

農業廃棄物・粃殻の完全再資源化
プロセスの開発
—高純度非晶質シリカの抽出技術—

バイオマス・エネルギー利用への期待と課題

- ・原油価格の高騰
- ・CO₂発生量増加

CO₂ガスを発生しない
カーボン・ニュートラルな
再生クリーンエネルギー

バイオマス
(植物・木材)



最大の課題:
適正なバイオマスの
選定と量の確保

加工

光合成にて
吸収

低炭素社会
の構築



間伐材・廃木材

エネルギー利用
(例. 燃焼, 発酵)

バイオマス・エネルギー(燃料)

熱・CO₂
(地球温暖化)

食部バイオマス燃料の利用による食生活への影響

- バイオエタノール生産量の増加(環境問題への意識の高まり)
- 主に食部バイオマス(トウモロコシ・小麦)を燃料として利用

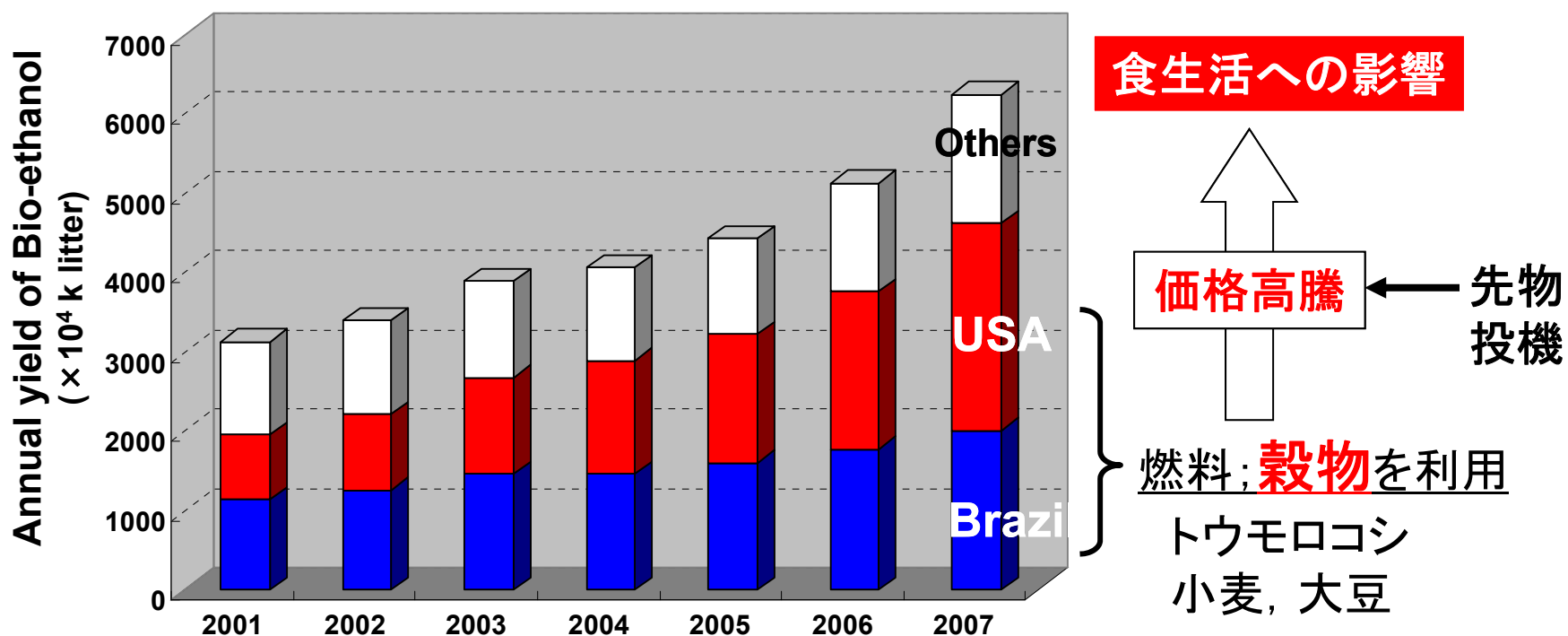


Fig. バイオエタノールの年間生産量の推移

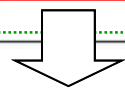
本研究の狙いー非食部バイオマスの完全再資源化

Table 1.1 各種バイオマスの構成成分の比較例

(mass%)

	Corn stover	Wheat straw	Rice straw	Rice hulls	Baggasse fiber	News-print	Cotton gin trash	Douglas fir
Carbohydrate								
Glucose (C6)	39.0	36.6	41.0	36.1	38.1	64.4	20.0	50.0
Mannose (C6)	0.3	0.8	1.8	3.0	—	16.6	2.1	12.0
Galactose (C6)	0.8	2.4	0.4	0.1	1.1	—	0.1	1.3
Xylose (C5)	14.8	19.2	14.8	14.0	23.3	4.6	4.6	3.4
Arabinose (C5)	3.2	2.4	4.5	2.6	2.5	0.5	2.3	1.1
Total C6	40.1	39.8	43.2	39.2	39.2	81	22.2	63.3
Total C5	18	21.6	19.3	16.6	25.8	5.1	6.9	4.5
Non-carbohydrate								
Lignin	15.1	14.5	9.9	19.4	18.4	21.0	17.6	28.3
Ash	4.3	9.6	12.4	20.1	2.8	0.4	14.8	0.2
Protein	4.0	3.0	—	—	3.0	—	3.0	—

燃料源



籾殻・稲わらの特徴; Ash(灰分=シリカ)が多い

- ① C5/C6の多糖類(有機成分)からエネルギーを回収
 - ② シリカを含む残渣(燃焼灰)から高純度シリカを生成
- ⇒ 高純度シリカの有価物化 → バイオエネルギーの低コスト化

非食部バイオマスの利用を考える

食部バイオマス(トウキビ・小麦) — 経済性の問題
(需給バランスの不安定化)

非食部バイオマス

- 木質系(廃材・間伐材・廃建材) — 発生量・少, 発生場所・分散
- 残飯・糞尿・廃油 — 発生量・少, 回収方法・困難
- 農業廃棄物(粃殻・稻わら) — 発生量・多, 集約回収
(国内; 年間300万ton—粃殻)

現状一家畜用敷き材・飼料への添加

大半が野焼き(CO₂発生)や野外放置(メタンガス*発生)

*メタンガスの温暖化係数はCO₂の約21倍

非食部バイオマスの利用を考える

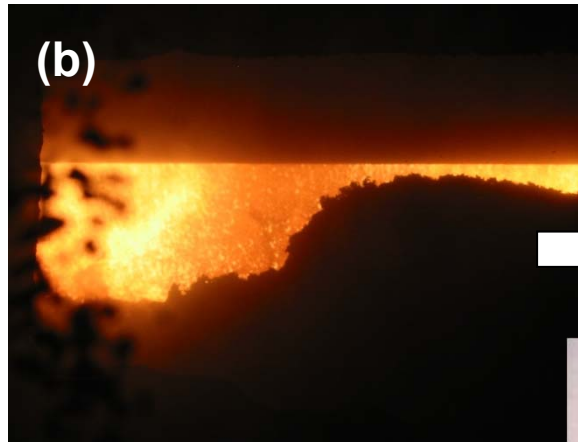


籾殻のエネルギー利用例－東南アジアでの籾殻発電

タイ・コンケン県ロイエットでの籾殻発電所(1日の籾殻消費量;約300トン)



(a)



(b)

燃焼残渣の排出



(d)

