

〔電氣化學第3卷第7號別刷〕

臺灣總督府中央研究所工業部報告

第一四六號

電解透析に依り糖蜜醱酵の蒸溜殘渣より  
カリの採集に就て

内 田 謙 一      陳                      周

臺灣明礬石とアンモニヤ水の反應に就て

内 田 謙 一

昭和十年七月二十五日

印 刷

昭和十年七月二十八日

發 行

臺灣總督府中央研究所

(臺北市幸町)

印 刷 人

古 賀 廣 治

東京市神田區錦町三ノ三ノ二

印 刷 所

株式會社 オーム社

## 電解透析に依り糖蜜醱酵の蒸溜残渣よりカリの採集に就て\*

内 田 謙 一      陳      周

(臺灣總督府中央研究所工業部)

### Abstract.

The cane-molasses distillery slop contains about 0.5% potash. The authors tried to separate this potash by electro dialysis by the following conditions: 1) CO<sub>2</sub> gas passing in the catholyte at the room temperature, 2) no gas passing in the catholyte at the room temperature, 3) steam passing in the cathode room which is emptied. Compared the experimental results, the first condition was the most favorable.

### 梗      概

製糖工場の糖蜜よりアルコールを製造したる蒸溜残渣は約 0.5% のカリを含有して居る。筆者等は  
この蒸溜残渣より電解透析法に依りカリを分離採集せんと試み、陰極液に CO<sub>2</sub> ガスを通す場合、通さ  
ぬ場合及び陰極室を空所として水蒸氣を通す場合の三方法を比較し其の結果を検討した。

### 緒      言

製糖工場の糖蜜はアルコール原料として最も重要なる  
資源である。糖蜜の含有するカリ分は約 3% にしてアル  
コール醱酵及び蒸溜に於て約 5~6 倍に稀釋せられ、其

の蒸溜残渣はカリ分約 0.5% を含有して居る。多くのア  
ルコール工場は其の蒸溜残渣の全部を放棄して居るけれ  
ども、一部の工場に於ては蒸溜残渣の一部分を濃縮して  
甘蔗葉にかけ推肥として使用するものもあると云ふ。

\* On the Separation of Potash from Cane-Molasses Distillery Slop by Electro dialysis by K. UCHIDA and S. CHIN,  
(Department of Industry, Government Research Institute, Taiwan.)

100939

筆者等は糖蜜醱酵の蒸溜残渣の利用法として電解透析に依りカリの分離採集を試みたるにより爰に其の結果の概要を報告する。

電解透析の應用として既にコロイドの精製、水の精製等は工業的に實施せられて居る。其人絹製造工場に於てはアルカリ廢液に應用してアルカリの回収に成功せる事を聞いた。筆者等は液體原料から夫れに含有する少量の有用物を分別採集する操作に電解透析を應用し、斯くて各種化學工場の廢棄物の利用を構じたいと考へ本試験に着手せる次第である。

#### 糖蜜醱酵の蒸溜残渣試料

本試験に使用したる蒸溜残渣は當所工業部醱酵工業科にて醱酵蒸溜試験したる蒸溜残渣である。蒸溜機より流出する熱湯の如き残渣を直ちに硝子瓶に密封して保存し其の上澄液を取りて各試験に使用した。試料3種の分析結果は第1表の如くである。

第1表 蒸溜残渣の成分(%)

	A	B	C
比重 (15°C)	1.033	1.032	1.027
全灰分	1.77	1.58	1.48
不溶灰分	0.54	0.49	0.51
可溶灰分	1.23	1.09	0.97
Ec <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.002	0.002	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.009	0.008	—
Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.003	0.002	—
CaO	0.112	0.100	0.319
MgO	0.074	0.075	0.157
K <sub>2</sub> O	0.474	0.465	0.471
Na <sub>2</sub> O	0.035	0.025	0.025
SiO <sub>2</sub>	0.019	0.017	0.019
SO <sub>3</sub>	0.170	0.174	0.409
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.012	0.011	0.065

#### 試験の方法

本試験に於ては次の如き三方法により電解透析を行つた。

1. 二室電解透析槽を使用し陰極室に水を入れてCO<sub>2</sub>ガスを導入しつゝ電解透析し、使用電壓の變化及び透析

時間の變化に依るアルカリ透析量の關係を求めた。

2. 前回と同じ電解透析槽を使用しCO<sub>2</sub>ガスを導入せず電解透析し前回の如き各條件を求めた。

3. 二室電解透析槽の陰極室を密閉し空所にして水蒸氣を導入しつゝ電解透析し各條件を求めた。

1及び2に使用したる電解透析槽は長さ12cm、幅19cm、深さ13cmなるセメント槽の中に臺灣瓦(厚さ0.5cm)を取付け隔膜として二室に區分したるものである。陽極はグラファイト板(厚さ1.2cm)陰極は鐵板を用ひ隔膜を挟みて5.6cmの間隔にて相對せしめる。

