



目的

重金属イオンを含む廃液の処理は、生徒実験を行う上で大きな問題となっている。一方、多量に廃棄されているホタテガイなどの貝殻を用いて、重金属イオンを吸着する方法が報告されている¹⁾。

本研究ではホタテガイなどの貝殻の代わりに、炭酸カルシウム製のチョークを用いて、重金属イオン廃液の処理を可能にした。チョークであれば安価に手に入る上に、使用済みのものを活用できれば、廃棄物の有効利用となる。

具体的には、クラブ活動の指導の中で、銅(II)イオンを含む廃液のうち、特に排出量の多い「水溶液の電気分解」の生徒実験で排出される塩化銅(II)水溶液を、なるべく普通科高校にもある設備や器具を用いて、校内で安全に処理する方法の開発を目指した。

概要

使用済みチョークを乳鉢で粉碎後、七宝焼き用電気炉(城田電気炉材 Super100T、写真1)を用いて800℃で焼成し、銅廃液処理剤(主成分は酸化カルシウムと炭酸カルシウム)を作成した。



写真1 使用した電気炉

銅廃液(「水溶液の電気分解」の生徒実験で排出された約0.06 mol/L 塩化銅(II)水溶液)100 mLに、得られた銅廃液処理剤5.00 gを加えて30分攪拌することで、銅(II)イオンをほぼすべて水酸化銅(II)として沈

殿させることができた(図1)。



図1 銅廃液(左)と処理後の沈殿(右)

上澄みの銅(II)イオン濃度は、原則として紫外可視分光光度計(AS-ONE ASV11D、写真2)を用いて測定し、特に希薄な場合は原子吸光法を用いた。処理後の銅(II)イオン濃度は、原子吸光法によれば6 ppmであった。これは、排水基準の二倍にあたる。



写真2 使用した紫外可視分光光度計

上澄みは強塩基性を示すが、中和し二倍以上に希釈すれば、下水に放流することができる。また、生じた沈殿に炭素粉末を加え、電気炉中600℃で1時間焼成すると、酸化銅(II)と炭酸カルシウムに変化する。最終的には処理業者に引き渡すことになるが、この状態であれば、それまで安全に保管することができる。

* なかむら じゅん 城北学園 城北中学校・高等学校 教諭 〒174-8711 東京都板橋区東新町 2-28-1

☎(03)3956-3157 E-mail j-nakamura@johoku.ac.jp

教材・教具の製作方法

I. 銅廃液処理剤の作成

白チョーク（日本理化学工業株式会社「ダストレスチョーク」）を乳鉢で粉碎し、粉末の一部を電気炉中800℃で1時間焼成したところ、炭酸カルシウムの一部が熱分解し酸化カルシウムに変化した。また、黄色や赤色のものも混ざった使用済みチョークも同様に焼成した（図2）。こちらは、含まれている色素が分解し、白色の粉末が得られた。

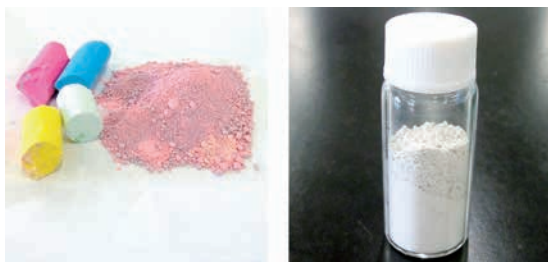


図2 使用済みチョーク（左）と得られた銅処理剤（右）

II. 水溶液中の銅(II)イオンの処理

1. 白チョークによる硝酸銅(II)水溶液の処理

新品の白チョークを用いて、0.100 mol/L 硝酸銅(II)水溶液 100 mL から銅(II)イオンを沈殿させることを試みた。

白チョーク 10.0 g をそのまま用いた場合と、800℃で焼成した白チョーク 10.0 g を用いた場合の違いを、図3に示す。銅(II)イオン濃度は、750 nm での吸光度測定により求めた。検量線は以下のものを使用した。

$$y = 10.1x$$

x : 銅イオン濃度(mol/L) y : 750 nm での吸光度

焼成により、短時間で銅(II)イオンが沈殿することがわかった。この際、以下の(1)、(2)の反応が起こり、生成する沈殿には水酸化カルシウムと水酸化銅(II)が含まれることを、粉末X線回折測定により確認した。

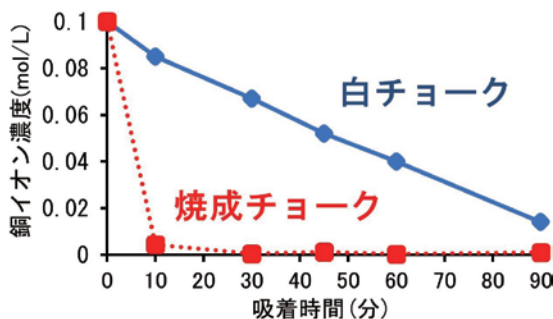
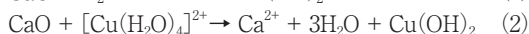
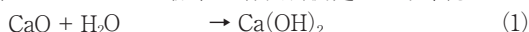


