製錬を題材とした実験教材の開発

沓脱 侑記

本研究は「金属の製錬」を題材とし、高等学校化学基礎(および化学)での学習内容に対応した教材を開発することを目的とした。鉱石を還元剤と混合し高温状態にすることで、還元剤のはたらきにより金属単体が得られることは広く知られており、産業界ではこの反応を用いて大規模な製錬が行われている。電子レンジから発生するマイクロ波を用いることで製錬に必要な高温状態を比較的簡単に実現できることが知られており、本研究ではこの方法を用いて製錬を再現する実験教材の開発を行うとともに、反応の定量的な扱いを試みた。実験時の安全性の確保や、扱う物質によっては定量性が確保できないこと、実社会との関連の希薄さなど、教材化に向けての課題は残るものの、省スペース、短時間で製錬を再現でき、化学反応の量的関係の理解や反応に伴うエネルギーの出入りの考察に活用できる教材を開発し、授業へ導入する見通しを立てることができた。

1. はじめに

現行学習指導要領「化学基礎」では、日常生活や社会 と物質との関わりが大きくクローズアップされ、科目の 性格として「物質が様々な場面で人間生活にかかわり、 役立っていることを理解させる」ことが示されている。

特に単元「化学と人間生活」では「種々の金属の性質や製造について触れること」とされている。しかし,実社会における金属の製造,つまり金属製錬は工場内部で大規模かつシステマチックに行われており,一般にそのようすを目にしたり,反応について意識したりする機会は少ない。また,その規模の大きさからすべてを実験室で再現するのは困難であり,教材としての取り扱いも反応プロセスの紹介程度にとどまっているものが多い。

その中で加藤(2002)らは、マイクロ波照射を用いた製錬に着目し、マイクロ波発生源として家庭用電子レンジを用いて鉄、銅などの製錬を成功させており、実験室で手軽に鉱石の還元を行えることを実証している。

本研究ではこれらの現状を踏まえて、マイクロ波製錬を用いて実験室スケールで金属製錬を行い、反応の考察や定量的分析を通して、生徒たちの製錬に関する化学反応の理解の深化を促したり、興味・関心を喚起したりできるような実験教材を開発することを目指した。

2. 製錬の現状と教材化

現在製錬所で行われている金属の製錬法は、原料となる鉱石を高温で還元剤(主に炭素や水素ガス)と反応させて金属を得る乾式製錬と、鉱石を酸やアルカリに溶かしだして溶液とし、そこからイオン交換によって金属を得る湿式製錬が主なものであり、鉱石の性質や純度などの条件に応じて使い分けられている。このほか、アルミ

ニウムの電解製錬など融解塩電解(溶融塩電解)を用いた製錬法も利用されている。本研究で取り扱うマイクロ波製錬は乾式製錬の一種であり、還元反応に必要な高温を得るためにマイクロ波を用いている。

身の周りで最も多く用いられており、かつ産業的に重要な金属として鉄が挙げられる。鉄の製錬、すなわち製鉄においては、乾式製錬が主流であり、福山に位置するJFE をはじめとした大規模な製鉄所のほとんどで「高炉法」が採用されている。これは高炉と呼ばれる炉の中で、鉄鉱石(主成分は赤鉄鉱: Fe_2O_3)、コークス(蒸し焼きにした石炭:C)を主原料とし、これに石灰石(主成分: $CaCO_3$)などを混ぜ合わせて熱風を送り、コークスの燃焼によって生じる一酸化炭素(CO)によって鉄鉱石を還元して鉄を得る方法である。このとき炉内では、

 $2Fe_2O_3 + 3C \rightarrow 4Fe + 3CO_2$ $Fe_2O_3 + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO_2$ という 2 つの化学反応が並行して進んでいると考えられる。

製鉄の教材化については、当校理科で 2008 年より古代 製鉄である「たたら製鉄」をスモールスケールで再現し、 実際に小型の炉を用いた製錬を行っている。これは砂鉄 (主成分は磁鉄鉱: Fe_3O_4)、木炭を主原料とし、木炭を燃焼させたときに生じる一酸化炭素によって砂鉄を還元して鉄を得るものである。このとき炉内では主として、

$$\begin{aligned} & \text{Fe}_3\text{O}_4 \ + \ 2\text{C} \ \rightarrow \ 3\text{Fe} \ + \ 2\text{CO}_2 \\ & \text{Fe}_3\text{O}_4 \ + \ 4\text{C} \ \rightarrow \ 3\text{Fe} \ + \ 4\text{CO} \\ & \text{Fe}_3\text{O}_4 \ + \ 4\text{CO} \ \rightarrow \ 3\text{Fe} \ + \ 4\text{CO}_2 \end{aligned}$$

