

塑性加工によるカーボンニュートラル・バイオマス廃棄物 からの超高耐食性材料の創製

大阪大学 接合科学研究所
教授 近藤勝義
(平成 17 年度研究開発助成 AF-2005025)

キーワード: 籾殻由来シリカ, マグネシウムシリサイド, 耐腐食性

1. 研究の目的と背景

近年、環境軽負荷 (CO₂ 削減) と同時に脱化石燃料を可能とするカーボンニュートラル (燃料となる農作物や木材などの生成過程における CO₂ ガスを吸収) なバイオマスエネルギー技術の研究開発が国内外で積極的に進められている。特に、東南アジアでは燃料となる籾殻や農作物、木材が豊富であるため、発展途上国におけるエネルギー資源の安定確保と京都議定書に即した CO₂ 排出量の削減の両立においてもソフトバイオマス技術の実用化は極めて重要である。

しかしながら、このようなプロセスを産業技術として広く普及するための最大の課題は、エネルギーを抽出した後に発生する廃棄物の処理である。過去のエネルギー技術を顧みると、例えば火力発電の場合、燃料となる石炭を燃焼した際に生成する「石炭灰」は環境負荷廃棄物ゆえ、その有効な処理技術あるいは再資源化技術の構築が現状の最大課題である。同様に、バイオマス技術においても、籾殻中のセルロース・ヘミセルロースからのエタノールを抽出した後に排出される無機質系廃材 (主に Si-O およびアルカリ金属系酸化物)、いわゆる灰分の処理技術あるいは利活用プロセスが確立されない限り、今日の地球環境調和型エネルギー技術として実用化することは困難である。特に、これまでの事前調査の結果、排出物の主成分である Si-O 系無機材ゆえに腐敗せず、長期的な環境負荷物質となり得る可能性が極めて高い。

籾殻からの非晶質シリカの抽出に関する研究は国内外で古くから行われており¹⁻⁴⁾、主に硫酸や塩酸・硝酸といった強無機酸での洗浄処理を施した後に大気焼成するプロセスが主であった。酸処理工程において有機物の加水分解に加え、その中に含まれる金属不純物の溶出効果を狙ったものであり、例えば、10%濃度の濃硫酸水溶液中で籾殻を浸漬処理した後に 800℃付近で焼成することで純度 99%を越える高純度アモルファスシリカの生成を確認している⁵⁾。ただし、上記の強無機酸洗浄法によれば、耐腐食性に優れた高価な素材を洗浄浴槽材に使用する必要性や、酸溶液あるいは洗浄処理水の廃棄処理等の工程コストが増加する。さらに高濃度の酸水溶液を使用する場合、成分である硫黄 (S) や塩素 (Cl) がシリカ内部に残存するといった課題も生じる。このような問題に対して、本研究者らは無機酸に代り、人体・環境への負荷が小さい有機酸 (カルボン酸) を選定し、これによる籾殻中の有機物の加水分解ならびにキレート反応による金属不純物の錯体形成と水溶液中への排出可能性を

明らかにした⁶⁾。

そこで、本研究では、上記の成果に基づき、非食用部バイオマスである籾殻を対象に、微細粉碎加工を施して比表面積を増加した状態でカルボン酸洗浄処理を行い、高純度アモルファスシリカを生成し、これを最軽量工業用金属材料であるマグネシウムと反応させることで耐腐食性に優れたマグネシウムシリサイド (Mg₂Si) の固相合成⁷⁾を試みる。これにより従来にないバイオマス廃棄物の革新的再資源化技術を開発し、CO₂ 発生ゼロの完全循環型バイオマスエネルギー技術の実用化推進を側面から支援することを目指す。

