

廃棄物中の炭酸カルシウムの再利用 ～水質浄化へ向けて～

愛媛県立松山中央高等学校 2年 中野 隆之介 今井 啓介

田川 創一朗 山下 塔矢

指導教諭 大屋 智和

1 はじめに

現在、持続可能な社会に向けた取り組みとして、廃棄物を有用物へ転換する技術開発が求められている。本校ではチョーク粉末が年間 72kg 廃棄されているが、これを有効利用できれば大きな社会貢献につながると思い、研究テーマとした。チョークの廃棄粉末の主成分は CaCO_3 である。その化学的性質と粉末である形態特性から、水質浄化に利用できないかと考えた。そこで、重金属のうち Cu^{2+} を対象とし、水溶液中での Cu 除去に関する研究を始めた。すると、0.10mol/L CuCl_2 水溶液に白色チョーク粉末 0.90g を混合して 1 時間攪拌した条件では、水溶液中の Cu^{2+} がほぼ 100% 除去でき、沈殿物が生成していた。この Cu^{2+} 除去要因には、沈殿生成と CaCO_3 への吸着が考えられる。また、吸着現象は大きく分けて物理吸着と化学吸着に分類される。物理吸着は、静電気力などで物理的に引き合っ形成する現象である。一方、化学吸着は、化学結合により形成するものである。たとえば、活性炭のように物理吸着が一般的であるが、本実験系ではどのような吸着特性を持っているか明らかになっていない。また、沈殿・吸着の除去要因の影響の割合は知られていない。

そこで、本研究では、 Cu^{2+} を含む水溶液に白色チョーク粉末を加えたときに生成する沈殿生成物の特定、 CaCO_3 吸着特性の解明、沈殿・吸着の定量化を研究目的とした。さらに、Cu 回収の方法を確立することを目的とした。

2 実験方法

【実験 1：沈殿生成物の特定】

(1) チョーク粉末に含まれる CaCO_3 含有率測定

白色チョーク粉末と純水をビーカーに加えて攪拌する。その後、6.0mol/L 塩酸を加え、生成した溶液を 500mL に調製する。その溶液に 8.0mol/L の KOH 水溶液を加える。そして、 1.0×10^{-2} mol/L の EDTA 水溶液を用いてキレート滴定を行うことで、 Ca^{2+} を定量した。

(2) 沈殿生成物の特定

0.10mol/L の NaOH 水溶液と 0.10mol/L の CuCl_2 水溶液を混合して $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沈殿を生成させる。また、純水と白色チョーク粉末 0.90g の混合溶液に対して 0.10mol/L の CuCl_2 水溶液を加え、生成した両沈殿物を比較した。

【実験 2：吸着特性の解明と除去要因の定量化】

(1) 吸着等温線の作成

0.10mol/L の CuCl_2 水溶液にチョーク粉末を所定量加え、1 時間攪拌後の水溶液をろ過する。得られたろ液にアンモニア水を加え、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 水溶液の濃青色の発色を利用して、 Cu^{2+} の反応量を定量した。¹⁾

また、ろ液を 10mL 取り出し、塩化ヒドロキ

シルアミンを加えて Cu^{2+} を Cu に還元させて遠心分離を行う。遠心分離後、上澄み液を取り出し、塩化ヒドロキシルアミン、KOH 水溶液、NN 指示薬を加え、EDTA 水溶液 1.0×10^{-3} mol/L を用いてキレート滴定を行い、吸着剤として働く CaCO_3 を測定した。

(2) 水洗による吸着特性の検討

0.10mol/L の CuCl_2 水溶液に白色チョーク粉末を入れ、常温で攪拌する。懸濁液をろ過してできた沈殿物に純水を加え、1 時間攪拌した後にろ過した。生成した沈殿物を水洗し、 Cu^{2+} の脱着を確認する操作を 3 回繰り返した。

