## 廃棄物処理等科学研究費補助金 総合研究報告書概要版

・研究課題名・研究番号=Si-O系燃焼灰の高付加価値・再資源化技術の開発に関する研究

·国庫補助金清算所要額(円)=35,957,000

·研究期間(西暦)=2004-2006

·代表研究者名=近藤勝義(大阪大学)

·共同研究者=荻沼秀樹(大阪大学), 梅田純子(大阪大学), 住田雅樹(元.東京大学), 都筑律 子(元.東京大学)

・研究目的=石炭灰や籾殻灰などの Si-O 系燃焼灰の高付加価値・再利用技術を開発する.こ こでは各燃焼灰の主成分が SiO2 であることに着目し, 最軽量金属であるマグネシウム(Mg)と 灰中の SiO<sub>2</sub>との低温固相反応を利用した Mq<sub>2</sub>Si 合成プロセスを構築し、それらの微粒子を Mq 合金中に分散することで高強度・超軽量素材の創製を可能とする、工業用素原料としての燃焼 灰の新たな再資源化技術の実用化を目指す.他方,農業廃棄物である籾殻には多量のシリカ (SiO<sub>2</sub>)が含有されていることに着目し、それを高純度でかつ反応活性な非晶質構造で安価に抽 出するプロセス開発を行い、籾殻由来高純度シリカの再利用マテリアルフローを構築する(図1). その際、籾殻中のアルカリ金属不純物の溶出・排出法や炭水化物の加水分解プロセスを確立す るとともに、反応性向上の点から燃焼灰のナノスケール微粒化と反応活性なアモルファス(非晶 質)化のための燃焼条件の最適化を行う.また連続式粉体圧延加工法を用いて Mg 合金の高強 度化に向けた結晶粒および Mg2S 粒子の微細化・均質化を目指す. 平成 16 年度においては, 籾殻燃焼灰を用いた Mg2Si 化合物の固相合成の検証, およびそれを用いたマグネシウム基複 合材料の試作と特性評価を行う. また Mg2Si 粒子の低温合成に有効な非晶質燃焼灰の生成条 件の確立について実験的検討および反応解析を行う. 平成 17 年度においては, 燃焼合成プロ セスの実用化を念頭においた高効率・スケールアップ化技術の開発を目標に、燃焼灰を混合し たマグネシウム合金の高強度化に向けた連続式微細粒化塑性加工法の開発と、加水分解法を 利用した籾殻からの高純度 SiO2 の生成およびその特性解析, ならびに貯蔵可能なエネルギー 回収の検証を行う. 平成 18 年度においては, 籾殻焼成灰の高純度化技術の実用化を念頭にお いた,酸処理洗浄プロセスの低コスト化を目的に,使用環境・条件の制約や廃液処理・水洗処理 等の付帯設備などを必要とする「硫酸・塩酸」に代わり、プロセスのトータルコスト削減を可能と する「脱強酸洗浄処理技術」の構築を目指す.またその際の籾殻燃焼挙動を解析し,高純度 SiO2 の非晶質化条件の最適化を行う. さらにタイで採取した数種類の籾殻を用いて, 現地(タイ 王立チュラロンコン大学)にて上記の新たな酸処理技術を利用した高純度シリカを試作し,特性 調査を行うことで日本国産籾殻のみならず、東南アジア諸国での農業廃棄物に対する本開発プ

ロセスの適合性を検証する.他方,上記の高純度・非晶質 SiO<sub>2</sub>を利用した Mg<sub>2</sub>Si 超微粒子分散 マグネシウム (Mg) 合金の試作および特性評価を実施し,籾殻由来の高純度 SiO<sub>2</sub> 焼成灰の工 業用素原料としての利活用法を検証する.



図 1. 籾殻由来の焼成灰の高付加価値・再資源化のためのマテリアルフロー

・研究方法=(1)籾殻バイオマス発電所(タイ王国)での籾殻燃焼灰の採取および特性評価: タ イ王国・コンケーン県ロイエット籾殻発電所を訪問し, 籾殻の保管, 燃焼条件など操業状況の細 部を見学・聴取するとともに, 籾殻燃焼灰サンプルの入手を行い, 灰中の含有成分に関する定 量分析や X 線回折による構造解析などの特性評価を行う. それらの結果に基づき, 発電所での 実操業過程で排出される籾殻燃焼灰の再資源化を実現するための課題を抽出する.