2. 実験方法

2.1 加水分解法における酸処理とバイオマスの特性評価

籾殻 20g をクエン酸 (C₆H₈O₇) あるいはシュウ酸 (C₂H₂O₄) 水溶液 (500ml) 中で 15 分間浸漬・洗浄処理を行った。ここで水溶液の濃度は 1~20%、温度を 20~80℃とした。続く水洗工程では籾殻に含まれた有機酸を除去し、その後マッフル炉内で 110℃の待機雰囲気中で 1 時間加熱保持することで水分除去処理を行った。得られた乾燥処理籾殻についてマッフル炉を用いて 600~1150℃にて 1 時間の大気雰囲気焼成によりシリカを含む焼成灰を作製した。その後、ジェットミルによる気流粉碎加工により平均粒子径 10~100 μm の範囲内で整粒処理を施した。上記の有機酸処理・乾燥籾殻に関して、(株)島津製作所製熱重量・示差熱同時分析装置 DTG-60 を用いて 1000℃までの加熱過程 (昇温速度 10℃/min) における発熱・吸熱挙動を解析した。また Agilent Technologies 社製熱分解ガスクロマトグラフ質量 (GC-CM) 分析装置 Agilent 5973N を用いて 400℃×60s、600℃×6s の 2 条件で上記の乾燥籾殻試料をサンプリングし、それぞれの試料における高分子化合物の同定を行うことで炭水化物の加水分解の有無を調査した。それぞれの大気焼成籾殻試料の組成分析に関して蛍光 X 線分析 (XRF; X-ray Fluorescence) および ICP (ICP; Inductively Coupled Plasma) 発光分光分析を行い、焼成灰に含まれるシリカの結晶構造解析については(株)島津製作所製 X 線回折装置 XRD-6100 を用いて実施した。

2.2 籾殻由来 SiO₂ 粒子の粉体特性解析

籾殻由来シリカ粒子の成分調査に関して、各含有元素の定量分析を行うために ICP 発光分析法および無機物ガス分析法

(赤外検出法)を用いた。具体的には、Si 含有量に際して先ず、試料 0.1g を電気炉にて灰化後、炭酸カリウムナトリウムを加え 860°C×10 分間融解した。ここに塩酸を加えて溶解し、一定容にした溶液を ICP 分析装置にて定量した。不純物元素 (P, Ca, K, Na) の定量分析に関して、試料 0.5g に硫酸を加えて有機物を分解し、フッ酸・硝酸を加えて溶解した後、一定容の溶液を ICP にて定量分析を行った。またセルロース等の有機物の残存量を評価するのに有効な残留炭素 (C) 量の測定に際しては、酸素気流中燃焼—赤外吸収法を利用した。燃焼過程における熱履歴の影響によって SiO₂ の結晶化が進行することから、X 線回折法 (XRD) によって構造解析を行った。Cu ターゲットを用いて電圧 40kV, 電流値 30mA とし、スキャン速度を毎分 2° に設定して解析を行った。

2.3 示差熱分析による Mg-SiO₂ の反応温度解析

2.1 項で記載の DTA 装置を用いて初殻由来シリカと Mg 粉末との混合体をアルゴンガス雰囲気中で常温から 700°C まで加熱し (昇温速度; 10°C/min.), 両者の固相反応による Mg₂Si 合成に起因する発熱開始温度を調査した。その結果に基づき、重量比率で Mg₂SiO₂=1:1 に混合した粉末を放電プラズマ焼結 (SPS; Spark Plasma Sintering) 装置で加熱・加圧 (真空雰囲気; 4Pa 以下, 加熱温度; 893K, 加圧力; 15MPa で 600s の 1 次焼結) することで目的とする Mg₂Si/MgO 複合ナノ化合物を試作した。得られた試料に関しては XRD による構造解析を行うと共に、ジェットミルを用いて平均粒子径 10~20 μm の範囲を満足するように整粒処理を行い、溶射皮膜用原料として用いた。

