

実験廃液を利用した学生実験テーマの検討

Examination of the Student Experiment Theme Using Experiment Liquid Wastes

日野 英壹**, 青木 薫***, 伊達 勇介***
Eiichi HINO, Kaoru AOKI, Yusuke DATE

概要

問題解決と環境・リサイクルというキーワードを念頭に置き、従来、単純に廃棄してきた COD 検査廃液を材料として、本科教育で低学年に位置付けられる物質工学科第 2 学年に担当されている専門実験科目、分析化学基礎実験において実施可能な実験テーマについて検討した。COD では塩化物イオンのマスキング剤として硝酸銀が使用されるため、生成物である塩化銀から有価金属である銀を回収する実験を考案した。示唆を与えた上で、実験を行うための調査、計画、実施を学生に一貫して行わせることにより、設定したキーワードを包含することができるテーマを構築した。

1. 背景と目的

高度化した社会を支える技術者を輩出するために、問題発見・解決能力を醸成するエンジニアリング・デザイン教育の重要性が認識されて久しい。日本技術者教育認定機構 (JABEE) でも、エンジニアリング・デザイン能力の育成を求めており¹⁾、本校でも、例えば、専攻科第 2 学年配当の創造実験など、対応する科目を設けている。

正確とは言えないが、JABEE によるエンジニアリング・デザイン教育をかいつまんでみると、「基礎的な知識を組み合わせることで応用しながら、自然や社会への影響を考慮したうえで、解となる複数のアイデアを提示し、問題解決を図ることができるような者を育てる」ということになるだろう。この観点でいえば、エンジニアリング・デザインには、知識と応用力があれば良く、頭を使うだけでも良いのであり、必ずしも「手技」は必要ないことになる。

一方、高等専門学校は、実践的技術者の養成を目指して、系統的に基礎知識と応用技術を身につけることができるよう実験・実習に重点を置いた教育を伝統的に行ってきた。例えば、本校物質工学科では、全学修時間のおよそ 1/3 を実験・実習で構成している。これらの実験・実習すべてが、必ずしもエンジニアリング・デザイン教育を標榜したものではなく、低学年の実験における既存の実験テーマは、手技を身につけることを主眼においている。

特に第 2 学年配当の分析化学基礎実験では、測容器の使用法や分析手法など実験に関する手技が多様で、その習得に、一定以上の時間をかけざるを得ないため、「学生が解となるアイデアを提示する」テーマはなかった。

また、そもそも、JABEE の対象学年は本科 4・5 年生、専攻科 1・2 年生の計 4 年間であり、3 年生以下の授業では、エンジニアリング・デザイン教育を強く意識する必要はないことも手技修得を中心とした教育になっている理由でもある。

しかし、物質工学科の場合、就職する者が約 5 割である現状を考えれば、エンジニアリング・デザイン教育に即した実験テーマを低学年に導入する価値はある。また、現行は、容量分析に関するテーマの分量が全体の 8 割を占めており、学生がテーマを漫然とこなす傾向にあることも新たなテーマを考える必要性に結びつく。

本研究では、エンジニアリング・デザイン教育の一端を分析化学実験に導入すべく、化学実験で出る廃液をマテリアルリサイクルするというテーマを構築した。

2. 新規実験テーマの概要

第 2 学年で履修する分析化学基礎実験では試料水の硬度および COD を測定している。この 2 つは「環境」を意識付けるテーマで、実験操作としては JIS で定められている方法で行っている。

COD 測定は、試料水中の被酸化性物質を酸素量で示すもので、水質の汚れ具合の指標となる。基本となる操作は JIS に定める「100 °C における過マンガン酸カリウムによる酸素消費量」の測定方法²⁾で、この測定法では、5 mmol/L 過マンガン酸カリウム (KMnO₄) 溶液および

* 原稿受理 平成 23 年 10 月 07 日

** 技術教育支援センター

*** 物質工学科

200 g/L 硝酸銀(AgNO₃)溶液を用いる。ここで KMnO₄ は試料水中の被酸化性物質を酸化させるための酸化剤として、AgNO₃はCODの測定を妨害する塩化物イオンを除去するためのマスキング剤として働く。

