

# 籾殻からのゼオライト/多孔質籾殻炭の水熱合成と新規イオン交換材料への応用

勝木宏昭

農業資材として製造されているくん炭(籾殻炭素体)はシリカを約 54wt%含有するがこのシリカはイオン交換性があるゼオライトのシリカ源として利用できる。本研究では、炭化した籾殻を原料としてシリカの溶解 - ゼオライトへの析出反応を利用して、籾殻炭の表面に種々のゼオライトを生成させる水熱条件を検討し、ゼオライトの多孔質特性及び陽イオン交換特性について検討した。

## 1. はじめに

現在、農産廃棄物の有効利用の観点から、全国で年間約230万トン排出される籾殻を農業資材やエネルギー原料として再利用する技術開発が求められている。籾殻を部分炭素化処理して得られるくん炭は多孔質炭素材であり、土壌改良剤やガス吸着剤等として利用されているが、炭化条件によっては残留するタール分が作物の生育に悪影響を及ぼすなどの欠点が指摘されている。このような籾殻炭の欠点を克服し、さらなる高機能化を図るために、多孔質特性の向上やイオン交換性の改善が求められている。本研究では、NaOH を利用する水熱合成法により籾殻炭の表面に種々のゼオライトを合成して、陽イオン交換能を有するミクロ・メソ多孔組織を持つ複合多孔体を開発することを目的とする。

## 2. 実験方法

### 2.1 籾殻の炭化処理のシリカの溶解試験

60 で1日間乾燥した籾殻を窒素ガス雰囲気中の500~900 で2時間炭化処理を行った。図1に装置の外観を示す。籾殻炭中にはシリカが約 54wt%含まれた。蛍光X線分析では、籾殻の灰分の化学組成は、 $SiO_2=91.69$ 、 $Al_2O_3=0.14$ 、 $Fe_2O_3=0.06$ 、 $TiO_2=0.01$ 、 $CaO=0.58$ 、 $MgO=0.26$ 、 $Na_2O=0.09$ 、 $K_2O=2.54$ 、強熱原料=4.18wt%であり、シリカの含有量が高かった。このシリカをゼオライトの原料に利用する場合、NaOH水溶液で溶解させる必要がある。30ml の2N-NaOH中に、籾殻炭を0.25g入れ、

テフロン容器を用いて水熱処理を行った。処理後の籾殻炭の重量変化より、シリカの溶解率を算出した。



図1 籾殻の炭化装置(管状炉)

### 2.2 ゼオライトの合成

高シリカ質ZSM-5型ゼオライトの合成の場合は、原料組成がモル比で、 $20SiO_2 : 10NaOH : 1TPABr : 2800H_2O$ になるようにテフロン容器中で混合し、140~160 に予め加温した乾燥機中で1日間処理した(TPABrは鑄型として用いたテトラプロピルアンモニウムブロマイドである)。合成後、600 で空気酸化して、残存するTPABrを除去した。低シリカ質ゼオライトの合成の場合は、A、Y、P型ゼオライトになるように籾殻炭にNaOH、アルミン酸ソーダと水を混合して90 で水熱合成した。

### 2.3 ゼオライトの評価

構造はXRDで測定し、多孔体特性は $N_2$ ガスによる比表面積測定で評価した。陽イオン交換容量(CEC)

は、「Schollenbergerの酢酸アンモニウム法」に準拠して18で行った。装置の外観を図2に示す。



図2 簡易型陽イオン交換容量測定装置

1.0gの試料粉末をガラス管に入れ、1Nの酢酸アンモニウム溶液により試料のNaイオンとNH<sub>4</sub>イオンを交換させた。pH=7の80%エタノールで残存する酢酸アンモニウムを除去した後、10%NaClを試料に添加して吸着保持されているアンモニウムイオンを置換溶出し、浸出液中のアンモニウム量を定量してCECを求めた。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 炭化した籾殻からのシリカの溶出試験