籾殻燃焼灰



シリカ(SiO_2) ~85%

河川投棄・地上散布

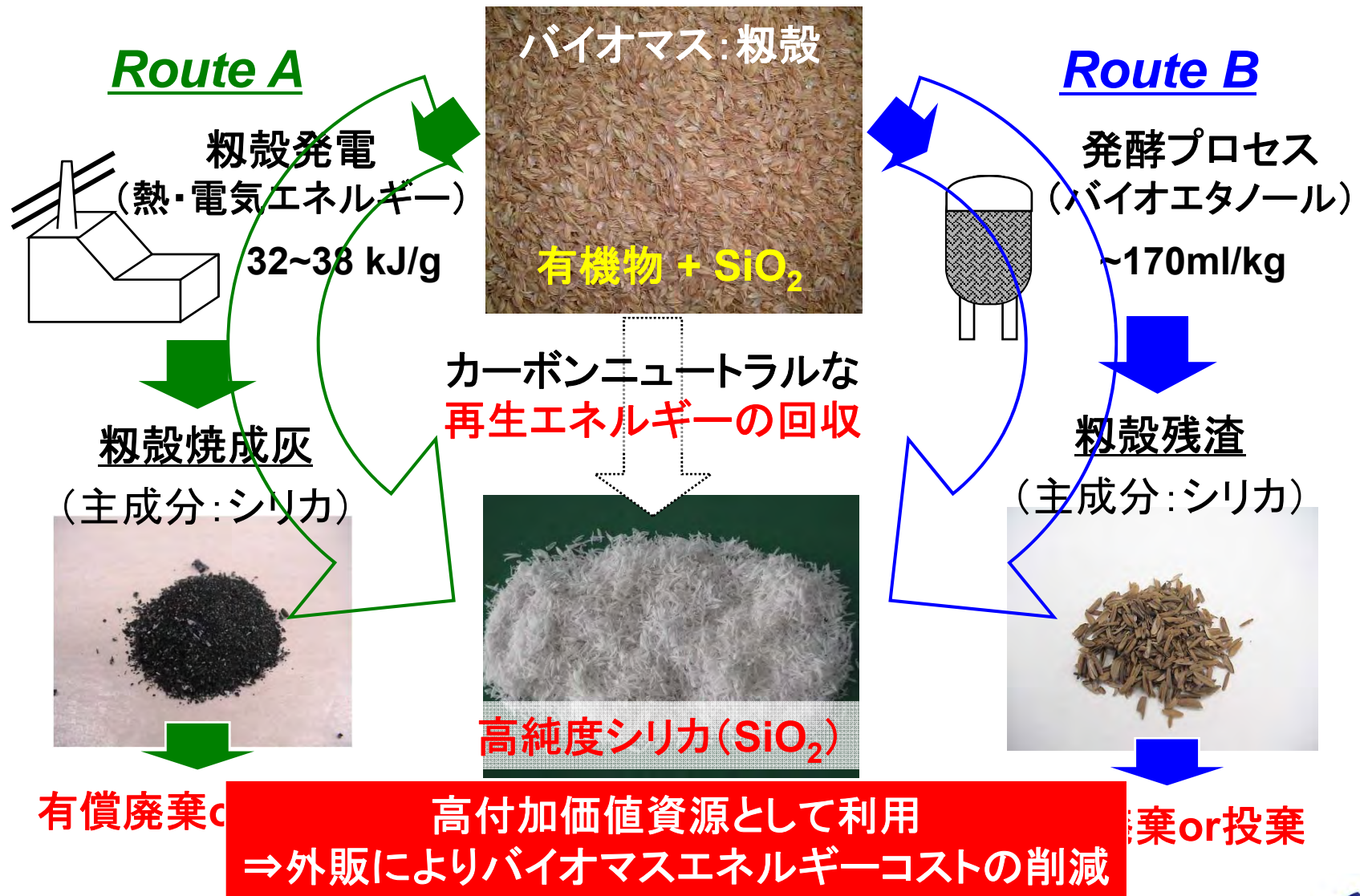


(c)

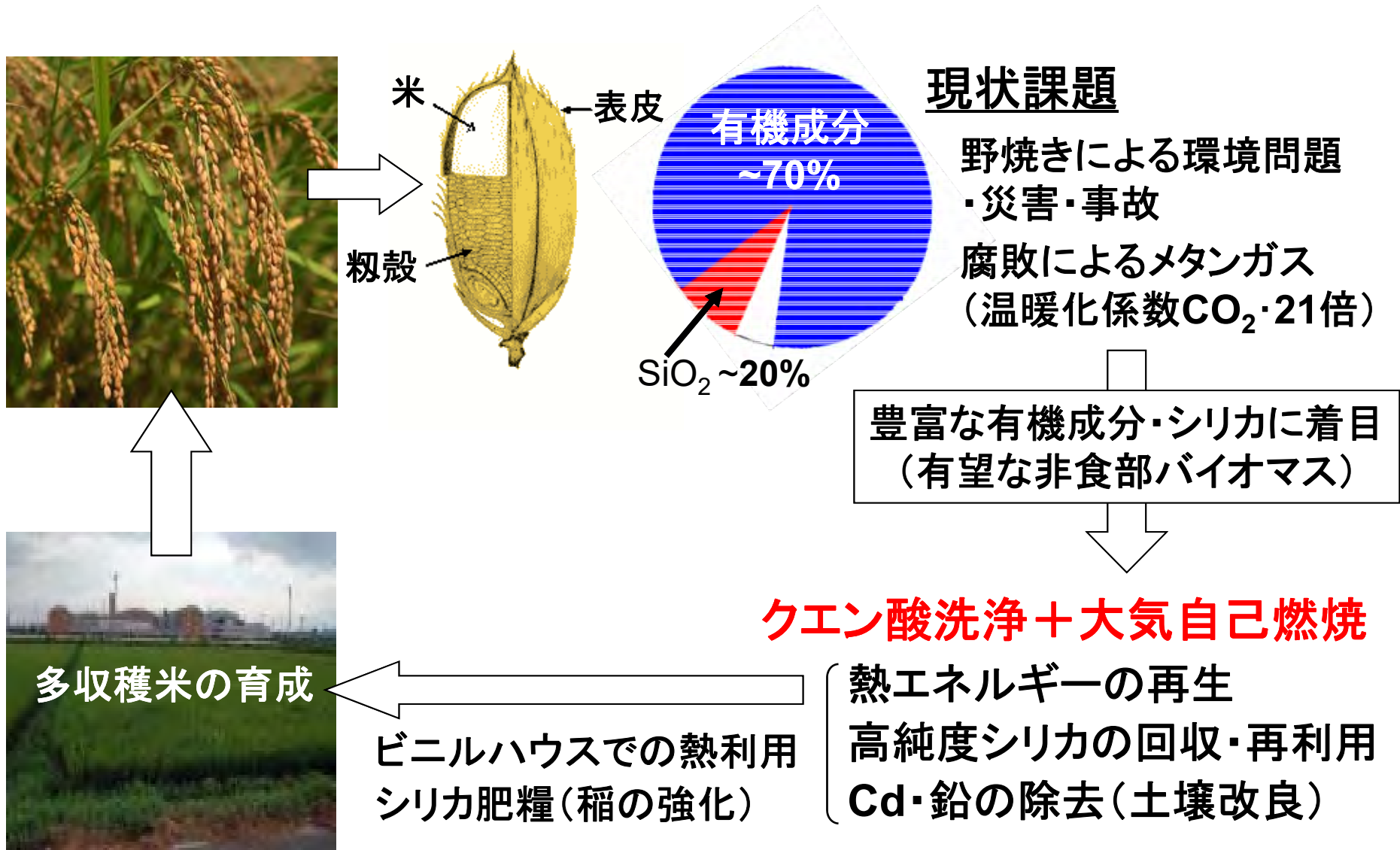
- (a) 籾殻ストックヤード(屋外)
- (b) 燃焼ボイラー内部(1000°C)
- (c) 10メガワット発電所の外観

(中部電力やタイ味の素でも稼動)

籾殻の完全再資源化・マテリアルフロー



籾殻の「地産地消型」高度再資源化事業



なぜ、非晶質が求められるか？

- WHO-国際がん研究機関 (IARC) による発癌性リスク分類*

* IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 58 (1993) 41-61.

Group 1: ヒトに対する発癌性が認められる (Carcinogenic)

石英結晶 (Silica, crystalline), アスベスト (Asbestos)

Group 2A: ヒトに対する発癌性がおそらくある (Probably Carcinogenic)

Group 2B: ヒトに対する発癌性が疑われる (Possibly Carcinogenic)

Group 3: ヒトに対する発癌性が分類できない (Not Classifiable as to
its Carcinogenic)
珪酸 (Silica, amorphous)

Group 4: ヒトに対する発癌性がおそらくない (Probably Not Carcinogenic)

シリカの高付加価値利用のためには”非晶質化”は必須

籾殻由来シリカの高純度・非晶質化に及ぼす金属元素の影響

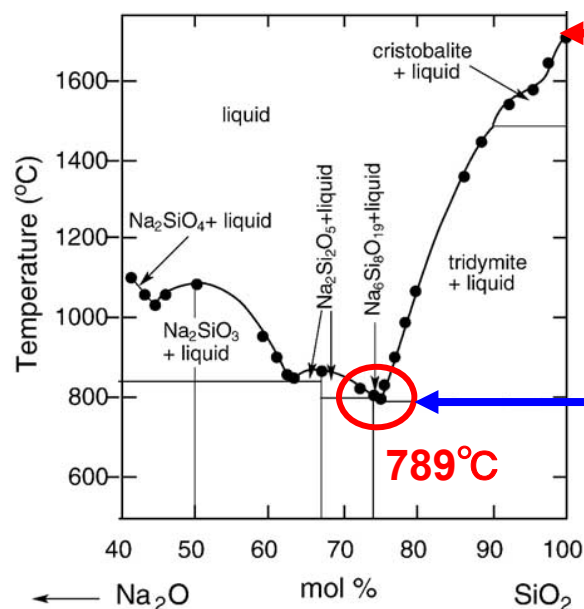
Table 野焼き後の籾殻焼成灰の成分分析結果 (mass%)

SiO ₂	K ₂ O	NaO	CaO	MgO	P ₂ O ₅	MnO	Fe ₂ O ₃	C
94.13	2.57	0.79	0.72	0.39	0.31	0.25	0.42	0.63



籾殻由来シリカの高純度・非晶質化に及ぼす金属元素の影響

課題：大気焼成前にもみ殻からNa/Kの除去が不可欠

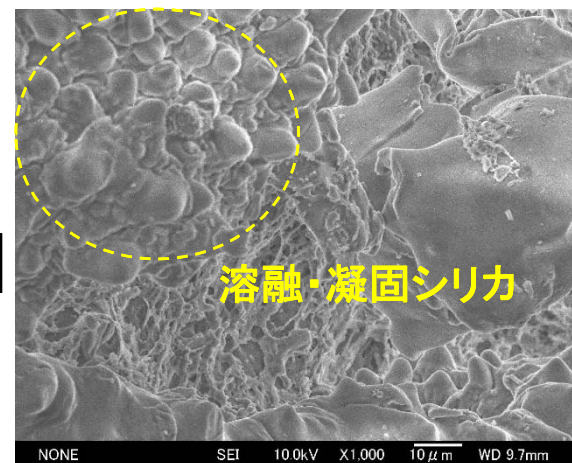


シリカSiO₂融点:1713°C

SiO₂-Na₂O/K₂Oの共晶反応

NaやKの存在による融点低下:~789°C
大気焼成過程でシリカの溶融現象

- ①溶融シリカ内に有機物の燃焼ガス(炭素)が溶込み, 凝固後に炭素残留
- ②溶融シリカが徐冷凝固過程で結晶化



籾殻中のアルカリ金属の除去に関する既往研究

● シリカ(SiO_2)と共晶反応するアルカリ金属(K, Na)の除去

【既往研究】

硫酸・硝酸等の無機強酸によるもみ殻の洗浄処理の検討

⇒ 金属不純物元素のイオン化による籾殻内部からの溶出

- ・ 洗浄容器の制限(高価なステンレス鋼材の利用)
- ・ 使用済みの酸水溶液や廃液の有償処分
- ・ 無機強酸の利用による人体や環境への負荷

1. A. Chakraverti, P. Mishra and H. D. Banerjee, Investigation of combustion of raw and acid-leached rice husk for production of pure amorphous white silica, *Journal of Materials Science*, 23 (1988), 21-24.
2. 中田善徳, 鈴木正昭, 奥谷猛, 菊地昌伸, 秋山健夫, 籾殻からの SiO_2 の製造及びその性状, *日本セラミックス協会学術論文誌*, 97 (1989), 842-849.
3. I. A. Rhaman, J. Ismail and H. Osman, Effect of nitric acid digestion on organic materials and silica in rice husk, *J. Materials. Chemistry*, 7 (1997) 1505-1510.
4. WO2002/092507 「バイオジェニック材料からの高純度アモルファスシリカの製造方法」

