

明 細 書

発明の名称：加工されたもみ殻灰およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、加工されたもみ殻灰およびその製造方法に関する。

関連出願の相互参照

本出願は、2023年6月29日出願の日本特願2023-107013号の優先権を主張し、その全記載は、参照によってここに援用される。

背景技術

[0002] 近年、地球環境を守るために持続的に再生が可能な社会の実現が求められるようになってきている。そのための具体策の一つとして、バイオマスボイラやバイオマス発電など、化石燃料を使用しないバイオマス技術の普及が各地で進んでいる。そのような技術を使用する設備では、燃料としてもみ殻灰が多く使用されている。しかしながら、もみ殻は、燃焼できない成分（特にシリカ成分）を多く含んでおり、これらの設備では、燃焼されなかった成分を多く含む燃焼灰（もみ殻灰）の廃棄処理が問題となっている。

[0003] そこで、この問題を解決する方法の一つとして、例えば、シリカ成分を多く含むもみ殻灰をアルカリ水溶液（水酸化ナトリウム水溶液など、アルカリ金属塩を含有する水溶液）に溶解し、アルカリ金属成分を含有するケイ酸水溶液（以下、ケイ酸アルカリ水溶液という）を製造し、これを湿式法シリカの原料として再利用する試みが以前から行われている（例えば、特許文献1および特許文献2）。

[0004] ケイ酸アルカリ水溶液は、湿式法シリカの原料以外に、合成ゼオライトの原料、土建用地盤硬化剤、洗浄剤、繊維およびパルプなどに関する分野においても幅広く使用されている。

[0005] 特許文献1：特表2007-510613号公報（WO2005/044727）

特許文献2：特表2007-522069号公報（WO2005/0778

28)

特許文献1及び2の全記載は、ここに参照によって援用される。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかしながら、従来技術に基づきバイオマスボイラなどから排出されたもみ殻灰を使って、工業用としてケイ酸アルカリ水溶液を製造する場合に、本発明者らは、例えば次のような新たな問題があることを見出した。
- [0007] (1) もみ殻灰をアルカリ水溶液にそのまま投入した場合には、溶解時にもみ殻灰が溶媒を吸収して粘度が増加してしまい、スラリー化が困難になる。一方、スラリー化のために、水と一緒にもみ殻灰をアルカリ水溶液に投入した場合には、低濃度のケイ酸アルカリ水溶液しか製造できない。
- [0008] (2) もみ殻灰をアルカリ水溶液に投入した際、もみ殻灰が水溶液上に浮いてしまい、溶解効率、特に初期のアルカリ水溶液への沈み込み性が悪い。
- [0009] (3) もみ殻灰は見掛け密度が低く、重量に対して嵩高い。そのため、一度に輸送できるもみ殻灰の重量が少ない、つまり輸送効率が悪い。特に、ボイラ施設から溶解施設までの距離が長いほど輸送コストが上昇する。さらに、もみ殻灰は、嵩張るため、保管時の保管効率が悪く、保管のためのコストも上昇する。
- [0010] 本発明は上記問題に鑑みてなされたものであり、従来のもみ殻灰よりもケイ酸アルカリ水溶液の製造に適したもみ殻灰およびその製造方法の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

- [0011] 上記問題を解決するため、本発明者らは鋭意検討した。その結果、本発明者らは、もみ殻灰に圧密または粉碎する加工を加えてもみ殻灰の見掛け密度を高くすることにより、上記問題を解決できることを見出した。本発明は、
<1>に示すものであり、好ましくは<2>以降に示すものである。

<1>

乾燥状態での見掛け密度が400～800 g/Lであり、水分量が30質

量%以下であるもみ殻灰。

<2>

炭素含有量が0.1～8.0質量%であり、シリカ含有量が85～95質量%である、<1>に記載のもみ殻灰。

<3>

レーザ回折法で測定された体積平均粒子径D50が5.0～200 μ mである、<1>または<2>に記載のもみ殻灰。

<4>

乾燥状態での見掛け密度が350g/L以下である原料もみ殻灰を、乾燥状態での見掛け密度が400～800g/Lとなるように圧密または粉砕すること、および

任意で、原料もみ殻灰の水分量を30質量%以下の範囲で調整することを含む、もみ殻灰の製造方法。

<5>

前記圧密または粉砕を、体積平均粒子径D50が5.0～200 μ mとなるように行う、<4>に記載の製造方法。

<6>

前記圧密または粉砕を、ローラコンパクタを用いて 1.2×10^3 N/cm以上の線圧で実施する、<4>または<5>に記載の製造方法。

発明の効果

[0012] 本発明により、従来のもみ殻灰よりも、ケイ酸アルカリ水溶液の製造に適したもみ殻灰およびその製造方法を提供できる。本発明のもみ殻灰から製造されたケイ酸アルカリ水溶液は、湿式法シリカの原料のほか、珪砂由来の従来のケイ酸ナトリウム水溶液と同様の用途に使用できる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は、実施例で使用した原料もみ殻灰の写真および本発明の一実施例の加工されたもみ殻灰の写真である。

[図2]図2は、加工されていないもみ殻灰を水酸化ナトリウム水溶液に投入し

、沈み込みが終了して暫く経過した後の液面の様子を示す写真である。

[図3]図3は、もみ殻灰を水酸化ナトリウム水溶液に投入した後の、時間と SiO_2 濃度との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0014] <もみ殻灰>

本発明のもみ殻灰は、乾燥状態での見掛け密度が $400 \sim 800 \text{ g/L}$ であり、水分量が $30 \text{ 質量}\%$ 以下であるもみ殻灰である。

[0015] 通常、燃焼後の未加工のもみ殻灰の見掛け密度は、 350 g/L 以下、多くは 300 g/L 以下であり、本発明のもみ殻灰は、未加工のもみ殻灰よりも高い見掛け密度を有する。本発明のもみ殻灰は、適度に高い見掛け密度を有し、適度な重量を有することから、アルカリ水溶液への沈み込み性が改善し、さらに溶媒の吸い込みが少ない。未加工のもみ殻灰と比べて、より多くの量のもみ殻灰を容器に投入することができるため、 SiO_2 濃度を上げられる。また、水分量が $30 \text{ 質量}\%$ 以下であることで、本発明のもみ殻灰は、輸送に適した範囲の重量と適度な固形状態とを維持する。加えて、本発明のもみ殻灰は、適度に高い見掛け密度を有することから、嵩張らず、輸送効率および保管効率が改善される。その結果、本発明のもみ殻灰は、輸送効率、保管効率およびアルカリ水溶液への沈み込み性を改善し、より高濃度のスラリーが得られる。このように、本発明のもみ殻灰は、燃焼後の未加工のもみ殻灰よりも、ケイ酸アルカリ水溶液の製造に適したものである。

[0016] 本発明のもみ殻灰の見掛け密度は $400 \sim 800 \text{ g/L}$ である。見掛け密度は 400 g/L 以上であることにより、重量に対する嵩高さが適度に減少し、輸送効率、保管効率およびアルカリ水溶液への沈み込み性が改善し、高濃度スラリーが得られる。輸送効率、保管効率およびアルカリ水溶液への沈み込み性をより改善し、高濃度スラリーがより得やすい観点から、見掛け密度の範囲の下限は、 450 g/L 以上であることが好ましく、 500 g/L 以上であることがより好ましく、 550 g/L 以上であることがさらに好ましい。見掛け密度は 800 g/L 以下であることにより、もみ殻灰粒子間に

