

カキ殻を原料とする融雪剤開発に関する研究

金沢工業大学

熊谷康平

金沢工業大学

杉田直哉

金沢工業大学

正会員 土佐光司

1. はじめに

石川県能登地方ではカキの養殖が盛んに行われている(全国第9位、平成17年度)が、不要となったカキ殻が大量に余っていて有効な処分方法は見つかっていない。そのため、年間数千トンものカキ殻が野積み状態で放置され、用地の確保が年々厳しくなっており有効な再利用方法の確立が求められている。貝殻の成分のほとんどは炭酸カルシウムであり、これを焼成すると工業的にも価値がある酸化カルシウムができ、化学薬品など様々な利用法がある。近年、ホタテ貝殻を原料とする融雪剤が開発された¹⁾。しかし、カキ殻を用いた融雪剤開発の例はほとんど無い。

日本で一般的に使用されている融雪剤は塩化カルシウムで、塩素が含まれており、融雪剤を散布した周辺の植物が枯れてしまうなど環境に悪影響を与えている。これは、積雪量が多く融雪剤の使用頻度が高い石川県にとっては無視できない問題である。そこで、近年、塩害のない酢酸カルシウム融雪剤が注目されている。

本研究の目的は、カキ殻を原料とする酢酸カルシウム融雪剤製造方法の開発である。カキ殻から酢酸カルシウム融雪剤を生成するにあたり、効率的で融氷効果の高い焼成・反応条件を検討した。

2. 方法

2.1 カキ殻焼成

野済みされていた石川県能登産カキ殻を水道水で洗浄、煮沸した後、電気炉で200℃、20分加熱した。加熱したカキ殻をハンマーで破碎した。その後、電気炉に入れ850～950℃で1時間焼成した。

2.2 酢酸との反応

酢酸81.5mlにイオン交換水を加え、30%、50%、70%、90%の濃度の酢酸を用意した。乳鉢で細かくした焼成カキ殻40gに、各濃度の酢酸を加えた。

2.3 粉末X線回折測定

850・900・950℃焼成したカキ殻および酸化カルシウム(鹿1級、関東化学)を試料水平型粉末X線回折装置(Ultima IV、リガク)で測定した。

2.4 融氷効果試験

蒸留水20mlを入れたシャーレを-7℃(±0.5℃)に設定した低温インキュベーターに入れ、1日間放置した。その後、各融雪剤を1g取りシャーレ内の氷上に散布した。なお30%酢酸で生成した融雪剤は液状であったため、1mlを散布した。散布時を0分とし、90分後にそれぞれシャーレを取り出し、融けた水と融雪剤を除き、再度重量を測った。融氷率の計算は以下のとおりである。

$$\text{融氷率(\%)} = \frac{\text{融氷量(g)}}{\text{全体の氷量(g)}} \times 100$$

3. 結果と考察

3.1 粉末X線回折測定の結果

炭酸カルシウムのピークである $2\theta = 29.5^\circ$ 付近の結果を以下の図1に示す。850℃焼成カキ殻のピーク強度(3420cps)は、未焼成カキ殻のピーク強度(3593cps)とほぼ同じ高さを示しており、850℃では炭酸カルシウムがほとんど残っていたと考えられる。900℃ではピーク強度が約半分の1940cpsになり、950℃では全くピークが見られなくなった。

図2に950℃で焼成したカキ殻のX線回折測定の結果を、図3に試薬の酸化カルシウムのX線回折測定の結果を示す。950℃焼成カキ殻と酸化カルシウム試薬のピーク位置が、 $2\theta = 32.5^\circ$ 、 37.5° 、 54.0° の位置でほぼ一致している。850～950℃と焼成温度を上げるにつれて、炭酸カルシウムから酸化カルシウムへの変化が進み、950℃ではほぼ100%酸化カルシウムとなった。カキ殻の炭酸カルシウム成分を1時間焼成した場合、酸化カルシウムに変えるには950℃の焼成温度が必要と思われる。

3. 2 酢酸との反応の結果

生成した融雪剤のうち、粒状の融雪剤は淡く黄色い融雪剤になった。しかし、950℃で焼成し90%酢酸を加えたものだけが白色粉末状の融雪剤になった。

3. 3 融氷効果試験の結果

図4に示した融氷効果試験の結果より、高濃度の酢酸水溶液を加えた融雪剤ほど高い融氷率を示していることがわかる。また、カキ殻の焼成温度ごとの比較では、高温で焼成したカキ殻の融雪剤ほど高い融氷率を示した。しかし、焼成温度の違いによる融氷率への影響は、酢酸濃度の影響より緩やかだった。特に、950℃焼成カキ殻は粉末X線回折測定の結果から酸化カルシウムの含有率が大きいと見られていたが、これを基にした融雪剤の融氷量は800℃・900℃焼成のものとは比べてあまり変化が無かった。これは、焼成温度が低く炭酸カルシウムが残っていたとしても、多少は酢酸と反応し最終的には目的の酢酸カルシウムが生成するため、焼成温度の低さを補っていたとも考えられる。