本研究の方針

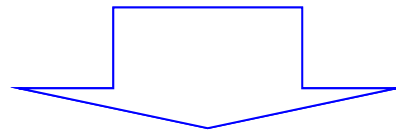
食生活への影響がない非食部バイオマスのなかで、シリカを多量に含む“**もみ殻**”を対象に、その残渣から99%以上の高純度を有する非晶質シリカを抽出することでバイオマス・エネルギーの低コスト化を目指す。

【本研究の特徴】

無機強酸に代わり“**有機酸(カルボン酸)**”を用いた洗浄処理

- キレート作用により金属不純物元素を籾殻から排出・除去
- 多糖成分の加水分解による金属不純物元素の排出
- 燃焼過程でのシリカの結晶化を抑制(非晶質状態の維持)

【本研究の目的】



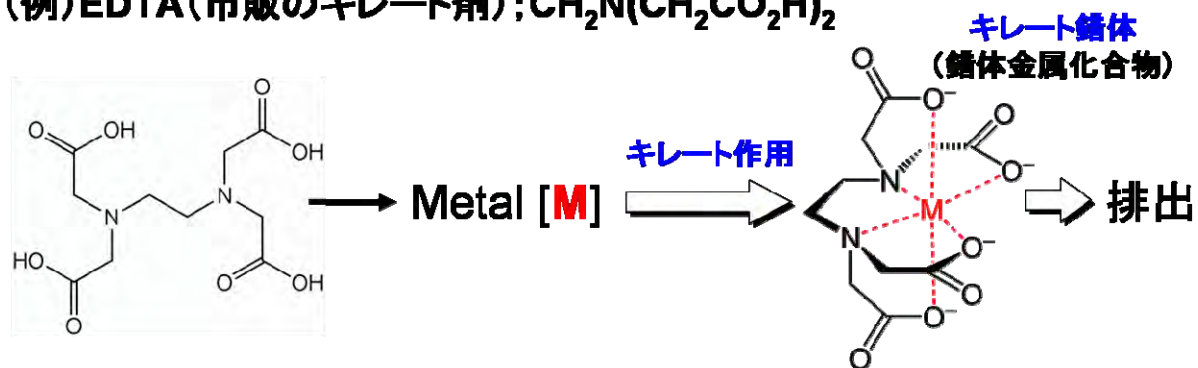
- 洗浄および焼成条件の適正化と多糖類の加水分解挙動の解析
- シリカの高付加価値資源化(Mg合金への添加用強化材)

酸洗浄処理 (Acid leaching)

有機酸洗浄処理の目的

- ①キレートによるもみ殻中の微量金属不純物元素の除去
⇒カルボキシル基とキレート錯体を形成し、水溶液中に排出

(例)EDTA(市販のキレート剤); $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$



- ②弱酸性による多糖類(セルロース・ヘミセルロース)の加水分解
⇒単糖化による構造緩和=「ほぐし効果」

有機酸の選定

Table 各有機酸のCa, Mg, Feに対するキレート作用と分子量・カルボキシル基配位数

Chelation, mg.g ⁻¹	Ca	Mg	Fe	molecular mass	Number of -COOH
Citric acid	208	127	291	192.1	3
Malic acid	106	116	268	134.1	2
Fumaric acid	114	78	147	116.1	2
Lactic acid	86	67	127	90.1	1
Oxalic acid	188	111	232	90.0	2
Gluconic acid	207	125	288	196.0	1
Tartaric acid	267	162	372	150.1	2
EDTA	108	65	150	372.2	4
NTA	210	127	292	191.1	3
DTPA	102			393.0	5

①-COOHの配位数
(キレート作用)

②生分解性能
(廃棄処理)

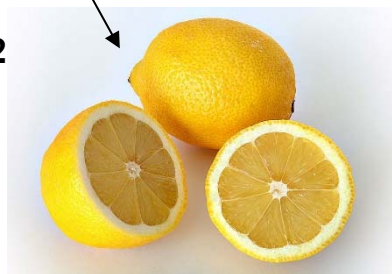
③残留リン(P)

④価格(経済性)

⑤人体への影響・少

②・④の問題

③・④の問題



出発原料・もみ殻の特徴(その1)

Table もみ殻の分析結果

Si	12~15
K	~0.5
Na	~0.03
Mg	~0.05
Ca	~0.16
Al	~0.04
Fe	~0.02
Cu	<0.01
S	<0.01
Ig-loss	~75

(in mass%)

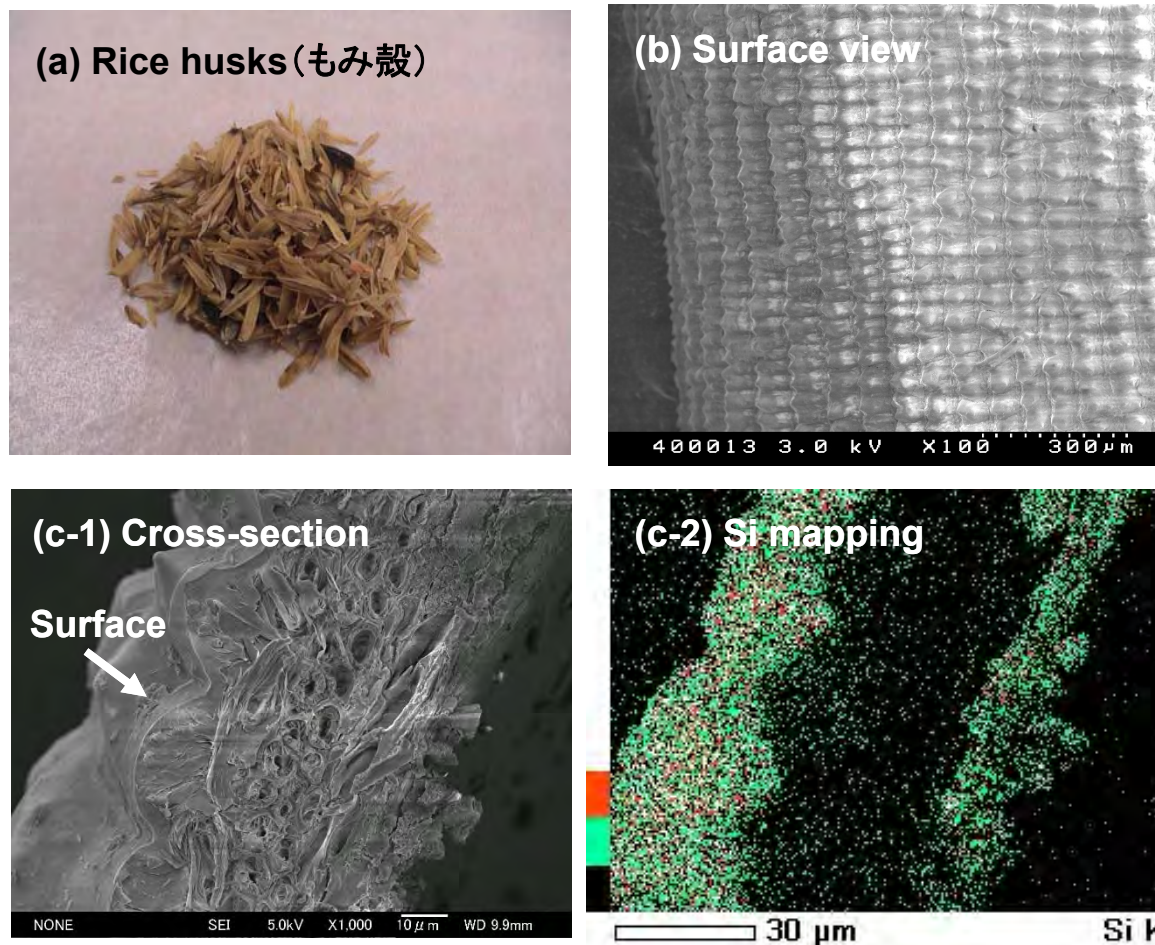


Fig. もみ殻の表面・断面観察結果とシリコン(Si)分布状態(EDS分析結果)

出発原料・もみ殻の特徴(その2)

