

# ホタテガイ副産物の処理・利用技術に関する研究開発（第4報）

－カドミウム除去技術に関する2, 3の検討－

作田庸一, 富田恵一, 藤島勝美

## Processing and Utilizing Technology of Scallop Wastes (Part IV) － Some Trials of Cadmium Removal from Mid-gut Gland of Scallops －

Youichi SAKUTA, Keiichi TOMITA, Katsumi FUJISIMA

### 抄 録

産業廃棄物であるホタテガイ中腸腺などからカドミウムを除去し、飼肥料として有効利用を図るために、酸処理によるカドミウム除去法に関する2, 3の実験を行った。

その結果、1バッチ25kgの規模で、合計314kgの中腸腺など(カドミウム濃度129mg/kg)の脱カドミウム処理を行い、平均カドミウム濃度0.5mg/kgの飼肥料を約35kgを試作することができた。また、処理量を1バッチ168kg(液量1,300l)と増した現地試験においても3回水洗後でカドミウム濃度1.38mg/kgとほぼ満足のいく結果が得られた。このほか硫酸溶液の耐用回数や処理時における固液比の影響などに関するいくつかの知見が得られた。

#### 1. はじめに

北海道のホタテガイ生産量は年々増加し、平成5年度は過去最高の34万2000tの水揚げ量を記録した。それに伴い産業廃棄物として貝柱以外の軟体部の排出量も増加し、現在の埋め立て処分では限界に達している。著者らは廃棄物のリサイクルの観点から、これらホタテガイ副産物の飼肥料としての有効利用を目指してきた。しかし、ホタテガイ中腸腺中にはカドミウムが高濃度に蓄積されていることが判明し<sup>1)2)</sup>、このままでは飼肥料として利用できないことから、中腸腺からカドミウムを除去する方法について検討を行ってきた。

これまでの研究により、ホタテガイ中腸腺に含まれるカドミウムは酸性溶液による処理と数回的水洗を行うことによって、中腸腺などの軟体部をあまり破碎せずにほぼ原形のままで除去できることが判った<sup>3)</sup>。

今年度は、脱カドミウム処理後のこれら軟体部の飼肥料としての評価試験を行うために数10kgの飼肥料を試作するとともに、実用化プラントに向けての基礎データ集積のため、2, 3の実験を行った。

#### 2. 実験方法

##### 2.1 脱カドミウム飼肥料の試作実験

原料として、昨年度同様噴火湾産のボイルした軟体部を用いた。これらはほとんどが中腸腺で他の部位は僅か付いているだけであった。実験は基本的には25kgの原料を17kgと8kgづつ2つのステンレス製のかご(400×400×300mm, 300×300×200mm)に計り取って、FRP製容器(内容積200l)に入れた硫酸溶液(pH約1.0, 180l)中に浸漬した。酸処理は24時間の静置処理とし、その後別の水槽(溶液量180l)で3回水洗を行った。水洗方法については静置時間の影響及び攪はんの効果について検討した。

除去処理は合計14バッチ行い、カドミウムを除去した中腸腺は乾燥機で乾燥(60～70℃, 3～4日間)した後、粉碎して道立中央農業試験場(約18kg)及び道立滝川畜産試験場(約34kg)に提供し、飼肥料としての評価試験を行った。

##### 2.2 実用化に向けての基礎実験

###### 2.2.1 酸処理時の固液比の影響

中腸腺の処理量とそれに必要な溶液量を知るために、硫酸溶液(pH1.0)800mlに対して、中腸腺を80～400gまで処理量を変えて40時間浸漬した後のカドミウム濃度を調べた。

