

米もみ殻灰からの高機能性VOC吸着材の開発

Development of High Functional VOC Adsorbent from Rice Husk Ash

本郷照久*、山崎淳司**、山崎章弘***

Teruhisa Hongo, Atsushi Yamazaki and Akihiro Yamasaki

Abstract

Large amounts of rice husk ash (RHA) are discharged from rice husk power plants, and the development of an effective system for recycling this RHA waste would be desirable. In the current study, the silica component of RHA obtained from a rice husk power plant in Myanmar was successfully used as raw material for the synthesis of the aluminum silicate nanotube material, imogolite. The RHA used contained 91.65 wt% of silica, which was composed of a mixed phase of cristobalite, tridymite and amorphous silica. The synthesized imogolite had a BET surface area of 282.0 m²/g and a web-like structure formed of fibrous bundles. The imogolite adsorbed 8.8 μmol/g of acetaldehyde in 60 min, representing a value approximately 5 times greater than that achieved by the parent RHA.

I. はじめに****

温室効果ガス、特に二酸化炭素の排出量の増加が世界の気候にとって脅威となっている。産業革命以後、私たち人類は化石燃料を消費することにより、大量の二酸化炭素を排出してきた。近年、これを抑制するために、代替エネルギーの実用化技術に関する研究がますます盛んに行われている。その中でも、バイオマスは再生可能エネルギーの一つであり、カーボンニュートラルであることから、その利用拡大による循環型社会形成と地球温暖化防止への貢献が期待されている。しかし、その一方でバイオマスのエネルギー利用と食糧生産との競合が、しばしば指摘されている。つまり、国際的なバイオマスエネルギーの利用が拡大すれば、食糧の安定供給を脅かす可能性があるということである。バイオマスエネルギーと食糧の需要が増加すれば、さらなる森林破壊へと発展する可能性もあり、食糧確保や環境保全と調和したバイオマスエネルギー利用が望まれる。

* 成蹊大学理工学部助教、Assistant Professor, Faculty of Science and Technology, Seikei University
E-mail: hongo@st.seikei.ac.jp

** 早稲田大学理工学術院教授、Professor, Faculty of Science and Engineering, Waseda University
E-mail: ya81349@waseda.jp

*** 成蹊大学理工学部教授、Professor, Faculty of Science and Technology, Seikei University
E-mail: akihiro@st.seikei.ac.jp

**** 本論文は、本郷照久が成蹊大学アジア太平洋研究センターのパイロット・プロジェクトによる助成を受け、その成果をまとめたものです。内容の一部は、他2名の研究成果を加味しています。実験に関しては、成蹊大学理工学部を2011年度に卒業した杉山淳郎氏のサポートを受けました。

バイオマスを用いたエネルギー利用にはさまざまな種類があるが、一般的にバイオマス資源は地域に広く分散していることが多く、収穫時期に制約もあることで安定供給が困難であるという側面を併せ持つ。しかし、食料生産の際に副産する廃バイオマスを利用・活用する試みが、現在盛んに行われている。

1. もみ米の生産動向

世界のもみ米の生産量は2000年には約6億トンであったが、2010年には6.7億トンまで増加している（図1）。東南アジア諸国ではODAの協力で二期作が可能になったことなどから、もみ米の生産量が増加しておりアジア地域における生産量は全体の90%以上を占めている（図2）。日本においては食生活の変化による消費量の減少と、それにとまなう減反政策の影響で、もみ米の生産量は減少傾向にあるものの毎年1000万トン以上生産されている。

