

廃卵殻の有効利用に関する研究—めっき排水処理への応用—

中西 貞博*¹関 浩子*²早川 潔*³清水 湧子*⁴

【要 旨】

廃卵殻の有効利用面を拡大するために、卵殻を焼成し、更に粒子化して、水溶液中の亜鉛除去を試みたところ、除去能が著しく向上した。また亜鉛めっき排水での実証試験では、焼成卵殻がアルカリ剤NaOHよりも若干最適pH領域が広がることが確認され、実排水処理でのpH変動に対して強い可能性が示唆された。しかし排水性状が変わり、亜鉛濃度が上がると処理不良となり、焼成卵殻のみでは対応が難しく、今後の課題として残った。

1 はじめに

鶏卵の生産量は243万トン、このうち加工卵生産用は220万トン、これらは工場生産であるため、卵殻の回収が容易である。この約10%が利用可能な最大卵殻量となる。現状では、これらのほとんどが産業廃棄物として捨てられている。

卵殻は炭酸カルシウムが主成分であるが、タンパク質(アルブミン)の卵殻膜が付いている。この卵殻膜は、単独でも、金属吸着能^{1) 2)}、吸湿性²⁾を有し、抗菌剤や化粧品としての利用が検討されている。一方、卵殻膜を除いた卵殻そのものは、カルシウム強化剤や土壌改良材として僅かに利用されているに過ぎず、有効な利用方法の開発が望まれている。

本研究では、この廃卵殻の有効利用面を検討し、卵殻の応用範囲の拡大を目指す。

2 実験方法

2.1 卵殻の焼成と微粒化

粉碎卵殻を20メッシュの篩いにかけて、粒径を1mm以上に揃えた後、10gを磁性皿に量りとり、加熱温度200~800℃、2時間焼成した。同時に、

卵殻の物理化学的変化を見るために、示差熱分析を試みた。分析は、示差熱・熱重量分析装置(島津製作所製DTG-50H)を使用した。また、卵殻は焼成すると組織が脆くなり、一部が崩壊して微粒化が容易になる。そこで焼成した卵殻をミキサーで粉碎した後60メッシュの篩で篩い分けし、微粒子を回収し、以後の金属除去試験に使用した。

2.2 金属除去試験

塩化亜鉛水溶液を用いて、金属除去試験を試みた。500mg/L塩化亜鉛水溶液50mLに、焼成温度を変えて処理した焼成卵殻0.1gを加え、攪拌し反応させた。20分間反応後、溶液を0.45μmフィルターでろ過し、残留亜鉛濃度を測定した。測定はJIS K 0102に準拠した。試料50mlに硝酸2.5mlを加え、約10mlまで加熱濃縮後、内標準(イットリウム:1000ppm)を0.5ml加え、50mlにメスアップし分析に供した。分析は、誘導結合プラズマ発光分光分析装置(SPS 3100HVUV: エスアイアイ・ナノテクノロジー(株)製)を使用し、内部標準法で行った。

2.3 めっき排水での実証試験

事業所からめっき排水を採水し、金属除去試験を試みた。塩化亜鉛水溶液の場合と同様、試料50mLに焼成卵殻粒を加え、20分反応させた後、

- * 1 応用技術課 主任研究員
- * 2 基盤技術課 主任研究員
- * 3 ファーマフーズ(株) 技術顧問
- * 4 ファーマフーズ(株) 開発担当

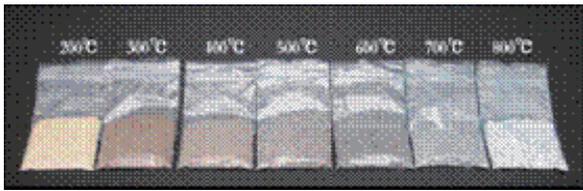


図1. 焼成卵殻

0.45 μm フィルターでろ過し、残留亜鉛濃度を測定した。測定は、JIS K 0102 に準拠して行った。

3 結果と考察

3.1 卵殻の焼成

卵殻を焼成し、目視結果を図1に示す。焼成温度が上がるに連れて卵殻が炭化し、黒色を帯びてきた。600°C付近で完全に炭化状態となり、

それ以上の温度では、卵殻の形状が崩れ始め、800°Cで白色粉体になった。そこで、卵殻の物理化学的変化を見るために、熱分析を試みた。分析結果を図2に示す。卵殻の焼成温度を上げる