3に使用したる電解透析槽は長さ21cm、幅21cm、深さ17cmなるセメント槽の中に臺灣瓦を取付け隔膜として二室に區分し、陽極はグラファイト板を隔膜より1.5cmの距離に取付け陰極は36メッシュ鐵網を隔膜に密着せしめて取付る。尚ほ陰極室の上部は密閉し側壁には水蒸氣導入口、透析液流出口等を設ける。

#### 試験の結果

陰極液にCO<sub>2</sub>ガスを通す場合

陽極室は蒸溜残渣(A)1,400cc、陰極室は蒸溜水700ccを入れ陰極液には毎分約200ccのCO<sub>2</sub>ガスを導入しつゝ電解透析す。兩極板の表面積(片面のみ)は各126cm<sup>2</sup>隔膜の液中表面積218.5cm<sup>2</sup>である。電源は容量725Ahの蓄電池にして65, 43.5, 23V及び12Vにて電解透析を行つた。30分毎に液温電壓電流を読み又陰極液10~20ccを取り出して其の中のアルカリを規定酸液にて滴定し電解を繼續した。原料蒸溜残渣の含有するアルカリ全量の中にてNaは少くKの約1/10であるから各試験に於て全アルカリを假りに全部Kと見做して算出した。又電解透析終了後兩極液の容量を測り陰極液の増加率は假りに電解中均一であると見做して全透析アルカリ量を算出した。

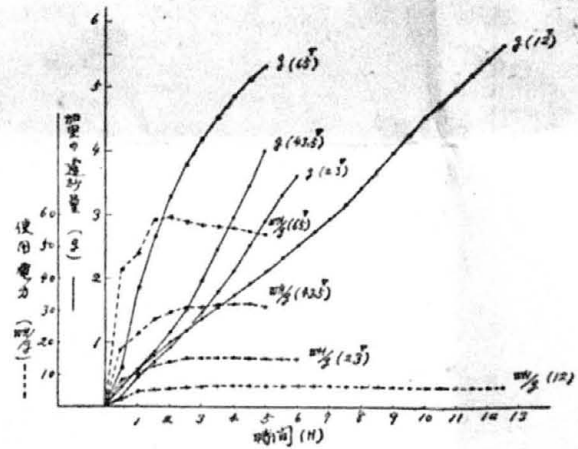
各試験の中より電源65V及び12Vの場合を一例として示せば第2及び3表の如くである。

各試験の結果より電解透析アルカリ量及び所要電力量を圖示すれば第一圖の如くなる。圖中實線は透析アルカリ量を示し點線はアルカリ單位量に對し使用せられたる

第2表 試験番号第1

電源 65 V 液量 (陽極液 1,400 cc 透析前 透析後 陰極液 700 " 750 ")

時間 h	陽極液 温度 °C	兩極間 電圧 V	電流 A	陰極液 滴定酸量 cc(N/10) /20cc	透析アル カリ量 g(K <sub>2</sub> O)	透析割合 gK <sub>2</sub> O/Ah	電力割合 Wh /gK <sub>2</sub> O
0	11.5	64	0.46	—	—	—	—
0.5	14.0	63	1.20	3.6	0.6130	1.495	42.46
1	25.0	62	2.65	10.5	1.8122	1.333	47.13
1.5	34.0	62	1.65	14.8	2.6073	1.073	58.20
2	36.0	63	0.95	18.1	3.2563	1.057	59.07
2.5	35.0	63	0.72	20.4	3.7525	1.075	58.15
3	34.0	63	0.54	22.1	4.1585	1.094	57.16
3.5	33.0	63	0.45	23.5	4.5225	1.106	56.60
4	31.0	63	0.39	24.5	4.8250	1.122	55.80
4.5	30.0	63	0.34	25.3	5.0984	1.138	55.03
5	28.5	63	0.30	25.8	5.3238	1.147	54.59



第1圖

各試験の結果を見るに CO<sub>2</sub> ガスを通じたる場合に比較して温度の上昇著しく電流は増大するけれどアルカリの透析量は減少を示した。一例として電源 63 V の場合を次に表示す。

