

平成 29 年度 3 月期  
博士学位論文

木質バイオマスを原料とする金属吸着剤の開発およびその吸着剤の  
タール改質触媒担体への応用  
**Development of Metal Adsorbent from Woody Biomass and its  
Application as Catalyst Support for Biomass Tar Reforming**

群馬大学大学院

羽鳥 哲矢  
**Tetsuya Hatori**

## 審査委員

主査 渡邊智秀 教授  
群馬大学大学院

副査 野田玲治 准教授  
群馬大学大学院

副査 箱田優 准教授  
群馬大学大学院

副査 佐藤和好 准教授  
群馬大学大学院

副査 大嶋孝之 教授 (紹介教員)  
群馬大学大学院

## Abstract

From the tree felling through the timber production processes in the lumber industry, a large amount of waste products such as bark and wood chips is generated, and the growing environmental burden due to limited processing capability and unsuitable processing is problematic. To reduce the amounts of this woody biomass, new and effective methods to utilize it are required. Gasification is a promising technique for utilizing biomass waste. Because woody biomass shows a lower caloric value than that of fossil fuels because of its higher oxygen content, gasification of biomass at a low temperature is essential for increasing cold gas efficiency. The critical problem of low-temperature biomass gasification is the generation of a large amount of tar, which impedes operations by blocking pipes and filters. Therefore, the development of a highly active catalyst for tar decomposition is necessary for low-temperature gasification. Thus, the aim of this paper was to prepare a new adsorbent with a high metal adsorption capacity from woody biomass. Furthermore, the catalytic behavior of the new nickel-loaded adsorbent char in biomass tar decomposition was evaluated.

In chapter 2, we describe our attempt to develop a copper recovery method from iron chloride etching waste liquid using brown coal and woody biomass. In addition, the metal adsorption ability of brown coal was compared with that of woody biomass. As a result, iron was completely removed by the separation removal when iron chloride etching waste liquid was added to ammonia water and filtered. Moreover, it was revealed that copper could be recovered from the later copper component solution by immersing brown coal or woody biomass. Under this experimental condition, the copper-loading rate of brown coal was up to approximately 1.7 wt%, but that of woody biomass was only approximately 0.5 wt%. The low metal adsorption ability of woody biomass is a problem.

In chapter 3, the comprehensive investigation we conducted to determine the effect of chemical treatments such as vapor phase oxidation, liquid phase oxidation, carbonization, and hydrothermal carbonization on the metal adsorption ability of woody biomass is presented. In addition, we tried to develop a metal adsorbent from woody biomass. At first, the effect of vapor phase oxidation and carbonization on

nickel loading was investigated, as was that of liquid phase oxidation and hydrothermal carbonization. Information on the oxygen functional groups was obtained using a Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometer with the diffuse reflectance method. To determine the chemical states of carbon, nitrogen, and nickel in the biomass samples, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was conducted. The nickel-loading mechanisms of the biomass samples were investigated. As a result, an adsorbent with metal adsorption ability as high as 8.3 wt% nickel-loading rate was fabricated by carrying out the following three treatments: (1) potassium carbonate solution treatment, (2) heat treatment at 250 °C, and (3) nitric acid treatment. Woody biomass treated with microwave irradiation at 200 °C in 0.1 M HNO<sub>3</sub> showed high metal adsorption ability, with a nickel-loading rate of approximately 9.0 wt%. This adsorbent, made by liquid phase oxidation and hydrothermal carbonization, had the highest metal adsorption ability in the samples. Moreover, the nickel-loading mechanism of this adsorbent is the form not to take in ammonia.

In chapter 4, we discuss the application of the new adsorbent described in chapter 3 as a catalyst support. At first, it was charred in a ceramic electric furnace. An X-ray diffractometer (XRD) was used to determine the crystalline structure of nickel in the char. The nickel particle size distribution was evaluated using small-angle X-ray scattering (SAXS). The surface of the char was observed using field emission scanning electron microscopy (FE-SEM). As a result, the nickel in the char was present as nickel metal. The nickel particles were highly dispersed in the char. A nickel surface area per char weight of the nickel catalyst made by vapor phase oxidation and carbonization was approximately 24.8 m<sup>2</sup>/g. This catalyst was expected to show the highest activity for biomass tar reform in samples.

In chapter 5, a decomposition test for biomass tar using the nickel catalyst made by liquid phase oxidation and hydrothermal carbonization was performed in a two-stage fixed-bed quartz reactor. Here, the catalyst was heated to 600 °C. An inert material, i.e., sand, was also used as a reference for a non-catalytic test. The carbon distributions and the yields of gases from cypress decomposition were calculated using a total organic carbon analyzer (TOC) and a gas chromatograph (GC). As a result, the catalyst showed high activity for biomass tar decomposition, converting

it to gas. The yields of H<sub>2</sub>, CO, and total gas obtained with the catalyst were approximately 5.2, 2.8, and 3.5 times higher, respectively, than those obtained with sand. Gasification of biomass at a low temperature is possible using the nickel catalyst made by liquid phase oxidation and hydrothermal carbonization.

In this paper, a nickel-loaded catalyst was developed from woody biomass and shown to have high activity for decomposition of biomass tar. This catalyst shows potential for helping in the utilization of biomass in the future.

## 目次

第1章 緒論.....	1
1.1 バイオマスのガス化.....	5
1.1.1 ガス化方法の分類.....	5
1.1.2 ガス化における化学反応.....	6
1.1.3 冷ガス効率.....	6
1.1.4 ガス化時に発生するタール.....	7
1.2 タールの除去.....	7
1.2.1 物理的除去.....	7
1.2.2 熱によるクラッキング.....	7
1.2.3 触媒による分解.....	8
1.3 金属含有廃液.....	9
1.3.1 塩化鉄エッチング廃液.....	9
1.3.2 無電解ニッケルめっき廃液.....	10
1.4 木質バイオマス.....	10
1.4.1 木質バイオマスの種類と資源量.....	10
1.4.2 木質バイオマスの組成.....	11
1.4.3 木質バイオマスの金属吸着能.....	12
1.5 バイオマスの化学処理.....	12
1.5.1 気相酸化.....	12
1.5.2 液相酸化.....	13
1.5.3 炭化.....	13



3.2.2 カリウムの担持.....	36
3.2.2.1 炭酸カリウム水溶液の調製.....	36
3.2.2.2 含浸法による木質バイオマスへのカリウムの担持 .....	36
3.2.2.3 カリウム担持率の算出.....	37
3.2.3 木質バイオマスの前処理.....	38
3.2.3.1 気相酸化および炭化 .....	38
3.2.3.2 液相酸化および水熱炭化 .....	38
3.2.4 ニッケルの担持.....	39
3.2.4.1 硝酸ニッケル水溶液の調製.....	39
3.2.4.2 含浸法による試料へのニッケルの担持 .....	40
3.2.4.3 ニッケル担持率の算出.....	40
3.2.5 分析 .....	40
3.2.5.1 重量変化の測定 .....	40
3.2.5.2 排気ガスの分析 .....	41
3.2.5.3 試料表面の観察 .....	41
3.2.5.4 比表面積測定 .....	41
3.2.5.5 官能基分析 .....	41
3.2.5.6 化学結合状態の分析 .....	42
3.3 結果と考察 .....	42
3.3.1 二酸化炭素を用いた気相酸化処理.....	42
3.3.2 気相酸化および炭化を用いた金属吸着剤の開発 .....	48
3.3.3 液相酸化および水熱炭化を用いた金属吸着剤の開発 .....	51
3.3.4 ニッケル担持機構 .....	53





5.2.3 タール改質実験.....	81
5.2.4 チャーおよび重質タールの燃焼.....	81
5.2.5 分析.....	81
5.3 結果と考察.....	83
5.3.1 ニッケル系触媒がヒノキの熱分解生成物の炭素収支に及ぼす影響.....	83
5.3.2 ニッケル系触媒が生成ガス収量に及ぼす影響.....	84
5.4 結言.....	85
5.5 参考文献.....	85
<b>第6章 総論.....</b>	<b>87</b>
謝辞.....	89
発表論文一覧.....	90
口頭発表一覧.....	90

## 第1章 緒論

平成 26 年度における日本の産業廃棄物の種類別排出量を図 1.1 に示す(1)。この排出量は、発生時現物量である。図 1.1 より、汚泥の排出量が最も多く、約 168,821 千トン（全体の 43.0%）、次いで動物のふん尿が約 81,416 千トン（同 20.7%）、木くずが約 7,487 千トン（同 1.9%）であり、バイオマスが全排出量の 6 割以上を占める。また、バイオマスは、表 1.1 に示す 4 つの特性を有するため、新しい有効利用法の開発が望まれる(2)。ガス化は、その有力な候補の 1 つである。バイオマスは含水率が高いため（表 1.2）、化石資源と比較して発熱量が低く、効率的にエネルギーを得るためには低温でのガス化が必須である(3, 4)。しかし、低温でのガス化では、多量のタールが生成し配管の閉塞など運転の障害となるため、これらを分解する高活性な触媒が必要である。ニッケル等の遷移金属が高い活性を示す。

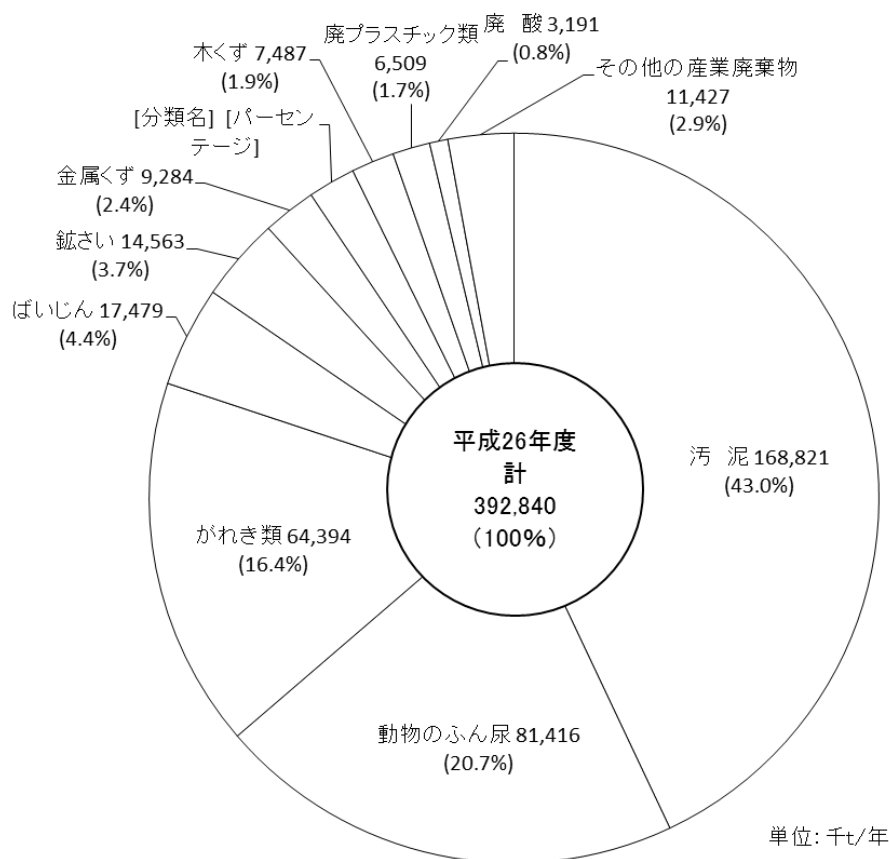


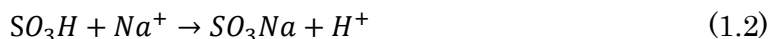
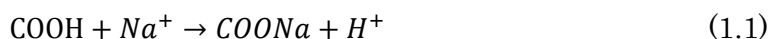
図 1.1 産業廃棄物の種類別排出量（平成 26 年度実績値）(1)

表 1.1 バイオマスの特性(2)

特性	内容
再生可能である	光と水により再生される唯一の有機性資源である。ただし、再生量(成長量・固定量)を超えて利用すれば資源枯渇の問題が生じるため、利用した分は植林などで補填するのが前提となる。
貯蔵性・代替性がある	有機性資源であるため、原料として、あるいは生産物である液体・気体燃料として貯蔵が可能である。液体・気体燃料は石油石炭を動力源とする既存のシステムに投入可能である。
莫大な賦存量を有する	森林樹木の年間の成長量は膨大で、世界の一次エネルギーの7-8倍に相当するといわれる。実際の利用可能量はこの内の10%前後と推察されるが、エネルギー供給に貢献できる量である。バイオマスではストック量よりフロー量が意味を持つ。
カーボンニュートラルである	バイオマス燃焼により放出される二酸化炭素は、再生時に固定・吸収されるため、地球規模での二酸化炭素バランスを崩さない。近年気候変動に関する政府間パネル、気候変動に関する国際連合枠組条約締約国会議が提唱する温暖化軽減対策としてのバイオマスの大量導入は、これを根拠とする。

一方、銅およびニッケル等の有価金属の需給は伸びており、資源の枯渇も心配される(5-7)。世界の銅需給における電気銅生産と消費および銅精鉱生産を図 1.2 に、世界のニッケル需給(地金生産・消費、鉱石)を図 1.3 に示す。また、主要金属鉱物資源の可採年数を表 1.3 に示す。エッチング廃液およびめっき廃液等の金属含有廃液は、そのような有価金属を多量に含むが、濃縮回収に多量のエネルギーが必要であるため、リサイクルされず廃棄される。そのため、エネルギー消費が小さく、簡便な金属回収法の開発が望まれる。金属吸着剤は、その有力な候補の1つである。金属含有廃液に吸着剤を浸漬・濾過し、その後燃焼等させることにより、燃え残りから金属を回収可能である。しかし、代表的な金属吸着剤である陽イオン交換樹脂は、比較的高価であることが問題である。

本研究では、木質バイオマスを金属吸着剤として用いることを考えた。金属含有廃液中の金属を担持させた木質バイオマスを、タール改質触媒として用い、その後金属を回収する。しかし、木質バイオマスの金属吸着能は低い。市販の陽イオン交換樹脂は、カルボキシ基もしくはスルホ基を利用して金属を吸着する。これらの官能基とナトリウムイオンのイオン交換の式を下に示す。



また、褐炭はカルボキシ基等のイオン交換性の含酸素官能基量が多いため、金属吸着能が高い。よって、木質バイオマスにイオン交換性の含酸素官能基を導入することができれば、高い金属吸着能を有するバイオマス由来吸着材を作製することが可能である。バイオマス等の有機物に含酸素官能基を簡便に導入する方法として、気相および液相による酸化処理および炭化処理が挙げられる。本章では、バイオマスのガス化、タールの除去、金属含有廃液、木質バイオマス、バイオマスの化学処理について問題点を整理した後、本研究の目的と内容を示す。

表 1.2 代表的なバイオマスの含水率と発熱量(3)

分類	バイオマス種	含水率 [kg-H <sub>2</sub> O/kg-wet]	高位発熱量 [MJ/kg-dry]
廃棄物	家畜ふん尿	0.2-0.7	13.4
	活性汚泥	0.9-0.97	18.3
	初沈汚泥	0.9-0.98	19.9
	おがくず	0.15-0.6	20.5
草本	キャッサバ	0.2-0.6	17.5
	ホルトソウ	0.2-0.6	19.0
	ブルーグラス	0.1-0.7	18.7
	ソルガム	0.2-0.7	17.6
	スイッチグラス	0.3-0.7	18.0
水性	ジャイアントケルプ	0.85-0.97	10.3
	ホテイアオイ	0.85-0.97	16.0
木質(樹木)	ハンノキ	0.3-0.6	20.1
	綿	0.3-0.6	19.5
	ユーカリ	0.3-0.6	18.7
	ポプラ	0.3-0.6	19.5
	アメリカスギ	0.3-0.6	21.0
	スズカケ	0.3-0.6	19.4
副産物	紙	0.03-0.13	17.6
	樹皮(マツ)	0.05-0.3	20.1
	稲わら	0.05-0.15	15.2
石炭	イリノイ瀝青炭	0.05-0.1	28.3
	ノースダコタ褐炭	0.05-0.15	14.0
泥炭	リードセツジ泥炭	0.7-0.9	20.8

(純分千t)

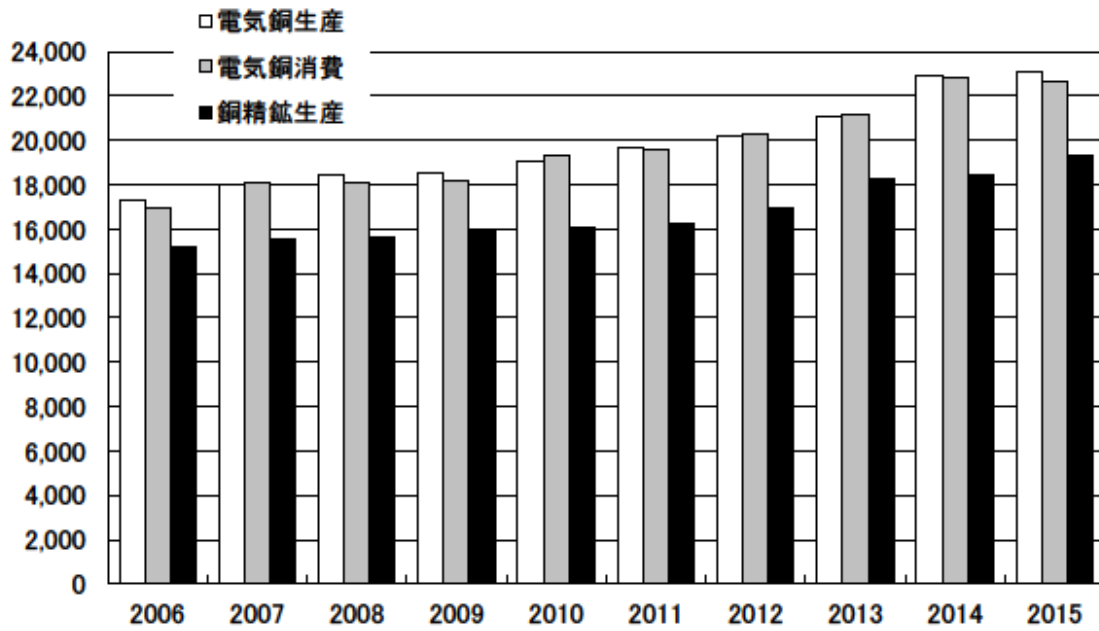


図 1.2 世界の銅需給(5)

(純分千t)

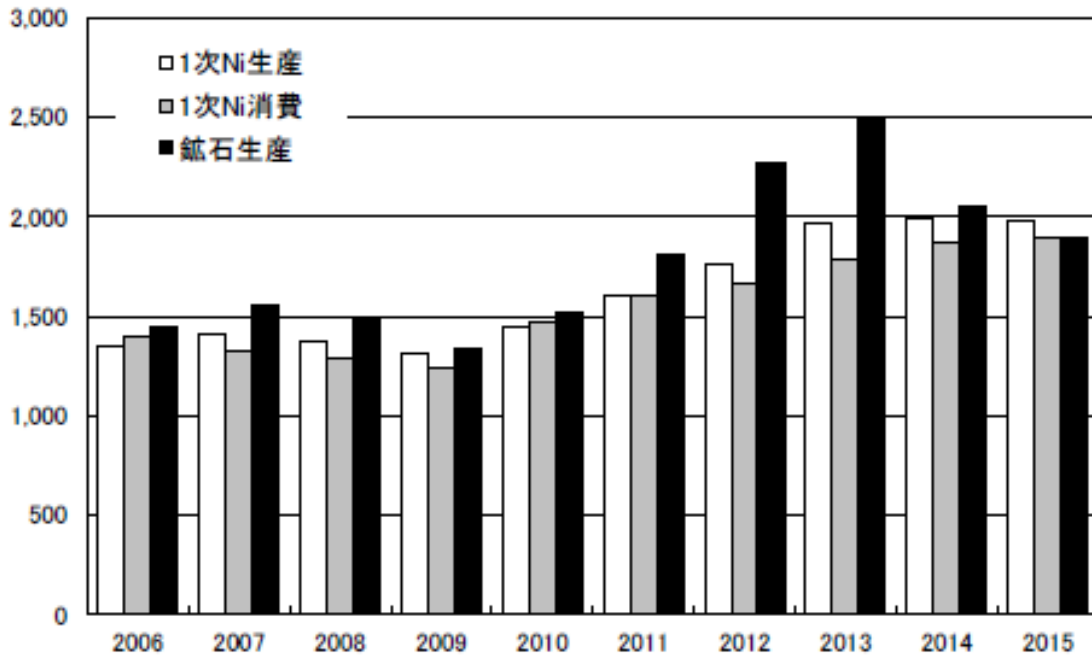


図 1.3 世界のニッケル需給(5)

表 1.3 主要金属鉱物資源の可採年数（2013 年）(6)

元素名	可採年数 [年]
銅	39
鉛	16
亜鉛	19
ニッケル	30
金	19
銀	20
鉄	27
アルミニウム	212

## 1.1 バイオマスのガス化

### 1.1.1 ガス化方法の分類

ガス化形式は多種に及び、下に示す条件の組み合わせによって決まる(8-11)。

- ・ ガス化圧力
  - 常圧 (0.1-0.12MPa)、加圧 (0.5-2.5MPa)
- ・ ガス化温度
  - 低温 (700°C以下)、高温 (700°C以上)、高温溶融 (灰融点以上)
- ・ ガス化剤
  - 空気、酸素、水蒸気およびこれらの組み合わせ、特殊な場合二酸化炭素
- ・ 加熱方式
  - 直接ガス化 (ガス化原料の一部を酸素と反応させて発熱させる)
  - 間接ガス化 (原料とガス化剤を外部より加熱する)
- ・ ガス化炉形成
  - 固定床、流動床、循環流動床、噴流床、移動床、攪拌床、ロータリーキルン、二塔式、溶融炉

### 1.1.2 ガス化における化学反応

バイオマスのガス化に関する主な化学反応を下に示す(12)。

・ 燃焼



・ 部分酸化



・ 発生炉ガス化



・ 水性ガス化



・ 水素化



・ シフト反応



・ メタン化



・ リフォーム



### 1.1.3 冷ガス効率

ガス化のエネルギー効率は、一般に冷ガス効率で評価する。その算出式を下に示す。

$$\text{冷ガス効率} = \frac{\text{生成ガス中に含まれる可燃ガス成分の発熱量の和}}{\text{ガス化に使われた原料の発熱量}} \quad (1.12)$$



#### 1.1.4 ガス化時に発生するタール

バイオマスをガス化すると、一酸化炭素等のガス成分とともに、様々な有機化合物によって構成されるタールが生成する。このタールは、多環芳香族を多く含み、高温ではガス状態である(13)。しかし、沸点以下に冷やされると、黒い油状液に変化する。沸点は200-800℃であり、高分子炭化水素ほど高い。タールの発生は、ガス化効率を低下させる。また、ガス化装置の後段で凝縮し、配管および機器の閉塞、腐食を引き起こすため、タールを除去するための手法を検討する必要がある。

### 1.2 タールの除去

#### 1.2.1 物理的除去

タールの物理的除去方法と除去率を、表 1.4 に示す。スクラバは、ガスを冷却してガス温度を下げ、ガス中のタールを凝縮して液滴に変化させ、衝突もしくは遠心力を利用して除去する方法である。電気集塵器は、液滴に変化させたタールを帯電し、静電気力を利用して除去する方法である。フィルタは、液滴に変化させたタールを濾過、捕集して除去する方法である。単独で高いタール除去率を達成できないことが、物理的除去の大きな課題である。

#### 1.2.2 熱によるクラッキング

熱によるクラッキングには、ガス温度を900℃以上に上げてタールを分解する高温クラッキング、プラズマを照射し発生したイオンおよびラジカルを作用させてタールを分解するプラズマクラッキングがある。どちらも100%に近いタール除去率である(14)。しかし、高温クラッキングは、部分燃焼熱で昇温するため、ガスが持つエネルギーの一部を消費することが大きな課題である。また、プラズマクラッキングは、高温クラッキングと比較して低温度、短時間で処理できるが、設備が高価で寿命が短く、消費電力が大きいことが大きな課題である。

表 1.4 タールの物理的除去方法と除去率(14-16)

物理的除去方法	除去率
ベンチュリスクラバ	50~90 %
	20~40 mg/m <sup>3</sup> -N
湿式スクラバ	60 %
	20~40 mg/m <sup>3</sup> -N
充填塔式スクラバ	150 mg/m <sup>3</sup> -N
衝突板式スクラバ	(単独) 70 %
	(3連続) 95 % 以上
湿式電気集塵器	0~60 %
	40~70 %
回転式粒子分離器	30~70 %
石英フィルタ	76~94 %
繊維性フィルタ	0~50 %
充填フィルタ(砂)	50~97 %
充填吸収材	50%

### 1.2.3 触媒による分解

触媒によるタール分解で、熱クラッキングと同様に、ほぼ 100%のタール除去率が得られる(14)。また、触媒はガス組成の調整にも有効であり、高温クラッキングより低い温度でガスを処理することが可能である。タール除去に用いられる触媒には、アルカリ金属・アルカリ土類金属系触媒、ニッケル系触媒、非ニッケル系金属触媒などがある。

アルカリ金属・アルカリ土類金属系触媒は、流動床炉において流動媒体として用いられる。また、原料であるバイオマスに、直接混合もしくは含浸させて用いられる。既往の研究より、アルカリ土類金属を含むドロマイトを使用することで、タールを分解することが可能である(17, 18)。しかし、流動媒体として用いる場合、摩耗、微粉化等が問題となる。また、原料に混合、含浸する場合、回収して再生、再利用する方法を検討する必要がある。

ニッケル系触媒では、担体上のニッケルが活性触媒として働く。既往の研究より、ニッケル/アルミナ触媒が、タールの分解において高い活性を示す(19-22)。しかし、ニッケル系触媒は、比較的高価であることが問題である。そこで、ニッケル系触媒のコスト低減を目指して、担体に未利用資源である褐炭を用いた、ニッケル担持褐炭触媒の報告がある(23-26)。ニッケル担持褐炭触媒は、担体表面にニッケル微粒子が高分散することにより、ニッケル/アルミナ触媒より高い活性を持つ(27)。また、使用後の触媒から

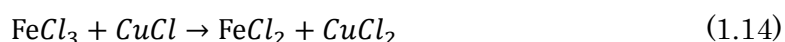
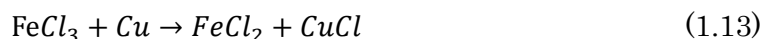
付加価値の高いニッケル微粒子を回収できる特徴を持つ。しかし、褐炭は自然発火しやすく、輸送に不向きなことが大きな課題である。

非ニッケル系金属触媒は、ニッケル系触媒と同様、活性触媒、担体で構成される。活性触媒として、ルテニウムやロジウム、パラジウム、白金などの白金族金属、コバルト、鉄をベースとした触媒、亜鉛、モリブデン、ランタンなどがある。担体として、酸化セリウムが有効であるが、シントリングが起きやすいため、二酸化ケイ素に担持して用いられる。非ニッケル系金属触媒は、ニッケル系触媒よりタールの分解において活性が高く、劣化しにくい点で優れている(12)。しかし、極めて高価であることが大きな課題である。

### 1.3 金属含有廃液

#### 1.3.1 塩化鉄エッチング廃液

プリント基板製造工程において用いられるエッチング液には塩化鉄系、塩化銅系、アルカリ系の3種類があり、仕上がり精度の高い塩化鉄エッチング液が最もよく用いられる。この塩化鉄エッチング液の反応を下に示す(28, 29)。



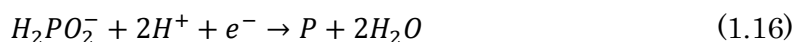
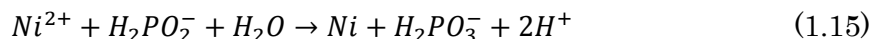
また、ある工場から排出される塩化鉄エッチング廃液の組成を、表 1.5 に示す。塩化鉄エッチング廃液は、多量の銅を含むが、リサイクルされず廃棄される。リサイクルが困難な原因は、塩化鉄エッチング廃液中に鉄と銅の2種類の金属が混在するためである。

表 1.5 塩化鉄エッチング廃液の組成

成分	濃度
塩酸	30~60 g/L
塩化鉄	450~500 g/L
銅	90~110 g/L

### 1.3.2 無電解ニッケルめっき廃液

各種機械部品にニッケル皮膜を形成するめっき工程では、無電解ニッケルめっき液が用いられる。この無電解ニッケルめっき液の反応を下に示す(30, 31)。



また、ある工場から排出される無電解ニッケルめっき廃液の組成を、表 1.6 に示す。無電解ニッケルめっき廃液の多くは、中和処理後にスラッジを焼却した後、埋め立て処理される(32)。