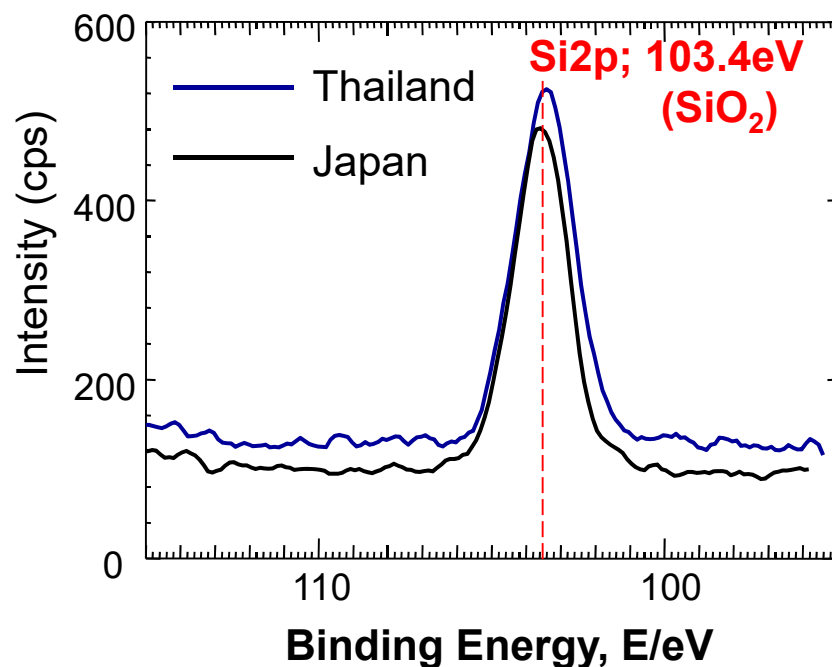


Fig. 日本国産・タイ産もみ殻のESCA分析結果
(Siに関する構造解析; シリカSiO₂として存在する)

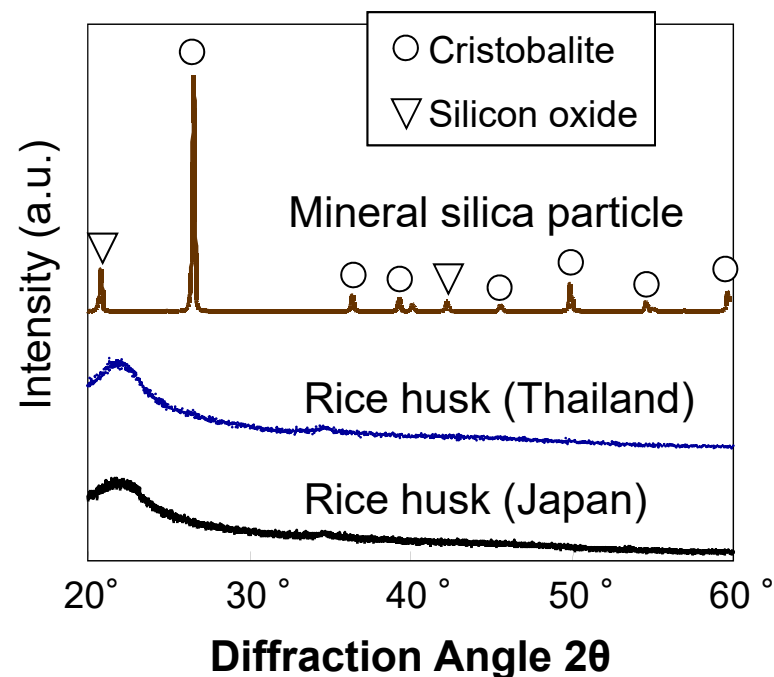
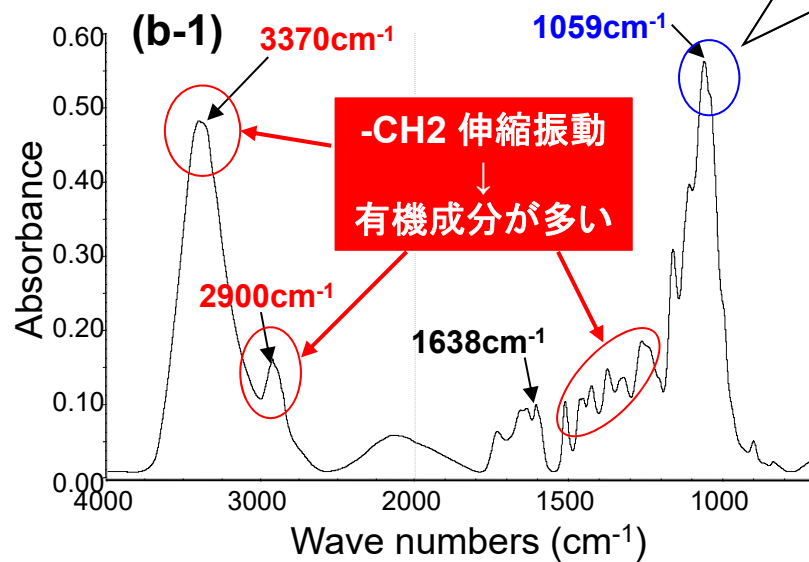
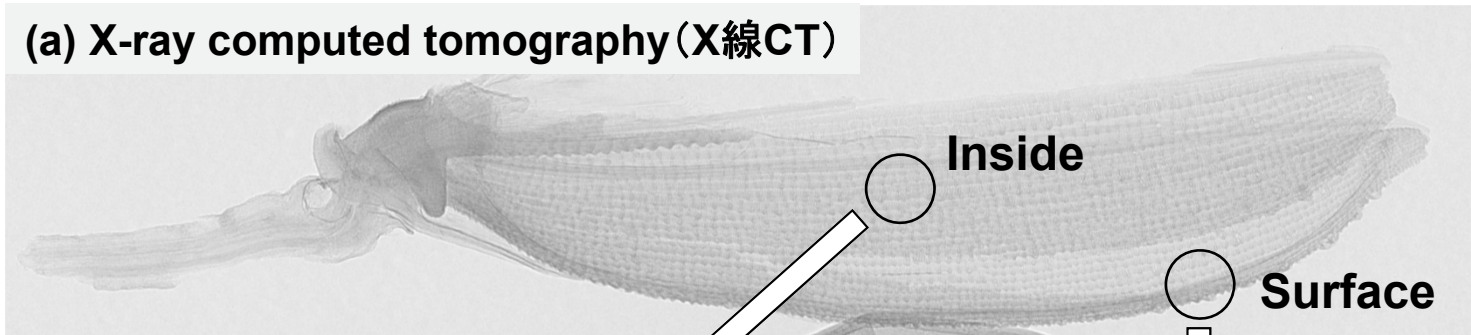


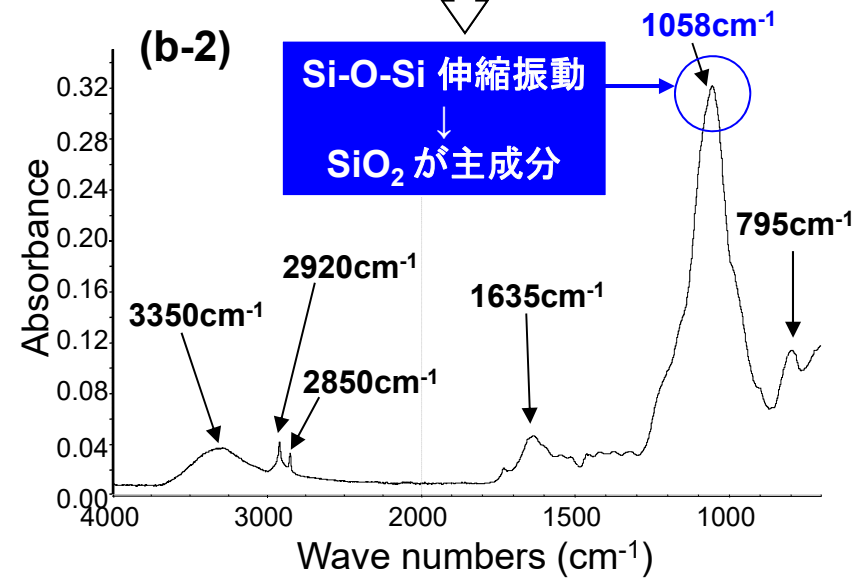
Fig. 国産・タイ産もみ殻および鉱物シリカ
(市販)のX線回折(XRD)結果
(もみ殻では非晶質シリカとして存在する)

出発原料・もみ殻の特徴(その3)

(a) X-ray computed tomography (X線CT)



