

## 循環型社会形成推進科学研究費補助金 総合研究報告書概要版

・研究課題名 = 安全・安価なハイブリッド式バイオマス利活用技術による農作物非食部のエネルギー・再資源化と産地での完全消費・循環システムの基盤構築に関する研究

・研究番号 = K1914, K2052, K2187

・国庫補助金精算所要額 (円) = 68,993,000

・研究期間 (西暦) = 2007~2010

・代表研究者名 = 近藤 勝義 (大阪大学)

・共同研究者名 = 梅田 純子 (大阪大学・接合科学研究所), Tachai Luangvaranunt (タイ王立チュラロンコン大学), 梅田 高照 (タイ王立チュラロンコン大学)

・研究目的 = 本研究では、農作物非食部である籾殻や類似成分を有する稲藁を対象に、それらのエネルギー・再資源化と回収地での完全消費・循環システムの基盤構築を目指す。具体的には、籾殻・稲藁等の農業廃棄物を対象に、約 20%のシリカ成分と残部の炭水化物を余すことなく再資源化するハイブリッド式バイオマス利活用技術を開発し、北陸・東北地域にて本技術を用いた資源・エネルギー循環型農業とシリカの地場産品利用に関する実証実験を行う。主たる検討課題は下記の通りである。

①人体・環境に無負荷な有機酸洗浄を利用した有機物の加水分解挙動の解析と分解条件の抽出

②焼成時の廃熱回収と高純度・非晶質シリカ残渣の抽出を両立できるハイブリッド式バイオマス利活用装置の開発

③上記②のシステムを利用した農作物非食部の産地でのエネルギー・高付加価値資源化と完全消費に関する実証実験。大型処理装置(クエン酸洗浄処理～大気燃焼)を用いた籾殻由来シリカの高純度化とその安定化処理条件の検証と、籾殻の固形燃料化および排出される燃焼灰の可溶性シリカ肥料としての農地還元の可能性を検討する。

・研究方法 = 籾殻焼成灰の高純度化に向けた安価・省エネ型焼成装置の開発を目的に、下記の課題を遂行することで籾殻焼成灰中の残留炭素量；0.1%以下，金属元素不純物の総含有量；0.1%以下，SiO<sub>2</sub>含有量；99%以上を達成し，経済性に優れた籾殻由来シ

リカと熱エネルギーの併産プロセスの構築を目指す。

- ①有機酸洗浄による籾殻中のセルロースの加水分解挙動の解明
- ②SiO<sub>2</sub> 純度 99%以上の籾殻焼成灰抽出のための酸洗浄処理および焼成条件の適正化
- ③安価・省エネ型焼成装置（浴槽分離型大型酸洗浄プロセス）の開発
- ④2段階ロータリーキルン式自己燃焼炉を用いた高純度籾殻灰の作製と廃熱回収実験
- ⑤酸洗浄処理技術のスケールアップ化に向けた加水分解の均一化条件の抽出
- ⑥クエン酸洗浄処理費の低コスト化（再利用回数の検討）
- ⑦不純物元素含有量に及ぼす水質の影響（水洗処理工程を対象に）
- ⑧残留炭素量の低減に向けた第1次焼成過程での空気供給量の適正化
- ⑨2段階中型焼成装置の設計・試作および性能実証
- ⑩強化材料としての籾殻由来シリカの特性評価

上記の基礎的検討結果に基づき、最終年度においては、実用化を目指した籾殻由来シリカの高純度化に要するクエン酸洗浄処理条件（濃度・温度）の最適化と、シリカの安全性確保の観点からの焼成温度の適正化（非晶質シリカの抽出温度の選定）を行う。それらの結果に基づき、スケールアップ化を目指した大型装置での適正条件の有効性に関する検証を実施する。また、籾殻のエネルギー資源（燃料利用）とシリカの再資源化（肥料利用）について、固形燃料としての適用の可能性を実証する。

- ⑪高純度・安定化に必要なクエン酸洗浄処理条件（濃度・温度）の抽出
- ⑫シリカの安全性確保の観点からの籾殻の焼成温度の適正化
- ⑬大型装置（クエン酸洗浄～大気燃焼）で作製した籾殻シリカの性能評価
- ⑭圧縮固化装置を利用した籾殻の固形燃料化と燃焼灰の品質調査（安全性・可溶性に関する分析調査）

## ・結果と考察

### 1. 酸洗浄処理技術のスケールアップ化に向けた加水分解の均一化条件の抽出

目的：籾殻燃焼灰におけるシリカ成分の高純度化を考えた場合、原料籾殻に含まれる金属不純物元素と、セルロース系有機成分の熱分解時に残留する炭素の両者を低減することが不可欠である。これまでの研究成果として、クエン酸などのカルボン酸水溶液を用いた籾殻の酸洗浄処理過程においてセルロースやヘミセルロースの加水分解の進行によって有機成分の熱分解を安定化できると同時に、カルボキシル基によるキレート反応を用いた金属不純物元素、特に Na, K, Ca などのアルカリ金属の錯体形成および抽出が可能であることを明らかにした。そこで、処理量の増加、すなわち装置のスケールアップ化における加水分解の不均一反応を解消すべく、酸洗浄条件（特にクエン酸水溶液濃度）がセルロース系有機成分の加水分解能に及ぼす影響を示差熱量分析（DTA）および熱分解ガスクロマトグラフ質量分析（GCMS）によって定量的に調査・解析し、水溶液濃度の適正化を検討する。

実験結果：籾殻は土壌からの水分や栄養分を稲わら（茎）を經由して吸い上げ、玄米に供給すると同時に、米を保護する役割も有する。ゆえに、図 1-1(a)の CT-X 線分析結果に示すように表皮部分には、硬質なシリカ成分を 20%程度と多量に含むことで風雨や外的要因からの攻撃を防いでいる。また(b)の赤外分光分析結果（赤外九州スペクトル）に見るように、籾殻表皮部には  $1051\text{cm}^{-1}$  (Si-O-Si 伸縮振動)のピークが大きく検出されており、シリカ成分が多いことを示唆しており、他方、内部にはシリカ成分に相当するピークに加えて  $2920\text{cm}^{-1}$  付近、 $2850\text{cm}^{-1}$  付近(-CH<sub>2</sub> 伸縮振動)の吸収が認められ有機物の存在が確認されており、表皮部に比べて内部ではセルロース系有機物の含有比率が高いといえる。一方、図 1-2 に見るように籾殻内部には 3次元の連結多孔質構造を有しており、これが上述した水分や栄養分の供給経路に相当する。このような多孔質でかつ非晶質（アモルファス）構造を有するシリカを高純度で抽出することが本研究の主要課題の一つである。ところで、昨年度の研究成果として、クエン酸水溶液あるいは硫酸水溶液を用いた籾殻の酸洗浄処理において、有機成分の加水分解に起因する籾殻中のセルロースの分子構造変化が生じることを熱分解クロマトグラムで検出されるフルフラールとレボグルコサンのピーク強度比から確認した。そこで、今回の実験では酸洗浄処理する際のクエン酸水溶液の濃度を変化させた際、酸洗浄処理後の籾殻の熱分解ガスクロマトグラムを採取し、クエン酸添加による籾殻中のセルロースの分子構造変化の挙動を確認した。得られた熱分解ガスクロマトグラムを図 1-3 に示す。矢印で示したピークで確認されるフルフラールおよびレボグルコサンの検出量と試料量との比をヘミセルロースおよびセルロースのそれぞれの分子構造変化の定量的評価指標とし、これらの値とクエン酸濃度との関係を図 1-4 に示す。これまでにクエン酸を含まない（0%濃度）水による洗浄処理を常温で実施した場合、GCMS 分析結果においてフルフラールやレボグルコサンのピークは一切検出されず、セルロース系有機成分の加水分解は水による洗浄では進行しないことを確認している。しかしながら、今回 5°Cの温水を用いた洗浄処理により同図に示すクエン酸水溶液と比較すると検出量は少ないものの、いずれのピークも検出されており加水分解の進行を示唆している。他方、クエン酸濃度への依存性に関して、フルフラールの検出量は 3%以上の範囲では顕著な増加は見られず、他方、レボグルコサンでは濃度の増加と共に検出量も増大しており、言い換えると、セルロースの加水分解は今回の実験条件下では濃度に強く依存して進行するといえる。ただし、熱分解性の点においてヘミセルロースの安定性が高いことを考慮すると、フルフラールの検出量がクエン酸濃度に対して強い依存性を示さず、ほぼ一定となったことから 3%以上の濃度ではヘミセルロースの加水分解を安定的に進行できると考える。よって、後述する濃度 5%、液温 50°Cは以降の本実験におけるクエン酸水溶液の基本条件とする。

次に、異なる濃度を有するクエン酸水溶液を用いた酸洗浄処理を行った籾殻の燃焼試料に関する XRF による元素分析結果を表 1-1 に示す。まず、クエン酸を含まない 50°C 温水（0%）を用いた場合、キレート効果が得られないことから籾殻に含まれるカリウ

ム K, カルシウム Ca, マグネシウム Mg など肥料由来の金属不純物の除去は困難である。同時に、それら金属不純物元素と  $\text{SiO}_2$  との共晶反応による残留炭素 (C) の取り込みにより炭素含有量は 0.12% と高い値を示しており、その結果、シリカ  $\text{SiO}_2$  純度は 97% 程度である。これに対して 1% 程度の希釈クエン酸洗浄を施すことで上記の金属不純物量は 1/3~1/20 程度にまで減少し、残留 C 量も約 1/2 となった。特に、カリウム K の含有量に関しては、僅か 1% 濃度のクエン酸水溶液を利用することで著しく減少し、カルシウム Ca についても濃度の増加と共に徐々に減少している。このようにクエン酸濃度を増大することでカルボキシル基のキレート反応による不純物除去効果が促進し、例えば、7% 濃度のクエン酸水溶液を用いた場合には、籾殻燃焼試料中のシリカ純度は最大で 99.6% に達した。この純度レベルは、昨年度に実施した無機強酸である硫酸水溶液 (濃度 5%, 液温 50°C) を用いた際の酸洗浄処理で得られた籾殻燃焼試料中のシリカ成分と同等以上の高い純度である。一方、水温に関しても温度上昇に伴って各不純物含有量は減少しており、同一条件下での硫酸洗浄との比較においても同等の高純度化効果が確認された。以上の結果よりクエン酸洗浄処理に関する基本条件として、クエン酸水溶液濃度 ; 5%, 水温 ; 50°C と設定し、以降の実験においては本条件を用いた。なお、不純物元素のなかでリン (P) の含有量はクエン酸濃度に無関係であり、言い換えるとキレート反応による抽出・除去は困難であり、今後、アルカリとの化合物形成プロセスなどにより系外への排出・除去する方法を確立する必要がある。

