

電氣分銅電解液清淨劑 としての活性炭素

所員 工學博士 渡邊俊雄

工學士 小川健一

(第二回化學研究所講演會研究報告要旨)

(I) 緒言

炭素が種々の物質を吸収吸着することは古くより能く知られて居る事實にして、現今炭素が各種化學工業方面に實際的に使用されて居るものうち、上記の性質が巧妙に利用されてゐる場合が相當多いのである。

例へば炭素の應用は砂糖等の脱色ベンゼン等の回收、油脂の精製又は有害瓦斯等の吸収劑として用ひられる如く、廣い範圍に涉つてゐるけれども、冶金方面には炭素の此の吸収、吸着性の利用されて居る場合は餘り多く見出し得ない。

然し青化液中の金銀回收に亞鉛の代りに木炭を以て試みられたる如き明かに其の吸着性を利用したるものにして、木炭の代りに或る特殊な活性炭素を以て行つた研究は「マツキー」及「ホートン」兩氏によつて發表されてゐる。其の結果によれば兩氏の使用したる活性炭素が亞鉛の代用として充分使用出来ることを確めてゐる。

京都帝國大學冶金實驗室にて電氣分銅に於ける電解液より砒素を除くため種々の方法が渡邊研究室小島工學士によつて研究せられ、其内除却劑の一として最後に炭素に關する實驗に着手して居つたが小島工學士は其途中他に轉職されることになつた。

之を受けつぎ著者等は炭素特に活性炭素の吸収、吸着性を利用することにより電氣分銅電解溶液中に存在して有害なる不純物除却の可能なるか否かを確めんことを目的として本實驗をなしたのである。

(II) 實驗の詳細

先づ溶液中の砒素〔AS^{'''}〕が骨炭、血炭等により吸着される状況をしらべ其の除却率が硫酸及硫酸銅の存在のためにうける影響をしらべた。而して尙骨炭につき二三附活處理を行つた。

其の方法は一般の吸着實驗の場合の如く、一定量の炭素を溶液中に投入攪拌し其投入前後に於ける溶液の濃度變化を求めて其の吸着量を決定したのである。

用ひたる炭素は

- (a) 骨炭……………merk 製品
- (b) 血炭…………… " "
- (c) 木炭……………市販松炭
- (d) レトルト、カーボン

である。

尙便宜のため次の五つの符號を使用する。

- 1. 吸着除却處理前の溶液中の濃度。 K gr/100c.c.
- 2. " " 後の溶液中の濃度。 C "
- 3. 吸着除却されたる量。 X gr-from100c.c.
- 4. 除却百分率。 A %
- 5. 其の場合使用したる炭素の量。 M gr/100c.c.

(1) 時間の影響。

吸着の速度即ち AS_2O_3 を含有する溶液中に炭素を投入攪拌するに、或時間以上は幾程攪拌時間を長くしても除却率の増加しない時間の最短を見出さんとした。即ち第一表第一圖に示した如く事實上恰ぎ十分以内に或る一定値の吸着を示すこを見出した。依て下の實驗に於ては攪拌時間を全部三十分とし尙温度は $9^{\circ}C \sim 13^{\circ}C$ の間にて行つた。

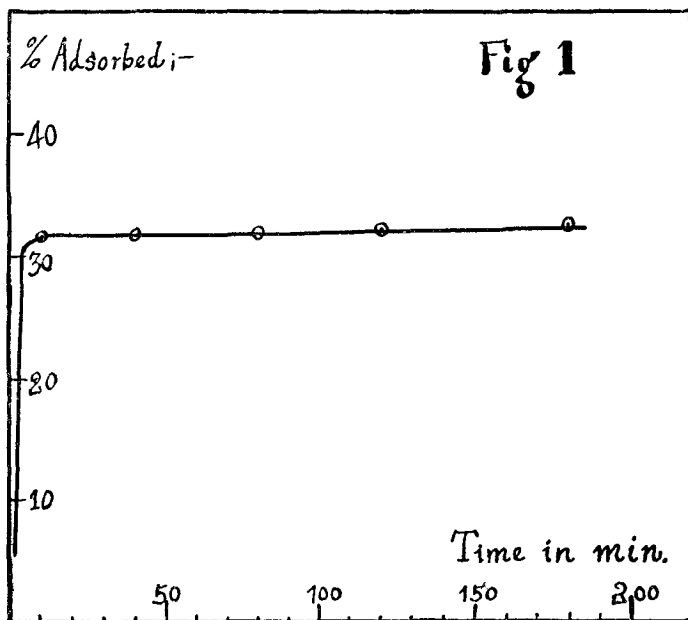
第 一 表

(1) $K = 1.445 \text{ gr/100c.c. } AS_2O_3$ (2) 吸着劑: 骨炭 $m = 2,000 \text{ gr/100c.c.}$

