

# ホタテ貝殻の熱分解挙動

下野 功, 小林 孝紀

## Thermal Decomposition Behavior of Scallop Shell

Isao Shimono and Takanori Kobayashi

### 要 旨

ホタテ貝殻を工業製品として有効利用するためには、貝殻を熱分解して粉末状にしたものを用いることが多い。本研究では熱力学に基づいてホタテ貝殻の主成分である  $\text{CaCO}_3$  の熱分解反応について考察し、実験により確かめた。熱分解時に発生する  $\text{CO}_2$  は  $\text{CaCO}_3$  の熱分解温度に強く影響を及ぼし、 $\text{CO}_2$  分圧の増大は  $\text{CaCO}_3$  の熱分解温度の上昇をもたらす。熱分析 (DTA, TG) 測定の結果、少量のサンプル (約10mg) であれば約800°Cの温度で熱分解が可能となることが確かめられた。しかし、サンプル量を増すと  $\text{CaCO}_3$  の熱分解によって発生する  $\text{CO}_2$  が熱分解温度を上昇させるため、大量のホタテ貝殻を熱分解させるためには、炉内の温度を1000°C以上とすることが必要と考えられる。

1998年北海道水産林務部調査による北海道のホタテ貝漁獲量を図1に示す。北海道のホタテ貝漁獲量は年間約40万トンにも達し、渡島地域はその約5分の1 (約8万トン) を、胆振を含めた噴火湾海域ではその約4分の1 (約10万トン) を占め、ホタテ貝は道南地域にとって重要な漁獲資源であることが分かる。一方、ホタテ貝の多くは

水産加工会社によって剥き身の状態で出荷されるため、排出される貝殻は毎年約20万トンにも上る。貝殻は産業廃棄物として扱われるため、貝殻の処理はホタテ貝漁の盛んな市町村にとって深刻な問題となっている。北海道はごみ発生の抑制、リサイクルの推進、適正な処理を3本柱に据えた「ごみゼロ・プログラム北海道」<sup>1)</sup> を平成12年に策定した。その中で当面重点的対応が必要な8つの廃棄物が指定され、ホタテ貝殻はこの中の1つとして取り上げられており、早急の解決が望まれている。

北海道と青森はホタテ貝養殖の盛んな地域であり、ホタテ貝殻の有効利用に関する研究開発もこの地域の大学や研究機関において盛んに行われている。例えば、八戸工業大学の小山研究室における「ホタテ貝殻の化学物質軽減・分離機能と抗菌・消臭・防虫機能に関する研究開発」<sup>2), 3)</sup>、青森県工業試験所における「ホタテ貝殻を利用した  $\beta$ -TCP (ベータ-リン酸三カルシウム,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) の合成に関する研究開発」<sup>4) - 6)</sup> などがある。また、工業所有権に目を向けると、平成5年以降の貝殻の有効利用に関する特許出願は約400件に上り、

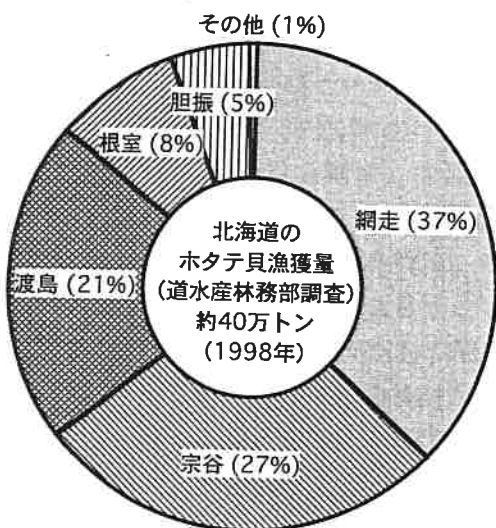
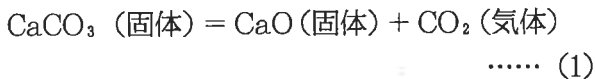


図1 ホタテ貝の道内支庁別漁獲割合

食品用添加剤、殺菌・抗菌剤、脱臭・吸着剤、脱硫剤、土壌改良剤、土木・建築用材料、漁礁、藻場礁、工芸品、装飾品等が上げられる。これらの技術シーズを活用した製品化の動向としては、建築用材料、塗料、食品添加物、砂等がある。

貝殻を工業製品へと有効利用する場合、一般には貝殻を熱分解して粉末状にしたものを用いることが多い。熱エネルギーによる無機物の分解反応は熱力学を用いて扱うことができ、すでに多くの優れた熱力学の専門書<sup>7), 8)</sup>が出版されてはいるものの、その中から貝殻の熱分解に必要なとされる項目を探し、解析するにはある程度の専門的知識が必要とされる。ここで、貝殻の熱分解挙動を平易にまとめることは有意義なことと考え、熱力学に基づいて炭酸カルシウム (CaCO<sub>3</sub>) の熱分解反応を取り扱い、実験による検証を行ったので報告する。