適度な空間ができ、アルカリ水溶液への沈み込み性が改善する。アルカリ水溶液への沈み込み性をより改善する観点から、見掛け密度の範囲の上限は、 750 g/L 以下であることが好ましく、 730 g/L 以下であることがより好ましく、 720 g/L 以下であることがさらに好ましい。

[0017] 見掛け密度は乾燥状態（概ね水分量 1.5 質量％未満）で測定する。燃焼後の未加工のもみ殻灰は通常、乾燥状態であり、そのままの状態で見掛け密度を測定することができる。乾燥状態にないもみ殻灰の見掛け密度は、充分な乾燥処理（例えば 125°C 、 6 時間）を行った後、測定することができる。

[0018] 本発明のもみ殻灰の水分量は 30 質量％以下である。水分量が 30 質量％以下であることで、本発明のもみ殻灰は、輸送に適した範囲の重量と適度な固形状態とを維持する。水分量は、 25 質量％以下、 20 質量％以下、 15 質量％以下、 10 質量％以下でもよい。本発明のもみ殻灰がある程度の水分量を含む場合、粉塵の飛散を抑制でき、梱包、輸送および開梱時のハンドリング性、さらにはもみ殻灰を水溶液に投入する際のハンドリング性がより改善する。加えて、本発明のもみ殻灰がある程度の水分量を含む場合、重量の適度な増加に起因して、もみ殻灰のアルカリ水溶液への沈み込み性がより改善する。水分量は、 0.1 質量％以上、 0.5 質量％以上、 0.7 質量％以上、 1.0 質量％以上でもよい。水分量は、もみ殻灰への水の追加および乾燥処理などの任意の処理により調整できる。本発明のもみ殻灰の水分量は、全く調整されなくてもよい、つまり水を全く追加しなくてもよい。

[0019] 本発明のもみ殻灰中のシリカ含有量および炭素含有量は、特に限定されないが、もみ殻灰はシリカ源として使用されるため、シリカ含有量は多いことが好ましく、不純物となる炭素の含有量は少ないことが好ましい。もみ殻灰中のシリカ含有量は、 85 質量％以上であればよく、 90 質量％以上であることが好ましい。シリカ含有量の上限は、稲の種類や育成地域、もみ殻灰の燃焼方法（ボイラ種類や燃焼条件など）によって異なるが、典型的には概ね 95 質量％以下である。もみ殻灰中のシリカ含有量は、例えば蛍光X線分析

装置またはICP発光分析装置で測定することができる。一方、本発明のもみ殻灰中の炭素含有量は、0.1～8.0質量%であることが好ましい。一般的な燃焼設備から排出されたもみ殻灰中の炭素含有量が概ね0.1質量%以上である。もみ殻灰中の炭素含有量は0.3質量%以上、0.5質量%以上または1.0質量%以上でもよい。もみ殻灰中の炭素含有量が8.0質量%以下であることで、もみ殻の不完全燃焼成分が低減し、もみ殻灰の品質（例えばシリカ成分の含有量）が向上する。もみ殻灰中の炭素含有量は6.0質量%以下、5.0質量%以下または4.0質量%以下であることが好ましい。もみ殻灰中の炭素含有量は、例えば炭素分析装置で測定することができる。

[0020] 本発明のもみ殻灰について、レーザ回折法による体積平均粒子径D50は5.0～200 μ mの範囲にあることが好ましい。体積平均粒子径D50が5.0～200 μ mである場合、見掛け密度が400～800g/Lの範囲に維持されやすくなる。さらに、体積平均粒子径D50が5.0 μ m以上である場合、過剰な粉塵の発生が抑制されてハンドリング性がより改善する。体積平均粒子径D50が5.0～200 μ mである場合、粒子間の空隙量が適切な範囲になり、もみ殻灰をアルカリ水溶液に投入した際、もみ殻灰は適度にアルカリ水溶液を吸収するようになる。その結果、適度な重量と相まって、もみ殻灰がアルカリ水溶液へ沈み込むのに要する時間が短縮され、沈み込み性がより改善される。粒度分布における1.0 μ m以下の微粒子の割合は可能な限り少ない方が好ましいため、体積平均粒子径D50は10～150 μ mであることが好ましく、15～100 μ mであることがより好ましく、20～80 μ mであることが特に好ましい。

[0021] 粒度分布測定は、市販のレーザ回折式粒度分布測定装置により行うことができる。具体的には、粒度分布測定は、試料を所定の濃度になるように水に分散させ、測定装置内の循環システム内に分散液を投入し、D50の数値が安定したときの値を測定値として採用する。もみ殻灰が、後述する圧密成型体として加工される場合、上記方法で測定した体積平均粒子径D50が5.

0～200 μm の範囲になるように圧密の条件を調整することが好ましい。

[0022] 本発明のもみ殻灰の形態は、粉体および成型体のどちらでもよく、成型体の形状も特に限定されない。本発明のもみ殻灰は、後述するように、圧密または粉砕によって加工されており、燃焼後の未加工のもみ殻灰との区別は、目視あるいは顕微鏡観察による外観、見掛け密度、もみ殻灰の粒子の形状および粒度分布に基づいて容易に可能である。例えば、外観について、本発明のもみ殻灰の粒子は、未加工のもみ殻灰より比較的粒度がそろっており、1.0 mmを超える粒子がほとんどない。本発明のもみ殻灰の見掛け密度は400 g/L以上であるが、未加工のもみ殻灰は350 g/L以下である。

[0023] 本発明のもみ殻灰は、バルク輸送であっても包装輸送であっても輸送効率の改善に寄与できる。本発明の加工されたもみ殻灰は見掛け密度が高いため、従来のもみ殻灰に比べて、例えば一度の輸送あたりより多くの量のもみ殻灰を積載することが可能である。加えて、本発明のもみ殻灰は、もみ殻灰を包装袋（紙袋、ポリエチレン袋、フレコン袋など）に入れて保管する場合に、保管量あたりの保管スペースを縮小することができる。加えて、本発明のもみ殻灰は、包装袋に梱包またはそれを開梱する際に粉塵の発生を抑制できるという利点も有する。

[0024] 本発明のもみ殻灰は、シリカ源として使用することができる。例えば、本発明のもみ殻灰は、単独でまたは珪砂と混合して、ケイ酸アルカリ水溶液の原料として使用できる。ケイ酸アルカリ水溶液は、公知の方法によって製造でき、例えば、もみ殻灰を水酸化ナトリウム水溶液に投入し、溶解することによって製造できる。溶解条件は特に限定されず、公知の溶解方法を使用できる。常圧下であれば、溶解は70℃以上で実施可能であり、オートクレーブなどの加圧容器内であれば、溶解は100℃以上で実施可能である。一般的に、アルカリ水溶液に溶解するもみ殻灰中のシリカ成分はその70～90質量％程度であるため、アルカリ水溶液に投入するもみ殻灰は、目標濃度を達成するシリカ量よりも多く仕込む必要がある。本発明のもみ殻灰は見掛け密度が高いため、従来のもみ殻灰と比較して、多くの量のもみ殻灰を容器に