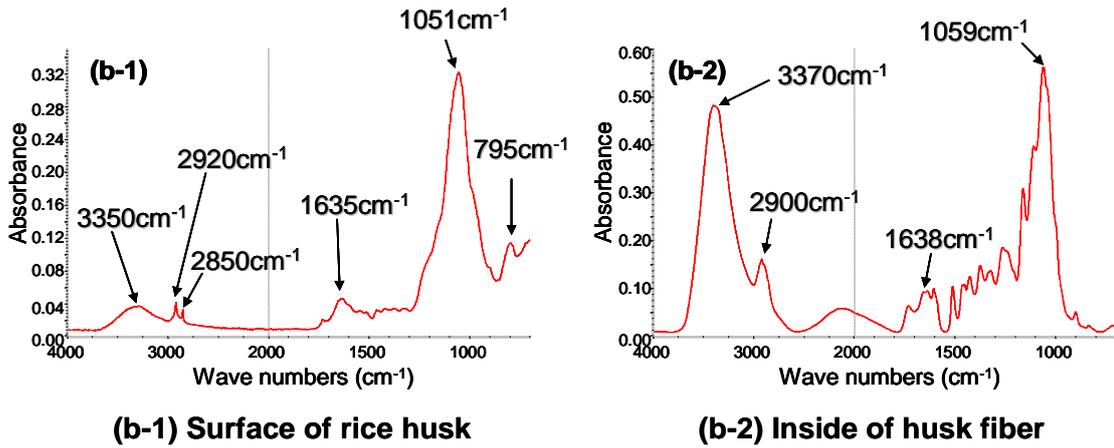
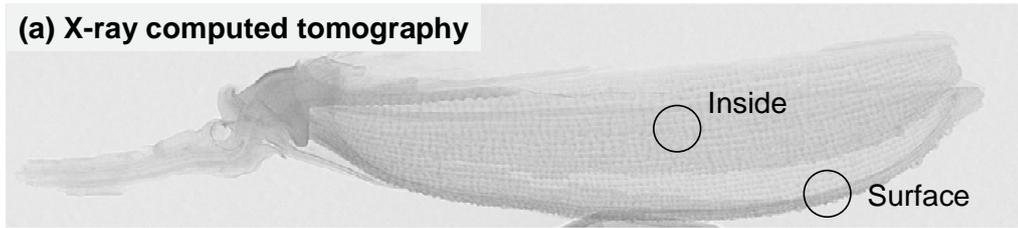


図 1-1. 籾殻原料の CT-X 線分析結果と籾殻の表皮・内部での赤外分光分析結果(赤外吸収スペクトル)

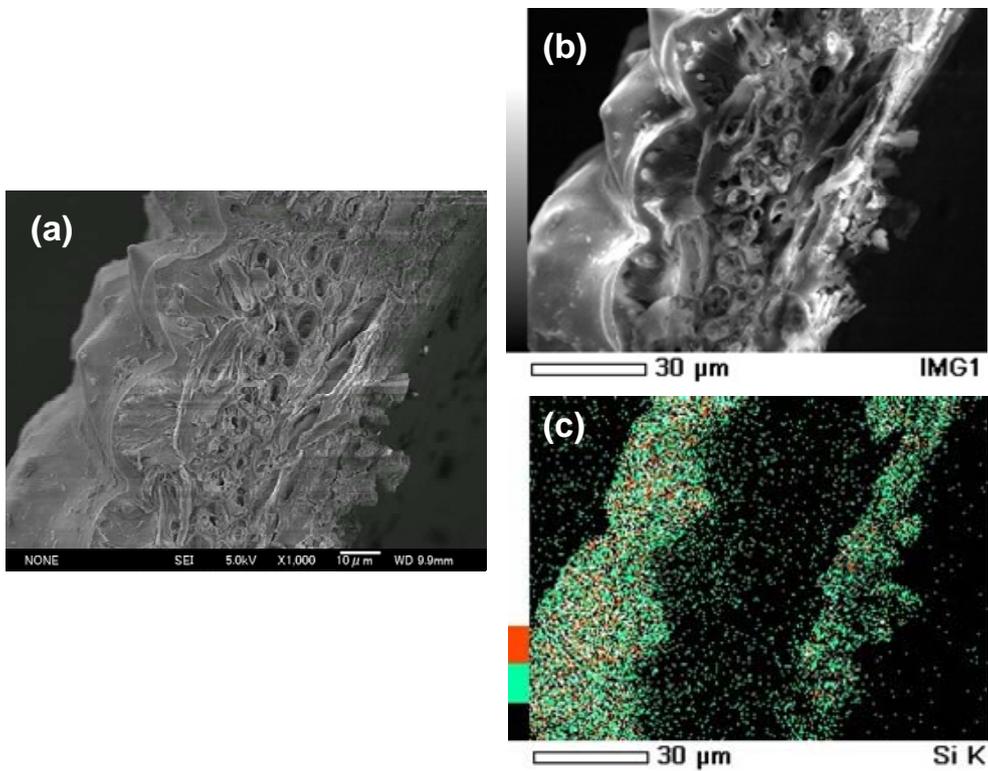


図 1-2. 操作型電子顕微鏡による籾殻断面の構造観察結果およびエネルギー分散型 X 線分析によるシリコン(Si)の分布形態

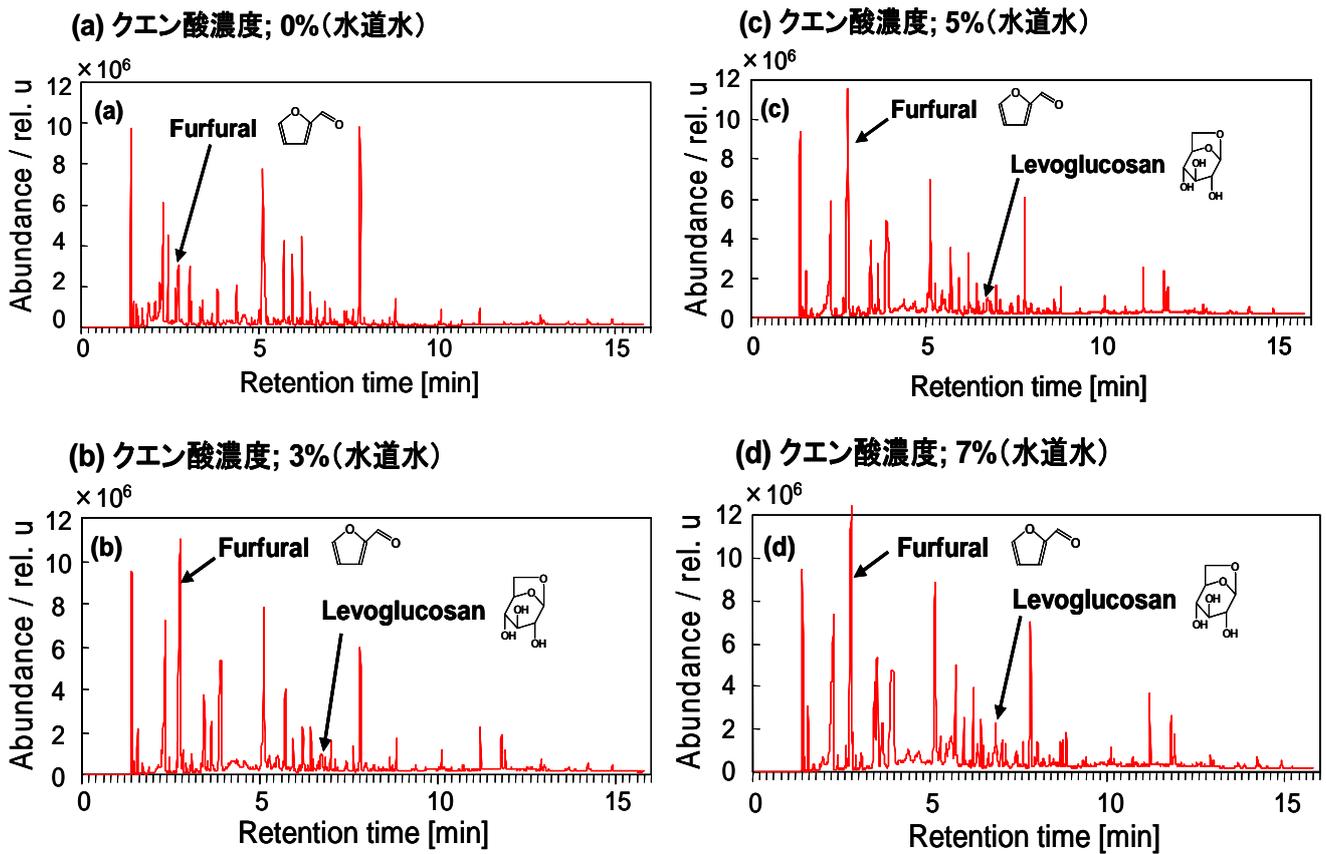


図 1-3. 異なる濃度を有するクエン酸水溶液を用いて酸洗浄処理した籾殻の GMCS 分析結果

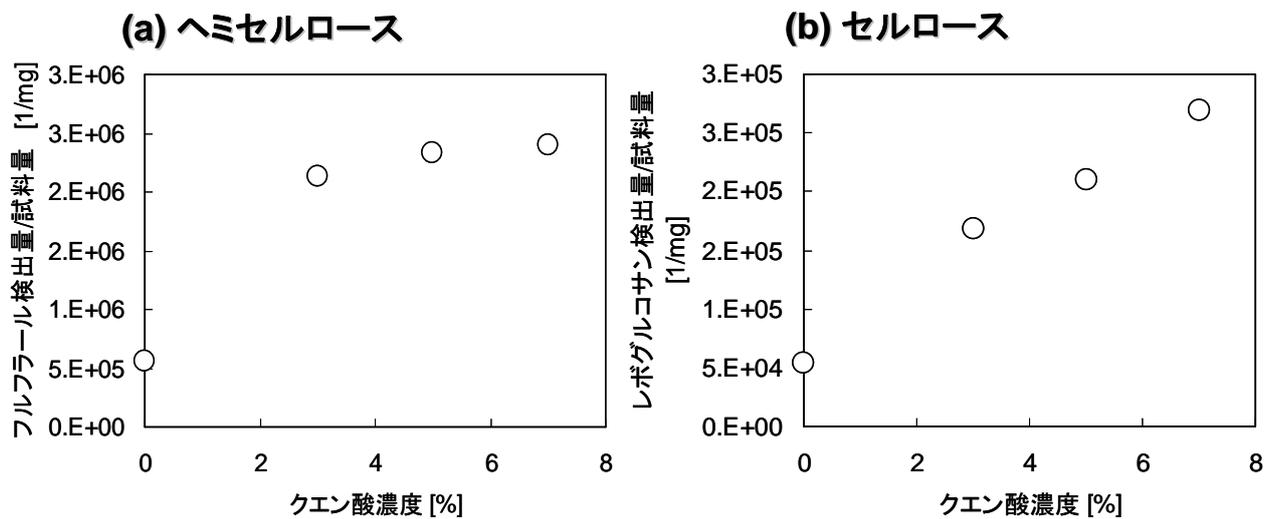


図 1-4. 異なる濃度を有するクエン酸水溶液を用いて酸洗浄処理した籾殻の GMCS 分析結果に基づくフルフラールおよびレボグルコサンの検出量比のクエン酸濃度依存性

表 1-1. 異なる濃度を有するクエン酸水溶液を用いて酸洗浄処理した籾殻の大気焼成サンプルに関する元素分析結果

試料名	50°C0% 水道水水洗	50°C1% 水道水水洗	50°C3% 水道水水洗	50°C5% 水道水水洗	50°C7% 水道水水洗
SiO <sub>2</sub>	97.20	98.80	99.40	99.20	99.60
MgO	0.39	0.07	0.04	0.05	0.04
Na <sub>2</sub> O	0.29	0.09	0.00	0.08	0.00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.09	0.10	0.12	0.13	0.10
S	0.00	0.03	0.03	0.02	0.01
K <sub>2</sub> O	0.73	0.04	0.03	0.04	0.02
CaO	0.81	0.34	0.24	0.18	0.17
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06	0.08	0.00	0.05	0.00
MnO	0.13	0.02	0.02	0.02	0.02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.20	0.30	0.02	0.18	0.02
NiO	0.01	0.02	0.00	0.01	0.00
CuO	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00
MoO <sub>3</sub>	0.03	0.02	0.00	0.00	0.00
C	0.12	0.07	0.04	0.04	0.04

