

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

環境プロセス工学分野 56740 久慈祐介

1. 背景及び目的

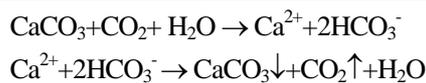
発電所の冷却水取水口等に自然発生し、増殖するムラサキガイ等の貝類廃棄物の処理が問題となっている。これらは、冷却水の熱交換率の低下等を招くため定期的に除去されているが、食用には不適であり、現状では貝肉分を腐敗等により分解した後、残留分を焼却あるいは埋立処理している。その発生量は全国の大型火力発電所だけで年間2万t強に及び^[1]。今後、処分場の逼迫や腐敗による悪臭等の問題から、貝類廃棄物の再資源化の必要性が高まると考えられる。現在、主成分が炭酸カルシウム (CaCO₃) である貝殻のみの再資源化方法は数多く研究されているが、貝肉と貝殻の分離の困難さから貝類廃棄物全体を考えた再資源化の研究例はほとんどない。

本研究では、貝類廃棄物と酸とを作用させ、貝殻のみを溶解させることで、固形分である貝肉を分離し、貝殻からカルシウム (Ca) 分を回収する手法を提案した。そして、貝類廃棄物の有効利用法として、貝肉成分のバイオマスエネルギー回収 (メタン発酵) と酸による貝殻成分の溶解による Ca 再資源化を組み合わせた複合処理プロセスを設計した。本研究の目的は、提案したプロセスに基づき、酸による貝殻の溶解実験や CaCO₃ の回収実験を様々な条件で行い、その効果を確認することである。それにより反応速度や最適条件等の実験データを取得する。最終的に提案した貝類廃棄物処理プロセスについてエネルギー消費やコスト面で評価、比較を行う。

2. 提案する貝類廃棄物処理プロセス

以下のように三種類の新規貝類廃棄物処理プロセスを示す。貝肉部の損傷を最小限に抑えるため、酸としては、弱酸である高圧 CO₂ 溶解水及び酢酸を用いることを考えた。どのプロセスにおいても貝殻溶解後に固形物として残る貝肉残渣は発酵セルにてメタンガスを回収する。

i-a) 高圧 CO₂ 溶解水処理 + CaCO₃ 回収 (Fig.1)



貝類廃棄物を粉碎後、高圧 CO₂ 溶解水で処理し、貝類廃棄物のうち貝殻のみを溶解させる。その後、濾過した Ca²⁺+HCO₃⁻ 溶液を高圧のまま別の反応器に移し、CO₂ 圧を下げることで Ca²⁺ を高純度な CaCO₃ として析出させ、回収する。このプロセスでは、貝殻溶解工程と CaCO₃ 析出工程を繰り返すことで、CO₂ と水を再利用できる。

i-b) 高圧 CO₂ 溶解水処理 + 海洋放流 (Fig.2)

の反応で得られる Ca²⁺+HCO₃⁻ を含む溶液を海洋中に放流する。放流は溶存 CO₂ の放出が起こらない程度の水深領域で行う。このプロセスでは、CO₂、水を再利用できないが、CO₂ の海洋隔離と等価である。CO₂ のみの隔離と異なり、CO₂ とと

