

学位論文全文に代わる要約 Extended Summary in Lieu of Dissertation

氏名： 尾上 清利
Name

学位論文題目： 籾殻由来のケイ素を利用したハイシリカゼオライトの大量生産
Title of Dissertation

学位論文要約：
Dissertation Summary

1 諸言

昨今、化石燃料の大量消費により地下資源由来の炭酸ガスが大気中へ放出され、このことが深刻な地球温暖化をもたらしている。こうした背景から、今後、人類は地下資源エネルギー依存過多から脱却し、環境調和型エネルギー資源利用へと移行する必要がある。一方、世界の米作地帯では、米の生産に付随して大量の籾殻が発生しており、それらの一部は籾殻発電等に利用されているものの、大部分は野焼されているのが現状である。籾殻の焼却処分は簡便な処理方法であるが、発生したガスによる環境汚染が各国で問題となっている。我が国でも、米の生産量は年間1千万トン余り、籾殻の発生量は245万トンに達しており、廃棄物としての処理が求められているなど、農業経営者の負担となる場合もある。

本研究では、燃焼時の煙や有害ガスの発生量が少ない燃焼装置（以下、無煙式燃焼装置）を開発した。また、燃焼で得られた籾殻灰はシリカを高濃度で含有することに着目し、無煙式燃焼装置によって得た籾殻灰からシリカを抽出し高純度化することを試みた。さらに、これを原料として触媒活性の高いハイシリカゼオライトを合成すると共に、その大量合成の可能性を検討した。これによって、高額であるハイシリカゼオライトをより安価に提供でき、得られるハイシリカゼオライトは、ディーゼルエンジンから排出される窒素酸化物及び硫黄酸化物の吸着剤などとして利用可能である。ハイシリカゼオライトの価格を安価にすることによって、これまでになかった傾斜機能材料として、新しい利用法の開発がなされるものと期待される。

2 試料と実験方法

2-1 無煙燃焼装置の開発

(様式5) (Style5)

無煙炭化装置の開発実験では、ビニールハウス（高さ 2.6 m、幅 5.5 m、長さ 10 m）を建設し、この中央部に隔壁用のビニールを 50 cm の間隔で 2 枚張り、空気層を作った。一方を無煙炭化装置設置ハウス、他方を対照区ハウスとした。各ハウスにおいて、埋薪法^{1)、2)}を参考に、無煙で熱分解できるかを試みた。

次に、ドラム缶を用いて燃焼装置の底部、および周囲をセラミックウールで覆った。底部にロストルとして 5 mm メッシュの金網を敷き、周囲のセラミックウールの内側も同じ金網を張った。炭材として長さ 65 cm、平均含水率 11%のスギ割材 48 kg を、ドラム缶内部にすき間なく詰め込んだ。二酸化炭素ガスは北川式採取器（AP-20 光明理化学工業株式会社）を用いて計測した。注射器でハウス内部の空気を吸入し、日島津製作所のガスクロマトグラフ（SHIMADZU GAS CHROMAT GRAPH GC-9A）を用いてエチレン濃度を計測した。ガス採集器に空気取り入れ口（20 mm × 60 mm）のパイプを斜め下向きに 8 個取り付け、内径 100 mm、高さ 150 mm の煙突を取り付けた。また、50 mm × 20 mm 角の内部確認用窓穴を設けた。この上蓋につなぐ触媒搬入器は内径 100 mm で煙突の外側に 125 mm、高さ 150 mm の触媒を搬入するタンクを作り、下部に 2 mm 穴のパンチングメタルを溶接した。

