

## 籾殻中のシリカの工業的利用

奥谷 猛, 中田善徳

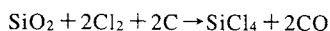
(平成8年3月25日受理)

### Industrial Utilization of Silica in Rice Hulls

Takeshi Okutani and Yoshinori Nakata

(Received March 25, 1996)

Highly pure silicon and silicon compounds are required in the fields of high technology products such as semiconductor and optical fiber. Rice hulls consists of 71-87 wt% of organic components such as cellulose and 13-29 % of inorganic components. 87-97 wt% of the inorganic components is silica ( $\text{SiO}_2$ ). The reactivity of rice hull  $\text{SiO}_2$  is assumed to be higher than that of mineral  $\text{SiO}_2$  because rice plant accumulates it in a living body. The rice hull  $\text{SiO}_2$  has high possibility to use as industrial raw materials though rice hulls are now utilizing only as agricultural materials or waste materials for now. To utilize the rice hull  $\text{SiO}_2$  in the field of high technology industries, the production process of pure silicon compound from rice hull ashes is proposed in this paper. The process is that  $\text{SiO}_2$  in rice hull ashes is reacted with  $\text{Cl}_2$  under coexistence of C to be converted to  $\text{SiCl}_4$ ,



$\text{SiCl}_4$  is distilled to be purified. The efficiency of the process of  $\text{SiCl}_4$  production from rice hull ashes was much higher than that from mineral  $\text{SiO}_2$ , and it is found that coexistence of potassium salts and sulfur accelerated the chlorination of  $\text{SiO}_2$ .

#### 1. はじめに

ケイ素 (Si) は、クラーク数 (地表の元素の組成比) 25.8%の元素で、地表には酸素 (O) に次いで多く存在する元素で、自然界には、さまざまな形で存在している。多くの場合は、酸素と結合したシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) として岩石中に他の鉱物と混在したり、固溶体を形成したり、水晶、トリジマイト、石英、メノウ等の純粋な鉱物として存在している。 $\text{SiO}_2$ は、鉱物以外にある種の植物にも含まれている。その代表的な植物は、ケイ藻、稲、トクサ、さとうきび等で、一般には、ケイ酸植物と呼ばれている。この中で稲は、中国、インド、タイ、日本等のアジアの国々で食料として栽培さ

れている。米の生産に伴って排出される籾殻には、乾燥籾殻中13~29 wt%の無機成分が含まれ、その内の87~97 wt%が $\text{SiO}_2$ である。

籾殻は、もともと腐りにくいことから、堆肥など、田畑に還元することも困難であり、農業用資材としての簡単な利用の他、有効に利用されていないのが現状である。一方、籾殻中の $\text{SiO}_2$ は、石英やケイ石などと異なり、反応性がよい<sup>1)</sup>という特徴を利用して、 $\text{SiC}$  ウィスカー<sup>2), 3)</sup>、金属シリコン<sup>4)</sup>、人工石英ガラスなどの原料としての四塩化ケイ素<sup>5), 6)</sup>の製造の研究が行われている。最近、バイオマスの有効利用として、籾殻中に71~87 wt%含まれるセルロース等の有機質を燃焼させることにより発生する16318 kJ kg<sup>-1</sup>の熱量を

熱源や発電に利用する試みが多くなり、灰 ( $\text{SiO}_2$ ) が大量に排出されるようになりつつある。

籾殻という生体内に蓄積された  $\text{SiO}_2$  は、天然シリカ鉱物であるケイ石、石英、水晶と比べ、反応性が高く、粉碎しやすく、毎年生産されるというユニークな性質を持つものである。現在、ケイ素は、セメント、ガラスなどの既存の産業分野で用いられる他、半導体、光通信など先端産業の重要な原料として位置付けられており、“産業の米”とも呼ばれるほどの重要な原料である。本稿では、籾殻に含まれる  $\text{SiO}_2$  の存在状態、形態や熱的特性、籾殻の既存の処理・利用状況について明らかにするとともに、籾殻が新しい再生可能なシリカ源であることに注目し、この籾殻中のシリカの特色をいかした高純度ケイ素原料およびファインセラミックス原料としての利用について紹介する。

## 2. 籾殻中の $\text{SiO}_2$ について

### 2.1 籾殻中の $\text{SiO}_2$ の存在状態および籾殻灰の形態

乾燥籾殻中には 18.8 ~ 22.3 wt % の  $\text{SiO}_2$  が、乾燥稲藁中には 11 ~ 15 wt % の  $\text{SiO}_2$  が含まれている<sup>7)</sup>。

Fig.1<sup>8)</sup> には、籾殻の外表皮 (a) および米粒に接している内表皮 (b) の SEM 写真を示した。外表皮表面の半球状の突起物の径は 15 ~ 20  $\mu\text{m}$  で、籾殻の長軸方向に沿って規則正しく並んでいる。両端になるほど突起物の径は小さくなり、間隔も小さくなる。内表皮は外表皮と比べ平坦である。また、Fig.1 (c)、(d) には、未粉碎の 1 個の籾殻を 900  $^{\circ}\text{C}$ 、1 時間、空气中 (100 ml  $\text{min}^{-1}$ ) での処理により得られた灰の形状を示した。籾殻灰外表皮は、幾分か収縮しているが、並んだ半球状の突起物の形態をほぼ保っている。

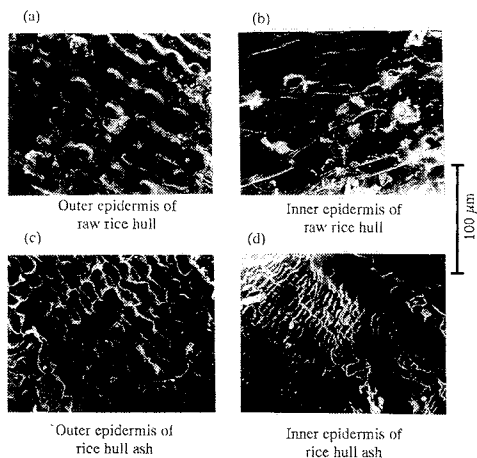


Fig.1 Scanning electron micrographs of outer and inner epidermis of raw rice hull and rice hull ash<sup>8)</sup>.