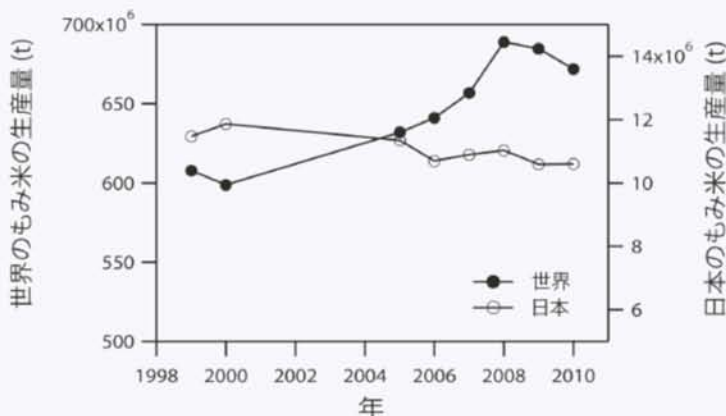


図1 世界と日本におけるもみ米生産量の推移

出典：総務省統計局

2. バイオマス資源としての米もみ殻

もみ米の約20 wt% がもみ殻であるため、全世界で毎年1億トン以上のもみ殻が定量的に副産していることになる。もみ殻の一部は堆肥、畜舎の敷料あるいは家庭菜園などに利用されているが、残りの大部分は野焼き（焼却）や投棄処分されている。廃棄物の野焼きは、現在日本においては「廃棄物の処理及び清掃に関する法律」により、原則禁止されている。しかし、農業を営むためにやむを得ないものとして行われる廃棄物の焼却は例外が認められており、稲の収穫期には毎年稲わらやもみ殻の野焼きが行われている。近年、稲わらやもみ殻の野焼きで発生する煙の中に、喘息や気道刺激を引き起こす多くの揮発性物質が含まれていることが報告され（Kayaba 2004）、周辺住民の健康への影響が危惧されている。また、もみ殻は途上国においては山積み放置されることも多く、メタンガスの発生源となったり、腐敗汚水による河川や地下水の汚染、さらには地盤沈下の原因となるなど多くの問題を引き起こしている。

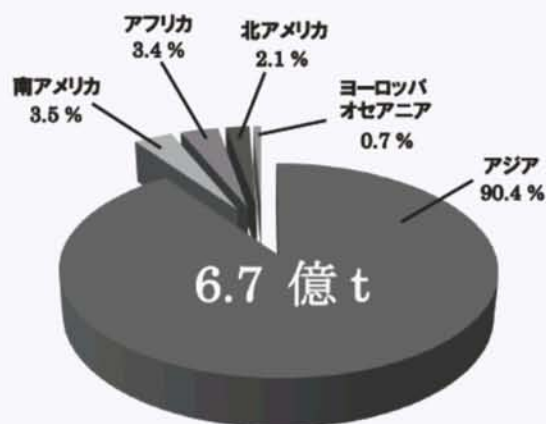


図2 地域の占めるもみ米生産量の割合（2010年）

出典：総務省統計局

もみ殻の約80 wt%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が知られている（An 2010; Kapur 1985; Foo 2009）。もみ殻の形状と大きさはほぼ均一であり、米の生産に副生して毎年定量的に発生することから、もみ殻は極めて扱いやすいバイオマス資源であるといえる。また、米の生産は偏在しているうえに、もみ殻は米の流通に付随して集積することから、収集運搬コストを低く抑えることができる。さらに、もみ殻は副産物であることから、エネルギー利用と食料生産の競合がないといったメリットもある。

日本国内におけるもみ殻の燃料としての可能性を検討したところ、以下のような結果が得られた。2010年の日本のもみ米生産量は1060万トンであることから、もみ殻の発生量は約212万トンと推算される。ここで、発生したもみ殻の50%（106万トン）が燃料として利用できると仮定する。もみ殻の発熱量を15 MJ/kgとすると、106万トンのもみ殻の有する熱量は 1.59×10^{10} MJである。これを原油換算（38.2 MJ/L）すると、41.62 万kL/年になる。この熱を使って発電効率25%で発電すると11.04億kWhとなり、これは1世帯が一日5kWh使用すると仮定して約60万世帯の電力を1年間まかなう電力に相当する。

