

電気化学的分離技術

教授 金 谷 一 秀

目 次

緒 言

第 1 章 鉄分を含む黒鉛の精選

1. キッシュ黒鉛
2. 酸による処理について
3. 電解による精選

第 2 章 汽缶内壁に固結する缶石の剝離

1. 缶石とその組成
2. 晶出の阻止と剝離
3. 乱数波電流による効果

結 言

緒 言

前報告で述べたように分離は結合と対照的概念に属するもので、結合が混合とか附着とかの範囲に限定せられると分離は精選とか除去の意義をもち、結合体から単体を得る意味となる。しかし分離方法の多くは既に常識的のものになっているから、今後の課題は新しい方法を追加してゆくことであり、特にその方法を機械的に案出する途を拓くことであると思はれる。

本文はその立場から結晶に関係したものだけに就て述べたものであるが、それは物質の内部構造に及ぶ微視的分離を取り扱うには先づその結合要素を究明した上で、その反結合の作用を及ぼすべきであるとの考え方を説明するのに都合がよいからである。

第 1 章は銑鉄の中で生成した黒鉛の問題を取り扱ったもので、その板状結晶は巨大であるから一見して表面の銹を除去すれば足りるように考えられるが、顕微鏡によればその層間のみならず、結晶の亀裂にまで鉄分が滲透していることが観察せられる。更にその生成が銑鉄の過剰炭素にあることから、その成長過程において格子間に分子或は原子の状態で結合していることも想像せられるのである。それで電気分解の方法を採り鉄をイオンとして除去したが、時間の経過と共に次第に内部構造に及び微視的な作用を受ける結果として黒鉛が細粉化せられるので、完全に鉄分を除去することを得ず、分離度は時間に対して漸近的に増加するに過ぎないことが分った。電気精錬の方法により純鉄を回収して秤量すればそれも一層明らかになるであろう。

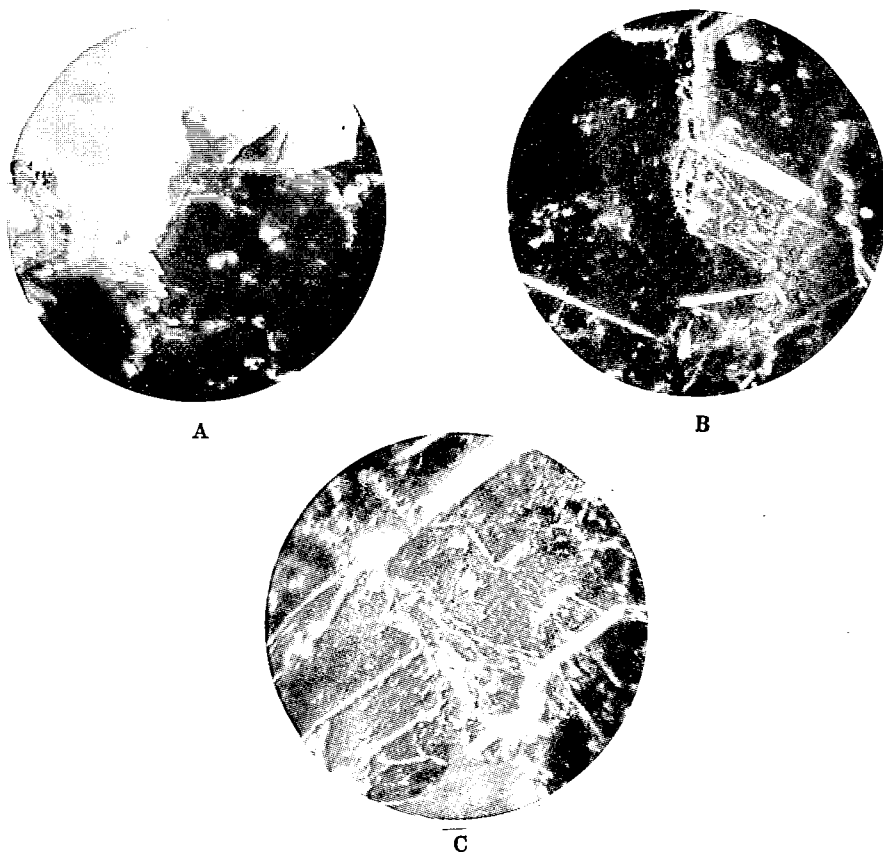
第 2 章は時間の経過と共に不純物が増加する場合の一例として汽缶の内壁に固着する scale や mud を除く方法について述べた。これは現在を起点とし、(1) 過去において凝結したものを剝離すること、(2) 現在において缶壁に附着しつつあるものを妨害すること及び (3) そのままでは未来に附着する要素があり、これを変質させることによって予防するものの 3 段階に分けて考えた。この何れも分離法に属するが直接的のものは (1) の場合である。

