Kobe University Repository : Kernel

PDF issue: 2025-08-29

砂糖の精製に関する研究（III）：イオン交換性活性炭について（第二報）：洗糖蜜の清浄について

河本，正彦
河村，恒徳

(Citation)
兵庫農科大學研究報告．農芸化学編,1(2):57-60

(Issue Date)
1954-12

(Resource Type)
departmental bulletin paper

(Version)
Version of Record

(JaLCDOI)
https://doi.org/10.24546/81008132

(URL)
https://hdl.handle.net/20.500.14094/81008132

砂糖の精製に関する研究（Ⅲ）

イオン交換性活性炭について（第二報）
—— 洗糖蜜の清浄について ——

河本　正彦，　河村　恒徳（農産製造学講座）

Research on the Sugar Refining (III)

On the ion-exchangeable active carbon. (Part 2)
—On the clarification of affination syrup—

Masahiko Kōmoto and Tunenori Kawamura

前報[1] に於てイオン交換性活性炭(I. A. C)の諸性質を検討し，脱色力及び陽イオン交換能力を兼備せる本清浄剤を精糖工業に利用する事が有望なる事を指摘した．

今回は洗糖蜜に対する I. A. C の清浄効果について二三の実験を試みた．即ち洗糖蜜は主として原料糖蜜膜に由来する各種不純物を含み，濾過性小さく極めて清浄困難なものであるが，本実験ではそれの I. A. C による脱色，塩類除去，濾過性の改善その他を検討してみた．

本試験に使用せる I. A. C は前報[1] に準じて調製した．供試洗糖蜜の一般的性質は Table 1 の如くである

Tab. 1. Composition of the affination syrup

B x	True purity	Reducing sugar (per solid)	Sulfated ash	Color value
69.90°	78.75	9.61%	3.83%	243St°

〔I〕 I. A. C による洗糖蜜の塩類除去

(a) 基礎実験　洗糖蜜中に含有される無機塩類に対する I. A. C の挙動，性能等を検討するに先立つて次の基礎実験を行つた．即ち (i) I. A. C 添加量と陽イオン交換量の関係 (ii) 単独に存在する各種陽イオンに対する I. A. C の交換吸着性 (iii) I. A. C による陽イオン吸着に於ける対立陰イオンの影響 (iv) 混在せる各種陽イオンに対する I. A. C の選択吸着性等について実験を試みた．その結果 Fig. 1, Tab. 2, 3, 4 に示す．Fig. 1 の如く I. A. C 添加量の増加につれて全交換量も又増加するが I. A. C の単位重量当りの交換量は却つて減少する．イオン交換体の交換性に関して未だ確たる法則はないが[3]，この現象は吸着現象に似ているので以下 I. A. C を吸着剤として論を進める．

Fig. 1 によれば各種陽イオンの被交換吸着性には差異が認められる．この点に関して Tab. 2 に示さるゝ如く陽イオンの I. A. C による被交換量の順位は，

$\frac{1}{3}Fe^{+++} > \frac{1}{2}Ba^{++} > \frac{1}{2}Ca^{++} > \frac{1}{2}Mg^{++} > K^{+} > Na^{+}$

となり Schultze-Hardy の法則に従うものの様である．

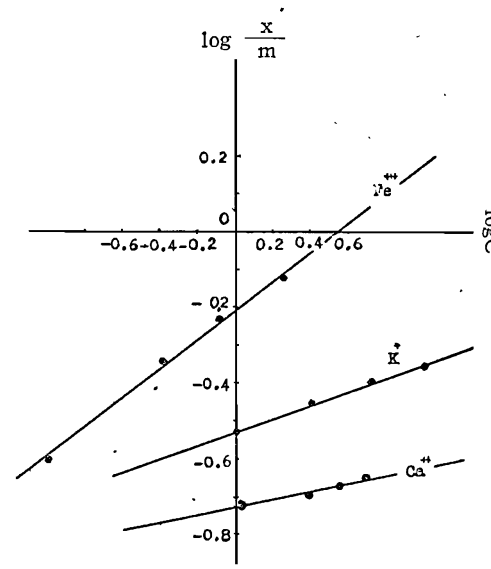

Fig. 1. Adsorption isotherms in the adsorption of several cations from those chloride solution by the I. A. C (at 20°C)

Tab. 2. Adsorbed amounts of several cations by the I. A. C in the static ion-exchange

(100cc of $\frac{N}{20}$ chloride soln, I. A. C 0.500 gr, 20°C 1 hr)

