

粃殻由来非晶質シリカ粒子の 微細化プロセス

— 焼成粃殻中の脆性炭化物を利用した
高効率粉碎加工プロセス —

OPEN 2021

研究背景－① 籾殻の構成成分

籾殻発生量(百万トン/年)

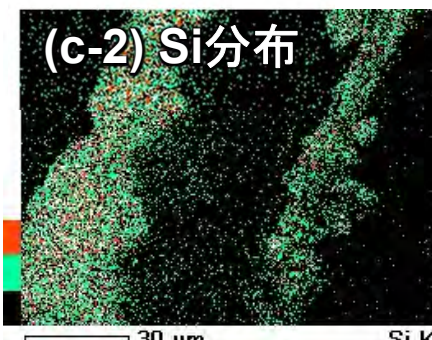
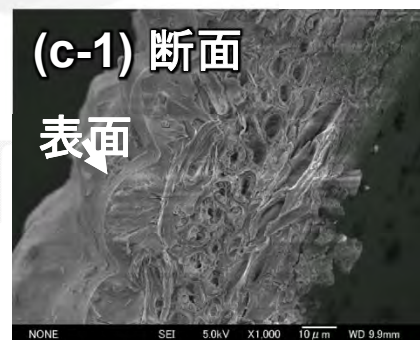
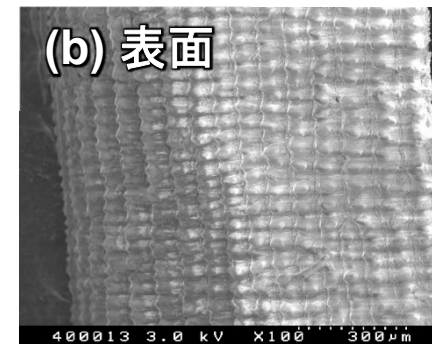
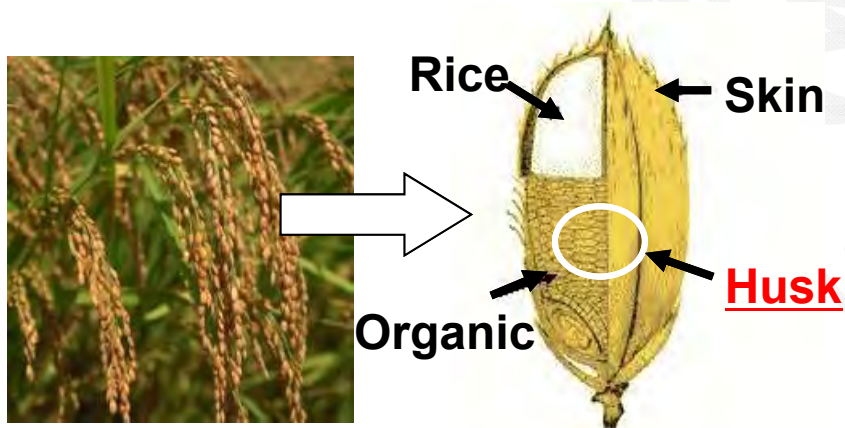


籾殻の構成主成分(wt.%)

~75% 有機物 ⇒ エネルギー活用

~20% 非晶質シリカ(SiO₂) ⇒ 資源活用

~10% 水 + 不純物金属元素



籾殻の特徴: 非晶質シリカを多量に含む

研究背景－②なぜ、非晶質(アモルファス)シリカが必要か？

• 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)

危険度大

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)

小

シリカの高付加価値利用のためには“**非晶質化**”は必須

研究背景－③ 鉱物系シリカに対する籾殻由来シリカの優位性

- 高い**安全性** (非晶質構造) と高い**反応性** (非晶質＋多孔質)
- バイオ由来の**イメージ** (特に化粧品や食品・薬品関連)



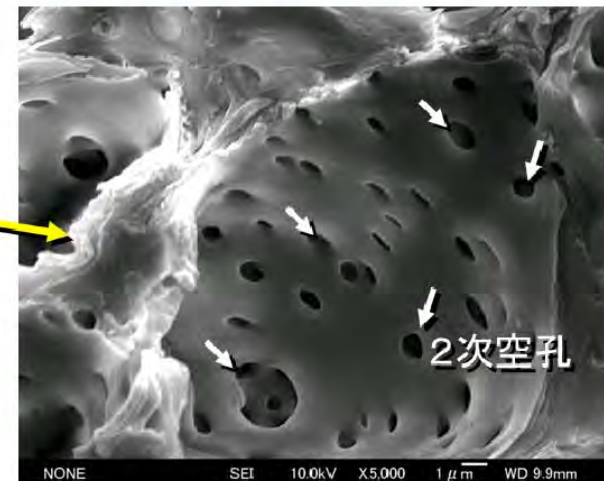
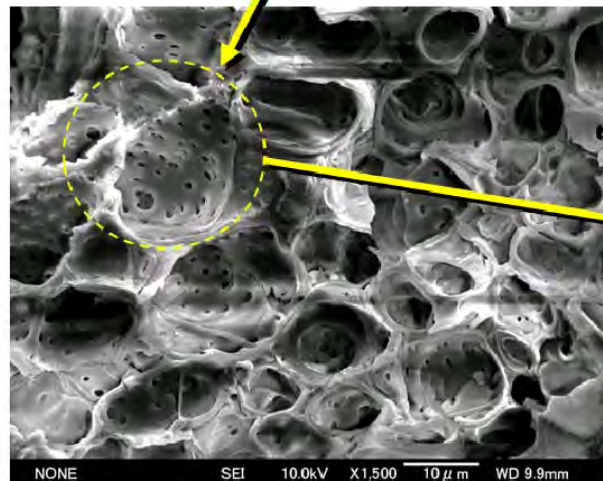
水分・空気の供給経路に
起因した3次元連結空孔

1次空孔; 数十μm

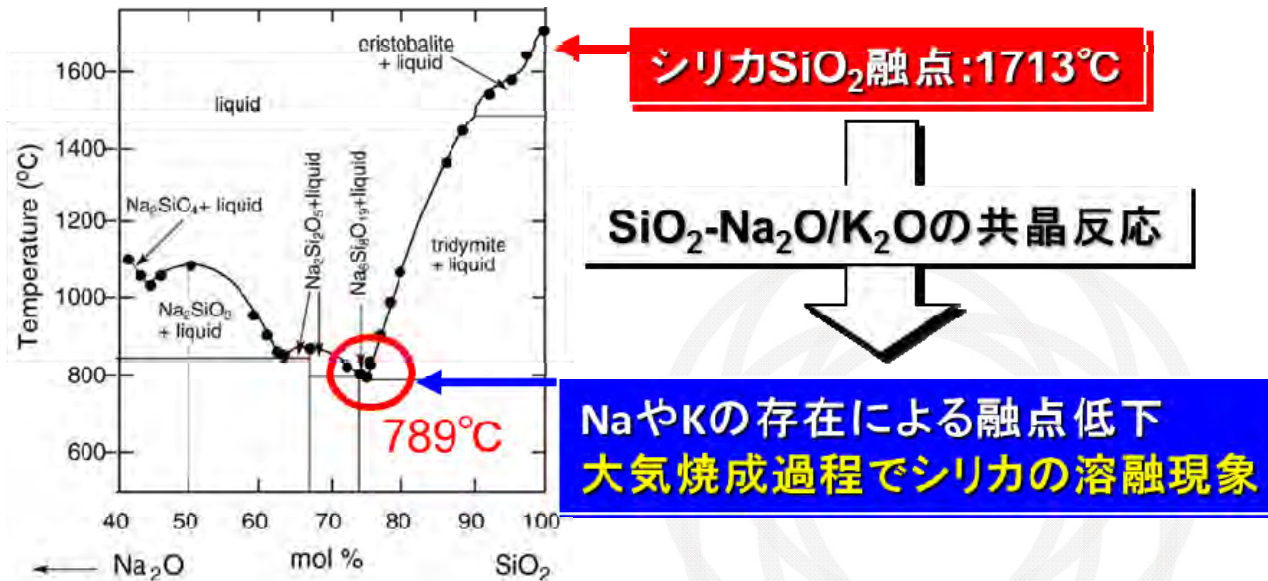
2次空孔; ~1μm (壁面)