2.4 皮膜の耐腐食性評価

目的とする Mg₂Si/MgO 複合ナノ化合物からなる皮膜の耐腐食性に関して、JIS Z 2731 に順ずる塩水噴霧試験を用いて評価し、サンプル皮膜の腐食損傷状況を観察した。

3. 実験成果

3.1 有機物 (セルロース・リグニン等) 回収後の無機質系初殻廃材の定量分析

先ず、洗浄水溶液の pH (Power of Hydrogen) が初殻中の炭水化物の加水分解に及ぼす影響を調査すべく、重曹 (pH=8.1), 純水 (pH=7), クエン酸 (pH=5.8) の水溶液 (液温; 50°C, 濃度; 5%) に初殻を 15 分間浸漬し、乾燥した試料の DTA 分析を行った。図 1 に示すようにクエン酸 (Citric acid) 洗浄以外は全て 350~500°C において明瞭な 2 段階の発熱現象が確認される。これは初殻中の炭水化物であるセルロースやヘミセルロースなどの糖分のうち、特にエネルギー源となる五炭糖および六炭糖が熱分解する際に伴う発熱によるものであり、分解温度の違いによって 2 段階の発熱ピークが出現している。つまり、洗浄処理を施していない未処理初殻 (as-received) と重曹および温水中で洗浄した初殻試料では発熱量に顕著な差がないことから、中性~アルカリ性水溶液にて初殻を洗浄した場合、その過程での炭水化物の分解はほとんど生じないものといえる。一方、クエン酸洗浄処理初殻では、他の試料に比べて上記の発熱量は著しく減少する反面、270~350°C 付近に大きな吸熱現象を有する。

