

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4547516号
(P4547516)

(45) 発行日 平成22年9月22日(2010.9.22)

(24) 登録日 平成22年7月16日(2010.7.16)

(51) Int.Cl.		F I	
B09B	5/00	(2006.01)	B09B 5/00 E
B01F	3/12	(2006.01)	B01F 3/12
B01J	20/26	(2006.01)	B01J 20/26 C
B01J	20/30	(2006.01)	B01J 20/30
B01J	20/34	(2006.01)	B01J 20/34 G

請求項の数 8 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-360766 (P2000-360766)	(73) 特許権者	505374783
(22) 出願日	平成12年11月28日(2000.11.28)		独立行政法人 日本原子力研究開発機構
(65) 公開番号	特開2002-159952 (P2002-159952A)		茨城県那珂郡東海村村松4番地49
(43) 公開日	平成14年6月4日(2002.6.4)	(74) 代理人	100089705
審査請求日	平成19年7月3日(2007.7.3)		弁理士 社本 一夫
		(74) 代理人	100140109
			弁理士 小野 新次郎
		(74) 代理人	100075270
			弁理士 小林 泰
		(74) 代理人	100080137
			弁理士 千葉 昭男
		(74) 代理人	100096013
			弁理士 富田 博行
		(74) 代理人	100092015
			弁理士 桜井 周矩

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ホタテ貝のうろから有害金属を除去する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ホタテ貝のうろの粉碎物を水性媒体中で攪拌して、うろ粉碎物から水性媒体中に有害金属を溶出させ；

その水性媒体中の懸濁固形分を凝集剤により沈殿させ；

固形分を分離した後の有害金属含有水性媒体を、放射線グラフト重合法により作製した繊維状アミドキシム捕集材と接触させて有害金属を繊維状アミドキシム捕集材に吸着させ；上記繊維状アミドキシム捕集材によって吸着された有害金属を希酸で溶離することにより回収し；

他方、上記分離された固形分を系外へ取出す；

諸工程を含む、ホタテ貝のうろから有害金属を除去する方法。

【請求項2】

前記ホタテ貝のうろの粉碎物からの有害金属の溶出は、ホタテ貝のうろを水性媒体の存在下にホモジナイズすることにより実施する請求項1記載の方法。

【請求項3】

固形分を分離した後の有害金属含有水性媒体と繊維状アミドキシム捕集材との接触は、該繊維状アミドキシム捕集材を充填したカラム内に該水性媒体を流通させることにより行う請求項1または2記載の方法。

【請求項4】

吸着された有害金属を希酸を用いて溶離することにより除去した後の繊維状アミドキシム捕

集材をアルカリで洗浄、中和して、再生し、次いで有害金属吸着のために再使用する請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

該繊維状アミドキシム捕集材を充填したカラムを複数基並列に配置して有害金属吸着除去操作、吸着有害金属溶離操作、次回有害金属吸着除去のための再生準備操作を並行ないしは調整して行い、それにより諸工程が実質的に連続的に実施できるようにする請求項 3 または 4 記載の方法。

【請求項 6】

有害金属溶離用の希酸として塩酸を用いる請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

上記分離された固形分を脱水してから系外へ取出す請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

該固形分を脱水後、さらに乾燥してから系外へ取出す請求項 7 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ホタテ貝の食品加工において利用されずに排出される中腸腺等の軟体部を主とする廃棄物（この明細書においては「うろ」と称する。）中の Cd 等の有害金属類を効率的に除去する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ホタテ貝の加工に際して大量に排出される「うろ」の廃棄処分及び回収利用に関しては、うろに比較的高濃度の有害金属（代表的には Cd）が含まれることから種々の問題がある。ホタテ貝のうろには、平均して約 13 ppm 程度のかなりの濃度のカドミウム（Cd）が含有されており、例えば陸地埋立処分や海洋投棄については環境汚染の可能性があり、また飼肥料としての使用についても 2 次汚染発生のおそれがある。従って産業廃棄物としての処理技術の開発が望まれている。現在までのところ、ホタテ貝のうろについては、焼却、電解処理、肥料化、飼料化、微生物分解法などの処理が実施ないしは提案されてきている。