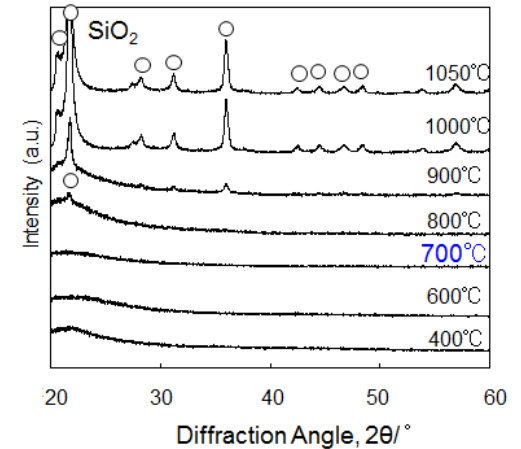
籾殻由来シリカの多孔質化
(比表面積・大⇒反応促進)



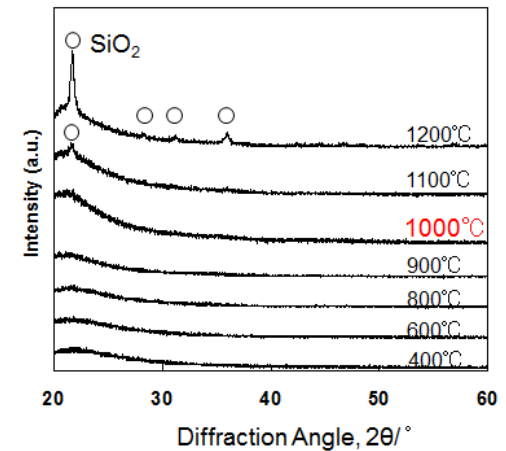
研究背景－④非晶質シリカが結晶化する原因・機構



(a) 原料粉殻(未処理)