東南アジアの諸国では米のもみ殻を燃料とした火力発電プラントが、すでに稼働している。しかし、同時に膨大な焼却灰（もみ殻灰）が排出されており、廃棄スペースにも限界があることから、このもみ殻灰の新たな活用方法が模索されている。

3. 米もみ殻灰の性質

燃焼条件、品種、そして稲が育った気候や地理的条件により異なるが、もみ殻灰にはシリカ（SiO₂）成分が85~98 wt%含まれる。焼却炉などによって高温で燃焼されると、このシリカ成分はトリディマイトやクリストバライトへ結晶化する。化学物質の発がん性に関する評価を行っている国際がん研究機関（IARC）は、1997年にじん肺の原因物質のひとつである結晶質シリカの発がん性について、「グループ2A」（ヒトに対しておそらく発がん性がある）から「グループ1」（ヒトに対して発がん性がある）に評価を変更した（Panpa 2009）。これはアスベスト（石綿）と同じグループである。もみ殻灰は嵩密度が小さく、風によって容易に大気中を舞うために、廃棄する際には適切な処理が必要になる。しかし、もみ殻灰には多くのシリカ成分が含まれており、もみ殻灰をシリカ資源として有効に活用することが期待できる。

4. イモゴライトについて

イモゴライト ($(\text{OH})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiOH}$) は、軽石や火山灰など火山噴出物に由来する土壤にしばしば見られるチューブ状のアルミノケイ酸塩であり、粘土鉱物に分類されている。イモゴライトは日本の熊本県人吉地方の火山ガラスに富む火山灰土壌“芋後”から発見され、名前の由来となっている (Yoshinaga 1962)。その大きさは外径2.0~2.5nm、内径1.0nm、長さ数十nm~数 μm であり、比表面積は250 m^2/g を超える (Kijima 2010)。図3にイモゴライトの構造模式図を示したように、その構造はギブサイトシートの内側に、頂点が水酸基となっているケイ素四面体 (O_3SiOH) が底面の3個の酸素原子をアルミニウムと共有して結合することにより形成されている。この構造はSi-O-Si結合を含まず、ケイ素と結合したギブサイトシートの酸素原子距離は短くなっているため、このミスフィットによりギブサイトシートが湾曲しチューブ状構造体を形成する (Bottero 2011)。イモゴライトは特異な形状による高い比表面積を有する上に、その表面は多くの水酸基 (シラノール基、アルミノール基) で覆われていることから、親水性分子に対して高い吸着能を示すことが期待される。

5. アセトアルデヒドについて

アセトアルデヒドはタバコの主流煙や建築材料などから放出される有害な揮発性有機化合物 (VOC) であり、極性分子であるため親水的な性質を示す (World Health Organization Regional Office for Europe 2001)。高濃度のアセトアルデヒドに暴露されると、重篤な疾病を引き起こすと考えられている。しかし、VOCの吸着材として広く利用されている活性炭は、アルデヒド類に対しては吸着能が低く、アセトアルデヒドの安価で効果的な除去技術はいまだに確立されていない。一方、イモゴライトは高い比表面積と親水性の表面を有していることから、アセトアルデヒドのような極性分子に対して高い吸着能を有していると考えられる。イモゴライトの吸着特性に関する研究は既に幾つか報告されているが、それらはベンゼン、メタンそして二酸化炭素のような無極性分子に関するものであり (Wilson 2002; Bottero 2011; Ackerman 1993)、イモゴライトの極性分子に対する吸着特性に関しては明らかになっていない。

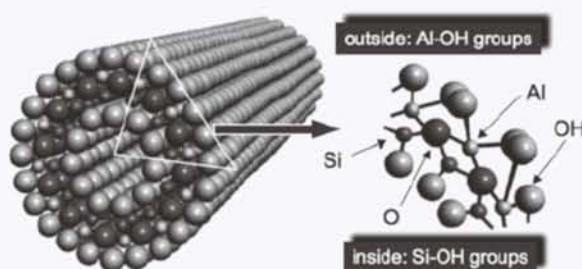


図3 イモゴライトの構造

出典：Kijima 2010

6. 本研究の目的

本研究では、ミャンマーで稼働している米もみ殻燃焼発電プラントから排出された灰 (もみ殻灰) からイモゴライトを合成するプロセスを開発し、得られたイモゴライトのアセトアルデヒドに対する吸着能を評価することを目的とする。