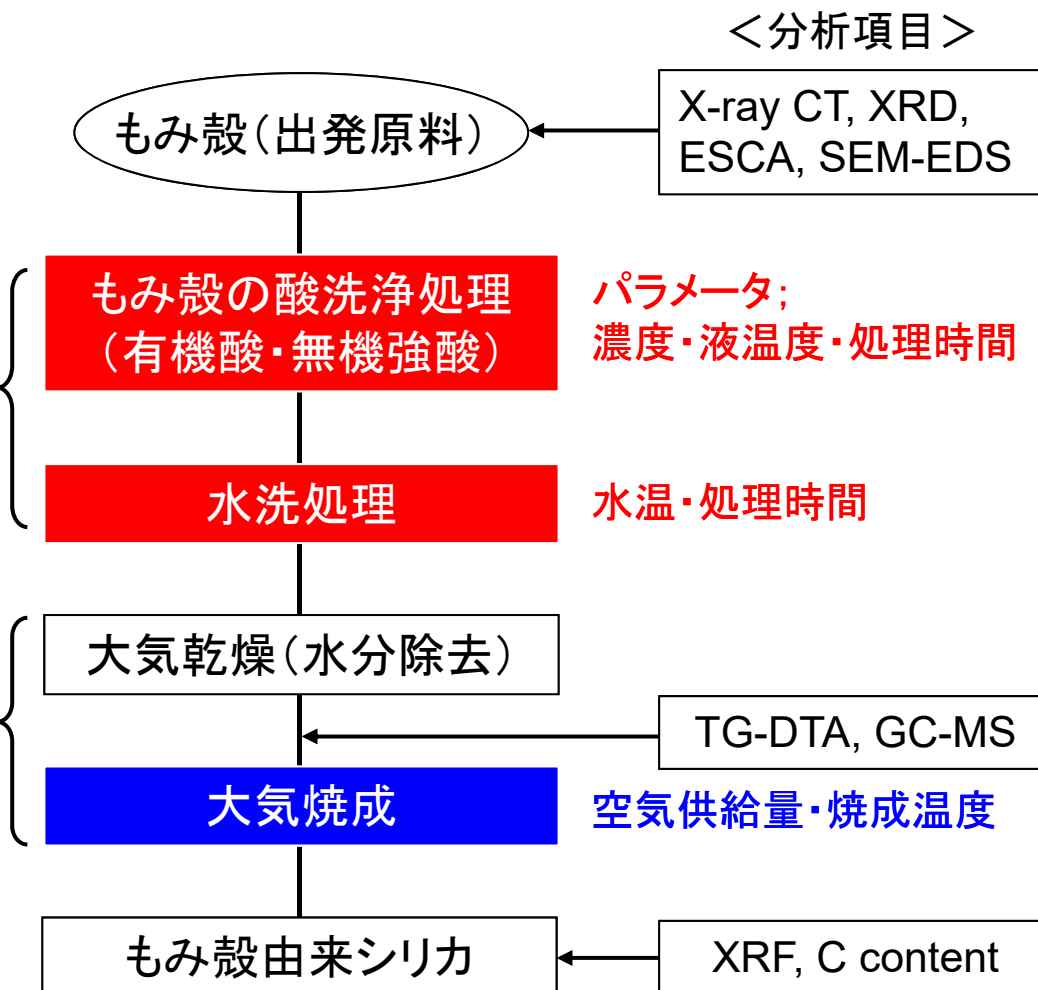
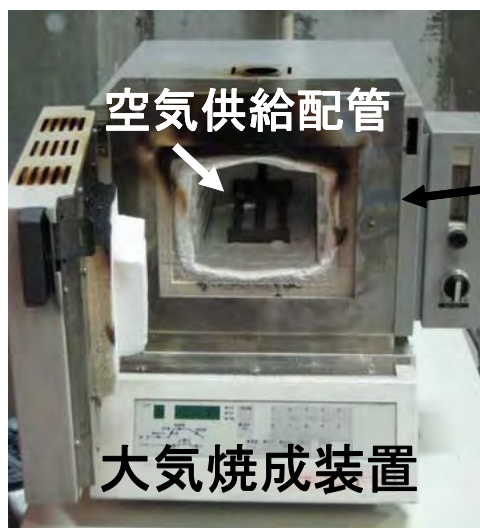
(b-2) Inside of husk fiber



(b-1) Surface of rice husk

Fig. X線CT観察結果とFT-IRによる赤外吸収スペクトル解析結果(もみ殻内部には多量の有機物が存在する)

実験方法—もみ殻由来シリカの作製方法



分析方法 (TG-DTA 示差熱量・重量分析)

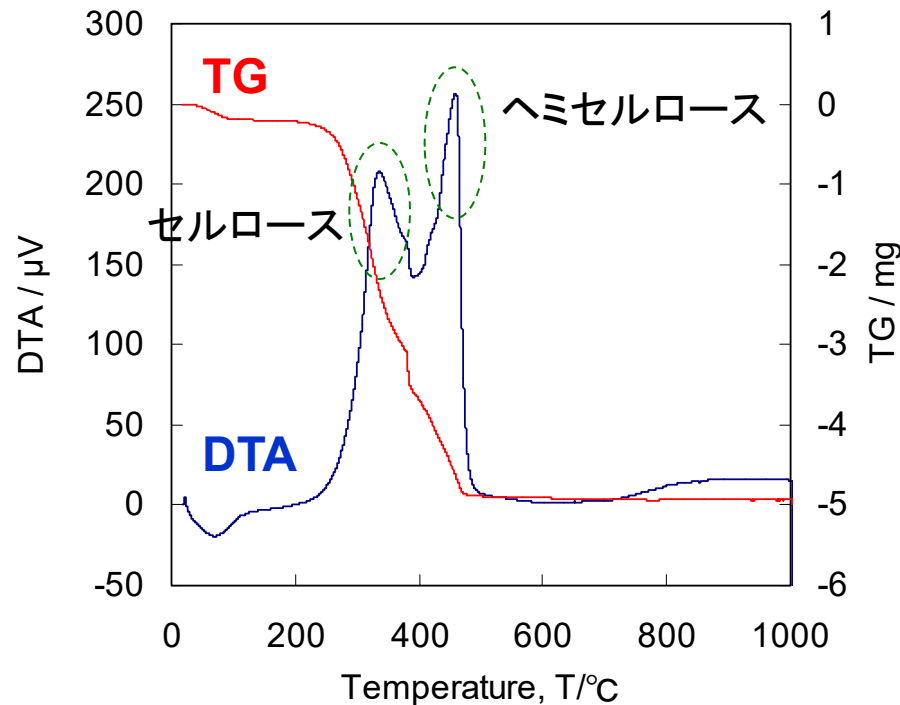


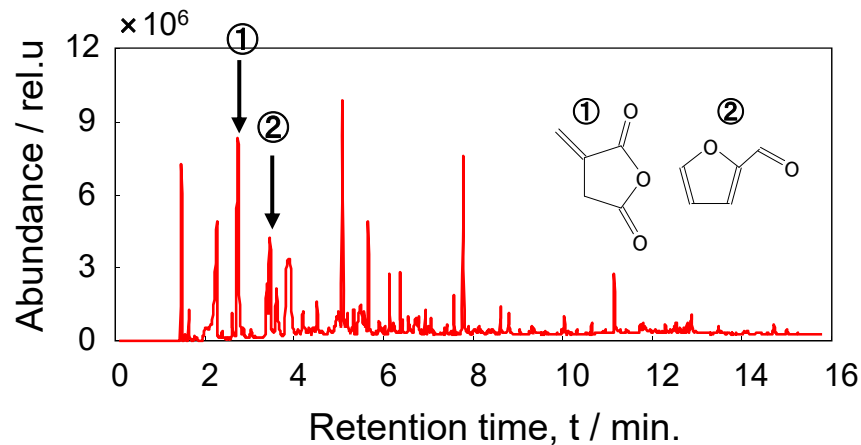
Fig. もみ殻原料のTG-DTA結果

- ①セルロース・ヘミセルロースの燃焼に伴う発熱量の比較により、加水分解度を定量的に評価.
- ②重量減少率より残留する有機物量 (= 燃焼率) を把握.
- ③発熱反応開始・終了温度より、有機物の加水分解度を評価.

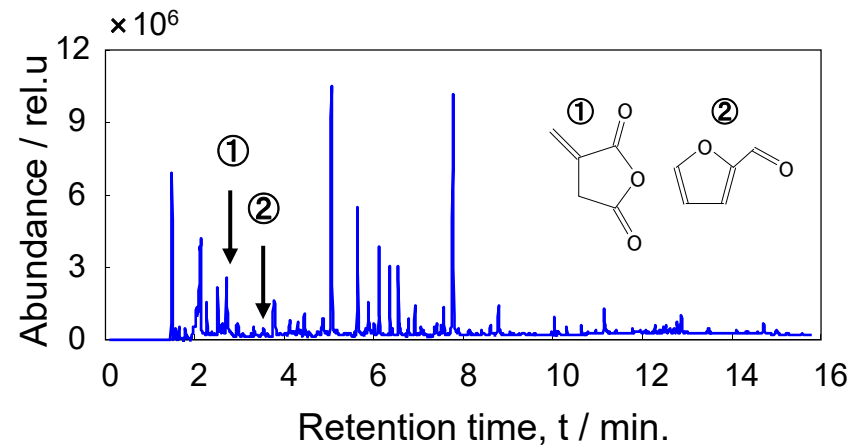
分析方法 (GC-MS 熱分解ガスクロマトグラフ質量分析)

- ガスクロマトグラフ, **GC**; 試料に含まれる多種成分の分離が可能
 - 質量分析, **MS**; 分離成分の定性・定量分析が可能
- ⇒ GC-MS: 有機系化合物の定性・定量分析 (ガス化検出時間差により同定)

(例) 加熱した籾殻にて検出されるスペクトルより分解成分を特定し、その検出イオン強度比の比較において加水分解度を定量比較する。



(a) **50°C-1%クエン酸水溶液**洗淨した籾殻



(b) **50°C温水**洗淨した籾殻

※ ①, ②; フルフラール(ヘミセルロースの単糖)に相当するスペクトル

クエン酸洗淨処理条件の適正化－水溶液濃度

- 濃度: 0, 1, 3, 5, 7% (5水準)
- 温度: 50°C, 浸漬時間: 1hr
- 水洗処理: 900s (20°C)
- 大気焼成: 800°C × 30分
(空気量25ml/分)



Table クエン酸洗淨処理もみ殻焼成灰の成分

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

(蒸留水洗淨)

クエン酸洗浄処理条件の適正化－水溶液濃度

- 濃度 $\geq 1\%$ では、リン(P)を除く全ての金属元素の含有量が減少。
例えば、Na; 100%, K; 97.3~99.3%, Mg; 86.2~91.4%の除去率
- アルカリ金属の除去により残留炭素量も減少(0.15%→0.03%)。
- Na^+ , K^+ は金属錯体に比べて小さく、細胞壁(有機物)から溶出し易い。