(3) 温度 $10^{\circ}C$

番 號	攪拌時間	C $\frac{\text{gr/100c.c.}}{AS_2O_3}$	X $\frac{\text{gr/100c.c.}}{AS_2O_3}$	A %
1	10 分	0,988	0.457	31.61
2	40	0.988	0.457	31.61
3	80	0.985	0.460	31.90
4	120	0.976	0.469	32.40
5	180	0.973	0.472	32.60

第 一 圖



(2) 水溶液中の砒素除却率と濃度の関係

種々の濃度の As_2O_3 の溶液一定量中に骨炭一定量を投入攪拌する際得る除却率は、濃度と共に次表及び第二圖の如く變化した。

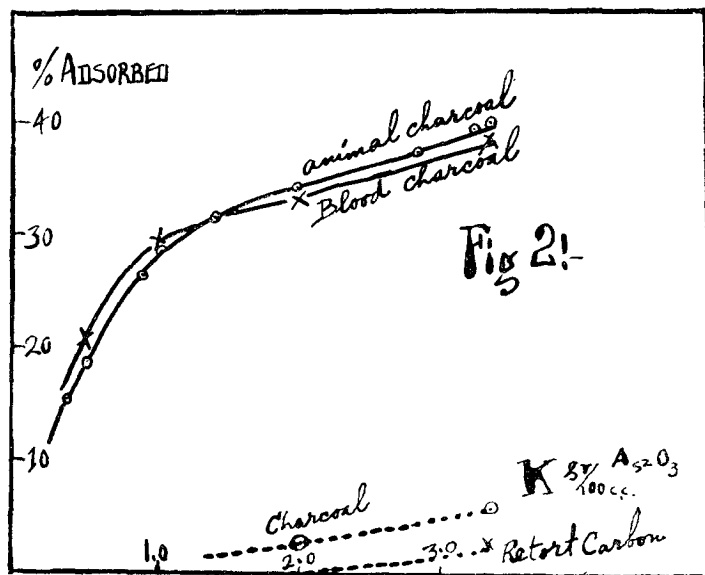
此の場合の $\log x$ と $\log C$ の函數は第三圖に示すごまゝ明かに直線となることを認める。

第 二 表

(1) 骨炭 $m = 2.000 \text{ gr} / 100 \text{ c.c.}$ (2) 攪拌時 30分 温度 10°C
 (3) 濃度を變數とする (符號は前頁次参照)

番 號	K gr/100c.c.	C gr/100c.c.	X gr/100c.c.	A %
1	0.313	0.264	0.049	15.7
2	0.527	0.428	0.099	18.8
3	0.899	0.662	0.237	26.35
4	1.047	0.747	0.300	28.62
5	1.445	0.988	0.457	31.61
6	1.747	1.160	0.587	33.60
7	1.993	1.299	0.694	34.32
8	2.851	1.778	1.073	37.68
9	3.245	1.959	1.286	39.68
10	3.328	1.988	1.340	40.25

第 二 圖



骨炭の除却率を血炭木炭及び「レトルト、カーボン」による其れを比較するに第二圖及び第三表の比較表に示す如く骨炭、血炭は非常に有力なる除却剤たりうるに反し、木炭は其の力微弱「レトルト、カーボン」に至つては唯除却力の存在するのを認めうるのみに過ぎぬ。

