

## ホタテ貝副産物の処理・利用技術に関する研究開発（第5報）

### －電解法による重金属除去技術の基礎的検討－

作田 庸一, 富田 恵一, 若杉 郷臣, 藤島 勝美

#### Processing and Utilizing Technology of Scallop Wastes (Part V)

#### － Removal of Heavy Metals by Electrochemical Method －

Youichi SAKUTA, Keiichi TOMITA, Motoomi WAKASUGI, Katsumi FUJISHIMA

#### 抄 録

産業廃棄物として埋立処分されているほたて貝中腸腺などを飼肥料及び餌料として有効利用を図るために隘路になっているカドミウムなどの重金属を電解法を用いて除去する方法について検討した。

その結果、酸浸漬しながら同時に電解処理を行うことにより1工程で中腸腺中のカドミウム濃度を初期濃度約70mg/乾kgから1mg/乾kg以下まで低減することができた。また、電解法では使用する硫酸溶液の量が少なくてもカドミウム除去が可能であり、溶液も5～10回使用可能なことから排水量も非常に少なくて済むことが判った。

さらに本研究の結果、電解法におけるカドミウム除去率に及ぼす硫酸濃度、電解時間、電流密度及び液温の影響を明らかにした。

#### 1. はじめに

これまで現場ではほたて貝中腸腺からカドミウムなどの重金属除去方法として中腸腺を酸浸漬した後、水洗を繰り返す方法について検討を行ってきた。その結果、この方法により中腸腺中のカドミウム含有量を飼肥料の規制値以下まで低減できることが確認できた。

今年度はこの方法を用いて飼肥料の評価試験用として約40kgの脱カドミウム飼肥料を試作した。また、これまでの浸漬－水洗方法においては処理時間がかかることや水の使用量も多く、その後の排水処理にもかなりのコストがかかるなどの欠点があることから、これらを改良するために電解法によるカドミウム除去方法について検討を行った。

#### 2. 実験方法

##### 2.1 脱カドミウム飼肥料の試作

今年度は伊達産の採取時期の異なる2種類の中腸腺などを用いて脱カドミウム実験を行った。

実験方法は前報<sup>1)</sup>同様、約25kgの原料をステンレス製のかごに入れて、pH1.0の硫酸溶液(180l)を入れたFRP製容器に14時間浸漬し、その後、各々180lの水で5, 5, 14時間の3回の水洗を行った。なお、水洗中は効率を高めるため攪拌機をかごの間に入れて緩やかに水を攪拌した。

脱カドミウム処理した中腸腺など(合計180kg)は回分式伝導攪拌型乾燥機を用いて乾燥した。乾燥時の効率や排ガス測定結果については第6報<sup>2)</sup>に記述する。

##### 2.2 電解法によるカドミウムの除去試験

カドミウムの除去効率を高めるとともに水の使用量を少なくし排水処理にかかる負荷を軽減するために、酸処理時に電解を併用する方式について検討した。

原理的には図1に示すように、硫酸溶液中に中腸腺などを浸漬し、カドミウムを溶出させると同時に、一對の電極板を配置して、電圧を印加し、陰極面上にカドミウムなどの重金属を析出させ、硫酸溶液中からもカドミウムを除去する方法で、これにより1工程でカドミウムが除去できるとともに、硫酸の繰り返し使用が可能になる。さらに、中腸腺中のカド

