

# ホタテガイ副産物の有効利用システムの開発（第1報）

－電解法によるカドミウム除去技術の検討－

作田 庸一、長野 伸泰、富田 恵一  
齋藤 隆之、若杉 郷臣

## Development of Systems for Utilization of Waste Products from Scallop Processing (Part1)

－ Removal of Cadmium from Waste of Scallop by Electrochemical Method －

Youichi SAKUTA, Nobuhiro NAGANO, Keiichi TOMITA  
Takayuki SAITOH, Motoomi WAKASUGI

### 抄 録

産業廃棄物として大量に発生し、現在、陸上埋立処分されているホタテガイ中腸腺などの加工残さを飼肥料として有効利用するために、有害なカドミウムなどの重金属を酸浸漬－電解法で除去する方法について検討した。

本研究ではカドミウム除去効率に影響を及ぼすと思われる因子のなかで、電解液の循環速度、電極材料、最適電解電圧および極間距離などの影響について検討した。

その結果、カドミウムの浸出速度は比較的速く、循環速度にあまり依存しないが、析出速度に対しては影響が大きく、最適速度が存在することが判った。電極材料としては陽極は白金族酸化物系が良好で、陰極はステンレス鋼板が適していると思われる。また、電解電圧は整流波形に脈動がある場合は最低3.8V以上の電圧が必要であることが判った。極間距離のカドミウム析出に及ぼす影響はないが消費電力を考慮すると短いほど有利である。

### 1. はじめに

ホタテガイの部位別重金属含有量およびその季節変化については、平成3～4年に全道5カ所のホタテガイを対象に調査を行った<sup>1) 2)</sup>。その結果、中腸腺中のカドミウム濃度は他の部位に比較すると際だって高く、夏から秋にかけて最高値を示すことが判った。したがって、加工残さの貝柱以外の軟体部をそのまま乾燥すると、カドミウム濃度は20～70mg/kg（乾重量当たり、以下mg/乾kgと表示）となり、飼肥料として利用するには重金属規制値を大幅に上回る。

そこで、他の廃棄物と混合して濃度を希釈し、規制値をクリアしようとする試みもあるが、非常に多くの混ぜ物が必要になることと、カドミウム除去がされていないと総量的にはカドミウム量が変わらないため、カドミウムによる土壌および環境汚染が懸念される。

したがって、飼肥料および餌料としてホタテガイ副産物の

有効利用を図るためには、何らかの方法でカドミウムを除去する必要がある。

本研究では、これまでの研究結果をもとにして、酸浸漬により中腸腺中のカドミウムを溶液中に浸出させると同時に電解を行うことによるカドミウム除去方法について検討した。

### 2. 重金属除去技術に関するこれまでの研究経緯

ホタテガイ中腸腺中へのカドミウム蓄積のメカニズムやカドミウムの存在形態については、未だ明らかにされていない。しかし、陸上動物の腎臓や肝臓にもカドミウムなどの重金属が蓄積されていて、その存在形態については古くから研究されている<sup>3)</sup>。

また、その特徴についても明らかにされていて、重金属はタンパク質と結合していて、水素イオン濃度が高くなると結合している金属が追い出されて解離する性質があることなどが知られている。

そこで、中腸腺等を濃度を変えた酸性溶液に浸漬することにより、pH 2 以下で中腸腺中のカドミウムが酸溶液中に浸出することが判った<sup>4)</sup>。酸によるホタテガイ中腸腺やイカの内蔵からの重金属の浸出は栗原らによっても研究されていて、重金属除去方法としてその有効性が実証されている<sup>5)</sup>。

ただし、単に酸浸漬だけでは中腸腺中のカドミウム濃度と酸溶液中のカドミウム濃度が平衡に達して、それ以上は中腸腺中のカドミウム濃度は低下しない。したがって、これまでは酸浸漬後、水を取り替えながら2～3回水洗を繰り返すことにより、中腸腺中のカドミウム濃度を低減する酸浸漬—水洗法を検討してきた<sup>6)</sup>。

