

ホタテガイ副産物の処理・利用技術に関する研究開発（第7報）

－電解法による重金属の除去技術－

作田 庸一， 富田 恵一， 若杉 郷臣
長野 伸泰， 宮森 護*， 出口 清司*

Processing and Utilizing Technology of Scallop Wastes (Part VII) － Studies on the Removal of Heavy Metals by Electrochemical Method －

Youichi SAKUTA , Keiichi TOMITA , Motoomi WAKASUGI ,
Nobuhiro NAGANO , Mamoru MIYAMORI* , Kiyosi DEGUCHI*

抄 録

近年，産業廃棄物として大量に排出されているホタテガイ中腸腺などを飼肥料及び餌料として有効利用するために，含有しているカドミウムを酸浸漬－電解法により除去する方法を検討している。これまで実験室規模では99%の除去率が得られているが，本年度は処理規模を700kg/バッチに拡大して実験を行った。

その結果，一回の処理規模を700kgに拡大した場合でも24時間の電解処理でほぼ目標とした5mg/乾kg以下までカドミウム濃度を低減させることができた。また，一定時間酸浸漬して中腸腺中のカドミウムを7～8割程度溶出させた後に電解を開始することにより，析出効率が改善され，電解時間を短縮することができた。

今回の実験結果をもとにして中腸腺1t当たりのカドミウム除去処理コストを試算すると，まだ変動要素はあるがおおよそ5,000円程度となった。

1. はじめに

前年度は酸浸漬－水洗法の問題点を改善するための方法として，酸浸漬－電解法について基礎的な検討を行った。その結果，本法は酸浸漬－水洗法と比較すると処理時間が短く，排水量も非常に少なく，また，カドミウムなどの重金属が無害な金属単体の状態で回収できるなどの優れた利点があることが判った¹⁾。

本年度は，一回当たりの処理規模を拡大して実験を行い，プラントの実用化に向けての問題点の検討及びランニングコスト算定のための基礎データの集積を図った。

2. 実験装置

本実験装置は噴火湾海域漁業振興連絡協議会（会長砂原町

長）が道の補助金を得て，長万部漁業協同組合用地に設置したもので，実験は実験設備を製作した三英理工（株）と共同で行った。建屋の外観及び設備の一部を写真1～3に，また，装置概略図を図1に示す。

浸漬電解槽は内容積4.5m³（FRP製）で，浸漬槽と電解槽に仕切られており，カドミウムの浸出に用いた希硫酸溶液は循環ポンプにより，最大260l/分の速度で2槽間を循環するようになっている。

電極板としては陽極には白金コーティングしたチタン板（1,000×900mm×5～18枚），陰極にはステンレス鋼板（1,000×900mm×6～19枚）を用いた。

中腸腺を入れる容器には内容積約0.5m³のプラスチック製容器（開孔率約6.7%）2個を用い，これに合計約700kgの中腸腺を入れて実験を行った。

実験設備はこのほかに，カドミウム除去処理後の中腸腺を中和するための中和槽（内容積3.5m³）と排水処理設備から構成されている。これらには薬品注入用の定量ポンプ及び

*三英理工(株)



写真1 建屋外観

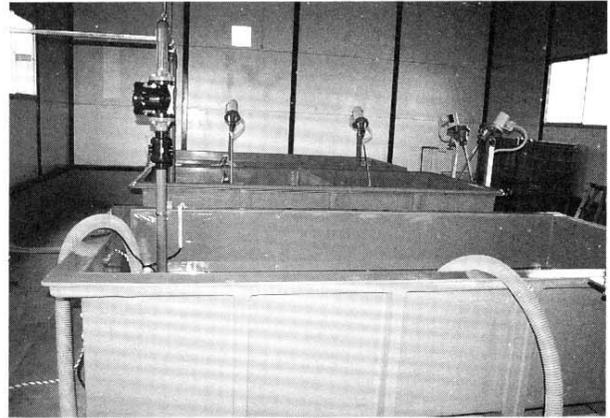


写真3 排水処理槽



写真2 浸漬・電解槽

pH スタットが付設されていて、pH をコントロールしながらアルカリ溶液や凝集剤が投入できるようになっている。

3. 実験方法

3.1 カドミウム除去実験

電解は上記の実験装置を用いて、24 時間の電解処理と浸漬の初期には電解は行わず、7～8 割程度カドミウムが希硫酸溶液に溶出してから電解を開始する2つの方法について行った。なお、後者の方法については事前に実験室で予備実験を行い、その有効性を確認してから現地試験を行った。

