農作物非食部バイオマスから高純度非晶質シリカの抽出プロセスと コンクリート用混和材としての利活用

High-Purity Amorphous Silica Originated in Rice Husks of Agricultural Waste and Utilization of Concrete Admixture

梅田 純子*・高田 龍一**・道浦 吉貞***・近藤 勝義*

Junko UMEMA, Ryuichi TAKADA, Yoshisada MICHUURA and Katsuyoshi KONDOH

(Received June 9, 2014)

Rice husks, one of the typical agricultural wastes, consist with 70-75 mass% of organics and 15-20 mass% of amorphous silica. Silica can be obtained by combusting rice husks in air. However, silica purity is reduced by metallic impurities contained in rice husks. To extract high-purity amorphous silica from rice husks, the citric acid leaching process was developed to remove the metallic impurities from rice husks. By optimizing the citric acid solution concentration and combustion temperature of rice husks, completely amorphous silica ashes with 99.5 mass% were obtained. To establish the large-scale equipment to produce high purity amorphous rice husk silica, the process parameters in the citric acid leaching and air combustion were optimized. There was no significant difference of silica purity and the impurity contents of rice husk ashes by using between small-scale and large-scale equipment. Citric acid leached rice husk ashes were employed as the reinforcements of concrete materials. Compressive strength in use of high-purity amorphous silica revealed a higher value compared to the use of silica fume and raw rice husk ashes. The effect of citric acid leached rice husk ashes was high pozzolanic reactivity due to high-purity amorphous silica particles and the large surface area due to their porous structures.

Key Words: Rice Husk, Silica, Amorphous, Citric Acid Leaching

1. 緒言

籾殻は、米生産の副産物として 2012 年には世界で約 144 百万トン発生している¹⁾。主には家畜用敷き材や農業用資材などに利用されているが、大半の籾殻が農業廃棄物となっているのが現状である。籾殻の約 70 ～ 75 mass% がセルロースやヘミセルロースなどを含む有機成分、約 15 ～ 20 mass% がシリカ (SiO₂)、残りは水分と僅かな土壌由来の成分である金属不純物を含んでいる。有機成分は、発酵プロセスによるエタノール精製や発電のエネルギー源として利用できることから、化石エネルギーの代替となる有力なバイオマス燃料の 1 つとして実用化が進められている。一方、シリカは、エネルギー回収後の残渣として発生するが、その高付加価値化に資する技術は確立されていない。その理由として、籾殻を燃焼する簡易な製法によって、非晶質状態を有する高純度シリカを焼成灰として容易に抽出できると考えられていた。しかしながら、総含有量がわずか 1

mass% 未満のアルカリ金属不純物の影響によって高純度・非晶質シリカの生成は困難である。その理由として、一般にシリカの融点は 1986 K 付近であるが、酸化ナトリウム (Na₂O) や酸化カリウム (K₂O) が共存すると、NaSiO₃ や K₂SiO₃ などの複合酸化物を形成し、それぞれの共晶融点を 1110 K、1249 K とシリカの融点を著しく低下させる。実際の籾殻燃焼温度が 1073 ～ 1273 K であるため、アルカリ金属が籾殻内に存在すると、共晶反応によりシリカは局部的に溶融する。その際、熱分解した有機成分の残留炭素 (C) が溶融したシリカ中に取り込まれることでシリカ純度を低下させ、さらには、溶融シリカの凝固過程における結晶性シリカの生成を誘発する。世界保健機関付属国際癌研究センターによれば、結晶性シリカはアスベストと同様、人体への発癌性の恐れ有り (グループ I) に区分されている²⁾。したがって、籾殻から高純度かつ非晶質なシリカを抽出するには、焼成前に有機成分の除去のみならず、アルカリ金属不純物の除去が不可欠である。これまで、籾殻を硫酸や

* 大阪大学接合科学研究所 (〒 567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 11-1)

Joining and Welding Research Institute, Osaka University (11-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka, 567-0047 Japan)

** 松江工業高等専門学校 環境・建設工学科 (〒 690-8518 島根県松江市西生馬町 14-4)

Civil and Environmental Engineering, Matsue College of Technology (14-4 Nishiikuma, Matsue, Shimane, 690-8518 Japan)

*** 株式会社 栗本鐵工所 鉄管事業部 事業企画部 (〒 550-8580 大阪府大阪市西区北堀江 1-12-19)

Business Planning Department, Ductile Iron Pipe Division, KURIMOTO, LTD. (1-12-19 Kitahorie, Nishi-ku, Osaka, Osaka, 550-8580 Japan)