## 2. 酸クエン酸洗浄処理費の低コスト化（再利用回数の検討）

目的：前述の通り，籾殻焼成灰におけるシリカ成分の高純度化に際して，クエン酸洗浄処理は不可欠であるが，その実用化を考えた場合の経済性に関しては，製法検討初期段階において明らかにする必要がある。工業用クエン酸原料は 480～550 円/kg で市販されているが，洗浄処理後のクエン酸水溶液を再利用できれば，洗浄処理費の直接的な削減に寄与することは明らかである。そこで，実験室レベルの小型装置を用いて濃度の異なるクエン酸水溶液（1%，3%）を準備し，5回まで連続して再利用した際の酸洗浄処理籾殻を大気焼成して得られた籾殻灰中の金属不純物量・残留炭素量およびシリカ純度について分析することで再利用の可能性を検討する。

実験結果：クエン酸濃度を 1%および 3%として酸処理洗浄および水洗処理後に大気焼成した籾殻焼成試料の成分分析結果を表 2-1 に示す。1%濃度のクエン酸水溶液を用いた場合，再利用回数が 3回まではカリウム，カルシウムの含有量は徐々に増加し，その後は僅かに減少しており，初回のクエン酸洗浄時と同等レベルである。またシリカ純度に関しては全体として僅かに低下しているものの，再利用回数に対して強い依存性は示さない。一方，3%濃度の場合には，カリウム・カルシウム共に再利用回数の増加に連れてそれらの含有量は明確に増大しており，逆にシリカ純度は低下している。例えば，前 1 項の表 1-1 において濃度 0%（水），水温 50°Cで籾殻を洗浄処理した際の大気焼成後の試料に含まれる CaO は 0.81%であり，この値と表 2-1 に記載した濃度 1%以上のクエン酸水溶液を使用した場合の結果を比較すると，再利用したクエン酸水溶液を連続して用いた場合であっても毎回 0.36～0.47%の CaO を籾殻から抽出・除去することが可能である。言い換えると，1 回の酸洗浄処理によって上記の CaO 量がクエン酸水溶液中に蓄積・濃化する。実際に回数毎のクエン酸水溶液中のカリウム，カルシウム量を

分析したところ、再利用回数に比例して顕著に増大する傾向を示した。他の金属不純物元素（例えば、Na, Mg, P など）も同様に、再利用回数の増加に伴って粉殻燃焼試料中の残存量が増大した。このことから粉殻に含まれる金属不純物元素は、酸洗浄処理毎に水溶液中に排出されることが明らかとなった。以上の結果を踏まえると、1%濃度と比べてキレートによる金属不純物除去効果が大きい3%濃度のクエン酸水溶液を用いることで水溶液中には、より多くの各種金属不純物が蓄積・濃化する。また酸洗浄処理により当初、粉殻内に含まれている金属元素は溶液中に排出するものの、水溶液中に濃化する元素が再度、粉殻試料に付着することで大気燃焼後においてそれら金属不純物元素の含有量が増加したと考えられる。したがって、クエン酸水溶液を再利用する際、循環システムを導入することで水溶液中に濃化・蓄積する金属錯体を除去し、上述したような粉殻表面への再付着現象を解消する必要がある。

表 2-1. クエン酸水溶液の再利用による粉殻燃焼試料中の元素分析結果

(クエン酸水溶液濃度; 1%および 3%, 水温; 50°C)

**濃度 ; 1%**

試料名	クエン酸 50°C 1% 1回目	クエン酸 50°C 1% 2回目	クエン酸 50°C 1% 3回目	クエン酸 50°C 1% 4回目	クエン酸 50°C 1% 5回目
SiO <sub>2</sub>	98.90	98.50	98.70	98.50	98.70
Na <sub>2</sub> O	0.00	0.11	0.07	0.10	0.09
MgO	0.11	0.12	0.12	0.14	0.14
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.12	0.11	0.12	0.14	0.13
S	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
K <sub>2</sub> O	0.25	0.32	0.37	0.26	0.28
CaO	0.37	0.40	0.45	0.39	0.40
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.03	0.00	0.08	0.02
MnO	0.06	0.06	0.07	0.06	0.06
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	0.11	0.02	0.23	0.05
CuO	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
NiO	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
M <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00
BaO	0.04	0.00	0.00	0.00	0.04
C	0.06	0.07	0.04	0.06	0.06

**濃度 ; 3%**

試料名	クエン酸 50°C 3% 1回目	クエン酸 50°C 3% 2回目	クエン酸 50°C 3% 3回目	クエン酸 50°C 3% 4回目	クエン酸 50°C 3% 5回目
SiO <sub>2</sub>	99.00	98.70	98.70	98.20	98.50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
Na <sub>2</sub> O	0.06	0.00	0.10	0.11	0.16
MgO	0.09	0.10	0.12	0.16	0.16
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.12	0.14	0.13	0.16	0.12
S	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03
K <sub>2</sub> O	0.14	0.22	0.28	0.28	0.44
CaO	0.30	0.34	0.38	0.38	0.43
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.07	0.02	0.02	0.00
MnO	0.04	0.06	0.06	0.06	0.07
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	0.24	0.07	0.07	0.02
NiO	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00
M <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.02	0.02	0.02	0.00
BaO	0.08	0.00	0.00	0.00	0.04
SnO <sub>2</sub>	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00
C	0.07	0.05	0.08	0.09	0.05

### 3. 不純物元素含有量に及ぼす水質の影響（水洗処理工程を対象に）

目的：上記1項で記載の通り、籾殻燃焼灰におけるシリカ成分の高純度化を検討する際、土壌あるいは水分から混入する金属不純物元素の低減は不可欠であるが、酸洗浄処理およびその後の水洗処理において使用する「水」に関して、一般の水道水には多量のカルシウム（Ca）が含まれている。したがって、籾殻中のCa含有量の低減を議論する際には使用する水の不純物量（水質）に関しても同様に調査が必要である。そこで、実験室レベルの小型装置を用いて濃度の異なるクエン酸水溶液（0%～7%、蒸留水を使用）を準備し、所定の温度に管理した状態で籾殻を浸漬して酸洗浄処理を行う。その後の水洗処理工程において従来と同様に水道水と、今回比較として蒸留水を準備した。それぞれでの水洗処理後の籾殻試料を大気焼成して得られた籾殻灰中の金属不純物量・残留炭素量およびシリカ純度について分析することで水洗処理時の水質の影響を調査する。

実験結果：上記のクエン酸洗浄処理条件で作製した籾殻燃焼試料の成分分析結果を表3-1に示す。0%濃度の場合においても、従来の水道水に代わって蒸留水洗浄を施すことでカルシウム量は約0.35%低下しており、明らかに水道水に含まれるカルシウム成分によるシリカ純度の低下が生じている。他方、1%以上の濃度を有するクエン酸水溶液で洗浄処理した場合においても、カルシウム含有量の絶対値は低下するものの、水道水での水洗処理と比較していずれの濃度においても蒸留水を用いることによるカルシウム含有量の低減は明確である。その結果、籾殻燃焼試料に含まれるシリカ含有量は増大し、例えば、1%濃度でのクエン酸洗浄処理の場合であっても99.6%の高純度シリカ試料を抽出することが可能である。

表 3-1. 酸洗浄処理後の水洗処理における水質が籾殻燃焼成分に及ぼす影響  
(クエン酸水溶液濃度:0～7%, 水温:50℃)

試料名	50℃	50℃	50℃	50℃	50℃	50℃	50℃	50℃	50℃	50℃
	水道水洗	蒸留水洗								
SiO <sub>2</sub>	97.20	97.40	98.80	99.60	99.40	99.60	99.20	99.60	99.60	99.40
MgO	0.39	0.29	0.07	0.04	0.04	0.03	0.05	0.02	0.04	0.03
Na <sub>2</sub> O	0.29	0.13	0.09	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.09	0.09	0.10	0.11	0.12	0.12	0.13	0.13	0.10	0.13
S	0.00	0.03	0.03	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01
K <sub>2</sub> O	0.73	1.39	0.04	0.03	0.03	0.02	0.04	0.01	0.02	0.02
CaO	0.81	0.46	0.34	0.16	0.24	0.13	0.18	0.11	0.17	0.12
Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06	0.00	0.08	0.00	0.00	0.01	0.05	0.00	0.00	0.04
MnO	0.13	0.13	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.20	0.02	0.30	0.02	0.02	0.05	0.18	0.02	0.02	0.14
NO	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02
Li <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00
MtO <sub>3</sub>	0.03	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C	0.12	0.15	0.07	0.03	0.04	0.06	0.04	0.04	0.04	0.03

### 4. 残留炭素量の低減に向けた第1次焼成過程での空気供給量の適正化

目的：これまでに酸洗浄処理による籾殻中のセルロース系有機成分の加水分解挙動を

DTA および GCMS 分析を用いて解析し、クエン酸水溶液の濃度および水温の影響が顕著であることを明らかにした。他方、籾殻を焼成する過程において有機成分の熱分解が進行する際、十分な酸素が存在すれば、CO<sub>2</sub>として燃焼灰の系外に排出される。逆に、燃焼反応時に十分な酸素が存在しない環境では、炭化現象が進行し、その結果、燃焼灰に含まれる残留炭素量が増大する。そこで、燃焼過程における空気供給量の影響に関して示差熱量・重量分析 (TG-DTA) 装置を用いて定量的に調査し、得られた結果を用いて次項での検討課題である 2 段階中型焼成装置での燃焼条件の適正化に際しての基礎データとする。

実験結果：まず、原料籾殻（酸洗浄処理を行わない試料）を対象に、空気あるいはアルゴンガスを供給した際の熱量および重量変化を測定した結果の一例を図 4-1 に示す。なお、いずれの供給量も 20ml/min.一定とした。(a)に見るように両者の発熱・吸熱挙動は大きく異なっており、空気供給の場合はこれまでと同様に 350℃および 480℃付近のセルロース系有機成分の熱分解（燃焼）に伴う発熱ピークが観察される。これに対して Ar ガスを用いた場合には、空気供給時に発熱反応を示す温度域で吸熱ピークを示し、その温度以上では明瞭な発熱および吸熱ピークは観察されない。一方、重量減少率に関して、同図(b)に示すようにいずれの場合も 300℃付近から急激に試料重量が減少しており、上記の発熱および吸熱ピークの開始温度に一致している。ただし、Ar ガスを用いた場合には空気供給時と比較して重量減少率は 25%程度小さい。つまり、Ar ガスを供給した際の有機成分の熱分解度が低く、燃焼灰中に有機物が残留していることを示唆する。実際、TG-DTA 分析後の試料サンプルを確認すると、空気供給時では完全な白色を呈しており、高純度シリカが生成したことを意味するが、Ar ガスの場合には灰色と白色が混じった試料であることを確認した。以上の結果より、300℃付近ではセルロース系有機物の熱分解が開始するものの、Ar ガスを供給することで反応に要する酸素が十分に供給されないことから炭化に伴う局所的な液相が生成し、その結果、吸熱挙動を呈したと考えられる。またそれに併せて有機物が CO<sub>2</sub>として完全に燃焼しなかったことで重量減少率も空気供給時と比較して低下したと考えられる。次に、同様の実験としてクエン酸洗浄処理を施した籾殻を対象に、TG-DTA 装置を用いて籾殻の燃焼挙動（発熱量）に及ぼす空気供給量の影響を調査し、燃焼に必要な炉内への空気供給量を見積もった。分析結果を図 4-2 に示す。空気を積極的に供給しない条件 (0ml/min.) においては、装置の燃焼領域内に存在する空気のみによる燃焼が進行するが、300℃付近で大きな吸熱反応を伴い、その後に発熱挙動を示した。これは上記の Ar ガスを用いた分析結果と類似しており、有機成分が熱分解せずに炭化し、液相を生成したことを示唆している。空気供給量を 20ml/min.とすることで従来報告されている 2 段階の発熱反応（セルロース・ヘミセルロースの熱分解に起因）が確認され、さらに空気量を増加した場合においても同様の発熱反応による 2 段階波形を示した。空気供給量を 20~150ml/min.とした場合における籾殻 1g 当りの発熱量は 29~32kJ/g となり、論文等で報告されている 27