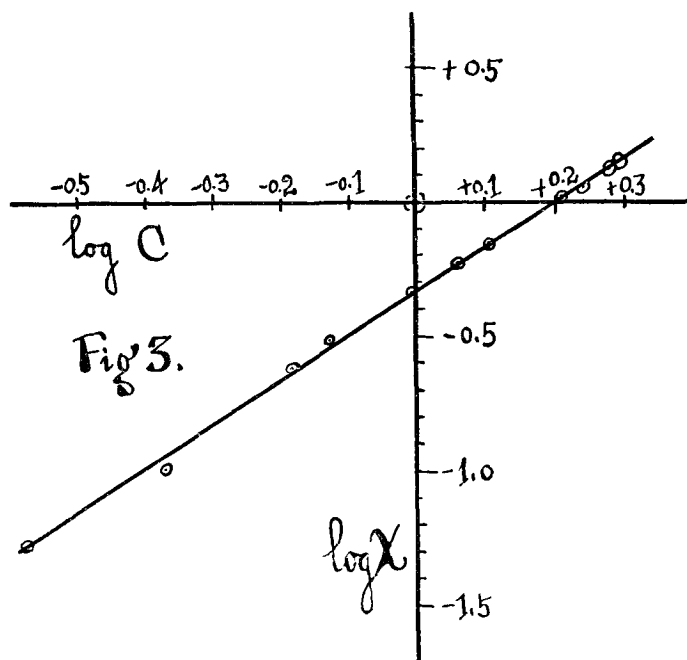
第 三 表

(1) 各炭素 $m=2.000 \text{ gr}/100 \text{ c.}$ (2) 攪拌30分 10°c.

番號	炭 素 ノ 種 類	K gr/100	C gr/100	X gr/100	A %
1	骨 炭	1.993	1.299	0.694	34.32
2	血 炭	1.993	1.336	0.657	32.99
3	木 炭	1.993	1.942	0.051	2.58
4	レトルト、カーボン	3.328	3.239	0.083	2.68

(3) 除却剤の量と除却率の關係。

第 三 圖



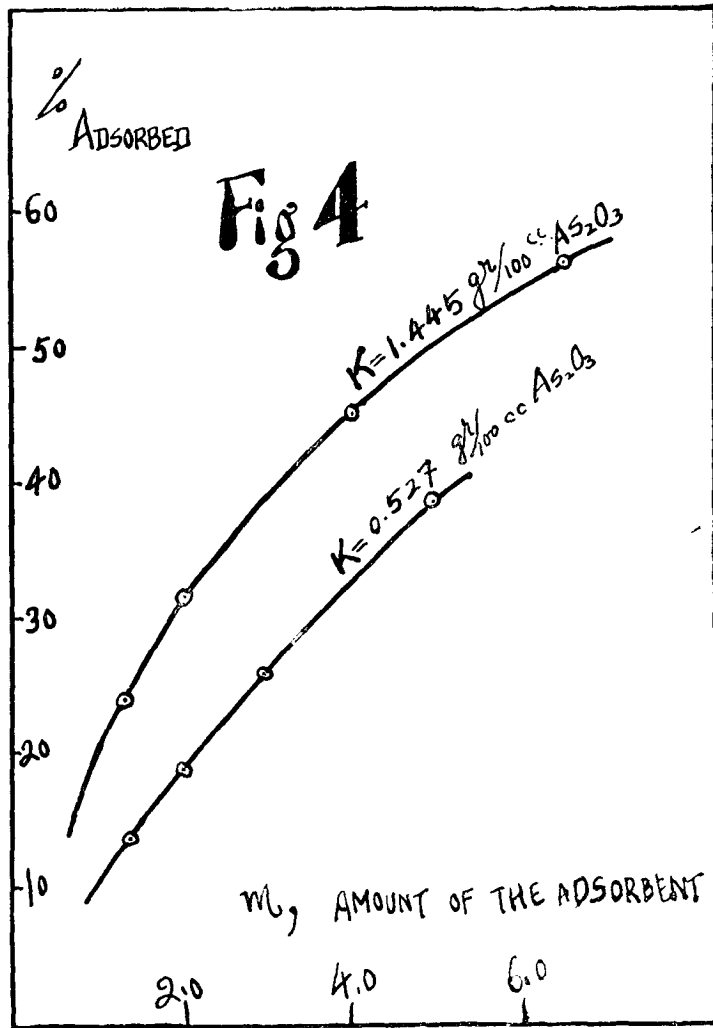
砒素の濃度を一定にしたる溶液より種々の量の除却剤即ち骨炭を以て砒素を除却するときは、用ふる炭素量と共に除却率は或函数的関係のもとに増加してゆくことを認める。即ち第四表第五表及び第四圖に示した如くなる。

