室蘭工業大学
学術資源アーカイブ
Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive

希硫酸侵出/電解プロセスによる水産系化合物(通称イカゴロ)からの重金属イオンの除去

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2007-05-23 キーワード (Ja): キーワード (En): squid gut waste, removal process, heavy metals, sulfuric leaching, electrowinning 作成者: 嶋影, 和宜, 平井, 伸治, 戸田, 茂雄, 山本, 浩 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/81

室蘭工業大学
学術資源アーカイブ
Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive

希硫酸侵出/電解プロセスによる水産系化合物(通称イカゴロ)からの重金属イオンの除去

その他（別言語等）のタイトル	Removal Process of Heavy Metal Ions from Squid Gut Wastes with Dilute Suluric Acid Leaching and Electrowinning Methods
著者	嶋影　和宜，平井　伸治，戸田　茂雄，山本　浩
雑誌名	室蘭工業大学紀要
巻	53
ページ	23-28
発行年	2003-11
URL	http://hdl.handle.net/10258/81

室工大紀要第 53 号 (2003)　23～28

希硫酸浸出/電解プロセスによる水産系廃棄物（通称イカゴロ）からの重金属イオンの除去

嶋影　和宜*1、平井　伸治*1、戸田　茂雄*1、山本　浩*2

Removal Process of Heavy Metal Ions from Squid Gut Wastes with Dilute Suluric Acid Leaching and Electrowinning Methods

Kazuyoshi Shimakage, Shinnji Hirai, Toda Shigeo and Hiroshi Yamamoto

（論文受理日　平成 15 年 8 月 29 日）

Abstract

In order to remove heavy metal ions contained in organic squid gut waste, a novel process has been developed with both dilute suluric acid leaching and electrowinning methods. This process was consisted of three procedures, which are the elimination of greasy component in squid gut wastes, the dissolution of heavy metal ions and the electro-deposition of heavy metal ions. Heavy metal ions contained in organic squid gut wastes are zinc, cadmium and copper ions. Heavy metal ions are leached easily in the order of zinc > cadmium > copper in suluric acid solution and are deposited in the order of copper .> cadmium > zinc by electrowinning method. Finally, cadmium and copper ions contained in organic squid gut wastes,could be perfectly removed in the following optimum conditions: the suluric acid concentration is 0.54 mol/l, the electrical voltage 4.5 V , electrical time 3 hours and the treatment temperature 60 ℃.

Keywords: Squid gut waste, Removal process, Heavy metals, Sulfuric leaching, Electrowinning

1　緒　言

日常生活で身近に接する生態物質には、有害金属を含む物質が多く見られるが、これらの物質を食生活に利用する場合には、加工処理工程中で有害物質を除去・廃棄するのが通例である。

著者らは、以前に、水産系廃棄物（ホタテウロ）のリサイクルプロセスを確立する立場から、希硫酸浸出/電解法によるカドミウムの除去について基礎研究を行い[(1)]、道内で、そのプロセスに基づくホタテウロからのカドミウム除去処理プラントが建設され、現在稼動中である[(2)(3)]。

道内における他の水産系廃棄物の一つとしては、通称イカゴロ又はイカ墨と呼ばれるイカ加工残渣が挙げられ、道内では約 2 万トン/年が排出されている[(4)]。イカ加工残渣は、蛋白質に富み、脂質成分が多く、その中にDHA、EPAを含むため、飼料・肥料およびDHA、EPAの原料に利用することが考えられている[(4)]。しかし、イカの加工残渣には、カドミウム、亜鉛、銅などの重金属が濃縮しているため、その利用が制限され、大部分が水産系有機廃棄物として埋め立て処理されているのが現状である。