～35kJ/g に近い値を示していることから、空気量 20ml/min.以上にすることでセルロース系有機成分の完全燃焼が可能であるといえる。なお、(b)の重量減少率に着目すると、上記の図 4-1 に示した同様に、Ar ガスを供給した場合と比較して、空気を供給することで有機成分の燃焼に伴う重量減少が確認された。またその減少率は空気供給量が増加するに伴い、僅かならが増大している。したがって、熱分解後の完全燃焼による残留炭素の低減に際しては、経済性を損なわない範囲においてコンプレッサー等を用いて強制的に空気供給量を増大させることが有効である。

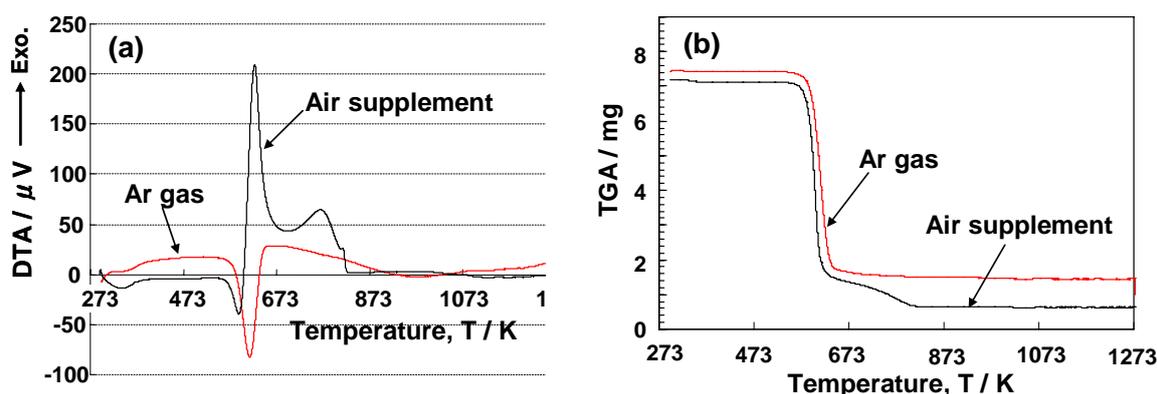


図 4-1. 原料籾殻(酸洗浄処理なし)の示差熱量分析における雰囲気ガスの影響  
(空気・アルゴン Ar ガス供給/供給量は共に 20ml/min)

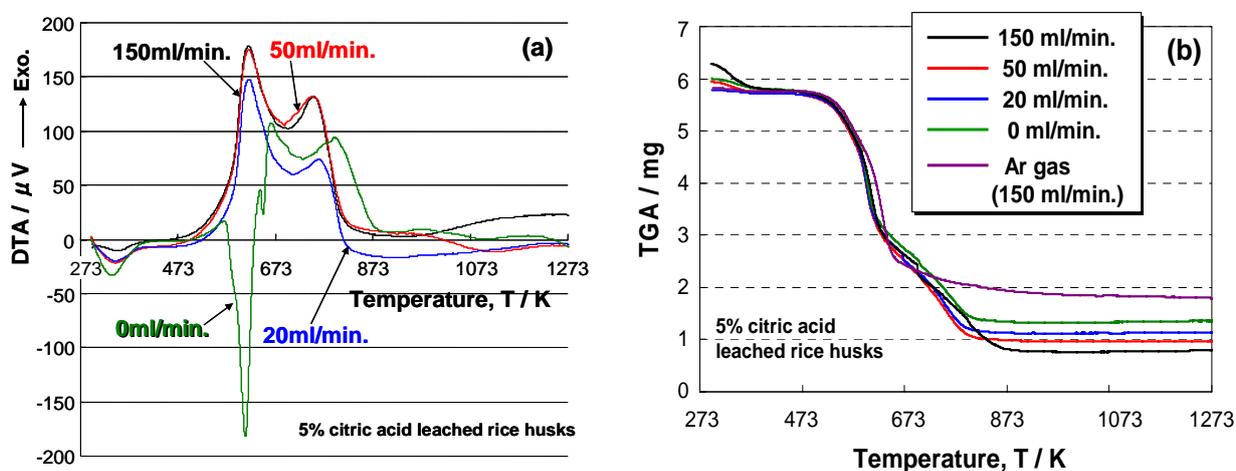


図 4-2. クエン酸洗浄処理籾殻の示差熱量分析における空気供給量の影響  
(クエン酸水溶液濃度;5%, 水温;50℃)

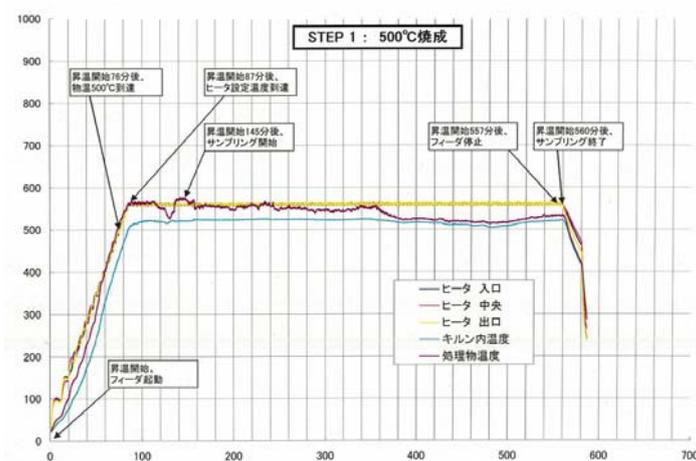
## 5. 2段階中型焼成装置の設計・試作および性能実証

目的：籾殻から非晶質構造を有する高純度シリカを経済性よく抽出すべく、これまでにクエン酸洗浄処理条件（濃度・水温・攪拌方法）や燃焼条件（温度・空気供給量），さらにはクエン酸水溶液の再利用回数などの検討を行ってきた。そこで得られた製造条件

を元に、ここでは燃焼装置のスケールアップ化（燃焼処理量の増加）を検討する。具体的には、加水分解後のセルロース系有機成分を完全燃焼するためには、これまでのTG-DTA 結果からも 500℃までの温度域において適正量の空気を供給した状況での加熱・保持が必要であり、それ以上の温度域（1000℃以下）では灰化することから長時間の加熱保持は不要と考える。そこで、スケールアップ化における粉殻の燃焼処理量の増大を図るべく、本研究では 500℃までの 1 次焼成炉と 500～1000℃までの 2 次焼成炉の 2 段階焼成プロセスを検討する。

実験結果：今回試作した装置を用いてクエン酸洗浄処理粉殻を約 10kg 投入・燃焼した際に測定した 1 次および 2 次焼成炉内の温度プロファイルを図 5-1 に示す。

(a) 1 次焼成炉内の温度プロファイル



(b) 2 次焼成炉内の温度プロファイル

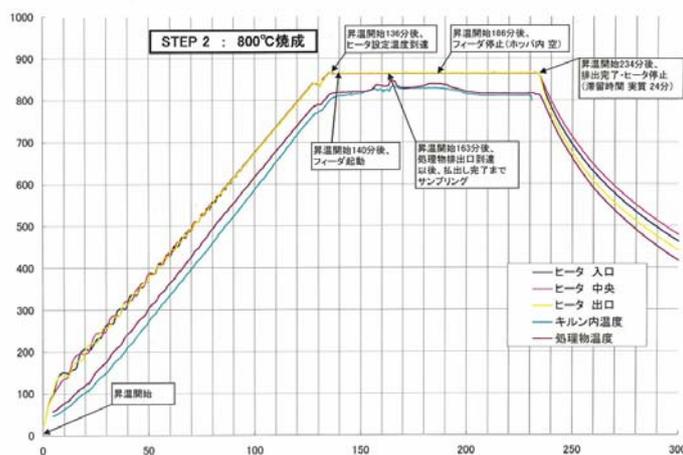


図 5-1. クエン酸洗浄処理粉殻を 1 次および 2 次焼成炉内で燃焼した際の温度プロファイル

1 次焼成工程では、粉殻の自己燃焼を利用するために目標とする 500℃までの昇温時間として 80 分程度を要しているが、昇温過程での空気供給量を適正化することで 30 分

程度にまで短縮できる。空気供給量はこれまでの実験結果に基づき 50ml/min.としており、その結果、昇温過程での温度変動も小さく、また 500℃での保持に関しても変動幅は 50℃以下で管理されており、安定した燃焼状態が維持されている。なお、自己燃焼のために炉出口部での温度が入り口部に比べて上昇しており、今後は炉内構造を設計変更することで炉内温度差の低減を検討する。一方、2次焼成に関しても同様に安定した昇温過程を経て目標の 800℃での安定加熱が可能である。この場合も出口部の温度上昇を抑制する必要がある、構造設計の見直しを行う予定である。次に、1次焼成過程での空気供給量の影響を調査すべく、上記の条件（空気供給量 50ml/min.）で焼成した場合と、強制的に空気供給しない（同 0ml/min.）場合の、それぞれで得られた2次焼成後の籾殻燃焼試料の外観を図 5-2 に示す。いずれも2次焼成条件は 800℃とした。(a)に示すように適正空気量を供給することで白色度の高い籾殻シリカ素材が回収されたが、(b)に見るように空気を供給しない場合には炉内に存在した空気および下部から吸い込まれる空気によって多少の燃焼は進行するものの、完全には白色化せず、濃灰色の籾殻燃焼灰を含んだ純度の低い試料が得られた。なお、XRF 分析の結果、シリカ成分は試料(a)では 99.1~99.3%、試料(b)では 97.9~98.7%となり、特に試料(b)では残留炭素量が 0.47%と高い値を示した。この結果からも1次焼成過程でのセルロース系有機成分の熱分解が不十分であったと推察できる。以上の結果より、2段階燃焼プロセスを実証するために設計・製作した中型焼成炉を用いた籾殻の燃焼実験において、適正量の空気供給および燃焼温度管理により2次焼成後には高純度シリカの生成・抽出が可能であることを明らかにした。

(a)空気供給量;50ml/min.

