

## ホタテガイ副産物の有効利用システムの開発（第5報）

－電解液の処理特性とリサイクル技術の検討－検討－

浅野 孝幸, 鎌田 樹志, 三津橋浩行  
佐々木雄真

## Development of Systems for Utilization of Waste Products from Scallop Processing(Part V)

-Treatment Characteristics and Reuse Method of Electrochemical Method Effluent-

Takayuki ASANO, Tatsuyuki KAMADA  
Hiroyuki MITSUHASHI, Takema SASAKI

## 抄 録

ホタテガイ副産物の有効利用システムの開発にあたり、本報告では電解液の処分方法を確立するために水質、処理特性、リサイクル技術などに関する検討を行った。その結果、凝集、生物処理法ではCODを排水基準値以下にすることはできず、活性炭吸着などの高度処理が必要であった。一方、電解液中の懸濁物質は静置沈降して除去できることなどから、ほかの処理を行わずに電解工程内でリサイクル使用する方法を示した。

## 1. はじめに

産業廃棄物として大量に発生するホタテガイ中腸腺などの加工副産物を有効利用するために、カドミウムなどの重金属を酸浸漬－電解法（以下では電解法という）で除去する方法や脱カドミウム処理後の副産物を飼肥料の原料として再資源化する製造技術の検討が進められている<sup>1, 2)</sup>。

本報では、電解法で使われた硫酸溶液（以下では電解液という）の水質や処理特性について検討し、公共水域に排水したり工程内でリサイクル使用するにあたって支障のない処理条件を確立することを目的とした。

電解法では中腸腺から浸出したカドミウムを陰極面上に還元析出させて回収するので、電解液中のカドミウム濃度は低い。このため消費された硫酸と持ち出された水を補充することによって、同じ液を繰り返し使用してもカドミウムの浸出には影響しないのが特徴である。実際、ピーカー規模の実験では10回繰り返し使用してもカドミウム除去効率の低下はなかったと報告されている<sup>3)</sup>。しかし、カドミウム以外に塩類や有機物なども浸出してくるため、繰り返し回数には限度があり、適当な処理をしてさらに電解工程でリサイクル使用するか基準値以下になるよう排水処理したうえで公共水域に排出する必要が生じると考えられる。

## 2. 繰り返し使用による電解液の水質変化

パイロットプラント規模の電解法試験装置を用いた電解液を繰り返し使用する電解試験において、1回使用毎に水質について調べた結果の例を表1、表2に示す。分析法はJIS K 0102に準じて行った。試験では1回使用毎に持ち出された水（約5%）を補充し、硫酸を加えてpHを調整している。分析試料は水を補充する前に採取した。

表1 繰り返し使用による電解排水の水質変化（1）

使用回数	電気伝導率 (mS/cm)	pH	SS (mg/L)	COD (mgO/L)	BOD (mgO/L)
1	58.7	1.2	63	2010	3600
2	47.5	1.3	200	2620	5300
3	59.5	1.2	250	5200	10000
4	51.4	1.4	960	8100	14000
5	49.5	1.2	810	9280	13000
6	53.8	1.2	1800	11300	16000
7	48.4	1.3	1100	12700	19000
8	50.2	1.3	750	16500	25000
9	51.0	1.3	-	14000	-
10	53.4	1.2	-	13800	-
11	65.2	1.0	-	14000	-
12	80.0	0.9	-	17000	-

表2 繰り返し使用による電解排水の水質変化(2)

使用回数	電気伝導率 (mS/cm)	pH	SS (mg/L)	COD (mgO/L)	BOD (mgO/L)
1	62.0	1.3	15000	10800	13000
2	64.3	1.2	11000	11000	14000
3	60.3	0.8	17000	13600	16000
4	-	-	-	-	-
5	58.6	0.8	20000	15900	17000
6	59.0	0.8	24000	18500	21000
7	60.2	0.9	21000	16100	19000
8	60.0	0.9	13000	15200	18000
9	63.8	0.9	22000	19000	20000

表1と表2の試験では電解操作終了後に中腸腺と電解液を分離する方法が異なる。すなわち、表1の試験では浸漬槽から先ず電解液のみを抜き出した後に中腸腺を取り出しているが、表2の試験では中腸腺と電解液を同時に抜き出し固液分離機で分けている。

電気伝導率についてはあまり大きな変化は見られない。1 vol% 硫酸の電気伝導率がおよそ 60mS/cm なので、電解液の電気伝導率には中腸腺から浸出する塩類の影響は小さいと考えられる。

pHはおおよそ1前後で、1vol.%に調整した硫酸の影響で強い酸性を示した。

SS(懸濁物質)については表1と表2の試験では大きく異なる結果が得られた。前者では63~1800mg/Lであるのに対して後者では11000~24000mg/Lと10倍以上高い値となっている。この違いは前述したとおり電解操作終了後の中腸腺と電解液を分離する方法が異なることに起因していると考えられる。すなわち固液分離機を使っている後者では、機械的な衝撃によって大量のSSが中腸腺から発生したものと推定される。いずれの試験でも繰り返し使用によるSSの増加が初期においては見られるが、後半にはほぼ一定になる傾向が見られた。

COD, BODは、表1の試験では8回目まで徐々に高くなり、以降CODのみの測定であるが増加していない。表2の試験では最初から急激に高くなり、以降増加しなくなっている。試料採取時に液を均一にするのは困難であるからパラツキの影響も考慮する必要があり、一定値に収束するのかどうか断定はできない。