実験の原料には主にボイルした貝柱以外の軟体部を用いた

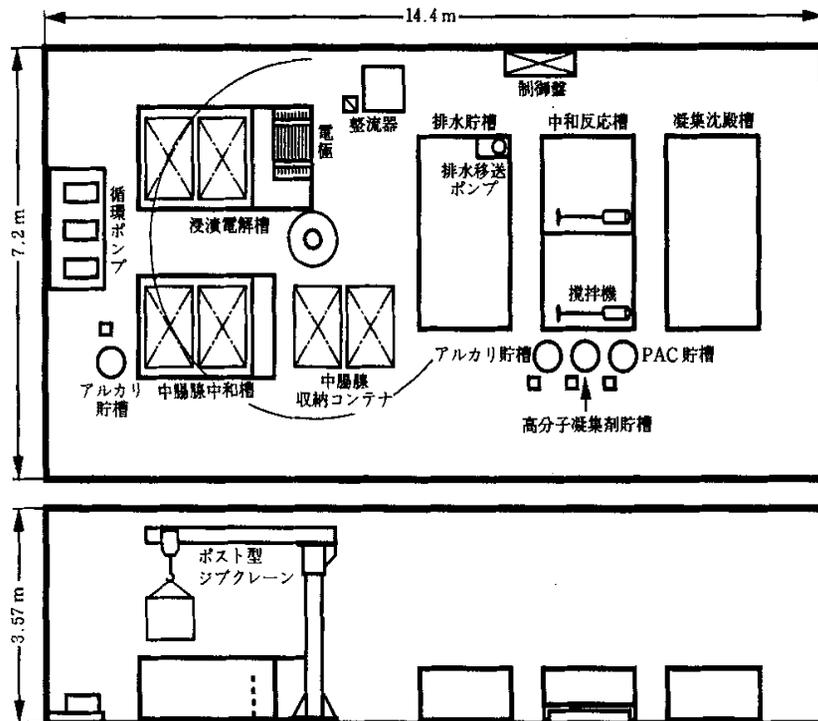


図1 実験施設概略図

が、比較のためにボイルした中腸腺及び生の貝柱以外の軟体部も用いた。

浸出液は処理物に対して3倍量の希硫酸溶液(1vol.%, 約pH1)を用い、浸漬槽と電解槽の間を循環ポンプで循環した。

3.2 中腸腺の中和処理

カドミウム除去処理後の中腸腺は酸性状態になっていて、このままでは飼料及び餌料の原料として使用するには支障をきたすと思われることから、カドミウム除去処理後の中腸腺を容器ごと中和槽に移し、pHスタットでpHを制御しながら消石灰溶液(10wt.%)を定量ポンプで注入して中腸腺の中和を図った。

中腸腺のpH測定は試料を乳鉢に秤り取り、それに対して10倍量の水を加えて、よく破碎した後測定した。

3.3 排水処理実験

電解法で中腸腺中のカドミウム濃度を1mg/kg(乾重量当たり、以後mg/乾kgと表示)以下になるまで処理した時は、通常は溶液中のカドミウム濃度も0.1mg/l以下になりカドミウムに関しては処理する必要がない。