表 1.6 無電解ニッケルめっき廃液の組成

成分	濃度
ニッケル	3~10 g/L
次亜リン酸塩	10~30 g/L
有機酸塩	20~40 g/L

## 1.4 木質バイオマス

### 1.4.1 木質バイオマスの種類と資源量

森林から生産されるバイオマス原料には、木材生産の際に副産物として得られるものと、バイオマス原料を目的とし主産物として得られるものの2つがある。前者は、除伐材、間伐材、主伐による林地残材、木材加工部門における残廃材、木材利用部門における残廃材等である。後者は、低質広葉樹、バイオマス原料目的の早生樹、ササ・タケ等である。木材生産の際に副産物として得られる木質バイオマスの発生量と利用量の状況を、図 1.4 に示す(33)。平成 28 年 9 月に見直された「バイオマス活用推進基本計画」では、林地残材について、現在の年間発生量約 800 万トンに対し約 9%である利用率を、平成 37 年に約 30%とすることが目標である(34)。

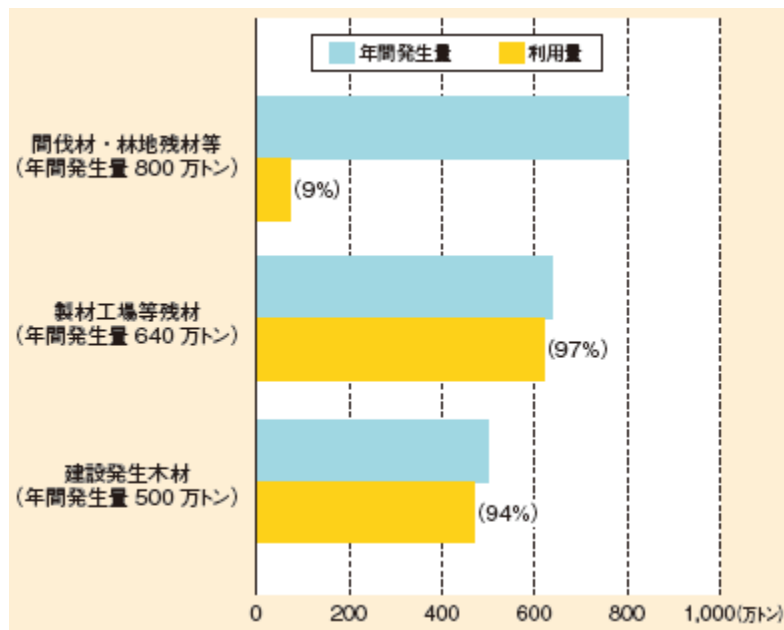


図 1.4 木質バイオマスの発生量と利用量の状況 (推計) (33)

#### 1.4.2 木質バイオマスの組成

日本の代表的な木材の組成を、表 1.7 に示す。ホロセルロースは、亜塩素酸塩法による測定に基づいた百分率である。リグニンを極力選択的に酸化分解し、残さを定量した。セルロース+ヘミセルロース重量の指標となり、ホロセルロースから $\alpha$ -セルロースを差し引いた値が、およそヘミセルロース含量を示す(35, 36)。また、リグニンはクラウンソン法による測定に基づいた百分率である。72%硫酸によりすべての炭水化物を膨潤加水分解し、可溶化したのち、硫酸濃度を約 3%に希釈、煮沸後、残さを定量した(35-37)。針葉樹と広葉樹を比較すると、前者の方が、リグニンが多くヘミセルロースが少ない。

表 1.7 日本の代表的な木材の組成(36)

樹種	灰分 [%]	アル コール・ ベンゼン 可溶部 [%]	ペント サン [%]	ホロセル ロース [%]	α-セル ロース [%]	リグニン [%]	
針葉樹	ヒノキ	0.48	5.1	5.0	69.3	47.3	29.6
	スギ	0.72	2.6	7.3	73.3	48.6	32.3
	アカマツ	0.22	4.1	7.0	65.8	43.6	26.1
広葉樹	ブナ	0.43	1.0	19.4	84.0	53.8	23.5
	コナラ	0.61	0.5	16.9	78.2	50.3	21.8
	シラカバ	0.24	2.0	21.5	76.8	56.4	17.6

### 1.4.3 木質バイオマスの金属吸着能

木質バイオマスは金属吸着能を有し、溶液中の様々な金属イオンを捕捉する。既往の研究より、樹皮を用いることで、溶液中の鉄イオンおよび鉛イオン等の重金属イオンの回収、除去が可能である(38-42)。また、おがくずを用いることで、溶液中の銅イオンおよびカドミウムイオン等の重金属イオンの回収、除去が可能である(43-46)。しかし、木質バイオマスの金属吸着能は、陽イオン交換樹脂や褐炭と比較して低いことが大きな課題である(47-50)。

## 1.5 バイオマスの化学処理

### 1.5.1 気相酸化

気相酸化は、有機物を酸化ガス（酸素、二酸化炭素、オゾン等）雰囲気中で加熱する操作である。既往の研究より、炭酸カリウムを担持させた有機物を二酸化炭素中で加熱することで、カリウムが触媒として働き、有機物を酸化することが可能である(51, 52)。この酸化の機構を下に示す(53)。



### 1.5.2 液相酸化

液相酸化は、有機物を酸性溶液（硝酸、硫酸等）中で加熱する操作である。既往の研究より、有機物を硝酸中で加熱することで、カルボキシ基やヒドロキシ基を導入することが可能である(54)。この酸化の機構を図 1.5 に示す。

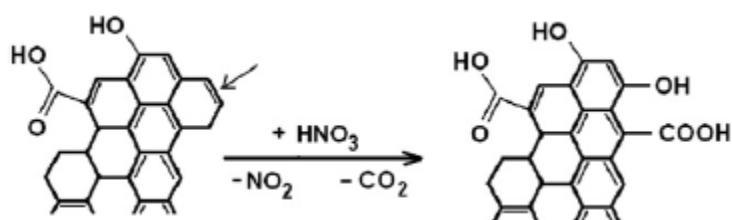


図 1.5 硝酸による有機物の酸化機構(54)

### 1.5.3 炭化

炭化は、酸素がない条件あるいは非常に低い分圧下で有機物を加熱する操作である。木質バイオマスの場合、200℃以下で大部分の水が蒸発する。200-400℃で、主要構成成分であるセルロース、ヘミセルロース、リグニンが分解する。また、分解生成物の蒸発が起き、重量が大きく減少する。主な熱分解反応は、450-500℃で終了する。既往の研究より、炭酸カリウムを担持させた木質バイオマスを窒素中で加熱することで、含酸素官能基量を増やすことが可能である(55)。

### 1.5.4 水熱炭化

水熱炭化は、高温高圧の水熱条件下で有機物を処理する操作である。木質バイオマスの場合、まずヘミセルロースの加水分解が始まる。その後温度の上昇とともに、リグニンおよびセルロースの加水分解が進行する。また、熱分解も進行する。既往の研究より、木質バイオマスを高温高圧の水熱条件下で処理することで、含酸素官能基量を増やすことが可能である(56)。

## 1.6 本研究の目的と内容

バイオマスから効率的にエネルギーを得るためには、低温でのガス化が必須である。しかし、低温でのガス化では、多量のタールが生成し配管の閉塞など運転の障害となるため、タールを除去するための手法を検討する必要がある。その手法の中で、触媒による分解が最も効果的であると考えられる。この理由は、ほぼ 100%のタール除去率が得られ、ガス組成の調整にも有効であり、高温クラッキングより低い温度でガスを処理できるからである。また、有価金属を多量に含む金属含有廃液に、木質バイオマスを浸漬・濾過し、その後タール改質触媒として使用・燃焼させることにより、燃え残りから金属を回収可能であると考えられる。この方法は、エネルギー消費が小さく、簡便な金属回収法であると考えられる。しかし、木質バイオマスの金属吸着能は、陽イオン交換樹脂や褐炭と比較して低いことが大きな課題である。木質バイオマスにイオン交換性の含酸素官能基を導入することができれば、高い金属吸着能を有するバイオマス由来吸着材を作製することが可能である。その方法として、炭酸カリウムを担持させた木質バイオマスを二酸化炭素中で加熱することで、気相酸化および炭化を進行させ、含酸素官能基を導入することが可能であると考えられる。また、木質バイオマスを高温高压の硝酸中で処理することで、液相酸化および水熱炭化を進行させ、含酸素官能基を導入することが可能であると考えられる。

本論文では、これらの化学処理を用い、木質バイオマスを原料とする金属吸着剤の開発を試みた。また、新たに開発した金属吸着剤にニッケルを担持させ、タール改質触媒としての可能性についても検討した。本研究の特徴は、2つある。1つ目は、気相酸化および炭化、液相酸化および水熱炭化の化学処理を金属吸着剤の開発に用いた点である。2つ目は、木質バイオマスを原料とする金属吸着剤をタール改質触媒の担体として応用した点である。

第2章では、褐炭および木質バイオマスを用いた、塩化鉄エッチング廃液からの銅回収法の開発を試みた。また、褐炭と木質バイオマスの金属吸着能を比較した。

第3章では、気相酸化および炭化、液相酸化および水熱炭化が、木質バイオマスの金属吸着能に及ぼす影響について検討した。また、木質バイオマスを原料とする金属吸着剤の開発を試みた。

第4章では、第3章で作製した金属吸着剤の触媒担体への応用を試みた。まず、電気管状炉を用いて、チャー化した。その後、X線回折装置を用いて、ニッケルの化学状態および粒子径分布を評価した。また、チャーの表面を電界放出形走査電子顕微鏡で観察



した。

第5章では、固定層流通式二段反応器において、液相酸化および水熱炭化を用いて作製したニッケル系触媒を用い、ヒノキの熱分解生成タール改質実験を行った。触媒層の温度は、600°Cである。

## 1.7 参考文献

1. 平成 28 年度事業 産業廃棄物排出・処理状況調査報告書 平成 26 年度実績 (概要版) (2017).
2. 日本エネルギー学会, バイオマスハンドブック. (オーム社, ed. 第 2 版, 2009), pp. 523p.
3. D. L. Klass, in *Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals*. (Academic Press, San Diego, 1998), pp. 51-90.
4. 中央畜産会, 堆肥化施設設計マニュアル. (中央畜産会, ed. 4 版, 2005), pp. 246p.
5. 鉱物資源マテリアルフロー2016(2017).
6. *MINERAL COMMODITY SUMMARIES 2014*(2014).
7. 非鉄金属資源開発技術のしおり (2014).
8. 横山伸也, バイオエネルギー最前線 : 持続社会へむけて. (森北出版, 2001), pp. 167p.
9. 坂井正康, バイオマスが拓く 21 世紀エネルギー : 地球温暖化の元凶 CO<sub>2</sub> 排出はゼロにできる. (森北出版, 1998), pp. 128p.
10. 坂志朗, バイオマス・エネルギー・環境. (アイピーシー, 2001), pp. 536p.
11. 水谷幸夫, 燃焼工学. (森北出版, ed. 第 3 版, 2002), pp. 288p.
12. 化学工学会, 日本エネルギー学会, バイオマスプロセスハンドブック. (オーム社, 2012), pp. 521p.
13. C. Li, K. Suzuki, Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification—An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **13**, 594-604 (2009).
14. S. Anis, Z. A. Zainal, Tar reduction in biomass producer gas via mechanical, catalytic and thermal methods: A review. *Renewable and Sustainable Energy*

- Reviews* **15**, 2355-2377 (2011).
15. J. Han, H. Kim, The reduction and control technology of tar during biomass gasification/pyrolysis: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **12**, 397-416 (2008).
  16. P. Hasler, T. Nussbaumer, Gas cleaning for IC engine applications from fixed bed biomass gasification. *Biomass and Bioenergy* **16**, 385-395 (1999).
  17. J. Gil, M. A. Caballero, J. A. Martín, M.-P. Aznar, J. Corella, Biomass Gasification with Air in a Fluidized Bed: Effect of the In-Bed Use of Dolomite under Different Operation Conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **38**, 4226-4235 (1999).
  18. A. Olivares *et al.*, Biomass Gasification: Produced Gas Upgrading by In-Bed Use of Dolomite. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **36**, 5220-5226 (1997).
  19. L. Li, K. Morishita, T. Takarada, Conversion of Hot Coke Oven Gas into Light Fuel Gas over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst. *Journal of Chemical Engineering of Japan* **39**, 461-468 (2006).
  20. L. Li *et al.*, Investigation on Deactivation and Regeneration of a Commercial Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst in Coal Volatile Decomposition. *Journal of Chemical Engineering of Japan* **41**, 915-922 (2008).
  21. X. Xiao *et al.*, Catalytic steam gasification of biomass in fluidized bed at low temperature: Conversion from livestock manure compost to hydrogen-rich syngas. *Biomass and Bioenergy* **34**, 1505-1512 (2010).
  22. S. Y. Zhang, X. J. Wang, J. P. Cao, T. Takarada, Low temperature catalytic gasification of pig compost to produce H<sub>2</sub> rich gas. *Bioresour Technol* **102**, 2033-2039 (2011).
  23. K. Kaneko *et al.*, Biomass Volatile Decomposition with a Novel Ni Loaded Brown Coal Char at Extremely Low Temperature. *Journal of Chemical Engineering of Japan* **49**, 294-299 (2016).
  24. D. D. Le, X. Xiao, K. Morishita, L. Li, T. Takarada, Development of a Ni-Loaded Brown Coal Char Catalyst for Fluidized Bed Biomass Gasification at Low Reaction Temperatures. *Journal of Chemical Engineering of Japan* **43**, 443-450 (2010).

25. D. D. Le, X. Xiao, K. Morishita, T. Takarada, Biomass Gasification Using Nickel Loaded Brown Coal Char in Fluidized Bed Gasifier at Relatively Low Temperature. *Journal of Chemical Engineering of Japan* **42**, 51-57 (2009).
26. L. Li, T. Takarada, Conversion of nitrogen compounds and tars obtained from pre-composted pig manure pyrolysis, over nickel loaded brown coal char. *Biomass and Bioenergy* **56**, 456-463 (2013).
27. L. Li, K. Morishita, H. Mogi, K. Yamasaki, T. Takarada, Low-temperature gasification of a woody biomass under a nickel-loaded brown coal char. *Fuel Processing Technology* **91**, 889-894 (2010).
28. 高木清, よくわかるプリント配線板のできるまで. (日刊工業新聞社, ed. 第3版, 2011), pp. 263p.
29. 雀部俊樹, 石井正人, 秋山政憲, 加藤凡典, 神津邦男, 本当に実務に役立つプリント配線板のエッチング技術. (日刊工業新聞社, 2009), pp. 259p.
30. 電気鍍金研究会, めっき教本. (日刊工業新聞社, 1986), pp. 292p.
31. 電気鍍金研究会, 無電解めっき : 基礎と応用. (日刊工業新聞社, 1994), pp. 229p.
32. 柴田正実, 無電解めっき技術 : 基礎から密着性・処理・評価がわかる!, (サイエンス&テクノロジー, 2012), pp. 196p.
33. 平成28年度森林・林業白書 (2017).
34. バイオマス活用推進基本計画 (2016).
35. 東京大学農学部林産化学教室, 林産化学実験書. (産業図書, ed. 増補, 1965), pp. 319p.
36. 日本木材学会, 木材科学実験書. (中外産業調査会, ed. 増補・改訂, 1989), pp. 2冊.
37. S. Y. Lin, C. W. Dence, 中野準三, 飯塚堯介, リグニン化学研究法. (ユニ出版, 1994), pp. 405p.
38. B. Acemioglu, Removal of Fe(II) ions from aqueous solution by Calabrian pine bark wastes. *Bioresour Technol* **93**, 99-102 (2004).
39. S. Al-Asheh, F. Banat, R. Al-Omari, Z. Duvnjak, Predictions of binary sorption isotherms for the sorption of heavy metals by pine bark using single isotherm data. *Chemosphere* **41**, 659-665 (2000).
40. S. Al-Asheh, Z. Duvnjak, Sorption of cadmium and other heavy metals by

- pine bark. *Journal of Hazardous Materials* **56**, 35-51 (1997).
41. E. Chockalingam, S. Subramanian, Utility of Eucalyptus tereticornis (Smith) bark and Desulfotomaculum nigrificans for the remediation of acid mine drainage. *Bioresour Technol* **100**, 615-621 (2009).
  42. A. Gundogdu *et al.*, Biosorption of Pb(II) ions from aqueous solution by pine bark (Pinus brutia Ten.). *Chemical Engineering Journal* **153**, 62-69 (2009).
  43. S. Larous, A. H. Meniai, M. B. Lehocine, Experimental study of the removal of copper from aqueous solutions by adsorption using sawdust. *Desalination* **185**, 483-490 (2005).
  44. S. Q. Memon, N. Memon, S. W. Shah, M. Y. Khuhawar, M. I. Bhangar, Sawdust--a green and economical sorbent for the removal of cadmium (II) ions. *J Hazard Mater* **139**, 116-121 (2007).
  45. V. C. Taty-Costodes, H. Fauduet, C. Porte, A. Delacroix, Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of Pinus sylvestris. *J Hazard Mater* **105**, 121-142 (2003).
  46. B. Yu, Y. Zhang, A. Shukla, S. S. Shukla, K. L. Dorris, The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption - removal of copper. *J Hazard Mater* **80**, 33-42 (2000).
  47. C. Lafferty, M. Hobday, The use of low rank brown coal as an ion exchange material. *Fuel* **69**, 78-83 (1990).
  48. C. Lafferty, M. Hobday, The use of low rank brown coal as an ion exchange material. *Fuel* **69**, 84-87 (1990).
  49. H. N. S. Schafer, Carboxyl groups and ion exchange in low-rank coals. *Fuel* **49**, 197-213 (1970).
  50. H. N. S. Schafer, Determination of the total acidity of low-rank coals. *Fuel* **49**, 271-280 (1970).
  51. F. Kapteijn, O. Peer, J. A. Moulijn, Kinetics of the alkali carbonate catalysed gasification of carbon. *Fuel* **65**, 1371-1376 (1986).
  52. J. A. Moulijn, M. B. Cerfontain, F. Kapteijn, Mechanism of the potassium catalysed gasification of carbon in CO<sub>2</sub>. *Fuel* **63**, 1043-1047 (1984).
  53. F. Kapteijn, J. A. Moulijn, Kinetics of the potassium carbonate-catalysed CO<sub>2</sub> gasification of activated carbon. *Fuel* **62**, 221-225 (1983).

54. R. M. Shrestha, I. Varga, J. Bajtai, M. Varga, Design of surface functionalization of waste material originated charcoals by an optimized chemical carbonization for the purpose of heavy metal removal from industrial waste waters. *Microchemical Journal* **108**, 224-232 (2013).
55. L. Das, P. Kolar, J. J. Classen, J. A. Osborne, Adsorbents from pine wood via K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-assisted low temperature carbonization for adsorption of p-cresol. *Industrial Crops and Products* **45**, 215-222 (2013).
56. Z. Liu, F.-S. Zhang, J. Wu, Characterization and application of chars produced from pinewood pyrolysis and hydrothermal treatment. *Fuel* **89**, 510-514 (2010).

## 第2章 塩化鉄エッチング廃液を用いた褐炭と木質バイオマスの金属吸着能の比較

### 2.1 緒言

銅は現代社会に欠かせない金属の1つであり、特に電気産業や建設産業の資材として多く利用される。また、その採取元としては世界各地の銅鉱山が主であるが、近年鉱山等における銅の賦存量が減少し、その可採年数は約39年と見込まれる。しかし、新興工業地域の発展に伴い、銅の需要は年々上昇を続ける。その一方で、プリント基板製造工程において用いられるエッチング液には塩化鉄系、塩化銅系、アルカリ系の3種類があり、仕上がり精度の高い塩化鉄エッチング液が最もよく用いられる(1, 2)。塩化鉄エッチング廃液は、多量の銅を含むが、リサイクルされず廃棄される。リサイクルが困難な原因は、塩化鉄エッチング廃液中に鉄と銅の2種類の金属が混在するためである。しかし、塩化鉄エッチング廃液にアンモニア水を加え、濾過をすることで、鉄を分離除去できると考えられる。これは、アンモニア水により、鉄は沈殿物を形成するが、銅は錯体を形成するためである。その後の銅含有溶液に、金属吸着剤を浸漬・濾過をすることで、銅を回収することができると考えられる。本研究では、金属吸着剤として、褐炭および木質バイオマスを用いた。褐炭は、多くの含酸素官能基を有し、金属吸着能が高い(3-6)。また、木質バイオマスも金属吸着能を有する(7-11)。銅を担持させた褐炭もしくは木質バイオマスを燃焼等させることにより、燃え残りから銅を回収可能であると考えられる。また、銅を担持させた褐炭および木質バイオマスは、灰分および硫黄分が少なく、既存のボイラ等で燃料として利用できると考えられる。

本章では、褐炭および木質バイオマスを用いた、塩化鉄エッチング廃液からの銅回収法の開発を試みた。また、褐炭と木質バイオマスの金属吸着能を比較した。

## 2.2 実験

### 2.2.1 試料

プリント基板製造工程より排出された塩化鉄エッチング廃液を、蒸留水で 100 倍に希釈した。この 100 倍希釈液を、以降 WES と記す。希釈した理由は、塩化鉄エッチング廃液の金属濃度が、非常に濃いためである。この WES の金属濃度および pH を表 2.1 に示す。また、本研究では、0.5-1.0mm に粉砕・篩い分けしたオーストラリア産 Loy-Yang 褐炭 (以降 LY と記す) を金属吸着剤として用いた。この LY 試料の外観、工業分析値、元素分析値をそれぞれ図 2.1、表 2.2、表 2.3 に示す。そして、木質バイオマス (以降 WB と記す) も金属吸着剤として用いた。この WB は、針葉樹林の木片を破砕機により 2mm 以下に粉砕したものである。WB 試料の外観、工業分析値、元素分析値をそれぞれ図 2.2、表 2.4、表 2.5 に示す。また、この WB の高位発熱量は 4,976kcal/kg である。表 2.2、表 2.3、表 2.4、表 2.5 より、LY および WB は、灰分および硫黄分が少ないという特徴を有する。

表 2.1 WES の金属濃度および pH

Fe concentration [mg/L]	Cu concentration [mg/L]	pH [-]
872	742	2.3



図 2.1 LY 試料の外観

表 2.2 LY の工業分析値 [wt%]

Moisture	Volatile matter	Ash	Fixed carbon <sup>※</sup>
13.5	40.9	1.0	44.7

※By difference

表 2.3 LY の元素分析値 [wt% d.a.f.]

C	H	N	S	O <sup>※</sup>
68.5	4.8	0.55	0.32	25.8

※By difference



図 2.2 WB 試料の外観

表 2.4 WB の工業分析値 [wt%]

Moisture	Volatile matter	Ash	Fixed carbon <sup>※</sup>
30.0	59.5	0.1	10.4

※By difference

表 2.5 WB の元素分析値 [wt% d.a.f.]

C	H	N	S	O <sup>※</sup>
47.5	6.47	0.17	0.01	45.9

※By difference



### 2.2.2 鉄の分離除去

WES 中の鉄を分離除去するため、アンモニア水を用いた。これは、過剰のアンモニア水に対して、鉄は沈殿物を形成するが、銅は錯体を形成し液中に残る性質を利用するためである。まず、WES50mL に対して 0.2-20mL の 28%アンモニア水 (Wako) を添加し、1 時間攪拌した。その後、吸引濾過をし、沈殿物と濾液に分離した。沈殿物は蒸留水でよく洗浄した後、100°C で 2 時間乾燥し、乾燥後の沈殿物の質量を電子天秤で測定した。また、WES500mL に対してアンモニア水 (10、20、50mL) を添加して 1 時間攪拌し、沈殿物を分離した後、濾液に蒸留水を加えて 1L にメスアップした試料液 (以降、順に S10、S20、S50 と記す) を作製した。例えば、WES500mL+アンモニア水 10mL の場合が、S10 である。

### 2.2.3 銅の回収

WES もしくは試料液 (S10、S20、S50) 50mL に、LY 約 1g もしくは WB 約 2.5g を浸漬し、常温で所定時間 (0.5、3、6、12、24 時間) 攪拌した。ここで、試料の質量は、80°C で 1 時間乾燥したときの質量である。その後、吸引濾過および洗浄をし、100°C で 1 時間乾燥した。以降、銅を担持した LY もしくは WB を Cu/LY もしくは Cu/WB と記す。

### 2.2.4 pH の測定

本研究では、マルチ水質計 (DKK-TOA : MM-60R) を使用した。この装置の作用電極はガラス電極である。ガラス電極を用いた電位差測定法では、あらかじめ pH が割り当てられた標準液を用いた校正が必要である。本研究では、しゅう酸塩 pH 標準液 (Wako : pH1.68)、中性りん酸塩 pH 標準液 (Wako : pH6.86)、炭酸塩 pH 標準液 (Wako : pH10.01) を校正に使用した。

## 2.2.5 沈殿物の分析

沈殿物は乳棒で細かくすり潰し、X線回折装置（Rigaku : Ultima IV）で分析した。また、走査電子顕微鏡（Hitachi High-Technologies : S-2100A）を用いて、沈殿物の表面観察を行った。

## 2.2.6 誘導結合プラズマ発光分光分析装置を用いた分析

試料液（S10、S20、S50）の銅濃度および鉄濃度を、誘導結合プラズマ発光分光分析装置（SHI : SPS1200AR）で測定した。銅分離率および銅選択率は、それぞれ以下の式により求めた。ここで、銅分離率は、WESの銅濃度を基準として、試料液中に残った銅の割合を表す。また、銅選択率は、試料液中の金属濃度（銅+鉄）を基準として、試料液に含まれる銅の割合を表す。

$$\text{Cu separation [\%]} = \frac{\text{Cu concentration}}{\text{Cu concentration in WES}} \times 100 \quad (2.1)$$

$$\text{Cu selection [\%]} = \frac{\text{Cu concentration}}{\text{Cu concentration} + \text{Fe concentration}} \times 100 \quad (2.2)$$

また、約 50mg の Cu/LY もしくは約 500mg の Cu/WB を、0.1M 硝酸 70mL に浸漬し、1 時間攪拌して酸抽出を行った。その後、吸引濾過を行い、濾液に 0.1M 硝酸を加えて 100mL にメスアップし、抽出後の試料には再び酸抽出操作を行った。この酸抽出操作を 1 つの試料に対して計 3 回繰り返し、100mL にメスアップした各抽出液を誘導結合プラズマ発光分光分析装置で分析した。銅担持率および銅回収率は、それぞれ以下の式により求めた。ここで、銅担持率は、吸着剤（担体）の質量を基準として、担持された銅の割合を表す。また、銅回収率は、試料液中の銅の量を基準として、金属吸着剤により回収された銅の割合を表す。

$$\text{Cu loading [wt\%]} = \frac{\text{loaded Cu weight}}{\text{support weight}} \times 100 \quad (2.3)$$

$$\text{Cu recovery [\%]} = \frac{\text{loaded Cu weight}}{\text{Cu weight in solution}} \times 100 \quad (2.4)$$

## 2.3 結果と考察

### 2.3.1 鉄の分離除去実験

図 2.3 に濾液の pH と沈殿物の質量の関係を示す。pH が 7 以下の範囲では pH の上昇に伴い沈殿物の質量が増加し、pH が 7 以上の範囲では pH の上昇に伴い沈殿物の質量が減少した。また、10 以上の pH では、沈殿物の質量はほとんど変化しない。理由は以下のように考察される。WES の pH は 2.3 と酸性溶液であるが、アンモニア水の添加により、次式のように銅イオンおよび鉄イオンが水酸化物として沈殿したと考えられる。



しかし、pH が 7 以上の塩基性溶液の場合、次式のように水酸化銅の一部が錯体に変化し、沈殿量が減少したと考えられる。

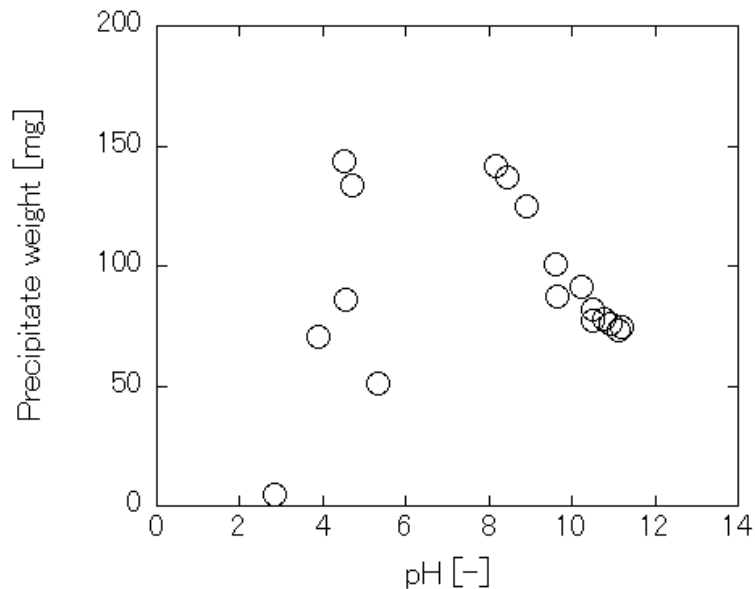
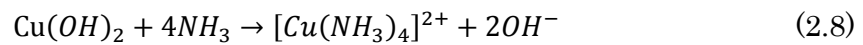