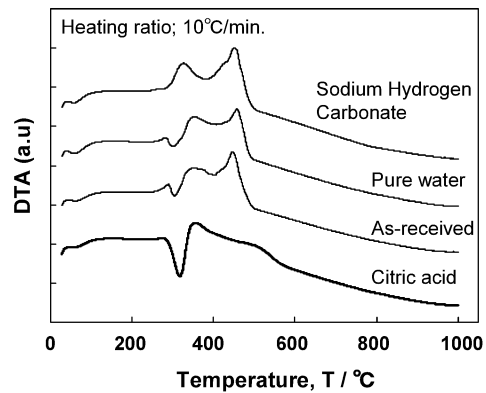


図 1 各条件で洗浄処理した初殻の示差熱分析結果

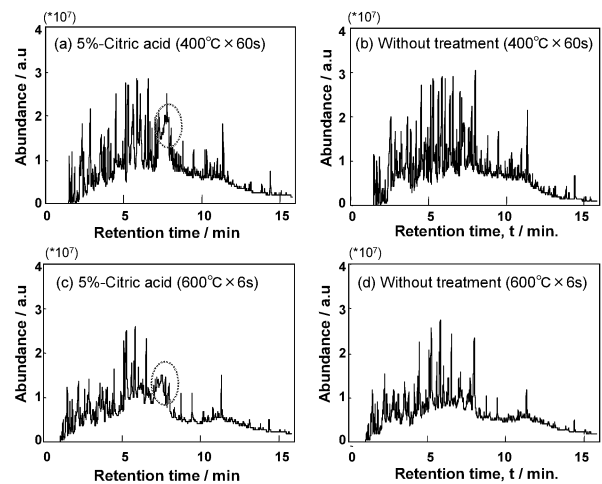


図 2 クエン酸洗浄初殻の熱分解ガスクロマト質量分析結果 (a), (c); クエン酸洗浄処理初殻, (b), (d); 原料初殻

このような発熱量の減少は炭水化物の分解を意味していることから熱分解ガスクロマトグラフ質量分析を行った。その結果を未処理初殻と併せて図 2 に示す。(a) および (c) の 5% 濃度クエン酸洗浄処理の場合、保持時間が約 7.5 分の位置に明瞭なピークが検出されており、これはセルロースを構成するレボグルコサンの生成を意味する。一方、未処理初殻においては、(b) および (d) に見るように上記のレボグルコサンに対応するピークは見られない。以上のガスクロマトグラフ質量分析の結果より図 3 の化学反応式に示すようにセルロースにおいて水 (H₂O) の吸着による加水分解が生じ、水酸基を形成した後に脱水反応 (-H と -OH の反応) によりレボグルコサンが生成したと考えられる。つまり、前図 1 に示したクエン酸洗浄初殻の DTA 曲線において観察された吸熱ピークは上述の脱水反応によるものであり、セルロースの加水分解が進行することで 350~500°C 付近での発熱量が減少したと考えられる。なお、詳細は省略するがフルフラールの生成も確認されておりヘミセルロースも同様に加水分解・脱水反応を伴っており、吸熱挙動の要因の一つと考えられる。次に溶液温度が異なるシュウ酸およびクエン酸水溶液 (いずれも 20% 濃度) を準備し、15 分間の酸洗浄処理を施した初殻乾燥試料について DTA 分析を行い、270~350°C の吸熱量を測定した。これらの分析結果の一例を図 4 に示す。(a) の DTA 曲線に見るように吸熱反応開始温度は酸水溶液の温度に依存

せずほぼ同じであるが、吸熱量は温度の増加に伴って増大している。発熱量の温度依存性を整理した結果を同図(b)に示す。クエン酸、シュウ酸いずれにおいても溶液温度の増加による吸熱量が増大していることから上述した炭水化物の加水分解が高温下においてより進行したといえる。

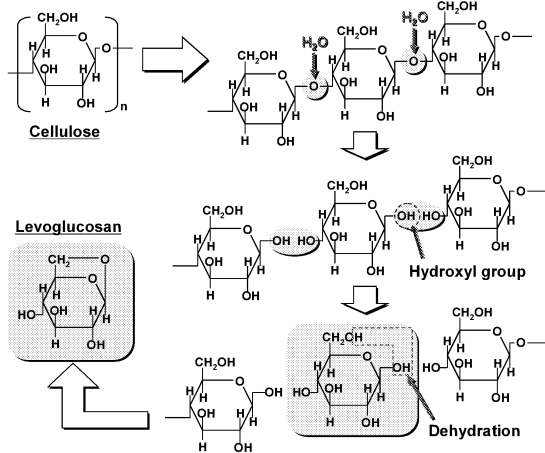


図3 セルロースからレボグルコサン生成までの化学反応式

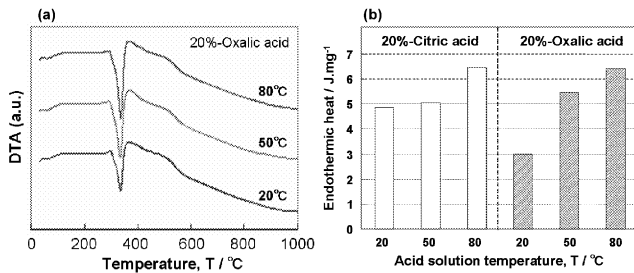


図4 クエン酸およびシュウ酸洗浄処理におけるDTA発熱量に及ぼす水溶液温度の影響

3・2 高純度非晶質 SiO₂ 生成のための燃焼条件の最適化

籾殻を 800°C で大気燃焼したシリカの XRF 分析および ICP 発光分光分析による化学組成の分析結果を表 1 に示す。

表 1 クエン酸およびシュウ酸洗浄処理を施した籾殻シリカ粒子の定量分析結果

Temp.	Without treatment	Citric acid washed			Oxalic acid washed		
		20°C	50°C	80°C	20°C	50°C	80°C
Conc.	—	5%	5%	5%	5%	5%	5%
Rinse	—	○	○	○	○	○	○
SiO ₂	94.58	99.01	99.14	99.30	98.79	98.88	99.25
Al ₂ O 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 ₂ O	0.11	0.20	0.06	0.09	0.05	0.07	0.00
P ₂ O 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 ₂ 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 ₂ O ₃	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
C	0.60	0.10	0.10	0.09	0.17	0.18	0.19