###### 2.2.2 硫酸溶液の繰り返し試験

プラント設計において、硫酸溶液の耐用使用回数は基礎データとして不可欠であることから、同一硫酸溶液を用いての

繰り返し処理を行いカドミウムなどの挙動を調べた。

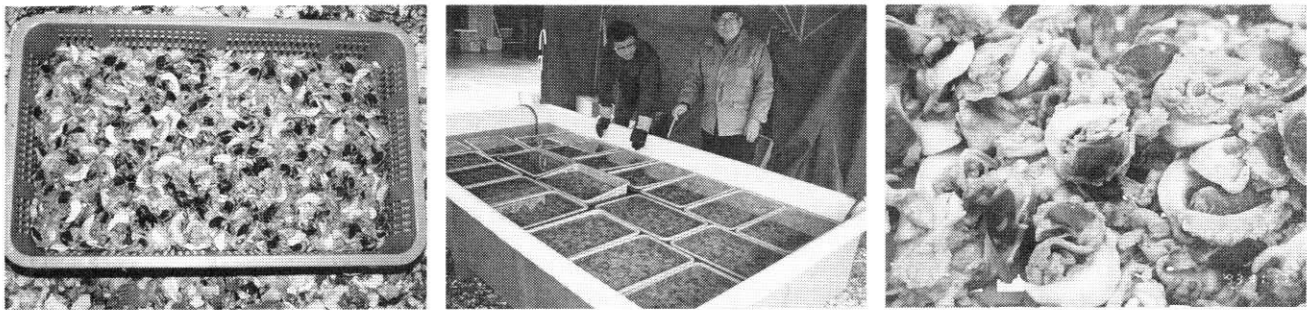
実験は 1.5kg の中腸腺をステンレス製のかごに入れて、硫酸溶液(初期 pH1.18, 12l)中に浸漬して、攪はん機により溶液だけを緩やかに攪はんする操作を 14 時間行い、その後同量の水で各 3 時間の水洗を合計 3 回行った。なお、水洗水はその都度交換した。次に新しい中腸腺を用いて同様の操作を行った。このサイクルを数回行い、各工程毎の中腸腺中のカドミウム濃度及び硫酸溶液の pH, カドミウム及び COD 濃度変化を調べた。

### 2.2.3 現地試験

実験規模を大きくした時の再現性を調べるために、未利用資源利用開発協同組合と伊達漁協の協力を得て、伊達漁協敷地内で処理量を増やしての現地試験を行った。実験に使用し

た装置などを写真 1 に示す。供試材として伊達漁協加工工場から排出されるボイルした貝柱以外の中腸腺、生殖腺及び外套膜などを約 168kg 用い、これをポリエチレン製のかご(310×510×90mm)56 個に 3kg ずつ入れて、処理水槽内にかごの上部が塞がれないよう 90° ずつずらしながら 3 段重ねで配置した。

処理用水槽には FRP 製水槽(1.50×3.00×0.5m, 内容積 2,250l)を用い、1,300l の硫酸溶液(5.8 重量%, pH1.35)を循環ポンプの取水口と排水口を水槽の対角位置に設置して 31l/分 で循環し、固液の接触の増加を図った。しかし、ポンプの容量が小さかったために、実験中は肉眼的には溶液の動きはほとんど見られず、あまり循環の効果はなかったと思われる。



プラスチックかご

処理水槽

処理後の軟体部

写真 1 現地試験

### 2.3 排水の性状

最適な排水処理方法を検討する目的で、本処理法により各

工程で排出される排水の pH, カドミウム及び COD などの主な排水規制項目について調べた。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 カドミウム飼肥料の試作実験

表 1 脱 Cd 肥料試作実験

サンプル No	(a)サンプル量 (kg)	硫酸浸漬		水洗時間 (h)			備考	(b)乾燥後重量 (kg)	歩留まり (%) (b)/(a)	Cd 濃度 (mg/kg)
		最終 pH	時間 (h)	1回	2回	3回				
①A-1	25	1.04	24	5	5	14	静置	4.50	18.0	1.84
②A-2	20	1.12	"	24	24	24	"	2.90	14.5	<0.07
③B-2	25	1.16	"	"	"	"	"	3.95	15.8	0.092
④A-3	23	1.14	"	"	"	"	"	3.20	13.9	<0.07
⑤B-3	25	1.14	"	5	5	14	水洗水を緩やかに攪拌	3.85	15.4	0.75
⑥B-4	17.5	1.17	"	"	"	"	"	2.75	15.7	0.36
	135.5							21.15	15.6	<0.61

