

東京大学大学院
2006 年度修士論文

酸による石灰質の溶解を利用した
新規な貝類廃棄物再資源化プロセス
の開発

東京大学大学院 新領域創成科学研究科
環境システム学専攻 環境プロセス工学分野
柳沢研究室
56740 久慈祐介
指導教官：柳沢幸雄

目次

第1章 序論

1.1. 緒言	1
1.2. 貝類廃棄物問題について	1
1.2.1 貝類廃棄物の発生源及び発生量	
1.2.2. 貝類廃棄物処理の現状の問題	
1.3. 貝類について	2
1.3.1. 貝類の分類	
1.3.2. 貝殻の組成	
1.3.3. 貝殻の構造	
1.3.4. 貝殻の成長	
1.3.5. 貝肉の組成	
1.4. 貝類廃棄物の再資源化	7
1.4.1. 貝殻（無機成分）の再資源化技術	
1.4.2. 貝肉（有機成分）の再資源化技術	
1.4.3. 貝殻（無機成分）と貝肉（有機成分）の分離技術	
1.5. 酸を用いた貝類廃棄物処理手法の提案	11
1.6. 研究の目的	11
1.7. 研究の流れ	12
参考文献	13

第2章 貝類廃棄物再資源化プロセスの提案

2.1. 緒言	15
2.2. 酸の選定	15
2.2.1. 酸の価格、物性値	
2.2.2. 酸としての高圧二酸化炭素溶解水	
2.2.3. 酸としての有機酸	
2.2.4. 用いる酸の決定	
2.3. 貝類廃棄物再資源化プロセスの提案	18
2.3.1. プロセスの概要	
2.3.1.1. プロセス i-a 高圧二酸化炭素溶解水による貝殻溶解+炭酸カルシウム回収	
2.3.1.2. プロセス i-b 高圧二酸化炭素溶解水による貝殻溶解+海洋放流	
2.3.1.3. プロセス ii 醋酸による貝殻溶解+炭酸カルシウム回収	
2.3.2. 平衡計算によるプロセスの検証	
2.4. 実験による検証	26

2.4.1. プロセス i-a における要検証項目	
2.4.2. プロセス i-b における要検証項目	
2.4.3. プロセス ii における要検証項目	
2.4.4. 本研究で行う実験	
2.5. まとめ	27
2.Appendix 平衡計算算出過程について	28
参考文献	34

第3章 高圧二酸化炭素溶解水を用いた貝殻の溶解実験

3.1. 緒言	35
3.2. 高圧二酸化炭素溶解水を用いた貝殻の溶解実験手法	35
3.2.1. 実験装置	
3.2.2. 実験手順	
3.2.3. 貝殻試料の性状について	
3.2.4. 実験条件	
3.3. 高圧二酸化炭素溶解水を用いた貝殻の溶解実験結果	40
3.3.1. 攪拌速度依存性	
3.3.2. 貝殻粒径依存性	
3.3.3. 二酸化炭素供給圧力依存性	
3.3.4. 実験温度依存性	
3.3.5. 貝殻試料量依存性	
3.3.6. 純炭酸カルシウムとの比較	
3.3.7. 不純物の挙動	
3.4. 初期溶解速度についての検証	52
3.5. まとめ、課題	56
参考文献	57

第4章 酢酸を用いた貝殻の溶解実験

4.1. 緒言	58
4.2. 酢酸を用いた貝殻の溶解実験手法	58
4.2.1. 実験装置	
4.2.2. 実験手順	
4.2.3. 貝殻試料の性状について	
4.2.4. 実験条件	
4.3. 酢酸を用いた貝殻の溶解実験結果	60
4.3.1. 貝殻粒径依存性	

4.3.2. 酢酸濃度依存性	
4.3.3. 雰囲気（二酸化炭素圧力）依存性	
4.4. 高圧二酸化炭素溶解水との比較	65
4.5. 初期溶解速度についての検証	67
4.6. まとめ、課題	69
参考文献	70

第5章 カルシウム溶存溶液からの炭酸カルシウム析出実験

5.1. 緒言	71
5.2. カルシウム溶存溶液からの炭酸カルシウム析出実験手法	71
5.2.1. 実験装置	
5.2.2. 実験手順	
5.2.3. 実験条件	
5.3. カルシウム溶存溶液からの炭酸カルシウム析出実験結果	73
5.3.1. 種結晶の有無	
5.3.2. 初期溶存カルシウム濃度依存性	
5.3.3. 二酸化炭素供給圧力依存性	
5.3.4. 析出した炭酸カルシウムの粒径	
5.3.5. 酢酸存在条件	
5.4. まとめ、課題	82
参考文献	83

第6章 貝類廃棄物再資源化プロセスのエネルギー・コスト評価

6.1. 緒言	84
6.2. プロセスの評価手法	84
6.2.1. プロセスの種類	
6.2.2. 計算の仮定	
6.2.3. 計算方法	
6.2.3.1. 貝類廃棄物採取工程	
6.2.3.2. 貝類廃棄物粉碎工程	
6.2.3.3. 二酸化炭素回収工程	
6.2.3.4. 二酸化炭素圧縮工程	
6.2.3.5. 高圧二酸化炭素溶解水による貝殻溶解工程	
6.2.3.6. 酢酸による貝殻溶解工程	
6.2.3.7. 炭酸カルシウム析出工程	
6.2.3.8. 海洋放流工程	

6.2.3.9. 貝肉残渣メタン発酵工程	
6.2.3.10. 貝類廃棄物貯蔵サイロ	
6.2.3.11. 排水・残渣処理	
6.2.3.12. 人件費	
6.2.3.13. 輸送費	
6.2.3.14. 炭酸カルシウム売却	
6.2.3.15. 炭素税	
6.3. プロセスの評価結果	95
6.3.1. エネルギー収支について	
6.3.2. コスト収支について	
6.3.3. 反応器サイズ	
6.3.4. 環境的側面	
6.4. まとめ、課題	99
参考文献	100
第7章 結論	
7.1. 本研究の成果	101
7.2. 今後の課題	101
7.2.1. 貝肉存在下での検証	
7.2.2. 反応メカニズムの検証及び実験条件の反応速度へ及ぼす影響のモデル化	
謝辞	102

Appendix

Appendix A 化学工学会第71年会； 講演要旨

「CO₂を用いた貝類廃棄物の有機成分と無機成分の分離」

Appendix B 化学工学会第38回秋季大会； 講演要旨

「メタン醸酵と炭酸水処理を複合した貝類廃棄物処理プロセスの開発」

Appendix C 化学工学会第72年会； 講演要旨

「酸による石灰質の可溶化を用いた貝類廃棄物処理・再資源化プロセスの開発」

Appendix D American Institute of Chemical Engineers (AIChE) 2006 annual meeting; extended abstract

“Development of a New Recycling Process of Shell Wastes Using High-Pressure Carbon Dioxide Solution”

第1章 序論

1.1. 緒言

近年、全国の火力・原子力発電所、水産加工施設、港湾施設等において大量に発生する貝類廃棄物の処理が注目を集めている。現状の処理方法は、悪臭の発生・処分場の確保等、環境的側面から多くの問題を有しており、今後は貝類廃棄物の再資源化の必要性が今以上に高まっていくと予想される。本章では、貝類廃棄物の実態、既往の再資源化技術について解説するとともに、本研究の動機付け及び問題解決に向けた手法の提案を行った。

1.2. 貝類廃棄物問題について

貝類は古くより食されており、それによる貝殻ごみは昔から排出されている。それに加え、近年では工業施設の取水路等からの発生が顕著である。現在では有効な処理方法は開発されておらず、環境的側面から問題となっている。

1.2.1 貝類廃棄物の発生源及び発生量

近年、その処理が問題となっている貝類廃棄物であるが、その具体的な発生源は大きく分けて二種類存在する。一つは、水産加工施設等で大量に発生するカキやホタテガイ等の廃棄貝殻である。これらは、漁獲されて食用の貝肉部分のみを手作業で取り除かれた後に残る貝殻部分である。農林水産省の発表によると、日本における平成17年度の貝類の生産量は約80万t（漁獲：38万t、養殖42万t）であり、そのうちホタテガイが約60%を占める^[1]。これに伴い、ホタテ貝殻の年間廃棄量は20~25万tにも及ぶ。もう一つは、火力・原子力発電所や工場等の熱交換のための海水取水路（取水管）、排水路（排水管）に付着し、増殖するムラサキイガイ、ミドリイガイ、フジツボ等の貝類である。これらは生きた状態の貝類であり貝殻部分のみならず貝肉（軟体部）部分も含む。そのまま放置しておくと熱交換率が下がる等の不都合があるため、定期的に除去されている。日本における平成14年度の発電所冷却水路付着貝類の年間処理量は、全国の発電所で約2万tであり^{[2][3]}、100万kWの火力発電所一基につき約1500tである^[4]。ムラサキイガイ等の付着貝は、他にも港湾施設等の海水に接する外壁にも発生する。これに関しては、具体的な発生量の数値はないが、日本全国の港や橋桁で観察することができる。



Figure 1-1 ムラサキイガイ

1.2.2. 貝類廃棄物処理の現状の問題

水産加工施設から発生する廃棄貝殻に関しては、古くから野積みにされたり焼却されたりしていた。しかし、近年ではその莫大な発生量と高い炭酸カルシウム含有率から、これらを再資源化しようとする研究が盛んに行われている。一方で付着貝類に関しては、昔はそのまま海洋に投棄していたようだが、現在ではこれらは取り除いた時点でその企業の産業廃棄物となるので海洋に直接投棄することは出来ない。一般的には、除去した後に野積みにすることによって貝肉部分のみを腐敗させてから埋め立て処理をしたり、焼却することで嵩を減らしてから埋め立て処理したりしている^[2]。しかし、これらの処理方法には、腐敗時や焼却時の腐敗臭による近隣住人への被害や埋め立て地の逼迫等の問題があり、今後は貝類廃棄物の再資源化が必要になってくると考えられる。また、塩素、銅イオン、ヒドロゲル等を注入したり、レーザー照射や電流を流したりことにより、そもそも付着貝を付着させないようにする研究も行われているが、現在のところ濃度規制やコストの問題から実現はしていないようである^{[2][5]}。

なお、ムラサキイガイはムール貝として知られる有名な食用貝であるが、衛生上の点から冷却水路等の付着貝を市場に出すことは普通はしない。

1.3. 貝類について

貝類廃棄物の処理問題、再資源化方法を議論する前に、その対象となる貝類についてレビューした。

1.3.1. 貝類の分類

貝類は、巻貝類（腹足綱）・二枚貝類（二枚貝綱）・ヒザラガイ類（多板殻綱）・ツノガイ類（堀足綱）・頭足類（頭足綱）に分類される。数の上では、アワビやサザエ等の巻貝類が約80%を占め、ムラサキイガイ、カキ、ホタテ等の二枚貝類が次に多い^[6]。

貝類廃棄物としては、水産加工施設から発生するホタテ・カキの殻と工業施設から発生するムラサキイガイ・ミドリイガイ・フジツボ等の付着貝が多くを占める。

1.3.2. 貝殻の組成

貝殻は約95 wt%の無機成分と5 wt%程度の有機成分からなる強靭な無機-有機複合体である。Table 1-1にカキ貝殻における無機成分の重量割合を示す^[7]。主成分である炭酸カルシウムの他には極微量の金属酸化物等が含まれる。ただし、その割合は貝の種類によって多少異なる。また、同一のイガイにおいて海水の塩分濃度が大きいほど、マグネシウム量は減少する、また冬や産卵期の8月に比べて5-7, 9-10月には炭酸マグネシウム量が約2倍（1-3 mol%）になるとの報告もある^[8]。

Table 1-1 カキ殻の化学組成[wt%]

CaCO ₃	Na ₂ O	SO ₃	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	SrO	P ₂ O ₅	Total
95.99	0.98	0.72	0.70	0.65	0.42	0.33	0.20	100

