

学位論文要旨 Dissertation Abstract

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

学位論文要旨：
Dissertation Abstract

【諸言】

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、大部分は野焼き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、発生した有毒ガスによる環境汚染が各国で問題となっている。そこで本研究では、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、燃焼で得られた籾殻灰を用い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。

【試料と実験方法】

無煙式燃焼装置は、ファン付密閉型とした。燃焼部にはドラム缶を用い、底面及び側面の内部をセラミックウールで被覆した。燃焼部上部に脱着式触媒部分を含む回転速度可変型ファン付密閉型煙突を設置した。この無煙式燃焼装置をビニールハウス内に設置し、籾殻を燃焼することで籾殻灰を得た。一方、燃焼時の排気中及びハウス内のエチレン（ガスクロマトグラフ：Shimadzu GC-9A）、一酸化炭素（燃焼排ガス分析計：testo testo330-2）及び二酸化炭素（燃焼排ガス分析計：testo testo535）の濃度を測定した。

籾殻を電気炉中（700～1000℃）で燃焼することでも籾殻灰を得た。籾殻をそのまま燃焼して得られた籾殻灰と、籾殻をクエン酸水溶液で洗浄処理、水洗、風乾の後に燃焼することで得られた籾殻灰を試料として、ハイシリカゼオライトの合成を行った。それぞれの籾殻灰 6 g に臭化テトラブチルアンモニウム（テンプレート）及び水酸化ナトリウムの添加量を変化させて加え、テフロン容器に移し、反応分解容器に入れ、電気炉中で加熱処理を行なった。この際、温度は 140℃ から 180℃ まで、時間は 13 時間から 72 時間まで変化させた。冷却後、反応分解容器を電気炉から取り出し、生成物を水洗後、風乾した。次いで、生成したゼオラ

イトの細孔内に残留している水分を除去するために 500 °C で 2 時間加熱した。

各種籾殻灰の化学分析は長波分散型蛍光 X 線装置 (Rigaku RIX 2100) で行なった。各種籾殻灰及び合成した試料の X 線回折パターンは X 線回折装置 (Rigaku UltimaIV) を用い、粉末法にて測定することで得た。SEM 観察 (Hitachi S-800) は白金蒸着法にて行なった。

【結果と考察】

無煙式燃焼装置において、ファンの回転速度を増大させるにつれ、炉内の温度が上昇し、また、燃材の燃焼終了までの時間が短くなった。ハウス内のエチレンガス濃度は、植物の成長に影響するとされる 0.1 ppm のおよそ 1/10 以下に維持された。煙突内部の一酸化炭素濃度は、点火直後は 8000 ppm であったが、以後は 600 ppm 前後で推移した。ハウス内の一酸化炭素濃度は 35 ppm 以下で推移した。一方、籾殻発電等で高温燃焼 (1200 °C) を実施している場合でも、黒色の燻炭の処分に苦慮している。今回開発した無煙燃焼装置では、700 °C においても灰白色で、シリカ (SiO_2) を約 90% 含有する籾殻灰を得ることができた。

しかし、ハイシリカゼオライトの合成においては、白色で、さらにシリカ含量の高い籾殻灰を原料とすることが望ましい。そこで、電気炉中で籾殻を燃焼し、燃焼の前処理としてのクエン酸処理が燃焼後の籾殻灰の性状に及ぼす影響を調べた。700~1000 °C のいずれの燃焼温度でも、無処理の籾殻からの籾殻灰 (無処理灰) は灰白色、クエン酸前処理を行った籾殻からの籾殻灰 (処理灰) は白色であり、シリカ含量は無処理灰が約 90%、処理灰は 99% 以上であった。X 線回折パターンから、無処理灰の場合、700 °C の燃焼温度ではほぼ非晶質であるが、800 °C 以上では結晶性鉱物のクリストバライトが高含量で存在することがわかった。一方、処理灰は 700~1000 °C の範囲で全て非晶質であった。以上のような無処理灰と処理灰との違いは、クエン酸前処理による有機物や金属類の除去によるものと推定した。

ハイシリカゼオライトの合成では、処理灰を原料とした場合の方が、無処理灰を原料とした場合よりも、より低温かつ短時間の合成条件で、より白色の生成物 (ZSM-11) を得ることができた。また、テンプレートの必要添加量は、処理灰を原料とした場合の方が少なかった。テンプレート添加量の減少は、ハイシリカゼオライト合成後のテンプレート除去に要するコストの削減にもつながる。

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。