

イオン交換樹脂の醸造工業への 應用に関する研究

(第1報) ブドウ圧搾粕より酒石酸の回収

加賀美 元 男

(昭和29年2月20日受理)

Studies on the Application of Ion Exchange Process for Fermentation Industries

Part 1. The Recovery of Tartrates from Winery Wastes

Moto-o KAGAMI

The extracts of pomace was introduced first into an acid removal unit containing an anion exchanger "Diaion-A·OH" then passed through a cation exchanger ("Diaion-K·H"). The tartaric acid in the effluent solutions from the second unit were removed by an anion exchanger in third unit.

For the recovery of tartaric acid, the anion exchanger was treated with ten percent sodium hydroxide by repeated process.

The concentration of tartaric acid in the effluent solutions were increased sixteen times over that in the initial extracts of pomace and calcium tartrate of high purity was obtained. (Table 6)

緒 言

イオン交換樹脂の研究は、1935年に Adams 及び Holums 等が合成樹脂の有するイオン交換現象を発見して以来、基礎応用共に急速な進歩を示した。有機酸に対する静的なアニオン交換に就ては、Bhatnagar 等⁽¹⁾の研究があり、塩酸を触媒とする m-フェニレンジアミン-フォルムアルデヒド樹脂、尿素-フォルムアルデヒド樹脂及び蛋白-フォルムアルデヒド樹脂等のアミン樹脂を用いて種々の脂肪酸の吸着を行つた結果、吸着順位は脂肪酸の電離恒数の順位と一致することを認めている。

Legault 等⁽²⁾は、ブドウ圧搾粕抽出液或はブランデー蒸溜廃液に対しアニオン交換樹脂(脂肪酸塩基性基を有する合成樹脂)を用いて酒石酸塩の回収を行つている。著者は今回

ダイヤイオン-A (芳香族アミンを母体とする樹脂) 及びダイヤイオン-K (フェノールスルホン酸とフォルマリンとの縮合物) を用いブドウ圧搾粕の抽出液より酒石酸の回収試験を行つたのでその結果を報告する。

実験の部

A. 濾過操作

1. 濾過装置

濾過装置は硝子製濾過円筒の底部を硝子綿でおさえ樹脂の漏出を防ぎ、ゴム栓を施し硝子コック及び硝子管で連結し、濾過円筒には合成樹脂粒子を充填し、その上部に分液濾斗の原液供給器をゴム栓で密に連結したものをを用いた。なほ充填塔に於ける樹脂層の形状は直径：高さが1：7の割合である、また樹脂は20~40メツシユに破碎し篩分して用いた。

2. 濾過方法

(1) イオン交換樹脂の充填

イオン交換樹脂を10~15時間水中に浸漬して気泡を去り、充分、吸水膨脹させ数回傾写法により微粉状のものを除去した後、濾過円筒に充填した。

(2) 流 型

流入溶液の濾過円筒中に存在する溶液による稀釈の影響が少く最も効果的であり、且つ実際の順流法で行つた。

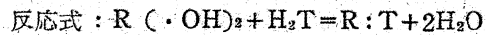
B. 酒石酸の吸着

ダイヤイオン-A の酒石酸に対する吸着能力に就ての予備的な実験を、純粋な酒石酸溶液を用いて行つた。即ち、ダイヤイオン-A・OH 25cc を充填した濾過円筒2本を直列に連結したものに0.31g/100cc の酒石酸溶液を、1時間当り17 流入量/樹脂容量 (*v. v. h.*) の流速を以つて通過せしめ、流出液は200cc 毎に採取して苛性ソーダで中和滴定し、流出液中の未反応の酒石酸を求めた。イオン交換量 (吸着量) は流入酒石酸原液と流出液中の酒石酸の量との差に等しい筈である。(Table 1)

Table 1. Adsorption of Tartaric Acid by the Anion Exchanger

Run	Effluent per run	Totals	Leakage Tartaric Acid	Adsorptive per run	Capacities Totals
1	200 cc	200 cc	0 g	0.6200 g	0.6200 g
2	"	400	0.0936	0.5264	1.1464
3	"	600	0.1290	0.4910	1.6374
4	"	800	0.3064	0.3136	1.9510
5	"	1,000	0.3390	0.2810	2.2320
6	"	1,200	0.3390	0.2810	2.5130
7	"	1,400	0.3390	0.2810	2.7940
8	"	1,600	0.3390	0.2810	3.0750

25cc of anion exchanger was used in two beds with 0.31g tartaric acid per 100cc of influent solution; flow rate: 17 *v. v. h.* (down flow)



R : Anion Exchanger, T : Tartrates

ここに得られた流出液を再び、その樹脂層に5回反復通過させ、各通過後に於ける酒石酸の吸着量を求め、その結果から反復回数と吸着率との関係を表示すると Table 2 の通りである。