貝殻に含まれる有機成分は主にコンキオリンと総称されるタンパク質と多糖類であるキチン、キトサン等のキチン質である。いくつかの種類の貝における貝殻中のタンパク質を構成するアミノ酸を Table 1-2 に示す^{[9][10]}。貝殻によってアミノ酸組成は異なるが、全体的にはアスパラギン酸、セリン、グリシン、グルタミン酸等が多い。また、同じ貝種であっても後に説明する貝殻の構造によって大きな相違がある。これらのアミノ基は貝殻中の炭酸カルシウムの核形成、成長阻害、形態の決定等に影響すると考えられており^[10]、この機構が解明されれば、貝殻の形成過程を模倣した炭酸カルシウムの形状制御も可能になるかもしれないと言われている。

Table 1-2 貝殻中のタンパク質を構成するアミノ酸 [%]

アミノ酸	Ala	Arg	Asp	Cys	Glu	Gly	His	Hyl	Ile	Leu	Lys	Met	Phe	Pro	Ser	Thr	Tyr	Val
ホタテ	0	5	368	6	116	95	11	0	11	32	32	1	0	35	208	30	32	18
アワビ	0	16	351	0	70	188	5	0	3	22	17	0	0	54	157	23	57	36
タイラギ	0	7	351	0	214	124	8	0	8	90	5	3	0	25	136	13	113	29
カキ	0	5	544	0	91	48	13	0	7	13	16	0	0	41	150	25	20	18
カキ(稜柱構造)	85	9	485	0	126	92	0	0	0	11	3	2	5	25	89	13	22	2
カキ(葉状構造)	12	9	296	0	53	336	0	0	0	11	3	6	1	36	221	8	0	12

1.3.3. 貝殻の構造

貝殻は、殻本体と殻皮に分類される。殻本体は炭酸カルシウムの結晶とタンパク質である間基質からなる。これらはレンガがモルタルによって繋がっているように、板状に配列した多数の炭酸カルシウム結晶が間基質によって繋ぎ合わされた層状の構造(Figure 1-2)をしている^[9]。さらにコンキオリンからなるキチン層がタンパク質と複合化することにより、バインダーとしての役割を担う。このため、貝殻は優れた機械的強度を示し、この構造を模倣して高強度複合材料の開発へ応用することも期待されている。

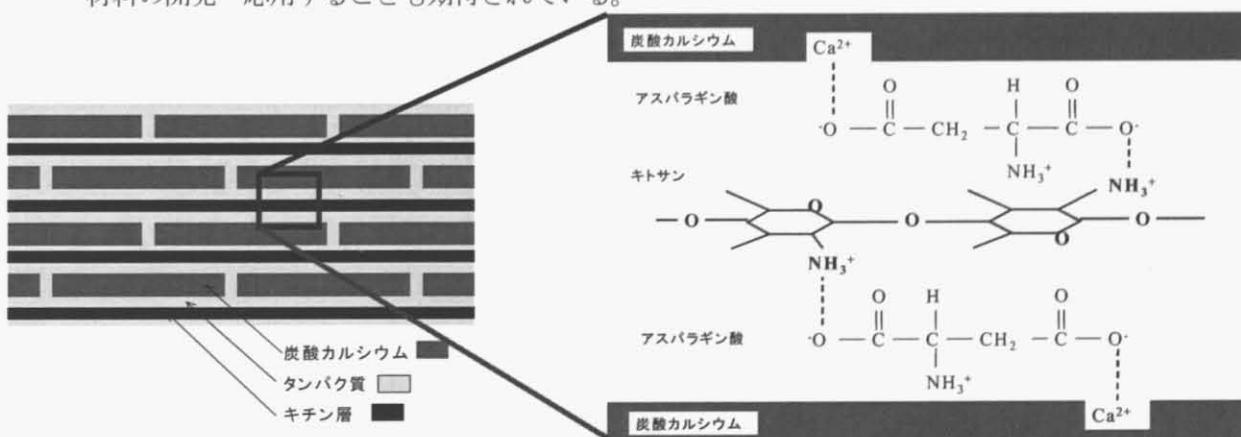
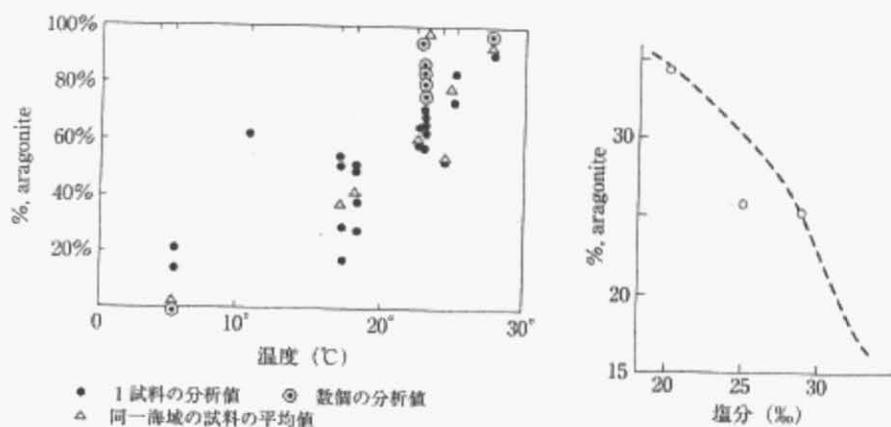


Figure 1-2 貝殻の構造モデル図 (右は拡大図)

炭酸カルシウムの結晶構造にはカルサイト（方解石：三方晶）、アラゴナイト（あられ石：斜方晶）、バテライト（ファーテル石：六方晶）の三種があるが、これらの比率は貝種によって異なる。一般的にアワビ殻はカルサイトとアラゴナイトの混合相、ホタテ、タイラギ殻はカルサイト単一相である。さらに前者の場合、海水の温度や塩分濃度によってその比率が変化すると言う報告もある^[11] (Figure 1-3, 1-4)。



(左) Figure 1-3 海水温度と同種貝中アラゴナイト比率の関係

(右) Figure 1-4 塩分濃度と同種貝中アラゴナイト比率の関係

貝殻を形成する結晶の並び方にも様々な種類がある。カルサイトからなるものには稜柱構造（海水種）や葉状構造が、アラゴナイトからなるものには稜柱構造（淡水種）や真珠構造、交差板構造、均質構造等が存在する^{[10][12]} (Figure 1-5)。稜柱構造は多角形の柱状の結晶が殻表面に対して垂直に並ぶ構造、葉状構造は水平に重なる構造である。交差板構造は斜めに傾いた結晶の列があり、隣の列は逆方向に傾斜し、それらが交互に連続する構造で強度が高い。真珠構造は多角形板状のアラゴナイトが何層もレンガのように重なった構造である。これらの構造は貝の種類や貝殻の部位に（表-裏、中心-辺縁）によって異なり、普通一個の殻に複数の構造が見られる。また、同じ構造でも貝の種類が違うとコンキオリンの粗密にも違いがあるので、強度等も異なる。

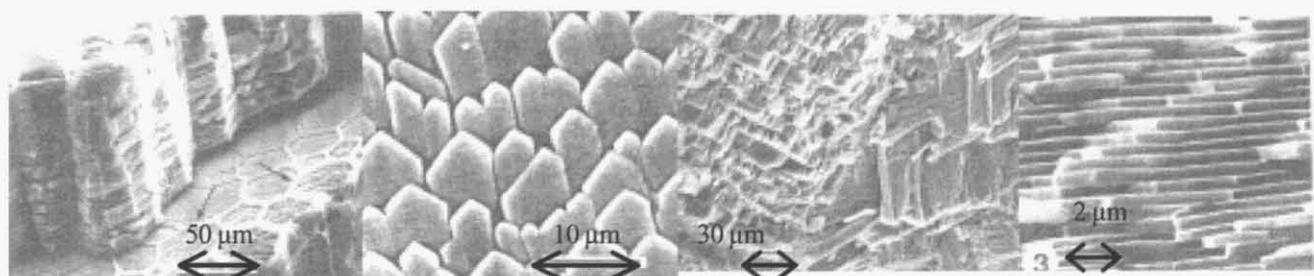


Figure 1-5 貝殻の SEM 画像 (左から、稜柱構造、葉状構造、交差板構造、真珠構造)^[9]

一方、殻皮は殻の外側を覆う繊維状のキチン質薄膜で、主に結晶形成の際の支持と環境水中への溶解防止の役割を持つ^[9]。殻皮は時間とともに剥離、脱落することが多く、一度消失すると再生しない。殻皮が失われた貝殻は表面から溶解侵食するが（特に環境水中にカルシウムイオンの乏しい淡水の貝類で顕著）、通常は内側の外套膜から常に新しい炭酸カルシウム層が付加されるため、貝肉部の内臓嚢が露出したり、殻自体が消えてなくなったりすることはない。

1.3.4. 貝殻の成長

ここでは貝殻の成長についてレビューするが、幼生期における貝殻の発生については省略する。貝殻の成長には、殻の内側全体から層が付加されて中から殻が厚くなる成長(i)と外縁に新たな殻が付加されて外側から殻が厚くなる成長(ii)との二種類ある。まず、外套膜の上皮細胞によって代謝産物であるタンパク質・キチンが外套膜と殻との間の狭い空間に分泌され、有機質シートを作る。一方、水と呼吸代謝で生成する二酸化炭素との反応でできた重炭酸イオンと、鰓、外套膜、消化管の上皮細胞から吸収され体液を通して運び込まれるカルシウムイオンとが、外套膜の上皮細胞から外套膜外液の中に排出される。この二つが反応して炭酸カルシウムの前駆体である非晶質炭酸カルシウム(ACC)が生成する。その後、ACCは順次アラゴナイト・カルサイトへ結晶化し成長する。この過程においてアラゴナイト結晶が有機質シートに到達すると、結晶成長が抑制されてシートに沿って平行に配列する。それにより層状構造ができる。稜柱層や真珠層等様々な構造ができるのは、コンキオリンが結晶の成長を制御するためだと言われている。(ii)の場合、外套膜縁の上皮細胞からの分泌液によって形成されるが、そのままでは分泌液が環境水中に流出してしまうので、先端部でまず外套膜縁の襞内で殻皮を形成し、できた殻皮と外套膜で外と遮断した空隙を作り、その内部をカルシウムイオンと重炭酸イオンの過飽和状態の外液で満たし、既存の殻に炭酸カルシウムの結晶を付加させて殻を成長させる。

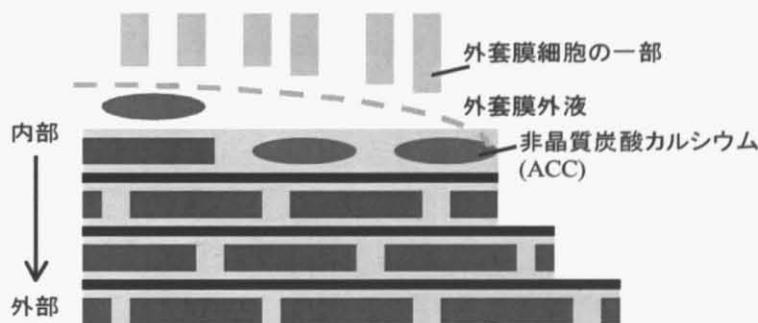


Figure 1-6 貝殻の成長モデル図

1.3.5 貝肉の組成

貝肉部分は主にタンパク質、脂質、遊離アミノ酸等の有機物からなる（Table 1-3）。また、極微量ながらナトリウム、カリウム、カルシウム等の無機物がイオンの状態で体液中等に存在し（Table 1-4）、代謝のあらゆる面で重要な働きをしている。

Table 1-3 貝可食部のアミノ酸組成 [mg/100g]^[13]

	タンパク質	Ala	Arg	Asp	Cys	Glu	Gly	His	Ile	Leu	Lys	Met	Phe	Pro	Ser	Thr	Trp	Tyr	Val
アサリ(生)	8.3	530	530	780	110	1100	640	160	300	520	530	180	280	280	320	340	78	260	330
アワビ(生)	13	730	1100	1000	140	1700	1200	150	400	730	570	230	320	620	520	430	98	310	440
カキ(生)	9.7	520	500	840	120	1200	540	200	330	540	580	200	320	430	360	380	85	270	370
サザエ(生)	19.9	1100	1600	1700	260	2600	1700	250	630	1200	1000	400	530	830	700	680	150	490	690
シジミ(生)	6.8	540	390	610	97	830	350	150	300	460	490	180	280	330	250	370	90	220	360
ハマグリ(生)	10.4	810	670	890	160	1300	510	220	380	640	660	210	310	310	340	370	100	320	410
ホタテ(生)	13.8	630	930	1100	180	1700	1800	260	460	800	820	300	410	370	490	520	100	340	480