る。内表皮 (d) では細胞壁が観察される。この灰中の  $\text{SiO}_2$  含有量は 96.5 wt % であった。

Fig.2<sup>8)</sup> に籾殻断面の反射電子像、 $\text{SiK}\alpha$  線像を示した。(a) には籾殻の長軸方向に規則正しく並んだ突起物に沿った断面、(b) には並んだ突起物に直交する断面を示した。これらの結果から、セルロースなどの有機質は籾殻断面中央部にあり、 $\text{SiO}_2$  は外表皮および内表皮に局在している。Sharma ら<sup>3)</sup> によれば、2.4 : 1 (重量比) で外表皮の方が内表皮よりも Si が多いと報告している。Fig.2 (a) および (b) の断面に直交する軸に沿っての線分析の結果から、Sharma らと同様な傾向が認められた。

バイオマスを工業的に利用するためには、大量に集荷しやすいことが必要である。乾燥籾殻の見かけ比重は 0.09 であり、非常に軽く扱いにくく、大量で集荷しやすいとはいえない。Fig.1 に示したようにセルロース等の有機質は燃焼により消失し、籾殻外表皮と内表皮に局在するシリカ層のみが残る。主としてシリカのみから成る灰を圧縮することによる大量に輸送が容易になり、籾殻の利用にとって好都合となるばかりでなく、熱源としての利用も可能となる。

稲はケイ酸植物であり、籾殻にも藁にもシリカが含まれている。なぜ、籾殻を利用するのかという点を考察する。籾殻と稲藁に含まれるシリカの量を比較すると、Fig.3<sup>9)</sup> に示したように、籾と藁の重量費は 1 : 1、1000  $\text{m}^2$  当り 500 kg の籾収量があり、籾に対する籾殻の割合は 20%、籾殻のシリカ含有率を 20%、稲藁のシリカ含有率を 15% とすると、籾殻のシリカ 20 kg、藁のシリカ 75 kg となり、籾殻のシリカは、稲の全シリカの約 20% 程度である。次に、シリカ源として灌漑水と土壌について考察する。灌漑水に含まれるシリカ (水溶液中の  $\text{SiO}_3^{2-}$  イオンから換算した  $\text{SiO}_2$

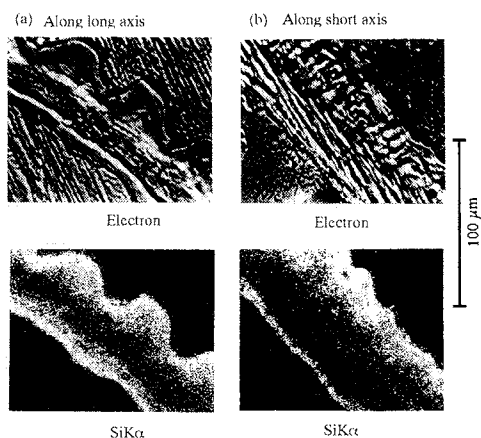


Fig.2 Electron microprobe X-ray images of cross section of rice hull<sup>8)</sup>.

分)濃度を20 ppm (日本の河川の平均値)、灌漑水量1500 ton (1000 m<sup>2</sup>当り)とすると、灌漑水から供給されるシリカの量は30 kg、残りの65 kgは土壌から稲が吸収したことになる。このことは、もし、籾殻も藁もシリカ源として水田から収奪すれば、水田土壌のケイ素分を不足させ、稲の成長にも悪い影響があらわれると考えられる。もし、藁を水田に返し、籾殻のみをシリカ源として利用した場合、1000 m<sup>2</sup>当りの水田の土壌からは65 kg吸収されているが、藁を還元することにより75 kgのシリカが水田に還元されることになる。籾殻中のシリカは、灌漑水のみをシリカを利用してることになり、米の収穫には影響はないものと考えられる。

以上のことにより、稲をシリカ源として利用する場合、米の生産により得られる籾殻を利用するのが最も適しているものと考えられる。

2.2 籾殻の利用状況

籾殻の主な用途として、以前には梱包用充填材や苗代の被覆材などがあったが、最近ではプラスチックが多くを占めるようになり、籾殻は未利用バイオマス資源となってきた。Fig.4<sup>10)</sup>に示したように、籾殻をそのまま利用するのではなく、籾殻の特色を生かしたより付加価値の高い用途の研究、開発が進められている。

現在、籾殻の利用状況を調べた統計は報告されていないが、昭和58年の籾殻の利用状況<sup>11)</sup>では日本での籾殻総発

生量250万7,600tのうち有効利用されたのは2/3で、堆肥、畜舎の敷料、暗渠資材が主であった。残りの1/3は焼却などにより廃棄された。減反による米の生産量の減少により籾殻発生量は減少しているが、農業従事者の高齢化により廃棄されている籾殻の比率は増加しているものと考えられる。

籾殻が堆肥、飼料などの農業資材以外に工業的に利用されているものや開発研究途上にある技術についてTable 1に示した。この中で工業的に用いられていると考えられるのはウイスキーの分野のみである。1975年にLeeとCutler<sup>2)</sup>によりはじめて籾殻からSiCウイスキーを製造する方法について報告されて以来、多くの研究者により取り上げられ、現在も工業的に利用されていると言われている。しかし、ウイスキー製造に関する情報は、多くのノウハウのため秘密にされており、詳細は明らかでなく、ウイスキーの人体への安全性の問題により、生産が縮小あるいは中断されているのが現状である。ウイスキー以外の用途については、例えば、触媒として有用なゼオライト、ファインセラミックスにも利用する研究が進められているが、まだ実用には至っていない。紙面の制約上ここでは詳細な説明を省略するが、現在開発中である最近のユニークな籾殻の用途として、住友精化㈱では、籾殻を特殊な方法で固形化し、粉碎することによって100メッシュ以下~17メッシュの粉末にし、これを紙に混合することにより吸湿性のある建築用紙

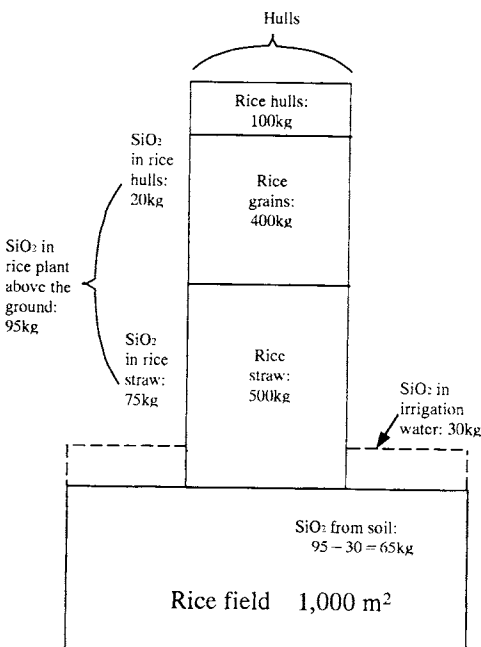


Fig.3 Mass balance of SiO<sub>2</sub> in rice plant<sup>9)</sup>.