(2)酸洗浄・熱処理条件の最適化による籾殻燃焼灰の非晶質化および高純度化: タイ産および日本産籾殻を対象に焼成灰の高純度化を行うと共に, Mg との反応活性(=より低温での反応合成)を促進させる目的から籾殻の熱処理(燃焼)条件の最適化により, 籾殻灰における SiO<sub>2</sub>の高純度化に必要なプロセス条件を抽出する.

(3)高純度・籾殻焼成灰を用いた Mg<sub>2</sub>Si の低温合成条件の確立: 酸処理の有無および熱処理 温度の異なる籾殻焼成灰サンプルを汎用 Mg 合金 AZ31(公称組成;Mg-3Al-1Zn/mass%, 粒子 径;0.5~2mm)粉末と混合し, 圧粉成形・押出加工によって得られた Mg 合金素材について X 線 回折を行うことで AZ31 粉末中の Mg 成分と籾殻灰中の SiO<sub>2</sub> 成分との反応による Mg<sub>2</sub>Si の固 相合成を検証する.

(4) 反復式塑性加工プロセスを利用した Mg<sub>2</sub>Si 粒子のナノスケール微細化および Mg<sub>2</sub>Si 粒子分 散マグネシウム基複合材料の創製と組織構造調査: 高純度・非晶質籾殻焼成灰を用いて Mg<sub>2</sub>Si の低温合成を実証するとともに、本反応合成プロセスにより Mg<sub>2</sub>Si/MgO 複合粒子を Mg 合金素地中に均一分散することを試みる.

(5) Mg<sub>2</sub>Si 超微粒子分散マグネシウム基複合材料の力学特性の評価: 上記(4)で作製した Mg<sub>2</sub>Si/MgO 複合粒子が分散する Mg 基複合材料の硬度および引張強度特性を評価する. (6)硫酸洗浄法を利用した籾殻からの非晶質 SiO<sub>2</sub>製造プロセスの開発: 籾殻中の炭水化物を 溶出・除去すべく,硫酸水溶液中での籾殻洗浄による加水分解法を検討する.併せてエネルギ 一回収の観点から籾殻をバイオエタノールの製造プロセスに適用し,排出される残渣を利用した 高純度非晶質 SiO<sub>2</sub>燃焼灰粒子の生成について実験的に検証する.

(7)バイオマス高純度非晶質 SiO<sub>2</sub> 燃焼灰粒子の特性解析: 上記(6)で得られた焼成灰について, XRF 定量分析・XRD 構造解析・FT-IR による赤外線放射率測定・SEM による幾何学的構造 解析を行う.

(8)有機酸洗浄処理を利用した安全・安心・安価な籾殻由来 SiO<sub>2</sub>の高純度化プロセスの開発: 塩酸や硫酸と同様にセルロースやヘミセルロースなどの炭水化物を加水分解でき,かつアルカ リ金属不純物を溶解・溶出ではなく、キレート反応によって籾殻系外に排出する有機酸(カルボ ン酸)による新たな酸洗浄プロセスを提案・実証する.具体的には、クエン酸・リンゴ酸・シュウ酸 などを用いて籾殻の洗浄処理を行う.その際,有機酸溶液の濃度および温度をパラメータとし、 また表面反応性を評価すべく籾殻を事前に微細粉砕した試料を準備し,酸洗浄処理を施した籾 殻について示差熱量分析(DTA)による発熱挙動を解析することで各パラメータの最適化を試み る.さらに、加水分解挙動を調査すべく熱分析ガスクロマトグラフ質量分析装置を用いて 400°C および 600°Cでの生成物質を解析し、有機酸洗浄処理による加水分解の進行状況を調査する. また走査型電子顕微鏡(SEM)により得られた籾殻由来の SiO<sub>2</sub> 粒子の幾何学的構造を調査す ると共に、水銀圧入法による細孔分布測定を実施する.

