

有機泥の電池反応に伴う有機物の易分解性，難分解性化

広島大学
 広島大学
 広島大学 正会員

○木下 裕貴
 坂井 友亮
 中下 慎也

1. はじめに

世界的にカーボンニュートラルの早期実現が求められており，沿岸域ではブルーカーボン効果の増大が望まれている．浅場，藻場の造成等，これまで行われてきた政策において，沿岸域におけるブルーカーボン効果が検討されているが，浅場におけるCO₂の固定量を数量化するための研究は，十分に行われていない．造成干潟では多様な生態系が形成され，生物活動によるCO₂固定量は膨大であると考えられる．浅場で消費されるCO₂は，定常的に生息する生物量に加えて，死骸や排泄物として底泥に堆積する有機物にも蓄積されている．沿岸域でのブルーカーボン効果は底泥に蓄積される炭素量，すなわち底泥に含まれる難分解性炭素量によって評価することができる．

有機泥に固定される炭素量を測定する方法として燃焼法が用いられており，燃焼温度(300°C)を指標として易分解性有機物(300°Cまでに燃焼)と難分解性有機物(300°C以上で燃焼)に分けられる¹⁾．金属イオンへの有機リガンドの配位や脱離(有機物の難分解性化，易分解性化)には両物質間で電子の授受が伴うため，溶液内の電位変動は酸化還元反応を誘発することが推測される(図-1)．本研究では電池反応(電子の回収，挿入過程で生成する有機物等の酸化還元反応)により生成される有機泥の分解性(燃焼温度による燃焼特性)を比較することで有機泥の電極反応を検討した．

2. 実験方法

2.1 泥層間での通電試験

海底泥には様々な無機，有機のRedox系が電子伝達体(ET: Electron Transmitter)として作用する．実験に用いた有機泥は電子挿入地点から10 cm離れた地点に約0.2 Vの電位差が24時間で形成(電界

形成速度は10cm/日程度)された．実験では通電(電子の引抜き，挿入)による有機泥の性状変化を測定するため，図-2に示す実験装置を作成した．アノード層(Sa)，カソード層(Sc)ともに鉄鋼スラグと有機泥を高さ8.4cmの容器に詰めて作成した．電極材料にはカーボン繊維を用いた．泥層への印加は継続して光照射したSP(1.5 V規格)を用いた．1.5 V固定の通電のため，本実験は一定電流での定電流電解ではなく，経時的に電流が変化する準定電流電解を測定することになる．