	K^{+}	Na^{+}	Ba^{++}	Ca^{++}	Mg^{++}	Fe^{+++}
Adsorbed cation m. eq/g. I. A. C	0.358	0.308	0.464	0.436	0.423	1.212

尚同一価イオンに於ては交換量の順位が離液順列と逆の関係になる．

陽イオン交換量に対する対立陰イオンの影響はイオン交換樹脂について殆んど研究が行われていないがカリ塩についてみれば I A. C に於ては Tab. 3 の如く対立陰イオンは

$SO_4^{--} > Cl^{-} > NO_3^{-}$

の順に陽イオンの交換量を大ならしめ，即ち陰イオンの

Tab. 3. Effct of corresponding anions on the adsorbed amount of K^+ by the I. A. C

	SO_4^{--}	Cl^-	NO_3^-
Adsorbed K (mg/g. I. A. C)	7.12	6.88	6.57

離液順列に従い水和傾向の大なる陰イオン程，対立陽イオンの交換量が増大する．

以上の実験は各種塩類溶液をそれぞれ単独に I. A. C と接触せしめたものであるが，Tab. 4 は対立陰イオンを同じくする各種塩類を同一当量ずつ混合せる場合の結果を示したものである．

Tab. 4. Adsorbed amounts of several cations by the I. A. C from the mixed salts solution contained same equivalent of corresponding salt. (100cc of mixed salt soln. contained each 5 milli equivalent of chloride, 0.500g of I. A. C, 20°C, 1hr)

	K^+	Ca^{++}	Fe^{+++}
Single salt soln m. eq/g. I. A. C	0.358	0.436	1.212
Mixed salt soln m. eq/g. I. A. C	trace	0.172	1.113

これによれば

$$\tfrac{1}{3}Fe^{+++} > \tfrac{1}{2}Ca^{++} > K^+$$

の順位となり，混合陽イオンの場合も各陽イオンの被交換順位はやはり SCHULTZE-HARDY の法則に従う事が判明した．

(b) I. A. C による洗糖蜜の塩類除去

Bx60° に調整せる供試洗糖蜜 500gr に対し固形分当り3%の I. A. C を加え，80°C にて30分間接触せしめたる後その濾液の一部を分析に供し残りを蒸発皿にて一旦炭化せしめる．これを白金皿に入れ 800°C にて完全に灰化せしめる．別に供試洗糖蜜を同様の方法で灰化せしめ両者を慣行の定量法により分析した．その結果を Table 5 に示す．

Tab. 5 の如く I. A. C による灰分除去率は 24.3%であつたが灰分中の各組成分の除去率は決して一様ではない．然し実験 (a) にて知り得た如く Fe, Ca, Mg, K等の除去率は一応 SCHULTZE-HARDY の法則に従うものの様である．然し P_2O_5 或は SiO_2 その他が比較的多量に除去されている事は興味深い．これはそれ等のものが洗糖蜜中のコロイド物質の一成分として存在して居り I.A. C によりイオン交換吸着以外の何等かの機構により除去されたものであり今後この点について検討を加えてみたい．

Tab. 5. Variation of the composition of affination syrup by the treatment of I. A. C (3.0% I. A. C per solids of affination syrup, 80 °C, 30 min)

	Affination syrup		eliminated %
	Orignal	After treatment by I. A. C	
True purity	78.75	80.05	
Reducing Sugar	9.61	9.80	
Color value (°St)	243	93	61.7
Sulfated ash	3.83	2.90	24.3
non dissolved	3.2	3.7	※12.5
SiO_2	2.1	0.5	81.0
Fe_2O_3	1.1	–	100
P_2O_5	0.7	0.5	40.0
MgO	8.5	8.4	24.7
CaO	16.5	13.3	38.7
SO_3	17.0	15.3	31.7
$K_2O + Na_2O$	49.0	56.4	12.4
pH	6.2	5.3	

※ the eliminated % of ash were calculated from following formula

$$100 \times \frac{\text{Original ash \%} - \text{I. A. C treated ash \%} \times \frac{2.90}{3.83}}{\text{Original ash \%}}$$

I. A. C による洗糖蜜の灰分除去には見るべきものがある事が判明したが Table 5 に示される通り I A. C 処理により洗糖蜜の pH が低下し還元糖分が増加する事は製糖化学的見地から好ましからぬ事である．洗糖についてこの点を検討し[1]適当量の石灰乳添加により pH 低