II. 研究に用いたもみ殻灰について

ミャンマーでは米のもみ殻を燃料にした発電プラントが既に稼働しており、本研究ではその発電プラントから排出された灰（もみ殻灰）を実験に用いた。蛍光X線分析によりこの灰の化学組成を求めたところ、その91.65 wt%がシリカ成分であることが分かった（表1）。ミャンマーの発電プラントでは、もみ殻を700～800℃で約30秒間燃焼させている。Kordatos等はおもみ殻を700℃以上で燃焼させると、90 wt%以上のシリカ成分を含んだ灰が得られると報告しており（Kordatos 2008）、本研究の結果と一致している。

もみ殻灰のX線回折（XRD）パターンには、クリス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4）。クリストバライトとトリディマイトはいずれも結晶質シリカの多形であり、生成するにはそれぞれ867℃と1470℃以上の温度が必要である。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（Heaney 1994）。Wollastはシリカに微量のアルカリ成分（Na₂OやK₂O）が添加されると、より低温でトリディマイトやクリストバライトが生成すると報告している（Wollast 1961）。もみ殻灰には微量のアルカリ成分が含まれており、これら成分の影響によりトリディマイトやクリストバライトが700～800℃の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（Hamadan 1997）。

表1 ミャンマーのもみ殻燃焼発電プラントから排出された灰の化学組成（wt%）

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	LOI
91.65	0.76	0.09	1.76	0.42	0.03	0.19	0.54	0.48	1.17	2.9

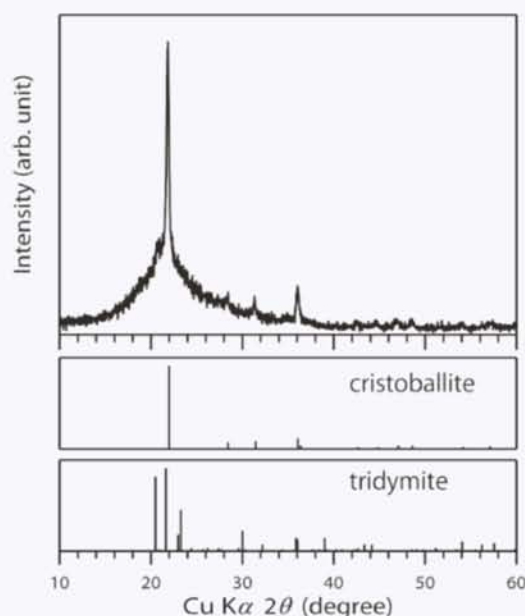


図4 もみ殻灰のXRD回折パターン

もみ殻灰の窒素吸着等温線と Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 法により求めた細孔分布曲線を図5(a)と(b)に示した。窒素吸着等温線の相対圧力が0.8以上にヒステリシスが確認され、もみ殻灰にはメソ孔からマイクロ孔領域にまたがる様々な径の細孔が存在することが分かった。また、Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法により求めたもみ殻灰の比表面積は $7.1\text{m}^2/\text{g}$ であった。