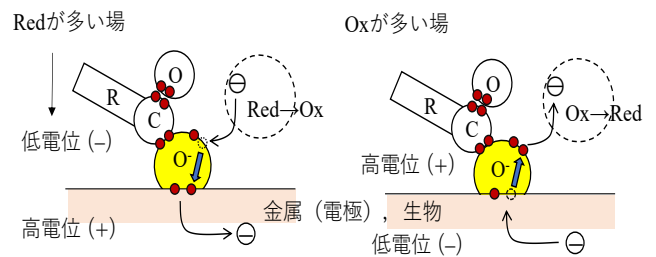


図-1 電荷を持つ物質 (redox系) 間での電子移動のメカニズム

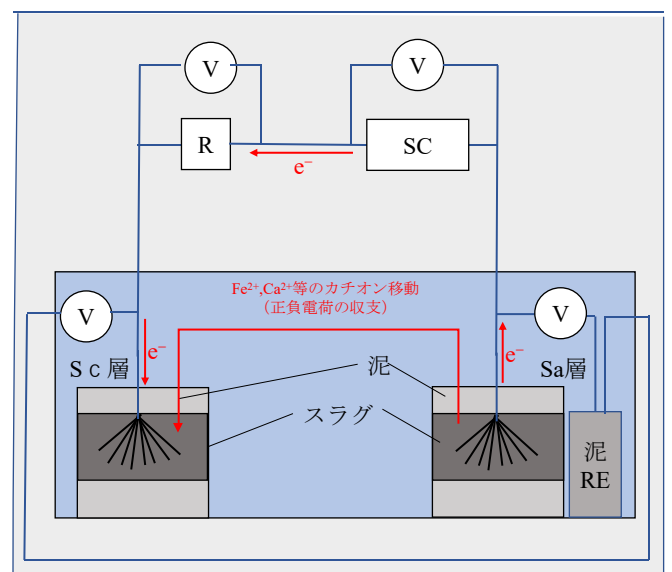


図-2 電子挿入・回収量装置

キーワード 電子挿入，電子回収，有機物の分解性，示差熱分析

連絡先 〒739-8527 東広島市鏡山 1-4-1 広島大学大学院先進理工系科学研究科 社会基盤環境工学プログラム 海岸工学研究室 TEL082-424-7818

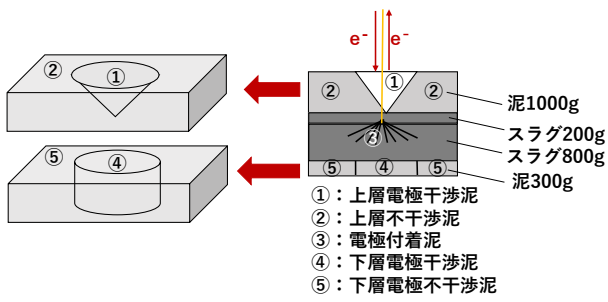


図-3 採取位置図

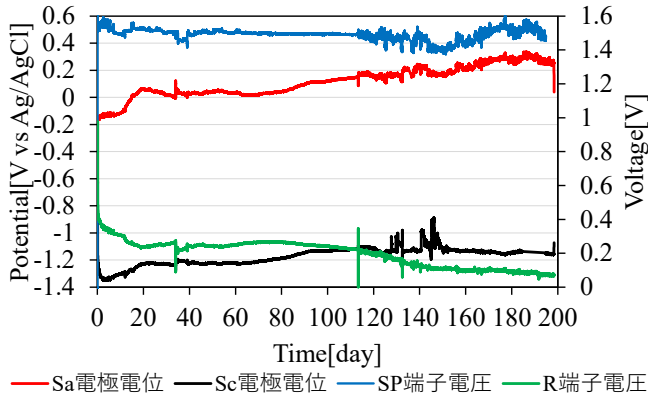


図-4 両電極電位と SP 端子電圧, 通電電圧 CV 試験

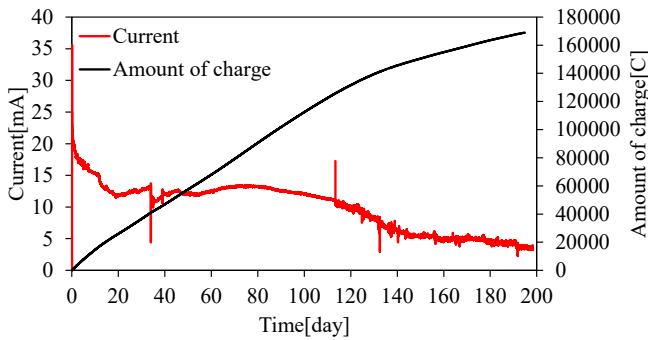


図-5 電流と積算電価値

2.2 電子挿入・回収後の泥の示差熱試験

図-3 には分析対象とした試料泥の採取位置が示されている。Sa 層, Sc 層とも鉄鋼スラグ層を挟んで上下層に泥層を配置しており, 実験後には上層泥がスラグ層に沈降しスラグ間隙は泥で満たされていた。採泥時の Sa 上層泥, 下層泥の pH は 6.9, 6.5, ORP は -0.2 V, -0.55 V, Sc 上層泥, 下層泥の pH は 10.9, 12.8, ORP は -0.4 V, -0.9 V であった。試料泥との電子の受容は電極を起点として有機泥に含まれる電子伝達体 (ET) によって行われる。試料泥は電極からの距離を指標として①~⑤地点から採取された。電極表面 (③) では直接反応 (伝導体, ET の生成), 周辺泥 (①, ②, ④, ⑤) では間接反応 (金属イオンを介した ET 生成), さらに通電 (電池反応での電子移動) に伴うカチオン移動があり,

