

一体焼成技術による貝殻の資源化と木炭の高機能化（第一報）*

八重樫貴宗**

廃棄物系バイオマスの活用を図るため貝殻の有効活用を検討した。貝殻を焼成してカルシウム成分として資源化を図る際の焼成条件の最適化を検討した。また、貝殻を焼成する際に発生する二酸化炭素を用いて木炭を高機能化する可能性について検討した。検討の結果、貝殻の焼成条件の最適化が図られ、木炭の高機能化に向けて可能性があることがわかった。

キーワード：廃棄物系バイオマス、貝殻、木炭、焼成

Recycling of a Shell and Advanced Features of Charcoal are Attained by Baking Simultaneously

YAEGASHI Takamune

For the purpose to reuse the shell, it was examined for seeking the optimum condition to generate CaO by burning the shell. And as CO₂ was generated when the shell was burnt, it was examined how to make charcoal at the same time by using it. As a result of examination, the optimum condition (such as 900°C and 1hour) of burning the shell was found. And it was suggested that high quality charcoal might be made by this method.

key words : waste biomass, shell, charcoal, bake

1 緒 言

バイオマスとは、生物資源 (bio) の量 (mass) を表す概念で、一般的には「生物由来の有機性資源で化石資源を除いたもの」とされ、次のような特徴がある。

①太陽エネルギーを使い、生物が光合成によって生成したものであり、生命と太陽がある限り枯渇しない資源

②焼却しても大気中の二酸化炭素を増加させない「カーボンニュートラル」な資源

岩手県では、農林水産業が主要産業であるが、農林水産分野から多量に発生する副産物や廃棄物の環境への影響や処理コストの増嵩による経営の圧迫などが懸念されており、環境負荷の低減に向けて、これらの廃棄物等を再利用・再資源化するための技術開発などにより地域資源の循環システムの構築が必要とされている¹⁾。

バイオマスの種類には農作物の非食部や、間伐材などの未利用バイオマスやエネルギー資源を得ることを目的として栽培される資源作物のほかに、生活や産業活動から排出される廃棄物系バイオマスが挙げられる。今回はその中でも、水産物残渣として大量に排出されるカキ殻に着目をした。岩手県内におけるカキ殻の排出量は年間7,500 トンにものぼり、漁業生産活動の水産物残渣で最

も多く発生している¹⁾。カキ殻はカルシウム成分が多いことから、肥料原料やセメント原料、土壌改良材等への利用実証がされつつあるが、岩手県内には餌料用のカキ殻処理業者がないことから、他県の専門業者により処理されるか、廃棄物処理される場合が多い。課題として、製品化コストが高いことが挙げられ、再資源化に向けた取り組みを行う場合には製品化コストをいかに抑えて高付加価値化を図れるかがポイントとなる。

また、岩手県は木炭生産量日本一の県であるが、近年、安価な輸入商品に押され木炭生産量は減少傾向である。しかしながら、白炭生産量は増加傾向であり、燃焼性能の向上など付加価値のあるものに関しては需要があることがわかっている²⁾。

そこで、従来の設備を用いて付加価値のある木炭生産はできないかを検討し、木炭製造とカキ殻焼成を炭窯内にて同時に行い、カキ殻焼成時に発生する二酸化炭素を利用して木炭を賦活し、高機能木炭の製造とカルシウム成分の有効利用の可能性を検討したので報告する。

2 カキ殻焼成特性の解明

貝殻の主成分は炭酸カルシウム (CaCO₃) であり、ある温度域にて焼成することによって CaCO₃ から CO₂ が離れ、

* 基盤的・先導的技術研究開発事業

** 環境技術部 (現 岩手県 宮古地方振興局 岩泉土木事務所)

酸化カルシウム (CaO) と二酸化炭素に分離される。そこで、貝殻を焼成する際の条件により、どの程度 CaO が生成されているのか検討することとした。

2-1 各種貝殻による焼成実験

カキ殻の焼成特性を解明するにあたり、まず、様々な貝殻の焼成挙動を把握することを目的として焼成実験を行うこととした。実験に供する貝殻は、スーパーにて市販されている食用の貝殻 (ホタテ・カキ: 岩手県産、シジミ: 青森県産、ハマグリ: 宮城県産、アサリ: 北海道産) を用い、表面を軽く水洗いし 105℃にて 24 時間乾燥させたものを用いた。