尚ほこの研究を通じ電源として乱数波電流を得る装置を考案して用いた。従来のように直流を継続し或は周期的に断続するのでは、イオン流が定常になり一定のポテンシャル領域を生じて安定な結合状態になり易いからである。

第1章 鉄分を含む黒鉛の精選

1. キッシュ黒鉛

黒鉛としては天然黒鉛と人造黒鉛とが一般に知られているが、このほかにキッシュ黒鉛というものがある。これは製鉄所で銑鉄を鋳造するときその表層に現はれるもので低倍率の顕微鏡でも六角板状の結晶が集積している有様が見られる。第1図に示す写真はその一例である。結晶形が顕著で且つ巨大であることがこの黒鉛の一つの特徴であって、辺の長さが200ミクロン以上のものも珍らしくはない。



第1図 キッシュ黒鉛と不純物

この晶形によってそれが本質的の黒鉛であることは証明せられるが、その性質については資料がない。その生成過程についてもまだ定説がなく、一般にはただ熔銑が徐冷されるとき共晶成分よりも過剰の炭素分が黒鉛の形で析出される、これが Kish carbon であると定義せられているに過ぎない。尤もその生成過程については人造黒鉛の製造に当りピッチコークスが黒鉛化する際の状態を電子顕微鏡で観察した最近の研究が参考になる。即ち無定形炭素として取り扱はれるものでも微視的には六角板状に配列した原子の集りであ

って、これが 1300°C 附近で性質が変わるのは集合分子の各領域が微結晶の集積したものになり、温度の上昇と共に領域が拡大して巨視的の大きさに達するものと考えられる。

実験に用いた原料は富士製鉄株式会社釜石製鉄所のもので、従来は捨てられていたものであるから挟雑物が多く、これを水洗によって除き粒度分布を調べた結果は次のようであった。

平均粒径 (mm)	重量 (%)	
0.147 以下	19.2	} 83.7%
0.147~0.295	21.3	
0.295~0.833	43.2	
0.833~1.651	10.8	
1.651 以上	6.0	

黒鉛としての平均品位は 54.17% で粒径が小さくなるほど低い。これは酸化鉄或は水酸化鉄が微粒になるためと考えられるが、処理工程としてはこの方が取扱い易い。大きな粒径のものは層間に鉄分を挟むためにその除去が困難で精選という立場からすれば可及的に粉碎するのが望ましく経済的には 20~120 mesh の間にある。

2. 酸による処理について

原料を先づ 20 mesh で篩分し磁気選別により品位を高めてから酸によって鉄分を溶解し除去した。磁選には特許第 166305 号の方法を用い、この際は下方電極を銅板としその下方に電磁石を設け鉄分を吸着して分離した。分析の結果からすると、挟雑物は純鉄、酸化鉄、水酸化第 2 鉄即ち銹が主体で、これは分離も容易であるが鉍滓中の複雑な珪酸質を除去するのは困難である。即ち前者は稀塩酸によって除去せられるが後者は弗酸による処理が必要となり煩雑であって経済的の限界外となる。

第 1 図は何れも 300 倍程度の顕微鏡写真で鉄分の混入状態を示している。A は原鉍で鱗片上の斑点は実際は茶褐色であって水酸化第 2 鉄即ち銹である。左下の小塊は鉄化合物が集合したもので中央部の白色は銀色の輝きをもち純鉄である。これらは磁力並用の選鉍機によって大部分が除去せられる。B は A の原鉍を 10% の塩酸に浸漬したもので、大きな鱗片であるかのように見えたものが実は小さな鱗片が重り合っていることを発見した記録的のもので、左下方に見えるように鱗片間に挟雑物があつてその除去方法を研究の対象にした。C は原鉍を長時間醋酸に浸漬し表面の銹を取り除いたもので不純物が複雑に混入していることを別の方向から示している。

ここで蛇足ではあるが黒鉛の晶出過程について考えて見る⁽¹⁾。それは黒鉛分子の中に他元素の原子が混入する可能性を推論するため、極端な場合は処理工程中で結晶が多孔質となり遂には巨視的な結晶形を保持し得ないのみならず崩潰して精選という意味を失う場合があり得ることの説明になるからである。

炭素族元素は何れも最外殻電子が 4 個あるから 8 個となって安定するためには、その 4 個の電子を放出して +4 価となり金属性をもつことができ、或は他から 4 個の電子を奪って -4 価となり非金属性をもつこともできるのである。即ち電気的に + になる傾向と - になる傾向が等しく相互に共有結合をつくり連鎖する性質があるので 100 個を単位とするほどの集団を領域とし更にその領域が集まるものであると考えられている。

一方において X 線で測定せられた結果によれば黒鉛は炭素原子が正六角板状に結合して

網目状の平板分子を作り、この大きな平板分子が分子間力で弱く結合しておるものでその間隔なども精密に測定せられている。また原子の結合点は4個あるのでその点がポテンシャル・エネルギーの極値点となり格子点に相当している。また高熱下にある原子は盛んに振動しているので位置について或る範囲の自由度をもち、過冷却の状態になるとその格子点を選んで落ち着き、どの原子も六角板状を維持してその方向に拡張するように結合せざるを得ないというのが定説である。