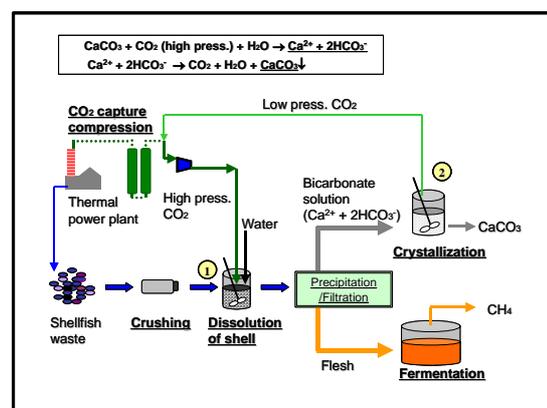


Fig.1 プロセス i-a フロー図

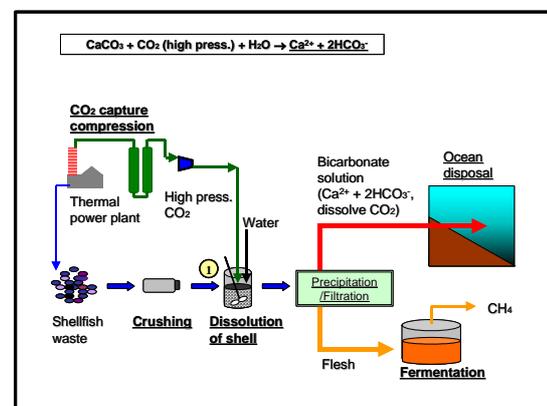
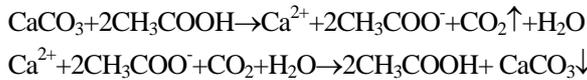


Fig.2 プロセス i-b フロー図

もに Ca イオンを海洋放流することで、pH の低下が抑えられて、海洋生態系への悪影響を低減できるとメリットがある^[2]。

ii) 酢酸処理+CaCO₃ 回収 (Fig.3)



貝類廃棄物を粉碎後、酢酸で処理し、貝類廃棄物のうち貝殻のみを溶解させる。その後、Ca²⁺ + 酢酸イオン溶液を別反応器に移し、高圧でCO₂圧を導入することでCaCO₃を析出させ、回収する。貝殻溶解工程とCaCO₃析出工程を繰り返すことで、酢酸を再利用する。

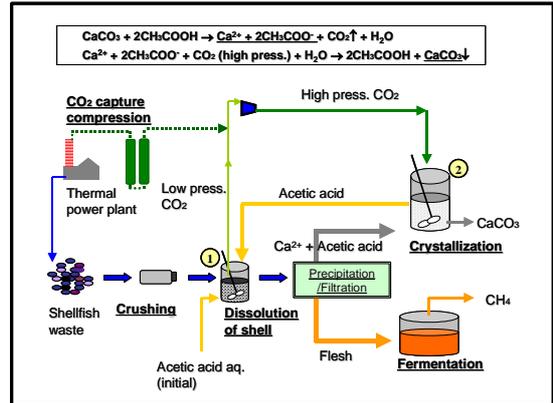


Fig.3 プロセス ii フロー図

これらのプロセスを想定し、実際に貝殻の溶解実験及びプロセス ii の CaCO₃ 析出実験を行い、検証した。ただし、溶解実験には、あらかじめ貝肉を取り除いた貝殻のみの状態のものを用いた。また、i-a の炭酸処理後の析出反応については既存の研究^[3]に詳しいので本研究では実験を行っていない。なお、高圧二酸化炭素曝露及び高濃度酢酸曝露は貝肉のメタン発酵能力には全く影響を与えないことが共同研究先である鹿島建設株の実験より明らかになっている。

3. 高圧 CO₂ 溶解水による貝殻の溶解実験

3.1. 実験方法

ムラサキイガイの貝肉を除いた貝殻成分のみを粉碎し、篩にかけたものを試料として用いた。示差熱天秤での熱量測定の結果、粉碎貝殻 (0.15-4.75 mm) の組成の 96 wt.% 以上が CaCO₃ であることが確認された。溶解実験は攪拌翼付き Hastelloy 製高圧反応容器 (内容積 0.5 L) を用いて行った。反応器内に貝殻試料と純水を仕込み、CO₂ を所定圧まで導入した。反応温度は反応器を恒温槽に浸すことで、CO₂ 圧力は圧力保持弁でそれぞれ一定に保った。反応開始後数分おきにフィルター (5 μm) を通して反応器内溶液を採取し、ICP-AES を用いて溶存 Ca 濃度を定量した。試料粒径、攪拌速度、CO₂ 圧力、温度、水 / 貝殻重量比の貝殻溶解速度に及ぼす影響について検討した。

