

シルケット加工廃液中のヘミセルロースの除去について

佐々木 宏 ・ 近藤 信一 ・ 木村 吉宏

ON THE REMOVAL OF HEMICELLULOSE IN THE WASTE LIQUID OF SILKET

Hiroshi SASAKI • Shinichi KONDO • Yoshihiro KIMURA

In carrying out the silket treatment, when the concentration of the liquid used for this treatment, surpasses the degree of 1%, the permeation of alkali into cellulose is so remarkably checked that it becomes difficult to use the same liquid over again. Noticing that the hemicellulose that exists in the shape of colloid, can be condensed and removed by electrolysing the waste liquid of silket, the authors have made an experiment; and they have found that the condensation of hemicellulose is not due to electrolysis, but to the working of metallic ion produced by electrolysis or by the addition of metallic salt, and that copper sulphate is most befitting as metallic salt to be used for this purpose. As superfluous copper ion still remains in the liquid whose hemicellulose has already been condensed and removed by the addition of copper ion, they have contrived an experimental apparatus for the purpose of its removal; and using this apparatus they have made a fundamental experiment on the removal of copper ion, and met with good results.

I 緒 言

綿のシルケット加工を行う際、アルカリ浸漬後の綿の水洗々滌液を濃縮すれば、アルカリを繰返し使用することができるが、次第に液中のヘミセルロースの量が増加し、その濃度が1%程度を越すとセルロースへのアルカリの浸透が阻害されシルケット加工に悪影響を及ぼすようになる。現今これが完全な除去は困難であって、わずかに非能率的な透析法が行われているに過ぎない。

ヘミセルロースはシルケット加工液中に於いては負に荷電してコロイド状をなしていると考えられるので、加工液を電解すれば陽極部に於いて凝集を起し、フロックとなって除去され易い状態になることが予想される。

筆者等はシルケット加工廃液の濃縮液を電解することによりヘミセルロースを除去する目的で実験を行った。その結果ヘミセルロースの凝集は電解現象によるものではなく、電解の際液中に溶出する極の金属イオンの作用であることが判った。従って電解を行わずとも加工液に適当な金属塩を添加しても目的を達し得ることを知った。添加する金属塩としては特に硫酸銅が最も効果的であったが、銅塩添加によりヘミセルロースを凝集除去した後の液中には過剰の銅イオンが存在するので、シルケット加工に使用すると銅イオンが繊維に収着され、染色

その他の加工に悪影響を及ぼすことが考えられるので、過剰銅イオンの除去法について基礎的な研究を試みた。

II 実験および結果と考察

試 料

本実験に用いたのは東洋紡に於けるアルカリ浸漬後の綿布の水洗々滌液を濃縮したもので、すでに数回の使用によりヘミセルロースの濃度がかなり高いものであった。静置すれば沈澱を生うるので、その上澄液を採って実験に供した。上澄液の組成は次の如し。

NaOH	227.0 g/ℓ
Na ₂ CO ₃	11.7 g/ℓ
ヘミセルロース	1.67 g/ℓ

分 析 法

1) ヘミセルロース分析法

重クロム酸カリの酸化消費量を硫酸第一鉄アンモニウムによる逆滴定により求めてヘミセルロース量を計算した。この場合ヘミセルロースの分析最大誤差は5.8%であった。

2) 銅イオン分析法

EDTAによるMX指示薬使用の直接滴定によった。

1 銅電解と銅塩添加のヘミセルロース除去に及ぼす影響

電解装置 図-1 に示す如き装置を用いた。各部の寸法および電解液量を次に示す。

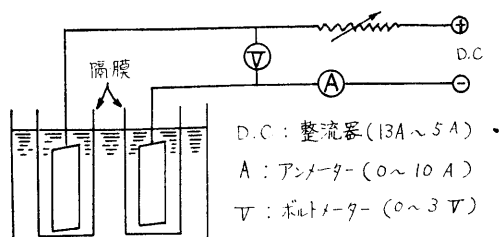


図-1

電 極 (銅板)

	タテ mm	ヨコ mm	厚さ mm	電極面積 dm ²
陽 極	48	35	5	0.336
陰 極	38	28	5	0.213

隔 膜 (素焼円筒)

内径 mm	外径 mm	内高 mm	外高 mm
42	50	142	145

電 解 液 (シルケット加工廃液) 量

陽極部 cc	陰極部 cc	中間部 cc
100	100	300

極 間 隔 60mm

A 銅電解処理による陽極, 陰極, 中間の各部のヘミセルロース除去効果

銅板を電極とし, 0.84, 1.68, 3.36Aの各電流により20分間の電解を行い, 一日放置後陽極, 陰極, 中間の各部の上澄液に含まれるヘミセルロース量を求め, これより除去率を算出し表-1の結果を得た。

表-1 各部のヘミセルロース除去率

電 流	陽極部の除去率	陰極部の除去率	中間部の除去率
0.84A	67.3%	0%	4.8%
1.68A	70.7%	1.2%	-1.8%
3.36A	72.4%	4.8%	-1.8%

この表より陽極部に於いて著しくヘミセルロースが除去されていることが判る。陰極部に於いては多少除去効果があるように見えるが, 前記の如くこの実験で採用したヘミセルロース分析法では, 最大誤差が5.8%であるので陰極部の値はこの誤差内に入ってしまうので, 中間部と同様ヘミセルロースは除去されていないと考えられる。従って以下の実験は陽極部の液についてのみを対象として行うこととした。

