

(第16回) 2020年度・研究助成報告

研究題名	転動造粒法による産業廃棄物を利用したコアシェル型融雪剤の開発
研究期間	2020年4月1日～2021年3月31日
研究機関・所属 研究者名	北見工業大学 工学部 大野 智也

1. 2020年度研究成果の概要

嵩密度の異なるホタテ貝殻粉末とカーボンブラック粒子を転動造粒する事で、圃場散布用の融雪剤を想定した造粒体を作製した。この時、転動造粒時のプロセスパラメーターを制御する事で、嵩密度が小さいカーボンブラック粒子が造粒体のシェル部分に偏析するコアシェル構造の造粒体を作製する事に成功した。すなわち少量のカーボンブラック添加で融雪効果の発現が期待できる、比較的黒色の造粒体を作製する事が可能となった。また作製した融雪剤を雪面に対して散布したところ、構造の違いによる融雪効果の違いは僅かであった。これは散布後に融雪剤が崩壊し、粒内部のカーボンブラックも効果的に融雪効果を発揮した事が要因と考えられる。今回の融雪剤では通常よりも1週間融雪時期を早める事が出来、これは圃場散布に対して非常に効果的な融雪効果が発揮したと結論づけた。

2. 助成期間内での研究成果の概要

はじめに

現在、北海道道東地区では年間約8万トンのホタテ貝殻が廃棄され、この有効利用が求められていることから、農業用資材としての利用が期待されている。我々の研究グループではこれまでに、ホタテの貝殻をローラーミルにより粉碎し、流動性と付着性を制御するために分級処理を行った原料粉末を転動造粒することで、農業用機器で散布しやすい粒状の土壌改良剤を開発した。そして、ここで開発した貝殻粉末を用いた粒状の土壌改良剤は、有機農法にも利用可能な土壌改良剤として注目されている。

しかしこれらの土壌改良剤は、冬季の需要が見込めないため、更なる資源化を検討した結果、貝殻粉末を用いた圃場散布用の融雪剤の開発を着想した。ここで融雪剤を作製する場合、ホタテ貝殻粉末は白色であるため、太陽光を集光させるべく造粒体表面を黒色化させる必要がある。そこで黒色かつ比較的安価なカーボンブラック(CB)との複合化を検討した。しかし圃場散布用のため酸度

矯正効果も付与するためには、より少量の CB 添加量で造粒体を黒色化することが必要であり、CB が粒子表面に偏析したコアシェル構造の造粒体が望ましい。

ここで、ホタテ貝殻粉末 (0.822g/cm^3) と CB(0.348 g/cm^3)の嵩密度には大きな違いがあり、転動造粒時にこのような材料を複合化させる場合、コアシェル構造になりやすい事が知られている。しかしホタテ貝殻粉末は Fig.1 に示すように、不定形かつ粒度分布も広い事から、分級操作により流動性と付着性の制御を行っているが、分級後でも CB と比較して粒度分布は広く、形状は不定形で

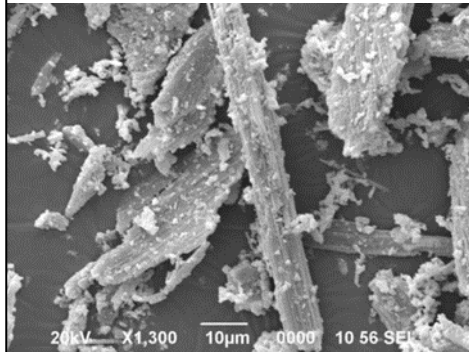


Fig.1 ホタテ貝殻粉末の SEM 画像

ある。そのため CB との複合化を効率的に実施するためには、転動造粒時のプロセスパラメーターの最適化が不可欠である。そこで本研究では、これらの原料粉末を用いた複合化を実施する際、コアシェル構造となる条件を実験的に検討した。また得られた造粒体の黒色からの色差、微構造、粒子強度についても調査し、ホタテ貝殻粉末と CB の複合化により、圃場散布用の融雪剤が作製可能であるかについて調査した。

