

カキ殻タイルへの耐水性の付与と遮熱性向上

2年3組 佐竹 陸真 2年3組 前田 喬祐
2年4組 岩本 拓哉 2年4組 細田 佑樹
指導者 高橋 寛

1 課題設定の理由

昨年度、私たちは地域の廃棄物であるカキ殻を材料にしたタイル状成型体に遮熱性があることを見出し、カキ殻の有効利用方法の一つとして提案した⁽¹⁾。今年度は、昨年度の研究を踏まえて実使用における課題である耐水性について評価したいと考えた。

また、昨年度の結果より密度と遮熱性に関係があると考えられたことから、密度をコントロールする手法について検討しようと考えていた。しかし、その際の予備実験でカキ殻粉末とクエン酸を混合した際、薬品の炭酸カルシウムを用いた場合とは異なる反応が起こったことから、その原因を究明することとした。私たちは、カキ殻を主成分である炭酸カルシウムとして利用することで、二酸化炭素を排出せず、廃棄物を有効利用できると考えていたため、焼却後のカキ殻粉末が炭酸カルシウムではない場合、研究の進め方を変える必要があると考えたからである。

2 仮説

- (1) タイルにニス塗りをすることで耐水性を付与することができる。
- (2) 800°C10hの焼成で、カキ殻粉末は炭酸カルシウムではなく、酸化カルシウムに変化してしまっている。

3 実験の方法

(1) カキ殻の粉末化と成型

基本的な手順として昨年度と同様に、以下の手法によりカキ殻をタイル状に成型した。

- ① カキ殻を 800°Cで 10 時間焼成する。
- ② 焼成して得られた白色粉末を PVA（洗濯のり）と 1 : 1 で混合して、タイル状に固める。

(2) 耐水性の評価

ヘラを用いて、ニスを 1、2、4 回ずつ成型体全体に塗布した。ニスを塗布していない成型体を比較材料として、次の評価を行った。

① pH の変化

50ml の純水を入れたビーカーに試料を入れ、1 週間後の pH の値を、pH メーター（HANNA 製 Champ）を用いて評価した。

② 長期的な変化の評価（降雨を模した評価）

降雨に模した状況を作るために、穴をあけた容器にホースを差し込み固定させた。ホースにピンチコックを取り付け、毎秒 1 滴ずつ水が出るように調整した。図 1 に示すように、水滴をそれぞれの試料に落とし続け、1 か月後の様子を観察した。

(3) カキ殻の成分の確認

私たちの成型したタイルの密度を変更するため、成型時に様々な薬品を混合して予備実験を行った。その結果、クエン酸



図 1 降雨を模した実験

との混合において、薬品の炭酸カルシウムでは気泡が発生するのに対し、カキ殻粉末では気泡が発生せず、発熱現象が起こった(表1)。この結果より、800℃で10h焼成したカキ殻粉末は、本当に炭酸カルシウムが主成分であるのかという疑問が現れた。

表1 クエン酸混合時の反応の違い

	炭酸カルシウム (薬品)	カキ殻粉末 (800℃10h)
気泡	○	×
発熱	×	○

よって、以下の方法によりカキ殻の成分を調べることにした。

(ア) pHの測定

pHメーター (HANNA 製 Champ) を使用したが、校正が不十分であり、値の正確性に疑いがあったため pH試験紙を併用して評価した。

(イ) 焼成時の質量変化

電気炉 (YAMATO 製 FO300) を用いて、600℃~800℃の各温度に条件を変更して焼成し、焼成前後の質量変化を評価した。ただし、焼成時に容器からカキ殻の一部が飛散しており、正確な評価ではないと考えられる。

(ウ) 粉末X線回折

岡山大学の無機機能材料化学研究室に依頼し、焼成後の物質について粉末X線回折法により評価した。

(4) カキ殻から得た炭酸カルシウムのままで白色のタイル作成

(3)の(イ)において、温度を変えて焼成すると650℃より低い温度では灰色の粉末となってしまう、私たちの求める白色ではなくなっていた。これは、カキ殻に含まれるタンパク質が十分に加熱除去されていなかったからだと考えている。