ヘキサン抽出物質についてはデータ数が少なく表には掲載していないが、SSやCOD, BODが高ければヘキサン抽出物質も多くなる傾向が見られ、概略SSの10分の1のヘキサン抽出物質が検出された。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 中和処理

電解液はpHが1付近であるから、最も一般的な排水処理方法である凝集、生物処理を行う場合には中和処理が必要となる。中和に使われるアルカリ剤としてはソーダ系と石灰系とがあるが、電解液は1vol.%の硫酸を含有するので石灰系を使うと反応生成物として不溶性の硫酸カルシウムが沈殿物としてできる。これに対してソーダ系では反応生成物は溶解度の高い硫酸ナトリウムであるため沈殿物はできないという特徴がある。

代表的なアルカリ剤として水酸化ナトリウム(20%液体苛性ソーダ)と水酸化カルシウム(試薬1級品)を使って1Lの電解液(SS83mg/L)を中和したときの中和曲線を図1, 図2に示した。いずれも強酸を強アルカリで中和したときの典型的な曲線となり、中性付近で鋭く湾曲してわずかのアルカリ剤の添加でpHが大きく変化することがわかる。

中和後液を静置しておくと、水酸化カルシウムでは13vol.%に相当する硫酸カルシウムなどの沈殿物ができた。水酸化ナトリウムでは有機物状の凝集物がわずかに沈殿(1~2vol.%)しただけであった。中和後の液性状を表3に示す。アルカリ剤として水酸化カルシウムを使うと電気伝導率、硫酸イオン濃度が低下しており、硫酸カルシウムの沈殿生成が確認された。

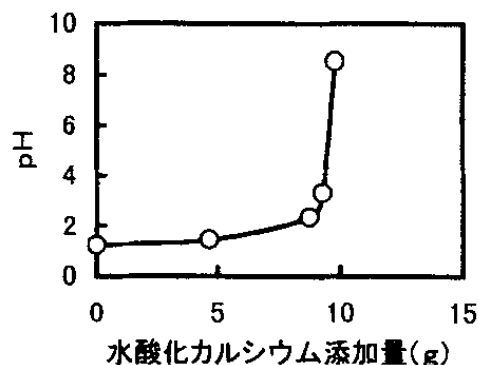


図1 水酸化カルシウムによる中和曲線

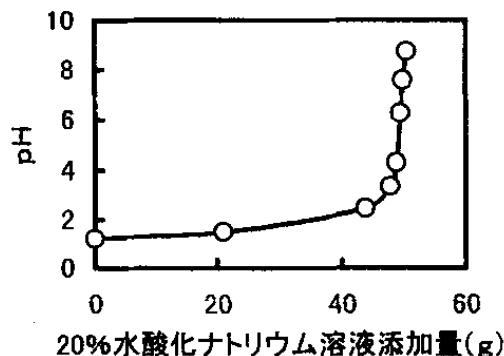


図2 水酸化カルシウムによる中和曲線

表3 中和液の性状

アルカリ剤	pH	電気伝導率 (mS/cm)	硫酸イオン (mg/l)
水酸化ナトリウム	8.7	23.1	16000
水酸化カルシウム	8.5	8.9	3700

3.2 凝集処理

SSや有機汚濁物質を除去してCOD, BODを下げるため凝集処理試験を行った。無機凝集剤は硫酸アルミニウム(水処理用硫酸バンド粉末 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として17.5%含有), アルカリ剤として水酸化ナトリウム, 凝集助剤として高分子凝集剤(ポリアクリル酸ナトリウム)を使用し, ビーカースケールのバッチ処理試験とベンチスケールプラントで連続処理試験を行った。

ビーカー試験では適量の電解液をビーカーに採り, 所定量の硫酸アルミニウム溶液を加えた後, 中和, 攪拌してフロックを形成させた。さらに高分子凝集剤溶液を添加し攪拌後, 静置して上澄と沈殿とに分離した。上澄液は黄色ないし褐色に着色しているが透明でSSは認められなかった。しかし, フロックは非常に微細で, 高分子凝集剤を添加しても粒径が大きくなるようなはっきりとした効果は見られなかった。また, 沈降性が悪く, 長時間静置後も沈殿の容積比が高い傾向が見られた。上澄液のCODを表4, 表5に示したが, 除去率は10~20%である。小野<sup>4)</sup>によるとスケソウタラ加工総合排水の凝集処理試験では約75%のCOD除去率を得ており, この結果と比較すると電解液ではかなり低い除去率であることがわかる。電解液ではCODに寄与する大部分の有機物が水溶性であることを示している。なお, 硫酸アルミニウムの添加量はフロック径やCOD除去率に対してあまり影響を与えなかった。

表4 凝集処理試験結果(1)

添加量(mg/l)	0	50	100	200
COD(mgO/l)	2900	2500	2400	2300

添加量: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算硫酸アルミニウム量  
電解液SS: 650mg/L

ベンチスケール試験は図3に示すようなフローで行った。電解液を原水タンクからホースポンプにより60L/hで凝集反応槽に通水する。凝集反応槽は3槽からなり, 順に硫酸アル

表5 凝集処理試験結果(2)

添加量(mg/l)	0	100	200	500
COD(mgO/l)	17000	15000	15300	14900

添加量はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算硫酸アルミニウム量  
高分子凝集剤10mg/l添加

