

高温高圧水処理による魚介類由来廃棄物のガス化特性及び重金属挙動の解明

2012年3月 環境システム学専攻修了

指導教員 布浦 鉄兵 准教授 106658 遠藤 俊太郎

Keywords: subcritical and supercritical water, squid wastes, heavy metal

1. 緒言

1996年ロンドン条約改正により、わが国では、魚介類由来廃棄物の海洋投棄が禁止された。現状の処理法としては焼却が挙げられるが、水分が多く焼却温度が低くなるため、必ずしも最適な処理法とはいえない。また、魚介類由来廃棄物の中にはカドミウムなど人体に有害な重金属を含むものもあるため、再資源化する際には注意を要する。例えば、重金属の回収が可能な電気分解等を利用した処理法があるが、膨大なエネルギーを消費するため普及していない。これに対して、亜臨界水を利用したイカの内臓^[1]、ホタテの中腸腺^[2]からの重金属回収を検討した処理法の報告があるが、超臨界水を利用したガス化や重金属の挙動について報告はない。

本研究では、高温高圧水を利用し、有害な魚介類由来廃棄物のガス化特性及び重金属の挙動を解明することで、既存技術に代わるエネルギー利用と重金属回収を併せた包括的な新しい処理法を提案することを目的とする。

2. 実験方法

本実験では、反応温度、反応時間、試料濃度（投入水量に対しての乾燥試料重量割合）、Ni 触媒の有無が及ぼすガス化への影響を検討した。図1に本実験の概要図を示す。実験には、SUS316製（内容積29.3ml）の回分式反応器を用いた。反応器に試料であるイカの内臓と水を封入し、200-500°Cに予熱した塩浴に浸漬し反応を開始させた。15-60分間反応させた後、塩浴から反応器を取り出し、水浴に投入することで反応を停止させた。生成物は反応停止後、速やかに回収し、気相、液相（油脂相と水相）及び固相（固体残渣）に分離した。原料は、

青森県産のスルメイカの内臓をホモジナイズ後105°Cで24時間乾燥、粉碎したものを使用した。分析は、試料の熱量はボンベ熱量計（1013-J：吉田製作所）、試料と固体残渣の元素分析はCHNコーダ（本学有機元素分析室に委託）、定性・定量分析は気体についてGC-TCD（GC-2014：島津製作所）、水相はHPLC（LC-2000：日本分光）、イオンクロマトグラフ（DX-120：日本ダイオネクス）及びTOC分析計（TOC-V/CPN：島津製作所）を用いて行った。また、ICP-MS（ICPM-8500：島津製作所）により試料、固体残渣及び水相の重金属分析も行った。

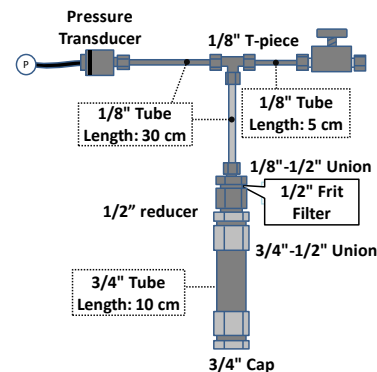


図1 実験装置概略図

3. 実験結果及び考察

3-1. 実験条件が及ぼすガス化への影響

3-1-1. 温度・時間が及ぼすガス化への影響

図2に反応温度(a)・反応時間(b)が及ぼす各ガス収率への影響を示す。高温領域では、いずれの生成ガス収率も増加傾向にあることが示された。一方、低温領域では、生成ガス収率は低く、そのほとんどがCO₂であった。また、500°Cにおいては反応時間が経過するにつれ、H₂とCH₄の収率が増加した。これは、生成されたH₂と原料中の炭素分がメタン化することにより、CH₄が増加したためと考えられる。