表 2 脱Cd飼料試作実験

サンプル No	(a)サンプル量 (kg)	硫酸浸漬		水洗時間 (h)			備 考	(b)乾燥後重量 (kg)	歩留まり (%) (b)/(a)	Cd濃度 (mg/kg)
		最終 pH	時間 (h)	1回	2回	3回				
①A-1	25	1.08	24	5	5	14	水洗水を緩やかに攪拌	9.75	19.5	0.26
②B-1	25	1.08	"	"	"	"				
③A-2	17	1.09	"	"	"	"	"	5.95	17.5	0.40
④B-2	17	1.08	"	"	"	"				
⑤A-3	25	1.04	"	"	"	"	"	10.20	20.4	0.54
⑥B-3	25	1.04	"	"	"	"				
⑦A-4	22	1.04	"	"	"	"	"	9.05	20.4	0.58
⑧B-4	22.5	1.04	"	"	"	"				
	178.5							34.95	19.6	0.45

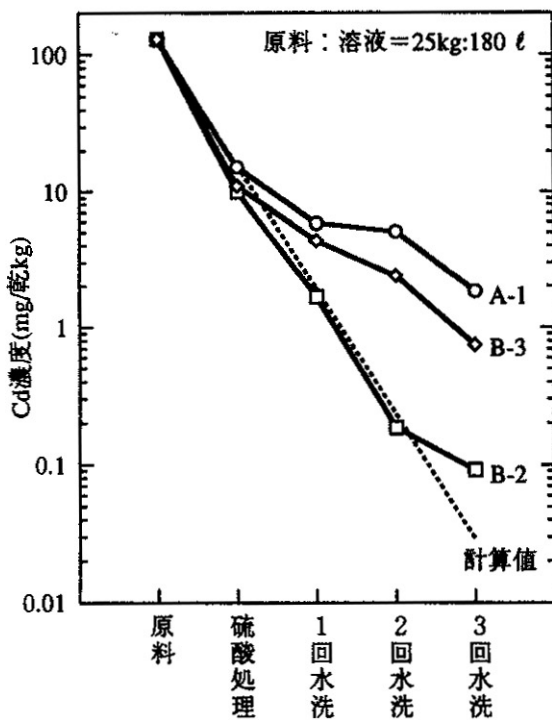


図 1 脱Cd飼料試作実験

試作実験は約 314kg の原料を用いて 2 回のシリーズに分けて 14 バッチ行った。その結果をまとめて表 1, 2 に示す。また、最初の 3 回は水洗方法を変えて処理し、各工程毎にサンプリングを行い、カドミウム濃度を分析した。その結果は図 1 に示すように、各水洗を 5, 5, 14 時間静置で行った A-1 の最終的なカドミウム濃度は 1.84mg/kg と規制値を下回ったが、飼料の規制値(魚粉等 2.5mg/kg 以下)を考慮して、より安全に各 24 時間の静置による水洗を行った (B-2)。その結果、カドミウム濃度は 0.092mg/kg (除去率 99.9%) とほぼ完全に除去され、初期のカドミウムが固液中に平衡分配されると仮定した計算値ともほぼ一致する。ただし、この方法は処理に大変時間がかかることから、次に、水洗時間は A-1 と同じとし、攪はん機を 2 つのかごの間に挿入して溶液を

