

魔チョークを利用した銅廃液処理

熊本県立熊本西高等学校 化学部 (2, 1年)

1 研究の目的

学校で廃棄される魔チョークの有効活用ができないかと思い、チョークの主成分である炭酸カルシウムによる実験廃液中の金属イオンの吸着を試みることを考えた。

そこで、本研究の目的を以下のように設定した。

- (1) 実験でよく排出される銅 (II) イオンを含む溶液から、魔チョークを用いて銅を回収する。
- (2) 魔チョーク (CaCO₃) に銅が吸着される仕組みを検討する。
- (3) 液性等が銅の吸着に与える影響を検討する。

2 実験方法・結果

実験1 魔チョークの Cu²⁺ 吸着効果の検討

- ① 試薬 CaCO₃、魔チョーク (粉・粒・5mm 程度・2cm 程度) 5.0g のそれぞれに、0.1mol/L Cu(NO₃)₂ 水溶液 200 mL を加えた。魔チョーク (2cm) のみ静置、他はスターラーで撹拌した。
- ② 5, 10, 30, 60, 120 分 24 時間ごとにシリジで 10 mL ずつ溶液を抜き取り、メンブレンフィルター (親水性 PTFE 孔径 0.22 μm) でろ過した。
- ③ ② の各 5 mL に 0.5mol/L の NH₃ 水 15 mL を加え、[Cu(NH₃)₄]²⁺ 濃青色溶液にした後、紫外可視分光光度計 (APEL 社製 PD-3500UV) を用いて、波長 400~800 nm で吸光度を測定した。あわせて、pH メーター (HORIBA 社製 LAQUA twin-pH-11B) で pH を測定した。

【吸光度をモル濃度に変換するための検量線の作成】

- ④ 0.1~0.01 mol/L Cu(NO₃)₂ 水溶液 5 mL (0.01 mol/L 刻み) ずつ調製し、0.5 mol/L NH₃ 水 15 mL を加えた溶液について、③と同様にして吸光度を測定した。

【結果】

【検量線作成の結果】

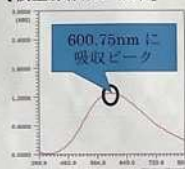


図1 [Cu(NH₃)₄]²⁺ の吸収スペクトル



図2 Cu²⁺ モル濃度 [mol/L] と 600.75 nm 吸光度の関係

【反応時間と残留 Cu²⁺ 濃度の関係】



Sample	反応時間	0分	5分	10分	30分	60分	120分	24時間
試薬 CaCO ₃	吸光度	1.334	1.2194	1.1184	0.7944	0.4061	0.0047	0.0000
	pH	4.1	4.3	4.3	4.5	4.6	6.4	6.7
チョーク粉	吸光度	1.334	1.2297	1.1813	0.8220	0.5736	0.0236	0.0019
	pH	4.1	4.4	4.4	4.4	4.6	5.4	6.7
チョーク粒 (5mm)	吸光度	1.334	1.2636	1.0902	0.8392	0.4879	0.0282	0.0046
	pH	4.1	4.4	4.4	4.5	4.6	5.4	6.7
チョーク (2cm)	吸光度	1.334	1.3373	1.2836	1.2445	1.2189	1.2213	0.1380
	pH	4.1	4.5	4.5	4.5	4.5	4.4	5.5

表1 反応時間と吸光度 (λ=600.75nm)・pH の関係



図3 反応時間と残留 Cu²⁺ 濃度の関係

実験2 Cu²⁺ が吸着される仕組みの検討

- ① 実験1の銅吸着後の沈殿物をろ過し、ろ紙上で1日間風乾した。
- ② 銅吸着後の、試薬 CaCO₃、魔チョーク (粉・粒) 3.0g に水 200 mL を加えて撹拌し、24 時間後沈殿物をろ過した。
- ③ ろ液をメンブレンフィルターでろ過し、5 mL 取り、NH₃ 水 15 mL を加え、これを波長 600.75 nm で吸光度測定した。

【結果】



銅吸着後の沈殿

Sample	吸光度
試薬 CaCO ₃	0.0017
チョーク粉 吸着後ろ液	-0.0082
チョーク粒 (5mm) 吸着後ろ液	-0.0064

表2 沈殿を水に加えて 24 時間後のろ液の吸光度 (λ=600.75nm)