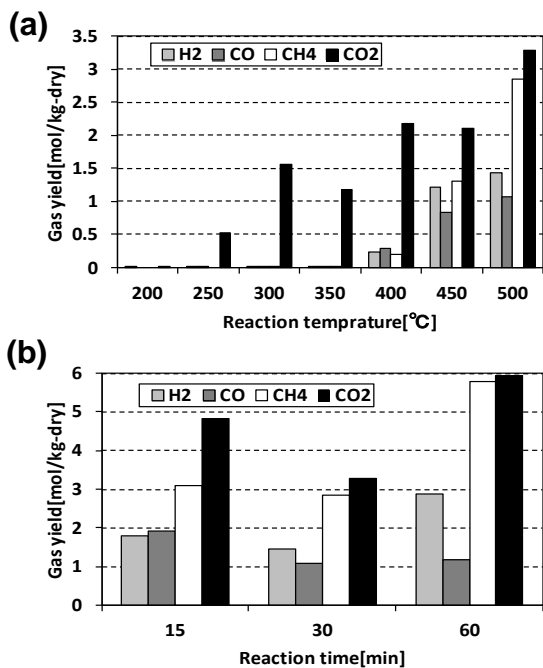


図2 反応温度と時間が及ぼす各生成ガス収率への影響
(a) 30 min, 原料濃度 15 wt.%
(b) 500°C, 25 MPa, 原料濃度 15 wt.%

3-1-2. 原料濃度が及ぼすガス化への影響

図3に原料濃度の変化が及ぼす炭素ガス化率及び水素ガス化率への影響を示す。炭素・水素ガス化率は、10 wt.%でピークに到達し、それ以上の高濃度では減少した。また、H₂、CO、CH₄のガス収率が減少することも確認された。一方、Guoらは^[3]、木くずの超臨界水ガス化において、原料濃度が高いとガス化率は低下すると報告しており、本実験とは異なる報告をしている。原料濃度とガス化率の関係については、より詳細に検討する必要がある。

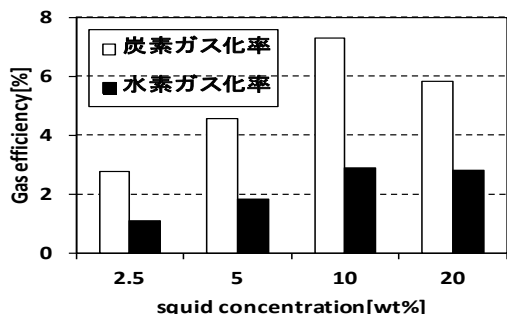


図3 原料濃度が及ぼすガス化率への影響
(400°C, 25 MPa, 60 min, 原料濃度 5 wt.%)

3-1-3. Ni 触媒が及ぼすガス化への影響

Ni 触媒はガス化を促進する触媒として

知られている。一方、触媒上に生成する炭素、原料中に含まれる硫黄分、及び高温高圧水処理反応により生成するタール状物質等、反応阻害物質によって不活性化という問題点もある^[4]。本研究においても、少量の触媒では触媒不活性化により期待した以上のガス化率を得ることができないことが確認された。そこで本系では、Ni 触媒を過剰量使用し、触媒活性が保たれた状態でのガス化への影響を検討した。図4にNi 触媒が及ぼす各ガス収率への影響(a)と冷ガス効率及び炭素・水素ガス化率への影響(b)を示す。無触媒条件と比較して、大幅にガス化率が増加することが示された。また、冷ガス効率は100%を超えた。これは、水性ガスシフト反応が進行し、H₂O中の水素がH₂として生成したためと考えられる。以上の結果から、Ni 触媒を添加することで500°C以下の温度でも、極めて高いガス化率を得られることが明らかとなった。