イカゴロの埋め立て処理は用地確保の問題からほとんど限界に達しており、放置すると悪臭も発生するため環境保全の立場からもその廃棄処理プロセ

*1　材料物性工学科
*2　博士前期課程材料物性工学専攻

スの開発が課題となっている。

そこで、本研究では、イカゴロから重金属であるカドミウム、亜鉛、銅などを硫酸浸出法によって溶解し、電解によって除去する新しいプロセスについて実験を行った。本報告は希硫酸/電解プロセスによるイカ加工残渣からの重金属イオンの除去に対する硫酸濃度、温度、固液比、電解時間などの諸因子の影響について検討した結果を報告する。

2　原　理

2.1　硫酸浸出

本研究で検討した希硫酸浸出/電解プロセスは、浸出プロセスと電解プロセスからなる。

浸出プロセスでは、希硫酸水溶液にイカゴロを入れ攪拌を行うことにより、イカゴロ中の重金属を硫酸溶液中に溶出させるプロセスである。このときの化学反応の反応式は次のように表せる。

$$(\text{Protein-M}^{2+}) + H_2SO_4 = (\text{Protein-2H}^{+}) + CdSO_4$$

ここで、(Protein-2H^{+})はM^{2+}イオンを含んでいるイカゴロに対応し、(Protein-2H^{+})はM^{2+}イオンを除去したイカゴロである。M^{2+}は重金属イオンを示す。

2.2　電解採取

本研究で行った重金属イオンの電解採取の場合、アノード板およびカソード板上で起る電極反応は次の反応式で与えられる。

アノード　$SO_4^{2-} \rightarrow SO_3 + O + 2e$

$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$

$O + O \rightarrow O_2$

カソード　$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$

$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$

$Cd^{2+} + 2e \rightarrow Cd$

$2H^{+} + 2e \rightarrow H_2$

すなわち、アノードではH_2SO_4の再生と酸素ガスの発生が起こり、また、カソードでは重金属イオンの析出と水素ガスの発生が起こる。

3　試料および実験装置

3.1　試　料

3.1.1　脱脂前試料

試料には本道で水揚げされたイカのゴロの部分を粉砕し、乾燥させたものを用いた。水分は含まれていないが、脂肪分が 42%と非常に多く含まれているため、粗粉砕のものを使用した。このイカゴロの主成分はタンパク質であり、その他の主な重金属の含有量を Table 1 に示す。

Table 1 Heavy metal contants of sample before defatting.

Heavy metals	Content [mg/drykg]
Copper	237
Zinc	194
Cadmium	18

3.1.2　脱脂後試料

脂肪分が多いと、脂肪分が極板上に油膜のようになって電解を妨げることが確認できたため、電解実験では脱脂前の試料と脱脂後の試料で行った。試料の脱脂は、イカゴロ 50g に対しジエチルエーテル 500ml を加え、5 時間攪拌した後、遠心分離によって固液分離し、固形分のみを採取し、再び同様の操作を 3 回繰り返した。脱脂後の試料の粗脂肪成分は 1.4%（乾燥質量）で、重金属の組成を Table 2 に示す。

Table 2 Heavy metal contents of sample after defatting.

Heavy metals	Content [mg/drykg]
Copper	409
Zinc	334
Cadmium	31

3.2　実験装置

電解実験装置の概略図を Fig.1 に示す。電解槽に 500ml の電解液を入れ、液中にアノード板 1 枚を中心に、2 枚のカソード板を 40mm の間隔を空けて平行に設置し、直流電源(METRONI 製) により電解採取を行った。アノードにはチタンイリジウム複合酸化物（厚さ 3mm)、カソードには SUS304 ステンレス鋼（厚さ 2mm）を用いた。

電解中は電流計および電圧計(YOKOGAWA 製)により随時測定を行った。また、電解時における電気量はクーロンメーター(HOKUTODENK 製)により測定した。さらに、マグネチックスターラーにより一定の攪拌速度を保持し、ヒーターにより一定温度に保持して電解を行った。電解中に発生する水素ガスは、ドラフトを通して排気した。

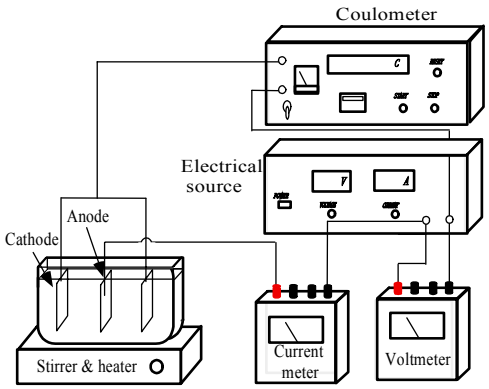

Fig.1 Schematic diagram of the experimental apparatus.