Table 1-4 二枚貝可食部の無機質含量 [mg/100g]^[14]

	Na	K	Ca	P
アカガイ	300	290	40	140
イガイ	540	230	43	160
マガキ	280	230	55	130
シジミ	320	120	320	95
ハマグリ	500	250	140	110
アサリ	400	230	80	180

また、一般的にホタテのウロ（内臓）等にはカドミウムやヒ素等の有害重金属が高濃度で濃縮されることが知られている。また、ムラサキイガイは、港湾施設や船底、取水路等に付着する貝類廃棄物としても悪名を馳せている一方で、海水中の汚染物質の指標生物としてもよく知られている。イガイ類を用いた海洋環境モニタリング手法を「マッセルウォッチ」と呼ぶが、これはイガイ類が海洋中の重金属、有機塩素系化学物質、多環芳香族炭化水素、有機スズ等の有害物質を濃縮する性質を利用したものである^[15]。貝類廃棄物の再資源化を考えていく際はこれらについても考慮する必要がある。

1.4. 貝類廃棄物の再資源化

1.2.2.で述べたように、水産加工施設から発生する貝類廃棄物のように貝殻だけの状態のものについてはその再資源化に関する研究が数多く行われている。また貝肉だけの状態における再資源化方法も多からず研究されている。しかし、貝殻の再資源化には貝肉が、貝肉の再資源化には貝殻が阻害原因になることが多く、貝類廃棄物全体の再資源化を考えた際、貝殻（無機成分）と貝肉（有機成分）の分離が不可欠である。

ここでは、貝殻、貝肉それぞれの再資源化技術及び貝肉と貝殻の分離技術について、特許も含めてレビューを行った。

1.4.1. 貝殻（無機成分）の再資源化技術

組成の大部分が炭酸カルシウムである貝殻の再資源化については、様々な研究が行われておき、特許も多く存在し、実用化しているものも存在する。その対象はほとんどがカキ殻あるいはホタテ殻である。以下にその一例を示した。

①人工漁礁^[16]

人工漁礁はその表面に微生物や藻類（コンブ、カジメ等）を付着・繁殖させ、それらを餌とする付加価値の高い魚介類（アワビ等）を棲息させるのが目的である。特許としては、金属製籠体やポリエチレンのネットにカキ殻等を詰めたり、一定の角度・間隔で廃棄貝殻をコンクリート塊に直接埋め込んだりして海底に沈めるものがある。これは貝殻に含まれるミネラル分が微生物や藻類の生育に適していることと藻類等が付着しやすい貝殻の形状を利用したものである。この方法は至って経済的に安価であるとされている。また、人工漁礁への利用として、貝殻をそのまま漁礁用ブロックの材料にする特許も多数ある。

特許によって製造法・原料混合比率は異なるが、基本的にはカキ殻等を細骨材としてセメントの約10%混ぜることでポーラスコンクリートを作り、これを漁礁用ブロックとするものである。貝殻は粉碎して用いるものだけでなく、粉碎せずにそのまま用いるものもある。活性炭等の吸着剤も加えて製造することで石油分解菌類を住まわせ、油分を分解し水質を浄化させることができるマリンアースコンクリートというものも発明されている。

②建築材^[17]

貝殻は漁礁用のコンクリートだけでなく、建築材用コンクリートの材料にもなる。ただ、当

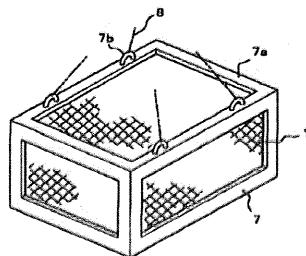


Figure 1-7 人工漁礁用金属製籠体

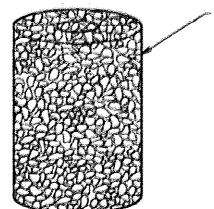


Figure 1-8 人工漁礁用ブロック

然のことながら建築材用は漁礁用より高品質かつ無臭である必要がある。貝殻に付着している塩分が低品質化につながるため、一般的によく洗浄したり定期間野積みにしておいた貝殻を用いるのだが、その洗浄法についての特許も存在し、廃貝殻を約一時間タンクに浸漬してから洗浄することで低成本で大幅に塩分濃度を減少 ($7500 \text{ mg/kg} \rightarrow 50 \text{ mg/kg}$) させる方法も開発されている。コンクリートの製法としては、無機硬化剤や溶融状態の硫黄を材料に加えることで貝殻による塩分の溶出、悪臭の発生をほぼ皆無にする方法も開発されている。JIS A1108「コンクリートの圧縮強度試験法」に基づき圧縮強度試験を行った結果、十分な値が得られることも報告されている。

また、アスファルト等の路盤材の材料として石灰石の代わりに廃棄貝殻を用いる技術もある。この方法でもアスファルトの特性はほとんど変化しないことが確認されている。

③肥料及び土壤改質剤^[18]

貝殻を用いた肥料、土壤改質材に関する研究例は多数ある。その効果としては、主成分である炭酸カルシウムによる土壤の脱酸性化、微量成分であるタンパク質やミネラルによる土壤への栄養付加等である。その製造法としては、粉碎した貝殻だけを用いるもの、それぞれ貝の非可食部、枯葉・海藻等の他の植物性有機物質、汚泥焼却灰、木炭と混ぜるもの、800°C程度で焼成した貝殻（酸化カルシウム）を用いるもの等実に様々である。その成果例として、pH 4.1 だった酸性土壤を数ヵ月で pH 6.1 まで中性化した、対照群に対して芝のダラースポット病を完全消滅させた、白菜の甘味が増加した等と報告されている。

④水質改質剤^[19]

土壤の脱酸性化だけでなく、水域の脱酸性化にも貝殻は利用できる。粉碎カキ殻を充填した容器に雨水を通過させることで、pH を 7 以上にすることが可能であると報告されている。特許としては、粉碎、熱処理して得られた平均粒径 1 ~ 40 mm の貝殻破片をそのまま、あるいはバインダー等で固めたものを酸性の河川、湖沼、池等に空中散布、あるいは直接投入するものがある。これらはある程度の重さを有しているので、簡単に流出することがなく、水域の底部に留まり、脱酸性化・赤潮の発生抑制等、水棲生物の棲息環境の浄化、水質汚濁の改善を行えるとされている。

また、水域のリン分除去にも貝殻を利用した特許も数件ある。これは貝殻粉末をそのまま用いるもの、焼成した貝殻粉末（主成分は酸化カルシウム）を用いるもの等がある。これらを水域へ投入してリン酸イオンを吸着させるのであるが、その吸着率は後者の方が高い。リン分吸着後のリン酸カルシウム塩を再び回収することで、それを肥料として使用可能である。

⑤その他

貝殻の再資源化に関する他の特許としては、貝殻を醸造酢酸に中和溶解させ、カルシウムイオン量の多い水和剤を作りそれをセラミックや合成樹脂に使用するもの^[20]、貝殻を乾留するこ

とにより得られる活性カルシウム多孔体（主成分は酸化カルシウム）に塩化水素や硫化水素を吸着させるもの^[21]、貝殻の粉末を着色剤（顔料）に利用するもの（ミドリイガイはピンク、ムラサキイガイはムラサキ、茶色）^[22]、ホタテ貝殻粉末と醸酵乳酸を作用させて乳酸カルシウムを製造するもの^[23]、焼成処理したカキ貝殻に紫外線を照射することで蛍光体を製造するもの^[24]等がある。

1.4.2. 貝肉（有機細分）の再資源化技術

貝肉についてもいくつか再資源化例がある。しかし、貝肉の再資源化については、貝肉が分離された状態で廃棄物となる真珠貝等以外は、貝殻と貝肉との分離が不可欠である場合が多い。その分離法については1.4.3に後述した。

①医薬品、化粧品^[25]

皮膚外用剤（皮膚の傷害や老化を防止し、改善するもの）や化粧品の原料として、牛皮・豚皮中のコラーゲンがしばしば用いられるが、これらは感染症の危険があるため、より安全と考えられている貝肉中のコラーゲンで代替する方法がある。一般的な方法は、水やアルコール等を溶媒にして貝肉から抽出した糖類、グリコーゲン、コラーゲン等の有機成分を皮膚外用剤の原料に0.01～5.0 w%混ぜるものである。皮膚外用剤等の医薬品だけでなく、健康食品、口紅にも応用されている。これらはアコヤガイ（真珠貝の一種）が用いられることが多い。肌のつや、美白、くすみ、肌の張り、肌荒れ防止、体調促進において効果があったと報告されている。

②メタン醸酵^[26]

貝肉の有機成分からバイオエネルギーを取り出す方法がある。50～60℃で醸酵する高温メタン生成菌を担持させて嫌気性処理方式によりメタン醸酵させるもの等がある。

③肥料、養魚飼料^[27]

貝肉の有機成分を肥料に混ぜたり、養魚飼料にしたりするものがある。ムラサキイガイの貝肉酵素分解物を飼料としてヒラメに与えたところ、通常の餌に比べて体重・増重率ともに優位となるという報告がある。

1.4.3. 貝殻（無機成分）と貝肉（有機成分）の分離技術

貝殻と貝肉の分離技術についても数件存在する。従来はホタテ貝やアサリ等の食用の貝をターゲットにしたもののが多かったが、最近では貝類廃棄物を視野に入れた研究も増えてきている。しかし、未だ実用化に至っているものはほとんどないのが現状である。

①手作業

水産加工施設等で、手作業でホタテやカキの貝肉のみを剥く例があるが、食用ではない貝類

廃棄物にこの方法を適用するのは大変非効率である。

②加熱、煮沸^[28]

加熱や煮沸により二枚貝の殻を開き、振動させることで貝肉を分離する技術は食品工業の分野でしばしば行われる。しかし、必ずしも全ての貝で殻が開くわけではなく、開いたとしても貝肉が取れるとは限らない。また、加熱(調理)前に料理酒に浸することで、アサリ・ハマグリ・ホタテの肉を貝柱ごと簡単に取る方法も報告されている。これはアルコールによって貝柱のタンパク質が凝縮しやすくなつたためとされている。

③機械処理^{[29][30]}

貝殻と貝肉を機械的に分離する装置の特許に関しては、食用貝を対象としたものと貝類廃棄物を対象にしたものとが発案されている。Figure 1-9 にその一例を示す。物理的に貝をこじ開けるものや高压水流と振動を組み合わせた物もある。

④醸酵^[26]

醸酵を分離に用いる方法が存在する。具体的にはある程度の大きさまで破碎した貝類廃棄物をペースト状にしてメタン醸酵させて有機物だけをエネルギーとして回収し、貝殻残渣は洗浄後に土壤改質剤等に利用する方法である。ただ、メタン醸酵されない貝殻が入っている分、得られるエネルギーの効率はよくないようである。また、コンポスト（堆肥化）処理装置を用いて貝肉のみを砂上にして貝殻から分離する方法も存在する。コンポスト処理物は土壤改良剤として利用される。

⑤タンパク質分解酵素^[31]

分離にトリプシンやプロティアーゼのようなタンパク質分解酵素を用いる方法も存在する。具体的には破碎、あるいはスラリー化した廃棄貝に、貝肉の接着タンパクのみに作用するタンパク質分解酵素を用い貝肉と貝殻を分離する方法や貝肉部分をまるごと分解して貝殻のみを取り出す方法がある。分解された有機成分残渣は養魚飼料や肥料等にされ、貝殻は別途再資源化に回される。

⑥アルカリ電気分解^[32]

貝類廃棄物を 0.1 ~ 3 w% の NaOH aq 中で電気分解することによって、貝肉（タンパク質）のみを分解する方法がある。それにより得られる分解後の貝肉残渣（液体）はメタン醸酵に用いられ、貝殻は別途再資源化されることになる。

