



# 無焼成牡蠣殻スマートタイルのCO<sub>2</sub>吸収による構造変化

児玉 謙司<sup>1</sup>, 内藤 志乃<sup>1</sup>, 山口 慶子<sup>2</sup>, 山口 恵<sup>2</sup>, 中村 創一<sup>3</sup>, 森澤 諭<sup>3</sup>

1 鳥羽商船高等専門学校, 2 ケアシエル株式会社, 3 三重県工業研究所

キーワード：アップサイクル, カーボンネガティブ, サーキュラーエコノミー, 海洋資源

## 1. 測定実施日

2024年8月8日 BL8S1 (1シフト)  
2024年8月27日 BL8S1 (1シフト)  
2024年10月22日 BL6N1 (1シフト)  
2024年11月7日 BL6N1 (1シフト)

## 2. 概要

我々は産学官連携により牡蠣殻由来スマートタイルの試作開発に取り組んでいる。このタイルは、無焼成プロセスであるため製造時のCO<sub>2</sub>排出はゼロであることに加え、製造過程における化学反応でCO<sub>2</sub>を吸収する「カーボンマイナス」であることが特長である。牡蠣殻タイルは、原料粉末である牡蠣殻粉末と海水由来の水酸化マグネシウムをタイル形状にプレス成形し、水を添加し、CO<sub>2</sub>雰囲気下に置く。原料粉末のイオンが粉末粒子の隙間において化合物を形成する過程でCO<sub>2</sub>を吸収し、この化合物が粉末粒子に対して接着剤の働きをすると考えられた。本研究課題は、この化合物の発生をXRDとXAFSから評価することを狙いとした。また研究室におけるタイルの強度試験と総合し、マイクロ・マクロ両スケールからタイル製造における水添加量、CO<sub>2</sub>暴露の最適条件を導くことを目指した。BL8S1におけるXRD測定から、CO<sub>2</sub>吸収により炭酸マグネシウム三水和物が生成されることが確認された。またBL6N1におけるCa K吸収端XAFS測定からカルシウム原子周囲の化学構造変化は確認できなかった。これらの結果から、牡蠣殻タイルの製造過程において、原料粉末に含まれるマグネシウム成分が周囲の環境に存在する水および二酸化炭素CO<sub>2</sub>と反応し、その結果として炭酸マグネシウム三水和物が新たに生成されたと結論した。

## 3. 背景と研究目的

三重県鳥羽市は牡蠣養殖が盛んである。令和元年の生産量は3,949 tにもおよび<sup>1)</sup>生産過程で出る大量の牡蠣殻の有効活用が望まれていた。令和3年には、高水温等の影響と見られる大量へい死が継続発生しており、生産量は約1,900 tまで減少している。つまり水揚げされた半分程の実入りのない牡蠣が販売される事なくそのまま廃棄されている現状があり、その有効活用は喫緊の課題であった。

大量生産・大量消費の時代から、持続可能なモノづくりの時代へとシフトする中、SDGs達成のための手段としてアップサイクルが注目されている。アップサイクルは、本来は捨てられるものに新たな価値を与えて再生することで、「創造的再利用」とも呼ばれている<sup>2)</sup>。我々は、廃棄される鳥羽市の牡蠣殻のアップサイクルとカーボンネガティブの実現を同時に達成することを目的として、牡蠣殻粉末(CaCO<sub>3</sub>)と海水由来の水酸化マグネシウム(Mg(OH)<sub>2</sub>)を主原料とし、大気中の二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)を化学反応によって固定化するタイルの開発に取り組んでいる。これまでにJIS規格で規定されたタイル強度をクリアしているが、製品化のためには、より効率的なタイル製造条件の実現が必要でありCO<sub>2</sub>吸収固化メカニズムについて明らかにする必要がある。

そこで我々は、CO<sub>2</sub>吸収前後のタイルの化学構造変化を明らかにすることを目的として、放射光X線を用いたXRDおよびXAFSを実施した。

#### 4. 実験内容

Fig.1 に実験に用いた牡蠣殻タイルの一例を示す。タイルは牡蠣殻粉末 ( $\text{CaCO}_3$ ) と水酸化マグネシウム ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) を主原料とし、金型で圧縮成形した後に水を与えて  $\text{CO}_2$  雰囲気中で固化させ製造した。複数の異なる条件で製造したタイルを準備し、BL8S1 において XRD 測定を実施した。使用した光エネルギーは 22.7keV である。また、BL6N1 において、電子収量法による XAFS 測定を実施した。使用した光エネルギーは Ca K 吸収端近傍 (4038 eV) である。



