

籾殻を用いた非晶質シリカの調製

福岡 修^{*1}、山田 圭^{*2}、長田 貢一^{*2}、山本 光男^{*2}

Preparation of Amorphous Silica from Rice Hulls

Osamu FUKUOKA^{*1}, Kei YAMADA^{*2}, Kouichi OSADA^{*2} and Mitsuo YAMAMOTO^{*2}

Tokoname Ceramic Research Center, AITEC^{*1*2}

従来珪砂を用いた非晶質シリカの製法では 1200℃の融解工程を必要とした。本研究では、プロセスの省エネ化を目指して籾殻を原料とした非晶質シリカの調製を試みた。実験では、未燃焼籾殻を 90℃の炭酸ナトリウム水溶液と反応させ、形成した水ガラスを冷却し、シリカゲルを析出させた。その結果、純度 95%の非晶質シリカを抽出できた。また、反応前に籾殻を微粉碎することによりシリカの収率を上げることができた。さらに、乾燥温度を調整することによりシリカ表面積が増加することがわかった。

1. はじめに

非晶質シリカは、断熱材や吸湿剤、コーティング剤など様々な分野で応用されている。本研究では、非晶質シリカ原料として籾殻に注目した。イネは Si 集積植物であり、土壌からケイ酸を吸収し、籾殻の約 20%の重量がシリカである。また日本では毎年 200 万トン程度の籾殻が産出され、その一部は産業廃棄物として焼却処分されている。籾殻をシリカ原料として用いる利点として、製造工程の省エネ化が挙げられる。一般的な非晶質シリカの製造法では珪砂を原料として用いており、1200℃でのアルカリ融解の工程が必要となる。籾殻の場合、シリカは非晶質として含有されているので、そのまま抽出するかもしれないがアルカリ融解でも 100℃以下で行うことができる。他の籾殻由来のシリカの研究例では、一旦籾殻を燃焼させた籾殻灰を用いたシリカの抽出を行っている例¹⁾²⁾³⁾が多い。本研究では純度 95%以上、細孔容量を 0.46cc/g (シリカゲル A 型に相当) 以上を目標に、未燃焼籾殻からシリカの抽出を試みた。

2. 実験方法

燃焼又は未燃焼の籾殻を用いて、90℃で炭酸ナトリウム水溶液と 2 時間反応させ、水ガラスを形成させた後、自然冷却にて過飽和状態にし、シリカゲルを析出させた。次に析出させたシリカゲルを濾過、洗浄後乾燥機を用いて脱水させてシリカとした。また、シリカの収率向上を目的として、シリカ調製前に籾殻の微粉碎を行った。さらに、シリカ表面積の向上を目的として、シリカゲル脱水時の乾燥温度の最適化を図った。

調製したシリカは X 線回折装置を用いて結晶性を調べ、蛍光 X 線装置及び炭素量測定装置を用いて元素分析を行った。さらに、調製したシリカの表面特性を調べるため、細孔分布測定装置を用いて細孔容量を測定し、FT-IR によりシリカのシラノール基を測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 純度及び結晶性

籾殻灰に比べ未燃焼の籾殻から調製したシリカ (以下籾殻シリカと略す) はやや黄色く、籾殻の染料がシリカに付着していることが分かった。炭素量測定結果より、籾殻灰から調製したシリカ (以下籾殻灰シリカと略す) は炭素含有量が 0.5%程度であったのに対し、籾殻シリカは 1.5%程度であった。また、蛍光 X 線測定結果 (表 1 参照) より、純度は 95%程度であり、ほぼ目標値に近い純度が得られたことが確認できた。その他不純物として含有量が多かった元素は、Na と Ca であった。Na は試薬として用いた炭酸ナトリウムが洗浄で残ってしまったと考えられ、Ca は最初から籾殻に含有していた Ca が取り除かれずに残ったと考えられる。また、X 線回折の結果 (図 1 参照)、籾殻シリカは非晶質であることが確認できた。

3.2 収率

得られたシリカ重量から籾殻重量に対する収率を計算した結果、籾殻シリカの収率は 3%強であり、籾殻灰シリカの 2 分の 1 程度であることが分かった。尚、理論的な最大収率は籾殻中のシリカ含有量の 20%である。籾殻シリカの収率が低かった原因としては、表皮があるために籾殻中のシリカが炭酸ナトリウムと反応しないことが考

*1 常滑窯業技術センター 応用技術室 (現基盤技術部)

*2 常滑窯業技術センター 応用技術室 (現材料開発室)

えられる。電子顕微鏡の観察の結果、焼成した籾殻は表面に凹凸が見られたのに対し、未燃焼の籾殻は平坦な表面が見られた。そこで市販のミキサーを用いて籾殻を微粉砕し、炭酸ナトリウムとの反応性の向上を計った。その結果、籾殻シリカの収率を3倍近く向上させることができた(図2参照)。