3.2. 実験結果・考察

一例として、CO₂ 圧力依存性、温度依存性について述べる。Fig.4 に CO₂ 分圧を変えた時の貝殻溶解による液中 Ca²⁺ 濃度経時変化を示す。破線はそれぞれの条件における Ca²⁺ 飽和濃度の値である。反応経過時間とともに溶存 Ca²⁺ 濃度は上昇し、貝殻の溶解が確認できた。初期溶解速度 (~60 min) は CO₂ 圧力が高い程増大し、反応時間 100 ~ 150 分程度で飽和濃度に達した。貝殻溶解反応の駆動力は、設定された条件での飽和濃度 C_{sat} とその時点の液相中 Ca²⁺ 濃度 $C(t)$ との差 $C_{sat} - C(t)$ であると考えられる。初期溶解速度が CO₂ 分圧の増加に伴って増大するのは、CO₂ 分圧が高いほど C_{sat} が大きく、溶解の駆動力が大きくなるためである。また、反応時間の経過とともに $C(t)$ が飽和濃度 C_{sat} に近づくため、徐々に駆動力が減少し、見かけの溶解速度が減少すると考えられる。

Fig.5 に温度を変えた時の結果を示す。反応初期の溶解速度は高温ほど大きい。20 °C においては反応 150 分経過後も飽和濃度の 1/2 にも達しなかった。 C_{sat} は温度上昇に伴い減少するため、上記の濃度差による駆動力は高温ほど小さくなる。しかし、反応速度定数は温度上昇とともに大きくなる。また見かけの貝殻溶解速度には、これらに加えて反応表面からの物質移動速度が関係すると考えられるが、これも温度上昇とともに増加する。高温域では、濃度差による駆動力による反応速度への影響よりも、反応速度定数、物質移動速度の影響が支配的になり、結果として見かけの貝殻溶解速度が高くなったと考えられる。

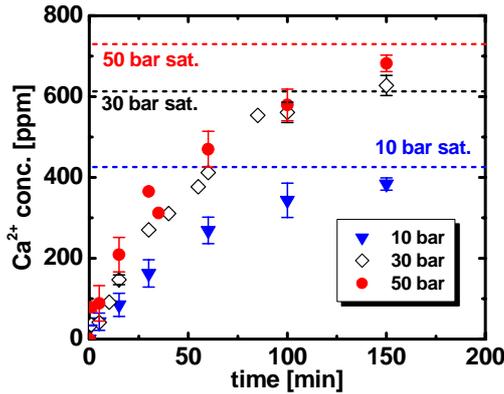


Fig.4 Ca²⁺濃度経時変化(CO₂圧依存性)

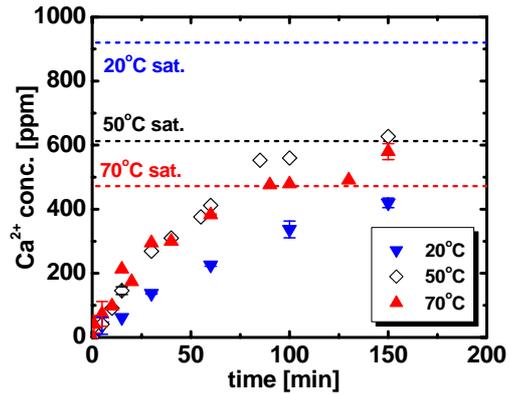


Fig.5 Ca²⁺濃度経時変化(温度圧依存性)

4. 酢酸による貝殻の溶解実験

4.1. 実験方法

3の高圧CO₂溶解水の時とほぼ同様の実験装置、手順で酢酸による貝殻溶解実験を行った。試料粒径、酢酸濃度、反応器雰囲気(CO₂分圧)の貝殻溶解速度に及ぼす影響について検討した。