未処理籾殻(Without treatment)を燃焼した試料においては、SiO₂ 含有量は 94.6%程度となり従来報告されている値とほぼ同

等である。これに対して酸洗浄処理を施した試料全てにおいて SiO₂ 純度は 98.8~99.3%と高く、また各アルカリ金属不純物ならびに残留炭素量は顕著に減少している。特にカリウム K については未処理籾殻と比較してその含有量は 1/20~1/100 に減少しており、クエン酸のカルボキシル基(-COOH)によるキレートによって系外に排出されたものと考えられる。また溶液温度に伴い SiO₂ 純度は増加し、他の成分は減少しているが、これは前図 4 の結果を踏まえると、セルロース・ヘミセルロース等の炭水化物の加水分解がより進行した結果、内部に含まれるアルカリ金属不純物が排出・除去され易くなったことが主要因と考えられる。次に、抽出した籾殻由来シリカ粒子の結晶構造について述べる。原料の籾殻や稲藁に含まれるシリカ成分は非晶質構造を有するが、本プロセスのように加工過程で熱履歴を受ける場合には結晶化する可能性が高い。一方、世界保健機関(WHO) 附属国際癌研究センター(IARC)によれば、結晶性 SiO₂ はグループ 1(人体への発癌性の可能性あり)に属されており、一方非晶質 SiO₂ はグループ 3(発癌性の可能性なし)と規定されており⁸⁾、シリカの利活用を考えると非晶質構造として抽出する必要がある。そこで、20%濃度のクエン酸水溶液で 15 分間浸漬した籾殻を大気乾燥の後、600~1150°C で燃焼して得られた焼成灰の XRD 結果を図 5 に示す。いずれの試料においても 2θ=22° 付近にブロードなピークを有する非晶質 SiO₂(ガラス)特有のパターンを呈しているが、その中で 1100°C 以上の加熱試料においては結晶性シリカ(クリストバライト)のピークが検出される。よって非晶質構造を維持するには 1000°C 以下の焼成が必要である。参考までに 5%濃度クエン酸洗浄処理籾殻と未処理品を 800°C にて大気燃焼した際の焼成灰の外観を比較したところ、クエン酸洗浄により不純物量が 1%未満となった高純度シリカは白色度が高く、反面、残留炭素量が多い未処理品は黒色と濃灰色の混合物からなることを確認した。

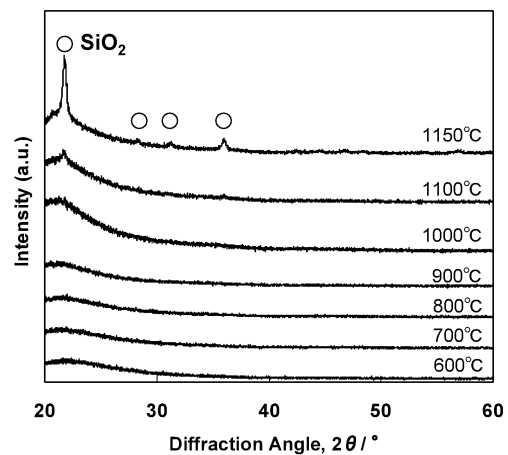


図5 籾殻由来シリカの結晶構造に及ぼす焼成温度の影響

3・3 SiO₂-Mg 固相反応による Mg₂Si/MgO 複合ナノ化合物創製

籾殻由来シリカ粒子と純 Mg 粉末を重量比で 1:1 に混合した粉末に関する DTA 曲線を図 6 に示す。市販の鉱物由来の結晶化シリカ粒子(平均粒子径 18.3 μm)と籾殻由来の結晶化シリカ(同 16.6 μm)および非晶質シリカ(同 17.5 μm)を比較したとこ