図 2.3 濾液の pH と沈殿物の質量の関係

また、これらの反応は溶液の色の変化にも表れた。WES は  $\text{Fe}^{2+}$  の淡緑色を呈す。WES にアンモニア水を添加し pH が酸性の場合、 $\text{Fe}^{2+}$  は酸化され  $\text{Fe}^{3+}$  の黄褐色溶液に変化した。また、pH が中性付近の場合、ほとんどの銅イオンおよび鉄イオンは沈殿物を形成し、溶液の色は透明であった。そして、pH が塩基性の場合、溶液の色はテトラアンミン銅 (II) イオンに由来する青色を呈した。これらの変化の様子を図 2.4 に示す。

図 2.5 は、各 pH (3.9、4.5、8.2、11.2) の沈殿物の XRD パターンである。図 2.5 より、アンモニア水の添加により、まず赤金鉱  $\text{FeO}(\text{OH})$  が生じた。 $\text{Fe}^{2+}$  が酸化され  $\text{Fe}^{3+}$  に変化し、その後沈殿物を形成したと考えられる。次に、pH の上昇に伴い、パラアタカマ石  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  が生じた。パラアタカマ石が塩素を含む理由として、塩化鉄エッチング廃液中に含まれる塩化物イオンの影響だと考えられる。しかし、pH が塩基性の場合、まず赤金鉱  $\text{FeO}(\text{OH})$  のピークが消失した。その後、pH の上昇に伴い、パラアタカマ石  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  のピークも消失した。これは、沈殿物の結晶構造が、アモルファス状に変化したためだと考えられる。図 2.6、図 2.7 に、各 pH (4.5、11.2) における沈殿物の SEM 像を、それぞれ示す。図 2.6 は、赤金鉱  $\text{FeO}(\text{OH})$  およびパラアタカマ石  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  の両方のピークを観測した沈殿物の SEM 像である。図 2.7 は、どちらのピークも観測されず、アモルファス状であると考えられる沈殿物の SEM 像である。これらの SEM 像に、結晶構造の違いによる変化は観測されない。

表 2.6 は、試料液 (S10、S20、S50) の銅分離率および銅選択率を算出した結果である。表 2.6 より、pH が塩基性の場合、銅選択率は 100% であり、塩化鉄エッチング廃液にアンモニア水を添加し吸引濾過をすることで、鉄を完全に分離除去可能であることを明らかにした。また、銅分離率は pH が 10.0 以上においてあまり変化しないため、本実験条件における最適 pH は 10.0 であり、WES を基準として 79% の銅が錯体を形成した。

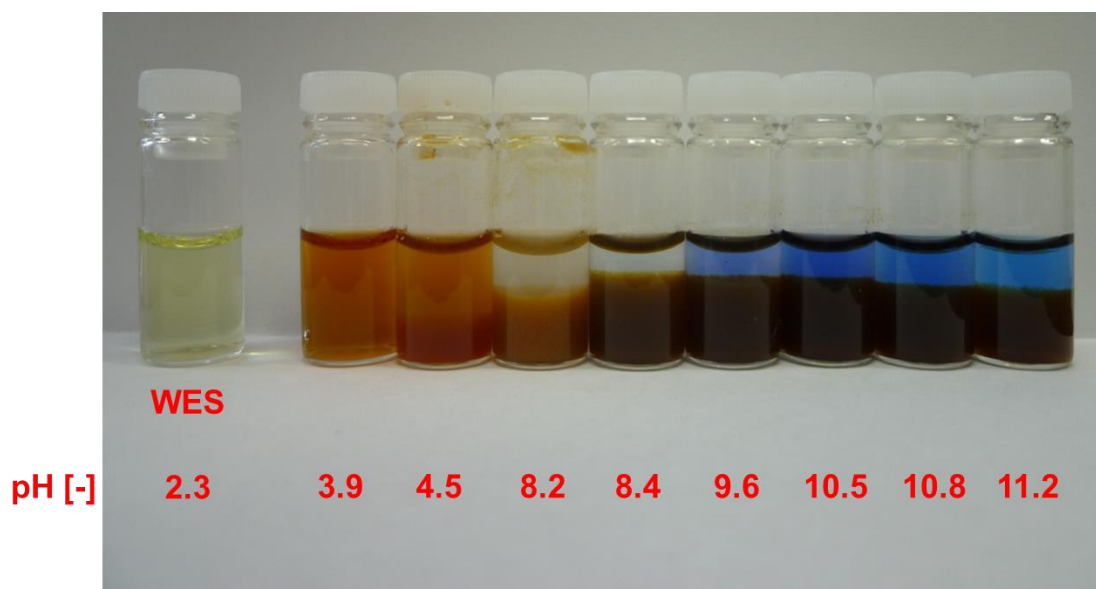


図 2.4 溶液の pH と色の関係

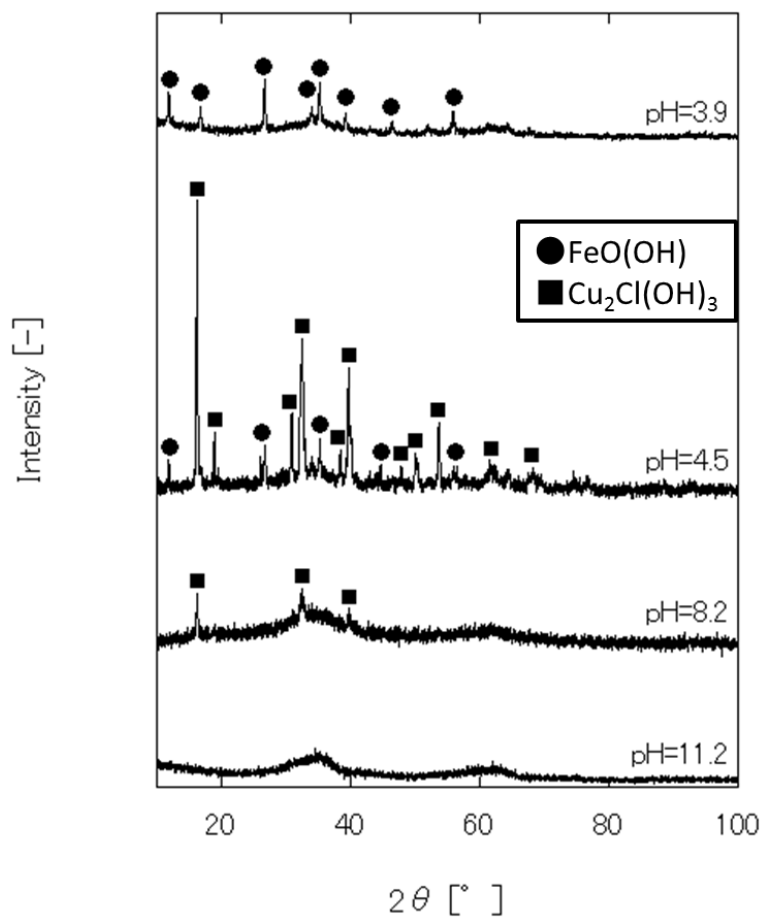


図 2.5 沈殿物の XRD パターン

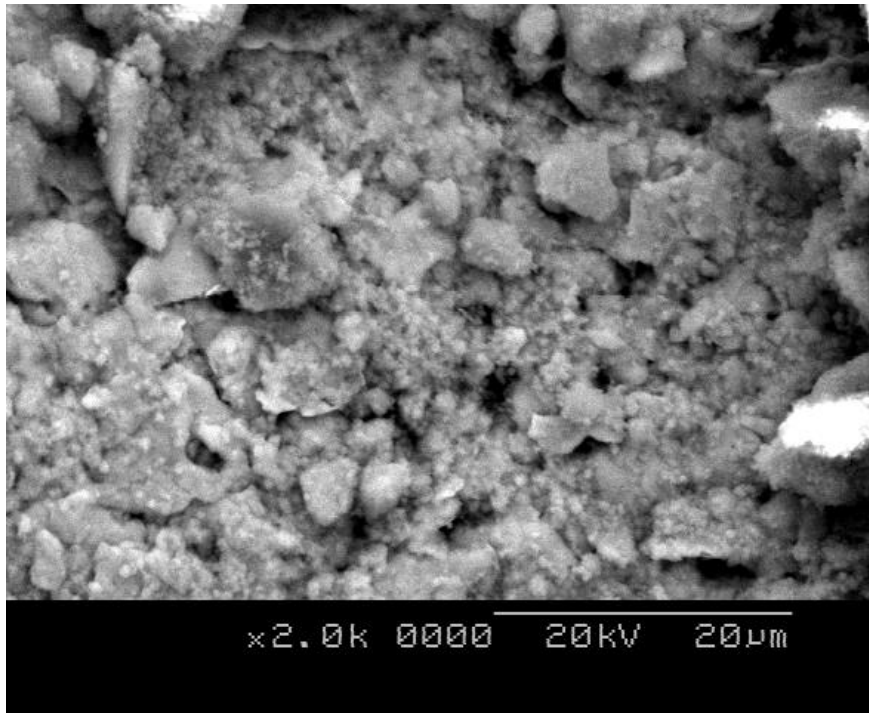


図 2.6 沈殿物の SEM 像 (pH4.5)

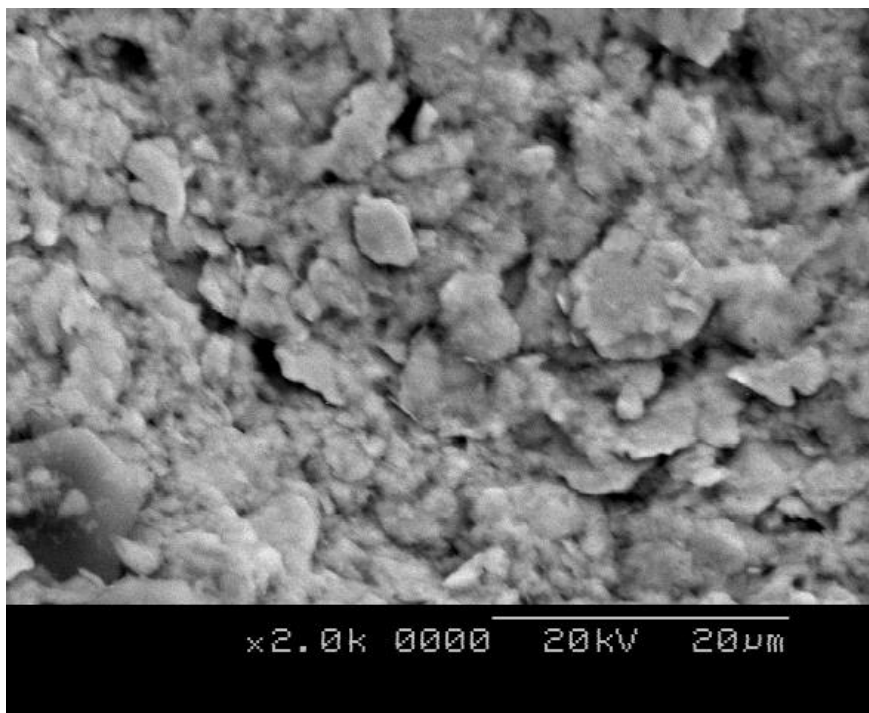


図 2.7 沈殿物の SEM 像 (pH11.2)

表 2.6 鉄の分離除去実験結果

Solution	pH [-]	Cu separation [%]	Cu selection [%]
S10	9.6	62	100
S20	10.0	79	100
S50	10.5	82	100

### 2.3.2 褐炭を用いた銅の回収実験

図 2.8、図 2.9 は LY を用いた銅回収実験の結果である。図 2.8 は、LY の質量を基準として、担持された銅の割合を表す。また、図 2.9 は、LY 浸漬前の試料液中の銅の量を基準として、LY により回収された銅の割合を表す。既往の研究より、塩化銅エッチング廃液にアンモニア水を添加し褐炭を浸漬した場合、約 8.5wt%の銅担持率である(12, 13)。しかし、図 2.8 より、本実験条件において、銅担持率は最大 1.7wt%である。これは試料液中の銅の量に対して、LY の投入量が過剰なためである。また、図 2.9 より、WES の場合銅回収率は約 0%だが、S10、S50 の場合 90%以上の銅回収率である。これは水溶液の pH が高いほど、水素イオンと金属イオンのイオン交換が起きやすいためだと考えられる。そして、S10 の場合、攪拌時間 30 分において最大の銅回収率であり、攪拌時間が 3 時間、12 時間の場合銅回収率が低下した。これは攪拌時間の増加に伴い、pH が低下したためだと考えられる。添加したアンモニア水量の多い S50 では、そのような銅回収率の低下はなく、ほぼ一定である。褐炭を金属含有液に浸漬した場合、1 時間程度で金属担持率が飽和するとの既往の研究と一致する(14, 15)。以上の結果から、鉄を分離除去後の銅含有液に褐炭を浸漬することで、90%以上の銅が回収可能であることを明らかにした。そして、攪拌時間は 30 分から 1 時間程度が最適であることを明らかにした。

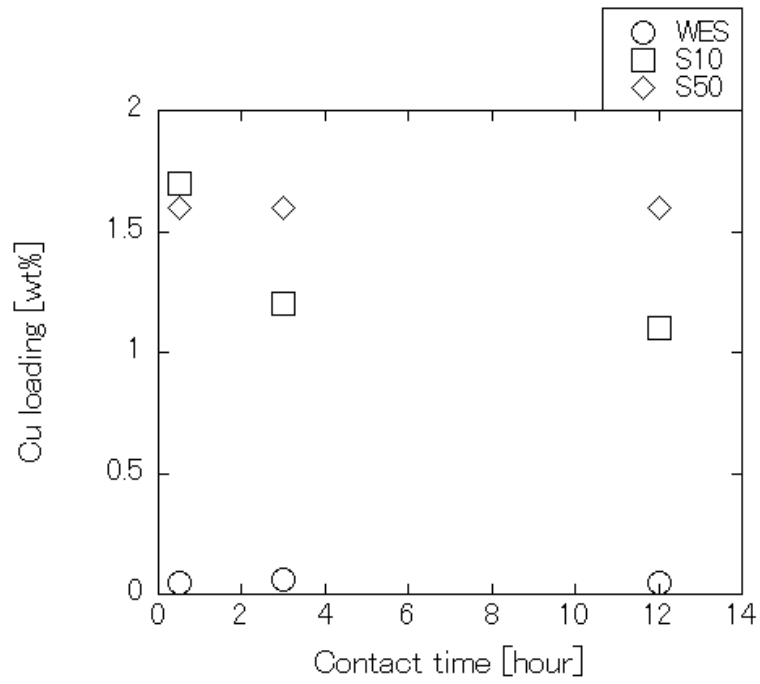


図 2.8 攪拌時間と銅担持率の関係 (LY)

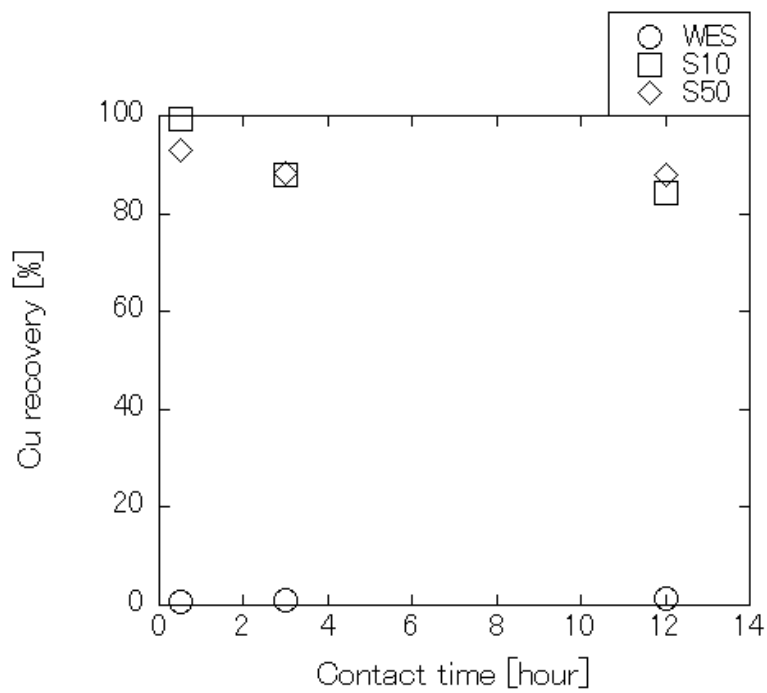


図 2.9 攪拌時間と銅回収率の関係 (LY)



### 2.3.3 木質バイオマスを用いた銅の回収実験

図 2.10、図 2.11 は WB を用いた銅回収実験の結果である。図 2.10 は、WB の質量を基準として、担持された銅の割合を表す。また、図 2.11 は、WB 浸漬前の試料液中の銅の量を基準として、WB により回収された銅の割合を表す。図 2.10 より、WB の銅担持率は最大 0.5wt%であり、LY の 1.7wt%と比較して、3分の1程度である。また、図 2.11 より、WES の場合銅回収率は約 0%だが、S20 の場合 70%程度の銅回収率である。これは褐炭の場合と同様、水溶液の pH が高いほど、水素イオンと金属イオンのイオン交換が起きやすいためだと考えられる。そして、S20 の場合、攪拌時間 3 時間において 70%程度の銅回収率である。木質バイオマスを経金属含有液に浸漬した場合、4 時間程度で金属担持率が飽和するとの既往の研究と一致する(16-18)。以上の結果から、鉄を分離除去後の銅含有液に木質バイオマスを経浸漬することで、70%程度の銅が回収可能であることを明らかにした。そして、攪拌時間は 3 時間から 4 時間程度が最適であることも明らかにした。

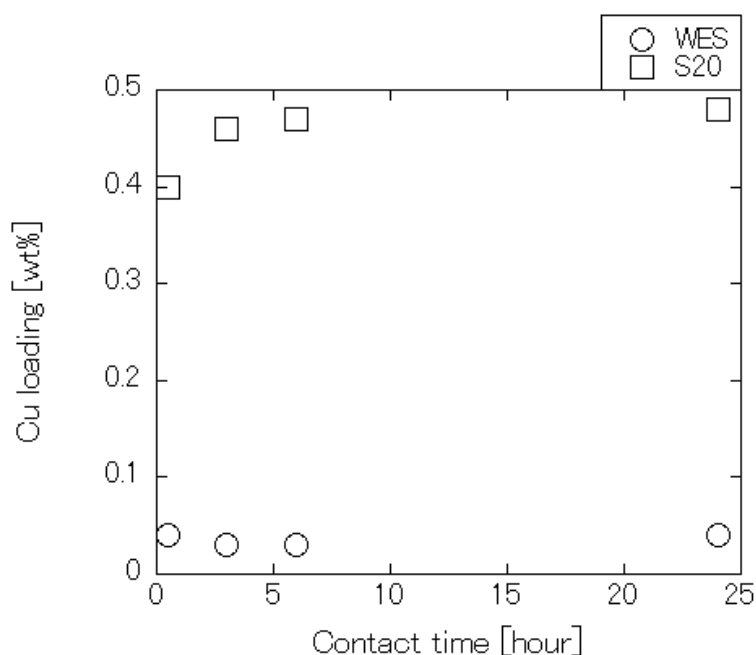


図 2.10 攪拌時間と銅担持率の関係 (WB)

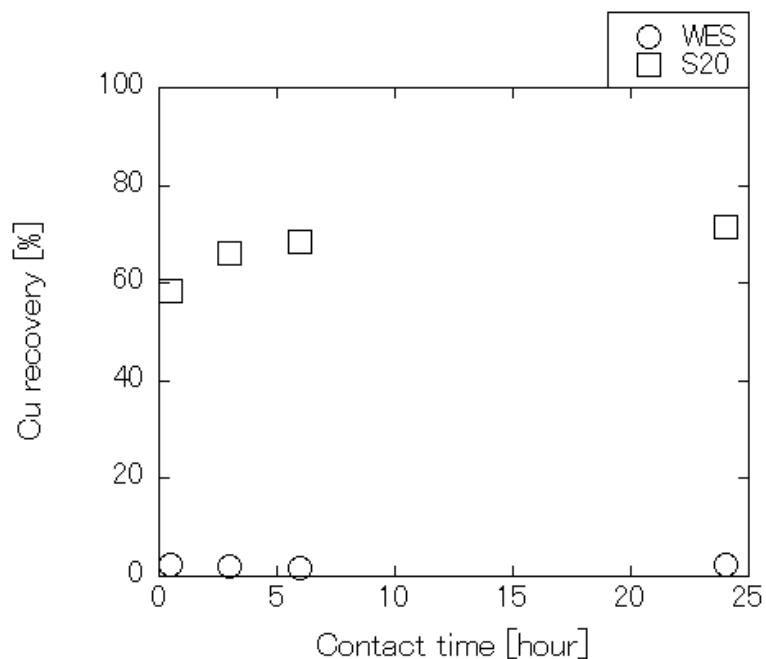


図 2.11 攪拌時間と銅回収率の関係 (WB)

## 2.4 結言

褐炭および木質バイオマスを用いた、塩化鉄エッチング廃液からの銅回収法の開発を試みた。また、褐炭と木質バイオマスの金属吸着能を比較した。その結果、塩化鉄エッチング廃液にアンモニア水を添加し吸引濾過をすることで、鉄を完全に分離除去可能であることを明らかにした。また、鉄を分離除去後の銅含有液に褐炭または木質バイオマスを浸漬することで、銅を回収可能であることも明らかにした。本実験条件において、木質バイオマスの金属吸着能は、褐炭の 3 分の 1 程度である。したがって、木質バイオマスの低い金属吸着能が問題である。

## 2.5 参考文献

1. 高木清, よくわかるプリント配線板のできるまで. (日刊工業新聞社, ed. 第 3 版, 2011), pp. 263p.
2. 雀部俊樹, 石井正人, 秋山政憲, 加藤凡典, 神津邦男, 本当に実務に役立つプリ

- ント配線板のエッチング技術. (日刊工業新聞社, 2009), pp. 259p.
3. C. Lafferty, M. Hobday, The use of low rank brown coal as an ion exchange material. *Fuel* **69**, 78-83 (1990).
  4. C. Lafferty, M. Hobday, The use of low rank brown coal as an ion exchange material. *Fuel* **69**, 84-87 (1990).
  5. H. N. S. Schafer, Carboxyl groups and ion exchange in low-rank coals. *Fuel* **49**, 197-213 (1970).
  6. H. N. S. Schafer, Determination of the total acidity of low-rank coals. *Fuel* **49**, 271-280 (1970).
  7. B. Acemioglu, Removal of Fe(II) ions from aqueous solution by Calabrian pine bark wastes. *Bioresour Technol* **93**, 99-102 (2004).
  8. S. Al-Asheh, F. Banat, R. Al-Omari, Z. Duvnjak, Predictions of binary sorption isotherms for the sorption of heavy metals by pine bark using single isotherm data. *Chemosphere* **41**, 659-665 (2000).
  9. S. Al-Asheh, Z. Duvnjak, Sorption of cadmium and other heavy metals by pine bark. *Journal of Hazardous Materials* **56**, 35-51 (1997).
  10. S. Larous, A. H. Meniai, M. B. Lehocine, Experimental study of the removal of copper from aqueous solutions by adsorption using sawdust. *Desalination* **185**, 483-490 (2005).
  11. S. Q. Memon, N. Memon, S. W. Shah, M. Y. Khuhawar, M. I. Bhangar, Sawdust--a green and economical sorbent for the removal of cadmium (II) ions. *J Hazard Mater* **139**, 116-121 (2007).
  12. A. Yoshino, H. Hori, K. Sato, T. Takarada, Cu Recovery from Industrial Wastewater Via Low Temperature Combustion of Cu-loaded Brown Coal. *Journal of the Japan Institute of Energy* **93**, 542-547 (2014).
  13. A. Yoshino, R. Yamato, K. Sato, T. Takarada, Cu recovery from industrial wastewater using brown coal. *Fuel Processing Technology* **136**, 64-67 (2015).
  14. Ç. Arpa, E. Başıymaz, S. Bektaş, Ö. Genç, Y. Yürüm, Cation exchange properties of low rank Turkish coals: removal of Hg, Cd and Pb from waste water. *Fuel Processing Technology* **68**, 111-120 (2000).
  15. J. H. Kuhr, J. D. Robertson, C. J. Lafferty, A. S. Wong, N. D. Stalnaker, Ion Exchange Properties of a Western Kentucky Low-Rank Coal. *Energy & Fuels*

- 11, 323-326 (1997).
16. E. Chockalingam, S. Subramanian, Utility of *Eucalyptus tereticornis* (Smith) bark and *Desulfotomaculum nigrificans* for the remediation of acid mine drainage. *Bioresour Technol* **100**, 615-621 (2009).
  17. V. C. Taty-Costodes, H. Fauduet, C. Porte, A. Delacroix, Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*. *J Hazard Mater* **105**, 121-142 (2003).
  18. B. Yu, Y. Zhang, A. Shukla, S. S. Shukla, K. L. Dorris, The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption - removal of copper. *J Hazard Mater* **80**, 33-42 (2000).

