

リン酸化処理による籾殻のイオン吸着材としての検討

芦田利文, 福山謙二, 畠中正行

Adsorption of metallic ion by phosphorylated rice husks

Toshifumi ASHIDA, Kenji FUKUYAMA and Masayuki HATAKENAKA

Recycle of rice husks as an adsorbent of metallic ion was studied. Cellulose contained in rice husks was phosphorylated by heating with a mixed solution of DMF(dimethylformamide), phosphoric acid and urea. Phosphorylation of rice husks was extremely improved by milling below 125 microns in a particle diameter and by washing with hot water. Amount of adsorption of metallic ion by rice husks was examined for pH, immersion duration or concentration of solution. Rice husks phosphorylated showed similar characteristics to typical cellulose phosphorylated, while the adsorbed amount in a unit mass by rice husks constituted 35% of that of cellulose phosphorylated, since the cellulose content in rice husks was 30 %.

Keyword: rice husk, cellulose phosphorylated, adsorbent

1. 緒言

穀物, 野菜, 樹木などの植物系バイオマスは, 食用, 建材, 製紙をはじめ様々な目的で生産・利用されてきた。しかしながら, 食料残渣や住宅廃材などは, 廃棄物として大量に排出されている。バイオマス廃棄物の中には肥料・飼料, 薪や木炭, 再生紙の原料などとして利用されているものもあるが, その需要には限りがあり高度な再利用法の開発が待たれている。生活と密接に関するバイオマスのリサイクルは, 「ゼロエミッション」社会を推

進するための要の一つである。

バイオマスの中でも植物由来のセルロースは, 製紙産業などで大量に生産され, 使用後には大量に廃棄されている。また, 利用されない草木も多い。そのため, セルロースの低分子化による糖化, さらにバイオエタノール原料としての利用, あるいは古紙をリン酸化あるいはアミン化してイオン吸着材として利用する研究などがなされてきた^{1) 2)}。

一方, 日本を含め東南アジア各国では米を主食

としている国が多く、籾殻が廃棄物として大量に発生している。籾殻の有効利用法は各国で研究されており、東南アジア各国では焼却処理後に高純度シリカ原料として利用されている。一方、日本では収集する際の効率の悪さ、または焼成による煙害などから、より高度な利用方法が研究されてきた。

籾殻はセルロースの含有量は少ないが(図1)、リグニン、シリカなどが含まれ、機械的強度は高く耐久性を持っている。そこで、本研究では、籾殻に含有されるセルロースをリン酸化し、金属イオン吸着材として利用することを検討した。

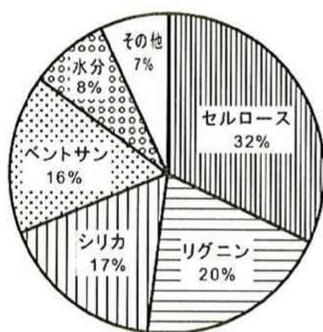


図1 一般的な籾殻の組成

2.実験方法

原料には東広島産の籾殻を用いた。籾殻を遊星ボールミル(CMT社 PM-100)で、内容量45 cm³のWC製ポットに、直径10 mmのWCボールを15個用い、自転速度400 rpmで40分間粉砕した。粉砕した籾殻をふるいで250 μm以下に分級した。分級後の籾殻は、蒸留水中で30分以上煮沸した後、乾燥機を用いて90℃で24時間乾燥した。

粉砕・洗浄処理をした籾殻5.0 gをフラスコ中にDMF(ジメチルホルムアミド ナカライテスク株式会社、特級試薬)100 mL、リン酸(ナカライテスク株式会社、特級試薬)10 mL、尿素(ナカライテスク株式会社、特級試薬)10 gと共に入れ、加熱還流した。還流後吸引ろ過し、生成物を蒸留水で数回

洗浄した。洗浄後、籾殻を乾燥器で乾燥しリン酸化籾殻を回収した³⁾。加熱還流時間、温度、および籾殻の粒径についてリン酸化条件を検討した。

籾殻のリン酸化量は、蛍光X線分析装置(JEOL製 JSX-3200)により測定した。ただし、籾殻中の軽元素有機成分-C, H, Oなどに関しては、蛍光X線のエネルギーが低く測定できないため、所定量のリン酸化籾殻を同一条件で測定し、観測されたPのピークの高さから相対的にリン酸化量を見積もった。