第3表 試験番号第4

電源 12 V 液量 (陽極液 1,400 cc 透析前 透析後 陰極液 700 " 700 ")

時間 h	陽極液 温度 °C	兩極間 電圧 V	電流 A	陰極液 滴定酸量 cc(N/10) /10cc	透析アル カリ量 g(K <sub>2</sub> O)	透析割合 gK <sub>2</sub> O/Ah	電力割合 Wh /gK <sub>2</sub> O
0	18.5	12	0.138	—	—	—	—
1	18.5	12	0.262	1.7	0.5752	2.651	4.53
2	19.0	12	0.242	2.9	0.9979	2.123	5.65
3	19.5	12	0.227	3.9	1.3623	1.919	6.25
4	20.0	12	0.231	4.9	1.7345	1.839	6.52
5	20.0	12	0.225	5.9	2.1335	1.824	6.58
6	20.5	12	0.218	6.9	2.5216	1.813	6.62
7	21.0	12	0.218	7.9	2.9176	1.813	6.62
8	21.5	12	0.221	9.1	3.3882	1.855	6.47
9	21.5	12	0.227	10.5	3.9356	1.920	6.25
10	22.0	12	0.236	11.9	4.4941	1.970	6.09
11	21.5	12	0.238	12.9	4.9305	1.957	6.13
12	51.5	12	0.235	13.9	5.3747	1.952	6.15

電力量 Wh/gK<sub>2</sub>O を示す。

陰極液に CO<sub>2</sub> ガスを通さぬ場合。

陽極液は蒸溜残渣 (B) を使用し陰極液に CO<sub>2</sub> ガスを導入せず電源 63, 46, 23 及び 12.5 V にて電解透析を行つた。

第4表 試験番号第5

電源 63 V 液量 (陽極液 1,400 cc 透析前 透析後 陰極液 700 " 650 ")

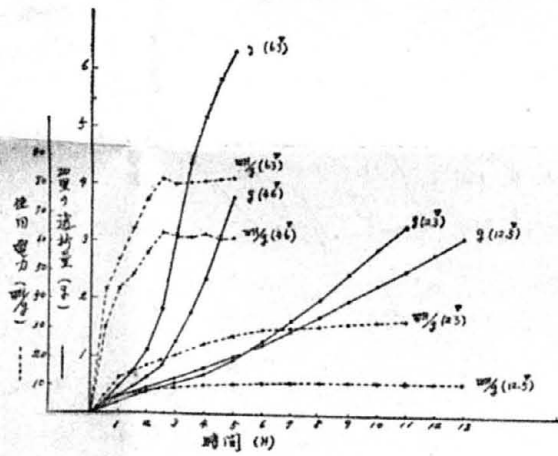
時間 h	陽極液 温度 °C	兩極間 電圧 V	電流 A	陰極液 滴定酸量 cc(N/10) /10cc	透析アル カリ量 g(K <sub>2</sub> O)	透析割合 gK <sub>2</sub> O/Ah	電力割合 Wh /gK <sub>2</sub> O
0	14	61.5	0.32	—	—	—	—
0.5	15	62.5	0.34	0.7	0.2321	1.451	42.74
1	17	62.5	0.51	1.3	0.4307	1.164	53.49
1.5	20	62.0	0.85	2.1	0.6939	0.977	63.68
2	26	61.5	1.51	3.3	1.0856	0.835	74.24
2.5	38	60.0	2.98	5.6	1.8285	0.756	81.25
3	53	60.0	3.55	9.6	3.1089	0.768	79.25
3.5	60	61.0	2.72	13.3	4.2911	0.765	79.41
4	59.5	61.5	1.92	16.0	5.1580	0.894	79.83
4.5	58	61.5	1.80	18.0	5.8061	0.754	80.77
5	57	61.5	1.22	19.6	6.3299	0.749	81.37

各試験の結果より電解透析アルカリ量及び所要電力量を圖示すれば第2圖の如くなる。

陰極室に水蒸氣を通す場合。

陽極室に蒸溜残渣 (C) 1,700 ccc を入れ陰極室は空所として水蒸氣を導入しつゝ電解透析す。陽極の表面積 77.5 cm<sup>2</sup> である。電解透析を進むると共にアルカリは陰極室に透析して水蒸氣の凝縮したる水に溶解せられ底部