## 第3章 木質バイオマスを原料とする金属吸着剤の開発

### 3.1 緒言

第2章より、木質バイオマスの金属吸着能は、褐炭と比較して低いことを明らかにした。これは、木質バイオマス中に含まれるイオン交換性の含酸素官能基の量が少ないためである。よって、木質バイオマスにイオン交換性の含酸素官能基を導入することができれば、高い金属吸着能を有するバイオマス由来吸着材を作製することが可能である。バイオマス等の有機物に含酸素官能基を簡便に導入する方法として、気相および液相による酸化処理および炭化処理が挙げられる。気相酸化は、有機物を酸化ガス（酸素、二酸化炭素、オゾン等）雰囲気中で加熱する操作である。既往の研究より、炭酸カリウムを担持させた有機物を二酸化炭素中で加熱することで、カリウムが触媒として働き、有機物を酸化することが可能である(1, 2)。液相酸化は、有機物を酸性溶液（硝酸、硫酸等）中で加熱する操作である。既往の研究より、有機物を硝酸中で加熱することで、カルボキシ基やヒドロキシ基を導入することが可能である(3)。また、炭化は、酸素がない条件あるいは非常に低い分圧下で有機物を加熱する操作である。既往の研究より、炭酸カリウムを担持させた木質バイオマスを窒素中で加熱することで、含酸素官能基量を増やすことが可能である(4)。水熱炭化は、高温高压の水熱条件下で有機物を処理する操作である。既往の研究より、木質バイオマスを高温高压の水熱条件下で処理することで、含酸素官能基量を増やすことが可能である(5)。炭酸カリウムを担持させた木質バイオマスを二酸化炭素中で加熱することで、気相酸化および炭化を進行させ、含酸素官能基を導入することが可能であると考えられる。また、木質バイオマスを高温高压の硝酸中で処理することで、液相酸化および水熱炭化を進行させ、含酸素官能基を導入することが可能であると考えられる。

本章では、これらの化学処理が、木質バイオマスの金属吸着能に及ぼす影響について検討した。また、木質バイオマスを原料とする金属吸着剤の開発を試みた。

## 3.2 実験

### 3.2.1 試料

第2章と同様に、木質バイオマス (WB) を使用した。

### 3.2.2 カリウムの担持

WB へのカリウムの担持に、炭酸カリウム水溶液による含浸法 (イオン交換法) を用いた。イオン交換法を用いた理由は、触媒分散性が高いためである。蒸発乾固法等の場合、炭酸カリウムが析出するため、高い触媒効果を得られないと考えられる。炭酸カリウム水溶液の調製手順、カリウムの含浸担持手順、およびカリウム担持率の算出手順を以下に示す。

#### 3.2.2.1 炭酸カリウム水溶液の調製

既往の研究より、イオン交換法において、触媒溶液の濃度が高いほど、より多くの触媒を担持できる(6, 7)。飽和溶液よりも少し濃度の低い触媒溶液を調製する必要がある。炭酸カリウムの溶解度は、112.1g/100g 水 (25°C) である(8)。約 400g の炭酸カリウム (Wako : 無水) を蒸留水に溶かし、1L の炭酸カリウム水溶液を調製した。この炭酸カリウム水溶液のカリウム濃度および pH を表 3.1 に示す。

表 3.1 炭酸カリウム水溶液のカリウム濃度および pH

K concentration [g/L]	pH [-]
207	12.9

#### 3.2.2.2 含浸法による木質バイオマスへのカリウムの担持

炭酸カリウム水溶液 50mL に約 3g の WB を浸漬し、常温で 4 時間攪拌した。ここで、WB の質量は、80°C で 1 時間乾燥したときの質量である。その後、吸引濾過および洗浄をし、107°C で 1 時間乾燥した。このときの作製手順を図 3.1 に示す。

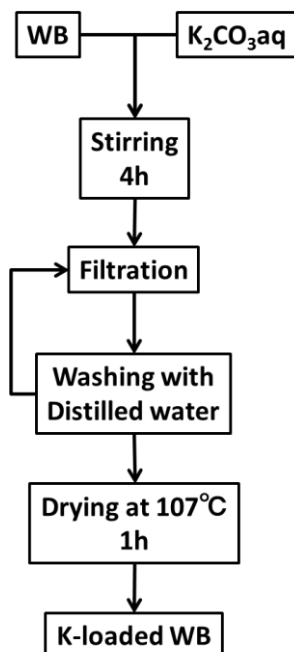


図 3.1 カリウム担持 WB の作製手順

### 3.2.2.3 カリウム担持率の算出

担持されたカリウムの量は、カリウム担持 WB の酸抽出液を誘導結合プラズマ発光分光分析法により測定することで算出した。具体的な手順を下記に示す。カリウム担持 WB を 70mL の 0.1M 硝酸に浸漬し、常温で 1 時間攪拌したあと、吸引濾過をした。そして、この時の濾液に 0.1M 硝酸を加えて 100mL にメスアップすることで酸抽出液を得た。この酸抽出操作を 1 つの試料に対して、2 回繰り返した。各酸抽出液を誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (Hitachi High-Tech Science : PS3520UV-DD) で分析することで、カリウム担持率を求めた。カリウム担持率は下記の式で計算した。ここで、カリウム担持率は、WB (担体) の質量を基準として、担持されたカリウムの割合を表す。

$$\text{K loading [wt\%]} = \frac{\text{loaded K weight}}{\text{WB weight}} \times 100 \quad (3.1)$$

### 3.2.3 木質バイオマスの前処理

#### 3.2.3.1 気相酸化および炭化

カリウム担持 WB または WB を、電气管状炉 (Asahi Rika : ARF-40KC) を用いて、所定の雰囲気温度 (200, 250, 300, 350°C) まで加熱し、その温度で 1 時間保持した。この電气管状炉の温度制御には、温度コントローラー (Asahi Rika : AGC-S) を用いた。また、石英管 (長さ : 500mm、内径 : 36mm、厚さ : 4mm) を反応管として用いた。流通ガスは炭酸ガスまたはアルゴンであり、流量は 100mL/min である。熱処理後の試料を 1M 硝酸 (Wako) 50mL に浸漬し、常温で 4 時間攪拌した。その後、吸引濾過および洗浄をし、107°C で 1 時間乾燥した。硝酸処理を用いた理由は、触媒として働いた後のカリウムを除去するためである。作製した試料の略号を表 3.2 に示す。

表 3.2 作製した試料の略号 I

Sample	Treatment	Heat treatment conditions	
		Gas	Temperature [°C]
H(250)	Heat and HNO <sub>3</sub> treatments	CO <sub>2</sub>	250
KH(200)		CO <sub>2</sub>	200
KH(250)	K loading,	CO <sub>2</sub>	250
KH(300)	heat and HNO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	300
KH(350)	treatments	CO <sub>2</sub>	350
KH(Ar250)		Ar	250

#### 3.2.3.2 液相酸化および水熱炭化

WB 約 1g を硝酸 (Wako) 20mL に浸漬し、所定の温度 (150°C または 200°C) において、マイクロ波処理を行った。ここで、WB の質量は、80°C で 1 時間乾燥したときの質量である。本研究では、マイクロ波加熱装置 (Anton Paar : Multiwave PRO) を用いた。昇温速度は 10°C/min であり、所定の温度での保持時間は 1 時間である。その後、吸引濾過および洗浄をし、107°C で 1 時間乾燥した。作製した試料の略号、硝酸濃度、処理温度、容器内の最高圧力、WB からの重量減少率を表 3.3 に示す。



表 3.3 作製した試料の略号 II

Sample	Nitric acid concentration [mol/L]	Temperature [°C]	Pressure [bar]	Weight loss rate [%]
M(150)	0.1	150	15.3	33
M(200)	0.1	200	32.4	59
M(1M150)	1	150	16.2	80

### 3.2.4 ニッケルの担持

試料へのニッケルの担持に、硝酸ニッケル水溶液による含浸法（イオン交換法）を用いた。イオン交換法を用いた理由は、触媒分散性が高いためである。硝酸ニッケル水溶液の調製手順、ニッケルの含浸担持手順、およびニッケル担持率の算出手順を以下に示す。

#### 3.2.4.1 硝酸ニッケル水溶液の調製

一般的な無電解ニッケルめっき廃液のニッケル濃度がおよそ 3-10g/L であることを踏まえて、約 51g の硝酸ニッケル（II）六水和物（Wako）を蒸留水に溶かし、1L の硝酸ニッケル水溶液を調製した。硝酸ニッケルを用いた理由は、 $Ni^{2+}$  のカウンターイオンである  $NO_3^-$  が 1 価の陰イオンだからである。既往の研究より、価数の多い  $SO_4^{2-}$  および  $PO_4^{3-}$  等の陰イオンは、イオン交換を阻害する(9)。この硝酸ニッケル水溶液のニッケル濃度および pH を表 3.4 に示す。

表 3.4 硝酸ニッケル水溶液のニッケル濃度および pH

Ni concentration [g/L]	pH [-]
10.3	3.9

#### 3.2.4.2 含浸法による試料へのニッケルの担持

硝酸ニッケル水溶液 20mL に 28%アンモニア水 (Wako) 50mL を添加した。この時の pH は 13.4 であった。この混合溶液に、試料を浸漬し常温で 4 時間攪拌した。その後、吸引濾過および洗浄をし、107°C で 1 時間乾燥した。以降、例えば初期試料 (WB) にニッケルを担持した場合、Ni/WB のように記す。

#### 3.2.4.3 ニッケル担持率の算出

担持されたニッケルの量は、ニッケル担持試料の酸抽出液を誘導結合プラズマ発光分光分析法により測定することで算出した。具体的な手順を下記に示す。ニッケル担持試料を 70mL の 0.1M 硝酸に浸漬し、常温で 1 時間攪拌したあと、吸引濾過をした。そして、この時の濾液に 0.1M 硝酸を加えて 100mL にメスアップすることで酸抽出液を得た。この酸抽出操作を 1 つの試料に対して、2 回繰り返した。各酸抽出液を誘導結合プラズマ発光分光分析装置で分析することで、ニッケル担持率を求めた。ニッケル担持率は下記の式で計算した。ここで、ニッケル担持率は、担体の質量を基準として、担持されたニッケルの割合を表す。

$$\text{Ni loading [wt\%]} = \frac{\text{loaded Ni weight}}{\text{support weight}} \times 100 \quad (3.2)$$

### 3.2.5 分析

#### 3.2.5.1 重量変化の測定

カリウム担持 WB 約 50mg を試料とし、熱重量分析を行った。本研究では、熱天秤 (ULVAC-RIKO : TGD-7000RH) を使用した。流通ガスについて、まず反応ガスおよびパージガスには、窒素を用いた。流量は、どちらも約 100mL/min である。この状態で、所定の温度 (300, 400, 500°C) まで昇温させ、保持した。昇温速度は、約 10°C/min である。その後、脱水反応等の化学反応が終わり、重量減少率が安定した後、反応ガスを炭酸ガスに切り替えた。流量は、100mL/min である。炭酸ガスへ切り替えた後の排気ガスをアルミニウムバックへ 5 分間収集した。

### 3.2.5.2 排気ガスの分析

収集した排気ガスをガスクロマトグラフ（GL Sciences : GC-4000）で分析した。試料導入部は、全量導入のダイレクト注入口である。分離を行うカラムは、充填カラムである。ステンレス鋼の管に、活性炭を充填した。検出器は、水素炎イオン化検出器である。また、カラム出口と水素炎イオン化検出器の間に、メタナイザー（GL Sciences : MT-221）を取り付けた。メタナイザーは、ニッケル触媒を使用して一酸化炭素および二酸化炭素をメタン化することにより、水素炎イオン化検出器での高感度分析を可能にする装置である。キャリアーガスにアルゴンを使用した。また、導入試料量は 1mL である。

### 3.2.5.3 試料表面の観察

試料表面の観察に、電界放出形走査電子顕微鏡（JEOL : JSM-7800F）を用いた。WB および作製した試料は、導電性が低いと考えられるため、白金を約 10nm コーティングしたあと表面構造の観察を行った。白金の蒸着には、オートファインコーター（JEOL : JEC-3000FC）を使用した。

### 3.2.5.4 比表面積測定

BET 表面積の測定には、高精度ガス・蒸気吸着量測定装置（BEL JAPAN : BELSORP-max）を用いた。窒素ガス中で 200°C において 1 時間前処理をした後、窒素ガスを 77K で吸着させる方式で求めた。前処理には、吸着測定用前処理装置（BEL JAPAN : BELPREP-flow II）を使用した。

### 3.2.5.5 官能基分析

試料と臭化カリウムを粉砕・混合し、官能基分析を行った。本研究では、フーリエ変換赤外分光光度計（Nicolet : MAGNA-IR 550 SPECTROMETER Series II）を使用した。

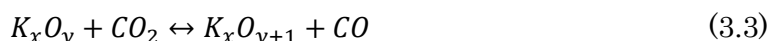
### 3.2.5.6 化学結合状態の分析

炭素、酸素、窒素、ニッケルの化学結合状態の分析に、光電子分光装置（JEOL：JPS-9010MX）を用いた。中和銃は使用しなかった。また、C1s のピークの位置を 284.4eV に合わせる帯電補正を実施した。炭素および酸素の結果から、O/C の算出を行った。

## 3.3 結果と考察

### 3.3.1 二酸化炭素を用いた気相酸化処理

炭酸カリウムを担持させた有機物を二酸化炭素中で加熱することで、カリウムが触媒として働き、有機物を酸化することが可能である。この酸化の機構を下に示す(10)。



二酸化炭素を用いた気相酸化処理により、カルボキシ基に代表される含酸素官能基をバイオマスに導入するための基礎的検討として、酸化温度がバイオマスの酸素吸着量に及ぼす影響を明らかにするために、熱天秤を用いてカリウムを担持した WB の重量を温度の関数として測定した。カリウム担持 WB のカリウム担持率は、約 5.2wt% である。まず、保持温度 300°C に関する結果を図 3.2 に示す。測定開始から約 60 分後に、反応ガスを窒素から炭酸ガスに変更した。カリウムが触媒として働き、二酸化炭素による酸化が起きれば、反応ガスが窒素から炭酸ガスに変更された後、重量は増加すると考えられる。図 3.2 より、重量の増加は観測されない。次に、保持温度 400°C に関する結果を図 3.3 に示す。測定開始から約 80 分後に、反応ガスを窒素から炭酸ガスに変更した。図 3.3 より、保持温度 300°C の場合と同様に、重量の増加は観測されない。保持温度 500°C に関する結果を図 3.4 に示す。測定開始から約 80 分後に、反応ガスを窒素から炭酸ガスに変更した。この炭酸ガスに変更した 80 分後付近の重量減少率について拡大したものを図 3.5 に示す。図 3.5 より、若干の重量の増加を観測した。

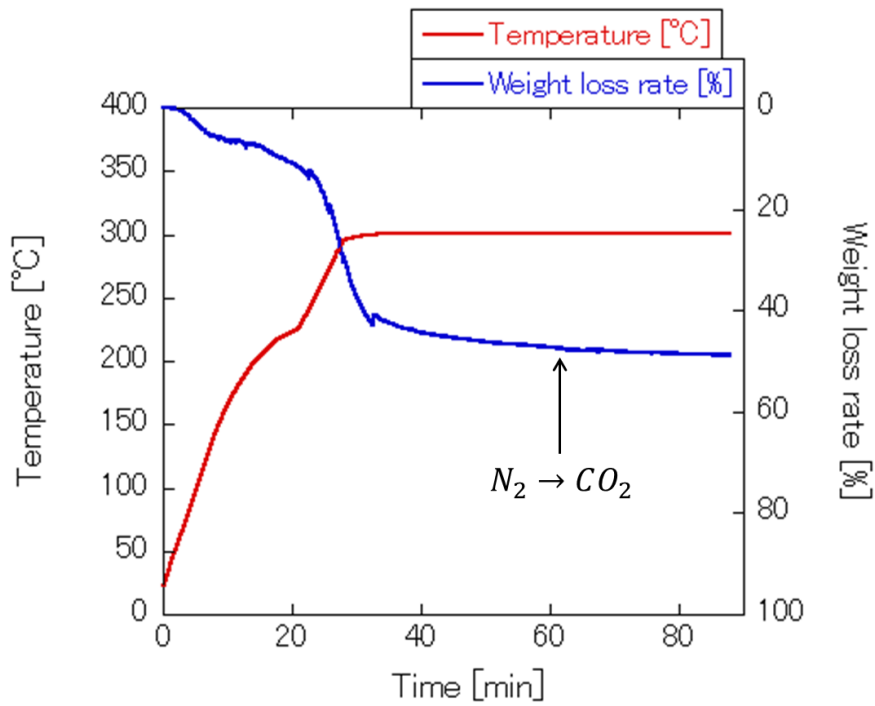


図 3.2 カリウム担持 WB の重量減少率の変化 (300°C)

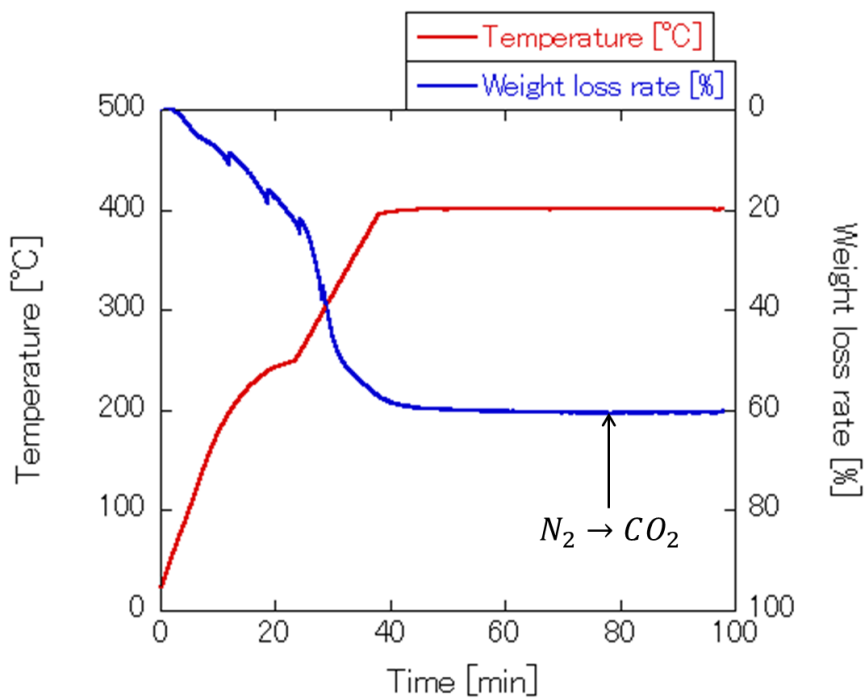


図 3.3 カリウム担持 WB の重量減少率の変化 (400°C)

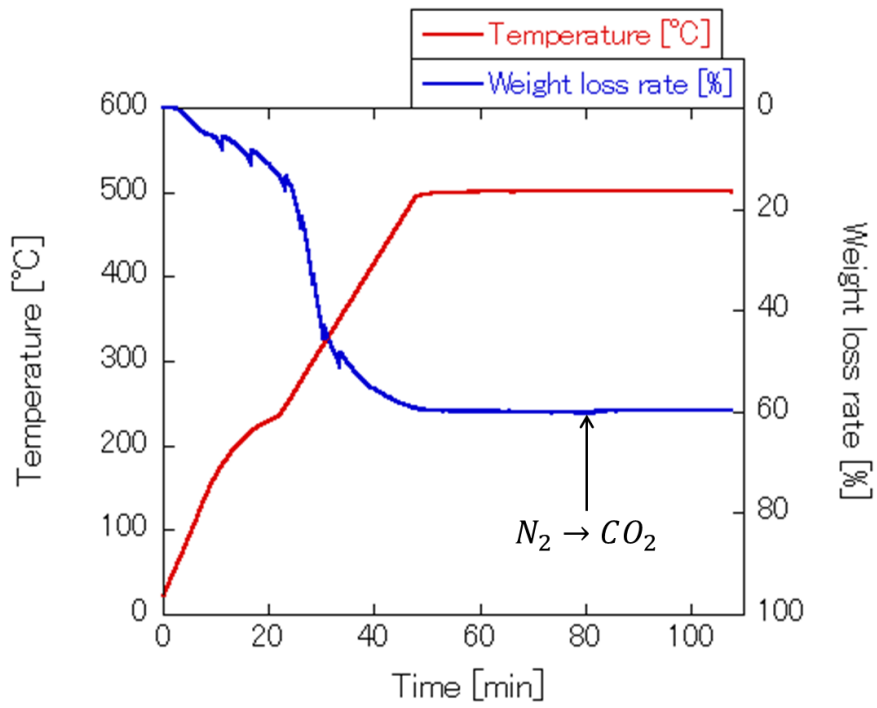


図 3.4 カリウム担持 WB の重量減少率の変化 (500°C)

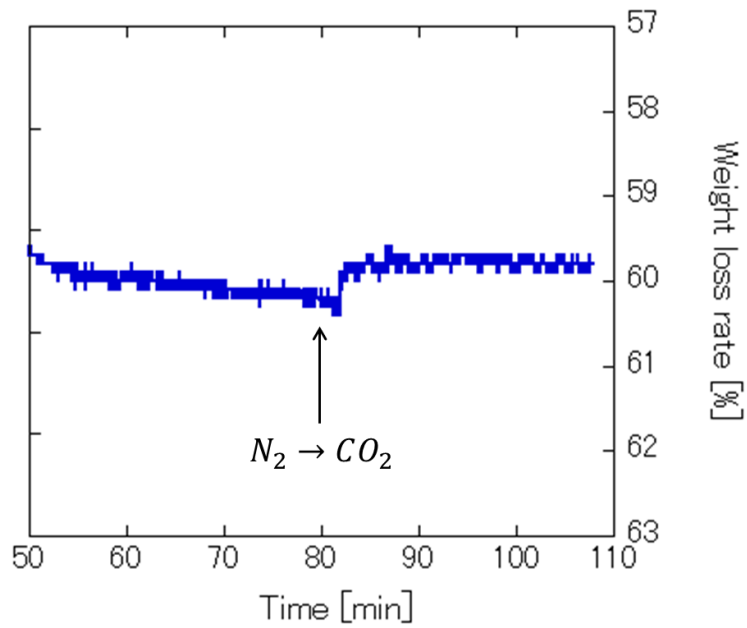


図 3.5 カリウム担持 WB の重量減少率変化 (500°C) の拡大図

反応ガスを窒素から炭酸ガスへ変更したあと、アルミニウムバックに 5 分間収集した排気ガスをガスクロマトグラフで分析した。式(3.3)より、カリウムが触媒として働き、二酸化炭素による酸化が起きれば、排気ガス中に一酸化炭素が含まれるはずである。まず、一酸化炭素および二酸化炭素のピークの位置を調べるため、ガスクロマトグラフで標準ガスの分析を行った。この標準ガスの成分を表 3.5 に、結果を図 3.6 に示す。カラムに充填したのは、活性炭である。検出器は、水素炎イオン化検出器である。カラム出口と水素炎イオン化検出器の間に、メタナイザーを取り付けた。よって、標準ガスを分析した場合、検出する成分の順番は、一酸化炭素、メタン、二酸化炭素の順である。図 3.6 より、本実験条件下において、一酸化炭素は約 1.6 分後、二酸化炭素は約 9.6 分後に検出されることを明らかにした。次に、炭酸ガスをガスクロマトグラフで分析した結果を図 3.7 に示す。図 3.7 より、一酸化炭素は検出されず、多量の二酸化炭素が検出された。よって、炭酸ガス中に一酸化炭素は含まれない。

熱処理温度 300°C における排気ガスを、ガスクロマトグラフで分析した結果を図 3.8 に示す。図 3.8 より、非常に小さな一酸化炭素のピークを観測した。熱処理温度 400°C における排気ガスを、ガスクロマトグラフで分析した結果を図 3.9 に示す。図 3.9 より、一酸化炭素のピークを観測した。また、熱処理温度 500°C における排気ガスを、ガスクロマトグラフで分析した結果を図 3.10 に示す。図 3.10 より、比較的大きな一酸化炭素のピークを観測した。各熱処理温度における一酸化炭素ピークの面積を、表 3.6 に示す。ピーク面積が一酸化炭素の量を表す。表 3.6 より、熱処理温度が高いほど、一酸化炭素の量が多い。つまり熱処理温度が高いほど、二酸化炭素による酸化が進むと考えられる。したがって、二酸化炭素雰囲気中で熱処理をすることにより、カリウムが触媒として働き、酸化することを明らかにした。また、その量は熱処理温度に依存することも明らかにした。

表 3.5 標準ガスの成分 [%]

H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	N <sub>2</sub>
5	3	3	3	3	3	3	Balance

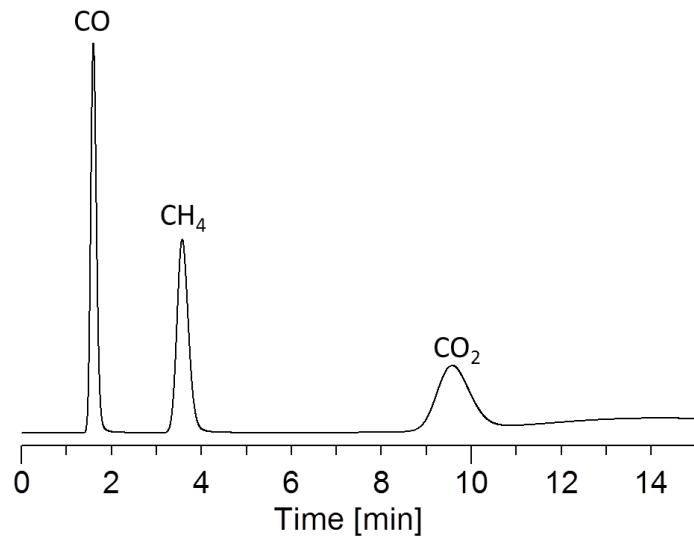


図 3.6 ガスクロマトグラフによる標準ガスの分析

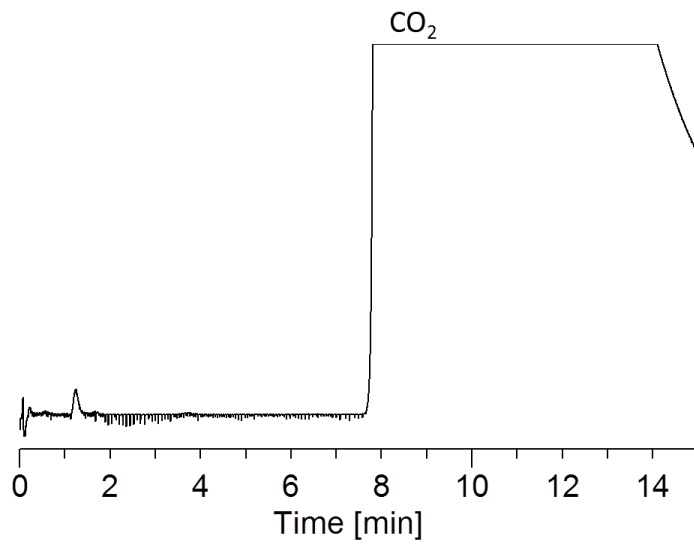


図 3.7 ガスクロマトグラフによる炭酸ガスの分析



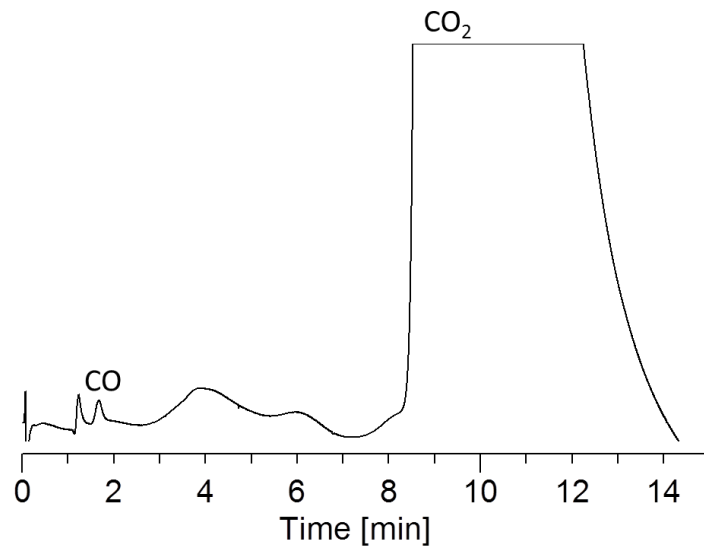


図 3.8 ガスクロマトグラフによる排ガスの分析 (300°C)

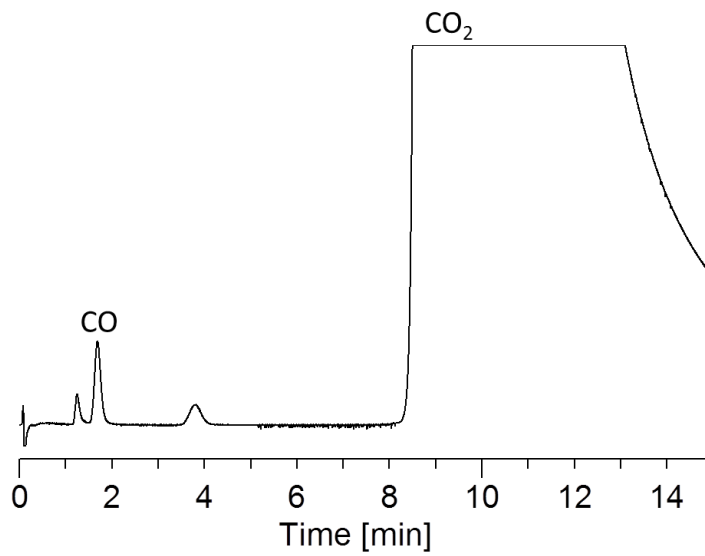


図 3.9 ガスクロマトグラフによる排ガスの分析 (400°C)

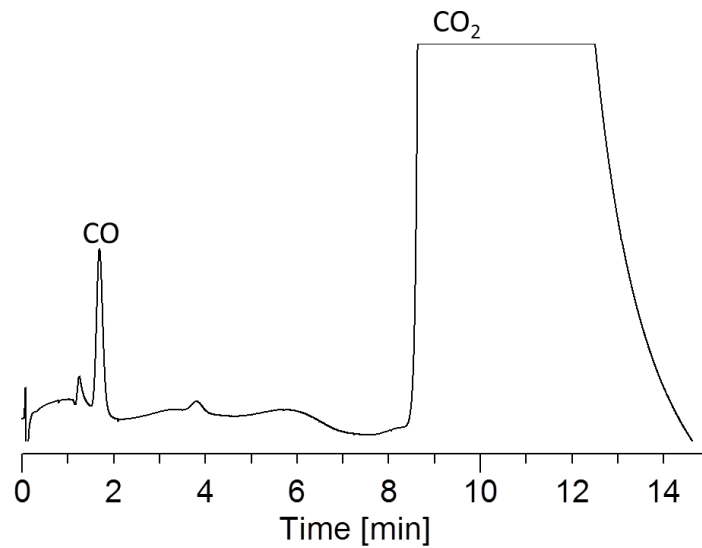


図 3.10 ガスクロマトグラフによる排ガスの分析 (500°C)

表 3.6 各熱処理温度における一酸化炭素ピークの面積

Temperature [°C]	Area [-]
300	173571
400	423969
500	824478

### 3.3.2 気相酸化および炭化を用いた金属吸着剤の開発

気相酸化および炭化における熱処理温度とニッケル担持率の関係を図 3.11 に示す。用いた試料は、KH(200)、KH(250)、KH(300)、KH(350)である。比較のため、WBにニッケルを担持した場合を点線で示す。図 3.11 より、250°C以下において、熱処理温度が高いほどニッケル担持率が高い。しかし、250°C以上において、熱処理温度の上昇とともにニッケル担持率が低下した。この理由として、イオン交換性の含酸素官能基の分解が考えられる。本研究では、試料へのニッケルの担持に、含浸法（イオン交換法）を用いた。よって、ほとんどのニッケルが化学吸着（イオン交換）により担持されると考えられる。また、石炭の場合、およそ 250-500°Cの範囲において、カルボキシ基が分解する(11)。木質バイオマス中のセルロースの場合も同様に、およそ 280°C以上の温度において、脱カルボキシ反応が進行する(12)。したがって、本研究の試料においても、このようなカルボキシ基の分解が起きたと考えられる。図 3.11 より、本実験条件において、