B 電解処理の除去効果に及ぼすカセイソーダ濃度の影響

試料中のヘミセルロース濃度一定の時, カセイソーダ

濃度がどの程度に於いて除去効果が最も大であるかを知る目的で, ヘミセルロース濃度0.88g/lの試料につき種々のカセイソーダ濃度に於いて1.68Aの電流により5分間電解を行い, 一日放置後陽極部の上澄液を分析してヘミセルロース除去率を求め表-2の結果を得た。

表-2 カセイソーダ濃度の影響

NaOH濃度 g/l	120	150	200	250	300	500
除去率 %	65.1	63.3	63.3	63.3	64.8	59.5

表-2の如く300g NaOH/lの濃度までは除去効果に及ぼすカセイソーダ濃度の影響は殆んどないものと考えられる。500g NaOH/l液については多少除去率が低い。これは300g NaOH/l液までの電解液は一日放置後凝集したヘミセルロースのフロックは液の下部に沈澱状に沈むが, 500g NaOH/l液ではフロックの一部が液の上部に浮遊しているのが認められた。従って上澄液を採って分析する場合, ある程度フロックの混入が避けられないので除去率が多少悪いものと想像される。500g NaOH/l液に於いてフロックの一部が浮遊するのは, NaOH濃度がこの程度になると, 液の粘度が相当増大し, 電解中陽極より発生する酸素泡が容易にこわれ難くなり, この気泡にくっついて上部に留まるものと考えられる。いずれにもせよシルケット加工に供するアルカリ液は, 濃度が23%程度のものであるので, 廃液の濃縮を300g NaOH/l以上にする必要はないわけで, 試料のカセイソーダ濃度(227g/l)はそのまま電解に用いるのに適当であると考えられ, 以下の実験に於いては試料をそのまま使用することとした。

C 銅電解処理に於ける電解条件と除去効果との関係

Aの実験により銅電解処理は陽極部に於いてのみ著しい除去効果があることが確認されたので, 本実験では図-1の装置中陽極の表面(陰極に対向する面)45mm×31mmの面積を残し電極面をすべてビニールセメダイを以ってシールドしたものを用いた。ビニールセメダイ

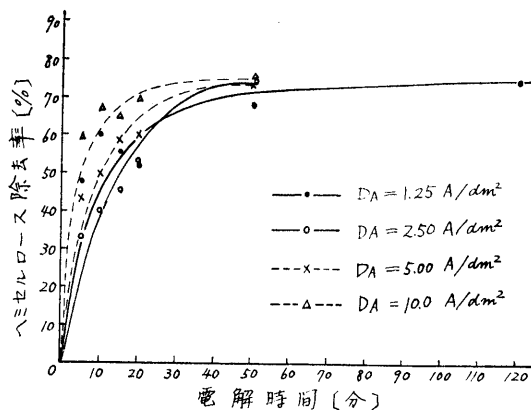


図-2

んは電解処理によって陽極部に於いては溶出しなことを確認後使用した。

この装置を用い、電流密度 (DA=1.25, 2.50, 5.00, 10.0A/dm²) にてそれぞれ5, 10, 15, 20, 50, 120分間の電解を行い一日放置後陽極部の上澄液を分析した。

先づヘミセルロス除去率と電解時間との関係を各電流密度について求めると図-2の如くになった。

すなわち電流密度DAの増加と共にヘミセルロスの除去速度は増加することが判った。そこで通電量と除去率との関係を求めると図-3が得られ電流密度により傾向が違っている。

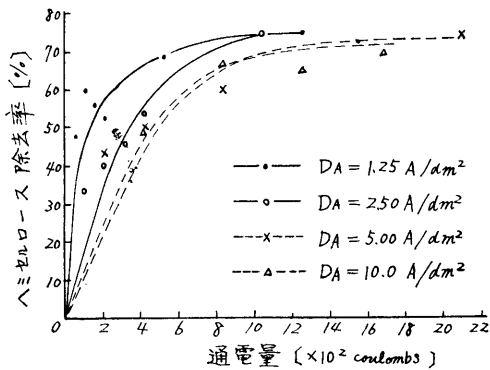


図-3

然るに陽極部の電解液を分析して溶出する銅イオン量を求め、通電量と溶出銅イオン濃度の関係を求めて見ると図-4の如くなり、これを図-3と比較すると両者は同じ傾向を示すことが判る。そこで溶出銅イオン濃度とヘミセルロス除去率の関係を求めると図-5の如くになった。