第 2 圖

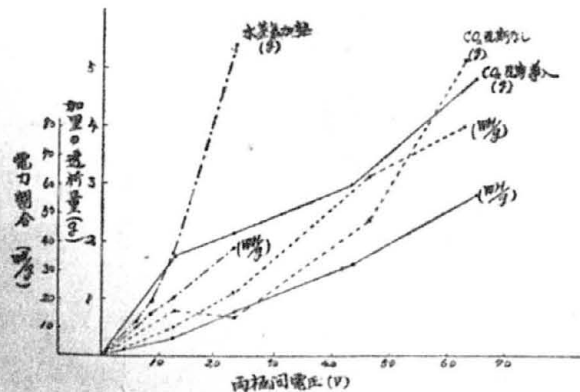
に溜り又同時に陽極液は陰極室に滲透し來りて漸次減少を示した。電解透析4時間後に陰極室のアルカリ全部を取り出し全アルカリ量を定量した。

電源 23, 12.4, 8.4 及び 6.2 V にて4時間電解透析したる結果は第5表に示す如くである。

第 5 表 陰極室に水蒸氣を通す場合

試験番號	9	10	11	12
電 源 V	23	12.4	8.4	6.2
兩極間電壓 V	19.50 ~21.75	11.70 ~12.20	8.25 ~8.35	6.10 ~6.20
電 流 A	0.60 ~4.10	0.29 ~0.95	0.20 ~0.57	0.18 ~0.33
陽極液最高溫度 °C	59	51	52	47
全透析アルカリ量 g(K <sub>2</sub> O)	5.4193	1.8143	0.9283	0.6033
透析割合 gK <sub>2</sub> O/Ah	0.546	0.574	0.542	0.606
電力割合 Wh/gK <sub>2</sub> O	37.60	20.50	15.25	10.11

各試験の結果を比較検討する爲め電解透析4時間の結果を一括して示すと第6表及び第3圖の如くなる。第3圖にて實線は陰極液に CO<sub>2</sub> ガスを通す場合、點線は陰



第 3 圖

極液に CO<sub>2</sub> ガスを通さぬ場合、鎖線は陰極室に水蒸氣を通す場合の使用電壓に對するカリの透析量及び必要電力割合 (Wh/gK<sub>2</sub>O) を示す。

第 6 表

試験番號	使用電壓 V	透析アルカリ液		透析割合 gK <sub>2</sub> O/Ah	電力割合 Wh/gK <sub>2</sub> O
		K <sub>2</sub> Og	濃 度 N/10		
1	65	4.825	1.23	1.122	55.80
2	43.5	2.969	0.79	1.320	32.25
3	23	2.134	0.56	1.462	15.40
4	12	1.735	0.49	1.839	6.52
5	63	5.158	1.60	0.894	79.83
6	46	2.332	0.69	0.694	61.89
7	23	0.714	0.21	1.025	21.95
8	12.5	0.784	0.23	1.167	1.022
9	23	5.419	—	0.546	37.60
10	12.4	1.814	—	0.574	20.50
11	8.4	0.928	—	0.542	15.25
12	6.2	0.603	—	0.606	10.11

透析したるアルカリ液

糖蜜醱酵の蒸溜残渣より電解透析したるアルカリ液にはカリの外にソーダ共他の不純分を少量含有して居

第 7 表 透析したるアルカリ液の成分

試験番號	化學成分 (vol. %)				カソーダ比		原料のア ルカリ比
	CaO	HgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	
1	0.006	微量	0.491	0.047	91.3	8.7	(A) 93.1 6.9
2	0.005	痕跡	0.393	0.030	92.8	7.2	
3	0.004	"	0.356	0.023	93.9	6.1	
4	0.002	0	0.578	0.069	89.4	10.6	
5	痕跡	9	0.884	0.028	96.9	3.1	(B) 94.9 5.1
6	"	0	0.505	0.013	97.5	2.5	
7	0	0	0.423	0.011	97.5	2.5	
8	0	0	0.399	0.009	97.7	2.3	
9	0.007	0	0.609	0.105	85.3	14.7	(C) 94.9 5.1
10	0.004	0	0.421	0.046	90.2	9.8	
11	痕跡	0	0.084	0.007	91.9	8.1	
12	"	0	0.071	0.011	86.6	13.4	

る。各試験にて得たる透析液の分析結果は第7表に示す如くである。尚ほ透析したるアルカリ液及び原料蒸溜残渣に含有するカリとソーダの割合 ( $K_2O:Na_2O$ ) を附記して示す。

