

スポットライト

第8回「高校生・高専学生ポスター発表」
～日本金属学会会長賞～

アルミ缶を用いた人工ルビーの合成

福島県立福島高等学校

大内葵衣 遠藤滉祐

1. 動機および目的

ごみとなるものをリサイクルすることは重要である。ルビーが酸化アルミニウムと微量の酸化クロムからなる鉱物であることから、身の回りに多く存在するアルミ缶⁽¹⁾⁽²⁾を原料として人工的にルビーを合成できるのではないかと考え、研究を行うことにした。また、ルビーの産出量はアルミニウムの原料のボーキサイトなどと比べても極めて少なく、モース硬度が高く研磨剤や時計の軸受けなど工業面にも需要があるため、ルビーとしてのアルミ缶の再利用に注目した。本研究ではアルミ缶から酸化アルミニウムを生成し、そこから人工的に、工業的な利用や装飾としての利用が可能なルビーを合成する方法を確立することを目的としている。

2. 方 法

これまでの研究⁽³⁾では「アルミ缶から Al 以外の金属などの不純物を多く取り除けば、ルビーが合成されやすくなる」という仮説のもと、フラックス法とベルスーイ法で実験を行った。フラックス法⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾とは、融点が比較的低い物質(フラックス)を目的物と混合して加熱することで融点より低い温度で目的物を溶かし、結晶を合成する方法である。本研究ならびに先行研究⁽³⁾では、融点が約1000℃で Al₂O₃ の融点(2072℃)より1000℃程低い氷晶石(Na₃AlF₆)をフラックスとして使用した。またベルスーイ法とは、アーク放電の熱によって Al₂O₃ の融点まで加熱して溶かし、結晶を合成する方法である。ここでいう不純物とは、アルミ缶胴部分に使用されるアルミニウムマンガン合金(アルミニウム合金3000系)⁽²⁾に含まれる、Al 以外の元素である。これまでの研究において、フラックス法では使用したアルミナるつぽがフラックスに溶かされてルビーと見られる結晶がるつぽに分離困難な状態で付着してしまい、除去した不純物の量による生成物の比較ができなかった。一方、電子レンジ内でアルミホイルに Al₂O₃ と Cr₂O₃ の混合物を包んで加熱することによって発生するアーク放電の熱で結晶を合成するベルスーイ法では、除去したと思われる不純物の量が少ない時にはルビーが合成され、多い時では合成されないなど仮説の通りではない部分もあったが、アルミ缶原料の Al₂O₃ からルビーが合成されることは確認できた。そこで、本研究では、フラックス法を用いてアルミ缶原料の Al₂O₃ からルビーを合成するため次の2

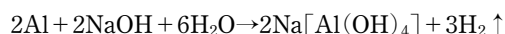
つの実験を行った。

(1) 白金るつぽを用いたフラックス法でのルビーの合成

準備物は、純粋な Al₂O₃、Cr₂O₃、Na₃AlF₆、白金るつぽ、アルミナるつぽ、電気炉(ヤマト科学 FO200 型)である。酸化アルミニウムを主成分とするルビーやサファイヤなどの鉱物をコランダムと呼ぶが、微量の Cr₂O₃ が混合されることによって赤く発色し、それをルビーとしている。純粋な Al₂O₃ と Cr₂O₃、質量比100:1で混合したものと、Na₃AlF₆ を質量比1:4で混合し、混合粉末15gほどを白金るつぽに入れた。続いてアルミナるつぽの中に保温用の Al₂O₃ を数グラム入れ、その Al₂O₃ に周りを囲まれるように白金るつぽを図1に示したように置いた。アルミナるつぽごと電気炉の中に設置して設定温度1150℃で8時間加熱し、終了後はそのまま炉内で穏やかに冷却した。また、Cr₂O₃ と混合する Al₂O₃ をアルミ缶原料のもの(アルミ缶を NaOH 水溶液に溶かして吸引濾過の後自然濾過し、残渣を2.0 mol/L の塩酸に溶かして K₄[Fe(CN)₆] を加えて Fe₄[Fe(CN)₆]₃ の濃青色沈殿が検出されなくなるまで濾過を繰り返すことによって鉄を除去した、先行研究⁽³⁾と同じ製法)に変えて、同様に実験を行った。