(b) 酸洗浄粉殻

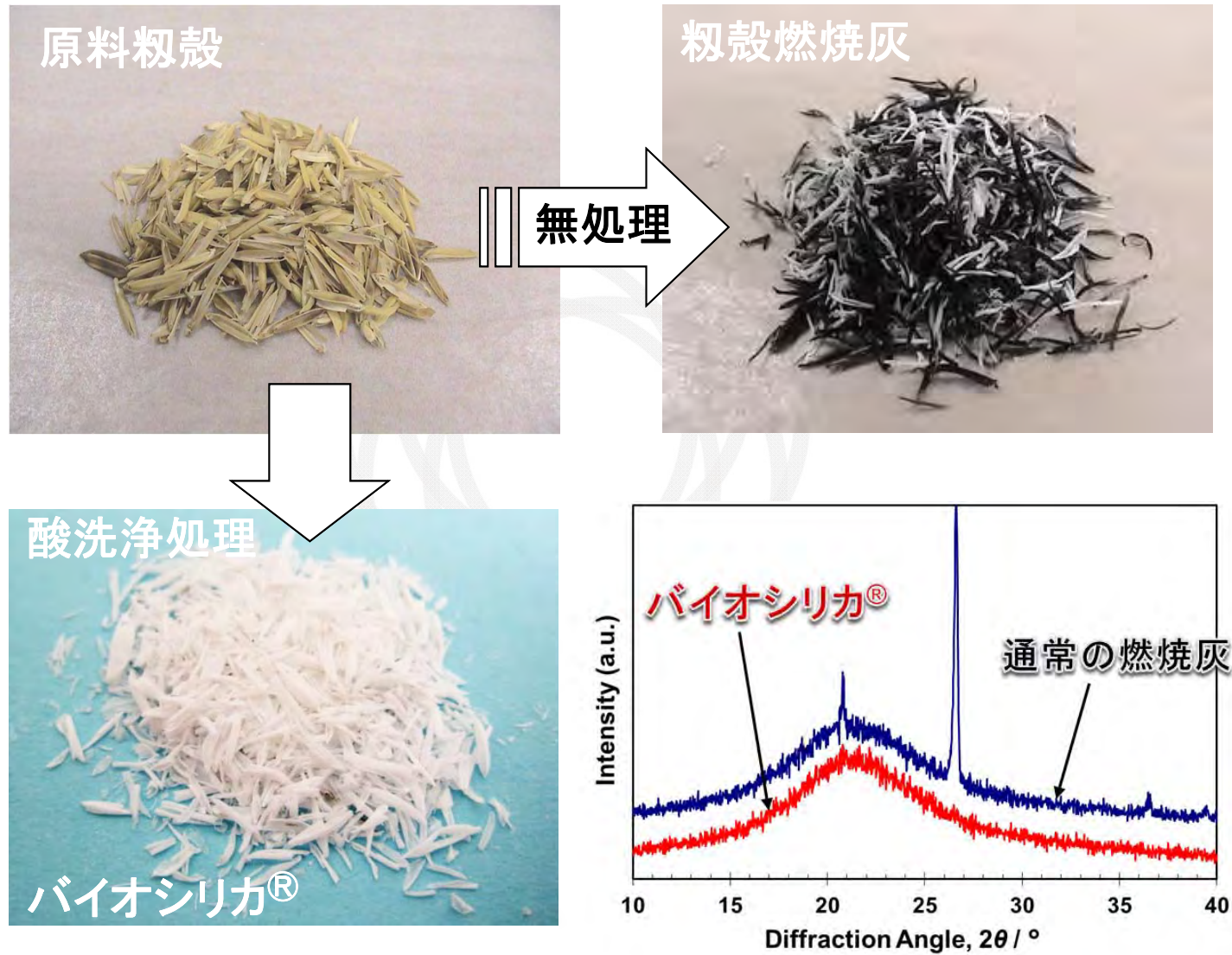


- 原料粉殻中のシリカは非晶質構造である
- 燃焼条件によって部分的に結晶化する
- ⇒結晶化を引き起こす原因の除去と燃焼温度管理

クエン酸洗浄処理によりアルカリ金属元素(Na, K)除去

⇒ ~1000°C燃焼過程にて非晶質シリカの生成可能

コアプロセス—アルカリ金属の除去と適正温度で燃焼

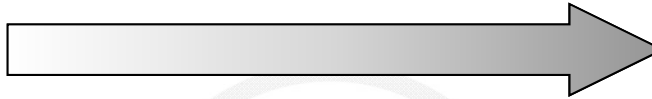


- ・特許第5100385号 「アモルファス酸化ケイ素粉末の製造方法」
- ・特許第5213120号 「非晶質シリカおよびその製造方法」

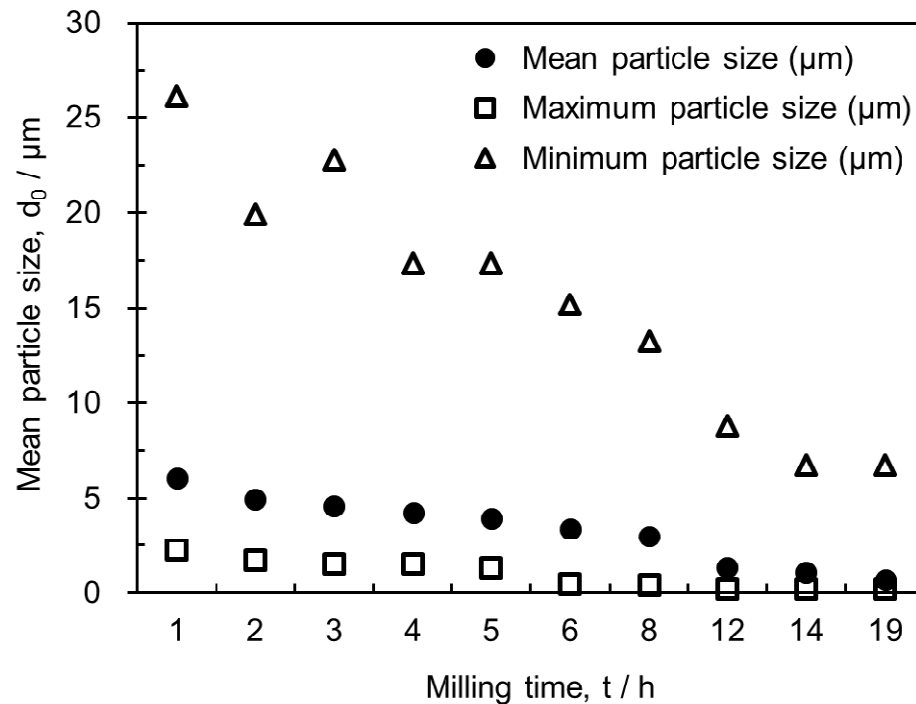
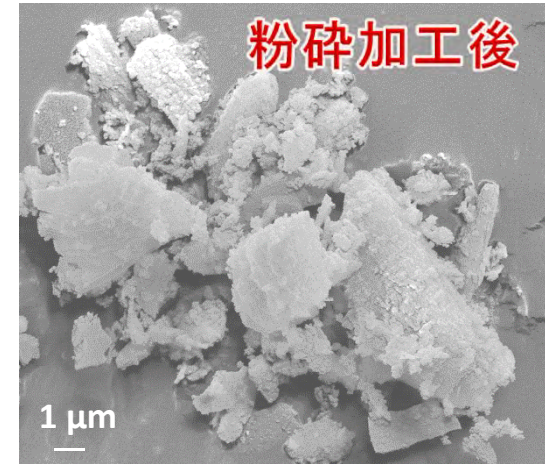
研究目的



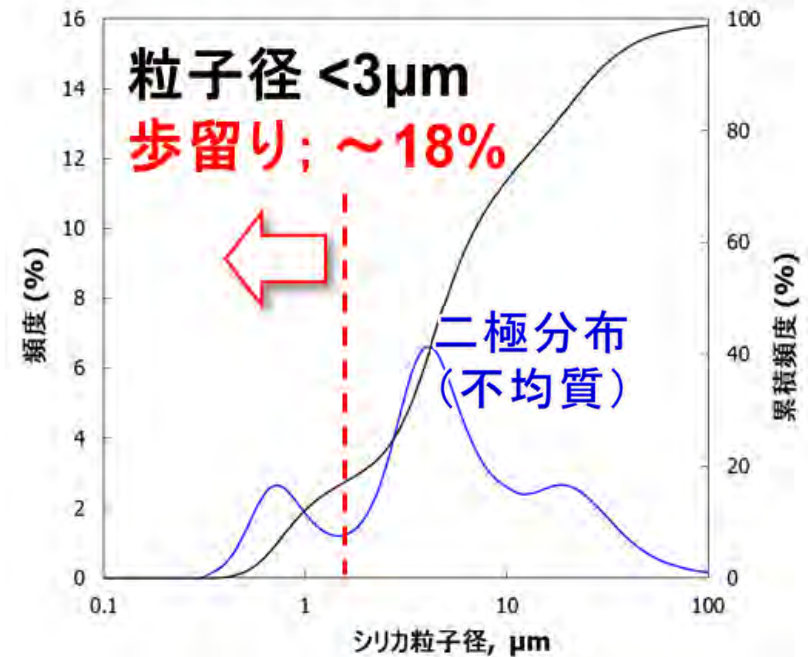
工業用粗原料としての利用
(粒子径; 1 μ m~5 μ m)



一般には硬質なシリカを
機械粉砕により微細化



異なる粉砕時間によるシリカの粒子径



19時間粉砕シリカの粒度分布結果

研究目的



有機物 ≡ 粘性



炭化物 ≡ 脆性



シリカ ≡ 硬質



脆性炭化物を利用した短時間微粒粉碎加工法

従来製法： 粃殻 ⇒ 前処理 ⇒ 1次焼成 ⇒ 2次焼成 ⇒ 粉碎加工(微細粒化)

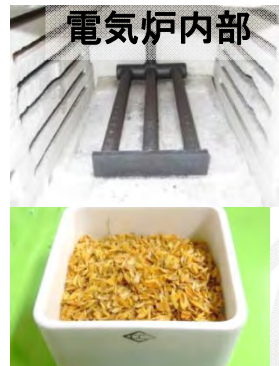
本開発法： 粃殻 ⇒ 前処理 ⇒ 1次焼成 ⇒ 粉碎加工(微細粒化) ⇒ 2次焼成