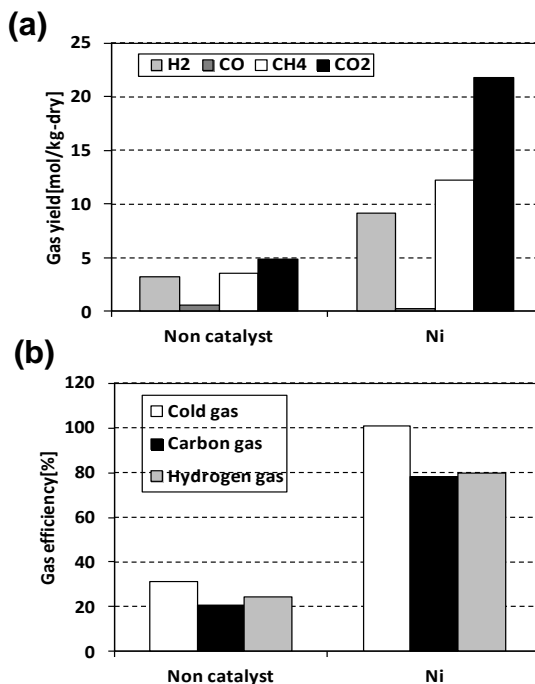


図4 過剰量 Ni 触媒が及ぼすガス化への影響

(a) 各ガス収率 (b) 冷ガス効率及び炭素・水素ガス化率
(500°C, 25 MPa, 60 min, 原料濃度 15 wt.%)

3-2. 水相中の有機物及び無機物の挙動

3-2-1. 温度・時間が及ぼす有機物の挙動

図5に水相中の各有機物の収率(乾燥原料重量当たり)を示す。有機酸については

低温領域でピログルタミン酸及びフマル酸の収率が高く、高温領域ではプロピオン酸及び酢酸の収率が高い。また、高温領域では反応時間の経過に伴い、ピログルタミン酸及びフマル酸は減少し、プロピオン酸及び酢酸の収率は増加していたことが確認された。以上のことから、加水分解により生成されたピログルタミン酸及びフマル酸が高温領域では熱分解反応により低分子化され、プロピオン酸及び酢酸に分解されたことが原因と考えられる。

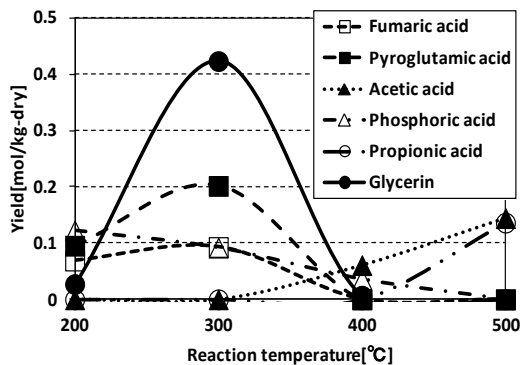


図5 反応温度が及ぼす有機物への影響
(1.4MPa-25MPa, 原料濃度 15wt%)

3-2-2. 温度・時間が及ぼす無機物の挙動

水相中に含まれる陽イオン濃度は $\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ の順であった。図6に示した反応温度が及ぼす窒素分配率への影響より、原料中の窒素分はほぼ水相に移行していた。図7に示した水相中の窒素量に対する NH_4^+ -Nの割合から、高温領域では、窒素分の大半が NH_4^+ であることが確認された。一方、低温領域での分配率は60~80%程度であった。Tavakoliらは、魚あらの亜臨界水処理では、タンパク態物質が加水分解によりアミノ酸に分解され、さらにアミノ酸が熱分解により NH_4^+ に分解されると報告している^[5]。低温領域での残りの窒素分中には、 NH_4^+ に熱分解される前のアミノ酸が含まれていたのではないかと考えられる。一方、陰イオンは、生成量の順に Cl^- , F^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} が検出された。硫黄については、元素分析の結果、原料中に含有していたが、水相中に SO_4^{2-} として溶出していることが示された。また、ガスサンプリングの際、