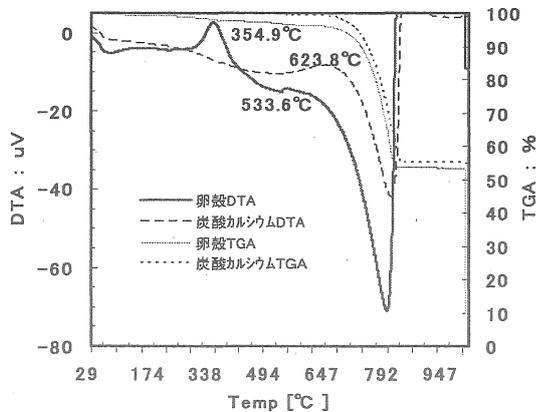


図2. 卵殻の示差熱分析結果

と、100~300°Cで水分蒸発による吸熱ピークが現れた。次いで、300°C付近から卵殻中の有機物の分解が始まり、炭化状態になった。これが500°C付近まで続いた。更に500°Cを超えると卵殻の主成分であるCaCO₃が徐々に分解し、CaOとなりCO₂の放出が見られた。この分解は、850°C付近で完結した。

3.2 塩化亜鉛水溶液中での金属除去試験

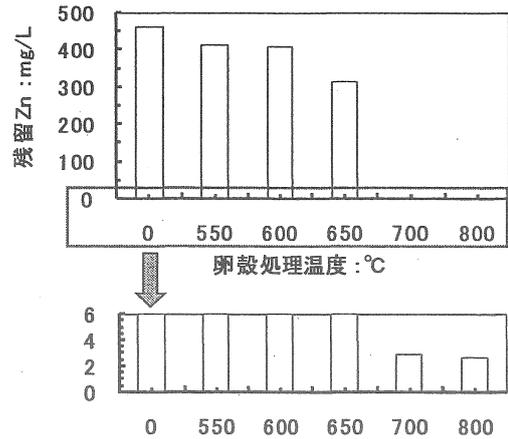


図3. 焼成卵殻による亜鉛水溶液の処理

塩化亜鉛水溶液を用いて行った金属除去試験の結果を図3に示す。焼成温度600°Cまでは、亜鉛濃度の減少はほとんど見られなかった。しかし、600°Cを超えると減少が始まり、700°C以降、急激に減少した。熱分析では、500°Cを超えるとCaCO₃が徐々に分解し、CaOが生成され始めたことから600°Cを超えた付近からこのCaOのアルカリ剤としての効果が次第に表れてきたものと考えられる。

3.3 めっき排水での実証試験

事業所からめっき排水を採水し、実証試験を試みた。試料は亜鉛濃度 約 120 mg/L の原水 (pH: 2.6) で、クロム還元水と酸アルカリ水が混合したものである。焼成卵殻は、亜鉛水溶液の

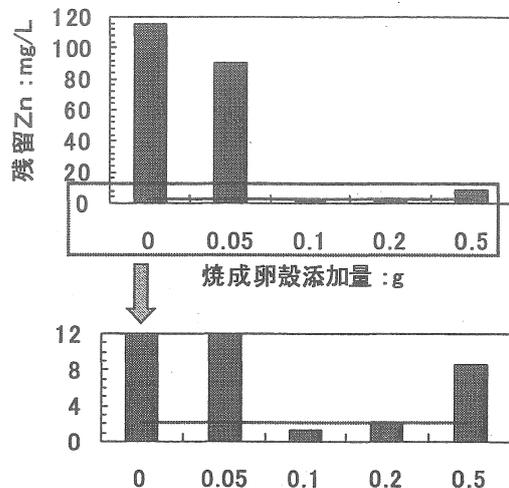


図4. 焼成卵殻による実証試験

処理で効果が大きかった 700°Cで焼成した粒子を使用した。焼成卵殻の添加量を変えて試験した結果が、図4である。液の pHは、添加量が 0.1g の場合、pH9.1、0.2g で、pH11.3、0.5g で、pH12.4であった。添加量 0.1g 及び 0.2g の場合が効果的で、0.5g の場合は、亜鉛水酸化物の再溶解が起こっていると考えられる。次に、アルカリ剤として通常加える NaOH との違いを検討した。700°C焼成卵殻 0.5g 添加が、pH12.4を示すことから、添加量を変えて pH を変動させることで、NaOH で同じ pH 状態に調整した実試料との処理の違いを検討した。結果を図5に示す。焼成卵殻も NaOH も共に最適 pH 領域が存在し、

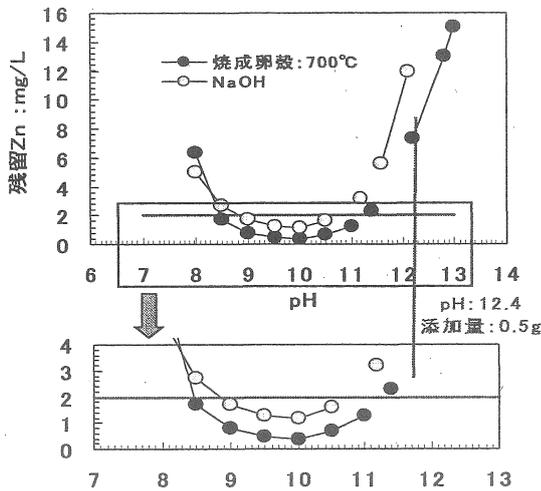


図5. アルカリ剤NaOH との比較

領域外では溶解亜鉛が増大した。しかし卵殻を用いた場合の方が、その最適領域の幅が若干広がる傾向を示した。排水処理において最適 pH 領域が広いことは、pH 変動に対して強いことを意味し、安定した連続処理の可能性が高まる。この点で、焼成卵殻は NaOH よりも若干有効である。しかし水に難溶であることは、取扱いに注意が必要である。