図-5に見る如く、電流密度に無関係に大体一曲線上に乗ることから、銅電解処理効果の主要原因の一つに溶出銅イオンを挙げることができることを知った。

D 銅塩添加のヘミセルロス除去に及ぼす影響

Cの実験により銅電解処理効果の主要な原因の一つが

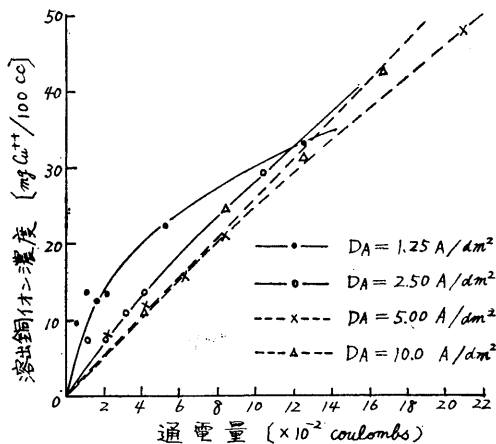


図-4

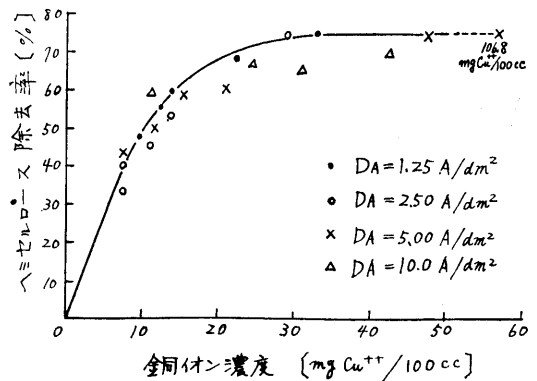


図-5

溶出銅イオンであることが判ったが、ヘミセルロスをフロックとして除去するのはこの溶出銅イオンと電解作用との相関作用によるものであるか、あるいは銅イオンのみの作用によるものであるかを調べるため、種々の濃度の硫酸銅水溶液を試料に加え、一日放置後上澄液についてヘミセルロス除去率を求めた。(図-6)

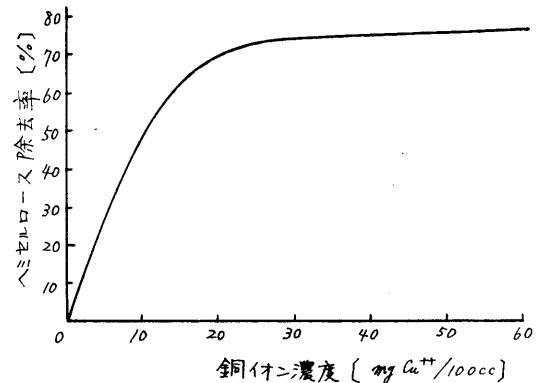


図-6

図-6の曲線と図-5の曲線が殆んど同じで、両図を重ね合せれば殆んど全く一致してしまう。このことからヘミセルロスをフロックとして除去するのは銅イオンの作用のみによることが推測される。一方電極に銅板の代わりに白金板を用い、図-1の装置にて電解処理して見ると、表-3の如くヘミセルロスの除去は行い得ない

表-3 白金電極によるヘミセルロス除去率

DA A/dm ²	電解時間(分)	ヘミセルロス除去率%
2.5	30	-0.5
5.0	30	1.5
10.0	30	0

ことがわかった。すなわち電解液中に溶出することのない白金を用いたのでは、除去効果は得られないのであって、ヘミセルロスはこれら実験程度の電解にては影響を受けず、銅イオンの存在こそがフロック形成に役立つ

ことが判った。

E 結 論

これまでの実験により次のことが判った。

a. 廃液のカセイソーダ濃度が300 g / ℓ程度まではカセイソーダ濃度の変化は銅電解によるヘミセルロースの除去効果に影響を与えない。

b. ヘミセルロースの除去効果は銅イオンに支配され銅イオンの由来（電解もしくは銅塩添加）には無関係である。

c. 銅イオンのヘミセルロース除去に及ぼす効果は、30~35mgCu⁺⁺/100cc で飽和に達する。（図-5, 6）

d. この実験に用いた試料の銅イオンによる最高除去率は74~75%である。（図-5, 6）

2 銅塩以外の金属塩のヘミセルロース除去効果

1に於いて銅塩がヘミセルロース除去に効果があることが判ったが、他に一層効率の良い金属塩があることも想像されるので、ついで種々の金属塩につき除去効果を調べた。試料、および分析法は1に同じ。

A 金属塩飽和カセイソーダ液のヘミセルロース除去に及ぼす影響

金属塩を直接試料に添加すると、その水酸化物が沈澱してヘミセルロースとのフロックとの区別が簡単にできないものが多い。そこで本実験では先づ試料と同濃度のカセイソーダ溶液に金属塩を飽和させ、その上澄液を試料に加えてヘミセルロースとフロックを作るか否かを定性的に調べて見た。

金属塩として Al₂(SO₄)₃, FeSO₄, ZnSO₄, SnCl₄, SnCl₂, BaSO₄, MgSO₄, AgNO₃, PbSO₄, Fe₂(SO₄)₃, Ca(OH)₂, NiSO₄, CdSO₄, CuSO₄ を用い、これらをそれぞれ227 g NaOH / ℓ液に加え、二、三日間放置した後、その上澄液を採り、試料に添加した後数日間放置後肉眼によりフロックの生成の有無を観察した。

その結果 PbSO₄ も CuSO₄ と同様にヘミセルロースとフロックを作る効果があることが認められた。FeSO₄ Fe₂(SO₄)₃ については金属塩飽和カセイソーダ液の上澄液に一部沈澱物（金属水酸化物）が浮遊しているものを使用した場合には、この浮遊沈澱物の周囲にフロック様のものが生成するのを認めたが、この沈澱物のないものについてはフロックの生成は認められなかった。

B 金属水溶液添加時の定性的観察

Aに於いては大部分の金属塩はカセイソーダ液中にて水酸化物となって沈澱してしまうので、その上澄液中の金属イオン濃度が低いものが多い。よってここでは金属塩の水溶液を試料に添加してフロック生成の定性的観察を行った。

金属塩として Cu(NO₃)₂, AgNO₃, Mg(NO₃)₂, Ca(NO₃)₂, Sr(NO₃)₂, Ba(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂, Cd(NO₃)₂, Al(NO₃)₃, Pb(NO₃)₂, Cr(NO₃)₃,