巨視的な晶出に就ては結晶核の生成とそれに引き続いて起る生長の2段階に大別して取り扱はれるので次にその一般論を紹介する⁽²⁾。

熔融体中でイオンは乱雑な熱運動をしているが、凝固点の近くでは過冷却の状態においても部分的な密度やエネルギーの動揺が大きいのでイオン集団即ち結晶の芽が出来る確率が増す。この芽が出来るために必要なエネルギーは周囲の条件によってあるイオン数のところで最大になるが、この芽が出来たり、またそれが分解してゆくという過程を経ているうちに芽の集団ができると、それはもはや分解するよりも集積してゆく可能性の方が大きくなる。この集団が結晶核に外ならないのである。キッシュ黒鉛が CO_2 に由来するという説をとるにしても、冷却中に蒸気相として臨界点の近くでは過飽和状態を取り扱うので芽とか核の考え方は変わらない。

このように微視的の核が出来ると巨視的の結晶にまで成長するが、それには原子イオンの落ち着き場所が確率的にきまっているということで説明される。即ち原子が着いたとき放出されるエネルギーが最大であるような場所を選んで安定するのである。一つの原子が附着すると結晶面上のポテンシャルの分布が変わるので次の原子は次の最大の場所を選んで落ちつくことになる。換言すればその放出エネルギーの総和がその結晶を分解するに要するエネルギーに相当するのである。

更に転位の理論によれば原子は結晶面にぶつかってから安定な位置を求めて動きまわることが平面方向の速度が厚さの方向よりもずっと大きいということである。このようにしてキッシュ黒鉛の場合でも六角板状の巨大な結晶として發育する事情が推測せられるのである。

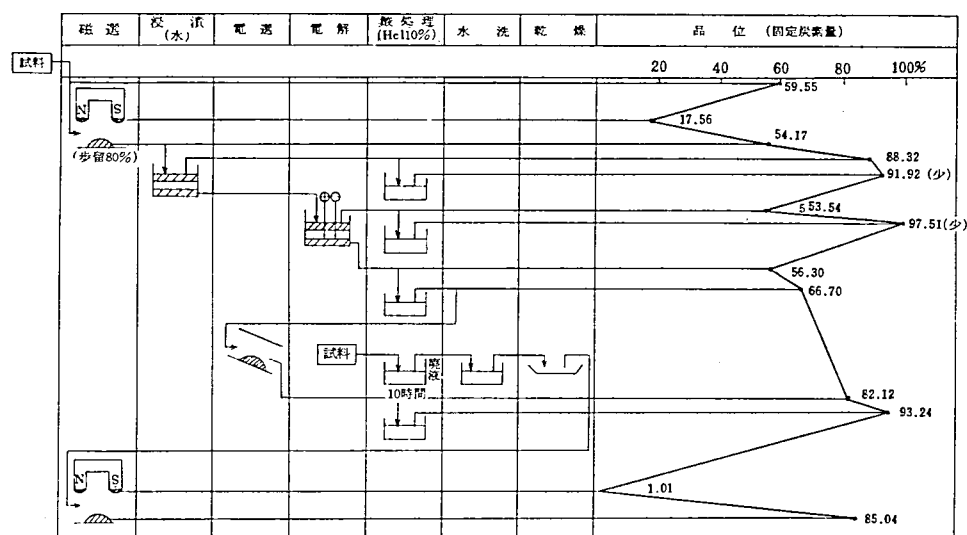
以上述べた分子とか原子が黒鉛以外のものであった場合は不純物として微視的に結晶の中に混入する可能性がある。銑鉄は鉍石を原料とするので母岩の成分である凡ての元素が活動すると考えてもよい。固熔体の場合、不純物は結晶格子の隙間に入り込む場合と結晶構成の一員として炭素原子の代りになる場合とがある。黒鉛の場合鉄原子が這り込むのは前者に属するが、炭素族の原子は4価であるから特に珪素の如きは後者になる可能性がある。この理由からキッシュ黒鉛の場合は酸処理のみでは不充分であると考えられる。

3. 電解による精選

上述のように結晶生成の過程は何れも確率的のものであるから、格子点の欠陥とか他の原子の代替や余剰の割り込みなどが起り得るし、巨視的な成長後においても不純物が分子層間に拡散して混入することもある。即ち層間に挟まれているもの、結晶面に附着しているもの、結晶内に拡散しているものなど不純物のあり方が多様であること、更に純鉄、水酸化鉄或は鉍滓に属する複雑な珪酸質物など多種類に及んでいることが想像せられる。

このような理由から酸による処理だけでは不充分であるから鉄分の回収をも兼ねて第2図のように電解法を併用することにした。電解では陽極に鉄を使用すると水酸化第1鉄から第2鉄に移行しながら次第に消耗する。そこで原料を陽極側に接続すれば含有している