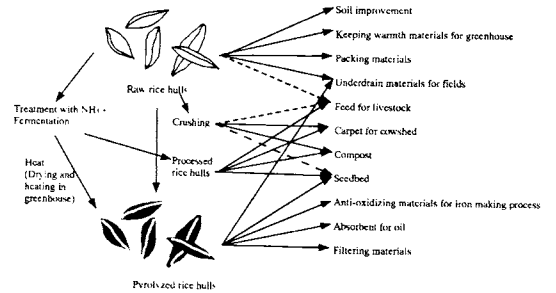
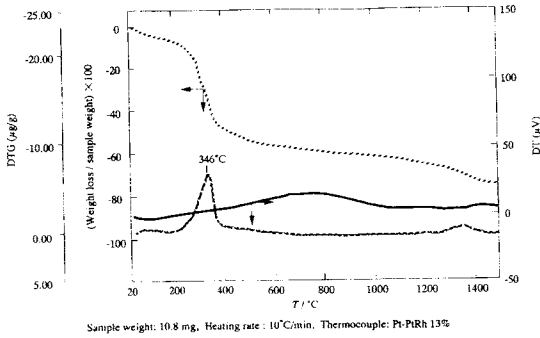


Fig.4 Utilization of rice hulls<sup>10)</sup>.

Table 1 Industries concerning SiO<sub>2</sub> in rice hulls.

1. Cements
2. Calcium silicates (Building insulator materials)
3. Sodium silicate
4. Zeolites
5. Fire back
6. Filter
7. Polishing powder
8. SiC whisker and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> whisker
9. Sintered SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>
10. Metallic silicon
11. Silicon tetrachloride (Raw-materials of artificial quartz)

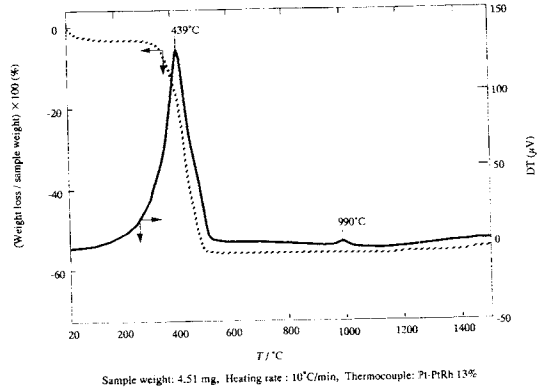


**Fig.5** TG and DTA curves of rice hull in Ar flowing of 50 ml min<sup>-1</sup>.

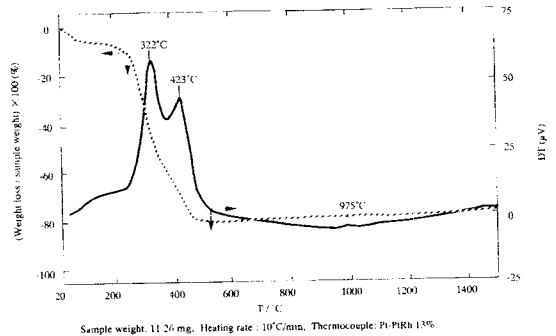
として利用したり、タイヤに混合し粉穀中に含まれている硬いシリカ片を積雪路面の車の制動に利用することが試みられており、新しい用途が精力的に開発されている。**Table 1**に示した工業的な利用に際して、粉穀中のシリカの特徴である大表面積、高活性、高分散性 (SiO<sub>2</sub>の粒子が細かい) などのため製造には有利な点が多い。しかしながら、粉穀中の無機質中に不純物としてFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>O、CaOなどが含まれていることから、低純度の製品を製造するには良いが、純度を制御し、より機能を高めようとする機能性材料の原料としては問題がある。

粉穀の約80 wt %はセルロースなどの有機質で、この点を利用して粉穀は単に焼却するのではなく、燃料として積極的に利用する試みがなされている。

粉穀を加熱すると、揮発ガスとなる成分 (揮発分)、揮発しない固形分中の固定炭素などの可燃分 (固定炭素または炭分)、揮発しない不燃分 (灰分) とに熱分解する。不活性ガス (アルゴンガス) 中での粉穀のTG-DTA 曲線と、粉穀を800°Cのアルゴン中で1時間処理し、揮発分を取り除いた粉穀熱分解生成物 (PRH : Pyrolyzed Rice Hulls) を空气中で測定したTG-DTA 曲線をそれぞれ**Fig.5**および**Fig.6**に示し、**Fig.7**には空气中で測定した粉穀のTG-DTA 曲線を示した。**Fig.5**の不活性ガス中での350°C付近の減量は、低分子熱分解生成物 (揮発分) の揮発を示し、**Fig.6**のPRHの439°Cの発熱ピークは高分子熱分解生成物 (固定炭素分) の燃焼を示している。**Fig.7**の空气中での310°C、405°Cの発熱および減量は揮発分および固定炭素の燃焼 (酸化反応) をあらわしている。**Fig.6**の990°Cおよび**Fig.7**の975°Cにそれぞれピーク頂点を持つ小さい発熱ピークは粉穀中のシリカとカリウム成分が反応して生成するケイ酸カリウムの生成によるものである<sup>4)</sup>。粉穀は400°C付近で燃焼する。その熱量は乾燥粉穀当たり16318 kJ kg<sup>-1</sup>である。粉穀を利用して、現在、タイでは3000 kW 1基、マレーシアでは350 kW



**Fig.6** TG and DTA curves of pyrolyzed rice hull (PRH) in air flowing of 50 ml min<sup>-1</sup>.



**Fig.7** TG and DTA curves of rice hull in air flowing of 50 ml min<sup>-1</sup>.

数基、ミャンマーでは440 kW 9基の粉穀発電プラントが稼動し、将来増設する計画もある。近年、地球規模の環境問題が注目を集め、特に、東南アジアの国々では、耕作地の拡大、エネルギー源 (燃料) への利用などのため、熱帯雨林の破壊が大きな問題となっている。熱帯雨林の保護の一方策として、バイオマスエネルギー源として有効利用することが考えられ、粉穀発電の重要性が増してくると思われる。