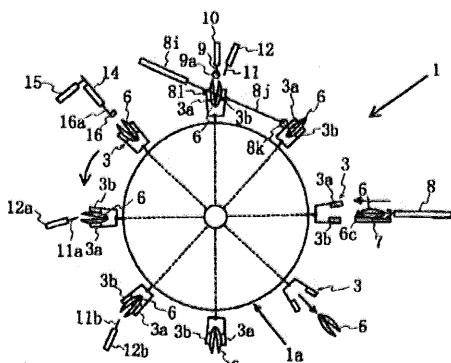
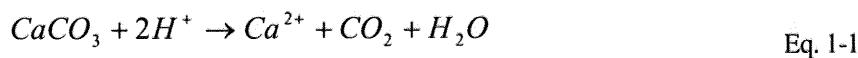


Figure 1-9 貝肉剥き身装置全体側面図^[29]

1.5. 酸を用いた貝類廃棄物処理手法の提案

説明したとおり、水産加工施設由来の廃棄貝殻は数々の再資源化方法が研究されているが、発電所等由来の貝類廃棄物についてはその明確な再資源化が行われていない。これは貝類廃棄物の再資源化を考えた際、貝肉と貝殻の分離は不可欠であり、かつそれが困難であるためである。1.4.3. にいくつか、貝肉と貝殻の分離方法を挙げたが、機械処理による分離は貝類の種類・形状に左右される、タンパク質分解酵素を用いた分離方法は特別な酵素を大量に必要とするために非常に高価であるという問題があり、あまり実用的とは言えない。

そこで、本研究では、より簡易な方法として、酸を用いた新規な貝類廃棄物処理手法を提案した。これは貝殻の主成分が炭酸カルシウムであることに着目したものである。貝類廃棄物に酸を作用させることにより、eq 1-1 のような反応を起こし、貝類廃棄物のうち貝殻のみを溶解させ、貝肉と固液分離するというものである。



これにより、貝殻と貝肉を分離すると同時に、貝殻からカルシウム分を取り出すことが可能であると考えられる。貝殻溶解後に残った貝肉残渣はメタン発酵施設に移し別途再資源化を行うことが可能である。貝殻を塩酸や食酢に投入すると激しく気泡（二酸化炭素）が発生するのは、小学生の教科書にも書いてあるような一般常識であるが、本研究では酸の種類をさらに拡張していく。貝類廃棄物と同様に火力発電所から大量に排出される二酸化炭素やメタン発酵過程で生成する有機酸等を酸として利用することができれば、プロセス全体を考えた上でより有利なプロセスになると考えられる。用いる酸の選定については第2章で詳述した。

1.6. 研究の目的

以上の背景を踏まえ、本研究では、酸による石灰質の溶解を利用した新規な貝類廃棄物再資源化プロセスの開発を目的とした。貝類廃棄物としては、水産加工施設等から発生する廃棄貝殻よりも再資源化が困難であると考えられる発電所の水路等に発生する付着貝を対象とした。まずは、貝類廃棄物再資源化プロセスを提案し、それを検証するための実験（貝殻の溶解実験・カルシウム析出実験等、第2章で詳述）を行い、反応速度や最適条件等の基礎データを取得する。そして、最終的に実プラントを想定したプロセスのエネルギー・コスト評価を行う。本研究のオリジナリティとして、以下のようなことが挙げられる。

- ① 貝殻の再資源化方法として、酸による貝殻石灰質からのカルシウム抽出を用いること
- ② 実プラントを想定した貝類廃棄物再資源化プロセスを提案すること
- ③ 提案したプロセスの有効性を評価するために、実際に数種の実験を行うこと

1.7. 研究の流れ

本研究の流れは以下のとおりである。

【第2章】

貝殻の溶解に用いる酸を選定するとともに、貝類廃棄物再資源化処理の大まかなプロセスを提案する。そして、プロセスの検証に必要な実験を決定する。

【第3章】【第4章】【第5章】

提案したプロセスを基に、貝殻の溶解実験及び炭酸カルシウム析出実験を様々な条件で行い、溶解速度やその後の再資源化に最適な条件等のデータを取得する。

【第6章】

実験で得られた知見を基に、第2章で提案した貝類廃棄物再資源化プロセスについて、プロセス全体の消費エネルギー・コスト等を算出し、評価する。

参考文献

- [1] 農林水産省, 平成 17 年度漁業・養殖生産統計（概数）2006.4.18 発表
- [2] 川辺允志, 生物付着防止対策の進歩 2002, 火力原子力発電, 54, 230-255, (2003).
- [3] 阿久津信, 廃棄物リサイクルの取り組みについて, 第七回千葉県研究センター公開講座資料,
東京電力㈱
- [4] 東京電力㈱HP, <http://www.tepco.co.jp/>
- [5] 川辺允志, 21 世紀における付着生物対策技術, 日本海水学会誌, 58(4), 378-383, (2004).
- [6] 佐々木猛智, 貝の博物誌, 東京大学総合研究博物館, (2002).
- [7] GL. Yoon, B.T. Kim, B.O. Kim, S.H. Han, Chemical-mechanical characteristics of crushed oyster-shell,
Waste Management, 23, 825-834, (2003).
- [8] 濑戸口烈司, 小澤智生, 速水格, 古生物の進化, 朝倉書店, (2004).
- [9] T. Yasue, T. Toyama, 廃棄貝殻の資源化による循環型社会への挑戦, Journal of the society of
Inorganic Materials. Japan, 8, 58-68, (2001).
- [10] 渡部哲光, バイオミネラリゼーション－生物が鉱物を作ることの不思議, 東海大学出版会,
(1997).
- [11] 北野康, 炭酸塩堆積物の地球化学, 東海大学出版会, (1990).
- [12] 小山信次, 鈴木幸三, 貝殻の構造と変形挙動, 日本機械学会論文集, vol. A, (1995).
- [13] 高木光造, 飯田優, 村山花子, 相馬すが, 貝肉のエキスアミノ酸組成, 北海道大学水産学研
究彙報, 21, 128-132, (1970).
- [14] 文部科学省, 日本食品標準成分表（四訂）, 科学技術庁資源調査会編
- [15] 高柳和史, 坂見知子, 沿岸海域の重金属汚染モニタリングに向けた指標生物候補としての二
枚貝の特性（総説）, 水研センター研報, No.2, pp 35-46, (2002).
- [16] 住友大阪セメント㈱, 特開 2000-41525 ; 漁礁用ブロック、漁礁用ブロックの製造方法及び漁
礁用ブロックの使用方法 他、特許多数
- [17] 太平洋セメント㈱, 特開 2005-254723 ; 貝殻混和コンクリートの製造方法 他、特許多数
- [18] 弘産工業㈱, 特開平 5-58766 ; 肥料の製法 他、特許多数
- [19] (財)電力中央研究所, 特開 2004-351306, 付着生物殻を有効活用した水質浄化材 他、特許數
件
- [20] (株)カラント, 特開平 11-60407 ; 水和材
- [21] (有)猪子産業, 特開 2001-2414 ; 活性カルシウム多孔体の製造方法
- [22] (株)東京久栄, 特開 2001-55524 ; 貝殻粉の製造方法、およびこれを使用した着色材
- [23] カワイ(株), 特開 2002-275123 ; 乳酸カルシウムの製造方法
- [24] (財)函館地域産業振興財団, 特開 2004-359923 ; ホタテ貝の貝殻を用いた蛍光体の製造方法
- [25] (株)ノエビア, 特開平 10-236941 ; 皮膚外用剤 他、特許数件
- [26] 今井澄雄, 東郷芳孝, 多田羅昌浩, 発電所取水路付着貝の高温メタン発酵処理, 電力土木,
284, 1-4, (1999). 他、特許数件

- [27] (財)電力中央研究所, 特開 2003-319732 ; 貝肉の回収方法及びその用途
- [28] 藤巻正生, 食料工業, 恒星社厚生閣, (1985).
- [29] (有)平島技研, 特開平 11-206312 ; 貝類のむき身装置
- [30] 東京電力㈱, 特開 2002-18418 ; 火力発電所取水路から回収された貝類の処理方法及び処理装置
- [31] (財)電力中央研究所, 特開 2004-351307 ; 貝肉エキス・貝肉・貝殻の分離抽出装置
- [32] 中部電力㈱, 特開 2004-174379 ; 廃棄貝類の処理方法及びメタン発酵方法

第2章 貝類廃棄物再資源化プロセスの提案

2.1. 緒言

第1章では貝類廃棄物処理の現状を述べるとともに、酸による貝殻石灰質の溶解を用いた貝類廃棄物処理手法を提案した。本章では、実際に用いる酸を選定するとともに、貝類廃棄物再資源化の大まかなプロセスを提案し、第3章以降で行うべき実験を確定した。

2.2. 酸の選定

酸には、無機酸と有機酸、そして強酸から弱酸まで数多くの種類が存在する。貝殻を溶解させ、カルシウムを抽出するのに求められる酸の選定基準としては、酸のコスト、腐食性、廃水処理、そして如何に効率的よく貝殻を溶解させることができるかが重要な要素となる。さらには、本研究ではカルシウムの抽出はもとより、貝殻と貝肉の固液分離をも目的としているので、貝殻（炭酸カルシウム）を溶解させた時に、その酸の炭酸塩が固体として析出してはならない。また、強酸であればあるほど、貝殻の溶解速度が大きいだろうことは容易に想像がつくが、その後の貝肉の再資源化を考えると、貝肉の損傷（溶液化）は少ない方がよく、一概に貝殻溶解のための酸として強酸が好ましいとは言えない。

2.2.1. 酸の価格、物性値

代表的な無機酸と有機酸の工業価格、酸解離定数、及びその酸のカルシウム塩の水溶度をTable 2-1に示した^{[1][2][3][4]}。

Table 2-1 各酸の工業価格、酸解離定数、カルシウム塩の水溶度

種類	工業価格 ^[1] [円/kg]	pKa (25°C) ^[2] [-]	Ca塩の水溶度 [wt%] (°C)
塩酸	45~51	-1	45.3 (25) ^[2]
硫酸	19.3~21.2	1.99	0.208 (25) ^[2]
硝酸	70~75	3.15	57.98 (25) ^[2]
リン酸	445~470	2.15→7.20→12.35	0.0025 (?) ^[3]
ギ酸	360~390	3.55	16.1~18.4 (0~100) ^[3]
酢酸	180~200	4.56	25.76 (20) ^[2]
プロピオン酸	470~540	4.67	39.85 (20) ^[3]
酪酸	700~1000	4.63	15.40 (20) ^[2]
シュウ酸	410~420	1.04→3.82	0.00067 (13) ^[3]
乳酸	800~1000	3.66	5.0 (25) ^[4]
吉草酸		4.64	水に可溶 ^[3]

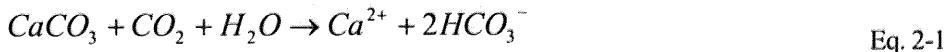
これを見ると、一般的に有機酸は無機酸と比較して価格が高い。また、硫酸、リン酸、シュウ酸、乳酸は酸としての強さは強いものの、カルシウム塩の水溶解度が非常に低い。これらは、炭酸カルシウムを溶解させたとしても、表面にカルシウム塩を析出させてしまうため、貝肉との分離を行うことが出来ず、本研究の貝類廃棄物処理には適さない。また、硫酸、塩酸、硝酸等の強酸やギ酸を用いる際は、毒性や装置の腐食性、廃水処理の問題も考慮する必要がある。

2.2.2. 酸としての高圧二酸化炭素溶解水

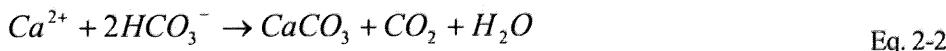
二酸化炭素も酸として用いることができる。鍾乳洞は、石灰岩（主成分は炭酸カルシウム）を二酸化炭素の溶解した水が溶かしたものである。また、既往の研究では、高圧二酸化炭素溶解水（二酸化炭素ガスを高圧で水に溶解させた炭酸水）を用いることで、廃セメント中のカルシウム化合物からカルシウムを抽出することが可能であることが示されている^[5]。高圧二酸化炭素溶解水は弱酸であるため、装置の腐食の問題がなく、圧力を開放すれば水に戻るので毒性も低い。そのため、硝酸や塩酸等の他の酸と異なり、反応装置にステンレス等の一般的な金属を用いることができる、装置自体のコストを抑えることができる。排水処理に関しても、貝殻の溶解後に抽出されてくる成分のみを考慮すればよいので、他の酸と比較して容易であると考えられる。