しかし、除去処理後の中腸腺中のカドミウム濃度を高く設定した場合には排水中にもカドミウムが残存するために何らかのカドミウム除去処理を行う必要がある。排水中の重金属処理方法としては幾つかの方法が実用化されているが、今回は現在、一般的に使用されている塩化第二鉄溶液を添加した後、消石灰溶液でアルカリにしてカドミウムを水酸化物として沈殿除去する方法について検討した。

4. 実験結果及び考察

4.1 カドミウム除去実験

電解実験の結果を表1と処理時間による濃度変化を図2に示す。これらの結果のうち実験No.1～6については、中腸腺を浸漬槽に浸漬すると同時に電解槽にもその浸出液を循環して電解を開始した。実験は電極板の枚数、極間距離、電解電圧及び極板への溶液の供給方法を変えながら行ったもので、実験No.6では処理前に77.6mg/乾kgあったカドミウム濃度が電解後で6.06mg/乾kg、中和処理後で2.72mg/乾kgまで減少させることができた。

また、実験No.7～10については一定時間希硫酸溶液に浸漬した後に電解を開始した。この方法はランニングコストに占める電気代の低減化を図る目的で試みたもので、事前に実験室で行った結果を図3に示す。図中①は浸漬中に液を循環

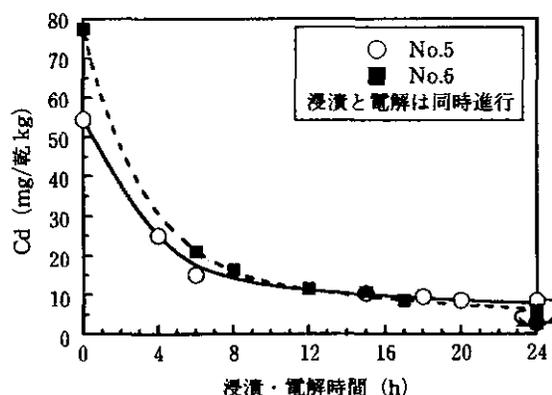


図2 Cd濃度と電解時間(1)

表1 カドミウム除去実験結果

実験 No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
原料 Cd(mg/乾kg)		中腸腺など(ボイル)									中腸腺(ボイル)	中腸腺など(生)
		30.5	36.0	56.0	65.0	54.4	77.6	47.5	38.0	66.6	30.7	
脱Cd処理後	電解後	Cd(mg/乾kg)	9.0	6.7	11.0	15.0	8.5	6.06	6.31	9.78	9.01	0.74
		pH	1.6	1.6	1.2	1.2	1.2	1.1	—	—	1.7	—
	中和後	Cd(mg/乾kg)	3.03	2.92	3.03	8.47	2.97	2.72	3.68	4.35	4.26	—
		pH	4.58	4.58	4.45	4.87	4.78	6.57	—	—	5.66	—
脱Cd後の電解液(処理前)	Cd(mg/l)	2.88	3.0	2.88	5.70	2.52	1.68	0.75	1.21	1.73	0.89	
	COD(mg/l)	4,618	—	—	—	—	5,372	—	—	—	—	
	pH	1.2	1.6	1.2	1.2	1.2	1.1	1.1	1.1	1.1	1.3	
脱Cd後の電解液(処理後)	Cd(mg/l)	—	—	—	0.24	—	0.18	—	—	—	—	
	COD(mg/l)	—	—	—	3,514	—	3,412	—	—	—	—	
	pH	—	—	—	10.0	—	8.7	—	—	—	—	
浸漬電解(同時)	時間(h)	49.5	47	24	24	24						
	浸漬時間(h)						24	24	12	24	12	
	電解時間(h)						24	12	12	12	12	
	中和時間(h)	24	24	24	24	24	24	24	24	24	—	

しながらカドミウムを溶出させた場合で②、③はさらに超音波振動を加えて溶出を促進させた後に電解を行い、電解効率を高めて処理時間を短縮させることを目的とした。この処理により12時間の電解処理でもカドミウム濃度は2mg/乾kg前後まで低下させることができた。