**Table 2**<sup>12)</sup>には世界各地の粉穀灰の化学組成を示し、試料番号14には平均値を示した。灰のSiO<sub>2</sub>含有率はどこでも90%以上ではほぼ一定である。工業的に利用する際、均一な粉穀灰が入手しやすいことは重要である。また、肥料に由来するK<sub>2</sub>Oが多く含まれていることも粉穀灰の特徴である。

世界の1992年度の米の生産量、粉穀量、灰の量を**Table 3**に示した。毎年約1900万tonのシリカが稲作により生産されていることがわかる。日本は世界第8位の産米国で、粉米1330万tonから発生する粉穀は265万tonで、粉穀灰は約53万ton、したがって、含まれるシリカの量は、約48万ton

**Table 2** Chemical composition of rice hull ashes.

Sample No.	Ig loss	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Total
1	2.99	92.96	0.14	0.05	0.01	0.45	0.19	0.29	2.38	0.29	99.75
2	4.18	91.69	0.14	0.06	0.01	0.58	0.26	0.09	2.54	0.52	100.07
3	2.61	92.94	0.17	0.11	0.01	0.72	0.34	0.27	2.29	0.38	99.84
4	3.59	92.46	0.65	0.48	0.03	0.89	0.14	0.30	2.81	0.35	99.70
5	3.29	92.67	0.04	0.65	0.01	0.59	0.60	0.20	1.85	0.33	100.23
6	5.04	91.26	0.58	0.60	0.09	0.54	0.32	tr	1.04	0.45	99.92
7	0.50	97.12	0.14	0.04	tr	0.31	0.35	0.04	1.11	0.37	99.98
8	2.14	93.74	0.40	0.15	0.02	0.53	0.35	0.05	1.93	0.29	99.60
9	4.24	91.50	0.34	0.19	0.03	0.74	0.54	0.06	1.85	0.49	99.98
10	4.57	90.86	0.49	0.26	0.03	0.78	0.12	0.12	2.31	0.49	100.03
11	2.06	93.85	0.11	0.08	tr	0.99	0.30	0.08	1.86	0.70	100.03
12	26.79	70.45	0.09	0.05	0.01	0.74	0.13	0.05	1.03	0.47	99.81
13	1.96	92.26	0.22	0.17	0.01	1.41	0.46	0.07	2.30	0.92	99.78
14		86.9		tr		0.2	0.12	0	0.58	0.2	
		?		?		?	?	?	?	?	
		97.3		0.54		1.5	1.96	1.75	2.5	2.85	

Origin of samples ; 1. Tosu, Japan, 1980. RH was first let smoldering for a few minutes in a gas-burnt frying pan. The 'charred' RHA was further heated 600°C for 15 minutes. 2. RH from crop of 1981 in Tosu was treated as well as the sample 1. 3. Miwa-machi, Fukuoka-ken, Japan, 1981. Obtained from ; cyclone burner. 4. Sapporo, Japan, 1983. from a fluidized-bed burner operated at 750°C. 5. Yahagi, Japan, 1983. From a fluidized-bed burner for paddy drying. 6. Grey-colored ash from Jawa, Indonesia, 1974. 7. Malaysia, 1982. Open-field burnt ash. 8. Thailand, 1985. RH was first let smoldering for a few minutes on a heating plate. The 'charred' RHA was further heated at 650°C for 15 minutes. 9. Thailand, 1983. From a RH burner for 3,000KW electro power generation plant. 10. Myanmar. From a RH burner for 445KW electric power generation plant. 11. Brazil, 1985. Open-field burnt ash. 12. Brazil 1985. Open-field burnt ash. 13. Brazil, 1985. RHA from a Portland cement factory where RH was used as fuel. 14. D.F.Houston, "Rice Chemistry and Technology", American Association of Cereal Chemists (1972).

**Table 3** World rice production as paddy, rice hulls and rice hull ashes in 1992 (Unit = 1,000 t).

Country	Paddy	Rice hull	Rice
China	188,150	37,630	7,526
India	109,511	21,902	4,380
Indonesia	47,770	9,554	1,911
Bangladesh	27,400	5,480	1,096
Vietnam	21,500	4,300	860
Thailand	18,500	3,700	740
Myanmar	13,771	2,754	551
Japan	13,255	2,651	530
Brazil	9,961	1,992	398
Philippines	9,185	1,837	367
USA	8,123	1,625	325
Korea (Rep.)	7,361	1,472	294
Korea (D.P.R.)	5,000	1,000	200
Others	45,988	9,198	1,840
Total	525,475	105,095	21,018

\*) Asahi Almanac 1994, p.722.

It was assumed that 20% of paddy is rice hull and 20% of rice hull is ash by weight respectively.

となる。現在、半導体、光ファイバ、ファインセラミックスなどの先端産業分野で用いられるSi金属は約11万tonで、これはSiO<sub>2</sub>換算22万tonと同等である。初殻中に含まれるシリカを先端産業のケイ素源として利用できる技術が開発されるならば、十分日本の先端産業用のケイ素源はまかなえることになる。

シリカの結晶構造には、石英、トリジマイト、クリストバ

ライト、非晶質がある。初殻の場合には、初殻を800℃以下で1時間燃焼させると非晶質のSiO<sub>2</sub>が得られ、900℃以上でクリストバライトに結晶化する。シリカの各結晶構造(多形)のうち、石英<トリジマイト<クリストバライト<非晶質の順で反応性が高くなるのが一般的である。シリカの原料となる鉱物資源であるケイ石、ケイ砂は石英であり、微粉砕しても比表面積は1m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>程度であるが、初殻灰の場合、ケイ酸質骨格をそのまま灰として残すので多孔質であり、粉砕した場合、比表面積は数10m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>で反応性の高い特異なシリカ原料となると考えられる。さらに、灰の比重は、初殻の約10倍近くなり、輸送の点でも初殻より効率が良くなる。これらの点は工業原料として用いる場合、極めて有利な条件となるであろう。

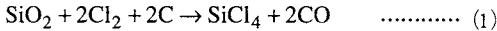
以上の点から活性なSiO<sub>2</sub>を含む初殻灰を用いる工業プロセスを開発、確立することが待たれる。

