

ホタテガイ貝殻を用いた複合粒子型融雪材の試作と評価

下野 功、高橋志郎、河野一長*、
大江芳正*、高橋昱彦**、田中孝***

Trial Production and Evaluation of Composite-type Snow Melting Material by utilizing Scallop Shell

Isao Shiono, Shiro Takahashi,
Kazunaga Kohno*, Yoshimasa Ohe*,
Akihiko Takahashi** and Takashi Tanaka***

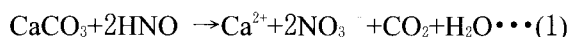
要 旨

ホタテガイを食した後に残る貝殻の有効利用を目的とし、貝殻を用いた複合粒子型融雪材の試作と評価を行った。貝殻と微粉炭を用いた複合粒子型融雪材の製造条件を確立し、続いて量産試作に成功した。フィールドテストの結果、試作した融雪材は、粉炭のみから作られた市販の融雪材と同等の効果を示した。原料コストを比較すると、貝殻は粉炭よりも廉価なことから、より低価格な融雪材を提供できるものと考えられる。

北海道のホタテガイ水揚げ量は年間約40万トンで、ホタテガイを食した後に残る貝殻は毎年約20万トンにも上る。ホタテガイ養殖の盛んな道南の鹿部町においても、水揚げされたホタテガイの殆どが同町内の水産加工場にてボイル処理されており、水揚げ量の増加は地域の活性化に繋がると共に、その副次産物である貝殻の有効利用が重要な課題となる。ここでは、鹿部町産ホタテガイ貝殻の有効利用を促すことを目的に、産学官共同で取組んだ、安価で大量消費可能な製品開発事例について報告する。

大量消費可能な貝殻の代表的な利用方法としては、畑や牧草地などへ散布され利用されている土壌改良材が知られている。化石燃料を燃焼することで排出される窒素酸化物や硫黄酸化物は、上空にて太陽光エネルギーにより硝酸や硫酸へと変化し、これらが雨雲の中に入り、雨水中に融けて地上へと戻り、土壌を酸性化させる原因と考えられ

ている。貝殻の主成分は炭酸カルシウムであるため、以下に示す反応により貝殻は酸性化した土壌を中和する働きを持つ。



外敵から身を守り続けてきた貝殻は、その役割を終えたあと廃棄されるのではなく、次に植物の成長を促す役割を担うという、地球上における物質循環の代表例と言える。このような視点から考えると、もともと自然界に存在する貝殻は立派な資源であり、廃棄物（ゴミ）と表現するのは適当ではない。一方、土壌改良材は利用が春から夏に限られるため、一年の約半分を雪の中で過ごさなければならない北海道で貝殻の有効利用を考えた場合には、冬季間における貝殻の利用を生み出すことも必要である。土壌改良材をヒントにした冬季間の利用方法として、雪上に散布する融雪材への利用が考えられ、冬季間の主力製品として大いに

* (株)北海道スカラップ、
** (有)道南グリーン研究所、
*** 函館工業高等専門学校

期待される。

融雪方法には、雪の融点を下げる方法と、太陽光による温度上昇を利用する方法が知られている。本研究における製品開発コンセプトは、安価で大量消費可能な製品開発であり、土壌改良材を出発点としたものづくりの方法を最大限に利用するというスタンスから、後者の方法を採用することにした。融雪材の材料設計に先立ち、貝殻単体の融雪性能を知るために、屋外での温度測定を行った。測定方法は、ポリスチレン製シャーレに断熱材とアルミ板の間に温度センサ（ビード型サーミスター）をセットした容器を作製し、この容器に融雪材サンプルを入れて、屋外での温度測定に供した。貝殻単体と市販の融雪材（粉炭の成形品）の測定結果を図1に示す。日の出と共に貝殻単体の温度は上昇するが、予想に違わず、その温度上昇は市販の融雪材と比較して劣ることが知られた。

貝殻の温度上昇性能を市販品と同等にするためには、貝殻を黒色化し、太陽光の吸収率を上げる必要がある。その方法として、貝殻を熱処理して黒色化する方法、黒色の液体で貝殻を染色する方法、黒色の微粉末で貝殻の周囲を覆う方法が考えられる。本研究では、これらの3つの方法をすべて試み、その中から最も適当な方法を採用することにした。尚、これらの3つの方法について先行技術を調査したところ、同様の方法を用いた融雪材の製造方法に関する特許出願^{1)~3)}が検索された。しかし、これらの文献に記載されている実験内容は十分ではなく、更にはこれらの特許がすでに権利消滅し公知の事実であることから、我々がここ