3.3　電極および電解槽

本研究では、電解浴槽にプラスチック製の容器(底面積 100cm^2, 高さ 10cm)を使用し(昇温実験の場合 1000 mlビーカーを使用)、電極は両電極とも大きさ 50×50 mmのものを使用した。カソード電極は表面積が 40　×50mmになるようにマスキングして実験を行った。使用した電極材料は、アノードにチタンイリジウム複合酸化物板、カソードにSUS304 ステンレス鋼板を使用した。

4　実験方法および実験条件

4.1　実験方法

4.1.1　硫酸浸出実験

最初に、電解槽に試料のイカゴロと所定濃度の硫酸水溶液を入れ、攪拌器に設置する。所定温度に達した後、一定の速度で攪拌させ反応を開始させる。3 時間浸出した後、遠心分離器で固液分離し、固形分のみを回収する。得られた固形分は一部をサンプリングし、残った残渣を新しい硫酸水溶液で再び浸出させる。次に、一回目の浸出と同様に 3 時間の浸出を行い、固液分離によって得られた固形分をサンプリングする。このサンプリングしたイカゴロ中の重金属成分を定量した。

4.1.2　電解実験

最初に、電解液は浸出実験後の溶液に、約 1㎖ の消泡剤をイオン交換水で 10ml に希釈したものを添加して使用した。アセトンにより洗浄し、マスキングした両極版を乾燥させ、カソードのみ重量を測る。両極版を電解液に浸け、約 400rpm で撹拌しながら所定の電流密度、電圧で電解を開始し、電圧、電気量を随時観測する。所定時間ごとに電解液を 15ml 採取し、遠心分離によって得られた残渣のみを回収する。5 時間の電解後、カソード電極を約 60℃の乾燥機で 2h 以上乾燥させ、その重量変化から重金属の析出量を算出した。

4.1.3　重金属の化学分析法

本研究における重金属の含有量の分析は、原子吸光分光器を用いた簡易分析法を中心に行った。この簡易分析法はICPを用いた方法と近似した値が得られ、相関関係がすでに確認されている[5)]。

この方法で残渣中の重金属含有量を測定するためには、原子吸光分光器の測定範囲に収まる様にサンプルの濃度を調整し、作成する必要がある。サンプルの作成は、まず浸出・電解実験で回収した残渣を時計皿に乗せて乾燥機で完全に乾燥させ、その乾燥物をメノウ鉢で微細化し、25ml の 0.54mol 硫酸水溶液に加える。残渣を加えた硫酸水溶液に 1.8ks 超音波洗浄器にて残渣中の重金属を完全に溶出させて、遠心分離、ろ過してその溶液を分析する。濃度は微細化した残渣を硫酸水溶液に加える際、その量を変化させることで調整した。分析により重金属の含有量が分かると、残渣からの除去率を算出することができる。その算出方法は、次式の通りである。

重金属の除去率（%）＝〔1－（実験後の重金属濃度/実験前の重金属濃度)〕×100

4.2　実験条件

4.2.1　浸出実験

浸出実験では硫酸濃度、固液比、温度による浸出への影響を調べるため、Table 3 に示す浸出条件で実験を行った。

また、浸出後の残査に新しい浸出液を加えて再び浸出を行うことで、カドミウム、亜鉛、銅の除去率をどこまで高めることができるのかを調べた。

Table 3　Experimental leaching conditions.