なお、焼成傾向を事前に把握するため、試差熱天秤 (TG-DTA) にて、カキ殻を用いて表 1 の条件で分析を行った。

温度域	24-1000 °C
昇温速度	10.0 K/min

実験の結果 (図 1)、820℃付近で重量が約 44%減となり、CaCO₃ の分子量は 100 であり、重量が約 44%減ということは、分子量 44 である CO₂ が 100%分離されたこととなる。

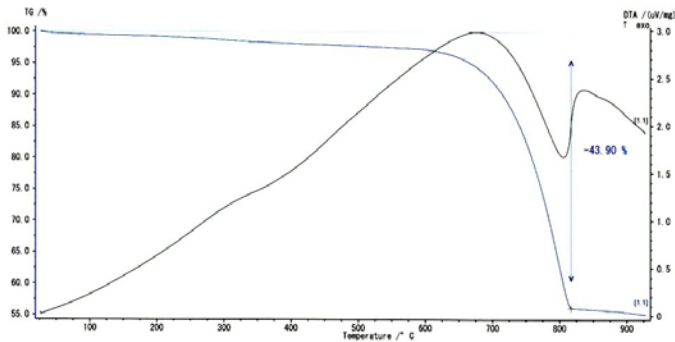


図 1 TG-DTA 結果

以上の結果を踏まえ、電気炉にて各種貝殻を用いて焼成実験を行うこととした。実験に供した貝殻の種類、焼成温度、焼成時間等を表 2 に示す。

供試材料	ホタテ、カキ、シジミ、ハマグリ、アサリ
焼成温度	600、1000 °C
昇温速度	10°C/min
焼成時間	5 時間

実験の結果 (図 2)、1000℃にて焼成した場合には、全ての貝殻が CaO に 100%なっており、600℃にて焼成した場合には若干の差は見受けられるものの全ての貝殻において 10%以下の CaO 率であった。

2-2 カキ殻焼成実験

2-1 の結果を受けて、今回検討するカキ殻に関して、さらに詳細な CaO 生成 (CO₂ 発生) 挙動を把握するため、焼成温度および焼成時間の組み合わせの違いによる CaO

生成率 (CO₂ 分離率) を開放条件の電気炉にて検討を行った。実験条件を表 3 に示す。なお、試験に供したカキ殻は岩手県陸前高田市の広田湾にて養殖されているカキのむき殻を用い、あらかじめ水洗いをし、105℃にて 24 時間乾燥させたものを用いた。

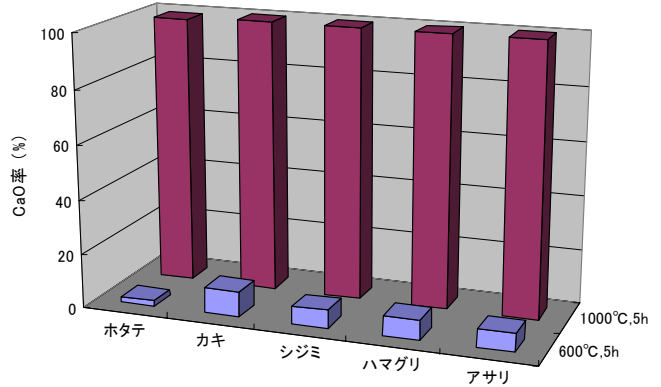


図 2 各種貝殻における焼成結果

焼成温度	600~1000 °C
	50°C間隔 (9パターン)
昇温速度	10°C/min
焼成時間	1、3、5 時間 (3パターン)