Table 2. Adsorption of Tartaric Acid by Repeated Process

Run	Flow rate	Total Tartaric Acid present ^a	Adsorptive Capacity	Adsorption Efficiency ^b per run	To Initial Tartaric Acid Contents
1	17 v. v. h.	4.9600 g	3.0750 g	61.8 %	61.8 %
2	17	1.8250	0.9118	49.9	18.4
3	17	0.9132	0.1700	18.6	3.4
4	9	0.7432	0.4405	59.2	8.9
5	9	0.3027	0	0	0
Totals	—	(4.9600)	4.5973	—	92.5

a : Initial Concentration in the influent solution was 0.31 g per 100cc

b : Adsorptive capacity (g) × 100 / Tartaric acid present in the influent solution

C. 酒石酸の脱着

イオン交換体に吸着された酒石酸に対する苛性ソーダの脱着能力を調べるため、先づ初めに脱着用苛性ソーダの濃度と静的脱着量の関係を試験した。即ち、酒石酸を樹脂 1g 当り 0.13 g 吸着せしめたダイヤイオン-Aの 1g に苛性ソーダ溶液 50cc を加え、2時間反応せしめた後、脱着された酒石酸の量を調べた。(Table 3) 但しダイヤイオン-Aのアルカリに対する耐性を考慮して苛性ソーダの濃度は 12% 以下にとどめた。

Table 3. Relations between the Concentration of Sodium hydroxide Solution and the Recovery of Tartaric Acid.

Concentration of Recovery Agent ^a	Loods prior to Regeneration	Tartaric Acid	
		Recovered	Recovery
4 NaOH %	0.13 g/g dry resin	0.060 g	46.15 %
7	"	0.070	53.08
10	"	0.072	55.38
12	"	0.072	55.38

a : 50cc of each concentration of the solutions were treated for 2 hr.

この結果から脱着用の苛性ソーダの濃度は 10% が適当である。次にダイヤイオン-A の 25 cc (酒石酸吸着量 2.81 g) を充填した濾過円筒に脱着液として 10% 苛性ソーダを 0.5 cc/min. の流速を以つて通過脱着を行つた結果を Fig. 1 に図示した。