①~⑤地点では電子, カチオンの移動に伴った各々の反応が生起している。有機泥と電子の授受による有機泥の性状変化は示差熱により分析された。試料泥は 100 °C で乾燥後すり潰し, 75 μm 以下の細粒試料物 20mg に対して示差熱分析を実施した。示差熱分析では空気雰囲気 (ガス流量は 100 ml/min) で 850 °C まで 5°C/min で温度上昇させて燃焼減量を測定した。

3. 結果と考察

3.1 通電試験結果

図-4 には両相の電極電位と SP の端子電圧, 通電電圧 (R の端子電圧), 図-5 には電流と積算電荷量の経時変化が示されている。通電期間中 SP は 1.5V 程度で維持している。1.5V の加圧に対し電極間電位差は通電 90 日程度まで 1.2 V 程度であり, 0.3 V 程度の電圧損失がある。電池反応では Sa から Sc へ流れた電子量に相当するカチオンが水層内を Sa から Sc に移動することが要求される。したがって, 電子量に対するカチオン移動量が主な内部抵抗となる。SP により強制的にアノード層から電子回収し, 通電開始とともに OCV (約 -0.4 V) からアノード層電位は約 -0.2V まで上昇, これに伴い電子挿入側 (Sc 電位) では -1.35V まで低下しているが, Sa 層での

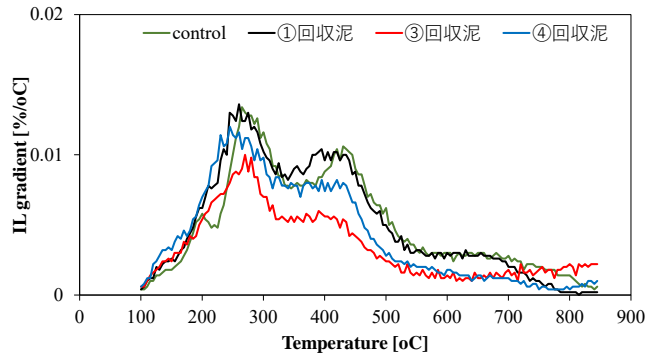


図-6 回収泥示差熱分析結果

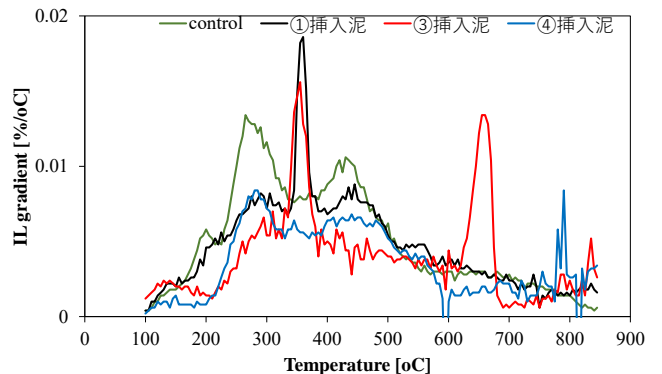


図-7 挿入泥示差熱分析結果

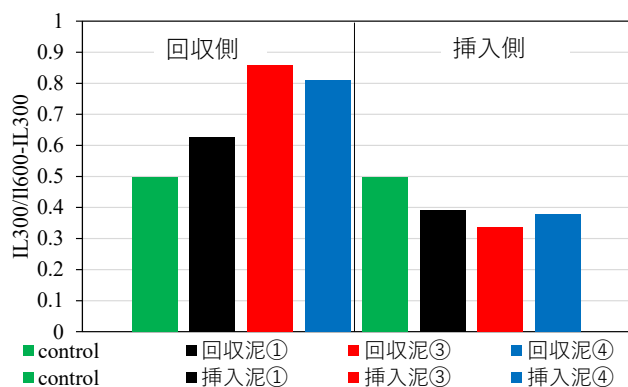


図-8 control 泥と通電泥の易分解性
有機物 / 難分解性有機物比の比較

電子生産, Sc 層での電子消費(通電)が安定してできている。200 日間で約 17 万 C (約 1.7 mol) を Sa 層から回収し Sc 層へ挿入した。