250°Cが最適な熱処理温度であることを明らかにした。

次に、Ni/WB、Ni/H(250)、Ni/KH(250)、Ni/KH(Ar250)のニッケル担持率を、図 3.12 に示す。図 3.12 より、Ni/H(250)と Ni/KH(250)のニッケル担持率の差は大きい。また、Ni/KH(250)と Ni/KH(Ar250)のニッケル担持率はほとんど変わらない。よって、金属吸着能の向上には、カリウム担持の影響が大きく、二酸化炭素による気相酸化はほとんど起きないことを明らかにした。Ni/WB のニッケル担持率約 1.0wt%が、Ni/KH(250)のニッケル担持率約 8.3wt%に上昇した要因は、気相酸化による含酸素官能基の導入、炭化による含酸素官能基の導入、質量減少の 3 つに分けられる。まず、気相酸化による含酸素官能基の導入について、Ni/KH(250)と Ni/KH(Ar250)のニッケル担持率を用いて算出可能である。Ni/KH(Ar250)のニッケル担持率は、約 8.1wt%である。次に、炭化による含酸素官能基の導入について、その影響を  $x$  とする。質量減少について、KH(250)の重量減少率約 54%を用いて算出可能である。この重量減少率は、前処理前の WB の質量が基準である。これらの要因を掛け合わせた式を下に示す。

$$1.0 \times \frac{8.3}{8.1} \times x \times \frac{100}{100-54} = 8.3 \quad (3.5)$$

$$1.0 \times 1.02 \times x \times 2.2 = 8.3 \quad (3.6)$$

$$x = 3.7 \quad (3.7)$$

よって、KH(250)の金属吸着能は、WB を基準として、気相酸化による含酸素官能基の導入により約 1.02 倍、炭化による含酸素官能基の導入により約 3.7 倍、質量減少により約 2.2 倍に向上したと考えられる。

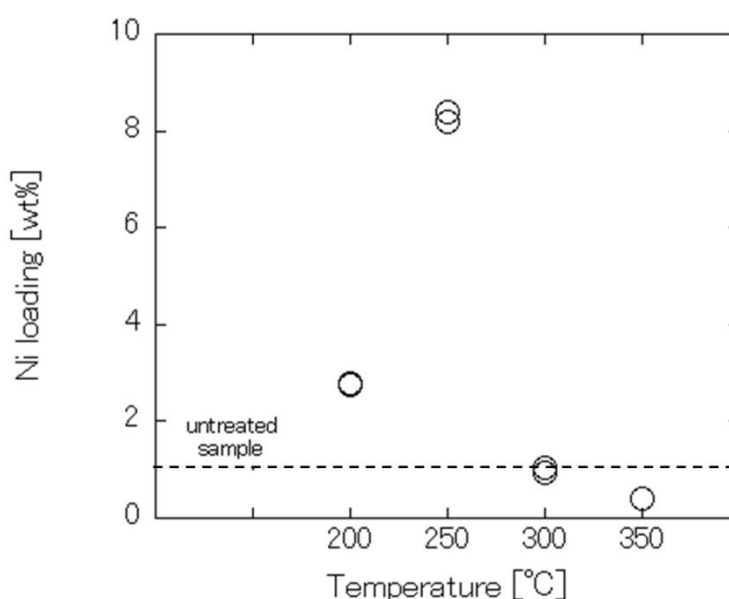


図 3.11 熱処理温度がニッケル担持率に及ぼす影響

KH(250)作製のための、①炭酸カリウム水溶液処理、②二酸化炭素雰囲気中での 250°C 熱処理、③硝酸処理の 3 つの前処理フローチャートを図 3.13 に示す。

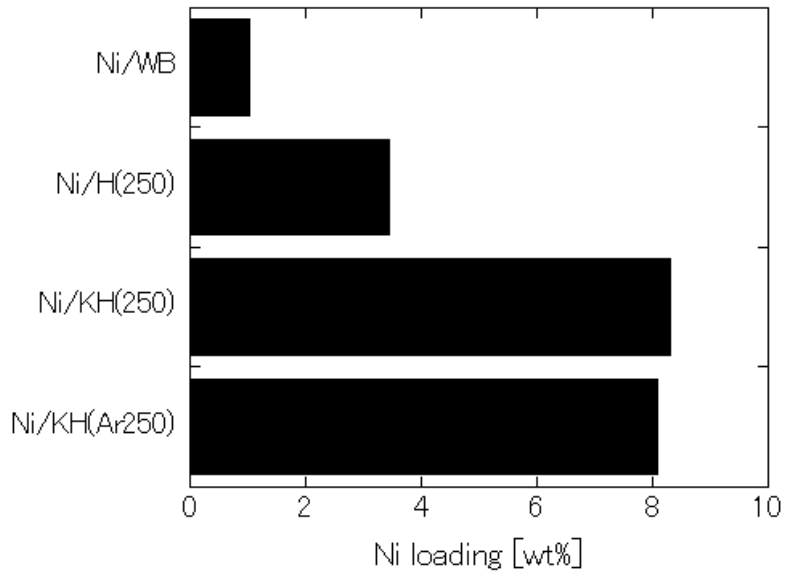


図 3.12 カリウム担持および雰囲気がニッケル担持率に及ぼす影響

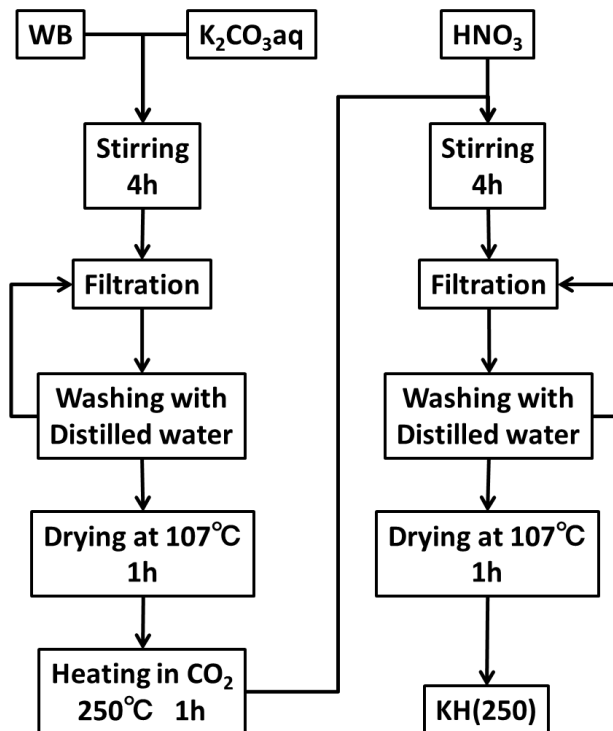


図 3.13 KH(250)作製フローチャート

### 3.3.3 液相酸化および水熱炭化を用いた金属吸着剤の開発

M(1M150)の画像を図 3.14 に示す。図 3.14 より、M(1M150)は繋がった 1 枚の紙のような状態である。液相酸化および水熱炭化により分解が進行したためと考えられる。次に、0.1M 硝酸を用いた場合の気相酸化および炭化における熱処理温度とニッケル担持率の関係を図 3.15 に示す。用いた試料は、M(150)および M(200)である。比較のため、WB にニッケルを担持した場合を点線で示す。図 3.15 より、熱処理温度が高いほどニッケル担持率が高い。Ni/WB のニッケル担持率約 1.0wt%が、Ni/M(200)のニッケル担持率約 9.0wt%に上昇した要因は、液相酸化および水熱炭化による含酸素官能基の導入、質量減少の 2 つに分けられる。まず、液相酸化および水熱炭化による含酸素官能基の導入について、その影響を  $x$  とする。次に、質量減少について、M(200)の重量減少率約 59%を用いて算出可能である。この重量減少率は、前処理前の WB の質量が基準である。これらの要因を掛け合わせた式を下に示す。

$$1.0 \times x \times \frac{100}{100-59} = 9.0 \quad (3.8)$$

$$1.0 \times x \times 2.4 = 9.0 \quad (3.9)$$

$$x = 3.8 \quad (3.10)$$

よって、M(200)の金属吸着能は、WB を基準として、液相酸化および水熱炭化による含酸素官能基の導入により約 3.8 倍、質量減少により約 2.4 倍に向上したと考えられる。また、用いた硝酸の濃度が 0.1mol/L と薄いため、液相酸化より水熱炭化の影響が大きいと考えられる。M(200)作製フローチャートを図 3.16 に示す。

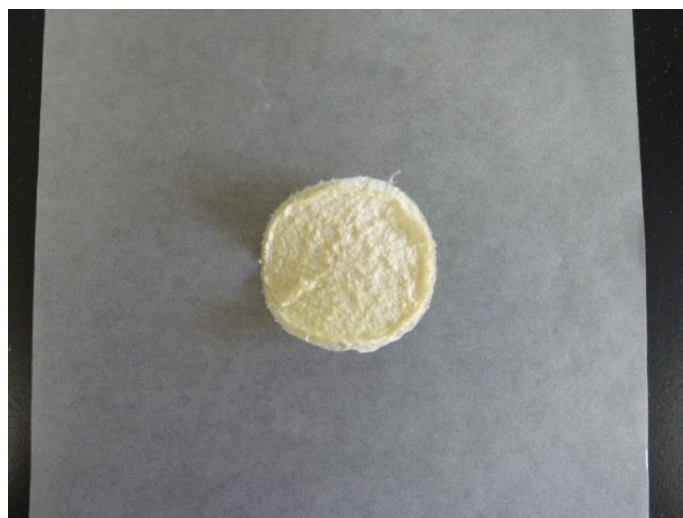


図 3.14 M(1M150)の画像

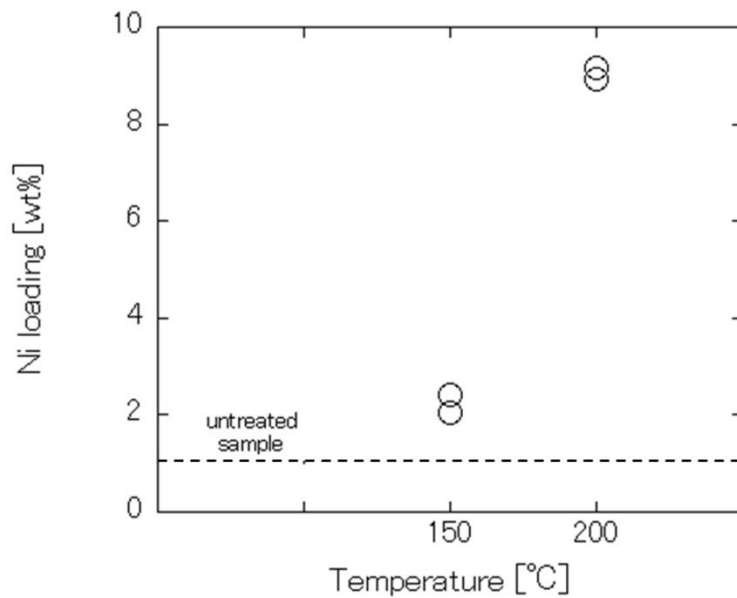


図 3.15 処理温度がニッケル担持率に及ぼす影響

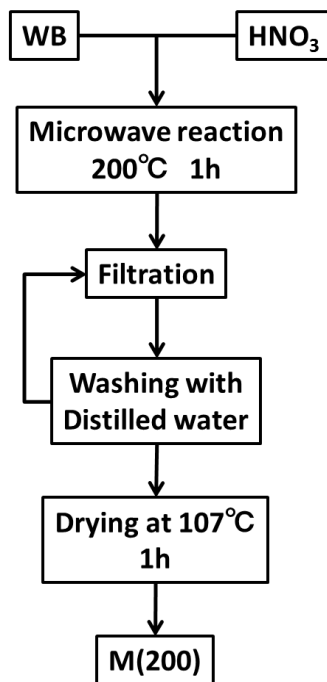


図 3.16 M(200)作製フローチャート

### 3.3.4 ニッケル担持機構

WB および Ni/WB についての FT-IR スペクトルを図 3.17 に示す。同様に、KH(250) および Ni/KH(250) について図 3.18 に、M(200) および Ni/M(200) について図 3.19 に示す。既往の研究より、FT-IR スペクトルにおいて、C=O 振動は  $1500\text{-}1800\text{cm}^{-1}$  に対応する(13)。図 3.17 より、 $1740\text{cm}^{-1}$ 、 $1660\text{cm}^{-1}$ 、 $1600\text{cm}^{-1}$ 、 $1510\text{cm}^{-1}$  のピークは、それぞれ COOH、C=O、C=C および C-C、C=C に由来すると考えられる。Ni/WB において、COOH のピークが消失した。図 3.18 より、 $1710\text{cm}^{-1}$ 、 $1600\text{cm}^{-1}$ 、 $1510\text{cm}^{-1}$  のピークは、それぞれ COOH、C=C および C-C、C=C に由来すると考えられる。Ni/KH(250) において、COOH のピーク強度が、他のピークと比較して低下した。図 3.19 より、 $1710\text{cm}^{-1}$ 、 $1600\text{cm}^{-1}$ 、 $1510\text{cm}^{-1}$  のピークは、それぞれ COOH、C=C および C-C、C=C に由来すると考えられる。Ni/M(200) において、COOH のピーク強度が、他のピークと比較して低下した。本研究では、試料へのニッケルの担持に、含浸法（イオン交換法）を用いた。よって、カルボキシ基の水素イオンとニッケルイオンの交換により、波数が変化し、COOH のピーク強度が低下したと考えられる。褐炭に、含浸法（イオン交換法）により金属を担持させた場合、同様の COOH のピーク強度の低下が観測される(14, 15)。

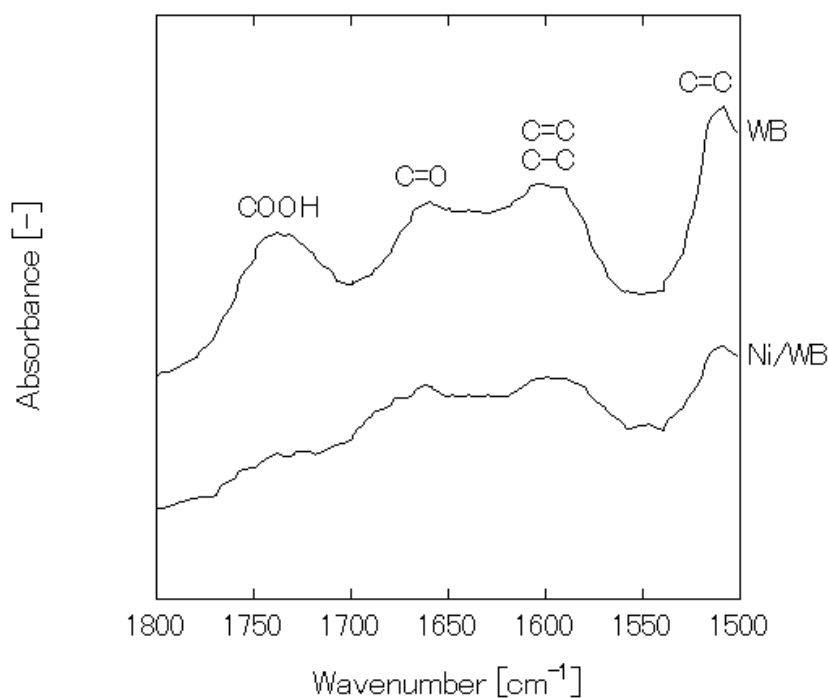


図 3.17 WB および Ni/WB の FT-IR スペクトル

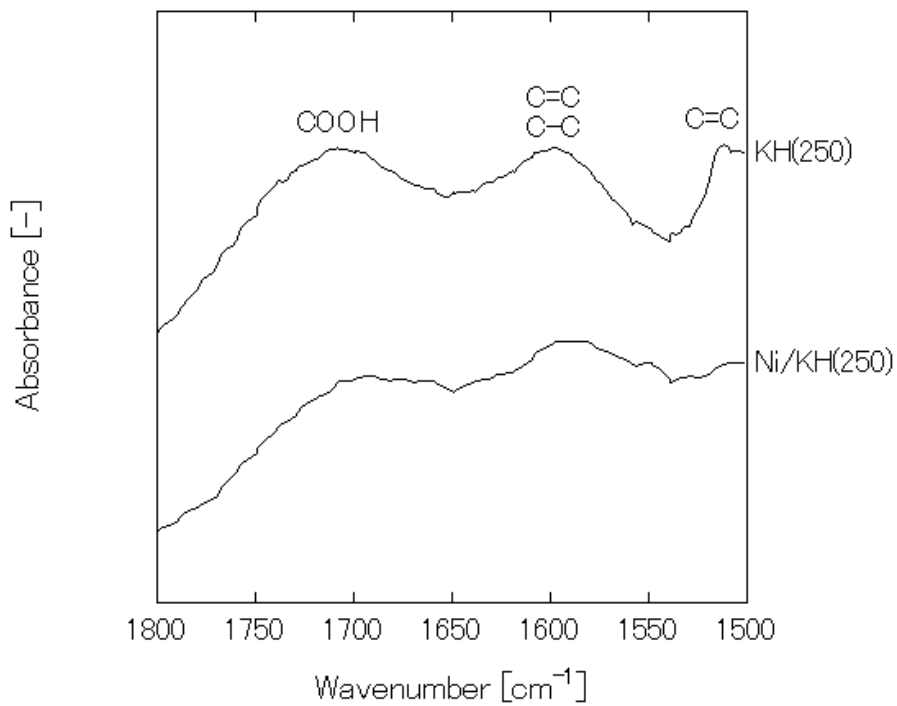


図 3.18 KH(250)および Ni/KH(250)の FT-IR スペクトル

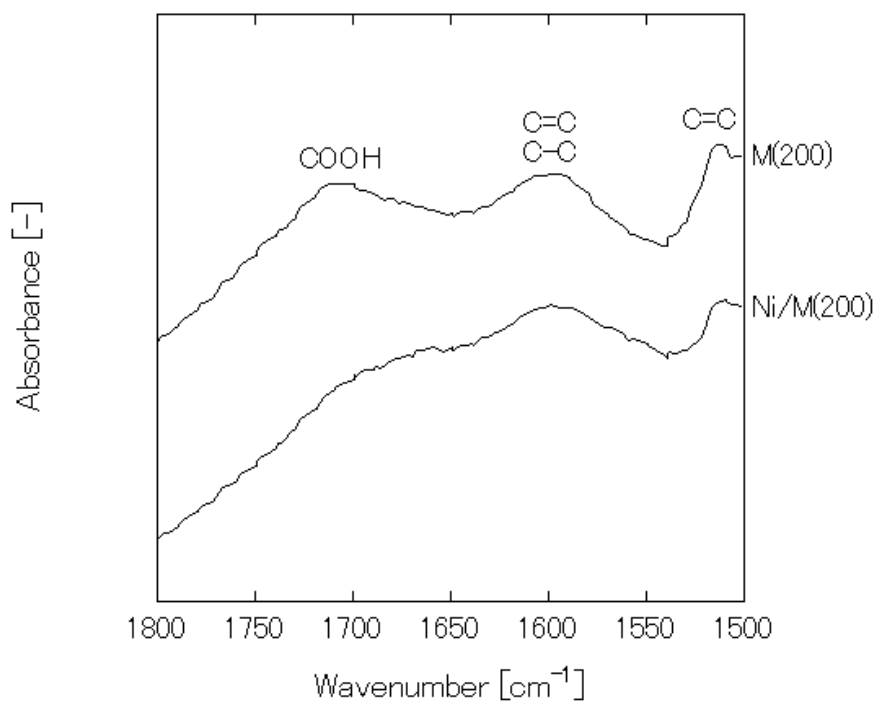


図 3.19 M(200)および Ni/M(200)の FT-IR スペクトル



WB および Ni/WB についての XPS スペクトル (C1s) を図 3.20 に示す。同様に、KH(250)および Ni/KH(250)について図 3.21 に、M(200)および Ni/M(200)について図 3.22 に示す。既往の研究より、XPS スペクトルにおいて、COOH の結合エネルギーは、288.8eV である(16)。図 3.20、図 3.21、図 3.22 より、COOH に由来するピークは観測されない。6,6-ナイロンの XPS スペクトルにおいて、他のピークとの重なりにより、COOH のピークが観測されないとの報告がある(17)。よって、本研究の試料においても、6,6-ナイロンの場合と同様に、他のピークとの重なりにより、COOH のピークが観測されないと考えられる。また、WB、KH(250)、M(200)の分子構造は複雑なため、6,6-ナイロンのように波形分離をすることは難しいと考えられる。

WB および Ni/WB についての XPS スペクトル (N1s) を図 3.23 に示す。同様に、KH(250)および Ni/KH(250)について図 3.24 に、M(200)および Ni/M(200)について図 3.25 に示す。図 3.23 および図 3.25 より、N1s のピークは観測されない。図 3.24 より、399.6eV のピークは、NH<sub>3</sub> に由来すると考えられる(18)。よって、KH(250)にニッケルを担持させた場合、NH<sub>3</sub> も同様に担持されると考えられる。

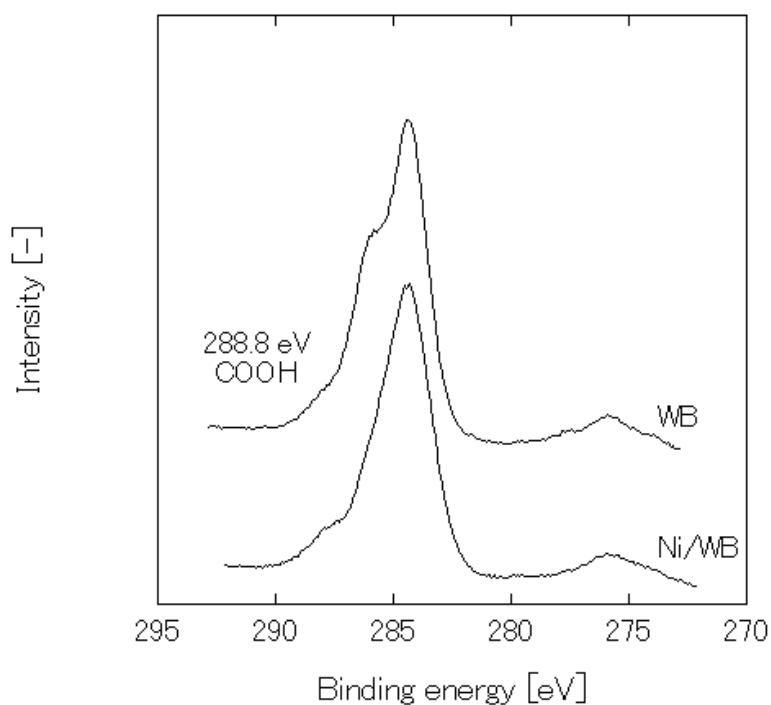


図 3.20 WB および Ni/WB の XPS スペクトル (C1s)

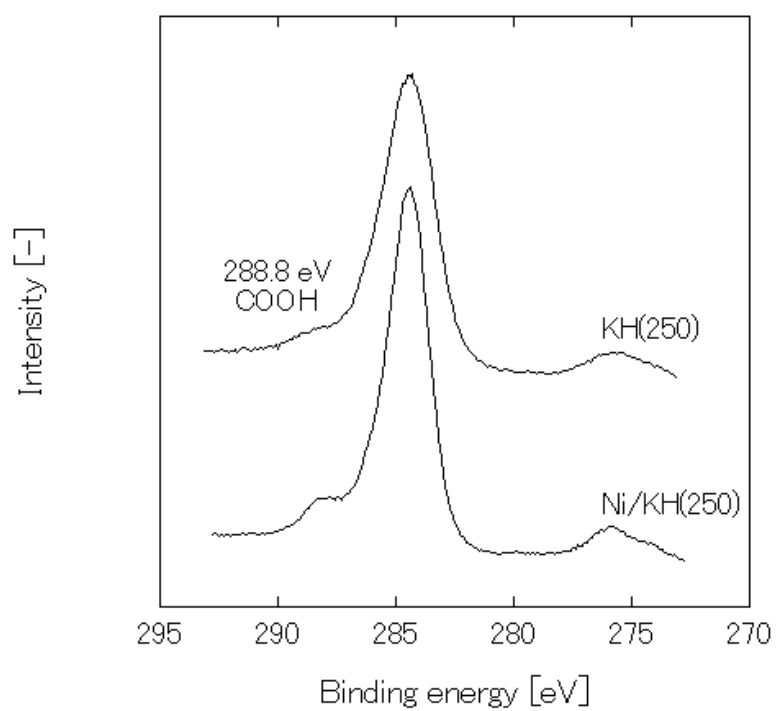


図 3.21 KH(250)および Ni/KH(250)の XPS スペクトル (C1s)

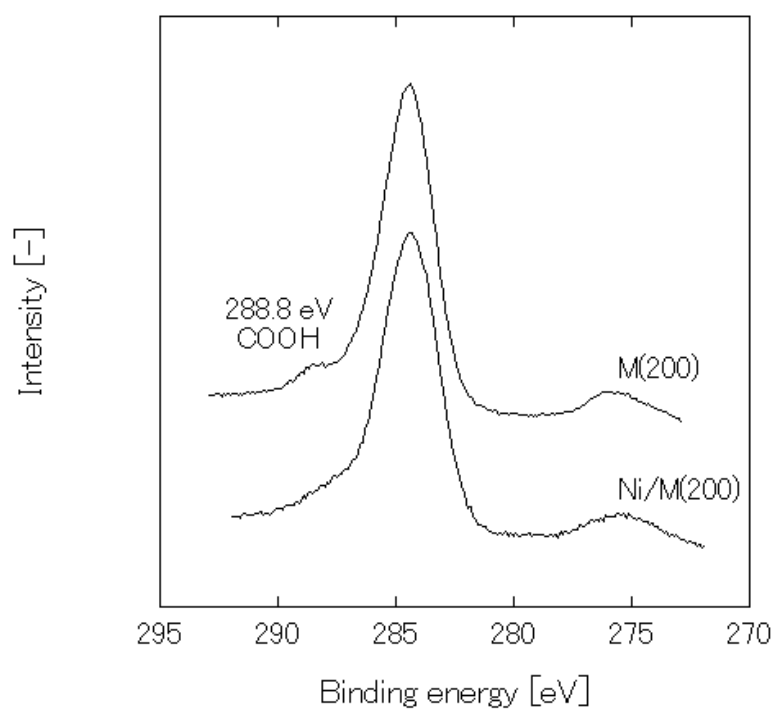


図 3.22 M(200)および Ni/M(200)の XPS スペクトル (C1s)

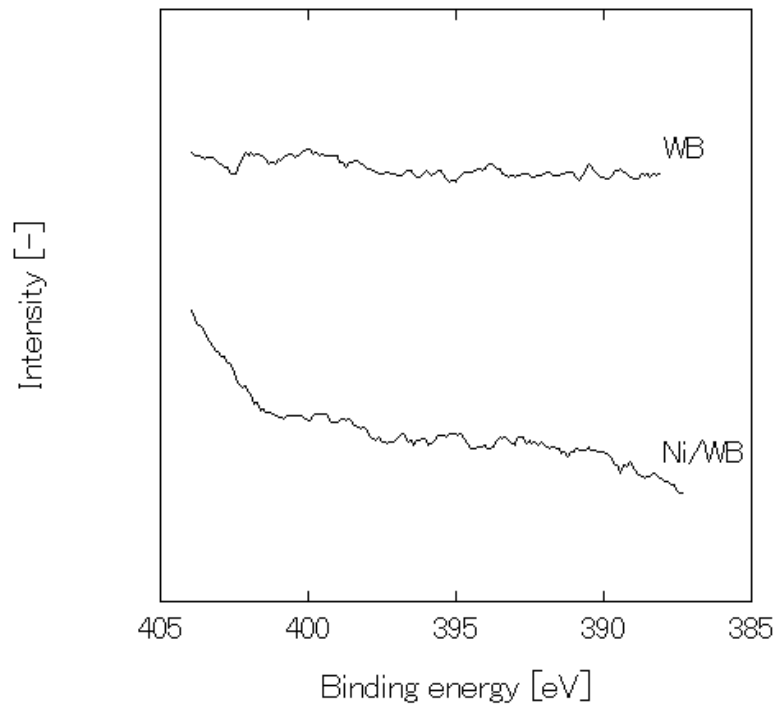


図 3.23 WB および Ni/WB の XPS スペクトル (N1s)

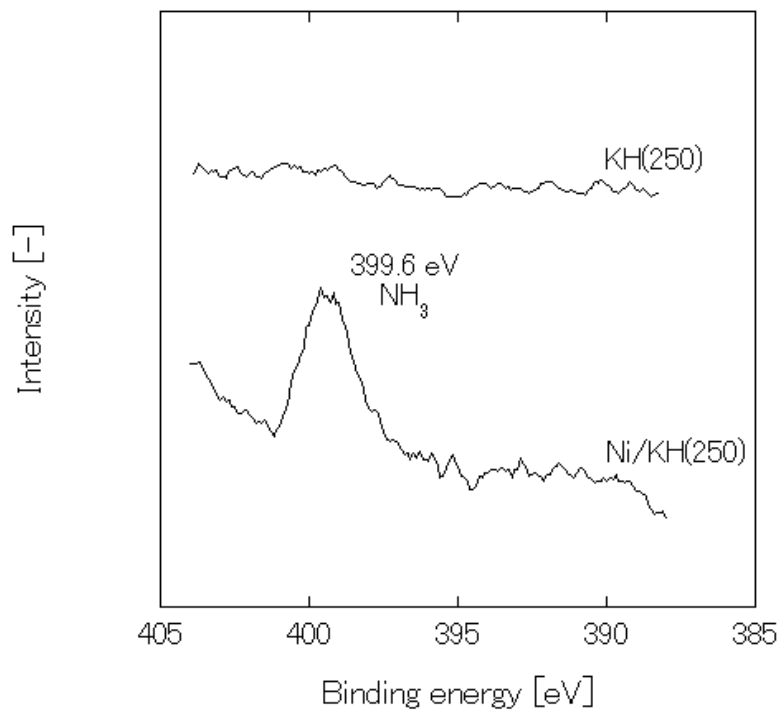


図 3.24 KH(250) および Ni/KH(250) の XPS スペクトル (N1s)

