

# もみがら灰の基本的性質と有効利用に関する研究

馮 慶 革

## 要 旨

世界中で 75 カ国の国々で米の生産が行われており、2001 年の米の生産量は 600.1 百万ト、あり、その内発展途上国の生産量は 537.7 百万トである。ここから約 120.0 百万トのもみがらが発生し、その体積は膨大なものである。このもみからは、ケイ酸分に富み、腐敗しにくく栄養素に乏しいため飼料にもなりにくい。そのため農業分野の副産物(廃棄物)としてその処理は大きな問題となっている。このもみからの伝統的な処理方法として『野焼き』があるが、近年、環境汚染問題への関心の増大といった社会情勢の変化により困難となっている。

もみगरらに関する多くの研究によると、もみगरらおよびもみगरら灰の性質と有効性はそれらの前処理、熱処理の条件と緊密な関係があることが報告されている。このもみगरら灰の性質は、その処理条件に敏感であるがために材料として広く利用することを妨げる一因となっている。

本論文は、無処理もみगरらと塩酸による前処理を行ったもみगरらの加熱特性、塩酸による前処理と加熱過程がもみगरら灰の性質に与える影響、ポゾラン材としてのもみगरら灰の応用および水中の有害な重金属イオンを除去する研究を行ったものである。

以下に主な成果を記す。

### 1. 無処理もみगरらおよび塩酸前処理もみगरらの加熱特性

TG-DTA 分析の結果より、無処理もみगरらと前処理もみगरらの加熱の過程における重量損失は、水分の蒸発、揮発物の放散、可燃物の燃焼の 3 つの段階があることを確認した。水分の蒸発と熱分解の過程は吸熱と発熱に属する過程である。塩酸前処理によってもみगरらの熱的性質は変化しない。

### 2. 塩酸前処理と加熱過程がもみगरら灰の性質に与える影響

もみगरら灰の  $\text{SiO}_2$  の形態は焼成条件と、塩酸前処理の条件によって決定される。塩酸前処理を行うことによって大きな比表面積を有し、非晶質で高純度の  $\text{SiO}_2$  のもみगरら灰が得られる。塩酸前処理は基本的にもみगरら灰中の  $\text{SiO}_2$  の組成を変えることはなく、塩酸前処理を行うことによって不純物となりうるもみगरら灰中の金属イオンの含有量が減少し、もみगरら灰中の非晶質  $\text{SiO}_2$  が結晶質の  $\text{SiO}_2$  に転化する事を遅らせることとなった。塩酸前処理により広い焼成温度範囲において、非晶質の状態を保持できる。また、もみगरら灰の化学的活性が安定して得られ、焼成条件に敏感であるという特性を低減させることが可能であることを確認した。

### 3. 高活性と、超高活性のもみगरら灰のポゾラン混和材としての基本的な研究

#### 1) もみगरら灰を用いたセメントの基本的な性質

高活性と超高活性のもみगरら灰の混合によりセメントの 12 時間までの水和の速度が明らかに速くなり、もみगरら灰の活性が高いほど早くなることを確認した。コントロールサンプルと比較し、高

---

学位記番号と学位：第 24 号，博士 (工学)

授与年月日：平成 16 年 9 月 30 日

授与時の所属：大学院工学研究科土木工学専攻博士後期課程

活性と超高活性のもみから灰を混合したサンプルは比較的大きな放熱量（水和 36 時間）を持っている。また、もみから灰を混合したセメントは初期材齢から長期材齢まで高い強度比率を有する。材齢 7 日以降においてモルタル中の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  含有量は明らかに減少することを確認した。

### 2) 高強度コンクリートにおける高活性もみから灰の利用

高活性のもみから灰を用いたコンクリートの圧縮強度は、もみから灰の混合率の増加と水結合材比の低下とともに増大し、材齢 7 日においてももみから灰混合コンクリートは最も大きな圧縮強度比率を示すことから、高活性もみから灰は、コンクリート用ポゾラン材料として、高強度コンクリートへの利用が可能であることが確認された。TG 分析の結果、コンクリート中の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  は、もみから灰のポゾラン反応によって消費されるため、混合率が増加するのに伴い減少し、混合率 30% では  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を確認できなかった。細孔分布測定の結果 20 nm 以上の細孔は減少し、平均細孔半径は小さくなる事を確認した。

### 3) もみから灰と水酸化カルシウムの水和システム

もみから灰は、水酸化カルシウム飽和溶液に溶解する速度が速く、もみから灰の比表面積と水酸化カルシウム飽和溶液の電気伝導率の変化に指数関係が存在し、水酸化カルシウム飽和溶液の電気伝導率差によって、反応するもみから灰の比表面積を推定することができる。反応初期において、もみから灰は、水酸化カルシウムとの反応が非常に早く、その反応メカニズムは拡散によることから、Jander と Genstleng の方程式によって拡散反応メカニズムを表すことができる。

