

スポットライト

～第7回「高校生・高専学生ポスター発表」優秀賞～

炭酸カルシウム系廃棄物を用いた金属イオンの回収

青森県立弘前中央高等学校 自然科学部

中居佑太

本校では年間100 kgの廃チョコレートが発生しています。また青森県ではホタテの養殖が主力水産業であることから、年間5万tもの貝殻が廃棄されています。これらにはCaCO₃が主成分であるという共通点があります。CaCO₃は多孔質性であり、重金属イオンと反応すると、炭酸イオンと重金属イオンが結合し、難溶性の炭酸塩を形成するという性質があります。物理的な性質である「多孔質性である」ということと、化学的な性質である「炭酸塩を形成する」という性質を活かし、物理吸着あるいは化学吸着によって金属イオンを回収できるのではないかと考えました。例えば、日本近海の海水には多くのレアメタルが含まれています。これを回収するにあたり、海水を汲み取り、濃縮した後に、CaCO₃の吸着作用によってレアメタルのイオンを回収することを想定しました。

そこで、廃チョコレートやホタテの貝殻が金属イオンを吸着できるかを、金属イオンとしてCu²⁺を選択し、その水溶液をモデル溶液として評価しました。

1.0 mol/LのCuSO₄水溶液50 mLに廃チョコレートやホタテ貝殻を粉碎した粉末1.0～3.0 gを入れ、20℃に設定したマグネチックスターラーで1時間攪拌して、ドライアスピレーターで吸引ろ過し、ろ液を得ました。ろ液の吸光度を測定し、吸光度が溶存物質の濃度に比例する、というベール則⁽¹⁾に基づいて、ろ液中のCu²⁺イオンのモル濃度を算出しました。

まず、CaCO₃、CaOの試薬で実験を行いました。吸光度の減少が見られたことから、いずれの試薬でも吸着が確認できました。以下の式(1)で吸着率を算出したところ、それぞれ25.7%、35.0%でした。

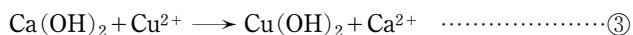
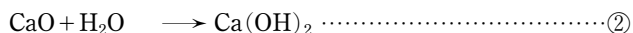
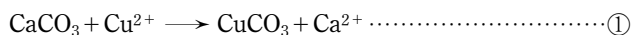
$$R = (1 - C/C^0) \times 100 \quad (1)$$

R: 吸着率(%)

C: 実験後のCu²⁺イオン濃度(mol/L)

C⁰: 初期Cu²⁺イオン濃度1.0(mol/L)

吸着は、CaCO₃は①の反応で、CaOは②と③の反応で起こったと考えました⁽²⁾。



次いで、廃材粉末で吸着実験を行いました。図1(a)と(b)に廃チョコレート粉とホタテ貝殻粉それぞれの添加量と吸着率の関係を示します。いずれの試料でもCu²⁺の吸着が確認されました。さらに、試料の添加量を増加させると吸着量が増加しました。

各試料を一度に3.0 g添加し、3時間攪拌した場合と、1.0 g添加して1時間攪拌する作業を3回繰り返した場合で、吸着量の比較を行ったところ、3回に分けて添加・攪拌した方が高い吸着率を示しました(表1)。一度に3.0 g添加した場合は、試料どうしの衝突確率が高まり、物理吸着したCu²⁺の脱離が起こりやすくなったため、3回に分けて添加・攪拌する場合と比較してより低い吸着率を示したと考えられます。(表2)

吸着量の更なる向上を目指し、各試料を400℃、600℃、800℃で3時間の焼成処理をしました。焼成処理をすると、CaCO₃がCaOに変化することが考えられ、CaOは水と反応し、Ca(OH)₂に変化します。Cu化合物の溶解度を考えると、CuCO₃よりもCu(OH)₂の方が小さく、より沈殿として存在させやすいと考えたためです。廃チョコレートは焼成処理をすることで添加量が2 gを越えても、吸着率が上昇し、貝殻は

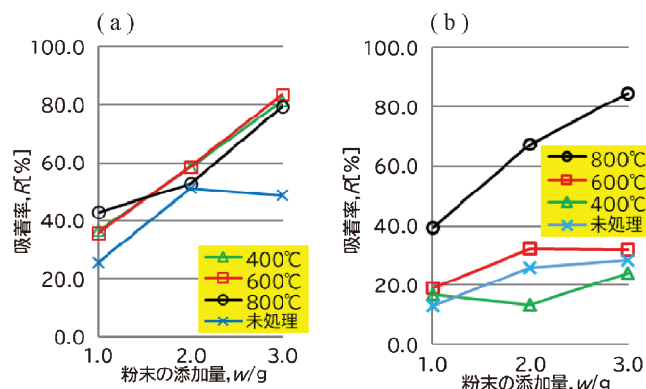


図1 各試料の添加量、焼成温度とCu²⁺の吸着率 [%] の関係。(a)廃チョコレート粉、(b)ホタテ貝殻粉。(オンラインカラー)