実験方法

これまでの基礎研究の結果より、100 メッシュで分級処理する事で、ホタテ貝殻粉末を転動造粒により造粒することが可能であることを確認している[1]。そこで本研究では、この分級処理したホタテ貝殻粉末と CB 粒子を用い、目的としたコアシェル構造の粒子を作製した。本研究では転動造粒を直径 30 cm のパン型造粒機により実施し回転数を変化させ、造粒条件による造粒体の微構造への影響を調査した。またパンの設置角度及び造粒温度は、これまでの基礎研究の結果から 60° 及び 70°C で固定し、バインダーとして日本製糖株式会社美幌製糖所で発生した、ビート由来の製糖副産液を用いて、粉末 126.0g に対して 30mL(固体成分量 9.8 wt.%)を噴霧することで造粒を実施した。得られた造粒体は 150°C で 2 時間の乾燥処理により水分を除去し、目的とする融雪剤を作製した。得られた造粒体の黒色からの色差を色差計 (オプトサイレンス CR-200) により評価し、微構造を走査型電子顕微鏡 (JEOL Carry Scope JCM-5700) 、造粒体の強度をフォースゲージ (nidec FGP-0.5) を用いた圧壊試験によりそれぞれ評価した。

結果と考察

Fig.2 に CB 添加による造粒体の強度への影響を示す。CB 添加量 0 wt.%及び 2 wt.%の粒子の圧壊強度の粒径依存性を調査したところ、CB 添加による強度の変化は確認出来なかった。即ち融雪剤を想定した CB との複合化において、造粒体

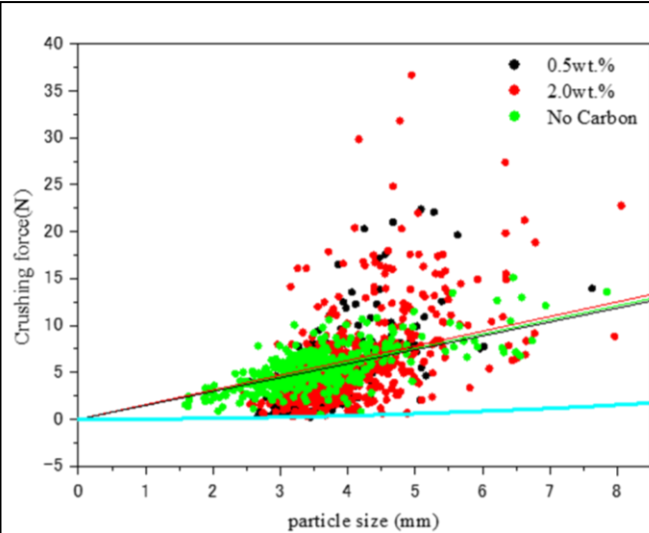


Fig.2 CB 添加による造粒体の強度への影響

修正 Rumpf 式により、それぞれの粒子に印加されると考えられる力（例えば粒径 3 mm では、0.428 N）を閾値（Fig.2 における青線）として、堆積保管に対応可能な粒子強度を有するか圧壊試験を実施したところ、本研究で作製したほぼ全ての造粒体が、この閾値を超える粒子強度を有する事についても確認した。