Sulfuric concentration (mol/l)	Pulp concentration	Temperature (℃)
0.18	1/10	20
0.54	1/5 ,1/10	20
0.54	1/10	20,40,60

4.2.2　電解実験

電解は時間、硫酸濃度、固液比および温度による依存性を調べるため、Table 4 に示す電解条件で実験を行った。

Table 4　Electrolytic conditions.

Sampling time (h)	Sulfuric concentration (mol/l)	Pulp concent -ration	Temper -ature (℃)	Volt -age (V)
0.1,2.3,4.5	0.54	1/10	20	5
0.5	0.54	1/10	20,40,60	4.5

5　実験結果及び考察

5.1　浸出工程における各因子の依存性

5.1.1　硫酸濃度依存性

3 時間の浸出によるカドミウム、亜鉛、銅の除去率の硫酸濃度依存性を Fig.2 に示す。カドミウム、亜鉛の除去率には濃度依存性があまり認められず、いずれの濃度においても同様の傾向が認められた。このことから、カドミウム、亜鉛は硫酸水溶液に容易に浸出し、低濃度の硫酸水溶液でも浸出すると考えられる。

一方、銅の除去率は硫酸濃度の増加に伴い増加する傾向が認められた。このことから、銅はカドミウムや亜鉛と比較すると硫酸水溶液に溶出しにくいと考えられる。すなわち、イカゴロ中に蛋白質と結合している重金属イオンはその種類によって結合力が異なることを示唆している。

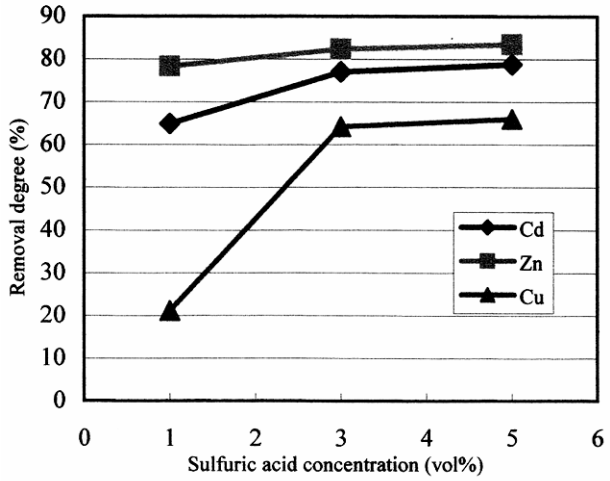

Fig.2 Effect of the sulfuric acid concentration on the removal degree of heavy metal ions for the leaching time of 3 hours.

5.1.2　固液比依存性

3 時間の浸出によるカドミウム、亜鉛、銅の除去率の固液比依存性を Fig.3 に示す。いずれの金属も固液比を増加させるにしたがって除去率は減少する傾向が認められた。特に、固液比 1/5 では銅の除去率は約 20%まで低下しており、ほとんど浸出されていないことが分かる。これは固液比が高いと浸出液中の金属イオン濃度とイカゴロ中の金属イオン濃度が直に平衡状態になるからであると考えられる。

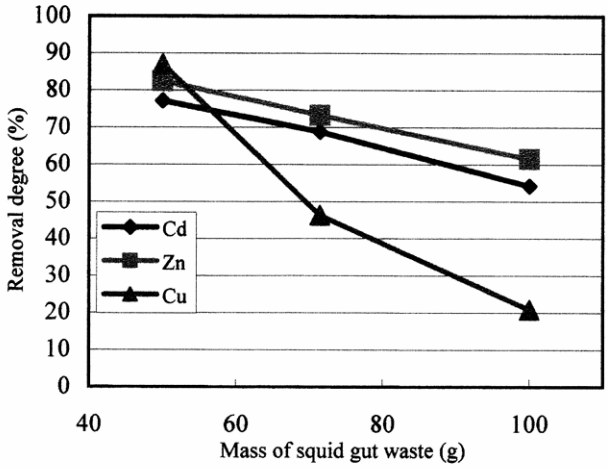

Fig.3 Effect of the pulp concentration on the removal degree of heavy metal ions for the leaching time of 3 hours.