鉄分を除き、鉄は陰極側で回収せられる筈である。その方法には多くの提案があるので⁽⁵⁾ 各種の実験を試みたが、浴液は塩化鉄の系統よりも硫酸鉄の系統の方が成績がよいように思はれた。



第2図 キツシュ黒鉛精選系統図

この実験では原料をガラス繊維の袋に入れ炭素棒を挿入して陽極とし全体に上下振動を与えてスライムの放出につとめた。その結果としては膠を少量入れた場合が安定であったが液の温度変化の方が敏感であったから、秤量して比較するまでにはいたらなかった。しかし定性的には黒鉛と鉄を分離し得たと信じている。

尚ほ直流を継続すると鉄の表面に酸化物の不溶性皮膜ができて鉄分の溶出が中断せられ不動態となることがあるから、常に新鮮な活性面を保持させるために乱数波を用いてこれを防ぐと共に水酸化第2鉄のコロイドが精品に混入するのを防ぎ得ると信じている。

第2章 汽缶内壁に固結する缶石の剝離

1. 缶石とその組成

分離の概念の中には剝すということ、即ち表面に附着した異物を取り去ることも含まれる。たとえば銹を酸で洗い落とすとか、ガラスの表面を磨くというような場合である。この種類に属するものの一例として汽缶の内壁に附着する缶石を電氣的に取り除く方法も考えられる。

汽缶で蒸気をつくる場合に清浄な水を供給しても缶水が蒸発するに従い、その中に含まれているイオンが残留して内壁に缶垢を生ずる。缶垢は熱の不良導体でその堆積は汽缶の機能を著しく阻害し厚さ 1mm 毎に燃料 10% の損失を来すと言われている。更にそれが缶石と称せられるまでに固化すれば缶板を過熱して大きな危害を誘起することになる。

尤も専門家の間ではこの問題は少くとも我国では解決済みであると考えられている。それは我国の水質が諸外国に比して良いこと、浄溜水を循環させる高級汽缶を使用していること、或は清洗剤の普及、酸洗法の発達などの理由によるものであろう。それでは輸出用

の小型ボイラーで問題にされる程度に過ぎないが、研究的に見ると未解決の要素に充ち、イオン結晶の生成を防ぎ、特に分離法の範囲を拡張することの方に興味がある。

先ず缶石の組成を第3図に示した。これはある汽缶製造会社の研究所で調査した詳しい資料に基き筆者が整理分類したものである。このほかに多くの報告があり何れもその地方の水質によってきまるが、共通しているのは CaSO_4 と CaCO_3 である。 CaCO_3 は高温で CaO と CO_2 となり缶泥に変わるから CaSO_4 が問題になる。筆者が特に CaSO_4 即ち石膏について実験を行ったのはこの理由によるものである。しかし実際にはそれらが焼結し $(\text{CaSO}_4) \cdot (\text{CaCO}_3) \cdot (\text{SiO}_2)$ として結合したものが缶石の代表的のものである。

$\begin{array}{c} \ominus \\ \oplus \end{array}$	SO_4	CO_3	HCO_3	OH	Cl	SiO_2	O
Ca	○	○	○	○	○		
Mg	○	○	○	○	○	○	
Al	○						
Cu	○						○

第3図 缶石の組成

2. 晶出の阻止と缶石の剝離

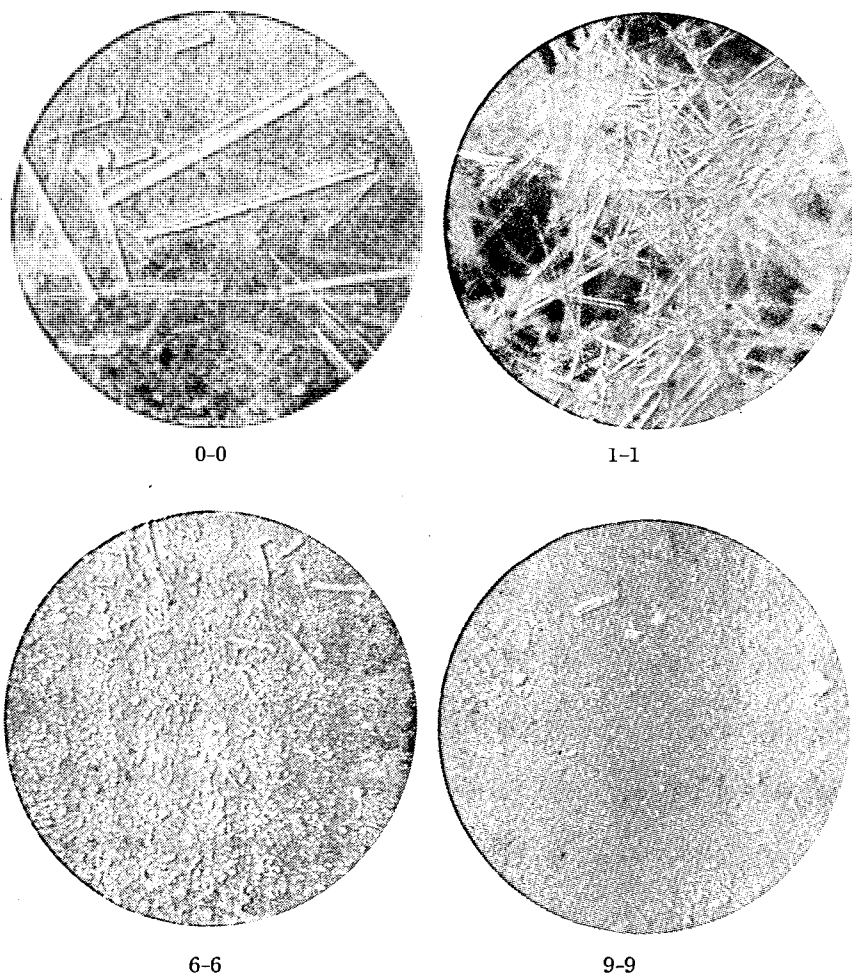
缶石が微結晶の集積体であることが判明すると共に結晶の析出を防止する目的で二つの方法が殆んど同時に発表せられた。ベルギーの Capi-Comav⁽⁴⁾⁽⁵⁾ とフランスの Electro-Tartre である。

