

もみ殻燃焼発電プラント灰からの中空球状アルミノケイ酸塩の 合成とリン酸吸着材への応用

太田早紀¹、吉田和真²、本郷照久^{1,2}

1 埼玉工業大学大学院 工学研究科 生命環境化学専攻

2 埼玉工業大学 工学部 生命環境化学科

もみ殻燃焼発電プラントから排出される灰（もみ殻灰）には、発がん性を有した結晶質シリカが含まれているため、適切な取り扱いを要する。一方で、もみ殻灰には約 90mass% のシリカが含まれており、ケイ酸資源としての活用が期待されている。本研究ではもみ殻灰を Si 源として用い、ナノサイズの中空球状アルミノケイ酸塩材料を合成するプロセスの開発に成功した。この材料はリン酸に対して高い吸着能を有していることを明らかにした。

緒言

極端現象と呼ばれる豪雨、干ばつ、熱波などの自然災害が、近年世界のさまざまな地域で繰り返し発生するようになった。これは大気中の二酸化炭素濃度の上昇に起因する地球温暖化によって引き起こされていると考えられており、化石燃料に依存しない再生可能エネルギーの利用拡大が期待されている。再生可能エネルギーの一つであるバイオマスは、食糧生産との競合問題から、非可食性バイオマスからエネルギーを生産することが重要である。

東南アジアの諸国では、米の生産に付随して副産するもみ殻を燃料に用いた火力発電プラントが稼働している。もみ殻は灰分を多く含むため、これらのプラントからは大量の焼却灰（もみ殻灰）が排出されている。灰分の約 90mass%はシリカ（SiO₂）が占め、燃焼条件によってはそのシリカは結晶化する。国際がん研究機関（IARC）によると、結晶質シリカはアスベストと同じ「グループ 1」に属し、ヒトに対して発がん性があるとされている¹⁾。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、周辺地域の住民の健康障害が危惧されている。

もみ殻灰の約 9 割がシリカであるため、もみ殻灰をケイ酸資源として活用する試みが古くから行われている。一方で、ナノサイズの中空球状アルミノケイ酸塩であるアロフェンは、その特徴的な表面構造と形態から、様々な物質に対する吸着材としての応用が期待されている。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を原料として、アロフェンを合成するプロセスを開発した。さらに、得られた材料のリン酸イオンに対する吸着能を評価した。

実験方法

もみ殻灰と所定濃度の水酸化ナトリウム水溶液を混合し、80 °Cで水熱処理を 24 時間行

った。得られた懸濁液を固液分離し、ケイ素抽出液を得た。以後の合成操作では、ケイ素抽出液の pH を調整したものと、未調整のものをそれぞれ用いた。2 種類の抽出液それぞれと塩化アルミニウム六水和物を混合し、十分に攪拌した後、吸引ろ過で固液分離を行った。得られた固体試料に所定量の蒸留水を加え、水熱処理を 80 °C で 5 日間行った。生成した固体成分を 70 °C で乾燥させ、合成試料(アロフェン)を得た。pH を調整したケイ素抽出液と未調整のケイ素抽出液から合成した試料を、それぞれ合成試料 A と合成試料 B と表記する。

合成試料のリン酸イオンに対する吸着等温線を作成し、その吸着能を評価した。10.0～160.0 mg/L のリン酸水溶液に所定量の合成試料を入れ、マグネチックスターラーで 72 時間攪拌した。その後、懸濁液をメンブレンフィルターを用いて吸引ろ過し、得られた液体試料中に含まれるリン酸イオン濃度をイオンクロマトグラフ (IC) により測定した。

合成試料のリン酸イオン吸着能の評価は、以下の方法で行った。50 mg/L のリン酸二水素カリウム水溶液 250 mL に所定量の合成試料を添加し、マグネチックスターラーで攪拌した。攪拌中の懸濁液を所定時間ごとにサンプリングし、懸濁液に含まれるリン酸イオン濃度をイオンクロマトグラフ (IC) により測定した。

