

Title	非食部バイオマスの完全再資源化を目指した籾殻由来シリカの環境軽負荷型高純度化製法
Author(s)	梅田, 純子
Citation	大阪大学, 2010, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/57450">https://hdl.handle.net/11094/57450</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

【176】

氏 名	梅 田 純 子
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 2 3 4 5 4 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 22 年 2 月 9 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 名	非 食 部 バイオマスの完全再資源化を目指した籾殻由来シリカの環境軽負荷型高純度化製法
論 文 審 査 委 員	(主 査) 教 授 近 藤 勝 義 (副 査) 教 授 梅 田 靖 教 授 中 田 一 博 教 授 片 山 聖 二

## 論文内容の要旨

本研究は、農業廃棄物である籾殻に着目し、そこに含まれるセルロース等の多糖成分からのエネルギー回収に加え、その際に排出される残渣からのシリカ抽出と素材利用によるバイオマスエネルギーのトータルコストの削減を目指した非食部バイオマスの完全再資源化製法の構築を目的とした。

籾殻には約75重量%の多糖成分の他、非晶質シリカが15~20%含まれることから籾殻由来の高純度シリカの抽出に関する研究はこれまでも盛んに行われており、なかでも硫酸・硝酸などの無機強酸水溶液洗浄を用いた籾殻中の金属不純物元素の除去によるシリカ生成法に関する研究が主であった。しかし、既往研究では、無機強酸の利用による環境・人体への負荷や製造コストに関わる経済性の問題を伴っていた。そこで、本研究では環境負荷が小さい有機酸に着目し、なかでも安価で生分解性を有するクエン酸を用いて、キレートによる金属不純物元素の錯体形成と籾殻系外への排出法を提案し、その有効性を実証した。まず、金属不純物元素のなかでアルカリ金属元素 (Na, K) はシリカとの共晶反応によりその融点を1713℃から789℃に低下させ、これにより多糖成分の燃焼時に発生する炭素のシリカ内への溶融による純度低下や、シリカの凝固過程における結晶化が生じることを明らかにした。その上で各金属元素に関するキレート形成能に着目し、安定な錯体を形成するアルカリ土類金属元素 (Mg, Ca) との置換によるNa, Kの選択的イオン化手法を検討した。その際、クエン酸洗浄における水溶液の濃度・温度・浸漬時間をパラメータとして各元素の除去率を調査した結果、Na, Kは99.3~100%の割合で籾殻からほぼ完全に排出・除去できることを明らかにした。一方、これらアルカリ金属元素の除去によってシリカの共晶反応を抑えて完全非晶質シリカの抽出に成功し、同時にシリカの結晶化遷移温度が、未処理の原料籾殻 (700℃) に対して1000℃まで増大できることでバイオマスの燃焼効率向上に寄与する結果を得た。さらに、GC-MS分析により濃度1%のクエン酸水溶液においてもセルロースやヘミセルロースの加水分解が進行し、それぞれの単糖成分が生成することを明らかにした。この結果に基づいて多糖類のほぐし効果による錯体排出を促進するための酸洗浄因子 (濃度・浸漬時間) の適正化を行い、CaやMg, Feなどの金属不純物の除去率向上を可能とした。

以上の結果より、純度99.5%を超える籾殻由来非晶質シリカの高純度化に関する基盤技術を確立した。また既往研究では、純度99%を超える植物由来シリカの生成に関する報告はなく、本結果は世界最高水準の純度であり、しかも非晶質構造を兼ね備えるシリカ素材であることを確認した。また、高純度・非晶質シリカの素材活用の一つとして非晶質に起因する反応活性を利用したMg<sub>2</sub>Siの固相合成と、籾殻由来の多孔質構造を利用したCNTの担持体とすることでマグネシウム用強化材としての有効性を力学特性の評価において検証した。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、非食部バイオマスである籾殻に着目し、そこに70%程度含まれる多糖・炭水化物からのエネルギー回収に加えて、エネルギー抽出後の籾殻残渣から高純度・非晶質シリカを生成するプロセスの構築を明らかにするとともに、高付加価値素材としてのシリカの利活用に関する基盤技術の知見を得ている。主な成果は下記の通りである。

1) 籾殻から高純度・非晶質シリカを抽出するプロセスを構築するため、環境・人体への負荷軽減を前提に、金属不純物の除去と多糖成分の加水分解を目的としたクエン酸洗浄および水洗処理工程について検討している。まず、クエン酸洗浄において、カルボキシル基のキレート作用による金属不純物元素の選択的イオン化あるいは錯体形成による排出除去法といった新たな知見を得て、不純物の除去率向上を可能としている。また籾殻中の多糖成分に対するクエン酸による加水分解 (単糖化) の可能性を明確にしている。

2) 多糖成分を完全熱分解するための大気燃焼工程に関するプロセス因子の適正化を行い、特に、燃焼過程での非晶質シリカの熱活性化による結晶化抑制に要する適正な焼成温度を選定している。これらの結果、硫酸等を用いた既往研究では達成されていない99.52~99.74%の超高純度を有する完全非晶質な籾殻由来シリカの抽出に成功している。

3) クエン酸洗浄過程において、籾殻の細胞壁を構成する多糖成分が加水分解・脱水反応を経て単糖化する挙動について、示差熱量・重量分析および熱分解ガスクロマトグラム質量分析を用いて解析し、多糖類の加水分解能に関する

定量評価手法を確立している。その結果、籾殻中のセルロース、ヘミセルロース等の加水分解に対するクエン酸水溶液を用いた洗浄作用は、無機強酸である硫酸水溶液による効果と同等であることを明確にしている。

4) 得られたシリカ粒子を工業用最軽量金属材料であるマグネシウムの強化材として利用すべく、固相反応焼結法によりマグネシウムシリサイド (Mg<sub>2</sub>Si) 粒子分散 Mg 基複合材料を製し、組織構造と力学特性の関係を明らかにしている。その結果、非晶質構造に起因した籾殻由来シリカの高い反応活性により Mg<sub>2</sub>Si の低温合成が可能となり、またシリカ粒子の微細粒化によって Mg 基粉末焼結体の相対密度は99.3~99.5%にまで向上することを明らかにしている。

5) 湿式プロセスを用いて籾殻由来シリカの特徴である3次元連結空孔内へのカーボンナノチューブ (CNT) の均一分散を行い、Mg 粉末との混合・固相焼結工程を経てCNT/Mg<sub>2</sub>Si 分散 Mg 基複合焼結体を作製している。その摩擦摺動特性を評価した結果、CNT のベアリング作用と Mg<sub>2</sub>Si 硬質相による耐磨耗性の相乗効果により、大気乾式条件下における摩擦係数の低位安定化と摩耗損傷量の低減効果を確認している。

以上のように、本論文は、籾殻から純度99.5%を超える高純度・非晶質シリカを抽出するための環境軽負荷型非食部バイオマスの再資源化プロセスに関する基盤技術を確立している。これまでの研究では、純度99%を超える植物由来シリカの生成に関する報告はなく、本論文においては、多くの新規かつ重要な知見を明らかにしている。

よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。