表1 蛍光X線測定結果

単位はwt%

| | 籾殻灰シリカ | 籾殻シリカ |
|--------------------------------|--------|-------|
| Na ₂ O | 5.9 | 0.2 |
| MgO | 0.2 | 1.0 |
| Al ₂ O ₃ | 0.1 | 0.0 |
| SiO ₂ | 91.3 | 94.9 |
| SO ₃ | 0.1 | 0.3 |
| K ₂ O | 0.5 | 0.0 |
| CaO | 1.5 | 2.1 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.1 | 0.7 |

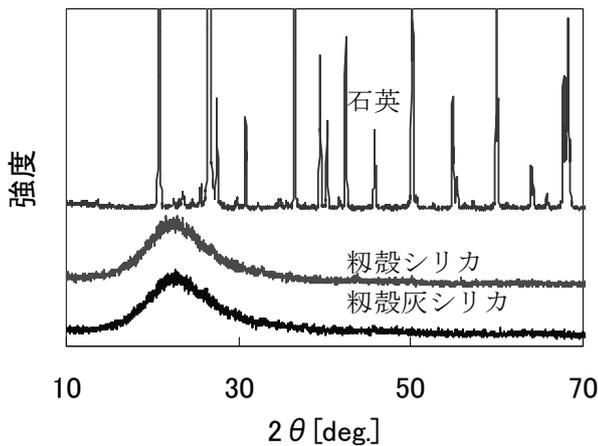


図1 X線回折結果

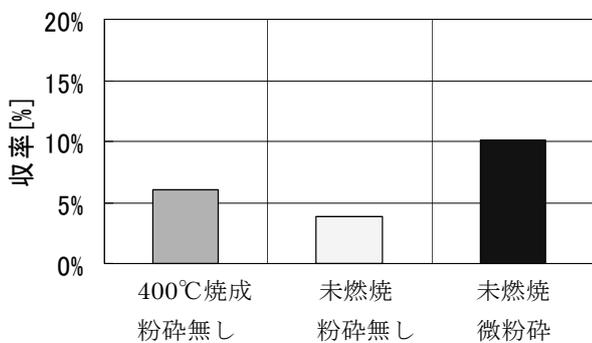


図2 シリカの収率

3.3 表面特性

籾殻シリカの細孔分布測定の結果、細孔容量は、0.13cc/gと目標値の3分の1程度の値であった。さらにFT-IRの結果、シラノール基の吸光度もシリカゲルの2分の1程度であった。そこで、シラノール基の脱水重合反応がシリカの表面特性に影響していると考え、乾燥温度の最適化を図った。最初の条件では100°Cの乾燥温度であったが、80°C及び60°Cで乾燥させた結果、乾燥温度の低下に付随してシラノール基の吸光度が上昇し、80°C乾燥でシリカゲルと同等、60°C乾燥ではシリカゲルよりも高い吸光度を示した(図3参照)。従って、乾燥温度を低下させることによってシリカゲルと同等以上の表面特性を得られることが分かった。

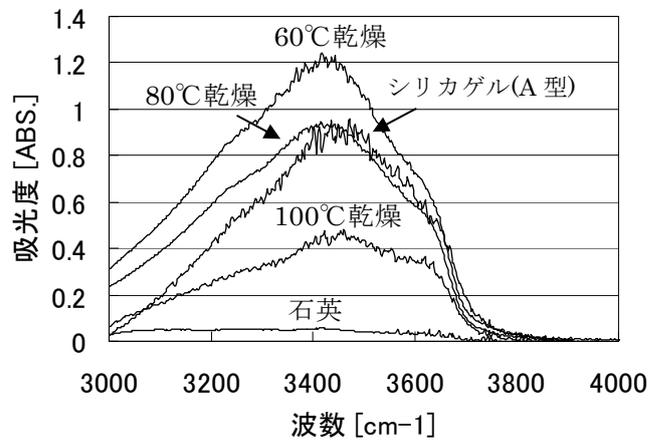


図3 FT-IR測定結果(シラノール基)

4. 結び

非晶質シリカ製造の省エネ化を目指して籾殻由来のシリカの調製を行った。実験の結果、調製したシリカは非晶質で純度95%であることを確認した。ただし、淡黄色の着色が見られ、1%強の炭素の混入が見られた。また、シリカ調製前に籾殻を微粉砕することにより3倍近く収率を向上させることができた。さらに、乾燥温度の最適化により、シリカゲルと同等の表面特性を得ることができた。

文献

- 1) U. Kalapathy, A. Proctor, J. Shultz : Bioresource Technology, **73**, 257 (2000)
- 2) K. A. Matori et. al : Journal of Basic and Applied Sciences, **1**, 3 (2009)
- 3) C. Real, M. D. Alcala, J. M. Criado : Journal of the American Ceramic Society, **79**, 8 (1996)