という3つの化学反応が並行して(その他, 炉内の水素などによる還元反応も同時に)進んでいると考えられる。 非鉄金属において古来より利用され, 現在もコモンメ タル (ベースメタル) として産業的に重要な位置を占めている金属に銅がある。銅の製錬も基本的には鉄と同じく、銅鉱石、コークスを主原料とし、コークスが燃焼する際に発生する一酸化炭素を利用して銅を還元する乾式製錬であり、主な反応は以下のものと考えられる。

近年では銅鉱石の品位低下などによって湿式製錬など の方法も見直されてきているが、依然として多くの銅は 乾式製錬で還元されているのが現状である。

これらの乾式製錬において重要なのは、「高温条件で 還元剤を鉱石と反応させること」である。そのために高 炉法や銅の製錬ではコークスの燃焼によって、たたらで は木炭の燃焼によって 1000~1500℃という高温を維持 し,還元条件を作り出している。教科書や資料集,実験 書では、酸化還元反応と社会との関連を取り扱う中で、 銅鉱石であるクジャク石を炭素粉末と混ぜ合わせてるつ ぼに入れ、マッフルで覆ってガスバーナーなどを用いて 強熱する簡易乾式製錬法とも言える実験が紹介されてい る。この方法は実験室スケールで銅鉱石の還元を行うこ とができる手軽な方法であるが、加熱および高温条件の 維持,および実験終了後の放冷に相応の時間を必要とし, また発生する熱の影響を考慮すれば必要な実験スペース の範囲も大きくなる。いずれの方法にしても、従来型の 製錬法を高等学校の授業で実験教材として扱うには時間 的・場所的な制約が大きいと言える。

これに対してマイクロ波製錬では、還元剤として利用する炭素そのものがマイクロ波を吸収、振動することで発熱する。また種類によっては鉱石そのものがマイクロ波を吸収、振動して発熱することも知られている。実験時の温度上昇は20秒で300℃、60~180秒で1000℃程度と、実験開始後すみやかに必要な温度条件に達することも特徴であり、マイクロ波の照射を続けている間は高温を維持することができる。

本研究では高等学校の授業への導入を視野に入れた製錬の教材開発の検討を行った。その際、①装置のコンパクト化、②内部で起こる化学反応を単純化して考えることができる、③定量性の確保、の3点が重要な観点と考えた。上述の製錬の現状と、教材化に関する先行事例・研究を踏まえると、マイクロ波製錬は閉鎖系に近い環境で実験を行うことができ、反応に際して実験装置外部との物質の出入りがほとんど生じないこと、短時間に比較的容易に還元反応を起こすことができることから、上記の観点に合致した方法と考えた。よって、乾式製錬を実験室スケールで再現するのに最適な素材と判断し、教材としての可能性を探るために、マイクロ波製錬によって鉱石の還元を行う実験を行った。

3. 実験の概要

先行研究によれば、マイクロ波の出力は強ければ良いというものではなく、反応には 500W 程度の出力があれば十分とされる。そこで本研究でもマイクロ波の発生源として電子レンジ(市販品: AC100V、最大出力 700W)



図1 実験に用いた赤鉄鉱



図2 実験に用いたクジャク石

を鉱石とした。以下に実験の概要を示す。

実験 I 電子レンジを用いた銅のマイクロ波製錬

・実験装置の概要

還元反応が起こる「炉」は、高温に耐え うるアルミナるつぼ (φ34)を利用した。 電子レンジ本体への熱



図3 実験装置

の影響をなるべく抑えるため、アルミナるつぼに蓋を し、これを逆さにしたマッフルに置くことで電子レン ジ庫内の床および天井からの距離をとれるようにし た。

• 実験手順

①クジャク石(教材販売会社から購入,産 出地不明)を鉄製乳 鉢で砕き,粉末とす

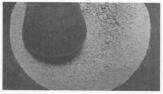


図4 砕いたクジャク石

- ②粉末クジャク石を計量し、るつぼへ移す。るつぼ内で過剰量の粉末活性炭とよく混ぜ合わせ蓋をする。
- ③電子レンジ庫内中央にマッフルに乗せたるつぼを設置し,500Wで3分間加熱する。

· 結果

装置に3分間マイクロ波を照射したところ,るつぼが赤く発光する様子が見られた。反応後すぐに放射温度計(エーアンドディ,AD-5616:1500℃までの測定に対応)を用いて装置の温度を測定したところ,900℃程度までの温度上昇が確認できた。装置の中ではクジャク石が反応し、赤色の金属光沢をもつ物質が得ら