仕込むことができる。また、本発明のもみ殻灰は、適度に高い見掛け密度を有するため、溶媒の吸収が少なく、スラリー化のために水を追加する必要はない。そのため、一度に製造できるケイ酸アルカリ水溶液の量を多くでき、或いは、高濃度のケイ酸アルカリ水溶液を製造出来るという利点がある。例えば、オートクレーブなどの加圧容器は一度密封すると原材料の追加投入は困難である。このように、一度に多量のシリカ源の投入が必要な場合に、従来のもみ殻灰に比べて多くの量を仕込める本発明のもみ殻灰はより効果を発揮する。

[0025] 加えて、本発明のもみ殻灰は、従来のもみ殻灰に比べて、高い見掛け密度を有し、適度な重量を有することから、アルカリ水溶液への沈み込み性が改善する。本発明のもみ殻灰を使用すれば、工業的プロセス時間を短縮することが可能であり、消費エネルギーを削減し、製造効率を改善することも可能である。

[0026] 本発明のもみ殻灰を原料として製造されたケイ酸アルカリ水溶液は、単独でまたは従来のケイ酸アルカリ水溶液（例えば珪砂を原料として製造されたもの）と混合して、湿式法シリカの原料として使用することができる。湿式法シリカは、BET比表面積が高く、ミクロ細孔～メソ細孔を有しているため、工業用ゴム、タイヤおよびシリコーンゴムなどの補強用の充填剤、紙用充填剤、塗料用の艶消し剤、歯磨き粉用などの研磨剤、ならびにフィルム用のアンチブロッキング剤など多岐にわたり広く利用されている。

[0027] <もみ殻灰の製造方法>

本発明のもみ殻灰の製造方法は、乾燥状態での見掛け密度が 350 g/L 以下である原料もみ殻灰を、乾燥状態での見掛け密度が $400\sim800\text{ g/L}$ となるように圧密または粉砕すること、および、任意で、原料もみ殻灰の水分量を $30\text{ 質量\%}$ 以下の範囲で調整することを含む。

[0028] 原料もみ殻灰は、もみ殻の燃焼によって排出された灰であれば特に限定されない。しかしながら、原料もみ殻灰は、 CO_2 排出など環境への負荷を抑制する観点から、例えば、熱回収や発電を目的とするバイオマスボイラやバイ

オマス発電など、バイオマス燃料を使用する燃焼設備から排出されたもみ殻の燃焼灰であることが好ましい。原料もみ殻灰の乾燥状態での見掛け密度は 350 g/L 以下である。本発明の製造方法では、原料もみ殻灰に圧密または粉碎による加工を施して見掛け密度を適切な範囲に調整する。原料もみ殻灰の見掛け密度の下限は、特に限定されないが、加工効率の観点から、 150 g/L 以上、 200 g/L 以上、 250 g/L 以上または 300 g/L 以上であることが好ましい。もみ殻を燃焼する設備は、特に限定されず、例えば通常使用されるボイラや燃焼炉でよい。

[0029] 原料もみ殻灰中のシリカ含有量および炭素含有量は、特に限定されないが、これらの含有量は本発明のもみ殻灰中のシリカ含有量および炭素含有量に反映されるため、シリカ含有量が多いことが好ましく、炭素の含有量は少ないことが好ましい。炭素の含有量が少ないことは、燃焼設備におけるバイオ燃料のエネルギー利用効率の改善にも寄与する。原料もみ殻灰中のシリカ含有量は、 $85\text{ 質量}\%$ 以上であればよく、 $90\text{ 質量}\%$ 以上であることが好ましい。シリカ含有量の上限は、稲の種類や育成地域、もみ殻灰の燃焼方法（ボイラ種類や燃焼条件など）によって異なるが、典型的には概ね $95\text{ 質量}\%$ 以下である。一方、原料もみ殻灰中の炭素含有量は、 $0.1\sim 8.0\text{ 質量}\%$ であることが好ましい。一般的な燃焼設備から排出されたもみ殻灰中の炭素含有量が概ね $0.1\text{ 質量}\%$ 以上である。高温燃焼によってもみ殻灰中の炭素含有量を $0.1\text{ 質量}\%$ 未満にすることも可能であるが、そのような場合、もみ殻灰中にクリストバライトなどのシリカの結晶成分が副生しやすく、もみ殻灰をシリカ源として使用する場合に望ましくない場合がある。例えば、もみ殻灰をシリカ源として使用してケイ酸アルカリ水溶液を製造する場合、シリカの結晶成分は溶媒に溶解せず、異物として残る可能性がある。原料もみ殻灰中の炭素含有量は $0.3\text{ 質量}\%$ 以上、 $0.5\text{ 質量}\%$ 以上または $1.0\text{ 質量}\%$ 以上でもよい。原料もみ殻灰中の炭素含有量が $8.0\text{ 質量}\%$ 以下であることで、原料もみ殻の不完全燃焼成分が低減し、原料もみ殻灰の品質（例えばシリカ成分の含有量）が向上する。原料もみ殻灰中の炭素含有量は $6.0\text{ 質$

量%以下、5.0質量%以下または4.0質量%以下であることが好ましい。

[0030] 本発明の製造方法では、原料もみ殻灰に圧密または粉碎の加工処理を実施して、その乾燥状態での見掛け密度を所望の範囲に増加させる。圧密は、原料もみ殻灰を押し固める処理をいい、粉碎は、原料もみ殻灰を砕く処理をいう。加工処理は、圧密および粉碎のどちらか1つでもよく、両方の処理を同時にまたは順番に実施してもよい。加工処理の種類や条件によっては、圧密か粉碎か区別できない場合もあり得、どちらかに区別する必要はない。

[0031] 圧密および粉碎の種類は特に限定されない。粉碎処理は、乾式でも湿式でもよい。乾式処理の場合、粉塵が発生しやすいが、前処理工程が不要で効率的に処理を行える。湿式処理の場合、スラリー化工程などの前処理が必要であるが、粉塵の発生を抑制できる。乾式粉碎処理は、例えば、ローラミル、高速回転ミル（ピンミル）、ジェットミル、ボールミル、ビーズミルなどの市販の乾式粉碎機を使用して実施できる。湿式粉碎処理は、例えば、インラインミキサー、ジェットミル、ボールミル、ビーズミルなどの市販の湿式粉碎機を使用して実施できる。粉碎によって、もみ殻灰中の植物由来の構造体を破壊し、粒子間の空隙を減少させることができ、これにより、もみ殻灰の見掛け密度を高くすることができる。圧密処理は、例えば、圧縮ローラやブリケットングローラを用いたローラコンパクタおよび打錠などの市販の造粒機を使用して実施できる。圧密によって、もみ殻灰を押し固め、粒子間の空隙を減少させることができ、これにより、粉塵の発生を抑制しながらもみ殻灰の見掛け密度を高くすることができる。圧密および粉碎の両方を実施した場合には、もみ殻灰中の植物由来の構造体を破壊しながら、かつ、もみ殻灰を押し固めることができるため、粉塵の発生を抑制しながらより高い見掛け密度が得やすい。