金属イオン吸着試験は、全てバッチ法によった。所定の条件でリン酸化籾殻を金属標準液溶液(それぞれCu, Mn, Zn, Pb標準溶液)に投入した後に、溶液の濃度をICP-AES(Perkin Elmer Japan製, Optima 3000)で測定し、金属イオン捕集能を評価した。

3.結果及び考察

3-1.リン酸化処理温度の検討

図2に処理温度に伴う蛍光X線スペクトルの変化を示す。145℃で処理した場合最もPの強度が高くなった。さらに、リン酸化処理温度が高くなるとCaおよびSの強度も高くなった。処理温度を上げることによりCa強度が高くなったのは、不溶性のリン酸カルシウム、硫酸カルシウムが生成

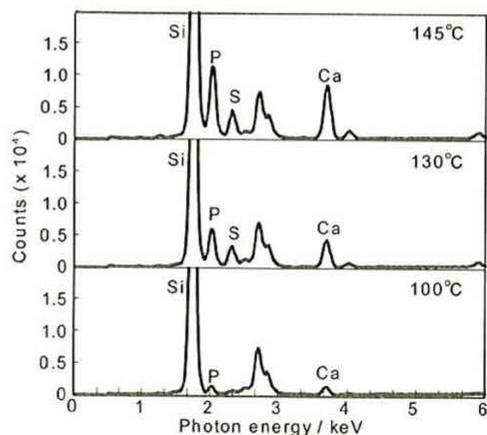


図2 処理温度によるリン酸化籾殻の蛍光X線スペクトルの変化
リン酸化処理時間：3時間

したためではないかと考えられる。実際、処理後の籾殻中に鱗片状の白い固形成分が観察された。

リン酸カルシウムは、籾殻に含まれるカルシウム成分がリン酸により溶解し、リン酸カルシウムとして析出したと考えられる。硫酸カルシウムについては、もともと籾殻に含まれる硫酸カルシウムの粒子は分散しているのに対して、リン酸による溶解-再析出により凝集し、ピーク強度が強くなったのではないかと推察される。

以上の点から、籾殻に含まれるカルシウム成分は、リン酸を消費しリン酸化処理を阻害すると考えられたため、リン酸化の前処理として籾殻を煮沸洗浄することを検討した。

3.2.リン酸化処理時間の検討

図3に加熱還流時間に対するリン酸化もみ殻の蛍光X線スペクトルの変化を示す。図3のPの強度より、籾殻のリン酸化は145℃では3時間ほどで終了すると考えられる。6時間処理した試料では、3時間以下の処理時間の試料と比べて、Pの強度が減少しCaおよびSのピークが消失している。これ

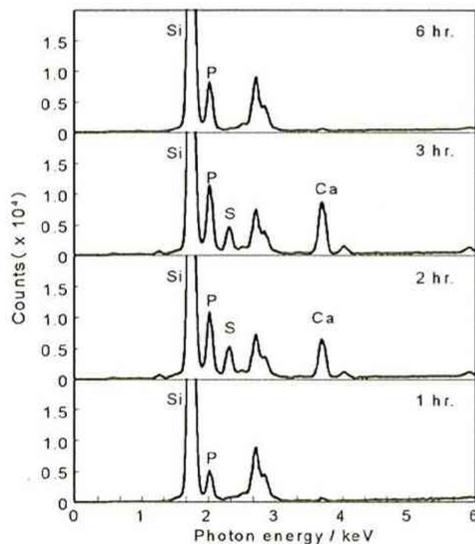


図3 処理時間によるリン酸化籾殻の蛍光X線スペクトルの変化
リン酸化温度: 145℃ 各時間は加熱還流時間を示す。

は、析出した固体成分が再溶解しているためではないかと考えられる。

3.3.前処理の検討

煮沸処理、および粉碎処理による籾殻のリン酸化の変化を図4に示す。まず、粉碎処理をしなかった場合(図4-a)、Pのピークは低く、籾殻のリン酸化が良好に進行していないと考えられる。これは、籾殻中のセルロースは、リグニンと強く結合しているため処理溶液が浸透せず、セルロースがリン酸化されなかったと考えられる。また、この場合Caのピークも見られていないことから、カルシウム成分もリグニンに被われた内部に含有されていると考えられる。

籾殻を粉碎した後に煮沸洗浄処理をした場合(図4-b)、図2および図3に見られたCaのピークはほとんど見られなくなった。すなわち、煮沸洗浄処理によりCa成分は溶出したと考えられる。また、Pのピーク強度から粉碎により良好に籾殻が

