

# 灰を用いた重金属処理と金属の再利用

静岡市立高等学校  
2年 石塚健大 他 3名

## 1 研究概要

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、かつては重金属イオンに汚染された排水が河川や海洋へ放出され、多くの公害問題や鉱毒事件の原因となった。現在でも工場や廃坑となった鉱山から重金属イオンを含む排水が発生し、処理方法について問題視されている。また、重金属イオンを含む排水の処理方法の一つとして水酸化物沈殿法<sup>1)</sup>が幅広く利用されているが、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、一昨年度、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<sup>2)</sup>。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である。

そこで私たちは、他にも重金属イオン処理に活用できる廃棄物がないかと考え、「灰」に注目した。灰は植物などを燃焼させた際に燃え残った有機物と燃えない金属化合物の混合物であり、植物の成長に必要なカリウムなどの金属の酸化物などが含まれている。そのため、水に溶かすと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られる。また、管理が問題になっている放置竹林<sup>3)</sup>の竹などを用いて灰を作成すれば、家庭ゴミの最終処分場の逼迫<sup>4)</sup>や里山の荒廃などの問題の解決につながる。加えて、水酸化物沈殿法で廃液を処理した後の沈殿物から重金属を再び取り出すことができれば、鉱産資源の乏しい日本において資源の有効活用に役立つ。以上の内容を実現するために、私たちは灰を用いて研究を行った。

これまでの実験では草木灰と竹灰に銅イオンの処理能力があるということを確認した。そこで、竹灰の状態を調べるために静岡大学の御協力の元、電子顕微鏡を用いて行った。竹灰の状態を確認した後、金属を取り出すということについて着目した。以上のことを鈴木賞に応募し、準賞を受賞した。それらの実験に続き、NaOHとCa(OH)<sub>2</sub>についての対照実験を行った。次いで、温度と攪拌時間の違いと除去率についての関係を明らかにする実験を行った。

## 2 目的

研究の目的は以下の3点である。

- (1) 灰の重金属イオン処理能力の確認
- (2) 放置竹林の竹を利用した灰の作成と重金属イオン処理への利用と効率化
- (3) 生成した沈殿物から重金属を回収する方法の確立とその効率化

### 3-1 実験1 草木灰を用いた重金属処理

#### (1) 目的

市販の園芸用草木灰を水酸化物沈殿法による重金属処理に利用できることを確認する。

#### (2) 実験方法

100mL ビーカーに0.100mol/L CuSO<sub>4</sub>水溶液 20mL と0.200g~1.00g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(220nm)を順に用いて溶液をろ過し、ろ液のCu<sup>2+</sup>濃度を分光光度計(オ

ガワ精機株式会社、測定波長 808nm、以下の実験全て同じ)で 4 回測定した。

### (3) 実験結果

Table1 草木灰の質量と  $\text{Cu}^{2+}$  の除去

| 草木灰の質量                         | 0.200g                | 0.400g                | 0.600g                | 0.800g                | 1.00g                 |
|--------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $\text{Cu}^{2+}$ 濃度<br>(mol/L) | 0.101                 | 0.0992                | 0.0963                | 0.0949                | 0.0917                |
| $\text{Cu}^{2+}$ 除去率           | -0.720%               | 0.780%                | 3.65%                 | 5.10%                 | 8.25%                 |
| 標準誤差                           | $1.96 \times 10^{-3}$ | $1.84 \times 10^{-3}$ | $1.08 \times 10^{-4}$ | $1.55 \times 10^{-3}$ | $8.45 \times 10^{-4}$ |