他のポゾラン材と比較すると、もみから灰の拡散反応の速度率常数は非常に高いので、高い反応活性を有していることが分かる。

$\text{Ca}_{1.5}\text{SiO}_{3.5} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  は、もみから灰と水酸化カルシウムの水和反応中における、唯一の水和生成物である。

### 4) 水中の有害な重金属イオンの除去におけるもみから灰の応用

水溶液中の  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Se}^{2+}$  などの重金属イオンに対するもみから灰の吸着反応の動力学特性について実験的に検討し、重金属イオンの初期濃度、もみから灰の粒子の大きさ、溶液の pH とイオン強度の吸着過程に対する影響も考察した。その結果、もみから灰は  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Se}^{2+}$  に対して吸着作用は無いが、 $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  に対しては比較的強い吸着性能と速い吸着速度を有しており、これらの重金属イオンに対する有効な吸着剤であることが分かった。活性炭と比較しても、もみから灰はこれらの重金属イオンに対して吸着速度が速く、その反応動力学は Bangham 方程式で表すことができる。結果的には粒内拡散より表面吸着速度が支配的であり、 $Q-t^{1/2}$  曲線よりよく説明できる。

もみから灰の重金属イオン最大吸着量は初期濃度の増大とともに大きくなるが、最大値が存在する。イオン別による最大吸着量は、 $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Hg}^{2+}$  の順となり、10.86, 9.45, 5.40, 4.17, 3.70, 3.23 mg/g である。

重金属イオンの吸着に対し、もみから灰の粒子の大きさがある程度影響する。粒子が小さいほど比表面積が大きくなるため吸着効果は高くなる。

溶液の pH 値は、もみから灰の重金属イオンの吸着量に影響する。最大吸着量を示す各重金属イオン溶液の pH 値は、それぞれ  $\text{Pb}^{2+}$  5.8,  $\text{Cu}^{2+}$  5.8,  $\text{Zn}^{2+}$  5.8,  $\text{Cd}^{2+}$  7.0,  $\text{Mn}^{2+}$  5.8,  $\text{Hg}^{2+}$  11.0 である。溶液 pH が高くなりすぎると、吸着反応は沈殿反応に変化する。

溶液のイオン強度が大きいくほど、もみから灰の吸着量は大きくなる。

等温吸着則は Langmuir 式または Freundlich 式と一致するが、Langmuir 式とよりよい相関を示

す。

キーワード：もみがら灰，加熱特性，塩酸，前処理，表面性質，ポゾラン活性，セメント，コンクリート，水酸化カルシウム，水和熱，吸着，重金属イオン，反応動力学，pH 値，イオン強度，等温吸着則

主指導教員 杉田修一

# STUDY ON THE FUNDAMENTAL PROPERTIES OF RICE HUSK ASH AND ITS APPLICATION

Qingge FENG

## Abstract

The world yield of rice paddy is 600.1 million tones in 2001, with 537.7 million tones produced in developing countries. It means that about 120.0 million tones of rice husks are available. Because of the tough, woody, abrasive nature of hulls, their low nutritive properties, resistance to weathering, great bulk, and high ash content, the use or disposal of rice husk has frequently proved difficult. Due to the growing concern with environmental pollution and an increasing interest in conservation of energy and resources, the traditional disposal of rice husk is no longer acceptable to the society today. Every country (especial the developing country) has to face the challenging problem that how to use or dispose this low-value by-product within the framework of its economic structure. Experimental studies had shown the properties and application of rice husk ash depending on preparation. The sensitivity of the ash products to the treating condition is the primary reason that obstructs the widespread use of this material.

This paper systematically presents the thermal decomposition of rice husks and pretreated husks, the effects of pretreatment and heat process on the properties of rice husk ash, the use of rice husk ash as a supplementary cementitious material, and an attempt at the use of rice husk ash for the removal of heavy metals from aqueous solutions.

The major findings of these studies are summarized below.

### 1. Thermal decomposition process of rice husk and acid pretreated husk

TG analysis of rice husks and pretreated rice husks reveals three distinct stages of mass loss as removal of moisture, release of volatile matter and burning of combustible material, with the corresponding range of temperature as 39-140°C, 208-377°C and 369-929°C, respectively. DTA records exhibit an exothermic reaction during the course of thermal decomposition and an endothermic peak during the removal of moisture.