緩やかに攪はんした (B-3)。その結果、3 回水洗後でカドミウム濃度は 0.75mg/kg と十分飼肥料の規制値を下回ることができた。

したがって、これ以降の処理は B-3 と同様の条件で合計 11 バッチ脱カドミウム処理を行った。その結果、得られた試作物は平均カドミウム濃度 0.5mg/kg、変動幅も 0.26~0.75 mg/kg と小さく、十分満足のいく結果が得られた。

3.2 実用化に向けての基礎実験

3.2.1 酸処理時の固液比の影響

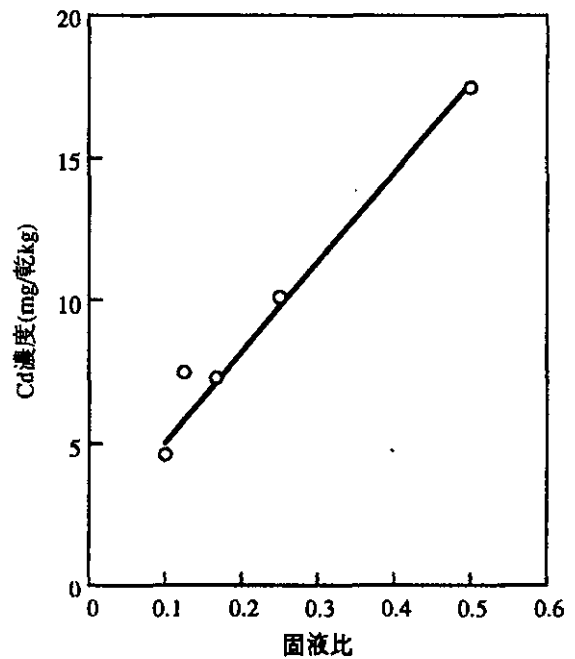


図 2 固液比を変えたときのCd濃度

図 2 に結果を示すように、初期に約 100mg/kg のカドミウム濃度は酸性溶液に対する中腸腺の処理量が少なくなって、固液比が減少すると直線的にカドミウム濃度が減少することが判った。ただし、この直線の傾きは装置の特性によって異

なり、処理量の変動に対応できるように予め把握しておく必要がある。なお、この傾向は水洗時においても同様と思われる。

### 3.2.2 硫酸溶液の繰り返し試験

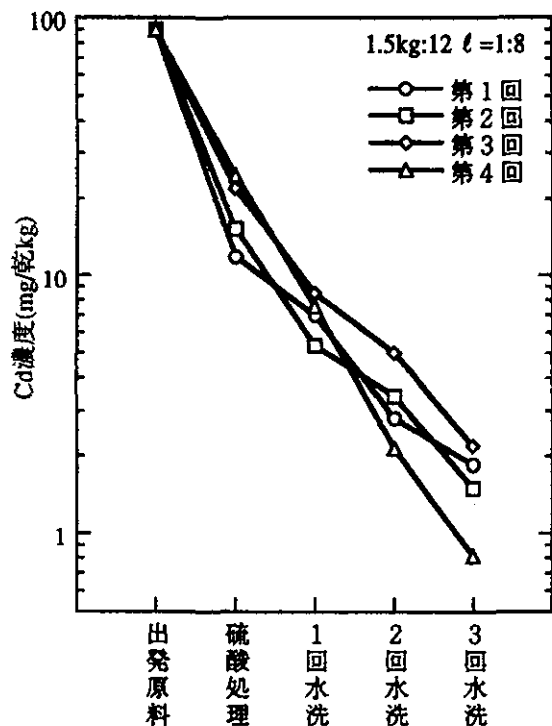


図3 硫酸の繰り返し試験

本実験は1サイクルの脱カドミウム処理が24時間以内に終了することを目指して、全工程23時間で検討した。結果は図3に示すように、第1回と第2回では途中の工程ではカドミウム濃度は上下するが、3回水洗後では1.85mg/kgと1.50mg/kgとほぼ同程度のカドミウム濃度となり、除去率の低下は認められなかった。しかし、第3回目の処理では全工程で1, 2回目より高濃度を示し、3回水洗後でカドミウム濃度は2.18mg/kgと除去率は低下した。この値は飼料の規制値ぎりぎりであり、同じ条件での処理は困難となった。