Capi-Comav は給水管路に外部から強力な磁界を加え、給水中の物質に磁気双極子を生ずるものとして宣伝せられ、業者の型録には結晶の変形度が示されている。しかし Scale の未然防止に過ぎず缶石の剝離には及んでいない。これに対して缶石に亀裂をつくり直接に剝離するものとして宣伝したのが Electro-Tartre である。これは汽缶内に電極を設けて缶体との間に直流断続電流を通ずるもので、その効果として腐食や、湯垢の防止に有効とされているが、分離の立場から注目されるのは既に固着している缶石を剝離する能力である。それが可能であるかどうかに関連して先づ晶出について考えてみる。

前章で詳しく述べたように結晶はイオン或は帯電した原子や分子の如き微粒子が集結して生ずるものであるが、芽の発生から芽が核となり、格子点と称せられる定点に帯電粒子が落着き結晶として成長するのである。即ちこの格子点はポテンシャルの極値点であって、自然に放置した液中では帯電粒子がそこに安定して強固な結晶となるのである。しかし粒子は直ちに附着するのではなく、熱運動或は液体の動揺などにより着いたり離れたりしているうちに確率的に附着するのである。それで外部電界によってこの運動を攪乱すれば自然的な結晶を生じない筈である。また電界が周期的に変化するものでは、帯電粒子もその周期に従って移動し、結晶もそれに相当するものとして発育するであろう。これに対し外部から加える電界が不規則の場合は結晶を生ぜず、少くとも時間のおくれがあることになる。このように結晶の発育を阻止することは溶液を過飽和の状態に保つことに相当し、晶出妨害の意義をもつものである。

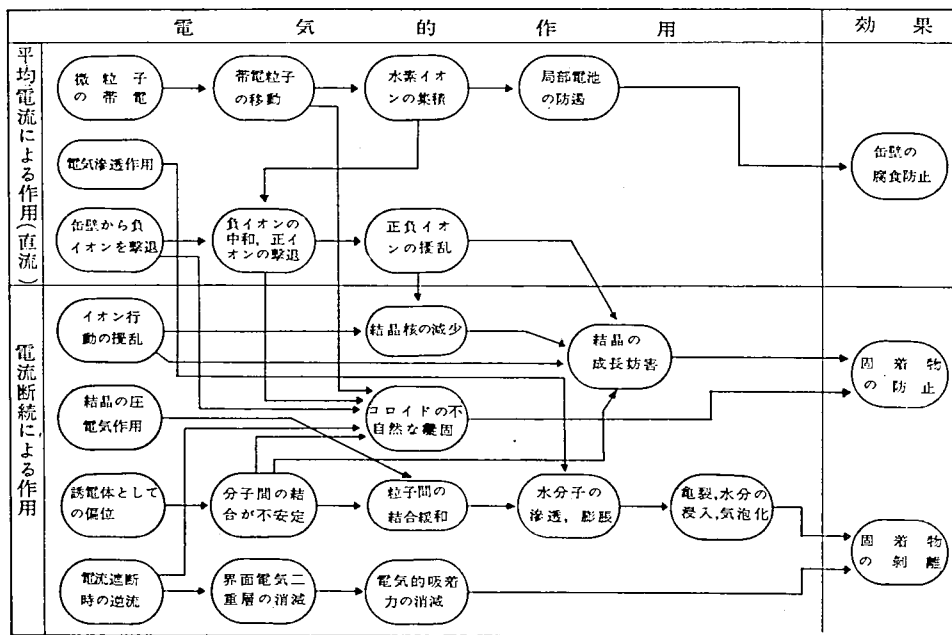
実際に $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の 5% 溶液を赤外線ランプの加熱により濃縮して比較した一例