しかし、この方法はカドミウム除去は可能であるが、処理時間がかかることと非常に大量の排水が生じ、排水処理への負荷が大きくなる欠点がある。

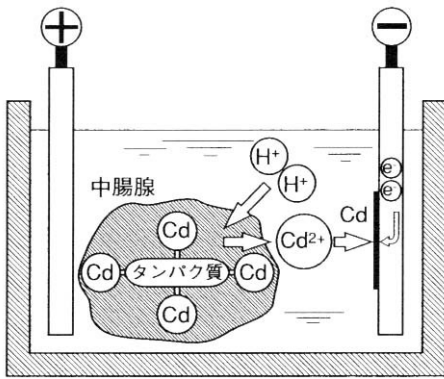


図1 電解法の原理図

このような経緯から、著者らは図1にその原理を示すように、中腸腺中のカドミウムを酸性溶液に浸出させながら同時に電解操作を行い、溶液中のカドミウムを陰極面上に還元析出させて、液中のカドミウム濃度を下げることにより、さらに、中腸腺中のカドミウム浸出を促し、最終的に中腸腺からも溶液からもカドミウムを除去する方法について検討した。

その結果は既報<sup>7)</sup>で報告したように、無電解の場合は24時間処理を行っても中腸腺中のカドミウム濃度は10mg/乾kg程度で平衡に達し、それ以上は減少しないが、電解を併用すると24時間処理で0.72mg/乾kgまで低減した。

また、酸浸漬—電解法の特徴は消費した硫酸と持ち出された水を追加することにより、同じ液を繰り返し使用できることにある。実験室的には、10回繰り返し使用してもカドミウム除去効率の低下は認められなかった<sup>7)</sup>。

酸浸漬—電解法におけるカドミウム除去効率に影響を及ぼすと思われる特性要因図を図2に示す。本法のカドミウム除去プロセスは2工程に分かれ、1つは中腸腺中からカドミウムが浸出するプロセスで、もう1つは浸出したカドミウムが電解により析出するプロセスである。この両プロセスが同時に進行することにより、中腸腺からのカドミウム除去が可能

となる。

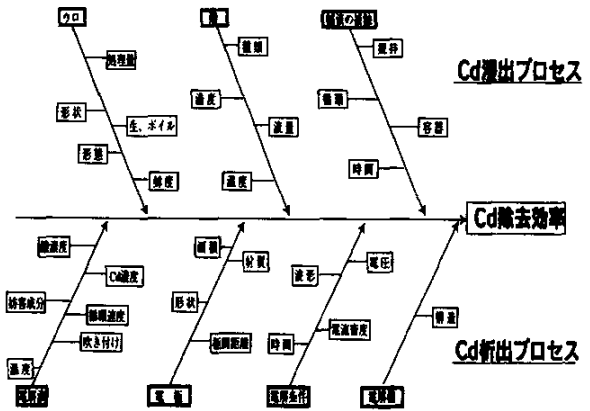


図2 カドミウム除去効率に及ぼす特性要因図

カドミウム浸出に影響すると思われる要因は①原料である中腸腺そのものに起因する因子、②浸出液の酸溶液に関わる因子、③除去装置のシステムによって因子は異なってくるが、中腸腺と酸溶液の接触効率に関わる因子などが考えられる。

次に、カドミウム析出に影響すると思われる要因は①電解液に関わる因子、②電極に関わる因子、③電解条件に関わる因子および④電解槽の構造に関わる因子などがある。

本研究ではこれらの因子のうち、まだ明らかになっていない①カドミウム浸出に及ぼす硫酸溶液の循環速度の影響、②カドミウム析出に及ぼす電極材料の影響、③電解時の整流波形および電圧の影響、④析出に及ぼす電解液の循環速度の影響および電解液吹き付けの効果、⑤極間距離の影響について検討した。

### 3. 実験方法

#### 3.1 カドミウム浸出試験

カドミウム浸出試験は図3に示す電解実験装置を用いて、カドミウム濃度68.9mg/乾kgの中腸腺等300gを1vol.%硫酸900mlに浸漬させて電解は行わず、酸溶液の循環速度を200～1,000ml/min.と変えて浸出速度を調べた。