実験方法 - 1次焼成条件

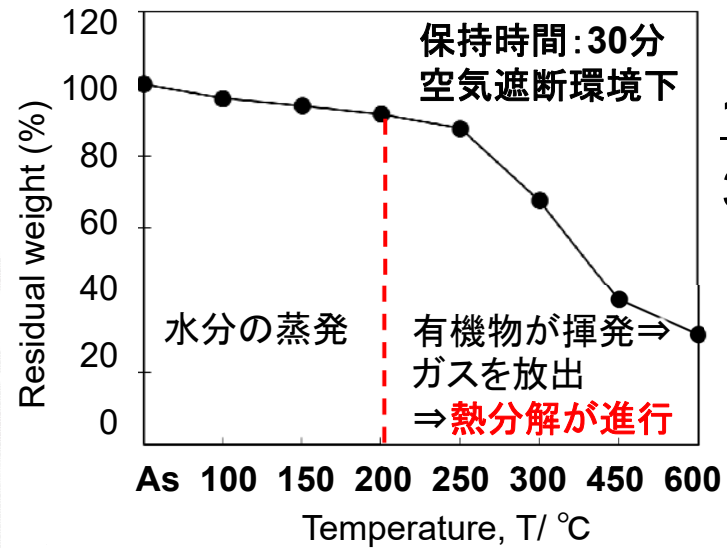
1次焼成



電気炉



電気炉内部
アルミナ容器に
粃殻30gを投入



1次焼成条件
300°C~600°C
× 30分保持

図. マッフル炉における粃殻焼成灰の重量変化

粉碎加工



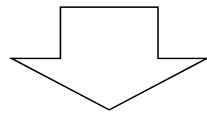
粉碎条件

ロッキングミル粉碎 5~60分
500mlプラスチックボトル容器
1次焼成灰 20g :
φ2mm Al₂O₃ボール 400g

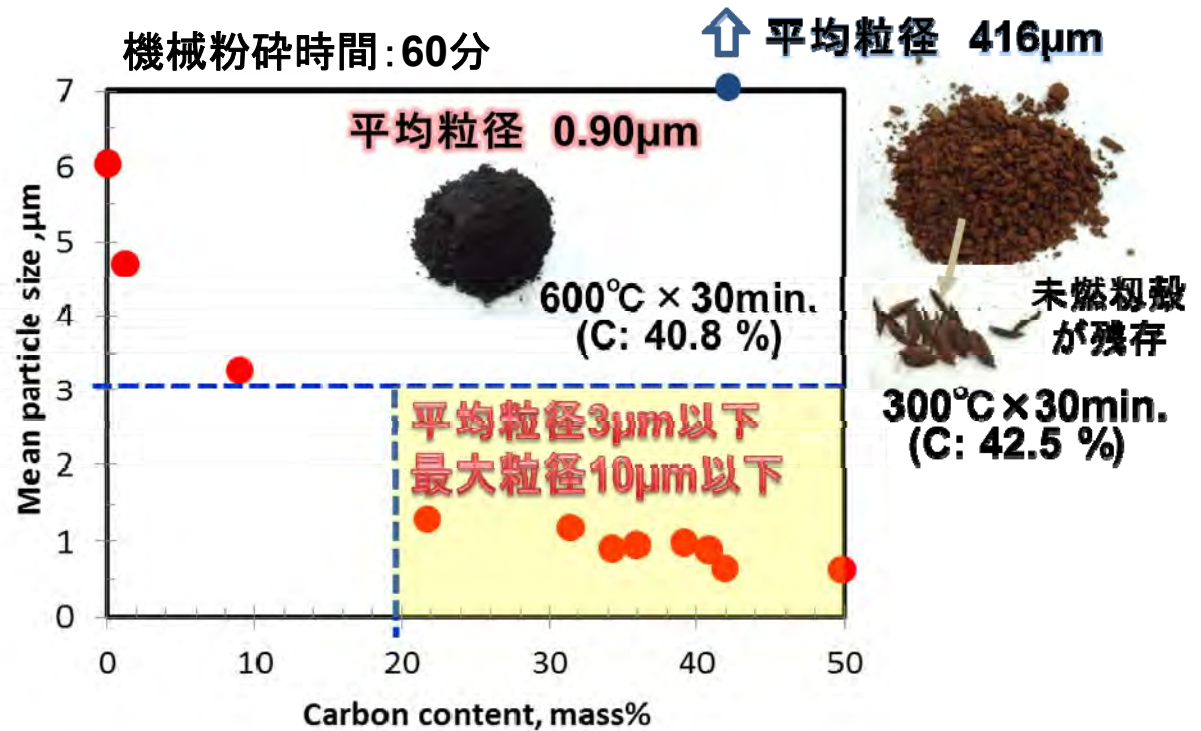
実験結果 - 炭素含有量と平均粒子径の相関

1次焼成条件(温度-時間)による残留炭素量と平均粒子径の相関

炭素量	温度×時間
46%~47%	450°C×30min.
42%~43%	300°C×30min.
39%~42%	600°C×30min.
39%~42%	600°C×45min.
20%~24%	700°C×30min.
5%~10%	600°C×60min.

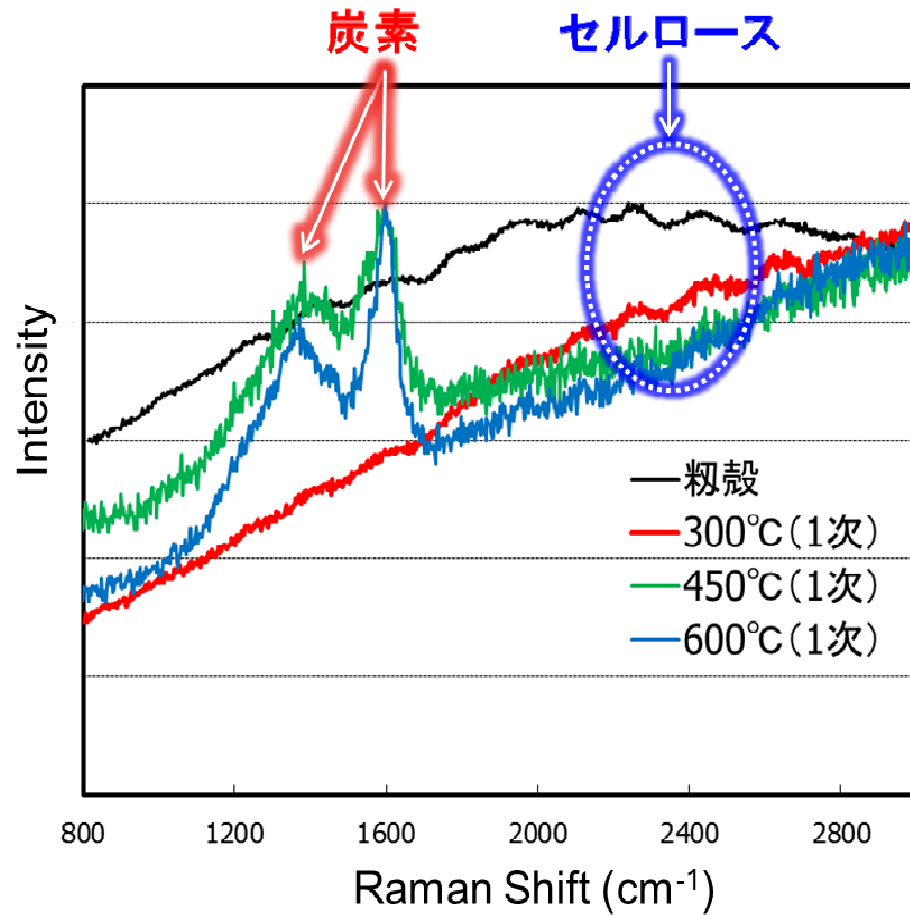


- ・炭化物の構造解析(ラマン分光分析)
- ・シリカ/炭化物の積層化(SEM-EDS)