(9)高純度 SiO<sub>2</sub>焼成灰を用いた Mg<sub>2</sub>Si 超微粒子分散 Mg 合金の試作と特性評価: 上記の有 機酸洗浄処理プロセスを経由した籾殻由来の高純度アモルファス SiO<sub>2</sub> 粒子と Mg 合金粉末 (AZ31)を出発原料とし, 両粉末間での酸化還元反応(Mg+SiO<sub>2</sub>→Mg<sub>2</sub>Si+MgO)を利用して素 地中に Mg<sub>2</sub>Si/MgO 複合粒子を分散させたマグネシウム基複合材を試作し, その特性を評価す る. 特に, 更なる高強度化を実現すべく, Roll-Compaction プロセスによる等方向的強加工を施 した微細結晶粒 AZ31 合金粉末を用いる.

(10)東南アジア域の籾殻を用いた本プロセスの適用性に関する FS 検討: 上記(8)項の安 全・安心・安価な籾殻の再資源化プロセスをタイ産籾殻に適用し, 有機酸洗浄処理によるアルカ リ金属不純物の除去効果の検証とその後の燃焼過程での発熱量の測定, および焼成灰の成分 分析を共同研究機関であるタイ王立チュラロンコン大学と現地にて実施する.

・結果と考察=(1)前処理(硫酸洗浄)・熱処理条件の最適化による籾殻の非晶質化および高純度化: タイ産籾殻を原料とし,これを 600℃および 1000℃大気燃焼した際の焼成灰の外観写 真を<u>図2</u>に示す. 燃焼前の硫酸洗浄処理の有・無の影響と,発電所で排出された籾殻燃焼灰を 示す. 硫酸洗浄処理時の残留炭素量は 0.05%であり,酸処理を行わない場合(C; 0.19%)と比 較して約 1/4 以下に減少している. XRF 定量分析結果も含め,強酸処理により籾殻中のアルカ リ不純物と炭水化物を溶出することで燃焼後の籾殻灰中の残留炭素を顕著に削減できることを 確認した. 600℃燃焼して得られた籾殻灰において,酸処理を行うことで大部分が白色を呈して いるが,未処理の籾殻を用いた場合は薄灰色を呈している. 一方,1000℃で燃焼した結果,酸 処理・籾殻の場合は薄いピンクホワイトを呈した粒子径 0.5~1mm 程度の粒状粒子となった. 酸 処理を行わない場合には 600℃燃焼灰よりも濃い灰色を呈しており, 部分的には黒色部も観察 された.



図 2. タイ産籾殻および燃焼籾殻灰の外観写真(酸処理の有無の比較)

このような黒色化に関しては 600℃での燃焼過程で完全に分解・除去されなかったセルロース がさらに高温下で燃焼・分解する際、含有カーボンが上記の K-SiOっとの溶融部に取り込まれ、 それによって炭化した黒色部分が表面に観察されたと考えられる.なお,酸処理を行った場合の 結果と異なり、未酸処理時の灰の形状・寸法は投入した籾殻とほぼ同等の棒状である、これは 酸処理によって籾殻灰が高純度化することでSiO2の脆性によって燃焼過程で粉砕が進行したと 考えられる. またそれぞれの焼成灰を X 線回折による構造解析を行なった結果, 硫酸洗浄処理 時には 1000℃まで加熱しても非晶質(アモルファス)SiO₂で構成されているが, 未処理籾殻を用 いた場合には, 同温度での焼成灰は結晶化(クリストバライト)ピークが検出された. これは上記 の通り、未処理の籾殻に残存したセルロースやヘミセルロースなどの炭水化物が燃焼・分解す る過程での発熱反応によって固相転移(固体状態での熱力学的相転移)により非晶質 SiO。が 石英やクリストバライト(Cristobalite)などの結晶性 SiO2に構造変化したと考えられる. また炭素 系化合物に関しては前述の通り、溶融SiO2に取り込まれたカーボンが反応して生成したSi-O-C 系化合物と推察される.次に, 籾殻由来の SiO2 燃焼灰と Mg 合金粉末との固相反応による Mg₂Si/MgO 複合粒子の合成を検証すべく、2種類の籾殻灰(酸処理+500℃, 700℃燃焼)と市 販の結晶性 SiO₂粉末を準備し, AZ31 汎用 Mg 粉末に対してそれぞれ 20mass%添加・混合し た粉体を圧粉固化し, 放電プラズマ焼結装置により 600℃で加熱・加圧することで Mg2Si 合成を 試みた. 各試料の X 線回折結果を<u>図3</u>に示す. いずれの籾殻焼成灰においても MgとSiO₂との 固相反応により Mg<sub>2</sub>Si および MgO の生成が確認され, 投入した Mg 粉末が完全に消費された ことから残留カーボンを 0.1%程度含む籾殻灰であっても活性な非晶質構造を有することで Mg との固相反応(=Mg<sub>2</sub>Siの合成)が可能である.