4.2. 実験結果・考察

一例として、酢酸濃度依存性について述べる。Fig.6に酢酸濃度を変えた時の貝殻溶解による液中Ca²⁺濃度経時変化を示す。破線はそれぞれの条件におけるCa²⁺飽和濃度の値である。反応経過時間とともに溶存Ca²⁺濃度は上昇し、貝殻の溶解が確認できた。初期溶解速度(~30 min)は酢酸濃度が高い程増大した。これは、高圧CO₂溶解水の時と同様に酢酸濃度の大きいほど、C_{sat}が大きく駆動力が大きいためと考えられる。ただし、投入する酢酸濃度上昇による溶解速度上昇の度合いは徐々に小さくなっていく。溶解速度を比較したところ、酢酸では高圧CO₂溶解水を用いた時の5~20倍にもなることが分かった。

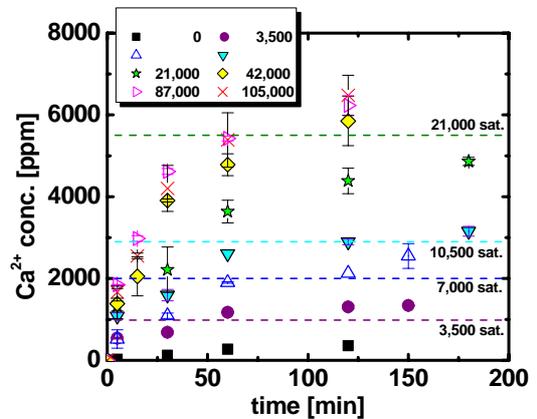


Fig.6 Ca²⁺濃度経時変化(酢酸濃度依存性)

5. 酢酸カルシウム溶液からのCaCO₃析出実験

5.1. 実験方法

析出実験は攪拌翼付き高圧反応容器(内容積0.5L)を用いて行った。溶存Ca溶液として、実際に酢酸による貝殻溶解後の溶液ではなく、濃度を調節した酢酸カルシウム水溶液を用いた。反応器内に溶液とCaCO₃種結晶(20~50 μm)を0.1 wt%仕込み、CO₂を所定圧まで導入した。反応開始後数分おきに反応器内溶液を採取し、シリンジフィルター(0.02 μm)で濾過した後にICP-AESを用いて溶存Ca濃度を定量した。また、回収したCaCO₃の粒度分布を測定した。種結晶の有無、初期Ca濃度、CO₂供給圧力、酢酸(非イオン)含有量のCaCO₃析出速度に及ぼす影響について検討した。

5.2. 実験結果・考察

一例として、CO₂供給圧力依存性について述べる。Fig.7にCO₂供給圧力を変えた時のCa転化率の経時変化を示す。Ca転化率とは初期溶存CaのうちCaCO₃

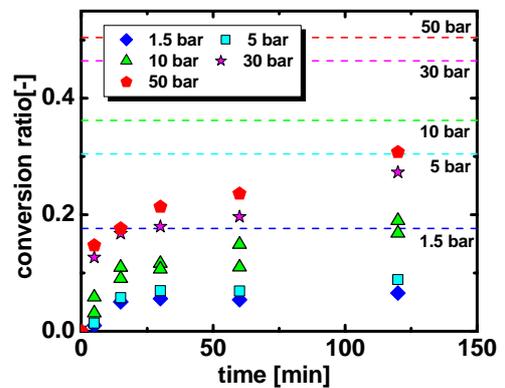


Fig.7 Ca転化率経時変化(CO₂圧力依存性)

に変化した割合であり、破線はそれぞれの条件における平衡計算から求めた最大転化率である。CO₂ 圧力を上げるほど、Ca 転化率は上昇するが、どの条件でも二時間程度では最大転化率の半分程度までしか CaCO₃ の析出は起こらなかった。高压条件では反応初期の転化率上昇が大きい。しかし、同時刻での転化率や転化率上昇率は必ずしも供給圧力に比例しない。これは、圧力が大きい場合には、析出した CaCO₃ の再溶解が起こりやすくなり、析出速度の上昇が抑えられているのではないかと考えられる。また、析出した CaCO₃ は種結晶より大きい粒径であることが観察された。