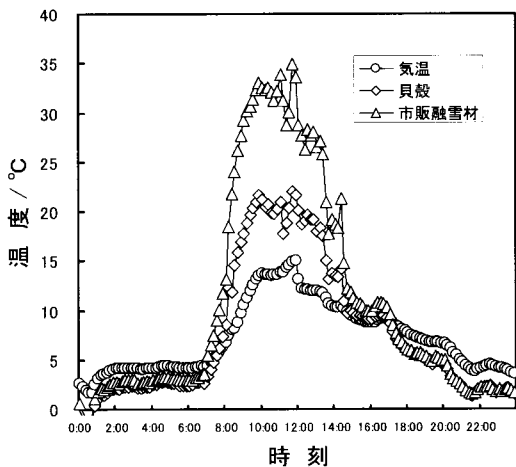


図1 屋外における貝殻単体と市販融雪材の温度測定結果

で再び研究開発することで、その完成度を高めることができると判断し、研究開発を開始した。はじめに、貝殻を熱処理して黒色化する方法を試みた。貝殻の熱分析測定⁴⁾より、貝殻の主成分であるCaCO₃は、600°C以上でCaOへと相変化を開始し、780°CでCaO単相となることをすでに報告した。そこで、熱処理は、100°Cから600°Cまでの範囲で100°Cずつ変化させた計6点の温度とし、各温度で1時間保持した。代表例として、未処理の貝殻と、200°C、400°C、600°Cで熱処理した貝殻の顕微鏡写真を図2に示す。熱処理温度が高くなるに従い、貝殻の色に変化が見られるものの、黒色とは言い難く、熱処理のみで太陽光の吸収率を大きく向上させることは期待できないと判断した。

次に、黒色の染色液で貝殻を染色する方法を試みた。試作した試料の代表例として、図2に示した4種類の貝殻を墨汁で染色した結果を図3に示す。

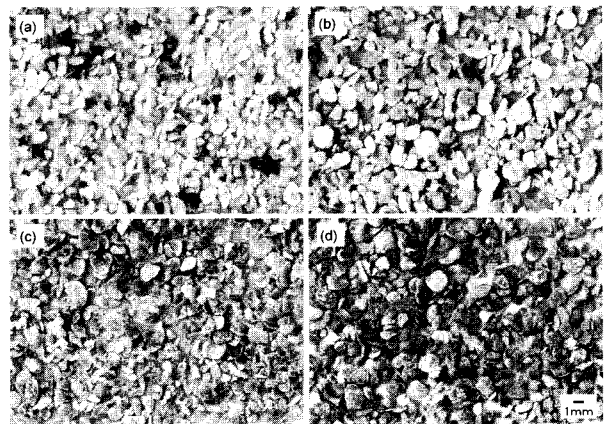


図2 熱処理した貝殻の顕微鏡写真
(a) 熱処理前、(b) 200°C、(c) 400°C、(d) 600°C

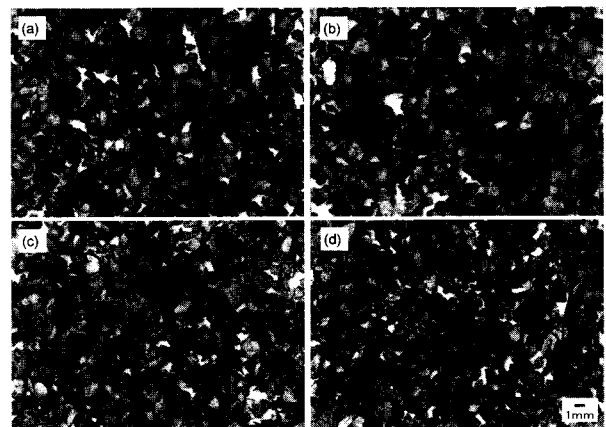


図3 黒色染色した貝殻の顕微鏡写真
(a) 熱処理前、(b) 200°C、(c) 400°C、(d) 600°C

全ての試料は同程度に黒色化しており、染色前の熱処理温度に関わらず、太陽光吸収率の向上が期待される。しかし、この方法による製造には、墨汁の乾燥工程が必要となり、さらには墨汁に含まれるバインダーの作用により墨汁から貝殻を取り出す際に貝殻同士が付着し、乾燥後にこれらを剥離させる工程が必要となる。これは、量産時における製造コストの上昇を招き、安価で大量消費を目的とする融雪材の製造方法として不向きであると判断した。