(2)硫酸洗浄法を利用した籾殻からの非晶質 SiO2 製造プロセスの開発: 上述の通り, 籾殻中 のアルカリ不純物成分を溶出した後,適正な温度域で大気焼成することで高純度・非晶質 SiO。 を生成できることから、バイオエタノールの精製プロセスの一つである濃硫酸加水分解+発酵プ ロセスを用いて籾殻からのエネルギー回収と高純度 SiO2の併産といった農業廃棄物の完全再 資源化に関する基礎検討を行った.月島機械㈱の協力を得てバイオエタノール精製小型装置を 用い,70%濃硫酸での加水分解後,2段階発酵工程(五炭糖C5,六炭糖C6)で排出された籾殻 カスケード(残渣)を大気焼成した. XRF による定量分析の結果, SiO₂含有量は 99.4~99.6%と 高純度であり、また XRD 解析の結果、1000℃までの焼成においては非晶質構造を有すること を確認した. また籾殻 1 トン換算時に約 158Litter のエタノール(効率;72%)が精製できることも 検証した. 以上の結果より現行のバイオエタノール製造工程において籾殻を投入原料としてエネ ルギーの回生と工業用資源としての高純度アモルファス SiO2の併産の可能性を明らかにした. (3) 脱強酸処理を目指した有機酸洗浄による籾殻由来 SiO<sub>2</sub> 焼成灰の高純度化: 籾殻焼成灰 の高純度・非晶質化によって、金属材料やゴム、コンクリート等の補強材や坩堝用原料、繊維強 化材などの工業用素原料や、主に流動性改善を目的とした食品・薬品添加剤など、高付加価値 資源としての利活用が期待される. 前年度の研究では, 硫酸や塩酸, 硝酸等の「強無機酸」によ る籾殻からのアルカリ金属不純物の溶出とセルロース・ヘミセルロース等の炭水化物の加水分 解を行った.しかしながら,前項で記載の通り,設備費や洗浄工程費,廃液処理費の増加による 付加的コストアップや,塩素・硫黄等の不純物混入による適用製品の制約などの問題が生じる. そこで、平成18年度においては、「安全・安心・安価な酸処理プロセスの構築」を目指し、強無機 酸洗浄に代わる有効な酸として有機酸(カルボン酸 R-COOH)を用いた洗浄処理条件を確立す る. 具体的には, クエン酸( $C_6H_8O_7$ )・リンゴ酸( $C_4H_6O_5$ )・シュウ酸( $C_2H_2O_4$ )を用い, アルカリ不 純物の除去と炭水化物の加水分解・脱水反応を検証した.なお.ここでカルボン酸を選定した理

由として、酸による加水分解効果に加えて、籾殻内部に水溶液が浸透した際に不純物として含 まれているアルカリ金属—カリウム(K)、カルシウム(Ca)、ナトリウム(Na)など—が水溶液中で イオン化した状態において、これらの金属イオンと有機酸のカルボキシル基(-COOH)との反応 (キレート)によって金属錯体を形成することで前記のアルカリ不純物を籾殻から系外に排出・除 去可能と考えた。先ず、水温 60°Cに保持した 500mL の各酸溶液(5%濃度)に籾殻 20g を浸漬 し、大気乾燥後に DTA 分析を行った。DTA 曲線および 350°C付近で観察される吸熱量を**図4**に 示す. なお、比較として硫酸および塩酸を用いた場合の結果も併せて示す。クエン酸およびリン ゴ酸を用いた場合でも、従来の強酸と同様に吸熱反応が確認された。また(b)の吸熱量を比較し た結果、有機酸における値はさらに増大しており、これはカルボキシル基によるキレート性に起 因する結果と考えられる。すなわち、上述のように炭水化物中に取り込まれたアルカリ金属成分 は炭素(C)のチェーン構造にリンクした状態で存在し、これらとカルボキシル基が反応することで 炭水化物の加水分解がより進行し易くなること、さらにはカルボキシル基そのものが籾殻中に残 存するために炭水化物の加水分解に寄与することにより、強酸に比べて吸熱量が増大したと考 えられる。またクエン酸洗浄処理籾殻に関する熱分解ガスクロマトグラフ質量分析結果の一例を **図5**に示す.