[0032] 圧密処理は、ローラコンパクタを用いて実施することが好ましく、 $1.2 \times 10^3 \text{ N/cm}$ 以上の線圧で実施することがより好ましい。線圧とは、ローラコンパクタのロールにかかる総圧（N）をロールの回転軸方向の幅（cm

)で除した値である。線圧が $1.2 \times 10^3 \text{ N/cm}$ 以上であることで、適度な見掛け密度が得られやすい。圧密時の線圧は、 $2.9 \times 10^3 \text{ N/cm}$ 以上または $4.7 \times 10^3 \text{ N/cm}$ 以上であることが好ましい。また、圧密時の線圧は、 $12.8 \times 10^3 \text{ N/cm}$ 以下であることが好ましく、 $11.7 \times 10^3 \text{ N/cm}$ 以下であることがより好ましい。

[0033] 本発明の製造方法において、必要に応じて、原料もみ殻灰の水分量を30質量%以下の範囲で調整してもよい。水分量をこの範囲で調整することで、最終生成物である本発明のもみ殻灰が、輸送に適した範囲の重量と適度な固形状態とを維持する。通常、燃焼後の未加工のもみ殻灰の水分量は1.0質量%程度である。水分量は、5.0質量%以上でも、10質量%以上でもよく、かつ25質量%以下でも、20質量%以下でもよい。水分量の調整は乾燥または水分の追加により実施できる。水分調整のタイミングは、圧密または粉砕の前でも後でもよい。水分の追加を圧密または粉砕の前に行う場合には、これらの加工処理中の粉塵発生の抑制にも寄与する。水分の追加を圧密または粉砕の前に行う場合には、水分の影響で原料もみ殻灰が装置内で固結しない範囲で、水分量を調整することが好ましい。水分の追加を圧密または粉砕の後に行う場合には、加工されたもみ殻灰の運搬や梱包の際の粉塵発生の抑制にも寄与する。水分の追加を圧密または粉砕の後に行う場合には、水分ともみ殻灰が均一になるように混合することが好ましい。また、最終生成物である本発明のもみ殻灰の水分量が30質量%以下であれば、水分調整は複数回行ってもよい。

実施例

[0034] 以下に、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。したがって、本発明の範囲は、以下に示す具体例に限定されるものではない。

[0035] <原料もみ殻灰>

実施例では、下記の原料もみ殻灰A～Cを使用した。もみ殻灰としての基

本物性を表 1 に示す。

- ・原料もみ殻灰 A：流動床タイプのバイオマスボイラから排出された灰。
- ・原料もみ殻灰 B：固定床タイプのバイオマスボイラから排出された灰。
- ・原料もみ殻灰 C：小型マッフル炉（型式：K D F S 1 0 0 G、デンケン社製）を用いてもみ殻を燃焼して作製した灰。具体的には、蓋および空気穴付きの 2 つのステンレス製匣鉢（3 0 0 × 3 0 0 × 1 1 5 mm）にそれぞれ 5 0 0 g のもみ殻を入れ、これらを 2 段重ねにし、5 0 0 °C で 2 時間、更に 7 0 0 °C で 2 時間焼成した。

[0036] [表1]

		原料もみ殻灰		
		A	B	C
水分	[質量%]	0.7	1.2	1.0
見掛け密度	[g/L]	300	180	151
かさ密度	[g/mL]	0.380	0.210	0.180
平均粒子径 (D50)	[μm]	220	277	338
水銀細孔容積	[cm ³ /g]	1.76	3.09	2.91
灰組成 [質量%]	炭素量	3.3	3.5	0.2
	SiO ₂	90.1	92.1	93.4
	K ₂ O	1.2	2.5	3.5
	CaO	0.4	0.5	0.7
	Al ₂ O ₃	0.2	0.0	0.0
	P ₂ O ₅	0.7	0.6	0.6
	その他	4.1	0.8	1.6

[0037] <もみ殻灰の分析方法>

●水分量（加熱減量）（質量%）

水分量は、J I S K 5 1 0 1 - 1 5 - 1（顔料試験法－加熱減量）に準じて、1 0 5 °C で 2 時間乾燥させた後の試料の質量減量値から求めた。

[0038] ●見掛け密度（g／L）

J I S K 5 1 0 1 - 1 2 - 1 : 2 0 0 4 (顔料試験法—見掛け密度又は見掛け比容—静置法)に基づき、専用測定器(目開き0.5mmのふるい、漏斗、容量30mLのシリンダ受器、受器台及び漏斗台)を用いた。篩の上から刷毛で試料(もみ殻灰)を漏斗に落とし、へらを用いて受器に山盛りに溜まった試料の山の部分を削り取り、その後、試料の質量を測定した。単位をg/Lとするもみ殻灰の見掛け密度を、その質量に基づいて次式によって算出した。

[0039] [数1]

$$\text{見掛け密度(g/L)} = \frac{\text{シリンダー試料質量(g)}}{30 \text{ (mL)}} \times 1000$$

[0040] ●かさ密度(g/mL)

J I S K 6 2 2 0 - 1 : 2 0 1 5 (ゴム用配合剤—有機薬品—試験方法—第1部:全般)の「7.8 かさ密度」の項に基づき、専用測定器具(一般鋼材を用いて作製した内径22.00±0.05mm、内部深さ100mmのシリンダ、および外径21.80±0.05mm、長さ115mm、質量190gで内部に空洞のあるピストン)を用いた。試料(もみ殻灰)を入れる前のシリンダにピストンを自然落下させて入れ、シリンダの上部に突出したピストンの高さを測定した。次いで、秤量した約1gの試料をシリンダに入れ、ピストンを5秒間かけて緩やかに落とし、木片でシリンダ側壁を軽くたたいてピストンをよくなじませ、シリンダの上部に突出したピストンの高さを測定した。シリンダ上部に突出したピストンの高さの変化とシリンダ内の底面積を用いて、単位をg/mLとするかさ密度を次式によって算出した。

[0041] [数2]

$$\text{かさ密度(g/mL)} = \frac{\text{シリンダー試料質量(g)}}{\text{ピストンの高さの変化(cm)} \times \text{シリンダー内底面積(cm}^2\text{)}}$$

[0042] ●体積平均粒子径(D50)

レーザ回折式粒度分布測定装置（型式：SYNC30、マイクロトラック・ベル社製）を用いて粒度分布を測定し、粒度分布における体積積算累積値が50%となる粒径の値をD50として求めた。

[0043] ●水銀圧入法による細孔容積（ cm^3/g ）（以下、「水銀細孔容積」）

水銀ポロシメータ（型式：PASCAL440、サーモクエスト社製）を用いて、圧力を100kPaから200MPaまで上昇させて細孔半径3.6～6,400nmの範囲の水銀細孔容積を測定した。

[0044] ●もみ殻灰中の炭素量（質量%）

前処理として105℃で2時間もみ殻灰を乾燥させた後、次の方法で炭素量の定量を行った。

炭素量は、酸素気流中燃焼－非分散赤外線吸収法による炭素分析装置（型式：CS744、LECOジャパン合同会社製）を用いて、温度1,350℃、酸素流入圧0.24MPa、測定時間50秒の条件で試料に加熱処理を行い、装置内の赤外線検出器（NDIR）でCOガスおよびCO₂ガスを定量することにより測定した。

