

(第5号様式)

学位論文審査の結果の要旨

氏名	尾上 清利
審査委員	主査 松枝 直人 副査 康 峪梅 副査 野村 美加 副査 川嶋 文人 副査 高橋 真

論文名

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

審査結果の要旨

近年、化石燃料の大量消費に伴い地下資源由来の炭酸ガス等が大気中へ放出され、深刻な地球温暖化をもたらしている。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、発生した有毒ガス等による環境汚染が各国で問題となっている。我が国でも、廃棄物である籾殻が年間 240 万トン以上発生しており、その処理が求められるなど、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）を開発するとともに、燃焼で得られた籾殻灰が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の合成を試みた。

無煙式燃焼装置の開発では、ビニールハウス（高さ 2.6 m、幅 5.5 m、長さ 10 m）を建設し、その内部に試験炉を設置した。試験炉上部に設置したファンの回転速度によって炉内の温度の制御が可能となった。回転速度の増大とともに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縮された。燃焼炉を密閉化し、灰皿中の灰にて煙を吸着し、また白金触媒を併用することで排気は無煙化した。これに伴い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き

れる 0.1 ppm のおよそ 1/10 以下に抑制された。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、黒色の燐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、完全燃焼することで、700 °C においても灰白色でシリカ（SiO₂）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、燃焼温度が 700 °C の場合にはほぼ非晶質であるが、800 °C 以上の場合に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、処理灰は燃焼温度 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つながる。

以上、申請者は本研究を通じて、ハウスなどの暖房用途にも使用可能な無煙式燃焼装置を開発するとともに、得られる籾殻灰を原料として触媒能を有するハイシリカゼオライトが合成できることを示し、さらに、その生成物の高純度化と低コスト化を行った。本学位論文の公開審査会は平成 28 年 2 月 6 日に愛媛大学農学部で実施され、口頭発表と質疑応答が行われた。引き続き行われた学位論文審査委員会で本学位論文の内容を慎重に審査した結果、審査員全員一致して、博士（農学）の学位を授与するに値すると判定した。