

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：82629

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25740055

研究課題名(和文) 低環境負荷プロセスによる米籾殻発電プラント灰の高機能性材料化

研究課題名(英文) Conversion of rice husk ash to high functional materials by environmentally friendly process

研究代表者

本郷 照久 (Hongo, Teruhisa)

独立行政法人労働安全衛生総合研究所・その他部局等・研究員

研究者番号：50434303

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：米籾殻発電プラントから排出された灰(籾殻灰)を機能性材料へと転換するプロセスの開発を行った。メカノケミカル処理によって、籾殻灰に含まれていた結晶質シリカの非晶質化とその高比表面積化が起こり、メチレンブルーに対する高い吸着能の発現が認められた。また、籾殻灰からアロフェンを合成するプロセスを確立し、得られた試料がアセトアルデヒドに対して高い吸着能を有していることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：Development of processes for converting rice husk ash discharged from rice husk power plant to functional materials was carried out. By mechanochemical treatment, crystalline silica contained in the rice husk ash transformed into amorphous silica, and a specific surface area of the treated rice husk ash increased. The treated rice husk ash showed high adsorption ability for methylene blue. In addition, a process of synthesizing allophane from rice husk ash has been developed. The synthesized allophane showed high adsorption ability for acetaldehyde.

研究分野：材料化学

キーワード：籾殻灰 再資源化 機能性材料

### 1. 研究開始当初の背景

世界の籾米の生産量は 2010 年には 6.7 億トンまで増加しており、籾米の約 20wt%が籾殻であることを考慮すると、全世界で毎年 1 億トン以上の籾殻が定量的に副産していることになる。米の籾殻の約 80wt%は有機質であり、燃焼させると 13~16 MJ/kg の熱量が発生することから、東南アジアの諸国を中心に米の籾殻をバイオマス燃料とした発電プラントが稼働している。しかし、燃焼後に大量に排出される焼却灰(籾殻灰)が、適切に処分されることなく野積み放置されることもあり、廃棄物問題や環境汚染問題を引き起こしている。

### 2. 研究の目的

籾殻灰による廃棄物問題や環境汚染問題を解決するためには、廃棄される籾殻灰の絶対量を削減することが効果的である。そのためには、籾殻灰が不要な廃棄物ではなく、利用価値のある“資源”として活用・消費されるシステムの確立が望まれる。そこで本研究では、籾殻灰を機能性材料(環境浄化材料)へと転換するプロセスの開発を行うことを目的とした。さらに、得られた材料の環境汚染物質に対する吸着能の評価を行った。

### 3. 研究の方法

籾殻灰には多くのシリカ成分が含まれていることが既に知られているが、その含有率は、燃焼条件、品種、そして稲が育った気候や地理的条件によって異なる。籾殻灰を資源として有効活用するためには、その基本的物性を明らかにする必要がある。本研究では、ミャンマーで稼働している米籾殻発電プラントから排出された籾殻灰を試料として用い、そのキャラクタリゼーションを行った。また、明らかになった籾殻灰の特性・物性に応じてメカノケミカル処理による改質を行い、吸着性能の向上を検討した。さらに、籾殻灰に多く含まれているシリカを原料とする合成プロセスの検討を行い、得られた材料の VOC 吸着能の評価を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) 籾殻灰のキャラクタリゼーション

ミャンマーで稼働している米籾殻発電プラントから排出された籾殻灰を蛍光 X 線測定による化学組成分析、粉末 X 線回折測定による結晶相の同定、走査型電子顕微鏡による形態観察、窒素吸着法による比表面積・細孔分布測定などによりキャラクタリゼーションした。

この籾殻灰の 91.7wt%はシリカ( $\text{SiO}_2$ )であり、その他に微量成分として  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$  などを含んでいることが分かった。また、X 線回折パターンには、クリソトバライトとトリディマイトに起因するシャープな回折線が確認された(図 1)。クリソトバライトとトリディマイトはいず

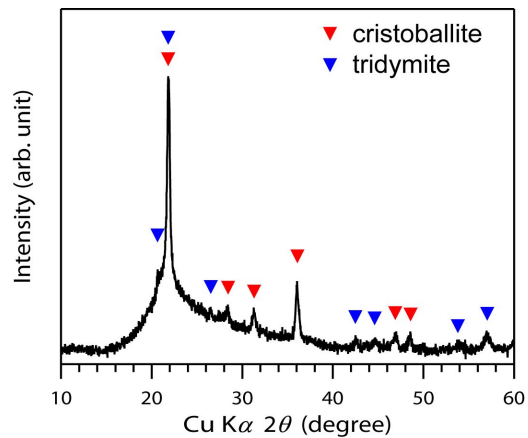


図 1 籾殻灰の X 線回折パターン

れも結晶質シリカの多形であり、生成するにはそれぞれ 870 と 1470 以上の高温が必要である。しかし、ミャンマーの発電プラントの燃焼温度は 700~800 であり、上記の結晶質シリカの生成温度よりも低く、この温度域でのシリカの安定相はクォーツである。この籾殻灰には微量のアルカリ成分が含まれており、これら成分の添加効果によりトリディマイトやクリソトバライトが低い温度域で生成したと考えられる。また、これらシャープな回折線の他に、23°付近に頂点をもつハローピークが確認できるが、これは非晶質シリカに起因するものである。