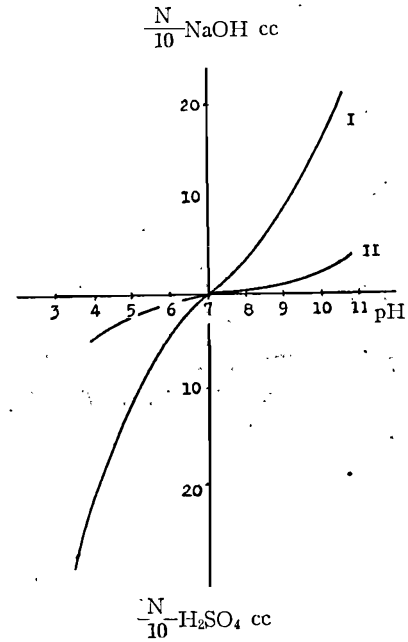

Fig. 2. Titration curves of the affination syrup and a Cuban raw sugar liquor
I : affination syrup (Bx55°)
II: a raw sugar liquor(〃)

下の防止が可能な事を実証した．洗糖蜜の場合も同様の事が期待できるが Fig. 2 の如くその緩衝能が比較的大であるため洗糖液に比し，I. A. C 処理後の pH 低下はより小である．前報[1] に述べた如く I. A. C 処理により遊離する酸の全量は 0.285m. mol. Ca0/g I. A.Cであるから，予め洗糖蜜に対し 0.285. m. mol. Ca0/g I. A. C の石灰乳を添加すれば pH の低下を防止し得る事になる． Table. 6 に予め洗糖蜜に対し前記量の石灰乳を添加した後各種量の I. A. C 処理せる場合及び市販活性炭処理せる場合の各灰分除去率を示す．

Tab. 6 De-ashing of affination syrup by the I. A. C and several active carbons (80°C, 30 min)

	Original	I. A. C 1.3	2.6	3.9	5.0	$ZnCl_2$ carbon 3.0	Steam carbon 3.0%
Sulfated ash % (per solid)	3.83	3.23	3.17	3.12	3.03	3.70	3.78
Eliminated %		15.6	17.2	18.5	24.5	3.4	1.3

〔II〕 I. A. C による洗糖蜜の脱色

洗糖蜜に対し固形分当り 3 %の I. A. C 処理により 61.7 %の脱色がみられたが実験〔I〕(b)に述べた如く I. A. C 単独による処理は pH の低下を来す．故に適正な pH 維持に必要にして充分な 0.285 m. mol. Ca0/g I. A. C の石灰乳を予め洗糖蜜に添加せる場合の I. A. C による洗糖蜜脱色試験を試みた．比較のための市販活性炭についても脱色試験を行つた． 接触条件は 80°C, 30分間であつた．脱色試験法は前報[1]に準ずる．Fg. 3 及び Tab. 7 の如く I. A. C の脱色力は市販の塩化亜鉛附活炭と水蒸気附活炭とのほゞ中間に位する．

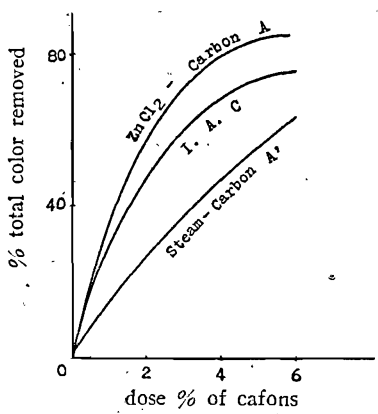

Fig. 3. Decolorizing of affination syrup by several carbons.

〔III〕 I. A. C の洗糖蜜濾過性に与える影響

実験〔I〕〔II〕に於て I. A. C が市販活性炭に比し，かなり良好な濾過性を与える事が定性的に観察されたので I. A. C 及び一般活性炭による洗糖蜜濾過試験を試みた．

Tab. 7. Decolorizing of affination syrup by several carbons (3.0% on solid)