そこで、次に3番目の方法を試みた。当センターでは、メカノフュージョン法^{5), 6)}を用い、大小異なるサイズの粒子に機械的エネルギーを加えてメカノケミカル的な反応を起こさせ、金属-セラミックスなどの複合粒子の開発を行ってきた。メカノフュージョン法を融雪材に適用することは、コストの関係から現実的ではないが、より簡略化した方法を適用することで複合粒子の作製は可能と考えられる。そこで、1~2mmのサイズに粉碎した貝殻と微粉炭を用い、これに少量の結合材と水を加え、複合化造粒により複合粒子型融雪材を試作した。ここで、微粉炭の添加量は、貝殻重量に対して2%から16%の範囲で2%ずつ変化させた計8種類の試料を試作した。試作した試料の代表例として、貝殻重量に対し、2%、6%、10%、14%の微粉炭を加えた複合粒子型融雪材を図4に示す。微粉炭の濃度が高くなるに従い、貝殻の黒色度は増し、太陽光吸収率の向上が期待される。但し、10%と14%を比較し、14%においても貝殻の白色

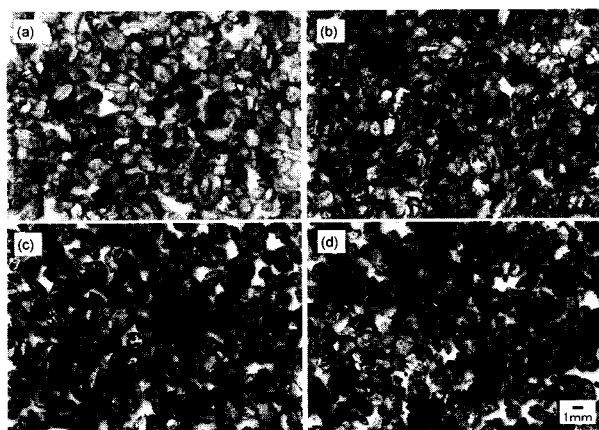


図4 微粉炭を複合化造粒した貝殻の顕微鏡写真
(a) 2%微粉炭、(b) 6%微粉炭、(c) 10%微粉炭、
(d) 14%微粉炭

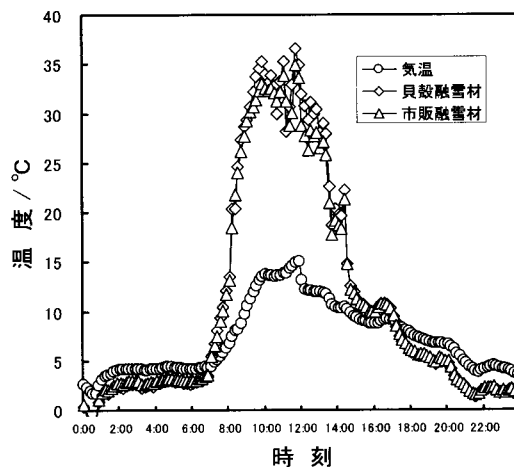


図5 屋外における複合粒子型貝殻融雪材と市販融雪材の温度測定結果

部分が見られることから、これ以上微粉炭の濃度を増やしても、貝殻を微粉炭で完全に覆い尽くすことは難しく、むしろ微粉炭の濃度むらの原因になると考え、微粉炭の最適濃度は10%が適当と判断した。続いて、試作した複合粒子型融雪材の特性評価を行った。貝殻融雪材(10%微粉炭)と市販の粉炭系融雪材の温度測定結果を図5に示す。これより、貝殻融雪材と市販の粉炭系融雪材の温度上昇傾向は一致し、同等の融雪効果が期待できる。

以上より、実験室規模における複合粒子型融雪材の試作条件をほぼ確立したので、この試作条件に基づき、共同研究者(北海道スカラップ)の鹿部工場にて、量産規模の試作を行った。複合粒子型融雪材を量産試作するにあたり、新たに複合化造粒工程を設けたが、その他はすでに量産している土壌改良材の製造工程を用いることができ、製造コストを低く抑えることができた。図6は、一般家庭の庭先に積もった雪の上に試作した貝殻製融雪材を約30cm×30cmの正形状に散布し、6時間放置した後に撮影したものである。試験日は太陽が出たり雲に隠れたりという天気、日中の平均気温は約2°Cで、まだ雪解けには早い季節であったが、貝殻融雪材を散布したところは、雪がシャベット状に解けている様子が観察された。次に、共同研究者(道南グリーン研究所)の協力を得て、道南のゴルフ場にて、貝殻融雪材と市販の融雪材のフィールドテストを行った。散布機を用いて両融雪材を散布する様子を図7に示す。融雪効果に