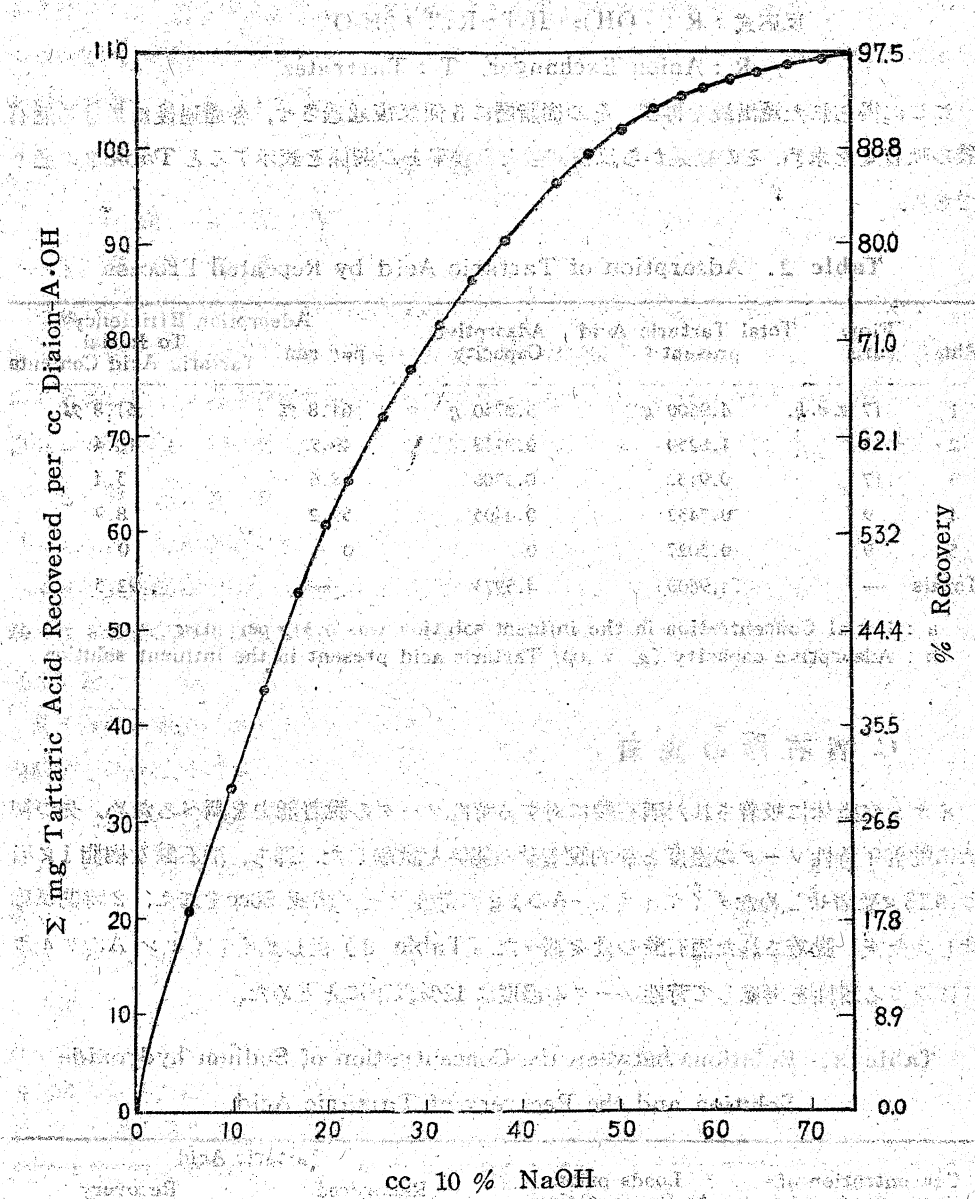


Fig. 1. Recovery of Tartaric acid from Diaion-A·OH
by 10 percent Sodium Hydroxide

25 cc of Anion exchanger was used ; Total adsorbed Tartaric acid was
2.81 g (112.4 mg/cc resin) : flow rate : 0.5 cc/min

D. ブドウ圧搾粕より酒石酸の回収

1. 吸着

アニオン交換樹脂 (ダイヤイオン-A・OH) 及びカチオン交換樹脂 (ダイヤイオン-K・H) を用いた。即ち、ダイヤイオン-A (乾燥重量 50g, 膨潤体積 80cc) の濾過装置 2 本 及びダイヤイオン-K (乾燥重量 50g, 膨潤体積 75cc) の濾過装置 1 本を、アニオン-カチオン-アニオン交換樹脂の順に連結し、アニオン交換体には 4% 苛性ソーダ 500cc を、カチオン交換体には 3.5% 塩酸 200cc を 1~5 *v. v. h.* の流速で通過させた後、充分水洗する。

ブドウ圧搾粕抽出液は圧搾粕 1 kg に対し、温湯 1.5 *l* を加え、10~15 時間、時々攪拌し酒石酸塩を溶出せしめた後、粕を圧搾分離し、抽出液はイオン交換体の能力の低下を防ぐ為に活性炭で処理してコロイド状物質を除去した。吸着の方法は予備試験の場合と同様にして 6 回反復濾過し、抽出液中の酒石酸は A. O. A. C. 法⁽⁶⁾ によつて定量した。(Table 4)

Table 4. Adsorption of Tartaric Acid from the Extracts of Pomace
3.5 *l* of the extracts (containing 0.3514 g of tartaric acid per 100 cc) was used with 80 cc of the anion exchanger (Diaion-A・OH) in two beds and 75 cc of the cation exchanger (Diaion-K・H) in one column.

Run	Flow rate	Total Tartaric Acid present	Adsorptive Capacity	Adsorptive Efficiency per run	Adsorptive Efficiency to Initial Tartaric Acid Contents
1	20 <i>cc/min</i>	12.30 <i>g</i>	7.53 <i>g</i>	61.22 %	61.22 %
2	20	4.77	0.38	7.97	3.09
3	15	4.39	2.06	46.92	16.75
4	9	2.33	0.20	8.58	1.63
5	7	2.13	0.39	18.31	3.17
6	7	1.74	0.10	5.75	0.81
Totals	—	(12.30)	10.66	—	86.67

2. 脱着

10% 苛性ソーダを用い、ブドウ圧搾粕抽出液より分離吸着せしめた酒石酸を前記予備実験に於ける脱着の特性を基礎とし、同じく動的な方法によつて脱着試験を行つた結果は Table 5 の通りである。

Table 5. Recovery of Tartaric Acid by 10 percent Sodium hydroxide

Run	Tartaric acid Present ^a	Effluent per run	Totals	Recovery per run	Recovery totals
1	10.66 <i>g</i>	150 <i>cc</i>	150 <i>cc</i>	1.42 <i>g</i>	1.42 <i>g</i> 13.30 %
2	—	"	300	5.23	6.65 62.35
3	—	"	450	2.09	8.75 82.00
4	—	"	600	0.71	9.43 88.70
Rinse Water	—	"	750	0.50	9.95 93.40

a : absorbed on 85cc of the anion exchanger (Diaion-A) in two beds.

