籾殻灰を用いたシリカゼオライトの水熱合成に及ぼす反応条件の影響

朝日太郎* 中山 享**

Effect of the Reaction Conditions on the Preparation of High Silica Zeolite from Rice Husk Ash by Hydrothermal Synthesis

Taro ASAHI* Susumu NAKAYAMA**

Rice husk contains inorganic components such as silicon, potassium, sodium. In these, the main component is silica which constitutes about 90mass% or more over of them. The SiO₂ component obtained by firing the rice husk at a low temperature is amorphous, water-soluble and high-reactive. However, the ash containing amorphous SiO₂ is not effectively utilized for recycling and disposed as soil. Therefore, it is expected to explore recycling the ash. Zeolite is widely known to functional materials such as ion exchange, molecular sieve, catalyst, and it is also necessary to improve high uniformity synthetic zeolite. For the effective use of the ash, we investigate the effect of the reaction conditions for the synthesis of zeolites from ash, and formulate the formation mechanism of zeolite. As a result, high silica zeolite such as ZSM-5 and ZSM-11 were synthesized from husk ash and template reagents by hydrothermal synthesis with NaOH solutions. These products size were increasing 5 to $15 \,\mu$ m with the increasing of hydrothermal reaction times. Furthermore, it is found that zeolite shape and size were changed from synthesized conditions such as NaOH and H₂O concentrations.

1. 緒 言

籾殻は稲作の副産物として発生するが、日本ではその発生 に季節性がある上に、かさばり、腐りにくい、燃えにくいこ とから、肥料として田畑に還元することが困難であり、大半 が廃棄物となり、再利用が進展していない現状がある。その ため、毎年発生する 200 万 t もの籾殻の有効利用法が模索さ れている。イネ科の植物はケイ酸を吸収しやすく、高濃度で シリカ成分を含有している。コメの生産に伴って排出される 籾殻には、乾燥籾殻中 13~29mass%の無機成分が含まれ、こ の無機成分の 87~97mass%がシリカ成分である^[1]。籾殻には 非晶質のシリカが含まれており、この非晶質のシリカは多孔 性、生物親和性が高い、化学反応性が良い^[2]、吸着性に優れ るなどの特徴がある。これらの特徴を活かして、SiC ウィス カー^[3]、金属シリコン^[4]、人工石英ガラス等の原料としての 四塩化ケイ素^[5]の製造の研究が行われている。

東南アジア諸国は世界的に稲作の盛んな地域であるが、近 年ではエネルギー消費量の増大と原油高の影響を受けて、エ ネルギー自給率の向上を目指す動きが活発化しているが、中 でもタイでは、自国に存在するバイオマスを化石燃料代替資 源として利用する試みが積極的になされている。同国で行わ れているバイオマス発電に用いられている作物としては、サ トウキビ、イネ、キャッサバ、アブラヤシなどが挙げられる が、その中でも籾殻のような稲作残渣を用いたバイオマス発 電は、同国が世界有数のコメの生産国であること、多季作の 実施により、稲作残渣が豊富に、また年間を通じて安定的に 利用できる状況にあること、農業生産との間で土地利用の競 合が生じないこと、などの理由により、有効であると思われ る。このバイオマス発電施設から、大量に排出される籾殻灰 の有効利用が付帯的な問題として生じている^[6]。しかし、こ の籾殻灰も特別な利用法も無く、土壌に還元されているのが 現状である。

近年の環境汚染や地球温暖化の問題に対して、環境浄化機能を有する材料であるゼオライトが注目されている。ゼオライトは化学組成が(M⁺,M²⁺1/2)x(AlxSiyO₂(x+y))₂H₂Oで表されるアルミノケイ酸塩であり、(SiO₄)⁴と(AlO₄)⁵四面体構造の3次元的な連結によりナノメートルサイズの細孔を持つ多孔質体となる。この構造から分子ふるい、イオン交換、吸着、触媒等の機能を有することになり、ガス分離材、水質浄化剤などとして広く使用されている。籾殻を燃焼してできる灰にはシリカ成分が高濃度で含有されており、先に述べたように、それらは水溶性で化学反応性に優れていることが知られてい

