

活性炭による沃素の吸着の速度

— 接触過法の基礎研究 —

福田義民・河添邦太郎・趙 容達

溶液に吸着剤を混合、攪拌して、脱色、精製、微量成分の分離等をはかる方法——接触過法——の基礎的研究として、沃素のKI溶液に活性炭を混合し吸着せしめた場合の沃素濃度の時間的変化を測定し、吸着速度が主として液境膜内の拡散により支配されると考えて求めた関係式と比較検討した。その結果、この式がよく適合し、吸着剤の粒径、吸着剤の混合比、吸着等温線の形状、攪拌速度、温度等の諸因子の影響がよく説明されるので、その概略を報告してみたい。

液濃度と時間の関係

吸着速度：液境膜拡散が律速因子であれば、任意の時間における吸着量と液濃度をそれぞれ q [g/g], C [g/cm³], 吸着量 q の吸着剤と平衡な液濃度を C^* , 経過時間を t [sec], 吸着剤の比表面積を S [cm²/g] で表わすと

$$dq/dt = K_L S (C - C^*) \quad (1)$$

ここに K_L は総括物質移動係数 [cm/sec] である。

操作線：溶液量を V [cm³], 吸着剤の量を m [g], 液の初濃度を C_0 とすると、物質収支から

$$q = (V/m)(C_0 - C) \quad (2)$$

両式から濃度と時間の関係が得られる。

(a) 吸着等温線が原点を通る直線の場合。

$$\frac{C_0 - \bar{C}_1}{C_0} \ln \frac{C - \bar{C}_1}{C_0 - \bar{C}_1} = -K_L S \left(\frac{m}{V}\right) t \quad (3)$$

ただし \bar{C}_1 は等温線と操作線の交点の濃度である。

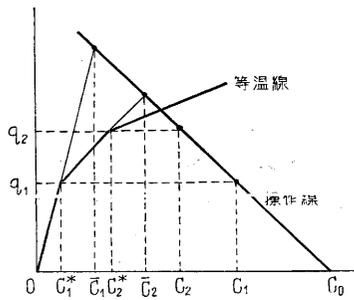
(b) 等温線が幾つかの直線部分から成り立つ場合。

$$\left. \begin{aligned} C_0 > C > C_1, \quad \frac{C_0 - \bar{C}_1}{C_0} \ln \frac{C - \bar{C}_1}{C_0 - \bar{C}_1} &= -K_L S \left(\frac{m}{V}\right) t \\ C_1 > C > C_2, \quad \frac{C_0 - \bar{C}_1}{C_0} \ln \frac{C_1 - \bar{C}_1}{C_0 - \bar{C}_1} + \frac{C_1 - \bar{C}_2}{C_1 - C_1^*} \\ &\ln \frac{C_1 - \bar{C}_2}{C - \bar{C}_2} = -K_L S \left(\frac{m}{V}\right) t \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

$C_1, C_2, \dots, \bar{C}_1, \bar{C}_2, \dots, C_1^*, C_2^*, \dots$ 等は第1図の如く定義され、吸着等温線と操作線に応じて定まる。

実験結果

溶液として沃素の $n/100$ KI 溶液 100 cc を用い、攪拌はMagnetic Stirrer によった。攪拌し始めてからの時間 t と液濃度 C との関係



第1図

第1表

No.	活性炭	m	n	K_L
M-1	A	0.3	13	$\times 10^{-2}$
M-2	A	0.3	25	0.69
M-4	A	0.45	25	0.93
M-5	A	0.1	25	0.90
M-6	A	0.15	25	1.1
M-12	B	0.3	13	1.0
M-13	B	0.3	25	0.62
M-21	B	0.3	13	0.80
M-22	C	0.3	13	0.56
			25	0.72

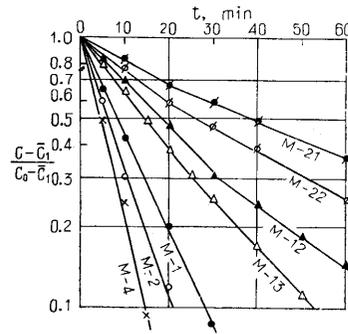
は第2, 3図のようになる。各実験の条件を第1表、使用活性炭の性状と等温線を第2表、第4図に示した。 n はmotorの回転数。

第2図の各実験においては等温線の種類は(a)

第2表

活性炭	形状	粒径, mm	真比重	S
A	顆粒	1.49(標準局径)	1.63	65
B	pellet	2.10 ϕ ×2.60	1.71	33
C	pellet	4.13 ϕ ×4.10	1.72	22

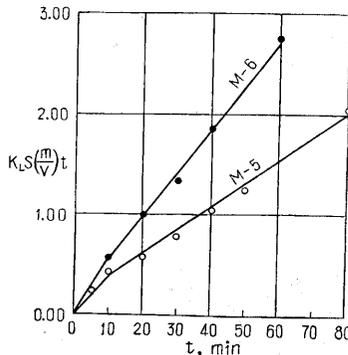
であるので(3)式について検討を行っており、第3図のM-5, 6では(b)になるので(4)式から得る



第2図

$K_L S(m/V) t$ に対し t の値をプロットしているが、ともに直線関係となり、両式がよく適合することを示している。

両図から K_L の数値を求め、第1表の最後の欄に掲げた。M-5, 6, 12, 13, 21, 22 においては折点が明瞭に観察され、ここで K_L は急激に30%程度小さくなる。内部拡散の抵抗が加わるためと考えられるが、吸着量が大体一定値に達すると起ることは興味深い。