図 4. 強無機酸および有機酸により洗浄処理した籾殻の DTA 曲線および吸熱量



これに見るように硫酸や塩酸と同様にレボグルコサンとフルフラールのピークが検出されており、 セルロース・ヘミセルロースの加水分解が進行したことが確認された.以上の結果より、カルボン 酸水溶液を用いた籾殻の洗浄処理によって炭水化物の加水分解と、アルカリ金属不純物の排 出・除去が可能であることを明らかとした.一方、本プロセスの実用化を考えた場合、酸洗浄処 理工程において浴槽内の酸溶液濃度と温度が有効な管理パラメータとなる.そこで、クエン酸水 溶液(水温 60°C)を用いた場合において濃度を 1,3,5,30%とした場合の酸洗浄・水洗・大気乾燥 後の籾殻の DTA 結果を<u>図6</u>に、クエン酸およびシュウ酸水溶液(濃度 20%)の水温を 20,50,80°Cとした場合の結果を<u>図7</u>にそれぞれ示す.濃度に関しては、僅か 1%であっても籾殻 原料では観察されなかった吸熱挙動が確認されていることから低濃度クエン酸による加水分解 効果は明らかである.ただし、吸熱量は濃度の増加と共に増大しており、5%以上ではほぼ一定 値を示すことから加水分解を安定化させるには 5%濃度以上が必要となる.



併せて各籾殻を800℃にて大気焼成した試料についてXRF分析を行ったところ、SiO<sub>2</sub>純度は濃度に依存することなく99.0~99.1%といった高純度化を達成できることを確認した.水温に関しては、いずれの酸処理溶液においても温度が増大するに伴って吸熱量は増加しており、各条件で酸洗浄処理した籾殻を焼成した試料のXRF 定量分析結果においてSiO<sub>2</sub>純度も50℃;99.14%、80℃;99.3%と向上することから、酸処理水溶液の温度上昇に伴い炭水化物の加水分解が進行したといえる.さらに、キレートによるアルカリ金属除去効果に関して、上記のXRF 定量分析結果よりK<sub>2</sub>O, CaO, Na<sub>2</sub>O の含有量を比較すると、<u>表1</u>に示すように酸溶液温度の上昇に連れてアルカリ金属成分の含有量は減少している.例えば、溶液温度80℃においては20℃での結果と比較すると約1/2~1/4 に激減しており、高温溶液中でのカルボキシル基によるアルカリ金属錯体の形成能が増大しているといえる.

	原料	,	ウエン酸処理	E	シュウ酸処理			
溶液温度	未処理	常温	50°C	80°C	常温	50°C	80°C	
酸濃度		5%	5%	5%	5%	5%	5%	
酸処理		通常	通常	通常	通常	通常	通常	
水洗		水洗	水洗	水洗	水洗	水洗	水洗	
SiO <sub>2</sub>	94.58	99.01	99.14	99.30	98.79	98.88	99.25	
$AI_2O_3$	0.00	0.00	0.03	0.00	0.01	0.01	0.01	
MgO	0.31	0.16	0.08	0.06	0.09	0.06	0.05	
Na <sub>2</sub> O	0.11	0.20	0.06	0.09	0.05	0.07	0.00	
$P_2O_5$	0.41	0.33	0.29	0.27	0.29	0.30	0.19	
S	0.11	0.05	0.03	0.01	0.04	0.05	0.07	
K <sub>2</sub> O	3.69	0.16	0.12	0.04	0.11	0.11	0.05	
CaO	0.56	0.28	0.16	0.13	0.52	0.42	0.31	
MnO	0.08	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.04	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01	
BaO	0.04	0.02	0.03	0.03	0.02	0.03	0.00	
С	0.60	0.10	0.10	0.09	0.17	0.18	0.19	