また、二酸化炭素は貝類廃棄物とともに火力発電所から大量に廃棄されるので、貝類廃棄物再資源化プロセス全体を考えた際にシステム内から二酸化炭素を供給することができると考えられる。これは、地球温暖化ガスである二酸化炭素の有効利用の可能性をも示唆する。

本研究の場合は、高圧二酸化炭素溶解水を導入することで、Eq. 2-1 の反応のように炭酸が重炭酸イオン化し、貝殻のみを溶解させ、貝肉と分離することができると考えられる。



また、この重炭酸イオンとカルシウムイオンを含む溶液の二酸化炭素分圧を下げることで、Eq. 2-2 のように再び炭酸カルシウムを析出させることができる。すなわち、貝類廃棄物の中から純度の高い炭酸カルシウムのみを取り出すことが可能だと考えられる。



以上のように、高圧二酸化炭素溶解水は貝類廃棄物を処理する酸としては不適切ではないと言える。

2.2.3. 酸としての有機酸

第1章でも紹介したように、貝肉をメタン発酵させることでエネルギーを回収できることが報告されている^[6]。そして一般的には、メタン発酵の前段階の酸発酵過程で、有機物から酢酸や酪酸等の有機酸が発生することが知られている。そのため、貝肉に対してメタン発酵処理をする場合には、その酸発酵過程で生成する有機酸を含む酸発酵液を貝殻の溶解処理に用いるこ

とができる。これは、前項の二酸化炭素同様に貝類廃棄物再資源化プロセスのシステム内から酸を供給することができ、有利なプロセスになるのではないかと考えられる。

そこで、鹿島建設株式会社から、貝肉をメタン発酵させた際の酸発酵液の組成についての分析データをいただいた。Figure 2-1 に酸発酵液の有機酸組成の経時変化を示した。有機酸の濃度は高速液体クロマトグラフィー (HPLC) にて定量されたものである。これを見ると酢酸や酪酸を遥かに凌ぐ量の乳酸が発生していることがわかる。また、イオンクロマトグラフィーでの定量の結果、リン酸イオンも 1,000 ppm のオーダーで発生することが分かった。2.2.1 でも述べたように乳酸やリン酸は難溶性のカルシウム塩を作る。そのため、この結果より、メタン発酵過程の酸発酵液は、貝類廃棄物処理（貝殻溶解処理）に用いる酸としては不適切であることが分かった。

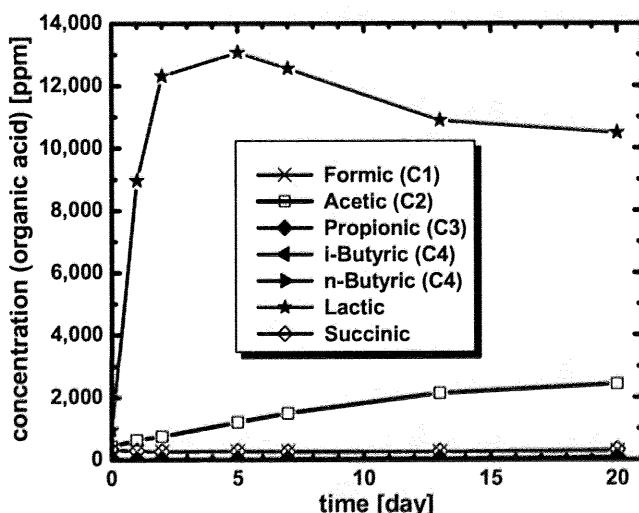


Figure 2-1 貝肉の酸発酵液の有機酸組成経時変化

しかし、酸発酵液を直接用いることは出来ないが、有機酸のうち低級カルボン酸（酢酸、プロピオン酸、酪酸）自体はそのカルシウム塩の水溶解度が大きく、ギ酸を除いて腐食性・毒性も割合小さいので、コストの面を除けば、本研究の貝類廃棄物処理に有用であると考えられる。既往の研究では、酢酸を用いることで廃セメント中のカルシウム化合物からカルシウムを抽出することが可能であることが示されている^[6]。また、この研究では、抽出した後のカルシウムイオンと酢酸イオン溶液に高圧二酸化炭素を吹き込むことによって高純度の炭酸カルシウムを析出させることができることが示唆されている。

2.2.4. 用いる酸の決定

弱酸であり、腐食性、毒性も低く、取り扱いやすいと言う理由で、本研究では貝類廃棄物処理に用いる酸として、高圧二酸化炭素溶解水及び酢酸を採用した。

2.3. 貝類廃棄物再資源化プロセスの提案

前項まで、酸として高圧二酸化炭素溶解水及び酢酸を用いることが決定した。貝肉の再資源化としてはメタン発酵によるエネルギー回収を考える。以降に、貝殻の酸処理と貝肉のメタン発酵を組み合わせた新規な貝類廃棄物再資源化プロセスとして提案したものを示した。

2.3.1. プロセスの概要

以下に、新たに提案する貝類廃棄物再資源化プロセスを示した。対象は全て火力発電所由來の貝類廃棄物であり、再資源化プラントを発電所に隣接させることを想定している。酸の種類及び酸処理後に炭酸カルシウムを析出させるか否かで、プロセスを大きく三通りに分類した。

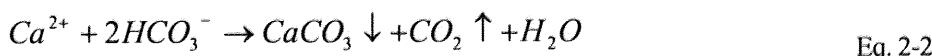
2.3.1.1. プロセス i-a 高圧二酸化炭素溶解水による貝殻溶解+炭酸カルシウム回収

Figure 2-2 にプロセス i-a のフロー図を示した。このプロセスの大きな特徴は、貝殻の溶解に高圧二酸化炭素溶解水を用いること、そして最終的に炭酸カルシウムの結晶を得ることである。

除去された貝類廃棄物は、まず水で洗浄された後に破碎されてから、反応槽に投入され高圧二酸化炭素溶解水で処理される。この時に用いられる二酸化炭素は、火力発電所排ガスから分離回収され圧縮されたものを用いる。ただし、後述する理由で、発電所排ガス中の二酸化炭素を用いるのは最初のみでよい。反応槽では、Eq. 2-1 の反応にしたがって貝類廃棄物のうち貝殻のみが液化する。



その後、ろ過することによって、貝肉と無機溶液（カルシウムイオン、重炭酸イオン）とを固液分離する。溶液の方を高圧のまま別の反応槽に移し、二酸化炭素分圧を下げることで Eq. 2-2 の反応のように炭酸カルシウムが析出する。



この際、二酸化炭素が発生するがこれを回収し圧縮することで再び貝殻の溶解に用いることができる。酸処理後に残る貝肉についてはメタン発酵槽に移しエネルギーを回収する。

このプロセスの利点としては以下のことが挙げられる。

①炭酸カルシウムを回収できる。

貝殻と貝肉を分離するだけでなく、天然の炭酸カルシウム化合物である貝殻から最終的により純度の高い炭酸カルシウムを得る事ができる。炭酸カルシウムは建築材、肥料、脱硫剤、化粧品等、様々な工業製品の原料になり、その市場価値は非常に高い^{[1][8]}。そのため、本プロセスにおいても炭酸カルシウムを売却することで、プロセス全体の経済性を高めることができると考えられる。

②二酸化炭素及び水を繰り返し、利用することができる。

本プロセスでは、貝殻溶解工程で二酸化炭素が消費されるが、炭酸カルシウムの析出工程では再び二酸化炭素が生成する。この二酸化炭素を回収し再圧縮することで、二酸化炭素を繰り返し利用することが可能である。ただし、このプロセスでは二酸化炭素収支はトータルで 0 なので、地球温暖化ガス削減には寄与しない。また、水についても同様に貝殻の溶解と炭酸カルシウムの析出において繰り返し利用することが可能であり、コストを低減できる。

③消費エネルギーの一部を系内から賄える。

後述するプロセスにおいても同様であるが、貝肉をメタン発酵させることによってエネルギーを回収することができる。これを貝殻溶解時の攪拌動力等に用いることで、プロセスにおける消費エネルギーの一部を系内から賄うことが可能となり、プロセス全体の経済性を高めることになる。

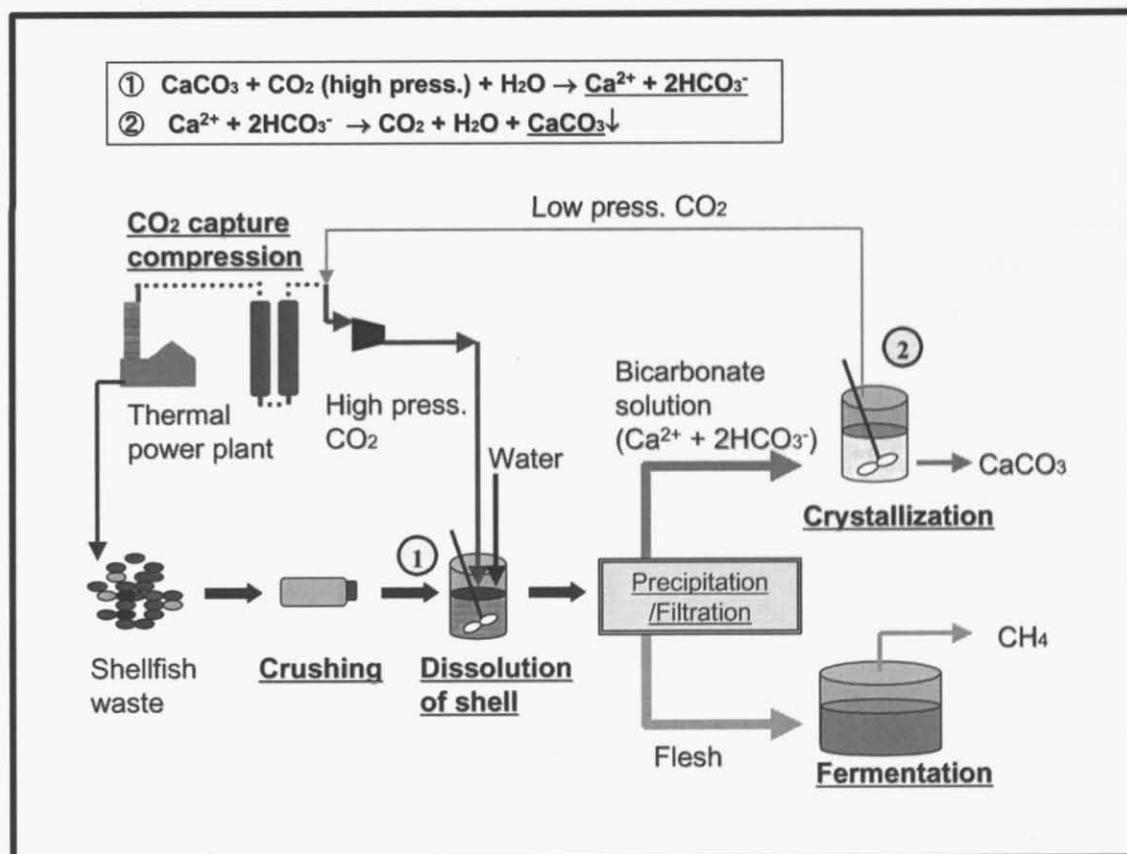


Figure 2-2 プロセス i-a (CO₂による溶解+CaCO₃回収) のフロー図

2.3.1.2. プロセス i-b 高圧二酸化炭素溶解水による貝殻溶解+海洋放流

Figure 2-3 にプロセス i-b のフロー図を示した。このプロセスの大きな特徴は、貝殻の溶解に高圧二酸化炭素溶解水を用いること、そしてその際発生する重炭酸イオン溶液を海洋の深海に放流することである。

破碎した貝類廃棄物を高圧二酸化炭素溶解水で処理するところまでは、前述のプロセス i-a と同様である。その後、高圧を保った状態で、重炭酸イオンとカルシウムイオンを含む溶液を海洋へ放流する。その際、重炭酸イオン及び溶存二酸化炭素がガス状に戻らない程度に圧力の高い深度に放流する必要がある。これにより、地球温暖化ガスを海洋隔離することができると考えられる。酸処理後に残る貝肉については、プロセス i-a 同様にメタン発酵槽に移しエネルギーを回収する。