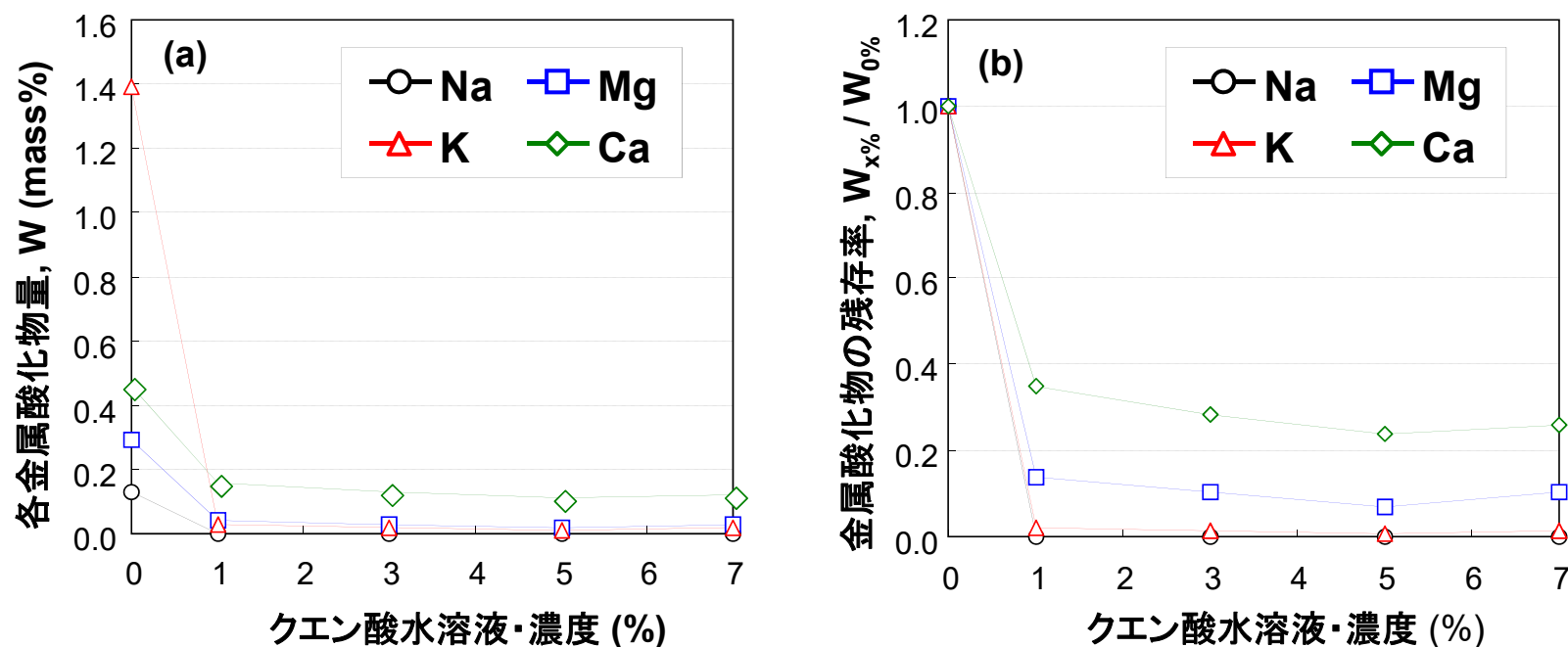
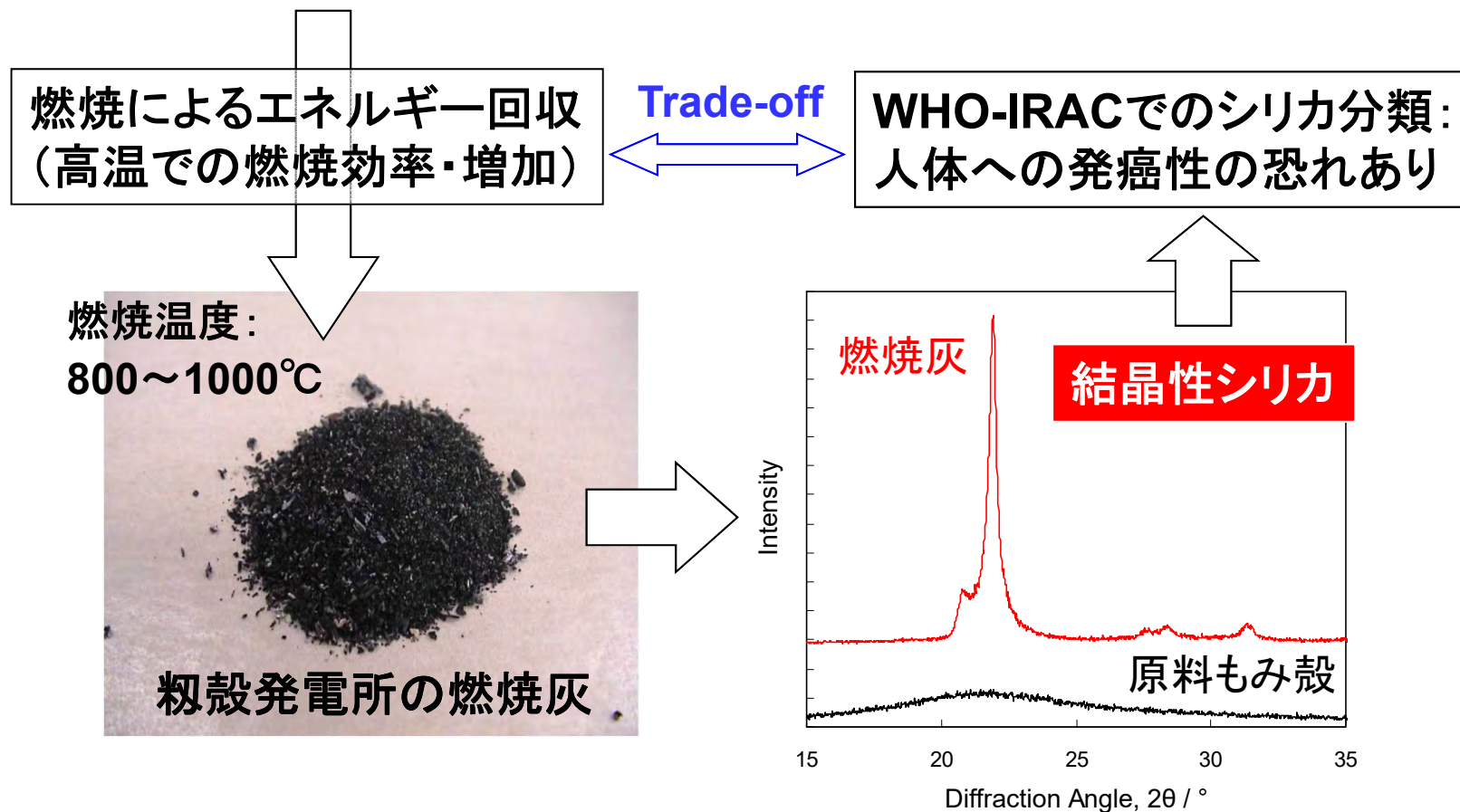


Fig. もみ殻焼成灰に含まれる金属不純物元素量とクエン酸水溶液濃度の関係

非晶質シリカ生成のための焼成温度の適正化

- もみ殻 灰分(シリカ)~15%, 水分~10%, 金属不純物~1%
有機成分~75%(セルロース:ヘミセルロース:リグニン=4:4:2)



残留炭素量の低減のための焼成温度の適正化

- 残留炭素量と焼成温度の関係：
800°C以上で完全燃焼による残留炭素が減少(TG-DTA結果と一致)

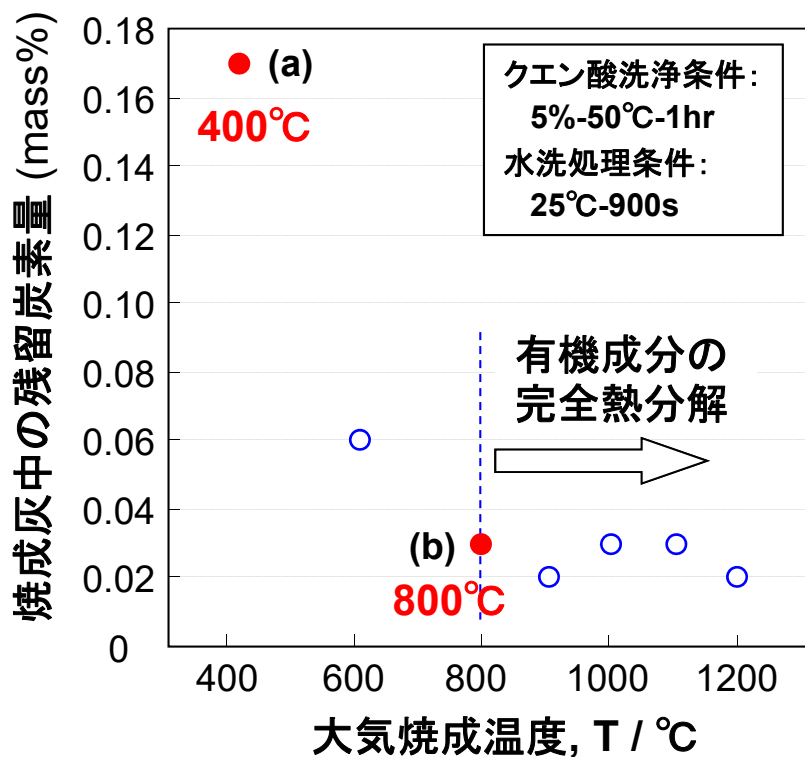
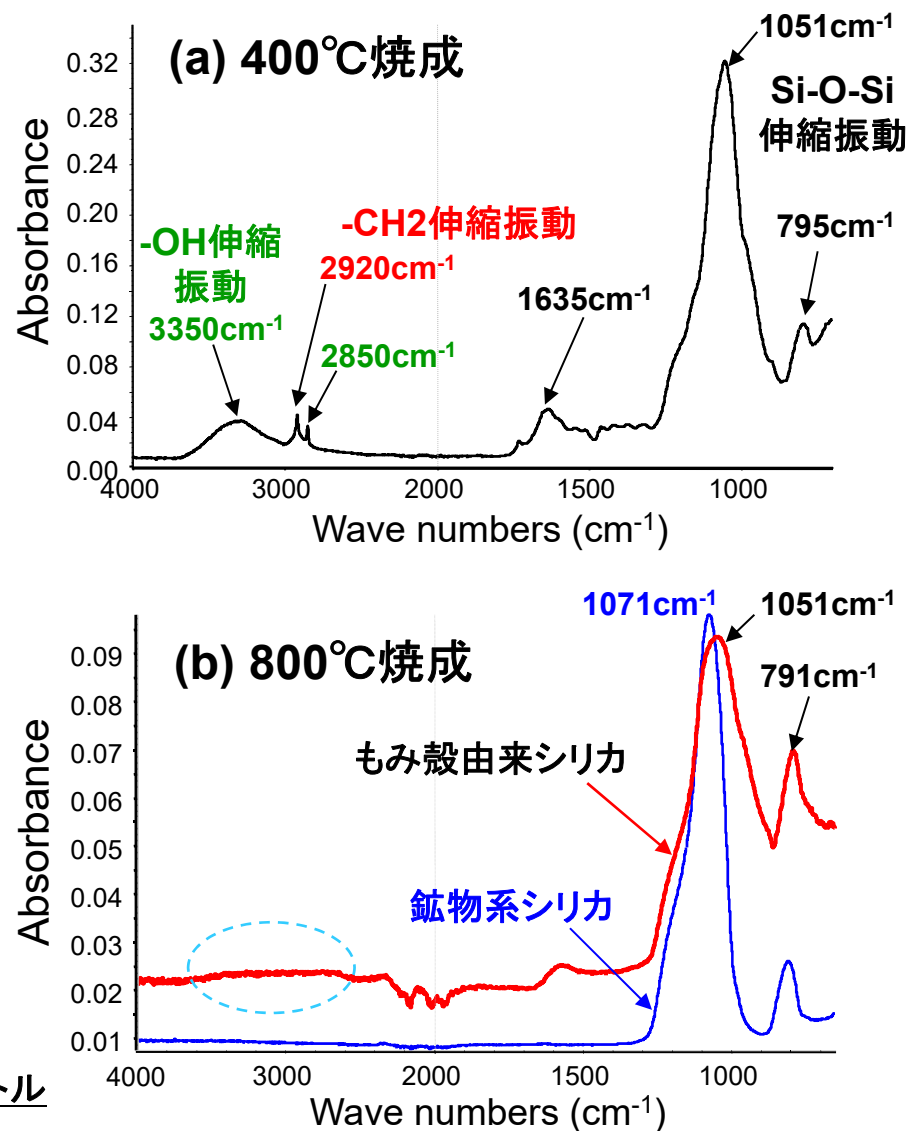