ミウムは金属カドミウムとして最もコンパクトに、しかも安全な形態で回収され、その後の取扱いが非常に容易になる利点がある。

本年度は電解による脱カドミウム法において、その除去率に影響すると思われるいくつかの因子（硫酸濃度、時間、電流密度、液温、固液比など）について検討を行った。

また、実用化に向けて硫酸の繰り返し使用についても検討した。

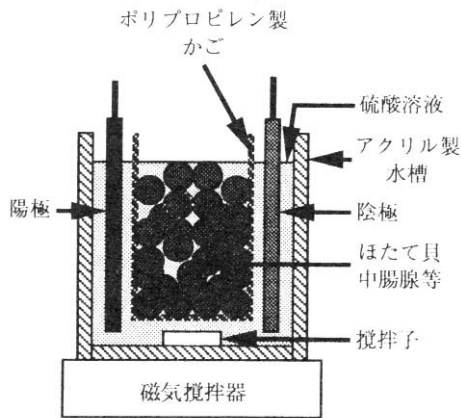


図1 電解装置

### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 脱カドミウム飼肥料の試作

脱カドミウム飼肥料の概略を表1に示す。

今年度用いた原料は伊達産の平成5年11月と平成6年4月のものである。昨年度の原料はほとんどが中腸腺であったのに対して、今年度は部位別割合を示すように、中腸腺以外の部位も多く、特に、原料2は産卵前のもと思われる生殖腺の占める割合が最も多い。

カドミウムの含有量は、原料1が63.2mg/乾kgであるのに対して、原料2はほぼ半分の28.6mg/乾kgであった。この値は前報で報告した季節によるカドミウム濃度の変化と大体一致する。

除去処理後のカドミウム濃度は、原料1が1.3mg/乾kgで原料2が0.58mg/乾kgと、どちらも98%の除去率でほぼ満足のいく結果であった。

脱カドミウムした中腸腺などは乾燥した後粉碎して、中央農業試験場には原料1のみ提供し、滝川畜産試験場には原料1と原料2を提供し、飼肥料としての評価試験を行ってもらった。その結果については別報<sup>3)</sup>に報告したようにいずれも良好な結果が得られた。

表1 脱カドミウム飼肥料

	原料1	原料2
採取場所	伊達	伊達
採取時期	H5.11	H6.4
部位別割合(%)	中腸腺・・・41.7 生殖腺・・・23.1 その他・・・35.2	中腸腺・・・21.6 生殖腺・・・43.3 その他・・・35.1
乾燥前重量(kg)	115	65
乾燥後重量(kg)	23.4	12.5
水分(%)	1.7	4.2
Cd(mg/乾kg)		
・処理前	63.2	28.6
・処理後	1.3	0.58
除去率(%)	97.9	98.0

#### 3.2 電解法によるカドミウムの除去試験

##### 3.2.1 従来法との比較

2vol%の硫酸11に対して中腸腺200gをプラスチック製のカゴに入れて浸漬し、スターラーで攪拌しながら浸漬時間によるカドミウムの濃度変化を調べた。

次に、他の条件は上記と同様にし、これに電極板を挿入して電解することによる除去効果の相違を比較した。

その結果、図2に示すように、単純に酸浸漬した時はこれまで報告してきたように、中腸腺中のカドミウムはたん白質と解離した後は硫酸溶液中に溶出し、ある程度までは中腸腺中のカドミウム濃度は低下するが、中腸腺中のカドミウム濃度と硫酸溶液中のカドミウム濃度が平衡に達するとそれ以上は低下しない。したがって、従来はこの後水洗を繰り返すことによってカドミウム濃度を規制値以下まで低減してきた。

しかし、浸漬と同時に電解処理を行うと、溶液中のカドミウムは陰極面に還元析出し、中腸腺からのカドミウム溶出が促進され除去速度が早まり、24時間の電解処理で中腸腺中のカドミウム濃度は0.72mg/乾kgまで低下した。

このように電解法の場合、この後飼肥料として有効利用するためには中腸腺の中和処理は必要と思われるが、従来法と異なり水洗によるカドミウムの除去工程は不要となった。

図3に陰極面の蛍光X線分析の結果（ただし、陰極材であるステンレス鋼の成分はキャンセルした）を示すように、カドミウム以外にも中腸腺に含まれている亜鉛、銅及び鉛なども同時に析出していることが認められた。