600で炭化した籾殻を2N-NaOHを用いて90、100で処理してシリカの溶解性を調べた。図3に結果を示す。

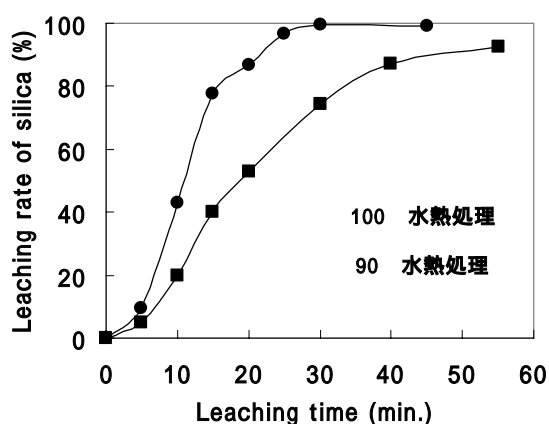


図3 600で炭化処理した籾殻中のシリカの溶解

籾殻炭中のシリカが全て溶出するには、90で45

分、100で25分であり水熱処理温度の上昇とともにシリカの溶出は促進されることがわかった。

#### 3.2 高シリカ質ZSM-5型ゼオライトの合成

高シリカ質ゼオライトの成長速度は遅いので、140~160でZSM-5型ゼオライトの成長を調べた。140-1日間の反応で籾殻炭表面に1~4μmのZSM-5型ゼオライトが生成した。反応時間が長くなると籾殻炭表面は同サイズのゼオライトで覆われ、白色化した。150の水熱処理では4時間から微結晶が生成し始め、12時間では3~8μmのZSM-5型ゼオライトが籾殻炭表面に多量に生成した。高温水熱処理ほどゼオライトの生成速度は増加し、結晶は大きくなった。

#### 3.3 低シリカ質ゼオライトの合成

600で炭化した籾殻を用いて90で水熱処理した。原料のSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>比を変えて合成した。図4、5にNa-X、Linde A型ゼオライトのXRD図を示す。100でNa-X及びLinde A型の

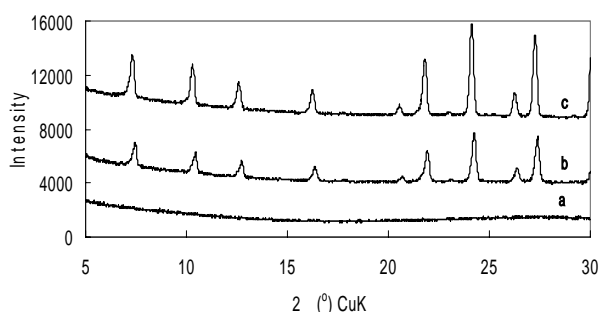


図4 Na-X型ゼオライトのXRD a(3hr)、b(4hr)、c(6hr)

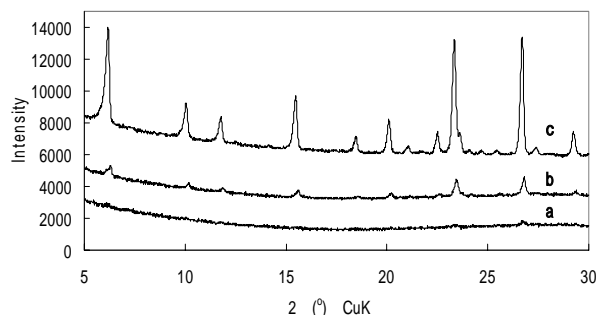


図5 Linde A型ゼオライトのXRD a(1hr)、b(2hr)、c(3hr)