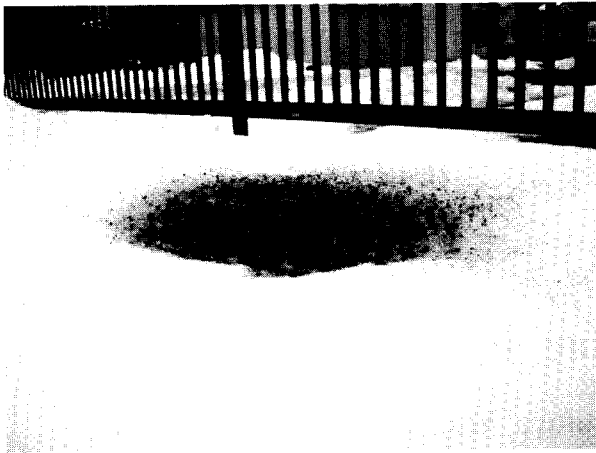


図6 雪上に散布した貝殻製融雪材 (6時間後)

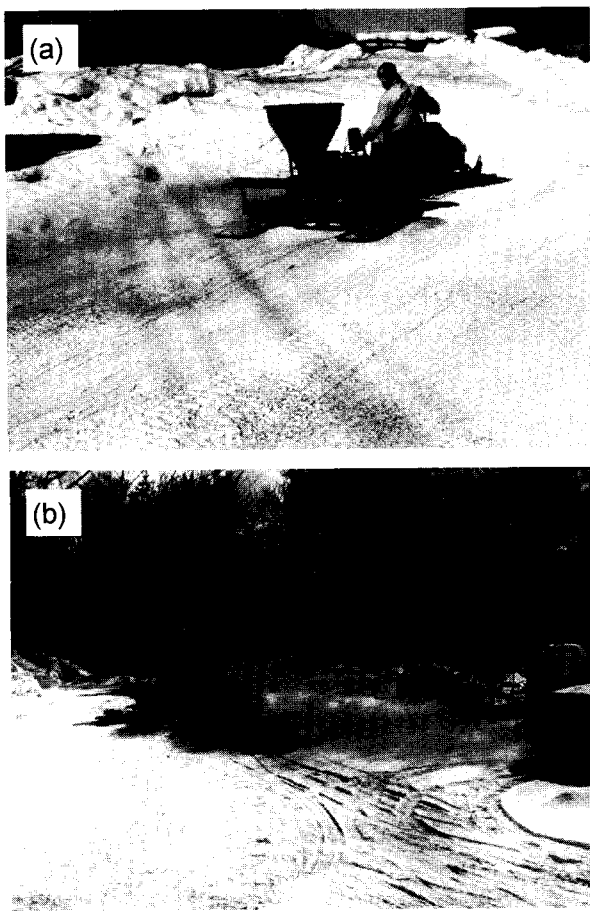


図7 散布機を用いた融雪材のフィールド試験 (a) 貝殻融雪材、(b) 市販融雪材

については、両者に違いは見られず、ほぼ同時期に雪解けが完了した。ここで、粉炭系融雪材は、散布時に融雪材が崩れて微粉状となった炭が飛び散っている様子が見られる。一方、貝殻融雪材の方は、散布時に貝殻周囲に付着した微粉炭が剥がれて飛び散ることなく、機械を使った散布に適しているという特徴がある。

以上の研究開発を経て、現在、共同研究者（北海道スカラップ）の鹿部工場にて、貝殻融雪材の製品化まで到達している。また、本製品は、鹿部町産のボイルホタテの貝殻を使用しており、ボイル処理により異物の付着もほとんど見られないことから、製品への異物混入はほとんど無いという特徴を有している。このような努力が結実し、本製品は、2008年4月に北海道認定リサイクル製品の認定を受けるに至った。

まとめとして、貝殻と微粉炭を用いた複合粒子型融雪材の製造条件を確立し、続いて量産試作に成功した。フィールドテストの結果、試作した融雪材は、粉炭のみから作られた市販の融雪材と同等の効果を示した。原料コストを比較すると、貝殻は粉炭よりも廉価なことから、より低価格な融雪材を提供できるものと考えられる。今後の課題として、評価試験をさらに充実させ、貝殻融雪材の有用性を示し、ホタテガイ貝殻の有効利用の促進に貢献したいと考えている。

参考文献

- 1) 特公平04-078671
- 2) 特開昭62-151485
- 3) 特開2006-213806
- 4) 下野功、小林孝紀：北海道立工業技術センター研究報告、第7号(2002)、p.56～58
- 5) 加賀寿、田谷嘉浩：北海道立工業技術センター研究報告、第2号(1992)、p.27～33
- 6) 加賀寿、田谷嘉浩、菅原智明：北海道立工業技術センター研究報告、第3号(1994)、p.34～40