3.2 電子挿入・回収後の示差熱分析結果

図-6,7 には回収側 (Sa 層), 挿入側 (Sc 層) から採取された有機泥と control 泥 (同期間水層設置) の示差熱分析結果が示されている。①と②, ④と⑤で検体を分けたが, 変化の差が小さいため, 図中では①泥, ④泥を代表させた。

図-6 より③回収泥では燃焼減量 (図中分布の総面積) が control 泥の約 70% に低下しており, さらに 300°C~600°C の燃焼減量が 50% 以下まで低下している。この傾向は④回収泥, ①回収泥の順に強く現れている。③回収泥の燃焼減量に比較して, ④回収泥, ①回収泥の順に燃焼減量が減少している。燃焼減量の減少は燃焼成分の減量 (揮発) に加えて金属等の非燃焼成分の増分がある。Sa 層では 50 g 程度の Fe の溶解が見られており, Fe イオンの沈殿があれば非燃焼成分が増加する。なお, 錯体からの金属イオンの脱離もあるが, 未処理泥において錯体が含有されていれば, 非燃焼成分に含まれている。300°C 燃焼残留成分は錯体の代表される難分解性有機物であり, 難分解性有機物の易分解性は錯体からの金属イオンの脱離が主な要因として考えられる。

図-7 より①挿入泥と③挿入泥では 350°C 付近に顕著な減量ピークがある。また③挿入泥では 630°C 付近にも顕著な減量ピークが現れている。①, ③, ④挿入泥とも燃焼減量が減少しており, 非燃焼成分が増加していることが推定される。挿入電極層へはカチオンが流入しており, 250°C 付近の燃焼ピークは水酸化物からの OH の脱離であることがわかる。

また, 630°C 付近での燃焼成分は③挿入泥のみで生成されており, 有機物への電子挿入により難燃焼性の有機物が生成されている。CaCO₃ の沸点は 630°C 程度であり, 難燃焼性の有機物として炭化物, 錯体がある。有機泥からの電子回収は難分解性有機物 (有機系錯体) から金属イオンを脱離させ, 易分解性有機物を生成するのに対し, 電子挿入は難分解性有機物の生成 (有機物を負に帯電させカチオンと結合) する。電極付近 (③挿入泥) では強力な還元反応によりラジカルを形成, 有機物を分解して 600°C 以上まで燃焼しない難分解性有機物を生成する。さらに, Sc から Sa へのカチオン移動は Sa 表層での水酸化物の生成を促進する。

図-8 には control 泥と通電泥における難分解性有機物に対する易分解性有機物の割合の比較が示されている。難分解性有機物に対する易分解性有機物の割合 (易分解性有機物/難分解性有機物) が回収泥では増加し, 挿入泥では減少している。有機泥からの電子回収により回収泥の易分解性化, 挿入泥の難分解性化が進んでいる。

4. おわりに

- (1) 200 日間の通電により Sa から 1.7×10^5 C の電子を回収でき, 電子挿入された Sc 電極電位が -1.2V 程度で維持されているため, 電子を受容できる有機物の存在が確認された。
- (2) Sc 電極付近 (③挿入泥) では強制的な電子挿入により鉄鋼スラグから溶解した Ca²⁺, Fe²⁺ 等のカチオンの浸入があり有機錯体や炭酸化物等の Sc での非燃焼成分等の難分解性物生成を促進している。
- (3) 易分解性有機物/難分解性有機物比は回収側で増加, 挿入側で減少しており, 有機泥からの電子回収により難分解性有機物の易分解性化 (錯体からの金属イオンの脱離), 電子挿入により有機泥の難分解性化 (電子を受容した有機物の錯体形成) が証明された。

参考文献

- 1) 福井勝吾, 中岡孝行, 中下慎也, 日比野忠史: 有機物の分解過程を考慮した河口域に堆積する有機泥の性状に関する考察, 土木学会論文集 B1 (水工学), Vol.69, No.4, pp. I_417- I_422, 2013.