塩酸などを利用した強無機酸水溶液にて洗浄することで純度 99 mass% 以上のシリカが生成できることが報告されている^{3),4)}。しかしながら、強無機酸水溶液の利用は環境や人体に対して有害であると同時に、耐酸腐食性に優れた高級鋼材を用いた洗浄容器が必要となり、さらには、使用済み酸溶液の廃棄処理に費用がかかることから、経済性に優れた製法とは言い難い。そこで本研究では、無機強酸に代って環境や人体に負荷を軽減するため、廉価な有機酸による粉殻の洗浄処理プロセスを用いて高純度非晶質シリカの生成を行い、有機酸水溶液による粉殻の熱分解挙動の解析や粉殻焼成灰のシリカ純度に及ぼす影響を調査する。また、確立した最適条件下にて大型装置を用いた本プロセスの有効性を検証する。さらに、抽出したシリカを、従来の高級シリカフェームに代わるコンクリート用混和材としての有効性を検討する。これまでの研究では、粉殻炭化灰（シリカ純度 90 ～ 96 mass%）のコンクリート混和材としての有用性が明らかとなっている⁵⁾。そこで、本研究では、99 mass% 以上の純度を有する粉殻由来の非結晶シリカの高付加価値利用を考案すべく、上記のプロセスにより作製した多孔質シリカのコンクリート用混和材としての適用性を検討するため、モルタルを用いて強度特性や流動性に及ぼすシリカ物性の影響を解析し、粉殻由来シリカの有効性を検証した。

2. 実験方法

粉殻の洗浄処理において、有機酸が有するカルボキシル基 (Carboxyl group, -COOH) のキレートによる金属錯体の不安定性を利用したアルカリ金属元素の排出法を検討した。従来の無機強酸洗浄によるアルカリ金属元素の除去プロセスと同様に、有機酸水溶液中で粉殻を洗浄することで、シリカの低融点現象を誘発するアルカリ金属元素を粉殻内部から水溶液中に排出することを考えた。まず、有機酸としてクエン酸 ($C_6H_8O_7$) を選定した。その理由は、3 個のカルボキシル基をもつトリカルボン酸であり、他の一般有機カルボン酸（シュウ酸、リンゴ酸）に比べて高いキレート作用を有している。また、他の有機酸と比較して安価であり、一般のプラスチック系容器の利用においても溶解・腐食などの問題はない上に、食品添加物としても扱われており、生体にも安全であることなどからクエン酸を選定した。

次に、加熱式スターラー（アズワン(株)製ホットスターラー HS-5BHSD）を用いて、クエン酸水溶液 500 ml が 323 K に達した後、滋賀県産の粉殻 30g を投入し、1 時間攪拌洗浄処理を行った。クエン酸洗浄処理におけるパラメータとして、クエン酸水溶液の濃度を 0 mass%（温水）、1 mass%、3 mass%、5 mass% とした。クエン酸洗浄処理後、常温の純水にてすすぎ処理を施すことで粉殻に付着したクエン酸を除去した。次に、電気マッフル炉（(株)デンケン製 KDF-S70）を用いて水洗処理後の粉殻から水分を除去する

ため、373 K の大気雰囲気中にて 30 分の乾燥処理を施した。乾燥粉殻は、示差熱量・重量分析 (TG-DTA、(株)島津製作所製 DTG-60) を行い、クエン酸洗浄処理による炭水化物の加水分解挙動に及ぼす各因子の影響を調査・解析した。続いて、マッフル炉内の温度を 1073 K に維持した環境下で小型コンプレッサーを用いて連続的に空気を 25 ml/min 供給し、30 分の大気中焼成を行った。得られた粉殻焼成灰について蛍光 X 線分析 (XRF、PANalytical 社製 X-ray spectrometer PW2400) による元素定量分析、高周波誘導加熱炉式炭素分析装置（(株)堀場製作所製 EMIA-920V）を用いた炭素分析を行った。また、粉殻焼成灰中のシリカの結晶構造は、X 線回析装置（(株)島津製作所製 XRD6100）を用いた。さらに、上述結果を踏まえて、電磁攪拌式大型スターラー（小池精密機器製作所製 HE40-D）を用いて、粉殻 3 kg を常温 (298 K) の 5 mass% クエン酸水溶液 50 L 中で 120 分攪拌洗浄を行い、水洗および乾燥後、回転式燃焼炉（(株)タナカテック RTF-2085）において 1073 K に維持した大気雰囲気下で 60 分の焼成を行い、スケールアップ化における本プロセスの有効性を検証した。