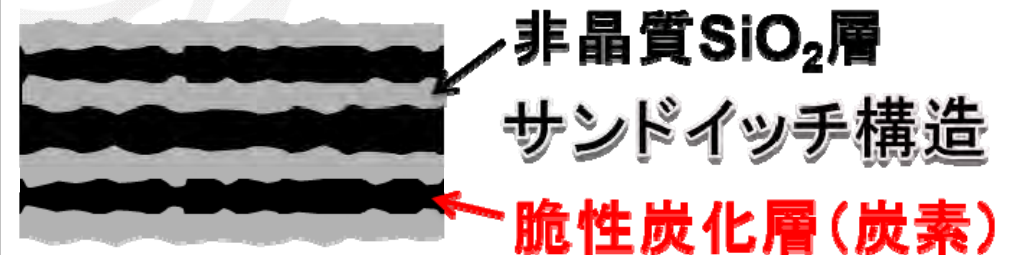
実験結果 - 炭化物の構造解析結果

脆性炭化層の形成による粉砕性能の向上⇒1次焼成条件の管理

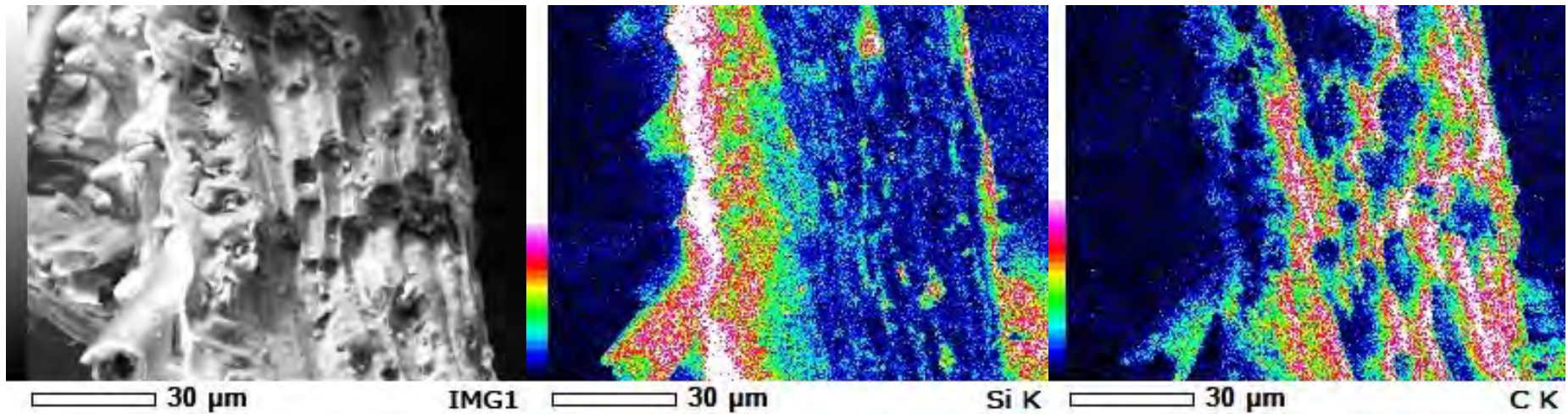


300°C焼成: セルロース(延性)

450°C以上焼成: 炭素(脆性)



実験結果 - 1次焼成試料のSEM-EDS解析結果



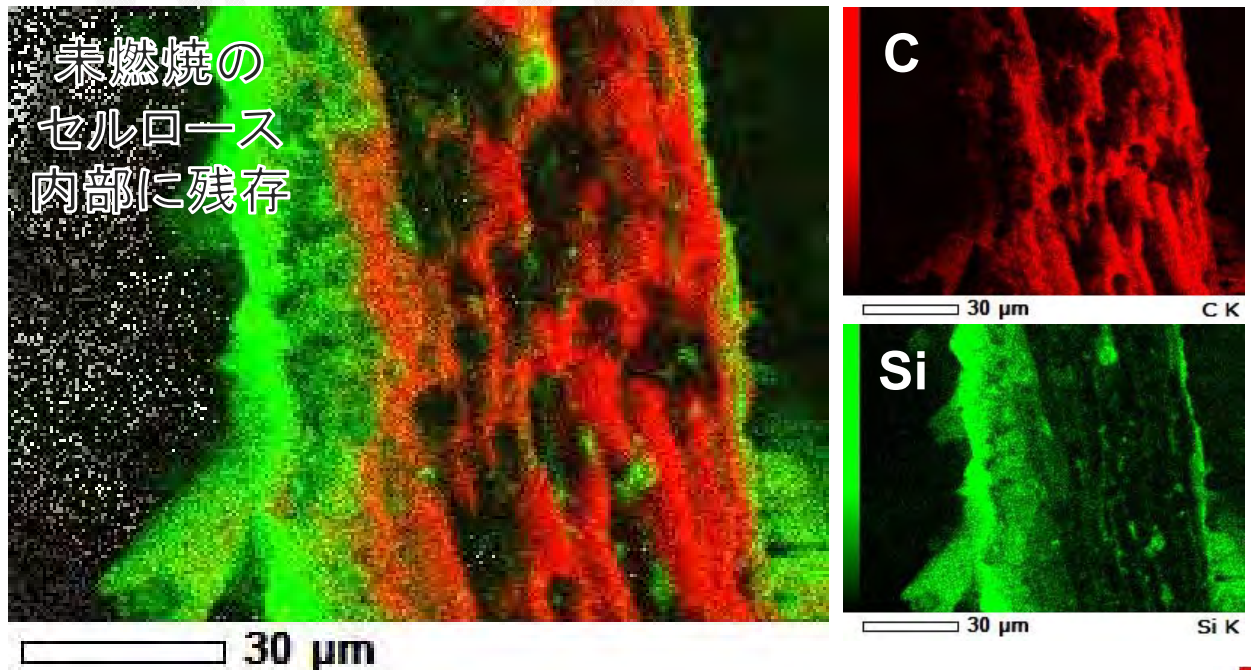
1次焼成条件
300°C × 30min.

(at %)