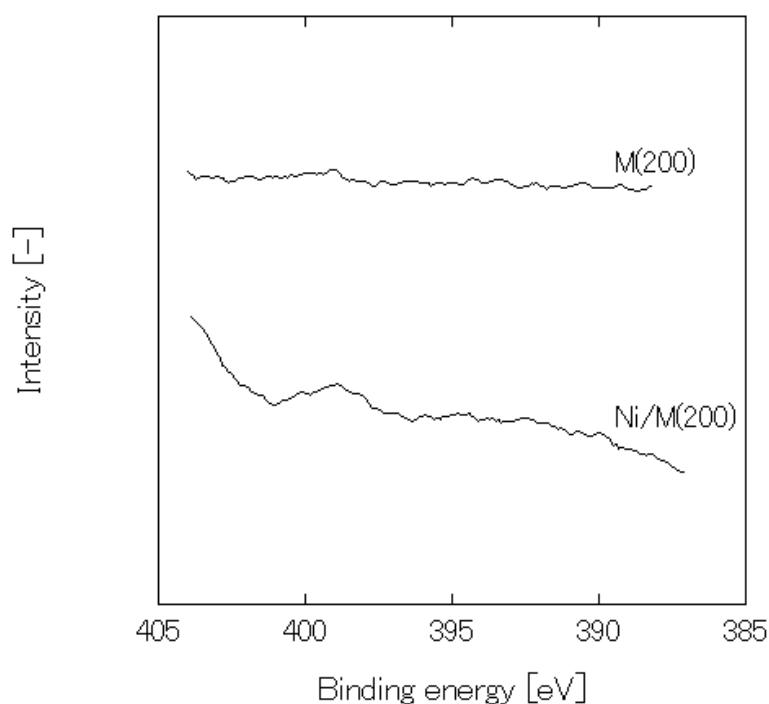


図 3.25 M(200)および Ni/M(200)の XPS スペクトル (N1s)

WB および Ni/WB についての XPS スペクトル (Ni2p) を図 3.26 に示す。同様に、KH(250)および Ni/KH(250)について図 3.27 に、M(200)および Ni/M(200)について図 3.28 に示す。図 3.26 より、856.0eV のピークを観測した。既往の研究より、Ni(OH)<sub>2</sub> の結合エネルギーは、856.0eV である(19)。図 3.27 より、856.2eV のピークを観測した。既往の研究より、[PtBr<sub>2</sub>((NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][Ni((NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> の結合エネルギーは、856.2eV である(20)。図 3.28 より、856.3eV のピークを観測した。既往の研究より、((P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>0.40</sub>(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>0.60</sub>)<sub>0.90</sub>(NiO)<sub>0.10</sub> の結合エネルギーは、856.3eV である(21)。しかし、図 3.26、図 3.27、図 3.28 のピークの結合エネルギーの差は最大 0.3eV と小さく、化学結合状態の違いを評価できないと考えられる。

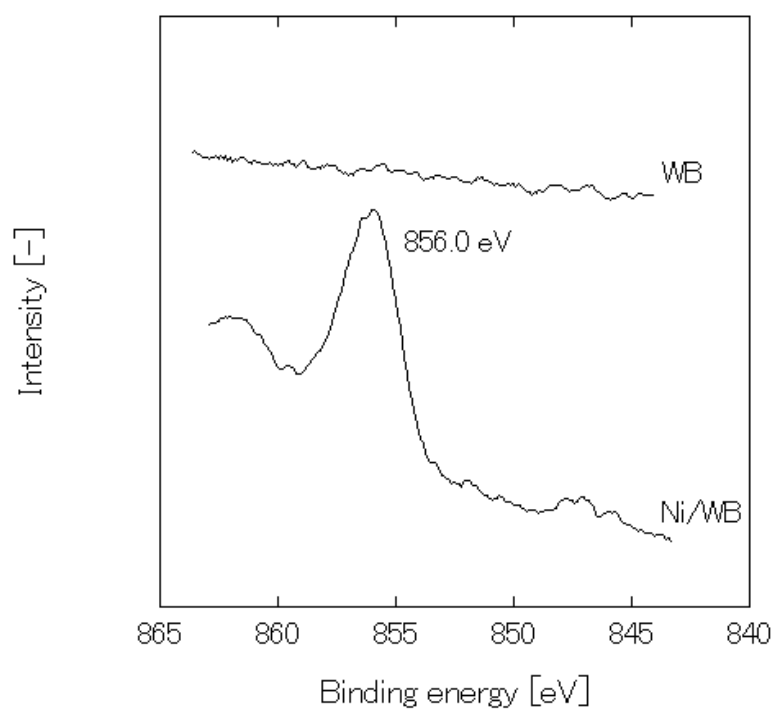


図 3.26 WB および Ni/WB の XPS スペクトル (Ni<sub>2p</sub>)

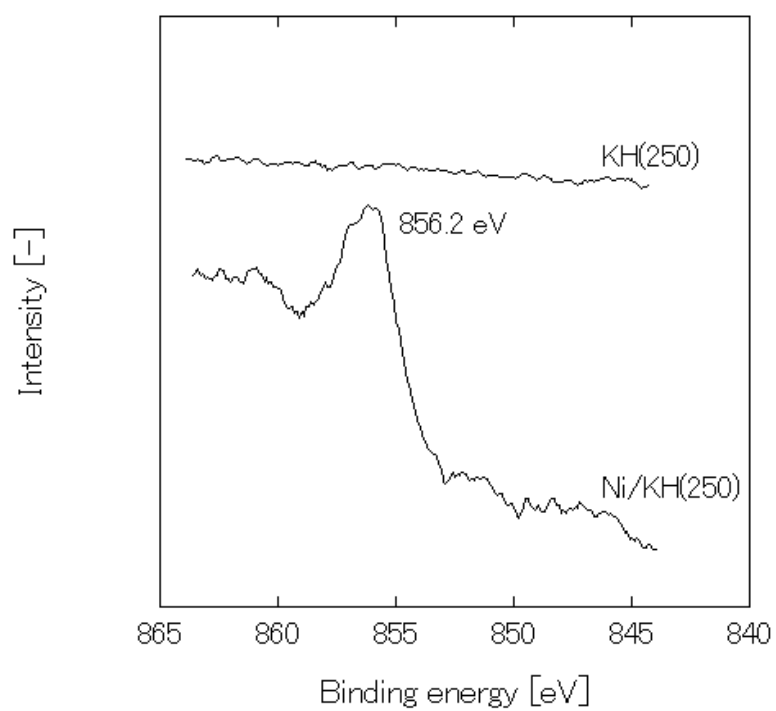
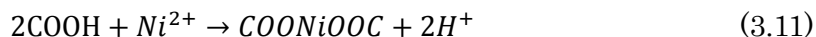
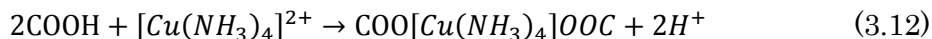


図 3.27 KH(250) および Ni/KH(250) の XPS スペクトル (Ni<sub>2p</sub>)

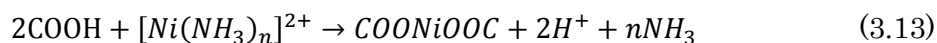
既往の研究より、褐炭にニッケルを担持させた場合の機構は、下の式である(9)。



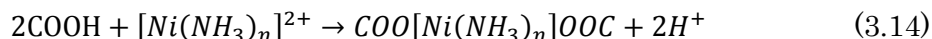
既往の研究より、褐炭に銅を担持させた場合の機構は、下の式である(22, 23)。



本研究では、試料投入前の溶液において、ニッケルは主に $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ の形で存在すると考えられる。ここで、 $n=4, 6$ である。FT-IRの結果より、カルボキシ基のイオン交換により、ニッケルが担持されたと考えられる。XPSの結果より、ニッケルを担持させたKH(250)において、 $\text{NH}_3$ も同様に担持されたと考えられる。WBおよびM(200)において、予想されるニッケル担持機構の1つを下に示す。



KH(250)において、予想されるニッケル担持機構の1つを下に示す。



KH(250)を触媒担体へ応用するとき、この $\text{NH}_3$ が原因となり窒素酸化物が発生する可能性がある。

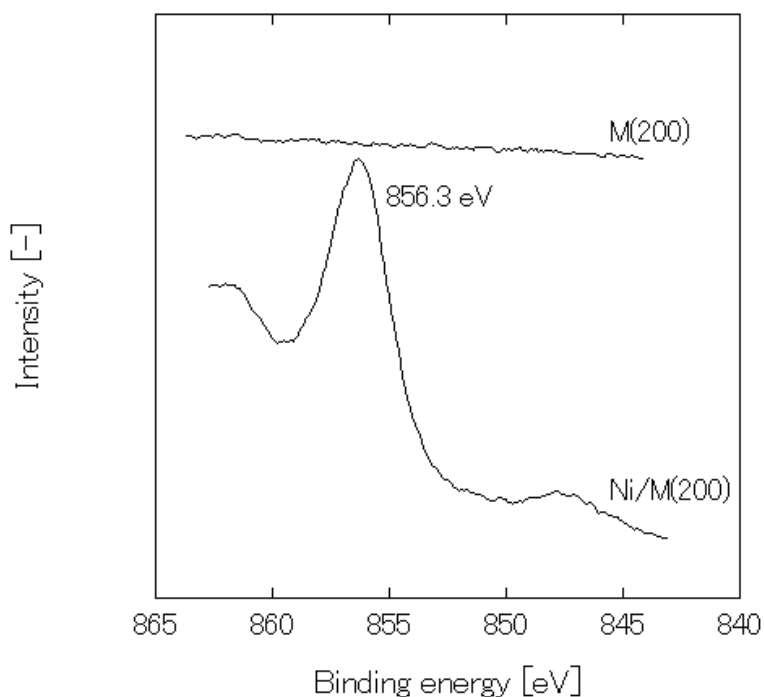


図 3.28 M(200)および Ni/M(200)の XPS スペクトル (Ni2p)

### 3.3.5 作製した金属吸着剤の比較

WB、KH(250)、M(200)のSEM像を図3.29、図3.30、図3.31にそれぞれ示す。既往の研究より、300℃で水熱処理をしたマツは、表面が粗い(5)。図3.29、図3.30、図3.31より、そのような変化は観測されない。また、KH(250)およびM(200)の特性を表3.7にまとめた。KH(250)より、M(200)のニッケル担持率が高いため、イオン交換性の含酸素官能基の量が多いと考えられる。KH(250)より、M(200)のO/C原子比が高いのは、そのためだと考えられる。また、KH(250)およびM(200)のBET比表面積は、極めて小さい。この理由として、前処理温度が200℃と低いことが挙げられる。通常BET比表面積を測定する場合、前処理温度は400℃である。しかし、KH(250)およびM(200)の表面状態が変化しないと考えられる200℃で前処理を行った。前処理が不十分であった可能性がある。

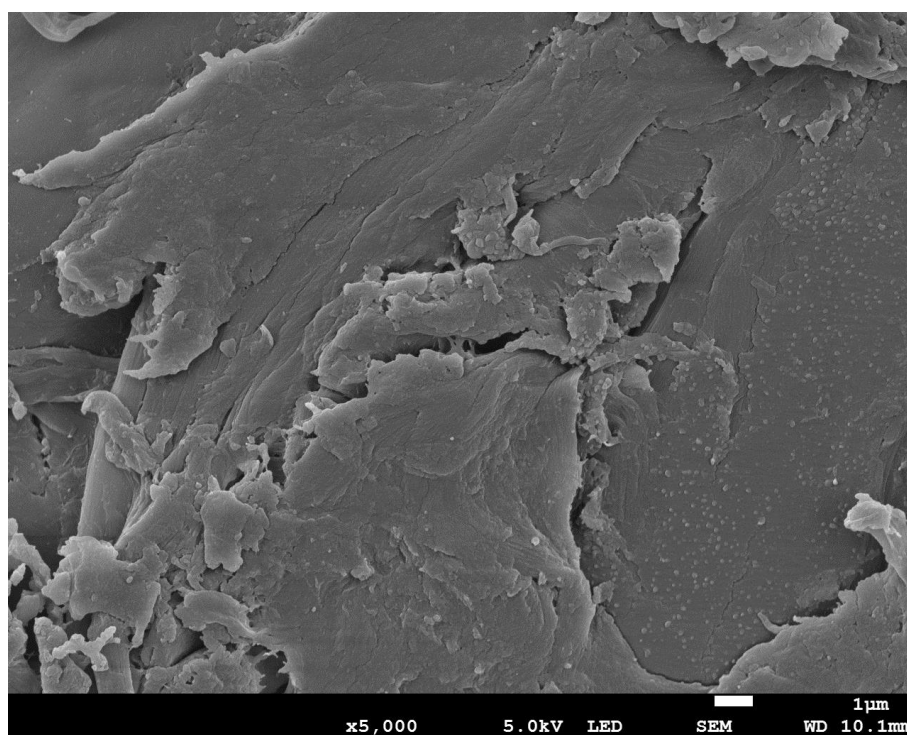


図 3.29 WB の SEM 像

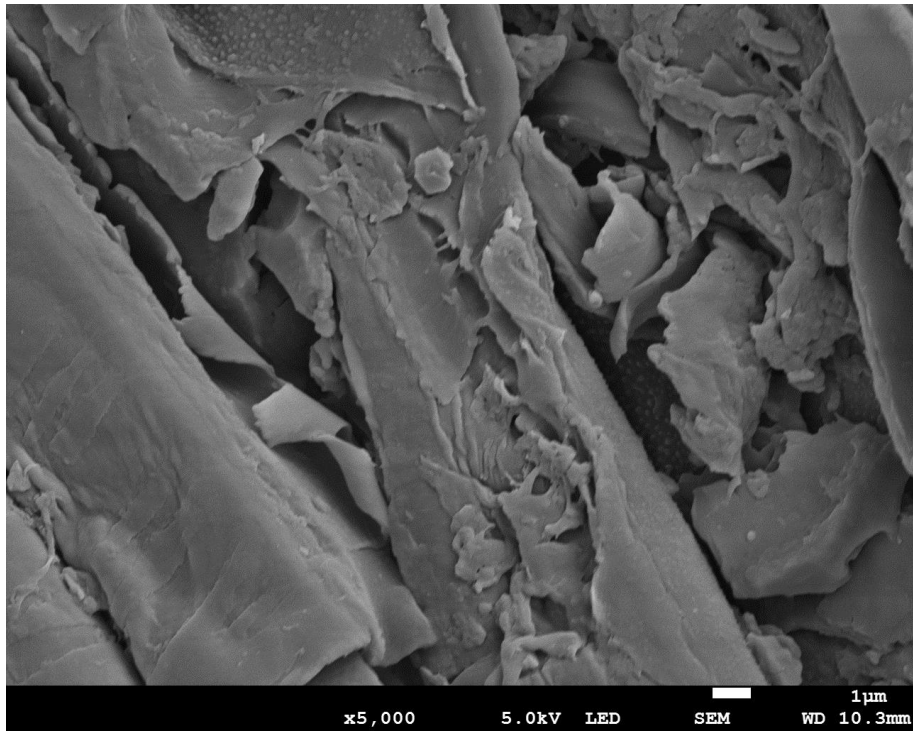


図 3.30 KH(250)の SEM 像

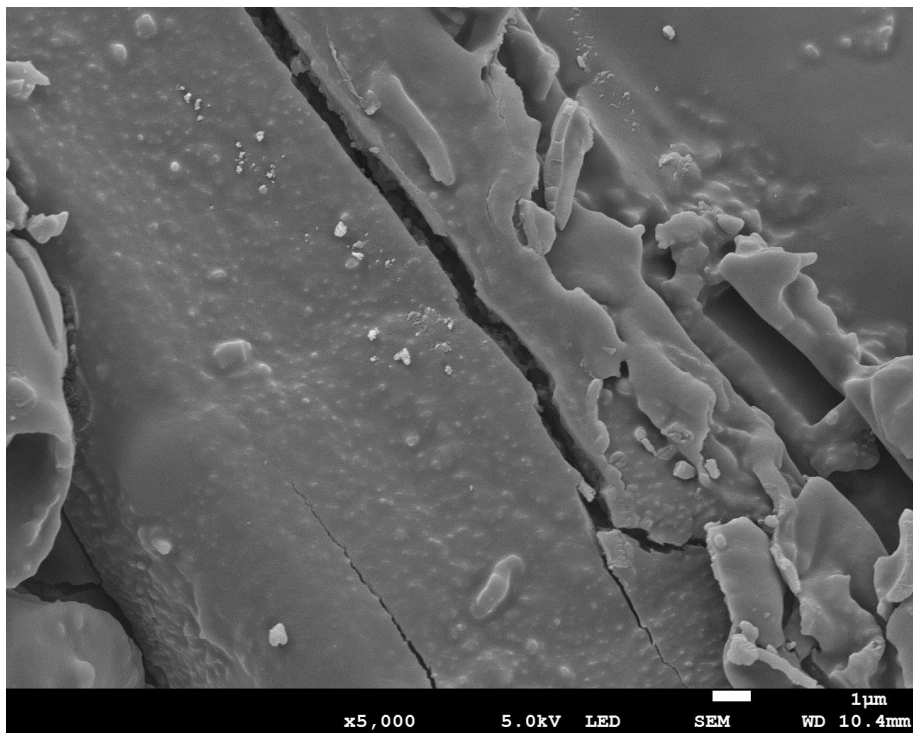


図 3.31 M(200)の SEM 像



表 3.7 KH(250)およびM(200)の特性

Sample	Ni loading [wt%]	O/C [-]	BET surface area [m <sup>2</sup> /g]	Total pore volume [cm <sup>3</sup> /g]	Average pore diameter [nm]
KH(250)	8.3	0.37	1.09	0.00377	13.9
M(200)	9.0	0.41	1.57	0.0141	36.0

### 3.4 結言

気相酸化および炭化、液相酸化および水熱炭化の化学処理が、木質バイオマスの金属吸着能に及ぼす影響について検討した。また、木質バイオマスを原料とする金属吸着剤の開発を試みた。その結果、①炭酸カリウム水溶液処理、②二酸化炭素雰囲気中での250℃熱処理、③硝酸処理の3つの前処理により、ニッケル担持率約8.3wt%という高い金属吸着能を持つ吸着剤を作製した。また、木質バイオマスを0.1M硝酸に浸漬し、200℃においてマイクロ波処理を施すことにより、ニッケル担持率約9.0wt%という高い金属吸着能を持つ吸着剤を作製した。この液相酸化および水熱炭化を用いて作製した金属吸着剤の金属吸着能が最も高く、アンモニアを含まないニッケル担持機構であるため、金属吸着剤として最も有力であると考えられる。

### 3.5 参考文献

1. F. Kapteijn, O. Peer, J. A. Moulijn, Kinetics of the alkali carbonate catalysed gasification of carbon. *Fuel* **65**, 1371-1376 (1986).
2. J. A. Moulijn, M. B. Cerfontain, F. Kapteijn, Mechanism of the potassium catalysed gasification of carbon in CO<sub>2</sub>. *Fuel* **63**, 1043-1047 (1984).
3. R. M. Shrestha, I. Varga, J. Bajtai, M. Varga, Design of surface functionalization of waste material originated charcoals by an optimized chemical carbonization for the purpose of heavy metal removal from industrial waste waters. *Microchemical Journal* **108**, 224-232 (2013).
4. L. Das, P. Kolar, J. J. Classen, J. A. Osborne, Adsorbents from pine wood via

- K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-assisted low temperature carbonization for adsorption of p-cresol. *Industrial Crops and Products* **45**, 215-222 (2013).
5. Z. Liu, F.-S. Zhang, J. Wu, Characterization and application of chars produced from pinewood pyrolysis and hydrothermal treatment. *Fuel* **89**, 510-514 (2010).
  6. Ç. Arpa, E. Başyılmaz, S. Bektaş, Ö. Genç, Y. Yürüm, Cation exchange properties of low rank Turkish coals: removal of Hg, Cd and Pb from waste water. *Fuel Processing Technology* **68**, 111-120 (2000).
  7. K. Murakami, J.-i. Ozaki, Y. Nishiyama, Effects of surface treatment on cation exchange properties of Australian brown coals. *Fuel Processing Technology* **43**, 95-110 (1995).
  8. 長倉三郎, *岩波理化学辞典*. (岩波書店, ed. 第5版, 1998), pp. 1854p.
  9. L. Li, N. Takahashi, K. Kaneko, T. Shimizu, T. Takarada, A novel method for nickel recovery and phosphorus removal from spent electroless nickel-plating solution. *Separation and Purification Technology* **147**, 237-244 (2015).
  10. F. Kapteijn, J. A. Moulijn, Kinetics of the potassium carbonate-catalysed CO<sub>2</sub> gasification of activated carbon. *Fuel* **62**, 221-225 (1983).
  11. 三浦孝一, 石炭の熱分解モデル(石炭基礎(10)). *日本エネルギー学会誌* **90**, 991-1002 (2011).
  12. 右田伸彦, *木材化学*. (共立出版, 1968), pp. 2冊.
  13. W. Geng, T. Nakajima, H. Takanashi, A. Ohki, Analysis of carboxyl group in coal and coal aromaticity by Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometry. *Fuel* **88**, 139-144 (2009).
  14. K. Murakami, K. Fuda, M. Sugai, Influences of Ion-Exchanged Metals on the Char Structure during Carbonization of Brown Coal. *Journal of MMIJ* **125**, 38-42 (2009).
  15. Y. Ohtsuka, K. Asami, Ion-Exchanged Calcium from Calcium Carbonate and Low-Rank Coals: High Catalytic Activity in Steam Gasification. *Energy & Fuels* **10**, 431-435 (1996).
  16. N. Ikeo *et al.*, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. (JEOL, 1991), pp. 216p.

17. A. Dilks, D. T. Clark, ESCA studies of natural weathering phenomena at selected polymer surfaces. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **19**, 2847-2860 (1981).
18. D. N. Hendrickson, J. M. Hollander, W. L. Jolly, Nitrogen 1s electron binding energies. Correlations with molecular orbital calculated nitrogen charges. *Inorganic Chemistry* **8**, 2642-2647 (1969).
19. C. P. Li, A. Proctor, D. M. Hercules, Curve Fitting Analysis of ESCA Ni 2p Spectra of Nickel-Oxygen Compounds and Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. *Appl. Spectrosc.* **38**, 880-886 (1984).
20. M. Yamashita *et al.*, X-Ray Photoelectron Spectra and Electrical Conductivities of One-dimensional Halogen-bridged Pd(II)–Pt(IV) and Ni(II)–Pt(IV) Mixed-valence Complexes. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **58**, 2336-2339 (1985).
21. E. E. Khawaja *et al.*, XPS, auger, electrical and optical studies of vanadium phosphate glasses doped with nickel oxide. *Journal of Non-Crystalline Solids* **110**, 33-43 (1989).
22. A. Yoshino, H. Hori, K. Sato, T. Takarada, Cu Recovery from Industrial Wastewater Via Low Temperature Combustion of Cu-loaded Brown Coal. *Journal of the Japan Institute of Energy* **93**, 542-547 (2014).
23. A. Yoshino, R. Yamato, K. Sato, T. Takarada, Cu recovery from industrial wastewater using brown coal. *Fuel Processing Technology* **136**, 64-67 (2015).

## 第4章 木質バイオマスを原料とする金属吸着剤の触媒担体への応用

### 4.1 緒言

伐採から用材生産までの過程で樹皮や木屑などの多量の廃棄物が発生し、処理能力の限界や不適切処理による環境負荷の増大などの問題がある。これらの木質バイオマスを軽減するため、新しい有効利用法の開発が望まれる。ガス化は、その有力な候補の1つである。木質バイオマスは酸素含有量が多いため、化石資源と比較して発熱量が低く、効率的にエネルギーを得るためには低温でのガス化が必須である(1, 2)。しかし、低温でのガス化では、多量のタールが生成し配管の閉塞など運転の障害となるため、これらを分解する高活性な触媒が必要である。既往の研究より、ニッケル/アルミナ触媒が、タールの分解において高い活性を示す(3-6)。しかし、ニッケル系触媒は、比較的高価であることが問題である。そこで、ニッケル系触媒のコスト低減を目指して、担体に未利用資源である褐炭を用いた、ニッケル担持褐炭触媒の報告がある(7-9)。ニッケル担持褐炭触媒は、担体表面にニッケル微粒子が高分散することにより、ニッケル/アルミナ触媒より高い活性を持つ。また、使用後の触媒から付加価値の高いニッケル微粒子を回収できる特徴を持つ。しかし、褐炭は自然発火しやすく、輸送に不向きなことが大きな課題である。

本章では、第3章で作製した金属吸着剤の触媒担体への応用を試みた。まず、電気管状炉を用いて、チャー化した。その後、X線回折装置を用いて、ニッケルの化学状態および粒子径分布を評価した。また、チャーの表面を電界放出形走査電子顕微鏡で観察した。

### 4.2 実験

#### 4.2.1 チャーの作製

第3章で作製したNi/WB、Ni/KH(250)、Ni/M(200)を、電気管状炉(Asahi Rika : ARF-40KC)を用いて、雰囲気温度 600°Cまで加熱し、30分保持した。この電気管状炉の温度制御には、温度コントローラー(Asahi Rika : AGC-S)を用いた。また、石

英管（長さ：500mm、内径：36mm、厚さ：4mm）を反応管として用いた。流通ガスはアルゴンであり、流量は 300mL/min である。Ni/WB チャー、Ni/KH(250)チャー、Ni/M(200)チャーの作製手順を図 4.1、図 4.2、図 4.3 にそれぞれ示す。

#### 4.2.2 ニッケル含有率の算出

チャー化前後の試料の重量および第 3 章で算出したニッケル担持率を用いることで、チャーのニッケル含有率を求めた。ニッケル含有率は下記の式で計算した。ここで、ニッケル含有率は、チャーの質量を基準として、含有するニッケルの割合を表す。

$$\text{Ni content [wt\%]} = \frac{\text{Ni weight}}{\text{char weight}} \times 100 \quad (4.1)$$

#### 4.2.3 分析

作製したチャー中に含まれるニッケルの分析に、X 線回折装置（PANalytical : Empyrean）を使用した。X 線回折装置は、Z 線管と高圧発生部からなる X 線発生装置、回折角と測定するゴニオメータ、X 線強度を計数する計数装置、角度と強度を同期させて記録する制御記録装置などから構成される。ゴニオメータは、測定目的によって広角ゴニオメータと小角散乱ゴニオメータの 2 種類を使い分けた。ニッケルの化学状態の分析に、広角ゴニオメータを用いた。また、ニッケルの粒子径分布の分析に、小角散乱ゴニオメータを用いた。散乱強度は、粒子径分布の自己相関関数のフーリエ変換である。散乱強度の式を計算して、モデルフィッティングすることで、粒子径分布の算出が可能である(10)。ここで、粒子径分布を  $Dv[\text{nm}^{-1}]$  とする。ニッケル粒子の分散度の評価のため、チャーの表面を電界放出形走査電子顕微鏡（JEOL : JSM-7800F）で観察した。