Fe(NO₃)₃, Ni(NO₃)₂ を用い、それぞれその1mole / ℓ または 0.1mole / ℓ 水溶液をマグネチックスターラーで攪拌状態にある試料に添加し、二、三日間放置後その変化を観察した。

その結果フロックのできるものは、Cu(NO₃)₂, Pb(NO₃)₂, Cr(NO₃)₃, Fe(NO₃)₃, フロックのできないものは、Ba(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂, Al(NO₃)₃ であり、フロックができるかどうか不明のものは AgNO₃, Mg(NO₃)₂, Ca(NO₃)₂, Sr(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂, Cd(NO₃)₂ であった。

C 種々の金属塩のヘミセルロース除去効果

Bに於いて判明したヘミセルロース除去作用のある金属塩および除去作用があるか否か不明のものについて、実際にヘミセルロース除去率を求めた。すなわち試料50 ccを試験管に採り、これに 0.1mole / ℓ ~ 1mole / ℓ の金属塩水溶液を添加して試料中に金属イオンの種々の濃度のものを存在せしめ、フロック生成が終るまで放置した後その上澄液につき分析を行ってヘミセルロースの除去率を求めた。分析法は前と同様である。その結果を除去率が10%を越したものについて示せば図-7の如くなる。

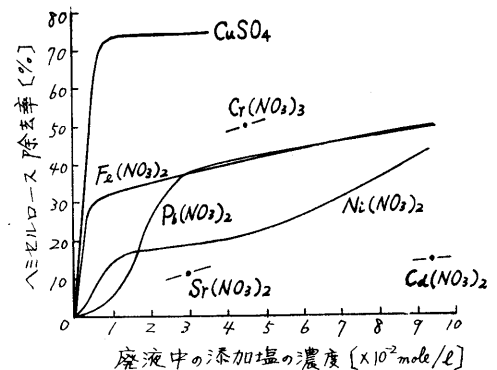


図-7

Fe(NO₃)₃, Pb(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂, Cr(NO₃)₃, Sr(NO₃)₂, Cd(NO₃)₂ にはヘミセルロースの除去効果を認めることができるが、CuSO₄ よりかなり劣っている。しかもこれらの金属塩のうちには試料に添加後フロック生成に相当の時間を要するものが多い。すなわちこの実験に於いては Fe(NO₃)₃ の 0.1mole / ℓ 溶液について 9 日間、1mole / ℓ 溶液について 5 日間、Pb(NO₃)₂ の 1mole / ℓ 溶液では 6 日間、Cr(NO₃)₃ の 0.5mole / ℓ 溶液では 36 日間の放置の後上澄液を分析に供した。従って除去率および反応速度（フロック生成速度）とも CuSO₄ に及ばない。

以上によりヘミセルロース除去効果のある金属塩を数種見出すことはできたが、いずれも銅塩に比し性能の点で著しく劣っているので、われわれの実験の範囲内では

ヘミセルロース除去には銅イオンが最も適当なものであることを知った。この銅イオンの供給方法には銅電解と銅塩添加とあるが、操作が簡単で短時間で供給し得ることから銅塩（硫酸銅）添加による方法がよいと考えられる。

3 過剰の銅イオン除去について

これまでの実験結果から銅電解または銅塩添加によって生ずる銅イオンの作用により、比較的能率よく廃液中のヘミセルロースを除去することができることを知ったが、この方法でヘミセルロースを除去した液には、除去にあづからなかった銅イオン、すなわち過剰の銅イオンが存在する。これをシルケット加工に用いると繊維に銅イオンが吸着され、染色その他の処理に悪影響を及ぼすことが考えられるので、この過剰の銅イオンを除去する必要がある。

過剰の銅イオンの除去方法として、液の電解により陰極部へ銅イオンを析出させる方法を採用した。これは液の性質を変えることなく、銅イオンのみを除去するのに有効であると考えたからである。

試料

前実験に於いて銅イオンのヘミセルロース除去効果は $30 \sim 35 \text{ mg Cu}^{++}/100 \text{ cc}$ で飽和に達することが判ったので廃液と同濃度すなわち $227 \text{ g}/\ell$ のカセイソーダ溶液 100 cc 中に硫酸銅を加え、 35 mg の銅イオンを含ませたものをつくり、この液中の銅イオンの除去を行うこととした。

銅イオン分析法

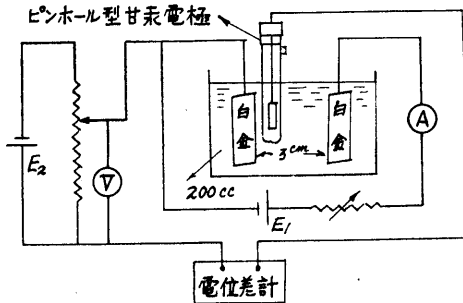
PAN 指示薬使用の EDTA による直接滴定

A 銅イオン除去装置作製のための実験

まづ電解により銅イオンがどのように陰極部に析出するかを調べた。

a) 白金電極使用の陰極部の電流電圧曲線の測定

実験装置を図-8に示した。この装置を用い次記の条件により $35 \text{ mg Cu}^{++}/100 \text{ cc}$ を含む試料と $227 \text{ g}/\ell$ のカ



- E_1 : 3V 乾電池
- E_2 : 1.5V 乾電池
- A: アンメーター (0~50mA)
- V: ボルトメーター (0~1V)
- 電位差計: 真空管電位差計 (0~1400mV)
- 電極白金板: 陰極 陽極とも $3 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$
(表面はピルセルゲインでニード)