[0045] ●もみ殻灰中の炭素以外の無機成分組成（質量%）

波長分散型蛍光エックス線分析装置（型式：ZSX Primus II、リガク社製）を用いて、まず炭素を除く元素について定性分析を行い、検出された無機不純物の種類を確認し、その後、検出された無機不純物の定量分析を行った。測定試料は、もみ殻灰をリング状の型に入れ、加圧成型を行って作製したものである。定量した無機成分組成（炭素を除く）について、装置付属の解析ソフトで酸化物換算して濃度（質量%）を求めた。

[0046] <比較例1（未加工）>

原料もみ殻灰Aに圧密および粉碎の加工を実施せず、そのまま後述の溶解試験（1）を行って、もみ殻灰をアルカリ水溶液に投入する際の粉塵の抑制、もみ殻灰の沈み込み、投入後の粘度について評価し、生成物であるケイ酸アルカリ水溶液の物性として、SiO₂濃度およびSiO₂／（Na₂O＋K₂O）モル比を求めた。

[0047] <実施例 1 (圧密)>

ローラコンパクタ（型式：FR125×40型、フロイント・ターボ社製）を用いて、ローラ回転数9rpm、線圧 $5.8 \times 10^3 \text{ N/cm}$ 、スクリー一回転数90rpmの条件で原料もみ殻灰Aを圧密して、加工されたもみ殻灰を得た。

[0048] 加工処理後、比較例1と同様に、もみ殻灰の物性を測定し、溶解試験（1）を行った。

[0049] <実施例 2 (乾式粉碎)>

ピン式高速粉碎機（型式：自由粉碎機M-2、奈良機械製作所製）を用いて、フィード量30kg/h、回転数7,600rpmの条件で原料もみ殻灰Aを粉碎して、加工されたもみ殻灰を得た。

加工処理後、比較例1と同様に、もみ殻灰の物性を測定し、溶解試験（1）を行った。

[0050] <実施例 3 (湿式粉碎)>

原料もみ殻灰A500gと水1,500gを混合して濃度25質量%のもみ殻灰スラリーを調製した。このスラリーの全量を、アルミナボール4,200g（直径10mm、メディア比重4.09g/cm³、約1L分）が入ったセラミックポット（容量3.6L）に入れて密封した。ポットミル回転台（型式：ANZ-100S、日陶科学社製）を用いて、回転数700rpmで3時間セラミックポットを回転させてもみ殻灰スラリーの湿式粉碎を行った。

[0051] 湿式粉碎後、目開き1mmの篩でアルミナボールとスラリーを分離した。容量3Lの吸引ろ過瓶に直径150mmの磁性ブフナー漏斗（ヌッチェ）を取り付け、ポリエステル製平織ろ布（目開き約50μm×400μm）を漏斗に設置して吸引ろ過器を作製し、吸引ろ過器を用いてスラリーに更に固液分離処理を行った。定温恒温乾燥機（型式：NDO-420、東京理化器械社製）を用いて、固液分離後の固形分に125℃で6時間の静置乾燥を行って、加工されたもみ殻灰を得た。

加工処理後、比較例 1 と同様に、もみ殻灰の物性を測定し、溶解試験（1）を行った。

[0052] ＜比較例 2（過剰な粉砕）＞

超音速ジェット粉砕機（型式：PJM-100NP、日本ニューマチック工業社製）を用いて、フィード量 2.7 kg/h 、粉砕圧力 0.55 MPa 、ノズル本数 4 本およびノズル径 3 mm の条件で原料もみ殻灰 A を粉砕して、加工されたもみ殻灰を得た。

加工処理後、比較例 1 と同様に、もみ殻灰の物性を測定し、溶解試験（1）を行った。

[0053] ＜実施例 4（粉砕および圧密）＞

ローラコンパクタ（型式：FR125×40型、フロイント・ターボ社製）を用いて、ローラ回転数 9 rpm 、線圧 $5.8 \times 10^3 \text{ N/cm}$ 、スクリー一回転数 90 rpm の条件で、比較例 2 と同じ方法で粉砕したもみ殻灰を圧密して、加工されたもみ殻灰を得た。

加工処理後、比較例 1 と同様に、もみ殻灰の物性を測定し、溶解試験（1）を行った。

[0054] ＜比較例 3（未加工）＞

原料もみ殻灰 B に圧密および粉砕の加工を実施せず、比較例 1 と同様に、そのままもみ殻灰の物性を測定し、溶解試験（1）を行った。

[0055] ＜比較例 4（未加工）＞

原料もみ殻灰 C に圧密および粉砕の加工を実施せず、比較例 1 と同様に、そのままもみ殻灰の物性を測定し、溶解試験（1）を行った。

[0056] ＜比較例 5（湿式粉砕）＞

原料もみ殻灰 B に実施例 3 と同様に加工処理（湿式粉砕および固液分離）を実施して、加工されたもみ殻灰を得た。

加工処理後、比較例 1 と同様に、もみ殻灰の物性を測定し、溶解試験（1）を行った。

[0057] ＜比較例 6（湿式粉砕）＞

原料もみ殻灰Cに実施例3と同様に加工処理（湿式粉碎および固液分離）を実施して、加工されたもみ殻灰を得た。

加工処理後、比較例1と同様に、もみ殻灰の物性を測定し、溶解試験（1）を行った。

[0058] <溶解試験（1）>

下記の溶解方法（1）の手順でアルカリ水溶液にもみ殻灰を溶解して、ケイ酸アルカリ水溶液を得た。このケイ酸アルカリ水溶液について、もみ殻灰をアルカリ水溶液に投入する際の粉塵の抑制、もみ殻灰の沈み込み、投入後の粘度について評価し、生成物であるケイ酸アルカリ水溶液の物性として、 SiO_2 濃度および $\text{SiO}_2 / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ モル比を求めた。

[0059] ●溶解方法（1）

溶解方法（1）は、ケイ酸アルカリ水溶液中の SiO_2 濃度が17～19質量%、上記モル比が3.00～3.40であるケイ酸アルカリ水溶液を調製することを目標とする。これらの値は、市販されているケイ酸アルカリ水溶液において標準的な値である。攪拌装置を備えた3Lステンレス製容器に、8.9質量%に調整した水酸化ナトリウム水溶液を1,310g投入し、90℃に加温した。続いて、攪拌を続けながらもみ殻灰410gを容器に投入し、容器に蓋をし、90℃を維持したまま6時間混合を続けた。その後、水溶液を室温まで冷却した。容量3Lの吸引ろ過瓶に直径150mmの磁性ブフナー漏斗（ヌッチェ）を取り付け、ろ紙（目開き1 μm 、規格5C、アドバンテック社製）を漏斗に設置して吸引ろ過器を作製し、吸引ろ過器を用いて水溶液中の未溶解残渣を取り除き、ケイ酸アルカリ水溶液を得た。

[0060] ●投入時の粉塵の抑制

上記溶解方法（1）において、もみ殻灰をアルカリ水溶液に投入する際に発生する粉塵の発生量を目視で評価した。粉塵の発生が少ないほど、作業環境の悪化を抑制できる。評価は、粉塵の発生が殆どなかった実施例1の場合の状態を5とし、最も粉塵が発生した比較例3の場合の状態を1として、5段階で行った。評価が4以上であれば、粉塵の発生量は容認できる範囲であ