また図6に示したように、排水中の亜鉛濃度が上がると処理が不良状態になった。同程度の濃度に調整した塩化亜鉛水溶液を処理した場合は、正常に処理が行えたことから、単に濃度が高くなったことだけが不良原因でないことが推

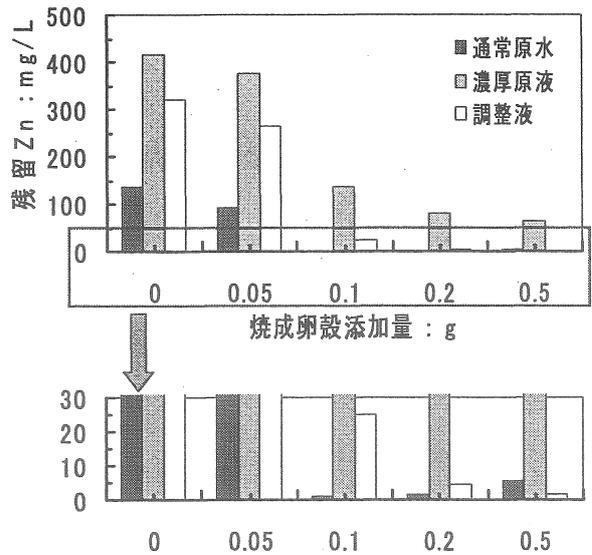


図6. 焼成卵殻による高濃度実排水の処理

察される。今回の排水試料は、亜鉛めっき排水であるが、この排水には、脱脂液を含む高濃度排水や亜鉛/ニッケル合金めっき排水⁴⁾が混入する場合があります。その中には錯化剤やキレート剤が多量に含まれており、それらが、亜鉛の水酸化物化を妨害していると考えられる。事業所では、これらを分別処理することで対応している。そこで今回、この亜鉛/ニッケル合金めっきの一次水洗水を採取し、その処理を試みた。結果を図7に示す。焼成卵殻の添加量を増やすと、残留亜鉛濃度は減少するが、その度合いは緩やかである。これは図6の濃厚原液の場合と同様である。この亜鉛/ニッケル合金めっきの一次水洗水が、排水中の亜鉛処理の不良に関連があると推察された。しかしこの一次水洗水の処理は、

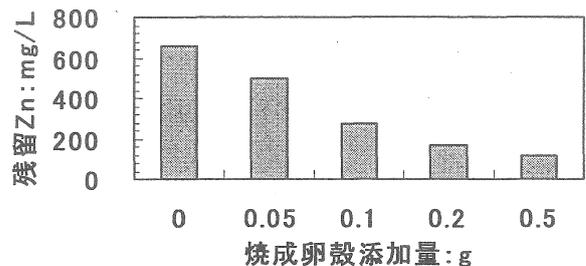


図7. 焼成卵殻添加量と高濃度実排水の処理との関係

焼成卵殻のみでは難しく、何らかの工夫が必要であり、今後の課題として残されている。

4 まとめ

廃卵殻の有効利用面の拡大を目指して、亜鉛めっき排水への応用を試みた。亜鉛水溶液を用いた試験では、卵殻を焼成し、更に粒子化することで、アルカリ剤としての CaO が増加し、その反応性が向上し、効果的に亜鉛除去反応が行えた。また亜鉛めっき排水を用いた実証試験でも、従来から使用しているアルカリ剤 NaOH よりも最適 pH 領域が若干広いことが確認され、実排水処理での pH 変動に対して強い可能性が示唆された。しかし排水性状が変わり、亜鉛濃度が上がると処理不良となり、その原因として錯化剤やキレート剤を含有する亜鉛/ニッケル合金めっきの濃厚排水の混入が示唆された。しかしこの対策としては、焼成卵殻のみでは難しく、今後の課題として残された。

(参考文献)

- 1) 特許公告昭 54-22499
- 2) 深澤芳隆・須山淳三：日本農芸化学会 1993 年度講演要旨集 p47 (1993)
- 3) Nakamura M : Hikaku gijutu 33. 11 (1991)
- 4) 稲本順一：表面技術 VOL, 62. 11 (2011)