第 四 表

- (1) 濃度 $K=1.445\text{gr}/100\text{c.c. AS}_2\text{O}_3$
- (2) 攪拌時間三十分温度 10°C

番 號	M gr/100	C gr/100	X gr/100	A %
1	1.318	1.094	0.351	24.28
2	2.000	0.988	0.457	31.61
3	4.183	0.791	0.654	45.20
4	6.547	0.633	0.812	56.20

第 四 圖



第 五 表

(1) 濃度 $K=0.527 \text{ gr/100 } \text{As}_2\text{O}_3$ (2) 同

番 號	M gr/100	C gr/100	X gr/100	A %
1	1.3916	0.456	0.071	13.46
2	2.0000	0.428	0.099	18.80
3	4.9248	0.324	0.204	38.70
4	3.0198	0.388	0.139	26.45

(4) 硫酸の影響

骨炭による砒素除却が硫酸により如何なる影響をうけるかを見るため、砒素含有量一定の溶液に硫酸含有量を連続的に變ぜしめ、其の除却率の變化を求めて見る。次の第六表第七表第五圖の如き結果を得た。硫酸の存在するために除却率は急激に減少するこゝを認めるが、或量以上の硫酸が存在するに除却率は再び増加する傾向がある。

第 六 表

(1) 濃度 $K=1.747 \text{ gr}/100 \text{ AS}_2\text{O}_3$ (2) 除却劑 骨炭 2.000 $\text{gr}/100\text{c.c.}$

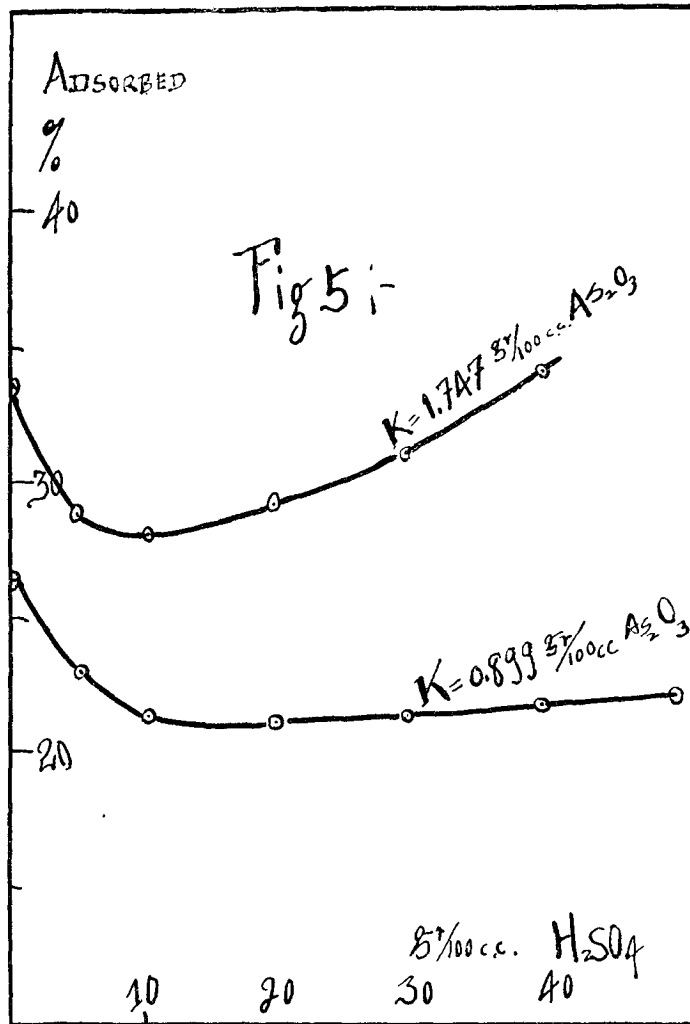
番 號	$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ gr}/100$	$C \text{ gr}/100 \text{ AS}_2\text{O}_3$	$X \text{ gr}/100 \text{ AS}_2\text{O}_3$	A %
1	0	1.160	0.587	33.6
2	4.81	1.242	0.505	28.9
3	9.61	1.259	0.488	28.0
4	19.20	1.238	0.509	29.15
5	28.80	1.207	0.540	30.9
6	38.40	1.151	0.596	34.13