が第4図である。下の数字は直流の通電と遮断の時間を秒単位で示したもので、この範囲の実験では秒数が増すほど結晶が微細になる結果となっている。⁽⁶⁾⁽⁷⁾



第4図 直流断続波による晶出例

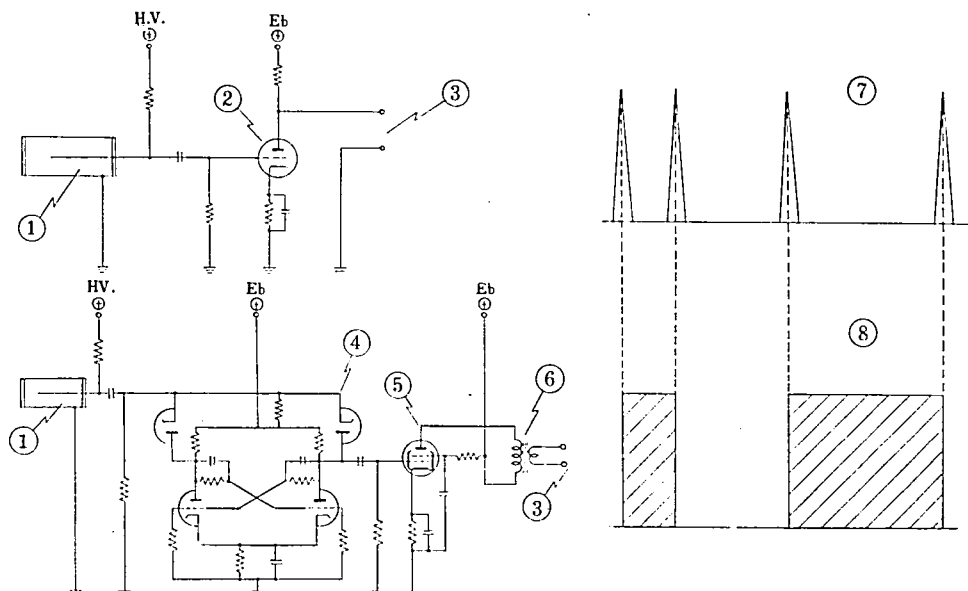
汽缶内ではこのように結晶の微細化が行われるのみならず、場所によって電流密度が甚だしく不均衡であること、特に電流遮断時の反起電力によってイオンが逆流することなどを考えると、場所によって晶出の強弱を生ずることになる。次でその弱点に水分子が滲透すると缶壁の加熱により汽化して、缶壁と缶石との間に蒸気圧力を及ぼし缶石に亀裂をつくる。更にこの亀裂から水が浸入し易くなり広い面積に亘って崩壊することになるのである。この Electro-Tartre の効果を直接に認めたわけではないがその作用を系統的に書きなおしてみると凡そ第5図のようになる。



第5図 エレクトロ・タルトルの作用

3. 乱数波電流による効果

直流の断続波がイオンの移動を擾乱し晶出防止の効果があると主張するならば、不規則な断続電流即ち通電の時間も休止の時間も乱数となるようなものであれば更に効果があるものと考えねばならない。そのため特にその発生方法を考案したので次にその構造を説明する。

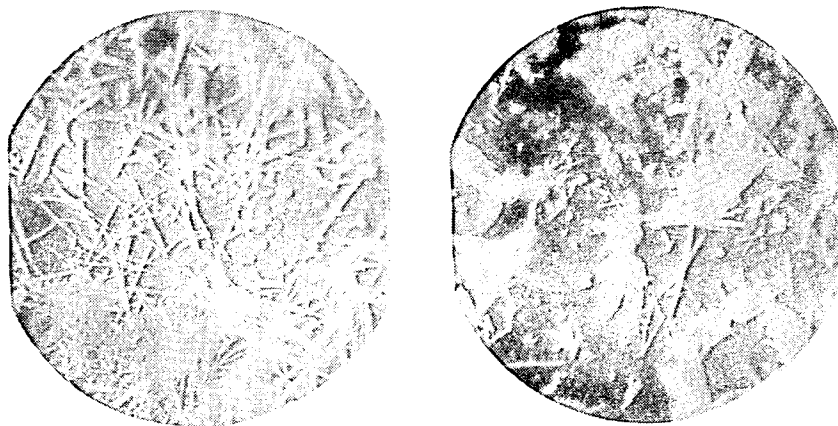


第6図 乱数波発生装置

その方法は宇宙線とか放射性物質からの不規則な放射を利用するもので、装置はそれによって電源を制御する構成になっている。一般に人工的手段によって得られる現象は不規則を意図するものでも何処かに規則性があるそれを繰り返しているものである。これに反し例えば宇宙線の如きは非常に複雑な経路を辿って地球に到達するので不規則の代表的のものである。尤も長期的には周期性を認める可能性もあるが、近隣の衝撃に就ては時間的の序列が乱数になるものと考えられる。従来宇宙線に関して多くの観測が成されたに拘らず一定の規則が認められていないのはこれを証明するものである。