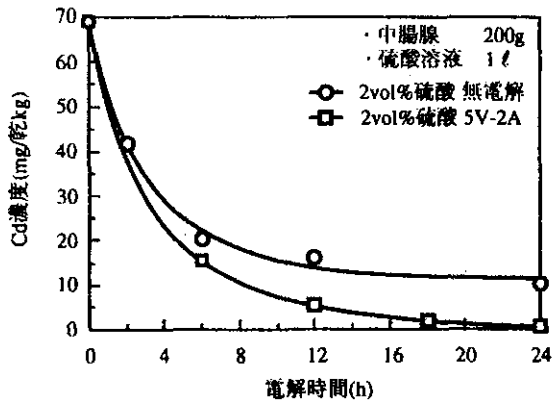


図2 電解によるカドミウム濃度の変化

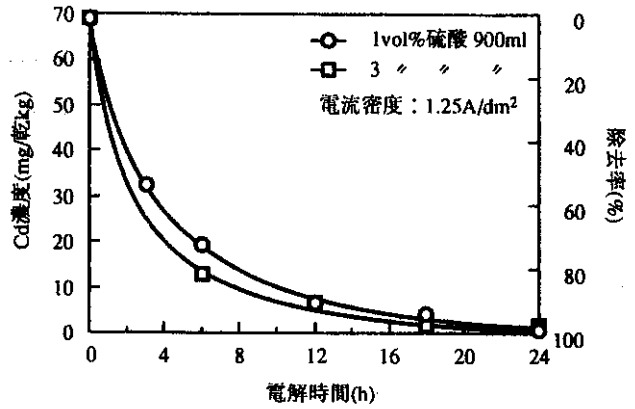


図4 硫酸濃度の影響

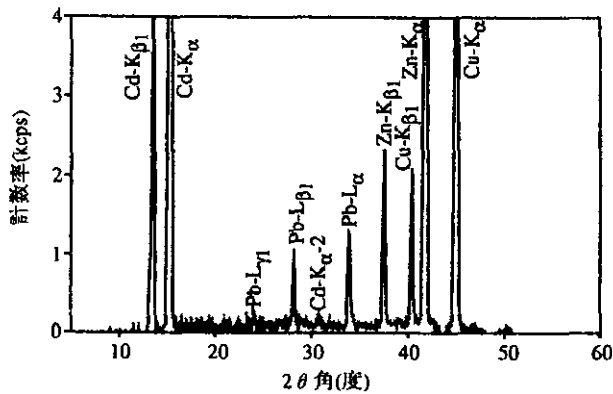


図3 陰極面の蛍光X線分析

3.2.2 硫酸濃度の影響

電流密度は一定にして硫酸濃度を1vol%と3vol%とし、電解処理した時のカドミウム濃度の変化を図4に示す。

1vol%と3vol%とでは24時間処理後では、それぞれ0.68mg/乾kgと1.71mg/乾kgとあまり変わらず、1vol%の硫酸濃度でも十分除去可能なことが判った。ただし、除去速度では3vol%濃度の方が速く、最終的なカドミウム濃度の目標値によっては濃度の高い方が有利と思われる。また、ランニングコストから考えると、濃度が高いと後の中和処理も含めて使用する薬品代が高くなるが、同じ電流密度を得るための電圧が低くなり、電気代は安くなる利点がある。

0.5vol%とさらに硫酸濃度を低くした場合、24時間処理で0.98mg/乾kgと同様な除去結果が得られたが、電極の構造や液の循環速度によっては陰極近傍の溶液がアルカリになり水酸化物の析出が起こり除去率が非常に低下することが判った。

3.2.3 電流密度の影響

中腸腺 300g に対して硫酸溶液 (1vol%) 900ml で電解処

理した時の電流密度の影響を調べた。なお、この実験では最初は電解せず、6時間の浸漬処理後18時間電解処理を行った。

その結果、図5に示すように電流密度は1.25A/dm<sup>2</sup>で98%の除去率が得られ、それ以上電流を増してもカドミウムの析出にはあまり寄与せず、水の電気分解に消費されるだけで効果のないことが判った。