図-8

セイソーダ溶液を電解し、それぞれ水素電極に対する電位と陰極電流密度を測定し図-9の如き電流電圧曲線を得た。

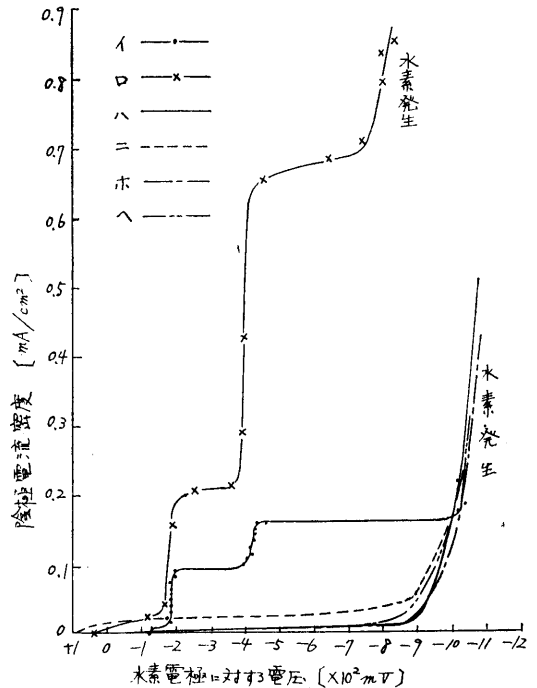


図-9

実験条件

電 解 液	電 解 の 状 態
$35 \text{ mg Cu}^{++}/100 \text{ cc}$ [$227 \text{ g NaOH}/\ell$]	イ. 静 置
	ロ. 攪 拌
$227 \text{ g NaOH}/\ell$	ハ. 静 置
	ニ. 攪 拌
	ホ. 煮沸冷却後静置
	ヘ. 煮沸冷却空気吹込み後静置

図-9に見る如く $35 \text{ mg Cu}^{++}/100 \text{ cc}$ を含む試料液については、 -200 mV と -400 mV 附近に2つの山が存在し、 $-1,000 \text{ mV}$ 附近で水素発生の山ができた。これに対し $227 \text{ g NaOH}/\ell$ 液については液に種々の処理を施しても水素発生の山だけしかできなかった。このことから $35 \text{ mg Cu}^{++}/100 \text{ cc}$ を含む試料液における水素発生以外の2つの山は銅イオンの存在によるものであることが判った。なお $-500 \sim -700 \text{ mV}$ 程度で電解を行った後陰極白金板を取出して見ると、金属銅の析出が見られ、また $-200 \sim -400 \text{ mV}$ 附近で電解後の陰極白金板には桃色や緑色のきれいな物質（多分亜酸化銅の類であろう）の析出が認められた。

b) -300 mV および -500 mV 附近での電流効率を求める実験

図-9で見られた銅イオンによる2つの山に於ける銅イオンの変化がどのようなものであるかを調べるため、つぎの如き方法で電流効率を求めた。

装置 a) に同じ

実験条件

電解液 35mgCu⁺⁺/100cc を含む試料, 攪拌状態

陰極電位 -300mV, -500mV

分析方法

陰極析出物質を 6N-H₂SO₄ 液で溶解後カセイソーダにて中和し, 酢酸ソーダ緩衝液 (pH=4) で pH 調整後 PAN 指示薬を用いて, EDTA 滴定により銅量を測定した。

またこれと並行して電解液中の銅イオンの変化量を PAN 指示薬使用の EDTA 滴定により求めた。

この実験で得られた測定値をもとに各電位に於ける mA-time 曲線を書くと図-10の如くになった。また分

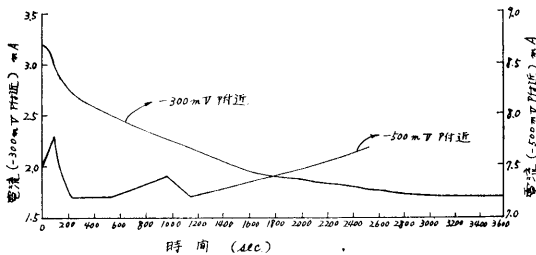


図-10

析により得られた結果は,

陰極析出物の量 (銅としての重量)

-300mV に於ては 3.966mg

-500mV に於ては 6.140mg

電解液中の銅イオンの減少量

-300mV に於ては 3.90mg

-500mV に於ては 6.32mg

であった。

図-10の mA-time 曲線により各々の通電量を計算すると

-300mV については,

$$7405.0(mA \times sec) = 7.405(coulombs)$$

-500mV については,

$$20537.6(mA \times sec) = 20.5376(coulombs)$$

となった。この電氣量を使用して各々の電流効率を計算すると, つぎのようになる。

i) -300mV について

銅イオンの変化が Cu⁺⁺→Cu⁺ と考えたときの Cu としての理論析出量は,

$$\frac{7.405 \text{ coulombs}}{96500 \text{ coulombs}} \times 63.54 \frac{g}{g \text{ 当量}} = 4.88 \times 10^{-3} g = 4.876mg$$

となり, 電流効率は,

$$\frac{3.966}{4.876} \times 100 = 81.3(\%)$$

また銅イオンの変化が Cu⁺⁺→Cu と考えたときの Cu としての理論析出量は,

$$\frac{7.405 \text{ coulombs}}{96500 \text{ coulombs}} \times \frac{63.54}{2} \frac{g}{g \text{ 当量}} = 2.44mg$$