図3 焼成の有無による濃度変化の違い

2. 白チョークによる実際の廃液処理

生徒実験「水溶液の電気分解」で排出された約 0.06 mol/L 塩化銅(II)水溶液 100 mL 中の銅(II)イオンを、800℃で焼成した白チョークを用いて沈殿させることを試みた。

白チョーク 10.0 g をそのまま用いた場合と、800℃で焼成した白チョーク 10.0 g を用いた場合の違いを、図4に示す。銅(II)イオン濃度は、770 nm での吸光度測定により求めた。検量線は以下のものを使用した。

$$y = 12.2x$$

x : 銅イオン濃度(mol/L) y : 770 nm での吸光度

焼成により、実際の廃液でも 1 時間以内に銅(II)イオンが沈殿することがわかった。

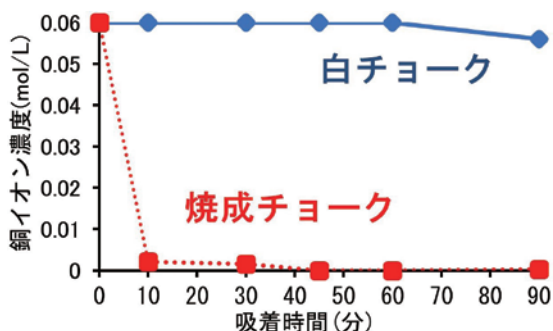


図4 焼成の有無による濃度変化の違い

3. 使用済みチョークによる実際の廃液処理

使用済みチョーク由来の銅廃液処理剤を用いて、前述の銅廃液 100 mL 中の銅(II)イオンを沈殿させることを試みた。

銅廃液処理剤を前述の廃液 100 mL に加え、30分後、ろ液に含まれる銅(II)イオン濃度を測定した。その結果を図5に示す。

銅廃液処理剤を 5.00 g 加えれば、銅(II)イオンをほぼすべて処理することがわかった（このときの銅(II)イオン濃度は、原子吸光分析によると 6 ppm であった）。

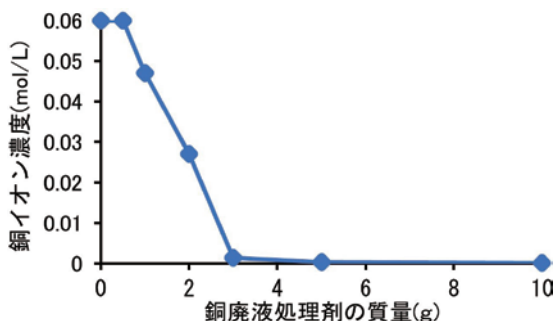


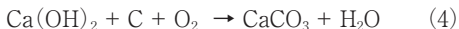
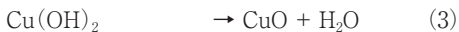
図5 銅廃液処理剤の質量と銅イオン濃度の関係

Ⅲ. 銅廃液処理剤の後処理

処理後の銅廃液処理剤は水酸化カルシウムと水酸化銅(Ⅱ)、さらに未反応の炭酸カルシウムからなる。これらをさらに安定な状態に変化させて保管するために、電気炉を用いて 600℃で 1 時間焼成した。

その結果、水酸化銅(Ⅱ)が酸化銅(Ⅱ)に変化したため、酸とは反応しにくくなったが、水酸化カルシウムが酸化カルシウムに戻ってしまい、注水による発熱に注意が必要になった。

そこで、炭素粉末を加えて同様に焼成したところ、以下の(3)、(4)のように反応が起り、水酸化カルシウムはすべて炭酸カルシウムに変化することを、粉末 X 線回折測定により確認した。



処理後の銅廃液処理剤には炭酸カルシウムと酸化銅(Ⅱ)のみが含まれる。これらの物質には大きな危険性はないため、安全に保管が可能である(写真3)。



写真3 焼成後の銅廃液処理剤

学習指導方法

Ⅰ. 研究を始めるまで

無機材料を用いて廃液を処理するという発想は、物質・材料研究機構で環境浄化材料を見学したときに生まれたものである。見学した生徒が興味を持ったため、研究に取り組むことになった。

研究を始めるに当たり、生徒には先行研究の論文¹⁾を熟読させた。先行研究では貝殻を使って鉛(Ⅱ)イオンを処理していたが、鉛(Ⅱ)イオンより毒性が低く、校内での排出量が多い銅(Ⅱ)イオンをターゲットにした。また、充分な量の貝殻が手に入りやすいため、大量に廃棄されており、原料に貝殻も使われているチョークを研究に使うことにした。