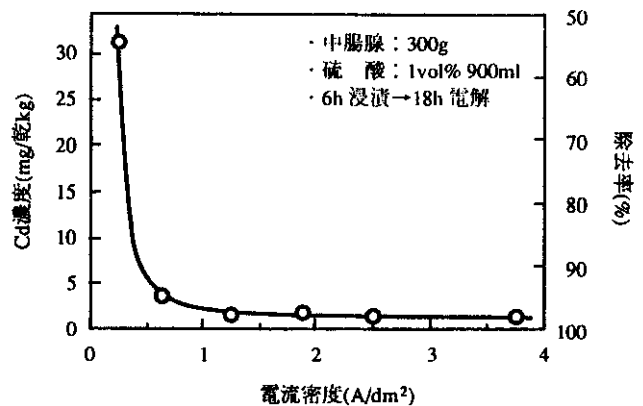


図5 電流密度の影響

3.2.4 固液比の影響

脱カドミウム処理を行うにあたり、極力少ない溶液で処理できることは、装置の設計上からも排水処理の点でも有利であることから、固液比を1:3及び1:2まで変えて電解処理を行った。その結果、表2に示すように400gの中腸腺に対して800ml硫酸溶液(1vol%)で24時間電解処理を行うことにより1mg/乾kg以下までカドミウム濃度を低減することができた。

このように固液比が1:2の条件では、中腸腺はやっと硫酸溶液に浸っている程度であり、実装置の場合、デッドスペースも増えてくることから固液比は1:3程度が望ましいと思われる。

表 2 固液比の影響

中腸腺 (g)	硫酸溶液 (ml)	電流 (A)	電圧 (V)	時間 (h)	Cd濃度 (mg/乾kg)
300	900	1	5.5	24	0.77
		〃	5.6	〃	1.02
400	800	〃	6.0	〃	0.86
		〃	6.8	〃	0.74

3.2.5 液温の影響

恒温槽のなかに電解槽を浸漬して、液温を変えた実験を行った。結果は図6に示すように、液温が高くなるにつれて除去率は向上する。これは温度の上昇に伴い中腸腺からのカドミウムの溶出速度が早くなるとともに電解による析出速度も加速されることによると思われる。したがって、実装置の場合、電解液を加熱できる安価な熱源があれば利用することによって、処理時間を短縮することができる。

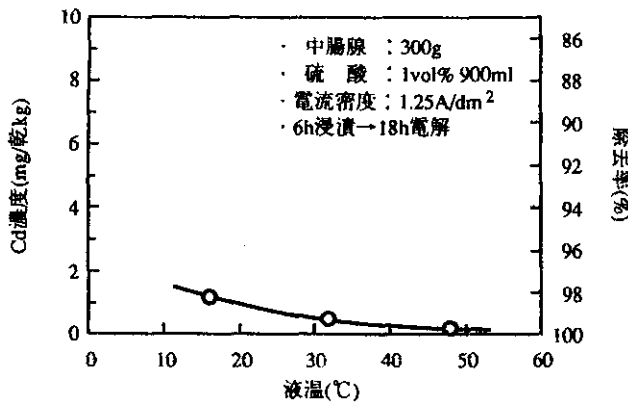


図 6 液温の影響

3.2.6 液の循環速度の影響

電解法では中腸腺からの溶出速度及び陰極面への析出速度を促進させるために循環ポンプを用いて、硫酸溶液を循環している。その時の循環速度の影響を図7に示す。循環速度の影響はそれほど顕著ではないが、循環速度が速い方がカドミウムの除去率が上昇する傾向を示す。

液の循環以外にも、攪拌や超音波などによる振動もカドミウムの溶出を促進させる効果があるが、中腸腺などにあまり大きな物理的な力が作用すると中腸腺などが破碎され、あまり好ましくなく、双方の兼ね合いを考慮する必要がある。