ミニウム, 水酸化ナトリウム, 高分子凝集剤を添加, 攪拌できる。水酸化ナトリウムはpHを計測して添加量を自動制御した。硫酸アルミニウム, 高分子凝集剤の添加量はそれぞれ100mg/L, 3mg/Lとした。処理前後の水質を表6に示す。フロックの状態や沈降性はビーカー試験と変わりなかった。SSやヘキササン抽出物質の除去率は90%と高い結果が得られたが, COD, BODについては30%程度であった。シリンダー試験での凝集界面の沈降速度は初期でも460mm/h程度であり, 良好な凝集状態が得られている事例4)と比較すると5分の1以下という結果になった。また, 沈殿後の汚泥量は処理液の20vol.%となった。

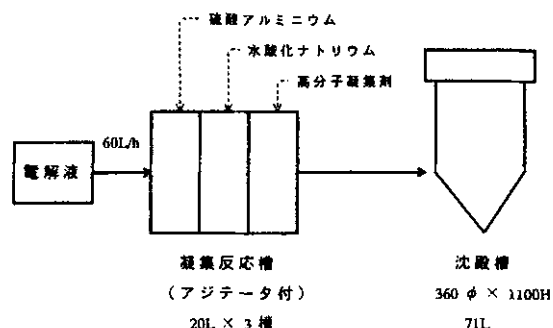


図3 ベンチスケール凝集試験フロー

表6 凝集試験結果(ベンチスケール試験)

	電気伝導率 (mS/cm)	pH	SS (mg/L)	COD (mgO/L)	BOD (mgO/L)	n-Hex (mg/L)
電解液	55.4	1.1	2490	4960	5800	152
処理水	20.2	8.2	191	3360	3800	21
除去率(%)	-	-	92	32	34	86

n-Hex: ヘキササン抽出物質

凝集フロックが細かい原因は電解液の塩濃度が高いためと推定される。浅野等<sup>5)</sup>はすり身総合排水のキトサンによる凝集処理において, 塩化ナトリウム添加による電気伝導率の変化がフロックの状態に影響することを報告している。すなわち, 7.8mS/cmでは何ら影響は見られず, 14.8mS/cmではやや小さくなり, 20.1mS/cmでは明らかに細かくなるとし

ている。水酸化ナトリウムで中和後の電解液の電気伝導率は約20mS/cmであり、同様の影響があるものと考えられる。アルカリ剤として水酸化カルシウムを使うと、硫酸カルシウムの沈殿が大量に生成して汚泥量が増えることを避けるために今回は水酸化ナトリウムを使用した。粒径の大きなフロックを作り沈降性を改善することを優先する場合は水酸化カルシウムの使用を考慮する必要がある。

#### 4. 生物処理に関する検討

##### 4.1 バッチ式活性汚泥処理試験

電解液の凝集処理では、SSやヘキサソ抽出物質の除去率は90%と高い結果が得られたが、COD、BODについてはせいぜい30%程度と低いため、水産加工排水処理では一般的な生物処理の適用について検討した。ここではまずピーカー規模のバッチ式活性汚泥処理試験を行い処理時間とCOD、BODの関係を検討した。活性汚泥は水産加工場排水処理施設から入手した種汚泥に水酸化ナトリウムで中和した電解液を徐々に加えてばっ気を続けて馴養したものを使用した。3回の試験結果を図4、図5に示す。試験はいずれも室温で行った。図4の試験ではBODも同時に測定した。MLSSは図4の試験では2400mg/L、図5の試験では3900mg/Lであった。これらの結果からCOD、BODは4～8日で変化しなくなり、BODについては10mgO/L以下になることがわかった。CODについては除去率70～85%ではば一定になっており、処理時間をさらに長くすることによってさらに除去率を高めることは期待できず生物処理の限界と思われる。

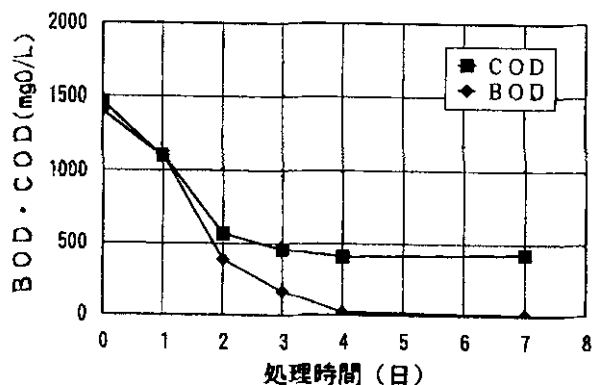


図4 バッチ処理によるCOD・BOD変化

この残存CODの原因に関連して、電解工程で発泡を抑制するためにシリコーン樹脂製剤を電解液に添加して約50mg/Lの濃度で使っていることから、この影響について調べるためシリコーン樹脂製剤の110mg/L水溶液についてCODを測定したところ20mgO/Lであることがわかった。こ