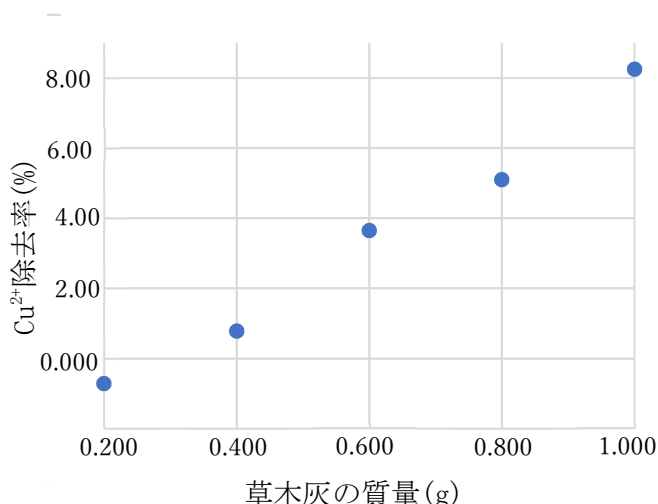


Fig.1 草木灰の質量と  $\text{Cu}^{2+}$  の除去率

草木灰の質量が多いほど  $\text{Cu}^{2+}$  除去率が高くなった。

### (4) 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<sup>2)</sup>において、コンクリートの  $\text{Cu}^{2+}$  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ているためであるが、草木灰はコンクリートに比べてその含有率が低いいため処理能力が劣ると考えられる。今回の実験で使用した草木灰は農地の pH 値を調整するために用いられるものであり、極端な pH 変化を避けるため意図的に OH<sup>-</sup> を生じる物質の含有量が低くなっているのではないかと考えられる。

## 3-2 実験 2 竹灰を用いた重金属イオン処理

### (1) 目的

放置竹林の竹を用いて作成した竹灰に、重金属イオンを処理する能力があることを確認する。

### (2) 実験方法

本校の南に位置する谷津山の放置竹林の竹の粉末を静岡市から提供していただき、バーベキューコンロで焼却して灰を作成した。作成した竹灰 2.00g と 0.100mol/L  $\text{CuSO}_4$  水溶液 20mL を 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  $\text{Cu}^{2+}$  濃度を分光光度計で 4 回測定した。

### (3) 実験結果

Table2 処理後の  $\text{Cu}^{2+}$ 濃度と除去率

|                             |                       |
|-----------------------------|-----------------------|
| $\text{Cu}^{2+}$ 濃度 (mol/L) | $1.64 \times 10^{-4}$ |
| $\text{Cu}^{2+}$ 除去率        | 99.8%                 |
| 標準誤差                        | $5.77 \times 10^{-4}$ |

竹灰を用いてほぼ 100%近くの  $\text{Cu}^{2+}$ を除去することができた。

### (4) 考察

竹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重金属イオン除去能力を持つと考えられる。

静岡市では近年、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たため、今後は竹灰を用いて実験を行う。

## 3-3 実験3 竹灰の状態の分析

### (1) 目的

より高い重金属イオン除去能力を持つ竹灰を作成するため、実験2で使用した竹灰の状態を分析する。

### (2) 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。

### (3) 結果

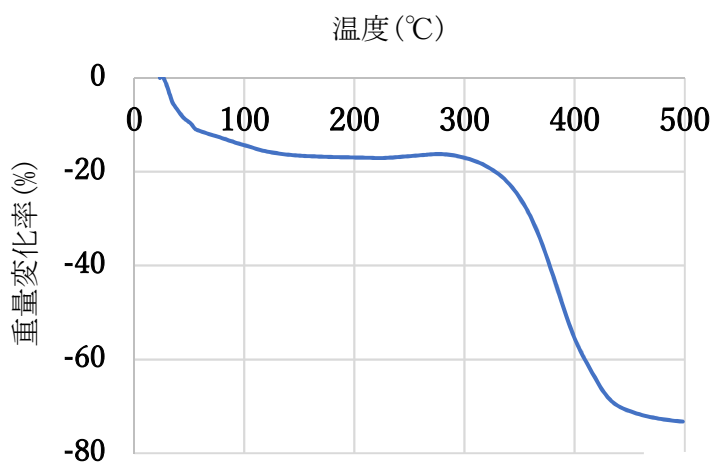


Fig. 2 竹灰の熱重量測定結果

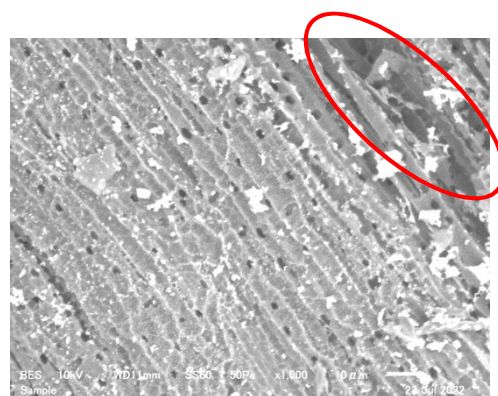


Fig. 3 竹灰の電子顕微鏡画像(1000倍)