【実験 3：電気分解による Cu の取り出し】

白色チョーク粉末と 1.0×10^{-2} mol/L CuCl_2 水溶液を混合して得られる水溶液を 1 時間攪拌後にろ過し、生成したろ過残渣の沈殿物をもう一度純水と混合する。これに塩酸を加えて CaCO_3 を完全に溶解し、生成した水溶液をろ過する。その後、生成したろ液を図 1 の装置で電気分解を行った。両極には炭素棒を用い、電圧を 4.0V に設定して 4 時間通電した。

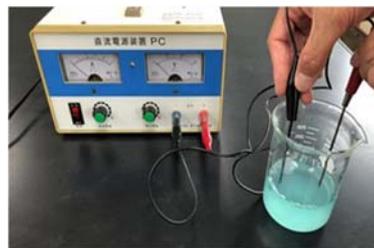


図 1 電気分解の実験装置

3 結果と考察

【沈殿生成物の特定】

(1) CaCO_3 の含有率測定

白色チョーク粉末には、92% の CaCO_3 が含まれていることがわかった。

(2) Cu^{2+} 除去後に得られる沈殿生成物の特定

水酸化銅 (II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ が青白色なのに対し、得られた沈殿物は図 2 のように緑白色であった。これは、塩基性炭酸銅 (II) $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$ の複塩が沈殿生成したためであると推察される。²⁾ 水溶液中に生成した OH^- と CO_3^{2-} が反応し、塩基性炭酸銅 (II) $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$ が生成したと考えられる。



図 2 沈殿生成物

【吸着特性の解明】

吸着等温線の実験結果を図3に示す。このように、 Cu^{2+} 平衡濃度が上昇するにつれて吸着量が増加している。この吸着は、Langmuir型の単分子層吸着が成立しているときに現れる。この吸着等温線は、下の式で表される。³⁾ また、パラメーターフィッティングから、各パラメーターを推算した。

$$q = \frac{k q_{\max} C}{1+k C} \quad \text{式}$$

吸着量： q [mol-Cu²⁺/g-CaCO₃]
飽和吸着量： $q_{\max} = 2.8 \times 10^{-2}$ [mol-Cu²⁺/g-CaCO₃]
吸着平衡定数 $k = 2.2 \times 10^{-2}$ [L/mol]
 Cu^{2+} 平衡濃度 C [mol/L]

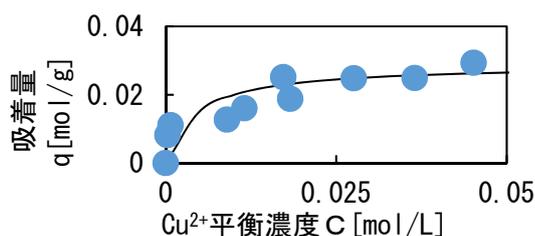


図3 吸着等温線

以上から、Langmuir型の液相吸着が成立すると考えられる。さらに、沈殿物を水洗して得られた水溶液には、 Cu^{2+} が全く存在しなかった。物理吸着の場合は水洗すると脱着するが、 Cu^{2+} が全く溶出していないことが確認できた。つまり、この吸着は、化学吸着である可能性が非常に高い。吸着現象の多くは物理吸着であるが、 CaCO_3 に Cu^{2+} が吸着するとき、化学吸着が生じると推察される。

また、Schosselerらは、吸着時の表面上の様子について、 CaCO_3 上の酸素原子が Ca^{2+} と電氣的に引き合い、その部分に液中の CO_3^{2-} が覆いかぶさるような形で結合していると考えている。⁴⁾ 本実験もこのような状況になることが考えられる。水洗しても脱着しないこと、Langmuir型の吸着等温線が得られて CaCO_3 の表面上で吸着が起こっていることから考えても物理吸着である可能性が非常に低い。以上から、 Cu^{2+} は CaCO_3 の表面上に化学吸着していることを明らかにした。