Ⅱ. 研究の指導について

1. 研究の方針

本校はSSH指定校ではないので、一部の分析機器を除いて、一般的な普通科高校にあるもの(または入手可能なもの)のみを用いて研究を行った。また、粉末 X 線回折と原子吸光法の測定を除き外部の研究機

関と連携せず、顧問と生徒たちで充分議論しながら研究を進めた。多額の費用や専門家の指導がなくても、研究を進められることを実感させるためである。

また、得られた成果は積極的に校外で発表した。発表会に参加し、校外の方々に成果を認めてもらうことで、自分に自信を持って欲しいと考えたからである。

2. 日々の活動における指導

本研究は一学年違いの高校生二人組で取り組んだ。得られたデータはその場で必ずグラフ化し、グラフからわかることをまとめ、次の活動ではどのような条件で実験するのか、帰宅前に考えるよう指導した。その際、データの解釈については、顧問と部員で徹底的に議論した。

3. 校外発表に向けた指導

学期に一回ずつ他の研究グループとともに部内の報告会を行った(写真4)。得られたデータからわかったことと、今後やりたいことをまとめて、他の部員の前で発表させた。発表する回数が増える度に報告書は洗練され、他の部員からの質問も鋭さを増した。



写真4 合宿での報告会の様子

報告会の質疑応答では、改めて顧問からも質問をした。他の部員、そして顧問との議論により、新しいアイデアが生まれることもあった。

また、化学英語の勉強会も行った。初歩的な化学英語に触れ、英語で発表ポスターやスライドを作る素地とした。

こうした事前の指導を経て、第14回高校生科学技術チャレンジ最終審査会、第33回および第34回化学クラブ研究発表会に参加した。発表会当日は、後輩部員も発表に参加した。その部員への指導は先輩部員が行い、化学的な原理からどこをどのように説明すれば良いのかに至るまで、丁寧に指導した(写真5)。



写真5 本番直前の打ち合わせ

実践効果

I. 日々の活動において

基本的な操作やデータのまとめをすべて部員だけで行えるようになった頃から、自分たちで研究を計画させるようになった。やがて自主的に研究の方向性を考えるようになり、思いもよらないアイデアが出てくるようになった。

最終的には顧問と互角に議論できるだけでなく、こちらが考えつかなかった仮説を提示し、しかもそれを立証できるようになった。前述の銅廃液処理剤の後処理法は、ほぼすべて生徒のアイデアによるものである。

II. 校外発表において

先輩部員は、簡潔に人に伝えることを苦手としていたが、発表会に参加する中で徐々に上達した。また、興味を持って研究発表を聞いてもらう方法も模索するようになった。最終的には第34回化学クラブ研究発表会で、英語スライドを用いて口頭発表した(写真6)。質疑応答では、鋭い内容の質問に対しても自信を持って自分の考えを的確に伝えることができた。これらが評価され、金賞を受賞した。

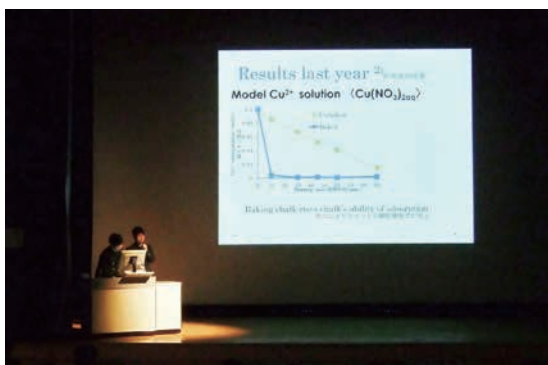


写真6 口頭発表の様子

後輩部員も先輩の発表の様子を間近で見学し、さらにコツを指導してもらう中で、徐々に自信を持って発表できるようになった。

III. 部活動全体への影響

部内の報告会を通じて、他の研究グループの部員たちも影響を受けた。報告書の作り方から始まり、研究の進め方や質問のポイントに至るまで、他の部員の良い見本となった。その結果、部活動全体として研究活動が盛んになった。

本研究に取り組んだ二人は、化学そのものへの興味関心が非常に高くなり、各自で大学レベルの内容を自主的に勉強している。その結果、一人が化学グランプリ2017の二次試験(実験)に進出し、金賞を受賞した。

その他補遺事項

本教材は、pHを上昇させ金属イオンを水酸化物として沈殿させているだけなので、両性元素以外の他の金属イオンも原理的には処理可能である。イオン濃度の測定に、分光光度計ではなく市販のイオン試験紙を用いると、より簡単に取り組むことができる。参考にさせていただきたい。

謝辞

粉末X線回折と原子吸光法による測定は、東京工業大学附属科学技術高等学校の成田彰先生にご協力いただきました。この場を借りて感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 道川慧太, 渡邊哲弘, 豊原容子, 佐藤敦政, 豊原治彦: 日本水産学会誌, 第80巻, 第4号, 589 (2014).