比表面積・細孔分布測定から、籾殻灰には、メソ孔からマイクロ孔領域にまたがる様々な細孔が存在することが分かった。また、BET 法により求めた籾殻灰の比表面積は  $6.2 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。走査型電子顕微鏡により撮影した籾殻灰の画像を図 2 に示す。籾殻灰にマイクロメートルオーダーの空隙が確認されるが、これはセルロースなどの有機質が燃焼によ

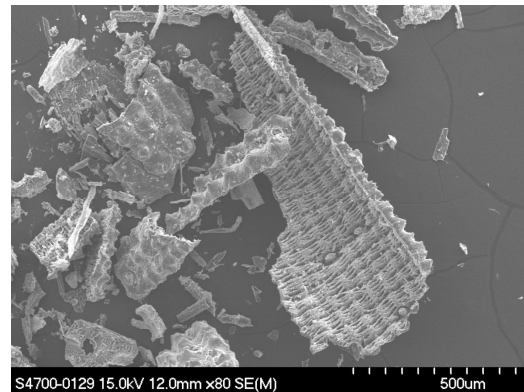


図 2 籾殻灰の走査型電子顕微鏡画像

り焼失することによって生じたものである。

#### (2) メカノケミカル処理した籾殻灰の MB 吸着特性

籾殻灰が様々な環境汚染物質(例えば、カドミウム、鉛、水銀、フェノールなど)に対して吸着能を有することが知られている。一方、結晶質の無機材料にメカノケミカル処理を施すと、その結晶性が低下すると同時に、

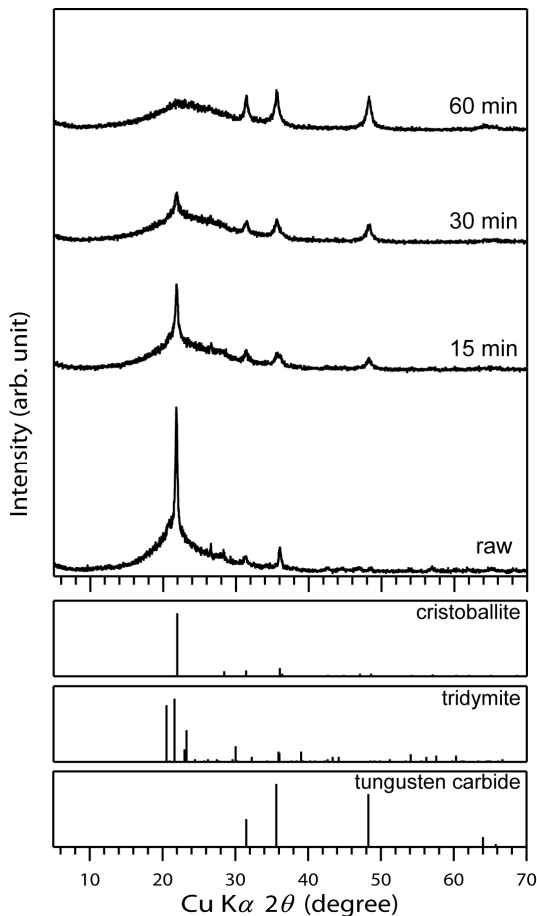


図 3 未処理の籾殻灰とメカノケミカル処理した籾殻灰のX線回折パターン

表面エネルギー、表面反応性、そして比表面積が増加する。そこで本研究では、籾殻灰にメカノケミカル処理を施し、得られた試料のキャラクタリゼーションを行った。また、メカノケミカル処理により改質した籾殻灰の吸着能の評価を行った。

メカノケミカル処理は、遊星型ボールミルを用いて、15、30、60分間行った。図3に未処理の籾殻灰とメカノケミカル処理した籾殻灰のX線回折パターンを示す。処理時間が長くなるに従い、クリストバライトやトリディマイトに帰属される回折線はブロードになり、その強度は減少した。これとは対照的にアモルファスシリカに帰属されるハローの強度は増加した。また、メカノケミカル処理した試料からは、メカノケミカル処理する際に用いたタングステンカーバイト製容器由来のコンタミネーションが確認された。BJH法により比表面積を求めたところ、処理時間が15分のときに最大値(14.6 m<sup>2</sup>/g)を示し、処理時間が長くなると比表面積はわずかに減少した。

