

灰を用いた重金属イオン処理および金属資源の再利用

静岡市立高等学校
2 年 沼田一晴 他 3 名

1 研究背景

銅やカドミウムなどの重金属は人体や生態系に対する毒性が強く、かつては重金属に汚染された排水が河川や海洋へ放出され、多くの公害問題や鉍毒事件の原因となった。現在でも、工場や廃坑となった鉍山から重金属イオンを含む排水が大量に発生している¹⁾。重金属イオンを含む排水の処理方法の一つに水酸化物沈殿法がある。水酸化物沈殿法が広く利用されているのは、処理に必要な薬品量の計算や処理の制御が容易だという利点があるからだ²⁾。しかし、水酸化物沈殿法を用いた重金属処理には、大量の薬品や大規模な設備が必要である。

静岡市立高校では昨年度、廃コンクリートを用いた水酸化物沈殿法による重金属処理について研究が行われ、廃コンクリートに重金属イオンを処理する能力があることが確認された³⁾。廃コンクリートを使用する利点は、高度経済成長期に建設された構造物が更新時期を迎える中、処理が課題となる廃棄物のコンクリートを有効に活用できる点にある。

そこで私たちは、重金属イオン処理に活用できる廃棄物が他にもないかと考え、灰に注目することにした。植物由来の灰には植物の成長に必要なカリウムなどの金属の酸化物が含まれ、水溶液は塩基性を示す。そのため、灰も重金属イオンの処理に活用できるのではないかと考えた。さらに、処理に用いる灰を、対応が課題となっている放置竹林の竹などの廃棄物を用いて作成すれば、廃棄物の有効活用にもつながるのではないかと考えた⁴⁾⁵⁾。加えて、重金属イオンを含む溶液を処理した後の沈殿物から重金属を回収することができれば、鉍物資源の乏しい日本において資源の有効活用につながるのではないかと考えて研究を始めた。

2 研究の目的

(1) 灰の重金属イオン処理能力の確認

灰の重金属イオン処理能力を確認し、灰の量や重金属イオン濃度と除去率の関係を明確化する。

(2) 生成した沈殿物から重金属を再利用する方法の確立

銅廃液と灰を攪拌した後の沈殿物には $\text{Cu}(\text{OH})_2$ が含まれている。この沈殿物から銅を回収し、資源として再利用可能な状態で取り出す方法を確立する。

(3) 廃棄物を用いた灰の作成と重金属イオン処理への応用

廃棄物を用いて灰を作成し、重金属イオン処理に応用することで廃棄物の削減、有効活用につなげる。

3 実験

(1) 実験 1

ア 目的

草木灰に重金属イオンを処理する能力があることを確認する。

イ 実験方法

100mL ビーカーに 0.100mol/L CuSO_4 水溶液 20mL と 0.20g～1.0g の異なる質量の草木灰(朝日アグリア草木灰)を入れ、マグネティックスターラー(500rpm)で10分間攪拌した。その後、ろ紙、シリンジフィルターを順に用いて溶液をろ過し、ろ液の Cu^{2+} 濃度を分光光度計(測定波長 808nm)で測定した。

ウ 実験結果

Table1 草木灰の質量と Cu^{2+} の除去率

草木灰の質量	0.20g	0.40g	0.60g	0.80g	1.0g
Cu^{2+} 濃度 (mol/L)	0.101	0.0992	0.0963	0.0949	0.0917
Cu^{2+} 除去率	-0.72%	0.78%	3.65%	5.10%	8.25%
標準誤差	1.96×10^{-3}	1.84×10^{-3}	1.08×10^{-4}	1.55×10^{-3}	8.54×10^{-4}

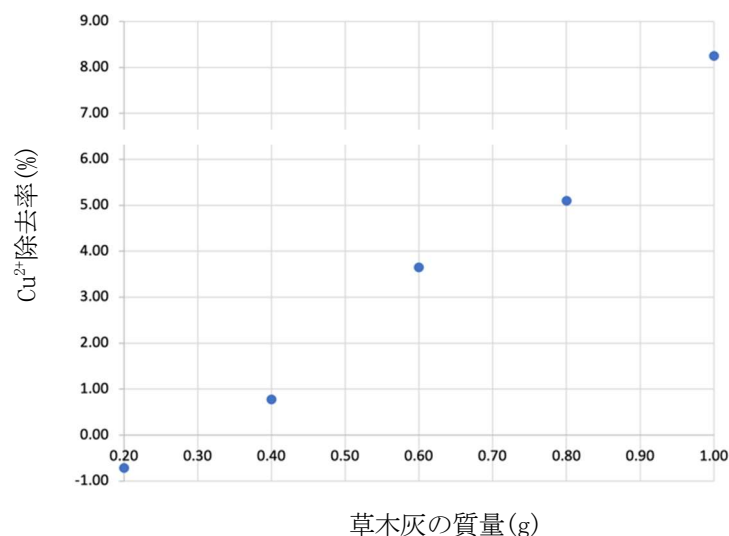


Fig. 1 草木灰の質量と Cu^{2+} 除去率

草木灰の質量が多くなるほど除去率が上昇した。

エ 考察

草木灰には重金属イオンを処理する能力があることが分かった(Table1, Fig. 1)。しかし、今回と同じ方法で行われた先行研究³⁾において、コンクリートによる Cu^{2+} 除去率は 97.4%だった。灰やコンクリートの水溶液が塩基性を示すのはカリウムやカルシウムなどの金属酸化物が含まれるためであるが、草木灰はコンクリートに比べその含有率が低いため処理能力が劣ると考えられる。