改良型ガス交換装置にはファン用の送風筒を作成した。直径 123 mm、厚さ 1 mm、長さ 200 mm のステンレス製円筒を触媒搬入部側面に溶接し、その中にファンを取り付けた。これらの装置に触媒搬入口よりエヌ・イーケムキット株式会社の NM-103 触媒 1 L を搬入した。CO 計測器には株式会社テスト一社の testo330-2 を、CO₂ 計測にはテスト一社の testo535 を用いた。ガス採取器は光明理化学工業株式会社の北川式ガス採取器 AP-20 を用いて、同じ北川式ガス検知管定性有機ガス LOT No. 017052 を用いてガス類の検知を行った。計測用ガス管は株式会社ガステック製で CO₂ 計測には No. 2 L、No. 2 LC を用いた。また、CO は No. 1 L、No. 1 L a を用いて計測した。噴霧式の東海機器工業株式会社光触媒燦をグラスウールに塗布し、送風筒先端に取り付け観測した。ガス交換装置の空気取り入れ口を閉じ、ロストル下部へ開閉式の空気取り入れ口を設けた。またガス交換装置のドラム缶との接触部にストーブ用の耐熱ガスケットをガスケットグルーで接着し空気の流入を防いだ。触媒筒は直径 15 cm の煙突接ぎ手を用いてパンチングメタル板で仕切板を作成した。これを煙突接ぎ手の中央に溶接した。その煙突継ぎ手下部に 5 cm 幅で直径 2.5 mm の穴を多数開けガスの通気口とした。その底部にはパンチングメタル板で開閉式蓋を作成した。その中へ、エヌ・イーケムキット株式会社製の前処理剤（DASH-00）を 1 L 入れた。煙突接ぎ手上部には同じくエヌ・イーケ

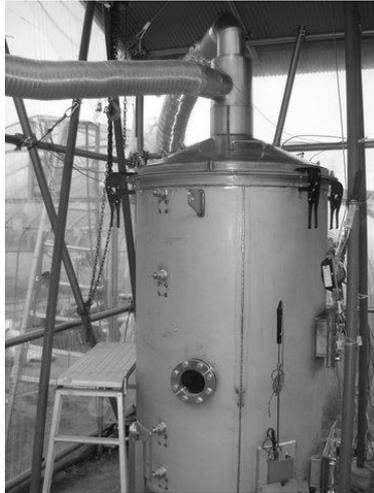


図1 大型試験炉

ムキット株式会社製の触媒 (NM103) を 1 L 入れた。その上に煙突 (15 cm × 25 cm) を接ぎ、アルミニウム製のジャバラでファン筒と接続した。温度計測には高温用 K 熱電対センサー3 本を用いてガス交換装置内部、ファンの外側及びドラム缶外側中央に設定した。一酸化炭素は、ファンの先約 2 m の位置にて計測した。また、手動計測を株式会社テスト社の testo330-2 を用いて随時行った。上部での吸引、送風に加え、新たな下部からの吸引、送風の実験を試みた。

大型試験炉 (図 1) ヘスギ丸太の燃材を最長 70 cm に切り含水率 20% 以下とした木材 8500 g を入れ、木材の間隙と上部に籾殻燻炭 5600 g を、その上部に木炭 2900 g を置いた。炉の温度は安立計器株式会社の (MG シリーズ) と (高温用プローブ 0204) を用いて測定した。また、ハウス内の温湿度測定には T 熱電対を用いた。

2-2 籾殻由来のハイシリカゼオライトの生産

籾殻灰を原料としたハイシリカゼオライトの合成を試みた。無煙燃焼装置を用いた籾殻の燃焼では、約 700 °C 以上の高温燃焼になるとクリストバライトに結晶化してくる。しかし、約 500 °C から 600 °C の温度で燃焼することで、結晶化することなく灰褐色の灰になる。しかしながら、温度を低く設定すると不完全燃焼をおこし未燃の炭化物が多く含まれてくる。籾殻灰のシリカ (SiO₂) 含量は 90.6% であった。

ゼオライトの結晶構造は図 2 に示すように、結晶構造により数多くの型に分類されている。例えば、図中の A 型においては Si/Al 比は 1.0 で細孔径は 0.41 nm × 0.41 nm である。また、P 型は Si/Al 比が 1.68 で細孔径は 0.45 nm × 0.35 nm である。今回合成した ZSM-5 や ZSM-11 では、Si/Al 比が 15 以上であり、これらをハイシリカゼオライトと称している。