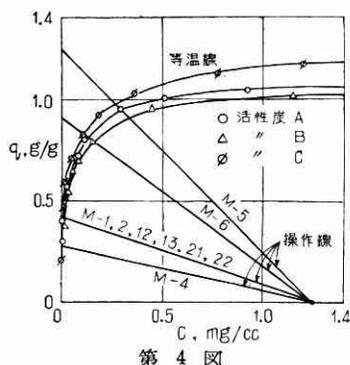
第3図

い。これらの場合は K_L として初期の数値を示した。

Hixon 等によれば、溶解における総括物質移動係数 K は、タービン型攪拌機の場合、 $(nd^2\rho/\mu) > 6.7 \times 10^4$ に対し

$$\frac{Kd}{D} = 0.16 \left(\frac{nd^2\rho}{\mu}\right)^{0.62} \left(\frac{\mu}{\rho D}\right)^{0.5} \quad (5)$$

d =容器径、 D =溶質の拡散係数、 ρ =溶媒の密度、 μ =溶媒の粘性係数、 n =攪拌機の回転数。



この関係により各種条件下の K_L を K と比較してみると若干小さいが大体等しい。また、混合比や粒径が大きくなると小さくなる傾向があるが、これは丸棒の攪拌子を用いる Magnetic stirrer の攪拌の効果というものに帰因すると想像される。

結局、接触過法の吸着では、(3)式か(4)式によって濃度変化が表わされ、温度や攪拌の影響は(5)式によって示されるものと結論される。(1955. 10. 14)

1) Hixon and Baum; Ind. Eng. Chem., 33, 478 (1941)

ハロゲン化銀の焼出しコロイド状銀粒子の電子顕微鏡観察

神山賢太郎・鈴木 登

写真感光材料であるハロゲン化銀について、その感光の性質にまだ不明の点が幾つかある。潜像の大きさ、性質、現像等皆そうである。焼出し (print out) の場合に生ずるコロイド状銀粒子については、Haynes および Shockley¹⁾, Hamm および Comer²⁾ がそれぞれ電子顕微鏡を用いて観察研究を行った。筆者はこの両者の方法の長所を採り入れた方法で実験を行ってきたが、二、三面白い結果が得られたので、ここに簡単に報告する。さらに詳細は学会に発表する予定である。

ハロゲン化銀としては AgBr を用いた。J. M. Hedges および J. W. Mitchell³⁾ の方法を採用し、2枚の硬質ガラス板の間に、熔融した AgBr を流し込み、徐冷して単結晶とした。単結晶はガラス板より剥離し、適当な大きさに切断する。さらに 380~400°C で2時間焼鈍して、十分内部歪を取除く。次に KCN 水溶液 (5%) で洗滌、水洗し、その後 Br で飽和した KBr 水溶液 (10%) で洗い、水洗し、完全に乾燥する。

光源は水銀灯を用い、一定距離 (10~20cm) で適当な時間露光し、print out させる。これにゼラチン水溶液 (1%位)、またはコロジオンの酢酸アルミ溶液 (0.1%) を薄く塗布し乾燥する。完全に乾燥すると、電子線が十分よく透過する程度の薄膜となる。AgBr はチオ硫酸ソーダ水溶液で溶かし去る。残った薄膜には焼出し銀粒子が付着しているから、これを電子顕微鏡で観察する。ゼラチンが一番付着力がよいが、それでも完全に全部焼出し銀粒子を付着しているとは言い難いので、繰返し多数の試料を作り観察した。

その観察の1例を写真1に示す。Haynes および Shockley の観察では、ただ黒い点の集団であったものが、実はそれぞれ美しい形の結晶が鎖状に連なっていることが判った。形は六角形が主で、四角形、三角形が少数観察される。大きさは最大が 2,000 Å 位で、最小 200 Å 位まで観察されるが、1,000 Å 位のものの数が一番多い。

これと平行して、焼出し初期のコロイド状銀粒子は写真潜像としての作用をまだ持っている可能性があるもので、僅小の焼出しを行った AgBr 単結晶を現像してみた。短時間 print out、ゼラチン水溶液塗布、乾燥、その後 D76 の2乃至3倍の稀釈液で10秒内外現像する。普通の写真用定着液で AgBr を溶かし、ゼラチン膜を観察する。写真2はその1例である。連鎖状の微小焼出し銀粒子より、紐状の現像銀が伸び始めており、その周辺にハローが観察される。ハローはゼラチン銀と考えられる。

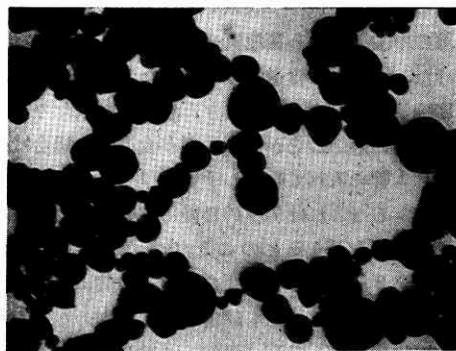


写真 1 ×40,000

水銀灯より 10cm の距離で 10 分間 print out



写真 2 コロイド状銀の現像 ×16,000

この結果は写真潜像が微小コロイド状銀粒子の集団であろうという考えを支持する。

終りに、終始ご指導、ご援助を頂く菊池真一教授、および菊池研究室の方々に厚く感謝する。(1955. 10. 14)

文 献

(1) J. R. Haynes and W. Shockley: Report of Conference on Strength of Solids 151 (1948)
 (2) F. A. Hamm and J. J. Comer; J of Appl. physics 24, 1495 (1953)
 (3) J. M. Hedges and J. W. Mitchell: phil Mag. 44, 223 (1953); Ibid 44, 357 (1953)