(2) 実験 2

ア 目的

さまざまな廃棄物で灰を作成し、その Cu^{2+} 処理能力を確認する。

イ 実験方法

放置竹林の竹の粉末、摘果みかんの皮をそれぞれバーベキューコンロで焼却して灰を作成した。作成した灰 2.0g と草木灰 2.0g をそれぞれ 0.100mol/L CuSO_4 水溶液 20mL とともに 100mL ビーカーに入れ、マグネティックスターラー(500rpm)で10分間攪拌した。その後、ろ紙、シリンジフィルターを順に用いて溶液をろ過し、ろ液の Cu^{2+} 濃度を分光光度計(測定波長 808nm)で測定した。

ウ 結果

Table2 Cu²⁺除去率

	草木灰	竹灰	みかん灰
処理後の Cu ²⁺ 濃度 (mol/L)	8.16×10^{-2}	1.64×10^{-4}	7.38×10^{-4}
Cu ²⁺ 除去率 (%)	18.3%	99.8%	99.3%
標準誤差	1.16×10^{-3}	5.77×10^{-4}	0.00

竹灰、みかん灰は市販の草木灰よりも高い除去率があることがわかった (Table2)。

エ 考察

竹やみかんの皮にはカリウムなどのミネラルが豊富に含まれているため、その粉末を焼却した灰は高い Cu²⁺処理能力を持つと考えられる。静岡県では近年、放置竹林の増加が深刻な問題となっている。今回の実験で使用した竹灰は、放置竹林の竹の有効活用につながると考えられるため、今後は竹灰を用いて実験を行う。

(3) 実験 3

ア 目的

重金属イオン処理能力のより高い灰を作成するため、実験 2 で作成した竹灰の状態を分析する。

イ 実験方法

実験 2 で作成した竹灰について熱重量測定と電子顕微鏡による観察を行った。

ウ 結果

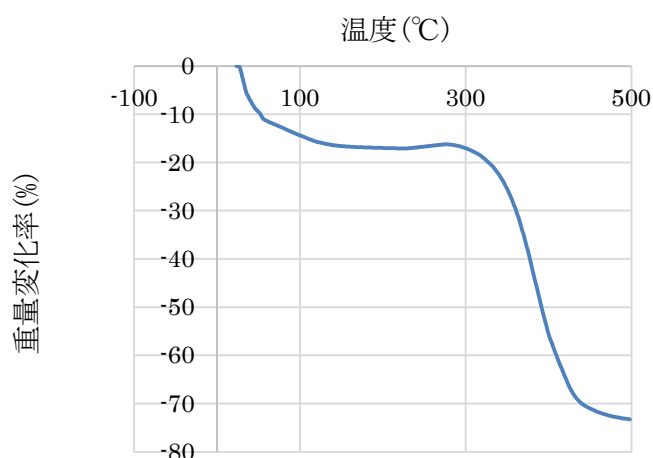


Fig. 2 竹灰の熱重量測定結果

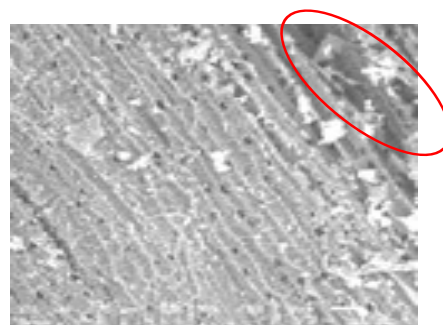


Fig. 3 竹灰の電子顕微鏡画像 (1000 倍)

熱重量測定では、300°Cから急激に質量が減少した (Fig. 2)。また、電子顕微鏡で撮影した灰の表面には炭のようなもの (Fig. 3 赤丸) が観察された。

エ 考察

熱重量測定の結果、300°Cから質量が急激に減少したことや電子顕微鏡で観察した灰の表面に炭のようなものが見られたことから、生成した灰には 300°C以上で燃焼する有機物の燃え残りが含まれていると考えられる。そのため、より高温下で焼却し、有機物を完全に燃焼させれば灰の中の酸化カリウムや酸化カルシウムなどの金属酸化物の純度が高まり、処理能力が高まると考えられる。