(2) 水酸化ナトリウムの定量化

アルミ缶原料の Al₂O₃ を生成する際にアルミ缶や薬品を過不足なく使用するために、最初にアルミ缶を溶かす薬品である NaOH とアルミ缶の量の関係を調べた。アルミ缶を過剰の NaOH 水溶液に溶かすとすれば、



の反応が起こり、Al 1 mol に対して NaOH 1 mol が反応すると考えられるが、不純物への反応や実際にこの反応だけが起こるか確認するために、実験を行った。準備物は、アルミ缶、NaOH、純水である。初めに、アルミ缶をバーナーであぶり、紙やすりで塗装をはがして細かく刻み、NaOH 水溶液に溶かした。この際、塗装をはがしたアルミ缶2.7g(アルミニウム0.1 molと同じ質量)に対して、100gの純水に NaOH をそれぞれ2.0g(0.05 mol)、4.0g(0.1 mol)、8.0g(0.2 mol)、12g(0.3 mol)、16g(0.4 mol)ずつ溶かした溶液を作り、アルミ缶をそれぞれに入れて、ガラス棒でかき混ぜても気体の発生が見られなくなるまで一晩以上置いた。



図1 フラックス法に利用した蓋つき白金るつぽと酸化アルミニウムを入れたアルミナるつぽの様子。(オンラインカラー)

3. 結果と考察

(1) 白金るつぼを用いたフラックス法でのルビーの合成

図2には、左から順に、純粋な Al_2O_3 と白金るつぼを用いたフラックス法での生成物(a), aのブラックライトによる蛍光反応(b), アルミ缶原料の Al_2O_3 を用いたフラックス法での生成物(c), cのブラックライトによる蛍光反応(d)を示す。

図2(a), それにブラックライトを当てた様子の(b)に示すように純粋な Al_2O_3 , 白金るつぼ, 電気炉を用いた時には, 2 mm程度と微小であるが色, 蛍光反応ともにルビーとみられる結晶が確認された。先行研究⁽³⁾で問題となっていたるつぼへの付着は解消された。一方で, 図2(c)に示すようにアルミ缶原料の Al_2O_3 を用いた方では, フラックスがクリーム状になったものがそのまま固まったような状態で, ルビーと見られる結晶は確認されなかった。(c)にブラックライトを当てた様子である図2(d)で光を反射している部分や口部にみられるように, るつぼの内部や縁に蛍光反応を見せるきらきらした薄いラメ状のものが付着していたが, 白金るつぼ外部の Al_2O_3 由来のものか内部の Al_2O_3 由来のものかなどはわからなかった。

(2) 水酸化ナトリウムの定量化

NaOH を2.0 g溶かした溶液では, ほとんどのアルミ缶が刻まれた状態の原型を留めて沈んでいた。 NaOH を4.0 g溶かした溶液では, 2.0 g溶かした溶液よりは溶けていたが, まだ溶けていないアルミ缶も多く残っていた。 NaOH を8.0 g溶かした溶液では, 原型が留まったアルミ缶は見られず, 残った塗装や不純物とみられる黒色の泥状物質が沈殿しており, その上に粉末のような状態の白色の物質が沈殿していた。その様子を図3に示す。 NaOH を12 g, 16 g溶かした溶液では, 8.0 g溶かした溶液に見られたものと同じような黒色の泥状物質のみが沈殿していた。

この白色の物質は NaOH に溶けなかった $\text{Al}(\text{OH})_3$ であると考えられる。そのため, アルミ缶2.7 g(Al 0.1 mol と考える)に対して必要な NaOH は8.0 gから12 g(0.2 mol から0.3 mol)であると思われる。