5.1.3　温度依存性

浸出時間を 3 時間と一定とし、希硫酸浸出によるカドミウム、亜鉛、銅の除去率に対する温度依存性の結果を Fig.4 に示す。浸出温度は 20℃、40℃、60℃と変化させた。その結果、カドミウムおよび亜鉛の除去率は浸出温度による上昇による増加は認められず、その依存性は確認することは出来なかったが、いずれの温度でも 70%から 80%と高い除去率を示している。これはイカゴロ中に含まれるカドミウムイオンや亜鉛イオンが硫酸水溶液中の水素イオンと置換反応により溶解し易いことや、又はカドミウムイオンの初期濃度が低いためではないかと推測される。

銅の除去率に対しては、温度依存性が認められ、20℃と 40℃では約 20%の増加が見られる。しかし、40℃以上の温度ではそれほど大きな影響は認められなかった。

以上の硫酸濃度依存性、固液比依存性および温度依存性の結果から、イカゴロ残渣中に含まれるカドミウム、亜鉛、銅は浸出工程で、60～80%程度が除去できることが判明した。これらの結果に基づいてニ回目の希硫酸浸出を行うこととした。

5.1.4　浸出液の交換による重金属の除去率の変化

一回目の浸出と二回目の浸出における重金属の除去率の変化を Table 5 に、残渣中の重金属濃度の変化を Table 6 に示す。浸出液を交換し再び浸出させることにより除去率は大きく向上し、固液比 1/5 以外の条件で行った実験以外ではカドミウム、亜鉛の除

去率はほぼ 100%まで高めることができた。このことからも硫酸水溶液によるカドミウム、亜鉛、銅の浸出は十分可能であることが確認できた。

しかし、浸出によってイカゴロ中から重金属を溶かし出しただけでは溶液の後処理が問題になるため、除去できたとはいえない。そこで、浸出液中の重金属を析出除去するため、電解実験を行った。

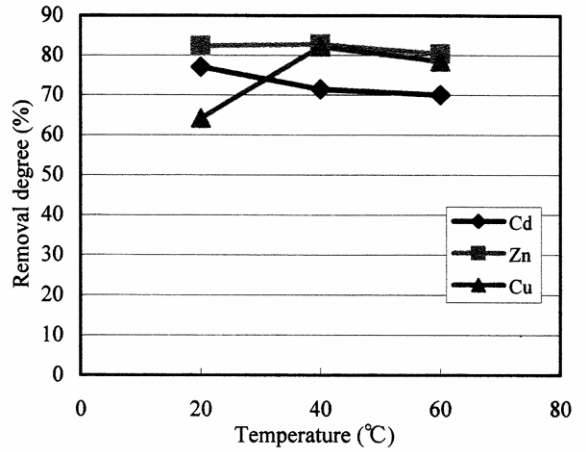

Fig.4 Temperature dependence for the removal degree of heavy metal ions for 3 hours.

Table 5 Relation between the leaching number and the removal degree.

——	Removal degree (%)		
Leaching number	Cd	Zn	Cu
1	64.9	78.3	21.1
2	95.8	97.4	87.0

Table 6 Relation between leaching number and heavy metal contents in squid gut waste.

——	Heavy metal contents in squid gut waste (mg/drykg)		
Leaching number	Cd	Zn	Cu
1	4.1	34.2	84.9
2	0.7	3.4	13.5

5.2　電解実験における各因子の依存性

5.2.1　脱脂前試料の電解による各因子の依存性

脱脂前試料の電解による時間依存性を Fig.5 に示す。いずれの金属も時間依存性は見られずカドミウムの除去率の時間による変動を見ても、電解による除去が出来ていないことが分かる。これは脱脂前の試料の脂肪分が 42%と非常に高く、この脂肪分が極板上で油膜を形成し電解を妨げているためであると考えられる。脱脂前試料の電解における電圧依存性を Fig.6 に示すが、やはり電解による重金属の除去がうまく行われていないことが分かる。そこで、この試料を脱脂し、脂肪分を 1.4%まで低下させた試料で電解を行った。