### 3. 初殻灰の塩素化

#### 3.1 初殻からのSiCl<sub>4</sub>製造の意義

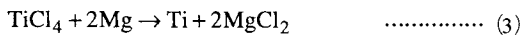
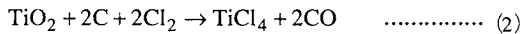
高純度ケイ素化合物を製造する方法として金属ケイ素からトリクロロシラン (SiHCl<sub>3</sub>) を製造するプロセスが稼働している。このプロセスでは、金属ケイ素製造のために高純度ケイ石(純度99%以上)が必要であるが、高純度ケイ石は国内で産出しないこと、また、金属ケイ素の精錬のためには16MW ton<sup>-1</sup>・Siという多量の電力が必要なことから、国内では金属ケイ素は現在製造されていない。したがって、高純度ケイ素化合物の製造のための省資源、省エネルギー的なプロセスの開発が望まれている。

一方、SiO<sub>2</sub>を炭素の存在下直接塩素ガス (Cl<sub>2</sub>) と反応させてSiCl<sub>4</sub>を製造する方法がある。



この反応では、どこでも入手できる低品位のシリカと化学エネルギーを利用するため、省資源、省エネルギー的なプロセスであるが、1300℃程度の温度でCl<sub>2</sub>を取り扱うために高温でCl<sub>2</sub>に耐え得る反応器材料の選定が難しく実用化に至らなかった。しかし、活性なSiO<sub>2</sub>を含む初級灰を原料として用いる場合、反応温度の低下が期待される。

既存の高温で塩素を用いる工業プロセスにチタンの塩化製錬がある。



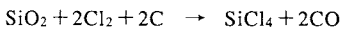
(2)の反応では、塩素ガスで流動層を形成し、1000℃程度の温度で行われる。(3)はKroll法といわれるプロセスで、TiCl<sub>4</sub>からTi金属が製造される。したがって、SiO<sub>2</sub>からのSiCl<sub>4</sub>製造が1000℃以下の温度で可能ならばこのプロセスが応用することができることになる。SiO<sub>2</sub>が天然鉱物である場合、活性が低く、1300℃以上の高温が必要であるため工業化には至っていないが、活性の高いSiO<sub>2</sub>を用いることにより反応温度の低下は可能になるものと考えられる。

### 3.2 初級灰の塩素化

初級灰は約80%のセルロース等の有機質を含んでいるバイオマスである。米作地帯である東南アジアではこの初級灰の発熱量16318 kJ kg<sup>-1</sup>を利用し、初級灰を燃料として発電などに利用している。したがって初級灰は大量に集まり、初級灰燃焼灰が大量に発生する。著者らはこのことに注目し、初級灰燃焼灰を塩素化し、効率よくSiCl<sub>4</sub>を製造する技術の開発に成功した。以下に結果の概要を紹介する。

#### 3.2.1 初級炭化物の塩素化

SiO<sub>2</sub>の塩素化反応は次の式で表すことができる。



この反応には、還元剤として炭素が必要である。アルゴン、窒素などの不活性ガス中での熱処理により、初級灰中の有機物から変換したCとSiO<sub>2</sub>からなる初級炭化物と市販のSiO<sub>2</sub>(結晶性は非晶質)+活性炭混合物の塩素化反応性を比較した結果をFig.8に示した。この結果から明らかなように、初級炭化物は市販品と比べ塩素化反応速度が高く、SiO<sub>2</sub>のSiCl<sub>4</sub>への転化率も高い。

#### 3.2.2 初級灰の塩素化

塩素化反応実験に用いた初級灰燃焼灰Ash-1, -2, -3のSiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>Oなどの組成をTable 4に示した。このうちAsh-1とAsh-2は、北海道内のライスセンターで米麦乾燥用の熱

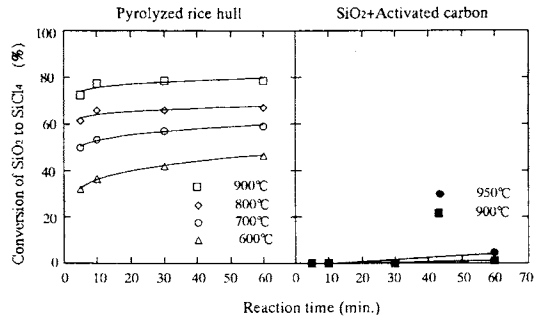


Fig.8 Conversion of SiO<sub>2</sub> to SiCl<sub>4</sub> vs. reaction time for chlorination of pyrolyzed rice hull and SiO<sub>2</sub>+ activated carbon.

風発生装置として稼動中である流動旋回燃焼炉(北糖エンジニアリング(株)製)で調製した灰である。Ash-1は炉型式WHB-80-D、初級供給量80 kg hr<sup>-1</sup>、温度800±80℃、滞留時間4時間の条件で調製した灰である。Ash-2は炉型式WHB-450-M、初級供給量450 kg hr<sup>-1</sup>、温度900±100℃、滞留時間4時間の条件で調製した灰である。Ash-3は内径55 mmの石英反応管中に20 gの乾燥初級灰を充填(層高10 cm)し、空気2 l min<sup>-1</sup>流通下で800±10℃で燃焼させ得た灰である。Ash-1は未燃の炭素が21.3 wt%含まれているため、灰は黒色であった。Ash-2は未燃の炭素が2.1 wt%残っているため赤紫がかった白色の灰中に黒色の粒子が混ざっている状況であった。Ash-3は赤紫がかった白色であった。

SiO<sub>2</sub>の塩素化反応には、Cが必要である。そこで、必要に応じてCとして市販活性炭(比表面積900 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)を初級灰にC/SiO<sub>2</sub>モル比が2.5になるようにらい潰機で混合した。比較のため、天然鉱物のケイ砂、高純度の市販シリカについても行った。反応結果をTable 5に示した。初級灰はケイ砂、市販シリカより反応率が高く、高反応性であることがわかる。Ash-1には、初級灰中の有機質に由来する炭素が塩素化反応に必要な量の72%含まれ、そのために転化率が60%であるが、炭素物質として活性炭を添加混合することによって転化率は81%まで増加し、初級炭化物と同程度になった。Ash-2には2%、Ash-3には0%の炭素が含まれ、活性炭を混合して塩素化反応を行った結果、転化率は48~49%であった。この結果から、燃焼により炭素が失われた初級灰の塩素化反応性は、低下することがわかった。Basuら<sup>5)</sup>は初級炭化物の塩素化反応の研究結果から、初級灰中シリカおよび炭素は同じ初級灰に由来するため互いに微小な粒子で、混合分散度が良好であるために高反応性であると報告している。Table 4に示したようにAsh-1には炭素分が21.3 wt%も残っているが、同じ初級灰から調製した

**Table 4** Chemical compositions, crystalline phases and surface areas of rice hull ashes, silica sand and commercial SiO<sub>2</sub>.