【0003】

ホタテ貝のうろを、焼却処分する場合、うろには水分、油分が多量に含まれているために焼却炉及び煙突等の内壁の損傷発生が著しく、焼却装置の耐久性が悪くなる。また焼却で生じるフライアッシングに含まれる Cd が大気中へ飛散するおそれがある。さらには臭気発生も重大な問題である。

【0004】

ホタテ貝の加工残さを電解処理する方法は、例えば「廃棄物学会論文誌」第 9 巻第 3 号第 145 - 154 頁（2000 年）あるいは同第 11 巻第 2 / 3 号第 61 - 68 頁（1998 年）に記載されている。この記載方法の概要は、ホタテ貝の中腸腺のような廃棄物を硫酸溶液に浸漬して、生体組織に結合しているカドミウムを硫酸溶液中へ溶出させると共に、そのように溶出されたカドミウムを含む硫酸溶液の電解処理を行って、その溶出カドミウムを陰極板上に析出捕集し、除去することからなる。しかしながら、その電解処理に付される溶液の電通が悪く、例えば海洋投棄のために望まれる Cd の濃度 0.1 ppm 程度のレベルまでカドミウムを低減するには、印加電圧をより高くしなければならない。すなわち、その溶液中に存在する油分のため電気抵抗が高く、従って処理速度が遅くなり、廃棄物の大量処理には不向きである。このような電解法での電解効率は、ほぼ 0.01% 程度のオーダーである。

【0005】

ホタテ貝うろの肥料化、飼料化による直接的な利用が提案されているが、それに含まれる Cd 等の有害金属がその利用の障害となっている。有害金属を除かない限りそのような直

10

20

30

40

50

接利用は、好ましくない。例えば、肥料として使用した場合、含有されるCd等の有害金属のために、作物が汚染されるおそれがある。飼料として使用した場合にも、同様な弊害が生じよう。

【0006】

ホタテ貝のうろを微生物学的に処理してカドミウムを除去し、処理済み物を飼料とすることが提案されている〔例えば「廃棄物学会論文誌」第8巻、第2号、第65-70頁(1997年)参照〕。この微生物学的方法の概要は、ホタテ貝のうろ抽出液(栄養源)に土壤微生物群と硫酸塩還元菌とを作用させて、土壤微生物群の分泌する酵素類と硫酸塩還元菌によって発生される H_2S とによって、生物体組織からのCd等の金属を硫化金属の形で沈殿除去し、残滓を飼料化しようとするものである。このような微生物利用処理法は、微生物の増殖が不可欠であり、必然的に長い処理時間を必要とする。

10

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

上述のように、ホタテ貝のうろの処理のために提案された従来法にはそれぞれ欠点ないし短所がある。従来法のうちで、電解処理法及び微生物処理法が現在のところ有望であると考えられるが、それでも電解処理法では電解効率がほぼ0.01%程度であること、また微生物処理法では少なくとも72時間(3日間)程度の処理時間を必要とすること、といった重大な短所が認められる。従って、本発明は、ホタテ貝のうろ中のCd等の有害金属類をより一層効率的に除去する実用的方法を提供することを課題とした検討、研究の結果完成された。

20

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、従来例えば海水中に溶存するウラン資源を採取するための吸着材として知られていた基材(例:ポリエチレン不織布)に放射線グラフト重合法で結合されたポリマー鎖(例:ポリアクリロニトリル鎖、ポリアクリロニトリル-メタクリル鎖)の部分をアミドキシム化してなる吸着材〔「日本海水学会誌」53、p.180-184(1999年)参照〕が、水性媒体中のカドミウム等の金属を迅速かつ効果的に吸着し、しかもその吸着金属を希酸での洗浄によって容易に脱離、解放するという知見に基づいている。

【0009】

従って、本発明は、ホタテ貝のうろの粉碎物(好ましくは可及的に細かい微粉碎物)を水性媒体中で攪拌して、うろ粉碎物から水性媒体中に有害金属を溶出させ;その水性媒体中の懸濁固形分を凝集剤により沈殿させ;固形分を分離した後の有害金属含有水性媒体を、放射線グラフト重合法により作製した繊維状アミドキシム捕集材と接触させて有害金属を繊維状アミドキシム捕集材に吸着させ;上記繊維状アミドキシム捕集材によって吸着された有害金属を希酸で溶離することにより回収し;他方、上記分離された固形分を系外へ取出す;諸工程を含む、ホタテ貝のうろから有害金属を除去する方法を提供する。