Fig.1 牡蠣殻タイル

#### 5. 結果および考察

XRD 測定結果を Fig.2 に示す。図中タイルサンプル 1 は原料粉末の混合物であり、 $\text{CO}_2$  吸収現象は生じていない。タイルサンプル 2 および 3 は混合物に水を加え、それぞれ  $\text{CO}_2$  雰囲気中に 1 週間、2 週間暴露し、 $\text{CO}_2$  を吸収させた。タイルサンプル 3 にのみ、8 度付近に回折線が確認された。解析から炭酸マグネシウム三水和物 ( $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) に由来することが示唆された。

XAFS 測定結果を Fig.3 に示す。サンプル A は水酸化マグネシウム粉末、サンプル B は牡蠣殻粉末、サンプル O、P はそれらの混合物に水を加え、それぞれ  $\text{CO}_2$  雰囲気中に 1 週間、2 週間暴露し、 $\text{CO}_2$  吸収させた。サンプル A は水酸化マグネシウム粉末であるが、Ca K 吸収端において吸収が確認された。これは海水から生成された水酸化マグネシウム粉末には、微量の Ca 成分が含まれていることを意味している。またサンプル B、O、P のスペクトルを比較した場合、その形状に有意な差が認められない。つまり  $\text{CO}_2$  吸収時に Ca 周りの化学構造に変化が認められないことが示唆された。

これらの測定結果から総合して、タイルの  $\text{CO}_2$  吸収現象は以下の反応によって記述されると考える。



牡蠣殻タイルの水和物形成による固化現象は、セメントの硬化現象と類似していると考えられる<sup>(3)</sup>。水の添加と共にマグネシウムイオンが現れ、炭酸マグネシウム水和物という結晶を生成する。炭酸マグネシウム水和物が時間の経過とともに牡蠣殻タイルの粒子間の空隙を充填し、硬化する。牡蠣殻タイルは、この炭酸マグネシウムの硬化体が牡蠣殻やその他、物質を接着させることで強いタイルになると考えられる。

#### 6. 今後の課題

今回の XRD および XAFS 測定結果から総合し、炭酸マグネシウム水和物の生成が示唆された。しかし XAFS 測定は Ca K 吸収端にて実施しており、今後 Mg K 吸収端での XAFS 実験を計画したい。また室温におけるタイル強度は JIS 規格を満たす結果が得られているが、炭酸マグネシウム三水和物の特性

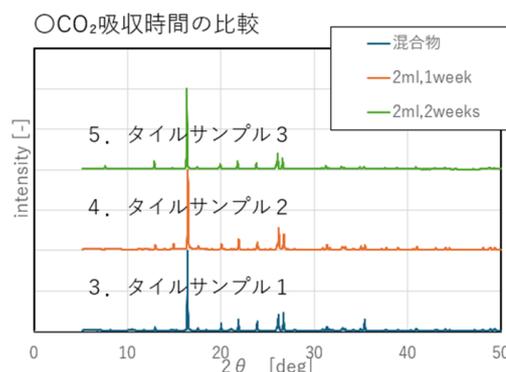


Fig.2 XRD 測定結果 ( $E=22.7$  keV)

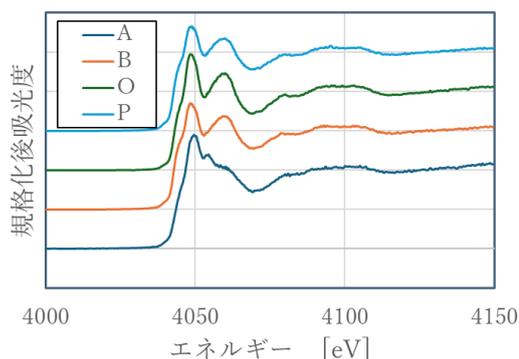


Fig.3 XAFS 測定結果 ( $E=$  Ca K edge)

として、熱（100℃で水を失い、350-400℃で分解する）や、酸に弱いことから、熱特性や耐候性に関する調査を実施し、実用に向けた開発を進めていく必要がある。

## 7. 参考文献

1. 鳥羽市役所, 令和2年7月定例記者会見, 鳥羽市 HP,  
[https://www.city.toba.mie.jp/soshiki/hisyogyomu/mayor/kisha\\_kaiken/r2/2751.htm](https://www.city.toba.mie.jp/soshiki/hisyogyomu/mayor/kisha_kaiken/r2/2751.htm)
2. 環境省, 第五次循環社会形成推進基本計画 (2024)
3. 高橋茂, セメントの水和反応と硬化組織, コンクリート工学 Vol.47. 1. Pp.32-35 (2009)