れた。得られた物質を ハンマーで叩いたと ころ,よく展性を示 し,また電気を通した ことから,比較的純度 の高い金属銅を得る



図5 得られた金属銅

ことができたと考えられる。2.22 g のクジャク石から,平均すると 1.02 g の銅が得られた。クジャク石の化学 組成は一般に $Cu_2(CO_3)(OH)_2$ とされ,その式量は 222 である。今回用いたクジャク石がすべて $Cu_2(CO_3)(OH)_2$ で構成されていたとすれば,得られる銅の理論値は 1.27 g となり,実験結果より収率は 80.3% と計算できる。

なお、銅の融点は 1085℃であることから、マイクロ 波照射中の装置の温度は 1000℃を超えていたことが 予想される。照射後の温度低下に関しては、先行研究 より「最初の 10 秒で 200℃程度」とされているため、 今回の結果はこの点についてもよく一致するものであった。

3回行った実験のうち、1回は銅が付着した部分を中心としてるつぼが割れて(ひびが入って)しまった。これは放冷するときの急激な温度変化によって生じたものと考えられる。マイクロ波をよく通すという理由から、アルミナるつぼの肉厚は極力薄いものを用いたが、実験を行う際の安全管理の観点から、るつぼの肉厚の検討や装置の耐熱性の向上などが今後の改善項目として残った。

実験Ⅱ 電子レンジを用いた鉄のマイクロ波製錬(1)

・実験装置の概要

実験Ⅰに準ずるものを用いた。

• 実験手順

実験 I のクジャク石を赤鉄鉱 (教材販売会社より購入, 鳥取県日南町産) に変更し, 同様の手順, 内容で実験を行った。

· 結果

装置に3分間マイクロ波を照射したところ,るつぼが赤く発光する様子が見られた。反応後すぐに放射温度計により装置の温度を測定したところ,950℃程度までの温度上昇が確認できた。装置の中では赤鉄鉱が反

応し、灰色の物質が得られた。得られた物質は磁石へ付着したことから鉄を含む化合物であると判断できるが、 金属光沢がほとんど見



図6 得られた鉄化合物

られず、ハンマーで叩いた際の展性も大きくなく、衝撃によって細かく砕けることが多かったため、純粋な

鉄が得られたとは考えにくい。

1.60 g の赤鉄鉱を用いた実験で、平均して 1.06 g の 鉄化合物が得られた。赤鉄鉱に含まれる酸化鉄の化学 組成は一般に Fe_2O_3 とされ、その式量は 160 である。 今回用いた赤鉄鉱がすべて Fe_2O_3 であったと仮定すれば、得られる鉄の質量の理論値は 1.12 g となり、実験 結果から収率は 94.6% と計算できるが、前述のとおり 得られた物質の鉄純度が低いと考えられるため、この 収率計算は参考程度にすぎない。

鉄の融点は 1538 \mathbb{C} と銅より高いが、得られた物質には融解し、再び固まった形跡が見られたことから、実験中の装置の温度は 1500 \mathbb{C} 前後になっていたことが予想される。放射温度計による実測値がこれより低いことは、実験 \mathbb{I} と同様の理由であると思われる。

3回の実験に使用したるつぼはいずれも破損(ひびが入った程度のものから、るつぼ自体が割れたものまで)していた。破損の原因は実験 I と同様、放冷時の温度差と考えられるが、破損の度合いがより大きいことから急激な温度変化が起こったと考えられ、実験 I と比較して装置内の温度がより高くなっていたことを示唆するものと考えられる。反応および教材としての確実性を高めるためには、実験 I と同様、実験時の安全管理及び最適な実験条件の設定に課題が残る。

実験Ⅲ 電子レンジを用いた鉄のマイクロ波製錬(2)

・実験装置の概要

実験Iに準ずるものを用いた。

• 実験手順

実験 I のクジャク石を当校でたたらを操業する際に 用いる砂鉄団子に変更し、同様の手順、内容で実験を 行った。この砂鉄団子は、砂鉄(広島県東城町帝釈川

産)と、粉末状の木炭 (良質の松炭)を混合 し、小麦粉または片栗 粉を加えて練り上げ 団子状にしたもので あり、当校で利用して



図7 砂鉄団子

いる「河相式たたら」の炉に最適化されたものである。 ・ 結果

装置に3分間マイクロ波を照射したところ,実験 I, IIとは異なり,るつぼが赤く発光する様子は見られず, 多量の煙が発生した。装置の中では砂鉄団子が反応し, 灰色〜黒色の粉末状物質が得られた。得られた物質は磁石へ付着したことから鉄を含む化合物であると判断できるが, 材料として利用した砂鉄(磁鉄鉱)も磁石に付着することから, 得られた粉末が還元鉄なのか砂鉄なのかを判断することは困難であった。