わずかな腐卵臭を確認した。 SO_4^{2-} の還元反応により、 H_2S が生成された可能性が挙げられる。

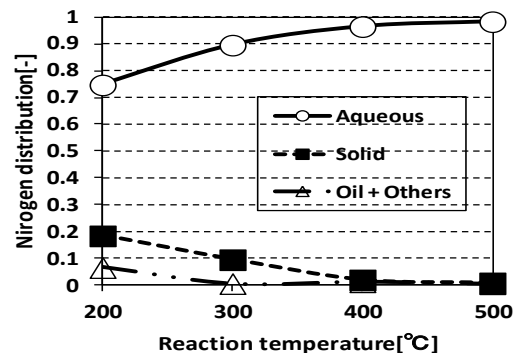


図6 反応温度が及ぼす窒素分配率への影響
(1.4MPa-25MPa, 60min, 原料濃度 15wt%)

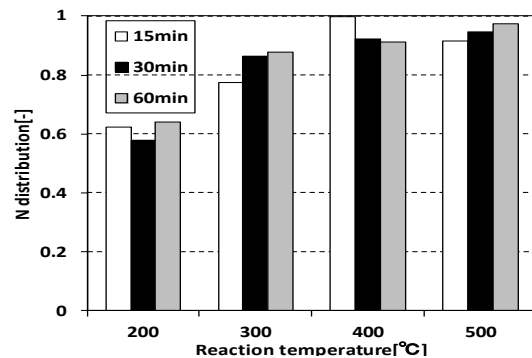


図7 全窒素量(水相)に対する NH_4^+ -Nの割合
(1.4MPa-25MPa, 原料濃度 15wt%)

3-3. 分解生成物の炭素分配率

第2項で示した分析結果をもとに、気相、液相、固相への炭素分配率を算出した。図8に反応温度(a)・時間(b)が及ぼす炭素分配率への影響を示す。なお、油脂相の炭素分配率は総和から気相、水相、固相の分配率を減じた値とした。反応温度が高温になるにつれて、気相中及び油脂相中の炭素量は増加、固相中及び水相中の炭素量は減少した。また、500°Cにおいては、反応時間の経過に伴い気相中の炭素量は増加し、水相、固相、油脂相については減少した。以上より、高温・長時間になるにつれてガス化は進行するといえる。一方、200°Cでは、反応時間が長くても、ガス化は進行せず、水相が増加することが確認された。これは、加水分解による可溶化が進行したためと考えられる。

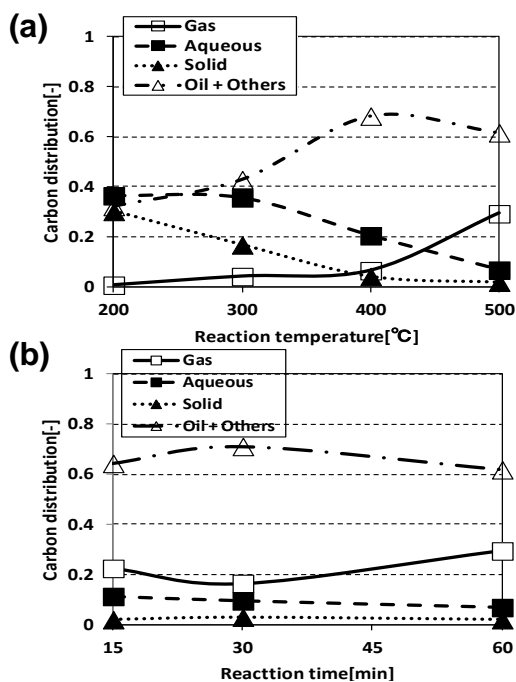


図8 気相、水相、固相、油脂相への炭素分配率
(a. 1.4-25 MPa, 60 min, 原料濃度 15 wt%)
(b. 500°C, 25 MPa, 原料濃度 15 wt%)