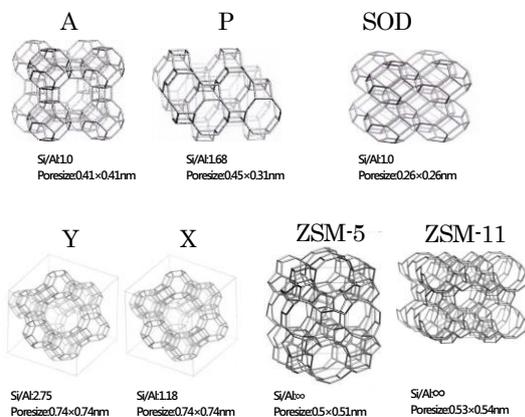


図2 ゼオライトの結晶構造

籾殻試料 5 g を 4% クエン酸水溶液 1.5 L に浸し、50 °C にて 3 時間攪拌した。水洗の

(様式5) (Style5)

後、風乾し、クエン酸前処理籾殻試料とした。籾殻試料及びクエン酸前処理籾殻試料を電気炉 (Yamato FM37) にて 700、800、900、1000 °C で 2 時間加熱することで籾殻灰を得た。以後、燃焼炉で燃焼した籾殻灰を無処理灰、クエン酸前処理籾殻から得た籾殻灰を処理灰と呼ぶ。

ハイシリカゼオライトの合成では、無煙燃焼炉で燃焼した籾殻灰、テンプレート (テトラブチルアンモニウムブロミド (TBABr) またはテトラプロピルアンモニウムブロミド (TPABr)、水酸化ナトリウムをオートクレープ内のテフロン容器に入れ、10 から 72 時間、140 から 180 °C で加熱した。

籾殻試料の熱重量・示差熱 (TG-DTA) 分析は、RIGAKU Thermo plus TG8120 にて、試料 10 mg を用い、昇温速度毎分 20 °C で、室温から 1000 °C まで行った。無処理灰及び処理灰の元素分析は、長波分散型蛍光 X 線装置 (RIGAKU RIX2100) にて行った。無処理灰、処理灰、ゼオライトの X 線回折 (XRD) パターンは RIGAKU UltimaIV を用い粉末法にて Cu-K α 線の回折強度を 3~60° まで測定した。走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察は HITACHI HIGH TECHNOLOGY S-800 を用い白金蒸着法にて行った⁴⁾。

3 結果と考察

3-1 無煙燃焼装置の開発

3-1-1 白金触媒を用いた無煙燃焼炉の CO 削減

一酸化炭素と二酸化炭素の触媒による変化では、一酸化炭素濃度は、煙突内部で 1800 ppm に対して触媒を通過したファンの外では 300 ppm と一酸化炭素濃度は約 6 分の 1 の濃度に減少した。また、二酸化炭素は煙突内部で 2.2% (約 22000 ppm) に対してファンの外側では 0.25% (約 2500 ppm) と約 10 分の 1 の濃度に減少した。この触媒は一酸化炭素を酸化することで二酸化炭素に変化できるはずであったが、今回の実験では一酸化炭素、二酸化炭素両方ともにガス濃度は減少した。一酸化炭素濃度を触媒および燃焼などの方法により最大限に減少させ、二酸化炭素ガス濃度の減少の原因解明を試みた。改良型ガス交換装置⁷⁾内部の一酸化炭素濃度は 4 月 14 日以前の 3 回の計測でも 2000 ppm 以上であり、検知管の計測範囲を超えていた。しかし、触媒を通過した後の一酸化炭素濃度、二酸化炭素濃度ともに外部の濃度が減少している。この触媒は酸化反応で一酸化炭素ガスを二酸化炭素に変換できる触媒であるが、二酸化炭素濃度も減少した。