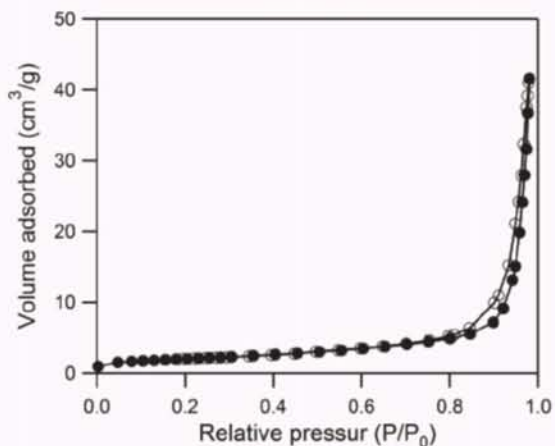


図5(a) もみ殻灰の窒素吸着等温線

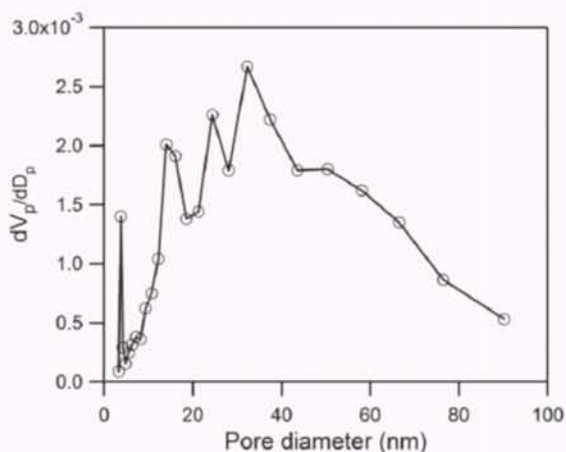


図5(b) もみ殻灰のBJH細孔分布曲線

走査型電子顕微鏡 (SEM) により撮影したもみ殻灰の画像を図6に示した。もみ殻灰にはマイクロメートルオーダーの空隙があり、これはセルロースなどの有機質が燃焼により焼失することによって生じたものである (Kim 2008; Proctor 1990)。



図6 もみ殻灰のSEM画像

III. もみ殻灰からのイモゴライトの合成

1. 合成方法

もみ殻灰1.0 gを3 Mの水酸化ナトリウム水溶液10 mLに入れ攪拌したのちに、80℃で24時間水熱処理した。その後、ろ過により固液分離を行い、液相に硝酸アルミ九水和物(8.3 g)を加え蒸留水で500mLに定容した。この水溶液に1Mの水酸化ナトリウム水溶液をpH5.0になるまで添加し、生成した沈殿物を遠心分離機により回収した。1 Lの蒸留水に得られた沈殿物と酢酸0.3 mLを加え、さらにpH4になるまで過塩素酸を添加した。この溶液を100℃で48時間還流したのちに、1Mのアンモニア水をpH7になるまで添加した。その後、遠心分離機により沈殿物を回収し、80℃で48時間乾燥し試料を得た。

2. 合成した試料のキャラクタリゼーション

合成した試料のXRD測定結果を図7に示した。イモゴライトに帰属されるブロードな回折線が、低角度領域に確認された。これらの回折線は、チューブ状のイモゴライトが積み重なって形成した束状構造に起因するものである(Kuroda 2010)。イモゴライトが六方配列をして積み重なっていると仮定すると、平行なチューブの中心間距離に対応する格子定数 a は、 $a=2 \times d_{100} / \sqrt{3}$ によって $a=2.25\text{nm}$ と求められる(図8)。これは報告されているイモゴライトの一般的な外径と良い一致をしている(Kijima 2010)。