COD測定は、学生が一人で行い、検査廃液や余剰の試薬等で、学生一人から排出される廃液は1L以上にもおよび、この実験テーマだけで40Lの以上の実験廃液が出る。

実験廃液には、前述のように、KMnO₄起源のMnとAgNO₃起源のAgが含まれている。Mnはレアメタルとして、Agは貴金属として分類され、いずれの重要性も説明できることから、回収の動機付けができる。MnとAgを回収する方法を調査・計画させ、実際に回収させることで、学生の意欲・関心を喚起できると考え、COD検査廃液を新たな実験テーマの材料とすることとした。(Fig.1)

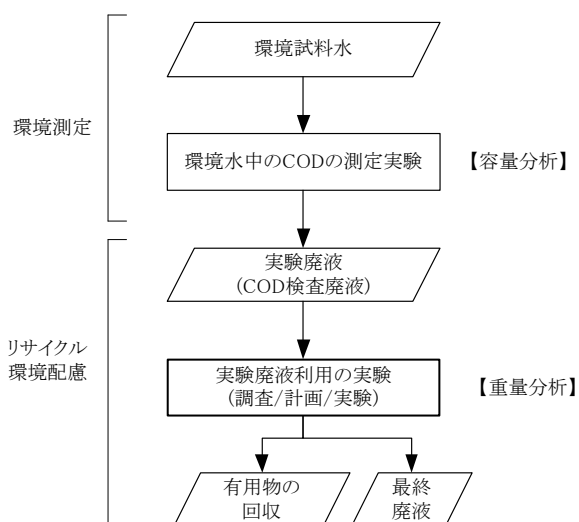


Fig.1 実験廃液を利用した実験の流れ

3. テーマ設定のための検証

COD検査廃液を出発材料として有価金属を回収する実験を実施するうえで、Agの回収方法、Mnの回収方法収量・収率の検討が必要である。

回収方法を検証する際の使用試料(COD検査廃液)は、学生一人が標準的な測定を行った場合に排出される廃液量から算出した。ここで、標準的な測定とは、5 mmol/L KMnO₄の標定のために滴定を3回、COD測定のための滴定を3回行った工程とし、一人分の廃液量の場合と4人分の廃液を合わせた場合について検証した。

3.1 Mnの回収

廃液中に存在するMn²⁺は、溶解度の低い水酸化物や炭

酸塩などの化合物に変換し回収することができる。³⁾ この場合、一人分の廃液から得られるMn(OH)₂は0.3mg、MnCO₃の場合は0.4mgと微量である。また、得られたMn化合物をMn単体として得るには高温で水素還元を行うなどを行う必要があるため、設備の問題や危険性から検証は行わなかった。

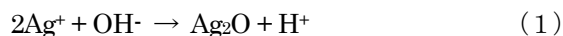
3.2 Agの回収方法

COD検査廃液中には、沈殿物であるAgClと、溶液中のAg⁺が存在する。使用したAgをほぼすべて回収するために、NaClを加えて溶液中のAg⁺をすべてAgClとして沈殿させる。

AgClをAg単体に精製する方法として、熔融分解、Ag₂Oに変換後の還元、および紫外線による分解を検証した。

熔融分解による方法⁴⁾では、AgClを洗浄・乾燥後、Na₂CO₃を混合し、電気炉で970℃で20分の加熱熔融を行った。ここでNa₂CO₃はAgClの還元剤として働くほか、熔融する際に使用するつぼから銀塊を取りやすくする働きがある⁵⁾。Agの融点は962℃であるため、970℃に加熱すると熔融し、Fig.2に示したような金属塊(インゴット)として回収することができた。

還元性の糖による還元法⁶⁾では、水に浸漬したAgClに、当量以上のNaOHを添加し、まずAg₂Oにする。(1式)



これにアスコルビン酸やブドウ糖などの還元性の糖類を加えることでAg₂Oが還元されてAgが析出する。この方法ではAgは粉末として回収することができた。

紫外線による分解法⁷⁾では、洗浄・乾燥させたAgClに紫外線ランプで紫外線を照射することでAgを回収することを目指した。しかし、実験用高出力の紫外線ランプを3日照射しても、Ag単体であることを示す白色系の粉末になることはなかった。紫外線照射後の粉末をX線回折装置で分析したところ、微量のAgを含むAgClの粉末であることが分かった。