実験の結果を図 3~5 に示す。焼成温度を横軸にとり、焼成時間の違いによる CaO 生成率を求めた。

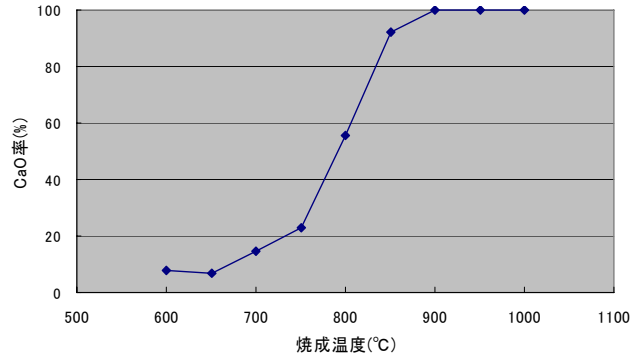


図 3 CaO 生成率 (焼成時間 1 時間)

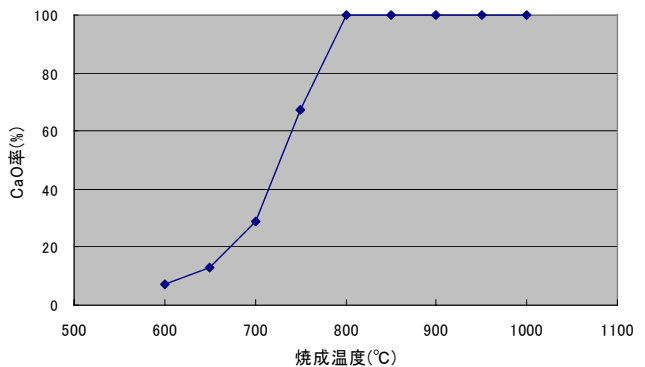


図 4 CaO 生成率 (焼成時間 3 時間)

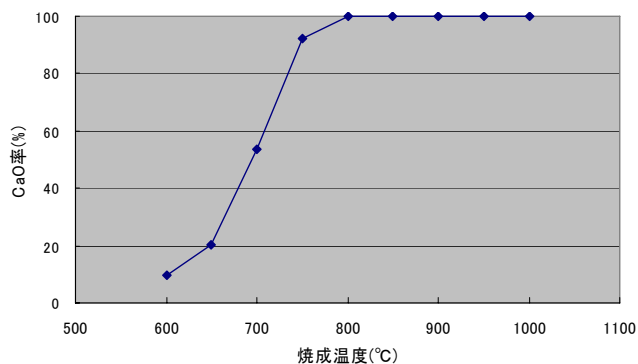


図5 CaO 生成率（焼成時間 5 時間）

2-3 CaO 生成・CO₂ 発生効率化の検討

カキ殻を焼成することによってCaOとして資源化し、その際に発生するCO₂を有効に活用するためには、最も効率よくCaOを生成する(CO₂を発生させる)ための焼成温度、焼成時間を求めなければならない。そこで、焼成時間を横軸にとり、各温度域におけるCaO生成率を比較検討し、CaO生成・CO₂発生の最適化を図ることとした。各温度域における焼成時間の違いによるCaO生成率を図6~13に示す。