貝殻は主に CaCO<sub>3</sub> と有機基質とから成る。ホタテ貝殻は CaCO<sub>3</sub> が95%以上を占めるため、ここではホタテ貝殻の熱分解として CaCO<sub>3</sub> の熱分解反応を考える。CaCO<sub>3</sub> の熱分解反応は以下の反応式で表される。



ここで(1)式の自由エネルギー変化は以下の式で与えられる。

$$\Delta G = (G_{\text{CaO}} + G_{\text{CO}_2}) - G_{\text{CaCO}_3} = \Delta G^0 + RT \ln P_{\text{CO}_2} \quad \dots\dots (2)$$

ここで G<sub>CaCO<sub>3</sub></sub>, G<sub>CaO</sub>, G<sub>CO<sub>2</sub></sub> は CaCO<sub>3</sub>, CaO, CO<sub>2</sub> の自由エネルギー、ΔG<sup>0</sup> は標準自由エネルギー変化、R (= 8.314 J/K・mol) はモル気体定数、T (K) は温度である。平衡状態では ΔG = 0 であるから、(2)式は、

$$\Delta G^0 = -RT \ln P_{\text{CO}_2} \quad \dots\dots (3)$$

となる。ここで、ΔG<sup>0</sup> として、

$$\Delta G^0 = 168410 - 143.9T (\text{J/mol}) \quad \dots\dots (4)$$

を用いると、(3)式と(4)式から以下の関係式が導かれる。

$$P_{\text{CO}_2} = \exp((-168410 + 143.9T)/RT) \quad \dots (5)$$

(5)式は(1)式の反応が平衡状態を保つための「温度」と「CO<sub>2</sub>分圧」との関係を表している。(5)式を用いて求めた温度と CO<sub>2</sub>分圧との関係を図2に示す。●印を結んだ線上では(1)式に示す反応の平衡状態が成り立ち、これよりも上では

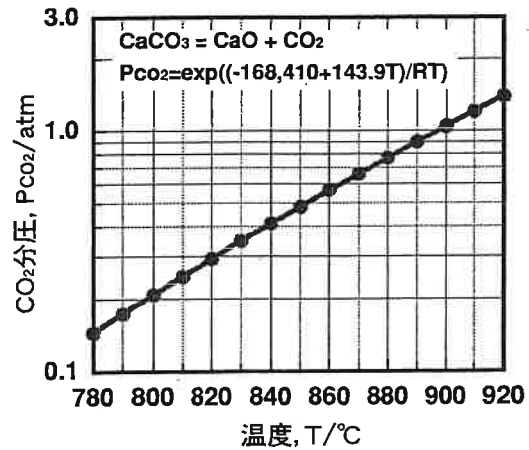


図2 CaCO<sub>3</sub>の熱分解反応における平衡状態の温度とCO<sub>2</sub>分圧との関係

CaCO<sub>3</sub>が、下ではCaOとCO<sub>2</sub>が安定であることを表している。例えば、熱処理炉を用いてホタテ貝殻を熱分解しようとする場合、炉内のCO<sub>2</sub>分圧を0.2atm以下に保つことができれば800°C以上の温度で酸化カルシウム (CaO) の生成が可能となる。しかし、このCO<sub>2</sub>分圧を保つことが困難となり、CO<sub>2</sub>分圧が1.0atm以上になると仮定すると、CaOの生成には900°C以上の温度が必要とされる。ただし、図2は(1)式に示す反応の方向性のみを示しており、反応速度については何ら意味を持っていないことに注意が必要である。

ホタテ貝殻の粉碎粉を用いた熱分析 (DTA, TG) 測定結果を図3に示す。700°C付近に大きな吸熱ピークが見られるが、この反応はCaCO<sub>3</sub>の熱分解反応であり、分解の開始温度は約600°C、終了温度は780°Cであることを示している。この反応に伴って約43%の重量減少が見られ、(1)式

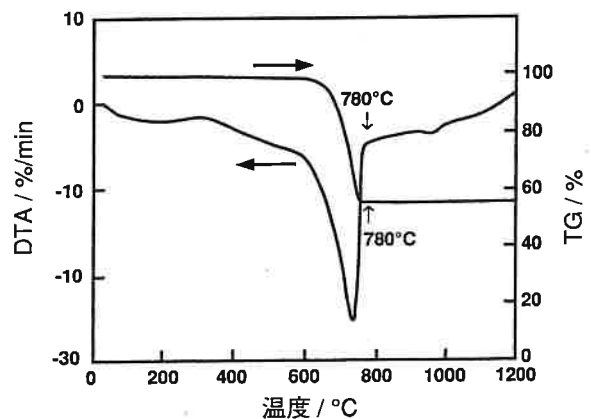


図3 ホタテ貝殻の熱分析測定結果

から計算される  $\text{CO}_2$  の解離による重量減少 (44%) と良い一致を示す。この熱分析測定に用いたサンプル量は約10mgであり、この様な少量であれば炉内の  $\text{CO}_2$  分圧を0.2atm以下に保つことが可能となり、 $\text{CaCO}_3$  の熱分解反応は約800°Cで起こる。