3-1-2 改良型ガス交換装置によるCOの減少

定性検知の結果COおよびCO₂ガスが確認された。図3において点火直後の煙突内部では8000ppmと高いCO濃度は急激に下降し、1612ppmから徐々に下がるものの4月5日の696ppmより小さな値で推移したが、4月21日は触媒通過後及び光触媒通過後ともに上昇している。これは、埋薪法炉内で不完全燃焼が発生したものと思われる。

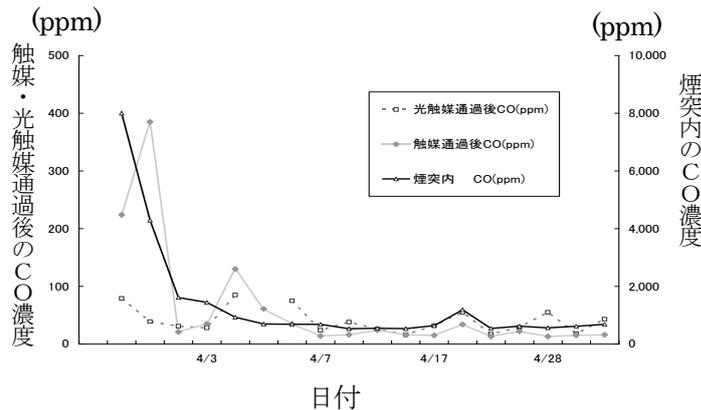


図3 一酸化炭素濃度の変化

次に、触媒通過後のCO濃度は、点火後上昇し、その後急激に減少した。4月4日には130ppmに増えたが、しかし翌日に61ppmに減少し、その後35ppm以下で推移した。また、光触媒通過後のCO濃度をみると、79ppmから徐々に減少しているが、4月4日に85ppmに上昇し、その後は55ppm以下で推移した。この実験では触媒通過後のCO濃度が煙突内部の14%以下に減少した。また、光触媒の通過後においては、CO濃度の高い初期状態では触媒通過後の半分以下の値であるが、4月6日以後は触媒通過後よりも高い値を示した。しかし、85ppmを最高にそれ以上となることはなかった。これは太陽光の照射が一定でないことで、光触媒の効果が十分に得られなかったもので、今後光触媒が最も効率的に反応するUV387ナノメートルの波長で光を定量的に照射することで、より効果的にCOの減少が行えると考えられる。

3-1-3 ファンコントローラーを用いた燃焼の変化

ロストル下部に設けた空気取り入れ口の開閉による温度変化は3月15日9時45分に閉鎖状態の空気取り入れ口を全開したが、ガス交換装置内部の温度が6.2度上昇したもののほかの温度計には顕著な変化は見られなかった。また、空気取り入れ口の閉鎖による変化においても17日9時10分に閉鎖した。しかし、それぞれの温度には顕著な変化は見られず、それよりも空気取り入れ口を閉鎖したにもかかわらず温度は上昇した。このことは、ロストル下部に空気取り入れ口を作成しても熱分解温度にさほど影響しないことが分かった。

次にファンコントローラーを用いた温度制御では17日のコントローラーの制御(図

(様式5) (Style5)

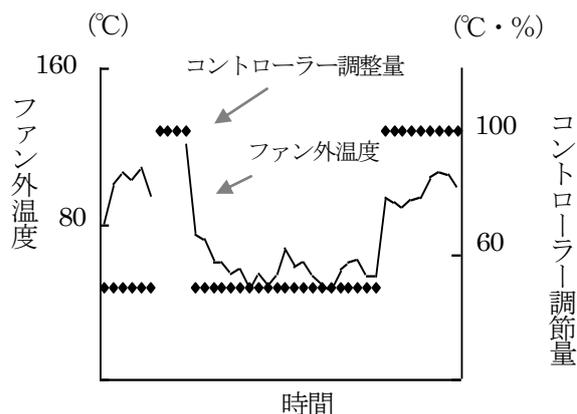


図4 コントローラーの調節量と温度変化

4) では14時13分にコントローラーを半回転から全回転にした⁸⁾。14時53分に全回転から半回転にした。この時のファン外側の温度は10分間で90.1℃から78.6℃と11℃以上低下した。それ以後徐々に下がり70分後には71.7℃まで低下した。また、18時20分にも半回転から全回転にした。ここでは72.3℃であった温度が10分間で83.3℃と10℃以上上昇した。いずれ