結果と考察

合成試料 A および B の X 線回折パターンを図 1 (a) と (b) にそれぞれ示す。合成試料 A では、 26.1° 、 40.6° 、そして 66.9° にブロードな 3 つのピークが現れ、タイプ I 型アロフェンに特徴的な回折線パターンを示した。 26.1° の回折線は、ギブサイトシートに結

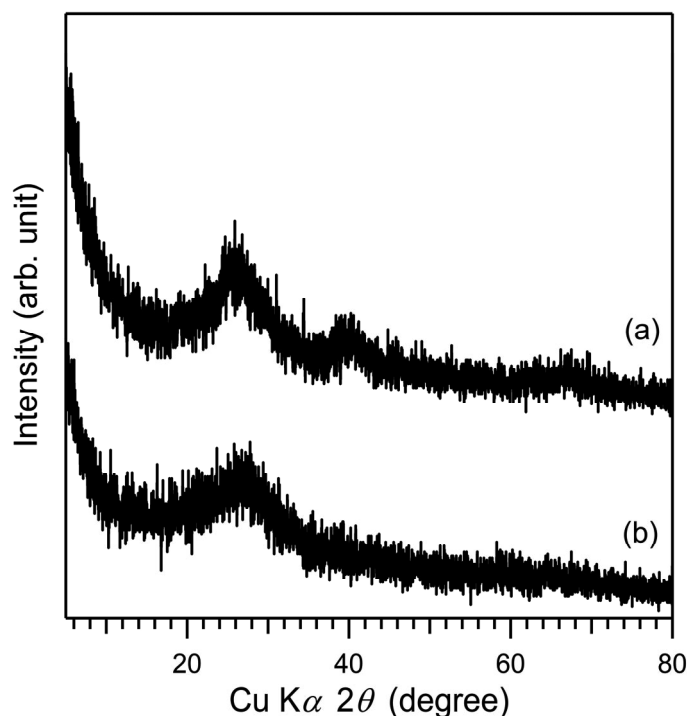


図1 合成試料の X 線回折パターン

合した SiO_4 四面体シートから成る中空球状の粒子に起因し、 66.9° の回折線は構造内にある程度の long-range order が存在することを示唆する²⁾。合成試料 B では、 27.2° にブロードな回折線が現れ、タイプ II 型アロフェンに特徴的な回折線パターンを示した³⁾。

データは割愛するが、フーリエ変換赤外分光光度測定 (FT-IR) や X 線光電子分光測定 (XPS) などによるキャラクタリゼーションからも、合成試料 A と B はそれぞれタイプ I 型と II 型アロフェンであることが確かめられた。アロフェンの化学式は $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_{1-2} \cdot (2-3)\text{H}_2\text{O}$ と表され、直径が 2.5~5.0 nm で壁の厚さが 0.6~1.0 nm の中空球状粒子である³⁻⁵⁾。タイプ I 型アロフェンは内壁が SiO_4 四面体シートで、外壁が $\text{Al}(\text{OH})_3$ ギブサイトシートから成っている。これとは逆に、タイプ II 型アロフェンは内壁が $\text{Al}(\text{OH})_3$ ギブサイトシートで、外壁が SiO_4 四面体シートから成っている (図 2)。

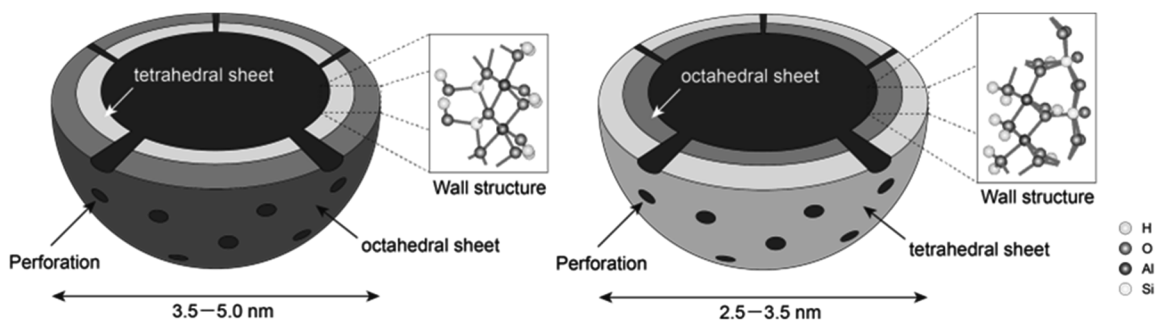


図2 タイプ I 型および II 型アロフェンの構造モデル

タイプ I 型およびタイプ II 型アロフェンのリン酸吸着等温線を図 3 に示す。それぞれの等温線は Freundlich 式よりも Langmuir 式でよく近似できた。タイプ I 型およびタイプ II 型アロフェンの飽和吸着容量は、それぞれ 35.1 mg/g と 4.3 mg/g であり、II 型に比べ