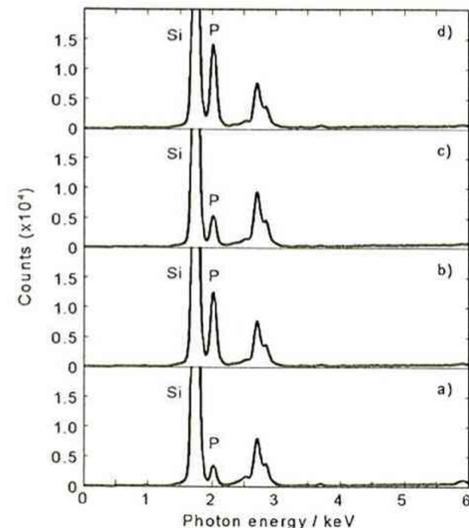


図4 前処理によるリン酸化籾殻の蛍光X線スペクトルの変化

a)未粉碎籾殻 b)所定の時間粉碎後、煮沸洗浄処理後にリン酸化処理した籾殻 c)125 μm ・250 μm に分級後、煮沸洗浄処理しリン酸化処理した籾殻 d) 75 μm ・125 μm に分級後、煮沸洗浄処理しリン酸化処理した籾殻

リン酸化されていることが分かった。

さらに、分級後にリン酸化処理した場合の図 4-c および図 4-d より、P のピーク強度は 75・125 μm の粒径の粗殻の方が 125・250 μm の粗殻に比べて 3 倍以上強いことが分かった。また、図 4-d と図 4-b のスペクトルがほぼ同じことから、リン酸化されているのは主として 75・125 μm の粒径の粗殻であると考えられる。なお、75 μm 以下の粒子径の粗殻は 40 分間の粉碎では、ほとんど回収できなかった。

以上の結果から、リン酸化の最適条件は、粉碎後に煮沸洗浄処理した粗殻を用いて、処理温度 145 $^{\circ}\text{C}$ で 3 時間リン酸化処理することと考えられる。金属イオン捕集能の検討には、この最適リン酸化条件でリン酸化処理した粗殻を用いた。

3-4. 溶液の pH と金属イオン吸着量との関係

リン酸基と金属イオンは錯体を生成することで吸着が行われていると考えられる。錯体を生成する過程においては、水素イオン濃度が影響を及ぼすことが多い。そこで、まず各種金属イオンの pH の異なる試料溶液を調整し、捕集挙動に及ぼす影響を検討した。

リン酸化粗殻 0.025 g を各 pH に調整した濃度 50 mg/L の金属イオン溶液 20 mL に投入し 24 時間攪はんし、金属イオン吸着量を測定した。図 5

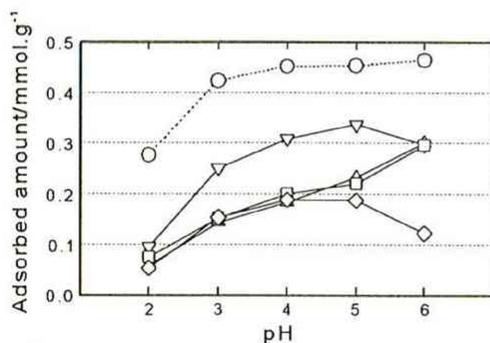


図 5 金属イオンの溶液の pH と吸着量との関係
◇ : Pb △ : Mn ▽ : Cu □ : Zn
○ : リン酸化セルロースに Cu を吸着させた場合

に各種イオンの吸着特性とともに、リン酸化セルロースを用いて同条件で Cu を吸着させた結果を示す。ここに見られるように、粗殻にリン酸化処理を施すことにより金属イオン吸着材となることが確認できた。さらに、リン酸化セルロースと同様に、pH が高くなるにつれて吸着量が増加する傾向が見られ、Pb 以外では pH5 以上で吸着量は最大となった。

また、この濃度条件では pH による吸着量の差は、リン酸化セルロースに比べて大きいので、pH の差による金属イオン回収材として、リン酸化粗殻は有望と考えられる。ただし、吸着量はリン酸化セルロースに比べて小さかった。これは粗殻中のセルロースの割合が低いためと考えられる。