もコントローラーで回転速度を上げると温度は直ちに上昇し、ファンの回転速度を下げると温度は低下した。このことからコントローラーによる温度制御は十分可能であると考えられる⁹⁾。

3-2 籾殻由来のハイシリカゼオライトの生産

3-2-1 無煙燃焼装置を用いた籾殻の燃焼とゼオライト

ZSM-5 生成条件下での生成物及び ZSM-11 生成条件下での生成物の X 線回折パターンを図5に示す。ピーク強度から見積った各ゼオライトの収率は、ZSM-5 が約 90%、ZSM-11 が約 80%であった。ZSM-11 の場合、SEM 観察において針状物質が見受けられ、これは合成前に十分な洗浄が施されていないことでゴミ等が残留したものと考察した。通常、ZSM-5 の合成では、高額な試薬等を用いられているが、本方法では、産業廃棄物の籾殻より多量のハイシリカゼオライトの生産が可能であることを実証できた。また、この籾殻灰から、これまで吸着が困難とされていたディーゼルエンジンから放出され

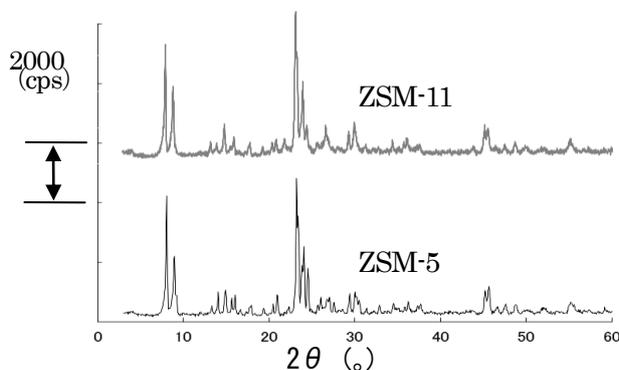


図5 ZSM-5 と ZSM-11 の XRD パターン

ている硫黄酸化物 (SO_x) の吸着にすぐれた機能をもつ ZSM-11 も容易に合成できることも確認された。このことから、これまで高額であったハイシリカゼオライトを安価に提供できると共に、ディーゼルエンジンから排出されていた窒素酸化物及び硫黄酸化物の吸着剤としても利用可能である。

3-2-2 高純度シリカの精製とハイシリカゼオライトの合成

籾殻試料及びクエン酸前処理籾殻試料を 1000 °C で加熱して得られた無処理灰及び処理灰の元素分析を行った結果、無処理灰の SiO₂ 含量は 88.80% で、K₂O が 5.28%、P₂O₅ が 2.30%、Ca が 0.99% 含まれていた。一方、処理灰の SiO₂ 含量は 99.36% と高く、K₂O、CaO などの含量は無処理灰での値から大きく低下していた。700~900 °C 加熱で得た無処理灰と処理灰の元素分析の結果も、1000 °C 加熱の場合とほぼ同様の傾向であった。

籾殻の燃焼過程へのクエン酸前処理の影響を調べるために、TG-DTA 分析を行った。無処理の籾殻試料の場合、350~400 °C 及び 400~450 °C に有機物の燃焼に伴う 2 つの発熱ピークが観測された。一方、クエン酸前処理籾殻試料では、350~400 °C の発熱ピーク強度が増大し、400~450 °C の発熱ピーク強度は減少していた。以上のことは、クエン酸前処理によって、籾殻中の有機物が、より燃焼しやすい状態へと変化したことを示している。