第 七 表

(1) 濃度 $K=0.899 \text{ gr}/100 \text{ AS}_2\text{O}_3$ (2) 同 上

番 號	$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ gr}/100$	$C \text{ gr}/100 \text{ AS}_2\text{O}_3$	$X \text{ gr}/100 \text{ AS}_2\text{O}_3$	A %
1	0	0.662	0.237	26.35
2	4.81	0.693	0.206	22.93
3	9.61	0.706	0.193	21.30
4	19.20	0.708	0.191	21.14
5	28.80	0.705	0.194	21.35
6	38.40	0.703	0.196	21.80
7	48.05	0.700	0.199	22.15

第 五 圖



(5) 硫酸の骨炭による吸着、及び硫酸を以て酸性にしたる場合の硫酸銅の骨炭による吸着。

硫酸自身が骨炭により如何に吸着されるかを調べて見たが第八表第六圖の如き事實を認めた。即ち硫酸の濃度大なる場合は、割合少しか吸着されぬ。又硫酸銅自身も硫酸の存在する場合には骨炭により殆ど吸着されぬことを知つた(第九表第六圖)。依

てこの事實は骨炭等を用ひて本題の操作をなすに當り硫酸の損失僅少、硫酸銅の損失最少なる條件に適合するこゝを示してゐるものである。

第 八 表

(1) 骨炭 2.000 gr/100c.c.

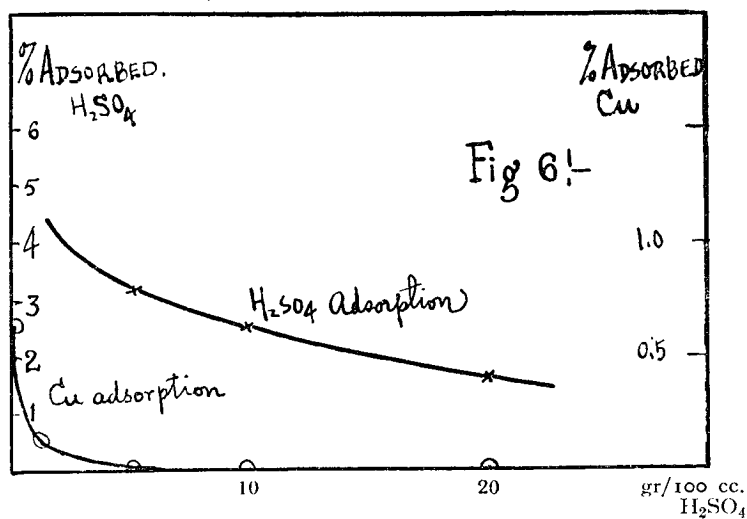
番 號	H ₂ SO ₄ gr/100	處理後 gr/100 H ₂ SO ₄	吸着量 X, H ₂ SO ₄	A % H ₂ SO ₄
1	5.08	4.91	0.26	3.17
2	10.21	9.95	0.26	2.51
3	20.72	20.38	0.34	1.62

第 九 表

(1) 骨炭 2.000 gr/100c.c.

番 號	H ₂ SO ₄ gr/100	處 理 前 Cu gr/100	處 理 後 Cu gr/100	A % Cu
1	—	3.884	3.860	0.63
2	1.018	"	3.879	0.13
3	5.075	"	3.884	—
4	10.21	"	3.886	—
5	20.78	"	3.884	—
6	31.00	"	—	—

第 六 圖



(6) 硫酸銅の砒素除却に及す影響。(A)

砒素の濃度一定にして硫酸銅濃度を順次變化して其の除却率の如何に變化するかを見たが、次の第十表の如く大體硫酸銅と共に除却率が少しく増加する。

(7) 硫酸及硫酸銅が共に存在する場合。

砒素の濃度及硫酸の濃度を一定にして硫酸銅の濃度を順次變化し砒素除却率を求めた所、硫酸の存在する場合にも硫酸銅の増加は(6)の場合と同様に漸次砒素除却率を増加することを認めた。

第十表

(1) AS_2O_3 濃度 $K=1.595$ gr/100 (2) 骨炭 $m=2.000$ gr/100

番 號	處 理 前 Cu gr/100	處 理 後 Cu gr/100	C gr/100 AS_2O_3	X gr/100 AS_2O_3	A % AS_2O_3
1	0	0	1.079	0.516	32.40
2	0.669	0.670	1.045	0.550	34.45
3	1.457	1.461	1.001	0.594	37.30
4	2.875	2.870	1.011	0.584	36.60