そこで4回目は、酸処理はそのまま14時間行い、その後の水洗時間を延長して各5時間行った。その結果、硫酸処理段階では当然のことながら、除去率は低下するが、その後の水洗工程では逆に除去率は向上し、最終的にはカドミウム濃度は0.81mg/kgと最も高い除去率を示した。また、図4に各サイクル毎の硫酸溶液のpH、カドミウム及びCOD濃度変化を示すように、pHはあまり大きな変化はないが、カドミウム及びCOD濃度は処理回数を重ねる度に増加し、4回処理後で

はカドミウム濃度が10.2mg/l、COD濃度は9600mg/lまで増加することが判った。

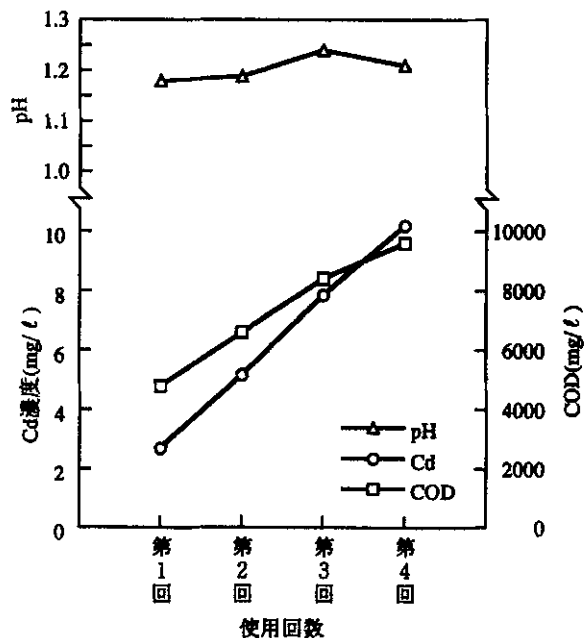


図4 硫酸溶液のpH、Cd及びCODの変化

以上のことから、本処理法では硫酸溶液は4回使用しても十分機能を果たすことが確認できた。ただし、カドミウムの除去率を保持するためには水洗時間を長くする必要がある。このことは水洗水の量を多くすることでも可能と思われるが、これらの処置は処理全体のタイムスケジュールや設備の大きさにも関係してくることから、実際にはプラントに合わせた処置が必要になると思われる。

### 3.2.3 現地試験

各工程での処理時間によるカドミウム濃度変化は図5に示すように、初期63.2mg/kgのカドミウム濃度が、硫酸処理時間5時間で19.4mg/kgと約1/3まで急激に減少し、その後は緩やかに減少して、24時間で10.1mg/kg(除去率84.0%)まで減少している。これは原料の中腸腺中のカドミウムが固液中に平衡に分配されると仮定して固液比(168:1,300=1:7.7)から計算すると、除去率は約88%になることから、反応はほぼ平衡に達していると思われる。その後の水洗による除去は攪はんが十分でないこともあり、平衡にはなっていないが、各工程の最後で、サンプリング位置による含有量の幅を示すように、ばらつきも比較的なく、3回水洗後のカドミウム濃度も1.38mg/kg(除去率98.0%)とほぼ満足のいく結果であった。