TG-DTA 曲線では、籾殻試料とクエン酸前処理籾殻試料の両方で、600 °C 以上の領域での発熱、吸熱ピークは確認されなかったが、XRD パターンにおいては、700 °C 以上加熱温度の領域で、両試料間で大きい違いが確認された。無処理灰の XRD パターンを図 6 に、処理灰の XRD パターンを図 7 に示す。無処理灰の場合、700 °C 加熱物はほぼ非晶質物質であったが、800 °C 加熱物からクリストバライトの生成が認められ、加熱温度の増大と共にその含量が高くなった。高温でのクリストバライトの生成は、シリカとカリウムなどの複合化合物の共晶熔融とその後の凝固過程での結晶性シリカの生成に起因する。一方、処理灰では 1000 °C 加熱物まで非晶質の状態であった。これは、クエン酸前処理によってカリウムなどが籾殻から除去されたことで、上記の結晶性シリカの生成が抑制されたためである。無処理物は灰色の塊状であるのに対し、処理物は白色の綿状であった。

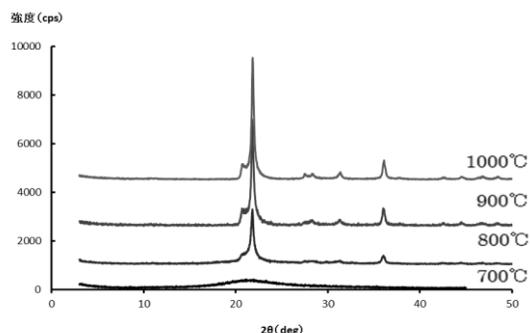


図 6 無処理灰の XRD パターン

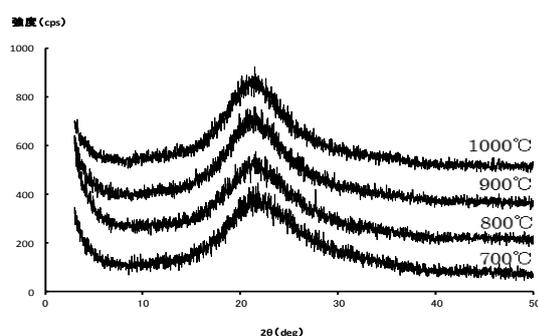


図 7 処理灰の XRD パターン

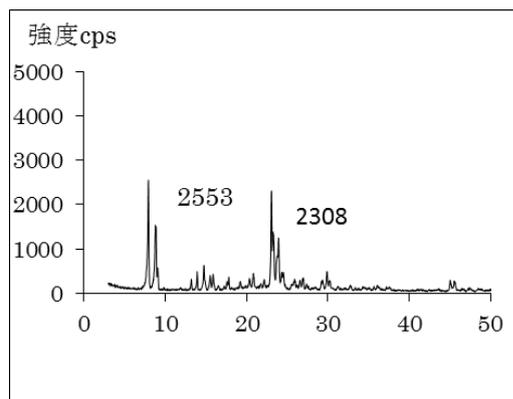


図8 未処理灰からの生成物

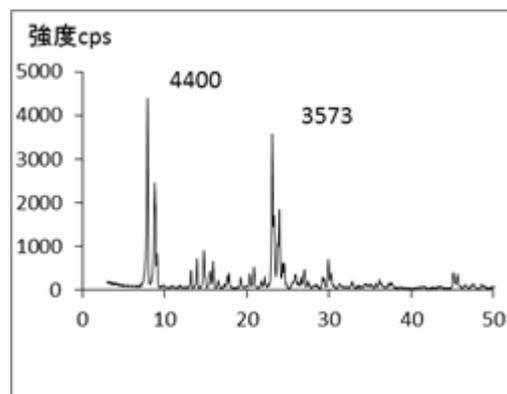


図9 処理灰からの生成物

無処理灰及びクエン酸処理灰を原料として、ZSM-5 生成条件下で 180 °C 15 時間の処理した際の生成物の XRD パターンを、それぞれ図 8 及び図 9 に示す。XRD ピーク強度は、処理灰を用いた場合の方が明らかに高かった。処理灰を原料とした場合の生成物は白色であり、目視で不純物は認められなかった。SEM 観察においても、処理灰から合成した生成物には、ゼオライト以外の成分は認められなかった。以上、クエン酸で前処理した籾殻灰を用いることで、不純物の少ないハイシリカゼオライトを合成することができた。