このプロセスの利点としては以下のことが挙げられる。

①二酸化炭素の海洋隔離を行うことができる。

このプロセスでは、二酸化炭素を重炭酸イオン、溶存二酸化炭素の状態のまま海洋深海に放流する。これにより、貝殻中炭酸カルシウムと等モルの二酸化炭素及びその溶液中の溶存二酸化炭素を隔離することができる。ここではあえて詳述しないが、地球温暖化ガスである二酸化炭素の大気中濃度の低減は世界的に関心を引く事柄であり、本研究のプロセスにおいてもそれに寄与することができると考えられる。二酸化炭素は弱酸であるため、一般的に二酸化炭素の海洋隔離はそこに棲む生態系への影響を懸念されることが多い。しかし、二酸化炭素あるいは重炭酸イオンを海洋に放流する際に本プロセスのようにカルシウム化合物を同時に導入することで、緩衝作用が働き海洋の pH の低下を防ぎ、海洋生態系への悪影響を小さくすることができるという報告もあり^{[9] [10]}、本プロセスでも二酸化炭素海洋隔離の生態系へのリスクを低減できるのではないか、と考えられる。このプロセスでは、プロセス i-a と異なり、二酸化炭素及び水を再利用できず、炭酸カルシウムの売却益もないため、経済性が悪くなることが予想されるが、炭素税を導入することによって、二酸化炭素隔離の観点から経済性を高められると考えられる。

②消費エネルギーの一部を系内から賄える。

プロセス i-a で述べたとおり、プロセス全体の経済性を高めることになる。

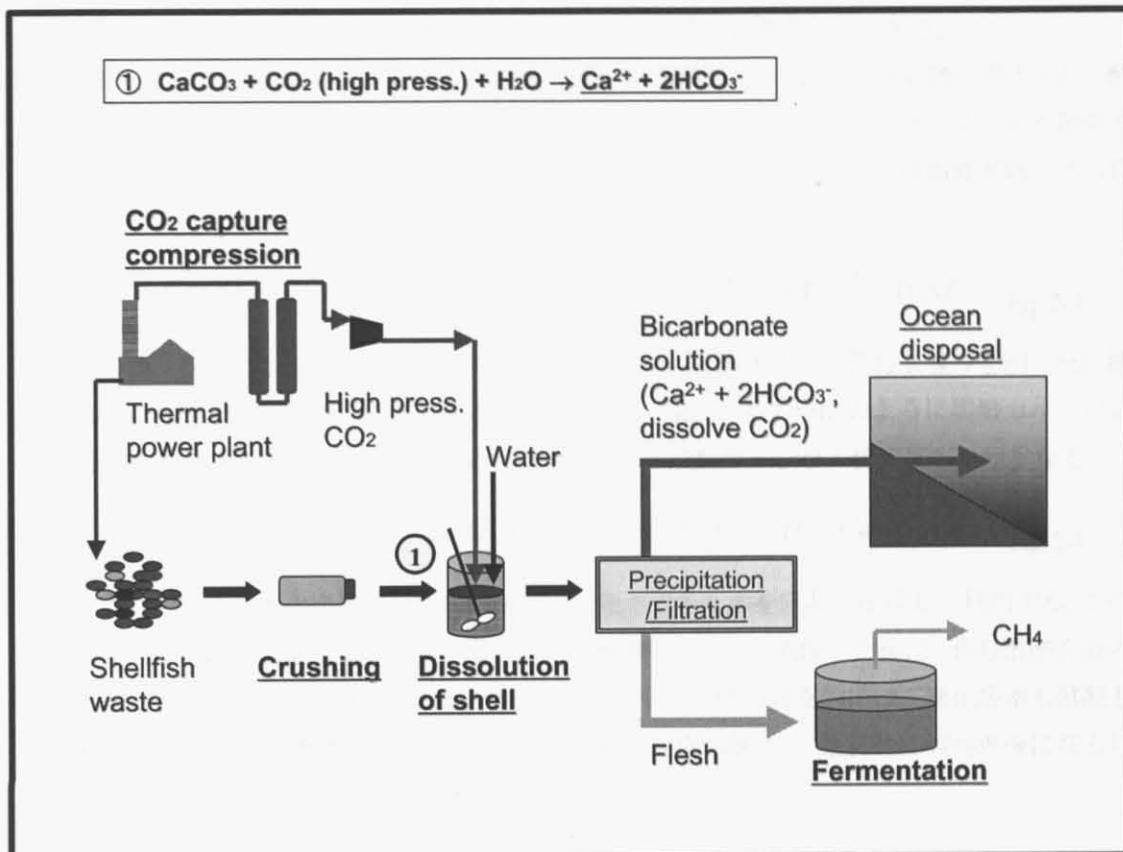
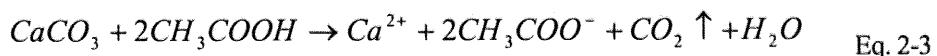


Figure 2-3 プロセス i-b (CO₂による溶解+海洋放流) のフロー図

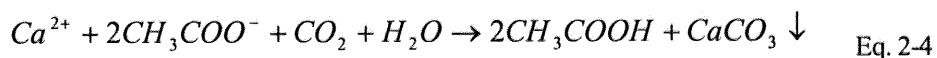
2.3.1.3. プロセス ii 酢酸による貝殻溶解+炭酸カルシウム回収

Figure 2-4 にプロセス ii のフロー図を示した。このプロセスの大きな特徴は、貝殻の溶解に酢酸を用いること、そして最終的に炭酸カルシウムの結晶を得ることである。

除去された貝類廃棄物は、まず水で洗浄された後に破碎されてから、反応槽に投入され、酢酸で処理される。この時に用いられる酢酸は外部から導入する必要があるが、後述する理由で酢酸の導入は最初のみでよい。反応槽では、Eq. 2-3 の反応にしたがって貝類廃棄物のうち貝殻のみが液化する。



その後、ろ過することによって、カルシウムイオン、酢酸イオンを含む上澄みを別の反応槽に移し、高圧で二酸化炭素を導入する。それにより、Eq. 2-4 の反応のように炭酸カルシウムが析出すると考えられる。なお、これはプロセス i の炭酸カルシウム析出反応とは異なる。



ここで用いる二酸化炭素は貝殻の溶解の時に発生するものを回収し圧縮して利用する。この反応で再び酢酸が生成する。固液分離により炭酸カルシウムを回収した後は、再び酢酸を前の反応槽に移し、貝殻の溶解に用いる。よって、プロセス全体の收支的には二酸化炭素も酢酸も増減はない（メタン発酵で貝肉から発生する二酸化炭素は除く）。最終的に酸処理後に残る貝肉及び酢酸についてはメタン発酵槽に移しエネルギーを回収する。

このプロセスの利点としては以下のことが挙げられる。

①酢酸を繰り返し利用することができる。

貝殻の溶解に用いる酢酸は炭酸カルシウムの析出工程で再び生成するので、酢酸を繰り返し利用することが可能であり、原理的には酢酸の導入は最初だけでよい。これにより、酢酸が高価格であることによるプロセス全体のコストへの圧迫を抑えることができる。

②排水処理の問題が少ない。

酢酸はもともとメタン発酵の前段階の酸発酵過程で精製する有機酸の一つであり、最終的に貝肉と一緒にメタン発酵させることができる。そのため、腐食性のある酸とは異なり、高圧二酸化炭素溶解水同様に排水処理の問題は貝類廃棄物から抽出されてくるもののみを考えればよい。

③炭酸カルシウムを回収できる。

プロセス ii-a で述べたとおり、プロセスの経済性を高めることが可能である。

④消費エネルギーの一部を系内から貰える。

プロセス i で述べたとおり、プロセス全体の経済性を高めることになる。

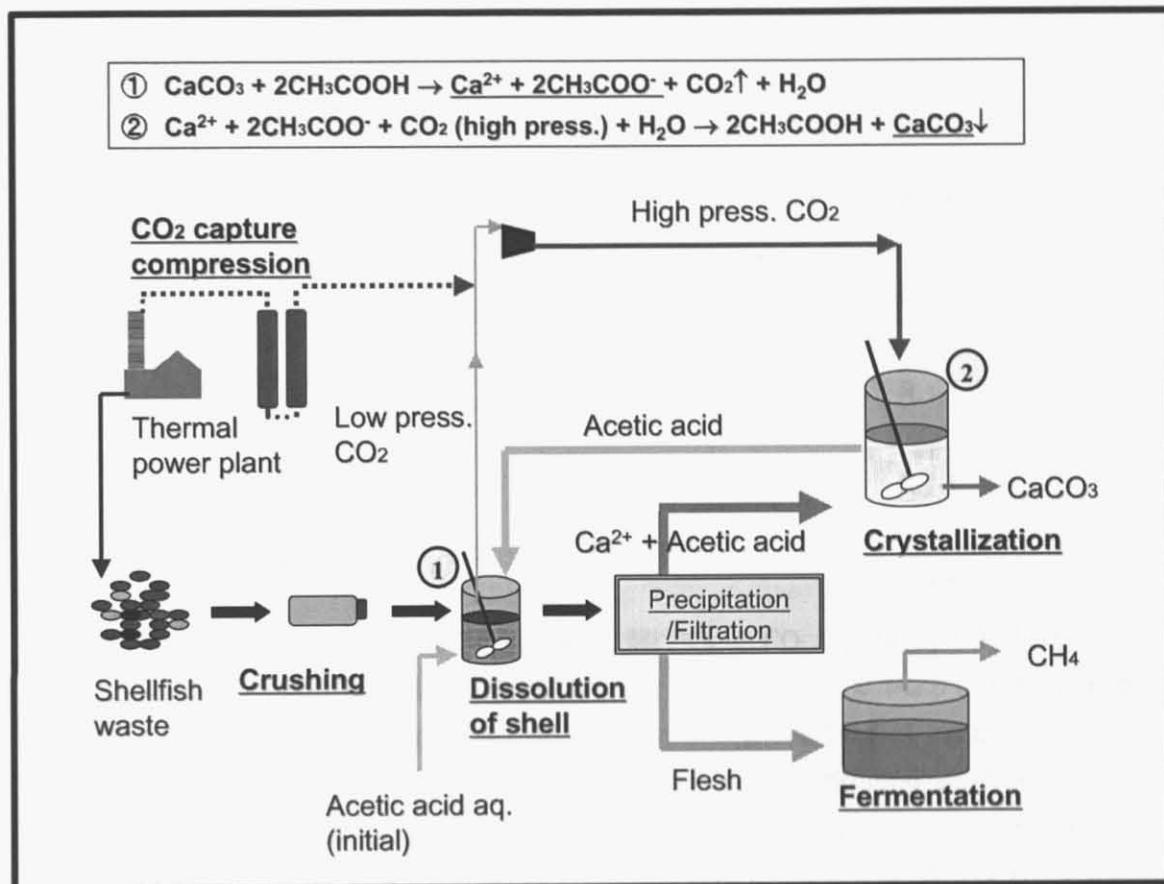


Figure 2-4 プロセス ii (酢酸による溶解+ CaCO_3 回収) のフロー図

2.3.2. 平衡計算によるプロセスの検証

ここでは、2.3.1で提案したプロセスの可能性を検証するために、(i) Ca-CO₂-H₂O 系と (ii) Ca-CO₂-CH₃COOH-H₂O 系について平衡計算を行った結果を示す。平衡計算の算出過程の詳細については章末に記載した。

(i) Ca-CO₂-H₂O 系 (プロセス i-a, i-b)

この系で成り立つ平衡反応は以下のとおりである。



ここで、 $H_2CO_3^* = CO_2(aq) + H_2CO_3$ であり、溶液に溶けている CO₂ と、H₂CO₃ の和である。

Figure 2-5 に平衡計算結果（温度、二酸化炭素圧力を変化させた時のカルシウムイオン飽和濃度）を示した。なお、平衡定数は文献値を用い、アレニウス型の温度依存性を仮定した^[11]。この結果より、二酸化炭素分圧が高いほど溶液中のカルシウムイオン飽和溶解度が大きいことが分かった。すなわち、二酸化炭素高圧存在下では炭酸カルシウムが溶解し、カルシウムイオンとして存在するが、二酸化炭素分圧を再び下げることで炭酸カルシウムが再析出することが平衡論的に示された。