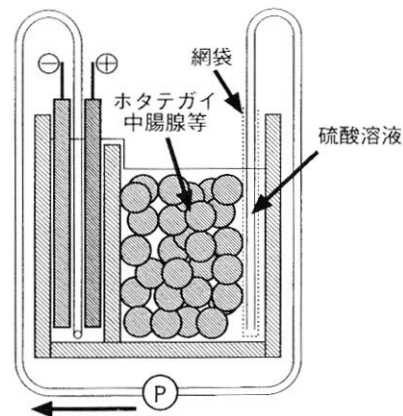


図3 電解実験装置 (1)

溶液中のカドミウム濃度測定は試料溶液を多く採取できないこともあり簡易法で行った。すなわち、一定時間毎にマイクロピペットで正確に 1ml 溶液を採取して、10ml のメスフラスコで定容し、同じ硫酸濃度にした標準溶液を用いて原子吸光分析装置(パーキンエルマー製 3110 型)で定量した。この分析法は図 4 に示すように、予め湿式で有機物を完全分解したときの分析値と簡易法による分析値の相関係数が 0.998 と非常に高い相関関係にあり、実用上問題がないことを確認して採用した。

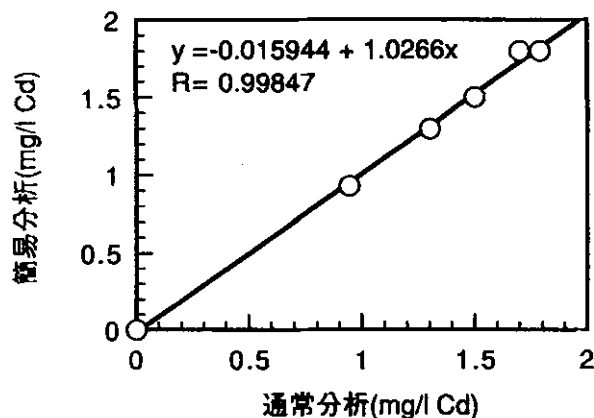


図4 通常分析と簡易分析の相関関係

### 3.2 カドミウム析出試験

カドミウム析出試験では、中腸腺等を用いての実験以外に予め中腸腺等を 1vol.% 硫酸溶液に 24 時間浸漬してカドミウムを十分に浸出させた後、中腸腺を取り出した溶液だけを用いての析出試験も行った。

析出は溶液中のカドミウム濃度を上記同様に一定時間毎に 1ml 採取して、簡易法で測定した。

#### 3.2.1 カドミウム析出に及ぼす電極材料の影響

陰極材料としてステンレス鋼板、銅板およびカドミウム板を用いて、実際の中腸腺等 300g を使い、陽極材料:白金族酸化物系被覆チタン板 (40cm<sup>2</sup>)、電解液: 1vol.% 硫酸溶液 900ml、電流密度: 1.25A/dm<sup>2</sup>、極間距離: 5mm、循環速度: 500ml/min. で行った。

また、陽極材料は白金被覆チタン板、白金族酸化物被覆チタン板および酸化イリジウム被覆チタン板について浸出液を用いて析出実験を行った。電解条件は陰極材料: ステンレス鋼板、電解電圧: 3.8V、極間距離: 45mm、循環速度: 56ml/min. とした。

#### 3.2.2 カドミウム析出に及ぼす電圧および整流波形の影響

浸出液 1,000ml (Cd 濃度: 5.2, 6.7mg/l) を用いて、陰極: ステンレス鋼板 (80cm<sup>2</sup>)、陽極: 白金族酸化物被覆チタン板および酸化イリジウム被覆チタン板 (40cm<sup>2</sup>)、極間距離: 45mm の条件で溶液をスターラーで充分攪拌しながら、電圧を 2.8~3.8V(定電圧)と変えて、析出速度への影響を調べ

た。

また、実験室規模の容量の小さい整流器では、整流後の出力波形はほとんど直線で脈率率はゼロに近いが、容量の大きな整流器では整流回路および制御方法などにより異なるが、脈動のある波形となり、脈率率のカドミウム析出への影響が考えられる。そこで、2 種類の整流器を組み合わせて意識的に脈動を発生させてその影響を調べた。

#### 3.2.3 電解液の循環速度の影響および電解液吹き付け効果の検討

電解液の循環速度の影響および陰極板上への電解液吹き付けの効果については図 5 に示す装置を用いて表 1 に示す実験条件 2 で、循環速度 100~2,000ml/min. の範囲でその影響を調べた。