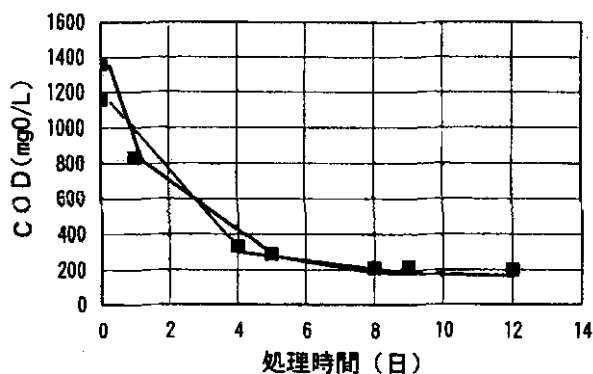


図5 バッチ処理によるCOD変化

の結果より50mg/Lのシリコーン樹脂製剤のCODは10mgO/L程度であることから、残存CODへの寄与は無視できることがわかった。

水産加工排水の生物処理の研究例で、太宰<sup>6)</sup>はかまぼこ工場の総合排水について活性汚泥法による処理試験の結果を報告している。総合排水のBODは1000mgO/L、CODは280mgO/LでMLSS5000mg/L、温度25℃の条件でBOD容積負荷を徐々に変えながら処理試験を行っている。その結果、COD除去率はBOD除去率より低いが、BOD容積負荷1.2kg/m<sup>3</sup>・日の条件では93%となっている。佐々木ら<sup>7)</sup>の報告においても、冷凍魚解凍・加工排水とタコ・鯨煮汁排水を含む総合排水を温度9～14℃、BOD容積負荷2.2kg/m<sup>3</sup>・日の条件で活性炭流動床式活性汚泥法で処理してBOD除去率98.5%、COD除去率94.3%を得ている。これらの結果と比較すると電解液のCOD除去率は低く、CODの原因物質は難分解性であることがわかる。

##### 4.2 連続処理試験

###### (1) 小型装置による試験

装置のフローシートは図6のとおりである。生物処理法には代表的な活性汚泥法などいくつかの方法があるが、負荷変動に対して比較的適応性が高く、高負荷運転も可能といわれる生物膜法の1種である接触ばっ気法を採用した。また、接触ばっ気法は塩分にも適応性が高いといわれている。接触ろ材としてはハニカムを使った。曝気槽水温は全期間を通じて19～21℃であった。曝気槽DOは3～5mg/lとなるようブローアの空気量を調節した。電解液のpHは水酸化ナトリウムで約7に調整したうえで原水としてポンプで連続的に通水した。しばらく経過後、ばっ気槽のpHがほぼ9と高くなったため、26日目以降は原水pHを3に調整したところ曝気槽pHは7付近となった。接触ろ材に付着した微生物を顕微鏡観察したところ、原生動物なども生息しており異常は認められなかった。

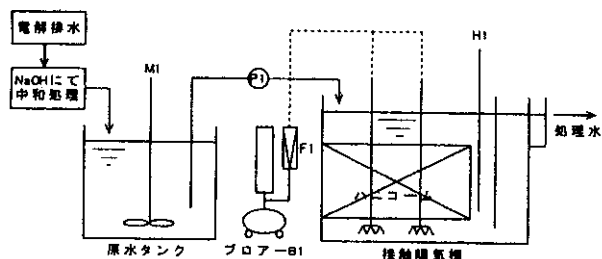


図6 連続生物処理試験装置フローチャート

COD, BOD の測定結果を図7, 図8に示した。概略の除去率はBOD容積負荷毎に表7に示す。ヘキサン抽出物質は11日目で原水45mg/L, 処理水19mg/Lであった。SSは11日目で原水744mg/L, 処理水39mg/L, 原水の強熱残さ(灰分)は2.4%(18日目)であった。これは主に中和で生成した硫酸ナトリウムによるものと考えられる。

以上の結果からCOD, BOD除去特性については、バッチ式活性汚泥処理試験の結果と同様であることがわかった。

表7 COD, BOD除去率

BOD容積負荷	COD	BOD
2.5kg/m <sup>3</sup> ・日	50%	80%
1.7	60	80~90
0.5*	70~75	95<

\*CODからの推定値

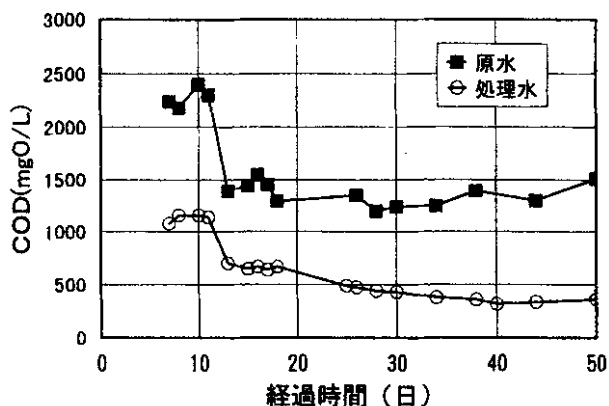


図7 CODの経時変化

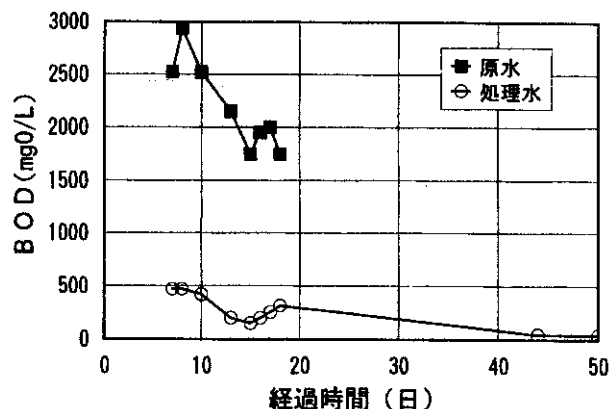


図8 BODの経時変化

(2) ベンチスケール試験

これまでの試験では電解液のCODは2000mgO/L以下であるが、実際に繰り返し使用後の電解液は10000mgO/L以上であることから、ここでは実際に近いCODの条件で試験を行った。また、これまでの除去率がせいぜい80%程度と低いことから負荷を小さくして処理水のCODをできるだけ下げることが目標にした。