	Composition (wt%)						$\left( \frac{\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{CaO}}{\text{SiO}_2} \right)$ (wt/wt)	Crystalline phase	Surface area (m <sup>2</sup> /g)
	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	CaO	C			
Ash-1	74.1	0.34	0.89	0.19	0.91	21.3	0.031	Cristobalite	76
Ash-2	96.5	0.07	0.75	0.06	0.10	2.1	0.010	∅	4
Ash-3	97.2	0.16	0.43	0.16	0.20	0	0.010	Amorphous	44
Silica sand	97.7	0.16	0.21	0.01	0.07	0	0.005	α-Quartz	2
Commercial SiO <sub>2</sub>	99.999	0	0	1	0	0	0	Amorphous	13

**Table 5** Conversion of SiO<sub>2</sub> to SiCl<sub>4</sub> for chlorination of rice hull ashes-activated carbon mixture samples at 900 °C for 1hr.

Sample	Conversion (%)
Ash-1	60.4
Ash-1+C (C/SiO <sub>2</sub> =2.5 mole ratio)	81.0
Ash-2+C ( ∅ )	47.9
Ash-3+C ( ∅ )	49.2
Silica sand+C ( ∅ )	8.7
Commercial SiO <sub>2</sub> +C ( ∅ )	7.4

Ash-2には炭素分が2.1 wt %であった。Ash-1および-2にC/SiO<sub>2</sub>がモル比で2.5になるように活性炭を添加混合した場合、Ash-1の方が転化率はるかに高かった。この結果はBasuらの結果と一致している。Table 4とTable 5の結果から、SiO<sub>2</sub>の結晶性や表面積が塩素化反応性に与える明白な傾向は示されていないが、(Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O+MgO+CaO) / SiO<sub>2</sub>の値とSiO<sub>2</sub>のSiCl<sub>4</sub>への転化率の結果から、アルカリ、アルカリ土類金属化合物が多いほど塩素化反応性が高いことがわかった。

3.2.3 籾殻灰-炭素の塩素化反応に及ぼす混合効果

3.2.2の結果から、籾殻灰-炭素の混合が塩素化反応に大きな影響を与えるものと考えられる。Table 6には、らい潰機より効率よく粉碎混合が可能な遊星型ボールミルを用いて、粉碎混合時間が1分と10分で調製した試料の塩素化反応結果を示した。籾殻灰-C-Cl<sub>2</sub>反応系の混合時間1分では転化率が24.8%であるが、混合時間10分では69.2%へと上昇した。混合により籾殻灰中のシリカと炭素の分散度、すなわち、SiO<sub>2</sub>粒子と炭素粒子の接触点の増加が塩素化反応性に影響を及ぼしていると考えられる。

3.2.4 カリウム塩の籾殻灰塩素化反応促進効果<sup>13), 14)</sup>

Table 4および5に示したように、籾殻灰中に含まれるカリウム化合物などのアルカリおよびアルカリ土類金属化合物量と塩素化反応性に相関関係が認められた。そこで、籾殻灰に各種のアルカリおよびアルカリ土類金属塩を添加した場合のSiO<sub>2</sub>のSiCl<sub>4</sub>への転化率をTable 7に示してある。この結果、カリウム化合物には塩素化反応促進効果が認め

**Table 6** Effect of mixing and addition of sulfur and potassium on chlorination of rice hull ashes.

Reaction system	Conversion (%)	
	Mixing for 10 min.	Mixing for 1 min.
Pyrolyzed rice hull	79.1	
Rice hull ash-C-KHSO <sub>4</sub> -Cl <sub>2</sub> -CS <sub>2</sub>	93.3	78.8
Rice hull ash-C-KHSO <sub>4</sub> -Cl <sub>2</sub>	78.4	35.6
Rice hull ash-C-Cl <sub>2</sub> -CS <sub>2</sub>	69.2	42.0
Rice hull ash-C-Cl <sub>2</sub>	69.2	24.8

C : Oil cokes, Mole ratio of C/SiO<sub>2</sub> : 2.5, Mixing condition of rice hull ash-10 and 1 minute by planetary ball mill, Cl<sub>2</sub> : 100 ml/min, Reaction temperature : 900 °C, Reaction time : 1hr, KHSO<sub>4</sub> : 10 wt% for SiO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub> : 0.03 ml/min.

**Table 7** Effect of alkaline and alkaline earth metal salt additives on chlorination of rice hull ashes at 900 °C for 1hr.

Rice hull ash	Additive (10wt% for SiO <sub>2</sub> )	Conversion (wt% for SiO <sub>2</sub> )
Ash-1	—	60.4
∅	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	66.3
∅	KCl	72.0
∅	KHSO <sub>4</sub>	70.4
∅	KOH	69.2
∅	KNO <sub>3</sub>	67.8
∅	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	69.1
∅	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	44.0
∅	NaCl	56.7
∅	MgCl <sub>2</sub>	55.3
∅	CaCl <sub>2</sub>	45.8
Ash-1+C	—	81.0
∅	KHSO <sub>4</sub>	87.9
Ash-2	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1.3
Ash-2+C	—	47.9
∅	KHSO <sub>4</sub>	82.1
Ash-3+C	—	49.2
∅	KHSO <sub>4</sub>	70.2
ケイ砂+C	—	8.7
∅	KHSO <sub>4</sub>	26.2
市販SiO <sub>2</sub> +C	—	7.4
∅	KHSO <sub>4</sub>	53.8

られ、他のアルカリおよびアルカリ土類金属塩には逆に阻害効果が認められた。一般に、アルカリおよびアルカリ土類金属はSiO<sub>2</sub>と反応し、ネットワーク構造を取っているSiO<sub>2</sub>鎖を切断することにより塩素との反応性を改善することが予想される。900℃のCl<sub>2</sub>雰囲気下ではアルカリおよびアルカリ土類金属塩は塩化物になっている。KClの融点は776℃、NaClは800.4℃、MgCl<sub>2</sub>は714℃、CaCl<sub>2</sub>は774℃で、塩素化反応温度では融解しており、各塩化物がSiO<sub>2</sub>-CとCl<sub>2</sub>の反応活性点を覆ってしまうと考えられる。しかし、KCl融体は他の塩化物よりも粘性が低く、反応を阻害するほど活性点を覆ってしまうことはなく、その結果、塩素化反応促進効果が見られたものと考えられる。600～1000℃の反応温度でのAsh-2と活性炭の混合物の塩素化反応速度曲線をFig.9に示した。反応温度800℃以上で初期の塩素化反応速度は大きく、カリウム(K)の塩素化反応促進効果が明らかで、また、KClは融点以下ではSiO<sub>2</sub>ネットワーク結合を切断することではなく、反応を促進しないと考えられる。