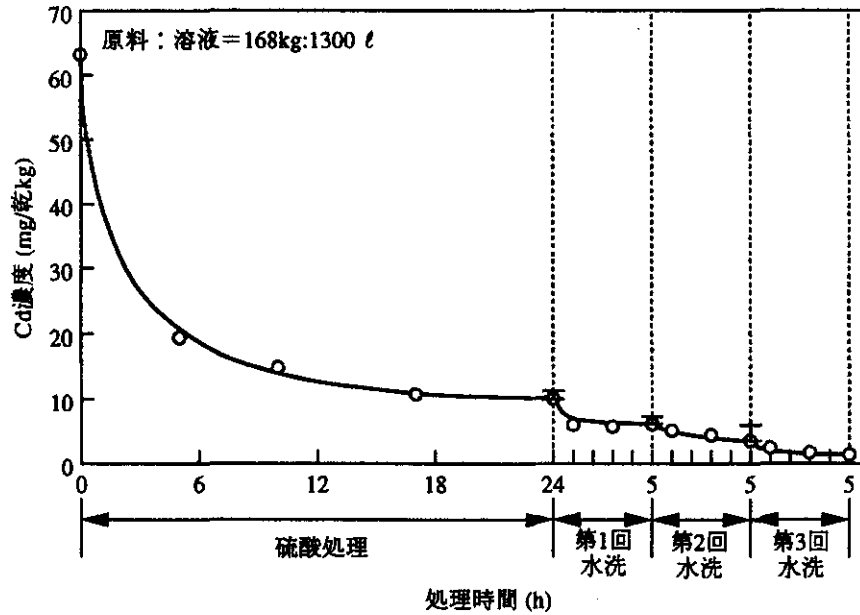


図5 現地試験

さらに除去率の向上及び処理時間の短縮化は、①中腸腺を入れるかごの開口率を大きくする、②容量の大きなポンプを用いて循環量を多くする、③水槽の底にパイプを入れてバブリングする等の固液の接触の増加を図ることにより可能と思われる。

3.3 排水の性状

表3 本処理法による排水の性状

	pH	Cd (mg/l)	COD (mg/l)
硫酸排水	0.96	5.31	4800
第1回水洗水	1.02	1.02	1620
第2回水洗水	1.50	0.23	480
第3回水洗水	1.74	0.08	220
総合排水	1.12	1.62	1867
排出基準	5.0~	0.1	160*
[海域]	9.0		(120)

\*排水量が50m<sup>3</sup>/日以上のもの

表3に中腸腺からカドミウム除去処理した時の各工程から排出される排水のpH、カドミウム及びCOD濃度並びに海域に排出する場合の排水基準値を示す。

各工程で発生する水は直ちに排水になるわけではなく、前述したように硫酸溶液は何回か繰り返し使用できることになるが、もし全て排水が毎回排出されると仮定するとその総合排水はpH1.12、カドミウム強度1.62mg/l、COD濃度1,867mg/lと排水基準の10倍以上になり、なんらかの排水処理が必要である。これらの排水処理については、既存のいくつかの方法で処理できる見通しは得ているが、最適な処理システムについては次年度検討する予定である。

4. まとめ

以上の結果は次のように要約される。

- ① 1バッチ25kgの脱カドミウム処理により、平均カドミウム濃度0.5mg/kgの飼肥料約52kgを試作することができた。
- ② 本処理法によると、同じ硫酸溶液は3回まで使用可能であり、さらに水洗時間を長くすることにより、4回までは使用できることが判った。
- ③ 処理量を約7倍にして、1バッチ168kgの現地での処理試験を行った結果、最終的にはカドミウム濃度は1.38mg/kgと98%のカドミウムを除去することができた。
- ④ 本処理法による排水は全て混合するとpH1.12、カドミウム濃度1.62mg/l、COD濃度1,867mg/lと排水基準値の10倍以上になる。

今後はさらに実用プラントに向けての基礎データの集積を図るとともに、最適な排水処理システムについて検討を行う予定である。

参考文献

- 1) 作田庸一、富田恵一、田辺雄三：北海道立工業試験場報告、No.291 (1992)
- 2) 富田恵一、作田庸一、藤島勝美；北海道立工業試験場報告、No.292 (1993)
- 3) 作田庸一、富田恵一、藤島勝美：北海道立工業試験場報告、No.292 (1993)