- ① 沈殿回収後のろ紙に青変した部分が見られなかった。また、水と混合して撹拌後のろ液の吸光度がほぼ 0 だったことから、吸着後の沈殿から Cu²⁺ の溶出はなかった。
- ② 水中で Cu²⁺ の溶出が見られなかったことから、CaCO₃ への Cu²⁺ の吸着は化学結合により水に不溶性の沈殿を生じることで起こっていることが示唆された。

実験3 魔チョークに吸着した銅の回収法の検討

- ① 実験1の銅吸着後のチョーク (粉) 1.0g に 0.1 mol/L 硝酸 25 mL を加えて沈殿を完全に溶解した。
- ② ①に水を加えて 100 mL 定容とし、これを直流電源装置 (中村理科製 PSW-005) で 3V・18 時間・炭素電極で電気分解した。
- ③ ろ過した析出物と陰極炭素棒の析出物に 1 mol/L 硝酸 10 mL を繰り返し、析出した銅を溶解させた。
- ④ ③の 5 mL に 2 mol/L NH₃ 水 35 mL を加え、600.75 nm の吸光度を測定した。

【結果】

【電気分解の様子】



- ① 陰極に銅が析出し、溶液は無色になった。
- ② 開始直後：3.0 V, 0.13 A
18 時間後：3.0 V, 0.06 A
= 電流が極めて小さくなったことから、Cu²⁺ イオンが電気分解で溶液中から回収できたと考えられる。

【銅の回収量の検討】

Sample	吸光度	40mL 溶液 Cu ²⁺ [mol/L]
電気分解後回収 Cu / 40mL	1.6241	0.1237

- これまでの実験で用いた 20 mL 溶液の 2 倍量で溶液調製したので、実際の吸光度とモル濃度は 2 倍相当となる。
よって、1g の沈殿から回収できた銅は 0.157 g
- 実験1で吸着後のチョーク粉沈殿が 3.11 g 回収できていたので、沈殿全体から回収できた銅は 3.11 倍の 0.489 g
- これが 200 mL 溶液に溶けていた量なので、0.0385 mol/L 相当。
実際に用いた Cu(NO₃)₂ 水溶液は 0.1 mol/L だったので、銅の回収率は 38.5% となった。

実験4 液性等が銅の吸着に与える影響の検討

- 先に用いた Cu(NO₃)₂ 水溶液が酸性だったので、塩基性条件下での銅の吸着を検討した。
- ① 0.1 mol/L Cu(NO₃)₂ 水溶液 50 mL に 0.5 mol/L NH₃ 水 150 mL を加え、[Cu(NH₃)₄]²⁺ 水溶液 200 mL × 2 組を調製した。
- ② ①に試薬 CaCO₃、魔チョーク粉を各 1.25 g ずつ加えて撹拌した。
- ③ 5, 10, 30, 60, 120 分 24 時間ごとに 10 mL ずつ溶液を抜き取ってろ過し、600.75 nm の吸光度と pH を測定した。

【結果】



- ① いずれも 24 時間経過後も青色であり、Cu²⁺ の吸着が完了しなかった。

Sample	反応時間	0分	5分	10分	30分	60分	120分	24時間
試薬 CaCO ₃	吸光度	1.2795	0.8422	0.7850	0.6484	0.5514	0.4813	0.2540
	pH	10.9	9.9	9.8	9.7	9.8	9.8	9.4
チョーク粉	吸光度	1.2795	0.8848	0.8302	0.7020	0.6166	0.5594	0.2623
	pH	10.9	10.0	9.9	9.8	9.8	9.8	9.4

表3 塩基性条件下における反応時間と吸光度 (λ=600.75nm)・pH の関係

- ② pH は 9.4 以上と塩基性のまま、③ 吸光度は 80% の減少にとどまった。

3 結論・考察

- ① 溶液を撹拌して銅を吸着させた CaCO₃、チョーク粉・粒は、静置したチョークより吸着率が高かった。→ 粒径と分散状況が吸着に影響する。
- ② 吸着後の沈殿から Cu²⁺ の溶出が見られなかった。また、吸着後に緑青のような沈殿が得られた。→ 塩基性炭酸銅 CuCO₃・Cu(OH)₂ 生成の可能性。
- ③ 銅吸着後の沈殿を酸で再溶解し電気分解することで金属銅として回収可能であることが検証できた。
- ④ [Cu(NH₃)₄]²⁺ の方が Cu(NO₃)₂ よりも吸着率が低く、[Cu(NH₃)₄]²⁺ の錯イオンの安定性が吸着のしにくさに寄与することが示唆された。→ 吸着率の違いで、配位子の違いによる錯イオンの安定性の比較ができそう。