予想ではアルミ缶と NaOH の反応には(アルミ缶を Al と見なした場合の)mol比で1:1必要だと考えられていたが, 結果は1:2から1:3であり, 予想に反していた。原因としては, 同物質量の, $2\text{Al} + 2\text{NaOH} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3\text{H}_2 \uparrow$ の反応をする Al と比べて $\text{Zn} + 2\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{H}_2 \uparrow$ という反応のため水溶液に溶かすのに多くの NaOH を必要とする Zn などの不純物が含ま

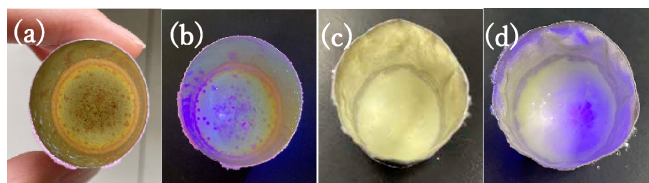


図2 フラックス法での生成物と蛍光反応の様子。(オンラインカラー)



図3 アルミ缶を溶かした水酸化ナトリウム水溶液の黒色沈殿と白色沈殿。(オンラインカラー)

れていたことが考えられる。したがって, 溶液から生成する Al_2O_3 の純度を高めるためには, NaOH 水溶液に可溶の不純物の除去を行う必要があると考えられる。

また, この後それぞれの溶液を濾過し, 6.0 mol/Lの HNO_3 , 6.0 mol/Lの NH_3 水を加えて Al_2O_3 生成時の操作を行ったところ, 今回の実験では正確な薬品の使用量は計測できなかったが, NaOH の量が多い溶液ほど多くの HNO_3 や NH_3 水を要することが分かった。

4. 結論と課題

今回使用したアルミ缶原料の Al_2O_3 では, ルビーを合成することはできなかった。 Al_2O_3 には α -アルミナや γ -アルミナといった結晶の型があるが, アルミ缶から Al_2O_3 を生成する際に, 天然のルビーを構成している Al_2O_3 と同じ α -アルミナにならなかったこと, 不純物が含まれていたことなどが原因として考えられるので, 今後の実験で Al_2O_3 の製法について詳しく調べていきたい。

フラックス法での最適なフラックス, 加熱方法や取り出し方を調べる。また, 白金線を用いたり種結晶の成長を行ったりして大きな結晶の合成を試みる。

今回の実験では, 単体の Al 0.1 molに相当する質量のアルミ缶を溶かすのに0.2~0.3 molの NaOH を溶かした水溶液が必要になることが分かった。

定量実験では計測しようとしていた HNO_3 や NH_3 水の量がわからなかったので, やり方を工夫する。

文 献

- (1) <https://yamaichi-metal.com/alumican>
- (2) <https://www.toishi.info/sozai/al/a3004.html>
- (3) 溝井敬大:「アルミ缶を原料とした人工宝石の合成」
http://www.gracon.jp/gc/gracon2020/wp-content/uploads/sites/10/2021/10/2021gracon_PP41.pdf
- (4) 大石修治, 近藤人資, 小林 壮, 渡辺章司, 若林信一, 住吉義博: 日本化学会誌, **2**(1997), 107-111.
- (5) 渡辺興一, 住吉義博: 宝石学会誌, **3**(1976), 147-156.
- (6) 吉川里奈, 伊藤 梓:「ルビーとブルーサファイアの合成」, 平成27年度岐阜県立恵那高等学校 課題研究論文, (2015).
- (7) 浜崎保則, 吉原直彦:「アルミ缶から宝石をつくる」, 東京工業大学附属科学技術高等学校 課題研究要旨集, (2001), 102-103.

(2023年3月10日受理) [doi:10.2320/materia.62.547]
(連絡先: 〒960-8002 福島市森合町5-72)