つぎに、ホタテ貝殻をアルミナ製のルツボに入れる程度に荒く砕き、ルツボに入れてふたをし、密閉型の電気炉を用いて800°Cから900°Cで熱処理を行った。熱処理後のサンプルの粉末X線回折測定結果を図4に示す。ここで、○は  $\text{CaCO}_3$  の回折ピーク、●は  $\text{CaO}$  の回折ピークを示している。この結果から、熱分析測定よりもサンプル量が多くなると800°Cでは未反応の  $\text{CaCO}_3$  が残ってしまい、完全な熱分解反応には900°C以上の温度が必要であることが分かる。電気炉を用いた  $\text{CaCO}_3$  の分解温度が熱分析装置内の  $\text{CaCO}_3$  の分解温度よりも約100°Cも高くなった原因は、サンプル量の増加による温度の不均一性だけとは考えにくく、サンプル量の増加による  $\text{CO}_2$  分圧の増加も一つの原因と考えられる。

ここで、ホタテ貝殻の熱分解によって生成する  $\text{CO}_2$  の体積を見積もる。理想気体の状態方程式を以下に示す。

$$PV = nRT \dots\dots\dots (6)$$

ここで、Pは圧力、Vは気体の体積、nは気体のモル数、Rはモル気体定数、Tは温度である。P = 1 atm, n = 1 mol, R = 8.314J/mol・K, T = 1073K (800°C) を代入すると、V = 0.088m<sup>3</sup>となる。 $\text{CaCO}_3$  の分子量は100 g/molであるから、

約1.14kg (11.4mol) の  $\text{CaCO}_3$  を熱分解すると約1 m<sup>3</sup> (11.4mol) の  $\text{CO}_2$  が生成する。このことは、工場などでホタテ貝殻を大量に熱分解すると炉内は直ちに  $\text{CO}_2$  で満たされてしまうことを示唆している。従って、炉内の圧力は1 atm以上にはならないと仮定しても、 $\text{CO}_2$  分圧が1 atmの場合には  $\text{CaCO}_3$  の熱分解温度は図2より約900°Cに達する。さらに、サンプル温度の不均一性や反応時間等を考慮すると、これまでの報告 (1100~1200°C)<sup>9)</sup> と同様にホタテ貝殻の熱分解には1000°C以上の温度が必要と考えられる。

参考文献

- 1) 北海道環境審議会：「ごみゼロ・プログラム北海道」に基づくリサイクルシステム及び適正処理システムの形成について、(平成12年9月18日)
- 2) 小山信次, 笹谷広治, 奥田慎一, 福原長寿, 小比類巻孝幸：八戸工業大学食品光学研究所紀要, 第12巻 (2001), p.1~14
- 3) 小山信次, 奥田慎一, 笹谷広治：未来材料, 第2巻 (2002), p.43~51
- 4) 横澤幸仁, 古川寿伯：平成8年度青森県工業試験場報告, (1997), p.77~79
- 5) 横澤幸仁, 古川寿伯：平成9年度青森県工業試験場報告, (1998), p.119~120
- 6) 横澤幸仁, 古川寿伯：平成9年度青森県工業試験場報告, (1998), p.121~123
- 7) 山口喬著：入門熱力学 (培風館), (1981)
- 8) 向井楠宏著：化学熱力学の使い方 (共立出版), (1992)
- 9) 藤原充浩：第8回北電技術フォーラム, (1992), p.31~39

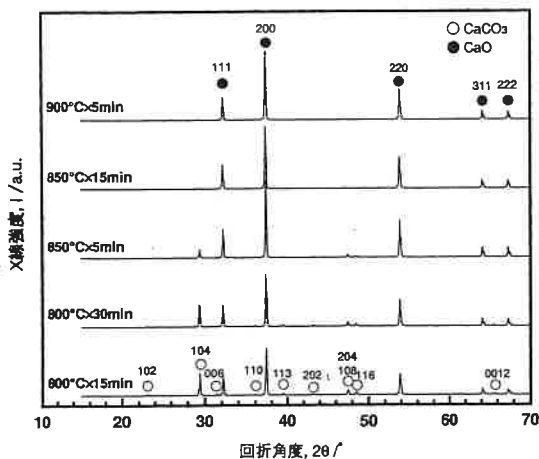


図4 熱処理したホタテ貝殻のX線回折測定結果