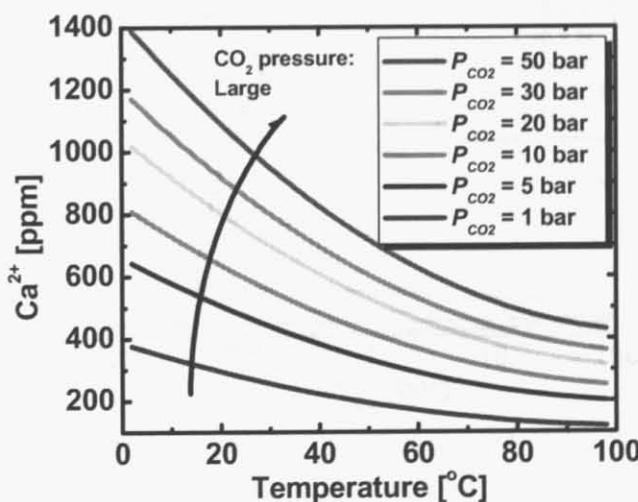


Figure 2-5 Ca-CO₂-H₂O 系における CO₂ 分圧、温度、カルシウム濃度の関係

(ii) $\text{Ca}-\text{CO}_2-\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}$ 系 (プロセス ii)

この系で成り立つ平衡反応は以下のとおりである。

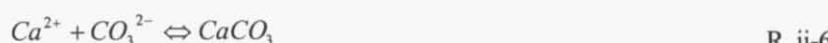
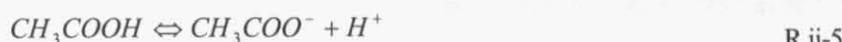
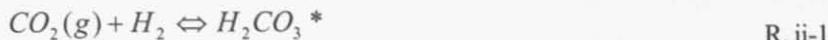


Figure 2-6 に平衡計算結果（二酸化炭素圧力、酢酸濃度を変化させた時のカルシウムイオン飽和濃度）を示す。なお、平衡定数は文献値を用いた^{[2][3]}。この結果より、酢酸濃度が低い時には二酸化炭素分圧が高いほど溶液中のカルシウムイオン飽和溶解度が大きいが、酢酸濃度が高いときには逆に二酸化炭素分圧が高いほど溶液中のカルシウムイオン飽和溶解度が小さいことが分かる。すなわち、二酸化炭素分圧の低い状態で酢酸により炭酸カルシウムを溶解させ、その後、二酸化炭素分圧を上げることで再び炭酸カルシウムを析出させることが可能であることが平衡論的に示された。

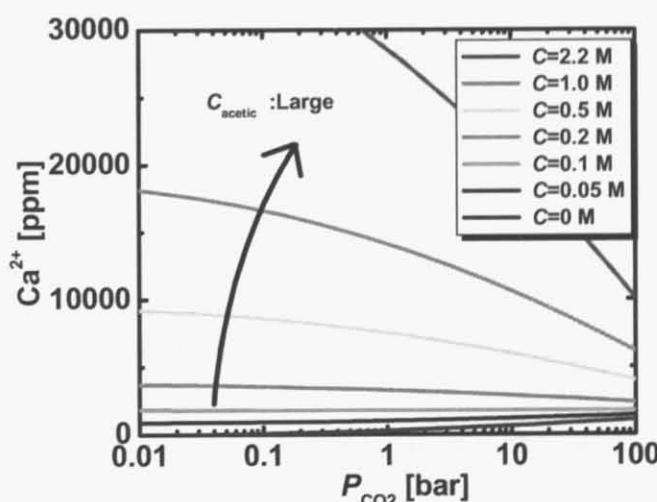


Figure 2-6 Ca-CO₂-CH₃COOH-H₂O 系における酢酸濃度、CO₂ 分圧、カルシウム濃度の関係

ただし、 $C = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ であり、

$C = 2.2 \text{ M}$ は酢酸カルシウムの溶解度から考えられる C の最大値である。

2.4. 実験による検証

前項で平衡論的にはプロセスの反応が進むであろうことが示唆されたが、貝殻の溶解速度等の速度論的なことは実際に実験をしないと分からぬ。また、他にも実験により貝類廃棄物再資源化プロセスの実現可能性を検証すべきことは多々あると考えられる。その実験結果に合わせて、プロセスの細部を変更していく必要がある。

2.4.1. プロセス i-a における要検証項目

プロセス i-a において確認する必要がある項目を以下に挙げる。

①高压二酸化炭素溶解水による貝殻溶解

貝殻の溶解速度・溶解量、溶液への有機物混入（貝肉の損傷）、破碎粒径・温度・二酸化炭素分圧等のパラメータが溶解速度等に及ぼす影響、再資源化を考えた際の最適条件

②炭酸カルシウムの析出

炭酸カルシウムの析出速度・析出量、析出した炭酸カルシウムの純度、粒度分布

③貝肉のメタン発酵

高压二酸化炭素溶解水に曝露したことによる貝肉のメタン発酵能力への影響

2.4.2. プロセス i-b における要検証項目

①高压二酸化炭素による貝殻溶解

前項と同様。

②重炭酸イオン+カルシウムイオン溶液の海洋放流

海洋生態系への影響、pH の変化

③貝肉のメタン発酵

前項と同様。

2.4.3. プロセス ii における要検証項目

①酢酸による貝殻の溶解

貝殻の溶解速度・溶解量、溶液への有機物混入（貝肉の損傷）、破碎粒径・酢酸濃度等のパラメータが溶解速度等に及ぼす影響、再資源化を考えた際の最適条件

②炭酸カルシウムの析出

炭酸カルシウムの析出速度・析出量、析出した炭酸カルシウムの純度、粒度分布、カルシウ

ム初期濃度・二酸化炭素供給圧力等のパラメータの影響

③貝肉のメタン発酵

酢酸に曝露したことによる貝肉のメタン発酵能力への影響

2.4.4. 本研究で行う実験

提案した貝類廃棄物再資源化プロセスについて考えた際、実験で検証するべき項目を前項まで挙げた。このうち、酸処理による貝肉のメタン発酵能力への影響に関しては、鹿島建設株式会社が実験を行った^[11]。その結果、高圧二酸化炭素溶解水、酢酸をそれぞれ用いた場合に貝肉から発生するバイオガスの組成及び発生量は、酸に曝露しなかった時と比較してほとんど変化がないことが示された。また、貝類廃棄物を対象にしているわけではないが、重炭酸イオン及びカルシウムイオンを含む溶液からの炭酸カルシウムの析出についてはすでにいくつか研究が行われており、二酸化炭素圧力や温度等が炭酸カルシウムの析出速度、析出量等に及ぼす影響が検証されている^[13]。

そこで、本研究では、高圧二酸化炭素溶解水を用いた貝殻の溶解実験（プロセス i-a, i-b）、酢酸を用いた貝殻の溶解実験（プロセス ii）、およびカルシウム溶液に高圧二酸化炭素を吹き込むことによる炭酸カルシウム析出実験（プロセス ii）を行う。そして、その実験で得られた基礎データをもとに、最終的にプロセス i-a, i-b, ii におけるエネルギー、コスト計算を行い、プロセスの実現可能性を評価する。ただし、本研究ではモデル実験として、実際の貝類廃棄物ではなく、まずはあらかじめ貝殻だけの状態にした試料を用いて、溶解実験を行った。貝肉の存在が貝殻の溶解速度等へ及ぼす影響の検証は今後の課題となった。また、二酸化炭素溶存溶液の海洋放流が海洋生態系へ及ぼす影響の検証についても本研究では行っておらず、共同研究のプロジェクトにより確認していただく運びとなった。

2.5. まとめ

本章では、前章で提案した「酸を用いた貝類廃棄物処理」に用いるであろう酸を選定した。その結果、高圧二酸化炭素溶解水及び酢酸を用いることに決定した。そして、発電所由来の貝類廃棄物を対象に、酸を用いた貝殻の溶解と貝肉のメタン発酵を組み合わせた新規な貝類廃棄物再資源化プロセスを三種類提案し、実験で明らかにすべき項目を挙げた。次章からは本章で掲げた実験についてその結果を述べた。

2.Appendix 平衡計算算出過程について

以下に 2.3.2.で省略した平衡計算の算出過程及び補足を示した。

(i) Ca-CO₂-H₂O 系

この系で成り立つ平衡反応は以下のとおりである。



ここで、 $H_2CO_3^* = CO_2(aq) + H_2CO_3$ であり、溶液に溶けている CO₂ と、H₂CO₃ の濃度の和である。

この時、R. i-1, R. i-2, R. i-3, R. i-4 の平衡定数をそれぞれ K_H, K_1, K_2, K_W とすると以下の式が成り立つ。

$$K_H = \frac{[H_2CO_3^*]}{P_{CO_2}} \quad Eq. i-1$$

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3^*]} \quad Eq. i-2$$

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad Eq. i-3$$

$$K_W = [H^+][OH^-] \quad Eq. i-4$$

Eq. i-1 より

$$[H_2CO_3^*] = K_H \cdot P_{CO_2} \quad Eq. i-5$$

Eq. i-2、Eq. i-5 より

$$[HCO_3^-] = \frac{K_1[H_2CO_3^*]}{[H^+]} = \frac{K_1 \cdot K_H \cdot P_{CO_2}}{[H^+]} \quad Eq. i-6$$

Eq. i-3、Eq. i-6 より

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_2[HCO_3^-]}{[H^+]} = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_H \cdot P_{CO2}}{[H^+]^2} \quad \text{Eq. i-7}$$

Eq. i-4 より

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} \quad \text{Eq. i-8}$$

また、R. i-5において、 $CaCO_3$ （カルサイト）の溶解度積 K_{SP} を用いると

$$[Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = K_{SP} \quad \text{Eq. i-9}$$

Eq. i-7、Eq. i-9 より

$$[Ca^{2+}] = \frac{K_{sp}}{[CO_3^{2-}]} = \frac{K_{SP} \cdot [H^+]^2}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_H \cdot P_{CO2}} \quad \text{Eq. i-10}$$

ここで電荷の釣り合いから

$$[H^+] + 2[Ca^{2+}] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] \quad \text{Eq. i-11}$$

Eq. i-11 に Eq. i-6、Eq. i-7、Eq. i-8、Eq. i-10 を代入して、両辺を整理すると

$$\frac{K_w}{[H^+]} + \frac{K_1 \cdot K_H \cdot P_{CO2}}{[H^+]} + \frac{2 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_H \cdot P_{CO2}}{[H^+]^2} - [H^+] - \frac{2 \cdot K_{SP} \cdot [H^+]^2}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_H \cdot P_{CO2}} = 0$$

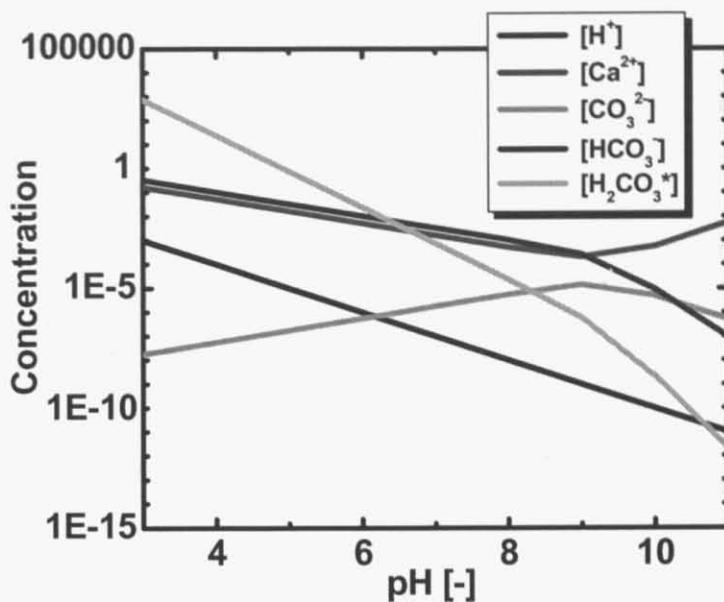
Eq. i-12

これより、ある P_{CO2} における $[H^+]$ の平衡状態が分かり、その他の濃度についても計算できる。

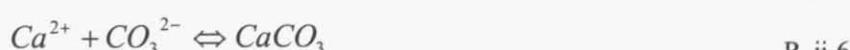
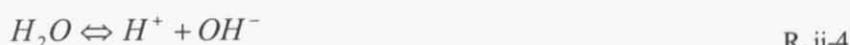
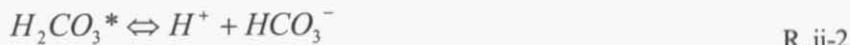
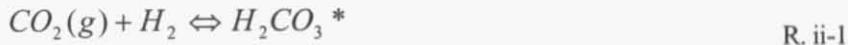
Table 2-2 の定数の値を用いて、平衡状態における温度、二酸化炭素圧力、カルシウムイオン濃度の関係をプロットしたのが、前述の Figure 2-5 である。Figure 2-7 には他の化学種の濃度変化 (50 °C) について示した。なお、文献値のない温度に関する定数の値はアレニウス型のプロットを仮定して算出した。