表1 添加方法の違いによる吸着率(%)の変化(チョコレート)。

処理条件	吸着率 (%)	
	3.0 g × 1 回添加	1.0 g × 3 回添加
未処理	82.0	96.0
800℃焼成	85.4	98.8

表2 添加方法の違いによる吸着率(%)の変化(ホタテ貝殻)。

処理条件	吸着率 (%)	
	3.0 g × 1 回添加	1.0 g × 3 回添加
未処理	43.8	49.1
800℃焼成	97.4	99.7

800℃で焼成処理すると他条件と比較し、吸着率が大幅に向上しました(図1)。チョークでは色素や接着剤が揮発したこと、そして両試料とも800℃で、 $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ が進行したためとみられます。

焼成することで吸着量が変化したことが表面構造の変化によるものかを検討するために、青森県産業技術センターにて走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscopy: SEM)による表面構造の観察を行いました。

チョークは800℃で焼成処理することで、表面の凹凸が顕著になっていました。これは、チョークは CaCO_3 に強い力をかけることで固めて作られており、800℃で焼いた際に、 CaCO_3 の熱分解による CO_2 の発生及び接着剤や色素などの有機化合物の揮発がチョーク内部で起こったことによるのではないかと考えています。一方、ホタテ貝殻は800℃で焼成処理することで細孔の形成がみられました。貝殻の主成分は確かに CaCO_3 ですが、 CaCO_3 同士をつなげているのはタンパク質などの生体有機化合物です。高温で焼成すればするほど、有機化合物の揮発は進行しやすいため、焼成温度の上昇に伴い、吸着率が上昇したと推察されます(図1(b))。また、図2(d)で見られた細孔が生じたところは、焼成前にはタンパク質が存在していたと考えられます。

生じた沈澱の二次的な利用を検討する方法を検討しました。ろ過後の沈澱と焼成後の沈澱の様子を下の図3に示します。ろ過後の沈澱を焼成処理することで、黒色の酸化銅 CuO が得られました。反応後の沈澱を焼成処理することで銅化合物として安全に保管できるとみられます。

今回、ポスター発表会に参加して様々な質問、提案を頂きました。自分には想像しなかったこともあり、今回いただいた貴重な情報を研究に活かしたいと思います。金属の精錬にまつわる仕事をしている方から「他の種類の金属イオンで実験はしていないのか?」という質問を受け、現在は Cr^{3+} 溶液、 Fe^{3+} 溶液、そして海水からレアメタルを回収することも視野に入れ、混合金属イオン溶液でも吸着実験を行っています。

この場をお借りして、顧問の柴田大毅先生に感謝したいと思います。実験の最中に不思議に思ったことを質問すると丁寧に説明してくれ、理解を深めることができました。今後も世のためになる研究という視点を忘れず、邁進します。

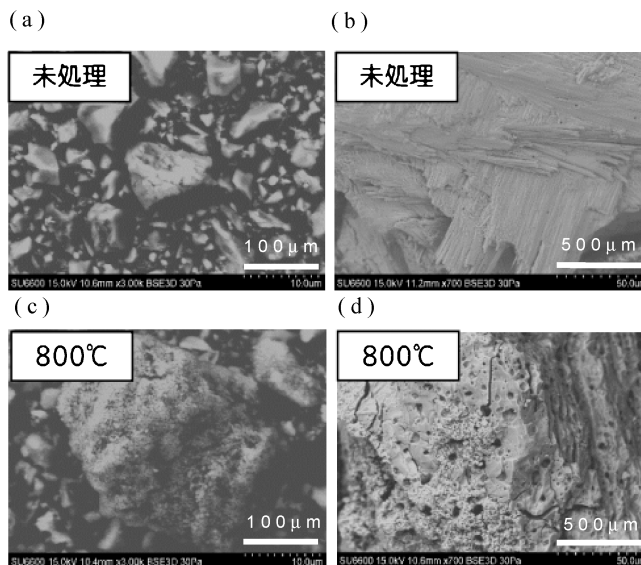


図2 SEMによる表面構造像。
(a) チョーク、未処理、(b) 貝殻、未処理、(c) チョーク、800℃ 3時間焼成、(d) 貝殻、800℃ 3時間焼成。



図3 ろ過後の沈澱(左)と焼成後の沈澱(右)の様子。(オンラインカラー)

文 献

- (1) G. D. Christian : クリスチャン分析化学 I, 丸善, (2016).
- (2) 山内 薫 : 改訂高等学校化学, 第一学習社, (2018).
(2022年5月30日受理) [doi:10.2320/materia.61.797]
(連絡先: 〒036-8154 弘前市大字蔵主町7番地1)