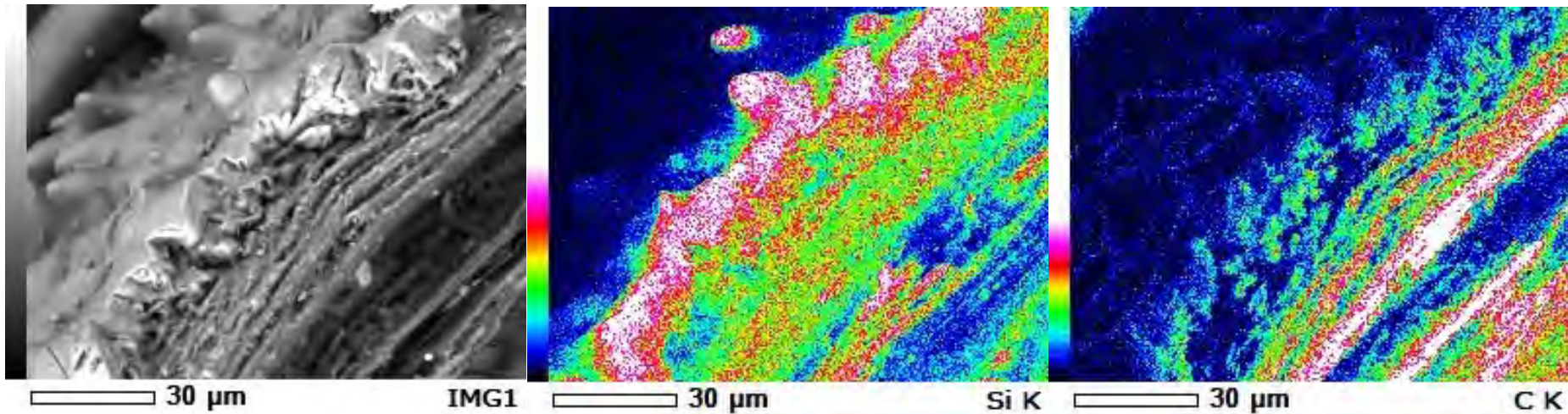
C:53.65

Si: 2.40

O:43.95

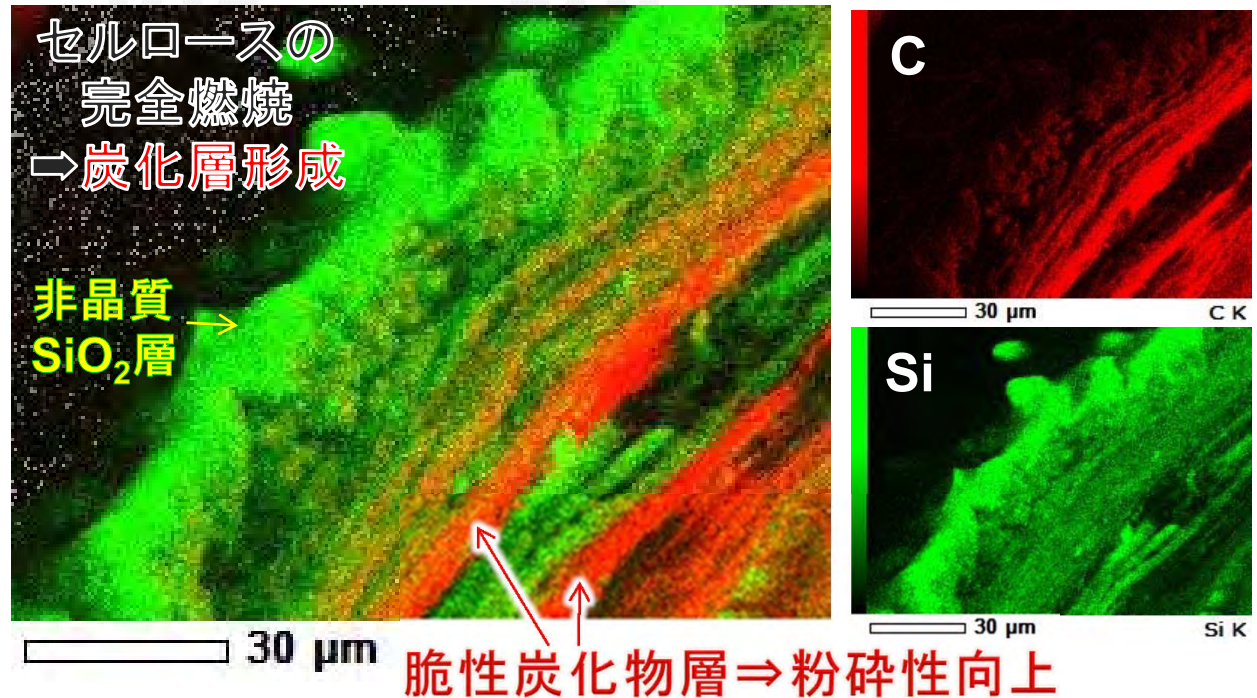


実験結果 - 1次焼成試料のSEM-EDS解析結果



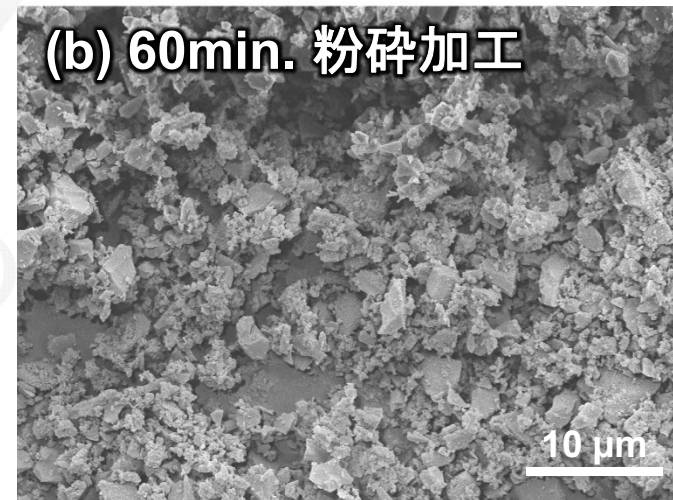
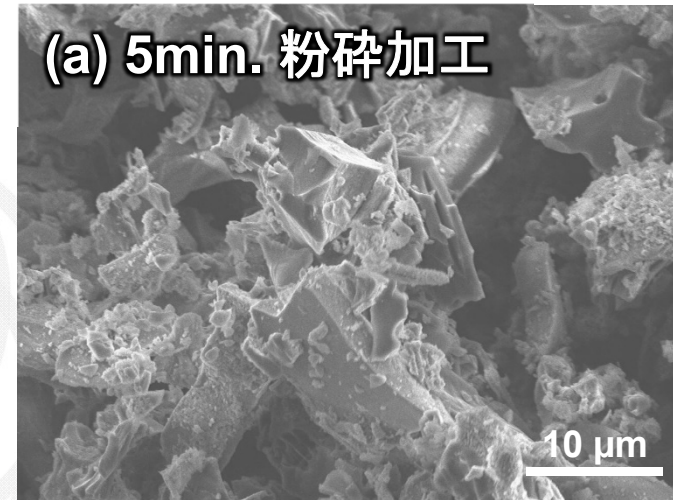
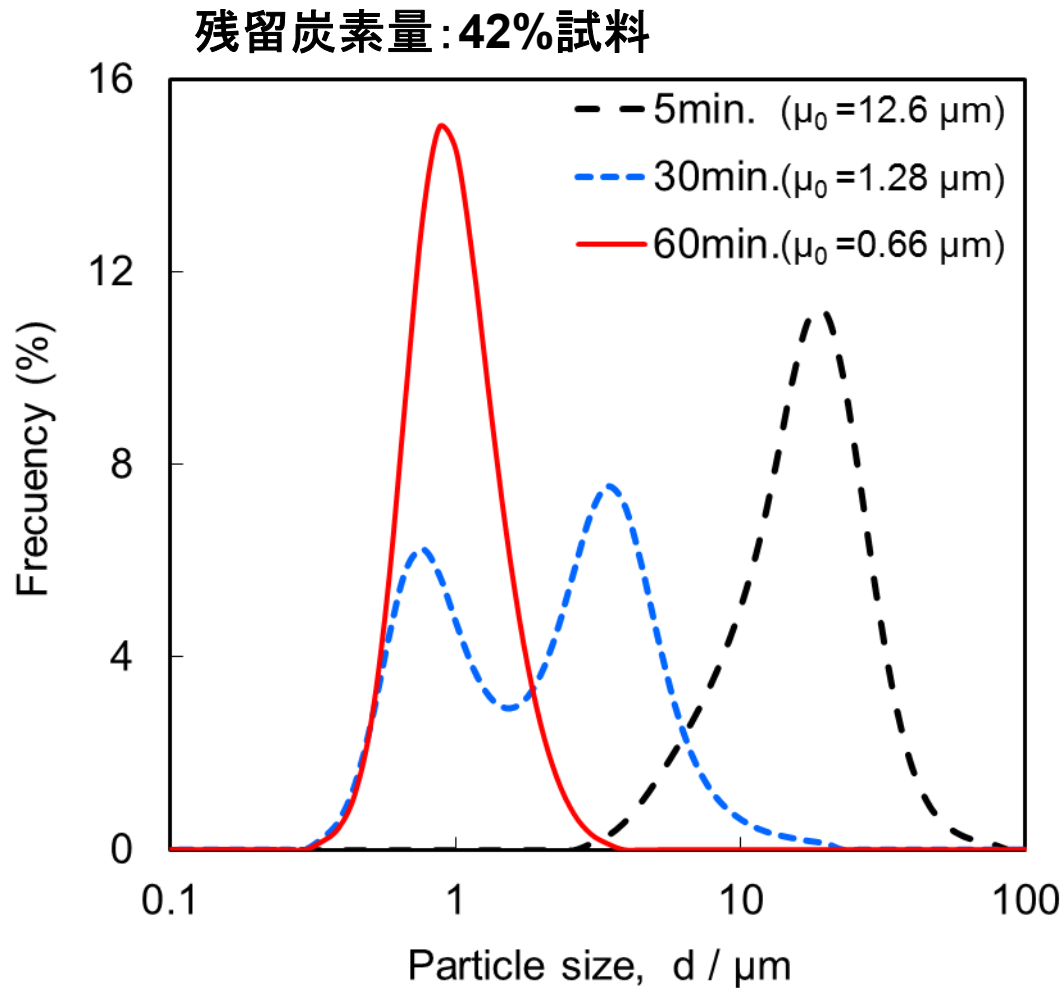
1次焼成条件
450°C × 30min.