Fig. FT-IRによるもみ殻焼成灰の吸収スペクトル

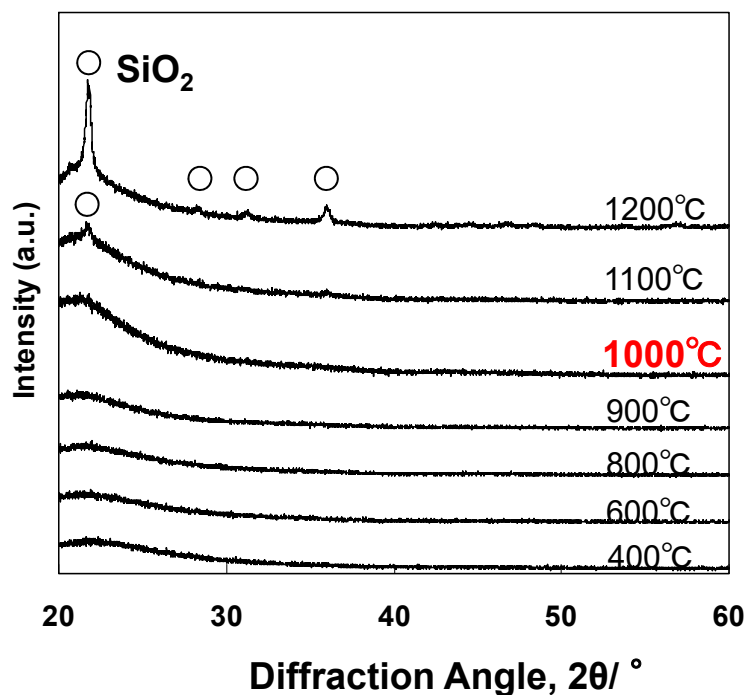


非晶質シリカ生成のための焼成温度の適正化

- クエン酸洗浄処理によりアルカリ金属元素 (Na, K) を除去した結果, 800~1000°Cでの焼成過程において **非晶質シリカの生成が可能**.

⇒ 焼成温度の上昇 ($\Delta T \sim 300^\circ\text{C}$) = **発電所での焼成効率up**

(a) クエン酸洗浄もみ殻 (K, Na除去)



(b) 原料もみ殻 (未処理)

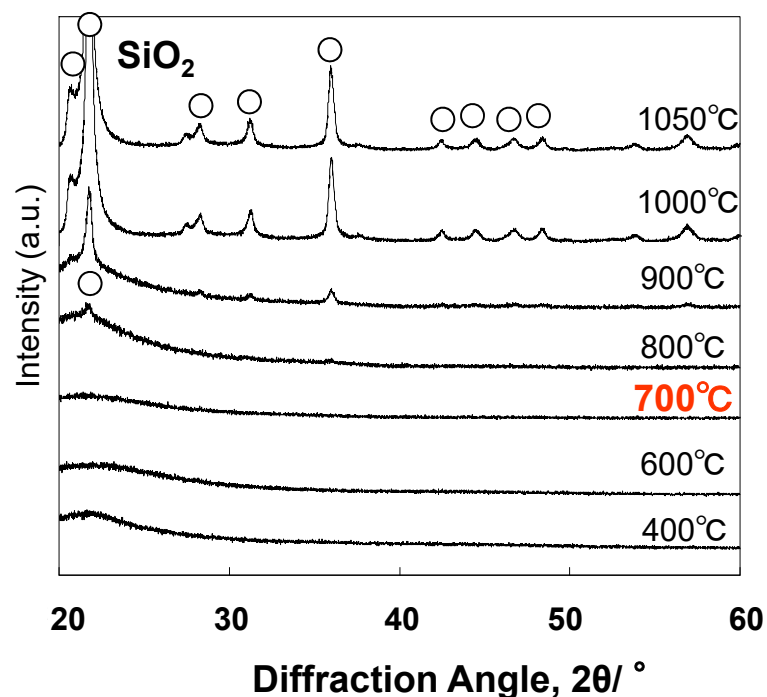
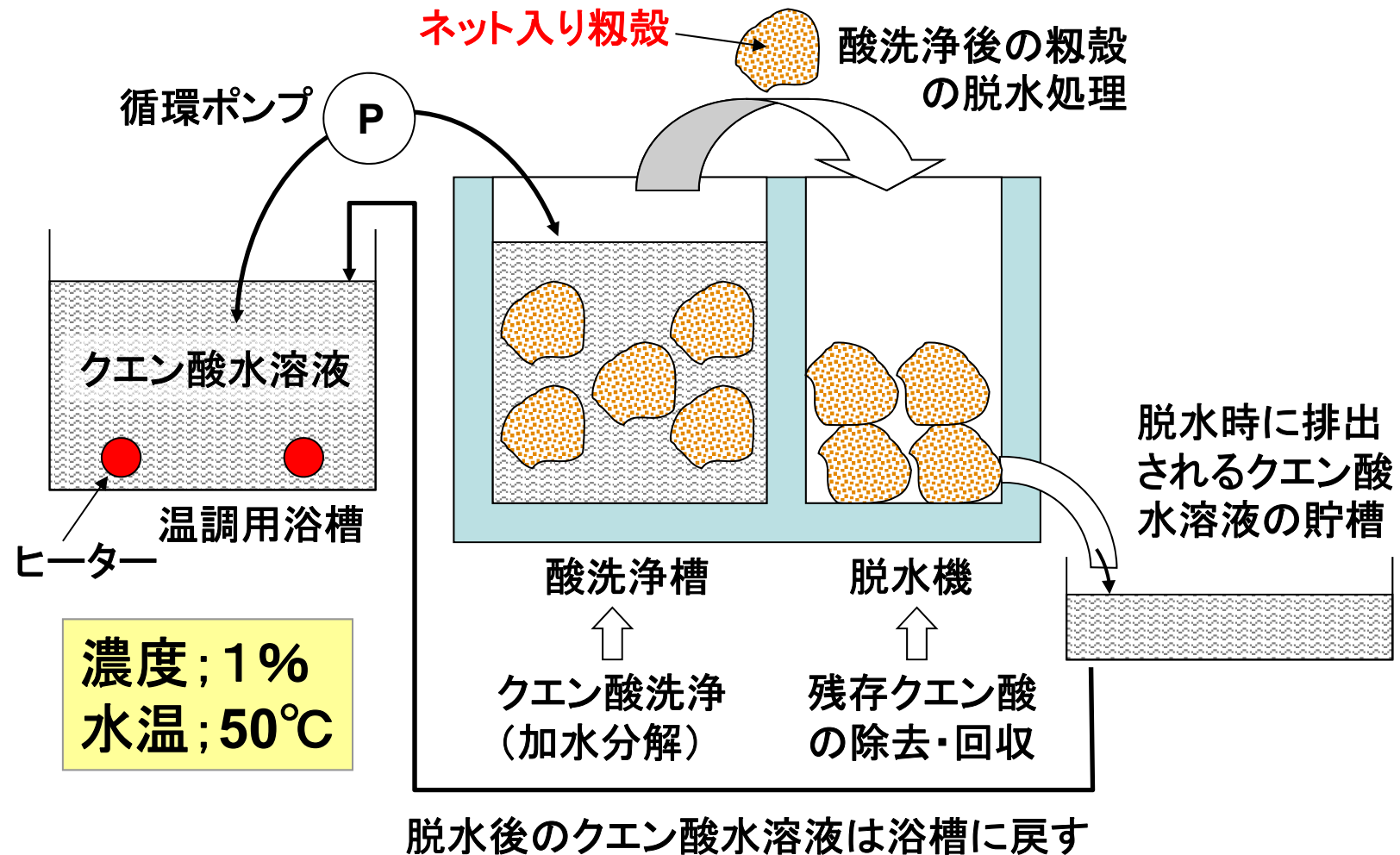
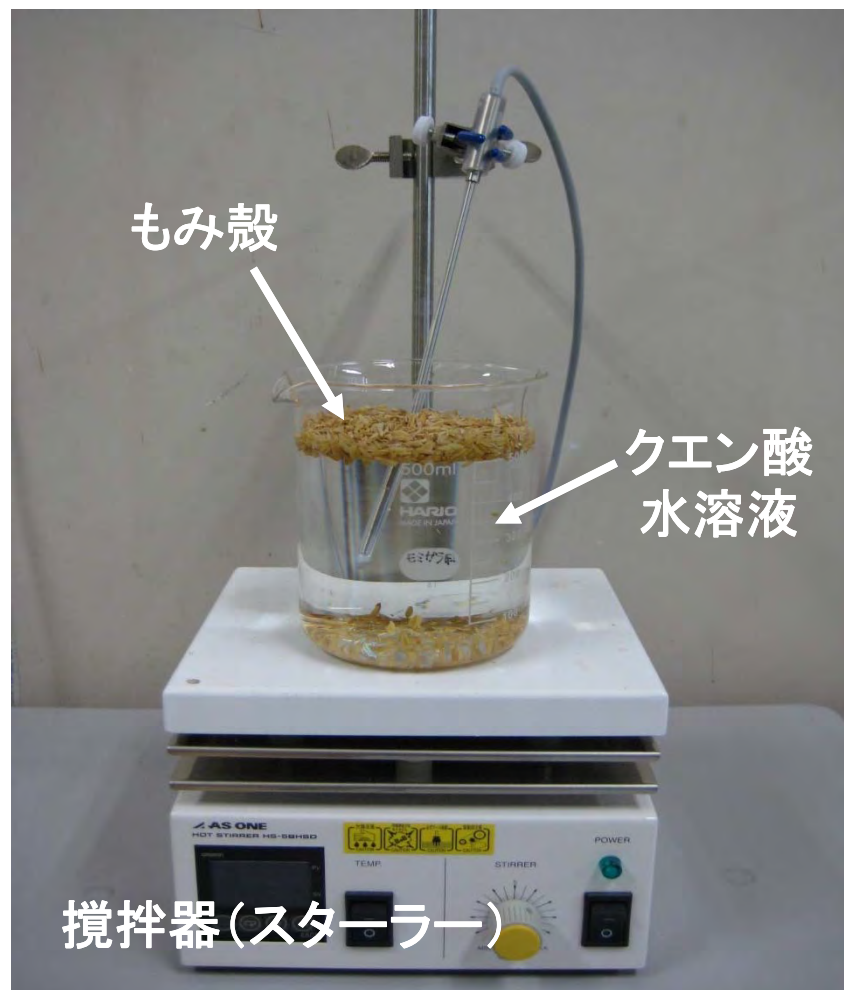