	I. A C	Zn Cl_2-carbon A	B	C	Steam-carbon A'	B'	C'
% total color removed	60.0	78.2	78.5	71.6	17.7	30.0	39.6

実験方法は Bx 55° に調整せる洗糖蜜 100gr に対し 1.65gr (対固形分 3 %) の I. A. C 又は活性炭を加え 80°C にて30分間接触せしめた後，小型濾過試験器を用い[3] 80°C, 1 kg/cm² の条件にて恒温恒圧濾過を行う．濾布は 0.33g (対固形分 0.6%) の珪藻土にて pre-coat す．濾過面積は 13.5cm² である．尚 I. A. C 処理の場合は添加せる石灰乳及び I. A. C 中の水分による洗糖蜜の稀釈が見られるから，この濾液濃度と同一にするため一般の活性炭の場合には供試洗糖蜜に予め適当量の水を加えた．濾過時間と濾過量 (単位濾過面積当りの濾液中の固形分重量にて表わす) の関係を Fig. 4 に示す．

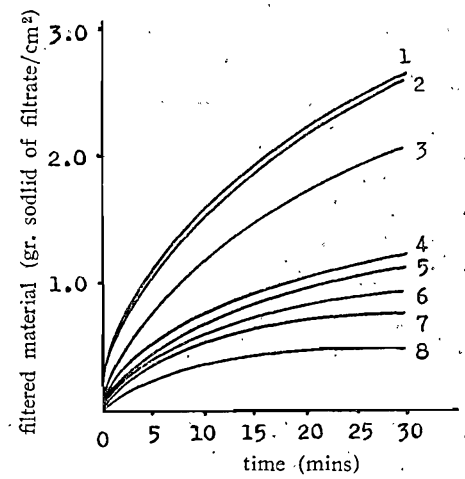

Fig. 4. Effect of I. A. C and several carbons on the filtrability of affination syrup.
1 : I. A. C　　4 : Steam-carbon A'
3 : I. A. C non pre-coated
2 : $ZnCl_2$-carbon A　　5 : Steam-carbon B'
6 : $ZnCl_2$-carbon B　　8 : Steam-carbon C'
7 : $ZnCl_2$-carbon A, non pre-coated

Fig. 4 の如く活性炭 A 以外の一般活性炭は I. A. C に比し遙かに濾過性は小さい． 珪藻土による pre-coat をしない場合は活性炭 A も I. A. C に比しその濾過性が遙に小さい事は注目すべき点である．

尚 I. A. C の与える濾液は濾過の初期から光輝性があり全く透明であるのに反し一般活性炭は全て初期は微粉末の漏出により混濁せる濾液を与えた．

〔IV〕 洗糖蜜清浄に於ける炭酸法と I. A. C の組合せ

著者は洗糖蜜に対する炭酸法を試み二三の結果を得た[4]即ち炭酸法実施に際し適切な飽充条件を選ぶならば洗糖蜜の濾過性を改善し得る．即ちある条件では未処理洗糖蜜の約20倍の濾過速度を得る事ができた．この事は〔III〕に於て I. A. C が未処理洗糖蜜の約8倍の濾過速度を与えた事と対比すれば極めて重要な事である．更に炭酸法により洗糖蜜純糖率の上昇，脱色及び塩類除去が見られる．然し炭酸法により洗糖蜜の濾過速度を高めんとする方向と色価を低下せしめんとする方向が逆であり大なる濾過速度を与える飽充条件では色価の低下率が比較的小である．又炭酸法により処理せる洗糖蜜濾液の pH が高い事は種々の困難性を残す．

I. A. C は〔I〕〔II〕〔III〕の実験に示される如く一般活性炭に比し洗糖蜜清浄に於てはかなり高い性能を有するものゝ様である．然し炭酸法処理による洗糖蜜の純糖率上昇度が3～4であるのに比し I. A. C 処理によるそれは1前後である．

以上の諸事実から帰納し得る事は高濾過性を与える炭酸法飽充条件により処理せる洗糖蜜を I. A. C 処理して色価を改善し，pH を7.0前後に引き下げる方法を洗糖蜜清浄法の一つとして検討する必要性があるという事である．

Tab. 8 に Bx 55° 洗糖蜜に対し飽充時 pH 9.3，終末 pH 9.2，石灰添加量 1.5% (対洗糖蜜固形分)，55°C の飽充条件で炭酸法を行つたものに対固形分2%のI. A. C を作用せしめた場合の結果を示す．

同じく B×55° の洗糖蜜に対し 55°C，石灰乳添加量 1.5～4.6%，pH 9.3，で炭酸法を行い濾過後，第二炭酸飽充を行い pH 8.5 にせるものに2% per solid の I. A. C を作用せしめた結果を示した．

Tab. 8 より知れる事は炭酸法を行つた洗糖蜜の pH は I. A. C により低下するがその程度は2%の I. A. C を添加する場合は炭酸法実施後濾液の pH を 8.5 前後にしなければならない．然し乍ら上記の事から炭酸法と I. A. C の組合せは洗糖蜜清浄法として優れたものと考え得る．