本校の坂井らによるアコヤ貝についての先行文献(2017)によると、5%水酸化ナトリウム水溶液に浸すとアコヤ貝の稜柱層が除去できると記述されていた⁽²⁾。ここで、新たな仮説として次のことを考え、実験を行うことにした。

- ・水酸化ナトリウム水溶液で処理すると余分なタンパク質が除去され、650℃などのタンパク質が残り、灰色であった低温でも白色の粉末を得ることができる

4 結果と考察

(1) 耐水性の評価

① pHの評価

1週間後の pH は、どの試料も 11 を示した。したがって、ニス塗布による効果はほとんど見られなかった。塗布回数を増やしても、塗布方法を変えてもほとんど変わらなかった。

② 長期的な変化の評価 (降雨を模した評価)

図2に示したように、1か月後の試料を確認すると、ニス塗布の有無による外観や表面の汚れにはほとんど差が見られなかった。ただし、図3のように、ニスを塗布していない試料の下部にのみ、白い析出物があった。これは鍾乳洞のように、流水に溶けたカルシウム



図2 耐水性試験後の試料 (右からニス塗布 0,1,2,4回)



図3 降雨実験後のニス未塗布下部にできた析出物

成分が析出したのではないかと考えている。ニス塗布したタイルの下には析出物がなかったため、ニスによる防水効果がわずかにあった可能性がある。

(2) カキ殻の成分の確認

(ア) pHの測定

カキ殻粉末と試薬の炭酸カルシウムを水 100 mL に 0.5 g ずつ混合した際の pH を表 2 に示す。

この結果を踏まえると、カキ殻粉末は一部もしくは多くが水酸化カルシウムまたは酸化カルシウムに変化してしまっていると考えられた。

表 2 pH 測定結果

	炭酸カルシウム (薬品)	カキ殻粉末 (800°C 10 h)	水酸化カルシウム (薬品)
pH	8	11	13

※pH メーターの校正が不十分であり、値は正確ではない。

(イ) 焼成時の質量変化

図 4 に示したのは温度を変えてカキ殻を加熱した時の質量減少率を表したグラフである。650～700°C を境に質量減少率が大きく変わっていた。

カキ殻の主成分は炭酸カルシウムであり、昨年度焼成温度の設定時に参考にした文献(二宮ら、2017)による⁽³⁾と、炭酸カルシウムは 825°C で酸化カルシウムに変化すると記述されており、別の文献によると 900°C 以上で酸化カルシウムに変化する⁽⁴⁾と記述されている。また、酸化カルシウムは大気中の水分を吸収して水酸化カルシウムに変化する。

炭酸カルシウムの熱分解反応は下の化学反応式で表すことができる。



炭酸カルシウム CaCO_3 、酸化カルシウム CaO 、二酸化炭素 CO_2 の式量・分子量はそれぞれ 100、56、44 であるため、炭酸カルシウムが完全に分解されると質量は 44% 減少すると考えられる。したがって、700°C、800°C における質量減少率はカキ殻に含まれる炭酸カルシウムから二酸化炭素が抜けて酸化カルシウムに変わっていると考えると妥当な値である。また、700、800°C において質量が 44% 以上減少している理由は、以下の 2 つを考えている。1 つ目は、カキ殻に含まれるタンパク質が加熱により除去されたこと、2 つ目は加熱時に電気炉内でカキ殻が飛散しており、正確な質量が量れなかったことである。600、650°C における質量減も同じ理由を考えている。

(ウ) 粉末 X 線回折による評価

右の図 5 は 650°C と 800°C で焼成した粉末を粉末 X 線回折法により評価した結果である。グラフの○印が付いている部分が炭酸カルシウムを表しており、▼印が付いている部分が水酸化カルシウムを表している。水酸化カルシウムは、炭酸カルシウムの分解により生成した酸化カルシウムが、大気中の水