平成 30 年 10 月 1 日受付 (Received October 1, 2018)

^{*}新居浜工業高等専門学校環境材料工学科(Department of Environmental Materials Engineering, National Institute of Technology, Niihama College, Niihama, 792-8580 Japan)

^{**}新居浜浜工業高等専門学校生物応用化学科(Department of Applied Chemistry and Biotechnology, National Institute of Technology, Niihama, 792-8580 Japan)

る。本研究では、農業廃棄物である籾殻の有効利用を目的として、籾殻灰中に含まれるシリカ成分に着目し、この籾殻灰 をシリカ源に用いて高シリカゼオライト(ZSM-5,ZSM-11)の 水熱合成を試み、反応条件の変化による合成ゼオライトの生成状態について検討を行った。

2. 実験方法

2-1 試料の合成

籾殻を所定の温度で、大気雰囲気下の電気炉中に4時間保持して得られた灰をゼオライトの合成時の出発原料のシリカ 源とした。その際、400~1500℃の各保持温度で焼成した試料 において、X線回折パターン測定から性状の変化を観察した。

図 1.には、籾殻灰を用いたゼオライト試料の合成プロセス を示した。ゼオライトの合成は、上記の籾殻灰と水酸化ナト リウム、鋳型となる試薬(TPABr:テトラプロピルアンモニ ウムブロミド,和光純薬(株)製、TBABr:テトラブチルアンモ ニウムブロミド,和光純薬(株)製)、蒸留水を下記に表示した モル比で混合し、マグネチックスターラーで1時間攪拌した。 この混合物を、定温乾燥機(DOV-300P、アズワン製)を用い て水蒸気雰囲気下でのオートクレーブ中、160℃で所定時間保 持して水熱合成を行った。得られた生成物を吸引ろ過し、固 液分離を行い、それらから鋳型として用いた試薬を燃焼・除 去するために、600℃で4時間熱処理して、ゼオライト試料を 合成した。



図1. 試料合成のフローチャートと出発組成

2-2 試料の性状分析

各温度で焼成した籾殻灰は、XRD パターン測定から析出結 晶相やその結晶性について、また蛍光 X 線分析から成分分析 を行った。成分分析には走査型蛍光 X 線分析装置 (ZSX Primus II, リガク製)を使用し、標準試料を用いないファン ダメンタルパラメーター法によりオーダー分析を行い、含有 元素の特性 X 線の強度比から、試料内における含有元素の割 合を算出した。

合成した試料を微細粉末化したものを XRD パターン測定 用サンプルとし、X線回折装置(RIGAKU製 RINT 2000)を 用いて、Cu-Kα線による管電流 20mA・管電圧 40kV、走査範 囲 20=10°~80°の測定条件で回折パターン測定を行った。観 測される回折パターンから、試料の結晶状態の確認を行った。 また、試料の微細構造について、電界放出形走査電子顕微鏡 (日本電子製 JSM-7500F)による観察を行った。

3. 結果および考察

3-1 籾殻灰の性状評価

籾殻の焼成温度を変化させて得られる焼却灰の XRD パタ ーン測定の結果を図 2. に示した。これによると、600℃以下 で焼成して得られる灰においては、ハローパターンのみが観 測されることから、非晶質状態であることがわかる。しかし、 700℃以上の温度領域で焼成して得られる灰においては回折 ピークが観測されるようになり、焼成温度の上昇に伴って回 折ピーク強度も増大していくことからが判明した。これは、 処理温度の上昇とともに、籾殻灰中に含まれる非晶質シリカ 成分の結晶質成分への変換による結晶化の進行によると考え られる。