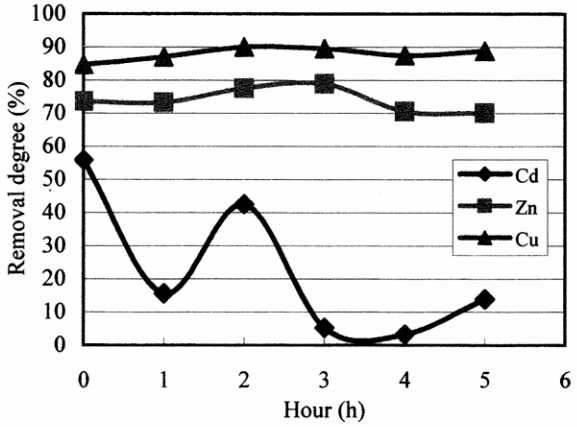

Fig.5 Time dependence for the electrolysis of squid gut waste before defatting.

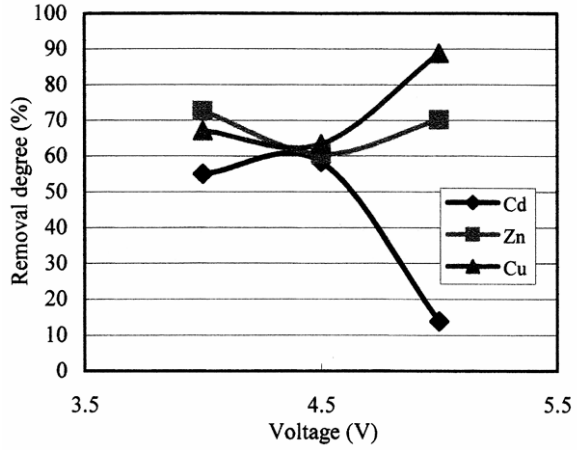

Fig.6 Electrolytic voltage dependence for the electrolysis of squid gut waste before defatting.

5.2.2　脱脂後試料の電解による時間依存性

脱脂後試料の電解による時間依存性を Fig.7 に示す。カドミウム、亜鉛の除去率については時間依存性が認められた。カドミウムは約 2 時間の電解で除去率が 90%を超え、その後はほぼ一定の値を示した。

このことからカドミウムは浸出されやすく、さらに電解されやすいことが分かった。

亜鉛については浸出終了時にすでに約 70%の除去率が得られたが、5 時間の電解を行ってもその効果がほとんど認められなかった。このことから、亜鉛は浸出されやすく、電解され難いと考えられる。

銅は浸出終了時の除去率は約50%とあまり高くないが、電解時間とともに除去率は向上し、5 時間の電解後には95%まで除去率が向上した。

この様に重金属イオンの種類によって析出状態が異なるのは、各イオンの平衡単極電位が異なるからであり[6]、１規定の水溶液塩における理論分解電位は$ZnSO_4$＝1,49V、$CdSO_4$＝2,03V、$CuSO_4$＝2,55Vと[7]、後者の重金属イオンほど析出が容易であることを示している。

5.2.3　脱脂後試料の電解による温度依存性

脱脂後試料の電解による温度依存性をFig.8に示す。カドミウム、銅ともに温度依存性が認められ、特に銅は温度の上昇と共に除去率が飛躍的に向上した。温度60℃では、カドミウム、銅ともに95%程度まで除去することができた。一方、亜鉛については温度依存性が認められず温度を上げても除去率は80%を上回ることはなかった。このことから、亜鉛は電解析出し難いことが理解される。