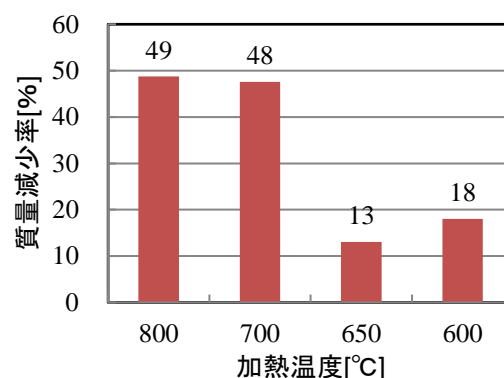


図 4 加熱温度と質量の関係

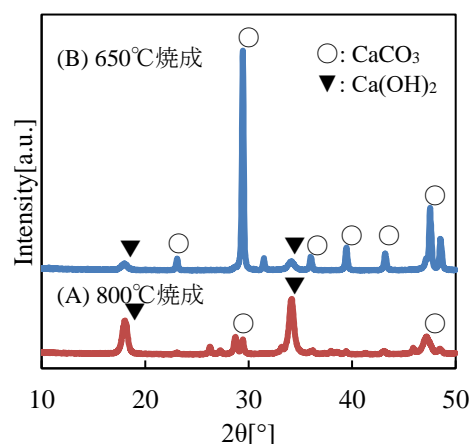


図 5 焼成生成物の粉末 X 線回折結果

分を吸収してできたものと考えられる。

この測定では、ピークが大きいほど含有率が高いということがわかるため、800℃では、カキ殻に含まれる炭酸カルシウムのほとんどが水酸化カルシウムに変化していると考えられることができる。それに対して 650℃では、ごく一部だけが水酸化カルシウムに変化していると考えられることができる。

(ア)～(ウ)をまとめると、私たちの仮説の通り、昨年度の条件である 800℃で焼成して得られたカキ殻粉末は炭酸カルシウムではなく、酸化カルシウム（水酸化カルシウム）に変化していることが明らかになった。

以上のことから、私たちの考えるタイルを作るためには、650℃で焼成することが最もふさわしいと考えた。ただし、650℃では、カキ殻は灰色の粉末となっており、私たちの求める白色粉末ではないという課題がある。

(3) カキ殻から得た炭酸カルシウムのままで白色のタイル作成

先行文献を参考に 5%水酸化ナトリウム水溶液を準備した。この溶液にカキ殻を入れ、2週間放置してから 650℃で焼成すると、白色の粉末を得ることができた。したがって、水酸化ナトリウムでの処理を行うことで、650℃でのタイル作成が可能である。

図6に NaOH 処理後の 650℃焼成粉末から実際に作成したタイルを示す。このタイルについて、昨年度の論文における遮熱性評価方法である 100W の電球を用いた光照射時の裏面温度の変化を測定したところ、温度変化はみられなかった。タイルの遮熱性が非常に高い可能性もあるが、評価を一度しか実施できていないため測定方法のミスという可能性もある。したがって、評価を複数回進め、検証していく予定である。



図6 処理後焼成粉末から作成したタイル

5 まとめと今後の課題

カキ殻タイルにニス塗布することによって耐水性の付与を試みたが、少し効果はあるものの、あまり期待できない結果となった。また、カキ殻の炭酸カルシウムは 650℃から 700℃の間で分解されることが分かった。今後の課題としては2つある。一つ目は防水性を付与する方法の改善であり、二つ目は 650℃で焼成した粉末から作ったタイルの詳細な評価である。

謝辞

今回の研究を進めるにあたり粉末 X線回折法による生成物の分析にご協力いただいた岡山大学環境理工学部の特命教授三宅通博様、教授亀島欣一様、准教授西本俊介様、研究室の方々にご場を借りて心より感謝申し上げます。

参考文献

- (1) 佐竹陸真、細田佑樹、前田喬祐、脇本晃太郎(2017)「牡蠣殻を利用した遮熱タイルの評価」『平成 29 年度宇和島東高等学校 SSH 生徒課題研究論文集』 p35
- (2) 坂井理子、酒井空、行定菜生、櫻田侑生(2017)「アコヤ貝による海水の富栄養化の防止」『平成 29 年度宇和島東高等学校 SSH 生徒課題研究論文集』 p39
- (3) 石山春菜、二宮紗弥、東野乃(2017)「アコヤ貝による海水の富栄養化の防止」『平成 29 年度宇和島東高等学校 SSH 生徒課題研究論文集』 p83
- (4) 卜部吉庸、『化学の新研究』 p424、三省堂