り、結果において「GOOD」と表示し、3以下を「BAD」と表示した。

[0061] ●沈み込み速度

上記溶解方法（1）において、もみ殻灰の投入直後から液面のもみ殻灰（粉塵として飛散したもみ殻灰は除く）が全て濡れて沈み込むまでの時間（秒）を測定した。沈み込み時間が短いほど、もみ殻灰の溶解工程を含む製造プロセスの時間を短縮でき、生産性の改善に寄与する。結果において、沈み込み時間が60秒以下の場合を「GOOD」と表示し、60秒超の場合を「BAD」と表示した。

[0062] ●粘度

上記溶解方法（1）において、液面のもみ殻灰（粉塵として飛散したもみ殻灰は除く）が全て濡れて沈み込んだ直後の水溶液の一部（200 mL）をビーカーに取り出した。市販のB型粘度計（型式：TVB-10M、東機産業社製）を用いて、試料の粘度が50 mPa・s以下である場合、No. 20ロータを用いて、回転数60 rpmで1分間回転させた後の粘度を測定し、その他の試料の場合には、No. 21ロータを用いて、回転数3 rpmで1分間回転させた後の粘度を測定した。結果において、粘度が50 mPa・s以下の場合を「GOOD」と表示し、50 mPa・s超の場合を「BAD」と表示した。

[0063] ●ケイ酸アルカリ水溶液中のSiO₂濃度とモル比

目開き1 μmのメンブレンフィルタ付きシリンジを使用して、溶解方法（1）で得たケイ酸アルカリ水溶液試料を採取（約0.2 mL）し、採取した試料を純水で10,000倍（検量線用標準液：20質量ppm）に希釈した。高分解能ICP発光分光分析装置（型式：PS3520DDII、日立ハイテクサイエンス社製）を用いて、希釈した試料についてSiO₂、Na₂OおよびK₂Oの定量分析を行った。測定されたSiO₂、Na₂OおよびK₂O質量濃度をモル量に換算し、酸化ナトリウムおよび酸化カリウムの合計に対する二酸化ケイ素のモル比を求めた。具体的には、各成分のモル質量を60.08（SiO₂）、61.98（Na₂O）および94.19（K₂O）と

し、モル比を次式により計算した。

[0064] [数3]

$$\text{SiO}_2/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}) \text{ モル比} = \frac{\text{SiO}_2(\text{質量}\%)/60.08}{\text{Na}_2\text{O}(\text{質量}\%)/61.98 + \text{K}_2\text{O}(\text{質量}\%)/94.19}$$

[0065] 実施例 1 ～ 4 および比較例 1 ～ 2 のもみ殻灰の特性と溶解試験（１）の結果を表 2 に示す。

[0066] [表2]

原料もみ殻灰		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	C	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
もみ殻灰 の物性	加工方法	なし	圧密	粉碎	粉碎	粉染	通潮 粉碎	粉砕 圧密	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	粉砕	粉砕
	水分 [質量%]	0.7	0.7	0.8	0.8	0.3	0.5	0.6	1.2	1.0	1.0	0.8	1.2	1.2	1.0	0.8	1.2	1.2
	昇掛け密度 [g/L]	300	590	450	450	600	380	710	180	151	151	340	283	283	151	340	283	283
	かさ密度 [g/mL]	0.38	0.65	0.60	0.60	0.75	0.45	0.82	0.21	0.18	0.18	0.43	0.35	0.35	0.18	0.43	0.35	0.35
	粒子径(D50) [μm]	220	40	46	46	13	34	36	277	338	338	21	62	62	338	21	62	62
	水銀細孔 [cm ³ /g]	1.76	1.05	1.24	1.24	0.96	1.32	0.94	3.09	2.91	2.91	2.15	1.82	1.82	2.91	2.15	1.82	1.82
溶解試験（１） 評価結果	溶解方法	{1}	{1}	{1}	{1}	{1}	{1}	{1}	{1}	{1}	{1}	{1}	{1}	{1}	{1}	{1}	{1}	{1}
	粉塵抑制	3	5	4	4	4	2	4	1	1	1	3	2	2	1	3	2	2
	沈み込み性 [秒]	BAD	GOOD	GOOD	GOOD	GOOD	BAD	GOOD	BAD	BAD	BAD	BAD	BAD	BAD	BAD	BAD	BAD	BAD
	沈み込み性 [秒]	180	10	15	15	40	測定不能	44	測定不能	測定不能	測定不能	79	135	135	測定不能	79	135	135
	粘度 [mPa・s]	BAD	GOOD	GOOD	GOOD	GOOD	BAD	GOOD	GOOD	BAD	BAD	BAD	BAD	BAD	BAD	BAD	BAD	BAD
	結度 [mPa・s]	10,000<	3.0	10.8	10.8	11.8	13.4	11.5	測定不能	測定不能	測定不能	63.2	10,000<	10,000<	測定不能	63.2	10,000<	10,000<
SiO ₂ 濃度 [質量%]	沈み込み性 [秒]	BAD	GOOD	GOOD	GOOD	GOOD	GOOD	GOOD	BAD	BAD	BAD	BAD	BAD	BAD	BAD	BAD	BAD	BAD
	沈み込み性 [秒]	17.2	18.0	18.2	18.2	18.3	18.1	17.9	17.1	17.5	17.5	17.5	18.1	18.1	17.5	17.5	18.1	18.1
	モル比	3.04	3.22	3.28	3.28	3.27	3.24	3.22	3.03	3.05	3.05	3.06	3.22	3.22	3.05	3.06	3.22	3.22

[0067] <結果の説明：実施例 1 ～ 4、比較例 1 ～ 6>

・ もみ殻灰の特性について

図1は、原料もみ殻灰A、原料もみ殻灰Cおよび実施例1で得たもみ殻灰の写真である。図1からわかるように、植物由来の構造を有する粒子の有無、最大粒子の大きさおよび粒度の均一性等の情報に基づいて、もみ殻灰の加工の有無は容易に判別できる。

[0068] 比較例1のもみ殻灰の見掛け密度は300g/Lであるのに対し、圧密または粉碎の加工を行った実施例1～4のもみ殻灰の見掛け密度はいずれも大幅に上昇した。そのため、包装袋へのもみ殻灰の充填量が増すことで、輸送効率や保管効率の向上が大いに期待できる。もみ殻灰を過剰に粉碎しても、見掛け密度はそれほど上昇しないことが分かった（比較例2）。つまり、原料もみ殻灰が同じでも、もみ殻灰の加工条件の違いにより、得られるもみ殻灰の特性は異なるため、もみ殻灰の加工は適切な条件で実施する必要があることが分かった。特に、もみ殻灰を粉碎し、その後圧密することで、見掛け密度が大幅に上昇することが分かった（実施例4）。加えて、粒子径が同程度であっても見掛け密度の違いにより、評価が異なることが分かった（実施例4および比較例2の比較）。これは、見掛け密度が粒子間の空隙の状態も反映したパラメータであるためと考えられる。ケイ酸アルカリ水溶液の製造に適したもみ殻灰を提供するという観点では、その空隙の状態が重要な特徴であるため、本発明の課題の解決は粒子径のみでは判断できないといえる。