(b)空気供給量;0ml/min.(強制供給なし)



図 5-2. 1次焼成工程での空気供給量を変更した際の2次焼成後の籾殻燃焼試料の外観比較

## 6. 高純度・安定化に必要なクエン酸洗浄処理条件（濃度・温度）の抽出

目的：農業廃棄物である籾殻には、豊富なエネルギー源となるセルロースやヘミセルロースの他に、15~20mass%程度の非晶質（アモルファス）シリカが含まれており、このように多量のシリカ成分を含む植物系バイオマスは、籾殻と稲藁、麦藁である。本研究では、籾殻を非食部バイオマスと位置付け、有機成分をエネルギー源として利用した後のバイオマス残渣から99%以上の高純度を有する非晶質シリカを経済性よく抽出するプロセスを構築することで、環境負荷を抑えた籾殻の完全再資源化技術の実用化を目指す。なかでも、既に東南アジアで実用化されている籾殻燃焼プロセスを対象に、廃棄物残渣として排出される焼成灰からの高純度・非晶質シリカの回収を可能とする革新的な非食部バイオマスの利活用に関する基盤技術を確立する。籾殻由来シリカの抽出プロセスに関する従来の研究では、主に硫酸や硝酸、塩酸といった無機強酸水溶液中に籾殻を浸漬した後、大気燃焼することで高純度・非晶質シリカの生成が試みられていた。このような無機強酸水溶液を用いた籾殻や稲わらの洗浄処理では、これらに含まれるアルカリ金属やアルカリ土類金属などの金属不純物元素のイオン化を促進し、籾殻から系外に排出・溶出することが基本原理となる。しかしながら、無機強酸水溶液の利用に伴う、人体・環境への影響や、高価で複雑な洗浄処理装置や製造プロセス、さらには廃液処理などに起因する経済性の問題により本プロセスの実用化は極めて困難な状況である。そこで、本研究では、籾殻中の金属不純物元素の排出・除去に対して、これまでの製法と全く異なる「有機酸による洗浄プロセス」を提案し、H19~20年度の研究事業においてその有効性を実証した。キレートを利用した金属不純物元素の排出・除去に関する基本的な考え方として、

（1）有機酸を構成するカルボキシル基（-COOH）によるキレート作用を活用し、アルカリ金属以外の金属元素に関してはキレート錯体を形成して籾殻系外へと排出する直接的な除去法。

（2）アルカリ金属（K, Na）については、キレートの不安定性と低いイオン化エネルギーを利用して各々のイオンとして籾殻から水溶液中に排出する間接的除去法。

（3）その際、セルロース等の多糖内に分布する金属不純物元素とカルボキシル基との反応を促進すべく、有機酸水溶液による籾殻の洗浄過程において、弱酸による加水分解により多糖類から単糖へと分子構造を変化させる。

以上の3つのコンセプトを実証すべく、本研究では、有機酸としてクエン酸を選定し、その水溶液を用いた籾殻の洗浄処理において上記の効果を定量的に検証した。本プロセスの実用化を考えた場合、バラツキを考慮したクエン酸洗浄処理条件および大気焼成条件に関する適正範囲（管理条件）を設定する必要がある。そこで、先ず、下記の2項目について管理範囲の検討を行う。

（1）酸処理洗浄パラメータ（濃度・温度・処理時間）の適正化

（2）水洗処理パラメータ（浸漬時間）の適正化

具体的には、アルカリ金属（Na と K）の酸化物が共に SiO<sub>2</sub> との共晶熔融現象を引き起こし、その結果、シリカ内での残留炭素成分の増加によるシリカ純度の低下や、熔融シリカの凝固過程における結晶化などの問題が生じる。したがって、H20 年度研究成果報告書で記載の通り、キレートを利用した K や Na のイオン化による水溶液への排出を目的に、クエン酸洗浄過程における濃度・温度を中心として各プロセス因子の影響を調査した上で各々の適正条件を選定する。

実験結果：本研究の狙いである、クエン酸洗浄過程におけるカルボキシル基のキレートを利用した粉殻中の金属不純物元素の錯体形成、あるいはイオン化による粉殻系外への排出・除去効果に関して、クエン酸水溶液の濃度および温度の影響について検討した。

まず、酸水溶液の濃度を 0（蒸留水）、1%、3%、5%、7%の 5 水準とし、水洗・大気焼成工程における他の処理条件は全て基本条件とした。得られた粉殻焼成灰の定量分析結果を表 1-1 に示す。

表 1-1. クエン酸洗浄処理における濃度と粉殻焼成灰中のシリカ (SiO<sub>2</sub>) 純度・不純物含有量の関係 (クエン酸水溶液温度; 50°C, 酸洗浄処理時間; 1hr (3.6ks), 水洗処理時間; 15 分, 大気焼成条件; 800°C×30 分)

(mass%)	0%	1%	3%	5%	7%
SiO <sub>2</sub>	97.25	99.52	99.54	99.56	99.47
MgO	0.29	0.04	0.03	0.02	0.03
Na <sub>2</sub> O	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.09	0.11	0.12	0.13	0.13
S	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01
K <sub>2</sub> O	1.39	0.03	0.02	0.01	0.02
CaO	0.46	0.16	0.13	0.11	0.12
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.01	0.00	0.04
MnO	0.13	0.02	0.02	0.01	0.02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	0.02	0.05	0.02	0.04
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
CuO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MoO <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C	0.15	0.08	0.06	0.04	0.03

蒸留水のみを用いて 50°Cの温水で籾殻試料を湯洗し、これを再度水洗して大気焼成した結果、SiO<sub>2</sub> の含有量は 97.25mass%となり、炭素を含む不純物元素の合計残量は 2.75mass%となった。これに対して、クエン酸水溶液を用いた場合、僅か 1%濃度であっても大部分の金属不純物元素において、それらの残存量は大幅に減少した。なかでも、アルカリ金属 (Na, K) とアルカリ土類金属 (Mg, Ca) に着目し、籾殻焼成灰中の含有量のクエン酸濃度依存性を図 1-1(a)に、また、温水洗浄 (0%) 時の含有量に対するクエン酸洗浄を施した際の含有量の除去率を同図(b)に示す。

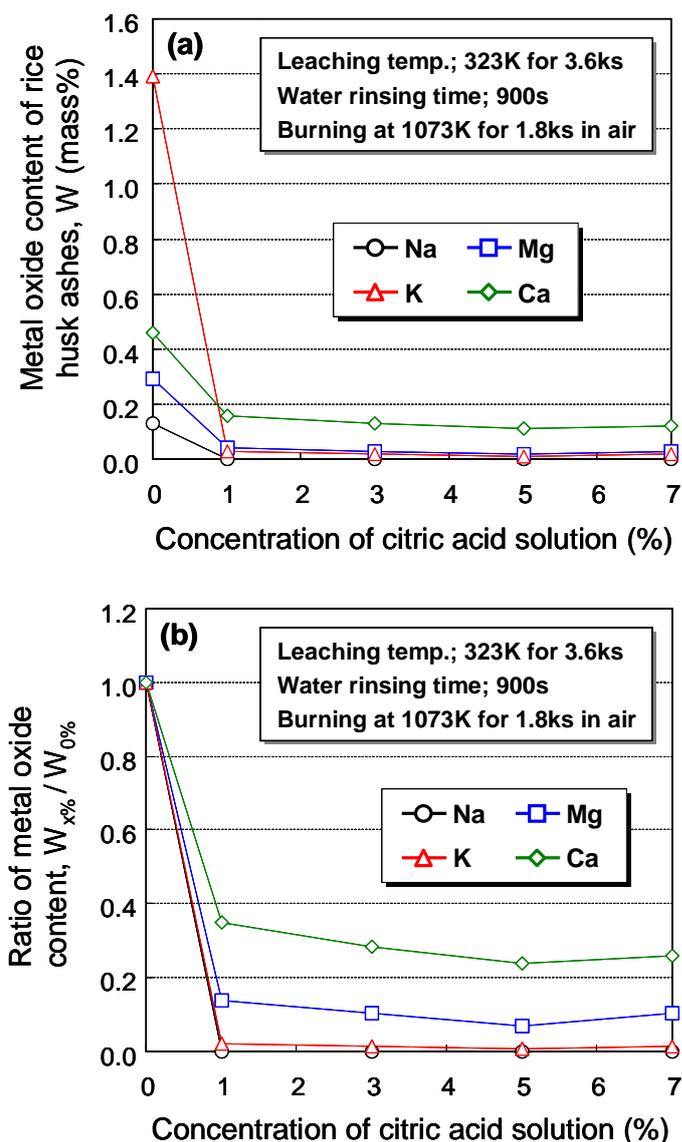


図 1-1. 焼成灰中の金属不純物量のクエン酸水溶液濃度への依存性(a)と各金属不純物の削減比率の関係(b).

( $W_{x\%}$  ; 濃度 X% のクエン酸水溶液を用いた際の金属不純物量,  $W_{0\%}$  ; イオン交換水(0%)を用いた際の金属不純物量)

いずれの金属不純物元素も1%以上の濃度を有するクエン酸で洗浄処理することで残存量は激減し、特に、Naでは100%、Kでは97.8~99.3%と著しい効果を確認した。また、除去率に対する濃度の影響に関して、1~7%の範囲では顕著な差異は見られなかった。クエン酸水溶液の濃度を1%とした際、籾殻の洗浄処理後のクエン酸水溶液および水洗処理後の蒸留水に含まれるNaおよびKの分析値の合計はそれぞれ7.8mg/Liter、76.8mg/Literであった。蒸留水におけるNaとKの含有量は共に0%であることから、上記の分析値はいずれも籾殻試料から水溶液中に排出された成分となる。原料籾殻30gに含まれる元素の分析結果（Na；0.011~0.014mass%、K；0.162~0.176mass%）を踏まえると、1%濃度のクエン酸洗浄および水洗処理を施すことで、原料籾殻に含まれるNaおよびKは、それぞれ92.9%以上、72.7%以上の割合で籾殻から水溶液中への排出・除去されたと考えられる。このようにクエン酸水溶液を用いた洗浄処理により、籾殻に含まれるアルカリ金属およびアルカリ土類金属の不純物元素はいずれも大幅に除去できることを明らかにした。特に、アルカリ土類金属に比べて、アルカリ金属の除去率がほぼ100%と高い値を示した理由として、CaやMgは分子量の大きいキレート錯体を形成するのに対して、NaやKはイオン化することで前記の金属錯体に比べて小さくなり、籾殻内の細胞壁から水溶液中に溶出し易い状態になったことが考えられる。また、アルカリ金属の含有量が減少したことで、大気焼成過程においてSiO<sub>2</sub>の局所的な溶融現象が抑制され、その結果、シリカ内の残留炭素量は表1-1に示したように、蒸留温水洗浄（濃度0%）時に比べて1/2~1/5にまで減少した。マンガン（Mn）についても同様に、キレート錯体を形成して水溶液中に排出された。しかしながら、リン（P）に関しては、たとえ7%濃度でのクエン酸洗浄においても除去効果は見られず、蒸留温水のみの場合と大差ないことを確認した。

以上のように、クエン酸水溶液を用いた洗浄処理により、キレート作用を直接的、あるいは間接的に利用した籾殻中のアルカリ金属およびアルカリ土類金属を含む金属不純物元素の系外排出・除去効果を確認した。また、クエン酸濃度に関しては、今回の実験条件下では1%以上において顕著な差異は見られなかった。なお、表1-1において蒸留温水（0%）を利用した際の分析結果と、タイ・ロイエットの籾殻発電所にて排出される燃焼灰の不純物量（詳細はH17年度本事業研究成果報告書に記載）と比較すると、後者では約3~4.3mass%少ない。特に、残留炭素量について、籾殻発電所のサンプルでは0.35~0.76mass%であり、今回の分析結果の約2~5倍大きい値を示した。これは、実験室レベルで少量の籾殻を十分な空気供給量のもとで焼成したことで、有機成分の熱分解効率が向上し、その結果、残留炭素量が0.15mass%にまで減少したことが主たる要因と考えられる。

次に、焼成後の籾殻灰に残存する金属不純物量に及ぼすクエン酸洗浄時の溶液温度の影響について検討した。加熱式スターラーを用いて液温を25~80℃の範囲で管理した。クエン酸濃度を5%、浸漬時間を3.6ksとし、水洗・大気焼成工程も含めて、他は全て

基本条件とした。各条件で作製した籾殻焼成灰の定量分析結果を表 1-2 に示す。アルカリ金属元素に着目すると、Na 残存量はいずれの条件においても 0%となり、室温でのクエン酸洗浄処理によっても籾殻に含まれる Na の系外排出が可能であり、経済性の観点から本プロセスの実用化に際して有益な結果が得られた。Kに関して、313K (40°C)以上の温度域で K<sub>2</sub>O 量は 0.02mass%以下であるが、室温では 0.08mass%に増加したことから K の除去効果は室温にて僅かに低下した。また、Mn においても K と同様の傾向が確認された。