3.2.7 硫酸溶液の繰り返し使用実験

繰り返し実験は図8に示すように300gの中腸腺を、硫酸溶液(1vol%)900mlで24時間脱カドミウム処理を行った後、使用後の硫酸溶液に持ち出された分の水を補充し、消費した硫酸を追加して初期のpHに調整した後、新たな300gの中腸腺の脱カドミウム処理を行った。この操作を10回繰り返した。その結果は表3に示すように、5回目に1.50mg/kgと少し高い値になったが、8回目までは1mg/乾kg以下と非常に良好な結果が得られた。また、9回目、10回目に僅か上昇したものの98%以上の除去率が得られており、同じ硫酸溶液で不足した水と硫酸を補充することによりカドミウム除去に関してはかなり繰り返し使用できることが判った。

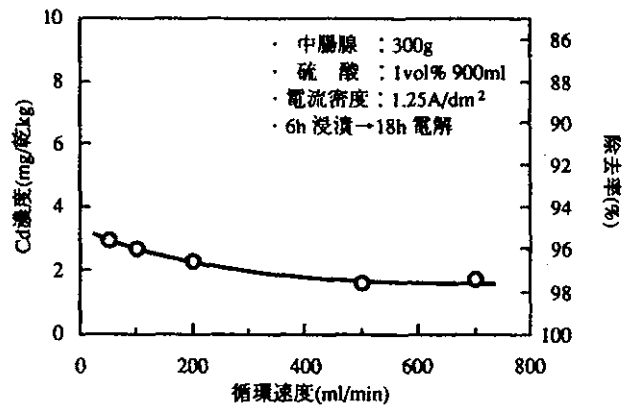


図 7 循環速度の影響

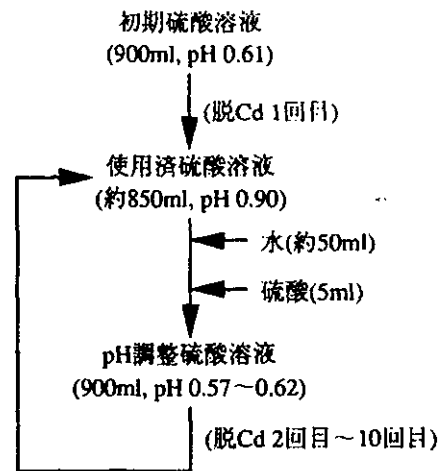


図 8 硫酸溶液の調整方法

表3 硫酸溶液繰り返し試験

回数	Cd濃度(mg/乾kg)
1	0.53
2	0.68
3	0.67
4	0.65
5	1.50
6	0.70
7	0.62
8	0.63
9	1.02
10	1.28

## 4. まとめ

以上の結果は次のように要約される。

- ①伊達産の採取時期の異なる中腸腺などを用いて、酸浸漬—水洗法により合計約38kgの脱カドミウム飼肥料を試作した。カドミウムの除去率はいずれも98%と良好な結果が得られた。
- ②電解法によると1工程24時間処理で1mg/乾kg以下までカドミウムを低減できることが判った。また、従来法に比較すると低濃度の硫酸でカドミウム除去が可能である。
- ③電解法においては硫酸溶液は中腸腺が浸る程度でよく、固液比が1:2で充分除去可能である。
- ④電解処理時の電流密度、液温及び液の循環速度の除去率に及ぼす影響について明らかになった。
- ⑤電解液の硫酸溶液はカドミウム除去については消費した分を補充することにより10回程度繰り返し使用できることが判った。

## 参考文献

- 1) 作田庸一, 富田恵一, 藤島勝美; 北海道立工業試験場報告, No.293 (1994)
- 2) 本田重司, 岡 喜秋, 石山栄三, 北口敏之, 鎌田樹志; 北海道立工業試験場報告, No.294 (1995)
- 3) 平成6年度共同研究(重点)報告書; 「ホタテガイ副産物の処理・利用技術に関する研究開発」平成7年3月