る、鋳物由来シリカの反応開始温度が最も高温側に位置しており、次いで籾殻由来結晶化シリカ、非晶質シリカの順に発熱現象を伴う反応開始温度は低下している。先ず、幾何学的構造を比較すると、鋳物由来シリカは内部空孔を有さない中実粒子であるのに対して、籾殻由来シリカは植物細胞構造に起因した連結細孔分布を有しているため、反応に要する表面積が著しく大きい。また結晶構造の影響に関しては反応活性な非晶質構造を有することで Mg との反応開始温度が低下したと考えられる。ただし、平均粒子径 $87.6\ \mu\text{m}$ の籾殻由来シリカ粒子を用いて 600°C で SPS 処理を行ったところ、図 7 に示すようにシリカ粒子の中心部に未反応領域が観察される。つまり、 Mg_2Si 反応層の形成過程で Mg の拡散が反応層によって阻害された結果と考えられる。ゆえに、本プロセスにおいて $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{MgO}$ 複合組織を形成するには、ある適正な粒径を有するシリカ粒子が必要といえる。また図 6 で示した籾殻由来非晶質シリカ粒子を用いて作製した $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{MgO}$ 複合粉末の組織構造を透過型電子顕微鏡によって観察した結果の一例を図 8 に示す。30~100nm の Mg_2Si が素地中に存在する微細組織構造を有することがわかる。この複合粉末を用いて作製した溶射皮膜(直径 20mm, 厚み 2.5~3mm)の塩水噴霧試験における表面損傷状況を図 9 に示す。連続 120hrs 処理においても皮膜には腐食現象に起因する亀裂や剥離は確認されず、良好な耐腐食性を有することが検証された。

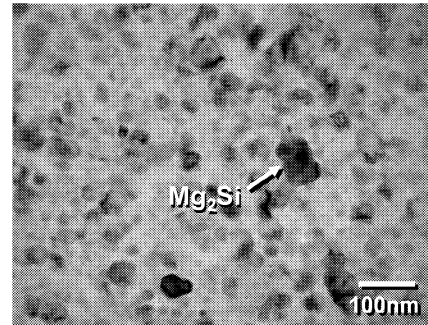


図 8 $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{MgO}$ 複合ナノ化合物の TEM 観察結果

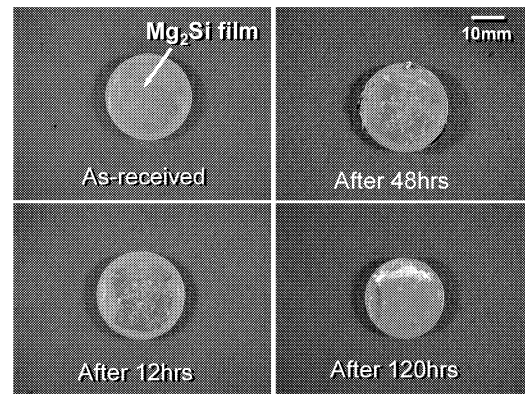


図 9 籾殻由来シリカ粒子を用いて作製した $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{MgO}$ 複合化合物皮膜の塩水噴霧試験結果