[0069] もみ殻の焼成方法が異なるもみ殻灰（比較例3および4）においても、見掛け密度が小さいことにより、比較例1と同様の結果が得られた。加えて、同じ加工を行っても原料もみ殻灰の違いにより、得られるもみ殻灰の特性は異なるため、もみ殻灰の加工は、原料もみ殻灰に応じた適切な条件で実施する必要があることが分かった（実施例3および比較例5～6の比較）。

[0070] ・ 溶解試験の評価について

実施例および比較例のいずれにおいても、目標のSiO₂濃度（17～19質量%）およびモル比（3.00～3.40）を有するケイ酸アルカリ水溶液を調製することができた。

[0071] 図2は、比較例1の溶解試験(1)において、原料もみ殻灰Aの水酸化ナトリウム水溶液への沈み込みが完了し、その後、数十秒間よく攪拌した後の水溶液の液面の様子を示す写真である。比較例1のもみ殻灰では、沈み込み時間が長く、高粘度な状態であった。比較例1では高粘度の状況が暫く続くため、溶解性は不十分であった。

[0072] これに対し、実施例1～4のもみ殻灰ではいずれも、粉塵発生が少なく、もみ殻灰の沈み込み時間が短く、低粘度であり、溶解性が優れていた。過剰に粉碎を行った比較例2の場合には、粉塵が発生しかつ沈み込み時間が長くなったが、更にもみ殻灰に圧密を実施することにより、粉塵発生を抑制できかつ沈み込み時間の短い適切なもみ殻灰が得られることが分かった。

[0073] 以上のとおり、見掛け密度が400～800 g/Lとなるようにもみ殻灰を適度に加工することで、ケイ酸アルカリ水溶液の製造に適したもみ殻灰を提供できることが分かった。

[0074] ＜実施例5＞

実施例1で得たもみ殻灰(見掛け密度: 590 g/L)を用いて、下記溶解方法(2)に従い、高濃度ケイ酸アルカリ水溶液の製造を試みた。高濃度ケイ酸アルカリ水溶液を製造することができれば、標準的な濃度のケイ酸アルカリ水溶液の製造効率を改善することができ、かつもみ殻灰のシリカ源としての用途がより広がる可能性がある。

[0075] ●溶解方法(2)

溶解方法(2)は、ケイ酸アルカリ水溶液中のSiO₂濃度が28～29質量%、上記モル比が3.00～3.40であるケイ酸アルカリ水溶液を調製することを目標とする。攪拌装置を備えた3Lステンレス製容器に、17.0質量%に調整した水酸化ナトリウム水溶液を1,080 g投入し、90℃に加温した。続いて、攪拌を続けながらもみ殻灰649 gを容器に投入し、容器に蓋をし、90℃を維持したまま6時間混合を続けた。その後、水溶液を室温まで冷却した。容量3Lの吸引ろ過瓶に直径150 mmの磁性ブフナー漏斗(ヌッチェ)を取り付け、ろ紙(目開き1 μm、規格5C、アドバン

テック社製)を漏斗に設置して吸引ろ過器を作製し、吸引ろ過器を用いて水溶液中の未溶解残渣を取り除き、ケイ酸アルカリ水溶液を得た。

[0076] ＜比較例 7＞

実施例 5 の比較として、比較例 1 のもみ殻灰（見掛け密度：300 g/L）を使用して実施例 5 と同様に、溶解方法（2）に従い、高濃度ケイ酸アルカリ水溶液の製造を試みた。しかしながら、もみ殻灰の全量が水酸化ナトリウム水溶液に沈み込まず、攪拌機への負荷が増大したため、溶解作業を中断した。結果的に、比較例 1 のもみ殻灰では、溶解方法（2）に従った溶解は実現できなかった。

[0077] ＜結果の説明と考察 1＞

実施例 1 で得たもみ殻灰を溶解方法（1）と溶解方法（2）でそれぞれ水酸化ナトリウム水溶液に溶解したときの、投入してからの時間と SiO_2 濃度との関係を表 3 および図 3（a）に示す。実施例 1 のもみ殻灰（見掛け密度：590 g/L）を使用すると、 SiO_2 濃度が 28～29 質量%の高濃度のケイ酸アルカリ水溶液を製造することが可能であった。もみ殻灰の溶解のために要する熱エネルギーおよび時間は溶解方法（1）および（2）で互いに殆ど同じであることから、この結果は、本発明のもみ殻灰を使用することで、同じ熱エネルギーでより多くのもみ殻灰をアルカリ水溶液に溶解することができることを示す。

[0078] [表3]

時間 (H)		0.5	1.0	2.0	4.0	6.0
SiO_2 濃度 [質量%]	溶解方法 (1)	10.9	14.0	15.5	16.6	17.7
	溶解方法 (2)	17.4	22.4	24.8	26.6	28.4

[0079] ＜実施例 6＞

実施例 1 で得たもみ殻灰（見掛け密度：590 g/L）を用いて、下記溶解方法（3）に従い、加圧溶解による高濃度ケイ酸アルカリ水溶液の製造を試みた。加圧溶解を適用できれば、実施例 5 と比べて、高濃度ケイ酸アルカリ水溶液の製造時間をさらに短縮することができる。なお、未加工のもみ殻

灰（原料もみ殻灰 A～C）では、見掛け密度が低いため、圧力容器内に必要量のもみ殻灰を仕込むことすらできなかった。

[0080] ●溶解方法（3）

溶解方法（3）は、溶解方法（2）と同じ品質のケイ酸アルカリ水溶液を、溶解方法（2）よりも短時間で得るための方法である。攪拌装置を備えた 1 L の圧力容器（オートクレーブ）に、17.0 質量％に調整した水酸化ナトリウム水溶液 450 g ともみ殻灰 270 g とを、攪拌を行いながら投入し、容器に蓋をし、150℃および 0.47 MPa の加圧条件下で溶解を行った。加圧条件下での溶解の場合、容器が密封されており、途中でのサンプリングができないため、加圧時間をそれぞれ 0.5、1、2、3 時間に設定した複数回の実験を実施した。溶解終了後は圧力を開放し、水溶液を室温まで冷却した。冷却後、容量 3 L の吸引ろ過瓶に直径 150 mm の磁性ブフナー漏斗（ヌッチェ）を取り付け、ろ紙（目開き 1 μm、規格 5 C、アドバンテック社製）を漏斗に設置して吸引ろ過器を作製し、吸引ろ過器を用いて水溶液中の未溶解残渣を取り除き、ケイ酸アルカリ水溶液を得た。

[0081] 実施例 1 で得たもみ殻灰を溶解方法（2）と溶解方法（3）でそれぞれ水酸化ナトリウム水溶液に溶解したときの、投入してからの時間と SiO₂ 濃度との関係を表 4 および図 3（b）に示す。実施例 1 のもみ殻灰（見掛け密度：590 g/L）を加圧条件下でアルカリ水溶液に溶解した場合、溶解方法（2）よりも短時間で高濃度のケイ酸アルカリ水溶液を製造することができた。具体的には、SiO₂ 濃度が 28～29 質量％の高濃度ケイ酸アルカリ水溶液を製造するのに要する時間は、溶解方法（2）では 6 時間であったのに対し、溶解方法（3）では 2 時間であった。

[0082] [表4]