表 1. 有機酸洗浄処理を施した籾殻燃焼灰の定量分析結果

(4)高純度 SiO<sub>2</sub>焼成灰を用いた Mg<sub>2</sub>Si 超微粒子分散 Mg 合金の試作と特性評価: 昨年度の 研究成果として, SiO<sub>2</sub> 焼成灰はマグネシウム合金の補強材原料としての利用価値があることを 明らかにした. これは素地を構成する Mg と SiO<sub>2</sub> 灰との固相反応により Mg<sub>2</sub>Si/MgO 複合粒子 が生成し, それらが素地中に均一分散することで Mg 合金の高強度化に寄与する. そこで,上述 した非晶質構造を有する高純度の籾殻燃焼 SiO<sub>2</sub>粒子も同様に Mg 合金の補強材としての利活 用が考えられることから, Mg<sub>2</sub>Si 合成ならびにその分散化による Mg 合金の力学特性に及ぼす 影響を調査した. 先ず, Mg 合金粉末 AZ31(Mg-3%Al-1%Zn)と籾殻燃焼 SiO<sub>2</sub>粒子との還元・ 酸化反応による Mg<sub>2</sub>Si 合成の可否を確認した. その結果を**図8**に示す. なお,比較としてSi 粒子 および事前に合成した Mg<sub>2</sub>Si 粒子を添加材として用いた場合の結果も併せて記す. 籾殻由来の SiO<sub>2</sub>粒子を用いた場合には,基本となる固相合成による Mg<sub>2</sub>Si の回折ピークは検出された. ま た同時に生じる酸化反応による MgO 合成も確認される. したがって, Mg 合金において籾殻燃 焼 SiO<sub>2</sub>粒子を補強材として用いた場合であっても Mg<sub>2</sub>Si/MgO 複合粒子の固相合成が可能であ る. なお、これまでの研究において、一般の結晶 性 SiO<sub>2</sub> 粒子を用いた場合において、同様の 反応を進行させるには520~560℃程度での 長時間(~1hr)加熱が不可欠であったが、本 研究では400℃程度の低温度域での短時間 加熱により固相反応が進行した.これは SiO<sub>2</sub> が非晶質構造といった反応活性な特性 を有することと、後述するように平均細孔径 93nm の連結多孔質構造による比表面積の 増加によって Mg 合金素地との反応領域が 増大したことが主要因と考えられる.



図 8. 籾殻由来 SiO<sub>2</sub>燃焼灰とAZ31-Mg 合金粉末からの Mg<sub>2</sub>Si 固相合成

(3)東南アジア域の籾殻を用いた本プロセスの適用性に関する FS 検討. 前述の通り,タイで採取した籾殻を用いて,クエン酸洗浄処理によるアルカリ金属不純物の除去効果と焼成後の籾殻 灰の SiO<sub>2</sub> 高純度化,ならびに燃焼過程での発熱量の解析を行うことでタイ国産籾殻の利活用の可能性を検討した. これまでと同様,濃度 5%のクエン酸水溶液(80°C)500mL に籾殻 20g を 30min.浸漬・攪拌した後,大気中 100°Cでの乾燥処理を施した試料を用い,小型マッフル炉内で 500°C×5min.⇒800°C×5min.の2段階焼成(大気雰囲気)を実施した. 得られた籾殻燃焼灰に 関する XRF 定量分析結果を**表2**に示す.

	Raw	Rice husk ashes (after acid treatment and burning)									
	materials	Area A	Area B	Area C	Area D	Area E	Area F	Area G			
SiO <sub>2</sub>	92.50	99.03	99.22	99.27	99.24	99.09	99.28	99.17			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	0.01	0.03	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01			
MgO	0.33	0.14	0.08	0.06	0.09	0.06	0.05	0.07			
Na <sub>2</sub> O	0.13	0.09	0.06	0.09	0.05	0.07	0.00	0.03			
$P_2O_5$	0.43	0.21	0.29	0.27	0.29	0.30	0.19	0.22			
S	0.11	0.06	0.03	0.01	0.04	0.05	0.07	0.04			
K <sub>2</sub> O	3.22	0.16	0.12	0.04	0.11	0.11	0.05	0.06			
CaO	0.56	0.28	0.16	0.13	0.52	0.42	0.31	0.28			
MnO	0.08	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.04	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01			
BaO	0.04	0.02	0.03	0.03	0.02	0.03	0.00	0.01			
C	0.72	0.10	0.10	0.09	0.17	0.18	0.19	0.10			