3.3 収量・収率

CODの実験では200 g/L AgNO₃を一人当たり15 mL使用するため、Agの理論収量は1.9050gになる。

熔融分解による方法では1.5137gの銀塊が得られ、収率は79.5%であった。4人分の使用量60mLでも同様の実験を行い、理論収量7.6202gに対し6.8382gのAgが得られ、収率は89.7%となった。

糖による還元法では、一人分の使用量15mLの場合

1.7618g が、4 人分の使用量 60mL の場合 7.2161g が得られ、それぞれの収率は 92.5% および 94.7% であった。

紫外線による分解法では、前述のように AgCl がほとんどであり、収率は無意味である。

溶融分解法と糖による還元法の両方で、4 人分の使用量をまとめて回収した方が収率は高くなった。これは、全体量が多くなるため、操作時の損失が少なくなったためと考えられる。

Ag の溶融分解による回収法では、一人分の廃液量と 4 人分の廃液量から得られた銀塊はそれぞれ Fig.2 および Fig.3 のようになった。



Fig.2 一人分の廃液量から回収された銀塊



Fig.3 4人分の廃液量から回収された銀塊

どちらの銀塊にしても、回収を行った学生の意欲を高める効果は大きいと考える。当然銀塊は大きいほうがその効果は大きいはずなので、4 人分の廃液が適量であろう。

4. 考察

マテリアルリサイクルは、いかなる材料でも実現されるべきであるが、実際には経済効果や商業的インパクトなどによって、行われるか否かが決まる。

本研究で回収対象として取り上げた Ag は、貴金属の持つ価値から、対象として好適であることは間違いない。回収した金属塊を学生に見せた時の反応からも、それは感じる事ができた。インゴットと粉体では、インパクトは、明らかにインゴットの方が大きく、その点で、溶融分解による方法が好ましいと考えている。

Ag 回収の検証実験より、廃液は 4 人分をまとめて使用したほうが収率もよく興味を喚起する効果が大きいと判断できる。この場合、4 人 1 グループとなって実験することになるが、2 年生の知識や技術のレベルから考えて、本実験の調査・計画をまったく一人でやるのは難しいため、4 人 1 グループは妥当と考えられる。溶融分解による方法は、他の実験で用いる試薬や器具・機器をそのまま使用できる点にも利点がある。

前節の参考文献に示したように、Ag の回収方法は、米子高専図書館およびインターネットで調べることが可能であるため、学生が自ら調査し、実験の立案ができる。ただし、単純に調査・立案させると、危険を伴う方法や、学生実験に使用するには高価な物品を使用しなければならない方法が出てくる可能性がある。

学生が実験に関する調査を行い、計画を立案する段階で、学生実験として遂行するには問題がある実験を排除できるよう、指導することが必要である。

5. まとめ

問題解決と環境・リサイクルというキーワードを念頭に置き、従来、単純に廃棄してきた COD 検査廃液を材料として、本科教育で低学年に位置付けられる物質工学科第 2 学年に配当されている専門実験科目、分析化学基礎実験において実施可能な実験テーマについて検討した。その結果、COD 実験廃液から銀を塊として回収する実験を考案した。この実験は、学生による調査・計画によって実施でき、さらに、重量分析に通じるもので、収率の計算など、基礎的な要素を包含する。

実際に適用した際の問題点等について、今後、整理していきたい。

参考文献

- 1) 日本技術者教育認定機構, “JABEE におけるエンジニアリング・デザイン教育への対応基本方針” (2010.4.28).
- 2) 工場排水試験方法, JIS K0102, p.42 (1998)
- 3) 財団法人日本化学会, 化学便覧改訂 5 版基礎編, p.36 (2003).
- 4) <http://www.hst.titech.ac.jp/~meh/2001/Silver/silver.htm>
- 5) 成田圭一, AgCl を含む合金の溶解鑄造方法, 特開平 8-134560.
- 6) 豊前太平, 銀廃液からの銀微粒子の製造, <http://www.hst.titech.ac.jp/~meh/2004/AgParticle04.pdf>
- 7) 中原勝儼, 無機化合物・錯体辞典, p.414, p.465 (1997).