### 2. Effects of heat process and pretreatment on the surface properties of rice husk ash

Silica form in rice husk ash depends on the combustion and pretreatment conditions. The optimum ashing temperature and pretreatment of rice husks help to prepare the amorphous rice husk ash with high specific surface area. The metallic impurities in rice husk ash are substantially reduced by hydrochloric acid pretreatment. Decrease of impurities results in delaying the formation of crystalline phase from amorphous silica. Acid immersing process of rice husk does not affect the structure of its ash-silica. The predominant type of pore is found to be mesopores. With the hydrochloric acid pretreatment of rice husks, the activity of rice

husk ash is not only stabilized but also enhanced; the activity sensitivity of rice husk ash to burning conditions is reduced.

### 3. Application of rice husk ash as a pozzolanic material

The studies of the application of rice husk ash as a pozzolanic material are carried out.

#### 1) Pozzolanic properties of cement mixed with rice husk ash

Rice husk ash shows the characteristics that increase the hydration heat of cement during the first 12 hours. Compare with the base cement, the cement replaced with rice husk ash has larger enthalpy and faster exothermic rate of hydration. A significant increase in the strength of pretreated rice husk ash specimen is observed compared with that of control mortar and untreated rice husk ash specimen. Rice husk ash mortar has lower  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  content after 7 days. Pore size distribution of rice husk ash mortar shows a tendency to smaller pore size. The pozzolanic activity of pretreated rice husk ash is higher than that of untreated rice husk ash.

#### 2) Use rice husk ash in high-strength concrete

Rice husk ash can be suitable for being used as a supplementary cementitious material to produce high-strength concrete. The more the replacement of cement with rice husk ash is, the higher the compressive strength gain of concrete is, irrespective of the change of W/B and curing age, and the rice husk ash concretes gets the maximum strength increment ratio at the age of 7 days. With the replacement of cement with rice husk ash in concrete, the average pore radius of concrete is decreased obviously. The amount of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  is reduced evidently with the increase of the replacement with rice husk ash. Less portlandite, more C-S-H gel, and decrease of pore volume in large radius are the main reason for the strength enhancement of concrete.

#### 3) Rice husk ash- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ system

Rice husk ash can be reacted rapidly with the saturated  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  solution. There is an exponential relation between specific surface area of rice husk ash and the change in conductivity of the saturated  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  solution, from which the specific surface area can be known according to the conductivity change.

Calcium hydroxide is consumed rapidly in the initial reaction period. The mixtures added with rice husk ash (pretreated) react faster than that added with rice husk ash (no pretreatment). The reaction mechanism of rice husk ash with calcium hydroxide is consistent with diffusion control and can be represented by both the Jander diffusion equation and Genstleng diffusion equation.

DTA and XRD results shows that the reaction product of rice husk ash with calcium hydroxide is  $\text{Ca}_{1.5}\text{SiO}_{3.5}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ , one kind of C-S-H gel.

#### 4) An attempt at the use of rice husk ash for the removal of heavy metals

Rice husk ash is found to be a suitable adsorbent for the removal of lead, copper, zinc, cadmium, manganese, and mercury ions from aqueous solution. No adsorption is observed for chromium and selenium ions by rice husk ash.

Adsorption capability and adsorption rate of rice husk ash for metal ions from aqueous

solution are considerably higher and faster, respectively, than that by activated carbon. Bangham equation can be used to express the mechanism of adsorption of metal ions by rice husk ash.

The maximum amounts of the adsorptions of metal ions by rice husk ash follow the sequence as  $Pb > Cu > Zn > Cd > Mn > Hg$ , and are determined as 10.86, 9.45, 5.40, 4.17, 3.70, and 3.23 mg/g, respectively.

The initial adsorption rates of lead, copper, zinc, cadmium, manganese, and mercury ions by rice husk ash increase with the increase of initial metal ion concentration, and then the adsorption rates do not change obviously with the initial metal ion concentration.

A decrease in particle size of rice husk ash causes an increase in absorbing metal ions.

The adsorption of metal ions by rice husk ash is significantly influenced by pH of aqueous solution. The optimum pH values vary with metal ion, and the optimum pH value is 5.80, 5.80, 5.80, 7.00, 5.80, and 11.00 respectively for lead, copper, zinc, cadmium, manganese, and mercury ion.

The higher the concentration of supporting electrolyte potassium nitrate solution is, the smaller the amount absorbed of metal ions is.

Equilibrium adsorption of metal ions by rice husk ash follows typical adsorption isotherms and fits both the Langmuir and Freundlich adsorption isotherms. The Langmuir adsorption model fits the results better than the Freundlich adsorption model.

**Key words :** Rice husk ash, Thermal decomposition, Hydrochloric acid, Pretreatment, Surface property, Pozzolanic activity, Cement, High-strength concrete,  $Ca(OH)_2$ , Hydration heat, Adsorption, Heavy metal, Model, Equilibrium isotherm, Environment.

Professor (Chairperson) Shuichi SUGITA