(at %)
C:51.92
Si: 3.60
O:44.48



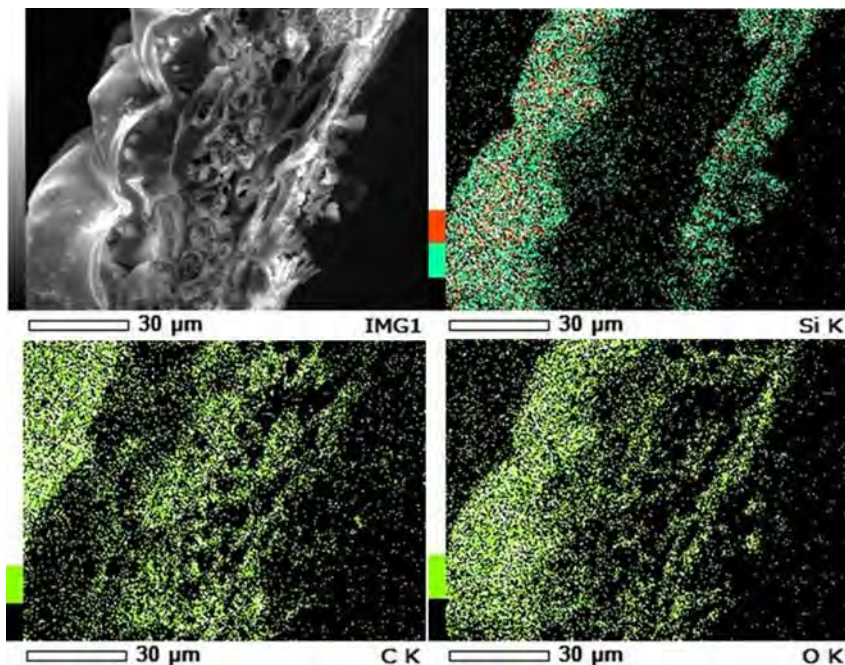
実験結果 - 粉碎加工時間と平均粒子径の相関

異なる粉碎加工時間におけるシリカ粒子の粒度測定結果

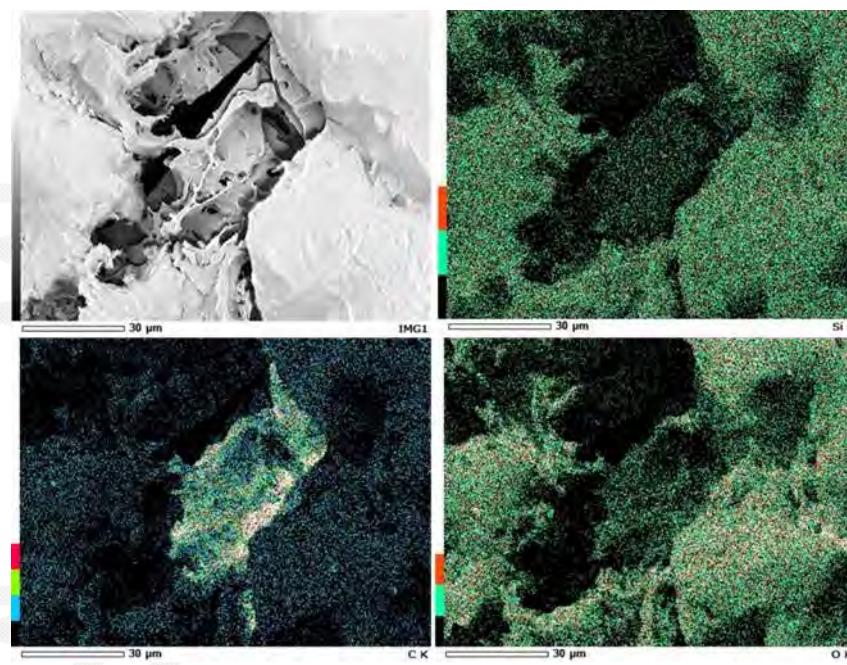


実験結果 - 炭化物の短時間微細化に関する考察

原料粃殻(1次焼成前)

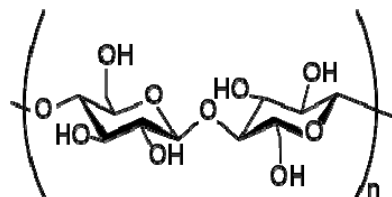


1次焼成粃殻(残留炭素量:42%)



粃殻には70~80%の炭水化物(多糖類)がセルロースやヘミセルロース, リグニンとして含まれており, 細胞壁や繊維の主成分である。多糖類の状態では弾力性のある変形し易い構造。

セルロース($(C_6H_{10}O_5)_n$)の分子式



粃殻は300°C以上の温度に加熱すると, セルロースやヘミセルロースなどの分子構造が壊れ, 水素や酸素が除去されて炭化物を生成する。一般にこのような炭化物は脆性であり, しかも粃殻内部においてシリカに内包された状態で存在する。そのため, 粉碎加工時に脆い炭化物が容易に粉碎する際にシリカも共に破碎する。その結果, 残留炭素量が増すと粉碎加工性が向上(=短時間で微細化)すると考えられる。