ゼオライトがそれぞれ単相で合成できることがわ

かった。図6にそれぞれの形態写真を示す。

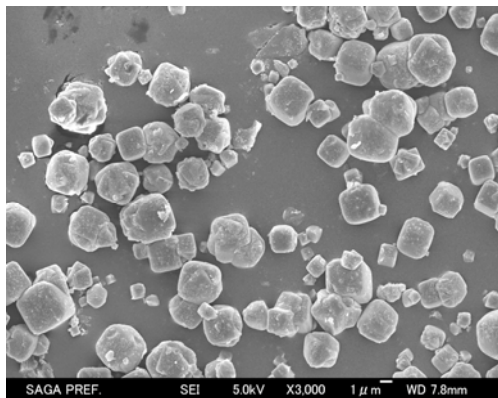
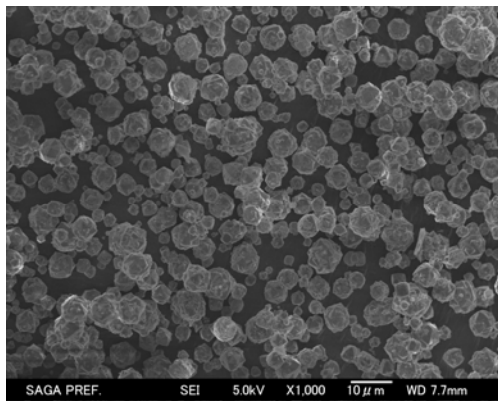


図6 Na-X型(上)、Linde A型(下)ゼオライトの形態

### 3.4 ゼオライト/珪殻炭複合体の多孔質特性及びイオン交換特性

600 で炭化した珪殻、炭化した珪殻中のシリカをNaOHにより全て溶出した珪殻、水熱合成したNa-X型ゼオライト - 珪殻炭複合体、Linde A - 珪殻炭複合体の比表面積とCEC( $\text{NH}_4^+$ )を測定した。炭化しただけの珪殻炭は有機物が揮発するために多孔質化するが、比表面積は高々 $159\text{m}^2/\text{g}$ でCECは $27\text{ meq}/100\text{g}$ であった。炭化した珪殻中のシリカを全て溶出するとミクロ孔が急激に増加するので、比表面積は $486\text{m}^2/\text{g}$ になった。しかしながら、炭素表面にはイオン交換基は導入されないため、CECは高々 $44\text{ meq}/100\text{g}$ であった。Na-X型ゼオライト - 珪殻炭複合体、Linde A - 珪殻炭複合体のCECはそれぞれ、 $317$ 、 $506\text{ meq}/100\text{g}$ であり、珪殻炭に比べてCECが増大した。

ゼオライトが珪殻炭の表面に生成した複合体は、炭素骨格中のシリカが溶出した構造であるので、珪殻炭のかさ密度は $1.8$  から  $0.9\text{ cm}^3/\text{g}$ になり、また

細孔容積は $0.13$  から  $0.45\text{ cc}/\text{g}$ に増加する。したがって、空気層を多くみやすいゼオライト - 炭素複合体である特長を有している。

### 4. まとめ

本研究では、珪殻中に多量含有される良質のシリカに着目し、くん炭として販売されている珪殻炭の高機能化を目指した。珪殻炭中のシリカのNaOHによる水熱反応を活用して、溶解 - 析出反応により、珪殻炭の表面に種々のゼオライト(ZSM-5型、Na-X型、Linde A型)を $90\sim 150$  で合成できることを見出した。ゼオライトを被覆した珪殻炭複合体は、珪殻炭に比べてイオン交換性が $7\sim 11$  倍増加した。

### 5. 謝辞

本研究は、平成19年度公募研究 - 地域イノベーション創出総合支援事業「シーズ発掘試験」により、JSTの委託研究事業として実施した。研究の実施に関して、多大のご助言をいただきました佐賀県地域産業支援センターの安田誠二科学技術コーディネーターに厚くお礼申し上げます。また、関連の事務手続きにご指導をいただきましたJSTイノベーションプラザ福岡の田中のりこ様に感謝申し上げます。