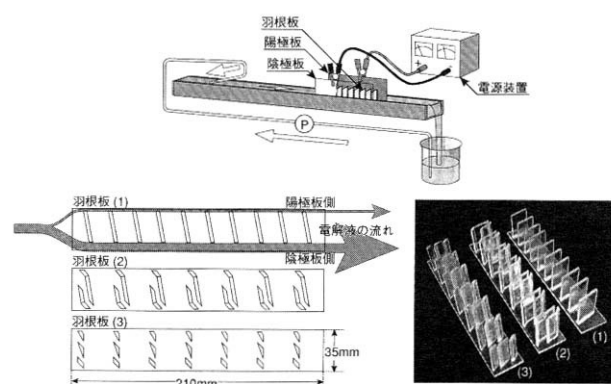


図5 電解実験装置 (2)

表1 電解条件

	条件 1	条件 2
電極面積 (cm <sup>2</sup> )	80	40
極間距離 mm	45	35
電解液量 (L)	1.1	1.5
電 圧 (V)	3.4	3.8
電 流 (A)	0.3~0.8	0.4~0.8

電解液を強制的に陰極板上に供給する方法としては、図 5 に示すようなアクリル板による羽根板を電極間に配置して、溶液の流れが陰極板に向くようにして析出実験を行った。羽根板は 3 種類作成し、その違いを調べた。

#### 3.2.4 カドミウム析出に及ぼす極間距離の影響

浸出液 1,000ml (Cd 濃度: 8.2mg/l) を用いて、陰極: ステンレス鋼板 (80cm<sup>2</sup>)、陽極: 白金族酸化物被覆チタン板 (40cm<sup>2</sup>)、電流: 1A(定電流)の条件で、溶液をスターラーで充分攪拌しながら、極間距離を 30~60mm と変えて電解を行い、その影響を調べた。

3.3 析出物の表面解析

12回連続カドミウム除去処理実験(中腸腺 100kg×12回)に用いた陰極板(SUS 304)を適当な大きさに切り出してアセトンおよび蒸留水で洗浄後、蛍光X線分析装置(XRF)、X線回折装置(XRD)により、析出物の組成および形態について解析した。

4. 実検結果および考察

4.1 カドミウム浸出試験

各循環速度での溶液中のカドミウム浸出率を図6に示す。この結果から、溶液の循環速度は200ml/min.以上、すなわち浸漬槽の溶液が4.5分で1ターン以上の速度であれば浸出率は変わらず、中腸腺からのカドミウム浸出速度はかなり速いことが判った。ただし、最適循環速度は効率的な固液接触をいかに行うかに関わり、浸漬槽の構造と密接な関連がある。

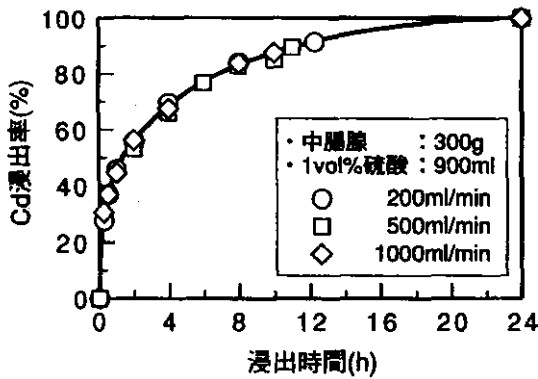


図6 カドミウム浸出に及ぼす循環速度の影響

4.2 カドミウム析出試験

4.2.1 カドミウム析出に及ぼす電極材料の影響

3種類の陰極材料によるカドミウム除去実験の結果、図7に示すようにカドミウム除去速度にほとんど差が認められなかった。また、定電流電解時の電圧も3.4~3.5Vとほとんど同じで電気的特性に差がないことから、陰極材料は安価で耐食性のあるステンレス鋼板が望ましいと思われる。