一方、安価な籾殻灰からのハイシリカゼオライト大量生産を行う際には、生産にかかるコストも考慮する必要がある。そこで、無処理灰及び処理灰を原料とし、ZSM-11 の合成時の加熱温度と加熱時間を変化させ、これらゼオライトの生成の有無を調べた。ZSM-11 の場合、無処理灰を原料とした際には、加熱温度が 140 °C 以下では ZSM-11 は生成せず、150 °C では 72 時間の加熱で生成が確認された。処理灰を用いた際には、140°C で 60 時間での加熱で ZSM-5 の生成が確認された。以上のように、処理灰を用いることで、ZSM-11 合成時の加熱に要するコストを削減できることが示された。

テンプレートの添加量における XRD パターンの変化は、第一ピークをみると 100% (2.66 g) では強度は 4548 cps、66%においては 4510 cps、50%では 4400 cps であった。しかし、33%及び 22%では 3058 cps 及び 2550 cps へと減少した。以上の結果は、テンプレート添加量の削減は、50%程度まで可能であることを示している。無処理籾殻の場合、その燃焼中に Na や K などのアルカリ金属及び不純物と SiO₂ との共晶反応に伴い、ガラス中に不純物を取り込まれることで、無処理の籾殻灰の不純物含有量が高くなっていた。また、灰分からこの不純物の取り除きは難しい。しかしながら、この共晶反応する前にクエン酸洗浄することで、Na や K の含有量を低くできたことで不純

(様式5) (Style5)

物の少ない処理灰を得ることができ、高純度のハイシリカゼオライトの合成が可能となった。

開発した無煙式燃焼装置、籾殻の前処理、及び、籾殻灰を用いたハイシリカゼオライトの合成に関する知見を活用することで、籾殻や産業廃棄物である籾殻灰の有効利用、及び、高触媒機能を持つハイシリカゼオライトの大量生産が可能である。

参 考 文 献

- 1) 尾上清利、鶴見武道、小林修：木質バイオマスの多用途利用をめざした無煙炭化技術の開発 - 熱とガスの発生について-。第53回日本木材学会大会研究発表要旨集、pt05、(2003)。
- 2) 杉浦銀治(2001)「埋薪」(全国雑木林会議編『現代雑木林事典』)、百水社、p、244- 245.
- 3) 尾上清利、杉浦銀治(2010)木質バイオマスの多用途利用をめざしたハウス暖房装置の開発、第5回バイオマス科学会議発表論文集2010、社団法人日本エネルギー学会、12-13.
- 4) 尾上清利、杉浦銀治、Johan、E.、Abidin、Z.、松枝直人、逸見彰男(2012)無煙燃焼装置を用いた籾殻由来のハイシリカゼオライト合成、木質炭化学会誌、9、30-34.
- 5) 梅田淳子、近藤勝義、道浦義貞(2007)籾殻からの高純度非晶質シリカの生成プロセスに関する研究、廃棄物学会研究発表会講演論文集、18、129.
- 6) ABELES、FREDERICK B(1973)『ETHYLENE IN PLANT BIOLOGY』、ACADEMIC PRESS New York and London、p 228- 230.
- 7) 尾上清利・鶴見武道・小林修(2003)木質バイオマスの多用途利用をめざした無煙炭化技術の開発- 熱とガスの発生について-。第53回日本木材学会大会研究発表要旨集：pt05.
- 8) Kiyotoshi Ogami・Ginji Sugiura・Takemichi Tsurumi・Osamu Kobayashi(2009)、Transaction of MRS-J、Vol.34 No.4 p 703-706.
- 9) 尾上清利・杉浦銀治・鶴見武道・小林修(2008)、第6回木質炭化学会研究発表会講演要旨集、1-4.