第十一表

(1) AS_2O_3 濃度 $K=0.996$ gr/100 ; H_2SO_4 9.187 gr/100

番 號	處 理 前 Cu gr/100	處 理 後 Cu gr/100	AS_2O_3 C gr/100	AS_2O_3 X gr/100	AS_2O_3 A %
1	0.335	0.333	0.781	0.215	21.5
2	1.342	1.349	0.762	0.234	23.5
3	2.012	2.020	0.752	0.244	24.4
4	4.370	4.368	0.752	0.244	24.4

第十二表

(1) H_2SO_4 濃度 18.37 gr/100 ; AS_2O_3 濃度 0.778 gr/100

番 號	處 理 前 Cu gr/100	處 理 後 Cu gr/100	AS_2O_3 C gr/100	AS_2O_3 X gr/100	AS_2O_3 A %
1	0	0	0.652	0.126	16.2
2	0.671	0.672	0.614	0.164	21.0
3	3.353	3.350	0.584	0.195	25.0

電氣分銅電解液清淨劑としての活性炭素

(8) 硫酸及び硫酸銅が共に存在する場合。(B)

特に附活處理を施したる骨炭による砒素除却。

骨炭に或る附活處理を施したる活性炭素を以て硫酸及び硫酸銅の相當量存在する場合の砒素除却をなす。

此の場合の附活處理は下の如し。

炭素骨炭

1. 炭酸曹達：骨炭 :: 1:2
2. 850°C にて-時間半加熱。
3. 水にて洗淨。

此の場合の砒素除却率は第十三表及び第七圖の如く前の附活處理を施さざる場合より數等有力なることを認めた。

第 十 三 表、

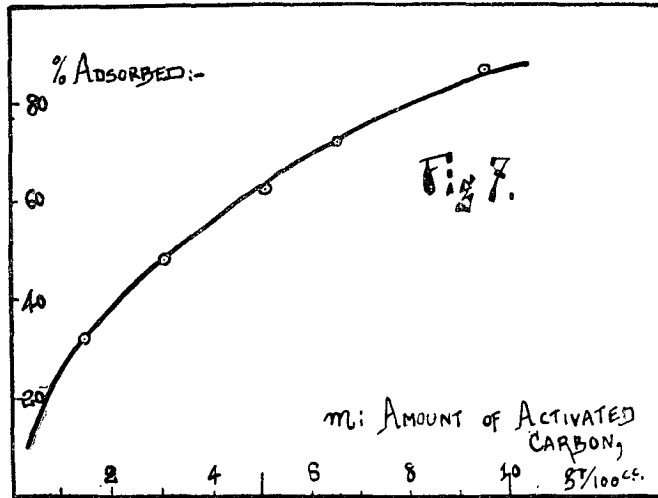
- (1) H_2SO_4 19.11 gr/100
- (2) $CuSO_4$ 14.17 gr/100 (3,599 gr/100c.c. asCu)
- (3) As_2O_3 1.236 gr/100

番 號	M gr/100c.c.	處 理 後 Cu gr/100c.c.	C gr/100 As ₂ O ₃	X gr/100 As ₂ O ₃	A % As ₂ O ₃
1	1.457	3.599	0.837	0.399	32.25
2	3.043	3.598	0.640	0.596	48.20
3	5.093	3.598	0.459	0.777	62.90
4	6.449	3.599	0.342	0.894	72.30
5	9.475	3.530	0.066	1.170	86.60

(9) 附 活 處 理

骨炭血炭等に藥品添加加熱の方法により其れ等の活性度を高むる所謂附活處理を行つた。其の結果は次表に示した如く骨炭、血炭等は30%前後の砒素を除却したるものが附活處理を行ふことにより、同一條件のもので50.6前後迄砒素を除却しうる様になつたことを認めた。木炭等では2.5%前後の砒素除却率を有せしものが7.6%前後に迄に増加した。

第七圖



此の方法で炭素活性度を増加又は附與するには、其の添加藥品の種類により、加熱温度の高きを良しとするものゝ低きを可とするものゝ二種類あることを認めた。第八圖は其の加熱温度を横軸に除却率を縦軸にさして得たる曲線にして、之れに依れば炭酸曹達の如きものにて附活處理を行ふには 850°C 前後が最も能率よきに反し、鹽化カルシウムの如きものにてなす場合には遙に低温の 500°C 近傍にて加熱する方が大なる活性度を有する炭素が得らるゝことがわかる。

