

廃棄物による重金属の吸着

愛媛県立松山南高等学校 重金属班

近藤瑠海 富永夏帆 豊島芳野 樋口りさ 指導教諭 楠本仁義

1. 課題設定の理由

先行研究では、養殖業の廃棄物として生じたカキ殻やアコヤガイ貝殻の主成分は炭酸カルシウムであり、それらを加熱処理して得られた、主成分が炭酸カルシウムである貝殻粉末を用いると、リン酸イオンや金属イオンを除去できることが報告されている。私たちは、日常的にどの家庭からも出るごみの中に含まれるアサリなどの貝殻に着目した。家庭ごみとして出る貝殻は一般的には可燃物として処理されているが、個々の家庭ごみを合わせると大量になる。アサリの貝殻も主成分は炭酸カルシウムであり、金属イオンを除去できる可能性がある。そこで、私たちはこの廃棄物であるアサリの貝殻を用い、加熱処理などを行うことなく、重金属イオンを除去し水質保全ができないかと考え、本研究を行うことにした。

2. 研究の方法

(1) アサリの貝殻の粉末化

アサリの貝殻を乾燥後、殻に付着しているタンパク質を処理し、 CaCO_3 の割合を大きくするために NaOH aqに加えた。その後図1の粉砕機を用いて粉砕し、図2のふるいを用いて、 $0\ \mu\text{m}$ ～ $150\ \mu\text{m}$ の粉末と $150\ \mu\text{m}$ ～ $300\ \mu\text{m}$ の粉末をつくった。

(2) 攪拌時間と銅(II)イオン量の変化の関係

今回用いる金属イオンは、定量実験が行える青色の銅(II)イオンとする。吸光度計を用いて、吸光度の変化から銅(II)イオン量の変化を測定した。また、陰イオンの影響を調べるために、 Cu^{2+} が含まれる水溶液として、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{aq}$ と CuCl_2aq の2種類を用いた。

- ① 0.10mol/L の $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{aq}$ と CuCl_2aq 100mL に、(1)で得られたアサリの貝殻粉末 ($150\ \mu\text{m}$ ～ $300\ \mu\text{m}$) $2.0\ \text{g}$ をそれぞれ加え、図3のようにマグネティックスターラーを用いて攪拌した。
- ② 1分ごとに、駒込ピペットを用い、溶液を $2\ \text{mL}$ ずつ取り、ろ過した水溶液の吸光度を測定した。この操作は10回繰り返した。この測定は3回行い、平均値で考察した。

(3) 粉末の大きさと銅(II)イオン量の変化の関係

- ① 0.10mol/L の $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{aq}$ と CuCl_2aq 100mL に、(1)で得られた2種類のアサリの貝殻粉末 ($0\ \mu\text{m}$ ～ $150\ \mu\text{m}$ の粉末と $150\ \mu\text{m}$ ～ $300\ \mu\text{m}$ の粉末) それぞれ $2.0\ \text{g}$ を加え、図3のようにマグネティックスターラーを用いて攪拌した。
- ② 10分ごとに、駒込ピペットを用い、溶液を $2\ \text{mL}$ ずつ取り、ろ過した水溶液の吸光度を測定した。この操作は6回繰り返す。この測定は3回行い、平均値で考察した。

(4) 粉末の量と銅(II)イオン量の変化の関係

- ① 0.10mol/L の $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{aq}$ と CuCl_2aq 100mL に、(1)で得られたアサリの貝殻粉末 ($150\ \mu\text{m}$ ～ $300\ \mu\text{m}$ の粉末) $1.0\ \text{g}$ 、 $2.0\ \text{g}$ 、 $3.0\ \text{g}$ をそれぞれ加え、図3のようにマグネティックスターラーを用いて10分間攪拌した。
- ② 10分後、駒込ピペットを用い、溶液を $2\ \text{mL}$ ずつ取り、ろ過した水溶液の吸光度を測定した。この測定は3回行い、平均値で考察した。

(5) 銅(II)イオンの除去のメカニズムの解明

銅(II)イオンが除去される仕組みを明らかにするために、アサリの貝殻粉末で銅(II)イオンを除去後、ろ過したアサリの貝殻粉末を蒸留水の中に入れて攪拌し、いったん除去された銅(II)イオンが再び、蒸留水中に出てくるかを調べた。