装置のフローは図6と同様である。試験条件を表8に、試験結果を図9に示した。試験期間中の水温は約20℃, pHは6~7, DOは1~5mg/Lに保たれた。処理水の電気伝導率約35mS/cm, 灰分2.8(w/v)%と塩濃度が高かったが、処理水のCODはほぼ安定して1500~2000mgO/Lの結果が得られ、除去率は80~85%であった。BOD容積負荷を0.5kg/m<sup>3</sup>・日に下げた試験も行ったが、除去率は変わらずこれが限界であると考えられた。なお、BODについては処理水の測定回数が少ないが100mgO/L以下の結果が得られた。

表8 電解排水の生物処理試験条件

試験水水质	COD	9000 ~ 10000	mgO/L
	BOD	12000 ~ 13000	mgO/L
生物処理槽	有効容量	320	L
	バケツ容量	240	L
滞留時間 (HRT)		16	日
BOD容積負荷		1	kg/m <sup>3</sup> ・日



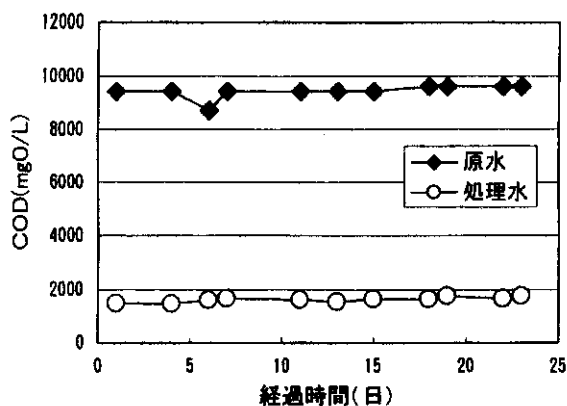


図9 生物処理試験結果

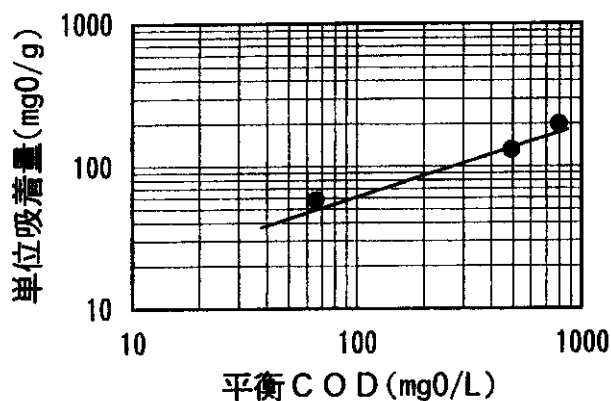


図10 CODの吸着等温線

## 5. 生物処理水の高度処理に関する検討

### 5.1 高度処理の目的

使用済み電解液を公共水域に排水するには水質が排水基準を満たすことが必要になる。カドミウムなど重金属類は電解によって電極に回収し基準値以下にすることができる。そのほかのpH, SS, BOD, ヘキサン抽出物質の各項目は中和, 凝集, 生物処理によって基準を達成可能であったが, CODについては十分な除去ができなため, 希釈あるいはさらに高度な後処理が必要であるとわかった。そこでここでは, 高度処理として活性炭吸着, 膜分離, オゾン酸化処理について検討した。

### 5.2 活性炭吸着処理

COD約10000mgO/Lの電解液を生物処理して得られたCOD1800mgO/Lの処理水を試験水とした。活性炭は石炭系粒状活性炭を60メッシュ以下に粉碎して供試した。試験水100mLを三角フラスコに採り, 適量の活性炭を添加して25℃で3日間振とう後, 活性炭をろ別してCODを測定した。結果をFreundlich吸着等温式で整理し, 図10に示した。

CODの一般排水基準は160mgO/L(最大)である。図10からわかるように活性炭吸着処理によって基準値以下にすることができるが, 平衡濃度160mgO/Lで吸着量は80mgO/g程度で多くはない。石油ピッチ系活性炭では50mgO/Lとさらに低く, 活性炭の細孔分布特性の違いによるものと考えられ最適活性炭の選定が重要である。しかし, いずれにしても1m<sup>3</sup>処理するために5kg以上の活性炭が必要になると推定され, コスト面で難点がある。

### 5.3 膜分離処理

膜分離処理の場合, むやみに高阻止率の逆浸透膜を使うと操作圧力が高く, 透過水量も少なくなり高コストとなるので,

処理対象によって適切な膜種を選定する必要がある。生物処理後の電解排水に残存してCODの原因となる有機物はある程度生分解を受け, 低分子化しているものと考えられる。ここでは低圧で操作できる限外ろ過膜と塩分も高率で阻止する逆浸透膜ではなく, 塩分は透過しやすいがアミノ酸や単糖のような有機物は透過しにくいルーズな逆浸透膜(ルーズRO膜)を用いた。

試験水には活性炭吸着処理と同様の生物処理水を用いた。限外ろ過の試験装置はRUM-2, 膜は分画分子量5万のNTU-3150, 有効膜面積60cm<sup>2</sup>の薄層流式平膜セルC1O-T(いずれも日東電工(株)製)を使用した。ルーズROの試験装置としてはB-28(ダイセル化学工業(株)製), 膜は有効膜面積28cm<sup>2</sup>の平膜を使用した。試験結果を表9に示した。