30

【0010】

本発明方法において、ホタテ貝のうろからの有害金属の溶出を促進するために、うろをなるべく細かく粉碎した形で水性媒体と接触、攪拌するが、この操作は水性媒体中へうろを投入して、好ましくは強力高速回転攪拌機、さらに好ましくはホモジナイザーを用いて有害金属が十分に溶出されるまで攪拌またはホモジナイズする。水性媒体としては、通常水を使用する。

40

【0011】

ホタテ貝のうろ粉碎物からの金属の溶出処理の終了後のスラリー状液体に、凝集剤を添加し掻き混ぜて、静置して懸濁固形分を沈降させるか、または遠心分離等により、固液分離を行い有害金属含有上澄み液を得る。固液分離には、フィルター、例えばインライン・フィルター等の他の分離手段を採用することもできる。

【0012】

使用される凝集剤は、慣用のものであってよいが、分離される固形分の用途、あるいは処分先に応じて適切なものを選択することが必要であろうが、当業者であれば、採用すべき

50

適当な凝集剤を容易に選択できよう。具体的な凝集剤の例は、ポリアクリル酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウム、硫酸鉄(Ⅱ)、塩素化緑パン等であるが、これらに限定されるものではない。凝集剤は、普通、例えばほぼ1%未満の濃度で用いられる。

【0013】

この時に分離される固形分は、分離の程度(強度)に応じて、種々の水分量であって、固めのスラリー状から、ペースト状、半固形状、固形状となり得る。これらは、そのままの形で肥料あるいは飼料として利用でき、または他の肥料成分あるいは飼料成分と配合して肥料組成物、飼料組成物とすることもできる。また本発明方法において、分離固形分を系外へ取出す前に必要に応じてさらに脱水処理、乾燥処理を施してもよく、このようにして得られる半固形状、固形状のものは、最初の供給ホタテ貝うろと比較して、容積が0.08倍程度、重量が0.16倍程度にまで大幅に減容、減量され、後続の取扱の容易性、処分の容易性、移送の容易性等が改善され得る。

10

【0014】

本発明方法で水性媒体中の有害金属を吸着するために使用される繊維状アミドキシム捕集材は、公知方法により作製することができる。繊維状アミドキシム捕集材は、例えば前記の文献:「日本海水学会誌」53、p.180-184(1999年)に記載されるように、放射線グラフト重合法で、例えば、ポリエチレン不織布等からなる基材に、アクリロニトリルをグラフト重合させ、あるいはアクリロニトリルとメタクリルとを共グラフト重合させ、それらのグラフト結合されたポリマー鎖(すなわちポリアクリロニトリル・ポリマー鎖またはポリアクリロニトリル-メタクリル酸・コポリマー鎖)の部分のアミドキシム化する。このアミドキシム化は、ポリマー鎖内のアクリロニトリル単位のシアノ基-CNにヒドロキシルアミン(NH₂OH)を反応させて、アミドキシム基-C=N(OH)NH₂とすることにより行うことができる。

20

【0015】

本発明方法で固形分を分離した後の水性媒体中の有害金属を吸着するための有害金属含有水性媒体と繊維状アミドキシム捕集材との接触は、吸着によって水性媒体中の残留金属の濃度が許容できる水準にまで、例えば平衡濃度ないしはその付近まで、低減される時間にわたり実施する。この接触操作は、カラムに繊維状アミドキシム捕集材を充填し、このカラムに有害金属含有水性媒体を流通させることにより実施するのが好ましい。

30

【0016】

繊維状アミドキシム捕集材に吸着された金属の溶離、回収は、有害金属担持繊維状アミドキシム捕集材を、希酸、例えば希塩酸で洗浄することにより容易に行うことができる。繊維状アミドキシム捕集材充填カラムを使用する場合には、そのカラムに希酸を流通させることにより、金属の溶離、回収を行うことができ、これによって繊維状アミドキシム捕集材充填カラムが再生される。必要により、そのカラムをアルカリで洗浄、中和して、次の有害金属吸着操作に再使用できる。