このようにして得られたクエン酸洗浄粉殻由来シリカ（粉殻シリカ）の、コンクリート用混和材としての有効性を検証した。モルタルの配合は、市販のポルトランドセメントと ISO 標準砂、水、コンクリート用混和材をセメント比 0 vol.%、5 vol.%、10 vol.%、15 vol.%、20 vol.% としてそれぞれ添加した。コンクリート用混和材は、得られた粉殻由来高純度シリカ、比較材としてシリカフェームと粉殻炭化灰を用いた。なお、粉殻炭化灰は、高い空気連行性を有することから、空気量を一定にするため混和材 0 vol.% を基準値 (3.4 vol.%) として、各試料が一定となるよう消泡剤を配合した。供試材の練混方法に関して、土木学会コンクリート標準示法書に定められているセメントの物理的試験方法 (JIS5201) に準じて供試体を作製した。この供試体を標準水中養生にて保存し、材齢 7 日、28 日、91 日、182 日における圧縮強度への各種シリカ添加量の影響を調査した。

3. 実験結果および考察

3.1 高純度非晶質シリカの生成

まず、粉殻中の有機成分の熱分解特性を調査すべく、乾燥したクエン酸洗浄と原料粉殻を対象に TG-DTA 分析を行った。Fig. 1 に示すように、523 K ～ 823 K において明確な発熱現象が確認された。これは、粉殻の 70 ～ 75 mass% を占める有機成分の、特にエネルギー源となる五炭糖であるヘミセルロースや六炭糖のセルロースの熱分解に伴う発熱現象である。Fig. 1(a) クエン酸洗浄を施した粉殻は、Fig. 1(b) 原料粉殻に対して全発熱量が減少していることから、クエン酸洗浄処理を適用することで、粉殻の細胞壁を構成するセルロースやヘミセルロースの加水分解が進行したと考える。

Fig.1 DTA profiles and total exothermic heat of (a) 5 mass% citric acid leached rice husks and (b) as-received rice husks under 150 ml/min air supplement.

Table 1 Quantitative analysis of SiO₂ and impurity metals contents of rice husk ashes by various citric acid solution concentration. (Leaching condition: 323 K × 60 min, rinsing condition: 298 K × 30 min, air combustion: 1073 K × 30 min).

mass%	As-received	0%	1%	3%	5%
SiO ₂	94.07	97.31	99.52	99.54	99.64
MgO	0.31	0.29	0.04	0.03	0.02
Na ₂ O	0.11	0.13	0.00	0.00	0.00
P ₂ O ₅	0.41	0.09	0.11	0.12	0.13
K ₂ O	3.67	1.39	0.03	0.02	0.01
CaO	0.56	0.46	0.16	0.13	0.11
SO ₃	0.11	0.03	0.02	0.02	0.02
Cr ₂ O ₃	0.04	0.00	0.01	0.01	0.00
Fe ₂ O ₃	0.03	0.02	0.02	0.05	0.02
MnO	0.08	0.13	0.02	0.02	0.01
C	0.61	0.15	0.07	0.06	0.04

さらに、溶液濃度が異なるクエン酸水溶液で洗浄を施した籾殻においても同様に TG-DTA 分析を行った結果、クエン酸水溶液の濃度の増加に伴う発熱量の減少が確認されており、高濃度のクエン酸水溶液を用いて籾殻を洗浄することで上述したような籾殻中の有機成分の加水分解がより促進したと考える。

Table 1 に 1073 K で大気焼成を行った籾殻焼成灰の XRF 分析および炭素分析の結果を示す。原料籾殻を大気焼成した結果、シリカ含有量は 94.07 mass%、残留炭素を含む不純物元素の合計量が 5.93 mass% となり、また温水洗浄した籾殻の焼成試料におけるシリカ含有量は 97.31 mass%、不純物元素の合計量が 2.69 mass% となった。これに対して、

Fig.2 XRD patterns of raw rice husks ash and 5 mass% citric acid leached rice husks ash under various heat temperatures.