表9 COD・BOD除去率

Run no.	圧力 (Kg/cm <sup>2</sup> )	透過流量 (L/m <sup>2</sup> ・h)	透過液COD (mgO/L)
1	2	40	1520
2	4	42	1490
3	6	42	1390
4	20	18	360

Run no. 4 はルーズRO 他は限外ろ過  
試験水COD 2280mgO/L 液温 19 ~ 24℃

表9からわかるように, 限外ろ過では透過液のCODは30~40%しか低下せず, 多くのCOD原因物質の分子量は分画分子量5万よりも小さいものと推定される。一方, 塩阻止率が70%というより緻密なルーズRO膜では透過液CODが360mgO/Lという結果が得られた。したがってさらに塩阻止率が高い膜を使えばCODを一般排水基準値の160mgO/L以下にすることも可能と予想される。しかし, 操作圧力はより高く, 透過流量はより小さくなるため設備が大きく高価になる。

### 5.4 オゾン酸化処理

オゾンは酸化力が強く水処理の分野でも有機物の酸化分解に有効であることが知られている。300mLの生物処理水に毎時0.6gのオゾンをガラスボールフィルターを通して吹き込んだ時のCODの経時変化を図11に示した。CODは1700mg/L付近からはほとんど変化しなくなっており、大部分が酸化分解されないことがわかる。

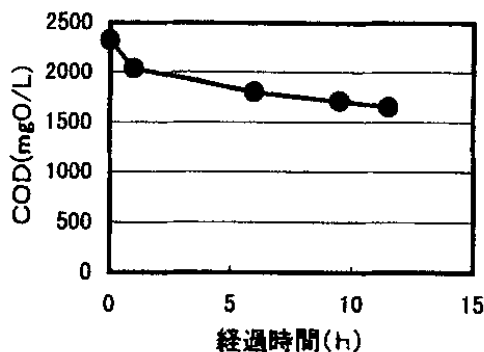


図11 オゾン処理によるCODの経時変化

## 6. 電解液のリサイクル使用に関する検討

### 6.1 目的

これまでの試験結果から繰り返し使用後の電解液を生物処理し、CODを海域に排水するときの一般排水基準値である160mgO/L以下にすることは困難であることがわかった。生物処理後に活性炭吸着処理を行えば160mgO/L以下にできるが、非常に高コストになると考えられる。そこで電解液を廃棄せずに電解工程においてリサイクル使用するために必要な条件を検討することにした。この際考慮しなければならないのは、電解効率に悪影響を及ぼさないように処理することである。これまでに行われた連続カドミウム除去実験の結果からSSが電解効率に影響を与える重要な因子の一つと考えられた。ここではSSに着目して使用回数と濃度変化、除去特性について試験し、リサイクル使用の可能性を検討した。

### 6.2 試験結果と考察

これまでに行われた連続カドミウム除去実験における電解排水の水質変化をSSに着目して分類すると、表1のように低濃度の事例と表2のように高濃度の事例がある。この原因は既に述べたとおりである。電解後のウロのカドミウム除去率については、定量的な比較は難しいが、表1の試験では大きな問題は生じていないのに対して、他方の試験では電極への付着物が多く除去率の低下が顕著に見られたとされている。水質項目の中でも大きく異なるのはSSであり10倍以上の開きがある。それに対してCOD、BODはせいぜい2倍程度の濃度であることから、SSの影響が大であると思われる。SSを低濃度に制御することによって電解液を繰り返し

使える回数を増やすことが可能と考えられる。もっとも、表1のようにSSが低濃度の場合にも除去率低下があるとされている<sup>8)</sup>。この原因についても陰極板上に微細に粉碎されたウロなどの懸濁物が付着したことによると考えられている。

そこで表2の各電解液について一部を採取し、中和・凝集剤を添加することなく単に1~2日静置することによって上澄み部分のSSがどの程度低下するか試験した。その結果を図12に示した。これからわかるように、ほとんどの場合2000mg/L以下になっている。CODについても試験したところ凝集処理と変わらない効果が認められた。表1のようにもともとSSが低濃度の場合でも、2000mg/LほどのSSが数百程度に低下することがわかった。

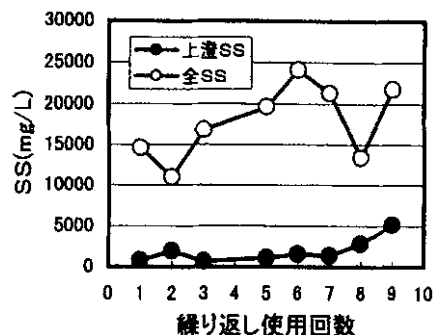


図12 静置によるSSの変化

SSの沈降速度分布をアンドレアゼンピペット法に準じて測定した結果を図13に示した。これからSS粒子のうち90%は沈降速度が0.4m/日以上であることがわかる。この結果から水深2mの貯留槽を用意し5日間静置するとSSを90%除去した液が得られる計算になる。この時沈降する汚泥の容量はSSによって変わり、20000mg/Lでは原液の20~30vol.%、1000mg/L程度であれば5vol.%以下である。

以上のように電解液を静置してSSを除去する手法は沈降速度等の試験結果から見ても現実的であり、薬剤を必要としないなどリサイクル使用のための処理法として有望と考えられる。