【除去要因の定量化】

白色チョーク粉末を混合したときの Cu^{2+} の反応量について、沈殿と化学吸着の除去要因それぞれで求めたものを図4に示す。例えば、白色チョーク粉末0.90gに0.10mol/L CuCl_2 水溶液を混合した条件では、沈殿が40%・化学吸着が60%であることがわかった。また、化学吸着が除去要因として大きな影響を及ぼすことが明らかになった。

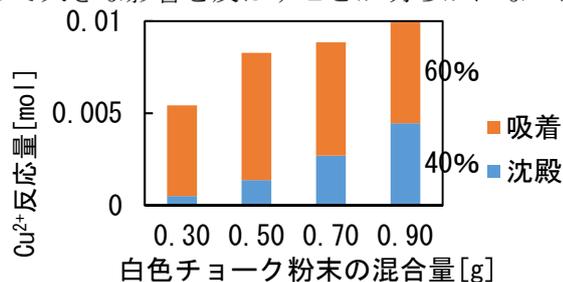
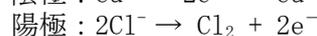
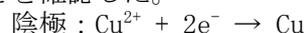


図4 除去要因の定量化

【電気分解によるCuの回収】

沈殿生成物に塩酸を加えると全て溶解し、 Cu^{2+} が溶出することを確認した。沈殿物中の塩基性炭酸銅(II) $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$ が全て溶解していることから、沈殿による Cu^{2+} が全て取り出せている。また、吸着剤として働いた CaCO_3 も塩酸と反応することで、 Cu^{2+} が脱離していると考えられる。

また、電気分解を行い、以下の反応が生じることを確認した。



以上から、電気分解によりCu単体を取り出すことが可能であることを示した。

4 結論

Cu^{2+} 除去で得られる沈殿生成物には、塩基性炭酸銅(II) $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$ が含まれることが分かった。また、 Cu^{2+} 除去要因には $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$ の沈殿生成、 CaCO_3 による Cu^{2+} の化学吸着があることを明らかにした。そして、沈殿・化学吸着の除去要因を定量化し、化学吸着の影響が非常に大きいことを示した。最後に、沈殿生成物に塩酸を加えて生成した水溶液で電気分解することで、Cuを単体で回収する方法を確立した。以上のように、白色チョーク粉末が水質浄化に役立つことを見出した。

5 今後の課題

電気分解後の水溶液には、 Ca^{2+} が残っている。そこで、この水溶液と CO_2 を反応させて CaCO_3 を析出させることで、 Cu^{2+} を再度除去できる技術に発展させたい。

また、除去要因に Cu^{2+} の化学吸着が大きな影響を与えているので、 CaCO_3 の粒子径をコントロールして化学吸着の影響を高める実験条件を見つけ出したい。

6 参考文献

- 1) 丸善株式会社 日本化学会編(1975)新実験化学講座 分析化学〔I〕p380-p381
- 2) 古賀信吉, 川野正枝, 山根眞美子, 寺田新, 竹本浩, 田中春彦. 塩基性塩を介した銅(II)塩の反応サイクル I. 反応サイクルの概要. 2001, p. 726-729.
- 3) 丸善株式会社 近藤精一, 石川遼雄, 阿部郁夫(2001) 吸着の科学 p. 99-p. 141
- 4) P.M.Schosseler, B.Wehrli and A.Schweiger. (1999) "Uptake of Cu^{2+} by the calcium carbonates vaterite and calcite as studied by continuous wave (CW) and pulse electron paramagnetic resonance." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, pp. 1955-1967

7 謝辞

本研究を進めるにあたり、昨年度から2年間継続して研究指導いただきました愛媛県総合教育センター指導主事の皆様に感謝申し上げます。えひめサイエンスリーダースキルアッププログラムの中で、幅広く指導助言をいただいたおかげで有意義な研究となりました。ありがとうございました。