実験結果 - 2次焼成による残留炭素量と結晶化挙動の解析

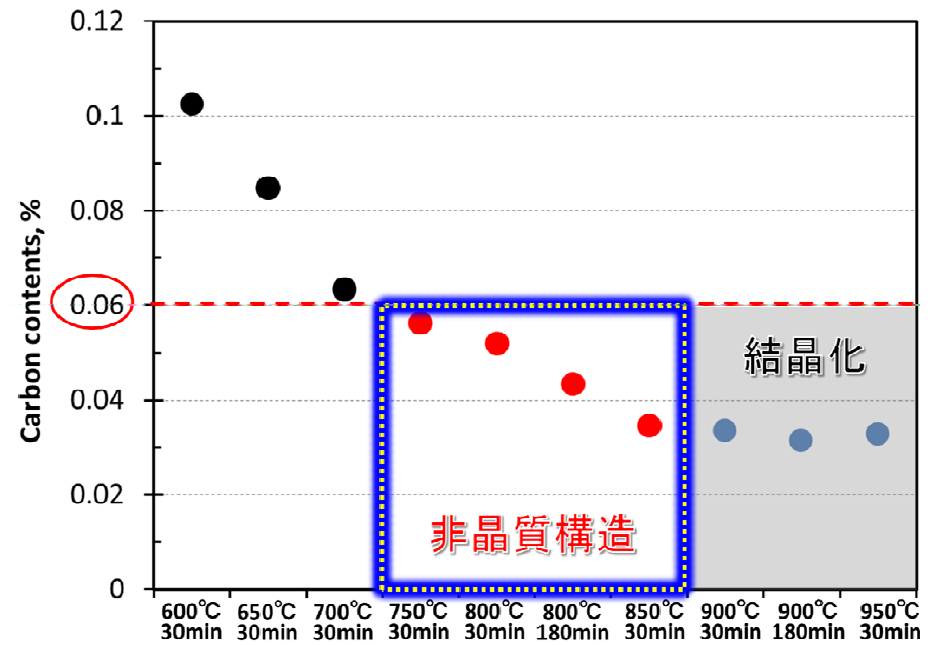
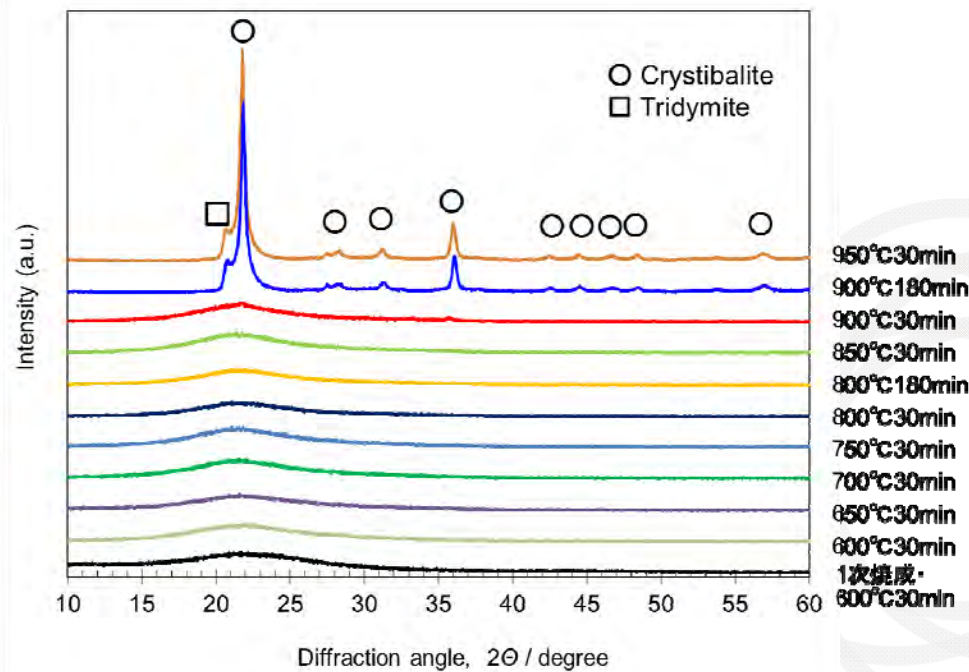


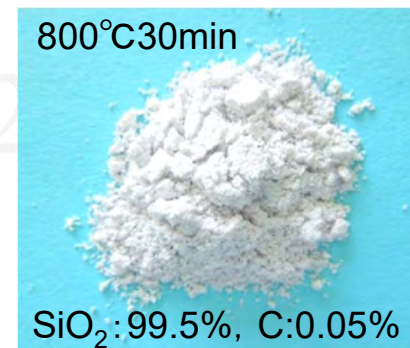
図. 2次焼成条件とシリカの結晶化解析結果

図. 2次焼成条件とシリカの結晶化挙動および残留炭素量の関係

2次焼成温度: 750~850°C



結晶化の抑制 (=安全性)
 残留炭素の低減 (=高純度化)

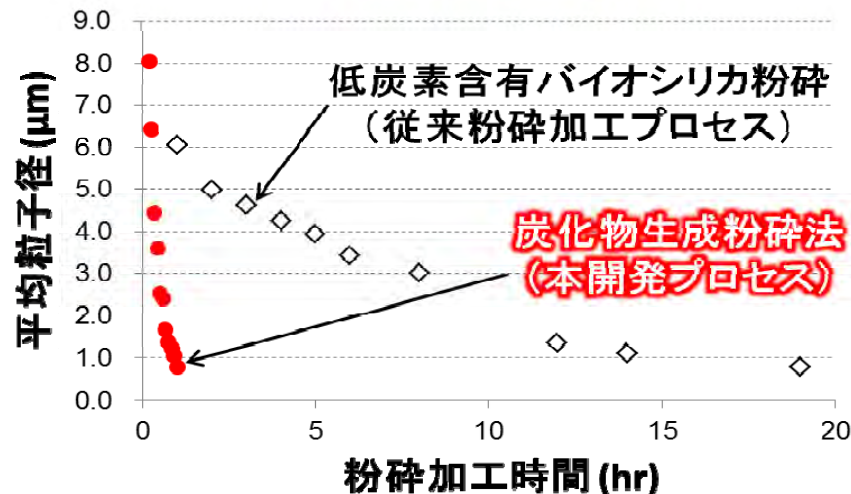


平均粒子径
 $d_0 = ??? \mu\text{m}$

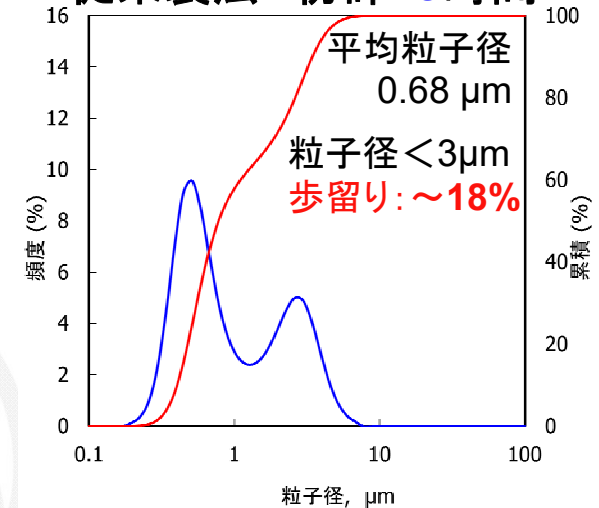
まとめ

- 1 粉殻焼成試料の固形炭化物の残留により粉砕加工性が向上することを明らかにした。これは脆性な炭化物層の破壊が起点となって隣接するシリカ層の粉砕現象を誘導・助長したと考える。
- 2 高純度非晶質シリカ素材から平均粒子径 $1\mu\text{m}$ 粒子を製作する際の粉砕加工時間に対して、加工時間を約 $1/20$ に削減可能であると共に、材料歩留りが顕著に向上した。
- 3 粉砕加工を施した1次焼成試料の2次焼成温度を $750\sim 850^\circ\text{C}$ の範囲で管理することで、高純度・完全非晶質なシリカ微粒子の生成が可能であることを実証した。

平均粒子径 $1\sim 3\mu\text{m}$ への粉砕加工時間を
~ $1/20$ に短縮可能



従来製法 粉砕19時間



2極分布が解消
(歩留り向上)

本開発製法 粉砕1時間