Table 2-2 各平衡定数の値^[11]

	温度[°C]						
	5	10	15	20	25	40	100
$\log K_H$	-1.2	-1.27	-1.34	-1.41	-1.47	-1.64	-1.99
$\log K_1$	-6.52	-6.46	-6.42	-6.38	-6.35	-6.35	-6.45
$\log K_2$	-10.56	-10.49	-10.43	-10.38	-10.33	-10.22	-10.16
$\log K_w$	-14.73	-14.53	-14.34	-14.16	-14	-13.53	-11.27
$\log K_{SP}$	-8.35	-8.36	-8.37	-8.39	-8.42	-8.53	-

Figure 2-7 Ca-CO₂-H₂O 系における pH と各化学種濃度の関係 (50 °C)(ii) Ca-CO₂-CH₃COOH-H₂O 系

この系で成り立つ平衡反応は以下のとおりである。



この時、R. ii-1, R. ii-2, R. ii-3, R. ii-4, R. ii-5 の平衡定数をそれぞれ K_H, K_I, K_2, K_W, K_a とすると以下の式が成り立つ。

$$K_H = \frac{[H_2CO_3^*]}{P_{CO_2}} \quad \text{Eq. ii-1}$$

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3^*]} \quad \text{Eq. ii-2}$$

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad \text{Eq. ii-3}$$

$$K_w = [H^+][OH^-] \quad \text{Eq. ii-4}$$

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} \quad \text{Eq. ii-5}$$

Eq. ii-1 より

$$[H_2CO_3^*] = K_H \cdot P_{CO_2} \quad \text{Eq. ii-6}$$

Eq. ii-2、Eq. ii-6 より

$$[HCO_3^-] = \frac{K_1[H_2CO_3^*]}{[H^+]} = \frac{K_1 \cdot K_H \cdot P_{CO_2}}{[H^+]} \quad \text{Eq. ii-7}$$

Eq. ii-3、Eq. ii-7 より

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_2[HCO_3^-]}{[H^+]} = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_H \cdot P_{CO_2}}{[H^+]^2} \quad \text{Eq. ii-8}$$

Eq. ii-4 より

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} \quad \text{Eq. ii-9}$$

ここで、R. ii-5において解離度を α 、 $[CH_3COOH] + [CH_3COO^-] = C$ とすると

$$[CH_3COOH] = C(1 - \alpha) \quad [CH_3COO^-] = C\alpha \quad \text{となる}$$

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{C\alpha[H^+]}{C(1 - \alpha)} = \frac{\alpha[H^+]}{1 - \alpha}$$

$$\therefore \alpha = \frac{K_a}{[H^+] + K_a}$$

したがって

$$[CH_3COO^-] = \frac{C \cdot K_a}{[H^+] + K_a} \quad \text{Eq. ii-10}$$

また、R. ii-6において、CaCO₃（カルサイト）の溶解度積 K_{SP} を用いると

$$[Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = K_{SP} \quad \text{Eq. ii-11}$$

Eq. ii-8、Eq. ii-11 より

$$[Ca^{2+}] = \frac{K_{sp}}{[CO_3^{2-}]} = \frac{K_{SP} \cdot [H^+]^2}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_H \cdot P_{CO_2}} \quad \text{Eq. ii-12}$$

ここで電荷の釣り合いから

$$[H^+] + 2[Ca^{2+}] = [OH^-] + [CH_3COO^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] \quad \text{Eq. ii-13}$$

Eq. ii-13 に Eq. ii-7、Eq. ii-8、Eq. ii-9、Eq. ii-10、Eq. ii-12 を代入して、両辺を整理すると

$$\frac{K_w}{[H^+]^2} + \frac{C \cdot K_a}{[H^+] + K_a} - [H^+] - \frac{2 \cdot K_{SP} \cdot [H^+]^2}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_H \cdot P_{CO_2}} + \frac{K_1 \cdot K_H \cdot P_{CO_2}}{[H^+]} + \frac{2 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_H \cdot P_{CO_2}}{[H^+]^2} = 0 \quad \text{Eq. ii-14}$$

これより、ある P_{CO_2} における $[H^+]$ の平衡状態が分かり、その他の濃度についても計算できる。Table 2-2 の定数の値及び酢酸の酸解離定数(25 °C) $K_a = 10^{-4.56}$ を用い^[2]、平衡状態における酢酸濃度、二酸化炭素圧力、カルシウムイオン濃度の関係をプロットしたのが、前述の Figure 2-6 である。

プロピオン酸 (C_2H_5COOH)、酪酸 (C_3H_7COOH) は、酢酸と同じ一価の低級カルボン酸なので、Eq. ii-14 の K_a の値を変えるだけで酢酸と同様に平衡濃度を求めることができる。Figure 2-8 に、同重量濃度における酢酸、プロピオン酸、酪酸の平衡計算結果を示した。なお、プロピオン酸、酪酸の酸解離定数(25 °C) はそれぞれ、 $K_a = 10^{-4.67}$ 、 $K_a = 10^{-4.63}$ である^[2]。それぞれを比較すると、二酸化炭素圧力の低い領域では酢酸が最もカルシウムを溶出させることができ、二酸化炭素圧力を挙げることで他の二種の酸を用いた時より多くの炭酸カルシウムを析出させうることが分かった。この結果からも、貝殻を処理するための有機酸として酢酸が適していると言える。

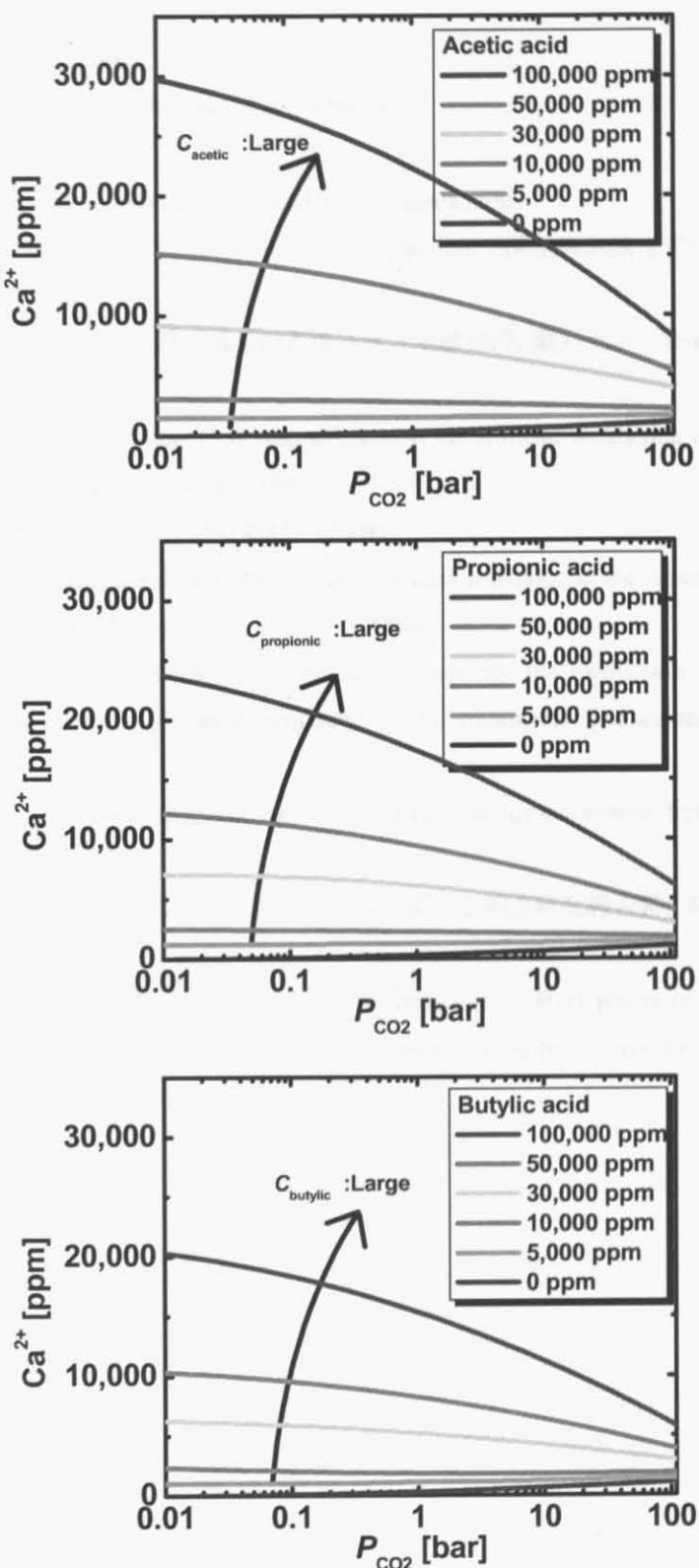


Fig. 2-8

カルボン酸濃度、二酸化炭素分圧、カルシウム濃度の関係

上から

酢酸、プロピオン酸、酪酸

参考文献

- [1] 13700 の化学商品, 化学工業日報社, (2000).
- [2] 化学便覧基礎編改訂4版, 社団法人日本化学会編, 丸善, (1993).
- [3] 化学大辞典, 共立出版株式会社, (1987).
- [4] 扶桑化学工業㈱HP, http://www.fusokk.co.jp/product/life/food_01/020/index.html
- [5] 飯塚淳, 藤井実, 山崎章弘, 柳澤幸雄, 廃コンクリートを用いた新規な二酸化炭素固定プロセス, 化学工学論文集, 28, 587-592, (2002).
- [6] 今井澄雄, 東郷芳孝, 多田羅昌浩, 発電所取水路付着貝の高温メタン発酵処理, 電力土木, 284, 1-4, (1999).
- [7] M. Kakizawa, A. Yamasaki, Y. Yanagisawa, A new CO₂ disposal process via artificial weathering of calcium silicate accelerated by acetic acid, Energy, 26, 341-354, (2001).
- [8] 2004年 微粉体市場の現状と将来展望, 富士キメラ総研, (2004).
- [9] K. Caldeira, G. H. Rau, Accelerating carbonate dissolution to sequester carbon dioxide in the ocean: Geochemical implication, Geophysical Research Letters, 27, 2, 225-228, (2000).
- [10] D. Golomb, E. Barry, D. Ryan, C. Lawton, P. Swett, Limestone-particle-stabilized macroemulsion of liquid and supercritical carbon dioxide in water for ocean sequestration, Environmental Science and Technology, 38, 4445-4450, (2004).
- [11] W. Stumm, J. J. Morgan, Aquatic Chemistry -chemical equilibria and rates in natural waters -third edition, Wiley-Interscience, (1996).
- [12] 平成17年度貝類廃棄物分解・バイオエネルギー回収システムに関する調査研究報告書, (財)エンジニアリング振興協会, (2006).
- [13] Y. Katsuyama, A. Iizuka, A. Yamasaki, M. Fujii, K. Kumagai, Y. Yanagisawa, Development of a process for producing high-purity calcium carbonate (CaCO₃) from waste cement using pressurized CO₂, Environmental Progress, 24, 162-170, (2005).