【0017】

本発明方法を実用する場合に、繊維状アミドキシム捕集材を充填したカラムの複数基を並列に配置して、弁の切替えにより、それぞれのカラムにおいて有害金属吸着除去操作、吸着有害金属溶離操作、次回有害金属吸着除去のための再生準備操作を並行ないしは調整して行い(他の工程進行との調和を図り)、それによりプロセス全体が実質的に連続的に実施できるようにすることができる。例えば、A、B及びCの3基を並列配置する場合には、ある時点において、Aは有害金属吸着除去操作に使用され、Bは吸着有害金属溶離操作に付され、そしてCは次回有害金属吸着除去のための再生準備操作を経て待機状態にあるようにでき、弁の切替えによってこのサイクルが順行するようにできる。

40

【0018】

図1に本発明方法の一実施態様の概要をフローシートで示す。容器(沈殿槽)にホタテ貝のうろと水とを、例えば約1:4の重量比で装入し、ホモジナイザーで高速攪拌して、うろを微粉碎して水と緊密に接触させてうろの組織に結合しているCd等の有害金属を水相

50

に溶出させる。普通は、有害金属の溶出は水相において有害金属の濃度が平衡に達するまでこの接触、攪拌を継続する。平衡濃度の達成は、水相中の金属の濃度を連続的または一定時間間隔でモニタリングすることによって検知できる。水相における有害金属の平衡濃度に、またはその近くに達したならば、沈殿槽に凝集剤を添加して、掻き混ぜて固形分を凝集させ、遠心脱水により、固形分を分離し、必要により風乾等により乾燥させて取出す。一方、固形分から分離された有害金属含有液体（上澄み液）は、繊維状アミドキシム捕集材を充填したカラムに流通させ、有害金属を吸着させる。このカラムから排出される水の中の有害金属の濃度を連続的または一定時間間隔でモニタリングし、予め定めた許容濃度またはそれに近い濃度が検出されるようになったならば、そのカラムでの有害金属吸着を停止する。この飽和または近飽和カラムは、希酸（例：0.5 N程度の希塩酸）を流通させることによって、吸着有害金属を溶離させ、回収する。しかる後に、必要に応じて、アルカリ液で中和することにより、カラム内の繊維状アミドキシム捕集材の再生を行い次の有害金属吸着操作に向けて待機させる。

10

【0019】

【実施例】

実施例 1

ホタテ貝のうろに4倍量（重量基準）の純水を加え、ホモジナイザーで1時間粉碎攪拌処理した後、凝集剤として0.1%（重量）のポリアクリル酸ナトリウムを添加、掻き混ぜて、固形分を凝集させた。この水性混合物を固液分離して得た上澄み液200mlに、アミドキシム捕集材1gを加え、スターラーで連続的に攪拌し、時々サンプリングしてCdの濃度を測定した。約30分間の攪拌でほぼ飽和吸着量に到達し、液中には0.05ppm程度のCdが残存していた。アミドキシム捕集材に吸着したCdは、0.5N塩酸を用いて、溶離した。

20

【0020】

実施例 2（アミドキシム捕集材カラムの使用）

実施例1の一般操作と同様な操作を繰り返したが、この実施例では、金属吸着をアミドキシム捕集材のカラムを用いて行った。すなわち、まずホタテ貝のうろに4倍量（重量基準）の純水を加え、ホモジナイザーで1時間粉碎攪拌処理した後、凝集剤として0.1%（重量）のポリアクリル酸ナトリウムを添加、掻き混ぜて、固形分を凝集させた。次いで、固液分離して得られた上澄み液を繊維状アミドキシム捕集材充填カラムに空間速度 $SV = 10 \text{ hr}^{-1}$ で送液した。この金属吸着操作中のカラムからの流出液には0.007ppmの残留Cdが含まれていた。

30

【0021】

金属吸着操作後の捕集材充填カラムは、それに希酸（0.5N HCl）を送液することにより吸着Cdを溶離した。このように、洗浄、再生されたカラムは、金属吸着操作において再使用できる。