表 2. 各種タイ産籾殻燃焼灰の XRF 定量分析結果および炭素含有量

同表に示すように、A~Gの7箇所で採取した籾殻ならびにエリアAで採取した未処理籾殻を用いた場合の焼成後の定量分析結果においては、いずれの籾殻も適切なクエン酸洗浄処理を施

すことで SiO<sub>2</sub>純度は 99%以上の高純度化を達成した. また未処理籾殻と比較してもわかるよう に, アルカリ金属(K, Ca, Na)の含有量が減少しており, 目的とするキレートによるこれら不純物 成分の除去がタイ産籾殻においても有効といえる.

・結論=平成16年度研究においては、高付加価値製品としてのSi-O系廃材(特に焼成灰)の再 資源化技術を開発することを目的に,最軽量工業用金属材料であるマグネシウム合金と組合せ 固相反応により籾殻由来の SiO2焼成灰からマグネシウムシリサイド Mg2Si を直接合成するプロ セスを確立した. 実用化技術として成立させるために本プロセスをより低温で実現すべく, 籾殻 灰の高純度化・非晶質化のための酸処理および熱処理条件の最適化を行い, X 線回折等の構 造解析によってそれらの有効性を実証した.また燃焼前にセルロースの分解・除去を行った結果, 発電所と同等の燃焼条件において籾殻灰中の残留カーボン量を約 0.05%にまで削減すること に成功した. また高純度化によって燃焼過程における不可避的な発熱反応を抑制することで, よ り反応活性な非晶質化(アモルファス構造)SiO2が生成できることを明らかとした.結晶構造およ び残留カーボン量の異なる籾殻灰を用いて市販の AZ31 マグネシウム合金粉末に添加し, 400℃程度の比較的低温域での加熱・加圧により Mg2Si の合成挙動を解析した. その結果, 酸 処理を行った高純度・非晶質 SiO2 籾殻灰を用いることで目的とする完全 Mg2Si 合成に成功した. AZ31 マグネシウム合金中に Mg<sub>2</sub>Si 粒子を分散した結果, 例えば 4.1mass%添加時において引 張強さ283MPa, 破断伸び 13.5%の高強度化を確認した. また Mg2Si 粒子の更なる微細粒化を 目的に、籾殻灰とマグネシウム粉末との混合体に対して反復式塑性加エプロセスを適用したと ころ, 200~500 ナノメートル程度の Mg2Si 超微細粒子が素地内部に分散した複合材料を創製す ることに成功した. 平成 17 年度研究においては, 農業廃棄物である籾殻を焼成した際の Si-O 系廃棄物の再資源化技術の構築ならびにその実用化を念頭においた高効率・スケールアップ 化技術の開発を目的に、燃焼灰を混合したマグネシウム合金の高強度化に向けた連続式微細 粒化塑性加工法の開発と,加水分解法を利用した籾殻からの高純度 SiO2の生成およびその特 性解析,ならびに貯蔵可能なエネルギー回収の検証を行なった.硫酸水溶液中への籾殻の浸 漬による加水分解法といった比較的簡便な硫酸洗浄処理において, 濃度·浸漬時間等のパラメ 一タを適正化することで籾殻残渣を燃焼して得られる灰粒子は SiO2;99.5%以上の高純度化を 達成し、同時に非晶質化構造が実現できることを明らかにした.民間企業での大型装置を用い た本製法のスケールアップ化の可能性を検討した結果、大量の硫酸洗浄処理を施した場合でも 有機物成分およびアルカリ金属を効果的に溶出・除去でき, 高純度・非晶質 SiO2燃焼灰が生成 できることを実証した. さらに. 濃硫酸による加水分解プロセスを基調としたバイオエタノール生 成工程に籾殻を投入した結果、発酵過程で排出される残渣カスケードを大気焼成して得られる 燃焼灰は純度 99.5%以上の非晶質 SiO₂であった. また籾殻から理論効率約 75%でバイオエタ ノールを生成・回収できることを検証した. 平成 18 年度研究においては, 世界的にも豊富な農業 廃棄物である籾殻由来の高純度・非晶質シリカ粒子の製造プロセスの実用化に向けた要素技 術を構築すべく、籾殻の高純度化に不可欠な従来の強酸(硫酸・塩酸・硝酸など)に代わって、 使用環境の制約や後処理の付帯設備の不要などを実現できる「安全・安心・安価」な有機酸を