此の曲線の示す事實は又よく活性炭素の理論によつて説明する事が出来る。

第十四表 附活處理。骨炭

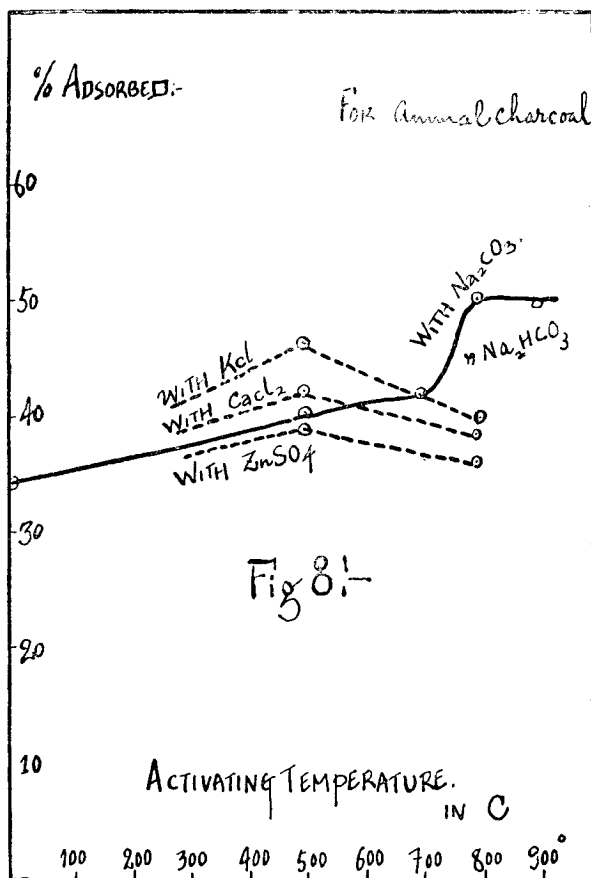
(1) 骨炭 $m = 2.000 \text{ gr}/100\text{c.c.}$

附 活 處 理	砒素濃度	除 却 率	
		處 理 前	處 理 後
炭酸曹達:骨炭 1:2, 800°C, 1½hr	1.965gr/100AS ₂ O ₃	34.32%	50.15%
重炭酸曹達:骨炭 1:2, 800°C, 1½hr	"	"	50.17%
苛性曹達及ピ鹽酸ニテ處理	2.031	"	38.71%
鹽化加里骨炭 1:2, 500°C, 1½hr	2.014	"	46.05%
鹽化カルシウム " " "	"	"	42.0%

第十五表

種類	附活處理	砒素濃度	除却率	
			處理前	處理後
骨炭	炭酸曹達：炭素 1:2, 700°C, 1½hr.	1.980gr/100AS ₂ O ₃	34.32%	41.90%
血炭	同上	"	32.99	38.80
木炭	"	"	2.58	5.82
レトルト・カーボン	"	"	0	0

第八圖

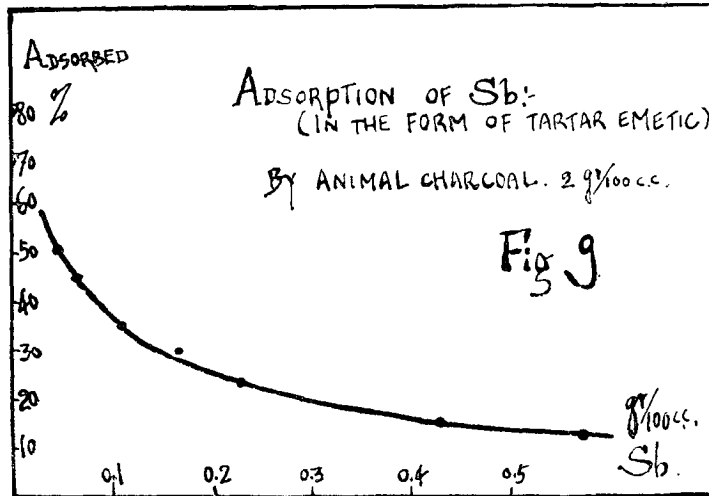


(10) アンチモン、蒼鉛等に就て。

$SbCl_3$, $BiCl_3$, As_2O_5 , 及び酒石酸の形の Sb につき骨炭による吸着をしらべたけれども、系統的な結果は未だ此處に報告し得ないことを遺憾とする。