3-4. 分解生成物中の重金属挙動

反応温度と時間が及ぼす分解生成物中の重金属の挙動と、生成物の液肥利用の可能性について検討した。イカ内臓は、含水率が高く腐敗しやすい有機性廃棄物であるが、栄養成分が多く含まれており、有効利用が求められている。しかし、重金属の問題点から、適切な有効利用法が確立されていない。本系では、イカ内臓から液肥を回収することを目的とした。表1に本研究で得られた水相中の肥料成分と阻害成分の濃度を示す。なお、肥料成分は市販のストレート液肥と阻害成分は肥料取締法で定められている汚泥肥料の最大含有許容量と比較した。肥料成分の窒素、カリウムの濃度は、市販の液肥以上である。また、表1中のリンの濃度は、 $PO_4^{3-}P$ 濃度であり、全リン濃度はより高い可能性がある。阻害成分のCd、Cr、Pb、Ni、Asは、最大含有許容量を大きく下回り、施肥による土壌環境への安全性は確保されると判断される。

また、図9に温度変化が及ぼす各生成物へのカドミウムの分配率について示す。反応に伴い原料から液相への溶出が確認され、

溶出量は温度上昇及び時間経過に伴い増加する傾向が確認された。また、水相への分配は極めて小さく、溶出したカドミウムはほぼ油脂相に移行することが示された。なお、Fe、Ni、Cr、Moは、固相中の重金属濃度が乾燥原料中の重金属濃度を超えた。この原因は、反応器が高温高圧水処理により、腐食されたためだと考えられる。

表1 本研究で得られた水相と市販液肥の比較

肥料成分	本研究で得られた水相 [mg/L]				市販ストレート液肥 [mg/L]
	200°C	300°C	400°C	500°C	
N	5517-9605	9668-12775	12273-12775	12636-13407	1000~2000
K	1187-1228	1594-1645	1307-1435	890-1681	1000
P	737-745	585-706	262-422	46-79	1000~2000
阻害成分	本研究で得られた水相 [mg/L]				汚泥肥料最大含有許容量 [mg/L]
	200°C	300°C	400°C	500°C	
Cd	0.07-0.28	0.07-0.08	0.09-0.10	0.14-0.28	5
Cr	0.27-0.44	0.26-0.30	0.20-0.28	0.20~0.31	500
Ni	0.43-0.55	0.18-0.40	0.11-0.15	0.08-0.19	300
Pb	0.14-0.28	0.14-0.23	0.12-0.14	0.14-0.28	100
As	2.35-2.65	1.95-2.44	0.72-1.77	0.61-0.96	50

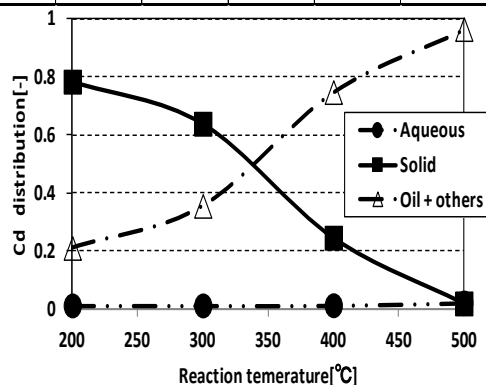


図9 気相、水相、固相、油脂相へのCd分配率
(a. 1.4-25 MPa, 60 min, 原料濃度 15 wt%)

4. 結言

本研究ではNi触媒の添加により、極めて良好なガス化を達成する条件を確認した。今後、適切な触媒添加量に関する検討が課題である。重金属はほぼ油脂相に移行することが示され、そのため水相では栄養価の高い液肥を得られることが明らかとなった。結果、本研究の高温高圧水処理により、油脂相を回収することで魚介類由来廃棄物の重金属除去を達成し、かつ資源及びエネルギーとして利用できる可能性があることが示唆された。

<参考文献> [1] Tavakoli et al., *Environ. Sci. Technol.*, 39, (2005) [2] Yoshida et al., *Sci. Total Environ.*, 398, (2008) [3] L.J.Guo et al., *Catalyst Today*, 129, (2007) [4] Koningen et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, (1998) [5] Tavakoli et al., *Green. Chem.*, 8, (2006)