この結果は高濃度の酒石酸の溶液を生産する為、及び脱着剤の苛性ソーダの最も効果的な使用を得る為に流出液を更に新しい吸着層に通じて多重式脱着を行う必要があることを示している。

そこで多重式脱着の方法として Legault 等⁽²⁾ の提唱している 4-ベース、プロセスに類似した方法で行つた。即ち、脱着液を 150cc宛 4 区分となし、この 4 部分を酒石酸吸着樹脂層に通過させ、そして洗滌水で洗滌した。合成樹脂の通過後、第 1 の部分は苛性ソーダの漏出が認められない為に、この系列から除いて第 1 回の脱着液となし、第 2 の部分を苛性ソーダを加えて、その濃度を 10% に調節した後、次のサイクルに於ける脱着液として使用する。以下同様に第 3 及び第 4 の区分をも調節して次のサイクルの脱着液として用いる。而して水洗による流出液の最初の 150cc は、その濃度を 10% にする為に苛性ソーダを加えて、これも次の脱着液として使用する。

(この様な多重式の方法を用いて 6 回進行つた結果、脱着液の組成は 100cc 当り 5.6g の酒石酸含有量となつた。これは原抽出液に於ける酒石酸含有量の約 16 倍である。次に脱着液(酒石酸塩)は活性炭で処理した後、塩酸で pH 4.5~5.0 に調節し、塩化石灰の飽和溶液を理論量の 10% 過剰に加えた。ここに生成した石灰塩を吸引濾過器の上に集めて洗滌し乾燥した。この酒石酸石灰の分析結果は Table 6 の通りである。但し各分析方法は次の如し。

- (1) カルシウム：カルシウムを蓆酸石灰として沈澱させ、酸で蓆酸を遊離して過マンガン酸カリ溶液で滴定した。
- (2) 酒石酸：A. O. A. C.⁽³⁾ による。
- (3) 全窒素：ケルダール法による。
- (4) 磷：モリブデン酸試薬により、磷モリブデン酸を生成させ塩化第一錫を還元剤として加えモリブデン青となし比色定量を行つた。
- (5) 塩素：Mohr 法⁽³⁾ による。
- (6) 灰分のアルカリ度：常法による。

Table 6. Analyses of a Representative Sample of the Calcium Tartrate obtained

Analytical paragraph	Contents ^a
Calcium (Ca)	15.98
Tartrate (as Tartaric acid)	59.87
Nitrogen (N)	0.01
Phosphoric acid (PO ₄)	0.02
Chlorine (Cl)	0.021
Alkalinity of Ash (0.1 N HCl cc/g)	2.15

a : The results are expressed as percent of sample unless otherwise noted.

總 括

1. イオン交換樹脂を用い、ブドウ酒製造の際に生ずる圧搾粕より酒石酸の回収試験を行つた。

2. 使用したイオン交換樹脂は芳香族アミンを母体とするダイヤイオン-A及びフェノールスルホン酸とフォルマリンとの縮合物であるダイヤイオン-Kであつて、アニオン—カチオン—アニオン交換法を行い、前記の如き条件に於いて酒石酸は、アニオン交換樹脂1g当り約0.11~0.16吸着された。

3. 脱着は、多重式方法を行い、脱着液は10%苛性ソーダ水溶液を以つて0.03 cc/cc/min.の流速で行つた結果、酒石酸塩の脱着液の濃度は5.6%となり、原抽出液の濃度の約16倍を示した。脱着液(酒石酸塩)は活性炭による清澄及び塩酸によるpHの調節後に、酒石酸石灰として酸の回収を行い、高純度の製品を得た。なほ、酒石酸の製造に於て更に石灰塩の沈澱の必要を避けることは明らかに有利であつて酸の直接的な回収の方法を試験し報告する予定である。

終りに臨み、御指導を賜つた東京大学 朝井教授 並びに 御校閲を載いた当研究所副所長 小原教授に感謝します。また供試ダイヤイオンは日本化成工業株式会社第1研究所 鈴木隆雄氏より寄贈されたものであることを附記し深謝します。

(本報の概要は昭和26年6月2日、日本農芸化学会東京支部会で講演した)

- (1) Bhatnagar, S. S., Kapur, A. N. & Puri, M. L.: *J. Indian Chem. soc.*, **13**, 679 (1936); **16**, 249, 261 (1939); **17**, 361 (1940), through *Chem. Abst.*, **31**, 3759 (1937); **33**, 8077 (1939); **34**, 301 (1939); **35**, 1288 (1941)
- (2) Legault, R. R., Nimmo, C. C., Hendel, C. E. & Naier, G. K.: *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 466 (1949)
- (3) Association of Official Agricultural Chemists: "Official and Tentative Methods of Analysis", 6th ed., Washington, 1945.