- ① 0.10mol/L の CuCl_2aq 100mL に、(1) で得られたアサリの貝殻粉末 (150 μm ~300 μm の粉末) 2.0g を加え、30 分間マグネティックスターラーを用いて攪拌した。
- ② 30 分後の溶液をろ過し、ろ紙上に残った沈殿物を乾燥させた。
- ③ ② で得られた沈殿物を蒸留水に入れ、60 分間マグネティックスターラーを用いて攪拌し、60 分後の溶液を 2 mL 取り、ろ過した水溶液の吸光度を測定した。この測定は 3 回行い、平均値で考察した。



図1 粉碎機を用いた貝殻の粉末化



図2 ふるいによる粉末の分別

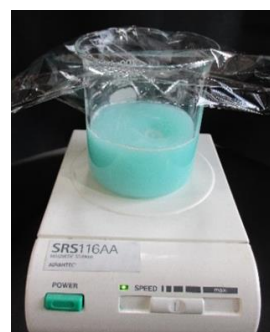


図3 マグネティックスターラーを用いた攪拌の様子

3. 結果と考察

(1) 攪拌時間と銅(II)イオン量の変化の関係

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{aq}$ 、 CuCl_2aq とともに、攪拌時間が経過するごとに、肉眼でも銅(II)イオンの青色が徐々に薄くなっていく様子が確認できた (図4)。

経過時間と吸光度変化の関係を図5、6に示す。

硝酸銅(II)水溶液では、アサリの貝殻粉末を加え、攪拌を始めて3分後に吸光度がほぼ0になり、銅(II)イオンが全て除去されたことが分かった。一方で、塩化銅(II)水溶液にアサリの貝殻粉末を加え、攪拌をした場合、全般的に吸光度は小さくなるものの、増減する傾向がみられた。

銅(II)イオン濃度が同じであることから、アサリの貝殻粉末に銅(II)イオンが吸着する際、陰イオンが何らかの影響を与え、特に、塩化物イオンの存在下では、いったん吸着した銅(II)イオンが離脱するのではないかと考えた。

(2) 粉末の大きさと銅(II)イオン量の変化の関係

アサリの貝殻粉末の大きさが異なる2種類 (0 μm ~150 μm の粉末と 150 μm ~300 μm の粉末) で銅(II)イオンの除去を比較した結果、図7~10のようになった。

この結果より、アサリの貝殻粉末の大きさが150 μm より小さいものの方が、最初の10分間で急速に銅(II)イオンを除去することが分かった。これは、粉末が小さいほど表面積が大きくなったことが原因と考えた。

また、40分後から再び吸光度が増加する場合があることが分かった。これは、炭酸カルシウムに一

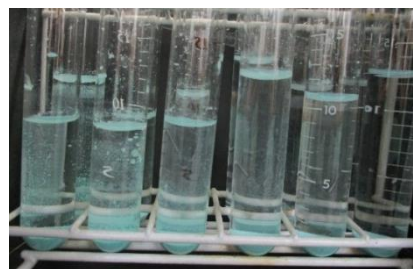


図4 攪拌後の溶液の様子

度吸着した銅(II)イオンが、攪拌を続けたことで吸着が外れたのだと考えた。炭酸カルシウムと銅(II)イオンが化学結合したと考えると、このようにいったん結合した銅(II)イオンが離れることは考えにくい。

そこで、私たちは、銅(II)イオンが炭酸カルシウムに物理的に吸着していると考えた。もし、吸着しているのであれば、銅(II)イオンが結合した炭酸カルシウムを蒸留水に入れて、攪拌すると銅(II)イオンが離れるのではないかと考えた。