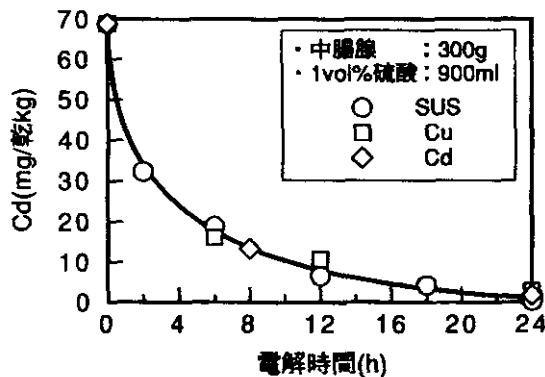


図7 カドミウム析出に及ぼす陰極材料の影響

また、陽極材料についてはこれまでの実験で黒鉛電極および鉛電極について検討してきた。両者ともカドミウム析出は良好であるが、黒鉛の場合は機械的に脆く電解時の損耗が激しい欠点があり、鉛の場合は溶液中への鉛の溶出があり中腸腺中の鉛濃度が逆に1,000mg/乾kg以上と非常に高くなるなどの問題があった。

今回は白金族系の被覆材を中心に実験を行った結果、図8に示すように白金族酸化物と酸化イリジウムは良好であったが、白金については16時間以降、逆に溶液中のカドミウム濃度が増加した。

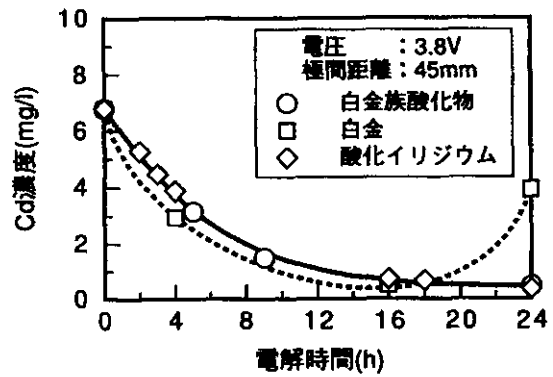


図8 カドミウム析出に及ぼす陽極材料の影響

この原因としては次のようなことが考えられる。すなわち、実際に中腸腺を使用して白金被覆陽極を用いての電解処理では、溶液中から白金は検出されなかったが、処理後の中腸腺からは白金が検出された。また、白金族酸化物被覆陽極での電解途中で、白金溶液を10mg/l程度の濃度になるように添加すると、溶液中のカドミウム濃度が急に上昇する現象が見られた。これらのことから、陽極の白金は溶液中の塩分と反応して溶解し、その後、陰極面に析出したカドミウムがイオン化傾向の違いにより白金と置換してイオン化し、溶液中のカドミウム濃度が上昇したと思われる。

したがって、塩分を含む溶液中でのカドミウム電解では白金被覆材料は陽極として適さないことが判明した。

4.2.2 カドミウム析出に及ぼす電圧および整流波形の影響

図9に酸化イリジウム被覆チタン板陽極を用いた時の電解電圧のカドミウム析出への影響を示す。電解実験は定電圧で行ったので、各電圧で電流密度が異なり高電圧ほど電流密度が高くなり、カドミウム析出速度は少しずつ速くなっているが、3.2V以上では析出速度はさほど変わらなかった。しかし、電圧が3.0Vと低くなると、析出状況は一転し、溶液中のカドミウム濃度は低下せずに、逆に高くなっている。

これは、酸化イリジウム被覆チタン板陽極とステンレス鋼板陰極での電解の場合カドミウムの析出電圧は3.2V以上必要で、これより電圧が低いとカドミウムは析出せずに、逆に析

出したカドミウムが再溶解する現象が起きることによると思われる。

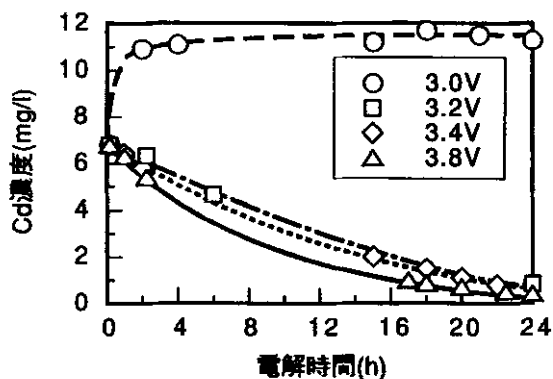


図9 カドミウム析出に及ぼす電圧の影響 (1)