6. 貝類廃棄物処理プロセスの評価

6.1. プロセス計算の仮定

2 で提案したプロセスについて消費エネルギー、コストについて計算した。貝類廃棄物の排出量は1プラントあたり年間1500tを100日で処理すると仮定し、実験結果より求めた最適条件、反応速度、装置スペック等 (Table 1) を用いてプロセス計算を行った。本プロセス計算では、貝肉存在下においても前章までの実験結果で求めた溶解速度・析出速度等に影響がないことを仮定した。

単位処理として貝類廃棄物の採取・粉碎・CO₂ 回収・CO₂ 圧縮・CO₂ による貝殻溶解、酢酸による貝殻溶解・CaCO₃ 析出・海洋放流・メタン発酵・貝類廃棄物貯蔵サイロ・排水処理について、その他の支出として人件費・輸送費について考え、プロセス i-a, ii では炭酸カルシウムを売却し、i-b では炭素税の導入によりコストを削減することを想定した。

6.2. プロセス計算結果

Table 2 に各プロセスごとの貝類廃棄物1tあたりの処理コスト試算結果を示す。プロセス i-b では、CO₂ 固定の観点から炭素税によりコスト低減ができるが、水とCO₂を再利用できないため、全体として割高となっている。また、プロセス i-a と ii を比較すると、i-a の方が設備費が高い。これは、CO₂ による溶解速度が酢酸と比較して小さいこと、また酢酸と異なり大量の水を必要とするので、反応器体積が大きくなるためである。本プロセスの処理コストは15,000~45,000 JPY/t-貝 となり、単純な産業廃棄物引き取り費用 (5,000~50,000 JPY/t) と比較しても遜色がないことが分かった。

Table 1 実験より求めた最適条件

処理工程	項目	i-a	i-b	ii
貝殻溶解	粉碎後の粒径 [mm]	1	1	1
	酢酸濃度 [ppm]	-	-	50,000
	CO ₂ 圧力 [bar]	30	30	1
	温度 [°C]	50	50	20
	攪拌速度 [rpm]	800	800	800
	溶液量/貝殻量 [-]	600	600	60
	溶解速度 [ppm/min]	7	7	125
CaCO ₃ 析出	Ca初期濃度 [ppm]	1500	-	10000
	CO ₂ 圧力 [bar]	30	1	1
	攪拌速度 [rpm]	500	-	800
	最大転化率 [-]	0.8	-	0.4
	平衡到達時間 [min]	90	-	200

Table 2 処理コスト試算結果

コスト\プロセス	i-a	i-b	ii
支出			
電力費 [JPY/t-貝]	2236	3237	2233
水道費 [JPY/t-貝]	30	18030	30
CO ₂ 費 [JPY/t-貝]	0	10114	0
設備費 [JPY/t-貝]	16393	12936	10354
人件費 [JPY/t-貝]	3000	3000	3000
輸送費 [JPY/t-貝]	1500	1500	1500
CaCO ₃ 売却益 [JPY/t-貝]	1935	0	461
収入			
電力回収益 [JPY/t-貝]	548	548	548
炭素税 [JPY/t-貝]	0	3941	0
合計 貝処理費用 [JPY/t-貝]	20677	44330	16109

7. 結論及び課題

本研究では、酸による貝殻石灰質の溶解を利用した新規の貝類廃棄物再資源化プロセスを提案した。そして、実際にそれに基づき、貝殻の溶解実験及び CaCO₃ 析出実験を行い、反応条件が速度に与える影響等を検証した。また、その実験データに基づいてプロセス計算を行った結果、提案したプロセスはコスト的には十分成り立つことが示された。ただし、本研究では貝肉の存在が溶解速度等への及ぼす影響は考慮されておらず、今後の課題である。

【参考文献】 [1] 川辺允志, 火力原子力発電, 54, 230-255, (2003). [2] K. Caldeira et al., Geophysical Research Letters, 27, 2, 225-228, (2000). [3] Y. Katsuyama et al., Environmental Progress, 24, 162-170, (2005).