3-5. 浸漬時間と金属イオン吸着量との関係

図 6 にリン酸化粗殻 0.025 g を pH5 に調整した濃度 50 mg/L の金属イオン溶液 20 mL に投入し、各時間ごとに吸着量を測定した結果を示す。実験開始直後の 30 分後には吸着がほぼ完了していることが分かった。この結果は、リン酸化セルロースによる吸着とほぼ同様であった。粗殻には金属の吸着には関与しないリグニン、ペントサン等が多量に含まれるが、吸着点はリン酸化されたセルロースのみであり、同時にリン酸化点は粒子表面に表出しているため、吸着平衡に達するまでの速度

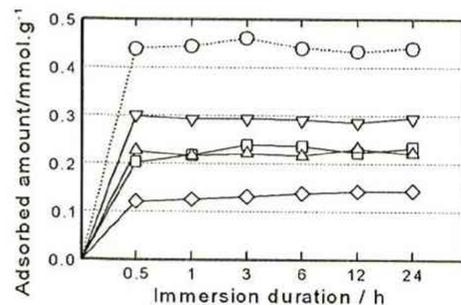


図 6 処理時間と金属イオン吸着量との関係
◇ : Pb △ : Mn ▽ : Cu □ : Zn
○ : リン酸化セルロースに Cu を吸着させた場合

はリグニン、ペントサンなどに阻害されなかったと考えられる。

3-6. 溶液濃度と金属イオン吸着量との関係

一般に吸着量は溶液濃度に依存するため、より高濃度の溶液に対する吸着量を検討した。図7に50 mg/L-500 mg/Lの濃度の溶液に対する吸着量の変化を示す。この結果、初殻ほどの金属イオンも0.3 mmol/g程度までしか吸着していないことがわかる。Cuの吸着量と比較すると、リン酸化セルロースでは溶液濃度が高くなった時に、最大で0.949 mmol/gの吸着量であったが、リン酸化初殻では0.335 mmol/gとリン酸化セルロースの35%であった。この両者の値がそれぞれの最大吸着量と考えると、この割合はほぼ初殻中のセルロースの割合に対応している。このことは、初殻中のセルロースがほぼ完全にリン酸化されていることを意味している。

Pbに関しては高濃度になるほど吸着量が増加した。この原因は不明であるが、高濃度ではPbが初殻中のリン酸化セルロース以外の部位に吸着する可能性を示唆している。一般にシリカはPbに対する吸着親和性が高いことから、初殻に含有されるシリカのSi-OH基にPbが吸着しているのではないかと推察される。

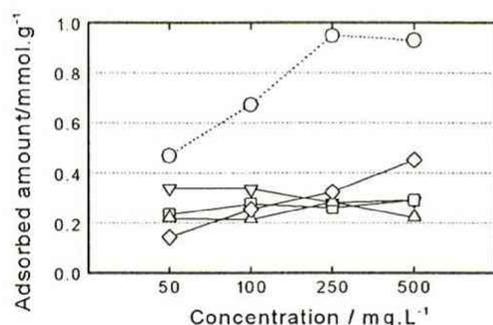


図7 溶液濃度と金属イオン吸着量との関係

◇ : Pb △ : Mn ▽ : Cu □ : Zn

○ : リン酸化セルロースに Cu を吸着させた場合

4. 結論

初殻に含有されるセルロースをリン酸化し、金属イオン吸着材としての利用を検討した結果、以下の知見を得た。

- (1) DMF, リン酸, 尿素混合溶液の加熱還流処理により初殻中のセルロースをリン酸化することができた。
- (2) リン酸化には、125 μ m 以下への粉碎、および煮沸洗浄による前処理が効果的であった。
- (3) リン酸化初殻には、リン酸化セルロースと同様の金属イオン捕集能があった。
- (4) リン酸化セルロースに比べて金属捕集量が低い、これはセルロースの含有量に対応していた。

5. 参考文献

- 1) 中原 大輔, 平成 18 年度修士論文, 近畿大学大学院システム工学研究科
- 2) 川吉田 英孝, 井上 勝利, 大渡 啓介, 板山 恭子, パラジューリ・ドゥルガ, 古紙を利用したアミン型吸着剤の調整と金属イオンの吸着特性, 廃棄物学会論文誌, 第 17 巻, 3 巻, pp.243-250, (2006)
- 3) 勝浦 嘉久次, 水野 博光; 尿素, リン酸, 有機溶媒によるセルロース繊維の防炎処理, SEN-I GAKKAISHI, Vol.22, No.11, pp.510-514 (1966)