煙の発生理由としては材料に含まれる小麦粉が反応

に伴って過熱し、炭化したことによるものと思われる。 また、反応が進行しなかった理由としては、団子に含まれる炭素分が少なく、十分にマイクロ波を吸収できなかったものと考えられる。砂鉄団子はたたらの炉に最適化されたものであり、マイクロ波製錬に利用するためには、材料の吟味や配合比率、実験方法の再考が必要であろう。

なお砂鉄に含まれる磁鉄鉱は、鉄鉱石に含まれる赤 鉄鉱に比べて鉄と酸素の結びつきが強く、還元にはよ り高い温度が必要だとされる。実験Ⅱとほぼ同一の条 件で行った実験Ⅲにおいて、反応がほとんど進行しな かったことは、この通説を裏付けると同時に、先行研 究における結果と一致するものである。

4. 教材としての利用について

実験の結果、家庭用の電子レンジ(AC100V 用、出力500W~700W)が発するマイクロ波(2.45GHz 帯)は、鉱石の還元を行うのに十分なエネルギーを持っていることが確認でき、コンパクトな実験装置で短時間に実験室スケールで製錬を扱うことができる実験教材を開発することができた。

内容に関しても、鉄、銅ともに鉱石から金属化合物を安定して取り出すことができる条件をみつけることができ、加えて銅の製錬については、鉱石と得られた金属銅の質量を測定することで、定量的な収率計算が可能なレベルであることが確認できた。またコストについても、反応に際して多量のガスや燃料を消費する従来型の還元実験に比べて安価に済むことがわかった(鉱石の値段に左右されるが、一度の製錬に必要な鉱石・試薬代はおよそ100円程度である)。

この教材の利用としては、「社会の中の化学」として、 製錬そのものを扱う以外にも、使用する鉱石・試薬の数 が少なく、実際の製錬では反応補助剤として用いられる 石灰石や珪石などを用いる必要も無いことから、酸化還 元反応を扱ったり、化学反応の量的関係を探究する教材 としても利用可能であろう。また電子レンジはマイクロ 波発生源であるマグネトロンの変換効率がある程度明ら かになっており(65%~75%)ワットチェッカーなどの 消費電力測定器を用いることで、使用したエネルギー量 をある程度把握することができることから、中学校理科 のエネルギー分野の教材として導入し、エネルギー消費 や産業とエネルギーの関係について考察する展開も考え られる。

しかし,実験時に器具が破損するなど,安全に実験を 行う条件を見出せていないことや,使用する鉱石や得ら れた金属化合物の純度が一定でなく定量的な分析が困難 なこと,マイクロ波製錬は未だメジャーな製錬法とは言 えず、依然として「実社会において行われている製錬」 を再現するには至っていないことなどに課題が残ること から、授業へ導入する際にはこれらの内容について引き 続き検討する必要がある。

5. 研究のまとめと今後の展望

本研究では、先行研究や当校でのこれまでの実践をもとに、製錬を題材として高等学校化学基礎(および化学)の内容に対応する教材開発を行った。マイクロ波製錬を用いることで、省スペース、短時間で還元反応が進行し、また装置内の反応も比較的単純に捉えることができる実験教材を開発し、授業への導入に向けた見通しを立てることができた。

しかし授業実践を視野に入れた場合には、実験時の安全性・確実性の確保が必要、得られる金属の純度が安定 せず定量的分析が困難、実際に産業界で用いられている 製錬の再現度に乏しい、などの課題が残る結果となった。

今回開発した教材は社会(産業)の中の化学の利用を 意識させるだけでなく、化学反応の量的関係を考察した り、化学反応に伴うエネルギーの出入りについて扱った りする教材としての利用が可能と考えている。今後、今 回の研究結果より明らかになった課題を改善し、実際の 授業展開に組み込むことを視野に入れて、「製錬」の安 全かつ効果的な教材化について前向きに検討していきた い。

付記

本研究は平成 25 年度科学研究費補助金 (奨励研究), (課題番号:25909016) の援助によって実施したもので ある。

引用・参考文献

- ◇「たたら製鉄法」の基礎研究と定量実験としての教材 化(2), 丸本 浩, 中等教育研究紀要第51巻, 広島 大学附属福山中・高等学校, p. 231-236
- ◇銅を追え!, 石油天然ガス 金属鉱物資源機構広報誌 JOGMEC NEWS vol. 29, 2012.6
- ◇電子レンジを使用した金属鉱石の還元,加藤 識泰, 化学と教育,7,p.p510-512
- ◇電子レンジを用いて二元合金をつくる実験の教材化,藤田 繁治,愛媛県総合科学博物館研究報告,No.8,1-5(2003)
- ◇NHK 高校講座, 科学と人間生活, 第9回
- ◇炭酸ガス排出抑制型低温高酸素ポテンシャル高速新製 銑法の開発,永田 和宏,平成17年度科学研究費補助 金(基盤研究)研究状況報告書