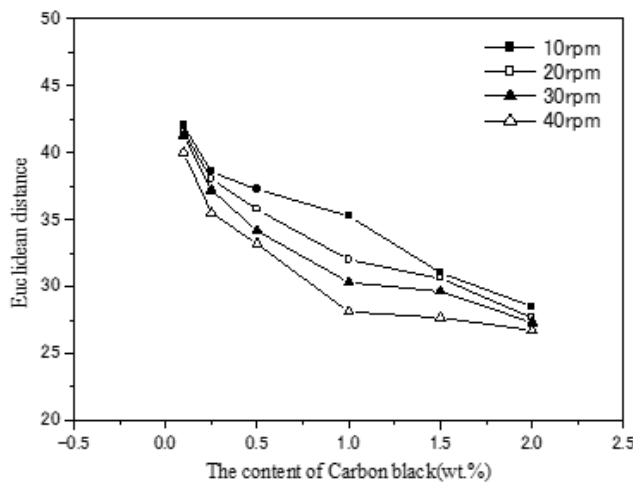


Fig.3 回転数ごとの CB 添加量による造粒体の色差への影響

造となる事で、黒色の CB 粒子が粒子表面に偏析し、得られた造粒体の色が、同じ CB 添加率であっても黒色に近づくと考えられる。またこれらの結果から、回転数が高い条件で造粒するほど、嵩密度が小さい CB が粒子表面に偏析しやすくなり、コアシェル構造になりやすいと結論づけた。さらに CB 添加量が 1.5wt.% 以上になると、全ての条件で造粒体内部まで均一に CB 粒子が存在し、造粒時のパン回転数による色差の違いが見られなくなった。すなわち CB 粒子を添加すると、回転数に応じてコアシェル構造を採るようになり、この構造の違いによって

の強度は変化しない事を確認した。ここで、作製した融雪剤は、床面積 1.8 m²の木製パレットに約 2 t 分堆積し、この木製パレットを 4 段積み重ねて堆積保管する事が想定される。すなわち、木製パレットの重量も含めて 1.8 m²あたり約 8.5 t (4720 kg/m²) の荷重が想定される。そこで本研究では、1.8 m²辺り 10 t の荷重を想定 (54.5 k Pa) した。また、造粒体により形成する粒子層を充填率 45 %、接触点 8 点と想定し、

次に造粒時のパン回転数及び CB 添加量の違いによる、得られた造粒体の黒色からの色差への影響を、造粒時の回転数毎に Fig.3 に示す。黒色からの色差は、粒子の L,a,b を色差計により測定し、黒色(L=0, a=-0.79, b=13.24)からの距離と定義した。また Table.1 に、得られた造粒体中のコアシェル構造の粒子の割合を示す。Fig.3 及び Table.1 より、コアシェル構造となる粒子が多い程、黒色からの色差が小さい（表面が黒色に近い）ことを確認した。すなわち、コアシェル構造

Table1 造粒体中のコアシェル構造の割合 (%)

rpm \ wt. %	0.1	0.25	0.5	1.0	1.5	2.0
10	88	78	60	34	22	16
20	90	80	66	46	24	18
30	90	84	72	54	28	22
40	94	92	82	68	34	24

表面の黒色からの色差が低下するが、ある割合を超えて CB を添加すると、コアシェル構造の割合が減り、表面色も一定となったと結論づけた。これらの結果から、コアシェル構造を採らない場合、CB 添加量が 2.0 wt.%程度で達成される表面の黒色化が、造粒体表面部分のみに CB を偏析させることで、CB 添加率 1.0 wt.%程度でも粒子表面が同様の色になる事を確認出来た。