となり, 電流効率は

$$\frac{3.966}{2.44} \times 100 = 162.7\%$$

となる。従って -300mV 附近では Cu⁺⁺→Cu⁺ の変化と考えることができる。

ii) 500mV については,

Cu⁺⁺→Cu の変化と考えての理論銅析出量は,

$$\frac{20.5376 \text{ coulombs}}{96500 \text{ coulombs}} \times \frac{63.54}{2} \frac{g}{g \text{ 当量}} = 6.761 \times 10^{-3} g = 6.761mg$$

$$\text{電流効率は } \frac{6.140}{6.761} \times 100 = 90.8(\%)$$

a) の実験に於いてこの附近の電流では陰極に金属銅らしきものが析出することが認められているので, この電流効率と考合せ, この附近の電位では Cu⁺⁺→Cu の変化であると考えて良いわけである。

以上により陰極部に於ける変化を解明し得たが, 図-9に於いて, 35mgCu⁺⁺/100cc を含む試料液と 227g NaOH/l 液について, 各々の静置状態と攪拌状態の場合の電流変化高を比較すると, 35mgCu⁺⁺/100cc 液での電流変化高は, -200~-400mV 附近に於いては 227g NaOH/l 液の変化高の4.4倍であり, -400~-700mV 附近では17.3倍であった。またこの2つの電位の領域に於いては, 銅イオンの変化 (Cu⁺⁺→Cu⁺とCu⁺⁺→Cu) が反応の大部分を占めている。

この2つの事実を考合せると, つぎのようなことが推測される。すなわち, 電流が液の攪拌によって増加したということは, 攪拌によって電極へのイオンの供給が増加したことになる。しかるに銅イオン含有液では電流の増加が銅イオンを含有していない液より著しく大きいということは, 銅イオンの拡散速度が Na⁺ に比して大変遅いということになる。

従って拡散速度の小さい銅イオンを除去するためには陰極へ人為的に銅イオンを供給する方法を考えないと, 陰極で濃度分極が起きて電流効率が低下し, かつ銅イオン除去にかなりの時間がかかることが予想される。

B 銅イオン除去装置使用による基礎実験

Aの実験にて銅イオンを電解により除去するためには, 銅イオンを人為的に陰極へ供給する必要があることが判明したので, 陰極として炭素粉末を使用し, 炭素粉の間隙を電解液が通過せしめるようにすれば, 単位時間に陰極と接触する電解液中の銅イオン量が増加するわけである。そこでこれを原理とする図-11に示す装置を作

製し、これにより銅イオン除去に関する基礎的な実験を行った。

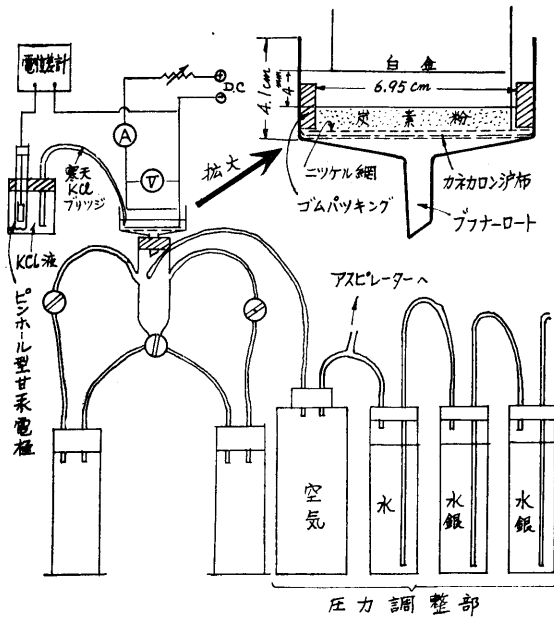


図-11

a) 電流電圧曲線を求める実験

まづこの装置に於ける陰極部の変化を調べるために、Aのa)の場合の如く陰極部の電流電圧曲線を求めた。

実験条件

- 炭素粉末量 25g 炭素層の厚さ 4mm
- 試料 35mg Cu⁺⁺/100cc (227g NaOH/l)
- 試料の流通時間 (試料 10cc が通過するに要する時間) 64sec/10cc

実験結果は図-12の如くで、曲線の形は図-9に於けるものと大差はなかったが、電流密度は図-9に於ける値 (電解液攪拌) より同じ陰極電位にて10倍大であった。これは両者の電流効率が同じであると仮定すれば、銅イオン除去効果はこの装置の方が10倍程良いことになる。

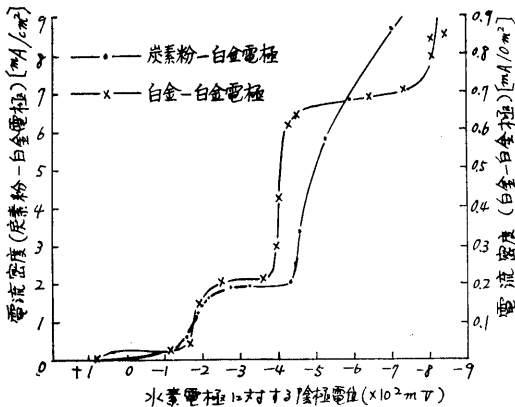


図-12

なお、-300~-400mV で液の銅イオン色が肉眼では殆んど認めることができぬほどになっていたことから除去効果がよいことが想像された。

b) 陰極電位 -400mV 附近での電流効率

図-12の -200mV 附近にできた山に於ける変化を調べるため、つぎの条件で実験を行った。

実験条件

- 陰極電位 -400mV
- 試料 34mg Cu⁺⁺/100cc
- 流通時間 64sec/10cc
- 電流 77mA
- 炭素量 25g 炭素層の厚さ 4mm