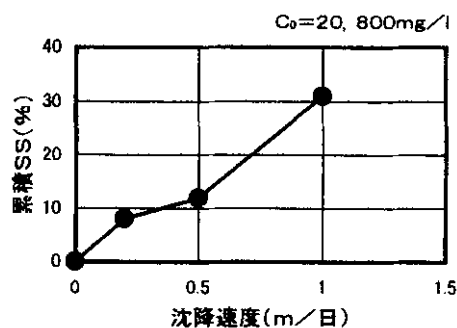


図13 沈降速度分布

### 7. 微生物による汚泥の減量化

電解液を処理した際に発生する汚泥は、二次的廃棄物の排出を防ぐ面からシステム内で処理できることが望ましい。そこで汚泥等の有機物を微生物分解によって減量化できる高温好気処理<sup>9)</sup>について検討を行った。実験には小型のコンポスト化装置を使用した。この装置はタイマーにより2時間に1回、5分間菌床を入れた反応槽内を攪拌するように設定されている。実際の汚泥は必要量得られなかったため、脱カドミウム処理し中和した中腸腺等を分解処理する試験を行った。菌床には杉材のチップを使用し、あらかじめカツオエキス、デンプン、イワン油で作成した人工排水で菌の馴養を行った。中腸腺等は約1.2kgを水で希釈して使用し、2回投入した。1回目の投入から48時間後2回目を投入した。処理中の温度、装置重量、排ガス中の二酸化炭素濃度を図14～16に示した。菌床の温度変化からわかるように投入後約10時間程度で菌床温度は最高になり活発に分解が進んでいることがわかる。またそのとき排ガス中の二酸化炭素濃度も高くなっている。重量変化では1回目の投入量は1.5kg(希釈水を含む)であったが、約18時間で投入量分の重量が減少しており、投入有機物濃度が高かったため発熱量が高く、水分蒸発が速いことがわかった。2回目の投入でも同様の傾向であり、1日に1回の投入を考えると約2kgの処理ができることがわかった。

高温好気処理では微生物の有機物分解活性を長期的に維持するため、菌床の水分率を一定の範囲で制御する必要がある。このため投入有機物の含む水分を蒸発させるのに十分な熱量を有機物が持っていることが望ましい。汚泥中の有機物の持つ熱量を5000kcal/kgとし、水の蒸発潜熱を540kcal/kgとして、最低必要な有機物量、つまりVSは約10%になる。実際には装置からの放熱や排ガスと一緒に持ち出される熱損失があるためさらにVSの高い汚泥が必要とされる。装置の断熱性、供給される空気量、攪拌時間等により蒸発速度は変化するが、文献<sup>10)</sup>から20%前後のTS濃度の汚泥で有機物分解と水分蒸発のバランスを保てると考えられる。

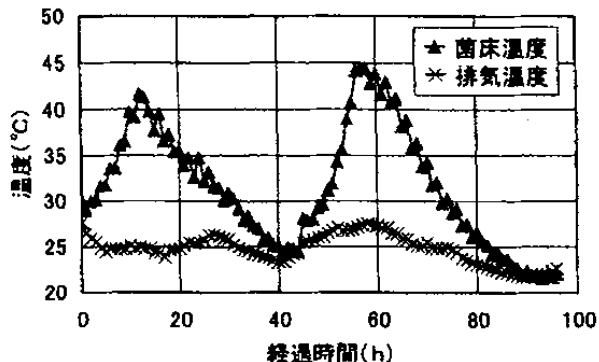


図14 温度変化

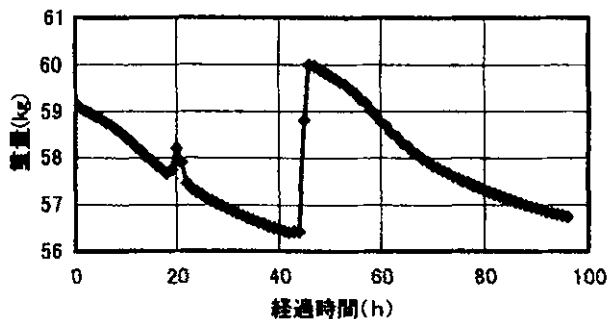


図15 重量変化

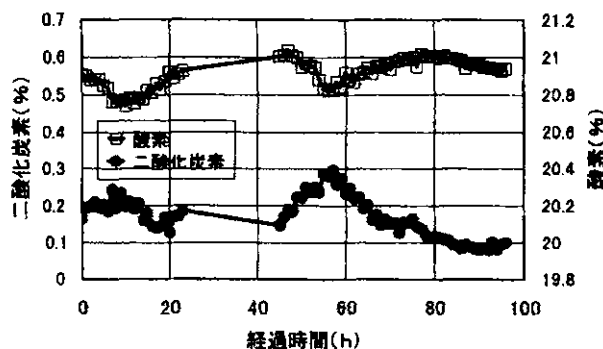


図16 排ガス中の二酸化炭素、窒素濃度変化

### 8. 電解液処理方法の総合的な検討

これまで電解液について種々の処理試験を行ってきたが、それらをふまえた電解液の処理方法を検討した。その結果は次のようにまとめられる。

#### (1) 公共水域に排水する場合

①繰り返し使用後の電解液の水質はpH, COD, BOD, ヘキサン抽出物質等の項目が排水基準を満たさないため、公共水域に排水するには適当な処理が必要である。ただし、カドミウムなど重金属類は電解工程で除去されているものとする。