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表面には炭のようなもの(Fig. 3 赤丸)が観察された。

### (4) 考察

熱重量測定の結果、300°Cから急激に質量が減少したことや電子顕微鏡で観察した表面に炭のようなものが見られたことから、作成した灰には 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金属酸化物の純度が高まり、重金属イオン除去能力が上がると思われる。

### 3-4 実験4 処理後の沈殿物から重金属を再利用する

#### (1) 目的

水酸化物沈殿法で生じた沈殿物から銅を回収し、再利用につなげる。

#### (2) 実験方法

竹灰 10.0g を用いて 0.100mol/L  $\text{CuSO}_4$  水溶液 100mL を処理した沈殿物を回収した。私たちの実験方法で生じた沈殿物には竹灰と生じた  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  が混ざっているため、銅をイオンの状態で分離した。沈殿物を純水で洗浄したのち、0.100mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  100mL を加えて攪拌し、沈殿物中の  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  を溶解した。その後溶液をろ過し、ろ液に含まれる  $\text{Cu}^{2+}$  を還元するためろ液に粒状の亜鉛を元の溶液中の  $\text{Cu}^{2+}$  に対して過剰に加えた後マグネティックスターラー (350rpm) で1日間攪拌した。攪拌後2日間静置し、吸引ろ過を用いて生じた粗銅を回収した。沈殿物の一部を蒸発皿に移し、電気炉 (F0100) を用いて  $800^\circ\text{C}$  で30分焼成した。その後、粗銅に含まれる物質は Cu と Cu<sub>0</sub> のみであると仮定し、焼成による粗銅の質量変化から Cu の純度を測定した。

#### (3) 結果

Table3 加熱による質量変化

|        |          |
|--------|----------|
| 加熱前の質量 | 213 mg   |
| 加熱後の質量 | 241 mg   |
| 質量変化   | +28.0 mg |

Table4 銅の純度と回収率

|                     |        |
|---------------------|--------|
| 回収した粗銅の質量           | 503 mg |
| 回収した粗銅中の Cu の純度     | 52.2 % |
| 元の溶液からの Cu の状態での回収率 | 41.3 % |

加熱前後の質量変化より 28.0mg ( $=1.75 \times 10^{-3}\text{mol}$ ) の酸素原子が 111mg ( $\approx 1.75 \times 10^{-3}\text{mol}$ ) の銅に化合したと考えられる (Table3)。すなわち回収した粗銅に含まれる Cu 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 ( $\approx 4.13 \times 10^{-3}\text{mol}$ ) が回収することができた Cu の質量である。よって、処理前の溶液からの回収率 41.3% と計算することができた。

#### (4) 考察

銅を粗銅の状態での回収することができた。今後は回収率や回収時の銅の純度の向上、回収手順の簡略化に向けて実験を重ねる必要があると考えている。

### 3-5 実験5 薬品を用いた対照実験

#### (1) 目的

薬品を用いた水酸化物沈殿法における  $\text{Cu}^{2+}$  の除去率を確認する。

#### (2) 実験方法

実験2の対照実験として NaOH 0.160g と  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  0.150g をそれぞれ用いて作成した竹灰 2.00g と 0.100mol/L  $\text{CuSO}_4$  水溶液 20mL を 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  $\text{Cu}^{2+}$  濃度を分光光度計で4回測定した。この際使用した薬品量は元の水溶液中に含まれる  $\text{Cu}^{2+}$  の4倍にあたる  $4.00 \times 10^{-3}\text{mol/L}$  の  $\text{OH}^-$  を生じる量である。