クエン酸水溶液で洗浄した籾殻焼成灰は、シリカ純度の向上のみならず、金属不純物元素の残存量は大幅に減少した。なかでもアルカリ金属（ナトリウム：Na、カリウム：K）とアルカリ土類金属（マグネシウム：Mg、カルシウム：Ca）に着目すると、1 mass% 以上のクエン酸水溶液にて洗浄することでアルカリ金属およびアルカリ土類金属の残存量は激減し、特に Na の除去率は 100 % と著しい効果を得た。これは Mg や Ca が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 は水溶液中でイオン化することで小さくなり、籾殻系外に溶出し易くなったことが要因と考えられる。その結果、大気焼成過程においてシリカとアルカリ金属成分との局所的な共晶熔融反応が抑制され、焼成灰中の炭素量は、原料籾殻灰の炭素量 0.61 mass% に比べて 1/9 ~ 1/15 (0.04 ~ 0.07 mass%) まで減少し、純度 99.5 mass% 以上のシリカが得られた。ただし、リン (P) の残存量は温水洗浄による結果と変わることなく、クエン酸洗浄による P の除去効果は確認できなかった。以上のようにクエン酸水溶液を用いた洗浄を施すことで、籾殻に含まれる金属不純物元素を、クエン酸を構成するカルボキシル基のキレート作用によって、籾殻系外への排出効果を確認し、高純度シリカの抽出を実証した。

次に、得られた籾殻シリカと 1273 K にて焼成した籾殻焼成灰の XRD 結果を **Fig. 2** に示す。**Fig. 2(a)** および **(b)** に示すようにクエン酸洗浄処理を施した籾殻焼成灰は、ブロードな回折パターンを呈しており、1273 K での高温焼成した灰においても非晶質構造を有するシリカであることが確認された。一方、原料籾殻灰では、**Fig. 2(c)** に示すように 1073 K で焼成した灰は非晶質構造であるが、**Fig. 2** の **(d)** 1273 K で焼成した場合にはクリストバライトに相当する回折ピーク ($2\theta = 21.8^\circ$) が検出され、結晶化が確認された。この要因として、上述したアルカリ金属元素が残存すること

Fig.3 Appearances of (a) rice husk leached with large scale stirring equipment and (b) rice husk combustion with rotary kiln furnace.

Table 2 Quantitative analysis of SiO₂ and impurity metals contents of rice husk ashes by using large scale and small scale stirring equipment (5% citric acid solution concentration, leaching condition : 298 K × 60 min, rinsing condition: 298 K × 30 min, air combustion: 1073 K × 30 min).

mass%	Large scale stirrer	Small scale stirrer
SiO ₂	99.44	99.30
MgO	0.05	0.07
Na ₂ O	0.00	0.00
P ₂ O ₅	0.21	0.13
K ₂ O	0.07	0.08
CaO	0.11	0.27
SO ₃	0.00	0.02
Cr ₂ O ₃	0.02	0.00
Fe ₂ O ₃	0.03	0.03
MnO	0.00	0.05
BaO	0.03	0.00
C	0.04	0.05

によりシリカとの共晶反応に起因する低融点現象を誘発したことが考えられる。以上の結果から、籾殻が非晶質構造を維持するには、クエン酸洗浄を施した籾殻では 1273 K 程度での大気焼成が適用できるが、原料籾殻では約 200 K 低い 1073 K 以下での焼成が必要である。

3.2 大型装置を用いた高純度非晶質シリカの生成

大型スターラーでの籾殻のクエン酸洗浄処理状況を Fig. 3(a) に示す。実験室での小型装置と同様に、水溶液中で安定して籾殻が攪拌されていることを確認した。また Fig. 3(b) に見られるように、焼成後の回転式燃焼炉内部には、白色度の高い籾殻焼成灰が得られている。このようにして作製した籾殻焼成灰の XRF 分析および炭素分析の結果を Table 2 に示す。大型装置を用いた場合でも、焼成灰中のシリカ純度は小型装置を用いた処理結果と同等であり、Mg

Fig.4 Dependence of flow value on admixture content of 5 mass% citric acid leached rice husks ash, raw rice husk ash and silica fume.