(4) 実験 4

ア 目的

水酸化物沈殿法で生じた沈殿物から金属銅を回収し、再利用につなげる。

イ 実験方法

実験 2 で作成した竹灰 10g を用いて 0.100mol/L CuSO_4 水溶液 100mL を処理した。その後沈殿物に 0.100mol/L H_2SO_4 水溶液を加えマグネティックスターラー(500rpm)で 10 分間攪拌した。その後溶液をろ紙を用いてろ過し、亜鉛 6.0g を加えてマグネティックスターラー(350rpm)で 1 日攪拌した。さらに 4 日間静置した後、吸引ろ過して固形物を回収した。回収した固形物を 0.100mol/L H_2SO_4 水溶液で洗浄し質量を測定した。その後、固形物の一部を電気炉(800℃)で 30 分加熱し、質量変化から固形物中の金属銅の純度を算出した。

ウ 結果

table3 加熱による質量変化

加熱前の質量	213mg
加熱後の質量	241mg
質量変化	+28mg

table4 銅の純度と回収率

回収した固形物の質量	503mg
回収した固形物中の金属銅の純度	52.2%
金属銅の回収率	41.3%

加熱前の固形物は、銅と酸化銅(Ⅱ)の混合物と仮定し、加熱によって銅を全て酸化銅(Ⅱ)にすることで回収した固形物中の銅の純度を求めた。加熱前後の質量変化より 28mg ($=1.75 \times 10^{-3}\text{mol}$) の酸素原子が 111mg ($\div 1.75 \times 10^{-3}\text{mol}$) の銅に化合したと考えられる(table3)。すなわち回収した固形物中の金属銅の純度は 52.2%と計算される。一方、回収できた固形物の質量は 503mg であった。そのうちの 52.2%、すなわち 263mg ($\div 4.13 \times 10^{-3}\text{mol}$) が回収することができた金属銅の質量である。よって、処理前の溶液からの回収率は 41.3%と計算することができた。

エ 考察

元の溶液に含まれている Cu^{2+} の約 40%を金属銅として回収することができたが、回収した銅には多くの不純物が含まれていることが分かった。今後は、加える亜鉛の質量や攪拌時間を変更しながら、金属銅の回収率や純度を向上していきたいと考えている。

4 まとめ・展望

これまでの実験を通して灰に重金属イオン処理能力があることが確認された。特に放置竹林の竹から作成した竹灰は水酸化物沈殿法による重金属イオン処理の有効な材料であると言える。放置竹林の竹を用いて作成した灰を利用することは、竹林の有効活用により里山の保全につながり、生物多様性の維持や防災上の観点でも利点が多いため、今後は放置竹林の竹を用いて作成した灰で研究を進めていくことを予定している。

今後の課題は、処理効率の向上と沈殿物から銅を取り出し再利用する方法の確立である。処理効率の向上は排水の処理や銅の再利用を効率的に行う上で必須であり、そのためには灰の重金属イオン処理能力の向上と攪拌効率の向上が必要であると考えている。灰については実験 3 の熱重量分析の結果から、より高温下で竹を焼却することでさらに処理能力の高い灰を得られると考えている。今後は焼却設備や着火剤の種類を検討し、より処理能力の高い灰を作成したい。また攪拌時間や回転数、容器やサンプル量についても再検討し、最適な方法を見出したい。銅の再利用についても今後焦点を当て

ていきたいと考えている。鉱産資源の乏しい日本において、銅を含めた金属資源の有効活用、再利用は大変重要な課題であるからである。現段階で金属銅を回収することはできたが、今後さらに回収率を上げていきたい。加えて、今後は回収した銅の純度についても着目したいと考えている。これまでの実験で回収した銅には酸化銅(Ⅱ)などの不純物が含まれていると考えられる。今後は銅の純度を特定する方法を確立するとともに、より高い純度で銅を回収できるようにしたい。また、単体の金属以外の還元剤を用いて銅を取り出す方法も検討したい。

5 謝辞

本研究において測定機器の提供、ご助言をいただいた静岡大学・近藤満教授、研究助成金をいただいた山崎自然科学教育振興会、竹粉末を提供してくださった静岡市環境保健研究所、摘果ミカンを提供してくださった瀧昌浩氏に感謝申し上げます。

6 参考文献

¹⁾ 神田重量金属(株) 「日本の銅鉱山(銅山)一覧」

[https://aipo.xsrv.jp/kandajkinzoku/スクラップ/銅スクラップ/日本の銅鉱山\(銅山\) 一覧/](https://aipo.xsrv.jp/kandajkinzoku/スクラップ/銅スクラップ/日本の銅鉱山(銅山) 一覧/) 最終閲覧日 2022 年 12 月 31 日

²⁾ 栗田工業 「水処理教室」 <https://kcr.kurita.co.jp/wtschool/018.html>

最終閲覧日 2022 年 12 月 31 日

³⁾ 静岡市立高等学校

「令和2年度 探究プログラムⅡ CDプログラムⅡ 九州FW実施報告書」p16～p18

⁴⁾ 環境省 「一般廃棄物の排出及び処理状況等（令和元年度）について」

<https://www.env.go.jp/press/109290.html> 最終閲覧日 2022 年 12 月 31 日

⁵⁾ 静岡県 「里地・里山生物多様性保全ガイドブック」

https://www.pref.shizuoka.jp/kankyoku/ka080/fureai/documents/satotisatoyama_guidebook.pdf

最終閲覧日 2022 年 12 月 31 日