現地での実験結果は図4に示すように、実験No.7の場合は電解時間だけを見ると12時間処理で6.31mg/乾kgまで低下した。

実験No.10は生の中腸腺などを処理した例で、この場合電解処理後で0.74mg/乾kgまで低下しているが、実際には処理中に中腸腺が破碎され、溶液中に懸濁したために見掛け上濃度が低下しただけである。したがって、原理的には生の中腸腺でもカドミウム除去が可能であるが、今回のカドミウム除去装置では生の中腸腺の処理は難しく、また、鮮度の低下による悪臭の発生を避けるためにもボイルした後に処理することが望ましい。

また、麻痺性貝毒の高い時期(条件付き加工時期)の中腸腺を飼料及び餌料として利用する場合、動物や魚に対する安全性が危惧されることから、カドミウム除去処理前後の麻痺性貝毒値を分析した。その結果表2に示すように、処理前に66.0MU/gあった毒性値は処理後2.0MU/gまで低下して

おり、これは、道漁連が生鮮出荷の指導基準にしている3.0MU/gを下回っていることから安全性については問題ないと思われる。

なお、今回の現地試験においては目標値とした5mg/乾kgにほぼ近い値が得られたが、必ずしも実験室で得られたほどの除去率は得られなかった。この主な原因は1つには中腸腺を入れるのに用いた容器の開孔率が低く(開孔率約6.7%)、希硫酸溶液が効率的に中腸腺と接触しなかったことが考えられる。また、2つには現地で使用した陽極材料は実験室で用いた材質と異なり、析出したカドミウムの一部が再溶解する現象が見られた。3つには浸漬槽と電解槽の仕切方法が実験室での装置とは異なっており、必ずしも理想的な希硫酸の循環ができなかったことが挙げられる。また、これら以外にも幾つかの留意点が見出された。

したがって、今後これらの問題点を改善することにより除去効率はさらに向上すると思われる。

4.2 中腸腺の中和処理

中腸腺の中和処理におけるpH変化を図5に示す。処理液のpHがあまり高いと、中腸腺がアルカリで溶けることから、最初はpHスタットを中性(pH7)に設定して中和処理を行った。しかし、この方法では24時間処理でもpH4.7程度にしかならなかったことから、設定値をpH8.5にして処理したところ12時間処理でpH6、24時間処理でpH6.6と完全に中和され、しかも、中腸腺の表面はほとんどアルカリには侵されていない。

ただし、カドミウム除去処理前の中腸腺も完全には中性で

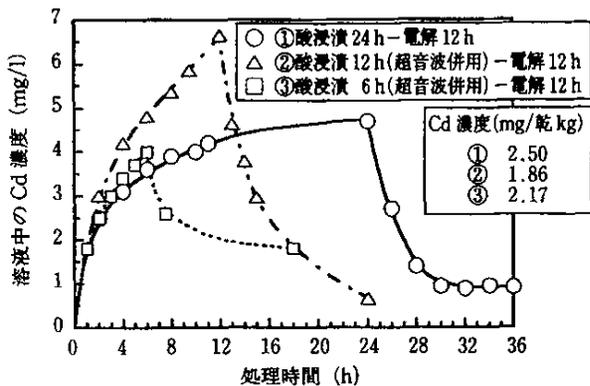


図3 酸浸漬-電解処理実験

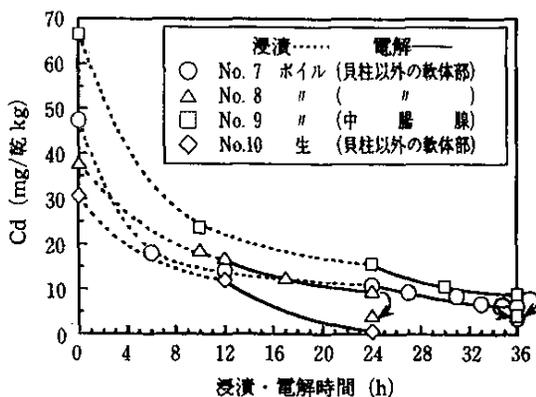


図4 Cd濃度と電解時間(2)