用いた洗浄処理技術の開発とその最適処理条件の抽出を行った. クエン酸・リンゴ酸・シュウ酸 などの有機酸水溶液を用いた籾殻の洗浄処理においても、硫酸や塩酸の場合と同様に炭水化 物の加水分解・脱水反応の進行を確認した。これによりセルロースやヘミセルロースがそれぞれ グルコースやキシランといった単体構造に変化し、内部に存在するアルカリ金属不純物が後述 するキレートされ易くなったと考えられる. またカルボキシル基のキレートによる籾殻中のアルカ リ金属不純物の錯体形成によってこれらの不純物は系外に排出できる. その結果, 焼成後の籾 殻灰に含まれるアルカリ金属成分は激減し、それに伴う残留炭素量も減少してSiO₂純度の向上 が確認された、有機酸洗浄処理工程の実用化を考えた場合、パラメータとなる溶液濃度および 温度が及ぼす SiO₂純度への影響に関して濃度を5%以上,および液温を50℃以上に管理する ことで99%以上のSiO2純度を有する籾殻由来の燃焼灰を生成することが可能である。また植物 由来の高純度アモルファスSiO₂粒子とAZ31マグネシウム合金粉末を400℃付近で固相反応さ せた結果,目的とする Mg<sub>2</sub>Si/MgO 複合粒子が形成された.それらの微粒子の均一分散による AZ31 複合材料の力学特性の向上を確認した. さらに, タイ産籾殻に対して有機酸洗浄処理を 行った結果,日本産籾殻と同様に炭水化物の加水分解が確認され,また 99%を超える SiO₂の 高純度化を実証した.この結果より世界の米どころである東南アジア地域での農業廃棄物であ る籾殻や稲藁からの高純度アモルファス SiO<sub>2</sub> 粒子の回収とその工業用素原料としての再資源 化の可能性が示唆された.

## 英語概要

·研究課題名=「High-performance recycle and reuse process of wasted Si-O ashes」

・研究代表者名及び所属=Katsuyoshi Kondoh (Osaka University), Hideki Oginuma (Osaka University), Junko Umeda (Osaka University).

• 要旨(200 語以内) = High-performance recycle and reuse process of industrial and agricultural wasted ashes has been developed to produce high-purity amorphous silica and magnesium composites via solid-state synthesis of magnesium silicide (Mg<sub>2</sub>Si). By employing the pre-treatment to wash and sink rice husks in acid water and burning them at suitable temperature in air, high-purity amorphous silica (SiO<sub>2</sub>) particles were obtained. It was clarified that such silica materials coming from rice husks were available to reuse as industrial raw powders such as reinforcements of metals and concrete materials for construction. From an industrial point of view, the cascades of rice husks via bio-ethanol process based on  $H_2SO_4$  acid treatment and burned in air were also useful to produce high-purity silica with amorphous structures. Furthermore, the citric acid washing treatment on rice husks was employed instead of  $H_2SO_4$  because it was environmentally benign and economically valuable to remove alkali impurities of rice husks. Washing treatment parameters of the concentration and temperature of alkanoic acid water were optimized by Differential thermal analyzer (DTA) and gas chromatograph analyzer. The hydrolysis

reaction of organics such as cellulose or hemi-cellulose accompanied with the formation of Levoglucosan or Furfural was observed. Amorphous SiO<sub>2</sub> content of ashes was more than 99% when burning the husks via citric acid washing treatment.

・キーワード(5語以内)=rice husk, high purity silica, acid washing treatment, magnesium alloy, Mg<sub>2</sub>Si.