3.2.5 硫黄-カリウムの初級灰塩素化反応に及ぼす相乗反応促進効果<sup>15)</sup>

初級灰の塩素化反応に対して硫黄が反応促進効果を持ち、さらに、硫黄とカリウムを同時に添加することによる相乗作用効果も見いだされた。硫黄成分としては、元素硫黄、CS<sub>2</sub>でも良く、カリウム成分としてはKHSO<sub>4</sub>などカリウムを含む化合物ならなんでも良い。結果をTable 6に示した。硫黄を添加した場合、混合が十分な10分では、添加効果はないが、KHSO<sub>4</sub>を共存させると相乗効果がみられ、転化率は93.3%にも達している。混合時間1分では、硫黄の添加効果、KHSO<sub>4</sub>との相乗効果がみられる。

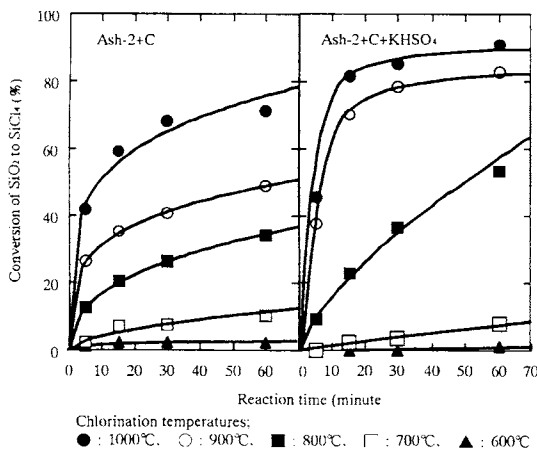


Fig.9 Reaction rate curves of chlorination of Ash-2+C and Ash-2+C+KHSO<sub>4</sub> samples at various temperature from 600 to 1000 °C.

硫黄の塩素化反応促進効果は、元素硫黄またはCS<sub>2</sub>とCとCl<sub>2</sub>間の反応により、チオホスゲン(CS<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)が生成し、このCS<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>はC-Cl<sub>2</sub>よりも還元塩素化能が高く、その結果、初級灰中のSiO<sub>2</sub>の塩素化反応が促進されるものと考えられた。

3.2.6 生成したSiCl<sub>4</sub>の性状

初級灰の塩素化反応により生成したSiCl<sub>4</sub>中に含まれる不純物の量をTable 8に示した。

Na, K, Feなどの元素は1 ppm以下であったが、リンは650と多く含まれていた。これらの元素は初級特有のものと考えられるが、既存の蒸留技術で高純度SiCl<sub>4</sub>は製造可能である。

3.3 初級灰からのSiCl<sub>4</sub>の工業的製造の可能性

現在、市場に流通しているSiCl<sub>4</sub>は、ほとんど金属シリコンからSiHCl<sub>3</sub>を製造する際の副製品およびSiHCl<sub>3</sub>から多結晶シリコンを製造するプロセスからの副製品である。前述したように、これらの方法にはエネルギー的、資源的にわが国では問題がある。昭和59～62年度までNEDOで、太陽電池用低コストシリコンの製造プロセスの開発の一環として、低コストクロシラン製造技術の開発が行われた<sup>16)</sup>。その内容は、国内に豊富に産する低品位ケイ石を原料として安価なSiCl<sub>4</sub>を製造し、さらにこれを水素還元することにより、量産時には、従来法に比較して安価なSiHCl<sub>3</sub>を安定に製造することを目的としている。反応器の材質はグラファイトで、反応温度は1100～1400℃と非常に高温である。この方式の経済性について詳細は明らかにされていないが、高温でかつ塩素ガスを使用するため設備費が高く、また、ケイ石を用いるため低温(1000℃以下)で操業できないのが問題である。

以上の点を改善する方法として、ケイ石のかわりに初級灰を用いるプロセスを著者らが提案している。そのプロセスのフローシートをFig.10に示した。初級灰の塩素化の連続装置の開発研究は、昭和62～平成元年度に、工業技術院北海道工業開発試験所(現:北海道工業技術研究所)と電気化学工業(株)、住金物産(株)の三者で官民連帯共同研究として行われた。初級灰の塩素化によるSiCl<sub>4</sub>製造プロセスの経済試算の結果、わが国では諸経費(人権費、電気料など)が

Table 8 Impurities in SiCl<sub>4</sub> produced by chlorination of rice hull ashes.

Element	Concentration (ppm)	Element	Concentration (ppm)
Na	1.04	Mg	0.19
Fe	0.90	K	0.77
Ti	<0.1	Cu	<0.1
Cr	0.29	P	650
Al	0.99	Zn	1.18
Ca	0.66	V	<0.1



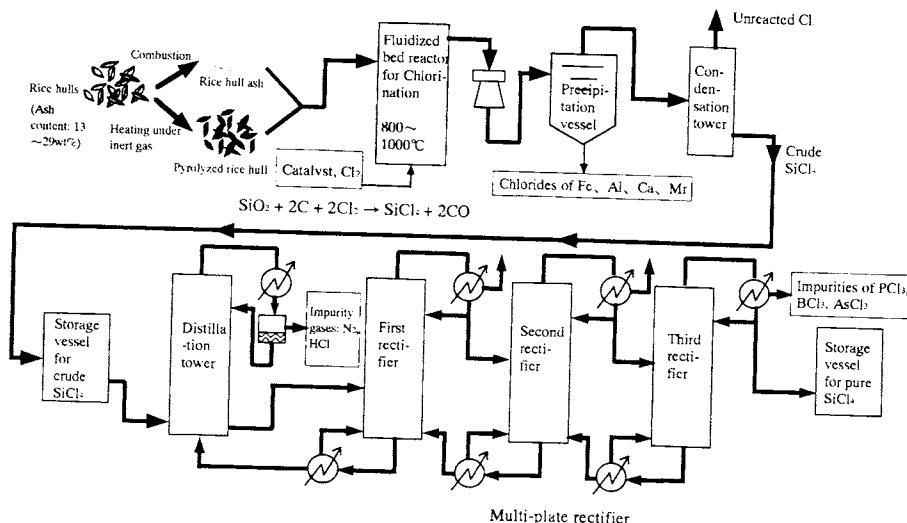


Fig.10 SiCl<sub>4</sub> production process from rice hull ashes.