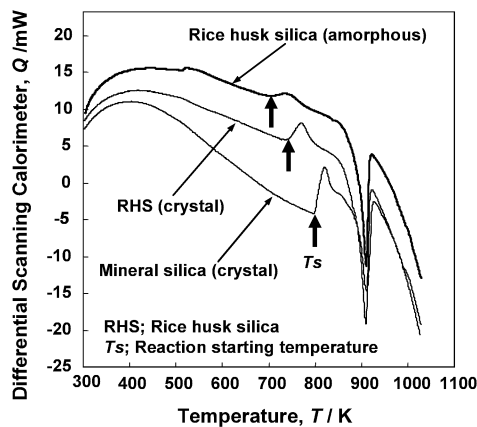


図 6 各種シリカ粒子と純 Mg 粉末の混合体における示差熱分析結果

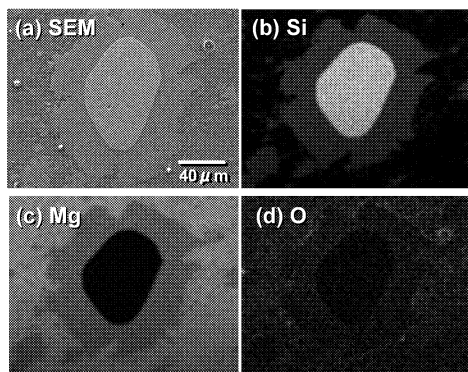


図 7 SiO_2 -Mg 固相反応体における SiO_2 粒子近傍での SEM-EDS 分析結果

4. 結論

籾殻由来の高純度非晶質シリカ粒子を作製し、Mg 粉末との固相反応によって $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{MgO}$ 複合ナノ化合物の創製を試みた。人体・環境への負荷低減の観点から籾殻の前処理工程において従来の強無機酸に代ってカルボン酸水溶液での洗浄処理を適用した。その際の水溶液の濃度・温度が有機物の加水分解挙動および不純物除去効果に及ぼす影響を調査した。また酸処理した籾殻の燃焼温度とシリカの結晶化挙動の関係について調査し、有機物の熱分解と非晶質構造を維持するために適正な焼成温度について調査した。さらに、溶射法を用いて作製した $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{MgO}$ 複合構造皮膜の耐腐食性について評価を行った。得られた結果を以下に示す。

- ①熱分解 GCMS 質量分析の結果、クエン酸洗浄処理した籾殻においても硫酸処理時と同様、セルロースやヘミセルロースの加水分解が進行し、その温度域は DTA で見られた急激な吸熱反応を示す温度と一致することを確認した。
- ②酸処理温度の増加と共に焼成後のシリカ純度の向上が確認された。特にカリウム(K)と炭素の著しい減少が生じており、カルボキシル基とカリウムとのキレート反応により水溶液中に溶出したと考えられる。その結果、シリカの共晶反応を抑えたことで残留炭素量が減少した。
- ③結晶構造を有するシリカ粒子に比べて籾殻由来のアモルファスシリカは Mg より低温で反応して $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{MgO}$ を生成しており、これは反応活性な非晶質構造に起因すると考える。その結

果, 30~100nm の Mg_2Si が素地中に存在する微細組織構造を形成した.

④塩水噴霧試験による複合ナノ皮膜の耐腐食性の結果, 連続120hrs までの過程において腐食現象は確認されず, 優れた性能を有することを確認した.

謝辞

本研究は天田金属加工機械技術振興財団（平成 17 年度研究開発助成）を受けて行われたものであり, 同財団また関係各位に厚く謝意を表します.

参考文献

- 1) N. Yelcin and V. Sevinc: Ceramics International 27 (2001), 219.
- 2) B. D. Park, S. G. Wi, K. H. Lee, A. P. Singh, T. H. Yoon and

Y. S. Kim: Biomass and Bioenergy 25 (2003), 319.

3) A. Chakraverti, P. Mishra and H. D. Banerjee: J. Materials Science 23 (1988), 21.

4) N. Yalcin and V. Sevinc: Ceramics International 27 (2001), 219.

5) J. Umeda, K. Kondoh and Y. Michiura: Mater. Trans., 48 (2007), 3095-3100.

6) K. Kondoh, J. Umeda, and Y. Michiura: Second International Symposium on Smart Processing Technology, EO-04, Suita, Japan (2007).

7) K. Kondoh, H. Oginuma, E. Yuasa, and T. Aizawa: Mater. Trans., 42 (2001), 1293-1300.

8) IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol58 (1993), pp.41-61.