#### (3) 実験結果

NaOH、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ともに吸光度の測定結果が負の値になったため、 $\text{Cu}^{2+}$  濃度は 0.000mol/L であり  $\text{Cu}^{2+}$  除去率は 100% であると言える。

#### (4) 考察

除去率が 100% になったことから、理論上私たちの実験方法では水酸化物沈殿法を用いて  $\text{Cu}^{2+}$  を除去することが出来ると考えられる。

### 3-6 実験6 攪拌時間、攪拌時の温度と Cu<sup>2+</sup>除去率の関係

#### (1) 目的

Cu<sup>2+</sup>の除去効率を向上させるため、最適な攪拌時間や攪拌時の溶液の温度を明らかにする

#### (2) 実験方法

##### ア 攪拌時間

100mL コニカルビーカー4個に0.100mol/L CuSO<sub>4</sub>水溶液30mLと竹灰3.00gをそれぞれ入れ、マグネティックスターラー(500rpm)で3分、5分、10分、15分の異なる時間、攪拌した。その後、溶液をろ紙とシリンジフィルターでろ過し、ろ液のCu<sup>2+</sup>濃度を分光光度計で4回測定した。

##### イ 攪拌時の温度

100mL コニカルビーカー4個に0.100mol/L CuSO<sub>4</sub>水溶液30mLと竹灰3.00gをそれぞれ入れ、0℃、20℃、40℃、70℃の異なる温度に保ってマグネティックスターラー(500rpm)で15分間攪拌した。その後、溶液をろ紙とシリンジフィルターでろ過し、ろ液のCu<sup>2+</sup>濃度を分光光度計で4回測定した。

#### (3) 実験結果

##### ア 攪拌時間

Table5 攪拌時間と Cu<sup>2+</sup>除去率

| 攪拌時間                        | 3分                    | 5分                    | 10分                   | 15分                   |
|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Cu <sup>2+</sup> 濃度 (mol/L) | $4.70 \times 10^{-2}$ | $3.91 \times 10^{-2}$ | $4.43 \times 10^{-2}$ | $3.81 \times 10^{-2}$ |
| Cu <sup>2+</sup> 除去率        | 53.0%                 | 60.9%                 | 55.7%                 | 61.9%                 |
| 標準誤差                        | $1.20 \times 10^{-3}$ | $6.36 \times 10^{-3}$ | $3.84 \times 10^{-3}$ | $1.33 \times 10^{-3}$ |

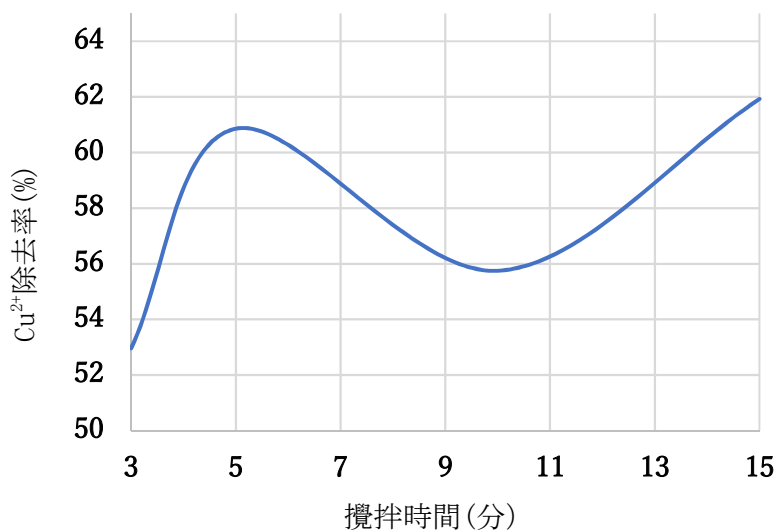


Fig. 4 攪拌時間と Cu<sup>2+</sup>除去率

攪拌時間15分が最も除去率が高くなった。

##### イ 攪拌時の温度

Table6 攪拌時の温度と Cu<sup>2+</sup>除去率

| 温度                          | 0℃                    | 20℃                   | 40℃                   | 80℃                   |
|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Cu <sup>2+</sup> 濃度 (mol/L) | $4.13 \times 10^{-2}$ | $3.58 \times 10^{-2}$ | $2.27 \times 10^{-2}$ | $1.22 \times 10^{-2}$ |
| Cu <sup>2+</sup> 除去率        | 58.7%                 | 64.2%                 | 77.3%                 | 87.8%                 |
| 標準誤差                        | $3.53 \times 10^{-3}$ | $2.31 \times 10^{-3}$ | $2.08 \times 10^{-3}$ | $1.45 \times 10^{-3}$ |