②凝集処理ではCOD, BODの除去が十分ではない。また、大量の沈殿汚泥が生成する。

③生物処理ではCODの除去が十分ではなく、処理水CODはなお千～数千mgO/Lあるため一般排水基準を満たすには十～数十倍の希釈を行うか、さらに活性炭吸着などの高度処理を必要とする。

④活性炭吸着処理等を併用して基準値以下にすることは可能であるがコスト面で現実的ではない。

#### (2) 濃縮・資源化する場合

①ホタテガイ副産物有効利用システムとしてフルプラントを施工した場合はソリブル濃縮工程1)に電解液を送り、濃縮処理することが考えられる。

②繰り返し回数10回で電解液を交換すると、電解液の容積はソリブルの約40%に相当する。



## (3) 電解工程でリサイクル使用する場合

①外部に排出せずに電解工程でリサイクル使用を続けるには、電解効率を妨げる要因を除く必要があるが、必ずしも中和・凝集・生物処理などをする必要はなく、持ち出された水と硫酸を補給すればよい。

②この際懸念される電解への阻害については、たとえば繰り返し回数 5 回毎に SS を静置沈降させて除去することにより軽減できる。この時発生する汚泥量は 5vol.% 以下である。

③ここで発生した汚泥は微生物による減量化処理も可能であるが、汚泥を脱カドミウム処理された中腸腺等の微細粒子と考えれば、用途によっては中腸腺等と混合して資源化することも可能である。

## 9. まとめ

ホタテガイ中腸腺などの加工副産物を有効利用するために、カドミウムなどの重金属を電解法で除去する際に使われる電解液の水質や処理特性について検討し、公共水域に排水したり工程内でリサイクル使用するために必要な処理条件に関して以下の知見を得た。

## (1) 電解液の水質

繰り返し使用後において、pH は 1 前後、COD、BOD は 10000 ~ 20000mg/L、SS は 1000 ~ 2000mgO/L (中腸腺と電解液の分離方法によってはこの約 10 倍)、ヘキサソ抽出物質はおよそ SS の 10 分の 1 であった。

## (2) 中和・凝集処理

電解液に硫酸アルミニウムを添加後、水酸化ナトリウムで中和し高分子凝集剤を加えて凝集処理した結果では、生成するフロックが細かいため沈降性は良くないが、上澄液はほぼ透明であった。フロックが細かい原因は塩分濃度が高いと思われる。COD 除去率は 10 ~ 30% 程度と一般的な水産加工排水と比較すると低く、大部分が溶解性成分に起因していると考えられる。

## (3) 生物処理

COD 約 10000mgO/L (BOD 約 13000mgO/L) の中和電解液を接触酸化法で連続処理した結果、処理水の COD は 1500 ~ 2000mgO/L (除去率 80 ~ 85%)、BOD は 100mgO/L 以下であった。さらに負荷を 2 分の 1 に下げた試験を行ったが COD の除去率は変わらなかった。この結果から BOD は高率で除去できるが COD については微生物分解しにくいことがわかった。

## (4) 高度処理

生物処理後の COD をさらに下げるために 2、3 の高度処理試験を行った。活性炭吸着試験の結果では初期 COD 1800mgO/L を 66mgO/L にまですることができた。吸着量は 80mgO/g (平衡濃度 160mgO/L) 程度で多くはないが、活性炭吸着処理で COD を排水基準値以下にすることができ

た。次に膜分離試験を行ったが、塩阻止率 70% のルーズ RO 膜 (操作圧力 20Kgf/cm<sup>2</sup>) で COD が 360mgO/L の透過液が得られた。オゾン酸化では COD は 1700mgO/L 程度までしか下がらなかった。

## (5) 汚泥の減量化

電解排水を処理したときに発生する汚泥を減らすため微生物分解を利用した高温好気処理の検討を行った。汚泥に見立てたホタテウロを杉材のチップからなる菌床に投入し通気、攪拌しながら適温に保ったところ、菌床の温度上昇、排ガス中の二酸化炭素濃度の上昇などが見られ、有機物の分解が進んでいることが確認された。水分蒸発に必要な熱量を有機物分解から得ることを考慮すると、汚泥の固形物濃度は 20% 以上であることが望まれる。

## (6) SS の静置沈降性

電解排水に凝集剤を添加することなく単に数日間静置するだけでも上澄み部分の SS は相当程度下がること、沈降速度は SS の 90% が 0.4m/日以上であることがわかった。

これらをふまえた電解液の処理方法として考えられる公共水域への排水、濃縮・資源化、電解工程でのリサイクル使用の 3 通りについてその条件を示した。

## 参考文献

- 1) 作田庸一ら：北海道立工業試験場報告, No.297 (1998)
- 2) 養嶋裕典ら：北海道立工業試験場報告, No.297 (1998)
- 3) 作田庸一ら：北海道立工業試験場報告, No.294 (1995)
- 4) 小野英男：用水廃水ハンドブック (2), 724, 産業用水調査会 (1974)
- 5) 公害防止の技術と法規編集委員会編：公害防止の技術と法規, 145, (社) 産業環境管理協会 (1996)
- 6) 太宰：醜研報, 9, 31 (1968)
- 7) 佐々木定之ら：北海道立工業試験場報告, No.278 (1979)
- 8) 北海道：平成 10 年度北海道地域産学官共同研究事業報告書 (1999)
- 9) 森 忠洋：用水と廃水, Vol.37, No.10 (1995)
- 10) 梁 在環ほか：水環境学会誌, Vol.18, No.7 (1995)