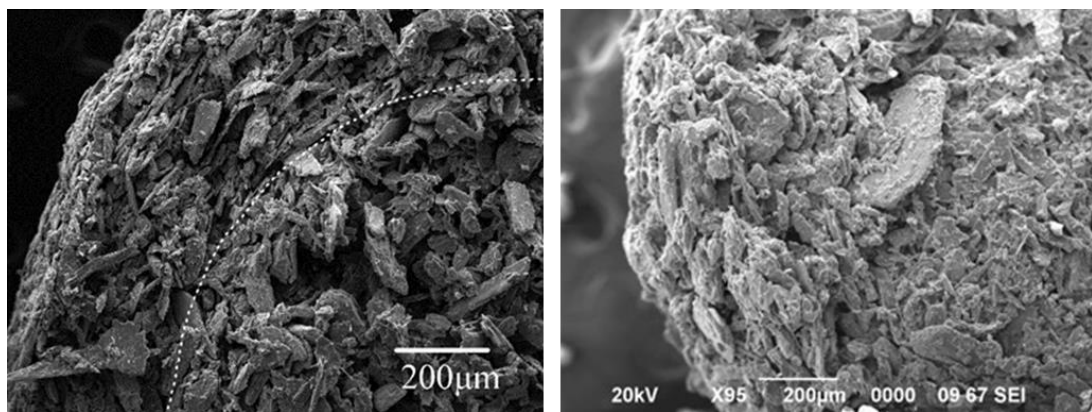


Fig.4 作製した造粒体の断面 SEM 観察結果。(左)コアシェル構造、(右)内部まで CB が複合化した造粒体

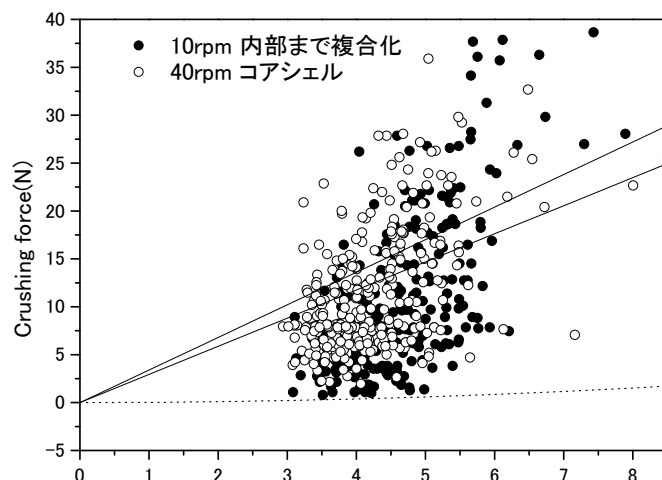


Fig.5 構造の違いによる圧壊強度への影響

Fig.4 に得られたコアシェル構造の造粒体と、内部まで CB 粒子が充填した造粒体の断面 SEM 観察像を示す。Fig.4 より、コアシェル構造の造粒体では、粒子最表面付近に緻密な層が形成されており、貝殻粉末と比較して粒径が小さい CB 粒子が選択的に偏析している事が確認できる。しかしコア部分は、表面領域と比較して疎な構造となっており、貝殻粉末が選択的に偏析していた。これに

対して内部まで CB 粒子が複合化した造粒体では、このような表面領域とコア領域における構造の違いは明確に確認出来ず、CB が内部まで複合化している事から、全体的に比較的密な構造となっていた。

この構造の違いによる造粒体の圧壊強度への影響を Fig. 5 に示す。Fig. 5 より、構造の違いによる圧壊強度への影響は僅かに存在し、コアシェル構造を採る事で若干粒子強度が低下する事を確認した。これはコアシェル構造の場合、内部に CB が充填されていない事から、貝殻粉末同士の粒子間隙が広くなり、これにより粒全体の強度が低下したと考えられる。しかし CB が充填されていない場合でも、バインダーとなる製糖副産液は貝殻粉末同士の結合に対して有効に働いており、そのため粒全体の強度の大幅な低下に繋がらなかったと考えられる。またコアシェル構造を有する造粒体の場合でも、前述した修正 Rumpf 式により求めた閾値を、ほぼ全ての造粒体が超えており、堆積時の圧壊は避けられると結論づけた。この事から本研究で作製した融雪剤を想定した造粒体は、実際の使用に十分耐えられると考えられる。

最後に作製した融雪剤を 5m × 5m の雪面に対して 250 g 散布し、その融雪効果の実証試験を行った。融雪試験に適用した融雪剤は下記の通りであり、本研究で作製した物以外にも、産業廃棄物であるフライアッシュを複合化させた融雪剤についても比較のため散布した。

- | | |
|---------------------------------------|------|
| 1. フライアッシュのみの造粒体 | : 左端 |
| 2. 貝殻粉末+フライアッシュ添加量 10 wt. % | : 中左 |
| 3. 貝殻粉末+カーボンブラック添加量 1 wt. % (コアシェル型) | : 中右 |
| 4. 貝殻粉末+カーボンブラック添加量 1 wt. % (内部まで複合化) | : 右端 |