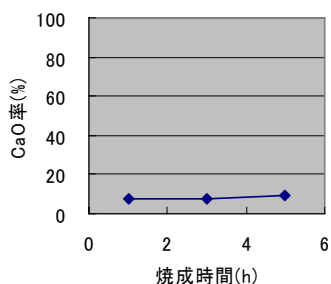


図6 焼成温度 600°C

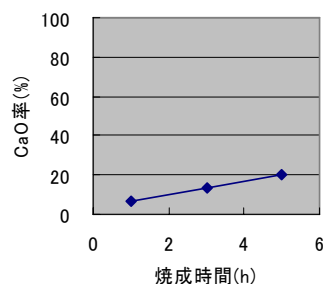


図7 焼成温度 650°C

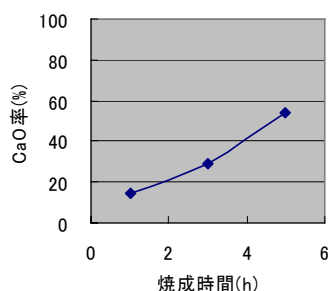


図8 焼成温度 700°C

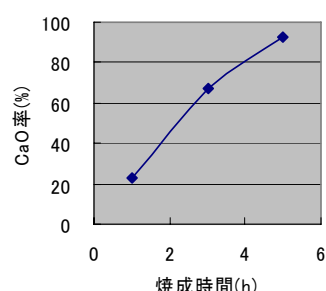


図9 焼成温度 750°C

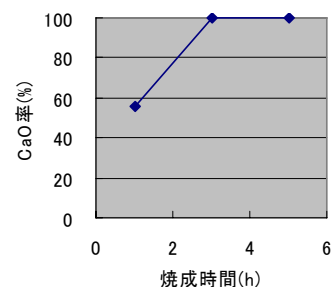


図10 焼成温度 800°C

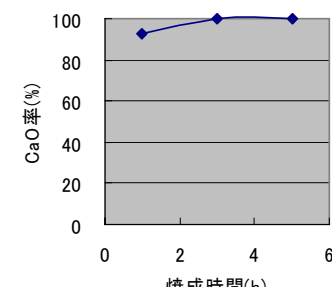


図11 焼成温度 850°C

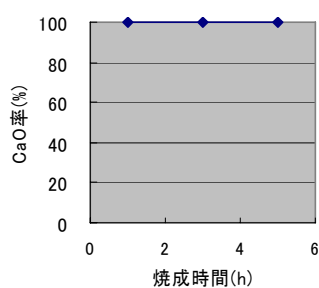


図12 焼成温度 900°C

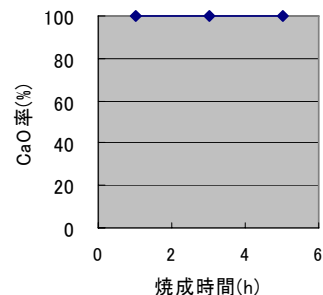


図13 焼成温度 950°C

検討の結果、短時間にてCaO生成・CO₂発生を行うには900°C以上、1時間の焼成が最も適していると考えられる。しかしながら、従来の炭窯を用いて炭焼きと同時に貝殻の焼成を考えた場合には、焼成時間が長い場合、900°Cまで高温に上げることなく900°Cより低い温度で長時間焼成することによって同様の結果が得られることが示唆される。実験の結果より、木炭製造と貝殻焼成を同時に行う際の好ましい焼成条件として、750°Cにて5時間以上の焼成が適しているものと考えられる。

3 一体焼成による木材炭化・カキ殻焼成

これまでの検討の結果を踏まえて、一体焼成による木材炭化およびカキ殻焼成実験を行った。実験には岩手県産のナラチップ(約5mm)と岩手県陸前高田市の広田湾において養殖されているカキのむき殻(ジョークラッシャーにて粗砕)を用い、750°C・6時間と900°C・1時間の2通りの条件で焼成を行い、一体焼成時の配合比は表4に掲げる条件で検討を行った。なお、焼成には電気炉を用い、炭窯を再現するために蓋付きのつぼ(280ml)にて焼成を行った。

表4 一体焼成条件

焼成温度(°C)	混合比		焼成時間(h)
	ナラ	カキ	
750	1	0.25	6
		0.5	
		1	
		3	
		5	
900	1	0.25	1
		0.5	
		1	
		3	
		5	

実験の結果を図14, 15に示す。いずれの場合にも同様の傾向を示し、木炭の収率が最高で15%前後であった。今後は収率を向上させるための検討が必要であると考えられる。低収率の原因として、るつぼの容積に占める原料の占有率が収率の鍵を握っているものと考えられる。今回の実験では、限られたるつぼ容積のなかで、ナラチ

チップとカキ殻を一定の重量比にて入れたため、比重の大きいカキ殻の混合比を増やすことによりナラチップの体積が小さくなり、るつぼ内の空間が大きくなる分、酸素が多く入り込み木材が燃焼してしまったものと考えられる。その根拠として焼成時にナラ:カキ殻=1:0.25、1:0.5、1:1の場合にはナラチップの重量を一定にし、るつぼ容積の7割程度をナラチップとカキ殻で占めていたため、るつぼ内が満たされていたが、他の2パターン(1:3、1:5)の場合には、容積の関係からカキ殻の重量を一定にしたため、るつぼ内に占めるナラチップの割合が少なくなり、空間が大きくなってしまった。今後は収率向上のため、焼成炉の容積とそれに占める木材チップとカキ殻の体積の関係を明らかにし最適条件を導き出す必要がある。