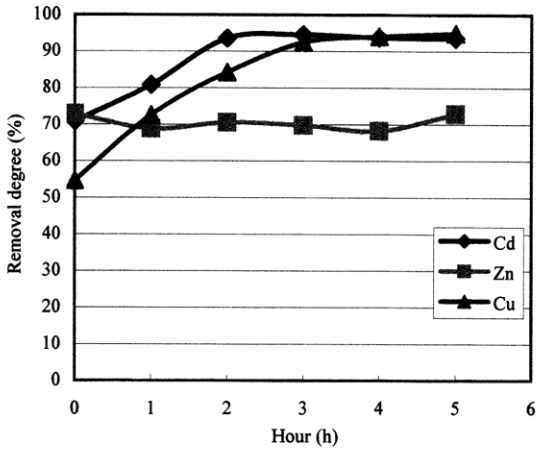

Fig.7 Efect of the electrolytic time on the removal degree of heavy metal ions for squid gut waste after defatting.

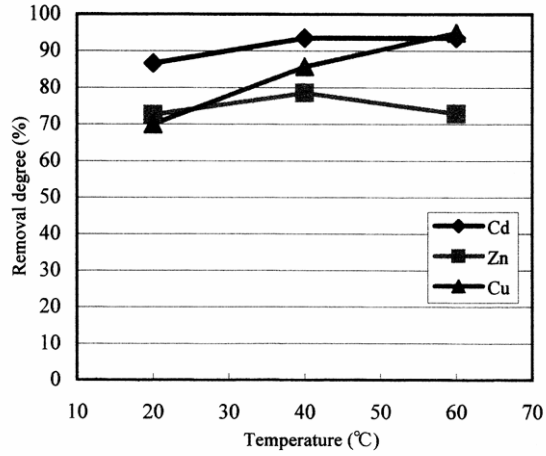

Fig.8 Temperature dependence for the electrolysis of squid gut waste after defatting.

6 結　言

本研究では、希硫酸浸出/電解プロセスによって水産系有機廃棄物であるイカゴロから重金属を除去し、高タンパク質源としてリサイクルプロセスを構築することを目的に、イカゴロ試料中の各重金属の浸出および電解析出挙動について研究を行った。得られた結果は以下の通りである。

1. 亜鉛は浸出し易く、浸出工程で70%前後除去できるが、イカゴロ中に含まれる重金属の中で最も電解され難く、電解電圧4.5V、硫酸濃度0.54mol/l、温度60℃の条件下で電解を行っても除去率はほとんど浸出後変化が認められなかった。
2. 銅は亜鉛とは相反する挙動を示し、浸出し難く電解され易かった。浸出工程で50%程度しか除去できなくても、電解工程において80%前後まで除去率を上げることができた。さらに、温度を60℃まで上げ、4時間以上の電解を行うことで除去率は約100%程度まで向上した。
3. カドミウムは浸出工程で70%前後、電解工程では約80%除去可能であった。温度を60℃まで上げて電解を行うと、2時間程度でほぼ100%の除去率が得られたことから、カドミウムは比較的浸出され易く、さらに電解され易いことが分かった。
4. イカゴロに含まれる重金属は希硫酸水溶液に溶解し易く、2回の浸出を行うことにより、約90%程度除去可能である。

参考文献

(1) 嶋影和宜、平井伸治、玉置　祥：資源処理技術 第49巻、3号（2002）、p 134-140
(2) 作田庸一、長野伸泰、富田恵一、若杉郷臣、斉藤隆之、嶋影和宜、北崎俊盛：廃棄物学会誌、第11巻、（2000）、p 145-154
(3) 作田庸一、長野伸泰、富田恵一、若杉郷臣、斉藤隆之、嶋影和宜、北崎俊盛：廃棄物学会誌、第11巻、（2000）、p 187-194
(4) 若杉郷臣：北海道立工業試験場技術情報、第24巻、第3号（2000）、p 6
(5) 作田庸一、長野伸泰、富田恵一、若杉郷臣、斉藤隆之：私信
(6) 外島　忍：基礎電気化学、朝倉書店、（1965）、p 112-115
(7) 田中正三郎：電気化学実験法、内田老鶴圃新社（1969）、p 104-105