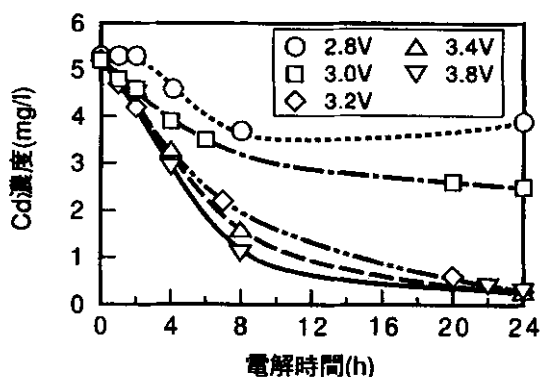


図10 カドミウム析出に及ぼす電圧の影響 (2)

図 10 に陽極として白金族酸化物被覆チタン板を用いた時の電圧のカドミウム析出への影響を示す。結果は先程同様に、電圧が高い方がカドミウムの析出速度は速いが、3.0V 以下になると析出速度は非常に遅くなり、2.8V の場合は時間が経過するとカドミウム濃度が上昇する傾向が現れた。この実験では前者ほど急激なカドミウム濃度の上昇が起きなかったのは、実験の都度析出した陰極面上のカドミウムを除去したためと思われる。

したがって、整流波形に脈動のない直流の場合、両電極ともカドミウム析出には 3.2V 以上の電圧が必要なことが判った。

次に、整流波形に脈動がある場合の影響を調べた。この場合、前述の結果から推測して最低電圧が重要と考えられることから、出力波形の最低電圧に注目して実験を行った。図 11 にその結果を示すように、最低電圧 3.8V (平均電圧 5.4V、最高電圧 6.5V) の条件で電解を行った時は、正常に析出が進行しているが、最低電圧 3.4V (平均電圧 4.5V、最高電圧 5.3V) および最低電圧 3.6V (平均電圧 4.7V、最高電圧 5.5V) の場合は、先程と同様に再溶解が起きたり、または、ほとんど析出しない現象が認められた。

この現象については、脈動率によっても当然異なり、データ数も少ないので詳細は不明であるが、整流波形に全く脈動が

ない直流の場合とは必要な析出電圧が異なる結果が出ていることから、実プラントにおいても最低電圧を十分配慮して電解電圧を設定する必要がある。

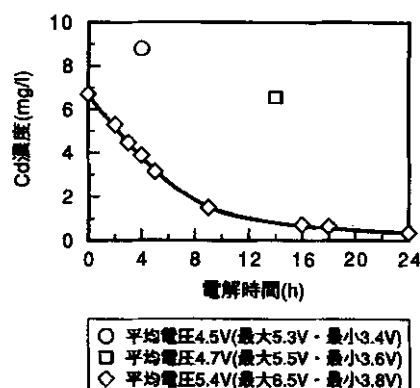


図11 カドミウム析出に及ぼす整流波形の影響

4.2.3 電解液の循環速度の影響および電解液吹き付け効果の検討

図 12、13 に羽根板がない時と羽根板(1)を配置した時の電解液の循環速度の影響を示す。どちらの場合も循環速度が速くなるにつれてカドミウム除去速度が早まり、循環速度 1,000ml/min. で、最も除去効率は高くなった。しかし、さらに循環速度を 2,000ml/min. と速くすると全く除去されなくなり、その系に適した循環速度があることが示唆された。

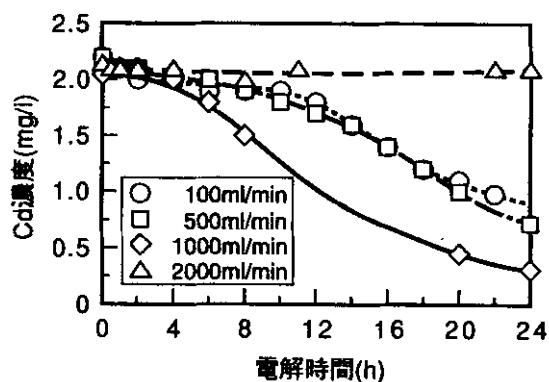


図12 電解液の循環速度の影響 (羽根板無)