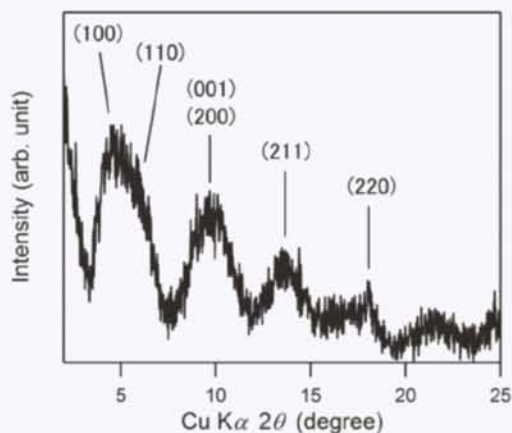


図7 合成した試料のXRD回折パターン

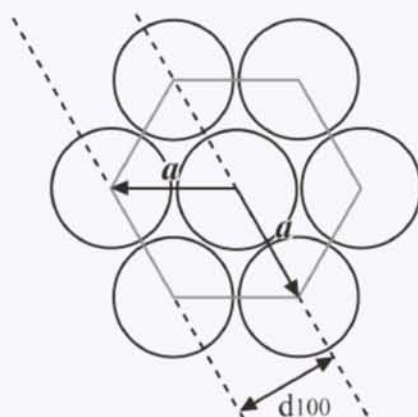


図8 イモゴライトの六方配列模式図と格子定数 a

得られたイモゴライトの窒素吸着等温線とBJH法により求めた細孔分布曲線を図9(a)と(b)に示した。イモゴライトはI型に帰属される等温線を示し、相対圧力が0.2以下に顕著な吸着が確認された。これは2 nm以下のマイクロ孔の存在を示唆している。また、イモゴライトが形成している束状構造のチューブ間には、メソ孔が存在していると考えられているが、等温線にはメソポーラス物質に特有のヒステリシスは現れていない。これはそのチューブ間に存在しているメソ孔の配列に、規則性がないためである (Kuroda 2010)。また、BET法により求めたイモゴライトの比表面積は、282.0m²/gであった。

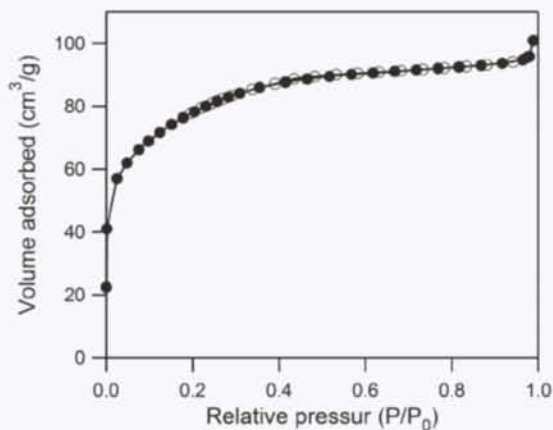


図9(a) イモゴライトの窒素吸着等温線

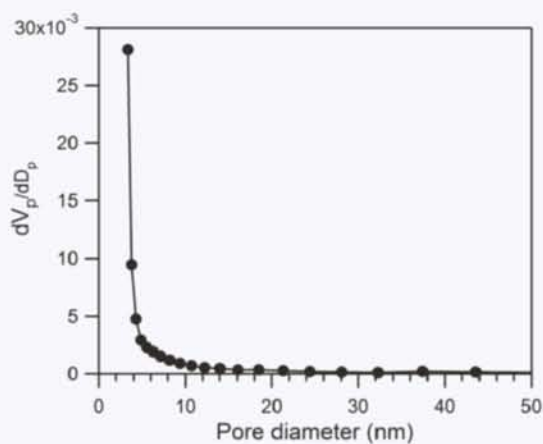


図9(b) イモゴライトのBJH細孔分布曲線

透過型電子顕微鏡 (TEM) により撮影したイモゴライトの画像を図10に示した。イモゴライトが束になった繊維状の組織が観察され、これらの繊維は絡み合っくモの巣状 (web-like) の形態をしている。この束の直径は4-40nmである。