【0022】

上記分離固形物を脱水、乾燥することにより、供給原料と比較して、体積は0.08倍に、重量は0.16倍に、それぞれ減容、減量することができた。

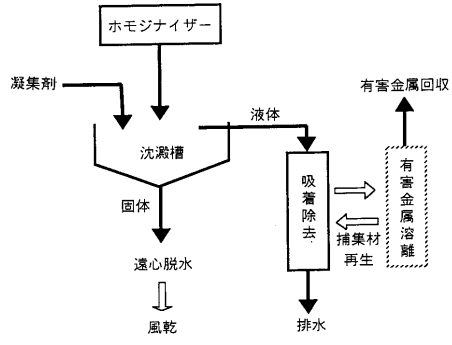
これらの実施例にも示されるように、本発明によれば、ホタテ貝のうろを水性媒体中で、破碎混合し（例えばホモジナイズし）て有害金属を、うろ組織から溶出させ、繊維状アミドキシム捕集材に接触させる手段により、Cdのような有害金属をほぼ完全に除去できる。捕集したCd等は、金属資源として利用可能である。Cdの含有量を容易に基準以下にまで低減することができるため、処理液をそのまま排出することができる。分離されるホタテ貝うろ固形物は、必要に応じた脱水、乾燥を行い、または行わなくても、適宜に蛋白源（例えば、飼料等）や肥料として安全に使用できるようになる。

40

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明方法の一実施態様の概略フローシート

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
B 0 9 B	3/00	(2006.01)	B 0 9 B	3/00 Z A B Z
C 0 2 F	1/28	(2006.01)	B 0 9 B	3/00 3 0 3 H
C 0 2 F	1/52	(2006.01)	B 0 9 B	3/00 3 0 4 H
B 0 2 C	23/08	(2006.01)	C 0 2 F	1/28 B
			C 0 2 F	1/28 Z
			C 0 2 F	1/52 Z
			B 0 2 C	23/08 Z

- (74)代理人 100093713
弁理士 神田 藤博
- (74)代理人 100091063
弁理士 田中 英夫
- (74)代理人 100102727
弁理士 細川 伸哉
- (74)代理人 100117813
弁理士 深澤 憲広
- (74)代理人 100123548
弁理士 平山 晃二
- (73)特許権者 502017364
株式会社 環境浄化研究所
群馬県高崎市新田町5 - 2
- (74)代理人 100089705
弁理士 社本 一夫
- (74)代理人 100071124
弁理士 今井 庄亮
- (74)代理人 100076691
弁理士 増井 忠式
- (74)代理人 100075270
弁理士 小林 泰
- (74)代理人 100096013
弁理士 富田 博行
- (74)代理人 100083747
弁理士 狩野 剛志
- (72)発明者 玉田 正男
群馬県高崎市綿貫町1 2 3 3 番地 日本原子力研究所高崎研究所内
- (72)発明者 須郷 高信
群馬県高崎市綿貫町1 2 3 3 番地 日本原子力研究所高崎研究所内
- (72)発明者 白石 朋文
群馬県高崎市綿貫町1 2 3 3 番地 株式会社環境浄化技術研究所内
- (72)発明者 阿部 昇
群馬県高崎市綿貫町1 2 3 3 番地 株式会社環境浄化技術研究所内

審査官 金 公彦

- (56)参考文献 特開平1 1 - 1 7 2 3 4 4 (J P , A)
特開平0 9 - 2 1 7 1 3 1 (J P , A)
特開平1 0 - 1 6 5 9 2 5 (J P , A)

特開平09 - 299922 (JP, A)
特開平10 - 052692 (JP, A)
特開2000 - 296389 (JP, A)
特開2000 - 078959 (JP, A)
特開2000 - 313925 (JP, A)
特開2000 - 308886 (JP, A)
特開2000 - 178531 (JP, A)
特開2000 - 176279 (JP, A)
特開昭61 - 157344 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B09B 1/00- 5/00
B01J 20/26
B01J 20/30
B01J 20/34
C02F 1/28
C02F 1/52
C02F 1/62