

水熱処理とゼオライト触媒反応によるバイオ燃料製造プロセスの研究開発 －廃糖蜜中のカリウム回収技術の開発－

食品・化学部 ○安藤浩毅, 大谷武人, 神園純子

1. はじめに

サトウキビを原料とした蔗糖の製造において、現在、製糖副産物であるバガスは、サトウキビ搾汁液の濃縮や結晶化のための熱源等に利用され、また廃糖蜜は、発酵原料や肥料、飼料などに利用されている。しかし、バガス、廃糖蜜ともに十分な活用がされているとは言えず、付加価値の高い新たな利用が望まれている。

廃糖蜜の付加価値の高い利用の1つとして、液体燃料がある。しかしながら、廃糖蜜に6～7%含まれる多量のカリウムが燃料化の阻害要因となっている。そこで、当センターではこれまで合成ゼオライト(ZSM-5)を用いたイオン交換法によるカリウム回収を検討してきた。本方法は、カリウム濃度の比較的薄い糖蜜溶液に対して効果的であったが、6～7%のカリウム濃度では、糖蜜の10倍以上の希釈水、および多量の合成ゼオライトや再生液を必要とした。そこで、イオン交換におけるカリウム負荷を抑えるため、新たな方法として硫酸およびカルシウム塩を添加してカリウムを回収する方法を見いだしたので報告する。

2. 実験

2. 1 供試試料

廃糖蜜は、糖濃度35～40wt%，カリウム濃度6～7wt%の国産のものを用いた。

2. 2 廃糖蜜からのカリウム回収方法

廃糖蜜にあらかじめ、固液比1：1（水分50wt%）になるように水を加え、分散している固形分を遠心分離（10,000rpm, 5min, 4°C）により分離し、得られた液部（以下、希釀糖蜜とする）に対し、硫酸および酢酸カルシウム（カルシウム塩）を2～8%（硫酸に対し等重量）加えて攪拌し、所定の時間静置することで強制的にカリウムを含むカルシウム塩を析出させた。析出物を、遠心分離で固液分離し、液部、カリウムおよび糖（蔗糖、ブドウ糖、果糖の合計）の回収率を求めた。なお、硫酸添加量は、希釀糖蜜100gに対する添加重量（g）とし、液回収率は、希釀糖蜜に硫酸およびカルシウム塩を加えた全重量を100とした時の固液分離後の液部重量とし、カリウム回収率（固部に含まれるカリウム量）は、液部のカリウム含有量の差し引きから算出した。また、固部のカリウム回収率および液部の糖回収率は共に、希釀糖蜜基準とした。

2. 3 成分分析

カリウム及び糖類の分析はイオンクロマトグラフを用いて測定し、固部の成分同定は、X線回折により行った。

3. 結果および考察

3. 1 固部の成分分析

廃糖蜜に分散している固形分を調べた結果、カリウムを含むシンゲナイト ($\text{CaK}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) であることがわかった。

3. 2 廃糖蜜からのカリウム回収率

固液分離の分離条件にもよるが、本条件では、固液比 1:1 の溶液から約 1 割の固部（水分を含む）および 9 割の液部（希釀糖蜜）が得られた。

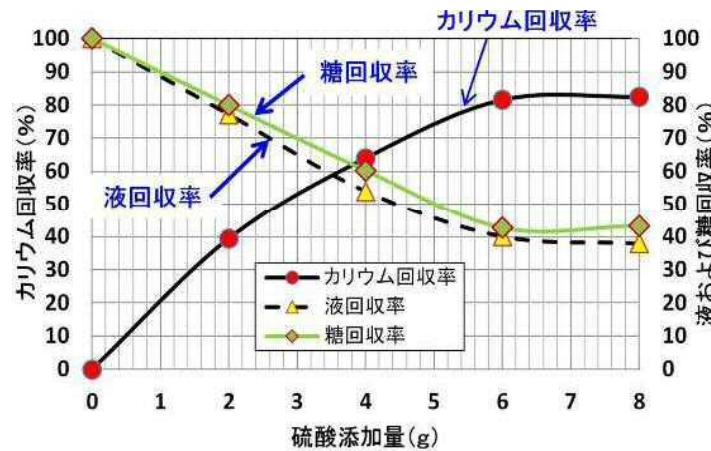
一例として、廃糖蜜のカリウム濃度 6.6wt% の場合、固液比 1:1 に調整する段階で、希釀糖蜜のカリウム濃度が 3.3wt% に減少したことから、100 g の廃糖蜜に含まれるカリウム量は 6.6 g、希釀糖蜜のカリウム量は 4.5 g ($=150 \text{ g} \times 0.9 \times 0.033$)、すなわち、希釀のみにより 32% ($= (6.6 - 4.5) / 6.6 \times 100$) のカリウムがシングナイトとして分離回収されることがわかった。

この結果から、希釀糖蜜に硫酸およびカルシウム塩を加え、シングナイト様物質を強制的に生成させることで、カリウムを含むカルシウム塩として分離回収できることが示唆された。そこで、希釀糖蜜に対し、硫酸およびカルシウム塩を 2~8 % の範囲で添加し、カリウムの回収率を検討した。一例として、希釀糖蜜のカリウム濃度 4 % を用い、静置時間 2 時間の結果を示す（図 1）。この結果から、希釀糖蜜のカリウム濃度 4 % の場合は 6 g までは、硫酸添加量の増加に伴い、固部のカリウム回収率は増加し、それに対し液および糖回収率は減少した。硫酸添加量に対し、カリウム回収量は比例関係、液および糖回収率は反比例の関係にあることから、カリウムの初期濃度に対して液部、固部それぞれの利用目的に応じて最適な硫酸およびカルシウム塩の添加量を推察できることが示された。なお、今回の実験条件では、最終的に廃糖蜜に含まれるカリウムの 74% (32% + 42%) を回収することができた（図 2）。

4. おわりに

カリウム濃度の高い製糖工場由来の廃糖蜜中から、カリウムを回収する技術としてカリウムとカルシウムの複合塩として分離する手法を考案した。カリウムとカルシウムの複合塩は特殊肥料として利用可能であり、またカリウム回収後の液部はさらにゼオライト等のイオン交換処理を組み合わせることで、液体燃料等の付加価値の高い有効活用が可能になると考えられる。

なお、本研究は、平成24~27年度NEDO事業（バイオマスエネルギー技術研究開発／戦略的次世代バイオマスエネルギー利用技術開発事業）で実施した。



(カリウム濃度：4%，静置時間：2時間)

図 1 硫酸およびカルシウム塩の添加効果



図 2 廃糖蜜からカリウム回収実験フロー