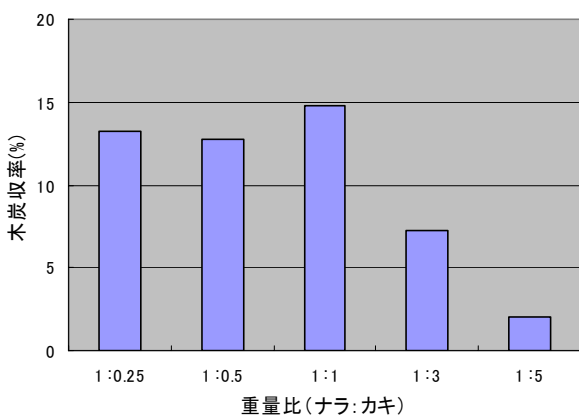


図14 木炭収率(750°C 6h)

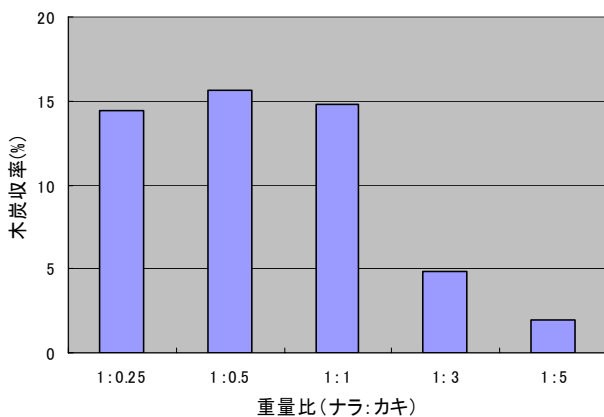


図15 木炭収率(900°C 1h)

4 結 言

本研究では、廃棄物系バイオマスの有効活用を図るため貝殻の有効活用について検討を行った。

貝殻を焼成し、カルシウム成分として資源化を図る際の焼成条件の最適化を検討した後に、焼成時に発生する二酸化炭素を木炭の賦活に活用するため木材チップとカキ殻の同時焼成を試みた。今回の結果をまとめると次のとおりである。

- 1) ホタテ・カキ・シジミ・ハマグリ・アサリを電気炉にて1000°C、5時間の条件下で焼成した場合、貝殻の主成分であるCaCO₃はほぼ100% CaOへ変化していることが判明した。
- 2) カキ殻を焼成し、効率よくCaOを生成(CO₂を発生させる)ための焼成温度、焼成時間は、①焼成時間重視の場合:900°C以上、1時間、②焼成温度重視の場合:750°C、5時間以上の条件下にて焼成を行うことにより効率的にCaOが生成されることが示唆された。
- 3) 同一炉内にてカキ殻焼成と木材炭化を行う際には炉の容積に占める原料(木材チップ・カキ殻)体積の最適化を図る必要があることが示唆された。

今回は、同一炉内にてカキ殻焼成と木材炭化を行い、カキ殻の資源化と木炭の高機能化の可能性について検討を行った。結果、可能性の段階ではあるが、焼成条件(焼成温度・時間、投入体積)の最適化を図ることにより有効な手法であることがわかった。

今後は、収率向上のため、焼成炉の容積とそれに占める木材チップとカキ殻の体積の関係を明らかにし、焼成時の最適条件を導き出すとともに、最適条件にて得られた木炭に関して今回実施することができなかった木炭の評価(JISに準じた活性炭試験)を行う必要がある。

文 献

- 1) 岩手県：いわてバイオマス総合利活用マスタープラン(2005)
- 2) 岩手県林業振興課 HP：岩手県市町村得用林産物生産量、くり、木炭等(平成12年～平成17年)