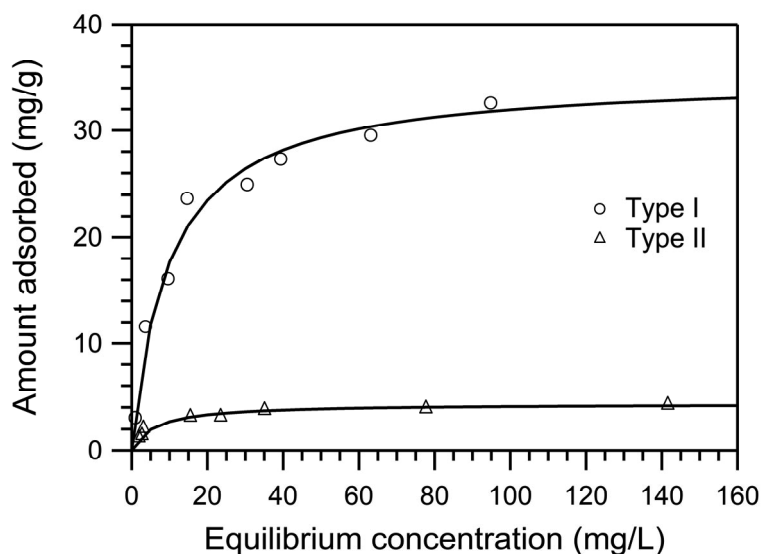


図3 タイプ I 型および II 型アロフェンのリン酸吸着等温線

て I 型の方がおよそ 8 倍の吸着能を有していることが分かった。35.1 mg/g という飽和吸着容量は他の廃棄物由来のリン酸吸着材と比べても遜色なく⁶⁾、もみ殻灰由来のタイプ I 型アロフェンは優れたリン酸吸着材と言える。

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を原料として、タイプ I 型およびタイプ II 型アロフェンを合成するプロセスを開発することに成功した。タイプ I 型とタイプ II 型アロフェンのリン酸イオンに対する飽和吸着容量は、それぞれ 35.1 mg/g と 4.3 mg/g であり、タイプ I 型アロフェンの方が高いリン酸イオン吸着能を有していることが分かった。

参考文献

- 1) Panpa, W.; Jinawath, S. Synthesis of ZSM-5 zeolite and silicate from rice husk ash, *Appl. Catal. B* 2009, 90, 389-394.
- 2) Hongo, T.; Synthesis and identification of allophane from waste blast furnace slag, *ISIJ Inter.* 2015, 55, 2700-2702.
- 3) Lindner, G.G.; Nakazawa, H.; Hayashi, S.; Hollow nanospheres, allophanes 'All-organic' synthesis and characterization, *Micropor. Mesopor. Mater.* 1998, 21, 381-386.
- 4) Iyoda, F.; Hayashi, S.; Arakawa, S.; John, B.; Okamoto, M.; Hayashi, H.; Yuan, G.; Synthesis and adsorption characteristics of hollow spherical allophane nano-particles, *Appl. Clay Sci.* 2012, 56, 77-83.
- 5) Opiso, E.; Sato, T.; Yoneda, T.; Adsorption and co-precipitation behavior of arsenate, chromate, selenate and boric acid with synthetic allophane-like materials, *J. Hazard. Mater.* 2009, 170, 79-86.
- 6) Ohta, S.; Yoshida, K.; Hongo, T.; Synthesis of allophane from rice husk ash and its use as a phosphate adsorbent: A novel approach, *J. Environ. Chem. Eng.* 2022, 10, 108634.