

1. 序論

イネ科の植物は生育の段階で多くのケイ素を必要とし、吸収したケイ素の多くを籾殻に蓄積する。この特性を活かし、廃棄物のひとつである籾殻を有効活用することを考えた。特定温度下で燃焼させた籾殻は内に含むシリカの溶出量が増加する性質がある。この実験は、燃焼温度条件による籾殻の溶出物質や溶出量についての調査を目的とする。使用分析機器は、主に以下のものを用いる。

表 1 使用分析機器一覧

使用分析機器	説明
熱重量測定(thermogravimetry)	重量変化を連続的に測定。
元差熱分析(differential thermal analysis:DTA)	試料の温度差の変化を測定。
ICP-MS	ICPをイオン化源とした質量分析法。
XRF (蛍光 X 線分析法)	X線を照射し、蛍光 X 線を分析。

2. 実験方法

使用器具を以下の表にまとめた。

表 2 使用器具一覧

使用器具名	個数
カッター	1
電気炉	1
るつぼ鉢み	1
磁性皿	1
葉さじ	1
乳棒	1
ガラス棒	5
10ml ビーカー	5
スクリーン管	20
ろうと	1
濾紙	4
籾殻のサンプル	適量

以下、実験方法について述べる。

実験 1 籾殻の TG/DTA の測定

- ① 籾殻を用意し、カッターを用いて細かく裁断した。(およそ三等分)
- ② 裁断した籾殻を、乳鉢と乳棒でさらに細かくすり潰した。(3mm 以下程度)
- ③ 用意した試料を、TG/DTA にかけてデータを得た。

実験 2 加熱粉砕作成について

- ① 磁性皿の重量を測定する粉砕を 3.00g 採集し、磁性皿と合わせて重量を記録した。
- ② 粉砕を入れた磁性皿をボイラーに入れ、目標温度まで温度を上げた。
- ③ 規定の温度まで達したならば、温度付近で 10 分間温度の上昇を停止させた。
- ④ 10 分たったならば、温度を下げ安全なラインまで下がったらサンプルを取り出し、保管した。
- ⑤ これを各目標温度の数だけくり返し、各種サンプルを入手する。また、それを観察しデータを得た。

実験 3 加熱粉砕の分析について

- ① 熱した粉砕を適量取り、乳鉢で粉末状になるまですり潰した。
- ② すり潰した加熱粉砕を 0.1g 測り取った。
- ③ 測り取った加熱粉砕を 10ml ビーカーに入れ、純水を 5ml 加え攪拌した。
- ④ さらに、5ml の水を加え、10ml に調整した。このときガラス棒やビーカー壁面について粉砕も洗い落とすようにした。
- ⑤ ビーカーにラップをし、ドラフト内で 24 時間以上静置した。
- ⑥ 静置終了後に得られた溶液を濾過し濾液を IP-MS を用いて成分分析をした。

3.結果および考察

実験 1 結果

基準物質には両者共に Al_2O_3 を使用した。

容器に Al を用いて粉砕を 500°C まで加熱した実験では、250°C 付近から急激な放熱系の反応が起こり、320°C 付近で一度停止し、その後更に上昇した。

350~60°C 付近で一度落ち着いた後、450°C 付近においてゆるやかな、放熱系の反応が起こった。容器に Pt を用いた実験では 500°C 以上のデータが新たに入手できたが、500°C 付近からは TG も DTA もグラフは平衡状態となり、変化していないことがわかった。

実験 2 結果

それぞれの加熱前と加熱後の質量、質量減少率を表にしたものが以下となる。

表 3 サンプル重量

実験サンプル	粉砕の重量(g)	加熱後の粉砕の質量(g)	質量減少率(g)
220°C	3.021	1.728	42.800
220°C(加熱速度調節)	3.004	1.767	41.178
320°C加熱	3.000	0.674	77.533
390°C加熱	3.001	0.519	82.706
510°C加熱	3.001	0.445	85.171

結果 3

浸漬溶液用意段階について

各種加熱籾殻は、乳鉢ですり潰すと簡単に粉末化した。

220℃籾殻は水に溶かそうとすると、すりつぶした加熱籾殻がうまく水に沈まないことがあった。しかし、その他の温度で作成したサンプルは純粋中に拡散しそのまま沈積した。

ケイ素の溶出出量に関して

220℃から 390℃まではケイ素溶出量は右肩上がりに増加しているのに対して、390℃から 510℃へは非常にゆるやかな増加をしている。

4. 考察

籾殻の TG/DTA の複数の反応について

220℃付近から 320℃付近までの急激な上昇は籾殻自体のもつセルロース系の物質が燃焼していると考えられる。

質量に関しては 250℃から 490℃付近まで減少し続けており、330℃付近の急激なピークに関して質量も短時間に急激に減少しているため、それぞれの反応が酸化還元反応系であることが断定できる。

ICP-MS のケイ素の溶出量の変化について

溶出量変化の根拠として、400℃で籾殻内のシリカを覆っていたリグノセルロースが分解してシリカが溶出しやすくなり、600℃付近ではシリカの重合度が上がり溶出能力のない結晶性シリカとなることが考えられる。

5. 利用価値

平成 22 年度の日本で出された廃棄物「11,432 万 t」のうち、籾殻の廃棄量は「192 万 t」である。廃棄物においておおきな割合を占める籾殻を利用できれば、社会に対する貢献度は大きい。

籾殻の利用価値は溶出するケイ素だけでなくバイオマス発電にも見出すことができる。バイオマス発電は燃料を直接燃焼させてタービンを回す直接燃焼方式、燃料をガス化しガスを燃焼させ発電する分解ガス化方式、発酵させて発生したバイオガスを用いる生物化学的ガス化方式に大別される。

また籾殻の燃焼はカーボンニュートラルの考え方に基づいており、環境保全の観点からも評価できる。

再生エネルギーのなかでも太陽光や風力といった環境に依存されないエネルギーのため、籾殻を用いた発電はベース電源にすることができると見込まれており、今後の活躍に十分期待できる発電方法であると言える。