や Na などの不純物元素の含有量も激減している。これにより、常温でのクエン酸洗浄処理においても籾殻に含まれる Na の除去が可能であることを示し、経済性の観点からも本プロセスの実用化に際して有益な結果と考える。さらに、得られた籾殻焼成灰に含まれるシリカに関する XRD による構造解析の結果、小型装置を用いた結果と同様にブロードな回折パターンを呈しており、結晶性シリカに相当するクリストバライトやトリジマイトなどのピークは検出されていないことから非晶質構造を有するシリカであると同定した。したがって、小型装置で得られた適正処理条件は、小型装置の処理容量に比べ約 100 倍の大型スターラーおよび回転式燃焼炉を用いた籾殻攪拌洗浄処理や回転式焼成においても、安全性が高い非晶質かつ高純度のシリカ生成に対して有効な条件であることを確認した。

3.3 コンクリート用混和材としての利活用

コンクリートの強化成分としてシリカは必須添加材であることから、本研究で作製した籾殻由来シリカを添加した際のモルタルの諸特性を調査した。まず、本実験で用いた各混和材添加のセメント流動性（フロー値）を Fig. 4 に示す。籾殻シリカのみならず、籾殻炭化灰やシリカヒュームを混和材として添加した場合、添加量の増加に伴い、フロー値は低下する傾向にある。セメントの流動性は、添加した水をそれぞれの混和材が吸収することにより低下するため、フロー値は混和材の表面積に依存することからシリカの粒子径や空孔率が支配因子と考えられる。次に、圧縮強度試験結果を Fig. 5 に示す。(a) 籾殻シリカ添加材においては、混和材を添加しないコントロール材 (0 vol.%) に対して、籾殻シリカを添加することで圧縮強度は向上しており、特に 15 vol.% 材においては最大 25 % の強度増加を確認した。また、材齢期間が増すにつれて強度が向上していることから、籾殻シリカ添加によるコンクリートの長期強度の向上が期待できる。他方、(b) 籾殻炭化灰や (c) シリ

Fig.5 Dependence of compressive strength on aging test with various admixture contents in using (a) 5 mass% citric acid leached rice husks ash, (b) raw rice husk ash and (c) silica fume.

Fig.6 SEM images of citric acid leached rice husk ash: (a) low magnification and (b) high magnification of (a).

カフュームでは、混和材を添加しないコントロール材よりも強度が低下する結果となった。籾殻由来の高純度・非晶質シリカの添加による圧縮強度の増加要因は、コンクリート原料でのセメント中の水酸化カルシウムと籾殻シリカとの反応（ポズラン反応）に基づく安定な珪酸カルシウム水和物（ $\text{CaO} \cdot \text{mSiO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O} / \text{C-S-H}$ ）の生成によるモルタルの緻密化が考えられる。このようなポズラン反応の活性化に対して、上述の通り、籾殻由来シリカは不純物量が少ないことに加えて、反応活性な非晶質構造を有することによりシリカとセメントとの水和反応が促進されることが考えられる。さらに、幾何学的な影響因子として籾殻由来シリカは非晶質性に加えて Fig. 6 に示すように、数 μm 程度の連結空孔とナノサイズの2次空孔を有する多孔質構造のため、比表面積が増大する。そのため同一添加量であっても高純度かつ非晶質な多孔質シリカ粒子は、籾殻炭化灰やシリカヒュームと比較してポズラン反応がより早く進行したと考えられる。以上の結果から、籾殻シリカは、新規の混和材としてコンクリートの強度向上効果と共に、他の特性低下を引き起こさないといった優れた多機能を有することを明らかにした。

4. 結論

本研究では、農業廃棄物である籾殻を対象に、エネルギー抽出後に排出される残渣の主成分であるシリカを高付加価値資源として再利用すべく、クエン酸洗浄による高純度・非晶質シリカの抽出を試み、キレートにより金属不純物元素を籾殻系外に排出できることを明らかにした。また、実用化を想定した量産装置でのクエン酸洗浄および大気焼成工程においても、籾殻シリカ純度は 99.4 mass% 以上となり、大型装置を用いて本プロセスの有効性を実証することでスケールアップ化の可能性を示した。さらに、得られた籾殻由来の高純度シリカの利活用として、コンクリート混和材としての特性をモルタルにより評価した結果、非晶質性と多孔質構造を有することからポズラン反応の促進によるコンクリートの緻密化が加速し、高強度コンクリート用混和材としての可能性を示す高付加価値工業原料と言える。

参考文献

- 1) FAOSTAT 2012, Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO).
- 2) IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, **58** (1993) 41-61.
- 3) N. Yelcin and V. Sevinc, Studies on silica obtained from rice husk, *Ceramics International*, **27** (2001) 219-224.
- 4) 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.
- 5) Nguyen Van Tuan, Guang Ye, Klaas van Breufel, Alex L.A. Fraaij, Bui Danh Dai, The study of using rice husk ash to produce ultra high performance concrete, *Construction and Building Materials*, **25** (2011) 2030-2035.