蛍光 X 線測定から 600℃で焼成して得られた籾殻灰の構成 成分を算出すると、未燃焼炭素分を含んだ重量比で SiO2 成分 が約 80mass%含まれていることが判明した。その他に、カ リウム等のアルカリ成分やマグネシウム等のミネラル成分も 検出された。以後の合成実験においては、炭素成分の出来る だけ少ない非晶質状態のシリカ成分を含有している 600℃で 焼成した灰をシリカ源の出発原料とした。



図 2. 焼成温度の変化による籾殻灰の XRD パターンと 600℃ で焼成して得られた灰の成分

3-2 試料の合成に及ぼす種々の要素

(1) 鋳型試薬の及ぼす影響

鋳型となる試薬に TPABr を用いて、図 1.の合成条件で得ら れた生成物の XRD パターン測定の結果を図 3.に示す。ZSM-5 粉末の回折パターン^Πと比較すると、13~20°,22~24°,44~ 46°の回折ピークが ZSM-5 に見られる特徴的な回折ピークの 位置と重なるので、得られた生成物は ZSM-5 であると判断し た。また、生成物の SEM 観察から、20~30μm の立方体形 状の試料が生成していることが合わせて判明した。



図 3. TPABr を用いて得られる生成物の XRD パターン

また、鋳型となる試薬に TBABr を用いて得られる生成物 の XRD パターン測定の結果を図 4.に示した。ZSM-11 粉末の 回折パターン^[7]と比較すると、13~20°,22~24°,44~46°の回 折ピークが ZSM-11 に見られる特徴的な回折ピークの位置と 重なるので、これらの生成物を ZSM-11 と判断した。 これら生成物の SEM 写真を見ると、長辺が 20~30 µ m でア スペクト比が 4 程度の直方体形状の試料が生成していること





(2) 水熱反応時間の及ぼす影響

水熱反応温度を 160℃で一定にして、水熱反応時間を変化 させて生成した ZSM-5 試料の XRD パターン測定の結果を図 5.に示した。これによると、水熱反応時間が 2 時間ではハロ ーパターンのみが観測され、ゼオライトは合成されていない ことが分かる。しかし、水熱反応時間を6時間以上にすると、 回折ピークが出現するようになるので、ZSM-5 ゼオライト試 料の合成が開始されていることが分かる。しかし、ZSM-5 に 見られる特徴的な 13~20°,22~24°,44~46°の回折ピーク強 度は反応時間の増加とともに大きく変わらず、系内に生成す るゼオライトの総量はほぼ一定であることが予想される。



図 5. 水熱反応時間を変化させて合成した ZSM-5 試料の XRD パターン

図 5.の XRD パターン測定で示した ZSM-5 試料の SEM 写 真を図 6.に示す。水熱反応時間の増加とともにゼオライト合 成物が約 5→15 μ m に粒成長している様子が分かる。



図6. 水熱反応時間を変化させて合成した ZSM-5 試料の SEM 写真

図7.に水熱反応時間を変化させて合成した ZSM-11 試料の XRD パターン測定の結果を示した。反応時間が12hの試料に おいては、ハローパターン上に回折ピークが出現し、その強 度は小さいが、反応時間の増加とともにハローパターンは消 滅し、代わりに回折ピーク強度が増大している。そのため、 ZSM-11 合成においても、水熱反応時間の増加に伴い生成ゼ オライト量が増加することが考えられる。



図 7. 水熱反応時間を変化させて合成した ZSM-11 試料の XRD パターン

図 7.の XRD パターン測定で示した ZSM-11 試料の SEM 写 真を図 8.に示す。水熱反応時間の増加とともにゼオライト合 成物が約 5→15 μ m に成長している様子が分かる。