この装置はそのような照射に従って発する間歇波の電源であって第6図にその接続を示した。図において1はガイガー・ミュラー管で宇宙線によりインパルスを発し、3は出力端子である。上図に示す回路では1によって発生するインパルスを2なる真空管によって増巾し出力端子に7の如き波形の電圧が現はれる。実際は8のような矩形波を必要とするので、それを下図の回路によって実現する。先づ7に示す2個のインパルスを1組とし、4なるマルチ・バイブレーターにより8に示す如く矩形状に変え、増巾管5及び変圧器6を通じて端子3に強力な矩形波の電力を得るのである。尚単位時間に対するインパルス数を変化させるには1の検出部で行うのが簡便である。回数を少なくするためには1の部分に鉛板等で被覆し或はGM管2個以上を組み合わせると同時放電法により、また回数を多くするには少量の放射性物質を近接せしめる方法を探り得るので頻度を自由に調節することができる。

第7図はその効果を実証するために行った晶出の写真であって、同一の条件のもとでAは規則的断続波によりBは乱数波によって得られたものである。これは $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の0.05% 溶液 83 cm³ を赤外線ランプにより20分間で濃縮したもので、結果を比較してみると乱数波によるものは粘性液の状態が続いて晶出がおくれ遂には薄くてせん弱な結晶が残ったのである。尚ほ電流の最高値は何れも15 mA で電流量を両者で等しくする如く断続間隔を定め、電極には良質の炭素棒を用いて溶出物質の影響をさけた。



A 間歇波 (1 秒)

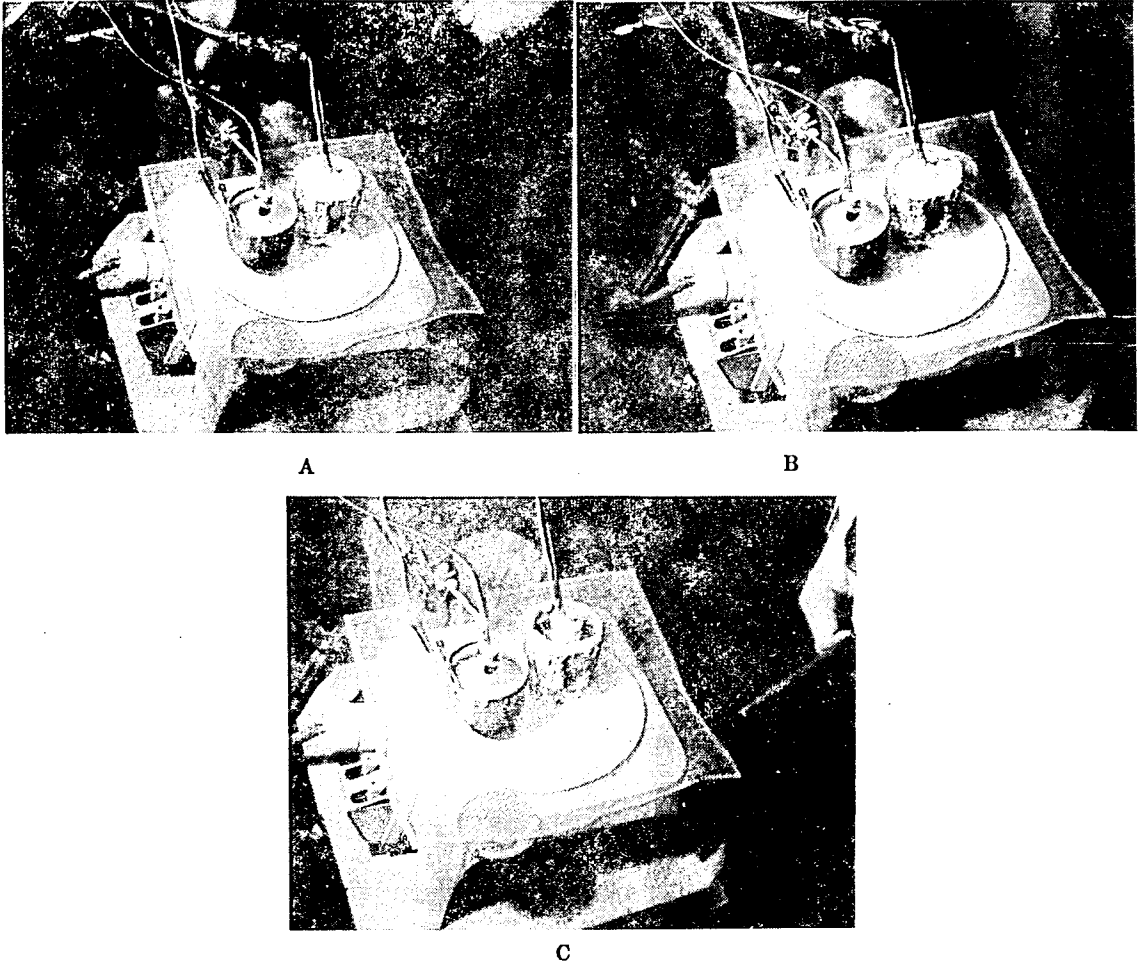
B 乱数波電流

第7図 乱数波電流による晶出の変化 (最大 15mA)

