

G308

籾殻中ケイ素の資源化と循環システムの開発

(東大生研) ○(学)岡 健太郎*・(正)藤田 洋崇・(正)藤井 隆夫・(正)迫田 章義

1. 緒言

ケイ素はイネにとっての必須元素のひとつであるが、地域的・季節的に農地で欠乏しており、ケイ酸質化学肥料が施肥される例は多い。一方、イネが吸収したケイ素の多くは籾殻に蓄積される。このことから、籾殻中ケイ素から高付加価値製品の生産をめざす研究は多く見られ、さらに籾殻全体の資源化として籾殻ペレット燃料や籾殻発電などが東南アジア等で実用化されている。しかし、わが国では籾殻はほとんど有効利用されておらず、また、いずれの場合においてもケイ素の持続可能な地域物質循環システムの構築という試みは見当たらない。そこで本研究では、ケイ素の適切な農地還元システムの構築を最終目的とする。籾殻中のケイ素はシリカ(SiO₂)の形で存在しており、農地への還元にあたってはイネが吸収できる可溶性ケイ酸(Si(OH)₄)への分解が必要である。ここではこのケイ素の可溶性速度について検討し、実プロセスにおける有効性を確かめた。

2. 方法

実験 籾殻、籾殻灰(400-800°Cで燃焼)、籾殻炭化物(籾殻ガス化プロセスの排出物)に含まれるシリカからのケイ酸の溶出速度を調べた。溶出反応は25-250°Cで行い、ケイ酸の定量はモリブデン青法で行った。また、各サンプルに含まれるシリカの結合状態を固体²⁹Si-NMRで測定した。

解析 ケイ酸の溶出速度は固体シリカからの溶出とその逆反応である析出を考慮し、式(1)で記述される¹⁾。

$$\frac{dC}{dt} = k_1S - k_2SC \quad (1)$$

ただしCは時刻tにおけるケイ酸濃度、k₁はケイ酸溶出の反応速度定数、k₂は析出の反応速度定数、Sはシリカ表面積である。ここで表面積を一定と仮定すると(2)式が導かれる。C_{eq}は平衡濃度である。この式を実験結果にフィッティングすることで総括反応速度定数kを算出した。

$$-\ln\left(1 - \frac{C}{C_{eq}}\right) = kt \quad (2) \quad \text{ただし} \quad k = \frac{k_1S}{C_{eq}} \quad (3)$$

3. 結果と考察

200°Cでの生籾殻と灰からのケイ酸溶出速度の解析結果をFig. 1に示す。炭化物は800°C燃焼の灰に近い反応速度を示した。この結果から、適切な燃焼温度・燃焼時間を設定することで溶出速度が上昇することがわかった。また、²⁹Si-NMR測定の結果、高温で燃焼したサンプルほどシリカの重合度が上昇していることが確認された。各サンプルに含まれるシリカとリグノセルロースの割合を考慮すると、籾殻の構造はFig. 2のように変化していると考えられる。

溶出速度と構造変化を照らし合わせると、ケイ酸の溶出

には(i)共存するリグノセルロースによる溶出の阻害、(ii)シリカの重合が進むことによる溶出の抑制、という2つの律速要因が存在すると考えられる。燃焼によりリグノセルロースが除去されるとkが増加するが、同時にシリカの重合度が上がりkは減少する。シリカの重合速度が比較的遅く、かつリグノセルロースが燃焼する温度域(400°C)で前処理を行うことにより両者が最適化され、kが最大となった。

4. 実プロセスへの展開

70-250°Cでの溶出速度をもとにアレニウスプロットから25°Cでの総括反応速度定数kを計算した結果、籾殻ではk=1.7×10⁸ [s⁻¹]、400°C燃焼の灰ではk=1.2×10⁷ [s⁻¹]となった。これらの値から、生籾殻または灰をイネの生育開始時に水田に撒いた場合、後者は収穫までの期間(120日)に全てのシリカが溶出するが、前者はその85%が溶出せずに固体のまま残存することが計算される。籾殻をそのまま水田に施肥する方法は従来多く行われてきたが、ケイ酸供給の観点からは溶出速度が十分でない。効率的なケイ酸の施肥のためには適当な条件下での燃焼による前処理が不可欠であることがわかった。また、各温度で燃焼した籾殻灰を実際にイネに施肥した場合、400°C燃焼の灰が最もイネのケイ酸吸収量と玄米収量を向上させるという報告²⁾もあり、溶出の促進がイネの生育にとって有効であることがわかる。

5. 結論

籾殻中のケイ素を農地で循環させるシステムを提案し、要素技術であるケイ素の可溶性の検討を行った。燃焼に伴う籾殻の構造変化を明らかにし、前処理として燃焼工程を導入することで効果的な施肥が可能となることを示した。

謝辞 本研究の一部は、JST/JICA 地球規模課題対応国際科学技術協力事業の一環として行われた。

参考文献 [1] T. L. O'Connor and S. A. Greenberg, *J. Phys. Chem.*, **62**, 1195 (1958) [2] 農業技術大系 土壤施肥編 第7-1巻 (2007)

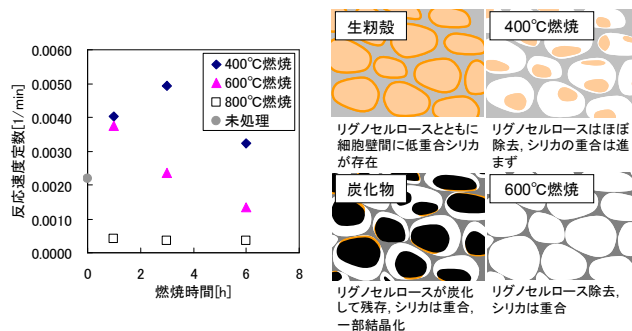


Fig. 1 籾殻灰からのケイ酸溶出の反応速度定数(200°C)

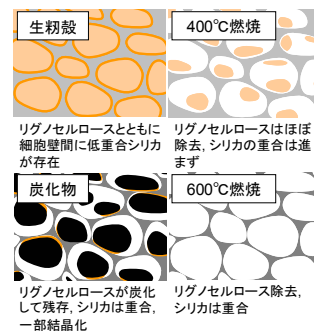


Fig. 2 籾殻の構造変化の模式図

* Tel/fax: 03-5452-6348, E-mail: okaken@iis.u-tokyo.ac.jp