実験により得られた銅イオン除去率は、分析値94.8%であった。

この結果につき考察するに、液10ccを基準とすると、除去された Cu 量は、

$$34\text{mg}/100\text{cc} \times 10\text{cc} \times 94.8\% \times \frac{1}{100} = 3.22\text{mg}$$

で、銅イオンの変化が Cu⁺⁺→Cu と考えると、64sec で 3.22mg の Cu を取るに必要な理論電流は、

$$\frac{3.22}{1000} \times \frac{1}{63.54} \times 96500 \times \frac{1}{64} \times 1000 = 152.8\text{(mA)}$$

となり、電流効率は $\frac{152.8\text{mA}}{77\text{mA}} \times 100 = 198.3\%$ となるが、銅イオンの変化を Cu⁺⁺→Cu⁺ と考えたときは、

$$\frac{3.22}{1000} \times \frac{1}{63.54} \times 96500 \times \frac{1}{64} \times 1000 = 76.4\text{(mA)}$$

$$\text{電流効率} \frac{76.4\text{mA}}{77\text{mA}} \times 100 = 99.3\%$$

となる。従ってこの附近の電位では Cu⁺⁺→Cu⁺ の変化となり、この Cu⁺ が水酸化物あるいは亜酸化物となって炭素上に附着されるものと考えられる。

c) 炭素粉末層 (陰極) 内の銅イオンの変化

陰極電位 -400mV 附近にて銅イオンが炭素粉末層のどの部分に析出するかを調べるため、まづ図-11の装置に炭素粉末 50g (層の厚さ1.4cm) を用い、この層中にシャープペンシルの換えシンを図-13の如く加工したものを充填し、層中の電圧分布を測定した。

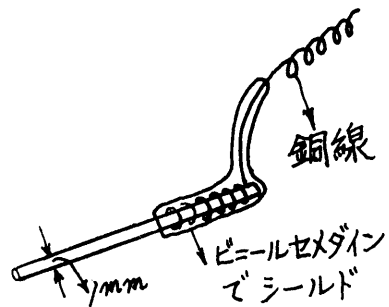


図-13

実験条件

換えシンの充填法、次の各位置に水平になる如く充填した。

イ．炭素層の最下部すなわちニッケル網上

ロ．最下部より 3mm 上の位置

ハ．最下部より 9mm 上の位置

ニ．最上部すなわち最下部より 14mm の位置

ニッケル網に対する陰極電位 $-458mV$

電 流 $50mA$

実験の結果は表一4の如し。

表一4 炭素層内の電圧分布

Ni nett	イ	ロ	ハ	ニ
$-458mV$	$-448mV$	$-446mV$	$-454mV$	$-446mV$

この結果より炭素層内の電圧分布はほぼ均等であることがわかった。また後記の図一14を見れば炭素層の厚さが、5mm(25g)の場合も9mm(35g)の場合も Cu^{++} 除去効果は変っていない。さらに炭素層の厚さ1mm(12g)でも同様であることなどから Cu^{++} の除去が行われるのは、炭素層の極めて表面であることがわかった。

C 銅イオン除去実験

a) 流通時間、電流密度、陰極電位、銅イオン除去率の相互関係

実験条件

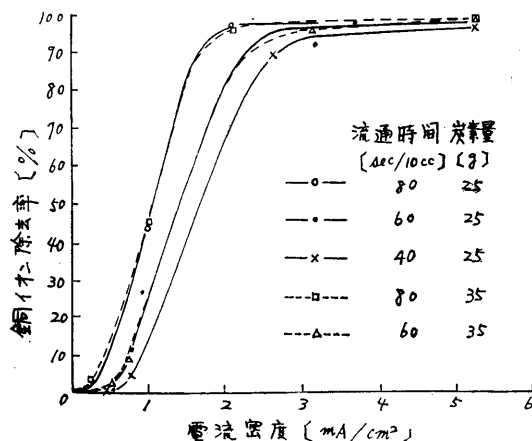
炭素量 25g (層の厚さ 5mm)

35g (層の厚さ 9mm)

極間距離 4mm

流通時間 60, 40, 80sec/10cc

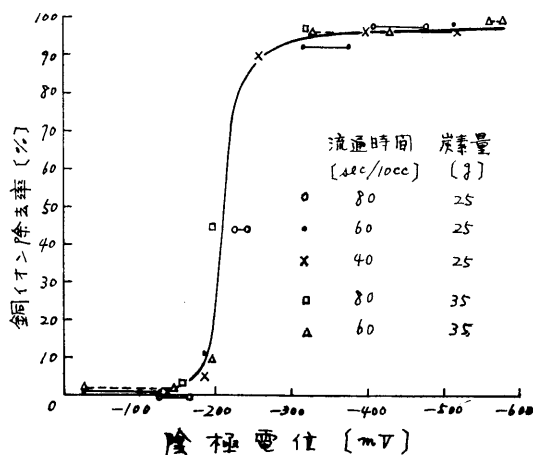
銅イオン除去率と電流密度との関係を図一14に示す。



図一14

電流密度 $2mA/cm^2$ 以下では、流通時間が大きくなるにつれて除去率が增大すること、また炭素量の変化は除去率に影響を与えないことがわかった。

ついで銅イオン除去率と陰極電位の関係を図一15に示す。



図一15

図一15より流通時間に無関係に、銅イオン除去率は陰極電位に支配されることまた除去率は $-300 \sim -400mV$ 付近で飽和に達し $95 \sim 96\%$ となることがわかった。