第8図は海水をしゃ沸しながら比較したもので、右側は無電流で左側は乱数波電流を通じた場合である。このように同一条件で濃縮すると右側では微結晶が表面を覆う度に内容

液があふれ出るのに対し、左側は過飽和の状態を保ち遂に晶出しないことを示している。

晶出の理論によれば⁽²⁾溶液から新しい構成分子が結晶格子中に落ちつく速さは溶液の密度に逆比例し、温度勾配に比例する。また温度勾配は(長さ/半径)という因子に比例するから同一の過飽和度では尖端えの新しい構成子の落ちつきの速さが大きくなり針状結晶はますます伸び、樹枝状の成長を起し易くなる。また稜や隅角および面について比較すると



第8図 海水による効果の比較 (ABCの順)

結晶化に伴う発生熱は隅角の点が最も少いので溶液の密度が大きいと隅角における成長が有利になる。即ち樹枝状結晶を生成し易くなり、またそのような条件下で成長した結晶は空隙を含み不完全結晶または曇りをもった結晶となる。この理論的結論から見ても溶液の過飽和を持続する方法が本文の目的に適することになるのである。

結 言

凡そ均質でないものは単体の集合体であるから、これを単体に分離することができるというのが分離技術の立場である。不均質のものでは単体間の結合力によってその状態を維

持しているのであるから、反結合力を及ぼすことによってこれを分離し得ると考えるのである。本文は特に結晶に関するものを選んで述べたが、それは微視的の場合を取り扱うことによって反結合力の意味が明らかになると信じたからである。

そこで先ず不純物が如何にして浸透するかを調べてその反対作用を考えた。次に電気分解にしても缶石の除去にしても、実験の結果からみると、その経過は時間に対して漸近傾向を辿るから、分離率はその時定数によって判定するのが妥当であると提案する。しかし物質や電流によってその値が異り観測値が少いためそれを証明することが出来なかったのは遺憾である。

尚ほ乱数波の効果については紙数の制限によって多くを割愛したが溶液を過飽和にするには有効で、これにより粘性を増し晶出を制御することができる。

以上省みて拙文であると感じた次第であるが、それは対策が常識の範囲を出ていないことである。例えば微視的な要素が結合している場合、その深奥に到達して解体するにはイオンの作用によるべきであるとする如きである。換言すれば凡て公式化せられた方法に過ぎないので、そのような単純なことは機械でも考案し得るはずである。

この考え方を一般化し電子計算機を電子頭脳に移すためには一応人間がアイディアを得るにいたるまでの心理過程のシミュレーションが必要である。即ち対象要素のあらゆる組み合わせをつくり、その中から適当なものを判断して選ぶという手続きを機械化する問題になるのである。組み合わせの数は莫大なものになるので、その中から選ぶ手段の一つは経験を主体とした軌跡の範囲に限定することである。即ち組み合わせの一つを点と考えれば、すべての組み合わせは点集合を成すから、その集合体から選択するには領域を限定すべきであるが軌跡はその可能性を暗示するものである。

また他の手段としては分離が結合の反対作用であるとの見地から、結合要素の組み合わせを求め、その反対要素の組み合わせとして領域を限定することができる。何れは他の手段も見出されるであろうから、それらの共通域の中に問題解決の緒口があると考えられる。今日ではまだ考案の機械化など不可能とされているが、その限界を知ることが今後の課題であろう。識者のご教示を得れば幸である。

参 考 引 用 文 献

- (1) 桐山良一 構造無機化学 (III) 共立全書 昭和32年 p. 121~127
- (2) 野田稲吉 結晶化 新化学工学講座 昭和32年 p. 16~20, p. 64~66
- (3) 田島 栄 電気化学通論 昭和33年 p. 227~228
- (4) 月刊誌「技術」 昭和34年1月号 p. 1054~1056
- (5) 月刊誌「水」 昭和34年2月号 p. 6~15, p. 72~77
- (6) 清水和雄外3名 硫酸カルシウム結晶形の判定法 (結晶種添加法による缶石付着防止について 第5報) 日本塩学会誌 第12巻 第3号
- (7) 杉 二郎 製塩における種添加法 日本専売公社中央研究所報告 昭和30年11月