Tab. 8. Effect of I. A. C on the clarified affination syrup by carbonatation process

		A	B	C	D
Carbonating conditions					
Carbonating	pH	9.3	9.3	9.3	9.3
final	pH	9.2	8.9	9.0	9.1
dose % of	CaO	1.5	1.6	3.2	4.6
temp.	°C	55	55	55	55
2nd. Carbonation		−	+	+	+
True purity	Carbonated Syrup	81.9	83.1	84.7	86.5
	treated by I. A. C	82.8	84.1	85.6	87.6
Color value	Carbonated Syrup	188	188	108	84
	treated by I. A. C	120	96	58	36
Sulfated ash	Carbonated Syrup	3.55	3.50	3.16	3.21
	treated by I. A. C	2.97	2.82	2.59	2.66
pH	Carbonated Syrup	9.2	8.5	8.5	8.5
	treated by I. A. C	7.6	6.7	6.6	6.7

総　　括

(1) 各種陽イオンの I. A. C による被交換吸着量の順位は SCHULTZE-HARDY の法則に従う．同一価陽イオンに於てはその順位は離液順列と逆の関係になる．又陽イオン交換量は対立陰イオンの離液順列に従い水和傾向の大なる程大となる．又対立陰イオンを同じくする各種塩類を同一当量ずつ混合せる場合も各陽イオンの被交換量順位はSCHULTZE-HARDY の法則に従う．

3%対固形分の I. A. C で処理された洗糖蜜の灰分除去率は約24%であつたが洗糖蜜中の Fe, Ca, Mg, K 等の除去も一応 SCHULTZE-HARDY の法則に従う事が判明した．

(2) I. A. C による洗糖蜜の脱色率は市販の塩化亜鉛附活炭と水蒸気附活炭の中間に位する．

(3) I. A. C 処理により洗糖密の濾過速度は未処理のものゝ約8倍に達した．同一試験法による市販活性炭は一例を除き遙かに低い性能を示した．珪藻土による pre-coating を行わない場合は全ての活性炭がより低い性能を示した．

(4) 洗糖蜜に対し炭酸法を行うと可成りの清浄効果がみられるが，尚相当量の灰分，非糖性有機成分，色素を含有し，然もその pH は高い．この炭酸法施行後の洗糖蜜に対して2% per solid の I. A. C を作用せしめるとき次の如き清浄効果が認められた．

1) 脱色率 40～50%　2) 灰分除去率 17～19%
3) 純糖率の上昇度約 1.0　4) pH の低下 1.8～1.9

(終始御懇篤な御指導を賜わりし浜口栄次郎先生に深甚の謝意を表する)．

Summary

An ion-exchangeable active carbon (I. A. C) prepared by sulphonation of carbonaceous materials, was investigated with a view to utilize for the clarification of affination syrup in sugar refinery.

For this purpose, the author examined the de-ashing color removal and filtrability of the affination syrup by the I. A. C. Besides those, he investigated the combined method of the carbonation process and the I. A. C application in the clarification of affination syrup.

The results were summarized as follows;

(1) The de-ashing per cent of the affination syrup by the I. A. C (3% on solid in the syrup) was nearly 24%, and the rank of the removed amounts of Fe, Ca, Mg and K from the affination syrup followed to the Schultze-Hardy's law.

(2) The color removal of the affination syrup by the I. A. C ranked between Carboraffin and standard Norit type.

(3) As for the filtrability, the affination syrup treated with the I. A. C showed about eight times as much flow rate as untreated one.

(4) The considerable amounts of ash, non-sugars, coloring matters and alkaline substances still remained in the affination syrups after the carbonation of it. The author examined the effect of the I. A. C (2% on solid in the syrup) on the clarified syrup by carbonatation prosess. The results were as follows;

1) color removal were 40-50%
2) de-ashing were 17-19%
3) pH dropped 1.8-1.9
4) true purity raised about 1.0.

引 用 文 献

(1) 河本正彦：兵庫農大研究報告，1(農化篇)，19 (1953)
(2) 小田良平，清水博：イオン交換樹脂 (1950)
(3) 石垣秀明：兵庫農大研究報告 1(農化篇) 15 (1953)
(4) 浜口栄次郎，清水俊秀，河本正彦：精糖技術研究会誌 3, 87 (1954)