時間 (H)		0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	6.0
SiO ₂ 濃度 [質量％]	溶解方法 (2)	17.4	22.4	24.8	—	26.6	28.4
	溶解方法 (3)	20.3	26.1	28.9	29.6	—	—

[0083] <参考例：湿式法シリカの製造例>

本発明のもみ殻灰を用いて製造したケイ酸アルカリ水溶液が、珪砂由来の従来のケイ酸ナトリウム水溶液と同等の性能を示すか否か確認を行った。具体的には、ゴムタイヤ用の湿式法シリカ（含水ケイ酸）を製造し、シリカ特性およびゴム性能を評価した。湿式法シリカの製造、シリカ特性の評価およびゴム性能の評価は、国際公開第2020/031523号の実施例1と同じ方法で実施した。当該国際公開および本明細書それぞれの説明において評価機器の違いがある場合には、本明細書に記載の評価機器を用いて、当該国際公開に記載の条件に準じて評価を行ったことを意味する。

[0084] 参考例のケイ酸アルカリ水溶液は、240Lの攪拌付き容器を用いて、材料の所量を60倍にした以外は実施例5と同じ方法で、高濃度ケイ酸アルカリ水溶液を製造し、これを水で希釈して SiO_2 濃度12.44質量%、 Na_2O 濃度3.74質量%、 K_2O 濃度0.41質量%、 $\text{SiO}_2 / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ モル比3.20に調整することにより製造した。

[0085] 比較用のケイ酸ナトリウム水溶液は、珪砂から製造された市販のケイ酸ナトリウムカレット（中モルグレード、 Na_2O ：24.51質量%、 SiO_2 ：75.44質量%、純度99.5質量%以上、トクヤマ社製）を温水に溶解し、さらに水で希釈して SiO_2 濃度12.44質量%、 Na_2O 濃度4.01質量%、 $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ モル比3.20に調整することにより製造した。

[0086] その後、これらのケイ酸アルカリ水溶液をそれぞれ使用して湿式法シリカを製造した。湿式法シリカの物性を表5に示す。加えて、それらの湿式法シリカをそれぞれ使用してゴム配合物を製造した。ゴム性能の評価を表6に示す。

[0087]

[表5]

湿式法シリカの物性		珪砂由来	本発明の もみ殻灰由来
含水率	%	4.0	3.6
pH(4% Susp.)		6.0	6.2
電気伝導度	μS/cm	41	45
BET比表面積	m ² /g	316	314
水銀細孔容積 高压側Vol [V _{HP-Hg}] r=3.6~100nm	cm ³ /g	1.69	1.62
水銀細孔容積 中圧側Vol r=100~1,000nm	cm ³ /g	0.48	0.52
超音波ホモジナイザー 10分間分散後の粒子径	D50 μm	0.19	0.19
	D90 μm	2.97	3.08
水銀細孔容積 低圧側Vol r=1.6~62μm (r=1,600~62,000nm)	cm ³ /g	0.34	0.30
	ヒステリシス cm ³ /g	0.11	0.12
CTAB比表面積	m ² /g	274	270
粒子硬度	cN	18	19
ふるい残分	%	80	82

[0088]

[表6]

				珪砂由来	本発明の もみ殻灰由来
配合物調整法1	粉塵濃度	mg/m ³	A:1.5未満	1.1 A	1.3 A
			B:1.5-3.0		
			C:3.0-4.5		
			D:4.5以上		
	分散性評価	X値	A:8.5以上	8.6 A	8.8 A
			B:8.0-8.5		
			C:7.5-8.0		
			D:7.5未満		
	引裂強さ	指数	A:115以上	120 A	117 A
			B:105-115		
			C:95-105		
			D:95未満		
	耐摩耗	指数	A:120以上	128 A	129 A
			B:110-120		
			C:90-110		
			D:90未満		
配合物調整法2	分散性評価	X値	A:8.0以上	8 A	8.2 A
			B:7.5-8.0		
			C:7.0-7.5		
			D:7.0未満		
	引裂強さ	指数	A:110以上	116 A	111 A
			B:105-110		
			C:95-105		
			D:95未満		
	耐摩耗	指数	A:130以上	157 A	152 A
			B:110-130		
			C:90-110		
			D:90未満		

[0089] 表5の結果より、本発明のもみ殻灰を使用して製造したケイ酸アルカリ水溶液でも、珪砂由来のケイ酸ナトリウム水溶液と同等の物性を有する湿式法シリカを製造できることが分かった。さらに、表6の結果より、本発明のもみ殻灰を原料に製造された湿式法シリカは、珪砂を原料に製造された湿式法シリカと同等のゴム物性をゴム配合物に付与することが分かった。

[0090] 以上の説明のとおり、本発明のもみ殻灰は、適度に高い見掛け密度を有することから、次のような効果が期待できる。

(1) 未加工のもみ殻灰に比べて、多くの量のもみ殻灰を容器に投入することができるため、高濃度のスラリーを得られる。

(2) 未加工のもみ殻灰に比べて、アルカリ水溶液への沈み込み性が改善し、溶媒の吸い込みが少ないため、スラリーの製造に要する時間およびエネルギーを低減でき、ケイ酸アルカリ水溶液の生産性が改善する。

(3) 未加工のもみ殻灰に比べて、嵩張らず、一度の輸送でより多くの量のもみ殻灰を運ぶことができかつ限られた空間により多い量のもみ殻灰を保管することができるため、輸送効率および保管効率が改善する。

(4) 未加工のもみ殻灰に比べて粉塵が発生しにくく、梱包や開梱時のハンドリング性が優れているため、もみ殻灰を扱う作業環境を改善できる。

(5) 本発明のもみ殻灰は、廃棄物を再利用したものでありながら、それを原料として製造したケイ酸アルカリ水溶液の性能は、珪砂由来のケイ酸ナトリウム水溶液と同等の性能を示す。本発明のもみ殻灰は、珪砂の代替品となり得かつ環境に配慮した材料であるといえる。

産業上の利用可能性

[0091] 本発明の加工されたもみ殻灰は、ケイ酸アルカリ水溶液の製造に加えて、それ以外の用途においても、シリカ源として使用できる。

請求の範囲

- [請求項1] 乾燥状態での見掛け密度が400～800 g/Lであり、水分量が30質量%以下であるもみ殻灰。
- [請求項2] 炭素含有量が0.1～8.0質量%であり、シリカ含有量が85～95質量%である、請求項1に記載のもみ殻灰。
- [請求項3] レーザ回折法で測定された体積平均粒子径D50が5.0～200 μ mである、請求項1または2に記載のもみ殻灰。
- [請求項4] 乾燥状態での見掛け密度が350 g/L以下である原料もみ殻灰を、乾燥状態での見掛け密度が400～800 g/Lとなるように圧密または粉砕すること、および
任意で、原料もみ殻灰の水分量を30質量%以下の範囲で調整することを含む、もみ殻灰の製造方法。
- [請求項5] 前記圧密または粉砕を、体積平均粒子径D50が5.0～200 μ mとなるように行う、請求項4に記載の製造方法。
- [請求項6] 前記圧密または粉砕を、ローラコンパクタを用いて1.2×10³ N/cm以上の線圧で実施する、請求項4または5に記載の製造方法。