Fig. XRDによるもみ殻焼成灰の結晶構造解析—(a) クエン酸洗浄もみ殻, (b) 原料もみ殻 (未処理)

実用化への検証－装置のスケールアップ(酸洗浄処理)



実用化への検証－装置のスケールアップ(酸洗浄処理)



実用化への検証－装置のスケールアップ(酸洗浄処理)



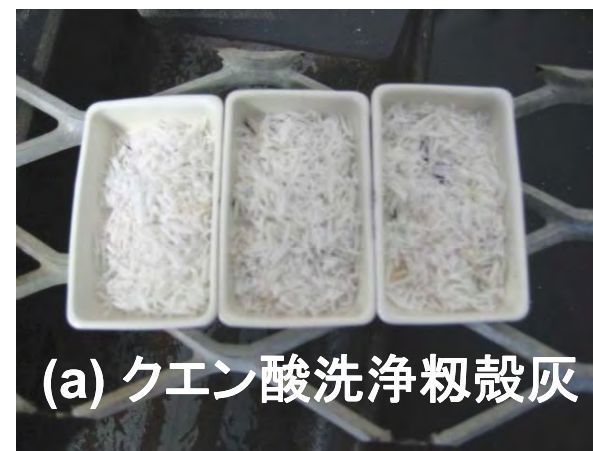
イオン交換水 : 70 liter (クエン酸濃度; 1%)
糲殻投入量 : 4.2kg (常温)
回転数 : 270rpm



実用化への検証－装置のスケールアップ(大気燃焼処理)



Fig. バッチ式自己燃焼装置(処理能力;35~45kg/hr)

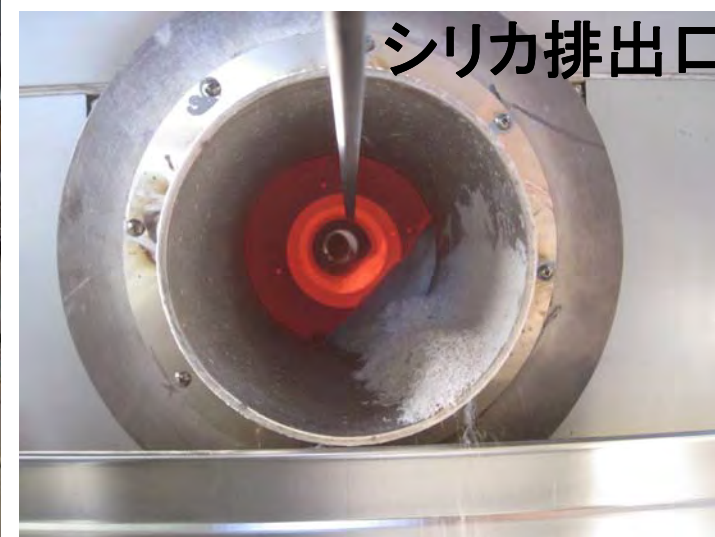
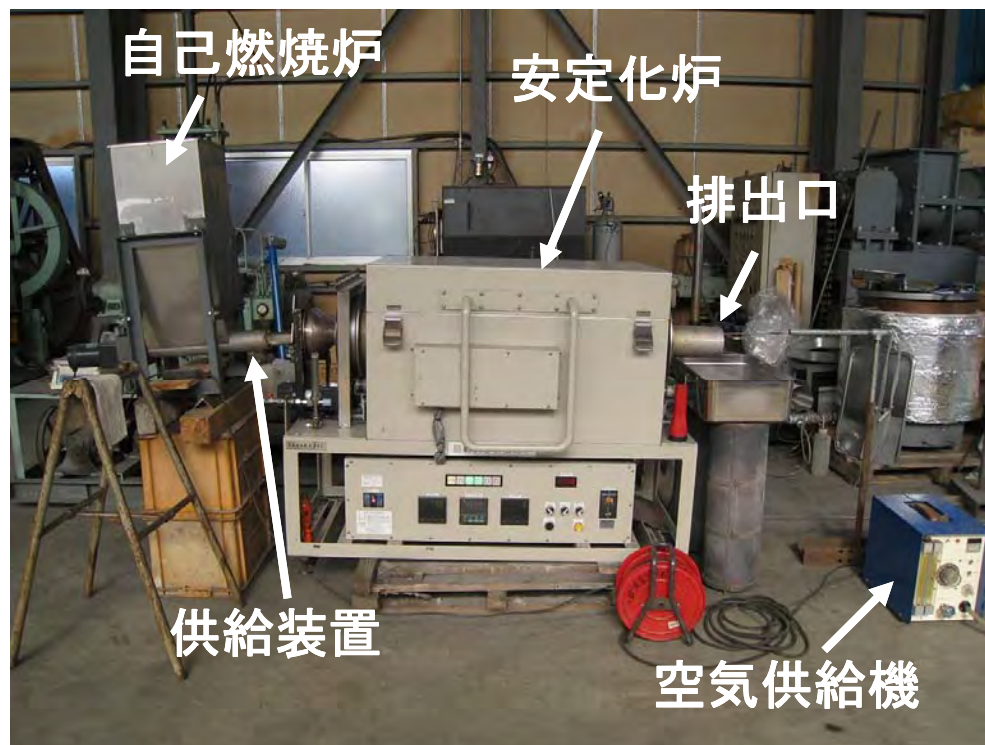
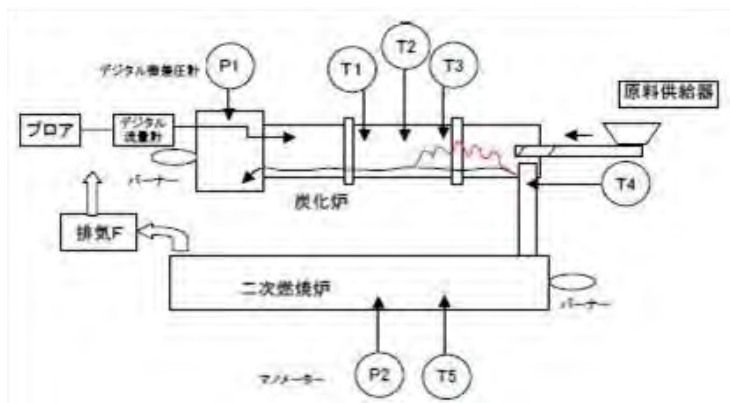


(a) クエン酸洗浄粉殻灰



(b) 未処理原料粉殻灰

実用化への検証－装置のスケールアップ(大気燃焼処理)



籾殻の固化による薪の製造



燃焼熱の利用
灰(高純度シリカ)

↓
薪ストーブ・釜