表2 麻痺性貝毒分析値

処理前	66.0MU/g
浸漬・電解後	2.1MU/g
中和後	2.0MU/g
規制基準(可食部)	3.0MU/g
規制基準(中腸腺)	20.0MU/g

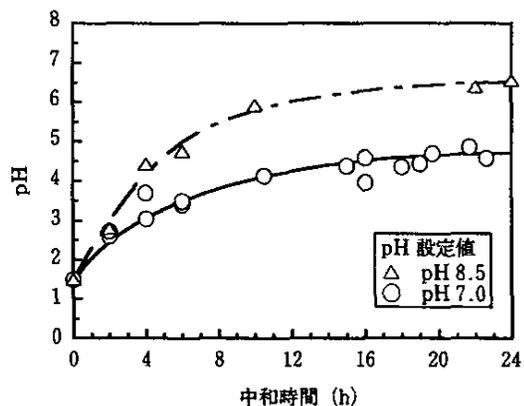


図5 中腸腺などのpHと中和時間

はなく pH5.7 程度であることから、中和処理は 24 時間行う必要はなく、pH6 になる 12 時間で十分と思われる。

また、カドミウム除去後の中腸腺を肥料として利用する場合は、敢えて処理時間のかかる湿式での中和処理を行わなくても乾燥時かまたは最終的に畑にまく時に石灰などと混ぜる方法がより効率的と思われる。

4.3 排水処理実験

実験 No.8 での排水を用いて現地で行った排水処理の結果を表 3 に示す。排水処理は排水中の鉄濃度が 50mg/l になるように塩化第二鉄を添加した後、消石灰溶液を注入しながら凝集剤を添加し、有害物質を沈殿除去した。

その結果、ひ素、SS、ヘキサン抽出物質については有効であったが、カドミウムは排水基準 (0.1mg/l 以下) を上回った。この原因としては図 6 に実験室での処理結果を示すように、本排水の場合は鉄濃度として 200mg/l 程度になるように添加すれば基準値を十分クリアすることが可能であり、現地で行った処理は塩化第二鉄溶液の添加量が少なかったことが判明した。

また、BOD (海域及び湖沼に排出される排水は COD) については 1 日の排水量が 50m³ 以上になる事業所に対しては 160mg/l 以下であることが規制されている。さらに、地域や事業所によっては 1 日 20m³ 以上の排水のある場合 780 ~ 2,600mg/l 以下という北海道の上乗せ基準がある。しかし、電解法の場合希硫酸溶液を 4 回繰り返し使用したと仮定すると、1 日 10t の中腸腺処理規模でも 1 日平均排水量は 10m³ 未満になると予想される。したがって、現在の法規制上は問題ないと思われるが、BOD、COD 処理については今後も

引き続き検討する予定である。

5. ランニングコストの試算

表 4 に今回行った実験結果をもとにして、中腸腺 1t 処理当たりのランニングコストを試算した結果を示す。ただし、24 時間処理した実験 No.1 ~ 4 については 17 時間程度でカ

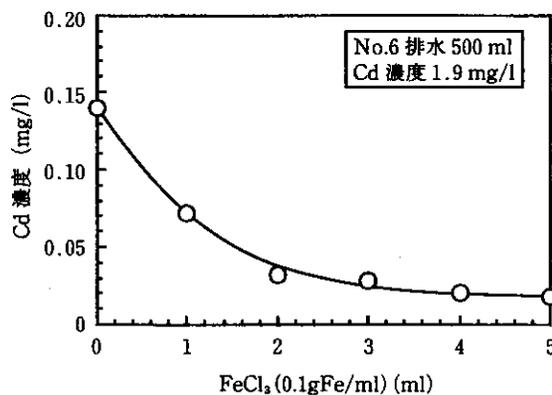
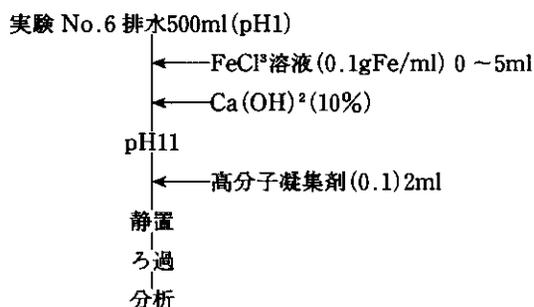