表 1-2. クエン酸洗浄処理における水溶液温度の違いによる籾殻焼成灰の定量分析結果 (クエン酸水溶液濃度; 5%, 酸洗浄処理時間; 1hr (3.6ks), 水洗処理時間; 15 分, 大気燃焼条件; 800°C×30 分)

(mass%)	298K	313K	323K	333K	353K
SiO <sub>2</sub>	99.25	99.54	99.56	99.58	99.77
MgO	0.07	0.05	0.02	0.09	0.04
Na <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.13	0.12	0.13	0.12	0.10
S	0.02	0.02	0.02	0.00	0.00
K <sub>2</sub> O	0.08	0.02	0.01	0.02	0.00
CaO	0.27	0.14	0.11	0.08	0.03
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MnO	0.05	0.02	0.01	0.01	0.00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CuO	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
MoO <sub>3</sub>	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00
C	0.05	0.06	0.04	0.02	0.03

アルカリ土類金属 Ca に関して、図 1-2 に見るようにクエン酸水溶液の温度増加と共に、籾殻焼成灰中の CaO 残存量は急激に減少し、80°Cでの酸洗浄処理においては 0.03mass%にまで低下した。この原因として、高温にてクエン酸洗浄処理を行うことで籾殻に含まれる有機成分、特にセルロースの加水分解が顕著に進行し、その結果、有機成分内に存在する Ca<sup>2+</sup>とカルボキシル基との接触割合 (確率) が増加してキレート錯体の生成量が増大することで、Ca が籾殻から水溶液中に排出されるものと考えられ

る。P 残量は、溶液温度を上昇させた場合でも大きく変化することなく、0.10～0.13mass%を示した。前記のクエン酸水溶液濃度の影響も踏まえると、有機酸洗浄処理による籾殻中のリンの除去作用は極めて小さいといえる。

以上の結果より、経済性の観点から籾殻焼成灰中のシリカの高純度化を達成するには、クエン酸洗浄処理において水溶液温度を 40～50℃の範囲で管理することが有効であると考えられる。

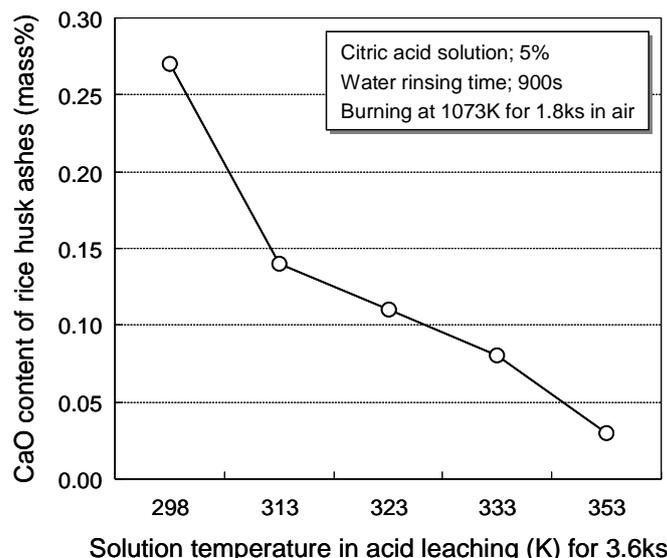


図1-2 籾殻焼成灰に含まれる酸化カルシウム (CaO) の水溶液温度への依存性

## 7. シリカの安全性確保の観点からの籾殻の焼成温度の適正化

目的：本研究事業の主目的の一つに、籾殻由来シリカの再資源化があるが、広範囲での利用を考えると、シリカは人体に対して安全であることが強く求められる。これまで述べてきたように、クリストバライトを初めとする結晶性シリカは、人体に対する発癌性を有する物質として国際癌研究機構（IRAC）で分類されている。本来、籾殻中に含まれるシリカは、非晶質（アモルファス）構造を有するが、燃焼過程での熱活性化により結晶化する可能性がある。他方、前項で記載の通り、土壌由来の元素である Na や K といったアルカリ金属元素は、シリカと共晶反応を伴い、730～780℃付近で液相を形成する。このようにシリカの液相が発生すると、その凝固過程において結晶構造が変化して結晶性シリカが生成する。したがって、大気燃焼による籾殻中のセルロース、ヘミセルロース等の有機成分の完全燃焼・熱分解によるシリカの高純度化を行う際、アモルファスシリカの熱活性化への影響を把握する必要がある。すなわち、籾殻の焼成温度は、上記の有機成分の熱分解能を支配する反面、非平衡状態にあるアモルファスシリカを熱活性化によって結晶性シリカへと構造変化させる因子でもある。前述の通り、シリカ粒子の取り扱いに際しての人体への安全性を考える上で、大気焼成過程での結晶化を抑制

することは重要な課題である。よって、セルロース、ヘミセルロースの熱分解挙動とシリカの結晶化抑制の両点から適正な焼成温度の設定を試みる。

実験結果：先ず、セルロース粉末の熱分解挙動を高温 XRD により調査した結果を図 2-1 に示す。大気中で試料を加熱し、各温度で 300s 間保持後に測定した。セルロース由来の 3 つの回折ピーク ( $2\theta = 14.9^\circ$ ,  $22.8^\circ$ ,  $34.2^\circ$ ) は、 $250^\circ\text{C}$  まで安定しているが、 $300^\circ\text{C}$  以上の高温域では結晶構造が崩れており、 $350^\circ\text{C}$  においては明瞭な結晶構造を有さない炭化物として存在している。特に、メインピークが存在する  $2\theta = 22.8^\circ$  の回折強度が急激に低下し、結晶構造に変化が生じ始める温度 ( $300^\circ\text{C}$ ) は、DTA 曲線で確認された微小な吸熱反応から発熱反応に転じる温度域、および重量減少の開始温度 ( $291^\circ\text{C}$ ) に近いことから、セルロースの燃焼による熱分解温度は、TG-DTA 曲線に示したように  $291^\circ\text{C}$  付近であると結論付けることができる。

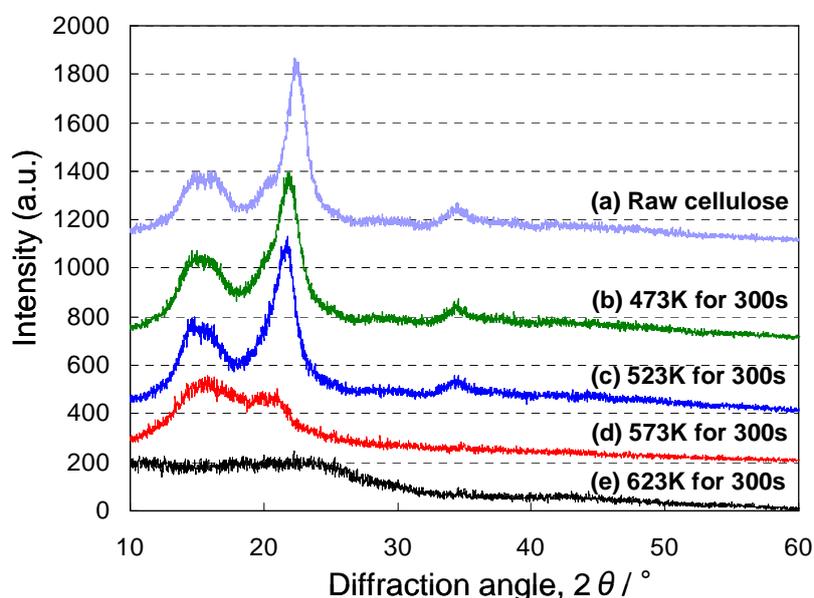


図2-1 各温度で熱処理したセルロース粉末のX線回折結果  
(原料および $200^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ ×5分の大気加熱処理)

以上の結果より、セルロースの燃焼による熱分解を促進するには、適正量の空気を供給することで乾留現象による液状タールの生成を抑制する必要がある、また完全な燃焼には約  $567^\circ\text{C}$  以上の加熱が不可欠である。

燃焼工程を経由して粉殻に含まれる非晶質シリカを抽出する際、焼成温度によってはアモルファス状態にあるシリカが熱活性化を伴って結晶性シリカへと構造変化することが考えられる。結晶は、原子が周期的に並んだものであるが、反対にアモルファス(非晶質)は、そのような周期性のない原子の密な構造をもつ。一般に、アモルファスは非平衡状態で存在しており、熱活性化によって容易に結晶構造へと変化する。その過程は、共晶合金において、平衡状態図に沿って液相から固相が形成される場合と基本的には同

じである。したがって、粉殻に含まれる非晶質シリカに対して、熱を付与することで結晶構造に変化することは容易に考えられる。また、粉殻内に Na や K などのアルカリ金属不純物が存在すると、これらの酸化物は  $\text{SiO}_2$  との共晶反応を伴い、例えば、 $\text{Na}_6\text{Si}_8\text{O}_{19}$  と  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  の共晶融点は  $789^\circ\text{C}$ 、 $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  と  $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$  の共晶融点は  $743^\circ\text{C}$  となる。ゆえに、粉殻の燃焼過程において、これら複合酸化物の共晶融点付近でシリカの局所的な溶融現象が生じ、その凝固過程において結晶性シリカが生成する。そこで、粉殻から高純度シリカを非晶質状態で回収するため、大気焼成温度の適正化に加えて、結晶化に及ぼす粉殻中のアルカリ金属元素の影響について解析する必要がある。具体的には、クエン酸洗浄によって Na や K の含有量が低下した粉殻試料を準備し、異なる温度で焼成した際の粉殻灰について X 線回折を行い、シリカの結晶化挙動に及ぼす大気燃焼温度ならびにアルカリ金属元素の影響について調査した。ここでは、基本条件としてクエン酸水溶液の濃度 5%、温度  $50^\circ\text{C}$ 、浸漬時間 3.6ks とし、続いて  $25^\circ\text{C}$  の蒸留水にて 900s の攪拌水洗処理を施した。酸洗浄および未処理の粉殻試料を  $400\sim 1150^\circ\text{C}$  の温度範囲で焼成した際の XRD 結果を図 2-2 に示す。(a)に示すように酸洗浄処理粉殻においては、燃焼温度  $1100^\circ\text{C}$  においてクリストバライトに相当する回折ピーク ( $2\theta = 21.8^\circ$ ) が僅かに検出され、 $1150^\circ\text{C}$  になると他の石英ピークも含めて明瞭な結晶化が確認された。一方、(b)の未処理の原料粉殻では、 $800^\circ\text{C}$  の時点で僅かな結晶化が確認され、その後は燃焼温度の増加と共に、結晶性シリカに相当する複数の回折ピークにおいて強度比が増大しており、結晶化が進行したことが伺える。いずれの粉殻においても、燃焼温度が高温側に移行するに連れてシリカの結晶化が生じるが、未処理の原料粉殻の場合には、結晶化に移行する遷移温度が、クエン酸洗浄試料に比べて約  $300^\circ\text{C}$  程度低く、より低温で結晶化が進行する。この原因として、未処理の原料粉殻からの焼成灰に含まれる  $\text{Na}_2\text{O}$  と  $\text{K}_2\text{O}$  の残量はそれぞれ  $0.11\sim 0.13\text{mass}\%$ 、 $1.27\sim 1.39\text{mass}\%$  であり、前述のとおり、これらの酸化物が  $743\sim 789^\circ\text{C}$  付近に融点をもつ  $\text{SiO}_2$  との低融点化合物を形成する。ゆえに、燃焼過程において  $800^\circ\text{C}$  付近に達すると、複合酸化物の溶融現象が進み、続く凝固過程においてそれらシリカ系化合物の結晶化が進行したと考えられる。他方、クエン酸洗浄・水洗処理を施した粉殻焼成灰には、アルカリ金属元素は Na ; 0%、K ;  $0\sim 0.02\text{mass}\%$  と少なく、上記の共晶溶融現象が生じなかったため、 $1000^\circ\text{C}$  の高温焼成においてもシリカの非晶質構造を維持することができたと考えられる。ただし、 $1100^\circ\text{C}$  以上の燃焼過程においては、非晶質シリカの熱活性化により結晶構造へと変化したと考えられる。

以上の 1 項および 2 項において記載の通り、本研究では、環境・人体への安全性の観点から酸洗浄処理水溶液として、有機酸のなかで最も安価なクエン酸を使用している。前述の通り、クエン酸を初めとするカルボン酸はキレート反応により金属錯体を形成するが、その特徴を活かして使用済みクエン酸水溶液は、水田土壤に散布することで土壤深くに濃化する不溶性リン（リン酸）成分の可溶化を促進できる。その結果、根からの酸分泌の機能を補助し、圃場に蓄積した資源を有効活用できるといった養液土耕（灌水

同時施肥) 技術として展開できる.

