粉と竹炭化物, H₂S 中でメカノケミカル処理した竹粉と竹炭化物のニッケル除去能を図 3 に示す。竹粉に比べて竹炭化物が高いニッケル除去能を示し、竹粉はメカノケミカル処理のガス雰囲気による影響はほとんど見られないが、竹炭化物では H₂S 雰囲気処理した炭化物が N₂ で処理した炭化物より高いニッケル除去能を示した。なお、除去後の各試料の XRD パターンは除去前と変わらず、新たな生成物のピークなどは確認

Fig. 4 SEM photos of (a) bamboo, (b) carbonized bamboo, and (c) H₂S-carbonized bamboo.

Table 2 Specific surface areas (SSAs) and chemical compositions of the surface for bamboo (Bm), carbonized bamboo (CBm), and H₂S-carbonized bamboo (H₂S-CBm).

	SSAs (m ² /g)	Chemical composition (%)			
		C	O	K	S
Bm	1.57	59.5	39.4	1.2	–
CBm	203	79.2	18.0	2.3	–
H ₂ S-CBm	123	80.5	16.5	1.7	1.4

Fig. 5 Isotherms of nickel adsorption for bamboo, carbonized bamboo, and H₂S-carbonized bamboo.

されなかった。

竹粉末と竹炭化物、H₂S 雰囲気でメカノケミカル処理した竹炭化物の電子顕微鏡写真と比表面積、表面の化学組成を図 4 と表 2 に示す。竹粉末では粒子が集まった大きな塊が多く観察されるが (図 4(a))、竹炭化物では表面が滑らかな粒子が多く観察され (図 4(b))、H₂S 中でのメカノケミカル処理後も炭化物の様子は変わらなかった (図 4(c))。一方で、比表面積は竹粉末に比べて竹炭化物は約 100 倍の比表面積を持ち、これによりニッケル除去能が増加したと考えられる。また、H₂S 中でのメカノケミカル処理後の炭化物は竹炭化物に比べて比表面積は減少するが表面に硫黄が含有されており、H₂S 中でのメカノケミカル処理により硫黄が竹炭化物表面に付加され、ニッケル除去能に寄与するものと考えられる。

以上の結果から、H₂S 中でのメカノケミカル処理により竹炭化物表面に硫黄を付加し重金属吸着能を増加させることが可能であることがわかった。

竹粉末と竹炭化物、H₂S 雰囲気でメカノケミカル処理した竹炭化物のニッケルの吸着等温線を図 5 に示す。広い濃度範囲において、竹粉末に比べて竹炭化物、H₂S 雰囲気でメカノケミカル処理した竹炭化物のニッケル吸着能は高く、

Table 3 Parameters and correlation regression using Langmuir and Freundlich models

	Langmuir			Freundlich		
	$q_{\max}$	K_L	R^2	n	K_F	R^2
Bm	0.07	1.00	0.950	2.00	0.03	0.946
CBm	0.18	23.6	1.000	2.96	0.16	0.773
H ₂ S-CBm	0.19	34.4	0.998	2.80	0.17	0.791

さらに、H₂S 雰囲気でメカノケミカル処理した竹炭化物のニッケル吸着能は竹炭化物の吸着能よりも高いことがわかった。

代表的な吸着モデルである Langmuir 式と Freundlich 式を用いて解析を行った。各式は次のように示される。

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{q_{\max} \cdot K_L} + \frac{C}{q_{\max}} \quad (3)$$

$$\ln(q) = \ln(K_F) + \frac{\ln(C)}{n} \quad (4)$$

ここで、 q : 吸着量 [mmol/g], C : 振とう後のニッケル濃度 [mmol/L], $q_{\max}$: 最大吸着量 [mmol/g], K_L : Langmuir 定数, K_F , n : Freundlich 定数を示す。

解析結果を表 3 に示す。相関係数からすべての試料のニッケル吸着は Langmuir 式に従い、H₂S 雰囲気でメカノケミカル処理した竹炭化物の最大ニッケル吸着量は 0.186 mmol/g であった。以前の研究で K₂S 溶液に稲わらを浸漬して熱分解することで得られた硫黄炭化物の最大ニッケル吸着量は 0.70 mmol/g であり (Wajima T., 2018b)、メカノケミカル処理により熱分解で得られた硫黄炭化物の 1/4 の吸着量の硫黄炭化物が得られた。

今回の研究では、本実験装置によるメカノケミカル処理のみでの炭化が困難であったため、事前に炭化物を調製してメカノケミカル処理による硫黄の付加を行い成功した。今後、炭化が可能な高エネルギーの実験装置を用いて H₂S 雰囲気における炭化と硫黄付加が同時に可能であるか、また、硫化水素ガスの濃度などの処理条件により高吸着量の生成物を調製可能である

か、などを検討する必要があると考えられる。

参考文献

- Sugawara K., Wajima T., Kato T., Sugawara T., Preparation of carbonaceous heavy metal adsorbent from palm shell using sulfur impregnation, *Ars Separatoria Acta*, 5 (2007) 88–98. <http://yadda.icm.edu.pl/yadda/element/bwmeta1.element.baztech-article-BATA-0007-0053>
- Wajima T., Preparation of carbonaceous heavy metal adsorbent from cedar bark using sulfur-impregnation, *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 8 (2017a) 272–276. <https://doi.org/10.18178/ijcea.2017.8.4.669>
- Wajima T., 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*, 112 (2017b) 342–352. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.08.033>
- Wajima T., Preparation of sulfur-impregnated carbonaceous adsorbent from rice husk for heavy metal removal from aqueous solution, *International Journal of Environmental Science and Development*, 9 (2018a) 38–42. <https://doi.org/10.18178/ijesd.2018.9.2.1070>
- Wajima T., Preparation of carbonaceous sulfur-impregnated

adsorbent from rice straw for nickel recovery from nickel plating waste solution, *International Journal of the Society of Materials Engineering for Resources*, 23 (2018b) 117–122. <https://doi.org/10.5188/ijsmr.23.117>

Zhang Q., Saito, F., A new method for mineral processing with an aid of mechanochemical treatment, *Bulletin of Institute of Advance Material Process Tohoku University*, 53 (1998) 58–65. <http://hdl.handle.net/10097/34203>

Zhang Q., Saito F., A review on mechanochemical syntheses of functional materials, *Advanced Powder Technology*, 23 (2012) 523–531.

<https://doi.org/10.1016/j.appt.2012.05.002>

外部発表成果

口頭・ポスター発表

1. Wajima, T., “Removal of hydrogen sulphide gas using agricultural wastes”, 2020 10th International Conference on Chemistry and Chemical Process (Tokyo, Japan, Feb. 26–29, 2020).