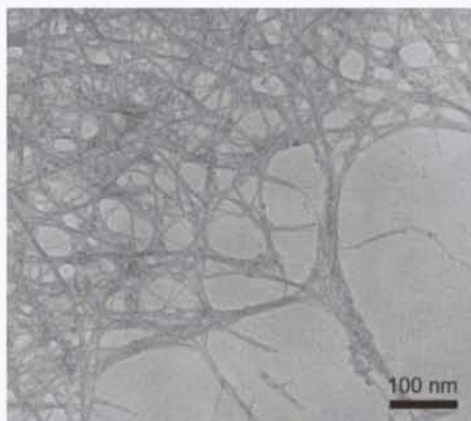


図10 イモゴライトのTEM画像

IV. もみ殻灰から合成したイモゴライトのアセトアルデヒドに対する吸着能の評価

もみ殻灰はシリカ成分を非常に多く含むために、多孔質シリカとして扱うことができる。したがって、もみ殻灰そのものでも汚染水や汚染大気中のさまざまな汚染物質を吸着することができるため、安価で効果的な吸着材として利用できると多くの研究者が報告している (Foo 2009)。本研究では、もみ殻灰を原料としてイモゴライトを合成するプロセスを開発したことから、得られたイモゴライトのアセトアルデヒドに対する吸着能を原料であるもみ殻灰と比較することにより評価した。

1. 実験方法

100℃で乾燥させたそれぞれの試料（もみ殻灰、イモゴライト）0.5 gをテドラーバッグ（3L）内の隅にクリップを用いて封入した。その後、テドラーバッグ内の空気をポンプで5分間排気し、102 ppmのアセトアルデヒド（窒素バランス）を1 L導入した。このクリップを外すことによって、試料によるアセトアルデヒドの吸着を開始した。テドラーバッグ内の気体は所定時間ごとにサンプリングし、アセトアルデヒドの濃度をフレームイオン化検出器付きガスクロマトグラフ（GC-FID）により測定した。

2. 吸着実験の結果

アセトアルデヒド濃度の経時変化を図11に示した。もみ殻灰の場合は、吸着開始5分後に88 ppmまで濃度が減少し、その後も徐々に濃度が減少し続け、60分後の濃度は83 ppmであった。イモゴライトの場合は、開始5分で30 ppmまで濃度が減少し、30分後にはほぼ吸着平衡に達した。また、60分後の濃度は5 ppmであった。それぞれの試料による60分間でのアセトアルデヒドの吸着量は、もみ殻灰が1.8 $\mu\text{mol/g}$ 、イモゴライトが8.8 $\mu\text{mol/g}$ であった。このことから、イモゴライトの方がもみ殻灰より約5倍の吸着能を有していることが明らかになった。

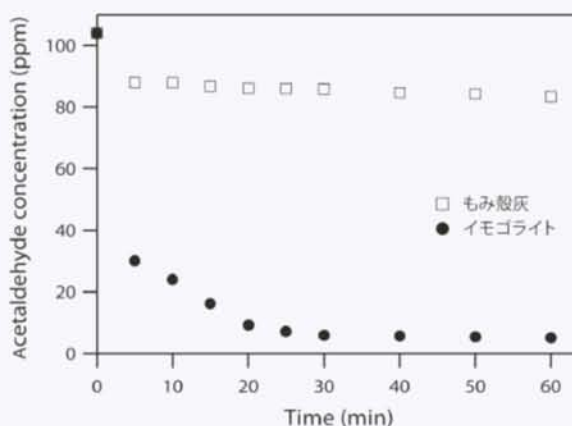


図11 アセトアルデヒド濃度の経時変化

V. 結論

ミャンマーで稼働している米もみ殻燃焼発電プラントの灰には、91.65 wt%のシリカが含まれており、このシリカは結晶質シリカ（クリストバライト、トリディマイト）と非晶質シリカが混合した状態で存在していることが分かった。このもみ殻灰をシリカ源として、イモゴライトを合成するプロセスを開発することに成功した。得られたイモゴライトのアセトアルデヒド吸着量は8.8 $\mu\text{mol/g}$ であり、約30分間で吸着平衡に達することが分かった。また、もみ殻灰をイモゴライトに転換することによって、アセトアルデヒドに対して高い吸着能を有した材料に転換できることが分かった。