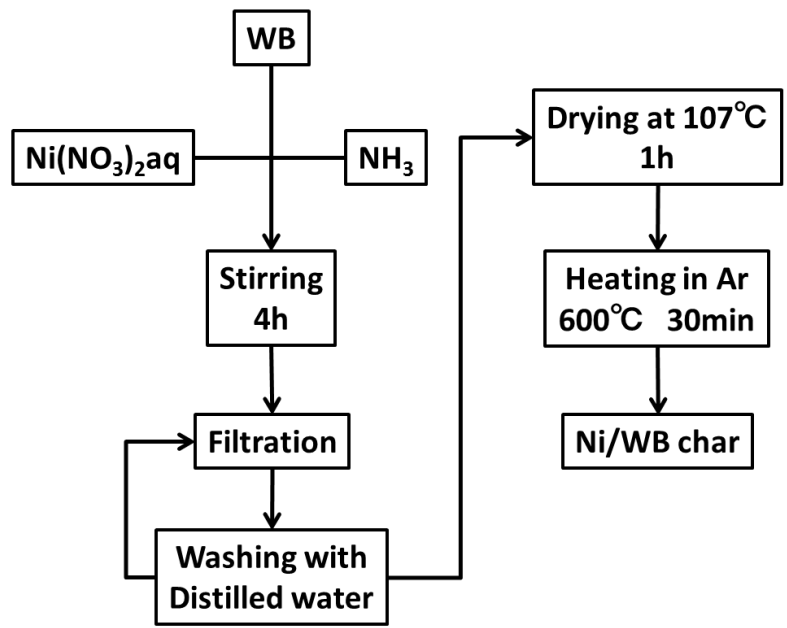


図 4.1 Ni/WB チャーの作製手順

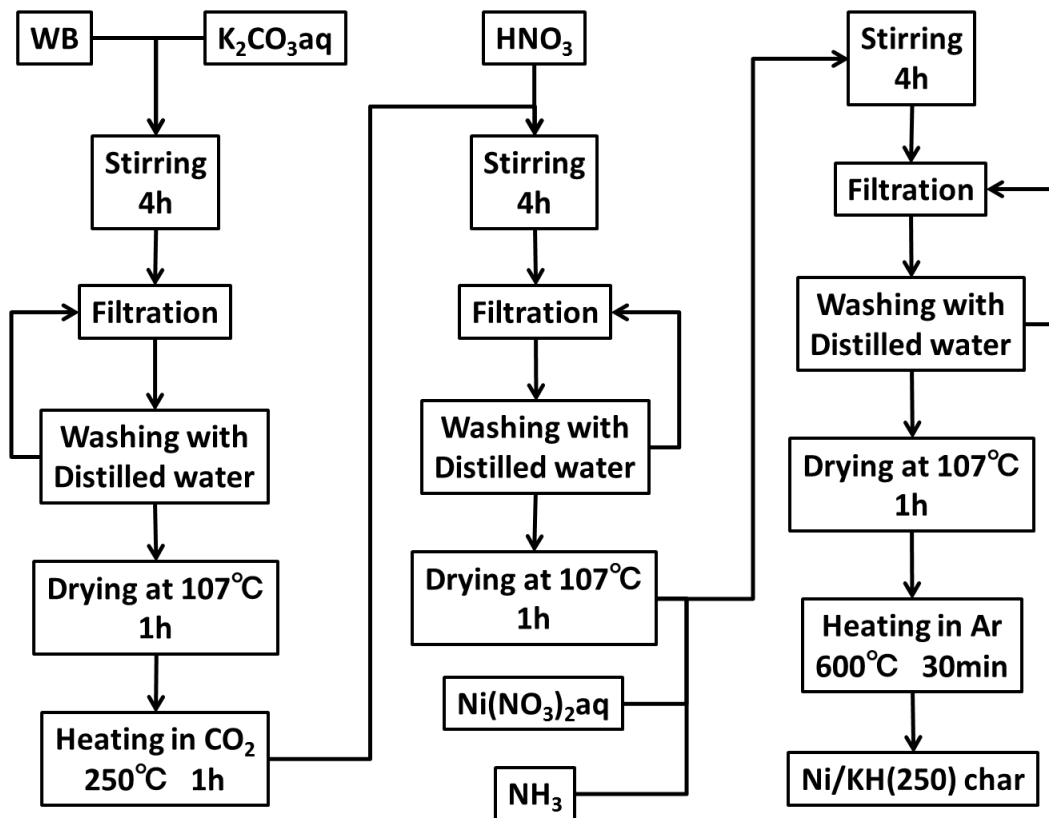


図 4.2 Ni/KH(250)チャーの作製手順

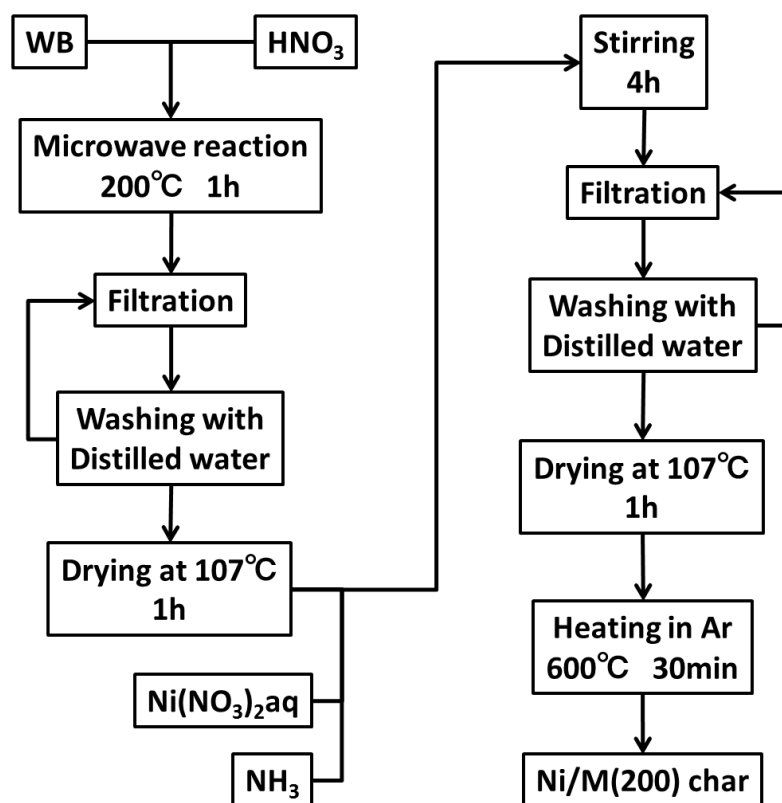


図 4.3 Ni/M(200)チャーの作製手順

## 4.3 結果と考察

### 4.3.1 木質バイオマスの触媒担体への応用

Ni/WB チャーの光学顕微鏡像 (×15)、XRD パターン、SEM 像、ニッケル粒子径分布を図 4.4、図 4.5、図 4.6、図 4.7 にそれぞれ示す。また、Ni/WB チャーのニッケル含有率は、約 5.5wt%である。図 4.4 は、Ni/WB チャーを 15 倍に拡大した光学顕微鏡像である。図 4.5 より、チャー中のニッケルは金属状態である。チャー化時に発生する水素や一酸化炭素等の還元ガスにより、ニッケルイオンが還元され、ニッケル金属が形成されたと考えられる。図 4.6 より、微細な白い粒がニッケル微粒子だと考えられ、チャー表面に高分散した。図 4.7 より、このニッケル微粒子の大きさは、主に約 3.0nm である。WB へのニッケルの担持に、含浸法 (イオン交換法) を用いたため、ナノサイズのニッケル微粒子が形成されたと考えられる。イオン交換法によりニッケルを担持させた褐炭をチャー化すると、同様にナノサイズのニッケル微粒子が形成される(11, 12)。

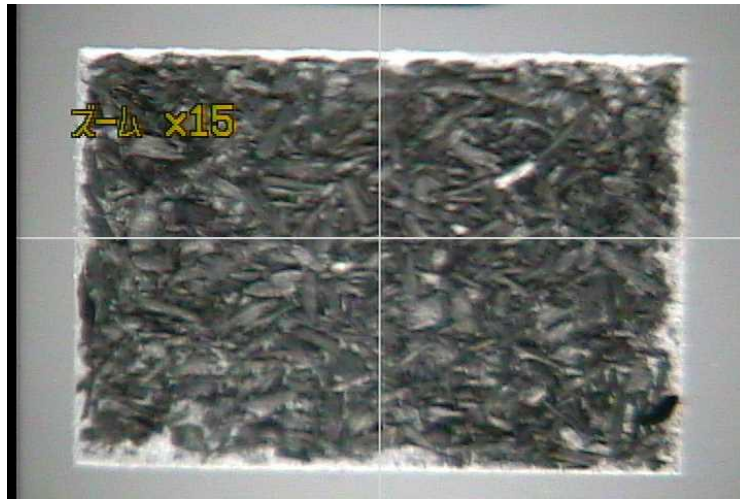


図 4.4 Ni/WB チャーの光学顕微鏡像 (×15)

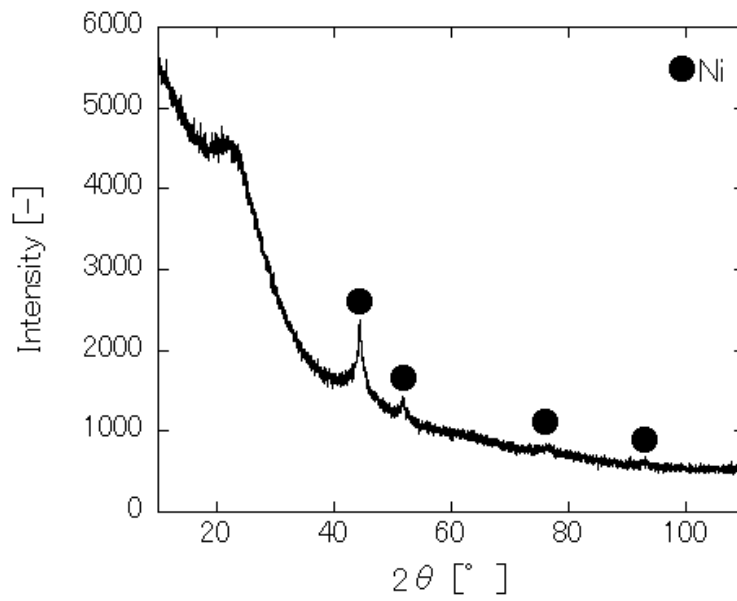


図 4.5 Ni/WB チャーの XRD パターン



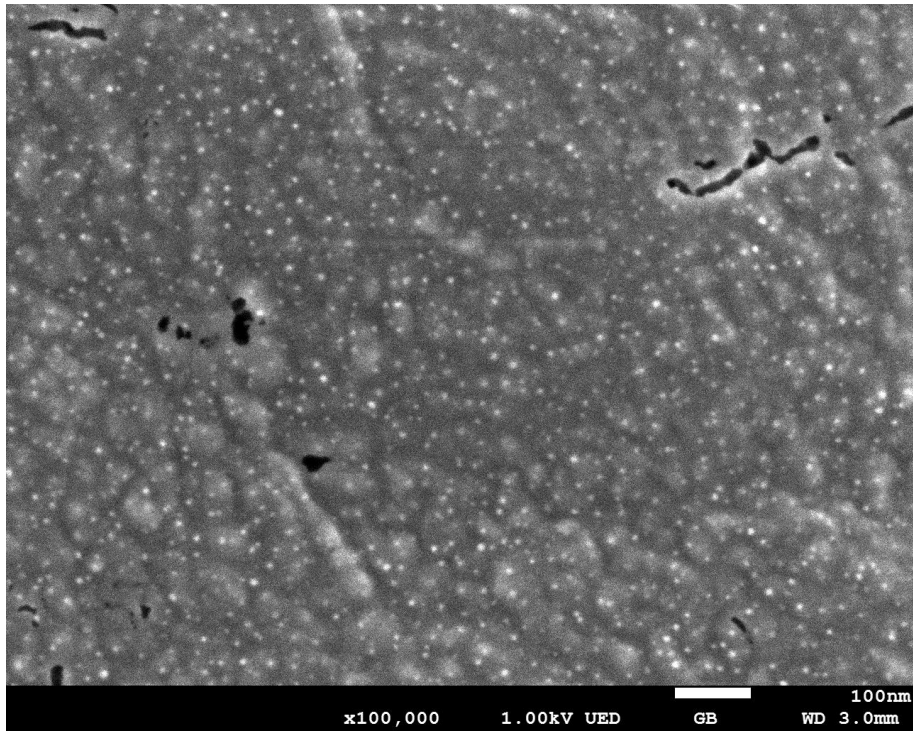


図 4.6 Ni/WB チャーの SEM 像

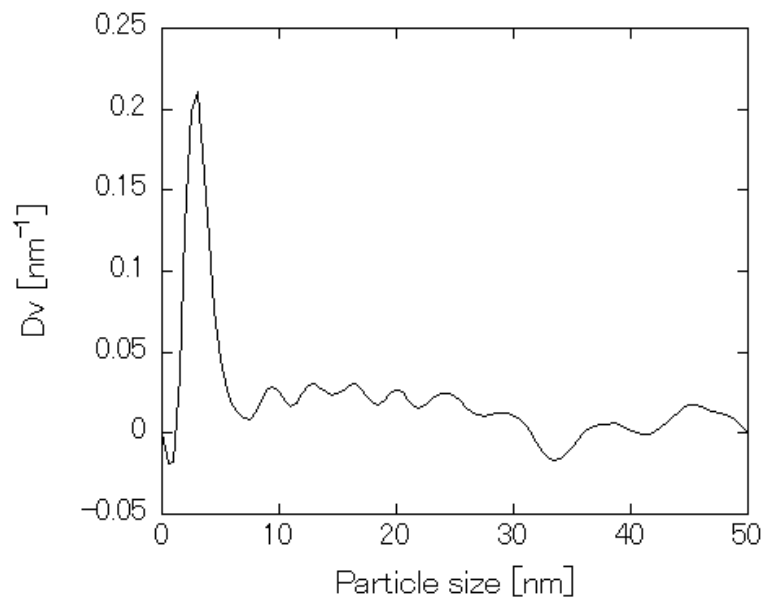


図 4.7 Ni/WB チャーのニッケル粒子径分布

#### 4.3.2 気相酸化および炭化を用いて作製した金属吸着剤の触媒担体への応用

Ni/KH(250)チャーの光学顕微鏡像 (×15)、XRD パターン、SEM 像、ニッケル粒子径分布を図 4.8、図 4.9、図 4.10、図 4.11 にそれぞれ示す。また、Ni/KH(250)チャーのニッケル含有率は、約 14.7wt%である。図 4.8 は、Ni/KH(250)チャーを 15 倍に拡大した光学顕微鏡像である。図 4.9 より、チャー中のニッケルは金属状態である。図 4.10 より、微細な白い粒がニッケル微粒子だと考えられ、チャー表面に高分散した。図 4.11 より、このニッケル微粒子の大きさは、主に約 4.0nm である。KH(250)へのニッケルの担持に、含浸法 (イオン交換法) を用いたため、ナノサイズのニッケル微粒子が形成されたと考えられる。

#### 4.3.3 液相酸化および水熱炭化を用いて作製した金属吸着剤の触媒担体への応用

Ni/M(200)チャーの光学顕微鏡像 (×15)、XRD パターン、SEM 像、ニッケル粒子径分布を図 4.12、図 4.13、図 4.14、図 4.15 にそれぞれ示す。また、Ni/M(200)チャーのニッケル含有率は、約 16.5wt%である。図 4.12 は、Ni/M(200)チャーを 15 倍に拡大した光学顕微鏡像である。図 4.13 より、チャー中のニッケルは金属状態である。図 4.14 より、微細な白い粒がニッケル微粒子だと考えられ、チャー表面に高分散した。図 4.15 より、このニッケル微粒子の大きさは、主に約 5.5nm である。M(200)へのニッケルの担持に、含浸法 (イオン交換法) を用いたため、ナノサイズのニッケル微粒子が形成されたと考えられる。

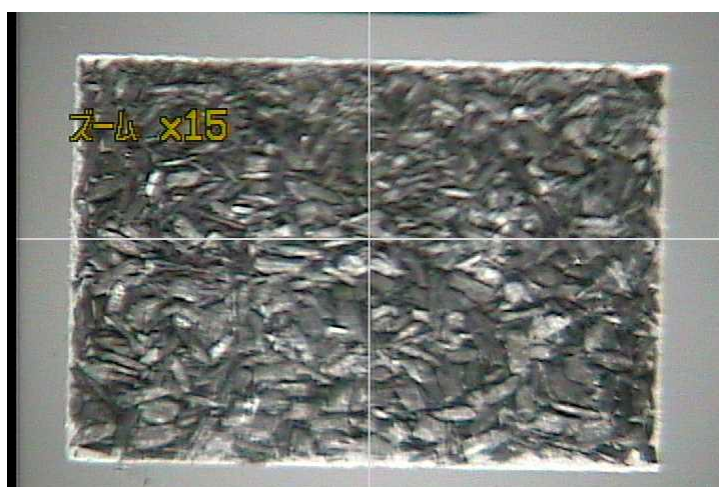


図 4.8 Ni/KH(250)チャーの光学顕微鏡像 (×15)

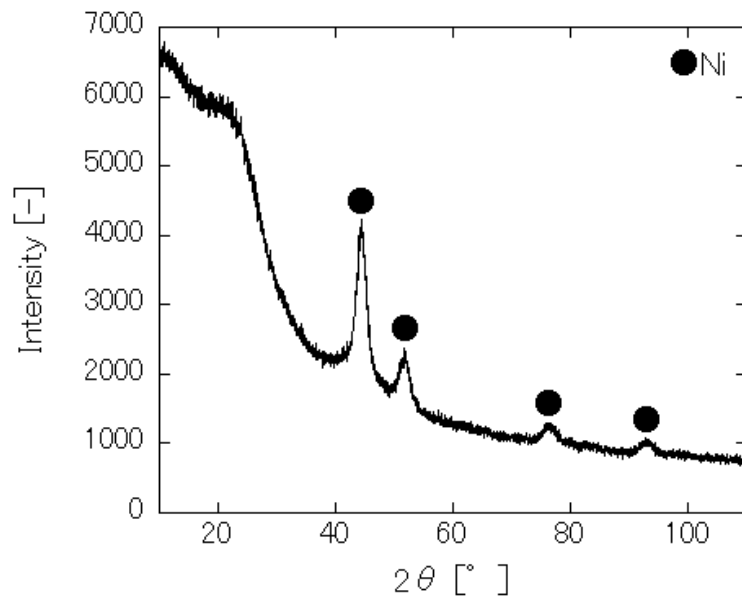


図 4.9 Ni/KH(250)チャーの XRD パターン

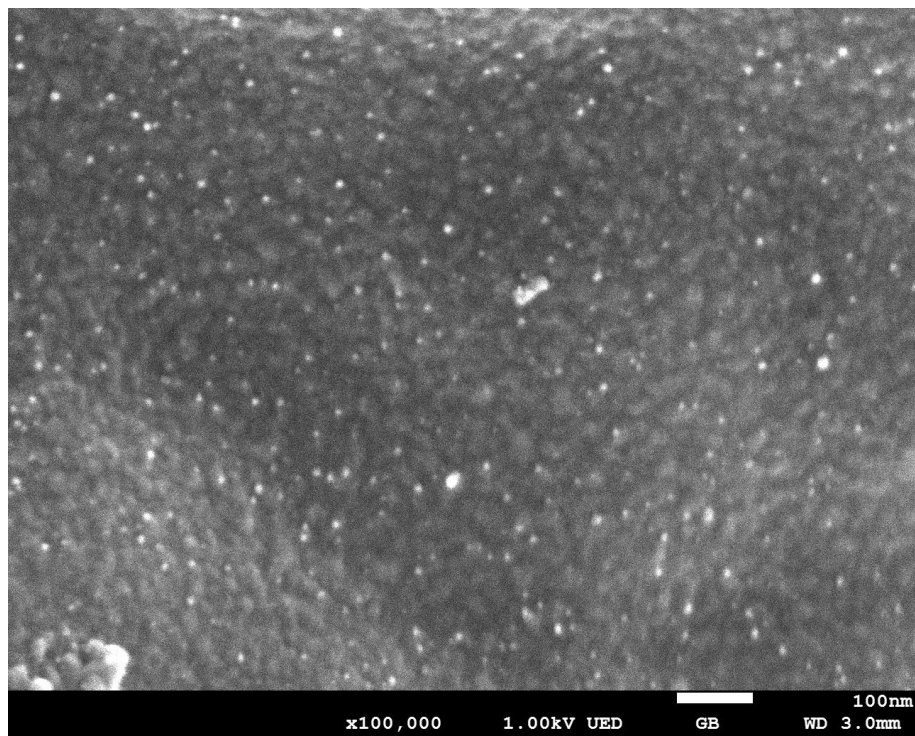


図 4.10 Ni/KH(250)チャーの SEM 像

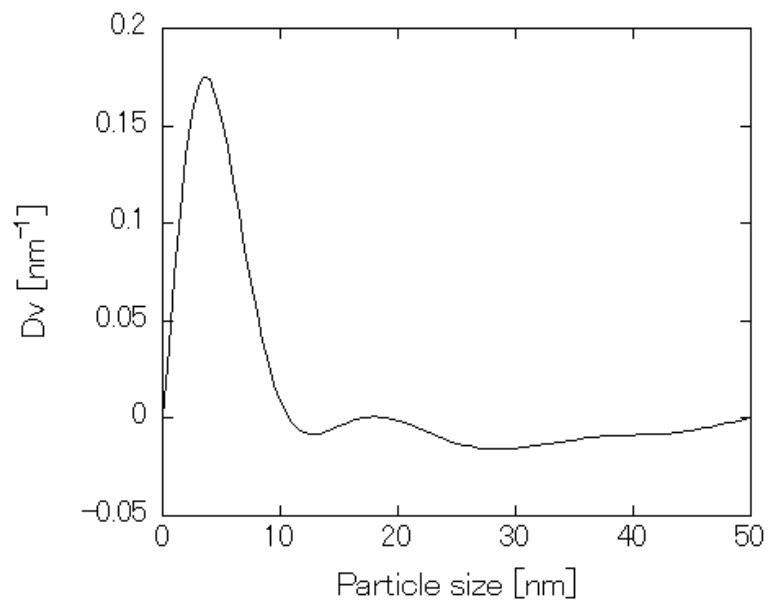


図 4.11 Ni/KH(250)チャーのニッケル粒子径分布

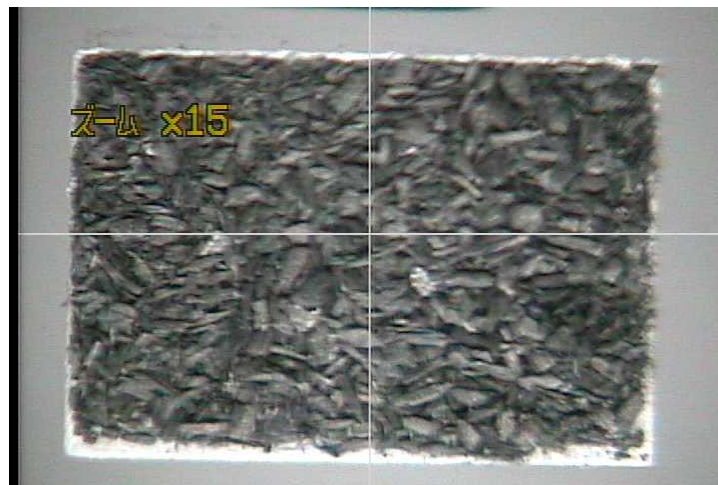


図 4.12 Ni/M(200)チャーの光学顕微鏡像 (×15)

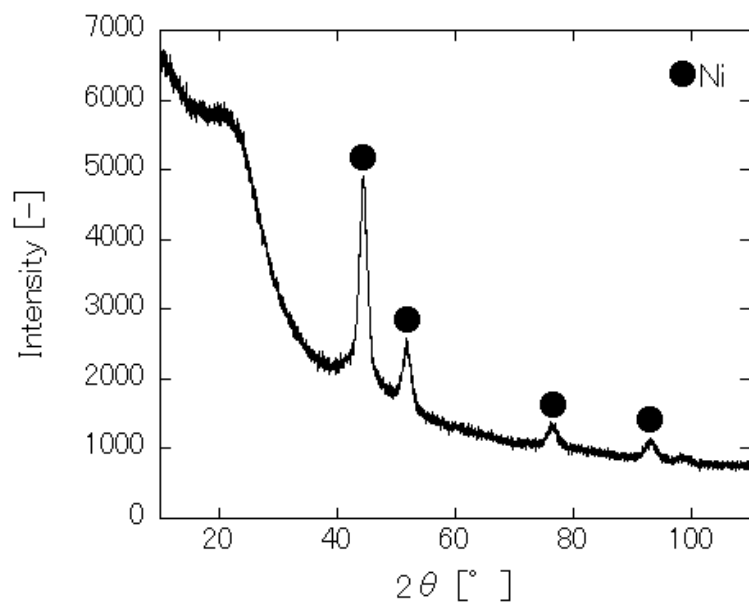


図 4.13 Ni/M(200)チャージの XRD パターン

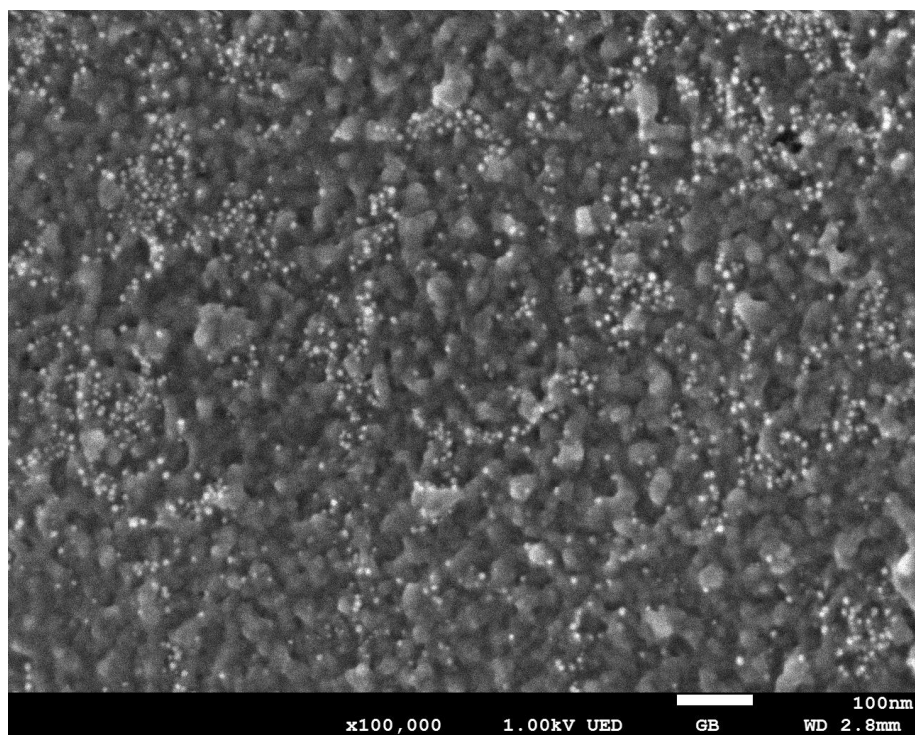


図 4.14 Ni/M(200)チャージの SEM 像

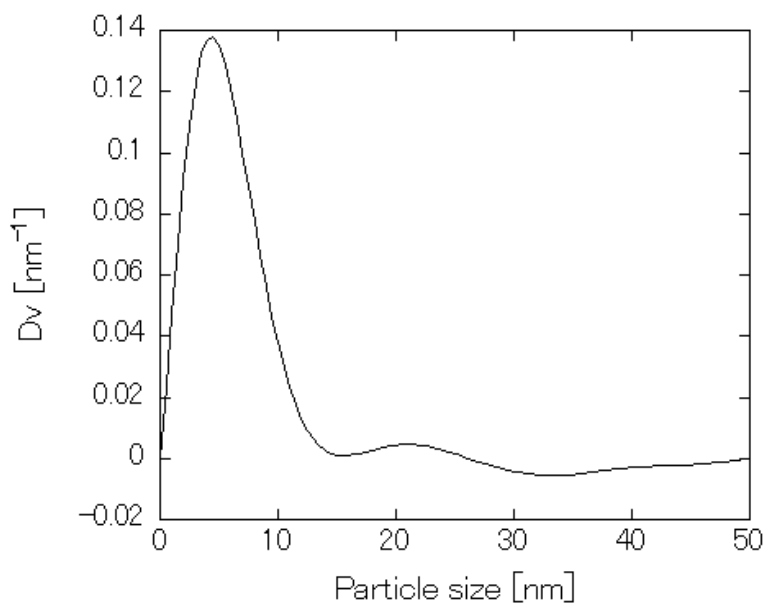


図 4.15 Ni/M(200)チャーのニッケル粒子径分布

#### 4.3.4 作製したニッケル系触媒の比較

ニッケルの密度は、 $8.90\text{g/cm}^3$  ( $25^\circ\text{C}$ ) である(13)。ニッケル含有率およびニッケル粒子径から、触媒（チャー）単位重量当たりのニッケルの総表面積を算出した。Ni/WBチャー、Ni/KH(250)チャー、Ni/M(200)チャーの特性を表 4.1 にまとめた。既往の研究より、ニッケル担持率 9.2wt%の褐炭を  $600^\circ\text{C}$ でチャー化すると、主に約 6.5nm のニッケル微粒子が形成される(14)。また、そのチャーのニッケル含有率は、約 17.0wt%である。触媒（チャー）単位重量当たりのニッケルの総表面積を算出すると、約  $17.6\text{m}^2/\text{g}$  である。表 4.1 より、Ni/KH(250)チャーのニッケル比表面積が最も高く、ニッケル担持褐炭触媒よりも高い。よって、Ni/KH(250)チャーは、バイオマスタールの改質において非常に高い活性を示す可能性がある。

表 4.1 ニッケル系触媒の特性

Sample	Ni content [wt%]	Ni particle size [nm]	Ni surface area [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]
Ni/WB char	5.5	3.0	12.4
Ni/KH(250) char	14.7	4.0	24.8
Ni/M(200) char	16.5	5.5	20.2

#### 4.4 結言

第3章で作製した金属吸着剤の触媒担体への応用を試みた。まず、電气管状炉を用いて、チャー化した。その後、X線回折装置を用いて、ニッケルの化学状態および粒子径分布を評価した。また、チャーの表面を電界放出形走査電子顕微鏡で観察した。その結果、チャー中のニッケルの化学状態は金属であり、チャーには数 nm のニッケル微粒子が高分散したことを明らかにした。また、気相酸化および炭化を用いて作製したニッケル系触媒の触媒（チャー）単位重量当たりのニッケルの総表面積  $24.8\text{m}^2/\text{g}$  が最も高いため、タール改質触媒として最も有力であると考えられる。

#### 4.5 参考文献

1. D. L. Klass, in *Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals*. (Academic Press, San Diego, 1998), pp. 51-90.
2. 中央畜産会, *堆肥化施設設計マニュアル*. (中央畜産会, ed. 4 版, 2005), pp. 246p.
3. L. Li, K. Morishita, T. Takarada, Conversion of Hot Coke Oven Gas into Light Fuel Gas over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst. *Journal of Chemical Engineering of Japan* **39**, 461-468 (2006).
4. L. Li *et al.*, Investigation on Deactivation and Regeneration of a Commercial Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst in Coal Volatile Decomposition. *Journal of Chemical Engineering of Japan* **41**, 915-922 (2008).
5. X. Xiao *et al.*, Catalytic steam gasification of biomass in fluidized bed at low temperature: Conversion from livestock manure compost to hydrogen-rich syngas. *Biomass and Bioenergy* **34**, 1505-1512 (2010).
6. S. Y. Zhang, X. J. Wang, J. P. Cao, T. Takarada, Low temperature catalytic gasification of pig compost to produce H<sub>2</sub> rich gas. *Bioresour Technol* **102**, 2033-2039 (2011).
7. K. Kaneko *et al.*, Biomass Volatile Decomposition with a Novel Ni Loaded Brown Coal Char at Extremely Low Temperature. *Journal of Chemical*

- Engineering of Japan* **49**, 294-299 (2016).
8. D. D. Le, X. Xiao, K. Morishita, L. Li, T. Takarada, Development of a Ni-Loaded Brown Coal Char Catalyst for Fluidized Bed Biomass Gasification at Low Reaction Temperatures. *Journal of Chemical Engineering of Japan* **43**, 443-450 (2010).
  9. D. D. Le, X. Xiao, K. Morishita, T. Takarada, Biomass Gasification Using Nickel Loaded Brown Coal Char in Fluidized Bed Gasifier at Relatively Low Temperature. *Journal of Chemical Engineering of Japan* **42**, 51-57 (2009).
  10. P. V. Konarev, M. V. Petoukhov, V. V. Volkov, D. I. Svergun, ATSAS2.1, a program package for small-angle scattering data analysis. *Journal of Applied Crystallography* **39**, 277-286 (2006).
  11. L. Li, K. Morishita, H. Mogi, K. Yamasaki, T. Takarada, Low-temperature gasification of a woody biomass under a nickel-loaded brown coal char. *Fuel Processing Technology* **91**, 889-894 (2010).
  12. S. Meesuk, J.-P. Cao, K. Sato, Y. Ogawa, T. Takarada, The effects of temperature on product yields and composition of bio-oils in hydrolysis of rice husk using nickel-loaded brown coal char catalyst. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **94**, 238-245 (2012).
  13. 長倉三郎, *岩波理化学辞典*. (岩波書店, ed. 第5版, 1998), pp. 1854p.
  14. L. Li, T. Takarada, Conversion of nitrogen compounds and tars obtained from pre-composted pig manure pyrolysis, over nickel loaded brown coal char. *Biomass and Bioenergy* **56**, 456-463 (2013).