図 6 排水中の Cd 濃度

表 3 排水分析値

(単位: mg/l)

	pH	Cd	SS	BOD	COD	n-ヘキサン
排水原液	1.1	2.52	1,413	9,784	5,327	125
排水処理後	8.7	0.17	17	7,066	3,412	11
排水基準*2	5.0~9.0*1	0.1	200	160	160	30

* 1 海域以外では 5.8~8.6

* 2 Cd 以外は 50 m²/日以上の排水の事業所に適用

表 4 カドミウム除去処理のランニングコスト

(単位: 円/ton)

実験 No.	1	2	3	4	1~4 平均	7	8	10
浸漬・電解処理	8,772	5,045	5,082	4,900	5,950	4,835	4,094	5,042
中腸腺中和処理	1,040	600	600	600	710	710	710	710
排水処理	-	-	-	2,360	590	590	590	590
合計	9,812	5,645	5,682	7,860	7,250	6,135	5,394	6,342
浸漬電解時間 (h)	17	17	17	17				
浸漬時間 (h)						24	12	24
電解時間 (h)						12	10	12
中和時間 (h)	24	24	24	24		24	24	24

ドミウム濃度がほぼ平衡に達していることから、電解時間は17時間として電気代を算出した。この結果、浸漬と同時に電解を開始した場合、およそ7,000円/t程度の処理費となった。

一方、後半試みた一定時間浸漬した後電解を開始する方法の場合は、電気代が削減されて処理コストは約5,000円/tまで低下した。

ただし、これらのコストはあくまでも今回の設備での実験結果をもとにして試算した値で変動要素はかなりあると思われる。

前述したように本実験により幾つかの改善点が判明し、その改良によりさらにコストの低下が図れると思われる。

今回カドミウム除去処理及び中和処理した中腸腺は、伊藤製缶工業(株)、増毛海洋漁業(株)及び北海プラント建設(株)の協力を得て、乾燥粉碎した後、中央農試及び滝川畜試において飼肥料としての評価試験を行った。

6. まとめ

以上の結果をまとめると次のようになる。

- ① 1回の処理規模を700kgに拡大した場合でも24時間電解処理によってほぼ目標の5mg/乾kg以下までカドミウム濃度を低減させることができた。
- ② また、一定時間浸漬して中腸腺中のカドミウムを7～8割程度溶出させた後に電解を開始することにより、電解効率が改善されて電解時間を短縮することができた。
- ③ カドミウム除去後の中腸腺は溶液のpHを8.5に設定して消石灰溶液(10wt.%)を注入することにより12時間でほぼ中和できることが判った。
- ④ 排水処理は塩化第二鉄溶液を添加後、消石灰溶液で残存する重金属を水酸化物として沈殿除去可能なことが判った。ただし、BODまたはCOD処理については今後も引き続き最適な方法を検討する予定である。
- ⑤ 今回の実験結果をもとにして中腸腺1t当たりのカドミウム除去処理コストを試算すると約5,000円程度になる。ただし、このコストについてはまだ多くの変動要素があると思われる。

謝 辞

最後になりましたが、これまで当场が研究してきました電解法によるカドミウムの除去方法について、スケールアップした規模での実験の機会を与えてくれました噴火湾海域漁業振興連絡協議会、道水産部並びに現地の実験に際して便宜を図ってくれた長万部町及び長万部魚業協同組合に対して深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 作田庸一、吉田恵一、若杉郷臣、藤島勝美;北海道立工業試験場報告, No.294 (1996)