然し此の四箇の場合に於ては、何れもよく骨炭により吸着される事實を認めた。(第九圖参照)

第 九 圖



(III) 結 論

此れ等の實驗を總合するに

- (a) 砒素が骨炭、血炭等により能く吸着されること。
- (b) 硫酸の存在により大體除却率は減少する傾向あれども砒素濃度大なるときは又増加する事。
- (c) 硫酸銅は硫酸の存在の有無に関はらず大體砒素除却率を増す傾向あること。
- (d) 硫酸銅は硫酸を以て酸性にしたる場合には骨炭等により吸着されざる事。
- (e) 硫酸は骨炭等により吸着さるゝ量僅少なるの事實。
- (f) 尙加之にSb等が能く骨炭等により吸着さるゝこと。

而して炭素に吸着されたる砒素等は容易に分離し再度使用し得るが故に、活性炭素

は電氣分銅電解溶液の良好なる清淨劑として使用し得るものである。

而して附活處理の内、藥品添加、熱の方法に於ては、其の用ふる藥品の種類及び適當なる加熱温度を撰擇するならば非常に有力なる活性炭素を求めうることを確め得た。

尙終りに臨み本實驗は渡邊教授の御懇篤なる御指導のみに遂行されたるものにして此處に記して深く感謝の意を表す。 (終)

参 考 書。

- (1) Bureau of mines, Technical Papier 378
- (2) R. H. Mckee & Horton chem. met. Eng. 32 (1925.) 13, 56, 164
- (3) Findlay, Michaelis 等の理論化學實驗書。
- (4) Treadwell, 船木氏等の化學分析書。
- (5) 其他。

正 誤 表

頁	行	誤	正
序	3	専門	専門
1	5	御臨臨	御來臨
2	4	功義主義	功利主義
8	3	iron	iron
9	15	d'elhujor	d'Elhujor
”	17	molebdenum	molybdenum
”	24	csrium	cerium
”	24	Bezelius	Berzelius
”	25	Wollastor	Wollaston
”	26	Wollastor	Wollaston
”	27	Wollastor	Davy
”	32	Cemtor's	Curtois
10	6	terbinm	terbium
”	7	terbinm	erbium
”	8	Uaus	Claus
”	11	Crovkes	Crookes
”	13	Boisboudron	Boisbaudron
”	14	Marignae	Marignac
”	19	praseodimdum	praseodimium
”	21	Marignae	Marignac
”	22	Boisbandron	Boisbaudron
”	23	Boisbandron	Boisbaudron
”	26	Reeqleigh	Rayleigh
”	28	Demarcay	Demarçay
11	7	錫に次いで	砒素に次いで
31	8	土壤等の内に	土壤等の内に
”	18	組織中に	組織中に
”	23	Hが多いために	Hが多いために
33	18	蒸氣瀧罐	蒸汽罐
36	13	蒸氣罐	蒸汽罐
37	13	蒸汽罐	蒸汽罐
41	末行	η は重力圏内の	η_2 は重力圏内の
63	圖	第一圖	第一圖
65	本文	餘く右に移して	餘り右に移しては
66	17	につて依つて	に依つて
67	13	註(1)	(2)
68	1	coco butter	cacao
69			欄外に *互に異性體 を加ふ
70	第二圖	ビクヂン	ビリヂン
71	大豆油	Linoleo-dilimolenin	Linoleo-dilinolenin
”	蛹油	Triolenin	Triolein
72	鱈肝油	Clupanodono-aracnidono-	Clupanodono-arachidono-
”	鱈油	dromibe	bromide
”	鯨油	Linoleo-dizomarin	Linoleo-dizoomarin
”	”	Trycetolein	Tricetolein
75	14	此	比
93	2	藥品添加加、熱	藥品添加、加熱
99	表題	昇華に依つて	昇華に因つて
101	7	攷細	仔細
”	22	計算によれるつて與へら環の	計算によつて與へられる環の
105	20	光學誘導體	臭素誘導體
107	2	反射廻折格子	反射廻折格子
108	10	ケント酸	ケトン酸