## 第5章 木質バイオマスを原料とするニッケル系触媒を用いたタールの改質

### 5.1 緒言

第3章より、M(200)の金属吸着能が最も高いため、金属吸着剤として最も有力であると考えられる。第4章より、Ni/KH(250)チャーの触媒（チャー）単位重量当たりのニッケルの総表面積が最も高いため、タール改質触媒として最も有力であると考えられる。しかし、KH(250)はアンモニアを含むニッケル担持機構であることが予想されるため、本研究では、Ni/M(200)チャーをタール改質触媒として用いた。

本章では、固定層流通式二段反応器において、この Ni/M(200)チャーを用い、ヒノキの熱分解生成タール改質実験を行った。触媒層の温度は、600℃である。温度条件において、700℃以下が低温である(1)。また、比較のために触媒層に砂を充填して、同じ操作を行った。砂には触媒としての活性がほとんどない(2-5)。全有機体炭素計およびガスクロマトグラフを用いることで、炭素収支や生成ガス収量を算出した。

### 5.2 実験

#### 5.2.1 試料

第3章で作製した Ni/M(200)を試料として使用した。また、2.0-4.0mm に粉碎・篩い分けしたヒノキも試料として用いた。このヒノキ試料の外観、工業分析値、元素分析値をそれぞれ図 5.1、表 5.1、表 5.2 に示す。

#### 5.2.2 触媒の前処理

固定層流通式二段反応器におけるヒノキの熱分解生成タール改質実験のため、触媒の前処理を行った。装置概略図を図 5.2 に示す。反応管（石英管）の内径は 22mm、長さは 830mm である。ヒノキおよび触媒層の中央に設置した K タイプ熱電対によって、二段の電気炉の温度がそれぞれ制御される。まず、熱分解試料として約 1g のヒノキを上段に、触媒用試料として約 3.5g の Ni/M(200)を下段に充填した。ここで、Ni/M(200)

の層高は、約 44mm であった。また、触媒層の下にターレットラップ（石英ウール）を設置した。次に、窒素流通下において、触媒層の温度を 600°C に上昇させ、その温度で 1 時間保持した。窒素の流量は 120mL/min、昇温速度は 20°C/min である。自然冷却後、Ni/M(200)チャーの層高は、約 27mm であった。また、ターレットラップを新しい石英ウールに交換した。



図 5.1 ヒノキ試料の外観

表 5.1 ヒノキの工業分析値 [wt% d.b.]

Volatile matter	Ash	Fixed carbon <sup>※</sup>
86.0	0.18	13.8

<sup>※</sup>By difference

表 5.2 ヒノキの元素分析値 [wt% d.a.f.]

C	H	N	S	O <sup>※</sup>
50.2	6.26	0.31	0.29	42.9

<sup>※</sup>By difference

### 5.2.3 タール改質実験

固定層流通式二段反応器において、Ni/M(200)チャーを用いた、ヒノキの熱分解生成タール改質実験を行った。装置概略図を図 5.3 に示す。まず、窒素流通下において、触媒層の温度を 600°C に上昇させ、その温度で保持した。窒素の流量は 120mL/min、昇温速度は 20°C/min である。次に、上段の温度を 900°C まで上昇させた。昇温速度は 10°C/min である。ヒノキの熱分解により発生した揮発性物質は、触媒層を通り改質される。滞留時間は、約 5.2 秒である。分解されなかったタール状物質を、触媒層の下に設置した石英ウールトラップおよび反応管の外に設置したアイスバス水トラップで捕集した。ここで、石英ウールにより捕集された物を重質タール、水トラップにより捕集された物を軽質タールとする。水トラップの後ろにアルミニウムバッグを接続し、ガスを収集した。比較のために、触媒層に 0.5-1.0mm に篩い分けした砂を充填して、同じ操作を行った。砂には触媒としての活性がほとんどない。

### 5.2.4 チャーおよび重質タールの燃焼

ヒノキの熱分解生成タール改質実験のあと、チャーおよび重質タールの燃焼を行った。装置概略図を図 5.4 に示す。まず、酸素流通下において、チャーの温度を 750°C に上昇させ、その温度で 30 分間保持した。酸素の流量は 80mL/min、昇温速度は 25°C/min である。このときの排気ガスをアルミニウムバッグで収集した。次に、同じ操作を重質タールに対しても行った。

### 5.2.5 分析

水トラップにより捕集された軽質タールを、全有機体炭素計 (Shimadzu : TOC-V) で分析した。また、タール改質実験において収集したガスをガスクロマトグラフ (Shimadzu : GC-2014) で分析した。ここで、検出器は、水素炎イオン化検出器および熱伝導度検出器の両方を用いた。導入試料量は 0.5mL である。チャーおよび重質タールの燃焼において収集したガスについても、ガスクロマトグラフで分析した。ここで、検出器は水素炎イオン化検出器を用いた。導入試料量は 0.1mL である。

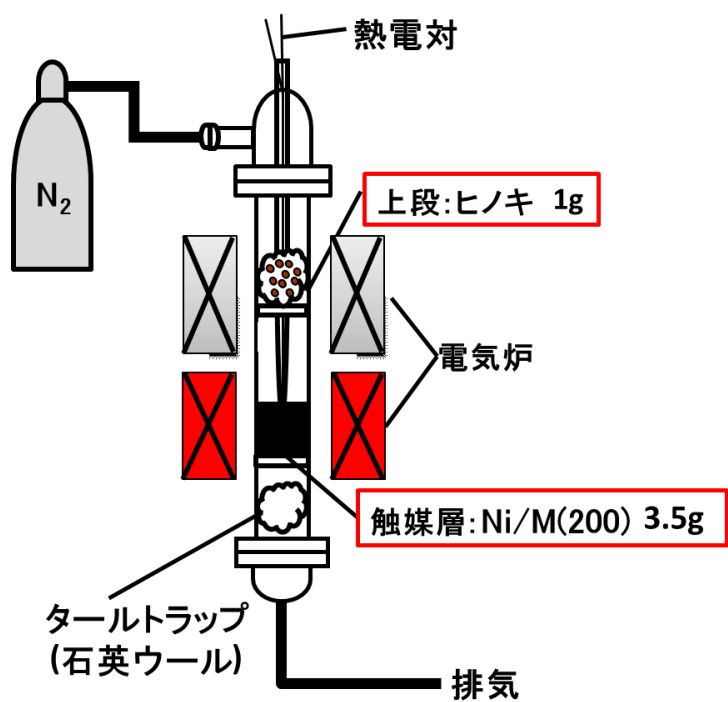


図 5.2 装置概略図 (触媒前処理)

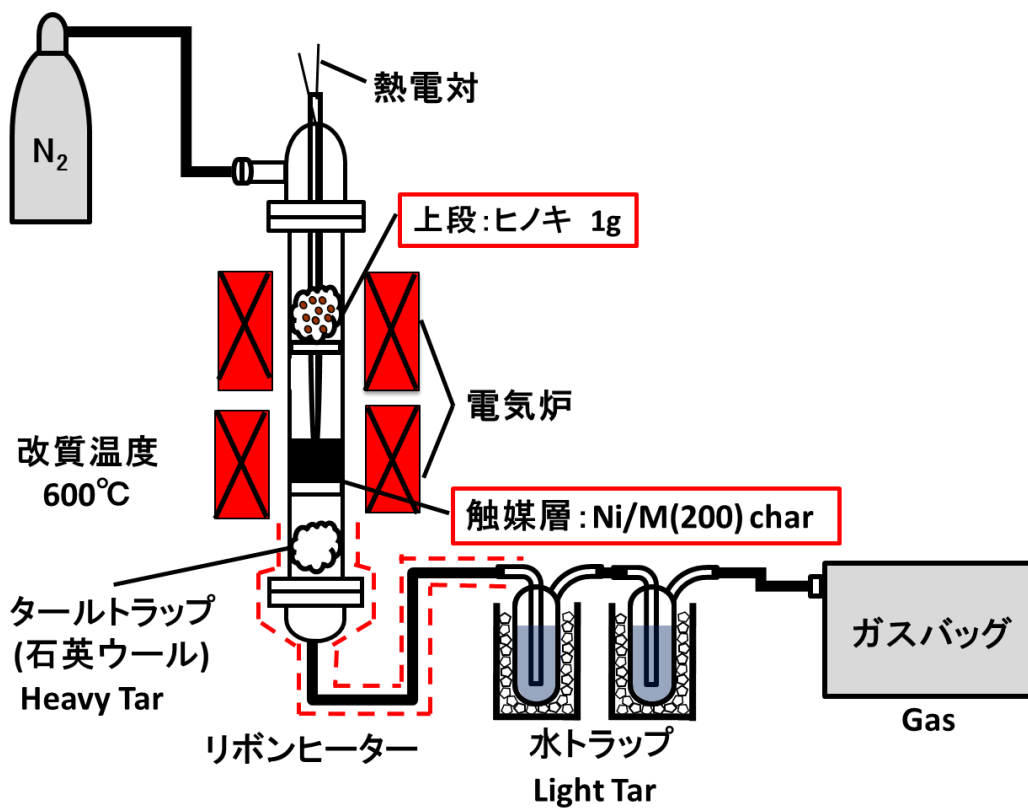


図 5.3 装置概略図 (タール改質実験)

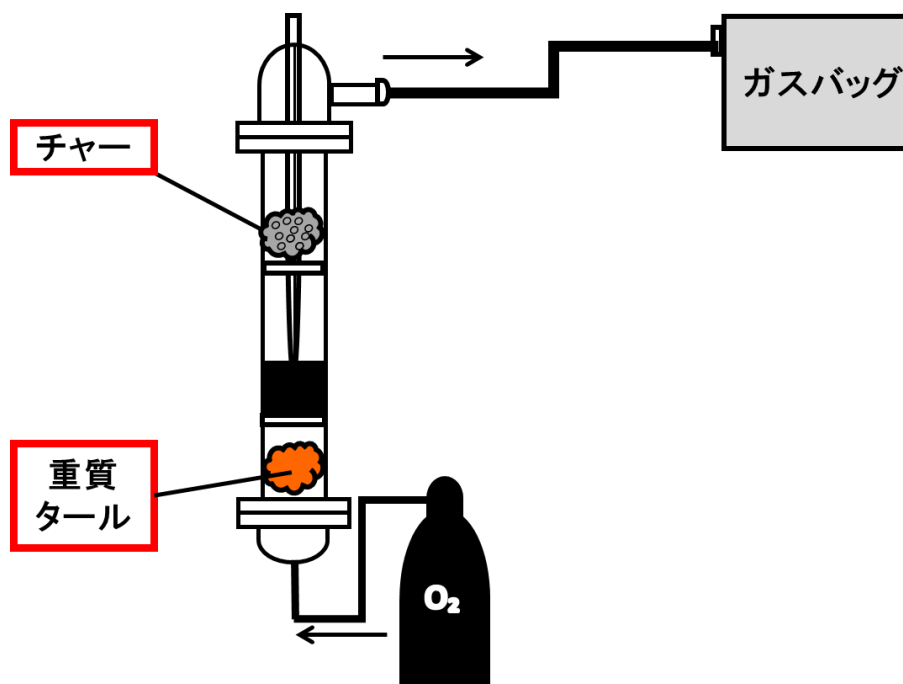


図 5.4 装置概略図 (チャーおよび重質タールの燃焼)

### 5.3 結果と考察

#### 5.3.1 ニッケル系触媒がヒノキの熱分解生成物の炭素収支に及ぼす影響

ヒノキの熱分解生成物における炭素収支の比較を図 5.5 に示す。砂の場合、27.3%のタール状物質が形成され、23.7%のガスが生成した。よって、600°Cの熱によるクラッキングでは、タール状物質を除去できないことを明らかにした。また、Ni/M(200)チャーの場合、0.94%のタール状物質が形成され、60.6%のガスが生成した。よって、600°Cにおいて、Ni/M(200)チャーにより、タール状物質がほとんど分解されることを明らかにした。Ni/M(200)チャーは、ヒノキの熱分解生成タールの分解において高い活性を示した。

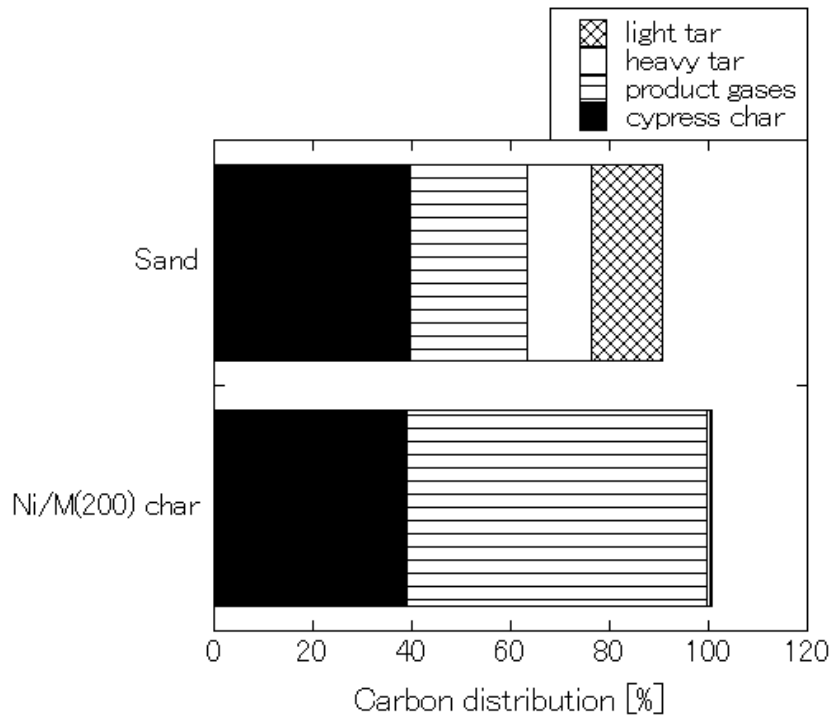


図 5.5 ヒノキの熱分解生成物における炭素収支の比較

### 5.3.2 ニッケル系触媒が生成ガス収量に及ぼす影響

ヒノキの熱分解生成タール改質実験における生成ガス収量の比較を図 5.6 に示す。バイオマスのガス化において生成する主なガスは、水素、一酸化炭素、二酸化炭素、メタンである(6)。図 5.6 より、Ni/M(200)チャーを用いることで、これらのガスの生成量が大幅に増加した。砂と比較して、約 5.2 倍の水素、約 2.8 倍の一酸化炭素、全体では約 3.5 倍のガスが生成した。よって、Ni/M(200)チャーは、生成ガス収量の増加に有効であることを明らかにした。既往の研究より、ヒノキの熱分解生成タール改質実験にニッケル/アルミナ触媒を用いた場合、全体の生成ガス収量が砂（無触媒）と比較して約 2.5 倍に増加した(7)。また、ニッケル担持褐炭触媒を用いた場合、約 3.3 倍に増加した。ここで、触媒層の温度は 650℃、滞留時間は約 1.0 秒である。本実験条件と比較して、触媒層の温度は 50℃高く、滞留時間は 5 分の 1 程度である。Ni/M(200)チャーは、ニッケル担持褐炭触媒と同様に、チャー表面に高分散したニッケル微粒子により、ニッケル/アルミナ触媒より高い活性を示すと考えられる。

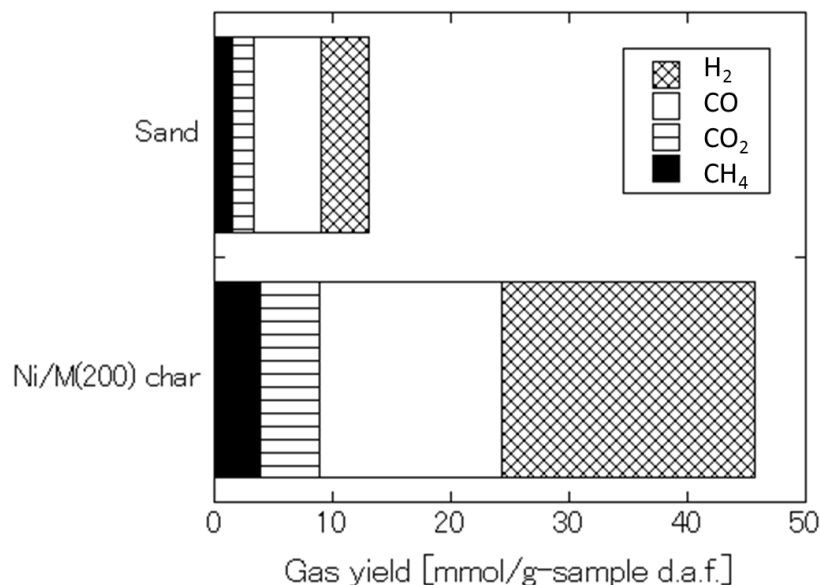


図 5.6 ヒノキの熱分解生成タール改質実験における生成ガス収量の比較

## 5.4 結言

固定層流通式二段反応器において、液相酸化および水熱炭化を用いて作製したニッケル系触媒を用い、ヒノキの熱分解生成タール改質実験を行った。触媒層の温度は、600℃である。その結果、このニッケル系触媒は、タール状物質をほとんど分解し、高い活性を示すことを明らかにした。また、砂（無触媒）と比較して、約 5.2 倍の水素、約 2.8 倍の一酸化炭素、全体では約 3.5 倍のガスが生成し、生成ガス収量の増加に有効であることも明らかにした。この液相酸化および水熱炭化を用いて作製したニッケル系触媒により、バイオマスの低温でのガス化が可能である。

## 5.5 参考文献

1. 日本エネルギー学会, バイオマスハンドブック. (オーム社, ed. 第 2 版, 2009), pp. 523p.
2. X. Xiao *et al.*, Catalytic steam gasification of biomass in fluidized bed at low temperature: Conversion from livestock manure compost to hydrogen-rich

- syngas. *Biomass and Bioenergy* **34**, 1505-1512 (2010).
3. D. D. Le, X. Xiao, K. Morishita, L. Li, T. Takarada, Development of a Ni-Loaded Brown Coal Char Catalyst for Fluidized Bed Biomass Gasification at Low Reaction Temperatures. *Journal of Chemical Engineering of Japan* **43**, 443-450 (2010).
  4. D. D. Le, X. Xiao, K. Morishita, T. Takarada, Biomass Gasification Using Nickel Loaded Brown Coal Char in Fluidized Bed Gasifier at Relatively Low Temperature. *Journal of Chemical Engineering of Japan* **42**, 51-57 (2009).
  5. K. Kaneko *et al.*, Biomass Volatile Decomposition with a Novel Ni Loaded Brown Coal Char at Extremely Low Temperature. *Journal of Chemical Engineering of Japan* **49**, 294-299 (2016).
  6. 化学工学会, 日本エネルギー学会, バイオマスプロセスハンドブック. (オーム社, 2012), pp. 521p.
  7. L. Li, K. Morishita, H. Mogi, K. Yamasaki, T. Takarada, Low-temperature gasification of a woody biomass under a nickel-loaded brown coal char. *Fuel Processing Technology* **91**, 889-894 (2010).



## 第6章 総論

バイオマスから効率的にエネルギーを得るためには、低温でのガス化が必須である。しかし、低温でのガス化では、多量のタールが生成し配管の閉塞など運転の障害となるため、タールを除去するための手法を検討する必要がある。その手法の中で、触媒による分解が最も効果的であると考えられる。この理由は、ほぼ 100%のタール除去率が得られ、ガス組成の調整にも有効であり、高温クラッキングより低い温度でガスを処理できるからである。また、有価金属を多量に含む金属含有廃液に、木質バイオマスを浸漬・濾過し、その後タール改質触媒として使用・燃焼させることにより、燃え残りから金属を回収可能であると考えられる。この方法は、エネルギー消費が小さく、簡便な金属回収法であると考えられる。しかし、木質バイオマスの金属吸着能は、陽イオン交換樹脂や褐炭と比較して低いことが大きな課題である。木質バイオマスにイオン交換性の含酸素官能基を導入することができれば、高い金属吸着能を有するバイオマス由来吸着材を作製することが可能である。その方法として、炭酸カリウムを担持させた木質バイオマスを二酸化炭素中で加熱することで、気相酸化および炭化を進行させ、含酸素官能基を導入することが可能であると考えられる。また、木質バイオマスを高温高压の硝酸中で処理することで、液相酸化および水熱炭化を進行させ、含酸素官能基を導入することが可能であると考えられる。

第2章では、褐炭および木質バイオマスを用いた、塩化鉄エッチング廃液からの銅回収法の開発を試みた。また、褐炭と木質バイオマスの金属吸着能を比較した。その結果、塩化鉄エッチング廃液にアンモニア水を添加し吸引濾過をすることで、鉄を完全に分離除去可能であることを明らかにした。また、鉄を分離除去後の銅含有液に褐炭または木質バイオマスを浸漬することで、銅を回収可能であることも明らかにした。本実験条件において、木質バイオマスの金属吸着能は、褐炭の3分の1程度である。したがって、木質バイオマスの低い金属吸着能が問題である。

第3章では、気相酸化および炭化、液相酸化および水熱炭化の化学処理が、木質バイオマスの金属吸着能に及ぼす影響について検討した。また、木質バイオマスを原料とする金属吸着剤の開発を試みた。その結果、①炭酸カリウム水溶液処理、②二酸化炭素雰囲気中での 250°C 熱処理、③硝酸処理の3つの前処理により、ニッケル担持率約 8.3wt% という高い金属吸着能を持つ吸着剤を作製した。また、木質バイオマスを 0.1M 硝酸に浸漬し、200°C においてマイクロ波処理を施すことにより、ニッケル担持率約 9.0wt% という高い金属吸着能を持つ吸着剤を作製した。この液相酸化および水熱炭化を用いて

作製した金属吸着剤の金属吸着能が最も高く、アンモニアを含まないニッケル担持機構であるため、金属吸着剤として最も有力であると考えられる。

第4章では、第3章で作製した金属吸着剤の触媒担体への応用を試みた。まず、電気管状炉を用いて、チャー化した。その後、X線回折装置を用いて、ニッケルの化学状態および粒子径分布を評価した。また、チャーの表面を電界放出形走査電子顕微鏡で観察した。その結果、チャー中のニッケルの化学状態は金属であり、チャーには数 nm のニッケル微粒子が高分散したことを明らかにした。また、気相酸化および炭化を用いて作製したニッケル系触媒の触媒（チャー）単位重量当たりのニッケルの総表面積  $24.8\text{m}^2/\text{g}$  が最も高いため、タール改質触媒として最も有力であると考えられる。

第5章では、固定層流通式二段反応器において、液相酸化および水熱炭化を用いて作製したニッケル系触媒を用い、ヒノキの熱分解生成タール改質実験を行った。触媒層の温度は、 $600^\circ\text{C}$ である。その結果、このニッケル系触媒は、タール状物質をほとんど分解し、高い活性を示すことを明らかにした。また、砂（無触媒）と比較して、約 5.2 倍の水素、約 2.8 倍の一酸化炭素、全体では約 3.5 倍のガスが生成し、生成ガス収量の増加に有効であることも明らかにした。この液相酸化および水熱炭化を用いて作製したニッケル系触媒により、バイオマスの低温でのガス化が可能である。

以上、本論文では、木質バイオマスを原料とするニッケル担持タール改質触媒を開発し、実際に高い活性を示すことを明らかにした。今後、この触媒が、バイオマスの有効利用の一助となることが望まれる。

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、2016年までは指導教員として熱心にご指導いただいたのみでなく、定年退職された後も懇切丁寧にご指導ご鞭撻を賜りました群馬大学大学院特任教授の宝田恭之先生に心より感謝申し上げます。また、2017年には紹介教員として大変お世話になりました群馬大学大学院教授の大嶋孝之先生に心より感謝申し上げます。

本研究に関する様々なご助言を賜るだけでなく、些細な疑問にも丁寧にお答えいただいた小山工業高等専門学校准教授の森下佳代子先生に心より感謝申し上げます。また、投稿論文および学位論文をまとめるにあたり、鋭いご指摘やご助言を賜りました群馬大学大学院助教の神成尚克先生に心より感謝申し上げます。

学位論文に関するご助言および審査をしていただいた、群馬大学大学院の渡邊智秀教授、野田玲治准教授、箱田優准教授、佐藤和好准教授に心より感謝申し上げます。

最後になりますが、研究を色々な面から支えていただいた宝田研究室秘書の小島由美さん、坂本久美子さん、田中真由美さんに感謝いたします。また、研究室の学生および卒業生に感謝いたします。

## 発表論文一覧

1. **T. Hatori**, K. Morishita, N. Kannari, T. Takarada, Study of Nickel Adsorption Properties of Chemically Treated Woody Biomass. *Journal of the Japan Institute of Energy* **96**, 139-143 (2017).
2. **T. Hatori**, K. Morishita, N. Kannari, T. Takarada, Development of Nickel-loaded Catalysts from Microwave-treated Woody Biomass for Decomposition of Biomass Tar. *Journal of the Japan Institute of Energy* **96**, 519-524 (2017).

## 口頭発表一覧

1. **羽鳥哲矢**, 森下佳代子, 五十嵐啓介, 吉田裕志, 木材チップ利用による塩化鉄系エッチング廃液からの銅回収法の開発. 日本エネルギー学会第6回バイオマス科学会議, 大阪大学, 大阪 (2011).
2. **羽鳥哲矢**, 森下佳代子, 五十嵐啓介, 吉田裕志, 褐炭利用によるエッチング廃液からの銅回収システムの検討. 日本エネルギー学会第48回石炭科学会議, 朱鷺メッセ, 新潟 (2011).
3. **羽鳥哲矢**, 大塚裕貴, 森下佳代子, 褐炭利用による塩化鉄系エッチング廃液からの高効率銅回収法. 第21回日本エネルギー学会大会, 工学院大学, 東京 (2012).
4. **羽鳥哲矢**, 森下佳代子, 種々条件下における褐炭へのニッケル担持特性. 日本エネルギー学会第49回石炭科学会議, 釧路プリンスホテル, 北海道 (2012).