得られた経時変化の代表的な結果を以下に示す。本試験は 2021 年 3 月 9 日に融雪剤を散布し、それ以降の融雪効果を定点からの撮影及び部分的にドローンによる空撮により評価している。それぞれの融雪剤の散布場所は上述したとおりである。また、それぞれの散布箇所の土壌には、予めブルーシートを設置しており、土壌の色を統一して実施している。



散布日 (3/9) の定点観測



3/15 の定点観測

3/11 に僅かに降雪があったため、融雪剤の上に新雪が体積したが、融雪剤の色が完全に覆われる量の積雪ではなかったため、引き続き条件を変更せずに融雪効果の試験を継続した。また 3/15 の時点で、フライアッシュ単独の融雪剤を使用した

領域において、ブルーシートが露出し始めていることを確認した。これに対してコアシェル型融雪剤についても、部分的にブルーシートが露出しており、表面色が黒からの色差の小さい物において局所的に融雪効果が大きいことを確認した。しかし融雪効果にムラがあり、全体的には内部までCBが複合化した融雪剤とコアシェル型には大きな違いがなく、ほぼ同程度の融雪効果を示していると考えられる。これは散布後、融雪剤が雪の水分により崩壊していくため、崩壊後に内部に存在していたCBが融雪効果を発揮したため、結果的にコアシェル型と内部までCBが複合化した物の間で、大きな差が生じなかったと考えられる。またコアシェル型融雪剤は、部分的に表面色のムラが生じているため、この色ムラにより融雪効果が大きく発揮した箇所が局所的に発生したと考えられる。



3/20 の定点観測



3/26 の定点観測

この現象は3/20の定点観測結果にも表れている。しかし3/20の観測ではコアシェル型融雪剤を使用した領域において、より広い領域の土壌が暴露していることから、若干コアシェル型融雪剤の融雪効果が優れていると思われる。また3/26の定点観測結果より、融雪剤散布をしていない箇所の土壌が3/26頃に暴露し始めていることから、本研究で調製した融雪剤を使用した場合、約1週間早く土壌の露出が早まる事を確認した。

まとめ

本研究ではCBと貝殻粉末を複合化し、転動造粒時のプロセスパラメーターの制御により、嵩密度が低いCBを選択的に造粒体表面領域に偏析させたコアシェル型粒子の作製を実施した。その結果、パン回転数及びCB添加量の制御により、目的とするコアシェル型粒子の調製に成功した。調製したコアシェル型造粒体は、通常の構造を持つ造粒体と粒子強度は変わらず、より少ないCB添加量で融雪効果が期待できる表面の黒色化を達成した。しかし作製した造粒体を実際に融雪剤として散布試験を実施したところ、通常構造の物と比べて若干の融雪効果の向上が認められたが、大幅な性能向上は確認出来なかった。これは散布後、雪により造粒体が崩壊し、内部のCBも効果的に融雪に使用された事が原因と考えられる。本研究で開発した融雪剤では、通常よりも約1週間融雪時期を早める事が可能であり、これは圃場散布を想定した場合、非常に効果的な融雪剤であると結論付けた。

3. 研究発表

【学会発表】

(1) 山田 篤弥, 宇都 正幸, 米山 茂樹, 大野 智也 “転動造粒法によるホタテ貝殻粉末とカーボンブラックを用いたコアシェル型粒子の調製” 粉体工学会 2020 年度秋季研究発表会, 東京, 2020 年 11 月 17 日

(2) 山田 篤弥, 米山 茂樹, 大野 智也 “貝殻粉末とカーボンブラック粉末を用いたコアシェル型融雪剤粒子の作製” 日本セラミックス協会東北北海道支部 2020 年度北海道地区セミナー, オンライン, 2020 年 11 月 27 日

【受賞】

(1) 山田 篤弥 “貝殻粉末とカーボンブラック粉末を用いたコアシェル型融雪剤粒子の作製” 2020 年度北海道地区セミナー, 優秀発表賞 2020 年 11 月 27 日

(2) 大野智也 “貝殻粉末の造粒技術による循環型農業の確立” 北海道科学技術奨励賞 2021 年 2 月 24 日