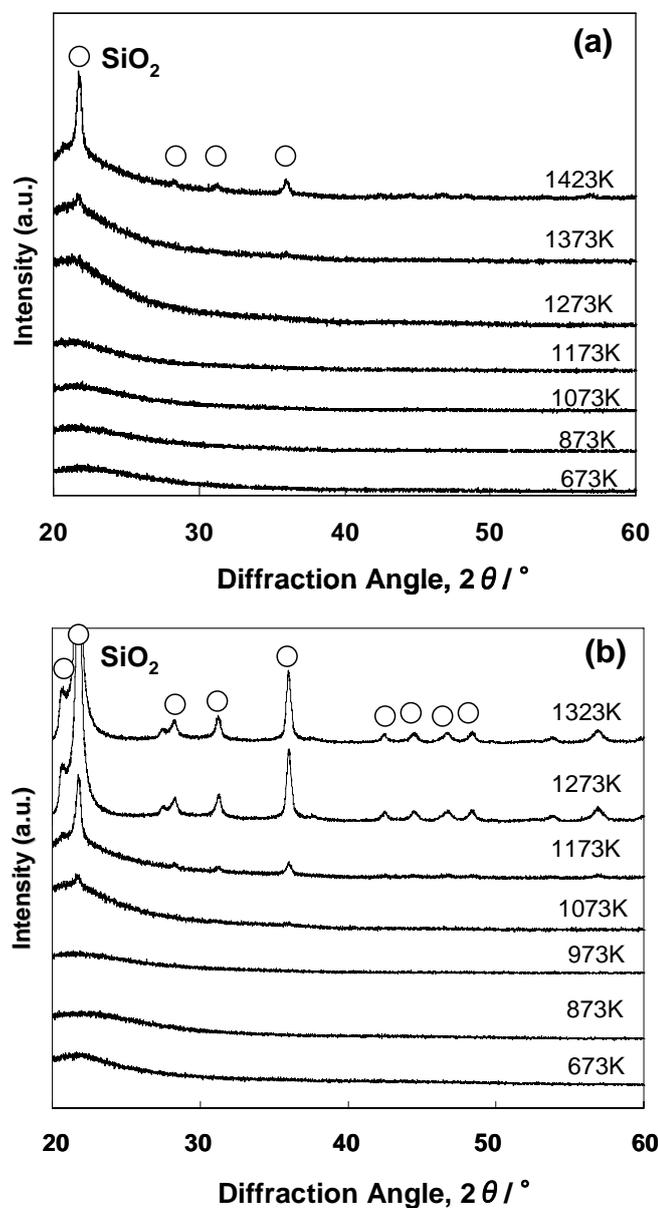


図2-2. 各種籾殻を400~1150℃にて大気焼成した試料のXRD結果  
(保持時間; 30分, 空気供給量; 50ml/min)

- (a) クエン酸洗浄処理籾殻 (濃度5%, 液温50℃, 処理時間1hr)
- (b) 原料籾殻 (未酸洗浄処理)

## 8. 大型装置 (クエン酸洗浄~大気燃焼) で作製した籾殻シリカの性能評価

目的: 上記1項および2項において検討した籾殻からの非晶質・高純度シリカの抽出に要するクエン酸洗浄処理および大気燃焼工程の適正条件について, 大型装置を用いて有

効性を検証することでスケールアップ化の可能性を明らかにする。

実験結果：大型スターラーでの籾殻のクエン酸洗浄処理状況を図 3-1 に示す。設定回転数（270rpm）に対してほぼ同等の 268rpm にて安定に攪拌処理を行うことができ、また水温も設定値に対して±3～5℃の範囲で管理できることを確認した。



図 3-1. 電磁攪拌式大型スターラーを用いた籾殻のクエン酸洗浄処理実験

図 3-2 にクエン酸水溶液の液温と籾殻焼成灰中に含まれるシリカ成分の関係を示す。ここでは、上記 1 項に示した実験室レベルの小型スターラー（クエン酸水溶液；500ml）を用いて作製した籾殻由来シリカの分析結果（△）を併せて示す。大型スターラーを用いた場合、クエン酸水溶液の温度は 40℃と 60℃の 2 水準であるが、小型スターラーの結果と同様に液温の上昇に伴って焼成灰中のシリカ純度の増加が認められる。またその

値は実験室レベルでの処理結果と同等であることから、70liter（小型装置の約 140 倍の処理容量）のクエン酸水溶液中における攪拌洗浄処理により籾殻中に含まれるアルカリ金属やアルカリ土類金属などの不純物元素の除去が可能であると同時に、セルロース・ヘミセルロース系有機成分の加水分解が進行することでシリカの高純度化が達成したものと考えられる。

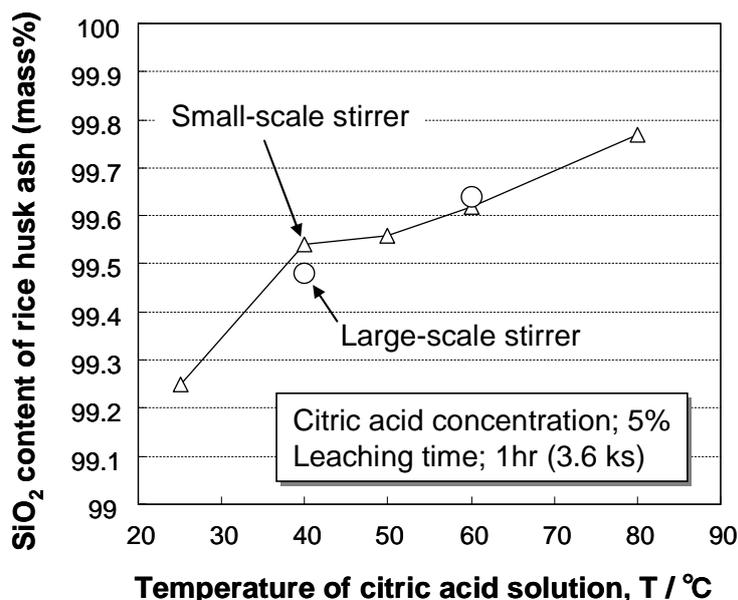


図 3-2. 大型および小型スターラーでのクエン酸洗浄処理における水溶液温度と焼成灰中のシリカ含有量の関係（クエン酸水溶液濃度；5%，処理時間；1hr）

大型スターラーを用いた際のクエン酸水溶液濃度が焼成灰中のシリカおよび MgO 含有量の影響について調査した結果を図 3-3 に示す。イオン交換水のみ（濃度 0%）の結果に比べてクエン酸洗浄処理を行うことでシリカ純度は顕著に増加し、他方、焼成灰中の代表的な不純物である MgO の含有量は激減しており、その値はいずれも小型スターラーにおいて得られた結果と同等である。したがって、上記の水溶液温度の影響と併せて考えると、今回使用した大型スターラーによりクエン酸水溶液 70 liter での酸洗浄処理および水洗処理の作業条件はいずれも適切であり、小型スターラーで得られた適正処理条件は装置の大型化に際して有効な情報として適用できることを確認した。

抽出したシリカの安全性評価の観点から 2 項での実施内容と同様に、大型スターラーおよび縦型焼成炉・回転式燃焼炉を用いて作製した籾殻焼成灰に含まれるシリカに関する XRD による構造解析結果を図 3-4 に示す。ここでは、クエン酸濃度を 1%，水溶液温度を 40℃とした最も経済性に優れた酸洗浄処理条件（洗浄処理時間；30 分と 1hr）を選定した結果である。同図に見るように得られたシリカはブロードな回折パターンを呈しており、石英やクリストバライト、トリジマイトなどの結晶性シリカに相当するピ

一クは検出されないことから完全な非晶質である。したがって、大型装置で作製した粉殻由来シリカに関しても人体への発がん性の恐れは無く、汎用素原料として利用することが可能である。

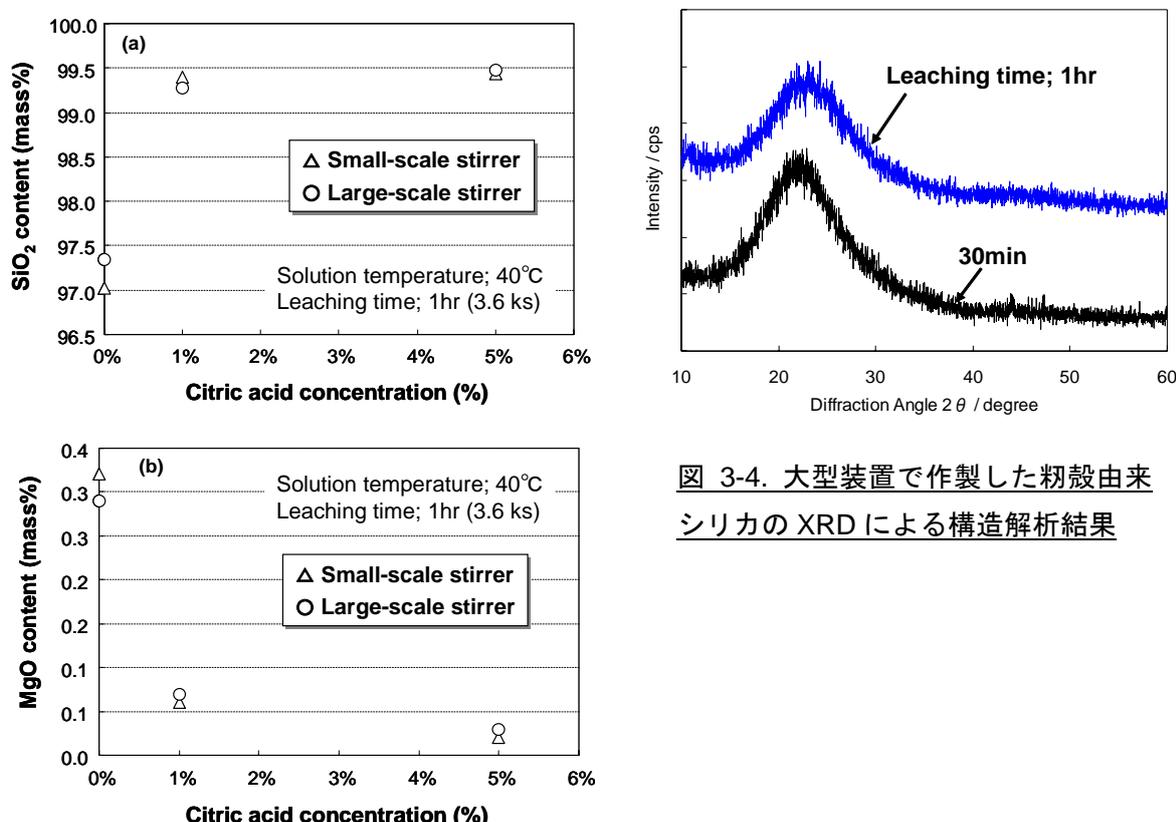


図 3-4. 大型装置で作製した粉殻由来シリカの XRD による構造解析結果

図 3-3. 大型および小型スターラーでのクエン酸洗浄処理における水溶液濃度と焼成灰中のシリカおよび MgO 含有量の関係 (水溶液温度; 40°C, 処理時間;