図 8. 水熱反応時間を変化させて合成した ZSM-11 試料の SEM 写真

(3)反応溶液に含まれる H₂O 量の及ぼす影響

反応溶液に含まれる H_2O 量を変化させて合成した試料の XRD パターン測定の結果を図 9.に示した。ZSM-5 の場合、 $[H_2O]/[SiO_2]=20$ の試料では ZSM-5 に帰属する回折ピークが 見られず、ZSM-5 ゼオライトが合成されていないことが判明 した。ZSM-11 の場合も、 $[H_2O]/[SiO_2]=20$ の試料では ZSM-11 以外の回折ピークが出現するようになり、単相のゼオライト が生成しにくくなることが判明した。

水熱合成反応時には、過飽和水溶液中に多くのゼオライト の結晶核が生成→成長→凝縮して結晶粒子が成長する。その ため、[H₂O]/[SiO₂]が変化すると、生成結晶種の溶液中への 飽和度が変化し、それに伴って結晶核の生成・成長過程も変 化するため、目的とする組成のゼオライトが合成できなかっ たと考えられる。



図 9. 反応溶液に含まれる H₂O 量を変化させて合成した試料 の XRD パターン

(4)反応溶液に含まれる NaOH 量の及ぼす影響

反応溶液に含まれる NaOH 濃度を変化させて合成した試料 の XRD パターンを図 10.に示した。アルカリ成分はゼオライ ト合成時に原料として用いるシリカ成分の溶解に不可欠であ り、[NaOH]/[SiO₂]が変化すると溶液中へのシリカ成分の溶 解度が変化するため、特に ZSM-11 の合成においては、大き な影響を及ぼすことが判明した。



図 10. 反応溶液に含まれる NaOH 量を変化させて合成した 試料の XRD パターン

(5) 籾殻の焼成温度の及ぼす影響

各焼成温度で得られる籾殻灰を用いてゼオライトを合成した。合成される生成物のXRDパターン測定の結果を図11.に示した。これによると、600℃以下の焼成温度で得られる灰から合成した場合はゼオライトが生成するが、800℃で焼成した灰を用いた場合はゼオライト化合物が合成できないことが判明した。図1.より、400℃と600℃で焼成した灰は非晶質状態

であることが判明している。そのため、出発成分として重要 なシリカ成分の溶液への溶解性や反応性が高くなり、ゼオラ イトを合成することができたと考えられる。しかし、800℃で 焼成して得られる籾殻灰では、含有するシリカ成分が一部結 晶化しているため、溶液への溶解性が変化し、この灰を用い た場合ではゼオライトが合成できなかったと考えられる。



図 11. 各焼却温度で得られる灰を用いて合成した試料の
XRD パターン

4. 結 論

籾殻灰を出発原料に用いて、高シリカゼオライトである ZSM-5 と ZSM-11 を水熱反応で合成することができた。この 時、反応時間、NaOH 濃度、H₂O 濃度、シリカ源として用い る籾殻灰の結晶化度などの条件を変化させることによって、 生成するゼオライトの形状やサイズが変化することが判明し た。

謝辞

籾殻灰の蛍光 X 線分析はリガク(株)に、ゼオライト試料の SEM 観察は、新居浜高専技術室の塩見正樹 様にご協力を頂 きました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- [1] Y.Nakata,M.Suzuki,T.Okutani, and T.Akiyama , J. Ceram. Soc. Japan, 97(8),842-849,(1989).
- [2] 奥谷 猛, ファインセラミックス, 7, 24-32 (1986).
- [3] J.G.Lee and I.B.Cutler, J.Am.Ceram.Soc, 54, 195-198 (1975).
- [4] L.P.Hunt, J.P.Dismukes, J.A.Amick, A.Schei and K.Larsen, *J.Electrochem.Soc.*, 131, 1683-1686 (1984).
- [5] P.K.Basu, C.J.King and S.Lynn, *AIChE J.*, 19,150-154,(1998).
- [6] 園部ら、「タイにおける持続可能な稲作由来バイオマス 発電の現状と展望」, Kyoto Working Papers on Area Studies: G-COE Series, 36, 1-15 (2009).
- [7] http://www.iza-structure.org/databases/