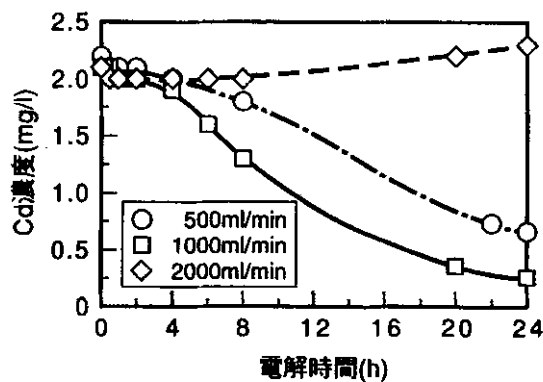


図13 電解液の循環速度の影響 (羽根板 (1))

次に、各種の羽根板を極間に配置して、電解液の流れを強制的に陰極板上に向けることによる析出の効率化を検討した結果、図14に示すように、羽根板がないときに比べて羽根板を配置したときの方がカドミウム除去効率は高い傾向が認められた。陰極板上への電解液の供給量の違いは定量的には測定していないが、肉眼観察では羽根板(3)が陰極面上に最も多く電解液を供給しているように見受けられた。この効果については引き続き検討する予定である。

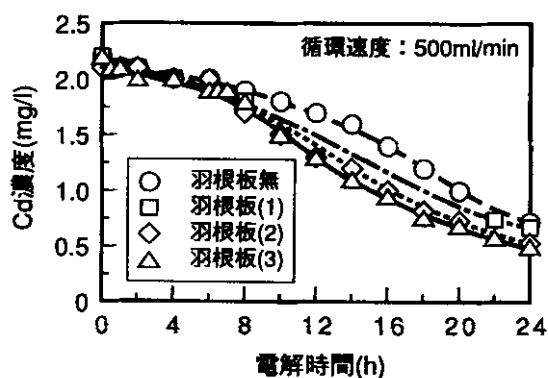


図14 電解液の吹き付けの影響

4.2.4 カドミウム析出に及ぼす極間距離の影響

図15に結果を示すように、電流密度が一定であれば、極間距離そのものはカドミウムの析出速度には影響しない。ただし、当然のことながら極間距離が長くなれば、一定の電流を流すために必要な電圧が高くなることから、電力消費量を低くするためには極間距離が短いほど有利である。しかし、あまり極間距離が短いと作業性が悪くなったり、ショートする危険性もあるので30～45mmぐらいが適当と思われる。

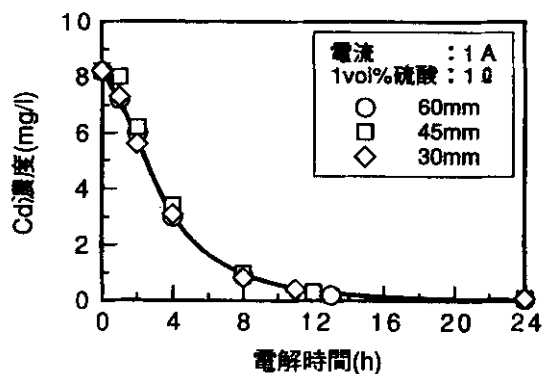


図15 カドミウム析出に及ぼす極間距離の影響

4.2.5 析出物の表面解析

陰極板上への析出物についてはこれまでも蛍光X線分析によりカドミウム、亜鉛、銅および鉛が主成分であることは明らかになっている<sup>7)</sup>。

今回は析出量を調べるために薄膜FP（ファンダメンタルパラメータ）法を適用した。得られた析出物の組成を表2に示した。重金属としては亜鉛、カドミウム、銅の順に多く鉛

も少し含まれている。マグネシウム、カリウムおよびカルシウムもそれぞれ1～2%程度含まれていて、残り半分は炭素や酸素などの非金属元素であることが判った。

表2 蛍光X線分析法による陰極面の半定量分析(薄膜FP法)

元 素	含有量 (%)
C	26
O	22
Mg	1.2
Si	1.0
P	0.4
S	0.1
K	2.1
Ca	0.7
Cu	3.3
Zn	32
Mo	0.2
Cd	11
Pb	0.4
合計	100.4