## 9. 圧縮固化装置を利用した粉殻の固形燃料化と燃焼灰の品質調査

目的：これまでの事業成果として、粉殻を対象にクエン酸洗浄処理を施した後、大気燃焼工程を経て高純度・非晶質シリカを抽出できることを明らかにした。他方、昨今の石油製品価格の乱高下は、ビニールハウスなどの施設園芸の経営面において大きなダメージを与えており、また地球温暖化防止への意識も相まって、従来の化石燃料に代わる安価なバイオマス燃料の実用化に対するニーズは高まりつつある。これまで述べてきたように、粉殻の約 75 重量%はエネルギー源となる有機成分から構成されており、DTA 結果からも高い燃焼エネルギーを有していることを確認している。したがって、このような未利用の資源を活用できれば、粉殻は極めて有力な固形バイオマス燃料といえる。しかしながら、粉殻の固形燃料としての利用における最大の課題として、その比重が小さいことに起因した高額な運搬費用に伴う経済性の問題である。具体的には、粉殻の見か

け比重が約  $0.1\text{g/cm}^3$  と極めて小さいため、燃料として使用する際のカントリーエレベータからボイラー設置場所への運送費の増加や、大型貯蔵倉庫の確保といった問題がある。そこで、本研究では、これらの課題を解消すべく、籾殻を圧縮・固形化することにより、薪のようにエネルギー密度を高める方法を検討する。また得られた籾殻固形燃料の燃焼温度の計測ならびに排出後の焼成灰の特性を調査し、シリカ肥料として再資源化の可能性を検討する。

実験結果：籾殻固化体の燃料としての性能を調査すべく、固形試料について示差熱量分析（DTA）を行った。ここでは、原料籾殻（クエン酸洗浄処理を施さない試料）、濃度5%のクエン酸水溶液（ $50^\circ\text{C}$ ）にて1時間の洗浄処理を行った籾殻（固形化しない状態）とそれを  $200^\circ\text{C}$  にて固形化した試料の3サンプルについて分析を行った。その結果を図4-1に示す。クエン酸洗浄処理を施すことで、燃焼時の形状に関係なく（固形の有無に関わらず）、発熱量は原料籾殻に比べて  $5.7\sim 10.6\text{kJ/g}$  減少している。この結果はこれまでの研究結果と一致しており、クエン酸洗浄課程での多糖類炭水化物の加水分解による単糖化が進行したことを示唆している。しかしながら、 $600^\circ\text{C}$  以上の温度範囲では発熱現象が確認できないことから籾殻中の有機成分はほぼ完全燃焼すると考えられる。

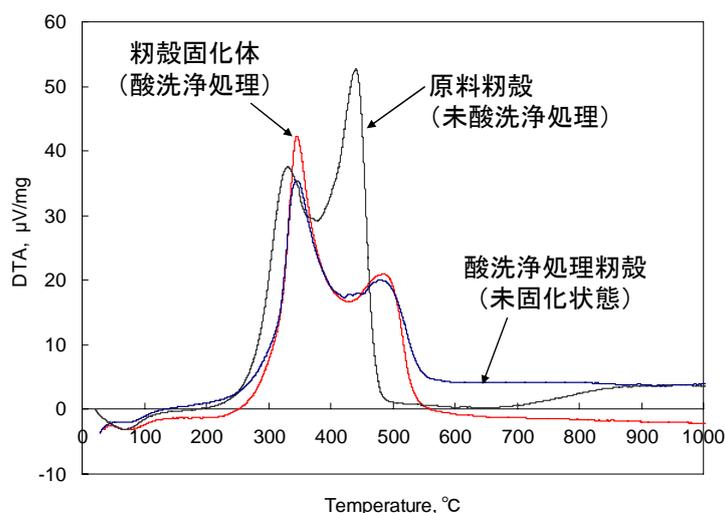


図 4-1. 各種籾殻サンプルの示差熱量分析（DTA）結果（大気中計測）

そこで、籾殻固形燃料を  $500^\circ\text{C}$  および  $800^\circ\text{C}$  で燃焼して得られた灰の特性を調査した。まず、それぞれの外観を図4-2に示す。 $500^\circ\text{C}$  燃焼サンプルでは黒色を呈しているが、 $800^\circ\text{C}$  燃焼後においては一部、赤みがかっているものの大半が白色となっている。 $500^\circ\text{C}$  で燃焼した籾殻灰が黒色を呈したことについては、図4-1のDTA結果からもセルロース・ヘミセルロース等が完全に燃焼せずに炭化物として残存したことによると考えられる。



図 4-2. 籾殻固化体の燃焼後の外観 (500°C焼成(左)・800°C焼成(右))

そこで、各焼成サンプルについて DTA 分析を行った結果を図 4-3 に示す。500°Cで燃焼した籾殻灰では、約 500°C付近に発熱ピークが観察されており、このことから完全に燃焼（熱分解）していない有機成分が灰中に残存しており、その熱量は約 19.8kJ/g と全体の約 60%に相当することから 500°Cでの燃焼時においては、籾殻に含まれる熱源の約 60%がエネルギーとして有効利用されていないといえる。一方、800°Cで燃焼した場合には、発熱量はほぼ確認されず、完全燃焼しており、熱エネルギーとして消費できると考えられる。したがって、ボイラーやストーブ等での固形燃料として利用する際には、燃焼温度が 600°C以上になるような操業・運転条件を設定する必要がある。

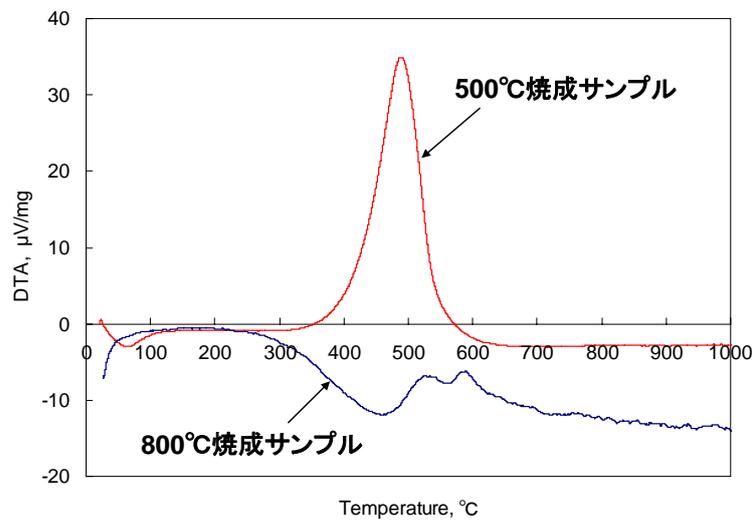


図 4-3. 500°Cおよび 800°Cにて燃焼した籾殻固形燃料灰の DTA 結果

次に、800°Cで燃焼した籾殻固形燃料灰について XRD による構造解析結果を図 4-4 に示す。石英やクリストパライドなどの結晶性シリカのピークは検出されず、23°付近にブロードな回折パターンを示していることから非晶質構造を有するものと判断できる。したがって、籾殻を固形燃料体として利用した場合、約 600~800°Cの温度範囲で燃焼することで熱エネルギーの回収効率を高めると同時に、排出される燃焼灰から安全性の

高い非晶質シリカを回収することが可能である。

また、このようにして得られた焼成灰中の可溶性シリカ（珪酸）成分は、24.2～31.7%であり、市販のシリカ肥料に含まれる成分規格（20%以上）を満足している。したがって、本焼成灰をシリカ肥料として水田土壤に散布することは再資源化の観点において有効と結論付けることができる。

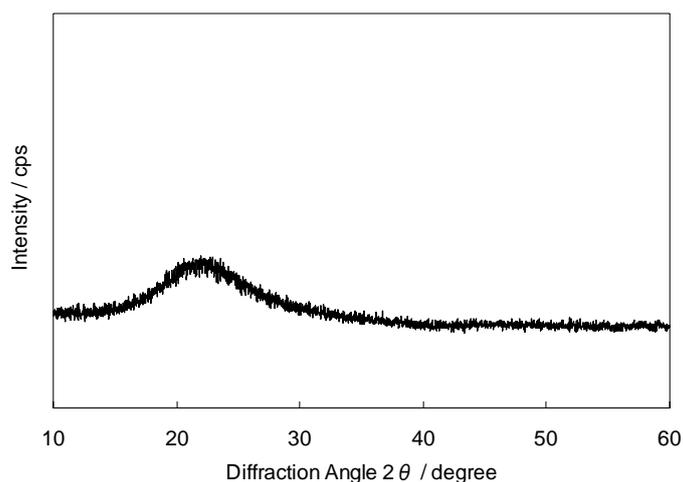


図 4-4. 800℃燃焼した籾殻固形燃料灰の XRD 構造解析結果

・結論 = バイオマスとしての籾殻の完全再資源化技術を実用可能な経済性に優れたプロセスとして構築すべく、籾殻からの高純度・非晶質シリカの抽出と有機物の熱エネルギー使用を可能とするクエン酸洗浄処理および2段階大気焼成プロセスを確立した。さらに、実用化を見据えたそれらのスケールアップ化技術を開発した。経済性の観点から安価な工業用クエン酸水溶液（濃度1%）を40℃程度に管理した状態で籾殻を洗浄処理し、続いて800～1100℃で大気燃焼することで純度99.5%以上の籾殻由来シリカの抽出に成功した。また籾殻の薪状固形燃料化に成功することで、籾殻の輸送費を1/10以下に削減でき、同時に燃料として利用できること、さらに排出される焼成灰はシリカ肥料として活用できることを明らかとした。このように籾殻に含まれる約20%のシリカ成分と残部の炭水化物を余すことなく再資源化するハイブリッド式バイオマス利活用技術の開発に成功した。

## 英語概要

- ・ 研究課題名

Environmentally benign and cost-effective biomass process from agricultural wastes

- ・ 研究代表者名及び所属

Katsuyoshi Kondoh (Joining and Welding Research Institute Osaka University)

Junko Umeda (Joining and Welding Research Institute Osaka University)

Tachai Luangvaranunt (Chulalongkorn University)

Takateru Umeda (Chulalongkorn University)

- ・ 要旨 (200 語以内)

For the establishment of recycling process of agricultural wastes such as rice husks and straws, the environmentally benign acid leaching has been developed to accelerate the removal of metallic impurities and organics of the wastes by using citric acid solutions. To establish the large-scale equipments to produce high-purity amorphous rice husk silica materials and energy originated in organics such as cellulose and hemicellulose, the process parameters in the citric acid leaching and air combustion were optimized by using the fundamental experiment results carried out in 2008. There was no significant difference of silica purity and the impurity contents of rice husk ashes by using between small-scale and large-scale equipments. Both materials indicated high-purity of silica ( $\text{SiO}_2$ ) with 99.5% or more. In particular, the stirring equipment of rice husks in the citric acid solution of the stainless steel bucket (70 liter) was effective to remove the alkali metal elements from the rice husks. From a viewpoint of the application of rice husks as fuels, the consolidation process of rice husks as rods was successful and showed the extreme improvement of the fuel efficiency and the reduction of logistic cost of rice husks.

- ・ キーワード (5 語以内)

Rice husks, amorphous silica, citric acid leaching, rice husk solid fuels, large-scale equipments