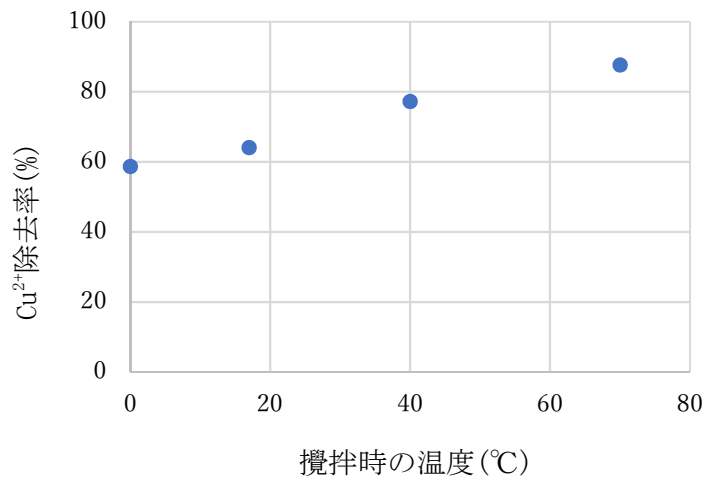


Fig.5 攪拌時の温度と Cu<sup>2+</sup>除去率

温度が高い方が除去率が高くなった。

#### (4) 考察

攪拌時間については、攪拌時間が5分～から15分にかけて、除去率の変化が小さくなることが確認された。また、攪拌時間15分の時が最も除去率が高かったことから、今後の実験では攪拌時間は15分を基本とする。

攪拌時の溶液の温度については、温度が上がるにつれて除去率が高くなることがわかった。これは温度の上昇により反応速度が速くなり、灰からのOH<sup>-</sup>の生成や溶液中でのCu<sup>2+</sup>とOH<sup>-</sup>の反応が促進されるためだと考えられる。

#### 4 まとめ・展望

これまでの実験を通して灰には重金属イオンを処理する能力があることが確認された。そのため、竹灰は水酸化物沈殿法による重金属イオン処理に有効であると考えられる。また、対応が課題となっている放置竹林の竹を用いて灰を作成し、重金属イオン処理に利用することで放置竹林の問題の解決にもつながると考えている。しかし、現在の方法を実用化すると溶液の攪拌やろ過に多くのエネルギーや時間がかかることが課題であると考えている。また、加えて今後は除去効率や重金属を再利用する際の回収率、純度の向上、さらにそれぞれの手順の効率化に向けて実験を重ねていきたい。

#### 5 謝辞

本研究を進めるにあたり研究助成をいただいた山崎自然科学教育振興会、測定機器の提供や御助言をいただいた静岡大学・近藤満教授、竹粉末を提供してくださった静岡市環境保健研究所に深く感謝申し上げます。

#### 6 参考文献

- 1) 栗田工業「水処理教室」<https://kcr.kurita.co.jp/wtschool/018.html>
- 2) 静岡県小・中・高等学校児童生徒理科研究発表論文集 2020年版 p110～p114
- 3) 静岡県「里地・里山生物多様性保全ガイドブック」2-5、竹林(モウソウチク)  
<http://www.pref.shizuoka.jp/kankyoku/ka-080/fureai/satotisatoyamaguidebook.html>
- 4) 埼玉県 環境科学国際センター「「身の回りから出たごみ」ってどのように処理されているの？」  
<https://www.pref.saitama.lg.jp/cess/cess-kokosiri/cess-koko3.html>  
Webサイトの最終閲覧日はいずれも令和4年12月31日