最大の比表面積が得られた15分間メカノケミカル処理した試料を用いて、環境汚染物質の吸着試験を行った。環境汚染物質には、染料汚染を想定し、塩基性染料の一つであるメチレンブルーをそのモデル物質とした。吸着試験の一例として、2.5 mg/Lのメチレンブルー水溶液100 mLに15分間メカノケミカル

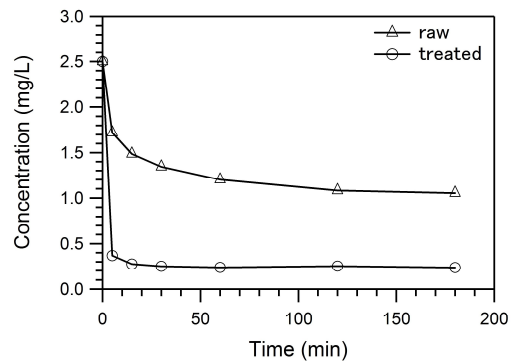


図 4 メチレンブルー濃度の経時変化

処理した試料を100 mg添加し、攪拌しながら所定時間ごとに水溶液をサンプリングし、メチレンブルー濃度を測定した。吸着能は未処理の籾殻灰と比較した。測定結果を図4に示す。未処理の籾殻灰では、メチレンブルー濃度は時間の経過に伴い徐々に低下し、180分後の濃度は、1.05 mg/Lであった。一方、メカノケミカル処理した試料では、最初の5分間でメチレンブルー濃度が急激に減少し、およそ60分間で吸着平衡に達した。また、180分後の濃度は0.24 mg/Lであり、メカノケミカル処理による、吸着速度および吸着能の向上が認められた。

### (3) 籾殻灰からの多孔質材料の合成

中空球状構造からなるアロフェンは、その内・外表面に様々な分子に対する高い吸着能を有している。そのため、アロフェンは有害物質の吸着材などへの利用が期待されており、付加価値の高い機能性材料として位置付けられている。本研究では、籾殻灰から抽出したシリカとアルミニウム含有廃棄物の溶解液から、アロフェンを合成するプロセスを開発した。

所定濃度の水酸化ナトリウム水溶液に籾殻灰を1 g加えて、80 °Cで24時間水熱処理し、シリカ抽出液を得た。このシリカ抽出液をアルミニウム含有廃棄物の溶解液と混合し、pH調整した。生成した沈殿物は固液分離により回収し、所定量のイオン交換水に加え、80 °Cで3日間水熱処理を行った。生成した固相をイオン交換水で洗浄し、40 °Cで5日間乾燥し

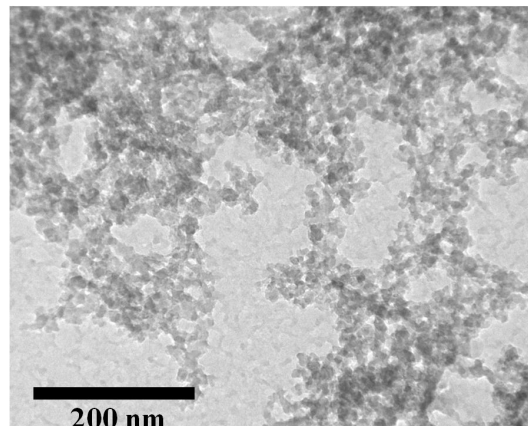


図 5 合成試料の透過型電子顕微鏡画像

て合成試料を得た。

得られた試料の粉末X線回折パターンは、26°と40°付近にブロードなピークを持ち、アロフェンに特徴的なプロファイルを示した。また、透過型電子顕微鏡観察により、約5 nmの球状粒子の凝集体が確認された(図5)。窒素吸着等温線は、低相対圧領域で吸着量が急激に増加しており、マイクロポアが存在が推定された。これらの結果などから、籾殻灰から合成した試料がアロフェンであることが確認できた。さらに、このアロフェンは、シックハウス症候群の原因物質のひとつとして問題視されているアセトアルデヒドに対して、高い吸着能を有していることを明らかにした。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計1件)

本郷照久、安彦泰進、米籾殻発電プラント灰からのアロフェンの合成、日本セラミックス協会 2016年年会、平成28年3月14日、東京

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

本郷 照久 (HONGO, Teruhisa)

独立行政法人労働安全衛生総合研究所・環境計測管理研究グループ・研究員

研究者番号：50434303