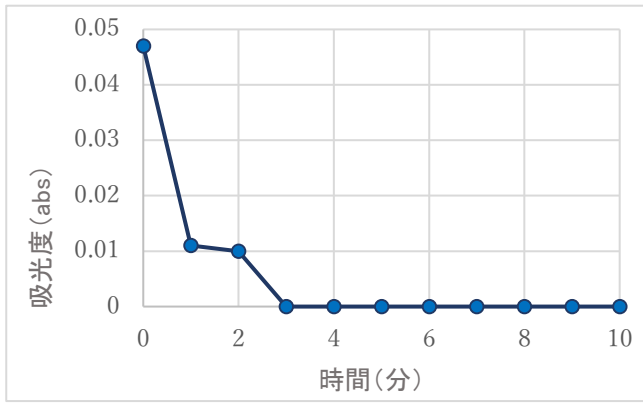


図5 硝酸銅(II)水溶液における攪拌時間と吸光度変化の関係

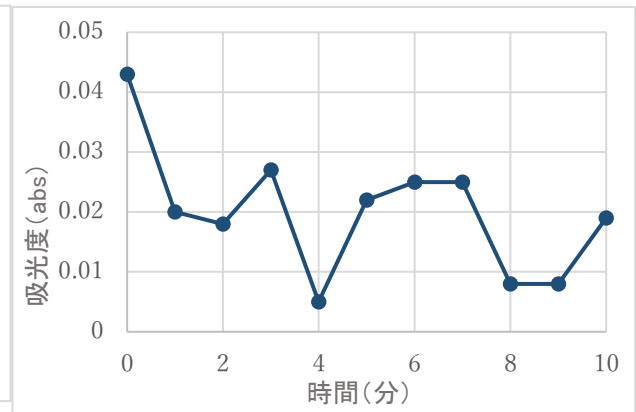


図6 塩化銅(II)水溶液における攪拌時間と吸光度変化の関係

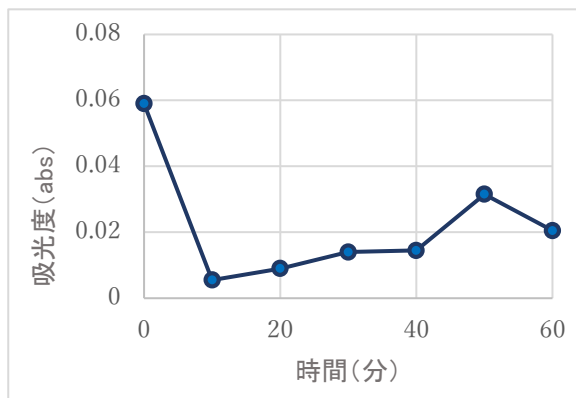


図7 硝酸銅(II)水溶液におけるアサリの貝殻粉末の大きさ(0 μm ~150 μm)と吸光度変化の関係

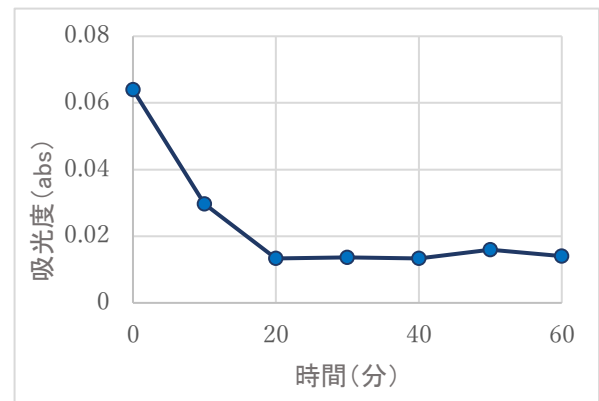


図8 硝酸銅(II)水溶液におけるアサリの貝殻粉末の大きさ(150 μm ~300 μm)と吸光度変化の関係

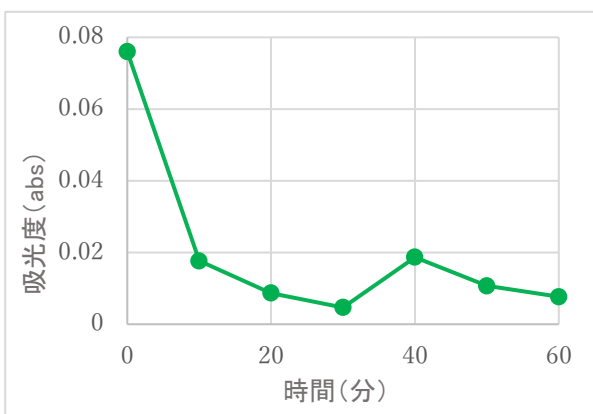


図9 塩化銅(II)水溶液におけるアサリの貝殻粉末の大きさ(0 μm ~150 μm)と吸光度変化の関係

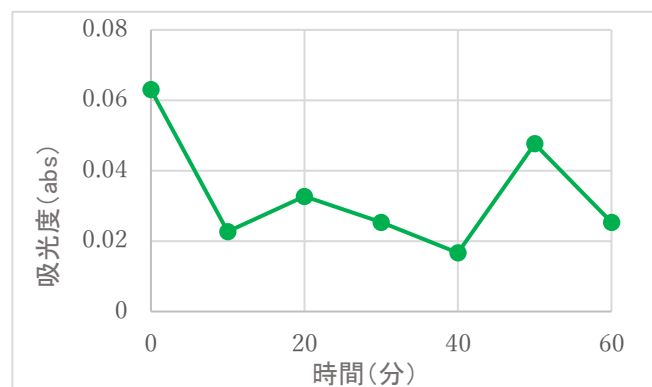


図10 塩化銅(II)水溶液におけるアサリの貝殻粉末の大きさ(150 μm ~300 μm)と吸光度変化の関係

(3) 粉末の量と銅(II)イオン量の変化の関係

実験結果を図 11、12 に示す。この実験では、塩化銅(II)水溶液においては、加えるアサリの貝殻粉末が多くなるほど、銅(II)イオンが除去されることが分かった。一方で、硝酸銅(II)水溶液では、粉末の量を増やしても吸光度の減少は見られなかった。この実験結果には疑問が残るので、再度実験をやり直してこの結果についての真偽を確かめたい。