以上のことから、図一11の装置を使用して陰極電位を $-400mV$ 位に保てば、除去率 $95 \sim 96\%$ にて銅イオンが除去できるわけである。

b) $-400mV$ 、 $-500mV$ の陰極電位を保つに必要な電流密度と流通時間の関係

前実験にて流速に無関係に陰極電位を $-400mV$ 位に保てば銅イオンが除去できることがわかったので、この陰極電位を保つに必要な電流密度と流通時間の関係を求めた。

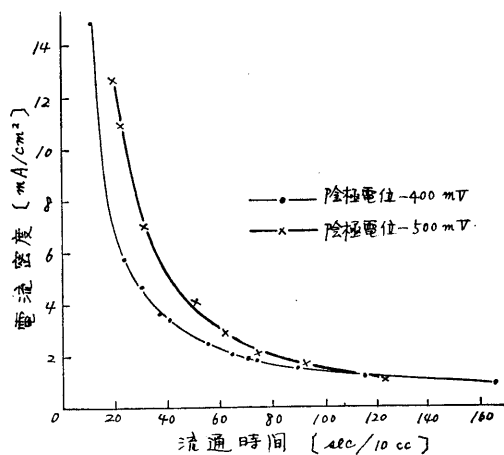
実験条件

炭素量 12g (層の厚さ 1mm)

試料 $35mgCu^{++}/100cc$ 液

陰極電位 $-400mV$ (極間電圧 1.4V)

$-500mV$ (極間電圧 1.5V)



図一16

実験の結果より、電流密度に対する流通時間の関係は図-16の如くになった。この図の曲線が双曲線状をなしているので、流通時間の逆数である流速と電流密度の関係を求めると図-17が得られた。

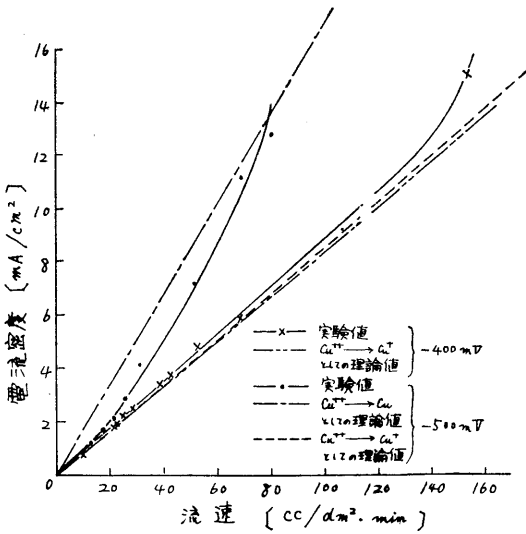


図-17

図-17にてわかるように、 $-400mV$ では流速と電流密度の関係はほぼ直線となった。しかし、 $150cc/dm^2 \cdot min$ 附近で限界に達し、電流をどれだけ流しても $-400mV$ を保つことができなくなった。また $-500mV$ では直線的にはならず不規則な関係となったが、これはこの $-500mV$ のグラフが $Cu^{2+} \rightarrow Cu$ の変化の理論値と $Cu^{2+} \rightarrow Cu^+$ の変化の理論値の中間に位置することから考えて、 $-500mV$ に於いては $Cu^{2+} \rightarrow Cu^+$ と $Cu^{2+} \rightarrow Cu$ の2つの反応が一緒に起きているためであろうと推定される。なおこの推定は図-12で $-500mV$ が2つ目の山($Cu^{2+} \rightarrow Cu$)のほぼ中間にあたることから考えても妥当と考えられる。なお $-400mV$ での電流効率を図-17により求めると99%であることがわかった。

D 結 論

われわれの作製した 図-11の装置を用いれば 35%Cu

$^{2+}/100cc$ 濃度の 227g NaOH/l 液中の Cu^{2+} は、陰極電位として $-400mV$ を保てば95%程度の除去率をもって除去することができる。しかし、この陰極電位は経済最適で、必要電気量は計算量の1/0.99倍である。なお銅イオン濃度に関係なく陰極電位として $-400mV$ を保てば除去率95%で Cu^{2+} が除去できるはずである。

III 結 言

われわれの行った研究よりシルケット加工廃液中のヘミセルロース除去の手順としては、まず廃液に硫酸銅水溶液を加えてヘミセルロースを沈澱させた後、その上澄液を図-11の如き装置に通して過剰の銅イオンを取り除くのである。

ここに廃液 $1m^3$ を処理するに要する薬品(硫酸銅)および銅イオン除去に要する時間、電気量、電力等を記載すれば次の如くである。

硫酸銅 1.43kg

銅イオン除去装置として図-11の電解部に直径 $1m$ のものを使用するとすれば、

電 流 70A

電 力 208Wh (直流として)

347Wh (交流として)ただし、整流器の電力効率60%としての値

処理時間 2時間7分18秒

ただし、流速を $100cc/dm^2 \cdot min$ として

なお今後の課題としては、ヘミセルロース除去剤としての銅イオンの添加方法に関し、銅極による電解の方法を研究する必要がある。これによりヘミセルロースの除去すなわちシルケット加工廃液の再生を連続操作によりなし得られるであろう。

本研究は文部省機関研究費によったものである。この研究に便宜を与えられた吉田高年教授ならびに試料の提供その他種々御協力をいただいた三進製作所に対し深謝の意を表する次第である。