この結果からカドミウム付着量を計算すると0.8mg/cm<sup>2</sup>となる。除去されたカドミウムが全量陰極板上に析出しているとして、中腸腺の処理量、カドミウム除去処理前後の濃度、析出面の面積等から計算すると、カドミウム析出量は約1.3mg/cm<sup>2</sup>となる。両者の値はやや異なるが、この差は陰極板上での析出量が位置により差があることと、析出物が少量のために素地からの信号も含むことによる誤差が生じたものと思われる。

次に、析出物の主要な重金属のカドミウムと亜鉛などの形態を調べるためにX線回折装置による測定を行った。X線回折で得られた結果を図16に示すように、金属形態のカドミウムと亜鉛が確認された。またCuZn<sub>5</sub>、CuMgZnという合金相の存在および陰極板に由来すると思われるFe<sub>2</sub>Cも認められた。

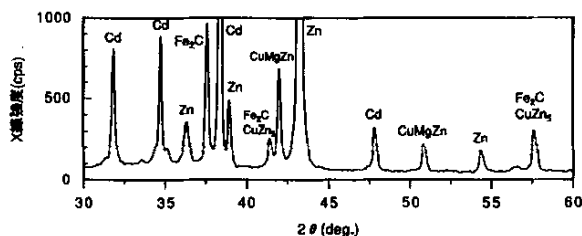


図16 析出物のX線回折パターン

## 5. まとめ

以上、中腸腺などからのカドミウム除去に影響すると思われる幾つかの因子について検討した結果をまとめると次のように要約される。

①中腸腺からのカドミウムの浸出速度は比較的速く、酸溶液の循環速度(200～1,000ml/min.)にはあまり依存しない。

②電極材料については陰極はステンレス鋼板、銅板およびカドミウム板の3者に析出速度の差は認められなかった。しかし、陽極は黒鉛、鉛、白金被覆チタン板については損耗が激しかったり、鉛が溶出したり、カドミウムが再溶解したり好ましくなかった。今回試験したなかでは白金族酸化物被覆チタン板と酸化イリジウム被覆チタン板が良好であった。

③整流波形に脈動のない直流の場合、カドミウム析出電圧は3.2V以上必要で、これ以下ではカドミウムは析出せず、時には析出したカドミウムが再溶解することもある。

また、整流波形の脈動率が高い場合、最低電圧が3.8V以上でないとカドミウムは析出せず、それ以下では上記同様再溶解が起きる。

④カドミウム析出速度は電流密度が同じであれば極間距離には依存しない。したがって、極間距離が長くなれば同じ電流を流すために必要な電圧が高くなることから、作業性が損なわれない限り、極間距離は短いほど消費電力は少なく有利である。

⑤カドミウム析出効率に及ぼす電解液の循環速度の影響は大きく、循環速度が速くなると析出効率は向上するが、最適速度を越すと逆に析出効率は低下する。

⑥陰極板上には亜鉛、カドミウム、銅などの元素が析出していて、カドミウムは金属単体として析出していることが確認できた。

## 謝 辞

本研究を行うにあたり実験材料の中腸腺入手に多大な便宜を図って頂いた噴火湾海域漁業振興連絡協議会（会長長谷砂原町長）には、深く感謝の意を表します。

## 参考文献

- 1) 作田庸一、富田恵一、田辺雄三：北海道立工業試験場報告, No.291 (1992)
- 2) 富田恵一、作田庸一、藤島勝美：北海道立工業試験場報告, No.292 (1993)
- 3) 例えば茅野充男、斎藤 寛編「重金属と生物」(1988)博友社
- 4) 作田庸一、富田恵一、田辺雄三、八十島幸雄：「ホタテガイ副産物の処理・利用技術に関する研究開発」報告書 (平成4年)

5) 栗原秀幸、新井信太郎、羽田野六男：北海道大学水産学部研究彙報、44 (1) 1993

6) 作田庸一、富田恵一、藤島勝美：北海道立工業試験場報告, No.292 (1993)

7) 作田庸一、富田恵一、若杉郷臣、藤島勝美：北海道立工業試験場報告, No.294 (1995)