(4) 銅(II)イオンの除去のメカニズムの解明

アサリの貝殻粉末に銅(II)イオンが結合したものを蒸留水の中に入れて攪拌すると図 13 のようにいったん除去された銅(II)イオンが再び蒸留水中に出てくるのが分かった。このことから、アサリの貝殻粉末に銅(II)イオンは化学結合したのではなく、吸着され攪拌すると離脱すると考えた。

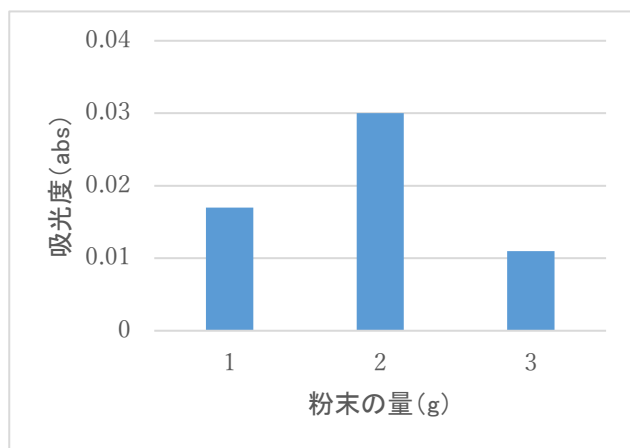


図 11 硝酸銅(II)水溶液におけるアサリの貝殻粉末の量と吸光度変化の関係

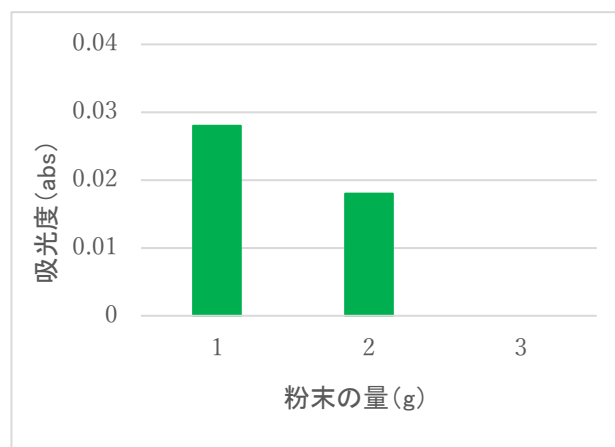


図 12 塩化銅(II)水溶液におけるアサリの貝殻粉末の量と吸光度変化の関係

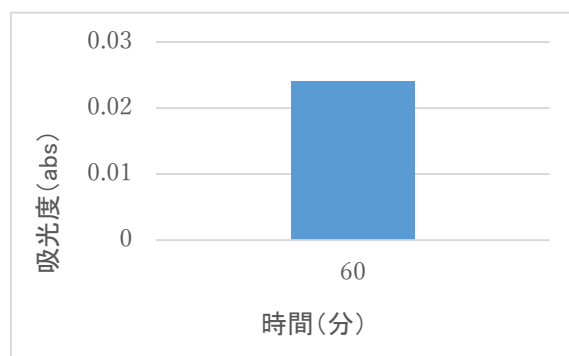


図 13 吸着した銅(II)イオンの離脱

4. 研究のまとめと今後の課題

本実験を通して、アサリの貝殻粉末を加熱処理することなく粉末化することで銅(II)イオンを吸着して除去できることが分かった。また、粉末の大きさは 150 μm より小さいものの方が、吸着効果が高いことが分かった。さらに、銅(II)イオンはアサリの貝殻粉末に吸着されて除去されたことも分かった。現在、コバルトイオンの吸着実験を行っているが、他の金属イオンについても行っていきたい。

5. 参考文献

- ・愛媛県立宇和島東高等学校、水質浄化に向けた廃棄物中の炭酸カルシウムの再利用、2017
- ・愛媛県立宇和島東高等学校、アコヤガイ貝殻粉末による水質浄化-産業廃棄物の有効活用-、2018
- ・芋川あゆみ・早田隆典、長崎県総合農林試験場、かき殻を用いた水質浄化剤の畑地における有効利用に関する研究、2001