#### 試験結果の考察

糖蜜醱酵の蒸溜残渣を電解透析してカリを分離採集する場合に陰極液に  $CO_2$  ガスを通す時或は通さぬ時及び陰極室に水蒸氣を通す時の何れに於ても兩極間電圧を高める時は第6表に見る如くアルカリの透析度を促進して透析量を増大し透析アルカリ液は濃厚となるけれど通過電流を増す爲め電力割合 (電力消費量) を増加し透析割合 (電流効率) を低下する。

電解透析時間を長く持続する時はアルカリの透析量を増加し其電力割合は初めの 2~3 時間にて最大となり爾後は殆んど一定する結果を得た。

陰極液に  $CO_2$  ガスを通す場合と通さぬ場合を比較すると前者は後者よりアルカリの透析度速かにて電力割合は少い。蓋し  $OH$  イオンより  $CO_3$  イオンの電導度少なき爲め  $CO_3$  イオンの輸率は  $OH$  イオンより小さく従つて  $CO_3$  イオンに対するアルカリの輸率は  $OH$  イオンに対するアルカリの輸率より大となり、かくて  $CO_2$  を通す場合のアルカリ透析度は通さぬ場合より多くなるのであらう。

陰極室に水を入れて電解透析する場合と空所として水蒸氣を通す場合を比較すると後者は前者よりアルカリ透析量は多く電力割合は大きい。水蒸氣の爲め電槽を温め電導度を増加するからである。

電解透析したるアルカリ液の成分を見ると  $CO_2$  ガスを通す場合及び水蒸氣を通す場合は微量ではあるが石灰分を混入して居る、苦土分は何れの場合も認められぬ。 $CO_3$  イオンの爲め  $H$  イオンの輸率を増加し又加熱により各イオンの電導度を増加するからであらう。

電解透析液のカリ、ソーダの割合は原料蒸溜残渣に含有するカリ、ソーダの割合と殆ど近似して居る。各試験を通じて電圧を高め又は透析時間を長く持続する時はソーダの透析量を増加する様である。

上記3種の試験結果より糖蜜醱酵の蒸溜残渣よりカリを分離する電解透析法の好適なる條件を求めて見やう。第一に電力消費量の少なき事に對しては陰極液に  $CO_2$  ガスを通す方法が最も効果あり次が陰極室に水蒸氣を通す方法である。何れの方法に於ても電圧の低い方が電力消費量を減じられる。第二にカリの透析量多き事即ち透析速度の大なる事に對しては陰極室に水蒸氣を通す方法が最も効果あり次が陰極液に  $CO_2$  ガスを通す方法である。液の温度を上げ又電圧を高めて電流を増す時は透析速度を増加する事は勿論である。第三に透析アルカリ液の純度高き事に對しては陰極液に  $CO_2$  ガスを通さず其の儘にて電解する方法が最も効果あり次は陰極液に  $CO_2$  ガスを通す方法である。電圧を高め、液の温度を上げ又は長時間電解透析を持續する時は透析液に混入するソーダ石灰等の不純分を増して来る。

電解透析液のアルカリ濃度は稀薄である。電解透析槽の構造及び操業法を改良する時は或程度迄其の濃度を濃厚にし得るであらう。電解透析槽の構造、電解透析の操業法、透析アルカリ液の蒸發濃縮等今後の研究事項である。

#### 要 旨

1. 糖蜜醱酵の蒸溜残渣の利用法として電解透析に依るカリの分離採集を試験した。
2. 各試験の結果を一括すれば次の如くである。

電解透析の條件	カリ 透析量	電力割合 (電力 消費量)	透析カリ液
陰極液に $CO_2$ ガスを通す	多	最小	石灰あり、 ソーダ稍移量
陰極液に $CO_2$ ガスを通さぬ	少	小	石灰なし、 ソーダ少量
陰極室を空所にして水蒸氣を通す	最多	大	石灰あり、 ソーダ多量

上記3種の試験結果より見る時は陰極液に  $CO_2$  ガスを通す方法が最も有効であると思はれる。

3. 兩極間電圧を高めて電解透析する時は何れの方法もアルカリ透析量を増加し電力割合を増大する。而して透析カリ液にソーダ及び石灰の混入量を増加す。

4. 電解透析時間を長く持続する時は何れの方法もアルカリ透析量を増加し其の電力割合は初めの 2~3 時間

にて最大となり爾後は殆んど一定する。而して透析カリ液のソーダ及び石灰の混入量を増加する事は前と同様である。

終りに臨み御指導を給はりし工業部長加福均三博士、電気化学科長服部武彦技師及び醱酵工業科長中澤亮治博士に厚く感謝の意を表す。(昭和10年5月13日受理)