以上のことから、高い融氷率の融雪剤を生成するためには、カキ殻の焼成温度も重要ではあるがそれ以上に酢酸濃度が重要であると考えられる。

高い融氷率の融雪剤を生成するには酢酸濃度が重要であった。しかし、高濃度の酢酸を実際に用いることは、コスト面から考えても実用的ではない。また、本研究では天然資源のカキ殻に対して試薬の酢酸を加えたが、実用化の際に資源の有効活用を考えると酢酸も廃酢酸や天然由来のものをを用いることが求められる。しかし、廃酢酸や天然由来の酢酸に高濃度はあまり期待できない。

4. まとめ

- (1) 炭酸カルシウムを酸化カルシウムへほぼ完全に变化させるには、950℃以上で1時間焼成することが必要であった。
- (2) 融氷効果の高い酢酸カルシウム融雪剤を生成するためには、70%濃度以上の酢酸と反応させる必要がある。

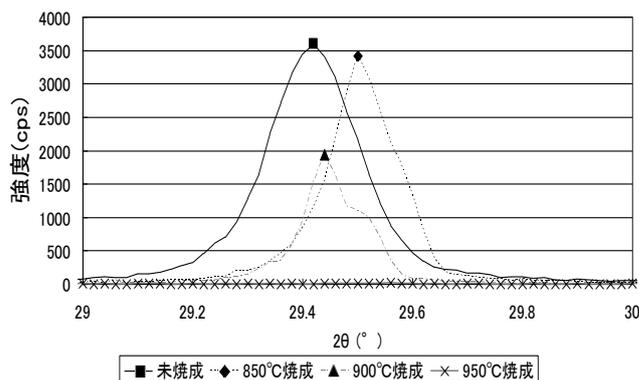


図1. カキ殻に含まれる炭酸カルシウムのピーク

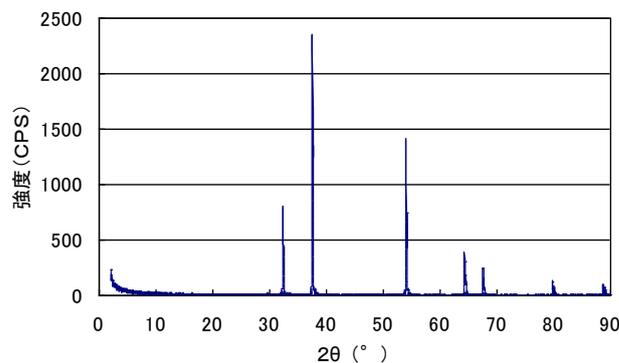


図2. 950℃焼成カキのX線回折結果

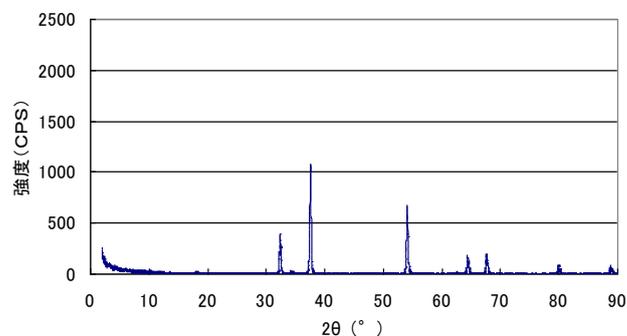


図3. 酸化カルシウムのX線回折結果

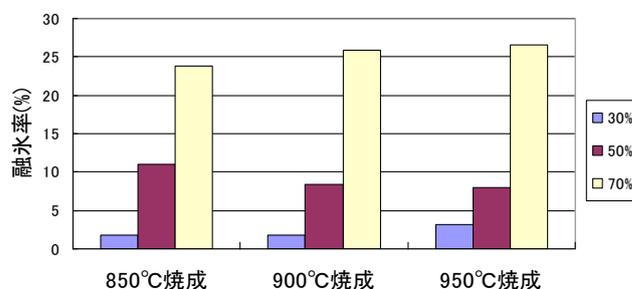


図4. 融氷効果試験の結果

参考文献

- 1) 櫛引正剛 他:平成15年度版青森県工業総合研究センター事業報告書 p86-92.