高く、初穀を安価に効率よく集荷するシステムも不備であるため工業化には不利であったが、東南アジア産の初穀灰を用いることにより、金属シリコンからの従来法よりも安価にSiCl<sub>4</sub>を製造することができることが明らかとなった。

#### 4. SiCl<sub>4</sub>の用途

稲作により毎年生産可能な初穀中に含まれる活性なSiO<sub>2</sub>を利用して、効率よく高純度ケイ素化合物であるSiCl<sub>4</sub>を製造する技術を確認した。SiCl<sub>4</sub>は、従来法の金属ケイ素を経由し製造されるSiHCl<sub>3</sub>と同様に、半導体、シリコンの原料としても利用できる。しかし、SiCl<sub>4</sub>の特色を活かした別の利用分野もある。

高純度SiCl<sub>4</sub>を原料とする製品および用途をFig.11に示した。現在工業化されているのは、ホワイトカーボン、塗料などの分散剤に用いられる微細シリカ、および、光ファイバ等人工石英ガラスのみである。最近、SiCl<sub>4</sub>を水素添加することによりSiHCl<sub>3</sub>を製造し、次にSiHCl<sub>3</sub>の不均化反応により、太陽電池、感光ドラム、超高純度SiCなどの電子材料、感光性材料、ファインセラミックスの原料となるモノシラン (SiH<sub>4</sub>) の生産が1989年より開始されている。

初穀中のシリカからSiCl<sub>4</sub>を製造するプロセスを工業的に用いるためには、初穀を効率よく集荷する、あるいは、初穀灰を効率よく集荷できるシステムを確立しなければならない。集荷システムが確立されたなら、高純度SiCl<sub>4</sub>の利用分野は多岐にわたり、その波及効果は大きい。

#### 5. おわりに

農業副産物である初穀中には、大表面積、高活性などの

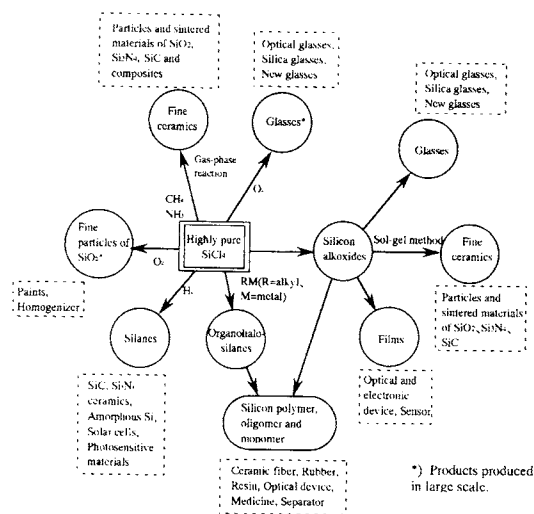


Fig.11 Products from highly pure SiCl<sub>4</sub> and these utilization.

ユニークな特性を持つシリカが含まれている。本稿では、実用化に近い方法として、初穀に含まれる80%の有機質を燃料として利用した際、得られる初穀灰から効率よく高純度ケイ素化合物を製造する塩素化プロセスについて述べた。

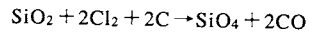
初穀以外のケイ酸植物であるさとうきびの糖汁の絞りかすであるバガスにも活性なシリカが含まれている。バガスは製糖工場の燃料として使用される。得られるバガス灰にはカリウムが5~10%も含まれている。バガス灰を初穀灰



- 8) 中田, 鈴木 (正), 奥谷, 菊地, 秋山, 日本セラミックス協会学術論文誌 97, 842-49 (1989) .
- 9) 高橋英一「ケイ酸植物と石灰植物」農山漁村文化協会 (1987) , p.44.
- 10) 産業機械工業会編「籾殻を主成分とした家畜飼料製造システムの研究開発」昭和56年3月.
- 11) (社) 中央畜産会「未利用資源飼料化特別推進事業報告書」(昭和59年) .
- 12) N. Hara, Preprint of ITIT International Symposium on Industrial Use of Biomass and Bioenergy, Nov. 11-12, Sapporo, Japan, p.68 (1986) .
- 13) 奥谷 猛, 中田善徳, 石川和裕, 武田健次, 日本セラミックス協会学術論文誌 99, 315 (1991) .
- 14) 奥谷 猛, 中田善徳, 日野雅夫, 日本セラミックス協会学術論文誌 99, 709 (1991) .
- 15) 中田善徳, 鈴木正昭, 奥谷 猛, 日化第55秋季年会1987 (福岡) , 予稿集Ⅱ, p.548.
- 16) NEDO (新エネルギー総合開発機構) 昭和60,61,62年度研究成果年報.
- 17) クリーンジャパンセンター「大湯村地区におけるリサイクルセンターの実施設計報告書」1988年3月.

## 要 旨

高純度シリコンおよびシリコン化合物は半導体や光ファイバーのような先端技術製品にとって必要なものである。籾殻には71-87 wt %のセルロースなどの有機化合物と13-29 wt %の無機化合物が含まれている。無機化合物の87-97%がシリカ (SiO<sub>2</sub>) である。籾殻SiO<sub>2</sub>の反応性は稲が生体中に蓄積したものであるために、SiO<sub>2</sub>鉱物よりも高いと考えられる。籾殻は現在農業資材あるいは廃棄されているにすぎないが、工業原料として利用することが考えられる。籾殻SiO<sub>2</sub>を先端技術産業分野へ利用するために、籾殻灰から高純度シリコン化合物の製造プロセスが本稿で提案されている。そのプロセスは、籾殻灰中のSiO<sub>2</sub>が炭素の存在下でCl<sub>2</sub>と反応させ、SiCl<sub>4</sub>に変換するものである。



SiCl<sub>4</sub>は蒸留により高純度化できる。籾殻灰からのSiCl<sub>4</sub>製造プロセスの効率はSiO<sub>2</sub>鉱物を用いる場合よりも高く、カリウム塩と硫黄の共存下でSiO<sub>2</sub>の塩素化反応が促進された。