参考文献

- Ackerman, W. C., Smith, D. M., Huling, J. C., Kim, Y.-W., Bailey, J. K., and Brinker, C. J. 1993. "Gas/Vapor Adsorption in Imogolite: A Microporous Tubular Aluminosilicate", *Langmuir*, 9, pp.1051-1057.
- An, D., Guo, Y., Zhu, Y., and Wang, Z. 2010. "A Green Rout to Preparation of Silica Powders with Rice Husk Ash and Waste Gas", *Chemical Engineering Journal*, 162, pp.509-514.
- Bottero, I., Bonelli, B., Ashbrook, S. E., Wright, P. A., Zhou, W., Tagliabue, M., Armandi, M., and Garrone, E. 2011. "Synthesis and Characterization of Hybrid Organic/Inorganic Nanotubes of the Imogolite Type and their Behavior Towards Methane Adsorption", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13, pp.744-750.
- Foo, K. Y. and Hameed, B. H. 2009. "Utilization of Rice Husk Ash as Novel Adsorbent: A Judicious Recycling of the Colloidal Agricultural Waste", *Advances in Colloid and Interface Science*, 152, pp.39-47.
- Hamdan, H., Muhid, M. N. M., Endud, S., Listiorini, E., and Ramli, Z. 1997. " ^{29}Si MAS NMR, XRD and FESEM Studies of Rice Husk Silica for the Synthesis of Zeolites", *Journal of Non-crystalline*

Solids, 211, pp.126-131.

- Heaney, P.J. 1994. *Silica: Physical Behavior, Geochemistry & Materials Applications*, Washington, D.C.: Mineralogical Society of America.
- Kapur, P. C. 1985. "Production of Reactive Bio-Silica from the Combustion of Rice Husk in a Tube-In-Basket Burner" *Power Technology*, 44, pp.63-67.
- Kayaba, H., Meguro, H., Muto, H., Kamada, Y., Adachi, T., Yamada, Y., Kanda, A., Yamaguchi, K., Hamada, K., Ueki, S., and Chihara, J. 2004. "Active of Eosinophils by Rice-Husk Dust Exposure: A Possible Mechanism for the Aggravation of Asthma during Rice Harvest", *The Tohoku Journal of Experimental Medicine*, 204, pp.27-36.
- Kijima, T. 2010. *Inorganic and Metallic Nanotubular Materials*. Berlin und Heidelberg; Springer-Verlag.
- Kim, M., Yoon, S. H., Choi, E., and Gil, G. 2008. "Comparison of the Adsorbent Performance between Rice Hull Ash and Rice Hull Silica Gel according to their Structural Differences", *LWT Food Science and Technology*, 41, pp.701-706.
- Kordatos, K., Gavela, S., Ntziouni, A., Pistiolas, K. N., Kyritsi, A., Kasselouri-Rigopoulou, V. 2008. "Synthesis of Highly Siliceous ZMS-5 Zeolite using Silica from Rice Husk Ash", *Microporous and Mesoporous Materials*, 115, pp.189-196.
- Kuroda, Y., and Kuroda, K. 2010. "Expansion of Intertubular Mesopores of Imogolite Nanotubes by Thermal Decomposition of an Imogolite-Poly (sodium 4-styrenesulfonate) Composite", *Chemistry Letters*, 40, pp.46-48.
- Panpa, W., and Jinawath, S. 2009. "Synthesis of ZSM-5 zeolite and silicalite from rice husk ash", *Applied Catalysis B*, 90, pp.389-394.
- Proctor, A. 1990. "X-ray Diffraction and Scanning Electron Microscope Studies of Processed Rice Hull Silica", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 67, pp.576-583.
- Yoshinaga, N., and Aomine, S. 1962. "Allophane in Some Ando Soils", *Solid Science and Plant Nutrition*, 8, pp.22-29.
- Wilson, M. A., Lee, G. S. H., and Taylor, R. C. 2002. "Benzene Displacement on Imogolite", *Clays and Clay Minerals*, 50, pp.348-351.
- Wollast, R. 1961. "Proposition de quelques Modifications du Diagramme des Phases des Systèmes Silice – Oxydes Alcalins", *Silicates Industries*, 26, pp.89-92.
- World Health Organization Regional Office for Europe. 2001. *Air Quality Guideline*, 2nd edition, Copenhagen: WHO Regional Publications.